

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

1-1906 汚染土壌中のセシウム固定化機構の解明と実用減容化技術の開発

(JPMEERF20191006)

令和元年度～令和3年度

Elucidation of Mechanism of Cesium Immobilization in Contaminated Soil and Development of Practical Technology
for Reducing the Volume of Radioactive Waste

〈研究代表機関〉

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

〈研究分担機関〉

東京大学

法政大学

愛媛大学

特定非営利活動法人 環境測定品質管理センター

〈研究協力機関〉

○図表番号の付番方法について

「Ⅰ. 成果の概要」の図表番号は「0. 通し番号」としております。なお、「Ⅱ. 成果の詳細」にて使用した図表を転用する場合には、転用元と同じ番号を付番しております。

「Ⅱ. 成果の詳細」の図表番号は「サブテーマ番号. 通し番号」としております。なお、異なるサブテーマから図表を転用する場合は、転用元と同じ図表番号としております。

令和4年5月

目次

I. 成果の概要	1
1. はじめに（研究背景等）	
2. 研究開発目的	
3. 研究目標	
4. 研究開発内容	
5. 研究成果	
5-1. 成果の概要	
5-2. 環境政策等への貢献	
5-3. 研究目標の達成状況	
6. 研究成果の発表状況	
6-1. 査読付き論文	
6-2. 知的財産権	
6-3. その他発表件数	
7. 国際共同研究等の状況	
8. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	17
II-1 セシウム固定化機構の解明	17
(国立研究開発法人物質・材料研究機構、東京大学、法政大学)	
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
II-2 各種湿式方式による汚染土壌の減容化と処理後環境対策	32
(愛媛大学、特定非営利活動法人環境測定品質管理センター)	
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
III. 研究成果の発表状況の詳細	47
IV. 英文Abstract	50

I. 成果の概要

課題名 汚染土壌中のセシウム固定化機構の解明と実用減容化技術の開発
 課題代表者名 田村 堅志 (国立研究開発法人物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点 機能性粘土材料グループ グループリーダー)

重点課題 主：【重点課題④】災害・事故に伴う環境問題への対応に貢献する研究・技術開発
 副：【重点課題③】環境問題の解決に資する新たな技術シーズの発掘・活用

行政要請研究テーマ (行政ニーズ) (1-5) 災害廃棄物のリサイクルシステムの強靱化に関する研究

研究実施期間 令和元年度～令和3年度

研究経費

107,446千円 (合計額)

(各年度の内訳：令和元年度 37,421千円、令和2年度 37,915千円、令和3年度 32,110千円)

研究体制

(サブテーマ1) セシウム固定化機構の解明 (代表機関 物質・材料研究機構)

物質・材料研究機構	機能性材料研究拠点	機能性粘土材料グループ	田村 堅志
	機能性材料研究拠点	機能性粘土材料グループ	佐久間 博
	先端材料解析研究拠点	強磁場NMRグループ	端 健二郎
東京大学	理学 (系) 研究科 (研究院)		小暮 敏博
法政大学	生命科学部 環境応用化学科		渡邊 雄二郎

(サブテーマ2) 各種湿式方式による汚染土壌の減容化と処理後環境対策 (代表機関 愛媛大学)

愛媛大学	大学院理工学研究科 環境機能科学専攻	佐藤 久子
	大学院理工学研究科 物質生命工学専攻	山下 浩
特定非営利活動法人環境測定品質管理センター		森田 昌敏

研究協力機関

研究協力機関はない。

本研究のキーワード 放射性セシウム、汚染土壌、除染、減容化、風化雲母、HIV、ポルサイト、水酸アパタイト、リサイクル

1. はじめに（研究背景等）

2011年の福島第一原子力発電所の事故から11年以上が経過し、その間に集められた多量の汚染土壌の減容化が喫緊の課題となっている。この時間経過によって土壌に安定吸着した放射性セシウム（RCs）を処分可能なレベルにまで除去するためには、土壌廃棄物を約1300℃の高温焼却する方法が有効であるが、コストやいくつかの処理プロセス上の課題も指摘されており、他の選択肢として新たな減容化技術の提案が求められている。

これまで我々は、土壌中のRCsの存在状態についての基礎研究を積み重ねてきた。RCsは土壌中の粘土鉱物内に強固に吸着し、時間経過によって更に安定・固定化することが明らかになっている。汚染土壌の減容化のためには、RCsを土壌から分離する必要があるが、土壌中に強く吸着しており、分離が容易ではない。このようなRCsは、主にフレイド・エッジ・サイト（FES）を持つ層状粘土鉱物や楔型空間が形成された風化雲母（hydroxy-interlayered vermiculite: HIV）中で安定化しているものが多いと考えられている。FESを模擬した結晶構造でのRCsの吸着挙動が調べられているが、FESはあくまでも推定された構造モデルであり、現実の結晶における構造を再現しているかどうかは不明である。一方でHIVは雲母の層間イオンの一部がアルミニウム水酸化物で置換された構造であり、HIVへのCs吸着については構造モデルを理解することができる。HIVへのCs⁺イオンの安定吸着構造を解明することで、効率的に粘土鉱物からRCsを除去することが可能と考えられる。

また、土壌から取り出されたRCsの回収方法については、回収材料としてCs⁺イオンを含むゼオライトであるポルサイト（POL: CsAlSi₂O₆）が注目されている。POLは、粘土鉱物やゼオライトから合成可能な鉱物であり、細孔径がCs⁺直径より小さいことから細孔中にCs⁺を安定保持することができる。しかし、土壌中から脱離したRCsは極微量であり、細孔中は水及び他種陽イオンが大半を占めた場合、RCsを実際に高効率で取り込めるのか、POL構造中で溶液及び熱安定性に影響ないかなど様々な課題が残されている。また、他の回収材料としてバーミキュライトや他のゼオライトなど様々な鉱物回収剤が検討されているが、実際の汚染土壌から脱離させた低濃度のRCsを高濃縮した研究報告は非常に少ない。汚染土壌の処分問題は、最終的な保管技術、廃棄物のリサイクル技術までを一気通貫に検討した上で、経済性を勘案した高効率のシステム提案が必要な状況となっている。

2. 研究開発目的

本推進費課題の目的は、粘土鉱物へのRCs固定化機構を究明することにより、1300℃という高温焼却処理以外の方法で効率的に汚染土壌を除染し、最終的に減容化する技術を開発することである。そのため本研究では楔型空間が形成された風化雲母（HIV）中でCs⁺が安定化する吸着機構を究明し、RCsの安定吸着サイトを明らかにする。そこから効率的にRCsを脱離して、安全に保管する方法を考案する。開発目標を以下のように設定した。

- 1) 処理された汚染土壌は放射能濃度8,000Bq/kg以下に除染する。
- 2) RCsを安定な鉱物中に濃縮し、1/100以上の汚染土壌の減容化が可能な手法を確立する。
- 3) 汚染土壌中に相当量含まれている低放射性レベルの植物成分と礫の除去法、処理過程で生じる物質のリサイクル方法を検討する。
- 4) 各プロセスはできる限り環境負荷の低い条件を選定し、全体のプロセスフローを提案する。

3. 研究目標

全体目標	放射性セシウム（RCs）が土壌に安定吸着する機構を明らかにするとともに、処理副産物のリサイクルを含め、環境に配慮した手法で効率的に汚染土壌の減容化を実現する湿式プロセスを開発する。
------	--

サブテーマ1	セシウム固定化機構の解明
サブテーマリーダー /所属機関	田村 堅志/物質・材料研究機構
目標	<ul style="list-style-type: none"> モデル土壌による再現実験により、粘土鉱物中のセシウム周辺の安定構造の詳細および安定化機構の本質を原子レベルで明らかにする。 安定化セシウムを湿式で脱離する処理条件を確立するとともに、脱離後のセシウムを安全に保管する方法としてポルサイト化プロセスを確立する。

サブテーマ2	各種湿式方式による汚染土壌の減容化と処理後環境対策
サブテーマリーダー /所属機関	佐藤 久子/愛媛大学大学院理工学研究科
目標	<ul style="list-style-type: none"> サブテーマ1 から提供された安定化機構の情報をもとに、粉碎処理、マイクロ波照射処理等の汎用工程を導入し、汚染土壌の放射能レベルを8000Bq/kg以下にまで低減する短時間で高効率の湿式処理法を確立する。 研究期間終了時における本提案プロセスは、処理能力 10 ton/day、処理費用 10万円/ton 以下を目標とし、発生した副産物の再利用を含めた全プロセスの環境適合性向上の方策を提示する。

4. 研究開発内容

本研究では、主に以下の4課題を並行して推進した。

- セシウム固定化機構の解明**：真砂土に含まれる風化雲母 (hydroxy-interlayered vermiculite, HIV) の楔構造空間に再現し (図1、モデル土壌の形成)、福島土壌と対比して固定化現象を検証する。モデル土壌による実験データを使用した理論計算によってRCs安定吸着サイトの構造モデルを構築する。
- セシウム湿式脱離方法および脱離セシウムの濃縮固定化の開発**：(1) によって推定された安定吸着サイトからRCsを脱離させるための湿式処方を検討する。また、遊離したRCsをモルデナイト (MOR) に濃縮し、ポルサイト (POL) 変換する安定保管技術を開発する。
- 全プロセスフローの構築**：福島県内で採取した汚染土壌の分級・粉碎により、放射能汚染度は細粒子に高いこと、植物体 (葉、根) を多く含む表層土に多いことをわかっている。粉碎処理、マイクロ波照射処理等の汎用工程を導入し、汚染土壌の放射能レベルを8,000Bq/kg以下にまで低減する短時間で高効率の湿式処理法を確立する。高濃度汚染土壌からRCsを除去するための湿式処理法を開発する。これによって汚染土壌の体積を粘土鉱物のみの数パーセントまでに減容化する。
- 発生した副産物の再利用**：減容化のために、土壌中からこれら低放射能成分の除去を行う。これらについては、緊急用資材、コンクリート資材、スラグ、再資源化 (ゼオライト合成) など可能な用途を検討する。経済性評価の上で最適化したプロセスフローを提案する。

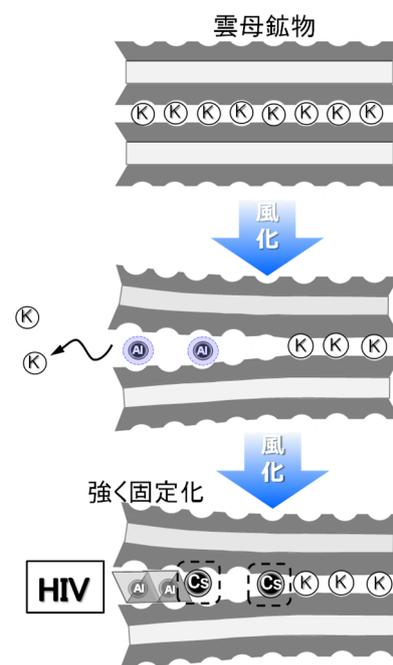


図1 モデル土壌 (HIV) の調製：
楔形空間をもつ風化雲母

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

(1) **放射性セシウム (RCs) の土壌安定機構の解明**：我々は福島汚染土壌中のRCsの安定吸着サイトに楔型空間をもつ風化雲母 (HIV) に着目している。まずはその理由となる検討結果から示したい。

1) 福島県東部の表土中に含まれる2:1型混合層珪酸塩鉱物

RCsを固定している土壌鉱物として、我々はこれまで阿武隈山地を構成する花崗岩中の黒雲母が風化し、もとの黒雲母層とパーミキュライト層 (水和層) が単層レベルで混合した風化黒雲母 (あるいは加水黒雲母) がよく見つかることを示し、また室内実験でもこの風化黒雲母が他の粘土鉱物に比べ効率的にCsを吸着すると共に、時間の経過によって層間の特定のサイト (楔型空間) に固定されたRCsは通常の溶液中のイオン交換等ではほとんど脱離しない。脱離には酸等による珪酸塩層の溶解が必要であることを示した。

土壌中の微細な鉱物を定性・定量的に判別するには、粉末X線回折法 (XRD) が最も簡便かつ有効な手法である。汚染地域の表土からのXRDパターンには約1.4 nmに層状珪酸塩の底面反射がよく見られるが、これはスメクタイトのような幅広なものではなく、また緑泥石のように鋭いものでもないため、これまでは黒雲母の風化で形成されたパーミキュライトと解釈されることが多かった。しかし今回昇温XRDの測定やTEMによる解析によって、この反射を示す土壌鉱物は黒雲母由来のパーミキュライトではなく、イライトのような2八面体型雲母の層間が水和するとともに、その一部は水酸化物シートが形成された混合層鉱物であると判断された。



図2. 表土を採取した飯舘村丘陵の石切場 (左) と表土の断面 (右)

図2に表土を採取した飯舘村の丘陵 (石切場) の写真を示す。周辺の低地 (水田) から頂上付近までは数十mの厚い砂質の真砂土となっており、その上に褐色の表土が約1 mほど形成されていた。丘陵の上は広葉樹林となっており、その根はほぼこの表土まで侵入していた。

この表土の下端から上端までを等間隔に20に分け、各深さからの $<32\ \mu\text{m}$ の画分のXRDパターンを図3に示す。一般的な層状珪酸塩鉱物の約1.4 nm, 1.0 nm, 0.7 nmのピークが確認でき、また $2\theta=13.8^\circ$ 付近のピークは斜長石, $2\theta=18.3^\circ$ 付近のピークはギブサイトのものと考えられる。次にこの中で表面から土壌の昇温XRDの結果を図4に示す。

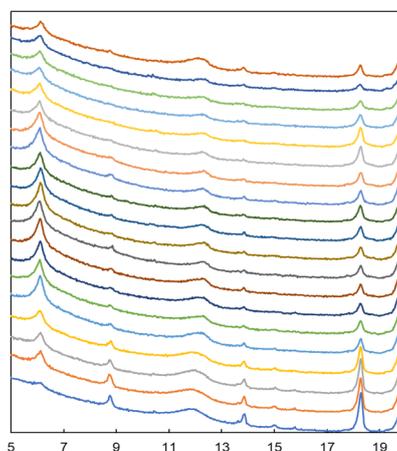


図3. 飯舘村丘陵表土 (粒径 $<32\ \mu\text{m}$ 不定方位試料) のXRD. 1 mの厚さの土壌を深さ方向に20等分し、そのXRDを下から並べたもの

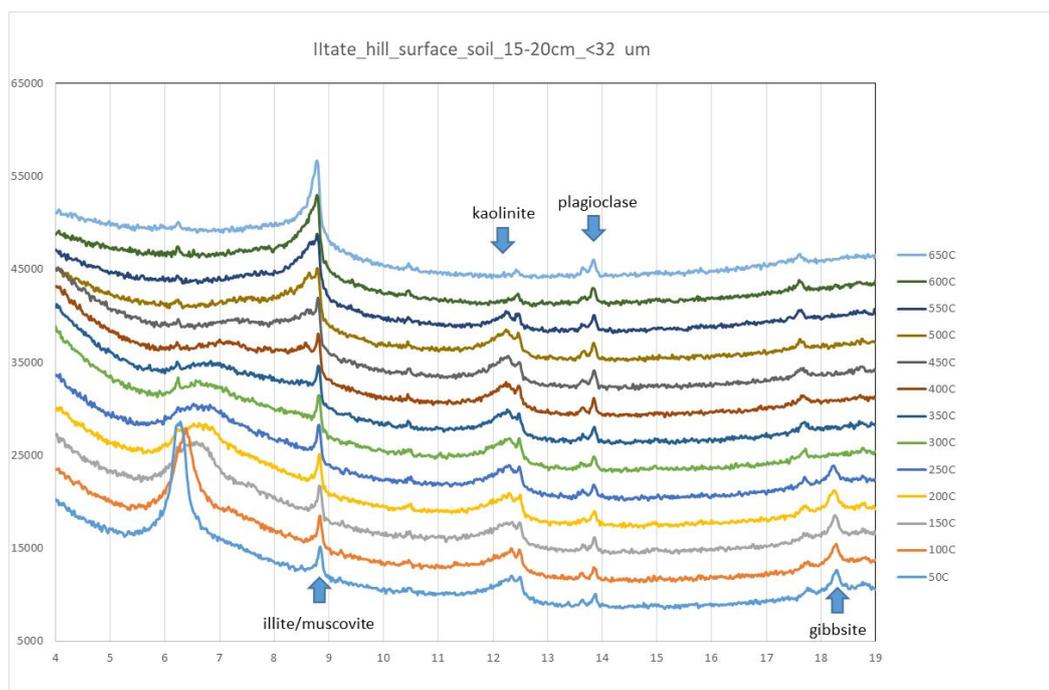


図4. 飯舘村丘陵表土の中央付近深さの土（粒径 $<32\mu\text{m}$ 不定方位試料）からの650°Cまでの昇温XRD：下から50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650°C.

ギブサイトのピークは300°Cで脱水により消滅し、またカオリナイトのピークも650°Cで消滅しており、これらは文献値と一致するので試料はほぼ装置の表示値通りに昇温されていると判断される。ここで着目する約1.4 nm ($2\theta = 6.3^\circ$) のピークは昇温とともにブロードとなり、また高角側にシフトしていき、400°C以上ではほぼ9°付近に収斂していくことがわかる。もしこのピークが通常黒雲母由来のパーミキュライトであれば、300°Cぐらいまでに完全に脱水化して1.0 nm付近に収斂するはずであるが、この鉱物は明らかに完全に脱水化する温度がかなり高い。同様な温度依存性はこの丘陵の近くの水田土壌、またこのプロジェクトでの標準汚染土壌である大熊で採取された表土における1.4 nmのピークでも見られた（水田土壌の $2\theta = 8.5^\circ$ のやや幅広のピークは風化黒雲母と考えられる）。詳細は後述するが、この1.4 nm層はAlの水酸基シート（ギブサイトシート）あるいはそれが不完全に形成されたオリゴマーを層間にもつ、いわゆるhydroxy-interlayered vermiculite (HIV)の可能性が高いと結論づけた。

2) モデル土壌(HIV)の調製

福島県の高いレベルで放射能汚染されている土壌には、粘土鉱物が多く含まれていて、特に高濃度汚染土壌には、上記のようにXRDパターンにおいて1.4 nm近傍の反射を有する粘土鉱物が含まれている。この粘土鉱物は、ヒドロキシア루미늄 (HyA) が含まれるHIVである可能性が考えられる。このHIVへのRCsの吸着サイトを調べるため、三八面体型雲母（フロゴパイト、Ph1）を出発物質として、HyA変質雲母を調製し、HIV様のモデル土壌を調製した。さらにエージング効果を想定した水熱処理後の試料も調製した。

エージング（水熱処理）をした試料のTG-DTA分析を行うと300°C近傍まで際立った重量減少が観測されなかった（図5）。300°C以下での重量減少は層間に存在する Al^{3+} 周りの水和水の脱水であり、300~600°C付近の重量減少はギブサイトシートの脱水に起因する重量減少と考えられ、水熱処理により層間の Al^{3+} がHyAに転換（ギブサイト化）したものと考えられる。即ちこの処理によって長期間のエージングに伴う

粘土鉱物のHyA変質が再現できた。このギブサイト化現象はHRTEM観察像からも確認されている(後述)。楔型空間にあるアルミニウムのギブサイト化は、 Cs^+ との静電的な反発を弱め、ギブサイトの酸素に Cs^+ を引き寄せて吸着状態を安定化させていると考えられる。 Cs^+ 吸着後のエージングによって Cs^+ が層間のどのサイトに安定吸着しているかを ^{133}Cs MAS NMR、 ^{27}Al MAS NMR測定の結果から解析すると、楔型空間のイオン交換サイトとHyA近傍で安定化しているものと推測された。

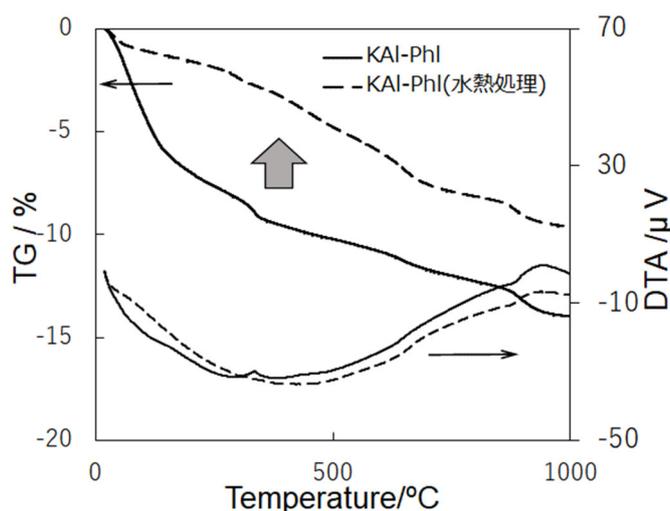


図5. Al^{3+} 置換Ph1の水熱処理前後のTG-DTA曲線

3) モデル汚染土壌における吸着 Cs^+ の安定化

モデル土壌(HIV様風化雲母)に安定同位体 Cs を吸着させて、 ^{133}Cs MAS NMRスペクトルを測定した。ここで2つのピークが観測され、一つは42 ppm近傍に観測された強いピークであり、もう一つは、さらに高磁場側(-50 ppm近傍)に弱いブロードなピークであった。強いピークは層間に吸着した Cs^+ と考えられ、2枚のケイ酸塩シート表面の六員環酸素が9つ配位した状態を示していた。この試料を3Mの $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液で2回繰り返し脱離処理(室温、24時間振とう)をした結果、これらの2つのピークが微弱ながらも残存し、 Cs^+ を非常に強い相互作用で吸着保持されていることが明らかになった。

またこの楔空間を有するモデル土壌に1.5 mMの CsCl 溶液を(固/液比=1/100)で吸着処理をして、水熱容器に180°Cで7日処理(エージング)した。そして、その試料を ^{27}Al MAS NMR測定を実施した。この試料は、層間の6配位Alと新たに5配位Alが現れることが明らかになった。これはHIVに吸着した一部の Cs^+ がHyA近傍に存在し、Alと強い相互作用を誘起しているためと考えられる。また、5配位Alの出現は層間のヒドロキシアルミニウムの構造モデルを構築する上で非常に重要な示唆を与えた。

4) 層間アルミニウムと Cs^+ イオンの安定構造

HIVは雲母の層間イオンの一部がアルミニウム水酸化物で置換された構造であり、HIVへの Cs 吸着の構造モデルを立てやすい。そこでHIVへの Cs 吸着構造の解明するため、構造モデルの構築・構造最適化および分子動力学(MD)計算を行った。

① Al^{3+} -Mnt層間中の Cs^+ イオンの挙動：室温におけるMD計算の結果では、既にモデル構造が明らかになっている(実績のある)粘土鉱物、モンモリロナイトの構造を使用した。 Cs イオンは $\text{Al}^{3+}(\text{6H}_2\text{O})$ イオンに近づいて安定化することは無く、層間で主に四面体シートとの相互作用によって、安定化するように見える(図6:中央の球が Cs イオン。周りには水分子が六配位の Al^{3+} イオンが存在する)。これは水和 Al^{3+} イオンと Cs^+ イオン間に静電的な反発がはたらくためと考えられる。

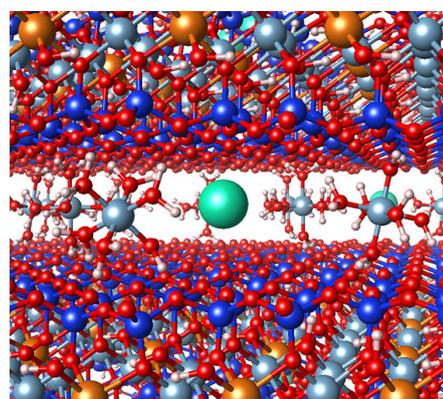


図6. Al^{3+} -Mnt中の Cs^+ のMD計算のスナップショット(VESTA¹¹⁾を使用)。

② HI-talc層間中の Cs^+ イオンの挙動：本計算中で層間のギブサイト層は系全体でほぼ中性である。このよ

うな系の場合、Cs⁺イオンはギブサイトの端面に強く引き付けられ、端面の酸素と結合して安定化するように見える。このことは風化雲母層間でギブサイトのような複水酸化物層があり、その端面が存在するような楔型空間では、Cs⁺が複水酸化物の端面の酸素に強く引き付けられ、安定化するような新しい結合メカニズムを示している(図7)。従来言われているようなCs⁺吸着のエージング効果については、このような複水酸化物端面の水素が脱離することで、よりCs⁺と酸素の間の結合が強くなることが考えられるのかもしれない。

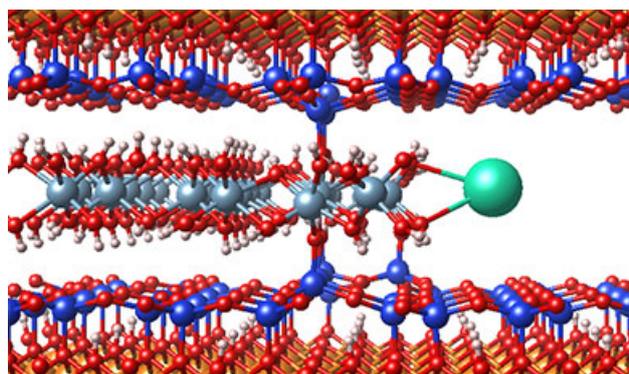


図7. HI-talc中のCs⁺の構造最適化の結果。Cs⁺がギブサイト層の端面に強く引き付けられる。

以上の結果、HyA化することで、粘土鉱物層間にはイオン交換サイト以外のCs⁺の吸着サイトがあると考えられ (Cs⁺吸着HIVのNMR解析からも検証できた)、HIVには粘土シートに挟まれて固定化されているCs⁺とHyAと強い相互作用で固定化されていると考えられる。この結果をさらに発展させ、Ph1層間にHyAオリゴマーを形成させることで、楔型空間を有する構造モデルを構築した(Ⅱ. 成果の詳細参照)。この構造のモデルにおいてCs⁺イオンは、楔型空間の狭域(イオン交換サイト)以外にHyA付近に安定吸着できる可能性のあるサイトが4ヵ所あることが分かった。

