環境研究総合推進費補助金 循環型社会形成推進研究事業 総合研究報告書

汚染土壌の減容化実現に向けた粘土化学的手法の開発 (3K143012)

平成 26 年度~平成 28 年度

Clay Chemistry Approach for Volume Reduction of Radioactively Contaminated Soil

平成 29 年 5 月

愛媛大学 佐藤 久子

汚染土壌の減容化実現に向けた粘土化学的手法の開発 (3K143012)

I. 成果の概要 ••••i 1. はじめに(研究背景等) 2. 研究目的 3. 研究方法 4. 結果及び考察 5. 本研究により得られた主な成果 6. 研究成果の主な発表状況 7. 研究者略歴 Ⅱ.成果の詳細 要旨 •••••1 1. はじめに •••••1 2. 研究目的 •••••2 3. 研究方法 •••••4 4. 結果及び考察 ••••15 5. 本研究により得られた成果 ••••90 6. 国際共同研究等の状況 •••••97 •••••97 7. 研究成果の発表状況 8. 引用文献 ••••99 研究概要図 · · · · · 101 英文概要 · · · · · 102 付録 (データ集) •••••104 補助事業名 環境研究総合推進費補助金循環型社会形成推進研究事業(平成 26 年度~平成 28 年度)

所管 環境省

研究課題名 汚染土壌の減容化実現に向けた粘土化学的手法の開発

課題番号 3K143012

研究代表者名 佐藤久子 (愛媛大学)

国庫補助金 84,276,000 円(うち平成 28 年度:26,244,000 円)

研究期間 平成 26 年 5 月 30 日~平成 29 年 3 月 31 日

本研究のキーワード 放射性セシウム、土壌、除染、バーミキュライト、吸着

研究分担者 金子芳郎(鹿児島大学)
 山岸晧彦(環境測定品質管理センター)
 森田昌敏(環境測定品質管理センター)

研究概要

はじめに(研究背景等)

現在、福島第一原子力発電所の炉冷却のために生じる放射性物質汚染水の浄化、および環境中に飛散した放 射性物質によって汚染された土壌の改質が緊急の課題となっている。この期間になされた多くの研究者による 活動の結果、放射性物質の除染の重大さと困難さがむしろいっそう明らかになった。汚染の除去には、様々な 箇所で多様な形態があり、それに応じた適切な対応がピンポイントで必要であることが認識されるようになっ た。また、事故から時間経過によってますます土壌浄化の困難さが指摘されるようになってきている。

このような状況の中で放射性セシウムにより汚染された土壌(放射性セシウム汚染土壌)から放射性セシウムを効率良く除去する方法の確立が求められている。特に求められるのは、その実施が安価にかつ迅速に行えること、放射性セシウムにより汚染された被汚染物質の最終的な容量を極力低減できること等が挙げられる。

汚染土壌の除染には、大きく分けて乾式技術および湿式技術の二つがある。乾式技術では、汚染土壌を例え ば800℃以上、場合によっては1,300℃以上で高温加熱し、除去対象であるセシウムを揮発させることで、汚染 土壌からの除去を行う。この乾式技術では、土壌を不可逆的に変性させてしまうので、汚染土壌を除染後再利 用することはできない。また、高温加熱に多くのエネルギーを投入する必要があり、スケールアップした場合 のコスト高が懸念される。湿式技術には、特に土壌の構造の破壊を伴わないものは、放射性セシウムが離脱し た土壌を農土として再利用することができる利点がある。しかしながら有効な手法はまだ確立されていない。

このような状況の中で、我々は今までに、粘土鉱物による物質分離の研究経験を活かして、(1)粘土鉱物を 利用した海水からの放射性ヨウ素、セシウム、ストロンチウムの除去、(2)粘土鉱物中のセシウムイオンの吸 着構造の解明、そして(3)放射性物質(とくに放射性セシウム)によって汚染された土壌の改質に対する効果 的な方法を提起してきた。安定同位体セシウムイオンと粘土鉱物との相互作用について基礎研究を積み重ねて 来た。粘土鉱物中のセシウムイオンの吸着状態について高分解能電子顕微鏡を用いて原子レベルで明らかにし た。高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)による観察を試みた。安定同位体セシウムイオンを吸着させた試料の HRTEM 観察を行った。その結果、バーミキュライト層間に含まれるマグネシウムイオンと交換したセシウムがケ イ酸塩シートの底面酸素が作る六員環に上下から挟み込まれ固定されていることを明らかにした⁶⁾。 陽イオ ン (マグネシウムイオン)によるイオン交換反応によって、吸着したセシウムイオンを脱離させる条件を見出 した。このような準備段階を経て、安定な構造で粘土鉱物の層間に取り込まれているセシウムイオンを環境へ の負荷が小さい簡便な条件で脱離することを目的として、バーミキュライトに吸着させたセシウムイオンの溶 液化学的手法による脱離方法の確立をめざすことにした。

2. 研究目的

本研究の主目的は汚染土壌の減容化への粘土化学手法の開発である。ある種の粘土鉱物(バーミキュライトや 風化雲母等)がセシウムイオンを非常に強く吸着することは知られていたが、その構造的な要因については明ら かでなかった。我々は、粘土化学の立場から解決することを目的に、安定同位体セシウムイオンと粘土鉱物と の相互作用について基礎研究を積み重ねて来た。粘土鉱物中のセシウムイオンの吸着状態について、高分解能 電子顕微鏡を用い、原子レベルで明らかにした。別の陽イオン(マグネシウムイオン)によるイオン交換反応 によって、吸着したセシウムイオンを脱離させる条件を見出した。これらの基礎研究結果をもとに、本研究で は実地における汚染土壌からのセシウムイオンの脱離を実現し、それに基づく貯蔵汚染土壌の減容・リサイク ル化プロセスを構築することを目的とする。中間貯蔵施設の負担削減のために、貯蔵施設内の汚染土壌の減容 化および、オンサイトによる汚染土壌の浄化を提言することを目指した。ここでの目標値は 100 Bq/kg 以下な らクリアランスレベル、1,000 Bq/kg 以下なら土木資材への活用、3,000 Bq/kg 以下なら土木資材への活用の 可能性、8,000 Bq/kg 以下なら一般処分場配置というレベルである。この目標のために、我々は図1に示す湿式 モデル浄化システムを提案した。この方法は2つの部分からなっている。Part 1 として汚染土壌からセシウム イオンの脱離、Part 2 として多量別の陽イオンからなる汚染水からのセシウムイオンの選択的吸着である。こ のときの吸着剤にセシウムイオンの吸着率の高いバーミキュライトを考えている。環境負荷の少ない多量のマ グネシウムイオンでのイオン交換、および各種湿式方式に関して有効な方法の確立を目指した。



湿式モデル浄化システム

3. 研究方法

研究は以下の流れでおこなった。

- (1) バーミキュライトを用いて、高濃度のマグネシウムイオンのもとでの極微量のセシウムイオンの選択的吸着に関する基礎実験をおこなう。これにより、バーミキュライトを用いた汚染水処理能力の見積もりをおこなう。脱離に対しては、今までに開発した高濃度マグネシウム法に加えて、有機・無機のセシウム捕獲リガンドを用いる方法も試みる。
- (2) 次に、汚染レベルおよび成分の異なる各種の汚染土壌を採取して取り寄せ、放射性セシウムの土壌からの 脱離条件を各種湿式方式について検討する。この脱離実験は、汚染土壌 1~10g を用いて実験を行う。
- (3) セシウムイオンの土壌からの脱離を土壌 1~10kg を用いて行うことができる装置を製造する。現地に赴き 実際の汚染土壌を用いて行う。これによって、中間貯蔵設備に貯蔵される予定の汚染土壌の減容化・リサ イクル化処理プロセスを実現する。

以下の4つのサブテーマで研究をおこなった。

- (1) バーミキュライトを用いた安定同位体セシウムイオンの吸着および脱離の検討
- (2) セシウムイオンを捕獲する環境にやさしい無機リガンドの合成の検討

- (3) 実際の汚染土壌を用いたセシウム脱離実験、脱離の最適条件の検討
- (4) 種々汚染土壌の採取によるモデル土壌の作成と環境評価の研究 具体的には以下の6つの項目を基に検討をおこなった。
- (1) 汚染土壌中のどの粘土鉱物に微量の放射性セシウムイオンが吸着しているのか、また、そのセシウムイオンの形態はどうなっているのかに関する基礎検討をおこなった。
- (2) バーミキュライトを用いた安定同位体セシウムイオンの吸着および脱離の検討、高速クロマトグラフィ用 カラムの検討をおこない、汚染水処理の見積もりをおこなった。
- (3) セシウムイオンを捕獲する環境にやさしい無機リガンドの合成の検討、脱離促進のために、再吸着を防止 するため、脱離したセシウムイオンを捕獲する検討をおこなった。
- (4) 実際の汚染土壌を用いたセシウム脱離実験、脱離の最適条件の検討、乾式、湿式、分級、および粉砕によるセシウム脱離および減容化の検討をおこなった。
- (5) 種々汚染土壌の採取によるモデル土壌の作成と環境評価の研究、福島の各所のモデル土壌を採取し、脱離 状態、環境評価、経済評価をおこなった。
- (6) 福島においてミニフィールド装置を用いた除染を検討した。

4. 結果及び考察

(1)土壤中の放射性セシウムイオンの存在形態の解明

人工風化させた風化雲母中のセシウムイオン吸着脱離実験を行い、固体 NMR によって、セシウムイオンの吸 着状態は2つの状態があり、ひとつの状態はイオン交換できるが、もうひとつの状態はイオン交換が困難であ ることがわかった。このためセシウムを溶出させることはしばしば困難であり、また溶出率も土壌により異な り、あるいは時間の経過と共に、溶出率が低下した。3年経過の各種汚染土壌では安定同位体のセシウムイオン によるイオン交換率が平均20%であったが、5年経過後には9%に減少した。採取した汚染土壌中のセシウムイオン によるイオン交換率が平均20%であったが、5年経過後には9%に減少した。採取した汚染土壌中のセシウムの存 在状態を調べた。25~53mm 粒径の試料について、オートラジオグラフティにより放射性粒子を検出した。得ら れた粒子について、SEM-EDS 測定を行い、放射性セシウムはシリカ等の粒子に吸着した粘土鉱物(鉄を含むバイ オタイト(黒雲母)の可能性)であることがわかった。

(2)バーミキュライトを用いた安定同位体セシウムイオンの吸着および脱離の結果

汚染水除去用の検討として、安定同位体を用いたバーミキュライトカラム方式の検討をおこなった。圧力や 流量を制御するために、高速クロマトグラフィ方式を採用して、高濃度のマグネシウムイオン存在下でのセシ ウムイオンの分離の検討をおこなった。粒子径が小さいほど、また、マグネシウムイオン濃度が小さいほど、 セシウムイオンの吸着は大きく、処理量は大きくなる。実際の汚染水が3,000 Bq/kgを想定した場合、自然界に 存在するセシウムイオンも含めて、2gのバーミキュライトカラムを用いて約4.80の汚染水の処理を見積もるこ とができた。これからたとえば、内径6cm x 長さ50cmでバーミキュライトを2kg用いた場合には5トンの汚染水の 処理が可能と見積もることができた。減容化率は試算では1/500である。この結果を論文として発表した。

(3) セシウムイオンを捕獲する環境にやさしい無機リガンドの合成による結果

安定同位体セシウムイオンのバーミキュライトからの脱離に対する検討をおこなった。イオン平衡の平衡を ずらせるために、脱離したセシウムイオンの捕獲剤(セシボール(tetrakis-4-fluorophenyl)borate sodium) の効果についての実験を行った。その結果、マグネシウムイオンの濃度を下げた状態においても、セシウムイ オンの脱離を促進できることがわかった。成果は論文として発表した。このようにセシウムイオン捕獲材を用 いることで低濃度の硝酸マグネシウム溶液の1回処理によるバーミキュライトからのセシウムイオン(安定同 位体)の完全脱離に成功した。これはバーミキュライトへのセシウムイオンの逆反応を抑制することの効果で あることがわかった。

(4) 実際の汚染土壤を用いた実験室レベルでのセシウム脱離実験、脱離の最適条件の結果

福島県 11 ヵ所で採取した土壌を風乾し、乾式でふるい分けした後、放射能測定を行ない、併せて含水量の測定を行った。粒度と汚染度との関係およびその割合を調べたところ、放射能は 100 ミクロン以下の細粒部分でたかい放射能を示しているが大きな粒子サイズにも高い値が多いことがわかった。このことから、化学処理が必要であることがわかった。つまり、放射能は 1 mmのふるいを通過する細粒分に多く含まれるが、5 mm以上のサイズの部位に多く含まれることもある。これは、これらの土に落葉が多く含まれる場合で、飛来したセシウムが木の葉に捕捉され、落葉等に残留しているケースである。石等は放射能が低いので、それを除く方法があれ

ば減容化に有効であることを示した。以上から、土壌診断(分級)により減容化がはかれることがわかった。 また、植物片の多い土壌は熱処理により減容化を達成できることがわかった(50~60%)。

イオン交換しないセシウムイオンの処理として各種湿式方式によるセシウムイオンの脱離を試みた。

- 高濃度の Mg²⁺を加えて、層間距離を広げる(脱離率 30%程度)
- 高濃度 Mg²⁺イオン(弱酸性条件下)(pH2)(繰り返しにより脱離率 50%程度に上昇)
 粉砕による物理的効果(硫酸処理 80%程度)
- ・ 強酸による構造破壊(硫酸、塩酸 60~90%)
- フッ酸によるシリケートシートの破壊(70~90%)(マイクロ波処理を併用)
- シュウ酸によるアルミナシートの破壊(70%程度)

一部は特許として報告した。

(5) 福島でのミニフィールド装置による実証結果

実際に福島内でのフィールド装置を用いた 1~3kg の汚染土壌の処理をおこなった。11 条件でおこなった。結果を表1に示した。

	硫酸	塩化マグネシウム	シュウ酸
А	80.6	33.9	
В	82.2		62.5
С	66.5	38.5	50.7
D	86.1		

表1 湿式方式によるミニフィールド装置での脱離実験結果

福島でおこなった放射能レベルをもとにした減容化は以下の図2に示す。このように土壌自体は1/10に減容化された。また、粘土カラムへの吸着されたものは最初の土壌から1/16に減容化できた。



図2 ミニフィールド装置を用いた減容化結果

5. 本研究により得られた主な成果

(1)科学的意義

放射能除染研究のための試験試料として、少量の土壌を福島県において採取し、その放射能量、土壌の特性 について調べた。土壌を風乾後、分級した結果、細かい粒子に含まれている部分が大きいこと、また、植物体 (葉、根)を多く含む表層土に多いことが明らかとなった。植物体の多い土壌は、有機物を多く含むため、強 熱による容積の減少、および重量の減少が著しく、焼却が減容に効果的であることを示した。 放射性セシウムをppb (10⁻⁹) 以下の濃度で吸着させたバーミキュライトを作製し、それを土壌中にまぜたモデ ル汚染土壌を用意して、脱離を試みた。放射性セシウムが土壌中のバーミキュライトに取り込まれている場合 には、提唱する硝酸マグネシウム法が有効に働くことが確かめられた。また、汚染水の浄化には本研究でおこ なっているバーミキュライトカラムが有効であることを確かめた。汚染土壌1トンを2 kgのバーミキュライトで 処理できることを見積もることができた。

採取した土壌のうち、25~53µmの粒径の試料について、放射性粒子の存在と、その鉱物の特定をおこなった。 得られた粒子について、放射性セシウムはシリカ等の粒子に吸着した粘土鉱物(鉄を含むバイオタイト(黒雲 母)の可能性)であることがわかった。固体 NMR の結果から、セシウムイオンは風化雲母の中で脱離困難な吸 着状態にあることが示唆された。実際に安定同位体のセシウムイオンとイオン交換手法では放射性セシウムの 脱離は困難(20%程度)であることがわかった。土壌からの高濃度マグネシウムイオン溶出試験を試みたが、種々 マグネシウム溶液の中でクエン酸マグネシウム溶液が有効であることがわかってきた。鉄を含む汚染土壌(バ イオタイト)は浄化が困難であり、最終手段としては、粘土鉱物のシリケートシートを破壊するフッ素化合物 が有効であることがわかってきた。また、ボールミル法により、汚染土壌を 2µm 以下に粉砕すると硫酸処理 で 80%以上の脱離が可能であることがわかった。実際の福島での 3kg の汚染土壌を用いたミニフィールド装置に よる結果、脱離率 80%、かなりの減容化を達成した。コスト評価をおこなうと硫酸による湿式方式が有効である ことがわかった。

以上のこれまでの結果から、浄化や減容化は土壌の分類が重要であることを提言できる。

(2)環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果> 特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

(1) バーミキュライト粘土を用いたセシウムイオンの吸着と脱離を調べることで、溶液処理によって汚染土壌 から放射性セシウムを取り出す方法を提案した。その方法を実際の汚染土壌に適用してその効果を検討した。 放射性セシウムをppb(10⁻⁹)以下の濃度で吸着させたバーミキュライトを作製し、それを土壌中にまぜたモデル 汚染土壌を用意した。モデル土壌の汚染度は約100 ベクレル/gに相当した。これに硝酸マグネシウムを含む水 溶液中に分散させ撹拌処理したのちに試料を遠心分離によって水溶液と土壌沈殿物に分けた。その結果、土壌 中の照射能は約10%以下に低下していることが解った。

この結果から、放射性セシウムが土壌中のバーミキュライトに取り込まれている場合には、提唱する硝酸マ グネシウム法が有効に働くことが確かめられた。

(2) 放射能汚染土壌の減容化処理においては、処理の結果生じる汚染水の扱いが重要な問題となる。これに対して、セシウムイオンを選択的に強く吸着する粘土鉱物(バーミキュライト)を用いたカラム法による汚染水の浄化法を提言する。特に高速クロマトグラフィを用いて、圧力や流量を制御した"バーミキュライトカラム方式"を提案した。この試算から汚染土壌1トンの処理で、5トンの汚染水が発生(3,000 Bq/Kg)としてバーミキュライト2kgへの減容化が試算できた(1/500)。

(3)汚染土壌中の放射性セシウムには種々の吸着状態があることがわかった。そのため、前もって小規模スケールでの土壌診断を行い、その結果に基づいた最適な乾式および湿式による浄化方法を決定することを提言する。1mm以下の細かい粒子は放射能が高い傾向にあった。また、植物体を多く含んだ土壌では熱処理により、1/3~1/2に減容化ができることがわかった。セシウムは飛散せず放射能は灰の中に残ることがわかった。このように土壌の分級と種類により減容化が可能である。

25~53µmの粒径の試料について、放射性粒子を検出した。得られた粒子について、放射性セシウムはシリカ 等の粒子に吸着した粘土鉱物(鉄を含むバイオタイト(黒雲母)の可能性)であることがわかった。また、鉄 を含む汚染土壌(バイオタイト)は浄化が困難なことがわかってきた。浄化や減容化は土壌の分類が重要であ ることを提言できる。土壌診断を提言する。 (4)本モデル汚染土壌の結果に基づいてイオン交換を利用した汚染土壌の放射能低減を試みた。そこで、実際の減容化においては、前もって少量の土壌試料について系統的な処理操作を行い、その結果から最適の処理方法を決定するプロセスが不可欠(土壌診断の段階)であるとの考えに達した。そのため以下のような土壌診断法を提言する。

- 1) 汚染土壌 1 トンから 10 種程度の検査用土壌 (各 10g) を採取し、分級により汚染度の高い部分 0.1g 程度を 採取する
- 2)汚染土壌をボールミルにおいて粉砕する。
- 3) これを水に分散し、まず酸処理(あるいは水のみ)によって溶解し、セシウム分離を行う
- 4)上澄み液のイオン分析の結果から、放射性セシウムの吸着した鉱物を決定する(バーミキュライト、バイ オタイト、モンモリロナイト、モルデナイトなど)
- 5)得られた結果から、セシウム脱離のための最適な試薬(硝酸マグネシウム、クエン酸、シュウ酸、塩酸、 硫酸など)を選択する。
- 6) さらに、最終手段として、フッ化水素アンモニウムを用いて、粘土を破壊して、セシウムイオンを取り出す。
- (5) ミニフィールド装置を用いた福島での実証実験に基づいた減容化に対する提言
 - 1) 植物片の多い土壌は熱処理による減容化がはかれる。(50~60%)
 - 2) コスト的には硫酸処理による土壌の浄化がよい。(減容化 1/10 程度)
 - 3) 粘土鉱物への移行率(1/16 程度)

6. 研究成果の主な発表状況

(1)主な誌上発表

<査読付論文>

- Desorption of Cs+ ions from a vermiculite by exchanging with Mg²⁺ ions: Effects of Cs⁺-capturing ligand, <u>Kenji Tamura</u>*, <u>Hisako Sato</u> and <u>Akihiko Yamagishi</u>, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 303 2205-2210 (2015)
- Application of Vermiculite Clay for Selective Adsorption of Cesium Ions by High Performance Liquid Chromatography, <u>Hisako Sato*</u>, Yoshiro Kaneko, Masatoshi Morita, Kenji Tamura and Akihiko Yamagishi, *Clay Science 20*, 7-11 (2016)
- QCM Studies on Adsorption of Water Molecules on a Single-Layered Clay Film, Masataka Komatsu, Kenji Tamura, Kazuko Saruwatari, Akihiko Yamagishi and <u>Hisako Sato*</u>, *Clay Science* 20, 13-19 (2016)
- 4) Thermodynamic Approach for Formation of Layered Double Hydrotalcites; Effects of Intercalated Anions, Peijie Yang, The late Junxiang He, Akihiko Yamagishi and Hisako Sato*, *Clay Science 20*, 27-30 (2016)

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 第3回環境放射能除染学会、郡山、2014/7/3-5、粘土鉱物を用いたセシウムイオンの吸着と脱離、○山岸晧 <u>彦、佐藤久子、金子芳郎、田村堅志、北澤孝史、森田昌敏</u>
- 2) 第4回環境放射能除染研究発表会、2015/7/8-10、東京 船堀、バーミキュライトカラムを用いた水溶液中の セシウムイオンの分離、佐藤久子・越智美和・古鎌恵子・米地明美・山岸晧彦・金子芳郎・森田昌敏
- 3) 第 59 回粘土科学討論会、2015/9/3-4、山口大学、バーミキュライトからの Cs イオンの脱離: Cs 吸着配位 子の効果、田村堅志、佐藤久子、山岸晧彦
- 4) 日本化学会 第 96 春季年会 2016.3.24-27 同志社大学 京田辺キャンパス、金子芳郎、"二次元層状集合体 を形成可能な環状テトラシロキサンの合成およびポリマーハイブリッドへの展開"
- 5) The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, (Pacifichem 2015), 2015.12.15-20, Hawaii Convention Center, etc., Honolulu, Hawaii, USA
- 6) Yoshiro Kaneko, "Facile preparation of ionic cyclosiloxanes using superacid catalysts"

- 7) Yoshiro Kaneko, Shota Kinoshita, Seiji Watase and Kimihiro Matsukawa, "Preparation of single structured ionic cyclotetrasiloxanes forming two-dimensional layered aggregates"
- 8) Pacific Polymer Conference 14 (PPC14), 2015.12.9-13, Grand Hyatt Resort and Spa, Kauai, Hawaii, USA, Yoshiro Kaneko, Shota Kinoshita, Seiji Watase and Kimihiro Matsukawa, "Synthesis of cis-trans-cis cyclic tetrasiloxanes capable of forming two-dimensional layered aggregates"
- 9) Japan-Taiwan Bilateral Workshop on Nano-Science 2015, 2015. 11. 13-16, Suita Campus, Osaka University, Osaka, Japan, Yoshiro Kaneko, Shota Kinoshita, Seiji Watase and Kimihiro Matsukawa, "Facile synthesis of cis-trans-cis cyclic tetrasiloxanes and the formation of two-dimensional layered aggregates"
- 10) 第 19 回ケイ素化学協会シンポジウム、2015. 10. 23-24、ラフォーレ琵琶湖、滋賀県守山市、金子芳郎、"超 強酸触媒による単一構造環状テトラシロキサンの合成"
- 11) The 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME 2015), 2015. 10. 18-22, Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, Yoshiro Kaneko, Shota Kinoshita, Tomotada Hirohara, Seiji Watase, and Kimihiro Matsukawa, "Preparation of single structured cyclic tetrasiloxanes capable of forming two-dimensional layered aggregates"
- 12) NDSU-KU Joint Symposium on Biotechnology, Nanomaterials and Polymers, 2015. 10. 15-16, North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, Yoshiro Kaneko, Shota Kinoshita, Tomotada Hirohara, Seiji Watase, and Kimihiro Matsukawa, "Preparation of cis-trans-cis cyclic tetrasiloxanes capable of forming layered aggregates"
- 13) XVIII International Sol-Gel Conference (Sol-Gel 2015), 2015. 9. 6-11, Mielparque Kyoto / Hotel Granvia Kyoto, Kyoto, Japan, Yoshiro Kaneko, Takahiro Tokunaga, Sayako Koge, Tomonobu Mizumo, and Joji Ohshita, "Facile preparation of soluble polymer containing POSS units in main chain"
- 14) 2015 International Conference on Nanospace Materials (ICNM 2015), 2015.6.23-25, Department of Chemistry, National Taiwan University, Taipei, Taiwan, Yoshiro Kaneko, Shota Kinoshita, Seiji Watase, and Kimihiro Matsukawa, "Facile preparation of single structured cyclic tetrasiloxanes and the formation of two-dimensional layered aggregates"
- 15) 第5回環境放射能除染研究発表会、福島文化センター(福島市)2016年7月6~7日、汚染土壌の減容化実現に向けた粘土化学的手法の検討、佐藤久子・古鎌恵子・米地明美・山岸晧彦・田村堅志・金子芳郎・山下浩・大森大輔・森田昌敏

(3)出願特許

 佐藤久子、山岸 晧彦:愛媛大学;「放射性セシウム汚染土壌の除染方法および除染装置」、特願2015-200397、 平成27年10月8日

(4)「国民との科学・技術対話」の実施

 一般公開シンポジウム「土壌中のセシウムイオンの挙動解明と除染にむけての討論」(主催:環境研究総合 推進費補助金、平成27年10月9日 愛媛大学情報メディアセンター、聴講者約100名)にて成果紹介

(5) マスコミ等への公表・報道等

1) 環境新聞(2015年7月1日)環境放射能除染学会開催(森田昌敏理事長コメント)

7. 研究者略歴

研究代表者: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)、博士(工学) 現在 愛媛大学理工学研究科(理学系)教授

研究分担者

1) 金子 芳郎

山形大学大学院理工学研究科博士後期課程修了、博士(工学)

現在 鹿児島大学大学院理工学研究科准教授

2) 山岸 晧彦

東京大学大学院理学系研究科博士課程中退、理学博士 現在 特定非営利活動法人環境測定品質管理センター特任研究員

3) 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

3K143012 汚染土壌の減容化実現に向けた粘土化学的手法の開発

[要旨]

本研究では、現在貯蔵されている汚染土壌の減容化へ向けた粘土化学的手法の開発を行った。研究を以 下の三段階で進めた:(1) 溶液処理によって土壌から放射性セシウムを脱離させる方法を開発した;(2) 脱 離した放射性セシウムを粘土鉱物に吸着安定化する方法を確立した;(3)現地で湿式浄化用ミニプラント を建設し汚染土壌の脱セシウム化を実施した。(1)に関しては基礎研究として以下のことを行った:(1a) セシウム吸着の本体と推定されているバーミキュライト粘土鉱物に安定同位体のセシウムを吸着させ、各 種分光法を用いてその吸着状態を調べた;(1b)放射性セシウムをppb(10⁻⁹)以下の濃度で吸着させたバーミ キュライトを作製し、それを土壌中に混ぜたモデル汚染土壌を用意し、硝酸マグネシウム法が有効に働く ことを確かめた。さらに、(1c)福島県内各地で採取した汚染土壌の風乾・分級により、放射能汚染度は細 粒子において高いこと、植物体(葉、根)を多く含む表層土において細粒子が多いことを明らかにした。 それらは強熱により容積・重量の減少が著しく、焼却法が減容に効果的であることを示した。(1d)ボール ミルによる粉砕処理の結果、細粒子化によってその後の脱セシウム処理の効率が向上することを見出した。 (1f) 脱離剤として各種マグネシウム塩水溶液、各種希薄酸水溶液、アンモニウムフッ化水素水溶液を用い た撹拌法およびマイクロ波照射法が有効であることを見出した。(2)に関しては、粉砕したバーミキュライ トを充填したステンレスカラムによる高速液体クロマトグラフ法を適用して、水試料からのセシウムの完 全除去を達成した。最終段階(3)では、現地で建設した湿式浄化用ミニプラントにおいて貯蔵汚染土壌の減 容・リサイクル化プロセスの構築を試みた。その結果、(3a)粉砕分級後の硫酸処理、沈降土壌の除去、上 澄み液の遠心分離、中和そしてセシウム吸着カラムによる汚染処理水の浄化という一連の処理法により、 減容化をおこなった。(3b)コスト計算を行い、ここで提案した処理法による費用は1トン当たり6万円と見 積もられた。

1. はじめに

2011年の福島第一原子力発電所原発事故により放射性セシウム(¹³⁴Cs と ¹³⁷Cs がほぼ等量と推定されている)が大気中へ放出され、その後降雨等により土壌中へ取り込まれた。事故以前からも土壌研究者により、 セシウムは他のアルカリ金属に比べて非常に強く土壌に結合し保持されることが指摘されて来た。さらに、 その後の研究により、セシウムの結合は経時変化を起こしより強く結合することも報告されている。除染作業の結果、 大量の汚染土壌が集積された。このような状況のもとで、汚染土壌から放射性セシウムを除去し、集積し た土壌を減容化する方法の確立が緊急の課題となっている。求められるのは、実施が安価でかつ迅速に行 えること、放射性セシウムにより汚染された被汚染物質の最終的な容量を極力低減できること等である。

