

平成24年度 委託業務成果報告書

粘土鉱物に対する放射性物質への吸脱着機構解明と 減容法の開発

平成25年2月

独立行政法人物質・材料研究機構

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

目次

1. プロジェクトの目的
2. プロジェクトの実施計画
3. 土壌・粘土鉱物中のCs吸着サイトの特定・分布に関する検討
 - 3.1 TOF-SIMS による Cs-バーミキュライトの検討
 - 3.2 IP オートラジオグラフィーと SEM/TEM 分析を統合した放射能土壌粒子特定法の開発とそこに含まれる粘土鉱物の同定
 - 3.3 分析電子顕微鏡による粘土鉱物中の Cs 選択性の検討
 - 3.4 X 線技術による Cs-バーミキュライトの検討
4. 粘土鉱物・ゼオライトのCs吸着・脱離メカニズムに関する検討
 - 4.1 熱処理後の粘土鉱物からの Cs・Sr の溶出挙動
 - 4.2 改変雲母粘土鉱物におけるセシウムイオンの吸着特性
 - 4.3 熱処理後のゼオライトからの Cs・Sr の溶出挙動
 - 4.4 アモルファス系吸着材の検討
5. 粘土鉱物へのCs吸着の理論的アプローチ
 - 5.1 分子動力学計算による検討
 - 5.2 第一原理計算による検討
6. 実汚染土壌の特徴およびその吸着・除去・減容の検討
 - 6.1 福島県と南東北地方における汚染土壌の分布とその特徴
 - 6.2 飯舘村土壌の特徴とバーミキュライトについての検討
 - 6.3 飯舘村汚染土壌からの Cs-137 の抽出
 - 6.4 飯舘村溜め池底土の特徴
 - 6.5 吸着材の最適化・除染現場への適用検討
 - 6.6 実汚染土壌の特徴およびその吸着・除去・減容の検討
7. まとめおよび今後の課題
8. 成果の外部への発表
9. 活動(運営委員会等の活動等)
10. 実施体制

1. プロジェクトの目的

1.1 はじめに

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、独立行政法人日本原子力研究開発機構の委託研究として「粘土鉱物に対する放射性物質への吸脱着機構解明と減容法の開発」を進めた。そのために、後述の実施体制（第 10 章）に詳細に示すように、独立行政法人物質・材料研究機構を中心として、国立大学法人北海道大学、国立大学法人東北大学、国立大学法人東京大学、公立大学法人首都大学東京、国立大学法人金沢大学、学校法人金沢工業大学、国立大学法人岡山大学、国立大学法人宮崎大学、独立行政法人国際農林水産業研究センター、独立行政法人産業技術総合研究所、財団法人電力中央研究所の 8 大学・3 独法・1 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。

本委託研究においては、放射性同位元素（Cs-137 など）および安定同位元素が土壌成分等への吸脱着機構を解明するための装置開発（TEM との試料共有が可能なラジオオートグラ

フーシステム)を目標とする。また、本開発装置を活用し、「粘土鉱物に対する放射性物質への吸脱着機構解明と減容法の開発」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た。しかし、今後、各地の除染、廃棄物減容を本格的に進めるにあたっては、より詳細な科学的データに基づく最良の処理法の開発・検討が必要である。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 等と土壌成分等との吸脱着メカニズムを科学的に解明することで、合理的かつ科学的に正しい除染・減容プロセスの開発を支援する。

② 放射性元素の粘土への吸脱着機構の解明および廃棄物減容法開発

土壌中の粘土鉱物あるいは合成粘土に吸着した放射性元素の吸着メカニズムの解明(様々な条件下、すなわち温度、Cs 濃度、pH、共存物質存在の有無等、での吸着実験等)、これに基づく減容法の開発を目標とする。

適用対象は、福島など事故に伴う汚染地域における土壌中に含まれる粘土鉱物であり、これらに対するCs等の吸着特性を溶液化学的な吸着実験および分光学的な手法による、おもにバルクの状態分析の視点から解明する。これらの知見を基に、除染、土壌廃棄物の減容化法を開発する。この研究では、従来からの知見を頼りにした試行錯誤的な開発ではなく、上記「放射性同位元素分析装置」等を活用し、Cs等の吸脱着の科学的なメカニズム解明に基づいた減容化プロセス等の高度化に取り組む。また、天然粘土、合成粘土をはじめとした標準的な粘土試料をJAEAに提供することなども併せて行う。

特に、現在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に開発する。

2. プロジェクトの実施計画

2.1 実施計画概要

プロジェクトは、後述の実施体制（第10章）に詳細に示すように、独立行政法人物質・材料研究機構を中心として、国立大学法人北海道大学、国立大学法人東北大学、国立大学法人東京大学、公立大学法人首都大学東京、国立大学法人金沢大学、学校法人金沢工業大学、国立大学法人岡山大学、国立大学法人宮崎大学、独立行政法人国際農林水産業研究センター、独立行政法人産業技術総合研究所、財団法人電力中央研究所の8大学・3独法・1財団法人から構成された。

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

具体的な実施計画は以下である。

1) プロジェクトの総合的推進

独立行政法人物質・材料研究機構では、本プロジェクト全体を円滑に運営していくため、再委託先に対しての「放射性同位元素分析装置の開発及び研究支援」および「放射性元素の粘土への吸脱着機構の解明および廃棄物減容法開発」に対しての特性試験の指示・確認、追加実験方針の策定・再確認、結果のとりまとめを行い、参画各機関の連携・調整にあたった。さらに、全体の連携を密としつつ円滑に運営していくため、情報共有と実験方針決定に必要なプロジェクトの関係者が出席する委員会を開催した。プロジェクトで得られた成果については、積極的に公表し、今後の展開に資した。

2) 土壌・粘土鉱物中のCs吸着サイトの特定・分布に関する検討

環境中の放出された放射性Csは、土壌中では、その主要成分である粘土鉱物に選択的に極微量(ppt~ppb オーダー)吸着されていることが知られているが、その詳細な物理的・化学的状态は十分には理解されていないのが現状である。極微量であるために、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が主手段であるが、放射線計測技術のみでは限界があった。本研究においては、以下のように放射性同位元素(Cs-137 など)および安定同位元素が土壌成分等への吸脱着機構を解明するための装置開発と、その活用により土壌に吸着したCs等を最終的にどのように回収すべきか、Cs等と土壌成分等との吸脱着メカニズムを科学的に解明することで、合理的かつ科学的に正しい除染・減容プロセスの開発を支援する。

独立行政法人物質・材料研究機構では、飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)による主要粘土鉱物であるバーミキュライトへのセシウムの吸着状態の検討、分析電子顕微鏡技術による土壌中でのセシウムの選択的吸着鉱物の解明のための主要粘土鉱物間でのセシウム選択性の検討、およびCsを吸着したバーミキュライト中のCs分布状態・原子レベルの構造のX線技術による検討を行った。

国立大学法人東京大学では、高分解能電子顕微鏡法とラジオオートグラフィーと組み合わせにより土壌主成分(粘土鉱物を含む各種天然鉱物)中のCs吸着サイトの特定に関する研

究を進める。

3) 粘土鉱物・ゼオライトの Cs 吸着・脱離メカニズムに関する検討

多種多様な汚染地域・汚染度合いに対しての取り組みの重要な課題の一つとして、土壌中の粘土鉱物・ゼオライトへのセシウム等の放射性元素の物理的・化学的吸着・脱離メカニズムの解明がある。そのために独立行政法人物質・材料研究機構では、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等の主要粘土鉱物に注目し、その選択的吸着・回収する材料としての特性の検討、および汚染土壌の減容化の一つの手段である焼却処理に伴う Cs などの河川等水環境への溶脱挙動の解明を進めた。公立大学法人首都大学東京では、土壌中でのセシウム吸着もできる材料として改変雲母粘土鉱物に注目し、その Cs イオンの吸着特性の解明を進めた。学校法人金沢工業大学では、土壌改良剤および福島第一原発内での汚染水処理の主要吸着材料である各種ゼオライトに注目し、それらの特性の検討、および焼却処理に伴う Cs の水環境への溶脱挙動の解明を進めた。独立行政法人産業技術総合研究所では、土壌の重要な成分であるアモルファス（非晶質）物質に注目し、その特性の検討を進めた。

4) 粘土鉱物への Cs 吸着の理論的アプローチ

土壌中の主要成分である粘土鉱物に選択的に吸着された Cs の詳細な物理的・化学的状態は十分には理解されていないのが現状である。上記の取り組みに加えて、その吸着・脱着・溶脱特性の理論的裏付けとして、計算化学によるアプローチを進めた。

国立大学法人岡山大学では、複雑系、大規模分子集団の構造や動的性質に関する分子動力学計算による理論的手法を用いて、土壌主成分（粘土鉱物を含む各種天然鉱物）中の Cs 吸着特性・メカニズムに関する理論計算科学からの裏付けに関する研究を進めた。

独立行政法人物質・材料研究機構では、分子や固体の電子状態計算分野では、主流となりつつ第一原理計算によるモデル粘土鉱物中での 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。

5) 実汚染土壌の特徴およびその吸着・除去・減容の検討

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、汚染度合も様々である。特に水田・田畑等の農地土壌に強く吸着された放射性物質が、そこに含まれるどの鉱物種に放射性物質が濃集し、如何なる形態で吸着しているかを知ることは、今後の除染対策において極めて重要である。また、これらの汚染物質の除去と共に、放射性 Cs を固着した土壌懸濁粒子の移行（特に山林表層、農地土壌、さらには河川からの流入・沈降等）に伴う汚染問題に対しても対策が必要とされる。これらの状況に対して、以下の課題の検討を進めた。

国立大学法人東北大学では、福島県と南東北地方における汚染土壌における Cs 選択的吸着鉱物種の特定のために、各種土壌の特徴付け・データ収集に関する検討を進めた。独立行政法人国際農林水産業研究センターでは、各種汚染土壌および粘土鉱物を含む各種天然鉱物（特に福島産バーミキュライト）の XPS 法等を主とした特徴付け・吸着特性に関す

る検討とともに、飯舘村土壌の特徴についての検討を進めた。財団法人電力中央研究所では、バックエンド研究センターとしての粘土鉱物に関する研究も基に、汚染土壌主成分である粘土鉱物からのCs脱着特性・メカニズムに関する検討、特に飯舘村汚染土壌からの放射性Cs抽出に関する検討を進めた。国立大学法人金沢大学では、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、土壌懸濁粒子の移行集中が予想される「溜め池」に注目し、飯舘村溜め池底土の特徴・汚染状況を検討した。国立大学法人北海道大学では、天然吸着材（珪藻土など）のCs選択的吸着特性に注目し、その最適化と共に、除染現場への適用・汚染土壌の減容化への検討をすすめた。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吸着特性に関する結果を踏まえた汚染土壌減容化（特に湿式分級法）に関する研究を進めた。

2.2 実施結果概要

研究チームは、実施計画1)に従い、独立行政法人物質・材料研究機構の総合的推進のもと、「土壌・粘土鉱物中のCs吸着サイトの特定・分布に関する検討」、「粘土鉱物・ゼオライトのCs吸着・脱離メカニズムに関する検討」、「粘土鉱物へのCs吸着の理論的アプローチ」、および「実汚染土壌の特徴およびその吸着・除去・減容の検討」を進めた。その結果概要は、以下に示す通りである。

2.2.1 土壌・粘土鉱物中のCs吸着サイトの特定・分布に関する検討

1) TOF-SIMS によるCs-バーミキュライトの検討

2) IP オートラジオグラフィーと SEM/TEM 分析を統合した放射能土壌粒子特定法の開発とそこに含まれる粘土鉱物の同定

実土壌中のどのような粒子に放射性Csが吸着されているかを調べるために、放射能によりイメージングプレート(IP)を感光させた微小な土壌粒子を、走査電子顕微鏡(SEM)下で確実かつ効率的に特定する手法としてレーザーマーカを用いたIP上への方眼の作製の開発を試みた。さらに、高分解能SEM観察による粒子表面の鱗状の形態から、放射性Csを多く吸着している粘土鉱物はFe含有Al系スメクタイトであると考えた。

3) 分析電子顕微鏡による粘土鉱物中のCs選択性の検討

Csの粘土鉱物への吸着機構として、Si四面体サイト層の間に取り込まれる比較的弱い吸着と、これとは異なる欠陥サイトに取り込まれる強い吸着があることが、各種の実験で示唆されているが、顕微学的な検証はまだ始まったばかりである。そこで、福島県土壌に含まれる粘土鉱物の中から、主要な成分であるバーミキュライトとスメクタイトに関して、共存下でのCs吸着度合いを、分析電子顕微鏡法（Analytical Electron Microscopy）を用いて評価した。さらに、他の陽イオン（ K^+ や NH_4^+ ）が共存した場合、 Cs^+ イオンの取り込まれ方にどのような違いが生じるのかについても検討した。

4) X線技術によるCs-バーミキュライトの検討

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。他方、同じ名称で呼ばれるものであっても、産地によって、あるいはその他の要因によって相互に異なることがある。そこで、南アフリカ産バーミキュライト（flake と powder の 2 種）および福島産バーミキュライト（flake と powder の 2 種）について、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。

2.2.2 粘土鉱物・ゼオライトの Cs 吸着・脱離メカニズムに関する検討

1) 熱処理後の粘土鉱物からの Cs・Sr の溶出挙動

放射性物質の吸着特性の優れた粘土鉱物（バーミキュライト、モンモリロナイト、セリサイト）および雲母鉱物（フロゴパイト）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 イオンもしくは Sr 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）への溶脱挙動を検討した。具体的には、Cs イオンもしくは Sr イオン吸着後の吸着材料に対して、加熱処理に伴う XRD、熱天秤・質量分析同時測定装置（TG-MS）等による特徴づけを進めると共に、加熱処理後の粘土鉱物からの Cs イオンもしくは Sr イオンの各種溶液への溶出挙動を検討した。

2) 改変雲母粘土鉱物における Cs イオンの吸着特性

自然界中で雲母粘土鉱物は水和された層間で Cs イオンを強く吸着できるが、吸着容量が低いという欠点がある。この雲母粘土鉱物に化学処理を施し、人工風化をさせ優れた吸着能を有する吸着剤の作成を目指すとともに、その吸着メカニズムの解明を試みた。その結果、加工前の雲母粘土鉱物の 350 倍の吸着容量を持つ事と共に、低濃度領域（0.01ppm 以下）においても Cs イオンをほぼ 100%吸着、回収する事に成功した。他のカチオン共存する水中で吸着実験の結果、その優れた吸着・除去特性を確認した。また他のカチオン共存したにおいても、その溶出は見られなかった。

3) 熱処理後のゼオライトからの Cs・Sr の溶出挙動

汚染排水中のセシウムイオン（Cs⁺）の吸着材料として使用されているゼオライトの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。具体的には焼成したカチオン種の異なる天然モルデナイトおよび合成モルデナイトからの Cs⁺溶出挙動を調べ、Cs⁺の脱着や不溶出化に適したカチオン種や焼成温度の検討を行った。その結果、アンモニウムイオン（NH₄⁺）型モルデナイトが非晶質化する前の焼成温度で他のカチオン種のモルデナイトと比較して Cs⁺を脱着する傾向が見られた。

4) アモルファス系吸着材の検討

福島県の表層土壌には、火山灰土壌の風化に伴って生成する非晶質物質および低結晶性鉱物が存在している可能性があるが、放射性 Cs と非晶質物質との関係は十分には理解されていない。そこで、福島県の土壌における非晶質物質と放射性 Cs の吸脱着における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た。さらに、粒子サイズごとにおける非晶質物質および有機物の割合と、これらにおける Cs 吸着量についての検討を行った。

2.2.3 粘土鉱物へのCs吸着の理論的アプローチ

1) 分子動力学計算による検討

分子動力学法は有効な原子間相互作用モデルとともに、コンピュータにおいてナノ構造を具体化できる定量的に有効なツールになりうるものであり、マクロ物性とのつながりや、実験結果の高度な解析に欠かせないものになりつつある。我々は独自に開発してきた分子動力学法コードと原子間相互作用モデルを用い、粘土鉱物と Cs イオンのかかわりを様々なナノスケール構造で検討を行った。Na 型スメクタイトの層間や端面での無限希薄濃度のCsイオンの吸着位置・構造とエネルギー、自己拡散係数などである。また、観測・実験ではほとんど得ることのできない粘土鉱物の各種の欠陥構造についてCsイオンの吸着とのかかわりにおいて検討した。

2) 第一原理計算による検討

粘土鉱物に対する放射性物質への吸脱着機構の解明を目指したその最初のステップとして、汚染土壌に含まれる粘土鉱物構造と同様の構造を有する無水雲母を対象とした第一原理計算を行った。理想構造、熱力学的特性の再現、Cs 選択性を調べた結果、有限温度下での格子エネルギー、赤外振動スペクトル、イオン交換エネルギーに関しては（半）定量的な結果が得られた。今回の成果は、近似が非常に多い第一原理計算による理論的アプローチが、現実系から得られた実験結果にフィードバック可能であり、吸脱着機構の解明に有用であることが確認できたという意味で重要である。

2.2.4 実汚染土壌の特徴およびその吸着・除去・減容の検討

1) 福島県と南東北地方における汚染土壌の分布とその特徴

福島県と南東北における放射性 Cs の分布と土壌の分布との関係を検討した。放射性 Cs の汚染が強い福島県浜通り、事故原発から北西側の飯舘村に至る地域および同中通りには、褐色森林土、黒ボク土、沖積土などが分布している。これらの地域の粘土鉱物は混合型、スメクタイト質、準スメクタイト質など多様とみられる。移川から採取した汚染堆積物の粘土鉱物組成は阿武隈山地の水田のスメクタイト含量の少ない混合型粘土鉱物と近いものであった。そして、土性の粗い堆積物の放射性 Cs 濃度は低下する傾向であった。玄米の放射性 Cs 濃度を下げるには K 施肥の効果が高いが、土性の粗い水田では施肥した K が溶脱しやすいようである。農地では土性の粗い土壌の分布を調べ、その対策を徹底することが重要になると考えられる。

2) 飯舘村土壌の特徴とバーミキュラトについての検討

飯舘村表層土壌として、花崗岩の風化に由来するカオリナイト、バーミキュライト、雲母粘土鉱物に加えて、火山噴出物の風化により生成されたと考えられるスメクタイトが同定された。これらの粘土鉱物の Cs 吸着実験と、とくにバーミキュライトに

関しては、高温処理による加熱特性を求めた。また、今後の放射性物質の取り扱いを考える場合、Cs の存在状態や溶解実験による固体最表面の安全性評価を行う必要が生じることが予想され、Cs の存在状態に関する知見が重要と考えられるため、X 線光電子分光分析による各種 Cs 化合物の基礎的な結合特性データの解析を行った。

3) 飯舘村汚染土壌からの Cs-137 の抽出

土壌に吸着した放射性セシウムの安定性を評価するため、福島県飯舘村で採取した土壌を用いて放射性セシウムの脱離試験を行った。具体的には、逐次抽出試験および有機系陽イオンによる脱離試験を行った。逐次抽出試験における放射性セシウム (Cs-137) の脱離率は、10%以下であった。一方、有機系陽イオン (アルキルアンモニウムイオン) を用いた場合には、最大で 40% 程度の脱離率が得られた。

また、福島県の土壌には、バーミキュライト、スメクタイトやイライトなどの 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物が含まれていることから、これらに対する Cs の吸着・脱離特性を安定セシウムを用いた室内試験により調べた。その結果、Cs の吸着率は、バーミキュライト > イライト > モンモリロナイト > パイロフィライトの順に高いことが明らかとなった。また、バーミキュライトおよびイライトに吸着した Cs の脱離効果は、 $K = NH_4 > Ca = Mg = Sr \geq Na$ の順に高いことも明らかとなった。

4) 飯舘村溜め池底土の特徴

福島県飯舘村比曽地区のため池から 30cm の堆積物コアを採取し、深さごとの含水率、放射性 ^{137}Cs および ^{134}Cs 濃度、鉱物組成、真密度を測定した。また放射性 Cs が高い表層 10cm から粘土画分を分取し、粘土鉱物種の同定と粘土画分の ^{137}Cs 濃度測定を行った。さらに、6N の $MgCl_2$ 溶液による脱離実験によっても放射性 Cs はほとんど堆積物試料からは脱離せず、放出された放射性 Cs は鉱物中に強固に保持され、放射性 Cs の環境中での移行は細粒鉱物の移動によって起こることを示している。

5) 吸着材の最適化・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を詳細に検討し、飯舘村の森林地帯に設置してその効果を検討することを目的とした。その結果、今回検討した稚内珪藻土 (未焼成試料および焼成試料) にわずかに含まれる雲母粘土鉱物によって非常に低濃度の Cs 分配量が大きい可能性があることが判明した。また、珪藻土特有のメソポアにより、懸濁粘土粒子のフィルトレーション効果が高いことも判明した。さらに、飯舘村の森林地帯に設置して放射性セシウムの除去効果を調べたところ、約 40 日間に数千ベクレル程度の放射性 Cs の捕獲が可能であることが明らかとなった。

6) 実汚染土壌の特徴およびその吸着・除去・減容の検討

減容化手法の一つである湿式分級洗浄法において、技術確立に資するため分級プロセスにおける放射性セシウムの挙動および鉱物との関係性の理解を進めることを目的として検討を実施した。検討の結果、試験対象の範囲で、湿式分級洗浄法は土質に

関わらず一定の除去率が得られ、減容化の将来予測が可能であることが示唆された。また、鉍物分析から、土壌中のセシウムは粗大粒径画分やコロイドなどではなく粘土鉍物の多い粒径画分へ分配される傾向が得られ、一般的な $75\mu\text{m}$ を閾値とした分級が妥当であること、低濃度で細粒分が多い土壌ではより細かな粒径を閾値とした分級により高い減容化効果が期待できることが示唆された。

3.1 TOF-SIMS による Cs-バーミキュライトの検討

3.1.1 研究報告の概要

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

3.1.2 実施報告の背景・目的（材料の選択、作業仮説など）

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、ppb~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既存の微量分析技術で、汚染土壌中での Cs の物理的・化学的形態をとらえる事に限界があることは否めない。しかしながら、実際には、土壌中における放射性物質は均一に分布している訳ではなく、ある特定の粘土鉱物に選択的に吸着されている事が指摘されている^{1,2)}。さらに粘土鉱物への Cs 吸着の性質により、複数の吸着サイトの存在が指摘されており、そのうち選択的かつ、不可逆的に Cs を吸着するサイトの存在が指摘されている。今後の土壌の除染・減容化に向けた様々な取り組みの中で、たとえ非常に濃い Cs 濃度であっても、様々な条件下での粘土鉱物の各サイトの吸脱着の知見を知ることは、あながち無駄ではないと思われる。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

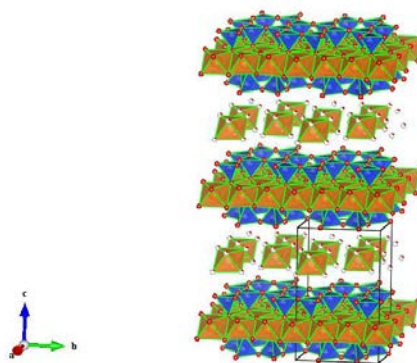


図 3.1.1. 粘土鉱物バーミキュライトの結晶構造

んでいる。

一方、SIMS (Secondary Mass Spectrometry)は、スパッタリングによって放出される粒子のうち二次イオンを引き出して質量分析法である。二次イオンを直接カウントすることで高感度の分析を可能としている。深さ方向の元素組成情報を得ることのできるダイナミック SIMS と最表面の部分構造や化学情報を得ることのできるスタティック SIMS に大別される。本研究で用いられた飛行時間型 2 次イオン質量分析法 (Time-of-flight Secondary Mass Spectrometry, TOF-SIMS)は、後者のスタティック SIMS に属し、固体試料の表面にどのような原子・分子が存在するかを調べることが可能な装置である。1 次イオンビーム (ビスマス或いは、ガリウムイオン) を固体試料照射し、試料の最表面 (深さ数 Å 程度) から発生した 2 次イオンを飛行時間 (TOF) 型質量分析装置で高感度に質量分析することにより、同位元素分離及び、半定量評価が可能となる。また、スパッタイオン銃 (アルゴン/酸素) によって深さ方向に掘り進めることで、質量数分布の 3 次元可視化が可能となる。

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

3.1.3 試験方法 (実験手順など)

1000 ppm~0.1ppm までの様々な安定同位体 ^{133}Cs 濃度の塩化セシウム水溶液を用意し、その中にバーミキュライトを浸し、その後、遠心分離器により分離後、乾燥したものを Cs-バーミキュライト試料とした (NIMS 山田氏より提供)。まず、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、チャージアップを避けるために、表面はカーボン蒸着を行った。

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 3.1.2 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 3.1.3 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 3.1.4 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。

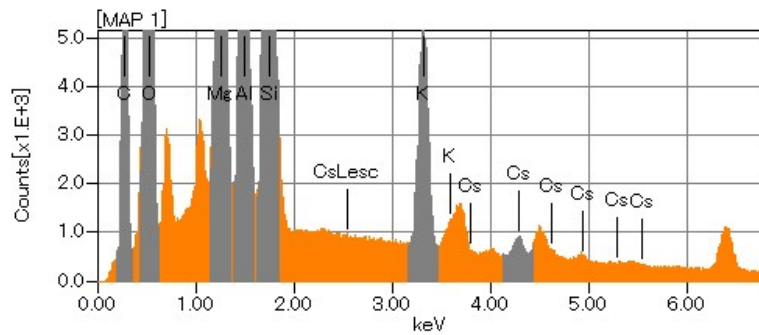
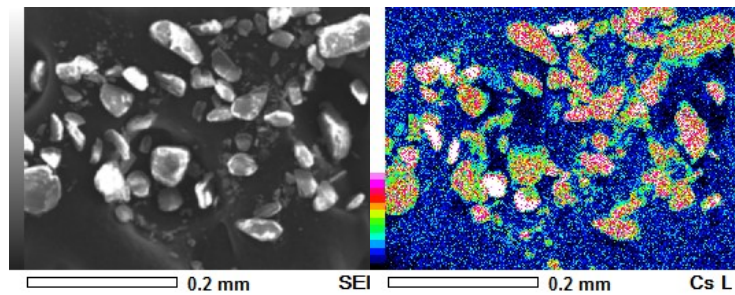
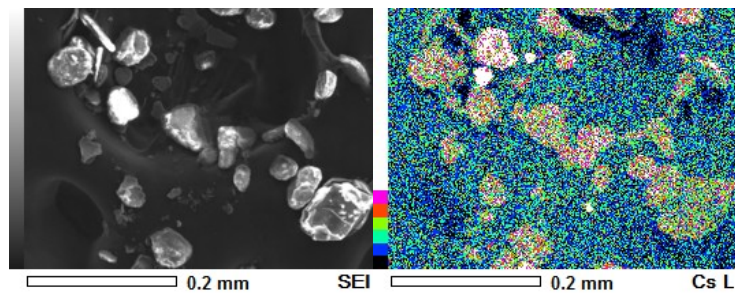


図 3.1.2. 粘土鉱物バーミキュライト (^{133}Cs 100ppm 吸着) の X 線スペクトル。

(a) 1,000ppm



(b) 100ppm



(c) 10ppm

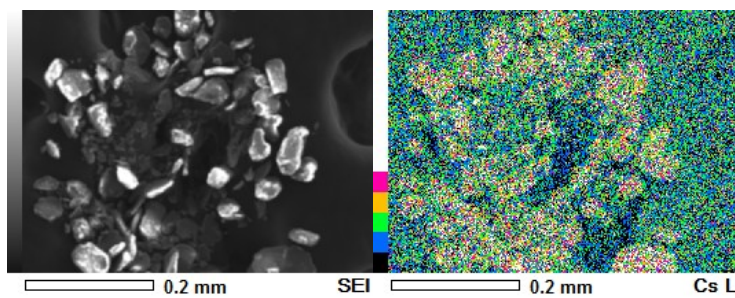


図 3.1.3. 安定同位体 ^{133}Cs (1,000ppm, 100ppm, 10ppm) を吸着させたバーミキュライトの SEM 二次電子画像(左図)と EDS による Cs 元素マッピング像 (右図)

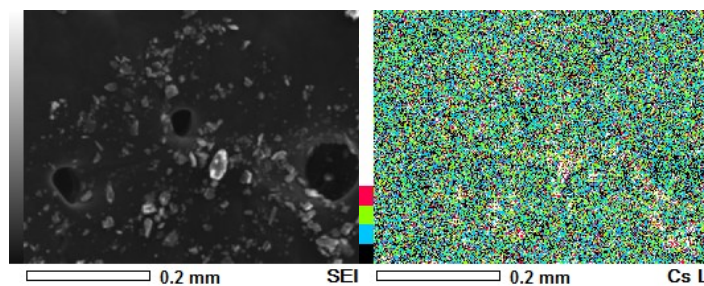


図 3.1.4. 粘土鉱物バーミキュライト (Cs 吸着無し) の SEM 二次電子画像(左図)と EDS による Cs 元素マッピング像 (右図)。

次に, 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 3.1.5 参照)。



図 3.1.5. 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。

(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 $m/\Delta m$ 以上 (@SiH⁺, Ga⁺)
- ・中質量 (セシウム付近) : 12,000 $m/\Delta m$ 以上 (@150u 付近, Ga⁺)
- ・高質量数 ($m/z \geq 200u$ の有機系ピーク) : 15,000 $m/\Delta m$.以上 (@200u 以上, Bi⁺)

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

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

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

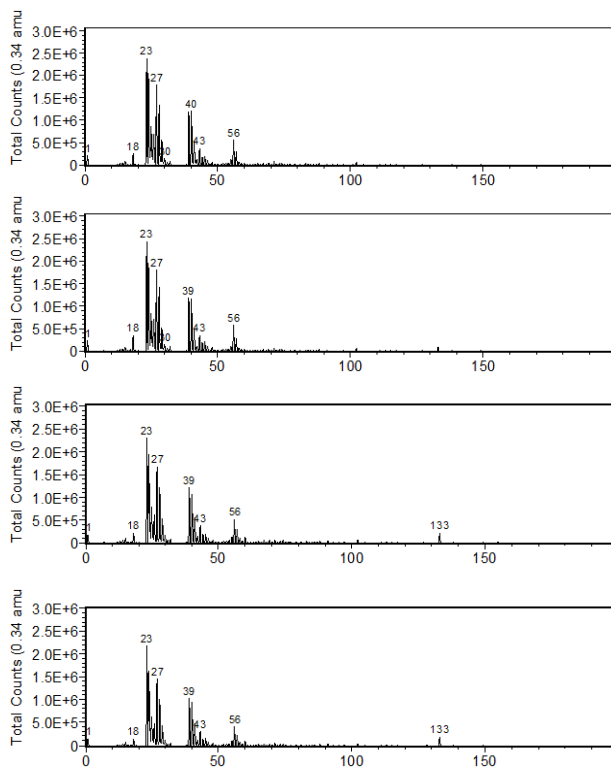


図 3.1.6. 粘土鉱物バーミキュライト（Cs 濃度 0.1ppm～1,000ppm）に対する TOF-SIMS 正イオンスペクトルの全体像。

(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^+ , 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)

実際には、両面テープ上に Cs-バーミキュライト粉末を貼り付け観察を行った。

3.1.4 実施研究の結果

図 3.1.6 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 3.1.7 に示す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。

Alに対するCsの信号強度をCs濃度でプロットしてみると、図3.1.8のように、Csの高濃度側で、だんだん信号強度比が、飽和してくることがわかった。この原因は、調

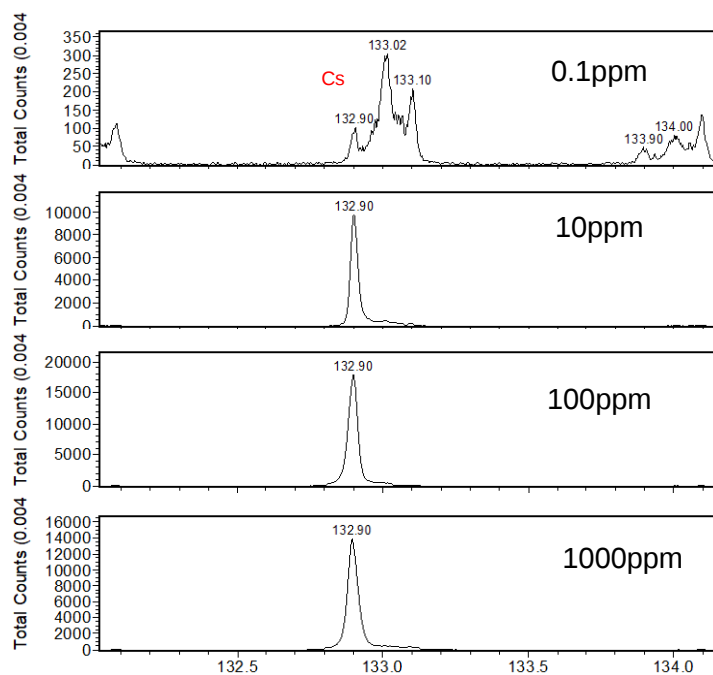


図3.1.7. 粘土鉱物バーミキュライト (Cs濃度0.1ppm～1,000ppm) に対する質量数133の近傍のTOF-SIMS正イオンスペクトル。

査中であるが、TOF-SIMSの弱点である定量性に乏しいことの現れかもしれない。いずれにしても定量評価の手法を早急に確立する必要がある。

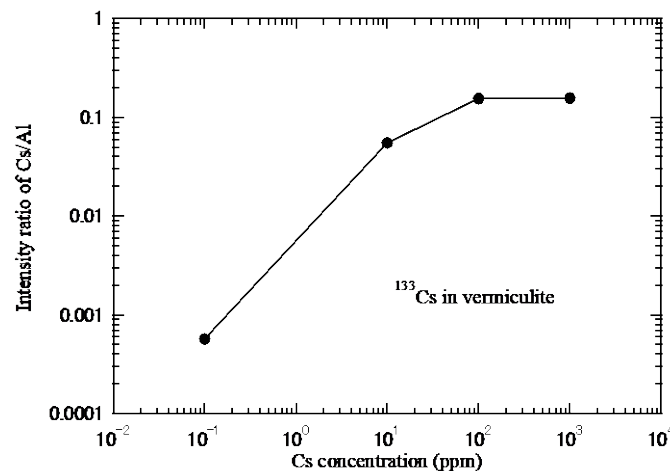


図 3.1.8. 粘土鉱物バーミキュライト (Cs 濃度 0.1ppm～1,000ppm) に対する TOF-SIMS の Cs/Al 強度比。

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 次元質量マップを測定してみたところ、図 3.1.9 に示すように Al, Si, Na, Mg, K 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。今後は、まず、どの程度の質量分解能、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。

3.1.5 実施研究のまとめ

Cs を選択的に吸着すると考えられている粘土鉱物バーミキュライトに安定 Cs を吸着させた Cs-バーミキュライト系の試料に関して、SEM-EDS では 10 ppm 程度まで、TOF-SIMS では 0.1ppm までの Cs の検出が可能であることがわかった。バーミキュライトへの Cs 吸着に関して Cs が不均一に分布していることがわかった。1つの原因としては、天然のバーミキュライトが混合相からなっているために、Cs 選択性の違いによるのかもしれない。

3.1.6 今後の課題

今後の課題としては、以下の内容を早急に検討するつもりである。

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

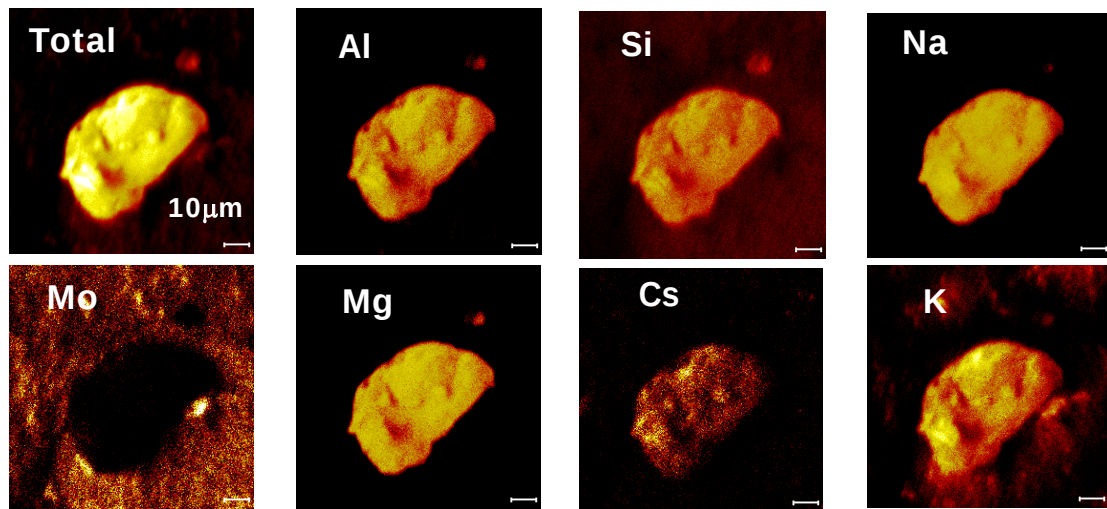


図 3.1.9. 粘土鉱物バーミキュライト（Cs 濃度 10ppm）に対する 2 次元元素マッピングの例。

3. 1. 7 参考文献

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

3.2 IP オートラジオグラフィーと SEM/TEM 分析を統合した放射能土壌粒子特定法の開発とそこに含まれる粘土鉱物の同定

3.2.1 研究報告の概要

放射能によりイメージングプレート（IP）を感光させた微小な土壌粒子を、走査電子顕微鏡（SEM）下で確実にかつ効率的に特定する手法の開発を試みた。電子顕微鏡用 IP の表面に、レーザーマーカを用いて直径数十 μm の掘削痕を方眼状に形成し、この方眼位置と放射性粒子による感光を同時に IP で読み取ることで、粒子による感光の位置を座標化した。次に SEM 内においてこの方眼状のレーザー掘削痕をもとに感光位置を探し、そこに存在する土壌粒子を観察・分析した。今回観察した 2 つの土壌粒子には X 線組成分析により O, Al, Si, Fe が主要元素として検出され、また高分解能 SEM 観察による粒子表面の鱗状の形態から、放射性 Cs を多く吸着している粘土鉱物は Fe 含有 Al 系ス멕タイトであると考えた。今後、この土壌粒子をフォーカスイオンビーム（FIB）装置で IP 表面より取り上げ、再び IP による放射能の確認と、透過電子顕微鏡（TEM）内での精細な鉱物同定を進めていく。また更なる実験の効率化といろいろな形態の試料への応用を図るためには、各プロセスで様々な改良が必要である。

3.2.2 実施報告の背景・目的

福島第一原発の周囲の環境や土壌中で、放射性 Cs ははたして特定の鉱物種に吸着されているのか、だとすればその鉱物種は何なのかを明らかにすることは、除染や汚染土壌の減容化のプロセスを考える上で不可欠な課題である。様々な土壌（粘土）鉱物の Cs 吸着能が、Cs を含んだ溶液と鉱物を反応させる室内実験によって測定されているが、このような実験で用いられる Cs 濃度は実際の福島県土壌における濃度の 5~7 桁も大きい値であり、この高濃度の Cs 吸着実験の結果が福島県土壌に適用できるかは明かではない。何故なら鉱物には様々な Cs の吸着サイトが存在すると考えられ、非常に低濃度での Cs の吸着サイトと、高濃度での吸着サイトが一致するとは限らないからである。また福島県土壌では、その Cs 濃度はあまりに低く、通常の組成分析法はもとより、たとえば放射光などを用いた微量分析でも検出できるレベルにはない。このため組成分析により実土壌の中で Cs を吸着した微小鉱物を特定するのは不可能と考えて良い。

実土壌中のどのような粒子に放射性 Cs が吸着されているかを調べる方法は、感光体の上に土壌粒子等を分散させ、放出される γ 線によって直下の感光体を感光させて視覚化するいわゆるオートラジオグラフィーがある。銀塩フィルムよりもプラスチック支持体に輝尽性蛍光体を塗布したイメージングプレート（以下 IP と略記）を用いれば、強く感光した位置（＝放射性粒子の位置）を読み取り時に座標化できるなどの利点がある。次にこの IP を SEM 内に入れて、この座標をもとに放射性粒子を特定して分析すれば、粒子を構成する鉱物種が特定できる。その原理は容易であるが、実際に数 cm の領域から密度の小さい数～数十 μm の微粒子を SEM 内で確実に特定するのはかなり難しいことである。そこで本研究では、まず IP 上の放射性微粒子を確

実かつ効率的に特定するための手法の確立を目指した。そこでは最近のレーザーメーカーを用いた IP 上への方眼の作製などの工夫を行った。限られた時間と予算のため、既存の技術と製品等をうまく組み合わせ、現時点で一応目的を達成できる装置と実験手順を確立し、放射性 Cs を吸着していると考えられる粘土鉱物を同定することができた。

3.2.3 試験方法

i) 土壌試料

放射性 Cs に汚染された土壌試料は、(独)国際農林水産業研究センターの八田珠郎博士に提供していただいた。2013 年秋に福島県飯舘村と浪江町の境の峠付近（飯舘村長泥地区から南に伸びる国道 399 道路沿い、図 3.2.1）の広葉樹の葉を中心としたリター（litter）に含まれる土壌粒子を用いた。リターをオーブンで乾燥後、ふるい振とう機によって分級した 20-75 μm の粒子を今回は使った。その XRD パターンを図 3.2.2 に示す。この土壌粒子をエタノールに分散し（粒子の細粒化を避けるために、超音波などは用いずに手振りで分散させた）、マイクロピペットで後述のレーザーマーク方眼をつけた IP 上に数滴落とし、38 日間静置して IP を感光させた。



図 3.2.1（左）今回分析したリターの採取地点
（飯舘村長泥地区南の浪江町との境界）。

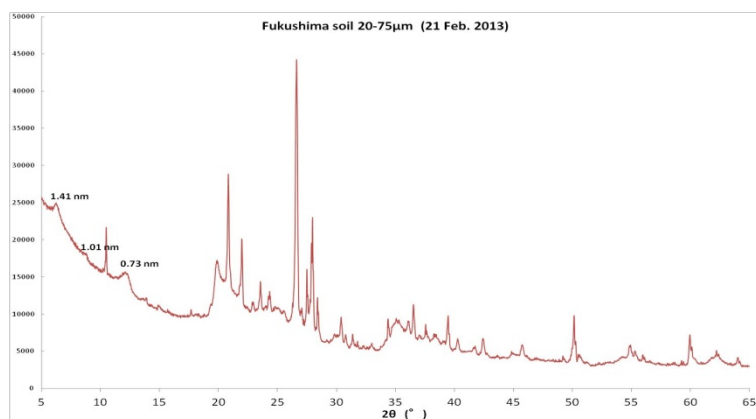


図 3.2.2 リターから回収した土壌粒子（20-75 μm ）からの XRD パターン（CuK α ）

ii) IP

今回実験に用いた IP は FUJIFILM 製の FDL-UR-V（81mm×100mm）で、これは TEM 用に開発されたものであり、感度よりも分解能が重視されている。これ以外にいわゆる X 線回折記録用の IP（表面が白色のもの）も検討し、その方が感度はいいが後述のレーザー掘削痕がうまく形成できなかったのもので、今回は FDL-UR-V を用いた。

iii) IP リーダー

今回の目的に沿う IP リーダーは高分解能な読み取り精度とともに、IP 上の土壌粒子が無くなるように、駆動等で IP 表面への接触や振動が無いものを選定した。その結果、読み取り分解能は $50\mu\text{m}$ （読み取りの最小ピッチは $25\mu\text{m}$ ）とやや大きいのが、IP 表面への機械的接触が無い、(株)トライ・エスイー社製の Laue カメラ (TRY-IPX-LC) を基本に、その仕様を変更した IP リーダーを購入・設置した (JAEA 資産) (Fig.3.2.3)。



図 3.2.3 IP リーダーの外観

iv) レーザー加工

IP 上のレーザーマーク掘削痕の形成には、(株)シーフォースにレーザー加工を依頼した。装置や条件は以下の通りである。

- ・装置：YVO₄ レーザーマーカ
- ・加工条件：出力 85%，周波数 15KHz，描画速度 50mm/s

v) SEM-EDS

約 5mm 角に切り出した IP の表面に Pt-Pd 膜を約 10 nm 蒸着し (Hitachi E-1030 スパッタコーター)，冷陰極電界放射型 SEM (Hitachi S-4500) で観察した。X 線組成分析は SEM に装着した EDS (Kevex Quantum) により行った。

3.2.4 実施研究の結果

i) IP の評価

IP はオートラジオグラフィの感光体となるだけでなく、土壌粒子を乗せる基板となるため、今回その化学組成等を調べた。図 3.2.4a は今回用いた FDL-UR-V の断面図である¹⁾。蛍光体層の厚さは $110\mu\text{m}$ で、この厚さが概ね放射性土壌粒子による感光領域を決定すると考えられる。つまり IP 上の土壌粒子から放射される γ 線はあらゆる方向に向かうので、たとえそれが点光源であったとしても、蛍光体層厚みに対応したある程度の感光領域をもつと考えられる。

次に IP の化学組成であるが、SEM-EDS で表面から得られた EDS スペクトルを図 3.2.4b に、レーザーマーカで空けた掘削痕 (蛍光体層) からのものを図 3.2.4c に示す。これより表面保護層 (有機物) はおそらく C, O, F, Cl の組成をもち、その下の蛍光体は Ba と Al の組成をもつと判断できる。今後 X 線発生領域よりも小さい粒子や薄い粒子を SEM 内で分析するときこれらの組成を考慮しなくてはならない。

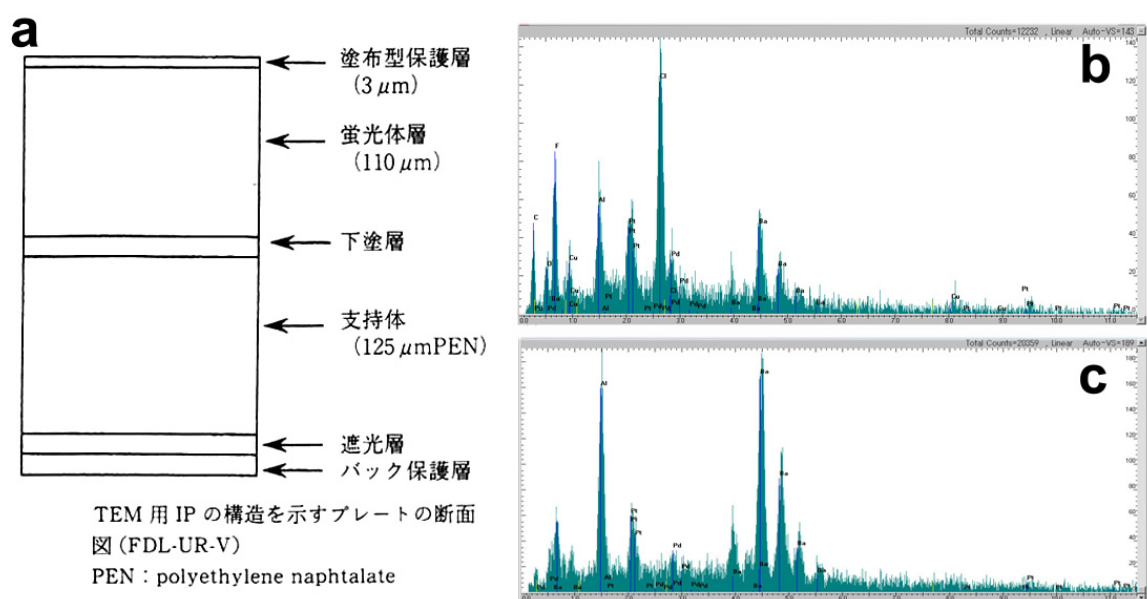


図 3.2.4 (a) IP (FDL-UV-R) の構造¹⁾と(b)表面及び(c)蛍光体層からの EDS スペクトル. 表面からは C, O, F, Cl が, 蛍光体層からは Ba, Al が特徴的に検出された.

ii) レーザー加工

Fig. 3.2.5 に表面にレーザー痕による方眼を形成した IP の写真を示す. 今回は SEM 上で位置を容易に認識するため, 最小 250 μ m ピッチで径 50 μ m のレーザー痕を 8 cm $\times$ 6 cm の領域全体に形成した. この方眼の SEM 像を Fig.3.2.6a に, ひとつの径 50 μ m のレーザー痕の像を Fig.3.2.6b に示す. レーザーにより, 厚さ 3 μ m の表面保護層は消失し, その下の蛍光体粒子も飛ばされて, すり鉢状の掘削痕が形成されていることがわかる.

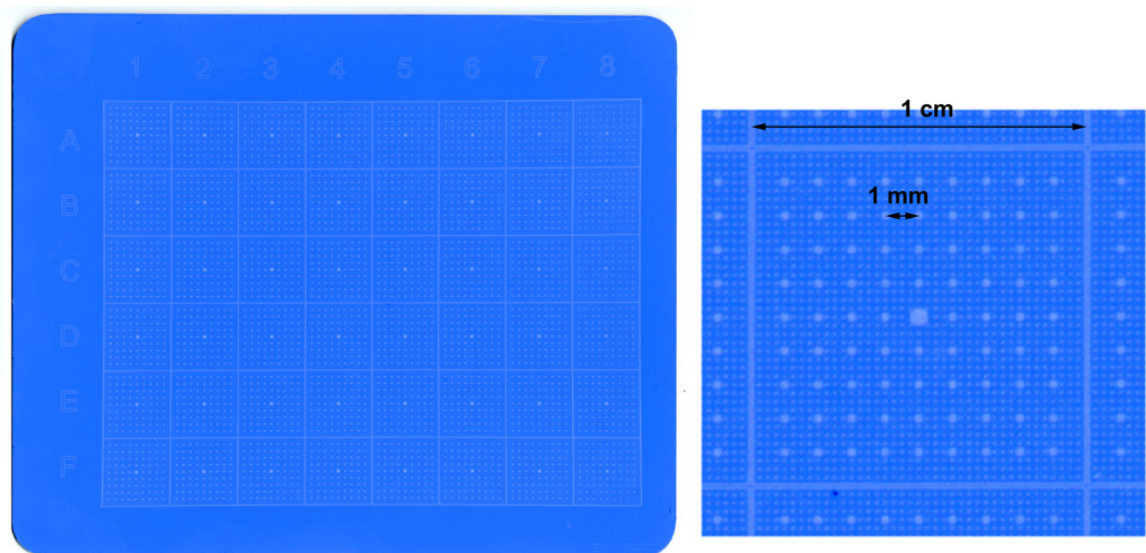


図 3.2.5 (左) IP (FDL-UV-R) 上に形成したレーザー痕による方眼. (右)その拡大写真. IP のサイズは 10cm $\times$ 8cm.

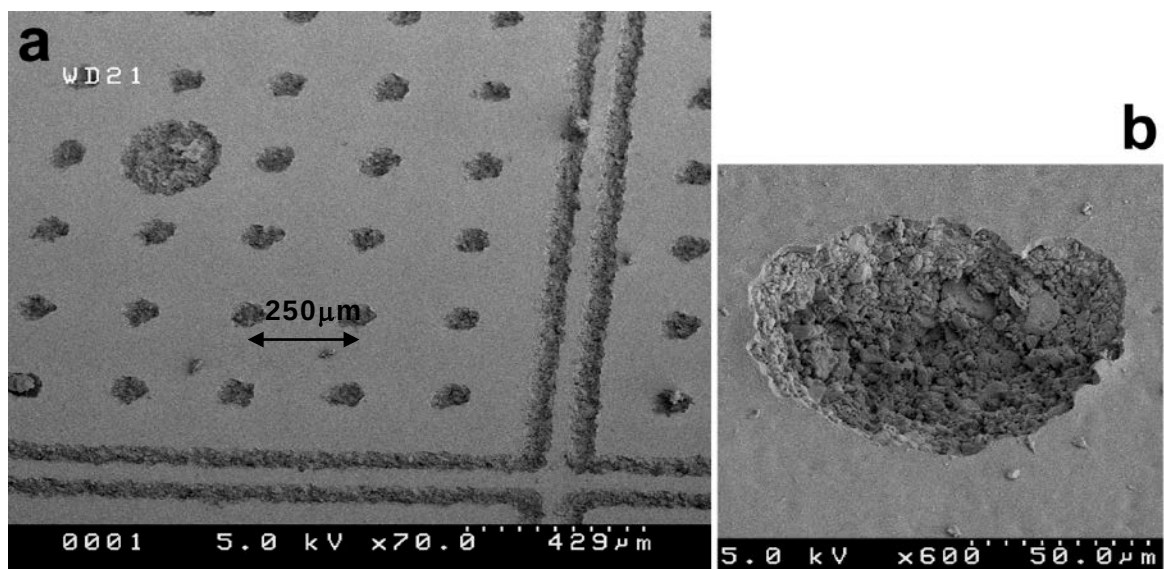


図 3.2.6 (a)IP レーザーマーカの掘削痕による方眼の SEM 像．直線状の図形は 1cm 角の方眼を描いたもの（図 3.2.5 参照）．(b)ひとつの掘削痕（径 50 μ m を想定したもの）の拡大像．表面の保護層と感光層中の結晶粒子が見える．尚，SEM 内で表面を 45° に傾斜している．

尚，このレーザー加工により IP がある程度感光することが明らかとなった（図 3.2.7）．おそらくこれはレーザー加工時の熱等によるものと考えられ，逆にこれを用いることで，IP の読み取りによって放射性粒子による感光位置とレーザー痕の位置が同時に座標化することができた．しかしながら，このような感光は時間とともに弱まっていくので（フェーディング），加工後どれくらいの時間で読み取りを行うかを考慮しなくてはならない．

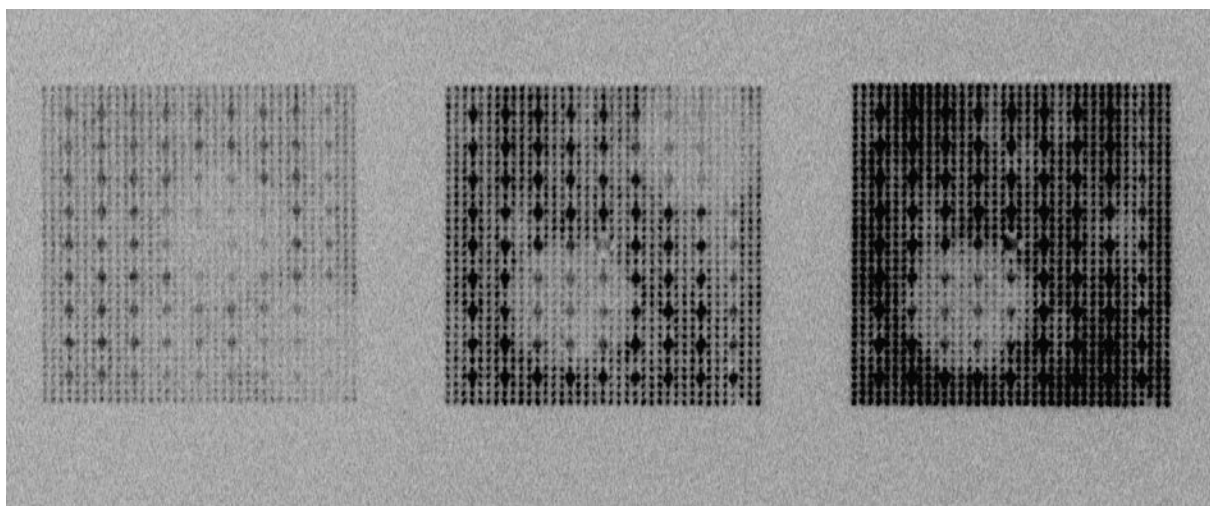


図 3.2.7 レーザーマーカにより掘削痕の方眼を作成後，2，3 日後に IP リーダーで読み取りを行ったもの．左から右にレーザーの強度を上げてある．サイズは 1cm 角．

iii) 感光 IP の読み取り

3.2.3 の述べたように土壌粒子を分散させ，37 日間露光した IP をリーダーで読み取った結果を図 3.2.8 に示す．この IP 上にはマイクロピペットを用いて 3×4 の 12 カ所

に分散液を滴下した。適度な数の明瞭な黒点（黒いほど感光している）が観察され、おそらく放射性 Cs を高濃度に吸着した土壌粒子がここに存在すると考えられる。またレーザーマークによる方眼（特に 1cm 方眼の線）もここに写っており、これにより、これら黒点の 1cm 方眼からの相対距離を $\sim 50\mu\text{m}$ 程度の精度で求めることができた。さらにこの相対距離から、放射性土壌粒子が最小のピッチである $250\mu\text{m}$ の方眼のどこに含まれるかを計算し、これを基に SEM 内で粒子を探すことができた。

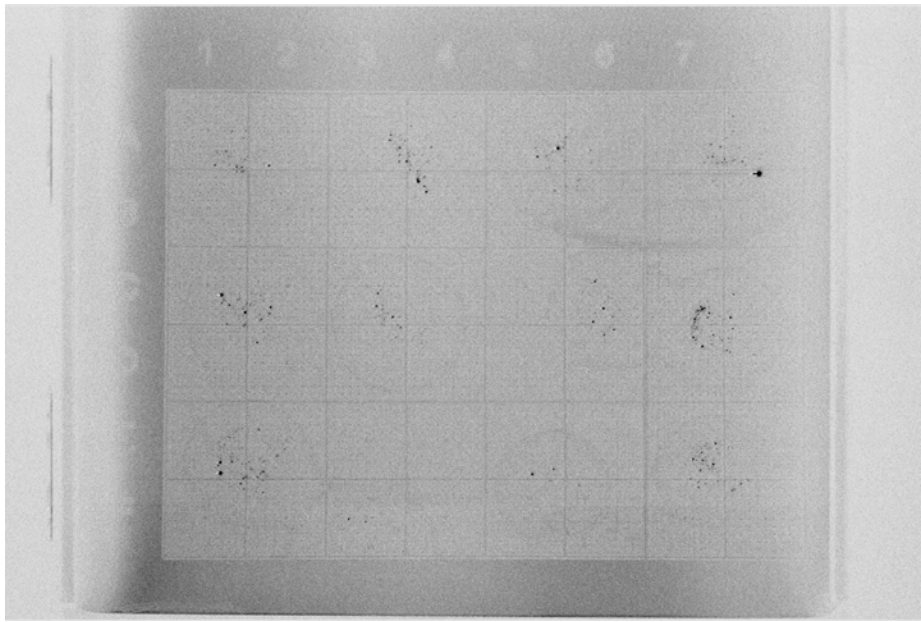


図 3.2.8 土壌粒子を分散させたエタノールを滴下後、37 日間感光させた IP の読み取り像。不規則な黒点が感光位置。3×4 の 12 箇所に滴下してある。

iv) SEM-EDS による粒子解析

最も強く感光した位置 10 点程度を SEM-EDS により観察・分析するため、事務用裁断機で IP の感光位置の近傍を 5mm 角に切断し(このサイズにしたのは最終的に TEM 試料を作製するための FIB 装置に入る最大試料サイズを考慮したため)、両面導電性テープで SEM 試料台に固定して後、Pt-Pd を蒸着した。しかしながら、土壌粒子と IP 表面の付着力はあまりに弱く、このため IP の切断プロセスや蒸着機、SEM 試料室に入れるための排気プロセスなどのため、多くの土壌粒子は SEM 下ですでに無くなっていたり、さらに SEM 観察中にチャージアップで動いてしまうなどの問題が生じた。このため実際に解析できたのは今のところ 2 つの粒子にとどまっている。この粒子を今 P1, P2 とする。図 3.2.9 は、この 2 つの粒子による IP の感光状態で、0.3~0.4 mm 程度の大きさで黒く写っている。その中心位置をもとに P1 の粒子を探し、観察・分析した結果を図 3.2.10 に示す。また同様に P2（線状のレーザー掘削痕の中にあった）の結果を図 3.2.11 に示す。

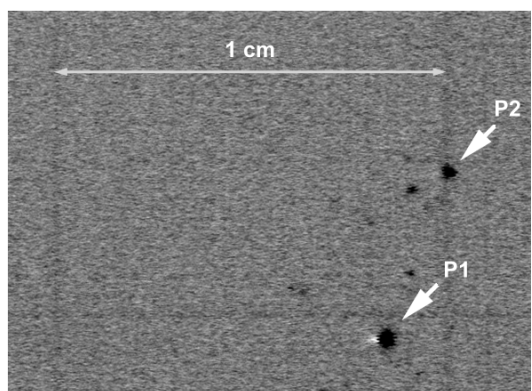


図 3.2.9 IP の読み取り結果の拡大図．P1 と P2 はそれぞれ図 3.2.10，図 3.2.11 の粒子に対応する．

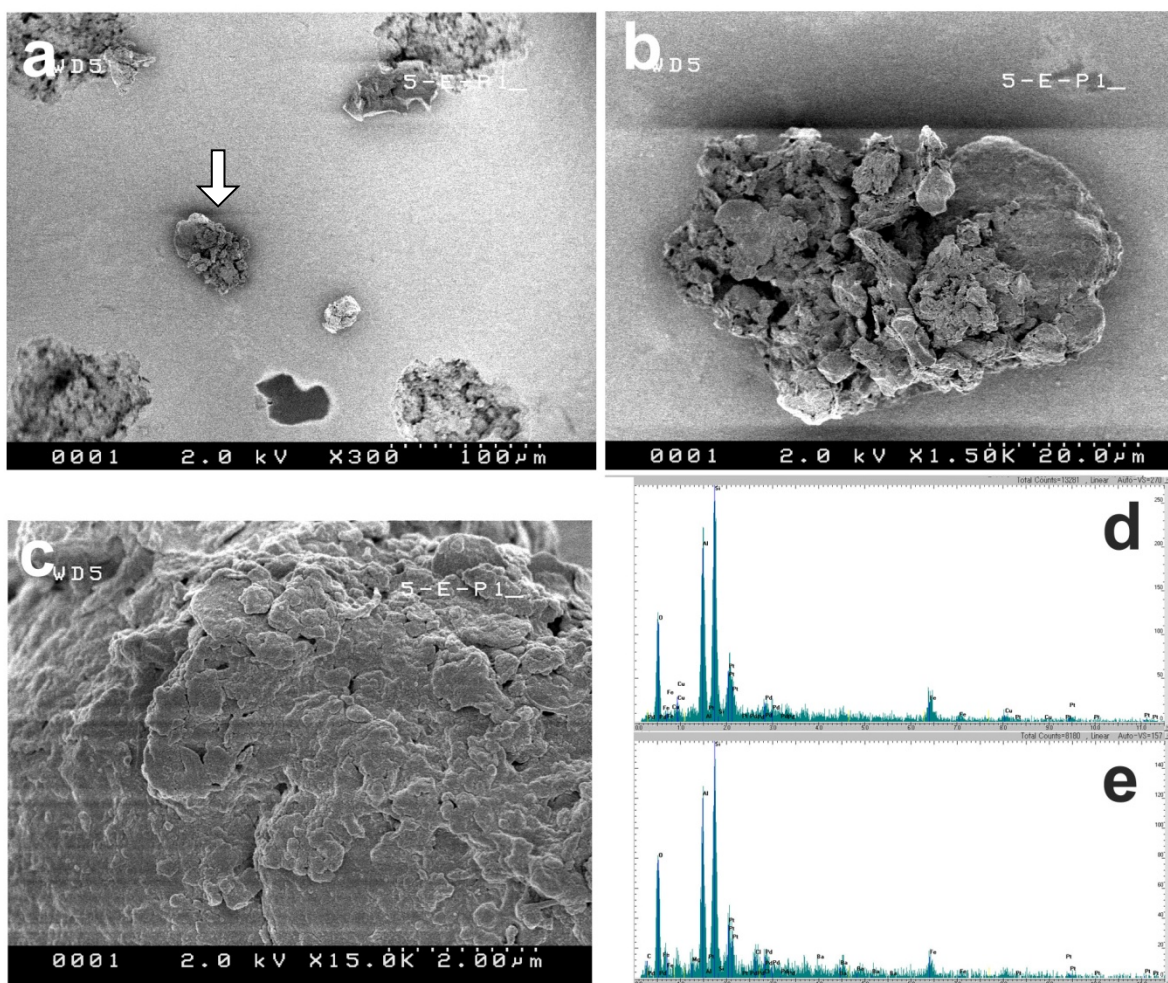


図 3.2.10 IP を感光させた土壌粒子 (P1) の SEM-EDS による分析結果．(a)SEM の低倍像．白い矢印の粒子が P1．尚この粒子も SEM 観察中に図の下部中央の黒い部分から帯電により動いた．四方の 4 つの穴はレーザー掘削痕．(b) P1 の拡大像．(c) (b)における粒子の右上部をさらに拡大したもの．表面に鱗状のテクスチャーが見える．(d) (c)の部分からの EDS スペクトル．(e) P1 粒子全体からの EDS スペクトル．どちらも Pt, Pd 以外には O, Al, Si, Fe が検出された．

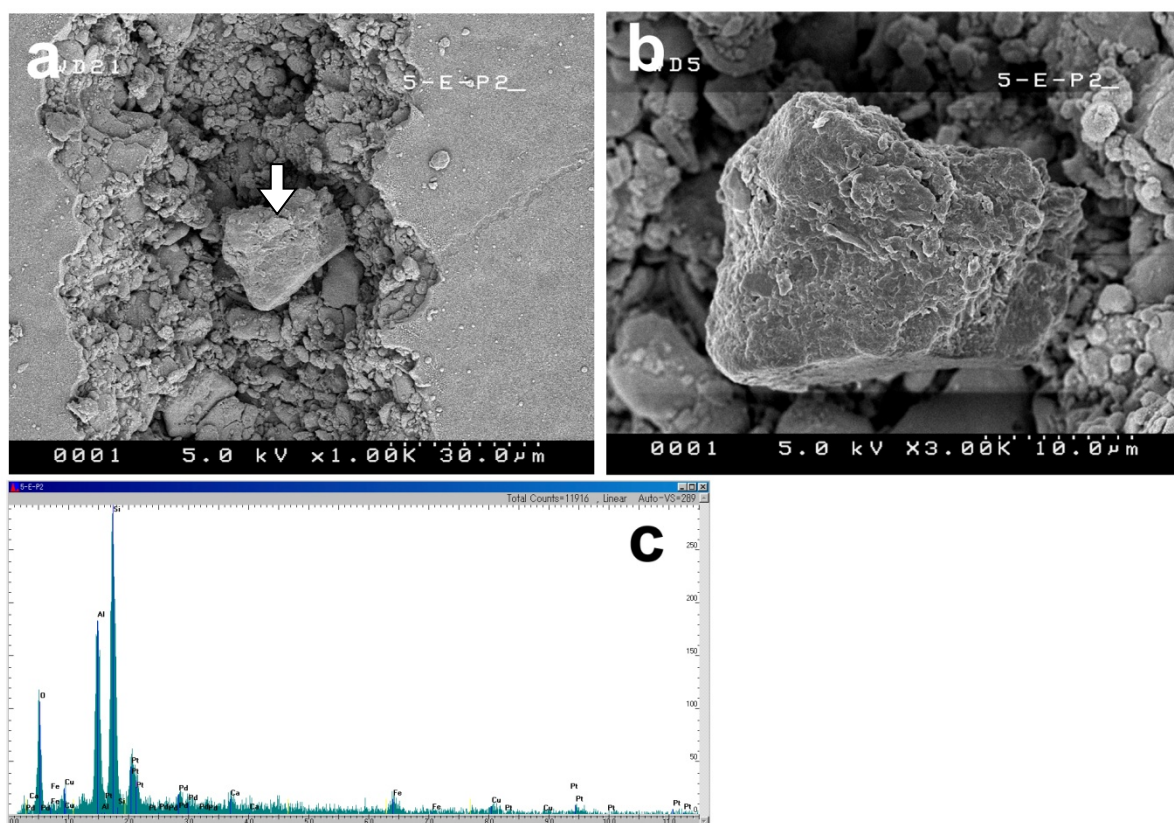


図 3.2.11 IPを感光させたもうひとつの土壌粒子(P2)の SEM-EDS による分析結果. (a)SEM の低倍像. 白い矢印の粒子が P2. レーザーマーカによる直線状の掘削痕(図 3.2.6, 図 3.2.9 参照)の中に存在する. (b) P2 の拡大像. やはり表面に鱗状のテクスチャーが見える. (b)の中央からの EDS スペクトル. Pt, Pd 以外には O, Al, Si, Ca, Fe が検出された.