(2) 放射性セシウム(RCs)脱離法の確立

2020年の採取した土壌のなかで最も高濃度の汚染土壌であった福島県双葉郡浪江町室原仲沢周辺の表土を除染対象試料とすることにした。この表土を120℃で乾燥後、篩分級した。各分級粉末のXRDパターンを測定したところ、主な成分に石英、輝石の反射が強く、他に微量のアルミナ水和物やカオリンが含まれている。さらに、この土壌には、2θ 6.1° (d値1.4 nm)、8.8° (d値1.0 nm)近傍に弱い反射が確認され、それぞれHIVおよび雲母鉱物の底面反射と考えられる。これら雲母鉱物とアルミナ水和物の成分は、粒径の細かい画分ほど存在比が多くなり、同時に放射線量も高くなることがわかっている。画分F4(0.07~0.16 mm)とF5(< 0.07mm)の放射能濃度をゲルマニウム半導体検出器で計測した結果、¹³⁴Csと¹³⁷Csの合計でF4土壌とF5土壌はそれぞれ、103,400 Bq/kgと186,000 Bq/kgであった。これらの試料で検討した結果を以下に述べる。

これまで酸、アルカリ、有機酸、過酸化水素、およびその複合使用で除染処理を検討してきたが、処理方法に関係なく、高濃度の汚染土壌であるほど除染が難しい。中間報告でも報告したように高濃度の酸(硫酸50%)で80℃、固液比=1:1、1時間で処理をしても73%の除染率に留まる。効果的な処理法の探索が必要であった。除染の困難度合いはHIV成分量にも関連しているため、我々が想定する吸着サイト; 楔形空間のイオン交換サイトとHyA近傍の吸着サイトの両方を選択的に破壊できる方法を考えた。HIV中のHyAは図5に示すように400-500℃以上の加熱で崩壊する。また、イオン交換サイトからのRCsの溶脱にはイオン交換のための陽イオンが必要である。そのため、その両方に効果的に働く、熔融塩接触処理が有効だろうと、種々の熔融塩(LiCl、NaCl、KCl、CsCl、RbCl、CaCl₂、KBr、LiFなど)を汚染土壌と接触させ、洗浄するという方法を採用した。しかし、加熱処理後の水洗浄では、8000 Bq/kg以下にRCsを除去することは困難であった。これは、水処理によって溶出したAl³⁺が再び沈殿し、その際にRCsを固相に戻してしまうことが原因でないかと考えられた。

上記結果を踏まえて加熱処理後の洗浄液に、比較的濃度の低い(0.5~1 M程度)酸水溶液を使用することでこの問題を解決した。また、効率洗浄のためマイクロ波を使用するとより効果的に溶液中にRCsが脱離できた。最も効果的な処方、CaCl₂(処理温度800℃)、或いはLiCl(処理温度650℃)の熔融塩処理後に1Mの硫酸水(マイクロ波800W、1min×3回)で洗浄するプロセスであった。その結果の一部を図8に

示す。最も除染率の高かったものは2,000 Bq/kg以下になった。

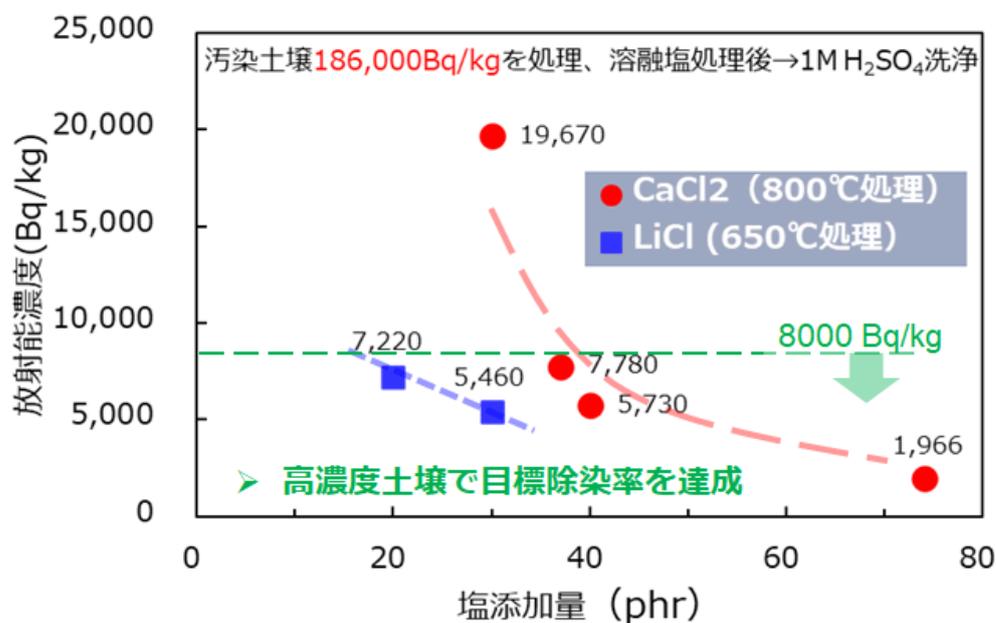


図8 溶融塩法による除染効果: CaCl₂ (800°C)、LiCl (650°C) 処理後、洗浄処理は1M H₂SO₄ でマイクロ波処理3分

(3) 脱離放射性Csの濃縮・安全保管技術

天然MORと合成MORのCs⁺吸着率を見ると、MORの陽イオン交換容量(CEC 133 mg/L以上)より大幅に低い100 mg/LのCs⁺吸着でも完全に吸着し(吸着量: 1.5 mg/g)、MORの最大CECに近い10000 mg/LのCs⁺吸着も、高い吸着率を保持した。図9に10000 mg/LのCs⁺を吸着させた天然MORを100 °C~200 °C(1 M NaOH水溶液, 24h)で水熱処理した後のXRDパターンを示す。100 °C

ではNa-P1型ゼオライトの回折線(a)が、130 °CではNa-P1型ゼオライトとPOLの回折線が見られた(b)。150 °Cと200 °Cでは、POLの回折線のみが見られた((c), (d))。図10に0.5 M NaOH水溶液中で200 °C、24 時間水熱処理後(a)、及び1 M NaOH水溶液中で200°C、6 時間水熱処理後(b)の天然MORのXRDパターンを示す。0.5 M NaOH水溶液中及び6 時間の反応において、1 M NaOH、24 時間(d)と同等のPOLのみの回折線が見られ、短時間、低濃度でのPOL転換が可能になった。

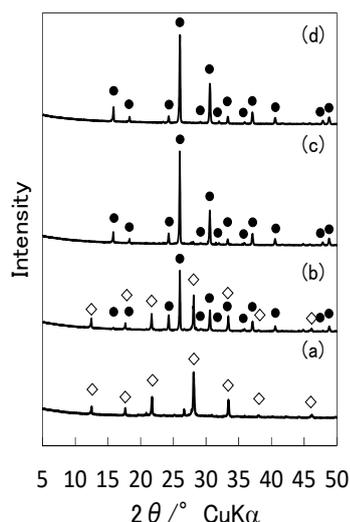


図9. 各温度で水熱処理後の天然MORのXRDパターン (a) 100, (b) 130, (c) 150, (d) 200 °C. ●: POL, ◇: Na-P1型.

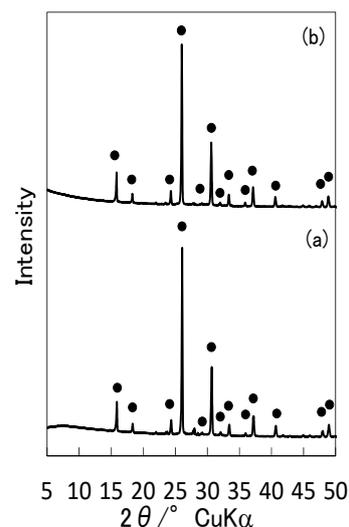


図10. 0.5 M NaOH水溶液中で200 °C、24 時間水熱処理後(a)、及び1 M NaOH水溶液中で200 °C、6 時間水熱処理後(b)の天然MORのXRDパターン ●: POL.

図11にPOL転換した各水熱処理後の天然MORのSEM像を示す。いずれもPOL特有の24面体結晶由来の形態が観察された。またEDX化学分析結果から、Si/Alモル比はPOLと一致する2.0付近を示し、Csのピークが検出された。なお、100 mg/LのCs⁺吸着MOR及び合成MORにおいても、同様なPOL構造と形態が見られ、POL転換が可能なが明らかになった。またPOLへの水熱転換時の保持率は高く（Cs⁺溶出率75.8～96.0%）、得られたPOLからCs⁺が、0.6MNaCl中で24時間接触後においても、ほとんど溶出しないことが明らかになった（Cs⁺溶出率0.09～2.27%）。以上より、従来の報告より低温、短時間低NaOH濃度でMORからPOLへ転換でき、また転換時の保持率が高く、水熱処理後の生成物の溶出率が低いことが明らかになった。

また、(2)の処理で溶出した微量のRCsを回収するにあたっては、他の競合イオンとの競争吸着が予想される。そこで高濃度の競合イオン存在下での回収剤（様々なゼオライト）の選定を実施した。図12に0.6MのNaCl水溶液に含有するCs⁺の吸着性能を調べた結果を示す。合成MORが最も優れたCs⁺吸着性能を示した。また、ゼオライトAやゼオライトXと比較して天然MOR、天然CLI(クリノプチライト)も高水準の吸着性能を示している。これにより処理液からの一次濃集剤にはMOR、CLIが好適であると判断した。

次に実際に汚染土壌から1MのHClを用いて溶脱したRCsの吸着剤としての合成MOR量を変えた回収試験を行った。回収した固体試料の放射能濃度を計測するとMOR回収後の固相は、高い線量を保持しており、陽イオン交換容量の範囲内で、ある程度濃縮できることが明らかになった。回収後の試料からは、MORの構造が確認され、ほとんど質量変化も見られないことから、1M酸溶液中において放射性セシウムを十分に回収できることが分かった。

汚染土壌(20g)から酸抽出した溶液を一次吸着剤として合成MOR(約2.0g)に吸着処理をしたのち、1M NaOH 30 mLと200℃で24時間アルカリ水熱処理を行った。接触後ろ過分離して、固相及び液相の放射能濃度を測定した。また、回収後の固相に関してはXRDとSEM分析を行った。回収後の固相は、POL単相を示し、SEM像から約20 μmのPOL特有の24面体結晶が観察された(図13)。POL中の線量を見るとMOR2.0gから転換されたPOL(0.679g)では、MORと変わらない線量を示し、また、液相線量も低くPOL中に効率よく転換できることが明らかになった。この試験では汚染土壌を約1/40に減容化(同じ比重で換算)することができた。また、別の実験では土壌(F4)から(2)の処理を経て、酸溶液中にRCsを溶脱させた後、MOR一次濃縮、POL変換によって約1/100まで減容化(180万 Bq/kgに濃縮)できたことが確認された。POLのCs許容量に対してこの濃縮POL中のRCs量は約10⁻⁷%と極微量である。従って、さらに大幅な濃縮(減容化)が可能と考えられる。

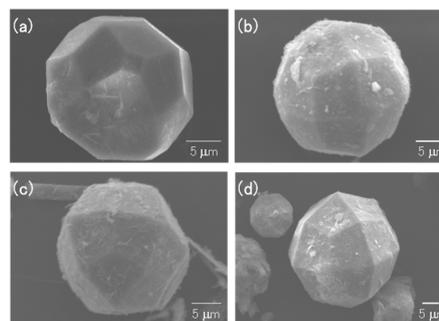


図11. 各水熱処理後の天然MORのSEM像:1 M NaOH, 24 h, (a) 200 °C, (b)150 °C, (c) 0.5 M NaOH, 24 h, 200 °C, (d) 1 M NaOH, 6 h, 200 °C.

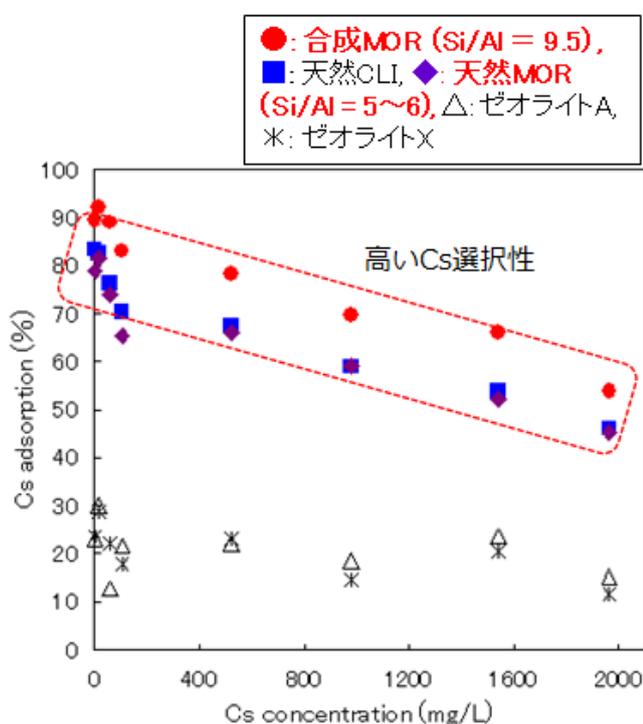


図12. 0.6 M NaCl中の各種ゼオライトのCs⁺吸着率

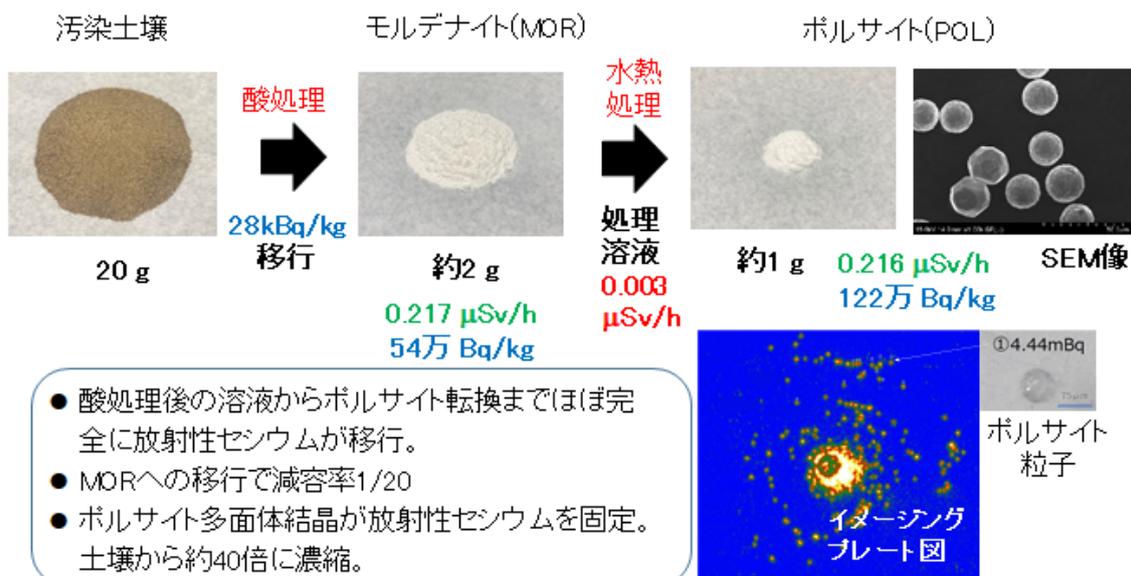


図13. 汚染土壌から放射性セシウムの移行試験：1 MHC1を使用し汚染土壌から溶出した。この試験で汚染土壌中のRCSをほぼPORに移行、封入した。

(4) 処理対策技術の確立

本研究で開発したプロセスをまとめると図14のようになる。このフローに示した行程を踏むことにより、汚染土壌からの脱セシウム化とRCSの濃縮・保管を安全に実施することができる。これらのプロセスで発生する処理物質（浄化物、吸着処理後の酸溶液）をリサイクル材として利用可能か検討した。

再生利用の可能性を検証：処理土壌と酸廃液

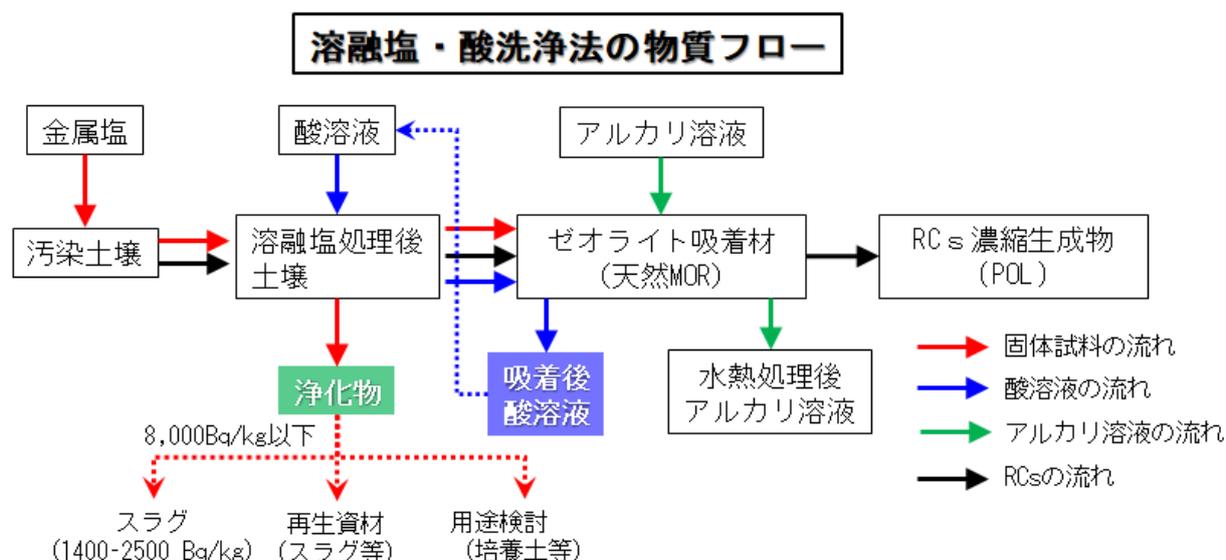


図14. 溶融塩・酸洗浄法の処理フロー：固体試料、処理溶液、RCSの流れ

処理土壌の再利用: (2)の処理後の酸処理後の土壌の性状を調べるため、 CaCl_2 で処理した後に1M HCl, 1M H_2SO_4 で洗浄した土壌のXRD測定により相変化を調べた。溶融 CaCl_2 処理の有無で1M HCl処理後の土壌を比較したが、いずれも元の土壌と大きな変化は確認されなかった。これらの土壌をアルカリ処理するとアナルサイム（一部カンクリナイトが）のピークが出現し、ゼオライト化する（**図15A**）。土壌および処理後の NH_4^+ 吸着試験を行うと(c)溶融塩処理→HCl洗浄で得られた処理土壌はゼオライト化した土壌とほぼ同レベルの NH_4^+ 吸着能を有することが明らかになった（**図15B**）。これは、ゼオライトのような吸着剤ばかりでなく、処理されたままの状態でも培養土応用が期待できる。

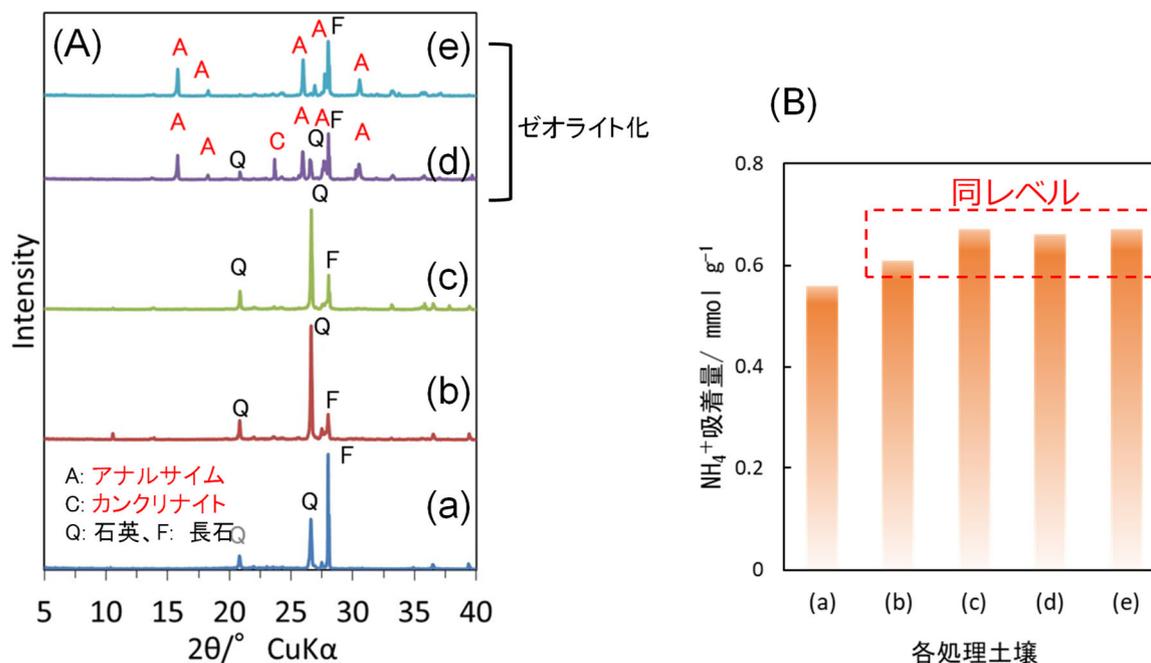


図15. 汚染土壌の各化学処理後のXRDパターン(A)と各試料の NH_4^+ 吸着能(B):
(a) 汚染土壌, (b) 1M HCl処理土壌, (c) 溶融 CaCl_2 処理+1M HCl処理土壌, (d) (a)をアルカリ水熱処理, (e) (c)をアルカリ水熱処理

一方、 H_2SO_4 洗浄の土壌はCa塩と反応し、 CaSO_4 （石膏：G）が出現する（**図16**）。 H_2SO_4 処理は CaSO_4 として固体側に移行するので、溶液中のCa濃度は低下する。処理後の土壌を軽く水洗浄後の洗浄液pHを測定するとpH5弱～6程度であり、肥料試料用途（pH5～7）に適合する。さらには処理前土壌の NH_4^+ 吸着量は、0.56 mmol/gであり、処理後の NH_4^+ 吸着量も0.67 mmol/gとほぼ同等以上なことから、培養土、シリカ、硫酸カルシウム肥料、ゼオライトとして再生利用できると考えられる。

処理モデル土壌に炭酸カルシウムおよびNaClを加えて乳鉢で混合後、ロータリーキルンに入れて加熱処理を行った。セメント焼成の際 SiO_2 に CaCO_3 を加えて890℃で焼成することによりセメントとなる。ただし、このセメントを再生資材に使う場合、100 Bq/kgすることが条

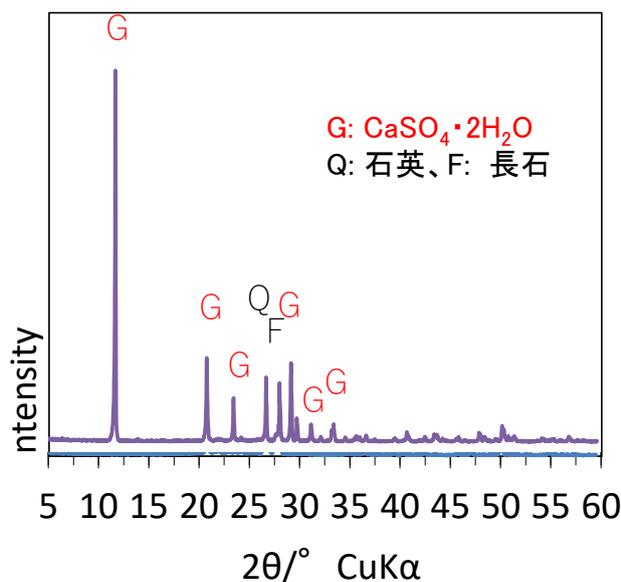


図16. 汚染土壌を CaCl_2 溶融塩処理後、硫酸洗浄した残渣土壌のXRDパターン

件となるため、例えば、希釈混合の様な使用の仕方を検討する必要がある。

処理酸溶の再利用：酸洗浄に使用した酸廃液は、HCl添加(1M)することで、この酸処理工程に再び利用可能である。MORへの吸着過程においても、比較的low濃度であることから土壌からの溶出イオン量が少なくRCs吸着を阻害しないことが確認できた。CaCl₂溶融塩処理後、1 M HCl溶液洗浄液に溶出した元素量をICP-OES分析すると、溶出主要イオンの分析例は、Si: 566、Al: 2587、Fe: 122、Ca: 6457、Mg: 85.8 (ppm)であり、Ca、Alが多い。今回、この再生洗浄液を使用して、処理土壌の洗浄を実施し、MOR吸着→POL合成が確認されている。

(5) マイクロ波照射処理の検討

1) マイクロ波装置の選定と連続処理装置の組み立て

除染処理を効率化するためマイクロ波照射の方法として、モデル土壌にマイクロ波を照射することにより、迅速なセシウム脱離を目指した。マイクロ波の照射には閉鎖系および開放系を適用して、それらの比較評価を行った。実験に用いるマイクロ波照射装置の選定を実施した。選定にあたっては、なるべく低い温度制御、時間制御をおこない、開放系での測定可能なμReactor（四国計測工業）を選定した。さらに、連続マイクロ波照射処理ができるように送液ポンプを導入した装置を独自に組み立てた。

この装置では、約1分でリアクターにポンプ1で送液し、マイクロ波照射条件としては、15°C/minで100°Cまで昇温後、100°Cを10分間保持することができる。照射サンプルは、ポンプ2にて約1分でくみ出し可能である。1サイクル約17分、8時間連続処理を実現することができた。

2) 開放系におけるマイクロ波照射処理(バッチ法)

反応器を開放して、マイクロ波照射実験を行った。Cs⁺吸着状態のVer (6.0 g)に対して0.10 Mおよび1.0 Mの硫酸 (100 ml)を加えたものを、マイクロ波装置を用いて100°Cで加熱しながら10分間攪拌した。Cs⁺吸着状態のVerと各溶液で脱着処理を行った後のVerのXRD測定を実施した。放射能計測の結果、層構造が変化もしくは破壊された後も、Cs⁺は吸着し続ける場所があることが明らかになった。