我々は今までに、粘土鉱物による物質分離の研究経験を活かして、(1)粘土鉱物を利用した海水からの放射性 ヨウ素、セシウム、ストロンチウムの除去、(2)粘土鉱物中のセシウムイオンの吸着構造の解明、そして(3)粘土鉱 物に吸着したセシウムを脱離させるための溶液処理法の開発、さらに(4)脱離処理によって生じる汚染水に対し て粘土鉱物を吸着剤にもちいた浄化方法を検討してきた。¹⁻⁴⁾そこで今回このような基礎研究に基づいて、緊急 課題である"汚染土壌の浄化と減容化への提案"を行った。本提案の中心をなす粘土鉱物(図1)は、多量 に入手可能、環境に無害、安価なことなど、今回のような放射性汚染物処理のためには得難い特性を持っ た吸着材料と考えられる。今まで行われてきた対策の中で粘土鉱物を用いることはあまり取り入れられて 来なかった。しかしこの未曽有の事態に直面し、今後も長期間に渡って行われるであろう環境汚染対策、 さらには新たな不測の事態に備え、今の段階であらゆる可能な方策を検討しておかなければならない。こ の考えのもとに我々は粘土鉱物を中心材料として本プロジェクトを進めた。

2. 研究目的

2011年の福島第一原子力発電所の事故によって、東日本広域の土壌に放射性セシウムによる放射能汚染 が発生した。セシウムは陽イオンとして土壌中の粘土鉱物に吸着され、農耕地では地表面数センチのとこ ろに留っていることが示された。除染作業は主に地表面の除去によって行われ、その結果多量に貯蔵され た汚染土壌の減容化が緊急の課題となっている。これに対して我々は、溶液粘土化学に基づいて湿式技術 による土壌の脱セシウム化と減容化を実現することを目指した。湿式法には、土壌の構造の破壊を伴わな いで脱放射能処理した土壌を農土として再利用するという利点がある。さらに、乾式技術の場合のように 高温炉等の特殊な施設等が必須ではなく、実施場所の制限が緩く、例えばオンサイトでの汚染土壌浄化等 への可能性も考えられる。

今まで報告された有効なセシウムイオン溶出方法の例としては、汚染土壌をフッ化イオンによる処理液 に接触させることでセシウムイオンを液相に溶出させる方法がある。しかし、フッ化化合物は高い反応性 を有し、廃棄処理においても環境への影響が大きい。除染のスケールアップをする場合には、大量のフッ 化化合物含有処理液を扱う困難が生じる。別の除去方法では、前処理として放射性セシウム汚染土壌から 汚染微細浮遊分画を調製・分離する方法も報告されている。しかし放射性セシウムの遊離に、機能性及び 安全性において適した塩の特定がなされていない。そのため、放射性セシウム遊離方法については、処理 の簡便性と除染効果に課題が見られた。

湿式法の開発において最も大きな困難は、汚染土壌中のセシウム吸着量は極めて低く、セシウムの土壌 への吸着構造を直接調べることは実質的に不可能である点である。湿式技術において、どのような成分の 溶媒が最適であるのか、その溶媒を使用する場合にはどのような汚染土壌に対する前処理が必要であるの か等については、組織的・合理的な方法探索が不可欠である。今まで我々は、この問題を粘土化学の立場 から解決することを目的に、安定同位体セシウムイオンと粘土鉱物との相互作用について基礎研究を積み 重ねて来た。その結果、粘土鉱物中のセシウムイオンの吸着状態を高分解能電子顕微鏡で原子レベルで明 らかにした。さらに、別の陽イオン(マグネシウムイオン)によるイオン交換反応によって吸着したセシ ウムイオンを脱離させる条件を見出した。そこで、これらの基礎研究結果をもとに、本研究では実地にお ける汚染土壌からのセシウムイオンの脱離を実現し、それに基づく貯蔵汚染土壌の減容・リサイクル化プ ロセスを構築することを目的とした。

我々の目指している目標を図 2 に示す。中間貯蔵施設の負担削減のために、貯蔵施設内の汚染土壌の減 容化および、オンサイトによる汚染土壌の浄化を提言することを目指した。ここでの目標値は 100 Bq/kg 以下ならクリアランスレベル、1000 Bq/kg 以下なら土木資材への活用、3000 Bq/kg 以下なら土木資材へ の活用の可能性、8000 Bq/kg 以下なら一般処分場配置といわれている。この目的達成のために、図 2 の右 に示すような湿式モデル浄化システムを提案した。この方法は 2 つの部分からなっている。Part 1 として 汚染土壌からセシウムイオンの脱離、Part 2 として、多量別の陽イオンからなる汚染水からのセシウムイ オンの選択的吸着である。このときの吸着剤にセシウムイオンの吸着率の高いバーミキュライトを提案し た。環境負荷の少ない多量のマグネシウムイオンでのイオン交換をまず第 1 の目標に研究を進めることを 目指した。実際の汚染土壌に対する種々の湿式脱離方式の検討の結果として、対応する土壌の形状・成分 の分析による"土壌診断"に基づき、汚染土壌対策にはピンポイントの柔軟な方式の選択が重要であることを提言する。





湿式モデル浄化システム

図2 研究目標:湿式モデル浄化システム

Part1: 汚染土壌からのセシウムイオンの脱離部分(湿式方式)

Part2: 各種イオン存在下(特に高濃度マグネシウムイオン)でのバーミキュライトへのセシウムイオン の選択的吸着(汚染水の処理)セシウムイオンのカラムへの移動による減容化

3. 研究方法

(1) 基本方針

基礎研究結果に基づく事前準備を踏まえて、本研究ではまず、汚染土壌の減容化への粘土化学手法を用 いた湿式方式での除染を検討する。最終的には、実地における汚染土壌からのセシウムイオンの脱離を実 現し、それに基づく貯蔵汚染土壌の減容・リサイクル化プロセス構築をめざす。具体的には初年度(H26 年 度)に(1)実地の土壌に対して、安定同位体を用いたセシウムイオンの脱離条件を確立する。実際の汚染 土壌の状態になるべく近づけるために、極低濃度のセシウム(ppb レベル)を吸着させ、脱離前後の土壌の 状態を SEM および EDX で調べる。脱離に対しては、今までに開発した高濃度マグネシウム法に加えて、有 機・無機のセシウム捕獲リガンドを用いる方法も試みる。(2)次に、汚染レベルおよび成分の異なる各種 の汚染土壌を採取して、それを用いた放射性セシウムの土壌からの脱離条件を検討する。この脱離実験は、 汚染土壌 1~10g を用いて実験を行う。H27-H28 年度に(3) セシウムイオンの土壌からの脱離を土壌 1~ 10kg を用いて行うことができる装置を製造する。ラボ実験装置での検討結果をもとに、現地に赴き実際の 汚染土壌を用いて行う。これによって、中間貯蔵設備に貯蔵される予定の汚染土壌の減容化・リサイクル 化処理プロセスを実現することを目的に研究を行う。具体的には以下の 6 つの項目を基に検討し、研究を 進めた。

- (1) 汚染土壌中のどの粘土鉱物に微量の放射性セシウムイオンが吸着しているのか、また、そのセシウム イオンの形態はどうなっているのかに関する基礎検討を行った。
- (2) バーミキュライトを用いた安定同位体セシウムイオンの吸着および脱離の検討:高速クロマトグラフィ用カラムの検討をおこない、汚染水処理の見積もりを行った。
- (3) セシウムイオンを捕獲する環境にやさしい無機リガンドの合成の検討:脱離促進のために、再吸着を 防止するため、脱離したセシウムイオンを捕獲する検討を行った。
- (4) 実際の汚染土壌を用いたセシウム脱離実験、脱離の最適条件の検討:熱処理、湿式、分級、および粉 砕によるセシウム脱離および減容化の検討を行った。
- (5) 種々汚染土壌の採取によるモデル土壌の作成と環境評価の研究:福島の各所のモデル土壌を採取し、 脱離状態、環境評価、経済評価を行った。
- (6) 福島において、ミニフィールド装置を用いた福島の各種土壌での実地試験を行った。
- 以上を踏まえて、以下の4つのサブテーマのもとでの研究を推進した。図3に研究の分担および、サブ テーマ、年度ごとの計画を示した。
- (1) Part2: バーミキュライトを用いた吸着特性の基礎検討:バーミキュライトを用いた安定同位体セシ ウムイオンの吸着および脱離の検討(バッチ方式)、高速クロマトグラフィ用カラムの検討をおこない、 汚染水処理の見積もりを行った (愛媛大学)、(研究協力:島根大学、NIMS)。
- (2) Part2: セシウムイオンを捕獲する環境にやさしい無機リガンドの合成の検討:脱離促進のために、再吸着を防止するため、脱離したセシウムイオンを捕獲する検討を行った(鹿児島大学、愛媛大学)、(研究協力:NIMS)。
- (3) Part1&Part2:福島で採取した汚染土壌を用いたラボレベルでのセシウム脱離実験:各種溶媒を用いた 放射性セシウム脱離の最適条件の検討として、分級、乾式、湿式、マイクロ波処理、粉砕によるセシ ウム脱離および減容化の検討を行った(東邦大学、環境測定品質管理センター、愛媛大学)(研究協力: 愛媛大工学部)(研究協力:NIMS)。
- (4) Part1&Part 2: 福島における各種汚染土壌の除染をミニフィールド装置を用いた各種の湿式でおこな

い、環境評価を行った(ダイキアクシス、全機関)。



図3 研究体制と年度ごとの研究計画

(2) バーミキュライトおよび人工風化雲母を用いた吸着特性の基礎検討

1) バーミキュライト、人工風化雲母、バイオタイトにおける安定同位体セシウムイオンの吸着挙動

人工風化した 2 つの粘土鉱物(バーミキュライト型および風化黒雲母型) 試料を準備した。高分解能電 子顕微鏡、強磁場 NMR、ESD、XRD を用いて、安定同位体のセシウムイオンを含むバーミキュライトのセシ ウム吸着状態の検討を行った。

2) バーミキュライトを用いた安定同位体セシウムイオン吸着、脱離の検討

(a) バッチ方式

粘土鉱物としてはバーミキュライトやバイオタイトなどの風化雲母を用いて、セシウムイオンの吸着、 脱離の検討を行った。表1にバーミキュライトの一覧を示す。分級は後に示す分級装置を用いて行った。マ グネシウムイオンを含む水溶液でセシウムイオンのバーミキュライトなどからの共吸着、脱離の検討を行 った。実際の汚染土壌の状態になるべく近づけるために、極低濃度のセシウム(ppbレベル)0.1 mMを吸着 させ、多量のマグネシウムイオン存在下でのセシウムイオンの検出方法を検討した。脱離溶液一覧を表1に 示した。図4にバッチ方式によるバーミキュライトへのセシウムイオン吸着、脱離方法を示した。バッチ方 式ではこの操作において、陰イオン、陽イオンの異なる溶液での脱離の検討を行った。イオンの検出はイ オンクロマトグラフィ装置(Thermo Scientific Dionex ICS-1100オートサンプラ Dionex AS-AP)を用い た。

ここで使用したクエン酸マグネシウム水溶液は沈殿がしやすいため、とくに以下の方法で溶液調整方法 を行った。

```
表1 使用したバーミキュライトおよび脱離液
```

使用バーミキュライト

- ・分級verm-70 µ m以上
- ・分級verm-70/50 µ m
- ・分級verm-50/36μm
- ・分級verm-36/25 µ m
- ·南アフリカ産verm-薬品発泡処理品
- ・南アフリカ産verm
- ・原粉末verm
- ・未焼成verm

精製

使用脱離液 硝酸マグネシウム水溶液3-0.1M 塩化マグネシウム水溶液3-0.1M 酢酸マグネシウム水溶液3-0.1M 硫酸マグネシウム水溶液1-0.1M 活性クエン酸マグネシウム水溶液1.5-0.1M

1M くえん酸マグネシウム水溶液の調整方法

- 水酸化マグネシウム(分子量:58.22) 6.11 g(0.1 mol)にエリックス水 80mL を注ぎ込み、スターラ ーで攪拌しながら、分散させる。
- ② クエン酸1水和物(分子量:210.14)14.7 g(0.07 mol)を100mLのエリックス水に溶かす。
- ④ ①を攪拌しながら②を少しずつ注ぎ込む。
- ④ 加え終わると、徐々にほぼ透明な液体になるので、その液体を1Mクエン酸マグネシウムとし、脱離液 として使用する。
- ⑤ 上記手順を 1M クエン酸マグネシウム調製法として基準にし、1.5M-1M-0.5M-0.1M をそれぞれ調製して、 脱離液とした。

吸着実験手順

- ① フタ付ポリ遠沈管(15mL)にバーミキュライト約0.1 g 測り取る。
- ② 続いて、測定したい濃度に調整したセシウムイオン溶液 10mL ずつ電動ピペッターで測り取る。(Cs 濃度 0.1mM)
- ③ 手動で激しく振り混ぜた後、24時間回転式振とう器にかける。
- ④ イオンクロマトグラフィ測定時は遠心分離器でバーミキュライトを完全に沈殿させて、上澄み液を測定 する。(測定時は100倍希釈、フィルター濾過)
 - 装置名:回転式振とう器…AS ONE TR-350 24時間

遠心分離器…AS ONE CN-810 15min.

脱離実験手順

- ① 吸着後上澄み液を取り除いた粉末をエリックス水で3回洗浄し、58℃オーブンにて蒸発乾固する。
- ② 上記吸着実験後バーミキュライトに脱離溶液 10mL を電動ピペッターで注ぎいれる。
- ③ 手動で激しく振り混ぜた後、24時間回転式振とう器にかける。
- ④ イオンクロマト測定時は遠心分離器でバーミキュライトを完全に沈殿させて、上澄み液を測定する。(測

定時は100倍希釈、フィイルター濾過)

⑤ また、上澄み液の pH 測定を行う。

装置名:回転式振とう器…AS ONE TR-350 24時間

遠心分離器…AS ONE CN-810 15 min.

精密 pH 計…型番 AS800(アズワン株式会社)



図4 バッチ方式によるバーミキュライト粘土へのセシウムイオンの吸着、 脱離方法

(b) カラム方式

汚染水除去用の検討として、安定同位体を用いたバーミキュライトカラム方式の検討を行った。初期段 階では、種々の粒径と長さをもつオープンカラム(ガラス製)にバーミキュライトを詰めて、その量や高 さを制御してポンプ圧によるカラム性能評価を行った。しかしながら、定量性および溶離条件の制御が難 しいことがわかった。そこで、圧力や流量を制御するために、高速クロマトグラフィ方式を採用して、高 濃度のマグネシウムイオン存在下でのセシウムイオンの分離の検討を行った。このときカラムとしてはス テンレス製の(0.6 cmx5 cm)のカラムにバーミキュライトを2g詰めて検討を行った。溶出液1mLずつ 採取して、微量セシウムイオンが検出するまでの全体の処理量を測定した。微量セシウムイオンの検出に は高感度のイオンクロマトグラフィを用いた。このとき、多量のマグネシウムイオンなどの存在下での微 量セシウムイオンの選択的吸着を調べた。パラメータとしてはマグネシウム濃度、セシウム濃度、各種イ オン濃度、各種粘土鉱物(粒径の異なるバーミキュライト、バイオタイト、透水性によいバーミキュライ トなど)および、カラムの大きさ(内径、長さ)などを変化させた。(図5)

粘土鉱物へのセシウムイオンの吸着状態を TEM、SEM、EDX、XRD 固体 NMR などで検討した。我々の行った 海水に含まれるセシウムイオン除去の研究から、このような粘土カラムに通すことによって、セシウムイ オンが除去され、マグネシウムイオンの大部分がそのまま通過してくることが予想される。これによって、 セシウムイオンを含まない高濃度硝酸マグネシウム溶液が再度得られ、これを繰り返し用いることができ る。第一段階においては、このような粘土カラムの最適化(寸法、流速、温度等)を行った。これによっ て、粘土に強く取り込まれたセシウムイオンの短時間完全脱離サイクルを検討した高速クロマトグラフィ 用カラムの検討をおこない、汚染水処理の見積もりを行った。



バーミキュライトカラム方式(HPLC方式)

図5 バーミキュライトカラム方式(高速クロマトグラフィ法) イオンクロマトグラフィ測定による微量セシウムイオンの検出

装置名:カラム…LCS-WF-6.0×50-2(㈱杉山商事)

HPLC ポンプ…JUSCO PU-2080 Intelligent HPLC Pump

<イオンクロマト法>

測定条件

使用機種 イオンクロマトグラフィ Dionex ICS-1100 オートサンプラ Dionex AS-AP Dionex IonPac CG12A/Dionex IonPac CS12A 溶離液 0.015mol/L メタンスルホン酸 溶離液流量 1.0mL/min

サプレッサー Dionex CERS 500(53mA/リサイクルモード)

- 検出器 電気伝導度検出器
- カラム温度 35℃
- 試料導入量 25 μ L

測定手順

- バッチ法・カラム法にて採取したサンプル液を電動ピペッターで100µL測り取り、フタ付ポリ試験管 に測り取り、目盛りに沿って10mLまで希釈する。(100 倍希釈)
- 2 5mL ポリシリンジの先にフィルター(0.22 μm)を取り付け、上記 100 倍希釈サンプル液を半分程度流し込み、一回共洗いする。
- ③ 残りの半分のサンプル液を新しいポリ試験管にフィルターを通して流し込み、イオクロマトグラフィ用 サンプル液とする。
- ④ イオンクロマトグラフィのインジェクターにサンプル液を1mLポリシリンジで25 µL注入し、測定を 行う。
- 3) 人工風化させたバイオタイトを用いた安定同位体セシウムイオン吸着、脱離の検討

最近の研究では、土壌中の吸着成分としてバイオタイト(biotite)が注目されている。バイオタイトは 黒雲母と呼ばれる鉄(II)を含む粘土鉱物で、風化の結果セシウムイオンを強固に吸着するようになるこ とが知られている。環境中でもそのようなことが起こり、そのため汚染土壌の除染が困難であると考えら れている。汚染土壌中の放射性セシウムイオンをイオン交換によって脱離する方法を見出すことを目指し、 人工的に風化させたバイオタイトへのセシウムイオンの吸着と脱離を調べた。

まず人工風化バイオタイトを作製した。そのために、硝酸マグネシウムと反応させて、粘土層間の K⁺イ オンを Mg²⁺イオンで置換した。置換は、粉末 X 線回折 (XRD) で確認した。バイオタイト試料を昭和 KDE から 100g 入手し、セシウムイオンの吸着能を高めるために人工風化処理を行った。まず、バイオタイト試料を約 10g 取り、そこ に 2.6M Mg(NO₃)₂を 30mL と濃塩酸を 0.25mL 加えた。その後 70℃で 70h 撹拌した。撹拌後、遠心分離を 10min、濾 過、洗浄を 2 回行った。その後、乾燥し、粉末 X 線回折(XRD)にて K⁺イオンが一部水和した Mg²⁺イオンに置換され ているか確認した。次にバイオタイトを約 0.5 g ずつとり 3 種の試料 S1~S3 とした。各々を試験管に入れ、 これに Mg(NO₃)₂(2.5M) 水溶液を 10mL 加え、さらに濃塩酸を 0.083mL (S1)、0.16mL (S2)、0.25mL (S3) 加え た。それを 2 日間撹拌した。その後ミリポアフィルターでろ過し、2 時間真空乾燥した。乾燥後、粉末 X 線 回折で測定した。セシウムイオンの吸着方法は以下で行った。人工風化させたバイオタイト試料に塩化セ シウムを加えて、 Cs⁺イオンをバイオタイト試料に吸着させた。吸着には、常温で撹拌する方法とマイク ロ波照射法(図 6)を用いた。取りこまれた Cs⁺イオンの量は ICP-AES 法で吸着量を測定した。

(a) 常温撹拌法

人工風化させたバイオタイト試料 4.0033g に塩化セシウムを $0.3524g(2.09 \times 10^{-3}mol)$ 加え、水を 40mL まで加え、 撹拌を 4 日間行った。撹拌後、遠心分離を 10min、濾過、洗浄を 2 回行った。その後、乾燥し、粉末 X 線回折 (XRD)にて Mg²⁺イオンが Cs⁺イオンに置換されているか確認した。また、ICP-AES 法で Cs⁺イオンの吸着量を測定し た。

(b) マイクロ波照射法

人工風化させたバイオタイト試料 8.1077g に塩化セシウムを 0.4005g (2.38×10⁻³mo1)加え、水を 40mL まで加えた。 次に撹拌を 1h 行い、マイクロ波を 800W×1 min×4 回照射し、1 日放冷した。放冷後、遠心分離を 10min、濾過、洗 浄を 2 回行った。その後乾燥し、粉末 X 線回折(XRD)にて Mg²⁺イオンが Cs⁺イオンに置換されているか確認した。ま た、ICP-AES 法で Cs⁺イオンの吸着量を測定した。

次にマグネシウムイオンによるセシウムイオンの脱離をおこなった。セシウムイオンを吸着したバイオ タイト試料に硝酸マグネシウムを加え、セシウムイオンとの置換を試みた。以下の2つの方法で行った。

(a) 常温吸着法

Cs⁺イオンを吸着したバイオタイト試料 ①1.0061 g、②1.0003 g、③1.0027 gを測り取り、

- ① 1M 硝酸マグネシウム 10mL、
- ② 1.5M クエン酸マグネシウム 10mL、
- ③ クエン酸 2.1137g と水 10mL を加えた。

その後これら試料の撹拌を2h行い、マイクロ波を800W×1min×4回照射した。1日放冷した後、遠心分離を10min、濾過、洗浄を2回行った。その後、乾燥し、粉末X線回折(XRD)にてCs⁺イオンがMg²⁺イオンに置換されているか確認した。また、ICP-AES法でCs⁺イオンの脱離量を測定し、脱離率を算出した。

(b) マイクロ波照射法

Cs⁺イオンを吸着したバイオタイト試料①1.0084g、②1.0140gを測り取り、

① 2.6 M 硝酸マグネシウム 10mL、

② クエン酸 2.1411g と水 10mL を加えた。

まず撹拌を2h行い、マイクロ波を800W×1min×4回照射し、1日放冷した。放冷後、遠心分離を10min、濾過、洗 浄を2回行った。その後、乾燥し、粉末X線回折(XRD)にてCs⁺イオンがMg²⁺イオンに置換されているか確認した。 また、ICP-AES 法でCs⁺イオンの脱離量を測定し、脱離率を算出した。鉄イオン(Fe(II)の分析は紫外・可視分光 光度法で以下のように行った。脱離処理液中のFe(II)の量を1,10-フェナントロリン(phen)による発色法で 定量した。処理試料(100mL)中から1.0mLをとり、それに1,10フェナントロリン(粉末)を加え一日放 置した(試料液S)。その後、10mm石英セルを用いて吸光度を測定した。508 nmにおけるモル吸光度係数を 11,000として、鉄の量の見積もりを行った。



図6 マイクロ波を使用した場合の例

(3) セシウムイオンを捕獲する環境にやさしい無機リガンドの合成の検討

脱離促進のために、再吸着を防止するため、脱離したセシウムイオンを捕獲する検討を行った。バーミ キュライトには南アフリカ産バーミキュライト(Verm)を使用した。このバーミキュライトの Cs⁺ イオンの 最大吸着量は 0.61 mmol g⁻¹ である。この最大吸着量に対して x=1.6, 16, 32 (%) Cs を添加した試料: Cs-Verm ($\theta = x$ %)からの Cs 脱離実験を実施した。脱離剤として各種硝酸塩 (NH₄NO₃、NaNO₃、KNO₃、Ca (NO₃)₂、Mg (NO₃)₂) を使用した。さらに硝酸塩と Cs 吸着配位子の併用効果も調べた。Cs 吸着配位子には、テトラキス(4-フル オロフェニル)ほう酸ナトリウムを使用した。脱離実験は Cs 吸着濃度の異なる Cs-Verm 100mg に対して種々 の硝酸塩水溶液 10mL を用いて室温で実施した。処理後の上澄み液を ICP-MS 測定することで Cs 溶脱量を見 積もった。処理後の粉末試料については XRD 測定を実施した。新規無機リガンドに関しては結果の項目で 述べる。

(4) ラボレベルでの福島で採取した汚染土壌を用いたセシウム脱離実験

1) モデル土壌での実験

放射性セシウムを ppb(10⁻⁹)以下の濃度で吸着させたバーミキュライトを作製し、それを土壌中にまぜた モデル汚染土壌を用意して脱離を試みた。提唱する硝酸マグネシウム法の確認を行った。

2) 福島の汚染土壌の採取とそのラボでの脱離実験

汚染レベルおよび成分の異なる各種の汚染土壌を採取して、それを用いた放射性セシウムの土壌からの 脱離条件を検討する。この脱離実験は、汚染土壌 0.1~10g を用いて実験を行う。実際の汚染土壌を用いた セシウム脱離実験、脱離の最適条件の検討、乾式、湿式、分級によるセシウム脱離および減容化の検討を 行った。図7に遠心分離法を用いた少量を用いた実験手順を示した。また、図8に土壌処理手順、マイク ロ波処理手法を示した。分級方法を図9に示した。また、ボールミルに関しては18 mm ボール18 個を用い て 200rpm, 30 分で粉砕を行った。実験室レベルでのミニスケールのラボ装置の製作(1~50g)を行った。 ここではフッ素を含む方式の検討も視野にいれて、テフロン製ビーカーを使用とした(表 2)。ラボ装置に おいては、ボールミルや、うすを用いた粉砕後に攪拌、ろ過による作業(図 10)を行った。

種々汚染土壌の採取によるモデル土壌の作成と環境評価の研究、福島の各所のモデル土壌を採取(図11) し、脱離状態、環境評価、経済評価を行った。また、ラボスケールでのスケールアップした条件に関して は付録にまとめた。



図7 ラボレベルでの汚染土壌からのセシウムイオン脱離方法



<土壌処理の操作手順>

図 8(a) 汚染土壌処理操作手順(マイクロ波処理法) 電子レンジ(マイクロ波)処理 条件(800WX30 秒 x 1 から 4 回) 反応の温度 100 ℃、12 気圧





条件は試料0.53gと10mL水をテフロン容器(容量100mL)投入、 出力1000Wで運転、温度(Rセンサ)と圧力をモニター 100°C: 11.9bar(1.19MPa) 120°C:13.4bar(1.34MPa) 140°C: 17.2bar(1.72MPa) 約10分経過(STOP)

図8(b) マイクロ波処理条件



土壌の分級のための篩

図 9 分級方法



2種離の土壌サンプル 除染後のサンプル

攪拌

ろ過

図10 ラボ実験土壌、処理の例 図11 ラボ実験における攪拌、ろ過(テフロン容器)

(5) ミニフィールド装置を用いた現地での実証実験

セシウムイオンの土壌からの脱離を土壌 1~3kg を用いて行うことができるミニフィールド装置を製造 (図 12、表 3) した。ここでの遠心分離機はラボ装置の遠心分離機を共用とした。現地に赴き実際の汚染 土壌を用いて行った。

	1百 日		什 垟	Г	
1	次 口 次山計除な景		14 1*	┝	
1	A 当此 我 我 自				
		<u> 突暑</u> ·	51		
		谷里:	52		
		リム: ++毎.	が住 (v To4mm、 内住 (v Tomm、 用口 部 取入住 200mm、 同さ 200mm		
	③ #######	が貝:	PIFE(ノツ素倒加)		
	② 损扦饭		40.000/		
		回転数:	10~600(rpm)		
		電源:			
		(成形:	ダイマー機能 (ON/OFFダイマー)、止転・逆転切り皆え機能		
		寸法:	98mm × 155mm × 164mm		
0	而关于时外里			╞	
Z	吸石試験表直 ① 鼎善様				
	① 吸着塔	the P			
		谷重: +:+:			
		寸法:	外径 Ø 45mm、内径 35mm、長さ 230mm		
		材質:	本体 PTFE、0リンク ノッ素コム		
	(2) 吸着材分離フィルター				
		平均孔径:	$5 \sim 10 \ \mu \text{m}$		
	· · · · · · ·	寸法:	口径 Ø 35mm以上、厚さ 6mm		
	 ③ 楽液ホンフ 				
		最大吐出重:	38 mL/min		
		最高吐出止力:	1.0 Mpa		
		接続口径:	内全 φ4mm、外全 φ6mm		
		電源:	AC100~200V、50/60Hz、20W		
		寸法:	「幅 100mm、長さ 167mm、局さ 174mm		
		材質(接液部):	ホンフヘッド PVDF、ハルフカイド PVDF、ハルフ アルミナセラミックス		
			※PVDF ポリフッ化ヒニリテン	╞	
3	回次分離装直				
	① 退心分離機	日本口打些			
		お 尚 回 転 数:	3,000rpm		
		取大速心刀: 本社の目	1,500 × g		
		有効谷重:	4.5L		
		電源:			
		機能:	回転数制御(インバータ制御)、タイマー制御(0~60分)		
		寸法:	幅 470mm、奥行き 560mm、高さ 835mm		
		重量:	70kg		
		材質(接液部):	テフロン		
		その他:	専用制御盤付		
	(2) ろ過布				
		寸法: 直径 300mm			
		材質:	PP(ポリブロビレン)		

表2 ラボスケール装置の仕様

1式



図 12 ミニフィールド装置の設計図 (Part1&Part2)(設計規模汚染土壌 5-10 kg)(汚染水 3001)

ミニプラントフィールド装置

(構成内訳)

