

平成２７年度 委託業務成果報告書

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

平成２８年２月

国立研究開発法人物質・材料研究機構

本報告書は、国立研究開発法人物質・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. Cs 特異吸着サイトのナノ材料科学による検討
 - 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・ゼオライトの化学的・バルク状態での吸脱着機構に関する検討
 - 4.1 変性天然粘土鉱物における Cs 吸着特性脱着挙動の検討
 - 4.2 ゼオライト系鉱物中の Cs および Sr の脱着・不溶出化・長期安定性に関する検討
 - 4.3 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 加熱処理後の各種粘土鉱物からの Cs 脱着挙動
 - 4.5 SPS 法によるバーミキュライトの加圧焼結に関する基礎的検討
 - 4.6 各種粘土鉱物・ゼオライトへの Cs 吸着データベース
5. 実汚染土壌の特徴およびその吸着・除去・減容の検討
 - 5.1 福島県および南東北地方における汚染土壌の分布とその特徴に関する検討
 - 5.2 汚染ため池底土の特徴の検討
 - 5.3 パッシブ除染に適する天然材料の最適化・除染現場への適用検討
 - 5.4 高度分級技術の要素抽出・減容化基盤技術の検討
 - 5.5 土木工学的観点からの減容化基盤技術の検討
6. まとめおよび今後の課題
7. 成果の外部への発表
8. 活動（運営委員会等の活動等）
9. 実施体制（従事者リスト）

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、放射性同位元素と土壌主成分である粘土鉱物等との吸着・固着・脱着機構を先端的ナノ材料科学・粘土科学の立場から解明し、合理的かつ科学的に正しい汚染土壌の除染・化学的処理方法の最適化、福島環境汚染に特化した分級方法・焼結固化方法等による廃棄物減容方法の開発を推進し、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、国立研究開発法人物質・材料研究機構は、国立研究開発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 9 章）に詳細に示すように、国立研究開発法人物質・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、国立研究開発法人産業技術総合研究所、一般財団法人電力中央研究所の 5 大学・2 国立研究開発法人・1 一般財団法人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脱着挙動解明により、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 放射性元素と粘土鉱物との吸着・固着・脱着機構の解明と化学的安定性の検討

放射性同位元素（Cs など）の粘土鉱物等の土壌成分への吸着・固着・脱着機構とその化学的安定性の検討のため、先端的ナノ材料科学および粘土科学による Cs 特異吸着サイトの特定・構造解析、Cs 特異吸着サイトの可視化イメージング等を遂行し、「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」に資することを目的とした。

具体的には、

1) Cs 特異吸着サイトのナノ材料科学による検討

- ・ TOF-SIMS を用いた粘土鉱物への安定 Cs 吸着状態の可視化
- ・ 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・ゼオライトの化学的・バルク状態での吸脱着機構に関する検討

- ・ 変性天然粘土鉱物における Cs 吸着特性脱着挙動の検討
- ・ ゼオライト系鉱物中の Cs および Sr の脱着・不溶出化・長期安定性に関する検討
- ・ 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
- ・ 加熱処理後の各種粘土鉱物からの Cs 脱着挙動
- ・ SPS 法によるバーミキュライトの加圧焼結に関する基礎的検討
- ・ 各種粘土鉱物・ゼオライトへの Cs 吸着データベース

の課題を設定し委託研究を進めた。

上記成果は、放射性同位元素（Cs など）の粘土鉱物等への吸着・固着・脱着データベースとして構築し、広く発信する。さらに除染、廃棄物減容化の最良の包括的处理・保管法・基盤技術の開発、合理的かつ科学的に正しい除染・減容プロセスの開発・技術レファレンスへの確立に資する。

② 汚染廃棄物減容法の開発とその技術レファレンスへの検討

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のために、上記「放射性元素と粘土鉱物との吸着・固着・脱着機構の解明と化学的安定性の検討」等を活用し、科学的な安全性に基づいた除染・土壌廃棄物の減容化プロセス等の高度化に取り組みを行った。そのために、乾式・湿式分級を想定した除染・減容法の要素技術の検討を進め、福島環境汚染に特化した「福島型分級システム」の要素技術を抽出した。さらに、汚染地域での農地土壌・汚染溜め池底土等の吸着粘土鉱物の諸特性解明、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し、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。具体的には、実汚染土壌の特徴およびその吸着・除去・減容の検討として、

- ・ 福島県および南東北地方における汚染土壌の分布とその特徴に関する検討
- ・ 汚染ため池底土の特徴の検討
- ・ 高度分級技術の要素抽出・減容化基盤技術の検討
- ・ パッシブ除染に適する天然材料の最適化・除染現場への適用検討
- ・ 高度分級技術の要素抽出・減容化基盤技術の検討
- ・ 土木工学的観点からの減容化基盤技術の検討

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9章）に詳細に示すように、国立研究開発法人物質・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、国立研究開発法人産業技術総合研究所、一般財団法人電力中央研究所の5大学・2国立研究開発法人・1一般財団法人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、国立研究開発法人物質・材料研究機構の総合的推進のもと、サブテーマ「放射性元素と粘土鉱物との吸着・固着・脱着機構の解明と化学的安定性の検討」に関しては、①Cs特異吸着サイトのナノ材料科学による検討、および②粘土鉱物・ゼオライトの化学的・バルク状態での吸脱着機構に関する検討を進めた。また、サブテーマ「汚染廃棄物減容法の開発とその技術レファレンスへの検討」に関しては、①実汚染土壌の特徴およびその吸着・除去・減容の検討、及び②福島県飯館村での実施研究（1回）を進めた。

1) プロジェクトの総合的推進

国立研究開発法人物質・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、「放射性元素と粘土鉱物との吸着・固着・脱着機構の解明と化学的安定性の検討」および「汚染廃棄物減容法の開発とその技術レファレンスへの検討」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)、東北大学金属研究所共同利用セミナー、農研機構東北農業研究センター主催ワークショップ、公開シンポジウム「福島環境回復における安心、安全を支える科学を考える」、さらには一般向けの講演会(長崎大学)等にて積極的に公表し、今後の展開に資した。

2) Cs特異吸着サイトのナノ材料科学による検討

放射性同位元素(Csなど)の粘土鉱物等の土壌成分への吸着・固着・脱着機構の検討のため、先端的ナノ材料科学によるCs特異吸着サイトの可視化イメージングCs特異吸着サイトの特定・構造解析等の検討を行った。

国立研究開発法人物質・材料研究機構では、ラジオオートグラフィーシステムを活用したTOF-SIMS(高性能二次イオン質量分析装置)・ラジオオートグラフィーシステムを活用した高分解能透過型分析電子顕微鏡システム、可搬型分析走査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), XRF-Raman コンフォーカルマイクロアナライザー, ゲルマニウム半導体検出器用遮蔽システム等の先端的材料科学手法を用い, 放射性物質の粘土鉱物などへの吸着挙動解明を進め, さらに除染, 廃棄物減容化の最良の包括的処理・保管法・基盤技術の開発, 合理的かつ科学的に正しい除染・減容プロセスの開発・技術レファレンスへの確立に資した。具体的には, ①TOF-SIMS を用いた粘土鉱物への安定 Cs 吸着状態の可視化, ②分析電子顕微鏡を用いた Cs 安定吸着サイトの探索, ③X 線技術による Cs -バーミキュライトの検討を行った。

3) 粘土鉱物・ゼオライトの化学的・バルク状態での吸脱着機構に関する検討

放射性同位元素 (Cs など) 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とその化学的安定性の検討のため, 粘土科学的手法による Cs 特異吸着の熱力学的準安定・安定挙動・カインेटィクス等の検討を行った。

国立研究開発法人物質・材料研究機構では, 汚染物質の合理的で科学的に正しい減容処理へ向けて, ①SPS 法 (放電プラズマ焼結法: Spark Plasma Sintering) を用いた加圧焼結による減容の基礎的検討, ②加熱処理後の各種粘土鉱物からの Cs 脱着挙動の検討を進めた。さらに, ③仮置き場・中間貯蔵施設の設計指針等への寄与を考慮した「各種粘土鉱物・ゼオライトへの Cs 吸着データベース」の構築を進めた。

公立大学法人首都大学東京では, 粘土鉱物には様々な種類が存在するが, 雲母など特定の粘土鉱物は優れた Cs イオン吸着特性を示すことに注目し, 特に電荷密度の異なる 5 種類の粘土鉱物を系統的に用いて検討を行い, 粘土鉱物の特異的 Cs イオン吸着挙動のメカニズム解明を試みることで, 汚染土壌の除染および減容化に結び付く技術開発に貢献することを目指した。

学校法人金沢工業大学では, Cs 及び Sr を吸着した各種ゼオライト系鉱物の減容化及び長期安定化を目的に, 常圧及び加圧焼成による安定鉱物化, 得られた固化体の溶液安定性評価を行った。また焼却灰および粘土鉱物等のゼオライト転換による Cs 及び Sr の脱着および不溶出化の検討, ゼオライトのセメント固化や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確立を目指した。

国立研究開発法人産業技術総合研究所では, 表層土壌の主成分の一つである非晶質物質および低結晶性鉱物に注目し, その特徴付け・吸脱着特性および Cs の移行に関する研究と共に, 仮置き場・中間貯蔵施設の安全性・減容化に結び付く知見を提供することを目指した。

4) 汚染廃棄物減容法の開発とその技術レファレンスへの検討

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のために, 上記「放射性元素と粘土鉱物との吸着・固着・脱着機構の解明と化学的安定性の検討」等を活用し, 科学的な安全性に基づいた除染・土壌廃棄物の減容化プロセス等の高度化に取り組んだ。乾式・湿式分級を想定した除染・減容法の要素技術の検討を進め, 福島環境汚染に特化した「福島型分級システム」の要素技術の抽出を進めた。さらに, 汚染地域での農地土壌・汚染溜め池底土等の吸着粘土鉱物の諸特性解明, 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し，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および津波を受けた汚染土壌の特徴付けを進めるとともに，汚染土壌の減容化に資するため，それらの土壌に斑点状に存在する放射性セシウム濃度の高い部分の分画または濃縮の可否に関する検討を行った。

国立研究開発法人産業技術総合研究所では，プロジェクト参画機関（国立研究開発法人物質・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，一般財団法人電力中央研究所）および国立研究開発法人国際農林水産業研究センターとの共同により，福島県飯舘村のため池底土について，深さ方向の分画試料における粒度分布測定および薄片試料を作成の上堆積物の状態についての検討を行うとともに，ため池内の放射性 Cs 濃度分布について調べた。さらにため池におけるパッシブ除染効果を検討する上で必要な放射性 Cs のトラップ能力を評価するため，放射性 Cs 濃度分布図の作成を行った。

国立大学法人北海道大学では，土壌中の粘土鉱物微粒子に吸着・固定されている放射性 Cs の存在形態を考慮したメンテナンスフリーに近いパッシブ除染について検討を進めた。特に天然多孔性材料（珪藻土等）に注目し検討・最適化を進め，汚染土壌の減容化，仮置き場・中間貯蔵施設の安全性，2次汚染制御への検討を行った。

国立大学法人宮崎大学では，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・吸着微粒子（バーミキュライトを主とした雲母粘土鉱物）に関する本プロジェクト成果を踏まえ活用した汚染土壌減容化に関する高度化を進めた。具体的には，粗大粒子からの粘土鉱物の剥離技術，粗大な粘土鉱物粒子の分離あるいは破碎による細粒化・分離技術，凝集態の分散技術，および磁選などによる対象微粒子のみの回収技術の高度化の検討を行った。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，個々の技術を組み合わせたフロー，システム（要素を組み合わせた思考モデル）の開発・検討を進めた。

一般財団法人電力中央研究所では，本プロジェクトでの分級法による除染検討において，放射性 Cs は土壌中の細粒側に多く含まれると共に，粗粒側にも除去しきれない放射性 Cs が残存することを踏まえ，土木工学的観点から粗粒分に混在する細粒の存在形態（団粒構造，付着等）および基本的性質の検討を行った。さらに，仮置場・中間貯蔵施設における貯蔵物の「減容化」および「放射性 Cs 動態の安定性確保」のために，粗粒骨格内にある細粒分の土中水による移行特性・移行抑制策に関する検討も進めた。

2.2 実施結果概要

研究チームは，実施計画に従い，国立研究開発法人物質・材料研究機構の総合的推進のもと，サブテーマ「放射性元素と粘土鉱物との吸着・固着・脱着機構の解明と化学的安定性の検討」および「汚染廃棄物減容法の開発とその技術レファレンスへの検討」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 Cs 特異吸着サイトのナノ材料科学による検討

1) TOF-SIMS を用いた粘土鉱物への安定 Cs 吸着状態の可視化

平成 23 年 3 月に福島第 1 原発から放出された半減期の長い放射性 ^{137}Cs は、5 年近くたった今でも、福島県を中心に大地に広範囲渡って広く分布している。今後の除染・減容活動を効率的に進めるためには、従来の土木的技術を用いた大がかりな除染・減容技術開発と並行して、放射性 Cs の物理的・化学的状态を知る必要がある。まずは、2011 年 9 月 22 日(木)から、2016 年 1 月 30 日(土)までの期間、NIMS つくば 3 地区(並木、桜、千現)における空間線量率の時間推移を記録しており、現在の我々の職場環境のみであるが、放射線汚染の状況を調査した。次に、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 (飛行時間 2 次イオン質量分析計, Time-of-flight secondary ion mass spectrometer) を使った 3 次元可視化技術に必要な膜面垂直方向の定量評価を試みた。

2) 分析電子顕微鏡を用いた Cs 安定吸着サイトの探索

本報告では、粘土鉱物中で Cs が強く吸着するサイト (安定吸着サイト) を明らかにするため、分析電子顕微鏡を用いて、Cs 吸着分布と粘土鉱物の層構造、微量元素の分布状況を比較した。その結果、Cs が吸着しやすい場所は、微量元素 Ti が多いことが判明した。このことから、わずかな Ti 濃度の違いで、バーミキュライトの膨潤層における Cs, K の吸着選択性が入れ替わるのみならず、元来、Ti の濃度によって Cs 吸着特性に違いが生じていることが明らかとなった。この原因として、Ti が八面体シートに含まれることにより、八面体シート、および四面体シートに構造緩和が発生し、層間イオンの安定性に変化をもたらしていることが予想される。

3) X 線技術による Cs-バーミキュライトの検討

純度の高いバーミキュライトについて、セシウム吸着実験を行い、これまでに得られたデータとの比較検討を行った。また、人工的に成長させた単結晶マイカ表面でのセシウム吸着実験を行った。

2. 2. 2 粘土鉱物・ゼオライトの化学的・バルク状態での吸脱着機構に関する検討

1) 変性天然粘土鉱物における Cs 吸着特性脱着挙動の検討

自然界では特定の種類の粘土鉱物が、 Cs^+ を強力に固定化することがわかっている。しかし、なぜ特定の粘土鉱物だけが特に強く Cs^+ を固定化するのかの詳細は不明であった。本研究では、電荷密度の異なる 5 種類の粘土鉱物を系統的に使い、 Cs^+ の固定化力について検討した。その結果、 Cs^+ を固定する能力は、粘土鉱物の電荷密度に強く左右されることがわかった。電荷密度が、粘土鉱物表面の Siloxane Ditrigonal Cavity (SDC) 密度の半分である粘土鉱物において、特に強い Cs^+ 固定化が起きることが明らかとなった。これは、このような粘土鉱物では、SDC 数と対カチオン数が一致することにより、

理想的な Interlayer Collapse が起こり，準不可逆的な Cs^+ イオンの捕捉が起きるためだと考察された。このような cavity-charge matching condition を満たした粘土鉱物がどの程度存在するかによって，その土壌の Cs^+ 固定化力を予想することが出来ると考えられ，本研究で得られた知見は， Cs^+ による放射線物質問題の解決に新たな指針を与えるものである。

2) ゼオライト系鉱物中の Cs および Sr の脱着・不溶出化・長期安定性に関する検討
ゼオライト系吸着材の Cs^+ ， Sr^{2+} 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継続して実施している。本年度は，本年度を含めた本プロジェクトにおいて推進してきたこれまでの成果を報告する。具体的には，(1)熱処理後のカチオン種の異なるゼオライトからの Cs^+ 及び Sr^{2+} 溶出挙動の評価，(2)天然ゼオライト（クリノプチロライト(CLI)，モルデナイト(MOR)），石炭飛灰のアルカリ水熱処理を用いたゼオライト転換，及びポルサイートのアルカリ水熱合成による Cs^+ の安定化に関する評価，及び(3)ゼオライト／アパタイト(HA)複合体による Cs^+ と Sr^{2+} の吸着及び焼成による Cs^+ の安定化に関する評価を行った。

各検討の結果，以下のことが明らかになった。

(1) NH_4^+ 型 MOR(吸着量 10 mg/g)が非晶質化する前の焼成温度で H^+ 型 MOR にイオン種が変化することや不安定な構造になるため，他のカチオン種の MOR と比較して 0。6M NaCl 中で 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°C 付近から溶出量が大幅に減少することが明らかになった。特に Na^+ 型が他のカチオン種と比較して Cs^+ 溶出量が少なく， 1100°C において最も溶出量が減少す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 による Sr^{2+} の固定に関しては， NH_4^+ 型， Mg^{2+} 型が 800°C 以上で非晶質化または安定鉱物相（ムライトやスピネル）に相変換し，安定化することが明らかになった。

(2) 天然ゼオライト及び石炭飛灰からアルカリ水熱処理して得られたアナルサイム系ゼオライト（ポルサイト）が水熱処理過程での Cs^+ 保持能が高く，高い溶液安定性を示すことが明らかになった。試薬からのポルサイトの高純度合成も行い， Cs^+ 溶液安定性を評価した結果，高い溶液安定性を示すことも明らかにした。

(3) 天然 CLI に HA を形成した天然 CLI／HA 複合体を用いることで Cs^+ と Sr^{2+} の効率回収が可能ながことが明らかになった。また 1100°C 以上の焼成により，長石や石英などに相変換（安定鉱物化）し，水溶液中への溶出を抑制できることが明らかになった。 Cs^+ の長期安定化に関する研究では常圧で焼結した Cs^+ 吸着 MOR／HA 複合焼結体が，セメント固化（簡易セメントで作製）したものと比較して高い溶液安定性を示すことが明らかになった。

これらの結果は，低濃度の放射性 Cs^+ を吸着した MOR 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，放射性 Cs^+ を含む MOR と放射性 Sr^{2+} を含むゼオライト A の焼成による長期安定化，ポルサイト合成による放射性 Cs^+ の取り込みと安定化，ゼオライト／HA 複合体による放射性 Cs^+ と Sr^{2+} の効率回収と長期安定化方法として利用が期待できる。

3) 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セシウム (Cs) 吸着特性脱着挙動の検討を行うため、福島県の放射性 Cs 汚染地域において花崗岩の風化生成物として普遍的に認められるカオリン鉱物に着目し、カオリナイトおよびハロイサイトに対するセシウムの吸着実験および脱離実験を実施した。

カオリナイトは、関白産(JCSS-1101, 日本粘土学会参考試料)と Georgia 産(KGa-1b, The Clay Minerals Society 標準試料)を用いた。ハロイサイトは、Utah 産(Halloysite nanoclay, Sigma-Aldrich 製)を用い、層間水を保持した加水ハロイサイトと層間水を除いた脱水ハロイサイトを調製した。

Cs 吸着量の序列は、加水ハロイサイト>脱水ハロイサイト≫カオリナイト G (Georgia 産)>カオリナイト K (関白産)の順であり、ハロイサイトがカオリナイトよりも高い Cs 吸着能を有することが明らかとなった。

Cs 吸着量の大きかった加水ハロイサイトと脱水ハロイサイトについて、1 mol/L 硝酸アンモニウム水溶液を用いた脱離試験を行った。その結果、加水ハロイサイトと脱水ハロイサイトの両者とも Cs の脱離率は約 65 %程度であった。

このことから、天然におけるような Cs 存在量が非常に低濃度の条件下では、カオリン鉱物への Cs イオンの吸着と保持の可能性は十分にあるものと考えられる。

4) 加熱処理後の各種粘土鉱物からの Cs 脱着挙動

福島第一原子力発電所の事故後に放出されたおびただしい量の核分裂生成物が環境中に飛散、沈着した。この汚染問題の内、特に土壌中の放射性物質の挙動に粘土鉱物が大きく関与している。これら土壌等の汚染物質の処理に関しては、中間貯蔵開始後 30 年以内の最終処分に向けて、合理的で科学的に正しい廃棄物の減容処理が必要である。そこで、今後の汚染土壌の減容化に関して重要な手法となる焼却処分を視野に入れ、焼却後の廃棄物の安全性の確保の点から、熱処理後の粘土鉱物 (バーミキュライト, モンモリロナイト) からの Cs イオンの河川等を想定した水環境 (純水, NaCl 溶液, KCl 溶液および NH₄Cl 溶液) への溶出挙動を検討した。

5) SPS 法によるバーミキュライトの加圧焼結に関する基礎的検討

放射性同位元素を含む土壌等の汚染物質の処理に関しては、中間貯蔵開始後 30 年以内の最終処分に向けて、合理的で科学的に正しい廃棄物の減容処理が必要である。そこで、多種多様な除去土壌, 汚染土壌, 汚泥, 焼却灰, ガレキ等の滞留および潜在廃棄物に対する減容処理として、放電プラズマ焼結法 (Spark Plasma Sintering: 以下 SPS 法と呼ぶ) に注目した。モデル物質として、Cs 吸着特性に優れたバーミキュライトを用い、その SPS 法での焼結温度依存性を検討し、加圧焼結による減容の基礎的検討を進めた。

6) 各種粘土鉱物・ゼオライトへの Cs 吸着データベース

本委託研究「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」においては、「福島第一原子力発電所事故によって放出された放射性物質回収・除去技術の

ためのデータベース（第 2 版）」として更なる吸着特性の基礎的データの収集を進めた。対象とした材料は、福島環境汚染に特化した土壌の主成分の一つである風化黒雲母，化学組成・層電荷等を精密に制御した各種合成粘土鉱物（スメクタイト・バーミキュライト・マイカ・混合層鉱物等），ゼオライト等である。

2.2.3 汚染廃棄物減容法の開発とその技術レファレンスへの検討

1) 福島県および南東北地方における汚染土壌の分布とその特徴に関する検討

宮城県沿岸部の泥質津波堆積物の垂直断面における放射性物質の濃度は斑点状に高い場所と層状にごく薄く存在する部分があり，沈着した放射性セシウム(Cs)の形態に 2 種類あることが示唆された。放射性物質濃度の高い物質を濃縮するために泥質津波堆積物を粒度別に分画した所，粘土画分に 6～7 割の放射性セシウム Cs が保持されていた。しかし，シルト画分と中～細砂画分にも少量の放射性 Cs が分布した。シルト画分から重画分を分離して，放射性 Cs 濃度の高い粒子をイメージングプレート (IP) で検出しようとしたが，見つからなかった。そこで，次に泥質津波堆積物を水平断片に分けて，放射性 Cs 濃度を IP とゲルマニウム(Ge)半導体検出器で測定した所，二つの地点で表面から 3mm の深さの所に斑点状の放射性物質の高濃度部があり，放射性 Cs 濃度も高かった。それらの試料の斑点状に放射性物質濃度の高い部分の泥質堆積物全体としての放射性 Cs 濃度への寄与は有意ではないかと推察される。

2) 汚染ため池底土の特徴の検討

福島県相馬郡飯舘村のため池底土において除染を行なうにあたって必要なデータとして，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，ため池内での放射性セシウムの水平分布や流れ込んでくるセシウムの状況について調査した。

飯舘村のため池 7 箇所において，堆積物のコア試料の採取と深度方向の比放射能測定を行った。また，ため池 2（外内）内における放射性セシウム線量のマッピング調査を実施した。

飯舘村のため池 7 箇所において採取した堆積物コア試料の比放射能測定を行った結果，堆積物中の放射性セシウムの深さ方向の分布については，表層から概ね 20 cm 以内に留まることが確認された。また，ため池 2 における底質の線量マッピングから，特に流入口付近で放射性セシウムの濃度が高いことが明らかとなり，周辺集水域からの放射性セシウムの流入が継続的にあることが推察された。

3) パッシブ除染に適する天然材料の最適化・除染現場への適用検討

昨年度までは，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，パッシブ除染に適する天然材料としての可能性について検討した。その結果，

- ① 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。
- ② 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。

- ③ 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あること。
- ④ 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。
- ⑤ 実溪流における懸濁粒子のパッシブな捕獲を行ったところ、やはり、焼成珪藻土で捕獲された細粒粘土粒子は、採集場所が異なるものの、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。

が明らかとなった。しかし、珪藻土がどの大きさの粒子をどのように、どれくらい捕獲できる材料なのかを明らかにする必要性が出てきた。また、珪藻土自身の最適な粒径はどれくらいなのかも理解しておく必要が。そこで、本年度は、粒径の異なるシリカコロイド粒子を使って、珪藻土の粒径も変えてコロイドフィルとレーション実験を行った。

4) 高度分級技術の要素抽出・減容化基盤技術の検討

宮崎大学では、「実汚染土壌の特徴およびその吸着・除去・減容の検討」のうち、福島県内における除染等で発生した放射性セシウムを含む除去土壌等に関する、分級等による減容化手法の検討、および係る技術の実用化における要素の抽出による基盤技術として確立を目指した検討を実施している。

これまでの検討から、次のことを明らかとしている。

- 分級効果： 土壌粒子を大きさで篩い分ける分級により、除去土壌等は放射線量の高い微細粒子画分と放射線量の比較的低い粗大粒径画分に分別される。
- 摩擦処理： 放射性セシウムを含む微細粒子が粗大粒子の表面に付着して粗大粒径画分全体の線量を高くする場合、粒子の摩り合わせなどによる粒子表面の物理洗浄によって微細粒子を剥離、再分級して粗大粒径画分全体の放射線量を提言できる。
- 保持粒子： 土壌粒子中における放射性セシウムの分布は同じ粒径画分内においても全粒子に均質ではなく、平板状の雲母粒子、微細粒子の集合体である団粒および微粒子等の付着した有機物に偏在し、特に雲母粒子で放射線量が高い。

以上の検討成果から、本年度は次の技術課題を抽出し、検討した。このうち、(3)については、北海道大学工学部資源再生工学研究室の協力を得て実施された。

- (1) 分離・分散の検討： 分散剤およびサイクロンなどを用いた、「分離（分散剤）」＋「分離（機械装置）」による分級・分離性の改良による、粗大粒径画分の再生利用性向上の検討。
- (2) 磁力選別の検討： 線量の高い微細粒径画分から黒雲母などセシウムを濃集する特定鉱物粒子を磁気により選択的に分離・回収して濃度低減を図る、微細粒径画分の再生利用の可能性の検討。
- (3) 分離要素検討： 土壌粒子間における強度や磁性、比重などの違いによる、特定鉱物粒子の分離性の検討による、高度分級処理要素の検討。

本研究において、福島県内に広く分布する火山灰風化土壌（マサ土）に安定セシウムを吸着させた模擬汚染土壌を用いて上記(1)(2)を検討した結果、分散剤を用いた機

機械的分級と剥離処理，サイクロン分級などにより，粗大粒径画分中のセシウム濃度低減が効率化することが確認された。また，磁力選別により，微細粒子から黒雲母やバーミキュライト等の雲母粘土鉱物を多く含む特に粒子群を回収・除去できることが確認された。さらに，北海道大学における(3)の検討結果から，粗大粒子画分における微細粒子の付着・存在形態別の分散・分離方法，磁力選別の有効性，浮沈選別による鉱物粒子選別向上・高度化のさらなる可能性が示された。

以上の検討から，各種要素技術を組み合わせた分別，分離，分散の処理フローが提案される（図 2. 1）。また，各結果は除去土壌等の減容の高効率化を目指した分級分別処理の改善に資する技術要素データとしての活用が期待される。

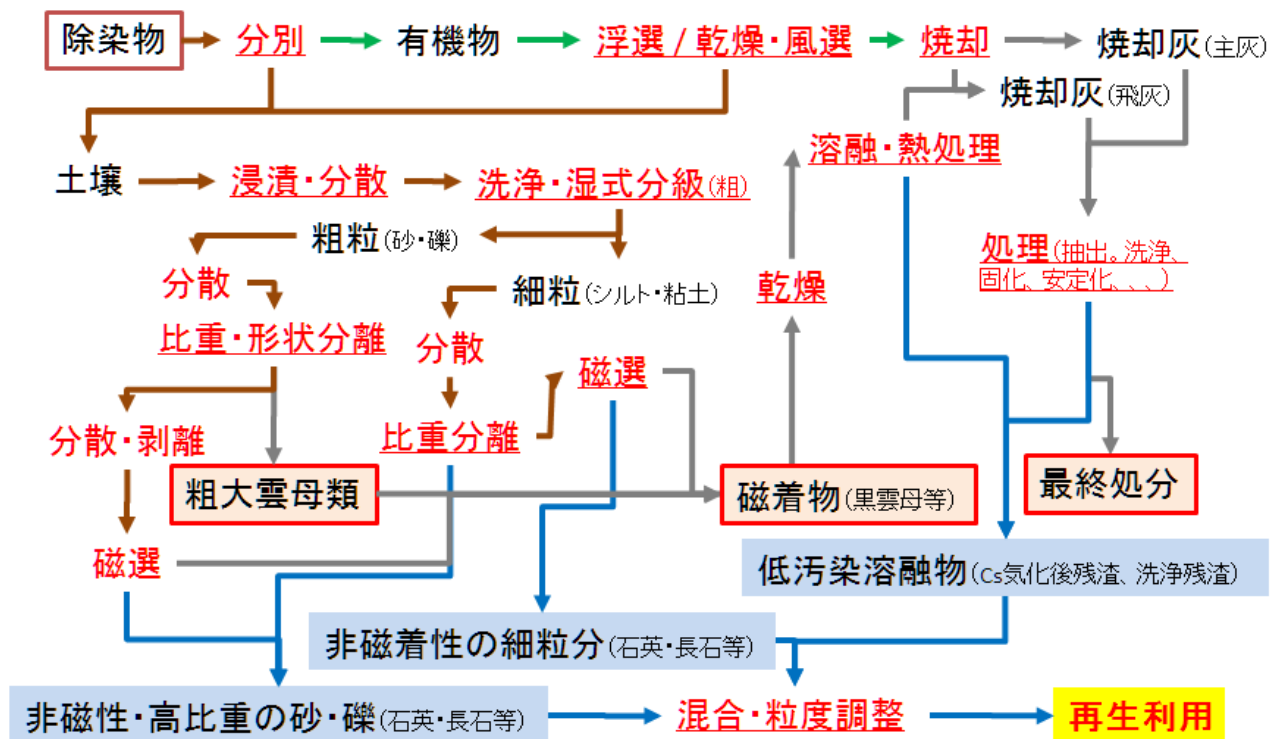


図 2. 1 各要素技術を組み合わせた高度分級処理のモデルフロー

5) 土木工学的観点からの減容化基盤技術の検討

電力中央研究所では，「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，各種粘土鉱物を用いたセシウム収着および脱離挙動について調査してきた。これまでの成果を受けて，本年度は，圧縮・減容された除去土壌等の放射性セシウムの動態を評価するための基礎的検討として，粘土鉱物を含む土壌の内部侵食に及ぼす圧縮の効果を室内実験により評価した。内部侵食とは，土中の浸透流による微粒子の移行であり，本研究では，セシウムを強固に収着した粘土鉱物が流出する現象に着目する。

本研究により，土の団粒構造が残る不攪乱状態では，乾燥密度が高いほど内部侵食の速度は小さくなり，侵食抵抗性は増すことが明らかとなった。一方で，一度乱され

た土については、侵食特性は土の分散性に依存し、分散しやすい土の場合は、乾燥密度を変化させても内部侵食の速度は変わらないことがわかった。すなわち、減容のために土を圧縮し、高密度とすれば、侵食速度を変えことなく単位体積に占める粘土鉱物の量を増やすことができると考えられる。以上より、中間貯蔵施設等において、除染に伴い発生した土壌等を高密度にすることにより、内部侵食による微粒子の流出を軽減することが期待できる。

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

平成 23 年 3 月に福島第 1 原発から放出された半減期の長い放射性 ^{137}Cs は、5 年近くたった今でも、福島県を中心に大地に広範囲渡って広く分布している。今後の除染・減容活動を効率的に進めるためには、従来の土木的技術を用いた大がかりな除染・減容技術開発と並行して、放射性 Cs の物理的・化学的状态を知る必要がある。まずは、2011 年 9 月 22 日(木)から、2016 年 1 月 30 日(土)までの期間、NIMS つくば 3 地区(並木、桜、千現)における空間線量率の時間推移を記録しており、現在の我々の職場環境のみであるが、放射線汚染の状況を調査した。次に、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 (飛行時間 2 次イオン質量分析計, Time-of-flight secondary ion mass spectrometer) を使った 3 次元可視化技術に必要な膜面垂直方向の定量評価を試みた。

3. 1. 2 実施報告の背景・目的

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。

既に、以前の報告書でも述べたように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 の濃度は、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 線計測から(表 3.1.1 参照), ^{137}Cs の放射能からこの土壌中に含まれる ^{137}Cs の量を見積もってみると、 2.4×10^{11} 程度と見積もられる。

たとえば、この土が全て白雲母(muscovite) $\text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$ からできていると

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

仮定すると、2 ppt 程度の濃度の極微量 ^{137}Cs が含まれている事になる。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、汚染土壤中での 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、土壤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)}。

空間分解の高いプローブでの Cs の検出が望まれるが、通常の汚染土壤では、現有の顕微鏡技術では、放射性 Cs の場所の特定は容易ではないと思われる。今後の土壤の除染・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が、あながち無駄ではないと思われる。そこで、我々は、当該研究期間において、図 3.1.1 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。

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 (Bi (Au) 或いは, Ga 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。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

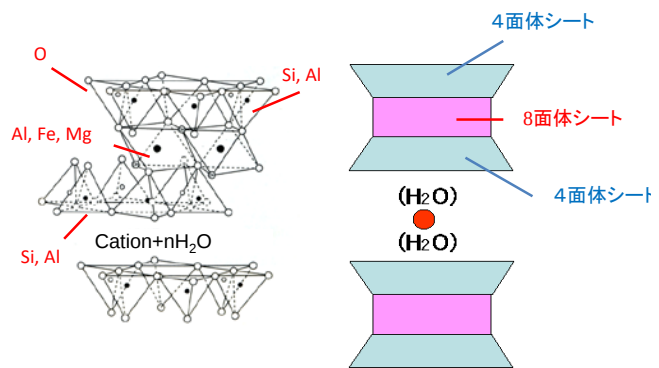


図 3.1.1. 粘土鉱物バーミキュライトの結晶構造。



図 3.1.2. NIMS つくば 3 地区（千現，並木，桜）における放射線計測マップ。

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。

これまでに、一次イオンとして Bi^+ イオン（バンチングモード、高質量分解モード）で、Cs 吸着粘土鉱物南ア産バーミキュライトの TOF-SIMS 実験をしたところ、 $^{133}\text{Cs}0.1\text{ppm}$ までならば、ぎりぎり検出が可能であった。また、2 次元及び 3 次元マッピングでは、Cs の空間分布を見るために、質量分解能を犠牲にした Ga 1 次イオン銃のアンバンチングモードを使うと、Cs 濃度 10ppm 以上であれば、Cs の不均一分布を捉える事ができている。図 3.1.3 は、Cs 濃度 100ppm が吸着されているバーミキュライトの 2 次元元素マッピングを示すが、層状珪酸塩の骨格を決めている Mg, Al, Si, Fe がほぼ一様に観測された。また、層間に挟まれていると思われる Na, K, Ca も観測された。一方、Cs に関しては、Cs 濃度 100ppm の時は、明らかに K の一部が Cs とイオン交換されている様子が観測された。また、層間に挟まれたアルカリ陽イオン Na や K に比べて、後から人工的に吸着させた Cs の分布は、一様ではない事もわかった。一方、Cs 濃度 10ppm の場合は、2 次元マッピングでは、Cs の分布が不明瞭であったが、3 次元マッピングによって、さらに Cs10ppm でも Cs の空間分布を捉える事ができた。図 3.1.4 に、Cs 濃度 10ppm, 1ppm の場合の、 ^{24}Mg と ^{133}Cs の 3 次元分布を示す。Cs 濃度 10ppm の 2 次元マッピングでは、Cs

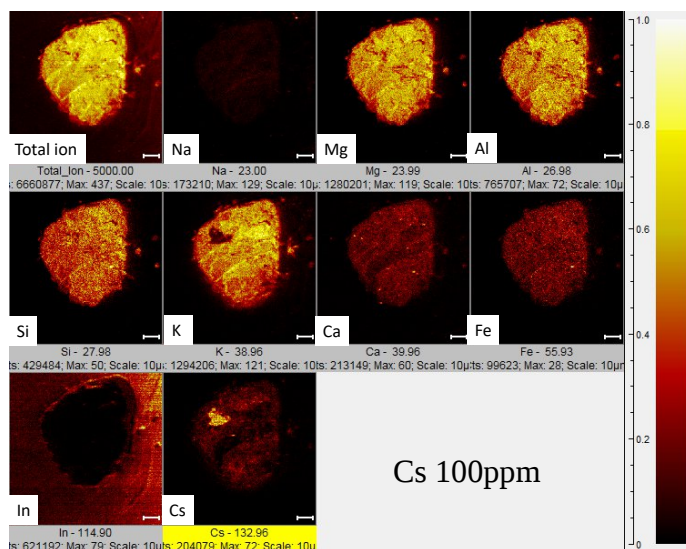


図 3.1.3. Cs 濃度 100ppm に対する 2 次元元素マップ

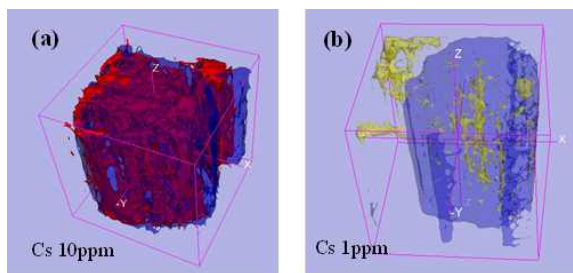


図 3.1.4. 粘土鉱物バーミキュライト Cs 濃度 10ppm 及び、1ppm に対する 3 次元元素マッピング(青色は ^{24}Mg 、赤色は ^{133}Cs の分布。xy 面内は、 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 。深さ z 方向は数 10nm 程度)。

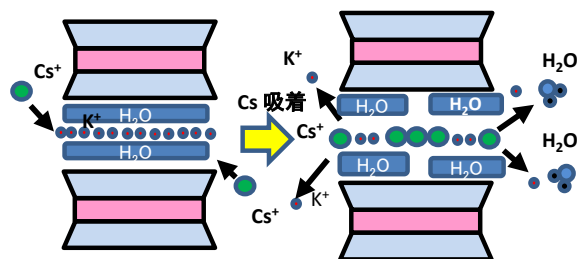


図 3.1.5. 粘土鉱物バーミキュライトにおける Cs 吸着メカニズム。

の分布が不明瞭であったが、3次元元素マッピングからはCs濃度10ppmでは、明らかにCsイオンが内部に入り込み、イオン交換をしている事が分かった。

以上の研究結果から、我々は、図3.1.5に示すように、イオン半径の大きいCsイオンがKイオンとイオン交換しながら、そしてH₂Oを押し出しながらバーミキュライトの層間に入り込むというCs吸着メカニズムを提案している。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ほつれた場合にのみ、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と考えられる。

これまでのTOF-SIMSを用いた研究の弱いところは、スパッタリングレートと実際の深さの関係を評価出来ておらず、果たしてどのくらいの深さまでCsが到達しているのか、明らかに出来なかったことであった。そこで、今年度は、スパッタ時間と深さの関係を評価する方法を検討した。

3. 1. 3 試験方法

3. 1. 3. 1 NIMSつくば3地区の空間放射線量率の時間変化

今年度も引き続き、物質・材料研究機構(NIMS)つくば3地区(図3.1.2)におけるNaIシンチレーションサーベメータ(日立アロカメディカル製TCS-172B)で計測した空間放射線率の時間推移を調査し、データは、NIMSのHP(<http://www.nims.go.jp/siteinfo/info/site-radiation/>)上で公開した。

3. 1. 3. 2 TOF-SIMSによる粘土鉱物の構成元素の深さ分布の定量評価

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3.1.6参照)。

(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/Δm 以上 (@SiH⁺, Ga⁺)

・中質量(セシウム付近) : 12,000 m/Δm 以上 (@150u 付近, Ga⁺)

・高質量数 (m/z ≥ 200u の有機系ピーク) : 15,000 m/Δm. 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。



図 3.1.6. 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。

(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 (Bi_1^+ , パルスモード, 30kV, 10pA 以上)

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 の一次イオン銃には、サブミクロンのプローブ径を持ち、かつナノ秒以下のパルスイオンを実現することができる液体金属型イオン銃である Ga イオン銃を使用した。Ga イオン銃は、低質量領域での分析に適している。また、TOF-SIMS には、一次イオン銃の他に、試料の表面層を除去するための Ar スパッタイオン銃が搭載されており、スパッタイオン銃による表面層の除去と、表面分析を同じ場所で交互に繰り返し行うことにより、深さ方向の分析と各元素の三次元イメージを得ることが可能である。一次イオンビーは 30 keV Ga^+ 、スパッタ用イオンビームは 3 keV Ar^+ を使用し、測定中は帯電中和を行った。分析を行った測定範囲は、100 μm × 100 μm で、試料表面を除去するためのスパッタリングの範囲は、測定範囲よりも広い 1 mm × 1 mm とした。TOF-SIMS の深さ方向の元素プロファイル試料としては、平板上の劈開面が現れている天然マイカ(単結晶，ニラコ製)，福島県田村郡小野町産出バーミキュライトの観察を行った。深さ方向分析を行う各測定サイクルにおいて、天然マイカの測定では、二次元イメージを取得するのに要する時間は 1 分程度、スパッタ時間は 0.5 [s] であり、(二次元イメージング+スパッタリング) のサイクルを 140 回繰り返した。同様に、福島産バーミキュライトの測定では、二次元イメージを取得するのに要する時間は 2 分程度、スパッタ時間は 1 [s] で、このサイクルを 65 回繰り返した。

3. 1. 4 実施研究の結果

3. 1. 4. 1 NIMS つくば 3 地区の空間放射線量率の時間変化

図 3.1.7 に物質・材料研究機構(NIMS)つくば 3 地区における空間放射線率の時間推移を示す。2011 年 9 月 22 日(木)から、2016 年 1 月 30 日(土)までの約 2 週間毎の 4 年 6 ヶ月間の地面から 0cm, 50cm, 100cm の位置での空間放射線率をプロットしたものである。横軸は、2011 年 3 月 14 日における福島第 1 原発から放射性 Cs がつくば地区に飛散した時間変化となっている。NIMS つくば 3 地区において空間線量率は、並木地区、千現地区、桜地区の順番で減少している。つくば市では、荃崎地区で空間線量が高かった(2011 年 6 月で約 0.3 $\mu\text{Sv/h}$)ことから、南に向かえば高い空間線量率を示す傾向と矛盾しない。最初の 6 ヶ月間のデータは欠落しているが、既に福島第 1 原発事故から約 5 年が経過しており、平常時における一般公衆に対する放射線量の基準が年間

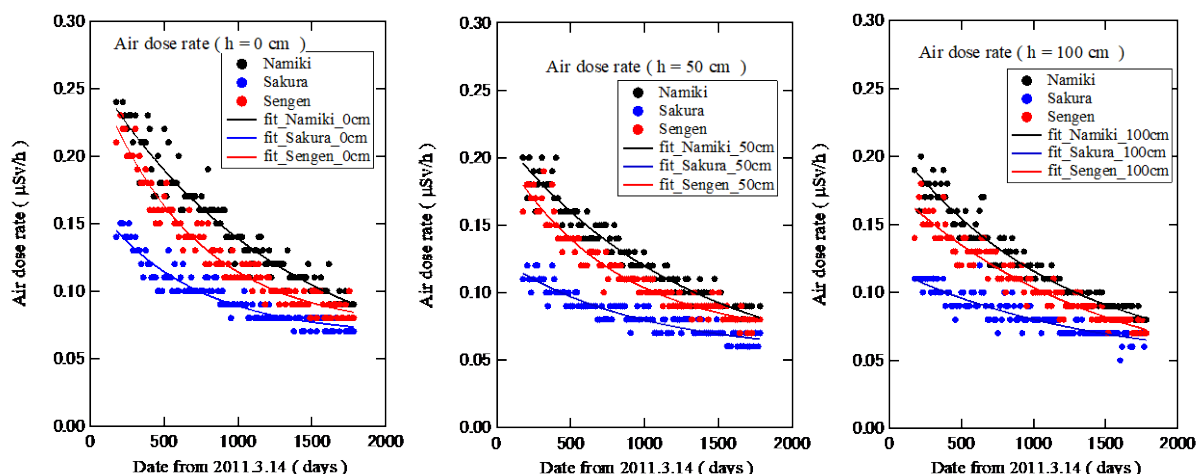


図 3.1.7 NIMS つくば 3 地区(並木, 桜, 千現)の空間線量率の時間推移。

1mSv 以下と定められている。環境省の放射性物質汚染対処特措法に基づく汚染状況重点調査地域の指定や、除染実施計画を策定する地域の要件が、 $0.23 \mu\text{Sv/h}$ 以上の地域であることとなっている（測定位置は地上 50cm～1m）。この値は、事故由来分 $0.19 \mu\text{Sv/h}$ と自然放射線分 $0.04 \mu\text{Sv/h}$ の和として見積もられている。指数関数的に減衰する成分と定数成分の和として式 3.1.1 で空間放射線量率 $I(t)$ を最小二乗法フィッティングを試みると、表 3.1.1 に整理することが出来た。ここで、 I_B 、 I_0 、 λ 、 $T_{1/2}$ はそれぞれ、バックグラウンドの空間放射線量率、2011 年 3 月 14 日の時点での各観測地点での空間放射線量率、崩壊定数、半減期を示す。

$$I(t) = I_B + I_0 \exp(-\lambda t) \quad (3.1.1).$$

3 地区の中で相対的に空間線量率高い並木地区であっても、上記の単純なモデルを外挿試してみても、事故当時であってもほぼ平常時の基準以下と見積もられる。但し、千現地区の別の計測ポイントで 2011 年 3 月 16 日から毎日数回公開しているデータ

(http://www.nims.go.jp/siteinfo/info/sengen_radiation-ray.html)

によると 2011 年 3 月 22 日～23 日の、 $0.32 \mu\text{Sv/h}$ に達している日もあったので、上記の見積もりは必ずしも正確ではない。空間放射線量が 1/2 に減衰する半減期 $T_{1/2}$ を見るといずれも 2 年～3 年となっている。計測した場所がいずれもグラウンドであることから、

	I_B ($\mu\text{Sv/h}$)	I_0 ($\mu\text{Sv/h}$)	λ (/days)	$T_{1/2}$ (days)
Namiki	0.046(12)	0.168(8)	$8.8\text{e-}4$	785
Sakura	0.046(12)	0.073(9)	$7.5\text{e-}4$	924
Sengen	0.031(16)	0.15(1)	$7.1\text{e-}4$	973

表 3.1.2 NIMS つくば 3 地区における地上から 100cm の空間放射線量率。

土壌の物質移動は考えにくく、半減期 2 年をもっている ^{134}Cs の減衰が主に効いているものと思われる。同時にスペクトル解析機能付きの NaI シンチレーションカウンタ (BNC 社製 Model640) で放射線スペクトルも計測しているため、詳しい原因に関しては、今後の解析結果を待ちたい。放射線つくば市では、幸い大きな放射能汚染はなかったものの福島県では今でも除染の対称地区や、帰宅混雑地区などが残っており、福島再生のためには Cs 除染・減容化のため研究開発は重要と考える。

3.1.4.2 TOF-SIMS による粘土鉱物の深さプロファイル計測

TOF-SIMS (飛行時間型二次イオン質量分析法) を用いて、粘土鉱物の一種である天然マイカ (雲母) の測定を行った。マイカは、典型的な粘土鉱物で、Al や Mg を中心とした八面体シートを、Si を中心とした四面体シート 2 枚で上下から挟み込んだサンドイッチ構造になっており、これが幾重にも重なってケイ酸塩の層状構造を成している。図 3.1.8 に、TOF-SIMS で測定した天然マイカの深さ方向分析の結果を示す。図 3.1.8(a) は、縦軸が、検出された各元素の二次イオンの信号強度、横軸がスパッタ時間 (深さ方向) である。試料表面に一次イオンを照射し、試料表面から放出された二次イオンを検出した後に、スパッタリングにより試料表面を削り、再び一次イオンを照射して二次イオンの測定を行うというように、同じ場所で測定とスパッタリングを交互に繰り返すことによって、各元素の深さ方向分析を行

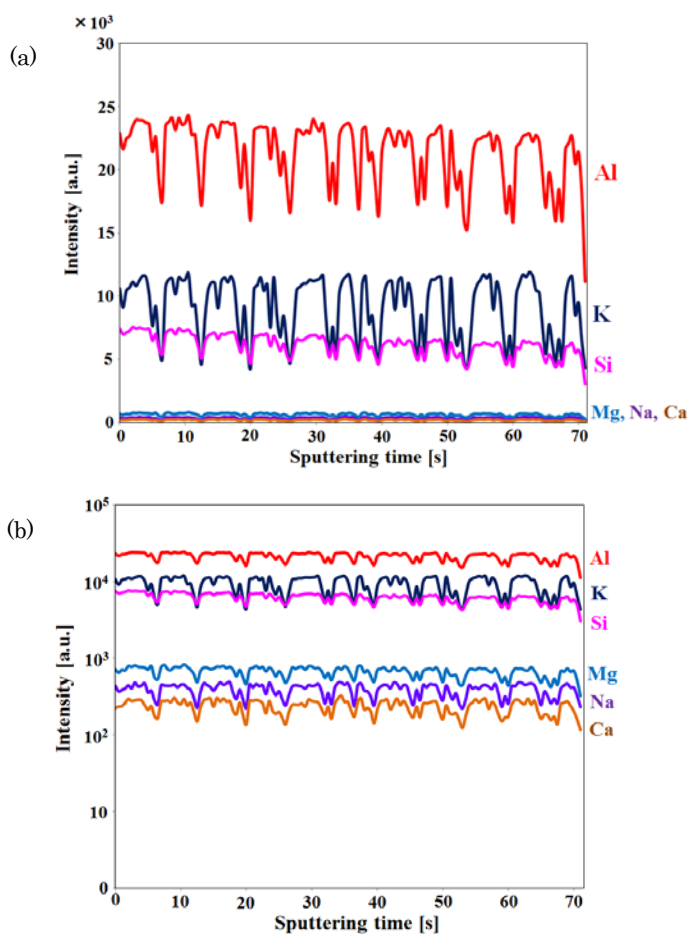


図 3.1.8 TOF-SIMS による天然マイカの深さ方向分析。縦軸の二次イオン信号強度 (a) 線形軸 (b) 対数軸。

った。図 3.1.8(a) の深さ方向分析より、Al と K の信号強度において、明瞭な振幅が観測されており、Si においても、Al, K と同じ周期の振幅が観測されている。また、図 3.1.8(b) では、図 3.1.8(a) の深さ方向分析の縦軸を、対数表示で示した。Mg, Na, Ca でも、Al や K と同様に振幅を確認することができる。各サイクルのスパッタ時間は、0.5(s) と非常に短くしているため、1 回のスパッタリングで削られる材料の深さは非常に微量であり、深さ方向の分解能は、1nm 以下であると推測される。それに対し、マイカを構成する層状構造の最小単位は、1 層のサンドイッチ構造と上下いずれかの K イオン

を合わせたものであり、マイカの最小単位の厚みは 1nm 程度であることから、深さ方向分析の振幅周期は、マイカの層状構造を反映しているものと考えられる。しかしながら、本来は、深さ方向に対して、各元素の信号強度の周期や位相が、各層を構成している元素の違いを反映してずれることが予想されるが、図 3.1.8 では、周期や位相がすべて揃ってしまっている。このことから、試料表面がスパッタリングされる際に、元素の結合が強い層では、不均一に試料表面が削られてしまい、スパッタリングが元素の結合が弱い層に到達したときに、結合が弱い層ごと試料表面がまるごと剥がれてしまうようなスパッタリングのモデルが考えられる。

図 3.1.9 に、TOF-SIMS により測定した天然マイカの K^+ の二次元イメージと三次元イメージを示す。TOF-SIMS では、絞ったイオンビームを試料表面上で走査し、試料のそれぞれの位置におけるスペクトル情報を記録することにより、各原子や分子の二次元イメージングを得ることが可能である。また、図 3.1.8 の深さ方向分析において、各スパッタ時間における二次元イメージをつなぎ合わせることで、三次元イメージを作成することも可能である。三次元イメージは、約 140 枚の二次元イメージを重ねて三次元化した。図 3.1.9 の二次元イメージは、三次元イメージから抽出している。Y-Z 平面、X-Z 平面では、周期的に二次イオンの信号強度が強くなる層が現れており、天然マイカの層状構造が観測できている。信号強度が強くなっているピークの間においても、信号が検出されているのは、試料表面が不均一にスパッタされているためであると考えられる。Y-Z 平面、X-Z 平面に対して、Z 方向（深さ方向）に垂直な X-Y 平面では、このような周期的な信号は観測されていない。

同様に、福島産バーミキュライトを TOF-SIMS で測定した深さ方向分析の結果を図 3.1.10 に示す。バーミキュライトも、ケイ素やアルミニウム、マグネシウムの酸化物から構成される薄い層が幾重にも重なった層状構造となっている。図 3.1.10 では、各スパッタ時間を 1[s] で測定しているため、深さ方向の分解能は、天然マイカの測定よりも、悪くなっていると考えられる。しかしながら、図 3.1.10 においても、スパッタ時間に対して、各元素の二次イオン信号強度は振幅しており、バーミキュライトの層状構造を反映した結果となっている。また、天然マイカと同様に、Al, K の二次イオン強度と振幅が他の元素と比較して強くなっており、位相と周期も、各元素でほぼ同じである。

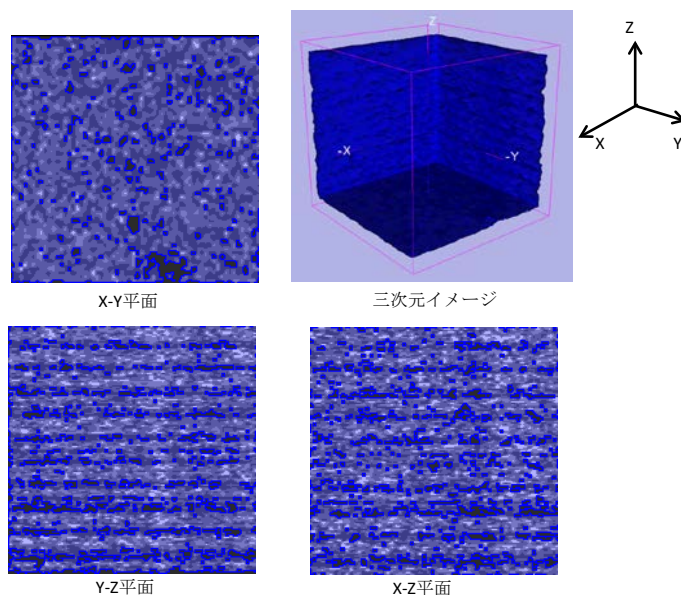


図 3.1.9 TOF-SIMS による天然マイカ中の K^+ の二次元イメージと三次元イメージ (X, Y : 100 μm × 100 μm Z: 深さ方向 (a.u.)).