3) 密閉系におけるマイクロ波照射処理(バッチ法)

容器を密閉にしてマイクロ波照射実験を行った。Cs⁺吸着状態のVer (0.30 g)に対して0.10 M/1.0 Mの硫酸 (5 ml)を加えたものを950Wで30秒間加熱、4回繰り返し処理を行った。Cs⁺吸着状態のVerと各溶液で脱着処理を行った後のVerのXRD測定した結果、解放系実験と同様にピークの消滅や新たなピークの出現がみられた。

4) モデル土壌を用いた連続マイクロ波処理(連続法)

今回製作したマイクロ波連続処理を用いて、モデル土壌に対するセシウム除去実験を行った。開放系容器を使用し、約1分間でポンプにより処理試料くみ出し、1サイクル約17分でマイクロ波処理を行うことが可能となった。8時間連続処理により、28サイクルで2.8L、140 gの土壌を処理できることが分かった。次に、5 g/100 mLを5サイクル連続処理した結果、73%のCsの脱離が実現した。ボールミルで粉碎したモデル土壌では、5 g/100 mL試料に対して5サイクル連続処理を行い、85%のCs脱離が実現できた。

マイクロ波照射処理に対する結果の検討と評価：短時間かつより多くの汚染土壌を高いCs⁺脱離率で浄化できたのは、ボールミル粉碎処理後の汚染土壌を100 °Cの高温条件下において1.0 Mの硫酸で10分間処理した時であった。以上のことから、酸処理の効率化のためにマイクロ波照射を用いた酸処理は効果的であり、加えてボールミルで汚染土壌を紛糾させることでよりCs⁺脱着率を向上させ

ることができることが分かった。

5-2. 環境政策等への貢献

<行政が既に活用した成果>

現在まではまだ該当なし。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本検討課題の成果は、中間処理施設の負担軽減のため試作として、汚染土壌の処理方法とその濃縮・保管技術に新たな選択肢を与えるものです。

- 1) **福島における放射性セシウム (RCs) の実態を明らかにした**：汚染度の高い土壌において HIV 様（楔空間をもつ）風化雲母に RCs が安定吸着していることを調べ、これまで明確でなかった RCs の吸着サイトの微細構造モデルを示した。このモデル構築によって、汚染土壌の処理技術開発への指針や土壌処理政策の理解にも役立つと考える。
- 2) **汚染土壌除染法の確立**：10万Bq/kg超の高汚染土壌を8,000Bq/kg以下にする湿式方式の処理技術を確立した。その方法は、熔融塩処理（CaCl₂では800℃）：RCsがトラップされているHIV層間のHyAの加熱破壊とイオン交換作用）、そして酸洗浄による完全脱離：RCsの固体への再吸着を抑制（マイクロ波が効率的）によって達成された。一方、LiClは高コストではあるが低融点であることから、650℃での処理でよい事、また添加量が少なくても高度な除染が可能である。熔融塩の添加量は、土壌の汚染度合に依存するので、低汚染土壌であれば少量添加でよいこともわかった。洗浄薬剤としての酸水溶液は、環境を考慮して従来の方法より大幅に低い濃度である。従って、土壌破壊による溶出イオン量も抑制され、酸を継ぎ足すことで繰り返し洗浄に使用できることを確認した。
- 3) **RCsの濃縮・固定化技術の確立**：篩で分級した10万Bq/kg超の高濃度土壌から2)の方法で脱離したRCsをポルサイト（POL）内に濃縮し（180万Bq/kg）、高濃度土壌を1/100に減容化できることを示した。POL封入は非溶出性に優れる保管方法である。（実験の安全面を考慮した）今回の試験でPOLに固定化したRCs量は許容量の約10⁻⁷%と極微量であり、実際には大幅な高濃縮化が可能である。この手法は吸着材安定化体（放射能濃度：1600万Bq/kgから1億2000万Bq/kg）としてトレンチ、ピット処分場に適用可能となる。また、焼結体製造や水酸アパタイト被覆体を製造することも可能であり、環境中への飛散防止、溶出防御の面で安全性の高い保管技術となる。
- 4) **技術パッケージ提案**：処理土壌の再利用方法（スラグ以外にもゼオライト化、土壌改質剤、セメント化等）を検討し、可能性と課題を示した。

5-3. 研究目標の達成状況

放射性セシウム（RCs）を固定化している土壌中の粘土鉱物として楔型空間をもつhydroxy-interlayered vermiculite(HIV)様物質が最も可能性が高いと考えた。この楔構造を有するモデル土壌を調製し、Cs⁺の安定化現象を検証した。Cs⁺吸着サイトの構造を詳細に解析した結果を理論計算に展開し、Cs⁺固定化サイトのミクロ構造モデルを構築した。この知見をベースに大量の汚染土壌中に僅かに安定吸着しているRCsを溶脱するため、熔融塩-酸洗浄法を確立した。この方法は高汚染土壌を8,000Bq/kg以下に除染可能であり、エネルギー消費や環境に配慮（薬剤濃度の低減化により繰り返し洗浄できる）した湿式処理方法である（特許出願済）。また、マイクロ波は洗浄処理の時間圧縮に効

果的であることを示した。

本研究課題では、さらに脱離させたRCsを保管する技術にも取り組んだ。本プロセスフローにおいて処理液中のRCsをゼオライトの一種（POL）のケージ内に捕獲安定化及び高濃縮化する技術を開発した。分級後の減容化された高汚染土壌を少なくとも1/100（安全性確保のため濃縮を抑えた）に確実に減容化することができた。このときのRCsの含有量はPOLのCs含有許容量の 10^{-7} %レベルであった。従って、さらなる高濃縮化によって最終処分としてトレンチ処分（ 10^8 Bq/ton）やピット処分（ 10^{14} Bq/ton）まで濃縮すれば、絶大な減容化効果をもたらすと考えられる。加えて、この熔融塩-酸洗浄法→RCs濃縮→POL転換処理の中で、コストを低減するための種々の処方や浄化土壌のリサイクル例などの持続可能な環境技術を開発することができた。

本提案プロセスでは、湿式処理の目標は処理能力 10 t/day、コスト10万円/t以下であったため、スケールアップの連続処理プロセス法の探索を実施した。サブテーマ2では、ロータリーキルン炉による熔融塩加熱処理と連続輸送式マイクロ波処理が本湿式処理において実用可能で有効なプロセスであることを示せた、しかし、経済性の試算とその改善策を十分に明らかにできなかった。一方、サブテーマ1で検討した脱離したRCsを濃縮・固定化するプロセスについては、ポルサイト（POL）のCs高い許容量を活かすことでベンチスケールでも10t/dの処理が十分可能であることを示した。

本研究は、サブテーマ1に3機関、サブテーマ2に2機関で基礎とプロセスの検討で仕分けをして推進した。実汚染土壌からの放射性セシウムの除染方法を確立やリサイクル技術という重要な課題に対しては、厳格に分けることなく、担当者が自由に検討してよいことにした。その結果、思いがけなく成果を得ることができた。

6. 研究成果の発表状況

6-1. 査読付き論文

<件数>

8件

<主な査読付き論文>

- 1) 森田昌敏、山岸皓彦、山下浩、佐藤久子：環境放射能除染学会誌，Vol.7 (No.2) 115-121 (2019)、福島において採取された放射能汚染土壌の物理化学的特性。
- 2) T. Okumura., N. Yamaguchi, and T. Kogure: Chemistry Letters, **48**, 11, 1336-1338 (2019), (IF:1.4) Finding Radiocesium-bearing Microparticles More Minute than Previously Reported, Emitted by the Fukushima Nuclear Accident.
- 3) T. Okumura, N. Yamaguchi, T. Dohi, K. Iijima, and T. Kogure: Scientific Reports, **9**, 3520.1-3520.9 (2019), (IF:4.3) Dissolution behaviour of radiocaesium-bearing microparticles released from the Fukushima nuclear plant.
- 4) T. Okumura, N. Yamaguchi, T. Dohi, K. Iijima, and T. Kogure: Microscopy, **68**, 234-242 (2019), (IF:1.6) Inner structure and inclusions in radiocesium-bearing microparticles emitted in the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident.
- 5) T. Okumura, N. Yamaguchi, and T. Kogure: Chemistry Letters, **49**, 1294-1297 (2020), (IF:1.38) Distinction between Radiocesium (RCs)-bearing Microparticles and RCs-sorbing Minerals Derived from the Fukushima Nuclear Accident Using Acid Treatment.
- 6) T. Okumura, N. Yamaguchi, H. Suga, Y. Takahashi, H. Segawa, and T. Kogure: Scientific Reports. **10**, 1352 (2020), (IF:4.3) Reactor environment during the Fukushima nuclear accident inferred from radiocaesium-bearing microparticles.
- 7) T. Kogure: Clay Minerals, **55**, 3, 203-218 (2020), (IF:1.5) Visualization of clay minerals at the atomic scale.
- 8) K. Tamura, H. Yamashita, T. Kogure, M. Morita, A. Yamagishi, and H. Sato: Clay Science, **25**, 7-11 (2021), Removal of cesium ions from radioactively contaminated soils using microwave treatment.

6-2. 知的財産権

- 1) 田村堅志、山岸皓彦：物質・材料研究機構：「汚染土壌から放射性セシウムを除去する方法」特願2021-142049、令和3年9月1日

6-3. その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	1件
その他誌上発表（査読なし）	4件
口頭発表（学会等）	31件
「国民との科学・技術対話」の実施	5件
マスコミ等への公表・報道等	0件
本研究に関連する受賞	2件

7. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

8. 研究者略歴

研究代表者

田村 堅志

北海道大学大学院理学研究科修了、博士（理学）、現在、国立研究開発法人物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点 機能性粘土材料グループ グループリーダー

研究分担者

1) 佐久間 博

東北大学大学院理学研究科博士課程修了、博士（理学）、現在、国立研究開発法人物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点 機能性粘土材料グループ主幹研究員

2) 端 健二郎

京都大学大学院人間・環境学研究科博士課程修了、博士（理学）、現在、国立研究開発法人物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 固体NMRグループ主幹研究員

3) 小暮 敏博

東京大学大学院理学系研究科博士課程修了、理学博士、現在、理学（系）研究科（研究院）教授

4) 渡邊 雄二郎

法政大学大学院工学研究科博士後期課程修了、博士（工学）、現在、法政大学生命科学部環境応用化学科教授

5) 佐藤 久子

東京大学理学系研究科化学専攻修士課程修了、博士（理学）（北海道大学）、博士（工学）（東京大学）、現在、愛媛大学大学院理工学研究科（理学系）教授

6) 山下 浩

愛媛大学大学院工学研究科修士課程修了、工学博士（九州大学）、現在、愛媛大学大学院理工学研究科（工学系）准教授

7) 森田 昌敏

東京大学大学院工学系研究科博士課程修了、工学博士、現在 特定非営利活動法人環境測定品質管理センター理事長

II. 成果の詳細

II-1 セシウム固定化機構の解明

国立研究開発法人物質・材料研究機構

機能性材料研究拠点 機能性粘土材料グループ 田村 堅志(サブテームリーダー)

機能性材料研究拠点 機能性粘土材料グループ 佐久間 博

先端材料解析研究拠点 強磁場 NMR グループ 端 健二郎

東京大学

理学(系) 研究科(研究院) 小暮 敏博

法政大学

生命科学部 環境応用化学科 渡邊 雄二郎

【要旨】

サブテーム1では次の3つの課題に取り組み、記載されたような成果を得た。**(1) セシウム (Cs^+) 吸着構造の解明**： Cs^+ の強固な選択吸着を説明する仮説としてフレイド・エッジ・サイト (FES) 説があるが、これはあくまで想定されたサイトであり、定量性のある実験結果は得られていない。我々は、FESと同等の楔形空間の吸着サイトを多くもつ風化雲母 (Hydroxy-interlayered vermiculite: HIV) をモデル土壌として調製し、 Cs^+ の吸着-エージング処理による固定化現象を検証した。高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) 観察や強磁場NMR解析などによる Cs^+ を強く選択吸着する楔型空間を特定した。この結果をベースに理論計算モデルを構築し、原子スケールで Cs^+ の安定吸着するサイトのモデルを構築した。**(2) 湿式セシウム除去法の開発**：**(1)**の解析結果から推定される放射性セシウム(RCs)の安定吸着サイトを再現したラボ実験により、様々な化学処方による除染効果を調べた結果、除染率と汚染土壌から溶出されるAlやFeの溶出量に正の相関があることを見出した。RCsを効率的に脱離させる化学処方として、溶融した金属塩化物に接触後、比較的濃度の低い酸水溶液で洗浄する方法を考案した。この組み合わせは従来行われておらず、特に $CaCl_2$ 或いは $LiCl$ を使用すると効率的に8,000Bq/kg以下に除染することができた。**(3) 脱離セシウムの濃縮・固定化法の開発**：酸水溶液中に遊離させたRCsをモルデナイト (MOR) に一旦濃縮吸着させて、アルカリ処理でポルサイト (POL) に変換することでRCsをPOLケージ内に閉じ込めて非溶出化することに成功した。高濃度汚染土壌を1/100に減容化することができた。また、POLの焼結やCa-MORを吸着剤に使用して、水酸アパタイトで被覆したPOL化技術も確立し、非溶出性を強化した安心の保管方法も確立した。

1. 研究開発目的

2011年の福島第一原子力発電所の事故から11年以上が経過して、RCsが強く安定吸着してしまった汚染土壌を減容化するプロセスの考案を目指している。これまでの粘土鉱物への放射性セシウム(RCs)の吸着安定化機構の理解を実験と理論計算によりさらに進め、その知見をフィードバックして汚染土壌から効率的にRCsを取り除く方法を検討する。さらに、脱離したRCsを鉱物構造中に濃縮、封入して安全に保管する技術を開発する。

2. 研究目標

- (1) モデル土壌による再現実験により、粘土鉱物中のセシウム周辺の安定構造の詳細および安定化機構の本質を原子レベルで明らかにする。
- (2) 安定化セシウムを湿式で脱離する処理条件を確立するとともに、脱離後のセシウムを安全に保管する方法としてポルサイト化プロセスを確立する。

3. 研究開発内容

3.1. セシウム吸着構造の解明

3.1.1. 福島土壌の解析

今回主に調べた土壌試料は福島県飯舘村の丘陵地域頂上（37.687N、140.703E）の表土であるが、その他にその近く水田土壌（37.689N、140.719E）、さらに本プロジェクトで除染モデル土壌として用いた大熊町の表土も昇温XRD分析を行なった。昇温XRD分析には、東京大学微細構造解析プラットフォームのXRD装置（Rigaku SmartLab）とそれに装着した昇温アタッチメント（Anton Paar DHS 900）を使用し、X線源はCu管球（40kV/45mA）、単色化はNiフィルター、X線検出器はRigaku D/tX Ultra2を用いた。すべての測定で昇温スピードは10 °C/minとし、測定温度に達した後に温度を一定にして回折パターンを測定した。またTEM観察のために集束イオンビーム装置（FIB、Hitachi FB-2100）を用いて適当な土壌鉱物から薄片試料を作製した。TEM観察（明視野像と電子回折）はJEOL JEM-2010を用いて加速電圧200kVで行なった。また元素マッピングには走査型透過電子顕微鏡（STEM、JEOL JEM2800）を加速電圧200kVで使用し、X線検出はJEOL製のSilicon drift 型検出器（素子面積100 mm²、立体角0.64 sr.）で行なった。

3.1.2. モデル土壌の調製

先行研究には、土壌中で雲母の層間の一部がアルミニウム（Al）水酸化物であるギブサイト（Al(OH)₃）シートに置き換わり、楔型空間が形成された風化雲母（hydroxy-intercalated vermiculite: HIV）が選択的にCs⁺を固定するという報告がある^{1),2)}。このHIVは従来Cs⁺の強固な選択吸着に説明されていたフレイド・エッジ・サイト（FES）と同等と考えられることから、我々はモデル鉱物としてヒドロキシアルミニウム（HyA）を層間にもち“楔型空間”を形成した粘土鉱物（HIV）を調製した。具体的には層間にK⁺をもつ天然金雲母（Phlogopite, K-Phl）を出発物質として2通りの異なる経路で層間にAl³⁺をもつ変質雲母を調製した（**図3.1.2.1**）。第一の方法では、1 gのK-Phlを80°C、pH 2の200 mM AlCl₃溶液（80 mL）中で処理し、層間のK⁺をAl³⁺に置換した試料を調製した（KA1-Phl）。第二の方法では、まず5gのK-Phlを4 Mの60°CのNaCl溶液（1 L）中で5日間処理し、層間のK⁺をNa⁺に完全に置換したNa型Phl（Na-Phl）を作製する。次にこのNa-Phl（4g）

を濃度の異なるAlCl₃溶液（3mM、100 mM、1 M）400 mL中で3時間処理し層間のNa⁺をAl³⁺と交換し、3 mMと100 mM溶液で処理した試料については、さらに100 mMのKCl溶液400 mL処理して、層間にK⁺とAl³⁺を有する試料を調製した（KA1₃-Phl、KA1₁₀₀-Phl）。1 Mの溶液で処理した試料（Al-Phl）は、それ以降の処理は行わなかった。モデル土壌中のHyA化の確認は、XRD、TG、IRの他、HRTEMによって解析した。

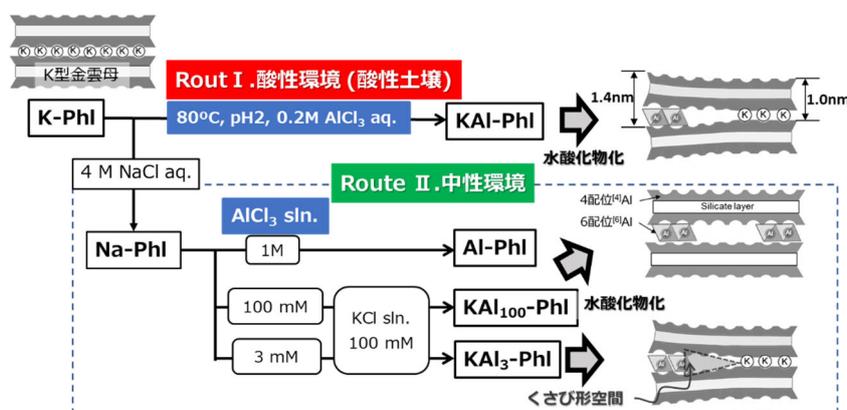


図3.1.2.1. HIVの調製ルート：I. 酸性環境を想定した処理（上）、II. 中性環境を想定した処理（下）の2つのルートで試料を調製する³⁾。Phlの層構造中には4配位のAlが同型置換されており、層間のヒドロキシアルミニウムは主に6配位と考えてよい。

3.1.3. モデル土壌へのCs⁺吸着と安定化（エージング）処理

各モデル土壌をそれぞれ0.3 gを計量し、30 mLのCsCl水溶液（Cs濃度：0.1～2000 ppmの範囲）に投入して室温で転倒回転型攪拌器を用いて24時間振とうした。エージング処理は、Cs⁺吸着試料を純水に浸して密閉圧力容器に入れ、100°C、150°C、180°Cにて様々な時間で処理して調製した。Cs⁺吸着量は上澄み液をICP-MS分析することで見積もった。安定化状態を調べるための脱離試験には、KA1₃-PhlとKA1₁₀₀-Phlに100 ppm Cs溶液で吸着処理をした固体試料（Cs₁₀₀-KA1₃-Phl、Cs₁₀₀-KA1₁₀₀-Phl）、KA1-Phlに200 ppm

Cs溶液で吸着処理をした試料 (Cs₂₀₀-KA1-Ph1)、そしてCs₂₀₀-KA1-Ph1 を150℃で水熱処理した試料 (Cs₂₀₀-KA1-Ph1-150℃) を用いた。脱離処理液に3M Mg(NO₃)₂水溶液を用いて、粉末試料と固液比=1/100で室温、24時間振とうさせた後、遠心分離して溶液中に溶離したCs⁺濃度をICP-MS測定により見積もった。この操作を繰り返し2回実施して、その脱離率から安定化状態を評価した。

3.1.4. セシウム吸着解析

【固体NMR解析】 Cs⁺吸着モデル土壌と脱離処理試料について²⁷Al-及び¹³³Cs-MAS NMR測定を実施して、層間のAl³⁺とCs⁺の吸着状態を調べた。²⁷Al MAS NMRおよび¹³³Cs MAS NMRスペクトルは、室温で18.8 Tの磁場でローター回転速度をいずれも20 kHzで測定した。

【MD計算用構造モデルの構築】 FESを模擬した結晶構造でのCs⁺の吸着挙動のシミュレーションが行われている¹⁾。しかしながら、FESはあくまでも推定された構造モデルであり、現実の結晶における構造を再現しているかどうかは不明である。そこで我々はヒドロキシアリミニウム (HyA) によって形成されるHIVの結晶構造を再現するため、モンモリロナイト (Mnt) のモデルを使い以下の二つの構造モデルを作製した。①層間イオンをすべてAl³⁺(6H₂O)イオンとした構造 (Al³⁺-Mnt)、②粘土層間に端面を持つギブサイト層を挟んだ構造 (HI-clay)。構造モデル②において、層間をHyA層とするため、層間にギブサイト層を持つdonbassite⁴⁾を初期構造とした。Donbassiteの2:1層は2八面体型であるため、2:1層中の八面体サイトをすべてMgで埋めることで、3八面体型とした。①の構造モデルは層電荷0.5 (e⁻/Si₄)、②の構造モデルの層電荷は0.0125 (e⁻/Si₄) である。

【原子間相互作用モデルの検討】 大規模分子シミュレーションにおいて、原子間相互作用を近似するポテンシャルモデルが必要である。世界的に最も使用されている粘土鉱物用のポテンシャルモデルCLAYFF⁵⁾を用いた層状複水酸化物(LDH)の計算では、これまでテストした限り構造が壊れやすく、実験結果を再現するのが難しい。そこで本研究では、②の構造について、ブルーサイトや雲母の計算で使用してきたBMH-exp型のポテンシャルモデル⁶⁾を使用した。①の構造については、最近作製した水和AlイオンのモデルとCLAYFFを組み合わせたモデル⁷⁾で計算を実施した。

3.2. セシウム脱離方法の検討

3.2.1. 福島評価土壌

図3.2.1.1に脱離実験に使用した土壌の採取場所(上)と篩分級試料の代表例(下)を示す。得られた試料を5種類の画分に分級し、汚染レベルを把握するため、それぞれの試料の放射線量を調べた。放射線量は簡易放射線量測定器(HORIBA:PT-1000ラディ)を使用して、一連の標準放射性サンプルを使った検量線から放射能濃度を換算した。即ち測定値 ($x \mu\text{S/h}$) から $y \text{ Bq/kg}$ への換算は、次の式に従って行われた。

$$y = 4.80 \times 10^6 x w^{-1} \quad (1)$$

ここで、 w は土壌サンプルの重量 (g) である⁸⁾。尚、限定された試料については、ウェル型Ge半導体ガンマ線検出器にて放射能濃度を正確に測定した。

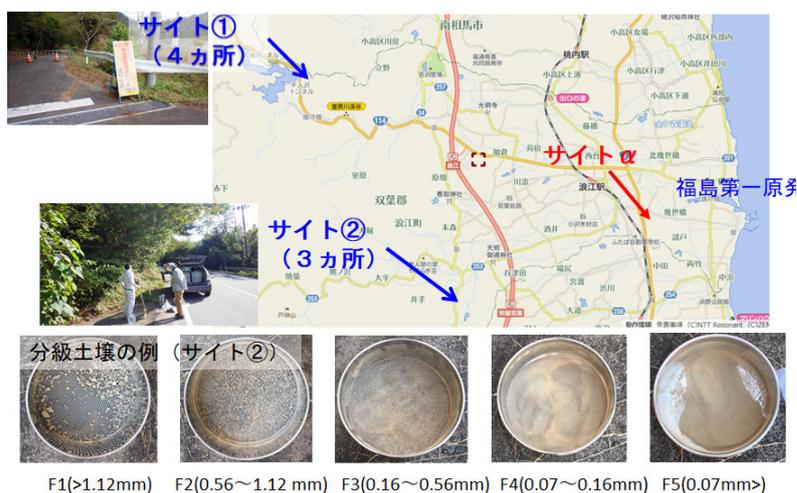


図3.2.1.1. 使用した土壌の採取場所と篩分級の例

3.2.2. 高効率Cs⁺脱離処理の検討：溶融塩－酸洗浄法

RCs脱離をより完全なものにするために、福島の実土壌を用いて溶融塩処理と酸水溶液洗浄を組み合わせた、多段階処理法を検討した。即ち、[第一段階] 汚染土壌を蓋付容器に入れ、アルカリ金属塩あ

るいはアルカリ土類金属塩を10～30質量部加え、加えた金属塩の融点まで加熱し、5時間保持する。[第二段階]加熱処理をした土壌(2g)を0.1～1.8Mの酸水溶液(HCl、HNO₃、H₂SO₄)70mLに投入し、密閉容器に入れて800Wで3分間マイクロ波照射する。使用した塩化物はLiCl、NaCl、KCl、CsCl、RbCl、CaCl₂、KBr、LiFである。その後処理液の上澄み部分を濾過、洗浄して固相の放射線量、組成、結晶構造等を評価した。尚、放射線量測定は放射線量測定器(HORIBA:PT-1000ラディ)による簡易測定でスクリーニングした後、選定された条件での確認評価:ウェル型Ge半導体ガンマ線検出器にて¹³⁴Csおよび¹³⁷Cs分析を実施した。

3.3. 溶脱セシウムの濃縮・安定固定化方法の開発

3.3.1 遊離Cs⁺のモルデナイト(MOR)への吸着とポルサイト(POL)転換の条件探索

脱離溶液中のRCsの吸着材としてCs選択性の高いゼオライトであるモルデナイト(MOR)を用いた。MOR試料として宮城県愛子産の天然MOR粉末(天然 MOR:Si/Alモル比=約5.6)、及びNa⁺型合成MOR粉末(合成MOR:Si/Alモル比=10.0)を用いた。Cs⁺吸着はMOR 10.0gとCs⁺量を100mg/Lと10000mg/Lに調製した塩化セシウム(¹³³Cs)水溶液150mLを縦揺れ振とう器を用いて280rpmで24時間固液接触させることにより行った。接触後の溶液中のCs⁺はICP-MSにより定量した。

