

平成23年度 委託業務成果報告書

天然鉍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

平成24年〇月

独立行政法人物質・材料研究機構

本報告書は、文部科学省の科学技術戦略推進委託費による委託業務として、独立行政法人物質・材料研究機構が実施した平成23年度「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」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 セシウム・ストロンチウムおよびヨウ素の吸着データベースの構築
 - 3.1 吸着基礎データベースの構築について
 - 3.2 様々な核種および存在状態に対応可能な吸着材の必要性
 - 3.3 ジオマテリアルによる Cs^+ ・ Sr^{2+} イオンの吸着
 - 3.4 層状ケイ酸塩鉱物等による Cs^+ ・ Sr^{2+} イオン+除去能の評価
 - 3.5 各種ゼオライトによる Cs^+ ・ Sr^{2+} イオン除去能の評価
 - 3.6 粘土鉱物改変物による Cs^+ イオン除去性能の評価
 - 3.7 遷移元素含有スメクタイトによる Cs^+ ・ Sr^{2+} の除去
 - 3.8 高秩序メソポーラス材料を用いた放射性元素の選択的除染
 - 3.9 酸化鉄とアパタイト複合体を用いた Cs^+ イオン回収技術の創出
 - 3.10 コーンコブ炭化物による Cs^+ の吸着
 - 3.11 層状複水酸化物を用いた新規複合吸着剤の開発
- 4 汚染土壌での吸着・除去特性の基礎的データの収集
 - 4.1 飯館村における粘土鉱物の特徴とセシウム化合物の結合エネルギー
 - 4.2 汚染土壌からの放射性セシウムの抽出に関する検討
 - 4.3 表層土壌処理の土壌分級洗浄への影響
 - 4.4 土壌分級洗浄による放射性セシウム含有土壌等の減容化の検討
- 5 まとめおよび今後の課題
- 6 成果の外部への発表
- 7 活動（運営委員会等の活動等）
- 8 実施体制

1. プロジェクトの目的

1. 1 はじめに

平成 23 年 3 月 11 日の東日本大震災による福島第一原子力発電所事故により、大量の放射性物質が外部に放出され周辺に甚大な影響を与えた。放出された主な放射性核種は、セシウム (^{137}Cs (半減期: 30 年), ^{134}Cs (半減期: 約 2 年)), ストロンチウム (^{90}Sr (半減期: 約 29 年), ^{89}Sr (半減期: 約 50 日)), ヨウ素 (^{131}I (半減期: 約 8 日)) 等である。今回汚染された対象物としては、原発敷地内の汚染がれきや冷却汚染水、原発周辺から広域に汚染が拡大している農地 (田んぼ・畑・果樹園等)、森林、河川、溜め池、建物、道路等非常に多様である。従って、環境中の多種多様な放射性物質の除去・回収技術を開発・実証し、実際の汚染除去を実現することが求められている。

この状況において総合科学技術会議は、平成 23 年 5 月下旬に平成 23 年度科学技術戦略推進費「重要政策課題への機動的対応の推進および総合科学技術会議における政策立案のための調査」によるプロジェクト「放射性物質による環境影響への対策基盤の確立」に係る実施方針を示した。具体的には、総合科学技術会議の主導の下、対策に不可欠な①放射性物質の分布状況等に関する調査研究、および②農地土壌等における放射性物質除去技術の開発を行い、その基盤を確立し、これに引き続き関係府省による継続的な対策の必要性を示した。

農地土壌等における放射性物質除去技術の開発は、農林水産省、文部科学省および経済産業省が中心となって進められている。稲の

作付制限等の農業生産活動に支障が生じている現状に対して、農地土壌等における放射性物質の回収・除去技術を開発・実証し、原発事故終息後に農業者による営農が再開できるよう取り組んできた。その開発・実証研究として、①物理的除染、②生物学的除染、および③化学的除染の 3 つのアプローチが取られた。具体的には、以下の 4 課題が実施された。

- ① 農地土壌等における各種除染技術 (物理的・化学的・生物的除去) の開発・実証。
- ② 高分子捕集材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。
- ③ プルシアンブルー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。
- ④ 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。

この内、課題④が、独立行政法人物質・材料研究機構を中心として、粘土鉱物等による放射性物質の除去・回収の基礎的研究開発を進められた。このテーマは、廃棄土壌からの放射性セシウム分離・減容技術としても注目されてきた。

1. 2 プロジェクトの課題・概要

独立行政法人物質・材料研究機構を中心とした研究チームは、地球環境に優しく、さらにその廃棄に際しても環境への影響が少ないと考えられる天然鉱物等の無機材料に注目し、②農地土壌等における放射性物質除去技術の開発のサブテーマとして「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」を進めた。研究チームは、後述の実施体制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、国立大学法人岩手大

学，国立大学法人東京工業大，公立大学法人首都大学東京，学校法人金沢工業大学，国立大学法人島根大学，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，独立行政法人日本原子力研究開発機構，財団法人電力中央研究所の7大学・4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システム開発を進めた。そのために，独立行政法人物質・材料研究機構では，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・除去技術等の開発を目的として，セシウムの選択的吸着機能が知られるモルデナイト，スメクタイトなどの天然鉱石を利用したセシウム回収・除去技術の開発，高秩序メソポーラス材料によるヨウ素吸着材の開発を，11機関（国立大学法人北海道大学，国立大学法人岩手大学，国立大学法人東京工業大学，国立大学法人島根大学，国立大学法人宮崎大学，公立大学法人首都大学東京，学校法人金沢工業大学，独立行政法人日本原子力研究開発機構，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）によるその他天然鉱物等の無機材料の農地土壌を想定した環境下でのセシウム等の元素の吸着・除去特性についての研究成果を得た上で，これら検討結果の取りまとめを行うとともに，プロジェクトの総合的推進を行った。

その概要は，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吸着特性試験の指示・確認，追加実験方針の策定・再確認，結果のとりまとめ，参画各機関の連携・調整，および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推進委員会の開催。
- ② **セシウム及びストロンチウムの吸着特性の基礎的データの収集**：水溶液中からのセシウム及びストロンチウム吸着特性の基礎的データ（吸着等温線の作成）の収集およびその公表。
- ③ **ヨウ素の吸着特性の基礎的データの収集**：水溶液中からごく微量のヨウ素を検出，除去できる吸着材の検討，およびその吸着・除去特性の基礎的データの収集およびその公表。
- ④ **セシウム除去特性の解明**：X線光電子分光分析等の分光学的解析・検討および飯館村の畑地・水田土壌におけるフィールド実証テストによる検討。
- ⑤ **ホット試験（放射性セシウムの吸着能・脱着能評価）の実施**：参画各機関の検討による有望な材料に対する放射性セシウムの吸着能・脱着能評価の飯館村での実施。
- ⑥ **汚染土壌の減容化の実証試験の実施**：飯館村にて，畑地・水田・グラウンドの汚染土壌に対する湿式分級法の適用による汚染土壌の減容化検討。

2. プロジェクトの実施計画

2.1 実施計画概要

プロジェクトは、後述の実施体制(第8章)に詳細に示すように、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、国立大学法人岩手大学、国立大学法人東京工業大、公立大学法人首都大学東京、学校法人金沢工業大学、国立大学法人島根大学、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、独立行政法人日本原子力研究開発機構、財団法人電力中央研究所の7大学・4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システム開発を進めた。そのために、セシウムの選択的吸着機能が知られるモルデナイト、スメクタイトなどの天然鉱石を利用したセシウムおよびストロンチウム回収・除去技術の開発、高秩序メソポーラス材料等によるヨウ素吸着材の開発を行った。

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吸着特性試験の指示・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推進委員会を

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 **セシウム及びストロンチウムの吸着特性の基礎的データの収集**：セシウムの吸着・除去特性の基礎的データの収集に関して、独立行政法人物質・材料研究機構では、モルデナイトなどの天然鉱石によるデータ収集、国立大学法人北海道大学による天然層状・テクトケイ酸塩鉱物、国立大学法人岩手大学によるコーンコブ炭化物、国立大学法人東京工業大学によるメソポーラス系材料・水酸アパタイトナノ複合粒子、国立大学法人島根大学による重金属類(鉄を中心に)含有スメクタイト/層状複水酸化物複合体、国立大学法人宮崎大学による低結晶性鉄酸化水酸化硫酸塩鉱物等の鉄化合物、公立大学法人首都大学東京による人工風化・改変粘土鉱物、学校法人金沢工業大学による合成・天然ゼオライト、独立行政法人国際農林水産業研究センターによる各種粘土鉱物、独立行政法人産業技術総合研究所によるハイドロタルサイト系層状化合物、財団法人電力中央研究所による各種層状ケイ酸塩などの吸着特性試験への指示(とくに横並び評価が可能な実験方法や実験条件の周知徹底)、試験結果の確認、必要に応じた追加データ取得等の実験方針の策定、指示、再確認を行った。

③ **ヨウ素の吸着特性の基礎的データの収集**：独立行政法人産業技術総合研究所では、陰イオン交換能に優れたハイドロタルサイトをはじめとした各種層状複水酸化物によるヨウ素の吸着基礎データの収集を進めた。さらに独立行政法人物質・

材料研究機構では、ヨウ素を検出・除去できる吸着材として高秩序シリカメソポーラス材料の開発を進めた。

- ④ **セシウム除去特性の解明**：X線光電子分光分析等の分光学的解析・検討および飯館村の畑地・水田土壌におけるフィールド実証テストによる検討を行った。独立行政法人物質・材料研究機構はこれに関して実験方法や実験条件を参画各機関に周知徹底した。
- ⑤ **ホット試験（放射性セシウムの吸着能評価）の実施**：独立行政法人物質・材料研究機構・参画各機関との②および③の結果確認・検討による有望な材料に対して、日本原子力研究開発機構による放射性セシウムの吸着能評価による実地環境での性能劣化評価と、吸着システム処理（特に減量）の検討を行った。
- ⑥ **汚染土壌の減容化の実証試験の実施**：独立行政法人物質・材料研究機構は、②および③に関して複数機関に委託していた材料の吸着特性試験の横並び評価の妥当性を検証し、参画各機関と結果の確認・検討を行った。さらに④の結果の確認を踏まえ、フィールド検証テストに使う特に有望な材料の絞り込み、フィールド検証テスト用に使用する材料と利用形態として望ましい姿の提案、フィールド検証テスト方針の策定とフィールド検証の推進を行った。独立行政法人物質・材料研究機構は、さらに参画各機関と共にフィールド実証テストから得られる様々な知見の整理・解析、各機関からの過去データや経験等からの知見に対するコメント他追加情報を集約し、次の実験計画へ反

映し、セシウム吸着特性の高い材料開発を行った。

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、実施計画②に対しては「セシウム及びストロンチウムの吸着データベースの構築」を、実施計画③に対しては「ヨウ素吸着材の開発および吸着データベースの構築」、実施計画④⑤および⑥に対しては、「汚染農地土壌での吸着・除去特性の基礎的データの収集」と共に「セシウム吸着・除去メカニズムの解明」として研究開発を進めた。その結果概要は、以下に示す通りである。

① **セシウム及びストロンチウムの吸着データベースの構築**：セシウムやストロンチウムの選択的吸着機能が知られる、もしくは期待できる天然鉱物等の無機材料の基礎的な吸着特性データ（吸着等温線の作成）の収集を進めてきた。対象とした吸着材料は、

- ・ ゼオライト系鉱物：モルデナイト、クリノプチロライト、愛子産ゼオライト、仁木産ゼオライト、合成A型ゼオライト、合成FAU型ゼオライト
- ・ 層状ケイ酸塩：スメクタイト系粘土鉱物、バーミキュライト、雲母系鉱物。
- ・ その他：低結晶性鉄酸化水酸化硫酸塩鉱物、磁性体マグネタイト、炭化物、層状複水酸化物。

収集された以上の基礎的データは、物質・材料研究機構が発行するマテリアルデータベースサイト (MatNavi) に公表し

た。さらにこのサイトの英語版を、2012年2月に立ち上げた

② **ヨウ素吸着材の開発および吸着データベースの構築**：陰イオン交換能に優れたハイドロタルサイトをはじめとした各種層状複水酸化物によるヨウ素の吸着基礎データの収集を進めた。さらに、水溶液中からごく微量のヨウ素を検出・除去できる吸着材として高秩序シリカメソポーラス材料の開発を進めた。ここでは、高秩序で整列した表面原子構造を持つシリカ多孔質体の内壁にヨウ素イオンを選択的に捕獲する官能基を持つ吸着性化合物をびっしりと敷きつめた吸着材を開発した。この材料は、吸着性化合物が高密度でかつ強固にメソポーラス材料に固着した状態で溶液中の目的イオンを捕獲することが可能とである。ヨウ素では0.001ppmのごく微量からイオンを捕獲できる。特にその捕獲に合わせて捕獲材の色が変化し、捕獲が有効に行われていることを目視で確認できるだけでなく、検出にも使用することができる。これらの基礎データも、マテリアルデータベースサイト (MatNavi) に公表した。

③ **セシウム吸着・除去メカニズムの解明**：セシウムイオンは、粘土鉱物の「フレイド・エッジサイト」に選択的に吸着・固定されると認識されている。材料科学・粘土鉱物学としてもまだ十分には、そのメカニズムは解明されていないのが現状である。この状況に対して、X線光電子分光分析等の各種分光法を用いて、セシウムを含む各種化合物のデータベースの構築と、セシウム吸着材料・天然土壤中

のセシウムとの比較検討を進めた。これらのデータと天然鉱物を利用した吸着・除去特性の基礎的データとの比較検討を進め、吸着・除去特性の解明を進めた。

④ **汚染農地土壌での吸着・除去特性の基礎的データの収集**：これまでの検討から得られた材料等に関する科学的知見と、既存の重金属等に対する地盤汚染対策技術とを組み合わせる合理的研究開発を実証するために、モデルの確認として飯館村の畑地・水田土壌中の各種土壌成分の粒子サイズによるセシウムの吸着特性の評価を行った。汚染土壌を対象とし、さらにその中のCsを濃集している土壌微粒子の回収による減容化（湿式分級法）の実証を行った。湿式分級法は、酸処理等による溶脱法に比較してプロセス廃棄物を増やさない利点を有している。さらに、分級土壌に対して鉱物的、化学的分析を行い、Csの土壌中での存在形態や、各溶媒への溶出傾向に関する化学的検討も行った。一方で剥離された表層土壌の処理に対して、基礎的データの収集も進めた。さらに、山林からの2次汚染対策として、樹木・下草に吸着したセシウムの存在形態の検討も進めた。

なお各結果の詳細は、以下の第3章において、①セシウム及びストロンチウムの吸着データベースの構築、②ヨウ素吸着材の開発および吸着データベースの構築を記載した。第4章においては、③セシウム吸着・除去メカニズムの解明、および④汚染農地土壌での吸着・除去特性の基礎的データの収集を記載した。

3. 1 吸着基礎データベースの構築について

3. 1. 1 データベースの構築の背景

第 1 章プロジェクトの目的に記載したように、東日本大震災による福島第一原子力発電所事故により、大量の放射性物質が外部に放出され周辺に甚大な影響を与えるに至った。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。

これら放射性物質の放出によって汚染された対象物は多岐に渡る。発電所内に溜まる炉心の冷却に使用された海水を含む汚染水や原発周辺および広域に汚染が拡大している土地(田んぼ・畑・果樹園等)、森林、水、建物、道路等が想定される。また、汚染された水の分布も、海水、河川水、ため池や湖、プール、農業用水等非常に多様である。従って、環境中の多種多様な放射性物質の除去・回収技術を開発・実証し、実際の汚染除去を実現することが求められている。

放射性物質の吸着には、ゼオライトをはじめとした天然鉱物を用いることが有効な方法として注目されているが、こうした天然鉱物の構造は一定ではなく、同じ物質名のものであっても産地や組成によって吸着能力に差がある。また、使用する場所の放射性物質の濃度や、酸性度などの条件によって性能が大きく変化する。つまり、どのような現場で使用するかによって有効な吸着物質が異なるため、各現場の状況に合わせた最適な吸着材を選ぶ必要がある。しかし、こうした数多くの吸着材候補物質について、その吸着能力を網羅的

に示した知見は世界的にも存在しておらず、吸着材を選ぶ際に基準として参照できるデータベースが強く求められていた。

3. 1. 2 データベースの構築

データベース構築は、3. 2 章以下に示したように、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、学校法人金沢工業大学、公立大学法人首都大学東京、国立大学法人岩手大学、国立大学法人東京工業大、国立大学法人島根大学、国立大学法人岩手大学、独立行政法人産業技術総合研究所の 7 大学・2 独法・1 財団法人が行った。

様々な産地の天然鉱物、様々な化学組成を有した無機材料に対して、適材適所の物質・材料を絞り込みのための基礎データ、約 6 0 0 種に対して基礎的データ 8 0 0 点の収集を進めた。なお詳細なデータの説明・解釈等は、3. 2 章以下を参照して頂きたい。

検討した天然鉱物等の無機材料は、

- ・ゼオライト：愛子産ゼオライト、仁木産ゼオライト、島根産モルデナイト (Na 型, K 型, NH 4 型)、二ツ井産クリノプチロライト (Na 型, K 型, NH 4 型)、合成 A 型ゼオライト (Na-type, K-type, NH4-type)、合成 X 型ゼオライト (Na-type, K-type, NH4-type)、ゼオライトタイル、合成カンクリナイト、合成ソーダライト、合成アナルサイム
- ・スメクタイト：山形産ベントナイト、米国ワイオミング産ベントナイト、モンモリロナイト、バイデライト、サボナイト、スティブンサイト、ヘクトライト、重金属元素を骨格構造中に含む合成スメクタイト
- ・バーミキュライト：中国産および南アフリ

カ産バーミキュライト，人工風化・改変・有機物イオンとの複合化バーミキュライトスメクタイト

- ・パリゴルスカイト，セピオライト
- ・混合層鉱物：レクトライト
- ・金属水酸化物：ブルーサイト，ベーマイト
- ・雲母類：フロゴパイト，合成フッ素フロゴパイト，合成鉄含有フロゴパイト，マスコバイト，合成膨潤性フッ素マイカ，セリサイト
- ・アロフェン，酸性白土
- ・鉄系鉱物：低結晶性鉄酸化水酸化硫酸塩鉱物，磁性体マグネタイト
- ・シリカ系材料：シリカゲル，クリストバライト
- ・メゾポーラス材料：シリカ系メゾポーラス系材料と水酸アパタイトナノ結晶からなる複合粒子
- ・炭化物：コーンコブ(とうもろこしの実の芯)よりなる多孔質炭化物(焼成温度を変えた材料)，活性炭，各種木材(ナラ，スギ等)よりなる炭化物
- ・層状複水酸化物：ハイドロタルサイト，重金属元素を骨格構造中に含む層状複水酸化物
- ・スラグ：鉄鋼水砕スラグ，鉄鋼徐冷スラグ等である。

吸着特性の基礎的データの収集は，図3.

1. 1に示したように，検討対象の天然鉱物等の無機材料に対して，イオン交換水を用いて作成した異なる濃度の塩化セシウム水溶液，塩化ストロンチウム，ヨウ素を用いた吸着実験によって進めた。吸着実験は，室温(23℃程度)で各吸着材と各種濃度の塩化セシウム水溶液，塩化ストロンチウム，ヨウ素水溶液とを混合し，24時間程度攪拌した後，固液分離し液相中のセシウム濃度，ストロンチウム濃度，ヨウ素濃度を測定した。濃度測定は，

ICP法等を用いて行った。

収集した膨大なデータについては，(独)物質・材料研究機構が提供しているデータベース「物質・材料データベース(通称MatNavi)」の中に新たな枠組み(READS)を設け収録した(図3. 1. 2)。アクセス方法は，インターネット上で下記のURLに接続する。

「物質・材料データベース(MatNavi)」

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

なお本データベースは，日本原子力学会，日本粘土学会等の学協会HPとリンクしている。

3. 1. 3 社会への波及効果と今後の展開

放射性物質の放出によって汚染された対象は，発電所内に溜まる炉心の冷却水や，広大な土地(田んぼ・畑・果樹園等)，森林，水，建物，道路等が想定される。また，汚染された水の分布も，海水，河川水，ため池や湖，プール，農業用水等に想定される多種多様な形態に及ぶ。今後，国や自治体，電力会社や専門業者が各地で行う放射性物質の除去・回収技術の開発に際し，より有効でより効率的な方法をとることに寄与することを期待している。

3.2 北海道大学 研究報告

3.2.1 研究報告の概要

本業務では、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・除去技術等の開発の内、天然層状・テクトケイ酸塩鉱物を利用した Cs・Sr 回収・除去技術を実現するべく、様々な産地・化学組成を有した候補材料に対して基礎的データを収集した。その結果、Cs・Sr の回収や除去効率の観点からは、どの溶液濃度に対してもゼオライトが最も適しており、Cs では愛子産モルデナイト、Sr では仁木産クリノプチロライトを主原料として稚内珪藻土のハイブリッド材料であるゼオライトタイトルの除去効率が最も高かった。また、ベントナイトでは、遮水性が求められる貯蔵・処分環境での使用が考えられるが、Cs や Sr の吸着性は劣るものの、スメクタイト含有量の高いベントナイトでは十分な吸着能を有しているものと判断される。その他では、有明産珪藻土が注目に値する。Cs や Sr イオンに対する吸着除去率はゼオライトや一部のベントナイトよりも劣るが、珪藻土が持つ様々なポア構造の中に Cs を固定した粘土鉱物等の細かなフラクションを固定化できる可能性を有するからである。また、福島の土壌における粘土鉱物の同定分析と存在量や Cs の動態に関する情報収集を行い、土壌からの放射性 Cs の回収・除去技術について考察した。その結果、高効率で安全な貯蔵・処分を実現するためには、Cs が濃集・固定化されている粘土フラクションの分級方法の開発が必要不可欠であることが明らかとなった。

3.2.2 実施報告の背景・目的

福島では多様な対象物と多様な状況に応じた放射性 Cs の除去・回収が必要であり、そのための除去材や回収材の早急な検討が希求されている。また、それらの作業から必ず発生する放射性廃棄物の処分のことも念頭において除染や回収が実施される仕組みの構築も必要である。さらに、上述のような除染作業で発生する放射性廃棄物は、福島第一原発内や周辺に散在する瓦礫、メルトダウンした燃料、原子炉やその建屋も含めて 2011 年 3 月 11 日まで想定していなかった放射性廃棄物であり、廃棄物や処理・処分の新しい枠組みの構築も必須となる。除染や回収の効率だけが優先されてこれらのことが後回しになると、大きなしっぺ返しがあることを忘れてはならないであろう。廃棄物処分の分野では頻繁に「世代間の公平性」が議論される。しっぺ返しが次世代のつけとして残らないように、現世代で全力を挙げて取り組むべき課題と考える。そこで本業務では、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・除去技術等の開発の内、天然層状・テクトケイ酸塩鉱物を利用した Cs・Sr 回収・除去技術を実現するべく、様々な産地・化学組成を有した候補材料に対して基礎的データを収集することを目的とした。また、福島の汚染土壌の実態と検討し無機材料の除染への適用を考えるために、福島県飯舘村でホット試験を実施した。さらに、フィールド検証テストに使う特に有望な材料の絞り込み、フィールド検証テスト用に使用する材料と利用形態として望ましい姿の提案、次の実験計画へ反映するための情報を整理することを目的とした。

3.2.3 試験方法

北海道大学では、以下に示す層状ケイ酸塩鉱物を中心とした天然材料および鉄鋼スラグについて、Cs および Sr の基礎的な吸着データを取得した。なお、実験方法については、日本原子力学会標準 収着分配係数の測定方法―深地層処分のバリア材を対象とした測定の基本手順(2006)に則り、北海道大

学で定めた以下の方法で実施した。まず、各吸着試料を 300 mg 秤量し、所定の溶液 30 mL(0, 0.01, 0.1, 1.0, 2.0, 10ppm)とポリプロピレン製 50 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℃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 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 分×1 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 μ 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 20mL.P.P 製広口瓶に採取し化学分析用試料とした。また上澄み液遠沈管中に残った固相については凍結乾燥機を用いて乾燥させ回収した。

○測定を実施した試料

- ・スメクタイト (山形産ベントナイト, 米国ワイオミング産ベントナイト, 釧路産ベントナイト, 羽幌産ベントナイト, モロッコ産スティーブンサイト)
- ・ゼオライト (愛子産ゼオライト, 仁木産ゼオライト)
- ・ゼオライトタイル (仁木産ゼオライトを使用)
- ・珪藻土 (有明産)
- ・高炉水砕スラグ

なお、数種類の性状の異なる製品が入手してきた仁木産・羽幌産ゼオライトと釧路産・羽幌産ベントナイトについては、それぞれ個々の製品に対して吸着実験を実施した。

3.2.4 実施研究の結果

異なる初期濃度で実施した Cs や Sr イオンの除去率を比較したものを図 3.2.1 および 3.2.2 に示す。吸着量を比較すると、Cs ではゼオライト (ゼオライトタイルも含む) の吸着量が最も高く、次いでベントナイト、珪藻土の順で、高炉水砕スラグの吸着容量は相対的にかなり低い値を示した。ゼオライトではモルデナイトを主成分とする愛子産とクリノプチロライトを主成分とする仁木産で、低濃度側での愛子産の優位性は認められたが、高濃度側では両者に大きな違いが認められなかった。一般的には、Cs に対する選択吸着性では、クリノプチロライトに対してモルデナイトの方が有意である。しかし、実際の応用を考えた場合、ゼオライトを主成分とする天然材料を製品とする場合は、含まれる鉱物種だけでなく、ゼオライトの含有量にも着目する必要がある。ちなみに、リートベルト法による鉱物の定量結果から、愛子産のゼオライトには 92.1% のモルデナイトと 7.9% の石英が、仁木産ゼオライトには 93.3% のクリノプチロライト、0.8% のモルデナイト、4.9% のクリストバライトが含有されていることが明らかとなっている。珪藻土は予想に反してベントナイト並みの吸着容量を示した。これは、珪藻土に含まれる雲母の風化部分が寄与しているものと考えられる。Sr では、仁木産クリノプチロライトを主原料として稚内珪藻土のハイブリッド材料であるゼオライトタイルの除去効率が最も高かった。ゼオライトとベントナイトの吸着能は同等で、次いで珪藻土、高炉水砕スラグの順であった。高炉水砕スラグは、その水和過程で高い陰イオン交換容量を有する hidroタルサイトへの変質が期待できるため、ヨウ化物イオンやヨウ素酸イオンの吸着が期待できる。そのため、出発物質である高炉水砕スラグに対する Cs や Sr の吸着の基礎データ取得を目的として検討に供した。しかし、これらの陽イオンに対する吸着性は期待できないことが明らかとなった。

これらはすべて溶存状態のイオンの吸着性能を比較したものであるため、Cs・Sr の回収や除去効率

の観点からは、どの溶液濃度に対してもゼオライトが最も適しており、Cs では愛子産モルデナイト、Sr では仁木産クリノプチロライトを主原料として稚内珪藻土のハイブリッド材料であるゼオライトタイルの除去効率が最も高かった。また、ベントナイトでは、遮水性が求められる貯蔵・処分環境での使用が考えられるが、Cs や Sr の吸着性は劣るものの、スメクタイト含有量の高いベントナイトでは十分な吸着能を有しているものと判断される。その他では、有明産珪藻土が注目に値する。Cs や Sr イオンに対する吸着除去率はゼオライトや一部のベントナイトよりも劣るが、珪藻土が持つ様々なポア構造の中に Cs を固定した粘土鉱物等の細かなフラクションを固定化できる可能性を有するからである。

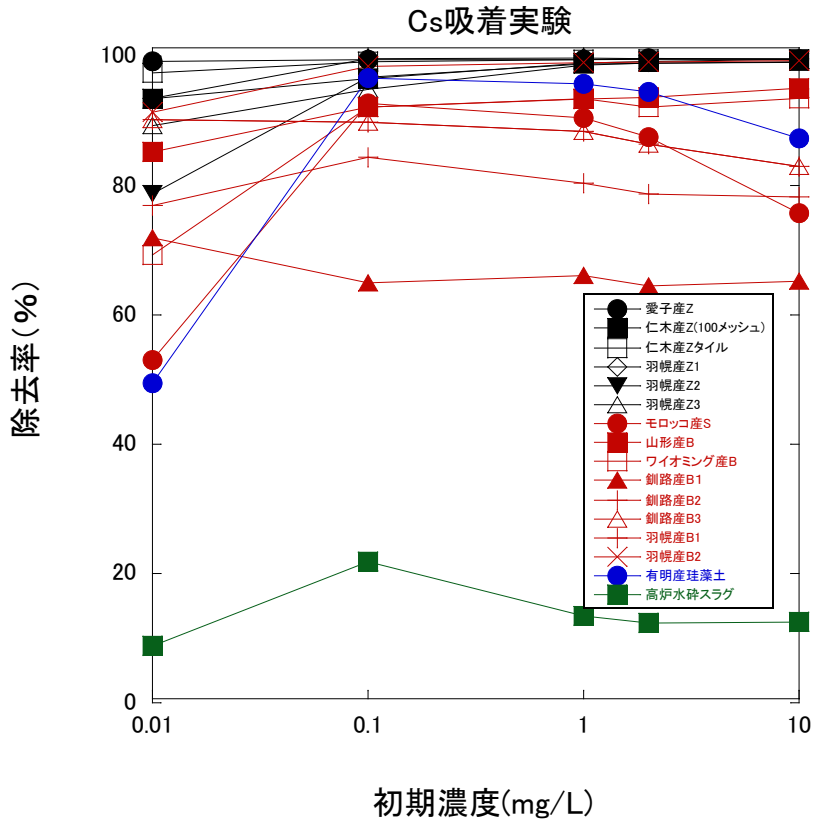


図 3.2.1 異なる初期濃度で実施した Cs イオンの除去率

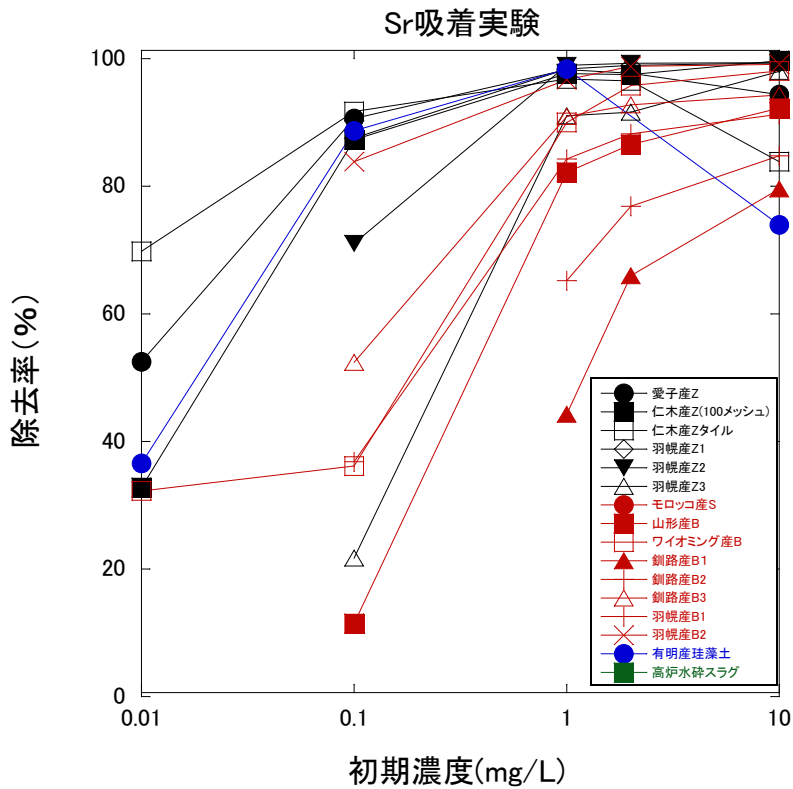


図 3.2.2 異なる初期濃度で実施した Sr イオンの除去率

3.2.5 フィールド検証とその放射性物質回収・除去技術等へのフィールドバック

事故以後に北海道大学がかかわった様々なプロジェクトで得られた成果および、本プロジェクトで得られた成果をもとに、「福島第一原発事故による放射能汚染の背景と課題」についてまとめ、フィールド検証テストに使う特に有望な材料の絞り込み、フィールド検証テスト用に使用する材料と利用形態として望ましい姿の提案、次の実験計画へ反映するための情報を整理するとともに、①発電所内に溜まる汚染水の除染と発生廃棄物の処理・処分、②土地・水・建物・道路・里山等の除染、③除染によって発生した廃棄物の仮置と処分の観点からの材料のあるべき姿について提案した。

3.2.5.1 事故発電所内に溜まる汚染水の除染と発生廃棄物の処理・処分

2011年12月現在、発電所内に溜まる汚染水の浄化では、図3.2.3に示すようなシステムが採用されている¹⁻²⁾。このシステムは、タービン建家等に滞留した放射線レベルの高い滞留水の流出防止を目的として集中廃棄物処理建家に移送・貯蔵した滞留水を処理し、原子炉への注入水に利用するためのものである。このシステムは4つの装置で構成され、油分を分離した後に、米国 Kurion 社製ゼオライトを含有する「Cs 吸着装置」で放射性 Cs を除去し、さらにフランスのアレバ社の「除染装置」でフェロシアン化ニッケルあるいはフェロシアン化鉄とともに Cs を共沈除去し、最後に海水の塩分を除く工程（逆浸透膜(RO)と蒸発濃縮を併用した工程）となっている（ここで紹介しているシステムの他に東芝製の「SARRY」というシステムもあるが、基本的なコンセプトは類似する）。汚染水の放射線量のほとんどが Cs 由来であるので、第一義的に汚染水からの ¹³⁷Cs や ¹³⁴Cs の除去を念頭に置いたシステムということになる。表3.2.1は、2011年9月における滞留水の処理前後の分析結果³⁾であり、様々な機械的なトラブルはあるものの、Cs を除去して汚染水の放射線量を低減することには成功している。また、これらの処理中に発生する放射性 Cs の崩壊熱や水の放射線分解により発生する水素についても、熱交換器による排熱や吸着塔上部からのベント等の措置により安全確保がなされていると評価されている⁴⁾。

上述のように、この浄化システムは汚染水の放射線量を低減することには成功しているが、この汚染水処理装置の稼働率が向上すればするほど、処理に伴い高濃度の放射性廃棄物が発生することになる。稼働から約10ヶ月の間（2012年4月10日まで）に発生した廃棄物は、容量からドラム缶約5000本分相当以上（Kurion社の吸着塔353本、SARRYの吸着塔40本、アレバ社の汚泥581m³）に達する⁵⁾。これらは現在、敷地内の仮設保管場所にあるが、一部の廃棄物では含まれる核種の種類と濃度が把握できず、処理・処分法の見通しは立っていない。また、放射性廃棄物の処理・処分法を定めた原子炉等規制法を適用できるかどうかの問題で、新しく法律を整備する必要があるかもしれない。このように、汚染水処理に伴い発生する廃棄物にはいくつもの課題が指摘されているが、その他にも以下に示すような2つの大きな課題が内包する。

1つ目の課題は、Cs を濃集した澱物であるフェロシアン化ニッケルあるいはフェロシアン化鉄の処理・処分方法である。通常、有害重金属等を含有する廃水の処理で生成した澱物は、処理場周辺に埋め立て処分されるか管理型処分場等に処分される。ただし、放射性 Cs を管理項目にしている管理型処分場は現存しないので、現行法のままでは同様な方法での処分は認められない。したがって、他の低レベル放射性廃棄物と同様に処理あるいは処分されるのが普通と考えるのがもっとも確からしい。しかし、我が国ではこのような澱物の形で低レベル放射性廃棄物を処分した例はなく、どのように澱

物を処分するかが大きな課題となる。フェロシアン化ニッケルあるいはフェロシアン化鉄を澱物の形状のまま処分することは、ハンドリングの観点から困難で、ドラム缶に詰めるか固化する必要があるものとする。通常であれば、他の低レベル放射性廃棄物と同様に、セメントなどで固化するものとするが、フェロシアン化合物はアルカリ条件では安定性に乏しいという報告がある⁶⁾。放射性 Cs はもちろんのこと、シアン化物イオンも猛毒な物質であることから、処分方法や処分後の長期挙動評価のためのデータが早急に必要となる。

2つ目の課題は、発熱性核種である Cs を吸着・共沈して回収する場合には、吸着材や共沈材処分の安全評価上、それらの熱的性質に関するデータが必要である。ちなみに、発電所内に溜まる汚染水の浄化に使用・保管されている Kurion 製の吸着塔の中心部の温度は 360℃、東芝製の吸着塔の中心部は 500℃と報告されている⁷⁾。したがって、Cs を吸着したゼオライト等は、処分の際のハンドリング性を考慮すると吸着塔のまま処分するかセメントやガラスなどで固化する必要があるものと予想されるが、温度の低下の前に固化するのであればセメントの熱影響やゼオライトとセメントとの相互作用など、処分の安全評価上重要となる項目の検討も早急に必要となる。

緊急時の対応として汚染水の浄化効率が優先されたため、システム稼働の当初では発生廃棄物のことまで思いを巡らせる余裕はなかったと推察する。しかし、状況が落ち着いてきた現状では、発生廃棄物の処理・処分のことも十分考慮してシステムや仕様を再考する必要があるものとする。

3.2.5.2 土地・水・建物・道路・里山等の除染

国際放射線防護委員会 (ICRP: International Commission on Radiological Protection)は、緊急避難区域から外側にありながらも、放射能に汚染された環境で生活する場合には、被ばく量が 1-20mSv/年の範囲に収まるように提案している⁸⁻⁹⁾。また、長期的には 1mSv/年以下を目指し、土地・水・建物・道路・里山等の居住地周辺では ALARA(As Low As Reasonably Achievable)の概念が適用されるべきとしている。ALARA の概念とは、国際放射線防護委員会が 1977 年勧告で示した放射線防護の基本的考え方を示す概念で、「すべての被ばくは社会的、経済的要因を考慮に入れながら合理的に達成可能な限り低く抑えるべきである」という基本精神に則り、被ばく線量を制限することを意味している。ALARA の概念は頻繁に誤解されることが多いのだが、合理的でない防護を無理して行う必要はない(As low as possible ではない)というのも ALARA の主張である。したがって、緊急避難区域や計画的避難区域の解除のためには、

- ① 暫定的な目標として、少なくとも 1-20mSv/年の範囲に収まるように被ばく量を抑える、
- ② それ以上に被ばく量を抑えるためにはどのような対策が可能か、そしてその対策にかかる費用はどれくらいか、またそれらを実施した結果どの程度の低減が可能になるかを明確にする、
- ③ それらの対策によって生じる二次的なリスク（作業員の被爆や処分場の安全性等）の有無を明確にする、
- ④ それらの対策が合理的に実行可能で二次的に発生するリスクが十分に小さければ実施し、被ばく量の一層の低減に努める、

というプロセスが必要となる。このプロセスを「ICRP は 1-20mSv/年の範囲と言っており、一般公衆の被ばく量限度は 1mSv/年なのだから、1mSv/年以下に被ばくを抑えるにはどのような対策をとるべきか」というところから始めてしまうと、1mSv/年以下にできないうちは避難を継続しなければな

らないことになってしまい、それが **Reasonably Achievable** でないことは明らかである。

上述のように、緊急避難区域や計画的避難区域解除のための除染作業では、

- ① 1-20mSv/年の範囲に収まるような除染方法であるかどうか？
- ② 除染コストが **Reasonable** かどうか？
- ③ 作業員の被曝低減が図られているかどうか？
- ④ 発生する廃棄物は安全に処分しやすいものであるかどうか？

等の条件についてチェックされていることが必要になってくる。土壌等の放射能汚染は ^{137}Cs (半減期約 30 年) と ^{134}Cs (半減期約 2 年) によるものであり、近々の自然減衰は期待できないことから、放射性 Cs を効率よく除去することが求められている。

土地・水・建物・道路・里山等から放射性 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¹⁰⁾、大気圏核実験¹¹⁾やチェルノブイリ事故¹²⁾、そして今回の福島第一発電所事故に由来する ^{137}Cs の研究¹³⁾より、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。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あまり移動していない。事実、福島第一原発事故由来の放射性 Cs のほとんどは深さ 5cm 程度までにとどまっている。 ^{137}Cs を利用した堆積物の年代決定では、Cs が堆積物中を移動しないことが前提となっていることから、Cs が土壌中を浸透し難いイオンであることがうかがえる。したがって、汚染した土地から Cs を除去する際の基本的な考え方は、様々な土地利用があるのでそう簡単ではないが、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。ただし、その場合は、作業員が Cs を濃集した表面土壌粒子を吸いこんで内部被ばくしないための方策や、削った部分が基準値以上の放射線量を有する場合は放射性廃棄物になるので、処分までの隔離や保管、およびその減容化 (放射能の高い画分だけ分級して集める方策) が必要になる。長縄ら¹⁴⁾は、汚染土壌の固定化剤としてポリイオンコンプレックスを用いることにより、除染効率を上げてかつ作業員の被曝を防ぐ方法を提案している。この方法では、土壌の固定化および剥離作業中の浮遊塵の発生を抑制でき、固定化した後の固化物に水を加えると再びゲル状に軟化するため固化物の後処理などに柔軟に対応できるなどの有用性が期待できる (図 3.2.4)。今後は、様々な土地利用に対応した表層土壌の固化や分級方法の開発が望まれている。

汚染された水の分布は非常に多様で、海水、河川水、ため池や湖、プール、農業用水等、化学的性質や放射性 Cs の存在状態等も様々である。したがって、一律に除染・回収作業の方策について議論できるものではない。ただ、子供たちが使用するプールや飲用あるいは農業用水として使用されるため池の水等、早急な対応が望まれている対象に関しては、すでに放射性 Cs の吸着材 (実際にはゼオライト) や凝集剤など (実際にはゼオライトとポリ塩化アルミニウム) を使用した除染作業が進められている¹⁵⁾。水の場合は、希釈効果が期待できるが、大気に拡散する土壌粒子とともに放射性 Cs の移行媒体となり得るので、除染しない限り広域汚染の問題は解決しない。また、水がきれいになっても底土に放射性 Cs が濃集している可能性があることも失念してはならない。

建物の壁面や道路の場合は、高圧洗浄機などを使用した放射性物質の除去が実施されている。ただし、洗浄によって放射性 Cs が消滅するわけではないので、洗浄水が流れる先（排水溝や側溝、溝渠等）で吸着材等により回収することが好ましい。現在までに実施されてきた除染作業では、水による洗浄では十分に除染できない場合があり、その場合は粘土鉱物（ベントナイト等）を混ぜた懸濁液の散布（乾燥後捲れ上がった粘土は回収して放射性廃棄物として隔離・保管）、あるいは道路のように作業条件の良い場合は、鉄粉の高速吹き付けによる表面削剥（発生粉塵は吸引回収して放射性廃棄物として隔離・保管）で対処可能なようである。

一般的に、里山（森林）の放射線量は他に比べて高いことが知られている。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。里山の場合は居住地が近いので、居住地でいくら建物や土地などを除染しても里山の除染をしない限り空間線量率の低減は期待できない。また、風によって放射性 Cs が里山から運ばれたり、里山での土壌のエロージョンによって Cs を固定化した粘土懸濁液が居住地に到達すると再汚染されることになる。したがって、里山の除染は、汚染の下流側にある居住地よりも優先して実施されるべきものとする。里山では重機などを持ち込んだ除染は不可能と考えるが、幸いなことに里山にある森林中の放射性 Cs のほとんどはリター（落葉、枝、花、種子、樹皮、動物の遺骸などの落下物）に分布しており¹⁶⁾、その下にある土壌までは達していない。したがって、リターを回収することでかなり効率の良い除染が可能である。もし、リター層に濃集している間に除染を完了しないと、固定化されていない放射性 Cs は土壌に浸透し、土壌中の粘土や粘土鉱物に固定化される。放射性 Cs が固定化されるのでこのプロセスは一見肯定的に思えるが、里山は傾斜地であるためエロージョンによって粘土鉱物ごと流される可能性が高い。降雨時に土壌粒子を懸濁した色水が里山の斜面を流れていることが観察されることから、エロージョンによる放射性 Cs の移動は容易に予想可能である。したがって、里山にある森林では、早急なリターの除去が強く望まれる。

3.2.5.3 除染によって発生した廃棄物の仮置と処分

上述のように、除染は避難区域解除のために必須であり早期に望まれていることであるが、除染により大量の廃棄物が発生し、それを処分する必要がある。廃棄物中の¹³⁷Csの濃度にもよるが、前述の低レベル放射性廃棄物処分と同じように考えると100年から300年程度安全に隔離する必要がある廃棄物である。廃棄物の処分地や処分方法を選定するまでには時間がかかることが予想されるので、それまでは仮置きしたり中間貯蔵したりする必要がある。そのため、環境省は「処分場の建設に向けたロードマップ」を2011年10月29日に発表した¹⁷⁾。このようなロードマップや処理フローが存在することによって統一のとれた対応ができるし、仮置場の設置がなければ本格的な除染が開始できないので、ロードマップの提示は早期の除染を望むものにとっては大歓迎であった。本論ではこのロードマップに対する詳細なコメントは控えるが、これが決まったプロセスが明確でなく、また実施の可能性に関しては大きな疑問を抱いてしまう。2011年12月初めの段階では市町村毎、コミュニティー毎に設置する予定の仮置場の設置もままならない状況で、早期の本格的な除染の開始を阻む大きな要因となっている。仮置きや中間貯蔵の安全性を示すことはもちろんのこと、住民の方々にどうしたら“安心”してもらえるか早急に検討・提示されるべきと考える。

様々なゴミが発生する中で、剥ぎ取った汚染土壌の放射性 Cs は粘土あるいは粘土鉱物に固定化されているので、簡易に仮置きされても簡単には漏れ出さないものと想像される。これは仮置場の安全性を検討する上で非常に大きな事実である。しかし、どういった粘土や粘土鉱物が、どのように Cs を固定化しているかについては明確には言えない。例えば、雲母などの鉱物が土壌に含まれる場合には、風化などにより層の末端がほつれてフレイドエッジと呼ばれる部位を生じ、このフレイドエッジにおいて Cs イオンがカリウムイオンと交換して強く吸着・保持されることが報告されている¹⁸⁾。福島も阿武隈花こう岩を母岩とする土壌であることが多く、雲母やバーミキュライトが含まれる場合は、フレイドエッジに固定化されていると解釈しても許容されるかもしれない。しかし、この Cs 固定化は膨潤性粘土鉱物であるスメクタイトでも知られており¹⁰⁾、その固定化の部位は特定されていない。雲母やバーミキュライトが認められずスメクタイトのみが含有している福島の土壌でも放射性 Cs の固定化は認められるので、粘土科学に携わる者としては、様々な粘土や粘土鉱物における Cs 固定の rationale を提示できるようにしなければならないと痛切に感じているところである。

3.2.6 実施研究のまとめ

本業務では、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・除去技術等の開発の内、天然層状・テクトケイ酸塩鉱物を利用した Cs・Sr 回収・除去技術を実現するべく、様々な産地・化学組成を有した候補材料に対して基礎的データを収集した。また、福島の土壌における粘土鉱物の同定分析と存在量や Cs の動態に関する情報収集を行い、土壌からの放射性 Cs の回収・除去技術について考察した。その結果、様々な用途における天然層状・テクトケイ酸塩鉱物の有効性を示すことができた。セシウムイオンの湿式水処理ではゼオライトの利用が最適であり、遮水性も考慮に入れた吸着材としては、スメクタイト含有量の高いベントナイトが、様々な動態を有するセシウムに対して珪藻土が有効であることが判明した。また、高効率で安全な貯蔵・処分を実現するためには、Cs が濃集・固定化されている粘土フラクションの分級方法の開発が必要不可欠であることが明らかとなった。

3.2.7 今後の課題

効率的な除染と安全な貯蔵・処分を実現するためには、以下の課題の解決が必須である。

- ① 様々な粘土や粘土鉱物における Cs 固定の rationale の提示
- ② 粘土鉱物に固定化されたフラクションの懸濁水からの除去法の開発
- ③ 効率的で実行可能性の高い粘土フラクションの分級技術の開発
- ④ セシウムを吸着したゼオライト、フェロシアン化合物の安全な処分方法の提示と評価のためのデータ収集
- ⑤ 放射性核種濃度の高い汚染物や吸着材の固化方法と処分環境での長期評価に必要なデータ収集

3.2.8 成果の外部への発表

北海道大学では、本プロジェクト全体を円滑に運営していくため、独立行政法人物質・材料研究機構からの吸着特性試験の指示（実験方法については北海道大学を中心にして検討を実施した）・確認、追加実験方針の策定・再確認、結果のとりまとめに協力し、参画各機関の連携・調整等に当たった。さら

に、独立行政法人物質・材料研究機構からの指示により、以下の会議に出席するとともに関連研究機関との打ち合わせも密に行った。また、本プロジェクトで得られた成果をもとに以下の発表を行って積極的に公表し、福島第一原発事故による放射能汚染の背景と課題については、解説として「粘土科学」誌で公表した。さらに、本プロジェクトで得られた成果についてマスコミから取材を受け、以下のよう
に新聞やテレビに報道された。

○出席した会議

「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」に関する打ち合わせ（第1回）

「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」に関する打ち合わせ（第2回）

第3回農地土壌除染研究推進会議

意見交換会第1回【Fukushimaに今、科学者・技術者のできること】

第10回環境回復に関する勉強会

「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」に関する打ち合わせ（第2回）

「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」プロジェクト報告会

第10回環境回復に関する勉強会

意見交換会第3回【Fukushimaに今、科学者・技術者のできること】

○学会発表

粘土科学討論会「福島第一原発事故による放射能汚染の背景と課題」（添付資料1）

アセアン工学系大学地域会議（防災分野）「Decontamination of Radionuclides Emitted by Fukushima Dai-ichi Nuclear Disaster」（招待講演）（添付資料2）

アセアン工学系大学地域会議（材料分野）「Distribution, states, decontamination and disposal of radioactive cesium emitted by Fukushima Daiichi nuclear disaster to regain a daily life」（招待講演）（添付資料3）

○発表論文

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.（添付資料4）

○新聞報道

2011年4月29日 十勝毎日新聞

週刊ポスト2011年7月8日号

2012年1月17日 茨城新聞

○テレビ報道

2011年5月23日 TVh道新ニュース

2012年1月17日 NHKおはよう日本

2012年2月18日 NHKサイエンスZERO

2012年5月9日(予定、生中継) NHK北海道 ネットワークニュース北海道

2012年5月20日(予定、収録済み) 北海道放送(HBC) ほっかいどう経済ネオ

参考文献

- 1) 東京電力(2011) http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/images/handouts_111105_01-j.pdf
- 2) 東京電力(2011) www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/images/handouts_110714_06-j.pdf
- 3) 東京電力(2011) http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/images/handouts_110909_02-j.pdf
- 4) 内閣府原子力安全・保安院(2011)
<http://www.nsc.go.jp/enzen/shidai/genan2011/genan042/siryo2-1.pdf>
- 5) 東京電力(2012) http://www.tepco.co.jp/cc/press/betu12_j/images/120418j0201.pdf
- 6) Meeussenm J.C.L., Kelzem M.G., Riemsdijk, W.H., Haan, F.A.M. (1992) Dissolution behavior of iron cyanide (Prussian Blue) in contaminated soils, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1832-1838.
- 7) 東京電力(2011) http://www.tepco.co.jp/cc/press/betu11_j/images/111109t.pdf
- 8) ICRP(2007) The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. ICRP Publication 103. *Ann. ICRP* 37 (2-4).
- 9) ICRP(2009) Application of the Commission's Recommendations to the Protection of People Living in Long-term Contaminated Areas After a Nuclear Accident or a Radiation Emergency. ICRP Publication 111. *Ann. ICRP* 39 (3).
- 10) Maes, A., Verheyden, D. and Cremers, A. (1985) Formation of highly selective cesium-exchange sites in montmorillonites, *Clays and Clay Minerals*, 33, 251-257.
- 11) Tsukada H., Takeda, A., Hisamatsu, S. and Inada, J. (2008) Concentration and specific activity of fallout ¹³⁷Cs in extracted and particle-size fractions of cultivated soils, *Journal of Environmental Radioactivity*, 99, 875-881.
- 12) Spezzano, P. (2005) Distribution of pre- and post-Chernobyl radiocaesium with particle size fractions of soils, *Journal of Environmental Radioactivity*, 83, 117-127.
- 13) 松永武、安藤麻里子、小嵐淳、佐藤努、長尾誠也、永井晴康(2012) 放射線量等分布マップにおける土壌狭域内分布の確認、日本原子力学会春の年会予稿集。
- 14) 長縄弘親、熊沢紀之、斉藤浩、柳瀬信之、三田村久吉、永野哲志、鹿嶋薫、福田達也、吉田善行、田中俊一(2011) ポリイオンコンプレックスを固定化剤として用いる土壌表層の放射性セシウムの除去、福島県飯舘村における除染試験の速報、日本原子力学会和文論文誌, *Advance Publication by J □ stage*, doi:10.3327/taesj.J11.017.
- 15) 日本原子力研究開発機構(2011)
<http://www.jaea.go.jp/fukushima/pdf/josentebiki/01v2.pdf>
- 16) 文部科学省(2011)
http://radioactivity.mext.go.jp/ja/distribution_map_around_FukushimaNPP/0002/5600_091412.pdf
- 17) 環境省(2011) www.env.go.jp/jishin/rmp/attach/roadmap111029_a-0.pdf
- 18) Cremers, A., Elsen, A., De Preter, P. and Maes, A. (1988) Quantitative analysis of radiocaesium retention in soils, *Nature*, 335, 247-249

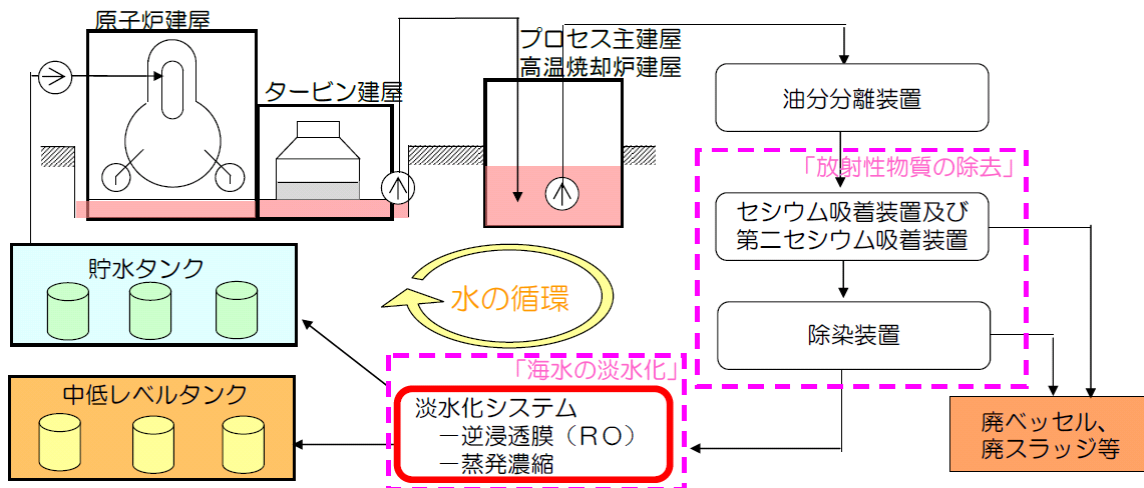


図 3.2.3 福島第一原子力発電所内で発生している汚染水で採用されている除染システム



図 3.2.4 天然ポリイオンで表面だけ固化された土壌の写真

表 3.2.1 福島第一原子力発電所に溜まる汚染水の除染前後の放射性ヨウ素、セシウムの線量と塩化物イオン濃度³⁾.

核種	処理前 (Bq/cm ³)	処理後 (セシウム吸着装置) (Bq/cm ³)	処理後 (除染装置) (Bq/cm ³)
¹³¹ I	検出限界以下 (9.1×10^3)	検出限界以下 (3.8×10^1)	検出限界以下 (9.0×10^{-1})
¹³⁴ Cs	9.1×10^5	7.2×10^3	3.5×10^1
¹³⁷ Cs	1.1×10^6	8.2×10^3	3.8×10^1

	処理前(ppm)	処理後(ppm)
塩素濃度	5200	20

3.3 ジオマテリアルによる Cs⁺・Sr²⁺ イオンの吸着

3.3.1 概要

放射性物質の除去技術の構築を目指し、層状ケイ酸塩及びゼオライトを中心とした無機鉱物（ジオマテリアルと呼ぶ）への Cs イオンと Sr イオンの吸着特性を調べた。両イオン種の水溶液 0.1~100ppm（吸着能の高い鉱物種については 0.1~2000ppm）において吸着試験を実施した。天然のバーミキュライト、クリノプチロライトの吸着等温線は Cs⁺に対する高い吸着能を示した。一方、層状ケイ酸塩のマスコバイト、イライト（セリサイト）、セピオライト、カオリナイト、そして合成フロゴパイトはそれらと比較して吸着率が低い。Sr 吸着実験では層状ケイ酸塩は Cs とほぼ同様の吸着傾向を示した。吸着質の初期濃度が低い領域（1ppm 以下）における分配係数（Kd）は、バーミキュライト、フロゴパイト、クリノプチロライト、そして合成膨潤性マイカ（NaTN）が高い値を示した。

一方、天然フロゴパイトを酸性雰囲気下で塩化物イオン処理することによって、層間の K と Na, Ca, Mg, Al の各種イオンを一部置換した変質フロゴパイトを調製することができた。吸着実験を行ったところ、Al 型を除いた変質フロゴパイトは天然バーミキュライトと同レベルの吸着性能を有することが明らかになった。

3.3.2 背景・目的

2011年3月の福島第一原子力発電所の事故後に放出されたおびただしい量の核分裂生成物が環境中に飛散、沈着した。汚染エリアは、東北・関東地方の土地（田畑・農地など）、森林、湖沼、建物、道路、海洋など広範囲にわたっており¹⁾⁵⁾、汚染度合も様々である。特に土壌において、そ

こに含まれるどの鉱物種に放射性物質が濃集し、如何なる形態で吸着しているかを知ることは、今後の除染対策において極めて重要である。従来、粘土鉱物が Cs⁺等陽イオンを強く吸着することは知られており⁶⁾¹¹⁾、今回の汚染においても土壌中の放射性物質の挙動に粘土鉱物が大きく関与していることが予想されている。

この様な以前の研究の中で Komarneni 等は粘土鉱物の吸着特性に着目し、フロゴパイト（雲母鉱物の一つ）を sodium tetraphenyl boron (NaTPB)で処理して Cs⁺選択性の高い変質フロゴパイトを調製した¹²⁾¹⁵⁾。粘土鉱物は後処理を考慮すれば環境負荷が低いと考えられることから、除染材料としても有望視される。

当グループでは、無機鉱物の Cs⁺及び Sr²⁺の吸着特性を調べることで、それらが濃集しやすい鉱物種を明らかにすると共に、天然鉱物をベースにしたより効率的な放射性物質除去材料の検討を行った。

3.3.3 試験方法

(1) 吸着試験用試料

吸着実験に供したジオマテリアルを表 3.3.1 に示す。層状ケイ酸塩として南アフリカ産のバーミキュライト（VER-SA, 昭和 KDE (株)）、中国産バーミキュライト A (VER-C1, 昭和 KDE (株)）、中国産バーミキュライト B (VER-C2, 昭和 KDE (株)）、インド産フロゴパイト（Ph, レプカ）、合成フッ素フロゴパイト（FPh, トピー工業(株)）、合成 Fe 含有フロゴパイト（FePh, トピー工業 (株)）、合成膨潤性テニオライト（NaTN, トピー工業 (株)）、島根産セリサイト（イライト IL-1, 斐川鉱業 (株)）、愛知県産セリサイト（イライト IL-2, 三信鉱工 (株)）、セリサイト（イライト IL-3, 白石カルシウム (株)）、酸性白土（AC, 水澤化学 (株)）、中国

産セピオライト (SEP, 昭和 KDE (株)), 中国産パリゴスカイト (PAL, 昭和 KDE (株)), カオリナイト (KAO-A, 勝光山), 栃木県産カオリナイト (KAO-J, 日本粘土学会標準試料), インドネシア産カオリナイト (KAO-In, 昭和 KDE (株)), ディッカイト (DIC, 日本粘土学会標準試料) そして非晶質ケイ酸塩としてアロフェン (AL, 品川化成 (株)) の計 19 種類を評価した。また, 塩酸処理, 加熱処理したバーミキュライト (VER-C2(HCl), VER-C2(Heat)), 塩酸処理したセリサイト(IL-1(HCl)), セピオライト(SEP(HCl))についても評価した。

ゼオライトは北海道産のクリノブチロライト (CL, 北海道大学提供) と数種類の合成試料を使用した。以下に試験に供したゼオライトの合成手順を示す^{16),17)}。合成はすべて, テフロン製反応容器で行った。

① カンクリナイト (CAN-1)

[$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{CO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] の合成方法
島根産モルデナイト 2g を 30 ml NaOH 水溶液 (5 mol/l) で水熱処理

【水熱処理の条件】 200 °C, 7days

② カンクリナイト(CAN-2)

[$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{CO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] の合成方法
試薬のカオリン (FLUKA 60609) 2g を 45 ml NaOH (8 mol/l) + NaCO_3 (1 mol/l) 混合溶液で水熱処理

【水熱処理の条件】 200 °C, 72h

③ ソーダライト(SOD) [$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{OH})_2$] の合成方法

島根産モルデナイト 2g を 30 ml NaOH 水溶液 (10 mol/l) で水熱処理

【水熱処理の条件】 200 °C, 7 days

④ しゅう酸カンクリナイト(ox-CAN)

[$\text{Na}_7(\text{AlSiO}_4)_6(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] の合成方法

ソーダライト[$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{OH})_2$] を合成:

試薬のカオリン (FLUKA 60609) 2g を 45 ml

NaOH 水溶液 (10 mol/l) で水熱処理

【水熱処理の条件】 160 °C, 72h

前述の SOD 2g を 45 ml $\text{Na}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 水溶液 (0.3mol/l) で水熱処理

【水熱処理の条件】 200 °C, 72h

⑤ アナルサイム (ANA) [$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$] の合成方法

島根産モルデナイト 2g を 30 ml NaOH 水溶液 (1 mol/l) で水熱処理

【水熱処理の条件】 200 °C, 7 days

上述の鉱物種の他に自然放冷と適度の散水により徐冷処理した徐冷スラグ (SLAG-1), 急冷処理したガラス質の水砕スラグ (SLAG-2) を評価に加えた。

(2) 変質フロゴパイトの調製

変質フロゴパイトの調製には, インド産フロゴパイト (Ph) を使用した。既報にならい反応溶液は 0.2M の塩化物溶液 (NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 , AlCl_3) に塩酸を加えて溶液 pH を約 2 に調整したものを使用した¹⁸⁾。反応溶液にフロゴパイト粉末を加え, 80°C で 2 日間反応させた。反応後, 蒸留水で洗浄・固液分離後, 乾燥して試料粉末を得た。

(3) 吸着実験

0.01~2000ppm の任意の濃度の CsCl , SrCl_2 水溶液を調製した。吸着剤となる鉱物粉末を 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°C の雰囲気下で転倒回転式の攪拌機により 40rpm の回転速度で 24 時間攪拌した。反応後は, 遠心分離機により固液分離して上澄み液を 0.45 μm 孔径のフィルターでろ過して液相を回収した。

液相の Cs 量は誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS), Sr^{2+} 濃度は誘導結合プラズマ発

光分光装置 (ICP-OES) により測定し, 吸着量, 吸着率 (%), 分配係数 K_d を求めた.

3. 3. 4 結果

(1) Cs^+ の吸着特性

各試料の Cs^+ の吸着等温線と溶液初期濃度における分配係数を図 3.3.1 と図 3.3.2 にそれぞれ

に示す.