この 2 つの粒子はどちらも 1)鱗状の表面形態と 2)O, Si, Al, Fe を主成分とすることで同じ鉱物種と考えられる。K がまったく検出されず, Mg も比較的少ないことから, illite や花崗岩中の黒雲母が風化・変質した vermiculite ではなく, 三価の Fe を特徴的に含んだ montmorillonite あるいは beidellite の (2 八面体型) Al 系スメクタイト (smectite) と考えてよいであろう。小暮ら²⁾は福島県長泥の水田土壤中への Cs 吸着実験で, 高濃度で Cs を吸着する粘土粒子はバーミキュライトと Fe を含んだスメクタイトであることを報告しているが, そのスメクタイトの組成は今回のものとほぼ完全に一致しており, 今回の実験結果からは, 実際の環境での放射性 Cs の吸着粘土鉱物もこの Fe 含有 Al 系スメクタイトであると考えられる。

3.2.5 実施研究のまとめ

まだまだプロセスとして改良すべき点が多いが, IP オートラジオグラフィーと SEM/TEM 分析を統合し, 放射能をもつ土壌粒子を特定・解析する手法を確立することができた。YVO₄ レーザーによる IP 表面の掘削痕は, おそらく形成時の熱による輝尽性蛍光体の励起によって IP の読み取り像でも確認され, かつその明瞭な形状によって SEM 内でも容易に認識することができる。これにより, SEM 下で IP を感光させた粒子を容易に発見することができた。福島県長泥地区と浪江町の境界付近で

採集したリターに付着した土壌粒子を調べた結果、IP を強く感光させた 2 つの土壌粒子は鱗状の形態がその表面に観察され、組成分析では O, Al, Si, Fe が卓越して検出されることから、Fe を含有する Al 系スメクタイトであると考えられた。この Fe 含有 Al 系スメクタイトは、長泥地区水田の土壌への Cs 吸着実験を行った先行研究でも高い Cs 吸着能を示しており、この付近の主要な Cs 吸着鉱物となっている可能性が考えられる。

3.2.6 今後の課題

今後より多くの試料を、精度良く効率的に解析していくためには、本実験プロセスの更なる改良が必要である。具体的には、

- i) IP リーダーの読み取り精度の向上。現有の IP リーダーの読み取り分解能は 50 μ m であり、さらに高分解能な IP リーダーの導入を検討していく必要がある。また現有の装置でも、読み取り精度の向上にはハードとソフト両面でいくつかの改良が必要である。
- ii) 今回分析のサンプル数が増やせなかった最大の原因は、IP の表面は平坦性がよく、また撥水性の保護層のためかその上の土壌粒子の付着力が極めて弱いため、感光後の IP の処理中あるいは SEM の観察中に容易に土壌粒子が取れてしまうことである。この IP 上の土壌粒子の（適度な）マイクロレベルの固定方法について、何らかの妙案を見つけなくてはならない。

が挙げられる。

これと共に現在の手法によって、もっと多くの放射性土壌粒子を SEM 内で特定して観察・分析し、さらに FIB によってそれを取り上げて薄膜化し、TEM による詳細な解析を進めて行く予定でいる。もちろん実験のための口数が確保できれば、様々な放射性汚染物質へと研究を展開していけるであろう。

3.2.7 参考文献

- 1) 及川哲夫, 12.電子顕微鏡におけるイメージングプレートの応用, バイオサイエンスのためにアイソトープ測定機器: 第三シリーズ
<http://www.jrias.or.jp/report/rlg/12/VOL48-12.html>
- 2) 小暮敏博, 藤井英子, 吉田英人, 田村堅志, 山田裕久, 八田珠郎 (2012), 福島県水田土壌中への Cs 吸着実験, 日本鉱物科学会 2012 年年会学術大会予稿集 (京都大学, 京都, 2012/09/19) p1.

3.3 分析電子顕微鏡による粘土鉱物中の Cs 選択性の検討

3.3.1 研究報告の概要

従来から、Cs の粘土鉱物への吸着機構として、Si 四面体サイト層の間に取り込まれる比較的弱い吸着と、これとは異なる欠陥サイトに取り込まれる強い吸着があることが、各種の実験で示唆されているが、顕微学的な検証はまだ始まったばかりである¹⁾。本研究では、微少分析を得意とする分析電子顕微鏡を用いて、粘土鉱物の種類によって、Cs 吸着に選択性があるのかどうかについて検討した結果について報告する。

3.3.2 実施報告の背景・目的

すでに、Cs が粘土鉱物に選択的に吸着されることは良く知られており、バーミキュライトにおいて Cs イオンが Si 四面体シートにはさまれる形で取り込まれていることが、高分解能電子顕微鏡によってすでに観察されている¹⁾。実際の土壌は、当然一種類の粘土鉱物からなるわけではなく、様々な粘土鉱物が混在しているが、こうした種々の粘土鉱物が共存しているとき、どの粘土鉱物にどの程度 Cs が吸着するのかについて、現状十分な知見は持ち合わせていない。

今回、福島の土壌に含まれる粘土鉱物の中から、主要な成分であるバーミキュライトとスメクタイトに関して、共存下での Cs 吸着度合いを、分析電子顕微鏡法 (Analytical Electron Microscopy) を用いて評価した結果について報告する。

また、一般に、Cs はイオン交換によって粘土鉱物に取り込まれると考えられるが、他の陽イオン (K^+ や NH_4^+) が共存した場合、Cs⁺ イオンの取り込まれ方にどのような違いが生じるのかについても検討を加えた。

3.3.3 試験方法

今回分析には、表 3.3.1 に示した組み合わせで、各産地のバーミキュライトと国産スメクタイトを 1 : 1 で混合した粘土鉱物を用いた。各混合粘土鉱物に対して、表 3.3.2 の条件で Cs を浸透させた後、粘土鉱物を遠心分離器で分離、蒸留水で洗浄し、凍結乾燥させて試料とした。

透過電子顕微鏡観察のため、凍結乾燥させた試料をめのう乳鉢ですり潰すことで粉碎し、カーボン薄膜を貼った Mo メッシュ上に分散した。観察には、透過電子顕微鏡 (日本電子製 JEM-3100 FEF) および、エネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) (Thermo Fisher Noran 製 System 6) を用いた。

	バーミキュライト	スメクタイト
混合粘土 1	南アメリカ産 (VS)	国産 (KpF)
混合粘土 2	中国産 (VC1)	国産 (KpF)
混合粘土 3	福島産 (VF)	国産 (KpF)

表 3.3.1 分析に用いた試料の混合粘土鉱物産地

	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 3.3.2 実験に用いた Cs 浸透条件

3.3.4 実施研究の結果

図 3.3.1 に、混合粘土 1 を条件 1 で処理した試料の走査透過電子顕微鏡像(STEM 像)と、EDS による組成分布像を示した。各組成像は、ピーク分離マップ（バックグラウンドを除去した正味のカウント分布）を示している。粘土鉱物の主な成分は、Si, Mg, Al であるが、これらの分布像と Cs の分布像は一致しておらず、全ての粘土鉱物に均一に Cs が浸透しているわけではないことがわかる。

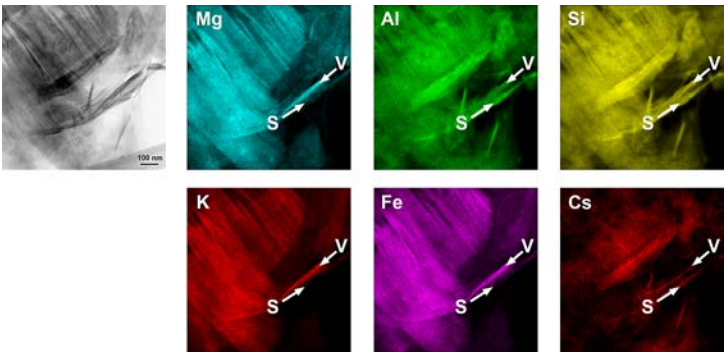


図 3.3.1 混合粘土 1 を条件 1 で処理した試料の STEM 像および組成分布像

Mg と Al の分布像をよく見ると、その分布が一致していないことに気づく。例えば、矢印 V で示した部分は、Mg, Al の他、K, Fe も見られているが、矢印 S で示した部分では、Al, Si が多く見られるものの Mg はわずかしかな存在していない。この違いは、バーミキュライトとスメクタイトの違いを示している。

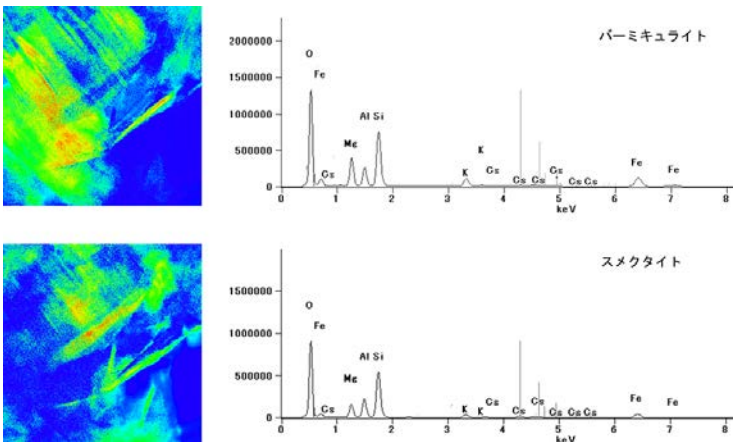


図 3.3.2 多変量解析による相分離の結果
上がバーミキュライト相、下がスメクタイト相に相当する

ミキュライトとスメクタイトの違いを示している。一般に、バーミキュライトは、Si の次に Mg を多く含み Al は Mg より少ないのに対し、スメクタイトは、Al を多く含み Mg は少量しか含まない。

これらの情報を元に、スペクトラムイメージのデータを多変量解析し、バーミキュライト相とスメクタイト相に分離して表示したのが図 3.3.2 である。それぞれの相に含まれる Cs ピーク強度を見ると、スメクタイト相に多く Cs が吸着されていることがわかる。酸素を除いた金属イオンの組成比を、それぞれの相に対して求めた結果が表 3.3.3 である。バーミキュライト相では Cs が 0.8 atm%であったのに対し、スメクタイト相には 1.8

組成	バーミキュライト相 (atm%)	スメクタイト相 (atm%)
Mg	26.5	16.9
Al	15.2	21.5
Si	44.3	53.1
K	6.0	2.7
Fe	7.2	4.0
Cs	0.8	1.8

表 3.3.3 各相における陽イオン組成比

atm%の Cs が取り込まれていた。

この傾向は、混合粘土 1 および混合粘土 2 に対して同じ傾向を示しており、バーミキュライトの産地には依存しないと思われる。(今回、混合粘土 3 について、条件 1 での検討をしていない。)

次に、他の陽イオン (K^+ や NH_4^+) の存在下で、Cs の吸着がどう変化するかを調べるため、表 3.3.1 の各混合粘土に対して、表 3.3.2 の条件 2 および条件 3 で処理を行った試料について観察を行った。

図 3.3.3 は、混合粘土 1 を条件 3 で処理した試料の STEM 像および EDS による組成分布像を示す。他の陽イオンを含まない条件 1 で処理した図 3.3.1 に比べて、Cs の濃度が減少している。図 3.3.2 同様、多変量解析によってバーミキュライト相とスメクタイト相に分離して表示した結果が図 3.3.4 である。また、分離された各層に対する組成比を表 3.3.4 に示した。

このように、 NH_4^+ イオン存在下では、Cs 吸着が大幅に抑制され、かつ、バーミキュライトとスメクタイトでの吸着量の差が見られなくなっている。この傾向は、混合粘土鉱物 2、3 においても同様であった。

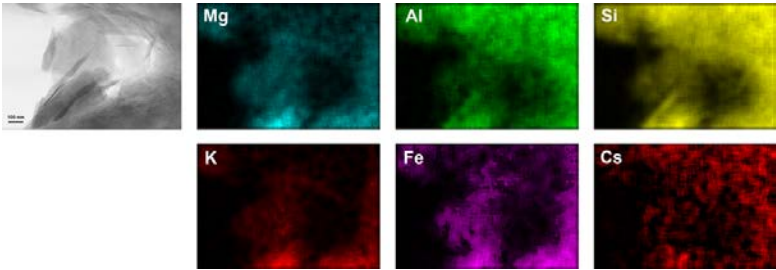


図 3.3.3 混合粘土 1 を条件 3 で処理した試料の STEM 像および組成分布像

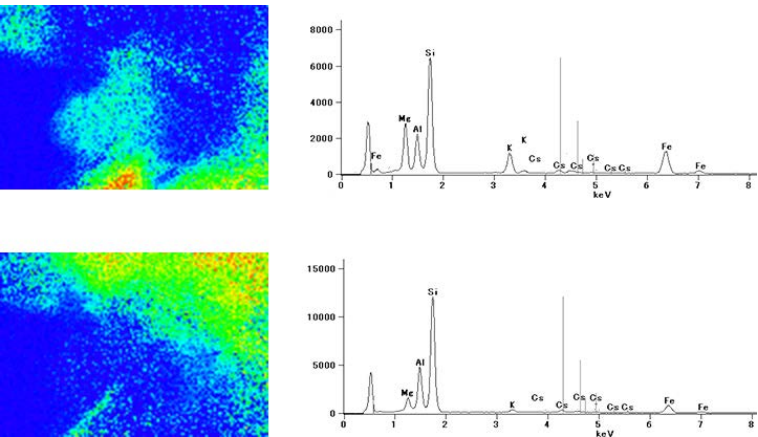


図 3.3.4 多変量解析による相分離の結果
上がバーミキュライト相、下がスメクタイト相に相当する

組成	バーミキュライト相 (atm%)	スメクタイト相 (atm%)
Mg	22.9	7.7
Al	13.9	23.7
Si	47.3	62.8
K	6.8	1.3
Fe	8.1	3.6
Cs	1.0	0.9

表 3.3.4 各相における陽イオン組成比

3.3.5 実施研究のまとめ

バーミキュライト、スメクタイトの混合粘土に Cs を吸着させた試料について、分析電子顕微鏡を用いて Cs の吸着分布を観察した。その結果、バーミキュライトおよびスメクタイト、いずれにもほぼ一様に Cs 吸着が見られた。Cs 吸着量を定量評価したところ、バーミキュライトより、むしろスメクタイトに多くの Cs 吸着が見られた。この傾

向は、バーミキュライトの産地に依存しない。

さらに、他の陽イオン (K^+ や NH_4^+) の存在下における Cs 吸着について検討を行った。その結果、いずれの陽イオンも Cs 吸着を抑制し、かつ、バーミキュライトとスメクタイトの吸着量に差が見られなくなった。

以上の結果から、次のようなことが予想される。

粘土鉱物の結晶構造において、Cs イオンは Si 四面体層の間に取り込まれると考えられるが、今回、バーミキュライトよりスメクタイトに多くの Cs が吸着されたことから、Si 四面体層の体積比率が、バーミキュライトよりスメクタイトの方が高いことが予想される。一方、他の陽イオン (K^+ や NH_4^+) の存在下では、Si 四面体層以外の吸着サイト（例えば、フレイドエッジ）に強く吸着された Cs が相対的に強く観察され、これら強く吸着するサイトの体積比率は、バーミキュライトとスメクタイトであまり差はないと思われる。

3.3.6 今後の課題

今後、より分解能をあげた観察を行い、バーミキュライトに含まれる膨潤層、非膨潤層ごとの Cs 吸着状況、さらには、層間以外に強く吸着するサイトの存在有無を明確にする必要がある。

3.3.7 参考文献

- 1) T. Kogure, K. Morimoto, K. Tamura, H. Sato, A. Yamagishi. (2012) XRD and HRTEM Evidence for Fixation of Cesium Ions in Vermiculite Clay. Chem. Lett. 41, 380-382.

3.4 X線技術によるCs-バーミキュライトの検討

3.4.1 研究報告の概要

本研究課題では、南アフリカ産出バーミキュライト（flake と powder の 2 種）および福島産バーミキュライト（flake と powder の 2 種）について、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。

3.4.2 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。他方、同じ名称で呼ばれるものであっても、産地によって、あるいはその他の要因によって相互に異なることがある。また、天然物であるがゆえに単相ではなく、ハイドロバイオタイトやマイカ起源の類似物質を含む混合物であることも多い。本研究では、南アフリカ産と福島産のバーミキュライトについて、セシウム吸着前後の状況を X 線回折により検討した。また南アフリカ産のものについては、吸着時に与えるセシウム濃度の影響によって、捕捉されたセシウムの局所構造に差異が生まれるかどうかを X A F S により検討した。

3.4.3 試験方法

南アフリカ産および福島産バーミキュライト（それぞれ flake（粉砕されていないごろっとした粒子・破片状固体）と powder（粉砕された微粉末）の 2 種がある）の供給を受け、これらにセシウムを人為的に吸着させた。その方法を図 3.4.1 に示す。また、南ア産の一部の試料は図 3.4.1 の手順と類似した方法・条件で準備され、最終的にバーミキュライト中のセシウム濃度が 0.4% であることを分析で確認されているものも用いた。X 線回折は、物質・材料研究機構 Rigaku UltimaIII（CuK α ）を用いた。X A F S は、高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-9C において、Cs LIII および Fe K 吸収端の測定を行った。

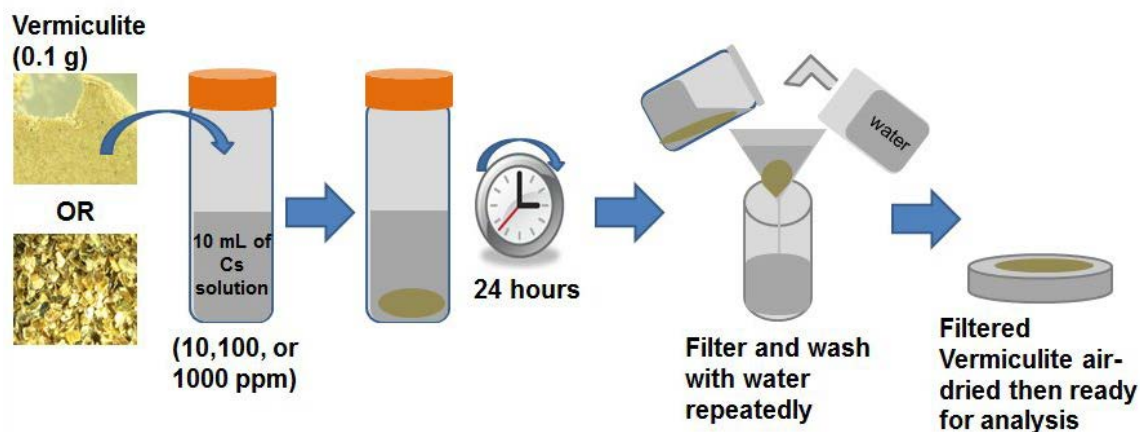


図 3.4.1 セシウム吸着試料の準備

3.4.4 実施研究の結果

3.4.4.1 南ア産バーミキュライトの X 線回折

図 3.4.2 は、セシウム吸着前の **flake** のバーミキュライト、図 3.4.3 は、**powder** のバーミキュライトの X 線回折パターンである。いずれにも低角域を拡大し、挿入図として示した。次のような点が明らかになった。

- **flake** と **powder** では、粉碎の有無の違いのみの差と考えられるところであるが、X 線回折パターンを詳しく見ると、細部で異なっている。試料粒子サイズ効果による X 線回折の差異に加え、サイズごとに化学組成などが異なる可能性がある。
- 南ア産バーミキュライトは、化学物質としてはバーミキュライト単相ではなく、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と考えられる。
- 低角域に認められる 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。

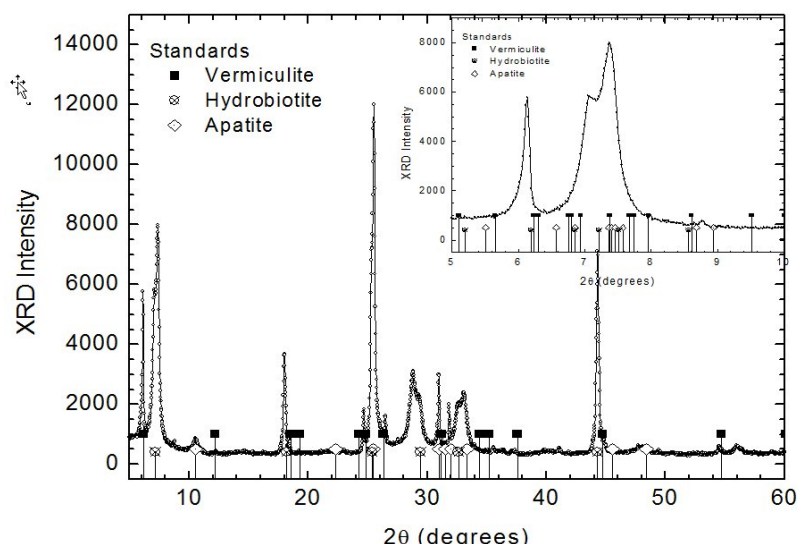


図 3.4.2 南ア産バーミキュライト(**flake**) の X 線回折パターン（吸着前）

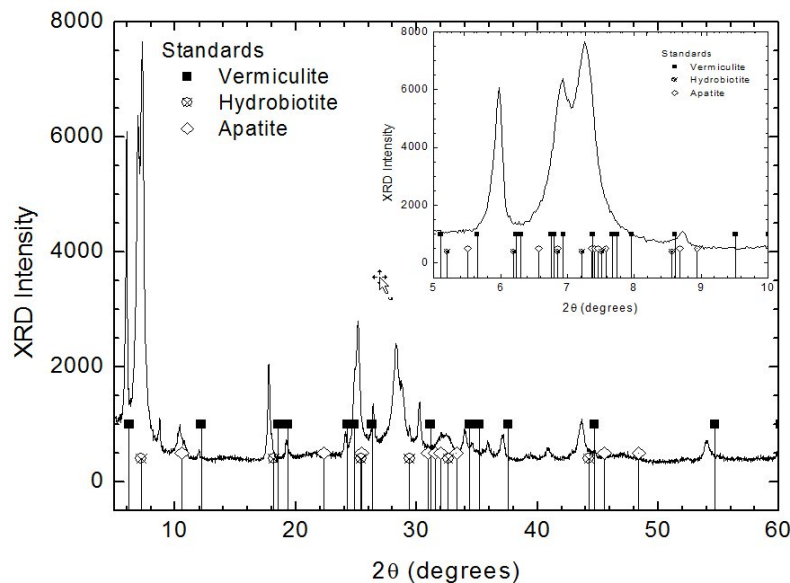


図 3.4.3 南ア産バーミキュライト(**powder**) の X 線回折パターン（吸着前）

図 3.4.4 は、セシウム吸着後の **flake** のバーミキュライト（セシウム濃度 0.4%）、図 3.4.5 は、**powder** のバーミキュライト(1000ppm セシウム水溶液に浸漬したもの)の X 線回折パターンである。いずれにも低角域を拡大し、挿入図として示した。次のような点が明らかになった。

- ・いずれの試料についても、セシウム吸着により低角側および高角側で、それぞれピーク位置や強度に変化が認められる。
- ・バーミキュライトの 002 反射ピーク強度（挿入図に注目、図 3.4.2 および図 3.4.3 と比較）に着目すると、高角側にシフトするとともにかなりブロードな形状になっている。これはセシウム吸着によって水分子の層が消失し、c 軸長が短縮され则认为られる。図 3.4.2 および図 3.4.3 の挿入図の約 6 度の近傍に認められる 002 反射ピークは、今回の実験では、セシウム吸着の余力を診断する 1 つの指標とみることでもある。

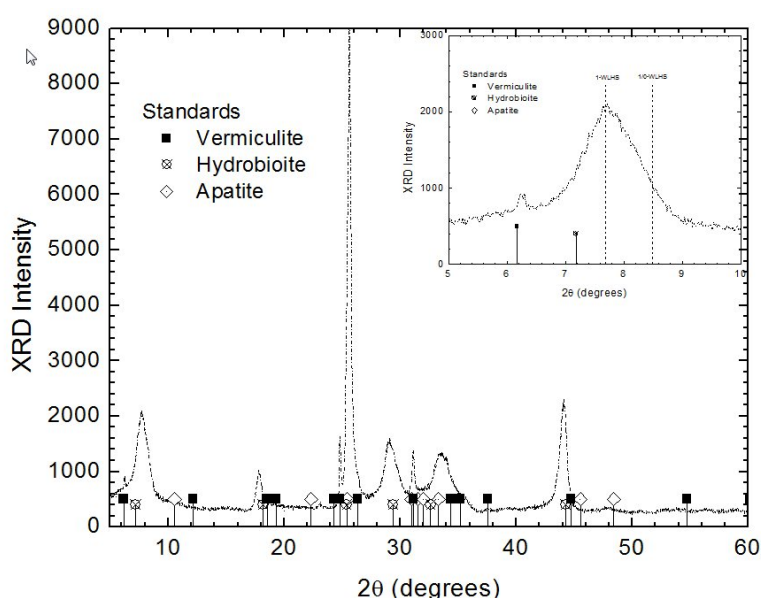


図 3.4.4 南ア産バーミキュライト(flake) の X 線回折パターン（吸着後）

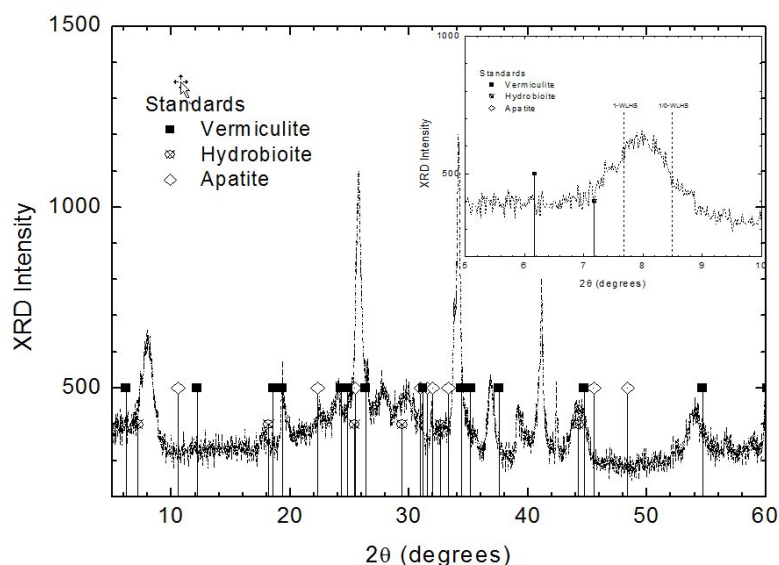


図 3.4.5 南ア産バーミキュライト(powder) の X 線回折パターン（吸着後）

3.4.4.2 福島産バーミキュライトのX線回折

図 3.4.6 は、セシウム吸着前の **flake** のバーミキュライト、図 3.4.7 は、**powder** のバーミキュライトのX線回折パターンである。いずれにも低角域を拡大し、挿入図として示した。次のような点が明らかになった。

- **flake** と **powder** では、粉碎の有無の違いとは到底思えないほどの違いが認められる。特に **powder** は、回折線が弱く、かつ非常にブロードである。試料の微細化の方法についての情報を得ていないが、高エネルギーの機械的処理等により微細化および歪みの導入等を受けたのではないかと思わせるようなデータである。
- 比較的鋭い回折線が得られている **flake** のデータにしても、南ア産バーミキュライトのX線回折データとは大きく異なる。挿入図の約6度の近傍に認められる002反射ピークは弱い。その高角側に見える水分子1層分抜けたことに対応すると思われるピークがセシウム吸着前から見えており、その強度は約6度の反射よりも強い。

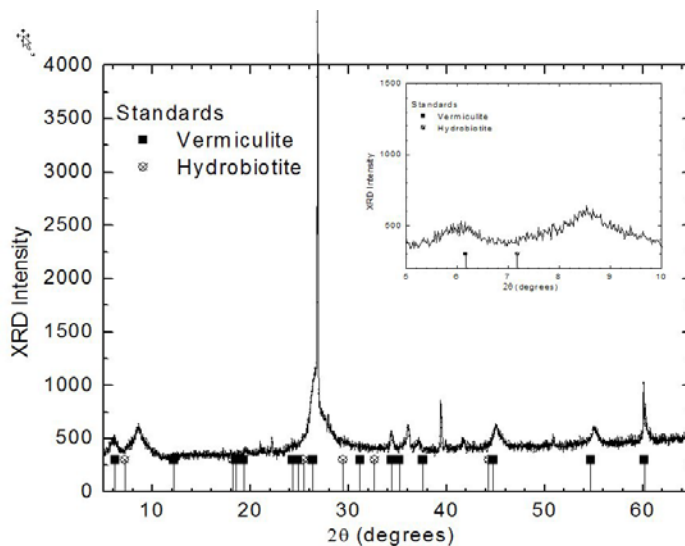


図 3.4.6 福島産バーミキュライト(flake) のX線回折パターン（吸着前）

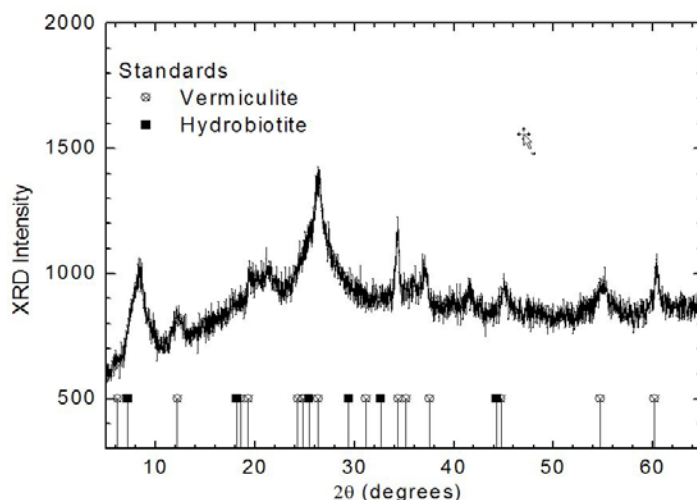


図 3.4.7 福島産バーミキュライト(powder) のX線回折パターン（吸着前）

図 3.4.8 は、1000ppm セシウム溶液に 24 時間浸漬させて吸着した後の **flake** のバーミキュライト、図 3.4.9 は、同じく吸着後の **powder** のバーミキュライトの X 線回折パターンである。いずれにも低角域を拡大し、挿入図として示した。次のような点が明らかになった。

- いずれの試料についても、セシウム吸着により X 線回折パターンのピーク位置や強度に変化が認められる。
- 低角側の約 8.7 度近傍のピーク（バーミキュライトの水分子層が抜け、c 軸長が短くなったことに対応すると想像される）が鋭く、かつ強くなる。この挙動は、南ア産バーミキュライトには見られない。南ア産では、吸着後ブロードニングが生じ、かつピーク位置も異なっている。
- 同じバーミキュライトの名称で呼ばれているとしても、南ア産と福島産は吸着前も吸着後のいずれも相互に別物である。X 線回折からわかる範囲では、福島産のものは化学物質としてのバーミキュライトを含んでいないと考えられる。

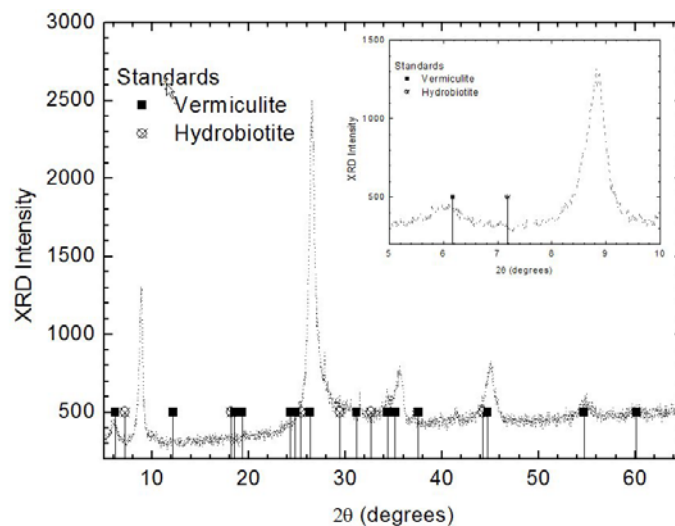


図 3.4.8 福島産バーミキュライト(flake) の X 線回折パターン（吸着後）

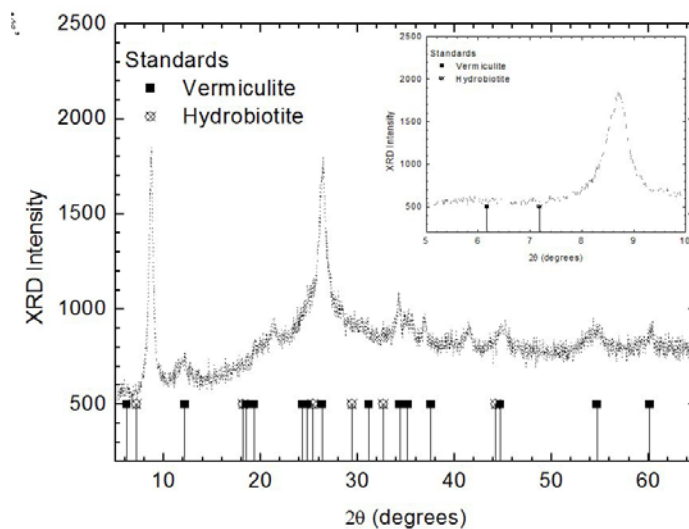


図 3.4.9 福島産バーミキュライト(powder) の X 線回折パターン（吸着後）

3.4.4.3 セシウム原子周辺の局所構造の吸着使用液濃度依存性

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 3.4.10 は、南ア産バーミキュライトの powder についての Fe K XAFS の X 線吸収スペクトル生データを示している。また、図 3.4.11 は、同じく Ce LIII XAFS である。X 線吸収スペクトルの吸収端高エネルギー側に現れる振動構造を抽出した EXAFS 関数 $\chi(k)$ を表示している。セシウム吸着に使用する液の濃度を変え(100ppm, 1000ppm)、あるいは異なる条件で作成しセシウム濃度を 0.4% とした試料の間での比較では、いずれも濃度依存性は認められない。特に Fe K XAFS は、吸着前と比較しても無変化であり、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と考えられる。

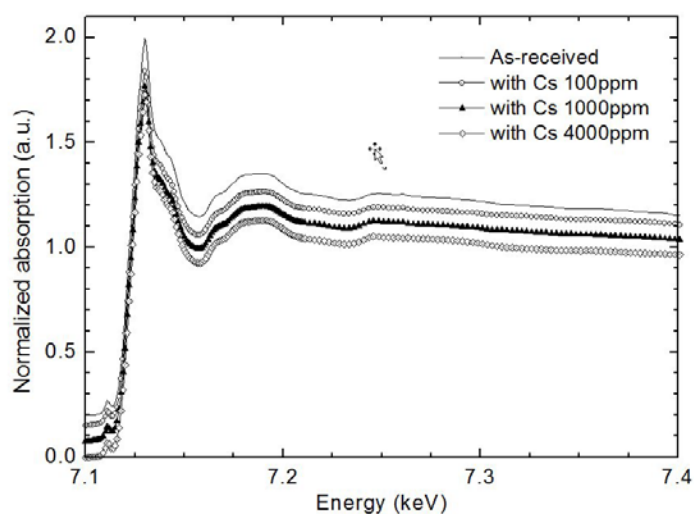


図 3.4.10 南ア産バーミキュライト(powder) の Fe K XAFS に見られる吸着使用液濃度依存性

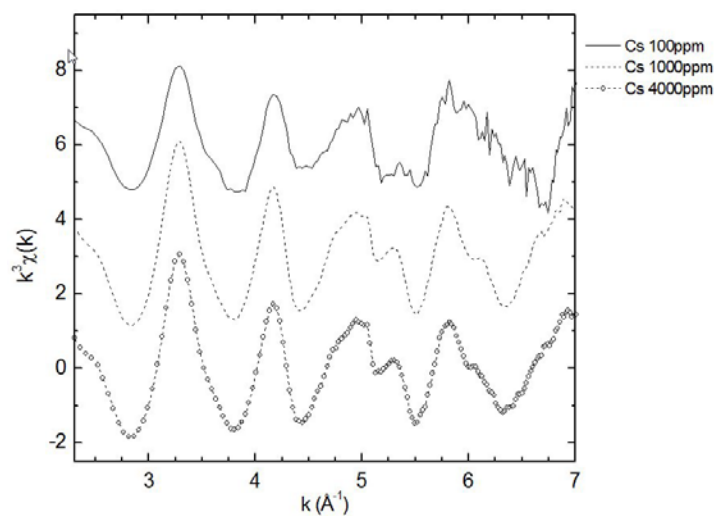


図 3.4.11 南ア産バーミキュライト(powder) の Ce LIII XAFS に見られる吸着使用液濃度依存性

3.4.5 実施研究のまとめ

南アフリカ産と福島産のバーミキュライトにセシウムを人為的に吸着させ、X 線回折および XAFS により検討した。両者はバーミキュライトという同じ名称で呼ばれているとしても、まったく別の X 線回折データを示す。南ア産が、バーミキュライトを主成分としながらも、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のに対し、福島産はバーミキュライトを含まない別物質（おそらくは、バイオタイトまたはマイカ起源の類似物質）と考えられる。セシウム吸着実験に使用するセシウム濃度の差異が、吸着後のセシウム周辺の局所構造に差異があるかどうかを XAFS により検討した。その結果、濃度依存性は認められないことがわかった。

3.4.6 今後の課題

今回の検討試料は、単相ではない混合物であったり、粉末を得る過程で構造に影響が生じているかもしれないと思われるような歪み、乱れが生じており、単純な解釈をしにくいものであった。今後の課題としては、化学物質として性質を確認しやすいものを試料に選んだうえでの検討が必要である。また、吸着操作に加え、脱離操作も行い、強く捕捉されたセシウムと緩やかに捕捉されたセシウムを分離することも検討したほうがよい。さらに均一性を前提とする解析には限界があるため、微小ビームを用いた検討、組成分析とセットにして構造情報を画像化する取り組みや、あわせて理論的な検討も行う必要がある。

4. 粘土鉱物・ゼオライトの Cs 吸着・脱離メカニズムに関する検討

4.1 熱処理後の粘土鉱物からの Cs・Sr の溶出挙動

4.1.1 研究報告の概要

放射性物質の吸着特性の優れた粘土鉱物（バーミキュライト、モンモリロナイト、セリサイト）および雲母鉱物（フロゴパイト）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 イオンもしくは Sr 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）への溶脱挙動を検討した。具体的には、Cs イオンもしくは Sr イオン吸着後の吸着材料に対して、加熱処理に伴う XRD、熱天秤・質量分析同時測定装置（TG-MS）等による特徴づけを進めると共に、加熱処理後の粘土鉱物からの Cs イオンもしくは Sr イオンの各種溶液への溶出挙動を誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）、誘導結合プラズマ発光分光装置（ICP-OES）もしくは原子吸光分析装置により検討した。

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が、今後の除染対策において極めて重要である。現在、Cs を含む天然鉱物として知られているものは、ゼオライトの一つであるポルックス石（Pollucite： $(\text{Cs},\text{Na})(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）、雲母鉱物の一つであるリチア雲母（Lepidolite： $(\text{K},\text{Cs})(\text{Li},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$ ）および宝石としても重要である緑柱石（ベリル：宝石としてはエメラルド・アクアマリンなどがある）の一つであるペツオッタイト（Pezzottaite： $\text{Cs}(\text{Be}_2\text{Li})\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ）がある。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。しかしながら、粘土鉱物への吸着・溶脱挙動の詳細は、材料科学的見地・粘土鉱物学的見地からは十分には、解明されていないのが現状である。以上の観点から本課題研究では、特に層状ケイ酸塩である粘土鉱物（バーミキュライト、モンモリロナイト、セリサイト）および雲母鉱物（フロゴパイト）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、熱処理後の粘土鉱物からの Cs イオンと Sr イオンの純水、NaCl 溶液、KCl 溶液および NH₄Cl 溶液への溶脱挙動を検討した。

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、モンモリロナイト、セリサイト、フロゴパイトは、2：1 型構造と称される層状鉱物に分類される。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。セリサイトは、同様に火山灰の熱水変質などによって産出する。これらの基本結晶構造は、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。2：1 型構と称される層状鉱物は，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。

本課題研究においては，プロジェクト全体での標準試料として，福島県田村郡小野町産出のバーミキュライト（福島バーミ株式会社）⁸⁾を用いた。本バーミキュライトは，後述（6.2 章）に詳細に記載されているように，花崗閃緑岩の風化分解物であり，元の花崗閃緑岩を構成している黒雲母の外形を保持している。この試料調整は以下のように行った。風化原石からハンドピッキングにより大きさ数 mm の黒雲母粒子状バーミキュライトを分離した。分離したバーミキュライトを純水共に，家庭用ジューサーミキサーを用いて粉碎し，懸濁液を得た。得られた懸濁液を 5L ビーカーに純水と共に，超音波分散し，静置した後，水ひ法により上澄液から 2 μ m 以下の微粒子懸濁液を得た。その後，遠心分離機・0.45 μ m 孔径のフィルターでのろ過固液分離して，固相を回収した後，凍結乾燥し標準試料とした。また比較検討試料として，先の課題研究^{9,10)}で用いた南アフリカ産バーミキュライト（昭和 KDE（株）），中国産バーミキュライト（昭和 KDE（株）），国産モンモリロナイト（クニミネ工業（株）），インド産フロゴパイト（（株）レプコ）および国産セリサイト（斐川鉱業（株））を入手した。これらの粉末 XRD パターン（図 4.1.2）にあるように，福島県産バーミキュライトは，

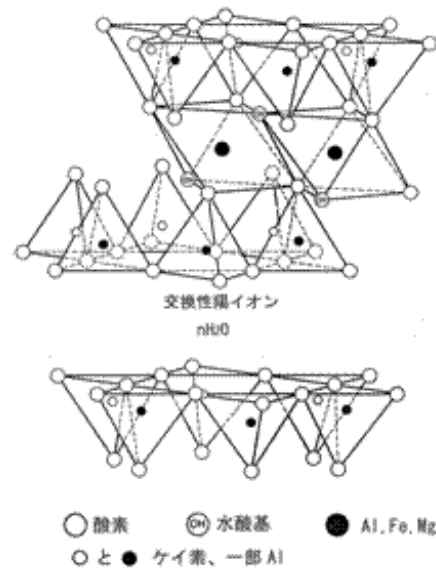


図 4.1.1 2：1 型構造層状粘土鉱物の模式図

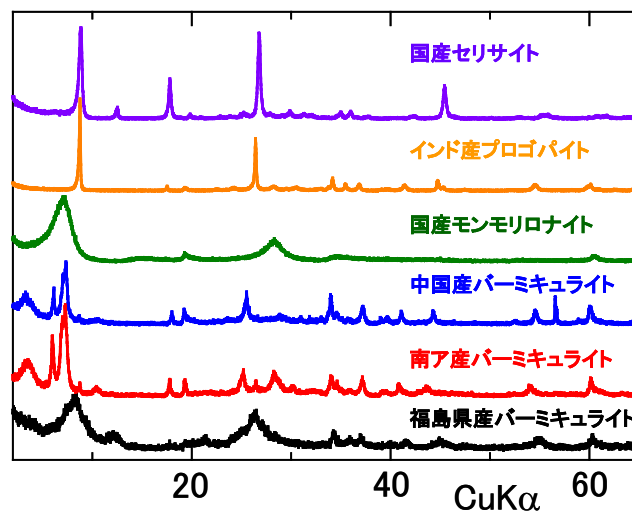


図 4.1.2 検討試料の粉末 XRD パターン

黒雲母の変質鉱物としての特徴的なバーミキュライトと黒雲母との混合層鉱物的な性質を示している。南アフリカ産バーミキュライトおよび中国産バーミキュライトは、フロゴパイトの変質鉱物として、混合層鉱物・含水雲母・雲母とバーミキュライトとの混合物と判断できる。モンモリロナイト、およびセリサイトは、それぞれ典型的なパターンを示している。

本課題研究では、まず上記試料の特性を評価した。Cs⁺吸着実験は、前報^{11,12)}の手順に従って行った。0.01～2000ppmの任意の濃度のCsCl水溶液を調製した。試料粉末を0.3g秤量し、30mLの吸着質水溶液と共に遠沈管に入れ良く攪拌する。25℃で転倒回転式の攪拌機により40rpmの回転速度で24時間攪拌した。反応後は、遠心分離機により固液分離して上澄み液を0.45μm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)、吸着量、吸着率(%), 分配係数K_dを求めた。

福島県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100ppmにおいて99.9%を吸着する(図4.1.3)。初期濃度200ppmにおけるCs⁺吸着率は96%と少し低下した。初期濃度が500ppm, 1000ppm, 2000ppmと増加するに従って、Cs⁺吸着率は65%, 関しては、先の報告書^{9,10)}に示したように、南アフリカ産バーミキュライト初期濃度200ppmにおいて99.9%を吸着する。K_d値は初期濃度0.1～100ppmで10⁴以上であり、低濃度のCs⁺でも高い吸着移行が推測される。中国産バーミキュライトのCs⁺吸着率も高いが、南アフリカ産バーミキュライトよりは少し劣っていた。モンモリロナイトのCs吸着率は、いずれの初期Cs濃度で

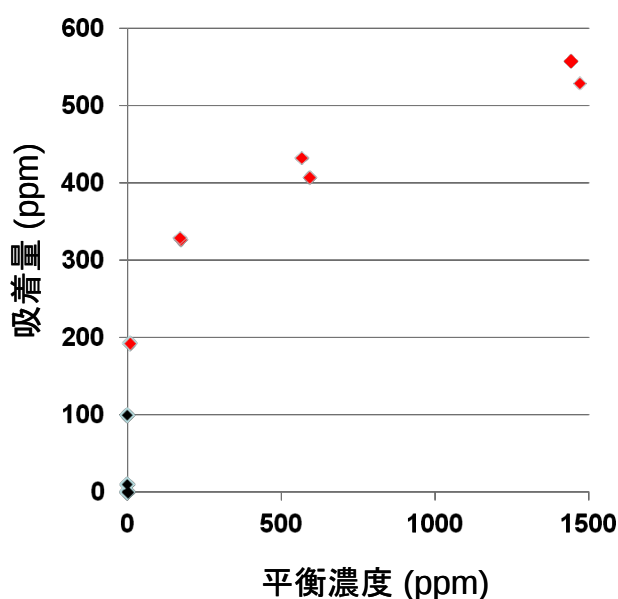


図 4.1.3 福島県産バーミキュライトの吸着等温線

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10⁴程度の値を示し、初期Cs濃度10ppmでは若干低下した。インド産フロゴパイトおよび国産セリサイトのCs⁺吸着量は、バーミキュライトに比較すると低く、それぞれ南アフリカ産バーミキュライトの1/4程度および1/20以下であった。以上のCs⁺吸着選択性は、ゼオライト^{13,14)}と同様にその産地、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イ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。

Sr^{2+} 吸着特性は、 Cs^+ 吸着の場合とその傾向がほぼ一致する。南アフリカ産バーミキュライトは、最大吸着量として最も高い値（320ppm）を示した。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。中国産バーミキュライトも同様の傾向を示すが、南ア産と比べると初期濃度 100ppm までは相対的に低い値を示した。インド産フロゴパイトの Sr^{2+} 吸着量は、溶液初期濃度増加に伴って増加傾向を示し、多分子吸着型の等温線を示した。国産セリサイトの Sr^{2+} 吸着能は、バーミキュライト及びフロゴパイトと比較してかなり低い傾向を示した。国産モンモリロナイトの Sr^{2+} 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・熱処理試料の各種溶液への溶脱挙動

溶脱挙動の検討は、以下の手順に従って行った（図 4.1.4）。前節の結果に基づき、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）および NH_4Cl 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 0.45 μm 孔径のフィルターでろ過して液相を回収した。液相の Cs 量は誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）により測定した。

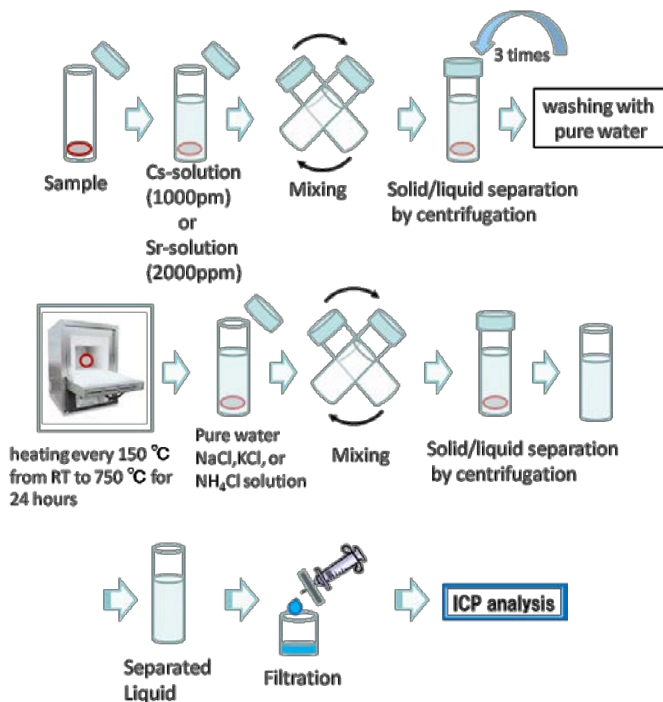


図 4.1.4 Cs^+ 吸着および Sr^{2+} 吸着・熱処理試料の調整方法

Cs⁺吸着・熱処理後の福島県産バーミキュライトの XRD パターンを示す (図 4.1.5)。前節の結果より，Cs 溶液の初期濃度 100ppm において溶液中の 99.9% の Cs イオンを吸着していることより，各熱処理試料にみられる底面反射

(1.0nm) は，バーミキュライト層間の陽イオン（主として Mg イオン）が Cs イオンとイオン交換反応したものと判断できる。300℃ 処理以下に見られる 0.7nm 近傍のブロードなピークは，450℃ 以上の処理で消失することより，バーミキュライト本来の水和陽イオン（主として Mg イオン）を層間に持つ層の

002 底面反射と考えられる。また 060 反射の値 (0.154nm) より，本バーミキュライトは 3-八面体型層状ケイ酸塩であると判断できる。

比較検討として，Cs⁺吸着前に熱処理した場合の比較検討試料の XRD パターンを示す (図 4.1.6)。南アフリカ産バーミキュライトの場合には，未処理（室温：RT）においては 1.5nm, 1.2nm, 1.0nm, そして 2.5nm 近傍に反射が認められる。1.5nm および

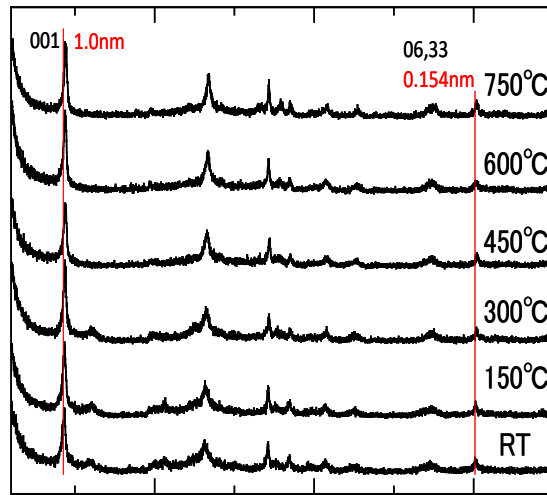


図 4.1.5 福島県産バーミキュライトの XRD パターン

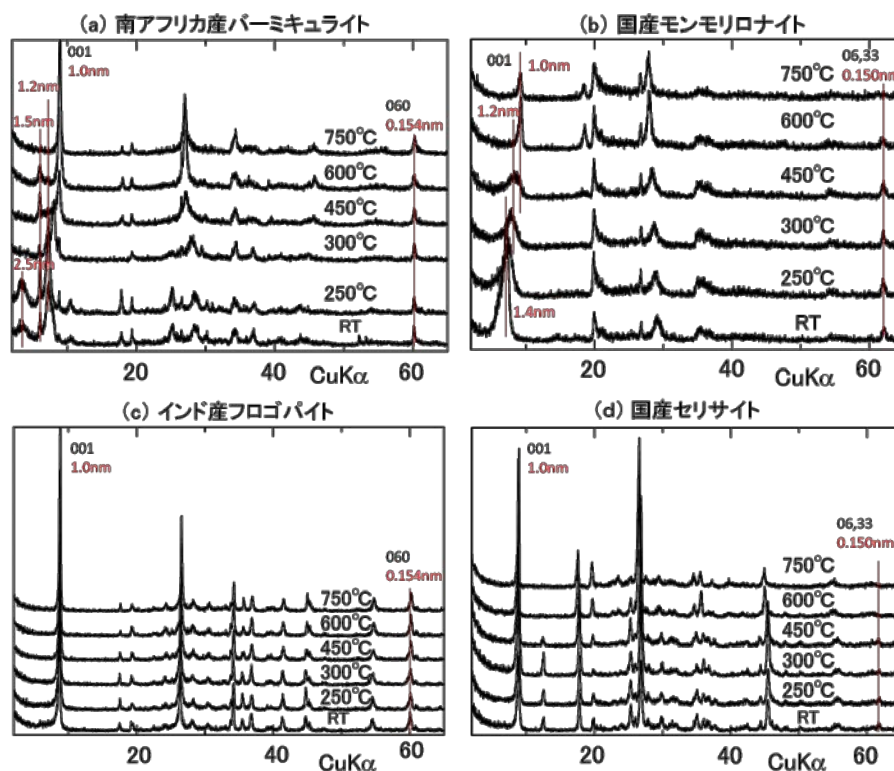


図 4.1.6 比較検討試料の XRD パターン

1.0nm ピークはそれぞれ水和イオンを層間にもつ層，層間イオンが K^+ のマイカ層と考えられる。2.5nm および 1.2nm 近傍のピークは，先の二つの層の規則的な積層に由来する長周期と考えられる。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と判断できる。国産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 まで減少した。また 060 反射の値（0.150nm）より，2-八面体型層状ケイ酸塩であることを確認した。インド産フロゴパイトおよび国産セリサイトは，共に雲母由来の反射（1.0nm）が特徴である。またそれぞれの 060 反射の値（0.154nm および 0.150nm）より，インド産フロゴパイトは 3-八面体型，国産セリサイトは 2-八面体型層状ケイ酸塩であると判断した。

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 4.1.7）。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

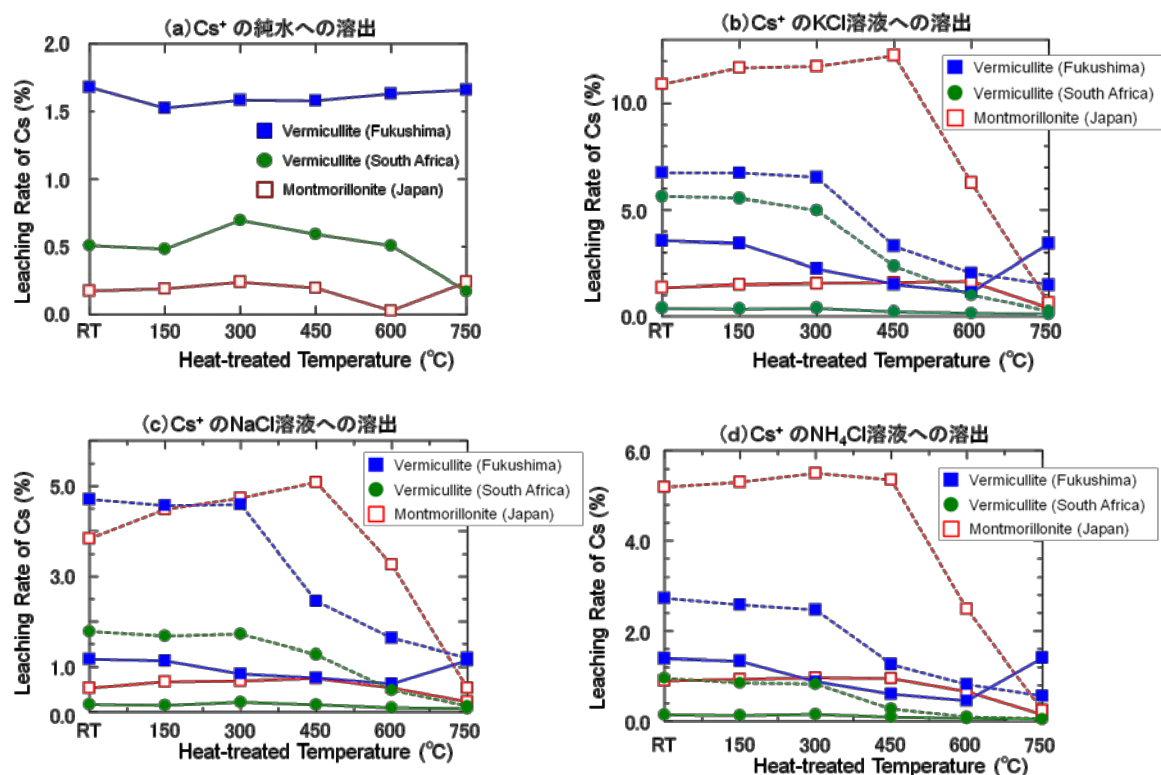


図 4.1.7 Cs^+ 吸着・熱処理後の試料からの純水・各種溶液への溶出挙動。
各種溶液の濃度：0.01M（実線）・1M（破線）

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 4.1.7）。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しました。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℃以下の処理温度では、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。

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。

4.1.5 Sr²⁺ 吸着・熱処理試料の各種溶液への溶脱挙動

Sr²⁺の溶脱挙動の検討は、前節と同様に行った（図 4.1.4）。2000ppm の濃度の SrCl₂ 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 Sr²⁺吸着試料を得た。Sr²⁺吸着試料は Cs⁺吸着試料と同様に、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 3M）、KCl 溶液（0.01M および 3M）および NH₄Cl 溶液（0.01M および 3M）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 Sr²⁺濃度は誘導結合プラズマ発光分光装置（ICP-OES）もしくは原子吸光分析装置により測定した。

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。Sr²⁺吸着・熱処理後の試料からの純水への Sr²⁺溶出挙動は、膨潤性粘土鉱物である国産モンモリロナイトと、インド産フロゴパイト・南アフリカ産バーミキュライト・国産セリサイトとの間で大きく異なった（図 4.1.8）。国産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、

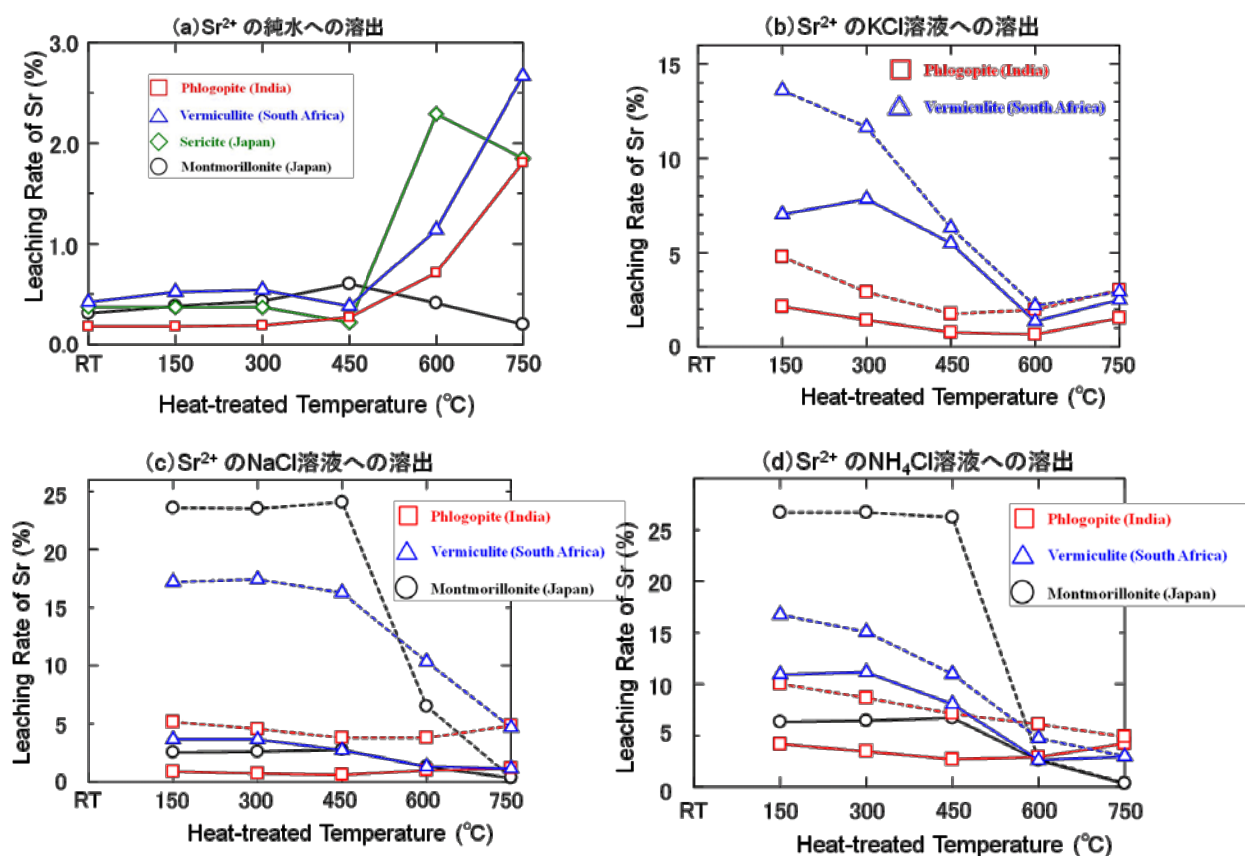


図 4.1.8 Sr^{2+} 吸着・熱処理後の試料からの純水・各種溶液への溶出挙動。
各種溶液の濃度：0.01M（実線）・1M（破線）

0.2%と低い値を示した。一方、フロゴパイト・バーミキュライト・セリサイトでは、450℃の熱処理まではその溶出量は大きく変化しないが、その後の温度上昇により溶出量は約5倍程度まで増加した。バーミキュライトについては、熱処理に伴って出現する雲母由来の相の存在量の増加に伴って、 Sr^{2+} 溶出量が増加した。しかし、フロゴパイトおよびセリサイトについては、熱処理に伴う出現鉱物相の大きな変化が確認できず、その Sr^{2+} 溶出量との相関は今後の課題である。