次にCs⁺吸着MORをアルカリ水熱処理してポルサイト(POL:CsAlSi₂O₆)へ転換する。はじめにアルカリ濃度、反応温度、及び反応時間を変えてCs⁺吸着MORからのPOL転換を試み、効率的なPOL転換条件を検討した。Cs⁺吸着MOR 1.0gと0.5～2M NaOH水溶液15mLを50mL容量の試料分解容器に封入し、恒温器中にて100℃～200℃で6時間～24時間反応させた。液相中のCs⁺濃度はICP-MSにより定量した。生成物の同定はXRD、SEMとEDXによる形態観察・化学組成分析を行った。また生成物中のCs⁺の溶液安定性を確認するため、生成物0.1gと0.6M NaCl溶液30mLを24時間接触させ、固液分離後の液相中のCs⁺濃度をICP-MSにより定量した。

3.3.2 福島土壌からの放射性セシウムの捕獲(ホット試験)

3.2.3. 溶融塩-酸洗浄法により検討された福島汚染土壌から溶出したRCsをMOR吸着、POL変換して減容化の検証実験を実施した。放射線量測定は放射線量測定器(HORIBA:PT-1000ラディ)を使用した簡易測定によるスクリーニング実験の後、選定された処理条件でウェル型Ge半導体ガンマ線検出器を使用した¹³⁴Csおよび¹³⁷Csの放射線量測定を実施した。最後にPOL転換した試料を焼結体成形および水酸アパタイト被覆するなど安全保管方法の検討を実施した。

4. 結果及び考察

4.1. セシウム固定化機構の解明

4.1.1. 福島土壌中に含まれるRCs安定吸着の粘土鉱物

土壌中の微細な鉱物を定性・定量的に判別するには、粉末X線回折法(XRD)が最も簡便かつ有効な手法である。特に粘土鉱物などの層状珪酸塩鉱物の判定にはよく知られているように、低い回折角(2θ)に現れる層状珪酸塩鉱物の層間距離に対応した底面反射と、より高角側に現れる格子間隔約0.15nm付近に対応した反射(通常060反射と呼ばれる)が用いられる。上述の汚染地域の表土からのXRDパターンには約1.4nmに層状珪酸塩の底面反射がよく見られるが、これはスメクタイトのような幅広なものではなく、また緑泥石のように鋭いものでもないため、これまでは黒雲母の風化で形成されたパーミキュライトと解釈されることが多かった。しかし今回昇温XRDの測定やTEMによる解析によって、この反射を示す土壌鉱物は黒雲母由来のパーミキュライトではなく、イライトのような2八面体型雲母の層間が水和するとともに、その一部は水酸化シートが形成された混合層鉱物であると判断された。

飯館村の丘陵(石切場)で採取した表土の下端から上端までを等間隔に20に分け、各深さからの<32μmの画分のXRD測定を実施した。一般的な層状珪酸塩鉱物の約1.4nm, 1.0nm, 0.7nmのピークが確認でき、また2θ=13.8°付近のピークは斜長石, 2θ=18.3°付近のピークはギブサイトのものと考えられる。またこの表面から土壌の昇温XRDの結果をみるとギブサイトのピークは300℃で脱水により消滅し、また

カオリナイトのピークも650°Cで消滅した。これらは文献値と一致するので試料はほぼ装置の表示値通りに昇温されていると判断される。ここで着目する約1.4 nm ($2\theta = 6.3^\circ$) のピークは昇温とともにブロードとなり、また高角側にシフトしていき、400°C以上ではほぼ9°付近に収斂していくことがわかる。もしこのピークが通常の黒雲母由来のパーミキュライトであれば、300°Cぐらいまでに完全に脱水化して1.0 nm付近に収斂するはずであるが、この鉱物は明らかに完全に脱水化する温度がかなり高い。同様な温度依存性はこの丘陵の近くの水田土壌、またこのプロジェクトでの標準汚染土壌である大熊で採取された表土における1.4 nmのピークでも見られた(図4.1.1.1、水田土壌の $2\theta = 8.5^\circ$ のやや幅広のピークは風化黒雲母と考えられる)。

次にこの試料の060反射の出現位置を図4.1.1.2に示す。ピーク位置が $2\theta = 62^\circ$ を超えるブロードなピークはカオリナイトからのもので、また石英のピークのすぐ近くの高角で 2θ が 60.2° 付近のピークは三八面体の風化黒雲母の060反射に対応する。一方 2θ が $61.5\text{--}62^\circ$ のピークは二八面体型の2:1層状珪酸塩に相当する。飯館村の丘陵の表土はこの位置のピーク成分がかなり強く、同時にこの試料は1.4 nmのピークも強いことから、これらの試料の1.4 nmの反射を起こす鉱物は二八面体型の2:1層状珪酸塩と考えられ、その点でもこれが黒雲母の風化で形成された三八面体型のパーミキュライトとは異なると結論できる。

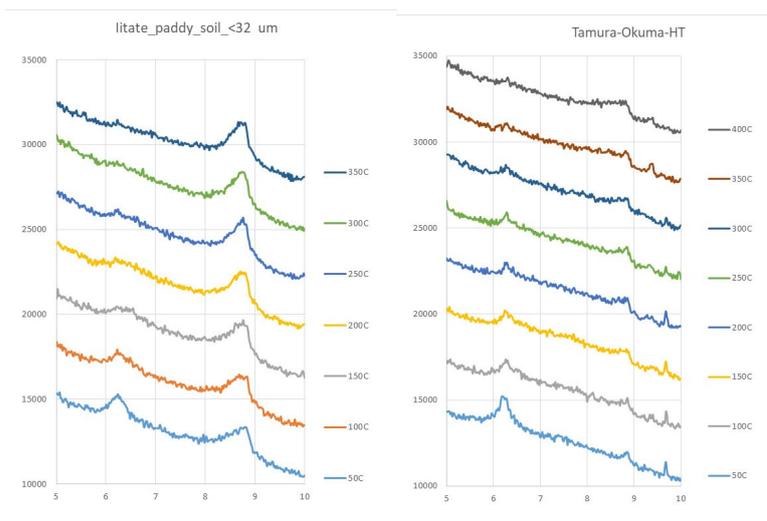


図4.1.1.1. (左) 飯館村丘陵近くの水田土壌と(右)大熊町から採取された土壌の昇温XRD

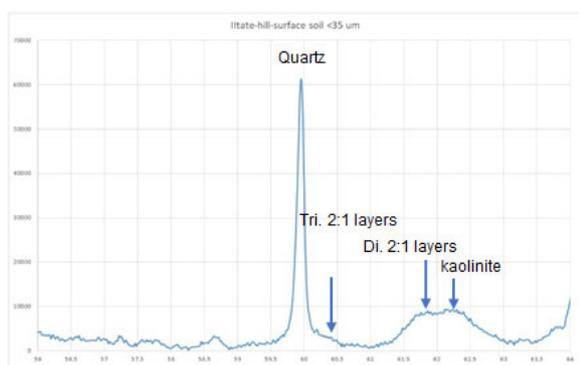


図4.1.1.2. に示した飯館村丘陵から採取した土壌の高角側からのXRD

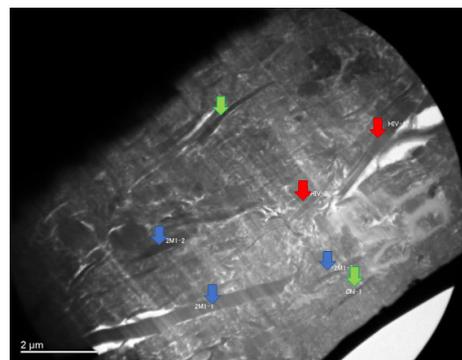


図4.1.1.3. 図3に示した飯館村丘陵から採取した土壌から作製した薄膜試料のTEM明視野像。

次に(5.1 研究成果概要の)図4のXRD測定を行なった土壌試料からFIBで薄膜試料を作製し、TEM/STEMによりそこに含まれる層状珪酸塩鉱物の特定とその構造・組成を明らかにした(図4.1.1.3)。カオリン鉱物やギブサイトなどの微細な粒子に挟まれて板状の層状珪酸塩粒子が確認され、その組成と電子回折パターンより、まずイライト(illite- $2M_1$)と緑泥石が容易に同定できた。組成と電子回折より、青い矢印の層状粒子はイライト、緑の粒子は緑泥石と同定された。一方赤い矢印の粒子は混合層鉱物と考えられる回折パターンを示す。

一方、**図4.1.1.3**において赤い矢印で示した層状の粒子は、**図4.1.1.4**に示すようにほぼ等量のAlとSiを主成分とし、少量のKとFeが含まれることがわかった。通常のイライトでは、AlとSiのピーク強度はAl<Siであり、明らかにその組成が異なっている。またこの粒子からの電子回折パターンを**図4.1.1.5**に示すが、その底面反射に対応する逆格子列は約1.3 nmに対応するスポットが最短にある一方、より高角のスポットは不規則に並んでおり、混合層構造となっていることを示している。ただ格子像観察によるその確認は、試料があまりに電子損傷に弱いため不可能であった。おそらくこの回折パターンはその出現ピーク位置とその強度より約1.4 nmと1.0 nmの層間隔をもつ層の混合層からのものと考えられる。そしてこの1.0 nmの層はおそらく大気中では水和して1.4 nmとなることで（この回折パターンを記録したTEM内では真空のため脱水する）この混合層は通常のXRDでは約1.4 nmの単一のピークを示すと考えられ、この混合層が福島県地方の表土に現れる1.4 nmの正体と判断した。そしてその組成より、真空中で脱水しない1.4 nmの層はAlのヒドロキシアルミニウムシート（ギブサイトシート，HyA）あるいはそれが不完全に形成されたオリゴマーを層間にもつ、いわゆるhydroxyl-interlayered vermiculite (HIV)の可能性が高い。またその組成分析にはKもそれなりに検出されることより、通常のイライト層も含まれる可能性があり、これよりその起源は、ギブサイトが形成されるような酸性土壌中で風成塵由来のイライトから層間のK⁺が溶出するとともにAl³⁺の水和層あるいは水酸基シート（HyA）が層間に形成されたと推察される。

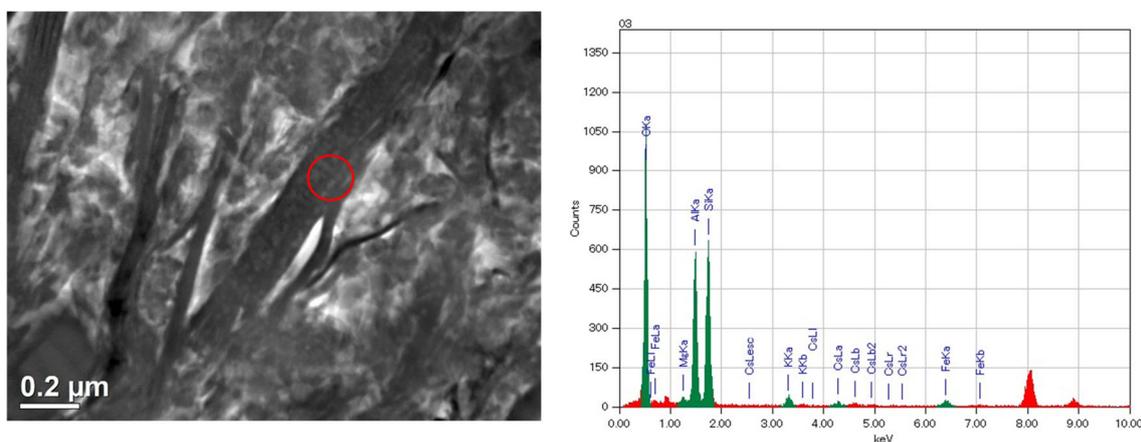


図4.1.1.4. **図4.1.1.3**で赤い矢印で示したものと同様の粒子とそこからEDSスペクトル：尚8 keV付近のピーク（CuKα）は試料を乗せたメッシュからのものである。またこの試料は2000 ppmのCsCl溶液に含浸させており、弱いCsのピークが検出されている。

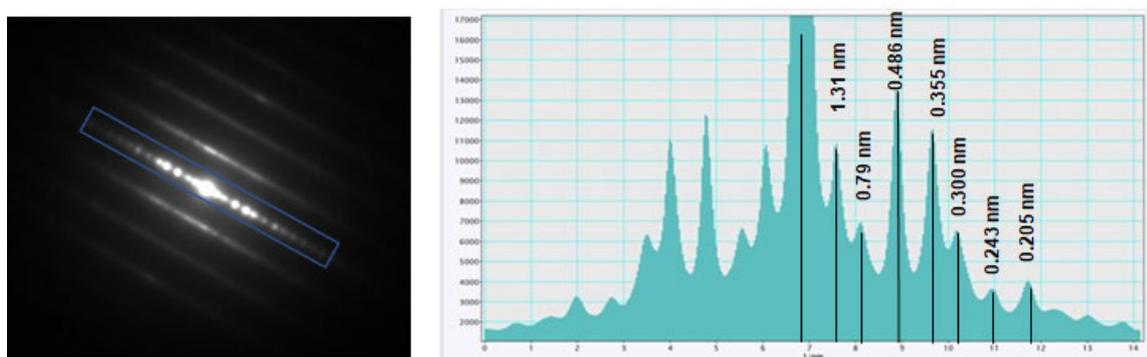


図4.1.1.5. **図4.1.1.4**の粒子の赤い領域からの制限視野電子回折パターン（上）とその基底反射（青い四角で囲った部分）の強度プロファイル（下）。各スポットに対応する格子面間隔を示した。

4.1.2. モデル土壌の構造評価

Al³⁺処理をした雲母試料: KAl-Phl, KAl₃-Phl, KAl₁₀₀-Phl, Al-Phlについて、化学組成分析およびXRD、²⁷Al MAS NMR、TG-DTA、およびHRTEMなどにより解析した。K-Phl、KAl-Phl、KAl₃-Phl、KAl₁₀₀-Phl、Al-PhlのXRDパターンを**図4.1.2.1**に示す。K⁺を層間にもつK-Phlの底面間隔は1.0 nmであるのに対してAl-Phlは1.4 nmに変化する。その他の試料は鋭い1.4 nmと1.0 nmピークと間に幅広いピークが観察された。この幅広いピークは1.0 nm層と1.4 nm層の混合層構造の存在を示しており、“楔形空間”の形成を示唆している。1.4 nm層構造をもつAl型雲母の構造は(1)層間に水和したAl³⁺を有する場合(パーミキュライト型)と(2)層間にギブサイトシート(HyA)を有する場合(緑泥石型)の大きく二つに分けられる。

次に²⁷Al MAS NMR測定の結果を**図4.1.2.2**に示す。層間のAl³⁺は酸素配位数が異なる場合があるため(例えば、4配位四面体構造^[4]Alと6配位八面体構造^[6]Alなど)、NaPhl、KAl₃-Phl及びKAl₁₀₀-Phlの試料で比較した。NaPhlではケイ酸塩四面体シート中の4配位^[4]Al(67ppm)の強いピークが観測され、6配位Al^[6]Alは観測されなかった。それに対してKAl₃-Phl及びKAl₁₀₀-Phlでは、Al³⁺処理濃度の増加に伴って2.5ppm付近の6配位の^[6]Alピークが徐々に強くなった(**図4.1.2.2(a)**)。このピークはNa-Phlでは観測されず、KAl₃-Phl及びKAl₁₀₀-Phlの層間のAlは6個配位であり、それがピラー化すると考えられる(**図4.1.2.2(b)**)。次にこの層間のAl³⁺がHyA化しているか、TG-DTAとHRTEMで確認した。

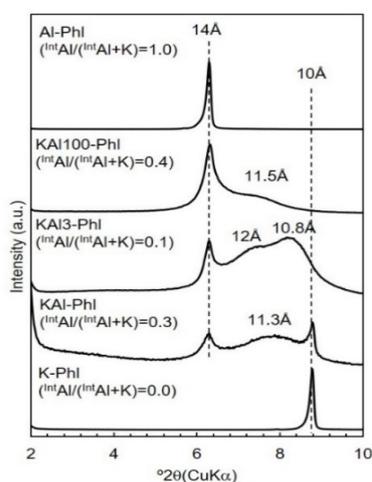


図4.1.2.1. 各試料の粉末XRDパターンと層間に存在するAlとKの量比 (Al^{Int}/(Al^{Int}+K))

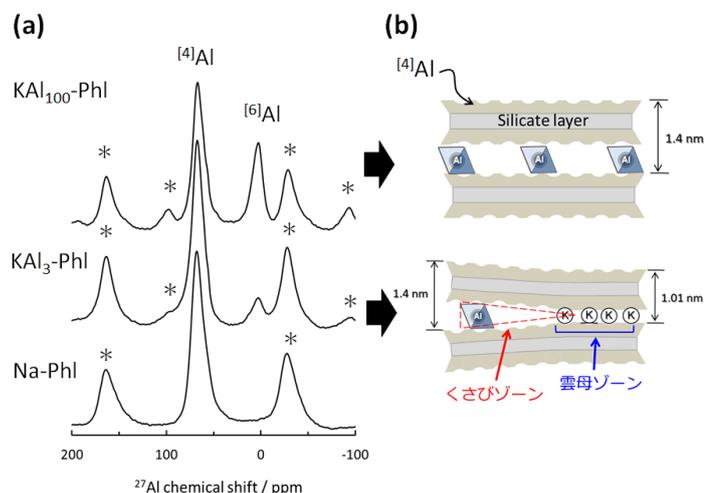


図4.1.2.2. (a) K Al₃-Phl、KAl₁₀₀-PhlおよびNa-Phlの²⁷Al-MAS NMRスペクトル、(b) 試料の層間モデル

Al-Phlの脱水過程を明らかにするため、TG-DTA分析を行った結果、大きく分けて300℃以下、500から800℃、800から1000℃の3段階の重量減少が見られた。この中で800から1000℃での重量減少は層間構造とは関係ない2:1層の脱水酸化に伴う変化である。その結果、300℃以下での重量減少はパーミキュライト型の層間に存在する水和したAl³⁺の脱水に起因し、500から800℃間の重量減少は緑泥石型の層間のHyAシートの脱水酸化と関係することが明らかになった。

次にHRTEMによりパーミキュライト型と緑泥石型の層間がどのように混合しているのかを調べた。HRTEM像ではパーミキュライト型の水和化層は試料作製中あるいは真空中で脱水したため1.0 nmの層間隔をもつように見えたが、HyAシートを持つ緑泥石型の層は1.4nmの層間隔を保つ。**図4.1.2.3**の左下の部分では2層ずつの間隔が左から

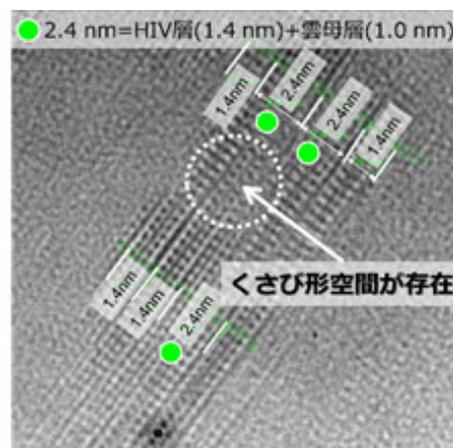


図4.1.2.3 KAl-Phlの高分解能TEM像 : くさび形空間が観測できる

2.8 nm (1.4 nm+1.4 nm)、2.4 nm (1.0 nm+1.4 nm) になるのに対して、同一層の右上の部分では2層ずつの間隔が2.4 nm (1.4 nm+1.0 nm)、2.4 nm (1.0 nm+1.4 nm) となっており、この部分では同一層内で層間隔に変化がみられた。これはバーミキュライト型の層間と緑泥石型の層間は同一層間で混合することを示している。

4.1.3. モデル汚染土壌における吸着Cs⁺の安定化

(1) NMR解析による“楔構造”のCs⁺安定化評価

KAl₃-PhlとKAl₁₀₀-Phlに7.5 mMのCsCl水溶液（固液比1/100）で吸着処理をした後、3MのMg(NO₃)₂水溶液による脱離処理を繰り返し2回実施した。KAl₁₀₀-Phlは、1回目の処理で吸着Csの58%、2回目の処理でさらに試料の23%（計81%）の吸着Csが脱離する。一方、KAl₃-Phlでは1回目の処理で吸着Csの27%、2回目の処理でさらに試料の17%（計44%）の吸着Csが脱離した。

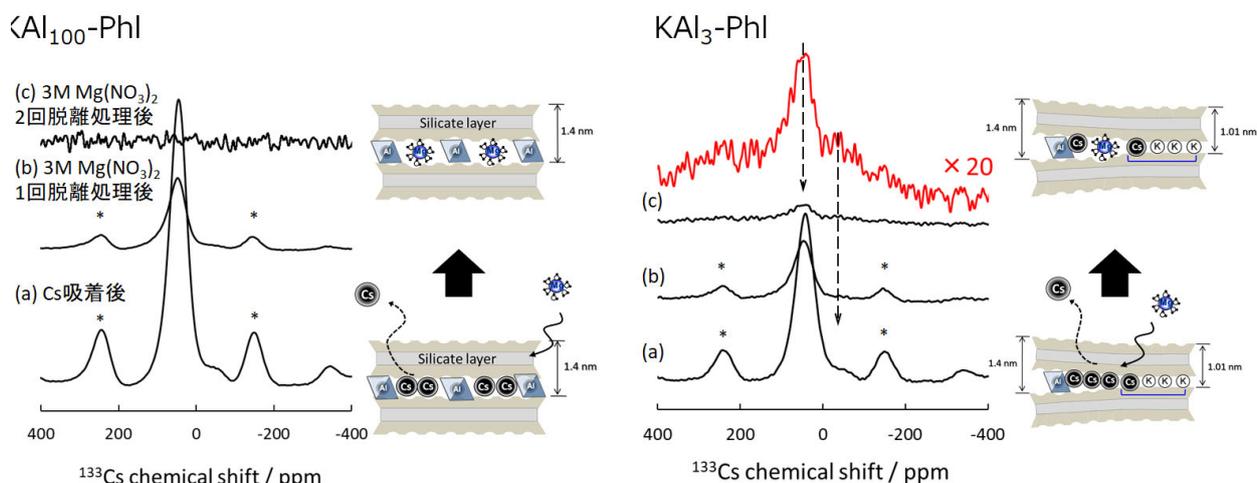


図4.1.3.1. Cs吸着KAl₃-Phl（右）とCs吸着KAl₁₀₀-Phl（左）の¹³³Cs MAS NMRスペクトル：（a）Cs吸着後の試料，（b）3M Mg(NO₃)₂溶液による脱離処理（1回目）試料，（c）3M Mg(NO₃)₂溶液による脱離処理（2回目）試料，*はスピニングサイドバンド，挿入図はMg²⁺イオンによるCs⁺脱離のイメージ図。

これらの試料の¹³³Cs MAS NMRスペクトルを**図4.1.3.1**に示す。42 ppm近傍に観測された強いピークは層間に吸着したCs⁺を示しており、2枚のケイ酸塩シート表面の六員環酸素が9つ配位した状態を示している⁹⁾。また、このピークの高磁場側（-50 ppm近傍）に弱いブロードなピークも観測されている。2回のMg(NO₃)₂水溶液による脱離処理後と比較すると、KAl₁₀₀PhlではCsのピークは完全に消失（左）する。一方、KAl₃Phlでは2つのピークが僅かながらも残存した（右）。このことは、楔空間がCs⁺を安定吸着する一つの要因になっていると考えられ、一つは、楔の狭まった側の珪酸塩シート六員環酸素にCs⁺が挟まったサイトが考えられる。

次に楔空間を有するKAl-Phlに1.5 mMのCsCl溶液を（固/液比=1/100）で吸着処理をした試料のCs⁺吸着安定化を促進するため、水熱容器に180℃で7日処理（エージング）して、²⁷Al-NMR測定を実施した。**図4.1.3.2**に3QMASスペクトル解析の結果を示す。

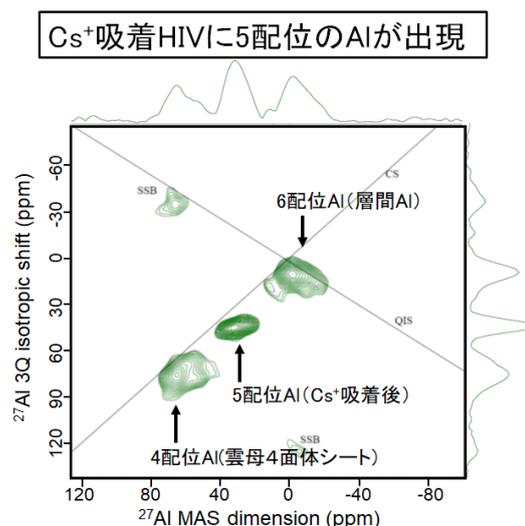


図4.1.3.2. エージング処理後のCs⁺吸着HIVの3QMASスペクトル

Cs⁺吸着した試料はPh1層4面体シートの4配位Al、層間で観測された6配位Al、そして新たに5配位Alが現れることが明らかになった。これはHIVに吸着した一部のCs⁺がHyAシート近傍に存在し、Alと強い相互作用を誘起していると考えられる。5配位Alの出現は層間のHyAシートの構造モデルの構築に重要な情報となった。以上のNMR解析の結果はMD計算に用いる原子間相互作用モデルの構築に有用なデータとなった。