1) バーミキュライトの Cs^+ 吸着特性

バーミキュライトは天然でフロゴパイト或いはバイオタイトの風化によって産出する. 今回は, 異なる産地 (南アフリカ産, 中国産) のバーミキュライトを入手し, 天然フロゴパイト (Ph) と併せて比較評価した. 吸着率は南ア産バーミキュライト (VER-SA) が最も高く, Cs 溶液の初期濃度 200ppm において 99.9% を吸着

表 3.3.1 吸着実験に用いた試料

分類	物質	産地	試料名	備考
	バーミキュライト	南アフリカ	VER-SA	
	バーミキュライト	中国-A	VER-C1	
	バーミキュライト	中国-B	VER-C2	
	バーミキュライト (HCl 処理)	南アフリカ	VER-SA (HCl)	塩酸処理 (0.5N)
	バーミキュライト (600°C 加熱)	南アフリカ	VER-SA (Heat)	
	バーミキュライト (分級-高純度)	中国-B	VER-C2 (H)	分級 (バーミキュライト高純度)
	バーミキュライト (分級-低純度)	中国-B	VER-C2 (L)	分級 (バーミキュライト低純度)
	バーミキュライト (焼成)	中国-B	VER-C2 (Heat)	
	フロゴパイト	インド	Ph	変質フロゴパイトの試料
	フッ素フロゴパイト	合成	FPh	
	鉄含有フッ素フロゴパイト	合成	Fe-FPh	
	マスコパイト	インド	MU	
層状ケイ酸塩	膨潤性フッ素テニオライト	合成	Na-TN	
	セリサイト (イライト)	島根県	IL-1	
	セリサイト (イライト)	愛知県	IL-2	
	セリサイト (イライト)	—	IL-3	
	セリサイト (HCl 処理)	島根県	IL-1 (HCl)	塩酸処理 (0.5N)
	酸性白土	新潟県	AC	
	カオリナイト	栃木県	KAO-J	
	カオリナイト	インドネシア	KAO-In	
	カオリナイト	—	KAO-A	
	ディッカイト	広島県	DIC	
	セピオライト	中国	SEP	
	セピオライト (HCl 処理)	中国	SEP (HCl)	塩酸処理 (0.5N)
	パリゴルスカイト	中国	PAL	
非晶質ケイ酸塩	アロフェン	栃木県	AL	
	クリノプチロライト	北海道	CL	
ゼオライト	炭酸カンクリナイト	合成	CAN-1	モルデナイト NaOH 処理
	炭酸カンクリナイト	合成	CAN-2	カオリン NaOH 処理
	ソーダライト	合成	SOD	カオリン NaOH 処理
	しゅう酸カンクリナイト	合成	ox-CAN	ソーダライト $Na_2C_2O_4$ 処理
	アナルサイム	合成	ANA	モルデナイト NaOH 処理
スラグ	除冷スラグ	—	SLAG-1	粉碎
	水砕スラグ	—	SLAG-2	粉碎

する。産地別で比較すると吸着量は VER-C2 <

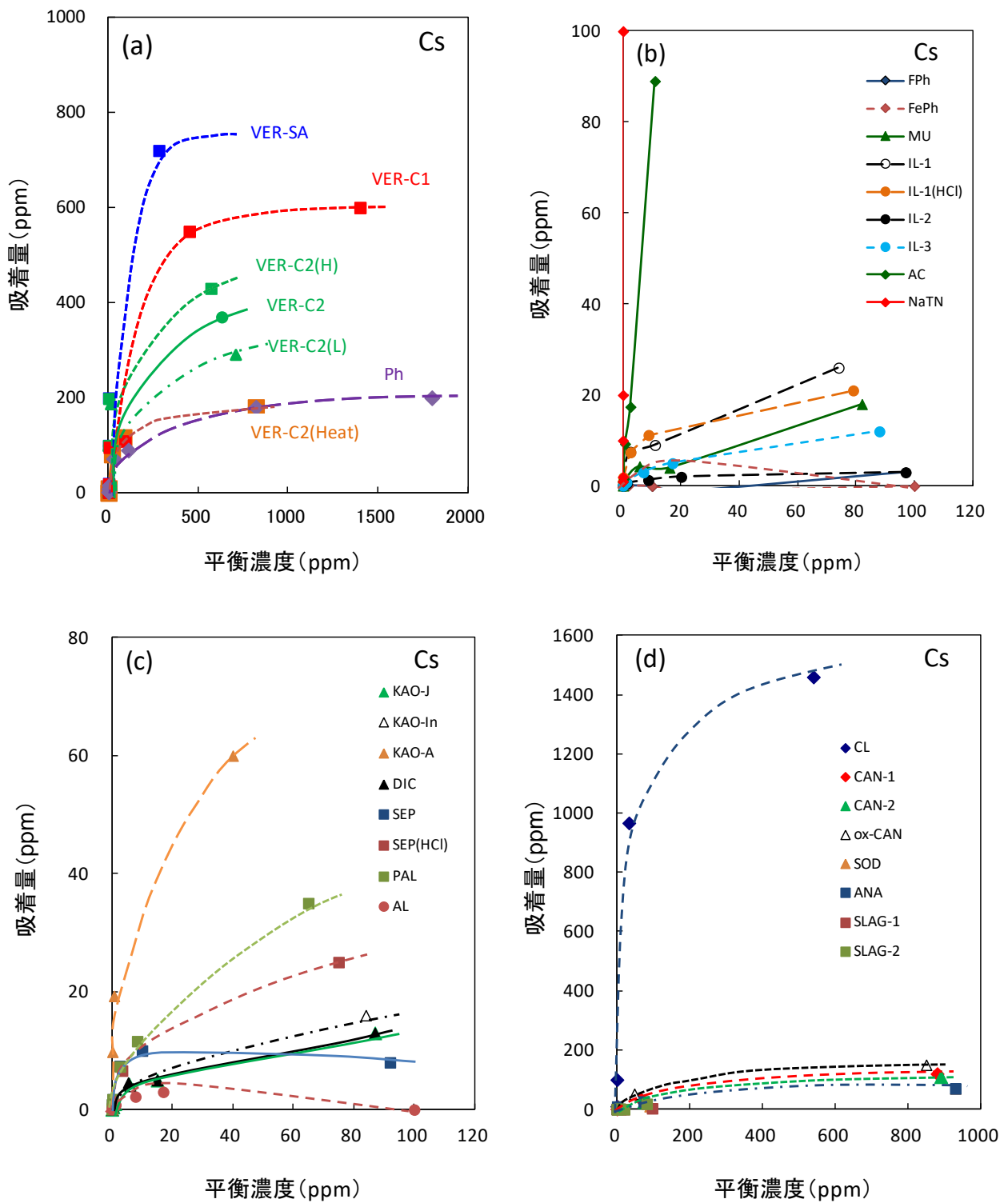


図 3.3.1 Cs イオンの吸着等温線：(a) バーミキュライト，(b) 雲母・雲母粘土鉱物，(c) 粘土鉱物・カオリン鉱物・セピオライト・パリゴスカイト，(d) ゼオライト・スラグ類

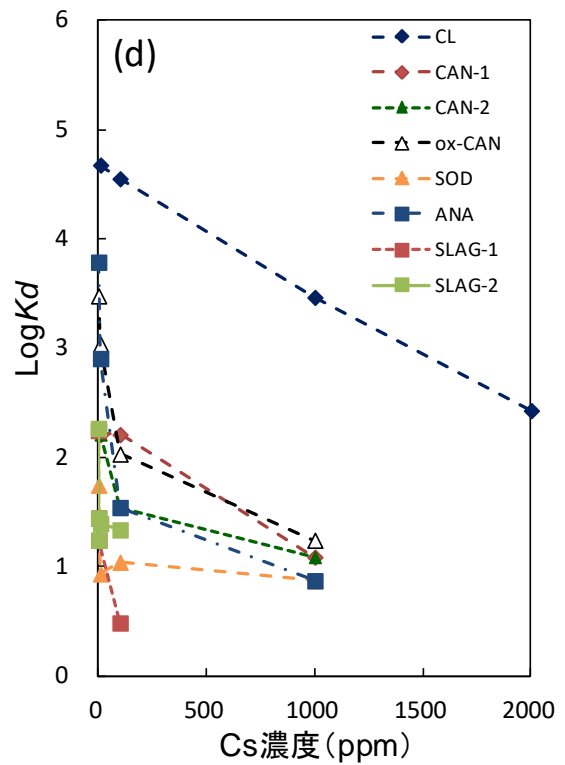
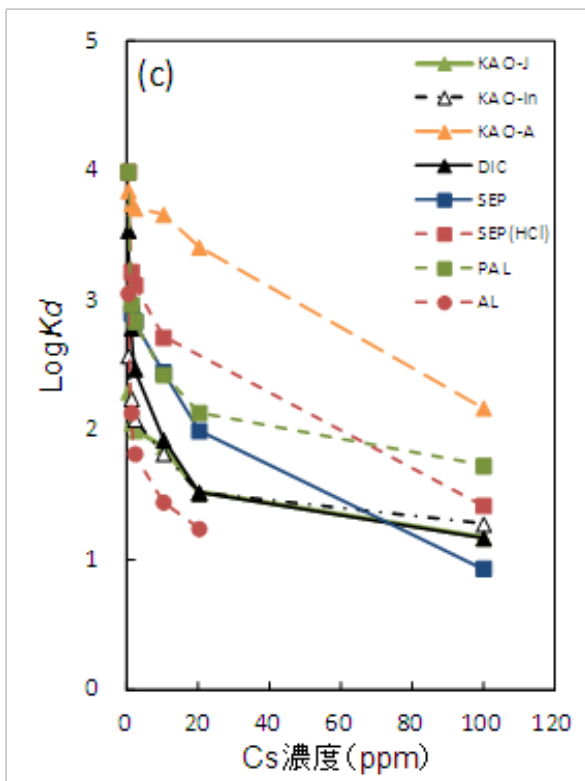
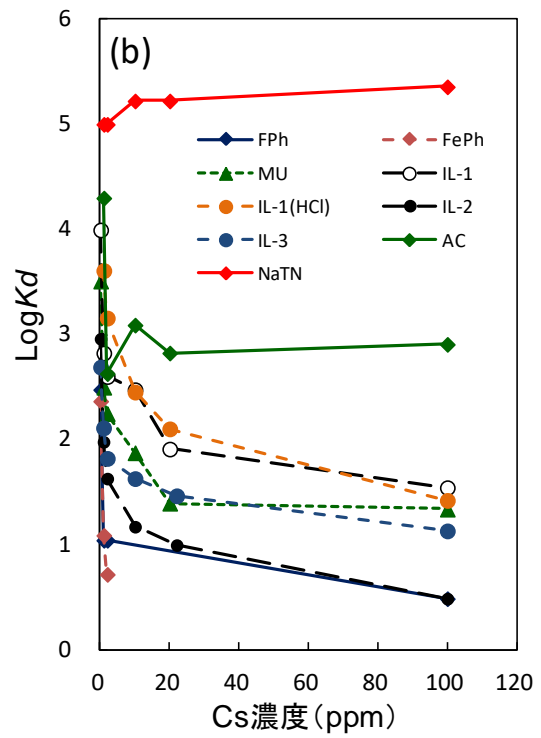
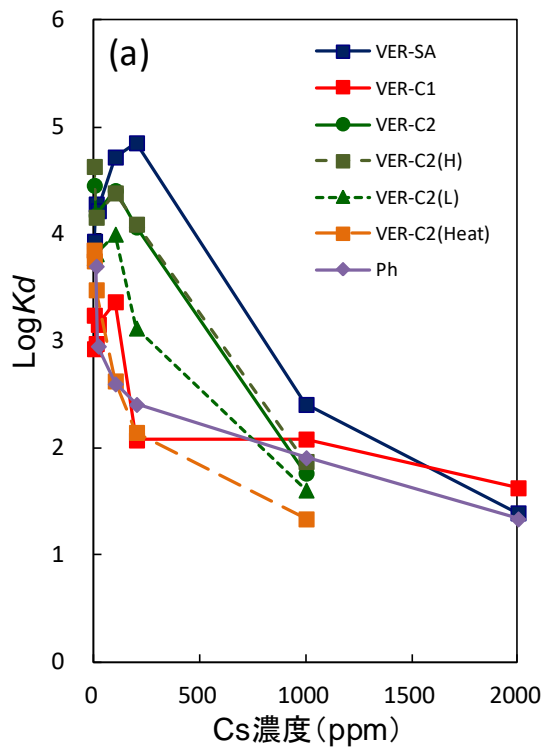


表 3.3.2 Cs イオンの分配係数 (K_d) : (a) パーミキュライト, (b) 雲母・雲母粘土鉱物, (c) 粘土鉱物・カオリン鉱物・セピオライト・パリゴスカイト, (d) ゼオライト・スラグ

VER-C1 < VER-SA の順に高くなる。本条件下での Ph の平衡吸着量はほぼ 200ppm であり、VER-SA のおよそ 1/4 程度であるが、他の雲母系鉱物と比較すると極めて高い値である。Kd 値は南ア産、中国産ともに初期濃度 0.1～100ppm で 10^4 以上であり、低濃度の Cs⁺でも高い吸着移行が推測される。また、中国産（中国-B）バーミキュライトの原料粉（VER-C2）、高純度品（VER-C2(H)）、低純度品（VER-C2(L)）焼成品（VER-C2(Heat)）を比較すると、バーミキュライト成分が多いほど高い Cs 吸着率と Kd 値を示す。焼成処理はバーミキュライトの吸着能を低下させた。

2) 雲母鉱物、雲母粘土鉱物の Cs⁺吸着特性

雲母鉱物、雲母粘土鉱物のフロゴサイト、マスコバイト、イライト（セリサイト）は、一般的に層間にカリウムイオンを有し、水などに対して非膨潤性を示す。マスコバイト（MU）、イライト（IL-1, IL-1HCl, IL-2, IL-3）及び合成フッ素フロゴサイト（FPh, FePh）の Cs⁺吸着量は低く（図 3.3.1b）、最も高い吸着量を示した IL-1 でも推定される最大吸着量はバーミキュライト（VER-SA）の 1/20 以下である。そして Cs 溶液の初期濃度が 0.1ppm のときの IL-1 の Kd 値は 10^3 オーダーであった（図 3.3-2b）。一方、膨潤性層状ケイ酸塩に分類される合成テニオライト（NaTN）は初期濃度 Cs 0.1～100ppm において 10^5 以上の高い Kd を示した。

3) カオリン鉱物とセピオライト類の Cs⁺吸着特性

1:1 型層状ケイ酸塩であるカオリナイト（KAO-J, KAO-In および KAO-A）、ディッカイト（DIC）は吸着平衡に達する吸着量が 100ppm 未満と推定され、Kd 値は Cs 溶液の初期濃度が 0.1ppm のときに 10^2 ～ 10^3 であった（図 3.3.2 c）。セピオライト（SEP,

SEP(HCl)）・パリゴスカイト（PAL）もカオリナイト系鉱物とほぼ同じ程度の吸着挙動を示す。これらの鉱物は層電価を持たないので、イオン交換で Cs⁺が置換しないためと考えられる。一方、アロフェン（AL）は低濃度域で Cs⁺をわずかに吸着するものの、100ppm の Cs 溶液においては殆ど吸着しなかった。

4) ゼオライト及びスラグの Cs⁺吸着特性

図 3.3.1d 及び図 3.3.2d にゼオライト及びスラグの吸着等温線と Cs 溶液初期濃度に対する Kd 値の変化を示す。クリノプチロライト（CL）は、初期 Cs 濃度 < 1000ppm で 96% 以上の Cs 吸着を示した。Kd 値は、初期 Cs 濃度 10ppm で 4.7×10^4 、100ppm で 3.5×10^4 であった。今回合成したゼオライト（KAN-1, KAN-2, ox-KAN, SOD, ANA）は CL と比較すると吸着能が乏しく、平衡吸着量はおおよそ～200ppm 程度であった。これはこれらのゼオライトの細孔径が Cs⁺を取り込むのに十分な大きさをもたないためと考えられる。また、除冷スラグ（SLAG-1）と水砕スラグ（SLAG-2）は、殆ど Cs⁺の吸着能を示さなかった。

今回評価した試料の中で高い Cs⁺吸着率と低濃度域での高い Kd 値をもつ鉱物は、バーミキュライト、クリノプチロライトであった。

(2) Sr²⁺の吸着特性

各試料の Sr²⁺の吸着等温線と Sr 溶液の初期濃度に対する Kd 値の変化を図 3.3.3 及び図 3.3.4 に示す。

1) バーミキュライトの Sr²⁺吸着特性

バーミキュライトの Sr²⁺吸着量の変化は Cs⁺吸着の場合とその傾向がほぼ一致する。最大吸着量は VER-SA の 320ppm が最も高い。Ph は溶液初期濃度増加に伴って増加傾向を示し、多

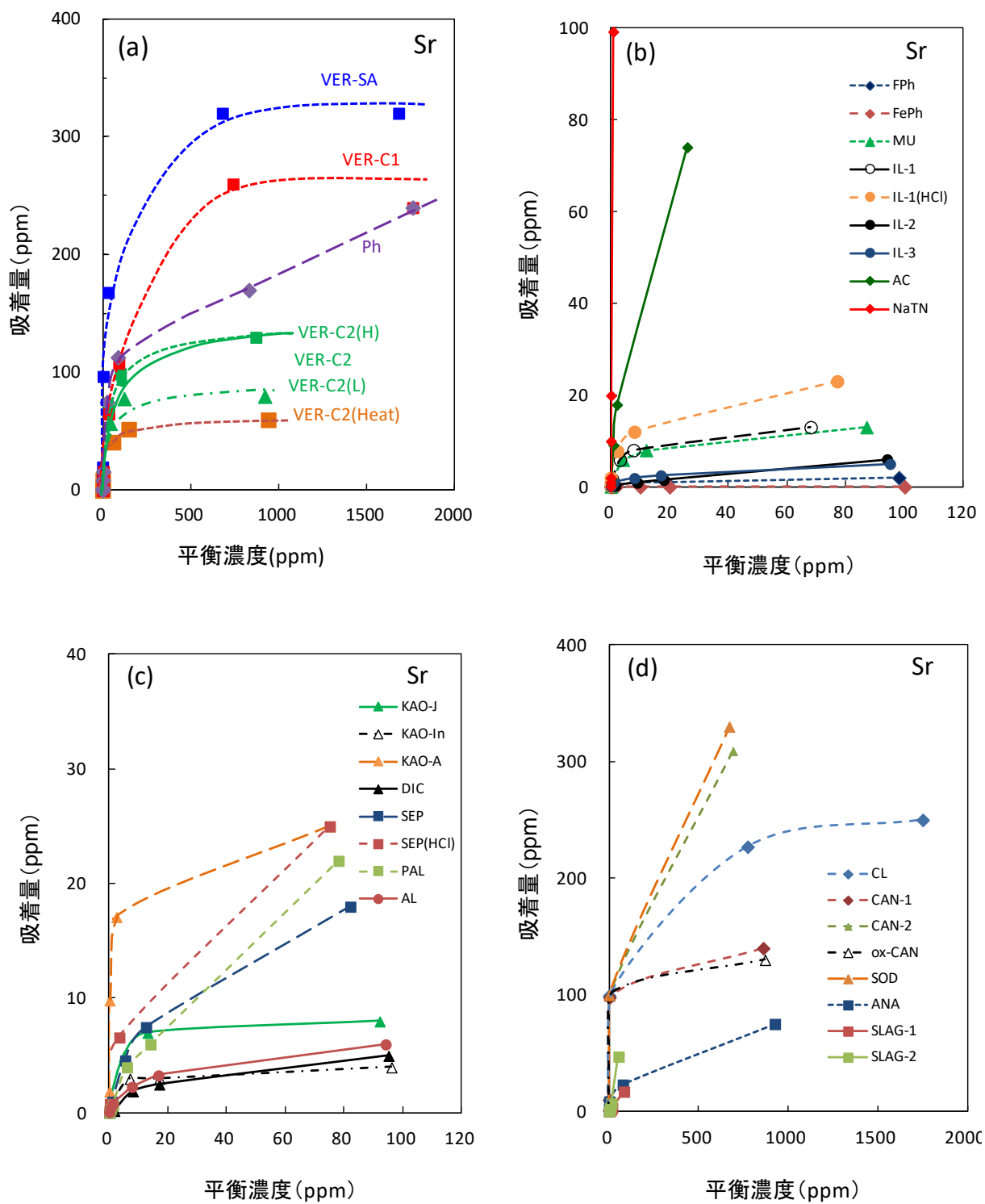


図 3.3.3 Sr²⁺の吸着等温線：(a) バーミキュライト, (b) 雲母・雲母粘土鉱物, (c) 粘土鉱物・カオリン鉱物・セピオライト・パリゴスカイト, (d) ゼオライト・スラグ

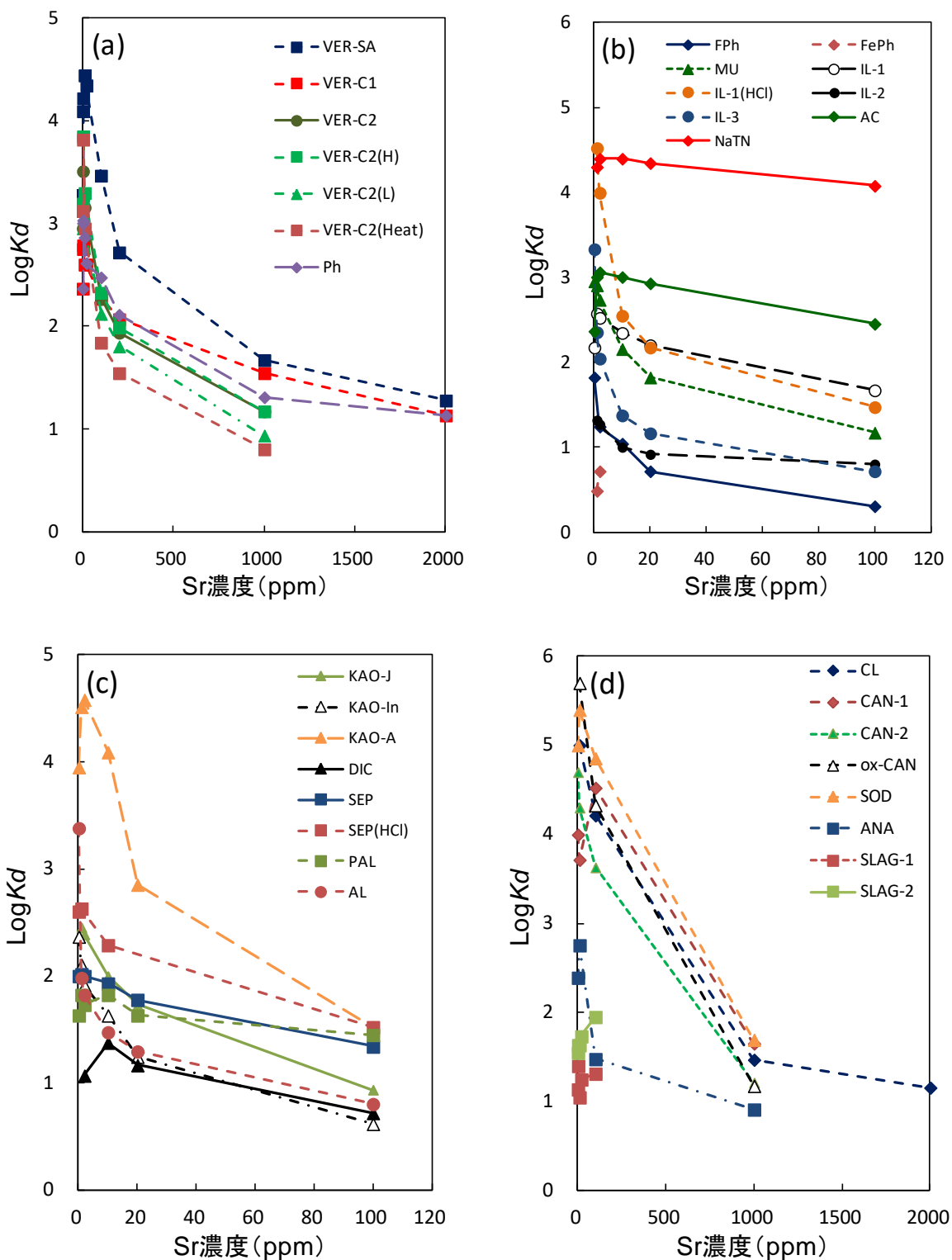


図 3.3.4 Sr^{2+} の分配係数 (K_d) : (a) バーミキュライト, (b) 雲母・雲母粘土鉱物, (c) 粘土鉱物・カオリ
ン鉱物・セピオライト・パリゴスカイト, (d) ゼオライト・スラグ

分子吸着型の等温線を示した。VER-SA 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。

2) 雲母鉱物、雲母粘土鉱物の Sr^{2+} 吸着特性

非膨潤性の MU, IL-1, IL-1(HCl), IL-2, IL-3 及び合成フッ素雲母 (FPh, FePh) の Sr^{2+} 吸着能は、バーミキュライト及び Ph と比較してかなり低い (図 3.3.3b)。特に FePh は Sr^{2+} をほとんど吸着しなかった。これは層間のカリウムイオンが安定であること、そして粉末粒子の結晶度が高く、大きな粒子サイズをもつためと考えられる。同様に K_d 値もバーミキュライトと比べると低く、最も高い K_d 値を持つのは IL-3(HCl) であり、初期 Sr^{2+} 濃度 1ppm において 3.3×10^4 であった。その一方で、膨潤性の

NaTN は初期 Sr^{2+} 濃度 1~100ppm で高い K_d 値 (10^4 オーダー) を示した (図 3.3.4b)。

3) カオリン鉱物とセピオライト類の Sr^{2+} 吸着特性

カオリン鉱物、セピオライト類及びアロフェンの Sr^{2+} 吸着等温線を図 3.3-3c に示す。KAO-A は Sr^{2+} 吸着量が約 25ppm で徐々に吸着平衡に達するが、KAO-J, KAO-In, DIC については 10ppm 未満で平衡状態を示した。KAO-A の K_d 値は初期濃度 1.0~10ppm (低濃度域) で 10^4 を示した (図 3.3.4 c)。セピオライト (SEP, SEP(HCl))・パリゴスカイト (PAL) については、今回の測定範囲 (0.1~100ppm) において吸着量の増加傾向が認められる。それらの K_d 値は初期濃度 1.0~10ppm で 10^2 レベルであり KAO-J, KAO-In, DIC と大きな差は見られない。アロフェン (AL) の Sr^{2+} 吸着量は、KAO-J, KAO-In, DIC とほぼ同レベルを示す、また、低 Sr^{2+} 濃度の K_d 値は $10^2 \sim 10^3$ であった。

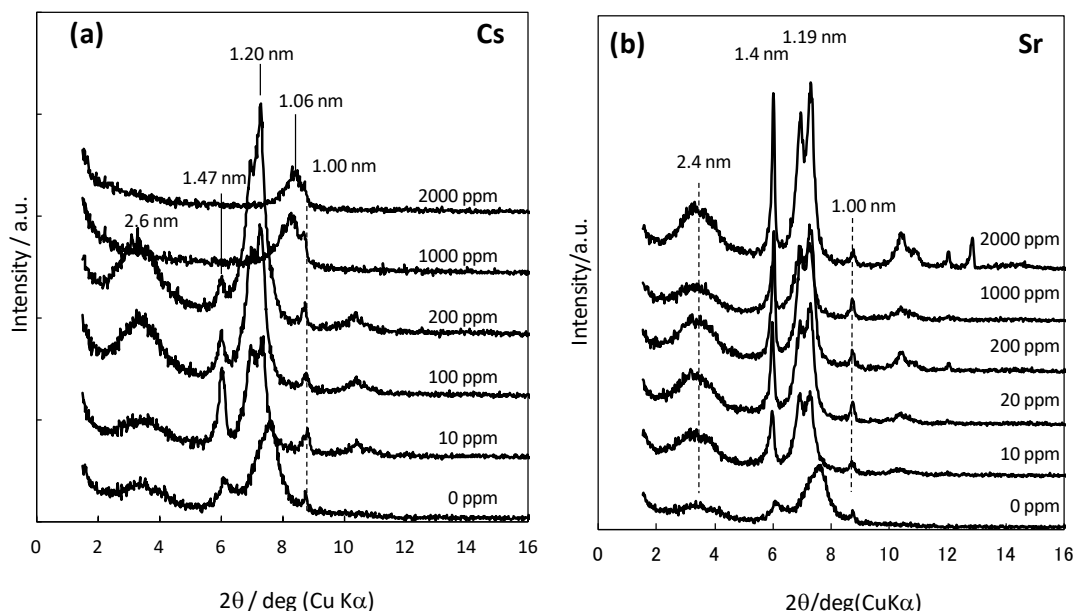


図 3.3.5 Cs^+ 及び Sr^{2+} 吸着 VER-SA の XRD パターン

4) ゼオライトとスラグの Sr²⁺吸着特性

Sr²⁺の場合、ゼオライト KAN-2, SOD が比較的高い吸着量を示した。CL は最大吸着量が 200ppm 近傍で平衡状態に達したが、CAN-1, ox-KAN, ANA は最大吸着量が 120ppm 未満である。Kd 値は低濃度域において 10⁵オーダーを示す。SLAG-1 及び SLAG-2 は、ほとんど Sr²⁺ を吸着しない。

(3) パーミキュライトへの Cs 吸着形態

放射性 Cs が土壌中で安定化することが指摘されている。そこで Cs⁺及び Sr²⁺を吸着したパーミキュライトの XRD パターンを比較した(図 3.3.5)。未処理のパーミキュライト (VER-SA) は 1.4nm, 1.1nm, 1.0nm, そして 2.4nm 近傍に反射が現れる。1.4 nm のピークは水和 Mg を層間にもつ層、そして 1.0nm のピークは層間イオンが K⁺のマイカ層の底面反射であり、2.4nm のブロードな反射はそれらの規則的な積層による長周期と考えられる。この VER-SA の組成は、SiO₂: 41.5 mass%, TiO₂: 1.1mass% , Al₂O₃: 7.1 mass%, Fe₂O₃: 9.1 mass%, MnO: 0.1 mass%, MgO: 25.8 mass%, CaO: 3.3 mass%, Na₂O: 0.2 mass%, K₂O: 5.8 mass%である¹⁹⁾。Cs 初期濃度が 10ppm から 200ppm に増加すると徐々に 1.47nm のピーク強度が減少し、1000ppm になるとそれらのピークは消失して、1.06nm のブロードなピークが現れる。ICP-MS の結果では 200ppm までは溶液中の 99%以上の Cs イオンを吸着していることから、これはパーミキュライト層間の水和 Mg イオンと Cs⁺とのイオン交換反応によるものと考えられる。今回のような短時間の反応では K⁺は殆ど交換していない。1.06nm の反射は、Cs⁺がパーミキュライト層表面の穴にはまり込んで、安定化していることを示すものである²⁰⁾。一方 Sr²⁺の場

合はこの様な置換後の構造変化が認められなかった。

(4) 変質フロゴパイトの吸着特性

1) フロゴパイト変質実験

図 3.3.6 に変質実験に用いた天然フロゴパイト (Ph) と処理後の変質フロゴパイトの XRD パターンを示す。変質フロゴパイトのラインプロファイルには、低角度側に約 2.4nm, 1.4 nm, 1.1nm の反射が観測された。これらは天然パーミキュライトの XRD パターンに類似している。一方、ICP により求めた各試料の化学組成は Ph : (K_{1.05}Na_{0.02}Ca_{0.06}) (Mg_{2.61}Fe_{0.49}Ti_{0.01}) (Al_{0.83}Si_{3.02}) · O₁₀(OH,F)₂, Na-変性 Ph : (K_{0.68}Na_{0.12}Ca_{0.02}) (Mg_{2.62}Fe_{0.47}Ti_{0.01}) (Al_{0.9}Si_{3.06}) · O₁₀ (OH,F)₂, Ca-変性 Ph : (K_{0.54}Na_{0.01}Ca_{0.16})(Mg_{2.59}Fe_{0.46}Ti_{0.01})(Al_{0.91}Si_{3.07}) · O₁₀ (OH,F)₂ Mg-変性 Ph:

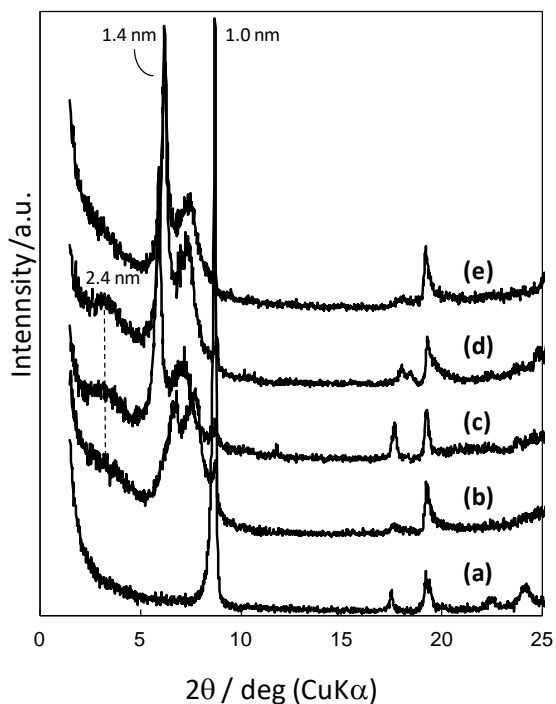


図 3.3.6 天然フロゴパイト及び変質フロゴパイトの XRD パターン:(a) Ph, (b) Na-変性 Ph, (c) Ca-変性 Ph, (d) Mg-変性 Ph, (e) Al-変性 Ph

$(K_{0.52}Mg_{0.17}Na_{0.01}Ca_{0.01})(Mg_{2.6}Fe_{0.45}Ti_{0.01})$
 $(Al_{0.91}Si_{3.06}) \cdot O_{10} (OH,F)_2$, および Al-変性 Ph:
 $(K_{0.59}Na_{0.01}Al_{0.14})(Mg_{2.54}Fe_{0.43}Ti_{0.01})$
 $(Al_{0.91}Si_{3.07}) \cdot O_{10} (OH,F)_2$ であった. 以上の結果から, 今回の手法によりフロゴパイト層間の

K^+ の一部を処理カチオン種に置換し, フロゴパイトを疑似バーミキュライト化できたものと考えられる.

2) 変質フロゴパイトの Cs^+ , Sr^{2+} 吸着特性

図 3.3.7 に天然フロゴパイト (Ph) 及び変質フロゴパイトの Cs^+ (A) 及び Sr^{2+} (B) の吸着等温線を示す. Cs^+ の最大吸着量は層間に置換したイオン種によって Al-変性 Ph < Ph < Na-変性 Ph < Mg-変性 Ph < Ca-変性 Ph の順に増加する. 一方, Al-変性 Ph はオリジナル Ph よりも Cs^+ 吸着量が低かった. Sr^{2+} に関しては吸着傾向は同じで, Sr^{2+} の最大吸着量は Al-変性 Ph < Ph ~ Na-変性 Ph < Mg-変性 Ph < Ca-変性 Ph の順に増加する. Sr^{2+} の場合, Na-変性 Ph と Ph の吸着量が 2000ppm 近傍で拮抗しており, Al-変性 Ph は Ph の約 1/10 程度しか吸着していない. これは Ph 層間における Al^{3+} の選択性が極めて高いことを示唆している.

この変質フロゴパイトを 2000ppm の Cs^+ 溶液で処理した後, XRD 測定を行った. 未処理の Na-変性 Ph, Ca-変性 Ph, Mg-変性 Ph で観測された 1.4 nm と 1.2 nm のピークは消失し, ブロードな 1.06 nm のピークだけが現れる. このことは本変質バーミキュライトが天然バーミキュライトとほぼ同じ性質を有することを示すものであり, 層間イオン種を選択や変質度合いを変えることで吸着特性を制御できることを示している.

3. 3. 5 まとめ

Cs^+ 及び Sr^{2+} の吸着に関しては, ゼオライトでは吸着質に応じ, ゼオライト種を選択する必要がある. 一方, 層状ケイ酸塩, 特にバーミキュライトは, Cs^+ 及び Sr^{2+} の双方に対して高い吸着率と K_d 値を示した. 今回, このバーミキュライトを模した変質フロゴパイトの調製を試みたが, 層間イオンを Ca に置換した変質フロ

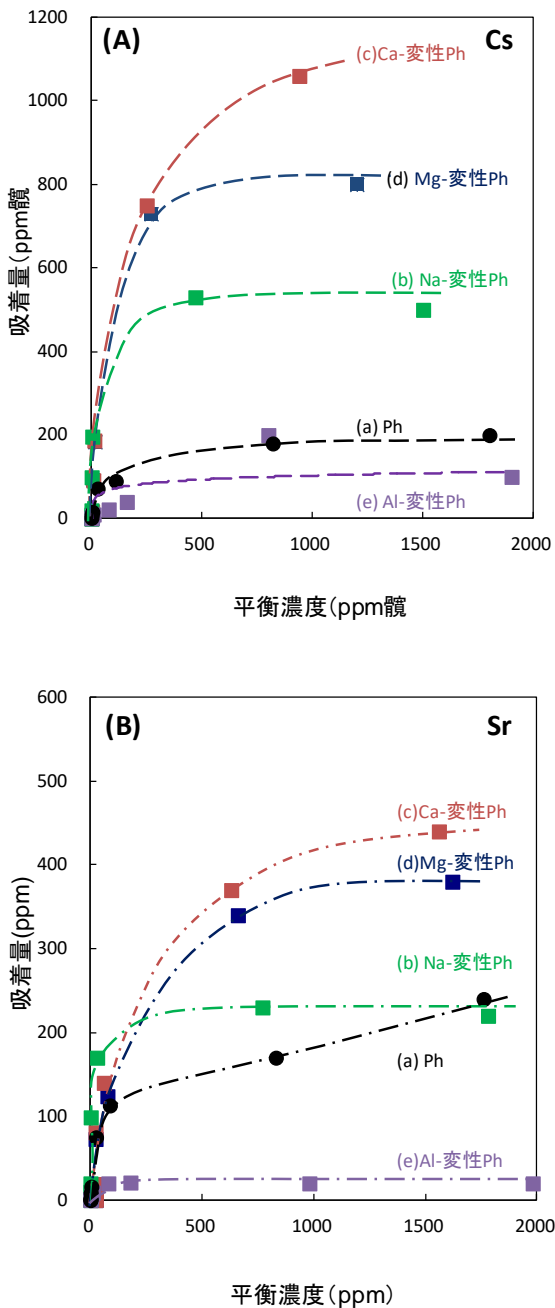


図 3.3.7 天然フロゴパイト及び変質フロゴパイトの (A) Cs イオン及び(B) Sr イオン吸着等温線:(a) 天然フロゴパイト Ph, (b) Na-変性 Ph, (c) Ca-変性 Ph, (d) Mg-変性 Ph, (e) Al-変性 Ph

ゴパイトは天然パーミキュライトよりも高い吸着能を示した。また、膨潤性合成テニオライトが Cs⁺及び Sr²⁺の低濃度域において高い Kd 値を示すことが明らかになった。除染活動においては、環境に応じて吸着材を適切に使い分けることが必要になるであろう。ゼオライトも含め層状ケイ酸塩等ジオマテリアルの特徴を活かした利用方法の検討が望まれる。

3. 3. 6 参考文献

- 1) Y. Morino, T. Ohara, M. Nishizawa, (2011) Atmospheric behavior, deposition, and budget of radioactive materials from the Fukushima Daiichi nuclear power plant in March 2011, *Geophys. Res. Lett.* 38, L00G11.
- 2) N. Kinoshita, K. Sueki, K. Sasa, J. Kitagawa, S. Ikarashi, T. Nishimura, Y-S. Wong, Y. Satou, K. Handa, T. Takahashi, M. Sato, T. Yamagata, (2011) Assessment of individual radionuclide distributions from the Fukushima nuclear accident covering central-east Japan, *PNAS*, 108, 19526–19529.
- 3) T. J. Yasunari, A. Stohl, R. S. Hayano, J. F. Burkhart, S. Eckhardt, T. Yasunari, (2011) Cesium-137 deposition and contamination of Japanese soils due to the Fukushima nuclear accident, *PNAS*, 108, 19530–19534
- 4) K. Buesseler, M. Aoyama, M. Fukasawa, (2011) Impacts of the Fukushima Nuclear Power Plants on Marine Radioactivity, *Environmental Science & Technology*, 45, 9931–9935.
- 5) H. Kawamura, T. Kobayashi, A. Furuno, T. In, Y. Ishikawa, T. Nakayama, S. Shima, T. Awaji, (2011) Preliminary numerical experiments on oceanic dispersion of ¹³¹I and ¹³⁷Cs discharged into the ocean because of the Fukushima Daiichi nuclear power plant disaster, *J. Nucl. Sci. Technol.* 48, 1349–1356.
- 6) E. Brouwer, B. Baeyens, A. Maes, A. Cremers, (1983) Cesium and rubidium ion equilibria in illite clay. *J. Phys. Chem.*, 87, 1213-1219.
- 7) A. Maes, D. Verheyden, A. Cremers, (1985) Formation of highly selective cesium-exchange sites in montmorillonites. *Clays Clay Miner.*, 33, 251-257.
- 8) R. M. Cornell, (1993) Adsorption of cesium on minerals - a review. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 171, 483-500.
- 9) A. Nakao, S. Funakawa, T. Watanabe, T. Kosaki, (2009) Pedogenic alterations of illitic minerals represented by Radiocaesium Interception Potential in soils with different soil moisture regimes in humid Asia. *Eur. J. Soil Sci.*, 60, 139-152.
- 10) A. Staunton, M. Roubaud, (1997) Adsorption of ¹³⁷Cs on montmorillonite and illite: effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K, and fulvic acid, *Clay. Clay. Miner.*, 45, 251-260.
- 11) J. M. Zachara, S. C. Smith, C. Liu, J. P. Mckinley, R. J. Serne, P. L. Gassman, (2002) Sorption of Cs₂ to micaceous subsurface sediments from the Hanford site, USA, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 193–211.
- 12) S. Komarneni, R. Roy., (1982) Use of g-zirconium phosphate for Cs removal from radioactive waste, *Nature*, 299, 707-708.
- 13) S. Komarneni, R. Roy., (1988) A Cesium-Selective ion sieve made by

- topotactic leaching of plogopite mica, *Science*, 239, 1286-1288.
- 14) Y. Cho, S. Komarneni, (2007) Topotactic cation exchange in transformed micas under hydrothermal conditions, *Clay Clay Miner.*, 55, 593-598.
- 15) 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.
- 16) K. Hackbarth, T. M. Gesing, M. Fechtelkord, F. Stief, J.-Ch. Buhl (1999) Synthesis and crystal structure of carbonate cancrinite $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{CO}_3) \cdot 3.4\text{H}_2\text{O}$, grown under low-temperature hydrothermal conditions, *Microporous and Mesoporous Materials*, 30, 347-358.
- 17) T. Hashimoto, Y. Watanabe, Y. Moriyoshi, H. Yamada, J. Minato, M. Sekita, J. Tanaka, and Y. Komatsu (2003), Modification of natural mordenite by alkali hydrothermal treatments, *J. Ion. Exchange*, 14, 125-128.
- 18) 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.
- 19) K. Tamura, K. Morimoto, T. Ushirouchi, H. Yamada, T. Hatta and Y. Mito, (2010) Preparation and Properties of Exfoliated Vermiculite-Polyamide 6 Nanocomposite. *Clay Science*, 14, 147-153.
- 20) T. Kogure, K. Morimoto, K. Tamura, H. Sato, A. Yamagishi. (2012) XRD and HRTEM Evidences for Fixation of Cesium Ions in Vermiculite *Clay Chem. Lett.* 41, 380-382.

3. 4 層状ケイ酸塩鉱物等による Cs⁺・Sr²⁺イオン除去能の評価

3. 4. 1 概要

環境中の放射性物質の除去・回収技術の開発に資するため、層状ケイ酸塩鉱物等のセシウム (Cs) とストロンチウム (Sr) の吸着特性に係る基礎データ (初期イオン濃度: 0.01–10ppm) の取得を行った。Cs の吸着特性については 13 試料、計 51 データを取得し、Sr の吸着特性については 11 試料、計 40 データを取得した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- 今回調査した層状ケイ酸塩鉱物の Cs の吸着率は、一部の条件を除き、90%以上 (多くは 95%以上) であった。
- Cs の分配係数は、天然産の層状ケイ酸塩鉱物では初期 Cs 濃度の増加に伴い概ね減少傾向を示し、合成膨潤性マイカでは初期 Cs 濃度の増加に伴い増加傾向を示した。
- 天然産の層状ケイ酸塩鉱物の Sr 吸着率は、初期 Sr 濃度が低いと低く、初期 Sr 濃度が 1ppm 以上で概ね 80%以上の吸着率を示した (レクトライトを除く)。
- 合成膨潤性マイカの Sr 吸着率は 98%以上であり、クリノプチロライトと同程度以上であった。

以上より、層状ケイ酸塩鉱物はゼオライトと同様に高い Cs 吸着特性を示し、水溶液の Cs 濃度に応じて天然産と合成品を使い分けることが有用と考えられた。また、合成膨潤性マイカは、幅広い濃度範囲で高い Sr の吸着率を示すことが明らかとなった。

3. 4. 2 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

が広範に汚染された。事故後 1 年が経過した現在 (2012 年 3 月現在)、¹³⁷Cs (半減期: 約 30 年)、¹³⁴Cs (半減期: 約 2 年) が汚染に最も寄与している核種と考えられる¹⁾。また、報告数は少ないものの、⁹⁰Sr (半減期: 約 29 年) も環境中に放出されており²⁾、汚染に寄与している核種の一つと考えられる。至近年での環境回復を考えた場合、¹³⁷Cs や ⁹⁰Sr の半減期は比較的長く、放射壊変による汚染度合の低下はあまり期待できない。また、放射性物質に汚染された環境は、市街地、田畑、森林や湖沼等多岐にわたり、汚染度合も様々である。そのため、多様な汚染の状況に応じた放射性物質の除去・回収技術の開発が望まれる。

福島第一原子力発電所では、現在も原子炉やタービン建屋等に多量に入り込んだ放射性物質を含む汚染水を処理していることは周知であるが²⁾、事故当初は、湖沼等の環境水も放射性物質によって汚染された¹⁾。現状、環境水の放射性物質による汚染は土壌等の汚染と比べて大きく低減しているが¹⁾、今後、環境の除染や汚染土壌の洗浄・減容化等の作業が本格化した際には、放射性物質により汚染された二次汚染水が生じる可能性もある。そのため、汚染土壌の除染等の技術開発と同様に、汚染された水溶液からの放射性物質の除去・回収技術の開発も必要である。

福島第一原子力発電所の放射性物質を含む汚染水の処理に無機鉱物であるゼオライトが使用されていることは周知である²⁾。放射性廃液からの放射性物質の除去に無機鉱物を利用する試みは今回が初めてのことでなく、1960 年代以前から検討されてきたことである。1960 年代以前から放射性物質の除去材料として注目されてきた無機鉱物が、本節で調査対象とした層状ケイ酸塩鉱物である (例えば^{3)–6)}。ある種の層状ケイ酸塩鉱物は、ゼオライトと同様に陽イオン交換能を有しており、Cs や Sr を吸着する性質があ

る。無機鉱物が放射性物質の吸着・除去材料として着目された理由は、通常のイオン交換樹脂等と比較して安価であると同時に、吸着・除去材料の放射線損傷の点でも有利であるためである⁶⁾。また、放射性物質を吸着した後（放射性廃棄物）の処理・処分を考慮した場合においても、無機鉱物自体は無害であることから吸着・除去材料として有利であると思われる。

本節では、水溶液に含まれる放射性物質の除去・回収技術の開発を目指して、主に層状ケイ酸塩鉱物に着目し、その Cs と Sr の吸着特性に関する基礎データの取得を行ったので報告する。

3. 4. 3 試験方法

(1) 試料

吸着実験に供した試料は表 3.4.1 に示すとおり、南アフリカ産のパーミキュライト：粒状、粉末状（昭和 KDE（株））、福島県産のパーミキ

ュライト（物質・材料研究機構提供）、米国 Texas 州産のモンモリロナイト（アメリカ粘土学会標準試料：STx-1b）、米国 Idaho 州産のバイデライト（アメリカ粘土学会標準試料：SBId-1b）、米国 Arkansas 州産のレクトライト（アメリカ粘土学会標準試料：RAr-1）、米国 Montana 州産のイライト（アメリカ粘土学会標準試料：IMt-1）、合成膨潤性マイカ A（トピー工業）、500℃、24 時間加熱した合成膨潤性マイカ A、合成膨潤性マイカ B（コープケミカル）、北海道産のクリノプチロライト（北海道大学提供）、合成ブルーサイト（昭和 KDE（株））、合成ベーマイト（巴工業）の計 13 種類である。

(2) 吸着実験

吸着実験は以下に示す方法によって行った（図 3.4.1）。吸着実験では、塩化セシウムまたは塩化ストロンチウムとイオン交換水を用いて各濃度 0.01－10ppm に調整した水溶液を用いた。

表 3.4.1 吸着実験に供した試料

試料	産地	状態	対象イオン	備考*
パーミキュライト	南アフリカ	粒状	Cs, Sr	L.S
パーミキュライト	南アフリカ	粉末	Cs, Sr	L.S
パーミキュライト	福島県	粉末	Cs	L.S
合成膨潤性マイカ A		粉末	Cs, Sr	L.S
合成膨潤性マイカ A		粉末	Cs	L.S : 500℃, 24h 加熱
合成膨潤性マイカ B		粉末	Cs, Sr	L.S
モンモリロナイト	米国 Texas 州	粉末	Cs, Sr	L.S
バイデライト	米国 Idaho 州	粉末	Cs, Sr	L.S
レクトライト	米国 Arkansas 州	粉末	Cs, Sr	L.S
イライト	米国 Montana 州	粉末	Cs, Sr	L.S
クリノプチロライト	北海道	粉末	Cs, Sr	Zeo
ブルーサイト		粉末	Cs, Sr	Other
ベーマイト		粉末	Cs, Sr	Other

* : L.S : 層状ケイ酸塩鉱物, Zeo : ゼオライト, Other : その他の鉱物

各試料 300mg を加えた遠沈管にイオン濃度を調整した水溶液 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 本ずつ作成した。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 0.2 μm 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 または Sr 濃度は誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) により測定した。試料の Cs または Sr の吸着率 (%) は、式(3.4.1)により求めた。

$$\text{吸着率} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad \text{式(3.4.1)}$$

ここで、 C_0 はブランク試料の Cs または Sr の濃度 (初期濃度)、 C は各吸着実験後の上澄み液の Cs または Sr の濃度である。

また、試料の Cs または Sr の分配係数 (ml/g) は、式(3.4.2)により求めた。

$$\text{分配係数 } (K_d) = \frac{C_0 - C}{C} \times \frac{V}{m} \quad \text{式(3.4.2)}$$

ここで、 V は水溶液の量 (ml)、 m は試料の量 (g) である。

3. 4. 4 結果

(1) 試料の鉱物組成

吸着実験で使用した試料の前処理は、粒状の試料や凝固している試料を粉砕した程度であり

(合成膨潤性マイカ A : 500℃, 24 時間加熱試料は除く), 目的の鉱物を抽出する (水ヒ処理) 等の前処理は行っていない。それは、本実施研究では水溶液に含まれる放射性物質の除去・回収技術の開発を目指しており、実際の除染活動等を考慮した場合には、試料は入手可能な状態で使用した方が現実的と考えたためである。そのため、特に天然産の試料等は純粋な鉱物でなく、幾つかの鉱物の混合物である可能性が高い。そこで、各試料の主要な構成鉱物を把握するために X 線回折測定を行った。

各試料の X 線回折パターンを図 3.4.2 に示す。南アフリカ産のバーミキュライトの主要な構成鉱物は、バーミキュライト (もしくは加水黒雲母)、イライト/スメクタイト混合層鉱物、雲母鉱物、長石とドロマイトであった。福島県産のバーミキュライトの主要な構成鉱物は、バーミキュライトであり、X 線回折ピークがシャープであることから結晶度も高い。Texas 州産のモンモリロナイトの主要な構成鉱物は、モンモリロナイト、オパールと石英であった。Idaho 産のバイデライトの主要な構成鉱物は、バイデライト、カオリン鉱物、石英であった。Arkansas 産のレクトライトの主要な構成鉱物は、レクトライト、クロライト、イライト、石英であった。Montana 産のイライトの主要な構成鉱物は、イライトと石英であった。合成ブルーサイトの主要な構成鉱物は、ブルーサイトであり、わずかにドロマイトも含まれていた。合成膨潤性マイカ A, B, 北海道産のクリノプチロライト、合

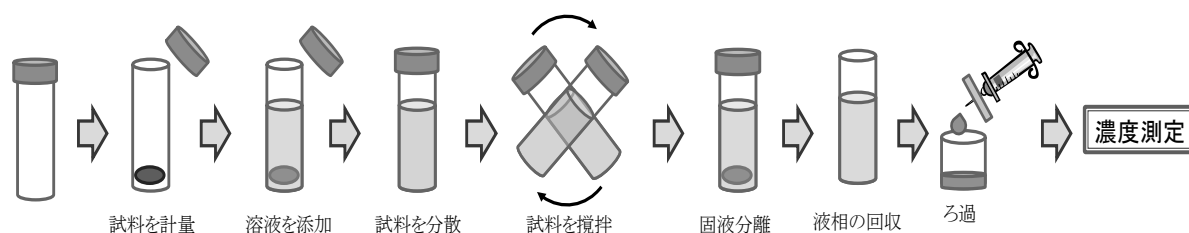


図 3.4.1 吸着実験の概略図

成ペーサイトには目立った不純物は含まれていなかった。

着率と分配係数を図 3.4.5 に示す。

(2) Cs の吸着特性

各試料の Cs の吸着率と分配係数を本節末に示す (表 3.4.2)。また、各種層状ケイ酸塩鉱物の Cs の吸着率と分配係数をそれぞれ図 3.4.3 と図 3.4.4 に示し、クリノプチロライトの Cs の吸

1) 天然産の層状ケイ酸塩鉱物の吸着特性

南アフリカ産、福島県産の両パーミキュライトとともに初期 Cs 濃度が低いときに 95%以上の高い吸着率を示し、初期 Cs 濃度 1ppm を超えると吸着率が減少した。また、分配係数はほとんどのケースで 10^3 以上を示し、粉末状の南アフリカ産パーミキュライトは、初期 Cs 濃度が 0.01

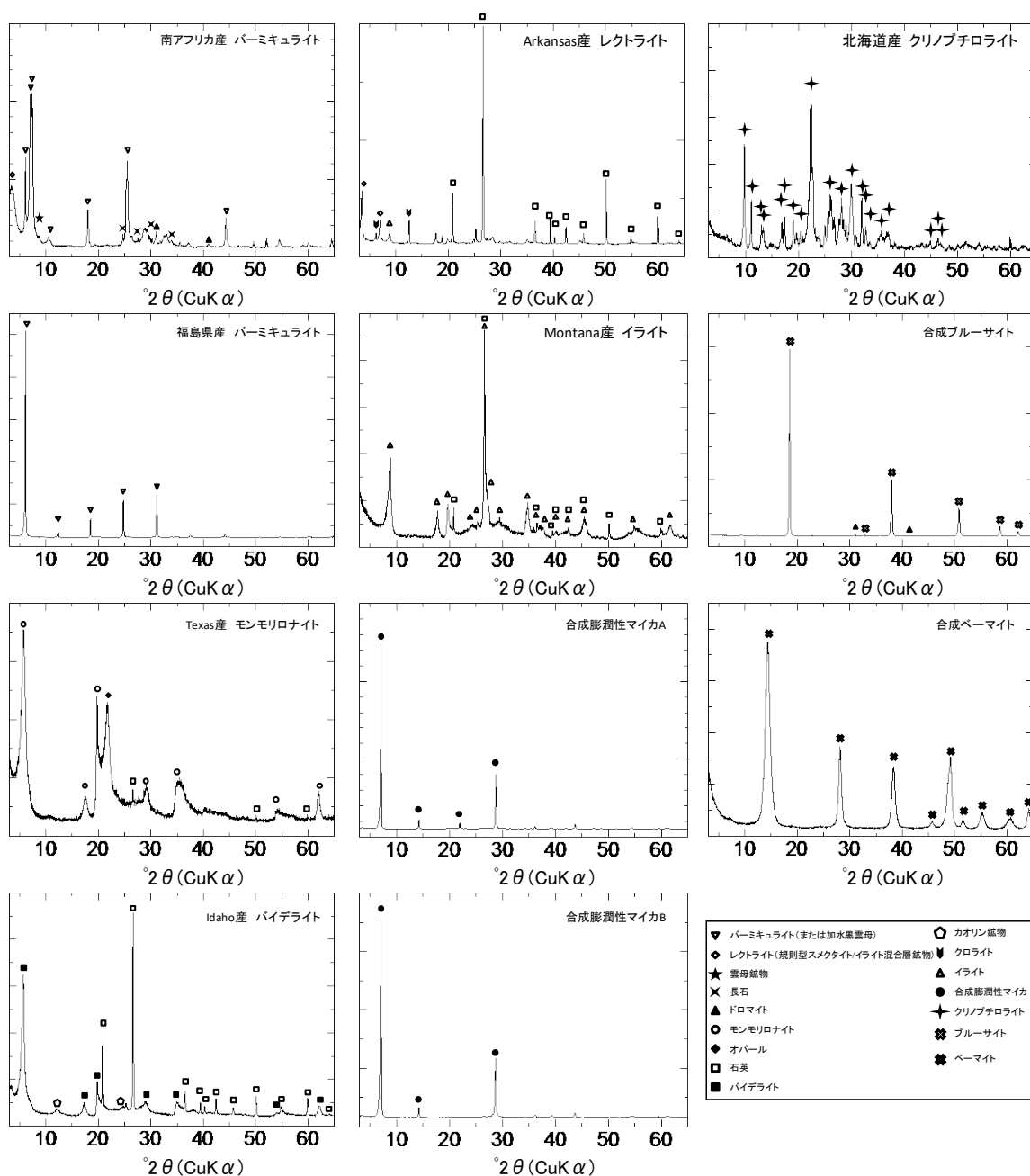


図 3.4.2 試料の X 線回折パターン

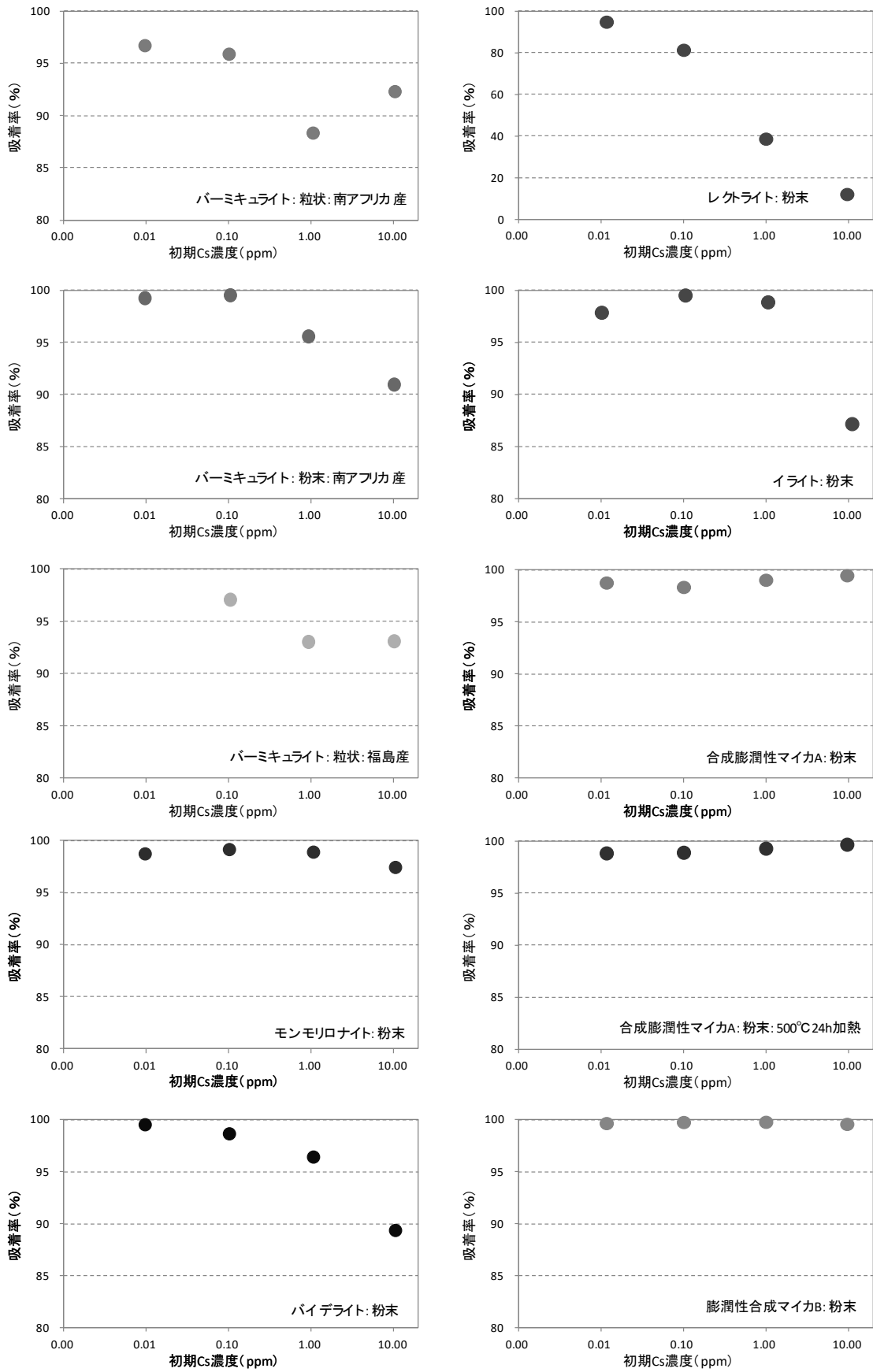


図 3.4.3 層状ケイ酸塩鉱物の Cs の吸着率

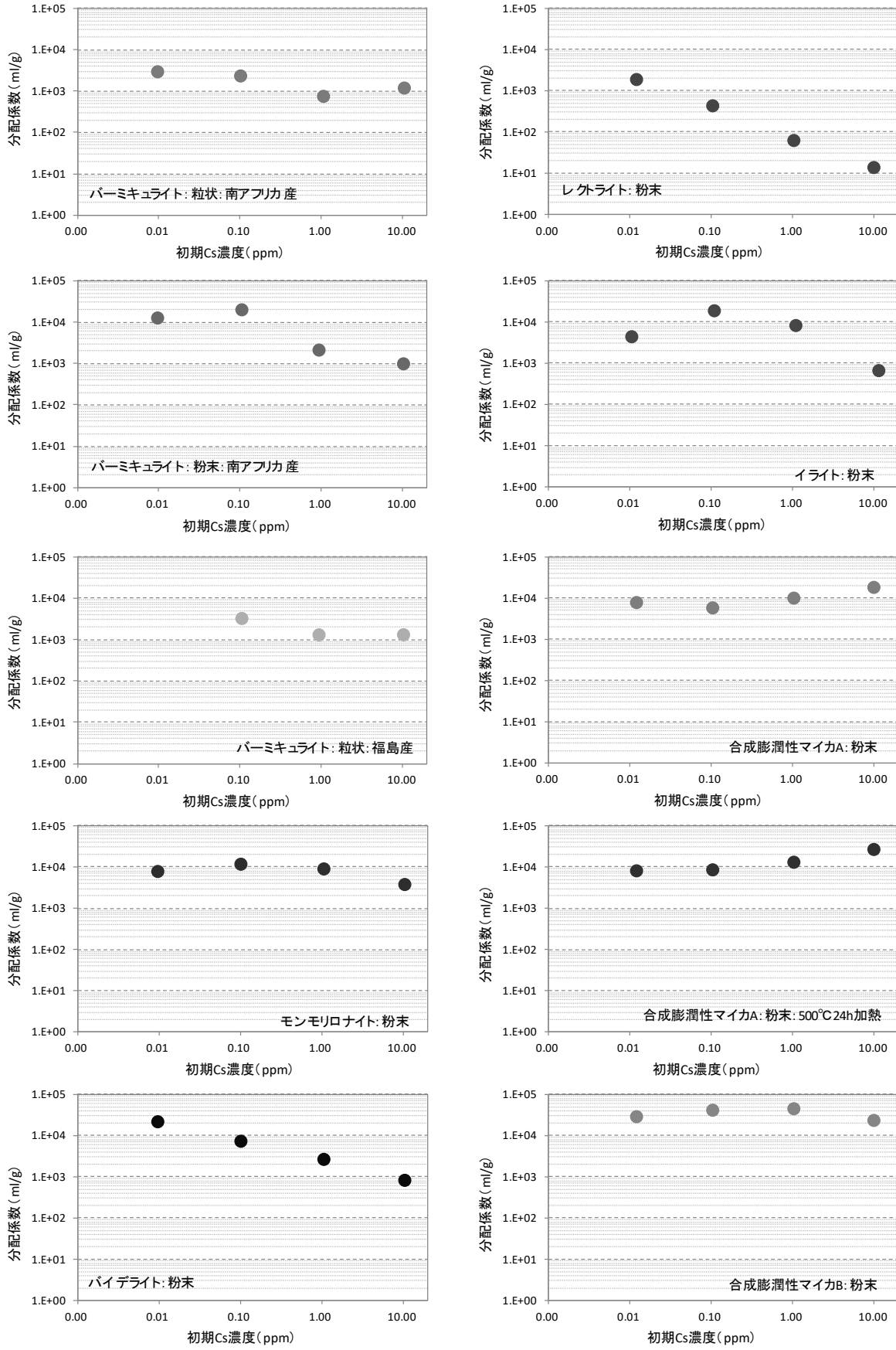


図 3.4.4 層状ケイ酸塩鉱物の Cs の分配係数 (K_d)