Sr^{2+} 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 NH_4Cl 溶液）への Sr^{2+} 溶出挙動も， Cs^+ 吸着・熱処理後の試料からの各種溶液への Cs^+ 溶出挙動と同様に粘土鉱物種間で異なった（図 4.1.8）。KCl 溶液への溶出では，インド産フロゴパイトは，その熱処理温度に依存せず，0.01M 溶液への溶出は約2%程度，3M 溶液への溶出はその倍程度であった。一方，南アフリカ産バーミキュライトでは，熱処理温度の上昇と共に，その溶出量が減少した。300℃以下での0.01M 溶液へ10%程度の溶出が，600℃では3%程度に抑制された。その傾向は，KCl 溶液の濃度に依存していない。比較的低温での熱処理では，バーミキュライト自身の限定膨潤性が保持されていることより， Sr^{2+} の再水和挙動に伴う溶出が想定される。600℃以上での挙動は，純水への溶出挙動と同様であり，熱処理に伴って出現する雲母由来の相に依存していると判断できる。

NaCl 溶液への溶出では，インド産フロゴパイトは，その熱処理温度に依存せず，その溶出

量は、0.01M 溶液への溶出は約 2%程度、3M 溶液への溶出は 5%程度であった。南アフリカ産バーミキュライトでは、0.01M 溶液への溶出が大きく熱処理温度に依存していない。しかし、3M 溶液への溶出では、熱処理温度の依存性が見られた。450℃以下での 15%程度の溶出が、処理温度の上昇と共にその溶出率は減少し、750℃では、約 1/3 の 5%に抑えられた。国産モンモリロナイトは、南アフリカ産バーミキュライトと同様の溶出挙動を示した 0.01M 溶液への溶出率は処理温度に余り依存せずに数%以下と比較的抑えられている。特に、750℃においては、0.3%と低い値を示した。3M 溶液への溶出では、450℃以下での 25%と高い溶出率が、処理温度の上昇と共に減少し、750℃では、0.4%に抑えられた。熱処理に伴うモンモリロナイトの層間の“つぶれ”と、比較的動きやすい Sr^{2+} のモンモリロナイト層への固着現象が考えられる。

NH_4Cl 溶液への溶出挙動に関しては、インド産フロゴパイトは、0.01M 溶液への溶出は熱処理温度に大きく依存せず約 5%程度であった。一方 3M 溶液への溶出には熱処理温度依存性が見られ、低温で 10%程度であった溶出率が、750℃では、約 1/2 の 5%に抑えられた。南アフリカ産バーミキュライトでは、熱処理温度の依存性が見られた。450℃以下での 0.01M 溶液への 10%程度での溶出率、および 3M 溶液への 15%程度の溶出率が、処理温度の上昇と共にその溶出率は減少し、750℃では、約 3%に抑えられた。国産モンモリロナイトは、南アフリカ産バーミキュライトと同様に、その溶出率には熱処理温度の依存性が見られた。450℃以下での 0.01M 溶液への溶出率は、6%程度であるが、750℃では、約 0.4%に抑えられた。3M 溶液への溶出率は、450℃以下では 26%程度と高い値を示したが、750℃では、約 0.4%と急激に減少した。NaCl 溶液への溶出挙動と同様に、モンモリロナイトの熱処理に伴う挙動の特異性を反映していると判断できる。

Sr^{2+} の挙動は Cs^+ の挙動と異なり、水溶液中へ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。 Cs^+ 吸着・熱処理後の溶出挙動と同様に、各種鉱物間での溶出挙動の違い、 Sr^{2+} の再水和挙動に伴う溶出挙動、熱処理に伴って出現する雲母由来の相に依存しての溶出挙動、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が Sr にも適用可能かの検討、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。

4.1.6 バーミキュライトの熱的挙動

放射性物質を含む廃棄物の焼却処理に伴う放射性 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

に吸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。従って、土壌、土壌の主成分である粘土鉱物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。福島県産バーミ

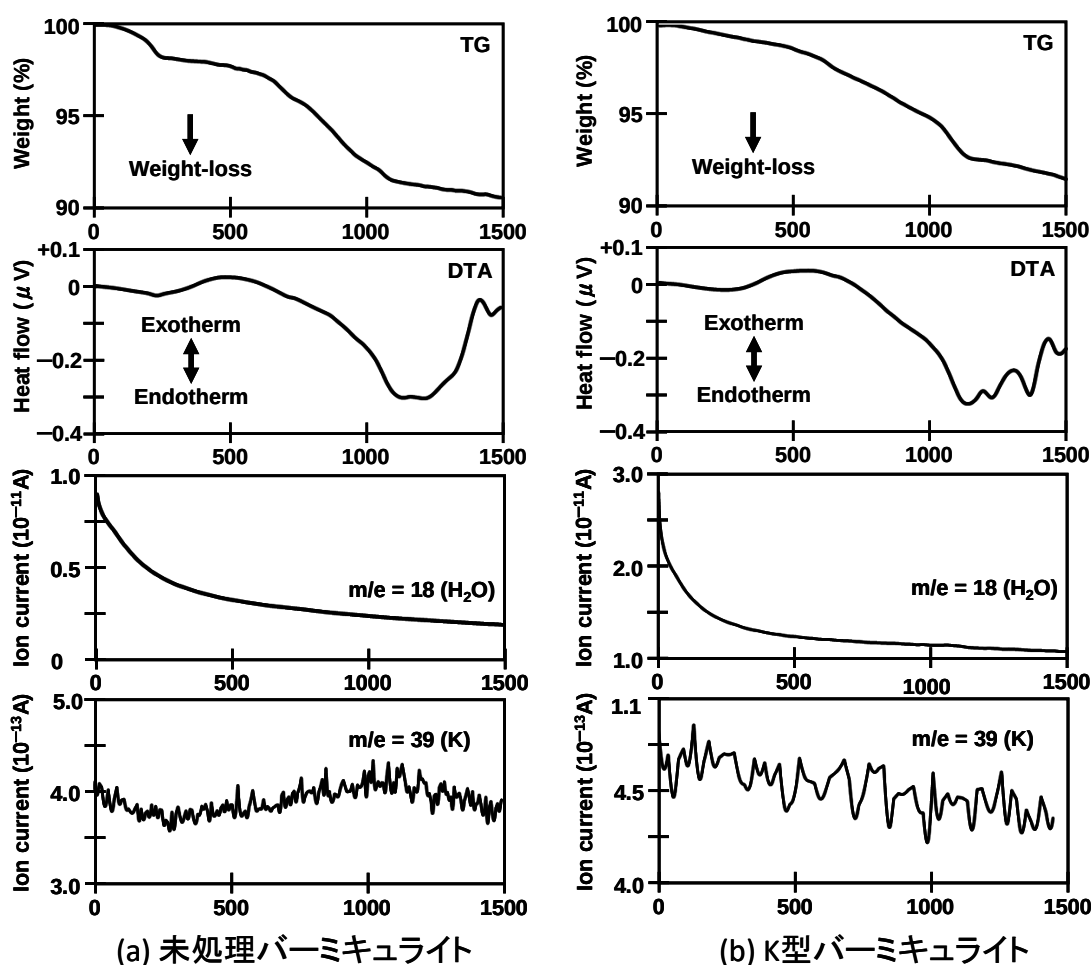


図 4.1.9 未処理の福島県産バーミキュライトおよび K 型バーミキュライトの TG-DTA および TG-MS

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°C 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、未処理の福島県産バーミキュライトも検討に用いた。

未処理の福島県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 TG-MS (水分子・K 元素の変化を温度変化に対して) の結果を示す (図 4.1.9)。TG-DTA 曲線には、約 200°C での水分子の分離の特徴が明瞭に表れている。さらに、1250°C および 1300°C 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 まとめと今後の課題

放射性物質の吸着特性の優れた粘土鉱物（バーミキュライト、モンモリロナイト、セリサイト）および雲母鉱物（フロゴパイト）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。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 XRD, TG-MS 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 に比較してフロゴパイトでその溶出が抑制された。また熱処理モンモリロナイトにおいて、その抑制は際立っていた。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。

4.1.8 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) 福島バーミ株式会社, <http://www.k3.dion.ne.jp/~vermi/index.html> (2013).
- 9) 平成 23 年度科学技術戦略推進委託費委託業務成果報告書「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」(2012)。
- 10) 平成 24 年度 JAEA 委託業務（平成 23 年度補正予算）成果報告「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」(2012)。
- 11) 日本原子力学会バックエンド部会ホームページ「東電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」, <http://www.nuce-aesj.org/doku.php?id=projects:clwt:start> (2011).
- 12) (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).
- 13) 山岸功, 三村均, 出光一哉：日本原子力学会誌 **54**, 166 (2012).
- 14) 三村 均, 佐藤 修彰, 桐島 陽：日本イオン交換学会誌 **22**, 96 (2011).
- 15) B.P. Spalding: Environ. Sci. Technol. **28**, 1116 (1994).

4.2 改変雲母粘土鉱物におけるセシウムイオンの吸着特性

4.2.1 研究報告の概要

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

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

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

この特異的な吸着挙動の詳細を解明するために、吸着実験後の試料を粉末X線解析で分析し、実験結果と整合性のある吸着構造のモデル提案を試みた。更に、透過型電子顕微鏡を用いて直接層間の観察を行った。

4.2.2 実施報告の背景・目的(材料の選択、作業仮説など)

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

1. 水中に存在する低濃度のセシウムイオンも吸着可能である事
2. 選択的にセシウムイオンを吸着し、吸着後に吸着剤からセシウムイオンが溶出し

ない事

3. 吸着メカニズムを解明し、土壌からのセシウムイオン回収に向けた知見を得る事

4.2.3 試験方法

吸着実験

研究を通して行った吸着実験の手順を図1.に示す。

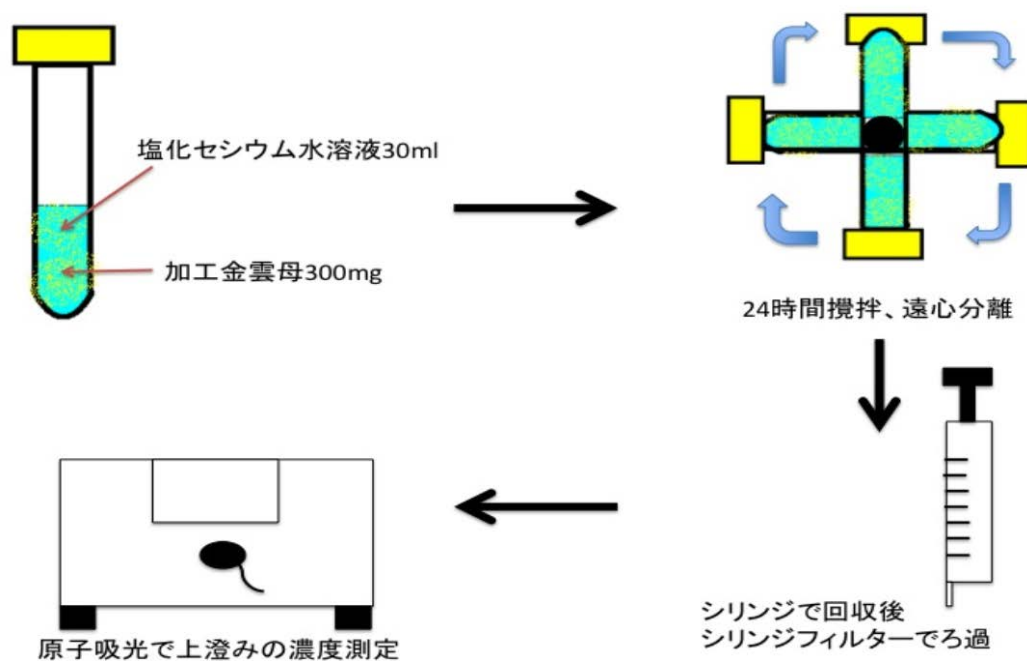


図 1. 吸着実験の手順

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

カチオン交換

層間のカリウムイオンを他の水和性カチオンと交換した。

無機塩での交換

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

テトラフェニルホウ酸ナトリウムによる交換

1. テトラフェニルホウ酸ナトリウム (NaTPB 関東化学) 2.0g をイオン交換水 40ml に溶かし NaTPB 水溶液を作成した。
2. 1 とフロゴパイト（金雲母）1.0g をミキサーで攪拌し、吸引ろ過により水を除去した後、固体として取り出したテトラフェニルホウ酸カリウム (KTPB) をアセトンで除去した。
3. 2 で回収した加工雲母を一晩 100℃のオーブンで乾燥させてから真空乾燥を行った。その後、XRD 測定、XRF 測定を行った。

4.2.4 実施研究の結果

カチオン交換

カチオン交換後に吸着実験（10ppm）を行った。その結果を表 1. に示す。

表 1. カチオン交換後の各試料の吸着実験（10ppm）結果

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

この結果からフロゴパイトを NaTPB で加工したものが一番吸着能を有することが判明した。次に NaTPB でナトリウムイオンに交換したフロゴパイトでの種々の濃度での吸着実験結果を示す。

表2. NaTPB処理(2h)したフロゴパイトを用いたCs⁺吸着実験効果

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

表3. NaTPB処理(2h)したフロゴパイトを用いたCs⁺吸着実験効果
[3000ppm共存下K⁺]

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

溶出実験の結果を表 4. に示す。

表 4. ナトリウムイオン交換前後の吸着・溶出結果

試料	吸着濃度 (ppm)	溶出濃度 (ppm)	溶出割合 (%)
無交換 (Cs ⁺ 100ppm 24時間攪拌)	32.7	32.5	99.4
無交換 (Cs ⁺ 1000ppm 24時間攪拌)	146.1	125.5	86.0
NaTPB 2h (Cs ⁺ 50ppm 24時間攪拌)	50	0	0
NaTPB 2h (Cs ⁺ 1000ppm 24時間攪拌)	490.5	19.9	4.1

以上の結果より、セシウムイオンの溶出はほとんど見られず、強固に吸着していることがわかる。

この結果を受け、カチオン交換処理は非常に有用であることが判明した。更に NaTPB との交換時間を増やし層間のカチオンがナトリウムに変わっていく様子を図 2. に示す。

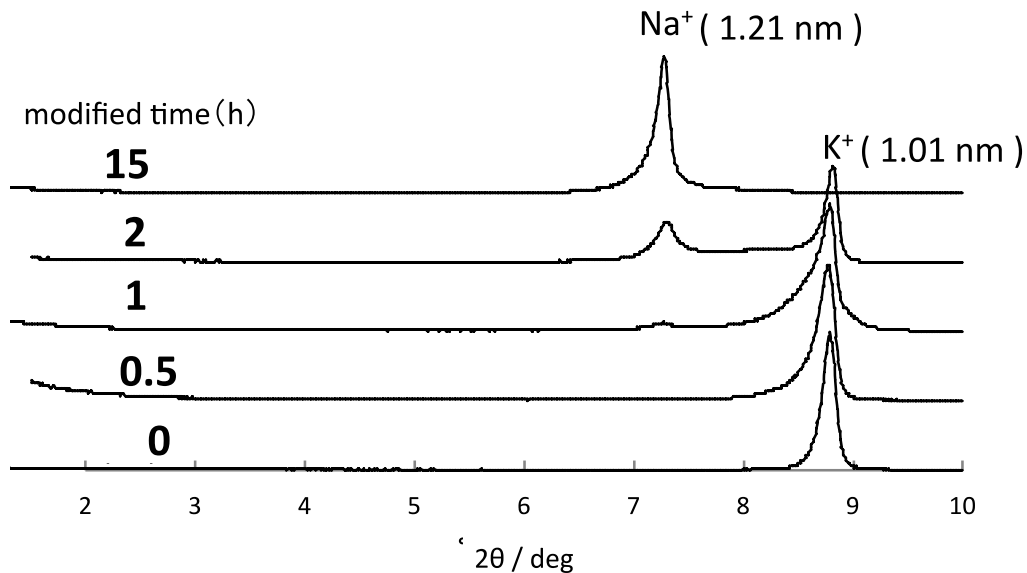


図 2. NaTPB との攪拌により層間がナトリウムイオンに交換されていく経時変化

NaTPB との攪拌時間が増すに連れて層間がナトリウムイオンに交換されていくのわかる。XRF 測定の結果、30 時間で 93% のカリウムイオンがナトリウムイオンに交換された。

以下、この試料を Na-phlogo(30) とする。Na-phlogo(h) による吸着実験の結果を表 5. に示す。

表 5. Na-phlogo における吸着実験結果

Na-phlogo(h)	Na ⁺ 交換率 (%)	理論最大吸着量 ^a (ppm)	実測吸着量 (ppm)
1	32	1015	305.3
2	36	1142	490.5
15	84.5	2681	1013
23	90.1	2859	1448
30	93	2951	1480

$(\text{Na H}_2\text{O}_x)_n \text{K}_{1-n} \text{Mg}_3 (\text{Al Si}_3) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$ a: 理論最大吸着量はNa⁺交換された
 “n” is Na⁺ exchange ratio 吸着点 が全て有効であると仮定した。

ナトリウムイオン置換率が増加するに連れてセシウムイオン吸着量が増大することが判明した。しかし、すべての試料で理論最大吸着量まで到達しなかった。

セシウムイオン吸着前後の XRD パターンを図 3. に示す。

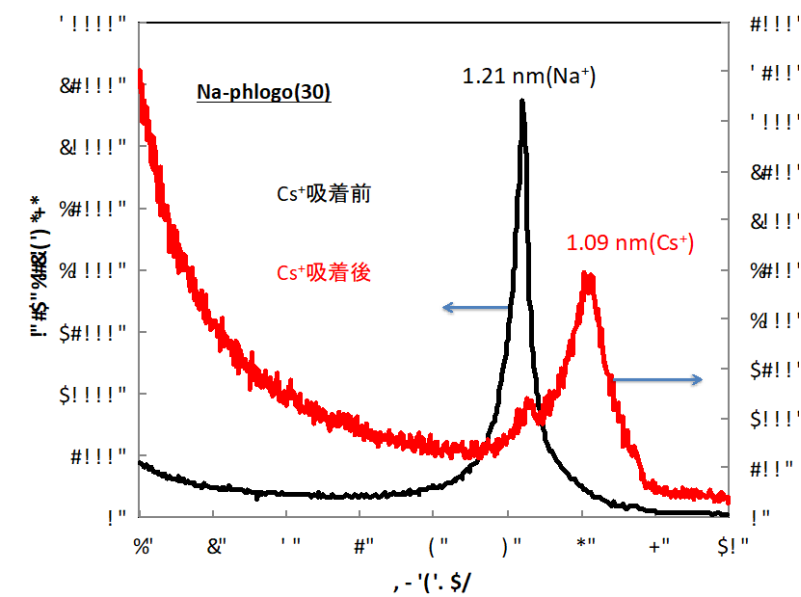


図 3. セシウムイオン吸着前後の Na-phlogo(30) の XRD パターン

図3より、セシウムイオン吸着後は層間が閉じていることがわかる。このことからセシウムイオン吸着後、カリウムイオンのようにセシウムイオン自身で層間を閉じていることがわかった。

4.2.5 実施研究のまとめ

実験結果から以下のことが判明した

1. フロゴパイトにおいて、ナトリウムイオンに交換した場所はセシウムイオンに対して有効吸着点となる。
 2. 吸着したセシウムイオンは強固に吸着する。これは、カリウムイオン⁷⁾と同じように粘土シート上に酸素原子からなるヘキサゴナルポケットに収まることで層間を閉じるためである。
 3. しかし、全ての試料において理論最大吸着量まで吸着が達しなかった。
- 上記の3つを踏まえて、吸着構造を考察する。

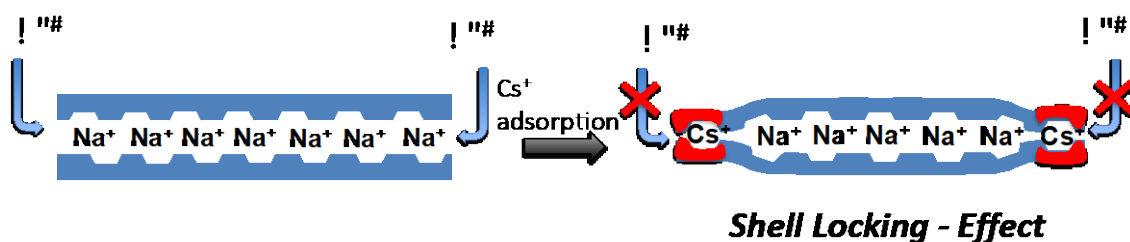


図 4. Shell Locking – Effect の概念図

セシウムイオンは自身で層間を閉じることで強固に吸着するがそのことで後続のセシウムイオンが層間に入ることができなくなり理論最大吸着量まで達しない Shell Locking – Effect の知見を得た。

TEM と EDS によるセシウムイオンの元素マッピング結果を図5.に示す。

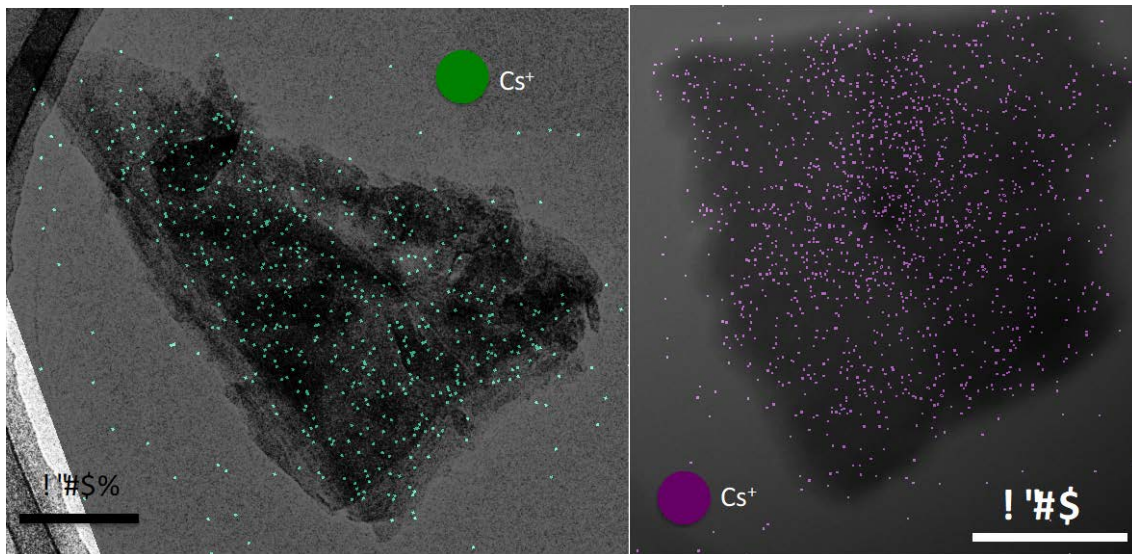


図 5. セシウムイオン吸着後の試料の元素マッピング写真

セシウムイオンは、観測試料の全域に分散していることがわかった。この結果から粘土鉱物のエッジ側だけでなく全体にセシウムイオンが吸着していることが判明した。雲母粘土鉱物は通常何層にも積層しているので、この結果を踏まえて積層体での吸着構造モデルを考察した。

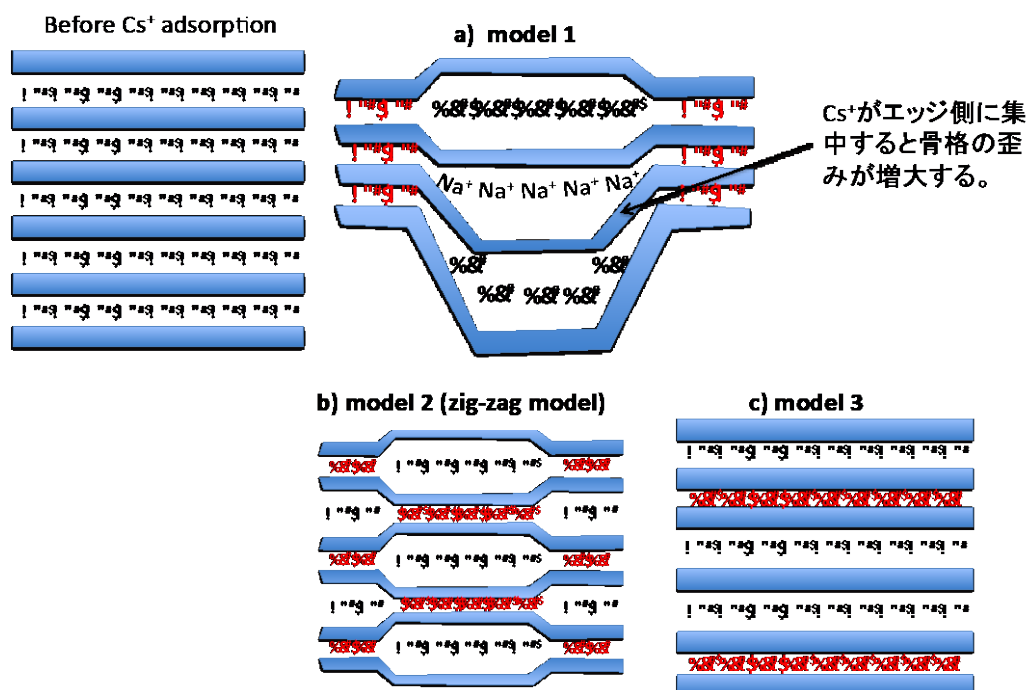


図 6. 積層体におけるセシウムイオンの吸着構造モデル

aのようなモデルになった場合、中心部分の歪が積層するにつれて増加していくので、多層の状況においては考えにくい。そこでbのように粘土全体で歪を解消するように配置する zig-zag model と c のように一層まるごと一種のカチオンで構成される不規則な混合層モデルであることが考えられた。

4.2.6 今後の課題

XRD 測定のみでは確実な吸着構造が判別しにくいので TEM による直接観察が必要となってくる。現状では図7のような観察に成功しており、その詳細な考察を進めている。

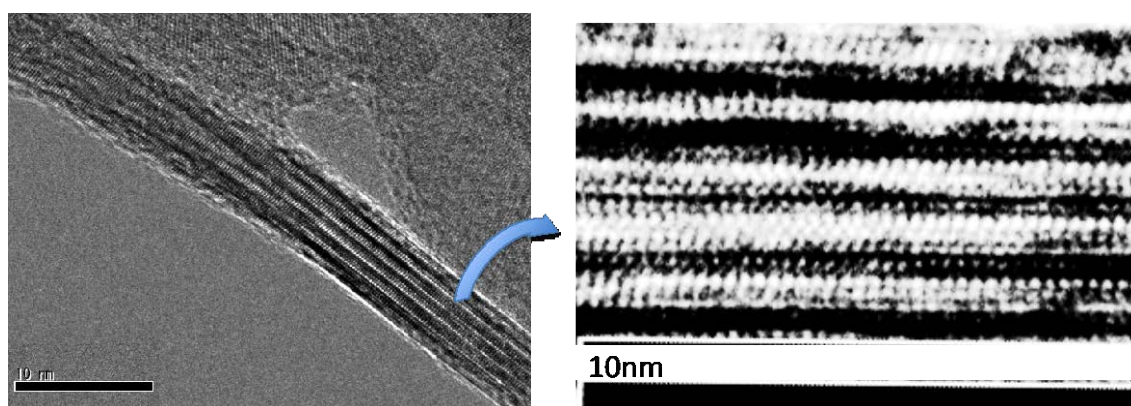


図 7. セシウム吸着後の粘土層間の TEM 写真

今後は、より鮮明な TEM 写真を撮り、正確な吸着構造モデルを考案することが急務である。また、現状では吸着したセシウムイオンを簡易に高効率で抽出する方法が考案されていない。理想的な抽出法を考えることも急務である。

4.2.7 参考文献

- 1) 井上厚行, 清水糸子, 湊秀雄 (1981) フロゴパイトの変質機構と反応経路, 鉱物学雑誌, 15, 66-84.
- 2) W. J. Paulus, S. Komarneni, R. Roy. (1992) Bulk synthesis and selective exchange of strontium ions in $\text{Na}_4\text{Mg}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}\text{F}_4$ mica, *Nature*, 357, 571-573.
- 3) Sawhney, B. L. *Clay and Clay Minerals*, 1970, 18, 47-52.
- 4) Nakao, A.; Thiry, Y.; Funakawa, S.; Kosaki, T. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2008, 54, 479 - 489.
- 5) 物質材料研究所 (NIMS) , 吸着データベース
- 6) James P McKinley et al. (2001) Distribution and Retention of Cs in Sediments at the Hanford Site, Washington. *Environmental Science and*

Technology 35, 3433-3441

- 7) 日本粘土学会編 粘土ハンドブック 第三版 技報堂出版

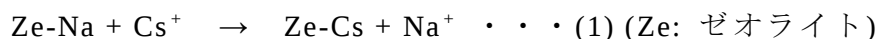
4. 3 熱処理後のゼオライトからのセシウムイオンの溶出挙動

4. 3. 1 研究報告の概要

金沢工業大学では、独立行政法人物質・材料研究機構からの再委託を受け、「放射性元素の粘土への吸脱着機構の解明および廃棄物減容法開発」の内、汚染排水中のセシウムイオン(Cs^+)の吸着材料として使用されているゼオライトの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。具体的には焼成したカチオン種の異なる天然モルデナイトおよび合成モルデナイトからの Cs^+ 溶出挙動を調べ、 Cs^+ の脱着や不溶出化に適したカチオン種や焼成温度の検討を行った。その結果、アンモニウムイオン(NH_4^+)型モルデナイトが非晶質化する前の焼成温度で他のカチオン種のモルデナイトと比較して Cs^+ を脱着する傾向が見られた。また石英や長石相に相変化する 1000°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。カチオン種の異なる天然モルデナイトでは低濃度域(吸着量 10 mg/g)において、ナトリウムイオン(Na^+)型が他のカチオン種と比較して溶出量が少なく、 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。本研究により、モルデナイト中の Cs^+ の脱着や不溶出化に適したカチオン種と焼成温度条件が明らかになった。低濃度の放射性 Cs^+ を吸着したモルデナイトからの脱着後の取扱い可能な範囲における濃縮による減容化や、放射性 Cs^+ を含むモルデナイトの長期安定化方法として利用が期待できる。

4. 3. 2 実施報告の背景・目的

原子炉・タービン建屋内や敷地内のトレンチなどの高レベル汚染水の処理システムは、「油分分離装置」,「放射性物質の除去」および「淡水化システム」により構成されている。この放射性物質の除去には、半減期の長い Cs^{137} (約 30 年), Cs^{134} (約 2 年)の分離性能が高いゼオライト, チタンケイ酸塩, フェロシアン化物等を用いた処理システムが採用されている¹⁾。中でもゼオライトは高い耐放射線性を持ち、国内で豊富に産出され、粒状物質としてカラム吸着分離に使用できることから現場で大量に使用するには大変優れている。汚染水中の放射性 Cs^+ は、ゼオライト細孔中の Na^+ などの陽イオンとイオン交換することにより主に回収される(式1)。



植物浸出水中の放射性 Cs^+ の回収にも用いられている²⁾。日本で豊富に産出される天然ゼオライト種であるモルデナイトとクリノプチロライトは、 Cs^+ 直径(約 3.4 nm)より大きい十分な細孔径を有している。これらのゼオライトは陽イオン交換容量(CEC)が高い代表的な合成ゼオライト種であるゼオライト A やゼオライト X と比較して Cs^+ 選択性が極めて高いことが平成 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^+ 吸着データから明らかにされている^{3,4)}。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^+ 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^+ で汚染された地域の復興には、汚染水中の放射性 Cs^+ を選択性の高いゼオライトにより効率的に除染すると同時に、除染で発生するゼオライト廃棄物の減容化や長期安定化が必要となる。 Cs^+ を吸着したゼオライトの焼成による安定鉱物化およびその焼成体からの Cs^+ 溶出挙動に関する研究は詳細に報告されている⁶⁾。しかし、ゼオライトに吸着する放射性 Cs^+ は微量であり、天然ゼオライト中のイオン交換サイト

に位置するカチオン種も様々であるため、カチオン種の異なるゼオライトの焼成による安定鉱物化およびその焼成体からの Cs^+ 溶出挙動を詳細に検討する必要がある。また汚染排水処理に用いたゼオライトには、放射性 Cs^+ を極微量吸着したものもあり、減容化のためには取扱い可能な範囲における、ある程度の濃縮も求められ、 Cs^+ が脱着しやすい焼成温度やカチオン種の条件を検討する必要もある。以上の背景から、本研究では Cs^+ 選択性の高いゼオライト種であるモルデナイトを用いた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。具体的には焼成したカチオン種の異なる天然モルデナイトおよび合成モルデナイトからの Cs^+ の溶出挙動を調べ、 Cs^+ の脱着や不溶出化に適したカチオン種や焼成温度の検討を行った。

4. 3. 3 試験方法

・試料について

図 4.3.1 にモルデナイトの骨格構造を示す。モルデナイトは c 軸方向に長く伸びた 2 つの細孔（細孔径： $0.67 \times 0.70 \text{ nm}$, $0.29 \times 0.57 \text{ nm}$ ）を持ち、その細孔径が Cs^+ 直径(0.34 nm)に近いので Cs^+ に対して高い選択性を有する。特に 8 員環の小さい細孔は、 Cs^+ 直径に近いので最適と考えられている。本研究ではモルデナイト試料として宮城県仙台市愛子産の天然モルデナイトおよび東ソー製合成モルデナイト粉末(200 mesh 以下)を用いた。これらのモルデナイトは粉末 X 線回折装置と走査型電子顕微鏡により特徴付けた。

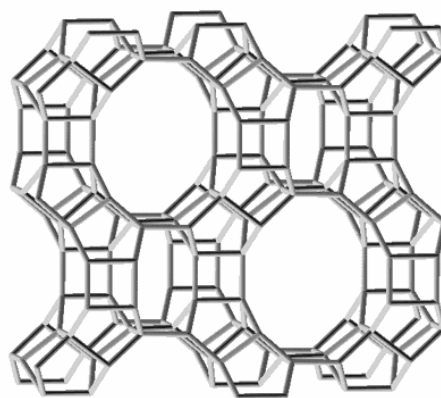


図 4.3.1 モルデナイトの骨格構造
細孔径： $0.67 \times 0.70 \text{ nm}$, $0.29 \times 0.57 \text{ nm}$

・カチオン種の異なるモルデナイトの作製方法

カチオン種の異なるモルデナイトは陽イオン交換法により作製した。カチオン種のタイプは Na^+ 型、 NH_4^+ 型、カリウムイオン(K^+)型、マグネシウムイオン(Mg^{2+})型、カルシウムイオン(Ca^{2+})型とした。天然モルデナイトおよび合成モルデナイト 100 g を 1M 塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、および塩化カルシウム水溶液 1 L とそれぞれ 1 時間、3 回の接触を行った(モルデナイトの陽イオン交換容量の 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^+ 吸着試験

得られたカチオン種の異なる天然モルデナイトまたは合成モルデナイト 10 g は、所定濃度の塩化セシウム水溶液 1 L と 25°C の恒温槽中で横揺れ振とう器を用いて 80 rpm で 24 時間固液接触させた。 Cs^+ 濃度は 100 mg/L , 2000 mg/L とした。接触後、吸引ろ過器を用いてろ過分離した。ろ過分離後の溶液中の Cs^+ 濃度は、原子吸光分光光度計(AAS)、または ICP 質量分析装置(ICP-MS)により定量した。 Cs^+ 吸着率は以下の式(2)から算出した。

$$\text{吸着率}(\%) = (C_0 - C) / C_0 \times 100 \quad \cdots \text{式(2)}$$

(C_0 = 初期濃度(吸着前の濃度), C = 平衡濃度(吸着後の濃度))

・ Cs⁺ 吸着モルデナイトの焼成

得られた Cs⁺ 吸着後のカチオン種の異なるモルデナイト 2 g をアルミナるつぼに入れ、電気炉を用いて 200℃～1200℃で 3 時間焼成した。得られた焼成物の構造は XRD により同定した。

・ Cs⁺ 溶出試験

試料 0.3 g と 30 mL の純水または 0.6 M 塩化ナトリウム水溶液を 25℃の恒温槽中で横揺れ振とう器を用いて 80 rpm で 24 時間固液接触させた。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、1.0 g 当たりの溶出量を算出した。

4. 3. 4 実施研究の結果

本研究で使用した天然モルデナイトおよび合成モルデナイトの XRD パターンを図 4.3.2 に示す。天然モルデナイトの XRD パターンには、石英および長石の回折線が僅かに見られるのみであり、その他の回折線はモルデナイトと良く一致した。合成モルデナイトの XRD パターンは、モルデナイトの回折パターンと良く一致した。図 4.3.3 にこれらの SEM 像を示す。天然モルデナイトの SEM 像からは天然モルデナイトの特徴的な繊維状結晶が多く観察され、モルデナイト純度が高いことを示している。合成モルデナイトの SEM 像からは長径 1 μm の合成モルデナイトを示す柱状結晶のみが観察された。以上の結果から本研究で用いるゼオライト試料は、高い Cs⁺ 選択性を有するモルデナイトを豊富に含有していることが明らかになった。

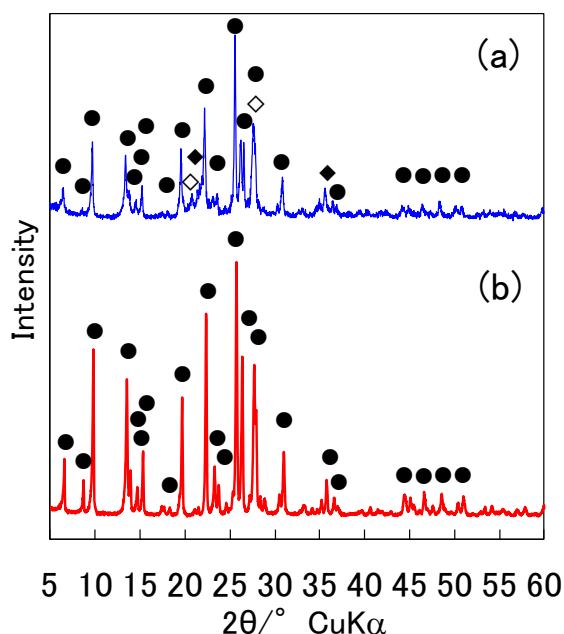


図 4.3.2 天然モルデナイト(a)および合成モルデナイト(b)の XRD パターン

●：モルデナイト，◆：石英，◇：長石

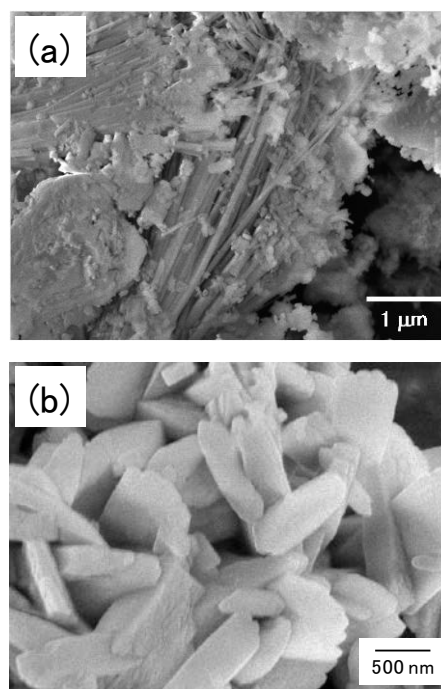


図 4.3.3 天然モルデナイト(a)および合成モルデナイト(b)の SEM 像

表 4.3.1 に本実験で用いたモルデナイトの純水中における吸着率（吸着量）を示す。2000 mg/L の Cs⁺ 濃度では、合成モルデナイト(Na⁺型)では 95.0 %，天然モルデナイトで

は 73.3 %の吸着率を示した。モルデナイト純度の高い合成モルデナイトでは、不純物を若干含む天然モルデナイトと比較して高い吸着能を有すると考えられる。過去のデータから 2000 mg/L の Cs^+ 濃度において、吸着量が減少することが明らかになっており³⁾、モルデナイト中の陽イオン交換サイトに Cs^+ がほぼ占有したと推察できる。100 mg/L の Cs^+ 濃度では、すべての試料において、ほぼ 100 %の吸着率を示し、 Cs^+ に対する高い選択性を確認した。モルデナイト中の陽イオン交換サイトに Cs^+ が 5～7 %占有したと推察できる。この Cs^+ 吸着量では、モルデナイト中の Cs^+ 選択性の高い 8 員環細孔にすべて Cs^+ が吸着したと考えられる。

表 4.3.1 純水中におけるモルデナイトの Cs^+ 吸着率（吸着量）

	初期濃度 (mg/L)	吸着率 (%)	吸着量 (mg/g)
合成モルデナイト(Na^+ 型)	2000	95.0	190.0
天然モルデナイト	2000	73.3	146.6
合成モルデナイト(Na^+ 型)	100	99.9	9.99
合成モルデナイト(NH_4^+ 型)	100	99.9	9.99
天然モルデナイト	100	99.9	9.99

図 4.3.4 に焼成後の Cs^+ 吸着天然モルデナイト(吸着量 146.6 mg/g)の XRD パターンを示す。焼成温度 850℃まではモルデナイト構造を保持し、900℃、950℃では、若干モルデナイトの回折線強度が減少した。一部のモルデナイト構造が非晶質化したと考えられる。1000℃ではモルデナイトの回折パターンが消え、石英および長石相の回折線が見られ、モルデナイトが高温安定鉱物に相変化したと考えられる。

図 4.3.5 に純水および 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。純水中では各焼成温度において 0.035 mg/L 以下の溶出を示し、 Cs^+ はほとんど溶出しないことが明らかになった。 Na^+ を過剰に含有する 0.6 M NaCl 水溶液中では、850℃まで高い溶出量を示した(850℃での Cs^+ 溶出量: 65 mg/g (Cs^+ 溶出率約 44 %))。XRD の結果は 850℃までモルデナイト構造を保持していることを示し、850℃までは 0.6 M NaCl 水溶液中の Na^+ とのイオン交換反応により、モルデナイト細孔中の Cs^+ が放出し

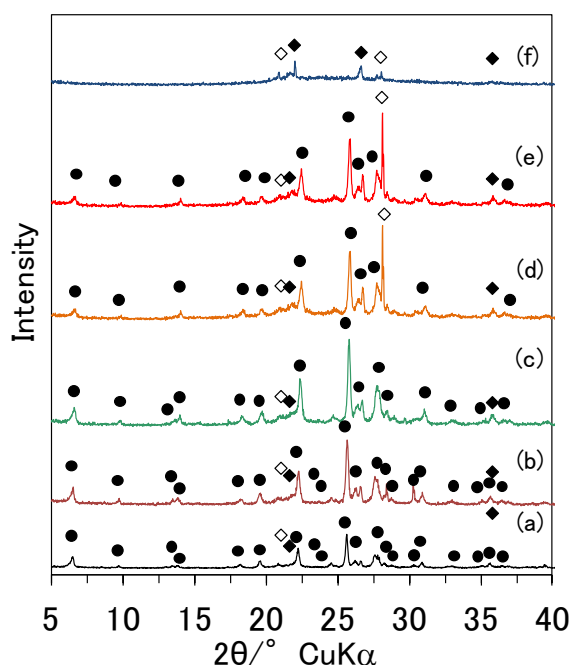


図 4.3.4 焼成後の Cs^+ 吸着天然モルデナイト(吸着量 146.6 mg/g)の XRD パターン (a) 未処理, (b) 800℃, (c) 850℃, (d) 900℃, (e) 950℃, (f) 1000℃

● : モルデナイト, ◆ : 石英, ◇ : 長石

たと考えられる。また 850℃までの Cs⁺ 溶出量の増加は、XRD パターンには見られない僅かなモルデナイトの構造の歪などによる影響が考えられる。非晶質化が進む 900℃からは Cs⁺ 溶出量が減少し、石英や長石などの高温安定鉱物に結晶化する 1000℃では 5.7 mg/L (Cs⁺ 溶出率 4 %以下)まで減少した。この結果はモルデナイトが石英や長石に相変化することで 0.6 M NaCl 水溶液中においても Cs⁺ 放出を大幅に抑制可能なことを示唆している。

図 4.3.6 に焼成後の Cs⁺ 吸着 Na⁺ 型合成モルデナイト(吸着量 10.0 mg/g)の XRD パターンを示す。焼成温度 800℃までは未処理の XRD パターンと一致し、900℃では非晶質化が進み、950℃では完全に非晶質化した。1100℃、1200℃では石英の回折線が見られた。なお、Cs⁺ 吸着量 190.0 mg/g の Na⁺ 型合成モルデナイトにおいてもほぼ同様な相変化が見られた。

図 4.3.7 に Cs⁺ を 10.0 mg/g 及び 190.0 mg/g 吸着させた合成モルデナイトの 0.6 M NaCl 水溶液中における焼成温度と Cs⁺ 溶出率の関係を示す。Na⁺ を過剰に含有する 0.6 M NaCl 水溶液中では、モルデナイト構造を保持している 800℃まで高い溶出率を示した。天然モルデナイトの溶出と同様に 0.6 M NaCl 水溶液中の Na⁺ とのイオン交換反応により、モルデナイト細孔中の Cs⁺ が放出したと考えられる。その Cs⁺ 溶出率は Cs⁺ を 10.0 mg/g (Cs⁺ 交換率約 5 %)吸着させた合成モルデナイトが 190.0 mg/L 吸着させたものと比較して低かった。この溶出率の減少は、Cs⁺ 交換率 5 %では、モルデナイト中の Cs⁺ 選択性の高い 8 員環の小さい細孔のみに Cs⁺ が吸着したためと考えられる。900℃と 1000℃では非晶質化が進むため、Cs⁺ 溶出率は減少した。1050℃においても Cs⁺ 溶出率は低く、石英へ相変化する 1100℃、1200℃においても低い Cs⁺ 溶出率を示すと考えられる。

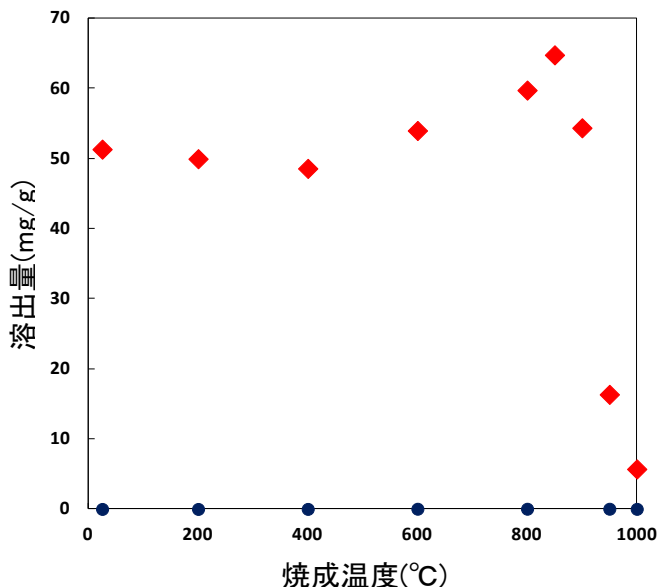


図 4.3.5 Cs⁺ 吸着天然モルデナイト(吸着量 146.6 mg/g)の純水(●)および 0.6 M NaCl 水溶液中(◆)における焼成温度と Cs⁺ 溶出量の関係

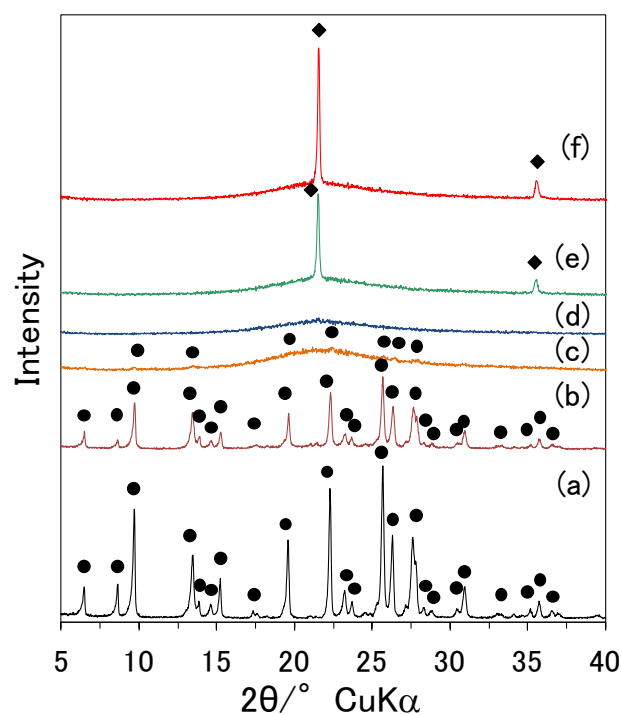


図 4.3.6 焼成後の Cs⁺ 吸着 Na⁺ 型合成モルデナイト(吸着量 10.0 mg/g)の XRD パターン (a) 未処理, (b) 800℃, (c) 900℃, (d) 1000℃, (e) 1100℃, (f) 1200℃
● : モルデナイト, ◆ : 石英.

図 4.3.8 に焼成後の Cs^+ 吸着 NH_4^+ 型合成モルデナイト(吸着量 10.0 mg/g)の XRD パターンを示す。 NH_4^+ 型合成モルデナイトは 900℃で全体的に回折線強度が減少するものの、1000℃までモルデナイト構造を保持していた。 Na^+ 型合成モルデナイト(図 4.3.7)と比較すると高温での安定性が高い。また未処理と比較して一部の回折線が高角度側に僅かにシフトしており構造の収縮が示唆された。1100℃, 1200℃ではモルデナイトの回折パターンは見られず、モルデナイトが非晶質化したことを示した。

図 4.3.9 に Cs^+ を 10.0 mg/g 吸着させた NH_4^+ 型および Na^+ 型合成モルデナイトの 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。 NH_4^+ 型合成モルデナイトは 400℃まで Na^+ 型とほぼ同様の溶出量を示した。しかし 600℃で溶出量が増加し、800℃では 9.7 mg/g の溶出(Cs^+ 溶出率 95%以上)を示した。この原因は、 NH_4^+ 型合成モルデナイトからの NH_3 の脱離による

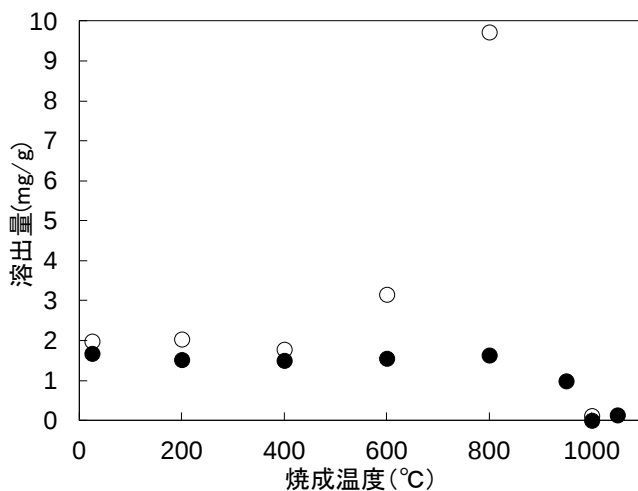


図 4.3.9 Cs^+ を 10.0 mg/g 吸着させた NH_4^+ 型及び Na^+ 型合成モルデナイトと 0.6 M NaCl 水溶液中における焼成温度と Cs^+ 溶出量の関係 ○ : NH_4^+ 型, ● : Na^+ 型

H^+ 型へのイオ

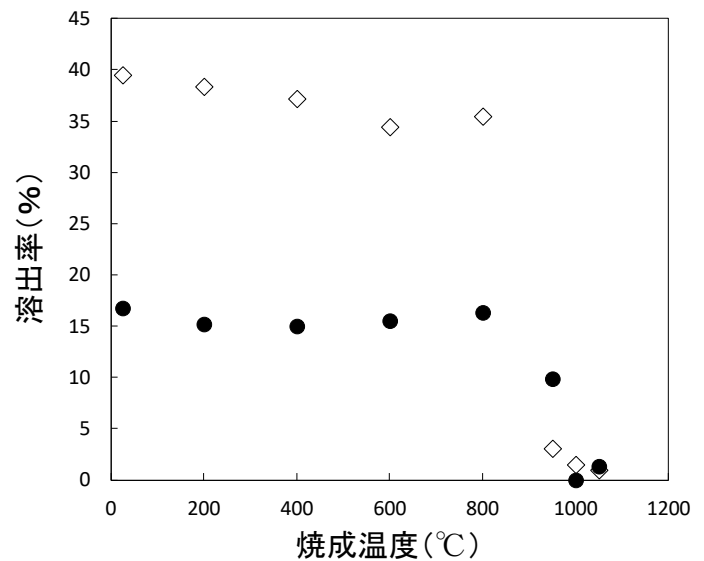


図 4.3.7 Cs^+ 吸着合成モルデナイトの 0.6 M NaCl 水溶液中における焼成温度と Cs^+ 溶出率の関係 (吸着量: ● 10.0 mg/g, ◇ 146.6 mg/g.)

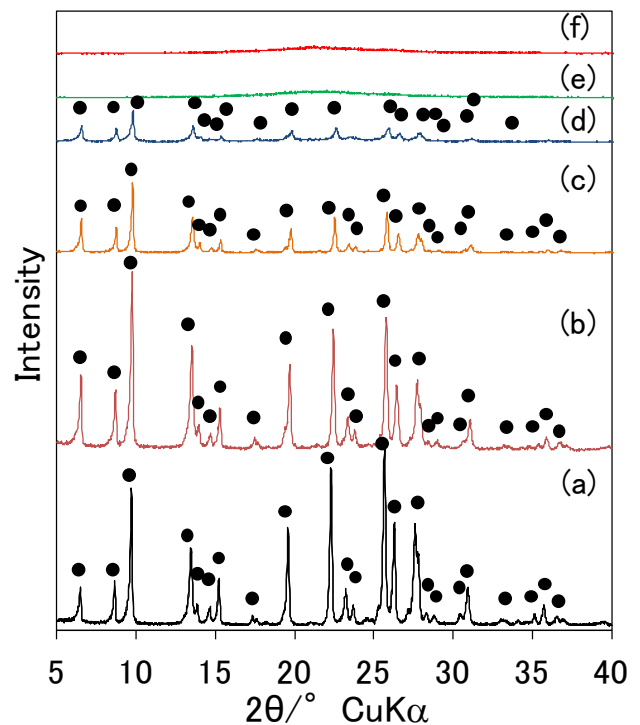


図 4.3.8 焼成後の Cs^+ 吸着 NH_4^+ 型合成モルデナイト(吸着量 10.0 mg/g)の XRD パターン (a) 未処理, (b) 800℃, (c) 900℃ (d) 1000℃, (e) 1100℃, (f) 1200℃ ● : モルデナイト.

ン種の変化や構造の収縮が関係していると考えられる。全体的に回折線強度が減少し、一部が非晶質化したと考えられる 1000℃では, Cs⁺溶出量が 0.12 mg/g (Cs⁺溶出率 1.2%) と大幅に減少した。しかし石英に結晶化した Na⁺型と比較して高い値であった。

図 4.3.10, 図 4.3.11, 図 4.3.12, 図 4.3.13, 図 4.3.14 に Cs⁺を 10 mg/g 吸着させたカチオン種の異なる天然モルデナイト(Na⁺型, NH₄⁺型, K⁺型, Mg²⁺型, Ca²⁺型)の XRD パターンをそれぞれ示す。K⁺型では 950℃で, その他のカチオン種では 900℃で,モルデナイトの回折線が低くなり非晶質化が進むことが分かった。1000℃以上ではいずれのカチオン種も石英, 長石相へ結晶化することが明らかになった。

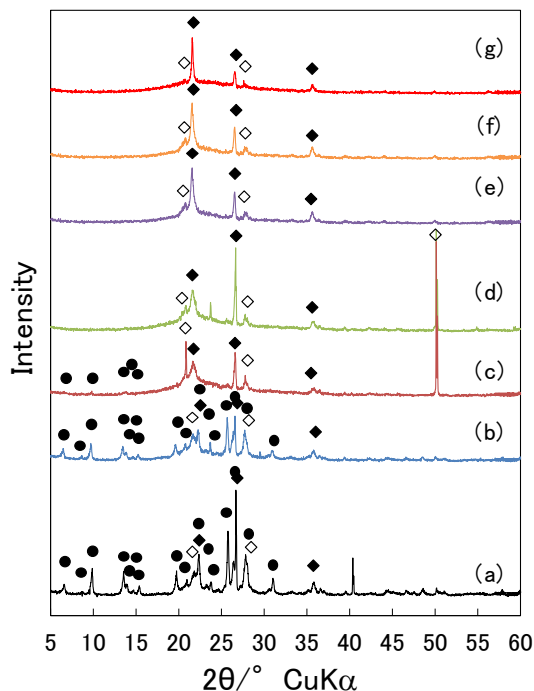


図 4.3.10 焼成後の Cs⁺吸着 Na⁺型天然モルデナイト XRD パターン (a) 800℃, (b) 850℃ (c) 900℃, (d) 950℃, (e) 1000℃, (f) 1100℃, (g) 1200℃
● : モルデナイト, ◆ : 石英, ◇ : 長石.

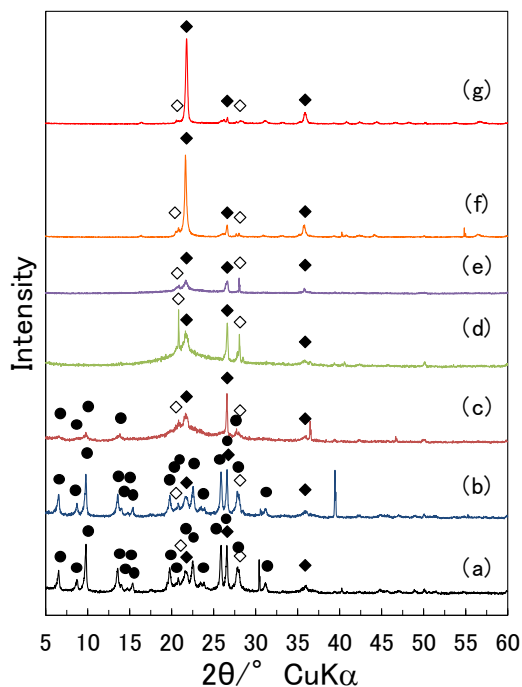


図 4.3.11 焼成後の Cs⁺吸着 NH₄⁺型天然モルデナイトの XRD パターン (a) 800℃, (b) 850℃ (c) 900℃, (d) 950℃, (e) 1000℃, (f) 1100℃, (g) 1200℃
● : モルデナイト, ◆ : 石英, ◇ : 長石.

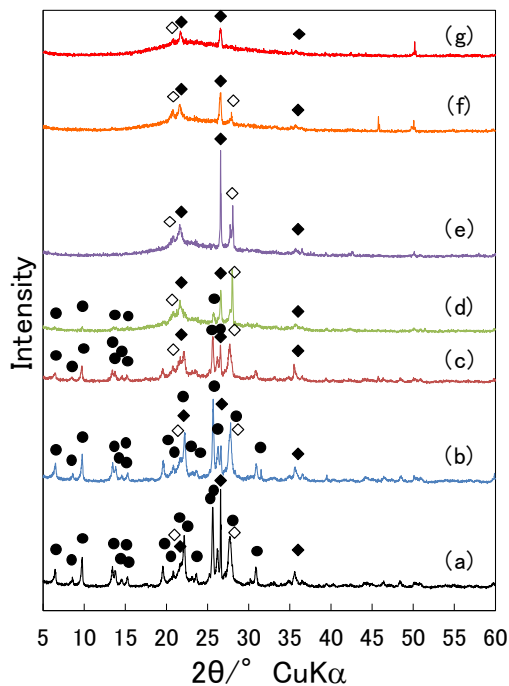


図 4.3.12 焼成後の Cs⁺吸着 K⁺型天然モルデナイトの XRD パターン (a) 800℃, (b) 850℃, (c) 900℃, (d) 950℃, (e) 1000℃, (f) 1100℃, (g) 1200℃
● : モルデナイト, ◆ : 石英, ◇ : 長石.

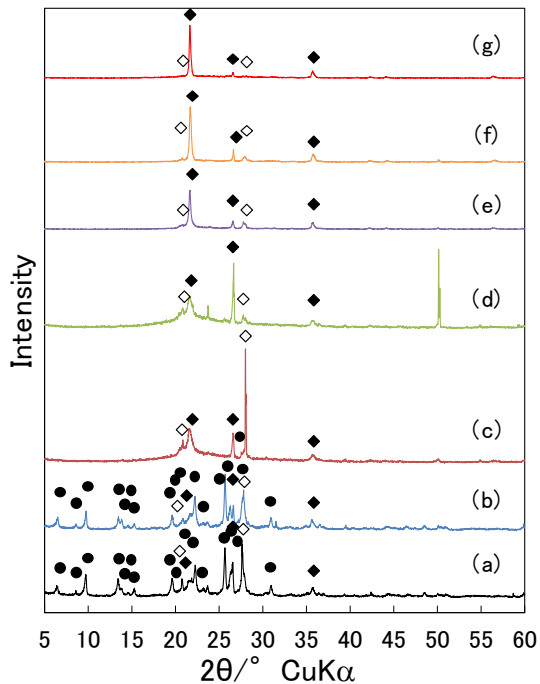


図 4.3.13 焼成後の Cs^+ 吸着 Mg^{2+} 型天然モルデナイトの XRD パターン (a) 800°C, (b) 850°C, (c) 900°C, (d) 950°C, (e) 1000°C, (f) 1100°C, (g) 1200°C
● : モルデナイト, ◆ : 石英, ◇ : 長石.

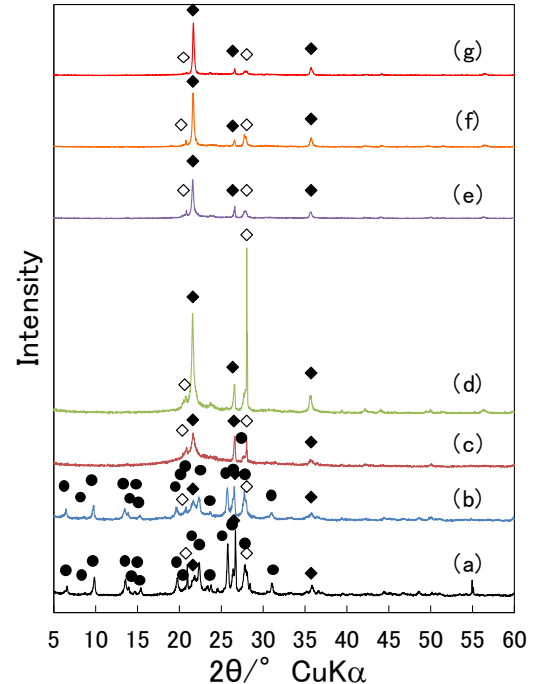


図 4.3.14 焼成後の Cs^+ 吸着 Ca^{2+} 型天然モルデナイトの XRD パターン (a) 800°C, (b) 850°C, (c) 900°C, (d) 950°C, (e) 1000°C, (f) 1100°C, (g) 1200°C
● : モルデナイト, ◆ : 石英, ◇ : 長石.