(2) HIV結晶モデル構築

Cs⁺が強く吸着するサイトは、調製したHIV試料で¹³³Cs-NMR、²⁷Al-NMRによるスペクトル解析から詳細に調べる。化学組成は層間をAlに置換した金雲母 (phlogopite) でCsの吸着実験の結果があるものを使用した。単純化のため、Feを除いた金雲母を想定し、すべての層間のAl³⁺をCs⁺に交換したとして、組成(K_{0.55}Cs_{0.15}(HyA)_{0.10})(Mg₃)(Al_{0.7}Si_{3.3})O₁₀(OH₂)とした。原子間相互作用を関数で近似した力場を用いて、原子間相互作用 (BMH-exp型) を用い、HyA層についてはパラメータを独自に調整 (ギブサイトで構造の再現性を確認) してMD計算 (MXDTRICL) を実施した。平衡状態の構造を **図4.1.3.3** に示す。現段階でヒドロキシアリミニウム近傍に以下の4つのCs安定吸着サイトの候補が見いだされた。楔の狭くなった空間と同様にCs⁺が安定化する吸着サイトとして初めてその構造的特徴を浮き彫りにできた。

- ① 4つの酸素に囲まれた広いエッジサイト
- ② 3つの酸素に囲まれた狭いエッジサイト
- ③ ケイ酸塩シート六員環に入りながら、HyAのエッジにも半分以上入るFES様サイト
- ④ HyAとphlogopiteに挟まれたサイト

本計算結果は、ポテンシャルモデルや構造モデルに改善の余地があるものの、層間距離のみが変化したようなFESモデルで説明しにくいエージング効果を説明可能なモデルと考えられる。今後、モデルの最適化とMD計算を実施し実験結果と比較して、これらのモデルの妥当性を検証する予定である。

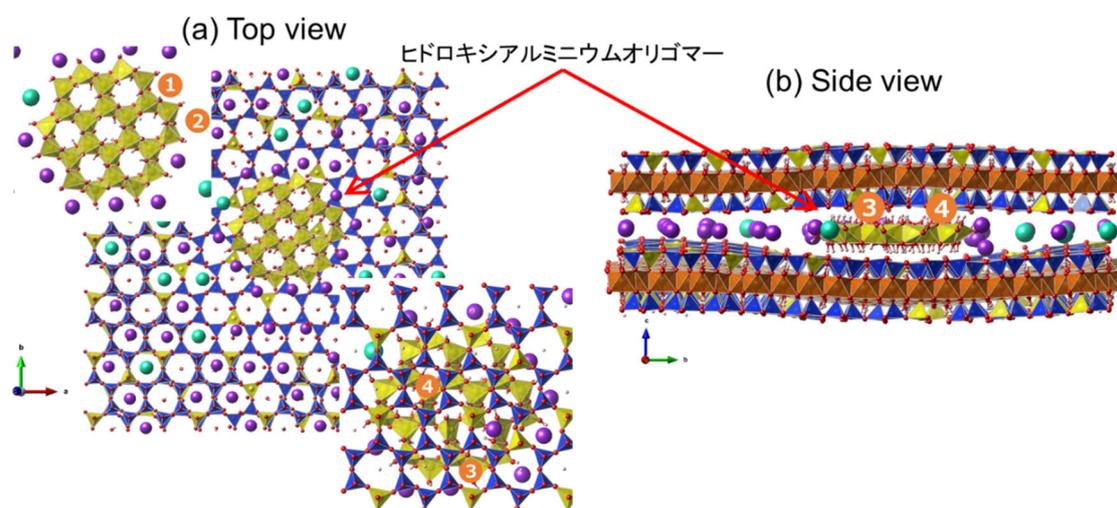


図4.1.3.3. HIV結晶モデルとヒドロキシアリミニウム (HyA) 近傍のCs⁺吸着サイトの候補: (a)粘土シート上方からの図、(b)層断面方向から見た図、そしてCs⁺吸着サイトとして①と②はHyAのエッジサイト、③はHyAと粘土シートに挟まれたサイトである。

4.2. 汚染土壌からのRCs脱離法の検討

4.2.1. 汚染土壌の評価

福島県で採取した表土を120℃で乾燥後、篩分級した。分級した画分の組成ICP-OESにより組成分析を行った (サイト②の結果を表4.2.1.1に示す)。今回採取した土壌はいずれも粒径が細くなるほどAl, Fe, Caが増える傾向がある。サイト②の分級試料のXRDパターンを **図4.2.1.1** に示す。石英、輝石の反射

が強く、他に微量のアルミナ水和物やカオリンが含まれている。さらに、この土壤には、 2θ 6.1° (d 値1.4 nm), 8.8° (d 値 1.0 nm) 近傍にかすかな反射が確認できる。1.0 nm, 1.4 nmの反射は、それぞれ雲母鉱物とその風化物の底面反射と考えられ、HIVである可能性が高い。これら雲母鉱物とアルミナ水和物の成分は、粒径の細かい画分ほど存在比が多くなり、簡易測定による放射線量も増加する傾向が確認された。そこでサイト②の試料の画分F4 (0.07~0.16mm)、F5 (<0.07) を除染対象試料とし、Ge半導体ガンマ線検出器による ^{134}Cs および ^{137}Cs 分析した結果、F4 : 3,400Bq/kg (^{134}Cs), 100,000Bq/kg (^{137}Cs)、および F5 : 6,300Bq/kg (^{134}Cs), 180,000Bq/kg (^{137}Cs)であった。

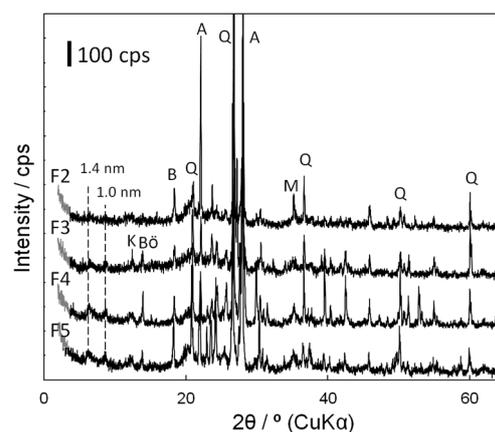


図 4.2.1.1. 汚染土壤(画分別)のXRDパターン
K : kaolin, B: beohmite, B: bayerite, Q: quartz, A: albite, M: magnetite

表 4.2.1.1. 土壤試料画分毎の化学組成 (四ほう酸リチウムで融解, ICP-OES分析)

Fraction	Si	Al	Fe	Mg	Ca	K	Na	Ti	Mn	P
No	mm	mass%								
F2	0.56~1.12	34.70	5.55	0.90	0.10	0.49	3.35	1.63	0.06	0.03
F3	0.16~0.56	24.40	6.50	1.89	0.24	0.81	2.25	1.63	0.17	0.07
F4	0.07~0.16	24.20	8.02	2.67	0.41	1.14	1.57	2.07	0.23	0.08
F5	<0.07	19.90	8.82	2.73	0.36	1.11	1.21	1.78	0.24	0.09

4.2.2. 多段処理法によるRCs脱離：溶融塩-酸酸洗浄法

サブテーマ2の結果でも、汚染度の高い福島土壤は高濃度の硫酸処理をすると約60~70%程度の脱RCsが達成され、その際に酸水溶液中に溶出するイオン種としてはAlやFeであることが明らかになった。種々の処理方法を検討する中で酸処理に有機酸、過酸化水素、溶融塩などの併用が放射性セシウムの脱離に効果的であるという結果も得られた。福島の実砂土には明らかに層間にHyAをもつHIVが含まれている場合が多いこともわかった。そこで我々の想定する吸着サイト(HyAで形成される楔空間にはまり込んでいる)からRCsの脱離を効率化させる方法(可能な限り薬剤濃度は低く)として、溶融塩処理と酸処理を併用法が有望と考えた。我々が想定する吸着サイト；楔形空間のイオン交換サイトとHyA近傍の吸着サイトの両方を選択的に破壊できる方法を考えた。加熱は、塩化物を溶融させる効果とHyAが400-500°C以上で崩壊する効果を狙った。イオン交換サイトにあるRCsはイオン交換のための陽イオンが必要と考え、アルカリ金属塩、アルカリ土類塩を選択した。しかし、加熱処理後の水洗浄では、8000Bq/kg以下にRCsを除去することは困難であったので、比較的濃度の低い(0.5~1M程度)酸水溶液で洗浄することにした。これによって、RCsを液相に溶解させたまま固液分離できると考えた。また、効率洗浄のためマイクロ波を使用するとより効果的に溶液中にRCsが脱離できた。後述の表4.3.7. にアルカリおよびアルカリ土類金属塩化物の融点と沸点を示している。

今回、NaCl、KCl、CsCl、RbCl、CaCl₂これにLiCl(融点:605°C)、KBr(融点:734°C)などの検討を実施した。湿式処理プロセスを図4.2.2.1に示す。代表的な手順は以下の通りである。まず処理工程の加熱温度の影響を調べるため、サイト②F4の汚染土壤(2.0g)とNaCl(0.5g)、KCl(0.5g)、CsCl(0.5g)を混合し(すなわち25質量部)、アルミナるつぽに入れて蓋をしないで600, 700, 800, 900°Cで5時間加熱処理を実施した。

その後、試料をマイクロ波処理用テフロン容器に移し替え、10%硫酸水溶液 (1.8M) 50mLを加えて800Wのマイクロ波を1分×3回照射処理を施した。固液分離後、乾燥して、再び簡易放射線量を計量した。処理前後の計測値から除染率を求めた。また、閉蓋するつばによる実験も試みた。

図4.2.2.2にNaCl, KCl, CsClを用いた処理の放射能除去率と加熱温度の関係を示す。工程Iは容器を開蓋して実施した。NaCl処理は800℃と900℃処理で80%以上、KCl処理は700℃処理で80%以上、800℃、900℃で95%以上 (ほぼ100%) の除去率 (簡易測定によるものであり精度は低い) を達成した。工程I (加熱工程) の加熱温度が、例えばNaClの融点 (800℃) 未満の温度では、工程Iで放射性セシウムはほとんど除去されず、NaClの融点以上の温度で処理した後に、工程II (酸洗浄工程) を実施することにより、95%以上 (ほぼ100%) の放射能除去率を示した。一方、CsCl処理では700℃、800℃処理で80%以上の除去率になったが、900℃では68%にとどまった。

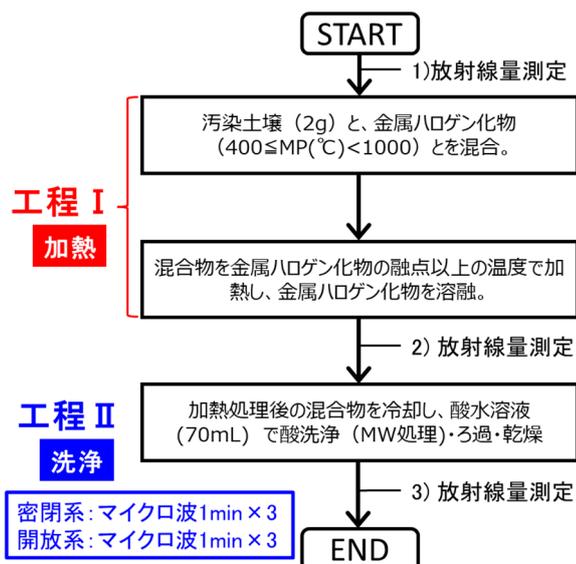


図4.2.2.1. 溶融塩-酸洗浄法実験フロー

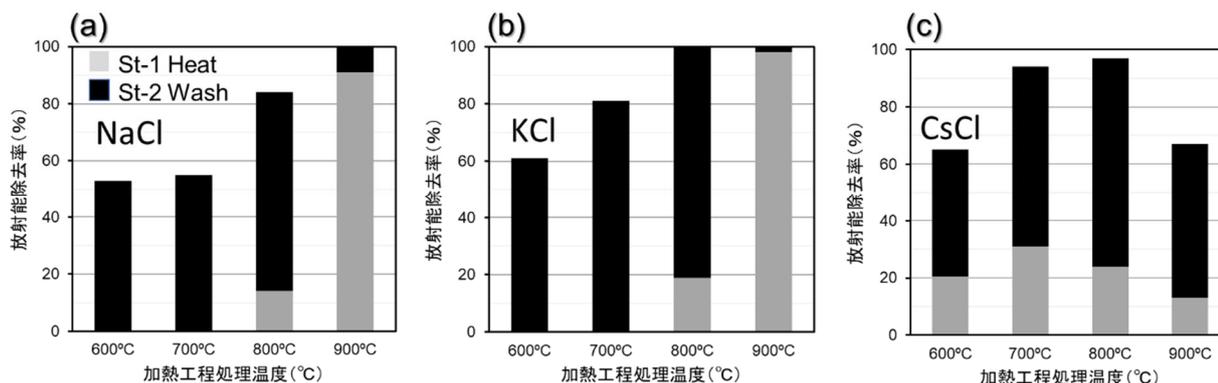


図4.2.2.2. 各種溶融塩-酸処理による汚染土壌の除染効果:加熱温度依存性, (a)NaCl, (b)KCl, (c)CsCl

図4.2.2.3にKClを25質量部添加して800℃で5時間処理した後、各種酸水溶液 (0.1, 0.5, 1.0 M) でマイクロ波処理 (1 min × 3) した時の除染率を示す。酸水溶液の濃度を調製することにより、除染率は大きく変化することがわかる。水洗浄では十分な除染効果を得ることはできない。特に1M H₂SO₄による処理が高い除去率が達成されており、酸洗浄の条件選定の重要性が示唆される。

融点が600~1000℃未満の範囲を満たす金属ハロゲン化物を含有する処理剤が放射性セシウムの除去する方法は、放射性セシウム除去において、Na, K, Rb, Ca, Liの塩化物、臭化物、フッ化物が有効であることが確認された。次に、正確な除染効果を確認するため、上記結果に基づいてサイト②F5の汚染土壌を除染処理を施し、Ge半導体ガンマ線検出器による¹³⁴Csおよび¹³⁷Cs分析を実施した。結果を表.4.2.2.1に示す。サイト②Fの高汚染土壌については、LiClの場合、20質量部以上添加して650℃加熱、1M H₂SO₄処理 (マイクロ波1 min×3回)、CaCl₂の場合、37質量部添加して650℃加熱、1M H₂SO₄処理 (マイクロ波1 min×3回) で目標達成できることが示された。特に除染処理後の放射能濃度を2,000 Bq/kg以下を達成しており、これは1300℃の焼成プロセスに匹敵する除染効率であると考えられる。今回は効率化を考慮した工程で実施しており、さらに酸洗浄条件を精査すればこれ以上の除染効果を見込めるものと考えている。

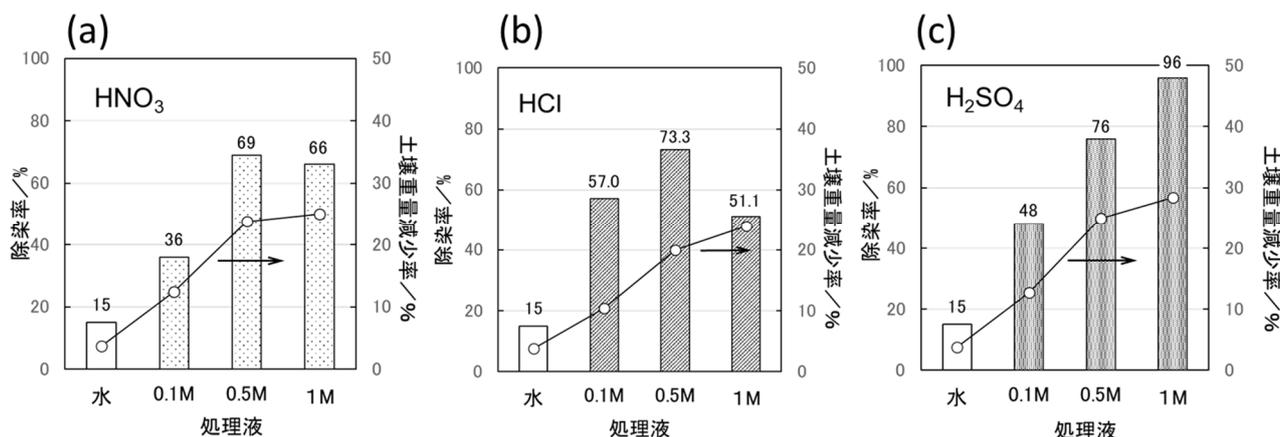


図 4.2.2.4. KCl 処理時の洗浄酸の種類と濃度 (0.1, 0.5, 1M) の影響 : (a)HNO₃, (b)HCl, および (c)H₂SO₄ (*簡易放射線量測定器による簡易測定による)

表. 4.2.2.1. 溶融塩-酸洗浄法によるサイト②F5土壌の処理結果

汚染土壌-2	処方 #	塩化物/添加量(phr)	①加熱温度 ℃	②酸洗浄 1min×3	¹³⁴ Cs Bq/kg	¹³⁷ Cs Bq/kg	Total Bq/kg	除染率 %	
186,300 Bq/kg (F5 70~150μm)	#1	KCl	20	800	1M H ₂ SO ₄	1,800	43,000	44,800	76.0
	#2		30	800	1M H ₂ SO ₄	2,000	55,000	57,000	69.4
	#3	LiCl	20	650	1M H ₂ SO ₄	220	7,000	7,220	96.1
	#4		30	650	1M H ₂ SO ₄	160	5,300	5,460	97.1
	#5		42	650	1M H ₂ SO ₄	200	5,500	5,700	96.9
	#6		57	650	1M H ₂ SO ₄	150	4,000	4,150	97.8
	#7	CaCl ₂	57	650	0.5M H ₂ SO ₄	250	7,400	7,650	95.9
	#8		30	800	1M H ₂ SO ₄	670	19,670	19,670	89.4
	#9		37	800	1M H ₂ SO ₄	280	7,780	7,780	95.8
	#10		40	800	1M H ₂ SO ₄	180	5,780	5,780	96.9
	#11		75	800	1M H ₂ SO ₄	66	1,966	1,966	98.9
	#12		111	800	1M H ₂ SO ₄	140	3,740	3,740	98.0
	#13	111	800	0.5M H ₂ SO ₄	130	3,830	3,830	97.9	

4.3. 福島土壌からの放射性セシウム (RCs) の捕獲

次に福島汚染土壌から酸処理により溶脱したRCsをMORにより回収し、POL転換する一連のプロセスを検討した。

4.3.1. 酸処理溶液からのRCs回収

汚染土壌試料として、サイト①、サイト② (粒径: 0.07 mm以下 粒径: 0.07~0.16 mm, 0.16~0.56 mm 以下それぞれF5, F4, F3と略す) を用いた。50 gの各土壌に対して、1.0 mol/Lの塩酸または硫酸500 mLを1 Lテフロン容器に入れ密封し、100℃で24時間水熱処理を行った。その後ろ過分離し、60℃で乾燥させた。ろ過分離後の固相と液相は簡易放射線量測定器(HORIBA: PT-1000ラディ)で式(1)に従って放射線量を簡易測定した。また、固相に関してはXRDにより構造解析を行い、液相に関してはICP-OESにより溶出イオン量を定量した。

図4.3.1.1に各試料の塩酸処理回数と処理後土壌の放射線量及び溶脱イオン量を示す。粘土量が多く放射能濃度の高いF5試料では4回の処理により、有機物量が比較的多かったサイト①のF4, F3試料では2回の処理で8,000 Bq/kg以下を達成することができた。液相からは特にアルミニウムイオンと鉄イオンの溶出量が多く、粘土鉱物中の構造破壊による溶脱が示唆された。この結果はXRDパターンより風化黒雲

母の回折線が消失していることから示唆された。なお1 M硫酸処理においても、同様な傾向が見られた。

サイト①F5の試料から溶脱した放射性セシウムを含む塩酸溶液から、合成MORを用いて回収試験を行った。合成MOR量を1.0 g, 1.5 g, 2.0 gとして、所定量の酸処理溶液と縦揺れ振とう器を用いて24 h, 260 rpmで接触させた。接触後ろ過分離し、固相及び液相の放射線量を測定した。また、回収後の固相に関してはXRD分析を行った。固相の線量は2.0 gで最も高く、1.0 g, 0.5 gでは若干減少した。しかし高い線量を保持しており、陽イオン交換容量の範囲内、ある程度濃縮できることが明らかになった。回収後の試料からは、MORの構造が確認され、ほとんど質量変化も見られないことから、1M酸溶液中においてRCsを十分に回収できることが分かった。

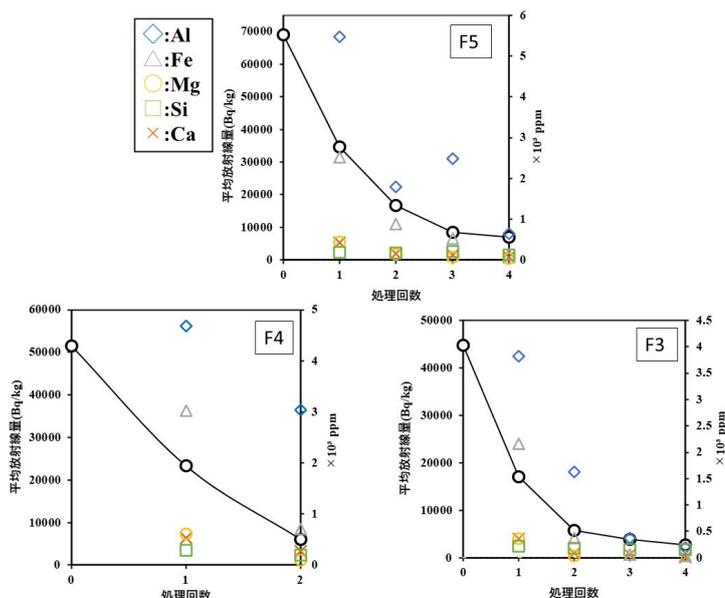


図4.3.1.1. 各試料の塩酸処理回数と処理後土壤の放射線量及び溶脱イオン量

4.3.2 RCs吸着MORのPOL転換

4.3.1で検討したRCs吸着MOR全量(約2.0 g)を1M NaOH 30 mLと200°Cで24時間アルカリ水熱処理を行った。接触後ろ過分離して、固相及び液相の放射線量を測定した。また、回収後の固相に関してはXRDとSEM分析を行った。回収後の固相は、POL单相を示し、SEM像から約20 μmのPOL特有の24面体結晶が観察された(前述図13)。MORからのPOL転換によりMORの約30%まで質量が減少した。これはMORのSi/Alモル比が約9に対して、POLのSi/Alモル比が2であり、過剰なSi分が溶出するためである。POL中の線量を見るとMOR2.0 gから転換されたPOL(0.679 g)では、MORと変わらない線量を示し、また、液相線量も低くPOL中に効率よく転換できたことが明らかになった。一方、0.5 g, 1.0 gから転換したPOLでは線量が低下しており、形成するPOL量が少なくRCsを十分に固定できなかつたと考えられる。2.0 gから転換したPOL量と線量から求めた放射能濃度は、約733万Bq/kgとなり、例えば、7万Bq/kgのF5土壤からすべてRCsを溶脱させて濃縮したとすると約1/100まで減容化できる計算となる。

4.3.3. POL中のRCsの分析と溶液及び熱安定性評価

4.3.2で得られたPOL粒子をマイクロマンビュレータによって採取し、実体顕微鏡で観察すると共に、各粒子から発せられる放射線をイメージングプレート(IP)で確認した。図4.3.3.1に実体顕微鏡増とIP図を示す。各POL多面体結晶において強い放射線を示すことが確認され、RCsがPOL中に閉じ込められていることが確認された。次に安定Cs(CsOH)を一定量添加してMORから転換したPOLのXRDパターンを図4.3.3.2に示す。いずれもPOL構造を示すが、若干のCsOH添加により、Na型からCs型となることが明らかになった。これはCsがPOL形成の核となり、Naより優先してPOL中に含有されることを示している。図

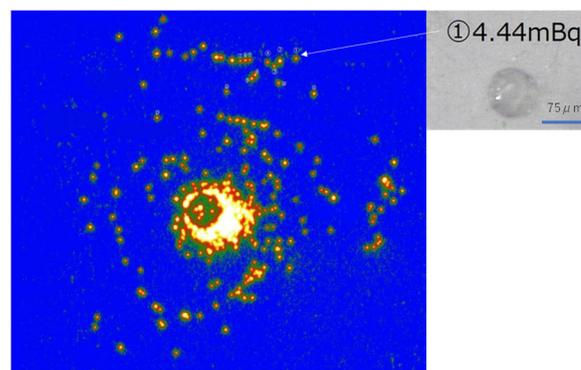


図4.3.3.1. POLの実体顕微鏡像(右)とIP図(左)

4.3.3.3にCs/(Na+Cs)比と得られたPOLの放射線量の関係を示す。安定Csが0.1より多くなると、放射線量が大幅に減少することがわかり、モル比0.1までの添加が適していることが分かった。表4.3.3.1に1100℃焼成前後の放射線量を示す。モル比0.05では、一部がガラス化することで、放射線量が若干減少した。モル比0.1では、焼成前とほとんど変わらない放射線量を保持しており、Csがより放出しなくなると考えられる。表4.3.3.2に0.6 M NaCl中における溶出処理前後のPOLの放射線量を示す。いずれの試料においても処理前後で放射線量はほとんど変化がなく、CsがPOL構造に安定に保持されていることが明らかになった。

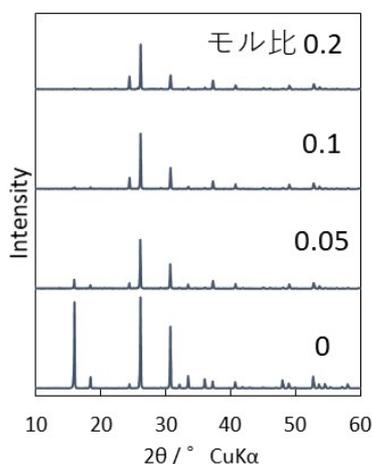


図4.3.3.2. Cs添加してMORから転換したPOLのXRDパターン

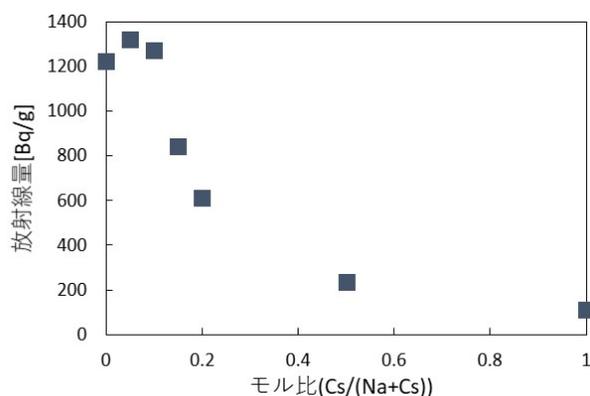


図4.3.3.3. Cs添加してMORから転換したPOLの放射線量

表4.3.3.1. 1100℃焼成前後のPOLの放射線量

Cs/(Na+Cs)	焼成前			焼成後		
	放射線量 [μSv/h]	質量 [g]	放射線量 [Bq/g]	放射線量 [μSv/h]	質量 [g]	放射線量 [Bq/g]
0	0.072	0.204	1694	-	-	-
0.05	0.074	0.201	1767	0.049	0.175	1344
0.1	0.067	0.200	1608	0.057	0.177	1527