0.1ppm のときに 10^4 以上の値を示した。粒状と粉末状の南アフリカ産のバーミキュライトの Cs 吸着率と分配係数を比較すると粉末状試料の方が高い。これは、粉末状試料の方が比表面積が大きいためと考えられる。

モンモリロナイトの Cs 吸着率は、いずれの初期 Cs 濃度でも 97%以上であり、高い Cs 吸着率を示した。分配係数は、初期 Cs 濃度 0.01-1ppm まで 10^4 程度の値を示し、初期 Cs 濃度 10ppm では若干低下した。バイデライトの Cs 吸着率は、初期 Cs 濃度の増加に伴い低下し、初期 Cs 濃度 1ppm までは 95%を超えるが、初期 Cs 濃度 10ppm では 90%をわずかに下回った。分配係数は、初期 Cs 濃度 0.01ppm で 10^4 を超えているものの、初期 Cs 濃度の増加に伴って低下し、初期 Cs 濃度 10ppm では 10^3 を下回った。

レクトライトの Cs 吸着率は、初期 Cs 濃度の増加に伴い顕著に減少し、初期 Cs 濃度 0.01ppm では 95%の吸着率を示すのに対して、初期 Cs 濃度 10ppm では 12%程度の吸着率であった。分配係数もまた、初期 Cs 濃度 0.01ppm では 2×10^3 であったが初期 Cs 濃度の増加に伴い顕著に減少し、初期 Cs 濃度 10ppm までに 10 程度まで減少した。イライトの Cs 吸着率は、初期 Cs 濃度 1ppm まで 97%以上であり、初期 Cs 濃度 10ppm で 90%を下回った。分配係数は初期 Cs 濃度 1ppm まで 10^3 以上であり、初期 Cs 濃度 10ppm で 10^3 を下回った。

2) 合成品の層状ケイ酸塩鉱物の吸着特性

合成膨潤性マイカは、すべてのケースで 98%以上の Cs 吸着率を示した。また、初期 Cs 濃度の増加に伴って吸着率は概ね増加傾向を示した。合成膨潤性マイカ A の分配係数は、非加熱、加熱両試料で初期 Cs 濃度 0.01-0.1ppm では 10^4 を下回ったが、初期 Cs 濃度 1ppm 以上では 10^4 以上の値を示した。合成膨潤性マイカ B はいずれの初期 Cs 濃度でも 10^4 以上の分配係数を示し

た。合成膨潤性マイカ A を 500°C で 24 時間加熱した試料の Cs 吸着率と分配係数は、非加熱の試料と同等であり変化は認められなかった。横山・中田 (2011) ⁷⁾では、南アフリカ産のバーミキュライトを 500°C で 24 時間加熱して Cs の吸着率を調べており、初期 Cs 濃度が 10ppm のときに吸着率が低下すると報告している。そのため、合成膨潤性マイカは、バーミキュライトと比較して、試料の前処理 (加熱処理) の影響を受けにくいことが明らかとなった。

3) クリノプチロライトとその他の鉱物の吸着特性

クリノプチロライトの Cs 吸着率は、いずれの初期 Cs 濃度でも 97%以上を示した (図 3.4.5)。分配係数は、初期 Cs 濃度 0.01ppm で 4×10^3 程度であったが、初期 Cs 濃度 0.1ppm を超えると 10^4 以上の値を示した (図 3.4.5)。クリノプチロライトの Cs 吸着率と分配係数は、合成膨潤性マイカと同様に高い値であり、初期 Cs 濃度の増加に伴い増加した。ブルーサイトとペーサイトは、ほとんどのケースで Cs を吸着しなかった。これは両鉱物ともに陽イオン交換能を有していないためと考えられる。

4) 層状ケイ酸塩鉱物等の Cs の吸着特性のまとめ

今回の調査では、イオン交換水で作成した Cs 溶液を用いて層状ケイ酸塩鉱物等の Cs 吸着特性を評価した。その結果、天然産の層状ケイ酸塩鉱物では、初期 Cs 濃度が増加するに伴い Cs 吸着率と分配係数が低下する傾向を示し、合成膨潤性マイカでは、初期 Cs 濃度の増加に伴い増加する傾向を示すことが明らかとなった。一方、今後環境修復のための除染や汚染土壌の洗浄・減容化等の活動が本格化した際には、種々のイオンが共存する汚染水からの Cs の吸着・除去特性の評価が必要になると考えられる。横

山・中田(2011)⁷⁾では、南アフリカ産のバーミキュライトと合成膨潤性マイカの海水に含まれる Cs の吸着特性を調べており、初期 Cs 濃度が低い条件ではバーミキュライトの方が、初期 Cs 濃度が高い条件では合成膨潤性マイカの方が Cs 吸着率が高いことを報告している。今後、溶液の pH 条件等の影響に関する調査は必要であるが、本調査研究および横山・中田(2011)⁷⁾の結果より、層状ケイ酸塩鉱物を用いて水溶液に含まれる Cs を吸着・除去する際には、水溶液の Cs 濃度に応じて天然産と合成品を使い分けることが有用と考えられた。

(3) Sr の吸着特性

各試料の Sr の吸着率と分配係数を本節末に示す(表 3.4.3)。また、各種層状ケイ酸塩鉱物とクリノプチロライトの Sr の吸着率と分配係数をそれぞれ図 3.4.6 と図 3.4.7 に示す。

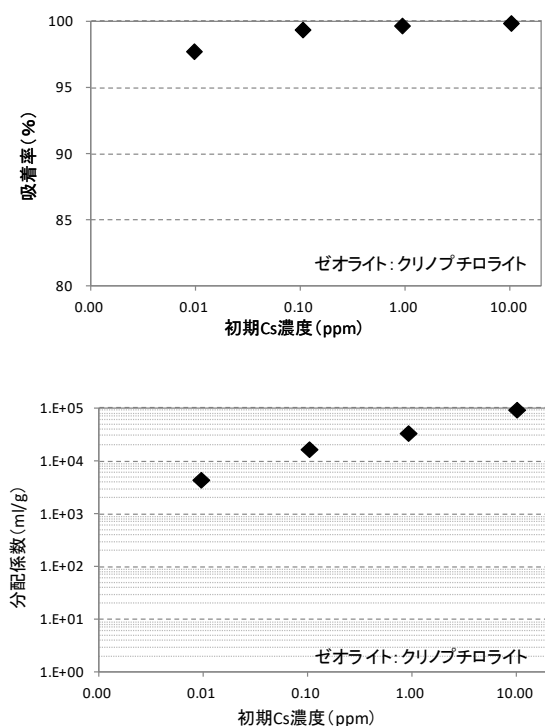


図 3.4.5 クリノプチロライト(ゼオライト)の Cs 吸着率と分配係数

1) 天然産の層状ケイ酸塩鉱物の吸着特性

南アフリカ産のバーミキュライトの Sr 吸着率は、初期 Sr 濃度 0.1ppm では 70%を下回っており、初期 Sr 濃度 1ppm 以上で 79-89%程度の吸着率を示した。分配係数は、 10^2 オーダーであり、初期 Sr 濃度の増加に伴い概ね増加傾向を示した。粒状と粉末状の試料の Sr 吸着率と分配係数を比較すると、粉末状試料の方が若干高い値を示したが、Cs の吸着実験の結果と比較してその差は大きくなかった。

モンモリロナイトの Sr 吸着率は、初期 Sr 濃度 0.01ppm で 60%を下回ったが、初期 Sr 濃度 0.1ppm 以上では 95%以上の値を示した。分配係数は、初期 Sr 濃度の増加に伴い 10^2 から 10^4 程度まで増加したが、初期 Sr 濃度 10ppm では若干低下した。バイデライトの Sr 吸着率は、いずれも 90%を超えており、初期 Sr 濃度 0.1ppm 以上では 95%以上であった。分配係数は、初期 Sr 濃度 0.01ppm では 10^3 程度であり、初期 Sr 濃度 0.1ppm で 10^4 以上に増加したが、初期 Sr 濃度 1ppm, 10ppm では 10^3 オーダーに低下した。

レクトライトの Sr 吸着率は、初期 Sr 濃度 0.1-10ppm の範囲において 30%程度以下の値であり、分配係数も 28-49 程度であった。イライトの Sr 吸着率は、80-90%の範囲であり、分配係数は 5×10^2 - 9×10^2 の範囲であった。

2) 合成品の層状ケイ酸塩鉱物の吸着特性

合成膨潤性マイカは、すべてのケースで 98%以上の Sr 吸着率を示した。また、初期 Sr 濃度の増加に伴って吸着率も増加した。両合成膨潤性マイカの分配係数は、初期 Sr 濃度 0.01ppm では 10^4 を下回ったが、初期 Sr 濃度 0.1ppm 以上では 10^4 以上の値を示した。合成膨潤性マイカ B の初期 Sr 濃度 10ppm のときの分配係数は 10^5 であった。合成膨潤性マイカ A と B を比較するとわずかにではあるが合成膨潤性マイカ B の方が吸着率、分配係数ともに高い値を示した。

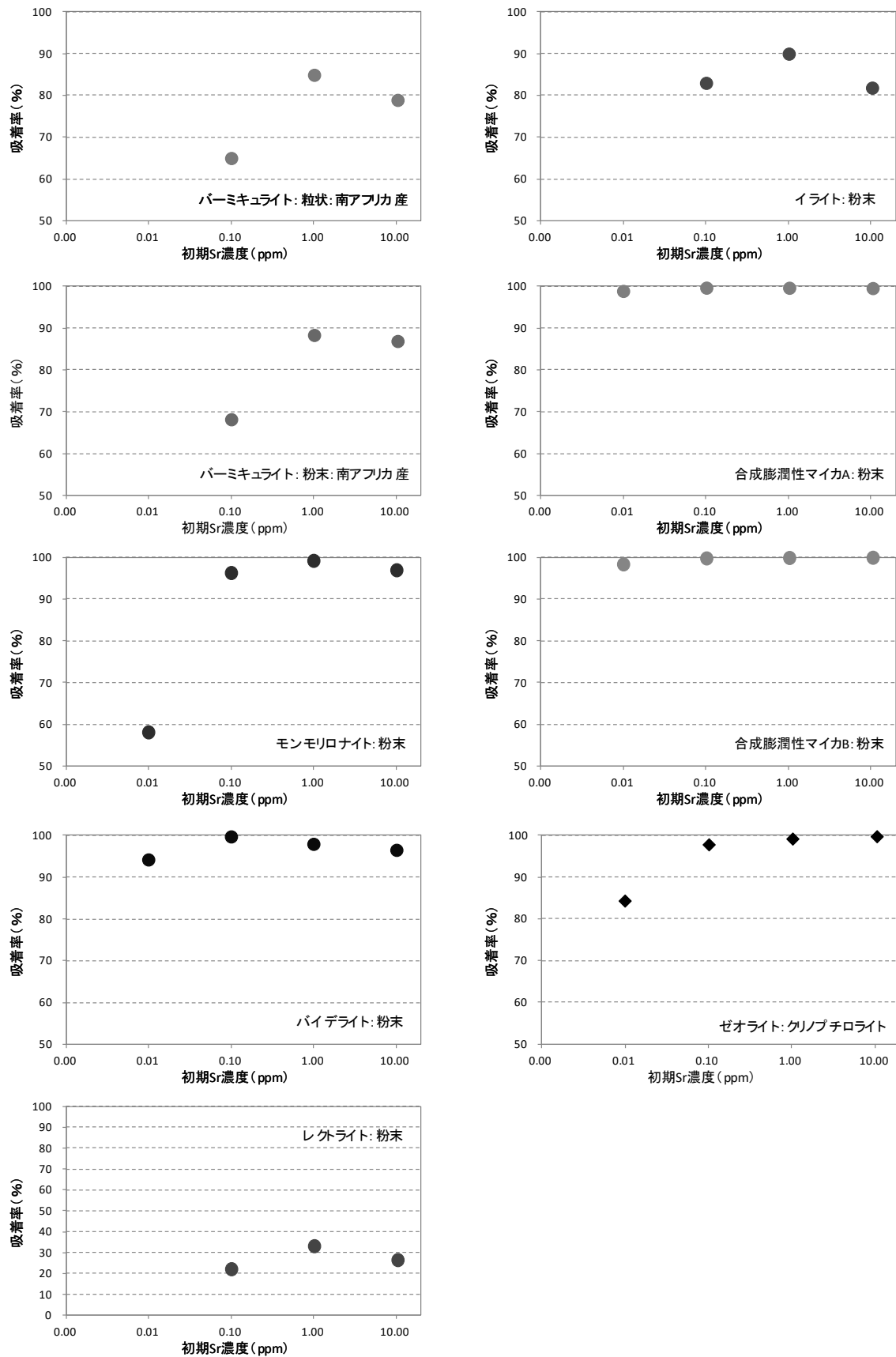


図 3.4.6 層状ケイ酸塩鉱物の Sr の吸着率

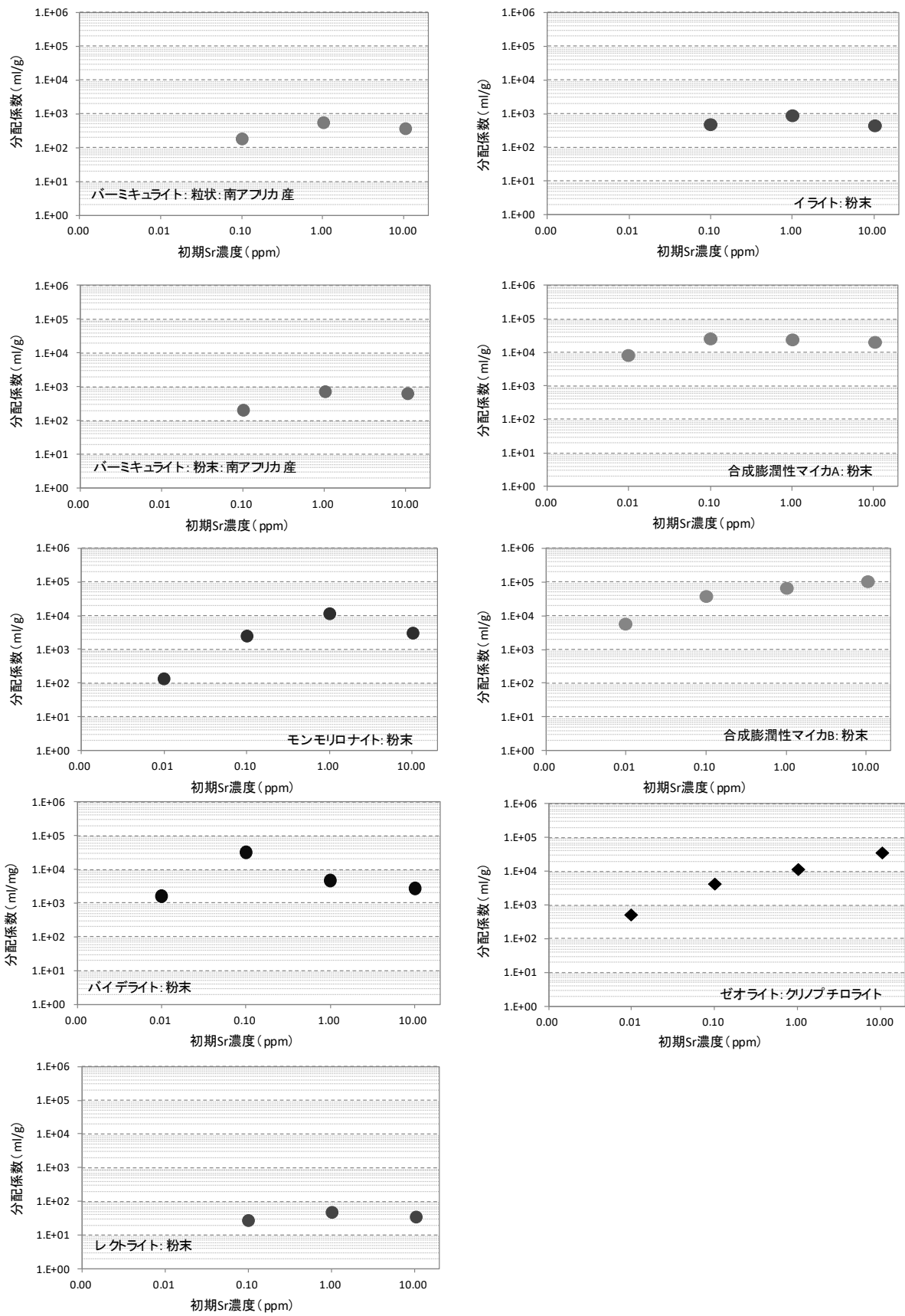


図 3.4.7 層状ケイ酸塩鉱物の Sr の分配係数 (K_d)

3) クリノプチロライトとその他の鉱物の吸着特性

クリノプチロライトの Sr 吸着率は、初期 Sr 濃度 0.01ppm で 84%であったが、初期 Sr 濃度 0.1ppm 以上では 97%以上の値を示した。分配係数は、初期 Sr 濃度の増加に伴い 5×10^2 から 4×10^4 程度まで増加した。

ブルーサイトとベーマイトは、ほとんどのケースで Sr を吸着しなかった。これは、先述のとおり両鉱物ともに陽イオン交換能を有していないためと考えられる。

4) 層状ケイ酸塩鉱物等の Sr の吸着特性のまとめ

天然産の層状ケイ酸塩鉱物の Sr 吸着率は、初期 Sr 濃度が低いと低く、初期 Sr 濃度 1ppm 以上で概ね 80%以上の吸着率を示した（レクトライトを除く）。一方、合成膨潤性マイカはいずれのケースでも 98%以上の吸着率を示し、ゼオライトの 1 種であるクリノプチロライトと同等以上の値を示した。以上より、今回調査した範囲において、層状ケイ酸塩鉱物を用いて水溶液に含まれる Sr を吸着・除去する際には、合成膨潤性マイカが有用であると考えられた。

3. 4. 5 まとめ

層状ケイ酸塩鉱物は、ゼオライトと同様に高い Cs 吸着特性を示し、溶液の Cs 濃度に応じて天然産と合成品を使い分けることが有用と考えられた。一方、合成膨潤性マイカは、幅広い濃

度範囲で高い Sr の吸着率を示すことが明らかとなった。

3. 4. 6 参考文献

- 1) 文部科学省 HP : 放射線モニタリング情報.
<http://radioactivity.mext.go.jp/ja/>
- 2) 東京電力 HP : 福島第一原子力発電所放射性滞留水の回収・処理の取組み。～水処理（放射能除去）の仕組み～。2011/10/29.
http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/images/handouts_111029_02-j.pdf
- 3) 岩井重久・大塩敏樹(1961) イオン交換による放射性廃液の処理. 日本原子力学会誌, **3**, 117-128.
- 4) 河添邦太郎・竹内雍(1963)吸着法による放射性廃棄物の処理. 生産研究, **15**, 107-111.
- 5) 横山信吾・中田弘太郎(2011) バーミキュライトによる放射性セシウムの吸着に関するレビュー. 粘土科学, **50**, 37-40.
- 6) 石原健彦・米本義之(1962) バーミキュライトによる放射性廃棄物の処理, 原子力工業, **8**, 53-56.
- 7) 横山信吾・中田弘太郎(2011) 層状ケイ酸塩鉱物等によるセシウムの吸着実験とその結果の一例. 第 55 回粘土科学討論会要旨集.

表 3.4.2 各種試料の Cs の吸着率と分配係数

ID	吸着材	粒径	水溶液			吸着材重量 m[g]	溶液量 V[ml]	振盪時間 [h]	溶液に添加したイオンの濃度					Cs吸着率 [%]	Kd(Cs)	Sr吸着率 [%]	Kd(Sr)	I吸着率 [%]	Kd(I)
			組成等	pH	透過 ○:有り ×:無し				Cs [ppm]	Sr [ppm]	I [ppm]								
001	バーミキュライト粒状 (南アフリカ産)		イオン交換水	5.8	×	0.300	30	24	0.01	0	0	96.8	3.0E+03						
002	バーミキュライト粒状 (南アフリカ産)		イオン交換水	5.6	×	0.300	30	24	0.1	0	0	96.0	2.4E+03						
003	バーミキュライト粒状 (南アフリカ産)		イオン交換水	5.6	×	0.300	30	24	1	0	0	88.4	7.6E+02						
004	バーミキュライト粒状 (南アフリカ産)		イオン交換水	5.5	×	0.300	30	24	10	0	0	92.4	1.2E+03						
005	バーミキュライト粉末 (南アフリカ産)		イオン交換水	5.8	×	0.300	30	24	0.01	0	0	99.2	1.3E+04						
006	バーミキュライト粉末 (南アフリカ産)		イオン交換水	5.5	×	0.300	30	24	0.1	0	0	99.5	2.0E+04						
007	バーミキュライト粉末 (南アフリカ産)		イオン交換水	5.8	×	0.300	30	24	1	0	0	95.6	2.2E+03						
008	バーミキュライト粉末 (南アフリカ産)		イオン交換水	5.5	×	0.300	30	24	10	0	0	91.0	1.0E+03						
009	バーミキュライト (福島産)		イオン交換水	5.5	×	0.300	30	24	0.1	0	0	97.1	3.3E+03						
010	バーミキュライト (福島産)		イオン交換水	5.8	×	0.300	30	24	1	0	0	93.1	1.3E+03						
011	バーミキュライト (福島産)		イオン交換水	5.5	×	0.300	30	24	10	0	0	93.1	1.4E+03						
012	膨潤性合成マイカA		イオン交換水	8.0	×	0.300	30	24	0.01	0	0	98.8	8.0E+03						
013	膨潤性合成マイカA		イオン交換水	8.0	×	0.300	30	24	0.1	0	0	98.3	5.9E+03						
014	膨潤性合成マイカA		イオン交換水	7.9	×	0.300	30	24	1	0	0	99.0	1.0E+04						
015	膨潤性合成マイカA		イオン交換水	7.9	×	0.300	30	24	10	0	0	99.5	1.9E+04						
016	膨潤性合成マイカA: 加熱処理500°C24h		イオン交換水	8.0	×	0.300	30	24	0.01	0	0	98.8	8.2E+03						
017	膨潤性合成マイカA: 加熱処理500°C24h		イオン交換水	8.0	×	0.300	30	24	0.1	0	0	98.9	8.7E+03						
018	膨潤性合成マイカA: 加熱処理500°C24h		イオン交換水	7.9	×	0.300	30	24	1	0	0	99.3	1.3E+04						
019	膨潤性合成マイカA: 加熱処理500°C24h		イオン交換水	7.9	×	0.300	30	24	10	0	0	99.6	2.7E+04						
020	膨潤性合成マイカB		イオン交換水	8.0	×	0.300	30	24	0.01	0	0	99.7	2.9E+04						
021	膨潤性合成マイカB		イオン交換水	8.0	×	0.300	30	24	0.1	0	0	99.8	4.2E+04						
022	膨潤性合成マイカB		イオン交換水	7.9	×	0.300	30	24	1	0	0	99.8	4.6E+04						
023	膨潤性合成マイカB		イオン交換水	7.9	×	0.300	30	24	10	0	0	99.6	2.4E+04						
024	レクトライト		イオン交換水	8.0	×	0.300	30	24	0.01	0	0	95.1	1.9E+03						
025	レクトライト		イオン交換水	8.0	×	0.300	30	24	0.1	0	0	81.6	4.4E+02						
026	レクトライト		イオン交換水	7.9	×	0.300	30	24	1	0	0	38.9	6.4E+01						
027	レクトライト		イオン交換水	7.9	×	0.300	30	24	10	0	0	12.4	1.4E+01						
028	モンモリロナイト		イオン交換水	5.8	×	0.300	30	24	0.01	0	0	98.8	7.9E+03						
029	モンモリロナイト		イオン交換水	5.6	×	0.300	30	24	0.1	0	0	99.2	1.2E+04						
030	モンモリロナイト		イオン交換水	5.6	×	0.300	30	24	1	0	0	98.9	9.1E+03						
031	モンモリロナイト		イオン交換水	5.5	×	0.300	30	24	10	0	0	97.5	3.8E+03						
032	バイデライト		イオン交換水	5.8	×	0.300	30	24	0.01	0	0	99.6	2.2E+04						
033	バイデライト		イオン交換水	5.6	×	0.300	30	24	0.1	0	0	98.7	7.5E+03						
034	バイデライト		イオン交換水	5.6	×	0.300	30	24	1	0	0	96.4	2.7E+03						
035	バイデライト		イオン交換水	5.5	×	0.300	30	24	10	0	0	89.4	8.4E+02						
036	イライト		イオン交換水	5.8	×	0.300	30	24	0.01	0	0	97.8	4.5E+03						
037	イライト		イオン交換水	5.7	×	0.300	30	24	0.1	0	0	99.5	1.9E+04						
038	イライト		イオン交換水	5.6	×	0.300	30	24	1	0	0	98.8	8.4E+03						
039	イライト		イオン交換水	5.6	×	0.300	30	24	11	0	0	87.1	6.8E+02						
040	クリノプチロライト		イオン交換水	5.8	×	0.300	30	24	0.01	0	0	97.8	4.4E+03						
041	クリノプチロライト		イオン交換水	5.5	×	0.300	30	24	0.1	0	0	99.4	1.7E+04						
042	クリノプチロライト		イオン交換水	5.8	×	0.300	30	24	1	0	0	99.7	3.3E+04						
043	クリノプチロライト		イオン交換水	5.5	×	0.300	30	24	10	0	0	99.9	9.3E+04						
044	ブルーサイト		イオン交換水	8.0	×	0.300	30	24	0.01	0	0	0.9	8.6E-01						
045	ブルーサイト		イオン交換水	8.0	×	0.300	30	24	0.1	0	0	10.6	1.2E+01						
046	ブルーサイト		イオン交換水	7.9	×	0.300	30	24	1	0	0	N.D.	N.D.						
047	ブルーサイト		イオン交換水	7.9	×	0.300	30	24	10	0	0	N.D.	N.D.						
048	ペーマイト		イオン交換水	8.0	×	0.300	30	24	0.01	0	0	N.D.	N.D.						
049	ペーマイト		イオン交換水	8.0	×	0.300	30	24	0.1	0	0	N.D.	N.D.						
050	ペーマイト		イオン交換水	7.9	×	0.300	30	24	1	0	0	N.D.	N.D.						
051	ペーマイト		イオン交換水	7.9	×	0.300	30	24	10	0	0	N.D.	N.D.						

N.D : Cs の吸着が認められないことを示す。

表 3.4.3 各種試料の Sr の吸着率と分配係数

ID	吸着材	粒径	水溶液			吸着材 重量 [mg]	溶液量 V[mL]	振盪 時間 [h]	溶液に添加したイオンの濃度				Cs吸着率 [%]	Kd(Cs)	Sr吸着率 [%]	Kd(Sr)	I吸着率 [%]	Kd(I)
			組成等	pH	濾過 ○:有り ×:無し				Cs [ppm]	Sr [ppm]	I [ppm]							
001	バーミキュライト粒状 (南アフリカ産)		イオン交換水	6.0	×	0.300	30	24	0	0.1	0			65.0	1.9E+02			
002	バーミキュライト粒状 (南アフリカ産)		イオン交換水	5.8	×	0.300	30	24	0	1	0			84.9	5.6E+02			
003	バーミキュライト粒状 (南アフリカ産)		イオン交換水	5.9	×	0.300	30	24	0	10	0			78.9	3.7E+02			
004	バーミキュライト粉末 (南アフリカ産)		イオン交換水	6.0	×	0.300	30	24	0	0.1	0			68.2	2.1E+02			
005	バーミキュライト粉末 (南アフリカ産)		イオン交換水	5.8	×	0.300	30	24	0	1	0			88.3	7.6E+02			
006	バーミキュライト粉末 (南アフリカ産)		イオン交換水	5.9	×	0.300	30	24	0	10	0			86.9	6.6E+02			
007	膨潤性合成マイカA		イオン交換水	6.0	×	0.300	30	24	0	0.01	0			98.8	8.6E+03			
008	膨潤性合成マイカA		イオン交換水	6.0	×	0.300	30	24	0	0.1	0			99.6	2.7E+04			
009	膨潤性合成マイカA		イオン交換水	5.8	×	0.300	30	24	0	1	0			99.6	2.5E+04			
010	膨潤性合成マイカA		イオン交換水	5.9	×	0.300	30	24	0	10	0			99.5	2.1E+04			
011	膨潤性合成マイカB		イオン交換水	6.0	×	0.300	30	24	0	0.01	0			98.3	5.8E+03			
012	膨潤性合成マイカB		イオン交換水	6.0	×	0.300	30	24	0	0.1	0			99.7	3.8E+04			
013	膨潤性合成マイカB		イオン交換水	5.8	×	0.300	30	24	0	1	0			99.9	6.7E+04			
014	膨潤性合成マイカB		イオン交換水	5.9	×	0.300	30	24	0	10	0			99.9	1.1E+05			
015	レクトライト		イオン交換水	6.0	×	0.300	30	24	0	0.1	0			22.1	2.8E+01			
016	レクトライト		イオン交換水	5.8	×	0.300	30	24	0	1	0			33.1	4.9E+01			
017	レクトライト		イオン交換水	5.9	×	0.300	30	24	0	10	0			26.5	3.6E+01			
018	モンモリロナイト		イオン交換水	5.8	×	0.300	30	24	0	0.01	0			58.1	1.4E+02			
019	モンモリロナイト		イオン交換水	5.9	×	0.300	30	24	0	0.1	0			96.3	2.6E+03			
020	モンモリロナイト		イオン交換水	5.9	×	0.300	30	24	0	1	0			99.2	1.2E+04			
021	モンモリロナイト		イオン交換水	5.8	×	0.300	30	24	0	10	0			96.9	3.1E+03			
022	バイデライト		イオン交換水	5.8	×	0.300	30	24	0	0.01	0			94.2	1.6E+03			
023	バイデライト		イオン交換水	5.9	×	0.300	30	24	0	0.1	0			99.7	3.2E+04			
024	バイデライト		イオン交換水	5.9	×	0.300	30	24	0	1	0			97.9	4.7E+03			
025	バイデライト		イオン交換水	5.8	×	0.300	30	24	0	10	0			96.5	2.7E+03			
026	イライト		イオン交換水	5.7	×	0.300	30	24	0	0.1	0			83.0	4.9E+02			
027	イライト		イオン交換水	5.7	×	0.300	30	24	0	1	0			89.9	8.9E+02			
028	イライト		イオン交換水	5.6	×	0.300	30	24	0	10	0			81.8	4.5E+02			
029	クリノプテロライト		イオン交換水	6.0	×	0.300	30	24	0	0.01	0			84.3	5.4E+02			
030	クリノプテロライト		イオン交換水	6.0	×	0.300	30	24	0	0.1	0			97.8	4.4E+03			
031	クリノプテロライト		イオン交換水	5.8	×	0.300	30	24	0	1	0			99.2	1.2E+04			
032	クリノプテロライト		イオン交換水	5.9	×	0.300	30	24	0	10	0			99.7	3.7E+04			
033	ブルーサイト		イオン交換水	5.8	×	0.300	30	24	0	0.01	0			N.D	N.D			
034	ブルーサイト		イオン交換水	5.9	×	0.300	30	24	0	0.1	0			3.0	3.1E+00			
035	ブルーサイト		イオン交換水	5.9	×	0.300	30	24	0	1	0			3.3	3.4E+00			
036	ブルーサイト		イオン交換水	5.8	×	0.300	30	24	0	10	0			N.D	N.D			
037	ペーサイト		イオン交換水	5.8	×	0.300	30	24	0	0.01	0			N.D	N.D			
038	ペーサイト		イオン交換水	5.9	×	0.300	30	24	0	0.1	0			N.D	N.D			
039	ペーサイト		イオン交換水	5.9	×	0.300	30	24	0	1	0			1.3	1.4E+00			
040	ペーサイト		イオン交換水	5.8	×	0.300	30	24	0	10	0			1.9	2.0E+00			

N.D: Sr の吸着が認められないことを示す。

3. 5 各種ゼオライトによる Cs⁺・Sr²⁺ イオン除去能の評価

3. 5. 1 概要

本研究では合成ゼオライト、天然クリノプチロライト及び、天然モルデナイトを利用した Cs⁺と Sr²⁺の回収・除去技術を実現するべく、カチオン種の異なるゼオライトを作製し、Cs⁺と Sr²⁺の吸着基礎データの収集を行った。カチオン種の異なる各種ゼオライトはイオン交換法と焼成法により作製した。また得られたゼオライトに対して、純水と 0.6 M 塩化ナトリウム水溶液中における Cs⁺と Sr²⁺の吸着試験を行った。その結果、カチオン種の異なる各種ゼオライトが作製でき、それらの Cs⁺吸着と Sr²⁺吸着の基礎データを 300 点以上収集することができた。これらの基礎データからトンネル構造を持つゼオライト種であるモルデナイト系及び、クリノプチロライト系のゼオライトが Cs⁺回収材として適していることが明らかになった。また低濃度域では H⁺型と Na⁺型ゼオライトが、高濃度域では Na⁺型ゼオライトが高い Cs⁺回収能を有することが明らかになった。一方、Sr²⁺回収材として適したゼオライト種は、Cs⁺回収材とは異なり、かご型構造を持つゼオライト A やゼオライト X が適していることが明らかになった。本検討により放射性セシウムや放射性ストロンチウムを含有する農地土壌等のフィールド検証に使用する適材適所のゼオライト種の絞り込みに成功した。

3. 5. 2 背景・目的

ゼオライトは含水多孔質アルミノケイ酸塩である。その細孔を利用した陽イオン交換能と吸着能を有する。現在稼動している高汚染水の処理システムにも組み込まれている。また国内

で豊富に産出し、粒状物質としてカラム吸着分離に使用できることから、高い Cs⁺回収能を有する不溶性フェロシアン化物やヘテロポリ酸塩と比較して現場でそのまま使用するには優れている¹⁾。また通常の低レベル放射性廃棄物の処分法であるセメント固化にも適用可能な材料でもある。

金沢工業大学 生活環境研究所では、ゼオライトを用いた環境浄化に関する研究を従来から行ってきており、ゼオライトの作製と評価に関する確かな技術を有している²⁻⁶⁾。そこで本プロジェクトでは、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・除去技術等の開発の内、各種ゼオライトの放射性物質（セシウム、ストロンチウム）に対する基礎データの収集と評価を担当した。ゼオライトは、天然鉱物(天然ゼオライト)として 40 種類以上、合成ゼオライトとして 150 種類以上知られている⁷⁾。放射性物質の回収材料として用いる場合には、これらのゼオライトから放射性物質に対して高い選択性を持つゼオライト種の選定が必要となる。本研究ではセシウムとストロンチウムのイオン直径より大きく、大量に手に入る市販の天然及び、合成ゼオライトを選定し、それらを用いた Cs⁺と Sr²⁺の吸着試験を実施した。またゼオライト細孔中には様々なカチオン種を置換することができ、その置換するカチオン種によって、放射性物質の除去性能が異なることが予想される。そのためカチオン種の異なるゼオライトをイオン交換法と焼成法により作製し、Cs⁺に対する除去性能の向上に関する検討も行った。

3. 5. 3 試験方法

(1) 試料

本研究で使用するゼオライトは、一般式 $xM_2O \cdot yAl_2O_3 \cdot zSiO_2 \cdot nH_2O$ (M: ナトリウム、

カリウム、カルシウム、マグネシウム等の金属陽イオン)で表され、結晶性の含水アルミノケイ酸塩と広義に定義され、結晶中にマイクロ細孔を持つことを特徴とし、その細孔を利用した吸着能及び陽イオン交換能を有する⁸⁾。放射性セシウムと放射性ストロンチウムは主に細孔を利用した陽イオン交換反応によって回収することができる。

図 3.5.1 に本研究で用いた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及び、合成ゼオライト種であるゼオライト A とゼオライト X の骨格構造、化学組成式、最大孔径及び理論陽イオン交換容量(CEC)を示す^{2,3)}。モルデナイトとクリノプチロライトは、トンネル状構造を有し、Si/Al モル比が 5 と大きい。構造式から求めた理論 CEC は 2.6 meq/g であり、細孔径は多種天然ゼオライトと比較して大きい。ゼオライト A とゼオライト X は、かご型構造を有するゼオライトである。ゼオライト A は理論 CEC が 7.0 meq/g とゼオライト中で最も高い CEC を持つ。

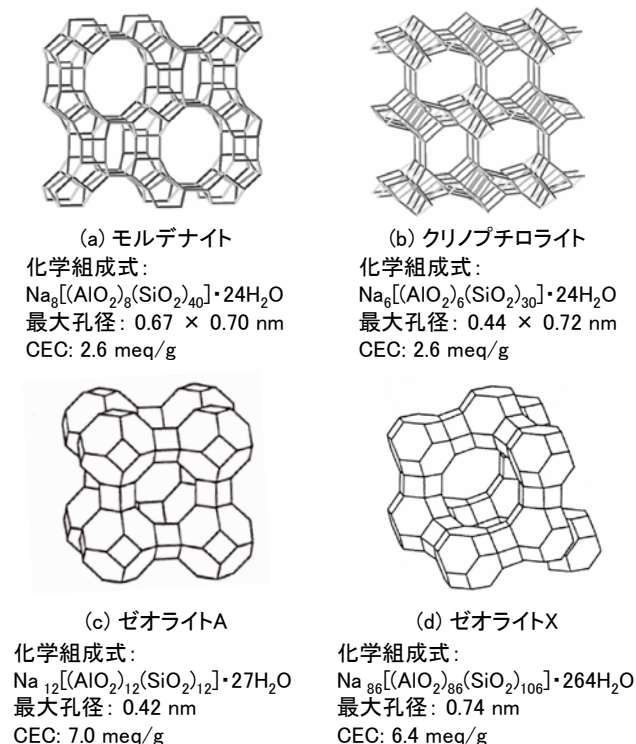


図 3.5.1 本試験で用いたゼオライトの骨格構造、化学組成式、最大孔径及び、理論 CEC。

ゼオライト X は最大孔径が 0.74 nm と多種ゼオライトと比較して大きい細孔径を持つ。

図 3.5.2 にこれらのゼオライトの走査型電子顕微鏡写真(SEM 像)を示す^{2,3)}。一般的に天然鉱物中のモルデナイトは繊維状、クリノプチロライトは板状であり、ゼオライト A は立方体、ゼオライト X は多面体である。

本研究では合成ゼオライトとして WAKO 製のゼオライト A、ゼオライト X、合成モルデナイトを用い、天然ゼオライトとして秋田県二ツ井産、北海道仁木産の天然クリノプチロライト、島根県大田産の天然モルデナイトを用いた。

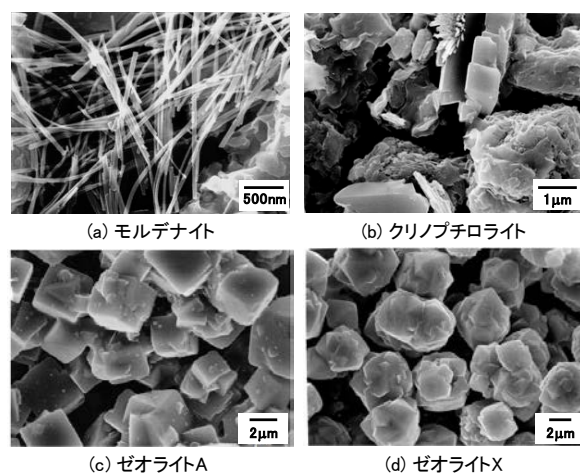


図 3.5.2 本試験で用いたゼオライトの SEM 像。

カチオン種の異なるゼオライトは以下の方法で作製した。Na⁺型、K⁺型及び、NH₄⁺型はゼオライト 10 g に対して 1.0 mol/L の塩化ナトリウム水溶液(Na⁺型)、塩化カリウム水溶液(K⁺型)または塩化アンモニウム水溶液(NH₄⁺型)と 3 回接触させることにより作製した(イオン交換法)。H⁺型ゼオライトはイオン交換法で得られた NH₄⁺型ゼオライトを 450°C で 3 時間焼成することにより作製した(焼成法)。

(2) 吸着試験

吸着試験には 200 mesh 以下の粉末状ゼオライト(Na⁺型)を用いた。各試料 0.3 g と純水または 0.6 M 塩化ナトリウムを含む 1~2000 mg/L 塩

化セシウム水溶液または塩化ストロンチウム水溶液30 mL (いずれも非放射性物質を使用)を室温で24時間、横揺れ振とう器を用いて80 rpmで固液接触させることにより行った (固液比は各機関共通の条件)。接触後は0.45 μmのシリンジフィルターを用いてろ過分離した。Cs⁺濃度は原子吸光分光光度計(AAS)または誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)で測定した。Sr²⁺濃度は誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP-AES)で測定した。なお、吸着率は式(1)、分配係数は式(2)より算出した。

$$\text{吸着率 (\%)} = (C_0 - C) / C_0 \times 100 \quad \dots \text{式(1)}$$

(C₀ = 初期濃度(吸着前の濃度), C = 平衡濃度 (吸着後の濃度))

$$\text{分配係数 (K}_a\text{)} = (C_0 - C) / C_0 \times V / m \dots \text{式(2)}$$

(C₀ = 初期濃度, C = 平衡濃度, V = 水溶液の量(mL), m = 吸着材の量(g))

3. 5. 4 結果

(1) 各種ゼオライトによるCs⁺吸着

図 3.5.3 と図 3.5.4 に純水及び、高塩濃度を想定した 0.6 M 塩化ナトリウム水溶液中における各種ゼオライト (ゼオライト A, ゼオライト X, 合成モルデナイト, 天然クリノプチロライト (秋田県二ツ井産), 天然モルデナイト (島根県大田産) の Cs⁺吸着率を示す^{9,10}。純水中における Cs⁺吸着率は、天然モルデナイトが高濃度域で低い Cs⁺吸着率を示すものの、それ以外の点では合成モルデナイト, 天然モルデナイト及び天然クリノプチロライトがゼオライト A やゼオライト X と比較して高い Cs⁺吸着率を示した (図 3.5.3)。塩化ナトリウム水溶液中における Cs⁺吸着率は、純水中と比較して共存イオン種として Na⁺が豊富に存在するため、いずれのゼオライトも Cs⁺吸着率が減少した。しかし合成モルデナイト, 天然モルデナイト及び天然クリ

ノプチロライトは、ゼオライト A やゼオライト X と比較して減少率が少なかった(図 3.5.4)。

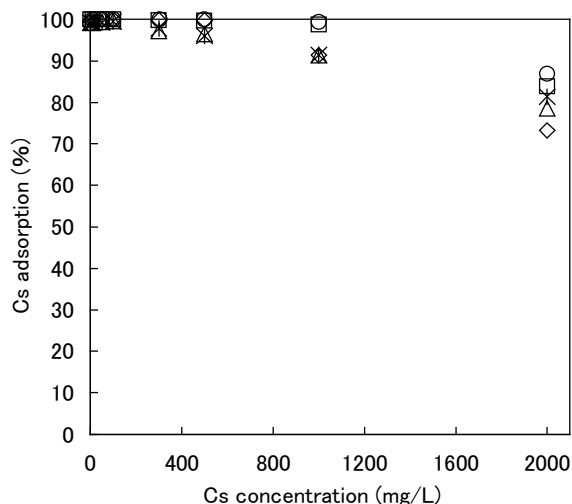


図 3.5.3 純水中における各種ゼオライトの Cs⁺吸着率 ○: 合成モルデナイト, □: 天然クリノプチロライト, ◇: 天然モルデナイト, △: ゼオライト A, *: ゼオライト X^{9,10}。

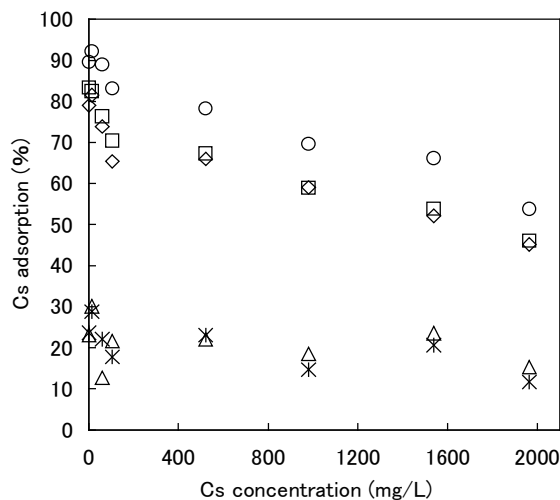


図 3.5.4 0.6 M 塩化ナトリウム水溶液中における各種ゼオライトの Cs⁺吸着率 ○: 合成モルデナイト, □: 天然クリノプチロライト, ◇: 天然モルデナイト, △: ゼオライト A, *: ゼオライト X^{9,10}。

Cs⁺選択性の序列は合成モルデナイト>天然クリノプチロライト, 天然モルデナイト>>ゼオライトA, ゼオライトXであった。クリノプチロライトやモルデナイトは, Si/Alモル比が5と大きくトンネル状構造を有し, Cs⁺はトンネル状構造の孔路内に選択的に吸着すると考えられ

る(図3.5.1(a),(b)). このようにモルデナイトやクリノプチロライトはCs⁺に対して高選択性を有することが明らかになった. また特にモルデナイト純度の高い合成モルデナイトが高い回収能力を有することが明らかになった. これらの結果は過去の研究報告とも良く一致し, このほかにトンネル構造を持つフェリエライトやちょうちん状構造を持つチャバサイトが高いCs⁺選択性を持つことが明らかにされている¹⁾.

図3.5.5に純水中におけるカチオン種の異なる天然クリノプチロライト(Na⁺型, K⁺型, NH₄⁺型, H⁺型, 未処理試料(blank))のCs⁺分配係数を示す¹⁾. 試料として秋田県ニツ井産天然クリノプチロライトを用いた. Na⁺型, K⁺型, NH₄⁺型はイオン交換法により作製し, H⁺型はNH₄⁺型を450°Cで3時間焼成することにより作製した. なお粉末X線回折(XRD)結果から, いずれのカチオン種の試料においてもクリノプチロライト構造を保持していることを確認した.

100 mg/L以下の濃度ではH⁺型とNa⁺型が処理前と比較して高いCs⁺分配係数を示し, 300 mg/L以上ではNa⁺型が高いCs⁺分配係数を示した. またNH₄⁺型とK⁺型はいずれの濃度においても低いCs⁺分配係数を示した. これらの結果はCs⁺のイオン直径(0.18 nm)に近いイオン種(K⁺: 0.18 nm, NH₄⁺: 0.16 nm)ほど, Cs⁺とイオン交換しにくいことを示しており, H⁺型とNa⁺型(0.12 nm)などのイオン直径の小さいイオン種ほどCs⁺回収能が高いことが明らかになった(Cs⁺選択性の順序(低濃度域): H⁺, Na⁺ > NH₄⁺ > K⁺). しかしH⁺型ではXRDでは認められない程度のクリノプチロライト構造の焼成による破壊が起こるため, 高濃度ではCs⁺分配係数が減少したと考えられる(Cs⁺選択性の順序(高濃度域): Na⁺ > NH₄⁺ > K⁺ > H⁺). なお未処理の天然クリノプチロライト中のカチオンは主にNa⁺であるため, Na⁺型に次いで高いCs⁺選択性を示したと考えられる.

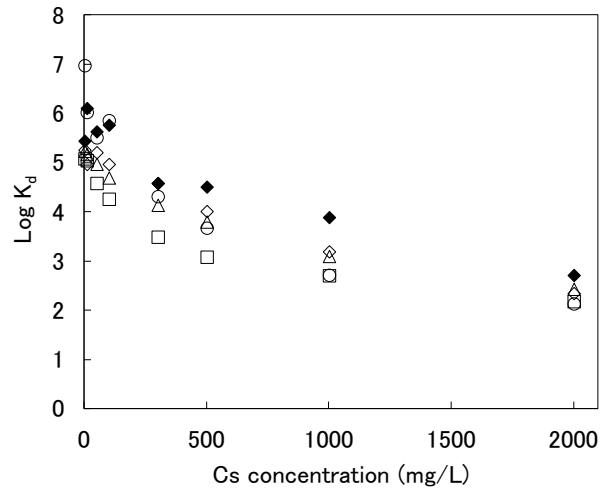


図 3.5.5 カチオン種の異なる天然クリノプチロライト(秋田県ニツ井産)のCs⁺分配係数¹⁾
◆: Na⁺, ○: H⁺, □: K⁺, △: NH₄⁺, ◇: 未処理.

以上から, 低濃度域ではH⁺型とNa⁺型クリノプチロライトが, 高濃度域ではNa⁺型クリノプチロライトがCs⁺回収に優れることが明らかになった. なお, 天然モルデナイト(島根県大田産)においても, ほぼ同様な傾向が見られた(図3.5.6).

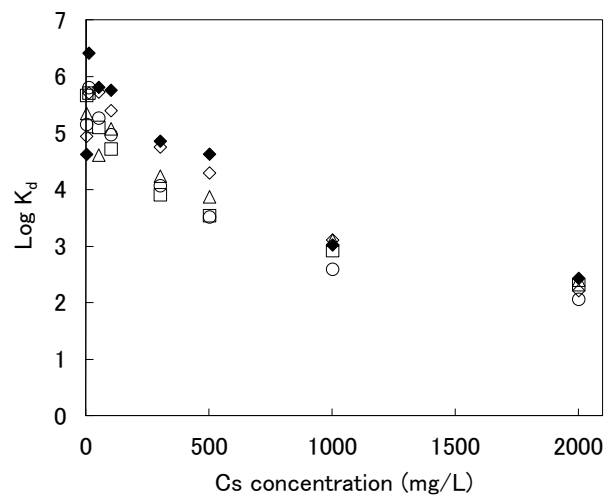


図 3.5.6 カチオン種の異なる天然モルデナイト(島根県大田産)のCs⁺分配係数
◆: Na⁺, ○: H⁺, □: K⁺, △: NH₄⁺, ◇: 未処理.

(2) 各種ゼオライトによるSr²⁺吸着

図3.5.7と図3.5.8に純水及び, 高塩濃度を想定した0.6 M 塩化ナトリウム水溶液中における各種ゼオライト(ゼオライトA, ゼオライト

X, 合成モルデナイト, 天然クリノプチロライトA (秋田県二ツ井産), 天然クリノプチロライトB (北海道仁木産) 及び, 天然モルデナイト (島根県大田産) のSr²⁺吸着率を示す. 純水中におけるSr²⁺吸着率は, 低濃度域ではいずれのゼオライトも高い値を示すが, 高濃度域ではモルデナイト系及び, クリノプチロライト系ゼオライトにおいて大きな減少が見られた(図3.5.7).

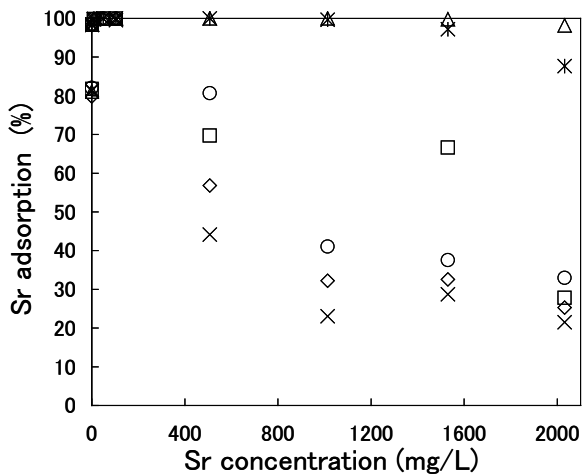


図 3.5.7 純水中における各種ゼオライトの Sr²⁺吸着率 ○: 合成モルデナイト, □: 天然クリノプチロライト A, ×: 天然クリノプチロライト B, ◇: 天然モルデナイト, △: ゼオライト A, *: ゼオライト X.

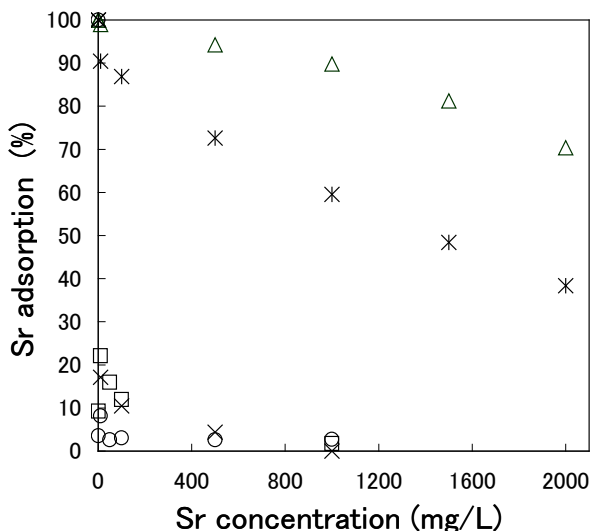


図 3.5.8 0.6 M 塩化ナトリウム水溶液中における各種ゼオライトの Sr²⁺吸着率 ○: 合成モルデナイト, □: 天然クリノプチロライト, ×: 天然クリノプチロライト B, ◇: 天然モルデナイト, △: ゼオライト A, *: ゼオライト X.

これらの差異は, 共存イオンとしてNa⁺が存在する塩化ナトリウム水溶液中ではより顕著に見られ, ゼオライトA及び, ゼオライトXが高い選択性を示すことが明らかになった(図3.5.8).

このように各種ゼオライトのSr²⁺選択性の序列は, Cs⁺選択性の序列とは全く逆となり, かご型構造を有するゼオライトAやゼオライトX (図3.5.1(c),(d)) がSr²⁺回収に優れることが明らかになった (特にゼオライトAのSr²⁺選択性が高い). これらの結果は過去の研究報告とも良く一致する^{1, 5, 12)}.

3. 5. 5 まとめ

本研究によりカチオン種の異なる各種ゼオライトが作製でき, それらのセシウム吸着とストロンチウム吸着の基礎データを300点以上収集することができた. その結果からトンネル構造を持つゼオライト種であるモルデナイト系及びクリノプチロライト系のゼオライトが Cs⁺回収材として適していることが明らかになった. また低濃度域では H⁺型と Na⁺型ゼオライトが, 高濃度域では Na⁺型ゼオライトが高い Cs⁺回収能を有することが明らかになった.

Sr²⁺回収材として適したゼオライト種は, Cs⁺回収材とは異なり, かご型構造を持つゼオライトAやゼオライトXが適していることが明らかになった.

本研究の実施により農地土壌等のフィールド検証に使用する適材適所のゼオライト種の絞り込みに成功した.

3. 5. 6 参考文献

- 1) 三村均・佐藤修彰・桐島陽 (2011) ゼオライトによる放射性核種の選択的分離・固化, 日本イオン交換学会誌, 22, 96-108.
- 2) Watanabe, Y., Yamada, H., kokusen, H., Tanaka,

- J., Moriyoshi, Y. and Komatsu, Y. (2003) Ion exchange behavior of natural zeolites in distilled water, hydrochloric acid, and ammonium chloride solution, *Sep. Sci. Technol.*, 38,1519-1532.
- 3) Watanabe, Y., Yamada, H., Tanaka, J., Komatsu, Y. and Moriyoshi, Y. (2004) The adsorption of ammonium ions on synthetic zeolites: ammonium ion exchange of synthetic zeolites: the effect of their open-window sizes, pore structures, and cation exchange capacities, *Sep. Sci. Technol.*, 39, 2091-2104.
- 4) Watanabe, Y., Ikoma, T., Yamada, H., Suetsugu, Y., Komatsu, Y., Moriyoshi, Y., Stevens G.W. and Tanaka, J. (2009) Novel long-term immobilization method for radioactive iodine-129 using zeolite/apatite composite sintered body, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 1, 1579-1584.
- 5) Watanabe, Y., Miwa, Y., Ikoma, T., Yamada, H., Suetsugu, Y., Tanaka, J., Moriyoshi Y. and Komatsu, Y., (2010) Long-term immobilization of strontium ions using zeolite A / calcium phosphate nanocomposites, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 118, 1044-1049.
- 6) 渡辺雄二郎・旅直之・藤永薫・大嶋俊一，山田裕久・生駒俊之・田中順三・守吉佑介・小松優 (2010) アルカリ水熱処理による石炭飛灰からの NaP1 型ゼオライトの合成とその環境浄化材料としての応用，無機マテリアル学会誌，17，108-116.
- 7) 守吉佑介 (2008) 無機材料必須 300, pp.182-183. 三共出版，東京.
- 8) 富永博夫(1987) ゼオライトの科学と応用，講談社サイエンティフィク，232 頁.
- 9) 渡辺雄二郎・村松雅士・三橋長治・鈴木憲子・山田裕久・田中順三・小松優 (2011) 各種ゼオライトによる水溶液中のセシウムイオンの回収と長期安定性評価，2011 年日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会 講演要旨集，45.
- 10) 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「地球環境の科学」テキスト，pp. 49-59.
- 11) 村松雅士・長沖亮二・渡辺雄二郎・鈴木憲子・山田裕久・田中順三・小松優 (2011) 天然ゼオライトによるセシウムイオンの回収と成形体作製に関する基礎検討，2011 年日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会 講演要旨集，76.
- 12) Breck, D.W. (1974) *Zeolite Molecular Sieves*, pp.538-543. John Wiley & Sons, Inc, New York.