図 4.3.15 に Cs^+ を 10.0 mg/g 吸着させたカチオン種の異なる天然モルデナイトの 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°C で 1.3 mg/g の溶出量 (溶出率 13%) を示した。146.6 mg/g 吸着させた試料 (図 4.3.5) と比較して大幅に溶出率が減少しており、合成モルデナイトの結果と同様に Cs^+ 選択性の高い 8 員環の小さい細孔に選択的に吸着されたことによる影響が考えられる。その他のカチオン種では 0.2 % 以下の溶出であり、モルデナイト中に Cs^+ が安定に保持されてい

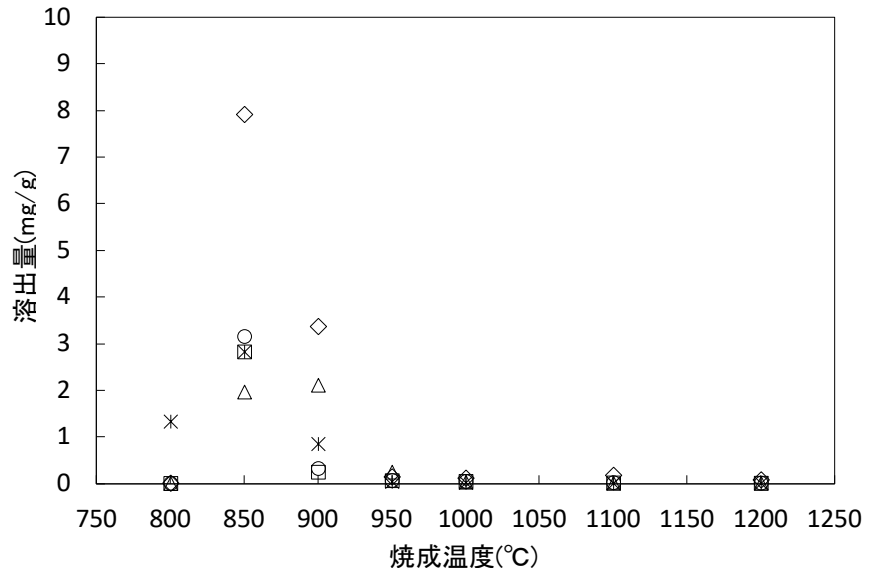


図 4.3.15 Cs^+ を 10.0 mg/g 吸着させたカチオン種の異なる天然モルデナイトの 0.6 M NaCl 水溶液中における焼成温度と Cs^+ 溶出量の関係

* : Na^+ 型, ◇ : NH_4^+ 型, △ : K^+ 型, ○ : Ca^{2+} , □ : Mg^{2+} .

その他のカチオン種では 0.2 % 以下の溶出であり、モルデナイト中に 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°C と 900°C で、その他のカチオン種では 850°C 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。特に NH_4^+ 型では合成モルデナイトの時と同様に高い値を示した(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 $950^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 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°C における Cs^+ 溶出量は 0.012 mg/g (Cs^+ 溶出率 0.12%) であった。

4. 3. 5 実施研究のまとめ

本研究では焼成したカチオン種の異なる天然モルデナイトおよび合成モルデナイトからの Cs^+ の溶出挙動を調べ、 Cs^+ の脱着や不溶出化に適したカチオン種や焼成温度の検討を行った。その結果、 NH_4^+ 型モルデナイトが非晶質化する前の焼成温度で他のカチオン種のモルデナイトと比較して Cs^+ を脱着する傾向が見られた。また石英や長石相に相変化する 1000°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。 Cs^+ 吸着量が異なるモルデナイトの溶出実験では、低濃度の Cs^+ を吸着させた試料において低い Cs^+ 溶出率を示すことが明らかになった。カチオン種の異なる天然モルデナイトでは、低濃度域(吸着量 10 mg/g)において、 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。本研究により、モルデナイト中の Cs^+ の脱着や不溶出化に適したカチオン種と焼成温度条件が明らかになった。低濃度の放射性 Cs^+ を吸着したモルデナイトからの脱着後の取扱い可能な範囲における濃縮による減容化や、放射性 Cs^+ を含むモルデナイトの長期安定化方法として利用が期待できる。

4. 3. 6 今後の課題

本研究によりカチオン種の異なるモルデナイトの焼成温度と Cs^+ 溶出に関する基礎データを収集することができた。その結果から、 Cs^+ の脱着や不溶出化に適したカチオン種と焼成温度条件を明らかにした。今後は、詳細な Cs^+ 脱着メカニズムの解明や不溶出化メカニズムの解明を行うと共に、汚染水処理に用いられている他のゼオライト種に関する同様の評価および Sr^{2+} に関するデータを収集する。またゼオライトのセメント固化、ガラス固化およびアパタイト固化など更なる安定性向上に向けた固定化方法の開発に取り組む。

4. 3. 7 参考文献

- 1) 山岸功, 三村均, 出光一哉 (2012) 福島第一原子力発電所高汚染水の処理処分の課題, 日本原子力学会誌 特集記事, 54(3), 166-170.
- 2) 伊藤健一, 宮原英隆, 氏家亨, 武島俊達, 横山信吾, 中田弘太郎, 永野哲志, 佐藤努, 八田珠郎, 山田裕久 (2012) 湿式分級洗浄および天然鉱物等による農地土壌等に含まれる放射性セシウム除去方法の実践的検討, 日本原子力学会誌, 11(4), 255-271.
- 3) 放射性物質の除去・回収技術のためのデータベース (READS) (2011), (独) 物質・材

料研究機構マテリアルデータベースサイト(MatNavi) <http://nits.nims.go.jp>.

- 4) 渡辺雄二郎, (2011) ゼオライトの性能と放射性物質の除去技術, 無機マテリアル学会 第21回講習会テキスト, 21, 49-59.
- 5) 福島第一原子力発電所内汚染水処理技術のための基礎データ収集 (2011) 日本原子学会ホームページ <http://www.nuce-aesj.org/doku.php?id=projects:clwt:start>.
- 6) セシウムをどうする 福島原発事故除染のための基礎知識 (2012), 小松優監修, 日本イオン交換学会編, 日刊工業新聞社 125-140
- 7) 無機材料必須300 (2008), 守吉佑介編, 三共出版 182-183.

4.4 アモルファス系吸着剤の検討

4.4.1 研究報告の概要

福島県の土壌における放射性Csの吸着は、微細な層状粘土鉱物に吸着しているとされている。その一方で、福島県の表層土壌には、安達太良山等阿武隈山地の火山に由来する火山灰が降り積もった地域があり、火山灰土壌の風化に伴って生成するアロフェンやイモゴライトといった非晶質物質および低結晶性鉱物が存在している可能性がある。アロフェン・イモゴライトの中空構造の内側に存在するSi-OH結合は、乖離することによってCsが吸着されるサイトが存在する。また土壌の表層では、鉱物の風化によって生成する準安定相の非晶質物質が存在している可能性もある。そして合成物としても、非晶質アルミニウムケイ酸塩によるCs吸着剤の開発もなされている。上記のように、放射性Csと非晶質物質とは必ずしも関係がないとは言えない。それゆえ本研究では、福島県の土壌における非晶質物質と放射性セシウムの吸脱着における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。今回の実施研究では、粒子サイズごとにおける非晶質物質および有機物の割合と、これらにおけるCs吸着量についての検討を行った。

4.4.2 実施報告の背景・目的

福島県の土壌において、放射性Csは粘土鉱物、中でも層状ケイ酸塩鉱物の雲母類の風化によって形成されるフレイド・エッジ・サイトに強く吸着されていると考えられている。その一方で、福島県では、安達太良山などの阿武隈山地の火山の噴火に起因する火山灰が降り積もり、火山灰が風化したものが土壌となっている場所も存在する¹⁾ (図4.4.1)。火山灰の風化によってできた土壌には、アロフェンやイモゴライトの非晶質物質や低結晶性鉱物が含まれていることが多いが、これらの物質は反応性が高く、吸着特性に優れている可能性がある²⁾。アロフェン・イモゴライトは、層状ケイ酸塩鉱物ではないため四面体シートは存在しないが、中空構造の内側にはSi-OH基が突き出ており、これが解離すれば負電荷を発生させCsがある程度強い力で吸着される可能性があることから、これらの物質の内側がCsの吸着サイトとして存在する可能性がある³⁾。

またこの2年間に、様々な除染技術が開発されているが、化学処理(薬液処理)においては、シュウ酸を用いた効率的なCs溶出法が開発されている⁴⁾。シュウ酸は土壌における非晶質物質の定量の際に用いられる試薬であることから鑑みると、シュウ酸によってCsの溶出率が高い土壌は、非晶質物質を多く含む可能性もある。そして現在では、非晶質アルミニウムケイ酸塩によるCs吸着剤も開発されている⁵⁾。このハスクレイという名称の非晶質アルミニウムケイ酸塩は、Csの吸着剤として広く用いられている天然ゼオライトよりも、Cs吸着量が多くかつ吸着速度も大きい。土壌の表層は、風化が進んでおり、その風化過程では土壌中の鉱物が溶解・析出することにより準安定相の非晶質物質が生成し、非晶質物質が多く含まれている可能性は高く、非晶質物質が現在の福島県の土壌におけるCsの吸着の一つの因子となっている可能性は捨てることができない。

その一方で、過去においてアロフェンに関するCsの吸着実験が行われている。津村らは、アロフェンはカオリナイトよりも多くのCsを固定態として吸着すること、アロフェンおよびイモゴライトの含量が高い黒ボク土である盛岡土壌を薄層クロマトグラフィーの担体とし酢酸アンモニウム水溶液でCsを展開した場合には一部のCsは固定態として原点付近に強く残ること、同じ薄層プレートでCsを0.5M HClで展開すると固定反応は見られないことを示している⁶⁾。この結果について、山口らはアロフェンおよびイモゴライトは、0.5 M HCl程度の酸により溶解される

ことから、この黒ボク土中でCsをある程度強く吸着していたのは（酢酸アンモニウムで抽出されない形態でCsを吸着していたのは）アロフェンおよびイモゴライトである可能性があるとされている⁷⁾。それ以外にもいくつかのアロフェンのCs吸着に関しての実験が行われているが、非放射性の安定Csを大量に添加したりなど、今回の放射性Csを含む土壌のように、ごく微量の放射性セシウムのアロフェン・イモゴライトへの吸着に関する検討は行われていない。そしてこのアロフェン・イモゴライトのCs吸着に関する知見は、これらの物質を多量に含む黒ボク土から放射性Csを除去する際に、重要になるとされている。

以上の背景から、最終的には以下の4点を明らかにする必要があると考えられる。

- ① アロフェン・イモゴライトおよび非晶質ケイ酸塩や水酸化鉄などのCs吸脱着性能の把握
- ② 福島県の土壌における非晶質物質の定量
- ③ 福島県の土壌における非晶質物質におけるCs吸着量
- ④ 福島県の土壌における非晶質物質からのCs脱離の可能性

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

今回の試験では、その取り掛かりとして、まずは福島県の土壌における非晶質物質の定量とCs吸着について大まかに把握する検討を行った。



図 4.4.1 福島県浪江町における火山灰風化土壌

4.4.3 試験方法

今回の試験では、福島県伊達市にて採取した土壌を用いた。各粒子サイズにおける非晶質物質の定量を行うため、まずは土壌の分級を行った。

土壌の分級は、はじめに葉や根など植物に起因するものを取り除いた後、約1kgの土壌に約5Lの純水を加え、攪拌機により400rpmの速さで1時間攪拌する。静置後、 $64\mu\text{m}$ 以上と以下に分ける。この操作については、全部で5回行い、合計で約5kgの土壌を処理した。次に $64\mu\text{m}$ 以上の粒子においては、 60°C にて乾燥させ、乾燥後の試料を篩によって $2800\mu\text{m}$ 以上、 $2000\sim 2800\mu\text{m}$ 、 $1000\sim 2000\mu\text{m}$ 、 $500\sim 1000\mu\text{m}$ 、 $250\sim 500\mu\text{m}$ 、 $100\sim 250\mu\text{m}$ 、 $64\sim 100\mu\text{m}$ に分級した。また $64\mu\text{m}$ 未満の粒子については、水ひにより、 $32\sim 64\mu\text{m}$ 、 $16\sim 32\mu\text{m}$ 、 $8\sim 16\mu\text{m}$ 、 $4\sim 8\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 未満に分級した後、 60°C にて乾燥した(表4.4.1)。乾燥後、それぞれの重量を測定した後、ゲルマニウム半導体検出器を用いた放射能測定を行った。

次に非晶質の定量化を目的として、以下のような手順で溶出実験を行った。分級した試料のうち、 $8\sim 16\mu\text{m}$ 、 $16\sim 32\mu\text{m}$ 、 $32\sim 64\mu\text{m}$ 、 $64\sim 100\mu\text{m}$ 、 $100\sim 250\mu\text{m}$ 、 $250\sim 500\mu\text{m}$ 、 $500\sim 1000\mu\text{m}$ について、 100°C で乾燥を行い、乾燥重量として1gを量り取り、溶出実験用の試料とした。土壌における選択溶解法の手順としては、一般的にシュウ酸で非晶質分を溶解させる前に、過酸化水素水を用いて有機物を除去しているのので、今回も過酸化水素水にて有機物を除去後、シュウ酸にての溶解を行った。それゆえ、今回Cs溶出量の算定では、非晶質物質だけでなく有機物も含まれていることには注意が必要である。

溶出実験においては、1gの試料に10%の過酸化水素水100mLを加え 90°C で12時間反応させた。反応後3000rpmの速度にて遠心分離を行い、上澄みを取り除いた後、100mLの純水を加え攪拌し、再度遠心分離を用いて洗浄を行った。この純水を加えての洗浄は計2回行った。次に洗浄後の試料に1Nのシュウ酸を100mL加え 90°C で12時間反応させた。反応終了後は、過酸化水素水を用いた際と同様に、遠心分離にて上澄みを取り除いた後、2回純水を用いて洗浄を行った。洗浄後の試料は、 100°C で乾燥させた後、試料重量を測定するとともに、ゲルマニウム半導体検出器を用いた放射能測定を行った。

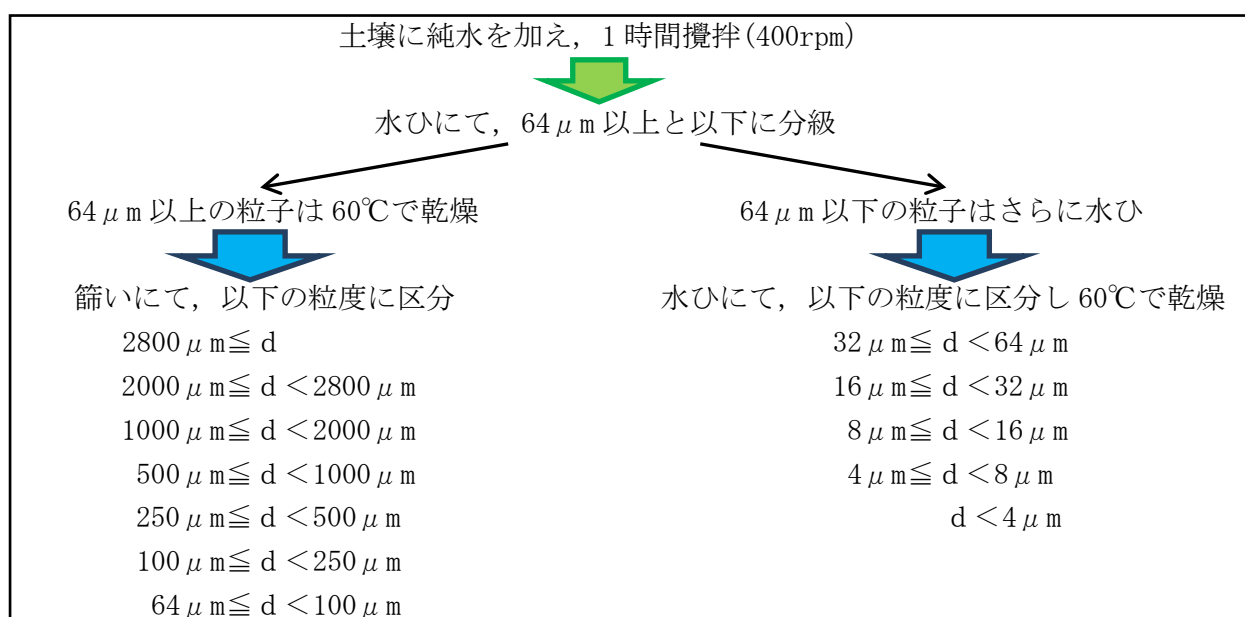


表 4.4.1 試料分級のフローチャート

4.4.4 実施研究の結果

4.4.4.1 分級試料の放射能濃度

分級によって分画した各粒子サイズにおける放射能濃度、放射エネルギー、重量を表 4.4.2 に、放射能濃度と放射エネルギーをグラフ化したものを図 4.4.2 に示す。グラフから明らかなように、粒子サイズが小さくなるにつれて、放射能濃度が高くなる傾向を示していた。粒子サイズにおいて、 $d < 4$ と $8 \leq d < 16$ 、 $8 \leq d < 16$ と $32 \leq d < 64$ とをそれぞれにおいて放射能濃度を比較すると、粒子が小さい方の放射能濃度が約 2 倍高くなっている。粒子サイズが 4 倍になると、比表面積も 4 倍になることを考慮すると、比表面積の大きさと放射能濃度は必ずしも比例関係にないことになる。サイズごとの粉末 X 線回折による鉱物の同定を行っていないため詳細な議論はできないが、比表面積が増えることによって、それに比例して Cs の吸着サイトが増加するとは必ずしも言えないことを示している。また今回用いた土壌は、全体として 11770 Bq/kg であり、除染の対象として捉える必要のある試料であった。

また各粒子サイズにおける放射能濃度と重量を乗じた放射エネルギーは、 $250 \mu\text{m}$ から $2000 \mu\text{m}$ の範囲において 10000 Bq を超えており、この範囲に多く分布している。このことは、粒子が小さいサイズを対象として、溶脱処理等の減容化を図ればよいとは言えないことを示唆している。

上記の結果をもとに、処理後の土壌の取り扱いが安易な湿式分級によって、どの粒子サイズで分画すればよいかの検討を行うため、各粒子サイズにて分級を行った際、篩に残った分画と篩を通過した分画の放射能濃度、篩を通過した土壌において基準値まで下げるのに必要な Cs 除去率、そして篩を通過した重量を表 4.4.3 に示す。例えば、基準値として 5000 Bq/kg 以下にすることが求められる際には、湿式法による篩を用いた分級にて、 $2000 \mu\text{m}$ 以上はそのまま埋戻し、 $2000 \mu\text{m}$ 以下の中でも、20 万 Bq/kg を超える $100 \mu\text{m}$ 以下は水ひにて上澄みを回収処理、 $100 \sim 2000 \mu\text{m}$ サイズの試料について、表面研磨や薬液処理を行う等の除染方法が提案される資料となる。

粒子サイズ(d) (μm)	放射能濃度(Bq/kg)	放射エネルギー (Bq)	重量(g)
$d < 4$	758824	774	1.02
$4 \leq d < 8$	384580	14	0.04
$8 \leq d < 16$	411088	5801	14.11
$16 \leq d < 32$	245404	1898	7.74
$32 \leq d < 64$	227535	2484	10.92
$64 \leq d < 100$	47826	231	4.83
$100 \leq d < 250$	26356	2808	106.54
$250 \leq d < 500$	24482	10400	424.80
$500 \leq d < 1000$	10179	10350	1016.84
$1000 \leq d < 2000$	12468	13884	1113.55
$2000 \leq d < 2800$	3806	1508	396.26
$2800 \leq d$	831	1040	1251.28
合計		51193	4347.92

土壌全体の放射能濃度：11770 Bq/kg

表 4.4.2 各粒子サイズにおける放射能濃度と放射エネルギーおよび重量

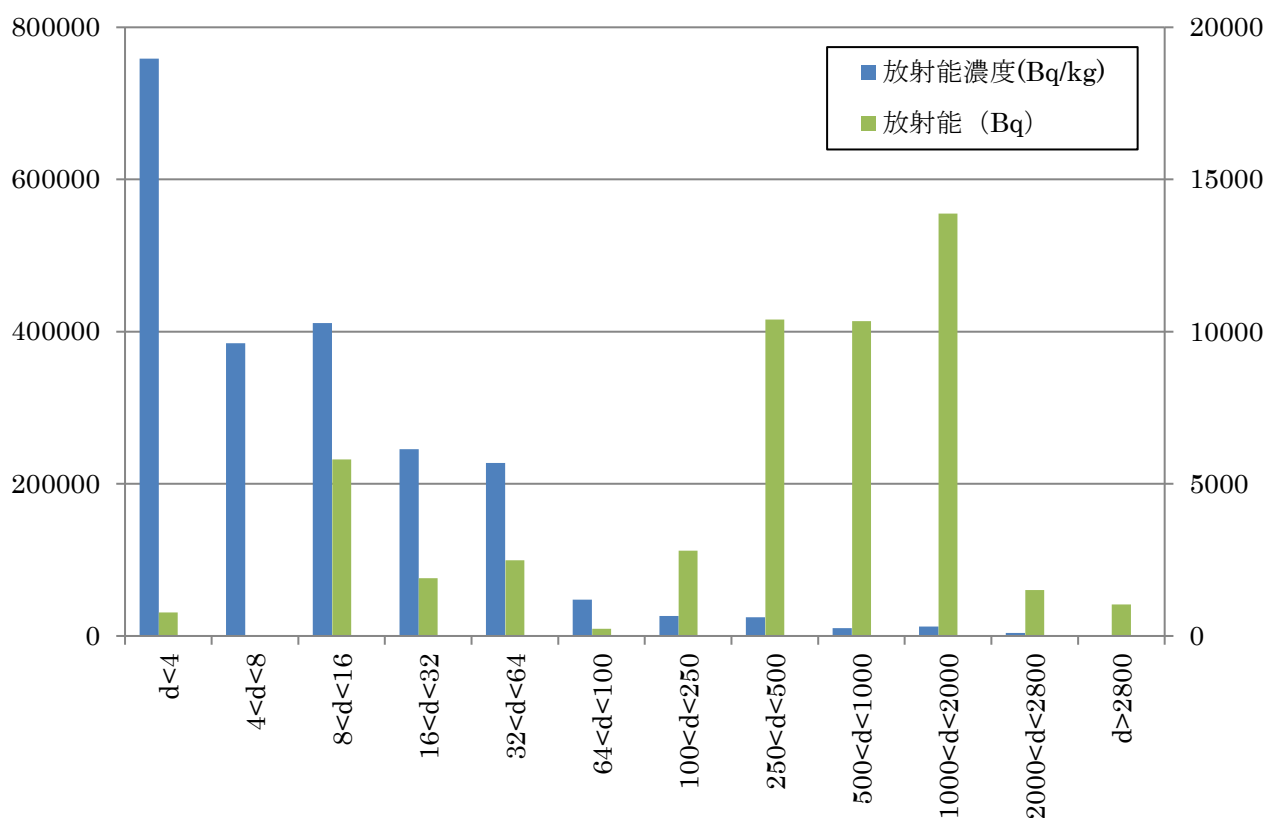


図 4.4.2 各粒子サイズにおける放射能濃度と放射能量

粒子サイズ(d) (μm)	放射能濃度(Bq/kg)		目標 Cs 除去率(%)		x<d の重量割合(%) (処理土壌割合)
	x≥d	x<d	基準 8000Bq/kg	基準 5000Bq/kg	
4	11599	758824	98.9	99.3	0.02
8	11596	745928	98.9	99.3	0.02
16	10295	434408	98.2	98.8	0.35
32	9874	370573	97.8	98.7	0.53
64	9323	324403	97.5	98.5	0.78
100	9280	289841	97.2	98.3	0.89
250	8847	96499	91.7	94.8	3.34
500	7089	42827	81.3	88.3	13.11
1000	5951	21906	63.5	77.2	36.50
2000	1547	18014	55.6	72.2	62.11
2800	831	16196	50.6	69.1	71.22

表 4.4.3 分級による目標 Cs 除去率と処理量

4.4.4.2 分級試料の非晶質物質含有率とCs溶脱率

各粒子サイズにおいて、過酸化水素処理およびシュウ酸処理を行った後の試料の、重量減少率と放射能濃度を表4.4.4に示す。重量減少率は、粒子サイズが $64\mu\text{m}$ 以下では約半分が減少していたが、 $64\mu\text{m}$ 以上では、10～20wt%程度の減少率であった。それに対し、放射能濃度減少率は、粒子サイズが $100\mu\text{m}$ 以下では50～60%であるが、 $100\sim1000\mu\text{m}$ 以下の粒子においては、40～50%のCsが溶脱していることが明らかとなった。 $64\mu\text{m}$ 以下の粒子においては、重量減少率から非晶質物質と有機物(以下非晶質物質等とする)が相当量含まれていることが示唆された。また非晶質物質等の重量減少率に対し、放射能濃度減少率がほぼ同じ程度かやや上であることから、非晶質物質等におけるCsの吸着が相当量あることが明らかとなった。

そして $64\mu\text{m}$ 以上の粒子において、重量減少率は20wt%以下と小さいが、放射能濃度減少率は40～50%とかなり高い値を示した。このことは、一事例であるものの、粒子サイズの大きい鉱物の表面に、非晶質物質等を含む微細な粒子が付着しており、鉱物表面を覆った非晶質物質等を溶解させることによって放射能濃度を減少させることが可能であることが明らかとなった。

粒子サイズ	重量減少率(wt%)	放射能濃度減少率(%)
$8\leq d<16$	47	52
$16\leq d<32$	40	58
$32\leq d<64$	49	52
$64\leq d<100$	19	50
$100\leq d<250$	20	48
$250\leq d<500$	14	40
$500\leq d<1000$	9	42

表 4.4.4. 各粒子サイズにおける溶脱処理後の重量減少率および放射能濃度減少率

4.4.5 実施研究のまとめ

今回の実施研究では、粒子サイズごとにおける非晶質物質および有機物(以下非晶質物質等と示す)の割合と、非晶質物質等におけるCs吸着量についての検討を行った。非晶質物質等の割合およびCs吸着量の検討に用いられた試料調整において、粒子サイズごとの放射能濃度、放射能量を検討したところ、粒子サイズが小さくなるにつれ放射能濃度が高くなることが確認されるとともに、放射能量が多い粒子サイズは $250\sim2000\mu\text{m}$ であり、放射能濃度を減少させるための減容化処理の対象粒子は、必ずしも放射能濃度が高い微粒子ではないことが明らかとなった。また粒子サイズごとにおける、過酸化水素水処理およびシュウ酸処理による、非晶質物質等の溶解とCs溶脱率を測定したところ、 $100\mu\text{m}$ 未満の粒子においては、乾燥重量に対し約50%程度の重量が減少し、それに伴い約50%程度のCsが溶脱していた。そして $100\mu\text{m}$ 以上の粒子においては、重量減少は10～20wt%程度であったものの、Csは40～50%溶脱しており、鉱物粒子の表面に付着した非晶質物質等が溶解したものであることがわかった。以上の結果より、今回検討を行った土壌においては、相当量のCsが非晶質物質および有機物に吸着されていることが明らかとなった。

4.4.6 今後の課題

今回の検討では、福島県内の汚染土壌を用いたものの、深さ方向には注意をしておらず、10 cm 程度の深さまでの土壌を対象としている。実際には、表層 2~3 cm 程度に Cs が存在している可能性が高いので、試料採取時において表層から 1 cm ずつ採取するなど、深さ方向の情報を含めた検討が必要である。また非晶質物質における Cs 吸着は、層状粘土鉱物におけるフレイド・エッジ・サイトと比べて、吸着の程度としては弱いとされている。それゆえ、合成試料を用いるなどして、吸着させた Cs の脱着特性についても検討を行い、土壌中の非晶質物質における Cs 吸着の影響を総合的に検討することが必要とされる。

4.4.7 参考文献

- 1) 三枝正彦, 松山信彦, 阿部篤郎 (1993) 東北地方におけるアロフェン質黒ボク土と非アロフェン質黒ボク土の分布. 日本土壌肥科学雑誌, 64, 423-430
- 2) 鈴木正哉 (2012) アロフェン・イモゴライトの合成と応用, 粘土科学, 50, 81-87.
- 3) 粘土ハンドブック第3版 (2009) pp88-92. 技報堂出版.
- 4) 平成 23 年度「除染技術実証試験事業」概要 (2012) 原子力委員会, 18-19,
<http://www.aec.go.jp/jicst/NC/iinkai/teirei/siryo2012/siryo07/siryo1-2.pdf> (平成 25 年 2 月 21 日アクセス)
- 5) 末益匠, 鈴木正哉, 犬飼恵一, 前田雅喜, 月村勝宏, 片元勉 (2011) Cs 吸着能を持つ非晶質アルミニウムケイ酸塩の開発とその吸着特性, 粘土科学討論会講演要旨集第 55 号, 80-81.
- 6) 津村昭人, 駒村美佐子, 小林宏信 (1984) 土壌及び土壌-植物系における放射性ストロンチウムとセシウムの挙動に関する研究, 農業技術研究所報告B, 36, 57-113.
- 7) 山口紀子, 高田裕介, 林健太郎, 石川寛, 倉俣正人, 江口定夫, 吉川省子, 坂口敦, 朝田景, 和穎朗太, 牧野知之, 赤羽幾子, 平舘俊太郎 (2012) 土壌-植物系における放射性セシウムの挙動とその変動要因, 農業環境技術研究所報告, 31, 75-129.

5 粘土鉱物への Cs 吸着の理論的アプローチ

5.1 分子動力学法計算による検討

5.1.1. 研究報告の概要

分子動力学法は有効な原子間相互作用モデルとともに、コンピュータにおいてナノ構造を具体化できる定量的に有効なツールになりうるものであり、マクロ物性とのつながりや、実験結果の高度な解析に欠かせないものになりつつある。我々は独自に開発してきた分子動力学法コードと原子間相互作用モデルを用い、粘土鉱物と Cs イオンのかかわりを様々なナノスケール構造で検討を行う。Na 型スメクタイトの層間や端面での無限希薄濃度の Cs イオンの吸着位置・構造とエネルギー、自己拡散係数などである。また、観測・実験ではほとんど得ることのできない粘土鉱物の各種の欠陥構造について Cs イオンの吸着とのかかわりにおいて検討している。

5.1.2 研究報告の背景・目的

古典力学に基づく分子動力学法計算は、有効な原子・分子間相互作用モデルが得られる場合には、実験や電子状態計算と協力することにより、きわめて有効な研究成果を得ることのできる手法である。河村らはスメクタイトをはじめ様々な粘土鉱物－水系について、分子動力学法を有効に適用してきた（たとえば、Nakano et al. 2003、Sato et al. 2012 など）。本研究では、スメクタイトや雲母粘土鉱物などを想定し、それらと少量・微量の Cs+イオンを含む水溶液からなる系を構成し、鉱物と Cs+イオンのかかわりを、いくつかの構造モデルを初期構造として、時間発展あるいは定常状態を作成して、その構造と物性などを調べ、Cs イオンの粘土鉱物への吸着形態の探索をおこなった。

地表付近におけるスメクタイトの膨潤性は温度湿度環境その場 X 線回折で調べられている（図 5.1.1）（Morodome and Kawamura, 2011）。Na 型スメクタイトの場合には相対湿度 $R_h=31\%$ まではほとんど水分を含んでおらず、層間距離は $10\text{ \AA}$ 以下である（非水和状態、無水）。漸移的な湿度領域を経て、 $R_h=40\%$ から 70% までは層間距離は $12\text{ \AA}$ から $13\text{ \AA}$ へゆるやかに増加し、1 分子層膨潤状態になっている。 $R_h=70\%$ を超えると層間距離は急激に増大し $15\text{ \AA}$ 程度になり、 $R_h=99\%$ で $15.6\text{ \AA}$ になるまで 2 分子層膨潤状態となる。地表付近の水に不飽和な環境を考えると、Na 型スメクタイトは 1 分子層あるいは 2 分子層膨潤状態を考えればよい。また降雨などにより飽和すると 3 分子層膨潤状態あるいはそれ以上となる。

本研究では主として 2 種類の構造系を扱う。すなわち、バイデライト分子（無限）一層間水系およびバイデライト端面の構造設計である。これらの系に純水あるいは塩水を接触させて、そこに含まれる Cs イオンの挙動を調べる。

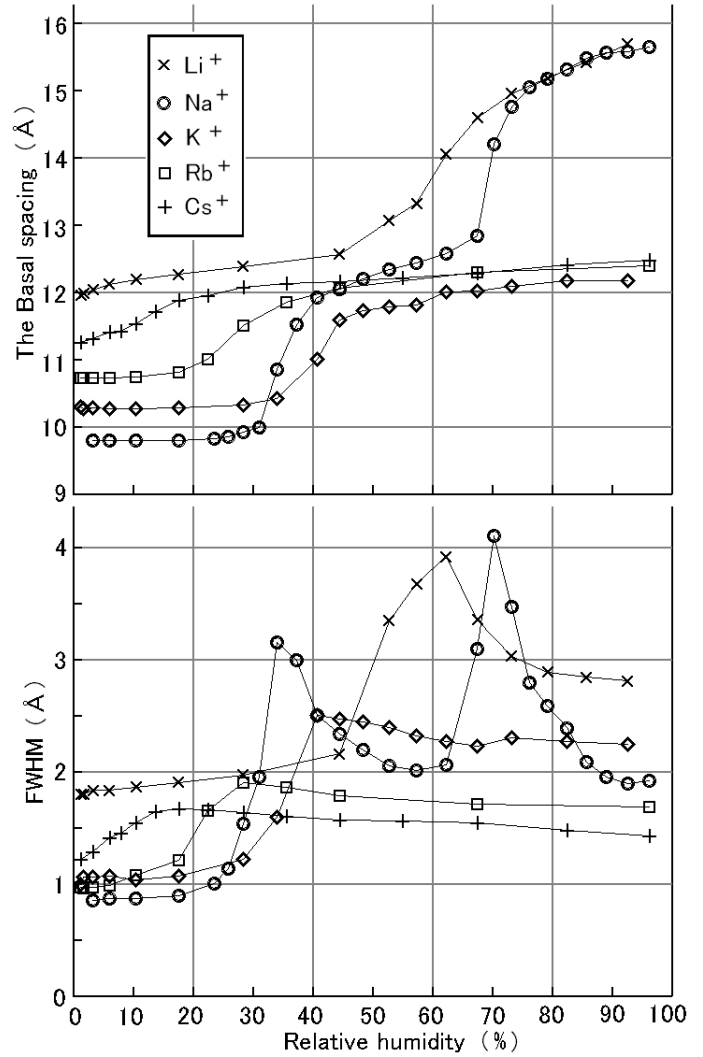


図 5.1.1
アルカリスメクタイト (kunipia F) の
相対湿度に対する相関距離 (上) と、
(001) ピークの半値幅 (下) (Morodome
and Kawamura, 2011)

5.1.3 試験方法 (実験手順など)

有効原子間相互作用モデルはわれわれが雲母やスメクタイトを中心に種々の粘土鉱物やゼオライト、あるいは酸化物材料、熔融体などに適用してきたものを用いる (Nakano et al. 2003、河村、2006)。モデル関数は 2 体中心力項と 3 体力項からなる。2 体中心力項は、静電相互作用、分子間力、近接反発項、および共有結合の動径部分を含み、次のような関数を用いる。

$$\begin{aligned}
 u_{ij}(r_{ij}) = & \frac{z_i z_j e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}} \\
 & - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} \\
 & + f_0 (b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) \\
 & + D_{1ij} \exp(-\beta_{1ij} r_{ij}) + D_{2ij} \exp(-\beta_{2ij} r_{ij}) + D_{3ij} \exp[-\beta_{3ij} (r_{ij} - r_{3ij})^2]
 \end{aligned}$$

3 体力項は共有結合の角度部分をあらわすためのものであり、次の形式を用いている。

$$u_{jjj}(\theta_{jjj}, r_{ij}) = -f_k \{ \cos[2(\theta_{jjj} - \theta_0)] - 1 \} \sqrt{k_1 k_2}$$

$$k_1 = \frac{1}{\exp[g_r(r_{ij1} - r_m)] + 1}$$

このモデルは系内のすべての原子間相互作用を記述するもので、分子内、分子間の区別はない。H₂O 系の場合、この式のパラメータ（ z , a , b , c , D_1 , D_2 , D_3 , β_1 , β_2 , β_3 , f_a , θ_0 , r_m ）は酸化物結晶や水の構造と物性を再現するように、化学結合の知見に基づいて MD 計算を用いて経験的に決めてきた。

分子動力学法計算には、河村が開発してきた MXDORTO/MXDTRICL システムを用いている。長距離相互作用については EWALD 法を用い、その実空間部分とファンデルワールス力項の打ち切り距離を 15 Å とし、エネルギーなどの精度を ppm 以下にしている。短距離力項の打ち切りは 7.5 Å とした。運動法式的差分方程式として、速度 Verlet アルゴリズムを用い、全系が H 原子を含んでいるので、室温での計算は 0.4 フェムト秒を時間刻みとした。温度圧力一定の MD 計算の実施は、原子の速度のスケーリングおよび 3 次元周期構造の基本セルの形状のスケーリングによった。

計算に用いる構造は次の 2 種である：

- 1) Na バイデライト(スメクタイト族鉱物の 1 種) の結晶内の 1 枚の層間水領域に 1 個のみの Cs イオンが存在 〈ヘンリー則領域〉
- 2) バイデライト端面への Cs イオンの吸着： 合理的な設計による端面サイト + 端面欠陥サイト (2 : 1 型層状粘土鉱物に共通の構造)

5.1.4 実施研究の結果

1) スメクタイト結晶層間における微量の Cs イオンの挙動

1 分子層から 3 分子層膨潤状態で層間の Cs イオンの挙動を調べた。周期境界条件の基本セル内に層間領域は 2 枚存在し、そのそれぞれに 1 個ずつ Cs イオンを、Na イオンを置換して導入した。交換性陽イオンの比は 1/6 であるが、1 つの層内で、単位格子に 1 個のみであるので、無限希釈状態と同等であるとみなすことができる（ヘンリー基準）。単位格子内に 2 個のみであるので、統計力学的母集団として、きわめて小さいが、複数回に計算を行うこととした。

1 分子膨潤状態の計算結果を図 5.1.2 に示す。Cs の平均 2 乗変位の傾きは Na のそれに比べてきわめて小さく、Cs の拡散は非常に遅いことが示された。

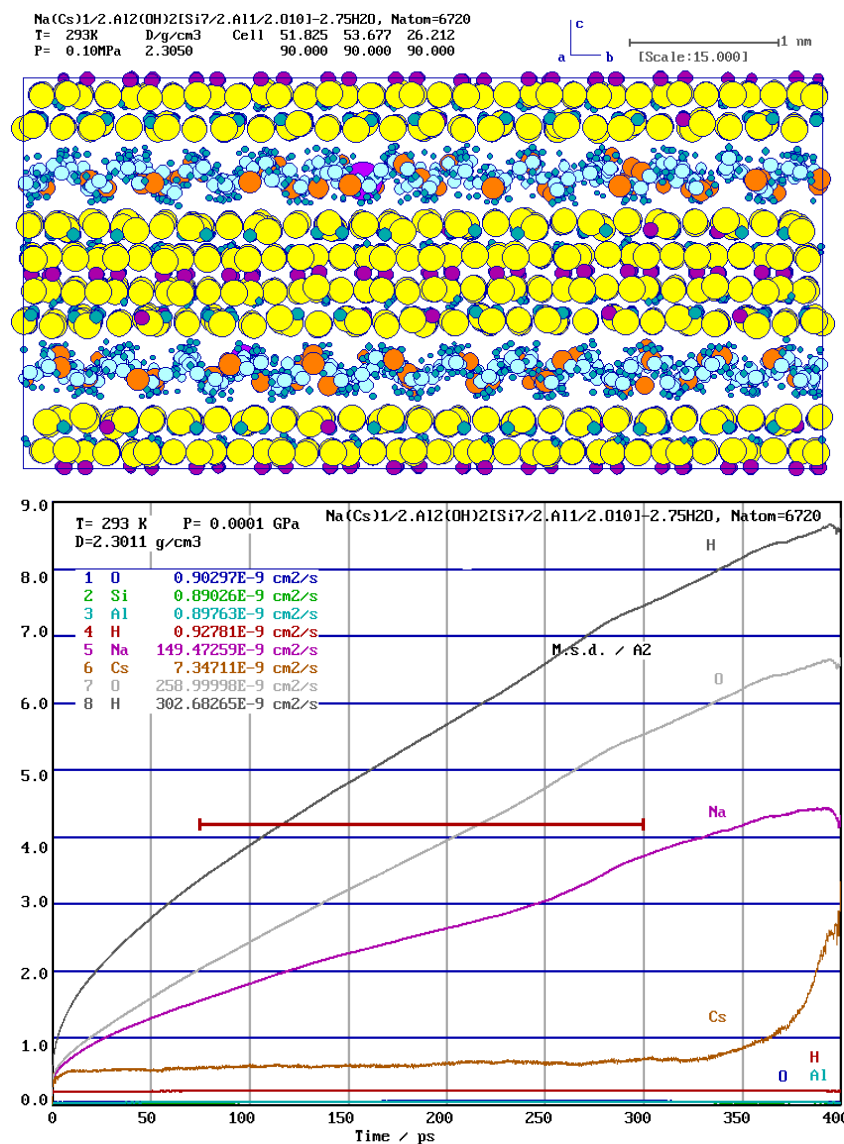


図 5.1.2
 $n(\text{H}_2\text{O})=2.75$
1 分子層膨潤状態の
瞬間構造と
100 万ステップの平均 2 乗変位

2 分子膨潤状態の計算結果を図 5.1.3 に示す。100 万ステップの計算を 2 回行った。1 回目の Cs の平均 2 乗変位の傾きは Na のそれに比べてほとんどおなじであるが、2 回目では、Cs の傾きはわずかに負となじ、拡散していないことが示された。さらに数回の計算を行い、統計的な結果を算出する予定である。

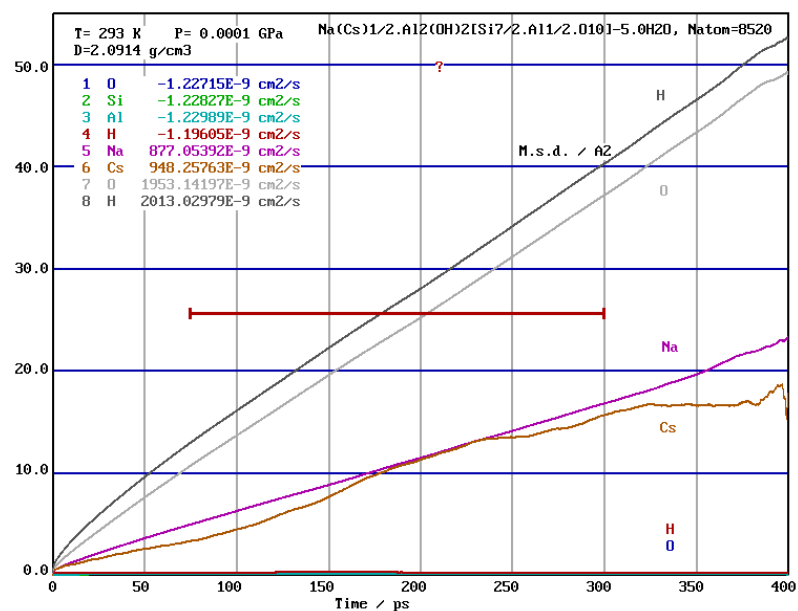
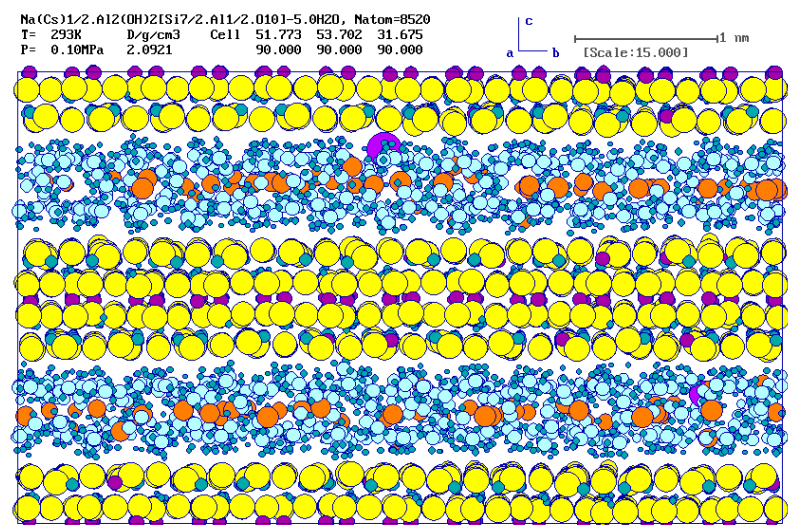
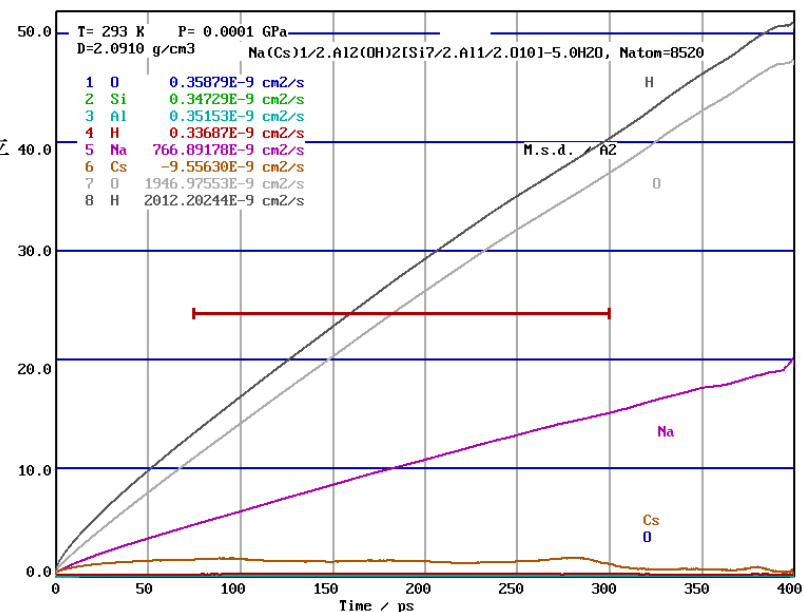


図 5. 1. 3
 $n(\text{H}_2\text{O})=5.0$
 2 分子層膨潤状態

構造のスナップ図 (上)

下 2 図は、それぞれ 100 万ステップ
 の 1 回目と 2 回目の MD 計算の平均 2 乗変位



3 分子層膨潤状態の結果を図 5. 1. 4 に示す。ここでも Cs の拡散係数は、Na 半分程度となっている。統計量を増やすために、複数回の計算を行う必要がある。

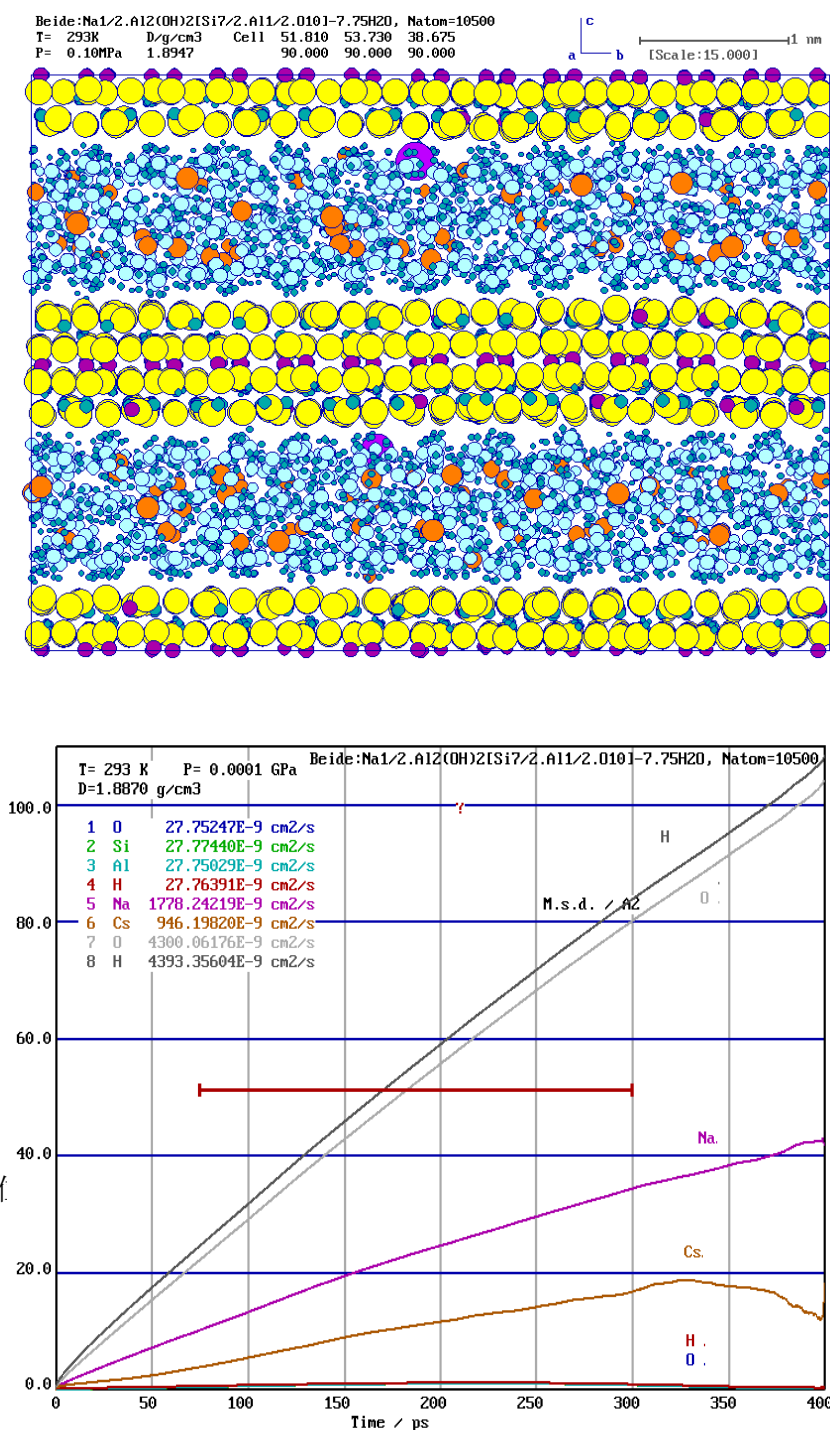


図 5. 1. 4
 $n(\text{H}_2\text{O})=7.75$
3 分子層膨潤状態の
瞬間構造（上）と
100 万ステップの平均 2 乗変位

拡散係数は平均 2 乗変位の時間微分から導出できる。層間水和における Cs イオン、Na イオンおよび H₂O 分子の拡散係数を表 5. 1. 1 に示す。統計量が少ないが、Cs の拡散係数が Na に比べて小さい傾向は明白である。今後さらに MD 計算を繰り返す。

Na イオンは水溶液において構造親和性水和水和し、Cs イオンは構造破壊的水和をすることが知られている（上平、「水の分子工学」）。粘土鉱物層間においても同様であり、Na イオンは外圏水和錯体として存在しており、Cs イオンは粘土分子表面に直接吸着しており、内圏錯体を形成している（図 5.1.2 から 4）。この結果として Cs は小さな自己拡散係数を持っているといえる。ただし、水溶液では吸着場所がないため、Cs の拡散は Na より大きい。

表 5.1.1 層間水和のMD計算における、層間陽イオンと H2O 分子の自己拡散係数。

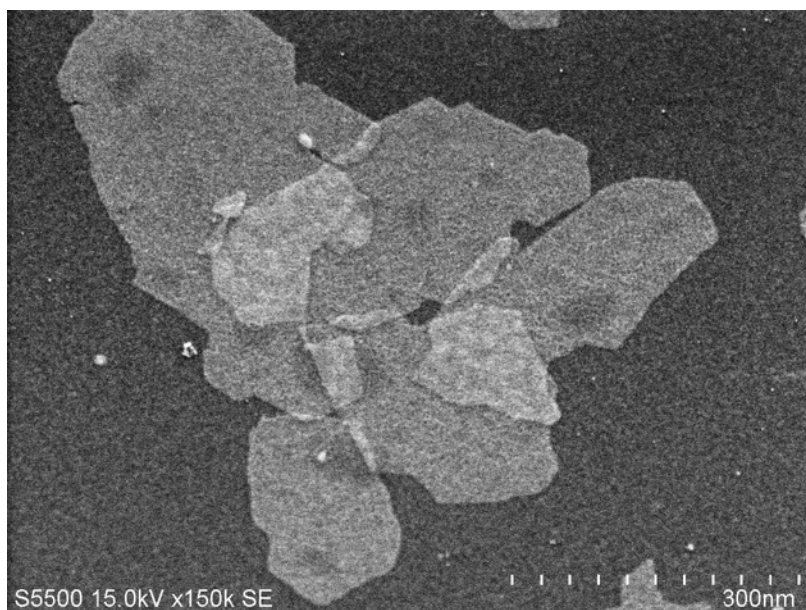
元素	Self-diffusion coefficient / cm ² /s			
	N(H ₂ O)= 2.75 (1 分子層)		5.0 (2 分子)	
	1 回目		2 回目	
Cs	7.35E-9	948.26E-9	0.00E-9	946.20E-9
Na	149.47E-9	877.05E-9	766.89E-9	1778.24E-9
O (H ₂ O)	259.00E-9	1953.14E-9	1946.98E-9	4300.06E-9

Na_{1/2}Al₂(OH)₂[Si_{7/2}Al_{1/2}O₁₀]-nH₂O

2) バイデライト端面への Cs イオンの吸着

スメクタイト鉱物粒子はきわめて小さく、1 枚の分子の外周＝端面はほぼ不定形である（図 5.1.5）。底面に比べて端面領域は無視できない大きさを持っている。端面の 1 つを表現した構造モデルを図 5.1.6 に示す。そこに示したように、イオン半径の大きな Cs イオンは端面に特異的な吸着をすることが可能性としてある。今後、このようなモデルに CsCl 水溶液を導入して、Cs イオンの端面近傍での挙動を調べてゆく予定である。

図 5.1.5 スメクタイト（モンモリロナイト、kunipia F）の FE-SEM 写真。S5500（日立ハイテクノロジーズ製）加速電圧 15kV、15 万倍。



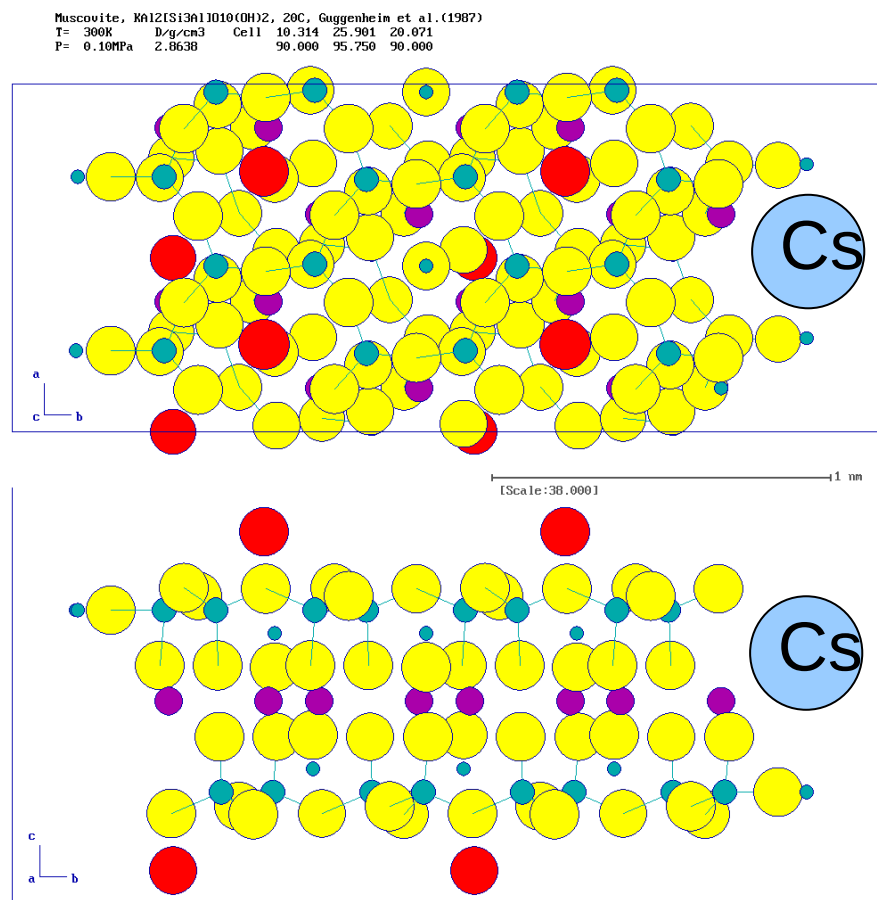


図 5.1.6 スメクタイ
(beidellite) の端面の
モデルと想定される Cs
の端面吸着

5.1.5 実施研究のまとめ

われわれが開発してきた分子動力学法システム MXDORTO/MXDTRICL と有効原子間相互作用モデルを用いて、スメクタイトと水の構造モデルを作成した。層間水和モデルでは Na イオンと微量（無限希薄モデル）の Cs イオンの違いが示された。すなわち、層間においても、水溶液のばあいと同様に、Na イオンは構造親和的水和であり、Cs イオンは構造破壊的水和をしている。また層間において Cs の自己拡散係数は Na のそれに比べて有意に小さいことが予想された。

粘土鉱物粒子端面の構造モデルを作成した。これを用いて、端面近傍での Cs イオンの挙動を調べる。さらに端面欠陥サイトを探索する。

5.1.6 今後の課題

今回得られた構造モデルでの計算を引き続き行って、より確実な結果を導く。また電子状態計算の援用を考える。すなわち、非常に小さな系での電子状態計算とメソスケール領域までの古典 MD 計算を協調的に用いてゆく。

端面での欠陥構造モデルを作成し、そこへの Cs の吸着構造とダイナミクスを調べる。

さらに Vermiculite についての見当を行わなければならない、Vermiculite の結晶内電荷分布はよくわからない部分が多いがいくつかのモデルを構築し検討する。すなわち、四面体層と八面体層のそれぞれの層電荷への寄与について、たとえば

四面体層	-0.9e	-1.2e
八面?体層	+0.2e	+0.5e
全体	-0.7e	-0.7e

ということがあるのか、そのようなものを含んだモデルの検討を行わなければならない。

5.1.7 参考文献

- 1) Masashi NAKANO, Katsuyuki KAWAMURA, and Yasuaki ICHIKAWA (2003) Local structural information of Cs in smectite hydrates by means of an EXAFS study and molecular dynamics simulations. Applied Clay Science 23 15-23 (2003)
- 2) SATO, Kiminori, FUJIMOTO, Koichiro, KAWAMURA Katsuyuki, Weili Dai, and Michael Hunger (2012) Rheological Mechanism of Long-Term Self-Assembly in Saponite Nanoparticles. The Journal of Physical Chemistry C 2012, 116, 22954-22959.
- 3) Shoji MORODOME and Katsuyuki KAWAMURA (2011) Systematic study of montmorillonite swelling behavior for exchangeable cations measured up to 150° C by in situ X-ray diffractometry. Clays and Clay Minerals、2011, 59: 166-175.
- 4) 河村 雄行 (2006) H₂O の全自由度分子モデルと、水・氷等の分子シミュレーション. 低温科学、北海道大学低温科学研究所、64、3-11

5.2 第一原理計算による検討

5.2.1 研究報告の概要

粘土鉱物に対する放射性物質への吸脱着機構の解明を目指したその最初のステップとして、汚染土壌に含まれる粘土鉱物構造と同様の構造を有する無水雲母を対象とした第一原理計算を行った。理想構造、熱力学的特性の再現、セシウム選択性を調べた結果、有限温度下での格子エネルギー、赤外振動スペクトル、イオン交換エネルギーに関しては（半）定量的な結果が得られた。今回の成果は、近似が非常に多い第一原理計算による理論的アプローチが、現実系から得られた実験結果にフィードバック可能であり、吸脱着機構の解明に有用であることが確認できたという意味で重要である。今後は具体的な吸着サイトの特定とその選択性を実験研究成果と突き合わせることで調べていく。

5.2.2 実施報告の背景・目的

3.11 イベントで福島を中心に拡散した人体に有害な放射性物質の処分に必要な理想的な技術は、放射性元素の自由な脱離吸着操作が容易に、かつ低コストで行えるものであろう。例えば高コストで副産物の大量発生を厭わなければ既存の製錬技術を流用すればよいが、汚染された領域が広いことから、そのような技術を主たるものとして適用することは現実的ではない。次善策として、吸着の強弱により処分法を仕分けして、それに応じた技術を適用していく方法があるが、それを実行するためには、吸着状態を調べ、それがどういう性質のものであるかを知る必要がある。吸着状態の知見を得ることができれば、有害物質が強固に吸着した部分は拡散しにくいと考えられるため、脱離吸着技術の適用はせず、バリアを設けた処分地に集積する方がコスト面からメリットが大きくなる可能性もある。逆に有害物質の状態が不安定であれば、それを利用して他の安定相に核種を移行させる方法を技術開発研究で求めていくか、高コストなバリアを作成して封じ込める方法をとるかという判断になると考えられるが、対象となる不安定系の吸着状態の知見があれば、技術開発対象やバリアに要求される本当に必要な条件を絞り込むことが可能になり、トータルのコスト削減に貢献するであろう。

本研究の最終目標は、空間線量の大きな部分を占める放射性セシウムの土壌への吸着状態の第一原理理論手計算からの解明である。しかし、第一原理計算は近似計算であり、質は異なるが実験測定と同様に現実系との誤差が存在するため、計算結果が信頼に足るものであるかどうかを最初に確認しておく必要がある。そこで、今回のプロジェクト研究では、最初に対象となる土壌を再現可能でどこまで信頼に足る結果が得られるどうか、すなわち第一原理計算の適用性の検討を行い、次に放射性セシウム汚染土壌モデルを作成しその振る舞いを調べた。

5.2.3 試験方法

本研究で用いた第一原理計算法は擬ポテンシャル平面波法に基づくものであり、有限温度の特性は密度汎関数摂動近似を利用している。これらの方法については文献を参考にされたい¹⁾。対象となる汚染土壌は多くの主たる構成物は粘土鉱物と水であると近似して、最初に検討する粘土鉱物は素性がよく知られている金雲母構造を対象モデルとした。汚染土壌は鉄含有雲母が風化したバーミキュライト成分が多いとされるが、第一原理計算の適用性を検討するために同形で豊富な実験データが存在することから金雲母を選択した。具体的には金雲母の構造、熱力学的特性、振動スペクトルの再現を試み、その後、この粘土鉱物構造がもつ層間交換サイトのセシウムイオンの選択性を調べた。

5.2.4 実施研究の結果

図 5.2.1 に金雲母構造と最適化された構造から求めた熱力学的パラメータ（比熱、エントロピー）を示す²⁾。粘土鉱物では一般に、八面体サイト(MO_6)と四面体サイト(TO_4)において様々な原子種が置換（同形置換）している。Al-avoidance ルール（Al 原子が互いに避けあう）ことが知られているものの、粘土構造を周期的なユニットセルで精密に表現することは大変難しい。金雲母構造は図 5.2.1(a)に示すように、八面体サイトは全て Mg で占有されているが、四面体サイトには Si と Al の配置に関して任意性が残る。そこで、小さなユニットセルではあるが、Al-avoidance が実現されるかどうかも含めて構造の最適化を行った。その結果、Al が互いに避けあった構造(St17; T_1, T_7 サイトが Al 原子に占められた構造)ことが確認され、その構造から有限温度下の自由エネルギーを調和振動モデルから計算し、その温度に関する一階微分、二階微分からエントロピーと比熱も試算し実験と比較した^{2,3)}。

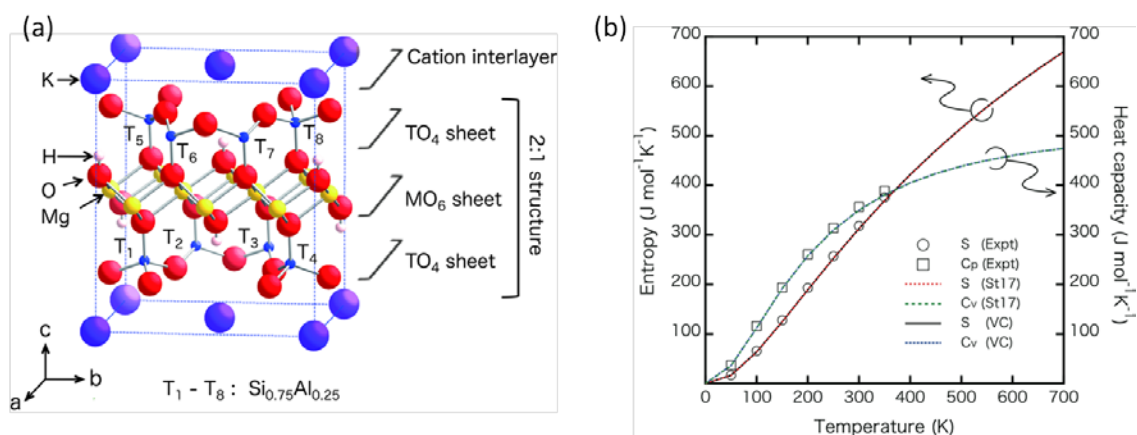


図 5.2.1 金雲母構造(a)と熱力学的パラメータの理論値と実験値の比較(b)

図 5.2.1(b)に示すとおり、エントロピー、比熱ともに理論値は実験値をよく再現している。典型的な粘土鉱物構造である金雲母においてこのような再現性が得られたこと

から、第一原理計算による格子エネルギーある程度の信頼性をもって本プロジェクトに適用可能であることがわかる。

図 5.2.2 に計算による赤外振動スペクトルの実験との比較(a)とフォノン振動を元素毎に分解した状態密度(b)を示す。理論スペクトルは全体としては実験振動スペクトルをよく再現しているといえるが、全体としてシフトしていることがわかる。例えば、理論スペクトルで Al-O 振動 (図中*) に起因するピークは実験では少し高い振動数を持っている。これは理論計算によって得られた格子定数が少し実測値よりも大きくでているため(原子間距離が広がりソフト化してしまうため)であることが考えられる。このように計算結果の信頼性は、注目する物性によって変化することに注意しなければならないことを強調しておく。

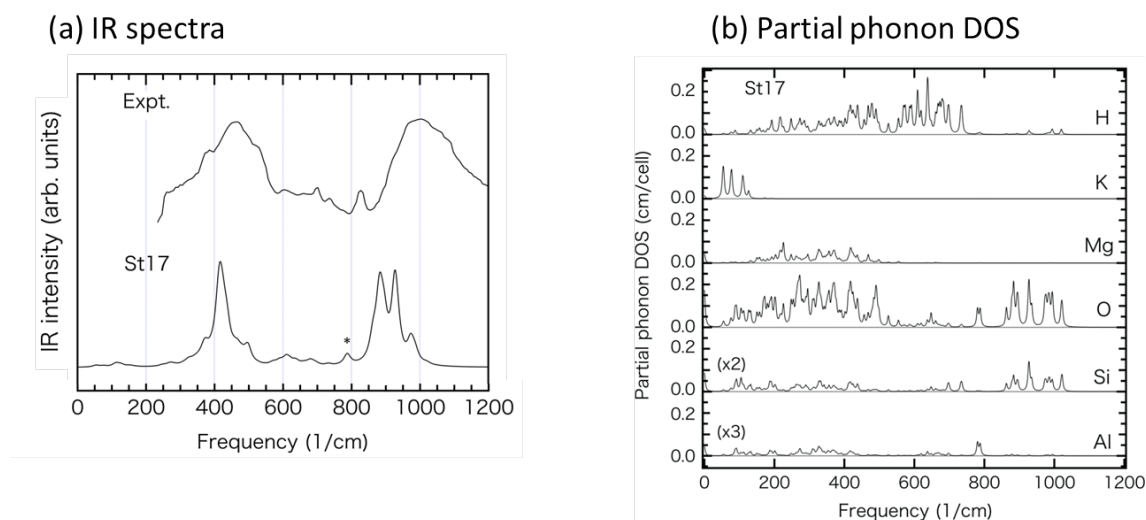


図 5.2.2 金雲母の振動特性 (a) 合成金雲母と計算による赤外振動スペクトル (b) フォノンスペクトルの部分状態密度

次にセシウムイオンの選択性について計算より検討した。セシウムイオンの吸着サイトは、大別する層間交換サイトとそれ以外のサイトとなる。前者は交換サイトのほとんどの部分を占め、後者は表面や層間に存在する欠陥サイトであり交換サイトとしての密度は低いと考えられる。一般に前者は後者よりも交換エネルギーが低いと考えられがちであるが、セシウムイオンの選択性については明らかではない。また層間水分子の存在の有無は層間イオンの種類に依存することも知られており⁴⁾、計算科学的にセシウムの選択性を追求するためには、最終的に層間水分子の粒子数と層間イオンの種類を変化させた系を比較する必要がある。加えて、汚染土壌をさらによく近似することにすれば、バーミキュライトが有する同形置換による層電荷のバリエーションの要素も加えなければならない。これらの検証は決して容易なことではないので、その第一段階として、層間には交換性イオンしか存在しない無水金雲母構造でのセシウムの選択性を調べた。

セシウムの選択性は粘土だけで決まるものではなく、交換時の環境（水溶液など）にも影響される。たとえば注目したイオン種が粘土内よりも環境側の方が存在しやすい（化学ポテンシャルが低い）のであれば溶出するが、その程度はイオン種に依存するため、結局は、粘土相と環境相（conterphase）とイオン種の3つに注目して選択性を検討しなければならない（粘土相と環境相の重要性は等価である）。

表 5.2.1 塩化物、金属、塩化物水溶液環境下での雲母のイオン交換エネルギー (kcal/mol) (左側のイオンが粘土層間サイトに存在し、それが右側のイオンによって交換された場合のエネルギー)

mica@salts			
T (K)	Cs-K	Cs-Na	K-Na
PBE (G. S.)	6.07	12.18	6.11
0	6.22	12.51	6.29
100	6.10	12.38	6.29
200	5.96	12.27	6.31
300	5.88	12.23	6.35
400	5.82	12.24	6.41
mica@salts			
T (K)	Cs-K	Cs-Na	K-Na
PBE (G. S.)	3.64	18.26	14.61
0	4.03	18.83	14.81
100	3.79	18.48	14.69
200	3.64	18.21	14.58
300	3.55	18.05	14.49
400	3.50	17.92	14.42
mica@saltwater (@32H ₂ O / 0.03mol%)			
T (K)	Cs-K	Cs-Na	K-Na
PBE (G. S.)	-0.58	3.52	4.10
0	-0.84	4.66	5.50
100	-0.83	4.73	5.56
200	-0.81	4.99	5.80
300	-0.78	5.39	6.17
400	-0.76	5.88	6.64

交換イオンとして、セシウム、カリウム、ナトリウムの三種を想定し、それぞれの塩化物（固体構造）、単体金属（固体構造）、塩化物水溶液（液体構造を凍らせた構造で近似）を環境相として、それぞれの交換性を評価した結果を、表 5.2.1 に示す。表中、左側にある元素が初期状態として層間サイトに存在し、それが右側の元素によって置換され環境相側に移ることを想定した場合のエネルギー符号になっている。すなわち、粘土がもつ相対的なイオン選択性の高さは正であればあるほど強い。この表の結果から、ほとんどの場合、セシウムが粘土の層間交換サイトに存在している方が安定であることがわかる一方で、水溶液中ではカリウムとセシウムの選択性が同レベルであることがわかる。一般的な第一原理計算の化学精度は良くても 1-2kcal/mol 程度であるため⁶⁾、その値の解釈にはこの幅を常に考慮しておかねばならないことを注意しておく。この結果は、層間交換サイトに限定し、層間水が存在しないという理想モデルでの結果であるが、複数の実験事実と符合し⁵⁾、計算手法の有用性が示唆されている。

5.2.5 実施研究のまとめ（500 文字程度）

典型的な粘土鉱物構造をもつ雲母の第一原理計算から、現実の汚染土壤に本手法が一定のレベルで適応可能であることがわかった。具体的には、室温程度までであれば温度を考慮した構造エネルギーの議論が可能であること、振動スペクトルの再現などで実験サイドと協力して、吸着サイトなどの局所構造解析などに貢献可能であること、イオン交換性の議論が半定量的ではあるものの計算のみで可能であることである。

5.2.6 今後の課題

今回のセシウム交換性の議論は、平衡状態にのみ（すなわち無限時間経過後）に注目したものであり、また、層間に水が存在した場合のモデルを考慮していない、層電荷がパーミキュライトでなく雲母のそれに理想化されてしまっている、という欠陥がある。福島周辺の土壤の現実には、層電荷の異なる様々な粘土層が混在し、非平衡な状態が連続して変化していると考えてよい。動的な視点からは、セシウムの交換反応では拡散が重要なプロセスとなるが、そこでは今回注目した交換エネルギーがバックグラウンドで働く一方で、活性化バリア（活性化エネルギー）が非常に重要な役割を果たす。今後は、この点にも注目してセシウム汚染土壤の振る舞いにメスを入れていく。

5.2.7 参考文献

- 1) S. Baroni, S. de Gironcoli, A. D. Corso (2001) Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. Rev. Mod. Phys. 73, 516-562.
- 2) S. Suehara, H. Yamada, T. Sasaki (2012) Virtual-crystal approach to aluminum-avoidance materials: A first-principles density-functional calculation

of micas. Phys. Rev. B 85, 224203/1-6.