3. 1. 5 実施研究のまとめ

単結晶天然マイカや表面に単結晶ライクな面を持つ福島産バーミキュライトを利用して、深さ方向のスputタ時間と深さの関係を調べた。深さプロファイルを通通常よりも時間をかけて測定したところ、思いもかけず、各構成元素の振動パターンが明瞭に観測された。マイカの場合は、 K^+ が層間に入っているため、層状にスputタされるのであれば、AlやSiからなる酸化物のブロックに挟まれた K^+ イオンの位相が異なるはずである。実験では、ほぼ同位相でそれぞれの構成元素の振動が観測されたことを考えると、面内で不均一にスputタが行われるが、各ブロックが全て除去されるまで、次のブロックがスputタされることがないことを示唆している。今後、この振動がc軸方向の格子定数と関係があるかどうかをAFM等で確かめ、スputタ時間を、深さ（距離）に変換するための基礎的な実験を行う予定である。

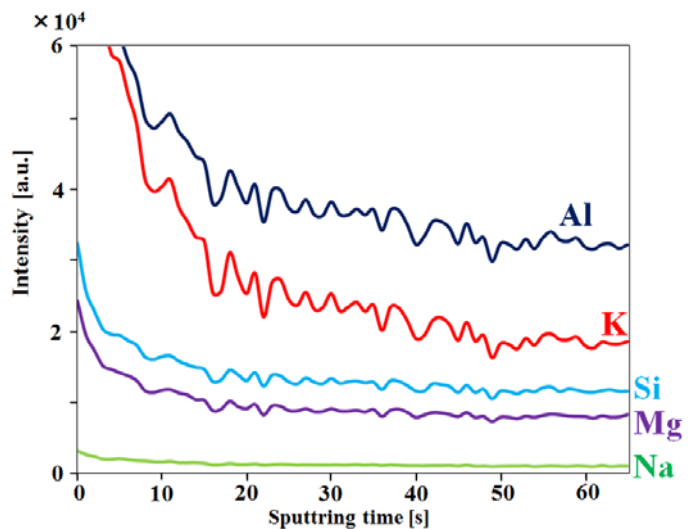


図 3.1.10 TOF-SIMS による福島産バーミキュライトの深さ方向分析

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) 粘土鉱物のスputタ速度の定量評価法を他のナノ評価法(AFM等)と組み合わせる事によって確立する。
- (2) 単結晶を用いたCs吸着実験を行い、層間にどのように侵入するのかをTOF-SIMSで3次元観察する。

3. 1. 7 参考文献

- 1) B. Delvaux, N. Kruyts, E. Maes, and E. Smolders,(2001) 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, (2012) Chemical states of fallout radioactive Cs in the soils deposited at Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident, J. Nucl. Sci. Technol. 49, 473-478.

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

本報告では、粘土鉱物中で Cs が強く吸着するサイト（安定吸着サイト）を明らかにするため、分析電子顕微鏡を用いて、Cs 吸着分布と粘土鉱物の層構造、微量元素の分布状況を比較した。その結果、Cs が吸着しやすい場所は、微量元素 Ti が多いことが判明した。このことから、わずかな Ti 濃度の違いで、バーミキュライトの膨潤層における Cs, K の吸着選択性が入れ替わるのみならず、元来、Ti の濃度によって Cs 吸着特性に違いが生じていることが明らかとなった。この原因として、Ti が八面体シートに含まれることにより、八面体シート、および四面体シートに構造緩和が発生し、層間イオンの安定性に変化をもたらしていることが予想される。

3. 2. 2 実施報告の背景・目的

Cs は粘土鉱物の膨潤層（Si 四面体サイト層に挟まれた層）によく吸着するが²⁾、イオン交換によって Cs を洗い出そうとしても、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る。このことから、比較的弱い吸着を示す膨潤層の他に、不可逆な強い吸着を示す「安定吸着サイト」が存在することが指摘されている²⁾。こうした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：frayed-edge）があげられることが多いが²⁾、これまで、顕微学的に構造と Cs 吸着の相関が確かめられた結果は報告されていない。

本研究では、安定吸着サイトを明らかにすることを目的とし、粘土鉱物に異なる条件で Cs を浸透させた試料について、分析電子顕微鏡を用いて Cs 浸透分布を観察することにより、Cs が吸着されやすい場所が、どのような特徴（粘土鉱物の層構造、微量元素等の組成分布など）と相関があるかを調べた。

3. 2. 3 試験方法

実験には、2:1 型粘土鉱物として知られるバーミキュライト（南アフリカ産）を用いた。Cs の浸透には CsCl を用い、溶媒として水のみ他、KCl 溶液と NH₄Cl 溶液を用い、その差異を検討した。浸透条件は、表 3.1.1 のようにした。

Cs 浸透処理後、洗浄・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 10μm 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。

	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

2) R. M. Cornell, (1993) Adsorption of cesium on minerals: A review, *J. Radio. Nucl. Chem.* **171**, 483-500.

3. 2. 4 実施研究の結果

最初に、条件 1 (Cs^+ のみを浸透させた場合)での、STEM 像(明視野および暗視野)と EDS 組成像を図 3.1.1 に示す。本稿での EDS 組成像は全て、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。

Mg, Al, Si は、バーミキュライトの主成分である。これに加え、微量元素として、Ti, Fe, K が含まれている。これら微量元素は、若干のムラが見られるものの、試料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、図中白文字で“Fe”と示した部分では、Fe が多く Ti が少ない、逆に、白文字“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、その分布は一様でなく、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、白文字“K”で示した部分で K が多く Cs が少ない、白文字“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。条件 1 の処理では、Cs のみを浸透していることから、図 3.1.1 に見られる K は、バ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。

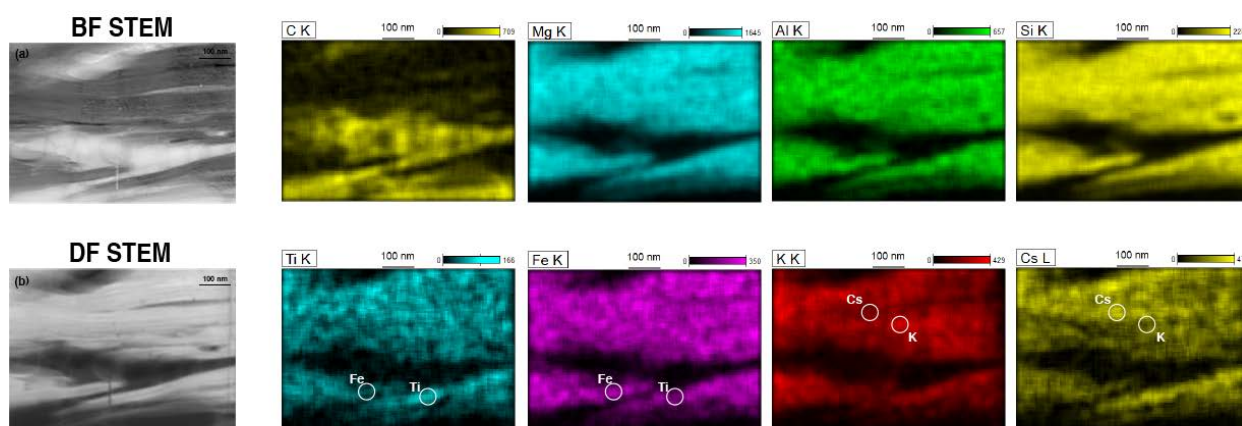


図 3.2.1 条件 1 で処理した試料の STEM 像および組成分布像

次に、条件 2 (Cs^+ と共に K^+ が共存した場合)の結果を、図 3.1.2 に示す。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、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、領域によって 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領域と微量元素との相関に着目してみる。図 3.1.2 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。

Fe は、 Fe^{3+} イオンの場合八面体シートもしくは四面体シートに、 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^{3+} , 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。

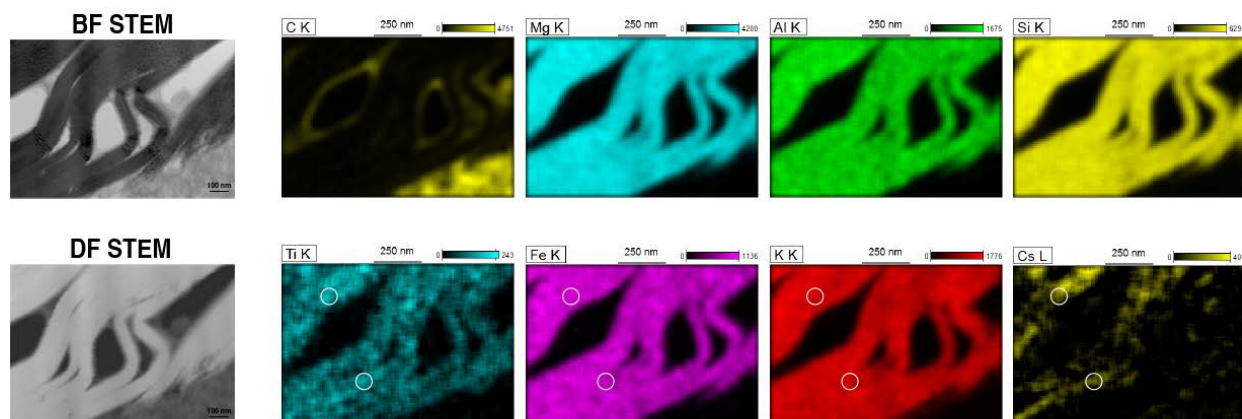


図 3.2.2 条件 2 で処理した試料の STEM 像および組成分布像

次に、条件 3 (Cs^+ と同時に NH_4^+ イオンが共存した場合) の結果を図 3.1.3 に示した。Cs の分布を見ると、画像下半分の部分が、それ以外と比べて極端に濃度が高いことがわかる。同様に、Ti, Fe, K の分布状況を見ると、Cs 濃度の高いところでは、Ti 濃度が高く、Fe, K 濃度が低いことがわかる。これらは、図 3.1.2 と同じ傾向である。図 3.1.3 で見られている K は、粘土鉱物に最初から含まれている成分であることから、同じ粘土の中でも、Ti 濃度の高い場所で、Cs が選択的に吸着されることが示された。

以上の結果から、Ti 濃度が高い場所に Cs が取り込まれやすいことが示された。以下、Ti 濃度と、Cs 選択吸着性との因果関係を考察する。

もともと、2:1 型粘土鉱物の八面体シートは、陽イオン置換に伴い、正または負の電荷（シート電荷）を持つことが知られている。Ti も、 Ti^{4+} イオンとして、八面体シートに入ることから、Ti 濃度の高い部分では、八面体シートのシート電荷が正に偏ることが予想される。こうしたシー

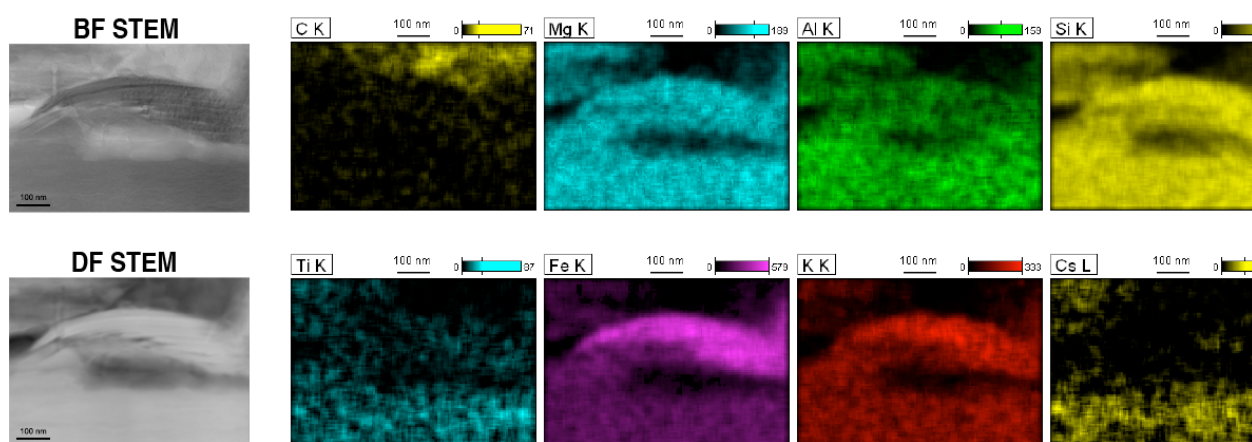


図 3.2.3 条件 3 で処理した試料の STEM 像および組成分布像

ト電荷の違いは、膨潤層に取り込まれる陽イオン置換能に変化をもたらすことが知られているが、同じ1価の K^+ 、 Cs^+ の選択的吸着を説明するには不十分である。価数のみならず、イオン半径の違いが原因で、選択性が発生していると考えられるべきであろう。

次に、八面体シートの構造について考えてみる。八面体シートは、陽イオンの価数によって、陽イオンが占めるサイトの割合が変わってくるのが知られている。一般に、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} など2価の場合、陽イオンが入れる全てのサイト（3カ所）を占めるのに対し、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} など3価の場合、2カ所のサイトだけを占め、陽イオンを含まない空孔ができ、それぞれ、3八面体シート、2八面体シートと呼ばれている（図3.1.4参照ⁱⁱ⁾）。この八面体シートに、Tiの様な4価のイオンが入った場合、シート電荷のバランスを保つために、イオンが含まれない空孔の数が増加することになる。

元来、八面体シートと四面体シートの間には、格子ミスフィットが存在するが、陽イオン空孔が増えることで、格子ミスフィットが大きくなり、構造緩和が起こり、八面体シート、延いては、四面体シートに、構造的な歪み、特に層に垂直なうねりが発生することが予想される。この場合、膨潤層の隙間が、場所によって異なってくることになり、膨潤層に取り込まれる陽イオンは、そのイオン半径の違いによって、安定性に違いが出る可能性がある。 Cs^+ は、 K^+ よりイオン半径が大きく、層間の開いた部分に取り込まれやすいと想像できるが、従来フレイドエッジとして想定されていた、層間の開いた構造との類似性も示唆される。

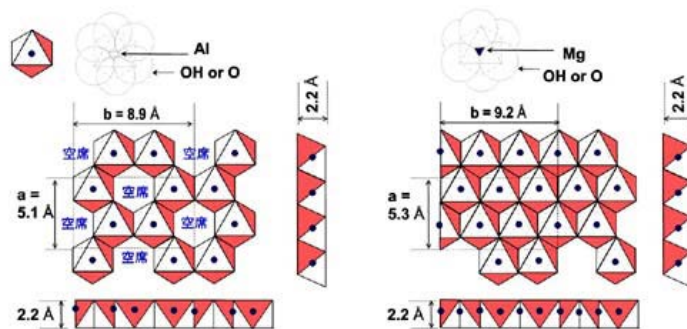


図 3.2.4 八面体シートの構造

左：2八面体シート，右：3八面体シート

3. 2. 5 実施研究のまとめ

今回、溶媒に K^+ 、 NH_4^+ イオンを含んだ環境下で、いずれも、TiとCsの分布に正の相関が見られた。これにより、わずかなTi濃度の違いで、バーミキュライトの膨潤層におけるCs、Kの吸着選択性が入れ替わるのみならず、元来、Ti、K、Feの濃度によってCs吸着特性に違いが生じていることが明らかとなった。

この原因として、 Ti^{4+} が八面体シートに含まれることにより、八面体シート、延いては、四面体シートに構造緩和が発生し、層間イオンの安定性に変化をもたらしていることが予想される。

3. 2. 6 今後の課題

Ti^{4+} イオンが八面体に含まれる場合の構造緩和、さらには、これに伴う膨潤層に取り込まれる陽イオンの選択安定性について、第一原理計算などによって検証する必要がある。

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) A. Cremers, A. Elsen, P. D. Preter, A. Maes, (1988) Quantitative analysis of radiocaesium retention

in soils, *Nature* **335**, 247-249.

4) 日本粘土学会ホームページより転載 (<http://www.cssj2.org/seminar1/section01/text.html>)

3. 1. 7 参考文献

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、新たに配布された、純度の高いバーミキュライトについて、セシウム吸着実験を行い、これまでに得られたデータとの比較検討を行った。また、人工的に成長させた単結晶マイカ表面でのセシウム吸着実験を行った。

3. 3. 2 実施報告の背景・目的

福島第一原発の事故以来、環境中の放射性セシウムを効率的な捕集方法や、その後、回収した廃棄物の分離と減容まで視野に入れた放射性物質の隔離貯蔵の方法に関心が持たれている。この問題は、基本的に材料工学の知識と技術によって解決可能であり、現在は、その最適解を模索している段階にある。誰もが、高機能かつ安価な、また大量生産、供給が可能な優れた材料を提案、開発することの重要性を認めるところであるが、もう1つ、いますぐにでも使えることが求められ、緊急性、即応性が条件に入ってくると、残念ながら、研究中的の新素材は候補から外れてしまう。粘土鉱物やゼオライトなどが残るのはそのような理由もあるのだろう。本研究では、天然の粘土鉱物を扱いながらも、その先には、工業的によく管理された形で提供可能な新しい優れたマテリアルを作り出すことが必ず必要であり、そのための指針を得る努力が必要と考えている。

今年度は、そのような観点から、同じ天然の粘土鉱物であっても、これまでに受領した共通試料に比べると純度が高いバーミキュライトや、人工的に成長させた単結晶マイカを試料として用い、以前に比べれば、**well defined** な条件でのセシウム吸着実験を行った。

3. 3. 3 試験方法

今回配布された高純度のバーミキュライトおよび、以前に共通検討試料として配布された2種のバーミキュライト（南ア産、福島産）について、図3.3.1に示す方法でセシウム吸着を行った。人工的に成長させた単結晶マイカの表面への吸着実験もほぼ同様の方法で行った。セシウム吸着量は、吸着終了後の溶液を採取し、ポリマーフィルム上に滴下乾燥させた上、蛍光X線分析法による定量分析によって求めた。X線回折は、CuK α 線で通常の $\theta/2\theta$ 法により測定した。

3. 3. 4 実施研究の結果

3. 3. 4. 1 純度の高い天然バーミキュライトの検討

図3.3.2は、今回配布された高純度のバーミキュライトのX線回折図形である。以前に共通試料として配布された天然バーミキュライト（南ア産、福島産）とは異なり、不純物由来のピークが認められない。本来のバーミキュライトの002反射と、その高次線のみが観測された。ただし、詳しく見れば、ピークは2本に分裂しており、層状構造の層間距離は2種類存在する。



図 3.3.1 セシウム吸着試料の準備

左から順に、セシウム標準水溶液の希釈、粘土鉱物の粉碎、粉碎した粘土鉱物試料の秤量、セシウム含有水溶液への浸漬、浸漬後のろ過分離

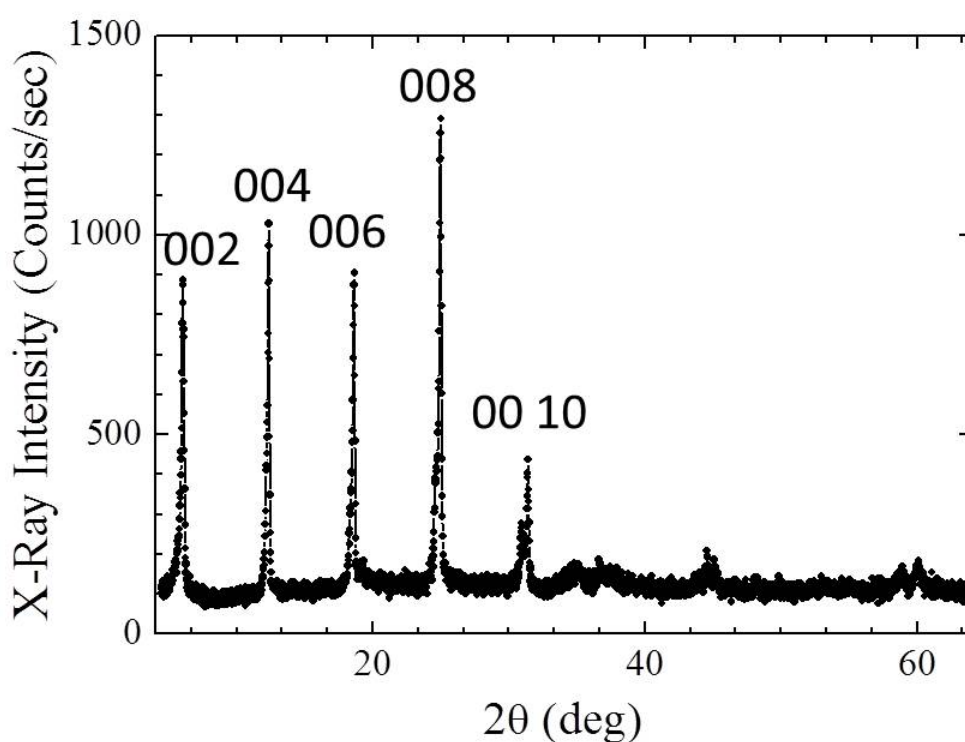


図 3.3.2 純度の高い天然バーミキュライトの X 線回折図形

以前に共通試料として配布された天然バーミキュライト（南ア産、福島産）とは異なり、不純物由来のピークが認められない。本来のバーミキュライトの 002 反射と、その高次線のみが観測された。ただし、詳しく見れば、ピークは 2 本に分裂しており、層状構造の層間距離は 2 種類存在する。

この高純度の天然バーミキュライトを用いてセシウム吸着実験(24 時間の浸漬)をおこなったときの X 線回折図形のセシウム濃度依存性を図 3.3.3 および図 3.3.4 に示す。それぞれ、002 反射と 00 10 反射である。

002 反射の強度変化については、以前の共通試料の天然バーミキュライト（南ア産、福島産）とほぼ同じと言ってよい。セシウム濃度が高く、吸着量が多いほど、層間の水和層の脱離が進み、その結果、このピーク強度は弱くなると考えられる。また、低角域ゆへの分解能の制約はあるが、ピークの位置が高角側にずれる傾向は確認できる。これまで、ピーク位置の変化については、脱水和によって層間が短縮するといった解釈がなされることが多かったようである。

他方、0010 反射については、最初からピークは2つに分裂している。これは 0010 だけでなく、他の高角域に観測される反射はすべて同じである。すなわち、天然バーミキュライトは、高純度と言えども、構造は単一ではなく、層間距離が少なくとも2つ以上、ここでは $15.1\text{\AA}$ と $14.9\text{\AA}$ の状結晶の混合物である。注目すべきは、セシウム吸着の挙動である。低角側に見えるピーク（長い方の層間距離 $15.1\text{\AA}$ の構造）が選択的消失する。

特定の層間距離の構造がセシウム吸着に特に関与することは、以前の共通試料の天然バーミキュライト（南ア産、福島産）でも、高次反射に注目して注意深く見れば、同様の議論ができたところであるが、不純物としてはいつている他の粘土鉱物からのピークの重なりにより、あまり明瞭ではなかった。

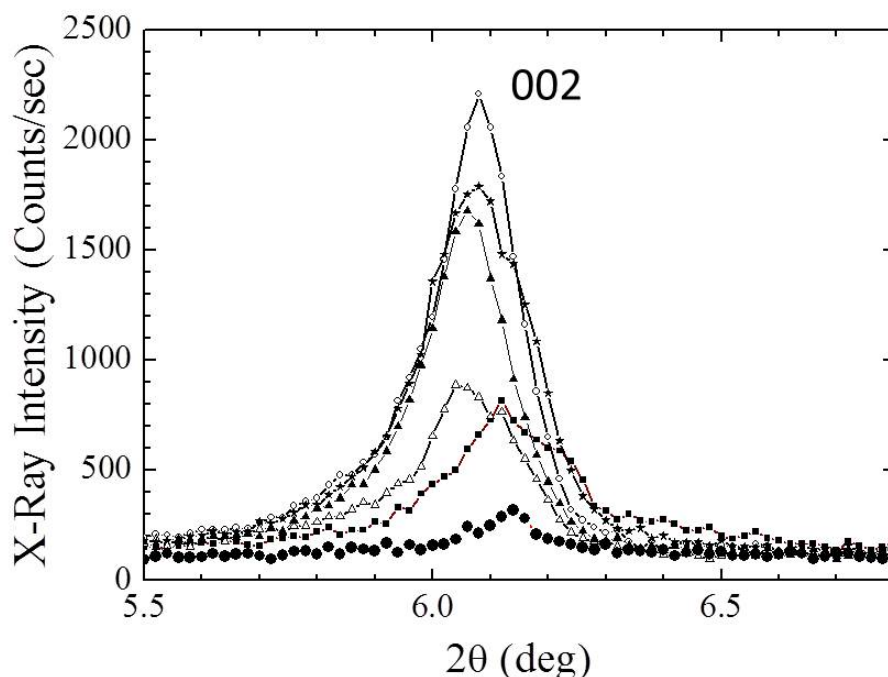


図 3.3.3 純度の高い天然バーミキュライト 002 反射のセシウム濃度依存性
○△ 0 ppm (2 different samples), ▲10ppm ★100 ppm, ■ 300 ppm ● 1000ppm.

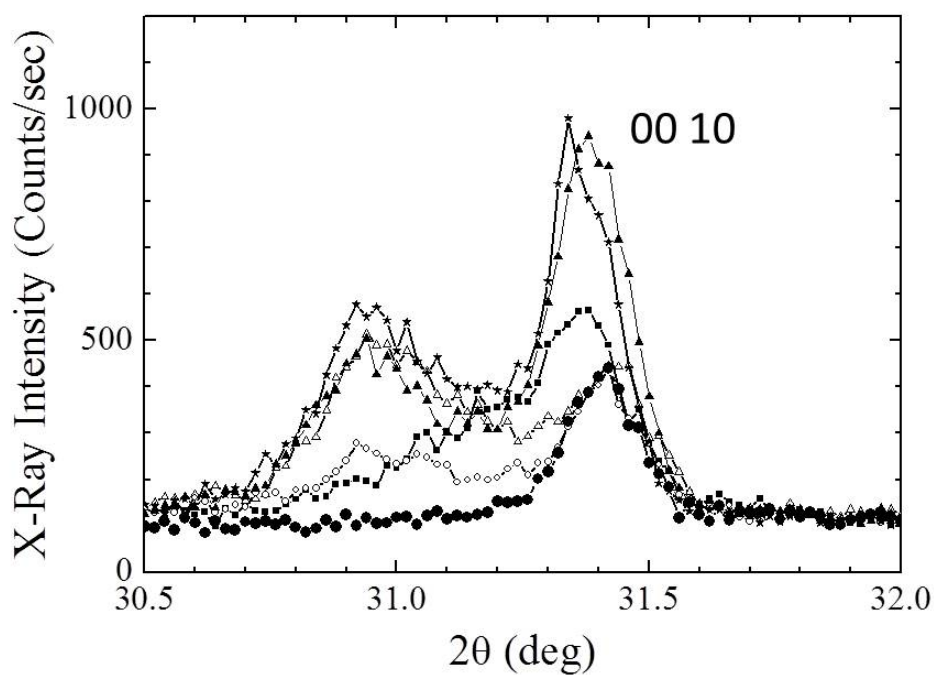


図 3.3.4 純度の高い天然バーミキュライト 0010 反射のセシウム濃度依存性
 ○△ 0 ppm (2 different samples), ▲10ppm ★100 ppm, ■ 300 ppm ● 1000ppm.

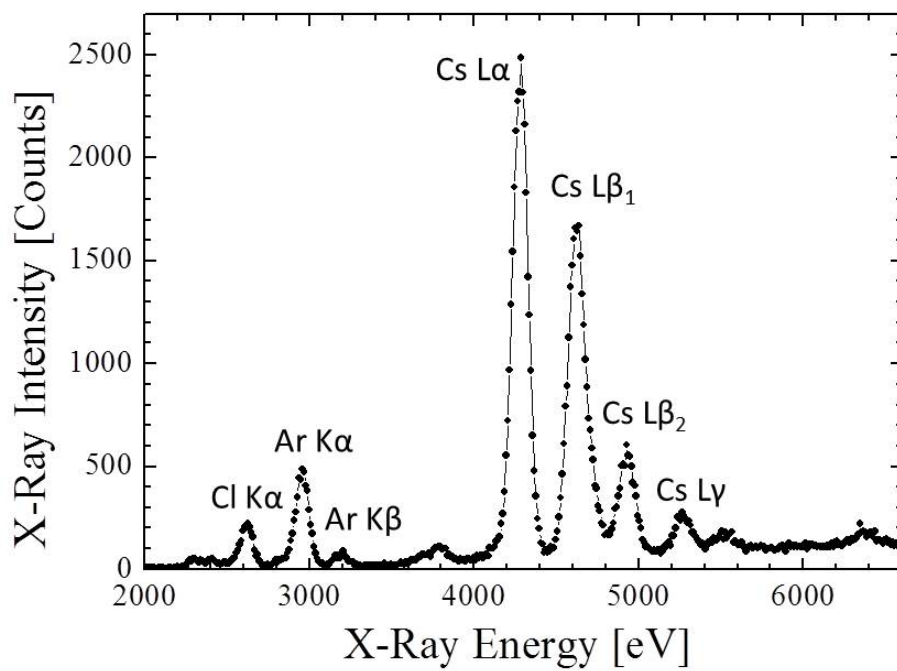


図 3.3.5 典型的な残留水溶液の蛍光 X 線スペクトル

さて、同様のセシウム吸着実験を、浸漬するセシウム含有水溶液のセシウム濃度の依存性だけでなく、浸漬時間依存性についても 30 分から 72 時間の間で検討した。その結果、初期吸着は 30 分よりもっと短い時間で進行し、その後、最終的に飽和することがわかった。その量的な関係を調べるために、蛍光 X 線スペクトルによる検討も並行して行った。（図 3.3.5）。

3. 3. 4. 2 人工的に成長させた単結晶マイカ表面でのセシウム吸着

層状構造を持つマイカの単結晶を人工的に作成し、セシウム含有水溶液に 24 時間浸漬させ、その前と後の X 線回折パターン（ $\theta/2\theta$ 走査）の変化を検討した。図 3.3.6（広い角度範囲）と図 3.3.7（低角域の拡大図）に結果を示す。

セシウム吸着の結果、緑の矢印で示したピークが消失し、代わりに青い矢印のピークが出現する。広い角度範囲で見ると、それらの高次の反射も確認できる。このことから、セシウムは結晶の特定の層に選択的に挿入されると考えられる。現在、マイカ単結晶のセシウムの吸着サイトを調べるための追加の実験を計画している。

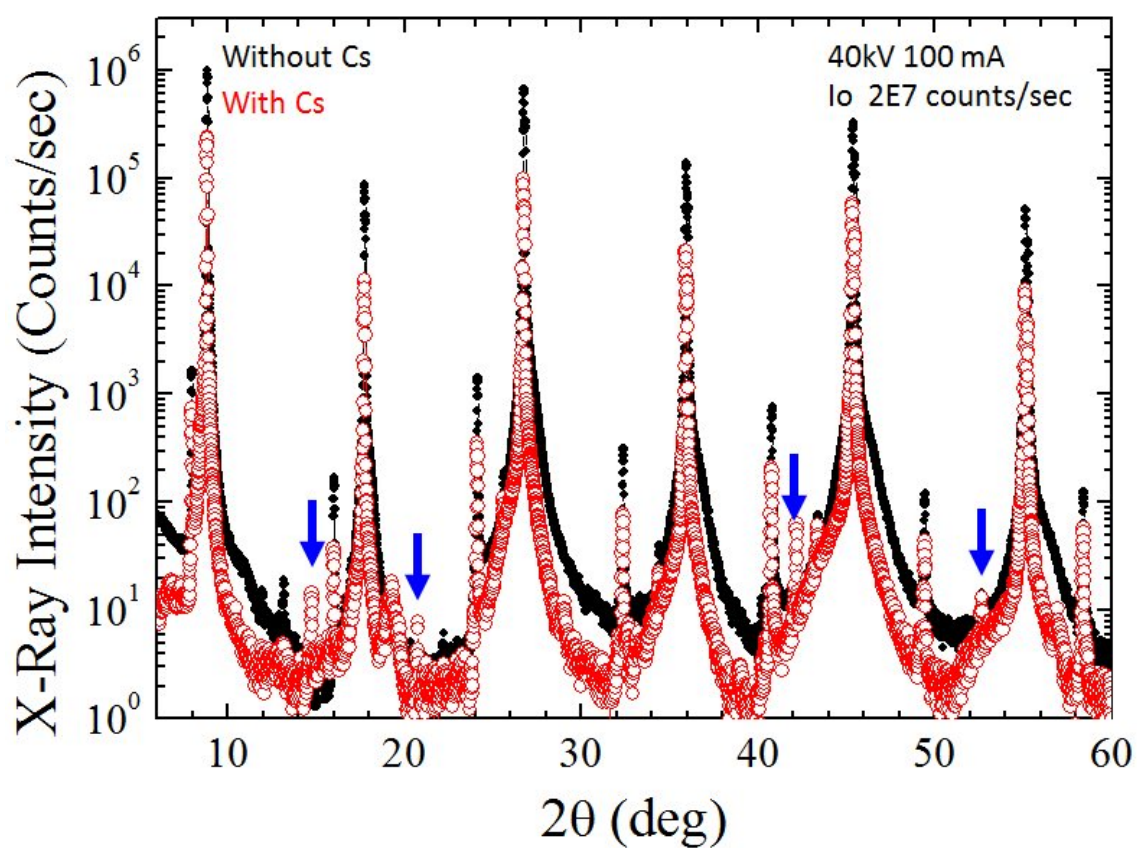


図 3.3.6 人工的に成長させた単結晶マイカ表面でのセシウム吸着

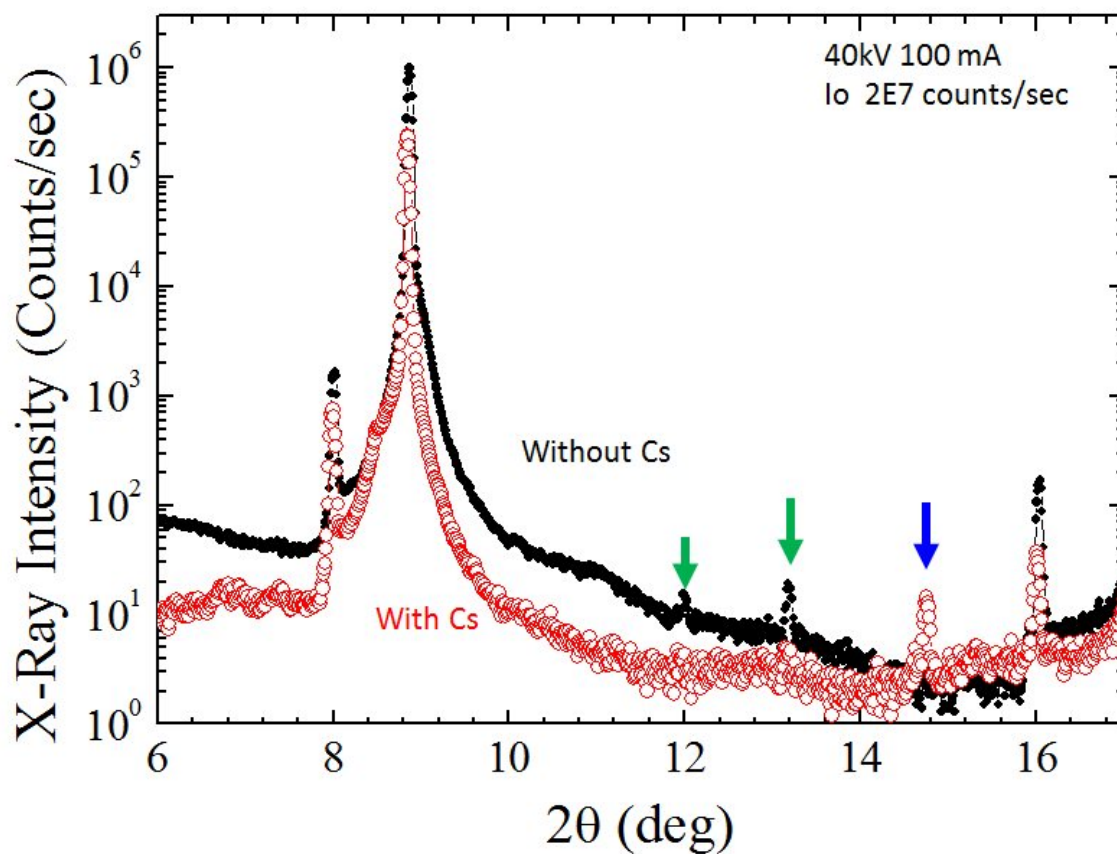


図 3.3.7 人工的に成長させた単結晶マイカ表面でのセシウム吸着

3. 3. 5 実施研究のまとめ

これまでに受領した共通試料に比べると純度が高い天然バーミキュライトや、人工的に成長させた単結晶マイカを試料として用い、以前に比べれば、**well defined** な条件でのセシウム吸着実験を行った。セシウム吸着が特定の寸法、もしくは層状構造のなかの特定の位置で生じていることは、これまでも論じられることがあったが、今回、それを強く示唆する結果が得られた。今回の試料は **well defined** な系であるので、さらに試料を増やして検討を続けることや、モデル計算との定量的な比較を行うことも十分な科学的整合性がある。天然の粘土鉱物をそのまま受領して検討を行うレベルの検討を脱したことの意義は大きい。

3. 3. 6 参考文献

- [1] B. L. Sawhney, *Nature*, **211**, 893 (1966).
- [2] M. E. Harward, D. D. Carstea and A. H. Sayegh, *Clays and Clay Materials*, **16**, 437 (1969).
- [3] National Institute for Materials Science, Database of Promising Adsorbents for Decontamination of Radioactive Substances after Fukushima Daiichi Nuclear Power Plants Accident;
http://reads.nims.go.jp/index_en.html.
- [4] L. Carlson, Bentonite Mineralogy. Part 1: Methods of Investigation - a Literature Review & Part 2: Mineralogical Research of Selected Bentonites. Posiva Oy, Olkiluoto, Finland. Working Report 2004-02.
(<http://goo.gl/5m0RvR>)
- [5] Masatsugu Suzuki, N. Wada, D.R. Hines, and M. S. Whittingham, *Phys. Rev.* **B36**, 2844 (1987); C. Marcos, Y.C. Arango and I. Rodriguez, *Applied Clay Science*, **42**, 368 (2009).
- [6] A. Ruiz-Conde et al, *J. Mat. Chem.*, **6**, 1557 (1996).