3. 6 粘土鉱物改変物による Cs⁺イオン除去性能の評価

3. 6. 1 概要

天然の粘土鉱物の特定の種は、セシウムイオンを強固に吸着することが知られている。しかし、その吸着メカニズムの詳細はわかっていない。また、その粘土鉱物のエッジ部分のみが吸着に有効であることから、その吸着量についても十分ではないと考えられる。従って、天然の粘土鉱物よりも、セシウム吸着力が強く、かつ、吸着容量の大きな粘土鉱物の開発を目指した。更に、セシウムイオンの粘土鉱物における吸着機構について考察した。その結果、天然の粘土鉱物に比べ、吸着能力の高い粘土鉱物改変物を見出した。具体的には、天然雲母（フロゴパイト）の層間カチオンを交換するという改変を行い、大幅なセシウムイオン吸着量の増加を確認した。XRD 測定などにより、半定量的に層間カチオンの交換状態を観察し、層間カチオンの交換量とセシウム吸着能の間に強い相関があることを明らかとした。

3. 6. 2 背景・目的

現在、放射性セシウムの除去剤としては、ゼオライト、プルシアンブルーなどが用いられている。しかし、それぞれ、低濃度のセシウムイオンの吸着力、その後の取り扱いの難しさなどの問題を有している。一方、自然界において、セシウムイオンは粘土鉱物に強く固定化されていることが知られている¹⁻⁴⁾。また、一度取り込まれたセシウムイオンは殆ど溶出ししない。これらの事実から、微量のセシウムイオンを除去する材料として粘土鉱物が有用であると予想される。しかし、粘土鉱物によるセシウムイオンの吸着は、その端面でしか起きないとされ¹⁻⁴⁾、天

然の粘土鉱物ではその本来の性能を十分に発揮していないと考えられる。

セシウムイオンの吸着については、粘土鉱物の端面が特殊な役割を果たしているのではないかと推測されている。端面がほつれたサイトが重要であるという主張である。層間の積層力は、層間に存在するイオン種に大きく左右される。従って、層間のイオン種を様々に変えることで、セシウムイオンの吸着に大きな効果を及ぼすことが期待される。また、セシウムイオン吸着の詳細なメカニズムは一部報告され始めているものの、必ずしも明らかではない^{3,4)}。

本研究では、粘土鉱物の改変、特に層間イオンの交換により改変を試み、有効なセシウムイオン吸着剤の開発を目指す。しかし、有望な粘土鉱物であるフロゴパイトにおいては、その層間イオンの交換は容易ではない。従前より、テトラフェニルホウ酸ナトリウム(NaTPB)を用いると層間イオンの交換が可能ことがわかっているが^{5,6)}、試薬価格が高い上に、長い処理時間を要する。より安価に高効率な層間イオン交換法の開発が望まれている。

3. 6. 3 試験方法

・実験手順

粘土鉱物としては、主に、もともとセシウムイオン吸着力が強いことが知られているフロゴパイト($\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)、および、セリサイト($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)を用いた。粘土鉱物の改変方法としては、小粒径化、酸による処理、層間イオンの交換などにより行った。フロゴパイトの層間イオンは主にカリウムイオンであるが、カリウムイオンを、ナトリウムイオン、バリウムイオンなどに交換した。このようにして得られた粘土鉱物改変物を XRD などにより解析した。

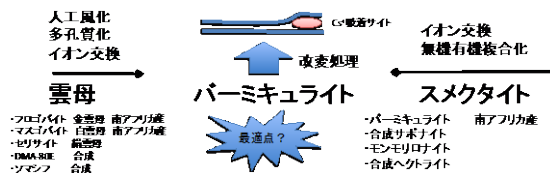


図 3.6.1 各種粘土鉱物の改変

セシウムイオン吸着実験については、以下の手順により行った。

1. 塩化セシウム標準液（関東化学 1000ppm）を希釈して、例えば、10, 1, 0.1ppm 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 30 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 μm シリンジフィルターで濾過した。
4. 原子吸光分析により濃度測定を行った。

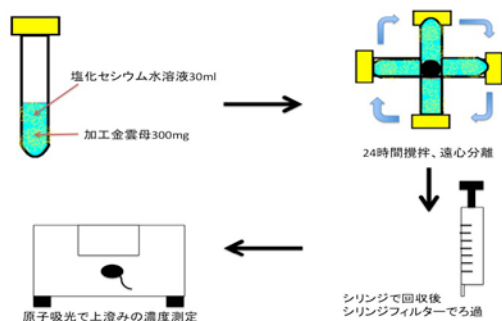


図 3.6.2 バッチ式吸着実験方法

3.6.4 結果

フロゴパイトの改変方法としては、1)小粒径化、2)酸による処理、3)層間イオンの交換などを行ったが、小粒径化、酸による処理の効果は小さく、層間イオンの交換では顕著な効果が得られた。従って、1,2)については簡潔に述べ、3) 層間イオンの交換による効果について詳細に記す。

3.6.4.1 粘土鉱物の改変

小粒径化については、超音波照射(3 時間)による効果について検討した。光学顕微鏡による観察によると、加工前は見かけ粒径 30 μm 程度であったが、加工後は見かけ粒径 15 μm ほどになった。塩化セシウム水溶液(10ppm)を用いた吸着実験を行ったところ、未処理のものの吸着率は 40%であったが、超音波処理後では 50%と向上した。超音波処理後でも吸着能力は十分ではないが、超音波による小粒径化処理には一定程度の効果があるものと判断された。

酸による処理は、1N 塩酸(24 時間)により行った。塩化セシウム水溶液(10ppm)を用いた吸着実験を行ったところ、吸着率は 52%であった。酸処理条件をさらに検討する必要はあるが、塩酸による処理は一定の効果があることがわかった。酸処理後は XRD ピーク強度が大きく低下したことから、フロゴパイトの層構造が壊れたことによる効果が表れたものと考えられる。

フロゴパイト層間イオンの交換は、塩化バリウム、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化アンモニウム、塩化カルシウム、テトラフェニルホウ酸ナトリウム (NaTPB)を用いて行った。各試薬の飽和水溶液を用いて、90 分間ミキサー混合処理を行い、XRD によって解析を行った。

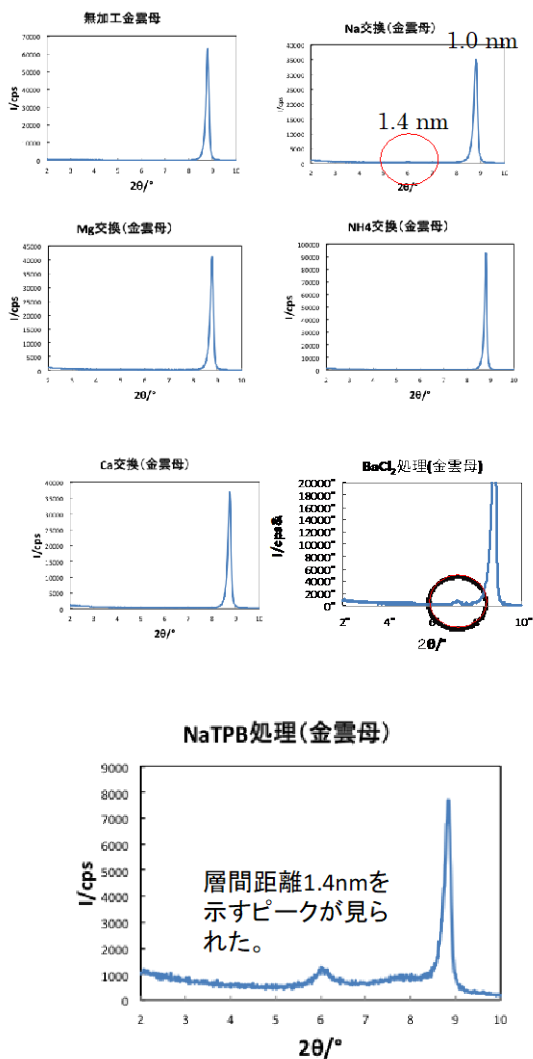


図 3. 6. 3 各イオン交換処理後の XRD パターン

フロゴバイトにおいては、主に層間にカリウムイオンが存在しており、その場合には9度弱にピークを持ち、その層間距離はおおよそ 1.0 nm である。多くのイオン交換処理で XRD パターンは変化が無かったが、塩化バリウム、NaTPB 処理をしたものは、それぞれ新たなピークの立ち上がりが見られ、一部、イオン交換が進行したことがわかった。

NaTPB による処理時間の効果について XRD により検討した。処理時間を、0, 30, 60, 120, 240, 360, 900 分とした時の XRD パターンを示す。XRD パターン変化より、処理時間が増すにつれ、ナトリウムイオンにより広がった層間が

増加し 900 分処理では、ほぼ完全に、カリウムイオンは除去されたと考えられる。従来の報告では、114 時間加熱による交換が出来たとされているが、本実験ではミキサーを用いることで、室温 15 時間で完全な交換を達成できた。

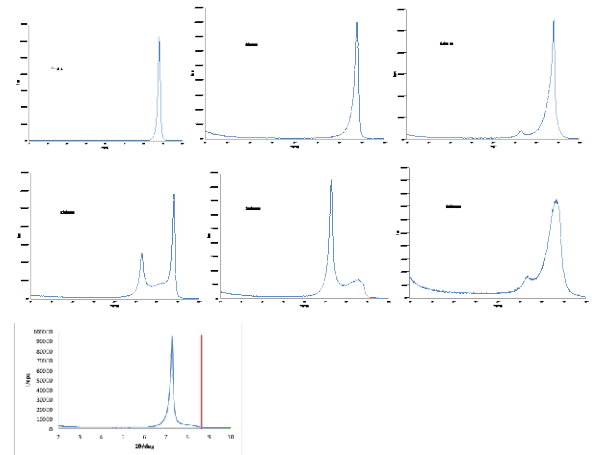


図 3. 6. 4 NaTPB 処理時間の効果(0, 30, 60, 120, 240, 360, 900 分)

120 分 NaTPB 処理したフロゴバイトの見かけ上の表面積を BET 測定により見積もった。その結果、比表面積は、 $18.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と求まった。全ての粘土層が剥離した場合には、 $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度となるはずであるので、層間の大部分には窒素は吸着していないことがわかる。なお、標準的なセシウムイオン吸着実験の条件では、比表面積 $18.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ にセシウムイオンが吸着すると、80 ppm 相当となる。

3. 6. 4. 2 粘土鉱物改変物によるセシウムイオン吸着実験

a)セシウムイオン吸着実験における基本条件の設定

各種イオン交換により得られた試料を用いて、セシウムイオン(10 ppm)の吸着実験を行った。

はじめにイオン交換処理時間の効果について塩化バリウムを用いて検討したところ、およそ

60分間の処理を行うことで90%を越える高いセシウムイオン吸着率が得られた。

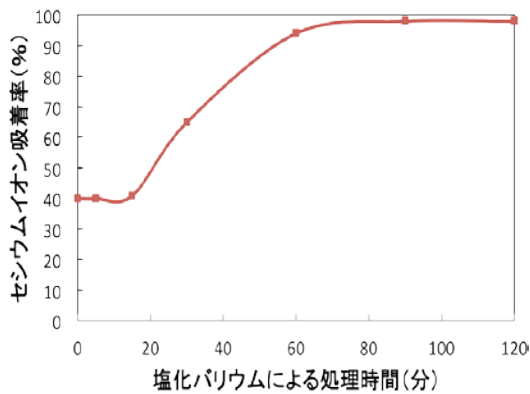


図 3.6.5 セシウムイオン吸着率に対する塩化バリウムによる処理時間の効果

続いて、セシウムイオン吸着に要する時間についての検討を行った。吸着時間を3, 5, 12, 24時間と変えて吸着率を求めたところ、3時間後ではほぼ全てのセシウムイオンが吸着されていることがわかった。NaTPBを用いた実験でも同様な結果が得られ、迅速な吸着が起きていることがわかった。

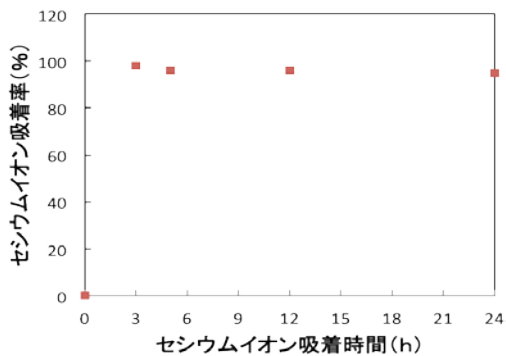


図 3.6.6 セシウムイオン吸着率に対する吸着時間の効果

b) セシウムイオン吸着における粘土鉱物の種類、処理法の効果

前節の結果より、基本的な実験条件を決定(加工時間90分, 吸着時間24時間)し、粘土鉱

物として、フロゴパイト、セリサイトを用い、セシウムイオンが10 ppmの時の各処理法における吸着率を求めた。

表3.6.1各種改変粘土鉱物を用いたセシウムイオン吸着実験結果

使用粘土鉱物	加工法、加工に用いた試薬	吸着率 (%)
カラム用シリカゲル (参照物質)		0
パーミキュライト	処理なし	30
フロゴパイト	処理なし	40
セリサイト	処理なし	30
モスコパイト	処理なし	19
フロゴパイト	超音波処理	50
フロゴパイト	超音波処理、NaTPB	100
フロゴパイト	超音波処理、塩化バリウム	94
フロゴパイト	超音波処理、塩化ナトリウム	60
フロゴパイト	超音波処理、塩化マグネシウム	42
フロゴパイト	超音波処理、塩化アンモニウム	45
フロゴパイト	超音波処理、塩化カルシウム	46
セリサイト	超音波処理、NaTPB	68

セシウムイオン吸着実験後の試料のXRDパターンを測定したところ、6度あたりに非常に大きなピークの立ち上がりが見られ、セシウムイオンが層間に固定されたことがわかった。

これらの検討より、NaTPB、塩化バリウム処理が有望であることがわかったので、さらにセシウムイオン濃度を変化させて詳細な吸着挙動を検討した。

c) セシウムイオン吸着におけるセシウムイオン濃度の効果

120分間NaTPB処理したフロゴパイトを用いて、セシウムイオンの濃度を変化させた検討を行った結果、 $[Cs^+]=0.01$ ppmという極めて低濃度のセシウムイオンでも、ほぼ完全に除去可能であることがわかった。

このような低濃度のセシウムイオンでもほぼ100%吸着することから、粘土鉱物を吸着剤とする系では平衡系が成り立っておらず、不可逆な吸着過程があることが示唆される。不可逆過程の有無を考察するために、KCl (3.0 g L^{-1})共存下でのセシウムイオン吸着実験を行った。無加工フロゴパイトではセシウムイオン吸着率はゼ

ロであった一方、NaTPB 処理フロゴパイトでは吸着率は 100%と高い値を維持した。これらの結果から、セシウムイオンの吸着には不可逆過程が存在する可能性が極めて高いと推測される。なお、塩化バリウム処理を行ったフロゴパイトにおいても、0.1, 0.01 ppm のセシウムイオンを 100%吸着することができた。

120 分間改変処理したフロゴパイトを用いて、セシウムイオン吸着実験を行った結果を、表 2 に示す。

表 3.6.2 NaTPB 処理 (120min) したフロゴパイトを用いたセシウムイオン吸着実験効果

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
50	50	100
75	75	100
100	100	100
400	400	100
500	498	99.6
600	543	90.5
700	561	80.1
800	602	75.3
900	588	65.3
1000	600	60.0

表 3.6.3 塩化バリウム処理したフロゴパイトを用いたセシウムイオン吸着実験結果

Cs ⁺ 仕込み濃度 (ppm)	吸着率 (%)
0.1	100
1	100
10	94

フロゴパイトを NaTPB で処理した試料は、[Cs⁺]=0.01 ppm という極めて低濃度のセシウムイオンでも、ほぼ完全に除去可能であることがわかった。

このような低濃度のセシウムイオンでもほぼ 100%吸着することから、粘土鉱物を吸着剤とする系では平衡系が成り立っておらず、不可逆的

な吸着過程があることが示唆される。不可逆的な過程の有無を考察するために、KCl(3.0 g L⁻¹) 共存下でのセシウムイオン吸着実験を行った。無加工フロゴパイトではセシウムイオン吸着率はゼロであった一方、NaTPB 処理フロゴパイトでは吸着率は 100%と高い値を維持した。これらの結果から、セシウムイオンの吸着には不可逆的な過程が存在する可能性が極めて高いと推測される。

NaTPB で処理したフロゴパイトの結果から、Langmuir 型プロットを作成したところ、飽和吸着量は 600 ppm 程度であることが解った。実験に用いているフロゴパイト試料のイオン交換量は、 7.48×10^{-4} eq. であり、これは約 3170 ppm に相当する。従って、600 ppm という値は、理論最大吸着量の 19%に相当する。120 分間 NaTPB 処理したフロゴパイトの XRD ピーク比より、ナトリウムイオンの置換率は約 30%と予想され、ナトリウムイオンに交換されたサイト全てが、セシウムイオン吸着に有効に働いている訳ではないと考えられる。簡単な試算によれば、粒径が 200 nm 以下程度になると、全ての交換容量を Cs⁺吸着に有効利用できるようなると予想される。

d) NaTPB 処理時間の効果

続いて、吸着メカニズムを考察するため、NaTPB 処理時間の異なるフロゴパイトに用いて、セシウムイオン(500 ppm)の吸着挙動を観察した。

表 3.6.4 NaTPB 処理時間の異なるフロゴパイトを用いたセシウムイオン吸着実験結果

処理時間(min)	吸着量(ppm)
0	110.2
30	157.0
60	305.3
120	490.5
240	422.2
360	196.0
900	497.5

XRD による解析によれば、処理時間が長いほど、ナトリウムイオンへの交換量は増える傾向があった（図 3.6.4）ため、加工時間に比例してセシウムイオンの吸着量が増えると予想された。概ね、処理時間が長いほど、セシウムイオンの吸着量は増加しており、カリウムイオンの除去が重要であることがわかった。処理時間 0 の無加工フロゴパイトの吸着は、ほとんどが層間ではなく層表面によるものだと考えられる。実際に、無加工フロゴパイトを用いて溶出実験を行うと、殆どのセシウムイオンが溶出する。無加工フロゴパイトにおける 110.2 ppm という吸着量は、比表面積測定から予想される値より大きい。層間のエッジ部分ごく表層に吸着していることが考えられる。このことから、セシウムイオンが、ある程度表面より内側の層間に入り込まないと非可逆的な吸着とはならないことが推定される。しかし、処理時間 240, 360min の試料では、ともに吸着量が落ちた。XRD パターンを見ると、240, 360 分処理の試料ではブロードなパターンが得られた。この理由は定かではないが、カリウムイオンとナトリウムイオンが一定の混合比になった時には、特異な層構造をとっていることが考えられる。

3. 6. 4. 3 粘土鉱物改変物に吸着したセシウムイオンの溶出実験

一度、粘土鉱物改変物に吸着したセシウムイオンが他のイオンの影響で溶出するののかについて検討した。操作は以下の通り行った。

1. 10ppm の塩化セシウム水溶液 30ml に金雲母 300mg 入れ、24 時間攪拌した。
2. 濾過をして乾燥させた後、濾液を原子吸光により濃度測定し吸着量を算出した。
3. イオン交換水と、3.0g / l の KCl と NaCl 水溶液を各々用意した。
4. 乾燥させた金雲母と 3 を 30ml 混合し、

24 時間攪拌した。

5. 濾過し、濾液を原子吸光で測定した。

表 3. 6. 5 セシウムイオンの溶出実験

加工方法	共存カチオン	吸着濃度 (ppm)	溶出濃度 (ppm)	溶出割合 (%)
無加工	無し	4.0	1.5	37.5
無加工	Na ⁺	4.0	2.1	52.5
無加工	K ⁺	4.0	4.0	100
NaTPB (90分)	無し	10	0	0
NaTPB	Na ⁺	10	0	0
NaTPB	K ⁺	10	0	0

NaTPB 処理したフロゴパイトにおいては、一度吸着したセシウムイオンは極めて脱着しにくいことがわかった。事実上、セシウムイオンは不可逆的に吸着することを示している。無加工フロゴパイトにおいては、セシウムイオンが粘土層間でなく粘土表面に吸着しており、溶出量が多いものと考えられる。

高濃度の Cs⁺ 条件下での溶出実験を行った。Cs⁺ 濃度を 1000 ppm とし、無加工フロゴパイト、NaTPB 処理(120 min)フロゴパイトにおける吸着量、脱着量を測定した。無加工フロゴパイトでは、吸着濃度が 146 ppm、そこからの脱着濃度が 126 ppm であり、86%が脱着溶出した。一方、NaTPB 処理(120 min)フロゴパイトでは、吸着濃度が 600 ppm、そこからの脱着濃度が 19.9 ppm であり、溶出割合は 3.3%に過ぎなかった。NaTPB 処理(120 min)フロゴパイトでは、Cs⁺ が粒子末端からかなりの程度まで内側まで侵入し、脱離しにくいものと考えられる。



図 3. 6. 7 粘土鉱物におけるセシウムイオンの不可逆的な吸着固定

3. 6. 5 まとめ

天然雲母（フロゴパイト）の層間カチオンを

交換するという改変を行い、大幅なセシウムイオン吸着量の増加を確認した。特に、NaTPB、塩化バリウムで処理したフロゴパイトにおいては飛躍的な吸着能力の向上が見られた。フロゴパイトを NaTPB で処理した試料は、 $[Cs^+]=0.01$ ppm という極めて低濃度のセシウムイオンでも、ほぼ完全に除去可能であることがわかった。また、XRD 測定などにより、半定量的に層間カチオンの交換状態を観察した。NaTPB 処理時間が 900 分の試料では、ほぼ全てのカリウムイオンがナトリウムイオンに交換することがわかった。NaTPB 処理時間の異なるフロゴパイトを用いたセシウムイオン吸着実験を行ったところ、概ね、処理時間の長い試料ほどセシウムイオン吸着能力が高いことがわかった。以上の結果より、層間カチオンの交換量とセシウム吸着能の間に強い相関があることを明らかとした。事実上、不可逆的な吸着が行われることから、ゼオライトに比して、極低濃度の Cs^+ を除去する吸着剤として有用なことが期待される。

NaTPB 処理時間の効果、 Cs^+ 濃度効果、取り込まれた Cs^+ の溶出実験等を行い、 Cs^+ イオンの吸着メカニズムについて考察した。その結果、フロゴパイトの層間を全て Na^+ 化することが最も重要なのではなく、粘土鉱物の粒径を小さくする、より深淵部まで Cs^+ を到達させる条件を探索することが重要であることが強く示唆された。

3. 6. 6 参考文献

- 1) A. Nakao, Y. Thiry, S. Funakawa, T. Kosaki, *Soil Science and Plant Nutrition*, 2008, 54, 479–489.
- 2) A. D. Scott, R. R. Hunziker, J. J. Hanway, *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, 1960, 24, 191-194.
- 3) Stephen A. Stout, Yunchul Cho, Sridhar Komarneni, *Applied Clay Science*, 2006, 31, 306–313
- 4) Toshihiro Kogure, Kazuya Morimoto, Kenji Tamura, Hisako Sato, and Akihiko Yamagishi, *Chemistry Letters*, 2012, 41, 380.
- 5) M. B. McBride, S. W. Rossi, *Clays and Clay Minerals*, 1972, 20, 103-105.
- 6) 石川幸洋, 下田右, *粘土科学*, 1974, 14, 71-78.

3.7 遷移元素含有スメクタイトによる Cs⁺・Sr²⁺の除去

3.7.1 概要

放射性元素イオンである Cs⁺と Sr²⁺を処理対象として、これらを水中からイオン交換反応により高効率で除去できる能力と取り込んだ放射性元素イオンから放出される放射線を遮蔽できる能力を併せもった材料の創出を目的として、遷移金属含有スメクタイトの合成と Cs⁺と Sr²⁺に対するイオン交換能を評価した。XRD と FT-IR の結果から、四面体層に遷移金属(Mn, Fe(II), Fe(III), Co, Ni, Cu, Zn)が導入されたスメクタイトの合成に成功した。これらのスメクタイトを用いた Cs⁺と Sr²⁺とのイオン交換実験の結果、Mn, Fe(II), Fe(III)を導入したスメクタイトが高いイオン交換能を示すことを明らかにした。特に Fe(II)を導入したスメクタイトが Cs⁺と Sr²⁺の両者に対して天然粘土に匹敵するものであることが明らかになり、実用材料として期待が持てる。今後、合成したスメクタイトの放射線遮蔽性の評価を進めることで目的とする材料が創製できるものと期待できる。

3.7.2 背景・目的

2011年3月11日に発生した巨大地震に伴い発生した福島原発の臨界事故により、環境中へ放射性元素(I, Cs, Sr)が飛散し、福島を中心とした東日本の広い地域に多大な影響を与えている。大気中に浮遊した放射性物質の呼吸により体内に取り込むことによる内部被ばくが一つの大きな問題となっているが、一方で大気中から土壌や環境水中へ移動した放射性元素は、植物や魚介類を介して間接的に体内に取り込まれ人体に蓄積され、長期にわたって人体に甚大な影響を与える。このような長期間にわたる間接的

な影響を回避するためには、汚染された土壌や環境水中から放射性元素を速やかに除去・安定化できる材料や技術が必要となる。土壌を除染する場合の最初の処理として洗浄工程が用いられることを考慮すると、最終的に必要とされる材料としては、水中に溶け込んだ放射性元素イオンを速やかに除去・安定化させる物質が望ましい。この状況に対応可能な安価かつ環境に負荷の少ない材料として、イオン交換特性を粘土やゼオライトなどの天然鉱物が挙げられる。

ゼオライトや粘土は、水中からの放射性元素イオンの除去に非常に効果的であるが、除染処理後のゼオライトや粘土には放射性元素が濃縮されるため、それ自身が放射性廃棄物となり、場合によっては処理装置からこれらを取り除くことさえできない。また、処理装置から取り除くことができたとしても、放射性元素含有ゼオライトや粘土の処理が重大な問題となる。この問題を解決できる材料には、高い放射線遮蔽能を有する鉛やホウ酸水が知られている。すなわち、放射線遮蔽能の高い物質で材料を囲い、吸着材料に包接された放射性元素から発せられる放射線を外部に漏らさないように遮蔽すればよい。しかし、鉛やホウ酸水でゼオライトや粘土を囲んでしまうと、これらの材料が水中の放射性元素イオンと接触できなくなり、イオン交換による放射性元素イオンの除去が期待できなくなる。したがって、安全、安価かつ低環境負荷で簡便に水中から放射性元素イオンの除去を実現するためには、目的とする放射性元素イオンを高効率かつ迅速に除去できる能力とともに、イオン交換材料自身が材料内部から発生する放射線を遮蔽する能力を併せもつ必要がある。

放射性遮蔽性を有する元素として、鉛のほか第一遷移系金属(Fe など)が知られている。この元素を構造中に組み込むことで、上記の二つの特性を併せもつ材料の創製が期待できる。スメクタイト鉱物は、天然にも第一遷移系金

属を含むものが産出されるだけでなく、スメクタイトの機能性ホストとしての可能性を広げるために、様々な元素を含むスメクタイト合成の研究が進められている¹⁻¹⁴⁾。しかし、それを放射性元素イオン除去に利用する研究や、放射線遮蔽能に関する研究は、大きな可能性が期待できるにも関わらずほとんど行われていない。

本研究では、高い陽イオン交換能と放射線遮蔽能の両方の特性を併せもつ材料の創製を目的として、第一遷移系列金属をドーブしたスメクタイト粘土を合成する。合成により得られた第一遷移系列金属含有スメクタイトはすべて Cs⁺ および Sr²⁺ とのイオン交換反応を行い、ドーブ金属がイオン交換反応に与える影響を明らかにすることを目的とした。

3. 7. 3 試験方法

粘土の合成は、小川らの既報¹⁴⁾を参考にして以下のように行った。① LiF と Mg(OH)₂ の混合水溶液を調製した。② ①の溶液にハロゲン化金属を溶解し、混合水溶液を調製した。ここでハロゲン化金属としては、MnCl₂・4H₂O, FeCl₂・4H₂O, FeCl₃・6H₂O, CoBr, NiCl₂・6H₂O, CuCl₂, ZnCl₂を用いた。③ ②の混合水溶液にシリカゾルを滴下し、ホモジナイザーで強力に攪拌子混合した。このとき LiF : Mg(OH)₂ : SiO₂ = 1.4 : 5.3 : 8.0, ケイ素と金属の元素比は 1 : 25 となるようにした。④ ③で得られた原料混合溶液をテフロン内貼り耐圧容器に封入し、あらかじめ 200°C に保持した炉内に 48 時間静置することで、水熱処理を施した。⑤ 水熱処理後冷却し得られた固相を遠心分離(5,000 rpm, 90 分間)により回収した。⑥ ⑤で回収した固体をイオン交換水で洗浄した後、乾燥することで目的の粘土を得た(このような粘土の総称として遷移金属含有スメクタイトを用いる)。得られた粘土は以降、用いた添加

金属元素を冠して次の例のように示すこととする(例 : MnCl₂・4H₂O を用いた場合, Mn-smectite. なお、鉄に関しては Fe(II)のように価数をローマ数字でカッコ内に示す)。

得られた試料については以下のような分析を行った。粉末 X 線回折 (XRD, MiniFlex II (RIGAKU), 線源 : FeK α , 30 kV, 15 mA) と、フーリエ変換赤外分光スペクトル (FT-IR, FT/IR-6100 (JASCO), KBr 法) を測定することでスメクタイトの合成の可否および添加金属元素の置換位置を評価した。また、大型放射光施設 SPring-8 の粉末回折ライン (BL02B2, 波長 : 0.78 Å, デバイシェラー法, イメージングプレート) を利用して、Fe(III)-smectite に関して、イオン交換前 (Na 型), Cs⁺ イオン交換後および Sr²⁺ イオン交換後の測定を行い、統計精度の高い回折パターンを得、層間でのイオンの状態を知るために精密構造解析を試みた。

Cs⁺ および Sr²⁺ のイオン交換実験は、次のような手順で行った。① 10 mg/dm³ の Cs⁺ もしくは Sr²⁺ を溶解した水溶液に遷移金属含有スメクタイト 0.1 g を加え、分散した。② これをシーソー攪拌式ミックスローター (MIX ROTOR VMR-3R (AS ONE)) に設置し、室温下 (20°C), 回転数 100 rpm で 24 時間イオン交換反応を行った。③ フィルターを用いて固液分離することで、ろ液を回収した。

Cs⁺ および Sr²⁺ の吸着量 (A) および分配係数 (K_d) は、陽イオンクロマトグラフィー (陽イオンクロマトグラフィー測定システム (Shimadzu), カラム : Shim-Pack IC-C4, 移動相 : 2.5 mmol/dm³ (COOH)₂, 流速 : 1.0 cm³/min) で見積もったろ液中の残留 Cs⁺ ならびに Sr²⁺ の濃度から以下の式を用いて計算した。

$$A = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

$$K_d = \frac{C_0 - C}{C_0} \times \frac{V}{m}$$

ここで C_0 はイオンの初期濃度 (mg/dm^3), C は残留イオン濃度 (mg/dm^3), V は溶液の体積 (cm^3), m は吸着剤の質量 (g) である. なお Cs^+ および Sr^{2+} それぞれの検出下限は $0.1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ である.

3. 7. 4 結果

図 3.7.1 に得られた遷移金属含有スメクタイトの外観写真を示す. 写真に示す通り, 各遷移



図 3. 7. 1 合成で得られた遷移金属含有スメクタイト

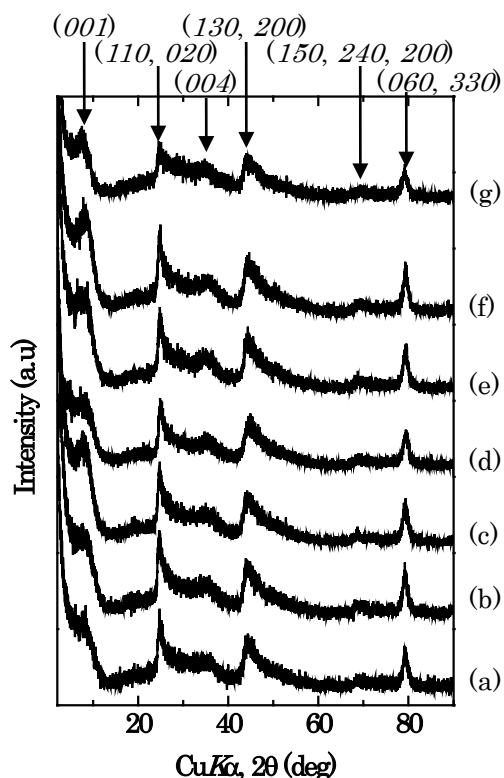


図 3. 7. 2 合成で得られた遷移金属含有スメクタイトの XRD パターン (a) Mn-smectite, (b) Fe(II)-smectite, (c) Co-smectite, (d) Ni-smectite, (e) Cu-smectite, (f) Zn-smectite, and (g) Fe(III)-smectite.

金属含有スメクタイトは, その元素特有の発色 (Mn : 桃色, Fe(II) : 茶色, Fe(III) : 黄色, Co : 桃色, Ni : 緑色, Cu : 薄青色, Zn : 白色) を示した. このことは, 少なくともこれらの粉末中に各元素は孤立した金属ではなく, 化学結合をもつ化学形態で存在することを示唆するものである.

図 3.7.2 に得られた遷移金属含有スメクタイトの XRD パターンを示す. すべての遷移金属含有スメクタイトの XRD パターンには, 既報¹⁶⁾にあるスメクタイト構造由来の回折線のみが観測された. このことから, 今回の合成により目的の物質が得られたことが明らかとなった.

図 3.7.3 に得られた遷移金属含有スメクタイトの FT-IR スペクトルを示す. 無置換スメクタ

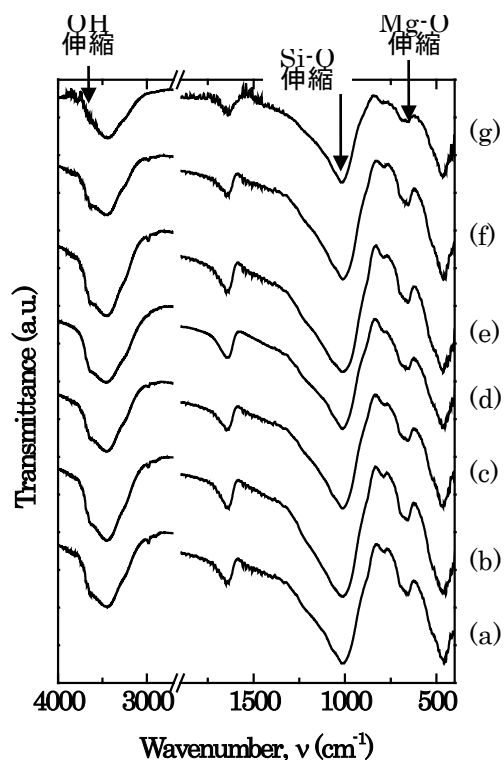


図 3. 7. 3 合成で得られた遷移金属含有スメクタイトの FT-IR スペクトル (a) Mn-smectite, (b) Fe(II)-smectite, (c) Co-smectite, (d) Ni-smectite, (e) Cu-smectite, (f) Zn-smectite, and (g) Fe(III)-smectite.

イトと比較すると、四面体骨格を形成する Si-O 結合由来の伸縮振動が高エネルギーシフトを示した一方で、八面体骨格を形成している Mg-O 結合由来の伸縮振動に大きな変化は観測されなかった。これらの振動モードは Si や Mg が他の元素に置換された場合に最も影響を受ける。FT-IR スペクトルから Si-O 伸縮振動のみが遷移金属添加の影響を受けていることから、添加した遷移金属元素のほとんどはスメクタイト層を構成する四面体骨格中に存在すると考えることができる。

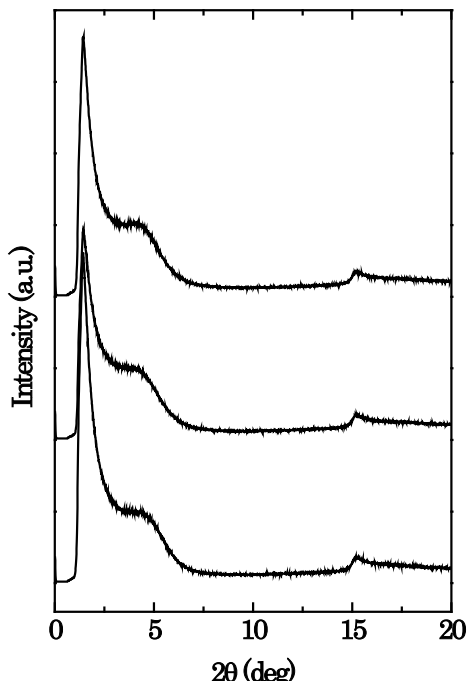


図 3.7.4 Fe(III)-smectite の粉末回折パターン (a)吸着前, (b)Cs⁺吸着後, (c)Sr²⁺吸着後

Fe(III)-smectite に関して、Cs⁺および Sr²⁺の吸着状態を明らかにすることを目的に大型放射光施設 SPRing-8 の粉末回折ライン (BL02B2)で測定した結果を図 3.7.4 に示す。回折パターンから、(001)回折が Cs⁺および Sr²⁺の吸着により低角側にわずかにシフトしていることが分かった。しかし、すべての回折線が幅広であること、広角側の回折が明確でないこと

から、この回折データから構造の精密化などの精密構造解析は困難であるとの結論を得た。一方、この回折パターンを見ると、極低角領域に放射光の直入射とは異なるパターンが観測された。これは、小角領域に通常考えられる結晶構造とは異なる長周期の構造の存在を示すものである。この構造が今回合成した遷移金属含有スメクタイト特有なものであるのか、それとも陽イオン交換粘土そのものの特性なのかについては、今後、小角散乱などの実験を通して明らかにする必要がある。

表 3.7.1 イオン交換実験(Cs⁺)

添加金属	吸着率 (%)	分配係数
—	94.6	1767.7
Mn	89.2	826.1
Fe(II)	96.2	2526.5
Fe(III)	82.0	454.3
Co	54.2	118.4
Ni	62.4	166.3
Cu	81.6	442.9
Zn	88.9	804.8

表 3.7.1 に Cs⁺のイオン交換実験の結果を示す。イオン交換による Cs⁺の除去能の序列は、Fe(II) ~ 無置換 >> Mn > Zn > Fe(III) ~ Cu > Ni > Co となった。特に、Fe(II)-smectite は、無置換の天然粘土(Montmorillonite(月布))に匹敵する Cs⁺除去能を有することが明らかとなった。このような序列になった原因としては、以下のようなことが考えられる。

- [1] 添加元素によりイオン交換容量(CEC)が異なる。無添加粘土の CEC が 1.19 meq./g, Fe(III)-smectite の CEC が約 0.8 meq./g である点では、序列との相関性が伺える。
- [2] 遷移金属元素と Cs⁺との親和性の差。
- [3] 四面体置換と八面体置換との割合に差があり、サイトと Cs⁺間の相互作用に違いが

ある。この点に関しては、FT-IRの結果、ほとんど四面体置換であるため理由としては考えにくい。

遷移金属含有スメクタイトによる Sr²⁺の除

表 3.7.2 イオン交換実験(Sr²⁺)

添加金属	吸着率 (%)	分配係数
—	99.4	17899.9
Mn	95.9	2336.7
Fe(II)	94.6	1750.0
Fe(III)	96.1	2471.4
Co	81.8	450.0
Ni	86.5	640.0
Cu	69.7	230.0
Zn	87.9	725.0

去を検討した結果を表 3.7.2 に示す。イオン交換による Sr²⁺の除去能の序列は、無置換 > Fe(III) ≈ Mn ≈ Fe(II) > Zn ≈ Ni > Co > Cu となった。無置換の天然粘土 (Montmorillonite(月布))が最も除去能が高い結果になったものの、Mn-smectite、Fe(II)-smectite、Fe(III)-smectite はそれに匹敵する高い除去能を示すことが明らかとなった。一方でこの序列は、Cs⁺の除去能の序列とは一致しない。このことは、添加遷移金属種による Cs⁺と Sr²⁺の除去能の違いが、イオン交換容量によるものではないことを示唆する。これらの点から、Cs⁺ならびに Sr²⁺と添加遷移金属元素との親和性がこのような序列の原因と考えられる。

3.7.5 まとめ

今回実施した研究の結果、以下のような点が明らかとなった。

- 第一遷移系列金属元素をスメクタイトの四面体槽に取り込んだ粘土の合成に

成功した。

- 得られた遷移金属含有スメクタイトの中には、天然に算出する粘土に匹敵する Cs⁺および Sr²⁺除去能を有する者があった。
- 特に、Fe(II)-smectite は、Cs⁺と Sr²⁺を除去する高い能力を有し、実用材料としての高い可能性をもつと期待できる。

3.7.6 参考文献

- 1) Harder, H. (1978) Synthesis of iron layer silicate minerals under natural conditions, *Clays and Clay Minerals*, **26**, 65-72.
- 2) Stucki, J. W., Low, P. F., Roth, C. B., Golden, D. C., (1984) Effects of oxidation state of octahedral iron on clay swelling, *Clays and Clay Minerals*, **32**, 357-362.
- 3) Decarreau, A., Bonnin, D., Badaut-Trauth, D., Couty, R., Kaiser, P. (1987) Synthesis and crystallogenesi of ferric smectite by evolution of Si-Fe coprecipitates in oxidizing conditions, *Clay Minerals*, **22**, 207-223.
- 4) Tomita, K., Yamane, H., Kawano, M. (1993) Synthesis of smectite from volcanic glass at low temperature, *Clays and Clay Minerals*, **41**, 655-661.
- 5) Farmer, V. C., McHardy, W. J., Elsass, F., Robert, M. (1994) hk-ordering in aluminous nontronite and saponite synthesized near 90 degrees C; effects of synthesis conditions on nontronite composition and ordering, *Clays and Clay Minerals*, **42**, 180-186.
- 6) Luca, V., MacLachlan, D. J., Howe, R. F., Bramley, R. (1995) Synthesis and

- characterization of a (Zn, Ti)-substituted layered silicate, *J. Materials Chem.*, 5, 557-564.
- 7) Arai, M., Guo, S-L., Shirai, M., Nishiyama, Y., Torii, K. (1996) The catalytic activity of platinum-loaded porous smectite-like clay minerals containing different divalent cations for butane hydrogenolysis and ethylene hydrogenation, 161, 704-712.
- 8) Stucki, J. W., Wu, J., Gan, H., Komadel, P., Banin, A. (2000) Effects of iron oxidation state and organic cations on dioctahedral smectite hydration, 48, 290-298.
- 9) Reinholdt, M., Mische-Brendle, J., Delmotte, L., Tuilier, M-H., le Dred, R., Cortes, R., Flank, A-M. (2001) Fluorine route synthesis of montmorillonite containing Mg or Zn and characterization by XRD, thermal analysis, MAS NMR, and EXAFS spectroscopy, 11, 2831-2841.
- 10) Higashi, S., Miki, S., Komarneni, S. (2002) Hydrothermal synthesis of Zn-smectite, 50, 299-305.
- 11) Hofstetter, T. B., Schwarzenbach, R. P., Haderlein, S. B. (2002) Reactivity of Fe(II) species associated with clay minerals, 37, 519-528.
- 12) Vogels, R. J. M. J., Kloprogge, J. T., Geus, J. W. (2005) Catalytic activity of synthetic saponite clay: effects of tetrahedral and octahedral composition, 231, 443-452.
- 13) Ogawa, M., Matsumoto, T., Okada, T. (2008) Preparation of hectorite-like swelling silicate with controlled layer charge density, 116, 1309-1313.
- 14) Ogawa, M., Matsumoto, T., Okada, T. (2009) Preparation of iron-containing hectorite-like swelling silicate, 82, 408-412.

3.8 高秩序メソポーラス材料を用いた放射性元素の選択的除染

ヨウ素やストロンチウムはこれまで化学的毒物として問題にされることはなかったが、福島原発から放射性物質として放出され、環境汚染や事故対策の点でその除去法が注目されている。セシウムは現在喫緊の課題として対策が進められ、ゼオライトを用いた吸着法の適用が進められているが、今後原子炉に近い部分での対策を考えると、生成率が同程度のストロンチウムに対しても適切な処理材の準備を怠ってはならない。またヨウ素は、当初の放出量が最も多かった物質であり、かつ甲状腺等人体中に濃縮しやすい物質として、今後もそれを検出し、除去することをおろそかにすることはできない。

3.8.1 概要

高秩序メソポーラス材料（HOM；highly ordered meso-porous monolith 以降 HOM と記す）と呼ばれるシリカ（酸化珪素）の多孔体で表面には高秩序で整列した微細な孔が無数に存在する材料を用いて、水溶液中に存在するごく微量のヨウ素（I）およびストロンチウム（Sr）を選択的に吸着・除去できる捕獲材を開発した。

ナノサイズの微細な孔の内壁に、ヨウ素イオンもしくはストロンチウムイオンを選択的に捕獲する吸着性化合物をびっしりと敷きつめて作った捕獲材を汚染水に混ぜることで、ヨウ素イオンまたはストロンチウムイオンを選択的に捕獲することに成功した。イオンの捕獲のメカニズムは化学的作用であるため、原理的には化学的性質が同等の I^{131} や Sr^{90} のような放射性同位元素も同じように吸着、捕獲することができる。この捕獲材の大きな特徴は選択性が高いことで、目的の元素と他の物質とを厳密に識別して捕獲することができ、ミネラル分や海水の混じった

水溶液中からもヨウ素やストロンチウムの除去が可能である。さらに、捕獲材に捕獲されたヨウ素やストロンチウムは「逆抽出」という処理を行うことで捕獲材から分離することができたため、集めた放射性元素を濃縮し容積を減らして、より効果的に管理することも可能であり、また捕獲材をくり返し再利用することもできる。今後他機関と連携して放射線環境での劣化試験などを行ない、早急に実用に供したいと考えている。

3.8.2 背景・目的

本技術の基本となっているものは10から数十ナノメートルのサイズで空隙がびっしり空いた多孔質体であり、しかもその空隙がきわめて秩序だって整列しているHOM捕獲体である。そのX線回折、吸着曲線、電子顕微鏡写真を図1に示す。(A)X線回折の鋭いピークは、HOMがきわめて高い秩序構造を持つことを示しており、その格子感覚は15.7nmであることがわかる。(B)の吸着曲線からは空隙の孔径が7.0nmであり比表面積が760m²/gと大きいことを示している。さらに(C),(D),(E)の電子顕微鏡写真からもその高秩序性が読み取れ、写真中の[100]、[110]などは結晶の原子配列の方向を示し、この

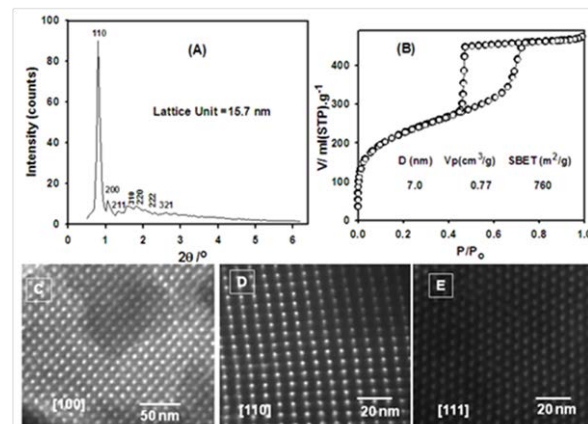


図 3.8.1 HOM の X 線回折，吸着曲線，および電子顕微鏡像

多孔質体がきわめて高い秩序構造にあることを意味している。

一般にイオン交換樹脂では高分子の複雑構造で表面積を稼いで吸着性化合物を付けている場合が多いが、その場合は立体障害と呼ばれる現象が起き空間をフルに有効に使うことができなくなる問題がある。それに対し HOM 構造ではその秩序だった内壁表面にびっしりと吸着性化合物を敷き詰めることができるために、多孔質の空間を有効に活用できる。さらに、吸着性化合物も秩序だって配列することで、ランダムに存在しているよりさらに敏感に官能基が作用することも期待できる。

この HOM に吸着性化合物を担持する。ヨウ素を捕獲する吸着性化合物としては DSNPD と呼ばれる N,N'-ジサリチリデン-4-ニトロフェニレンデン {N,N'-disalicylidene-4-nitro-phenylenedene} が適切であった。

図 3.8.2 に DSNPD の構造と DSNPD がヨウ素を捕獲した状態を示す。また、図 3.8.3 に示す N,N,N',N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノチオベンゾフェノン (N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diaminothiobenzophenon {Thiomichler's Ketone (TK)} も同様にヨウ素を捕獲することも見出している。

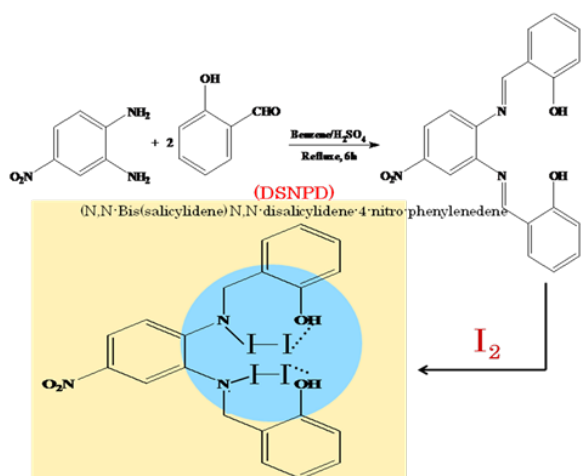


図 3.8.2 DSNPD の合成と構造、およびヨウ素を捕獲した状態

このような官能基を持つヨウ素イオン吸着性化合物単独でも当然選択的に目標元素であるヨウ素イオンを吸着できるが、ヨウ素イオン吸着性化合物は単独ではそれ同士凝集するため、ヨウ素イオン吸着が可能な官能基を有効に利用することができない。これは、凝集された（たとえば、粒子状の）ヨウ素イオン吸着性化合物物質の表面に存在する官能基にヨウ素イオンが吸着しても、内部へ拡散または浸透するヨウ素イオン濃度は距離に対して指数関数的に減少するから、その粒子状物質の内部にあるヨウ素イオン吸着官能基全部にヨウ素イオンが吸着することは困難になる。また、吸着性化合物からヨウ素イオンを離脱させて取り出す場合も同じである。かなりの時間をかければ粒子状物質の内部にヨウ素イオンを拡散させ、さらに取り出すことも可能であるが、長時間をかけてヨウ素イオンを粒子状物質の内部を移動させることは生産性が悪く工業的には利用できないことになる。

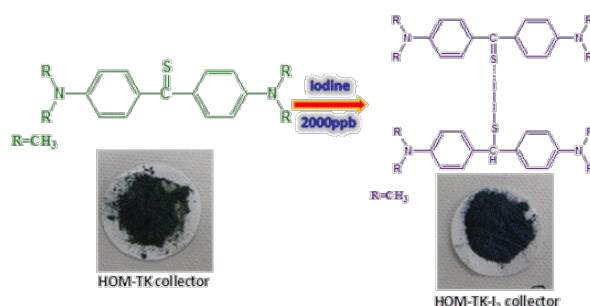


図 3.8.3 TK の構造、およびヨウ素を捕獲した状態

単独の化合物ではなく連続した高分子鎖に官能基を持たせるものとしてキレート樹脂があるが、キレート樹脂は高価なうえに、キレート樹脂単独の場合には表面原子がすべて有効に官能基を持った状態にはならず、原子的には離散的にキレートの反応端としての官能基がある状態となっている。キレート樹脂単独でヨウ素イオンを吸着する時も、キレート樹脂のどの部分につくかを制御できない。また、ヨウ素イオン

溶解溶液が浸透しにくいキレート樹脂内部ではヨウ素イオンは殆ど吸着されないと考えられ、ヨウ素イオン吸着効率が劣ってしまう。さらにキレート樹脂に吸着したヨウ素イオンを遊離するときも、キレート樹脂内部に吸着したヨウ素イオンを取り出すことも困難であった。

これに対して、HOM に担持されたものは、ヨウ素イオン吸着性化合物が整然と配列して結合しているため、ヨウ素イオン吸着性化合物の1分子ずつがヨウ素イオン吸着に利用できる。またヨウ素イオン溶解溶液は、メソポーラスシリカの表面や細孔へ容易に速やかに侵入していくので、HOM に担持された官能基と速やかに接触することで速やかに吸着する、ということの意味する。また、吸着されたヨウ素イオンを遊離するときも遊離溶液と接触すれば吸着されたヨウ素イオンが速やかに遊離されるということも意味するので、ヨウ素イオンの吸着および遊離が非常に効率的に進行し、その結果として生産性を飛躍的に向上させることができる。

ストロンチウムについても、HOM 捕獲体の優位性は同様に考えられる。ストロンチウムの場合に有効なイオン捕獲の吸着性化合物はクロロホスホナゾ 3 (Chlorophosphonazo-III) (以

下 CCP と称す)であった。

これらの吸着性化合物は、メソポーラスシリカによる HOM の内側表面に、その表面と吸着性化合物の親水性および疎水性を制御するための界面活性剤を用いて担持される。担持された吸着性化合物はメソポーラスな多孔体の内壁を高密度で覆っており、この状態は pool-on-surface 状態と呼ばれ、それによりそれぞれのイオン捕獲に適した HOM 捕獲体として機能する。

3. 8. 3 試験方法

ヨウ素の検出・除去

ヨウ素の捕獲官能基を持つ吸着化合物である DSNPD および TK はヨウ素を捕獲することで電子状態が微妙に変化することから光学スペクトルが変化して呈色反応を示す。

図 3.8.5 は HOM-DSNPD を用いた場合のヨウ素量に対する光学スペクトルの違いを見たものである。試料を目視してもヨウ素の吸着量に合わせて色が変化していくのがわかるが光学スペクトルからは 1ppb すなわち 0.001ppm から変化が起こっていることが認められる。

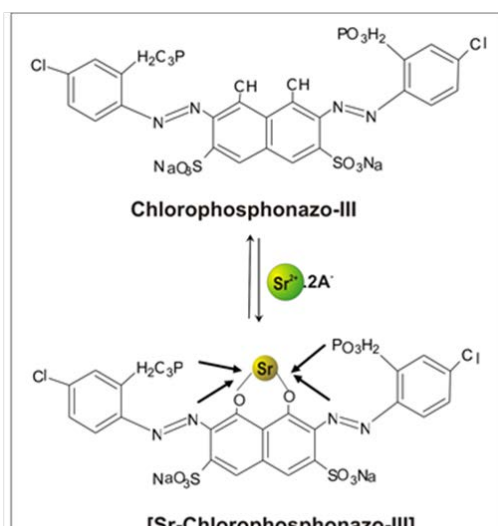


図 3.8.4 CCP の構造、およびストロンチウムを捕獲した状態

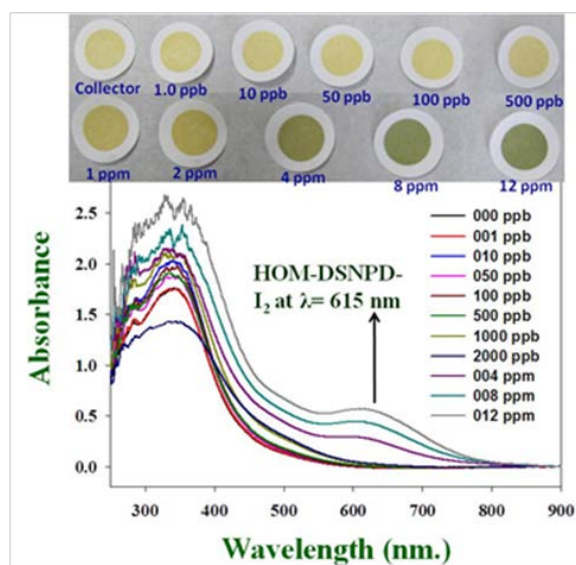


図 3.8.5 HOM-DSNPD の光学スペクトルのヨウ素量に対する変化と色の違い

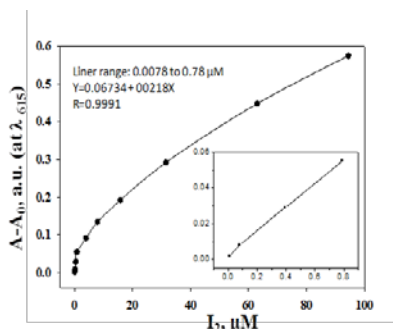


図 3.8.6 ヨウ素イオンの濃度と HOM-DSNDP による特定波長吸光特性の関係

なお、このように HOM-捕獲体による呈色反応を 確認した後の溶液に、同一の新たな HOM-捕獲体を浸漬しても全く呈色反応を示すことはなく、 溶液中にあったヨウ素イオンはすべて HOM-捕獲体に吸着されていることを示している。このスペクトルから 615nm の波長にだけ注目し量的関係を表したものが図 3.8.6 である。

0.8ppm 以下の領域ではほぼ直線的な関係を示しており、単に、検出、除去だけでなく、ppm

以下の微量領域で半定量分析に使用できる可能性も示している。これらの関係は HOM-TK においても異なる波長すなわち呈色変化として確認されている。この吸着能力は pH によって変化する。図 3.8.7 は HOM-TK および HOM-DSNDP のヨウ素吸着能と pH の関係で表したものである。これにより HOM-TK の良好な処理領域は pH=0.3-3.5 , また HOM-DSNDP は pH=4-7 が良好な処理領域であることがわかる。

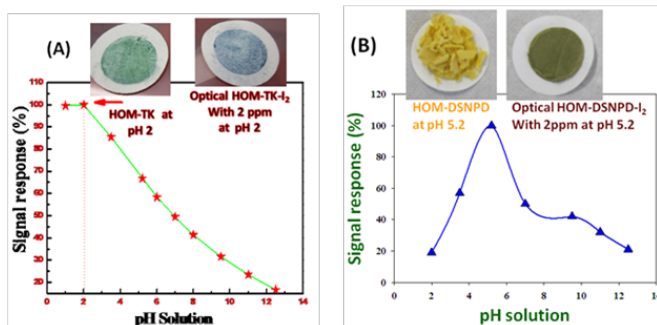


図 3.8.7 HOM-TK および HOM-DSNDP の処理能力の pH 依存性

水溶液中に存在する各種イオンに対する選択性実験の結果を図 3.8.8 に示す。これは 20mL の溶液中に各種イオンを 4ppm 入れて HOM 捕

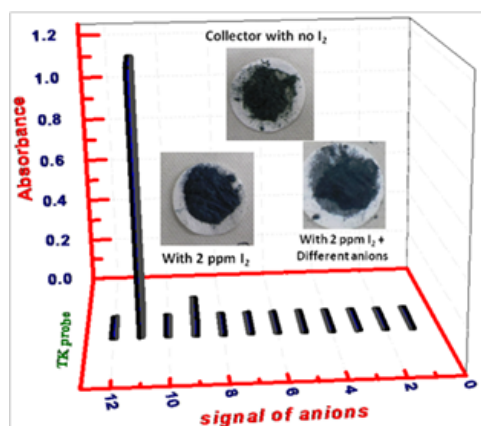


図 3.8.8.1 各種イオン混合液を用いた選択性試験の例

陰イオン(1) SDS, (2) CTAB, (3) tartrate, (4) citrate, (5) oxalate, (6) chloride , (7) acetate, (8) sulfate, (9) nitrate, (10) carbonate (11) Iodine and (12) TTK-Probe.

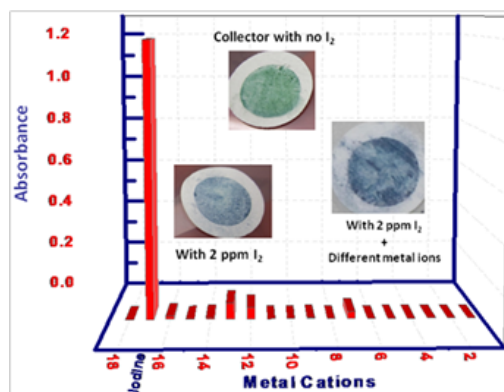


図 3.8.8.2 各種イオン混合液を用いた選択性試験の例

陽イオン (1) 4.0ppm K⁺, (2) 4ppm Li⁺, (3) 5.0ppm Ca²⁺, (4) 4.0ppm Mg²⁺, (5) 4.0ppm Na⁺, (6) 4.0ppm Al³⁺, (7) 4.0ppm Cu²⁺, (8) 3.5ppm Ni²⁺, (9) 4.5ppm Mn²⁺, (10) 4.0 ppm Zn²⁺, (11) 4.0ppm Co²⁺, (12) 4.0ppm Cd²⁺, (13) 4.0ppm Pb²⁺, (14) 3.5ppm Sr²⁺, (15) 4.0ppm Bi³⁺, (16) 4.0ppm Mo⁶⁺ , (17) 2ppm Iodine and (18) HOM-TK probe

獲体がイオンを吸着して呈色反応を示すか否かをチェックしたものである。陰イオンでは(7)の硝酸イオンにわずかに反応が見られるものの、(6)塩素イオンにはほとんど反応を示していない。

また陽イオンでは(7)銅、(12)Cd、(13)Pbに反応が見られるがほんのわずかであり、ヨウ素イオンに対する選択性に富むことが確認できた。

ストロンチウムの除去

ストロンチウムに関しては、これまでも針鉄鉱 (goethite)、ヘマタイト (hemite), カオリナイト (kaolinite), ペカン殻 (pecan shell), ジルコニア担持バーミキュライト (zirconia-modified Vermiculite) などの多くの吸着材が調査されてきており、分析化学の分野からもストロンチウムイオンに対して選択性の高いキレート物質として、クロロホスホナゾ 3 (Chlorophosphonazo-III) (CCP) や 4-(2-ジアゼニル-1,3,4-チアジアゾル)-6-ドデシルレゾルシノール {4-(2-diazenyl-1,3,4-thiadiazole)-6-dodecylresorcinol (DTDR)} が挙げられている。

本研究ではこの両者に対して HOM-捕獲体化を行い特性をチェックしたが、HOM-DTDR においては検出波長域が測定装置の領域外となったため、今回は HOM-CCP についてのみ紹介する。

CCP の構造については先の図 4 で示したように、環状に近い分子構造の中にストロンチウムイオンを取り込むことで選択性を発揮する。本研究でもっとも大きな障害はこの CCP を HOM に担持することであった。これはメソポーラスシリカの HOM 内壁表面と CCP の電子的極性の違いに由来するものであり、その解決のために二段階の担持方式を採用した。すなわち、まずメソポーラスシリカ HOM に臭化ジメチルアンモニウムジラウリル {dilauryl dimethyl ammonium bromide (DDAB)} を担

持して HOM 表面を官能化させ、さらにその上に CCP を担持させる方法である。

3. 8. 4 結果

ヨウ素の検出・除去

総合試験として、20mL のヨウ素 2ppm の水溶液に図 9 に記すような各種イオンを 2ppm ずつ加え、それに HOM 捕獲体 (TK) を 20mg を浸漬させて溶液中からの除去と HOM 捕獲体 (TK) からの逆抽出を行った。除去の条件は室温、pH=2 で一時間の拡販である。こののち HOM 捕獲体をろ過した残存液中からはヨウ素は検出されず、他方で他のイオンはもとのままの濃度で残存していた。さらにヨウ素を捕獲した HOM-捕獲体を 0.025M の NaOH (水酸化ナトリウム) 水溶液中にに入れて 2 時間攪拌した後ろ過すると、HOM-捕獲体の色は吸着前に戻り、水酸化ナトリウム水溶液中からは、当初の 94% に相当するヨウ素が検出された。このように、ヨウ素が選択的に除去できるだけでなく、逆抽出も可能となり、放射性物質を処理した後の管

I ₂	K ⁺ , Li ⁺ , Ca ⁺ , Mg ⁺ , Na ⁺ , Al ³⁺ , Cu ⁺ , Ni ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Sr ²⁺ , Bi ³⁺ , Mo ⁶⁺
2. 0 ppm	2. 0 ppm/each
2. After removal of I ₂ by HOM-TK collector	
I ₂	K ⁺ , Li ⁺ , Ca ⁺ , Mg ⁺ , Na ⁺ , Al ³⁺ , Cu ⁺ , Ni ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Sr ²⁺ , Bi ³⁺ , Mo ⁶⁺
-	2. 0 ppm/each
3. After Elution/Extraction of I ₂ from HOM-TK collector	
I ₂	K ⁺ , Li ⁺ , Ca ⁺ , Mg ⁺ , Na ⁺ , Al ³⁺ , Cu ⁺ , Ni ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Sr ²⁺ , Bi ³⁺ , Mo ⁶⁺
1. 89	No metal existed

図 3. 8. 9 イオン混在溶液からのヨウ素の抽出と逆抽出例

理の問題も軽減できることが期待できる。

なお、この場合の HOM-TK1g あたりのヨウ素処理量は約 0.02 ミリモルであるが、これが放射性ヨウ素なら 2.6P (ペタ=10 の 15 乗) ベクレルに相当する。

ストロンチウムの除去

図 10 は、上記手順で得られた HOM-DDAB-CCP を用いた濃度の異なるストロンチウムイオン水溶液を処理した場合の HOM-DDAB-CCP の変化である。この場合も先述のヨウ素の処理と同様に、処理後の水溶液に新規の HOM-DDAB-CCP を浸漬しても光学スペクトルの変化が見られることなく、ストロンチウムは一回の処理で除去されたものとみなせる。

ヨウ素の場合に比べて、目視での変化は小さいもののスペクトルでは変化が顕著に出ており、かつ特定波長においても濃度に対してほぼ直線的な関係を示しており、ストロンチウムイオン

の捕獲がヨウ素と同様に起こっていることが確認された。

HOM-DDAB-CCP の場合の最適処理 pH は 11 であり、0.8ppm の Sr イオンを含む水溶液 10mL に HOM-DDAB-CCP は 6mg を添加し常温で浸透すると数分で吸着は終了する。この時の処理量は 1g の HOM-DDAB-CCP あたりストロンチウムイオン 1.2mg であり、放射性 Sr90 ならば、6G(ギガ=10 億)ベクレルに相当する。

また、このストロンチウムを捕獲した HOM 捕獲体を酸性水溶液中に戻すことで、ストロンチウムは液中に離脱できるため、ストロンチウムの濃縮と HOM-DDAB-CCP の再利用が可能となる。

3. 8. 5 まとめ

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

今回開発した捕獲材は 3 つの特徴がある。

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

第 2 は、極微量からの処理が可能であることである。HOM-TK の捕獲体を用いると、HOM-TK 捕獲体 1g あたり 0.02g のヨウ素が吸着除去できる。これが放射性ヨウ素なら 20P(ペタ=10 の 15 乗) ベクレルに相当する。また、吸光特性からはヨウ素濃度 0.001ppm から色の

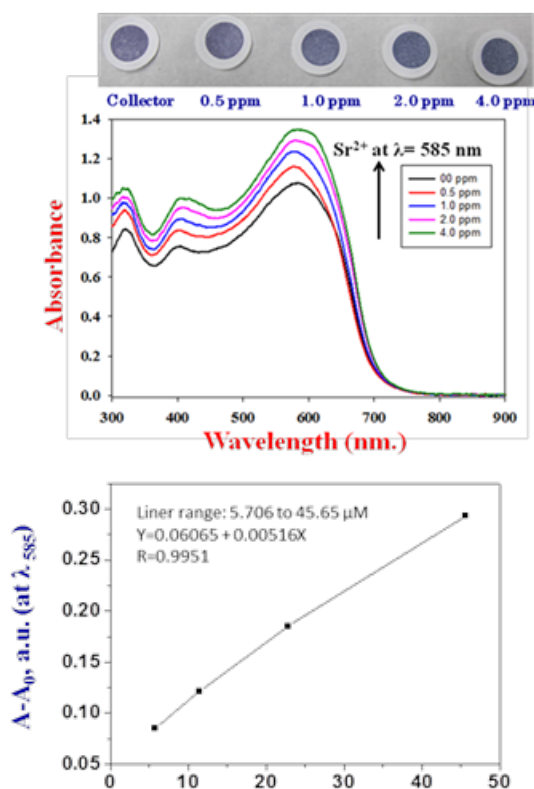


図 3. 8. 10 HOM-DDAB-CCP のストロンチウム濃度に対する光学特性と 585nm 波長の濃度依存性

変化を検出することができる。ストロンチウムの捕獲に用いた吸着性化学物質は、クロロホスホナゾ 3 (Chlorophosphonazo-III) (CCP)で、この時の処理量は1gのHOM-DDAB-CCPあたりストロンチウムイオン1.2mgであり、放射性Sr90ならば、6G (ギガ=10億) ベクレルに相当する。

また、ヨウ素捕獲材ではヨウ素を吸着すると捕獲材の色が変化する。そのため捕獲が有効に行われていることを目視で確認できるだけでなく、放射性ヨウ素の検出にも使用することができる。

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

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

3. 8. 6 参考文献

- 1) D.R. Lide (Ed). Handbook of chemistry and Physics. 71st edn, CRC Press, Boca Raton, USA. (1990).
- 2) J. Emsley. The Elements. Clarendon Press, Oxford. (1989).
- 3) The Merck Index. 11th edition, S. Budavari (Ed). Merck & Co., Inc., Rahway, N.J., USA. (1989).
- 4) E.C. Kendall. J. Biol. Chem., 19,251 (1914).
- 5) C.R. Harington. Biochem. J., 28,300 (1926).
- 6) R.C. Tian & E. Nicolas. Mar. Chem., 48, 151 (1995).
- 7) G.T.F. Wong. Rev. Aquat. Sci., 4, 45 (1991).
- 8) A.D.L. Rebello, F. W. Herms & K. Wagener. Mar. Chem., 29, 77 (1991).
- 9) E. Nakayama, T. Kimoto, K. Isshiki, Y. Sohrin & S. Okazaki. Mar. Chem., 27, 105 (1989).
- 10) C. Sankha; S. D. Sujata (2010). "Recovery of 131I from alkaline solution of n-irradiated tellurium target using a tiny Dowex-1 column". Applied Radiation and Isotopes 68 (10): 1967-9.
- 11) "I-131 Fact Sheet". http://www.mds.nordion.com/documents/products/I-31_Solu_Can.pdf. Retrieved 2010-10-26.
- 12) S. A. Rivkees, C. Sklar, M. Freemark, J. Clin. Endocrinol. Metab. (1998) 83: 3767-3776.
- 13) <http://www.thebostonchannel.com/r-video/27338488/detail.html>
- 14) "Traces of radioactive iodine found in Washington state milk" Los Angeles Times
- 15) E. Bascetin, G. Atun, J. Chem. Eng. Data 2010, 55, 783-788.
- 16) K. Schwehr, P. Santschi, D. I. Kaplan, C. Yeager, R. Brinkmeyer, Environ. Sci.

- Technol. 2009, 43, 7258.
- 17) S. A. El-Safty, T. Balaji, H. Matsunaga, T. Hanaoka, F. Mizukami, Optical sensors based on nanostructured cage materials for the detection of toxic metal ions. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 7202.
 - 18) "Optical sensors: Toxic Sink" *Nature Nano*, 2006.
<http://www.nature.com/nnano/reshigh/2006/1006/full/nnano.2006.122.html>.
 - 19) U.S. Spichiger-Keller, *Chemical Sensors and Biosensors for Medical and Biological Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1998.
 - 20) S. A. El-Safty, D. Prabhakaran. A. A. Ismail, H. Matsunaga, F. Mizukami, Nanosensor design packages: A smart and compact development for metal ions sensing responses. *Adv. Funct. Mater.* 2007, 17, 3731.
 - 21) S. A. El-Safty, K. Halada, H. Yamada "Nanomaterials for the Life Science "Health and Environmental Impact of Spherical and Anisotropic metal core silica shell Nanomaterials " Wiley-VCH, 3rd volume, 2008.
 - 22) S. A. El-Safty, A. Ismail, H. Matsunaga, F. Mizukami, Optical nanosensor Design with Uniform pore geometry and large Particle Morphology, *Chem. Eur. J.*, 13, 9245-9255. 2007.
 - 23) S. A. El-Safty, *J. Mater. Sci.*, 2009, 44, 6764-6774.
 - 24) S. A. El-Safty, D. Prabhakaran. A. A. Ismail, H. Matsunaga, F. Mizukami *Chem. Mater.* 2008, 20, 2644-2654.
 - 25) S. A. El-Safty, A. Ismail, H. Matsunaga, F. Mizukami, *J. Phys. Chem.* 2008, 112, 4825-4835.
 - 26) S. A. El-Safty, D. Prabhakaran, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, 1739-1750.
 - 27) S. A. El-Safty, *Adsorption*, 2009, 15, 227-239.
 - 28) S. A. El-Safty, A. A. Ismail, A. Shahat, *Talanta*, 2011, 83, 1341-1351.
 - 29) S. A. El-Safty, A. Ismail, T. Hanaoka, H. Matsunaga, F. Mizukami, *Adv. Funct. Mater.* 2008. 18, 1485-1500.
 - 30) S. A. El-Safty, A. A. Ismail, H. Matsunaga, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Mater. Sci. Tech.* 2007, 7, 9-20.
 - 31) S. A. El-Safty, T. Hanaoka, F. Mizukami, *Acta Mater.* 2006, 54, 899-908.
 - 32) S. A. El-Safty, T. Hanaoka, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *J. Phys. Chem. B.* 2008, 112, 5476-5489.
 - 33) S. A. El-Safty, T. Hanaoka, F. Mizukami, *Chem. Mater.* 2005. 17, 3137-3145.
 - 34) S. A. El-Safty, F. Mizukami, T. Hanaoka, *J. Mater. Chem*, 2005. 15, 2590-2598.
 - 35) S. A. El-Safty, F. Mizukami, T. Hanaoka, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 9255-9264.
 - 36) S. A. El-Safty, T. Hanaoka, *Chem. Mater.* 2004, 16, 384-400.
 - 37) S. A. El-Safty, T. Hanaoka, F. Mizukami, *Adv. Mater.* 2005, 17, 47-53.
 - 38) S. A. El-Safty, A. Shahat, K. Halada, H. Katagiri, *Bull. Ceramic Japan Soc.*, 2010, 45(8), 665.
 - 39) S.A. El-Safty, K. Halada "METAL ION ADSORBENTS AND METALLIC COLLECTION METHOD" JP Patent 2010-008692.