3) 末原茂 (2010) 第一原理電子状態計算で熱力学：その第一歩, 金属 80, 11-17.

5.2.8 成果の外部への発表

4) 日本粘土学会(2009) 粘土ハンドブック, 第3版

5) S. Suehara, H. Yamada (2013) Cesium stability in a typical mica structure in dry and wet environments from first principles, Geochim. Cosmochim. Acta (in press) <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.01.034>

6) Sholl D. S. and Steckel J. A. (2009) Density Functional Theory, A Practical Introduction. John Wiley & Sons Inc., New York.

6.1 福島県と南東北地方における汚染土壌の分布とその特徴

6.1.1 研究報告の概要

福島県と南東北における放射性 Cs の分布と土壌の分布との関係を検討した。放射性 Cs の汚染が強い福島県浜通り、事故原発から北西側の飯舘村に至る地域および同中通りには、褐色森林土、黒ボク土、沖積土などが分布している。これらの地域の粘土鉱物は混合型、スメクタイト質、準スメクタイト質など多様とみられる。移川から採取した汚染堆積物の粘土鉱物組成は阿武隈山地の水田のスメクタイト含量の少ない混合型粘土鉱物と近いものであった。そして、土性の粗い堆積物の放射性 Cs 濃度は低下する傾向であった。玄米の放射性 Cs 濃度を下げるには K 施肥の効果が高いが、土性の粗い水田では施肥した K が溶脱しやすいようである。農地では土性の粗い土壌の分布を調べ、その対策を徹底することが重要になると考えられる。

6.1.2 実施報告の背景・目的

2011 年 3 月の東日本大震災に伴う東京電力福島第 1 原子力発電所の事故（原発事故）により大量の放射性物質が放出された。それらの放射性物質は空中を通じて拡散し、太平洋岸の東北地方中部から関東地方に至る広域に降下した。その結果、森林、農地、建築構造物など地表にあるもの全体が放射性物質により汚染された。それらの中で、ここでは南東北の福島県と宮城県の土壌を取り上げ、放射性物質による汚染との関係について検討した。今後の土壌中では比較的半減期の長い ^{137}Cs やや長い ^{134}Cs が問題である。

わが国の土壌の表面は普通植生で覆われている。今回の原発事故は 3 月中旬であり、この時期に葉のある針葉樹には葉に放射性物質が付着し、落葉樹には枝や幹に付着した。そして、地表にあった枯れ葉や落葉落枝に付着した。さらには、積雪のあった地域では一旦雪の上に降下したと見られる。これらが雨や雪解けなどにより土壌の上部に達すると考えられる。

放射性 Cs の降下に関するこれまでの重要な情報は、麦の葉や土壌表面には斑点状に分布し、その 9 割以上は難溶性であるとの報告である。空中を飛来する間に空中に存在する微細粒子に収着した状態で降下した可能性が考えられるが、その微細粒子の詳細は不明である。しかしながら、飛来する過程では Cs が水溶性であっても、それらが土壌に混入した後は土壌に強く吸着される¹⁾ので、水溶性の部分はわずかになる。そして、放射性 Cs の多くは微細な土壌粒子と類似した挙動をする と推測される。とすれば、土壌の性質がどのようなものであるかが降下後の放射性 Cs の挙動に大きく影響する。ここでは南東北の土壌がどのような性質のものであるかを放射性 Cs の分布との関係を検討した。ここで南東北という場合は福島県と宮城県を主にさすこととした。

6.1.3 実験方法

放射性 Cs の分布図は航空測定による図 6.1.1（文部科学省，2011）と作土を混合して測定した実測値の分布図である図 6.1.2（農林水産省，2011）を用いた。そして、南東北地域の水田土壌に含まれる粘土鉱物組成の概要との関係を検討した。

粘土鉱物組成は次のようにして判定した。風乾細土をホットプレート上で過酸化水素水により有機物を分解後、超音波処理、水中篩別法およびピペット法により粘土画分を分離した。ハイドロサルファイト-クエン酸塩-重炭酸塩法により遊離鉄酸化物を除去後、定方位法で Mg 飽和試料、同グリセリン処理試料、K 飽和試料、同 300℃加熱試料、同 550℃加熱試料の X 線回折図 ($\text{CuK}\alpha$ ，30kV-15mA)

を得、処理による回折ピークの挙動から粘土鉱物組成を簡易判定した。

6.1.4 実施研究の結果

(1) 放射性 Cs の水平分布

南東北地域の放射性 Cs の分布は航空測定に基づき、図 6.1.1 が公表されている。

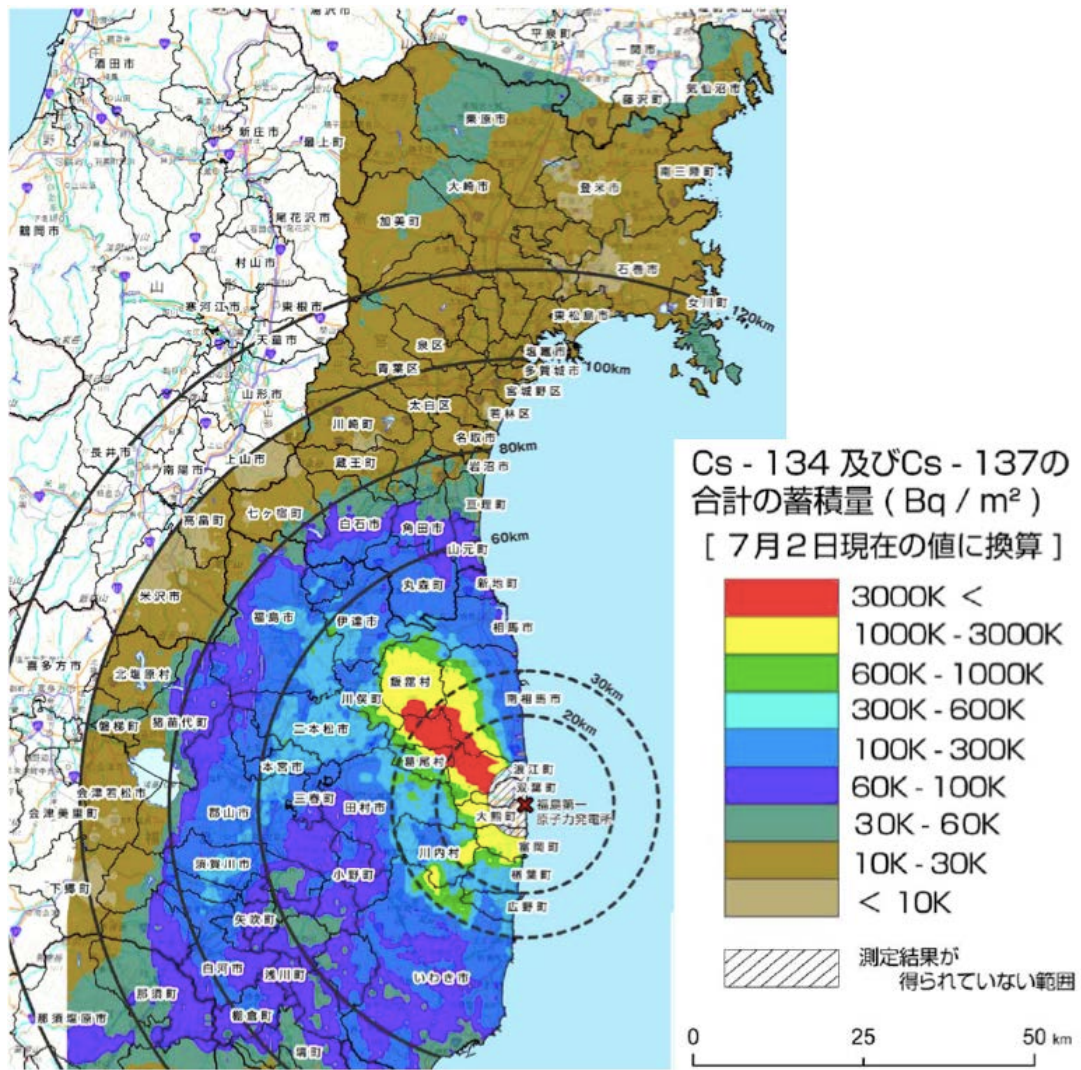


図 6.1.1. 航空測定による放射性 Cs の水平分布図(文部科学省, 2011)

原発事故位置から北西側の飯館村に向けて 3000kBq m⁻²以上の地域が伸びている。次に放射性 Cs レベルの高い地域はその周辺と福島県仲通地域にある。宮城県北部～岩手県南部にも 30～60 kBq m⁻²の地域が分布している。

同様の分布は農地の土壌試料を直接採取した試料の測定値を用いた分布図(図 6.1.2, 農林水産省, 2011)でも認められている。但し、図 2 では航空測定で得られた宮城県北部のやや放射性 Cs レベルの高い地域は表現されていない。図 1 の航空測定結果を見ると福島県と宮城県では最も低いカテゴリーの 10 kBq m⁻²以下の地域は少ない。また、農地の作土を混合して測定した結果を見ると、図 2 では 1000 Bq kg⁻¹未満として描かれているが、数値を見ると大部分が 50 Bq kg⁻¹以上である。

原発事故前はせいぜい約 10 Bq kg^{-1} 以下²⁾であったので、その5倍以上に大幅増加した。図 6.1.2 の値は作土相当部分を混合して測定された値である。降下直後の表層 1 cm だけを集めて測定すれば、その数倍以上であると見られる。

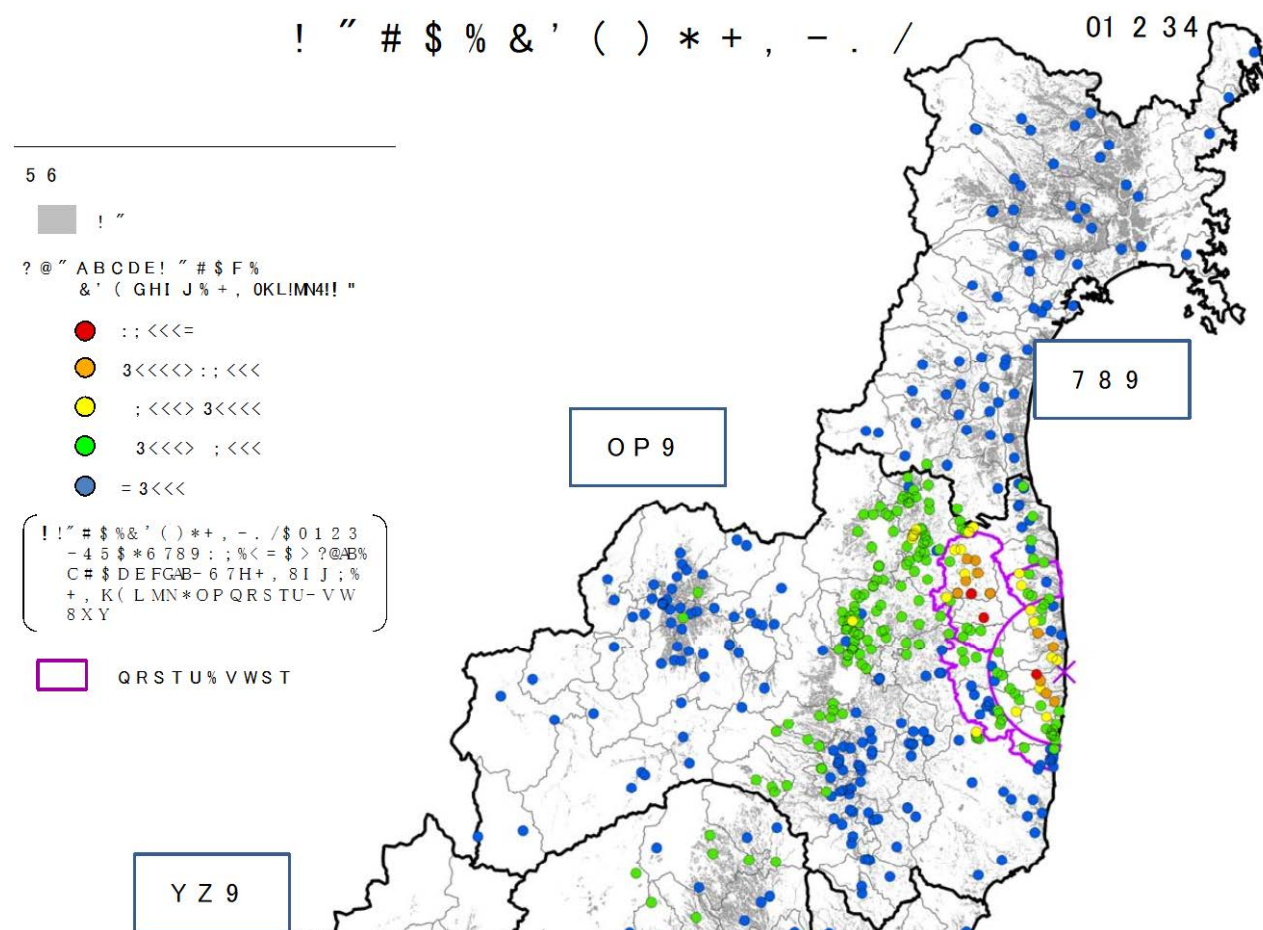


図 6.1.2. 農地土壌の作土相当部分を混合して測定した放射性 Cs 濃度分布（農林水産省，2011）

（2）南東北に分布する土壌とそれらの放射性 Cs 固定力

以上のような地域にどのような土壌が分布するかを大まかに示すのが図 6.1.3³⁾ である。国内の現在の詳細な土壌図では農地と森林がやや異なる方法が使われている。図 3 はそれらを統一した図の中で区分の近いものをまとめて簡略化した図である。

図 6.1.3 では土壌を 10 種類に区分しているが、福島県と宮城県における主要な土壌の数は 4 種類である。それらはポドソル性土、黒ボク土、沖積土、褐色森林土である。図 6.1.3 はこれらの土壌の分布を平面的に示しているが、これらの土壌の分布は地形と密接な関係がある。

図 6.1.4 は地形と土壌の関係を示す模式図である⁴⁾。ポドソル性土は内陸部の高い山地に分布し、褐色森林土は山地、丘陵地に分布する。黒ボク土は火山周辺または降下した火山灰の留まりやすい斜度の小さい山地、台地、丘陵地に分布する。沖積土は沖積低地に分布する。

以上の大まかな 4 種類の土壌の中で褐色森林土が最大の分布域を持つ。褐色森林土は基本的には各種基岩の風化物の表層に森林植生の作り出す有機物が混入してできた土壌である。その鉱物組成

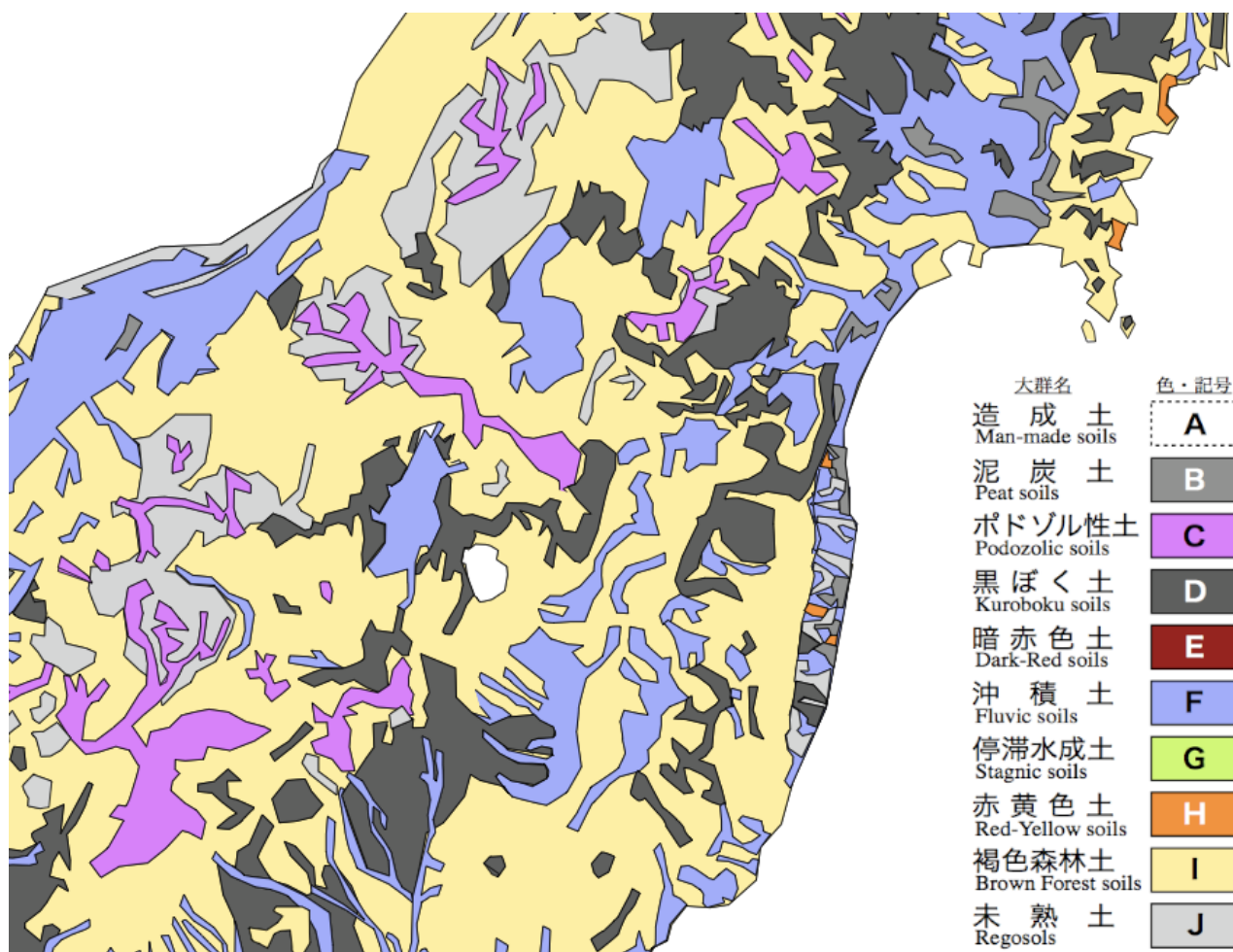


図 6.1.3. 南東北における土壌の分布図³⁾

と粒度は基岩の性質や風化度に影響される。その無機質表土の土色は森林植生の影響で褐色～黒褐色である。図 6.1.3 の褐色森林土の大部分は森林植生下にあるが農地となっている褐色森林土もある。森林植生下の褐色森林土は落葉、落枝とその分解物からなる有機質土層が最表層にある。有機質土層は表面から無機質土層に向かい、分解の度合いが進んでいる。森林植生下ではこの有機質土層に放射性 Cs が接触する。有機質土壌物質の Cs^+ の固定力は泥炭土中でやや移動しやすい傾向⁵⁾から、2:1 型粘土鉱物などと比べて弱いと見られる。しかし、空中を飛来する放射性 Cs のかなりの部分が既に溶出しにくい状態で有機質土壌物質上に降下しているとすれば、有機質土壌物質に放射性 Cs が長く留まる可能性がある。しかし、有機質土壌物質が攪乱された後の再生時間が約数十年であるとすれば、 ^{137}Cs の半減期 (30 年) 頃には次第に無機質土層に混入して行くと推察される。農地の褐色森林土は耕起されており、表層は無機質土層に有機物が混入した作土層である。降下した放射性 Cs のうちの溶出しやすい部分は 2:1 型層状ケイ酸塩粘土鉱物などに固定される。無機質土層の土性は砂の多いものから粘土の多いものまで多様である。

黒ボク土は台地、丘陵地の透水のある条件で火山灰ガラスからアロフェン、イモゴライトなどの非晶質ケイ酸アルミニウムや Al-腐植複合体などの形態で反応しやすい Al を多量に含む土壌である。わが国では黒色の腐植を持つものが多く、その黒色が土壌の名称に含まれている。黒ボク土中でも ^{137}Cs は比較的に若干移動しやすいとの結果⁵⁾がある。ところで、火山周辺では火山灰が森林

や川沿いの低地にも降下あるいは流下しうる。透水性のよい森林に降下した火山灰からもアロフェン、イモゴライト、Al-腐植は生成するが、土色は森林植生の影響で褐色がかっている。従って、外見上褐色森林土でも黒ボク土の性質を持つものもあり、その分布については次第に解明されつつある。火山ガラスは低地土壌にも含まれるが、アロフェン、イモゴライト、Al-腐植は生成しにくい。火山ガラス周辺の土壌水から Si が除去されにくいためではないかと考えられる。

ポドソルは褐色森林土や森林植生下の黒ボク土の有機質土層の下が無機質土層上部から低分子有機酸の影響で鉄やアルミニウムが溶かしだされ、脱色された土層ができ、その下に一旦溶出した物質が沈殿した層を持つ。しかし、わが国ではこれらの土層の分化があまり強くはなく、図3ではポドソル性土とされている。放射性Csの挙動は褐色森林土と類似すると推測される。

図3の沖積土は、農耕地土壌分類における灰色低地土、グライ低地土、褐色低地土を含む。粘土画分は各種結晶性粘土鉱物が主である。粒度組成は粘土の多いものから砂質のものまであり得る。放射性Csの固定力は相対的に強いが、粘土含量が少なければ弱い。

福島県では阿武隈山地、磐梯山、只見の3つの山地が南北方向に並び、それらの山地により低地は東側から浜通り、中通り、会津に3つに、大まかに区分される⁶⁾。沖積土は河川周辺の谷沿いに細長く分布する傾向である。

宮城県では仙台湾岸と北上川下流域およびその支流の下流域で構成される平野に沖積土が広く分布する。山地、丘陵地は褐色森林土が広く分布し、蔵王火山、舟形山、鳴子火山周辺には黒ボク土が分布する。

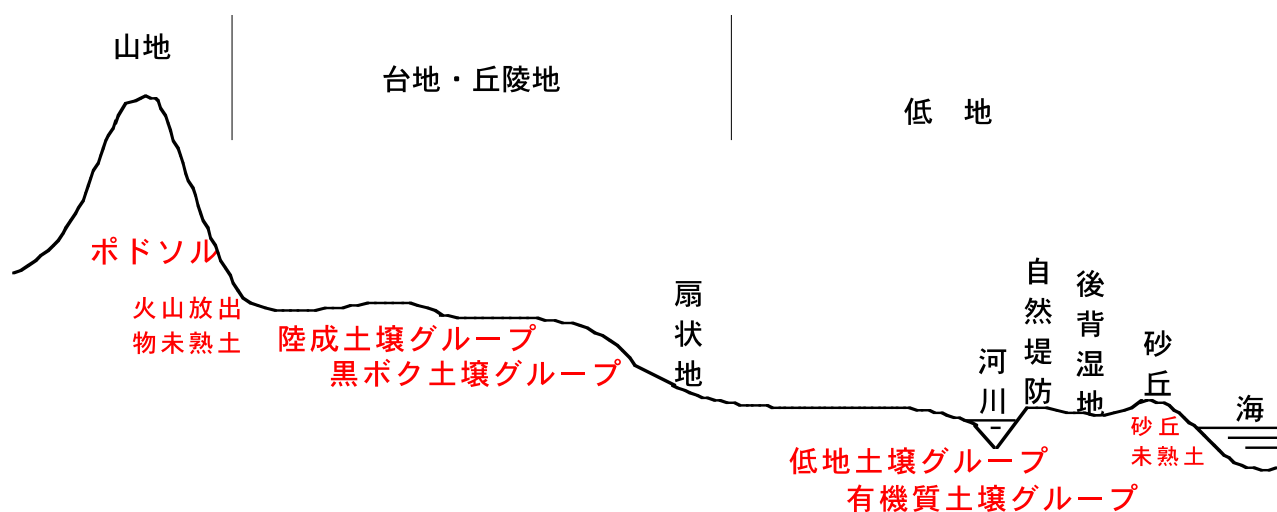
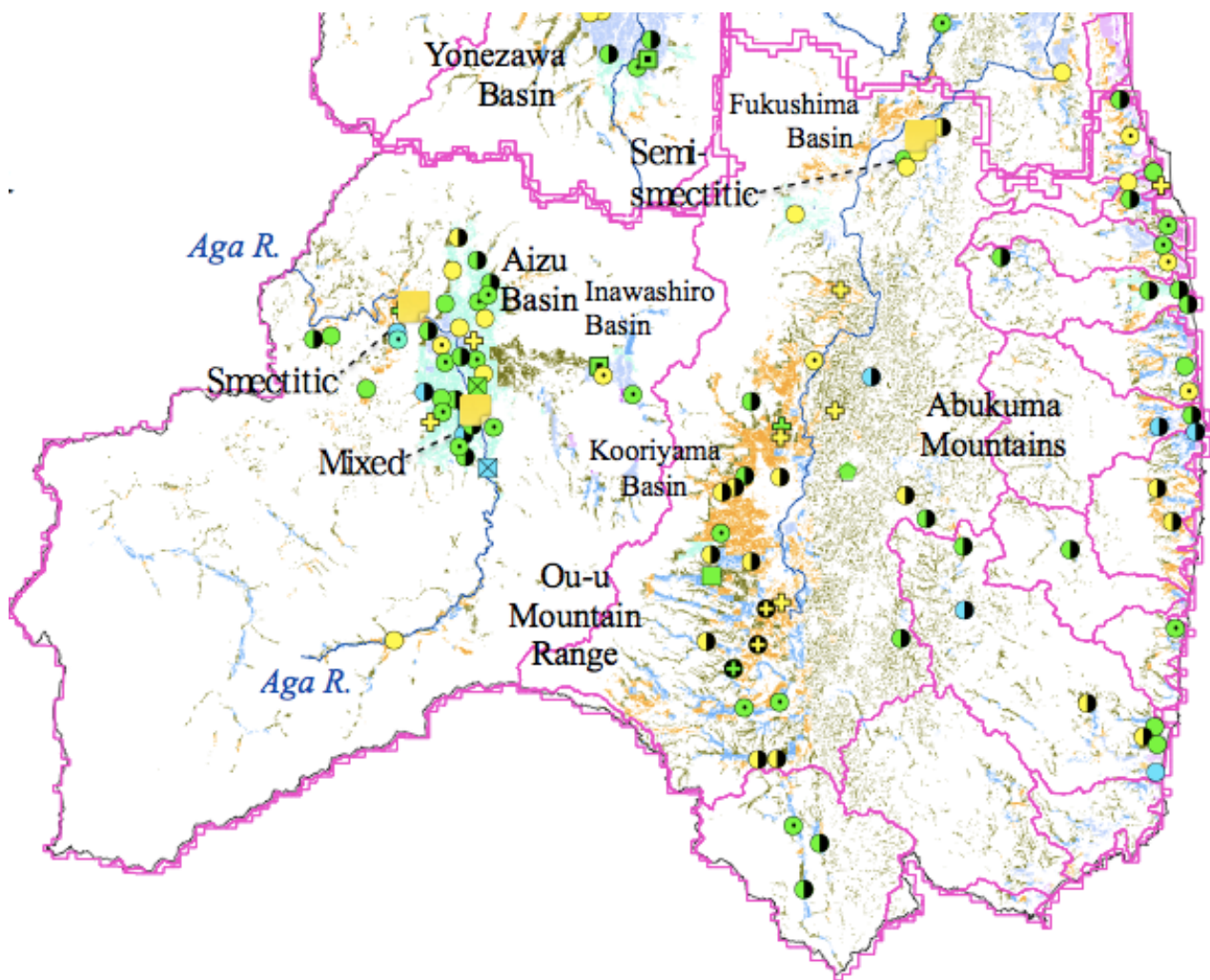


図 6.1.4. 土壌と地形の関係を示す模式図⁴⁾。陸成土壌グループは褐色森林土、赤色土、黄色土などを含む。低地土壌グループは沖積土であり、灰色低地土、グライ低地土、褐色低地土を含む。有機質土壌グループは泥炭土、黒泥土である。

(3) 南東北における低地土壌の粘土鉱物組成

定方位法で得た脱鉄粘土の X 線回折図におけるピーク換算強度からスメクタイト、バーミキュライト、2:1~2:1:1 中間種鉱物、雲母粘土鉱物、クロライト、カオリン鉱物が 50%以上と見られる場合それぞれの鉱物名に質をつけて図 6.1.5 と 6.1.6 に示した⁷⁾。さらに以上に含まれず、スメクタイト含量が 25%以上と見られた場合を準スメクタイト質とし、以上の含まれない場合を混合型とし

た。



Legends 凡例

Clay mineralogical composition type

粘土鉱物組成類型(形状で区別)

- Smectitic スメクタイト質
- ◐ Semi-smectitic 準スメクタイト質
- Mixed 混合型
- Vermiculitic パーミキュライト質
- ▣ Dominant in 2:1-2:1:1 intergraded minerals 2:1-2:1:1型中間種鉱物質
- ⊠ Chloritic クロライト質
- ◇ Micaceous マイカ質
- ⊕ Dominant in kaolin minerals カオリン鉱物質
- ⊙ Amorphic 非晶質

Clay content (g/kg) 粘土含量(色で区別)

- - 150
- 151-250
- 251-450
- 451-

図 6. 1. 5. 福島県の水田土壌における粘土鉱物組成⁷⁾

福島県の水田土壌の82%が沖積土である。会津盆地と阿武隈川下流にあたる福島盆地にはスメクタイト質～準スメクタイト質の土壌が比較的多く見られる。阿武隈山地の谷部の水田には混合型が多く、数は少ないが雲母粘土鉱物の多い地点も認められた。阿武隈山地の花崗岩由来と考えられる。

図 6.1.6. 宮城県の水田土壌における粘土鉱物組成⁷⁾

宮城県の水田土壌は沖積土の割合が福島県より多く 94%である。北上川下流域および同支流の下流域さらには仙台平野中央部では準スメクタイト質～スメクタイト質の頻度が高かった。宮城県北東部山地の谷部に分布する水田ではスメクタイトが少ない混合型であったが、これは北上山地谷部の水田と類似していた。

阿武隈山地を流下する移川の放射性 Cs 含量の高い泥質堆積物から粘土画分を分離して乾燥させ、

その断片をイメージングプレートで放射線を測定した。その結果、粘土の乾燥断片に近い形で放射線が検出された（図7）。この粘土画分はほとんどスメクタイトを含まず、バーミキュライト、雲母粘土鉱物、カオリン鉱物であり、図5の阿武隈山地の混合型に近い。しかし、この粘土画分に含まれる放射性 Cs 形態は雲母粘土鉱物やバーミキュライトに固定されたものであるか、空中を運ばれてきた粒子に保持された放射性 Cs が混入しているか、興味を持たれる。

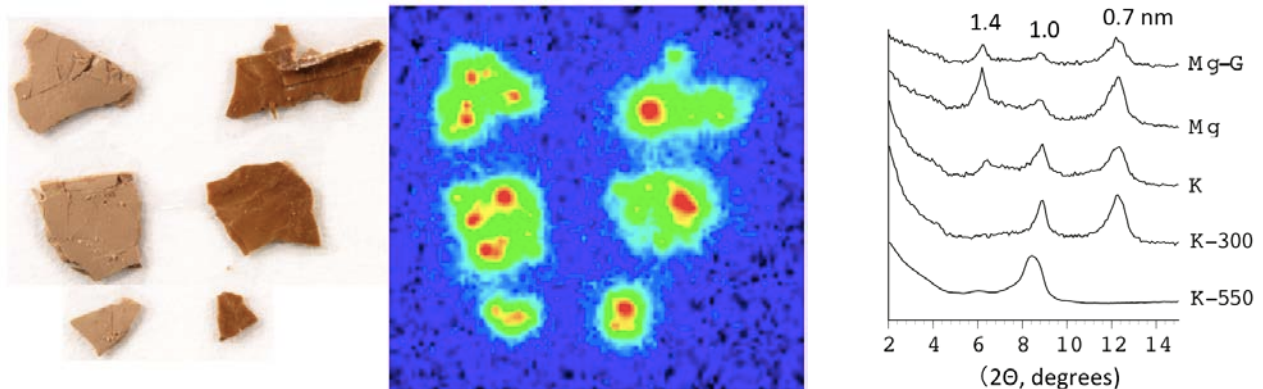


図 6.1.7. 福島県移川ダムの泥質堆積物の未脱鉄風乾粘土（左），同イメージングプレート図（中央，以上，木村・田野井, 2012），同脱鉄粘土の X 線回折図（右）。

6.1.5 実施研究のまとめ

放射性 Cs の汚染が強い福島県浜通り，事故原発から北西側の飯舘村に至る地域，同中通りには，褐色森林土，黒ボク土，沖積土などが分布する。これらの地域の粘土鉱物は混合型，スメクタイト質，準スメクタイト質など多様とみられる。移川から採取した汚染堆積物の粘土鉱物組成は阿武隈山地の水田のスメクタイト含量の少ない混合型粘土鉱物と近い組成であった。阿武隈山地の水田土壌に含まれる粘土鉱物はスメクタイトが少なく，花崗岩由来のバーミキュライト，雲母粘土鉱物，カオリン鉱物の混合型であった。これらの粘土鉱物組成は移川の原因事故後に堆積した放射性 Cs を保持した粘土質堆積物と同様であった。

6.1.6 今後の課題

福島県の結果によれば，土性の粗い堆積物の放射性 Cs 濃度は低下する傾向であった。玄米の放射性 Cs 濃度を下げるには K 施肥の効果が高いが，土性の粗い水田では施肥した K が溶脱しやすいようである。土性の粗い土壌の分布と放射性 Cs 含量の関係解明が重要になると考えられる。

6.1.7 参考文献

- 1) 塚田祥文・鳥山和伸・山口紀子・武田 晃・中尾 淳・原田久富美・高橋和之・山上 睦・小林大輔・吉田 聡・杉山英男・柴田 尚（2011）土肥誌，82, 408-418.
- 2) 駒村美佐子・津村昭人・山口紀子・藤原英司・木方展治・小平 潔（2006）農環研報 24, 1-24.
- 3) 菅野均志・平井英明・高橋 正・南條正巳（2008）1/100 万日本土壌図(1990)の読替えによる日本の統一的土壌分類体系-第2次案(2002)-の土壌大群名を図示単位とした日本土壌図。ペドロジスト，52, 129-133.

- 4) 南條正巳 (2002) 粘土科学, 41, 202-209.
- 5) 山口紀子・高田祐介・林健太郎・石川寛・倉俣正人・江口定夫・吉川省子・坂口 敦・朝田 景・和がい朗太・牧野知之・赤羽幾子・平舘俊太郎 (2012) 農業環境技術研究所報告, 31, 75-129.
- 6) 関根勇治・武田敏昭・菅野義忠・川島 寛・柳沼泰衛 (1984) 福島県の農業と土壌肥料, 日本土壌肥料学会大会運営委員会, 東北の農業と土壌肥料, 308-335.
- 7) 佐野大樹・伊藤豊彰・安藤 正・南條正巳・斎藤元也・三枝正彦 (2010) ペドロジスト, 54, 83-92.

6.2 飯舘村における土壌の特徴とバーミキュライトについての検討

6.2.1 研究報告の概要

飯舘村において、表層土壌を採取し粘土鉱物を同定した。花崗岩の風化に由来するカオリナイト、バーミキュライト、雲母粘土鉱物に加えて、火山噴出物の風化により生成されたと考えられるスメクタイトが同定された。そこで、日本粘土学会標準試料のモンモリロナイト、セリサイト、カオリナイト及びバーミキュライトを出発物質として Cs 吸着実験を行った。とくにバーミキュライトに関しては、高温処理による加熱特性を求めた。また、今後の放射性物質の取り扱いを考える場合、Cs の存在状態や溶解実験による固体最表面の安全性評価を行う必要が生じることが予想され、Cs の存在状態に関する知見が重要と考えられるため、X線光電子分光分析による各種 Cs 化合物の基礎的な結合特性データの解析を行った。

6.2.2 実施報告の背景・目的

飯舘村の土壌は、地形や土地利用に依存して多様である。しかし、土壌中の粘土鉱物種に関して詳細な特性は未だまとめられていない。本報告では、飯舘村における表層土壌中の粘土鉱物を同定後、日本粘土学会標準試料等を用いた Cs 吸着実験を行い、各種粘土鉱物の吸着特性を比較する。また、現在も地表面下数 cm に存在する放射性物質に対して、燃焼やガラス固化体等への濃縮方法が試みられている。燃焼による減容化を念頭におき、粘土鉱物の加熱特性変化の把握も併せて目的とした。さらに、今後、放射性物質の取り扱いを考える場合、Cs の存在状態や溶解実験による固体最表面の安全性評価を行う必要がある。このために、最も効果的手法はX線光電子分光分析である。しかし、現在までに公表されている各 Cs 化合物の $3d_{5/2}$ の結合エネルギーは、種々の異なる条件で測定されたものであり、まとめられた値もこれらの引用である^{1,2)}。本報告では、Cs 化合物をX線光電子分光分析により同一条件下で化学シフトを測定した。今後の除染のための材料開発や評価の一助となる。

6.2.3 試験方法

(1) 飯舘村の表層土壌から水簸操作により、 $2\mu\text{m}$ 以下の粘土を分画した後、定方位試料を作成し、X線回折分析により、土壌中に含まれる粘土鉱物を同定した。同定には、グリセロール処理及び加熱処理を行った。

(2) 飯舘村の表層土壌に含まれる粘土鉱物の同定結果を参照し、Cs 吸着実験を行った。実験には日本粘土学会標準試料のモンモリロナイト(山形県西村山郡大江町月布鉱山, JCSS-3101), セリサイト(島根県出雲市上島町鍋山鉱山, JCSS-5101), カオリナイト(栃木県河内郡上河内町宮山田関白鉱山, JCSS-1101b)及び黒雲母の風化物であるバーミキュライト(福島県田村郡小野町大字夏井先崎蛭石鉱山)を試料として用いた。とくにバーミキュライトに関しては、高温処理による加熱特性を求めた。

(3) Cs の存在状態の特性を把握するために、各種 Cs 化合物に対してX線光電子分光分析を行った。Cs 化合物の測定には、次の試薬を用いた。臭化セシウム(CsBr), 和光純薬工業株式会社, 035-12062; 炭酸セシウム(無水)(Cs_2CO_3), 和光純薬工業株式会社, 034-06542; 塩化セシウム(CsCl): 和光純薬工業株式会社, 030-12431; 炭酸水素セシウム(CsHCO_3), Chempur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, 001200-25; 水酸化セシウム(CsOH), MP Biomedicals, LLC 101328; よう化セシウム(CsI), 和光純薬工業株式会社,

035-12442; 硝酸セシウム(CsNO_3), 和光純薬工業株式会社 039-12462; 硫酸セシウム(Cs_2SO_4), 和光純薬工業株式会社, 032-12452。粉末X線回折分析により, 試薬の確認を行った後, 第 1 族元素に認められる潮解性に注意するため, 試薬を真空ベルジャー中に置き, 清浄な状態を保持した。粉末試料を Mo 板上の In 片上に置き, Al 箔で覆った後, プレス機で荷重を加え, In 中に粉末試料を埋め込む方法³⁾を用いた。加圧後, Al 箔を取り除き, 測定試料とした。測定には VG-Scienta AB の ESCA-300 を用い, 以下の条件で測定を行った。励起線: $\text{AlK}\alpha$ (モノクロメーター使用), X 線出力: 1kW ($10\text{kV}\times 0.1\text{A}$), スリット: $0.3\text{mm}_{\text{Curve}}$, TOA(take of angle): 90° とした。試料室の真空度は, 10^{-7}Pa オーダーであり, 測定時には, 帯電補正のために VG-Scienta AB の中和銃, Flood gun 300 を $\text{KE}(\text{kinetic energy}) = 4.00\text{eV}$ の条件で用いた。ワイド測定においては, $\text{PE}(\text{pass energy}) = 300\text{eV}$, $\text{step size} = 1\text{eV}$, $\text{time/step} = 0.133\text{s}$, スイープ回数を 5 回, ナロー測定においては, $\text{PE} = 75\text{eV}$, $\text{step size} = 0.03\text{eV}$, $\text{time/step} = 0.333\text{s}$, スイープ回数を 5 回とした。ただし, C1s のみ 15 回の測定を行った。解析には, 汚染物質の C1s 結合エネルギーを 284.5eV として規格化した。なお, ワイド測定の後, 試薬そのものに含まれる汚染物質を取り除くため, 次の条件で Ar による 5 分間のイオンスパッタリングを行った。イオン供給条件をフィラメント: 50V , エミッション電流: 15mA , ターゲット電流: $2.8\mu\text{A}$ とした。

6.2.4 実施研究の結果

(1) 飯舘村の表層土壌中の粘土鉱物

飯舘村の基盤岩は花崗岩であり風化されやすく, 深層に至るまでマサ化していることが多い。新鮮な岩石の鉱物組成は, 石英, マイクロクリン, アルバイト, 黒雲母及び角閃石である。一般に花崗岩の風化生成物は, 長石, 黒雲母, 角閃石からの変質によるカオリナイト, バーミキュライト, 雲母粘土鉱物である。また, 飯舘村の西方には吾妻山、安達太良山、磐梯山等の火山が存在しており, するため, とくに表層土壌中には火山灰等, 火山噴出物の風化により形成された粘土鉱物が存在する。このため, スメクタイトも混在する。飯舘村の水田土壌(図 6.2.1)には黒雲母の風化により生成したバーミキュライトあるいは雲母粘土鉱物が顕著に認められる。飯舘村内における 52 地点の表層土壌の鉱物組成は, 一次鉱物の石英, 長石, 黒雲母, 角閃石及び二次鉱物のカオリナイト, バーミキュライト, 雲母粘土鉱物, スメクタイトであった。また, 図 6.2.2 に示すように, 350°C 加熱処理により消失する長周期のピークは混合層粘土鉱物である。



図 6.2.1 飯舘村の水田土壌。

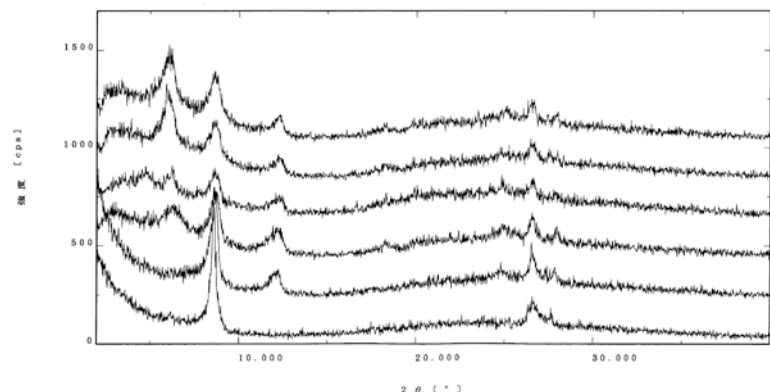


図 6.2.2 飯舘村の表層土壌中の粘土鉱物のX線回折パターン(飯舘村虎捕)。

表 6.2.1 600°C 及び 1000°C 加熱における出発物

	600°C	1000°C
Montmorillonite	10.21	13.22
Sol-1g	3.82	9.27
Sol-5g	11.13	9.45
Sol-10g	8.42	11.70
Kaolinite	13.86	18.80
Sol-1g	13.33	18.38
Sol-5g	12.98	18.48
Sol-10g	13.45	18.21
Sericite	2.78	6.14
Sol-1g	2.28	5.58
Sol-5g	2.84	5.49
Sol-10g	3.22	5.53
Vermiculite	7.61	9.15
Sol-1g	4.81	7.14
Sol-5g	4.89	7.17
Sol-10g	4.99	7.25

減量(wt %)

また、セリサイトでは 1000°C 加熱により、重量減が認められる。バーミキュライトでは、600°C 及び 1000°C 加熱において、出発物質の重量減と比較して、顕著な差が認められる。したがって、バーミキュライトに Cs が吸着する。一般にモンモリロナイトは、ゼオライトとともに Cs を最も吸着するが、本実験において加熱変化に関して一定の傾向が認められなかった。これは、モンモリロナイトの有する水溶液に対する特異な物性の変化に起因する。モンモリロナイトの結晶構造中に水分子を取り込み膨潤する。この結果、モンモリロナイト粒子の集合体は、水溶液と反応した外側から不透水層を形成し、振とう操作を行っている実験であるにもかかわらず、内部まで溶液が到達せず、Cs 分子が水分子を置換する場所に偏在性が生ずる。これらの結果より、モンモリロナイトは Cs 吸着量としては多いが、Cs 吸着量の安定性はバーミキュライトであることが判明した。

質と Cs を吸着させた粘土鉱物重量変化。

(2) Cs 吸着実験

飯舘村の表層土壌には、粘土鉱物としてカオリナイト、バーミキュライト、雲母粘土鉱物、スメクタイトが含まれることが判明したため、粘土鉱物への Cs 吸着実験には、カオリナイト、バーミキュライト、セリサイト、モンモリロナイトを用いた。Cs は主として各粘土鉱物の層間に存在するため、加熱による重量減が Cs 存在量と対応する。表 6.2.1 に TG を用いた 600°C 及び 1000°C 加熱における重量変化を示す。Cs 吸着実験の出発物質、3 種の異なる塩化 Cs 溶液-粘土鉱物比の試料に対して測定した。カオリナイトでは、重量減が認められないため、多くの Cs を吸着しない。

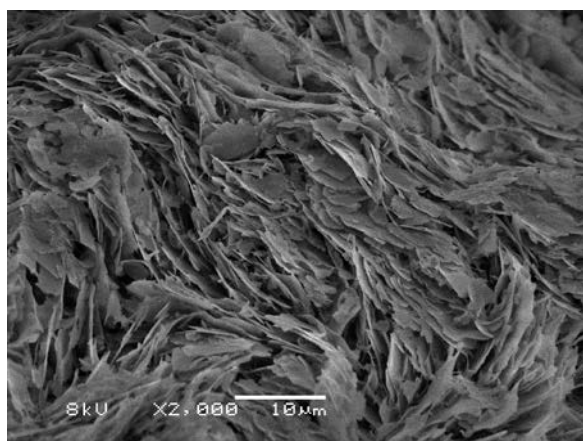
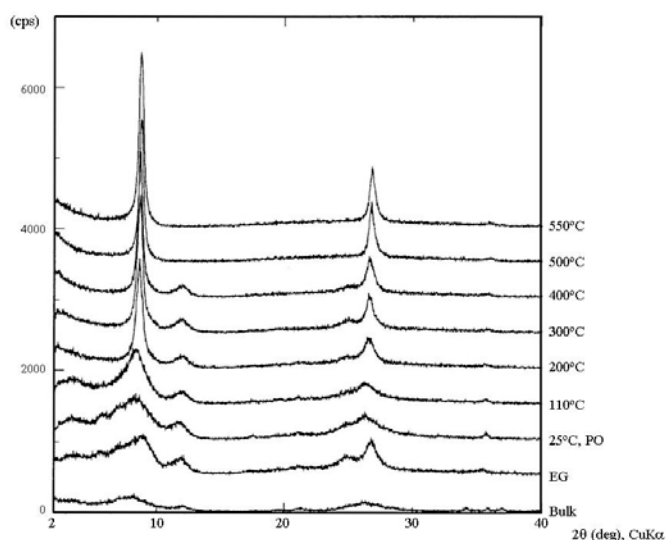


図 6.2.3 雲母構造の状態を保持しているバーミキュライトの SEM 像。

図 6.2.4 出発物質に用いたバーミキュライトの



同定のためのX線回折分析結果。

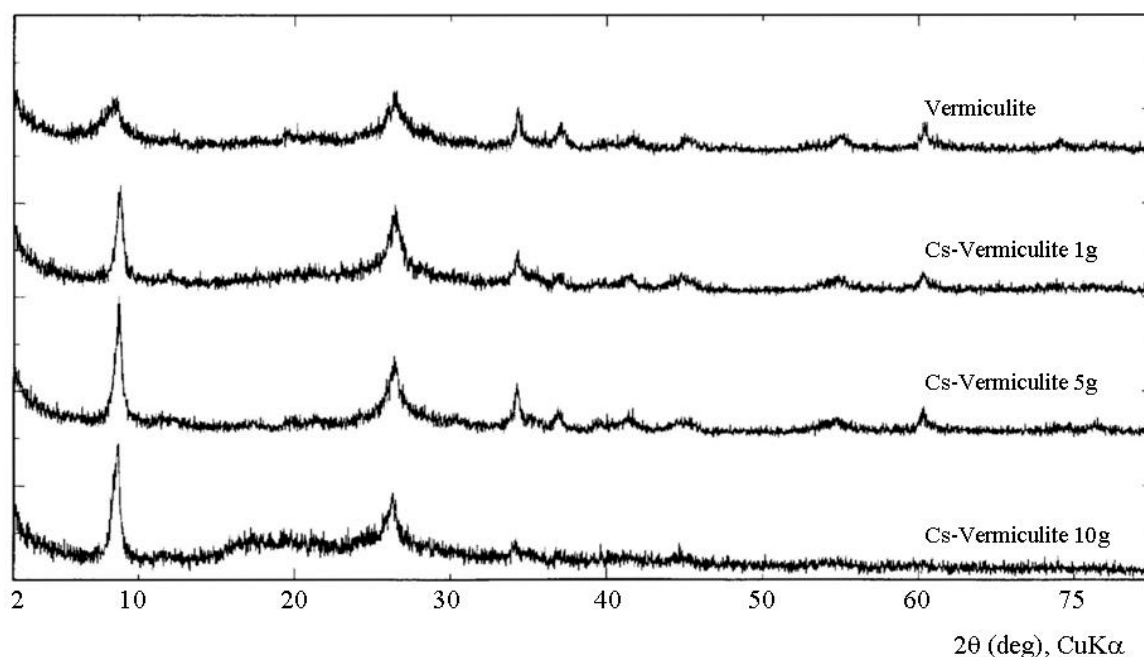


図 6.2.5 出発物質のバーミキュライト及び Cs 溶液/バーミキュライト比を変化させ Cs バーミキュライトとなった試料のX線回折分析結果。

バーミキュライトが現在の飯舘村の土壤中に存在し、Cs を選択的に吸着するため、加熱による減容化を念頭におき、種々の加熱特性変化に着目した。Cs 吸着実験に用いた出発物質のバーミキュライトは、花崗閃緑岩中の黒雲母の風化による変質により形成されているため、雲母構造の状態を保持している(図 6.2.3)。このバーミキュライトは、X線回折分析において低角度側に長周期を示すピークが存在しているため、雲母とバーミキュライトとの混合層粘土鉱物と同定される(図 6.2.4)。また、400°C から 500°C の間における 0.7nm ピークの消失が特徴である。このバーミキュライトに Cs を吸着させると、底面反射を示すピークがシャープになるとともに、Cs 分子のイオン半径の影響により、高角度側に移動する(図 6.2.5)。

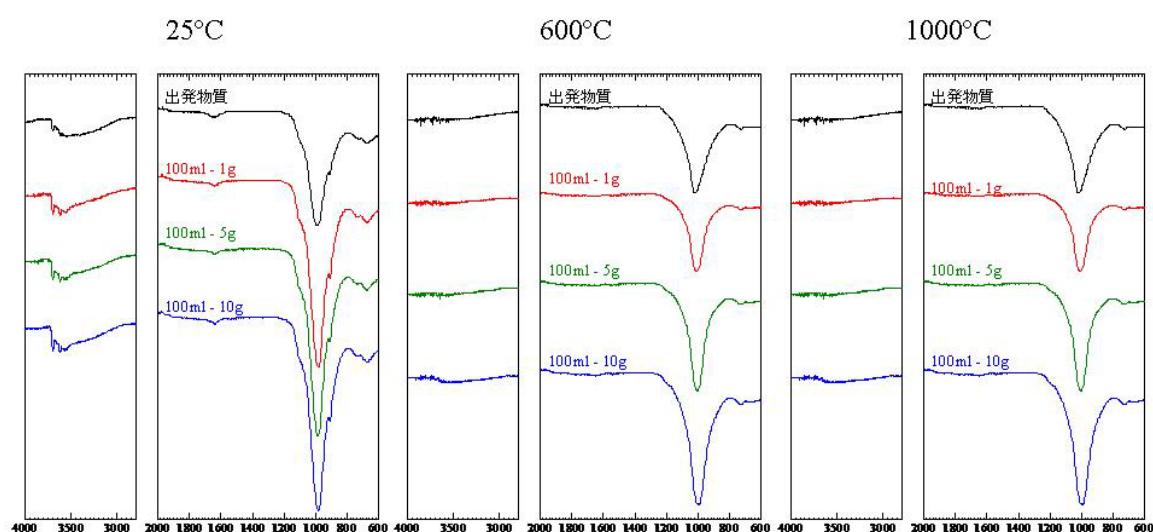


図 6.2.6 出発物質のバーミキュライト及び Cs 溶液/バーミキュライト比を変化させ Cs バーミキュライトの加熱による赤外吸収スペクトルの変化(横軸: 波数, cm⁻¹)。

図 6.2.6 に赤外分光分析の結果を示す。出発物質のバーミキュライトの OH 伸縮振動領域には、 3670 、 3610 、 3400 、 3230cm^{-1} にピークをもつ幅広い吸収帯が認められる。また、水分子の変角振動を表す $1620\sim 1640\text{cm}^{-1}$ の吸収帯が存在する。さらに、 $3.970\sim 1000\text{cm}^{-1}$ に幅広い吸収があり、 800cm^{-1} 付近及び 760cm^{-1} 付近にわずかな吸収が存在する。出発物質及び Cs 吸着後の試料のいずれにおいても、 25°C 及び 1000°C の加熱処理により、OH 伸縮振動領域及び水分子の変角振動の吸収スペクトルが消失する。

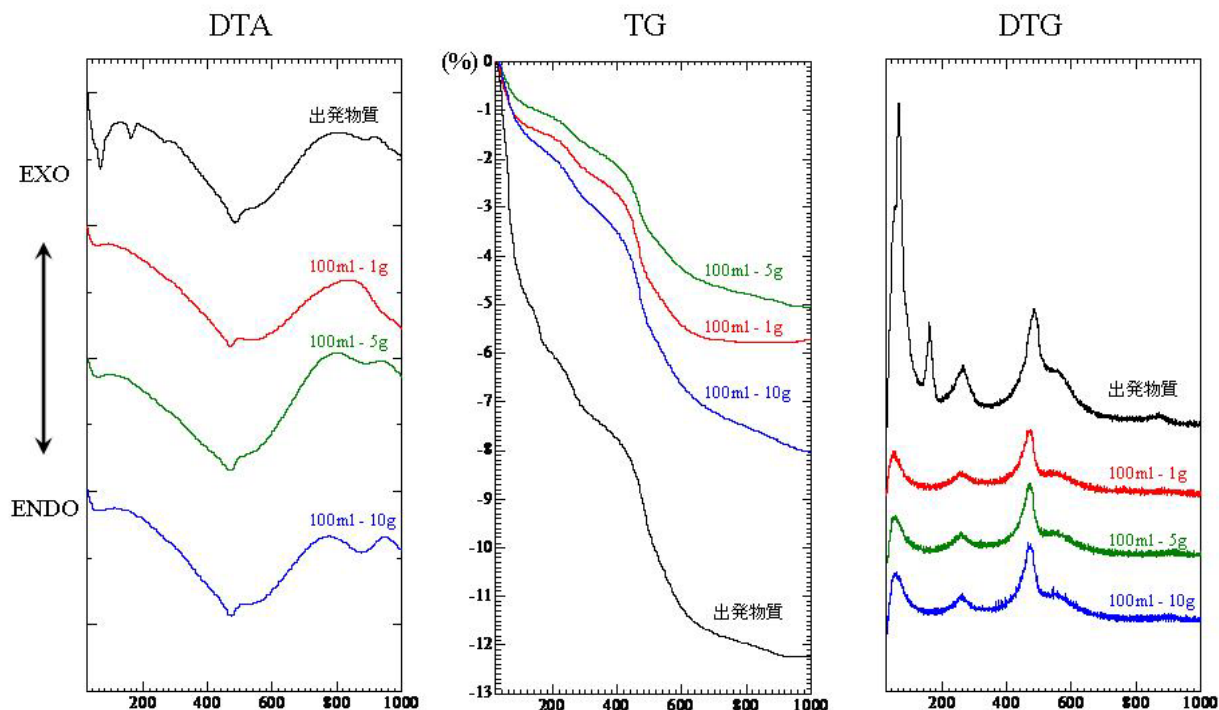


図 6.2.7 出発物質のバーミキュライト及び Cs 溶液/バーミキュライト比を変化させ Cs バーミキュライトの示差熱分析(DTA)曲線，熱重量(TG) 曲線，TG の微分曲線(横軸：温度， $^\circ\text{C}$)。

