

平成24年度 委託業務成果報告書

放射性元素による環境汚染の浄化材料の開発
に関する研究

平成24年12月

独立行政法人物質・材料研究機構

本報告書は、平成 23 年度補正予算に係る研究として、独立行政法人物質・材料研究機構が実施した委託業務「放射性元素による環境汚染の浄化材料の開発に関する研究」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. 放射性同位元素分析装置の開発及び研究支援体制整備
 - 3.1 SIMS 等による微量分析技術による放射性 Cs の粘土層への吸着挙動の検討
 - 3.2 X線技術による浄化メカニズムの検討
4. 放射性元素による環境汚染の回収・浄化材料の開発
 - 4.1 天然鉱物系材料による放射性物質の回収・浄化
 - 4.2 メソポーラス材料を用いた放射性セシウム汚染除去
 - 4.3 フラーレンナノウィスカーを用いた浄化材の開発
 - 4.4 熔融塩を用いた土壌セシウムの分離
5. まとめおよび今後の課題
6. 成果の外部への発表
7. 実施体制

1. プロジェクトの目的

1. 1 はじめに

2011 年 3 月 11 日に発生した東北地方太平洋沖地震とその後の津波により、福島第一原子力発電所では原子炉と使用済み燃料プールが被災した。原子炉炉心・使用済み燃料プール内の燃料が冷却できなくなった結果、燃料が損傷すると共に、原子炉建屋の水素爆発によって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）も汚染された。放出された主な放射性核種は、 ^{131}I （半減期：約 8 日）、 ^{137}Cs （半減期：30 年）、 ^{134}Cs （半減期：約 2 年）、 ^{90}Sr （半減期：約 29 年）、 ^{89}Sr （半減期：約 50 日）等であるが、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。

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。既存の除染技術だけではスピード・範囲に限界があり、廃棄物仮置き場確保等、被災現地の不満が高まる一方である。放射性物質（主に放射性セシウム）の化学的な挙動や土壌等との吸脱着メカニズムを解明することで、効率的な除染・減容化を可能にする材料開発が求められている。

1. 2 プロジェクトの課題・概要

この状況において、独立行政法人物質・材料研究機構は、「放射性元素による環境汚染の浄化材料の開発に関する研究」を進めた。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、効率的な除染・減容化を可能にするシステムの開発を推進した。

① 放射性同位元素分析装置の開発及び研究支援

環境中の放出された放射性 Cs は、土壌に限って言えば、粘土鉱物に選択的に吸着されていることが知られているが、実際には ppt～ppb と低く、ICP-MASS のような通常の微量分析技術でも検出が難しく、これまでもっぱら Ge 半導体検出器を使った高感度の放射線計測技術に頼ってきた。一方、放射性 Cs が空間的にどのように分布しているのかを調べることも重要で、mm オーダーの空間分解能を持つオートラジオグラフィによる写真法で、局所分析が行われてきた。しかしながら、粘土鉱物に吸着された放射性 Cs がどのような物理的・化学的状态であるのかを知るには、放射線計測技術のみでは限界があった。本装置の開発により、土壌に吸着したセシウム（Cs）等を最終的にどのように回収するべきか、Cs 等と吸着材及び土壌成分等との吸脱着メカニズムを科学的に解明できる装置を整備し、今後の合理的かつ科学的に正しい除染用材料・プロセス開発を支援する。

② 放射性元素による環境汚染の回収・浄化材料の開発

従来からの知見を頼りにした試行錯誤的な材料探索ではなく、Cs 等の吸脱着の科学的なメカニズム解明に基づいた吸着・回収材料・プロセスの高度化に取り組んだ。多種多様な汚染地域・汚染度合いに対して、適材適所な材料・プロセスが必要とされているため、上記サブテーマ①との共同

により Cs 等の放射性元素の物理的・化学的吸着・脱離メカニズムに基づき、高性能化・高選択化吸着材を設計・合成し、新規の吸着材について各種環境下での吸着特性評価を実施した。天然鉱物、メソポーラス材料に加え、フラーレンナノウイスカといったまったく新しい材料についても吸着特性を評価し、除染への適用可能性を検討した。さらに、放射性元素を吸着した汚染土壌の減容も目指し、熔融塩を用いた土壌セシウムの分離挙動の検討も行った。

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8章）に示すように、独立行政法人物質・材料研究機構先端的共通技術部門量子ビームユニット（中性子散乱グループ、高輝度光解析グループ）、同先端材料プロセスユニット（フラーレン工学グループ）、環境・エネルギー材料部門環境再生材料ユニット（ジオ機能材料グループ）、および元素戦略材料センター（資源循環設計グループ）から構成された。

研究チームは、福島原発事故で喫緊の課題となっている環境中の放射性物質の汚染除去を実現するために、特に既に大量に環境中に飛散しているにもかかわらず、半減期が長く、経時による減少が見込めない放射性セシウムを主たる対象として計画を進めた。特に放射性物質の化学的な挙動解明及び吸着材料の構造解析等により、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吸着材料を開発することを目的とした。

具体的な実施計画は以下である。

1) 汚染環境下における材料中の放射性同位元素分析装置の開発及び研究支援体制整備

放射性同位元素が建物などの構造物や車両、衣服などを汚染する際の汚染機構や土壌成分等への吸脱着機構を解明するための装置開発を目標とする。また、本開発装置を活用し、「放射性元素による環境汚染の回収・浄化材料の開発」を支援する。農地の除染は、CSTPの平成23年度 科学技術戦略推進費「重要政策課題への機動的対応の推進及び総合科学技術会議における政策立案のための調査（うち、農地土壌等における放射性物質除去技術の開発）」において、即効性のある技術の適用が検討されている。しかし、今後、各地の除染を本格的に進めるにあたっては、より吸着特性の高い材料開発が必要である。本装置の開発により、土壌に吸着したセシウム（Cs）等を最終的にどのように回収するべきか、Cs等と吸着材及び土壌成分等との吸脱着メカニズムを科学的に解明できる装置を整備し、今後の合理的かつ科学的に正しい除染用材料・プロセス開発を支援する。

具体的には、質量分解能・面分解能に優れる飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）に従来のSEM、TEM、XPS、XRF、 γ 線計測等のナノ計測手段を駆使することで、汚染環境下に含まれる放射性元素以外のイオンや有機分子等や放射性同位元素と吸着材との表面における相互作用を理解するために、放射性元素の表面の化学的・物理的状态の総合的な計測を可能とする装置群を整備する。これにより、放射性同位元素の吸着・脱離メカニズムを知ることで、放射性吸着材の化学的・物理的吸着・脱離過程のメカニズム提案を行うことができる。

2) 放射性元素による環境汚染の回収・浄化材料の開発

環境中に存在する放射性元素を選択的に吸着・回収する材料の開発を目標とする。適用対象は、土壌、山林、河川、湖沼、用水、家屋、海水等多岐にわたるため、用途ごとに適した材料・プロセスの確立が必要であり、幅広い分野の材料を調査・検討する必要がある。この研究では、従来からの知見を頼りにした試行錯誤的な材料探索ではなく、上記「放射性同位元素分析装置」や既存の各種分析装置類を活用し、Cs等の吸脱着の科学的なメカニズム解明に基づいた吸着・回収材料・プロセスの高度化に取り組む。特に、CSTPの平成23年度 科学技術戦略推進費「重要政策課題への機動的対応の推進及び総合科学技術会議における政策立案のための調査（うち、農地土壌等における放射性物質除去技術の開発）」で検証中の天然鉱物及びメソポーラス材料を中心とした吸着材料について、より高効率な材料を早期に開発する。

多種多様な汚染地域・汚染度合いに対して、適材適所な材料・プロセスが必要とされているため、上記サブテーマ①との共同により Cs 等の放射性元素の物理的・化学的吸着・脱離メカニズムに基づき、高性能化・高選択化吸着材を設計・合成し、新規の吸着材について各種環境下での吸着特性評価を実施した。天然鉱物、メソポーラス材料に加え、フラーレンナノウイスカといったまったく新しい材料についても吸着特性を評価し、除染への適用可能性を検討した。さらに、放射性元素を吸着した汚染土壌の減容も目指し、熔融塩を用いた土壌セシウムの分離挙動の検討も行った。

2. 2 実施結果概要

1) 汚染環境下における材料中の放射性同位元素分析装置の開発及び研究支援体制整備

Csの選択的吸着物質に関して、材料科学・粘土鉱物科学の立場から、ナノレベルでのCs吸着状態の定量的な分析・解析を行い、土壌中でCsの選択的吸着鉱物種の特特定と、その鉱物種中での特異な吸着サイトの決定を行った。その方策として、HRTEM, FE-SEM, XRD, XRF等の微量分析技術に加え、TOF-SIMSの微量放射性元素のイメージングを遂行した。特に、同位体の分離ばかりでなく、ppmレベルの感度、サブナノレベルの空間分解能、イオン照射による深さ方向の分布ができる点など、十分な解析手法であることを示した。

さらに、南アフリカ産出バーミキュライト (as-received と fine grain の2種) にセシウムを人為的に吸着させ、その分布状態や原子レベルの構造をX線技術により検討した。放射光マイクロプローブやEPMAにより元素ごとの分布状態を、またX線回折やXAFSにより原子レベルの構造を調べた。

2) 放射性元素による環境汚染の回収・浄化材料の開発

多種多様な汚染地域・汚染度合いに対して、適材適所な材料・プロセスが必要とされているため、天然鉱物、メソポーラス材料に加え、フラーレンナノウイスカといったまったく新しい材料についても吸着特性を評価し、除染への適用可能性を検討した。

①天然鉱物系材料として特に吸着特性の優れたバーミキュライトおよびモンモリロナイトに注目し、その放射性元素の選択的吸着・回収する材料としての特性を検討した。特に汚染土壌の減容について、一つの処理手段として「焼却」が検討されており、汚染土壌等の焼却処理に伴うCsなどの河川等水環境への溶脱挙動を確認する必要があると考え、Cs吸着後の加熱処理に伴う材料のXRD, TG-MASS等による特徴づけを進めると共に、加熱処理後のCsなどの溶出挙動への影響を検討した。さらに、これらの挙動の理論的解釈のために、第一理論計算による検討も進めた。一方で、河川等環境水への新たな汚染としての可能性がある土壌懸濁粒子の移行集中が予想される「溜め池」に注目し、その底土の汚染状況を検討した。

②高秩序メソポーラス材料 (HOM; highly ordered meso-porous monolith 以降 HOM と記す) と呼ばれるシリカ (酸化硅素) の多孔体で表面には高秩序で整列した微細な孔が無数に存在する材料を用いて、放射性セシウム (Cs) を選択的に吸着・除去する効率的で安価なセシウムイオン捕獲材を開発・改良した。

③フラーレンナノウイスカー (FNW) は、C₆₀ や C₇₀ などのフラーレン分子からなる直径が 1000nm 未満の細い針状結晶であり疎水性であるが、高温熱処理により非晶質カ

ーボンに変化させることによって水に対する吸着能を獲得するため、セシウムイオンを含んだ水の浄化材となることが期待される。そこで、C₆₀NWの微細構造と表面物性を検討すると共に、その環境浄化材料への適用を検討した。

④大量の汚染土壌の減容も目指し、溶融塩を用いた土壌セシウムの分離に関してNaClあるいはNaClとCaCl₂を混合し環状電気炉で加熱し、加熱前後でのガンマ線スペクトルを測定することにより加熱によるセシウムの揮発について検討した。特に土：NaCl：CaCl₂ = 1：0。1：0。1の混合試料を加熱したところ、揮発に必要な温度はさらに下がり、750℃で20時間加熱するとほぼ100%のセシウムを揮発できることを見出した

3 放射性同位元素分析装置の開発及び研究支援体制整備

3.1 SIMS 等による微量分析技術による放射性 Cs の粘土層への吸着挙動の検討

3.1.1 研究報告の概要

福島第1原発事故で汚染された土壌から主に放射性Csの吸脱着のメカニズムを知ることが、今後の土壌の除染において重要な指針を与える。当該年度は、微量分析技術による放射性Csの粘土層への吸着挙動の検討するため、①ガンマ線用Ge半導体検出器の遮蔽システム、②可搬型走査型顕微鏡、③高分解能飛行時間型質量分析装置(ToF-SIMS)が順次、整備された。本報告書では装置の整備状況、予備試験結果を報告する。

3.1.2 実施報告の背景・目的

実際に、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、pptレベルと見積もられる。現時点では、放射性分析装置以外の微量分析技術で、汚染土壌中でのCsの物理的・化学的形態をとらえる事に限界がある。しかしながら、実際には、土壌中における放射性物質は、均一に分布している訳ではなく、ある特定の粘土鉱物に選択的に吸着されている事が指摘されている^{1,2)}。ToF-SIMSは、ppm程度の濃度の微量分析法であり、空間分解能は0.1マイクロメートル程度ではあるものの、2次元マッピングはもとより、表面を掘り進めることにより、3次元マッピングも可能であるため、ToF-SIMSを用いた局所分析の可能性を検討するに値する。さらに、放射性¹³⁴Cs、¹³⁷Cs、安定同位体の¹³³Csを明確に区別することが可能であるため、今回の原発事故由来のCsであるかどうかの判別を付ける事ができるユニークな手法である。

3.1.3 試験方法

3.1.3.1 ガンマ線用Ge半導体検出器を用いた汚染土壌の放射能計測装置の整備

これまで、我々のグループでは、NaIシンチレーターを用いて放射能を評価していた。一方、既存のGe半導体検出器（米国ORTEC製GEM15P4-70）やマルチチャンネル計測装置は、鉛による遮蔽体がなかったため、正確な放射線量を計測するのが困難であった。そこで、SII社製の遮蔽体（遮蔽用の鉛の厚み：100mm、試料空間：250mm(W) x 250mm(D) x 350mm(H)）を本予算で購入し、設置した(図3.1.1参照)。

放射性Csによって汚染された飯舘村の土(高エネルギー研究機構 岩瀬様より提供)を用いて、両方の装置で得られたスペクトルの比較を行った。



図 3.1.1. ガンマ線用 Ge 半導体検出器

3.1.3.2 イメージングプレート(IP)を用いたオートラジオグラフィによる汚染土壌の分別手法の確立

後述するように飯舘村の土壌中の放射性 Cs の濃度が 2ppt 程度となると，なかなか，このような薄い濃度の Cs を測る手段は，放射線計測法以外ほとんど見当たらない。イメージングプレート(IP)を用いたオートラジオグラフィは，簡便な方法ながら放射線核種の分布状況を調べることができる³⁾。一方，汚染物質のセシウムは，粒径の細かい微粒子や粗粒子の表層に吸着しやすく，洗浄しても容易には溶出しない，という特性が知られている。実際に，粒径をフルイ等で分類して，放射性 Cs を効率よくとらえて減容する技術が盛んに検討されている。

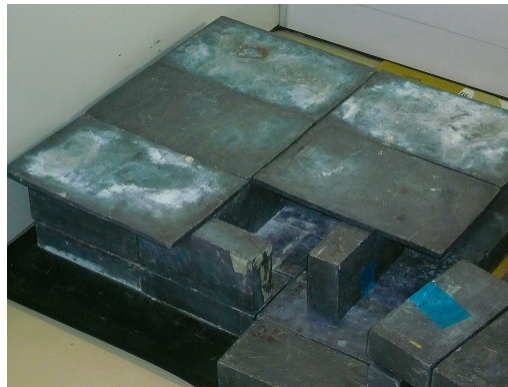


図 3.1.2. IP を用いたオートラジオグラフィのセットアップ。

そこで，我々も飯舘村の土壌をフルイによって粒径の細かいもののみを集め，果たしてそこに多くの放射性 Cs が集まっているかどうかを確かめるために，IP を使ったオートラジオグラフィで可視化を試みた。この作業は，今後，SEM や TOF-SIMS によるマイクロ分析の前処理として位置づけられる。

図 3.1.2 に実際の撮影のセットアップを示す。消去後の IP フィルム (BAS IP MS2025E) を可視光から遮光するために，黒画用紙で作った封筒に入れ，その上に試料が固定され

たプラスチックフィルムを載せたものを環境放射線等を遮るために鉛煉瓦の中に閉じ込めた。リガクの IP 読み取り装置 (RAXIS) で読み取った。

3.1.3.3 安定 Cs に吸着された土壌モデル物質中の可搬型走査型顕微鏡を用いた Cs の観察

Cs のイメージング方法の確立と Cs 吸着状態の解明を進めるために、TOF-SIMS の補完的な計測装置として、エネルギー分散型 X 線分光器付属の走査電子顕微鏡 (SEM-EDS) を導入した (図 3.1.3)。本装置の主な仕様は、下記の通りである。低真空モードにより有機材料試料の観察も可能である。



図 3.1.3 エネルギー分散型 X 線分光器付属走査電子顕微鏡 (SEM-EDS)

- ・ 加速電圧 : 0.5～20 kV
- ・ 真空モード : 高真空モード, 低真空モード
- ・ 元素分析 : B-U (定性・定量分析, 元素マッピング)
- ・ 試料台 : 5 軸対応

本装置を用いて、安定同位体 ^{133}Cs を人為的に吸着させた (1,000ppm～10ppm) 土壌モデル物質バーミキュライト (NIMS 山田様より提供) の SEM 観察並びに EDS による元素分析を行い、吸着 Cs のイメージングを試みた。バーミキュライト試料は、カーボンテープ上に固定し、表面はカーボン蒸着を行っている。

3.1.3.4 安定 Cs に吸着された土壌モデル物質中の高分解能飛行時間型質量分析装置 (TOF-SIMS) による Cs の観察

TOF-SIMS (飛行時間 2 次イオン質量分析計, Time-of-flight secondary ion mass

spectrometer) は、固体試料の表面にどのような原子・分子が存在するかを調べることが可能な装置である。1 次イオンビーム（ビスマス或いは、ガリウムイオン）を固体試料照射し、試料の最表面（深さ数 Å 程度）から発生した 2 次イオンを飛行時間（TOF）型質量分析装置で高感度に質量分析することにより、同位元素分離及び、半定量評価が可能となる。また、スパッタイオン銃（アルゴン/酸素）によって深さ方向に掘り進めることで、質量数分布の 3 次元可視化が可能となる。図 3.1.4 に示す本装置が NIMS に設置され、まずは粘土鉱物のモデル物質であるバーミキュライトに安定 Cs を吸着させた試料（1,000ppm～0.1ppm）の 2 次元マッピングをとる事に主眼を置いた。



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

測定条件は、以下の通りである。

- ・ 一次イオン : 30 kV, Bi⁺
- ・ イオン電流 : 6.4 nA (DC)
- ・ 質量範囲 : 0-1850 u
- ・ ラスターサイズ : 60 μm × 60 μm
- ・ 測定時間 : 5 分 (38 フレーム)
- ・ 帯電中和 : あり
- ・ ピクセル数 : 256 × 256 pixel

3.1.4 実施研究の結果

3.1.4.1 ガンマ線用 Ge 半導体検出器を用いた汚染土壌の放射能計測装置の整備

飯舘村で採取された土壌を NaI シンチレータで放射線計測すると、図 3.1.5(a)に示す様に ¹³⁴Cs(606.66 eV)と ¹³⁷Cs(661.64 eV)のピークが重なってしまう。一方、Ge 半導体検出器の場合は、図 3.1.5(b)を見るとわかるように、これら 2 本ピークが良く分離されている事がわかる

Ge 半導体検出器で計測されたそれぞれの核種の放射能は、表 3.1.1 の様になった。放射性原子が土壌中にどの程度存在するかを見積もってみるには、

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

から，測定時点における放射性原子の数を得ることができる。但し， $T_{1/2}$ は半減期， dN/dt は放射能である。

たとえば，飯舘村で採取された土壌 67.47g 中に ^{137}Cs 原子は 2.4×10^{11} 個が存在することとなる。粘土鉱物による放射性セシウム吸着については，2:1 フィロケイ酸塩の一種である雲母類が，特に強力に Cs を吸着する事が知られている¹⁾。たとえば，この土が，全て白雲母 $\text{KAl}_2\text{-AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$ からなっているとすると，Cs の濃度は 2ppt 程度と見積もることができる。つまり土壌中の放射性 Cs の量は非常に少ない量であることがわかる。今後は，ダイナミックレンジが大きく，精度も高い Ge 半導体検出器を用いて放射線計測に切り替えていく予定である。

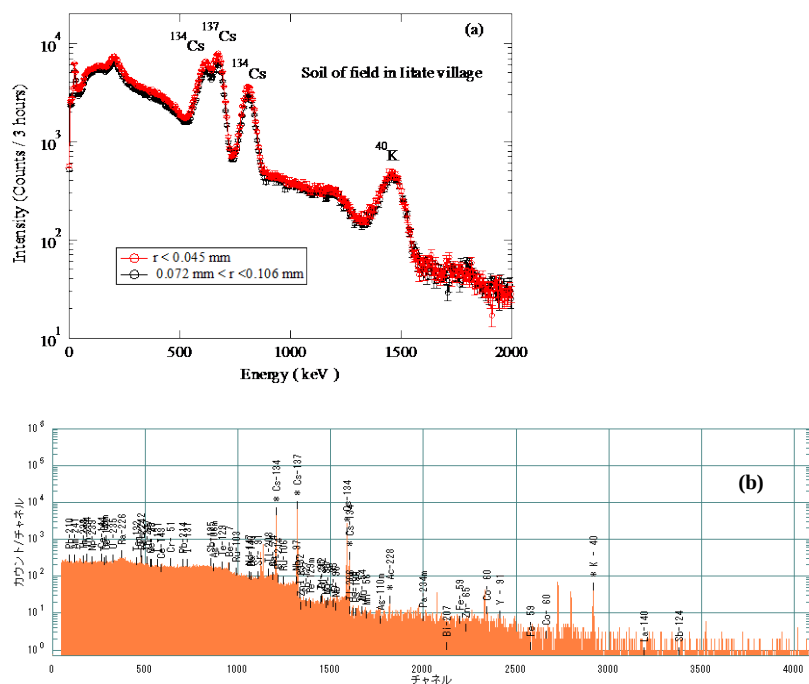


図 3.1.5. 飯舘村で採取された土壌を(a)NaI シンチレータで、(b)Ge 半導体検出器で計測した例。

表 3.1.1. 飯舘村で採取された土壌（67.47 g）の各核種による放射能

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)

3.1.4.2 メー징ングプレート(IP)を用いたオートラジオグラフィによる汚染土壌の分別手法の確立

図 3.1.6 に、飯舘村土壌粒子の光学顕微鏡像と、IP 画像（60 時間露光）を同じスケールで比較して示している。かなり、多くの土壌粒子から放射線が出ていることがわかる。

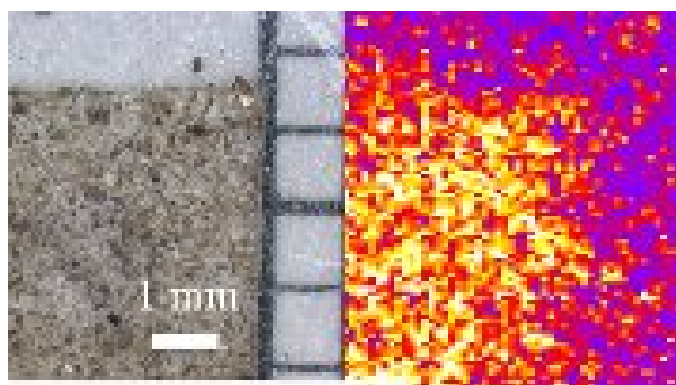


図 3.1.6. 飯舘村で採取された土壌粒子の顕微鏡像及び対応する IP イメージ（60 時間露光）。

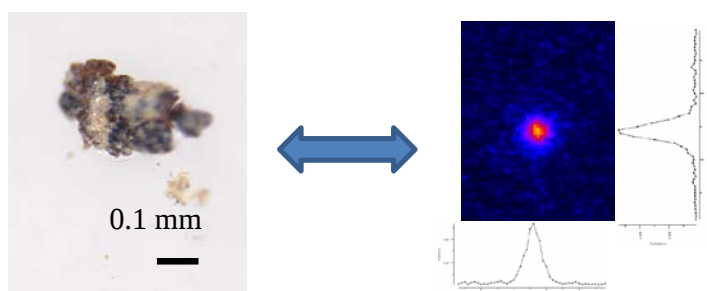


図 3.1.7 飯舘村土壌粒子の光学顕微鏡像と、IP 画像（60 時間露光）。

さらに、上記の試料から、図 3.1.7 に示す様に、1 つの土壌粒子の塊（ $0.3 \times 0.2 \text{ mm}^2$ ）のみを取り出すことができて、その IP 画像撮影（60 時間露光）にも成功した。今後は、IP フィルムの感度を ^{137}Cs 標準線源で校正することによって、放射能の大きさに変換す