4. 粘土鉱物・ゼオライトの化学的・バルク状態での吸脱着機構に関する検討

4. 1 変性天然粘土鉱物における Cs^+ 吸着特性脱着挙動の検討

4. 1. 1 研究報告の概要

自然界では特定の種類の粘土鉱物が、 Cs^+ を強力に固定化することがわかっている。しかし、なぜ特定の粘土鉱物だけが特に強く Cs^+ を固定化するのかの詳細は不明であった。本研究では、電荷密度の異なる 5 種類の粘土鉱物を系統的に用い、 Cs^+ の固定化力について検討した。その結果、 Cs^+ を固定する能力は、粘土鉱物の電荷密度に強く左右されることがわかった。電荷密度が、粘土鉱物表面の Siloxane Ditrigonal Cavity (SDC) 密度の半分である粘土鉱物において、特に強い Cs^+ 固定化が起きることが明らかとなった。これは、このような粘土鉱物では、SDC 数と対カチオン数が一致することにより、理想的な Interlayer Collapse が起こり、準不可逆的な Cs^+ イオンの捕捉が起きるためだと考察された。このような cavity-charge matching condition を満たした粘土鉱物がどの程度存在するかによって、その土壌の Cs^+ 固定化力を予想することが出来ると考えられ、本研究で得られた知見は、 Cs^+ による放射線物質問題の解決に新たな指針を与えるものである。

4. 1. 2 実施報告の背景・目的

福島原発の事故以来、 Cs^+ の吸着動態の解明や吸着剤の開発は重要な研究課題である。多くの研究から、自然界においては、粘土鉱物が Cs^+ を強力に固定化していることが明らかとなってきた。 Cs^+ 吸着メカニズムに関して、Frayed Edge site の存在や、Interlayer Collapse の現象などが報告され、その固定化メカニズムは一部明らかにされつつある。粘土鉱物は、層状をなしている化合物群であり、その層間が重要な Cs^+ 捕捉場になっていると考えられてきた。マイカのような電荷密度の高い粘土鉱物では、層間に K^+ がインターカレーションされ容易に Cs^+ が入り込めない。 K^+ は Siloxane Ditrigonal Cavity (SDC)にフィットし脱水和している。そのことから、粘土鉱物粒子周辺部の積層が一部乱れた Frayed Edge Site(FES)が重要な役割を果たしていることが報告された(*Health Physics*. **1960** 2, 391; *Soil Science and Plant Nutrition*. **2008**, 54, 479)。FES を通じて一度 Cs^+ が層間に入り込むと、その隣にも Cs^+ は入りやすくなり、ドミノ倒しの様に Cs^+ は取り込まれていくことが最近明らかとなった(T. Yaita, Scientific Report)。一度 Cs^+ が取り込まれると、粘土鉱物表面が有する SDC と立体的に良くフィットし、その Cavity にはまり込んでいると考えられる。また、著しく強い Cs^+ の固定化は、層間に入り込んだ Cs^+ が、それ自身が糊のような役割を果たし、層間距離を縮めることにより Interlayer Collapse を引き、 Cs^+ の脱離が抑制されるという準不可逆的な過程が起きるためと考えられている(Komarneni, S. and R. Roy (1988) *Science*, 239: 1286-1288.; *J. Environ. Radioactivity*. **1995**, 26,103; Environmental Science and Technology, Volume 48, Issue 9, 6 May 2014, Pages 4909-4915; T. Kogure, K. Morimoto, K. Tamura, H. Sato and A. Yamagishi, *Chem. Lett.* **2012**, 41, 380.)。

一方、これまでに、数ある粘土鉱物の中でも、Vermiculite やフロゴパイトなど特定の粘土鉱物が著しく高い Cs^+ の固定化能を有することがわかっている(John M. Zachara et al., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2002**, 66, 193.)が、粘土鉱物の種類によって Cs^+

の吸着力が異なることが知られている。しかし、なぜ、そのような粘土鉱物種の違いが固定化力の強さを変えるのかは依然不明である。従来、このような粘土鉱物の種類による Cs⁺固定化力を考察した系統的な研究はなされてこなかった。同じバーミキュライトと呼ばれる粘土鉱物であったとしても、風化率や微妙な組成、電荷密度の違いにより、Cs⁺吸着挙動が異なる(S. Yokoyama *et al.*, *Clay Science*, **2013**, 52, 32.)。そこで、本研究では、粘土鉱物間での Cs⁺捕捉能を系統的に比較するため、2八面体構造で表面四面体電荷発生型という共通した構造を有する粘土鉱物を5種用意し、それらのCs⁺吸着力について比較、考察した。粘土鉱物としては、合成サポナイト、バーミキュライト、電荷密度の異なるフロゴパイト2種、バイオタイトを用いた。これらの粘土鉱物において、電荷の主な発生点はすべて表面四面体層である。はじめに、NaTPBにより、対カチオンをNa⁺に変換し、すべての粘土鉱物に関して層が開くことが容易な状態、すなわち、完全に疑似風化し、各粘土鉱物で試料条件を共通化した。これらの粘土鉱物を用いて、Cs⁺吸着挙動について、XRD測定による層間距離の測定と併せて詳細に検討した。さらに、Cs⁺の脱離挙動を観察することにより、Cs⁺吸脱着過程の可逆性について検討した。これらの系統的な実験により、Cs⁺の吸着メカニズムについて考察を加えた。

4. 1. 3 試験方法

・試料について

用いた粘土鉱物は、合成サポナイト（クニミネ工業）Na_{0.49}Mg_{0.14}(Si_{7.2}Al_{0.8})(Mg_{5.97}Al_{0.03})O₂₀(OH)₄、バーミキュライト（vermitech, JAPAN, 南アフリカ産）Na_{0.90}K_{0.64}[Mg_{2.0}Fe_{2.0}(OH)₈]_{0.2}(Si_{6.26}Al_{1.74})Mg_{6.0}O₂₀(OH)₄、フロゴパイト GS325（キララ）K_{2.0}(Si_{6.0}Al_{2.0})Mg_{6.0}O₂₀(OH)₄、フロゴパイト N（日本商事）K_{2.4}(Si_{5.6}Al_{2.4})Mg_{6.0}O₂₀(OH)₄、バイオタイト BM100（キララ）K_{2.66}(Si_{5.34}Al_{2.66})(Mg_{2.52}Fe_{3.48})O₂₀(OH)₄である。それぞれの粘土鉱物は超音波処理と水簸による分級を行った。粘土試料 3.0 g をイオン交換水 25mL に分散し超音波照射機に5時間かけたのち、水簸を行った。それぞれの単位格子中の負電荷数は、それぞれ、0.77, 1.74, 2.0, 2.4, 2.66 であり、電荷密度が系統的に異なっている。

・粘土鉱物の NaTPB 処理による対イオン交換

粘土鉱物0.5 g, NaTPB1.2 g, EDTA1.0 g, NaCl6.0 g, を水 30 mL 中に分散し、ローターミックスを用いて60 rpmで任意時間攪拌した。この試料を吸引濾過し、アセトン、水で洗浄することで、Na交換粘土を得た。NaTPB処理後の粘土鉱物はXRF分析を行うことにより残存K量を定量することでNa置換率を算出した。また、この試料のXRD測定を行った。

・粘土鉱物によるCs⁺吸着実験

Na⁺交換した粘土鉱物20 mgをイオン交換水1.8 mLに分散し24時間ローターミックスにより攪拌した。粘土鉱物20 mgにおけるイオン交換容量は、サポナイト、バーミキュライト、フロゴパイトGS325,フロゴパイトN, バイオタイトで、それぞれ、2.0, 4.4, 5.3, 4.0, 4.9 x 10⁻⁵ molである。そこに任意の濃度のCsCl水溶液(典型的には5000 ppm = 6.0 x

10^{-5} mol)を0.2 mL投入し、ローターミックスにより任意時間攪拌した。この試料を遠心分離し、液相部分を濾過した後、その溶液を原子吸光測定することにより、吸着した Cs^+ 量を算出した。また、この試料のXRD測定を行った。

4. 1. 4 実施研究の結果

・各種粘土鉱物の対イオン交換

対イオンの不統一による Cs^+ 吸着実験への影響を排除するため、すべての粘土鉱物の対イオンを Na^+ に交換することを試みた。合成サポナイトは水中で容易に膨潤し、対カチオンの交換は容易であり、不要である。一方、パーミキュライト、フロゴパイトGS325、フロゴパイトN、バイオタイトは容易に膨潤せず、対イオン交換は容易ではない。従来、NaTPBを用いた対カチオン交換が行われてきているが長時間を要する。粘土鉱物 0.5 g, NaTPB1.2 g, EDTA 1.0g, NaCl6.0 gを水 30 mL中に分散し、ローターミックスにて攪拌を行った。得られた溶液を吸引濾過し、アセトン、水で洗浄し、固形物を回収した。固形物中のK量をXRFにて分析し、 Na^+ 置換率を算出した。 Na^+ 置換率の経時変化を図4.1.1に示す。1000時間の攪拌により、それぞれ、97.6,87.7,90.7,86.6%と、おおむね90%前後のNa置換率を達成した。NaTPBとEDTAの共存は効果的であり、 Na^+ への置換率がNaTPBのみでは91.9%, EDTAのみでは53.2%あったものが、NaTPBとEDTA共存系では、置換率が97.6%であった。

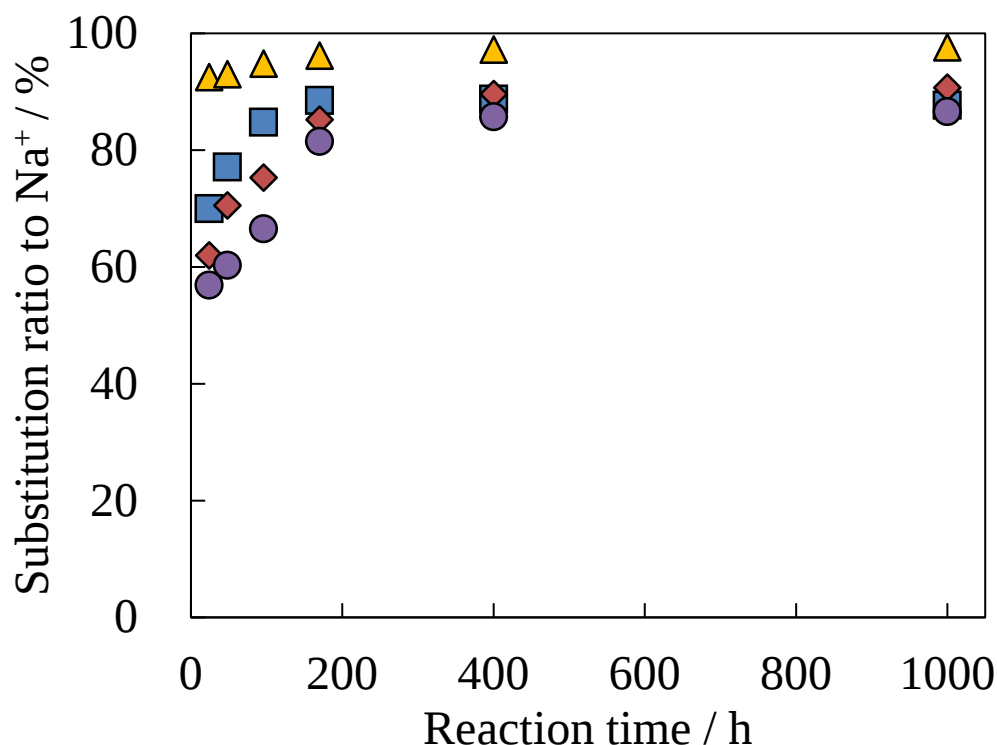


図 4.1.1 NaTPB, EDTA による各粘土鉱物の Na 置換率平時変化

Na^+ への交換はXRFによる組成分析より明らかであるが、XRDによる観察も検討した。

フロゴパイト GS325 の XRD パターンを図 4.1.2 に示す。未処理のものは、8.82 度にピークを示したが、Na 置換したものは 7.28 度にピークを示した。これは、層間距離が 0.07 nm から 0.52 nm に広がったことを示している。この層間距離は Na⁺ が水和していることを考えると妥当である。また、この試料を湿潤させると約 6 度まで低角シフトし、100 度で乾燥させるとピークは 9 度より大きくなった。これはそれぞれ、0.52 nm, 0.01 nm に相当する。100 度で乾燥した試料を大気下に放置することにより、再び 7.28 度のピークが現出し、これらの過程が可逆であることがわかる。K⁺ 試料の場合はこのような湿度依存性を示さず、このような湿度応答性は Na⁺ 置換体の特徴である。

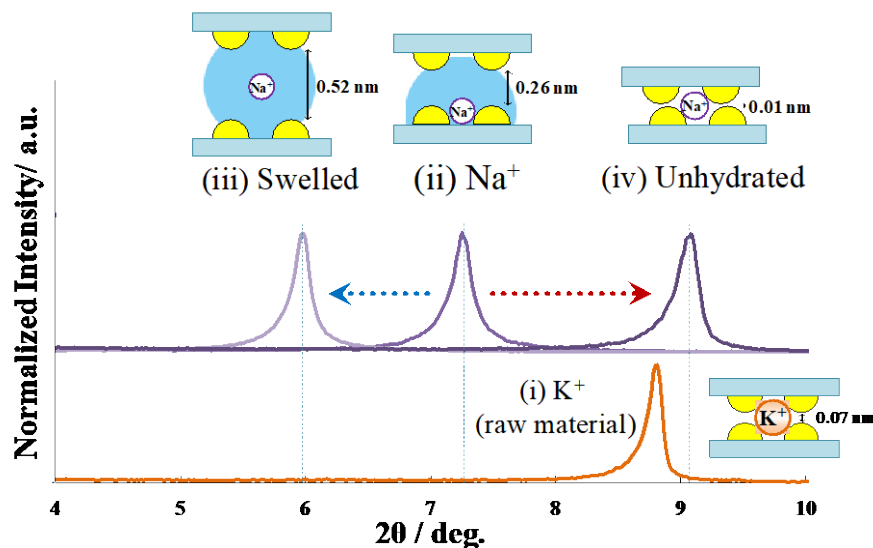


図 4.1.2 未処理，Na⁺置換フロゴパイト GS325 の XRD パターン 下：未処理試料，上：Na⁺交換体，および，その湿潤，乾燥物の XRD パターン

・各種粘土鉱物における Cs⁺吸着挙動

Na⁺交換した粘土鉱物への Cs⁺吸着の経時変化を図 4.1.3 に示す。ここでは、吸着量は粘土鉱物のイオン交換容量に対する吸着率で示してある。いずれの粘土鉱物においても 24 時間でほぼ吸着量は飽和した。しかし、粘土種によって、その吸着速度に顕著な差は見られない一方で、その飽和吸着量は大きく異なった。これらの飽和吸着量は粘土鉱物の電荷密度に強く依存しているように見える。図 4.1.4 に、それぞれの粘土鉱物の電荷密度と、実験から得られた負電荷数に対する最大 Cs⁺吸着率の関係を示した。この結果より、電荷密度が高い負電荷数が $2 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ の時に最大吸着量を示した。

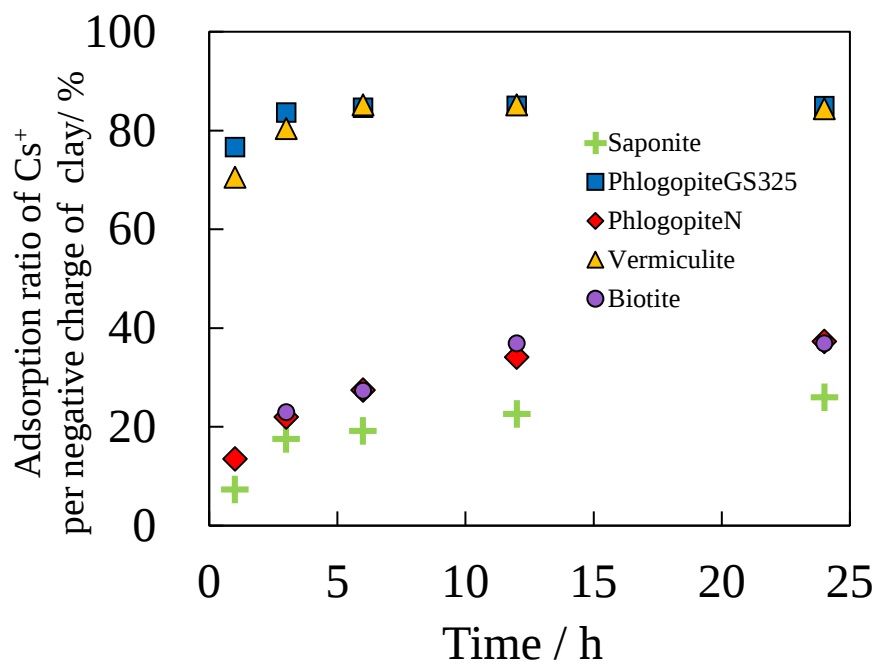


図 4.1.3 Na+交換した各種粘土鉱物への Cs+吸着率の経時変化

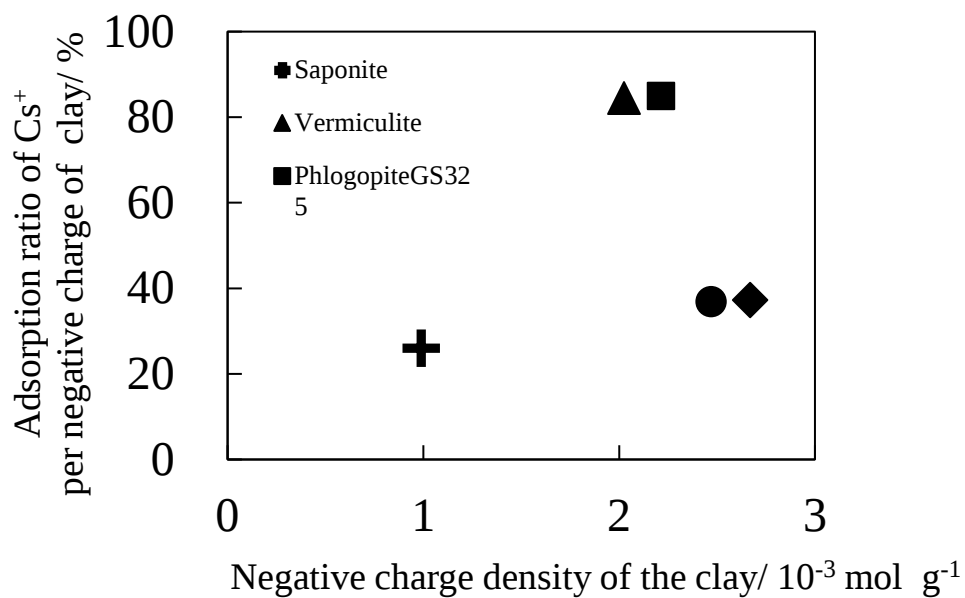


図 4.1.4 粘土鉱物の電荷密度と，実験から得られた負電荷数に対する最大 Cs+吸着率の関係

・ 各種粘土鉱物におけるCs⁺吸着における層間距離変化

Cs⁺吸着後の粘土鉱物の状態を確認するために、Cs⁺吸着したのち、乾燥、粉碎した粘土鉱物の XRD 測定を行った。その結果を図 4.1.5 に示す。イオン半径はそれぞれ、Na⁺ 0.095, K⁺ 0.133, Cs⁺ 0.169 nm であるが、それぞれの水和イオン半径は、0.27, 0.23, 0.23 nm である。特に Na⁺は水和しやすいことが知られている。サポナイトについては、水和した Na⁺型のピークのみが観察され、層間は閉じていないことがわかる。Cs⁺吸着率の高かったバーミキュライト、フロゴパイト GS325 は水和していない Cs⁺型のピークのみを示した。一部残っているはずの K⁺のピークは全く観察されなかった。フロゴパイト N とバイオタイトについては、Cs⁺に由来する強いピークと、わずかな Na⁺と思われるピーク、残存していると思われる K⁺のピークが混在した。これらの結果から、バーミキュライト、フロゴパイト GS325 は完全に層間が閉じているが、その他の粘土鉱物では完全な interlocking は起きていないことがうかがわれる。

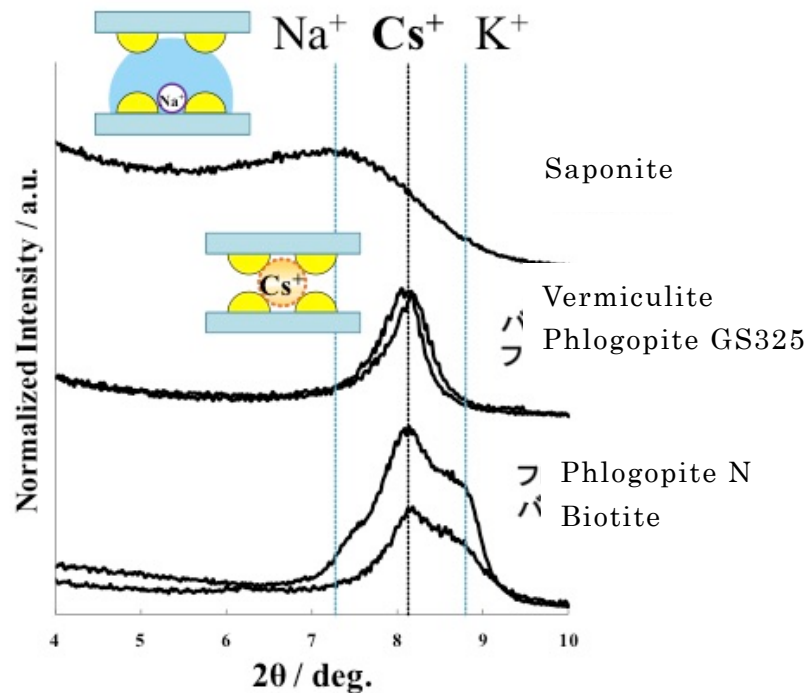


図 4.1.5 Cs⁺吸着後の各粘土鉱物試料の XRD パターン

層間が完全に閉じているかを確認するために、水で湿らせて湿潤させた試料の XRD パターンを測定した (図 4.1.6)。バーミキュライト、フロゴパイト GS325 においては、湿潤の影響がなく完全に層間が interlock されていた。一方、フロゴパイト N とバイオタイトについては粘土層間が膨潤し、強く水和した Na⁺型のピークが現れた。以上の観察から、バーミキュライト、フロゴパイト GS325 においては特異的に準不可逆的な Cs⁺吸着が起きていることがわかる。

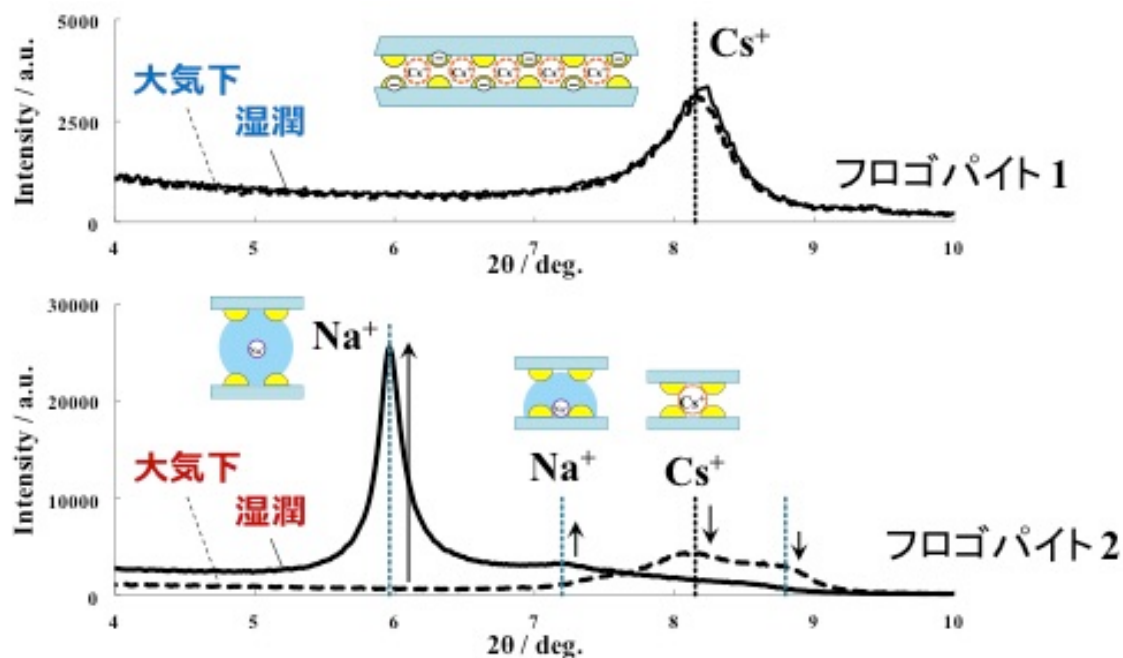


図 4.1.6 Cs^+ 吸着後の粘土鉱物試料の大気下, および, 湿潤下における XRD パターン。
上: フロゴパイト GS325, 下: フロゴパイト N

・ Cs^+ 吸着した各種粘土鉱物におけるに脱離実験

Cs^+ 吸着済みの粘土鉱物からの Cs^+ 脱離について検討した。 Cs^+ 吸着済みの粘土鉱物 20mg を水 2.0mL に分散させ 24 時間, ローターミックスによって攪拌した。その分散液の上澄みを除去し, 飽和 KCl 水溶液を 2 mL 添加し, ローターミックスによって 24 時間攪拌し, 遠心分離で生じた液相を原子吸光分析することにより, 脱離した Cs^+ 量を測定した。図 4.1.7 に各粘土における, 吸着した Cs^+ のうち脱離したものの割合を示した。 Cs^+ が層間を閉じて吸着する粘土種においては, Cs^+ の脱離が殆ど見られなかった。以上より, SDC 数と負電荷数がおおよそ 2 : 1 という粘土鉱物種において, Cs^+ が吸着サイトに収まって層間を閉じ, そして不可逆的に吸着するといった特異的吸着挙動が起こる事がわかった。

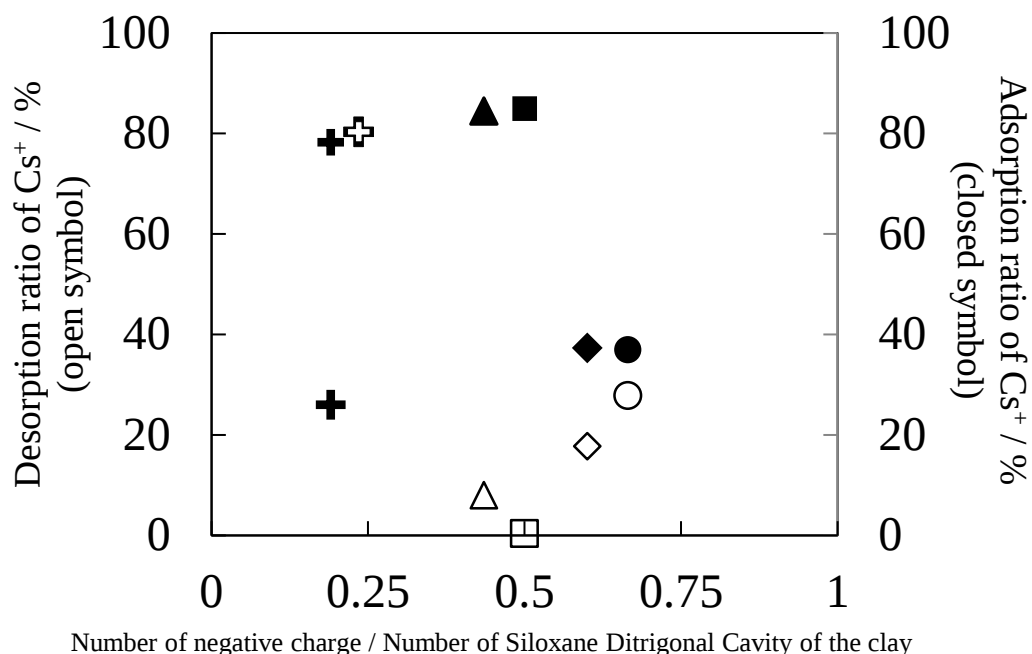


図 4.1.7 飽和 KCl による各 Cs^+ 吸着粘土鉱物からの Cs^+ 脱離率 (吸着した Cs^+ のうち、脱離した Cs^+ の割合) と空孔/電荷比との関係

4. 1. 5 実施研究のまとめ

五種類の異なる粘土鉱物における Cs^+ 吸着挙動について検討した。系統的に議論できるようにするため、すべて四面体電荷発生型の粘土を用い、電荷密度が異なるものを選択した。また、風化率が結果に影響を与えないように、すべての粘土鉱物において、NaTPB 処理による Na^+ への交換を行った。 Cs^+ 吸着挙動を観察した結果、その吸着率 (吸着量/吸着座席数) は粘土の電荷密度と相関が見られた。SDC 数と負電荷数のバランスが重要であると考察した。特に、電荷数が SDC 数の 1/2 になっているときに特異的に強い Cs^+ の固定化が起こることがわかり、これを粘土鉱物における **cavity-charge matching condition** と名付けた。このことから、電荷数が SDC 数の 1/2 になっている粘土鉱物種を多く含む土壌では Cs^+ は容易に脱離せず、たとえば、ファイトレメディエーションは困難であると考えられる。また、人工的に Cs^+ を強く捕捉する材料を作る際の指針にもなる成果であると考えている。

4. 1. 6 参考文献

参考文献は適宜本文中に示した。

4. 2 ゼオライト系鉱物中の Cs および Sr の脱着・不溶出化・長期安定性に関する検討

4. 2. 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^+ 、 Sr^{2+} 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継続して実施している。本年度は、本年度を含めた本プロジェクトにおいて推進してきたこれまでの成果を報告する。具体的には、(1)熱処理後のカチオン種の異なるゼオライトからの Cs^+ 及び Sr^{2+} 溶出挙動の評価、(2)天然ゼオライト（クリノプチロライト(CLI)、モルデナイト(MOR)）、石炭飛灰のアルカリ水熱処理を用いたゼオライト転換、及びポルサイトのアルカリ水熱合成による Cs^+ の安定化に関する評価、及び(3)ゼオライト／アパタイト(HA)複合体による Cs^+ と Sr^{2+} の吸着及び焼成による Cs^+ の安定化に関する評価を行った。

各検討の結果、以下のことが明らかになった。

(1) NH_4^+ 型 MOR(吸着量 10 mg/g)が非晶質化する前の焼成温度で H^+ 型 MOR にイオン種が変化することや不安定な構造になるため、他のカチオン種の MOR と比較して 0.6M NaCl 中で 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°C 付近から溶出量が大幅に減少することが明らかになった。特に Na^+ 型が他のカチオン種と比較して Cs^+ 溶出量が少なく、 1100°C において最も溶出量が減少す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 による Sr^{2+} の固定に関しては、 NH_4^+ 型、 Mg^{2+} 型が 800°C 以上で非晶質化または安定鉱物相（ムライトやスピネル）に相変化し、安定化することが明らかになった。

(2) 天然ゼオライト及び石炭飛灰からアルカリ水熱処理して得られたアナルサイム系ゼオライト（ポルサイト）が水熱処理過程での Cs^+ 保持能が高く、高い溶液安定性を示すことが明らかになった。試薬からのポルサイトの高純度合成も行い、 Cs^+ 溶液安定性を評価した結果、高い溶液安定性を示すことも明らかにした。

(3) 天然 CLI に HA を形成した天然 CLI／HA 複合体を用いることで Cs^+ と Sr^{2+} の効率回収が可能になったことが明らかになった。また 1100°C 以上の焼成により、長石や石英などに相変化（安定鉱物化）し、水溶液中への溶出を抑制できることが明らかになった。 Cs^+ の長期安定化に関する研究では常圧で焼結した Cs^+ 吸着 MOR／HA 複合焼結体が、セメント固化（簡易セメントで作製）したものと比較して高い溶液安定性を示すことが明らかになった。

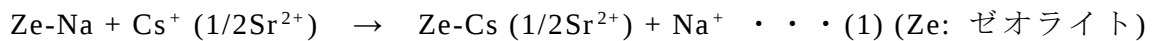
これらの結果は、低濃度の放射性 Cs^+ を吸着した MOR からの脱着後の取扱い可能な範囲における濃縮による減容化、放射性 Cs^+ を含む MOR と放射性 Sr^{2+} を含むゼオライト A の焼成による長期安定化、ポルサイト合成による放射性 Cs^+ の取り込みと安定化、ゼオライト／HA 複合体による放射性 Cs^+ と Sr^{2+} の効率回収と長期安定化方法として利用が期待できる。

4. 2. 2 実施報告の背景・目的

放射性物質の中でも長い半減期を持つ放射性セシウム(Cs-137 半減期 30 年)と放射性ストロンチウム(Sr-90 半減期 29 年)は、長期間環境に影響を与えるため、効率良く回収すると共にその後の長期安定化も考慮した回収材の開発が求められる。また汚染水処

理システムの配管や貯水タンク等からの汚染水漏れも起こっており、広範囲に使用できる大量の回収材が必要である。放射性セシウムや放射性ストロンチウムの処理には分離性能が高いゼオライト、チタンケイ酸塩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。また Cs⁺ 吸着後は高温焼成により安定鉱物化できるため長期安定化材としても適している。

汚染水中の放射性 Cs⁺ や放射性 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¹⁾。日本で豊富に産出される天然ゼオライト種である MOR や CLI 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」プロジェクト内で金沢工業大学が実施した各種ゼオライトの Cs⁺ と Sr²⁺ 吸着データから明らかにされている^{2,3,4)}。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 Sr²⁺ 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 Sr²⁺ で汚染された地域の復興には、汚染水中の放射性 Cs⁺ と Sr²⁺ をより選択性の高いゼオライト系吸着材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 MOR 系、CLI 系ゼオライトが高いことが明らかになっている。また Sr²⁺ 選択性に関してはゼオライト A が高いことが明らかになっている。しかし Cs⁺ や Sr²⁺ 吸着後のこれらのゼオライトは、海水など高濃度の陽イオン種(Na⁺ 等)と接触すれば、Cs⁺ が徐々に放出する。そのため、更なる安定化法が求められている。ゼオライト中の Cs⁺ や Sr²⁺ の安定化法に関しては焼成による安定鉱物化が報告されている⁶⁾。しかし、セメント固化やアパタイト固化などによる更なる安定性向上（長期安定化）に関する検討報告は少ない。一方、汚染水処理システムの配管や貯水タンク等から漏出した汚染水に関しては、放射性 Cs⁺ だけでなく放射性 Sr²⁺ も多く含有されているため、同時に効率良く回収できる材料も必要となる。Sr²⁺ の吸着材としてはゼオライト A の他に、HA も知られている。HA は合成が容易で、微結晶であれば、構造中の Ca²⁺ との交換により、Sr²⁺ を回収することができる。また緻密体では極低溶解性を示すため、長期安定性が見込まれる。

本プロジェクトではカチオン種の異なる MOR とゼオライト A を用いた Cs⁺ 及び Sr²⁺ 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た。また特徴的な Cs⁺ の脱着を示した NH₄⁺ 型 MOR に関して、Cs⁺ 溶出挙動の詳細な検討を行った。さらに Cs⁺ 及び Sr²⁺ の長期安定化方法の更なる検討と Cs⁺ 及び Sr²⁺ の効率回収を目指し、Cs⁺ 吸着天然ゼオライト (CLI, MOR) 及び石炭飛灰のアルカリ水熱処理によるゼオライト転換を利用した Cs⁺ 安定化に関する検討、アルカリ水熱合成法によるポルサイトの高純度合成とその Cs⁺ 安定性評価、CLI/HA 複合体による Cs⁺ と Sr²⁺ の効率回収と焼成による安定化、及び Cs⁺ 吸着天然 MOR/HA 複合焼結体の作製とその

溶液安定性の評価を行った。

4. 2. 3 試験方法

・試料について

Cs⁺吸着材: モルデナイト(MOR)

図 4.2.1 に MOR の骨格構造を示す。MOR 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(約 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されている。本研究では Cs⁺ 選択性が高い天然 MOR と合成 MOR 粉末を吸着試験, 固化試験, 及びアルカリ水熱処理によるゼオライト転換試験に用いた。

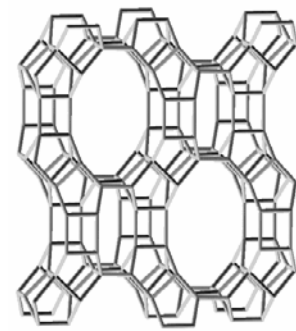


図 4.2.1 モルデナイトの骨格構造 細孔径: 0.67×0.70 nm, 0.29×0.57 nm

Cs⁺吸着材: クリノプチロライト(CLI)

図 4.2.2 に CLI の骨格構造を示す。CLI も MOR 同様 *c* 軸方向に長く伸びた 2 つの細孔(細孔径: 0.44×0.72 nm, 0.40×0.55 nm)を持ち, MOR 同様に細孔径が Cs⁺ 直径(約 0.34 nm)に近いので Cs⁺ に対して高い選択性を有する。本研究では天然 CLI を HA との複合化試験と Cs⁺ 及び Sr²⁺ の効率回収試験, 及び焼成安定化, アルカリ水熱処理によるゼオライト転換試験に用いた。

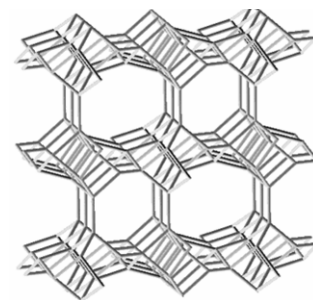


図 4.2.2 クリノプチロライトの骨格構造 細孔径: 0.44×0.72 nm, 0.40×0.55 nm

Cs⁺固定材: アナルサイム (ポルサイト)

図 4.2.3 にアナルサイム(ポルサイト)の骨格構造を示す。ポルサイトも MOR 同様 *c* 軸方向に長く伸びた細孔を持つ。MOR や CLI と異なり細孔径が Cs⁺ 直径(約 0.34 nm)と比較して小さい。そのため, Cs⁺ 吸着をほとんど示さない。しかし, 合成過程における Cs⁺ の取り込みや不溶出化が期待できる。本研究ではアルカリ水熱処理による天然ゼオライト, 石炭飛灰からのゼオライト転換, 試薬からの高純度合成を行い Cs⁺ 安定化に関する評価を行った。

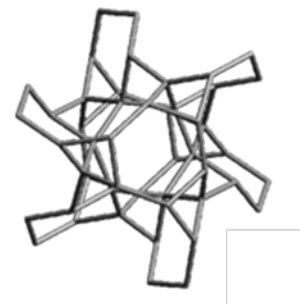


図 4.2.3 アナルサイム (ポルサイト) の骨格構造 細孔径: 0.22 nm

Sr²⁺ 吸着材: ゼオライト A

図 4.2.4 にゼオライト A の骨格構造を示す。ゼオライト A は, 3 次元のかご型構造を有する。ゼオライト A の細孔の中で小さい細孔径(β -ケージ)が Sr²⁺ の直径(約 0.22 nm)に近いので高い選択性を有する。ゼオライトの中で最も高い陽イオン交換容量を持つゼオライト

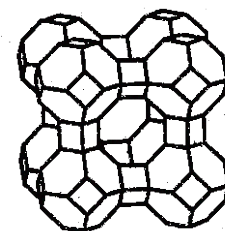


図 4.2.4 ゼオライト A の骨格構造 細孔径: 0.42 nm, 0.24 nm

である。本研究では Sr^{2+} の回収試験、及び焼成安定化試験に用いた。

Sr^{2+} 吸着材：長期安定化材：水酸アパタイト(HA)

図 4.2.5 に $\text{HA}(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ の構造を示す。HA は、合成が容易で、微結晶であれば、構造中の Ca^{2+} との交換により、 Sr^{2+} を回収することができる。また易焼結性を有し、緻密体では極低溶解性を示すため、放射性物質の長期安定化材として期待できる。本研究では Sr^{2+} 吸着能の向上を目指し、天然 CLI 表面への HA の合成を、固化体作製に用いる緻密化しやすい球状 HA の合成を湿式法及び噴霧乾燥法を用いて行った。

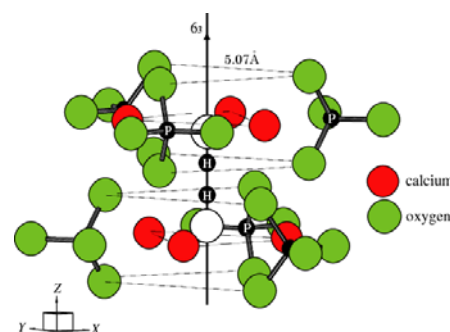


図 4.2.5 水酸アパタイトの構造

(1) 熱処理後のカチオン種の異なる MOR 及びゼオライト A からの Cs^+ 及び Sr^{2+} 溶出挙動の評価

・カチオン種の異なる MOR 及びゼオライト A の作製方法

カチオン種の異なる MOR 及びゼオライト A 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。天然 MOR, 合成 MOR 及びゼオライト A 100 g を 0.5 M 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(陽イオン交換容量の 3~20 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°C で 24 時間乾燥した。乾燥後, 室温で 24 時間以上放置した。

・ Cs^+ 吸着 MOR 及び Sr^{2+} 吸着ゼオライト A の焼成

10 mg/g Cs^+ 吸着後のカチオン種の異なる MOR または 10 mg/g Sr^{2+} 吸着後のカチオン種の異なるゼオライト A をアルミナるつぼに入れ, 電気炉を用いて 800°C ~ 1200°C で 3 時間焼成した。得られた焼成物の構造は粉末 X 線回折装置(XRD)により同定した。なお, これらの吸着率は陽イオン交換容量の 10 % 以下であり, 吸着前の各カチオンの多くがイオン交換サイトに占有している。

・ Cs^+ 及び Sr^{2+} 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°C 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 にて定量した。

(2) 天然ゼオライト (CLI, MOR), 石炭飛灰のアルカリ水熱処理を用いたゼオライト転換, 及びポルサイトのアルカリ水熱合成による Cs^+ の安定化に関する評価

・天然ゼオライト及び石炭飛灰のアルカリ水熱処理

Cs^+ 吸着天然 CLI, 天然 MOR, または石炭飛灰 2.0 g と 1~3 M の NaOH 水溶液 30 mL を耐熱容器に入れ, 100°C ~ 200°C で 24 時間反応させた。石炭飛灰の実験は, 1~3 M の NaOH 水溶液に所定量の塩化セシウムを入れた混合溶液に関しても同条件で反応させた。反応後,

0.45 μm のメンブレンフィルターで固液分離し、液相中の Cs^+ 濃度をAASにより定量した。また固相評価は粉末X線回折装置(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行った。

- ・ポルサイトのアルカリ水熱合成

アルミン酸ナトリウム及びケイ酸ナトリウム溶液を用いてポルサイトのSi/Alモル比である2.0になるよう調製した。その後、調製した溶液30 mLまたはそれにCsCl水溶液(Cs^+ 濃度2500~5000 mg/L)と0.6 M NaClの混合溶液30 mLを加えた溶液を耐熱容器(100 mL)に入れ、100℃、150℃及び200℃の恒温槽中で24時間反応させた。反応後、吸引ろ過を行い、固液分離し、固相は80℃で乾燥させた。その後、固相評価をXRD, SEMで、液相評価(Cs^+ 量測定)をAASで行った。

- ・ Cs^+ 溶出試験

試料 0.3 g と 0.6 M NaCl 水溶液 30 mL を横揺れ振とう器(80 rpm)で 24 時間接触させた。接触後、0.45 μm のメンブレンフィルターで固液分離し、液相中の Cs^+ 濃度を AAS により定量した。

(3) 天然CLI/HA複合体による Cs^+ と Sr^{2+} の吸着・安定化試験

- ・天然 CLI/HA 複合体の作製

Ca^{2+} に交換した粒子径 5~10 mm の天然 CLI 50 g と 0.5 M リン酸アンモニウム 500 mL を 80℃で 24 時間反応させた。反応後、イオン交換法によりゼオライト中のイオン交換サイトを再度 Ca^{2+} に置換し、上記水溶液に接触させることを 5 回まで繰り返した。各試料の同定は XRD、形態観察・元素分析は SEM と EDX を用いて行った。複合体中のリン量は複合体を原液硝酸で溶解後、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)で測定することにより行った。

- ・ Cs^+ 及び Sr^{2+} 吸着実験

複合体(1回及び5回処理)と Ca^{2+} 型 CLI 2.0 g を Cs^+ と Sr^{2+} 濃度をそれぞれ 10~2000 mg/L に調製した塩化セシウム水溶液、または塩化ストロンチウム水溶液 200 mL と 25℃で 24 時間、80 rpm で振とう接触させた。接触後、固液分離し、液相中の Cs^+ 濃度はAAS、 Sr^{2+} 濃度はICP-OESにより測定した。

- ・ Cs^+ 及び Sr^{2+} 吸着天然 CLI/HA 複合焼成体の評価

1回処理の複合体と Ca^{2+} 型 CLI 30 g を Cs^+ と Sr^{2+} 濃度をそれぞれ 1000 mg/L に調製した塩化セシウム水溶液、または塩化ストロンチウム水溶液 300 mL と 25℃で 24 時間、80 rpm で振とう接触させた。その後乾燥させた各試料 3.0 g をアルミナるつぼに入れ、電気炉を用いて 800℃、850℃、1100℃、及び 1200℃で 3 時間焼成した。焼成後の複合体は XRD により同定した。 Cs^+ 及び Sr^{2+} 溶出試験は焼成体 0.3 g を 0.6 M の NaCl 30 mL と 25℃で 24 時間、80 rpm で振とう接触させることにより行った。接触後、固液分離し、液相中の Cs^+ 及び Sr^{2+} 濃度を AAS 及び ICP-OES で測定した。

- ・ Cs^+ 吸着天然MOR/HA複合焼結体による Cs^+ の長期安定化

天然 MOR/HA 複合体の作製は 65 μm に粒径を揃えた天然 MOR を用いて行った。天然 MOR 100 g と 0.5 M 塩化カルシウム水溶液 1 L を 1 時間接触させた。この操作を 3 回繰り返し、Ca 型天然 MOR を作製した。得られた Ca 型天然 MOR と 0.5 M リン酸アンモニウム水溶液 1 L を耐熱容器に入れ、80℃で 24 時間反応させ天然 MOR/HA 複合体を作製した。

天然 MOR/HA 複合焼結体の作製に用いる HA は湿式法で合成した。合成した HA は XRD と SEM の結果から、緻密体を作製する際に最適な高純度の球状 HA 粒子であることが確認された。 Cs^+ (2000 mg/L) 接触天然 MOR/HA 複合体と焼結助剤を加えた HA は、複合体の比率が 10~30 wt% になるように調整し、乳鉢で混合した。その後 2.0 g を加圧成形器で 50 MPa で成形した。得られた成形体は電気炉にて 1200℃ で 3 h 焼結した。得られた焼結体は SEM 及び EDX を用いて評価した。

Cs^+ 溶出試験は Cs^+ (2000 mg/L) 接触天然 MOR/HA 複合体を 1 L の純水中に入れ 25℃ で 1~72 h, 80 rpm で振とうさせて行った。その後固液分離を行い、液相中の Cs^+ 濃度を AAS により測定した。

4. 2. 4 実施研究の結果

(1) 熱処理後のカチオン種の異なる MOR 及びゼオライト A からの Cs^+ 及び Sr^{2+} 溶出挙動の評価

図 4.2.6 に Cs^+ を 10.0 mg/g 吸着させたカチオン種の異なる天然 MOR の 0.6 M NaCl 水溶液中における焼成温度と Cs^+ 溶出量の関係を示す。 Na^+ 型では 800℃ で 1.3 mg/g の溶出量(溶出率 13%)を示した。その他のカチオン種では 0.2 %以下の溶出であり, MOR 中に Cs^+ が安定に保持されていることが示唆された。高い Cs^+ 溶出は, K^+ 型では 850℃ と 900℃ で, その他のカチオン種では 850℃ で見られた。いずれも非晶質化する手前の焼成温度であり, 構造の歪みなどによる影響が考えられる(XRD パターン 2013 年度報告書参照)。特に NH_4^+ 型では高い値を示した(Cs^+ 溶出率 79%)。 NH_3 の脱離による H^+ 型へのイオン種の変化や構造の収縮が関係していると考えられる。石英, 長石への結晶化が進む 950℃~1200℃にかけては, Cs^+ 溶出量が大幅に減少した。その中でも特に Na^+ 型が他のカチオン種と比較して Cs^+ 溶出量が少なく, 最小値を示す 1100℃における Cs^+ 溶出量は 0.012 mg/g (Cs^+ 溶出率 0.12%)であった。

図 4.2.7 に Cs^+ を 10.0 mg/g 吸着させたカチオン種の異なる合成 MOR の 0.6 M NaCl 水溶液中における焼成温度と Cs^+ 溶出量の関係を示す。天然 MOR とほぼ同様な傾向を示し, 800℃焼成の NH_4^+ 型で高い Cs^+ 溶出量を示した(Cs^+ 溶出率 92%)。1000℃以上の焼成では, XRD パターンからいずれのカチオン種においても非晶質相または SiO_2 相

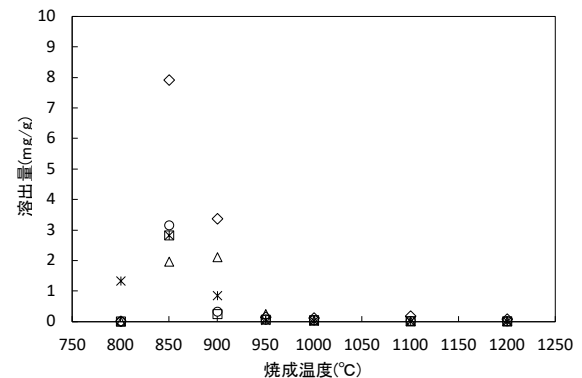


図 4.2.6 Cs^+ を 10.0 mg/g 吸着させたカチオン種の異なる天然 MOR の 0.6 M NaCl 水溶液中における焼成温度と Cs^+ 溶出量の関係 * : Na^+ 型, $\diamond$: NH_4^+ 型, $\triangle$: K^+ 型, $\circ$: Ca^{2+} , $\square$: Mg^{2+} .

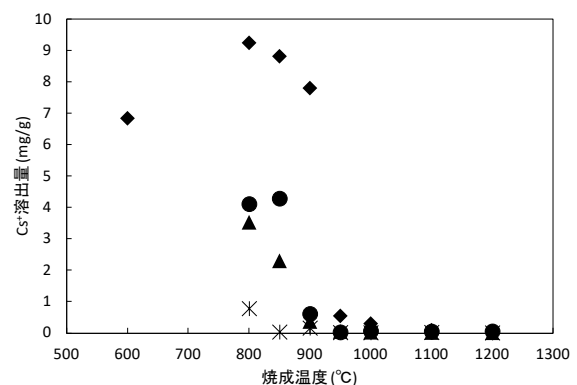


図 4.2.7 Cs^+ を 10.0 mg/g 吸着させたカチオン種の異なる合成 MOR の 0.6 M NaCl 水溶液中における焼成温度と Cs^+ 溶出量の関係 * : Na^+ 型, $\diamond$: NH_4^+ 型, $\triangle$: K^+ 型, $\bullet$: Ca^{2+} , $\blacksquare$: Mg^{2+} .