3.9 酸化鉄とアパタイト複合体を用いた Cs⁺イオン回収技術の創出

3.9.1 概要

天然鉱物として産出する磁鉄鉱（マグネタイト；Fe₃O₄）と水酸アパタイト（HAp；Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂）に着眼し、マグネタイトの磁性及び水酸アパタイトの水環境浄化能を併せ持つ、放射性物質回収・除去可能な材料の開発を行った。すなわち、磁鉄鉱と水酸アパタイトからなるコアシェル構造をもつ複合粒子の開発を目指した。ここで、放射性物質は水酸アパタイト表面に吸着・除去、さらに磁鉄鉱の磁性により粒子を回収させることが期待できる。磁鉄鉱と水酸アパタイトを直接結合させることは難しいため、本研究では鱗鉄鉱（レピトクロサイト；FeOOH）を中間層に持つコアシェル型粒子の開発まで行った。具体的には、フェライトめっき法にて、ガラス基板上に厚さ 1μm の磁鉄鉱層をさらに 1μm の鱗鉄鉱層を、さらにその上に厚さ約 2μm の多孔質水酸アパタイト層の成膜に成功した。また、本知見を得て、直径 40μm の磁鉄鉱粒子を酸化溶液中に分散処理をして表面に鱗鉄鉱層を堆積させ、さらに疑似体液中に浸漬させて、表面に多孔質水酸アパタイト層が覆った粒子を開発した。溶液中におけるセシウムの吸着能は予想値を下回るものであった。吸着条件の最適化が必要と思われる。

3.9.2 背景・目的

放射性物質、セシウムやストロンチウム、などを水中から回収・除去するためには、対象とする物質を効率よく回収して簡便な方法で固液分離ができる方法が望ましい。そこで、本研究では、放射性物質を効率よく回収・固定可能と考えられる水酸アパタイトを用いた。水酸アパ

タイトは、これまでに Sr, Ba, Pb, Zn, Cu, Cd, Co や Ni などの重金属を土壌から除去可能であることが報告されている¹⁻³⁾。これらはいずれも酸性溶液中で行われ、化学的に安定なアパタイト化合物を形成すると報告している。

一方、天然に産出する磁鉄鉱（マグネタイト；Fe₃O₄）は磁石により簡便に回収可能な粒子である。そのため、この両者の特性を生かした材料設計が本回収材料として最適であると考えられる。

磁鉄鉱と HAp の界面制御において、Fe₃O₄ の歯をもつことで知られるヒザラガイに着目した。ヒザラガイは軟体動物門多板綱に属し、8枚の殻板を有する固有な形態の貝類であり、これまで世界から数百種が報告されている。すべて海産で 20cm にもなるオオバンヒザラガイから数 mm の小型種まで、極域から深海まで分布する。腹面に広がる足で岩や海草などの基物に付着し、歯舌を使って岩の表面に付着している微細藻類を削って、あるいは海藻などを切り取って食べる。図 3.9.1 にヒザラガイの歯舌を示す。歯舌とは 2 枚貝類以外のほとんどの軟体動物が持つ摂餌関連器官のことであり、細長い基底膜の片面に小さな歯舌歯が多数並び、卸金を細長くしたような形状のものが多い。歯舌前方の数列から 10 数列が口から出ており、一連の摂餌行動を繰り返す過程で歯舌歯の先端は摩耗・脱落し、70~80 列ある歯舌の後方から新しい歯が押し出されてくる。ヒザラガイ類は中心歯を中心に左右に同じ形態の歯が 8 本ずつ並ん



図 3.9.1 ヒザラガイの歯舌の写真

であり、 $8+8+1=17$ 本の歯で1列となる。そのうちの2本、大側歯と呼ばれる大きな歯がある。ヒザラガイ類はこの大側歯に磁性体である Fe_3O_4 を多く含むことで知られている。成熟した大側歯の断面を図3.9.2に示す。先端部が Fe_3O_4 、後部がHApになっており、その中間に存在する $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ により Fe_3O_4 とHApが安定に接合した構造となっている。この大側歯は70~80列ある歯舌の後方から前方に向けて成熟していき、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \text{HAp}$ の順に生成していくことが知られている⁴⁾。

そこで本研究では、ヒザラガイの歯をモデルとした構造再現を人為的に行い、さらに磁鉄鉱粒子表面への水酸アパタイト多孔体層の形成を行った。

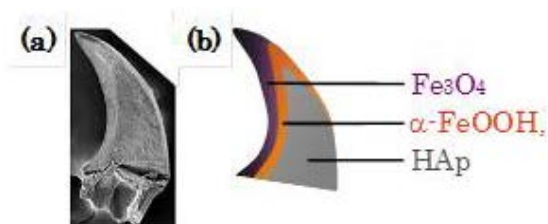


図 3.9.2 ヒザラガイの歯の構造

3.9.3 試験方法

フェライトめっき法の代表例には、超音波励起フェライトめっき法、レーザー照射フェライトめっき法、内壁フェライトめっき法などが挙げられるが、今回はスピンスプレー・フェライトめっき法を用いた(図3.9.3)。スピンスプレー法は、ヒーターを内蔵した回転台上に基板を置き、回転台の上部に設置されたノズルから反応液と酸化液がスプレーされ、基板上で混合される。この方法では、反応液と酸化液の混合によって生じるフェライト粒子が、基板の回転により膜面に付着することなく容易に飛ばされ、平滑な表面の膜が大面積にわたって作製できる。また、反応の性質上から脱気水を使う必要がな

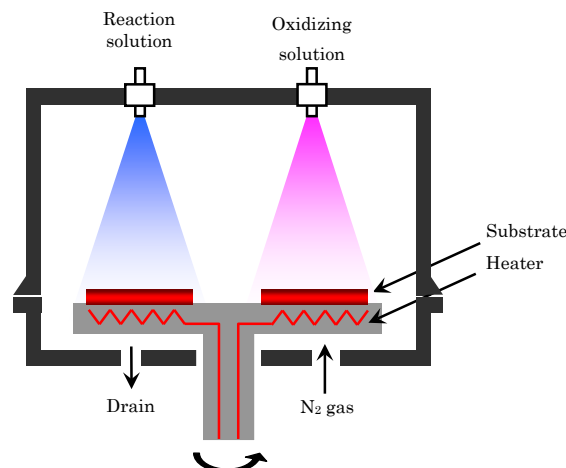


図 3.9.3 スピンスプレー法の模式図

く、実験操作が簡単である。そのため、反応液として20mMの FeCl_2 溶液、酸化液として5mMの NaNO_2 +100mMの CH_3COOK (pH緩衝剤)を用いた。

ガラス基板(松浪硝子工業製カバーガラス、 $18 \times 24\text{mm}$)上に Fe_3O_4 膜の作製を行った。ガラス基板表面は事前に5分間プラズマ処理し、カプトンテープを用いて回転テーブル上に3点を固定した。同様にガラス基板を12枚セットし、蓋を閉めてチャンバー内を N_2 でパージさせた。その後、テーブルを150rpmで回転させ、蒸留水をスプレーしながら 90°C まで昇温させた。その後、反応液(20mMの $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、酸化液(5mMの NaNO_2 と100mMの CH_3COOK)を流速50mL/分にてスプレーし、 Fe_3O_4 を成膜した。成膜後は蒸留水をスプレーしながら降温し、基板温度が室温になったところで装置を一旦停止した。さらに、中間層である α 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 膜の作製を行った。再度、蓋を閉めてチャンバー内を N_2 でパージさせた。その後、テーブルを150rpmで回転させ、室温(25°C)、 40°C と 60°C に保持した。反応液(10mMの $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、酸化液(1mMの NaNO_2 と100mMの CH_3COOK)を50mL/分の流速で流し、成膜を行った。成膜後は約10分間蒸留水をスプレーしながらチャンバー内に残った溶液を洗い流し、装置を停止し、試料を取り出し

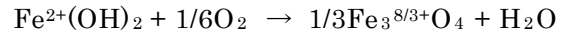
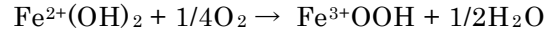
た。

1.0L ポリエチレンビーカーに 700mL の蒸留水と攪拌子を入れ、ラップで蓋をした。これをマグネティックスターラー上に置いた恒温槽に入れ、蒸留水を攪拌しながら 36.5°C に保持した。この蒸留水に NaCl 7.996g, NaHCO₃ 0.350g, KCl 0.224g, K₂HPO₄ · 3H₂O 0.228g, MgCl₂ · 6H₂O 0.305g, 1N-HCl 38mL, CaCl₂ 0.278g, Na₂SO₄ 0.071g, (CH₂OH)₃CNH₂ 6.057g の順番に溶解させた。一度に複数の試薬を投入せず、それぞれの試薬が完全に溶けてから次の試薬を順に加えた。吸湿性の KCl, K₂HPO₄ · 3H₂O, MgCl₂ · 6H₂O, CaCl₂, Na₂SO₄ の秤量は秤量瓶を用い、短時間で済ませた。全ての試薬を溶解させた後、校正済みの pH メーターで確認しながら、1N-HCl を用いて pH を 7.25 に調整した。作製した液は 1L メスフラスコへ移し、標線まで蒸留水を加えた。液温が 20°C になったら再び標線まで蒸留水を加え、十分に混合させた。

作製した 1.5SBF を 40mL 秤とり、成膜した試料を 37°C で浸漬させた。

コアシェル型複合粒子作製を試みた。Fe₃O₄ 粒子として関東電化工業製の Fe₃O₄ 粒子を用いた。粒子径 30-40nm, 比表面積 0.05m²/g, 磁気特性 μ_s 90.5 Am²/kg, μ_f 90.5 Am²/kg, Hc 1.8 kA/m² であった。

中間層を形成させるため、FeSO₄ と KOH を混合溶液を用いた。Fe-rich にすることで酸性に、OH-rich にすることでアルカリ性に調整することができる。また酸化の度合いによって Fe(OH)₂ から FeOOH もしくは Fe₃O₄ が得られるということが以下の反応式からわかる。



そこで、pH=6, 8 において Fe(OH)₂ 溶液を酸化させることにより α , γ -FeOOH 層形成を試みた。具体的には、30 分間 N₂ バブリングした蒸留水を用い、25mM FeSO₄ 溶液と 50mM KOH 溶液を作製した。これらの溶液を 40°C に昇温してから混合し、300 mL の 25 mM の Fe(OH)₂ 溶液を調整した。Fe₃O₄ の等電点は 6.8 であるため、この Fe(OH)₂ 溶液の pH を測定し、FeSO₄ 溶液と KOH 溶液を数滴加えることで pH = 6 と 8 の溶液をそれぞれ作製した。pH が安定してから Fe₃O₄ 粒子を 1.0g 加え、攪拌させた。溶液中での濃度が 25mM となるように酸化剤 NaNO₂ を加え、40°C で攪拌し続けた。2 時間後、Fe₃O₄ 粒子と沈殿物を取り出した。得られた粒子を 7 日間 1.5SBF 浸漬させ、表面へ HAp の析出を試みた。Fe₃O₄ 粒子が分散するように、150r/min で振とうさせながら 37°C で保持した。

得られた膜の表面状態は、それぞれ XRD, SEM と XPS を用いて評価した。また、粒子に関しては、その結晶性と形態について XRD, IR 及び SEM で評価した。

3. 9. 4 結果

図 3.9.4 に作製した膜の XRD 結果を示す. 単相の, Fe_3O_4 多結晶膜が得られており, 400 面に強い配向性を持つことがわかった. 図 3.9.5 にこの Fe_3O_4 / glass 基板上に 25°C, 40°C と 60°C で作製した膜の XRD 結果を示す. 25°C で作製した膜(以下, 25°C 積層膜)では結晶性の低い $\alpha\text{-FeOOH}$ と $\gamma\text{-FeOOH}$ が得られており, 40°C (以下 40°C 積層膜), 60°C (以下 60°C 積層膜) と成膜温度が上昇するとともに, 結晶性が高くなっていることがわかる. また, 成膜温度が高いほど $\alpha\text{-FeOOH}$ が得られやすい傾向にあった. いずれの積層膜でも目的としていた $\alpha, \gamma\text{-FeOOH}$ 層が得られ, $\alpha\text{-}$ と $\gamma\text{-FeOOH}$ / Fe_3O_4 / glass 積層構造が構築できたといえる.

図 3.9.6 に Fe_3O_4 単層膜, 25°C 積層膜, 40°C 積層膜, 60°C 積層膜の SEM 画像を示す. Fe_3O_4 単層膜では緻密な膜が形成されており, 25°C 積層膜の表面は多孔質になっていた. また, 40°C 積層膜と 60°C 積層膜では板状の結晶が見られ, 成膜温度を上げるとともに結晶が成長していく様子が観察された. 通常 $\alpha\text{-FeOOH}$ と $\gamma\text{-FeOOH}$ は針状の結晶として知られているため, これらの積層膜では $\alpha\text{-FeOOH}$ と $\gamma\text{-FeOOH}$ の混晶が得られたと考えられる.

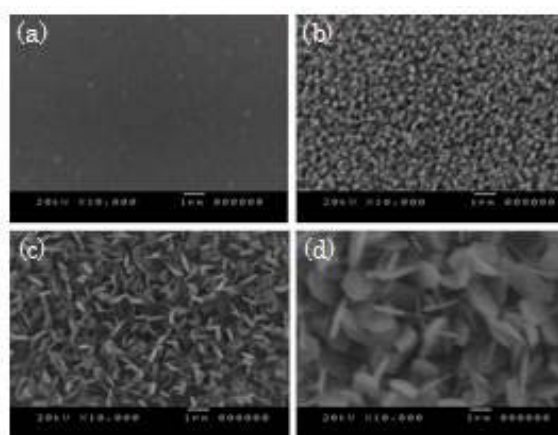


図 3.9.6 成膜した膜の SEM 像, (a) 磁鉄鉱, (b) 25°C 成膜, (c) 40°C 成膜, (d) 60°C 成膜

Fe_3O_4 単層表面及び 25°C 積層膜表面では, 1.5SBF に浸漬 7 日後でも表面構造に変化は観

測できなかった. 40°C 及び 60°C 積層膜表面には, 浸漬 3 日後から少量の析出物が表面に見られ, その後球状になり, 浸漬時間とともに成長していく様子が観察された. 3 週間後には膜から垂直方向への成長が見られ, 表面の構造もより多孔質な形状へと変化していた. また, XRD 測定からも低結晶性の HAp の回折線が観測された. 結晶化するとともに結晶成長が進んでいったと考えられる. 図 3.9.7 に得られた HAp / $\alpha, \gamma\text{-FeOOH}$ / Fe_3O_4 多層構造の断面図を示す. $\alpha\text{-}$ と $\gamma\text{-FeOOH}$ 層を介して HAp と Fe_3O_4 が安定に接合していることがわかる.

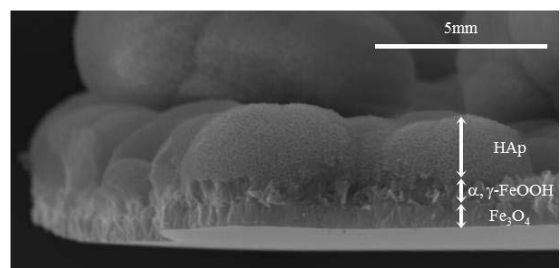


図 3.9.7 HAp / $\alpha, \gamma\text{-FeOOH}$ / Fe_3O_4 多層構造

図 3.9.8 に用いた磁鉄鉱微粒子の XRD 測定結

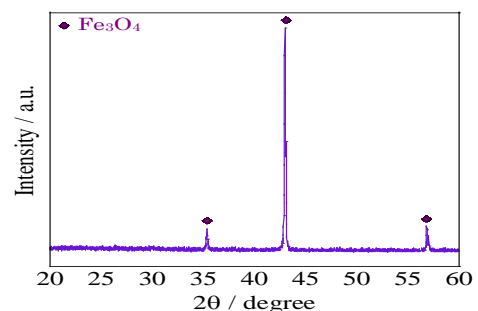


図 3.9.4 成膜した Fe_3O_4 膜の XRD

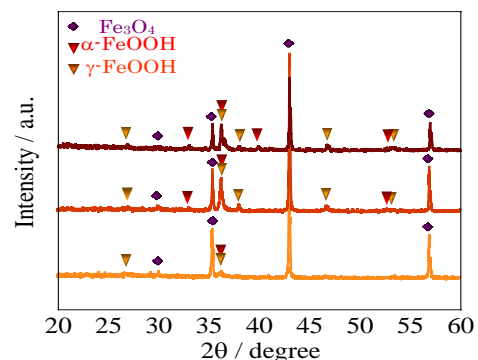


図 3.9.5 磁鉄鉱膜上に成膜した層の XRD

果を示す. XRD 測定から用いた粒子は Fe_3O_4 の単相であることが分かる. また, SEM 像から直径 30nm の球形粒子であることが分かった.

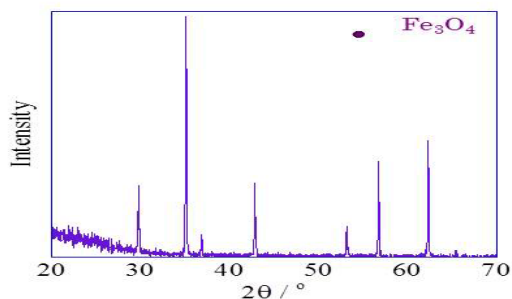


図 3.9.8 用いた磁鉄鉱粒子の XRD

中間層 (水酸化鉄) を形成させるため $\text{pH} = 6$ の溶液を用いて酸化を行った場合には, $\alpha\text{-FeOOH}$ と $\gamma\text{-FeOOH}$ が形成していることが XRD 測定から明らかであった. しかし, SEM 観察から, 粒子表面にほとんど変化は見られなかった. 一部表面には FeOOH に特有な針状結晶が観測された. これは, 酸化により溶液中で α -と γ - FeOOH が生じたものの, Fe_3O_4 表面への吸着が起きなかったからだと考えられる. 粒子の XRD 結果からも変化は見られなかった. このことから, $\text{pH} = 6$ の弱酸雰囲気だったため $\alpha, \gamma\text{-FeOOH}$ が生じたものの, Fe_3O_4 の表面が正に帯電していたため, Fe^{2+} も Fe^{3+} も $\square\square$ と $\square\text{-FeOOH}$ (等電点 8~9) も吸着しなかったと考えられる.

さらに, $\text{pH} = 8$ で酸化を行った場合の沈殿物の XRD を図 3.9.9 に示す. Fe_3O_4 に $\alpha\text{-FeOOH}$ が混在したものが得られていた. また, 図 3.9.10

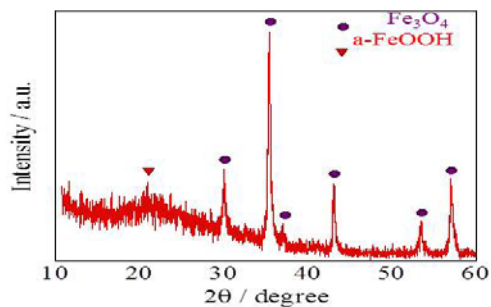


図 3.9.9 作製した中間層 (FeOOH) をもつ粒子の XRD

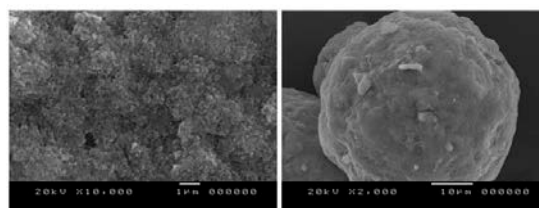


図 3.9.10 作製した微粒子の表面 (左) と粒子 (右) の SEM 像

に粒子とその表面の拡大図を示す. 表面への付着物としてはアモルファスの鉄化合物, Fe_3O_4 , $\alpha\text{-FeOOH}$, もしくはそれらの混合物が考えられる. この条件で吸着が起きたのは, Fe_3O_4 粒子の表面が負に帯電し, そこへ Fe^{2+} や Fe^{3+} , $\alpha\text{-FeOOH}$ が静電的に引きつけられたからと考えられる.

Fe_3O_4 粒子を直接 1.5SBF に 7 日間浸漬させた試料の SEM 観察では, 表面への析出は見られなかった. XRD と FTIR でも変化は観察されなかった. この結果は, 成膜した試料と同様の結果であった. 図 3.9.11 に 1.5SBF 浸漬 7 日後の粒子表面の SEM 画像を示す. 薄膜の場合と同様に表面に球状の析出物が観察された. XRD では Fe_3O_4 以外の回折線は観察されなかったが

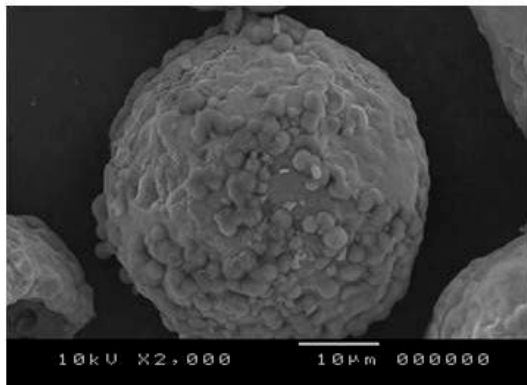


図 3.9.11 1.5SBF に浸漬して作製した HAp / FeOOH / Fe₃O₄ 粒子の表面構造

FTIR 結果から、HAp の HPO₄²⁻ に帰属されるピークが確認された。この球状の析出物は薄膜において観察された HAp 結晶と類似しているため、結晶性の低い HAp が得られたと考えられる。より長時間の浸漬や中間層の最適化によって、より結晶性が高く被覆性に優れた HAp 層を形成できると思われる。

最後に作製したコアシェル型粒子によるセシウム吸着試験を行ったが、殆んど吸着が計測できなかった。これは HAp に対する適切な条件による検討が今後必要である。

3.9.5 まとめ

磁鉄鉱粒子表面を処理することで、HAp 多孔質層をその表面に形成させることができた。しかし、セシウム吸着の観点から言うと、吸着条件の最適化、さらなる表面処理技術が必要と思われる。

3.9.6 参考文献

1) J. Oliva, et al., “Removal of cadmium, copper, nickel, cobalt and mercury from water by apatite IITM: Column experiments”, *Journal of Hazardous*

Materials, 194 (2011) 312-323

2) D. Tica, et al., “immobilization of potentially toxic metals using different soil amendments”, *Chemosphere*, 85 (2011) 577-583

3) Z. Elouear, et al., “Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock”, *Journal of Hazardous Materials*, 156 (2008) 412-420

4) C. Numako et al. *VENUS* 65 (1-2): 153-163, 2006

3. 10 コーンコブ炭化物による Cs⁺イオンの吸着

3. 10. 1 概要

コーンコブ（トウモロコシの実の芯）とコーンストーク（トウモロコシの茎）を原料とし、窒素気流中、電気炉で 400～1000℃に加熱して炭化物を調製した。その結果、これらコーン炭化物は炭化温度が高いほど比表面積は大きくなり、この傾向はマイクロ孔やメソ孔の容積についても同様に認められた。Cs⁺イオンの吸着実験（1.0 ppm 水溶液 25 mL に炭化物 0.25 g を添加）においては、全般的に炭化温度が低いものほど吸着能が高く、ナラ炭化物に比較して約 2 倍の高い吸着率を示した（400℃炭化物で 92%）。このことから、Cs⁺イオンの吸着能は比表面積や細孔容積とは関連がなく、表面の酸性官能基の量に関連するものと考えられる。一方、キャベツの苗のポット育成実験を行い、土壤中に含まれる Cs⁺イオンのキャベツへの取り込み量について調べた。その結果、土壤にコーン炭化物を添加した場合（土壤 80 g に炭化物 0.4 g を添加）、キャベツの Cs⁺イオンの含有量は少なくなった。また、その抑制効果は炭化温度が低いものほど効果があり、ナラ炭化物よりも優れていた。コーン炭化物は安価かつ大量に生産が可能であるので、実用的な吸着剤となり得る可能性が示された。

3. 10. 2 背景・目的

中国はかつての高度経済成長時代の日本のような深刻な公害問題をかかえており、さらに広域なアジア諸国へ影響を及ぼすことが懸念されている^{1,2)}。このような公害問題に対する早急な対策と解決方法が望まれている一方で、世界第 2 位のトウモロコシ生産国である中国では

副生物であるコーンコブ（トウモロコシの実の芯：以下、CC）やコーンストーク（トウモロコシの茎：以下、CS）が農業廃棄物として大量に排出され、新たな環境問題を引き起こしている。すなわち、その多くは野焼きによって処分されるため大きな煙害を引き起こしている。しかしながら、CC と CS は土中での分解が容易でないことや排出量が莫大であるため、そのほとんどは手を付けられずにいる。このように、トウモロコシ廃棄物が抱える問題は大きく、産業用材料として大量に消費されることもないことから、その有効利用は急務となっている。

このようなアジア的な資源・環境問題を背景に、著者らはこれまで CC と CS の炭化および得られた炭化物の物理化学的特性と吸着特性について検討を行ってきた³⁻⁵⁾。その結果、コーン炭化物は柔らかく、かつ多孔質であり、保水性や脱臭性があることから、土壤改良材、堆肥発酵促進材、家畜飼料などに利用されている⁶⁾。また、通常の木質炭化物に比べてより高い吸着能を有することから、環境浄化用炭化物としても製品化を図ってきた。コーン炭化物の高い吸着機能は、原料が三層構造をした植物多孔質体であること、セルロースとヘミセルロースの比率が高いこと⁷⁾、さらに炭化の促進効果をもつカルシウムや鉄などの金属イオンを多く含んでいるためと考えられる。

一方、平成 23 年 3 月 11 日の大震災に伴って発生した福島第一原子力発電所の事故により大量の放射性物質が放出され、発電所ばかりでなく広範な地域で深刻な問題となっている。これに伴って、多くの緊急対策が求められているが、その一つとして、汚染水からの放射性物質を回収できる材料の開発が望まれている。著者らの研究グループは、上記のようにコーン炭化物について調べたところから、放射性 Cs⁺イオンや Sr²⁺イオンに対して高い吸着能もつコーン炭化物の開発と利用について検討を行った。

今回は Cs⁺イオンを対象物質に取りあげ、その吸着と固定化の特性について調べた結果を報告する。

3. 10. 3 実験方法

1) 炭化原料

本実験では、中国遼寧省大連市の近郊で得られる CC と CS を用い、比較として岩手県産の CC とナラ材も用いた。これらを粗粉碎し、95℃で 24 h 乾燥したものを用いた。

2) 炭化方法

炭化は、上記の炭化原料を磁製るつぼの中に入れ、これをマッフル炉（株式会社デンケン製 卓上真空・ガス置換炉 KFD75 型）内において、窒素気流下（流量：1.5 L/min）、昇温速度 6.7 °C/min で、400～1000℃の温度条件で行った。炭化は所定温度に達してから 30 min 行い、そののち自然放冷した。

3) 灰化と金属イオンの定量

CC と CS の灰化はマイクロウェーブ分解装置（マイルストーンゼネラル株式会社 ETHOS900 型）を用いて行った。すなわち、乾燥した試料をテフロン製の容器に入れ、濃硝酸 5 mL を入れたのち、モノブロック分解ローターにセットし、植物体試料用の出力制御プログラムにより灰化を行った。灰化処理後は、テフロンセル内の試料溶液を超純水で洗浄し、50 mL のメスフラスコでメスアップしたのち、高周波プラズマ発光分析装置（Varian 社製 VISTA-PROEDS 型；以下、ICP）によって金属イオン濃度を測定した。

4) 炭化原料と炭化物の SEM 観察

CC と CS の形状は、オートファインコータ（日本電子株式会社製 JFC-1600 型）により、照射電流 40 mA、照射時間 1 min で白金蒸着したのち

に、走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社製 JSM-5900 型；以下、SEM）によって、加速電圧 20 kV の条件で観察した。また、炭化物表面の微細構造は、白金蒸着をせずに、同装置により上記と同じ条件で観察した。

5) 炭化物の結晶性

生成炭化物の結晶性は、粉末 X 線回折装置（株式会社理学電気製 RINT2200 型；以下、XRD）で Cu K α 線（40 kV, 20 mA）を用いて測定し、評価を行った。

6) 炭化物の熱分析

生成炭化物の熱分析は、示差熱重量同時測定装置（セイコー電子株式会社製 SSC5200 型；以下、TG-DTA）を用いて、空気雰囲気下（流量：100 mL/min）、昇温速度 10 °C/min、室温～800℃の温度範囲で行った。なお、比較試料には α -Al₂O₃粉末を用いた。

7) 炭化物の比表面積と細孔分布

生成炭化物の比表面積および細孔分布は、自動比表面積/細孔分布測定装置（日本ベル株式会社製 BELSORP-mini 型）を用いて、窒素ガス吸着による BET 多点法により比表面積を、MP 法でマイクロ孔容積を、BJH 法でメソ孔容積をそれぞれ求めた^{8,9)}。いずれの分析を行う際にも前処理として、105℃で 24 h 以上乾燥してから常温で 3 h 真空排気を行い、窒素ガスを流入し、300℃で 4 h 脱気を行ったのち、測定を行った。なお、細孔分類は IUPAC の定義に従い、2 nm 以下をマイクロ孔、2～50 nm のものをメソ孔、50 nm 以上のものをマクロ孔とした。この場合の細孔形状は円筒形と仮定したもので、表示された細孔径はその直径を意味する。

8) Cs⁺イオンの吸着実験

コーン炭化物としては、乳鉢で粗粉碎して粉

炭状にしたものを用いた。被吸着物質としては、塩化セシウム水溶液（関東化学株式会社製、セシウム標準液、Cs-1000）を用いた。セシウムは非放射性的の ^{133}Cs である。吸着実験は、濃度 1.0 ppm (mg/L) Cs に希釈した水溶液 25 mL に炭化物を 0.25 g 添加し、25°C で 24 h 振とうすることにより行った。Cs⁺イオンの吸着量は、固液分離によって得られた水溶液をディスマックフィルター（孔径 0.45 μm）によってろ過し、残留 Cs⁺イオン濃度をイオンクロマトグラフ分析計（日本ダイオネクス株式会社製 Dionex IC20 型）により測定したのち、振とう前後の濃度差より求めた。

9) キャベツ育成における Cs⁺イオンの吸収抑制実験

キャベツの苗としては、夏採りキャベツ-デリシャス-(角田果採苗都会)の苗入りポット(土壌量約 80 g)を用いた。これに炭化物を 0.40 g 混入させ、毎日超純水と 2 ppm Cs⁺イオン水溶液を合計 10mL 滴下して 25 day 育成した。詳細な実験条件は表 1 に示す。育成後、キャベツの葉と根に分け、それぞれに含まれる Cs⁺イオン量を 3.10.3 の 3) に示した方法により分析した。

3. 10. 4 結果と考察

1) 炭化原料および炭化物の性状

1-1) 炭化原料の灰分

炭化原料中の灰分率は 1.3~1.8% でナラ炭化物に比べて高いことがわかった^{3,4)}。これはセルロースやヘミセルロース、リグニンが強固な構造を形成している木材に比べ、イネ科植物である CC と CS は無機成分の Al³⁺、Fe^{total}、Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺および Si⁴⁺を一般に多く含むことから、灰分率が高くなったと考えられる。

1-2) 炭化物の SEM 観察

炭化前後の CC および CS の SEM 観察からいずれも多孔質であることがわかった^{4,5)}。CC と CS は単子葉植物の実の芯と茎であることから、維管束が散在しており、また維管束に形成層がないのが特徴である。CC は三層に分かれており、外側から柔らかいチャフ (chaff) 34%、硬い木質環 (wood ring) 60% および柔らかいズイ (pith) 2% から構成されている。いずれも多孔質で、炭化後もその形態を保っていることがわかった。また、CS は表層の皮の部分が硬い構造をとり、それに比較して内部は柔軟な構造をしている。すなわち、CS の皮の部分には形状の異なる維管束と道管の多孔構造が見られるが、内部には均一なハニカム構造が確認された。よって、それらの特徴は炭化した後の形状にも反映されている。また、細胞壁の厚さにも違いがみられ、内部の細胞壁が非常に薄いことから、強度的にもろいことが推測される。

1-3) 炭化物の収炭率

炭化物の収炭率は一般に炭化温度が高くなるにしたがって低下する傾向があり、1000°C では約 15% まで低下した^{4,5)}。他の木質炭化物とは総じて大きな違いはなかった。

1-4) 炭化物の比表面積および細孔分布

各炭化温度における各種炭化物の比表面積、マイクロ孔容積およびメソ孔容積を図 1 に示す。炭化温度が高くなるにしたがって、炭化物の比表面積は増大した。ただし、スギ炭化物は孔壁が薄いためか、構造が破壊され、いずれの値も激減した。CC 炭化物は炭化温度 600°C と 1000°C で比較すると、比表面積は約 6 倍になり、ナラ炭化物の 1.4 倍を上回った。この要因としては、試料中に含まれるカルシウムや鉄などの金属イオンによる触媒作用が影響したものと考えられる。この傾向はマイクロ孔容積とメソ孔容積に

においても同様にみられ、また CC 炭化物の各炭化温度におけるマイクロ孔容積およびメソ孔容積は、ナラ炭化物と比較していずれも高い値を示した。

1-5) 炭化物の結晶性の評価

CC および CS 炭化物の XRD 図には $2\theta = 21 \sim 22$ 度にブロードな回折ピークが認められ、炭化温度の上昇とともに大きくなった^{4,5)}。また、600°C 炭化物にはグラファイトの鋭い回折ピークが認められた。これは原料トウモロコシ中のセルロースの高い結晶性によるものと考えられる。また、KCl (sylvite) の回折ピークも検出された。

1-6) 炭化物の熱分析

炭化温度の違う CS 炭化物の TG-DTA 曲線を測定したところ、600°C 炭化物でみられた 390°C 付近の発熱ピークが 1000°C 炭化物では高温側へ約 55°C シフトし、445°C に確認された。これは炭化温度が高くなることにより炭化物の無定形炭素の結晶性が向上し、熱的安定性が増加したことによるものと考えられる。したがって、XRD では確認できなかったが、これらの結果より CS 炭化物の炭化温度の上昇に伴う無定形炭素の結晶性の向上が推定できた。

2) Cs⁺イオンの吸着実験

CC および CS 炭化物による Cs⁺イオンの吸着率に及ぼす炭化温度の影響を図 2 に示す。CC 炭化物ではいずれも高い吸着率を示したが、炭化温度の上昇に伴って低下する傾向が明瞭にみられた。これは炭化温度の上昇によって炭化が進み、表面の酸性官能基が減少するためと考えられる。900°C で一度上昇し、1000°C で再び減少するのは、図 1 からわかるように 800°C 付近から急激に比表面積が増大するためと推測される。なお、未炭化の CC でも 40 % 余の吸着率を示したことは注目される。また、CS 炭化物もほぼ同様の吸着

率を示し、高温では CC 炭化物よりも高い吸着能を発揮した。

産地の異なる CC 炭化物の吸着能を調べた結果を図 3 に示す。600°C 以下の炭化物では、大連産と岩手産に違いはほとんどみられなかった。これは、炭化温度が低い場合は含有金属イオンによる炭化促進効果あまり発揮されないためと考えられる。800°C 以上では炭化の程度に差がみられ、金属イオン量の多い大連産のほうが炭化度が高くなり、酸性官能基が減少したため吸着能が低くなった。

CC 炭化物による Cs⁺イオンの吸着率に及ぼす反応時間（振とう時間）の影響を図 4 に示す。400°C 炭化物は 10 min 後にほぼ飽和吸着に達しており、時間が長くなっても変化はみられなかった。一方、800°C 炭化物は同様に吸着速度は大きかったものの、24 h では減少しており、吸着機構に違いがあることを示唆している。これについては、追加実験の結果が出てから検討する予定である。

CC 炭化物による Cs⁺イオンの吸着率に及ぼす固液比の影響を図 5 に示す。固液比は炭化物の添加量を変えて調整したが、固液比=100~500 の範囲ではほとんど変化はなかった。これは Cs⁺イオンの濃度がきわめて低いためと考えられ、CC 炭化物は少量で効果を発揮することを示している。

著者らの研究グループは、地場産業である木炭の新規活用を図るため、地元の要望を受けて各種木炭の吸着特性を調べてきた。今回は CC および CS 炭化物の吸着能と比較するため、手元にあった木炭、竹炭、活性炭の Cs⁺イオンの吸着率を調べた。その結果を図 6 に示す。木炭は樹種によって違いがみられたが、ホウノキ炭、クヌギ炭岩手産、クヌギ炭関東、サクラ炭、マングローブ炭、ハンノキ炭、フジ炭などの広葉樹炭がかなり高い吸着能を示した。通常高い吸着能を示す針葉樹産が低かったのは予想外であ

った。また、竹炭も高い吸着能を示した。活性炭は製造方法により吸着能が異なるので、一概に言えないが、脱臭用活性炭は吸着能が低かった。これらに比べて、CC および CS 炭化物は全体的により高い吸着能をもっているといえる。

以上のバイオ炭化物の吸着能を相対的に評価するため、各種の鉱物についても同じ条件で吸着能を調べた。その結果を図 7 に示す。粘土類とゼオライト類はいずれもきわめて高い吸着能を示し、バイオ炭化物より優れていた。

3) キャベツ育成における Cs⁺イオンの吸収抑制

各種条件において育成されたキャベツの葉と根に含まれていた Cs⁺イオンの濃度を図 8 に示す。②の炭化物混入なしに比べると炭化物を混入した場合、いずれも Cs⁺イオン濃度が低くなり、抑制効果が認められた。これは土壤中の Cs⁺イオンが炭化物に吸着されたためと考えられる。また、CC 炭化物はナラ炭化物に比べて抑制効果がより優れており、炭化温度の低い炭化物のほうが効果的であった。この結果は 3.10.4 の 2) の吸着能の評価と相関性がみられた。この実験では、大連市で製造した商品（⑥CC 大連，株式会社アークネット製）も優れた抑制効果を発揮した。なお、未炭化の CC にも抑制効果が認められたが、これは前述の吸着実験結果からも予期される結果であった。

3. 10. 5 まとめ

今回は Cs⁺イオンを対象物質に取りあげ、CC および CS 炭化物による吸着と固定化の特性について調べたところ、以下の実験結果と結言を得た。

1) 実験結果

・コーンコブ炭化物の Cs⁺イオン吸着能は炭化

温度が低いものほど高かった。

・コーンストーク炭化物も同様の傾向を示した。
・粘土やゼオライトよりは吸着能が低かったが、木炭や活性炭よりは高かった。

・コーン炭化物の吸着速度は大きかった。
・コーン炭化物の吸着能は比表面積や細孔容積とは関連が認められなかった。

・コーン炭化物の吸着能は酸性官能基と関連があると推定される。

・コーン炭化物は土壤中の Cs⁺イオンを吸着し、農作物への吸収を抑制した。

2) 結言

・コーン炭化物は Cs⁺イオン吸着能が比較的高く、安価かつ大量に生産が可能であるので、実地的な吸着剤となり得る。

・吸着済みの炭化物は焼却により減量化が可能であり、Cs⁺イオン濃縮剤となり得る。

・田畑の Cs⁺イオンの固定化材料として利用できる。

3. 10. 6 参考文献

1) IGE((財) 地球環略研究機関) の HP :

http://www.iges.or.jp/jp/interviews/009_2.html

2) 小柳秀明, IGE 基調講演「高度経済成長下の中国の環境問題」資料, (2006)

3) 佐々木 陽, 目時槇子, 吉田舞美, 平原英俊, 阿部 徹, 會澤純雄, 成田榮一, 木質炭化学会誌, 5(2), 57 (2009)

4) 佐々木 陽, 森 秀一, 目時槇子, M. H. A. Rahman, 平原英俊, 會澤純雄, 成田榮一, 木質炭化学会誌, 7(1), 12 (2010)

5) M. H. A. Rahman, A. Sasaki, A. Aisawa, H. Hirahara and E. Narita, *J. Soc. Inorg. Mater., Jpn.*, 19(1), 9 (2012)

6) (株)アークネットパンフレット (2011)

7) 貝沼圭二, 中久喜輝夫, 大坪研一編, “トウモロコシの科学”, 朝倉書店 (2009)

8) R. S. Mikhail, S. Brunauer and E. E. Bodor, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 45 (1968)

9) S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938)

3.11 層状複水酸化物を用いた新規複合吸着剤の開発

3.11.1 研究報告の概要

放射性物質の除染対策においては、バックアップ的な対策を含め、様々な状況を想定した幅広い対策を採っておくことが重要である。この観点から、主として除染が必要な放射性セシウムのほか、存在しうる陰イオン性の放射性物質も同時に除去できる方策を立てておくことは必要な対策技術と考える。本サブテーマでは、放射性セシウムのほか、陰イオン性放射性物質の混入にも対応できるように、陽イオン及び陰イオン両用の新規吸着剤の開発を行った。

層状複水酸化物 (LDH) のナノプレートが分散したコロイド溶液にゼオライト粉末を混ぜて懸濁状態を保ちながら、分散媒である水を蒸発させることによって複合体である新規吸着剤を作製した。簡単な操作であるが、LDH をゼオライト粒子表面に付着させ、ゼオライト粒子を被覆することができた。本複合体は、セシウムイオンを吸着できるほか、ヨウ化物イオン及びヨウ素酸イオンを一定のレベルで吸着した。後者の陰イオンの吸着については、担体である Na 型ゼオライトの影響で、吸着効率向上には、pH など条件の調整が必要であることがわかった。

3.11.2 研究報告の背景・目的

平成 23 年 3 月の東日本大震災に伴う福島原子力発電所事故では、各種の放射性物質が環境中に放出される、または原子炉の冷温停止作業により放射性物質に汚染された冷却水が発生するなど、様々なかたちで、放射性物質除染が必要な問題が存在する。除染対象は低濃度の、しかし多量に発生した汚染水、汚染土壌という形態のため、問題となる放射性物質を吸着して濃縮回収し、汚染物質の減容を図る必要がある。

本プロジェクト「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」では全体として、放射性物質の回収・除去をゼオライトや粘土鉱物類などの天然鉱物を基にした材料で行うことを目指している。放射線レベルの強度と半減期の長さから、セシウム 137 は、最も問題となる放射性物質の 1 つだが、アルカリ金属であることから容易に陽イオンとなる。セシウムイオンは、土壌中の粘土鉱物類、特にパーミキュライトに吸着保持されることのほか、ゼオライト、特にモルデナイトでの吸着除去が有効であることが報告されている。¹⁻³⁾

問題となる放射性物質はセシウムのみではなく、また、セシウムのように陽イオンだけではなく、陰イオンとなる放射性物質も存在する。除染対策においては、バックアップ的な対策を含め、様々な状況を想定した幅広い対策を採っておくことが重要である。この観点から、主として除染が必要な放射性セシウムのほか、存在しうる陰イオン性の放射性物質も同時に除去できる方策を立てておくことは、対策技術の 1 つとして必要である。

陰イオン交換能を持った天然鉱物系の無機材料としては、ハイドロタルサイト様化合物、または層状複水酸化物 (LDH: layered double hydroxide) と呼ばれる化合物がある。LDH は一般に $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]$ で表される組成を持ち、前半の正に荷電した金属水酸化物層の間の空間 (層間) に、交換性の陰イオンを持った層状構造を有している。当機関では、LDH の層を媒質中で、一枚一枚の層、もしくは数層以下からなるナノプレートに剥離して、孤立分散させる技術を開発している。ナノプレートとなった LDH シートは、媒質中では安定で、系全体としてはコロイド溶液として存在するが、蒸発などによって、媒質を失えば再積層して、通常の微結晶集合体である LDH 粒子になってしまう。しかし、LDH ナノプレートのコロイド

溶液中に担体を存在させて媒質を蒸発によって除去すれば、担体表面を均一に薄く LDH で被覆した、LDH と担体が高度に密着した新しい複合体の形成が期待できる。

上記複合体での担体をゼオライトとすれば、陽イオン交換体と陰イオン交換体の複合体とすることが期待される。本サブテーマでは陽イオンとしてはセシウムイオン、陰イオンとしてはヨウ化物イオンとヨウ素酸イオンを中心に吸着検討を行い、上記の新規複合吸着剤の開発・評価を行う。

3.11.3 試験方法

3.11.3.1 LDH ナノプレート作製

LDH ナノプレート作製では、水を媒質とした方法 4)を用いた。乳酸イオンを含有した LDH (乳酸-LDH) を、いわゆる共沈法と呼ばれる方法で作製し、これを水で洗浄後、水に分散させておくと、次第に LDH ナノプレートのコロイド溶液に変化していく。乳酸-LDH の作製には、まず、250mL の乳酸マグネシウム 3 水和物と乳酸アルミニウムの混合水溶液 ($Mg:Al=3:1$, $[Mg]+[Al]=0.1M$) と、さらに D,L-乳酸水溶液を用意した。ここで D,L-乳酸水溶液は、含有される乳酸の量が上記の乳酸マグネシウムと乳酸アルミニウムの混合水溶液に含有される乳酸量と当量になるように D,L-乳酸を量り取り、350mL の水を加えて調製した。上記 D,L-乳酸水溶液に 2N NaOH 水溶液を加えて pH を 10 に調整し、その後、乳酸マグネシウムと乳酸アルミニウムの混合水溶液を 250mL/h の速度で D,L-乳酸水溶液に滴下しながら、同時に本混合物の系全体の pH が 10 に保たれるように 2N NaOH 水溶液も同時に加えながら混合した。乳酸マグネシウムと乳酸アルミニウムの混合水溶液の滴下終了後も 30 分間は pH を 10 に保ったまま攪拌を続けた。乳酸-LDH は、この混合過程で共沈殿物として生成し

た。一晩静置したのち、上澄みをすて、スラリーを水洗してから水に分散させた。懸濁液から 200 μ L 採取して乾燥させることによって固形分を測定し、希釈に必要な水の量を計算して、分散質である乳酸-LDH が 10 g/L になるように調整した。懸濁液は 2-3 日後には半透明となり、コロイド溶液になった。

3.11.3.2 複合体作製

ゼオライトと LDH の複合は、担体となるゼオライト粉末を LDH コロイド溶液に混ぜて懸濁状態を保ちながら、分散媒である水を蒸発させることによって行った。尚、用いたゼオライトは市販のゼオライトで、Na 型合成ゼオライト A-4(和光純薬)と Na 型合成モルデナイト(和光純薬)を、放置して吸湿させ、常態で重量変化しなくなってから使用した。まず、LDH ナノプレートのコロイド溶液を 200 μ L 採取して乾燥させることによって固形分を測定し直した。この固形分を用いて必要な LDH コロイド溶液量を計算し、ゼオライト粉末と LDH の重量比が所定の値 (10:1 から 1:1) になるように調整して、両者をガラス容器中で混ぜた。混合物は、80°C にしたホットプレート上において、攪拌しながら水を蒸発させた。尚、初期に作製したサンプルでは、水を蒸発させるプロセスで攪拌を行わなかった。攪拌なしで作製したサンプルについては、以後その旨を明記しておく。さて、ホットプレート上での水を蒸発させるプロセスで、ペースト状態になり、ゼオライト粉末が沈殿分離しなくなったところで、サンプルを 80°C にした乾燥機で 1 晩乾燥させた。乾燥後はメノウ乳鉢で粉碎した。また、LDH コロイド溶液のみを同様のプロセスで乾燥させて再積層させた LDH も用意した。以上のようにして作製したサンプルのほか、複合後および再積層後、1M NaCl 水溶液または 1M NaNO₃ 水溶液に浸して LDH 中の乳酸イオンを塩化物イオンまたは硝

酸イオンに交換したサンプルも作製した。上記イオン交換はそれぞれの塩溶液に 20-25h 浸し、一旦洗浄した後、新しい塩溶液に取り替えることを 3 回繰り返して行った。イオン交換後は水洗し、80℃で乾燥させた。

3.11.3.3 複合体の形態・性状

剥いで清浄な面を出したマイカ基板上に、LDH コロイド溶液を希釈した液を滴下し、風乾させた。これを原子間力顕微鏡（セイコーインスツルメンツ E-sweep システム）のダイナミックファースモードで分析することにより、LDH ナノプレートの形状を観察した。

複合体および複合前のゼオライトの物性評価としては、X 線回折 (XRD)、熱分析 (TG-DTA) および走査型電子顕微鏡 (SEM) での形態観察を行った。XRD はリガク MultiFlex にて $2\theta = 2 - 70^\circ$ 、40kV-40mA で測定した。TG-DTA は、大気中、セイコーインスツルメンツ TG/DTA6300 で $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で測定した。形態観察は日立 S-4700 で、加速電圧 1kV にて行った。また EDX での元素分析および元素マッピングを EDAX Genesis2000 で行った (加速電圧 15kV)。

3.11.3.4 吸着検討

陰イオンとして、ヨウ化物イオンとヨウ素酸イオン、一部参考のためリン酸イオンを用い、陽イオンとしてはセシウムイオンでの吸着検討を行った。液固比は、100 または 500 mL/g で行った。シェイキングバス中で 25°C に保ち、85 または 100 rpm で振とうした。一定時間おいたあと、シリンジフィルターでろ過を行い、液中のイオン濃度を測定した。陰イオン類は、イオンクロマトグラフィー (ダイオネクス ICS-1500) で測定を行った。また、セシウムイオンについては、テトラフェニルホウ酸ナトリウムを用いて、定性的に、または生じた沈殿に

て重量分析^{5,6)}でセシウム量を評価した。

3.11.4 実施研究の結果

3.11.4.1 複合体の形態・性状

LDH コロイド溶液とゼオライトを混ぜたあと、水を蒸発させることによって複合体を合成した。サンプル名は、使用した担体が、合成ゼオライト A-4 の場合は A4L-X、合成モルデナイトの場合は ML-X とし、X は LDH と担体の重量比を表す。例えば、ML-1/4 は、担体が合成モルデナイトで、LDH と合成モルデナイトの重量比が 1 : 4 である複合体を意味する。また、

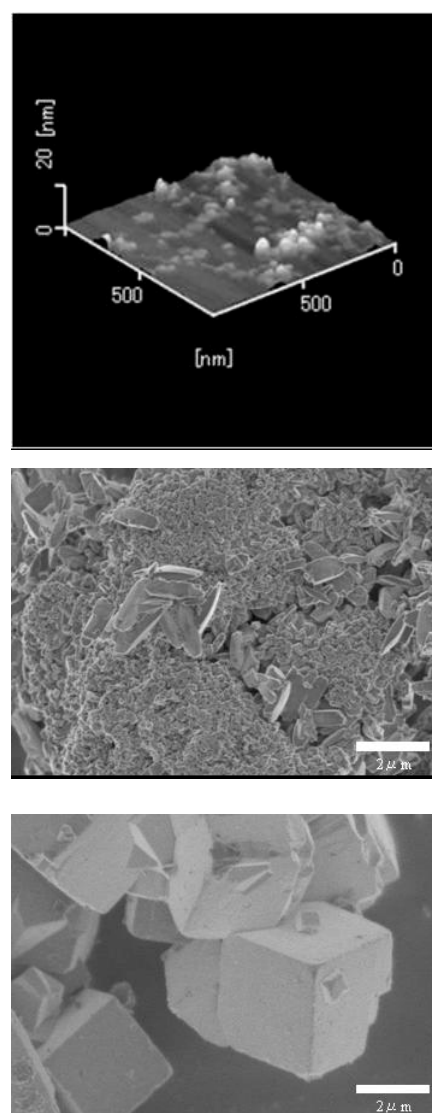


図 3.4.1 複合前の LDH ナノプレートおよびゼオライト (上から、LDH ナノプレート、合成モルデナイトおよび合成ゼオライト A-4)

複合直後は、複合体での LDH は、乳酸-LDH であるが、イオン交換処理によって、乳酸イオンを塩化物イオンと交換したサンプルは最後に (CL) をつけ、硝酸イオンと交換したサンプルは (NO3) をつけて表す。例えば ML-1/4 を硝酸イオンでイオン交換処理したものは、ML-1/4(NO3)である。

図 3. 4. 1 に複合前の LDH ナノプレートおよびゼオライトの形態を AFM または SEM で観察した結果を示す。LDH ナノプレートは AFM での観察から厚みが 1-2nm 程度の薄層であった。ゼオライトの SEM 観察では、合成モルデナイトは微小な結晶と長さが $2\mu\text{m}$ 程度の細長い板状結晶が混ざった形態をしており、合成ゼオライト A-4 は、一辺が $2\text{-}3\mu\text{m}$ の立方体であることがわかった。複合によって担体であるゼオライトは LDH のプレートに被覆されていることが、SEM 像から観察された。合成モルデナイトの場合は、元々 $2\mu\text{m}$ 程度の細長い

板状結晶が存在していたので ML-1/10 ではわかりづらいが、ML-1/1 まで LDH 量を増やすと完全に LDH で覆われていることがわかる (図 3. 4. 2)。一方、合成ゼオライト A-4 の場合は、A4L-1/10 でもゼオライト A-4 の表面にすでに薄く膜状のものが付着している様子が判別できる (図 3. 4. 3)。

また、Mg は LDH のみに存在する元素なので、EDX により、Mg の分布をみることによって LDH の分布状態を観察した。図 3. 4. 4 に ML シリーズを、図 3. 4. 5 に A4L シリーズでの結果を示す。ML-1/10, A4L-1/10 と LDH の量が少ない場合でも ML-1/1, A4L-1/1 と LDH 量が多い場合でも、担体表面に LDH が一様に付着している様子がうかがえる。ただし、LDH 量が多くなると、SEM での観察では、担体の粒子間に LDH のみで凝集したような部分もみられていた。いずれにしても、担体は LDH で表面を被覆されていることがわかった。

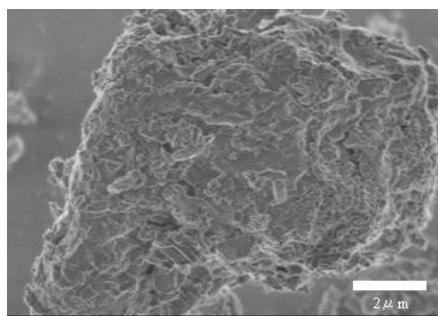
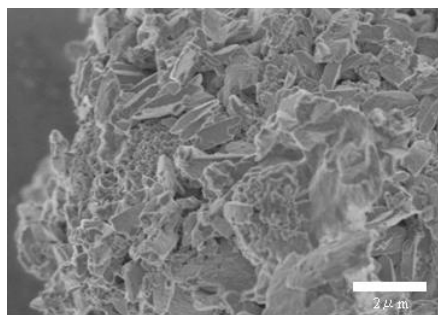


図 3. 4. 2 複合体の SEM 像(上:ML-1/10*, 下:ML-1/1)*:ここでの ML-1/10 は検討初期の作製のもので、複合時において攪拌せずに水を蒸発させて作製したものを観察した。

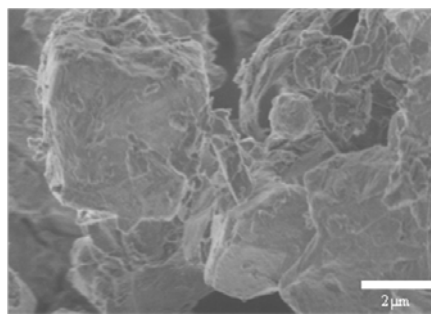
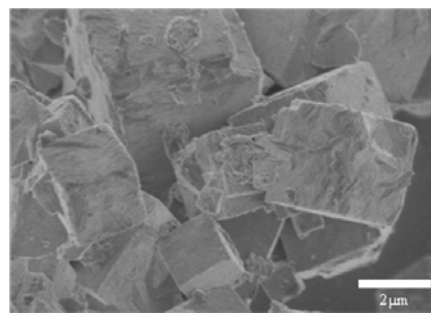


図 3. 4. 3 複合体の SEM 像(上:A4L-1/10*, 下:A4L-1/1)*:ここでの A4L-1/10 は検討初期の作製のもので、複合時において攪拌せずに水を蒸発させて作製したものを観察した。

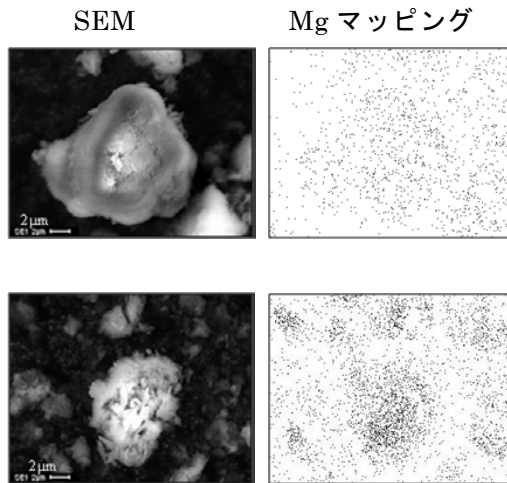


図 3.4.4 ML シリーズでの EDX 分析 (上段: ML-1/10 *, 下段: ML-1/1) *:ここでの ML-1/10 は検討初期の作製のもので, 複合時において攪拌せずに水を蒸発させて作製したものを観察した.

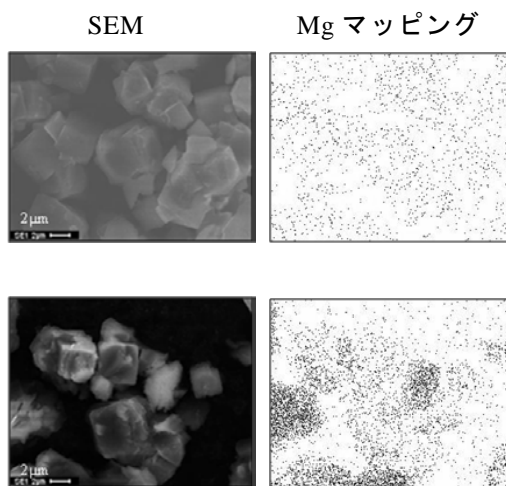


図 3.4.5 A4L シリーズでの EDX 分析 (上段: A4L-1/10 *, 下段: A4L-1/1) *:ここでの A4L-1/10 は検討初期の作製のもので, 複合時において攪拌せずに水を蒸発させて作製したものを観察した.

XRD による分析では LDH:担体が重量比で 1:10, 1:4, 1:2 での複合体を測定したが, 1:4 より LDH が多くなる(1:4 と 1:2)と担体のゼオライトのほかに LDH のピークが観察された(図 3.4.6).

熱分析では, A4L シリーズを用いて分析した. ピーク温度は若干シフトしているが, 800℃までの間の変化では, 複合体は, 基本的に LDH

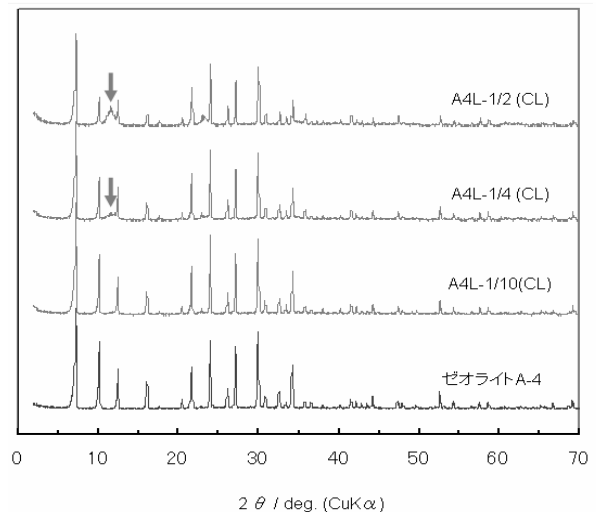


図 3.4.6 XRD 分析結果(矢印は LDH のピーク)

の反応と担体である合成ゼオライト A-4 の反応が重なったかたちに近い DTA カーブを示していた(図 3.4.7).