ることを試みる。さらに、後述する SEM や TOF – SIMS での分析をするための、前処理として、IP によるイメージング技術と組み合わせる。

3.1.4.3 安定 Cs に吸着された土壌モデル物質中の可搬型走査型顕微鏡を用いた Cs の観察

Cs 吸着量 100ppm のバーミキュライト試料の X 線スペクトルを図 3.1.8 に示す。4.28 keV のピークが Cs の $L\alpha$ 線に対応する。吸着量 1,000ppm～10ppm の試料について SEM 二次電子画像と EDS による Cs 元素マッピング像の計測を行った結果を図 3.1.9 に、また Cs 吸着を行っていないバーミキュライトの計測結果を図 3.1.10 に示す。EDS による元素分析のマッピング像と SEM 観察像との対照により、10ppm 程度であれば、Cs 吸着粒の特定が可能であることがわかる。

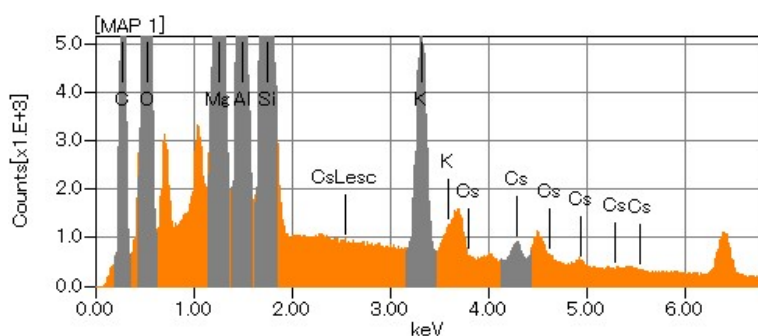
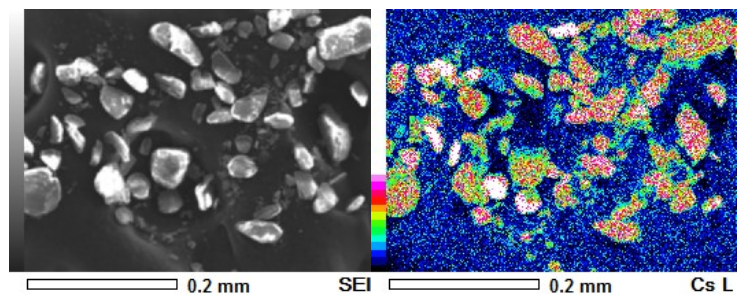
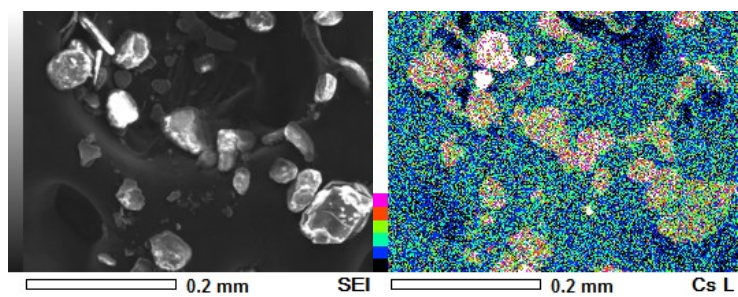


図 3.1.8. 粘土鉱物バーミキュライト (^{133}Cs 100ppm 吸着) の X 線スペクトル。

(a) 1,000ppm



(b) 100ppm



(c) 10ppm

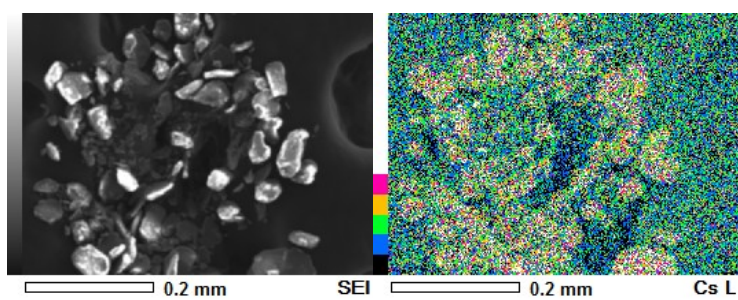


図 3.1.9. 安定同位体 ^{133}Cs (1,000ppm, 100ppm, 10ppm) を吸着させたバーミキュライトの SEM 二次電子画像(左図)と EDS による Cs 元素マッピング像 (右図)

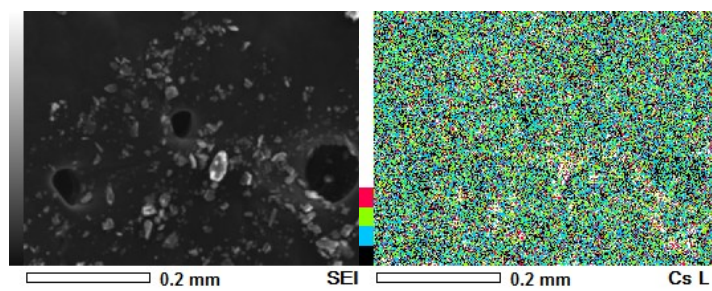


図 3.1.10. 粘土鉱物バーミキュライト (Cs 吸着無し) の SEM 二次電子画像(左図)と EDS による Cs 元素マッピング像 (右図)。

3.1.4.4 安定 Cs に吸着された土壌モデル物質中の高分解能飛行時間型質量分析装置 (TOF-SIMS) による Cs の観察

図 3.1.11 に粘土鉱物バーミキュライト (Cs 吸着 0.1ppm~1,000ppm) の TOF-SIMS 正イオンスペクトルの全体像を示す。バーミキュライトの構成原子である, Na, Al, Ca の他に, 吸着原子 Cs も観測されている事がわかる。図 3.1.12 に正イオンスペクトルは, ^{133}Cs の周りを拡大したもので, 0.1ppm でも明らかに ^{133}Cs の原子量 132.905451933(24) の 5 桁まで一致している事がわかる。少なくとも 0.1ppm までならば Cs が検出可能と思われる。当初は, 1ppm 程度の検出感度を目指していたが, それよりも 1 桁検出感度が良くなっていることがわかる。

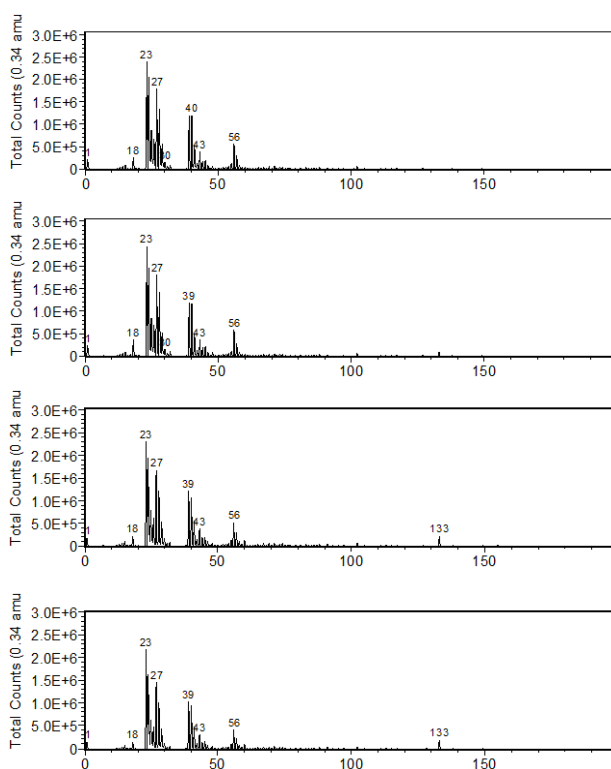


図 3.1.11. 粘土鉱物バーミキュライト (Cs 濃度 0.1ppm~1,000ppm) に対する TOF-SIMS 正イオンスペクトルの全体像。

さらに, バーミキュライト (Cs 濃度 10ppm) の 1 粒 (0.6 mm X 0.4 mm 程度) に対して, 2 次元原子マップを測定してみたところ, Al や Si は一様に分布しているが, Cs の分布は偏在している事がわかった。この様に, SEM に比べて, 遙かに感度があることがわかった。今後は, まず, どの程度の原子分解能, 空間分解能があるのか, また原子の定量性の議論などの基礎的なデータを積み上げていく予定である。

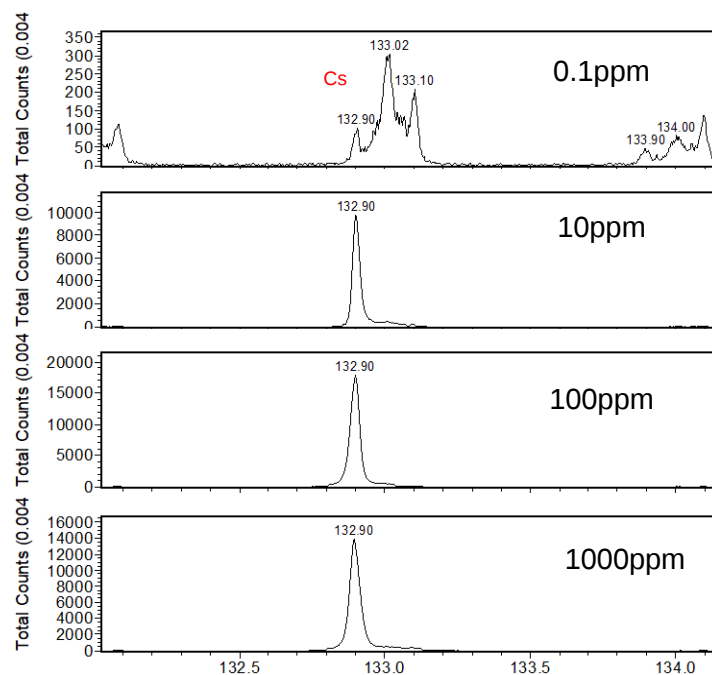


図 3.1.12. 粘土鉱物バーミキュライト（Cs 濃度 0.1ppm～1,000ppm）に対する質量数 133 の近傍の TOF-SIMS 正イオンスペクトル。

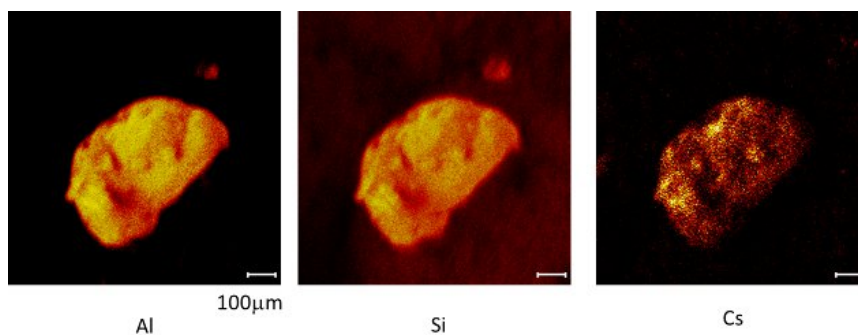


図 3.1.13. 粘土鉱物バーミキュライト（Cs 濃度 10ppm）に対する 2 次元元素マッピングの例。

3.1.5 実施研究のまとめ

当該年度に導入された①ガンマ線用 Ge 半導体検出器の遮蔽システム、②可搬型走査型顕微鏡、③高分解能飛行時間型質量分析装置 (TOF-SIMS) が、順調に稼働を始めた。本研究項目の具体的成果としては、Cs を選択的に吸着すると考えられている粘土鉱物バーミキュライトを使った、Cs の局所分析研究がスタートし、SEM では 10ppm、TOF-SIMS に関しては、0.1ppm までの分析が可能であることが判明したことである。一方、土壌中に吸着された放射性 Cs の濃度は 1ppt 程度とまだ大きく隔たっているもの

の、分級によって細かくふるい分けられた粒径の小さな粘土鉱物粒子を選ぶことで、0.3 X 0.2 mm²程度の粒でも、IP 測定で放射線計測ができることが判明したことも成果として挙げられる。

3.1.6 参考文献

- 1) B. Delvaux, N. Kruyts, E. Maes, and E. Smolders,: “Trace Elements in the Rhizosphere” ed. By GR. Gobran, W. W. Wenzel, and E. Lombi (CRC Press, Florida, 2001) p.61.
- 2) N. Kozai, T. Ohnuki, M. Arisaka, M. Watanabe, F. Sakamoto, S. Yamasaki, and M. Jiang: J. Nucl. Sci. Technol. 49 (2012) 473.
- 3) J. P. Mckinley, C. J. Zeissler, J. M. Zachara, R. J. Serne, R. M. Lindstrom, H. T. Schaef, and R. D. Orr: Environ. Sci. Technol. 35 (2001) 3433.

3.2 X線技術による浄化メカニズムの検討

3.2.1 研究報告の概要

本研究課題では、全研究グループに共通試料（南アフリカ産出バーミキュライト、**as-received** と **fine grain** の 2 種）が配布されている。この共通試料にセシウムを人為的に吸着させ、その分布状態や原子レベルの構造を X 線技術により検討した結果を報告する。

3.2.2 実施報告の背景・目的

バーミキュライトは、セシウムの捕捉効率が最も高いことが知られる天然鉱物の 1 つである。本研究課題で配布された共通試料は、南アフリカ産出バーミキュライトで、厳密には単相ではなく、ハイドロバイオタイトやマイカ起源の類似物質等、異なる構造の物質を一部含んでいる。単相の結晶を用いる研究は有意義であるが、天然鉱物をそのまま使用した場合がどうであるかを知ることにもまた有用と考えられる。本研究では、放射光マイクロプローブや E P M A により元素ごとの分布状態を、また X 線回折や X A F S により原子レベルの構造を調べた。

3.2.3 試験方法

配布された南アフリカ産出バーミキュライトの共通試料（**as-received** と **fine grain** の 2 種）を用い、セシウムを人為的に吸着させた。放射光マイクロビーム蛍光 X 線分析および E P M A の観察試料は、バーミキュライト 0.2g を、200ppm の CsCl 水溶液 100mL に入れ、30℃、24 時間攪拌（マグネチックスターラー使用）後、遠心分離を行ったものを用いた。また X 線回折、X A F S の試料は、類似した方法であるが、図 3.2.1 に示した方法によって準備した。放射光マイクロビーム蛍光 X 線分析、E P M A、X 線回折、X A F S は、次のような条件で実験を実施した。

- ・放射光マイクロビーム蛍光 X 線分析
高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-4A
単色 X 線（5.8 keV, 10 keV）、マイクロビーム（ $5\mu\text{m} \times 6.5\mu\text{m}$ ）
- ・E P M A 東京都市大学、日本電子 JXA-8200
- ・X 線回折 物質・材料研究機構 Rigaku UltimaIII CuK α
- ・X A F S
高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-9C
Cs LIII および Fe K 吸収端

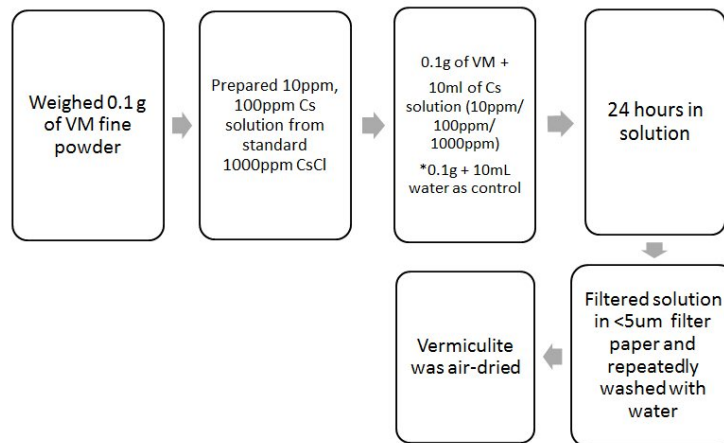


図 3.2.1 セシウム吸着試料の準備

3.2.4 実施研究の結果

3.2.4.1 放射光マイクロビーム分析

高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-4Aにおいて、単色X線(5.8 keVおよび10 keV)の μ ビームを用い、図3.2.2に示すように、セシウム吸着バーミキュライトの薄い薄片状試料の破片の1つの表面を横断するように、1次元ラインスキャンを行った。ビームサイズは約5ミクロンである。そのラインプロファイルは、図3.2.3のようになった。バーミキュライトに含有される主要元素であるFeやKが平たんで場所的依存性を持たないのに対し、セシウムは蛍光X線強度で最大2.5倍程度の差異が認められた。この試料では、周辺部分のほうが内部より相対的にセシウム濃度が高かった。

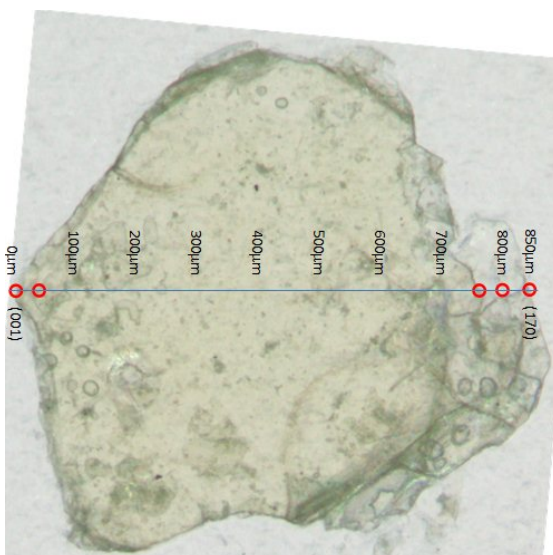


図 3.2.2 セシウム吸着バーミキュライトのラインスキャン

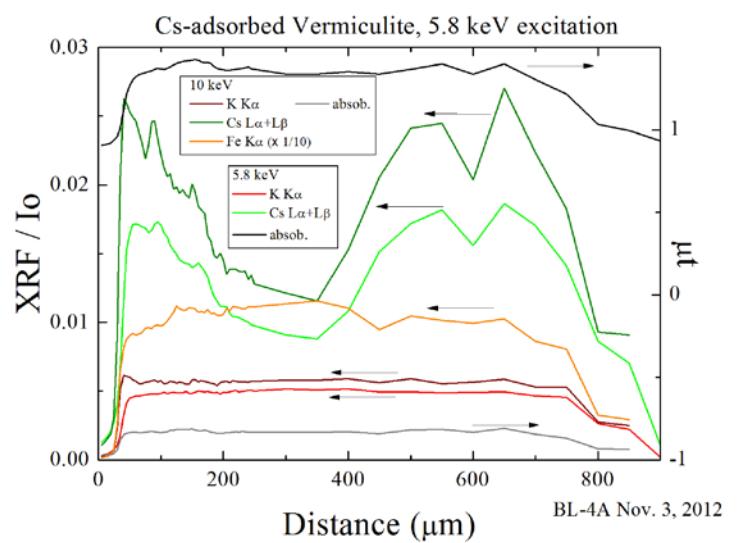


図 3.2.3 放射光マイクロビーム分析の結果

3.2.4.2 EPMA

本研究の初期の段階では、図 3.2.1 の方法によるバーミキュライトへのセシウム吸着がどの程度進むか、十分にはわかっていなかったが、何度かの試験により、塩化セシウム 1000ppm の標準水溶液に 24 時間浸漬することにより、ほぼ飽和するところまで吸着させることができ、バーミキュライトに対して約 0.5 ~ 1 % 近い濃度に達することがわかった。その程度の濃度まで吸着させた試料は、EPMAによっても元素の分布を検討することが可能である。図 3.2.4 および図 3.2.5 は、as-received のバーミキュライトと fine grain のバーミキュライトのそれぞれについての元素分布を示している。バーミキュライトに含有される主要元素である Fe, Al, Mg, K が、粒子の粉碎のいかんにかかわらず、ほとんど一様で場所的依存性を持たないのに対し、セシウムは画像としても明瞭に分布があることがわかる。また、セシウムの高濃度のところは、若干 Mg の分布にも影響が表れているようにも見える。

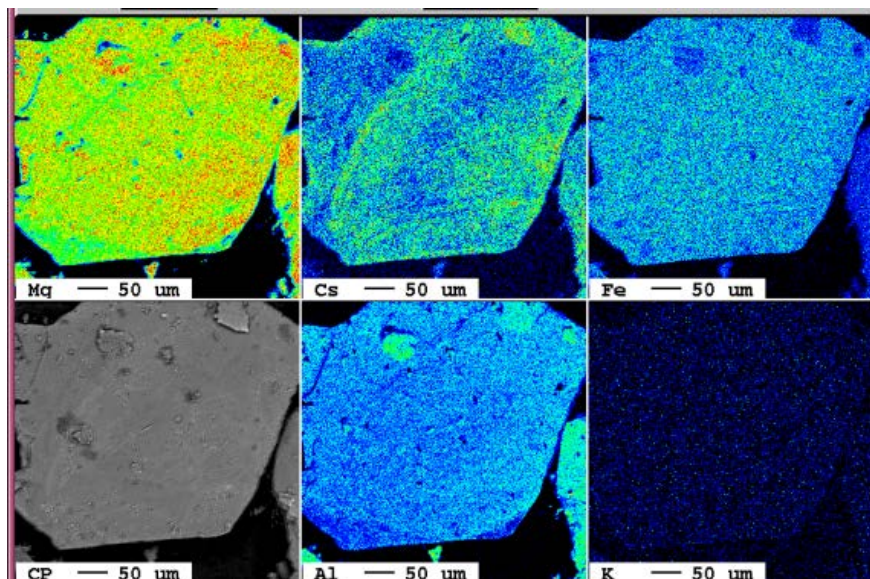


図 3.2.4 セシウム吸着バーミキュライト(as-received)の EPMA測定結果

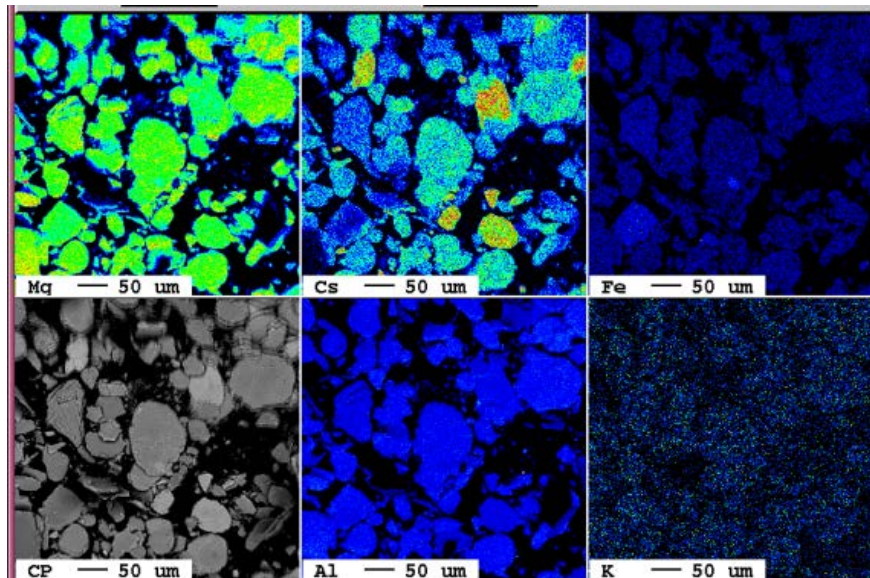


図 3.2.5 セシウム吸着バーミキュライト(fine grain)の EPMA測定結果

3.2.4.3 X線回折

図 3.2.6 は、セシウム吸着前の **as-received** のバーミキュライトと **fine grain** のバーミキュライトのX線回折パターンである。図 3.2.7 は、その低角域を拡大して表示したものである。両者は、粉碎の有無の違いのみであり、本来は同一試料と見なされているものであるが、検討の結果、次のような点が明らかになった。(1) 単相のバーミキュライトではなく、ハイドロバイオタイト、アパタイトおよびマイカ起源の類似物質（詳細不明）も入り混じった混合物である、(2) **as-received** と **fine grain** では、X線回折パターンは細部で異なる。試料粒子サイズの効果が出ていることに加え、サイズごとに組成比も異なる可能性がある。(3) 低角域では、002 反射ピーク（バーミキュライトおよびハイドロバイオタイトのいずれも）の位置がシフトしている。このピーク位置は、結晶の層間の水分子の残存度と関係しており、後に示すように、セシウム吸着によっても変化するが、加熱やその他のさまざまな処理によっても変化する。測定した試料については、結晶粒子サイズによって水分子の残存度も異なっていた可能性がある。