へ相変化することが分かり、この相変化により Cs^+ 溶出率は大幅に減少し、特に 1200°C で焼成した Na^+ 型、 K^+ 型合成 MOR が低い溶出率(Cs^+ 溶出率 0.12% 以下)を示した。これらの結果は合成 MOR の構造破壊により、結晶内部に Cs^+ が閉じ込められるためと考えられる。

図 4.2.8 に 0.6 M NaCl 中における NH_4^+ 型合成 MOR の Cs^+ 吸着量と 800°C 焼成前後の Cs^+ 溶出率の関係を示す。焼成前の Cs^+ 溶出率は、 Cs^+ 吸着量に依存せず $10\sim 30\%$ 程度であった。それに対して焼成後の Cs^+ 溶出率は、 Cs^+ 吸着量が低いときに 90% 以上の溶出を示し、吸着量の増加に伴い減少した。これらの結果は、先に述べた 800°C 焼成により合成 MOR 中の NH_4^+ が H^+ へ変化することによる Cs^+ 放出を示唆しており、 Cs^+ 吸着量の増加に伴う MOR 中の NH_4^+ 量の減少により、 Cs^+ 溶出量が減少したと考えられる。この結果から、合成 MOR 中への Cs^+ 吸着が微量の時のみ(陽イオン交換容量の 5% 以下)、 NH_4^+ 型 MOR を用いることで、 90% 以上の Cs^+ 脱着が可能であることが明らかになった。

図 4.2.9 に Sr^{2+} を 10.0 mg/g 吸着させた各温度で焼成したカチオン種の異なるゼオライト A の 0.6 M NaCl 中における Sr^{2+} 溶出率を示す。 800°C では XRD パターンでゼオライト A 構造を保持していることが確認された Na^+ 型、 K^+ 型、 Ca^{2+} 型は高い Sr^{2+} 溶出率を示した。一方で非晶質に近い回折線が確認された NH_4^+ 型と、スピネル、ネフェリン、クリストバライトの回折線が確認された Mg^{2+} 型では低い Sr^{2+} 溶出率を示した。 1100°C ではすべてのカチオン種のゼオライト A が相変化し安定鉱物化しており Sr^{2+} 溶出が 800°C と比較して抑制できた。特に 1100°C の NH_4^+ 型、 Mg^{2+} 型が低い Sr^{2+} 溶出率を示した。高温安定相であるムライトやスピネル中に Sr^{2+} が取り込まれたことに起因すると考えられる。

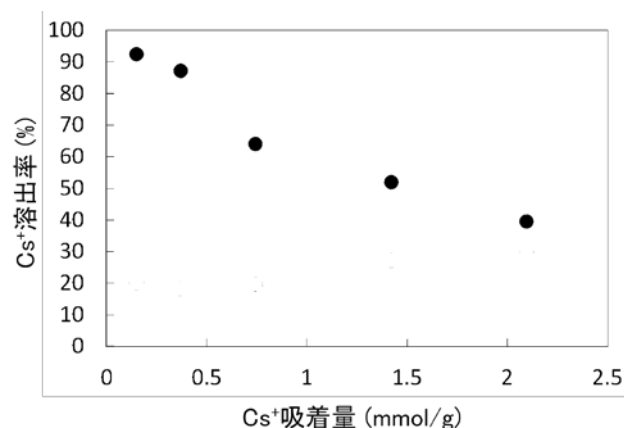


図 4.2.8 0.6 M NaCl 中における NH_4^+ 型合成 MOR の Cs^+ 吸着量と 800°C 焼成前後の Cs^+ 溶出率の関係
● : 800°C , ○ : 未焼成

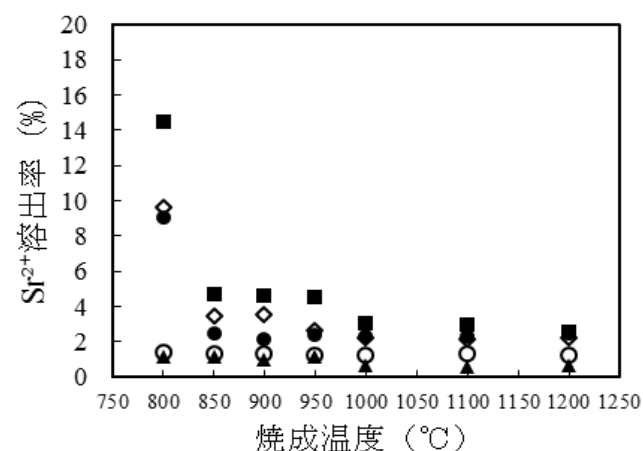


図 4.2.9 Sr^{2+} を 10.0 mg/g 吸着させた各温度で焼成したカチオン種の異なるゼオライト A の 0.6 M NaCl 中における Sr^{2+} 溶出率
● : Na^+ 型, ■ : K^+ 型, ▲ : NH_4^+ 型, ◇ : Ca^{2+} 型, ○ : Mg^{2+} 型.

(2) 天然ゼオライト (クリノプチロライト (CLI), モルデナイト (MOR)), 石炭飛灰のアルカリ水熱処理を用いたゼオライト転換, 及びポルサイトのアルカリ水熱合成による Cs^+ の安定化に関する評価

・天然ゼオライト及び石炭飛灰のアルカリ水熱処理により得られた生成物の評価

図 4.2.10 に処理前及び 10000 mg/L の Cs^+ を吸着させた天然 CLI (吸着率 82.3%) を 1 M NaOH 中で 100℃, 150℃, 200℃ で水熱処理して得られた生成物の XRD パターンを示す。100℃では Na-P1 型ゼオライトが, 150℃では Na-P1 型ゼオライトとアナルサイムが, 200℃ではアナルサイムの回折線が強く見られた。

図 4.2.11 に 1 M NaOH 中において 100℃と 200℃で得られた生成物の SEM 像を示す。100℃では Na-P1 型特有のバラ状凝集粒子が, 200℃ではアナルサイム特有の多面体結晶が観察された。

1~3 M NaOH 中において 200℃で水熱処理して得られた生成物の XRD パターンから 1 M でアナルサイムが最も生成することが明らかになった。

これらの結果は天然 MOR においてもほぼ同様であったが, 天然 CLI と比較してアナルサイムの生成領域が広がった。この結果は天然 MOR の Si/Al モル比が天然 CLI と比較して大きく, Si/Al モル比の大きいアナルサイムが優先して生成したためと考えられる。

図 4.2.12 に各水熱条件における処理時の Cs^+ 保持率を示す。高い NaOH 濃度ほど, Na^+ とのイオン交換反応が起こるため Cs^+ 保持率が低くなると考えられるが, アナルサイムが生成した 200℃ではその減少率が低かった。この結果は 200℃で生成したアナルサイムの細孔径(0.22 nm)が Cs^+ 直径(約 0.36 nm)より小さいことに起因すると考えられる。

図 4.2.13 に 0.6 M NaCl と 24 時間接触させた各生成物の Cs^+ 溶出率を示す。反応前の天然 CLI は 34.6% の高い Cs^+ 溶出率を示した。また NaP1 型が生成した 100℃においても高い溶出率を示した。

しかし, アナルサイムが生成した 150℃~200℃では溶出率が低下し, 特にアナルサイム純度が高かった 200℃, 1 M では 1 % 以下の低い溶出率を示した。この結果は, CLI

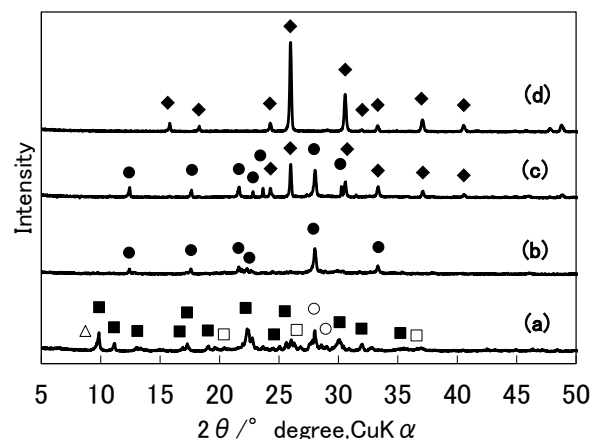


図 4.2.10 処理前及び 1 M NaOH 中において各温度で 水熱処理して得られた生成物の XRD パターン (a) 処理前 (b) 100℃ (c) 150℃ (d) 200℃
◆ : アナルサイム ● : Na-P1
△ : 層状ケイ酸塩 ■ : クリノプチロライト □ : 石英 ○ : 長石

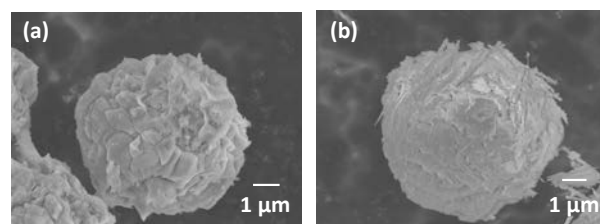


図 4.2.11 100℃ (a) 及び 200℃ (b) で得られた生成物の SEM 像

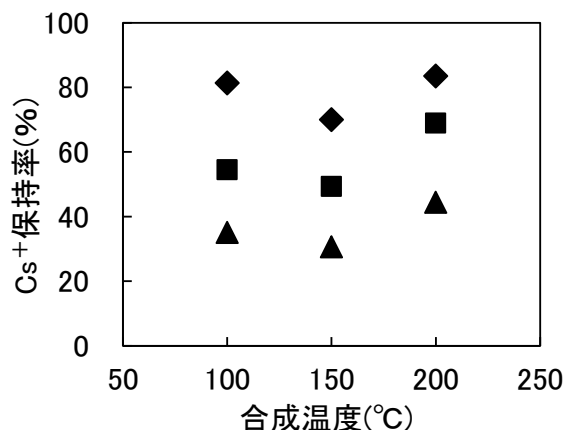


図 4.2.12 アルカリ水熱処理時の Cs^+ 保持率 (Cs^+ 濃度 10000 mg/L)
▲ : 1 M ■ : 2 M ◆ : 3 M

型, NaP1 型, 及びカンクリナイトの細孔径が Cs^+ 直径より大きいものに対して, アナルサイムの細孔径が小さいことに起因すると考えられる。これらの結果は天然 MOR から得られた生成物においてもほぼ同様な傾向であった。なお石炭飛灰のアナルサイム化を利用した Cs^+ の安定化も同様な方法で可能であることを報告している⁷⁾。

・ポルサイトのアルカリ水熱合成による Cs^+ の安定化に関する評価

図 4.2.14 に各温度で合成後の生成物 (Cs^+ 濃度 5000 mg/L 時) の SEM 像を示す。100℃の合成では, 不定形の微結晶が見られ, ゲル状の非晶質物質であることが示唆された。150℃の合成では, Na-P1 型の特徴であるバラ状結晶の凝集粒子と, ポルサイト特有の多面体結晶が観察された。150℃では, 均一な溶解が起こらず, Si/Al モル比の小さい Na-P1 型ゼオライト (Si/Al モル比=1.67) が合成されたと考えられる。200℃の合成では, ポルサイト特有の多面体結晶のみが観察された。この合成温度は, 天然ゼオライトや石炭飛灰のアルカリ水熱合成によりポルサイトが生成する温度と良く一致する。以上の結果から, 200℃の合成においてポルサイト単相が合成できることが明らかになった。

図 4.2.15 に各温度でのゼオライト合成過程における Cs^+ 除去率 (Cs^+ 濃度 3500 mg/L 及び 5000 mg/L) を示す。ポルサイト単相が生成した 200℃で 85~95%と Cs^+ 除去率が高く, ポルサイト合成過程で Cs^+ を取り込むことが明らかになった。この高い Cs^+ 除去率は天然ゼオライト及び石炭飛灰からのポルサイト合成過程での取り込みとほぼ一致する。

図 4.2.16 に各温度で合成された生成物 (Cs^+ 濃度 5000 mg/L 時) の 0.6 M NaCl 中への Cs^+ 溶出率を示す。ポルサイトが合成

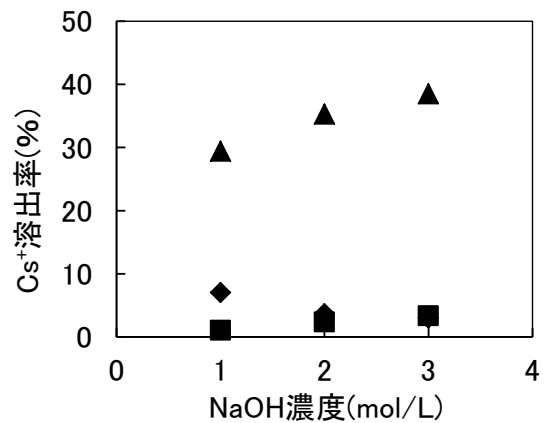


図 4.2.13 0.6 M NaCl 中における生成物の Cs^+ 溶出率 (Cs^+ 濃度 10000 mg/L) ▲ : 100℃ ◆ : 150℃ ■ : 200℃

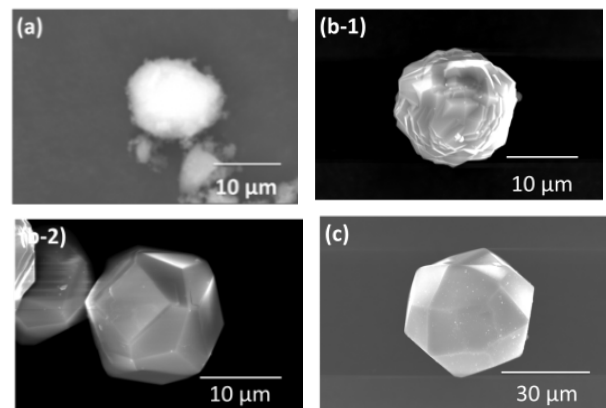


図 4.2.14 各温度で合成後の生成物の SEM 像 (a) 100℃, (b-1) 150℃, (b-2) 150℃, (c) 200℃

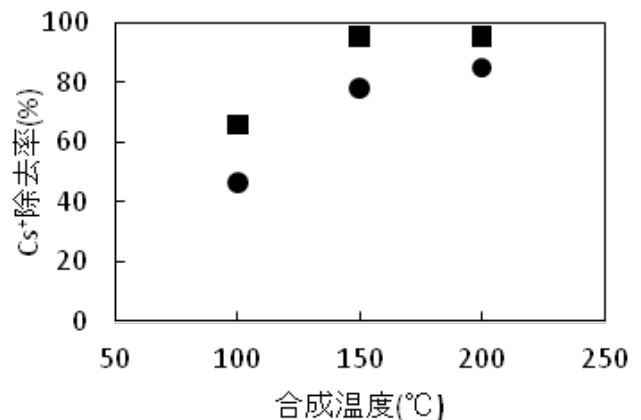


図 4.2.15 各温度でのゼオライト合成過程における Cs^+ 除去率 (Cs^+ 濃度 3500 mg/L 及び 5000 mg/L)

された 150℃, 200℃でほとんど溶出しな
いことがわかり, 特にポルサイト純度の
高い 200℃で溶出率が低かった(溶出率
0.45%)。ポルサイトの細孔径は Cs⁺直径
より小さい。そのため POL 構造内へ Cs⁺
が閉じ込められたと考えられる。この結
果は合成後のポルサイトが Cs⁺吸着能を
示さないことから示唆できる。また
150℃においても細孔径の大きい Na-P1
型ゼオライトが合成されたにも関わらず
低い値を示している。この結果はほとん
どの Cs⁺がポルサイトに取り込まれてい
ることを示している。これらの結果も, 天然ゼオライトや石炭飛灰のアルカリ水熱合成
により生成したポルサイトを含む生成物の Cs⁺溶出率が低いことと一致する。

以上の結果からポルサイト合成がセシウムの安定化に有効であることが明らかにな
った。

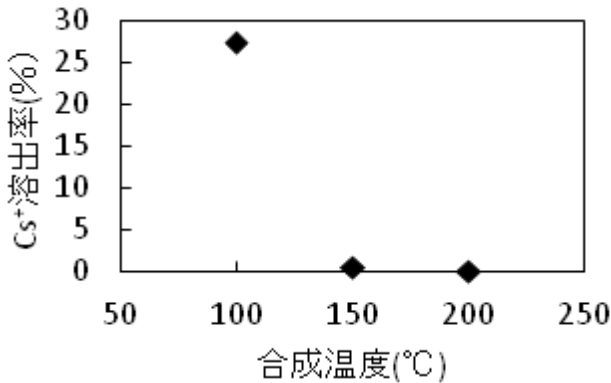


図 4.2.16 各温度で合成された生成物
(Cs⁺濃度 5000 mg/L 時)の 0.6 M NaCl
中への Cs⁺溶出率

(3) ゼオライト／アパタイト(HA)複合体による Cs⁺と Sr²⁺の吸着及び焼成による Cs⁺ の安定化に関する評価

・天然CLI/HA複合体によるCs⁺とSr²⁺の吸着・安定化

図 4.2.17 に 1 回及び 5 回リン
酸アンモニウム処理した複合
体粒子表面の SEM 像を示す。
1 回処理では粒子表面に約 100
～200 nm の鱗片状結晶が部分
的に観察された。5 回処理では
1 回処理と比較して CLI の板
状結晶表面に多くの針状結晶
が観察された。この結晶は
XRD 図の 32 度付近に見られる

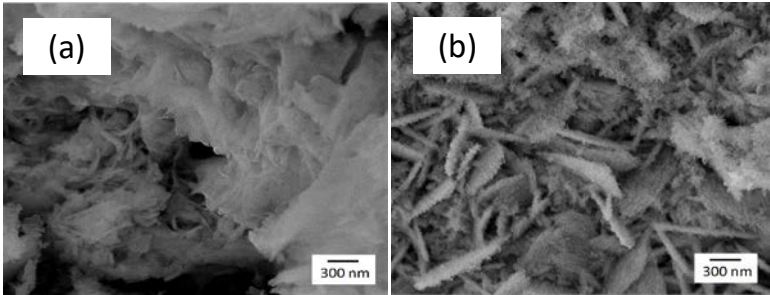


図 4.2.17 1 回及び 5 回リン酸アンモニウム処理した
複合体粒子表面の SEM 像 (a) 1 回処理 (b) 5 回処理

幅広な回折線から HA であることが示唆された。また EDX 分析において HA の主成分
である Ca と P のピークが検出されたことから HA であることが示唆された。複合体
中の P 量の測定結果からはリン酸アンモニウム処理回数の増加に伴い P 量が増加する
傾向にあり, P を主成分とする HA
の形成量が増加したことを示して
いる。

・Cs⁺及びSr²⁺吸着能の評価

表 4.2.1 に Ca²⁺型天然 CLI と 1
回及び 5 回リン酸アンモニウム処
理した複合体の初期濃度 100 mg/L

表 4.2.1 Ca²⁺型 CLI と 1 回及び 5 回リン酸アンモ
ニウム処理した複合体の Cs⁺及び Sr²⁺吸着率(%)

	Ca ²⁺ 型CLI	複合体 (1回処理)	複合体 (5回処理)
Cs ⁺	97.47	97.23	99.99
Sr ²⁺	86.71	95.02	100.0

における Cs^+ 及び Sr^{2+} 吸着率を一例として示す。 Cs^+ 吸着率はいずれも 97% 以上の高い値を示した。この結果は HA 形成後も CLI の Cs^+ 吸着能を保持していることを示している。 Sr^{2+} 吸着率は Ca^{2+} 型 CLI が 86.71 % に対して、複合体 1 回処理では 95.02 %, 5 回処理では 100.0 % となり、HA 形成量が Sr^{2+} 吸着率を向上させる要因となることが明らかになった。

・ Cs^+ 及び Sr^{2+} 吸着天然 CLI/HA 複合焼成体の評価

図 4.2.18 に各温度で焼成した複合体及び Ca^{2+} 型 CLI の 0.6 M NaCl 中における Cs^+ 及び Sr^{2+} 溶出率を示す。焼成前では Cs^+ 溶出率は 26.3 %, Sr^{2+} 溶出率は 37.2 % であったのに対して 800°C と 850°C で焼成した複体の Cs^+ 溶出率は増加し、 Sr^{2+} 溶出率は減少した。1100°C 以上では、いずれの溶出率も検出限界以下となった。これらの結果は Ca^{2+} 型 CLI においてもほぼ同様の傾向を示した。800°C や 850°C の XRD パターンは、石英と長石の回折線を示し、1100°C と 1200°C ではそれらのピークが強く見られた。この結果は 800°C 付近で CLI の非晶質化や石英、長石への相変化が起こり、1100°C と 1200°C で石英と長石の結晶成長が起きたことを示している。これらの結果から 800°C 付近の Cs^+ の溶出は CLI の相変化に起因する構造破壊によるものと考えられる。一方 Sr^{2+} 溶出率が低い原因は HA 構造中に Sr^{2+} が安定に存在することや Sr 長石として低温で安定鉱物化したためと考えられる。また 1100°C 以上では石英や長石が結晶成長するため、 Cs^+ 、 Sr^{2+} 共にそれらに取り込まれ安定化したと考えられる。以上の結果から Cs^+ 及び Sr^{2+} の安定化には 1100°C 以上の焼成が望ましいと言える。

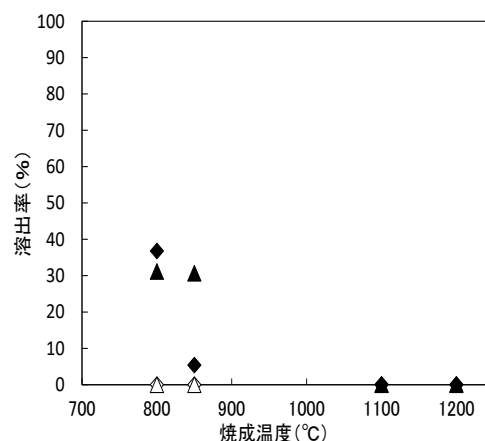


図 4.2.18 各温度で焼成した複合体及び Ca^{2+} 型 CLI の 0.6 M NaCl 中における Cs^+ 及び Sr^{2+} 溶出率

Cs^+ ◆: Ca^{2+} 型 CLI ▲: CLI/HA 複合体
 Sr^{2+} ◇: Ca^{2+} 型 CLI △: CLI/HA 複合体

・ Cs^+ の長期安定化に関する研究

・ 天然 MOR/HA 複合焼結体の評価

図 4.2.19 に 1200°C で焼結した複合体 30 % 含有焼結体の写真を示す。割れのない緻密な焼結体を得られている。EDX 分析結果からはゼオライト部（焼結後は石英または長石相）にゼオライト由来の Si, Al 及び Ca の他に Cs が検出され、HA 部には Cs が検出されなかった。これらの結果は 1200°C の焼成



図 4.2.19 1200°C で焼結した複合体 30 % 含有焼結体

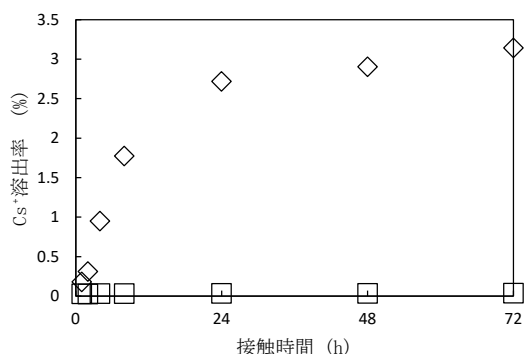


図 4.2.20 複合体 30 % 含有焼結体と複合体 30 % 含有セメント固化体の純水中における接触時間と Cs^+ 溶出率の関係

□: 複合体 30% 含有焼結体
 ◇: 複合体 30% 含有セメント固化体

においてもゼオライト部に Cs を保持していることを示している。図 4.2.20 に複合体 30 %含有焼結体及び比較試料として複合体 30 %含有させたセメント固化体（簡易セメント）の純水中での接触時間と Cs⁺溶出率の関係を示す。複合焼結体はセメント固化体と比較して低い Cs⁺溶出率を示した。また複合焼結体は接触初期に僅かに Cs⁺溶出を示すものの、その後はほとんど溶出しないことが明らかになった。これらの結果から複合焼結体はセメント固化体と比較しての溶液安定性に優れることが明らかになった。

4. 2. 5 実施研究のまとめ

本研究により、以下の結果が得られた。

(1) NH₄⁺型 MOR(吸着量 10 mg/g)が非晶質化する前の焼成温度で H⁺型 MOR にイオン種が変化することや不安定な構造になるため、他のカチオン種の MOR と比較して 0.6M NaCl 中で Cs⁺を脱着する傾向が見られた。また Na⁺型が他のカチオン種と比較して Cs⁺溶出量が少なく、1100℃において最も溶出量が減少することが明らかになった。ゼオライト A による Sr²⁺の固定に関しては、NH₄⁺型、Mg²⁺型が 800℃以上で非晶質化または安定鉱物相（ムライトやスピネル）に相変化し、安定化することが明らかになった。

(2) 天然ゼオライト及び石炭飛灰からアルカリ水熱処理して得られたアナルサイム系ゼオライト（ポルサイト）が水熱処理過程での Cs⁺保持能が高く、高い溶液安定性を示すことが明らかになった。試薬から合成したポルサイトも高い Cs⁺除去と溶液安定性を示し、ポルサイトによる Cs⁺安定化法の有用性が実証された。

(3) 天然 CLI に HA を形成した天然 CLI/HA 複合体を用いることで Cs⁺と Sr²⁺の効率回収が可能ながことが明らかになった。また 1100℃以上の焼成により、長石や石英などに相変化（安定鉱物化）し、水溶液中への溶出を抑制できることが明らかになった。Cs⁺の長期安定化に関する研究では常圧で焼結した Cs⁺吸着 MOR/HA 複合焼結体が、セメント固化（簡易セメントで作製）したものと比較して高い溶液安定性を示すことが明らかになった。

これらの結果は、低濃度の放射性 Cs⁺を吸着した MOR 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、放射性 Cs⁺を含む MOR と放射性 Sr²⁺を含むゼオライト A の焼成による長期安定化、ポルサイト合成による放射性 Cs⁺の取り込みと安定化、ゼオライト/HA 複合体による放射性 Cs⁺と Sr²⁺の効率回収と長期安定化方法として利用が期待できる。

4. 2. 6 今後の課題

本プロジェクトにより、各種ゼオライトを用いた Cs⁺と Sr²⁺の脱着・不溶出化・長期安定性に関する基礎データを収集できた。焼成によるゼオライト中の Cs⁺脱着に関しては、今後濃縮法などの提案を行う。焼成によるゼオライト中の Cs⁺と Sr²⁺不溶出化に関しては安定な焼成温度を明らかにしたので、セメントやアパタイト固化への適用を検討する。アルカリ水熱処理によるゼオライト転換を利用した Cs⁺固定に関しては、Cs⁺含有焼却灰への応用研究を推進すると共に、短時間、低温、低アルカリ濃度でのゼオライト転換法を確立する。天然 CLI/HA 複合体による Cs⁺と Sr²⁺の効率回収と安定化に関しては、長期安定化に関する適用を今後も継続して行う。複合焼結体による長期安定化に関しては、焼結温度依存性の検討など更なる安定性向上に向けた最適化を行う。

4. 2. 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) 北中康揮, 山田裕久, 大嶋俊一, 藤永薫, 小松優, 渡辺雄二郎 "アルカリ水熱合成法による石炭飛灰のゼオライト転換を利用したセシウムイオンの安定化"2014年度日本セラミック協会北陸支部秋季研究発表会 2014年 11月.

4.3 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

4.3.1 研究報告の概要

低結晶質粘土鉱物・非晶質物質におけるセシウム（Cs）吸着特性脱着挙動の検討を行うため、福島県の放射性 Cs 汚染地域において花崗岩の風化生成物として普遍的に認められるカオリン鉱物に着目し、カオリナイトおよびハロイサイトに対するセシウムの吸着実験および脱離実験を実施した。

カオリナイトは、関白産（JCSS-1101, 日本粘土学会参考試料）と Georgia 産（KGa-1b, The Clay Minerals Society 標準試料）を用いた。ハロイサイトは、Utah 産（Halloysite nanoclay, Sigma-Aldrich 製）を用い、層間水を保持した加水ハロイサイトと層間水を除いた脱水ハロイサイトを調製した。

Cs 吸着量の序列は、加水ハロイサイト＞脱水ハロイサイト≫カオリナイト G（Georgia 産）＞カオリナイト K（関白産）の順であり、ハロイサイトがカオリナイトよりも高い Cs 吸着能を有することが明らかとなった。

Cs 吸着量の大きかった加水ハロイサイトと脱水ハロイサイトについて、1 mol/L 硝酸アンモニウム水溶液を用いた脱離試験を行った。その結果、加水ハロイサイトと脱水ハロイサイトの両者とも Cs の脱離率は約 65 %程度であった。

このことから、天然におけるような Cs 存在量が非常に低濃度の条件下では、カオリン鉱物への Cs イオンの吸着と保持の可能性は十分にあるものと考えられる。

4.3.2 実施報告の背景・目的

福島県の放射性Cs汚染地域には、阿武隈花崗岩の分布域が広がっている¹⁾。地表の花崗岩の多くは、風化によってマサ土に変化している。花崗岩に含まれる鉱物の中で、黒雲母は一般的に風化によってハイドロバイオタイトからバーミキュライトへと変質するとされる。また花崗岩の構成鉱物である長石は、風化によってカオリン鉱物へと変質する。

これまでの研究において環境中の放射性Csは、粘土鉱物、中でも層状ケイ酸塩鉱物の風化雲母やバーミキュライトに強く吸着されていると考えられている^{2, 3)}。一方で、放射性Cs汚染地域の表層土壌中には層状ケイ酸塩のカオリン鉱物も多く存在していると推察されることから、これら鉱物とCsイオンの相互作用について検討することは非常に重要と考えられる。しかしながら、カオリン鉱物に対するCsイオンの吸着特性についての研究はこれまで多くは為されていない⁴⁾。したがって本研究では、カオリン鉱物であるカオリナイトとハロイサイトに対するCsイオンの吸着実験を行った。

また、実験の結果から福島県の土壌における低結晶質粘土鉱物と放射性 Cs 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。

4.3.3 試験方法

4.3.3.1 Cs イオン吸脱着試験に用いた試料

Cs イオン吸着担体として、福島県の放射性セシウム汚染地域において花崗岩の風化生成物として普遍的に認められるカオリン鉱物に着目し、カオリナイトおよびハロイ

サイトに対するセシウムの吸着実験および脱離実験を実施した。カオリナイトおよびハロイサイトの組成と結晶構造を図 4.3.1 に示す。カオリナイトは 1:1 型粘土鉱物であり、 $d(001) = 0.7 \text{ nm}$ の面間隔を示す。一方ハロイサイトの結晶は、カオリナイトの 1:1 型シートの層間に水分子が入った構造を持ち、 $d(001) = 1.0 \text{ nm}$ の面間隔を示す。

カオリナイトは、関白産 (JCSS-1101, 日本粘土学会参考試料) と Georgia 産 (KGa-1b, The Clay Minerals Society 標準試料) を用いた。ハロイサイトは、Utah 産 (Halloysite nanoclay, Sigma-Aldrich 製) を用い、層間水を除いた脱水ハロイサイトと層間水を保持した加水ハロイサイトを調製した。脱水ハロイサイトは、ハロイサイトを相対湿度 5 % 以下の条件で 7 日間以上曝すことで調製した。加水ハロイサイトの調製は、ハロイサイトにホルムアミドを添加した後に 1 時間振とうし、3 回超純水で洗浄することで得た。各固体試料について、XRD 分析によるキャラクタリゼーションを行った。

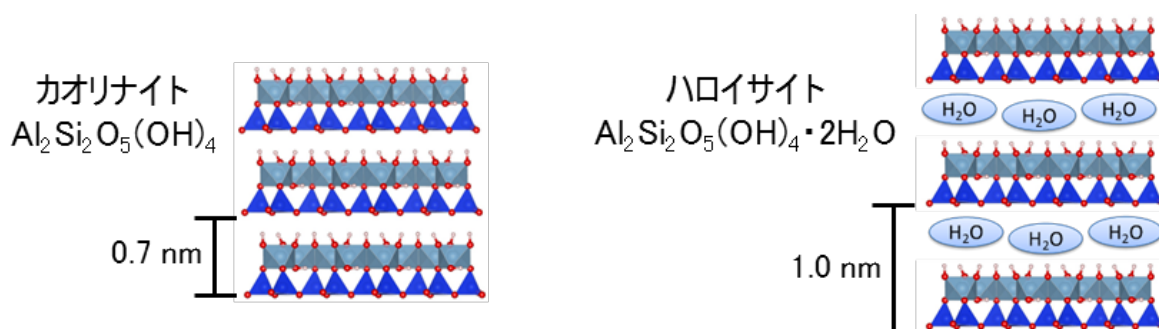


図 4.3.1 カオリナイトおよびハロイサイトの組成と結晶構造

4.3.3.2 Cs イオン吸着実験方法

Cs イオンの吸着は、バッチ式の吸着実験により行った。Cs 試薬として硝酸セシウム (Wako, 99.9%) を用いた。50 mL 遠沈管に固体試料 0.200 g を分取し、0.1~2.0 mmol/L の所定濃度に調製した Cs 溶液を 20 mL 添加して懸濁後、100 rpm で 24 時間振とうした。振とう終了後、10000 G で 20 分遠心分離し、上澄みを 0.20 μm フィルターでろ過して平衡 pH を測定した。ろ液は Cs イオン濃度定量のため、ICP-MS 測定 (iCAP Qc, ThermoFisher 製) に供した。Cs イオンの定量結果から Cs 吸着量を算出し、吸着等温線の描画を行った。

4.3.3.3 Cs イオン脱離実験方法

Cs イオン吸着試料に対して、1 mol/L 硝酸アンモニウム水溶液を 20 mL 添加し、24 時間振とうすることで Cs 脱離実験を行った。振とう終了後、10000 G で 20 分遠心分離し、上澄みを 0.20 μm フィルターでろ過して ICP-MS 測定に供した。Cs イオンの定量結果から Cs 脱離量を算出した。

4.3.4 実施研究の結果

4.3.4.1 カオリン鉱物の XRD 分析

カオリナイト K（関白産）およびカオリナイト G（Georgia 産）の XRD パターンを図 4.3.2 に示す。両者とも $d(001) = 0.72 \text{ nm}$ の面間隔を示した。またカオリナイト K には、明礬石の回折ピークも確認された。

図 4.3.3 にハロイサイト，脱水ハロイサイト，ホルムアミド処理ハロイサイト，加水ハロイサイトの XRD パターンを示す。XRD 分析結果から，ハロイサイトには $d(001) = 0.97 \text{ nm}$ の面間隔を示す加水ハロイサイトと， $d(001) = 0.75 \text{ nm}$ の脱水ハロイサイトが混在することが確認された。脱水ハロイサイトの回折パターンでは， $d(001) = 0.75 \text{ nm}$ に相当するピークのみ検出でき，層間水が除かれていることが確認された。ホルムアミド処理ハロイサイトの回折パターンでは，ホルムアミド分子がハロイサイト層間にインターカレートすることで面間隔 $d(001)$ が 1.03 nm に拡大することが確認された。ホルムアミド処理後に水洗することで得られた加水ハロイサイトの XRD パターンでは，層間のホルムアミド分子が水分子と交換することで若干層間距離が縮まり， $d(001) = 1.00 \text{ nm}$ の面間隔を示した。

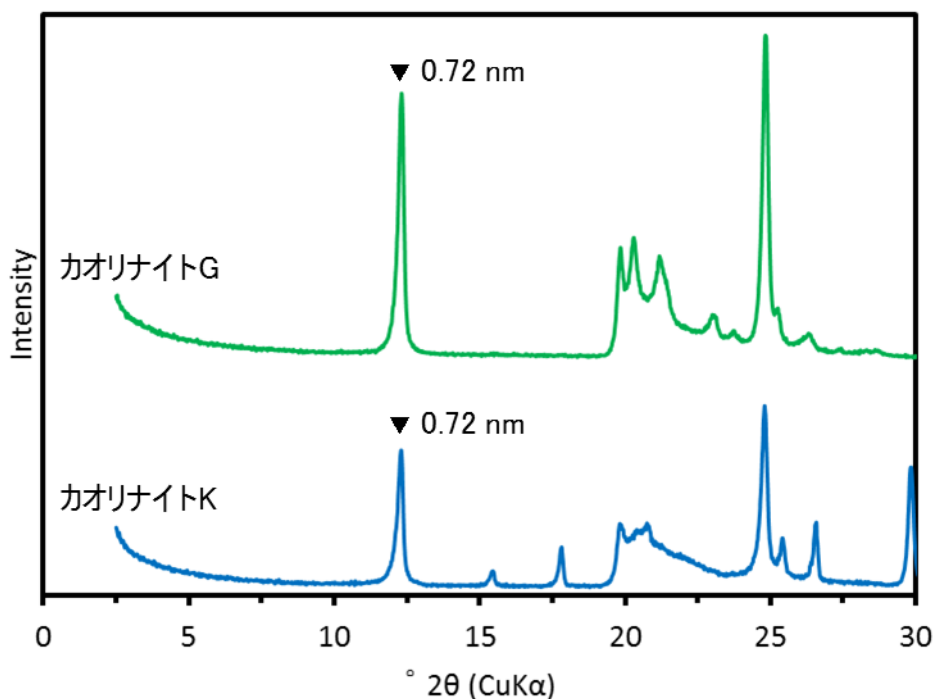


図 4.3.2 カオリナイト K およびカオリナイト G の XRD パターン

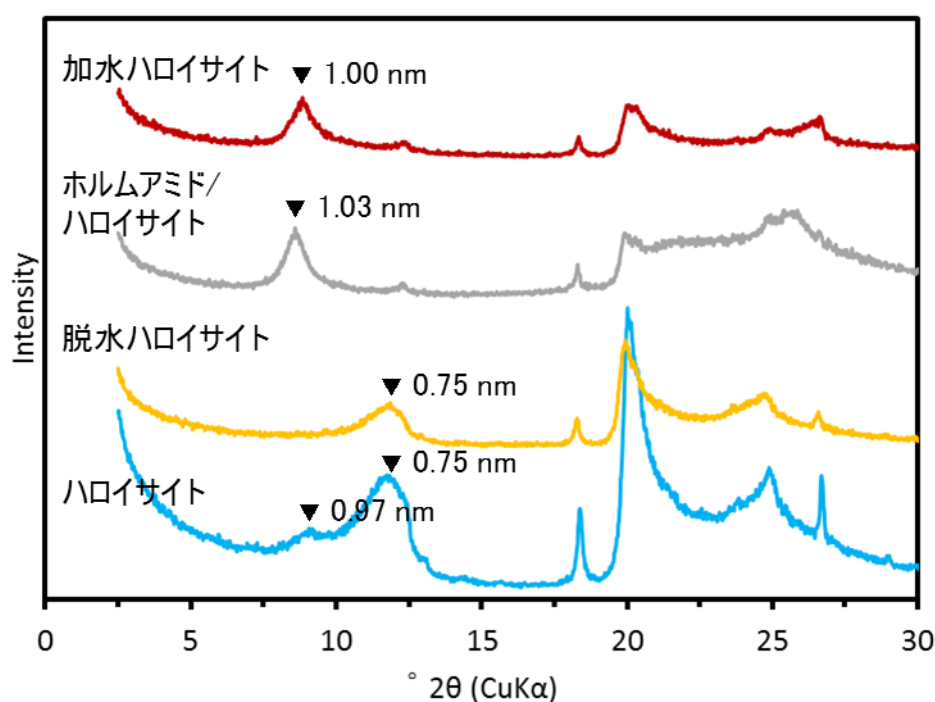


図 4.3.3 各種ハロイサイトの XRD パターン

4.3.4.2 Cs イオン吸着試験

カオリナイト K (関白産) およびカオリナイト G (Georgia 産) に対する Cs 吸着等温線を図 4.3.4 に示す。カオリナイト K とカオリナイト G 共に Cs イオンの吸着性は低いことが示された。カオリナイト K よりもカオリナイト G の方がわずかに Cs 吸着量は高い結果が得られた。

実験的に求めた吸着等温線の吸着機構のモデルを仮定して、適当な関数で平衡濃度 C と吸着量 W の量的関係を近似的に表現することができる。この関数の形から吸着機構に関する情報が得られる。関数を構成する変数は平衡濃度 C と吸着量 W であり、これに吸着質や吸着剤の特性を包括し、その吸着系を特徴づけるためのパラメーターが加わる。液相吸着の吸着等温線を表す代表的な吸着式にラングミュア式がある。

ラングミュア式：

$$W = aW_s C / (1 + aC)$$

a : 吸着平衡定数 W_s : 飽和吸着量 (mmol/g)

この式は等しい吸着エネルギーをもつ一種類の吸着サイトが吸着剤表面に存在し、吸着質分子が吸着サイトに衝突した場合に吸着平衡定数に応じた頻度で吸着が起こることを仮定して導かれた式である。またラングミュア式は、溶媒の吸着が無視でき、吸着剤表面の吸着サイトに吸着質分子が単分子層吸着することを仮定して速度論的に導かれた理論式である。

ラングミュア式に当てはまるかどうかは、 $1/C$ に対して $1/W$ をプロットしたものが直

線になるかどうかで判定する。この直線の傾きから $1/aW_s$ が、切片から $1/W_s$ が求められる。

$$1/W = (1/aW_s)(1/C) + 1/W_s$$

カオリナイト K およびカオリナイト G に対する Cs 吸着等温線のラングミュアプロットを図 4.3.5 に示す。それぞれのラングミュアプロットにおける近似直線の切片の逆数から、Cs イオンの飽和吸着量を算出した。カオリナイト K の Cs 飽和吸着量はおよそ 0.012 mmol/g、カオリナイト G の Cs 飽和吸着量はおよそ 0.016 mmol/g であった。

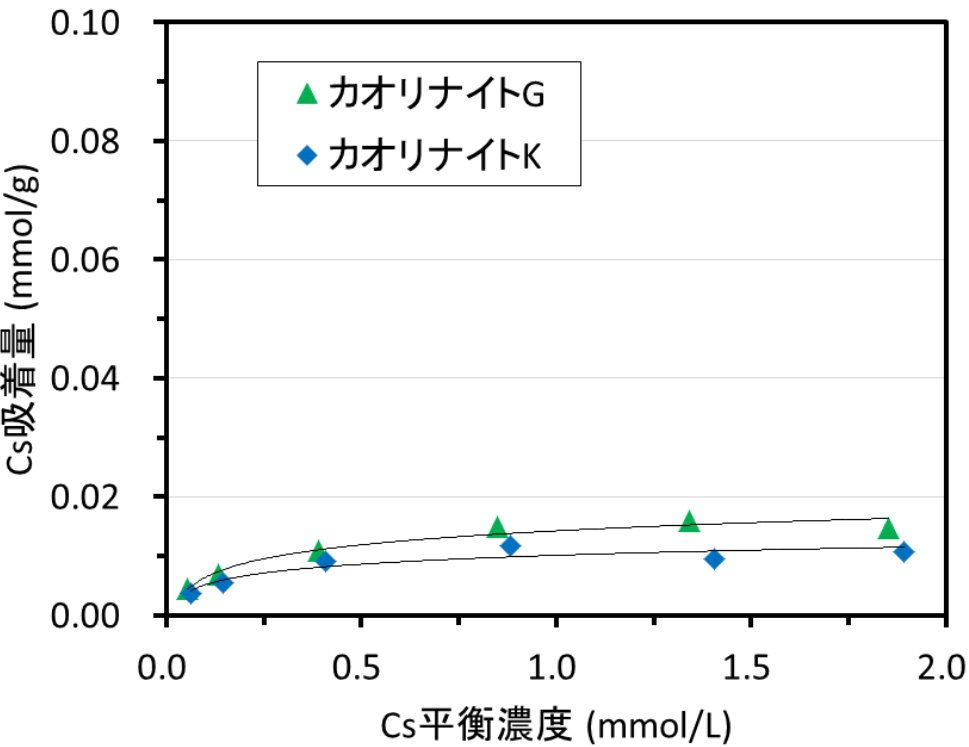


図 4.3.4 カオリナイト K とカオリナイト G に対する Cs イオンの吸着等温線

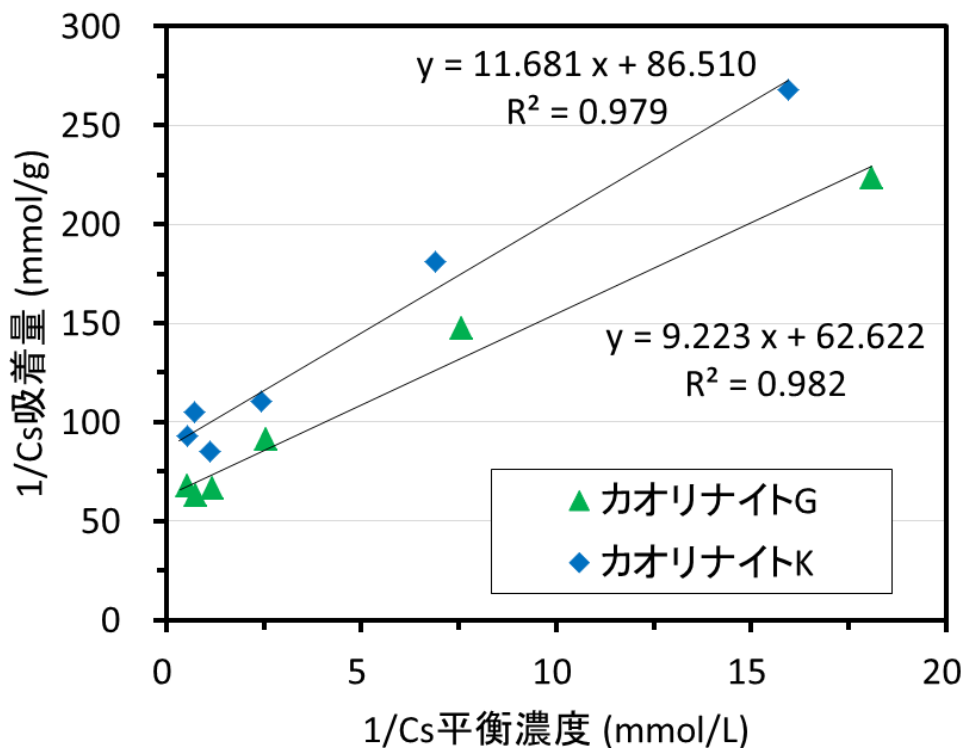


図 4.3.5 カオリナイト K とカオリナイト G に対する Cs イオンの吸着等温線のラングミュアプロット

加水ハロイサイトおよび脱水ハロイサイトに対する Cs 吸着等温線を図 4.3.6 に示す。加水ハロイサイトと脱水ハロイサイトは共に Cs イオンに対して高い親和性をもつことが明らかとなった。また加水ハロイサイトは、脱水ハロイサイトと比較して高い Cs 吸着量を示した。このことから、ハロイサイトにおける Cs イオンの吸着は、表面吸着のほかにハロイサイト層間での吸着が生じている可能性が示唆された。

加水ハロイサイトおよび脱水ハロイサイトに対する Cs 吸着等温線のラングミュアプロットを図 4.3.7 に示す。それぞれのラングミュアプロットにおける近似直線の切片の逆数から Cs イオンの飽和吸着量を算出した結果、加水ハロイサイトでは約 0.068 mmol/g, 脱水ハロイサイトでは約 0.052 mmol/g であった。加水ハロイサイトの Cs 飽和吸着量は、カオリナイト K の Cs 飽和吸着量の 5 倍以上であった。

以上の結果から Cs 吸着量の序列は、加水ハロイサイト > 脱水ハロイサイト ≫ カオリナイト G > カオリナイト K の順であり、ハロイサイトがカオリナイトよりも顕著に高い Cs 吸着能を有することが明らかとなった。カオリナイト K およびカオリナイト G の比表面積は、それぞれ 15 m²/g および 10 m²/g と求められている。一方、ハロイサイトの比表面積は 64 m²/g と求められており、この比表面積の差が Cs 吸着量の違いに影響していることが推察される。