熱分析を行うと、出発物質のバーミキュライトに現れる 200°C までの脱水による吸熱ピークが、Cs の層間への吸着により消失する(図 6.2.7)。このような現象が認められる層間への吸着イオンは、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Rb^+ であり、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Li^+ 、 Na^+ では認められない⁴⁾。とくに Cs は水分子との置換により、配位数 $10\sim 12$ 、さらにイオン半径 $1.67\text{\AA}$ という大きさから層間に完全に固定される。また、熱重量変化曲線に示される通り、Cs を吸着させた試料は明らかに出発物質より変化が小さい。

加熱処理による化学組成の変化を表 6.2.2 に示す。Cs 溶液/バーミキュライト比が大きいほど、Cs の吸着量が多い。 25°C における Cs の値は、 600°C 及び 1000°C においても大きくは変化せず、減容化を目指す加熱処理は、さらに高温を要する。そこで、最も Cs を吸着した Cs 溶液/バーミキュライト比が大きい試料を用いて約 1300°C の加熱処理を行ったところ、表 6.2.3 及び図 6.2.7 のように、Cs 量が 7.95% から 2.54% に減少した。また、さらに、出発物質のバーミキュライトの容積は、明瞭に減少した(図 6.2.8)。

表 6.2.2 出発物質のバーミキュライト及び Cs 溶液/バーミキュライト比を変化させ Cs バーミキュライトの加熱による化学組成の変化。

	V0	V1	V5	V10	V0 600°C	V1 600°C	V5 600°C	V10 600°C	V0 1000°C	V1 1000°C	V5 1000°C	V10 1000°C
SiO ₂	32.59	32.81	33.09	31.67	36.46	35.39	35.15	34.09	36.05	33.50	35.09	33.65
TiO ₂	2.40	2.41	2.36	2.33	3.15	2.76	2.60	2.74	2.80	2.55	2.72	2.77
Al ₂ O ₃	15.25	14.24	14.22	13.98	16.72	14.60	15.36	16.49	17.31	15.06	15.90	15.06
Fe ₂ O ₃	27.62	26.24	25.06	25.38	28.04	25.46	26.10	25.45	29.92	28.70	28.35	28.72
MnO	0.52	0.35	0.41	0.43	0.39	0.26	0.30	0.35	0.55	0.53	0.54	0.43
MgO	5.73	6.40	7.32	6.99	7.74	8.40	7.24	7.51	7.05	6.41	4.74	7.46
CaO	0.92	0.20	0.13	0.46	1.14	0.06	0.05	0.26	1.06	0.30	0.16	0.31
K ₂ O	4.05	4.73	4.74	4.55	5.34	4.99	5.01	5.00	5.27	5.01	4.83	5.08
Cs ₂ O		7.16	7.82	6.75		7.72	7.37	6.73		7.95	7.67	6.52
H ₂ O(-)	4.35	1.25	0.87	1.41								
H ₂ O(+)	6.57	4.21	3.98	6.05	1.01	0.36	0.82	1.38				
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 6.2.3 1300°C の加熱による化学組成の変化。

	V1 1000°C	V1 1330°C
SiO ₂	33.50	39.25
TiO ₂	2.55	2.63
Al ₂ O ₃	15.06	13.05
Fe ₂ O ₃	28.70	28.49
MnO	0.53	0.45
MgO	6.41	7.29
CaO	0.30	0.12
K ₂ O	5.01	6.17
Cs ₂ O	7.95	2.54
	100.00	100.00

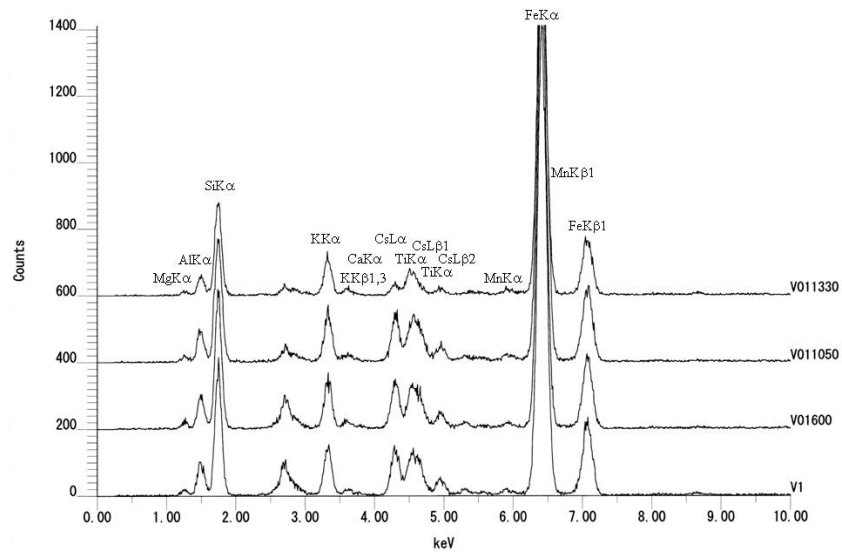


図 6.2.7 1300°C までの加熱による Cs 減少を示すエネルギー分散型蛍光X線(XRF-EDS)スペクトル。



図 6.2.8 1300°C の加熱によるバーミキュライトの減容化。白金パンの中の黒い物質が加熱後の生成物(残渣)。

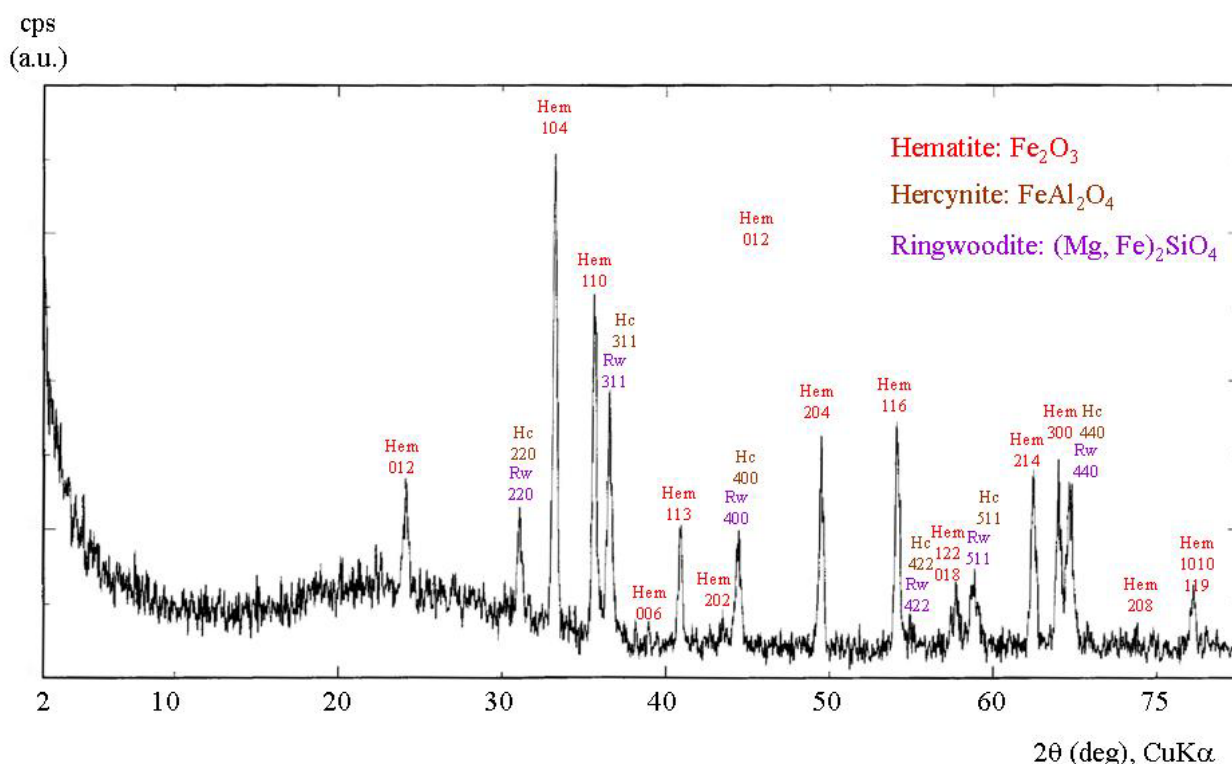


図 6.2.9 1300°C に加熱した出発物質のバーミキュライトのX線回折分析結果。

1300°C に加熱した出発物質のバーミキュライトのX線回折分析結果を図 6.2.9 に示す。加熱されたバーミキュライトは、ヘマタイト(Fe_2O_3)、スピネル相であり FeAl_2O_4 の組成を有するヘルシナイト及びかんらん石の高圧相の変形スピネル相であり、 $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ の組成を有するリングウッドイトに変化した。しかし、ヘルシナイトとリングウッドイトは、地下 440～660km の上部マントルに存在する超高压鉱物である^{5,6)}。また、かんらん石 (α 相) や変形スピネル相の β 相であるウォズレイアイトは存在せず、 γ 相である リングウッドイト のみが生成した。さらに Cs を吸着させたバーミキュライトの 1000°C 加熱試料ではヘルシナイトは存在せず、リングウッドイト が相対的に増加する(図 6.2.10)。高温における加熱により生成した高压鉱物の生成は今後の課題であるが、減容化には効果的であるとともに、加熱による残渣の安全性評価指針を構築するうえで重要であることが示唆される。

(3) Cs 化合物の存在状態

ワイド測定による Cs 化合物の各試薬の定性分析(図 6.2.11) 後、光電子ピーク測定領域に現れ、化学シフトを有するオージェピークも併せてナロー測定を行った。ナロー測定では、スペクトルが最高強度である $3d_{5/2}$ 、次に高強度である $3d_{3/2}$ 、さらにシャープなスペクトル形態を示すオージェ電子の $M_4N_{45}N_{45}$ のピーク位置を決定した(表 6.2.4)。測定された $\text{Cs}3d_{5/2}$ の結合エネルギー値と従来の文献に示された結合エネルギー値との比較をいくつかの試料に対して行った。 CsBr の 724.0～724.1eV^{7,8)} に対して、本測定では 724.0eV であり、 CsCl では、従来の 723.7～724.2eV^{7,8,9)} に対して、本測定では 724.2eV となり、報告されている従来の化学シフト値の範

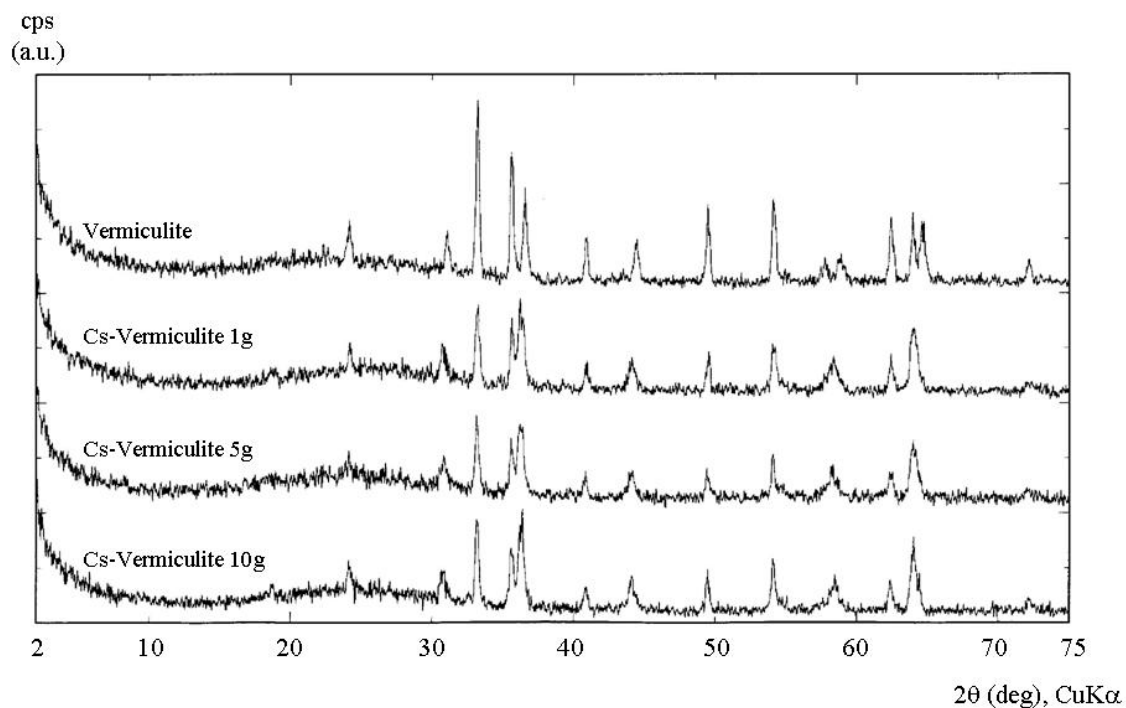


図 6.2.10 1000°C の加熱した出発物質のバーミキュライト及び Cs 溶液/バーミキュライト比を変化させた Cs バーミキュライトのX線回折パターンの相違。

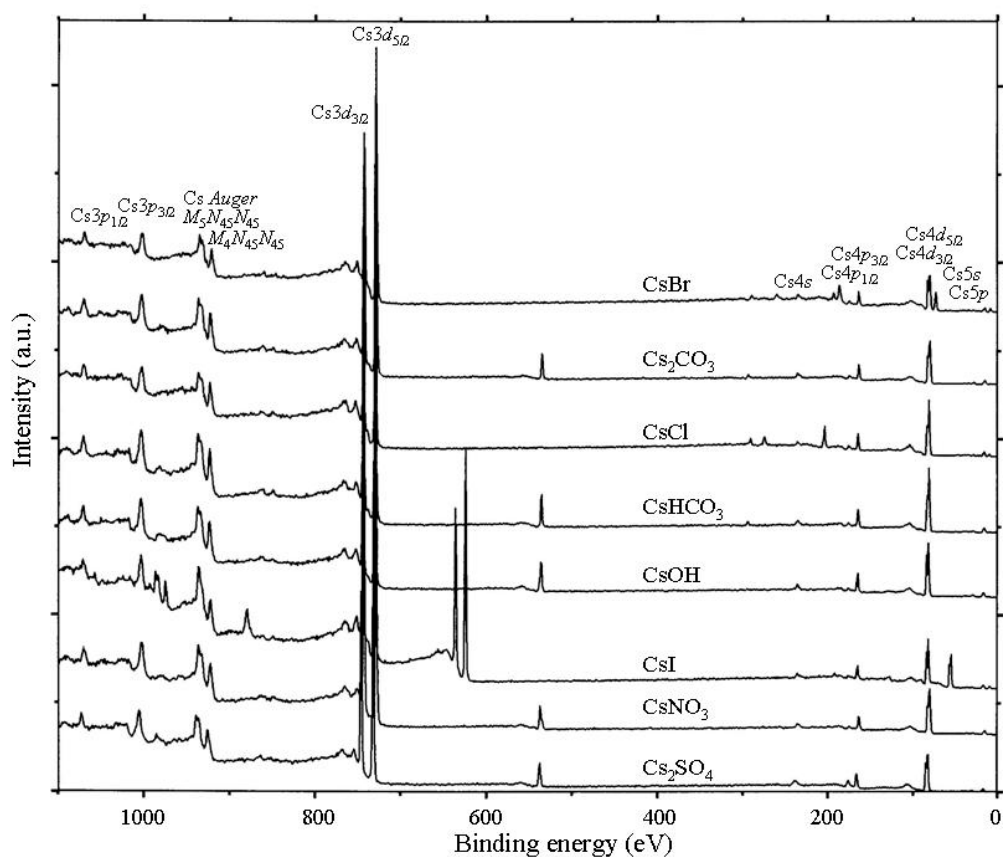


図 6.2.11 Cs 化合物の XPS(ESCA)ワイドスペクトル。

表 6.2.4 Cs 化合物における Cs3d 結合エネルギー値, $\Delta\text{Cs}3d$ (Cs3d 軌道での結合エネルギー差) 及び $M_4N_{45}N_{45}$ オージェ運動エネルギー値。

	Binding energy, Cs3d _{5/2} (eV)	Binding energy, Cs3d _{3/2} (eV)	$\Delta\text{Cs}3d$, Cs3d _{3/2} - Cs3d _{5/2} (eV)	Auger kinetic energy, M ₄ N ₄₅ N ₄₅ (eV)
CsBr	724.0	738.0	13.9	569.9
Cs ₂ CO ₃	724.0	738.0	14.0	569.5
CsCl	724.2	738.0	13.9	569.6
CsHCO ₃	723.8	737.6	13.9	569.8
CsOH	723.6	737.5	13.9	569.6
CsI	724.2	738.2	13.9	569.8
CsNO ₃	723.9	738.0	14.1	570.2
Cs ₂ SO ₄	723.6	737.5	13.9	569.7

囲内であった。CsOH では、従来の 723.9～724.15eV^{1,9,10)} に対して、本測定では 723.6eV であり、より低エネルギー側の値を示した。この変動については、CsOH 特有の潮解性による最表面状態の不安定さが

考えられる。CsI では、従来の 723.7～724.5eV^{7,9)} に対して、本測定では 724.2eV であった。したがって、CsOH(あるいは CsOH・nH₂O)とは異なり、ハロゲン化物の値は相対的に安定であった。Cs₂SO₄ では、従来の 723.7～723.9eV^{9,11)} に対して、本測定では 723.6eV であり、より低エネルギー側であった。

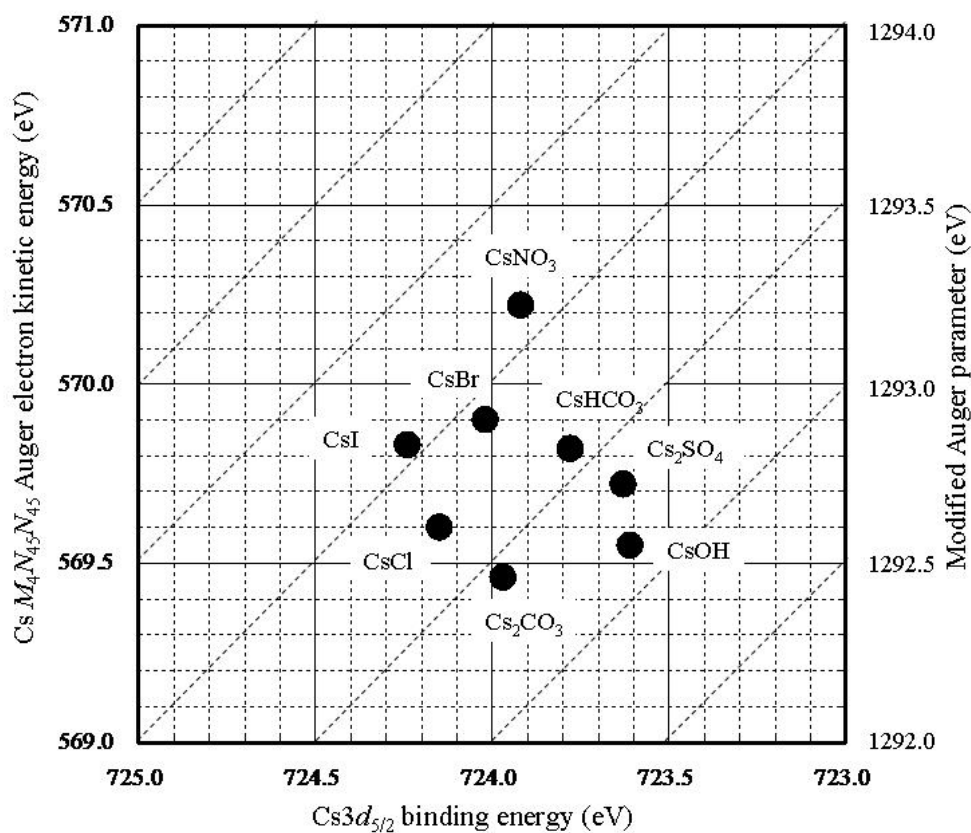


図 6.2.12 Cs 化合物の化学状態プロット(ワグナープロット)。

各化合物において、結合エネルギーの化学シフトの値が接近しており、非導電性物質である場合、化学状態プロット(ワグナープロット、初出では scatter plot¹⁰⁾) が有効である。図の作成には最高強度の光電子ピークと最もシャープなオージェ電子ピークが用いられる³⁾。このため、絶縁物である Cs の各化合物における Cs3d_{5/2} 光電子ピーク位置とオージェ電子の M₄N₄₅N₄₅ ピーク位置を用いて、化学状態プロット(ワグナープロット)を作成した(図 6.2.12)。このプロットは、例えば Cs 除去のための材料開発プロセスで、実験的に濃縮させた化合物の化学状態の確認、化合物として Cs を封じ込めたガラス固化体の天然水に対する風化・変質反応の評価、さらにこうした物質の深さ方向分析を行う場合などにおける状態の識別に有効である。

第 1 族元素が金属状態である場合、最表面から水や酸素と反応するために、X線光電子分光分析における測定にはとくに注意を要する。Ni(100)表面に吸着した Cs の例¹²⁾や Rb および Cs の金属酸化物に関する報告¹³⁾に記載されている金属 Cs3d_{5/2} の値は、それぞれ 726.0eV および 726.3eV となっている。この値は従来および本研究での Cs 化合物の測定値より、高結合エネルギー側となり、Cs 単体に対する測定の難しさを表している。このことは、K や Rb に対しても同様で、多くの測定値がまとめられているデータセット³⁾でも K 単体の 2p_{3/2} および Rb 単体の 3d_{5/2} の結合エネルギーは、Cs 単体の 3d_{5/2} と同様、金属状態であるにもかかわらず、種々の化合物の結合エネルギー値より大きい値が掲載されている。Na 単体でも 1s の結合エネルギーが最も低い値ではない。

6.2.5 実施研究のまとめ(500 文字程度)

飯館村内における 52 地点の表層土壌の鉱物組成は、一次鉱物の石英、長石、黒雲母、角閃石及び二次鉱物のカオリナイト、バーミキュライト、雲母粘土鉱物、スメクタイトであった。また、長周期のピークは混合層粘土鉱物を含む場合もある。日本粘土学会標準試料等を用いた Cs 吸着実験による粘土鉱物の吸着特性の比較から考えられる吸着能はスメクタイト>バーミキュライト>雲母粘土鉱物>カオリナイトであった。しかし、スメクタイトの場合、粒子の集合体が水溶液と反応した外側から不透水層を形成し、内部まで溶液が到達せず、Cs 分子が水分子を置換する場所に偏在性が生ずることが判明した。したがってスメクタイトは遮蔽には有効であるが、吸着に関してはバーミキュライトの方が均一性の面からは適切であると判断される。また、現在も地表面下数 cm に存在する放射性物質に対して、燃焼やガラス固化体等への濃縮方法が試みられているが、燃焼による減容化を念頭におき、粘土鉱物の加熱特性変化の把握も併せて行った。今後、放射性物質の取り扱い対して、Cs 状態や溶解実験による固体最表面の安全性評価を行う必要が生ずると考えられる。したがって Cs の存在状態に関する知見が重要と考えられるため、X線光電子分光分析による Cs 化合物の基礎的な結合特性データをまとめた。

6.2.6 今後の課題

飯館村は 230.13 km²と広い面積であり、地形及び土地利用も多様である。このため、さらに土壌中の粘土鉱物種の把握を行う必要がある。また、Cs の吸着実験を現地の土壌を用いて行うことにより、各地域における土壌の Cs 吸着能が数値化可能である。さらに、減容化対策は燃焼と分級であり、最終的には燃焼による濃縮と減容化が効率的である。燃焼により生ずる残渣の科学的評価を直ちに行うことが必要不可欠である。

6.2.7 参考文献

- 1) D. Briggs and M. P. Seah (eds.) (1993) *Practical Surface Analysis, Vol. 1*, 2nd ed., Wiley, p. 657.
- 2) D. Briggs and J. T. Grant (eds.) (2003) *Surface analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, IM Publications and SurfaceSpectra, p. 899.
- 3) 八田珠郎(1997) XPS(ESCA)による鉱物の表面分析技術, 鉱物学雑誌 **26**, 198-202.
- 4) R. C. Mackenzie, (1970) *Differential Thermal Analysis*, Academic Press, London, 775p.
- 5) 大谷栄治(2005) 地球内部の岩石鉱物, 地学雑誌, **114**, 338-349.
- 6) T. Inoue, T. Irifune, Y. Higo, T. Sanehira, Y. Sueda, A. Yamada, T. Shinmei, D. Yamazaki, J. Ando, K. Funakoshi, and W. Utsumi, (2006) The phase boundary between wadsleyite and ringwoodite in Mg_2SiO_4 determined by in situ X-ray diffraction, *Phys. Chem. Min.*, **33**, 106-114.
- 7) W. E. Morgan, J. R. Van Wazer and W. J. Stec (1973) Inner-orbital photoelectron spectroscopy of the alkali metal halides, perchlorates, phosphates, and pyrophosphates, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 751-755.
- 8) V. I. Nefedov, Y. V. Salyn, A. G. Majorova, L. A. Nazarova and I. B. Baranovski (1974) *Zh. Neorg. Khimii*, **19**, 1353.
- 9) J. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, (J. Chastain, ed.) (1992) *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer, p. 261.
- 10) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis and J. F. Moulder, (G. E. Muilenberg, ed.) (1979) *Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer, p. 190.
- 11) D. Briggs (ed) (1977) *Handbook of X-ray and Ultraviolet photoelectron spectroscopy*, Heyden, p. 398.
- 12) N. G. Krishnan, W. N. Delgass and W. D. Robertson (1977) Electron binding energies of core levels in caesium adsorbed on a nickel (100) surface, *Phys. F.: Metal Phys.*, **7**, 2623-2635.
- 13) G. Ebbinghaus and A. Simon (1979) Electronic structure of Rb, Cs and some of their metallic oxides studied by photoelectron spectroscopy, *Chem. Phys.*, **43**, 117-133.

6. 3 飯舘村汚染土壌からの Cs-137 の抽出

6. 3. 1 研究報告の概要

土壌に吸着した放射性セシウムの安定性を評価するため、福島県飯舘村で採取した土壌を用いて放射性セシウムの脱離試験を行った。具体的には、逐次抽出試験および有機系陽イオンによる脱離試験を行った。逐次抽出試験における放射性セシウム（Cs-137）の脱離率は、10%以下であった。一方、有機系陽イオン（アルキルアンモニウムイオン）を用いた場合には、最大で 40%程度の脱離率が得られた。

また、福島県の土壌には、バーミキュライト、スメクタイトやイライトなどの 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物が含まれていることから、これらに対する Cs の吸着・脱離特性を安定セシウムを用いた室内試験により調べた。その結果、Cs の吸着率は、バーミキュライト>イライト>モンモリロナイト>パイロフィライトの順に高いことが明らかとなった。また、バーミキュライトおよびイライトに吸着した Cs の脱離効果は、 $K=NH_4 > Ca=Mg= Sr \geq Na$ の順に高いことも明らかとなった。

6. 3. 2 実施報告の背景・目的

東日本大震災に伴う福島第一原子力発電所の事故によって放出された放射性物質により環境が汚染された。放出された放射性物質の中でも放射性セシウムは、土壌に沈着すると比較的強固に吸着され、容易には溶出しないと考えられている¹⁾。放射性セシウムを含む土壌は、除染のために除去されたり、下層の土壌と入れ替えられたり（天地返し）して、生活圏の空間線量を低下させるための対策が取られている。除去された土壌は、仮置き、中間貯蔵され、その後に最終処分される予定である。これらの除去土壌や天地返し後の汚染土壌中の放射性セシウムの安定性を評価することは、今後の放射性セシウムの動態予測や処理・処分過程および最終処分後の安全性評価、さらには汚染土壌の減容化技術の開発において重要である。

放射性セシウムの土壌への強固な吸着は、土壌に含まれる粘土鉱物などの微粒子への固定に起因すると考えられている¹⁾。このような粘土鉱物による陽イオンの固定化（無機系陽イオンによる交換が困難なこと）の天然事例は、雲母粘土鉱物によるカリウムの固定が代表的である。雲母粘土鉱物に固定されたカリウムは、無機系陽イオンでは交換することは難しい。一方、有機系陽イオン（例えば、アルキルアンモニウムイオン）を用いて加温処理するとカリウムがイオン交換されることが報告されている²⁾。土壌への放射性セシウムの強固な吸着が、雲母粘土鉱物のカリウム固定と同程度以上に固定されているのであれば、一般的な環境下において溶出することはほとんどないと考えられる。それは、一般的な環境下で雲母粘土鉱物が地質学的な時間スケールでカリウムを保持して安定に存在しているからである。そこで、本研究の一つ目の課題として、土壌に吸着されている放射性セシウムの吸着強さを調べるために、逐次抽出試験と有機系陽イオンによる脱離試験を実施した。

一方、福島県の土壌にはスメクタイト、バーミキュライト、雲母粘土鉱物などの 2:1 型層

状ケイ酸塩鉱物が広く分布することが報告されている³⁾。これらの2:1型層状ケイ酸塩鉱物は、基本的な結晶構造は類似しているものの化学組成が異なり、結果として層電荷密度や膨潤挙動が異なる。福島県の土壤に含まれる上記の2:1型層状ケイ酸塩鉱物のCsに対する吸着・脱離特性を評価することは、上述のとおり今後の放射性セシウムの動態予測などにおいて重要である。そこで、本研究の二つ目の課題として、層電荷密度や膨潤挙動の異なる2:1型層状ケイ酸塩鉱物に対するCsの吸着・脱離特性を調べるために、安定セシウムを用いたCsの吸着試験および脱離試験を実施した。

6. 3. 3 試料と実験方法

1) 飯舘村土壤からの放射性セシウムの脱離試験

(1) 逐次抽出による放射性セシウムの脱離試験

水田、畑地、グラウンドの利用形態の異なる3種類の土壤を飯舘村内で取得し、これらの土壤をそれぞれ均一化した。試料の一部は乾燥質量を算出するための含水率測定に供した。逐次抽出で使用した試薬や試験条件は、児玉(1995)⁴⁾の方法を参考に行った。逐次抽出では、未乾燥の各土壤を5g秤量して反応容器に入れた。イオン交換性のCs-137量を測定するために、0.1mol/lの酢酸アンモニウム溶液200mlを加え土壤を分散させて1日間反応させた。その後、遠心分離および0.45μmのフィルタ濾過により土壤と溶液を分離し、溶液中のCs-137量を測定した。次に、非晶質物質に吸着したCs-137量を測定するために、酢酸アンモニウム処理後の土壤にpHを3に調整した0.2mol/lのユウ酸-シュウ酸アンモニウム溶液200mlを加え、上記同様1日間反応させて固液分離した後、溶液中のCs-137量を測定した。さらに、有機物に吸着しているCs-137量を調べるためにpHを2に調整した過酸化水素水を用いた処理を65℃で行った。しかし、過酸化水素水で処理した試料では、有機物の分解による発泡のため容器を密閉できないことに加え、加温しているために溶液が蒸発し正確な溶液量が評価できなかった。さらに、汎用の遠心分離機では固液分離できなかったことからCs-137量の測定はできなかった。Cs-137の測定は、土壤試料はEMFジャパン社製のNaI(Tl)シンチレーション式ガンマ線スペクトロメータ(EMF211(3インチ))を用い、溶液試料はORTEC製のピュアウェルGe半導体検出器(GWL90)、SEIKO製のマルチチャンネルアナライザ(MCA7600)を用いて行った(以下の試験においても同様の装置で分析した)。

酢酸アンモニウム処理およびユウ酸-シュウ酸アンモニウム処理におけるCs-137の脱離率の算出は、それぞれ式1と式2により算出した。

$$\text{脱離率} = \frac{RW \times WW}{RS \times WS} \times 100 \quad \text{式 1}$$

$$\text{脱離率} = \frac{RW \times WW}{RS' \times WS} \times 100 \quad \text{式 2}$$

ここで、RW は試験後の溶液中の Cs-137 濃度 (Bq/kg)，WW は試験に供したイオン交換水量 (kg)，RS は試験に供した土壌の Cs-137 濃度 (Bq/kg)，WS は試験に供した土壌の質量 (kg)，RS'' は酢酸アンモニウムによる脱離率分の Cs-137 を差し引いた土壌の Cs-137 濃度 (Bq/kg) である。

(2) 有機系陽イオンによる脱離試験

土壌に吸着している放射性セシウムの吸着強さを検討するためアルキルアンモニウムによる脱離試験を行った。3. 1. 1 で使用した水田，畑地，グラウンドの土壌を乾燥させずに 2.0～2.5g を秤量して反応容器に入れた。固液比が 2.5g/100ml，溶液濃度が 0.1mol/l または 0.5mol/l になるように秤量したドデシルアミン塩酸塩とイオン交換水を加え，試料を分散させた。分散液を 65，85，110℃の恒温槽に静置し，1 日 3 回程度ハンドシェイクで試料を攪拌させた。2 日間反応させた後に，遠心分離および 0.45μm のフィルタ濾過により，土壌と溶液を分離し，溶液中の Cs-137 量を測定した。また，固液分離後の土壌には，再度新たに作製した各溶液を加えて 1 日間反応させた後，再度固液分離を行い，溶液中の Cs-137 量を測定した。回収した固相試料は，アルコールにより 5 回洗浄し，65℃の恒温槽内で乾燥させた。乾燥後の試料は X 線回折測定に供した。各土壌の Cs-137 脱離率は 2 日目と 3 日目に脱離した Cs-137 量を加算して式 1 により算出した。

2) バーミキュライトなど層状ケイ酸塩鉱物の Cs の吸着・脱離試験

(1) 試料

上述の通り福島県の土壌には，スメクタイト，バーミキュライトおよび雲母粘土鉱物（イライト）の 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物が広く含まれる³⁾。そこで，本研究ではスメクタイト（モンモリロナイト；山形県産）バーミキュライト（福島県産），イライト（米国 Montana 州産）に加え，パイロフィライト（キシダ科学）の Cs 吸着特性を調べた。これらの試料は，いずれも 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物でアルミナとシリカを主成分とする鉱物であるが，層電荷密度および膨潤特性が異なることから選定した（表 1）。また，福島県産のバーミキュライトは，粗粒の粒子を粉砕して 250μm 径の篩を通過した試料（バーミ黒），水ヒにより 10μm 以下の粒子を回収した試料（バーミ水ヒ），およびバーミキュライトの採掘時に破棄される微細なバーミキュライトを含む砂試料（びる砂，びる砂粉砕（250μm 以下に粉砕））に加え，高温で焼成した目土用（バーミ目土，バーミ目土粉砕（250μm 以下に粉砕）），粗粒試料（バーミ 1 号），微細試料（バーミ微粒）も使用した。バーミキュライトのこれらの試料は，福島バーミ社より提供されたものである。Cs の脱離試験に供した試料は，上記の内，バーミ黒，バーミ水ヒ，バーミ目土粉砕，およびイライトの 4 種類である。

表 1 吸着・脱離実験で使用した試料とその主要な構成鉱物

試料名	処理	主要構成鉱物	実験
パイロフィライト		Phy, Ka, Qtz	吸着
モンモリロナイト		Mont	吸着
バーミ黒	粉碎	Ver, Qtz,	吸着・脱離
バーミ水ヒ	粉碎・水ヒ	Ver	吸着・脱離
バーミ目土	焼成	Ver	吸着
バーミ目土粉碎	焼成・粉碎	Ver	吸着・脱離
バーミ 1 号	焼成・粉碎	Ver	吸着
バーミ微粉	焼成	Ver, Qtz, Feld, Am	吸着
びる砂		Ver, Qtz, Feld, Am	吸着
びる砂粉碎	粉碎	Ver, Qtz, Feld, Am	吸着
イライト	粉碎	Ill, Qtz	吸着・脱離

Phy：パイロフィライト，Ka：カオリン鉱物，Qtz：石英，Mont：モンモリロナイト，Ver：バーミキュライト，Feld：長石，Am：角閃石，Ill：イライト

(2) 吸着実験

吸着実験では、塩化セシウムとイオン交換水を用いて濃度を 1–10000ppb に調整した水溶液を用いた。初期濃度の設定は、誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）により分析可能な範囲とした。各試料 300mg を加えた遠沈管に濃度を調整した溶液 30ml を加え、超音波洗浄機で試料を良く分散した。また、試料を含まないブランク試料を各濃度それぞれ 1 本ずつ作製した。吸着実験は、室温 23℃で行い、回転式の攪拌機により 24 時間攪拌した。反応後は、遠心分離機により固液分離を行い、上澄み液を 0.2μm 孔径のメンブレンフィルターでろ過して液相を回収した。液相の Cs 濃度は ICP-MS により測定した。試料の Cs 吸着率（％）と分配係数（ml/g）は、それぞれ式 3 と式 4 により求めた。

$$\text{吸着率} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad \text{式 3}$$

$$\text{分配係数 (} K_d \text{)} = \frac{C_0 - C}{C} \times \frac{V}{m} \quad \text{式 4}$$

ここで、 C_0 はブランク試料の Cs 濃度（初期濃度）、 C は各吸着実験後の上澄み液の Cs 濃度、 V は水溶液の量（ml）、 m は試料の量（g）である。

3. 2. 3 脱離実験

脱離試験に供するための Cs 吸着試料の作製は以下の手順で行った。1mol/l の塩化セシウム溶液に、試料の分散濃度が 2wt% 程度になるように各試料を添加し、良く分散させた。分散液は、回転式攪拌機により 24 時間程度攪拌した。その後、固液分離を行い、再度新たに作製

した 1mol/l の塩化セシウム溶液を加え、上記と同様の手順で攪拌した。試料の Cs 吸着を十分なものにするために、この処理を 5 回繰り返した。Cs 吸着処理後、過剰なイオンを除去するために硝酸銀テストで白濁が認められなくなるまでアルコールによる洗浄を繰り返した。洗浄後の試料は減圧乾燥を行い、下記の脱離試験に供した。また、各試料の Cs 吸着量は、エネルギー分散型 X 線分析装置によって測定した。

脱離試験に使用した溶液は、0.2mol/lー塩化ナトリウム溶液、0.2mol/lー塩化カリウム溶液、0.2mol/lー、0.02mol/lー塩化アンモニウム溶液、0.1mol/lー塩化カルシウム溶液、0.1mol/lー塩化マグネシウム溶液、1.0mol/lー、0.1mol/lー、0.01mol/lー塩化ストロンチウム溶液である。これらの溶液は、各鉱物の Cs の脱離に対する各種陽イオンの脱離効果の序列の評価や Cs の脱離への溶液濃度の影響を評価するために決定した。Cs 吸着試料と各溶液を固液比が 100mg/10ml となるように混合・分散させた後、回転式攪拌機で攪拌した。24 時間攪拌した後、均一に分散した分散液の一部を分取した。分取した分散液は固液分離を行い液相を回収した。液相の Cs 濃度は ICP-MS により測定した。この作業を 48 時間後、120 時間後にも行い、試料や溶液の種類による Cs 脱離率の時間依存性を調べた。また、試料の Cs 脱離率は式 5 により求めた。

$$\text{脱離率} = \frac{C}{\frac{S_{Cs} \times R_{Cs} \times Ws}{Ww}} \times 100 \quad \text{式 5}$$

ここで、C は溶液中の Cs 濃度 (mg/l)、 S_{Cs} は Cs 吸着試料中の Cs_2O 含有率 (wt%)、 R_{Cs} は CsO_2 中の Cs の質量比、Ws は脱離試験に供した Cs 吸着試料の質量 (mg)、Ww は脱離試験に供した溶液量 (l) である。

6. 3. 4 結果と考察

1) 飯舘村土壌からの放射性セシウムの脱離特性

以下の脱離特性の評価試験に供した水田と畑の土壌は粘土質の土壌であり、Cs-137 濃度はそれぞれ 15,000Bq/kg と 24,000Bq/kg であった。グランド土壌は、砂質の土壌であり、Cs-137 濃度は 32,000Bq/kg であった。

(1) 逐次抽出

各土壌の酢酸アンモニウム処理およびシュウ酸ーシュウ酸アンモニウム処理後の Cs-137 の脱離率を表 2 に示した。酢酸アンモニウム処理により脱離するイオン交換反応に起因する Cs-137 は、水田、畑、グランド土壌でそれぞれ 5.1, 3.4, 7.7% であった。各土壌は、利用形態や土壌の性状が異なっているにもかかわらず、いずれもイオン交換可能な Cs-137 は 10% 未満であった。この結果より、各土壌中の Cs-137 の大半は、固定化されていると考えられる。シュウ酸ーシュウ酸アンモニウム処理により脱離する非晶質物質に起因する Cs-137 は、水田、

畑，グラウンド土壌でそれぞれ 1.1，2.3，0%であった。これらの値は，測定誤差の範囲内であり有意なものではない。そのため，試験に供した土壌では非晶質物質に吸着している Cs-137 はほとんど存在しないと考えられる。

表 2 逐次抽出による Cs-137 の脱離率

土壌	脱離率 (%)	
	酢酸アンモニウム	シュウ酸+シュウ酸アンモニウム
水田	5.1	1.1*
畑	3.4	2.3*
グラウンド	7.7	0*

*：測定値が誤差範囲内のため有意な脱離率とはいえない。参考値として提示した。

(2) アルキルアンモニウムイオンによる Cs-137 の脱離試験

(i) X 線回折測定

アルキルアンモニウムイオンを用いた脱離試験後の土壌の X 線回折パターンを図 1 に示

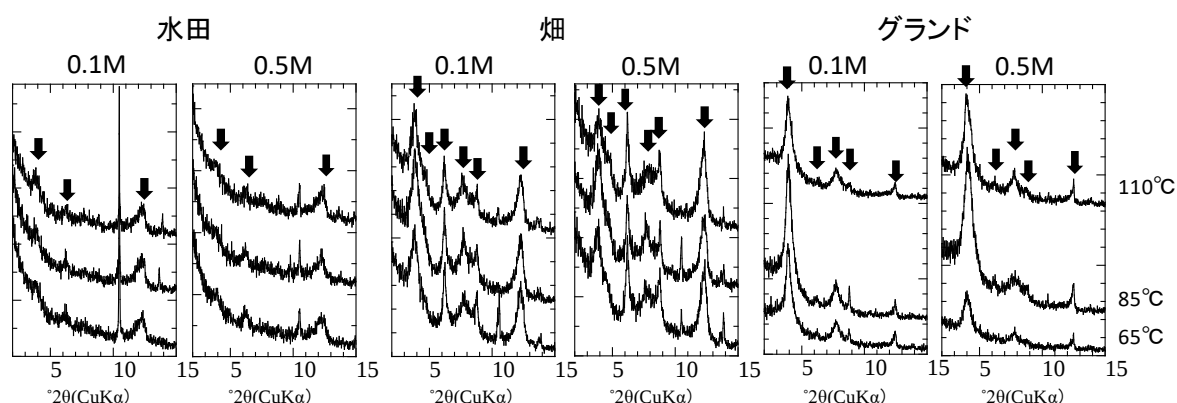


図 1 アルキルアンモニウム処理後の各土壌の X 線回折パターン。各図の下から 65℃，85℃，110℃で処理した試料の X 線回折パターンを示す。

表 3 アルキルアンモニウム処理後のピークの d 値。

水田		畑		グラウンド	
試料	d値	試料	d値	試料	d値
0.1M-65℃	22.4, 14.3, 7.2	0.1M-65℃	23.0, 18.5, 14.2, 11.4, 10.0, 7.2	0.1M-65℃	22.5, 14.2, 11.4, 10.1, 7.1
0.1M-85℃	22.6, 14.2, 7.2	0.1M-85℃	22.9, 18.8, 14.2, 11.4, 10.0, 7.2	0.1M-85℃	22.2, 14.3, 11.4, 10.0, 7.1
0.1M-110℃	22.6, 14.0, 7.2	0.1M-110℃	23.1, 18.8, 14.3, 11.5, 10.0, 7.2	0.1M-110℃	22.5, 14.1, 11.4, 10.0, 7.1
0.5M-65℃	22.3, 14.2, 7.2	0.5M-65℃	23.1, 19.1, 14.2, 11.3, 10.1, 7.2	0.5M-65℃	22.0, 11.4, 10.1, 7.1
0.5M-85℃	22.3, 14.2, 7.2	0.5M-85℃	22.8, 18.4, 14.3, 11.5, 10.0, 7.2	0.5M-85℃	21.7, 14.3, 11.3, 10.0, 7.1
0.5M-110℃	22.4, 14.3, 7.2	0.5M-110℃	22.6, 18.2, 14.2, 11.4, 10.0, 7.2	0.5M-110℃	21.6, 14.3, 11.4, 10.0, 7.1

注)：図 1 中の矢印に対応するピークの d 値であり，低角のピークから順に記載している。

す。また、図 1 中に矢印で示したピークの d 値を表 3 にまとめた。水田土壌では、3 つのピークが認められ、22 Å と 14 Å 付近のピークがアルキルアンモニウムイオン交換された 2 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物に起因するものであり、7 Å 付近のピークはカオリン鉱物のピークである。畑土壌では、6 つのピークが認められた。これらの内、23 Å、19 Å、14 Å 付近のピークはアルキルアンモニウムイオン交換された 2 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物に起因するものであり、11 Å 付近のピークは 23 Å のピークの 2 次反射、10 Å のピークはアルキルアンモニウムイオンで交換されなかった雲母粘土鉱物、7 Å 付近のピークは上記のとおりカオリン鉱物のピークである。グランド土壌には、4 つもしくは 5 つのピークが認められ、それぞれのピークは上記した鉱物に起因するものである。

アルキルアンモニウムイオンで交換された 2 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物の d 値を用いて、Olis et al. (1990)⁵⁾の提案している下記の式により各土壌に含まれる 2 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物の層電荷密度を算出した。

$$\text{平均層電荷密度(HighCharge)} = \frac{(d_{001} - 8.71)}{20.25} \quad \text{式 6}$$

表 4 各試料中の 2 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物の層電荷密度

土壌－溶液濃度	温度	d 値			層電荷密度		
		ピーク 1	ピーク 2	ピーク 3	ピーク 1	ピーク 2	ピーク 3
水田－0.1M	65	22.4		14.3	0.68		0.27
	85	22.6		14.2	0.69		0.26
	110	22.6		14	0.69		0.26
畑－0.1M	65	23	18.5	14.2	0.71	0.39	0.26
	85	22.9	18.8	14.2	0.70	0.40	0.26
	110	23.1	18.8	14.3	0.71	0.40	0.27
グランド－0.1M	65	22.5		14.2	0.68		0.26
	85	22.2		14.3	0.67		0.27
	110	22.5		14.1	0.68		0.26
水田－0.5M	65	22.3		14.2	0.67		0.26
	85	22.3		14.2	0.67		0.26
	110	22.4		14.3	0.68		0.27
畑－0.5M	65	23.1	19.1	14.2	0.71	0.41	0.26
	85	22.8	18.4	14.3	0.70	0.39	0.27
	110	22.6	18.2	14.2	0.69	0.38	0.26
グランド－0.5M	65	22			0.66		
	85	21.7		14.3	0.64		0.27
	110	21.6		14.3	0.64		0.27

$$\text{平均層電荷密度(LowCharge)} = \frac{(d_{001} - 8.21)}{34.22} \quad \text{式 7}$$

ここで、 d_{001} は試料のピーク位置（ d 値：Å）である。Olis et al. (1990)⁵⁾ で提案されている上記の式は、2：1 型層状ケイ酸塩鉱物の層電荷密度の高低によって使い分ける必要がある。本研究では、22～23Å 付近のピークについては式 6 で、19Å および 14Å 付近のピークについては式 7 で算出した。

算出された層電荷密度を表 4 に示した。すべての土壌で認められた 22～23Å 付近のピークを示す 2：1 型層状ケイ酸塩鉱物の層電荷密度は、約 0.7 であった。そのため、この 2：1 型層状ケイ酸塩鉱物は、層電荷密度の高いバーミキュライト（層電荷密度：0.6～0.9）や雲母粘土鉱物（層電荷密度：0.6～1.0）であると考えられた。畑土壌に認められた 19Å 付近のピークおよびすべての土壌で認められた 14Å 付近のピークを示す 2：1 型層状ケイ酸塩鉱物の層電荷はそれぞれ 0.4 と 0.27 程度であり、これらの 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物がスメクタイト（層電荷密度：0.2～0.6）であることが分かった。

(ii) 脱離率

アルキルアンモニウムイオンを用いた脱離試験の結果を図 2 に示す。グラウンド土壌を 0.5mol/l, 85℃で処理した試験では、2 回目に回収した溶液の Cs-137 を測定できなかったため、総 Cs-137 脱離量は 1 回目に回収した溶液のみの値である。また、0.1mol/l で処理した畑土壌の Cs-137 の測定値は、誤差範囲内であったことから有意な脱離量とは言えず、参考値として示した。Cs-137 の脱離率は、グラウンド土壌で最も高く、次いで水田土壌、畑土壌の順に低く

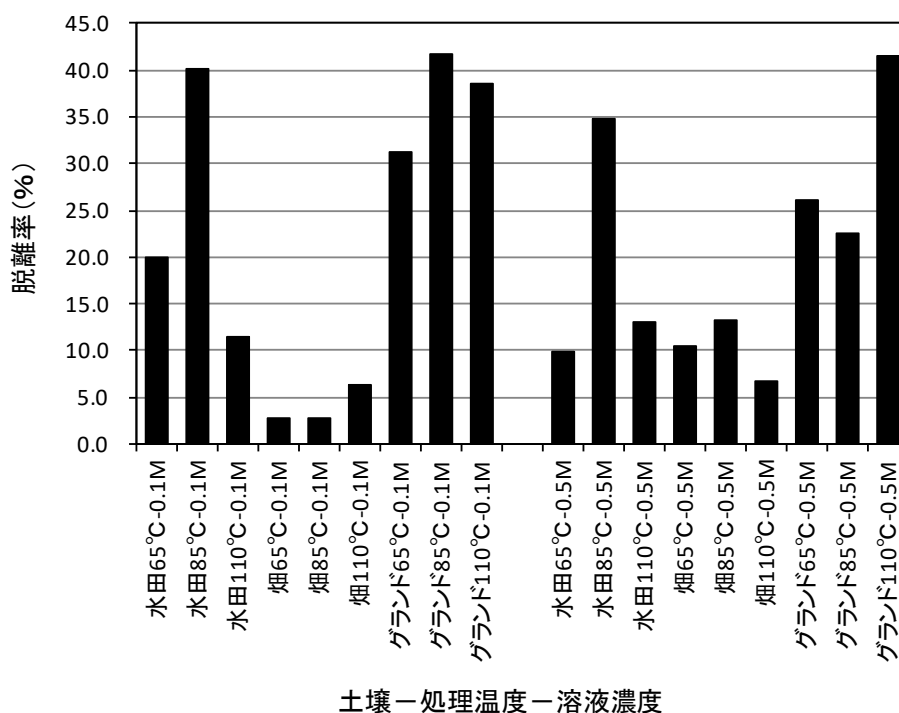


図 2 各土壌のアルキルアンモニウム処理による Cs-137 の脱離率

なった。グラント土壤では、26～42%の脱離率を示し、水田土壤では10～40%の脱離率を示した。同一の土壤、温度で処理した結果を比較すると0.1mol/lと0.5mol/lで脱離率に大差はなく、溶液の濃度の脱離率への影響は小さいことが明らかとなった。一方、同一の土壤、濃度で処理した結果を比較すると、85℃で処理した試料が65℃、110℃で処理したものよりも脱離率が高い。そのため、アルキルアンモニウムイオンによる脱離処理は85℃程度が最適な温度条件であると考えられる。

グラントおよび水田土壤では優位なCs-137の脱離が認められた。これらの土壤では、層電荷が0.7程度と0.27程度の2:1型層状ケイ酸塩鉱物の層間がアルキルアンモニウムイオンによって置換されていた。Sawhney (1964)⁶⁾によれば、モンモリロナイトはCsをほとんど固定することではなく、バーミキュライトや雲母粘土鉱物はCsを固定化する。グラント土壤や水田土壤では酢酸アンモニウムによるCs-137（イオン交換性）の脱離は10%未満であり、大半は固定化されていると考えられた。そのため、Sawhney (1964)⁶⁾に従えば、アルキルアンモニウムイオン処理で脱離したCs-137の大半は、層電荷密度が0.7程度の2:1型層状ケイ酸塩鉱物の層間に存在していたと考えられる。さらに、これらの結果はCs-137が雲母粘土鉱物のカリウムと同程度の強さで土壤に吸着していることを意味すると考えられる。

一方、畑土壤においても層電荷密度が0.7程度の2:1型層状ケイ酸塩鉱物の層間はアルキルアンモニウムイオンにより置換されていた。しかし、そのCs-137の脱離率は低かった。畑土壤にはアルキルアンモニウムイオンで置換されていない10Åの雲母粘土鉱物に起因するピークが強く認められる（図1）。横山ら(2003)²⁾では、調査された雲母粘土鉱物（アメリカ粘土学会標準試料）にはアルキルアンモニウムでカリウムを交換可能な層電荷密度が0.7程度の粒子とカリウムの交換ができない層電荷密度1.0程度の粒子が混在していると報告している。これと同様に今回の畑土壤には層電荷密度が1.0程度の雲母粘土鉱物が含まれていた可能性が推察される。雲母粘土鉱物は、バーミキュライトと同様にCs吸着に対する選択性が高いことが知られている⁵⁾。そのため、畑土壤では元々Cs-137が層電荷密度1.0程度の雲母粘土鉱物に吸着していたか、アルキルアンモニウム処理過程で層電荷密度が0.7程度の2:1型層状ケイ酸塩鉱物から脱離したCs-137が層電荷密度1.0程度の雲母粘土鉱物に再分配されたために全体の脱離率が低かったものと推測される。

2) バーミキュライトなど層状ケイ酸塩鉱物のCsの吸着・脱離特性

(1) 試料の鉱物組成

本試験で使用した試料は天然産の試料であり、モンモリロナイトとバーミ水ヒ以外の試料は目的の鉱物を抽出するような前処理は行っていない。そのため、各試料は純粋な単一組成の鉱物ではなく、幾つかの鉱物の混合物である可能性がある。そこで、各試料の主要な鉱物組成を把握するためにX線回折測定を行った。その結果、パイロフィライト、バーミ黒、バーミ微粉、びる砂およびイライトは純粋な鉱物試料ではなく、幾つかの鉱物の混合物であることが分かった（表1）。

(2) Cs の吸着特性

パイロフィライト、モンモリロナイト、バーミキュライト（バーミ黒、バーミ水ヒ）およびイライトの Cs の吸着率と分配係数を図 3 に示す。パイロフィライトの Cs 吸着率は、初期 Cs 濃度が 1ppb から 10ppb に増加すると 70% から 88% へ増加したが、その後初期 Cs 濃度の増加に伴い低下し、初期 Cs 濃度 10000ppb では 10% 程度の値であった。分配係数も同様の傾向を示し、初期 Cs 濃度 10ppb における 697ml/g が最大であった。モンモリロナイトの Cs 吸着率は、初期 Cs 濃度 100ppb まで濃度の増加に伴い 62% から 98% に増加したが、その後僅かに低下傾向を示した。分配係数も同様の傾向を示し、初期 Cs 濃度 100ppb の 4×10^3 ml/g が最大であった。バーミ黒とバーミ水ヒはともに高い吸着率を示し、試験の範囲において 96% 以上（10ppb 以上では 99% 以上）の値を示した。分配係数は、初期 Cs 濃度 1ppb では 10^3 オーダーであったが、10ppb 以上では 10^4 以上の値を示した。イライトの吸着率は、10～1000ppb

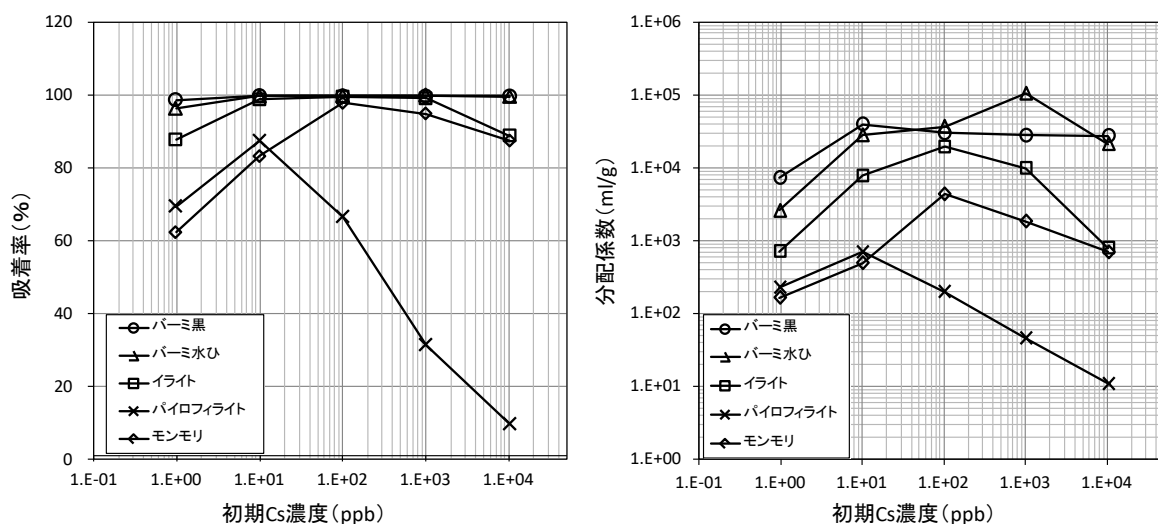


図 3 各試料の Cs に対する吸着率と分配係数

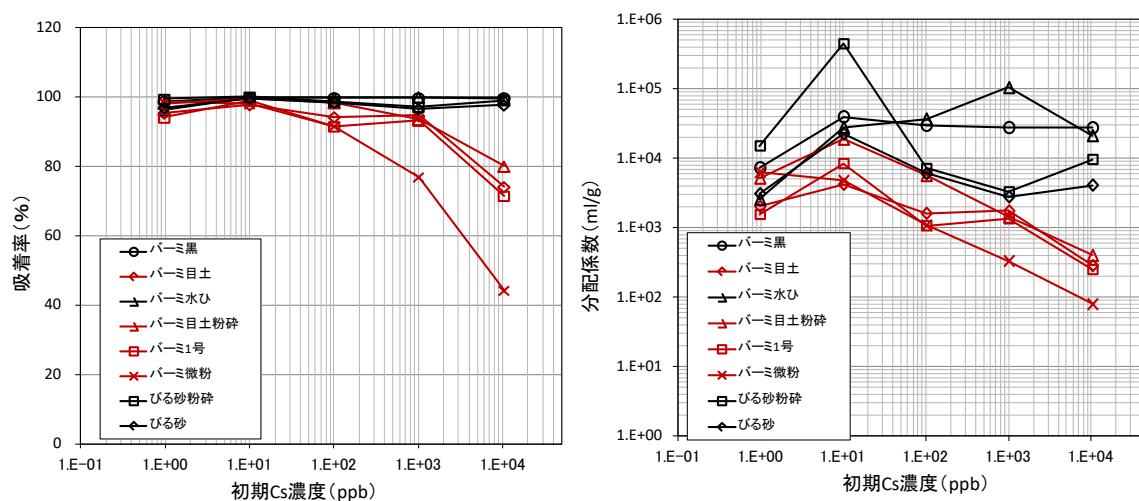


図 4 各バーミキュライト試料の Cs に対する吸着率と分配係数

の範囲において 99%程度の値を示し, 初期 Cs 濃度 1ppb と 10000ppb では 88%程度であった。分配係数は初期 Cs 濃度 100ppb における $2 \times 10^3 \text{ml/g}$ が最大であった。鉱物種間で Cs 吸着特性を比較すると, 試験の範囲においてバーミキュライト>イライト>モンモリロナイト>パイロフィライトの順に Cs 吸着特性が優れていることが明らかとなった。上記のように, 一部の鉱物では濃度の増加に伴って吸着率が低下する現象が観察された。これは, 鉱物が持つ Cs が吸着可能なサイト数に対して溶液中の Cs 量が過多になり, 吸着サイトが飽和することによるものと考えられる。

次に, 各種バーミキュライトの Cs の吸着率と分配係数を図 4 に示した。未焼成のバーミキュライト (バーミ黒, バーミ水ヒ, びる砂, びる砂粉砕) の Cs 吸着率は, 試験の範囲において 96%以上の値を示し, いずれも優れた Cs 吸着特性を示した。一方, 焼成したバーミキュライト (バーミ目土, バーミ目土粉砕, バーミ 1 号, バーミ微細) は, 初期 Cs 濃度 100ppb まで 90%以上の吸着率を示したが, 初期 Cs 濃度 1000 以上では吸着率が低下した。分配係数も類似した傾向を示し, 初期 Cs 濃度 10ppb を超えると濃度の増加に伴って低下した。上記のように, 焼成したバーミキュライトは特に高濃度側の分配係数の低下が顕著である。これは, 焼成処理によってバーミキュライトの一部が変質し, 吸着サイトが消失する可能性を示すものである。これらの結果より, バーミキュライトの Cs 吸着特性は, 試料を焼成することで低下することが明らかとなった。

(3) Cs の脱離特性

(i) 各試料の Cs 脱離特性

0.2mol/l の塩化アンモニウム溶液で脱離試験を行った結果を図 5a に示す。各試料の脱離率は, バーミ目土とイライトで 60%程度であり, バーミ黒とバーミ水ヒで 40%強であった。塩化アンモニウム溶液を用いた場合の脱離率の序列は, バーミ目土=イライト>バーミ黒=バーミ水ヒであった。0.1mol/l の塩化ストロンチウム溶液で脱離試験を行った結果を図 5b に示す。各試料の脱離率は, イライトで 52%程度, バーミ目土で 46%程度, バーミ黒とバーミ水ヒで 37%程度であった。塩化ストロンチウム溶液を用いた場合の脱離率の序列は, イライト

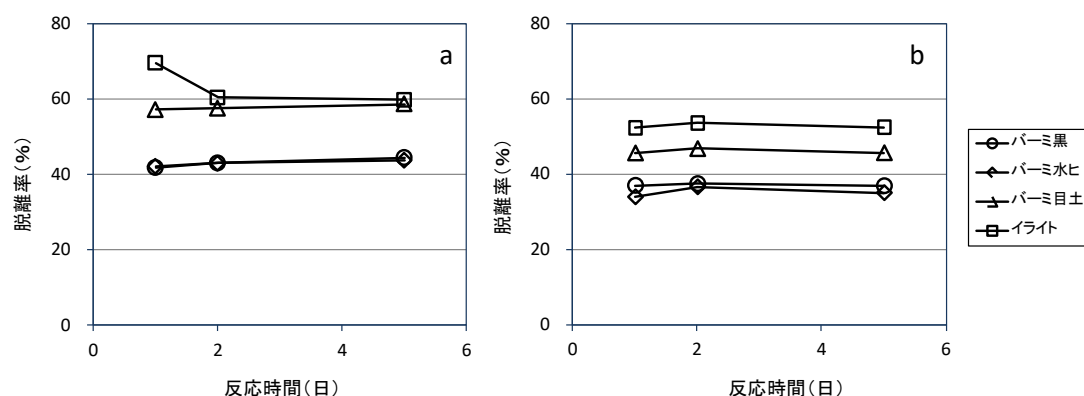


図 5 各 Cs 吸着試料の脱離率.

a : 塩化アンモニウムによる脱離試験. b : 塩化ストロンチウムによる脱離試験.