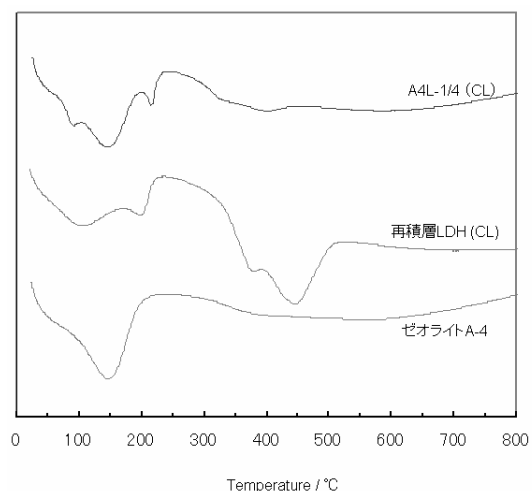


図 3.4.7 熱分析結果

3.11.4.2 吸着検討

作製した複合体を, 本プロジェクト全体での共通の条件にて吸着検討した結果を表 3.4.1 と 3.4.2 に示す. 複合体のほか, 比較剤として複合体作製に使用したゼオライトと本プロジェクトでの標準サンプルである仁木産ゼオライト, および LDH での比較剤として市販の炭酸イオン型 LDH (和光純薬) も同時に評価し

た。ヨウ化物イオンの吸着（表 3. 4. 1）では、陽イオン交換体であるゼオライト類では吸着がみられないほか、比較剤の炭酸イオン型 LDH でも、本条件では非常に低い吸着率であるか、あるいは有意な吸着はみられなかった。一方、複合体である ML-1/1 では、20%程度の吸着率を示した。ML-1/2 も 20%弱の吸着率を示した。ヨウ化物イオンはイオン半径が大きく、イオン価も-1 と小さいことから、LDH においても選択性は低い。7 ML-1/1 及び ML-1/2 における LDH 中の陰イオンは乳酸イオンが主であり、炭酸イオンと比較して他のイオンとの交換性が容易であることから、炭酸イオン型 LDH より多くヨウ化物イオンを吸着したと考えられる。しかし、加えた LDH の陰イオン交換能としては全量吸着する能力を十分有していることから考えると、低い吸着率であるといえる。

表 3. 4. 1 共通条件での吸着実験結果（ヨウ化物イオン）

吸着剤	溶液濃度 (mg/L)	吸着率(%)
ML-1/1	1	23.4
ML-1/1	10	19.3
ML-1/2	1	15.7
ML-1/2	10	18.9
CO ₃ 型ハイドロタルサイト	1	4.0
CO ₃ 型ハイドロタルサイト	10	<0
合成モルデナイト	1	<0
合成ゼオライト A-4	1	<0
仁木産ゼオライト	1	<0

液固比 = 100 mL/g, 振とう 85rpm, 24h, 25°C

同じ吸着剤を用いてセシウムイオンの吸着を行った（表 3. 4. 2）。テトラフェニルホウ酸はセシウムイオンと結合して沈殿を生じるため、吸着後に遠心分離で固液分離したあとの上澄みにセシウムイオンが残っていればテトラフェニルホウ酸によって濁りを生じる。表 3. 4. 2 の結果、ゼオライト類および ML-1/2 では、濁りを生じず、セシウムイオンは吸着剤に吸着除去されたことを示していた。従って、ゼオライトの表面を LDH で被覆してある複合体 ML-1/2 でも、セシウムイオンを十分吸着でき

ることが分った。尚、本検討条件では、ゼオライト類および複合体中のゼオライトは、加えたセシウム量に対して十分の交換容量を有していることは、別にゼオライトのみで定量分析を行って確認している。

表 3. 4. 2 共通条件での吸着実験結果（セシウムイオン）

吸着剤	溶液濃度 (mg/L)	定性的分析結果 (試験後の上澄み)
ML-1/2	10	透明
CO ₃ 型ハイドロタルサイト	10	白濁
合成モルデナイト	10	透明
合成ゼオライト A-4	10	透明
仁木産ゼオライト	10	(試験前に濁りあり)

液固比 = 100 mL/g, 振とう 85rpm, 24h, 25°C

次に、LDH をより薄く被覆し、層間への取り込みに比べて外表面への吸着の割合を高めることを目的に LDH 被覆量を減らした検討を行った。ML-1/1 及び ML-1/2 の代わりに、複合で加えた LDH の重量をゼオライト担体との比で 1/4 まで減らし、イオン交換で乳酸イオンから硝酸イオンに交換した ML-1/4(NO₃)を吸着剤として用いて検討した。また、吸着質としてヨウ化物イオンのほかに、ヨウ素酸イオンを追加した。さらに、溶液濃度を表 3. 4. 1 の検討の 1-10mg/L から 1mM に上げ、モル濃度で揃えることにした。ヨウ化物イオンでみると、127mg/L まで上げたことになる。複合体における LDH 中の層間イオンを乳酸イオンから硝酸イオンに交換したのは、イオンクロマトグラフィーで乳酸イオンとヨウ素酸イオンのピークが重なるためである。

表 3. 4. 3 に示すように ML-1/4(NO₃)では、ヨウ化物イオンもヨウ素酸イオンも pH 調整なしでは、有意な吸着はみられなかった。A4L-1/4(NO₃)でもヨウ素酸イオンで検討したが、やはり有意な吸着はみられなかった。

溶液濃度が表 3. 4. 1 での検討より濃いことが影響していることも考えられるが、

A4L-1/4(NO3)と ML-1/4(NO3)を, 10mg/L の

表 3.4.3 LDH 被覆量を減少させた複合体での吸着検討結果

吸着剤	溶質	溶液濃度	酸濃度	吸着率
ML-1/4 (NO ₃)	KI	1 mM	添加なし	ca. 0%
			HCl 10 ⁻² M	ca. 0%
			HCl 10 ⁻³ M	1.6%
			HCl 10 ⁻⁴ M	ca. 0%
	KIO ₃		添加なし	ca. 0%
			HCl 10 ⁻² M	ca. 0%
			HCl 10 ⁻³ M	15.7%
			HCl 10 ⁻⁴ M	ca. 0%

液固比 = 500 mL/g, 振とう 100rpm, 24h, 25°C

KIO₃溶液に浸して 1 晩おいても吸着はみられなかった。さらに, A4L-1/4(CL)を 0.5mM Na₂HPO₄溶液に 3 晩, ML-1/4(NO3)を 0.25mM Na₂HPO₄溶液に 1 晩浸してみたところ, リン酸イオンでは吸着がみられたことから, イオンの選択性が問題であることが示唆された。担体である合成モルデナイト (Na 型) や合成ゼオライト A-4 (Na 型) を, 水に浸してしばらくおき, pH を実測してみたところ, それぞれ pH は 9.4 と 10.1 であった。従って, 担体由来の水酸化物イオンが, 複合体における LDH に優位に吸着され, 元々選択性が低いヨウ化物イオンやヨウ素酸イオンの吸着を阻害したと考えられた。そこで, 塩酸を添加して水酸化物イオンの吸着を抑制することを試みた。その結果, 表 3.4.3 の通り, ML-1/4(NO3)では塩酸濃度を 10⁻³ M としたときに, ヨウ化物イオン及びヨウ素酸イオンの吸着がみられた。このときの吸着後の pH は 6-7 で, LDH は酸によって溶解せずに機能したと考えられる。塩酸濃度が 10⁻² M のときは, 反応後の pH が約 3 であったので LDH は溶解して機能しなかったと思われる。A4L-1/4(NO3)にヨウ素酸イオン吸着させたときは, 塩酸濃度が 10⁻³ M よりは 10⁻² M のときにより多く吸着がおこった。吸着後の pH は塩酸濃度が 10⁻² M でも pH は 4.5 程度であったため, LDH は完全には溶けておらず, 機能したと

考えられる。合成ゼオライト A-4 (Na 型) は, 合成モルデナイト (Na 型) より, 水に浸した際の pH が高かったため, より塩酸濃度を高くする必要があったと推測される。

尚, 表 3.4.3 での pH 調整後の吸着量は, 複合体に存在する LDH 量から期待される吸着量の数分の 1 から数十分の 1 である。pH 調整しても加えた塩酸中の塩化物イオンも競争イオンとなるなど, 競争イオンとの競争が低い吸着率の原因の 1 つと考えられるが, 経時的変化をみると, 表 4.3.3 の検討で使用した容器及び条件では, 次第に吸着率 (反応前後の濃度差から計算した値) が減少していたことがわかった。容器である秤量瓶は蓋をして密閉していたが, わずかな通気が, 水の蒸発のほか, 大気からの影響 (二酸化炭素由来の炭酸イオンの影響は可能性としては存在する) を与えたと思われる。従って, 周囲の環境からの外的要因がなければ, 吸着率は多少高い値を示したと考えられるが, 実用上の条件では, ここで得られた値程度になると予想される。

最後に, LDH 被覆量を変化させた検討を行った。ヨウ素酸イオンの吸着において, pH 調整のため塩酸を加えて 10⁻³ M の塩酸濃度とした場合の検討では, 被覆量が少ない方が LDH 単位重量あたりの吸着効率が良いという結果が得られたが, 条件によっては異なる結果も得られた。すなわち, 陰イオン吸着は本複合体では担体であるゼオライトからの影響で複雑に変化し, LDH 被覆量と陰イオン吸着効率の関係も条件によって左右された。

3.11.5 実施研究のまとめ

(1) ゼオライトを LDH ナノプレートのコロイド溶液に分散させ, 分散媒である水を蒸発させる簡単な操作だけで, LDH シートをゼオライト粒子表面に付着させることができた。ただし, LDH 添加量が多くなると, ゼオライト粒子間に

生成する LDH 凝集体が目立つようになった。

(2) 乳酸型 LDH 由来である LDH ナノプレートを用いたゼオライト-LDH 複合体 (LDH:ゼオライト=1:1~1:2) では、液固比 100 mL/g、濃度 1-10 mg/L の場合、ヨウ化物イオンが一定のレベルまでは固相に吸着された。ただし、LDH のイオン交換量から期待される値と比較すると、低い吸着率であった。

(3) ゼオライト粒子表面に LDH ナノプレートを付着させても、セシウム吸着は低濃度レベル (除染で想定されるレベル) では阻害はみられず、有効に機能していることがわかった。

(4) Na 型ゼオライトと LDH を複合した場合、特に LDH 量が少ない場合は、初期 pH を酸性側の適当な値に調整しないと、ヨウ化物イオンおよびヨウ素酸イオンの吸着では、LDH が機能しない現象がみられた。

3.11.6 今後の課題

~~本サブテーマでは、開発した新規吸着剤が陽イオン性、陰イオン性の放射性物質の両方に機能できる可能性を明らかにした。また、担体との複合の影響で吸着が阻害されることが判明した。すなわち、pH などの条件の調整が必要なおうえ、LDH の吸着能の一部しかヨウ化物イオンやヨウ素酸イオンの吸着において機能していないこともわかった。従って、本新規吸着剤においては、特に陰イオン吸着性能を向上させる余地が残されている。~~

3.11.7 参考文献

- 1) 三村均, 菅野卓治, 東北大学選鑛製錬研究所彙報, (1979), 34(2), 85-94.
- 2) 三村均, 橋本裕之, 菅野卓治, 日本原子力学会誌, (1981), 23(2), 134-139.
- 3) 三村均, 木村敏也, 菅野卓治, 東北大学選鑛製錬研究所彙報, (1982), 37(2), 145-152.
- 4) Hibino, T. and Kobayashi, M., J.Mater.

Chem.,(2005), 15, 653-656.

- 5) 上野景平, 斎藤幹彦, 玉奥克己, 分析化学, (1968), 17, 1548-1560.
- 6) 上野景平, 斎藤幹彦, 玉奥克己, 分析化学, (1969), 18, 81-95.
- 7) Miyata, S., Clays Clay Miner., (1983), 31, 305-311.

3.11.8 成果の外部への発表

~~(1) 口頭発表, 「層状複水酸化物ナノシートを用いた新規吸着剤の開発」第 55 回粘土科学討論, 2011 年 9 月 15 日~~

4. 1 飯館村における粘土鉱物の特徴とセシウム化合物の結合エネルギー

4. 1. 1 概要

福島第一原子力発電所の事故により放出された放射性物質は、表層土壌に吸着した。標準粘土試料を用いて、粘土鉱物種 5 種のセシウム吸着量の相違を実験的に求めた結果、モンモリロナイト ≧ サポナイト >>> セリサイト > カオリナイト > パイロフィライトとなった。また、吸着材料もしくは遮へい材料として用いられる鉱物 3 種のセシウム吸着能の比較を行ったところ、モンモリロナイト = クライノタイロライト > バーミキュライトとなった。さらに、飯館村の表層土壌 52 地点(55 試料)を対象として、粘土鉱物種の同定を行った結果、以下の特徴が判明した。約 94%の試料中にカオリン鉱物が存在するとともに、ほぼ 100%の試料中に雲母粘土鉱物が存在する。1.4nm(14Å)鉱物には膨張性と非膨張性鉱物が認められるが、クロライトではない。なお、ほぼ全試料において、長周期側にブロードなピークが現れる。このピークの多くは 350°C 加熱により消失する。以上により、飯館村の表層土壌を構成する粘土鉱物のうち、セシウムはスメクタイトおよびバーミキュライトに吸着していることが理解された。さらに、スメクタイトと水との反応実験により、他の鉱物よりも結晶構造中に水分子を多量に含み膨張し、粘性を有するようになるとともに、透水性も低下する。このため、スメクタイト量を増加させてもセシウムの吸着量には限界があると考えられた。したがって、スメクタイトは遮へい材としての利用が適切である。なお、X線光電子分光分析により、モンモリロナイト中のセシウムは、少なくとも OH との結合を含む 2 種の結合により存在していることが判明した。

4. 1. 2 背景・目的

各種粘土鉱物へのセシウムの吸着量の相違は、土壌中への吸着量を考察するうえで、きわめて重要である。また、汚染地域における粘土鉱物の同定を行うことにより、セシウムを吸着しやすい粘土鉱物が多く含まれている場合、除染方法を決定する重要な知見を得ることができると考えられる。すなわち、セシウムは全ての粘土鉱物に吸着されるわけではなく、一部の粘土鉱物に選択的に吸着されると考えられる。

本報告においては、以下を目的とした。高濃度の非放射性セシウムを 5 種の粘土鉱物に吸着させる実験を行った後、粘土鉱物種ごとの吸着量の相違を求めるとともにその比較を行う。また、吸着材料あるいは遮へい材料として用いられる 3 種の鉱物に対して吸着実験を行い、特性を検討する。さらに、飯館村において試料採取を行い、現地で前処理を行った試料を用いて粘土鉱物種の同定を行う。なお、粘土鉱物におけるセシウムの存在位置を決定し、除染のための基礎データを得る。以上から得られる結果は、今後の除染対策に最も密接に寄与するものである。

4. 1. 3 試験方法

セシウムの放射線量が高い地域においても、含有量としては一般に用いられている定量分析用汎用機器の検出限界以下である。そこで、粘土鉱物種ごとの吸着量の相違を求める実験においては、日本粘土学会標準粘土試料の中から、JCSS-3101 モンモリロナイト（月布）、JCSS-3501 合成サポナイト（クニミネ工業）、JCSS-5101 セリサイト（鍋山）、JCSS-2101 パイロフィライト（勝光山）、JCSS-1101b カオリナイト（関白）を用いた。まず、超純水 2000ml に塩化セシウム 20g を溶解させ、この塩化セシ

ウム溶液 100ml 中に日本粘土学会標準粘土試料 5 種類をそれぞれの容器に固液比を変え (1g, 5g, 10g, 20g), 室温で 36 日間反応させた. 実験開始後 7 日間は, ポリプロピレン製容器を 1 日に 1 回, 1 分間振とうさせた. 反応終了後, 試料を 10000rpm で 10 分間遠心した. 得られた沈殿物を磁製ルツボに入れ, 50°C で 12 時間乾燥させたものを分析に供した. 元素分析には, 日本電子(株)製, エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 JSX-3220 を用いた. また, モンモリロナイトとカオリナイトのみ TG により強熱減量 (Loss on Ignition) を求め, XRF-EDS により得られた値にこれを加え 100% とした. TG の測定には, SHI-NT(株)製 TG/DTA6300 を用いた.

吸着材料あるいは遮へい材料として用いられ, 良好な吸着能を示すと考えられる 3 種の鉱物における特性の比較を行う実験においては, 次の出発物質を用いた. 塩化セシウム溶液に, 日本粘土学会標準粘土試料モンモリロナイト, 北海道余市郡仁木町産クライノタイロライト (斜プチロル沸石), 南アフリカ産パーミキュライト (パーミキュライトを多く含む試料, 昭和 KDE 株式会社) をそれぞれの容器に固液比を変え (0.5g, 1g, 5g, 10g), 室温で 7 日間反応させた. 反応終了後の試料をエネルギー分散型蛍光 X 線分析に供した.

汚染地域の表層土壌における粘土鉱物の同定については, 飯舘村の 52 箇所において採取された表層土壌 55 試料を用いた. 飯舘村役場倉庫内で水簸を行い, 現地で定方位試料を作成した. 国際農林水産業研究センターにおいて, グリセロール処理及び加熱処理し, X 線回折分析を行った. X 線回折分析には, (株)リガク製 X 線粉末回折分析装置 RAD-X を用いた.

複数のセシウム化合物の結合特性を把握するために, セシウム化合物の試薬を用いて, X 線光電子分光分析により化学シフトの測定を行った. セシウム化合物の光電子スペクトルに現

れるいくつかのセシウム軌道のピークの中で Cs3d_{5/2} が最も高い強度を示す. 本課題において, 用いた試薬は次の通りである. CsCl, CsNO₃, Cs₂SO₄, CsOH, CsI, CsCO₃, CsBr, CsHCO₃. 化学シフトを求めるための試料やセシウムを吸着させたモンモリロナイトは粉体であるため, プレス機を用いて, 試料をインジウム板に埋め込んだものを分析に供した¹⁾. X 線光電子分光分析においては, まず, 2.5□A の条件で 5 分間のアルゴンスパッタにより最表面を清浄化した. Wide 測定の後に Cs3d, Cs-auger および C1s の narrow 測定を行った. 分析条件は次の通りである. X 線出力: 1kW, パスエネルギー: 300eV(wide) および 75eV(narrow), ステップ: 1eV(wide) および 30meV(narrow), 時間/ステップ: 0.133s(wide) および 0.333s(narrow). 測定中の真空度は 10⁻⁷Pa オーダーであった. 測定後, 汚染元素の C1s を 284.5eV とし規格化した. X 線光電子分光分析には, VG Scienta 社 (Uppsala, Sweden) 製, ESCA-300 を用いた.

4.1.4 結果

日本粘土学会標準粘土試料 5 種の中で, セシウムの吸着量は, とくにスメクタイト(モンモリロナイトおよびサポナイト)において顕著であった(表 4.1). 溶液量を一定とし, 固液比を変えた

表 4.1 セシウム吸着実験後のモンモリロナイトおよびカオリナイトの化学分析値.

	Montmorillonite					Kaolinite	
	1g	5g	10g	20g	10g	1g	10g
CsCl(20g)/ H ₂ O(200ml)	100ml	100ml	100ml	100ml	100ml (H ₂ O)	100ml	100ml (H ₂ O)
SiO ₂	46.64	46.80	48.80	50.66	59.55	41.53	41.16
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.13	0.21	0.06	0.13
Al ₂ O ₃	15.67	16.26	16.78	17.33	19.53	35.04	33.76
Fe ₂ O ₃	2.47	2.37	3.01	2.51	3.02	0.04	0.04
MnO	0.02	0.03	0.00	0.01	0.04	nd	nd
MgO	1.99	2.68	2.82	2.07	1.98	nd	nd
CaO	0.15	0.35	0.50	0.43	0.63	nd	nd
Na ₂ O	0.00	2.27	0.33	3.18	0.79	nd	nd
K ₂ O	0.02	0.03	0.11	0.14	0.06	1.08	1.08
P ₂ O ₅	nd	nd	nd	nd	nd	0.28	0.47
SO ₃	0.17	0.40	0.38	0.44	0.74	4.28	4.16
Cs ₂ O	19.86	14.94	10.64	5.30	0.00	0.96	0.00
LOI	13.02	13.88	16.64	17.80	13.44	16.74	19.20
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

(wt%)

(粘土鉱物量を変えた)ときの、粘土鉱物量と吸着されたセシウム量との関係を図 4.1 に示す。この結果、各粘土鉱物の吸着能の高い順に、モンモリロナイト ≧ サポナイト >>> セリサイト > カオリナイト > パイロフィライトとなった。しかし、スメクタイトに関しては、固体量の増加に伴い、直線的に増加しているわけではない。

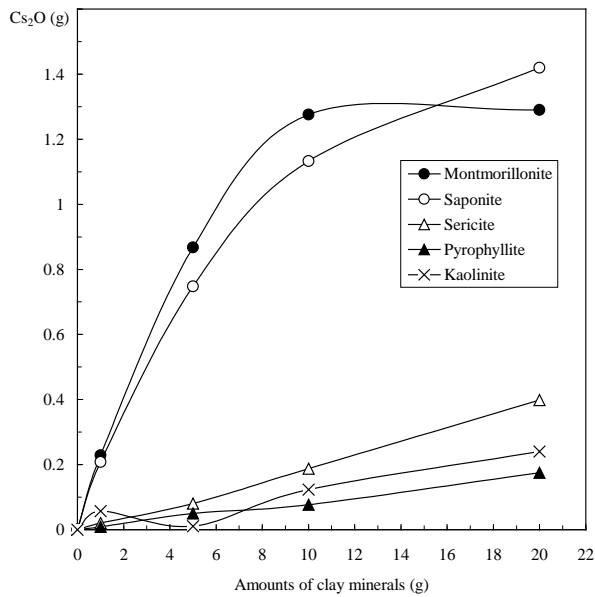


図4.1 日本粘土学会標準粘土5試料の量(g)と吸着されたセシウム量(g)との関係。

一般に吸着能が高いといわれている3種の鉱物の吸着能の比較を行うと、モンモリロナイト = クライノタイロライト > バーミキュライトとなる(表 4.2)。図 4.2 に示すように、固体量の増加に伴い、クライノタイロライトとバーミキュライトがほぼ直線的にセシウムを吸着する。しかし、モンモリロナイトでは固体量を増加させても決してセシウム吸着量が多くなるわけではない。この現象は、スメクタイトにおける膨張特性に起因するものと考えられる。スメクタイトは水との反応により、他の鉱物よりも結晶構造中に水分子を多量に含むため、粘性を有するようになるとともに、透水性も低下する。こ

表4.2 セシウム吸着実験に用いたモンモリロナイト、クライノタイロライトおよびバーミキュライトの出発物質および実験後の化学分析値。

	Mont morillonite	Cs-Mont morillonite	Clino ptilolite	Cs- Clino ptilolite	Vermi culite	Cs- Vermi culite
SiO ₂	68.62	54.83	78.31	62.09	41.62	38.91
TiO ₂	0.37	0.00	0.20	0.00	1.09	0.88
Al ₂ O ₃	22.28	15.98	11.68	8.90	9.09	6.94
Fe ₂ O ₃	3.33	3.17	0.81	1.28	10.92	11.02
MnO	0.04	0.06	0.06	0.08	0.22	0.20
MgO	2.34	0.00	0.55	0.10	27.07	22.80
CaO	0.70	0.10	3.32	0.71	3.10	2.04
Na ₂ O	2.03	0.00	3.23	0.93	0.00	0.00
K ₂ O	0.04	0.00	1.84	0.88	5.67	5.78
P ₂ O ₅	0.25	0.00	0.00	0.02	1.22	0.59
Cs ₂ O	0.00	25.88	0.00	25.02	0.00	10.83
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

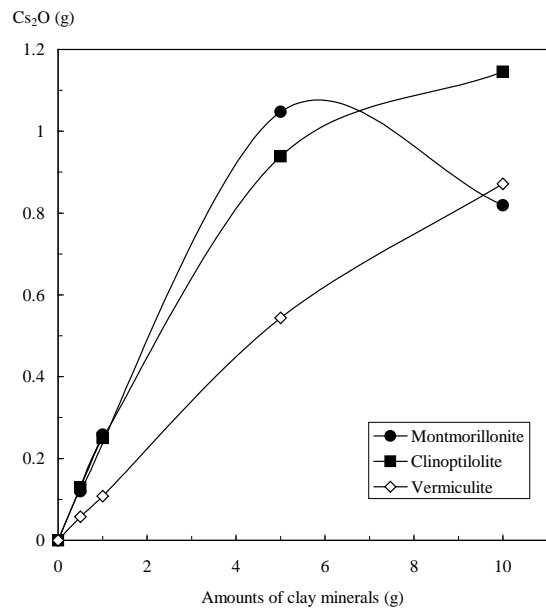


図4.2 セシウム吸着実験に用いた3種の鉱物の量(g)と吸着されたセシウム量(g)との関係。

のため、スメクタイト量を増加させてもセシウム (イオン)の吸着量には限界があると考えられる。

飯館村内には、花崗岩の風化断面露頭が多く存在する(図 4.3)。飯館村の基盤を構成する花崗岩の鉱物組成と化学組成とを図 4.4 に示す。X線回折パターンにみられるように、一次鉱物組成は、主として石英、マイクロクリン、アルバイト、黒雲母よりなる。本地域における花崗岩の風化生成物は、カオリナイト、雲母粘土鉱物、バーミキュライトである。これらに加えて、表層土壌中には、西方からの火山からの噴出物



図4.3 飯館村における花崗岩の風化が観察される露頭と新鮮な花崗岩.

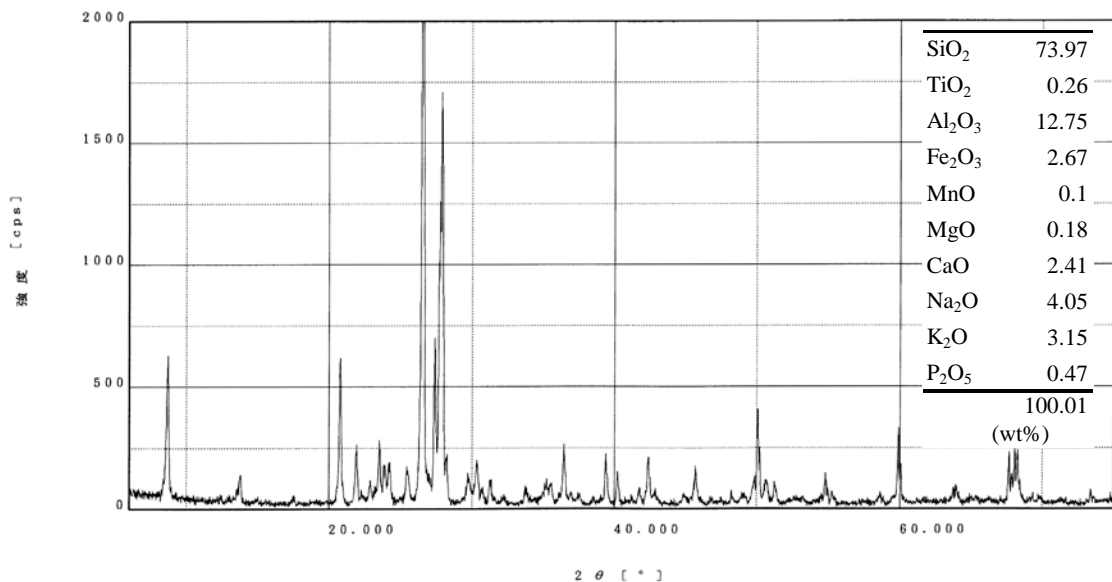


図4.4 飯館村における花崗岩のX線粉末回折パターンと化学分析値.

を起源とする堆積物の風化により形成された粘土鉱物が混在していると考えられる。飯館村内の52地点で表層土壌55種試料の採取地点を図4.5に示す。現地(飯館村役場倉庫)において水簸を行った(図4.6)。4地点における結果の例を図4.7に示す。14Å(1.4nm)鉱物に関しては、115飯館牧場や152虎捕の例のように、グリセロール処理により膨張性を示す試料と131長泥や155古今明の例のように、膨張性を示さない試料とが存在する。また、本地域の表層土壌における特徴として、長周期側にブロードなピーク

が現れることがあげられる。このピークは加熱処理により概ね消失する。しかし、一部の試料を用いて、過酸化水素処理を行ったところ、このピークの消失は認められなかった(図4.8)。

全52地点(55試料)の定方位試料測定結果を図4.9に示す。この結果より、飯館村の土壌を構成する粘土鉱物に関して次の傾向が得られた。(1) 約94%の試料中にカオリン鉱物が存在した。(2) ほぼ100%の試料中に雲母粘土鉱物(10Å:1.0nm)が存在する。(3) 14Å(1.4nm)鉱物には膨張性と非膨張性鉱物が認められる。加熱処

福島県 飯館村管内図

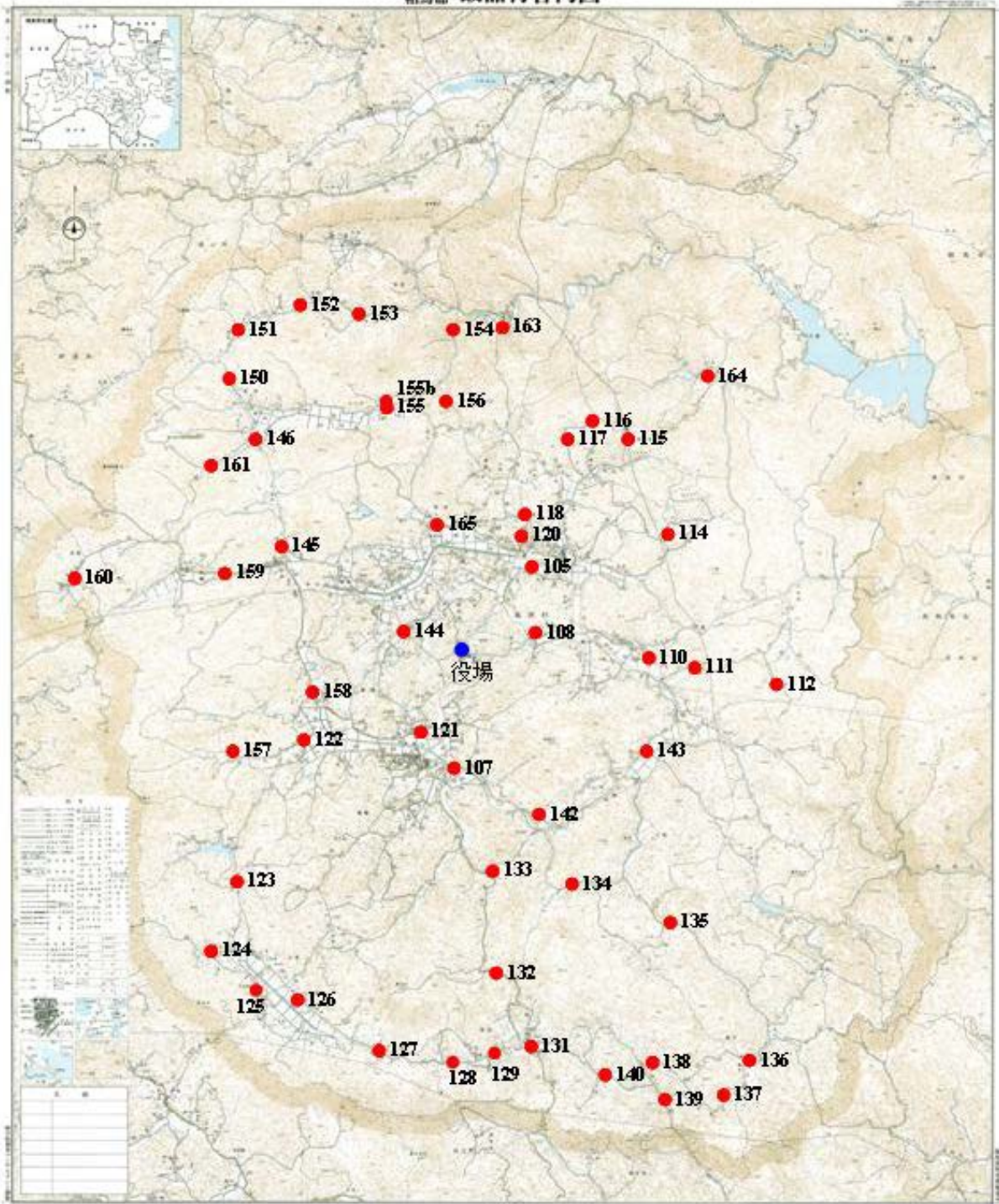


図4.5 飯館村における土壌試料採取地点.



図4.6 飯館村役場倉庫における水簸操作.

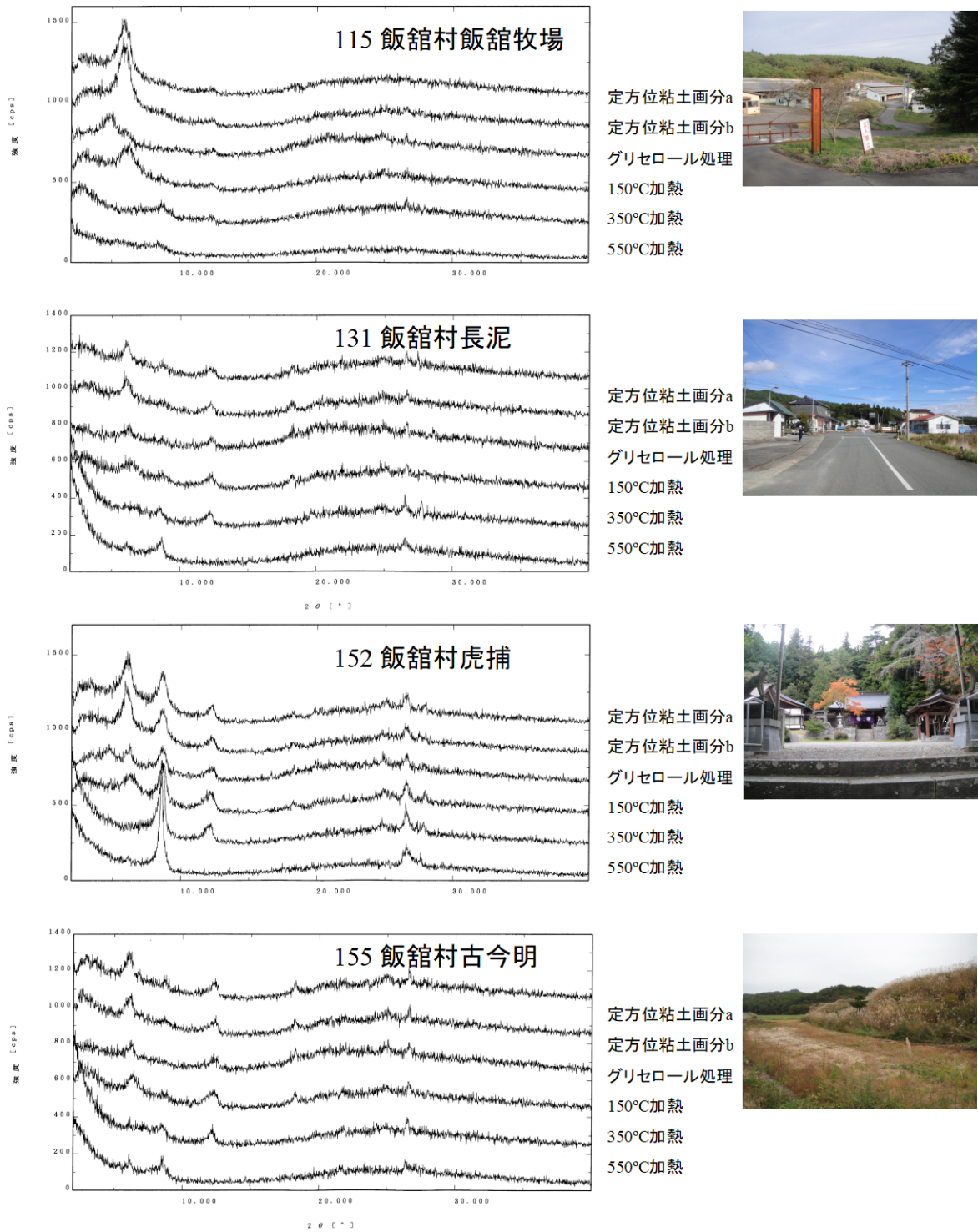


図4.7 飯館村における粘土鉱物の各処理後のX線粉末回折パターンの例.

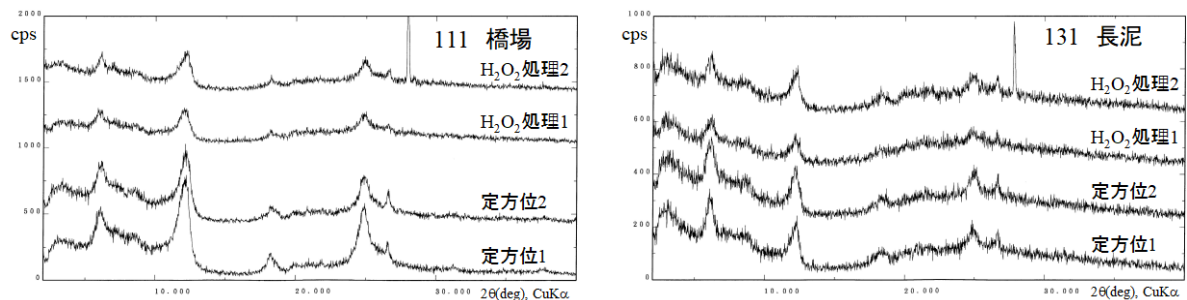


図4.8 定方位試料と過酸化水素水処理後のX線粉末回折パターンの比較.

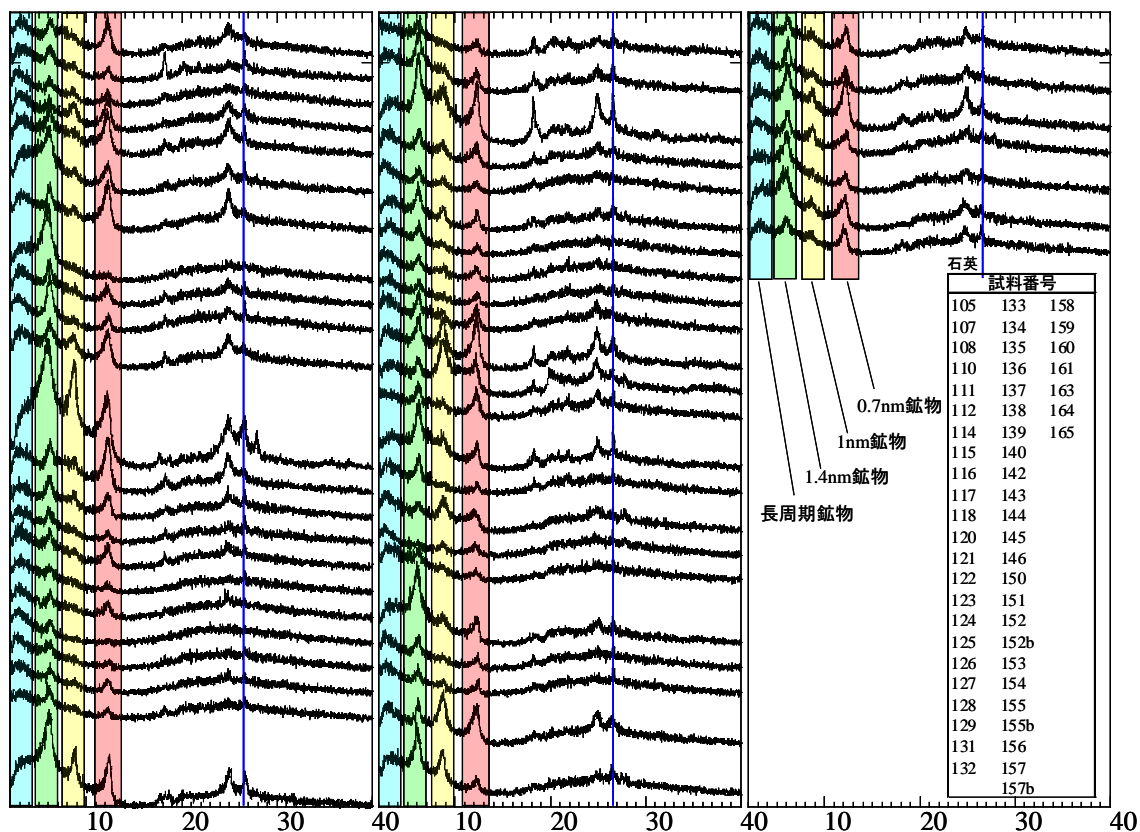


図4.9 飯館村において採取された土壌中の粘土鉱物の定方位X線粉末回折パターン。

表4.3 過去に測定されたセシウムに関する物質の $Cs_{5/2}$ 化学シフト²⁻¹⁷。

Formula (Chemical bonding)	Energy (eV)	References	Formula (Chemical bonding)	Energy (eV)	References
Cs	726.60	Kunz <i>et al.</i> (1979)	Cs ₄ P ₂ O ₇	723.50	Wagner <i>et al.</i> (1992)
Cs	726.10	Briggs and Seah (1993)	Cs ₄ P ₂ O ₇	723.80	Morgan <i>et al.</i> (1973)
Cs	726.30	Ebbinghaus and Simon (1979)	CsBr	724.70	Wagner <i>et al.</i> (1992)
Cs	726.40	Hesse (2012)	CsBr	723.90	Briggs and Seah (1993)
Cs	726.00	Krishnan <i>et al.</i> (1977)	CsBr	724.00	Hesse (2012)
Cs (stade 1)	726.00	Rousseau and Estrade-Szwarczopf (1992)	CsBr	724.00	Morgan <i>et al.</i> (1973)
Cs (stade 2)	726.90	Rousseau and Estrade-Szwarczopf (1992)	CsBr	724.10	Nefedov <i>et al.</i> (1974)
Cs (stade 3)	726.80	Rousseau and Estrade-Szwarczopf (1992)	CsCl	724.20	Wagner <i>et al.</i> (1992)
Cs/Cu	725.40	Henn <i>et al.</i> (1990)	CsCl	723.80	Briggs and Seah (1993)
Cs/Cu	725.70	Rodriguez <i>et al.</i> (1989)	CsCl	724.00	Hesse (2012)
Cs/Cu	726.00	Rodriguez <i>et al.</i> (1989)	CsCl	723.70	Morgan <i>et al.</i> (1973)
Cs/Te	725.01	Soriano <i>et al.</i> (1990)	CsCl	724.00	Nefedov <i>et al.</i> (1974)
Cs _{0.78} Te	724.57	Soriano <i>et al.</i> (1990)	CsClO ₄	724.90	Wagner <i>et al.</i> (1992)
Cs _{0.90} Te	724.62	Soriano <i>et al.</i> (1990)	CsClO ₄	724.00	Briggs and Seah (1993)
Cs ₁₀ [Cs ₁₁ O ₃]	726.20	Ebbinghaus and Simon (1979)	CsClO ₄	724.20	Morgan <i>et al.</i> (1973)
Cs _{2.4} Te	726.36	Soriano <i>et al.</i> (1990)	CsF	723.80	Briggs and Seah (1993)
Cs _{2.69} Te	726.28	Soriano <i>et al.</i> (1990)	CsF	723.60	Hesse (2012)
Cs _{2.6} Te	726.33	Soriano <i>et al.</i> (1990)	CsF	724.00	Hesse (2012)
Cs ₂ [Rh ₂ Br(HCOO) ₄ (NO ₂)]	724.30	Nefedov <i>et al.</i> (1974)	CsF	724.00	Morgan <i>et al.</i> (1973)
Cs ₂ [Rh ₂ Br ₂ (HCOO) ₄]	724.20	Nefedov <i>et al.</i> (1974)	CsF	724.70	Wagner <i>et al.</i> (1979)
Cs ₂ [Rh ₂ Cl ₂ (HCOO) ₄]	724.40	Nefedov <i>et al.</i> (1974)	CsI	724.50	Wagner <i>et al.</i> (1992)
Cs ₂ Cr ₂ O ₇	723.90	Allen <i>et al.</i> (1973)	CsI	723.70	Briggs and Seah (1993)
Cs ₂ CrO ₄	724.50	Allen <i>et al.</i> (1973)	CsI	723.90	Hesse (2012)
Cs ₂ CrO ₄	724.30	Briggs and Seah (1993)	CsI	723.90	Morgan <i>et al.</i> (1973)
Cs ₂ O	725.10	Ebbinghaus and Simon (1979)	CsN ₂	724.20	Wagner <i>et al.</i> (1992)
Cs ₂ O	725.20	Yang and Bates (1980)	CsN ₃	723.40	Briggs and Seah (1993)
Cs ₂ SO ₄	723.90	Wagner <i>et al.</i> (1992)	CsN ₃	723.60	Sharma <i>et al.</i> (1972)
Cs ₂ SO ₄	723.70	Briggs and Seah (1993)	CsOH	724.10	Wagner <i>et al.</i> (1992)
Cs ₂ SO ₄	723.90	Hesse (2012)	CsOH	724.80	Wagner <i>et al.</i> (1992)
Cs ₂ SO ₄	723.90	Wagner (1977)	CsOH	723.95	Briggs and Seah (1993)
Cs ₃ PO ₄	723.80	Wagner <i>et al.</i> (1992)	CsOH	724.20	Hesse (2012)
Cs ₃ PO ₄	723.70	Briggs and Seah (1993)	CsOH	724.15	Wagner <i>et al.</i> (1979)
Cs ₃ PO ₄	723.90	Morgan <i>et al.</i> (1973)	CsOH/Cu	724.80	Campbell and Koel (1987)
			Rb ₇ [Cs ₁₁ O ₃]	726.10	Ebbinghaus and Simon (1979)

理の結果よりクロライトは同定されない。(4)長周期側にブロードなピークが現れることが多い。多くは350°C加熱により消失する。以上の結果により、飯館村の表層土壌にセシウムが吸着している可能性が高い粘土鉱物は、スメクタイトおよびパーミキュライトであった。

今後、粘土鉱物からの脱着や吸着材開発のためにはセシウムが存在するサイトの決定を行うことが不可欠である。このための第一段階として、モンモリロナイトに人工的にセシウムを吸着させて得られた試料を用い、結合状態の決定を試みた。過去に測定されたCs3d_{5/2}のピーク位置を表4.3にまとめた。セシウムおよびセシウム化合物に関しては、1972年から1990年代まで、多くのデータが蓄積された。しかし、他の分析機器と同様に、1990年代半ばからXPSの機器性能および操作性が急速に進歩した。さらに、計算処理能力の高速化が行われ、データ処理機能に関しても飛躍的に向上した。しかし、表4.3の各々の結果は、分析条件が異なっているため、本報告においては、XPSを用いて同一条件下で測定された複数のセシウム化合物の結合エネルギーを分析し、モンモリロナイトに吸着したセシウムの存在状態を決定した。

セシウム化合物の試薬を用いたXPSワイド測定の結果にCsを吸着させたモンモリロナイトの結果を加えて図4.10に示す。Cs3d_{5/2}およびCs3d_{3/2}のピークが顕著に現れる。セシウムに出現する各光電子ピークの結合エネルギーは、概ね次の通りである。3p_{1/2}: 1065eV, 3p_{3/2}: 998eV, 3d_{3/2}: 740eV, 3d_{5/2}: 726eV, 4s_{1/2}: 231eV, 4p_{1/2}: 172eV, 4p_{3/2}: 162eV, 4d_{3/2}: 79eV, 4d_{5/2}: 77eV, 5s_{1/2}: 23eV, 5p_{1/2}: 13eV, 5p_{3/2}: 12eV。各セシウム化合物試薬および実験により作成されたCs-モンモリロナイトのCs3dナローズペクトルの比較を図4-11に示す。各化合物の結合状態に依存して化学シフトが認められる。ここでCs-モンモリロナイトのスペ

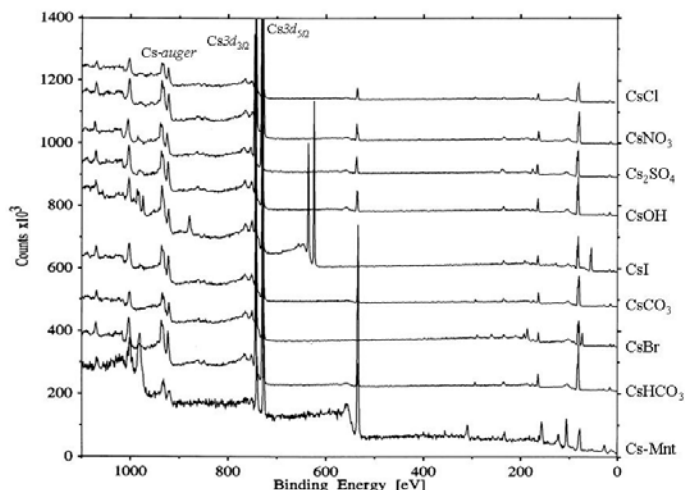


図4.10 種々のセシウム化合物およびセシウムを吸着させたモンモリロナイトのワイドスペクトル。

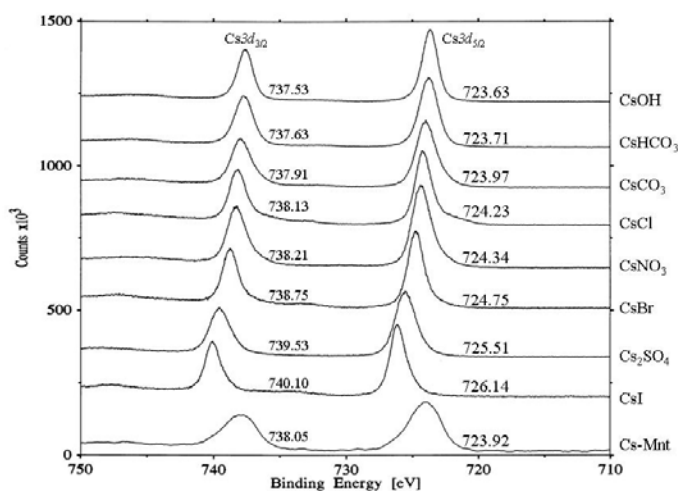


図4.11 種々のセシウム化合物およびセシウムを吸着させたモンモリロナイトのCs3d_{5/2}スペクトル。

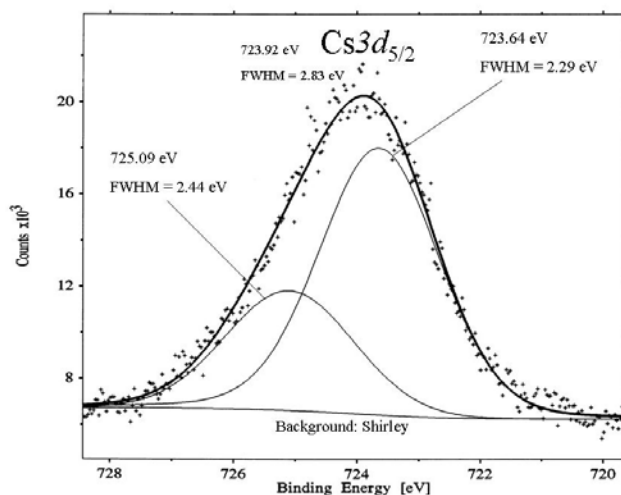


図4.12 セシウムを吸着させたモンモリロナイトのCs3d_{5/2}スペクトルにおけるピーク分離。

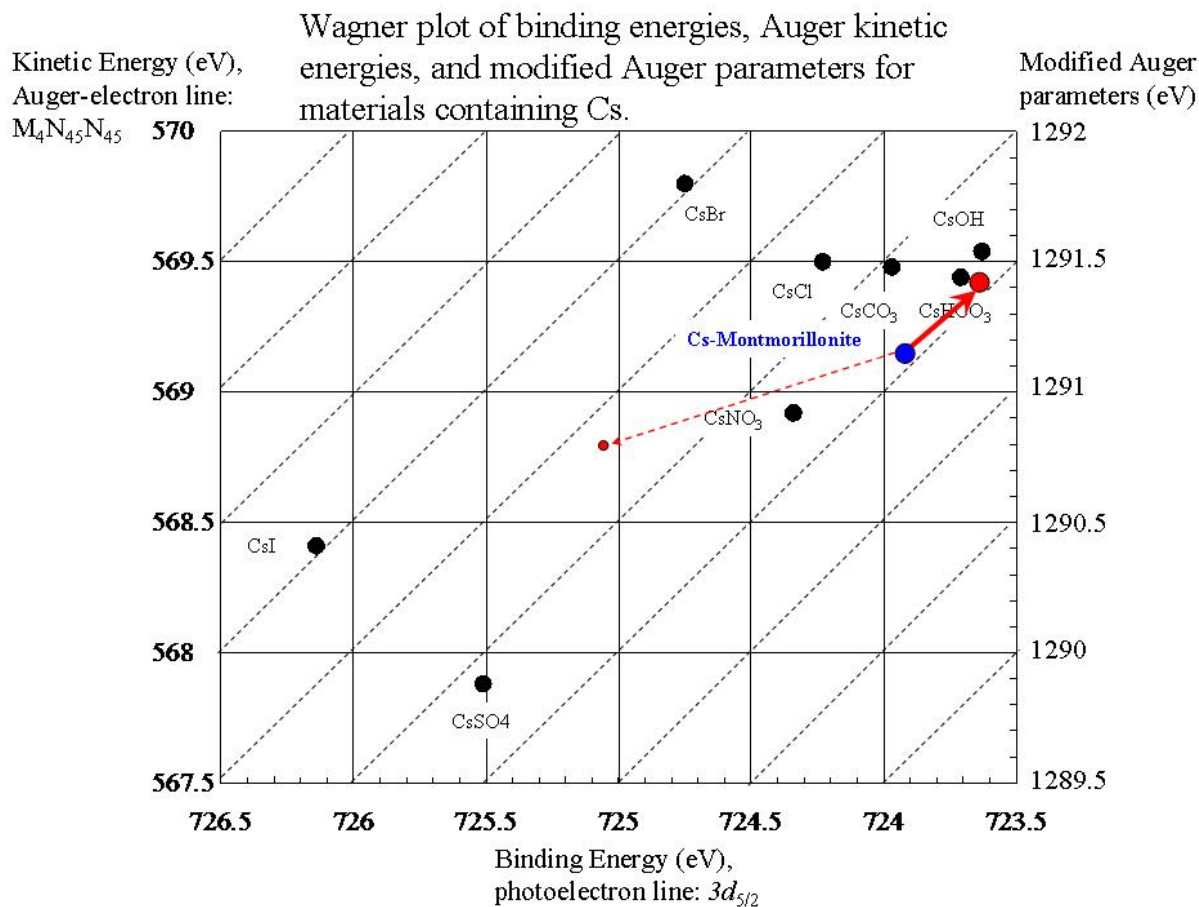


図4.13 種々のセシウム化合物およびセシウムを吸着させたモンモリロナイトのCs $3d_{5/2}$ —Cs-auger M $4N_{45}N_{45}$ ワグナープロット。

クトルは、他の化合物のスペクトルと比較して半値幅が大きい。そこで Cs $3d_{5/2}$ スペクトルに対して、カーブフィッティングによるピーク分離を試みた。このときバックグラウンドには、Shirley を用い、ガウス-ローレンツの合成関数(畳み込み関数)により、デコンボリューションを行った(図 4-12)。この操作により、Cs-モンモリロナイトのスペクトルは、2つのピークの合成であることが理解された。

XPS 測定領域には、オージェピークも現れる。例えば、オージェ電子 $M_4N_{45}N_{45}$ の運動エネルギーは 567~570eV である。オージェピークも内殻準位ピークと同様に化学シフトを示すため、状態分析に利用できる。そこで各試料の測定値を用いてセシウムに関するワグナープロットを

作成した。この図に Cs-モンモリロナイトの値およびピーク分離後の値をプロットした(図 4-13)。これによればセシウムは OH(もしくは O) に結合していると考えられる。しかし、まだ半値幅が大きいことから、さらに異なるエネルギーを有する結合の存在が予測される。すなわち、セシウムは層間や八面体層の OH に結合していると考えられる。また、セシウムに交換されなかった層間に存在する H_3O^+ との相互作用を考慮する必要がある。

4. 1. 5 まとめ

各飯館村表層土壌中に含まれる粘土鉱物は、カオリナイト、雲母粘土鉱物、膨張性および非

膨張性粘土鉱物(スメクタイト, バーミキュライト)である。セシウム吸着実験により, セシウムを吸着しうる粘土鉱物は, とくにスメクタイトおよびバーミキュライトであることが判明した。このため, セシウムは飯館村表層土壌中の粘土鉱物のうち, これらに選択的に吸着されていると考えられる。また, 飯館村表層土壌のX線回折パターンにおいて長周期側に現れるブロードなピークは, 過酸化水素処理において変化しないため, 有機物の関与に起因するものではなく, 混合層鉱物と考えられる。

吸着能を有するスメクタイト, バーミキュライト, クライノタイロライトの中で高濃度セシウム溶液との反応条件では, 反応後の物性変化が著しいスメクタイトにおいて吸着能の限界が認められた。バーミキュライトおよびクライノタイロライトでは, 添加量の増加(固液比の増加)にともない, 吸着量も増加した。したがって, スメクタイトの物性は, セシウムを含む溶液の遮へいに有効と考えられる。なお, スメクタイトの結晶構造中のセシウムは, X線光電子分光分析により, OH もしくはO と結合していることが理解された。

4. 1. 6 参考文献

- 1) 八田珠郎 (1997) XPS(ESCA)による鉱物の表面分析技術, 鉱物雑, 26, 198-202.
- 2) Kunz, C., Koch, E. E., Wertheim, G.K., Hochst, H., Ley, L., Campagna, M., Cardona, M., Steiner, P., Pollak, R.A., Hufner, S., Grobman, W.D. and Baer, Y. (1979) *Topics in Applied Physics*, 27, in Ley, L. and Cardona, M. (eds) Springer-Verlag, Berlin.
- 3) Wagner, C.D., Moulder J.F., Davis L.E. and Riggs W.M. (1992) *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division (end of book), 261pp.
- 4) Allen G.C., Curtis M.T., Hooper A.J. and Tucker P.M. (1973) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1677
- Briggs D. and Seah M. (eds) (1993) *Practical surface analysis*. Vol. 1, Wiley, Chichester 657.
- Campbell C.T. and Koel B.E. (1987) *Surf. Sci.* 186, 393.
- 5) Ebbinghaus G. and Simon A. (1979) *Chem. Phys.* 43, 117.
- 6) Henn F.C., Rodriguez J.A. and Campbell C.T. (1990) *Surf. Sci.* 236, 282.
- 7) Hesse, R. (2012) Unifit for Windows, Unifit Scientific Software GmbH, Germany, 114, http://www.uni-leipzig.de/~unifit/PDF/Line%20Positions%20and%20Data%20Formats_unifit2012.pdf#search='Cs M4N45N45'
- 8) Krishnan N.G., Delgass W.N. and Robertson W.D. (1977) *J. Phys. F.* 7, 2623.
- 9) Morgan W.E., Van Wazer J.R. and Stec W.J. (1973) *J. Am. Chem. Soc.* 95, 751.
- 10) Nefedov V.I., Salyn Y.V., Majorova A.G., Nazarova L.A. and Baranovski I.B. (1974) *Zh. Neorg. Khimii*, 19, 1353.
- 11) Rodriguez J.A., Clendening W.D. and Campbell C.T. (1989) *J. Phys. Chem.*, 93, 5238.
- 12) Rousseau, B. and Estrade-Szwarckopf, H. J. (1992) *Phys. Chem. Solids*. 53419.
- 13) Sharma J., Gora, T., Rimstidt J.D. and Staley, R. (1972) *Chem. Phys. Lett.*, 15, 233.
- 14) Soriano L., Galan L. and Rueda F. (1990) *Surf. Interface Anal.* 16, 193.
- 15) Wagner C.D. (1977) Chapter 7 In '*Handbook of X-Ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*', D. Briggs(ed).
- 16) Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F. and Muilenberg G.E. (1979) *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn. 55344

17) Yang S.J. and Bates C.W. (1980) *Appl. Phys. Lett.* 36, 675.