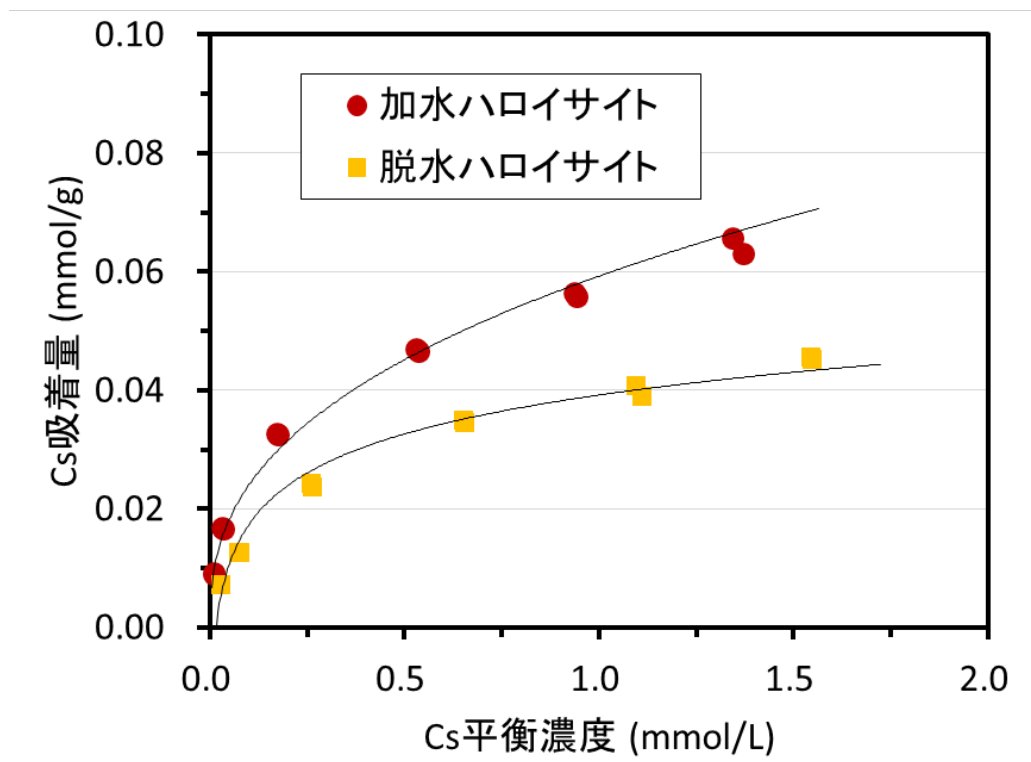


図 4.3.6 加水ハロイサイトと脱水ハロイサイトに対する Cs イオンの吸着等温線

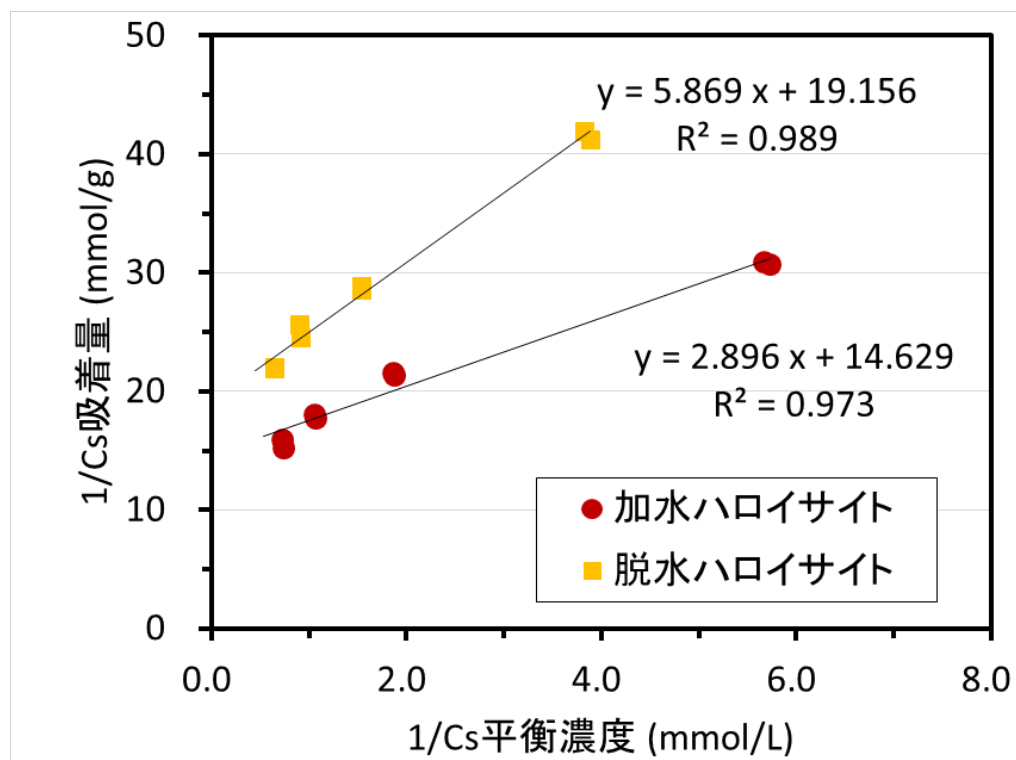


図 4.3.7 加水ハロイサイトと脱水ハロイサイトに対する Cs イオンの吸着等温線のラングミュアプロット

4.3.4.3 ハロイサイトにおける Cs 脱離実験

4.3.4.2 にて Cs 吸着実験を行った加水ハロイサイトおよび脱水ハロイサイト試料に対して、1 mol/L 硝酸アンモニウム水溶液を用いた Cs 脱離実験を行った。図 4.3.5 に Cs 吸着加水ハロイサイトおよび脱水ハロイサイトからの Cs 脱離量を示す。

脱水ハロイサイトにおける Cs 脱離量は加水ハロイサイトの Cs 脱離量よりも少なかったが、これは Cs 吸着量に依存した結果と考えられる。加水ハロイサイトおよび脱水ハロイサイトの Cs 脱離量を Cs 吸着量に対する割合で評価すると、加水ハロイサイトの場合は Cs 脱離率として 65 %、脱水ハロイサイトでは 66 %と換算できる。結果として、加水ハロイサイトと脱水ハロイサイトの両者とも Cs 脱離率は同程度であった。

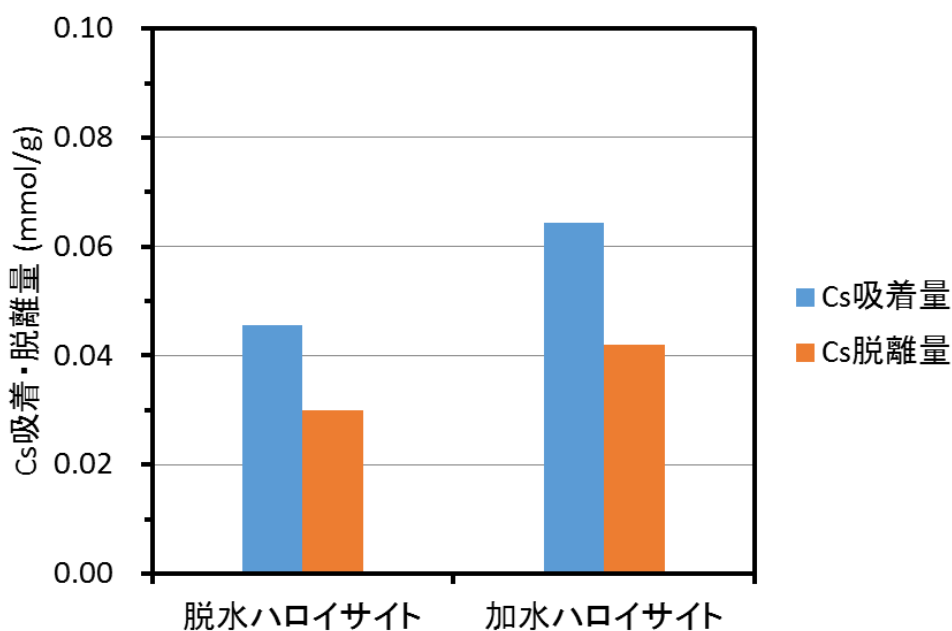


図 4.3.8 Cs 吸着加水ハロイサイトおよび脱水ハロイサイトからの Cs 脱離量

4.3.5 実施研究のまとめ

福島県の放射性 Cs 汚染地域において花崗岩の風化生成物として普遍的に認められるカオリン鉱物に着目し、カオリナイトおよびハロイサイトに対するセシウムの吸着実験および脱離実験を実施した。

Cs 吸着量の序列は、加水ハロイサイト＞脱水ハロイサイト≫カオリナイト G (Georgia 産) > カオリナイト K (関白産) の順であり、ハロイサイトがカオリナイトよりも高い Cs 吸着能を有することが明らかとなった。

Cs 吸着量の大きかった加水ハロイサイトと脱水ハロイサイトについて、1 mol/L 硝酸アンモニウム水溶液を用いた脱離試験を行った結果、加水ハロイサイトと脱水ハロイサイトの両者とも Cs の脱離率は約 65 %程度であった。

天然におけるような Cs 存在量が極めて低濃度の条件下では、カオリン鉱物への Cs イオンの吸着と保持の可能性は十分にあるものと示唆された。

4.3.6 今後の課題

今回の低結晶質粘土鉱物における Cs 吸着試験から、低結晶質物質でも Cs イオンを相当量吸着することが明らかとなった。今後、低結晶質物質および非晶質物質における Cs の脱離特性を様々な試薬を用いて評価することで、Cs 汚染土壌の除染および減容化技術の検討に寄与する知見が得られるものと考えられる。

4.3.7 参考文献

- 1) 久保和也, 柳沢幸夫, 山元孝広, 駒澤正夫, 広島俊男, 須藤定久 (2003) 20万分の1地質図幅「福島」, 産業技術総合研究所地質調査総合センター.
- 2) T. Saito, H. Makino, S. Tanaka (2014) Geochemical and grain-size distribution of radioactive and stable cesium in Fukushima soils: implications for their long-term behavior, J. Environ. Radioact., 138, 11-18.
- 3) H. Mukai, S. Motai, T. Yaita, T. Kogure (2016) Identification of the actual cesium-adsorbing materials in the contaminated Fukushima soil, Appl. Clay Sci., 121-122, 188-193.
- 4) T. Ohnuki, N. Kozai (2013) Adsorption behavior of radioactive cesium by non-mica minerals, J. Nucl. Sci. Technol., 50, 369-375.

4. 4 加熱処理後の各種粘土鉱物からの Cs 脱着挙動

4. 4. 1 研究報告の概要

福島第一原子力発電所の事故後に放出されたおびただしい量の核分裂生成物が環境中に飛散、沈着した。この汚染問題の内、特に土壌中の放射性物質の挙動に粘土鉱物が大きく関与している。これら土壌等の汚染物質の処理に関しては、中間貯蔵開始後 30 年以内の最終処分に向けて、合理的で科学的に正しい廃棄物の減容処理が必要である。そこで、今後の汚染土壌の減容化に関して重要な手法となる焼却処分を視野に入れ、焼却後の廃棄物の安全性の確保の点から、熱処理後の粘土鉱物（バーミキュライト、モンモリロナイト）からの Cs イオンの河川等を想定した水環境（純水、NaCl 溶液、KCl 溶液および NH₄Cl 溶液）への溶出挙動を検討した。

4. 4. 2 実施報告の背景・目的

福島第一原子力発電所の事故後に放出されたおびただしい量の核分裂生成物が環境中に飛散、沈着した。汚染エリアは、東北・関東地方の土地（田畑・農地など）、森林、湖沼、建物、道路、海洋など広範囲にわたり、その除染により甚大な量の汚染土が発生した。中間貯蔵開始後の 30 年以内の最終処分に向けては、これら汚染物質の合理的で科学的に正しい減容処理が必須である。今後の汚染土壌の減容化に関して重要な手法となる焼却処分を視野に入れ、焼却後の廃棄物の安全性の確保の点から、熱処理後の粘土鉱物からの Cs イオンの溶脱挙動を検討した。

4. 4. 3 試験方法

試料としては、福島県田村郡小野町産出のバーミキュライト（福島バーミ（株）：粘土鉱物学の分類からは、風化黒雲母）、南アフリカ産バーミキュライト（昭和 KDE（株））および、国産モンモリロナイト（クニミネ工業（株））を用いた。

溶出挙動の検討は、以下の手順に従って行った。各試料を 1000ppm の濃度の CsCl 水溶液に固液比 1：100 で入れ、25℃で 24 時間攪拌した。その後遠心分離機により固液分離・蒸留水による洗浄を 3 回繰り返した後に、凍結乾燥し Cs⁺吸着試料を得た。Cs⁺吸着試料は、室温保持、もしくは 150℃、300℃、450℃、600℃および 750℃で 24 時間処理した。各熱処理後のサンプル 0.3g を秤量し、30mL の純水、もしくは NaCl 溶液（0.01M および 1M）、KCl 溶液（0.01M および 1M）、NH₄Cl 溶液（0.01M および 1M）と共に遠沈管に入れ、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 0.45μm 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）により測定した。

4. 4. 4 実施研究の結果

Cs⁺吸着・熱処理後の試料からの純水への Cs⁺溶出挙動は、粘土鉱物種間（バーミキュライトとモンモリロナイト）で異なった（図 4.4.1）。さらに、福島県産と南アフリカ産バーミキュライトとの間にみられるように、Cs⁺吸着選択性と同様に、その産地、化学組成等に依存して溶出挙動は異なった。モンモリロナイトでは、その溶出率は処理温度に余り依存

せずに 0.25%以下と比較的抑えられている。特に、600℃においては、0.03%と低い値を示した。南アフリカ産バーミキュライトでは、600℃以下では 0.5%程度である。750℃の処理後には、0.2%とモンモリロナイトと同様な溶出率を示した。しかし、福島県産バーミキュライトでは、その溶出率は 1.7%と、南アフリカ産バーミキュライトの約 3 倍の値を示した。

Cs⁺吸着・熱処理後の試料からの各種溶液（KCl溶液、NaCl溶液およびNH₄Cl溶液）へのCs⁺溶出挙動も、純水へのCs⁺溶出挙動と同様に粘土鉱物種間で異なった（図4.4.2～4.4.4）。そのCs⁺溶出量は、溶液濃度が0.01Mから1Mに増加するに伴って増加した。KCl溶液への溶出の場合では、南アフリカ産バーミキュライトは0.01M溶液では熱処理温度に依存せず、その溶出は0.05%以下と限定された。1M溶液では、300℃以下では7%程度の溶出が認められたが、処理温度の増加に伴って減少し、700℃では2%程度となった。福島県産バーミキュライトでは、溶液濃度が0.01Mから1Mに増加に伴い約2倍の溶出挙動を示したが、その処理温度に伴う減少割合は同様の傾向を示した。一方、国産モンモリロナイトは0.01M溶液では熱処理温度に依存せず、その溶出は2%程度であった。しかし、1M溶液では450℃以下の処理温度においては、11%程度の大きな溶出割合を示したが、処理温度の上昇と共に減少し、700℃では1%以下となった。NH₄Cl溶液への溶出の場合では、KCl溶液への溶出と同様の傾向を示した。NaCl溶液への溶出の場合では、南アフリカ産バーミキュライトの挙動は、そのKCl溶液への溶出と同様の挙動を示した。一方、福島県産バーミキュライトと国産モンモリロナイトは0.01M溶液では熱処理温度に依存しなかった。しかし、1M溶液では低温での処理温度では、大きな溶出割合を示したが、処理温度の上昇と共に減少し、700℃では数%程度となった。

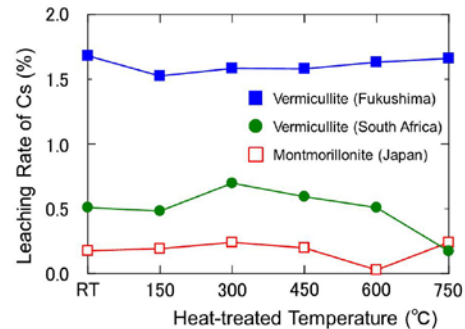


図 4.4.1 Cs 吸着・熱処理後の試料からの純水への溶出挙動

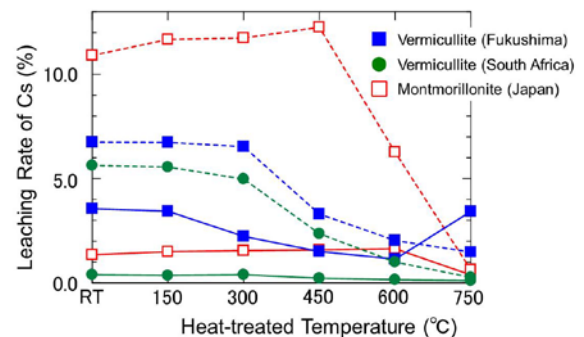


図 4.4.2 Cs 吸着・熱処理後の試料からの KCl 溶液への溶出挙動。
溶液の濃度：0.01M（実線）、1M（破線）

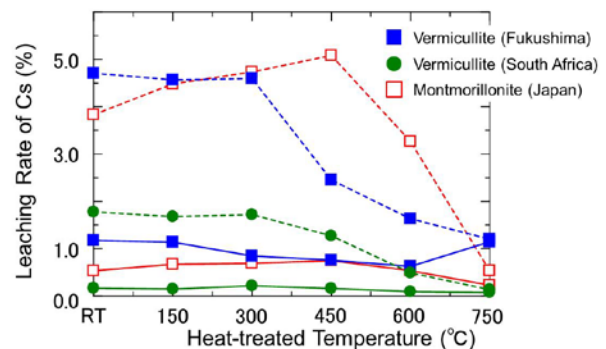


図 4.4.3 Cs 吸着・熱処理後の試料からの NaCl 溶液への溶出挙動。
溶液の濃度：0.01M（実線）、1M（破線）

4. 4. 5 実施研究のまとめ

Cs⁺吸着・熱処理後の溶出挙動では、南アフリカ産バーミキュライトがその処理温度にほぼ依存せず、良好な性質を示した。ただし、750℃程度の高温処理では試料間の違いは少なく、Cs⁺は試料中に固着される傾向を示した。溶出率と各試料との相関は、まだ十分には解明できていないが、Cs⁺が強く固定されるとされているとするフレイドエッジサイトの定説の検討も含めて、吸着・溶脱のメカニズムの解明は、今後の汚染土壌の処理・処分の必要な基礎データであり、早急に解決すべき今後の大きな課題の一つである。

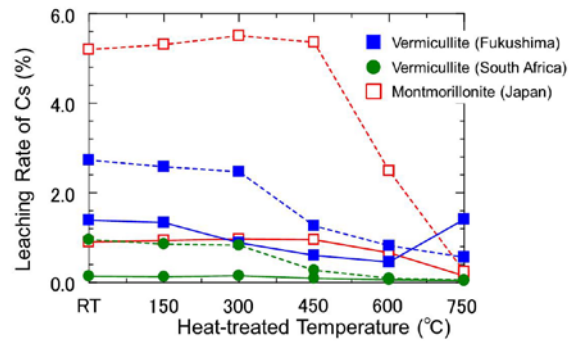


図 4.4.4 Cs 吸着・熱処理後の試料からの NH₄Cl 溶液への溶出挙動。
溶液の濃度：0.01M（実線）、1M（破線）

4.4.6 今後の課題

汚染廃棄物の減容処理に伴う安全性，さらには今後の仮置き場，中間処理施設等での安全性の確保に，Cs⁺吸着・熱処理後の溶出挙動の検討は必要と思われる。今後は，コールド試験のみならず，ホット試験での検討も進め，最終処分に向けての合理的で科学的に正しい廃棄物の減容処理への貢献に寄与できればと考えている。

4. 5 SPS 法によるバーミキュライトの加圧焼結に関する基礎的検討

4. 5. 1 研究報告の概要

放射性同位元素を含む土壌等の汚染物質の処理に関しては、中間貯蔵開始後 30 年以内の最終処分に向けて、合理的で科学的に正しい廃棄物の減容処理が必要である。そこで、多種多様な除去土壌、汚染土壌、汚泥、焼却灰、ガレキ等の滞留および潜在廃棄物に対する減容処理として、放電プラズマ焼結法 (Spark Plasma Sintering: 以下 SPS 法と呼ぶ) に注目した。モデル物質として、Cs 吸着特性に優れたバーミキュライトを用い、その SPS 法での焼結温度依存性を検討し、加圧焼結による減容の基礎的検討を進めた。

4. 5. 2 実施報告の背景・目的

東京電力福島第一原発事故により、福島県内では除染により 2 千万平方メートル超の汚染土が発生した。さらに事故で出た放射性物質を含む指定廃棄物 (汚染された稲わらや下水汚泥、家庭ごみの焼却灰などの廃棄物のうち、1 キロあたり 8 千ベクレルを上回るもの) は、12 都県で計 16 万 6 千トンが発生した。中間貯蔵開始後の 30 年以内の最終処分に向けては、これら汚染物質の合理的で科学的に正しい減容処理が必須である。現在のところ、廃棄物減容方法として、化学的処理法、福島環境汚染に特化した分級法、焼却、熔融法等が検討されている。ここでは、多種多様な汚染物に対応可能である「圧縮法」に注目した。特にセラミックス分野での検討がある「加圧加熱圧縮法」の一つである SPS 法 (放電プラズマ焼結法: Spark Plasma Sintering) を用いた減容に関して、その適応可能性の基礎的検討を進めた。

4. 5. 3 試験方法

・SPS 法とは

セラミックス分野においては、粉末の焼結・加工・成形を同時に行う焼結鍛造法が優れた塑性加工技術として実用化されている。加圧焼結法としては、原料粉末を一軸方向からのみの加圧しながら焼結するホットプレス、および高温 (数 100~2000℃) とアルゴンなどのガスを圧力媒体として等方的な圧力 (数 10~200MPa) を同時に加えて処理するプロセスである熱間等方圧加圧法 (HIP) が、従来より用いられてきた。これらに替わる次世代高速加圧焼結法が、日本独自の技術 SPS 法¹⁾である (図 4.5.1)。ホットプレス・HIP 等の従来法では、電気炉等による加熱のため、昇温に時間を要する。一方 SPS 法では、粉末を充填したグラファイト (黒鉛) 製焼結型 (モールド) (図 4.5.2) に、パルス電流を直接流



図 4.5.1 放電プラズマ焼結機

すことにより，放電と自己発熱を一軸加圧と共に利用するために，従来法に比較して，急速昇温・冷却が可能となり，所謂粒成長を抑えた緻密な焼結体の創製が期待できる。

・試料作製

南アフリカ産のバーミキュライト (VER-SA, 昭和 KDE (株)) 3g を，高純度グラファイト製モールド (外径 40 mm, 内径 20 mm, 高さ 40 mm) に装填し，約 50MPa の一軸応力のもと，昇温速度 10℃/min, 焼結温度 800℃, 900℃, 1000℃, 及び 1100℃の各温度にて，保持時間 10 分で放電プラズマ焼結 (SPS)を行った (富士電波工機 (株) 放電プラズマ焼結機 DR.SINTER)。冷却・回収した試料 (図 4.6.3) は，産業技術総合研究所・地質情報基盤センター・地質標本館室・地質試料調製グループが開発した「完全乾式法」²⁾ による光学顕微鏡観察用薄片 (図 4.6.4)・SEM 観察用研磨片 (図 4.6.5) とし，その焼結組織を中心として検討した。

4. 5. 4 実施研究の結果

・光学顕微鏡観察結果

焼結温度 800℃, 900℃, 1000℃, 及び 1100℃で作成した試料の光学顕微鏡写真 (オープンニコル像, およびクロスニコル像) を図 4.5.6～図 4.5.10 に示す。

焼結温度 800℃の試料 (図 4.5.6) の最低倍率像では，粉体は大きな隙間なく，比較的密に固結していることが観測できた。しかし試料の厚みが均一にもかかわらず，そのオープンニコル像の左右において明確に試料の濃淡像が観測された。中倍率像および高倍率像においては，バーミキュライト粒子が互いに隙間なく集合している状態が観測された。最低倍率で観測された濃淡像は，グラファイト製モールド内での焼結時の温度分布・圧力分布，粉末の充填時における初期状態の違い，もしくは焼結時の酸化還元状態の違い等を反映していることも考えられるが，より高倍での観測および硬度等の今後の更なる検討が必要と考えられる。

焼結温度 900℃の試料 (図 4.5.7) においても，焼結温度 800℃の試料と同様に，低倍率では粉体は大きな隙間なく，比較的密に固結していることが観測できた。高倍率像においては，800℃の試料に比較して，バーミキュライ



図 4.5.2 試料充填用のグラファイト製モールド



図 4.5.3 SPS 試料



図 4.5.4 光学顕微鏡観察用薄片の一例



図 4.5.5 SEM 観察用研磨片の一例

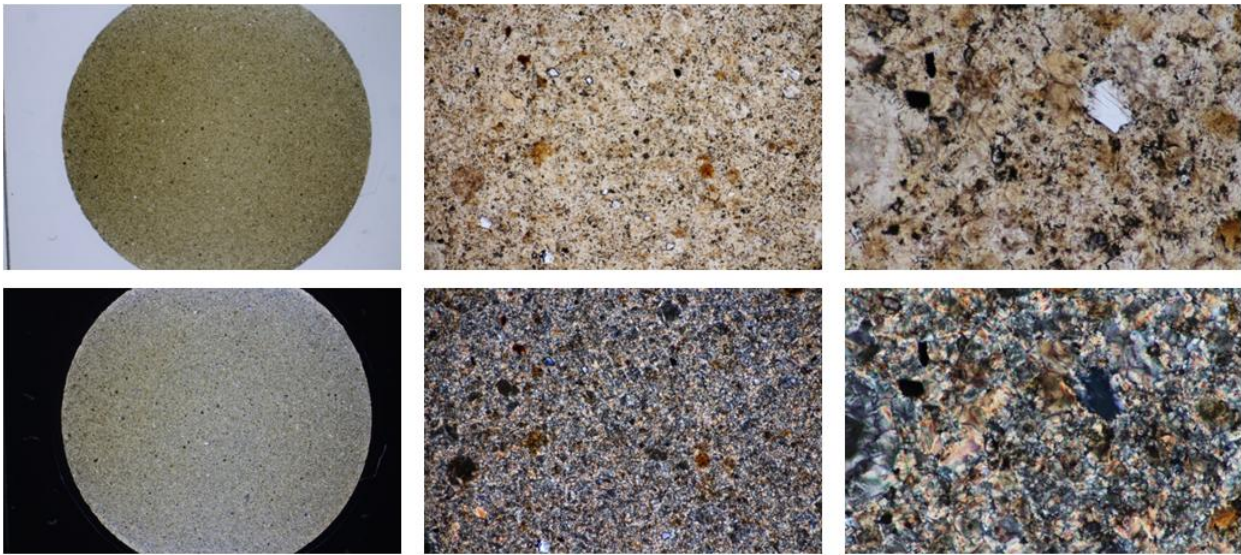


図 4.5.6 焼結温度 800℃の試料の光学顕微鏡観察像。上段がオープンニコル像。下段がクロスニコル像。
スケール：左列の試料長さが 20mm。中央列の写真幅が約 2.5mm。右列の写真幅が約 1mm。

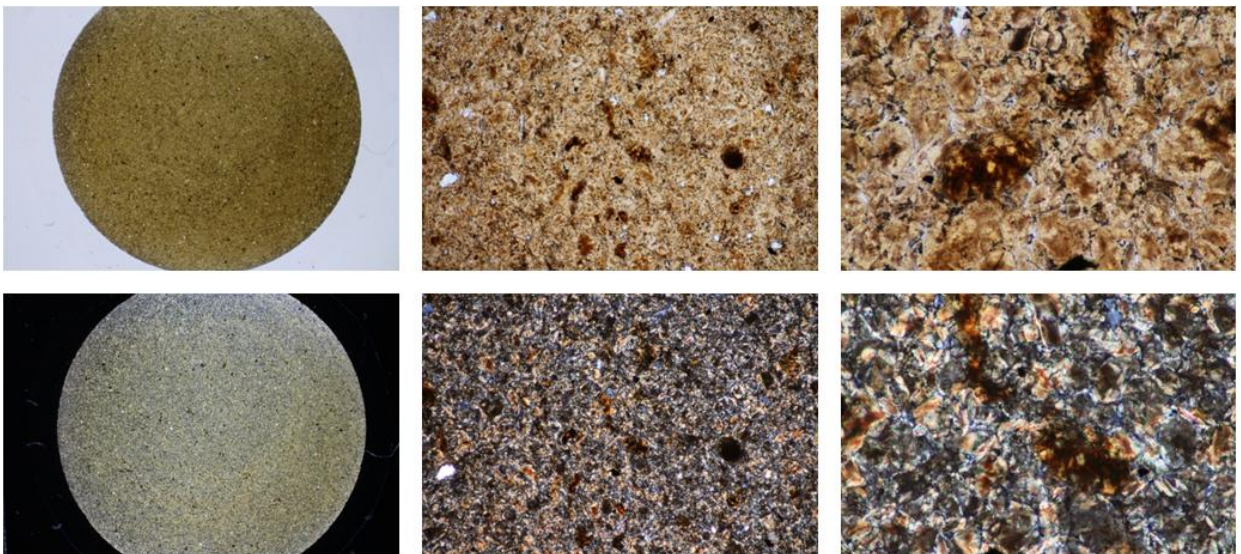


図 4.5.7 焼結温度 900℃の試料の光学顕微鏡観察像。上段がオープンニコル像。下段がクロスニコル像。
スケール：左列の試料長さが 20mm。中央列の写真幅が約 2.5mm。右列の写真幅が約 1mm。

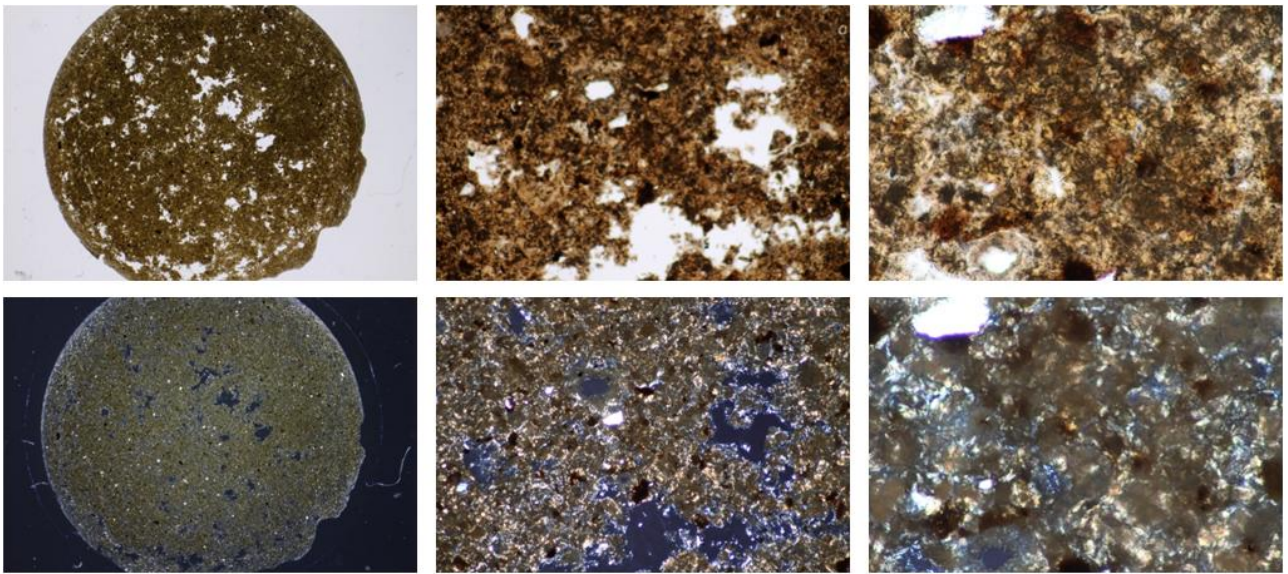


図 4.5.8 焼結温度 1000℃の試料の光学顕微鏡観察像。上段がオープンニコル像。下段がクロスニコル像。
スケール：左列の試料長さが 20mm。中央列の写真幅が約 2.5mm。右列の写真幅が約 1mm。

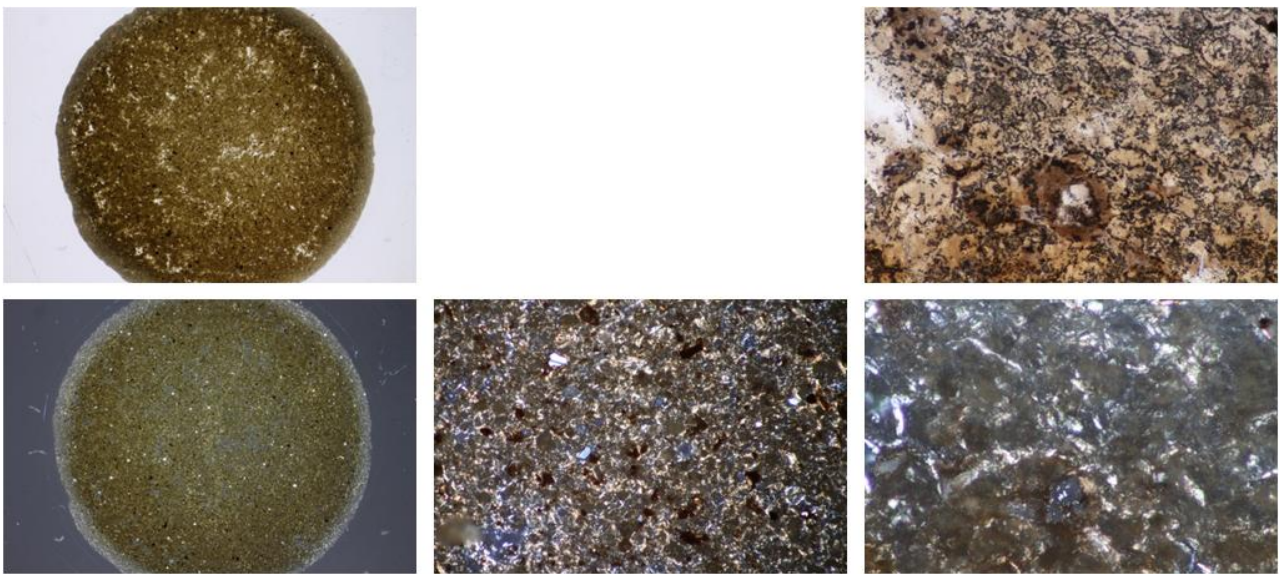


図 4.5.9 焼結温度 1100℃の試料中心部の光学顕微鏡観察像。上段がオープンニコル像。下段がクロスニコル像。
スケール：左列の試料長さが 20mm。中央列の写真幅が約 2.5mm。右列の写真幅が約 1mm。

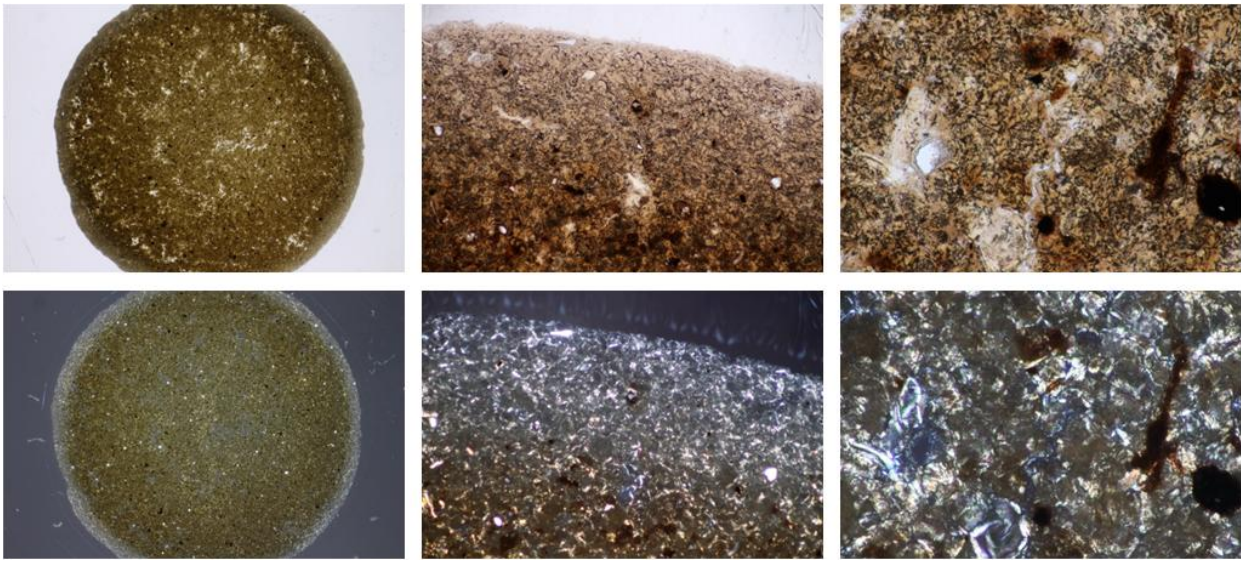


図 4.5.10 焼結温度 1100℃の試料周辺部の光学顕微鏡観察像。上段がオープンニコル像。下段がクロスニコル像。

スケール：左列の試料長さが 20mm。中央列の写真幅が約 2.5mm。右列の写真幅が約 1mm。

ト粒子がより互いに隙間なく集合している状態が、クロスニコル像においてより明確に観測された。

焼結温度 1000℃の試料(図 4.5.8)では、低倍率像で不規則形状の空隙が数多く観測された。また試料周辺部において、薄い殻状の組織が認められた。中倍率像においては、900℃の試料のクロスニコル像で観測されたバーミキュライト粒子の比較的緻密な集合体像が観測できず、低倍率で観測された空隙がより明らかとなった。一方、焼結温度の上昇に伴う粉体粒子そのもの大きさの変化は明確には認められないが、クロスニコル像の色調の違いからからはバーミキュライト粒子そのものの相変化が予測される。観測された空隙組織は、所謂メイル中の揮発成分（この場合には水酸基もしくは水分子）に由来するものと推測できる。空隙組織の存在は、昇温速度が比較的早く、揮発成分が抜けきらずに組織が急冷されたためと判断される。周辺部に観測された殻状組織は、熔融・急冷組織と考えられるが、詳細は今後の検討が必要と考える。

焼結温度 1100℃の試料（図 4.5.9、及び 4.5.10）には、1000℃の試料と同様に試料周辺部の薄い殻状の組織が認められた。この組織は、中心部に比較してより細粒子より形成されており、熔融・急冷に伴う組織と見なすことができる。中心部については、1000℃の試料に認められた空隙組織は明確には観測されなかった。焼結温度の上昇により、ほとんどの揮発成分が抜けたと判断せざるをえない。

・ SEM 観察結果

光学顕微鏡観察において、比較的緻密に固結している焼結温度 800℃の試料(図 4.5.11)および焼結温度 900℃の試料（図 4.5.12）の研磨片を S E M観察した。

800℃の試料においては、光学顕微鏡観察と同様にバーミキュライト粒子の固結が認められる。但し 10 μ m 程度の粒子間の空隙・凹凸も S E M 観察で認められた。表面および内部での板状粒子の固結・集合状態，かさ密度・硬度等の更なる検討が必要と考えられる。

900℃の試料は，800℃の試料に比較してより緻密な固結状態が認められた。特に，板状粒子の折曲り等による充填があり，粒子間の空隙も 10 μ m 以下であった。800℃の試料と同様に，表面および内部での状態変化等の更なる検討が必要と考える。

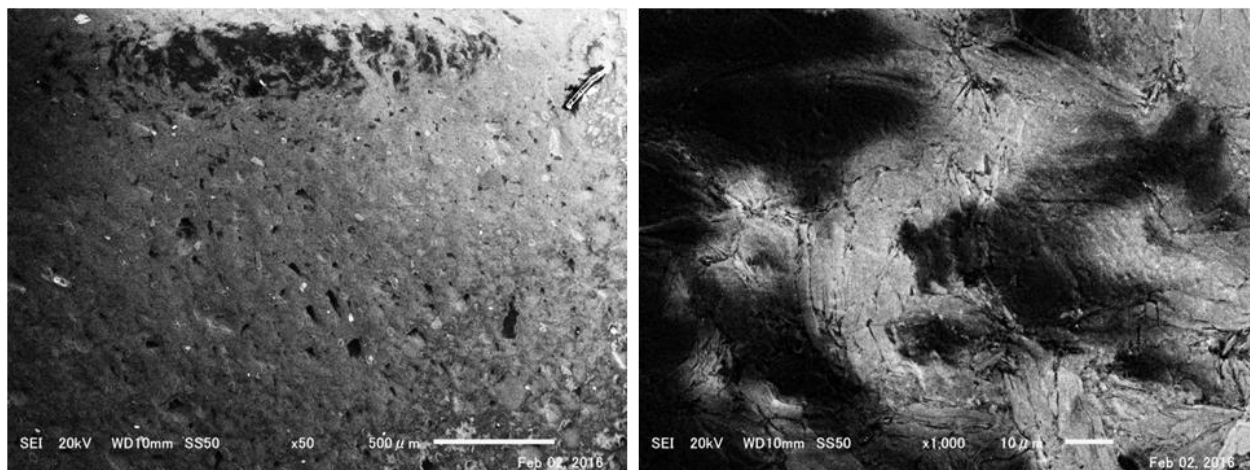


図 4.5.11 焼結温度 800℃の試料の SEM 像

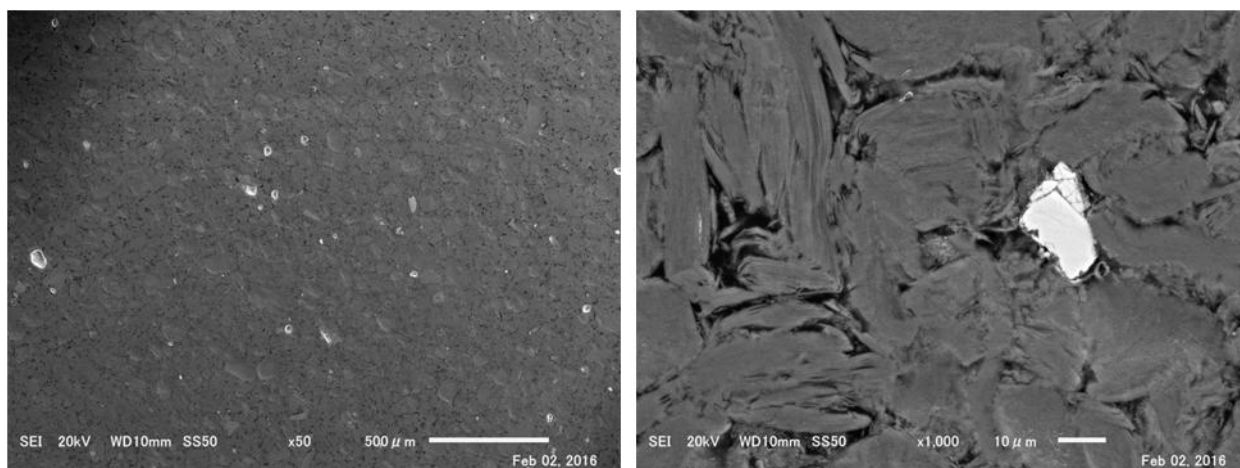


図 4.5.12 焼結温度 900℃の試料の SEM 像

4. 5. 5 実施研究のまとめ

本研究により，SPS 法（放電プラズマ焼結法）により焼結温度 800℃，900℃，約 50MPa での圧縮，保持時間 10 分での処理にて比較的緻密な焼結固体を得ることができた。より焼

結度合の進行が期待できる高温 1000℃、及び 1100℃ 処理においては、揮発成分のトラップによる空隙の発生、さらには熔融・急冷組織が見られた。焼結温度・昇温速度・圧縮圧力等の焼結パラメーターの最適化により、より緻密な焼結固体の回収が期待でき、汚染廃棄物の減容処理法としての S P S 法の有用性を示すことができた。

4.5.6 今後の課題

汚染廃棄物の減容処理法の一つとして、SPS 法が期待できる。今後は、焼結条件の最適化、Cs 等の放射性物質を含むバーミキュライト粒子の焼結および焼結固体の物理的安定性と共にその化学的安定性（特に、放射性物質の溶出挙動）の検討、さらには分級減容に伴う微細粒子処理、汚染土壌への適用への検討が必要である。

4.5.7 参考文献

- 1) 富士電波工機（株）HP, <http://sps.fdc.co.jp/jp/>
- 2) 大和田朗・佐藤卓見・平林恵理（2013）新開発乾式法による脆弱岩石試料の薄片・研磨薄片製作。地質調査研究報告，64 巻(7/8)，221-224.