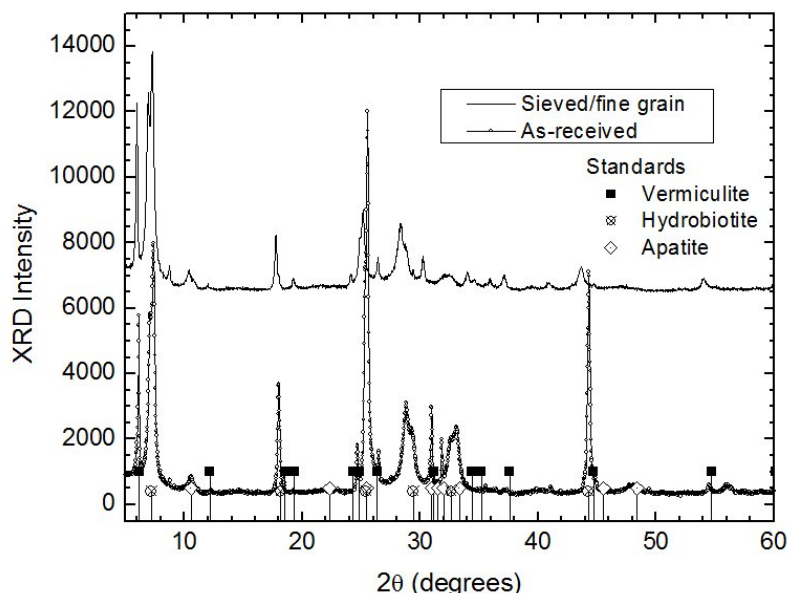


図 3.2.6 セシウム吸着前のバーミキュライト(**as-received**および **fine grain**)のX線回折測定結果

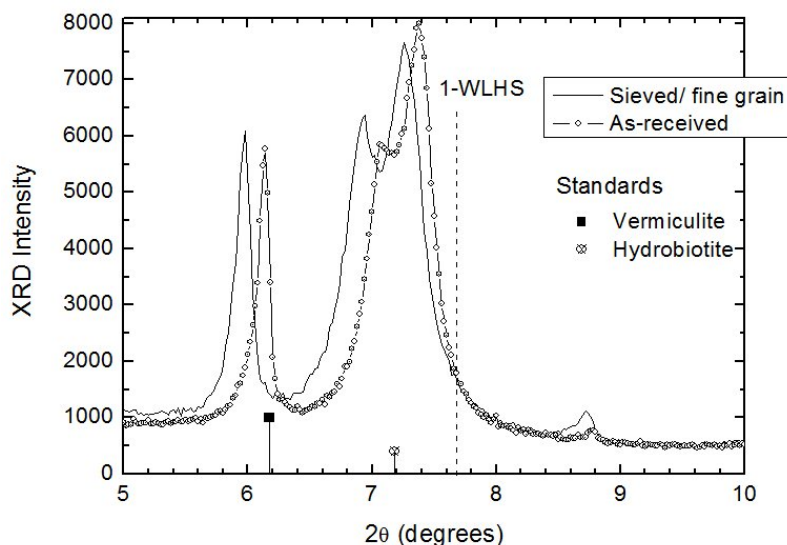


図 3.2.8 および図 3.2.9 は、図 3.2.7 セシウム吸着前のバーミキュライト(**as-received**および **fine grain**)のX線回折測定結果（低角度域を拡大したもの）

それぞれ、as-received と fine grain のバーミキュライトのX線回折パターンがセシウム吸着の前後でどのように変化したかを示している。低角側および高角側で、それぞれピーク位置や強度に変化が生じている。そこで、fine grain のバーミキュライトについて、セシウム吸着量に対する依存性も含めて、低角側（図 3.2.10）、高角側（図 3.2.11）を詳しく検討した。

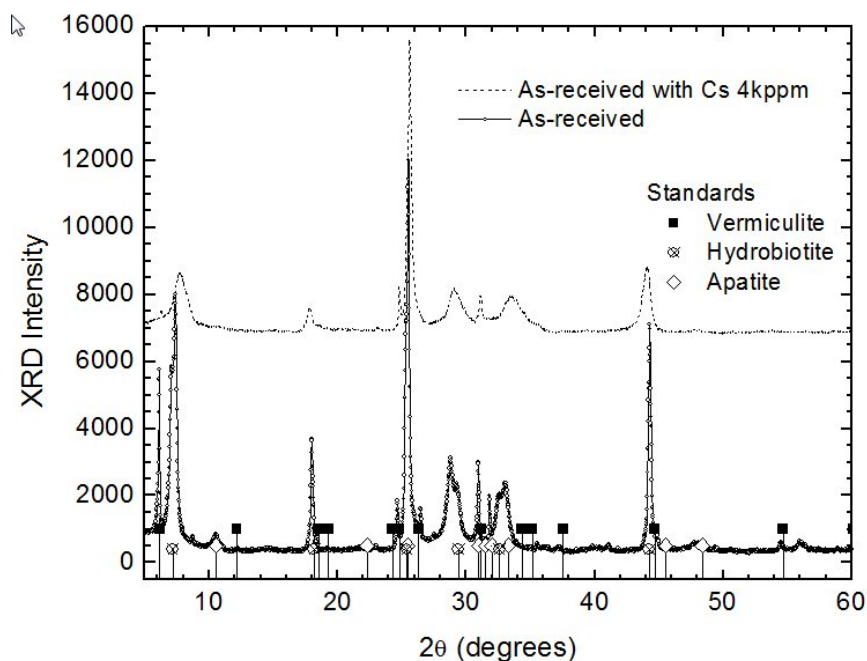


図 3.2.8 セシウム吸着前後のバーミキュライト (as-received) の X 線回折測定結果の比較

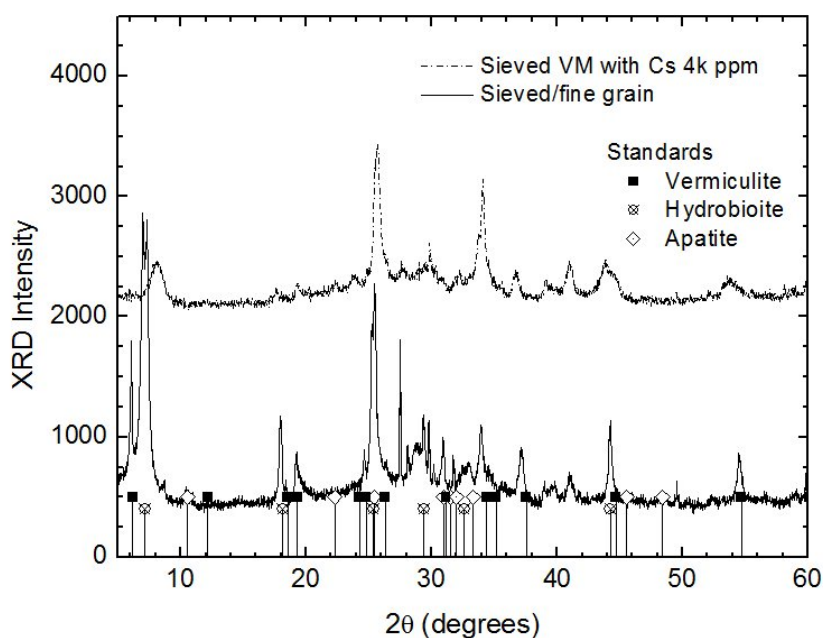


図 3.2.9 セシウム吸着前後のバーミキュライト (fine grain) の X 線回折測定結果の比較

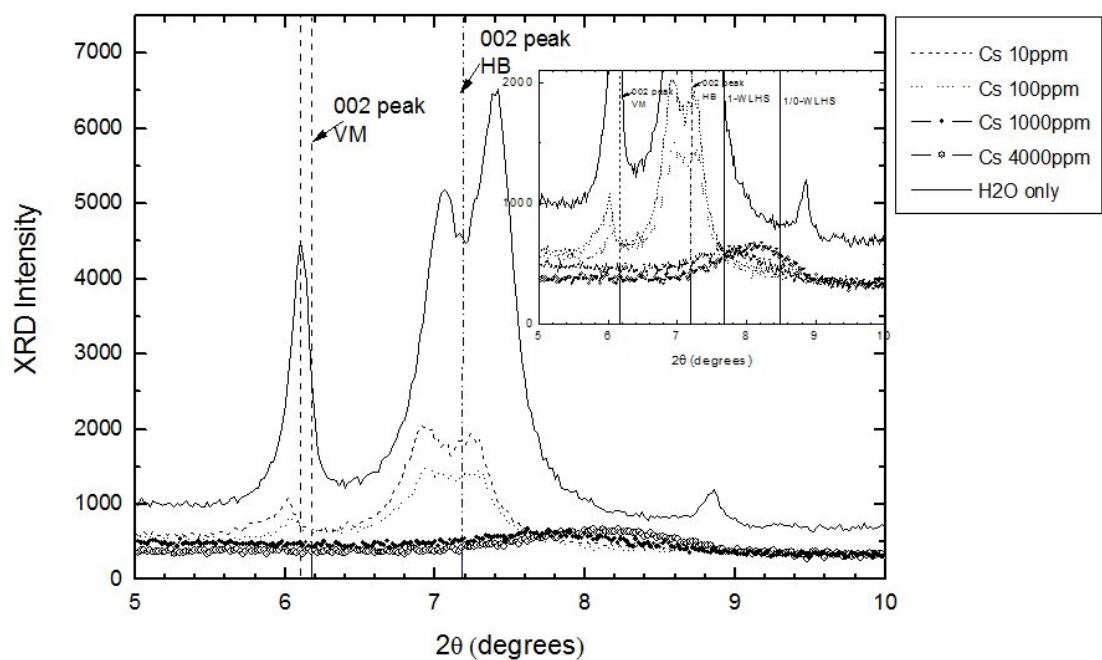


図 3.2.10 セシウム吸着後のバーミキュライト(fine grain)の X 線回折測定結果（低角度域）

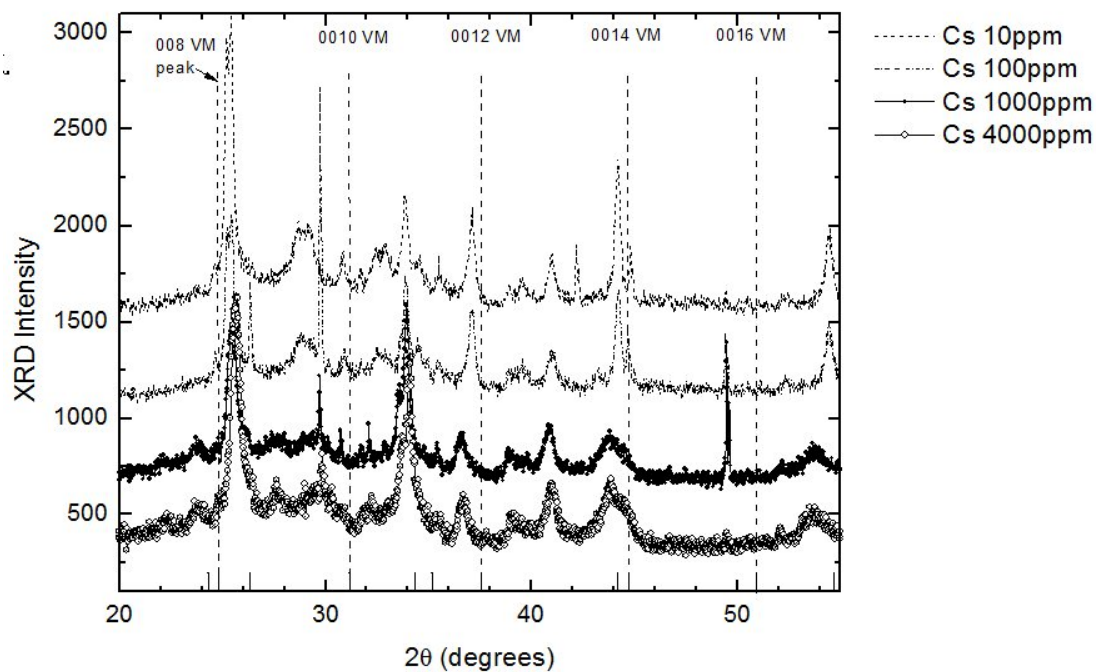


図 3.2.11 セシウム吸着後のバーミキュライト(fine grain)の X 線回折測定結果（高角度域）

セシウム吸着が進むと、低角側のバーミキュライトの002反射ピーク強度は弱くなり、高角側に新たなブロードなピークが出現する。これはセシウム吸着によって水分子の層が失われ、層間距離が短縮されるためである。バーミキュライトの002反射ピークは、他の要因によっても変化するので、注意は必要であるが、今回のような実験では、セシウム吸着の余力を診断する1つの指標とみることもできる。高角側の高次反射については、セシウム吸着によって格子面間隔が伸びるため、あるいは歪むため、ピークの低角側へのシフト、ブロードニングが認められる。

3.2.4.4 XAFS

高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-9Cにおいて、透過法によってFe K および Ce LIII 吸収端のXAFS測定を行った。図3.2.12は、Fe K XAFSのX線吸収スペクトル（生データ）を示している。一見して、セシウム吸着による変化が全くと言って生じていないことがわかる。このことは、バーミキュライトの結晶中、Feなどが多く含まれる八面体構造の層にはセシウムがほとんど入っていないことを示している。図3.2.13は、Ce LIIIのEXAFS関数 $\chi(k)$ を示している。セシウム濃度、および試料準備法（ペレット作成または薄いテープにまぶして重ねる方法）による差異はほとんど認められなかった。解析に使用できる k の範囲は狭く、高々3～7.5 Å⁻¹程度である。このため、今回はフーリエ変換の強度を表示して、原子配置を動径分布関数に似せて表示することはあえて行わなかったが、異なる距離にあるセシウム-酸素の2つのペア（約3.2 Åおよび約4.3 Åの距離）に対応する周波数が含まれている。2002年にスタンフォード大のB. C. Bostickらが、ブルックヘブン国立研究所の放射光施設を用いて、バーミキュライトに吸着させたセシウムのXAFSを測定した結果を発表しているが、図3.2.13は、その論文中的数据ともよく対応する。セシウム LIII 吸収端は Ti K 吸収端に非常に近い位置にある。今回の実験では、偶然、バーミキュライト試料にチタンが含まれていることを見出した。セシウムを含まない試料でも、Ti K XAFSが測定された。また、本研究では、新たな知見を求めており、そのため、セシウム吸着の方法の違いや、新たな前処理法の導入による効果等も継続して検討を行っている。

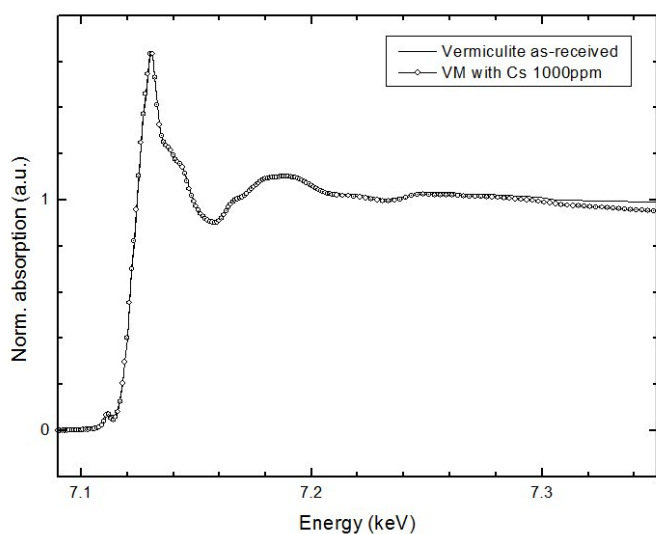


図 3.2.12 セシウム吸着前後のバーミキュライト(fine grain)の Fe K XAFS (X線吸収スペクトル) の比較

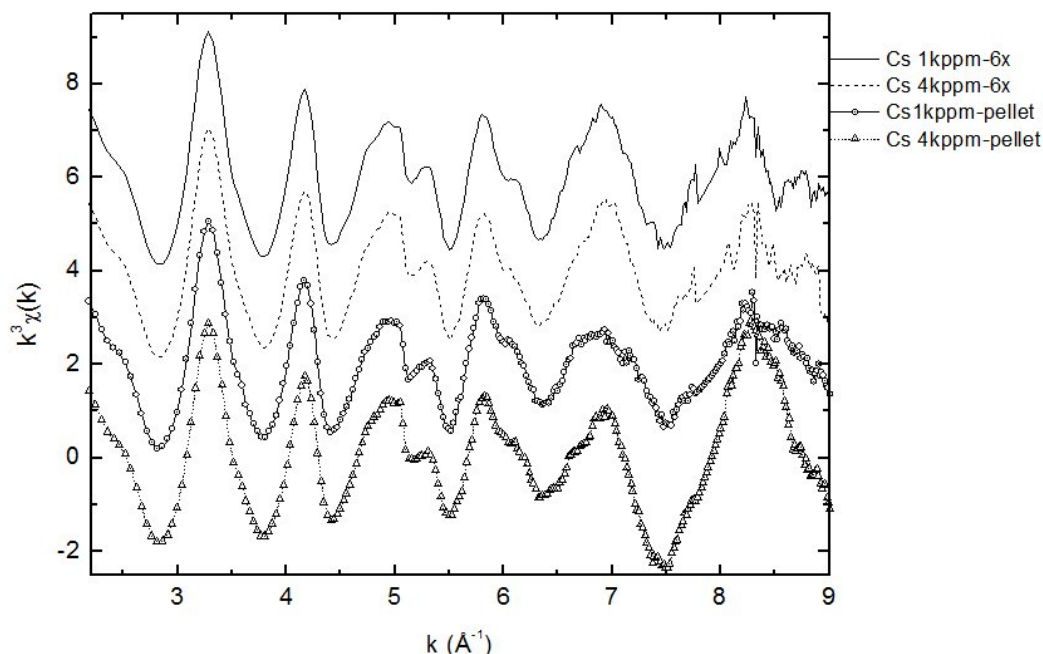


図 3.2.13 セシウム吸着バーミキュライト(fine grain)の Ce LIII XAFS (EXAFS 関数 $\chi(k)$) 大きく 2 つの周波数成分を含んでおり、それぞれが異なる距離のセシウムー酸素ペアに対応する。セシウム濃度、サンプル準備条件間の比較 (顕著な差は認められず)

3.2.5 実施研究のまとめ

南アフリカ産出バーミキュライトにセシウムを人為的に吸着させ、その分布状態や原子レベルの構造を X 線技術により検討した。放射光マイクロプローブおよび E P M A により、セシウムの分布が、他の成分元素とは異なり、明らかに不均一であることがわかった。セシウムは一樣に吸収されるわけではなく、されやすい場所、されにくい場所があると考えられる。X 線回折のデータではセシウムの吸着前後で変化が認められた。低角側の 002 反射ピークの強度およびピーク移動に着目することで、セシウム吸着の程度、および更なる吸着の余力の 1 つの指標となること、また高角側の高次反射は、セシウム置換による格子面間隔の変化や歪みの効果を見ることができるとわかった。X A F S については、FeK XAFS は吸着前後で変化がなく、CeLIII XAFS は、異なる距離のセシウムー酸素の 2 つのペアの存在を示した。

3.2.6 今後の課題

今回の検討試料は、単相ではないという制約があった。バーミキュライトの純度を上げた試料で同様の検討を行うことで、さらに詳しい解析が可能になると考えられる。放射光マイクロビーム分析や E P M A からセシウムの分布が濃度に関わりなく不均一であるが確かめられているので、吸着セシウムの構造については、X 線回折、X A F S の実験データは得られているものの、その解釈やモデリングは慎重に行う必要がある。

3.2.7 参考文献

- (1) 物質・材料データベース (MatNavi)

<http://mits.nims.go.jp>

- (2) Bostick, B. C., Vairavamurthy, M. A., Karthikeyan, K. G. and Chorover, J. (2002)
Cesium adsorption on clay minerals: An EXAFS spectroscopic investigation.
Environ. Sci.Technol. 36, 2670-2676.