4.2 汚染土壌からの放射性セシウムの抽出に関する検討

4.2.1 研究報告の概要

放射性セシウムに汚染された土壌の除染方法を検討するために、肥料に含まれる成分を含む溶液を用いて土壌から放射性セシウムを抽出する試験を実施した。飯舘村の水田・畑・グラウンドから採取した土壌を試薬を溶解して調製した合計 11 種類の溶液に浸漬し、溶液に溶出した放射性セシウム濃度を測定した。土壌に含まれる放射性セシウムのうち、溶液に抽出されたものの割合（抽出率）は、全ての土壌に対して 5%程度であり、水田土壌でやや低い値を示したが、土壌間で顕著な差異は見られなかった。また、グラウンドの土壌から粒径が 4.75–0.125mm のものを分級して、同様の試験を実施したところ、抽出率は 12.5%に上昇した。また、グラウンド土壌を分級したもの(4.75–0.125mm)に対して分散剤や純水を加えて攪拌し、0.125mm 以下の微粒子を再度分離したところ、放射性セシウム濃度は最大で 18%減少した。上記の結果から、溶液を用いた抽出法は単独で除染法とすることは難しいが、分級などの手法と組み合わせることで補助的に用いることが有用であると考えられた。

4.2.2 実施報告の背景・目的

福島第一原子力発電所の事故に伴い、放射性核種が環境中に放出され、その一部は土壌に沈着した。原発から放出された放射性核種は主に ^{131}I 、 ^{134}Cs および ^{137}Cs であるが¹⁾、 ^{131}I は半減期が 8 日と短いため ^{134}Cs と ^{137}Cs が現時点で土壌中に存在する主要な放射性核種であると考えられる²⁾。

放射性セシウムを含む土壌から放射性セシ

ウムを抽出することができれば、汚染を低減し土壌を環境中に戻したり、種々の資材として有効利用できるだけでなく、汚染土壌の量を低減することも可能となる。このような考えから、汚染土壌(主にチェルノブイリ事故に由来する)から放射性セシウムを抽出する試験が過去にも実施されており³⁻¹⁴⁾、日本でも原発の事故以来種々の抽出法が提案されている¹⁵⁻¹⁶⁾。これらの研究では、放射性セシウムを有意に抽出するためには、酸性の溶液を用いて高温で土壌を処理することが有効であるとされている。しかし、高温で酸に接触した土壌はそのまま環境中に戻すことが難しく、結果として二次的な廃棄物を増大させる可能性がある。そのため、より環境への負荷が小さく、二次的な廃棄物量が少なく、高温・高圧等の特殊な条件を必要としない抽出法の適応の可能性について、検討が必要であると考えられる。また、今後本格化される除染作業において、多量に発生すると考えられる汚染土壌は、仮置き・中間貯蔵される予定である。そのような汚染土壌中の放射性セシウムの挙動（溶出の有無など）を予測する上でも汚染土壌からの放射性セシウムの抽出挙動を把握することは重要である。

本報告では、主に農地において肥料として利用される成分に着目し、これらを用いた放射性セシウムの抽出について検討した。具体的には、飯舘村で採取した土壌を、H・C・N・O・P・K を構成元素とした試薬の水溶液に浸漬し、抽出される放射性セシウムの量を評価した。

本検討の目的・期待される成果について、下記に列挙する。

① 環境負荷の小さい放射性セシウム除去技術の開発に資する知見の取得：肥料に使われる成分を主体とした抽出法を検討し、有用なものがあれば土壌からの放射性セシウム除去法として提案する。肥料成分であるため、アンモニアや

硝酸体窒素による汚染の可能性はあるが、高濃度の酸に比べて環境負荷は小さい。また、高い抽出効果が確認できない場合でも、他手法（例えば土壌分級など）の補助的な手法としての役割が期待できる。

② 環境中での放射性セシウムの移行挙動予測

に資するデータの取得：汚染土壌は仮置場等に集積され、しばらく保管されると考えられる。本検討で抽出に用いる溶液は、土壌と接触した際に、雨水に比べて明らかに放射性セシウムを抽出しやすいものと考えられる。このため、抽出試験の結果より、汚染土壌から雨水等にイオンとして溶出する可能性のある放射性セシウムの量に関する知見を得ることができる。また、農地では肥料等の散布により、局所的には今回の試験条件と類似の状況が形成される可能性がある。このため、本研究の結果は、農地土壌からの放射性セシウムの移行挙動についても、有用な情報になりうる。

③ 実土壌での知見の取得：チェルノブイリ事故で汚染されたヨーロッパの土壌において、あるいは安定同位体を用いた室内試験において、類似の抽出試験が実施された例はあるが^{例えは 4.7.11)}、放射性セシウム濃度、湿潤状態、有機物量、含有鉱物などの条件が今回の事故で発生した汚染土壌とは異なっており、実土壌を用いた試験を実施することで、我が国において実用的なデータの取得が期待できる。

4. 2. 3 セシウム抽出に関する先行研究の一例

ここでは、まず本研究において実施した飯館村の土壌に対する放射性セシウムの抽出試験の条件設定で参考とした先行研究の一例¹⁷⁾について紹介する。

中田・横山¹⁷⁾では、下記の手順で安定セシウムを用いて模擬土壌を作成し、バッチ式とカラム式の脱離試験を実施している（表 5.2.1）。

脱離試験に用いた模擬土壌は、茨城県産の園芸用黒ボク土から 2mm 以下のものを選別して風乾させた土壌とセシウム溶液（塩化セシウムから調製）を遠沈管内で接触させ、安定セシウムの吸着量が 0.3mg(Cs)/Kg(土壌)となるように作成された。

バッチ式の脱離試験では、模擬土壌に所定の溶液を添加し（表 4.2.1）、24 時間チューブローテーターで振とうした後、遠心分離フィルター（孔径 0.45μm）を用いて固液を分離し、溶液中の Cs 濃度を ICP-MS で測定して脱離量を評価している。一方、カラム式の脱離試験では、模擬土壌を内径 1cm のカラムに 2g 充填し、所定の溶液をカラム上部から 0.1ml/min の流量で滴下して、流出する溶液中の Cs 濃度を ICP-MS で測定して脱離量を評価している。

以下にバッチ式脱離試験とカラム式脱離試験の結果の概略について紹介する。

1) バッチ脱離試験

図 4.2.1 は、塩化ナトリウム、塩化カリウム、

表 4.2.1 先行研究の試験条件

試験	使用した土壌	土壌/溶液比	用いた溶液	接触時間・流速
模擬土壌の準備	園芸用黒ボク土	2g/5mL	塩化セシウム溶液(純水を用いて調整)	24時間
バッチ脱離試験	模擬土壌	2g/5mL	純水 塩化-(アンモニウム・ナトリウム・カリウム) (酢酸・硫酸・炭酸水素・リン酸二水素・硝酸) -アンモニウム	24時間
カラム脱離試験	模擬土壌	2gをカラム充填	リン酸二水素アンモニウム、硝酸アンモニウム	0.1mL/min

塩化アンモニウム溶液を用いて実施された脱離実験の結果である。図 4.2.1 からわかるように、上記 3 つの溶液で、最も多くのセシウムを抽出できるのは塩化アンモニウム溶液である。このことから、セシウムの抽出に効果的な陽イオンはアンモニウムイオンであると推定される。

図 4.2.2 は、アンモニウムイオンが結合した塩の溶液で実施された抽出試験の結果である。試験に供された溶液の中では、硝酸アンモニウム溶液が最も多くのセシウムを抽出し、効果的であると考えられる。また、図 4.2.3 に示され

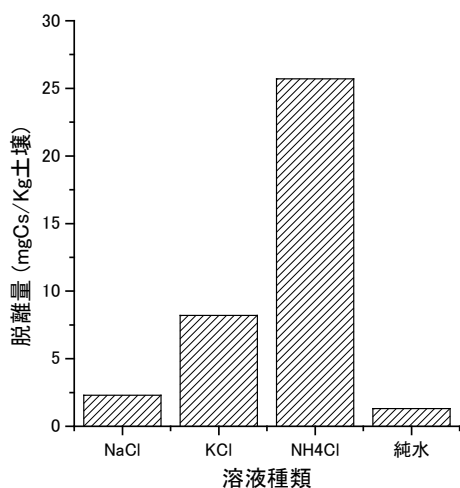


図 4.2.1 脱離試験における陽イオンの効果の比較

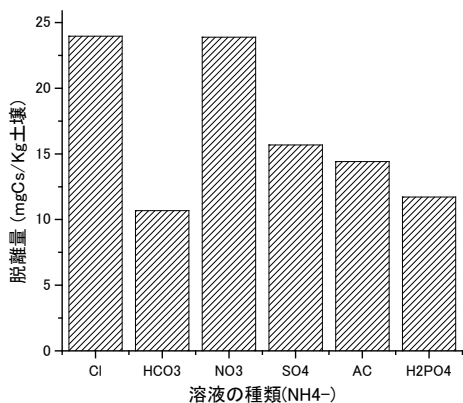


図 4.2.2 種々のアンモニウム塩溶液を用いたセシウム脱離試験結果の比較

るとおり、他の溶液と比較してリン酸溶液では多くのケイ素が溶出しており、リン酸溶液が土壌そのものを溶出する効果があることが推定される。このことは、セシウム濃度の低い汚染土壌では土壌そのものを溶出する効果のあるリン酸塩も有用である可能性を示唆するものと思われる。なお、リン酸塩の効果については、他の先行研究においてもその可能性が指摘されている¹⁸⁾。

2) カラム脱離試験

図 4.2.4 は、上記のバッチ脱離試験の結果有用と考えられた硝酸アンモニウムおよびリン酸二水素アンモニウム溶液を用いて実施されたカラム脱離試験の結果である。図 4.2.4 に示されるとおり、硝酸アンモニウムを用いた試験では、溶液滴下量が 20mL を超えると脱離率は顕著に減少し、低い値が連続するようになる。また、0.3mg/Kg (模擬土壌のセシウム吸着量) を基準とした場合、累積の脱離量は 20mL の滴下で 90%程度に達している。このため、2g の湿潤土壌に対しては 0.01M の硝酸アンモニウム 20mL で十分なセシウムの抽出効果が期待できると考えられる。また、硝酸アンモニウム溶液とリン

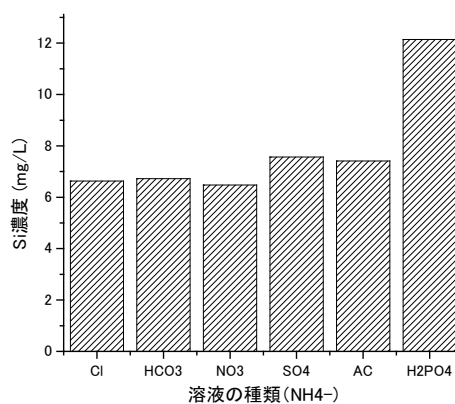


図 4.2.3 種々のアンモニウム塩溶液を用いたセシウム脱離試験時の溶液中ケイ素濃度比較

酸二水素アンモニウム溶液の累積脱離率を比較すると、硝酸アンモニウムの方が、滴下溶液に対する脱離率の立ち上がりが早く、より効率よくセシウムを抽出できていることがわかる（図 4.2.4）。また、50mL を滴下した時点での累積脱離率に大きな差異はなく、試験した条件下ではリン酸が土壌を溶出する効果は顕著ではないと考えられる（図 4.2.5）。

ここで紹介した先行研究の結果から、実際の汚染土壌と比較してセシウム濃度の高い模擬土壌においては、試験に供された試薬の中で硝酸アンモニウムが最もセシウムの抽出に有用であり、溶液の濃度が 0.01M の場合 2g の土壌に対して 20mL の溶液で十分な効果が期待できると考えられた。

4. 2. 4 実施研究の試験方法

放射性セシウムを含む飯館村の土壌を用いた試験は、2 回に亘ってそれぞれ下記のような目的で実施した。また、それぞれの試験において実施した項目、試験に供した土壌を表 4.2.2 にまとめた。

(1) 1 回目の試験

先述のように、チェルノブイリ事故由来のセシウム汚染土壌の調査では、放射性セシウムは不可逆的に土壌に吸着している成分が多いと報告されている（例えば 4.7,11）。不可逆性発現のメカニズムは解明されていないが、粘土鉱物により放射性セシウムが固定化されたという既往の研究

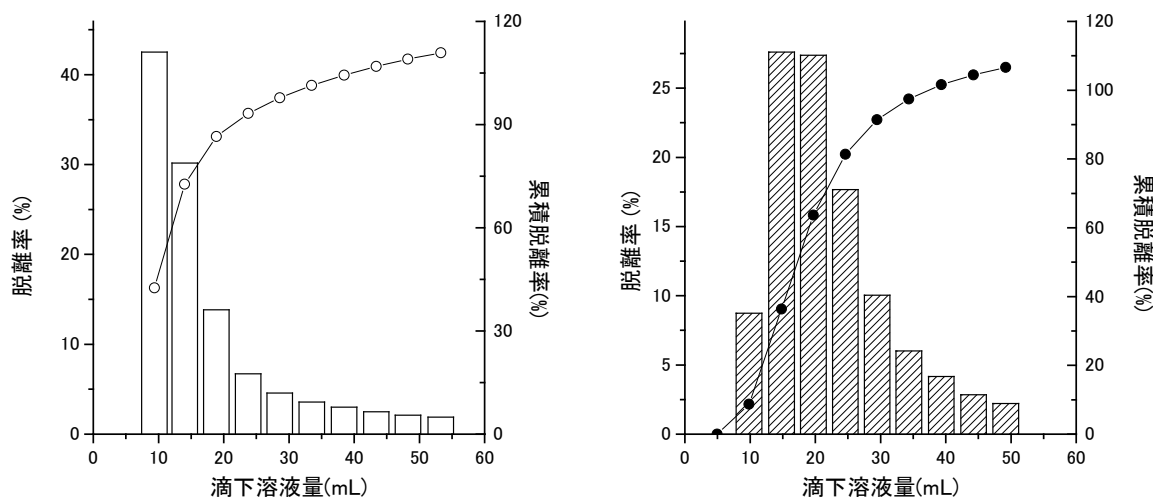


図 4.2.4 カラム脱離試験の結果；左図は 0.01mol/L 硝酸アンモニウム溶液、右は 0.01mol/L リン酸二水素アンモニウム溶液による結果

表 4.2.2 飯館村で実施した試験条件のまとめ

実施時期	試験名	実施事項	使用土壌
1回目	分級後抽出	6段階に分級した汚染土壌からの硝酸アンモニウム溶液を用いたセシウム抽出	畑
2回目	バルク抽出	11種の溶液による汚染土壌からのセシウム抽出	畑・水田・グランド
	分級後抽出	4.75-0.125mmに分級した汚染土壌からの炭酸水素アンモニウム溶液を用いたセシウム抽出	グランド
	微粒子の分離	分散剤あるいは水を用いて0.125mm以上の粒径の土壌粒子から微粒子を分離	グランド

報告例^{例えば 20,21)}があることから、吸着の不可逆性は粘土鉱物に起因するものと推定される。このため、抽出のターゲットとして粘土鉱物を含まない成分を設定することにより、大きな効果が期待できる可能性がある。そこで、1 回目の試験では安定セシウムを用いた先行研究において最も抽出効果が高いと考えられた硝酸アンモニウム溶液(0.1M)を、分級した汚染土壌に用いたときの放射性セシウムの抽出効果を検討することを目的に下記の抽出試験を実施した。

土壌は、飯舘村内赤石沢前田畑土の畝土の表層数 cm から取得した。取得した土壌をトレイ内で良く混合し、均一化した。均一化した土壌を乾燥させずに、ふるいと水を用いて 6 種類の大きさ (>4.75, 4.75–2.0, 2.0–0.5, 0.5–0.25, 0.25–0.125, 0.125–0.075) に分級した。分級した土壌 20~25g (湿潤状態での重量) を PP (ポリプロピレン) 製の容器に入れ、0.1M の硝酸アンモニウム溶液を 200mL 注ぎ入れた。15 分に 1 回程度ハンドシェイクしながら、約 1 時間土壌と溶液を接触させ、1 時間後 0.2 μ m のフィルタを用いて溶液と土壌を分離した後、溶液中の放射性セシウム濃度を測定した。また、比較のために硝酸アンモニウム溶液の代わりに純水を用いた試験も併せて実施した。

(2) 2 回目の試験

2 回目の試験では、1 回目の試験においては抽出される放射性セシウムの割合が小さかったことから、溶液の濃度を 1.0M まで上げ、候補となりうる複数の溶液を適用して、放射性セシウムの吸着の不可逆性や難溶出性等についての知見を得ることを目的に下記の試験を実施した。

まず、水田、畑地、グラウンドという利用形態の異なる 3 種類の土壌をそれぞれ、草野・赤石沢前田・役場前から取得した。これらの土壌を均一化した後、乾燥させずに 20g を秤量して

PP 製容器に入れたものを 11 個準備した。それぞれに対して 11 種類の異なる試薬を純水に溶解し、濃度を 1.0M とした溶液 200mL を注ぎ入れ、15 分に 1 回程度ハンドシェイクしながら約 1 時間土壌と溶液を接触させた(過酸化水素水に関しては、発泡が収まるまで 1 晩以上静置した)。その後、遠心分離 (3000rpm, 30 分) および 0.45 μ m のフィルタでの濾過により、土壌と溶液を分離し、溶液中の放射性セシウム濃度を測定した。土壌と溶液の接触時間は 90 分以上である。試験に使用した試薬は、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素アンモニウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、塩化アルミニウム 6 水和物、炭酸水素アンモニウム、硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、過酸化水素水(硝酸で pH を 2 に調整²²⁾)である。それぞれの溶液について、土壌との接触前後の pH を測定した。

放射性セシウムを比較的強く吸着する粘土鉱物が多く含まれる粒径の小さい土壌に対して、粒径の大きな土壌は砂等が主成分であると考えられる。このため粒径の大きな土壌に対しては、バルク土壌や粒径の小さな土壌より抽出可能な放射性セシウムの割合が高くなることが推定された。そこで、2 回目の試験においてはグラウンドで取得した土壌のうち、4.75–0.125mm の大きさの土壌に対して、1.0M の炭酸水素アンモニウムを用いた抽出試験を実施した。抽出の条件は上述の試験と同じである。

さらに 2 回目の試験においては、粒径の大きな土壌から分散剤を用いて微粒子を分離する試験を実施した。これは、大きな粒径の土壌に吸着した放射性セシウムと、放射性セシウムが吸着した微粒子の両方を脱離させることにより、その濃度を減じる効果が期待されたためである。グラウンドで取得した土壌のうち、4.75–0.125mm の大きさの土壌を試験に供し、分散

剤としてピロリン酸ナトリウム溶液を用いた。湿潤状態の土壌 200g とピロリン酸ナトリウム溶液 2L を容器に入れ、プロペラ攪拌機を用いて 300rpm で攪拌しながら 30 分間分散剤と土壌を接触させた。30 分後、土壌と溶液の混合物を 0.125mm のふるいに通じ、ふるい上に残った土壌の放射性セシウム濃度を測定した。放射性セシウム濃度の測定後、さらに試料を 0.25mm のふるいに通じ、ふるい上に残った 4.75-0.25mm の土壌の放射性セシウム濃度を再度測定した。また、比較のために純水を用いて同様の試験を実施した。

(3) 放射能濃度の測定

汚染土壌を用いた試験の放射能濃度の測定には、NaI(Tl)シンチレーション式ガンマ線スペクトロメータ (EMF ジャパン社製 EMF211 (3 インチ)) を用いた。測定は、飯舘村役場内に厚さ 5cm の鉛ブロックを使用して遮蔽設備を組み立て、その中に試料とガンマ線スペクトロメータを設置して行った。測定限界値は 30Bq/kg である。なお、放射能濃度の測定方法の詳細は氏家ら (2012) ¹⁹⁾ を参照されたい。

4. 2. 5 実施研究の結果と考察

(1) 1 回目の試験

抽出試験の結果を表 4.2.3 に示す。表 4.2.3

表 4.2.3 硝酸アンモニウム溶液による飯舘村畑土のセシウム抽出試験の結果

粒径 (mm)	溶液と接触前の土壌の線量 (Bq/Kg(湿潤土壌))	抽出試験の結果			
		抽出試験後の純水の放射能濃度(Bq/Kg(水))	純水による抽出率(%)	抽出試験後の硝酸アンモニウム溶液の放射能濃度(Bq/Kg(水))	硝酸アンモニウムによる抽出率(%)
>4.75	2,200	<30	0.0	<30	0.0
4.75-2.0	5,100	<30	0.0	39	2.9
2.0-0.5	5,300	<30	0.0	63	9.3
0.5-0.25	9,500	<30	0.0	100	5.1
0.25-0.125	10,000	<30	0.0	120	5.6
0.125-0.075	10,000	<30	0.0	86	6.4

に示した抽出率は式 (4.2.1) で定義している。

$$\text{抽出率(\%)} = \frac{M_c \times (W_w \times \mu + W_s)}{M_s \times W_d} \times 100 \quad (4.2.1)$$

ここで、 M_c : 抽出試験後の溶液中の放射性セシウム濃度(Bq/L), W_w : 土壌湿潤重量(Kg), μ : 含水率(%), W_s : 溶液量 (L), M_s : 溶液と接触前の土壌中放射性セシウム濃度(乾燥質量に換算 : Bq/Kg), W_d : 土壌乾燥重量(Kg)である。

4.75mm より大きな粒子はほとんどが植物根であったが、有意な量の放射性セシウムを抽出することはできなかった。一方、4.75mm より小さな粒子においては、土壌と接触後の硝酸アンモニウム溶液に有意な量の放射性セシウムが抽出されている。また、同様の試験手順で実施した純水による試験では、純水中に有意な量の放射性セシウムは抽出されていない。これらのことから、硝酸アンモニウムの効果によって、土壌に吸着した放射性セシウムが抽出されていることがわかる。しかし、放射性セシウムの抽出率はいずれの粒径においても 10%を下回り、5%程度の値となっている。また、粒径の大きさに対して抽出可能な放射性セシウムの割合は、明確な傾向が見られず、粒径に関係なくほぼ一定の数値となっている。

これらの結果から、肥料として利用される成分を作用させて放射性セシウムを抽出する方法は、単独の除染方法として成立させることは困難であることが分かる。しかし、ある程度細かい(0.075mm 以上)土壌粒子からも 5%以上程度の抽出効果が見込めるため、比較的汚染の程度

の低い土壌に対して限定的に用いる、あるいは他の手法と併用する、といった用途については適用できる可能性はある。また、汚染土壌を用いた本試験の結果は、安定セシウムを用いて実施された先行研究の結果¹⁷⁾と大きく異なっており、比較的高い濃度で得られていることが多い室内試験の結果をそのまま汚染土壌に適用できないことが示唆された。

(2) 2 回目の試験

1) 2 回目の試験での実施事項とねらい

1 回目の試験結果から、硝酸アンモニウムを用いて放射性セシウムを抽出する方法は本質的な除染方法として適用することは難しいが、補助的な方法としては有用である可能性が示唆された。また、安定セシウムを用いた室内試験の結果¹⁷⁾と放射性セシウムを含む汚染土壌を用いた結果は大きく異なっており、室内試験の結果から汚染土壌での結果を予測することが困難であることも明らかとなった。これらを受けて 2 回目の試験では下記のように試験条件を変更し、抽出試験を実施した。

①**土壌の種類による差異の確認**：土壌の種類によって構成成分や含有鉱物は異なっており、放射性セシウムの抽出率にも差が生じる可能性がある。このため、土壌の種類によっては汚染土壌の除染方法として、肥料成分による抽出が本質的な手法となりうる可能性がある。また、上記の理由から、土壌の種類によって放射性セシウムの移行挙動が異なることが予想され、その定量的な予測のために抽出率の情報は有用であると考えられる。このような理由から、2 回目の試験では水田、畑、グラウンドの 3 カ所で土壌を採取し、放射性セシウムの抽出試験に供した。

②**溶液の種類**：1 回目の試験では、先行研究の

結果を参考にし、溶液を硝酸アンモニウム 1 種類とした。しかし、先行の室内試験と汚染土壌を用いた 1 回目の試験では、セシウムの抽出に関して異なる傾向が示された。このため、汚染土壌からの放射性セシウムの抽出を検討する際には、実際の汚染土壌を対象として試薬の選定を行うことが必要と考えられた。そこで、2 回目の試験では試薬の種類を 11 種類としてその可能性を検討した。試薬のうち過酸化水素水については、有機物と結合しているセシウムの割合を明らかにするために²²⁾使用した。

③**溶液の濃度**：抽出可能な放射性セシウムがさらに確実に抽出されるようにし、土壌に固定化された放射性セシウム量について定量的な情報を得るため、1 回目の試験より濃度を上げて 1.0M とした。

④**分散剤を用いた微粒子の分離**：1 回目の試験で抽出可能な放射性セシウムの割合が、土壌の粒径に依存しなかった理由として、放射性セシウムを吸着した微粒子（粘土鉱物）が、より大きな粒子に付着している可能性が考えられた。この可能性について検討するため、分散剤や水に浸漬した土壌を攪拌して粒径の大きな粒子の表面に付着した微粒子を除去し、放射性セシウム濃度を評価する試験を実施した。

2) 試験結果：土壌からの放射性セシウムの抽出

表 4.2.4 には、水田、畑、グラウンドで取得した土壌（バルク）を 11 種類の溶液に浸漬したときの抽出率等のデータをまとめた。抽出率の定義については、式 4.2.1 に示した通りである。

2 回目の試験では溶液の濃度を 1.0M としたが、0.1M の溶液を用いた 1 回目の試験と同じく抽出率は全ての土壌に対して 5%程度に留まった。1 回目の試験と併せてこの結果は、肥料成分を含む溶液での抽出では汚染土壌の本質的

な除染を行うことができないことを示している。しかし、最適な溶液を選別すれば全ての土壌に対して3～7%の放射性セシウムを抽出することができることから、比較的汚染の程度の低い土壌に対しては適用できる可能性がある。また、

1.0M と 0.1M の溶液を使用した場合の抽出率に大きな差異が見られなかったことから、3～7%の抽出率を得るためには0.1Mあるいはより低い濃度で十分であった可能性が高い。溶液による抽出を実用する場合には、環境への負荷を

表 4.2.4 11 種類の試薬溶液を用いた抽出試験の結果

a) 水田

試薬名	接触時間 (min)	pH		放射能濃度 (Bq/L)	抽出率 (%)
		接触前	接触後		
りん酸二水素ナトリウム	232	4.10	4.13		-
りん酸二水素カリウム	95	4.30	4.27		-
りん酸二水素アンモニウム	111	4.02	4.15	40	3.4
塩化ナトリウム	107	5.82	4.98	42	3.7
塩化カリウム	97	5.85	4.99		-
塩化アンモニウム	84	4.91	4.86	32	2.7
塩化アルミニウム六水和物	83	1.71	1.94		-
炭酸水素アンモニウム	100	7.70	7.92	39	3.4
硝酸アンモニウム	101	4.83	5.68	41	3.6
酢酸アンモニウム	107	7.09	6.90	41	3.6
過酸化水素水	1晩静置	2.00	2.98	41	3.6

b) 畑

試薬名	接触時間 (min)	pH		放射能濃度 (Bq/L)	抽出率 (%)
		接触前	接触後		
りん酸二水素ナトリウム	120	4.10	4.14		-
りん酸二水素カリウム	100	4.30	4.41	43	3.4
りん酸二水素アンモニウム	89	4.02	4.45	59	4.7
塩化ナトリウム	89	5.82	4.14		-
塩化カリウム	100	5.85	4.45	93	7.4
塩化アンモニウム	97	4.91	4.11	79	6.3
塩化アルミニウム六水和物	91	1.71	1.81		-
炭酸水素アンモニウム	95	7.70	7.90	74	5.8
硝酸アンモニウム	99	4.83	3.96	91	7.2
酢酸アンモニウム	96	7.09	6.70	86	6.8
過酸化水素水	1晩静置	2.00	2.79	57	4.5

c) グランド

試薬名	接触時間 (min)	pH		放射能濃度 (Bq/L)	抽出率 (%)
		接触前	接触後		
りん酸二水素ナトリウム	94	4.10	4.85	170	5.1
りん酸二水素カリウム	104	4.30	4.91	174	5.2
りん酸二水素アンモニウム	108	4.02	4.62	147	4.4
塩化ナトリウム	91	5.82	6.04	73	2.2
塩化カリウム	91	5.85	6.57	151	4.5
塩化アンモニウム	95	4.91	7.22	127	3.8
塩化アルミニウム六水和物	97	1.71	2.06	40	1.2
炭酸水素アンモニウム	131	7.70	7.83	174	5.2
硝酸アンモニウム	92	4.83	7.29	141	4.2
酢酸アンモニウム	97	7.09	7.38	152	4.5
過酸化水素水	1晩静置	2.00	6.46	77	2.3

a)水田：含水比 35.1%，土壌中放射能濃度(乾燥土壌)18500Bq/Kg

b)畑：含水比 28.8%，土壌中放射能濃度(乾燥土壌)18255Bq/Kg

c)グランド：含水比 10.1%，土壌中放射能濃度（乾燥土壌）37810Bq/Kg

減らすため、十分な抽出効果を発揮する溶液濃度と固液比について、汚染土壌を用いた事前の検討が必要であると考えられる。

図 4.2.5 には試薬の効果を比較するため、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、塩化アルミニウムによる放射性セシウムの抽出率をまとめた。畑地およびグラウンドの土壌ではカリウムによる抽出率が最も高く、ついでアンモニウムによる抽出率が高い。一方、水田土壌ではナトリウムによる抽出率が最も高く、アンモニウムイオンが続いている。水田土壌については、リン酸二水素カリウムでも有意な量の放射性セシウムを抽出できていないことから、カリウムが有効に働きにくいことが分かる。い

ずれの土壌においても、塩化アンモニウム溶液では有意な量の放射性セシウムを抽出できることから、汎用的に使用するにはアンモニウムイオンの塩を使用することが有用と考えられる。しかし、ナトリウムやカリウムがより効果を発揮する場合は確認されていることから、ある土壌に特化して抽出を実施する場合にはナトリウム、カリウム、アンモニウムの塩の溶液を用いて事前の試験を行うことが望ましい。また、抽出処理後の土壌を環境中や農地に戻し入れることを考慮して、植物体等への影響を軽減するため、これらの混合物を用いる可能性も考えられる。

図 4.2.6 には、アンモニウム塩の抽出率を比

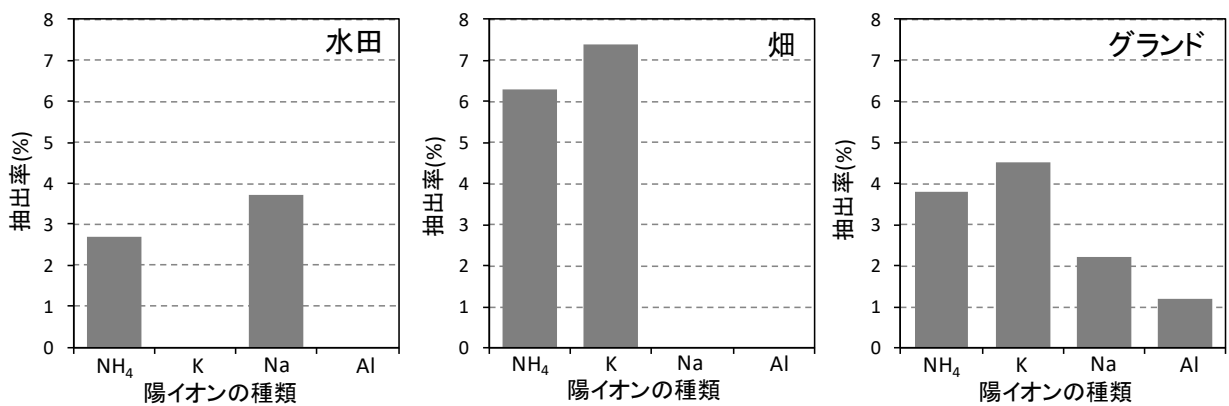


図 4.2.5 塩化物塩の試薬による抽出率の比較

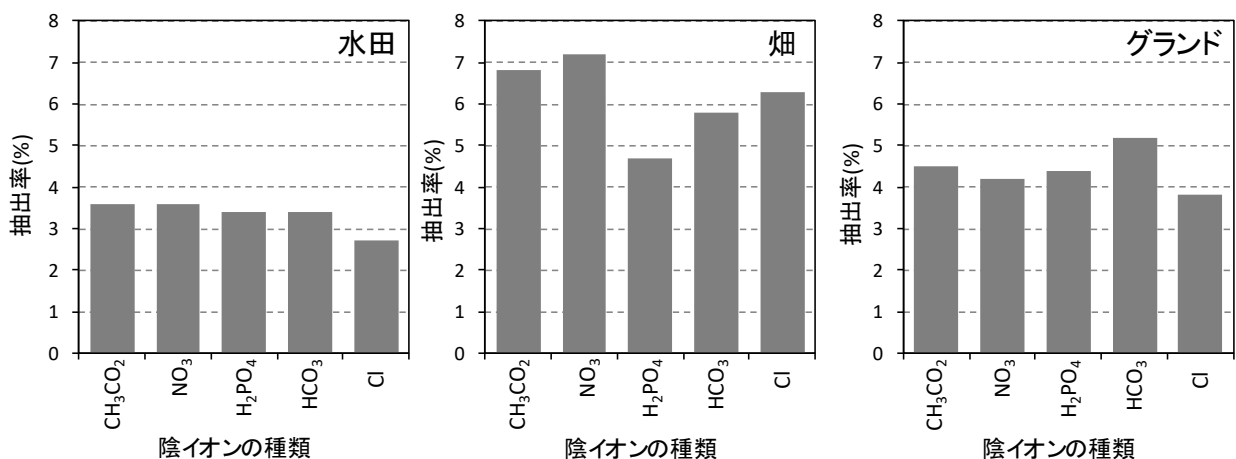


図 4.2.6 アンモニウム塩の試薬による抽出率の比較

較した結果を示す。溶液間で大きな差異は認められず、陰イオンによる影響がほとんどないことが分かる。1.0M のリン酸二水素アンモニウム溶液を抽出に用いると、土壌と接触後の溶液は顕著に変色（透明から茶色へ）し、土壌そのものが溶出されていることが示唆されたが、放射性セシウムの抽出結果にはこの効果がみられなかった。上記の結果や pH の変化と併せて、環境や植物への負荷が少ない組み合わせを考慮し、使用する試薬を決定することが望ましいと考えられる。

3) 試験結果：粗粒子からの放射性セシウムの抽出

表 4.2.5 にはグラウンドで取得した土壌のうち粒径 4.75-0.125mm の大きさのものを、1.0M 炭酸水素アンモニウム溶液に浸漬したときの抽出率を示す。このときの抽出率は 12.5%であり、

分級前のバルク土壌の抽出率である 5.2%から顕著に増加した。この結果は、分級法と相補的に用いることにより、溶液による抽出法が有用な除染法となる可能性を示すものである。また、大きな粒径をもつ土壌で抽出率が増加したことから、粘土鉱物を含む微粒子において放射性セシウム吸着の不可逆性が顕著である可能性が高いことがわかる。一方で 1 回目の試験では、粒径別に抽出を実施したにもかかわらず、いずれの粒径でも抽出率は 10%未満に留まった。この原因として、グラウンドと畑の土壌の性質の差、試薬の種類や溶液濃度による差が考えられるが、現時点で原因を特定することは難しい。

4) 試験結果：分散剤を用いた微粒子の分離

表 4.2.6 にはグラウンドで取得した土壌のうち粒径 4.75-0.125mm の大きさのものをを用いて実施した微粒子分離試験の結果をまとめた。表

表 4.2.5 粒径 4.75-0.125mm の土壌粒子からの抽出試験の結果

試薬名	接触時間 (min)	放射能濃度 (Bq/L)	除去率 (%)
炭酸水素アンモニウム	90	119	12.5

土壌：グラウンド土壌を使用、粒径範囲の含水比 17.1%、放射能濃度 11706 Bq/Kg(乾燥土壌)

表 4.2.6 微粒子の分離試験の結果

a) 4.75-0.125mm

土壌の状態	含水率(%)	放射能濃度		除去率(%)
		Bq/Kg(湿潤土壌)	Bq/Kg(乾燥土壌)	
試験前の土壌	17.1	9700	11706	-
水への浸漬・攪拌後	21.2	7700	9625	18
分散剤溶液への浸漬・攪拌後	20.0	8000	10148	13

b) 4.75-0.25mm

土壌の状態	含水率(%)	放射能濃度		除去率(%)
		Bq/Kg(湿潤土壌)	Bq/Kg(乾燥土壌)	
試験前の土壌	24.2	7800	10284	-
水への浸漬・攪拌後	20.7	6800	8577	17
分散剤溶液への浸漬・攪拌後	14.7	6900	8088	21

土壌：グラウンド土壌を使用、分散剤：ピロリン酸ナトリウム

4.2.6 中の除去率は、溶液への浸漬－攪拌前後で減少した 4.75－0.125mm の土壤中の放射性セシウム濃度を、攪拌前の濃度を 100%として表したときの値である。表 4.2.6 より、純水では 13%、ピロリン酸ナトリウム溶液では 18%の放射性セシウムを 4.75－0.125mm の粒子から除去できていることがわかる。また、粒子径を 4.75－0.25mm とした場合では、純水で 17%、ピロリン酸ナトリウム溶液で 21%の除去率が得られた。この結果から、1 回目の試験結果からも推定されたように、大きな粒子の表面には放射性セシウムを吸着した粘土鉱物等の微粒子が付着しており、それが比較的大きな粒子の見かけの吸着量や吸着の不可逆性を増大させている可能性が示唆された。また、いずれの結果もピロリン酸ナトリウム溶液を用いた方が、純水を用いた場合よりも除去率が高くなったが、除去率の上昇はわずかであった。このことから、今回の試験に供した土壌では水への浸漬・攪拌により、微粒子を比較的大きな粒子から引き剥がすことで、放射能濃度をある程度低減することが可能であると考えられる。

4. 2. 6 まとめ

飯舘村での試験を通じて、肥料に含まれる成分を含む溶液による汚染土壌からの放射性セシウムの抽出について、下記のような知見を得た。

①放射性セシウムの抽出率について：分級していない土壌からの放射性セシウムの抽出率は、いずれの土壌でも 5%程度であった。

②試薬による抽出率の差異：試薬による差異は顕著ではなかったが、陽イオンとしてカリウムあるいはアンモニウムを含む塩の溶液が今回選定した試薬の中では放射性セシウムの抽出率が高かった。陰イオンの違いによる放射性セシウ

ムの抽出率の違いは見られなかった。

③土壌粒径による抽出率の差異：バルク土壌からの抽出率と 4.75－0.125mm の粒径をもつ土壌からの抽出率を比較した結果、バルク土壌での抽出率が 5.2%であったのに対して、4.75－0.125mm 土壌では抽出率が 12.5%に上昇した。

④分散剤を用いた微粒子の分離：分散剤あるいは水を用いて粗粒子から微粒子を分離したところ、4.75-0.125mm の場合で 18%（分散剤）あるいは 13%（水）、4.75-0.25mm の場合で 21%（分散剤）あるいは 17%（水）の放射性セシウムが除去された。

⑤室内試験と現地試験の差異：高濃度の安定セシウムを用いて実施された既往の室内試験の結果と汚染土壌を用いた試験における放射性セシウムの抽出挙動は大きく異なり、汚染土壌では室内試験の結果に比べてセシウムが抽出されにくいことがわかった。これは汚染土壌では放射性セシウムの濃度が低く、放射性セシウムが粘土鉱物等の特異な吸着サイトに比較的強く優先的に吸着されるためであると推察される。

上記の知見から、下記のことが推察可能である。

①除染方法としての抽出法の適用性：バルク土壌における抽出率は 5%程度と低く、除染の効果は限定的である。しかし、試験した全ての土壌において、5%程度の抽出率が得られたこと、および粒径の大きな土壌については比較的高い効果が得られたことから、比較的汚染の程度の低い土壌に対して限定的に用いたり、他手法の補助的な手法として用いることができる可能性は示唆された。

また、微粒子の分離試験から、大きな土壌粒子の表面に付着した粘土鉱物等の微粒子により、放射性セシウムの見かけの吸着量や吸着の不可

逆性が増大している可能性が示唆された。このことより、微粒子を分離した土壌粒子に対して試薬溶液中での抽出を適用することで、より高い効果を得ることができる可能性がある。

②土壌に吸着した放射性セシウムの不可逆性について：2回目の試験では1.0Mという極めて高濃度の溶液を用いて抽出試験を実施したが、抽出率は5%程度であった。環境中で上記のような高濃度のアンモニウムやカリウムイオン溶液と土壌が接触する機会はほとんど想定されないため、環境中では少なくとも95%程度の放射性セシウムは土壌に不可逆的に吸着し、容易に雨水等へはイオンとして溶出しないと考えられる。また、カリウムやアンモニウム濃度が局所的に高まる可能性がある農地においても、同じく95%程度の放射性セシウムは土壌に留まると考えられる。このため、汚染土壌を人間の生活圏から隔離することができれば、放射性セシウムがイオンとして溶出することにより拡散する可能性は低いと考えられる。

4. 2. 7 今後の課題

①効果的な除染法の提案：上記のように、溶液による抽出法は単独で有効な除染法とはなり得ないが、分級と組み合わせることによりある程度有用な手法になりうる可能性がある。今回の試験だけでは、組み合わせによる方法が十分に検討されたとは言えず、今後の検討が必要である。

②放射性セシウムの難溶出性のメカニズム解明：今回の試験でも、粘土鉱物等を含む微粒子ほど放射性セシウムの吸着の不可逆性が強い可能性が示唆された。どのような鉱物や有機物にどのような形態で放射性セシウムが固定化されているのかを明らかにすることが、今後の放射

~~性セシウムの動態予測において有用であると考えられる。~~

4. 2. 87 参考文献

- 1) 原子力災害対策本部，原子力安全に関するIAEA 閣僚会議に対する日本国政府の報告書—東京電力福島原子力発電所の事故について，平成23年6月。
- 2) 内田滋夫・田上恵子・石井伸昌（2011）環境における放射性核種の分布と動態—1.土壌における放射性核種の挙動特性，日本原子力学会誌，623。
- 3) Bossew, P., Gastberger, M., Gohla, H., Hofer, P., Hubmer, A. (2004) Vertical distribution of radionuclides in soil of a grassland site in Chernobyl exclusion zone. J. Environ. Radioact. 73, 87-99.
- 4) Bunzl, K., Kracke, W., Schimmack, W., Zelles, L. (1998) Forms of fallout ¹³⁷Cs and ²³⁹+²⁴⁰Pu in successive horizons of a forest soil. J. Environ. Radioact. 39, 55-68.
- 5) Carbol, P., Solatie, D., Erdmann, N., Nylén, T., Betti, M. (2003) Deposition and distribution of Chernobyl fallout fission products and actinides in a Russian soil profile. J. Environ. Radioact. 68, 27-46.
- 6) Clouvas, A., Xanthos, S., Takoudis, G., Antonopoulos-Domis, M., Alifrangis, D.A., Zhiyanski, M., Sokolovska, M. (2007) Follow up study of radiocesium contamination in a Greek forest ecosystem. Health Phys. 93, 312-317.
- 7) Dushenkov, S., Mikheev, A., Prokhnevsky, A., Ruchko, M., Sorochinsky, B. (1999) Phytoremediation of radiocesium-contaminated soil in the vicinity of

- Chernobyl, Ukraine. *Environmental Science and Technology* **33**, 469-475.
- 8) Franić, Z., Šega, K., Petrincec, B., Marović, G. (2009) Long-term investigations of post-Chernobyl radiocaesium in fallout and air in North Croatia. *Environ. Monit. Assess.* **148**, 315-323.
- 9) Giani, L., Helmers, H. (1997) Migration of Cesium-137 in typical soils of North Germany ten years after the Chernobyl accident. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **160**, 81-83.
- 10) Isaksson, M., Erlandsson, B., Mattsson, S. (2001) A 10-year study of the ¹³⁷Cs distribution in soil and a comparison of Cs soil inventory with precipitation-determined deposition. *J. Environ. Radioact.* **55**, 47-59.
- 11) Krouglov, S.V., Kurinov, A.D., Alexakhin, R.M. (1998) Chemical fractionation of ⁹⁰Sr, ¹⁰⁶Ru, ¹³⁷Cs, and ¹⁴⁴Ce in Chernobyl-contaminated soils: An evolution in the course of time. *J. Environ. Radioact.* **38**, 59-76.
- 12) Mascanzoni, D. (1987) Chernobyl's challenge to the environment: A report from Sweden. *Sci. Total Environ.* **67**, 133-148.
- 13) Steinnes, E., Gaare, E., Engen, S. (2009) Influence of soil acidification in southern Norway on the ¹³⁷Cs exposure of moose? *Sci. Total Environ.* **407**, 3905-3908.
- 14) Zygmont, J., Chibowski, S., Klimowicz, Z. (1998) The effect of sorption properties of soil minerals on the vertical migration rate of cesium in soil. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **231**, 57-62.
- 15) 産業技術総合研究所, 土壌中のセシウムを低濃度の酸で抽出することに成功, 2011年8月31日, 産総研プレスリリース
http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2011/pr20110831/pr20110831.html.
- 16) 産経新聞, 東芝, 移動式の土壌除染装置を開発 土壌中セシウムを97%除去, 2011年12月26日の記事,
<http://sankei.jp.msn.com/economy/news/11/12/26/biz11122618480021-n1.htm>.
- 17) 中田 弘太郎・横山 信吾, 電力中央研究所報告 (執筆中)
- 18) Chiang, P.N., Wang, M.K., Huang, P.M., Wang, J.J. (2008) Kinetics of radiocesium released from contaminated soil by fertilizer solutions. *J. Environ. Radioact.* **99**, 159-166.
- 19) 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.
- 20) Sawhney, B. L. (1964) *Soil Science Society Proceedings*, **28**, 183-186.
- 21) Sikalidis, C.A., Misaelides, P., Alexiades, C.A. (1988) Caesium selectivity and fixation by vermicuile in the presence of various competing cations. *Environmental Pollution*, **52**, 67-79.
- 22) Joksič, A.Š., Katz, S.A., Horvat, M., Milačić, R. (2005) Comparison of single and sequential extraction procedures for assessing metal leaching from dredged coastal sediments. *Water Air Soil Pollut.* **162**, 265-283.

~~4. 2. 9~~ 成果の外部への発表

~~特になし。~~

~~(2012年3月現在)~~

4. 3 表層土壌処理の土壌分級洗浄への影響

4. 3. 1 概要

本研究では、水試料の簡便・安価放射能測定法の開発および表層土壌処理の土壌分級洗浄への影響に関する業務を担当した。前者では、現地にて簡便・安価に水試料の放射能濃度を測定できる新しい方法“水遮蔽ラドディスク法”を開発し、無機材料のセシウム吸着性能評価に利用した。後者では、表層土壌処理に用いるポリイオンおよびポリ酢酸ビニル（分子性ポリマー）が土壌の分級洗浄に与える影響について検討した。ポリイオンは微粒子に対する凝集作用を有することから、分級洗浄が未処理の場合よりもずっと効率化することがわかり、ポリ酢酸ビニルは分級洗浄時間が若干長くなるものの、分級洗浄を妨害しないことがわかった。また、ポリイオンが含まれる土壌では、分級洗浄により放射能の9割近くが0.075mm以下の微粒子(全体の約半分)に集まるため、廃棄土を半分程度に減容できることがわかった。

4. 3. 2 背景・目的

水試料に含まれる放射性物質を回収・除去するための無機材料の性能を評価するためには、水試料の放射能測定が不可欠である。しかしながら、水試料の放射能濃度の測定には、通常、高純度ゲルマニウム半導体検出器、液体シンチレーションカウンタなどの高価な装

置が必要であり、かつこれらの装置の多くは持ち運びが難しく、現地での測定には不向きである。そこで、サーベイメータのような小型な汎用機器を使って、現地にて簡便・安価に水試料の放射能濃度測定ができる新しい方法を開発する必要があった。

一方、放射性物質で汚染された土壌に対しては、表層土壌を剥ぎ取る除染法が最も適していると言われるが、剥ぎ取り後の膨大な廃棄土の処分が問題となっており、廃棄土を減容するための分級洗浄が注目されている。汚染土壌に対しては、放射性物質の移行・拡散の抑制、除染作業の効率化、安全確保を目的として、粉塵発生の防止剤や表土剥離を容易にするための固化剤が処方されるが、このような薬剤が分級洗浄に与える影響について検討する必要がある。

4. 3. 3 試験方法

①水試料の簡便・安価放射能測定法の開発

天然鉱物等の無機材料を利用して水に含まれる放射性物質の回収・除去研究では、無機材料の効果を判定するため、水試料の放射能測定が不可欠である。水試料の放射能濃度の測定には、通常、図3.12.1に示すような高価な装置が必要であり、かつこれらの装置の多くは持ち運びが難しく、現地での測定には不向きである。そこで、本課題の目的は、上記のような高価な装置を用いることなく、サーベイメータのような汎用機器を用いて、現地にて簡便・安価に水試料の放射能濃度測定ができる方法を開発することである。



図 3.12.1 水試料の放射能濃度測定に用いられる機器

回収・除去の対象となる放射性核種は、主にCs-137とCs-134（いずれも、放射性セシウム）である。汎用のサーベイメータでは、直接、水試料を測定してもバックグラウンドに埋もれてしまい、意味のある測定値は得ら

れない。そこで、20mLから100mL程度の水試料に含まれる放射性セシウムを直径5cm程度の薄く小さなディスク状フィルタ（Csラドディスク：住友スリーエム製）に捕集し、大幅に濃縮することで測定可能なレベルにする。ただ、これだけでは、現地での大きなバックグラウンドの影響により高い感度は得られないため、水を遮蔽体として用いる。水は1mで鉛10cmと同等な遮蔽効果がある。Csラドディスクと水遮蔽を組み合わせるとGMサーベイメータ等の汎用放射能測定機器で水試料を測定する方法を“水遮蔽ラドディスク法”と称する。ポリバケツに水を満たして、その中にポリ袋に包んだ測定器のプロンプを挿入して用いれば、360度全方向からの放射線を遮蔽できる。

水遮蔽ラドディスク法について、具体的な内容を示す。まず、用意するものは以下である。

- (1) GM サーベイメータ
- (2) Cs ラドディスク
- (3) 70L ポリバケツ
- (4) 吸引ろ過器
- (5) ポリ袋
- (6) メジャー（定規など）



ポリバケツとポリ袋に包んだサーベイメータ

吸引ろ過器



GM サーベイメータ本体



プローブ

図 3.12.2 水遮蔽ラドディスク法で用意するもの

図 3.12.2 はアロカ製 TGS-136 型の GM サーベイメータ、吸引ろ過器、および 70L ポリバケツと先端に Cs ラドディスクを接着させたプローブをポリ袋に包んだものである。

測定の手順は、以下のとおりである。

- (1) バケツに約40Lのイオン交換水を満たす
- (2) ポリ袋で覆ったGMプローブをバケツの中心線に沿って水没させ、カウント数が最小の点を見つけ、プローブ先端部の底部からの距離を記録する。さらに、プローブを固定し、1分間のカウント数(Nb)を計測する[バックグラウンドのカウント数(Nb)の計測]
- (3) 放射性Csが濃縮されたラドディスクをプローブの先端にテープ等で固定(通液の際のディスク上面をプローブ

面に接触)し、プローブごとポリ袋で覆い、(2)で得られた点まで水没させ、1分間のカウント数(Ns)を計測する[測定サンプルのカウント数(Ns)の計測]

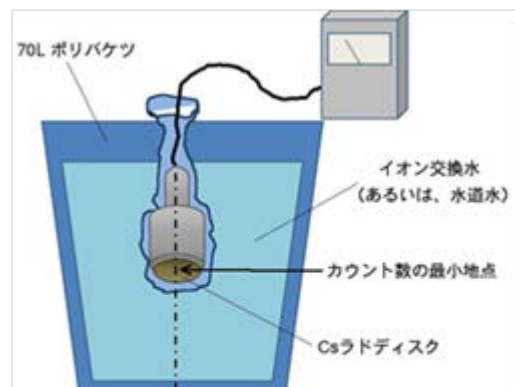


図 3.12.3 水遮蔽ラドディスク法での測定の概要

なお、ポリバケツは空のまま現地に持ち込み、現地にて、汚染されていない水道水を充填して用いることができる。以下に測定の概要を図示する。

次に、放射能濃度の算出法を示す。以下に示す数式に基づいて、放射能濃度を求める。

$$\text{放射能濃度(Bq/kg)} = (\text{Ns(cpm)} - \text{Nb(cpm)}) \times \text{換算係数(Bq/cpm)} \times \text{補正係数} \times (1000(\text{mL}) / \text{通液量(mL)})$$

ここで、換算係数はサーベイメータに固有の値であり、補正係数はサーベイメータの校正に用いた標準線源にかかわる値である。市販されている多くのサーベイメータは、換算係数が天然ウラン(U3O8)線源を用いて得られているが、この場合、Cs 測定に際しては補正係数が必要となり、その値は約 2 である。なお、Cs 標準線源を用いて換算係数を得ている場合は、補正係数は不要である。この補正係

数の正確な値を求めるため、Cs-137 標準放射線源と高純度ゲルマニウム半導体検出器を利用した。

②表層土壌処理の土壌分級洗浄への影響

汚染された土壌の回復には、表層土壌を剥離する除染方法が最適と言われているが、除染対象は広大であるため、これによって発生する廃棄土は膨大である。そこで、廃棄土を効率的かつ安価に減容する方法が求められている。最も現実的な方法は、分級洗浄である。天然鉱物等の無機材料を利用して水中の放射性物質（主にセシウム）を回収・除去する手法は、土壌の分級洗浄において利用できる。たとえば、分級洗浄で発生する排水を浄化する方法としてである。一方、畑・水田等の表層土壌からの放射性物質（セシウム）の移行・拡散を防止したり、表層土壌の剥ぎ取り作業を安全かつ効率的に行うため、ポリオン、分子性ポリマーなどによる表層土壌処理が必要となる。このような薬剤が分級洗浄に与える影響をあらかじめ検討しておくことは、分級洗浄の適用性を評価する上で重要である。

4. 3. 4 結果

未処理土壌、ポリオン処理土壌、ポリ酢酸ビニル（分子性ポリマー）処理土壌について分級洗浄の効果を比較した結果を次に示す。

表 3. 12. 1 未処理土壌（畑）の分級洗浄の結果

分級サイズ mm	重量割 合 %	乾燥重 量 g	全放射能 Bq	放射能 割合 %
>4.75	1.0	3.9	54	0.4
2.0-4.75	6.4	24.0	119	0.88
0.5-2.0	11.9	44.4	532	3.92
0.25-0.5	13.3	49.7	1,265	9.30
0.125-0.25	6.0	22.3	651	4.78
0.075-0.125	4.0	14.8	584	4.29
<0.075	57.3	213.7	10,394	76.43

表 3. 12. 2 ポリオン処理土壌（畑）の分級洗浄の結果

分級サイズ mm	乾燥重 量 g	重量割 合 %	全放射能 Bq	放射能 割合 %
>4.75	7.1	1.1	8	0.04
2.0-4.75	48.1	7.2	218	0.99
0.5-2.0	110.2	16.5	953	4.34
0.25-0.5	82.1	12.3	984	4.48
0.125-0.25	54.0	8.1	701	3.19
0.075-0.125	28.6	4.3	365	1.66
<0.075	335.6	50.4	18,740	85.30

表 3. 12. 3 ポリ酢酸ビニル処理土壌（畑）の分級洗浄の結果

分級サイズ mm	乾燥重 量 g	重量割 合 %	全放射能 Bq	放射能 割合 %
>4.75	15.6	2.4	129	0.78
2.0-4.75	61.5	9.3	512	3.10
0.5-2.0	99.7	15.1	1,026	6.22
0.25-0.5	86.1	10.0	854	5.17
0.125-0.25	85.2	12.9	1,367	8.29
0.075-0.125	17.9	2.7	286	1.73
<0.075	313.7	47.5	12,321	74.70

4. 3. 5 まとめ

微粒子の凝集作用を持つポリイオンは、未処理の場合と比較して、分級洗浄をずっと効率化できることがわかった。また、ポリイオン処理した表層土壌を分級洗浄することにより、放射能の9割近くが0.075mm以下の微粒子(全体の約半分)に集まるため、廃棄土を半分程度に減容できる。また、0.075mm以下の微粒子をさらに分級することができれば、もっと減容度を上げられると可能性がある。なお、畑土壌よりも粘土質の少ない土壌であれば、減容度は高くなると考えられる。

なお、土壌試料の測定には、液体シンチレーションカウンタ（図 3.12.4 に示すポータブルサイズの小型装置）を用いた。液体シンチレーションカウンタは、 β 線測定に高い計数効率を持つ測定機器であり、放射性セシウムの β 線を測定することで定量した。



図 3.12.4 ポータブル液体シンチレーションカウンタ

4. 3. 6 参考文献

特になし。

4.4 土壌分級洗浄による放射性セシウム含有土壌等の減容化の検討

4.4.1 概要

福島県飯舘村の表層において、放射性セシウムは主に土壌や植物の剪定枝葉等の固相に分配されていた。土壌中の放射性セシウムは主に非水溶性であったが、剪定枝葉については水への浸漬により放射性セシウムを溶脱する傾向にあった。そこで、溶脱セシウムについてゼオライト等の鉱物による除去を検討し、鉱物粒子によるバッチ処理や粒状ゼオライトへのカラム通水により除去・回収できることを確認した。また、土壌中の放射性セシウムは表層約3 cmまでの範囲に分布しており、地下への浸透は小さく、畑地や干上がった水田、グラウンド等の農地等の表層土壌の放射性セシウムは約5,000～4,000Bq/kgであった。土壌については、分級洗浄による減容化を検討した。分級洗浄処理により放射線量の低い粗い土粒子を回収することができた。しかし、砂質のグラウンド表土については比較的粗い粒度画分においても作付制限の5,000 Bq/kgを超える放射性セシウムの残存が確認された。そこで、グラウンド表土に対して分離、分散、研磨の物理操作を追加して分級洗浄を行った。検討の結果、バイブレーターによる表面研磨処理を加えた工程において、通常の方級洗浄の約2倍の除染効果を得た。以上の結果から、植物体は水洗などで放射性セシウムを溶脱させて鉱物材料で回収し、土壌については分級洗浄及び粗い粒度画分に放射性セシウムが残存する場合は表面研磨を伴う処理が減容化に有効であることが確認された。以上の操作は既存のリース設備や土木建機等で可能な作業である。本検討の成果は、今後の除染活動において普及させやすい汎用型の除染・減容化方法における課題と有効性を示したことといえる。

4.4.2 背景・目的

汚染地域の主な放射線源はI-131、Cs-134、Cs-137であるが、2011年5月以降の調査ではI-131はほとんど検出されず、残存影響は主に放射性セシウムCs-134とCs-137であり¹⁾、主に地表部に留まっていることが環境モニタリング調査等で報告されている¹⁾。したがって、土壌であれば放射線量の高い表層土壌をより深い部分の土壌と入れ替える反転耕(天地返し)等の措置により放射線の影響を低減することができる²⁾。しかし、汚染範囲が広域であること、一般の農地等でそれぞれに措置後に長期間に渡って管理すること、土壌の掘削や利用及び土地取引に支障をきたすこと、地上の付近住民及び生活者の安心と合意が得られにくいこと、などの課題が察せられる。そのため、剥ぎ取りなどで除去された表層土壌等を、一定の条件を満たした管理場所(仮置き場)で放射線量が一定レベルに下がるまでの期間、管理・保管することが安全策の一つ考えられる。しかし、環境省資料によると、5mSv/y以上の森林を含めた地域の面的除染と1mSv/y以上をスポットの除染を行う場合、2,419km²、28,785×10³m³の規模と推算されている³⁾。この膨大な汚染土壌に対処するため、効率的な除去方法と現場で普及しやすい除去土壌等の減容化技術が望まれる。

土壌汚染分野では、重金属土壌汚染では分級や洗浄などにより土壌全体から重金属類及びそれを濃集する粘土などの細粒分を分離、分別して排出される汚染土壌の量を圧縮、減容化する土壌分級洗浄という土壌浄化技術がある(図4.3.1)^{4,5)}。対象のセシウムは放射性物質だが、基本的な化学性は土壌汚染対策における重金属類の鉛やカドミウムなどと陽イオンであり、1価のカリウムと似た挙動を取る。したがって、放射性セシウム汚染土壌に対しても土壌分級洗浄による減容化が期待される。

一方、福島県を中心とする放射性物質による

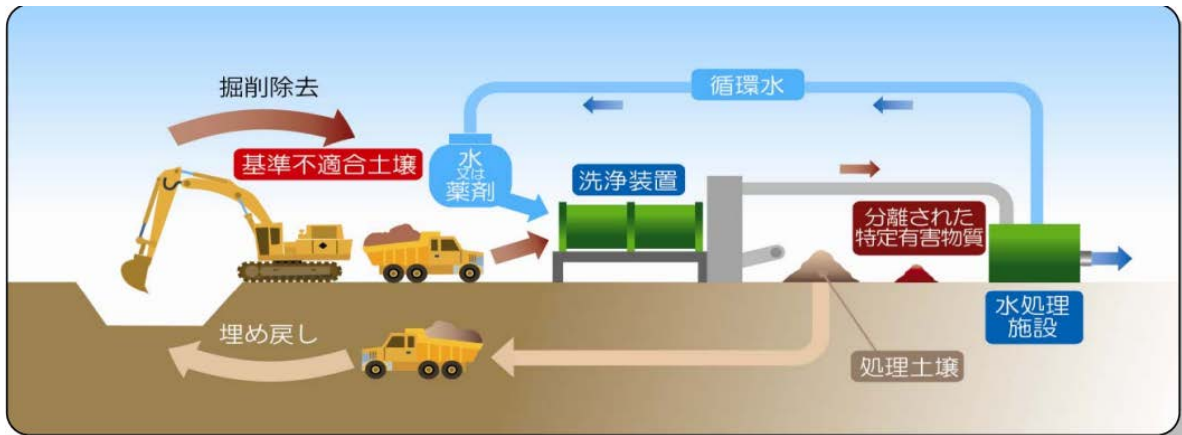


図 4.3.1 土壌分級洗浄法概要図⁴⁾

汚染地域では、土壌汚染対策法では基本的に対象外である営農地や山林が多い。環境省資料では、福島県全体で $1\mu\text{Sv/h}$ 以上の土地 $2,373\text{km}^2$ のうち農地が26.5%、森林が62.6%を占める³⁾。しかし、これまでの土壌汚染対策は、土壌汚染対策法の下で工場跡地や都市部の土壌汚染が主な対象とされてきた。そのため、農地等における土壌分級洗浄の適用事例は少ない。また、農地等の土壌は粘土などの細粒分が多く、保肥材などの土壌改良剤も含むことから、AECやCECなどのイオン交換能や保水性が高いなど、都市部土壌等と比べて物理的・化学的性質が異なることが推察される。

そこで、土壌分級洗浄による放射性セシウムに汚染された農地土壌等の減容化効果を確認することを目的として、計画的避難区域の中で山間部の農村である福島県相馬郡飯舘村においてホット試験を行い、農地土壌等に含まれる放射性セシウムの処理に関して検討した。

現場ホット試験は、2011年8月23-25日と10月16-21日の2回に渡って実施された。試料採取から試験、測定等の作業は全て、基本的に飯舘村内にて行った。また、試験当時は保管場所が未確定であったことから、試験後の各試料については飯舘村役場に確認の上、試料採取場所へ還した。

4. 4. 3 測定方法及び試料

4.3.3.1 作業場所

試料は飯舘村役場周辺の農地等より採取し、飯舘村役場の協力の下、試験作業は飯舘村役場敷地内の屋内駐車場で実施した。また、試料の測定は、環境中の放射線の影響を避けて測定時のバックグラウンドを抑えるため、飯舘村役場建屋内で行った。

4.3.3.2 測定方法

試験試料の放射性セシウムの放射線測定は、国土防災技術株式会社に協力を依頼し、NaIシンチレーション式 γ 線スペクトロメータ(AMPTEK社製EMF211)を用いた。バックグラウンドを抑えるため、測定は装置を測定試料とともに鉛ブロックで覆った鉛遮蔽システムに入れて行われた(図4.3.2)。測定には、土壌試料では約100~300g、液体試料では約100gを用いた。測定結果をCs-134とCs-137のベクレル値に換算し、これを合算して供試試料の重量で割り戻して放射性セシウム濃度Bq/kgとした。測器性能とバックグラウンドの影響から、測定の定量下限値は30Bq/kgであった。フィールドでの試料採取の際は、汚染試料を探索及び判別する目安として β/γ 線GMサーベイメータ(日立アロカメディカル製TGS-121)を用いた。また、液体試料の一部は、独立行政法人原

子力研究機構においてラドディスク法で測定された。試料水をセシウム用ラドディスク（スリーエム製エムポア）で濾過し（図 4.3.3）⁶⁾、GM サーベイメータ（日立アロカメディカル製 TGS-136 型）で計測した濾過ディスクから出る放射線のカウント数 Ns/min に換算計数と補正値を掛け、濾過水量で割り戻して Bq/L （ $\equiv Bq/kg$ ）とした。



図 4.3.2 γ 線スペクトロメータ計測部と鉛遮蔽（上）及び現場測定の様子（下）



図 4.3.3 セシウム用ラドディスク

4.3.3.3 農地土壌等の汚染調査及び試料採取

試験実施にあたり、農村における除染対象物を確認するため、飯舘村役場周辺及び農地等の

土壌や枝葉等の固体及び水についてそれぞれ試料を採取して測定を行った（図 4.3.4）。

閉鎖系の水場では、降下した放射性セシウム或いはそれを含む微粒子等が液相に残留している可能性が考えられたことから、屋外で長期間液相が保持されていたと思われるコンクリート製防火水槽の水を採取した。また、本ホット試験期間中の 2011 年 8 月 24 日に飯舘村内の水田において、水田土壌における放射性物質除去の物理的手法の一つとして独立行政法人農業・食品産業技術総合研究所・農村工学研究所により実施された⁸⁾、用水を入れた水田土壌を攪拌して表土ごと排水させる代掻き強制落水試験で排出された濁水について水田表土を含む試料として採取した。湛水は通常、沈降後に上澄みが放水されることから、代掻き濁水の自然沈降後と、75 μm 篩に通してポリ塩化アルミニウム（以下、PAC）を 200 $\mu l/L$ 加えて凝集沈殿させた後の処理水から 2 種類の上澄みを作成し、水田の湛水した液相の試料とした。

固体については、植物と土壌を採取した。放射性セシウムの降下により付着が考えられる植物として、役場内の植栽で空間線量を下げるために剪定されたササとツゲの剪定枝葉を採取した。森林等常においても植物は屋外で降雨などに曝されることから、ササとツゲの剪定枝葉をイオン交換水に一晩（約 16 時間）浸漬させた後、3 μm のバグフィルターで固液分離して放射性セシウムの水へ移行の可能性を確認した。土壌は、畑地、畝土、草地、水の抜かれた水田、及び砂質のグラウンドの表土を採取した。このうち水田、畑、グラウンドの 3 か所では深さ 30 cm までの土壌を採取して深度方向の放射性セシウムの分布を確認した。

以上の調査結果から試料を選定し、土壌分級洗浄、及び鉱物による放射性セシウムの処理を中心とした検討を行った。



図 4.3.4 調査概況

(左上：代掻き，中上：強制落水，右上：表土採取，左中：ハンドサンプラー，真中：採土の様子，中右：採土した孔，下左：剪定ツガの線量測定，下中：剪定ササ，下右：浸漬用に採取する様子)

4. 4. 4 試料の測定結果及び考察

4.3.4.1 地表試料

表 4.3.1 に採取及び作成された各試料の放射性セシウム濃度を示す。

放射性セシウムの濃度は、水の比重を 1 とすると、防火水槽水で環境省の水浴場の放射性物質に関する指針 50Bq/L 以下であり⁸⁾、水たまり定量下限値以下であった。また、代掻き濁水は 2,100Bq/kg を示し放水できない濃度であったが、その上澄みは自然沈降と凝集沈殿処理のいずれも定量下限値以下であった。これは、3 月より水圏に降下した放射性セシウムが比較的速やかに土壌粒子やコンクリート面などの固相に分配されて液相から除かれていることを表して

いる。

土壌は全て乾燥重量あたりの放射性セシウム濃度が稲の作付制限である 5,000Bq/kg を超過し⁹⁾、8 月の畑土と草地表土以外は廃棄物を安全に処理するための基準である放射性物質汚染対処特措法に基づく指定基準 8,000Bq/kg～100,000Bq/kg の範囲にあった^{10,11)}。しかし、草地表土については特措法の指定基準の範囲も超過した。また、剪定枝葉の放射性セシウム濃度はいずれも湿潤状態でササが 53,000Bq/kg、ツゲが 65,000Bq/kg と高い値を示した。未乾燥の植物の含水率は 50%以上と推察されることから、これらについても特措法指定基準の上限を超過する可能性が示唆された。更に、剪定枝葉を水に一晩浸漬した浸出水についても

表 4.3.1 飯館村役場付近の農地土壤等の放射性セシウム濃度

時期		試料名	概要・採取箇所	Cs Bq/kg	
				湿潤	乾燥
8月	固相	土壌：畑土	周辺で採取	3,640	5,620
		土壌：畝土	同上	24,800	35,900
		土壌：草地表土	同上（草の根からみの土）	93,900	208,700
		植物：ササ	周辺で採取	53,000	—
		植物：ツガ	周辺で採取	65,000	—
		水田：代掻き濁水	代掻き強制落水試験排出濁水	2,100	—
	液相	代掻き濁水	自然沈降上澄み	< 30	—
			篩い+PAC 凝集沈殿後上澄み	< 30	—
		防火水槽水	役場付近の防火水槽	39	—
		水たまり	仮置き場被覆シート上の溜まり水	< 30	—
		植物浸出水	ササ、ツガ等を浸漬させた水	230	—
10月	固相	土壌：水田	草野地区水田	12,000	18,500
		土壌：畑	赤石沢前田地区畑地	13,000	18,255
		土壌：グラウンド	飯館村役場前グラウンド	34,000	37,810
農林水産省： 稲の作付制限措置（農地土壤）				5,000	
環境省： 除染ガイドライン保管対象（廃棄物）				8,000~100,000	
環境省： 水浴場の放射性物質に関する指針（液相）				50	

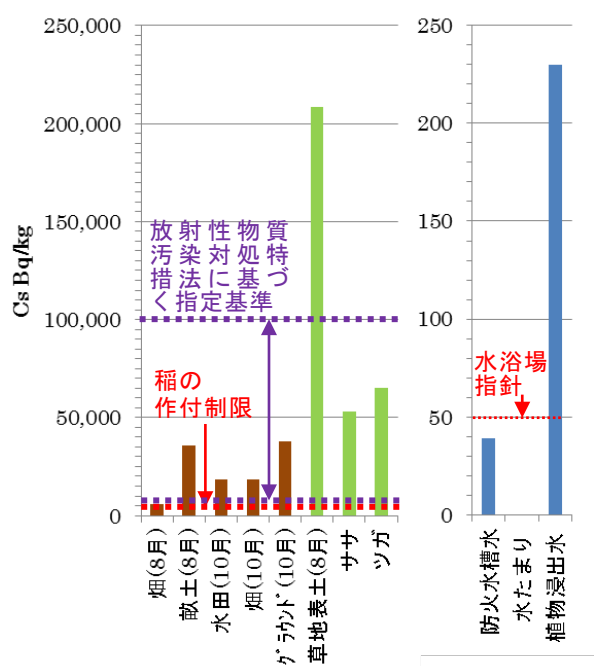


図 4.3.5 飯館村役場周辺の農地土壤等の放射性セシウム濃度

230Bq/kg であり環境省の水浴場指針を超過した（表 4.3.1, 図 4.3.5）。

以上の調査結果から、除染対象は濁水中の固相を含む土壤及び草木であり、更に草木に付着した放射性セシウムは降雨などにより溶脱して水に移行する可能性が示唆された。

4.3.4.2 深度方向の放射性セシウムの分布

水田、畑、グラウンドの3か所においてハンドサンプラー（藤原製作所製 HS-25S）を用いて地表から深さ 30 cm までの土壤を採取し、2cm 毎に分取して放射性セシウム濃度を測定した。

結果を図 4.3.6 に示す。3 地点とも放射性セシウムは深さ 10cm に分布し、10cm より深い土壤は全て検出下限値以下であった。農水省の調査研究報告で水田等の深さ方向の放射性セシ

ウムの存在が最大 20cm であることと比べると²⁾、調査地の汚染は比較的浅い深度で留まっている。これは飯舘村では原発事故後の早い時期に住民が避難したため、放射性セシウム降下後に耕地など表層土壌を攪乱、耕起する農作業が実施されなかったことで、地表部に放射性セシウムが保持されたと推察される。