>バーミ目土>バーミ黒＝バーミ水ヒであった。また、各試料ともに反応時間が1日以降ほぼ同程度の脱離率を示すことから、試験条件の範囲においてCsの脱離は1日間の反応で十分に進行することが明らかとなった。

(ii) 陽イオン種および溶液濃度の脱離特性への影響

バーミ黒、バーミ水ヒ、イライトに対して0.2mol/lの1価の陽イオンを含む溶液および0.1mol/lの2価の陽イオンを含む溶液で脱離試験を行った結果を図6に示す。すべての試料でCsの脱離効果の序列は同様であり、 $K=NH_4>Ca=Mg=Sr\geq Na$ であった。一般にスメクタイトなど層電荷密度の低い粘土鉱物のイオン交換の選択性の序列は、1価の陽イオンよりも2価の陽イオンの方向が高い⁷⁾。しかし、今回試験に供したバーミキュライトやイライトは、層電荷密度が高い粘土鉱物であり、その場合には選択性の序列が変わることが明らかとなった。

バーミ黒とイライトに対して濃度の異なる塩化アンモニウム溶液および塩化ストロンチウム溶液で脱離試験を行った結果を図7に示す。塩化アンモニウム溶液を用いた場合、両試料ともにアンモニウム濃度が高い方が脱離率は高かった。塩化ストロンチウム溶液を用いた場合には、両試料ともに1.0mol/lと0.1mol/lで脱離率に差は認められず、0.01mol/lでは脱離率が低下した。この結果より、Csの脱離には0.1mol/lで十分な濃度であったと考えられる。

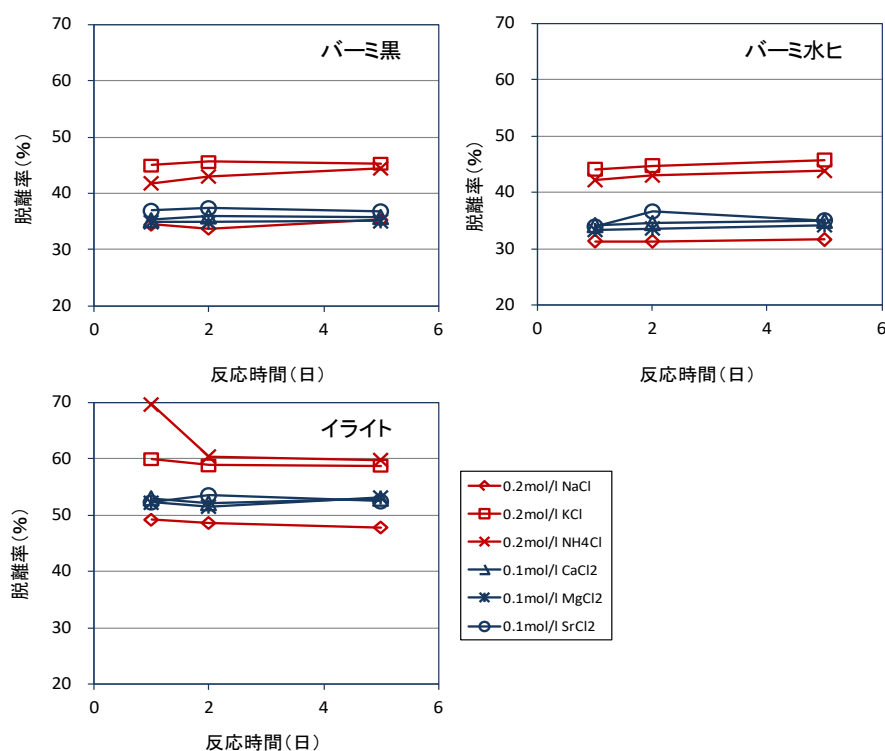


図6 各種溶液によるCs吸着試料の脱離率.

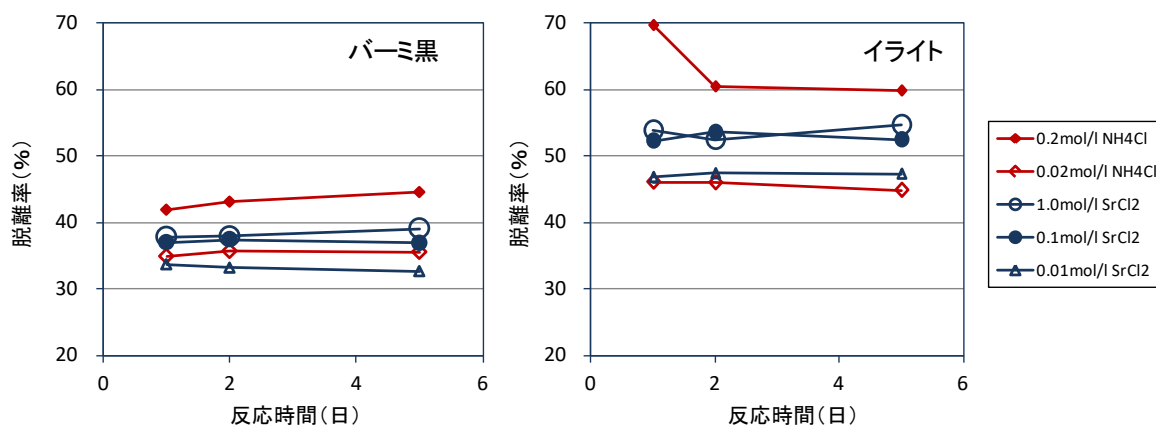


図7 濃度の異なる溶液による Cs 吸着試料の脱離率。

6. 3. 5 まとめ

本研究では、飯舘村の水田、畑、グランドの土壌を用いた逐次抽出試験および有機系陽イオンを用いた脱離試験により Cs-137 の安定性について評価した。その結果、主に以下のことが明らかになった。

- 逐次抽出試験の結果、イオン交換性の Cs-137 は 10%未満であり、非晶質物質に吸着された Cs-137 は検出されなかった。
- 有機系陽イオン（アルキルアンモニウムイオン）による脱離試験の結果、水田、グラント土壌では 40%程度の Cs-137 が脱離された。また、これらは土壌に含まれる 2 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物の層間から溶出したものと考えられた。

また、福島県の土壌に広く含まれるスメクタイト、バーミキュライト、イライトの Cs 吸着・脱離特性を安定セシウムを用いて室内試験により調べた。その結果、主に以下のことが明らかとなった。

- Cs の吸着率・分配係数は、バーミキュライト>イライト>モンモリロナイト>パイロフィライトの順に高かった。
- Cs の脱離率は、イライトの方がバーミキュライトよりも高かった。
- Cs の脱離効果は、 $K = NH_4 > Ca = Mg = Sr \geq Na$ の順に高かった。

6. 3. 6 今後の課題

土壌中の有機物が粘土鉱物を覆ったり、相互作用することで放射性セシウムの土壌への吸着が阻害されている可能性が指摘されている。このことは、逆に粘土鉱物に吸着している放射性セシウムが土壌中の有機物の影響でイオン交換反応（脱離）を阻害されている可能性を示唆している。そのため、土壌中の有機物が粘土鉱物の放射性セシウムの脱離に及ぼす影響

を評価する必要がある。

また、上述したように本研究で対象とした土壌では過酸化水素水の添加・加温時の発泡が顕著であり、液量等を制御して反応を進めることが困難であった。上記のように有機物の影響を評価するために、現場での限られた作業日程・設備の中で過酸化水素水による反応を制御しながら進める方法を検討する必要がある。

6. 3. 7 引用文献

- 1) 山口紀子, 高田裕介, 林健太郎, 石川覚, 倉俣正人, 江口定夫, 吉川省子, 坂口敦, 朝田景, 和穎朗太, 牧野知之, 赤羽幾子, 平舘俊太郎 (2012) 土壌－植物系における放射性セシウムの挙動とその変動要因. 農業環境技術研究所報告, 31, 75-129.
- 2) 横山信吾, 佐藤努, 渡辺隆 (2003) 雲母粘土鉱物の膨張性と層電荷特性. 粘土科学, 43, 64-70.
- 3) 佐野大樹, 伊藤豊彰, 安藤正, 南條正巳, 斎藤元也, 三枝正彦 (2010) 南東北地方の代表的な水田土壌の粘土鉱物組成. ペドロジスト, 54, 83-91.
- 4) 児玉秀臣 (1995) 土壌無機非晶質物質の分析 ―分別抽出法による同定と定量-. 地質ニュース, 496, 26-35.
- 5) Olis, A.C., Malla, P.B. and Douglas, L.A. (1990) The rapid estimation of layer charges of 2:1 expanding clays from a single alkylammonium ion expansion. Clay Minerals, 25, 39–50.
- 6) Sawhney, B. L. (1964) Sorption and fixation of microquantities of cesium by clay minerals: Effect of saturating cations. Soil Science Society Proceedings, 28, 183-186.
- 7) 白水晴雄 (1988) 粘土鉱物学 - 粘土科学の基礎 -. 朝倉書籍, 185 頁.

6.4 飯舘村溜め池底土の特徴

6.4.1 研究報告の概要

福島県飯舘村比曽地区のため池から 30cm の堆積物コアを採取し、深さごとの含水率、放射性 ^{137}Cs および ^{134}Cs 濃度、鉱物組成、真密度を測定した。また放射性 Cs が高い表層 10cm から粘土画分を分取し、粘土鉱物種の同定と粘土画分の ^{137}Cs 濃度測定を行った。また粘土画分に対して 6N MgCl_2 溶液による Cs 脱離実験を行った。堆積物からスメクタイト・バーミキュライト・雲母粘土鉱物が検出され、これらの層状ケイ酸塩鉱物が放射性 Cs の保持媒体となっている可能性が示唆された。一方、6N の MgCl_2 溶液による脱離実験によっても放射性 Cs はほとんど堆積物試料からは脱離しなかった。この結果は放出された放射性 Cs は鉱物中に強固に保持され、放射性 Cs の環境中での移行は細粒鉱物の移動によって起こることを示している。深さごとの放射性 Cs 濃度では、表層 9cm まで連続的に ^{137}Cs 濃度が 20-30Bq/g の高い堆積物が存在しており、それ以深では急激に濃度が減少することが示された。表層 9cm までの放射性 Cs 濃度に周期性がみられ、その周期性は事故以降 1 年半の降水量とよい相関を示した。このことは、降雨により流出した集水域の放射性 Cs に汚染された土壌粒子が、ため池に集積したことを示唆している。文部科学省による放射能汚染マップによると、当該地域における土壌中の ^{137}Cs のインベントリは時間とともに減少している。現在のところ放射性 Cs のシンクは明らかとなっていないが、本研究に示されたようにため池がシンクの一つとして機能している可能性が指摘できる。

6.4.2 研究報告の背景・目的

2011 年 3 月 11 日に発生した三陸沖を震源とする M9.0 の地震と、それに伴う津波の影響で福島県第一原子力発電所が水蒸気爆発を起こし、炉心内に存在していた放射性元素が屋外へ放出された。環境中に放出された放射性元素により、福島県第一原子力発電所の周辺では放射能汚染が深刻な問題となっている。放出された放射性元素は多くの種類が存在するが、半減期や放出量から環境汚染の原因とされている元素は ^{137}Cs 、 ^{134}Cs とされている^{1,2)}。これまでに福島県第一原子力発電所周辺における土壌・河川水・河川堆積物・ダム堆積物中の放射性 Cs の分布が報告されており、放射能による環境汚染の実態解明が進んでいる³⁻⁴⁾。本研究の調査地域である福島県相馬郡飯舘村は、計画的避難区域に指定され、放射性 Cs による汚染が問題となっている。飯舘村の主たる産業は農業であり、農業用水用のため池が数多く存在しているが、ため池底土の放射能汚染の実態は未だ明らかになっていない。そこで本研究では、福島県飯舘村比曽地区のため池底土に存在している放射性 Cs の特徴を放射性元素濃度測定および鉱物学的分析により理解することを目的とする。

6.4.3 試験方法

福島県相馬郡飯舘村比曽地区は福島第一原子力発電所から北西約 35km 地点に位置し、飯舘村でも特に線量が高い地域である。本地域のため池(N37° 36' 49.4" , E140° 41' 57.4")中央付近から水深 1 m の深度より全長 30cm コアを採取した。コ

コア採取には佐竹式コアサンプラーを用いた。採泥管はアクリル製内径 5.4cm のものを用いた。ため池面積は 880m²、集水域面積は 14 万 m²に相当し、集水域は森林、田畑および裸地から構成される（図 6.4.1）。



図 6.4.1 福島県飯舘村比曽地区ため池の集水域

コアは現地において 1cm ごとにカットし、各試料の重量を測定した。また、ため池の pH、電気伝導度、アルカリニティーを現地において測定し、0.2 μ m フィルターを用いてろ過を行い、水試料を採取した。水試料は濃硝酸を微量に添加したものと酸添加しないものを採取した。

実験室において、水試料の金属イオン濃度を ICP-OES(Varian, 710-ES)及び ICP-MS(Thermo Element, X7 シリーズ)により測定した。陰イオン濃度は高速液体クロマトグラフィー(東ソー, 8020 シリーズ)により測定した。コア試料に対し、凍結乾燥を行った後、乾燥重量を測定し、¹³⁷Cs 及び ¹³⁴Cs の γ 線測定(ORTEC, GEM-25-P4)を行った。得られた γ 線スペクトルに対し wPKview を用いたスペクトル解析を行い、各試料の ¹³⁷Cs 及び ¹³⁴Cs 濃度を見積もった。¹³⁷Cs 濃度の測定には 664keV の強度を、¹³⁴Cs 濃度の測定にはサム効果を考慮したうえで 605keV の強度を用いた。粉末 X 線回折 (XRD: Rigaku 社 Ultima IV)による不定方位分析、密度測定(Micrometrics, AccuPyc 1330)も行った。次に表層の線量の高い部分の試料をチャック付きのポリ袋に入れて 1 時間半混合させた。得られた試料を Mix 試料とし、XRD による不定方位分析、 γ 線スペクトル測定及び粒径分布(島津, SALD - 2200)を行った。次に試料から水ひに

より粘土画分($<2\mu\text{m}$)を採取した。Mix 試料適量をビーカーにとりイオン交換水を加えて超音波洗浄で 10 分間攪拌した。その後 Stokes の法則に従って約 3 時間後に上澄み 4cm を採取し、遠心分離後に試料を凍結乾燥させた。これを繰り返し、粘土画分 1g を採取し、Clay 試料とした。Clay 試料に対して XRD による不定方位分析、 γ 線スペクトル測定を行った。また、同様に採取した粘土画分からなる懸濁液を遠心分離で濃集させ、スライドガラス上に塗布し室温で乾燥させ定方位未処理試料として XRD 分析を行った。また定方位法による未処理 XRD で測定した試料に対し、エチレングリコール(EG)飽和処理を行い、XRD 分析を行った。さらに K・Mg イオン飽和処理、及びそれらの EG・グリセロール(G)処理を行った。K および Mg イオン飽和処理は、粘土区分の固体を含む遠心管に 1M の各陽イオンの塩化物溶液を加え内容物をよくかき混ぜ、遠心分離して上澄液を捨て、イオン交換水で遠心洗浄した。その後上記の定方位未処理試料と同じ手順でスライドガラスに塗布し、XRD 分析を行った。EG 処理及び G 処理は、台座を敷いて底上げた容器内に各溶液を流し込み、台座上に定方位未処理試料を置いた。容器を密封し 70℃に加熱したオーブン内で約半日置いた。試料が十分に EG 蒸気を吸収した後、ただちに XRD 分析を行った。

Clay 試料に対し、2 種類の濃度の Mg 溶液による Cs 脱離実験も行った。1N の MgCl_2 溶液 1L に 1g の Clay 試料を投入し、25℃で 2 時間ミックスローターを用いて攪拌させた。攪拌後 24 時間かけて沈殿させ、固体を取り出した。これを 3 回繰り返し、遠心洗浄後凍結乾燥させ、 γ 線スペクトル測定を行った。さらにその後同じ試料 1g に対して 6N の MgCl_2 溶液 1L を投入し、25℃で 6 時間ミックスローターを用いて攪拌した。攪拌後 24 時間かけて沈殿させ、固体を取り出し、遠心洗浄後凍結乾燥させ、 γ 線スペクトル測定を行った。

6.4.4 実施結果

採取時のため池の pH は 7.2、電気伝導度は 27mS/m であった。水質測定結果よりイオン強度は 0.002 であり、 Ca-HCO_3 型の水質であることが分かった。また溶液中の ^{133}Cs (安定 Cs) 濃度は検出限界(50ppt)以下であった。

図 6.4.2 に採取日時点における深度ごとの ^{134}Cs 及び ^{137}Cs 濃度を示す。 ^{137}Cs 及び ^{134}Cs の濃度は表層から 9cm までは 20~30Bq/g 及び 10~20Bq/g の高い放射能を示した。9cm 以深では急激に濃度が減少し、20cm 以深ではほとんど放射性 Cs は検出できなかった。コア中の ^{137}Cs の含有量と含水率、密度から計算したため池のインベントリー(単位面積当たりの Cs の存在量)は 900kBk/m²であった。含水率は表層で 80%を示し 20cm で 50%を示すまで直線的に減少していたが、それ以深ではデータにばらつ

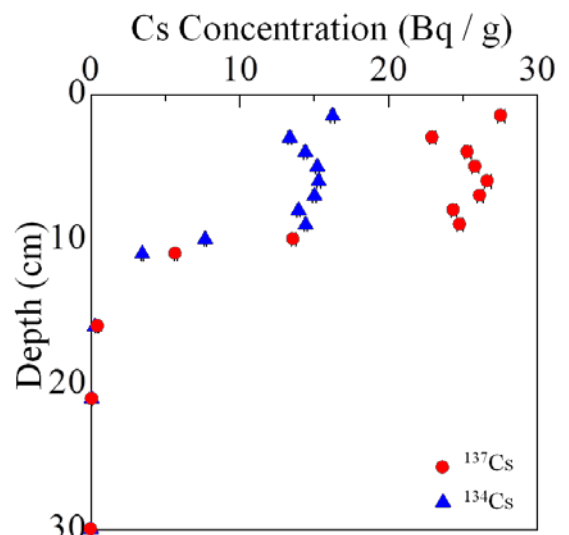


図 6.4.2 堆積物中各深度における ^{137}Cs および ^{134}Cs 濃度

きが見えた（図 6.4.3）。不定方位粉末 X 線回折から、サンプル中には石英、斜長石、角閃石、 $10\text{\AA}$ 、 $14\text{\AA}$ 、 $7\text{\AA}$ 鉱物が存在していることが認められた（図 6.4.4）。また深度によって構成鉱物の変化は認められなかった。

Mix 試料では混合前の試料と同様の鉱物組成を示した。 ^{137}Cs 濃度は 24Bq/g であり、おおよそ混合する前の試料の平均値に相当した。Mix 試料のメディアン粒径は $19\mu\text{m}$ であり、全ての粒子は $200\mu\text{m}$ 以下であった。不定方位の粉末 X 線回折分析から Clay 試料はわずかな石英のピークがみられるものの、長石及び角閃石のピークは消滅し、ほとんど粘土鉱物のピークのみが確認された。また粘土画分の ^{137}Cs 濃度は 54Bq/g であり、Mix 試料の約 2 倍の濃度が検出された。各種処理をしたサンプルの XRD による定方位分析の結果（図 6.4.5）より、粘土鉱物は緑泥石、カオリン、スメクタイト、バーミキュライト、雲母の 5 種類あることが確認された。スメクタイトのピーク強度が小さいことから、スメクタイトの含有量は小さいことが分かった。脱離実験後の Clay 試料の放射線量は 54Bq/g であり、脱離実験前と変化はなかった。

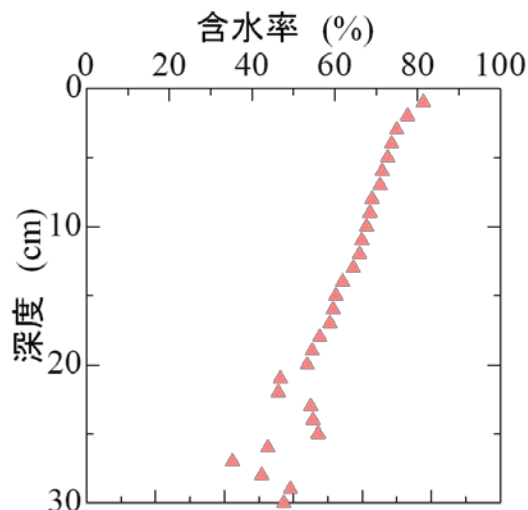


図 6.4.3 堆積物中各深度の含水率

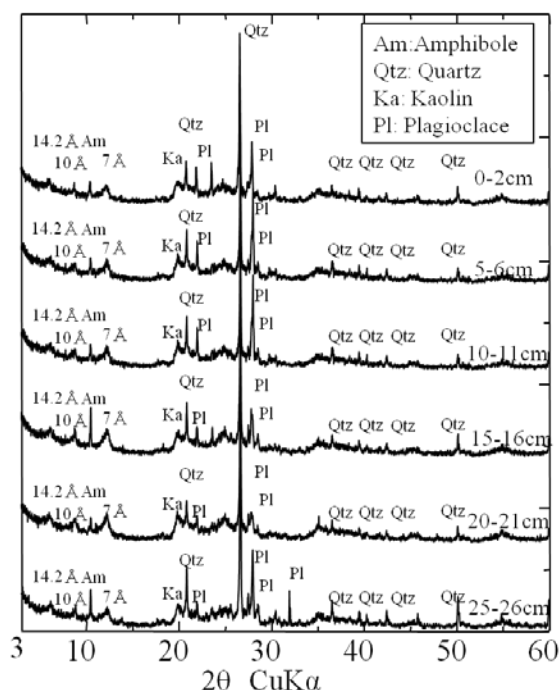


図 6.4.4 堆積物中各深度試料の不定方位 XRD パターン

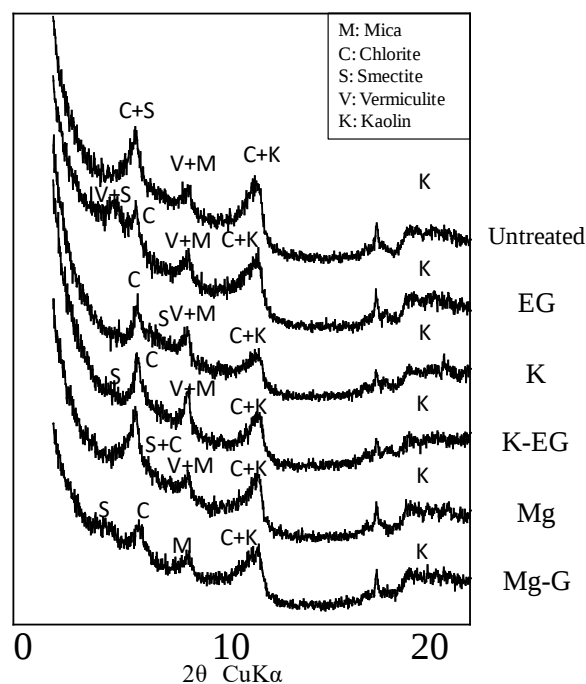


図 6.4.5 表層 9cm までの試料の粘土画分の各種処理を施した定方位試料の XRD パターン

6.4.5 考察

各核種の半減期に基づき計算した 2011 年 3 月 15 日時点における $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 比は

0.96±0.02 であった。この値は FDNPP から放出された $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 比と一致しており¹⁾、本実験で用いたサンプル中の放射性 Cs は FDNPP 事故由来であると推測される。

Cornell⁵⁾ は様々な鉱物への Cs 吸着の選択係数をレビューしている。Mix 試料中の鉱物相の Cs に対する選択係数を比較すると、雲母とバーミキュライトの選択係数は他の 5 種のそれよりも 60-1000 倍高い。水ひによって初生鉱物が除かれた Clay 試料では 2 倍の ^{137}Cs 濃度が検出されたことから、雲母やバーミキュライトなどの粘土鉱物に Cs が多く分配されている可能性が高い。室内実験からはバーミキュライトに取り込まれた Cs は高濃度の陽イオン存在下において容易に脱離することが報告されている⁶⁾。一方 Clay 試料を高濃度の Mg イオンで洗浄した後、試料に保持された ^{137}Cs 濃度の減少は見られなかった。この原因は不明であるが、現地において放射性 Cs は鉱物に強固に保持されており、天然水中ではほとんど溶出しないことが示唆される。したがって、天然環境における放射性 Cs の保持媒体は鉱物体であり、その移行は鉱物の移動によって起こると推定される。

表層 9cm に連続して高い放射性 Cs 濃度の分布が認められた。含水率が表層から 20cm まで一定の割合で減少していることや、調査地域が寒冷地に分類されることから生物攪乱によって放射性 Cs 濃度の連続分布が生じたとは考えにくい。表層 9cm が事故が起こった 2011 年 3 月に相当すると仮定すると堆積速度は 6cm/year と計算される。ため池の集水域は広い範囲にわたり降雨により土壌粒子が流失しやすい水田や裸地から構成されており、高い堆積速度は集水域における土壌粒子の侵食特性により説明できると考えられる。

図 6.4.6 に Mass depth により規格化した表層 9cm までの ^{137}Cs 濃度と密度の関係および、福島県飯舘村における 2011 年 3 月から 2012 年 10 月までの 3 か月ごとの降水量を示す⁷⁾。表層を現在、深度 9cm 部位を 2011 年 3 月と仮定した場合、降水量と ^{137}Cs 濃度は負の相関をもち、降水量と密度は正の相関をもつことが認められる。降水量と密度の相関は、降水量が多い時には鉱物全体に占める細粒粘土鉱物の寄与が少ないことを示すと考えられる。前述のように ^{137}Cs の保持鉱物は細粒な粘土鉱物であると推定されるために、降水量と ^{137}Cs 濃度は負の相関は降水量が多いときに、放射性 Cs を保持した粘土鉱物の寄与が減少した結果を示していると考えられる。

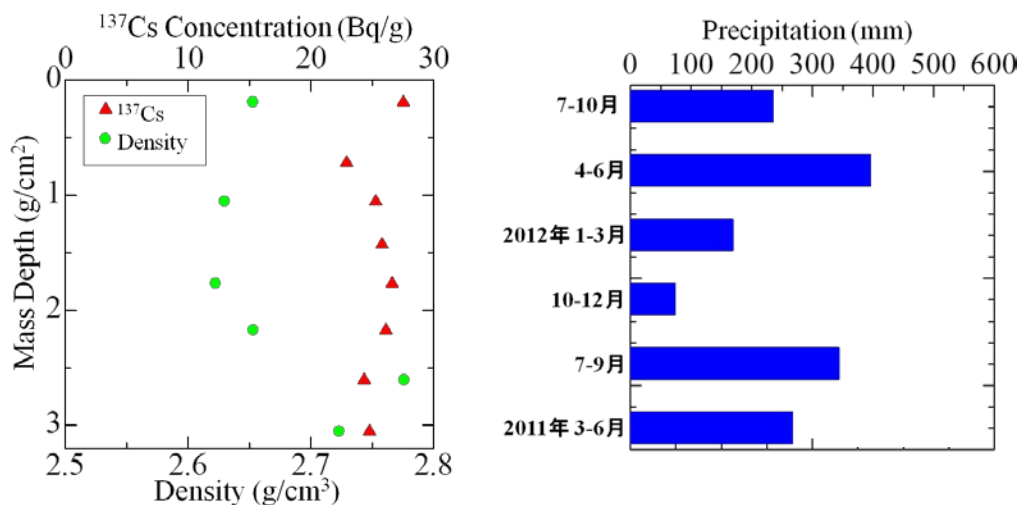


図 6.4.6 Mass depth に規格化した各深度における ^{137}Cs 濃度と真密度および、福島県飯舘村における過去 1 年 6 カ月の降水量

文部科学省による放射線量等分布マップによると⁸⁾、当該地域における土壌中の¹³⁷Csのインベントリーは時間とともに減少している。現在のところ放射性Csのシンクは明らかとなっていないが、本研究に示されたようにため池がシンクの一つとして機能している可能性が指摘できる。

6.4.6 実施研究のまとめ

本研究で用いられたため池程度の放射性Csは、¹³⁴Cs/¹³⁷Cs比から福島県第一原子力発電所の水素爆発によって放出されたものであることが示された。放出された放射性Csは高濃度のMg溶液との反応によっても溶出しないことから、鉱物中に強固に保持されていることが示された。このことから、放射性Csの移行は鉱物の移動によって起こることが示唆される。深さごとの放射性Cs濃度では、表層から9cmまで¹³⁷Cs濃度が20-30Bq/gの高い堆積物が存在しており、それ以深では急激に濃度が減少している様子が示された。Mass Depthによるコア深度の規格化を行い、¹³⁷Cs濃度と密度を比較すると、ため池堆積物のコアの放射性Cs濃度は一定の周期をもち、過去1年半の降水量と逆相関を持つことが示された。文部科学省による放射線量等分布マップによると、当該地域における土壌中の¹³⁷Csのインベントリーは時間とともに減少している。インベントリーの減少は放射性Csを保持した土壌粒子の流出によると考えられる。現在のところ流出した土壌粒子のシンクは明らかとなっていないが、本研究に示されたようにため池が放射性物質のシンクとして機能している可能性が指摘できる。

6.4.6 今後の課題

本研究ではため池における表層9cmの連続的な高濃度放射性Csは周辺土壌の堆積過程によってもたらされたと推測した。一方、連続的な高濃度放射性Cs分布は生物擾乱や台風などによる底土の攪乱により生じた可能性を現時点では否定しきれるものではない。花粉など特定の季節に堆積物に濃集すると物質をマーカーとした詳細な年代軸の設定が今後の課題である。またため池がシンクとして機能する場合、セディメントトラップ設置により集水域からため池への放射性Csのフラックスを定量的に見積もる必要がある。

6.4.7 参考文献

- 1) 経済産業省、東京電力株式会社福島第一原子力発電所及び広島に投下された原子爆弾から放出された放射性物質に関する試算値について 2011 年 10 月 20 日 産総研プレスリリース
<http://www.meti.go.jp/press/2011/08/20110826010/20110826010.html>
- 2) 佐藤努 (2011) 福島第一原発事故による放射能汚染の背景と課題, 粘土科学, 50, 26-32
- 3) 伊藤健一, 宮原英隆, 氏家亨, 武島俊達, 横山信吾, 中田弘太郎, 永野哲志, 佐藤努, 八田珠郎, 山田裕久(2012) 湿式分級洗浄および天然鉱物等による農地土壌等に含まれる放射性セシウム除去方法の実践的検討, 日本原子力学会論文誌, 11, 255-271

- 4) 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, Journal of Environmental Radioactivity, 111, 59e64
- 5) R. M. Cornell, (1993) Adsorption of cesium on minerals: A review, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 171, 483-500
- 6) K. Morimoto, T. Kogure, K. Tamura, S. Tomofuji, A. Yamagishi, and H. Sato, (2012) Desorption of Cs^+ Ions Intercalated in Vermiculite Clay through Cation Exchange with Mg^{2+} Ions, Chem. Lett. 41, 17151717
- 7) 気象庁、気象統計情報
http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php?prec_no=36&block_no=1130&year=&month=&day=&view=
- 8) 文部科学省放射線量等分布マップ <http://ramap.jaea.go.jp/map/>

6.5 吸着材の最適化・除染現場への適用検討

6.5.1 研究報告の概要

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を詳細に検討し、飯舘村の森林地帯に設置してその効果を検討することを目的とした。その結果、今回検討した稚内珪藻土（未焼成試料および焼成試料）には石英やクリストバライト、カオリナイトが含まれ、セシウム吸着に有効と考えられているスメクタイトやバーミキュライトが含まれていないものの、わずかに含まれる雲母粘土鉱物によって非常に低濃度のセシウム分配量が大きい可能性があることが判明した。また、珪藻土特有のメソポアにより、懸濁粘土粒子のフィルトレーション効果が高いことも判明した。さらに、溶存態のセシウム吸着量や懸濁粘土粒子のフィルトレーション効果の高い焼成珪藻土を飯舘村の森林地帯に設置して放射性セシウムの除去効果を調べたところ、約 40 日間に数千ベクレル程度の放射性セシウムの捕獲が可能であることが明らかとなった。焼成珪藻土はそのセシウム捕獲能と軽量材料であることの特徴から、里山や森林内に設置するパッシブ除染に用いる材料として適しているものと結論付けられる。

6.5.2 実施報告の背景・目的

農耕地・水・建物・道路等から放射性 Cs を効率よく除去するためには、まず初めにそれぞれの媒体における Cs の存在状態を理解する必要がある。無機化学種の存在状態を理解するための観点は多数あるが、放射性核種の場合にはその移動性や植物への移行性の観点から、水で抽出可能なフラクション（溶存態）、酢酸アンモニウム溶液で抽出可能なフラクション（交換態）、土壌粒子等に強く固定されているフラクション（懸濁態）等に区別されることが一般的である。Cs イオンが粘土あるいは粘土鉱物に固定化されることは周知の事実であり¹⁾、土壌中ではそのほとんどが懸濁態で存在することが明らかとなっている。また、福島県の土壌を対象にした調査でも放射性セシウムの 80-90%は懸濁態であることも明らかとなっている（図 6.5.1）。したがって、粘土あるいは粘土鉱物を多く含む土壌では、フォールアウトで沈着した Cs が土壌表面付近に濃集してほとんど移動していないので、その除染は Cs が濃集している土壌の表面部分を削ることに他ならない。

一方、里山や森林の放射線量は他に比べて高い。これは、福島第一発電所からの放射性核種が大気によって運ばれてきて雨によりフォールアウトするか、標高の高い山にぶつかってそのままフォールアウトするためである。人が住居する平地に比べて、里山や森林は重機等による除染が困難であるので、手つかずの状態で放置されている。里山や森林中の放射性 Cs は、リターと呼ばれる落葉、枝、花、種子、樹皮、動物の遺骸などの落下物や表層土壌の粘土鉱物に分布しているが、リターに分布している放射性セシウムは溶存態や交換態が多く移動しやすく、急斜面の土壌の粘土鉱物は降雨や雪解け水等によって下流に移動する。このように、平地の土壌はその表面近傍に濃集して動かないのに対して、里山や森林中の放射性セシウムは下流である平地に移動しやすい。これでは平地をいくら除染してもその上流にある里山や森林からの放射性セ

シウムによって再汚染してしまうことになる。したがって、重機の入れないところでの里山や森林での除染を真剣に考えなくては抜本的な解決につながらない。

除染には、薬剤、電力、人力等を使うアクティブな除染と、それらを極力必要としないメンテナンスフリーに近いパッシブな除染があり、現在はオールジャパンで前者の検討を行っている。里山や森林の場合は、間伐により木草類に付着している放射性セシウムの除染は可能であるが、それ以外の除染は現実的に難しい。したがって、降雨や雪解け水等によって下流に移動するリター中の溶存態・交換態セシウムや粘土鉱物に固定されている懸濁態セシウムを捕獲する吸着材を泥水の流路等に設置するだけのパッシブな除染が必要と考える。

そこで本研究では、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を詳細に検討し、飯舘村の森林地帯に設置してその効果を検討することを目的とした。

6.5.3 試験方法

本試験では、検討対象とした未焼成および焼成稚内珪藻土のセシウム吸着特性とコロイドフィルトレーション特性を実験的に調べるとともに、飯舘村の森林中に設置して放射性セシウムの捕獲性能を現地で調べた。各試験の詳細は以下のとおりである。

セシウム吸着試験

実験に供した試料は、吸着実験を行う前に乳鉢によって粉碎を行い、 $2000\ \mu\text{m}$ のふるいを通したものをを用いた。各吸着試料（未焼成・焼成珪藻土の他に愛子産ゼオライトや羽幌産ベントナイトも比較のため調べた）を $300\ \text{mg}$ 秤量し、所定の溶液 $30\ \text{mL}$ と P・P 製 $50\ \text{mL}$ 遠沈管中で混合し、固液混合試料を調整した。調整後、固液混合試料の温度、pH、及び Eh を測定した。振とうは 25°C 恒温炉中に自動振とう機を設置し、遠沈管に対し縦方向に $200\ \text{rpm}$ の速度で 24 時間行った。振とう終了後、遠心分離機によって固液分離 (3000rpm 、 $40\ \text{分} \times 1\ \text{回}$) を行い、上澄み液の温度、pH、及び Eh を測定した。上澄み液は吸引濾過機、ADVANTEC 社製ミックスセルローズ親水性 $0.45\ \mu\text{m}$ メンブレンフィルタ（型番：A045A047A）、吸引ポンプを用いて減圧濾過を行い、濾液は SANPLATEC 社 20mLP.P 製広口瓶に採取し ICP-MS による化学分析用試料とした。

コロイドフィルトレーション試験

実験に供した試料は、上記の吸着実験で吸着量が高く、通水によって崩壊する可能性が少なく、粘土粒子サイズのメソポアを有する 400°C で焼成した珪藻土を図 6.5.2 のようにカラムに充填して懸濁水（0.1%のベントナイト懸濁水）の通水実験を行った。カラム充填は、アクリル製のシリダーにシリカガラスビーズを底部に詰めた後に、粒度調整した珪藻土 5g を 0.7gcm^{-1} の密度になるように充填した。懸濁液の通水量は $0.046\text{mL}/\text{分}$ として、流出懸濁液の濁度を測定するとともに、流出懸濁液を $0.2\ \mu\text{m}$ のフィルターによってろ過し、濾過された固相の質量を測定した。

現場除染試験

飯舘村に焼成珪藻土を設置して放射性セシウムの捕獲特性を調べるために以下のように用意したバッグを飯舘村の森林地帯の数か所に設置し、回収後の放射性セシウム量を測定した。はじめに 2mm 以下に篩った 400°C で焼成した珪藻土を 5kg 秤量し、市

販の洗濯ネットに入れた後農業用のメッシュ袋に詰めた（図 6.5.3）。設置は、表層から 10cm 程度の深さの場所に埋設・設置し、流れの上流側を U、下流側を D とした。回収した珪藻土サンプルは、軽く水を切り測定に用いた。含水状態における放射性セシウム濃度を測定、ならびに 110℃のオーブンで試料を乾燥させ、乾燥状態における放射性セシウム濃度を測定した。用いた測定機器はγ線スペクトラメータである。

6.5.4 実施研究の結果

図 6.5.4 に用いた珪藻土の X 線回折プロファイルを示す。本珪藻土中の鉱物は石英やクリストバライトを主成分とし、粘土鉱物としてはカオリナイトを含む。また、微量ではあるが雲母粘土鉱物に帰属されるピークも観察される。また、X 線回折プロファイルのバックグラウンドが高いことから非晶質のガラス成分も含まれているものと判断できる。図 6.5.5 には、検討対象とした未焼成・焼成珪藻土の吸着実験の結果を示す。図には比較のため調べた愛子産ゼオライトや羽幌産ベントナイトのデータも掲載している。図 6.5.5 に示されているように、稚内珪藻土は低濃度の吸着実験で非常に高い吸着性能を示し、代表的なゼオライトやベントナイトと同等あるいはそれ以上の吸着除去量であった。今回検討した稚内珪藻土には石英やクリストバライト、カオリナイトが含まれ、セシウム吸着に有効と考えられているスメクタイトやバーミキュライトが含まれていないものの、わずかに含まれる雲母粘土鉱物によって非常に低濃度のセシウム分配量が大きい可能性があるものと推定される。

吸着実験で大きなセシウム吸着量を示した 400℃で焼成した稚内珪藻土を使用して 0.1%のベントナイト懸濁水を通水して、コロイドフィルトレーション性能を調べた。通水前の濁度が 314FT であるのに対し、通水後の浸出溶液の濁度は 0.39FT までに減少していた（図 6.5.6 参照）。その結果、この程度の懸濁水の場合は、ほとんどの懸濁粒子が珪藻土により除去され得ることが明らかとなった。

焼成珪藻土を飯舘村の森林地帯に設置して放射性セシウムの除去効果を調べた。珪藻土中に捕獲された放射性セシウムの測定結果を表 6.5.1 に示す。設置場所により捕獲された放射性セシウムの濃度に違いが認められたものの、約 40 日の設置で数千ベクレル程度の捕獲が可能であることが分かった。また、前田建設株式会社による飯舘村に設置したゼオライトブロックや採石の数倍程度の捕獲量（私信）であることも明らかになった。施工前後の焼成珪藻土を走査型電子顕微鏡で観察したところ、施工前に数多く観察された珪藻土のポア中に微細な粘土粒子が捕獲されていることが認められた（図 6.5.7 参照）。また、施工前後の珪藻土の XRD パターン（図 6.5.7）を比較したところ、施工後の XRD パターンにスメクタイトあるいはバーミキュライトに帰属される 6° 付近のピークが検出された。これは、珪藻土のポア内にトラップされた微細粒子がセシウム固定能の高いスメクタイトあるいはバーミキュライトであることを示しているものと考えられた。焼成珪藻土はそのセシウム捕獲能と軽量材料であることの特徴から、里山や森林内に設置するパッシブ除染に用いる材料として適しているものと結論付けられる。

6.5.5 実施研究のまとめ

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を詳細に検討し、飯舘村の森林地帯に設置してその効果を検討することを目的とした。その結果、今回検討した稚内珪藻土（未焼成試料および焼成試料）には石英やクリストバライト、カオリナイトが含まれ、セシウム吸着に有効と考えられているスメクタイトやバーミキュライトが含まれていないものの、わずかに含まれる雲母粘土鉱物によって非常に低濃度のセシウム分配量が大きい可能性があることが判明した。また、珪藻土特有のメソポアにより、懸濁粘土粒子のフィルトレーション効果が高いことも判明した。さらに、溶存態のセシウム吸着量や懸濁粘土粒子のフィルトレーション効果の高い焼成珪藻土を飯舘村の森林地帯に設置して放射性セシウムの除去効果を調べたところ、約 40 日間に数千ベクレル程度の放射性セシウムの捕獲が可能であることが明らかとなった。焼成珪藻土はそのセシウム捕獲能と軽量材料であることの特徴から、里山や森林内に設置するパッシブ除染に用いる材料として適しているものと結論付けられる。

6.5.6 今後の課題

今回の現場除染実験では、比較対象となる材料の設置を実施できず、同じ飯舘村の側溝で実施された試験結果と比較するにとどまった。今後は同じ場所に、異なる性質を持つゼオライトや採石等を設置して比較する必要があると考える。また、今回は森林の汚染分布が不明な箇所では試験を実施したが、今後は汚染分布や量が明らかな森林に対して試験を実施して、除去量の定量化を図りたいと考えている。

6.5.7 参考文献

- 1) A. Maes, D. Verheyden and A. Cremers, *Clays and Clay Minerals*, **33**, 251-257 (1985).

表 6.5.1 飯舘村の森林中に設置した珪藻土の放射性 Cs 濃度測定結果

サンプル名	含水率 (%)	Cs134 (Bq/kg-dry)	Cs137 (Bq/kg-dry)	Radio Cs (Bq/kg-dry)	Cs134 (Bq/kg-wet)	Cs137 (Bq/kg-wet)	Radio Cs (Bq/kg-wet)
①048U	36.2	500	980	1,500	320	620	940
②050U	32.2	800	870	1,700	540	590	1,100
③051U	37.7	1,200	2,100	3,300	750	1,300	2,000
④056U	33.8	1,100	1,900	2,900	700	1,200	1,900
⑤054水U	35.7	1,600	3,200	4,700	1,000	2,000	3,000
⑥054斜面U	32.5	58	140	200	39	93	130
①048D	34.4	340	620	960	220	410	630
②050D	30.8	580	850	1,400	400	590	990
③051D	35.8	400	530	930	260	340	600
④056D	35.9	2,000	3,400	5,400	1,300	2,200	3,500
⑤054水D	33.7	670	1,500	2,100	440	970	1,400
⑥054斜面D	31.9	78	87	160	53	59	110

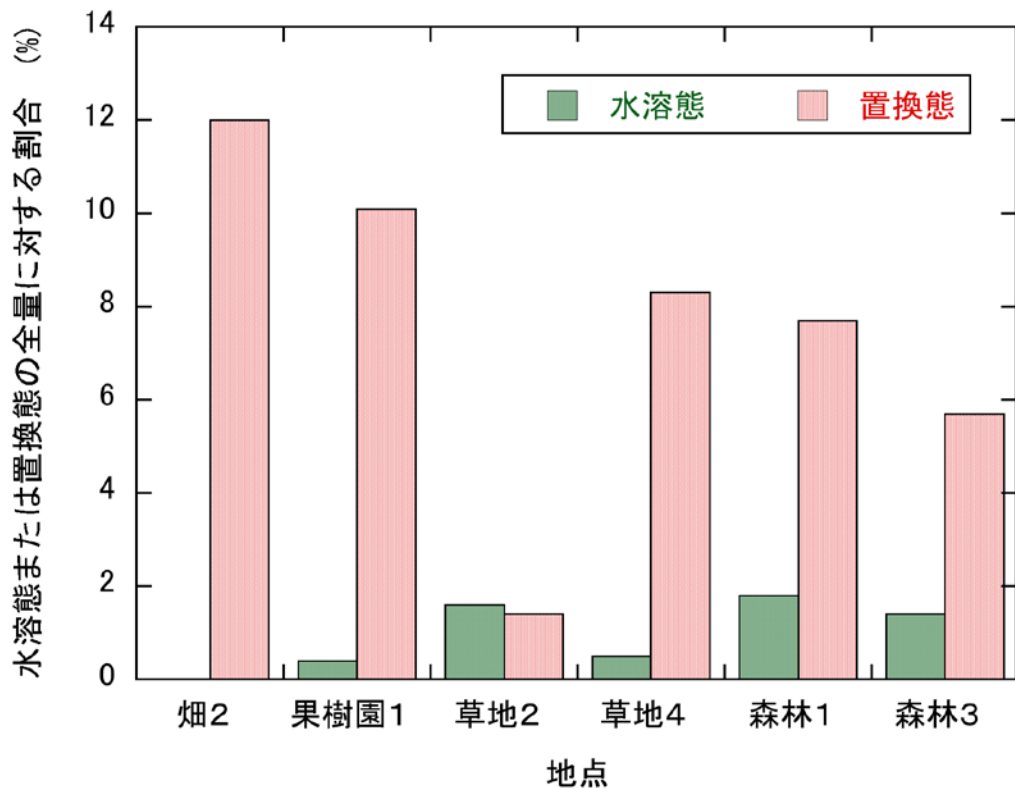


図 6.5.1 福島県の様々な表層土壌 (0-1cm の深さ) 中の放射性セシウムの存在形態

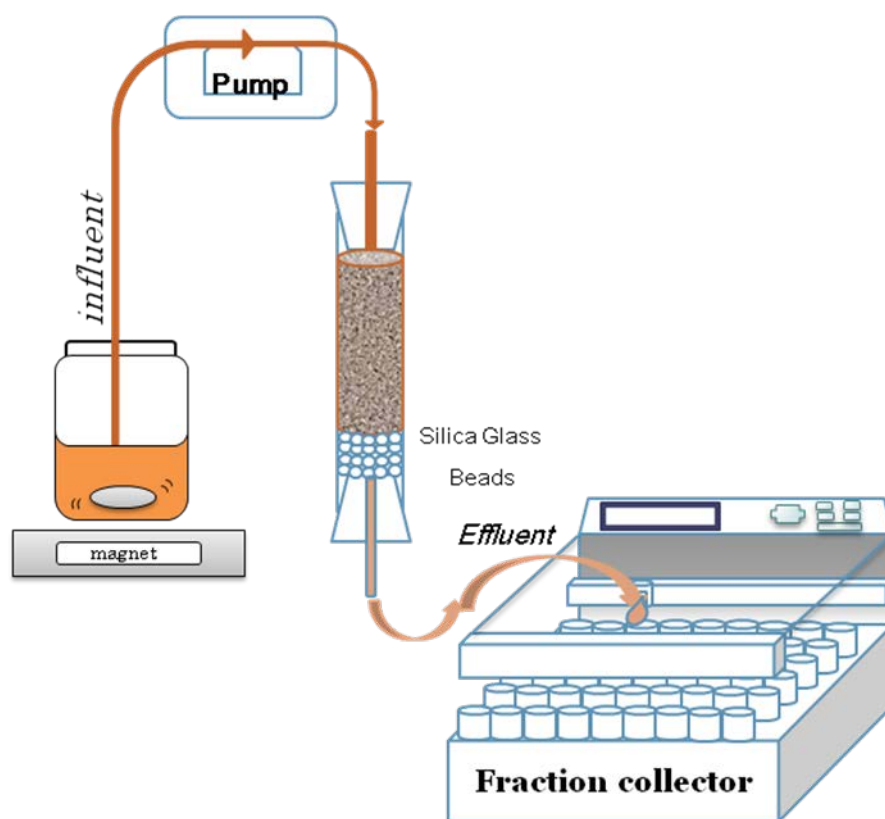


図 6.5.2 コロイドフィルトレーション試験の概要



図 6.5.3 飯舘村の森林地帯に設置した珪藻土入りのバッグの調整と設置

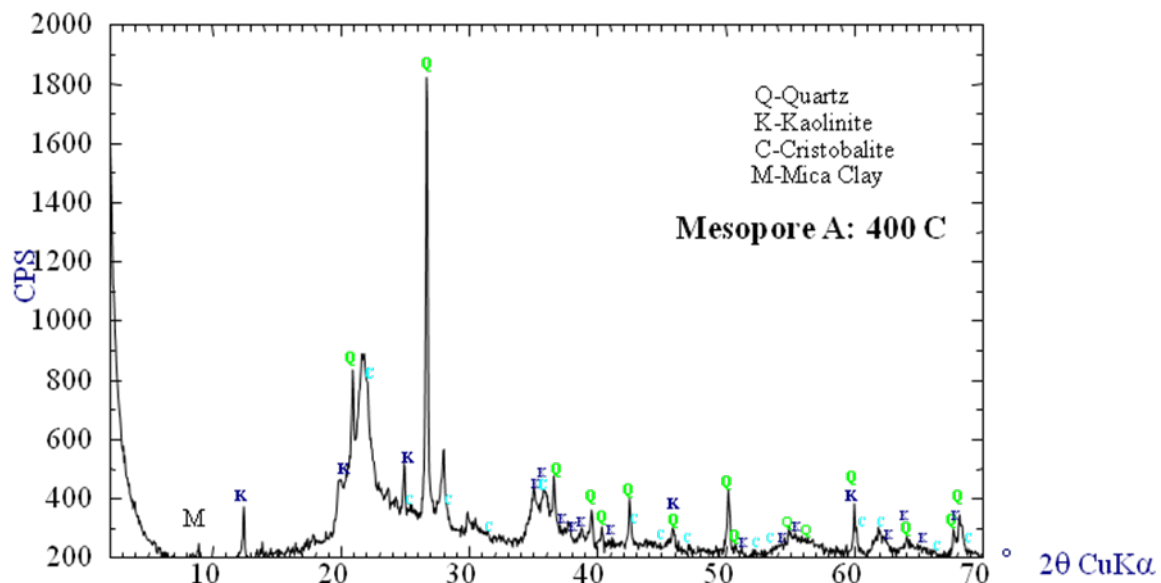


図 6.5.4 本試験に用いた稚内産珪藻土の XRD パターン

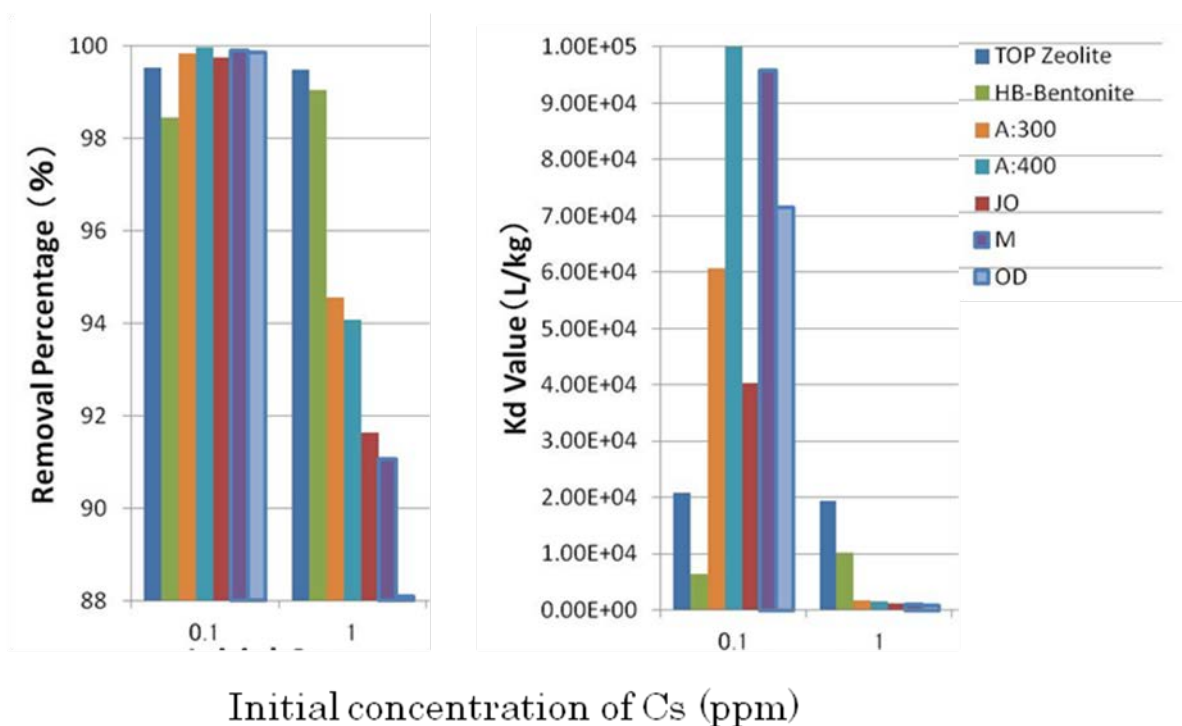


図 6.5.5 本試験に用いた稚内産珪藻土の Cs 吸着除去割合と分配係数
 (TopZeolite: 愛子産ゼオライト, HB-Bentonite: 羽幌産ベントナイト, A:300: 300℃
 で焼成した稚内珪藻土, A:400: 400℃で焼成した稚内珪藻土, JO, M, OD: 産地の異なる
 稚内珪藻土)

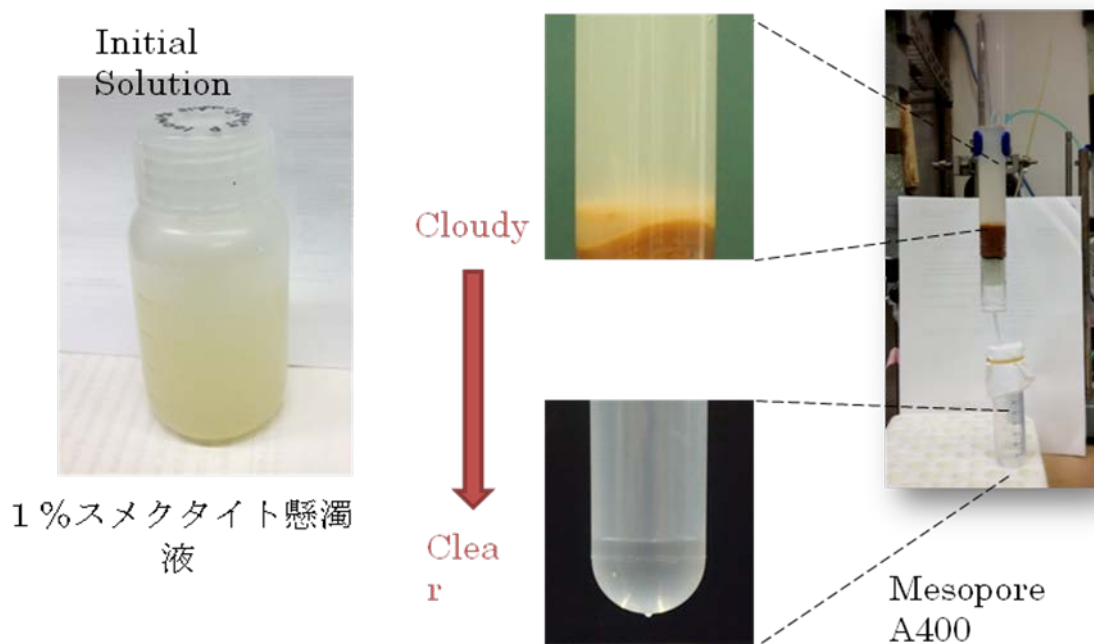


図 6.5.6 コロイドフィルトレーション試験で得られた通水前後の懸濁液の比較

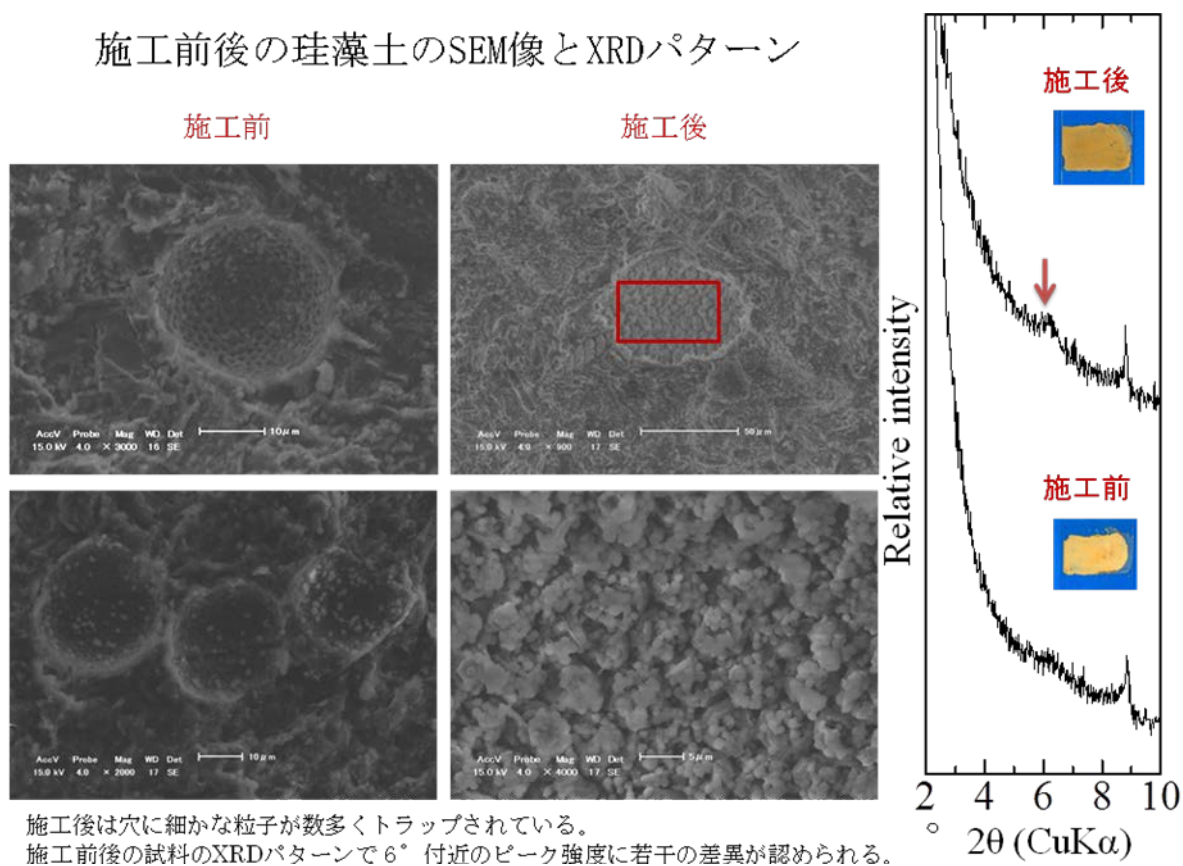


図 6.5.7 施工前後の珪藻土の SEM 像と XRD パターン

6 実汚染土壌の特徴およびその吸着・除去・減容の検討

6.6 廃棄物減容化の検討

6.6.1 研究報告の概要

減容化手法の一つである湿式分級洗浄法において、技術確立に資するため分級プロセスにおける放射性セシウムの挙動および鉱物との関係性の理解を進めることを目的として検討を実施した。検討の結果、試験対象の範囲で、湿式分級洗浄法は土質に関わらず一定の除去率が得られ、減容化の将来予測が可能であることが示唆された。また、鉱物分析から、土壌中のセシウムは粗大粒径画分やコロイドなどではなく粘土鉱物の多い粒径画分へ分配される傾向が得られ、一般的な $75\mu\text{m}$ を閾値とした分級が妥当であること、低濃度で細粒分が多い土壌ではより細かな粒径を閾値とした分級により高い減容化効果が期待できることが示唆された。鉱物中の放射性セシウムの挙動観察のために、植物枝葉から浸出の放射性セシウムを土壌細粒分とバーミキュライト粉末へ吸着させて ppb オーダーの鉱物粉末を得た。今後、濃縮試料の分析や工学的手法により、更に減容化プロセスにおける挙動理解と作業効率化を進める。

6.6.2 実施報告の背景・目的

放射性セシウムに汚染された地表物のうち、土壌については表層を剥離による除染後にそれらをふるい分けや加熱により減容化处理する方法が震災直後より検討されている¹⁾。中でも湿式分級洗浄法は土木、地盤分野において認知された重金属土壌汚染対策技術であり^{2,3)}、土壌中で多く汚染物質を分配する細粒分を物理的に分離する汚染土壌の減容化技術として、放射性汚染対策における適用可能技術においても一定の効果があることが知られている^{1,4)}。一方、対策工事現場で発案・研鑽されてきた経験技術であるため、同工法にはマニュアルやガイドラインなどが無い。2013年に、初めて放射性セシウム汚染への対応として同工法の適用性を判定する評価試験方法が学術団体より提案されているのみである(図 6.6.1)⁵⁾。つまり、除染における減容化の有効技術と目されながら、学術的知見の集積に乏しい。今後の除染実務における活用を見据えた場合、同工法を学術研究の点から支援し、技術的にだけでなく理論的にも確立された技術とすることが必要である。

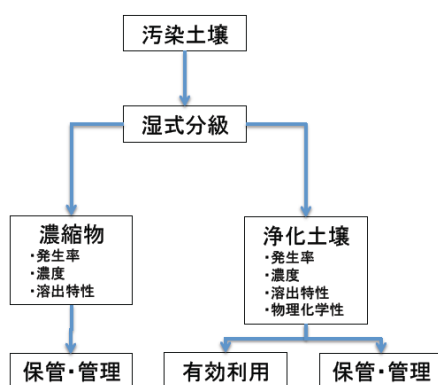


図-1 放射性セシウム汚染土壌に土壌洗浄法を適用した場合のフロー

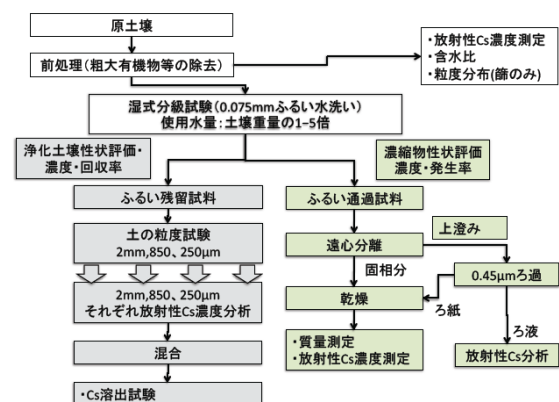


図-3 放射性セシウム含有土壌の土壌洗浄法の適用性評価に資する試験方法のフロー

図 6.6.1 湿式分級洗浄法を放射性セシウム汚染土壌に適用した場合のフロー(左)と同工法の適用性評価試験フロー(右)⁵⁾

本検討では、有用な減容化技術である湿式分級洗浄法の技術的・学術的な基盤に資するために、同工法における土壤中での放射性セシウムの挙動の理解を目的として、福島県飯舘村において現地実汚染土壌を対象に、汚染土壌の湿式分級洗浄処理時に効果を左右する粒径画分毎の放射性セシウムの分配と、分配の因子として関与が大きいと思われる鉱物組成との関係について検討を行った。具体的には放射性セシウムに関する「土壌粒度画分の放射性セシウム分配挙動と鉱物組成の比較」「濃度の違いによる放射性セシウムの分配挙動の確認」「観察可能な放射性セシウム濃縮土壌細粒分試料制作の検討」の3点である。

6.6.3 試験方法

本検討は3つの試験から構成される。以下に各試験の材料と方法について試験別に示す。

1) 土壌粒度画分の放射性セシウム分配挙動と鉱物組成の比較

一般的な湿式分級では、機械的な篩い分けにより $75\mu\text{m}$ 以下の細粒分を汚染が濃縮された濃縮汚泥として除去する¹⁾。従って、除染検討においても $75\mu\text{m}$ 以下を一まとめとした結果が多い¹⁾。一方、サイクロンなどの技術導入により $30\mu\text{m}$ 以下まで分級することも可能であり³⁾、減容化を更に高効率とするためには、より細かい粒度における放射性セシウムの分配を知る必要がある。また、より細かな粒径画分では、粘土鉱物が主体の鉱物組成となること、その画分において放射性セシウムの高い分配が確認される可能性があり、土壌中の放射性セシウムが粘土鉱物に吸着されていることを現象的に推察できることが想定される。

そこで、2012年10月に水田（比曽地区）、グラウンド（飯舘村役場近郊）、畑地（赤石沢前田地区）の3地点から5cm程度の表土を採取し、大きな植物体や礫などを除去後、湿式分級試験に供した。粒径画分は、 $>4.75\text{mm}$ 、 $2\text{mm}-4.75\text{mm}$ 、 $500-2000\mu\text{m}$ 、 $250-500\mu\text{m}$ 、 $125-250\mu\text{m}$ 、 $75-125\mu\text{m}$ 、 $45-75\mu\text{m}$ 、 $20-45\mu\text{m}$ 、 $<20\mu\text{m}$ の9段階とし、手で行った（写真6.6.1）。分級後は 110°C で乾燥させて秤量し、NaI(Tl)シンチレーション式γ線スペクトロメータ（AMPTEK 製 EMF-211, $3\times 3\text{inch}$ ）による放射性セシウム測定と⁶⁾、X線回折分析装置（Rigaku 製 Ultima IV）による粉末X線回折分析（XRD）を行った。