1	スクリーン	1式
2	破砕機	1式
3	溶離剤貯留槽	1式
4	溶離剤供給ポンプ	1台
5	Cs 溶離反応槽	1式
6	反応液供給ポンプ	1台
7	遠心分離機	1式
8	ろ液一次貯留槽	1式
9	ろ液移送ポンプ	1台
10	Cs 溶離液貯留槽	1式
11	溶離液供給ポンプ	1台
12	希釈水槽	1式
13	希釈水供給ポンプ	1台
14	吸着塔供給原水貯留槽	1式
15	原水ポンプ	2台
16	Cs 吸着塔	2塔
17	処理水槽	1式
18	処理水移送ポンプ	1台
19	制御盤	1式

項 目		設計条件		
Cs抽出方式	溶離剤混合反応方式			
使用試験サンプル	一般土壌			
サンプル処理量	10 kg/日			
土壌(原土)篩い分け条件	篩い分け方法	振動スクリーン等		
	篩い分け条件	原土に含まれる小石、木の葉、小枝を除去		
	粉砕方法 粉砕機等による粉砕			
サンプル(土壌)粉砕条件	粉砕条件	ボールミル、グラインダーミル等		
		運転時間やミル仕様で任意に粉砕粒子径を調整		
使用する溶離剤溶液の種類	水(清水) クエン酸マグネシウム水溶液 フッ化水素アンモニウム水溶液等			
溶離剤溶液の濃度(最大)	20 (w/v)%程度			
溶離剤使用量(最大)	250 L/日			
Cs溶離反応(抽出)時間	1日			
滚 離 反立法团	処理方式	遠心分離法 等		
冶離及心液回液力離宋件	処理条件	5 L/batch		
溶離液希釈倍率(最大)	3 倍程度			
Cs回収方式	吸着材吸着法			
充填する吸着剤の種類	バーミキュライト、黒雲母、黒ボク土等			
吸着方式	吸着材充填通液(吸着材充填塔)方式			
吸着材充填量	10 L 程度			
吸着材充填塔通液条件		750 L/日		

表3 ミニフィールド装置の仕様

4. 結果及び考察

(1) 粘土鉱物へのセシウムイオン吸着、脱離の基礎検討

1) バーミキュライト粘土鉱物を用いたセシウムイオンの吸着挙動の研究

安定同位体を用いて各種粘土鉱物に対するセシウムイオンの吸着を調べた結果、粘土鉱物のうちでも特 にバーミキュライトへの吸着が際立って強いことがわかった。その理由としては、モンモリロナイトのよ うなイオン交換性のあまり高くないスメクタイト粘土においては、水分子により層間が容易に広がり(膨 潤)、吸着したセシウムが他の陽イオンと交換して脱離する過程が速やかに起こるからであることがあげら れる。一方、バーミキュライトにおいては、もともとその前駆体である金雲母において層の表面の正電荷 密度が高く水中においても層が開かず、層間に吸着しているカリウムイオン等の陽イオンが外からの侵入 による他の陽イオンとの交換が起こりにくい。風化により雲母中のカリウムイオンが一部マグネシウムイ オン等に置換したのが天然のバーミキュライトであり、この鉱物においても水による膨潤が起こりにくい。 したがって、このような結晶性が高く非膨潤性の粘土鉱物にたまたまセシウムが層間に入り込むと、なか なか他の陽イオンとは交換しないことが予想される。実際今までの研究においても、部分的に風化された 雲母(構造的にはバーミキュライトと類似)にはセシウムイオンが極めて強く吸着することが報告されて いる。 そこで我々は放射性セシウムの土壌汚染のモデルとして、粉砕したバーミキュライトへのセシウムイオンの吸着構造を明らかにすることを試みた。用いた試料は、南アフリカ産バーミキュライトである。試料中の各元素の重量%は以下で与えられた:

SiO₂: 41.5%, TiO₂:1.1%, Al₂O₃: 7.1%, Fe₂O₃: 9.1 %, MnO: 0.1 %, MgO: 25.8 %, CaO: 3.3 %, Na₂O:0.2 %, K₂O:5.8 %

上の分析値を一般的に知られている 2:1 三八面体型フィロシリケートの構造式に当てはめることはでき なかった。しかし、基本的には層間にカリウムとマグネシウムイオンを含む金雲母であることが推定され た。粒度分布分析装置(SALD-7100, Shimadzu Corp.)を用いて求めた試料中の粒径分布は以下の図 13 の様 であった。これにより、平均粒径 60 μ m 程度の粒子からなることがわかった。



図13 用いたバーミキュライト粉末試料の粒径分布

この試料に対して以下の処理によりセシウム吸着粘土とした。1.0gの上記試料を5mLの蒸留水に懸濁し、 それに硝酸セシウムを濃度が(1) 18mmol L⁻¹、(2) 45mmol L⁻¹ および(3) 100mmol L⁻¹になるように加えた。 48 時間撹拌ののちに濾過した。ろ液中の金属イオンを ICP 法により分析し表 4 の結果を得た。

	Adsorbed	Eluted	Eluted	Eluted
	Cs^+	Mg^{2+}	\mathbf{K}^+	Ca ²⁺
	$10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$	$10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$	10 ⁻⁵ mol g ⁻¹	$10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$
Mg-Verm	0	0.28	0.23	0.18
sample (I)	9.0	3.20	0.38	0.47
sample (II)	21.6	10.9	0.73	1.12
sample (III)	42.0	19.8	1.68	2.04

表4 硝酸セシウム処理したバーミキュライトのろ液中の金属イオン

この結果から、用いたバーミキュライトにおいてはこの処理によってセシウムイオンが吸着し、この吸着により主にマグネシウムイオンが代わりに脱離してくることがわかった。また吸着したセシウムイオン(1価)と脱離したマグネシウムイオン(2価)との原子数の比はおおよそ 2:1 であった。この結果より、この吸着においては層間におけるイオン交換反応が起こっていることわかった。上の試料(I)~(III)について図14のような粉末 X線回折パターンを得た。



図 14 セシウム吸着試料についての粉末 X 線回折パターン:下より未処理試料、(I)、(II) および(III)

上の結果において、未処理試料における 1.4nm のピークはマグネシウム/粘土層の周期、2.4 nm はマグネ シウム/粘土層/カリウム/粘土層の交互積層の周期、1.2nm 付近のピークはカリウム/粘土層の周期に相当す る。(I)から(III)へとセシウムの吸着が増加するに従い、これらマグネシウムの入った層による反射が 消え、セシウムあるいはカリウムの入った層からの反射(1.01 nm 付近)のピークのみになる。このことか らも、この条件におけるセシウム吸着は、粘土の積層構造を破壊することの無いマグネシウムとの交換反 応によって起こることが結論された。

層間に入ったセシウムイオンの水和状態を調べるために、赤外スペクトルを測定した。その結果を図 15 に示した。3400cm⁻¹付近のピークを示す幅広の吸収は試料中の水分子の OH 伸縮振動に帰属される。この水 分子は主にもともとの試料中の存在していたマグネシウム(II)イオンの水和水である。この吸収がセシ ウムイオンの吸着量が増大するにしたがって減少していることがわかった。このことは、層間に入ったセ シウムイオンは水和していない裸の陽イオンとして存在していることを示している。セシウムイオンはイ オン半径が大きく、したがって水和のエネルギーが小さい。これを反映して層に入るときには脱水和を伴 うことがわかった。



図 15 セシウムイオンを吸着したバーミキュライト試料の赤外スペクトル 試料は KBr ディスク法によった。



次に、加えるセシウムイオンの範囲を広くして吸着等温線を求めた。その結果を図 16 に示した。

図 16 バーミキュライトに対するセシウムイオンの等温吸着線 セシウムイオンは硝酸セシウムとして加えた。

上の結果より、このバーミキュライトでは1gあたり0.6ミリ当量まで吸着することがわかった。吸着等 温線の立ち上がりから、セシウムイオンの吸着は極めて強いことが推定された。実際、セシウムを飽和吸 着したバーミキュライトに対して高濃度の硝酸アルミニウムおよび陽イオンコバルト(III)錯体塩を加え て80℃において48時間撹拌したところ、これらの陽イオンと交換して脱離してくるセシウムイオンはほと んど無いことがわかった。その結果を図17に示した。



図 17 高濃度陽イオン塩と反応させたセシウム吸着したバーミキュライトにおける反応後の元素分析結 果:(青)未処理;(茶)3M硝酸アルミニウム[Al(NO₃)₃]9H₂O;(緑)3M コバルト錯体塩([Co(NH₃)₆]Cl₃)を加え て80℃、48時間撹拌した。 このような強い吸着の構造的な要因を明らかにするために、この試料の高分解能透過型電子顕微鏡によ る観察を行った。そのために、バーミキュライト試料をエポキシ樹脂中に埋め込み、(001)面が一方向に向 くようにした。得られた試料を(001)面に垂直になるように切片を切り、機械的に磨き上げた。その後アル ゴンミリングにより薄片とした。それをカーボンティングして測定した(200kV: JEOL-2010UHR)。得られ た結果の一部を図 18 に示した。



図 18 セシウムを吸着したバーミキュライトの高分解能電子顕微鏡像:(a)セシウムを吸着させる前の未 処理のバーミキュライト;(b)セシウムを飽和吸着量の70%まで吸着させたバーミキュライト(表の (III)に相当);(c)セシウムを飽和吸着量の15%まで吸着させたバーミキュライト(表の(I)に相 当)。各図の下に示したのは層の積層を横から見たときのプロフィールで層ごとにこの方向で得られた 強度を積分したもの。"+"および"-"はそれぞれバーミキュライトの2:1層とセシウムが吸着した層 間を示している。それ以外の部分はカリウムの入った雲母層であると考えられる。

上で示した層を構成するシリケートシートおよび層間に並んだカリウムおよびセシウムイオンの原子像 から重要なことが見出された。すなわち、水和したマグネシウムイオンが並んだ層間では、網目状シリケ ート(フィロシリケート)の作る穴が上下で層の面の方向に少しずつずれている。セシウムが入ることに よって、この穴のずれが無くなり、セシウム原子を上下から抑え込む形になっている。このようなマグネ シウムからセシウムに変わることによる層水平方向のズレがはっきりと示された。この結果、球状のセシ ウムイオンが上下からシリケート面にある穴にはまり込む構造が形成された。これを模式図(図 19)で示 した。

層構造を持つ化合物にイオンが入り込む例はいくつか知られている。それらは通常他のイオンと可逆的 に交換する。しかし、挿入イオンの置換に伴ってホストの積層構造が変わると全体で相当安定になること が結論される。



図 19 セシウムの入ったバーミキュライトにおいて、セシウム原子がシリケートの作る穴にはまり込んで いることを示すモデル図:(青)セシウム;(赤)酸素;(ピンク)層内の八面体層のマグネシウム;(大きい薄 青)ケイ素;(小さい薄青)水素。

2) アルミニウム処理した人工雲母鉱物によるセシウムの吸着の研究

上で述べたセシウム吸着は、天然に存在するバーミキュライトを用いた。次に、天然のバーミキュライトの代わりに、その母体である雲母を種々の条件下で処理した試料に対するセシウム吸着を検討した。そのような研究の背景としては、自然界においては雲母がさまざまな条件下で風化を受け、場合によってはそのような風化作用がセシウム吸着に大きな影響を持つことが報告されているからである。

そのような雲母の前処理手段の一つとして、アルミニウムイオンによる処理を行った。アルミニウムは アルカリ金属やアルカリ土類金属のイオンと異なり、通常のpHの範囲で水和水の加水分解をおこす性質が ある。このような加水分解反応の結果生じた水酸基(OH-)の作用の一つとして、アルミニウムあるいは他 の金属イオンとの架橋による多核金属錯体の形成がある。粘土の層間でこのような加水分解、多核化が起 こるとその後のセシウムの吸着に大きな影響を与える可能性が生じる。そのような背景から行った実験結 果を下にまとめた。



物質材料研究機構 田村堅志主幹研究員(研究協力者)の研究

図 20 人工風化させ雲母型鉱物へのセシウムイオン吸着特性

図 20 で示すように、アルミニウム処理した人工風化雲母鉱物(A1-PhI(HIV 型))を用いて安定同位体の セシウムイオンの吸着を行った。試料に対するセシウム吸着特性を示した。その結果、アルミニウム処理 しない試料(Na-phl等)と比較した場合、A1-PhI(HIV型)では吸着量は少ないにも関わらず、セシウムに 高い選択性を示すことがわかった。このような結果は、従来言われているくさび空間をもつ風化黒雲母で はセシウムイオンの脱離が難しいというモデル(いわゆる freyed-edge モデル)と比較される(図 21)。

3) NMR 法によるセシウムイオンの吸着構造の研究

安定同位体のセシウムイオンが吸着したバーミキュライトの試料分析結果、高分解能透過型電子顕微鏡 による観察から、セシウムイオンはバーミキュライト中のマグネシウムと置換して粘土層間に入り込み、 粘土層表面のシリカのつくる穴のなかにすっぽりとはまり込んでいる原子像が得られた(図 1)。セシウム イオン吸着に連動して、上下の粘土層がわずかに横に動いてセシウムを挟み込んでいることもわかった。 層構造を持つ化合物にイオンが入り込む例はいくつも知られている。それらは通常他のイオンと可逆的に 交換する。本研究では実際にエネルギー計算を行ったわけではないが、挿入イオンの置換に伴ってホスト の積層構造が変わると全体で相当安定になることが推定される。

その後、吸着したばかりのセシウムイオンはイオン交換で脱離可能であるがエージングによって脱離が 困難になることがいわれている(図 21)。しかしながら、どのような条件(温度、圧力)でどのような処理 をすればセシウムイオンが脱離するかは未だに不明である。この不可逆的な吸着状態を起こす機構を明ら かするためには、セシウムイオンの吸着構造に関してミクロレベルでの理解が不可欠となる。



図21 セシウムイオン吸着モデル(J. M. Zachra et al. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66, 193-211, 2002)

NMR 法の適用とその目的:研究協力者の田村ら(物質材料研究機構)により、固体 NMR 法を適用して粘土 鉱物に取りこまれたセシウムイオンの吸着構造が検討された。⁵⁾この方法では、セシウムの安定同位体であ る¹³³Cs が核磁気モーメント I =7/2 を持つことを利用して、核磁気共鳴スペクトルを測定した。溶液中に 溶けたセシウムイオンの場合のように、すべての Cs 原子が同じ状態であれば、1本の吸収ピークを与える。 しかし固体状態で複数の構造を持つ場合には、それぞれの構造の磁気的環境を反映した異なるピークを与 える。ピークの位置を示す化学シフトの値によって、セシウム周辺の局所構造や運動状態に関する知見が 得られる。

粘土鉱物中にとりこまれた Cs⁺イオンの NMR 法で特に注目したのは、粘土鉱物のアルミニウムイオンによる処理の影響である。その理由は、土壌へのセシウムの強固な吸着(固定化)の原因として、最近、一部加水分解した水酸化アルミニウム([A1 (OH)₁³⁻ⁿ])の役割が重要視されているからである。

試料の作製:本報告において述べてきたモデル研究の結果から、セシウムイオンと粘土鉱物との相互作 用は、粘土鉱物の種類、風化の程度、セシウムイオンの吸着量、あるいは共存する他のイオンによって大 きく影響されることが明らかにされた。そこでこの研究では、セシウムイオンの粘土鉱物への強い結合の 原因を探るために、試料として以下のものを用意した。

まず天然の黒雲母試料を弱酸性水溶液中で硝酸マグネシウムと反応させて雲母中のカリウムイオンを一 部マグネシウムでイオン交換した。これは天然における風化作用を人工的に再現させたものである(人工 風化)。このようにして得られた風化雲母試料を Mg-Ph1 で表す。分析の結果、この試料の元素組成は以下 のようであった:

 $Mg-Ph1: (K_{0.32}Mg_{0.17}Na_{0.01}Ca_{0.01}) (Mg_{2.6}Fe_{0.45}Ti_{0.01}) (A1_{0.91}Si_{3.06}) O_{10}(F_{0.11}OH_{1.89})$

ここで最初の(K_{0.32}Mg_{0.17}Na_{0.01}Ca_{0.01})の部分は層間に吸着している陽イオンを表しており、この試料では交換 性陽イオンは、K⁺、Mg²⁺、Na⁺および K⁺である。これらの交換性イオン総量の全体の重量に占める割合から、 上の組成式から求めた陽イオン交換容量は 223 ミリ当量/100g であった。次に Mg-Ph1 と塩化セシウムを水 中で混合して撹拌することにより、セシウムの吸着した雲母試料を作製した。この試料の元素分析は行っ ていない。我々は以前に、風化雲母と類似の構造を有するバーミキュライトを用いたセシウム吸着実験を 行っており、それによるとこのような処理によって層間のマグネシウムイオンはほぼ全て原子数 1:2 の比 でセシウムイオンに置換することがわかっている。セシウムによるカリウムイオンの置換はほとんど起き ない。そこで Mg-Ph1 においても同様なことが起こったと仮定して、セシウム処理した試料(以下、Cs-Mg-Ph1 で示す)の元素組成は以下の様になっていると推定した:

Cs-Mg-Ph1: $(K_{0.32}Cs_{0.34}Na_{0.01}Ca_{0.01})$ $(Mg_{2.6}Fe_{0.45}Ti_{0.01})$ $(A1_{0.91}Si_{3.06})O_{10}(F_{0.11}OH_{1.89})$

この組成から求めた Mg-Ph1 のセシウムイオンの交換容量は81 ミリ当量/100g となる。

吸着したセシウムイオンの脱離を調べるために、Cs-Mg-Ph1と3 mol/L の濃度(以下 3M と表す)の硝酸 マグネシウム水溶液中で撹拌した。遠心分離した後の上澄み液の分析の結果、試料中のセシウムイオンは マグネシウムイオンによって 100%脱離してくることがわかった。すなわち以下に示すように、マグネシウ ムイオンの高濃度条件では、マグネシウムイオンとセシウムイオンの置換は可逆反応であった:

 $Cs-Mg-Ph1 + Mg^{2+} \Leftrightarrow Mg-Ph1 + 2Cs^{+}$

次に別の人工風化の可能性として、硝酸アルミニウムを用いて同様のことを行った。得られた雲母試料 を Al-Phl で表す。Al-Phl の元素組成は以下の様であった:

A1-Ph1: $(K_{0.59}A1_{0.14}Na_{0.01})$ $(Mg_{2.54}Fe_{0.43}Ti_{0.01})$ $(A1_{0.91}Si_{3.07})$ $O_{10}(F_{0.11}OH_{1.89})$

すなわちアルミニウム処理においてもカリウムイオンの置換はほとんど起こらずにアルミニウムがマグ ネシウムイオンと置換していることがわかる。アルミニウムが3価の陽イオンとして層間に入っていると すると、上の組成式から求めた A1-Ph1の陽イオン交換容量は234ミリ当量/100gとなった。

次に、A1-Ph1 に対しても塩化セシウム処理を行った。その結果、セシウムイオンによって置換された試料(以下 Cs-A1-Ph1 であらわす)が得られた。吸着前後のセシウム濃度の分析から、Cs-A1-Ph1 中に吸着し

たセシウムの量は、9.9 ミリ当量/100g であるとがわかった。すなわちマグネシウムイオンで人工風化した 雲母の場合のセシウム吸着量(81 ミリ当量/100g)と比べて、アルミニウムイオンで人工風化した雲母では セシウムの吸着量は 1/8 程度になっていることがわかる。言い換えれば、層間におけるアルミニウムの存 在がセシウムの層間への侵入を抑える働きをしている。ここで Cs-Al-Phl の元素組成分析は行っていない。 上記の量のセシウムイオン(1価)がアルミニウムイオン(3価値)と 3:1 で置換したと仮定すると、以下の組 成式が得られる:

Cs-Al-Phl: $(K_{0.59}Al_{0.12}Cs_{0.04}Na_{0.01})$ $(Mg_{2.54}Fe_{0.43}Ti_{0.01})$ $(Al_{0.91}Si_{3.07})$ $O_{10}(F_{0.11}OH_{1.89})$

Cs-A1-Ph1 からのセシウムイオンの脱離を調べるために、この試料を 3M の硝酸マグネシウム水溶液中で 撹拌した。その後に、溶液中に脱離したセシウムイオンの濃度を認めた。その結果を表 5 に示した:

硝酸マグネシウム処理	脱離したセシウムの量	脱離した割合(%)				
1回目	59 ミリ当量/100g	59				
2回目	0.8ミリ当量/100g	0.8				
合計		60				

表5 セシウムの脱離率

これより、3M 硝酸マグネシウム処理によっても、セシウムは吸着した量の 60%しか脱離せずに、残りは雲 母中に残っていることがわかった。以上から、風化雲母をアルミニウム処理することによって、セシウム イオンが入りにくくなり、しかもそれと同時にいったん入ったセシウムは逆に脱離しにくくなることがわ かった。

粉末 X 線回折の測定:上記で作製した試料(Mg-Ph1, Cs-Mg-Ph1, A1-Ph1 および Cs-A1-Ph1)について粉 末 X 線回折の測定を行った。その結果を以下の図 22 に示す。

まず、Mg-Ph1(左下図)において、2.4 nm、1.42 nm、および1.19 nm は層間におけるマグネシウムイオン に起因するピークである (2.42nm は K⁺/Ph1/Mg²⁺(水和)/Ph1の交互積層周期に相当、1.42nm は Ph1/Mg²⁺(水 和)の周期に相当、1.19nm は 2.43nm の 2 次回折に相当)。1.42 nm 付近の幅広いピーク中には Ph1/K⁺の周期 相当するピークも含まれている。Mg-Ph1を塩化セシウム処理して得られた Cs-Mg-Ph1 ではこれらのピーク は消滅している。これは先の試料作製操作において、セシウムがマグネシウムと完全に置換していること と対応している。1.08 nm 付近の幅広いピークの中に、Ph1/K⁺と Ph1/Cs⁺に相当する周期による回折が含ま れている。

次に、A1-Ph1(右下図)において、1.41 nmのピークはアルミニウムイオンが層間に入った Ph1/Al³⁺に相当 する周期に対応している。この場合、層の空間は約0.46 nm と見積もられ、3 価のアルミニウムイオンは水 分子によって水和した状態にあると考えられる。この試料をセシウムで置換した Cs-A1-Ph1(右上図)でお いては、置換によっても1.41nmのピークは強度が半分程度に下がるが、先の Cs-Mg-Ph1の場合と違って消 滅はしていない。言い換えれば、セシウムイオンがアルミニウムイオンと完全に置換することはない。こ れは、先に示した元素分析の結果とも一致している。1.08 nm 付近の幅広いピークの中に Ph1/K⁺と Ph1/Cs⁺ に相当する周期による回折が含まれている。



図 22 粉末 X 線回折パターン: 左図(a) において Mg-Ph1(下図)および Cs-Mg-Ph1(上図),右図(b)において A1-Ph1(下図)および Cs-A1-Ph1(上図)



図 23 粉末 NMR スペクトル: (a) Cs-Mg-Ph1(上図), (b)Cs-A1-Ph1(中図)、および(c) Cs-A1-Ph1を硝酸マ グネシウム (3M) によって脱セシウム化処理した試料

固体NMRの測定:上記で作製した試料のうちでセシウムを含む Cs-Mg-Phl およびCs-Al-Phl について¹³³Cs の固体 NMR スペクトルの測定を行った。その結果を以下の図 23 に示す:

まず(a) Cs-Mg-Ph1 のスペクトルにおいて、化学シフト 41 ppm のところに一本の大きなピークが見られ る。両端の低いピークはこの大きなピークに付随して現れるもので、別の状態のセシウムに帰属されるも のではない。これより、Cs-Mg-Ph1 においては、吸着したセシウムは一つの吸着構造を示し、それは層間で 上下をシリケート層に挟まれた構造であると考えられる。実際、この試料について、高分解能電子顕微鏡 観察を行った結果を図 24 に示す:



図 24 Cs-Mg-Ph1 の高分解能電子顕微鏡像:一列に並んだ輝点がセシウム原子に対応している。他の暗い 部分はカリウム原子の並んだ雲母層に対応している。

この図からわかるように、吸着したセシウムイオンは粘土層間で一定の間隔(0.45 nm)で一列に並んだ 状態にある。これより、NMR スペクトルでは一本のピークを与える。電顕像から、セシウムの入った層とカ リウムの入った層は交互の場合とそれぞれが連続している場合のどちらもあることがわかる。しかしこの ような積層の違いが NMR のピークに反映することはない。次に、この試料を 3M 硝酸マグネシウム水溶液で 処理すると、41ppm のピークは完全に消滅する。すなわち、セシウムはこの処理によって 100%脱離される。 これは先に述べた元素分析と粉末 X 線回折の結果に対応している。このような層間に並んで吸着したセシ ウムは、溶液中のマグネシウムイオンと可逆的に置き換わることができる。

次に、セシウム吸着の前にアルミニウム処理した(b) Cs-A1-Ph1 のスペクトルにおいては、化学シフト 41ppm のところに大きなピークと、1ppm のところに肩が見られる。両端の低いピークは 41ppm の大きなピ ークに付随して現れたものである。これより、Cs-A1-Ph1 においては、吸着したセシウムは少なくとも二つ の吸着構造にあることが示された。41ppm のピークは先の試料と同様に層間に上下をシリケート層に挟まれ た形の吸着構造に対応している。1ppm のピークは、アルミニウム処理に特有のことを考えると、層間に残 ったアルミニウムと何らかの相互作用をしている可能性が考えられる。 次に(c)のスペクトルは、Cs-Al-Ph1を 3M 硝酸マグネシウムによってセシウム脱離処理を行った試料に対 するものである。化学シフト 41ppm と-15ppm のところに二つの同程度の高さのピークが見られる。両端の 低いピークは 41ppm のピークに付随して現れたものである。先に述べたように、Cs-Al-Ph1 においては、3M 硝酸マグネシウムによるセシウム脱離処理によっても、最初に吸着したものの 50%程度は脱離しないまま留 まる強吸着性セシウムが存在する。この NMR 測定の結果、このような吸着力の強いセシウムには、2 種類あ ることがわかる。一つは、1ppm のピークを示すもので、Cs-Mg-Ph1 において見られたような層間で上下を シリケート層に挟まれた構造にあるものと考えられる。このようなセシウムは、本来、高濃度硝酸マグネ シウム処理によって脱離されるものであるはずが、アルミニウム置換によって脱離してこなくなったと考 えられる。他の一つは、-15ppm のピークに相当するもので、これは先の Cs-Al-Ph1 に見られた 1ppm のピー クのセシウムと関連づけられる。従って、このセシウムはアルミニウムと相互作用をしていると考えられ る。化学シフトが 1ppm から-15ppm に移動したのは、3M 硝酸マグネシウム処理による影響である。一つの 可能性としては、このような処理の結果ほぼ 50%のセシウムがマグネシウムと置き換わり、Al-Cs-Cs の相 互作用から Al-Cs-Mg の相互作用に変わったことである。セシウムに比べてマグネシウムは層間における吸 着力が弱いために、下に示したような交換反応が起こる可能性がある:

 $A1-Cs-Cs \iff A1-Cs-Mg$

このような粘土層空間における運動性の違いが、化学シフトの大きさ(1ppmと-15ppm)に現れていること が考えられる。

以上のことから、NMR スペクトルを用いた今回の研究で、層間に存在するアルミニウムイオンが粘土への セシウムの吸着において、吸着量および吸着力に大きな影響を与えることが明らかとなった。このような 影響をアルミニウムが示す原因として考えられるのは、水和アルミニウムイオンに起きる部分的な加水分 解反応である(次式):





図 25 Cs-Mg-Phl の風化雲母に対するアルミニウム処理の結果、吸着セシウムの吸着状態が複数現れるこ とを示した模式図: (a) Cs-Mg-Phl におけるセシウムイオンの吸着。すべてのセシウムは層間でシリケート 層に上下挟まれた構造 (mica zone) をしている; (b) Cs-A1-Phl におけるセシウムイオンの吸着 (b)では、 一部のセシウムは層間で mica zone にいるが、他のセシウムは層の入り口付近 (wedge) で、部分的加水分解 したアルミニウムと相互作用した結果強い吸着力を示す。さらにそのような A1-Cs の異種多核錯体が mica zone に吸着したセシウムの脱離を妨げる。
このような加水分解反応の結果生じた水酸基(0H-)を架橋配位子としてアルミニウムイオンの多核化、 あるいはセシウムイオンとの異種多核化が起こる可能性がある。この結果、例えば多核化によって層内に 柱が立ち、そのために内部にいるセシウムイオンの層空間内での動きが妨げられ、脱離しにくくなること が考えられる。あるいは一部加水分解したアルミニウムとの異種複核化によってセシウムがより安定な構 造になることが考えられる。図 25 では、このような可能性を模式的に示した。

今回の NMR 法を用いた研究から、今後の課題として、セシウム、アルミニウム、およびマグネシウムか らなる安定な多核錯体の存在の可能性が示された。これら異種多核錯体の有無を明らかにすることは、今 回の放射性セシウムによる土壌の汚染状況の解明、および除染方法の開発に有益であると思われる。

(2) 安定同位体を用いたバッチ方式での粘土鉱物へのセシウムイオン吸着・脱離の検討 1) バーミキュライトに対するセシウム吸着: 粒径依存性

汚染土壌の無害化のためには、粘土鉱物に吸着したセシウムイオンを除去することが必要と考えられた。 この観点から、別の陽イオンを外から加えてバーミキュライトの層間に入り込んだセシウムイオンを脱離 させる置換(陽イオン交換法)を試みた。硝酸アンモニウムや硝酸カリウムによる脱離ではあまり良い結果 は得られなかった。ただ、高濃度のマグネシウムイオンを加えるとかなりのセシウムが出てくることがこ の研究の前にわかってきていた。もともとマグネシウムイオンは天然バーミキュライトの層間に入ってお り、それがセシウムイオンによって押し出されたものなので、このことはセシウムイオンの吸着は本質的 には不可逆なものではなく平衡反応であることを意味している。この仮説のもとで種々の陽イオン、およ び陰イオン依存性を検討した。表 6 に示したバーミキュライトにおけるセシウムイオンの吸着等温線を図 26 に示した。