4 放射性元素による環境汚染の回収・浄化材料の開発

4.1 天然鉱物系材料による放射性物質の回収・浄化

4.1.1 研究報告の概要

天然鉱物系材料として特に放射性物質の吸着特性の優れたバーミキュライトおよびモンモリロナイトに注目し、その放射性元素の選択的吸着・回収する材料としての特性を検討した。特に汚染土壌の減容について、一つの処理手段として「焼却」が検討されており、汚染土壌等の焼却処理に伴う Cs などの河川等水環境への溶脱挙動を確認する必要があると考え、Cs 吸着後の加熱処理に伴う材料の XRD, TG-MASS 等による特徴づけを進めると共に、加熱処理後の Cs などの溶出挙動への影響を検討した。さらに、これらの挙動の理論的解釈のために、第一理論計算による検討も進めた。一方で、河川等環境水への新たな汚染としての可能性がある土壌懸濁粒子の移行集中が予想される「溜め池」に注目し、その底土の汚染状況を検討した。

4.1.2 実施報告の背景・目的

2011 年 3 月の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っており¹⁾⁻⁵⁾、汚染度合も様々である。特に土壌において、そこに含まれるどの鉱物種に放射性物質が濃集し、如何なる形態で吸着しているかを知ることは、今後の除染対策において極めて重要である。従来、粘土鉱物が Cs⁺等陽イオンを強く吸着することは知られており⁶⁾⁻⁷⁾、今回の汚染においても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。この観点から、天然バーミキュライトおよび天然膨潤性粘土鉱物スメクタイト族のモンモリロナイトに注目し、その Cs イオンと Sr イオンの吸着・脱着特性を検討した。特に、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、Cs イオンと Sr イオンの溶脱挙動を検討した。さらに、これら吸着・脱着・溶脱特性の理論的裏付けとして、Virtual Crystal 近似による層状ケイ酸塩（雲母）の第 1 原理計算を行い、特性解明の第一歩を進めた。一方で、水田・田畑等の農地土壌に強く吸着された放射性物質の除去と共に、今後対策を講じる必要がある、放射性 Cs を固着した土壌懸濁粒子の移行（特に山林表層、農地土壌、さらには河川からの流入・沈降等）に伴う汚染問題に対して、その移行集中が予想される「溜め池」に注目し、その底土の汚染状況を検討した。

4.1.3 バーミキュライトおよびモンモリロナイトの Cs⁺および Sr²⁺吸着特性

バーミキュライトおよびモンモリロナイトは、2:1 型構造と称される層状粘土鉱物に分類される。バーミキュライトはフロゴパイト（金雲母）或いはバイオタイト（黒雲母）の風化によって産出する。モンモリロナイトは、火山灰の変質によって産出する。その基本構造は、六角形網状構造に配列したケイ素四面体シートと、AlO₆や MgO₆などの八面体が稜を共有して結合し、網状のつながりの八面体シートからなる。バーミキュライトおよびモンモリロナイトは、互いに向き合った二枚の四面体シートにはさまれた八面体シートが組み合って形成した 2:1 層がくり返し積み重なることによって形成される（図 4.1.1）。2:1 層の層間に、交換性陽イオンが存在する。

本課題では、南アフリカ産バーミキュライトおよび国産モンモリロナイトを入手し、その特性を評価した。 Cs^+ および Sr^{2+} 吸着実験は、前報^{8,9)}の手順に従って行った。0.01~2000ppmの任意の濃度の CsCl 、 SrCl_2 水溶液を調製した。試料粉末を0.3g秤量し、30mLの吸着質水溶液と共に遠沈管に入れ良く攪拌する。25℃で転倒回転式の攪拌機により40rpmの回転速度で24時間攪拌した。反応後は、遠心分離機により固液分離して上澄み液を0.45 μm 孔径のフィルターでろ過して液相を回収した。液相のCs量は誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)、 Sr^{2+} 濃度は誘導結合プラズマ発光分光装置(ICP-OES)により測定し、吸着量、吸着率(%), 分配係数 K_d を求めた。

南アフリカ産バーミキュライトの Cs^+ 吸着率は非常に高く、Cs溶液の初期濃度200ppmにおいて99.9%を吸着する。 K_d 値は初期濃度0.1~100ppmで 10^4 以上であり、低濃度の Cs^+ でも高い吸着移行が推測される(図4.1.2)。モンモリロナイトのCs吸着率は、いずれの初期Cs濃度でも97%以上であり、高いCs吸着率を示した。分配係数は、初期Cs濃度0.01~1ppmまで 10^4 程度の値を示し、初期Cs濃度10ppmでは若干低下した。比較として、中国産バーミキュライトのデータも併せて示した。いずれも Cs^+ に対して高い吸着能を有しているが、ゼオライト^{10,11)}と同様にその Cs^+ 吸着選択性は、産地、化学組成等に依存している。放射性Csは、これら2:1型粘土鉱物の層間の陽イオンとのイオン交換反応により、土壤中に固着すると考えられている。しかし、Cs吸着・固定メカニズムについては、材料科学・粘土鉱物学としてもまだ十分には解明されていないのが現状である。定説としては、風化・変質により雲母やバーミキュライトの端面付近に積層構造が乱れてフレッドエッジサイトと呼ばれる箇所が生じ、このサイトにおいてCsイオンがKイオンと交換して強く吸着・固定されるとされている⁷⁾。このメカニズムの解明は、今後の大きな課題である。

一方で、南アフリカ産バーミキュライトの

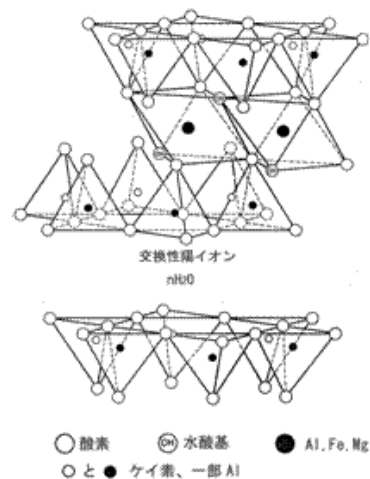


図 4.1.1 2:1型構造層状粘土鉱物の模式図

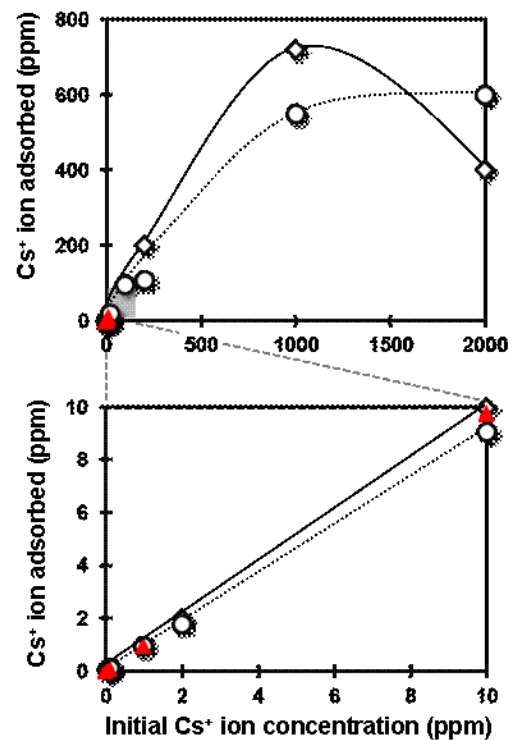


図 4.1.2 2:1型構造層状粘土鉱物の Cs^+ 吸着等温線。◇: 南アフリカ産バーミキュライト。○: 中国産バーミキュライト。▲: 国産モンモリロナイト

Sr²⁺吸着量の最大吸着量は320ppmと非常に高い。そのK_d値は、初期濃度0.1ppmで約 2×10^3 、1.0~20ppmの範囲で 10^4 オーダーの値を示し（10ppmで極大）、さらに濃度増加すると減少する。モンモリロナイトのSr吸着率は、初期Sr濃度0.01ppmで60%を下回ったが、初期Sr濃度0.1ppm以上では95%以上の値を示した。分配係数は、初期Sr濃度の増加に伴い 10^2 から 10^4 程度まで増加したが、初期Sr濃度10ppmでは若干低下した。

4.1.4 Cs⁺吸着・焼結バーミキュライト・モンモリロナイトの溶脱挙動

前節の結果に基づき、バーミキュライトもしくはモンモリロナイトを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。各処理後のサンプル0.3g秤量し、30mLの純水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。

熱処理後のバーミキュライトのXRDパターンを示す（図4.1.3）。室温および150℃での処理試料には、バーミキュライト（1.2nm）と混合層（2.5nm）に相当する底面反射が卓越している。300℃および450℃での処理後には、バーミキュライトと混合層に相当する底面反射が減少すると共に、雲母由来の反射（1.0nm）が発現する。600℃および750℃では、雲母由来の反射が卓越した。また060反射の値

（0.154nm）より、全ての試料は3-八面体型層状ケイ酸塩であることを確認した。一方、モンモリロナイトの熱処理（図4.1.4）では、室温での1.4nmの底面反射が、加熱に伴って層間水が抜け、1.2nmへ変化した。さらに600℃以上では、雲母と同等の1.0nmまで減少

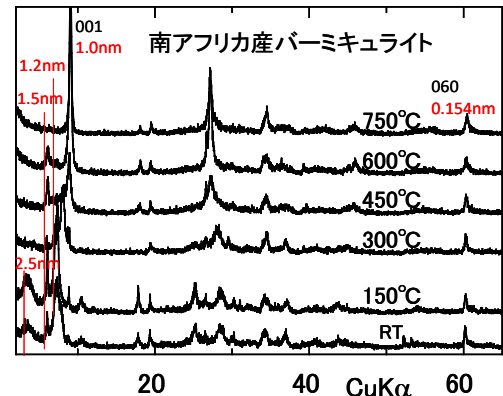


図 4.1.3 熱処理後のバーミキュライトのXRDパターン

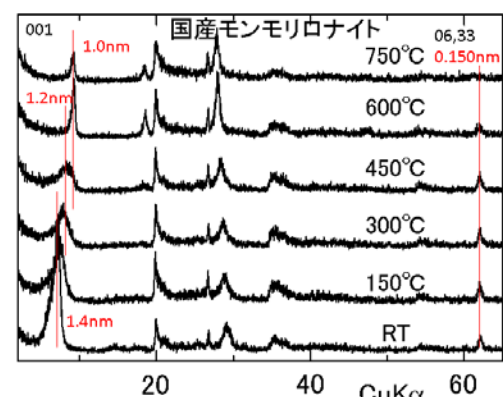


図 4.1.4 熱処理後のモンモリロナイトのXRDパターン

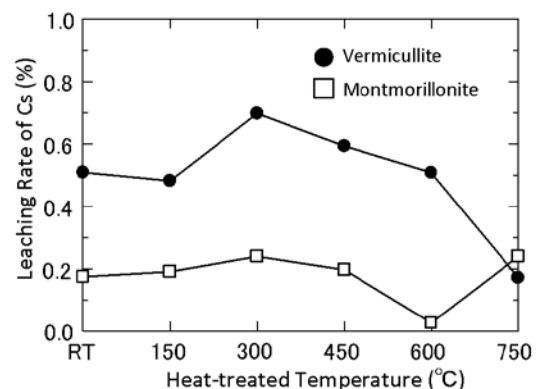


図 4.1.5 熱処理サンプルの純水へのCs溶出挙動

した。また 060 反射の値 (0.150nm) より、全ての試料は 2-八面体型層状ケイ酸塩であることを確認した。

純水への Cs^+ 溶出挙動は、バーミキュライトとモンモリロナイトとは異なった (図 4.1.5)。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。一方、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。溶出率と出現相との相関は、まだ十分には解明できていないが、フレイドエッジサイトにおいて Cs イオンが強く固定されるとされているとの定説には矛盾はしていない。このメカニズムの解明は、今後の大きな課題である。

4.1.5 Sr^{2+} 吸着・焼結バーミキュライト・モンモリロナイトの溶脱挙動

前節と同様に、南アフリカ産バーミキュライトを 2000ppm の濃度の SrCl_2 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 Sr^{2+} 吸着バーミキュライトを得た。 Sr^{2+} 吸着バーミキュライトは、室温保持、もしくは 150℃、300℃、450℃、600℃ および 750℃ で 24 時間処理した試料を用意した。各サンプル 0.3g 秤量し、30mL の純水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 0.45 μm 孔径のフィルターでろ過して液相を回収した。液相の Sr^{2+} 濃度は誘導結合プラズマ発光分光装置 (ICP-OES) により測定した。

熱処理後の試料の粉末 XRD パターンは、 Cs^+ 吸着・焼結バーミキュライト結果と一致した。さらに、純水液への Sr^{2+} 溶出挙動は、熱処理後の相に大きく依存した (図 4.1.6)。バーミキュライト相の残存時には、その溶出量は大きく変化しないが、雲母由来の相の出現と共に、溶出量は雲母相の存在量に依存して増加した。一方、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 0.5% 以下と比較的抑えられている。特に、750℃ においては、0.2% と低い値を示した。 Sr の挙動は Cs の挙動と異なり、溶出しやすいと考えられていたが、モンモリロナイトではその溶出が抑制された。今後このメカニズムを検討する必要がある。

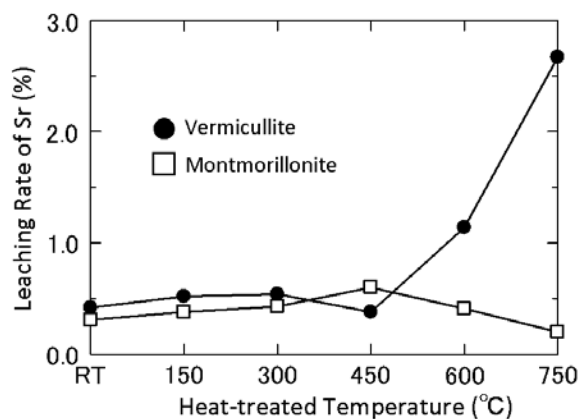


図 4.1.6 熱処理サンプルの純水への Sr 溶出挙動

4.1.6 バーミキュライトの熱的挙動

汚染土壌等の焼却処理に伴う Cs などの熱的挙動の解明を目指した。例えば、放射性物質を含む廃棄物の焼却処理に伴う放射性 Cs の挙動については、現在のところ以下のように考えられている。放射性 Cs は、800~850℃ 以上で一部揮発もしくは液化

すると考えられ、炉中の排ガスの冷却過程において凝結し、ばいじんに着すると考えられている。その判断基準は、Cs の沸点が約 650℃、CsCl の沸点が約 1300℃であることから、約 200℃以下に制御されたバグフィルターがあれば、放射性 Cs はバグフィルターにトラップされ、周辺環境を汚染する可能性がないと予想されるからである。しかしながら、汚染土壌そのものの焼却処理に伴う挙動に関する十分な検討がなされていないのが現状である。このような状況を踏まえ、放射性 Cs を吸着した汚染土壌の熱的挙動の検討が必要であると判断した。

検討は、示差熱・熱重量同時測定 (TG-DTA) および熱天秤・質量分析同時測定装置 (TG-MS) で行った。但し、利用可能な質量分析装置の制限から Cs の分析が不可能であり、Cs と化学的挙動がほぼ同一である K をモデル元素とした。南アフリカ産バーミキュライトを 1 M 濃度の CsCl 水溶液に固液比 1 : 100 で加え、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 K 型バーミキュライトを得た。また、比較として、未処理の南アフリカ産バーミキュライトも検討に用いた。

未処理の南アフリカ産バーミキュライトおよび K 型バーミキュライトの TG-DTA および水分子・K 元素の変化を温度変化に対して示す (図 4.1.7)。TG-DTA 曲線には、約 200℃での水分子の分離の特徴が明瞭に表れている。さらに、1250℃および 1300℃に K 型バーミキュライトに由来する特徴的な現象が発現している。これらの相同定は、今後の課題である。しかしながら、水分子の分離が質量分析の結果

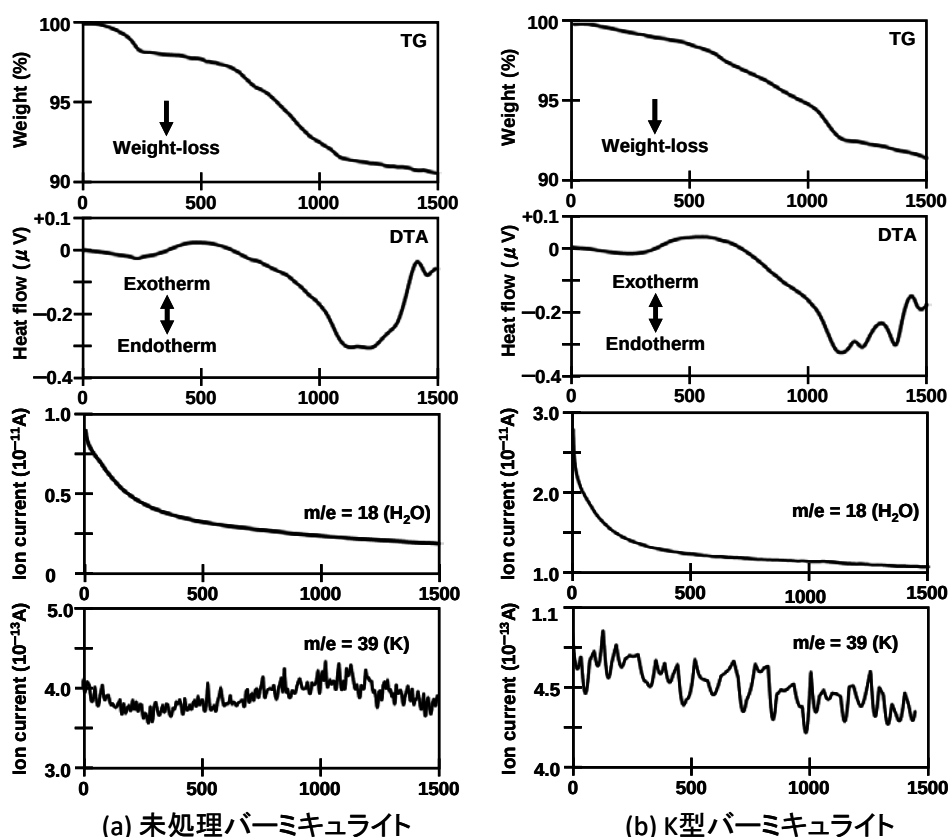


図 4.1.7 未処理および K 型バーミキュライトの示差熱・熱重量・質量分析結果

により明確に確認できたが、K 元素そのものの揮発ないしは K 型バーミキュライトの熱分解による変化は、質量分析の結果では確認できなかった。この結果より、K とほぼ同様な化学的挙動を示す Cs も、バーミキュライト相に固着されることを示唆している。これらの結果は、従来の放射性物質を含む廃棄物の焼却処理に伴う放射性 Cs の挙動とは矛盾していないが、より詳細な検討である。

4.1.7 Virtual Crystal 近似による層状ケイ酸塩（雲母）の第 1 原理計算¹³⁾

前述の土壤中の放射性物質Csの挙動、その吸着・脱着・溶脱特性の計算科学による理論的アプローチを進めた。

現在、分子や固体の電子状態計算分野では、第 1 原理的な手法が主流となりつつあるが、その計算コストは非常に高く、原子数が多い場合や数値的精度を上げた場合には計算が不可能になったり、たとえ計算を開始できたとしても、現実的な時間内にシミュレーションが終了しないということがしばしば起こる例えば、金雲母 $[\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ はユニットセル内部に 44 個 (2f.u./cell) の原子をもち、同じく雲母に分類されるパラゴナイト

$[\text{NaAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ は、84 個 (4 f.u./cell) もの原子を内包した巨大なユニットセルを形成している。高精度な計算結果を望むのなら、これらは決して容易な計算対象とはならない。それに加え、金雲母では 8、パラゴナイトでは 16 ある T サイトの任意性 (3/4 を Si, 1/4 を Al が占有) が、具体的な構造モデルを要求する第 1 原理計算の初期構造の多様性を導くため、計算コストはその分だけ乗じられる。そこで、我々は今回、計算コストを下げることを目的として、T サイトにそのまま配置できる仮想原子 (Virtual atom) を作成し、金雲母とパラゴナイトの第 1 原理計算を行った。金雲母については、8 つの T サイトに 6 つの Si と 2 つの Al を配置した全 28 通り (対称性を考慮しない場合 $8C_2=28$ となる) の構造最適化計算も行い、most probable な Si と Al の配置の決定も試みた (図 4.1.8)。

金雲母は、層状珪酸塩のプロトタイプの 1 つであり、そのため研究の歴史が長く、数多くの実験データが存在する。我々は、これらの豊富な実験データを利用しながら、金雲母をはじめとする層状珪酸塩の興味深い特徴 (例えば、層間イオン・分子の多様性や超構造の多様性等) を探るべく、第 1 原理シミュレーションを行いたいと考えている。

結論として、Virtual Crystal 近似による計算値と実験値との一致は良好であると言える (表 4.1.1) (図 4.1.9)。例えば、Si と Al の違いが陽に現われてくる物性や現象

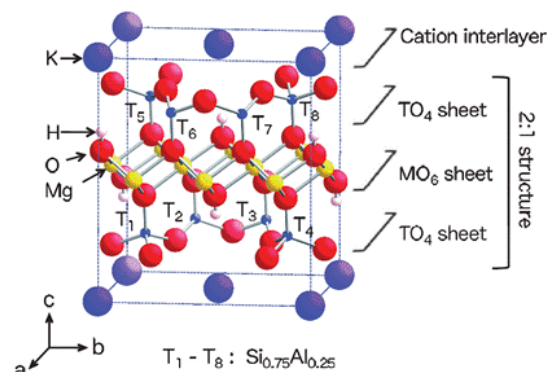


図 4.1.8 金雲母のモデル構造図

表 4.1.1 Virtual Crystal 近似によるエントロピーと熱容量と実験値との比較

Mica species		Entropy		Heat capacity	
Phlogopite	Calc.	310.40	(-1.7)	348.52	(-1.9)
	Expt. ^a	315.9		355.1	
Aspidolite ^b	Calc.	315.50		346.56	
Muscovite	Calc.	288.53	(-0.1)	321.29	(-1.4)
	Expt. ^c	288.70		325.99	
Paragonite	Calc.	284.38	(+2.6)	319.91	(-0.5)
	Expt. ^d	277.2		321.5	
NaCl	Calc.	74.91		48.05	(-5.4)
	Expt. ^e			50.79	
KCl	Calc.	80.43		48.39	(-6.0)
	Expt. ^e			51.46	

を議論したい場合には、当然のことながら本近似の対象とはならず、今回most probableな金雲母の構造を決めたような仮想原子を用いない絨毯爆撃的な計算，すなわち具体的にSiやAlを配置した計算が必要になる。しかし、この絨毯爆撃的なアプローチ法を他の粘土鉱物，例えばその代表格であるスメクタイトやバーミキュライト等に使用することは非常に難しい。これらの鉱物では便宜上設けられたユニットセル内での層電荷がそれぞれ0.2～0.6，0.6～0.9 と中間的な値をとる。このような結晶を計算の対象とする場合，層電荷を再現するために計算モデルは必然的に大きな（スーパーセル）モデルとなる。そこにさらにTサイトの配置の多様性が加わると，その配置数は今回の金雲母の比ではなくなり，第1原理的計算はほぼ不可能と考えてよい。また，もし計算できたとしても，通常尤もらしい構造に似た構造は近接したエネルギーをもつため，計算精度を犠牲にした非常に大きなモデルの計算では，計算精度内にいくつかの（もしくは多数の）解が存在する可能性があり，その議論は統計的な処理なくしては非常に難しい。Virtual Crystal近似は平均化する前の各々の原子の個性の差を消してしまう大胆な近似手法ではあるが，今回の場合のように，ある程度マクロな描像が成立する特性を低コストで調べたい場合には，非常に有効に働くと思われる。

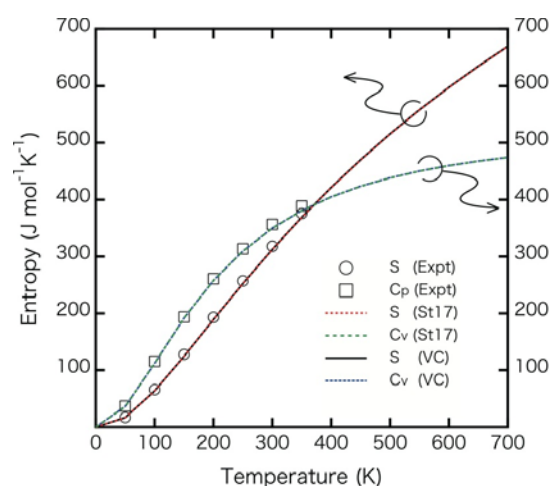


図 4.1.9 Virtual Crystal 近似によるエントロピーと熱容量と実験値との比較

4.1.8 土壌懸濁粒子の移行による溜め池底土の汚染の現状

事故によって放出された放射性物質により，発広域で湖沼・河川等の環境水も汚染された。文部科学省による「河川中の放射性物質の存在量の確認，梅雨前後の放射性物質の存在量の変化傾向の確認土壌水，河川水，湖沼，地下水等の水循環に伴う放射性物質の移行状況調査」および，環境省による「東日本震災の被災地における放射性物質関連の環境モニタリング調査：公共用水域および地下水質」「河川，湖沼及び海域における放射性セシウムの状況について」において報告されてきた。