4.5.8 謝辞

光学顕微鏡観察用薄片及びSEM観察用研磨片の作成については、産業技術総合研究所・地質情報基盤センター・地質標本館室・地質試料調製グループ 大和田朗氏に大変お世話になった。光学顕微鏡観察については、同平林恵理氏にご協力いただいた。ここに感謝の意を表します。

4.6 各種粘土鉱物・ゼオライトへのCs吸着データベース

4.6.1 データベースの構築の背景

東日本大震災による福島第一原子力発電所事故直後に、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および総合科学技術会議における政策立案のための調査」によるプロジェクト「放射性物質による環境影響への対策基盤の確立」において、「農地土壌等における放射性物質除去技術の開発」が行われた。その一つのサブテーマ「天然鉱物等の無機材料を利用した環境からの放射性物質回収・除去技術等の開発」が、物質・材料研究機構を中心として、北海道大学、岩手大学、東京工業大、島根大学、宮崎大学、首都大学東京、金沢工業大学、国際農林水産業研究センター、産業技術総合研究所、日本原子力研究開発機構、電力中央研究所の7大学・4独法・1財団法人において推進された。このサブテーマにおいて、様々な産地の天然鉱物、様々な化学組成を有した無機材料に対して、適材適所の物質・材料を絞り込みのための吸着特性の基礎データ、約60種に対して約800点の収集を進められた。検討した天然鉱物等の無機材料は、ゼオライト・スメクタイト・バーミキュライト・混合層鉱物・雲母類・シリカ系材料・低結晶性鉄酸化水酸化硫酸塩鉱物・メゾポーラス材料・層状複水酸化物・炭化物・鉄鋼水砕スラグ・徐冷スラグ等である。収集した膨大なデータについては、既に物質・材料研究機構が提供しているデータベース「物質・材料データベース（通称MatNavi）」の中に新たな枠組み（READS）を設け収録された。

「物質・材料データベース（MatNavi）」 <http://mits.nims.go.jp/>

4.6.2 本プロジェクトにおけるデータベース構築

本委託研究「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」においては、「福島第一原子力発電所事故によって放出された放射性物質回収・除去技術のためのデータベース（第2版）」として更なる吸着特性の基礎的データの収集を進めた。

対象とした材料は、福島環境汚染に特化した土壌の主成分の一つである風化黒雲母、化学組成・層電荷等を精密に制御した各種合成粘土鉱物（スメクタイト・バーミキュライト・マイカ・混合層鉱物等）、ゼオライト等である。

吸着特性の基礎的データの収集は、安定・非放射性セシウムを用いたバッチ法による鉱物の吸着特性の評価（いわゆる“コールド実験”）に加えて、極低濃度のセシウムの吸着特性の検討のために、放射性セシウム用いた鉱物の吸着特性の評価（いわゆる“ホット実験”）も遂行した。“コールド実験”法は、先のデータベース構築と同様に、検討対象の天然鉱物等の無機材料に対して、イオン交換水を用いて作成した異なる濃度の塩化セシウム水溶液、塩化ストロンチウムを用いた吸着実験によって進めた。吸着実験は、室温（23℃程度）で各吸着材と各種濃度の塩化セシウム水溶液、塩化ストロンチウムとを混合し、24時間程度攪拌した後、固液分離し液相中のセシウム濃度、ストロンチウム濃度、ヨウ素濃度を測定した。濃度測定は、ICP法等を用いて行った。

4.6.3 本プロジェクトにおけるデータベース例

以下に示すデータは、「物質・材料データベース (MatNavi)」への公表を予定している。
今後は、安定・非放射性セシウムを用いたバッチ法による鉱物の吸着特性の評価（いわゆる“コールド実験”）に加えて、いわゆる“ホット実験”データの構築に加え、脱離・溶脱挙動に注目したデータベースの構築も進める予定である。

4.6.4 社会への波及効果と今後の展開

先の科学技術戦略推進において収集した膨大なデータは、放射性物質の放出によって汚染された多種多様な対象（発電所内に溜まる炉心の冷却水や、広大な土地（田んぼ・畑・果樹園等）、森林、水、建物、道路、海水、河川水、ため池や湖、プール、農業用水等）に対する放射性物質の除去・回収技術の開発・より有効でより効率的な方法をとることに寄与してきた。

本委託研究「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」において示されてデータベースは、今後の発電所内に溜まる炉心の冷却水の除染への寄与だけでなく、除染で発生する廃棄物の減容、仮置き場・中間貯蔵施設の安全性の確保にも貢献することが期待される。

データベース例（その1：合成モンモリロナイト）

				水溶液			吸着材重量 m[g]	溶液量 V[ml]	振盪(1) 時間 [h]	溶液に添加したイオンの濃度	Cs吸着率 [%]	Kd(Cs)	
				組成等	pH	濾過 ○：有り ×：無し				Cs [ppm]			
	ID	吸着材	粒径										
	合成モンモリロナイト(層電荷=0.6)												
		合成モンモリロナイト		蒸留水		○	0.3	30	24	0.1	97.75	4.3E+03	
		合成モンモリロナイト		蒸留水		○	0.3	30	24	1	98.95	9.4E+03	
		合成モンモリロナイト		蒸留水		○	0.3	30	24	10	98.24	5.6E+03	
		合成モンモリロナイト		蒸留水		○	0.3	30	24	100	96.70	2.9E+03	
		合成モンモリロナイト		蒸留水		○	0.3	30	24	1000	74.90	3.0E+02	

データベース例（その2：風化黒雲母）

			水溶液							溶液中に添加したイオンの濃度			
	ID	吸着材	粒径	組成等	pH	濾過 ○：有り ×：無し	吸着材 重量 mg/g	溶液量 V[ml]	振盪(1) 時間 [h]	Cs [ppm]	Cs吸着率 [%]	Kd(Cs)	
	風化黒雲母 1（福島県田村郡小野町-夏井）												
		風化黒雲母 1		蒸留水		○	0.3	30	24	0.01	99.00	9.9E+03	
		風化黒雲母 1		蒸留水		○	0.3	30	24	0.1	99.90	1.0E+05	
		風化黒雲母 1		蒸留水		○	0.3	30	24	1	99.92	1.2E+05	
		風化黒雲母 1		蒸留水		○	0.3	30	24	10	99.74	3.8E+04	
		風化黒雲母 1		蒸留水		○	0.3	30	24	100	99.73	3.7E+04	
		風化黒雲母 1		蒸留水		○	0.3	30	24	200	96.00	2.4E+03	
		風化黒雲母 1		蒸留水		○	0.3	30	24	500	65.31	1.9E+02	
		風化黒雲母 1		蒸留水		○	0.3	30	24	1000	35.00	5.4E+01	
	風化黒雲母 2（福島県田村郡小野町-山上）												
		風化黒雲母 2		蒸留水		○	0.3	30	24	1	99.92	1.2E+05	
		風化黒雲母 2		蒸留水		○	0.3	30	24	10	99.74	3.9E+04	
		風化黒雲母 2		蒸留水		○	0.3	30	24	100	99.74	3.9E+04	
		風化黒雲母 2		蒸留水		○	0.3	30	24	300	97.49	3.9E+03	
		風化黒雲母 2		蒸留水		○	0.3	30	24	600	72.25	2.6E+02	
		風化黒雲母 2		蒸留水		○	0.3	30	24	1000	36.45	5.7E+01	
	風化黒雲母 3（福島県田村郡小野町-万景）												
		風化黒雲母 3		蒸留水		○	0.3	30	24	1	98.20	5.5E+03	
		風化黒雲母 3		蒸留水		○	0.3	30	24	10	99.60	2.5E+04	
		風化黒雲母 3		蒸留水		○	0.3	30	24	100	99.66	2.9E+04	
		風化黒雲母 3		蒸留水		○	0.3	30	24	300	90.58	9.6E+02	
		風化黒雲母 3		蒸留水		○	0.3	30	24	600	62.93	1.7E+02	
		風化黒雲母 3		蒸留水		○	0.3	30	24	1000	46.18	8.6E+01	
	風化黒雲母 4（福島県田村郡小野町-戸沢）												
		風化黒雲母 4		蒸留水		○	0.3	30	24	1	98.10	5.2E+03	
		風化黒雲母 4		蒸留水		○	0.3	30	24	10	99.40	1.7E+04	
		風化黒雲母 4		蒸留水		○	0.3	30	24	100	99.44.00	1.8E+04	
		風化黒雲母 4		蒸留水		○	0.3	30	24	300	79.34	3.8E+02	
		風化黒雲母 4		蒸留水		○	0.3	30	24	600	48.89	9.6E+01	
		風化黒雲母 4		蒸留水		○	0.3	30	24	1000	40.57.00	6.8E+01	
	風化黒雲母 5（福島県田村郡小野町-百目鬼）												
		風化黒雲母 5		蒸留水		○	0.3	30	24	1	98.10	5.2E+03	
		風化黒雲母 5		蒸留水		○	0.3	30	24	10	99.50	2.0E+04	
		風化黒雲母 5		蒸留水		○	0.3	30	24	100	99.09	1.1E+04	
		風化黒雲母 5		蒸留水		○	0.3	30	24	300	48.18	9.0E+03	
		風化黒雲母 5		蒸留水		○	0.3	30	24	600	34.95	5.4E+01	
		風化黒雲母 5		蒸留水		○	0.3	30	24	1000	33.52	5.0E+01	

データベース例（その3：層電荷制御合成三八面体型層状ケイ酸塩）

			水溶液						溶液に添加したイオンの濃度			
ID	吸着材	粒径	組成等	pH	濾過 ○：有り ×：無し	吸着材 重量 m[g]	溶液量 V[ml]	振盪(1) 時間 [h]	Cs [ppm]	Cs吸着率 [%]	Kd(Cs)	
合成サポナイト(層電荷＝0.6)												
	合成サポナイト		蒸留水		○	0.3	30	24	0.1	68.34	2.2E+02	
	合成サポナイト		蒸留水		○	0.3	30	24	1	83.39	5.0E+02	
	合成サポナイト		蒸留水		○	0.3	30	24	10	80.58	4.2E+02	
	合成サポナイト		蒸留水		○	0.3	30	24	100	79.28	3.8E+02	
	合成サポナイト		蒸留水		○	0.3	30	24	1000	49.35	9.7E+01	
高電荷三八面体型スメクタイト(その1)(層電荷＝0.9)												
	高電荷三八面体型スメクタイト(その1)		蒸留水		○	0.3	30	24	0.1	90.96	1.0E+03	
	高電荷三八面体型スメクタイト(その1)		蒸留水		○	0.3	30	24	1	92.88	1.3E+03	
	高電荷三八面体型スメクタイト(その1)		蒸留水		○	0.3	30	24	10	92.69	1.3E+03	
	高電荷三八面体型スメクタイト(その1)		蒸留水		○	0.3	30	24	100	93.20	1.4E+03	
	高電荷三八面体型スメクタイト(その1)		蒸留水		○	0.3	30	24	1000	77.65	3.5E+02	
高電荷三八面体型スメクタイト(その2)(層電荷＝1.2)												
	高電荷三八面体型スメクタイト(その2)		蒸留水		○	0.3	30	24	0.1	97.27	3.6E+03	
	高電荷三八面体型スメクタイト(その2)		蒸留水		○	0.3	30	24	1	97.93	4.7E+03	
	高電荷三八面体型スメクタイト(その2)		蒸留水		○	0.3	30	24	10	97.83	4.5E+03	
	高電荷三八面体型スメクタイト(その2)		蒸留水		○	0.3	30	24	100	95.82	2.3E+03	
	高電荷三八面体型スメクタイト(その2)		蒸留水		○	0.3	30	24	1000	88.29	7.5E+02	
三八面体型バーミキュライト様相(その1)(層電荷＝1.6)												
	三八面体型バーミキュライト様相(その1)		蒸留水		○	0.3	30	24	0.1	95.40	2.1E+03	
	三八面体型バーミキュライト様相(その1)		蒸留水		○	0.3	30	24	1	99.23	1.3E+04	
	三八面体型バーミキュライト様相(その1)		蒸留水		○	0.3	30	24	10	99.33	1.5E+04	
	三八面体型バーミキュライト様相(その1)		蒸留水		○	0.3	30	24	100	98.06	5.1E+03	
	三八面体型バーミキュライト様相(その1)		蒸留水		○	0.3	30	24	1000	91.61	1.1E+03	
三八面体型バーミキュライト様相(その2)(層電荷＝1.8)												
	三八面体型バーミキュライト様相(その2)		蒸留水		○	0.3	30	24	0.1	98.90	9.0E+03	
	三八面体型バーミキュライト様相(その2)		蒸留水		○	0.3	30	24	1	99.13	1.1E+04	
	三八面体型バーミキュライト様相(その2)		蒸留水		○	0.3	30	24	10	99.74	3.8E+04	
	三八面体型バーミキュライト様相(その2)		蒸留水		○	0.3	30	24	100	99.54	2.2E+04	
	三八面体型バーミキュライト様相(その2)		蒸留水		○	0.3	30	24	1000	94.61	1.8E+03	
三八面体型バーミキュライト様相(その3)(層電荷＝1.8)												
	三八面体型バーミキュライト様相(その3)		蒸留水		○	0.3	30	24	0.1	99.30	1.40E+04	
	三八面体型バーミキュライト様相(その3)		蒸留水		○	0.3	30	24	1	99.12	1.10E+04	
	三八面体型バーミキュライト様相(その3)		蒸留水		○	0.3	30	24	10	99.51	2.00E+04	
	三八面体型バーミキュライト様相(その3)		蒸留水		○	0.3	30	24	100	99.62	2.06E+06	
	三八面体型バーミキュライト様相(その3)		蒸留水		○	0.3	30	24	1000	93.37	1.40E+03	

データベース例（その４：層電荷制御合成バイデライトー白雲母系層状ケイ酸塩）

			水溶液						溶液に添加したイオンの濃度		
ID	吸着材	粒径	組成等	pH	濾過 ○：有り ×：無し	吸着材重量 m[g]	溶液量 V[ml]	振盪(1) 時間 [h]	測定値	Cs吸着率 [%]	Kd(Cs)
合成バイデライト(層電荷=0.6)											
	合成バイデライト		蒸留水		○	0.3	30	24	1	98.33	5.9E+03
	合成バイデライト		蒸留水		○	0.3	30	24	10	98.29	5.7E+03
	合成バイデライト		蒸留水		○	0.3	30	24	100	98.14	5.3E+03
	合成バイデライト		蒸留水		○	0.3	30	24	300	95.71	2.2E+03
	合成バイデライト		蒸留水		○	0.3	30	24	600	90.22	9.2E+02
高電荷二八面体型スメクタイト(その1)(バイデライトー白雲母系:層電荷=0.9)											
	高電荷二八面体型スメクタイト(その1)		蒸留水		○	0.3	30	24	1	99.58	2.4E+04
	高電荷二八面体型スメクタイト(その1)		蒸留水		○	0.3	30	24	10	99.51	2.0E+04
	高電荷二八面体型スメクタイト(その1)		蒸留水		○	0.3	30	24	100	99.64	2.8E+04
	高電荷二八面体型スメクタイト(その1)		蒸留水		○	0.3	30	24	300	99.46	1.9E+04
	高電荷二八面体型スメクタイト(その1)		蒸留水		○	0.3	30	24	600	98.93	9.3E+03
高電荷二八面体型スメクタイト(その2)(バイデライトー白雲母系:層電荷=1.3)											
	高電荷二八面体型スメクタイト(その2)		蒸留水		○	0.3	30	24	1	99.71	3.5E+04
	高電荷二八面体型スメクタイト(その2)		蒸留水		○	0.3	30	24	10	99.58	2.4E+04
	高電荷二八面体型スメクタイト(その2)		蒸留水		○	0.3	30	24	100	99.69	3.2E+04
	高電荷二八面体型スメクタイト(その2)		蒸留水		○	0.3	30	24	300	99.24	1.3E+04
	高電荷二八面体型スメクタイト(その2)		蒸留水		○	0.3	30	24	600	94.62	1.8E+03
二八面体型マイカ様相(その1)(層電荷=1.6)											
	二八面体型マイカ様相		蒸留水		○	0.3	30	24	1	99.71	3.4E+04
	二八面体型マイカ様相		蒸留水		○	0.3	30	24	10	99.23	1.3E+04
	二八面体型マイカ様相		蒸留水		○	0.3	30	24	100	66.94	2.0E+02
	二八面体型マイカ様相		蒸留水		○	0.3	30	24	300	16.46	2.0E+01
	二八面体型マイカ様相		蒸留水		○	0.3	30	24	600	2.74	2.8E+00
二八面体型マイカ相(その1)(層電荷=2.0)											
	二八面体型マイカ相		蒸留水		○	0.3	30	24	1	98.17	5.4E+03
	二八面体型マイカ相		蒸留水		○	0.3	30	24	10	94.48	1.7E+03
	二八面体型マイカ相		蒸留水		○	0.3	30	24	100	46.56	8.7E+01
	二八面体型マイカ相		蒸留水		○	0.3	30	24	300	4.09	4.3E+00

5. 実汚染土壌の特徴およびその吸着・除去・減容の検討

5. 1 南東北地方（宮城県沿岸部）における汚染津波堆積物の粒度分画と放射性セシウム含量の関係

5. 1. 1 研究報告の概要

宮城県沿岸部の泥質津波堆積物の垂直断面における放射性物質の濃度は斑点状に高い場所と層状にごく薄く存在する部分があり、沈着した放射性セシウム(Cs)の形態に2種類あることが示唆された。放射性物質濃度の高い物質を濃縮するために泥質津波堆積物を粒度別に分画した所、粘土画分に6～7割の放射性セシウム Cs が保持されていた。しかし、シルト画分と中～細砂画分にも少量の放射性 Cs が分布した。シルト画分から重画分を分離して、放射性 Cs 濃度の高い粒子をイメージングプレート (IP) で検出しようとしたが、見つからなかった。そこで、次に泥質津波堆積物を水平断片に分けて、放射性 Cs 濃度を IP とゲルマニウム(Ge)半導体検出器で測定した所、二つの地点で表面から3mmの深さの所に斑点状の放射性物質の高濃度部があり、放射性 Cs 濃度も高かった。それらの試料の斑点状に放射性物質濃度の高い部分の泥質堆積物全体としての放射性 Cs 濃度への寄与は有意ではないかと推察される。

5. 1. 2 実施報告の背景・目的

宮城県沿岸中南部では2011年3月11日の大津波は最大数 km 内陸まで遡上した。その津波が引いた跡には砂質や泥質の堆積物が残された。引き続き、東京電力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環境中に放出され、宮城県にも放射性 Cs は広く降下し、津波堆積物の上にも沈着した。

前年までに宮城県沿岸部の津波堆積物とその下の残存土における放射性 Cs の垂直分布を県南部から亘理-山元、名取、仙台に渡って17地点で測定した。原発事故地点に近い亘理-山元では名取、仙台より泥質堆積物の放射性 Cs 濃度が高い傾向であった。その垂直分布を見ると、大部分の放射性 Cs は泥質堆積物中に分布し、同県南部ではごくわずかに砂質堆積物にも検出されたが、その下の土壌にはほとんど検出されなかった。そこで風乾した泥質堆積物に注目し、樹脂で固定して垂直試片を調製後、IPで放射性 Cs の分布を検討した所、2つの分布が示唆された。一つは泥質堆積物表面付近に斑点状に並ぶ部分ともう一つは同垂直試片の上部約半分～1/3に層状に分布する部分である。IPでは後者はごく弱く検出された。

その泥質津波堆積物に含まれる放射性 Cs の形態として、微粒子として沈着した見られるものと薄く層状に分布するものと少なくとも2種類あることについて、水平分布等を検討しながら確認を進める必要がある。また、微粒子として沈着したと見られるものが土壌からどの程度濃縮分離できるものかどうか、その結果が除染の際に出る放射性物質濃度の高い土壌の減容化にどの程度寄与できるかどうか興味を持たれる。

これまでに土壌表面または植物の葉の表面などにおいて放射性 Cs の斑点状の分布が報告された。そして、シルトサイズの放射性 Cs 濃度の高い粒子の存在も報告された。その一方、水溶性の状態で飛来した放射性 Cs は粘土鉱物の特にフレイドエッジサイトに強く保持されることも広く受け入れられている。そこで、今年度は同津波堆積物における2種類の放射性 Cs の分布状況について次の3つの検討を行うことを目的とした。

- (1) 津波堆積物の垂直試片の上部に放射性 Cs が検出された泥質堆積物試料を選択し、粒度別に放射性 Cs 濃度を測定し、斑点状および弱い層状の放射性 Cs の分布との関係を検討する。
- (2) 同粒度分画後のシルト画分を比重分画し、重画分における放射性 Cs 濃度の特に高い粒子の有無を検討する。
- (3) 津波堆積物の水平切断試片における放射性 Cs の分布および含量を IP と Ge 半導体検出器で測定する。

5. 1. 3 試験方法

・試料採取と調製

(1) 津波堆積物の粒度画分毎の放射性 Cs 含量



採取日: 2011年5月17日

目的: 泥質堆積物の放射性Cs濃度を粒度別に測定し、その斑点状および弱い層状の分布との関係を検討する。

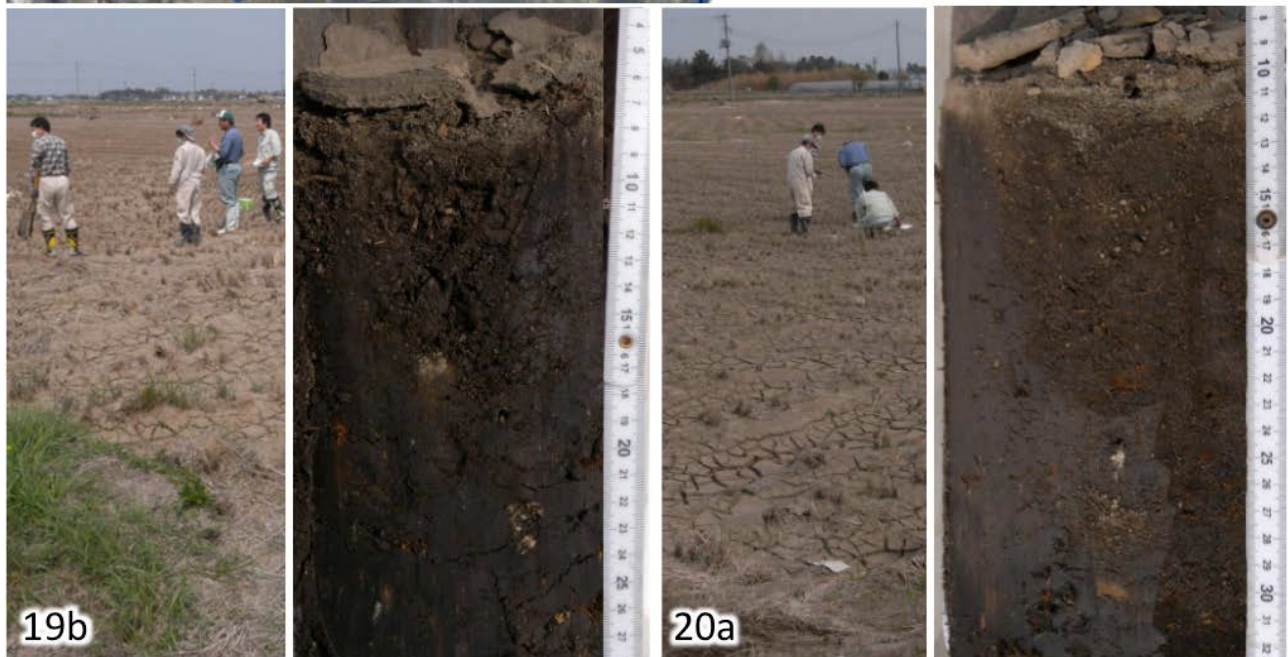


図 5.1.1 地点番号 19b, 20a の位置（上），試料採取地点の様子及び土壌断面。

これまでに宮城県の津波被災農地において調査した 344 地点（2011 年 5 月 11 日～19 日採取）の中から泥質津波堆積物のある 17 地点を選択し、放射性 Cs 含量と同泥質堆積物中の放射性 Cs の垂直分布を測定した。その中から、比較的放射性 Cs 含量の高い 2 試料[試料名：19B, 20A]（風乾細土）を選択した（図 5.1.1）。その 15 g（2 連）を過酸化水素処理により腐植を分解した後、2-0.2 mm, 0.2-0.05 mm, 0.05-0.02 mm の画分を

ステンレス製篩により，湿式篩別した。希 NaOH で懸濁液 pH を 10 として分散させた後，0.002 mm 以下の画分をピペット法で測定し，分散—沈降—サイフォンによる分取を 8 回繰り返して 0.002 mm 以下画分を分離した。その分散液に NaCl を加えて凝集，沈降させた後，遠心法により純水で洗浄し，再分散後はエタノールを加えて凝集させ，沈殿部を遠心分離し，105℃で乾燥した。続いて 0.002-0.005 mm の画分（10 cm, 70 分）を同様に分離し，その残りを 0.005-0.02 mm の画分とした。0.002-0.005 と 0.005-0.02 mm の画分については純水中で沈降後小ビーカーに移し，105℃で乾燥後，その重量を測定した。この方法は通常の土壌分析における粒度分画法と同様である。

以上 6 つの 105℃乾燥試料を U-8 容器に入れて Ge 半導体検出器により放射性 Cs 濃度を測定した。U-8 容器内の試料の高さは概ね 2 mm 以下であり，自己吸収補正の有無による結果への影響は小さかったため，以下は自己吸収補正なしの結果である。2011 年 5 月 17 日の採取日に減衰補正した。

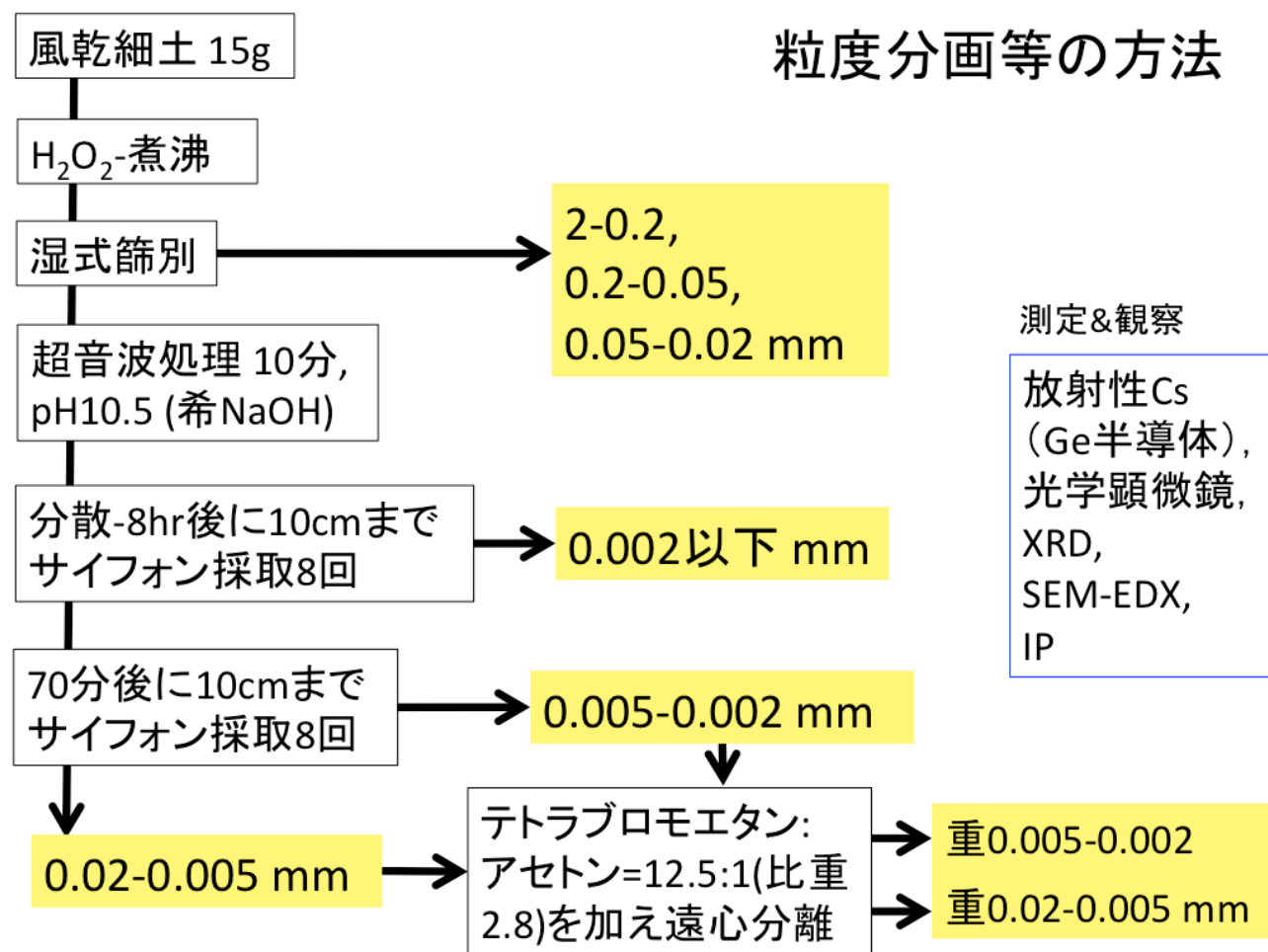


図 5.1.2 試料調製の概要を示す流れ図。

(2) シルト画分の比重分画と重画分粒子の放射性 Cs

0.002～0.005, 0.005～0.02mm の重画分をスライドガラス上に散布し，それを両面テープに取り，厚手のポリシートに並べて貼った。そのポリシートを富士フィルム社製 IP,BAS-5000 に 23 日間露光した。

(3) 津波堆積物の水平切断試片における放射性 Cs の分布および含量

試料として、南から北までを含むように、表面に放射性 Cs の斑点状分布の多い試料（山元-亘理：20A, 23A）と比較的少ない試料（山元：2A, 仙台：S5A）を4地点山元-亘理：20A, 23A 選択した。19A の代わりに 23A を用いた理由は、23A の津波堆積物の放射性 Cs 濃度は 19A とほとんど同レベルだが、表面に分布する放射能の強い斑点がやや多いと見られたためである。

乾燥により固化した泥質堆積物の断片から、ニチカ社に依頼し、次のようにして水平断片を作製した。コニシボンド社製超低粘度エポキシ樹脂 E205 を入れた容器に固形物断片を入れ、樹脂を染み込ませた。それを容器より取り出し、加熱して硬化させた。堆積物表面から 2~3mm および 5~6mm の所で水平に切断し、2 枚の厚さ 2~3mm の水平断片とその下の部分を得た。2 枚の厚さ 2~3mm の水平断片を厚手のポリシートに両面テープで貼付け、試料片を富士フィルム社製 IP, BAS-5000 に 30 日間露光した。続いて、裏面を IP に 30 日間同様に露光した。

上記 4 地点の泥質津波堆積物の断片（各地点当たり 3 試料）を U-8 容器に入れて、Ge 半導体検出器により放射性 Cs 濃度を測定した。放射性 Cs 濃度は試料採取時点（2011 年 5 月 17-19 日）に減衰補正したが、放射性 Cs 濃度の低い試料の ^{134}Cs 濃度が検出限界以下に低下した断片もあり、その場合には ^{137}Cs のみの濃度である。

5. 1. 4 実施研究の結果

(1) 津波堆積物の粒度画分毎の放射性 Cs 含量

上記の手順で求めた 2 つの試料の粒度組成は同様であった（図 5.1.3）。粗砂（2-0.2 mm）は少なく、より小さい 5 つの画分に 12-30% ずつ分布した。土壌粒子の回収率は、有機物含量を有機炭素含量 $\times 1.73$ 、水溶性塩類は Ca 塩を硫酸カルシウム、Mg, K, Na を塩酸塩と仮定すると 92-98 % であった。

放射性 Cs の粒度別分布は、粒度が小さくなるにつれて増大する傾向であった（図 5.1.4）。放射性 Cs は 0.05-0.02 mm の細砂画分にも 4-5 kBq kg⁻¹ 含まれ、0.005-0.002 mm の細かいシルト画分にも約 10 kBq kg⁻¹ 含まれた。粘土画分ではさらに多く、16-25 kBq kg⁻¹ 含まれた。従って、もし IP で弱く層状に検出された部分が粘土画分に保持された放射性 Cs であるなら、当地域ではそれが放射性 Cs の主要画分に相当することになる。

図 5.1.3 の各粒度画分の割合と図 5.1.4 の放射性 Cs 濃度から、放射性 Cs の粒度別分布を試算すると図 5.1.5 のようであった。0.002mm 以下の画分で最も多く、58-67 % を占め、粘土鉱物に放射性 Cs が強く保持される傾向が伺われた。この結果は粘土が放射性 Cs の重要な担体であるとの既報と同様である。

これに対して、わずかだが、シルト~細かい砂画分（0.002-0.005, 0.005-0.02, 0.02-0.05 mm）にも放射性 Cs が含まれた。0.02-0.005 mm 画分では、その画分の割合が大きいため（図 5.1.3）、放射性 Cs 濃度は相対的にそれより細かい粒度画分に比べて低くとも（図 5.1.4）、それより小さい 0.005-0.002 mm 画分に近い放射性 Cs が分布した（図 5.1.5, 特に 19B）。これらの理由に次の数種類が考えられる。(1)これらの画分の風化黒雲母による放射性 Cs の保持、(2)放射性 Cs が粒子に固定されたまま飛来した物質が混入した可能性、(3)粘土の凝集体がわずかに含まれる可能性、などである。(3)の場合は、粘土に保持された放射性 Cs がより大きな粒度画分に混入したことになる。

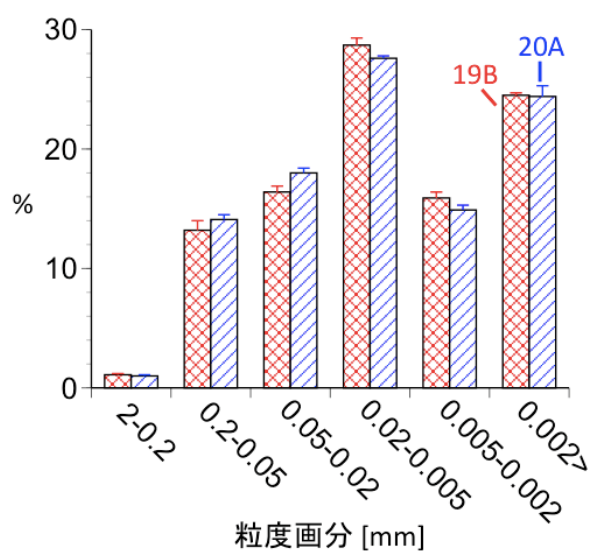


図 5.1.3 各粒度画分の存在割合.

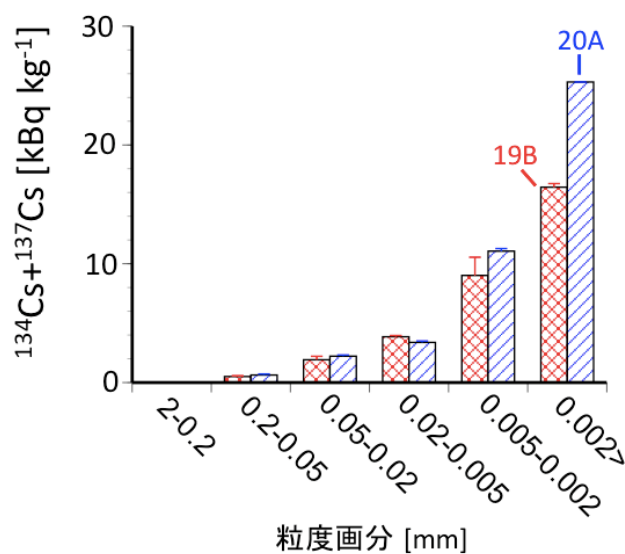


図 5.1.4 各粒度画分の放射性 Cs 濃度.

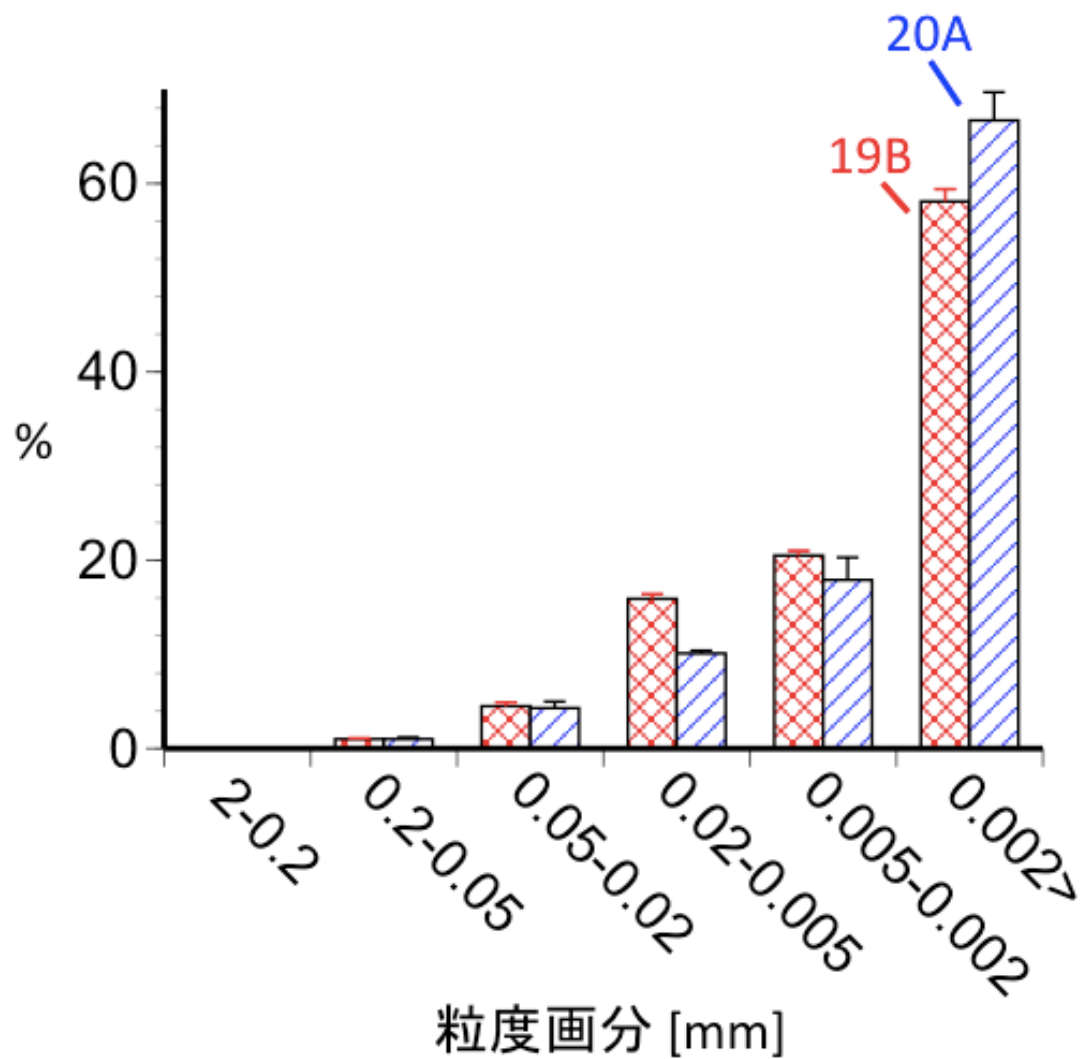


図 5.1.5 各粒度画分における放射性 Cs 含量割合.

画分ごとに分けて測定した放射性 Cs 含量を積算すると、風乾細土として測定した結果の 104-121 %に相当し、粘土～砂などの無機粒子の回収率は低くないので、分画操作中に失われた放射性 Cs は多くない。一方、有機物は過酸化水素で分解したので、有機物に保持されていた放射性 Cs があれば、その大部分は分解過程で同無機成分に再配分される。過酸化水素分解の過程で pH が 3 程度まで低下しうる。また、粒子の分散を促進するため、pH を約 10 に調整した。これらの過程で、無機成分間での放射性 Cs がより安定性の高い方向へ再分配した可能性もあり、図 5.1.5 はそれらの総合的結果である。

図 5.1.5 において 0.2-0.05mm 画分にも放射性 Cs が含まれることの理由を探るために各画分の X 線回折図（粉末法）を取り、図 5.1.6 を得た。0.2-0.02mm 画分には石英と長石の回折線が強く、石英の回折線は 0.02-0.002mm 画分でも最強であった。その一方、2:1 型(1.4nm)および 1:1 型鉱物(0.7nm)の回折ピークも 0.2mm 以下の画分にごく弱くまたは弱く認められた。0.2-0.05mm 画分懸濁物の沈降上面には図 5.1.7 のように黒雲母風化物が認められた。0.05-0.002mm 画分における 1.4nm と 0.7nm の弱い回折ピークはそれぞれの画分に含まれる黒雲母風化物による可能性が考えられる。また、0.005-0.002mm 画分の SEM 像を詳細に見ると、0.002mm 以下の粘土サイズの粒子の凝集体のようなものも認められた（図 5.1.8）。

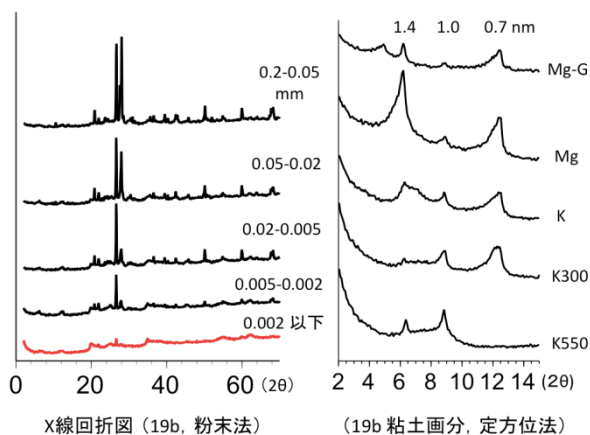


図 5.1.6 地点番号 19b の泥質堆積物における各粒度画分の X 線回折図。

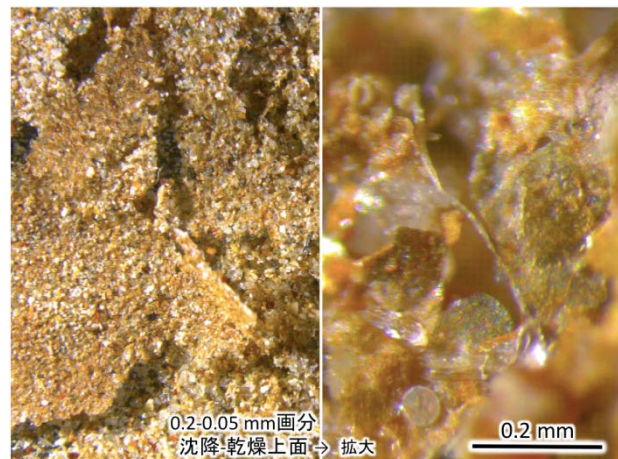


図 5.1.7 地点番号 19b の泥質堆積物 0.2-0.05mm 画分懸濁物の沈降-乾燥上面（左）とその拡大写真（右）。

粘土画分については定方位法で 5 つの処理を行い、スメクタイト，2:1:1～2:1 型中間種鉱物，雲母粘土鉱物，カオリン鉱物，2:1:1 型鉱物などの混合物であった（図 5.1.6）。

黒雲母風化物の底面間隔 1.4nm 部には放射性 Cs が特に保持され易いと考えられる。それが図 5.1.4，図 5.1.5 の 0.2-0.005mm 画分に多少なりとも放射性 Cs が検出された理由の一つではないかと考えられる。

地点番号 20A の泥質堆積物についても同様の検討を行った。結果は両者の地点に近いこともあり、ほぼ同様の結果であった。

19b,
0.005-0.002
mm 画分

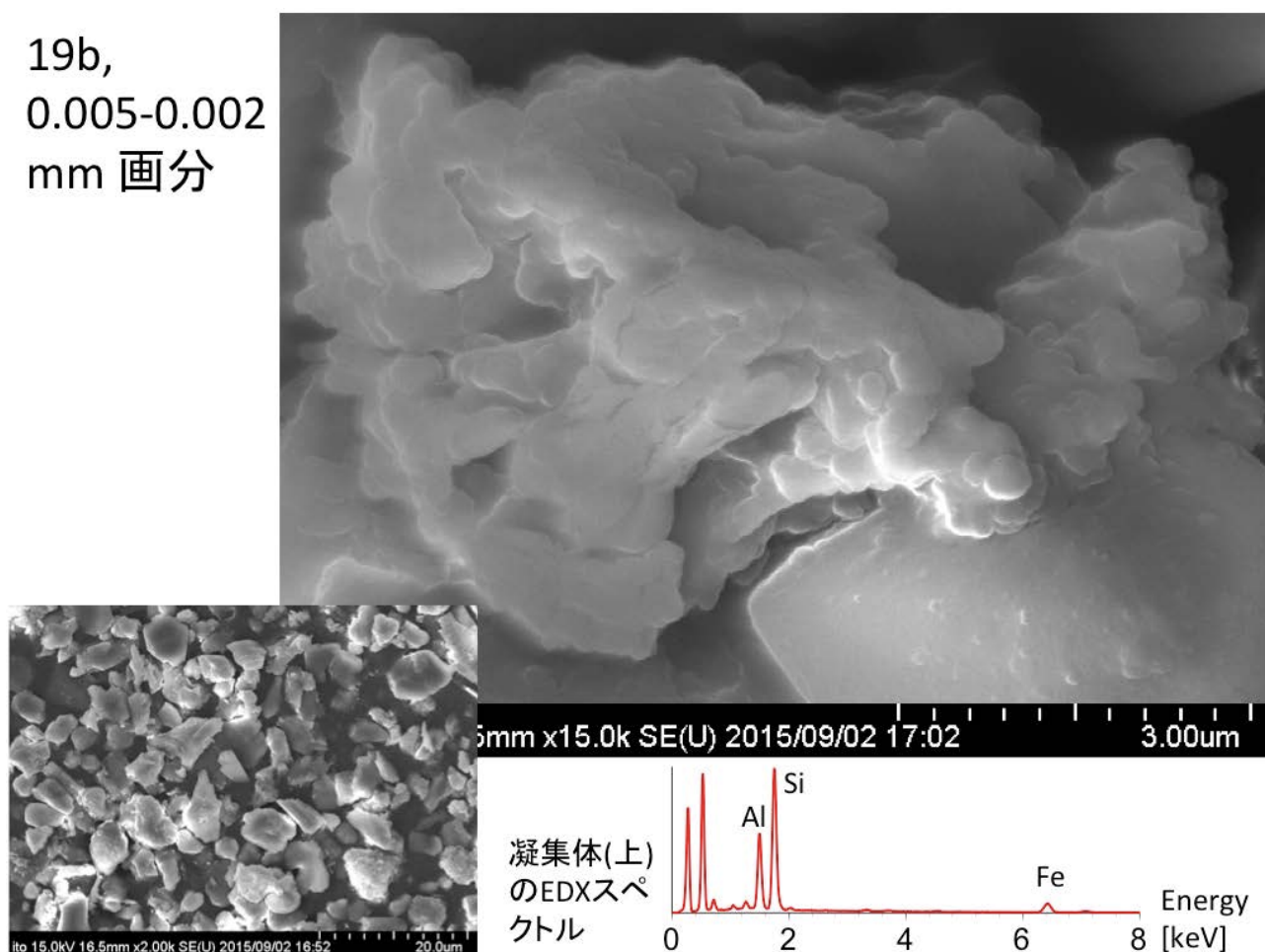


図 5.1.8 地点番号 19b における泥質堆積物の 0.005-0.002mm 画分の SEM 像（左および右上）と EDX スペクトル（右下）.

(2) シルト画分の比重分画と重画分粒子の放射性 Cs

可溶性の状態で降下した放射性 Cs が泥質堆積物上部にうすく層状に検出された理由は上記のように考えることができるが，斑点状に分布する強い放射線を出している物質の存在についてさらに検討を試みた。

IP によれば，地点番号 19B, 20A の泥質堆積物における 0.002-0.005mm 重画分と 0.02-0.005mm 重画分にごく弱く放射線が検出された（図 5.1.9）。その状況は粒子の集合状態の濃淡に対応しているように見られた。これらの弱い放射線は ^{40}K 等による可能性がある。そこで，SEM-EDX により K の元素マップを得ると，図 5.1.10 のように K に富む粒子が認められた。0.002-0.005mm 重画分は両地点の試料とも量が少なく，放射線もほとんど検出されなかった。以上の検討では，斑点状の強い放射線を出す物質を分離することはできなかった。

その物質は泥質堆積物のごく表面付近に存在し，泥質堆積物全体から粒度分画，比重分画によって分離するには数が少ない可能性がある。そこで次に，泥質津波堆積物を水平方向に切断して斑点状の強い放射線を出す物質を確認することにした。

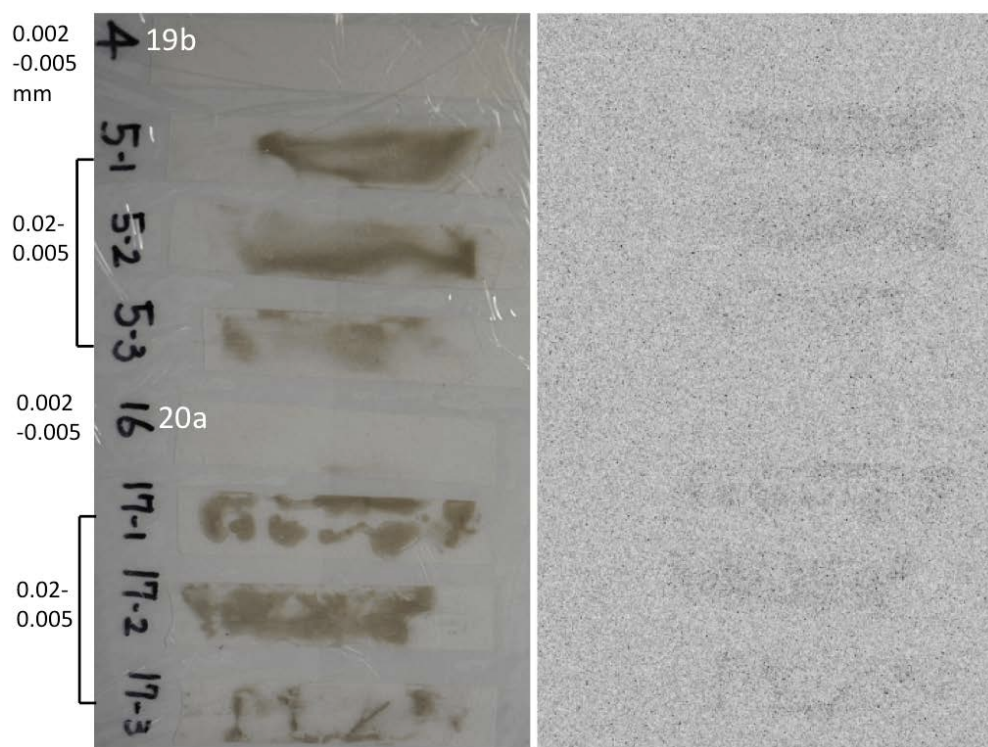


図 5.1.9 両面テープに貼付けた地点番号 19b, 20a の泥質堆積物における 0.002-0.005mm 重画分と 0.02-0.005mm 重画分（左）と IP に感光した放射線の状況（右）.