図 26 各種バーミキュライトおよびバイオタイト(赤■)における吸着等温線 緑(南アフリカ産:精製)青、橙(南アフリカ産)、グレイ、黄色、緑(三角)、青(分級 36/25, 50/36, 70/50, 70 µm 以上)、水色 (南アフリカ産、未焼成)、紫(南アフリカ産、発泡性)、精製されたバーミキュライ トは飽和吸着量が大きい。透水性のよい発泡性のバーミキュライトは飽和吸着量が低い。

精製したバーミキュライトの飽和吸着量は 0.6 mmolg⁻¹ であるが、分級したバーミキュライトでは 0.4 mmolg⁻¹,発泡性のバーミキュライトでは透水性は良いが、飽和吸着量は 0.2-0.3 mmolg⁻¹と小さい。南アフ リカ産 verm-薬品発泡処理品は、高濃度の Cs 溶液ではよく吸着し、低濃度では吸着が弱いことが分かった。 未焼成は逆に低濃度での吸着は強いが高濃度でのばらつきが大きく吸着率の低下がみられた。また、粒径 が大きいためか採取した試料によっての値のばらつきがみられた。下の表に分級した 4 種はほぼ同じ飽和 吸着量を示した。

表6 各種バーミキュライトの飽和吸着量のまとめ

飽和吸着量
0.24
0.24
0.26
0.26
0.27
0.48
48
0.22
0.64

2) バッチ方式によるバーミキュライトへのセシウムイオン吸着、脱離の検討

(a) バーミキュライトへのセシウムイオン吸着とマグネシウムイオンによる脱離の検討

バッチ方式においてバーミキュライトにセシウムイオン 0.1 mM を吸着させた。その後に種々の陽イオン および陰イオンを用いて湿式での脱離を試みた。セシウムイオンの検出はイオンクロマトグラフィ法で行 った。結果を報告書末尾のデータ集に示した。硝酸アルミニウム、硝酸バリウム、硝酸カリウム、硝酸ア ンモニウム、硝酸マグネシウムを用いて脱離を行い、この結果、3M の高濃度の硝酸マグネシウムを用いた 場合に 60%程度の脱離率であることがわかった (図 27)。次に硝酸マグネシウム、塩化マグネシウム、酢 酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、クエン酸マグネシウムによる脱離を行った。バーミキュライトは分 級した 25-36 µm を使用した (図 28)。その他のバーミキュライトにおいても実験を行い、2M 硝酸マグネシ ウムを用いると 80% 以上となることがわかった。また、扱いやすい溶液で、環境によい塩化マグネシウム も 2 回操作によって、80%近くの脱離率を示した。また、処理していない現粉末は種々のバーミキュライ トの中で一番大きい脱離率を示した。XRD 結果を図 29 に示した。





図 28 各種陰イオンの違いによるセシウムイオン脱離の検討



図 29 25-36µm のバーミキュライトにおける未処理、セシウムイオン吸着後、脱離後の XRD

3) フッ化水素アンモニウムによるセシウムイオンの脱離

脱離剤としてフッ化水素アンモニウムを用いることを試みた。この試薬を水に溶かすことによって生じるフッ化水素により、粘土鉱物のシリケート層を溶解し、吸着したセシウムイオンを脱離させることを目的とした。まず脱離試料としてセシウム吸着土壌モデルの作製を行った。その手順を以下に示す

- ① 遠沈管にバーミキュライトあるいはバイオタイト約 0.1g 測り取り、0.1 mM 硝酸 Cs 水溶液を 10mL 加える。
- ② 手動で激しく振り混ぜた後、振とう器に24時間かけセシウムを吸着させる。
- ③ 遠心分離機にかけ、ピペットで上澄み液をとる。
- ④ 遠沈管に残ったバーミキュライトに水を加え、激しく振り混ぜ遠心分離機にかけ、上澄み液を捨てる。これを3回くりかえし、遠沈管内に残ったセシウム含有上澄み液を洗い流す。遠沈管に残ったバーミキュライトをセシウム吸着土壌モデルとする。
- ⑤ イオンクロマトグラフィ ICS-1100 (ThermoFisher 製) により③の上澄み液の Cs 濃度を測定し、バー ミキュライトに吸着した Cs 量を計算する。

次にフッ化水素アンモニウムによる脱離を以下の手順で行った。

- ① 上記のセシウム吸着土壌モデルに 1M(または 2M)のフッ化水素アンモニウム 10mL 加える。
- ② 試料分解容器に移し、電子レンジ700W 30秒×2回(または4回)かける。
- ③ ある程度冷ましてから遠沈管に戻し、遠心分離器でバイオタイトを沈殿させ、上澄み液をパスツー ルピペットでとる。
- ④ イオンクロマトグラフィで③の上澄み液の Cs 濃度を測定し、その濃度からフッ化水素アンモニウ ムにより脱離してきた Cs 量を計算する。

脱離したセシウムイオンをバーミキュライトによって回収することを行った。

- ① 上記で得られた上澄み液に 0.01gのバーミキュライトを加え、手動で激しく振り混ぜる
- ② 振とう器に24時間かけセシウムを吸着させる。
- ③ 遠心分離機にかけ、ピペットで上澄み液を取る。
- ④ イオンクロマトグラフィにより上澄み液の Cs 濃度を測定し、バーミキュライトに吸着した Cs 量を 計算する。

まず、フッ化水素アンモニウムの濃度が 1M の場合と 2M の場合では Cs の脱離率に変化があるかどうかを 調べた。セシウム吸着土壌モデルがバイオタイトの場合フッ化水素アンモニウムの濃度が 1M より 2M の方 が脱離率は高かった。セシウム吸着土壌モデルがバーミキュライトの場合、フッ化水素アンモニウムの濃 度が 1M より 2M の方が脱離率は高かった(図 30)。

次に電子レンジの回数を増やすことによって、セシウムの脱離が促進されるかどうか調べた。脱離に使用するフッ化水素アンモニウムの濃度が1M、2Mの時、電子レンジの回数を2回から4回に増やした時のCsの脱離量の変化を調べた。セシウム吸着土壌モデルがバイオタイトの場合、フッ化水素アンモニウム濃度1Mの時は電子レンジの回数が4回に増えても脱離率が上がらないが、2Mの時は電子レンジの回数が4回に増えると脱離率が上がることがわかった。セシウム吸着土壌モデルがバーミキュライトの場合フッ化アンモニウム濃度が1Mの時は電子レンジの回数が増えると脱離率が上がるが、2Mの時は変わらないことがわかった(図 31、図 32)。



図 30 フッ化水素アンモニウムによるセシウム脱離の検討 (上左)バイオタイト(上右)フッ化水素アンモニウム濃度依存性(下)バーミキュライト



図 31 フッ化水素アンモニウムによる電子レンジの回数の比較(バイオタイト)



図 32 フッ化水素アンモニウムによる電子レンジの回数の比較(バーミキュライト)

4) バーミキュライトによるセシウムの吸着の効率化について

溶液中に脱離してきたセシウムをバーミキュライトによって効率よく吸着回収するかどうかを検討した。 以下に関して検討した。

- 添加する吸着用バーミキュライトの量の検討
- 吸着用バーミキュライトへの溶液浸漬時間の検討
- 溶液の希釈倍率の検討
- 1. セシウム吸着土壌モデルの作成
 - ① バーミキュライト 0.4g を 45mL 遠沈管に入れ、0.1mM CsNO³ 40mL 加える。
 - ② 激しく振り混ぜ24時間振とうする。
 - ③ 遠心分離機にかけ、ピペットで上澄み液をとる。(上澄み液 A)
 - ④ 遠沈管に残ったバーミキュライトに水を加え、激しく振り混ぜ遠心分離機にかけ、上澄み液を捨てる。これを3回くりかえし、遠沈管内に残ったCs含有上澄み液を洗い流す。遠沈管に残ったバーミキュライトをセシウム吸着土壌モデルとする。
- 2. セシウム吸着土壌モデルからセシウムを脱離させる
 - セシウムの吸着したバーミキュライトに 2M 硝酸マグネシウム 40mL 加え激しく振り混ぜ、1 週間静置する。
 - ② 遠心分離機にかけ、ピペットで上澄み液をとる。(上澄み液 B)
- 3. 吸着用バーミキュライトによるセシウムの吸着
 - ① 上澄み液 B に吸着用バーミキュライトを加え、激しく振とうし、静置する。
 - ② 遠心分離機にかけ、ピペットで上澄み液をとる。(上澄み液 C)

上澄み液 A、B、C のセシウム濃度をイオンクロマトグラフィ ICS-1100(ThermoFisher 製) によって測定し バーミキュライトの吸着率を算出し比較した。

イオンクロマトグラフィの測定結果から

上澄み液 A: 初めに添加した硝酸セシウム溶液のうちの吸着しきれなかったセシウムの量

上澄み液 B: 添加した脱離液に脱離してきたセシウムの量

上澄み液 C:脱離液に脱離してきたセシウムのうちの吸着しきれなかったセシウムの量がわかる。

添加する吸着用バーミキュライトの量の検討は以下で行った。

手順3①の吸着用バーミキュライトの量を 0.1g(処理するセシウム吸着土壌モデル量より少ない量) 0.4g(処理するセシウム吸着土壌モデル量と同量) 1.0g(処理するセシウム吸着土壌モデル量より多い量) とし、バーミキュライトのセシウム吸着率を比較した。



図 33 バーミキュライトへのセシウムイオンの再吸着の検討 (上左)初期のセシウムイオン量の変化 (上右)バーミキュライト量よる回収率 (下)添加したバーミキュライトの吸着率

添加するバーミキュライト量を増やすと、吸着したセシウムの mol 数や脱離液からのセシウム回収率は 高くなるが、添加したバーミキュライト1gあたりの吸着量は少なくなる傾向にあることがわかった(図33)。 吸着用バーミキュライトへのセシウム溶液浸漬時間の検討を行った。手順3①の静置時間を 24 時間、1 週間とし、バーミキュライトのセシウム吸着率を比較した。



図 34 セシウムイオン浸漬時間と吸着量の関係(高濃度のマグネシウムイオンが存在する場合)

これより、添加したバーミキュライト量に関わらず、セシウム溶液に1週間浸漬したものより、24時間 浸漬したものの方が吸着率は高くなることがわかった。この結果より24時間の時点でバーミキュライトに 吸着していたセシウムが脱離液中のマグネシウムの影響で、再び脱離してきているのではないかと推察さ れる。そこで、手順1のセシウム吸着土壌モデルの作成②の硝酸セシウム溶液への浸漬時間を24時間、1 週間とし、溶液中にマグネシウムの無い状態でのバーミキュライトのセシウム吸着率を比較した。(上澄 み液Aより算出)(図34、図35)。



図 35 セシウムイオン浸漬時間と吸着量の関係(マグネシウムイオンのない場合)

この結果から、添加したバーミキュライト量に関わらず、セシウム溶液に 24 時間浸漬したものより、1 週間浸漬したものの方が吸着力は強いことがわかった。前述のとおり、24 時間の時点でバーミキュライト に吸着していたセシウムが脱離液中のマグネシウムの影響で、再び脱離してきているのではないかと推察 される。マグネシウムの影響と思われるのは、これだけではなくマグネシウムの存在の有無で吸着量の差 が大きいことがわかった(表 7)。

	Mg あり		Mgなし		
	24 時間吸着	1週間吸着	24 時間吸着	1週間吸着	
0.1g	12%	1%	87%	90%	
0.4g	18%	12%	94%	95%	
1g	50%	44%	96%	99%	

表7 バーミキュライトへのセシウムイオン吸着の時間変化

上の結果から、溶液を希釈してマグネシウムの濃度を下げてもセシウムの吸着率はあまり変わらないこ とが分かった。

以上をまとめると以下のようになる。

(1)添加する吸着用バーミキュライトの量の検討

添加するバーミキュライト量を増やすと、吸着したセシウムのモル数や脱離液からのセシウム回収率は 高くなるが、添加するバーミキュライト量を増やすと汚染土壌の減容化にはつながらない。

今回の実験の添加するバーミキュライト量 0.4g は処理するセシウム吸着土壌モデル量と同量であり、実際にセシウム吸着処理を行うに当たっては少なくともそれ以下の量にしなければならない。バーミキュライト 0.4g の時のセシウム回収率は 18%と低い。

(2)吸着用バーミキュライトへの溶液浸漬時間の検討

脱離液にマグネシウムが含まれている場合、添加したバーミキュライト量に関わらず、セシウム溶液に1 週間浸漬したものより、24時間浸漬したもの方が吸着率は高かった。

脱離液にマグネシウムが含まれていない場合、添加したバーミキュライト量に関わらず、セシウム溶液 に24時間浸漬したものより、1週間浸漬したもの方が吸着率は高かった。

この結果より前述のとおり、24 時間の時点でバーミキュライトに吸着していたセシウムが脱離液中のマ グネシウムの影響で、再び脱離してきているのではないかと推察される。

マグネシウムの影響と思われるのは、これだけではなくマグネシウムの存在の有無で吸着量の差が大き いことがわかった。硝酸セシウム水溶液のみの場合はセシウムのバーミキュライトへの吸着率が90%程度 であるのに対し、脱離に使用した硝酸マグネシウムがセシウムと混在している場合には吸着率が1から50% とかなり低くなっている。

(3)溶液の希釈倍率の検討(図 36)

溶液を希釈してマグネシウムの濃度を下げてもセシウムの吸着率はあまり変わらないことが分かった。 さらに希釈倍率を上げてみることも考えられたが、4倍希釈でもあまり効果がみられなかった。



図 36 マグネシウムイオンの希釈とセシウム吸着量の関係 (バーミキュライトの量依存性)

5) バイオタイトへのセシウムイオンの吸着・脱離

今までの研究により、セシウムは風化した雲母鉱物に強く吸着することが明らかになった。そのような 粘土鉱物としてバーミキュライトとともにバイオタイトがある。両者ともに福島において産出する。そこ で以下では、バイオタイトへのセシウム吸着・脱離に関して行った実験結果について報告する。

バイオタイトは黒雲母ともよばれ、鉄(II)が八面体シートを構成する粘土鉱物である。天然では層間 にカリウムイオンが入っていることが多い。他の雲母と同様に風化によりこのカリウムが一部マグネシウ ム等の他の金属イオンに置き換わる。そのような風化バイオタイトへのセシウムへの吸着が非常に強く、 今回の事故における放射性セシウムの土壌への"固定化"を引き起こしていると考えられている。



図.バイオタイトの構造2) (M.F. Brigatti and P. Davoli, American Mineralogist, 75, 305 (1990).²⁾

図 37 バイオタイトの構造((青)鉄;(緑大;白)酸素;(赤)ケイ素;(緑小)カリウム

入手したバイオタイト(中国山西省産)を硝酸マグネシウム処理により、層間のカリウムの一部をマグネ シウムに置換した試料を作製した(人工風化処理)。方法は、先に NMR のところで述べたものと同じである。 得られた人工風化バイオタイトの粉末 X 線回折パターンを下に示した。



図 38 人工風化したバイオタイト試料の PXRD パターン:(上) 処理前の試料;(下)処理後の試料

上の図において、14.3nm のところに新たにあらわれたピークは水和したマグネシウムイオンがカリウム イオンと置換し層間に入り込んだことを示している。

次にマグネシウム置換に使用したバイオタイトにセシウムを吸着させた。このために以下の二つを行った:

- 1) 過剰の硝酸セシウム水溶液中に風化バイオタイト粉末を加えて常温・撹拌した(48 時間)。上澄み 液中に残ったセシウムの ICP 分析から、セシウムの吸着量として 1.88×10⁻⁴ mol·g⁻¹が得られた。
- 同じ試料液にマイクロ波照射法(700W、30 秒×3 回)を行った。この結果、セシウムの吸着量として1.74×10⁻⁴ mol·g⁻¹が得られた。

次に、このようにしてセシウム吸着させたバイオタイトに対して、セシウム脱離を試みた。このために、下の3種の 脱離試薬を含む水溶液中にセシウム吸着したバイオタイトを加え、常温攪拌法(48時間撹拌)とマイクロ波処理 法(700W、30秒×3回)の両者を行った:

- 1) 3Mの硝酸マグネシウム水溶液
- 2) 1M のクエン酸水溶液
- 3) 1Mのクエン酸マグネシウム水溶液(クエン酸マグネシウムは水への溶解度が低いために、クエン酸と水酸 化マグネシウムとの反応により生成したクエン酸マグネシウムをそのまま用いた)。

これらの処理の結果得られたバイオタイト試料の XRD パターンを下の図に示した。



図 39 セシウム吸着した人工風化バイオタイト試料に各種脱離剤を反応させた後の PXRD パターン

これによると、硝酸マグネシウム脱離によって処理前に見られた Cs⁺が層間にあることを示す反射ピーク (11.5318 Å)が消えていたがカリウムによるピークに近くこちらに移動している可能性があった。これに対して、Mg²⁺ が層間に入ったことを示す反射ピークは見られなかった。これついては、マグネシウムの作用が単純なイオン交換 だけではなく、例えば、Mg²⁺による粘土層構造の破壊が起こっている可能性も示していると考えられた。クエン酸マ グネシウムやクエン酸処理によっても同様の結果を得た。マイクロ波照射の場合には、Mg²⁺が層間に入ったことを示 す反射ピーク(14.3361 Å)が見られた。

PXRD だけからでは、セシウムの脱離の程度が明確でなかった。そこで、上記処理のあとの上澄み液中の セシウムイオンの量を ICP 法によって求めた。それによって求められた各種脱離剤による脱離率を図 40 で 示した。



図 40 各種脱離剤によるバイオタイトからのセシウムの脱離率

これによると、クエン酸を用いた場合に、常温撹拌法、マイクロ照射法ともに 100%近い脱離を達成する ことがわかった。マグネシウムイオンによる脱離では、両方法ともに 30%程度の脱離に留まっていた。マグ ネシムイオンによる結果は、先に述べたバーミキュライトを用いた場合には高濃度(3M)の硝酸マグネシ ウムによって脱離がほぼ 100%に達したこととは異なっている。このことは、バイオタイト中のセシウムに は、イオン交換のみによっては脱離しないものが存在していることを示している。一方、クエン酸のよう な酸を用いると 100%の脱離が達成されることは、イオン交換しないセシウムが酸の作用で脱離できること を示している。これらのことは、先に述べたアルミニウム(III)によって処理したバーミキュライトの場 合と類似した結果である。言い換えれば、粘土中のセシウム吸着に対してアルミニウム(III)が与えた効 果と類似のことがバイオタイトの人工風化過程で起こっていると考えられる。例えば、バイオタイト中の 鉄(II)が一部加水分解して、アルミニウム(III)の時と同じように層を架橋したり、層空間の出口を塞 ぐような作用をしたりしていることが推定される。酸処理によって脱離してくるのは、このような架橋構 造を酸が溶かしていることが考えられる。

このような可能性を検討するために、クエン酸処理したバイオタイトからどれだけの鉄が溶け出してくるかを調べた。遊離した鉄は2価の鉄イオン(Fe(II))として1,10-フェナントロリンを指示薬としたキレート滴定で分析した。

以上の結果より、クエン酸やクエン酸マグネシウムでバイオタイトを処理すると、Fe(II)が溶解してくることがわかった。得られた結果をの表8に示す。

処理法	溶出した Fe(II)の量(mol)(バイオタイト 1g 当たり)
クエン酸	2.52×10^{-4} mol
クエン酸マグネ	シウム 3.67 × 10 ⁻⁵ mol

表8 脱離処理により溶出した鉄イオン(II)

クエン酸はクエン酸マグネシウムと比較して7倍近い量のFe(II)の溶出効果がある。クエン酸はキレート化剤として粘土中のFe(II)イオンを水に可溶な形に変えることができる。クエン酸によって吸着したセシウムイオンが高い効率で脱離してくるのは、このようなFe(II)溶出に伴う粘土構造の部分的な破壊が起こるためであると推定した。

6) マイクロ波法によるバイオタイトへのセシウム吸着・脱離

バイオタイトを用いたセシウム吸着・脱離に関するモデル実験を、マイクロ波処理法により、さらに幅 広い条件において行った。試料としては、粉末バイオタイト(中国山西省産 昭和KDE製粉砕処理)を用 いた。手法としてマイクロ波(電子レンジ)を用いて実験を行った。

- 1. 電子レンジによる吸着・測定方法
 - ① 遠沈管に粉末バイオタイト約 0.1g ずつ測り取り、0.1mM(または 0.1M)硝酸セシウム溶液を 10mL ずつ加える。
 - ② 手動で激しく振り混ぜた後、試料分解容器に移し電子レンジ 700W 30 秒、2 回かける。
 - ③ ある程度冷ましてから遠沈管に戻し、遠心分離器にかけ、上澄み液をピペットでとる。
 - ④ 遠沈管に残ったバーミキュライトに水を加え、激しく振り混ぜ遠心分離機にかけ、上澄み液を捨て

る。これを3回くりかえし、遠沈管内に残ったセシウム含有上澄み液を洗い流す。遠沈管に残った バーミキュライトをセシウム吸着土壌モデルとする。

- ⑤ イオンクロマトグラフィ ICS-1100 (ThermoFisher 製) により③の上澄み液のセシウム濃度を測定し、 バーミキュライトに吸着したセシウム量を計算する。
- 2. 電子レンジによる脱離方法
 - 1 で作成したセシウムの吸着したバイオタイトを試料分解容器に 0.1g 量りとり、3M 硝酸マグネシウム水溶液(またはクエン酸マグネシウム水溶液) 20mL 加え、電子レンジ 700W 30 秒を 2 回かける。
 - ② ある程度冷ましてから遠沈管に戻し、遠心分離器にかけ、上澄み液をピペットでとる。
 - ③ イオンクロマトグラフィ ICS-1100 (ThermoFisher 製) により②の上澄み液のセシウム濃度を測定 する

クエン酸および硝酸マグネシウム溶液において、硝酸セシウム 0.1Mにおける脱離量の比較を図 41(a)(b) に示した。



図 41(a) クエン酸を用いたセシウムイオン脱離の検討(バイオタイト)(硝酸セシウム 0.1M溶液)



図 41(b) クエン酸を用いたセシウムイオン脱離率(バイオタイト)(硝酸セシウム 0.1M溶液)

脱離率の高い順にクエン酸 2M、クエン酸 0.1mM、硝酸マグネシウム 2M という結果になった。 硝酸セシウム 0.1mM溶液で吸着した時の脱離の比較を行った(図 42(a)(b))。



図 42(a) バイオタイトへのセシウムイオン吸着とクエン酸による脱離 (硝酸セシウム 0.1mM溶液)



(硝酸セシウム 0.1mM溶液)

脱離率の高い順にクエン酸 2M、硝酸マグネシウム 2M、クエン酸 0.1Mという結果になった。低濃度のセシ ウムイオンには高濃度の硝酸マグネシウムイオンが効果的であることがわかった。

7) 粉末バイオタイトへのセシウム吸着曲線

硝酸セシウム水溶液の濃度を変えたときのバイオタイトへのセシウム吸着率を調べた。セシウム吸着法

として電子レンジ吸着法と24時間振とう吸着法とを比較した。得られた結果をバーミキュライトの場合と 比較した。

24 時間振とう吸着・測定方法

- 遠沈管にバイオタイト約 0.1g ずつ測り取り、それぞれに 0.1~12 mM 硝酸セシウム溶液を 10 mL ず つ加える。
- 手動で激しく振り混ぜた後、振とう器に24時間かけてセシウムを吸着させる。
- 遠心分離器でバイオタイトを完全に沈殿させ、上澄み液をパスツールピペットで分取する。
- 分取した上澄み液を100倍希釈しフィルター濾過する。
- イオンクロマトグラフィで上澄み液のセシウム濃度を測定する。

電子レンジによる吸着・測定法

- 遠沈管にバイオタイト約 0.1g ずつ測り取り、それぞれに 0.1~12mM 硝酸セシウム溶液を 10mL ずつ 加える。
- 手動で激しく振り混ぜた後、試料分解容器に移し電子レンジ 700W 30 秒、2 回かける。
- ある程度冷ましてから遠沈管に戻し、遠心分離器でバイオタイトを完全に沈殿させ、上澄み液をパ スツールピペットで分取する。
- 分取した上澄み液を100 倍希釈しフィルター濾過する。
- イオンクロマトグラフィで上澄み液のセシウム濃度を測定する。

吸着に使用するセシウム水溶液のほとんどの濃度において、24 時間攪拌吸着よりも、電子レンジ吸着の 方が高いセシウム吸着率を示した。吸着に使用するセシウム水溶液の濃度が高くなると、24 時間攪拌吸着、 電子レンジ吸着ともに吸着率は低くなった(図 43、図 44)。



図 43 マイクロ波と攪拌法を用いたバイオタイトへのセシウムイオン吸着率の比較



図 44 マイクロ波と攪拌法を用いたバイオタイトへのセシウムイオン吸着量の比較

マグネシウム存在下ではセシウムイオンの吸着モル数は減少することがわかった(図45)。吸着後の時間 変化による脱離モル数の変化を調べたが、10週間程度では変化は見られなかった。(図46)



電子レンジ法によるセシウム (0.1mM)・マグネシウム同時吸着におけるモル数

図 45 マイクロ波法によるセシウムイオンとマグネシウムイオン同時吸着量(バイオタイト)



図 46 マイクロ波法によるバイオタイトへのセシウムイオン吸着および脱離(吸着後の時間変化)

(3) 汚染水浄化用バーミキュライトカラムの検討

1) 実験方法

汚染土壌の減容化処理によって生じる汚染水の浄化方法として、バーミキュライトカラム方式の検討を 行った。第一段階では、市販のバーミキュライトを分級し種々の粒径の試料を準備した。これをガラス管 に詰め、種々の長さのオープンカラムを製作した。安定同位体セシウムを溶かした水溶液をポンプ圧下で 溶出させカラムの性能評価を行った。しかしオープンカラムでは、カラム性能の制御と結果の定量的解析 が困難であると判明した。そこで、圧力や流量をより制御された条件下でセシウムの溶離を解析するため に、分級バーミキュライトをステンレス管に充填したものをカラムに用いた高速クロマトグラフィ(HPLC) 方式を採用することとした。硝酸セシウムと硝酸マグネシウムを含む水溶液を一定の流速で溶離し、イオ ン伝導度検出法により多量の他のイオン存在下でのセシウムイオンの分離の検討を行った。

用いたカラムは0.6cm(内径) x 5cm(長さ)のサイズのステンレス管に分級バーミキュライトを2g充填して 製作した。溶離液を1mLずつ採取して、溶離液中の各種イオンを定量分析した。検出には高感度のイオンク ロマトグラフィを用い、分析条件の最適化によりセシウムは10⁻⁴ mM の濃度まで定量が可能となった。分離 条件のパラメータとしては、セシウムが溶出するまでの溶離液の体積、共存するマグネシウム濃度、用い たバーミキュライトの粒径、さらには比較としてバイオタイト、透水性の違う別の市販バーミキュライト (昭和KDE社より購入)などの影響を調べた。

2) 実験結果:硝酸マグネシウム共存下でのセシウムの除去

図47には分級したバーミキュライトの粉末XRDの結果を示した。このバーミキュライトはこれまで使用してきたバーミキュライト(アフリカ産)とは異なり、未精製でシリカなどが含まれている。しかしこの素材は多量に入手可能であり、福島現地で使用できる。前準備としてのバッチ試験によりて、約0.4 mmol/gのセシウムイオンを吸着できることがわかった。



図 47 バーミキュライトの XRD 測定およびバーミキュライトの SEM

用いたバーミキュライト粉末を粉末XRDおよび、走査電子顕微鏡(SEM)による観察を行い形状を調べた。 HPLC操作が形状に与える影響を調べるために、初期試料、セシウムイオン吸着後試料、マグネシウムイオ ンとの競争吸着後試料のSEM写真を示した。その結果より、HPLCカラム使用後の形状は、表面を含めて壊れ た形状であることがわかった(図48、図49)。



図 48 粉末 XRD 結果 (バーミキュライト 50/36 mm) 0.1 mM CsNO₃と 0.5-2M Mg(NO₃)₂で処理した場合



図 49 バーミキュライトの SEM 像(初期、セシウム吸着後、 マグネシウムイオンとの同時吸着後)

図49は分級したバーミキュライトを用いたHPLCカラムでの結果である。流した溶液には、硝酸セシウム を0.1mMおよび大過剰の硝酸マグネシウム(0.5、1および2M)が含まれている。この条件で、溶離液からカ ラムに吸着しきれなかったセシウムイオンがカラムから流出してくるまでの溶離液の体積を示した。2Mの マグネシウムイオンが存在下で10⁻⁴ mMのセシウムイオンの検出に成功した。得られた結果から、用いたカ ラムは多量のマグネシウムの共存下でもセシウムを溶出しないで保持できることがわかった。その保持容 量は、マグネシウムイオン濃度が低いほど大きいことがわかった。さらに、充填したバーミキュライト試 料の粒子径が小さいほど、セシウムイオンの吸着は強く、保持容量が大きいことがわかった。これらの結 果を表9に示した。高速クロマトグラフィでのカラム圧力、流量、セシウムイオン検出までの処理量などが 示される。問題点として、バーミキュライトの粒径が小さいほどカラムの圧力が高くなり、扱いが難しく なることである。マグネシウム濃度が高いと同様の圧力の上昇が見られた。

以上の実験から、0.6 cmx5 cmカラムにバーミキュライト約2 gを用いた場合の硝酸マグネシウム溶液存 在下でのセシウムイオン検出までの処理能力を検討した。またその処理能力のセシウム濃度依存性も検討 した。それらの結果を表10に示した。表に示すように、セシウムイオン濃度が低いほど処理量は増えるこ とがわかった。