文部科学省の報告では，福島県伊達郡川俣町内の土壌水の放射能濃度は，最大で 2.5 Bq/L で，多くの試料では不検出であった。湧水。地下水においては検出されなかった。また河川水，井戸水中の， ^{134}Cs の放射能濃度は最大で 1.9 Bq/L， ^{137}Cs の放射能濃度は最大で 2.0Bq/L であり，いずれも飲食物摂取制限に関する暫定規制値 200Bq/kg よりも非常に低いことが確認されている。環境省の放射性セシウムの汚染状況の報告によれば，水質の汚染に関しては，実施した約 700 地点中，1Bq/L 以上検出されたのは 7 地点であり，最大でも 7Bq/L である。しかし，福島県伊達市富成小学校の野外プール（2011 年 7 月）では，650 Bq/L であった（その後の除染作業を終え，プール開きが行われた）。一方，原発事故の影響で全村避難した福島県飯館村内（2011 年 8 月）の溜め池では，1.0～5.7Bq/L（ ^{137}Cs での換算値），野外の防火水槽・溜り水で

は、約 40 Bq/L であった。また村内で行われた水田の代掻き作業においては、代掻き時の濁水は約 2,000 Bq/L であったが、代掻き時の濁水を静置した上澄水は 30 Bq/L 以下であった。

これらの放射能濃度のばらつきは、次節の土壌の汚染と放射性 Cs の存在状態（図 4.1.10）に依存している。上述の発電所内の高汚染水および野外プール内の Cs は、水で抽出可能な「溶存態」として存在しているために、ゼオライト・フェロシアン化鉄等の吸着材にて比較的容易に取り除ける。一方、溜め池、水田等の底質には、粘土鉱物等を含む土壌成分が存在するために、Cs は時間の経過とともに、酢酸アンモニウム溶液で抽出可能な「交換態」から、粘土鉱物が溶解するくらいの強酸溶液で抽出可能な「懸濁態」へ状態が変化して、環境水中では懸濁粒子として存在していると

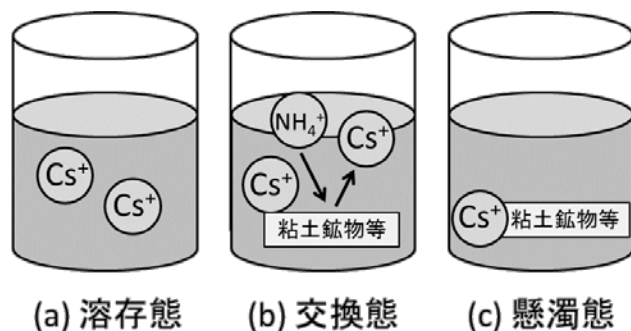


図 4.1.10 放射性セシウムの存在状態の模式図

考えられる。そのために、水底にたまった土砂中の Cs による放射能濃度は、大きくばらついている。土壌、地下水、河川水における放射性物質の移行、放射性 Cs を固着した土壌懸濁粒子の移行、河川からの流入・沈降等を考える必要がある。

この背景を踏まえて、福島県飯館村比曽地区の溜め池底土の放射性 Cs の検討を行った。佐竹式コアサンプラーを用いて、溜め池底土の 30cm 強のコアサンプリングを実施し、湖底より 1cm 刻みに土壌コアを回収し、各土壌中の放射性 Cs 量を測定し、その深さ方向依存性を検討した。暫定的な値ではあるが、

底表層から 0～2cm	25.6 Bq/g (相対誤差 0.87%)
底表層から 5～6cm	26.6 Bq/g (相対誤差 0.90%)
底表層から 10～11cm	5.68 Bq/g (相対誤差 1.8%)
底表層から 15～16cm	0.46 Bq/g (相対誤差 5.5%)

の結果となった。すなわち底表層 5cm にほとんどの放射性 Cs があるといえる。しかし、15～16cm でもバックグラウンドよりは 1 ケタくらい高い値を示した。

今後は、より詳細な環境水に伴う放射性物質の移行、放射性セシウムを固着した土壌懸濁粒子の移行、河川からの流入・沈降等を検討する必要がある。

4.1.9 まとめと今後の課題

天然鉱物系材料としてバーミキュライトおよびモンモリロナイトに注目し、その放射性元素の選択的吸着・回収する材料としての特性を検討した。いずれも、 Cs^+ 吸着率は非常に高く、その分配係数 K_d は高く 10^4 以上を示した。また Sr^{2+} 吸着率も非常に高く、その K_d 値は、 Cs^+ と同様に 10^4 オーダーの値を示した。これらの放射性元素の吸着選択性は、産地、化学組成等に依存している。しかし、これらの吸着・固定メカニズムについては、材料科学・粘土鉱物学としてもまだ十分には解明されていないのが現状である。定説としてのフレイドエッジサイトのメカニズムの解明は、今後の大きな課題である。

汚染土壌の減容について、一つの処理手段として「焼却」が検討されており、汚染

土壌等の焼却処理に伴う放射性元素の河川等水環境への溶脱挙動を確認する上で、Cs・Sr 吸着後の加熱処理に伴う材料の X R D, TG-MASS 等による特徴づけを進めると共に、加熱処理後の Cs・Sr の溶出挙動への影響を検討した。Cs はバーミキュライトおよびモンモリロナイトに固着され、その溶出は抑制されていた。一方、さらに、Sr は Cs に比較してバーミキュライトでは、その溶出が認められた。モンモリロナイトではその溶出が抑制された。今後このメカニズムを検討する必要がある。

示差熱・熱重量同時測定 (TG-DTA) および熱天秤・質量分析同時測定装置 (TG-MS) による検討では、K のバーミキュライト層間への固着が認められた。今後この挙動の詳細な検討と共に産地、化学組成等に依存性を検討する必要がある。

以上の放射性物質の土壌中での振舞いを明らかにし、核種の吸着・脱離などを制御する鍵を探るために、第 1 原理量子化学計算を用いたシミュレーションを行った。特に、土壌の大部分を占める層状粘土鉱物を効率よく計算する理論的ツールを揃えることに取り組んだ。粘土鉱物の理論的取り扱いにくさの一つは、その組成の複雑さに由来する層電荷の多様性である。これは主に四面体サイトや八面体サイトの中心に存在する Si/Al/Mg/Fe などが同型置換されることによる。そこで、この問題の解決策の 1 つとして、仮想原子を用いた Virtual Crystal 模型を検討し、その妥当性がどこまであるのかを調査した。例えば、Si/Al 比が 3/1 の化合物に、この比でブレンドした擬ポテンシャル（仮想原子）を 1 つ作成し、全ての Si/Al サイトを仮想原子で置換することができれば検討すべきモデル数を大幅に削減でき計算コストを下げる事が可能となる。Si/Al=3/1 の仮想原子を用いた計算では下図のように自由エネルギーの 2 階微分に耐えうるような近似結果を得ることが確認できた。このような仮想原子を数多く用意することで様々な層電荷をもつ粘土鉱物を効率的に調べることが可能になると思われる。

一方で、土壌、地下水、河川水における放射性物質の移行、放射性 Cs を固着した土壌懸濁粒子の移行、河川からの流入・沈降等を考える必要がある。特に河川等環境水への新たな汚染としての可能性がある土壌懸濁粒子の移行集中が予想される「溜め池」に注目し、その底土の汚染状況を検討した。Cs は、水で抽出可能な「溶存態」・「交換態」から、粘土鉱物が溶解するくらいの強酸溶液で抽出可能な「懸濁態」へ状態が変化し、環境水中では懸濁粒子として存在していることを示唆した。すなわち底表層 5cm にほとんどの放射性 Cs が吸着していた。今後は、より詳細な環境水に伴う放射性物質の移行、放射性セシウムを固着した土壌懸濁粒子の移行、河川からの流入・沈降等を検討する必要がある。

4.1.10 参考文献

- 1) 東京電力, http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/f1/images/f12np-gaiyou_2.pdf (2012).
- 2) 佐藤努：粘土科学 **50**, 26 (2011).
- 3) 三村均：粘土科学 **50**, 45 (2011).
- 4) 三村均：セラミックス **47**, 864 (2012).
- 5) 山田裕久, 田村堅志, 渡辺雄二郎：FC Report **30**, 140 (2012).
- 6) A. Maes, D. Verheyden and A. Cremers: Clays and Clay Minerals **33**, 251 (1985).
- 7) A. Cremers, A. Elsen, P. De Preter and A. Maes: Nature **335** 247 (1988).

- 8) 日本原子力学会バックエンド部会ホームページ, <http://www.nuce-aesj.org/doku.php?id=projects:clwt:start> (2011).
- 9) (独) 物質・材料研究機構マテリアルデータベースサイト (MatNavi), <http://mits.nims.go.jp> (2011).
- 10) 山岸功, 三村均, 出光一哉: 日本原子力学会誌 **54**, 166 (2012).
- 11) 三村 均, 佐藤 修彰, 桐島 陽: 日本イオン交換学会誌 **22**, 96 (2011).
- 12) B.P. Spalding: Environ. Sci. Technol. **28**, 1116 (1994).
- 13) S. Suehara, H. Yamada and T. Sasaki:, Physical Review B **85**, 224203 (2012).

4.1 メソポーラス材料を用いた放射性セシウム汚染除去

4.1.1 研究報告の概要

高秩序メソポーラス材料（HOM；highly ordered meso-porous monolith 以降 HOM と記す）と呼ばれるシリカ(酸化硅素)の多孔体で表面には高秩序で整列した微細な孔が無数に存在する材料を用いて、放射性セシウム（Cs）を選択的に吸着・除去する効率的で安価なセシウムイオン捕獲材を開発・改良した。

ナノサイズの微細な孔の内壁に、セシウムイオンを選択的に捕獲する吸着性化合物をびっしりと敷きつめて作った捕獲材を使用して、セシウムイオンを選択的に捕獲する。イオンの捕獲のメカニズムは化学的作用であるため、原理的には化学的性質が同等の Cs¹³⁷ や Cs¹³³ のような放射性同位元素も同じように吸着、捕獲することができる。

この捕獲材の大きな特徴は選択性が高いことで、目的の元素と他の物質とを厳密に識別して捕獲することができ、ミネラル分や海水の混じった水溶液中からもセシウムの除去が可能である。さらに、捕獲材に捕獲されたセシウムは「逆抽出」という処理を行うことで捕獲材から分離することができるため、集めた放射性元素を濃縮し容積を減らして、より効果的に管理することも可能であり、また捕獲材をくり返し再利用することもできる。この捕獲材はセシウムコレクター・濃度検出センサー・放射性セシウム除去剤としても使用できる。

今後はヨウ素やストロンチウムの検出・除去と同様に、他機関と連携して放射線環境での劣化試験などを行ない、早急な実用化と普及を図りたい。

4.1.2 実施報告の背景・目的

放射性セシウムは、普通に使われる大抵の処理方法の抽出限界よりはるかに低い濃度で存在し、また放射性セシウムの人体への許容レベルは非常に低いので、セシウムを ppb～ppm レベルで精度良く検出し選択性良好で迅速に抽出する材料を発見していくことが世界的に要求されており、微量のセシウムイオン濃度の測定および抽出に関して、迅速で、費用効率が高く、使いやすく、信頼性のある技術が求められている。

セシウム除去方法として、ベータゼオライト担持体にアルカリカチオンを付加させる方法が研究されているが、工程が複雑であるとともに、リサイクルやリユースが困難であるという問題がある。また、ゼオライトへ直接セシウムを担持する方法ではセシウムを選択的に吸着することが困難である。一方、色調変化や光吸収を用いた視覚的コレクター等の光学的方法是、目標元素を精度よく迅速に検出し、環境から除去するために重要で、視覚検出・除去アプローチは、複雑な装置や充分制御された環境を必要としない単純な技術である。それ故、低濃度レベルの放射性セシウムに関しては、低コストで選択性良好で迅速に検出でき、かつ放射性セシウムを除去できる視覚的コレクターの開発が必要であった。

本研究において開発・改良した HOM は、高度に秩序化した構造を有するメソポーラスシリカにセシウムイオンを選択的に吸着することができる化合物を担持させて、担持されたセシウムイオン吸着性化合物にセシウムイオンを吸着させ、この吸着されたセシウムを

回収する効率的な材料である。さらに、この HOM はセシウムイオン濃度検出を精度良くしかも ppb～ppm オーダーの微量な測定が可能のため、体に影響を及ぼすレベルの微量な放射性セシウムを選択的に除去できる簡単で安価な方法であり、また除去材だけではなく、検出センサーとして用いることもできる。

4.1.3 実験方法

HOM にセシウムイオン吸着性化合物を担持するが、セシウムイオンを選択的にかつ優先的に吸着する化合物として、たとえば、2-ドデシル-4-((フェニル)ジアゼニル)レソルシノール {2-dodecyl-4-((phenyl)diazenyl)resorcinol (DPAR)}、4-(2-ジアゼニル-1,3,4-チアジアゾル)-6-ドデシルレゾルシノール {4-(2-diazenyl-1,3,4-thiadiazole)-6-dodecylresorcinol (DTDR)}、およびピロガロールレッド {Pyrogallol red (PR)} が挙げられる。セシウムを含む種々のイオンが溶解されたイオン溶解溶液にセシウムイオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカを接触させ、メソポーラスシリカに担持したセシウムイオン吸着性化合物に目標元素イオンであるセシウムイオンを吸着させる。このとき、イオン溶解溶液の pH 値、溶液濃度や溶液温度等の環境要因を調節すれば、効率的に目標元素イオンを吸着させることができる。たとえば、前述の HOM-DPAR の場合は、pH 値を 1.5～2.5、または 9.0～10.0 に調整したセシウムイオンを含むイオン溶解溶液に接触させることにより、セシウムイオンを優先的にかつ選択的にかつ迅速に吸着する。

次に、セシウムイオンが吸着されたセシウムイオン吸着性化合物を担持した HOM をセシウムイオンが遊離可能な溶液に接触させて、吸着されたセシウムイオンを溶解させる。この溶液をろ過して固形物と液体に分離する。分離された液体はセシウムイオンだけを溶解しているので、目標元素であるセシウムの回収が可能となる。溶液の濃度、pH、反応温度等をコントロールすることで、セシウムの回収効率を上げることができる。また、分離された固形物は、セシウムイオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカであり、メソポーラスシリカに担持されたセシウムイオン吸着性化合物はセシウムを吸着していない。すなわち、固形物はセシウムイオン吸着性化合物を担持した HOM に戻る。

しかも本体（セシウムイオン吸着性化合物を担持した HOM）は変化していないので、再度目標元素イオンであるセシウムイオンの吸着・抽出材として利用できる。

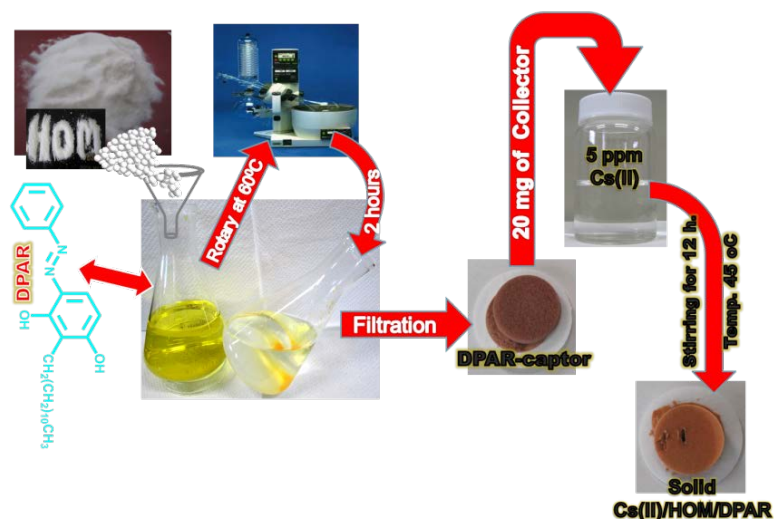


図 4.2.1 セシウム捕獲材として DPAR を用いた時の HOM-DPAR による抽出フロー

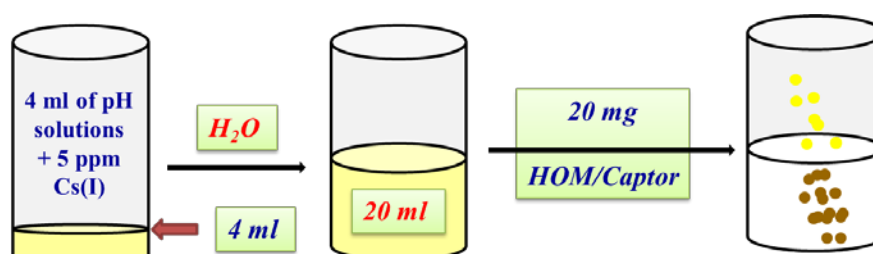


図 4.2.2 セシウムイオン（Cs(I)）の抽出

HOMーキャプター（DPAR）を用いたセシウムイオン Cs(I)の抽出

図 4.2.1 および図 4.2.2 は、セシウム捕獲材（キャプター）として DPAR を用いたときの HOM-DPAR によるセシウム抽出フローを示す図である。図 4.2.2 は、HOM に DPAR を担持して HOM-DPAR を生成する手順も示している。pH 調整した溶液 4ml にセシウム溶液を相当量添加し、種々の濃度（0.5ppm～5ppm）にし、さらに必要量の水を加えて 20ml 溶液にした。この水溶液に、固体状の HOM-DPAR20mg を添加して、45-50℃で 12 時間攪拌した後ろ過した。ろ過後の固体材料は、紫外線可視分光法（UV-VIS-NIR Spectroscopy、島津 UV3150）によって調査され、吸収スペクトルを取った。また、ろ過後の固体材料について比色分析を行なった。

また、HOM-DPAR を添加する前の溶液およびろ過液のセシウムイオン濃度を ICP-OES（ICP 発光分光分析）によって測定した。HOM-DPAR を添加する前の溶液に含まれていたセシウムイオンは、ろ過液には殆ど含まれていないことが確認された。すなわち、溶液中のセシウムイオンは殆ど HOM-DPAR に吸着されたことが分かる。セシウム溶液は 200ml の水に塩化セシウム CsCl2 を 50.67mg 溶解させて作製した。これから適量のセシウム溶液を取って溶液中のセシウム濃度を調整した。

溶液から金属イオンの除去処理を終えた後、ろ過（SHIBATA のメンブレンフィルター セルロースアセテートタイプ直径 25mm 使用）吸引して収集した個体メソキャプター（固体）

を XRF で測定し、スペクトル・ピークおよび位置から金属イオンの定量的な形成を実証した。XRF はメソキャプチャー内の深部で元素分析を行うのに使用するが、特に元素の除染過程における選択性制御に関する十分な理解を得ることができる。また、HOM キャプター上の金属イオンと有機修飾物の化合結合および化学的相互作用を調べる為、HOM 捕獲材を用いたセシウムイオンの除去/検出の前・最中・後にラマン分析を行った。

4.1.4 実施研究の結果

図 4.2.3 は、pH2 において種々のセシウム濃度を有する水溶液中に HOM-DPAR を浸漬し、過した後に得られた、セシウムイオンを吸着した固形物 HOM-DPAR-Cs の紫外線可視分光法の吸収スペクトル（紫外線可視分光分析）および比色分析を示すものである。

HOM-DPAR はセシウムを吸着して HOM-DPAR-Cs になると、吸収スペクトルが変化して波長域（250nm-700nm）（実際の測定装置における測定波長は 250nm-900nm）において吸収度（吸光度）が小さくなる傾向にあることが分かる。特に波長が 375nm 近傍において、HOM-DPAR の吸収バンドの強度変化（ピーク値）が存在することが分かる。この強度変化はセシウムを吸着したことに基づくと考えられる。また、HOM-DPAR はセシウムを吸着して HOM-DPAR-Cs になると、色調が変化することも分かる。すなわち、HOM-DPAR（Cs を吸着していない）は薄い茶色を示すが、セシウムを吸着した HOM-DPAR-Cs は茶色が濃くなる。特にセシウム濃度が増加するにつれて濃くなる傾向にある。（比色固形物の色調を分析した結果、セシウム濃度が左から 0.5ppm、2.5ppm、1.5ppm、0.5ppm、5ppm Cs+5ppm Ions である。）これらの結果から、セシウムを吸着した HOM-DPAR-Cs の紫外線可視分光法の吸収スペクトルを調べれば、セシウムを吸着したかどうか分かり、さらに吸着したセシウムの濃度も知ることができる。また、セシウムを吸着した HOM-DPAR-Cs の比色分析を行なって固形物の色調を調べれば、セシウムを吸着したかどうか分かり、さらに吸着したセシウムの濃度も知ることができる。

表 4.2.1 ICP-MS 分析によるセシウムイオン Cs(I)の濃度

Sample	Material	Cs(I) Concentration
1	Blank (4.5ppm Cs(I) solution without using HOM-DPAR captor)	4.5 ppm
2	Filtrate of HOM-DPAR+Cs at PH2	0.1 ppm
3	Filtrate of HOM-DPAR+Cs at PH9.5	< 0.1 ppm

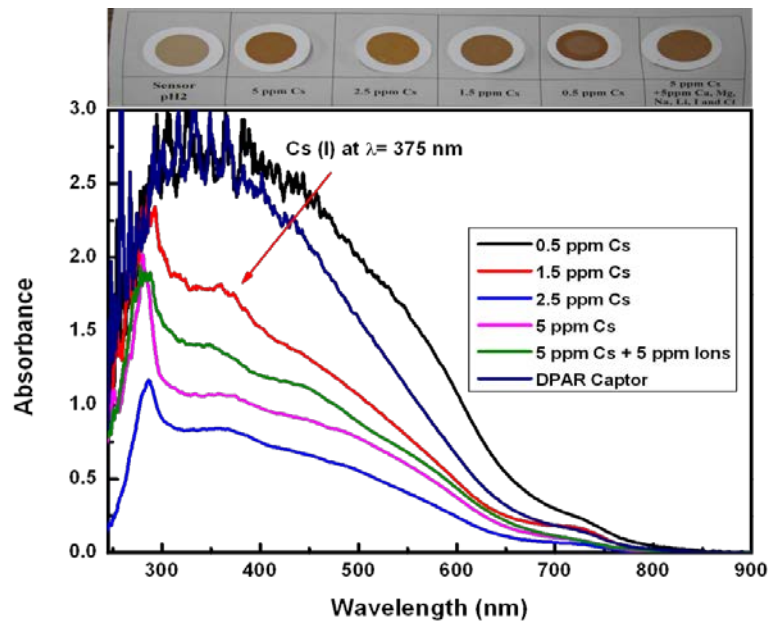


図 4.2.3 pH2.0 においてセシウムイオンを吸着した固形物 HOM-DPAR-Cs の紫外線可視分光法の吸収スペクトルおよび比色分析

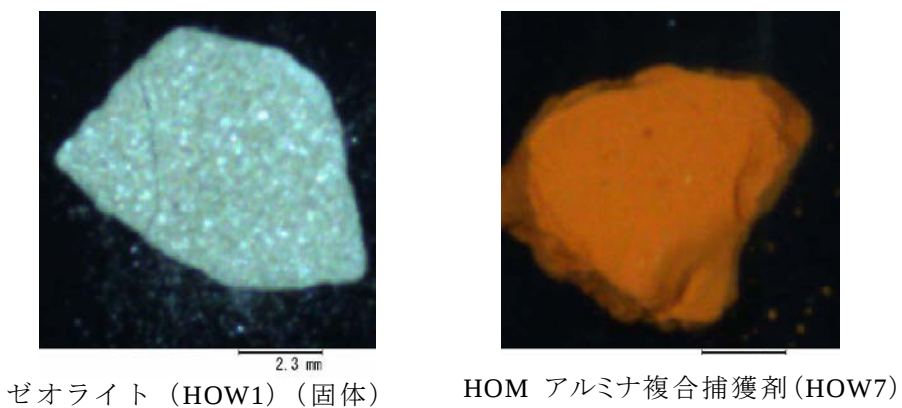


図4.2.4 XRF分析によるセシウムを担持した捕獲材の光学像

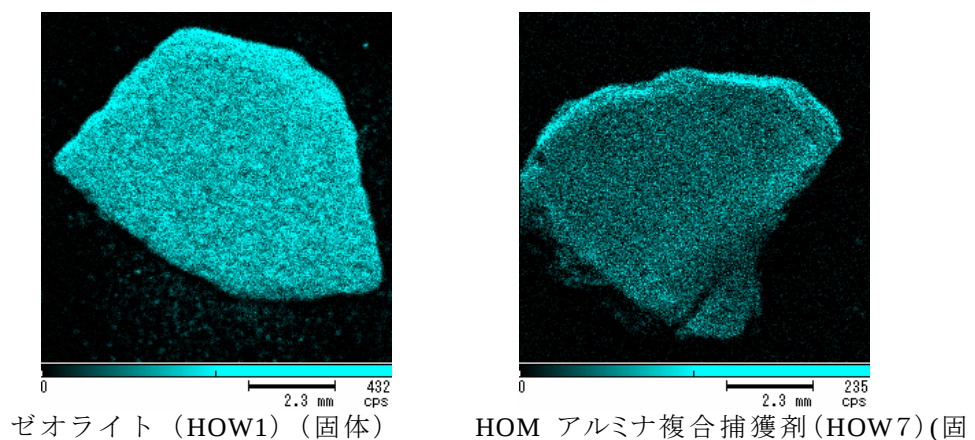


図 4.2.5 XRF 分析によるセシウムを担持した捕獲材の Cs-L α 1 像

HOM 捕獲剤の重要性

・ゼオライトを用いた吸着

多くの従来の吸着剤（ゼオライト）はセシウムを吸着するだけでなく、周期表で上下に並んだ同族になる元素も吸着してしまう為、ナトリウム（Na）、カルシウム（Ca）、マグネシウム（Mg）という海水等、さらにはミネラルウォーターに大量に含まれる成