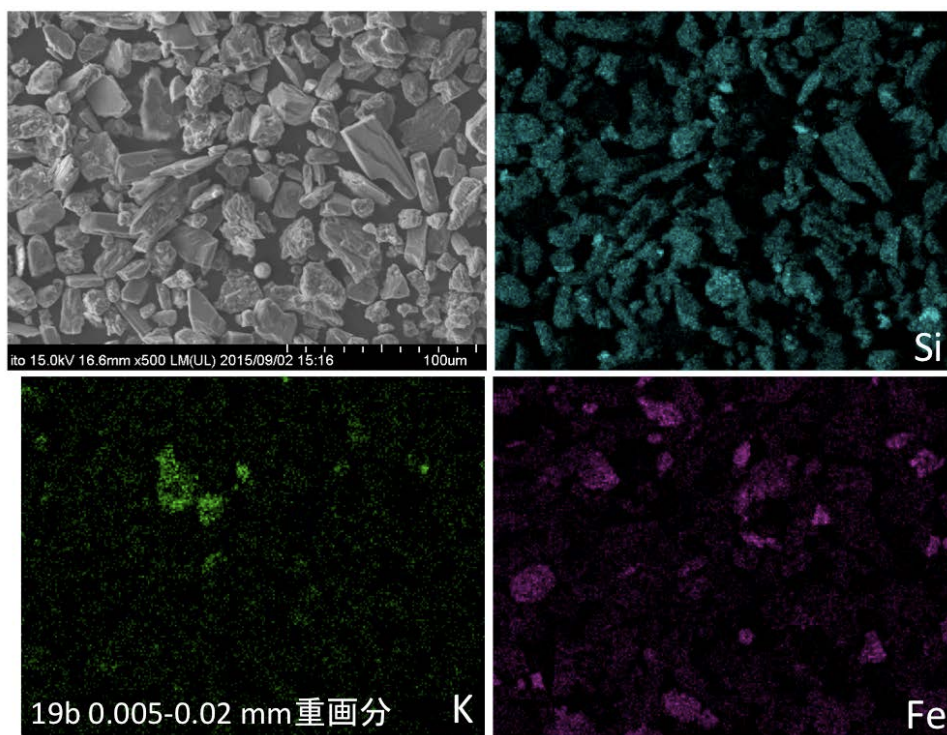


図 5.1.10 19b における 0.005-0.02mm 画分の SEM 像（左上），Si(右上)，K（左下），Fe（右下）の元素マップ。

(3) 津波堆積物の水平切断試片における放射性 Cs の分布および含量

2～3mm の薄い水平断片にすると斑点状の放射線の強い部分が多い試料（図 5.1.11）は Ge 半導体による放射性 Cs 濃度も高い傾向にあった（図 5.1.12）。即ち、地点 20A と 23A の表面断片には両面とも多くの強い放射線を出す斑点が認められ（図 5.1.11）、それらの試料の放射性 Cs 濃度も高かった（図 5.1.12）。しかし、20A と 23A の 2 番面、3 番目の断片の放射性 Cs 濃度は低く、泥質堆積物の厚さは 20A で約 18mm、23A で約 13mm であり、堆積物全体とすれば、4～6 倍以上に希釈された測定値となっていた。2A では斑点状の放射線の強い部分の数は少なく、2 番目、3 番目の断片もやや高いある程度高い放射性 Cs 濃度を示した。このように泥質堆積物の放射性 Cs 濃度に対する斑点状分布の寄与は地点ごとに変化があると見られる。20A、23A の泥質堆積物の表面 2～3mm を使うと斑点状に放射線の強い物質を分離できるかも知れない。

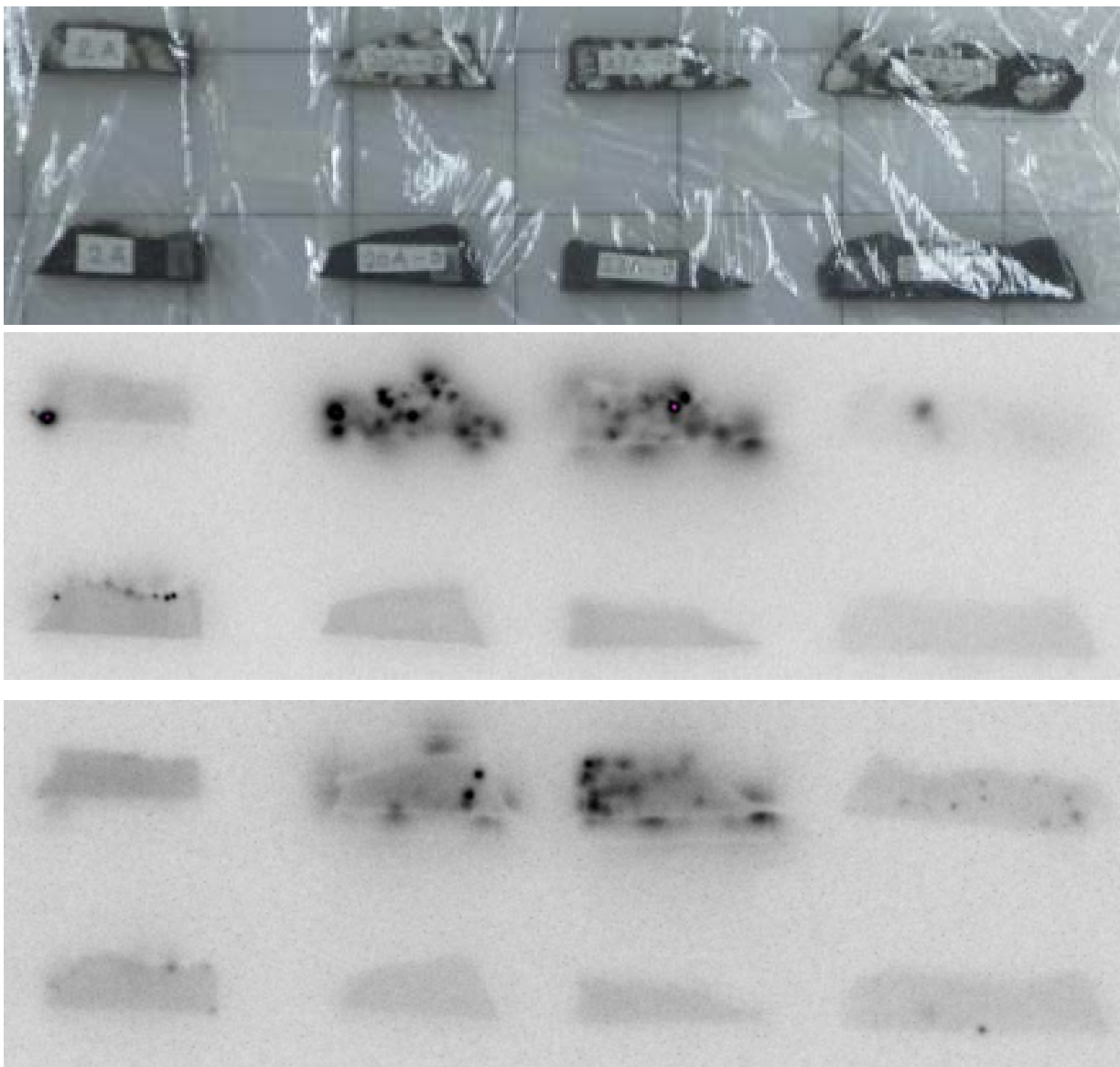


図 5.1.11 泥質津波堆積物の水平断片写真（上）とその IP 露光画像（中）およびその裏面の IP 露光画像（下）. 上と中の画像と位置が対応するように、下（裏面）の画像を反転して示した。

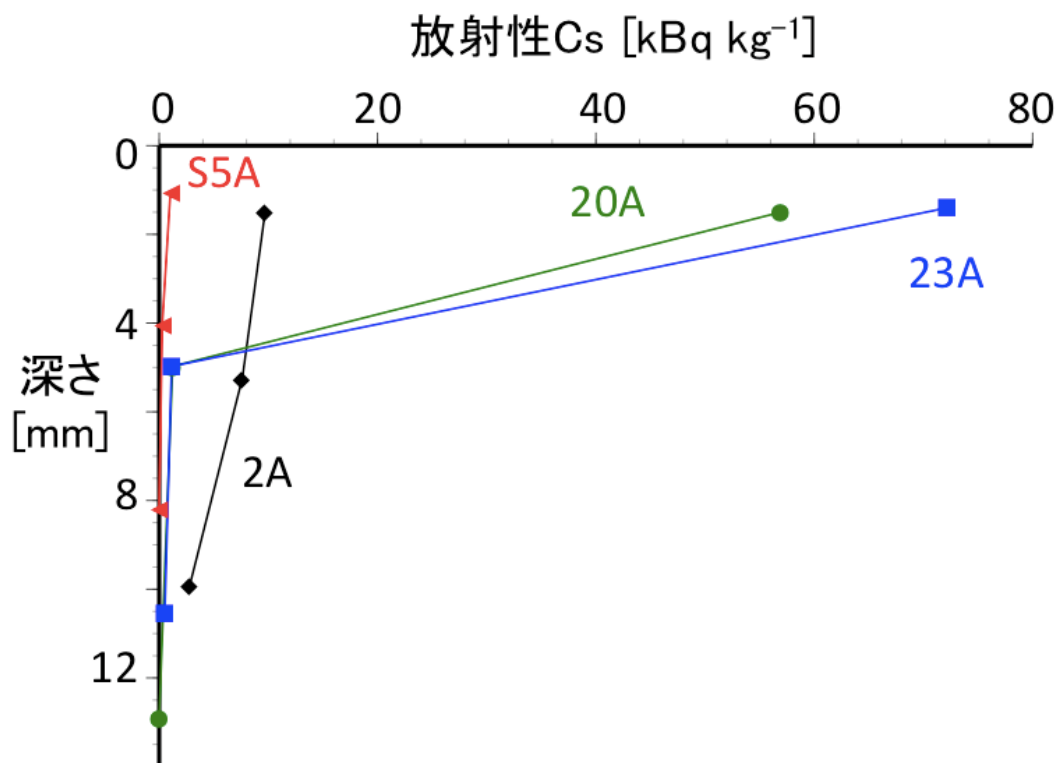


図 5.1.12 泥質津波堆積物の水平断片における放射性 Cs 濃度の垂直分布. 各プロットの深さは堆積物表面からそれぞれの断片の中央部の位置までの深さである.

5. 1. 5 実施研究のまとめ

前年までに、宮城県沿岸部の泥質津波堆積物の垂直断面における放射性物質の濃度は斑点状に高い場所と層状にごく薄く存在する部分があり、沈着した放射性 Cs の形態に 2 種類あることが示唆された。そのうち、放射性物質濃度の高い物質を濃縮するために泥質津波堆積物を粒度別に分画した所、粘土画分に 6～7 割の放射性 Cs が保持されていた。しかし、シルト画分と中～細砂画分にも少量の放射性セシウムが分布した。シルト画分から重画分を分離して、放射性 Cs 濃度の高い粒子を IP で検出しようとしたが、見つからなかった。そこで、改めて泥質津波堆積物を水平断片に分けて、放射性 Cs 濃度を IP と Ge 半導体検出器で測定した所、二つの地点で表面から 3mm の深さの所に斑点状の放射性物質の高濃度部があり、放射性 Cs 濃度も高かった。それらの試料の斑点状に放射性物質濃度の高い部分の泥質堆積物全体としての放射性 Cs 濃度への寄与は有意ではないかと推察された。

5. 1. 6 今後の課題

泥質津波堆積物において、斑点状に濃度の高い部位に含まれる物質を分離できるかどうか、検討が望まれる。

5. 1. 7 参考文献

- 1) Adachi, K., Kajino, M., Zaizen, Y. and Igarashi, Y., Emission of spherical cesium-bearing

particles from an early stage of the Fukushima nuclear accident. Sci. Rep. 3, 2554 (2013).

- 2) 中西友子(2013) 土壤汚染 フクシマの放射性物質のゆくえ、NHK ブックス[1208]
- 3) 南條正巳, 農地における塩害の概況とその修復, 日本農学会編、シリーズ 21 世紀の農学, 東日本大震災からの農林水産業と地域社会の復興, 養賢堂, p.1-19 (2013)
- 4) Nanzyo, M., H. Kanno, and A. Takeda, Vertical distribution of radiocesium in side bar deposits of the Utsushi and Agano rivers, Japan, Clay Science, 18[2], 43-52 (2014)

5.2 汚染ため池底土の特徴の検討

5.2.1 研究報告の概要

福島県相馬郡飯舘村のため池底土において除染を行なうにあたって必要なデータとして、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、ため池内での放射性セシウムの水平分布や流れ込んでくるセシウムの状況について調査した。

飯舘村のため池 7 箇所において、堆積物のコア試料の採取と深度方向の比放射能測定を行った。また、ため池 2（外内）内における放射性セシウム線量のマッピング調査を実施した。

飯舘村のため池 7 箇所において採取した堆積物コア試料の比放射能測定を行った結果、堆積物中の放射性セシウムの深さ方向の分布については、表層から概ね 20 cm 以内に留まることが確認された。また、ため池 2 における底質の線量マッピングから、特に流入口付近で放射性セシウムの濃度が高いことが明らかとなり、周辺集水域からの放射性セシウムの流入が継続的にあることが推察された。

5.2.2 実施報告の背景・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セシウムに関する調査が行われている¹⁻⁶⁾。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 ($^{134}\text{Cs}+^{137}\text{Cs}$) が検出されている^{7,8)}。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示されている⁵⁾ (図 5.2.1)。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。福島県において、主たる産業が農業である地域においては、農業用水用のため池が数多く存在しているため、H26 年度から試験的なため池の除染も開始されている。ため池における底土の放射性セシウムの実態把握は、除染の方法を検討する上で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高濃度の放射性セシウムを含む底土を下流域に影響なくかつ効率的に回収することができれば、減容化に繋げることができる。

そこで本研究では、福島県相馬郡飯舘村のため池底土において除染を行なうにあたって必要なデータとして、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、ため池内での放射性セシウムの水平分布や流れ込んでくるセシウムの状況について明らかにすることを目的とした。

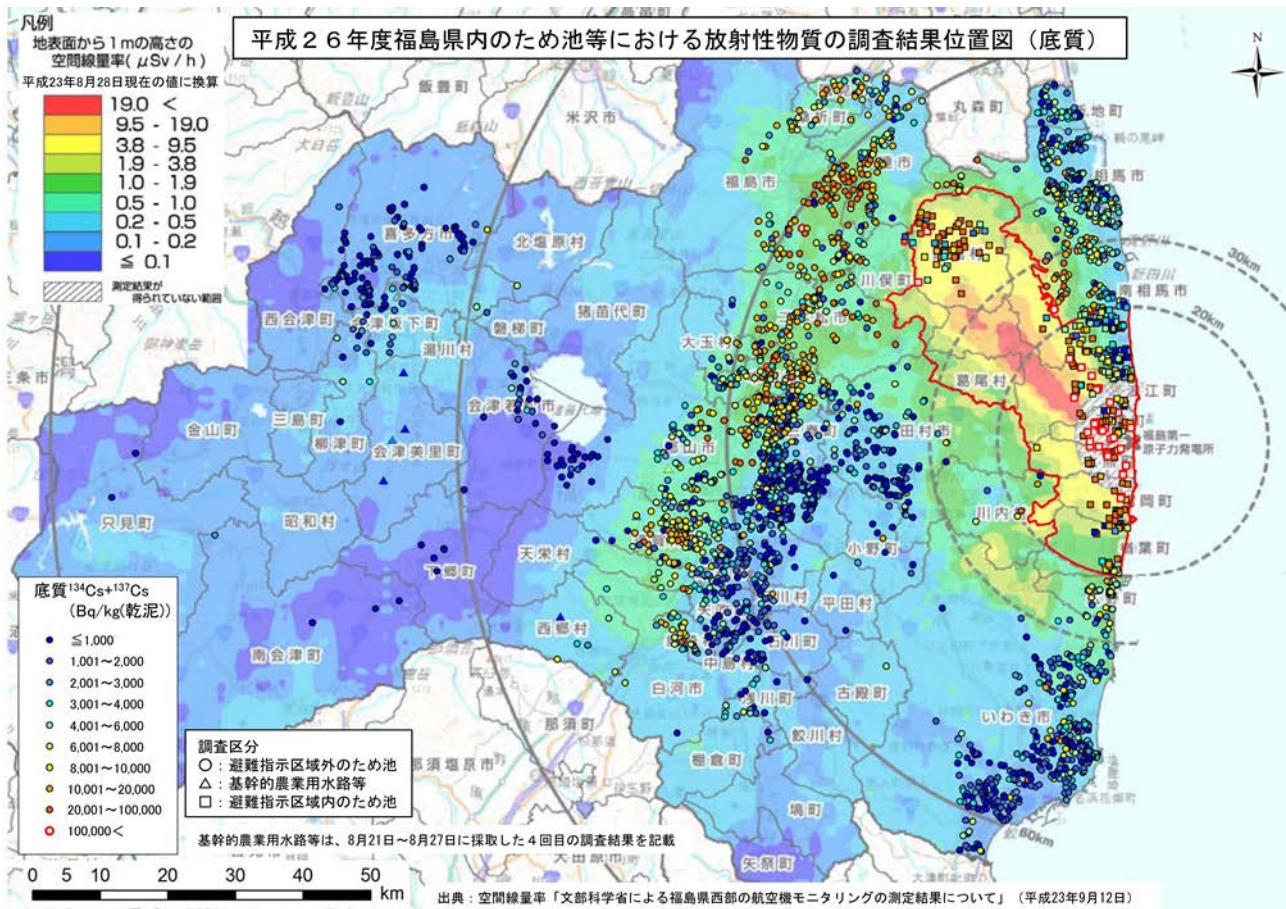


図 5.2.1 底質中の放射性セシウム ($^{134}\text{Cs}+^{137}\text{Cs}$) 比放射能と空間線量率との関係⁵⁾
 (東北農政局「平成 26 年度福島県内のため池等における放射性物質の調査結果について」(平成 27 年 3 月 24 日公表) より引用)

5.2.3 試験方法

ため池調査と試料採取は 2015 年 11 月 30 日~12 月 4 日に実施し、福島県相馬郡飯舘村の村役場周辺の 7 つの地点にて行った(図 5.2.2)。7 つの地点の地名と場所は、ため池 1 (野沢:N37°40'49", E140°45'1"), ため池 2 (外内:N37°40'11", E140°43'24"), ため池 3 (白坂:N37°41'9", E140°42'10"), ため池 4 (市沢:N37°41'46", E140°42'52"), ため池 5 (大宮作:N37°42'4", E140°44'50"), ため池 6 (股田川:N37°42'50", E140°46'16"), ため池 7 (大火第一:N37°40'28", E140°42'14") である。

ため池底土のコア試料は、打込式柱状採泥器である佐竹式コアサンプラー(株式会社離合社製)を用いてため池の中央部において採取した。採泥管には、内径 5.4 cm, 長さ 50 cm のアクリル管を用いた。採取したコア試料については堆積物表面から 1 cm ごとに現地においてカットした。カットした各試料はチャック付きポリエチレン袋に封入し、 ^{134}Cs および ^{137}Cs の γ 線スペクトル測定に供した。 γ 線スペクトル測定には、Ge 半導体検出器を用いた。 ^{134}Cs については 604.7 keV, ^{137}Cs については 661.6 keV の強度を用いて ^{134}Cs および ^{137}Cs の放射能を求め、湿潤試料 1 kg 当りの放射性セシウム ($^{134}\text{Cs}+^{137}\text{Cs}$) の比放射能を算出した。

ため池 2（外内）内の底土表面における線量当量率の測定を土中挿入方式のフィールドサーベイメーター（株式会社ジオファイブ製）を用いて実施した。サーベイメーターによる測定中にセンサ部が底土表面で安定に固定化できるように、センサの先端部に円形の金網を取り付けた（図 5.2.3）。ため池内の各地点において、ボートからサーベイメーターのセンサを下ろし、底土表面で 1 分間静置させて安定した線量当量率を計測した。計測位置情報についてはボート上にて GPS で測定を行った。

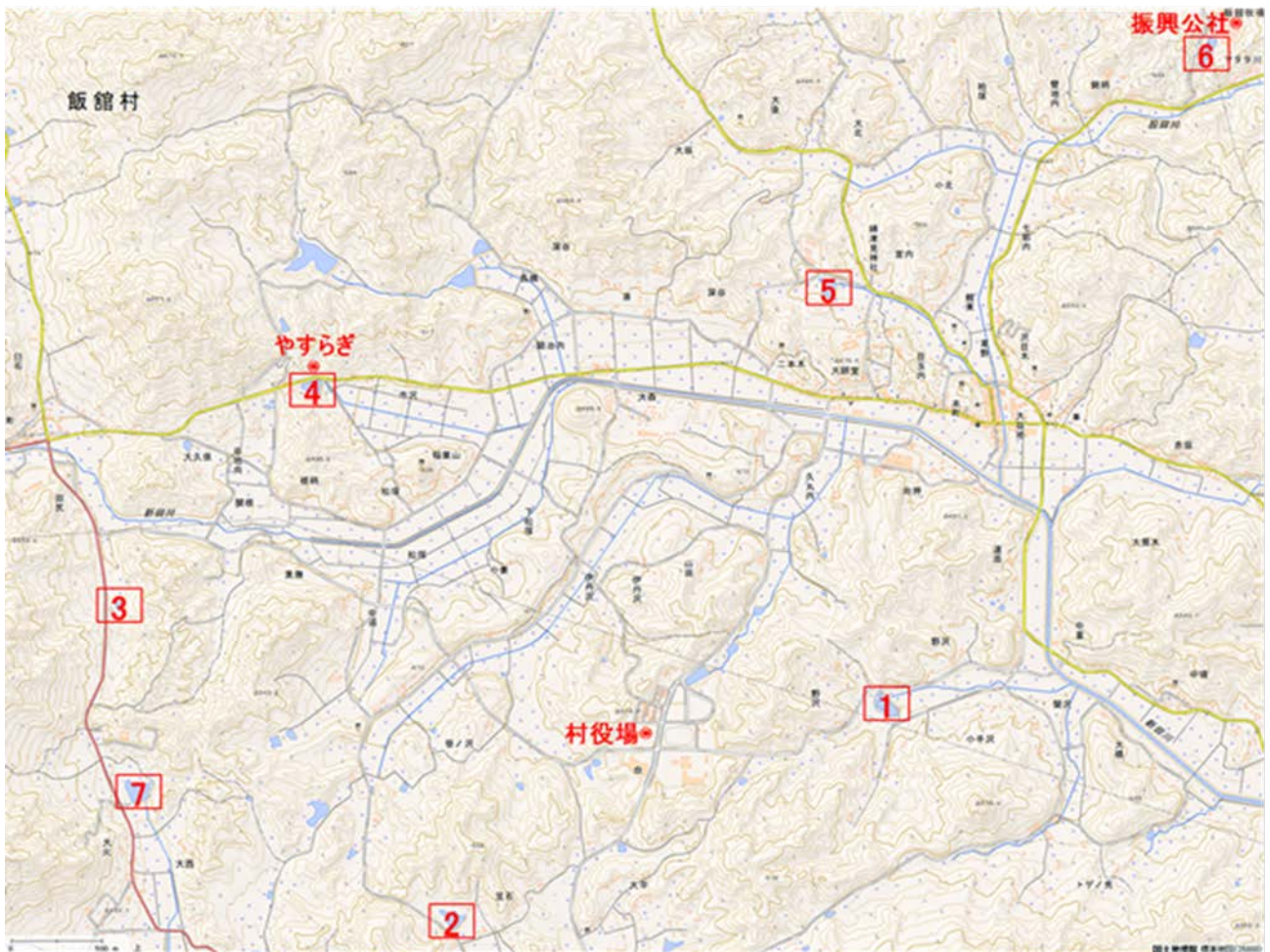


図 5.2.2 福島県相馬郡飯館村のため池調査地点
（国土地理院電子地形図 25000 に加筆）



図 5.2.3 土中挿入方式フィールドサーベイメーター（株式会社ジオファイブ製）写真

5.2.4 実施研究の結果

5.2.4.1 ため池底土コア試料における放射性セシウムの深度分布

7 箇所のため池において採取した底土コア試料の鉛直方向の放射性セシウム (^{134}Cs および ^{137}Cs) の分布および $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比を図 5.2.4 から図 5.2.10 に示す。放射性セシウムの比放射能は、測定を実施した 2015 年 12 月時点の値で表す。

ため池 1 (野沢) の底土コア試料では、堆積物表面から深度 12-13 cm まで比放射能は徐々に増加し、深度 12-13 cm 試料において最大値 12,300 Bq/kg-wet となり、それ以深では比放射能の減少が認められた (図 5.2.4)。 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比の深度変化は、試料分取した深度 20-21 cm までほぼ一定しており、値はおおよそ 0.25 であった (図 5.2.4)。

ため池 2 (外内) の底土コア試料では、堆積物表面から深度 9-10 cm まで比放射能は徐々に増加し、深度 9-10 cm 試料において最大値 9,900 Bq/kg-wet となり、それ以深では比放射能の漸移的な減少が認められた (図 5.2.5)。 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比の深度変化は、信頼できる値が算出できた深度 18-19 cm まで 0.25 でほぼ一定であった (図 5.2.5)。

ため池 3 (白坂) の底土コア試料では、堆積物表面から深度 9-10 cm まで比放射能は比較的強く一定しており、深度 11-12 cm にかけて急激に増加し、深度 11-12 cm 試料において最大値 9,100 Bq/kg-wet を示した。深度 11-12 cm 以深では比放射能の急激な減少が認められた (図 5.2.6)。このような放射性セシウムの深度分布の要因として、ため池 3 (白坂) の上流において行われている土木工事の影響で、雨水により大量の碎屑物の流入が引き起こされていることが考えられる。 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比の深度変化は、試料分取した深度 14-15 cm までおおよそ 0.25 でほぼ一定であった (図 5.2.6)。

ため池 4 (市沢) の底土コア試料では、堆積物表面から深度 9-10 cm まで比放射能は約 10,000 Bq/kg-wet の高い値となっており、それ以深では比放射能の急激な減少が認められた。深度 22-23 cm 以深では、ほとんど放射性セシウムの検出はされなかった (図 5.2.7)。 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比の深度変化は、信頼できる値が算出できた深度 11-12 cm までほぼ一定しており、値はおおよそ 0.25 であった (図 5.2.7)。

ため池 5 (大宮作) の底土コア試料では、堆積物表層における比放射能が高く、表面からの深度 1-2 cm 試料において最大値 10,000 Bq/kg-wet を示した。深度 1-2 cm 以深では比放射能の漸移的な減少が認められた (図 5.2.8)。 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比の深度変化は、信頼できる値が算出できた深度 7-8 cm まで 0.25 でほぼ一定であった (図 5.2.8)。

ため池 6 (股田川) の底土コア試料では、堆積物表面から深度 4-5 cm まで比放射能は徐々に増加し、深度 4-5 cm 試料において最大値 9,100 Bq/kg-wet となり、それ以深では比放射能の急激な減少が認められた。深度 15-16 cm 以深では、ほとんど放射性セシウムの検出はされなかった (図 5.2.9)。 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比の深度変化は、信頼できる値が算出できた深度 7-8 cm までほぼ一定しており、値はおおよそ 0.25 であった (図 5.2.9)。

ため池 7 (大火第一) の底土コア試料では、堆積物表層の比放射能はおおよそ 5,000 Bq/kg-wet であり、深度 11-12 cm にかけて徐々に増加する傾向を示した。深度 11-12 cm 試料において最大値 10,100 Bq/kg-wet を示し、それ以深では比放射能の急激な減少が認められた。深度 21-22 cm 以深では、ほとんど放射性セシウムの検出はされなかった (図 5.2.10)。 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比の深度変化は、信頼できる値が算出できた深度 15-16 cm までほぼ一定しており、値はおおよそ 0.25 であった (図 5.2.10)。

7 箇所のため池において採取した底土コア試料中の放射性セシウムの比放射能は、コア表面から概ね深度 20 cm 程度まで検出された。湿潤試料 1 kg 当りの放射性セシウム ($^{134}\text{Cs}+^{137}\text{Cs}$) の比放射能は、最も高いもので 12,300 Bq/kg-wet (ため池 1 (野沢), 深度 12-13 cm 試料) であった。調査を行ったため池の底土は、静穏な環境で堆積している状況ではなく、水深が浅いことから強風や降水など気象変化による攪乱、また生物活動による擾乱などの影響を受けている。このことから、計測された放射性セシウムの鉛直方向の分布における比放射能のピークが、原発事故当初の汚染を反映したものと判断できないが、調査時点では放射性セシウムを含む碎屑物の移行と堆積が継続的に起きていることが推察される。また原発事故後、底土の擾乱はおよそ深度 20 cm 以深では生じておらず、放射性セシウムの拡散も深度 20 cm 以浅に止まることが示された。

7 箇所のため池で採取した底土コア試料における $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比は、全ての試料で概ね 0.25 であった。原発事故当初のこの地域における $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比は、0.9 ~1.0 と報告されている^{9, 10)}。 ^{134}Cs の半減期は約 2 年、 ^{137}Cs の半減期は約 30 年であることから、原発事故からおおよそ 4 年 9 ヶ月経過した調査時点でのそれぞれの放射線量の減衰割合から概算される $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比は約 0.25 程度となり、測定から得られた結果と調和的であった。

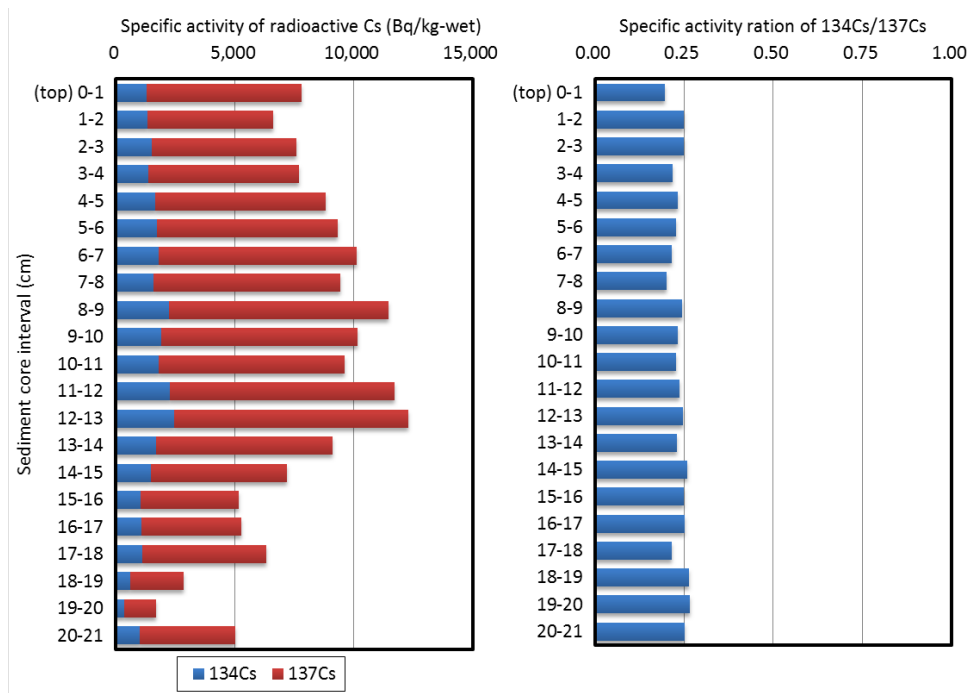


図 5.2.4 ため池 1 (野沢) の底土コア試料における放射性セシウム (^{134}Cs と ^{137}Cs) の比放射能 (左) および $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比 (右) の深度変化

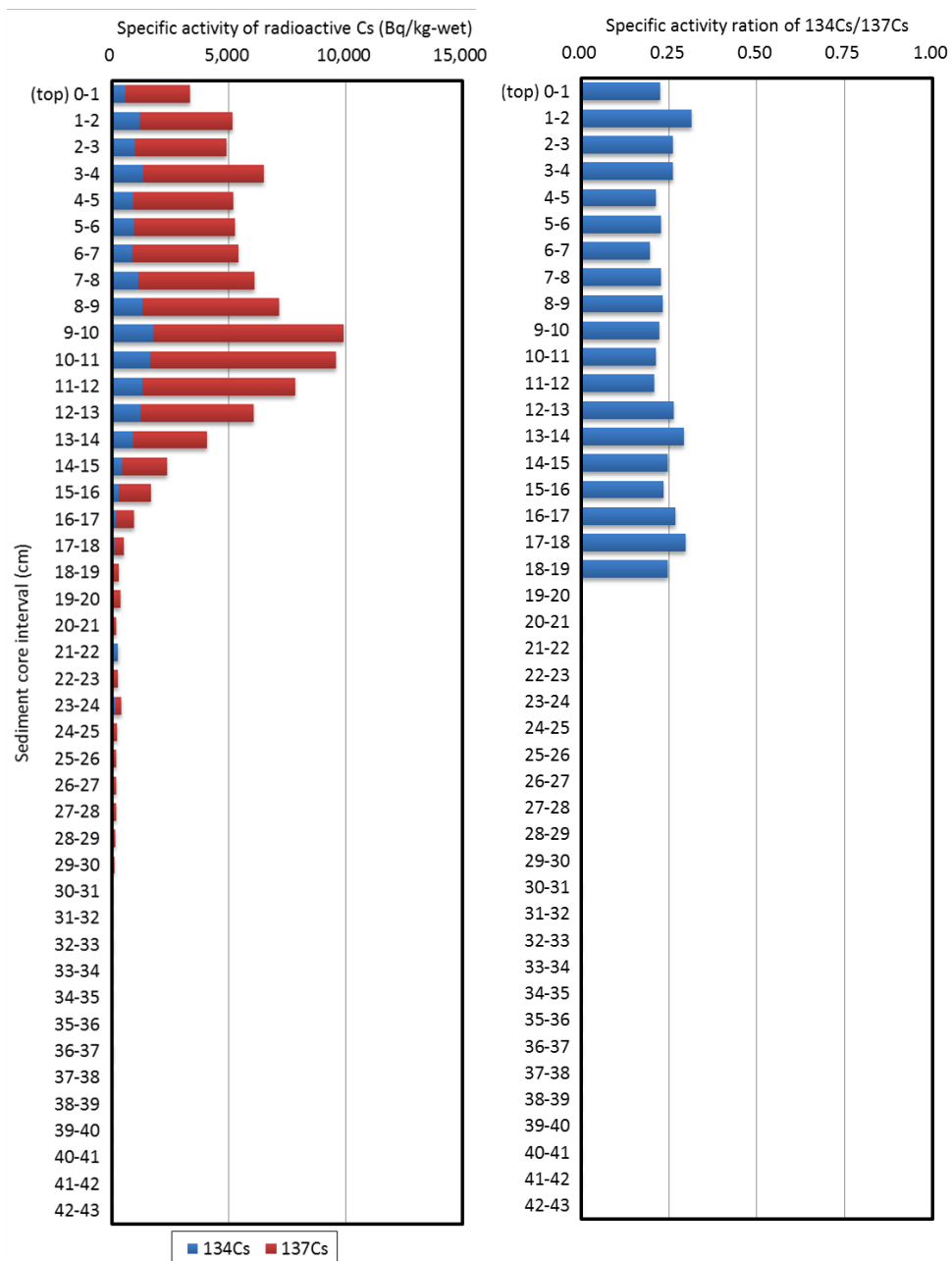


図 5.2.5 ため池 2（外内）の底土コア試料における放射性セシウム（¹³⁴Cs と ¹³⁷Cs）の比放射能（左）および ¹³⁴Cs/¹³⁷Cs 放射能比（右）の深度変化

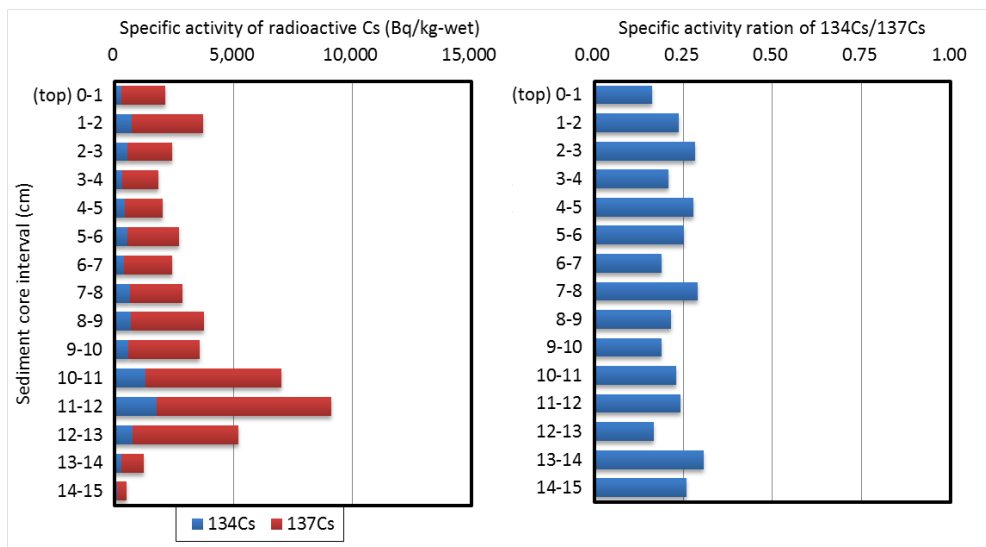


図 5.2.6 ため池 3（白坂）の底土コア試料における放射性セシウム（ ^{134}Cs と ^{137}Cs ）の比放射能（左）および $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比（右）の深度変化

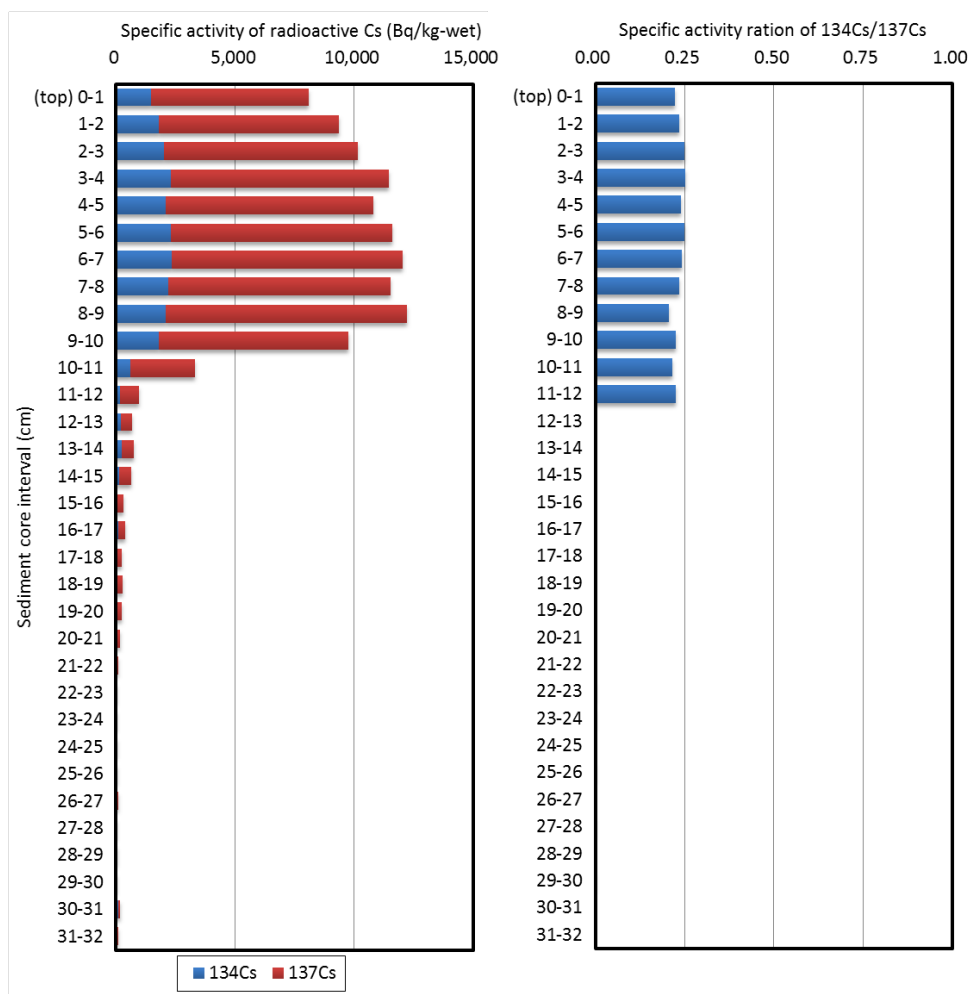


図 5.2.7 ため池 4（市沢）の底土コア試料における放射性セシウム（ ^{134}Cs と ^{137}Cs ）の比放射能（左）および $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比（右）の深度変化

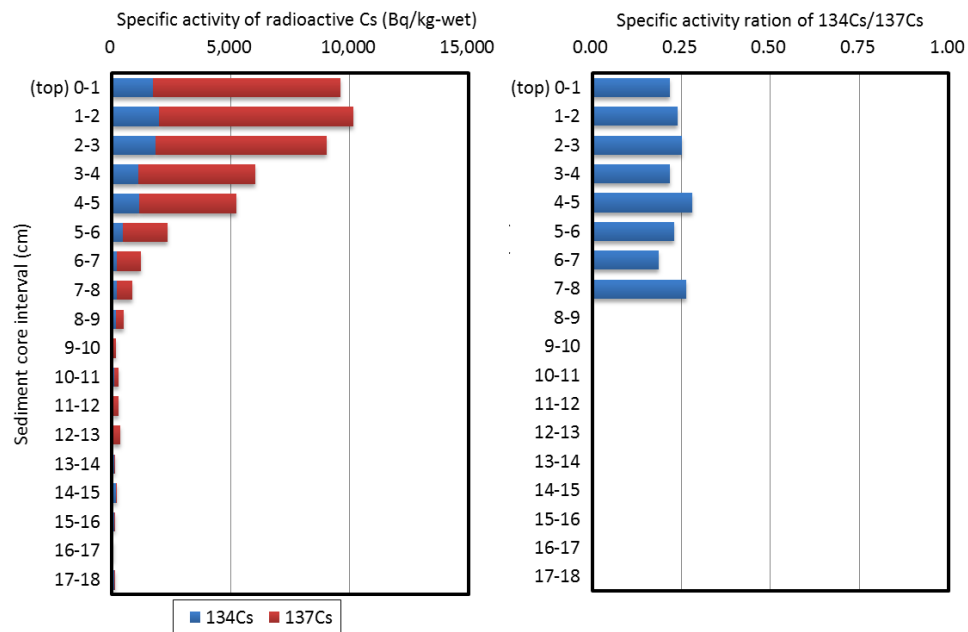


図 5.2.8 ため池 5 (大宮作) の底土コア試料における放射性セシウム (^{134}Cs と ^{137}Cs) の比放射能 (左) および $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比 (右) の深度変化

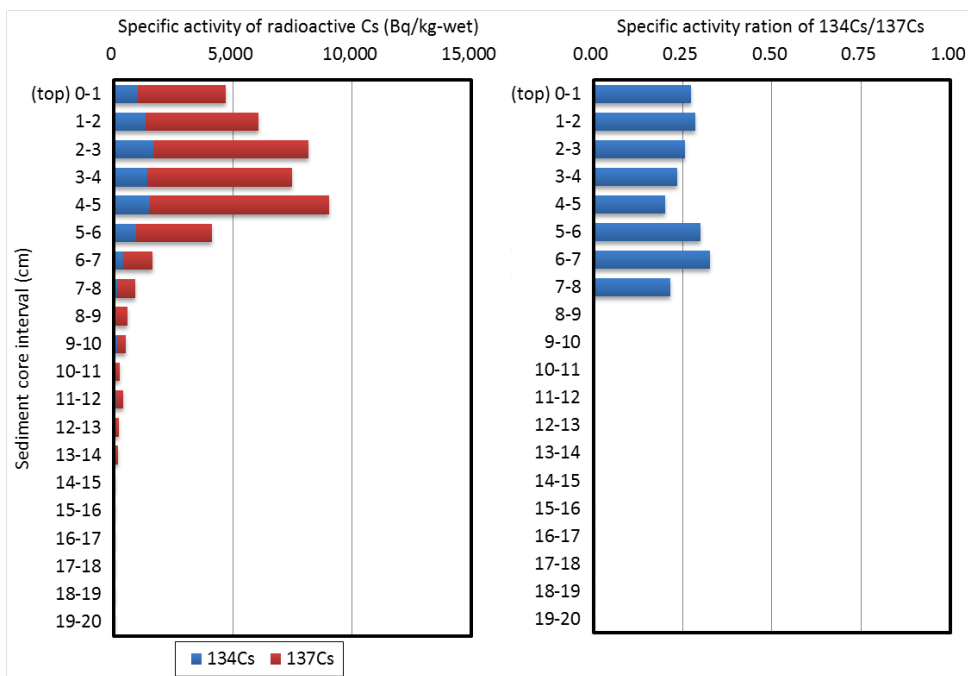


図 5.2.9 ため池 6 (股田川) の底土コア試料における放射性セシウム (^{134}Cs と ^{137}Cs) の比放射能 (左) および $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比 (右) の深度変化

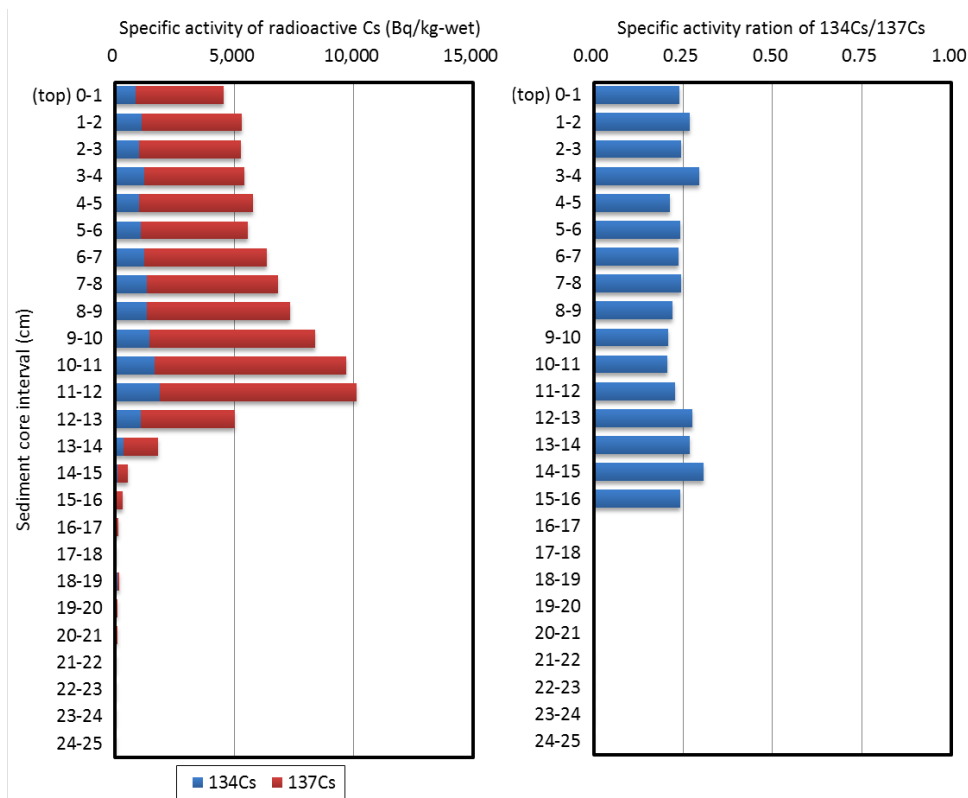


図 5.2.10 ため池 7(大火第一)の底土コア試料における放射性セシウム(^{134}Cs と ^{137}Cs)の比放射能 (左) および $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比 (右) の深度変化

5.2.4.2 ため池内における放射性セシウム線量当量率のマッピング

ため池 2 (外内) における底土表面での線量当量率の測定結果を、小型無人航空機を使ってデジタルカメラで撮影したため池の全景写真の上にマッピングした(図 5.2.11)。ため池 2 (外内) では、特に南側と西側に位置する流入口付近や南東側の辺縁部において放射性セシウムの線量当量率が $1.0 \mu\text{Sv/h}$ を超える高い値が計測された。ため池の中央部においては、 $1.0 \mu\text{Sv/h}$ を超える値は計測されなかった。

ため池 2 (外内) では H26 年冬に除染作業が行われたため、ため池中央部において線量当量率が低くなっていることが可能性として考えられる。また流入口付近で放射性セシウムの濃度が高いことから、現在でも周辺集水域からの放射性セシウムの流入が継続的にあることが推察される。

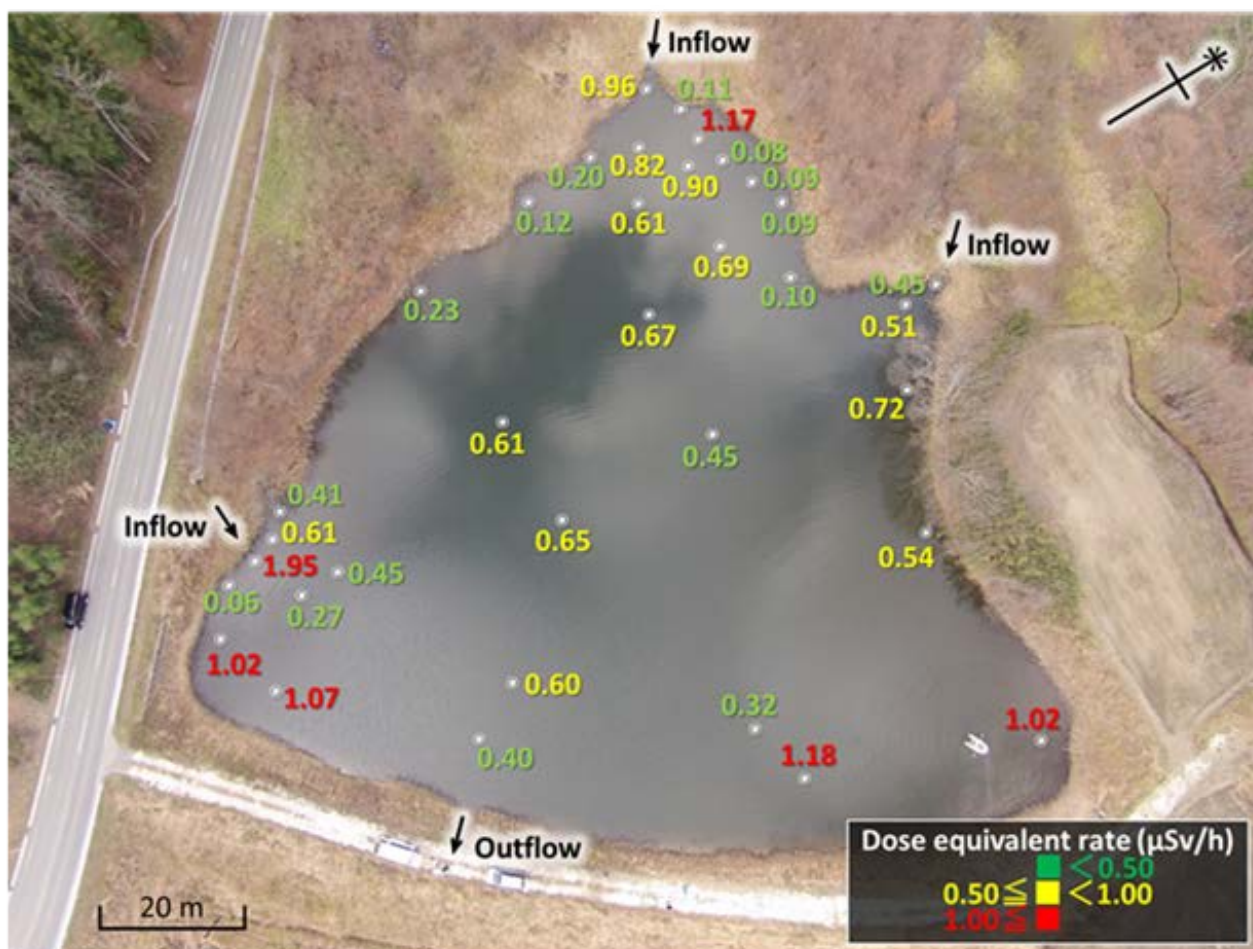


図 5.2.11 ため池 2（外内）における底土表面での線量当量率のマッピング
(2015 年 12 月 2 日測定)

5.2.5 実施研究のまとめ

福島県相馬郡飯舘村の 7 箇所のため池において、底土コア試料の採取と深度 1 cm ごとの試料分画における放射性セシウムの比放射能測定を行った結果、コア表面から概ね深度 20 cm 程度まで放射性セシウムが検出された。また多くに場合、放射性セシウムの比放射能はコア試料の深度が深くなるにつれて減少する傾向が認められた。湿潤試料 1 kg 当りの放射性セシウム ($^{134}\text{Cs} + ^{137}\text{Cs}$) の比放射能は、最も高いもので 12,300 Bq/kg-wet (ため池 1 (野沢), 深度 12-13 cm 試料) であった。調査を行ったため池の底土は、静穏な環境で堆積している状況ではなく、水深が浅いことから強風や降水など気象変化による攪乱、また生物活動による擾乱などの影響を受けている。このことから、計測された放射性セシウムの鉛直方向の分布における比放射能のピークが、原発事故当初の汚染を反映したものとは判断できないが、調査時点では放射性セシウムを含む碎屑物の移行と堆積が継続的に起きていることが推察された。また原発事故後、底土の擾乱はおよそ深度 20 cm 以深では生じておらず、放射性セシウムの拡散も深度 20 cm 以浅に止まることが示された。

また、ため池 2（外内）における底土表面での線量当量率の測定を実施した結果、特に南側と西側に位置する流入口付近や南東側の辺縁部において放射性セシウムの線量当量率が 1.0 $\mu\text{Sv/h}$ を超える高い値が計測された。ため池 2（外内）では H26 年冬に除染作業が行われたため、ため池中央部において線量当量率が低くなっていることが可能性として考えられた。また流入口付近で放射性セシウムの濃度が高いことから、現在でも周辺集水域からの放射性セシウムの流入が継続的にあることが推察された。

5.2.6 今後の課題

ため池の底土における堆積状況において、深度が深くなるにつれて放射性セシウム濃度が低くなる現象の解明が求められる。また堆積状況の把握と存在形態の把握により、適切なため池の除染方法等についての提言を行う必要がある。

またため池における放射性セシウム濃度分布の継続的な測定から、集水域の把握および、ため池に移行する放射性セシウム量の把握などについての把握を行う必要性がある。

5.2.7 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，日本原子力学会和文論文誌，11，255-271.
- 2) H. Kato, Y. Onda, M. Teramage (2012) Depth distribution of ^{137}Cs , ^{134}Cs , and ^{131}I in soil profile after Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident, J. Environ. Radioact., 111, 59-64.
- 3) Y. Aoi, K. Fukushi, T. Itono, N. Kitadai, K. Kashiwaya, H. Yamada, T. Hatta, Y. Manpuku (2014) Distribution and mineralogy of radioactive Cs in reservoir sediment contaminated by the Fukushima nuclear accident, J. Miner. Petrol. Sci., 109, 23-27.
- 4) K. Yoshimura, Y. Onda, T. Fukushima (2014) Sediment particle size and initial radiocesium accumulation in ponds following the Fukushima DNPP accident, Sci. Rep., 4, 4514.
- 5) 東北農政局，平成 26 年度福島県内のため池等における放射性物質の調査結果について，2015 年 3 月 24 日公表．
- 6) M. Kaneko, H. Iwata, H. Shiotsu, S. Masaki, Y. Kawamoto, S. Yamasaki, Y. Nakamatsu, J. Imoto, G. Furuki, A. Ochiai, K. Nanba, T. Ohnuki, R. C. Ewing, S. Utsunomiya (2015) Radioactive Cs in the severely contaminated soils near the Fukushima Daiichi nuclear power plant, Front. Energy Res., 3, 37.
- 7) 福島民報，2012 年 2 月 18 日掲載．
- 8) 日本経済新聞，2013 年 11 月 26 日掲載．
- 9) N. Kinoshita, K. Sueki, K. Sasa, J. Kitagawa, S. Ikarashi, T. Nishimura, Y.-S. Wong, Y. Satou, K. Handa, T. Takahashi, M. Sato, T. Yamagata (2011) Assessment of individual radionuclide distributions from the Fukushima nuclear accident covering central-east

Japan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 108, 19526-19529.