図50は1Mのマグネシウムイオン存在下での50/36 µmのバーミキュライトを用いたカラムの結果である。 セシウムイオン濃度が低いほど、処理可能量は指数関数的に増加することがわかった。この結果から1Mマ グネシウムイオン存在下においても、バーミキュライトによって、セシウムイオンを選択的に吸着でき、 30mL程度の処理ができることがわかった。これより、実際の汚染水が3000 Bq/kgを想定した場合、自然界 に存在するセシウムイオンも含めて、2gのバーミキュライトカラムを用いて約4.80の汚染水の処理を見積 もることができた。これからたとえば、内径6cmx長さ50cmでバーミキュライトを2kg用いた場合には5トンの汚染水の処理が可能と見積もることができた。この量は汚染土壌1トンを仮定した場合に相当する。





表9 バーミキュライトカラムを用いたセシウムイオン検出までの処理液 (マグネシウムイオン依存性)

溶液濃度	度(mol/L)	バーミキュライト種類	バーミキュライト 量(g)	Cs検出無 カラム液総量	ポンプ圧	速さ
Mg	Cs					
2	0.1m	分級ver70μm以上	2.1855g	10ml	0.5MPa	0.1ml/min
1	0.1m	//	2.1678g	19ml	0.2MPa	0.1ml/min
0.5	0.1m	"	2.1712g	27ml	0.2MPa	0.1ml/min
無	0.1m	"	2.1708g	100ml (暫 定)	0.6MPa	0.5/min
2	0.1m	分級ver70/50µm	2.2213g	12ml	1.4-4.0MPa	0.5ml/min
1	0.1m	//	2.2549g	19ml	0.7MPa	0.1ml/min
0.5	0.1m	//	2.2077g	30ml	0.4MPa	0.1ml/min
2	0.1m	分級ver50/36µm	2.1943g	12ml	3.0MPa	0.1ml/min
1	0.1m	//	2.1879g	20ml	0.5MPa	0.1ml/min
0.5	0.1m	11	2.2248g	37ml	0.5MPa	0.1ml/min
2	0.1m	分級ver36/25µm	2.0398g	14ml	0.8-2.7MPa	0.1ml/min
1	0.1m	//	1.9975g	29ml	7.8-8.6MPa	0.1ml/min
0.5	0.1m	"	1.9905g	47ml	1.2-1.0MPa	0.1ml/min
2	0.1m	分級ver25um以下	1.8845g	17ml	1.7-2.5MPa	0.05ml/min

表 10 バーミキュライトカラムを用いたセシウムイオン検出までの処理液(セシウムイオン依存性) マグネシウムイオン(1Mに固定)

ver種類	硝酸Cs濃 度(mM)	処理量(ml)	バーミキュライト 量(g)	ホ [°] ンフ [°] 圧(MPa)	流速(ml/min
分級ver70µ m以上−1	0.1	14	2.2972	0.6	0.2
	0.05	18	2.2214	0.4	0.2
	0.01	54	2.2437	0.7	0.2
	0.005	64	2.2143	0.4	0.2
分級ver70/50μ m-15	0.1	18	2.4458	0.4	0.1
	0.05	26	2.2559	0.5	0.1
	0.01	70	2.2386	0.5	0.1
	0.005	98	2.2307	0.5	0.1
分級ver50/36μ m-15	0.1	19	2.1678	0.3	0.1
	0.05	28	2.1766	0.4	0.1
	0.01	78	2.1112	0.5	0.1
	0.005	105	2.1409	1	0.1
分級ver36/25µ m-15	0.3	14	2.0208	0.3	0.1
	0.2	19	2.0495	1.1	0.1
	0.1	27	1.9181	0.8	0.1
	0.05	38	2.0251	2.3	0.1
	0.01	94	1.9458	0.6	0.1
	0.005	155	1.9867	1.7	0.1
南77川加産ver-薬品発泡	0.1	2	1.4927	0.2	0.05
	0.05	2	1.3774	0.3	0.1
	0.01	9	1.3032	0.3	0.2
	0.005	9	1.337	0.3	0.2
原粉末ver-151006	0.1	19	1.788	0.3	0.1
	0.05	34	1.7625	0.6	0.1
	0.01	89	1.8252	1.2	0.1
	0.005	145	1.754	0.5	0.1
南77叻産ver-150701	0.1	23	1.8205	12.3	0.05
	0.05	33	1.7993	0.5	0.1
	0.01	86	1.8693	0.5	0.1
	0.005	133	1.765	0.4	0.1
未焼成ver-151109	0.1	4	1.9334	0.5	0.1
	0.05	5	1.9173	1.5	0.1
	0.01	14	1.8503	0.7	0.1
	0.005	20	1.8472	0.4	0.1



図50 バーミキュライトカラムにおけるセシウム濃度依存性 (バーミキュライト 50/36 μ m) 1 M of Mg(NO₃)₂ 1.37×10^{-2} g L⁻¹ は Cs⁺ = 0.1 mM に相当

3)結果の理論的シミュレーション

上で得られた実験結果を適当なモデルに基づいたシミュレーションによって再現することを試みた。結果からカラム剤へのセシウム吸着の平衡定数を求め、それを用いて得られたセシウムが溶離する間まで流した試料溶液(以下セシウム処理量という)に対するシミュレーション結果を表11および図51に示した。ここでは、初期のセシウムイオン濃度を1.0x10⁻⁸ molとして平衡定数を計算し、それを用いてセシウム処理量を見積った。平衡定数の計算手法は式(1)~(4)を用いた。この繰り返し手法を適用して、カラム方式における処理量を見積った。

実験結果と比較することにより、シミュレーションによって実験データをほぼ再現することができるこ とがわかった。主な相違の原因は式(1)における段階的なセシウムイオン吸着の仮定を式(2)で完全な平衡 関係に近似したためであると結論した。この図からセシウムイオン濃度によって処理量の算出を可能とし た。表11にそのまとめを示した。

$$\begin{split} 2\text{Cs}^+/\text{Verm} &+ \text{Mg}^{2+}(\text{solution}) \quad \rightleftarrows \quad 2\text{Cs}^+(\text{solution}) &+ \text{Mg}^{2+}/\text{Verm} \quad (1) \\ &\quad K_d = [\text{Cs}^+]^2[\text{Mg}^{2+}/\text{Verm}]/[\text{Cs}^+/\text{Verm}]^2[\text{Mg}^{2+}] \quad (2). \\ &\quad \mathcal{C}_0 \times V = \mathcal{C}(i,j) \times V + \sum B(i,n) + B(i,j) - B(i-1,j) \quad (3) \\ &\quad K_d = [\text{Cs}/\text{Verm}]^2/[\text{Cs}^+]^2[\text{Mg}^{2+}] \quad (4) \\ &\quad \texttt{C} = \texttt{C} \times [\text{Cs}/\text{Verm}] \texttt{K}_1 \times -\texttt{S} \neq \texttt{a} \neq \texttt{J} \wedge \texttt{I} \times \texttt{C} \Rightarrow \texttt{J} \wedge \texttt{J} \times \texttt{J}$$

Cs C(1,1)	[Cs/Verm] B(1,1)	[Mg]	K _d	Elution volume
$\times 10^{-10}$ mole	$\times 10^{-9}$ mole	$\times 10^{-5}$ mole	$\times 10^{6}$	/ml
5	9.5	6.1	5.9	78
8	9.2	6.1	2.2	47
10	9.0	6.1	1.3	36
20	8.0	6.1	0.260	15
30	7.0	6.1	0.089	8
40	6.0	6.1	0.037	5
50	5.0	6.1	0.016	2

表 11 平衡定数の計算 および 処理量の見積もり



図 51 シミュレーションによる汚染水処理量の Cs イオン濃度依存性

4) 実験結果:他のマグネシウム塩共存下でのセシウム除去

硝酸マグネシウムの代わり、他のマグネシム塩(塩化マグネシウム(1M)および酢酸マグネシウム(1M)) においても同様の実験を行った。セシウムイオン0.1mMとの同時吸着において、分級バーミキュライト 36-50µmおける処理量は、それぞれ28mL, 63mLとなり、硝酸マグネシウムの20mLより大きい値を示した(表 12)。

表 12 各種陰イオンにおけるマグネシウムイオン 1M時のセシウムイオン吸着処理能力

ver 種類	陰付ン	処理量(mL)	バーミキュライ ト量(g)	ホ [°] ンフ [°] 圧(MPa)	流速(mL/min)
分級 ver50∕36	NO ₃ ²⁻	19	2.1678	0.3	0.1
	Cl⁻	28	2.2347	0.5	0.1
	CH₃COO⁻	63	2.2429	0.9	0.1

(Csイオン 0.1mM)

(4) セシウムイオンを捕獲する環境にやさしい無機リガンドの合成の検討

1) セシウム捕獲リガンド・セシボールの利用

先に述べたようにバーミキュライトやバイオタイトなど風化雲母へのセシウムの吸着は極めて強固な層 間化合物を生成するために、別のイオンによる脱離が非常に困難となる。高濃度の塩(例:3M硝酸マグネ シウム)を用いて脱離させる場合でも、脱離には長い時間を要する。遅い脱離過程を迅速に進行させる方 法の一つは、吸着の逆反応を抑えることである。すなわち、脱離したセシウムイオンをもとに戻らなくさ せることである。これが達成されれば、反応は脱離の方向だけに進み、短時間のうちにセシウムイオンを 外に取り出すことが可能となる。逆反応を抑えるためには、一度外に出たセシウムイオンを、粘土層間に 侵入できない形にする必要がある。すなわち、図 52 に示すような、溶液中のセシウムイオンを捕獲剤によ って戻れない形にすることである。

 $2Cs^{+}/clay + Mg^{2+} \rightleftharpoons 2Cs^{+} + Mg^{2+}/clay$



図 52 セシウム捕獲剤によるセシウムイオンの脱離促進化

捕獲剤として考えられるのは、セシウムイオンのキレート化剤である。有機配位子によってセシウムを 取り囲み、水に不溶性の形にすることができれば粘土層間に戻ることがない。脱離には他の陽イオン(例 えば、大量のマグネシウム(II)イオン)が溶液中に共存しているので、そのようなキレート化剤として はセシウムイオンに選択的であることが望まれる。我々はその条件を満足する試薬としてセシボールのナ トリウム塩(tetrakis(4-fluorophenyl)borate sodium salt)に着目した。その構造は図53に示すように、 テトラボレートを基本とした陰イオン性のキレートである。セシウムへの選択性を増すために、フェニル 基のパラの位置にフッ素がついている。フッ素がない場合(カリボール)には、カリウムイオン等もキレ ート化する。



図 53 セシボール (tetrakis(4-fluorophenyl)borate) の構造

セシボールによってセシウム脱離の速度をあげるためには、下の反応が可逆的(平衡反応)であること が前提条件となる。それについて以下の実験を行った。

$2Cs^+/clay + Mg^{2+} \neq 2Cs^+ + Mg^{2+}/clay$

粘土鉱物としてバーミキュライト(南アフリカ産)を取り上げ、4(1)の述べたような処理によって セシウムイオンで置換した試料(以下、verm/Csで表す)を用意した。まず各種塩の高濃度液中で撹拌して、 セシウムの脱離度を調べた。その結果を図54に示す。



図 54 各種塩による verm/Cs からのセシウムイオンの脱離の割合:最初のセシウム吸着量は飽和吸着 量の 16% とした。室温で 48 時間撹拌した結果

これによると硝酸マグネシウムが最も効率よく脱離できることがわかった。そこでこの塩との処理を繰り返し行い、脱離度を調べた。結果を図 55 に示す。



図 55 セシウム吸着量を変えた4種の verm/Cs 試料について、3M 硝酸マグネシウムによる脱離処理を2 度繰り返し行った結果。最初48時間撹拌し、その後濾過してろ液中のセシウム濃度より脱離度を求めた。 さらに新しい3M 硝酸マグネシウム液で同様のことを行った。

図 55 で見られるように、硝酸マグネシウム溶液を新しくして処理を繰り返すと、用いた4種の試料のい ずれも脱離度が増すことが見出された。このことは最初の処理において脱離平衡が達せられ、その後溶液 を新しくして液中のセシウムを取り除くことによってさらに脱離が進んだと解釈される。従って、上の式 は左側に大きくずれてはいるが、全体としては可逆平衡が成り立っていることが推測された。

反応の可逆性は脱離の速度を追跡することによっても調べられた。図 56 は、セシウム吸着量を変えた verm/Cs 試料について、3M 硝酸マグネシウム中で撹拌した時のセシウムイオンの脱離の経時変化を示した ものである。



図 56 verm/Cs からのセシウムの脱離の時間経過:初期吸着量は左から、(a)1.6%、(b)16%、(c)32%。硝酸マグネシウムの濃度は、(灰色の△) 0.5M, (■) 1.0M、(●) 3.0M。

図 56 で示されるように、時間経過とともにセシウムの脱離割合は一定値に近づいて行く。その飽和値は 加えた硝酸マグネシウムの濃度に依存している。これらのことは先の脱離反応が可逆的な平衡反応のある という見方と一致している。この結果から、下式で定義される置換反応の平衡定数を求めた。

$K_d = [Cs^+]^2 [Mg^{2+}/clay]/[Cs^+/clay]^2 [Mg^{2+}]$

[Mg(NO ₃) ₂] /M	Initial adsorption (θ) /%	K _d / M mmolg ⁻¹
0.5	1.6	6.95x10 ⁻⁵
1.0	1.6	17.1x10 ⁻⁵
3.0	1.6	21.3x10 ⁻⁵
0.5	16	2.59x10 ⁻⁵
1.0	16	9.19x10 ⁻⁵
3.0	16	425x10 ⁻⁵
0.5	32	0.79x10 ⁻⁵
1.0	32	5.10x10 ⁻⁵
3.0	32	1549x10 ⁻⁵

表 13 セシウムイオンのマグネシウムイオンによる verm/Cs からの脱離平衡定数.

この結果より、脱離の平衡定数は小さく、初期吸着量によっても異なることがわかった。言い換えれば、 バーミキュライト中のセシウムイオンの吸着構造は種々あり、吸着量によってそれぞれの状態にある割合 が異なることがわかる。

上の結果により、マグネシウムイオンとセシウムイオンとの吸着は可逆的であることがわかった。そこ で脱離したセシウムイオンの捕獲のためにセシボールのナトリウム塩(以下 Na⁺X⁻)を用いることを試みた。 別の実験により Cs⁺X⁻の溶解度は室温で 5x10⁻⁴ M 以下であることがわかっている。種々の有機溶媒をスクリ ーンニングした結果、この塩はメタノール中では 15 mM まで溶けることがわかった。

飽和吸着した 0.1g の verm/Cs を以下の 4 種の溶液に加えた:

[S-1]10mM の Na⁺X を含む水 10mL

[S-2]10mMのNa⁺Xと0.20Mの硝酸マグネシウムを含む水10mL

[S-3]10mMのNa⁺Xと0.40Mの硝酸マグネシウムを含む水10mL

[S-4]10mMのNa⁺Xと0.60Mの硝酸マグネシウムを含む水10mL

上記試料溶液を室温で2時間撹拌した後に濾過した。ろ液中のセシウムイオンはいずれも 5x10⁶ mol 以下 であった。沈殿物の XRD を測定した結果を図 57 に示す。



図 57 セシボールナトリウム塩と硝酸マグネシウムを含む溶液で verm/Cs を処理した後の XRD パターン

S-1 における 1.06 nm のピークは、セシウムとカリウムを層間に含む層からの反射である。S-2 ではこの ピークはほとんどそのまま変わらずに残っている。しかし、S-3 と S-4 ではセシウム由来のピークは消え、 マグネシウムとカリウムが交互に層間に入り込んだことを示す 2.6 nm のピークが現れた。0.76 nm のピー クは Cs⁺X 結晶に由来するピークである。これらの結果は、Na⁺X と硝酸マグネシウムを含む溶液を処理剤に 用いた場合、バーミキュライトからセシウムが迅速(2時間以内)に脱離したことがわかった。

これらの結果は、適当な捕獲剤とマグネシウム(II)塩のもとでは、強固に結合したセシウムをバーミキュライトから脱離させることが可能なことを示している。

2) オリゴシロキサンを用いた新規無機リガンドの合成と評価

土壌に吸着したセシウムイオンの脱離が容易になるような無機リガンドとしてカチオン性のオリゴシロ キサン化合物の合成を検討した。カチオン性のオリゴシロキサン化合物は、土壌中の粘土鉱物の層間に挿 入されることで層間を広げる効果が期待され、セシウムイオンの脱離を容易にすると考えた。また、熱的・ 化学的に安定なシロキサン結合材料であるため、放射性セシウム脱離のための素材として耐久性の面で適 していると考えられる。そこで、カチオン性のカゴ型オリゴシルセスキオキサン(通称POSSと呼ばれる化 合物: polyhedral oligomeric silsesquioxaneの略称)および環状オリゴシロキサンの合成を検討した。 対応する有機トリアルコキシシランおよび有機ジアルコキシシランを原料に用いて、超強酸であるトリフ ルオロメタンスルホン酸(HOTf)あるいはビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(HNTf₂)の水溶液あ るいは水/メタノール混合溶液を用いて加水分解/縮合反応することにより、図58に示すカチオン性POSSお よび環状オリゴシロキサンを合成した。



既に、アミノ基含有有機トリアルコキシシラン(シランカップリング剤の一種)を、強酸水溶液中で縮 合反応(ゾルーゲル反応)することで、はしご状(ラダー状)のポリシルセスキオキサン(PSQ)が得られ (図 59 (a))、一方超強酸水溶液中での反応からは POSS が簡便に形成されることを報告⁶⁻¹⁶⁾している(図 59 (b))。





この手法を種々のカチオン性 POSS 合成に応用した。例えば、側鎖にイミダゾリウム基を有する有機トリアルコキシシランのビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (HNTf₂)の水/メタノール混合溶媒を用いてのゾルーゲル反応より、POSS が得られることを見出した (図 60 (b))。一方 HNTf₂の水溶液からはランダム型のオリゴシルセスキオキサンが形成された (図 60 (a))。これらのシルセスキオキサンは、POSS タイ

プではガラス転移点(*T_g*)が-22℃、融点(*T_m*)が105℃で、実際の流動温度が約100℃のイオン液体の性質 を示し、ランダム型オリゴシルセスキオキサンタイプでは、*T_g*が-25℃、*T_m*がなく、実際の流動温度が約0℃ のイオン液体の性質を示した。また、四級アンモニウム基とイミダゾリウム基を有する有機トリアルコキ シシランの混合物を、HNTf₂の水/メタノール混合溶媒を用いてゾル-ゲル反応したところ、*T_g*が-8℃、*T_m*が なく、流動温度が約30℃のイオン液体 POSS が得られることが分かった(図 61)。





前述の POSS は 8 量体が主生成物であるが、さらに粘土鉱物の層間に挿入されることでより層間を広げる ために、10 量体 POSS の優先的合成を検討した。アミノ基含有有機トリアルコキシシランを超強酸水溶液中 でゾルーゲル反応すると、前述のように 8 量体 POSS が主生成物として形成されるが、溶媒を 1-ヘキサノー ルのような疎水性アルコールに代えることで 10 量体 POSS が優先的に得られることが分かった(図 62)。

また、粘土鉱物の層間を広げる目的においては、剛直な POSS 構造が連結したポリマーも有用であると考 え合成を検討した。POSS の原料となるアミノ基含有有機トリアルコキシシランと架橋型有機アルコキシシ ランからなる混合物の、超強酸であるトリフルオロメタンスルホン酸(HOTf)水溶液中でのゾルーゲル反応に より、POSS 構造を主鎖にもつ可溶性ポリマーを一段階で簡便に合成できることが分かった(図 63)。 以上のように、カチオン性 POSS の合成において超強酸触媒が重要であることが分かったため、カチオン 性オリゴシロキサンの合成のために、原料を2 官能性アルコキシシラン(ジアルコキシシラン)に代えて 同様の縮合反応を検討した。まず、アミノ基含有有機ジアルコキシシランの縮合反応を HOTf 水溶液中で行 ったところ、単一構造のアンモニウム基含有環状テトラシロキサンが得られることを見出した(図 64)。





これは固体状態では分子が規則的に配列した結晶構造を示した。一方、同様の反応において HNTf₂の水/ メタノール混合溶媒を用いたところ、環の大きさや立体構造は制御されず 4~6 量体の混合物ではあったが、 イオン液体の性質を示すカチオン性環状シロキサンが得られた(図 65)。さらに、イミダゾリウム基含有ジ アルコキシシランの HNTf₂や HOTf を触媒に用いた縮合反応からも、イオン液体の性質を有する環状シロキ サン (4~6 量体)が得られることが分かった(図 66)。





以上で合成したカチオン性シルセスキオキサンを用いた汚染土壌中の粘度鉱物からの放射性セシウムイ オン脱離の検討の前に、放射性ではない同位体のセシウムイオンを吸着させたモデル汚染土壌を合成し、 これを用いたセシウムイオン脱離に関する基礎検討を行った。

モデル汚染土壌のための粘土鉱物にバーミキュライト(粒径 25-36 µm)を用いた。このバーミキュライトに塩化セシウム水溶液を加えて超音波処理を 5 時間行い、その後吸引濾過し、水で洗浄、凍結乾燥することでモデル汚染土壌を調製した(図 67)。EDX 測定よりセシウムイオンがバーミキュライトに吸着していることが確認された。セシウムイオンの吸着量の指標として Cs/Fe 比および Cs/A1 比を算出したところ、それぞれ 0.374 および 0.344 であった(図 67)。

このセシウムイオンが吸着したモデル汚染土壌を用いて、アンモニウム基含有ラダー状ポリシルセスキオキサン (PSQ-NH₃C1)を用いたセシウムイオンの脱離について検討した。モデル汚染土壌に NaC1 水溶液あるいは NaC1 と PSQ-NH₃C1 の混合水溶液を加えて、超音波処理を 2 時間行い、その後吸引濾過、水による洗

浄、凍結乾燥して得られた固体サンプルの EDX 測定により、セシウムイオンの脱離の評価を行った(図 68)。 Cs/Fe 比よりセシウムイオンの減少率を算出したところ、PSQ-NH3C1 がない場合は 50%の減少率、ある場合 は 65%の減少率であり、PSQ-NH3C1 を添加する効果がわずかに認められた(図 68)。





(5) モデル汚染土壌を用いた放射性セシウム脱離の検討

1) モデル汚染粘土に対するマグネシウムイオンによる脱離の有効性の検証

組成のわかっているモデル土壌を用いて、安定同位体のセシウムを吸着させ、その脱離の検討をおこなった。土壌(秋田県男鹿市北浦真山)(深さ10cmと20cmの試料)1gを硝酸セシウム5 mM 水溶液15mL に加えて分散した。一日撹拌して遠心した。上澄み液中のセシウムイオンの濃度をICP-Mass により決定した。これによりセシウムイオンの飽和吸着した土壌試料を得た。その結果、今回の土壌1g当たり、4.5×10⁻⁵ mol (深さ10cm 試料)、3.6×10⁻⁵mol (深さ20cm 試料)のセシウムイオンを吸着することが分かった。これらの量は純粋なバーミキュライト粘土の飽和吸着量のおよそ10%程度であった。上記で調製した深さ10 cm 試料を0.5gとり、各種濃度(濃度0.5M~3M))の硝酸マグネシウム6mL に加えて1日撹拌した。0.4µmミリポアフィルターを用いて濾過した後、上澄み液中のセシウムイオンの濃度をICP-Mass によって決定した。この操作を続けて2回行い、用いた硝酸マグネシウム溶液ではほぼ100%のセシウムイオンの脱離に成功した。

次に放射性セシウムを吸着したバーミキュライトに対する硝酸マグネシム法の有効性を検討した。 そのために、放射性セシウムを吸着させた 30 万 Bq/kg 相当の汚染バーミキュライト 1.0g を硝酸マグネシウム水溶液 10mL (濃度 3mol/L) 中に分散させ、電子レンジによるマイクロ波照射(800W×30 sec×4 回)を行った。得られた試料を遠心分離し、上澄み液と沈殿物の放射の測定を行った結果は、上の操作により吸着したセシウムの 95%が脱離してくることがわかった。これにより硝酸マグネシム処理が低吸着量のセシウムイオンの脱離に対しても有効であることが解った。

2) 福島において採取した汚染土壌の分析結果、分級効果

福島県双葉町付近で採取した汚染土壌について汚染状況を分析した。汚染土壌の形状を以下に示す。環 境に放出された放射性セシウムは、主として土壌表層圏に留まっている。土壌は複雑な構成成分から成り 立っており、土壌の保管、減容化を考える上でその物理的・化学的状況についての情報を整理しておく必 要がある。実際の汚染土壌についてその特性を記述するための実験を行った。

汚染土壌については、2014年に福島に3回出向き、放射能レベルと土壌成分の異なる汚染土壌をできる だけ幅広く集めた(表 14)。除染実験に供するため汚染土壌については、福島県の道路沿い表層土壌(深さ5 cm以下)を、スコップで採取した。採取した土壌を風乾後、ふるいにかけ、5 mm以上、1~5 mm、1 mm以下の 3 段階に分類し、試料中の放射性セシウムの放射能をγ線分光器(ゲルマニウム検出器)により測定した。採 取期間は 2014年8月~11月、採取地は合計 11 地点で、その空間線量は 0.13 μ Sv/h~10 μ Sv/h 以上に分 布していた。放射能測定結果を表 14 に示す。土壌の放射能の強さとの関連で表現すると次のようになる。 ①一般的に、空間線量の高い地点で採取した土壌中のセシウム放射能は高い。