表4.3.3.2. Cs⁺溶出試験前後のPOLの放射線量

Cs/(Na+Cs)	溶出試験前			溶出試験後		
	放射線量 [μSv/h]	質量 [g]	放射線量 [Bq/g]	放射線量 [μSv/h]	質量 [g]	放射線量 [Bq/g]
0	0.068	0.200	1632	0.061	0.182	1609
0.05	0.067	0.200	1608	0.062	0.186	1600
0.1	0.059	0.199	1423	0.051	0.176	1391

4.3.4. 焼結固化体の作製と水酸アパタイト被覆

最終処分時には、粉末よりハンドリングが容易な固化体を作製する必要がある。Cs/(Na+Cs)比 0.05, 0.1でCsを加えたMORから転換したPOLにPVAを5%添加し、50 MPaでプレス成型し、3h、1100℃で焼成を行った結果、割れないPOL構造を保持した焼成体が作製でき、粉末と比較して溶液安定性も向上することが明らかになった(図4.3.4.1 焼成体の写真)。

さらに、Ca型MORにRCsを吸着させ、POL転換した後に1Mリン酸アンモニウム水溶液と40℃で反応させることで、RCsを保持したままPOL表面上に水酸アパタイトを被覆でき、溶液安定性がさらに向上することが出来る(図4.3.4.2 水酸アパタイト被覆POLのSEM像)。アパタイト材は、骨の成分であり、数百万年

安定して形状を保持されることが恐竜の化石等からも実証されている。固化処理に検討されているセメント、アスファルト、金属等は数十年から数百年で劣化するので、より安定保管を可能にする技術といえる¹¹⁾。また、吸着材安定化体（放射能濃度：1600万Bq/kg～1億2000万Bq/kg）として1000億Bq/kg以下の低レベル放射性廃棄物L2の遮断型相当処分場（ピット処分場）での処分に対して¹²⁾、十分適応できる技術である（分級土壌を1/1000～1/10000に減容化）。



図4.3.4.1. POL焼成体

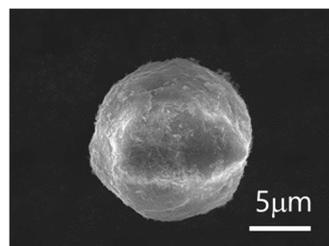


図4.3.4.2. 水酸アパタイト被覆POLのSEM像

5. 研究目標の達成状況:以下の様に全ての目標は達成できた。

(目標1) モデル土壌による再現実験により、粘土鉱物中のセシウム周辺の安定構造の詳細および安定化機構の本質を原子レベルで明らかにする：RCsを安定固定化している土壌中の粘土鉱物HIV様物質と考え、類似の構造を有するモデル土壌の調製し、Cs⁺の安定化現象を検証、Cs⁺吸着サイトの構造を詳細に解析した。また、この解析結果に基づいて理論計算によるCs⁺が固定化されるサイトのマイクロ構造モデルを構築できた。

(目標2) 安定化セシウムを湿式で脱離する処理条件を確立するとともに、脱離後のセシウムを安全に保管する方法としてポルサイト化プロセスを確立する：

- 溶融塩-酸処理の2段階処理法により放射能レベルを8000Bq/kg以下に除染する処理法を確立した。800℃以下で溶融塩処理後、0.5～1Mの比較的低い濃度の酸水溶液で使い、短時間の処理が可能となることを見出した。CaCl₂、75phr-1M H₂SO₄処理では1800Bq/kgにまで除染できておりスラグ（放射能濃度：1,400-2,500 Bq/kg）の再資材への利用も可能である¹³⁾。本手法は特許出願した。
- 上記手法で脱離させたRCsをPOLのケージ内に捕獲安定化する技術を開発した。その効果を初めて立証できた。また、RCsを取り込んだPOLを焼結固化体への成形、および水酸アパタイト被覆して安全性を高めた保管方法を提案できた。本技術は、吸着材安定化体（放射能濃度：1600万～1億2000万Bq/kg）としてピット保管にも適用可能であり¹²⁾、減容化効果を増大することができる。

6. 引用文献

- 1) Zaunbrecher, L.K. *et al.*: *J. Phys. Chem. A*, **119**, 5691-5700 (2015).
- 2) Nakao, A. *et al.*: *Europ. J. Soil Sci.* **60**, 127-138 (2009).
- 3) Tamura, K. *et al.*: *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 5808-5815 (2014).
- 4) Aleksandrova, V.A. *et al.*: *Kristallografiya*, **17**, 525-532 (1972).
- 5) Cygan *et al.*: *J. Phys. Chem. B*, **108**, 1255-1266 (2004).
- 6) Sakuma, H. Kawamura, K.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**, 63-81 (2011).
- 7) Sakuma, H. *et al.*: *J. Phys. Chem. C*, **124**, 25369-25381 (2020).
- 8) Tamura, K. *et al.*: *Clay Sci.*, **25**, 7-11 (2021).
- 9) Tansho, M. *et al.*: *Chem. Lett.*, **45**, 1385-1387 (2016).
- 10) Momma and Izumi, F.: *J. Appl. Cryst.*, **44** (2011) 1272-1276.
- 11) Watanabe, Y. *et al.*: *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 243-245 (2005).
- 12) (一社)環境放射能とその除染・中間貯蔵および環境再生のための学会 「県外最終処分に向けた技術開発戦略の在り方に関する研究会活動報告書」 Ver2、1-113 (2021).

Ⅱ-2 各種湿式方式による汚染土壌の減容化と処理後環境対策

愛媛大学

大学院理工学研究科 環境機能科学専攻

佐藤 久子(サブテームリーダー)

大学院理工学研究科 物質生命工学専攻

山下 浩

特定非営利活動法人 環境測定品質管理センター

森田 昌敏

【要旨】

湿式処理方法により汚染土壌の減容化を目指した。そのために前処理として、モデル土壌と汚染土壌の両者についてボールミルによる土壌粉碎法の確立と粉碎効果について検討した。次に湿式脱離処理の開発のために、各種処理剤を加えたマイクロ波照射によるセシウム脱離を行った。最後に、処理土壌の環境に適合可能なリサイクル方法を検討した。本業務は、愛媛大学と環境測定品質管理センターとの共同研究によって実施された。

1. 研究開発目的

現在福島において集積されている多量の汚染土壌にたいして、その脱セシウム化と減容化を実現する湿式方式方法を開発する。それに基づいて、環境適合型の処理土壌リサイクル法を提案する。

2. 研究目標

- (1) サブテーム1 から提供された安定化機構の情報をもとに、粉碎処理、マイクロ波照射処理等の汎用工程を導入し、汚染土壌の放射能レベルを8000Bq/kg以下にまで低減する短時間で高効率の湿式処理法を確立する。
- (2) 研究期間終了時における本提案プロセスは、処理能力 10 ton/day、処理費用10万円/ton 以下を目標とし、発生した副産物の再利用を含めた全プロセスの環境適合性向上の方策を提示する。

3. 研究開発内容

独自に調製したセシウム汚染モデル土壌と福島で採取した汚染土壌に対して、(i)前処理としての植物・礫成分の分離、(ii)粉碎化、(iii)連続的マイクロ波照射による脱Cs⁺化処理、(iv)生じた放射性セシウムを含む水溶液からの吸着剤への移行など各プロセスを検討する。これらの研究結果に基づき、処理時間、処理土壌の回収、コスト等についての評価を行い、除染方式フローを提案する。

年度内に遂行した研究開発の内容を年度別に要約すると以下のようなものである。

2019年度 汚染土壌の減容化の前処理法と土壌粉碎法の確立：モデル土壌と汚染土壌をボールミルによる粉碎による湿式脱離処理の効果を検討した。汚染土壌における砂・礫からの分離処理の除染効果及び各種湿式処理による評価手法の探索を実施した。

2020年度 汚染土壌を湿式脱セシウム処理し、放射能レベルを8000Bq/kg以下にする方法の確立：マイクロ波照射処理を施し、土壌中の放射性セシウムの脱離を達成する。連続的マイクロ波照射プロセスの検討を実施した。粉碎効果、各種吸着材への移転効果を利用して、用いる処理剤の低濃度化を図った。

2021年度 より効率的なセシウム除去を目指して、高温処理とマイクロ波照射からなる二段階方式を検討し、その除染効果を検討した。並行して、疎水化による粘土鉱物成分の土壌からの分離法の開発とリサイクルのためセメント化など再利用の検討をおこなった。

4. 結果及び考察の詳細

4.1 セシウム脱離法開発研究のためのセシウム含有モデル土壌の調製と構造評価

湿式法によりセシウム脱離を検討するためのモデル土壌を調製した。安定同位体¹³³Csを土壌に吸着させた。ここで土壌にCsが吸着する原因として、土壌の風化により生じる楔型空間（HIV様吸着サイト）の存在がある。本実験では、2:1型層状ケイ酸塩である南アフリカ産の天然バーミキュライト(Ver)を出発物質として塩化アル

ミニウムと塩化カリウムで処理をし、水和アルミニウムを雲母層間に導入させることで楔型空間(擬似FES)を作り、モデル土壌を作成した。調製方法は(サブテーマ1)に準拠する。本検討のモデル土壌の調製方法は以下の通りである。5 LビーカーにVer (50 g) と0.1 Mの AlCl_3 溶液を5 L入れ、24時間常温下で攪拌した。その後、濾過を行い得られたろ物(A1型パーミキュライト: Al-Ver)を室温で乾燥させて、0.1 Mの塩化カリウム溶液を5 Lと24時間常温化で攪拌を行った。そして濾過をして得られた固体を室温で乾燥させたものをモデル土壌(A1-K型パーミキュライト: Al-K-Ver)とした。以上の操作で得られたAl-VerとAl-K-VerをそれぞれX線回折測定に供した。

図4.1.1にVer, Al-Ver, Al-K-VerのXRDパターンを示す。Verとモデル土壌のAl-K-Verを比較すると、1.4 nm ($2\theta = 6.2^\circ$) 付近にある水和層(パーミキュライト層)のピークが減少し、1.01 nm ($2\theta = 8.79^\circ$) のK層(雲母層)のピークは増加が見える。1.42 nmのブロードな反射は Al^{3+} イオンがヒドロキシアルミニウム(HyA)化していると考えられる。

続いて、作成したモデル土壌に Cs^+ を吸着させる操作を行った。5 Lビーカーにモデル土壌40 gと 7.5×10^{-5} Mのセシウム水溶液4 Lを入れ、24時間常温で攪拌を行った。攪拌後、濾過をして得られたろ物を室温で乾燥させたものをモデル(Cs^+)汚染土壌とした。

ろ液はICP-MS測定で液相評価をし、モデル土壌への Cs^+ 吸着率を求めた。ろ物はX線回折パターンにより Cs^+ 吸着後の層構造の様子を見た。図4.1.2に示すように、 Cs^+ を吸着させる前と後ではピークに大きな変化は見られなかった。このことから Cs^+ はヒドロキシアルミニウム(HyA)や K^+ とイオン交換をせず、水和層とカリウム層の間にある楔空間に吸着したと考えられる。

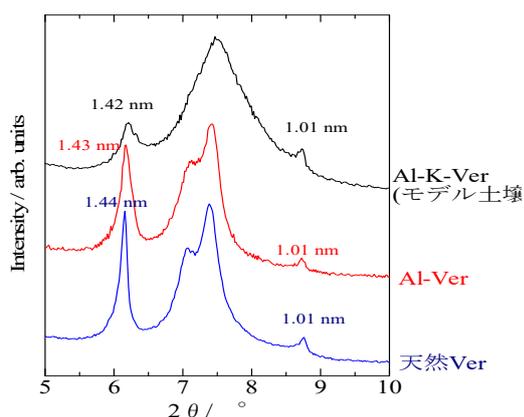


図4.1.1. Ver, Al-Ver, Al-K-Ver(モデル土壌)のXRDパターン(—天然Ver、— AlCl_3 処理をしたVer、— AlCl_3 処理後KCl処理をしたVer)

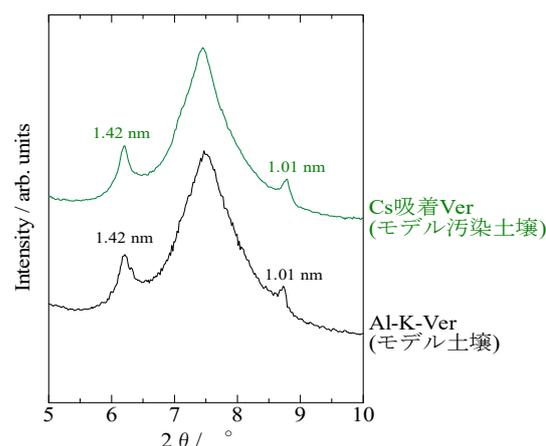


図4.1.2. モデル汚染土壌のXRDパターン

4.2. モデル土壌のマイクロ波処理方法の開発

(1) 酸処理 (室温)

Cs⁺吸着状態のVer (1.0 g) に対して1 Mの酸溶液 (100 ml) を加え、24時間攪拌をして脱着処理を行った。Cs⁺吸着状態のVerと各溶液で脱着処理を行った後のVerのXRDの結果を**図4.2.1**に示す。

表4.2.1のICP-MS測定結果より、最も脱着率の高い溶液は硫酸で、次いで硝酸、硝酸マグネシウム、過酸化水素、シュウ酸は、硫酸の脱着率の半分以下という結果だった。つまりCs⁺が多く脱離する場合、1.4 nm相も消滅しているということが図より読み取れる。酸処理によるCs⁺の脱離が効果的であると考えられている理由は、空孔内の負電荷はセシウムだけではなく水和層のアルミニウムイオンも引き付けているとすれば、強酸である硫酸や硝酸は多くのプロトンを持つため負電荷を中性化し陽イオンと入れ替わりやすい。そのため、水和層の水和アルミニウムイオンもセシウム(Al³⁺)イオンと一緒に脱離して1.4 nm付近のピークが減少しているのではないかと考えられる。

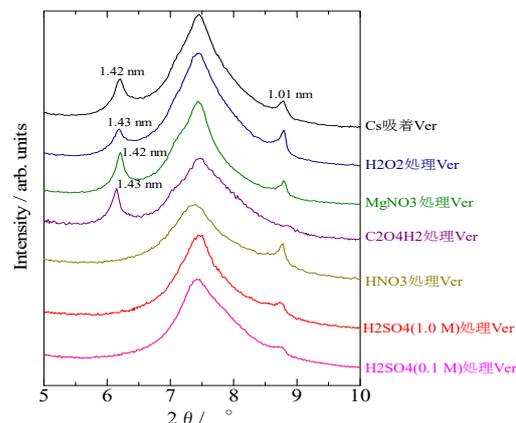


図4.2.1 酸(1.0 M)処理後の土壌のXRD結果

表4.2.1. 酸処理後[24時間、常温、攪拌(450 rpm)]のろ液のICP-MSの結果

Cs脱着処理後	H ₂ SO ₄ 処理後	HNO ₃ 処理後	Mg(NO ₃) ₂ 処理後	H ₂ O ₂ 処理後	(COOH) ₂ 処理後	0.10 M H ₂ SO ₄ 処理後
Cs濃度(ppm)	6656	5240	2628	633.6	88.37	2718
脱離率(%)	67	53	26	6.4	0.89	27

(2) マイクロ波照射処理(バッチ法および連続法)

1) マイクロ波装置の選定と連続処理装置の組み立て

マイクロ波照射の方法として、モデル土壌にマイクロ波を照射することにより、迅速なセシウム脱離を目指した。マイクロ波の照射には閉鎖系および開放系を適用して、それらの比較評価を行った。実験に用いるマイクロ波照射装置の選定を実施した。選定にあたっては、なるべく低い温度制御、時間制御をおこない、開放系での測定可能なμReactor (四国計測工業)を選定した (**図4.2.2. (a)**)。温度制御とマイクロウェーブパワーの関係を示す **図4.2.2. (b)** に示す。

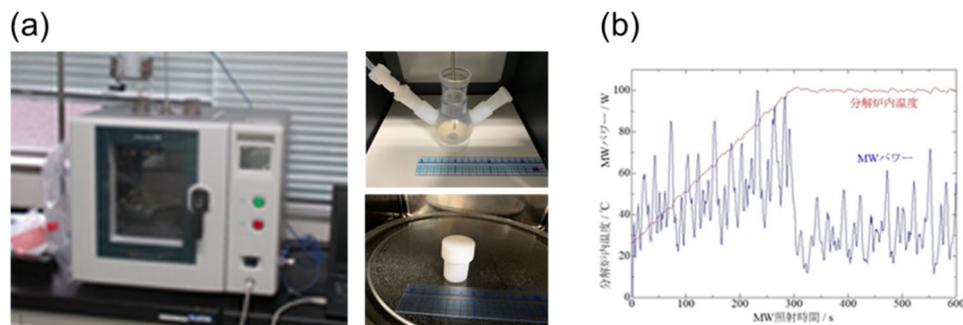


図4.2.2 マイクロウェーブ装置の選定 : (a) 装置本体(左)、開放系容器(右上)、閉鎖系容器(右下)、(b) マイクロ波装置のパワーと温度制御の関係

さらに、連続マイクロ波照射処理ができるような装置を独自に組み立てた。**図4.2.3**に示したものが、今回製作したマイクロ波連続処理装置の外観である。

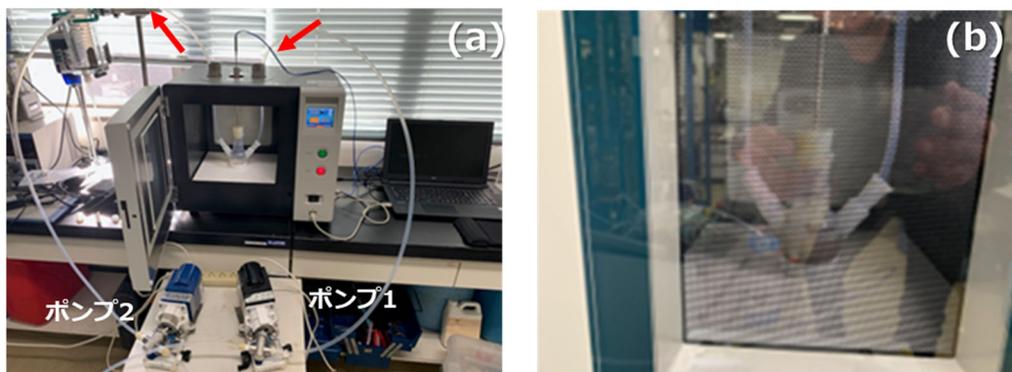


図4.2.3. 連続処理実験装置：(a)処理懸濁液の送液システム、(b)懸濁液（5 g/100 mL）処理

この装置では、約1分でリアクターにポンプ1で送液し、マイクロ波照射条件としては、15°C/minで100°Cまで昇温後、100°Cを10分間保持することができる。照射サンプルは、ポンプ2にて約1分できみ出し可能である。1サイクル約17分、8時間連続処理を実現することができた。

2) 開放系におけるマイクロ波照射処理(バッチ法)

反応器を開放して、マイクロ波照射実験を行った。Cs⁺吸着状態のVer (6.0 g)に対して0.10 Mおよび1.0 Mの硫酸 (100 ml)を加えたものを、マイクロ波装置を用いて100°Cで加熱しながら10分間攪拌した。Cs⁺吸着状態のVerと各溶液で脱着処理を行った後のVerのXRD測定を実施した(図示しない)。ボールミルをした汚染モデル土壌はヒドロキシアルミニウム層とカリウム層のどちらのピークも完全に消滅した。しかし表4.2.2より硫酸0.10 Mのボールミル有のCs⁺抽出率は10 %以下であり、層構造が変化もしくは破壊された後も、Cs⁺は吸着し続ける場所があると考えられる

表4.2.2. マイクロ波照射を用いた酸処理後[10分,100°C, 攪拌(450 rpm)]のろ液のICP-MSの結果

	硫酸1M ボールミルあり	硫酸1M	硫酸0.1 M ボールミルあり	硫酸 0.1 M
Cs濃度(ppm)	429.8	290.4	56.49	4.585
脱離率(%)	71	49	9.5	0.77

3) 密閉系におけるマイクロ波照射処理(バッチ法)

次に、容器を密閉にしてマイクロ波照射実験を行った。Cs⁺吸着状態のVer (0.30 g)に対して0.10 M/1.0 Mの硫酸 (5 ml)を加えたものを、家庭用電子レンジを用いて950Wで30秒間加熱を4回繰り返した。Cs⁺吸着状態のVerと各溶液で脱着処理を行った後のVerのXRD測定した結果、解放系実験と同様に加熱やボールミルによりピークの消滅や新たなピークの出現がみられた。

モデル汚染土壌 (0.30 g) に対して硫酸 (0.1 Mあるいは1.0 M)5.0 mlを混ぜ、家庭用電子レンジを用いて950Wで30秒間加熱を4回繰り返した後のろ液のICP-MS測定の結果と、そこから求めた各条件の脱着率をまとめたものを表4.2.3に示す。

表4.2.3. マイクロ波照射を用いた酸処理後 (950 W, 30秒, 4回) のろ液のICP-MS測定の結果

	硫酸 1M ボールミルあり	硫酸1M	硫酸 0.1 M ボールミルあり	硫酸 0.1 M
Cs濃度(ppm)	349.2	299.3	57.38	9.153
脱離率(%)	58	50	9.6	1.5

4) モデル土壌を用いた連続マイクロ波処理(連続法)

今回製作したマイクロ波連続処理を用いて、モデル土壌に対するセシウム除去実験を行った。約1分間でポンプにより処理試料くみ出し、1サイクル約17分でマイクロ波処理を行うことが可能となった。8時間連続処理により、28サイクルで2.8L、140 gの土壌を処理できることが分かった。次に、5 g/100 mLを5サイクル連続処理した結果、73%のCsの脱離が実現した。ボールミルで粉砕したモデル土壌では、5 g/100 mL試料に対して5サイクル連続処理を行い、85%のCs脱離が実現できた。

マイクロ波照射処理に対する結果の検討と評価: 短時間かつより多くの汚染土壌を高いCs⁺脱離率で浄化できたのは、ボールミル粉砕処理後の汚染土壌を100℃の高温条件下において1.0 Mの硫酸で10分間処理した時であった。以上のことから、酸処理の効率化のためにマイクロ波照射を用いた酸処理は効果的であり、加えてボールミルで汚染土壌を紛砕させることでよりCs⁺脱着率を向上させることができることが分かった。

4.3. 実汚染土壌に対する湿式処理による脱セシウム化

モデル土壌に対する上述の結果を踏まえて、実汚染土壌（福島県にて採取）に対する各種湿式処理を行った。まず前段階として、分級処理を行った。

(1) 実土壌の分級処理

実汚染土壌は2011年に福島において採取された土壌（黒ぼく土、**図3.2.1.1**におけるサイトα）を使用した。本研究では、高汚染土壌（約100万Bq/kg）と低汚染土壌（約10万Bq/kg）の2種について調べた。まず未処理土壌を乾式分級法で分級した。分級は、0.053mm以下から0.350mm以上のもの6段階に分けた。分級後の土壌と分級土壌毎の放射能を測定した。その結果を**図4.3.1**に示す。

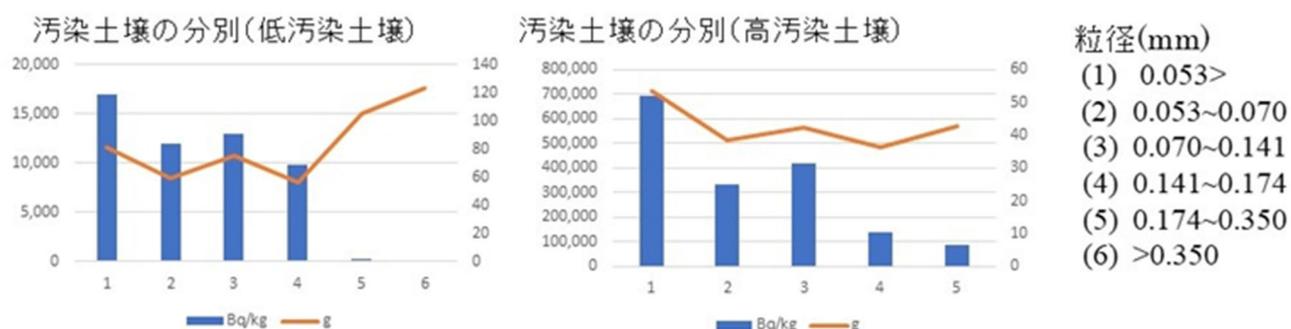


図4.3.1. 汚染土壌の分級と放射能の結果（左：高汚染土壌；右：低汚染土壌）

この結果から、分級の結果、粒径の小さいものほど放射能は高いことが示された。しかし、最小微粒子より大きな粒径にも放射能は高く、分級のみによって汚染土壌を減容化することは困難であることがわかった。したがって、各分級土壌について除染処理を行った。

(2) イオン交換、酸、固相吸着剤によるセシウムの除去

まず、土壌中の放射性セシウム（RCs）イオンを他の陽イオンとの置換（イオン交換法）、酸による土壌の部分溶解、あるいは固体吸着剤への移行により脱離することを試みた。

1) 各種イオン水溶液

汚染土壌試料に対し、各種のイオン水溶液を加えてイオン交換によりどの程度のRCsが取り除けるかを検討した。試料5 gに対し60 mlの塩溶液を加え80℃に加温し、1時間時々攪拌し、ろ過した後残留する放射能を測定した(表4.3.1)。用いた塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化セシウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウムである。