- 10) 小森昌史, 小豆川勝見, 野川憲夫, 松尾基之 (2013) $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比を指標とした福島第一原子力発電所事故に由来する放射性核種の放出原子炉別汚染評価, BUNSEKI KAGAKU, 62, 475-483.

6. 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、国立研究開発法人産業技術総合研究所、一般財団法人電力中央研究所の5大学・2国立研究開発法人・1一般財団法人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「放射性元素と粘土鉱物との吸着・固着・脱着機構の解明と化学的安定性の検討」及び「汚染廃棄物減容法の開発とその技術レファレンスへの検討」を設定し、放射性物質の粘土鉱物などへの吸脱着挙動解明により、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、サブテーマ「放射性元素と粘土鉱物との吸着・固着・脱着機構の解明と化学的安定性の検討」に関しては、①Cs 特異吸着サイトのナノ材料科学による検討、および②粘土鉱物・ゼオライトの化学的・バルク状態での吸脱着機構に関する検討を進めた。また、サブテーマ「汚染廃棄物減容法の開発とその技術レファレンスへの検討」に関しては、①実汚染土壌の特徴およびその吸着・除去・減容の検討、及び②福島県飯館村での実施研究（1回）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。

6.1 Cs 特異吸着サイトのナノ材料科学による検討

1) TOF-SIMS を用いた粘土鉱物への安定 Cs 吸着状態の可視化

単結晶天然マイカや表面に単結晶ライクな面を持つ福島産バーミキュライトを利用して、深さ方向のスパッタ時間と深さの関係を調べた。深さプロファイルを通常よりも時間をかけて測定したところ、思いもかけず、各構成元素の振動パターンが明瞭に観測された。マイカの場合は、 K^+ が層間に入っているため、層状にスパッタされるのであれば、Al や Si からなる酸化物のブロックに挟まれた K^+ イオンの位相が異なるはずである。実験では、ほぼ同位相でそれぞれの構成元素の振動が観測されたことを考えると、面内で不均一にスパッタが行われるが、各ブロックが全て除去されるまで、次のブロックがスパッタされることがないことを示唆している。今後、この振動が c 軸方向の格子定数と関係があるかどうかを AFM 等で確かめ、スパッタ時間を、深さ（距離）に変換するための基礎的な実験を行う予定である。

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)粘土鉱物のスパッタ速度の定量評価法を他のナノ評価法(AFM 等)と組み合わせる事によって確立する。

(2)単結晶を用いた Cs 吸着実験を行い、層間にどのように侵入するのかを TOF-SIMS で 3次元観察する。

2) 分析電子顕微鏡を用いた Cs 安定吸着サイトの探索

今回、溶媒に K^+ 、 NH_4^+ イオンを含んだ環境下で、いずれも、Ti と Cs の分布に正

の相関が見られた。これにより、わずかな Ti 濃度の違いで、バーミキュライトの膨潤層における Cs, K の吸着選択性が入れ替わるのみならず、元来、Ti, K, Fe の濃度によって Cs 吸着特性に違いが生じていることが明らかとなった。

この原因として、 Ti^{4+} が八面体シートに含まれることにより、八面体シート、延いては、四面体シートに構造緩和が発生し、層間イオンの安定性に変化をもたらしていることが予想される。

Ti^{4+} イオンが八面体に含まれる場合の構造緩和、さらには、これに伴う膨潤層に取り込まれる陽イオンの選択安定性について、第一原理計算などによって検証する必要がある。

3) X 線技術による Cs-バーミキュライトの検討

これまでに受領した共通試料に比べると純度が高い天然バーミキュライトや、人工的に成長させた単結晶マイカを試料として用い、以前に比べれば、**well defined** な条件でのセシウム吸着実験を行った。セシウム吸着が特定の寸法、もしくは層状構造のなかの特定の位置で生じていることは、これまでも論じられることがあったが、今回、それを強く示唆する結果が得られた。今回の試料は **well defined** な系であるので、さらに試料を増やして検討を続けることや、モデル計算との定量的な比較を行うことも十分な科学的整合性がある。天然の粘土鉱物をそのまま受領して検討を行うレベルの検討を脱したことの意義は大きい。

6.2 粘土鉱物・ゼオライトの化学的・バルク状態での吸脱着機構に関する検討

1) 変性天然粘土鉱物における Cs^+ 吸着特性脱着挙動の検討

五種類の異なる粘土鉱物における Cs^+ 吸着挙動について検討した。系統的に議論できるようにするため、すべて四面体電荷発生型の粘土を用い、電荷密度が異なるものを選択した。また、風化率が結果に影響を与えないように、すべての粘土鉱物において、NaTPB 処理による Na^+ への交換を行った。 Cs^+ 吸着挙動を観察した結果、その吸着率（吸着量/吸着座席数）は粘土の電荷密度と相関が見られた。SDC 数と負電荷数のバランスが重要であると考察した。特に、電荷数が SDC 数の 1/2 になっているときに特異的に強い Cs^+ の固定化が起こることがわかり、これを粘土鉱物における **cavity-charge matching condition** と名付けた。このことから、電荷数が SDC 数の 1/2 になっている粘土鉱物種を多く含む土壌では Cs^+ は容易に脱離せず、たとえば、ファイトレメディエーションは困難であると考えられる。また、人工的に Cs^+ を強く捕捉する材料を作る際の指針にもなる成果であると考えている。

2) ゼオライト系鉱物中の Cs および Sr の脱着・不溶出化・長期安定性に関する検討

本研究により、以下の結果が得られた。

(1) NH_4^+ 型 MOR(吸着量 10 mg/g) が非晶質化する前の焼成温度で H^+ 型 MOR にイオン種が変化することや不安定な構造になるため、他のカチオン種の MOR と比較して 0.6M NaCl 中で Cs^+ を脱着する傾向が見られた。また Na^+ 型が他のカチオン種と比較して Cs^+ 溶出量が少なく、1100℃において最も溶出量が減少することが明らかになった。

ゼオライト A による Sr^{2+} の固定に関しては、 NH_4^+ 型、 Mg^{2+} 型が 800°C 以上で非晶質化または安定鉱物相（ムライトやスピネル）に相変化し、安定化することが明らかになった。

(2) 天然ゼオライト及び石炭飛灰からアルカリ水熱処理して得られたアナルサイム系ゼオライト（ポルサイト）が水熱処理過程での Cs^+ 保持能が高く、高い溶液安定性を示すことが明らかになった。試薬から合成したポルサイトも高い Cs^+ 除去と溶液安定性を示し、ポルサイトによる Cs^+ 安定化法の有用性が実証された。

(3) 天然 CLI に HA を形成した天然 CLI/HA 複合体を用いることで Cs^+ と Sr^{2+} の効率回収が可能になったことが明らかになった。また 1100°C 以上の焼成により、長石や石英などに相変化（安定鉱物化）し、水溶液中への溶出を抑制できることが明らかになった。 Cs^+ の長期安定化に関する研究では常圧で焼結した Cs^+ 吸着 MOR/HA 複合焼結体が、セメント固化（簡易セメントで作製）したものと比較して高い溶液安定性を示すことが明らかになった。

これらの結果は、低濃度の放射性 Cs^+ を吸着した MOR 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、放射性 Cs^+ を含む MOR と放射性 Sr^{2+} を含むゼオライト A の焼成による長期安定化、ポルサイト合成による放射性 Cs^+ の取り込みと安定化、ゼオライト/HA 複合体による放射性 Cs^+ と Sr^{2+} の効率回収と長期安定化方法として利用が期待できる。

本プロジェクトにより、各種ゼオライトを用いた Cs^+ と Sr^{2+} の脱着・不溶出化・長期安定性に関する基礎データを収集できた。焼成によるゼオライト中の Cs^+ 脱着に関しては、今後濃縮法などの提案を行う。焼成によるゼオライト中の Cs^+ と Sr^{2+} 不溶出化に関しては安定な焼成温度を明らかにしたので、セメントやアパタイト固化への適用を検討する。アルカリ水熱処理によるゼオライト転換を利用した Cs^+ 固定に関しては、 Cs^+ 含有焼却灰への応用研究を推進すると共に、短時間、低温、低アルカリ濃度でのゼオライト転換法を確立する。天然 CLI/HA 複合体による Cs^+ と Sr^{2+} の効率回収と安定化に関しては、長期安定化に関する適用を今後も継続して行う。複合焼結体による長期安定化に関しては、焼結温度依存性の検討など更なる安定性向上に向けた最適化を行う。

3) 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

福島県の放射性 Cs 汚染地域において花崗岩の風化生成物として普遍的に認められるカオリン鉱物に着目し、カオリナイトおよびハロイサイトに対するセシウムの吸着実験および脱離実験を実施した。

Cs 吸着量の序列は、加水ハロイサイト > 脱水ハロイサイト ≧ カオリナイト G（Georgia 産） > カオリナイト K（関白産）の順であり、ハロイサイトがカオリナイトよりも高い Cs 吸着能を有することが明らかとなった。

Cs 吸着量の大きかった加水ハロイサイトと脱水ハロイサイトについて、 1 mol/L 硝酸アンモニウム水溶液を用いた脱離試験を行った結果、加水ハロイサイトと脱水ハロイサイトの両者とも Cs の脱離率は約 65 % 程度であった。

天然におけるような Cs 存在量が極めて低濃度の条件下では、カオリン鉱物への Cs イオンの吸着と保持の可能性は十分にあるものと示唆された。

今回の低結晶質粘土鉱物における Cs 吸着試験から、低結晶質物質でも Cs イオンを

相当量吸着することが明らかとなった。今後、低結晶質物質および非晶質物質における Cs の脱離特性を様々な試薬を用いて評価することで、Cs 汚染土壌の除染および減容化技術の検討に寄与する知見が得られるものと考えられる。

4) 加熱処理後の各種粘土鉱物からの Cs 脱着挙動

Cs⁺吸着・熱処理後の溶出挙動では、南アフリカ産バーミキュライトがその処理温度にほぼ依存せず、良好な性質を示した。ただし、750℃程度の高温処理では試料間の違いは少なく、Cs⁺は試料中に固着される傾向を示した。溶出率と各試料との相関は、まだ十分には解明できていないが、Cs⁺が強く固定されるとされているとするフレイドエッジサイトの定説の検討も含めて、吸着・溶脱のメカニズムの解明は、今後の汚染土壌の処理・処分の必要な基礎データであり、早急に解決すべき今後の大きな課題の一つである。

汚染廃棄物の減容処理に伴う安全性、さらには今後の仮置き場、中間処理施設等での安全性の確保に、Cs⁺吸着・熱処理後の溶出挙動の検討は必要と思われる。今後は、コールド試験のみならず、ホット試験での検討も進め、最終処分に向けての合理的で科学的に正しい廃棄物の減容処理への貢献に寄与できればと考えている。

5) SPS 法によるバーミキュライトの加圧焼結に関する基礎的検討

本研究により、SPS 法(放電プラズマ焼結法)により焼結温度 800℃, 900℃, 約 50MPa での圧縮、保持時間 10 分での処理にて比較的緻密な焼結固体を得ることができた。より焼結度合の進行が期待できる高温 1000℃, 及び 1100℃処理においては、揮発成分のトラップによる空隙の発生、さらには熔融・急冷組織が見られた。焼結温度・昇温速度・圧縮圧力等の焼結パラメーターの最適化により、より緻密な焼結固体の回収が期待でき、汚染廃棄物の減容処理法としての SPS 法の有用性を示すことができた。

汚染廃棄物の減容処理法の一つとして、SPS 法が期待できる。今後は、焼結条件の最適化、Cs 等の放射性物質を含むバーミキュライト粒子の焼結および焼結固体の物理的安定性と共にその化学的安定性（特に、放射性物質の溶出挙動）の検討、さらには分級減容に伴う微細粒子処理、汚染土壌への適用への検討が必要である。

6) 各種粘土鉱物・ゼオライトへの Cs 吸着データベース

「福島第一原子力発電所事故によって放出された放射性物質回収・除去技術のためのデータベース（第 2 版）」として更なる吸着特性の基礎的データの収集を進めた。対象とした材料は、福島環境汚染に特化した土壌の主成分の一つである風化黒雲母、化学組成・層電荷等を精密に制御した各種合成粘土鉱物（スメクタイト・バーミキュライト・マイカ・混合層鉱物等）、ゼオライト等である。データは、「物質・材料データベース（MatNavi）」への公表を予定している。今後は、安定・非放射性セシウムを用いたバッチ法による鉱物の吸着特性の評価（いわゆる“コールド実験”）に加えて、いわゆる“ホット実験”データの構築に加え、脱離・溶脱挙動に注目したデータベースの構築も進める予定である。

先の科学技術戦略推進において収集した膨大なデータは、放射性物質の放出によっ

て汚染された多種多様な対象（発電所内に溜まる炉心の冷却水や、広大な土地（田んぼ・畑・果樹園等）、森林、水、建物、道路、海水、河川水、ため池や湖、プール、農業用水等）に対しての放射性物質の除去・回収技術の開発・より有効でより効率的な方法をとることに寄与してきた。

本委託研究「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」において示されてデータベースは、今後の発電所内に溜まる炉心の冷却水の除染への寄与だけでなく、除染で発生する廃棄物の減容、仮置き場・中間貯蔵施設の安全性の確保にも貢献することが期待される。

6.3 実汚染土壌の特徴およびその吸着・除去・減容の検討

1) 南東北地方（宮城県沿岸部）における汚染津波堆積物の粒度分画と放射性セシウム含量の関係

宮城県沿岸部の泥質津波堆積物の垂直断面における放射性物質の濃度は斑点状に高い場所と層状にごく薄く存在する部分があり、沈着した放射性 Cs の形態に 2 種類あることが示唆された。そのうち、放射性物質濃度の高い物質を濃縮するために泥質津波堆積物を粒度別に分画した所、粘土画分に 6～7 割の放射性 Cs が保持されていた。しかし、シルト画分と中～細砂画分にも少量の放射性セシウムが分布した。シルト画分から重画分を分離して、放射性 Cs 濃度の高い粒子を IP で検出しようとしたが、見つからなかった。そこで、改めて泥質津波堆積物を水平断片に分けて、放射性 Cs 濃度を IP と Ge 半導体検出器で測定した所、二つの地点で表面から 3mm の深さの所に斑点状の放射性物質の高濃度部があり、放射性 Cs 濃度も高かった。それらの試料の斑点状に放射性物質濃度の高い部分の泥質堆積物全体としての放射性 Cs 濃度への寄与は有意ではないかと推察された。泥質津波堆積物において、斑点状に濃度の高い部位に含まれる物質を分離できるかどうか、検討が望まれる。

2) 汚染ため池堆積物の特徴の検討

福島県相馬郡飯舘村の 7 箇所のため池において、底土コア試料の採取と深度 1 cm ごとの試料分画における放射性セシウムの比放射能測定を行った結果、コア表面から概ね深度 20 cm 程度まで放射性セシウムが検出された。また多くに場合、放射性セシウムの比放射能はコア試料の深度が深くなるにつれて減少する傾向が認められた。湿潤試料 1 kg 当りの放射性セシウム ($^{134}\text{Cs} + ^{137}\text{Cs}$) の比放射能は、最も高いもので 12,300 Bq/kg-wet（ため池 1（野沢）、深度 12-13 cm 試料）であった。調査を行ったため池の底土は、静穏な環境で堆積している状況ではなく、水深が浅いことから強風や降水など気象変化による攪乱、また生物活動による擾乱などの影響を受けている。このことから、計測された放射性セシウムの鉛直方向の分布における比放射能のピークが、原発事故当初の汚染を反映したものとは判断できないが、調査時点では放射性セシウムを含む碎屑物の移行と堆積が継続的に起きていることが推察された。また原発事故後、底土の擾乱はおよそ深度 20 cm 以深では生じておらず、放射性セシウムの拡散も深度 20 cm 以浅に止まることが示された。また、ため池 2（外内）における底土表面での線量当量率の測定を実施した結果、特に南側と西側に位置する流入口付近や南東側の辺

縁部において放射性セシウムの線量当量率が $1.0 \mu\text{Sv/h}$ を超える高い値が計測された。ため池 2（外内）では H26 年冬に除染作業が行われたため、ため池中央部において線量当量率が低くなっていることが可能性として考えられた。また流入口付近で放射性セシウムの濃度が高いことから、現在でも周辺集水域からの放射性セシウムの流入が継続的にあることが推察された。

ため池の底土における堆積状況において、深度が深くなるにつれて放射性セシウム濃度が低くなる現象の解明が求められる。また堆積状況の把握と存在形態の把握により、適切なため池の除染方法等についての提言を行う必要がある。またため池における放射性セシウム濃度分布の継続的な測定から、集水域の把握および、ため池に移行する放射性セシウム量の把握などについての把握を行う必要性がある。

3) パッシブ除染に適する天然材料の最適化・除染現場への適用検討

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、パッシブ除染に適する天然材料としての可能性について検討した。その結果、

- ① 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。
- ② 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。
- ③ 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あること。
- ④ 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。
- ⑤ 実溪流における懸濁粒子のパッシブな捕獲を行ったところ、やはり、焼成珪藻土で捕獲された細粒粘土粒子は、採集場所が異なるものの、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。

が明らかとなった。しかし、珪藻土がどの大きさの粒子をどのように、どれくらい捕獲できる材料なのかを明らかにする必要性が出てきた。また、珪藻土自身の最適な粒径はどれくらいなのかも理解しておく必要がある。そこで、本年度は、粒径の異なるシリカコロイド粒子を使って、珪藻土の粒径も変えてコロイドフィルトレーション実験を行った。

現場試験では、焼成珪藻土によりバーミキュライトやカオリナイトだけが選択的に回収できていた。今後は、より細粒な粒径を持つ粘土鉱物を用いて同様な実験を行い、粒子トラップメカニズムとその捕獲容量に関するデータを収集することと、現場での微粒子捕獲収量に関するデータを収集する必要がある。

4) 高度分級技術の要素抽出・減容化基盤技術の検討

本研究ではまず、試験検討手法について次の結果を得た。除去土壌等の減容化要素の検討において、実汚染土壌で試験を行って放射線量を測定することが実地に即している。一方、要素検討の段階においてはすべてで実汚染土壌を用いて放射線量を指標とした評価を行うことは難しい。そこで今回、安定セシウムによる模擬汚染土壌を用

いた EDX によるセシウム分配の評価、および鉍物同定とカリウム吸着によるバーミキュライトなど粘土鉍物の分配の評価を行った。その結果、これらの手法においても十分に要素検討可能であることが示された。

次いで、主題である減容化技術について「分散」「剥離」「分離・選別」が抽出、検討された。それぞれ結果をまとめて以下に示す。

① 要素技術：分散

いずれの検討結果からも、分散剤へキサメタリン酸ナトリウムの添加は分散性向上に効果的であることが確認された。

② 要素技術：剥離

超音波による剥離処理およびボールミルの摩擦による剥離処理のいずれも効果的であることが確認された。また、超音波処理では、対象土壌に対して 2~3 倍以上の水を加えることが必要であることが示唆された。今後の現実課題としては、湿式分級後などの粗大粒径画分が対象となることから、乾式ではなく湿式でのボールミル処理の検討が必要と考えられる。

③ 要素技術：分離・選別

分級による処理は分散と剥離で改善されることが確認された。また、粒子サイズ以外に、粘土鉍物など特定粒子を分離・選別する手法として、磁力と浮力が検討され、いずれも効果的であることが確認された。特に、粗大粒径に残留するバーミキュライトなどの粘土鉍物などに対しては高い効果が認められた。ただし、前処理として十分な剥離、分散が必要であることも併せて示された。また、微細粒径画分を処理する際は、磁着力は粒子径が小さいほど作用が低く、また磁石表面に密に磁着することから、十分な磁力あるいは磁着の処理面積が必要と考察される。

本年度の検討結果を踏まえて、要素技術と対象に関する今後の課題を以下に示す。
要素技術

① 要素技術：分散

分散剤の利用は必須であることから、これに関してはへキサメタリン酸ナトリウム以外の分散剤の可能性、有用性が考慮された場合はそれらに関して検討を行う。

② 要素技術：剥離

超音波処理は実用的にも可能ではあるが、より簡易かつ土壌を対象とした機械操作を考慮するとボールミルなどの装置が妥当と考えられる。そこで、実処理を想定した湿式でのボールミルなどによる機械的剥離処理の検討が課題である。

また、これまで粗大粒径に焦点を当ててきたが、微細粒子に関しても減容化を検討する必要がある、また凝集や膠着している可能性がある。そのため、(1)の分散も含めて、微細粒子の剥離・分散の検討も考慮する。

③ 要素技術：分離・選別

磁力選別、浮沈選別が、特に粗大粒径に対して有効であることが示唆された。これの効率化と処理要件の抽出、設定を進め、高度処理の確率を目指す。

一方、微細粒径画分での減容においてはまだ検討の改善が必要であるため検討する。

なお、以上の検討のうち、粗大粒径や資源工学的手法の適応と工学的作業要件の確

立には、より専門的な視点での取り組みを要することから、今回協力を仰いだ、北海道大学資源再生工学研究室が剥離・分離をテーマとした一つの機関として本研究事業に参画することが、本事業の目的達成にはより有効であると考えられる。

宮崎大学では、微細粒径画分での粒子分離や、次に説明する新たな対象について今後引き続き検討を進めていく。

対象

これまでの検討では除去土壌を対象としている。今後も引き続き対象とする。一方、30年後を想定した際、除去土壌だけでなく、ため池などパッシブトリートメントにより蓄積された底泥なども処理対象となる。これらについても減容化が求められることから、土壌の減容化で検討されてきた成果を活かして、これら底泥などについても、除去土壌等の減容化対象として取り組んでいく。

5) 土木工学的観点からの減容化基盤技術の検討

本研究では、圧縮・減容された除去土壌等の放射性セシウムの動態を評価するための基礎的検討として、粘土鉱物を含む土壌の内部侵食に及ぼす圧縮の効果を室内実験により評価した。その結果、以下の結論が得られた。

- 1) 粒度試験を応用して試料の水への分散性を調査した結果、本研究で使用した試料は、化学的分散や有機物処理を行うことなく水に分散しやすい土であることがわかった。
- 2) 侵食試験の結果、本研究で使用した不攪乱試料は、乾燥密度が高いほど、侵食速度は小さくなる傾向が認められた。不攪乱に近い状態の土については、圧縮し、高い乾燥密度で貯蔵するほど、侵食に対して抵抗性は増すことが期待される。
- 3) 侵食試験の結果、乱した土を再び締固めた再構成供試体では、侵食速度に及ぼす乾燥密度の影響は認められなかった。すなわち、乾燥密度を高め、単位体積に占める粘土鉱物の割合が増した場合にも、粘土鉱物等の微粒子が侵食される速度に変化は生じなかった。高密度とすれば、侵食速度を変えることなく単位体積に占める粘土鉱物の量を増やすことができると考えられる。

以上より、貯蔵時に密度管理する際、溶出性を変えるほどの粒子破碎が生じない程度に、より高密度にすることでセシウムを収着した粘土鉱物の移行を抑制しうることが期待される。

今後は、除去土壌等の種類を増やしてデータを拡充すると共に、侵食された粘土鉱物等に収着あるいは固定された放射性セシウムについての検討が必要である。そして、中間貯蔵等の設計・施工に資するため、放射性セシウムの移行を抑制できる圧縮条件を明確化する。

7. 成果の外部への発表

7.1 学会発表（国内会議）

- ① 新海 尋，北澤英明，渡邊騎通，藤田大介，山田裕久，田巻 明，“TOF-SIMS等を用いた粘土鉱物へのCs吸着挙動”，2015年真空・表面科学合同講演会，つくば市，2015年12月
- ② 石川雅貴，山本奎二，伊藤健一，鈴木正哉，八田珠郎，山田裕久 “放射性Csの汚染土壌の粒子の特徴と分級による減容化手法の検討”，第59回日本粘土科学討論会 2015年9月.
- ③ 高木慎介，山本崇裕，瀧川 具明，嶋田哲也 “各種粘土鉱物におけるCs⁺の吸着挙動”，第59回日本粘土科学討論会 2015年9月.
- ④ 渡辺雄二郎，北中康揮，蓮川真人，大嶋俊一，藤永薫，小松優，山田裕久 “ケイ素及びアルミニウム含有廃棄物のゼオライト転換を利用したセシウムイオンの安定化”，第59回日本粘土科学討論会 2015年9月.
- ⑤ 南條正巳，武田 晃，日尾彰宏，伊東久美子，菅野均志，高橋 正 “津波被災水田における放射性セシウムの垂直分布”，第59回日本粘土科学討論会 2015年9月.
- ⑥ 万福裕造，八田珠郎，**根本清子**，菊池芳文，鈴木伸一，佐藤努，鈴木正哉，坂内英典，矢板毅，山田裕久，“土壌の溶融による生成物の特性”，第59回日本粘土科学討論会 2015年9月.
- ⑦ 八田珠郎，万福裕造，**根本清子**，菊池芳文，鈴木伸一，佐藤努，鈴木正哉，坂内英典，矢板毅，山田裕久，“風化花崗閃緑岩の高温加熱による変化”，第59回日本粘土科学討論会 2015年9月.
- ⑧ 山田裕久，八田珠郎，万福裕造，鈴木伸一，矢板毅 “福島県の土壌にふくまれる粘土鉱物”，第59回日本粘土科学討論会 2015年9月.
- ⑨ 山田裕久，渡辺雄二郎，八田珠郎，万福裕造，鈴木伸一，矢板毅 “バイデライトー白雲母系粘土鉱物の合成とそのCs吸着挙動” 第31回日本イオン交換研究発表会，2015年10月.
- ⑩ 久保貴誉，山田裕久，小松優，藤永薫，渡辺雄二郎，“カチオン種の異なるゼオライトAのストロンチウムイオン吸着と熱処理による溶液安定性評価” 第31回日本イオン交換研究発表会，2015年10月.
- ⑪ Emmanuel Delattre, Hiromi Eba, Hirohisa Yamada, and Kenji Sakurai, “X-ray diffraction and X-ray fluorescence analysis of cesium absorbing clay materials”, 第51回X線分析討論会、姫路、2015年10月.
- ⑫ Emmanuel Delattre, Hiromi Eba, Hirohisa Yamada, and Kenji Sakurai “Cesium absorption efficiency of some clay materials: X-ray fluorescence study” 日本化学会第96春季年会、同志社、2016年3月.

7.2 学会発表（国際会議）

- ① H. Kitazawa, H. Shinkai, N. Watanabe, A. Tamaki, D. Fujita, T. Kogure, and H. Yamada, “TOF-SIMS and autoradiography study for cesium absorption to clay minerals”, NIMS Conference 2015, つくば市, 2015 年 7 月
- ② H. Kitazawa, “Visualization of the stable Cs absorption state in clay mineral by TOF-SIMS”, 6th WUT-NIMS-HHT Joint Seminar 2015, つくば市, 2015 年 7 月
- ③ Kenichi ITO, Tatsuro Matsuda, Masaya Suzuki, Tamao HATTA, and Hirohisa YAMADA: Distribution of Radioactive Cesium in Soil and Practical Approach to Decontamination in Fukushima, Euroclay 2015, Edinburgh, UK, Programme & Abstracts, 39, 2015.7.
- ④ K. Ito, H. Takahashi, T. Saeki, M. Ihara, K. Yamamoto, M. Ishikawa. T. Matsuda, M. Suzuki, T. Hatta and H. Yamada: Distribution of Radiocesium in Classified Particles for Decontamination in Fukushima, ICOBTE 2015 (13th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements), Fukuoka, ICOBTE 2015 Fukuoka Abstract Book, 228, 2015.7.
- ⑤ Kenichi Ito, Hiromi Takahashi, Tomoko Saeki, Keiji Yamamoto, Masataka Ishikawa. Tatsuro Matsuda, Masaya Suzuki, Tamao Hatta and Hirohisa Yamada: Distribution of Radioactive Cesium in Soil and Practical Approach to Decontamination in Fukushima, 4th International Arsenic Symposium in Miyazaki, Miyazaki, 4th IAS Proceedings, 2015.7.
- ⑥ Y. Watanabe, K. Kitanaka, K. Fujinaga, S. Oshima, H. Yamada, Y. Komatsu “Long-Term Immobilization Method for Radioactive Cesium-137 using Hydrothermal Synthesis of Zeolite from Coal Fly Ash” Euro Clay 2015 2015. 7.
- ⑦ Y. Watanabe, H. Yamada, H. Ishibashi, S. Oshima, K. Fujinaga, H. Yamada, Y. Komatsu “Immobilization of cesium ions by hydrothermal synthesis of analcime from natural zeolites” The 9th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-9) 2015. 10.
- ⑧ M.Nanzyo, A.Takeda, A.Hio, K.Ito, H.Kanno and T.Takahashi “Vertical distribution of radiocaesium in Tsunami-affected farmland soils Miyagi Prefecture, Japan”13th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements – New Frontiers in Trace Elements Research and Management, July 12-16, 2015, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan. ICOBTE 2015 FUKUOKA ABSTRACT BOOK, p.227
- ⑨ H. Yamada, S. Yokoyama, Y. Watanabe, K. Morimoto, S. Suzuki, T. Yaita , T. Hatta “Synthesis and Cs-adsorption behavior of phyllosilicates in saponite – phlogopite system” PACIFICHEM 2015, 2015.12.

7.3 講演会（学協会以外）

- ① 北澤英明, 新海 尋, 渡邊騎通, 田巻 明, 藤田大介, 小暮敏博, 山田裕久, “TOF-SIMSと放射線計測による粘土鉱物へのCs吸着挙動に関する研究”, 共用・計測合同シンポジウム2016, つくば市
- ② 鈴木正哉・森本和也・山田裕久「ため池汚染の現状と除染への取り組み」第125回須藤談話会, 東京, 2015年7月

7.4 論文

- ① Nishimoto, R., Zhu, Q., Miyamoto, T., Sato, T., Tu, X., Aneksampant, A. and Fukushima, M. (2015) Monopersulfate oxidation of Acid Orange 7 with an iron(III)-tetrakis(N-methylpyridinium-4-yl)porphyrin intercalated into the layers of montmorillonite and pillared clay: *J. Molecul. Catal. A: Chemical.*, **396**, 84-89.
- ② Morimoto, K., Tamura, K., Yamada, H., Sato, T. and Suzuki M. (2016) Determination and reduction of Fe(III) incorporated into Mg-Fe layered double hydroxide structures, *Applied Clay Science*, **121-122**, 71-76.
- ③ Opiso, E., Sato, and Yoneda, T. (2016) Immobilization of selenium by Mg-bearing minerals and its implications for selenium removal from contaminated water and wastewater: *Applied Clay Science*, **123**, 121-128.
- ④ 渡辺雄二郎 “各種ゼオライトを用いた放射性物質の回収と固定化方法” *The Papers of Technical Meeting on Physical Sensor*, IEE Japan 5-8 (2015).
- ⑤ E. Fujii, K. Tamura, H. Yamada, T. Yaita and T. Kogure (2015) Cesium sorption to paddy soil in Fukushima, *Clay Science*, **19**, 17-22.
- ⑥ T. Okumura, K. Tamura, E. Fujii, H. Yamada and T. Kogure (2015) Direct observation of cesium (Cs) at the interlayer regions in phlogopite mica, *MICROSCOPY (JOURNAL OF ELECTRON MICROSCOPY)*, **63**(1), 65-72.

7.5 解説

- ① 伊藤 健一: 講座「放射性物質汚染廃棄物対策技術の現状」4. 放射性汚染廃棄物対策技術－汚染土壌と減容化処理技術－, 地盤工学会誌, vol.63(11/12), 70-77, 地盤工学会, 2015.
- ② 山田裕久: 除染研究に対する粘土からの取り組み－背景と課題－, *54*(1), 9-12, 粘土科学, 2015.

7.6 本

- ① 山田裕久, 横山信吾, 伊藤健一, 佐藤努, 万福裕造, 八田 珠郎 (2015) 「ジオマテリアルを用いた放射性物質除去・回収・減容技術」 放射性物質除去技術集成, エヌ・ティー・エス (株) (分担執筆) 第2章, 第3節, Page 71～83.

7.7 ニュース・新聞

なし

7.8 特許

なし

8 活動(運営委員会等の活動)

プロジェクトの効果的推進に際して、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構との 共同研究ミーティング・戦略会議，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)，東北大学金属材料研究所セミナー，及び公開シンポジウム「福島環境回復における安心、安全を支える科学を考える」を開催した。さらに、農研機構東北農業研究センター主催ワークショップ，さらに一般向けの講演会(長崎大学にて開催)に参画した。

8.1 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構(JAEA) - 国立研究開発法人物質・材料研究機構(NIMS) 共同研究ミーティング

日時：平成 27 年 1 月 13 日 9:00～17:30

会場：産業技術総合研究所 つくば中央第 7 事業所 第 2 会議室

参加機関：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構，国立研究開発法人物質・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，学校法人金沢工業大学，国立大学法人宮崎大学，国立研究開発法人国際農林水産業研究センター，国立研究開発法人産業技術総合研究所，一般財団法人電力中央研究所

10:00-10:10 開催挨拶 矢板 毅 (JAEA)

10:10-10:40 万福裕造 (JIRCAS)

『除染廃棄物等の処理状況(焼却炉等)について』

10:40-11:10 加藤 福島環境安全センター (JAEA)

『中間貯蔵除去土壌等の減容・再生利用技術開発戦略の現状』

11:10-11:30 小暮 (東大)

『RI を使った実汚染濃度での粘土鉱物への ^{137}Cs の吸脱離実験』

11:30-11:50 池田 (JAEA)

『計算科学による粘土鉱物へのセシウムの吸着機構』

11:50-12:10 奥村 (JAEA)

『理論計算による Cs 吸着研究に関する世界的な動向について』

13:00-13:30 佐藤 (筑波大)

『福島第一原発事故で放出した放射性粒子』

13:30-13:50 伊藤 (宮崎大)

『分級の高度化に向けて：分別・分散・分離』

13:50-14:10 鈴木 (JAEA)

『本研究開発における化学除染の成果と今後の展開』

14:10-14:30 八田 (JIRCAS)

『土壌の高温加熱による生成物の特性』

14:30-14:50 本田 (JAEA)

『再利用材料へむけた熔融塩処理法によるセシウム脱離とその構造解析』

15:10-15:30 渡辺（金沢工大）

『Cs 吸着ゼオライトの熱処理及びアルカリ水熱処理による不溶出化と SPS 焼結による緻密固化体の作製』

15:30-15:50 辻（JAEA）

『粘土鉱物中における Cs 局所構造の XAFS による解明』

15:50-16:10 山田（NIMS）、万福・八田(JIRCAS)

『分級・焼却実施プラントに関して』

・戦略会議

1) 日時：平成 27 年 11 月 5 日 13:00－15:00

会場：つくば市東京事務所（秋葉原）

参加機関：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構，国立研究開発法人物質・材料研究機構

検討内容の概要：

Cs 脱離研究にかかるシンポジウムの開催について・成果発信等についてのコアミーティングを開催した。

2) 日時：平成 28 年 1 月 15 日 13:00－15:00

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：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構，国立研究開発法人物質・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，国立大学法人宮崎大学，国立研究開発法人国際農林水産業研究センター，国立研究開発法人産業技術総合研究所，一般財団法人電力中央研究所

検討内容の概要：

減容化の全体概要と研究の位置づけ・分級処理高度化と研究開発課題・今後の計画に関する討論・シンポジウムの開催・成果発信等についてのコアミーティングを開催した。

3) 日時：平成 28 年 1 月 16 日 10:00－15:00

会場：物質・材料研究機構 並木地区共同研究棟 4 階 会議室

参加機関：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構，国立研究開発法人物質・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，国立大学法人宮崎大学，国立研究開発法人国際農林水産業研究センター，国立研究開発法人産業技術総合研究所，一般財団法人電力中央研究所

検討内容の概要：

20-30 年後を見据えた今後の研究・環境回復を見据えた基礎研究・来年度の研究計画 等についてのコアミーティングを開催した。

8.2 日本粘土学会主催 第59回 粘土科学討論会(提案型セッション)

日時：平成25年9月24日 13:20-17:20

会場：山口大学 理学部

テーマ：「農地土壌中の粘土画分における放射性セシウムの吸着・固定化」
～可給化メカニズムの解明に向けた横断的検討～

オーガナイザー：万福福裕造(JIRCAS), 鈴木正哉 (AIST)

- ①先端科学技術により暴かれた福島の大壌にあるセシウムの実態
矢板 毅 (日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究センター)
- ②福島県の大壌にふくまれる粘土鉱物
山田 裕久 (物質・材料研究機構)
- ③土壌科学の目で見た土壌粘土鉱物へのセシウム選択的吸着の多様性
中尾 淳 (京都府立大学 生命環境科学研究科土壌化学研究室)
- ④風化花崗閃緑岩の高温加熱による変化
八田 珠郎 (国際農林水産業研究センター)
- ⑤農業現場における放射性セシウムと粘土の関係
信濃 卓郎 (農研機構 東北農業研究センター)

8.3 東北大学金属研究所共同研究セミナー

日時：平成28年2月17日

会場：東北大学 金属材料研究所 (本田記念館)

- 「放射性物質汚染地域での農業用ため池における堆積物のCs吸着形態の解明」
- ・矢板毅 (JAEA) 土壌(粘土)に対するCs吸脱着機構とその応用
 - ・山田裕久 (NIMS) SPS法による減容化の検討
 - ・万福裕造 (JIRCUS)
時間経過による福島の問題の変遷 (農業再生と廃棄物対策)
 - ・渡邊保貴 (CRIPIE)
廃棄物処分における遮水設計と粘土鉱物の活用による設計高度化・合理化の可能性
 - ・鈴木正哉 (AIST) 表層物質におけるCs吸着性能

8.4 公開シンポジウム「福島環境回復における安心、安全を支える科学を考える」

日時：平成28年2月21日

会場：ビジョンセンター東京(4階)

- | | | |
|-------------|--|--------------|
| 10:00-10:05 | 開 会 | 三浦 幸俊 (JAEA) |
| 10:05-10:35 | 福島の大環境回復への取組み | 宮原 要 (JAEA) |
| 10:35-11:05 | 放射能・放射線と健康リスク | 山下 俊一 (長崎大学) |
| 11:05-11:35 | 除染概要や国の政策の現状について | 大迫 政浩 (国環研) |
| 11:35-12:20 | 土壌(粘土)に対するCs吸脱着機構とその応用及び
Cs減容化プロジェクトの概要説明 | |

矢板 毅 (JAEA)

14:00-14:30 廃棄物減容化に関する現状と将来

万福 裕造 (国際農研)

14:30-15:00 土の利用と環境安全評価について 勝見 武 (京都大学)

15:15-15:45 農地除染と移行低減対策 4 年の月日で見えてきたこと

信濃 卓郎 (東北農研)

15:45-16:45 まとめ／総合討論 佐藤 努 (北海道大学)・矢板 毅

16:45-16:50 閉 会 室町 英治 (NIMS)

8.5 農研機構東北農業研究センター主催ワークショップ

日時:平成 27 年 10 月 13 日

会場:コラッセ福島 401 会議室

- ① 「流域レベルの放射性セシウム動態予測モデルの開発, 適用, 問題点」
波多野隆介 (北海道大学農学研究院)
- ② 「セシウムの土壌吸着現象の解明における土壌生成学的視点の重要性」
中尾 淳 (京都府立大学生命環境科学研究科)
- ③ 「放射能汚染と今後に向けて -日本粘土学会における取り組み-」
山田裕久 (物質・材料研究機構)
- ④ 「粘土鉱物中による Cs 吸着メカニズムと選択性」
矢板 毅 (日本原子力研究開発機構)
- ⑤ 「水稻によるカリウム吸収にともなう雲母のバーミキュライト化」
江口哲也 (農研機構東北農業研究センター)
- ⑥ 「窒素施肥による放射性セシウム可給化への影響」
二瓶直登 (東京大学農学生命科学研究科)

8.6 一般向けの講演会

1) 日時:平成 27 年 12 月 11 日

会場:長崎大学良順会館ボードインホール (坂本キャンパス)

プログラム:

- ① 福島復興・新生に向けた長崎大学の取り組み
高村 昇 (長崎大学 原研国際)
- ② 土壌および有機物に吸着した放射性セシウムの溶出挙動
大嶺 聖 (長崎大学 工学部)
- ③ 粘土鉱物中による Cs 吸着メカニズムと選択性
矢板 毅 (日本原子力研究開発機構)
- ④ 福島県内の森林生態系の利用と復興への貢献
杉村 乾 (長崎大学 環境科学部)
- ⑤ 農地除染と移行低減対策、4 年の月日で見えてきたこと
信濃 卓郎 (東北農研)

- ⑥ 福島第一原子力発電所内で発生する廃棄物の現状と課題
佐藤 努（北海道大学）
- ⑦ 除染廃棄物の現状と課題、地域再生の取り組み
万福 裕造（国際農研）
- ⑧ 土壌の分級における減容の可能性
伊藤 健一（宮崎大学）
- ⑨ 土壌の熱処理における減容の可能性
八田 珠郎（国際農研）
- ⑩ 除染廃棄物の減容再利用の可能性
一鍵となる要素は何か？
保高 徹生（産業技術総合研究所）

8.7 福島県飯館村での実施研究

日時：平成 26 年 11 月 29 日～12 月 4 日

会場：福島県相馬郡旧飯館村役場および飯館村内

参加機関：国立研究開発法人物質・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，国立研究開発法人国際農林水産業研究センター，国立研究開発法人産業技術総合研究所，一般財団法人電力中央研究所
実施研究補助（国土防災技術株式会社，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・包括的处理・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，福島県飯館村周辺での実施研究を行った。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，飯館村・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。