②砂質の土壌には、セシウムはほとんど残留していない

③植物片(藻葉及び根など)が多く含まれる表層土壌中のセシウム放射能は高い

④土をふるいで分級した時には、1mm以下の細かい粒子に高い傾向がある

風乾後の試料のセシウム放射線量を表記したが、この試料を550℃で強熱して減量をはかり、その処理後の重量変化を表 15 に示す。強熱により減容化効果の大きいのは、葉、根植物体を多く含んだ試料であり、 熱処理により重量が 1/3~1/2 に減ることがある。尚、採取した土壌は、散逸しないよう注意して保管している。
IndexIndexIndexMathematical <th>試料番号</th> <th>採取日</th> <th>外観</th> <th>分画番号</th> <th>Cs134/Cs137</th> <th>参考</th>	試料番号	採取日	外観	分画番号	Cs134/Cs137	参考
IndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexAn12014.8.18Imb1mb4.400/13,0002.2 µ Sw/h rImbImb1mb940/2,0001.2 µ Sw/h rImbImbImb840/2,0000.7 µ Sw/h rImbImbImb1.0 Imb3.000,8000.7 µ Sw/h rImbImbImb1.0 Imb1.0 Imb1.0 ImbImbImbImb1.0 Imb1.0 Imb1.0 ImbImbImbImbImb1.0 Imb1.0 ImbImbImbImbImbImb1.0 ImbImbImbImbImbImb1.0 Imb <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>放射能(風乾試料)</td> <td>(採取地空間線量)</td>					放射能(風乾試料)	(採取地空間線量)
A-12014.8.18য়.±1 ш\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\					Bq/kg	
IndexIndexInversionInversionIndexInversionIndexIndexAnd2014.8.18IRInuly F (A-2-1)2,800/8,6000.7µ Sn/h rAnd2014.8.18IRInuly F (A-2-1)1,200/3,6000.4µ Sn/h rAnd2014.8.18IRInuly F (A-2-1)540/1,3000.4µ Sn/h rAnd2014.8.18IR1muly F (A-3-1)540/1,3000.4µ Sn/h rImageInuly F (A-3-3)Inuly F (A-3-1)16,000/740,0007µ Sn/h rImageImageImage F (A-3-3)Index (A-3-3)16,000/740,0007µ Sn/h rImageImage F (A-3-3)Index (A-3-3)Index (A-3-3)Index (A-3-3)Index (A-3-3)ImageImage F (A-3-3)Image F (A-3-3)Index (A-3-3)Image F (A-3-3)Image F (A-3-3)ImageImage F (A-3-3)Image F (A-3-3)Image F (A-3-3)Image F (A-3-3)Image F (A-3-3)ImageImage F (A-3-3)Image F (A-3-3)Image F (A-3-3)Image F (A-3-3)Image F (A-3-3)ImageImage F (A-3-3)Image F (A-3-3)Image F (A-3-3)Image F (A-3-3)Image F (A-3-3)ImageImage F (A-3-3)Image F (A-3-3)Image F (A-3-3)Image F (A-3-	A-1	2014. 8. 18	黒土	1 mm以下 (A-1-1)	4, 400/13, 000	2.2μSv/h r
IndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexA-22014.8.18ILIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexA-32014.8.18ILIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexA-32014.8.18ILIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexB-1IndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexB-1IndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexB-2IndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexB-2IndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexB-2IndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexB-2IndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexB-2IndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexB-2IndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexB-2IndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIn				1~5 mm (A-1-2)	940/2,900	
A-22014.8.18黑土1m以下 (A-2-1)2,800/8,6000.7 µ Sv/h rA-32014.8.18黑土1m以下 (A-3-1)540/1,3000.4 µ Sv/h rA-32014.8.18黑土1m以下 (A-3-1)540/1,3000.4 µ Sv/h rTomaToma5 mUL (A-3-3)-7.000/54,0007.0 Sv/h rB-12014.9.15黑土1mUXF (B-1-1)160,000/54,0007.0 Sv/h rB-12014.9.15黑土1mUXF (B-1-1)62,000/210,0007.0 Sv/h rB-22014.9.15沙(1)5 mUL (B-1-3)5.600/19,0008.0 Sv/h rB-22014.9.15沙(1)1mWT (B-2-1)5.600/19,0008.0 Sv/h rB-32014.9.15沙(1)1mWT (B-2-1)1.300/4,0001.0 Sv/h r JLB-32014.9.15沙(1)1mWT (B-2-1)1.30/4,0001.0 Sv/h r JLB-32014.9.15奥土(1)1mWT (B-3-1)1.000/350,0001.0 Sv/h r JLB-32014.9.15奥土(1)1mUX (B-3-3)110,000/350,0001.0 Sv/h r JLB-32014.9.10黑土(1)1mUX (C-1-1)500/2,0001.0 Sv/h r JLC-12014.11.02黑土1mUX (C-1-1)500/2,0001.0 Sv/h r Sv/h rC-12014.11.02黑土1mUX (C-1-3)3.001,3001.0 Sv/h rC-22014.11.02黑土1mUX (C-1-3)3.001,3001.0 Sv/h rC-32014.11.02黑土1mUX (C-1-3)3.001,3001.0 Sv/h rC-32014.11.02黑土1mUX (C-2-3)3.001,3001.0 Sv/h rC-3				5 mm以上 (A-1-3)	840/2, 500	
Index <th< td=""><td>A-2</td><td>2014. 8. 18</td><td>黒土</td><td>1 mm以下(A-2-1)</td><td>2,800/8,600</td><td>0.7μSv/h r</td></th<>	A-2	2014. 8. 18	黒土	1 mm以下(A-2-1)	2,800/8,600	0.7μSv/h r
A-32014. 8.18県土1माणि (-1-3-0)54/1,3000.4 µ Sv/h r (-1)11115 m (-1)5 m (-1)5 m (-1)57555<				1~5 mm (A-2-2)	1, 200/3, 600	
Image: style in the style i	A-3	2014. 8. 18	黒土	1 mm以下 (A-3-1)	540/1, 300	0.4μSv/h r
Image: stand				1∼5 mm (A-3-2)	540/1, 300	
B-1 2014 9.15 累土 1 ш0Х Г (A) 1 (A)				5 mm以上 (A-3-3)	-	
IndextIndextInversionIn	B-1	2014. 9. 15	黒土	1 mm以下 (B-1-1)	160,000/540,000	$7 \mu \text{Sv} / \text{h} \text{r}$
Indext of the series of the				1∼5 mm (B-1-2)	62,000/210,000	
B-22014.9.15 β (mixing) γ) μ myr (B-2-1) γ β , 800/18,000 β (More-Image: Second Seco				5 mm以上 (B-1-3)	5,600/19,000	
IndexApinIndex<	В-2	2014. 9. 15	砂(植込	1 mm以下 (B-2-1)	5,800/18,000	$8 \mu \text{Sv} / \text{h} \text{r}$
IndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexIndexB-32014.9.15黒土(橋) 水多いImp以下 (B-3-1) 水多いIndexIndexIndexIndexB-32014.9.15黒土(橋) 水多いImp以下 (B-3-1) 水多いIndexIndexIndexIndexB-32014.9.15黒土(橋) 水多いImp以下 (B-3-2) メラル84,000/260,000IndexIndexImp2014.11.02黒土Imp以下 (C-1-1)690/2,2000.13 µ Sw/h rC-12014.11.02黒土Imp以下 (C-1-1)340/1,200IndexC-22014.11.02黒土Imp以下 (C-2-1)340/1,2000.68 µ Sw/h rC-22014.11.02黒土Imp以下 (C-2-2)780/2,5000.68 µ Sw/h rC-32014.11.02黒土Imp以下 (C-3-1)9.400/31,0002.3 µ Sw/h rC-32014.11.02黒土Imp以下 (C-3-1)9.400/31,0002.3 µ Sw/h rC-32014.11.02黒土Imp以下 (C-3-1)9.400/31,0002.3 µ Sw/h rC-42014.11.02浸土Imp以下 (C-3-1)9.400/31,0002.4 µ Sw/h rC-42014.11.02浸土Imp以下 (C-4-1)9.400/1,0002.4 µ Sw/h rC-42014.11.02浸土Imp以下 (C-4-3)9.2/270Imp<			み)			
Image: bis startSim以上 (B-2-3)180/53010μ (Sr) (B-2)B-32014.9.15黒土(舘 物多い)Imu以下 (B-3-1)10,000/350,00010μ (Sr) (A III)Image: bis startImulti (B-3-2)84,000/260,000Imulti (B-3-2)84,000/260,000Image: bis startImulti (B-3-2)84,000/260,000Imulti (B-3-2)Image: bis startImulti (B-3-2)84,000/330,000Imulti (B-3-2)Image: bis startImulti (B-3-2)84,000/330,000Imulti (B-3-2)Image: bis startImulti (B-3-2)340/1,200Imulti (B-3-2)Image: bis startImulti (B-3-2)340/1,200Imulti (B-3-2)Image: bis startImulti (B-2-2)1,500/5,000Imulti (B-3-2)Image: bis startImulti (B-2-2)1,900/5,800Imulti (B-3-2)Image: bis startImulti (B-3-2)1,900/5,800Imulti (B-3-2)Image: bis startImulti (B-3-2)1,900/5,800Imulti (B-3-2)Image: bis startImulti (B-3-2)1,900/5,800Imulti (B-3-2)Image: bis startImulti (B-3-3)1,900/5,800Imulti (B-3-3)Image: bis startImulti (B-3-3)1,900/1,000Imulti (B-3-3)Image: bis startImulti (B-3-3)1,900/1,000Imu				1∼5 mm (B-2-2)	1, 300/4, 000	
B-32014. 9.15黒土(楠 物多い)1m以下 (B-3-1)110,000/350,00010μ Sr/h r 以上 h r 以上ImuxImuxImux84,000/260,000ImuxImuxImuxImuxSmuxL (B-3-2)84,000/330,000ImuxImux2014.11.02黒土Imux690/2,2000.13 μ Sv/h rImuxImuxImuxSmuxL (C-1-1)340/1,200ImuxImuxImuxSmuxL (C-1-3)420/1,300Imux <td< td=""><td></td><td></td><td></td><td>5 mm以上(B-2-3)</td><td>180/530</td><td></td></td<>				5 mm以上(B-2-3)	180/530	
Image: Mage: Mage	В-3	2014. 9. 15	黒土(植	1 mm以下 (B-3-1)	110,000/350,000	10µSv/hr以上
Image: Section of the sect			物多い)			
Imp Smith (B-3-3) 110,000/330,000 C-1 2014.11.02 黒土 1mityF (C-1-1) 690/2,200 0.13 μ Sv/h r C-1 Z014.11.02 黒土 1mityF (C-1-2) 340/1,200 C-2 Z014.11.02 黒土 1mityF (C-2-1) 420/1,300 C-2 Z014.11.02 黒土 1mityF (C-2-1) 1,500/5,000 0.68 μ Sv/h r C-2 Z014.11.02 黒土 1mityF (C-2-3) 1,900/5,800 C-3 Z014.11.02 黒土 1mityF (C-3-1) 9,400/31,000 2.3 μ Sv/h r C-3 Z014.11.02 黒土 1mityF (C-3-1) 9,400/31,000 2.3 μ Sv/h r C-3 Z014.11.02 黒土 1mityF (C-3-3) 4,800/16,000 C-4 Z014.11.02 砂 ImityF (C-4-1) 43/160 Z.4 μ Sv/h r C-4 Z014.11.02 砂 ImityF (C-4-3) 9/270 Z.4 μ Sv/h r C-5 Z014.11.02 副土 ImityF (C-5-1) 3,400/11,000 Z.4 μ Sv/h r				1∼5 mm (B-3-2)	84,000/260,000	
C-12014. 11. 02黒土1 m以下 (C-1-1)690/2, 2000.13 µ Sv/h rImu11~5 mm (C-1-2)340/1, 2001Imu5 mm (C-1-3)420/1, 3001C-22014. 11. 02黒土1 mm (C-2-1)1, 500/5, 0000.68 µ Sv/h rImuImu1~5 mm (C-2-2)780/2, 5000.68 µ Sv/h rImuImu5 mm (C-2-2)780/2, 5001ImuImu5 mm (C-2-3)1, 900/5, 8001C-32014. 11. 02黒土1 mu (C-3-1)9, 400/31, 0002.3 µ Sv/h rImuImuImu1~5 mm (C-3-2)6, 200/20, 0001ImuImuImuImu43/1602.4 µ Sv/h rImuImuImu1~5 mm (C-4-1)43/1602.4 µ Sv/h rImuImuImuImu17/2601ImuImuImuImu1/21/2ImuImuImu1/21/2ImuImuImu1/21/2ImuImuImu1/2ImuImu1/21/2ImuImu1/21/2ImuImu1/21/2ImuImu1/21/2ImuImu1/21/2ImuImu1/21/2ImuImu1/21/2ImuImu1/21/2ImuImu1/21/2ImuImu1/21/2ImuImu1/2 <td></td> <td></td> <td></td> <td>5 mm以上(B-3-3)</td> <td>110,000/330,000</td> <td></td>				5 mm以上(B-3-3)	110,000/330,000	
1111340/1,20011155420/1,3001C-22014.11.02黒土11m以下 (C-2-1)1,500/5,0000.68 µ Sv/h r1115m以上 (C-2-2)780/2,5001C-32014.11.02黒土11m以下 (C-3-1)9,400/31,0002.3 µ Sv/h rC-32014.11.02黒土11m以下 (C-3-1)6,200/20,0001C-42014.11.02砂15m以上 (C-3-3)4,800/16,0001C-42014.11.02砂11m以下 (C-4-1)43/1602.4 µ Sv/h rC-42014.11.02砂1177/2601C-52014.11.02黒土1 <m以下 (c-5-1)<="" td="">3,400/11,0002.4 µ Sv/h rC-52014.11.02黒土1<m以下 (c-5-1)<="" td="">3,400/11,0002.4 µ Sv/h rC-52014.11.02黒土1<m以下 (c-5-1)<="" td="">3,400/11,0002.4 µ Sv/h rC-52014.11.02黒土1<m以下 (c-5-2)<="" td="">2,300/9,4001C-52014.11.02黒土1<m以下 (c-5-3)<="" td="">7,000/24,0001</m以下></m以下></m以下></m以下></m以下>	C-1	2014. 11. 02	黒土	1 mm以下(C-1-1)	690/2, 200	0.13 μ Sv/h r
115 m以上 (C-1-3)420/1, 300C-22014. 11. 02黒土1 m以下 (C-2-1)1, 500/5, 0000.68 μ Sv/h rL11~5 mn (C-2-2)780/2, 5001L15 m以上 (C-2-3)1, 900/5, 8001C-32014. 11. 02黒土1 m以下 (C-3-1)9, 400/31, 0002.3 μ Sv/h rC-32014. 11. 02黒土1 m以下 (C-3-2)6, 200/20, 0001L15 m以上 (C-3-3)4, 800/16, 00011C-42014. 11. 02砂1 m以下 (C-4-1)43/1602.4 μ Sv/h rC-42014. 11. 02砂1 m以下 (C-4-3)92/2701C-52014. 11. 02黒土1 m以下 (C-5-1)3, 400/11, 0002.4 μ Sv/h rC-52014. 11. 02黒土1 m以下 (C-5-2)2, 300/9, 4001C-52014. 11. 02黒土1 m以下 (C-5-2)2, 300/9, 4001C-510.14. 11.02黒土1 m以下 (C-5-3)7, 000/24, 0001				1~5 mm (C-1-2)	340/1,200	
C-2 2014.11.02 黒土 1 m以下 (C-2-1) 1, 500/5, 000 0.68 μ Sv/h r Implement Implement Implement 780/2, 500 Implement Imp				5 mm以上(C-1-3)	420/1, 300	
11~5mm (C-2-2)780/2,500C-3C-35m以上 (C-2-3)1,900/5,800C-32014.11.02黒土1m以下 (C-3-1)9,400/31,0002.3µSv/hrC-4C-411~5mm (C-3-2)6,200/20,0000C-42014.11.02砂5m以上 (C-3-3)4,800/16,0002.4µSv/hrC-42014.11.02砂1~5m以上 (C-4-1)43/1602.4µSv/hrC-52014.11.02砂1m以下 (C-4-1)92/2700C-52014.11.02黒土1m以下 (C-5-1)3,400/11,0002.4µSv/hrC-52014.11.02馬土1m以下 (C-5-2)2,300/9,4001	C-2	2014. 11. 02	黒土	1 mm以下(C-2-1)	1, 500/5, 000	0.68 μ Sv/h r
115 m以上 (C-2-3)1,900/5,800C-32014.11.02黒土1 m以下 (C-3-1)9,400/31,0002.3 μ Sv/h rC-4II1~5 m以上 (C-3-2)6,200/20,000IC-42014.11.02砂1 m以下 (C-4-1)4,800/16,000IC-42014.11.02砂1 m以下 (C-4-1)43/1602.4 μ Sv/h rC-52014.11.02IISm以上 (C-4-3)92/270IC-52014.11.02黒土1 m以下 (C-5-1)3,400/11,0002.4 μ Sv/h rC-52014.11.02黒土1 m以下 (C-5-2)2,300/9,400IIISm以上 (C-5-3)7,000/24,000II				1~5 mm (C-2-2)	780/2, 500	
C-32014.11.02黒土1 m以下 (C-3-1)9,400/31,0002.3 μ Sv/h rC-4II-5 mn (C-3-2)6,200/20,000IC-42014.11.02砂5 m以上 (C-3-3)4,800/16,000IC-42014.11.02砂1 m以下 (C-4-1)43/1602.4 μ Sv/h rIII-5 mn (C-4-2)77/260IC-52014.11.02黒土1 m以下 (C-5-1)3,400/11,0002.4 μ Sv/h rIII<				5 mm以上(C-2-3)	1, 900/5, 800	
11~5 mm (C-3-2)6, 200/20,00015 mm以上 (C-3-3)4, 800/16,000C-42014.11.02砂1 mm以下 (C-4-1)43/1602.4 µ Sv/h r11~5 mm (C-4-2)77/2601115 mm以上 (C-4-3)92/27011C-52014.11.02黒土1 mm以下 (C-5-1)3, 400/11,0002.4 µ Sv/h r11~5 mm (C-5-2)2, 300/9, 4001115 mm以上 (C-5-3)7, 000/24,00011	C-3	2014. 11. 02	黒土	1 mm以下(C-3-1)	9,400/31,000	2.3 µ Sv/h r
一 「 آ آ آ آ آ آ آ آ آ آ آ آ آ				1∼5 mm (C-3-2)	6, 200/20, 000	
C-42014.11.02砂1 m以下 (C-4-1)43/1602.4 μ Sv/h rII1~5 mm (C-4-2)77/260ImuI5 mm以上 (C-4-3)92/270ImuC-52014.11.02黒土1 mn以下 (C-5-1)3,400/11,0002.4 μ Sv/h rIII1~5 mm (C-5-2)2,300/9,400ImuII5 mn以上 (C-5-3)7,000/24,000Imu				5 mm以上(C-3-3)	4,800/16,000	
回加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加	C-4	2014. 11. 02	砂	1 mm以下 (C-4-1)	43/160	2.4 µ Sv/h r
回加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加加				1~5 mm (C-4-2)	77/260	
C-5 2014.11.02 黒土 1 mn以下 (C-5-1) 3,400/11,000 2.4 µ Sv/h r L 1~5 mm (C-5-2) 2,300/9,400 2.4 µ Sv/h r L 5 mm以上 (C-5-3) 7,000/24,000 1				5 mm以上(C-4-3)	92/270	
1~5 mm (C-5-2) 2,300/9,400 5 mm以上 (C-5-3) 7,000/24,000	С-5	2014. 11. 02	黒土	1 mm以下 (C-5-1)	3, 400/11, 000	2.4 μ Sv/h r
5 mm以上 (C-5-3) 7,000/24,000				1~5 mm (C-5-2)	2, 300/9, 400	
				5 mm以上(C-5-3)	7,000/24,000	

表14 採取土壌とその放射線強度

2016年には2回福島における土壌の採取を行った。これらの土壌の XRD の結果を付録にまとめた。

土壌のふるい分けと比放射能の分布

福島県11ヵ所で採取した土壌を風乾し、乾式でふるい分けした後、放射能測定を行ない、併せて含水量の測定を行った。表15に粒度と汚染度との関係およびその割合を以下に示す。放射能は100ミクロン以下の細粒部分で高い放射能を示している。このことから、化学処理の必要があると言える。一般的には、放射能は1mmのふるいを通過する細粒分に多く含まれるが、5mm以上のサイズの部位に多く含まれることがある(例えばB-3、C-5)。これは、これらの土に落葉が多く含まれる場合で、飛来したセシウムが木の葉に捕捉され、落葉等に残留しているケースである。石等は放射能が低いので、それを除く方法があれば減容化に有効である。

土壤細粒の分級と放射能

いくつかの土壌について、細粒の分級を行ない放射能を調べた(表15)。

表15 土壌分級効果と放射能の関係

		重量分布		放射能分布			
試料番号	1mm以下	1~5mm	5mm以上	1mm以下	1~4mm	5mm以上	
	(%)	(%)	(%)	(Bq/kg)	(Bq/kg)	(Bq/kg)	
A−1	18.9	38.3	42.8	17,400(53.1%)	3,840(23.8%)	3,340(23.1%)	
A-2	24.4	23.1	52.5	11,400(54.5%)	4,800(21.7%)	2,320(23.8%)	
A-3	34.9	25.1	39.9	1,850(42.7%)	1,840(30.7%)	820(26.5%)	
B-1	46.0	24.0	30.3	700,000(81.6%)	272,000(16.6%)	24,600(1.9%)	
B-2	43.4	48.9	7.7	23,800(79.6%)	5,300(20.0%)	710(0.1%)	
B-3	41.1	31.2	27.6	460,000(45.2%)	344,000(25.7%)	440,000(29.0%)	
C-1	33.0	38.2	28.9	2,890(46.8%)	1,540(28.9%)	1,720(24.4%)	
C-2	43.9	39.7	16.4	7,700(52.7%)	6,500(24.1%)	3,280(23.3%)	
C-3	26.0	35.5	38.6	40,400(37.8%)	26,200(33.4%)	20,800(28.8%)	
C-4	51.0	32.2	16.3	362(37.9%)	337(39.9%)	203(22.2%)	
C-5	27.9	58.8	13.3	31,700 (26.1%)	12,200 (46.6%)	14,400 (27.3%)	

表 15-a 土壌のふるい分けと放射能分布

表 15-b 乾式ふるいを用いた粒子サイズ別放射能分布

	B1-1 黒ぼく土		B2-1		B3-1		D1-1		F1-1	
			砂	質	腐到	業土	黒に	黒ぼく土焼却試料]試料
	重量比	比放射能	重量比	比放射能	重量比	比放射能	重量比	比放射能	重量比	比放射能
63µ m以下	8.3%	398,000	40.4%	61,400	1.0%	237,000	14.4%	37,500	0.8%	471,000
63∼125µ m	24.1%	455,000	22.5%	45,000	11.2%	447,000	11.5%	33,500	11.1%	496,000
125~250µ m	20.1%	440,000	14.7%	94,000	30.8%	545,000	14.9%	24,300	32.9%	315,000
250∼500µ m	23.4%	464,000	12.6%	32,500	26.5%	372,000	24.9%	19,500	27.1%	356,000
500∼1,000µ m	23.8%	347,000	9.8%	14,800	30.8%	434,000	34.4%	13,000	28.0%	219,000

土壌の比重分離

土壌に主として含まれている成分とセシウムの分布との関係を明らかとするため、その密度による分級 を試み、3クラスに分けた。分級のための溶剤としてはクロロホルム(d.1.489)及びブロモホルム(d.2.89) を用いた。結果を表 16に示す。表において比重 1.49より軽いものとしては、木質や草等、天然の有機物 があると思われる。粘土類は、比重 1.49~2.89の画物に多くの量(重量ベース)が含まれ、また放射能を 多く含んでいた。また、比重 2.89 以上の岩石は、酸化鉄やルチル等が考えられるが、放射能はこの画分に 比較的多く分布している。

試料	比重	重量分画	放射能分布					
	<1.49	3%	6.4%					
B1-1	1.49~2.89	58%	69.6%					
	>2.89	38%	23.9%					
	<1.49	3%	2.4%					
B3-1	1.49~2.89	60%	78.3%					
	>2.89	37%	19.3%					
	<1.49	5%	10.5%					
#2502	1.49~2.89	63%	66.2%					
	>2.89	33%	23.3%					





土壌の物理化学的性質

		T-C	T-N	Na	Mε	AI	к	Ca	Ti	Mn	Fe	Ba	Cs
No	試料名	mɛ/ɛ	mɛ/ɛ	mg/k g	mg/kg	mg/kg	mg/k g	mg/k g	mg/k g	mg/k g	mg/k g	mg/k g	mg/kg
1	A-1-1	19	1.6	19,00 0	9,400	79,000	19,00 0	16,00 0	3,600	1,000	38,00 0	360	5
2	A-2-1	39	2.9	14,00 0	17,000	78,000	14,00 0	25,00 0	5,100	890	42,00 0	340	<5
з	A-3-1	30	2.2	20,00 0	8,500	78,000	19,00 0	19,00 0	3,200	940	34,00 0	410	<5
4	B-1-1	48	3.5	16,00 0	7,000	62,000	14,00 0	19,00 0	2,600	580	26,00 0	330	<5
5	B-2-1	1.7	0.1	25,00 0	6,000	79,000	23,00 0	16,00 0	2,900	880	36,00 0	600	<5
6	B-3-1	42	3.4	17,00 0	7,500	63,000	14,00 0	20,00 0	3,000	560	27,00 0	340	<5
7	C-1-1	41	3.3	18,00 0	13,000	77,000	19,00 0	26,00 0	3,200	910	35,00 0	420	<5
8	C-2-1	72	5.1	11,00 0	5,300	69,000	20,00 0	9,700	2,500	770	29,00 0	380	<5
9	C-3-1	110	7.8	8,800	8,300	62,000	14,00 0	17,00 0	2,700	850	33,00 0	290	<5
10	C-4-1	0.5	0.1	18,00 0	3,500	64,000	13,00 0	18,00 0	2,000	420	19,00 0	310	<5
11	C-5-1	40	2.8	10,00 0	9,200	79,000	11,00 0	11,00 0	3,900	1,000	41,00 0	340	7
12	0062(FR19)	27	2.3	16,00 0	10,000	78,000	20,00 0	16,00 0	3,800	920	38,00 0	350	22
13	2525(FR26)	19	1.7	17,00 0	10,000	67,000	17,00 0	20,00 0	3,100	770	32,00 0	350	8
14	5761(FR22)	17	2.0	19,00 0	6,100	63,000	16,00 0	15,00 0	2,800	480	22,00 0	380	60
15	5763(FL8)	210	8.8	13,00 0	3,100	35,000	10,00 0	11,00 0	1,600	520	18,00 0	160	5
16	モルデナイト	0.6	<0.1	19,00 0	2,800	55,000	11,00 0	11,00 0	1,200	230	11,00 0	380	31
17	バーミュキュライト	2.9	0.1	450	130,00 0	43,000	40,00 0	25,00 0	5,200	440	52,00 0	390	16
18	ポルサイト	0.5	<0.1	20,00 0	66	23,000	2,100	750	13	30	280	<5	270,00 0
19	白雲母	0.8	<0.1	5,900	4,300	100,00 0	72,00 0	530	3,400	100	26,00 0	670	10
20	黒雲母	<0.1	<0.1	7,000	81,000	74,000	48,00 0	24,00 0	5,300	1,500	89,00 0	450	21

表 17 CHN 及び ICP/MS による主要成分測定結果

土壌の化学的特性を明らかとするために蛍光X線分析による元素組成(原子量がNaより重い元素について)とそれから推定される酸化物量の数値化を行った(表17)。

蛍光X線検出される元素の酸化物合計を100%に求めているため、軽元素である炭素酸素の含有量が測定 されておらず、結果として、本組成は含有量を必ずしも反映していない。有機物を除く鉱物組成を示して いる。表に示されるように、主成分はケイ酸塩であり、次いでアルミニウム及び鉄の酸化物が多い。併せ て、同じ試料について CHN コーダを用いて炭素量 窒素含量測定し、また酸灰化後、ICP 質量分析による溶 解した金属イオンの測定を行った。結果を表 18 に示す。

試料は、黒ぼく土が多いが、一部に有機質の多い腐葉土(B-3-1, C3-1)や砂主体(B-2-1, C-4-1)の土 もある。これらは、C含有量やSiO₂含有量に反応されている。C含有量は、主体が有機物であるが一部に炭 酸カルシウムが含まれている。実際酸素を加えるとCO₂の発生がみられる土壌がある。

	➡业友	MgO	Al_2O_3	SiO ₂	P_2O_5	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe_2O_3
No	武科石	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	A-1-1	1.07	19.0	57.1	0.03	3.06	4.29	1.41	0.31	13.4
2	A-2-1	1.85	19.6	49.1	0.53	2.76	6.27	2.24	0.30	17.2
3	A-3-1	1.45	18.5	55.9	0.59	4.38	5.05	1.46	0.32	12.2
4	B-1-1	0.82	14.5	64.5		3.21	6.16	0.89	0.15	9.24
5	B-2-1		14.0	65.0		4.60	3.75	1.11	0.24	11.2
6	B-3-1		14.3	62.4		3.46	5.71	1.38	0.19	12.1
7	C-1-1	1.49	19.8	51.6	0.49	4.72	6.79	1.45	0.35	13.1
8	C-2-1		24.1	52.1		3.91	2.56	1.60	0.34	15.1
9	C-3-1	0.98	21.6	43.3	1.84	3.17	9.89	1.67	0.46	16.2
10	C-4-1		16.6	73.2		2.08	3.21	0.42	0.07	4.23
11	C-5-1	0.87	20.6	58.9	0.46	2.08	2.29	1.44	0.28	12.9
12	0062(FR19)	1.42	18.8	58.9		3.50	4.67	1.22	0.28	11.2
13	2525(FR26)	1.45	16.2	56.7	0.11	3.49	6.14	1.41	0.33	14.0
14	5761(FR22)	1.15	13.5	66.5		3.73	3.99	0.84	0.16	9.97
15	5763(FL8)	1.05	19.0	50.0	2.49	2.98	7.22	1.37	0.37	14.4
16	モルデナイト		13.0	77.7		2.57	2.80	0.37	0.04	3.46
17	バーミュキュライト	17.7	7.50	40.5	1.37	7.96	5.19	1.66	0.08	17.7
18	ポルサイト		13.5	42.1	0.46	0.54				0.70
19	白雲母	0.62	28.1	46.8		14.4		0.93		8.98
20	黒雲母	10.7	12.8	39.4		9.73	2.79	1.33	0.16	22.7

表18 土壌中鉱物成分の蛍光 X線による組成測定

3) 汚染土壌中の放射性セシウムの吸着している粘土鉱物の特定

採取した汚染土壌中のセシウムの存在状態を調べた。25~53 mm 粒径の試料について、オートラジオグ ラフティによりイメージングプレート法を用いて放射性粒子を検出した。得られた粒子について、SEM-EDS 測定を行い、放射性セシウムはシリカ等の粒子に吸着した粘土鉱物(鉄を含むバイオタイト(黒雲母)の 可能性)であることがわかった(図 69、図 70)。





4) 同位体セシウムイオンを用いたイオン交換効果

土壌からの放射性セシウムのより良い抽出効率を求めて各種抽出剤について実験を行った。まず、土壌 中の放射性セシウムイオンが、ほかの陽イオンとの交換を通じて溶出することを調べた。土壌中のセシウ ムイオンは、粘土鉱物と結びついて存在し、特にバーミキュライトと比較的強く結合しているものと考え られていた。

バーミキュライトを模擬土壌としたセシウム吸着実験では、セシウムはバーミキュライトとよく結合し、 それは、高濃度の(3M)水和マグネシウムによって追い出されることが確認されている。このことが実際 の福島の土壌においてどの程度可能であるかを検討した。

安定同位体セシウムイオンを用いて放射性セシウムイオンが交換するかどうかを検討した。その結果を 図 71 に示す。3 年経過の土壌では平均 20%程度のイオン交換の割合であった。5 年経過後その割合は平均 9%に減少しており、経時変化でセシウムイオンは除去困難な状態になっていることが示唆された。

次にマグネシウムイオンの有効性を調べた。試験した土壌試料について、pH 中性領域での観察では、セ シウムの同位体交換やマグネシウムイオンとの交換は低レベルであることが明らかとなった。マグネシウ ムイオンを用いて繰り返し脱離によって 30%程度の脱離率になり、セシウムイオンよりは有効であること がわかった。さらに、希酸を加えた時は交換率が増加し、50%程度の脱離率であり、弱酸が有効であること がわかった(図 72、表 19)。

^{モデル汚染土壤} イオン交換除去法の検討: セシウム同位体交換率								
試料(特徵、経過年数)	交換率							
B1-1 (黒ぼく)(3年)	16%							
B3-1(山林)3年)	12.5%							
B1-1焼却物	18%							
B3-1焼却物	28%	全平均						
C3-1(黒ぼく) (3年)	17%	20%						
FL-8(黒ぼく) (3年)	15%							
FL-19(黒ぼく) (3年)	26%							
FL-26(黒ぼく) (3年)	26%							
(実験:塩化セシウム溶液(1M)を固液比	;1:12で加えて分散	れし、70℃に加温	し4時間保つ)					
経過年数(5年)とともにイオン交換率が減少(14%~6%:平均9%)、 → セシウムの吸着構造がイオン交換しにくい形態に変わっている?								
図71 イオ	ン交換による除	去率						



X 10		正にシノニの相由
試料		溶出率
B1-1	土壌 10g に対し MgSO4 水溶液(3M)で溶出。 固液比 1:5	14.9%
B3-1	土壌 10g に対し MgSO4 水溶液(3M)で溶出。 固液比 1:5	15%
#2185	土壌 10g に対し MgSO4 水溶液(3M)で溶出。 固液比 1:5	18%
#5763	土壌 10g に対し MgSO4 水溶液(3M)で溶出。 固液比 1:5	25%
B1-1	土壌 5g に対し MgCl2 水溶液(3M)で溶出。 加温(70℃)、固液比 1:50	22.9%
B3-1	土壌 5g に対し MgCl2 水溶液(3M)で溶出。 加温(70℃)、固液比 1:50	15.5%
#2502	土壤 5g に対し MgCl2 水溶液(3M)で溶出。 加温(70℃)、固液比 1:50	15.2%
B1-1	土壌 5g に対し希硫酸(5%)15mL を加え、ここにマグ ネシウム 1.5g を添加し、加温(70℃)、2hr	44. 1%