分との区別がつかなくなる場合が多かった。図 4.2.6 から分かるように、ゼオライトはセシウムの他にも多くの金属を吸着している。さらに、セシウム濃度が ppb レベル(parts per billion/10 億分の 1)の場合、ゼオライトを用いた吸着剤は、ワンステップ・プロセスでセシウムを捕獲することが困難であることを示している。結果は、バッチコンタクト吸着プロセスでセシウムが 50-100ppb 以下のレベルにおいて、ゼオライトでは 5-10%さえ吸着することができないことを示した。

HOW1のマッピング定量結果

元素	ライン	質量濃度 [%]	2σ [%]	原子数濃度 [%]	強度 [cps/mA]
12 Mg	K	12.11	0.34	18.60	3.76
13 Al	K	6.23	0.11	8.62	8.97
14 Si	K	31.80	0.18	42.26	108.49
19 K	K	9.69	0.06	9.25	135.86
20 Ca	K	2.99	0.03	2.78	52.02
24 Cr	K	0.94	0.01	0.67	31.37
26 Fe	K	19.18	0.10	12.82	861.23
28 Ni	K	0.25	0.01	0.16	10.98
30 Zn	K	0.10	0.01	0.06	5.58
35 Br	K	0.25	0.01	0.12	16.86
37 Rb	K	0.15	0.01	0.07	10.32
38 Sr	K	0.09	0.01	0.04	5.73
55 Cs	K	16.23	0.22	4.56	14.93

HOW1のマッピングスペクトル結果

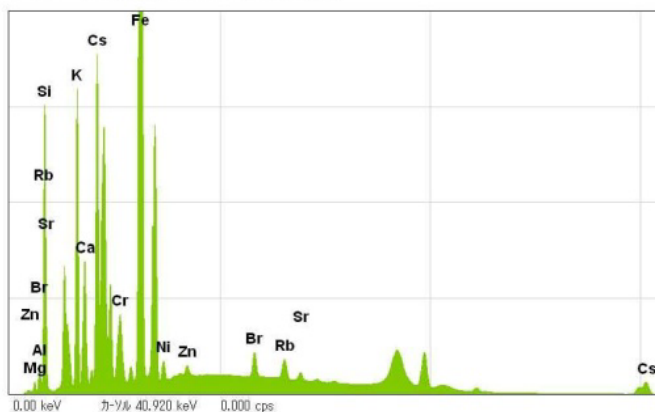


図 4.2.6 濃度 20ppm でセシウム吸着後のゼオライト吸着剤(固体)の X 線蛍光分析(XRF)。高濃度におけるセシウムの高吸着率を示しているが、50-100ppm 以上の鉱物成分(カリウム、カルシウム、マグネシウム)を含む高濃度においてはセシウムの選択性に欠ける。

・HOM アルミナ複合捕獲剤を用いた吸着

今回開発・改良した HOM アルミナ複合材を基にしたナノキャプターの重要な特徴の一つは、選択性の高さである。新たに開発されたアルミナで修飾された HOM アゾ染料リガンドは、セシウムだ

けに色を変化させ、厳密に他の要素からのセシウムを識別し、セシウムのみを捕獲することができる。その結果、海水あるいは鉱物成分を含む水溶液から ppb または ppt レベルの濃度でセシウムを取り除くことが可能である。図 4.2.7 は、HOM 捕獲剤がミネラルウォーターから低濃度(ppb 以下)で吸着するのを示している。

HOW7のマッピング定量結果

元素	ライン	質量濃度 [%]	2 σ [%]	原子数濃度 [%]	強度 [cps/mA]
12 Mg	K	0.85	0.20	0.99	0.31
13 Al	K	14.41	0.13	15.10	24.75
14 Si	K	82.41	0.21	82.94	202.93
19 K	K	0.43	0.02	0.31	2.33
20 Ca	K	0.20	0.01	0.14	1.62
24 Cr	K	0.00	0.01	0.00	0.00
26 Fe	K	0.32	0.01	0.16	12.61
28 Ni	K	0.00	0.01	0.00	0.23
30 Zn	K	0.25	0.01	0.11	17.44
35 Br	K	0.00	0.00	0.00	0.00
37 Rb	K	0.00	0.00	0.00	0.09
38 Sr	K	0.00	0.00	0.00	0.04
55 Cs	K	1.11	0.05	0.24	1.95

HOW7のマッピングスペクトル結果

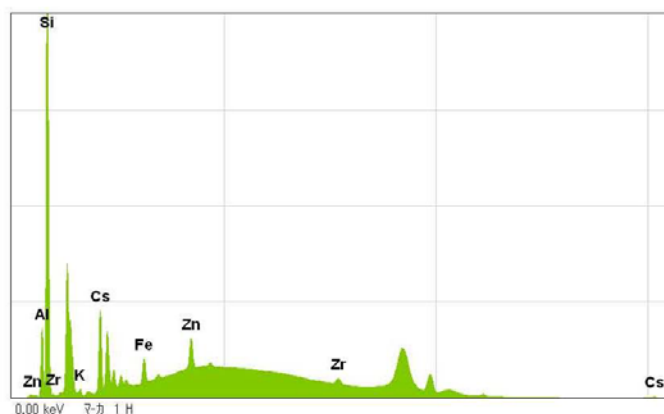


図 4.2.7 濃度 2ppm でセシウム吸着後の HOM アルミナ複合捕獲剤(固体)の X 線蛍光分析(XRF)。50-100ppm 以上で鉱物成分(カリウム、カルシウム、マグネシウム)を含む高濃度の場合と比較し、著しいセシウムの吸着性および選択的捕獲を示している。

4.1.5 実施研究のまとめ

本研究の主な目的は、汚染水から低濃度(ppb から ppt レベル)で放射性元素を抽出・除去し人間の健康や環境問題に寄与するものである。

今回開発・改良した捕獲材は 3 つの特徴がある。

第 1 は、選択性の高さである。従来の吸着材では周期表で上下に並んだ同族になる物質をも同等に吸着するものが多い、ナトリウム (Na)、カルシウム (Ca)、マグネシウム(Mg) という海水等に大量に含まれる成分との区別がつかなくなる場合が多かったが、本捕獲材では、目的の元素と他の物質とを厳密に識別して捕獲することができ、ミネラル分や海水の混じった水溶液中からもセシウムの除去が可能である。

第 2 は、極微量からの処理が可能であることである。HOM-DPAR の捕獲体を用いると、

HOM-DPAR 捕獲体 1g あたり 40mg のセシウムが吸着除去できる。また、セシウム捕獲材ではセシウムを吸着すると捕獲材の色が変化する。そのため捕獲が有効に行われていることを目視で確認できるだけでなく、放射性セシウムの検出にも使用することができる。

第3は、捕獲後の放射性物質の濃縮・管理である。一般に高性能の吸着材から再度離脱させることは難しく、放射性物質を吸着剤とともに管理しなければならず、その際、安定化や減容化が求められるが、捕獲後に再び放射性物質を離脱させ、さらには濃縮プロセスへと持っていくことができるならば、その管理は比較的容易になることが期待される。

4.1.6 今後の課題

今回の実験は非放射性のセシウムを用いて行われたが、放射性セシウムも化学的性質は同じであるため、吸着に関しては同様の成果が得られると考えられる。

第1の課題は、除去材の高選択性の向上である。同族の元素が自然界に豊富に存在するため、引き続き選択性の高い除去材の開発・改良に取り組む必要がある。

第2の課題は、放射性に対する捕獲材の安定・持続性である。放射線存在雰囲気下では吸着性化学物質やその官能基が放射線によりダメージを受け短期間で劣化する可能性もある。そのため放射性雰囲気下での耐久試験を関係機関と協力して進めていく必要が有る。

本研究では放射性元素を特異的認識するための簡便・迅速・高感度・高選択・低価格の目視捕獲剤の開発に重点を置いた。放射性物質による自然環境や人間・植物・動物に及ぼす深刻な問題および悪影響を考慮すると、放射性ヨウ素 131、ストロンチウム 90、セシウム 137 等の放射性元素を除去することは、人間の健康および環境を維持するため以前として喫緊の課題である。

4.1.7 参考文献

- 1) D.R. Lide (Ed). (1990) Handbook of chemistry and Physics. 71st edn, CRC Press, Boca Raton, USA.
- 2) J. Emsley. (1989) The Elements. Clarendon Press, Oxford.
- 3) S. Budavari (Ed), (1989) The Merck Index. 11th edition, Merck & Co., Inc., Rahway, N.J., USA.
- 4) E.C. Kendall. (1914) J. Biol. Chem., 19, 251
- 5) C.R. Harington. (1926) Biochem. J., 28, 300.
- 6) R.C. Tian & E. Nicolas (1995) Mar. Chem., 48, 151.
- 7) G.T.F. Wong. (1991) Rev. Aquat. Sci., 4, 45.
- 8) A.D.L. Rebello, F. W. Herms & K. Wagener. (1991) Mar. Chem., 29, 77.
- 9) E. Nakayama, T. Kimoto, K. Isshiki, Y. Sohrin & S. Okazaki. (1989) Mar. Chem., 27, 105.
- 10) C. Sankha; S. D. Sujata. (2010) "Recovery of ¹³¹I from alkaline solution of n-irradiated tellurium target using a tiny Dowex-1 column". Applied Radiation and Isotopes 68 (10): 1967-9.
- 11) "I-131 Fact Sheet". 2010-10-26 http://www.mds.nordion.com/documents/products/I-31_Solu_Can.pdf. Retrieved.
- 12) S. A. Rivkees, C. Sklar, M. Freemark, J. Clin. (1998) Endocrinol. Metab. 83: 3767-3776

- 13) <http://www.thebostonchannel.com/r-video/27338488/detail.htm>
- 14) "Traces of radioactive iodine found in Washington state milk" Los Angeles Times
- 15) E. Bascetin, G. Atun, J. Chem. Eng. Data 2010, 55, 783–788.
- 16) K. Schwehr, P. Santschi, D. I. Kaplan, C. Yeager, R. Brinkmeyer. (2009) Environ. Sci. Technol., 43, 7258.
- 17) S. A. El-Safty, T. Balaji, H. Matsunaga, T. Hanaoka, F. Mizukami. (2006) Optical sensors based on nanostructured cage materials for the detection of toxic metal ions. Angew. Chem. Int. Ed., 45, 7202.
- 18) "Optical sensors: Toxic Sink" Nature Nano, 2006.
<http://www.nature.com/nnano/reshigh/2006/1006/full/nnano.2006.122.html>.
- 19) U.S. Spichiger-Keller. (1998) Chemical Sensors and Biosensors for Medical and Biological Applications; Wiley-VCH: Weinheim, Germany,.
- 20) S. A. El-Safty, D. Prabhakaran. A. A. Ismail, H. Matsunaga, F. Mizukami (2007) Nanosensor design packages: A smart and compact development for metal ions sensing responses. Adv. Funct. Mater., 17, 3731.
- 21) S. A. El-Safty, K. Halada, H. Yamada. (2008) "Nanomaterials for the Life Science "Health and Environmental Impact of Spherical and Anisotropic metal core silica shell Nanomaterials " Wiley-VCH, 3rd volume.
- 22) S. A. El-Safty, A. Ismail, H. Matsunaga, F. Mizukami. (2007) Optical nanosensor Design with Uniform pore geometry and large Particle Morphology, Chem. Eur. J., 13, 9245-9255
- 23) S. A. El-Safty. (2009) J. Mater. Sci., 44, 6764–6774.
- 24) S. A. El-Safty (2008) D. Prabhakaran. A. A. Ismail, H. Matsunaga, F. Mizukami Chem. Mater. 20. 2644-2654.
- 25) S. A. El-Safty, A. Ismail, H. Matsunaga, F. Mizukami (2008) J. Phys. Chem., 112, 4825-4835.
- 26) S. A. El-Safty, D. Prabhakaran, Y. Kiyozumi, F. Mizukami. (2008) Adv. Funct. Mater., 18, 1739-1750.
- 27) S. A. El-Safty. (2009) Adsorption, 15, 227-239.
- 28) S. A. El-Safty, A. A. Ismail, A. Shahat. (2011) Talanta, 83, 1341–1351.
- 29) S. A. El-Safty, A. Ismail, T. Hanaoka, H. Matsunaga, F. Mizukami. (2008) Adv. Funct. Mater. 18, 1485-1500.
- 30) S. A. El-Safty, A. A. Ismail, H. Matsunaga, Y. Kiyozumi, F. Mizukami. (2007) Mater. Sci. Tech., 7, 9-20.
- 31) S. A. El-Safty, T. Hanaoka, F. Mizukami. (2006) Acta. Mater. 54, 899-908.
- 32) S. A. El-Safty, T. Hanaoka, Y. Kiyozumi, F. Mizukami. (2008) J. Phys. Chem. B., 112, 5476-5489
- 33) S. A. El-Safty, T. Hanaoka, F. Mizukami. (2005) Chem. Mater. 17, 3137-3145.
- 34) S. A. El-Safty, F. Mizukami, T. Hanaoka. (2005) J. Mater. Chem. 15, 2590-2598.
- 35) S. A. El-Safty, F. Mizukami, T. Hanaoka. (2005) J. Phys. Chem. B, 109, 9255-9264.
- 36) S. A. El-Safty, T. Hanaoka. (2004) Chem. Mater. 16, 384-400.
- 37) S. A. El-Safty, T. Hanaoka, F. Mizukami. (2005) Adv. Mater. 17, 47-53.

- 38) S. A. El-Safty, A. Shahat, K. Halada, H. Katagiri. (2010) Bull. Ceramic Japan Soc. 45(8), 665.
- 39) S.A. El-Safty, K. Halada “METAL ION ADSORBENTS AND METALLIC COLLECTION METHOD” JP Patent 2010-008692.
- 40) S.A. El-Safty, A. Shahat, M. Ismeal. (2012) Mesoporous aluminosilica monoliths for the adsorptive removal of small organic pollutants, J. Hazardous Materials, 201- 202, 23-32
- 41) S.A. El-Safty, M.A. Shenashen, (2012) Adsorption of Biological Macromolecules into Mesocage Cavities of Cubic Pm3n Aluminosilica Monoliths, Recent Researches in Communications, Electronics, Signal Processing and Automatic Control,, 226-231, (ISBN: 978-1-61804-069-5).
- 42) S.A. El-Safty, M. Khairy, M. Ismeal, (2012) Visual Detection and Revisable Supermicrostructure Sensor Systems of Cu(II) Analytes, Sensors & Actuators: B. Chemical, 166– 167, 253– 263.
- 43) S.A. El-Safty, M. A. Shenashen, M. Ismael, M. Khairy, (2012) Encapsulation of proteins into tunable and giant mesocage alumina, Chem. Commun., 48, 6708–6710.
- 44) S.A. El-Safty, M. A. Shenashen , M. Ismael , and M. Khairy, (2012) Mesocylindrical Aluminosilica Monolith Biocaptors for Size-Selective Macromolecule Cargos, Adv. Funct. Mater, 22, 3013–3021
- 45) S.A. El-Safty, M. A. Shenashen, (2012) Mercury-ion optical sensors, Trends Anal. Chem., 48, 98-115.

4.3 フラーレンナノウiskerを用いた浄化材の開発

4.3.1 概要

フラーレンナノウisker (FNW) とは、 C_{60} や C_{70} などのフラーレン分子からなる直径が 1000nm 未満の細い針状結晶である¹⁾。 C_{60} ナノウisker (C_{60} NW) は C_{60} 分子のみからなり疎水性であるが、高温熱処理により非晶質カーボンに変化させることによって水に対する吸着能を獲得するため、セシウムイオンを含んだ水の浄化材となることが期待される。そこで、 C_{60} NW を用いた環境浄化材料の開発を試み、その未熱処理材や熱処理材の微細構造と表面物性を、ラマン分光、透過電子顕微鏡(TEM)、電子エネルギー損失分光(EELS)、X線光電子分光(XPS)等により解析するとともに、 C_{60} NW 熱処理材による塩化セシウム水の吸着実験を行った。また、純粋な C_{60} は高価であるため、実用的には安価な未精製フラーレンを用いた FNW の合成法を開発することが必要である。そこで安価な FNW の作製を目的として、未精製フラーレン粉末を模擬した C_{60} - C_{70} 混合粉末を用いた FNW の合成研究を行った。その結果、新規な FNW の成長現象を見出したので、これについても報告する。

4.3.2 背景・目的

フラーレンのひとつである C_{60} は、K, Na, Cs, Rb などの様々なアルカリ金属と化合物を作り超伝導体となることが知られている。中でも $Cs_2Rb_1C_{60}$ 組成の化合物は、アルカリ金属添加 C_{60} の中で最も高い 33K の超伝導転移温度(T_c)を示し²⁾、 C_{60} NW も K と Rb を添加することにより超伝導体となることが判明している^{3),4)}。

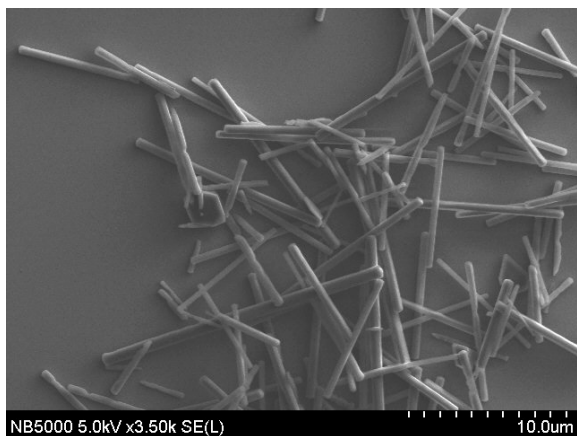


図 4.3.1 C_{60} NW (平均長さ $9.2\pm 3.3\mu\text{m}$, 平均直径 $0.525\pm 0.152\mu\text{m}$) の走査電子顕微鏡(SEM)像

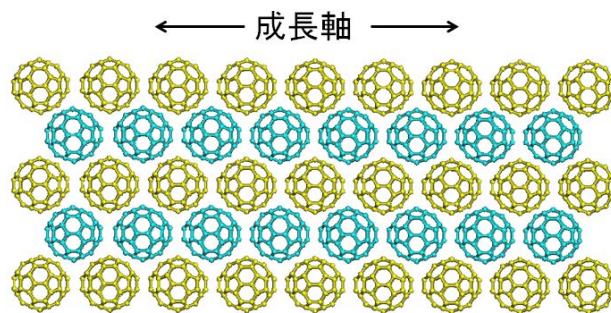


図 4.3.2 C_{60} NW の van der Waals ポリマーモデル

図 4.3.1 に、後述の LLIP 法により合成した C_{60} NW の SEM による観察例を示す。合成した C_{60} NW は溶媒和した六方晶構造であるが、乾燥により溶媒を除去することによって、 C_{60} 分子どうしが van der Waals 力によってゆるく結合した面心立方晶(格子定数 1.42 nm)構造に変化する¹⁾。図 4.3.2 に C_{60} NW のモデルを示す。

C_{60} NW がアルカリ金属を内包する性質を持つことにより、CsCl の水溶液から CsCl を吸着する性質があるかどうか検討することは興味深いが、 C_{60} NW は疎水性であるた

め $C_{60}NW$ による $CsCl$ の吸着効果を期待することは難しい。しかし、一方、 $C_{60}NW$ は熱処理により多孔質構造とすることが可能であり、水の吸着能を有することが知られている⁵⁾。そこで、熱処理した $C_{60}NW$ による $CsCl$ の吸着実験を試みることにした。また、高純度の C_{60} は高額であり、浄化材として用いるにはコスト的に現実的でないが、未精製フラーレン粉末は安価である。未精製フラーレンの主たる成分は C_{60} と C_{70} であり、 C_{60} - C_{70} 2 成分 NW の合成例はほとんどないため、 C_{60} - C_{70} 2 成分 NW の合成実験も行うことにした。

4.3.3 実験方法

$C_{60}NW$ の合成は、液-液界面析出法(liquid-liquid interfacial precipitation method, LLIP 法)によって行った¹⁾。LLIP 法とは、フラーレンの良溶媒飽和溶液に、それと混合するフラーレンの貧溶媒を重層し、その拡散混合過程を経て NW の結晶核形成と成長を進ませる方法である。良溶媒としてトルエンを、貧溶媒としてイソプロピルアルコール(IPA)を用いた。

$C_{60}NW$ の熱処理は、真空乾燥により脱溶媒した $C_{60}NW$ を石英ガラス管に真空封入して、電気炉にて、 $800^{\circ}C$ と $900^{\circ}C$ で 2 時間加熱することによって行った。これらの熱処理した $C_{60}NW$ (以下、熱処理材と略記)を $CsCl$ 水溶液中に超音波攪拌して、 $CsCl$ の吸着を試みた。分析は、ICP 質量分析法(ICP-MS, ELAN6000), XPS (PHI QuanteraSXM, ULVAC-PHI), 不活性ガス搬送融解/赤外線吸収法(LECO TC600)及び重量法によって行った。構造解析は、透過電子顕微鏡(TEM, JEM-2800), 走査電子顕微鏡(NB5000), ラマン分光法(JASCO 3100), 比表面積測定(BET 法)によって行った。

4.3.4 結果

LLIP 法による合成後 $200^{\circ}C$ で 2 時間真空乾燥した $C_{60}NW$ 粉末の XPS による表面分析の結果、約 5mass%の酸素が $C_{60}NW$ の表面に吸着していることが分かった。また、LLIP 法による合成後 $200^{\circ}C$ で 3 時間真空乾燥した $C_{60}NW$ 粉末は、Ni カプセル封入による不活性ガス搬送融解/赤外線吸収法によって、約 0.34 mass%の酸素を含んでいることが分かった。XPS 法は表面分析であり、赤外線吸収法はバルク分析であり、定量値の差は分析手法が異なることのためによると考えられる。