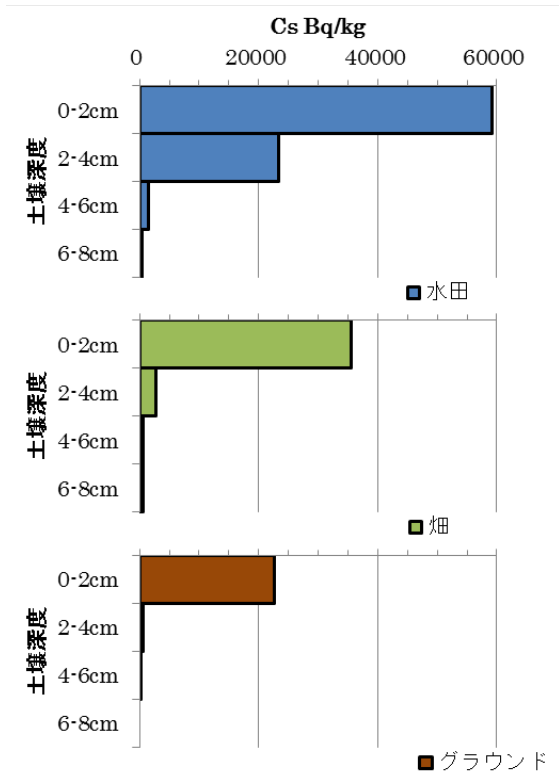


図 4.3.6 各土壌における深度方向の放射性セシウムの分布

4. 4. 5 溶脱セシウムの除去

4.3.5.1 吸着試験方法

4.3.4 の調査において植物から水への放射性セシウムの溶脱が確認された。これは、空間線量を下げするために剪定・保管されている植物体や森林の植物等が降雨等により放射性セシウムを漏出して周辺環境を二次汚染することが懸念される。そこで、これらの保管時の浸出水処理、或いは減容化のために植物より積極的に放射性セシウムを溶脱させた際の洗浄水等に対して、鉱物による放射性セシウムの除去の可能性を検

討した。試験は、4.3.4.1 の剪定枝葉を浸漬した浸出水を使用してバッチとカラムにより行った。

バッチ吸着試験についての方法は次の通りである。植物浸出水 1 L に対して、鉱物粉末を各 100mg 添加して薬さじで攪拌して分散後、凝集沈殿のため直ちに 200 μ l の PAC を添加して再度攪拌した。これを 30 分静置後、0.2 μ m のメンブレンフィルターで濾過して測定試料とした。鉱物粉末には、100 メッシュ以下の北海道仁木産ゼオライト、金雲母、南アフリカ産パーミキュライト粉末、独立行政法人物質材料研究機構（以下、NIMS）合成のセシウム用メソポーラスシリカを用いた。なお、メソポーラスシリカについては通常の使用条件では凝集剤を用いないことから PAC は添加しなかった。

カラム通水試験には、粒状の仁木産ゼオライト、M サイズ（粒径 2-5mm 程度）、L サイズ（粒径 5-10mm 程度）の 2 種類を使用した（図 4.3.7）。M サイズ 27g、L サイズ 25g、それぞれポリプロピレン製樹脂カラム（内径 15mm×高さ 175mm）に充填し、M サイズと L サイズをそれぞれ 1 本のみと 2 本連続で通水する計 4 つの試験区を設定した（図 4.3.8, 4.3.9）。各カラムにチュービングポンプでバッチ試験と同じ植物浸出水を上向流で通水し、通水時間 0~30 分と 30~90 分の 2 回、各通過水を回収してそのまま放射性セシウムを測定した。流速は、M サイズ及び L サイズともにカラム 1 本の試験区で SV 3.4、2 本の試験区で SV 7.6~7.8 であった。SV は空間流速であり、単位時間あたりの通過水量／ろ過材料体積で示される。



図 4.3.7 仁木産粒状ゼオライト
(M サイズ：左、L サイズ：右)



図 4.3.8 カラム試験外観

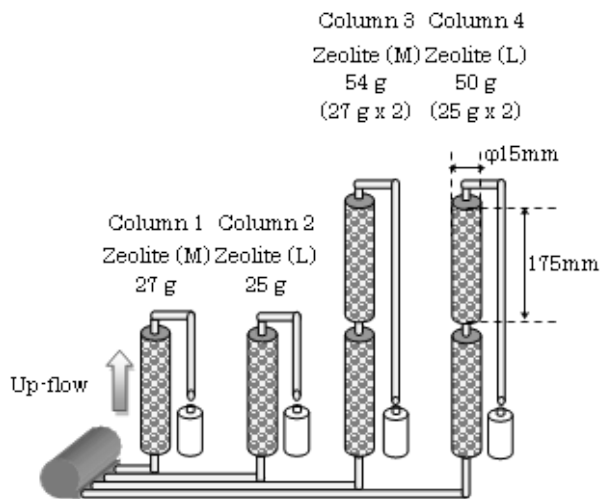


図 4.3.9 カラム通水試験の概要図

4.3.5.2 セシウム吸着試験の結果及び考察

バッチ吸着試験結果を表 4.3.2 に示す。本試験では対象が液体であるため測定にはラドディスクによる方法を用いた。植物浸出水の放射性セシウム濃度は 191.2Bq/L であった。ラドディスクは、セシウムの捕捉材料としてセシウムイオンを選択的に吸着するプルシアンブルーを使用していることから、191.2Bq/L はセシウムイオンとしての放射性セシウム濃度といえる。一方、調査時における植物浸出水中の放射性セシウム濃度は、 γ 線スペクトロメータで 230Bq/kg (\cong Bq/L) であった (表 4.3.1, 4.3.2)。

表 4.3.2 鉱物による植物浸出水のバッチ吸着試験結果

試料名	Cs Bq/L	除去率 %	吸着量 Bq/kg	備考
植物浸出水	230	ガンマ線スペクトロメータ		
	191.2	ラドディスク法		
ゼオライト	134.1	70.40	571,000	仁木産, <100mesh
金雲母	93.4	48.85	978,000	
バーミキュライト	124.9	65.32	663,000	南アフリカ産
メソポーラスシリカ	158.5	82.90	327,000	Cs 用

表 4.3.3 READS における鉱物 2 種の濃度別セシウム除去率 (READS より) ¹²⁾

試料名	初期 Cs mg/L	除去率 %	条件
仁木産ゼオライト	0.01	93.45	L/S=100 振盪 : 24hrs
	0.1	96.60	
	1	98.99	
	2	99.26	
	10	99.56	
南アフリカ産バーミキュライト	0.04	84.0	L/S=100 振盪 : 24hrs
	0.1	97.9	
	2	98.9	
	10	99.5	
	20	99.4	
	100	99.8	
	200	99.9	

191.2Bq/L と 230Bq/kg とを優位な差と明確に判断するには、測定機器が異なるため判断が難しい。しかし、この差分 38.8 Bq/kg のうち測定方法と測定機器の違いによる影響が小さいとした場合、少なくとも植物浸出水中の放射性セシウムのうち約 83 % はイオンの状態と考えられる。

鉱物粉末の添加により植物浸出水中の放射性セシウム濃度はそれぞれ低下した。上述のラドディスクの特徴から、濃度低減は各鉱物へのセシウムイオンの吸着によるものと推察される。しかし、セシウム除去率は 48~83 % 程度であり、NIMS の放射性物質の除去・回収技術のためのデータベース (以下、READS) に記載される仁木産ゼオライトや南アフリカ産バーミキュライトの除去率と比べて低い傾向であった (表 4.3.3) ¹²⁾。これは試験条件と表 4.3.3 から、本試験ではデータベースの試験方法に比べて反

応時間が短いこと、対象の濃度が低いほど吸着による回収が難しいため除去率が低下する傾向があること（表 4.3.3）¹²⁾、などが理由として考えられる。また、植物浸出水は全体的に透明な茶褐色を呈しており、浸漬したササとツガから有機酸などが溶脱したことが推察された。土壌有機物は、粘土鉱物表面に収着してセシウムの分配係数を低下させる可能性があることが報告されている¹³⁾。植物浸出水中の有機酸が鉱物の放射性セシウムの吸着を阻害した可能性も考えられる。

粒状ゼオライトを充填したカラムの通水試験結果を表 4.3.4 に示す。通水した植物浸出水は、1 回目の 0-30 分、2 回目の 60-90 分の全てで環境省の水浴場指針 50Bq/L を下回り、バッチ吸着試験より高い放射性セシウム除去効果を示した（表 4.3.2, 4.3.4）。これは、バッチ試験におけるビーカー内の固液比に比べてカラム内の固液比が遥かに高く、浸出水に対して十分な量のゼオライトが接触したためと考えられる。また、L サイズより粒径の小さい M サイズでより高い効果を発揮し、粒径による効果の違いが確認された。これは単純に粒径が小さいことによる同一容積での充填量の違い、及び比表面積の違いによるものと思われる。

なお、測定については現場試験において回収

表 4.3.4 粒状ゼオライト充填カラムを用いた通水試験結果

試料名	Cs Bq/L	
	1 回目 0-30 分	2 回目 30-90 分
植物浸出水	191.2 [*]	
カラム 1: M サイズ×1 本 (27 g)	< 30	—
カラム 2: L サイズ×1 本 (25 g)	46	< 30
カラム 3: M サイズ×2 本 (54 g)	< 30	11.9 [*]
カラム 4: L サイズ×2 本 (50 g)	32	38.8 [*]
環境省：水浴場の放射性物質に関する指針	50	

※ラドディスクで測定。他はγ線スペクトロメータ。測定値は比重 1 として全て Bq/L で表示。

試料の現場の作業時間の制約から 2 種の測定方法を併用した。そのため各測定間で差異がある可能性がある。しかし、各試験結果がγ線スペクトロメータの定量下限値 30Bq/L 付近あるいはそれ以下の値を示すことから、測定法の差異によらず、粒状ゼオライトへの通水処理は放射性セシウムの除去に対して明確に効果のある手法と言える。

4. 4. 6 農地土壌の分級洗浄

4.3.6.1 土壌分級試験方法

放射性セシウムを含む表層土壌について、減容化を目的とした土壌分級洗浄試験を行った。試験には、バルクとして高い放射性セシウムが検出された畝土、及び水田、畑、グラウンドの各表層土壌を供試した。調査では草地表土において最も放射性セシウム濃度が高かったが、草の根に絡んだ土壌という局所的な試料であり、また試験に供するだけの試料量を確保できなかったことから除外した。

土壌分級洗浄試験は次の通り行った。土壌を有姿の生重量として 1.5kg（乾燥重量として約 1kg 相当）分取し、電磁式実験用ふるい振とう機（FRITSCH 製 A-3）を用いて水で洗浄しながら湿式分級を行った（図 4.3.10）。洗浄水は放射性セシウムが不検出であった飯館村役場の水道水を使用し、使用量は供試土壌生重量の約 7 倍であった。

粒度画分は、ふるいの目から、<0.075mm, 0.075~0.125mm, 0.125~0.25mm, 0.25~0.5mm, 0.5~2mm, 2~4.75mm, >4.75mm の 7 段階とした。<0.075mm については濁水として回収し、バグフィルターを通した。

また、粘土鉱物等にイオン交換で吸着された放射性セシウムが同じ陽イオンで置換される可能性が考えられる。そこで、畝土については農地土壌に添加されても営農へ影響が小さいと考えられるアンモニウムイオンの水溶液を洗浄水

の代わりに用いる検討も行った。水溶液には 0.1mol/L の硝酸アンモニウム水溶液を作成し、供試土壌に土壌と等量の硝酸アンモニウム水溶液約 1.5L を加えて 1 時間浸漬させた後、土壌分級洗浄試験を行った。



図 4.3.10 土壌分級洗浄試験手順
(左上：土壌試料の攪拌・均一化，
右上：電磁式実験用ふるい振とう機，
左中：篩い残りの手篩いと濁水の固液分離，
下：分級後の各粒度画分の試料)

4.3.6.2 土壌分級洗浄試験結果及び考察

水と硝酸アンモニウム水溶液で分級洗浄を行った畝度の土壌分級洗浄の結果を表 4.3.5 に示す。畝土を試験した 8 月は設備が整わず分級後の土壌の含水率を現場で測定できなかったことから、篩いで水を切った圃場容水量の土壌 1 kgあたりの放射性セシウム濃度をγ線スペクトロメータで測定した。なお、原土については風乾により乾燥重量を求めた。

水洗浄と硝酸アンモニウム水溶液洗浄のそれぞれにおいて、放射性セシウム濃度は粗い粒度画分ほど原土に比べて低減した。しかし、硝酸アンモニウム水溶液による効果はみられなかった。湿潤重量あたりの数値のため正確さを欠くが、含水率が一般的な湿潤土壌の 30～50%程度とした場合、湿潤重量で 6,000Bq/kg 以下の

0.5mm 以上の粒度画分については、分級洗浄により放射性セシウムは原土より半減すると推察された。しかし、0.075～4.75mm の粒度画分において放射性セシウム濃度は稲の作付制限措置：5,000 Bq/kg を超過したことから、畝土については分級洗浄による処理土壌の減容化効果は得られなかった。

0.075mm 以下の濁水は、バグフィルターを通過後も 320 Bq/kg を示した。しかし、通過水を再度 10μm のメンブレンフィルターで濾過したところ、茶褐色の粘土鉱物等の土壌微粒子等が除去され、濾過後の液相の放射性セシウム濃度は定量下限値 30 Bq/kg 以下となった。

以上から、畝土については土壌分級洗浄で 0.5μm 以下の土壌を取り除くことにより放射性セシウムを半減できる可能性と、土壌分級洗浄では土壌中の放射性セシウムは液相へは脱離しにくいことが示唆された。

表 4.3.5 畝土の土壌分級洗浄後の各粒度画分の放射性セシウム濃度

	Cs Bq/kg	
	25,794*	湿潤重量あたり
畝土	38,731	乾燥重量あたり
分級試料	水	硝酸アンモニウム
> 4.75mm	2,200*	5,500*
2~4.75mm	5,100*	4,700*
0.5~2mm	5,300*	5,600*
0.25~0.5mm	9,500*	8,700*
0.125~0.25mm	10,000*	9,800*
0.075~0.25mm	10,000*	12,000*
< 0.075mm (1)	320	—
< 0.075mm (2)	< 30	—

(1) バグフィルターに通した濁水

(2) (1)濁水のメンブレンフィルター (10um) で濾過後の液相

※有姿の湿潤重量あたり。—測定無し。

次に、畝土の土壌分級試験結果を受けて、性状の異なる農地土壌等について分級洗浄の効果と比較検討するため、水田、畑、土壌3種について試験を行った。土壌中の放射性セシウムの粒度画別濃度を正確に把握するため、各試料は放射性セシウムを測定後に105℃で乾燥させ

て含水率を求め、 γ 線スペクトロメータの値に含水率を掛け乾燥重量当たりの放射性セシウム濃度とした。結果を表4.3.6及び図4.3.11に示す。

各土壌に含まれる放射性セシウムの63～85%は0.075mm以下の粒度画分に存在してい

表 4.3.6 土壌3種の分級洗浄試験結果

試料	含水率	粒度別乾燥重量百分率	乾燥重量のCs Bq/kg	土壌 1kg 中 Cs Bq	Cs 存在率 %
水田	35.1%		18,500		
> 4.75 mm ※	—	—	—	—	—
2~4.75mm	5.3%	2.8%	4,011	111.3	0.8%
0.5~2mm	33.9%	9.4%	3,782	356.5	2.5%
0.25~0.5mm	35.9%	12.4%	8,733	1084.4	7.5%
0.125~0.25mm	43.0%	7.4%	13,674	1008.9	7.0%
0.075~0.125mm	47.6%	7.1%	16,418	1160.6	8.0%
< 0.075mm	77.9%	60.9%	17,618	10,736.1	74.3%
畑	28.8%		18,255		
> 4.75 mm	23.9%	3.1%	1,445	45.1	0.3%
2~4.75mm	24.6%	7.2%	2,918	210.5	1.6%
0.5~2mm	39.6%	11.0%	2,981	327.0	2.4%
0.25~0.5mm	39.6%	8.2%	4,805	396.0	2.9%
0.125~0.25mm	45.2%	8.5%	7,301	618.2	4.6%
0.075~0.125mm	41.6%	6.2%	7,363	459.4	3.4%
< 0.075mm	79.0%	55.7%	20,525	11,440.9	84.8%
グラウンド	10.1%		37,810		
> 4.75 mm	22.5%	1.1%	30,968	325.9	1.1%
2~4.75mm	4.4%	9.5%	16,732	1584.0	5.3%
0.5~2mm	15.5%	33.0%	9,946	3286.9	11.1%
0.25~0.5mm	15.0%	31.4%	10,701	3364.5	11.3%
0.125~0.25mm	8.8%	9.6%	19,733	1892.4	6.4%
0.075~0.125mm	0.9%	2.4%	26,228	617.9	2.1%
< 0.075mm	73.3%	13.0%	142,500	18,589.8	62.7%
稲の作付制限			5,000		
除染ガイドライン保管対象			8,000~100,000		

※微量にて測定不可のため除外。

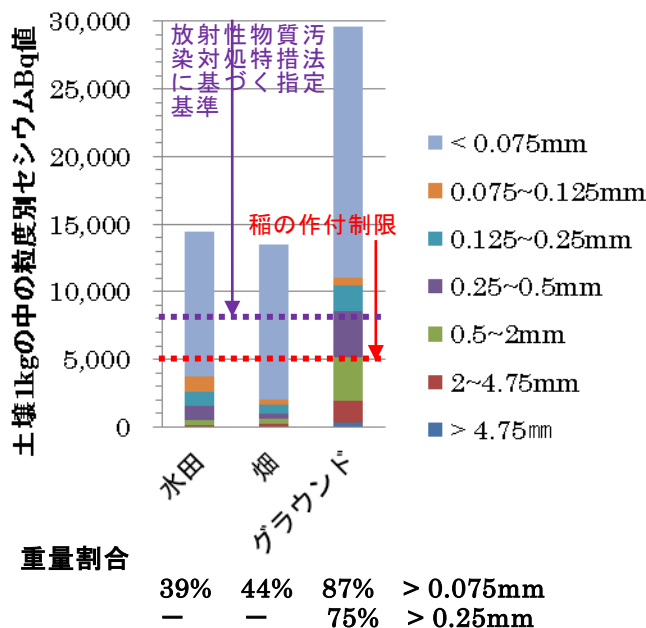


図 4.3.11 土壌 3 種の粒度画分積算放射性セシウム濃度と回収土壌量

た。しかし、粗い粒度画分にも分布したことから、各土壌の 5,000Bq/kg 以下で回収可能な粒度画分と重量割合は、水田で 2mm 以上の 12.2%、畑で 0.25mm 以上の 29.5%、グラウンドでは 0%であった。また、汚染程度の高い細粒分を分級で取り除いた後には土壌の物理性等を回復させるために等量程度の健全土を混ぜる、或いは原地盤と攪拌することが考えられる。その場合、除去された細粒分と等量の健全土が補填され、希釈効果が加わる。希釈を加味して 5,000Bq/kg を下回る条件では、水田、畑は 0.075mm 以下、グラウンドは 0.25mm 以下が除去対象となり、それぞれ回収率は 39%、44%、75%となると考えられる。土壌分級洗浄法により減容化の効率を高めるには、水田や畑のような細粒分の多い土壌では、簡便なメッシュによる篩いで分離可能な 0.075mm 以下の土壌粒子に対して、サイクロンなどの精度の高い分級洗浄機器を用いて更に分級すること、最終的に排出される高濃度の汚泥については費用対効果に応じて生物処理や化学処理などの追加処理を行うことが検討される。また、砂質のグラウンドでは粗い粒度を

含む全ての粒度画分で放射性セシウム濃度が 8,000Bq/kg を超過した。濃度の高い粗い粒度画分については、土壌分級洗浄の工程で処理すべきものであり、篩いやその前処理等の工夫が必要と考えられる。

4. 4. 7 分級洗浄の前処理検討

4.3.7.1 検討方法

分級洗浄後に粗い粒度画分にも高い放射性セシウム濃度が確認されたグラウンド土壌に対して、分級洗浄の効率を高めるための前処理を検討した。検討した方法について一覧で表 4.3.7 に示す。現場での運用を想定し、汎用機器で可能な方法を中心とした。また、放射性セシウムの残留の原因には、粗い粒子への直接的な吸着、或いはセシウムを吸着した粘土など微細粒子の付着などが考えられるが、少なくともその存在範囲は粗い土壌粒子の表面と感られる。そこで前処理方法として、粒子表面に作用するよう、分散や振動を主な作用とする超音波と生コン用パイプレーター、研磨を主な作用とするポットミキサー+重石と乳鉢+

表 4.3.7 粗粒画分からの放射性セシウム除去向上のための検討項目一覧

方法	作用
仕様・目的	
前処理 1：超音波	分散
超音波振盪（約 20kHz）による、土壌粒子の分離、分散。	
前処理 2：生コン用パイプレーター	分散・振動
生コンのエア―抜き用パイプレーターの振動（約 120Hz）による土壌粒子の分散。	
前処理 3：ポットミキサー+重石	研磨（加重）
破碎を抑制した樹脂製重量ボールを入れたミキサーによる土壌粒子の擦り合わせによる粗粒子表面の剥離、研磨。	
中間処理：乳鉢+パイプレーター	研磨（表面）
破碎を抑制のために先端をラバーコーティングしたパイプレーター（約 6,500Hz）と深い乳鉢（受け面）による土壌粒子表面の研磨。	

バイブレーターの内計4種類を行った。このうち、乳鉢+バイブレーター以外の3種は分級洗浄の前処理として行い、乳鉢+バイブレーターについては分級洗浄の中間処理として行った。また、超音波は現場の汎用機器ではないが、代表的な分散方法の比較として行った。各検討方法の詳細は次のとおりである（図4.3.12）。

【前処理1：超音波】

土壌1kg、水1kgを投入したビニール袋を実験室用小型超音波振盪機（アズワン製）に入れて、10分×3回の計30分間分散させて分級洗浄した。

【前処理2：生コン用バイブレーター】

土壌1kg、水1kgを5Lのステンレス製容器に投入し、容器にアイロン型振動機（AKTIO提供、アイロン型50W型棒状バイブレーター）を装着して5分間の振動を行った後に分級洗浄した。

【前処理3：ポットミキサー+重石】

直径20.5cmのバスケットボールに8.5kgの砂を詰めた重石と、土壌1.5kgをポットミキサー（AKTIO提供、70L）に投入して約45度の角度で3分間回転（24rpm）させた。しかし、土壌がミキサー内側を滑り土壌と重石の擦り合いがないことから、1.5kgの水を投入して2分間回転させた。しかし、まだ擦り合いが弱いことから、傾斜角を約10度に下げて30分間回転させ、土壌と重石を擦り合わせ研磨させた。処理後は分級洗浄を行った。

【中間処理：乳鉢+バイブレーター】

分級洗浄後に粗い土壌粒子に残留する放射性セシウムの除去を目的として処理を行った。即ち、土壌より0.125~4.75mmの粒度画分を粗粒土壌として篩いとり、これを対象とした。粗粒土壌200gと水100gを鉄製深型乳鉢に投入した。接触部にゴムボールをはめた棒状バイブレーターで粗粒土壌を軽く抑えつつ上から振動（6500rpm）を与える処理を10分間行い、



図4.3.12 粗粒画分からの放射性セシウム除去向上の各検討方法

0.125mmで篩って残存分、通過分の各濃度を測定した。また、同じ手順で水の割合と処理時間を増やした、粗粒土壌100gと水100gに対して20分間の処理も検討した。

4.3.7.2 前処理3種の結果及び考察

分級洗浄の前処理の位置づけで実施した前処理1：超音波、前処理2：生コン用バイブレーター、前処理3：ポットミキサー+重石の結果を図4.3.13と表4.3.7に示す。

画処理を行うことで、原土に比べて0.075mm以下の細粒分の重量割合と放射性セシウムの存在率が増加した。重量割合について、0.25~2mmの粒度画分で原土では合計64%含んでいたが

表 4.3.7 3 種前処理後の分級洗浄結果

	Cs Bq/kg				粒度分布 %				Cs 存在率 %			
	原土	超音波	パイプ レーター	ポット ミキサー	原土	超音 波	パイプ レーター	ポット ミキサー	原土	超音 波	パイプ レーター	ポット ミキサー
> 4.75 mm	30,968	—	—	—	1.1	—	—	—	1.1	—	—	—
2~4.75mm	16,732	15,535	6,249	6,239	9.5	13.8	12.1	18.2	5.3	5.3	1.7	2.0
0.5~2mm	9,946	10,252	10,449	9,555	33.0	16.7	26.3	19.5	11.1	4.2	6.3	3.3
0.25~0.5mm	10,701	14,175	12,234	12,857	31.4	20.7	11.1	10.1	11.3	7.2	3.1	2.3
0.125~0.25mm	19,733	15,206	12,879	12,762	9.6	17.0	19.6	12.0	6.4	6.4	5.8	2.7
0.075~0.125mm	26,228	15,697	18,095	23,385	2.4	8.6	5.6	7.7	2.1	3.3	2.3	3.3
< 0.075mm	142,500	128,531	139,832	147,705	13.0	23.2	25.3	32.5	62.7	73.5	80.8	86.3

超音波と生コン用パイプレーターで約 37%、ポットミキサー+重石で約 30%まで低下した。そのため、0.075mm 以下の量は最大 20%増加した。これは排出される土壌量の増加と言える。一方、放射性セシウムの存在率は重量割合と同じ 0.25~2mm の粒度画分で大きく減少し、0.075mm 以下の放射性セシウムは最大約 24%増加した。

前処理により細粒分に増加する重量割合と放射性セシウム存在率は同程度となることから、振動や分散の前処理を付加した分級洗浄では、粗粒画分の放射性セシウムは土壌粒子に伴って細かな粒度画分に移行されると推察される。ま

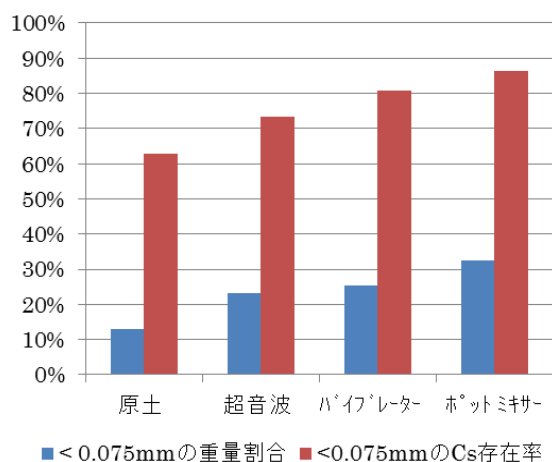


図 4.3.13 3 種前処理後の分級洗浄結果

た、重量割合と放射性セシウム存在率の細粒分の増加率は超音波、生コン用パイプレーター、ポットミキサー+重石の順で高かった。高い周波数での分散に比べて振動や研磨などの作用の方において分級洗浄の効果がより高まった。

4.3.7.2 中間処理の結果及び考察

土壌をバルクで前処理した場合、原土の部運休洗浄で分離可能な 0.075mm 以下の細粒分も含まれる。この細粒分が前処理の段階において分散や研磨の際に、粗い土壌粒子間に存在し、物理的衝撃の緩衝など、作用の阻害をする可能性が考えられる。そこで、原土を分級洗浄し 0.125~4.75mm の粒度画分のみを回収し、水を加えて深い鉄製乳鉢を受け皿としてラバーコーティングしたパイプレーターで表面研磨を行い、0.125mm の篩いで水洗しつつ篩った。また、土壌：水 2：1 で 10 分間の研磨を条件 1、土壌：水 1：1 で 20 分間の研磨を条件 2 とした。

結果を表 5.2.8 に示す。研磨により、重量割合では 6~10%が 0.125mm 以下の細粒分となった。放射性セシウムの濃度は 5,000Bq/kg 以下とはならなかったが、少なくとも保管対象となる 8,000Bq/kg を下回り、その存在率は原土に比べて 53~55%にまで低減される効果が得られ

表 4.3.8 中間処理の結果

	Cs Bq/kg	土壌 残存率	Cs 残存率
粗粒土壌	11,706	100.0%	100.0%
条件 1	6,490	93.6%	55.4%
条件 2	6,217	89.5%	53.1%

た。

この実験結果から、一度分級後により細粒分を除いてから研磨作用を持たせた処理と分級洗浄を行う方法は、分級洗浄による放射性セシウムの分離効率を著しく向上させることが示された。

4. 4. 8 まとめ

飯舘村での試料採取と調査から、放射性セシウムは地表では土壌や植物体などの固相に分配されており、土壌はこれを強く保持するが、植物体においては水溶性の存在を確認した。植物体に付着した放射性セシウムは浸出して周辺環境を二次汚染する可能性が示唆されたが、この放射性セシウムは主に溶存イオンであり、ゼオライト等の天然鉱物等により吸着処理できること

を実験により示した。

土壌分級洗浄試験により、汚染土壌中の放射性セシウムを細粒分に集めて、0.075~0.125mm以上の粒度画分の土壌を保管対象濃度以下として再生できることを確認した。土壌の種類により分級の効率は異なった。特に砂質のグラウンド土壌では土壌の分級洗浄のみの場合に粗い粒度画分に放射性セシウムが残留したが、前処理に分散や振動、研磨、中間処理に研磨を組み合わせることで再度分級洗浄を行うなどの方法により、放射性セシウムはより効率的に細粒分に移行し、処理することができた。

以上から、放射性セシウム濃度の高い植物体を保管の際は土壌などによる被覆を行い降雨等への曝露を避け、セシウム浸出時の対策としてゼオライト等の天然鉱物等の吸着材料をその下部や周囲に配置することが必要と考えられる。土壌については分級洗浄法により減容化し、極力保管対象土壌を削減し、排出される高濃度の細粒分については適切に保管するとともに、費用対効果に応じてサイクロン等の分級性能の高い設備により更なる減容化を行うことが考えられる（図 4.3.14）。

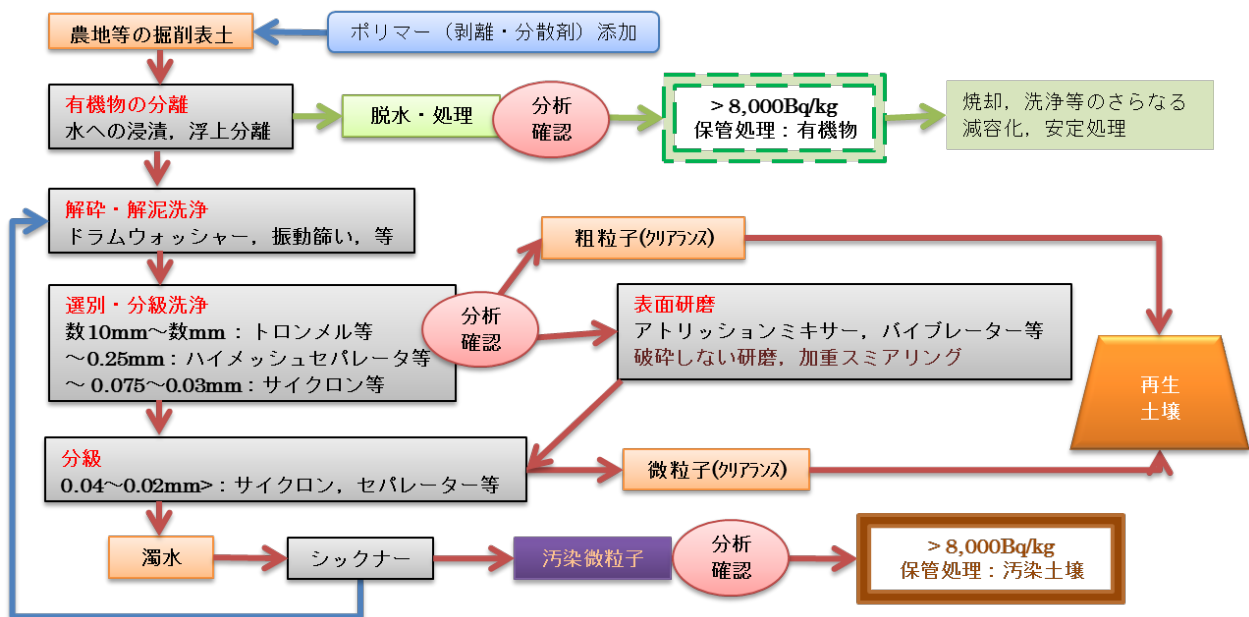


図 4.3.14 本検討結果より得られる放射性セシウム汚染土壌減容化の土壌分級洗浄模式図

4. 4. 9 参考文献

- 1) 農林水産省農林水産技術会議事務局 (2012) 農地土壌の放射性物質濃度分布マップ 関連調査研究報告書 第3編, 58頁, 農林水産省. (http://radioactivity.mext.go.jp/ja/distribution_map_around_FukushimaNPP/5600_201203131000_report3.pdf)
- 2) 農林水産省報道発表: 農地土壌の放射性物質除去技術(除染技術)について, 別添4, 4. 反転耕, 平成23年9月14日, pp11-12, 農林水産省. (<http://www.s.affrc.go.jp/docs/press/110914.htm>)
- 3) 環境省 (2011) 第2回環境回復検討会, 配布資料7, 平成23年9月27日, 環境省. (<http://www.env.go.jp/jishin/rmp/conf/02-mat4.pdf>).
- 4) 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—オンラインサイト措置及び原位置措置を適切に実施するために— pp43-46, 環境省. (http://www.env.go.jp/water/dojo/gb_me/)
- 5) 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, 116 (6) 932-940.
- 6) 住友スリーエム株式会社 (2011) 3M™エムポア™ラドディスク セシウムカタログ, 2頁. (<http://www.mmm.co.jp/filter/empore/rad/pdf/sced11-014.pdf>)
- 7) 農林水産省報道発表: 農地土壌の放射性物質除去技術(除染技術)について, 別添4, 3. 水による土壌攪拌土壌攪拌土壌攪拌・除去, 平成23年9月14日, pp9-10, 農林水産省. (<http://www.s.affrc.go.jp/docs/press/110914.htm>)
- 8) 環境省水・大気環境局水環境課 (2011) 水浴場の放射性物質に関する指針について, 環水大発第110624001号, 平成23年6月24日, 環境省. (<http://www.env.go.jp/jishin/attach/no110624001.pdf>)
- 9) 原子力災害本部 (2011) 稲の作付に関する考え方, 平成23年4月8日, 内閣府. (http://www.maff.go.jp/j/kanbo/joho/saigai/in_e_sakutuke.html)
- 10) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部 (2011) 8,000Bq/kgを超え100,000Bq/kg以下の焼却灰等の処分方法に関する方針について, 環廃対発第110831001号, 環廃産発第110831001号, 平成23年8月31日, 環境省. (<http://www.env.go.jp/jishin/attach/no110831001.pdf>)
- 11) 環境省廃棄物・リサイクル対策部 (2011) 100Bq/kgと8,000Bq/kgの二つの基準の違いについて, 環境省. (http://www.env.go.jp/jishin/attach/waste_100-8000.pdf)
- 12) 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/>)
- 13) Hsu, C. N. and Chang, K. P.: Sorption and desorption behavior of cesium on soil components, *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 45, pp. 433-437, 1994.
- 14) 白水晴雄(1988) 粘土鉱物学—粘土科学の基礎—, pp.38-42, 朝倉書店 東京.
- 15) Cremers, A., Elsen, A., De Preter, P. and Maes, A. : Quantitative analysis of radiocaesium retention in soils, *Nature*, 335, pp. 247-249, 1988.
- 16) 石川奈緒, 内田滋夫, 田上恵子: 放射性セシウムの水田土壌への収着挙動における粘土鉱物の影響, *Radioisotopes*, vol., 56 (9), pp. 519-528, 2007.

5. まとめおよび今後の課題

東日本大震災による福島第一原子力発電所事故により、大量の放射性物質が外部に放出され周辺に甚大な影響を与えるに至った。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。これら放射性物質の放出によって汚染された対象物は多岐に渡る。発電所内に溜まる炉心の冷却に使用された海水を含む汚染水や原発周辺および広域に汚染が拡大している土地(田んぼ・畑・果樹園等)、森林、水、建物、道路等が想定される。また、汚染された水の分布も、海水、河川水、ため池や湖、プール、農業用水等非常に多様である。従って、環境中の多種多様な放射性物質の除去・回収技術を開発・実証し、実際の汚染除去を実現することが求められている。

このような状況下、本プロジェクトにおいては、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システム開発を進めた。そのために、セシウムの選択的吸着機能が知られるモルデナイト、スメクタイトなどの天然鉱石を利用したセシウムおよびストロンチウム回収・除去技術の開発、高秩序メゾポーラス材料等によるヨウ素吸着材の開発を行った。

具体的には、

- ① **セシウム及びストロンチウムの吸着特性の解明**：セシウムの選択的吸着機能が知られる天然鉱石(ゼオライト、スメク

タイト系粘土鉱物、バーミキュライト、雲母系鉱物、鉄酸化水酸化硫酸塩鉱物など)を利用したセシウムおよびストロンチウムの吸着特性の基礎的データ(吸着等温線の作成)の収集を進めた。その基礎的データは、独立行政法人物質・材料研究機構が発行するマテリアルデータベースサイト(MatNavi)に公表した。

- ② **ヨウ素吸着材の開発および特性の解明**：高秩序で整列した表面原子構造を持つシリカ多孔質体の吸着材を開発し、水溶液中からごく微量のヨウ素を検出、その吸着・除去特性の基礎的データの収集した。これらの基礎データも、マテリアルデータベースサイト(MatNavi)に公表した。
- ③ **セシウム除去特性の解明**：X線光電子分光分析をはじめとした各種分光法による「セシウムを含む各種化合物のデータベースの構築と、セシウム吸着材料・天然土壤中のセシウムとの比較検討を進めた。これらのデータと天然鉱石を利用した吸着・除去特性の基礎的データとの比較検討を進め、吸着・除去特性との相関を検討した。
- ④ **農地土壌を想定した環境下での吸着・除去特性の基礎的データの収集**：これまでの材料科学的知見と、既存の重金属等に対する地盤汚染対策技術によるモデルの確認として飯館村での各種土壌中のセシウムの吸着特性の評価を行った。さらに汚染土壌の減容化(湿式分級法)の実証を行った。一方で、分級土壌に対して鉱物的、化学的検討を行い、Csの土壌中での存在形態や、各溶媒への溶出傾向に関する化学的検討も行った。さらに、樹木・下草に吸着・含浸するCsが雨水等で溶脱

や分解により放出されて溜め池・農業用水・河川などを2次汚染する可能性への対処として、樹木や下草、山林の落葉などの有機物でのCsの存在状態を確認することで、本検討で実施される土壌や水の処理技術の適応性を評価した。

先に述べたように、放射性物質の放出によって汚染された対象は、発電所内に溜まる炉心の冷却水や、広大な土地（田んぼ・畑・果樹園等）、森林、水、建物、道路等が想定される。また、汚染された水の分布も、海水、河川水、ため池や湖、プール、農業用水等に想定される多種多様な形態に及ぶ。今後、国や自治体、電力会社や専門業者が各地で行う放射性物質の除去・回収技術の開発に際し、より有効でより効率的な方法をとることに寄与することが期待されている。このような状況において、以下の課題を今後緊急に推進する必要がある。

- ① 除染の作業に伴い生じる可能性のある汚染水の組成やpHは、本実施研究の条件とは異なり、多種多様である。従って、共存物質が含まれる複雑系での吸脱着挙動、或いは溶液環境（例えばpHなど）に対する吸着特性の変化、安定性などについて詳細に調べていく必要がある。そのデータベースは、各現場の状況に合わせた最適な吸着材を選ぶ基準としての役割を担うことが期待される。
- ② 本実施研究で設定したCsやSr濃度は、現有分析装置の分解能の制限により0.01ppm以上であったが、汚染地域の放射性物質の濃度は、濃縮等の操作を行わなければこれよりも低い。そのた

め、放射性核種等を用いた極低濃度での吸着特性の評価、放射化分析等による検討を行う必要がある。

- ③ 粘土鉱物に固着したCsは容易に溶出しないことが示唆された。どのような鉱物や有機物にどのような形態で放射性Csが、吸着・脱着するかのメカニズムの詳細に検討し、理論的解釈を提示する必要がある。このことにより、今後の放射性Csの動態予測、中間処理等への貢献が期待される。一方、植物へのCsの移行を考慮した土壌(粘土鉱物)-水-植物(根)系における挙動を解析することにより、社会の安心・安全への貢献も期待される。
- ④ 放射性物質を吸着した使用済み吸着材の後処理技術も重要な課題となる。特に、焼成等による吸着剤中のCs⁺及びSr²⁺不溶出化の検討を行い、回収材の安定性の向上を検討する必要がある。
- ⑤ 土壌分級洗浄法により汚染土壌の分離、減容化が可能であることが確認された。しかし、農地土壌等は土壌改良材等の人工材料も含み多種多様であり、土壌の分級洗浄法を進めるに当たり、既存の実用化関連技術の利点・有効度と課題を確認し、極力普及された道具に学際的横断的創意工夫を携えて、困難を克服する方法論を確立する必要がある。この点を踏まえ、粘土鉱物に固定化されたフラクションの懸濁水からの除去法の開発と共に、より効率的で実行可能性の高い粘土フラクションの分級技術の開発が望まれる。
- ⑥ 安全な貯蔵・処分を実現するために、セシウムを吸着したゼオライト、フェ

ロシアン化合物の安全な処分方法の提示と評価のためのデータ収集を進めると共に、放射性核種濃度の高い汚染物や吸着材の固化方法と処分環境での長期評価に必要なデータ収集を進める必要がある。

6. 成果の外部への発表

6. 1 論文投稿(国内／国外)

- ・山田裕久 (2011) 農地土壌等における放射性物質除去技術の開発への取り組みの一例, 粘土科学, 50(2), 33-36
- ・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(2), 26-32
- ・渡辺雄二郎 (2012) ゼオライト複合体の作製と環境浄化材料としての評価, 粘土科学, 50(3), 1-8
- ・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「地球環境の科学」テキスト, pp. 49-59.

6. 2 学会等発表(国内／国際)

- ・山田裕久「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(科学技術戦略推進費)の概要とその現状. 第 55 回粘土科学討論会(提案型セッション), 鹿児島, 2011 年 9 月.
- ・佐藤努「福島第一原発事故による放射能汚染の背景と課題」第 55 回粘土科学討論会(提案型セッション), 鹿児島, 2011 年 9 月.
- ・横山信吾 「層状ケイ酸塩鉱物等によるセシウムの吸着実験とその結果の一例」第 55 回粘土科学討論会(提案型セッション), 鹿児島, 2011 年 9 月.
- ・渡辺雄二郎 “無機イオン交換体を用いた環境浄化” 第 55 回粘土科学討論会シンポジウム(招待講演), 鹿児島, 2011 年 9 月.
- ・日比野俊行「層状複水酸化物ナノシートを

用いた新規吸着剤の開発」第 55 回粘土科学討論会, 2011 年 9 月 15 日

- ・山田裕久・田村堅志「天然鉱物等を利用して放射性物質を除去・回収できるのだろうか？」(特別講演) 2011 年 日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会, 宮崎, 2011 年 11 月.
- ・渡辺雄二郎, 三橋長治, 村松雅士, 鈴木憲子, 山田裕久, 田中順三, 守吉佑介, 小松優 “アパタイトを表層に有する合成モルデナイトの作製とそのセシウムイオン吸着能の評価” 第 123 回無機マテリアル学会, 佐賀, 2011 年 11 月.
- ・渡辺雄二郎, 村松雅士, 三橋長治, 鈴木憲子, 山田裕久, 田中順三, 小松優 “各種ゼオライトによる水溶液中のセシウムイオンの回収と長期安定性評価” 2011 年日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会, 宮崎, 2011 年 11 月.
- ・村松雅士, 長沖亮二, 渡辺雄二郎, 鈴木憲子, 山田裕久, 田中順三, 小松優 “天然ゼオライトによるセシウムイオンの回収と成形体作製に関する基礎検討” 2011 年日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会, 宮崎, 2011 年 11 月.
- ・山田裕久「天然鉱物等の無機材料を利用した除染技術」第 5 回つくば 3E フォーラム会議, つくば, 2011 年 11 月.
- ・伊藤健一「環境中に放出された放射性物質の除去について,」第 11 回日伊科学技術宮崎国際会議 2011, 2011 年 10 月 29 日, 宮崎.
- ・伊藤健一「震災を乗り越え持続可能な発展を目指して」, 市民フォーラム・未来に向けての食と健康とエネルギー 2011 年 10 月 29 日, 宮崎.
- ・渡辺雄二郎 「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「地球環境の科学」(招待講演), 東京, 2011 年 12 月.

・山田裕久・田村堅志・越後拓也・宮原英隆
「An Approach for Remediation of Radioactive Contaminants by Natural Minerals - Database of Adsorption Properties of Promising Materials -」

農業及び土壌の放射能汚染対策技術国際研究シンポジウム, ユラックス熱海、郡山, 2012 年 3 月 9 日

・山田裕久「An approach for remediation of radioactive contaminants by geomaterials」
第 4 回 ASRC 国際ワークショップ「微生物、粘土、植物による放射性核種の化学状態変化：環境中移行及び環境修復」2012 年 3 月 13 日, いばらき量子ビーム研究センター, 東海村

6. 3 ニュース

6. 3. 1 テレビ放映

- ・ 2011 年 12 月 19 日
吸着材料データベースに関して
NHK ニュース (おはよう日本、茨城版)
- ・ 2012 年 1 月 17 日
天然鉱物など無機材料による環境からの放射性物質除去技術プロジェクト報告会
NHK ニュース (おはよう日本、全国版)
- ・ 2012 年 2 月 18 日
NHK サイエンスゼロ
「シリーズ原発事故⑥ 汚染を取り除けるか 水と土の放射性物質」

6. 3. 2 新聞発表

- ・ 2011 年 8 月 19 日
放射性物質 鉱物で閉じ込め回収

日刊工業新聞

- ・ 2011 年 11 月 26 日
イオン交換学会・溶媒抽出学会連合年会
特別講演「放射性物質除去」
鉱物で放射性物質除去
宮崎日日新聞
- ・ 2011 年 12 月 8 日
吸着材料データベースに関して
毎日新聞
読売新聞
日経産業新聞
茨城新聞
- ・ 2011 年 12 月 9 日
吸着材料データベースに関して
日刊工業新聞
毎日新聞
- ・ 2011 年 12 月 10 日
吸着材料データベースに関して
東京新聞
- ・ 2011 年 12 月 16 日
吸着材料データベースに関して
科学新聞
- ・ 2012 年 1 月 1 日
吸着素材のデータベース開発
茨城新聞
- ・ 2012 年 1 月 17 日
放射性物質の除去、回収技術
茨城新聞

6. 3. 3 その他

- ・ JST サイエンスニュース「セシウム 137 を閉じ込める」

<http://sc-smn.jst.go.jp/sciencenews/index.html>

- ・ 第 11 回ナノテクノロジー総合展 nano

tech 2012「放射能除染物質データシート」
2012年2月15日(水) - 17日(金)

6. 4 知的財産権と申請状況等

1. 出願番号: 特願 2011-151329

出願日: 2011年7月8日

発明の名称: ストロンチウムイオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカおよびそれを用いたストロンチウムイオンコレクターおよびストロンチウム回収方法

発明者氏名: シェリフエルザフティ/モハメドアルコダリシェナシェン/ラビウルアウアル/原田幸明

2. 出願番号: 特願 2011-177800

出願日: 2011年8月16日

発明の名称: セシウムイオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカおよびそれを用いたセシウムイオンコレクターおよびセシウム回収方法

発明者氏名: シェリフエルザフティ/モハメドシェナシェン/原田幸明

7 活動（運営委員会等の活動等）

7.1 シンポジウム／ワークショップ 開催

7.1.1 第55回粘土科学討論会（日本粘土学会主催）提案型セッション （平成23年9月15日 於鹿児島大学）

「粘土鉱物等の無機材料を利用した放射能汚染の修復」

「農地土壌等における放射性物質除去技術の開発」プロジェクトの背景・現状を知らせると共に、粘土鉱物等による放射性物質を除去・回収に向けての以下の講演および議論・討論を行った。

・佐藤 努（北海道大学大学院工学研究院）
「福島第一原発事故による放射能汚染の背景と課題」

・山田裕久（物質・材料研究機構 環境再生材料ユニット）

「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（科学技術戦略推進費）の概要とその現状

・横山信吾（電力中央研究所地球工学研究所）

「層状ケイ酸塩鉱物等によるセシウムの吸着実験とその結果の一例」

・長縄弘親（日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究部門）

「ポリイオン・粘土を利用した汚染土壌中の放射性セシウム除去」

7.1.2 「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」報告会（平成24年1月16日 於（独）物質・材料研究機構）

平成23年度 科学技術戦略推進費プロジェクトにおいて、物質・材料研究機構を中心とした研究チームが推進した「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」の報告会を下記プログラムにて開催した。参画12機関から14テーマについて、セシウム、ストロンチウム、ヨウ素の吸着材料の吸着基礎データ、福島県飯館村土壌汚染への対策・取り組みについての報告を行った。

プログラム

座長：山田 裕久（NIMS）

10：00

挨拶

室町 英治（NIMS理事）

10：10

プロジェクトの概要

山田 裕久（NIMS）

10：20

背景と課題および北海道大学 研究報告

－様々な核種および存在状態に対応可能な吸着材の必要性－

佐藤 努（北海道大学）

11：00

NIMS 研究報告（その1）

－ジオマテリアルによるCs⁺・Sr²⁺イオンの吸着－

田村 堅志（NIMS）

11：20

電力中央研究所 研究報告（その1）

－層状ケイ酸塩鉱物等によるCs⁺・Sr²⁺イオ

ン+除去能の評価ー

横山 信吾 (電力中央研究所)

11 : 35

金沢工業大学 研究報告

ー各種ゼオライトによる Cs⁺・Sr²⁺イオン除去能の評価ー

渡辺雄二郎、小松優 (金沢工業大学)

昼休み (11 : 50 - 13 : 15)

座長 : 横山 信吾 (電力中央研究所)

13 : 15

首都大学東京 研究報告

ー粘土鉱物改変物による Cs⁺イオン除去性能の評価ー

高木 慎介 (首都大学東京)

13 : 30

島根大学 研究報告

ー遷移元素含有スメクタイトによる Cs⁺・Sr²⁺の除去ー

笹井 亮 (島根大学)

13 : 45

NIMS 研究報告 (その2)

ー高秩序メソポーラス材料を用いた放射性元素の選択的除染ー

原田 幸明、Sherif El-Safty (NIMS)

14 : 00

東京工業大学 研究報告

ー酸化鉄とアパタイト複合体を用いた Cs⁺イオン回収技術の創出ー

生駒 俊之 (東京工業大学)

14 : 15

岩手大学 研究報告

ーコーンコブ炭化物による Cs⁺の吸着ー

成田 榮一 (岩手大学)

14 : 30

産業技術総合研究所 研究報告

ー層状複水酸化物を用いた新規複合吸着剤の開発ー

日比野 俊行 (産総研)

コーヒーブレイク (14 : 45 - 15 : 15)

座長 : 田村 聖志 (NIMS)

15 : 15

国際農林水産業研究センター 研究報告

ー飯館村における土壌中の粘土鉱物特性ー

八田 珠郎 (JIRCAS)

15 : 30

電力中央研究所 研究報告 研究報告 (その2)

ー汚染土壌からの放射性セシウムの抽出に関する検討ー

中田 弘太郎 (電力中央研究所)

15 : 45

日本原子力研究開発機構 (JAEA) 研究報告

ー表層土壌処理の土壌分級洗浄への影響ー

長縄 弘親 (JAEA)

16 : 00

宮崎大学 研究報告

ー土壌分級洗浄による放射性セシウム含有土壌等の減容化の検討ー

伊藤 健一 (宮崎大学)

16 : 20

今後の展望

羽田 肇 (NIMS)

16 : 30

総合討論

座長 : 佐藤 努 (北海道大学)・山田 裕久 (NIMS)

7.2 運営委員会等関連する委員会等の開催

7.2.1 第1回プロジェクト打ち合わせ

「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」プロジェクトの開始に際して、その背景・概要・研究計画(案)についての打ち合わせを以下にて開催した。

日時：平成23年6月4日（土）

13：30～17：00

会場：東京工業大学田町キャンパス

キャンパスイノベーションセンター8階 806号室

議事次第

1. 開会の辞（物質・材料研究機構山田）
2. 自己紹介
3. 「農地土壌等における放射性物質除去技術の開発」の全体概要（山田）
4. 福島原発事故への対応と本プロジェクトでの検討内容・方法（北大 佐藤）
5. 各参画機関の研究計画(案)の紹介
 - 電力中央研究所（横山）
 - 宮崎大学（伊藤）
 - 岩手大学（成田・會澤）
 - 首都大学東京（高木）
 - 東京工業大学（生駒）
 - 金沢工業大学（渡辺）
 - 産業技術総合研究所（日比野）
 - 国際農林水産業研究センター（八田）
 - 島根大学（笹井（欠席）、山田代理）
 - 物質・材料研究機構（山田）

- 日本原子力研究開発機構（長縄）

6. 総合討論

7. 閉会の辞(千葉大 井上(粘土学会会長))

7.2.2 第2回プロジェクト打ち合わせ

各機関の研究進捗状況および今後の研究計画に関する検討(特にホット試験・実証試験)についての打ち合わせを以下にて開催した。

日時：平成23年年7月30日（土）

10：00～17：00

会場：東京工業大学 大岡山キャンパス

本館2階 2-27号会議室

議題

1. 研究の進捗状況の報告(各機関15分程度)

午前の部（10：00～12：00）

- NIMS（田村）
- 産総研（日比野）
- 国際農林（八田）
- 島根大（笹井）
- 東工大（生駒）
- 金沢工大（渡辺）
- 首都大学東京（高木）
- 宮崎大（伊藤）

午後の部（13：00～14：00）

- 北大（佐藤）
- 岩手大（會澤）
- 電中研（横山）
- 原子力機構（長縄）

2. 農地土壌除染研究推進会議（第1回）（7月22日開催）の報告（山田）

休憩（14：30～15：00）

3. 今後の研究計画に関する検討 (15:00～15:40)

- ・今後の実験計画の内容
- ・ホット試験 (対象材料の選定、日程等)
- ・実証試験に関する検討

7. 2. 3 第3回プロジェクト打ち合わせ

第55回粘土科学討論会 (日本粘土学会主催) (平成23年9月14-16日 於鹿児島大学) 開催中に、個別機関ごととの研究進捗状況および今後の研究計画に関する打ち合わせを行うと共に、提案型セッション (平成23年9月15日 於鹿児島大学) 「粘土鉱物等の無機材料を利用した放射能汚染の修復」において、議論・討論を行った。

7. 2. 4 第4回プロジェクト打ち合わせ

福島県飯館村にて行った「ホット試験に関する取りまとめ」を以下にて行った。

日時: 平成23年12月19日 (月)

13:00～18:00

場所: NIMS 千現地区 8F中セミナー室
議題

13:00-13:10

開会挨拶 山田裕久 (NIMS)

13:10-14:10

飯館村土壌汚染の現状とその課題

佐藤努 (北海道大学)

14:10-15:10

飯館村土壌汚染への対策 (その1)

「土壌湿式分級法による取り組み」

伊藤健一 (宮崎大)

15:10-15:30

コーヒーブレイク

15:30-16:00

飯館村土壌汚染への対策 (その2)

「汚染土壌からの放射性セシウムの抽出に関する検討」

横山信吾 (電中研)

16:00-16:30

飯館村汚染土壌の分布

八田珠郎 (国際農林センター)

16:30-18:00

全体討論

マテリアルデータベースサイト (MatNavi)



READS 放射性物質の除去・回収技術のためのデータベース

独立行政法人 物質・材料研究機構

福島第一原子力発電所事故によって放出された放射性物質の除去・回収技術のためのデータベース

東日本大震災による福島第一原子力発電所事故により、大量の放射性物質が外部に放出され周辺に甚大な影響を与えるに至った。放出された主な放射性核種は、 ^{131}I (半減期: 約8日)、 ^{134}Cs (半減期: 約2年)、 ^{137}Cs (半減期: 約30年)、 ^{90}Sr (半減期: 約29年) である。これら放射性物質の放出によって汚染された対象物は多岐にわたる。発電所内に溜まる冷却水の使用済み汚染水や廃炉作業に伴って汚染された土地 (田んぼ・樹木・果樹園等)、森林、水、建物、道路等が想定される。また、汚染された水の分布も、海水、河川水、ため池や湖、プール、農業用水等非常に多岐にわたる。従って、環境中の多種多様な放射性物質の除去・回収技術を開発・実証し、実際の汚染除去を実現することが求められている。

環境中の放射性物質の除去・回収技術を開発・実証し、実際の汚染除去を実現することを目的として、天然鉱物等の無機材料を利用して、環境から放射性物質を回収・除去する技術の開発を目的として、セシウム、ストロンチウムおよびヨウ素の吸着材の吸着特性の基礎的データの収集を進めた。検討した放射性物質回収・除去材料としては、様々な組成を有した珪酸系材料60種に対して基礎的データ800近くを収集している。検討した天然鉱物等の無機材料は、ゼオライト、スメクタイト等の層状ケイ酸塩、鉄系鉱物、炭化物、層状複水酸化物などである。

吸着特性の基礎的データの収集は、吸着実験手順に示したように検討対象の天然鉱物等の無機材料に対して、イオン交換水を用いて作成した異なる濃度の塩化セシウム水溶液、塩化ストロンチウム、ヨウ素を用いた吸着実験によって進めた。吸着実験は、室温 (23°C程度) で各吸着材と各種濃度の塩化セシウム水溶液、塩化ストロンチウム、ヨウ素水溶液と所定の距離に (例えば吸着材の1g) に対して、高濃度 (10mg/l) に混合し、24時間程度攪拌した後、固液分離し、液中のセシウム濃度、ストロンチウム濃度、ヨウ素濃度を測定した。濃度測定は、ICP法等を用いて行った。なお、本データベースに収録されたデータは、限定された試験条件において取得したものである。従って特定の材料の優劣を示したのではない。最適な材料は、適用する条件・プロセス等により異なる。本データベースは、使用者責任により使用してください。

データベース構築は (独) 物質・材料研究機構を中心として、北海道大学、岩手大学、東京工業大学、鳥根大学、宮崎大学、首都大学東京、金沢工業大学、(独) 国際森林水産業研究センター、(独) 産業技術総合研究所、(独) 日本原子力研究開発機構、(附) 電力中央研究所の7大学・4独立1財団法人が行った。これら研究チームは、日本粘土学会の主要なメンバーでもある。

本研究開発は、主として平成23年度科学技術戦略推進費「放射性物質による環境影響への対策基盤の確立」において実施されたものである。

データは随時更新していく予定です。

◆ イベント: AMDS2012_ The 3rd Asian Materials Data Symposium [Call for Paper (3rd)]
2012/4/15(日)~18(水) 沖縄自治会館

◆ お知らせ: 放射性物質の除去・回収技術のためのデータベース (READS) を公開しました。

データベース

- 基礎物性
 - 高分子データベース (PolyInfo)
 - 無機材料データベース (AtomWork)
 - 電子構造計算データベース (CompES)
 - 放射性物質の除去・回収技術のためのデータベース (READS)**
 - 中性子反応データベース (NewTran)
 - 表面熱伝導率データベース (ITC)
 - 拡散データベース (Kakusan)
 - 超伝導材料データベース (SuperCon)
- NIMS構造材料データシート オンライン
 - クリプデータシート (ODS)
 - 疲労データシート (FDS)
 - 腐食データシート (CDS)
 - 金属材料強度データベース (SDS)
 - データシート資料集
 - 金属組織データベース (Kinso)
- エンジニアリング
 - 合金材料データベース (Kingoku)
 - CCT相図データベース (CGTD)
 - 材料リスク情報プラットフォーム (MRIP)
- アプリケーションシステム
 - 複合材料熱物性予測システム (CompoTherm)
 - 高分子物性予測システム
 - 合金腐食予測システム (SurfSea)
 - 溶接履歴シミュレーション

MatNavi Search

キーワード検索 (English only)

search [AND OR] あいまい検索

カテゴリ検索

- Material
 - Element
 - Alloy
 - Ceramic
 - Polymer
- Property
 - Crystal Structure
 - Micrograph
 - Phase Transition
 - Mechanical Properties
 - Physical Properties
 - Physicochemical Property
 - Chemical Properties

お知らせ

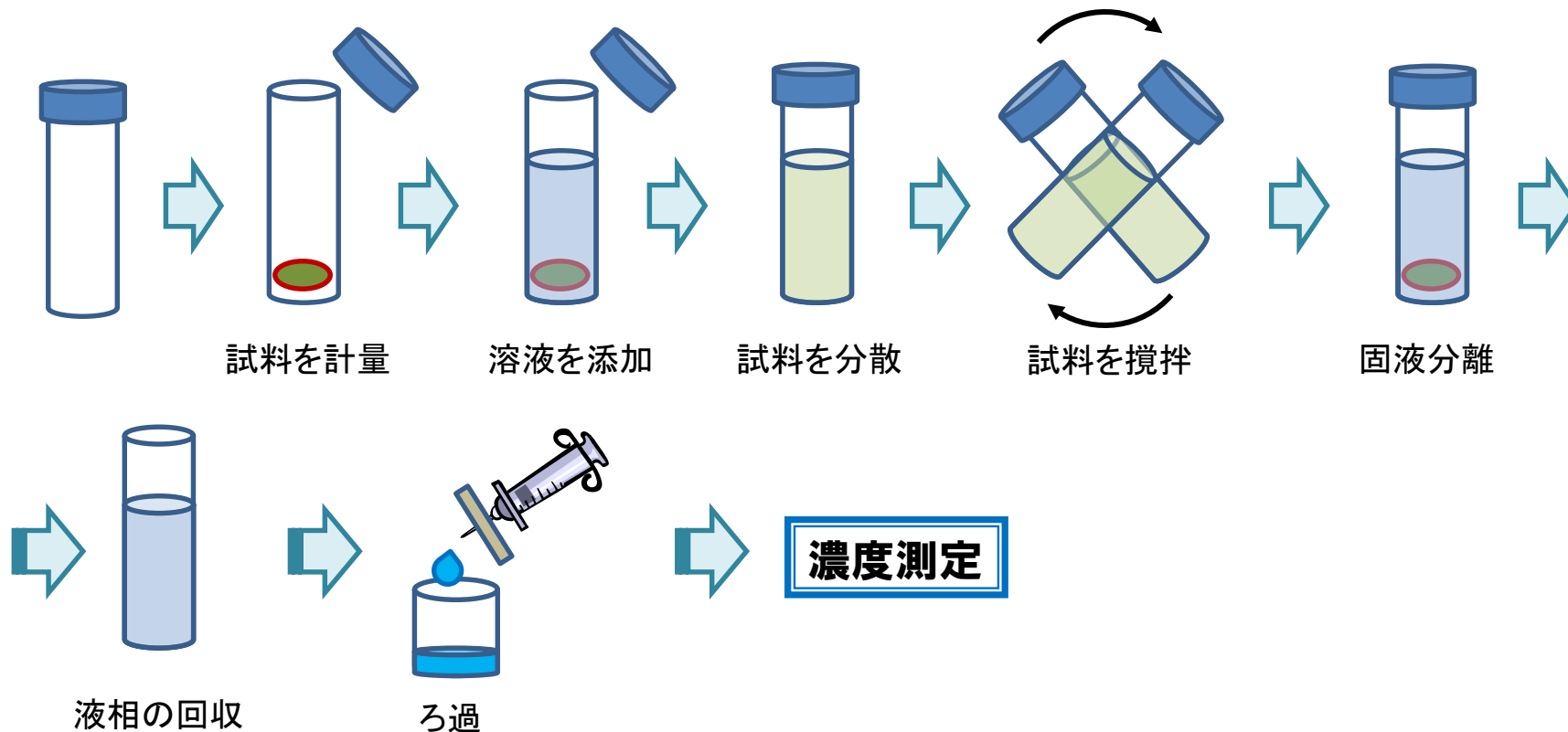
- [2011年12月13日] 放射性物質の除去・回収技術のためのデータベース (READS) を公開しました。
- [2011年12月2日] 雑誌「金属」Vol.81, No.12, 2011 (アグネ技術センター) [材料がデータベースが変える研究開発] にMatNaviの詳細が掲載されました。
- [2011年8月31日] 高分子データベース (PolyInfo) データ更新しました。

登録ユーザー数: 62,315人、141カ国、18,121機関

毎週水曜日 17:00~18:00メンテナンスのためご利用を停止します。

Copyright © National Institute for Materials Science (NIMS). All rights reserved.

バッチ式吸着実験



吸着率及び分配係数(K_d)の計算式

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

$$K_d = \frac{C_0 - C}{C} \times \frac{V}{m}$$

C_0 : 吸着操作前における水溶液中の金属イオン濃度
 C : 吸着操作後における水溶液中の金属イオン濃度
 V : 水溶液の量 [ml]
 m : 吸着剤の量 [g]

バッチ式吸着実験の条件(セシウム;Cs)

項目	バックエンド部会有志	NIMS
Cs試薬	記載なし	塩化セシウム
溶液濃度	1ppm, 10ppm (一部0.01~2000ppm)	0.01~1ppm程度が妥当か. 分析装置の精度による.
pH調整	一部実施	
固液比	0.1g/10mL (0.12g/12mL, 0.3g/30mL,)	0.1g/10mL
試料の粒度	大半が粒度調整あり	各試料の粒度は把握
攪拌時間	24時間 (1, 3, 5, 10, 48)	時間依存 1, 3, 5時間 濃度依存 24時間
攪拌方法	振とうは種々の方法 (振とうローラー25~170rpm、手振り等)	種々の方法
実験温度		室温 (23~25°C程度)
濃度分析装置		ICP-AES、ICP-MS