表 19 塩化マグネシウム水溶液 (3M) を用いた土壌からの放射性セシウムの溶出

5) マイクロ波処理による土壌からの放射性セシウム脱離の検討

放射能測定は鉛板で囲った線量計(Radi (Horiba))を用いて行った。バックグラウンドの線量は 0.20 ±0.02 μ S/hで、試料放射能の測定誤差は 5%以下であった。試料は 50mL 遠心管に入れ、センサー上部点に 直接置いた。試料 1g 当たりの測定値(x μ S/h)から汚染度(yBq/kg)への換算は別の標準試料からの以下の式 を用いた:

- y = 480x (1g以下の固体試料の場合)
- y = 680x (10mLの液体試料の場合)

マイクロ波照射は電子レンジを用いて行った。反応容器は体積 50mL 用テフロン性容器を用いた。800W の 出力で 30 秒間照射すると、温度 100℃、圧力 12 気圧に達することがわかった。0.3g(乾燥重量:0.28g) の汚染土壌試料を、以下に示す異なる 10 mL の溶液に分散後、マイクロ波照射又は非照射で処理し、土壌 より脱離した放射性セシウムの線量を測定し、脱離率を測定した。汚染土壌試料は福島県内で採取した表 面土壌であり、線量が約 70 万 Bq/kg のものを使用した。

(a)各種マグネシウム塩によるセシウムの脱離

採取してきた 80 万 Bq/kg 汚染土壌を 0.3g を、以下のマグネシウム塩を含む水溶液 10mL 中に分散させた ものを反応容器(体積 50mL)に入れた。用いた溶剤は 塩化マグネシウム(3.0M)、硫酸マグネシウム(3.0M)、 硝酸マグネシウム (3.0M)、酢酸マグネシウム (3.0M)、クエン酸とマグネシウムのモル比が 2.1:2 (1.5M) である。ここで、二クエン酸三マグネシウムの飽和溶解度は 0.1M 以下であるが、水酸化マグネシウム 3 に 対してクエン酸を 2.1 加えて調製したものであり、濃度 1.5M で安定に得られる。電子レンジによりマイク ロ波照射した (800W×30 秒×4 回)。その後反応液を遠心分離して、土壌と溶液を分離し、それぞれの放射 能を測定した。その結果、以下の図 73 に示すようなセシウムの脱離割合を得た。この内でも脱離割合の高 い 2.1 クエン酸 3 マグネシウムの溶液について、濃度と脱離割合との関係を調べた。その結果を図 74 に示 す。照射処理前後の[H⁺] (pH メーター), [Fe(II)](オルトフェナントロリン法), [Si(IV)] (ICP 法)および [A1(III)](ICP 法)を求めた。鉄イオンの脱離がセシウム脱離に影響していることが示唆された(表 20)。



図 73 各種マグネシウム塩による脱離効果



(試料 0.3g: 処理 800 W × 30秒 × 4回)

図74 クエン酸マグネシウム塩による脱離効果(濃度依存性) 濃度が高いほど脱離率は大きい。(PH 3.5程度) クエン酸アンモニウムでは脱離しない。

表20 クエン酸マグネシウム濃度依存性によるセシウム脱離のまとめ

〈クエン酸マグネシウム濃度依存性〉

処理液	pH (処理前)	pH (処理後)	脱離度(%)	Fe (ppm)
0.5 M クエン酸マグネシウム	3.54	3.64	15	10
1 M クエン酸マグネシウム	3.74	3.94	30	25
2 M クエン酸マグネシウム	3.40	3.52	45	32
1 M クエン酸アンモニウム	6.55	6.56	0	0

(試料 0.3g: 処理 800 W × 30秒 × 4回)

(b) フッ素化合物によるセシウムの脱離

上で述べたようにクエン酸マグネシウムによる脱離では濃度1.5M溶液で2分間のマイクロ波照射によっ て、45%のセシウム脱離が達成された。さらに高い脱離を目指して、フッ化水素アンモニウム(NH₄F・HF)水 溶液による脱離を試みた。その結果を図75に示す。これによりフッ化水素アンモニウム3.8M水溶液を用 いた場合、800W×30秒×4回のマイクロ波照射により95%のセシウム脱離が達成された。このときのpHは 4 付近で、反応前後の変化はほとんどなかった。元素分析の結果、フッ化水素アンモニウムにおいてはSi が分解していることが確認できた。





(試料 0.3 g : 処理 800 W × 30 秒 × 4 回)

図 75 フッ素化合物による脱離



図 76 脱離処理後の汚染水中の各元素量

クエン酸マグネシウムでは鉄が溶離し、フッ化水素アンモニウムではシリカが破壊されていることが示唆 される。

以上、マイクロ波照射法の結果を以下の表 21 にまとめる。

	溶液	マイクロ波照射	(N H ₄) H F ₂ 処理	脱離率 (%)
実施例 1	1.5Mクエン酸 マグネシウム水溶液	有	無	4 5
実施例 2	1.5Mクエン酸 マグネシウム水溶液	有	有	≥9 5
比較例1	1.5Mクエン酸 マグネシウム水溶液	無 (熱処理有)	無	< 1 0
比較例 2	1.5Mクエン酸 マグネシウム水溶液	無 (熱処理有)	有	>95
比較例3	1. 67Mシュウ酸 水溶液	有	無	4 0

表 21 マイクロ波照射法による結果

表の結果から分かる通り、クエン酸マグネシウム水溶液の使用とマイクロ波照射処理の併用により、45% の脱離率で放射性セシウムが土壌より除去された。一方で、クエン酸マグネシウム水溶液を使用し、マイ クロ波照射処理の代わりに熱処理のみをした例では、脱離率は10%であった。また、水溶液を1.5Mクエン 酸マグネシウムの代わりに1.67Mシュウ酸水溶液とし、マイクロ波照射処理を行った例では、脱離率は40% であった。

クエン酸マグネシウム水溶液の使用とマイクロ波照射処理の併用により、2 分間(30 秒×4)という極め て短い時間の処理で、効率良く、放射性セシウムが土壌から脱離されたことが分かった。また、弱酸性の クエン酸マグネシウム水溶液の使用でも、効率良く放射性セシウムが土壌から脱離されたことが分かった。 クエン酸マグネシウム水溶液の使用とマイクロ波照射処理の併用に追加して、(NH₄)HF₂処理を行った。その 結果、95%以上の脱離率で放射性セシウムが土壌より除去された。一方で、クエン酸マグネシウム水溶液 を使用し、マイクロ波照射処理の代わりに熱処理(120℃、10気圧、2 分間)のみをした例では、脱離率は 95%であった。

以上から、クエン酸マグネシウム水溶液の使用とマイクロ波照射処理の併用にフッ化水素アンモニウム 処理を組み合わせることで、2分間(30秒×4)という極めて短い時間の処理で、効率良く放射性セシウム が土壌から脱離されたことが分かった。また、脱離率は約半分程度ではあったが、フッ素化合物を使用せ ず廃液がフッ素汚染しない点で優れている。同様に、必要とされるフッ素化合物の量を減らすことができ 廃液のフッ素汚染対策が軽減される点で優れている。

ある程度のセシウムを脱離できる脱離試薬について、マイクロ波照射後の溶液の分析を行った。比較した溶液は以下の通り:2.1クエン酸3マグネシウム(1.5M)シュウ酸(1.0M)クエン酸(1.0M)フッ素化水素アンモニウム(3.8M)

脱離を達成するためには以下のことが重要であることがわかった:

- (1) イオン交換による脱離は、用いた土壌試料では20%程度。
- (2) 鉄イオンの溶解に伴う反応によってさらに30%程度の脱離が起こる。これは汚染土壌の分析から、 鉄を含む粘土鉱物であるバイオタイト中のセシウムを溶解により脱離させていると推定した。
- (3) シリカの溶解によって脱離がさらに進み、試料 0.3g 中の約 3%のシリカの溶解によってほぼ 100% の脱離が達成された。これは、ガラス状微粒子中に取り込まれたセシウムがシリカの溶解により脱 離してくるものと推定した。

6) 各種湿式方式による脱離の検討(攪拌法)

1) 攪拌法(湿式)による各種モデル土壌からの放射性セシウム抽出の検討

(a) 有機酸を用いた土壌からのセシウム抽出

シュウ酸及びクエン酸水溶液を用いて、汚染土壌から放射性セシウムの抽出を行った。この2種の酸の 中ではシュウ酸の方が、効果が高かった。シュウ酸は、粘土鉱物中のアルミニウムを溶出させ、シートの 一部を破壊することにより、吸着サイトからセシウムを引き抜くと考えられている。結果を表 22 に示す。

表22	有機酸を	用い	た土壌か	らのヤ	シウ	ムの抽出効率
1,00		114 1 1			~ _	*****/

しゅう酸の処理		クエン酸の処理				
処理条件		処理条件				
しゅう酸 1M		クエン酸 1.67M				
固液比 1:6		固液比 1:7.5				
温度 70℃		温度 70℃				
反応時間 3時間		反応時間 40分間				
試料	抽出率	試料	抽出率			
B1-1	32%	B1-1	57%			
B3-1	53%	B3-1	47%			
B1-1焼却物	78%	B1-1焼却物	47%			
B3-1焼却物	71%	B3-1焼却物	47%			

(b) 揮発性酸を用いたソックスレー抽出法の検討

ソックスレー抽出法は、揮発性溶媒を用いて抽出する方法であり、連続的に溶媒が供給されるために、 効率よく抽出される。希酸および有機酸を用いた。 抽出率を表 23 に示す。

表23	ソ	ッ	ク	ス	レー抽出	
					* *	

	ぎ酸 15 %	塩酸(1.5%)	酢酸	トリフルオロ酢酸(55%)
抽出条件	12hr	24hr	8hr	7hr
	液量 200mL	液量 200mL	液量 200mL	液量 200mL
試料	B1-1 10g	B1-1 10g	B1-1 5g	B1-1 5g
抽出率	66.1%	74.8%	3.6%	65%

有機酸の中では強酸であるトリフルオロ酢酸が高い効果を示したが、一方で安価な希塩酸でも効果が認 められた。 (c) 濃度の高いハロゲン化水素酸を用いた土壌からのセシウム抽出

フッ素水素酸、濃塩酸、濃臭化水素酸を用いて土壌からセシウムの溶出試験を行った。結果を表 24 に示 す。中性で低濃度フッ化水素では、反応は良くないが、酸性下ではセシウムの抽出が良い。

	中濃度フッ化水素酸*	濃塩酸	濃臭化水素酸
試料	B1-1	B1-1	B1-1
固液比	1:2	1:2	1:2
温度	80°C	70° ℃	70 ℃
反映時間	2時間	5時間	5時間
(抽出率)	67%	84.1%	76.6%

表 24(a) ハロゲン化水素酸を用いたセシウムの抽出

* 試料5gに対しNaF(2.5g)+5%HCl 10mL

試料	抽出条件	抽出率
B1-1	フッ化水素・フッ化アンモニウム 4%溶液 20gを試料5gをつめたカラムを通過させる。 室温	<10%以下
B3-1	フッ化水素・フッ化アンモニウム 4%溶液 20gを試料5gをつめたカラムを通過させる。 室温	<10%以下
#2502	フッ化水素・フッ化アンモニウム 4%溶液 20gを試料5gをつめたカラムを通過させる。 室温	<10%以下
B1-1	試料5gに対し, しゆう酸2.25g, HF・NH₄F 0.6gを含む水溶液15g添加。 加温(70℃) 1時間	52.1%
#2502	試料5gに対し, しゆう酸2.25g, HF・NH₄F 0.6gを含む水溶液15g添加。 加温(70℃) 1時間	86.0%

表 24(b) フッ化水素と関連した酸によるセシウム溶出

(d) 希塩酸を用いた土壌からのセシウムの抽出

塩酸は比較的安価な酸であり、また多くの塩は水に可溶性であるためその後の処理が容易である。いろ いろな濃度の塩酸を用いた抽出実験を行った。結果を表 25 に示す。希塩酸を用いても、放射性セシウムの 溶出は可能であった。ただ塩酸濃度が低い時は、繰り返し抽出を行うことが必要であった。繰り返しの抽 出により、90%以上のセシウムを溶出させることが可能であった。また添加物として塩化第二鉄を加えるこ とは効果があるようにみえた。

表 II -③-b		
試料	処理条件	溶出率
B1-1	試料5gに対し、塩酸(3%)15mlを加 え、加温(70℃)で40分間加熱。2回 繰り返す。	57%
B3-1	試料5gに対し、塩酸(2%)15mlを加 え、加温(70℃)で40分間加熱。2回 繰り返す。	51%
B1-1	試料5gに対し、塩酸(9.5%)15mlを加 え、加温(70℃)。2時間処理。	1回66%、2回78% 3回84.3%、4回86%
B1−1、B3−1 焼却混合物	試料5gに対し、塩酸(9.5%)30mlを加 え、加温(70℃)。2時間処理。	1回60%、2回82% 3回89%、4回95.3%
B1-1	試料5gに対し、塩酸(9.5%)30mlを加 え、加温(70℃)。2時間処理。	1回73% 2回83%
B1-1	試料5gに対し、塩酸(9.5%)mlを加え、 塩化第2鉄6水和物10.0gを添加。加 温(70℃)。5時間処理。	78.9%
B1-1	試料5gに対し、塩酸水素(4.75%)、 FeCl3(30%)を含む液20g添加。加温 (70℃)。2時間処理。	49.4%
#2502	試料5gに対し、塩酸水素(4.75%)、 FeCl3(30%)を含む液20g添加。加温 (70℃)。2時間処理。	58%
B1-1	試料5gに対し、塩化水素(5.7%) AlCl3(23%)を含む液20gを添加し、加 温(70℃),2時間処理	55%
#2502	試料5gに対し、塩化水素(5.7%) AlCl3(23%)を含む液20gを添加し、加 温(70℃),2時間処理	44%

表 25 希塩酸による抽出

(e) 硫酸による抽出

硫酸は、最も安価な無機酸であり、またしばしば廃硫酸が利用可能である。このため硫酸を用いた酸抽 出の検討も行った。結果を表 26 に示す。比較的濃度の高い硫酸を用いると、少量で(固液比1:2)で、放 射性セシウムを溶出させることが可能であった。一方で、酸を用いた時は、量を多く(固液比1:20)用い ることにより、よい抽出率を実現させることが可能であった。

表Ⅱ-③-c		
試料	処理条件	溶出率
B1-1	土壌5gに対し、5%硫酸250ml 加温80℃ 2時間	67.3%
B1-1	土壌5gに対し、12%硫酸250ml 加温80℃ 2時間	87.9%
B1-1	土壌5gに対し、5%硫酸15g 加温132℃ 1時間	39.0%
B3-1	土壌5gに対し、5%硫酸15g 加温132℃ 1時間	60.2%
#5763	土壌5gに対し、5%硫酸15g 加温132℃ 1時間	52.5%
B1-1	土壌5gに対し、硫酸(37%)10g 加温 1時間	64%(1回) 86%(2回)
B3-1	土壌5gに対し、硫酸(37%)10g 加温 1時間	70%(1回) 78%(2回)
#2502	土壌5gに対し、硫酸(37%)10g 加温 1時間	64%(1回) 80%(2回)
B1-1	土壌5gに対し、硫酸(50%)5g 加温 1時間	72.6%
B1-1	土壌5gに対し、硫酸(75%)5g 加温 1時間	74.0%
B3-1	土壌5gに対し、硫酸(75%)5g 加温 1時間	55%
#2502	土壌5gに対し、硫酸(75%)5g 加温 1時間	71.4%

表26 硫酸による効果

(f) 溶融塩による抽出

溶融塩による抽出:物質・材料研究機構の原田博士は、NaCl と CaCl₂の混合物の溶融塩が、土壌からセシ ウムを抽出しているとしている。本研究において、その可能性について検討した。NaCl・CaCl₂系及び KCl・ MgCl₂とも効果があまり認められなかった。併行して、ローレンス・スミス法(岩石のアルカリ金属定量法) である塩化アンモニウムとの加熱を試みたが、土壌と同量程度の塩化アンモニウムでは良い抽出効果が得 られなかった。

7) ボールミルによる効果の検討

酸抽出に対する土壌の粉砕の効果

土壌をミルで砕くことにより、細粒化できると共に、粘土鉱物の構造を壊し、吸着されているセシウムの溶出が容易となることが期待される。愛媛大学工学部の山下浩准教授の協力により、土壌試料をボール ミルで粉砕し、セシウムの溶出性を検討した。破砕することにより、一部のセシウムは蒸留水でも溶出す ることが観察された(表 27)。また希酸処理で溶出率の向上がみられた(表 28)。

試料	処理方法	溶出率
B1-1	未粉砕試料 3g を硫酸(5%)10g で抽出	51%
B1-1	粉砕試料 3g を硫酸(5%)10g で抽出	66%
FL-8	未粉砕試料 3g を硫酸(5%)10g で抽出	63. 5%
FL-8	粉砕試料 3g	85.5%

表 27 ボールミル粉砕による酸抽率の効果

表 28 土壌ボールミル粉砕後希塩酸抽出の結果

試料	試料量	抽出率
A 1-1	2g	85.8%
A2-1	2g	88.2%
B 1-1	1g	91.6%
B 2-1	2g	94. 7%
B 3-1	lg	87.8%
0062	2g	78.8%
5763	2g	90. 5%
平均		88.1%

試料はボールミルで粉砕し、試料 2g に対し塩酸(5%)を 15g 加えて加温 70℃2 時間。 反応終了後、水で洗浄し、全液量を 100mL にメスアップして RI 測定。

8) 各種粘土鉱物を用いた放射性セシウム移行の検討

土壌中に吸着している放射性セシウムを、水を媒体として結合性の強い固相吸着体に直接転移するかど うかを検討した。固相吸着剤としては、セシウムに対して選択性の高いモルデナイト及びバーミキュライ ト等を使用し、これらを袋に入れ或いはサイズ分級により土壌と分別し、吸着体への移行を観察した。

実験1 吸着剤をナイロンメッシュ布(20µm)に包み、汚染土壌を分散した水(500mL)を入れたビーカーに吊るして加温(60℃)、撹拌し、土壌中のセシウム放射能がナイロン袋中の吸着剤にどの程度移行するかを調べた。5種の天然鉱物を調べた結果、セシウム放射能は次の順に吸着していることが明らかとなった。 モルデナイト > バーミキュライト > 白雲母・黒雲母 > ポルサイト 実用的には、モルデナイト、バーミキュライトが優れていると思われた。

実験2 吸着剤(2.5g)を不織布(マスク用)に包み、0.5%塩酸水(サンポール20倍希釈)中に分散させた汚染土壌(B1-1:5g)と共に加温(60℃)、撹拌8時間を行った。 優れていたのは、モルデナイト(移行率21%)とバーミキュライト(移行率8.3%)であり、また酸性下での移行が効果的と思われた。

実験3 モルデナイト及びバーミキュライトのサイズの大きいものを用いて、土壌試料(1mm以下)とのサ イズ差を利用して分散を試みた。

モルデナイト (2~3mm サイズ) のもの 2.5g を土壌サンプル (1mm サイズ以下) と共に水 50mL に分散させ、 塩酸を少量加えて pH1.5 程度にし、ホットプレートの上で加温 (70℃) する。2 時間後、茶こし (1mm 篩) でろ過して粒子の大きいモルデナイトを集めて放射能を測定した。バーミキュライトは園芸用の粒子の大 きいのものを用いて同様な実験を行った。結果を表 29 に示す。

試料番号	B1-1 (6	$53 \sim 125 \mu$ m)	B3-1 (63 \sim 125 μ m)	
移行率	モルデナイト	バーミキュライト	モルデナイト	バーミキュライト
	20.7%	12.7%	39.0%	15.0%

表 29 移行率の検討

移行率はやや低いが、その原因として、反応時間が短いことや吸着剤の粒子が大きく、表面積が小さい こと、また撹拌中に吸着剤が細かくなり、その部分は土壌側にカウントされたこと等が考えられる。

実験4 固相吸着剤と土壌との分散をよくするため、固相吸着剤(モルデナイト)をポリエチレン/プロ ピレン繊維の布に付着させたものを用いて、水相での分配を観察した。モルデナイトシートは、愛媛大学 農学部の松枝教授により供給されたものである。

水 50~300mL に、土壌 5g とシート1 枚(モルデナイト 1.5g 付着)を加えて、時々振とうしてセシウム 放射能のシートへの移行を観察する。結果は次に示す。繰り返しの抽出により、移行率を 60%にすることが できた。

土壌	実験条件	移行率
B1-1	土壌5gに対し水500ml。 シート1枚を入れ、時々振とう。	4日後 13% 10日後 21.4%
B1-1	土壌5g こ対し水300ml。 シート1枚を入れ、24時間加温(70℃)撹拌す る。 これを順次4枚まで実施。	1枚目 17.8% 2枚目 20.1% 3枚目 17.9% 4枚目 11.2%
B1-1	土壌5gに対し水300ml。 ぎ酸0.3gでpHを3に, シート1枚を入れ、18時間 加温(70℃)撹拌する。 これを24時間実施。	31.5%
B1-1	土壌5gに対し水250ml。 酢酸0.5g溶加。pH4.7。シート1枚を入れ、加温 (70℃)。 これを24時間実施。	26.6%
B1-1	土壌5gに対し水250ml、9.5%。 塩酸10ml。シート1枚を入れ、加温(70°C)。 pH1.5。	58.9%
B1-1	土壌5glに対し水300ml。 塩酸 (9.5%) 15ml。MgCl2 20g。 シート1枚を入れ、加温 (70°C)。 これを5時間実施。	57%
B3-2	土壌5gに対し水350ml。 塩酸(9.5%) 15ml。 シート1枚を入れ、加温(70℃)。 これを6時間実施。	64.50%

表 30 モルデナイトによる検討

表 II-⑤ モルデナイトシートによるセシウムの抽出

(6) ラボ装置を用いた攪拌法による汚染土壌からのセシウム脱離の検討

詳細な実験方法は付録にまとめた。付録には土壌の写真、汚染水の写真、採取土壌の XRD 結果もあわせ て記載した。ここでは、これまでのモデル土壌の結果から、土壌を細かくすること、および、湿式方式の 検討を行った。また使用する土壌も50gとこれまでよりは大量の土壌を用いた攪拌法による検討を行った。 下図には臼引きおよび、ボールミルによる土壌の SEM 写真と粒径分布を示した。これより、臼引きよりも ボールミルのほうが土壌は細かくなることがわかった。そのためラボ実験ではボールミルを用いた処理を 検討した。その結果、フッ化水素アンモニウムや硫酸では高いセシウムイオンの脱離率を示した。放射能 の高い土壌ではシュウ酸でも50%、硝酸アンモニウムで30%の脱離率であった(表 31)。



図 77 ボールミル後の汚染土壌の SEM 写真(左) 臼引き後(右) ボールミル後



- 図 78 ボールミル後の汚染土壌の粒径分布 (左) 臼引き後
 - (右) ボールミル後

表 31 湿式処理によるセシウム除去率(ボールミル粉砕後)

湿式処理	A(土壤) 除去率 (%)	B(土壤) 放射能 高土壤	ボールミル 粉砕	ラボ実験
3M Mg(NO ₃) ₂ 16	25	21	あり	/=
2.5M Mg(NO ₃) ₂ 16	27	26	あり	50g (安用)
シュウ酸 1M 10	33.7	52	あり	
フッ化水素アンモニウム 1M 10	83.5	90	あり	
硫酸 3M 120 ml	72	79	あり	

以上の湿式方式の結果をまとめると以下の表 32 となる。ラボスケールにおいて、0.3-50gの土壌を用い て、以下の結果を得た。この中で、効率と環境負荷を考慮して、福島でのミニフィールド装置を用いた実 験は硫酸、シュウ酸、塩化マグネシウムを用いることに決定した。塩酸において、環境負荷が×にした理 由は、装置の腐食などを考慮した結果である。フッ化水素アンモニウムの効率は良いが、土壌にフッ素が 残ることを懸念して、現地での使用は中止した。フッ素化水素アンモニウムでマイクロ波処理をした理由 は、短時間でできること、温度、圧力をあげることができること、また、密閉容器のため酸などの混入を 防ぐことができるなどのためである。

表 32 湿式処理による放射性セシウム除去のまとめ

			郊率	埞 境
除去剤	処理条件	除去率		負荷
硫酸	攪拌法	60-90%	0	0
塩酸	攪拌法	84%	0	×
シュウ酸	攪拌法	32-71%	Δ	0
クエン酸	攪拌法	50%	Δ	0
フッ化水素アンモニウム	マイクロ波処理	70-95%	0	×
塩化マグネシウム	攪拌法	15-23%	Δ	0

試料スケール:0.3g~50g ラボ装置:ディスクミルで粉砕後攪拌 マイクロ波照射(700W)



(7) ミニフィールド装置を用いた現地での実験(2016年10月14日~12月15日)

ダイキアクシスと共同でミニフィールド装置の製作を行った。作製した装置をダイキアクシス福島工場 敷地内に立ち上げた。装置の外観および詳細部分を図 79 に示す。



図 79(a) ミニフィールド装置の写真



図 79(b) ミニフィールド装置の写真



図 79(c) ミニフィールド装置の写真



図 79(d) ミニフィールド装置の写真

ミニフィールド装置を用いた実験計画と手順を以下に示した。ここでは 5 種類の採取した汚染土壌に関 して、3 種の脱離剤(硫酸、塩化マグネシウム及びシュウ酸)を用いて脱セシウム処理を行い、表 33 に示 すように計 11 条件に対する結果を得た。

	実験結果一覧								
番号	試料名(採取地名 等)	採取時の周辺 放射線量	処理日時	処理溶液種	処理溶液量	採取量(g)	反応液	反応残渣	ろ布残渣
0	ダイキ前	不明	10月18,19日	硫酸1	600ml	3000	採取	採取	27日採取
1	ダイキ前	0.26µ Sv∕hr	10月20,21日	塩化マグネシウム	15kg	3000	21日採取	21日採取	27日採取
2	山木屋	1.068µ Sv∕hr	10月24、25日	硫酸1	300ml(300ml)	1503	25日採取	25日採取	27日採取
3	富岡IC近郊	2µ Sv/hr	10月27,28日	硫酸1	300ml(300ml)	1270	28日採取	28日採取	31日採取
4	ダイキ前	0.26µ Sv∕hr	10月31日11月1日	硫酸1	300ml(300ml) 300ml(300ml)	1310	1日採取	1日採取	1日採取
5	ダイキ前	0.26µ Sv∕hr	11月7,8日	シュウ酸2水和物	2715g	3002g	8日採取	8日採取	8日採取
6	山木屋	1.068µ Sv∕hr	11月8,9日	シュウ酸2水和物	2800g	3010g	9日採取	9日採取	9日採取
7	富岡駐車場(11/4)		11月10,11日	シュウ酸2水和物	2932g	2965g	11日採取	11日採取	14日採取
8	富岡駐車場(11/4)		11月14,15日	硫酸2	300ml(200ml) 300ml(200ml)	753g 755g	15日採取	15日採取	16日採取
9	6号IHI	20µ sv/hr以上	11月15、16日	硫酸2	300ml(200ml) 300ml(200ml)	752g 753g	16日採取	16日採取	16日採取
10	6号IHI	20µ sv/hr以上	11月17、18日	塩化マグネシウム	15kg	2977g	17日採取	18日採取	18日採取
11	山木屋	1.068µ Sv∕hr	11月21、22日	硫酸3	400ml(300m) 400ml(300m)	757g 756g	21日採取	22日採取	22日採取

表 33 ミニフィールド装置を用いた実験一覧

※硫酸処理の()内は、加えた水の量

処理方法 硫酸処理1 方法

1.試料量 1.5kg程度を2個はかり、2本のテフロンボトルに入れる。それぞれに水300ml程度加えて潤す。

2.そのボトルにそれぞれ濃硫酸300mlを、内容物との反応を確認しながら混合し、少しずつ加えていく。

3.ホットプレートで加温しながら、2時間放置、時々混合する。

4.反応槽に水102投入しておき、そこに、水102を用いて、ボトルの内容物を反応槽に移す。更に水102を加え、 302とし反応開始する。

5.撹拌時間は、2時間とする。

塩化マグネシウム1.反応槽に水300を入れ、塩化マグネシウム15kgを投入し溶解する。 2.反応槽に試料3kgを投入し、4時間撹拌し反応させる。

シュウ酸 1.反応槽に水300を入れ、シュウ酸2.0kgを投入し溶解する。シュウ酸2水和物2.8kg 2.反応槽に試料3kgを投入し、4時間撹拌し反応させる。

硫酸処理2 試料量を半量にして、硫酸量その他の処理工程は1と同様にとする。

硫酸処理3 硫酸処理2より、水と硫酸の量を増加させ、液状率を高くし、硫酸との反応を比較する参考として実施してみた。

酸処理、或は塩イオン交換処理により放射性セシウムを抽出する方法をミニプラントを用いて試験を行 なった。土壌試料はディスクミルで粉砕した後、抽出器に移し、ここに抽出液を加えてセシウムを溶液側 に移す。反応終了後、固液分離を遠心ろ過により行ない、固相は脱水後風乾し RI 測定を行なう。ロ液は RI 測定し、炭酸ナトリウムを用いて中和した後、モルデナイト粒をつめた吸着相を通過させ、通過液の RI 測 定を行なった後排水した。硫酸処理としては、土壌 3 kgをテフロン容器(50)に入れ、ここに水 600m0加え、 ついで硫酸 600g を少しずつ加えた。(発熱) ヒーターで加熱 2hr (ヒーター天ばん温度 200℃)。測度測定 反応終了後、ペール缶 (700) に水をあらかじめ 100入れておき、ここにテフロン容器の内容物を水と共に 流し込んだ。水を加えて全液量を 300としておだやかに攪拌 1 時間。(最終硫酸濃度 2%) 終了後、遠心分 離をおこなった。塩化マグネシウム液を用いてのイオン交換の場合は反応器に水 300入れ、ここに MgCl₂を 15 kg加えて溶解させる。ここに土壌 3kg を加えて 1 時間攪拌した。反応終了後固液分離を行ない、固相、 液相の RI の測定を行なった。液相は、モルデナイト吸着筒を通過後放射能が低いことを確認した後、排水 した。シュウ酸を用いたセシウムの抽出の場合は反応器に水 150を入れ、ここにシュウ酸 3 kg を溶解させる。 ここに 3 kgの土壌を加えて抽出を行なった。