図 4.3.3 に、 $900^{\circ}C$ で真空加熱した $C_{60}NW$ の TEM 像と制限視野電子線回折像(SAEDP)を示す。熱処理によって $C_{60}NW$ の表面は凹凸が生じているが、リニアな形状を保っている。SAEDP と図 4.3.4 の EELS スペクトルに示すように、 $900^{\circ}C$ 熱処理材は非晶質な構造となっている。また、図 4.3.5 の拡大図に示すように、 $C_{60}NW$ には、約 10nm ~ 数 10nm の大きさの空隙が多数生じていることが分かる。

図 4.3.6 の高分解能 TEM 像に示すように、熱処理材の表面には、数 nm レベルの大きさの微細な凹凸が観察されるが、グラフェン層の積層構造の発達は見られない。

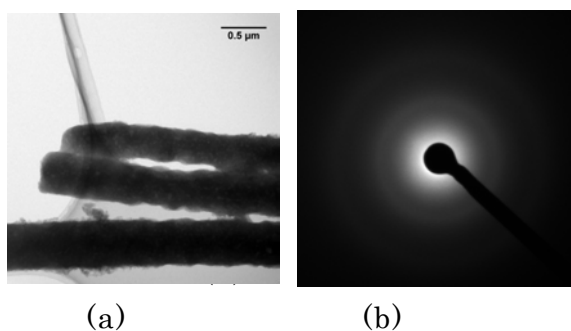


図 4.3.3 (a) 900°C で真空熱処理した C₆₀NW の TEM 像と(b)SAEDP

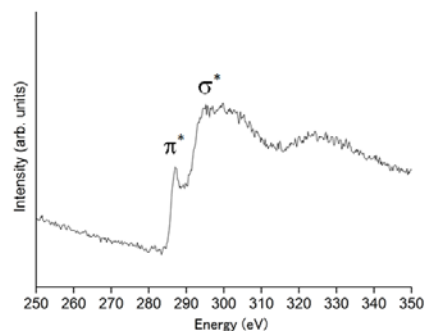


図 4.3.4 900°C で真空熱処理した C₆₀NW(図 4.3.3 に表示)の EELS スペクトル

ラマンスペクトルでは，図 4.3.7 に示すように，800°Cの真空熱処理では，C₆₀に特徴的な A_g(2)ピークが存在して C₆₀分子の残留が認められるのに対し，900°Cの真空熱処理では C₆₀のピークは認められず，C₆₀分子がほとんど非晶質カーボンに変わったことが示されており，上記の EELS の観察と一致している。

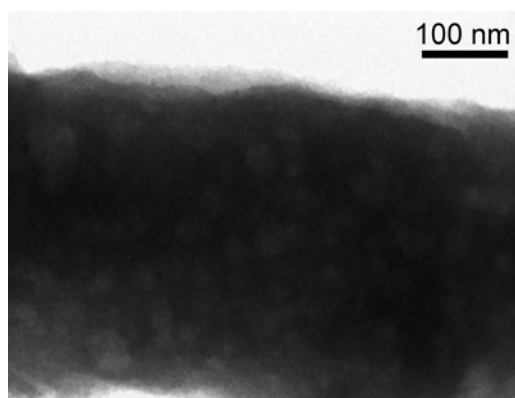


図 4.3.5 (a) 900°C で真空熱処理した C₆₀NW の TEM 像

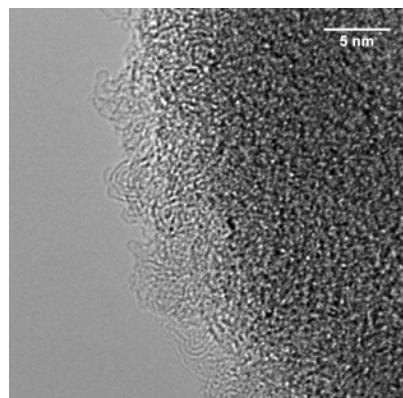
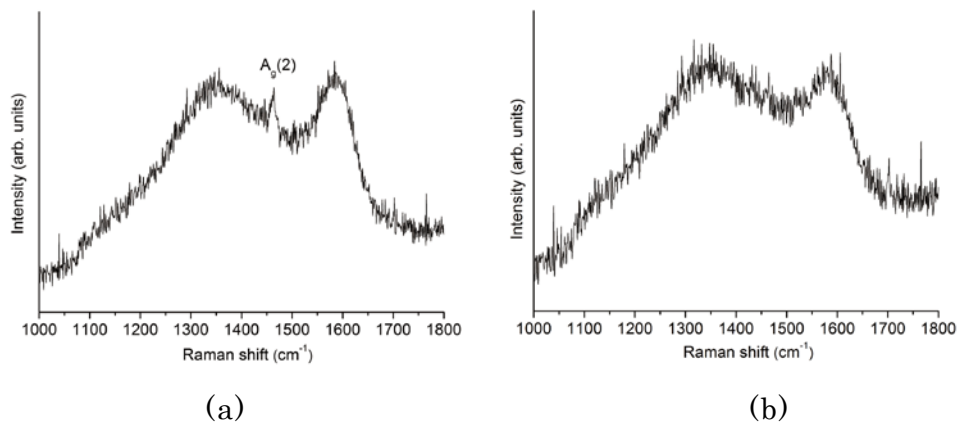


図 4.3.6 900°C で真空熱処理した C₆₀NW (図 4.3.3 に表示) の HRTEM 像

合成したての C₆₀NW の比表面積は約 26m²/g であり小さいが⁶⁾，真空熱処理によって増大させることができ、800 °C熱処理による C₆₀NW では 171.0 m²/g，900 °C熱処理による C₆₀NW では 195.2 m²/g であった。900°C熱処理材の値 195.2 m²/g は，今回合成した C₆₀NW とは異なったサンプルを用いて以前に求められた値 195m²/g に非常に近い⁵⁾。このことは，合成された C₆₀NW が均一な構造を持ち，熱処理によっても同様の構造が得られることを示しており，熱処理した C₆₀NW が比表面積測定 of 標準サンプルとなる可能性を示唆する。

また，C₆₀NW の 900 °C熱処理材の水に対する比表面積は 155 m²/g であったが⁵⁾，今回用いた 900°C熱処理材の水に対する比表面積は約 114 m²/g であった。このように，900°C熱処理材は，水に対する比表面積が 110m²/g 以上であり，水に対する高い吸着

能を有することが分かる。しかし、2000℃以上の高温真空熱処理によりグラファイトリボンが発達した熱処理材では、水に対する比表面積が 3 m²/g 以下に低下するので⁵⁾、900℃熱処理材の水の吸着サイトを明かにすることが必要である。CsCl 水溶液（0.1% 濃度）に 900℃熱処理材を超音波照射により分散させた後、乾燥させて硫酸・硝酸分解／ICP 質量分析法によって求められた Cs 吸着量は約 0.22 %であった。また、CsCl を同様に吸着させた 800℃熱処理材の Cs 吸着量は約 0.20 %であった。900℃熱処理材の比表面積は 800℃熱処理材よりも約 14%大きく、900℃熱処理材の吸着量は 800℃熱処理材に比べて約 10%高いので、比表面積の増大にほぼ対応する Cs 吸着量の増加が観測されている。



4.3.7 (a) 800℃と(b)900℃で真空熱処理した C₆₀NW のラマンスペクトル

C₆₀-C₇₀ 混合粉末を飽和させたトルエン溶液と IPA を用い、LLIP 法によって合成した C₆₀-C₇₀ 2 成分 NW の例を、C₆₀-25mass%C₇₀ 組成の粉末について示す（図 4.3.8）。直線性のよい 2 成分 NW が合成されている。

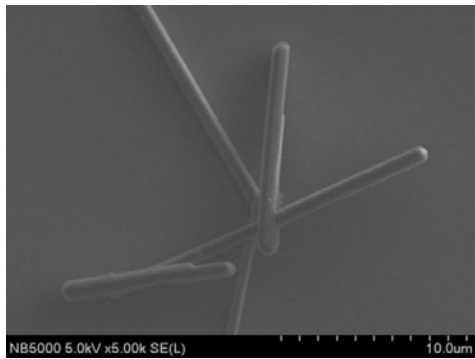


図 4.3.8 C₆₀-25mass%C₇₀NW の SEM 像

表 4.3.1 C₆₀-C₇₀ 2 成分 FNW の長さや直径の測定結果

	C ₆₀ -5mass %C ₇₀ NW	C ₆₀ -10mass %C ₇₀ NW	C ₆₀ -15mass %C ₇₀ NW
長さ (μm)	6.0 ± 1.8	3.5 ± 1.7	13.0 ± 5.1
直径 (μm)	0.51 ± 0.17	0.68 ± 0.14	0.95 ± 0.19

表 4.3.1 に示すように、C₆₀-C₇₀ 2 成分 NW の直径は C₇₀ の添加量の増加とともに増加したが、長さは C₆₀-10mass%C₇₀ の仕込み組成で極小を示すことが分かった。トルエン／IPA の系では C₇₀NW の合成が難しいという過去の実験結果から⁷⁾、C₇₀ を添加することによって C₆₀NW の成長が抑制されることが予想されていたので C₆₀-10mass%C₇₀ 粉末による短い FNW の生成は予想通りであるが、C₆₀-15mass%C₇₀ 粉末を用いた場合は、

逆に長くなっている。この異常に見える現象は4回の繰り返し実験によって再現性が確認され、 C_{60} -10mass% C_{70} 付近の仕込み組成において2成分NWの長さが最も短くなることが分かった。この理由としては、 C_{70} の添加量が小さい場合は C_{60} NWの成長を阻害する不純物として C_{70} が作用し、逆に、 C_{70} の添加量を増加させると長波長の光吸収能が増加することによって、FNWの光誘起成長が促進されることが考えられる⁸⁾。以上の成果は、安価な混合FNWを吸着材として利用するときの標準サンプル作りのための有用な指針となり得る。

4.3.5 まとめ

- (1) 液-液界面析出法により合成した C_{60} NWは、 N_2 吸着による測定で、800℃熱処理材では171.0 m²/g、900℃熱処理材では195.2 m²/gの比表面積を有し、900℃熱処理材の水に対する吸着では約114 m²/gの比表面積を有することが明かになった。これにより、900℃熱処理材は、セシウムイオンを含む水の吸着材として利用できる可能性が示された。
- (2) 900℃で真空熱処理した C_{60} NWは、ナノサイズの激しい表面起伏を持つ多孔質の非晶質カーボンナノファイバーとなっていることが分かった。
- (3) 900℃熱処理材はCsCl水溶液を取り込むことが可能であること、Csに対する吸着能は、一回の処理で約0.2mass%有することが分かった。
- (4) 高次フラーレンが大量に含まれる安価な未精製フラーレン粉末を利用することを目的に、 C_{60} - C_{70} 2成分NWの合成を行った。その結果、 C_{70} の添加量が小さいときはFNWの成長が抑制されるが、 C_{70} の添加量を増加させるとFNWの成長が促進されることが見出された。このことは、広い組成範囲でFNWの合成が可能となることを意味し、多様な組成の未精製フラーレン粉末を用いてもFNWが合成可能であり、より安価な熱変性FNW吸着材の開発が可能であることが判明した。

4.3.6 今後の課題

安価なフラーレン粉末を用いて合成される高次フラーレン含有 C_{60} NWの熱処理材の微細構造と表面及び吸着特性を明かにすること、熱処理したFNWのCsに対する選択吸着性を明かにすることが必要である。また、吸着実験を多数回繰り返した場合のCs除去性能を明かにするため、Csを吸着させた熱処理材からの溶出実験を行うことが必要である。

4.3.7 参考文献

- 1) 宮澤薫一編著, (2011) Fullerene Nanowhiskers, Pan Stanford Publishing.
- 2) K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J. S. Tsai, Y. Kubo, S. Kuroshima, (1991) Superconductivity at 33 K in $Cs_xRb_yC_{60}$, Nature 352, 222 - 223.
- 3) H. Takeya, K. Miyazawa, R. Kato, T. Wakahara, T. Ozaki, H. Okazaki, T. Yamaguchi and Y. Takano, (2012) Superconducting Fullerene Nanowhiskers, Molecules 17, 4851-4859.

- 4) 竹屋浩幸, 宮澤薫一, 高野義彦, (2012) アルカリ金属添加による超伝導フラーレンナノウィスカーの開発, マテリアルインテグレーション特集号, 印刷中.
- 5) Z.-M. Wang, R. Kato, K. Hotta and K. Miyazawa, (2009) Adsorption characteristics of heat-treated fullerene nano-whiskers, J. Phys.: Conf. Ser. 159, 012013.
- 6) C. L. Ringor and K. Miyazawa, (2008) Synthesis of C_{60} nanotubes by liquid-liquid interfacial precipitation method: Influence of solvent ratio, growth temperature, and light illumination, Diam. Relat. Mater. 17, 529-534.
- 7) K. Miyazawa, (2002) C_{70} nanowhiskers fabricated by forming liquid/liquid interfaces in the systems of toluene solution of C_{70} and isopropyl alcohol", J.Am.Ceram.Soc. 85,1297-99.
- 8) M. Tachibana, K. Kobayashi, T. Uchida, K. Kojima, M. Tanimura and K. Miyazawa, (2003) Photo-assisted growth and polymerization of C_{60} 'nano'whiskers, Chem.Phys.Lett., 374, 279-285.

4.4 熔融塩を用いた土壌セシウムの分離

4.4.1 研究報告の概要

千葉県柏市で平成24年夏頃に採取した汚染土壌を管状電気炉で加熱し、ガンマ線スペクトルを測定することにより放射性セシウムの揮発について調べた。加熱は最高1400℃まで行った。土壌を加熱するだけではセシウムはほとんど揮発されなかったが、NaClを混合し加熱するとセシウムを揮発することができた。最低で850℃でほぼ100%のセシウムを揮発させ、土壌から分離することができた。これは従来報告のあった1000℃を大幅に下回る。また、NaClに加えCaCl₂を混合すると、セシウムの揮発に必要な温度を下げることもできた。この場合750℃でほぼ100%のセシウムを除去できた。熱処理温度が下がることにより、除染に必要なエネルギーが少なく済むことや炉材に例えばステンレス等が使えることにより最適な炉の設計が容易になる等の利点がある。また、土壌に加えるNaClの分量によって揮発したセシウムの動向に違いが見られ、重量比で土壌：NaCl=1：1のとき1400℃で揮発したセシウムは固化し粉末として回収することができた。セシウムの回収率は約50%であり改善すべき点であるが、回収率を高めることができれば2次廃棄物となるフィルターを必要とせず排気することができるため有用である。

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から約2年が過ぎた現在、半減期が約30年である¹³⁷Csが最大の問題となっている。また¹³⁴Csは半減期は約2年であるが、依然として無視することはできない。これら放射性セシウムの大部分は地表から約5cm以内の表土に固着しているとされており¹⁾、現在その表土を取り除くことにより環境放射線量を減少させている。取り除かれた表土は放射能が安全基準以下になるまで数十年以上隔離されなくてはならないが、量が膨大であるためその減容が求められている。減容には主に分級や洗浄といった方法がとられているが、こうした手法では土壌の粘土鉱物に強く固着したセシウムを分離することができないため減容はされてもなお大量の汚染土壌が残る。汚染土壌からセシウムを分離するのに加熱してセシウムを揮発する方法が1994年に米国で報告されている²⁾。これによると、土壌を加熱しただけではセシウムはほとんど揮発されないが塩化物を加えることにより除去できるとされている。なかでもNaClを加えた時によく揮発し、土壌に石灰岩を7：3の割合で混合し、さらにNaClを4から10%加えたときに1000℃以上の加熱で約90%のセシウムを揮発できるとしている。また、加熱による土壌セシウムの分離については福島第一原子力発電所の事故以降日本でも研究がなされ、若狭湾エネルギー研究所³⁾や、日本原子力研究開発

機構及び農業・食品産業技術総合研究機構⁴⁾らの報告がある。なお文献 3)には揮発したセシウムを粉末として回収することについての記述がある。

これらはいずれも熱処理温度が 1000°C 以上の高温であるとみられるため除染に必要な温度を下げるのが求められる。熱処理温度が下がることにより除染に必要なエネルギーが減少したり、炉の設計の自由度が増す等の利点がある。土壌に固着したセシウムは熔融塩と反応し揮発すると考えられるため、より低い温度で NaCl を熔融できれば除染に必要な温度を下げるができることが考えられる。 NaCl は例えば CaCl_2 を混ぜることにより融点下がることが知られている。そこで本研究では汚染土壌に NaCl あるいは NaCl と CaCl_2 を混合し環状電気炉で加熱し、加熱前後でのガンマ線スペクトルを測定することにより加熱によるセシウムの揮発について調べた。

4.4.3 試験方法

実験に用いた土壌は千葉県柏市で平成24年夏頃採取した。土壌は目立った草の根や石等を取り除いただけでほぼそのまま使用した。土壌に NaCl や CaCl_2 をいろいろな重量比で混合しアルミナトレーにいれ管状電気炉で加熱した。土壌の重量は1から10g程度であった。また、温度は最高で 1400°C であった。装置の概略図を図1に示す。アルミナトレーに入れた試料は管状電気炉のアルミナチューブの中心に置かれる。アルミナチューブの寸法は長さ1m、内径40mmである。アルミナチューブの両端はステンレスパイプで貫かれたゴム栓で密閉されている。ステンレスパイプは一方からアルゴンガスを注入され、他方はウォータートラップを経て排気され、揮発したセシウムが極力環境へ放出されないよう考慮されている。図中の「粉末」については後述する。

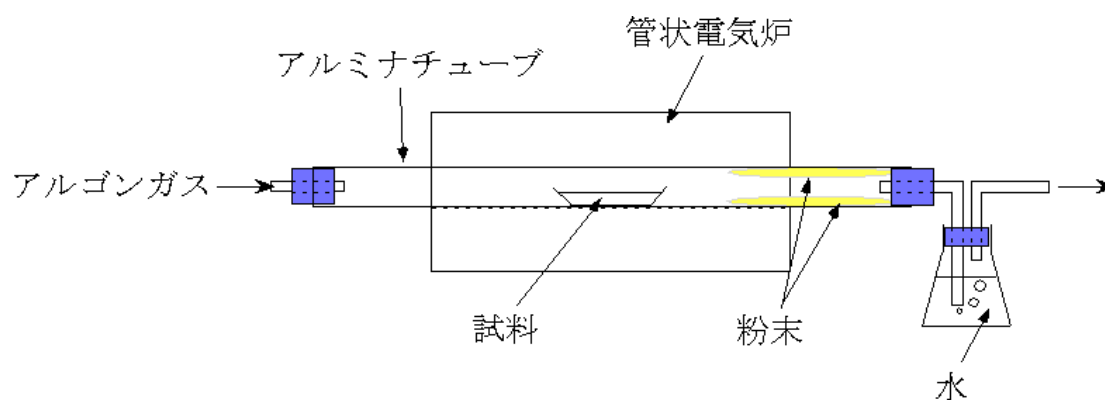


図1 装置の概略図

加熱の前後のガンマ線スペクトルをアルミナトレーごと測定した。測定には NaI シンチレーション検出器(ATOMEX社製AT1320A)を用いた。これは試料室を鉛で覆

い、外部環境からの放射線の影響を極力少なくするように設計されている。計測時間は3時間、測定は室温で行った。放射性セシウムに汚染された土壌のガンマ線スペクトルは図2のようなものになる。縦軸がガンマ線のカウント数であるが、ここでバックグラウンドを差し引いたA及びBの領域のカウント数をセシウム由来のガンマ線の正味のカウント数とする。この正味のカウント数が試料に含まれる放射性セシウムの量に比例するとみなし、除染率等を計算することにする。

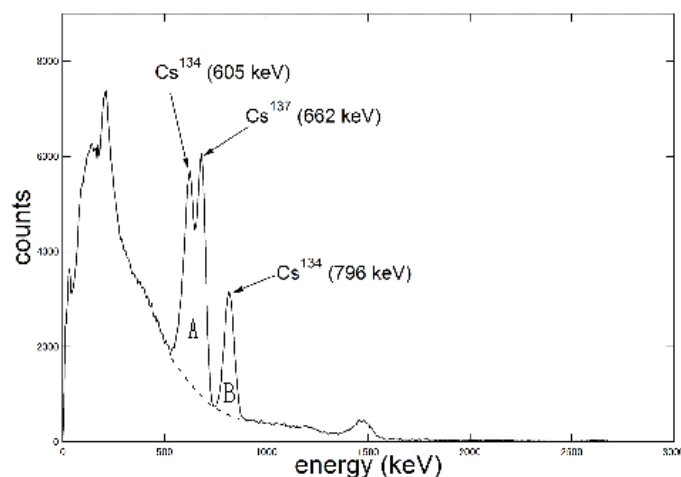


図2 汚染土壌のガンマ線スペクトルの例。図のA及びBの領域のカウント数を正味のカウント数とする。

4.4.4 実施研究の結果

土7.81g、NaCl 8.61g 混合試料を1400℃で3時間加熱した。加熱後の試料は溶融しガラス状になった。アルミナチューブの内壁の図1に示される部分に粉末が付着していた。回収したところ、アルゴンガスの出口に近い部分約20cmの領域からは黄色の粉末が、それより遠い部分からは白い粉末が回収された。回収された粉末はそれぞれ4.10g、0.60gであった。粉末は広く分布していたため必ずしもすべてが回収されたわけではないが、大部分は回収された。回収された黄色と白色の粉末の写真を図3に示す。また、加熱前後の試料、及び回収された粉末のガンマ線スペクトルを図4に示す。これからわかるように加熱前の土壌で観測されたセシウム由来のピークは加熱によりほぼ消滅している。除染率を

$$1 - \frac{(\text{熱処理後のセシウム量})}{(\text{熱処理前のセシウム量})} (\%)$$

と定義すると、この場合の除染率は100%となる。また回収された粉末のスペクトルから、黄色の粉末にのみセシウム由来のピークが観測され、セシウムが含まれることがわかる。セシウムの回収率を

$$\frac{(\text{回収されたセシウム量})}{(\text{もとの試料のセシウム量})} (\%)$$

と定義すると、この場合の回収率は正味のカウンタ数の計算から約50%となる。残りのセシウムは回収できなかった粉末に含まれていたり、ガスとして飛んでいったりしたものと思われる。セシウムは溶融塩と反応し揮発し、アルゴンガスの下流で冷却されCsClの粉末として固化するものと考えられる。セシウムは粉末全体に均様に分布しているのではなく、アルゴンガスの出口に近い黄色の粉末の部分にのみ存在することから、温度勾配のあるアルミナチューブの適当な温度をもつ領域で固化することが考えられる。今回の実験では汎用のアルミナチューブを用いたため、自然にできた温度勾配により偶然黄色の粉末にのみセシウムが含まれたものと思われるが、温度を詳しく調べ、理想的な冷却方法を開発することにより意図的にセシウムを重点的に固化、収集することができると期待される。こうしたセシウムの回収部分の改良により、回収率を高めることができると、フィルター等の2次廃棄物を発生させることなくセシウムを回収でき、コストや廃棄物の減容の点で有利である。

次に土3.01g、NaCl 2.97g混合試料を850℃で3時間加熱した。試料は溶融せず、除染率は約35%であった。また粉末は1400℃のときと比べ大幅に少なく、白色の粉末0.08gが回収された。粉末からはセシウム由来のガンマ線は観測されなかった。従って回収率は0%である。これらの除染率の温度依存性を図5の(+)で示す。土とNaClの重量比は約1:1とした。