表4.3.1. 各種イオン水溶液による放射性セシウムの脱離

塩溶液(CIM)	残留放射能率 (土壌B1-1)	残留放射能率 (土壌B3-1)
NaCl	91%	89%
KCl	92%	92%
NH ₄ Cl	91%	90%
(CH ₃) ₄ NCl	90%	94%
MgCl ₂	92%	88%
CaCl ₂	89%	92%

2) セシウムの同位体交換と温度効果

汚染土壌試料5 gに対し、塩化セシウム1M水溶液60 mlを加え、4時間80℃に加温して放射性セシウム(RCs)を大量の安定同位体セシウム(Cs)と交換させる。反応後、土壌をろ過し残留放射能を測定、検討を行った。10種の土壌試料での交換率は15%以下程度。2種の土壌試料を用いて反応温度を変えたときの効果(除染率)は、最大15%程度と少なく、また反応温度を上昇させても大きな変化は見られなかった。

3) マグネシウム塩による土壌中放射性セシウムの溶脱と温度効果

Mg塩(塩化物、硫酸塩、硝酸塩)の高濃度水溶液(3M)を用いて、汚染土壌からの放射性セシウムの抽出を試みた(表4.3.2)。

4) 希酸を用いた放射性セシウムの抽出

硫酸や塩酸を用いて、土壌中のRCsの抽出は可能であるが、使用する酸のコスト及び、抽出後廃液中の中和に必要なアルカリのコストが大きい。この為、出来るだけ希薄な酸を用いてRCsが除去できるかについても検討を行った。用いた酸は希硫酸であり、土壌試料としては粒度の小さい土壌(1mm以下)及び大きい土壌(1~5mm)を用い、また加温条件での抽出も試みた。試料10gを100mlビーカーに入れ、RIを測定後、50mlの希酸を加え、2時間加温した後ろ過し、土壌(固形物)を分離した後RI(残留放射能)を測定した(表4.3.3)。

5) 固相吸着剤への移行によるRCsの脱離

汚染土壌中のセシウムイオンを移行させる方法として固体吸着剤を用いる可能性について検討した。土壌中のCsは、粘土等の細粒分に濃縮されているとされる。特に、パーミキュライトのような雲母由来の粘土鉱物に多く含まれているのではないかと推定されている。そこで細粒の吸着剤へのCsの濃縮を更に進めることを検討した。微細粒子状(25 μm以下)の各種固相吸着剤を水に分散させ、これを土壌と混ぜ合わせ放射能を細粒画分に集めることを検討した。75 μmのフィルターを用いて土壌と細粒画分を分けた。

(例1) パーミキュライト微粒子への放射能の移転：汚染土壌5gを水7.5gに分散し、パーミキュライト粉末(25 μm以下)を加えて加熱した。土壌を75 μmフィルターで回収し放射能測定した。

(例2) モルデナイトへの放射性セシウムの移転：汚染土壌5gを水7.5gに分散させ、モルデナイト粉(25 μm以下)を混和し加温。反応後、75 μmフィルターでろ過した後、土壌を回収し放射能測定した。

(例3) ペルシアンブルー(PB)を用いた土壌中RCsの除去：PBは、ヘキサシアノ鉄酸の鉄塩であり、ヘキサシアノ鉄(II)塩とIII価鉄塩を反応した生成物である。同様に、ヘキサシアノ鉄(III)塩とII価鉄塩が反応して生成するものは、ベルリンブルーと呼ばれていたが、同一の物質であるとされる。ナノサイズの沈殿として生成し、同時にK⁺イオンを含んで沈殿し、この時のカリウムイオン等のイオンが交換性の

イオンとして含まれ、また、RCsを強く吸着する。市販されているPB分散液を用い、或いは反応によりPBを生成させて、それにRCsを吸着させることにより土壌から放射能を低下させることを試みた。

表4.3.2. マグネシウム塩によるRCs脱離

温度	固液比	抽出回数	溶脱率 (土壌B1-1)	溶脱率 (土壌B3-1)
80°C	1:30	1回	13%	15%
		2回(累計)	25%	
		3回(累計)	30%	
		4回(累計)	35%	
80°C	1:50	1回	23%	
200°C	1:12	1回	15%	22%
		2回(累計)	24%	33%
230°C	1:12	1回	25%	31%
		2回(累計)	35%	40%

表4.3.3. 硫酸を用いた土壌からRCsの溶出

硫酸濃度(固液比)	温度	反応時間	溶出率
2.5% (1:5)	90°C	4hr	23%
	200°C	2hr	39%
5% (1:3)	132°C	1hr	39%
5% (1:5)	90°C	4hr	43%
	200°C	2hr	73%
5% (1:50)	80°C	2hr	67%
12% (1:50)	80°C	2hr	88%
37% (1:2)	80°C	1hr	64% (1回)
			86% (2回)
50% (1:1)	80°C	1hr	73%
75% (1:1)	80°C	1hr	74%

高濃度のマグネシウム塩により、RCsの溶脱は認められるものの、RCsの土壌との結合は強く、多量のマグネシウム塩を用いても、効率は良くないことが明らかとなった。繰り返しマグネシウム塩溶液で抽出することにより、RCs溶脱は高められるものの実用的な溶脱は難しい(表4.3.2)。土壌中でのRCsの結合については、HIVを考える必要がある¹⁾⁻⁴⁾。

東工大の竹下らは、亜臨界条件下でMg塩での溶脱が進むとしている⁵⁾。水熱条件下の高濃度マグネシウム塩は、反応性が高く、アルミノけい酸塩鉱物もマグネシウム塩へと変質されると思われる。しかし、本研究で用いた水熱条件下では、溶脱の向上を見られているものの、RCsの十分な除去の為には、尚多量のマグネシウム塩を必要としている。マグネシウム塩の使用量を減らせられるかが、本法の価値を決める。

(3) 実汚染土壌へのマイクロ波照射によるセシウムイオンの脱離

分級した実汚染土壌に対して、各種処理剤の存在のもとでマイクロ照射することにより、土壌中のセシウムの脱離を試みた。

マイクロ波処理は密閉性テフロン容器(容量30mL)を用いて行った。反応時の温度を求めるために、容器中に水2mLを入れて密閉し照射の出力と時間を変えて温度を測定した。その結果を図4.3.2に示した。これによると、最大800Wを3分間照射すると90°Cまで上昇することがわかった。入れる水の量を7mLまで増やすと、110°Cまで上昇した。この結果から、安全も考慮して、試料10mLを800Wで1分照射、その後1分放置を3回(3分間照射)繰り返しかえし行うこととした。

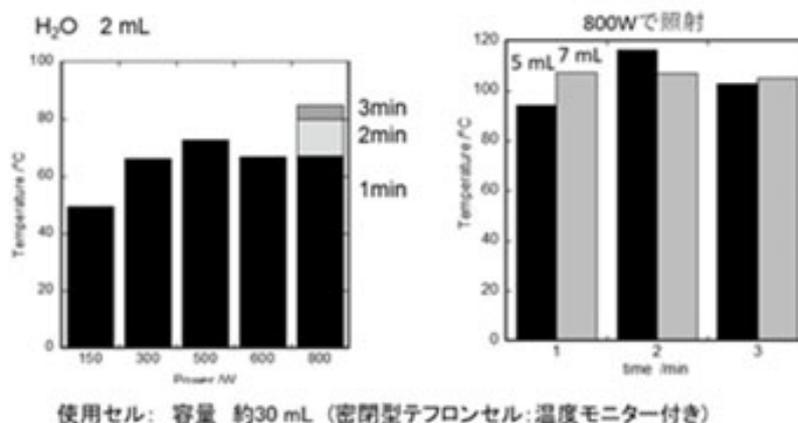


図4.3.2. 水2, 5, 7 mL入れた密封容器内のマイクロ波照射後の到達温度

まず、硫酸を処理剤に用いたマイクロ波照の結果について以下に記す。粒径0.053mm以下の分級した高汚染土壌1.0g(70万Bq/kg)を、0.16~1.60M硫酸水溶液10mLに分散してテフロン容器に入れ、密封下でマイクロ波800Wを1分間3回照射した。冷却後に中の試料をとり出して遠心分離し、沈殿土壌の放射能を測定した。各種硫酸濃度におけるセシウムの脱離割合を求めた。その結果を図4.3.3に示す。

これより、硫酸1.60Mの場合に3分間の照射で80%の放射性セシウムの脱離が達成された。この土壌を新しい硫酸水溶液に分散して、再び同じマイクロ波照射を行ったところ、脱離は82%に止まった。これより、マイクロ波により短時間に脱離が行われることがわかった。しかし同じ処理を繰り返しても、脱離は最大80%程度にとどまることがわかった。

セシウム脱離の機構を探るために、上で処理をしたときの上澄み液の元素分析を行った。その結果を下に示す(表4.3.4)。これより、硫酸処理によって、主にFeとAlのイオンが脱離してくることがわかった。また同時に、非放射性(天然)セシウムも脱離してくることがわかった。これより、非放射性と放射性セシウムは同じようにふるまうと考えられる。

表4.3.4. 汚染土壌を1.60M硫酸水溶液中に分散してマイクロ波処理した時の上澄み液の元素分析結果 ($\times 100 \mu\text{g/L}$)

	K	Mg	Fe	Si	Al	Cs
1回目	242	412	11910	-	2209	141
2回目	0	632	2615	-	745	6

溶出イオンの種類から、マイクロ処理によって土壌に含まれる層状粘土鉱物の八面体層が酸によって壊されると推定した。別の実験により、水および硝酸マグネシウム水溶液を用いて同じようなマイクロ波処理を行っても、天然および放射性セシウムは脱離してこないことがわかった。それゆえ、これらセシウムイオンは単に層間にイオン交換で吸着しているのではないと考えられた。FeあるいはAlのつくる何らかの構造体の中に取り込まれていると推定した。また、同じ処理を2度繰り返した時、2度目では天然セシウムと放射性セシウムともにほとんど脱離してこない。これに対して、FeとAlイオンは2回目でもかなり出てくる。したがって、処理後に土壌中に残ったRCs(全体の約20%)は別の状態にあるものではないかと推定した。この部分のセシウムを脱離させることは硫酸単独で処理する限り困難であると結論した。

上記マイクロ波処理前後の土壌のX線回折測定を行った。その結果を図4.3.4に示す。これによると未処理土壌中に観測される粘土鉱物の1.4 nmのピーク(HyA層と思われる)が $2\theta 6^\circ$ 付近に、そして雲母層(K層)と思われるピークが $2\theta 8.8^\circ$ 付近に観測された。硫酸のマイクロ波処理後、1.4 nmのピークが消失することが確認された。この処理により、80%の放射性セシウムは脱離してくるが、残りの20%は脱離してこない。この残存部分に関しては、処理後の液相から固相への再吸着、あるいは粘土鉱物に取り込まれたものとは異なる形で土壌(固体相)

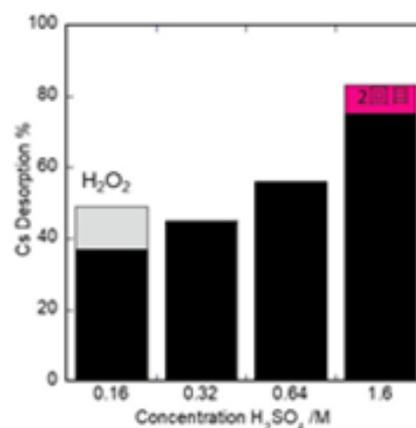


図4.3.3 硫酸を脱離剤に用いた時のマイクロ波処理の結果

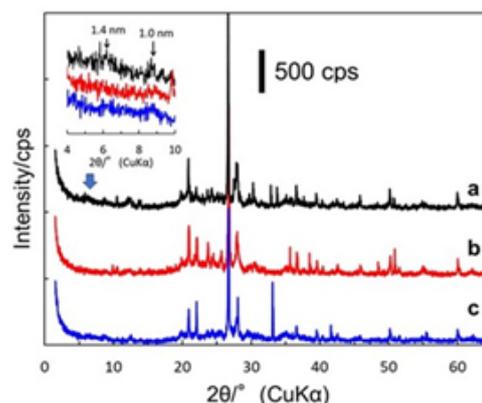


図4.3.4. 汚染土壌の酸、アルカリ処理後のXRDパターン：a)未処理土壌，b)硫酸処理土壌，c)水酸化ナトリウム処理土壌

中にいるものと推定できる。

次に、硫酸以外の処理剤を用いて同じマイクロ波処理を行った。その結果を表4.3.5に示した。各処理後の上澄み液中の元素分析の結果を表4.3.6に示した。これより以下の結果が得られた。硫酸以外の無機酸によっても65~92%の脱離が達成された。この場合はアルミニウムの溶出が伴っていた。特にフッ化水素アンモニウムは有効であったが、環境への影響から使用できないとした。有機酸としてシュウ酸が有効であることがわかった。

表4.3.5. 各種処理剤による放射性Cs脱離

試薬	濃度[M]	除去率 (%)
塩酸	1.5	53
硝酸	1.5	45
リン酸	1.5	47
シュウ酸	1.0	65
NH ₄ F/HF	4.0	92
シュウ酸カリウム	1.0	< 5
硝酸マグネシウム	3.0	< 5
水酸化ナトリウム	10.0	26

表4.3.6. 各種処理剤のMW処理後の上澄液中の元素組成

Sample	Sample中の元素濃度/100 μg L ⁻¹						処理剤
	Si	Al	Fe	Cs	K	Mg	
1	-	1166	691	29.8	96.3	132	硫酸
2	-	725	731	6.4	65.2	120	シュウ酸
3	5036	14	75	45.7	15.3	-	NH ₄ F/HF
4	4227	553	33	5.8	86.9	-	NaOH
5	-	1043	750	9.9	91	126	硫酸
6	5650	86	23	1.1	31.2	-	NaOH

※【処理条件】汚染土壌1.0g (粒径≤53 μm, 70万Bq/kg)をマイクロ波処理800W×1分×3回

有機酸は処理液の廃棄において無機酸よりも酸の程度が低く、環境への負荷が低いと考えられる。シュウ酸カリウム、シュウ酸マグネシウムなどの塩は脱離効果が見られなかった。水酸化ナトリウムは脱離効果が低かった。溶離液の元素をみるとケイ素が多量に溶離してくる。これはXRDパターンの結果からも明らかのように多量に存在しているシリカの溶離を起こしたためである。シリカ中にはセシウムボールなどの形でのRCsは含まれていないことがわかった。

(4) 熱化学反応による放射性セシウムの除去に関する検討

熱化学反応を調べるため、次の2つの技術について検討した。

1) ローレン・スミス反応の応用

ローレン・スミス反応とはアルミノ珪酸塩である粘土鉱物からアルカリ金属塩を塩化物として可溶化する方法である。粘土鉱物は、セシウムを強く結合しているが、塩化カルシウムと炭酸カルシウムを混和して高温に加熱すると、アルミノ珪酸塩はカルシウム塩となり、カリウムは塩化物となり、水に可溶となる。反応式は次に示すものである。



原発事故に伴って放出された放射性セシウムは、カリウムを置換してアルミノシリケートとして安定化している。これにローレン・スミス反応をかけると、セシウムは塩化セシウムに変化して、水に可溶化し除去が容易となる。

本法による実験としては以下に行った。放射性セシウムを含有する汚染土壌(5g)に炭酸カルシウム(5g)および塩化カルシウム(2g)を混和し、瑪瑙乳鉢でよくすりつぶす。これをルツボに入れて900℃に加熱した後、残留物を水洗いして水可溶物を除いた後、残留する放射能の測定を行った。5種の汚染土壌について行った結果、放射能の除去率は20%程度であった。従って、除去率は余りないことがわかった。また一方で、本反応に伴う固形廃棄物量は約50%増加し、体積ベースで考えると、汚染土壌量は50%以上に増加させることが明らかとなった。このためローレン・スミス法は、RCsの除去にあまり有効でなく、汚染土壌量を増加させるという点で、実用性がないと判断された。

2) 熱気化による除去法の検討

食品中の残留放射性セシウム分析に際して、食品の炭化中に一部失われることから、低温の炭化法が勧められている。気化損失は、セシウムの塩化物として失われると推定されている。塩化セシウムを含むアルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属塩化物の融点および沸点を表4.3.7にまとめている。アルカリ金属の中で、セシウムの塩化物の沸点は1303℃と最も低く、従って、高温加熱により最も揮散しやすいことがわかる。土壌中の放射性セシウムはアルミノ珪酸塩として存在しているが、ここに塩化ナトリウムを加えて加熱することにより塩化セシウムとして揮発除去することが期待される。また最近の研究報告で、塩化物を添加して高温加熱により、揮散させやすいと指摘されている。本研究では、セシウムの揮発除去の具体的な条件明らかにする実験を行った。加熱実験には、プログラム高温炉を用いて、放射性セシウム揮散損失を観察した。昇温/温度の時間的変化は次の通りである。ルツボの温度は、最高温度1100度又は1200℃まで一時間当たり90℃の温度で上昇し、その間の熱により、セシウムの揮散が発生することが期待される。対応して、放射性セシウムの減少を放射線量で観察し、その結果は表4.3.8及び表4.3.9に示したものとなった。

加熱にあたり添加物（土壌5gにつき、1gの添加物）を加えて、揮散効果が高まるかどうかの検討を行っている。添加物としては、NaCl、CaCl₂、CsCl及びKIを用いた。表4.3.8の結果をまとめると、900℃の加熱では、放射性セシウムの損失はなく、1100℃の加熱ではNaClの添加或いは

CaCl₂の添加で放射性セシウムの損失が促進されていることが認められる。尚、添加物のない時は温度を上げても、放射性セシウムの損失はほとんど見られないこと、またKIの添加も効果がないことが明らかとなっている。1200℃の温度では、試料の一部がガラス化し、ルツボの底部にまるまるることが観察された。このことが放射能の位置を検出器に近づけ、見かけの放射能の増加として観察されている。この熱過程で、反応土壌は変色し、茶色～黒色の固形物をつくる。1200℃に温度を上げてもセシウムの蒸発量は余り上昇せず、期待どおりとはなっていない。セシウムの化学形を塩化セシウムに変換するための工夫がいるかもしれない。

表4.3.9は土壌Bについて行った結果である。実験の精度に問題があるが、ほぼ同様な結果が土壌Bで得られている。即ち、1) 900℃までの昇温ではRCsは余り除去されない。2) 1100℃までの昇温ではセシウムの気化が一部認められる。これは特に、塩化物の添加により増進される。3) 1200℃に上昇させても添加物のガラス化が発生し、そこに閉じ込められ、RCsの揮散は拡大しない、というものである。今回の結果から、塩を加えて高温加熱すること、塩化セシウムへの化学形

表4.3.7. アルカリおよびアルカリ土類金属塩化物の融点と沸点

	融点(°C)	沸点(°C)
NaCl	800	1413
KCl	776	1500
RbCl	717	1388
CsCl	626	1303
MgCl ₂	712	1412
CaCl ₂	782	1600
BaCl ₂	962	1560
FeCl ₃	300	317

表4.3.8. 土壌Aの加熱に伴うRCsの減少（残存放射線量の割合）

加熱温度(°C)	添加なし	NaCl添加	CaCl ₂ 添加	CsCl添加	KI添加
900	RI残存率 101%	103%	99%	100%	102%
1100	RI残存率 102%	29%	66%	71%	102%
1200	RI残存率 108%	30%	78%	78%	96%

表4.3.9. 土壌Bの加熱に伴うRCsの減少（残存放射線量の割合）

加熱温度(°C)	添加なし	NaCl添加	CaCl ₂ 添加	CsCl添加	KI添加
900	RI残存率 108%	96%	96%	94%	99%
1100	RI残存率 101%	48%	30%	78%	88%
1200	RI残存率 118%	23%	35%	70%	83%

の変化、及び熱ガスの交換が必要と思われる。尚、本実験を通じて炉のいたみが観察され、その対策の必要性も示唆された。

4.4 RCs除去後の土壌のセメント化の検討

4.4.1 モデル土壌焼成試験によるRCsの除去

モデル土壌に炭酸カルシウムおよび塩化ナトリウムを加えて乳鉢で混練後図4.4.1に示すロータリーキルンに入れて焼成試験を行った。実験条件は図4.4.2に示すとおりである。セメント焼成の際 SiO_2 に CaCO_3 を加えて890°Cで焼成することによりセメントとなる。今回は、ケイ酸三カルシウムおよびケイ酸二カルシウムに近い組

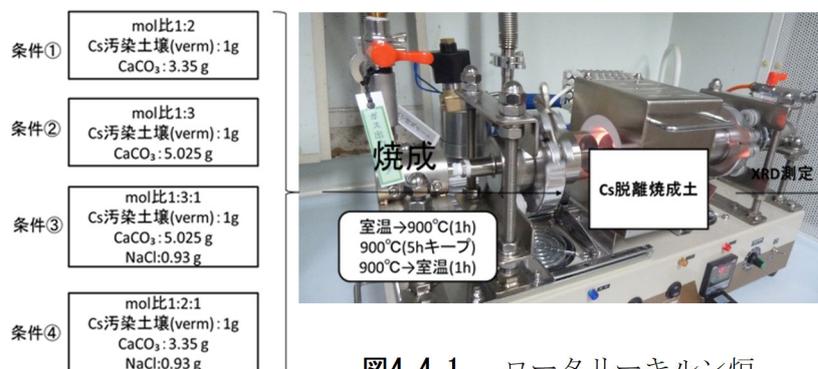


図4.4.1. ロータリーキルン炉

図4.4.2. モデル土壌の焼成処理フローチャート

成を考え、土壌がすべて SiO_2 であると仮定して、 CaCO_3 を添加し、焼成を行った。また、 CaCO_3 以外に NaCl も同時に添加したものについても同様の焼成試験を行った。 NaCl を加えることにより、 SiO_2 のネットワークを修飾することができ、ガラス融点が低下し、土壌のネットワークすなわちHIV中のHyAを破壊することが容易となり、結果的にCsの除去と同時にセメント化もできると考えられる。さらに、Caも SiO_2 のネットワークを修飾する作用が大きいので、よりCsの除去効果が大きいものと考えられる⁶⁾。焼成後のXRD測定結果を図4.4.3に示す。Cs吸着後のモデル土壌（バーミキュライト）には、Cs吸着による 6.2° 、 7.2° および 7.5° 付近の水和層やカリウム層のピークが見られるが、焼成後にはそれらのピークが消失しており、非晶質状態であることがわかる。また、XRF測定の結果Csが揮散していることも確認した。

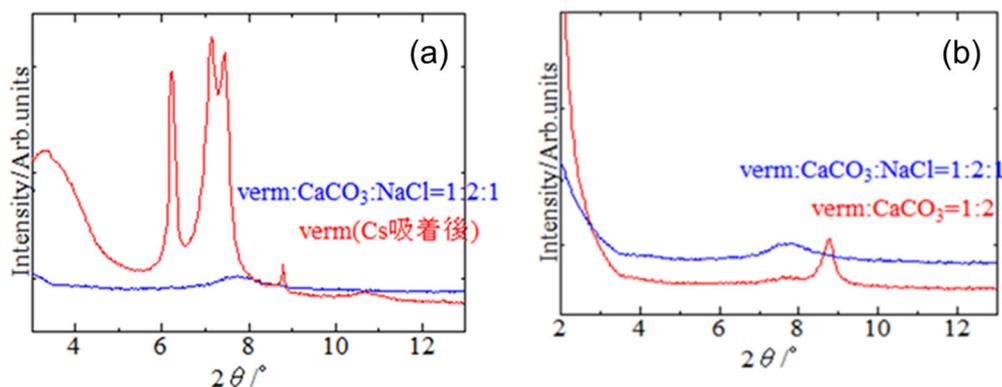


図4.4.3. Cs吸着モデル土壌と焼成処理前 (a) および焼成処理後 (b) のXRDパターン

4.4.2 セシウム除去後の土壌のセメント化

4.4.1において、900°Cで焼成することによりセシウムが揮散されることが分かったので、その後の土壌の有効利用を目的としてセメント化試験を行った。それぞれの土壌をすべて SiO_2 であるとして、表4.4.1に示すように土壌: CaCO_3 のモル比を1:2あるいは1:3に調整し、900°Cで5時間焼成した。その後、土壌:石膏を重量比で5:1になるように石膏を焼成土壌に加えて乳鉢で混練後、水を加えてセメント化を試みた。図4.4.4に示すように、いずれの土壌もセメント化していた。したがって、RCsを取り除いた土壌の有効利用法としてセメント化も有用であるが、そのためには100Bq/kg以下にするための希釈リサイクル（他のセメント剤との希釈など）等を検討する必要がある。

ロータリーキルン炉を使った900℃近傍の加熱工程は、サブテーマ1で検討した(図4.2.2.1、工程I)溶融塩処理に応用できることも確認した。この場合、土壌量の方が多いため連続処理時間も容易に制御することができる。

表4.4.1. 焼成試料の組成

サンプル名	土壌:CaCO ₃ モル比(1)
①福島土壌	1:3
②Ver1:2	1:2
③Ver1:3	1:3
④バイオタイト1:3	1:3



図4.4.4. セメント化処理試料 (左から①, ②, ③, ④)

4.5. 提案する汚染土壌の湿式処理に対するプロセスフロー

本研究を通じて提案するプロセスフローを下に示した。このフローに示した行程を踏むことにより、汚染土壌からの脱セシウム化を達成して、環境適合型のリサイクル材料として利用できることが期待される。