写真 6.6.1 湿式分級洗浄法による試験土壌分画作業の様子

2) 濃度の違いによる放射性セシウムの分配挙動の確認

セシウムの鉱物への吸着挙動は吸着実験による分配係数などでよく知られているが、これらの多くが mg/L オーダーの濃度のセシウム溶液を用いて得られたデータであり、その際の固相への分配量も mg/kg オーダーである⁷⁾。一方、土壌中の放射性セシウムは、例えば処理の対象である放射線量が 10,000Bq/kg であってもそのセシウムとしての含有量は約 0.03ng/kg であり、土壌中におけるその存在量は極微量である。そのため、土壌中で放射性セシウムは、選択性が高く吸着容量が大きい粘土鉱物の層間にだけでなく、吸着能力の低い他の鉱物の表面や僅かしかない特異吸着サイトなどにも分配される可能性がある。すなわち、実汚染土壌中における放射性セシウムの分配傾向と、同種土壌へ mg/L あるいは mg/kg オーダーでセシウムが付加された際の分配傾向は異なる可能性がある。その場合、土壌中の放射性セシウムの挙動を考える際に、既存のデータベースなどにおける分配係数などは実現象に沿わず、汚染土壌の処理においては適応し難い可能性がある。

そこで、各鉱物に対してではなく、バルク土壌に対して mg/L オーダーのセシウム溶液を付加して実汚染土壌との粒径画分によるセシウムおよび放射性セシウムの分配傾向を比較した。

試験 1)で供試した水田の表土を剥いだ直下の非汚染土壌を、採取後風乾して 4.75mm 以下に篩い分けて大きな礫と植物体を除去した土壌を供試土壌とした。供試土壌 500g-dry に対して 250mg-Cs/L 塩化セシウム溶液を各 250mL 加えて混練し、60℃で一晩乾燥後、イオン交換水 250mL を添加して再度乾燥させる乾湿処理を 2 回繰り返して馴養させて、セシウム吸着土壌を作成した。非汚染の供試土壌、各濃度の塩化セシウムを付加した土壌 3 種について、湿式分級を行った。試料の 10 倍量(5L)の水でふるいにより 7 段階(2mm-4.75mm, 500 μ m-2mm, 250 μ m-500 μ m, 125 μ m-250 μ m, 75 μ m-125 μ m, 45 μ m-75 μ m, 25 μ m-45 μ m)、遠心分離により 3 段階(2-25 μ m, 0.2-2 μ m, <0.2 μ m)の計 10 段階に分級して固相を回収し、110℃で乾燥して秤量後、エネルギー分散型蛍光 X 線分析(EDX)(テクノエックス製 FD-03)と XRD(PANalitical 製 X'Part)により、セシウム濃度の測定と鉱物組成分析を行った。

3) 観察可能な放射性セシウム濃縮土壌細粒分試料制作の検討

土壌の放射性セシウムの存在は極微量であるために電子顕微鏡などでそれを探し出して観察することは不可能と言える。しかし、それが実現できれば土壌中の放射性セシウムの挙動解明、更には河川等の水圏へ流亡する懸念がある懸濁態に吸着した放射性セシウムの挙動を考察する一助になると考えられる。そこで、風乾させた試験 1)の水田土壌、および粒径 5-10mm 程度のバーミキュライトの原鉱(福島県小野町産)から手選別(ハンドピッキング)で長石などを除外して粉碎したバーミキュライト粉末について、それぞれ 125 μ m のふるいを通させた試料 2 種類に対して、現場発生 of 放射性セシウムを濃縮させるための吸着試験を行った。また、放射性セシウムで汚染された植物の剪定枝葉などは水への浸漬により放射性セシウムを液相に浸出することから⁴⁾、これを現場発生 of 放射性セシウムとした。具体的には、飯舘村内の広葉樹の剪定枝葉を堆積嵩 60L としてプラスチック容器に充填し、水道水 55L を加えて 24 時間浸漬した後、上澄みを 10 μ m と 3 μ m のバグ

フィルターで濾過して浸出液として回収した。浸出液をポリタンクに 20L ずつ分取して、それぞれに水田とバーミキュライトの粉末を 2g ずつ添加し、ハンドシェイクを 10 回してから 18 時間の静置後、各試料を濾布で回収して濃縮試料とした。放射性セシウムは、浸出液については試験 1) と同じ NaI(Tl) シンチレーション式 γ 線スペクトロメータにより現場で測定し、微量の濃縮試料は一部分取後、東海村においてピュアウェルゲルマニウム半導体検出器(ORTEC 製 GWL90) とマルチチャンネルアナライザ(SEIKO 製 MCA7600)で測定された。



写真 6.6.2 手選別後のバーミキュライト原鉱(左上), 植物体の浸漬中(右上), 浸出液(左下), 試験後の材料回収濾過(右下)の様子

6.6.4 実施研究の結果

検討結果を試験毎に示す。

1) 土壌粒度画分の放射性セシウム分配挙動と鉱物組成の比較

各土壌の粒径画分毎の放射性セシウムと重量分布、および全体の放射線量に占める各画分の割合について図 6.6.2 に示す。単位重量あたりの放射性セシウム濃度はより小さい粒径画分ほど高い傾向にあり、 $<20\mu\text{m}$ において最も高濃度であった。しかし、畑地と水田の土壌では $45\text{--}75\mu\text{m}$ 画分より粒径の小さな $20\text{--}45\mu\text{m}$ 画分において僅かに放射性濃度が低い傾向を示した。

分級洗浄による除去効果は、粒径加積曲線により明確に示される(図 6.6.3)。放射線量ではなく除去率でみると、各土壌から放射性セシウムを 80% 除去する場合、土壌により閾値となる粒径画分は異なるが、土質に関係なく重量の約 50% を捨てることとなる。一方、本結果では土質に関わらず一定の除去率を得られるため、減容化処理の観点からは、作業効率と将来予測がしやすいともいえる。つまり、現在回収されている汚染土壌を全て分級洗浄した場合、20% の放射性セシウムの残存が許容できれば、例えば全体の平均が $40,000\text{Bq/kg}$ 以下で処理後が $8,000\text{Bq/kg}$

以下によれば、汚染土壌の総量を 50%減容化することができる、という試算が成り立つことになる。

また、一般的な $75\mu\text{m}$ より細かい $<20\mu\text{m}$ の粒径で分級する場合、水田で約 75%、畑地で約 60%の放射性セシウムの除去効果が期待できた。低濃度で微細粒子が多い土壌については、より細かな分級を行うことで減容化率を高める効果的な処理が可能であることが示唆された。

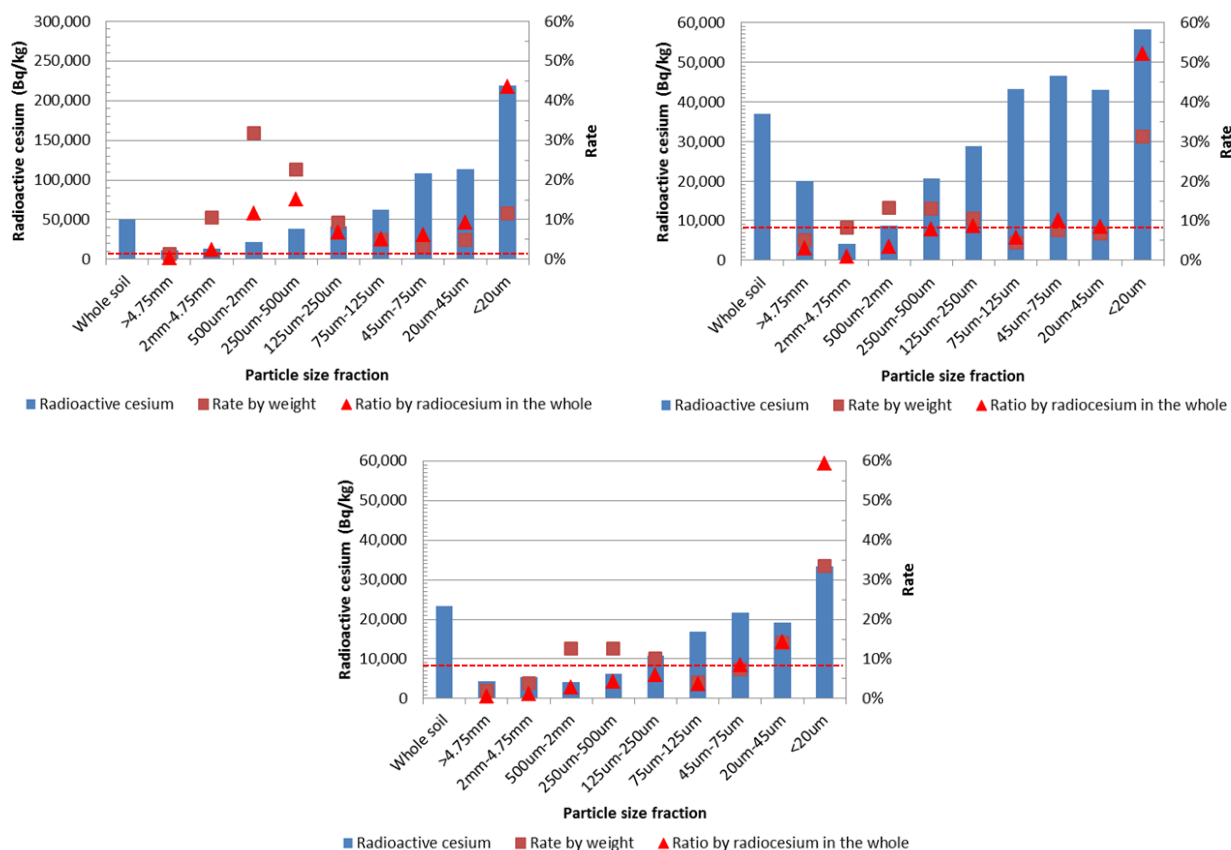


図 6.6.2 各供試土壌の粒径画分の放射性セシウムの分配傾向と重量分布 (グラウンド(左上), 畑地(右上), 水田(下))

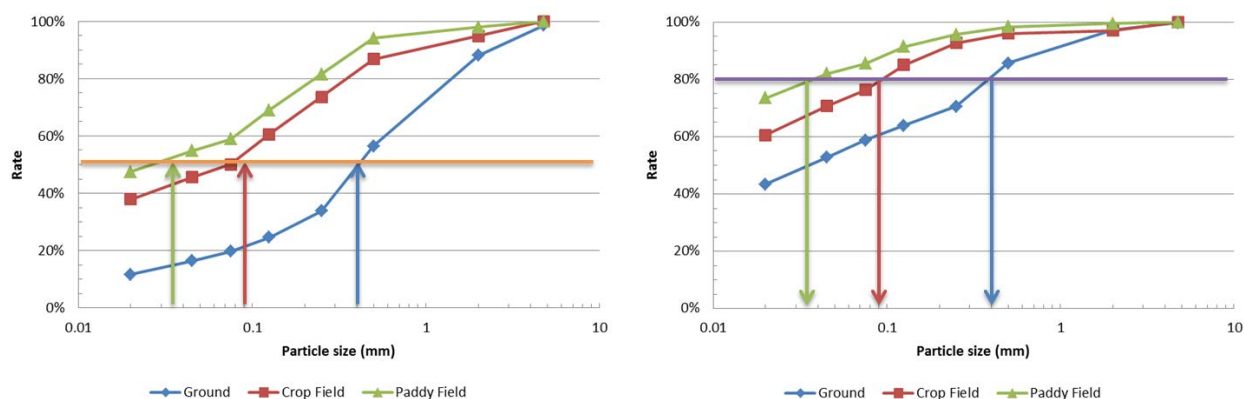


図 6.6.3 各供試土壌の各粒径画分の重量に対する粒径加積曲線(左)と放射性セシウム含有量の粒径加積曲線(右)

各土壌の各粒径画分の不定方位法による粉末 X 線回折分析結果を図 6.6.4 に示す。粒径が大きいほど吸着性能に乏しい石英や長石などが多く、細かい粒径画分では $5-10^\circ$ の低角側にブロードなピークが観察されて粘土鉱物の存在を示唆した。また、図 6.6.2 で畑地と水田の土壌においてより粒径の大きな $45-75\mu\text{m}$ 画分より僅かに放射性セシウムが低かった $20-45\mu\text{m}$ 画分では、 d 値 8.3 の角閃石の存在が確認された。角閃石はその構造から粘土鉱物ほどにセシウムの吸着に優れているとは考えにくい。したがって、これらの $20-45\mu\text{m}$ 画分では角閃石の存在が放射性セシウムの分配を低下させていると考えられる。ただし、 $45-75\mu\text{m}$ の画分に分配する放射性セシウムの割合は全体の約 10% であり、50% 前後の $<20\mu\text{m}$ と比べて小さいこと、現行の $75\mu\text{m}$ 以下を除去する除染作業においては $<20\mu\text{m}$ と同様に除去対象であることから、対象土壌において影響は小さいと考えられる。しかし、細粒分の多い土壌を高効率化のために細かく分級する際には、土壌の鉱物組成についても留意が必要であることが示唆された。

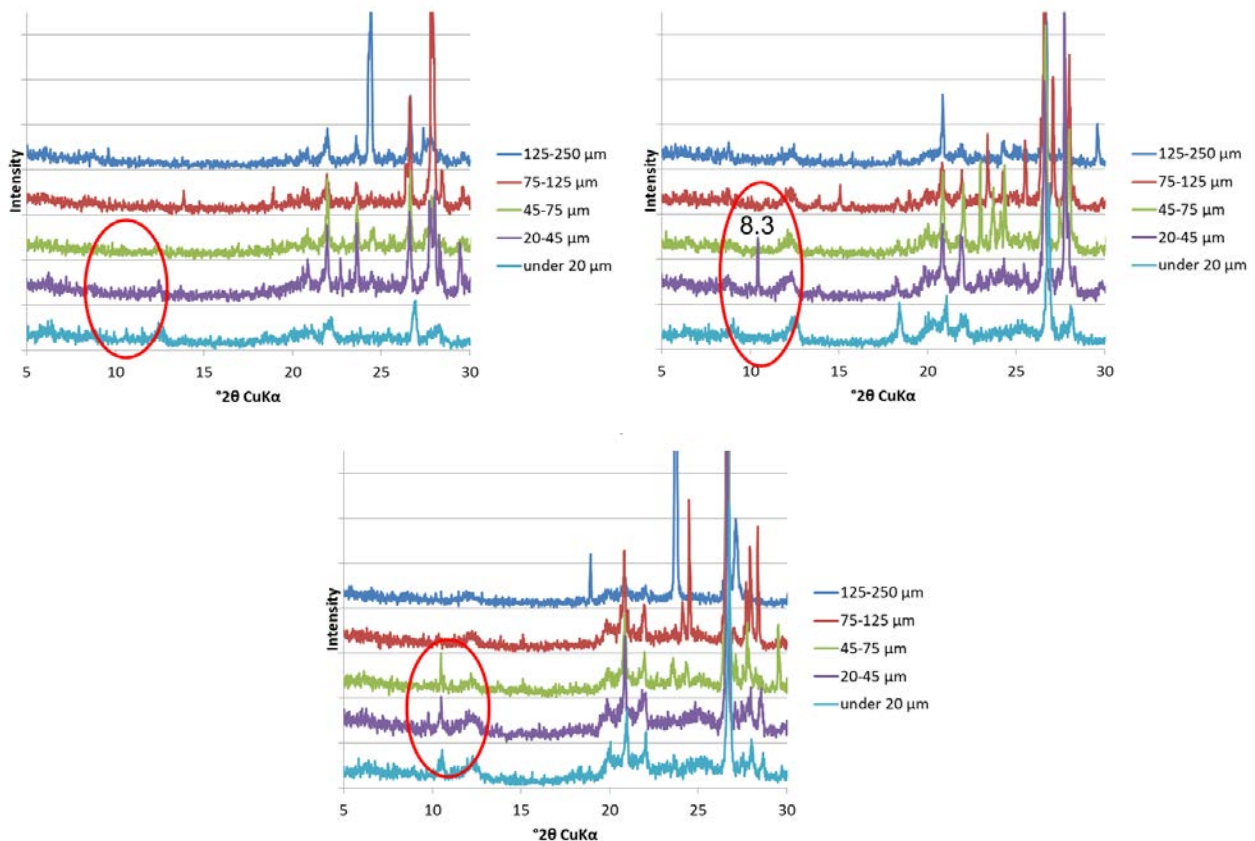


図 6.6.4 各粒径画分の粉末 X 線回折分析結果
(グラウンド(左上), 畑地(右上), 水田(下))

2) 濃度の違いによる放射性セシウムの分配挙動の確認

分級・乾燥後の試料の外観は、 $0.2\mu\text{m}$ 以上では土色と同じ茶色であったが、 $0.2\mu\text{m}$ 以下では黒褐色の鉄錆状であった(写真 6.6.3)。鉱物分析の結果、 $<0.2\mu\text{m}$ は非晶質・低結晶性物質であり、外観から土壌より溶出した鉄水酸化コロイドと推察された(図

6.6.5)。また、シャープなピークとして石英，長石，角閃石が確認されたが，これらは粒径が小さくなるに従い強度が小さくなり，その存在量が少なくなること示した。

セシウムの分配傾向を図 6.6.6 に示す無処理の水田土壌では装置の定量限界 50mg/kg を超えるセシウムは検出されなかった。セシウム吸着土壌では，放射性セシウム汚染土壌と同様により小さい粒径画分ほど高い傾向にあり，125 μm を境に細粒分側でセシウム濃度が上昇し，25-125 μm までは同程度で 25 μm 以下ではまた濃度が上昇する傾向にあった。その中で，0.2-2 μm の画分は前後の粒径画分に比べてセシウム濃度が少し低かったことから，粒径画分毎の吸着特性に違いがある可能性が示唆されたが，鉱物組成として明確な違いは観察されなかった。以上の結果から，mg/kg・mg/L オーダーにおけるセシウムの分配傾向も，放射性セシウムの濃度レベルに分配も粒径画分の傾向としては大差ないと推察された。

試験 1) より細かく分級した 25 μm 以下では，<0.2 μm のコロイド粒子は存在割合が僅かであるために，単位重量あたりの濃度が高くとも全体に占める割合は僅かであること，25 μm 以下の中で最も割合が多く全体の濃度への寄与が高い，総合的に分配の高い粒径画分は一般的に粘土鉱物の多い 2-25 μm の粒径画分であることが確認された。

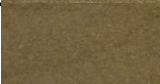
分級 (μm)	外観	125-250			
2000<		75-125		2-25	
500-2000		45-75		0.2-2	
250-500		25-45		0.2>	

写真 6.6.3 各粒径画分の外観

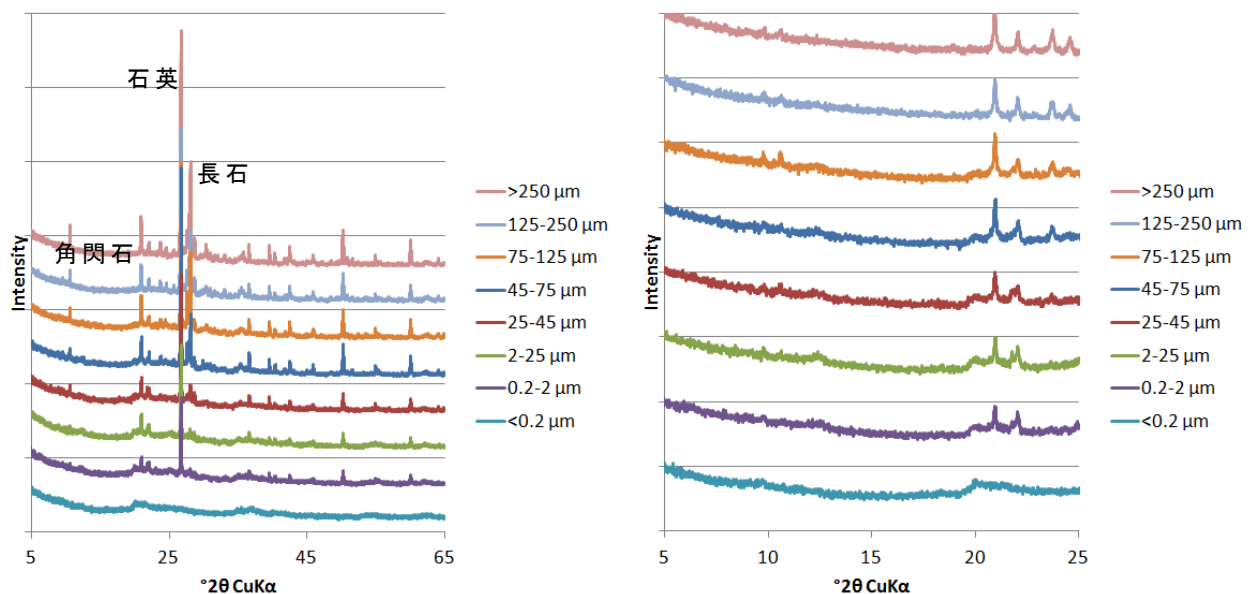


図 6.6.5 各粒径画分の不定方位法(左)と定方位法(右)による粉末 X 線回折分析結果

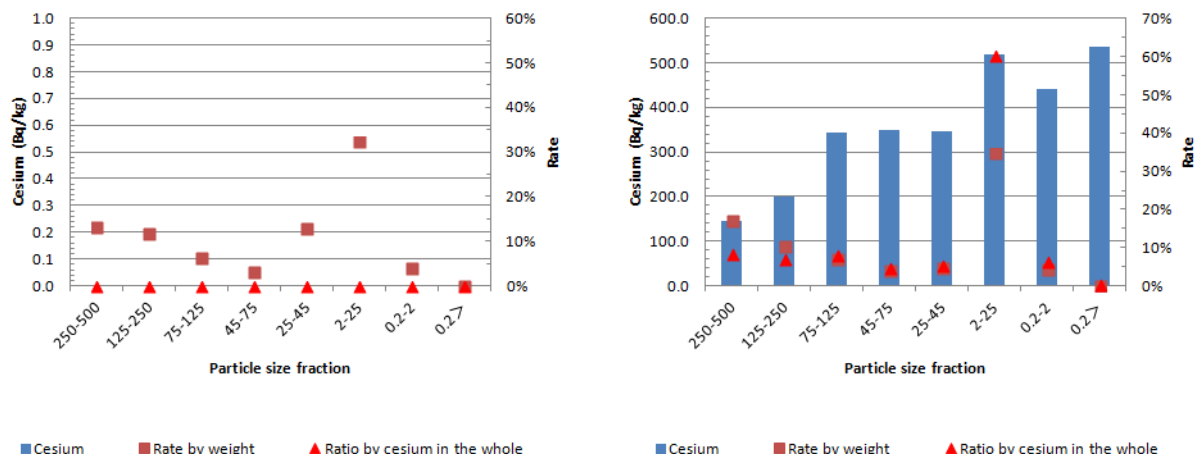


図 6.6.6 粒径画分のセシウムの分配傾向と重量分布
(無処理水田土壌(左), セシウム吸着後の水田土壌(右))

3) 観察可能な放射性セシウム濃縮土壌細粒分試料制作の検討

植物浸出液は約 110Bq/kg(≒Bq/L)であり、自然堆積嵩の単位枝葉あたりの濃度としては約 100Bq/L であった。吸着試験の結果、水田土壌粉末は除去率が 15.4%と低く約 168kBq/kg であった。一方、バーミキュライト粉末は除去率が 98.3%と高く、約 1MBq/kg にまで放射性セシウムを濃縮した(表 6.6.1)。現地の水田土壌粉末には粘土鉱物の他にコロイドや有機物など様々な物質が含まれる。一方、バーミキュライト粉末は主にバーミキュライトで構成されている。吸着試験で除去率がバーミキュライト粉末≫水田土壌粉末であったことから、吸着形態および浸出液中の放射性セシウムの多くが溶存イオンである可能性が示唆された。また、本試験で得られた放射性セシウム濃縮バーミキュライト中のセシウムの重量濃度がおおよそ 3.4 μ g/kg であり、高感度な ICP-MS や AAS では濃度分析できるレベルであることから、今後、この試料を土壌・鉱物粒子中の放射性セシウムの直接観察のために、TEM 観察などに利用できる可能性が考えられる。

表 6.6.1 水田細粒分とバーミキュライトによる植物浸出放射性セシウム吸着試験結果

	Radioactive Cesium (Bq/kg)		Removal Rate
	Before	After	
Paddy Field <125 μ m	36,600 $\pm$ 200	168,900 $\pm$ 400	15.4%
Vermiculite <125 μ m	N.D.	1,097,300 $\pm$ 1100	98.3%

6.6.5 実施研究のまとめ

1) 分級洗浄プロセスにおけるセシウム分配挙動と鉱物組成の関係

放射セシウムおよび安定セシウムを用いた分級洗浄試験から、土壌中のセシウムは、より小さな粒径画分ほど石英、長石、角閃石などの粗大鉱物粒子が少なくなり濃度も高い傾向にあること、75 μ m から 125 μ m の間を境にセシウム濃度は高

くなること、粘土鉱物の多いと考えられる 2-25 μm の範囲で土壌中の存在量が最も多いこと、 $<0.2\mu\text{m}$ は非晶質・低結晶性鉱物あるいは鉄水酸化物のコロイドが主でありセシウム濃度は高いがその存在量は少ないこと、が確認された。また、現場試験と室内コールド試験の結果から、放射性セシウムとセシウム、 mg レベル Bq レベルの濃度の各間におけるセシウムの分配傾向は、土壌各粒径画分への分配という巨視的視点ではほぼ同様の傾向であることが推察された。また、粒径加積曲線から、分級洗浄法では放射性セシウムの除去率 80%の場合には土質に関係なく重量の約 50%を減容化できること、一般的な 75 μm より細かい粒径で分級することで、低濃度で細粒分の多い土壌は減容化率を高められることが示唆された。

2) 観察可能な放射性セシウム濃縮試料の制作

現場発生 of 汚染植物枝葉より溶脱の放射性セシウムを吸着させることで約 1MBq/kg のバーミキュライト粉末を得た。またその処理過程で植物枝葉から溶脱する放射性セシウムには溶存イオン態が多く含まれる可能性が示唆された。

6.6.6 今後の課題

1) 湿式土壌分級洗浄法における課題の探求

放射性セシウム汚染土壌の減容化のための湿式分級洗浄法については、まだ適用土壌の評価試験が提示された段階であり⁷⁾、この工学技術の確実かつ安全・安心な実行には、より技術的・学術的なバックグラウンドの充実が必須である。濃縮試料の分析や更に細かな粒径・鉱物選別による純化試料の取得により、土壌中における放射性セシウムの分配と分級洗浄による減容化プロセスにおける挙動理解を深めて、これらの成果に基づく作業と効果の効率化と確実性の向上を進める必要がある。

2) 安定性における課題の探求

分級洗浄により排出される濃縮汚泥については、その安定性が不確かである。この処理には、乾燥、ワーキングアビリティ向上を考えた場合、焼却などの処理が想定される。その処理後の状態の把握の重要性については、除染後の植物残渣や焼却灰などについても同様である。これらの後処理における安全性と効果、および保管時における安定性についての検証とプロセス中でのセシウム挙動に対するメカニズムの理解が必要である。

3) 観察可能な放射性セシウム濃縮土壌細粒分試料制作の検討

以上の 1), 2)を理解するために、各検討の中において、直接観察可能な濃縮試料が必要と考える。現場発生 of、或いはより現場に近い状態での濃縮試料を取得し、その挙動理解のための材料とする。

6.6.7 参考文献

- 1) 独立行政法人日本原子力研究開発機構福島技術本部、平成 23 年度除染技術実証事業（環境省受託事業） 報告書、

http://www.jaea.go.jp/fukushima/techdemo/h23/h23_techdemo_report.html

- 2) 環境省水・大気環境局土壌環境課(2011) 区域内措置優良化ガイドブック, 43-46, 2011年8月, http://www.env.go.jp/water/dojo/gb_me/
- 3) 二見達也(2007) 分級, 比重選別, 表面研磨等による重金属汚染土壌浄化実用技術の一例, 地学雑誌, vol.116(6), 932-940.
- 4) 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, vol.11(4), 255-271.
- 5) 公益社団法人地盤工学会震災対応地盤環境研究委員会, 2013年1月15日, 放射性セシウム含有土壌の土壌洗浄法の適用性評価試験方法(案), http://geotech.gee.kyoto-u.ac.jp/JGS/Soilwashig_draft.pdf
- 6) 氏家亨, 山村充, 成沢昇(2012) 放射性セシウム濃度の現場における分析・評価手法の検討, Proceedings of the 21st Symposium on Geo-Environments and Geo-Technics, 17-22.
- 7) 独立行政法人物質・材料研究機構(2012) READS 放射性物質の除去・回収技術のためのデータベース, <http://reads.nims.go.jp/>

7. まとめおよび今後の課題

プロジェクト研究チームは、独立行政法人物質・材料研究機構を中心として、国立大学法人北海道大学、国立大学法人東北大学、国立大学法人東京大学、公立大学法人首都大学東京、国立大学法人金沢大学、学校法人金沢工業大学、国立大学法人岡山大学、国立大学法人宮崎大学、独立行政法人国際農林水産業研究センター、独立行政法人産業技術総合研究所、財団法人電力中央研究所の8大学・3独法・1財団法人から構成された。

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、4サブテーマ「土壌・粘土鉱物中のCs吸着サイトの特定・分布に関する検討」、「粘土鉱物・ゼオライトのCs吸着・脱離メカニズムに関する検討」、「粘土鉱物へのCs吸着の理論的アプローチ」、および「実汚染土壌の特徴およびその吸着・除去・減容の検討」を進めた。

以下、各サブテーマの「まとめおよび今後の課題」を再列記する。

7.1 土壌・粘土鉱物中のCs吸着サイトの特定・分布に関する検討

1) TOF-SIMS によるCs-バーミキュライトの検討

2) IP オートラジオグラフィーと SEM/TEM 分析を統合した放射能土壌粒子特定法の開発とそこに含まれる粘土鉱物の同定

プロセスとして改良すべき点が多いが、IP オートラジオグラフィーと SEM/TEM 分析を統合し、放射能をもつ土壌粒子を特定・解析する手法を確立することができた。YVO₄レーザーによる IP 表面の掘削痕は、おそらく形成時の熱による輝尽性蛍光体の励起によって IP の読み取り像でも確認され、かつその明瞭な形状によって SEM 内でも容易に認識することができる。これにより、SEM 下で IP を感光させた粒子を容易に見ることができた。福島県長泥地区と浪江町の境界付近で採集したリターに付着した土壌粒子を調べた結果、IP を強く感光させた2つの土壌粒子は鱗状の形態がその表面に観察され、組成分析では O, Al, Si, Fe が卓越して検出されることから、Fe を含有する Al 系スメクタイトであると考えられた。この Fe 含有 Al 系スメクタイトは、長泥地区水田の土壌への Cs 吸着実験を行った先行研究でも高い Cs 吸着能を示しており、この付近の主要な Cs 吸着鉱物となっている可能性が考えられる。

今後より多くの試料を、精度良く効率的に解析していくためには、本実験プロセスの更なる改良が必要である。具体的には、

i) IP リーダーの読み取り精度の向上。現有の IP リーダーの読み取り分解能は 50μm であり、さらに高分解能な IP リーダーの導入を検討していく必要がある。また現有の装置でも、読み取り精度の向上にはハードとソフト両面でいくつかの改良が必要である。

ii) 今回分析のサンプル数が増やせなかった最大の原因は、IP の表面は平坦性がよく、また撥水性の保護層のためかその上の土壌粒子の付着力が極めて弱いため、感光

後の IP の処理中あるいは SEM の観察中に容易に土壌粒子が取れてしまうことである。この IP 上の土壌粒子の（適度な）マイクロレベルの固定方法について、何らかの妙案を見つけなくてはならない。
が挙げられる。

これと共に現在の手法によって、もっと多くの放射性土壌粒子を SEM 内で特定して観察・分析し、さらに FIB によってそれを取り上げて薄膜化し、TEM による詳細な解析を進めて行く予定でいる。もちろん実験のための口数が確保できれば、様々な放射性汚染物質へと研究を展開していけるであろう。

3) 分析電子顕微鏡による粘土鉱物中の Cs 選択性の検討

バーミキュライト、スメクタイトの混合粘土に Cs を吸着させた試料について、分析電子顕微鏡を用いて Cs の吸着分布を観察した。その結果、バーミキュライトおよびスメクタイト、いずれにもほぼ一様に Cs 吸着が見られた。Cs 吸着量を定量評価したところ、バーミキュライトより、むしろスメクタイトに多くの Cs 吸着が見られた。この傾向は、バーミキュライトの産地に依存しない。

さらに、他の陽イオン (K^+ や NH_4^+) の存在下における Cs 吸着について検討を行った。その結果、いずれの陽イオンも Cs 吸着を抑制し、かつ、バーミキュライトとスメクタイトの吸着量に差が見られなくなった。

以上の結果から、次のようなことが予想される。

粘土鉱物の結晶構造において、Cs イオンは Si 四面体層の間に取り込まれると考えられるが、今回、バーミキュライトよりスメクタイトに多くの Cs が吸着されたことから、Si 四面体層の体積比率が、バーミキュライトよりスメクタイトの方が高いことが予想される。一方、他の陽イオン (K^+ や NH_4^+) の存在下では、Si 四面体層以外の吸着サイト（例えば、フレイドエッジ）に強く吸着された Cs が相対的に強く観察され、これら強く吸着するサイトの体積比率は、バーミキュライトとスメクタイトであり差はないと思われる。

今後、より分解能をあげた観察を行い、バーミキュライトに含まれる膨潤層、非膨潤層ごとの Cs 吸着状況、さらには、層間以外に強く吸着するサイトの存在有無を明確にする必要がある。

4) X 線技術による Cs-バーミキュライトの検討

南アフリカ産と福島産のバーミキュライトに Cs を人為的に吸着させ、X 線回折および XAFS により検討した。両者はバーミキュライトという同じ名称で呼ばれているとしても、まったく別の X 線回折データを示す。南ア産が、バーミキュライトを主成分としながらも、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のに対し、福島産はバーミキュライトを含まない別物質（おそらくは、バイオタイトまたはマイカ起源の類似物質）と考えられる。セシウム吸着実験に使用するセシウム濃度の差異が、吸着後のセシウム周辺の局所構造に差異があるかどうかを XAFS により検討した。その結果、濃度依存性は認められないことがわかった。

今回の検討試料は、単相ではない混合物であったり、粉末を得る過程で構造に影響が生じているかもしれないと思われるような歪み、乱れが生じており、単純な解吸をしにくいものであった。今後の課題としては、化学物質として性質を確認しやすいものを試料に選んだうえでの検討が必要である。また、吸着操作に加え、脱離操作も行い、強く捕捉されたセシウムと緩やかに捕捉されたセシウムを分離することも検討したほうがよい。さらに均一性を前提とする解析には限界があるため、微小ビームを用いた検討、組成分析とセットにして構造情報を画像化する取り組みや、あわせて理論的な検討も行う必要がある。

7.2 粘土鉱物・ゼオライトの Cs 吸着・脱離メカニズムに関する検討

1) 熱処理後の粘土鉱物からの Cs・Sr の溶出挙動

放射性物質の吸着特性の優れた粘土鉱物（バーミキュライト、モンモリロナイト、セリサイト）および雲母鉱物（フロゴパイト）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。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 XRD、TG-MS 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 に比較してフロゴパイトでその溶出が抑制された。また熱処理モンモリロナイトにおいて、その抑制は際立っていた。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。

2) 改変雲母粘土鉱物における Cs イオンの吸着特性

課題遂行の結果、以下のことが判明した

- ① フロゴパイトにおいて、Na イオンに交換した場所は Cs イオンに対して有効吸着点となる。
- ② 吸着した Cs イオンは強固に吸着する。これは、K イオンと同じように粘土シート上に酸素原子からなるヘキサゴナルポケットに収まることで層間を閉じるためである。
- ③ しかし、全ての試料において理論最大吸着量まで吸着が達しなかった。

上記の3点より、セシウムイオンは自身で層間を閉じることで強固に吸着するがそのことで後続のセシウムイオンが層間に入ることができなくなり理論最大吸着量まで達しない Shell Locking - Effect の知見を得た。

XRD 測定のみでは確実な吸着構造が判別しにくいので TEM による直接観察が必

要となってくる。今後は、より鮮明な TEM 写真を撮り、正確な吸着構造モデルを考案することが急務である。また、現状では吸着したセシウムイオンを簡易に高効率で抽出する方法が考案されていない。理想的な抽出法を考えることも急務である。

3) 熱処理後のゼオライトからの Cs・Sr の溶出挙動

本研究では焼成したカチオン種の異なる天然モルデナイトおよび合成モルデナイトからの Cs^+ の溶出挙動を調べ、 Cs^+ の脱着や不溶出化に適したカチオン種や焼成温度の検討を行った。その結果、 NH_4^+ 型モルデナイトが非晶質化する前の焼成温度で他のカチオン種のモルデナイトと比較して Cs^+ を脱着する傾向が見られた。また石英や長石相に相変化する 1000°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。 Cs^+ 吸着量が異なるモルデナイトの溶出実験では、低濃度の Cs^+ を吸着させた試料において低い Cs^+ 溶出率を示すことが明らかになった。カチオン種の異なる天然モルデナイトでは、低濃度域(吸着量 10 mg/g)において、 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。本研究により、モルデナイト中の Cs^+ の脱着や不溶出化に適したカチオン種と焼成温度条件が明らかになった。低濃度の放射性 Cs^+ を吸着したモルデナイトからの脱着後の取扱い可能な範囲における濃縮による減容化や、放射性 Cs^+ を含むモルデナイトの長期安定化方法として利用が期待できる。

本研究によりカチオン種の異なるモルデナイトの焼成温度と Cs^+ 溶出に関する基礎データを収集することができた。その結果から、 Cs^+ の脱着や不溶出化に適したカチオン種と焼成温度条件を明らかにした。今後は、詳細な Cs^+ 脱着メカニズムの解明や不溶出化メカニズムの解明を行うと共に、汚染水処理に用いられている他のゼオライト種に関する同様の評価および Sr^{2+} に関するデータを収集する。またゼオライトのセメント固化、ガラス固化およびアパタイト固化など更なる安定性向上に向けた固定化方法の開発に取り組む。

4) アモルファス系吸着材の検討

今回の実施研究では、粒子サイズごとにおける非晶質物質および有機物(以下非晶質物質等と示す)の割合と、非晶質物質等における Cs 吸着量についての検討を行った。非晶質物質等の割合および Cs 吸着量の検討に用いられた試料調整において、粒子サイズごとの放射能濃度、放射エネルギーを検討したところ、粒子サイズが小さくなるにつれ放射能濃度が高くなることが確認されるとともに、放射エネルギーが多い粒子サイズは $250\sim 2000\mu\text{m}$ であり、放射能濃度を減少させるための減容化処理の対象粒子は、必ずしも放射能濃度が高い微粒子ではないことが明らかとなった。また粒子サイズごとにおける、過酸化水素水処理およびシュウ酸処理による、非晶質物質等の溶解と Cs 溶脱率を測定したところ、 $100\mu\text{m}$ 未満の粒子においては、乾燥重量に対し約 50% 程度の重量が減少し、それに伴い約 50% 程度の Cs が溶脱していた。そして $100\mu\text{m}$ 以上の粒子においては、重量減少は 10~20wt% 程度であったものの、Cs は 40~50% 溶脱しており、鉱物粒子の表面に付着した非晶質物質等が溶解したものによることがわかった。以上の結果より、今回検討を行った土壌においては、相当量の Cs が非晶質物質および有機

物に吸着されていることが明らかとなった。

今回の検討では、福島県内の汚染土壌を用いたものの、深さ方向には注意をしておらず、10 cm程度の深さまでの土壌を対象としている。実際には、表層 2~3cm 程度に Cs が存在している可能性が高いので、試料採取時において表層から 1cm ずつ採取するなど、深さ方向の情報を含めた検討が必要である。また非晶質物質における Cs 吸着は、層状粘土鉱物におけるフレイド・エッジ・サイトと比べて、吸着の程度としては弱いとされている。それゆえ、合成試料を用いるなどして、吸着させた Cs の脱着特性についても検討を行い、土壌中の非晶質物質における Cs 吸着の影響を総合的に検討することが必要とされる。

7.3 粘土鉱物へのCs吸着の理論的アプローチ

1) 分子動力学計算による検討

われわれが開発してきた分子動力学法システム **MXDORTO/MXDTRICL** と有効原子間相互作用モデルを用いて、スメクタイトと水の構造モデルを作成した。層間水和モデルでは Na イオンと微量（無限希薄モデル）の Cs イオンの違いが示された。すなわち、層間においても、水溶液のばあいと同様に、Na イオンは構造親和的水和であり、Cs イオンは構造破壊的水和をしている。また層間において Cs の自己拡散係数は Na のそれに比べて有意に小さいことが予想された。

粘土鉱物粒子端面の構造モデルを作成した。これを用いて、端面近傍での Cs イオンの挙動を調べる。さらに端面欠陥サイトを探索する。

今回得られた構造モデルでの計算を引き続き行って、より確実な結果を導く。また電子状態計算の援用を考える。すなわち、非常に小さな系での電子状態計算とメソスケール領域までの古典 MD 計算を協調的に用いてゆく。

端面での欠陥構造モデルを作成し、そこへの Cs の吸着構造とダイナミックスを調べる。

さらに Vermiculite についての見当を行わなければならない、Vermiculite の結晶内電荷分布はよくわからない部分が多いがいくつかのモデルを構築し検討する。すなわち、四面体層と八面体層のそれぞれの層電荷への寄与について、たとえば

四面体層	-0.9e	-1.2e
八面?体層	+0.2e	+0.5e
全体	-0.7e	-0.7e

ということがあるのか、そのようなものを含んだモデルの検討を行わなければならない。

2) 第一原理計算による検討

典型的な粘土鉱物構造をもつ雲母の第一原理計算から、現実の汚染土壌に本手法が一定のレベルで適応可能であることがわかった。具体的には、室温程度までであ

れば温度を考慮した構造エネルギーの議論が可能であること、振動スペクトルの再現などで実験サイドと協力して、吸着サイトなどの局所構造解析などに貢献可能であること、イオン交換性の議論が半定量的ではあるものの計算のみで可能であることである。

今回のセシウム交換性の議論は、平衡状態にのみ（すなわち無限時間経過後）に注目したものであり、また、層間に水が存在した場合のモデルを考慮していない、層電荷がバーミキュライトでなく雲母のそれに理想化されてしまっている、という欠陥がある。福島周辺の土壌の現実には、層電荷の異なる様々な粘土層が混在し、非平衡な状態が連続して変化していると考えてよい。動的な視点からは、セシウムの交換反応では拡散が重要なプロセスとなるが、そこでは今回注目した交換エネルギーがバックグラウンドで働く一方で、活性化バリア（活性化エネルギー）が非常に重要な役割を果たす。今後は、この点にも注目してセシウム汚染土壌の振る舞いにメスを入れていく。

7.4 実汚染土壌の特徴およびその吸着・除去・減容の検討

1) 福島県と南東北地方における汚染土壌の分布とその特徴

放射性 Cs の汚染が強い福島県浜通り、事故原発から北西側の飯舘村に至る地域、同中通りには、褐色森林土、黒ボク土、沖積土などが分布する。これらの地域の粘土鉱物は混合型、スメクタイト質、準スメクタイト質など多様とみられる。移川から採取した汚染堆積物の粘土鉱物組成は阿武隈山地の水田のスメクタイト含量の少ない混合型粘土鉱物と近い組成であった。阿武隈山地の水田土壌に含まれる粘土鉱物はスメクタイトが少なく、花崗岩由来のバーミキュライト、雲母粘土鉱物、カオリン鉱物の混合型であった。これらの粘土鉱物組成は移川の原因事故後に堆積した放射性 Cs を保持した粘土質堆積物と同様であった。

福島県の結果によれば、土性の粗い堆積物の放射性 Cs 濃度は低下する傾向であった。玄米の放射性 Cs 濃度を下げるには K 施肥の効果が高いが、土性の粗い水田では施肥した K が溶脱しやすいようである。土性の粗い土壌の分布と放射性 Cs 含量の関係解明が重要になると考えられる。

2) 飯舘村土壌の特徴とバーミキュライトについての検討

飯舘村内における 52 地点の表層土壌の鉱物組成は、一次鉱物の石英、長石、黒雲母、角閃石及び二次鉱物のカオリナイト、バーミキュライト、雲母粘土鉱物、スメクタイトであった。また、長周期のピークは混合層粘土鉱物を含む場合もある。日本粘土学会標準試料等を用いた Cs 吸着実験による粘土鉱物の吸着特性の比較から考えられる吸着能はスメクタイト > バーミキュライト > 雲母粘土鉱物 > カオリナイトであった。しかし、スメクタイトの場合、粒子の集合体が水溶液と反応した外側から不透水層を形成し、内部まで溶液が到達せず、Cs 分子が水分子を置換する場所に偏在性が生ずることが判明した。したがってスメクタイトは遮蔽には有効であるが、吸着に関してはバーミキュライトの方が均一性の面からは適切であると判断される。また、現在も地表面下数 cm に存在する放射性物質に対して、燃焼やガラス固化体等への濃縮方法

が試みられているが、燃焼による減容化を念頭におき、粘土鉱物の加熱特性変化の把握も併せて行った。今後、放射性物質の取り扱い対して、Cs 状態や溶解実験による固体最表面の安全性評価を行う必要が生ずると考えられる。したがって Cs の存在状態に関する知見が重要と考えられるため、X線光電子分光分析による Cs 化合物の基礎的な結合特性データをまとめた。

飯舘村は 230.13 km²と広い面積であり、地形及び土地利用も多様である。このため、さらに土壌中の粘土鉱物種の把握を行う必要がある。また、Cs の吸着実験を現地の土壌を用いて行うことにより、各地域における土壌の Cs 吸着能が数値化可能である。さらに、減容化対策は燃焼と分級であり、最終的には燃焼による濃縮と減容化が効率的である。燃焼により生ずる残渣の科学的評価を直ちに行うことが必要不可欠である。

3) 飯舘村汚染土壌からの Cs-137 の抽出

本研究では、飯舘村の水田、畑、グラウンドの土壌を用いた逐次抽出試験および有機系陽イオンを用いた脱離試験により Cs-137 の安定性について評価した。その結果、主に以下のことが明らかになった。

- ① 逐次抽出試験の結果、イオン交換性の Cs-137 は 10%未満であり、非晶質物質に吸着された Cs-137 は検出されなかった。
- ② 有機系陽イオン（アルキルアンモニウムイオン）による脱離試験の結果、水田、グラウンド土壌では 40%程度の Cs-137 が脱離された。また、これらは土壌に含まれる 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物の層間から溶出したものと考えられた。

また、福島県の土壌に広く含まれるスメクタイト、バーミキュライト、イライトの Cs 吸着・脱離特性を安定セシウムを用いて室内試験により調べた。その結果、主に以下のことが明らかとなった。

- ① Cs の吸着率・分配係数は、バーミキュライト>イライト>モンモリロナイト>パイロフィライトの順に高かった。
- ② Cs の脱離率は、イライトの方がバーミキュライトよりも高かった。
- ③ Cs の脱離効果は、 $K = NH_4 > Ca = Mg = Sr \geq Na$ の順に高かった。

土壌中の有機物が粘土鉱物を覆ったり、相互作用することで放射性セシウムの土壌への吸着が阻害されている可能性が指摘されている。このことは、逆に粘土鉱物に吸着している放射性セシウムが土壌中の有機物の影響でイオン交換反応（脱離）を阻害されている可能性を示唆している。そのため、土壌中の有機物が粘土鉱物の放射性セシウムの脱離に及ぼす影響を評価する必要がある。

また、上述したように本研究で対象とした土壌では過酸化水素水の添加・加温時の発泡が顕著であり、液量等を制御して反応を進めることが困難であった。上記のように有機物の影響を評価するために、現場での限られた作業日程・設備の中で過酸化水素水による反応を制御しながら進める方法を検討する必要がある。

4) 飯舘村溜め池底土の特徴

本研究で用いられたため池程度の放射性 Cs は、¹³⁴Cs/¹³⁷Cs 比から福島県第一原

子力発電所の水素爆発によって放出されたものであることが示された。放出された放射性 Cs は高濃度の Mg 溶液との反応によっても溶出しなことから、鉱物中に強固に保持されていることが示された。このことから、放射性 Cs の移行は鉱物の移動によって起こることが示唆される。深さごとの放射性 Cs 濃度では、表層から 9cm まで ^{137}Cs 濃度が 20-30Bq/g の高い堆積物が存在しており、それ以深では急激に濃度が減少している様子が示された。Mass Depth によるコア深度の規格化を行い、 ^{137}Cs 濃度と密度を比較すると、ため池堆積物のコアの放射性 Cs 濃度は一定の周期をもち、過去 1 年半の降水量と逆相関を持つことが示された。文部科学省による放射線量等分布マップによると、当該地域における土壌中の ^{137}Cs のインベントリーは時間とともに減少している。インベントリーの減少は放射性 Cs を保持した土壌粒子の流出によると考えられる。現在のところ流出した土壌粒子のシンクは明らかとなっていないが、本研究に示されたようにため池が放射性物質のシンクとして機能している可能性が指摘できる。

本研究ではため池における表層 9cm の連続的な高濃度放射性 Cs は周辺土壌の堆積過程によってもたらされたと推測した。一方、連続的な高濃度放射性 Cs 分布は生物擾乱や台風などによる底土の攪乱により生じた可能性を現時点では否定しきれものではない。花粉など特定の季節に堆積物に濃集すると物質をマーカーとした詳細な年代軸の設定が今後の課題である。またため池がシンクとして機能する場合、セディメントトラップ設置により集水域からため池への放射性 Cs のフラックスを定量的に見積もる必要がある。

5) 吸着材の最適化・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を詳細に検討し、飯舘村の森林地帯に設置してその効果を検討することを目的とした。その結果、今回検討した稚内珪藻土（未焼成試料および焼成試料）には石英やクリストバライト、カオリナイトが含まれ、セシウム吸着に有効と考えられているスメクタイトやバーミキュライトが含まれていないものの、わずかに含まれる雲母粘土鉱物によって非常に低濃度のセシウム分配量が大きい可能性があることが判明した。また、珪藻土特有のメソポアにより、懸濁粘土粒子のフィルトレーション効果が高いことも判明した。さらに、溶存態のセシウム吸着量や懸濁粘土粒子のフィルとレーション効果の高い焼成珪藻土を飯舘村の森林地帯に設置して放射性セシウムの除去効果を調べたところ、約 40 日間に数千ベクレル程度の放射性セシウムの捕獲が可能であることが明らかとなった。焼成珪藻土はそのセシウム捕獲能と軽量材料であることの特徴から、里山や森林内に設置するパッシブ除染に用いる材料として適しているものと結論付けられる。

今回の現場除染実験では、比較対象となる材料の設置を実施できず、同じ飯舘村の側溝で実施された試験結果と比較するにとどまった。今後は同じ場所に、異なる性質を持つゼオライトや採石等を設置して比較する必要があると考える。また、今回は森林の汚染分布が不明な箇所では試験を実施したが、今後は汚染分布や量が明らかな森林に対して試験を実施して、除去量の定量化を図りたいと考えている。

6) 実汚染土壌の特徴およびその吸着・除去・減容の検討

本課題の結果、以下の点が明らかとなった。

① 分級洗浄プロセスにおけるセシウム分配挙動と鉱物組成の関係

放射セシウムおよび安定セシウムを用いた分級洗浄試験から、土壌中のセシウムは、より小さな粒径画分ほど石英、長石、角閃石などの粗大鉱物粒子が少なくなり濃度も高い傾向にあること、75 μm から 125 μm の間を境にセシウム濃度は高くなること、粘土鉱物の多いと考えられる 2-25 μm の範囲で土壌中の存在量が最も多いこと、<0.2 μm は非晶質・低結晶性鉱物あるいは鉄水酸化物のコロイドが主でありセシウム濃度は高いがその存在量は少ないこと、が確認された。また、現場試験と室内コールド試験の結果から、放射性セシウムとセシウム、mg レベル Bq レベルの濃度の各間におけるセシウムの分配傾向は、土壌各粒径画分への分配という巨視的視点ではほぼ同様の傾向であることが推察された。また、粒径加積曲線から、分級洗浄法では放射性セシウムの除去率 80%の場合には土質に関係なく重量の約 50%を減容化できること、一般的な 75 μm より細かい粒径で分級することで、低濃度で細粒分の多い土壌は減容化率を高められることが示唆された。

② 観察可能な放射性セシウム濃縮試料の制作

現場発生の汚染植物枝葉より溶脱の放射性セシウムを吸着させることで約 1MBq/kg のバーミキュライト粉末を得た。またその処理過程で植物枝葉から溶脱する放射性セシウムには溶存イオン態が多く含まれる可能性が示唆された。

以上の結果より、以下の研究課題が必要と考えられる。

① 湿式土壌分級洗浄法における課題の探求

放射性セシウム汚染土壌の減容化のための湿式分級洗浄法については、まだ適用土壌の評価試験が提示された段階であり (エラー! ブックマークが定義されていません。), この工学技術の確実かつ安全・安心な実行には、より技術的・学術的なバックグラウンドの充実が必須である。濃縮試料の分析や更に細かな粒径・鉱物選別による純化試料の取得により、土壌中における放射性セシウムの分配と分級洗浄による減容化プロセスにおける挙動理解を深めて、これらの成果に基づく作業と効果の効率化と確実性の向上を進める必要がある。

② 安定性における課題の探求

分級洗浄により排出される濃縮汚泥については、その安定性が不確かである。この処理には、乾燥、ワーキングアビリティ向上を考えた場合、焼却などの処理が想定される。その処理後の状態の把握の重要性については、除染後の植物残渣や焼却灰などについても同様である。これらの後処理における安全性と効果、および保管時における安定性についての検証とプロセス中でのセシウム挙動に対するメカニズムの理解が必要である。

③ 観察可能な放射性セシウム濃縮土壌細粒分試料制作の検討

以上の 1), 2)を理解するために、各検討の中において、直接観察可能な濃縮試料が必要と考える。現場発生の、或いはより現場に近い状態での濃縮試料を取得し、その挙動理解のための材料とする。

8. 成果の外部への発表

8.1 学会発表

- ① 村松雅士、渡辺雄二郎、山田裕久、小松優 “セシウムイオン吸着モルデナイト／アパタイト複合焼結体の作製とそのセシウムイオン浸出挙動”第16回日本セラミックス協会北陸支部秋季研究発表会、富山、2012年11月（学生優秀ポスター賞受賞）
- ② 村松雅士、渡辺雄二郎、山田裕久、鈴木憲子、守吉佑介、藤永薫、小松優 “アパタイト被覆合成モルデナイト中のセシウムイオン浸出挙動”第125回無機マテリアル学会、名古屋 2012年11月
- ③ 青井裕介・福士圭介・北台紀夫・糸野妙子・柏谷健二・山田裕久・八田珠郎・万福裕造“福島県飯舘村比曽地区ため池堆積物に保持された放射性セシウムの特徴“日本地球惑星科学連合2013年大会 幕張メッセ国際会議場 2013年5月（講演申し込み済み）

8.2 講演会

- ① 山田裕久“放射性物質の除染に向けた取り組み“ 第13回4セラミックス合同講演会 物質・材料研究機構 2012年11月
- ② 山田裕久“ジオマテリアルによる除染への取り組み“ 日本学術振興会 鉱物新活用第111委員会 第624回会議 早稲田大学 2012年12月

8.3 論文

- ① S. Suehara, H. Yamada, T. Sasaki (2012) Virtual-crystal approach to aluminum-avoidance materials: A first-principles density-functional calculation of micas. *Phys. Rev. B* **85**, 224203/1-6.
- ② S. Suehara, H. Yamada (2013) Cesium stability in a typical mica structure in dry and wet environments from first principles, *Geochim. Cosmochim. Acta* (in press) <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.01.034>.
- ③ 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*, **30**, 140-145.
- ④ 佐藤努(2012) 福島第一原発事故で発生した放射性廃棄物の処理・処分に内在する課題、セラミックス、**47**, 859-863.
- ⑤ 八田珠郎・根本清子・万福裕造・松本成夫・山田裕久(2013) X線光電子分光分析によるセシウム化合物の化学シフト, *表面科学*, **34**, 印刷中.
- ⑥ 山田裕久・渡辺雄二郎・越後拓也・宮原英隆・田村堅志 (2013) ジオマテリアルを利用した除染, *表面科学*, **34**, 印刷中.

8.4 本

- ① “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” 小松優 監修 イオン交換学会編 (2012)

分担執筆	佐藤 努	p23-27.
	山田裕久	p28-31.
	横山信吾	p32-35.
	伊藤健一	p36-40.
	渡辺雄二郎	p55-67.

9. 活動（運営委員会等の活動等）

本プロジェクトでは、実施期間が限られていたため、特にシンポジウム／ワークショップは開催しなかった。しかし、プロジェクトの効果的推進に際して、後述の事前プロジェクト打ち合わせ、独立行政法人日本原子力研究開発機構との共同打ち合わせ（合計3回。ただし事前打ち合わせ2回を含む）、福島県飯館村での実施研究・検討会、NIMS 機構内打ち合わせを開催した。

9.1 事前プロジェクト打ち合わせ

日時：平成 24 年 6 月 29 日 午前 10：00-13：30

会場：「独立行政法人物質・材料研究機構竹橋打合せ室」

独立行政法人国立大学財務・経営センター

学術総合センター 1 1 階

参加機関：独立行政法人物質・材料研究機構（NIMS）、国立大学法人北海道大学、国立大学法人東京大学、公立大学法人首都大学東京、国立大学法人宮崎大学、独立行政法人国際農林水産業研究センター、独立行政法人産業技術総合研究所、財団法人電力中央研究所

環境中の多種多様な放射性物質の除去・回収・減容技術を開発・実現するために、材料科学・粘土鉱物科学の立場からの取り組みを進めるために、以下の課題に関して事前打ち合わせを行った。

- 1) 土壌主成分（粘土鉱物を含む各種天然鉱物）への Cs 吸着特性の解明
 - ・土壌主成分中の Cs 選択的吸着鉱物種およびその吸着サイトの特定
 - ・土壌主成分中の Cs 吸脱着機構の解明
- 2) 土壌主成分（粘土鉱物を含む各種天然鉱物）からの Cs 脱離に関する研究
 - ・理論計算科学による吸脱着機構の解明
 - ・Cs 吸着定量イメージング技術の確立
 - ・汚染土壌等のオンサイトでの吸脱着機構の解明

9.2 第 1 回独立行政法人日本原子力研究開発機構（JAEA）- 独立行政法人物質・材料研究機構（NIMS）共同研究ミーティング

日時：平成 24 年 7 月 30 日 午前 10：00-13：30

会場：「独立行政法人物質・材料研究機構竹橋打合せ室」

独立行政法人国立大学財務・経営センター

学術総合センター 11 階

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

独立行政法人日本原子力研究開発機構からの発表を除く本プロジェクト関係者の発

表は以下である。

- ① NIMS 側関係機関の研究概要紹介：山田裕久（独立行政法人物質・材料研究機構）
- ② 吸着材の最適化・除染現場への適用検討：佐藤努（国立大学法人北海道大学）
- ③ 吸着材の安定性。放射性物質の吸着材からの除去検討：横山信吾・中田弘太郎（財団法人電力中央研究所）
- ④ 汚染土壌の検討：ESCAによる状態分析：八田珠郎（独立行政法人国際農林水産業研究センター）
- ⑤ 廃棄物減容化の検討：伊藤健一（国立大学法人宮崎大学）
- ⑥ ゼオライト系吸着材の長期安定性の検討：渡辺雄二郎（学校法人金沢工業大学）
- ⑦ アモルファス系吸着材の検討：鈴木正哉（独立行政法人産業技術総合研究所）
- ⑧ 脱着挙動の検討：高木慎介（公立大学法人首都大学東京）
- ⑨ TEM/STEM による Cs を吸着する粘土鉱物種及び吸着サイトの特定：小暮敏博（国立大学法人東京大学）
- ⑩ SIMS 等を用いた吸着挙動の検討：北澤英明（独立行政法人物質・材料研究機構）
- ⑪ 吸着・脱離メカニズム・モデルの検討：福士圭介（国立大学法人金沢大学）
- ⑫ 吸着・回収の理論的アプローチ：分子シミュレーションなど：河村雄行（国立大学法人岡山大学）

9.3 第2回 JAEA-NIMS 共同研究ミーティング

日時：平成 24 年 9 月 24-25 日

会場：兵庫県先端科学技術センター多目的室

SPRING-8 萌光館 大会議室

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

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

- ① 試料の選定(鉱物、土壌等)、作成法、共有化での課題：山田裕久（独立行政法人物質・材料研究機構）
- ② 解決すべき課題：佐藤努（国立大学法人北海道大学）・横山信吾（財団法人電力中央研究所）
- ③ 分析法と課題：八田珠郎（独立行政法人国際農林水産業研究センター）

9.4 第3回 JAEA-NIMS 共同研究ミーティング

日時：平成 25 年 2 月 6 日

会場：福島 JAEA 環境安全センター ユニックス 第二会議室

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

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

- ① 熱処理後の粘土鉱物からの Cs・Sr の溶出挙動：山田裕久（独立行政法人物質・材料研究機構）
- ② TEM による吸着メカニズムの解明：山田裕久（独立行政法人物質・材料研究機構）（小暮敏博（国立大学法人東京大学）の代理発表）
- ③ TOF-SIMS による Cs-バーミキュライトの検討：北澤英明（独立行政法人物質・材料研究機構）
- ④ 第1原理計算による粘土鉱物の取り扱い：末原茂（独立行政法人物質・材料研究機構）
- ⑤ 改変雲母粘土鉱物におけるセシウムイオンの吸着特性：山本崇裕・高木慎介（公立大学法人首都大学東京）
- ⑥ ゼオライト系吸着材の安定性：長期安定性の検討：渡辺雄二郎（学校法人金沢工業大学）
- ⑦ 飯館村実施研究結果の概要：八田珠郎（独立行政法人国際農林水産業研究センター）（代表紹介）

9.5 福島県飯館村での実施研究

日時：平成 24 年 11 月 26-30 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：独立行政法人物質・材料研究機構、国立大学法人北海道大学、国立大学法人金沢大学、国立大学法人宮崎大学、独立行政法人国際農林水産業研究センター、独立行政法人産業技術総合研究所、財団法人電力中央研究所、独立行政法人日本原子力研究開発機構

水田・田畑等の農地土壌に強く吸着された放射性物質が、そこに含まれるどの鉱物種に放射性物質が濃集し、如何なる形態で吸着しているかを知ることが、今後の除染対策において極めて重要である。そのために、福島県相馬郡飯館村内での汚染土壌のサンプリングおよび旧飯館村役場倉庫での汚染土壌主成分である粘土鉱物からの Cs 脱着特性・メカニズムに関する検討を進めた。さらに放射性 Cs を固着した土壌懸濁粒子の移行（特に山林表層，農地土壌，さらには河川からの流入・沈降等）に伴う汚染問題に対しても対策として、飯館村内の土壌懸濁粒子の移行集中が予想される「溜め池」に注目し、飯館村溜め池底土の特徴・汚染状況を検討した。

9.6 福島県飯館村での実施研究（平成 24 年 11 月 26-30 日）に関する検討会

日時：平成 25 年 2 月 5 日

会場:福島 JAEA 環境安全センター ユニックス ル第一会議室

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

- ① 飯舘村土壌の特徴とバーミキュラトについて :八田珠郎(独立行政法人国際農林水産業研究センター)
- ② 飯舘村汚染土壌への湿式分級法の適用 :伊藤健一(国立大学法人宮崎大学)
- ③ 飯舘村土壌中の非晶質物質の特徴 :鈴木正哉(独立行政法人産業技術総合研究所)
- ④ TEM による吸着メカニズムの解明:小暮敏博(国立大学法人東京大学)
- ⑤ 飯舘村汚染土壌からの放射性 Cs 抽出:横山信吾(財団法人電力中央研究所)
- ⑥ 飯舘村溜め池底土の特徴:福士圭介(国立大学法人金沢大学)
- ⑦ スメクタイトと Cs イオンの相互作用 :河村雄行(国立大学法人岡山大学)

9.7 NIMS 機構内打ち合わせ

日時:平成 25 年 2 月 20 日

会場:独立行政法人物質・材料研究 会議室

参加機関:独立行政法人物質・材料研究機構

土壌中の主要成分である粘土鉱物に選択的に吸着されたセシウムの詳細な物理的・化学的状态は十分には理解されていないのが現状である。その吸着・脱着・溶脱特性の理論的裏付けとして、計算化学によるアプローチを進めた。この理論化された計算と各種手法による実験的脱着・溶脱特性との整合性・問題点等を議論・検討した。