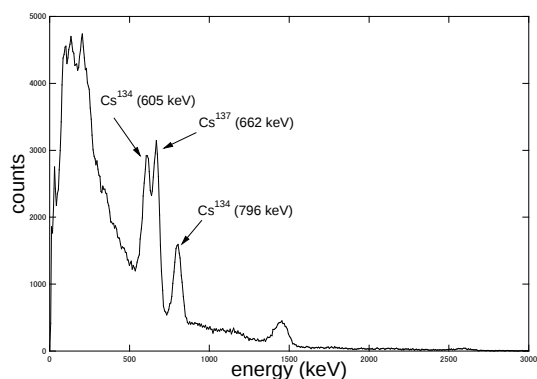
重量比でおよそ、土:NaCl=1:1の割合で混合した試料を750℃から1000℃で3時間または20時間加熱した。このときの除染率の温度依存性を図5の(○、●)で示す。NaClの融点(800.4℃)の前後で除染率は大きく異なることがわかる。融点以上ではいずれも90%以上の高い除染率を示すが、融点以下ではほとんど除染されない。NaClが溶融し溶融塩としてセシウムに反応することが重要であることがわかる。また、850℃の結果をみると3時間では90%であった除染率が20時間ではほぼ100%になることがみられ、長時間熱処理することが有効であることがわかる。除染率に関しては、土とNaClの重量比が1:0.1のときの方が1:1のときより低温で高い値を示すが、セシウムの回収という点においては1:1で1400℃のとき、粉末として回収できるので優れているともいえる。両者は異なる反応であると思われるので今後詳細を調べる必要があるだろう。

セシウムの分離のためにはNaClが溶融することが重要であることがわかったので、より

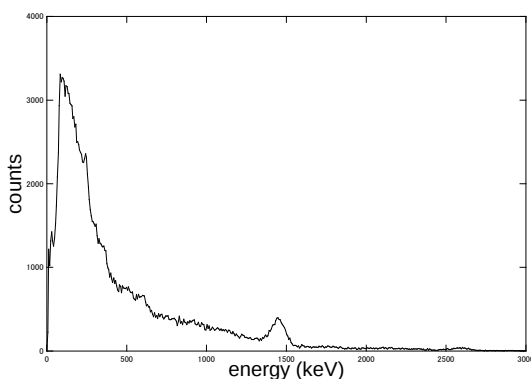
低温で溶融させるため CaCl_2 を加えて加熱してみた。 NaCl の融点は CaCl_2 を加えることにより最大で 504°C まで下げられることが知られている。重量比でおよそ土： NaCl ： CaCl_2 = 1：0.1：0.1 の混合試料を用いて実験した。除染率の温度依存性を図5の（□、■）に示す。 CaCl_2 を加えることにより NaCl のみの場合に比べ低温でセシウムが揮発できていることがわかる。 750°C の結果をみるとここでも長時間加熱が有効であり、20時間加熱した場合、除染率はほぼ100%に達した。今回は時間の制約があり実験データが少ないが、今後は何度まで温度を下げるができるか、熱処理時間はどのくらいで十分なのか、といったことを調べる必要があるだろう。



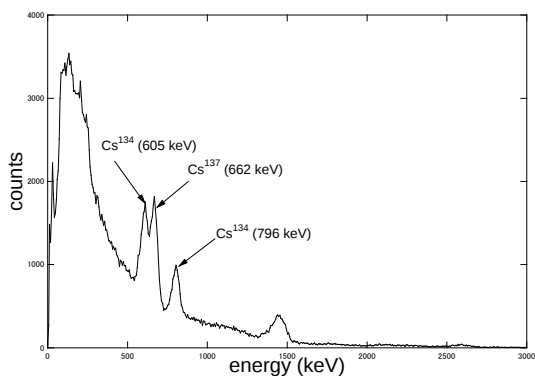
図3 回収した黄色の粉末（左）と白色の粉末（右）の写真



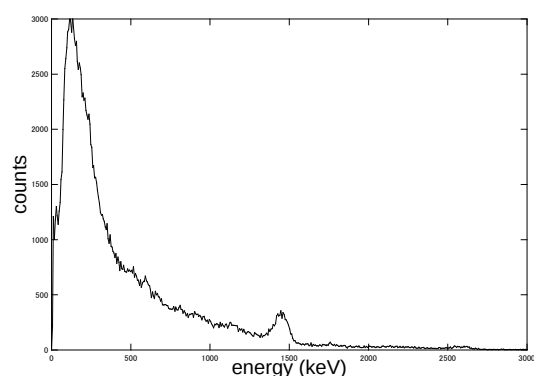
(1) 加熱前の土壌のガンマ線スペクトル



(2) 加熱後の土壌のガンマ線スペクトル



(3) 黄色の粉末のガンマ線スペクトル



(4) 白色の粉末のガンマ線スペクトル

図4 ガンマ線測定の結果

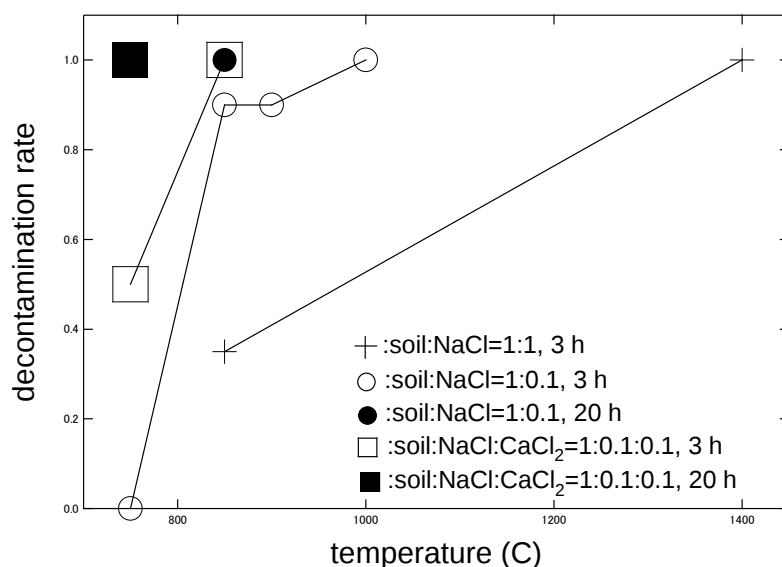


図5 除染率の温度依存性

4.4.5 実施研究のまとめ

千葉県柏市で採取された福島第一原子力発電所事故により実際に汚染された土壌を用いて、加熱によるセシウムの揮発による土壌からの分離について調べた。土と NaCl を重量比で約 1 : 1 の割合で混合した試料をアルゴン気流中で 1 4 0 0 °C、3 時間加熱したところ、セシウムはほぼ全量が揮発され、冷却後に粉末として約 5 0 %回収された。このときセシウムは粉末に一様に分布しているのではなく、アルゴン気流の下流にあった黄色の粉末にのみ存在した。セシウムはある特定の狭い温度領域で固化されたものと考えられる。土と NaCl の重量比約 1 : 0 . 1 の混合試料を加熱したところ 1 : 1 の場合に比べより低温で揮発された。NaCl の融点である 8 0 0 . 4 °C の前後で揮発量は大きく異なり、セシウムの揮発には溶融した NaCl が必要であることがわかった。また、

土 : NaCl : CaCl₂ = 1 : 0.1 : 0.1 の混合試料を加熱したところ、揮発に必要な温度はさらに下がり、750℃で20時間加熱するとほぼ100%のセシウムを揮発できることがわかった。

4.4.6 今後の課題

現在750℃であるところの熱処理温度をより低くし、また処理時間をより短くすることがまず大きな課題となる。低温度で分離したセシウムは粉末として回収されないで、効果的な回収方法を開発することも必要である。また、1400℃でセシウムを粉末として回収できるが、現状では回収率は良くないため、これを高めるとともに、ガスを冷却して粉末にする部分を改良しセシウムをより効率的に回収する方法を開発することも重要な課題である。これらがうまくいったとして、総合的に判断して、温度は低いが揮発したセシウムの回収にフィルター等が必要である方法と、温度は高いが揮発したセシウムの回収にフィルターが不要な方法の、どちらが優れた方法であるかを検討することも必要となるであろう。

4.4.7 参考文献

- 1) K. Tanaka, Y. Takahashi, A. Sakaguchi, M. Umeo, S. Hayakawa, H. Tanida, T. Saito and Y. Kanai, (2012) Vertical profiles of Iodine-131 and Cesium-137 in soils in Fukushima Prefecture related to the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station Accident, *Geochemical Journal*, Vol. 46, pp. 73-76.
- 2) B. P. Spalding, (1994) Volatilization of Cesium-137 from Soil with Chloride Amendments during Heating and Vitrification, *Environ. Sci. Technol.* 28, 1116.
- 3) エネ研ニュース vol.45 (2012).
- 4) 日本原子力研究開発機構、農業・食品産業技術総合研究機構、2012年2月22日プレスリリース、平成23年度除染技術実証試験事業「放射性物質を含む汚染土壌等からの乾式セシウム除去技術の開発」の発表について（お知らせ）
<http://www.jaea.go.jp/fukushima/other/2012-0222.pdf>

5 まとめおよび今後の課題

独立行政法人物質・材料研究機構は、「放射性元素による環境汚染の浄化材料の開発に関する研究」を進めた。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「放射性同位元素分析装置の開発及び研究支援体制整備」および「放射性元素による環境汚染の回収・浄化材料の開発」を設定し、効率的な除染・減容化を可能にするシステムの開発を推進した。以下、各サブテーマごとの「まとめおよび今後の課題」を再列記する。

5.1 放射性同位元素分析装置の開発及び研究支援体制整備

5.1.1 SIMS等による微量分析技術による放射性Csの粘土層への吸着挙動の検討

当該年度に導入された①ガンマ線用Ge半導体検出器の遮蔽システム、②可搬型走査型顕微鏡、③高分解能飛行時間型質量分析装置(TOF-SIMS)が、順調に稼働を始めた。本研究項目の具体的成果としては、Csを選択的に吸着すると考えられている粘土鉱物バーミキュライトを使った、Csの局所分析研究がスタートし、SEMでは10ppm、TOF-SIMSに関しては、0.1ppmまでの分析が可能であることが判明したことである。一方、土壤中に吸着された放射性Csの濃度は1ppt程度とまだ大きく隔たっているものの、分級によって細かくふるい分けられた粒径の小さな粘土鉱物粒子を選ぶことで、 $0.3 \times 0.2 \text{ mm}^2$ 程度の粒でも、IP測定で放射線計測ができることが判明したことも成果として挙げられる。

5.1.2 X線技術による浄化メカニズムの検討

南アフリカ産出バーミキュライトにセシウムを人為的に吸着させ、その分布状態や原子レベルの構造をX線技術により検討した。放射光マイクロプローブおよびEPMAにより、セシウムの分布が、他の成分元素とは異なり、明らかに不均一であることがわかった。セシウムは一樣に吸収されるわけではなく、されやすい場所、されにくい場所があると考えられる。X線回折のデータではセシウムの吸着前後で変化が認められた。低角側の002反射ピークの強度およびピーク移動に着目することで、セシウム吸着の程度、および更なる吸着の余力の1つの指標となること、また高角側の高次反射は、セシウム置換による格子面間隔の変化や歪みの効果を見ることができたことがわかった。XAFSについては、FeK XAFSは吸着前後で変化がなく、CeLIII XAFSは、異なる距離のセシウム-酸素の2つのペアの存在を示した。

今回の検討試料は、単相ではないという制約があった。バーミキュライトの純度を上げた試料で同様の検討を行うことで、さらに詳しい解析が可能になると考えられる。放射光マイクロビーム分析やEPMAからセシウムの分布が濃度に関わりなく不均一であるが確かめられているので、吸着セシウムの構造については、X線回折、XAFSの実験データは得られているものの、その解釈やモデリングは慎重に行う必要がある。

5.2 放射性元素による環境汚染の回収・浄化材料の開発

5.2.1 天然鉱物系材料による放射性物質の回収・浄化

天然鉱物系材料としてバーミキュライトおよびモンモリロナイトに注目し、その放射性元素の選択的吸着・回収する材料としての特性を検討した。いずれも、 Cs^+ 吸着率は非常に高く、その分配係数 K_d は高く 10^4 以上を示した。また Sr^{2+} 吸着率も非常に高く、その K_d 値は、 Cs^+ と同様に 10^4 オーダーの値を示した。これらの放射性元素の吸着選択性は、産地、化学組成等に依存している。しかし、これらの吸着・固定メカニズムについては、材料科学・粘土鉱物学としてもまだ十分には解明されていないのが現状である。定説としてのフレイドエッジサイトのメカニズムの解明は、今後の大きな課題である。

汚染土壌の減容について、一つの処理手段として「焼却」が検討されており、汚染土壌等の焼却処理に伴う放射性元素の河川等水環境への溶脱挙動を確認する上で、 $\text{Cs} \cdot \text{Sr}$ 吸着後の加熱処理に伴う材料の XRD, TG-MASS 等による特徴づけを進めると共に、加熱処理後の $\text{Cs} \cdot \text{Sr}$ の溶出挙動への影響を検討した。 Cs はバーミキュライトおよびモンモリロナイトに固着され、その溶出は抑制されていた。一方、さらに、 Sr は Cs に比較してバーミキュライトでは、その溶出が認められた。モンモリロナイトではその溶出が抑制された。今後このメカニズムを検討する必要がある。

示差熱・熱重量同時測定 (TG-DTA) および熱天秤・質量分析同時測定装置 (TG-MS) による検討では、 K のバーミキュライト層間への固着が認められた。今後この挙動の詳細な検討と共に産地、化学組成等に依存性を検討する必要がある。

以上の放射性物質の土壌中での振舞いを明らかにし、核種の吸着・脱離などを制御する鍵を探るために、第 1 原理量子化学計算を用いたシミュレーションを行った。特に、土壌の大部分を占める層状粘土鉱物を効率よく計算する理論的ツールを揃えることに取り組んだ。粘土鉱物の理論的取り扱いにくさの一つは、その組成の複雑さに由来する層電荷の多様性である。これは主に四面体サイトや八面体サイトの中心に存在する $\text{Si}/\text{Al}/\text{Mg}/\text{Fe}$ などが同型置換されることによる。そこで、この問題の解決策の 1 つとして、仮想原子を用いた Virtual Crystal 模型を検討し、その妥当性がどこまであるのかを調査した。例えば、 Si/Al 比が 3/1 の化合物に、この比でブレンドした擬ポテンシャル（仮想原子）を 1 つ作成し、全ての Si/Al サイトを仮想原子で置換することができれば検討すべきモデル数を大幅に削減でき計算コストを下げる事が可能となる。 $\text{Si}/\text{Al}=3/1$ の仮想原子を用いた計算では下図のように自由エネルギーの 2 階微分に耐えうるような近似結果を得ることが確認できた。このような仮想原子を数多く用意することで様々な層電荷をもつ粘土鉱物を効率的に調べることが可能になると思われる。

一方で、土壌、地下水、河川水における放射性物質の移行、放射性 Cs を固着した土壌懸濁粒子の移行、河川からの流入・沈降等を考える必要がある。特に河川等環境水への新たな汚染としての可能性がある土壌懸濁粒子の移行集中が予想される「溜め池」に注目し、その底土の汚染状況を検討した。 Cs は、水で抽出可能な「溶存態」・「交換態」から、粘土鉱物が溶解するくらいの強酸溶液で抽出可能な「懸濁態」へ状態が変化し、環境水中では懸濁粒子として存在していることを示唆した。すなわち底表層 5cm にほとんどの放射性 Cs が吸着していた。今後は、より詳細な環境水に伴う放

放射性物質の移行、放射性セシウムを固着した土壌懸濁粒子の移行、河川からの流入・沈降等を検討する必要がある。

5.2.2 メソポーラス材料を用いた放射性セシウム汚染除去

本研究の主な目的は、汚染水から低濃度(ppb から ppt レベル)で放射性元素を抽出・除去し人間の健康や環境問題に寄与するものである。

今回開発・改良した捕獲材は3つの特徴がある。

第1は、選択性の高さである。従来の吸着材では周期表で上下に並んだ同族になる物質をも同等に吸着するものが多い、ナトリウム(Na)、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)という海水等に大量に含まれる成分との区別がつかなくなる場合も多かったが、本捕獲材では、目的の元素と他の物質とを厳密に識別して捕獲することができ、ミネラル分や海水の混じった水溶液中からもセシウムの除去が可能である。

第2は、極微量からの処理が可能であることである。HOM-DPARの捕獲体を用いると、HOM-DPAR捕獲体1gあたり40mgのセシウムが吸着除去できる。また、セシウム捕獲材ではセシウムを吸着すると捕獲材の色が変化する。そのため捕獲が有効に行われていることを目視で確認できるだけでなく、放射性セシウムの検出にも使用することができる。

第3は、捕獲後の放射性物質の濃縮・管理である。一般に高性能の吸着材から再度離脱させることは難しく、放射性物質を吸着剤とともに管理しなければならず、その際、安定化や減容化が求められるが、捕獲後に再び放射性物質を離脱させ、さらには濃縮プロセスへと持っていくことができるならば、その管理は比較的容易になることが期待される。

今回の実験は非放射性のセシウムを用いて行われたが、放射性セシウムも化学的性質は同じであるため、吸着に関しては同様の成果が得られると考えられる。

第1の課題は、除去材の高選択性の向上である。同族の元素が自然界に豊富に存在するため、引き続き選択性の高い除去材の開発・改良に取り組む必要がある。

第2の課題は、放射性に対する捕獲材の安定・持続性である。放射線存在雰囲気下では吸着性化学物質やその官能基が放射線によりダメージを受け短期間で劣化する可能性もある。そのため放射性雰囲気下での耐久試験を関係機関と協力して進めていく必要が有る。

本研究では放射性元素を特異的認識するための簡便・迅速・高感度・高選択・低価格の目視捕獲剤の開発に重点を置いた。放射性物質による自然環境や人間・植物・動物に及ぼす深刻な問題および悪影響を考慮すると、放射性ヨウ素131、ストロンチウム90、セシウム137等の放射性元素を除去することは、人間の健康および環境を維持するため以前として喫緊の課題である。

5.2.3 フラーレンナノウィスカーを用いた浄化材の開発

液-液界面析出法により合成したC₆₀NWは、N₂吸着による測定で、800℃熱処理材では171.0 m²/g、900℃熱処理材では195.2 m²/gの比表面積を有し、900℃熱処理材の水に対する吸着では約114 m²/gの比表面積を有することが明かになった。

これにより、900℃熱処理材は、セシウムイオンを含む水の吸着材として利用できる可能性が示された。

900℃で真空熱処理した C_{60} NW は、ナノサイズの激しい表面起伏を持つ多孔質の非晶質カーボンナノファイバーとなっていることが分かった。

900℃熱処理材は $CsCl$ 水溶液を取り込むことが可能であること、 Cs に対する吸着能は、一回の処理で約 0.2mass%有することが分かった。

高次フラーレンが大量に含まれる安価な未精製フラーレン粉末を利用することを目的に、 C_{60} - C_{70} 2 成分 NW の合成を行った。その結果、 C_{70} の添加量が小さいときは FNW の成長が抑制されるが、 C_{70} の添加量を増加させると FNW の成長が促進されることが見出された。このことは、広い組成範囲で FNW の合成が可能となることを意味し、多様な組成の未精製フラーレン粉末を用いても FNW が合成可能であり、より安価な熱変性 FNW 吸着材の開発が可能であることが判明した。

安価なフラーレン粉末を用いて合成される高次フラーレン含有 C_{60} NW の熱処理材の微細構造と表面及び吸着特性を明かにすること、熱処理した FNW の Cs に対する選択吸着性を明かにすることが必要である。また、吸着実験を多数回繰り返した場合の Cs 除去性能を明かにするため、 Cs を吸着させた熱処理材からの溶出実験を行うことが必要である。

5.2.4 溶融塩を用いた土壌セシウムの分離

千葉県柏市で採取された福島第一原子力発電所事故により実際に汚染された土壌を用いて、加熱によるセシウムの揮発による土壌からの分離について調べた。土と $NaCl$ を重量比で約 1 : 1 の割合で混合した試料をアルゴン気流中で 1400℃、3 時間加熱したところ、セシウムはほぼ全量が揮発され、冷却後に粉末として約 50% 回収された。このときセシウムは粉末に一様に分布しているのではなく、アルゴン気流の下流にあった黄色の粉末にのみ存在した。セシウムはある特定の狭い温度領域で固化されたものと考えられる。土と $NaCl$ の重量比約 1 : 0.1 の混合試料を加熱したところ 1 : 1 の場合に比べより低温で揮発された。 $NaCl$ の融点である 800.4℃の前後で揮発量は大きく異なり、セシウムの揮発には溶融した $NaCl$ が必要であることがわかった。また、土 : $NaCl$: $CaCl_2$ = 1 : 0.1 : 0.1 の混合試料を加熱したところ、揮発に必要な温度はさらに下がり、750℃で 20 時間加熱するとほぼ 100% のセシウムを揮発できることがわかった。

現在 750℃であるところの熱処理温度をより低くし、また処理時間をより短くすることがまず大きな課題となる。低温で分離したセシウムは粉末として回収されないので、効果的な回収方法を開発することも必要である。また、1400℃でセシウムを粉末として回収できるが、現状では回収率は良くないため、これを高めるとともに、ガスを冷却して粉末にする部分を改良しセシウムをより効率的に回収する方法を開発することも重要な課題である。これらがうまくいったとして、総合的に判断して、温度は低い揮発したセシウムの回収にフィルター等が必要である方法と、温度は高い揮発したセシウムの回収にフィルターが必要ない方法の、どちらが優れた方法であるかを検討することも必要となるであろう。

6 成果の外部への発表

6.1 論文・解説

- ① S. Suehara, H. Yamada and T. Sasaki (2012) Virtual-crystal approach to aluminum- avoidance materials: A first-principles density-functional calculation of micas, Physical Review B 85, 224203.
- ② 山田裕久・田村堅志・渡辺雄二郎 (2012) 放射能汚染の修復に向けて, FC Report , Vol. 30/Number 4/ Page 140～145

6.2 口頭発表

- ① 山田裕久 (2012) 除染における天然鉱物の役割, 放射能除染及び保管容器に関するセミナー (エコマテリアルフォーラム) 宮城大学地域連携センター, 仙台
- ② H. Yamada (2012) An Approach for Decontamination of Radionuclides in Fukushima, The 2nd Asian Clay Conference, Ewha Womans University, Seoul, Korea
- ③ H. Miyahara, K. Tamura, C. Nagai, T. Hatta, S. Nemoto & H. Yamada (2012) Strontium leaching of heat-treated clay minerals in water, The 2nd Asian Clay Conference, Ewha Womans University, Seoul, Korea
- ④ 山田裕久 (2012) 天然鉱物等の無機材料を利用した除染へのアプローチ, セシウム回収と汚染水・土壌・飛灰の減容・除染セミナー, 新お茶の水・連合会館, 東京
- ⑤ 山田裕久 (2012) ジオマテリアルによる除染への取り組み, 日本セラミックス協会 第 25 回秋季シンポジウム , 名古屋大
- ⑥ H. Yamada (2012) An Approach for Remediation of Radioactive Contaminants by Geomaterials, 1st M.O.V.E SYMPOSIUM, Mariano Marcos State University, Philippine.
- ⑦ 山田裕久 (2012) ジオマテリアルによる除染への取り組み, 第 13 回四セラミックス研究機関 (東工大-名工大-JFCC-NIMS) 合同講演会、NIMS, つくば
- ⑧ 山田裕久 (2012) 放射性物質の除染に向けた取り組み, 日本学術振興会 建設材料 第 76 委員会 第 410 回会議 , 学士会館, 東京
- ⑨ 北澤英明, 虫明磨毅, 岩井秀夫, 山田裕久, 藤田大介 (2012) 微量分析技術による Cs の粘土層への吸着挙動, 第 10 回環境研究シンポジウム, 学術総合センターー橋記念講堂

6.3 特許

無し。