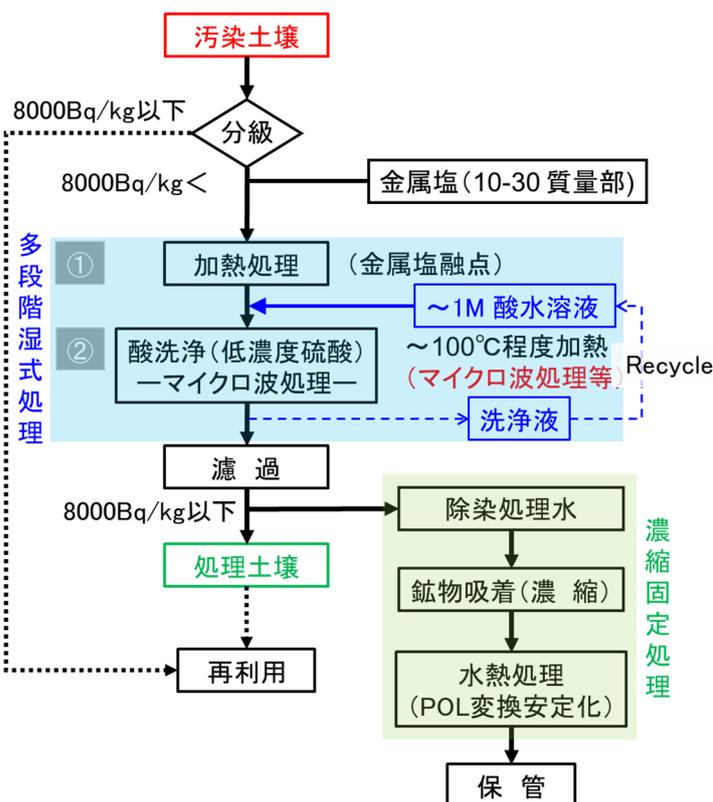


図4.5.1 提案するプロセスフロー

4.6. 汚染土壌の湿式処理における処理費用のコスト評価

汚染土壌の減容化・再利用のための調査によれば⁷⁾、例えば、乾式分級(4.9千円/t)、酸抽出(50~100千円/t)、熱(焼却)処理(170~210千円/t)というようにプロセス毎にコストが予測されている。本課題では土壌の最終処分までのフローの中で特に1)分級、2)多段階湿式処理、3)濃縮固定化処理が減容化に寄与する部分と考えており、今回開発した技術は2)と3)である。

【多段階湿式処理】

除染効率を考慮して、パイロットスケール1 t/d を念頭にしたバッチ方式のコストを試算した。

表4.6.1 薬剤と処理条件（バッチ処理の場合）

溶融塩	加熱温度	時間	処理残渣の処理	洗浄液
CaCl ₂	800°C	2h	スラグ(1500-2500Bq/kg以下)	H ₂ SO ₄ リサイクル
			再生資材(2500~8000Bw/kg)	H ₂ SO ₄ リサイクル
LiCl	650°C	2h	スラグ(1500-2500Bq/kg以下)	H ₂ SO ₄ リサイクル
			再生資材(2500~8000Bw/kg)	H ₂ SO ₄ リサイクル

CaCl₂を土壌に40phr添加して、800°Cで2時間加熱処理をした後、H₂SO₄ (0.5M) 洗浄処理をするバッチ工程の経済性を試算すると、設備導入を考慮して約230千円/tと見積もられる（表4.6.2）。目標とした10 t/dの処理（汚染土壌の貯蔵量すべての場合は100t/dの処理が必要）を達成する場合、もちろんバッチ処理でも処理可能であり、スケールアップによるコストダウンは図れるが、処理効率を最大化するためには連続処理が必要である。その場合の必要設備の検討も今回ラボ実験において実施した。特に加熱処理に関しては、ロータリーキルン炉が連続処理に適用できることが確認できた。また、マイクロ波処理設備は、1 t/d程度の処理ならば大型ポンプを使う事で連続処理も可能であり、処理時間の短縮に大きな効果を発揮するものと考えられる。この工程（洗浄処理）の鍵となるのは昇温可能（80°C以上が好ましい）であること、可能ならば攪拌できた方がよいことがわかっている。大量処理を実施する場合、ロータリーキルン炉で溶融塩処理の後、大型化学リアクター、或いは連続式リアクターで酸洗浄する方法が現状では好ましいであろう（図4.6.1）。本プロセスの大量処理に関しては、ここまで得られた情報ではコスト算出も困難であり、全体の処理事業計画の中で考えなければならない⁸⁾。

表4.6.2. バッチ処理（1 t/dの場合）の処理コストの試算

項目		処理量(1 ton/day)	単価/日 (原価償却(20年))	備考
設備費	電気炉	200万円×5台	¥ 1,370	
	混合ミキサー	50万円×1台	¥ 70	
	乾燥機	20万円×5台	¥ 137	
	5000L酸処理装置	1000万円×1台	¥ 1,370	
	小計			¥ 2,947
薬剤費	CaCl ₂	400kg	¥ 80,000	40phr配合の場合
	H ₂ SO ₄	920kg	¥ 34,000	0.5Mで処理
	小計			¥ 114,000
光熱費	混合ミキサー	3kw×27円/kW×8h	¥ 648	
	電気炉	25kW×27円/kW×5台×10h	¥ 33,750	
	乾燥機	0.3kW×27円/kW×5台×24h	¥ 972	
	5000L酸処理装置	2kW×27円/kW×8h	¥ 432	
	小計			¥ 35,802
人件費		2000円×8h×5人	¥ 80,000	
合計			¥ 232,749	水の費用は含まない

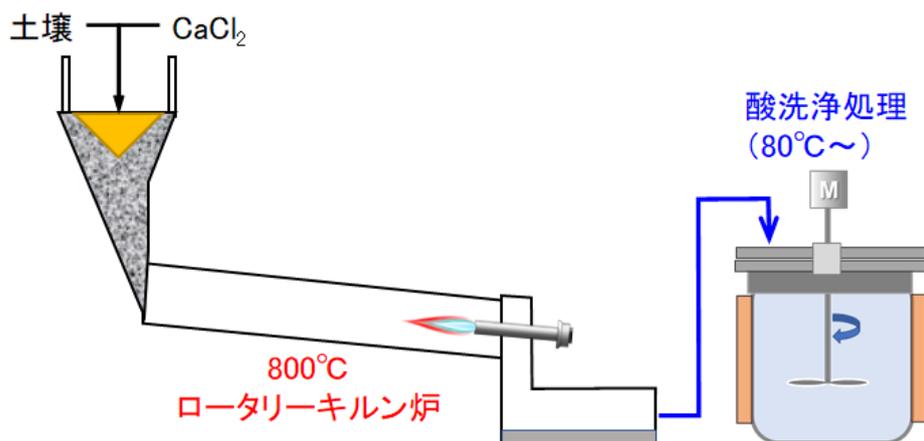


図4.6.1. 10t/d処理の連続湿式処理システムイメージ

【濃縮固定化処理】

汚染土壌処理を10t/dで行った場合の濃縮・固定処理のコストを見積もった。実際10tの処理土壌から出る処理液は天然モルデナイト（吸着剤）カラムに通す連続処理で処理可能なためその部分のコストは含めず見積もると、10t処理で約110千円（11千円/t）となった。

表4.6.3. 汚染土壌10 t を処理した時の濃縮・固定化コスト

項目	内容	土壌処理量 10 ton/day	単価/日 (原価償却(20年))	備考
設備費	水熱処理装置	1300万円×5台	¥ 8,900	10L/バッチ処理可能 天然ゼオライト1 kg 処理 4h
薬剤費	天然ゼオライト	10kg	¥ 1,500	土壌(10t)処理時に 見込まれる吸着剤量
	水酸化ナトリウム	60kg	¥ 19,200	1M NaOHで使用する
小計			¥ 20,700	
光熱費	水熱処理装置	0.2kW×27円/kW ×5台×4h	¥ 110	
人件費		2000円×8h×5 人	¥ 80,000	
合計			¥ 109,710	

5. 研究目標の達成状況

(サブテーマ2関係) 各種湿式方式による汚染土壌の減容化と処理後環境対策

(目標1) サブテーマ1 から提供された安定化機構の情報をもとに、粉碎処理、マイクロ波照射処理等の汎用工程を導入し、汚染土壌の放射能レベルを8000Bq/kg以下にまで低減する短時間で高効率の湿式処理法を確立する。

：モデル土壌と汚染土壌をボールミルによる粉碎処理による湿式脱離処理への効果を確認した。連続的マイクロ波照射プロセスの構築を実施し、10% H_2SO_4 水溶液中で数分のマイクロ波処理で効果的に除染可能なことが明らかになった。低コスト化につながる粉碎効果、各種吸

着材への移転効果を利用して、用いる処理剤の低濃度化を図った。

(目標2) 研究期間終了時における本提案プロセスは、処理能力 10 ton/day、処理費用10万円/ton 以下を目標とし、発生した副産物の再利用を含めた全プロセスの環境適合性向上の方策を提示する。

：福島で採取した汚染土壌を用いて、(i)前処理としての植物・礫成分の分離、(ii)粉砕化、(iii)連続的マイクロ波照射による脱Cs⁺化処理、(iv)生じた放射性Cs⁺を含む水溶液からのCs⁺の鉱物化を含むプロセスフローを提案した。処理能力を向上させるため連続プロセスの有効性を示すことができたが、大規模設備にスケールアップするための実証データを提示できず、大規模湿式処理のコスト試算に至らなかった。一方、副産物の再利用方法はサブテーマ1の検討を含め複数提案した。処理土壌は、セメント化、ゼオライト化、培養土応用、スラグなどへの再利用の可能性（放射能レベルの規制のある用途に関しては希釈等によるリサイクルの検討を要する）、また酸洗浄処理液については、処理プロセスで再利用できること（酸追添により土壌処理～POL合成まで可能であることを確認した）を示せた。

6. 引用文献

- 1) L. K. Zaunbrecher, R. T. Cygan, W. C. Elliott, Molecular models of cesium and rubidium adsorption on weathered micaceous minerals. *J. Phys. Chem. A* **119**, 5691-5700 (2015).
- 2) M. Tansho, K. Tamura, T. Shimizu, Identification of multiple Cs⁺ adsorption sites in a hydroxyl interlayered vermiculite-like layered silicate through ¹³³Cs MAS NMR analysis, *Chem. Lett.*, **45**, 1385-1387 (2016).
- 3) H. Sato, Y. Kaneko, M. Morita, K. Tamura, A. Yamagishi, Application of vermiculite clay for selective adsorption of cesium ions by high performance liquid chromatography. *Clay Sci.* **20**, 7-11(2016).
- 4) K. Tamura, H. Sato, A. Yamagishi, Desorption of Cs⁺ ions from a vermiculite by exchanging with Mg²⁺ ions : Effects of Cs⁺-capturing ligand. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **303**, 2205-2210(2015).
- 5) X. Yin, L. Zhang, C. Meng, Y. Inaba, X. Wang, A. Nitta, Y. Koma, K. Takeshita, Selective removal of radiocesium from micaceous clay for post-accident soil decontamination by temperature-controlled Mg-leaching in a column. *J. Hazard. Mater.* **387**, 2020, 121677 (2019).
- 6) H. Yamashita, K. Inoue, T. Nakajin, H. Inoue, T. Maekawa, Nuclear magnetic resonance studies of $0.139M(\text{or } M'_{2}) \cdot 0.673\text{SiO}_2 \cdot (0.188-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{B}_2\text{O}_3$ (M=Mg, Ca, Sr and Ba, M' =Na and K) glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, **331**, 128-136 (2003).
- 7) 押野嘉雄, 「分級による減容化～湿式分級とその課題～」環境放射能除染学会誌, Vol.4 (No.1) 61-70 (2016) .
- 8) 東京電力ホールディングス株式会社資料：福島第一原子力発電所 固体廃棄物の保管管理計画 ～2021年度改訂について～ (2021)

Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細

(1) 誌上発表

<査読付き論文>

【サブテーマ1】

- 1) T. Okumura., N. Yamaguchi, and T. Kogure: Chemistry Letters, **48**, 11, 1336-1338 (2019), (IF:1.4) Finding Radiocesium-bearing Microparticles More Minute than Previously Reported, Emitted by the Fukushima Nuclear Accident.
- 2) T. Okumura, N. Yamaguchi, T. Dohi, K. Iijima, and T. Kogure: Scientific Reports, **9**, 3520.1-3520.9 (2019), (IF:4.3) Dissolution behaviour of radiocaesium-bearing microparticles released from the Fukushima nuclear plant.
- 3) T. Okumura, N. Yamaguchi, T. Dohi, K. Iijima, and T. Kogure: Microscopy, **68**, 234-242 (2019), (IF:1.6) Inner structure and inclusions in radiocesium-bearing microparticles emitted in the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident.
- 4) T. Okumura, N. Yamaguchi, and T. Kogure: Chemistry Letters, **49**, 1294-1297 (2020), (IF:1.38) Distinction between Radiocesium (RCs)-bearing Microparticles and RCs-sorbing Minerals Derived from the Fukushima Nuclear Accident Using Acid Treatment.
- 5) T. Okumura, N. Yamaguchi, H. Suga, Y. Takahashi, H. Segawa, and T. Kogure: Scientific Reports. **10**, 1352 (2020), (IF:4.3) Reactor environment during the Fukushima nuclear accident inferred from radiocaesium-bearing microparticles.
- 6) T. Kogure: Clay Minerals, **55**, 3, 203-218 (2020), (IF:1.5) Visualization of clay minerals at the atomic scale.
- 7) K. Tamura, H. Yamashita, T. Kogure, M. Morita, A. Yamagishi, and H. Sato: Clay Science, **25**, 7-11 (2021), Removal of cesium ions from radioactively contaminated soils using microwave treatment.

【サブテーマ2】

- 1) 森田昌敏、山岸皓彦、山下浩、佐藤久子: 環境放射能除染学会誌, Vol.7 (No.2) 115-121 (2019)、福島において採取された放射能汚染土壌の物理化学的特性。

<査読付論文に準ずる成果発表>

- 1) Kogure, T., H. Mukai, and R. Kikuchi (2019), "Weathered Biotite: A Key Material of Radioactive Contamination in Fukushima". In: Nakanishi T, Tanoi K, O'Brien M(eds) Agricultural Implications of the Fukushima Nuclear Accident(III), Springer, pp. 59-75.

<その他誌上発表(査読なし)>

【サブテーマ1】

- 1) 田村堅志: 「今、見直される粘土化学」、化学と教育, **68**(9), 368-371(2020).
- 2) 田村堅志: 「粘土鉱物の吸着材応用～粒子製造への取り組み～」、セラミックス, **55** (5), 41(2020).
- 3) 田村堅志: 粘土科学誌上セミナー「粘土鉱物の改質とハイブリッド技術の発展とその応用」、粘土科学, **60**(1), 1-6 (2021) . [日本粘土学会賞受賞記念研究紹介]
- 4) 田村堅志: 岩石鉱物科学「機能性粘土材料の設計による環境配慮型ポリマーナノコンポジットと高性能吸着剤の開発」早期公開 J-STAGE Advance Publication, March 8, (2022). 日本鉱物科学会応用鉱物科学賞第13回受賞者受賞記念研究紹介]

(2) 口頭発表(学会等)

【サブテーマ1】

- 1) 緑川慶, 田村堅志, 端健二郎, 渡邊雄二郎, 佐久間博, 出口健三: 環境放射能除染学会 第8回研究発表会 (2019) 「変質黒雲母のセシウム吸着特性と吸着サイトの固体NMR解析」
- 2) 緑川慶, 渡邊雄二, 田村堅志, 佐久間博: 第28回インテリジェント・ナノ材料シンポジウム (2019) 「ヒドロキシアルミニウム変質粘土鉱物へのセシウムの移動性」
- 3) 渡邊雄二郎, 山中隆蔵, 田村堅志: 環境放射能除染学会 第8回研究発表会 (2019) 「セシウム吸着モルデナイトから転換したポルサイトの熱安定性及び溶液安定性評価」
- 4) 山中隆蔵, 緑川慶, 田村堅志, 渡邊雄二郎: 無機マテリアル学会 第139回講演会 (2019) 「セシウム吸着モルデナイトのポルサイト転換条件の検討」
- 5) 井上紗綾子, 田村堅志, 緑川慶, 小暮敏博: 第63回粘土科学討論会 (2019) 「金雲母層間でのAl水酸化物層の形成による楔型空間の形成」
- 6) 渡邊雄二郎, 須貝彩夏, 田村堅志: 第63回粘土科学討論会 (2019) 「アパタイト被覆天然ゼオライト及び雲母によるCsとSrの吸着」
- 7) 奥村大河, 菅大暉, 高橋嘉夫, 小暮敏博: 日本地球化学会 第66回年会 (2019) 「福島原発事故により放出された放射性微粒子に含まれるFeの価数および軽元素の有無」.
- 8) 奥村大河, 山口紀子, 菅大暉, 高橋嘉夫, 小暮敏博: 日本原子力学会 (2019) 「放射性Cs含有微粒子から推測される福島原発事故発生時の2号機の炉内環境」
- 9) 菊池亮祐, 小暮敏博: 第63回粘土科学討論会 (2019) 「風化黒雲母にみられる混合層鉱物を含む虹鉱物の定量的評価と微細構造観察: XRDシミュレーションとFIB-TEMの活用」
- 10) Okumura, T., T. Hara, and T. Kogure, Analysis of Radioactive Microparticles Emitted from the Fukushima Nuclear Plant by Using Advanced STEM Techniques, Microscopy & Microanalysis 2019 Meeting (Portland, USA, 7, August, 2019). (Oral P.)
- 11) Kogure, T., Visualization of Clays at the Atomic Scale, 2019EUROCLAY International conference on clay science and technology (Paris, France, 1 July, 2019). (Awarded Lecture)
- 12) Kikuchi, R., and T. Kogure, Nanoscopic structures and chemistry of mixed layer biotite-vermiculite in the weathering profile in Abukuma granitic rocks in the eastern part of Fukushima, Japan, 2019EUROCLAY International conference on clay science and technology (Paris, France, July 1, 2019). (Oral P.)
- 13) 奥村大河, 小暮敏博, 山口紀子, 土肥輝美, 藤原健壯, 飯島和毅: 環境放射能除染学会第8回研究発表会 (2019) 「熱物性の違いを利用した福島原発事故由来放射性微粒子の判別」
- 14) 奥村大河, 山口紀子, 土肥輝美, 藤原健壯, 飯島和毅, 小暮敏博: 日本地球惑星科学連合2019年大会「福島原発事故により発生した放射性微粒子の環境動態: 加熱および溶解特性について」(招待講演)
- 15) 渡邊雄二郎, 渡邊聖央, 田村堅志: 第138回無機マテリアル学会 (2020) 「ゼオライトA/水酸アパタイト複合体によるアンモニウムイオンとリン酸イオンの同時除去」
- 16) 田村堅志, 川名正悟, 渡邊雄二郎, 佐久間博, 端健二郎, 山岸皓彦: 環境放射能除染学会第9回研究発表会 (2020) 「湿式処理による風化黒雲母からのセシウム脱離」
- 17) 森山里咲, 田村堅志, 渡邊雄二郎: 環境放射能除染学会第9回研究発表会 (2020) 「アルカリ水熱処理によるポルサイト合成におけるカチオン種の影響」
- 18) 奥村大河, 山口紀子, 小暮敏博: 日本原子力学会 2020年秋の大会「福島原発事故に由来する放射性セシウム担体物質の新しい判別法」
- 19) Kogure, T., T. Okumura, D. Beaufort, Vermicular Illite-Kaolinite Intergrowth Diagenetically Formed in a Sandstone Reservoir, The 4th Asian Clay Conference 2020 (Fully-online conference, June 8, 2020). (Oral P.)
- 20) 奥村大河, 山口紀子, 小暮敏博: 環境放射能除染学会第10回研究発表会 (2021) 「汚染土壤中の放射性ガラス微粒子 (CsMP) インベントリ推定法の開発」

- 21) 小暮敏博, 山口紀子, 奥村大河: 第64回粘土科学討論会 (2021) 「酸、アルカリ処理による汚染物質中の放射生セシウムの存在形態の定量化」
- 22) 海老澤駿, 小暮敏博: 第64回粘土科学討論会 (2021) 「福島県東部に分布する粘土鉱物の種類とその起源」
- 23) 渡邊雄二郎, 安藤光輝, 森山里咲, 金田健, 田村堅志: イオン交換学会 (2021) 「ゼオライトを用いた福島土壤中の放射性セシウムの回収と固定化」
- 24) 井上紗綾子, 田村堅志, 緑川慶, 小暮敏博: 鉱物学会年会 (2021) 「人工風化雲母鉱物中の層間構造変化機構」
- 25) 河野竜輝, 井上紗綾子, 佐久間博, 端健二郎, 渡邊雄二郎, 小暮敏博, 田村堅志: 環境放射能除染学会第10回研究発表会 (2021) 「汚染土壌におけるセシウム吸着安定化機構の考察」
- 26) 森山里咲, 金田健, 田村堅志, 渡邊雄二郎: 環境放射能除染学会第10回研究発表会 (2021) 「セシウム量の異なるアルカリ水溶液を用いたポルサイトの合成とその溶液及び熱安定性評価」
- 27) 田岡奈那子, 森山里咲, 金田健, 田村堅志, 渡邊雄二郎: 環境放射能除染学会第10回研究発表会 (2021) 「アルカリ水熱処理法によるポルサイト表面の水酸アパタイト被覆」
- 28) 井上紗綾子, 田村堅志, 緑川慶, 小暮敏博: 第64回粘土科学討論会 (2021) 「層間楔型空間を持つ人工風化雲母鉱物の形成機構」
- 29) 佐久間博, 田村堅志: 第64回粘土科学討論会 (2021) 「粘土鉱物層間ヒドロキシアルミニウムへのセシウム吸着に関する分子シミュレーション」

【サブテーマ2】

- 1) 佐藤久子, 田村堅志, 山下浩, 大森大輔, 金子芳郎, 山岸皓彦, 森田昌敏: 環境放射能除染学会第8回研究発表会 (2019) 「汚染土壌の減容化に向けた粘土化学的手法の開発」
- 2) 山岸皓彦, 田村堅志, 佐久間博: 第64回粘土科学討論会 (2021) 「汚染土壌からの放射性セシウムの脱離: 高温およびマイクロ波処理の効果」

(3) 「国民との科学・技術対話」の実施

【サブテーマ1】

- 1) NIMS WEEK2019学術&技術成果発表週間 NIMSショーケース「最新成果展示会2019」(主催: 国立研究開発法人物質・材料研究機構, 2019年10月31日, 東京国際フォーラム, 参加者約1000名)にて成果紹介
- 2) 第10回グリーンソサエティーセミナー「材料科学、環境科学における粘土鉱物」(主催: 法政大学マイクロ・ナノテクノロジー研究センター, 2021年5月18日, WEB開催, 観客約50名)にて講演
- 3) セラミックス大学2021 (CEPRO2021) オンライン第6回講義「セラミックスの使われ方5: 吸着剤(粘土鉱物)」(主催: セラミックス協会, 2021年10月9日, WEB開催, 観客約110名)にて講演

【サブテーマ2】

- 1) 愛媛大学 オープンキャンパス 夢・化学-21 (2019年8月9日, 聴講者約100名)にて講演
- 2) 愛媛大学 講演会 愛媛大学地域協働センター南予特別講演(愛媛大学共催ジオパーク学習会 2019「西予発信: 科学・博物学 研究」)(2019年10月20日, 聴講者約30名)

(4) マスコミ等への公表・報道等>

特になし

(5) 本研究費の研究成果による受賞

- 1) 田村堅志, 2020年度日本粘土学会賞
- 2) 田村堅志, 2020年度日本鉱物科学会応用鉱物科学賞

IV. 英文Abstract

Elucidation of Mechanism of Cesium Immobilization in Contaminated Soil and Development of Practical Technology for Reducing the Volume of Radioactive Waste

Principal Investigator: Kenji Tamura

Institution: National Institute for Materials Science, Tsukuba City, Ibaraki, JAPAN

Tel: 029-860-4667 / Fax:029-860-4667

E-mail: TAMURA.Kenji@nims.go.jp

Cooperated by: Elucidation of Cesium Immobilization Mechanism (The University of Tokyo and Hosei University), Development of Practical Technology for Reducing the Volume of Radioactive Waste and Post-Treatment Measures for the Environment (Ehime University and Center of Analytical Quality Control for Environment)

[Abstract]

Key Words: Radioactive Cesium, Contaminated Soil, Decontamination, Volume Reduction, Weathered Biotite, Hydroxyaluminum-Interlayered Vermiculite (HIV), Pollucite, Hydroxyapatite, Recycle

The soils collected in Fukushima were evaluated by high temperature XRD measurements. The peak at $2\theta = 6.3^\circ$ ($d_{001} = 1.4$ nm) became broad on increasing temperature and converged to around 9° at 400°C and above. It was suggested that the soils contained hydroxyaluminum-interlayered vermiculite (HIV). Based on the results, a model soil was prepared by intercalating phlogopite with hydroxyaluminum ions. On adsorbing Cs^+ ions by the model soil, the adsorption mechanisms were investigated in detail. For comparison, a structural model representing extremely stable adsorption sites was constructed for radioactive cesium (RCs) by the MD simulations based on experimental data¹⁾. Combining the experimental and theoretical results, it is postulated that there exist multiple RC adsorption sites near hydroxyaluminum in addition to the ion exchange sites. In order to desorb RCs from such adsorption sites, a two-step treatment method was developed: (step 1) to treat thermally a soil with molten salt and (step 2) to wash it with a low-concentrated acid aqueous solution²⁾. As the practical procedure, radioactively contaminated soils were treated with molten salts such as CaCl_2 at nearly above 800°C (step 1). Thereafter the treated soil dispersed in an aqueous solution containing 1M H_2SO_4 was irradiated with microwaves at 800 W for 3 minutes (step 2). After filtration, the radioactivity concentration of the solid precipitate was reduced to 8000 Bq / kg or less. Then, in order to immobilize the desorbed RCs, the following process was developed. The acid-treated aqueous solution was passed through a mordenite (MOR) column. The pollucite (POL) was prepared by hydrothermally treating the MOR at 200°C under alkaline conditions. The POL thus synthesized was composed of a 24-hedron crystal of about 20 μm and showed high RCs selectivity. Nearly all RCs of contaminated soil (100,000 Bq/kg, 20 g) could be transferred to 0.6 g of POL. The radioactivity concentration of POL was concentrated to 1800,000 Bq/kg. Considering the maximum Cs content of POL, highly concentrating of RCs is possible. In this project, we also considered the reuse of purified soil for potting soil, slag, zeolite, etc.