ミニフィールド装置を用いて、3kgの4種類の汚染土壌を用いたセシウム脱離率を表34に示した。11条件のうち、現時点で分析の終了した8条件の結果を示した。

	硫酸	塩化マグネシウム	シュウ酸
А	80.6	33.9	
В	82.2		62.5
С	66.5	38.5	50.7
D	86.1		

表 34 採取した土壌に対する各種除去法のセシウムイオン除去率(%)

上の表から、硫酸処理により80%のセシウムイオンの脱離ができることがわかった。初期に提案したマグ ネシウム塩により40%程度、シュウ酸で60%程度の脱離ができることがわかった。今まで行ってきた基礎 実験結果およびミニフィールド装置を用いた処理過程における放射能の流れと減容化に関しては次節で述 べる。

(8) 各種基礎研究およびミニフィールド装置を用いた汚染土壌処理による減容化の検討

<u>1)カラム方式による減容化試算</u>

約2gのバーミキュライトカラム(内径 0.6cm 長さ 5cm)におけるセシウムイオンの選択的除去可能体積は3000 Bq/kg 汚染溶離液と仮定すると(10⁻⁶ g/0 のセシウムと 1M の硝酸マグネシウムを含む)4.80 まで処理できることがわかった。そこで、単純にスケーリングをおこなうとバーミキュライト 2kg を用いたカラム(内径 6cm×長さ 50cm)では約5トンの汚染水の処理が可能となる。この汚染水は汚染土壌 1トンに相当する。減容化率は 1/20 である。

2) マイクロ波処理による減容化

実験室レベルでフッ化水素アンモニウム溶液を用いて 95%のセシウムイオン脱離を行った土壌に関して、 減容化の検討を行った。10g の汚染土壌を用いて図 80 の手順で段階処理により、湿式脱離をおこない、フ ッ素はフッ化カルシウムとして沈殿させて分離を行った。2g のバーミキュライトカラムにセシウムイオン を吸着させることができたので、減容化は5分の1の減容化の達成となる。



図80 マイクロ波処理使用による減容化まとめ

3)熱処理による減容化

るつぼに約 20gの土壌を入れ、ガスコンロにかけて約 20 分間加熱し、重量減少及びかさ体積(みかけ) の変化を観察した。結果を表35に示す。(加熱処理後の重量及び容積をもとの重量及び容積との比で示す。) 熱処理で重量減少や容積減少の大きいのは、有機物の多い土壌で、砂質の土壌ではほとんど変化がない。 12 試料の全平均では、重量は 22%減少し、またみかけの体積は 32%の減少が見られたことになる。熱処理に より、半分近くに減容化できることがわかる(表 36)。

表 I −4		
土壌サンプル	重量変化	密度*変化(焼却前/焼却後)
B1-1	84%	0.84/0.80
B1-2	90%	0.915/0.94
B3-1	68%	0.79/0.53
B3-2	65%	0.28/0.53
B3-3	51%	0.15/0.49
A1-1	90%	- 🖊 1.05
C2-1	80%	0368/0.81
*a/ml		

表 35 熱処理による減容化

*g∕ mi

土壌試料	土質	重量減少(%)	容積減少(%)
A1	黒ぼく土	17	25
A2	黒ぼく土	13	30
B1	黒ぼく土	20	26
B2	砂	3	2
B3	腐葉土	42	58
C2	黒ぼく土	16	33
C3	腐葉土	48	68
C5	黒ぼく土	18	50
平均		22	36

表 36(a) 土壌の熱処理による重量減少および容積減少

表 36(b) 乾燥減量および強熱減量(もとの重量比)

試料番号	強熱減量	乾燥減量
A-1-1	87%	93.8%
A-1-2	96%	97.6%
A-2-1	85%	96.5%
A-2-2	93%	98.2%
B-1-1	90%	86.7%
B-1-2	89%	92.1%
B-2-1	94%	98.7%
B-3-1	73%	76.2%
B-3-3	31%	66.6%
C-3-1	51%	71.3%
C-3-2	50%	73.9%
C-5-1	66%	69.0%
C-5-2	63%	68.6%
C-5-3	46%	64.0%

4) ミニフィールド装置を用いた減容化

ミニフィールド装置を用いた減容化を図にまとめた。ここでは硫酸処理により、80%のセシウムイオンの脱離を達成した処理例に対する結果を図 81 にまとめた。

最初に手ふるいを行った。ふるい後の土壌が3kgであり、その全放射能は12万程度である。その後硫酸 処理を行い、底部に残った土壌は<3000 Bq/kg となり一般利用できるレベルとなった。この土壌は重量で 90%になる。残りを遠心ろ過行い、ろ布に10%の重量(0.3kg:ろ布を入れない)の土壌が回収され、この 土壌に放射性セシウムが濃縮されている。このため、1/10の減容化率である。ろ液は1,500Bq/kgであり、 これを炭酸水素アンモニウムを用いて中和し、80リットルの汚染水を2kgの福島産モルデナイト(2kg)を 充填したカラムを通してセシウムを吸着させた。このモルデナイトカラムは11サンプルすべてに使用した。 以上の操作により、このサンプルにおいて、減容化率は1/16を達成した。また、通過液は2.5 Bq/kgであ り廃棄レベルに浄化することができた。



(9)処理薬剤及びその処理コストについて

次に、今回用いた汚染土壌処理法に関するコスト計算を行った。土壌中の放射性セシウムは事故発生か ら5年が経ち、土壌との結合が強化する方向に変化したと思われる。そのような強い結合として雲母や雲 母風化で生まれる粘土類のフレイドエッジサイトとの結合が指摘されてきた(図21および図25)。フレイ ドエッジサイトは、粘土鉱物のイオン交換サイトの1~2%あるとされるが、セシウムイオンのサイズと良く フィットするものから少しずれているものまでいろいろなレベルのものが考えられる。実際、用いた土壌 でのセシウムの同位体交換(或いはマグネシウム交換)で交換される放射性セシウムは20~30%程度あった。 従って、残り70~80%の放射性セシウムは溶出する速度は極めて遅くなって溶出が困難となっていると推測 される。実際の土壌でのマグネシウム交換で、交換される放射性セシウムは20~30%程度あり、また溶剤と して高濃度のマグネシウム塩が必要であり、そのコストは大きい。70~80%の放射性セシウムは強い酸で溶 出可能であった。一方で、土壌浄化コストを考えると、薬剤の価格と廃液の処理費用及び関連して発生す る廃棄物量を考えておく必要がある。除染のために短時間で溶出させるためには、粘土の構造を破壊する ような物理的粉砕を併用することとなる。今後、最適化に向けてつめていく必要がある。

除染のために短時間で溶出させるためには、粘土の構造を破壊するような薬剤を利用することとなる。 一方で、土壌浄化コストを考えると、薬剤の価格と廃液の処理費用及び関連して発生する廃棄物量を考え ておく必要がある。例示的なシナリオをまとめると以下の表のようになる。ここではコスト計算として、1 日100トンを処理すると仮定した。表37、図4.9-1からわかるように、最も効果的な方法は希硫酸処理で あることになる。この方法は相対的に低コストであり、これを前処理としての分級分離と組み合わせるこ とにより、処理後の土壌は再利用可能で、保管した場合もその環境安全性は達成されると思われる。

処理コストの大半を占めるのは、薬剤費である。特にマグネシウム塩やシュウ酸では、この費用が高く、 実用上のネックとなると思われる。硫酸や塩酸においては、中和用のアルカリのコストが高い。これらの4 つの方法の中で、硫酸、塩酸が相対的に安いため実用的であろう(表 38)。

表Ⅲ 薬剤と処理シナリオ			
抽出剤	薬剤回収再利用のシナリオ	廃液処理	課題と固型廃棄物とその再活用等
シュウ酸	シュウ酸として回収/再利用	シュウ酸アルミ等塩の処理	土壌に残るシュウ酸の評価
フッ酸系	ケイフッ化水素酸の分砕によ るフッ化水素の利用	カルシウム, マグネシウムによる フッ化物	フッ素汚染対策
塩酸系	廃塩酸の循環利用	中和(CaCo ₃ 等)	濃度が高ければ塩化カルシウムとして 剤としての用途
硫酸系	廃硫酸の循環利用	中和(NaOH又は石灰)	石膏ボード, 工業用硫酸ナトリウムの副 生利用

表 37 薬剤と処理のまとめ



図 82 コスト評価 (1日あたり 100 トンの汚染土壌処理を想定)

	Mg 塩処理	硫酸処理	塩酸処理	シュウ酸
設備費	6,000	13, 700	17, 100	13, 700
薬剤費	9, 360	35, 600	32, 300	133, 800
人件費	4, 320	4, 320	4, 320	4, 320
光熱費	69, 380	4, 780	4, 380	4, 380
合計	89,060	58,000	58, 100	156, 200

表38 土1t当たりの処理コスト

塩化マグネシウムは繰り返し利用

5. 本研究により得られた成果

(1)科学的意義

本研究の科学的意義としては以下のことがあげられる。

- 汚染水処理におけるバーミキュライトカラムの有効性を示した。
- 無機リガンドを用いたセシウム脱離の促進が可能であることを示した。
- 土壌中の放射性セシウムの存在形態を明らかにした。
- 湿式処理による放射性セシウムの除去法において最適条件を見出した。
- ミニプラントを用いた土壌処理試験(福島)において、汚染土壌の脱セシウム化による減容化を実 証した。

これらの成果に寄与した各グループによる研究内容の概要は以下の通りである。

1) セシウム除去処理に伴う汚染水の浄化法の確立と湿式浄化法の検討(愛媛大学)

汚染土壌の湿式浄化法として、硝酸マグネシウムだけなく、他のマグネシウム塩(クエン酸マグネシウム、シュウ酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム)による方法を詳しく検討した。対象としては、バーミキュライト、バイオタイトなどの風化雲母に安定同位体のセシウムの吸着したモデル系と、福島において採取した実際の汚染土壌の両者について行った。方法としては、常 温撹拌法とマイクロ波照射法を適用し、両者の長短所を比較した。

汚染水浄化方法の開発のために、バーミキュライトを充填した高速液体クロマトグラフィ(HPLC)法を 確立した。そのために、バーミキュライトを粒径ごとに分級し、ステンレス管(内径6mm×長さ5cm)に充 填してHPLC用粘土カラムを作成した。これをHPLC装置(既存)にとりつけ、高濃度のマグネシウムイオン と微量の安定同位体のセシウムイオンを含む水溶液を通し、溶離液中の両イオンの溶離挙動を追跡した。 その結果、Mgイオンが存在しない場合は、粒径70µm以上のバーミキュライトカラムにおいて多量の水を完 全に浄化処理できることを示した。同時に、イオンクロマト法による微量セシウム(0.1mM以下)のセシウム イオンの定量的検出法も確立した。一定の濃度離範囲内においては大過剰のマグネシウムイオンの存在下 においてもセシウムイオンはカラム内に吸着したままで留まることが確かめられた。得られた結果から、 実際の汚染水が3000Bq/kgを想定した場合、自然界に存在するセシウムイオンも含めて、2gのバーミキュラ イトカラムを用いて約4.80の汚染水の処理を見積もることができた。これからスケールアップすると、汚 染土壤1トンを5トンの汚染水で処理する場合、バーミキュライト2kgに減容化できることが見積もられた。 2)バーミキュライトからの吸着脱離および無機リガンドの検討(鹿児島大学)

セシウム捕獲用のリガンドとして今回新たにアンモニウム基含有ラダー状ポリシルセスキオキサンを合成した。これは、シリケート骨格をもつ無機リガンドとして、初めての例である。さらにこれを用いて、 セシウム含有バーミキュライトからのセシウム脱離を試みた。そのために、セシウム含有バーミキュライ トを製作し、これからのセシウムイオンの脱離挙動を検討した。この場合、セシウムイオンの残存量の指 標として EDX 測定によりセシウム/鉄元素数比を算出した。その結果、最初この比が 0.374 であったとこ ろ、合成した無機リガンド処理によりこの値を 0.132 まで減少させることができた (65%減少)。これによ り無機リガンドによる脱離効果が確認された。

3)汚染土壌におけるセシウムの存在状態と除去の検討(東邦大学、物質材料研究機構)

まず、放射性セシウムを吸着したバーミキュライトに対する硝酸マグネシム法の有効性を検証した。そのために、放射性セシウムを吸着させた 30 万 Bq/kg 相当の汚染バーミキュライトを硝酸マグネシウム水溶

液中に分散させ、電子レンジによるマイクロ波照射による処理を行った。上澄み液と沈殿物の放射の測定 により、硝酸マグネシム処理が低吸着量のセシウムイオンの脱離に対しても有効であることを示した。

次に福島で採取した汚染土壌について除去方法を検討した。種々のマグネシウム塩を用いて、汚染土壌 からのセシウム脱離を行った。その結果、マイクロ波照射処理により、クエン酸マグネシウムが脱離に最 も有効であることが示された。フッ素化合物で同様の処理をすれば 95%以上の脱離が可能であることもわか った。

また福島において採取した汚染土壌の分級によりえられた高汚染微粒子を用いて、イメージングプレート法とEDX法との併用により、微粒子中の放射性セシウムの存在を確かめた。その結果、放射性セシウムは 鉄を含む粘土鉱物(例;バイオタイト)に含まれている可能性のあることが示唆された。さらに、鉄を含 む風化雲母を用いたセシウム核磁気共鳴法の実験により、風化雲母中のセシウムはイオン交換で除去され る部分とそれでは除去されない部分からなる構造にあることを見出した。後者においては、雲母の風化に おけるアルミニウムイオンの影響が大きいことが示された。部分的に加水分解したアルミニウムイオンを 含む多核錯体が雲母の層間に存在して、これがセシウムの脱離を妨げているモデルを提出した。

セシウム吸着したバーミキュライトを作製し、硝酸マグネシウムによる脱離において、セシウム捕獲剤 としてセシボールを用いると、脱離がより迅速に進行することが示した。

4)汚染土壌採取および各種湿式方式による検討、減容化検討(環境測定品質管理センター、愛媛大学)

数回福島に出向き、放射能レベルと土壌成分の異なる汚染土壌を幅広く収集した。採取期間は 2014 年 8 月~11 月、採取地は合計 11 地点で、その空間線量は 0.13 μ Sv/h~10 μ Sv/h以上に分布していた。収集 は、道路沿い表層土壌(深さ 5 cm以下)をスコップで採取した。採取した土壌を前処理として、風乾、ふる い分けを行い、3 段階(5 mm以上、1~5 mm、1 mm以下)に分類して試料中の放射性セシウムの放射能を測定 した。さらに、風乾後試料を 550℃で強熱して減量を図った。その結果、強熱により減容化効果の大きいの は、葉、根植物体を多く含んだ試料であり、熱処理により重量が 1/3~1/2 に減ることが示された。

種々の空間線量下における土壌の汚染様態について、以下のような関連性が見出された。これらの結果 から、減容化のために湿式浄化処理を行う場合には、まず土壌様態の観察と前処理による土壌の分類が重 要であることを提言する。

①一般的に、空間線量の高い地点で採取した土壌中のセシウム放射能は高い

②砂質の土壌には、セシウムはほとんど残留していない

③植物片(藻葉及び根など)が多く含まれる表層土壌中のセシウム放射能は高い

④土をふるいで分級した時には、1mm以下の細かい粒子に高い傾向がある

湿式処理方法による汚染土壌からのセシウムイオンの研究結果から、各方法による脱離率についてまと めると以下にようになる。

- (1) イオン交換率(安定同位体セシウム) 20%(3年経過)、9%(5年経過)
- (2) イオン交換しないセシウムイオンの処理方法(脱離率)
 高濃度の Mg²⁺イオンをもとに層間距離を広げる(繰り返し脱離 30%程度)
 弱酸性(pH2)(繰り返し脱離 50%程度)
 - 粉砕による物理的効果(硫酸使用で 80%程度)(硝酸マグネシウムイオン 30%程度)
 - フッ酸によるシリケートシートの破壊(マイクロ波使用で>95%)
 - 硫酸、シュウ酸によるアルミナシートおよび[A1(0H)n]³による層架橋部分の破壊

• また、土壌を <2µm 以下に粉砕することで、放射能汚染を低減できることがわかった。これは土壌 診断の重要な指針となると思われる。

マイクロ波による汚染土壌処理に関して以下の手順を提唱する。





3K143012-93



1: 放射性セシウム汚染土壌、2: クエン酸マグネシウム水溶液、3:第1 汚染土壌分散液、4: 遊離した 放射性セシウム、5:第1 放射性廃液、6:第1 脱セシウム化土壌、7: バーミキュライト、8: カラム、9: フッ化水素アンモニウム水溶液、10:第2 汚染土壌分散液、11: 残存している放射性セシウム、12:第2 放射性廃液、13:第2 脱セシウム化土壌、14:脱フッ素化第2 放射性廃液、15:第3 放射性廃液、101:放 射性セシウム汚染土壌投入口、102: クエン酸マグネシウム水溶液供給口、103:第1 撹拌部、104:第1処 理容器、105:第1マイクロ波照射部、106:第1 固液分離部、107:第1 放射性廃液供給口、108:第1 放 射性廃液排出口、109:遊離セシウム吸着部、110:第1 実施形態の除染装置、111:第1 脱セシウム化土壌 投入口、112: フッ化水素アンモニウム水溶液供給口、113:第2 撹拌部、114:第2 処理容器、115:第2 マイクロ波照射部、116:第2 固液分離部、117:脱フッ素化部、118:混合槽の第1 放射性廃液供給口、119: 脱フッ素化第2 放射性廃液供給口、120:第3 放射性廃液排出口、121:混合槽、122:第1 汚染土壌分散液 の供給口、123:第1 上澄み排出口、124:第2 汚染土壌分散液の供給口、125:第2 上澄み排出口、210: 第2 実施形態の除染装置、S01:第1マイクロ波照射工程、S02:第1 固液分離工程、S03: バーミキュライ ト吸着工程、S11:第2 マイクロ波照射工程、S12:第2 固液分離工程、S13:脱フッ素化工程、S14:混合 工程、S15: バーミキュライト吸着工程。

(2) 環境政策への貢献

1) 放射性バーミキュライトを含むモデル土壌による湿式放射性セシウム脱離法の提言

バーミキュライト粘土を用いたセシウムイオンの吸着と脱離を調べることで、溶液処理によって汚染土 壌から放射性セシウムを取り出す方法を提案した。その方法を実際の汚染土壌に適用してその効果を検討 した。放射性セシウムをppb(10⁻⁹)以下の濃度で吸着させたバーミキュライトを作製し、それを土壌中にま ぜたモデル汚染土壌を用意した。モデル土壌の汚染度は約100 ベクレル/gに相当した。これに硝酸マグネ シウムを含む水溶液中に分散させ撹拌処理したのちに試料を遠心分離によって水溶液と土壌沈殿物に分け た。その結果、土壌中の照射能は約10%以下に低下していることが解った。この結果から、放射性セシウム が土壌中のバーミキュライトに取り込まれている場合には、提唱する硝酸マグネシウム法が有効に働くこ とが確かめられた。

2) 放射性セシウム汚染水の対するバーミキュライトカラムによる浄化法の提言

放射能汚染土壌の減容化処理においては、処理の結果生じる汚染水の扱いが重要な問題となる。これに 対して、セシウムイオンを選択的に強く吸着する粘土鉱物(バーミキュライト)を用いたカラム法による 汚染水の浄化法を提言する。特に高速クロマトグラフィを用いて、圧力や流量を制御した"バーミキュラ イトカラム方式"を提案した。

3) 湿式方式による各種脱離剤を利用した汚染土壌浄化方法の提言

湿式方式による放射能セシウムを汚染土壌から脱離する方法の提言を行う。

イオン交換による脱離(安定同位体セシウム)20%(3年経過)9%(5年経過)

- イオン交換しないセシウムイオンの処理方法(脱離率)
- 高濃度の Mg²⁺イオンをもとに層間距離を広げる(繰り返し脱離 30%程度)
- 弱酸性(pH2)(繰り返し脱離 50%程度)
- 粉砕による物理的効果(硫酸使用で 80%程度)(硝酸マグネシウムイオン 30%程度)
- フッ酸によるシリケートシートの破壊(マイクロ波使用で>95%)
- 硫酸、シュウ酸によるアルミナシートおよび[A1(0H)n]³による層架橋部分の破壊

4)汚染土壌の浄化における"土壌診断"の重要性についての提言

土壌は多くの物資の混合物である、。放射能汚染土壌の除染としておこなわれたことは、放射能が土壌表 面に分布することにかんがみ、表層土5cm程度をかきとることであった。このような土壌がフレコンパッ クに詰められ、統計で2,200万m³保管されている。表面土であるため、多くの直物体とその遺骸を含んで いる。また、小石等も多い。さらに、もとの土の性質として、砂質であったり、あるいは粘土質であった りしている。このような土壌組成によりセシウムを強く結合したり、弱く結合したりしている。また、一 方で、汚染土壌は浄化された後の再利用を視野にいれる必要がある。このためには、標的とする汚染レベ ル利用のための土の質などについての整理が必要である。

土壌を保管するにあたってきめ細かく分離して保管しておくことは必要なことと思われる。そのための 項目としては以下のものがある。(1)土の性質分類(a;砂質、b:黒ほく土、c:腐葉土、d:粘土、e:小石礫を 多く含むもの)、(2)有機物含有量(植物由来成分の含有度合)、(3)粒度分布、(4)放射能レベル。

汚染土壌中の放射性セシウムには種々の吸着状態があることがわかった。そのため、前もって小規模ス ケールでの土壌診断を行い、その結果に基づいた最適な乾式および湿式による浄化方法を決定することを 提言する。具体的には、放射能は 1mm 以下の細かい粒子に偏在している傾向にあった。また、植物体を多 く含んだ土壌では熱処理により、1/3~1/2 に減容化ができることがわかった。セシウムは飛散はせず放射 能は灰の中に残ることがわかった。このように土壌様態観察に基づいた前処理(分別、分級、風乾、熱処 理等)によりその後の湿式による除染・減容化がより迅速、容易になることを提言する。

25~53 μmの粒径の試料について、放射性粒子を検出した。得られた粒子について、放射性セシウム はシリカ等の粒子に吸着した粘土鉱物(鉄を含むバイオタイト(黒雲母)の可能性)であることがわかっ た。また、鉄を含む汚染土壌(バイオタイト)は浄化が困難なことがわかってきた。浄化や減容化は土壌 の分類が重要であることを提言できる。土壌診断を提言する。

モデル汚染土壌の結果に基づいてイオン交換を利用した汚染土壌の放射能低減を試みた。そこで、実際 の減容化においては、前もって少量の土壌試料について系統的な処理操作を行い、その結果から最適の処 理方法を決定するプロセスを考えるとき、以下のような化学分析も役立つとかもしれない。

(1) 汚染土壌1トンから10種程度の検査用土壌(各10g)を採取し、分級により汚染度の高い部分0.1g程

度を採取する

- (2) 汚染土壌をボールミルにおいて粉砕する。
- (3) これを水に分散し、まず酸処理(あるいは水のみ)によって溶解し、セシウム分離を行う
- (4) 上澄み液のイオン分析の結果から、放射性セシウムの吸着した鉱物を決定する(バーミキュライト、 バイオタイト、モンモリロナイトなど)
- (5) 得られた結果から、セシウム脱離のための最適な試薬(硝酸マグネシウム、クエン酸、シュウ酸、硫酸など)を選択する。
- (6) さらに、最終手段として、フッ化水素アンモニウムを用いて、粘土を壊して、セシウムイオンを取り 出す。

5) ミニフィールド装置を用いた福島での実証実験に基づいた減容化に対する提言

福島におけるミニフィールド装置をもちいた実証実験により、"土壌診断"を含む湿式減容化法の具体的 な内容について以下の模式図によって提言する。



重要な結論としては以下の2点である:

- (1) 植物片の多い土壌は熱処理による減容化が図れる。
- (2) コスト的には硫酸処理による土壌の浄化が良い。(減容化 1/10 程度)

6) 除染シナリオ

除染シナリオは、最終的な除染土壌と放射能レベルを設定することにより選択可能である。面的除染で フレコンバックにためられた土量は約 2,000 万m³、その放射能は平均で約 10,000 Bq/kgと推定される。こ こでは、3 つのケースを設定する。1 つは、除染後の放射能を 8,000 Bq/kg以下とするケース、もう 1 つは 3,000 Bq/kg以下とするケース、そして最後は土壌の一部について 100 Bq/hg 以下とするケースである。 (1) 10,000 Bq/kgを 8,000 Bq/kgとするケース

8,000 Bq/Kg は保管にあたってゆるやかな基準で運用できる(I型)濃度であり、また場合によっては公共 事業の埋土に使える可能性のある数値である。

①-a) マグネシウム塩によるイオン交換では、約25%の除染が期待できる。この場合、10,000Bq/kgは7,500 Bq/kg程度となる。この方法は、環境負荷が小さいが薬剤および水の蒸発のためコストがかかり(前出)コ ストを大きく下げる方法をさらに考える必要がある。

①-b)分級により大部分の土を8,000 Bq/kg以下とすることが出来る。重量で約10~15%を含める75ミクロン以下の細粒はより高い濃度の放射能を含むが、30,000 Bq/kg以下であれば、これを酸処理により8,000 Bq/kgにすることが出来る。

①-c)分級をしないで土の一部を 除染する方法もある。土のセシウム 20%が取れれば 10,000 Bq/kg→ 8,000 Bq/kgとなる訳であるから、土壌の 25%を酸処理すればよい計算となるため、酸処理と混合の費用 1 トン当たり 60,000 円とし、土 1 ㎡は 1.5 トンとすれば、土 1 ㎡当たり、22,500 円のコストとなる。総量 2,000 万㎡を対象としたとき約 4,500 億円程度となる。

(2) 10,000 Bq/kgを 3,000 Bq/kgとするケース

①3,000 Bq/Kgの土は限定的な場所で公共工事に使える数値とされている。それを通じて福島県外での利用の可能性がでてくる。酸処理により10,000 Bq/kgを3,000 Bq/kg程度に下げることは可能である。コストは、

1 トン当たり 58,000 円程度で、1 m³が 1.5 トンとすれば、土1 m³当たり、8,700 円に相当する。2,000 万m³ では約 1 兆 7,000 億円程度となる。酸処理におけるコスト要因は酸とその中和薬剤であるため、酸の消費 量を最低限として、プラントの最適化をはかればかなり低下させられる。

②陽イオン交換によって土壌中のセシウムを溶出除去する方法では 3,000 Bq/Kg 以下にすることは困難で ある。しかし、土壌環境の中でわずかながらもセシウムが移動していることから、土の中でモルデナイト のようなより強い吸着体に移行させることは可能であるかもしれない。今後の検討課題となろう。

(3) 土壌の一部を100 Bq/Kg 以下とするケース

比較的低濃度の土壌や、土壌のうちでセシウム含量の少ない砂や礫を処理して 100 Bq/Kg 以下とする方法 である。砂や礫、小石は表面積が少ないため、放射性セシウムの吸着が少ない。丁寧に分級や湿式洗浄を 行うことにより、元の土壌濃度の 1/20 以下の砂、小石などを取り出すことが出来る。このようにして得ら れた 500 Bq/Kg 以下の物に、硫酸あるいは塩酸処理をかけ更にセシウムを引きだし、100 Bq/Kg 以下にする ものである。土壌の内容によるが、砂や小石の多い土壌に適用可能であり汚染土壌の 20%程度(重量比)が 浄化可能と考えられ、浄化物は放射性セシウムの非汚染物として取り出すことが可能である。

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

中間処理施設の負担軽減のため試作として、

- 福島における放射性セシウムの形態を明らかにした。セシウムイオンは風化黒雲母やバーミキュライト に吸着している。これらの放射性セシウムイオンは時間経過によりイオン交換で除去できるセシウムイ オンは減少している。(イオン交換による脱離(安定同位体セシウム)20%(3年経過)9%(5年経過))
- 2) イオン交換しないセシウムイオンの処理方法(湿式方式)として、 高濃度の Mg²⁺イオンをもとに層間距離を広げる(繰り返し脱離 30%程度) 弱酸性(pH2)(繰り返し脱離 50%程度) 粉砕による物理的効果(硫酸使用で 80%程度)(硝酸マグネシウムイオン 30%程度) フッ酸によるシリケートシートの破壊(マイクロ波使用で>95%) 硫酸、シュウ酸によるアルミナシートおよび[A1(OH)n]³⁻ⁿによる層架橋部分の破壊(硫酸で 80%程度) であることがわかった。
- 3) 植物片の多い土壌は熱処理による減容化がはかれることがわかった。(50-60%の減容化率)
- 4) コストおよび、環境を考慮すると、硫酸処理による土壌の浄化よい。(土壌自体の減容化 1/10 程度)

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- Desorption of Cs+ ions from a vermiculite by exchanging with Mg²⁺ ions: Effects of Cs⁺-capturing ligand, <u>Kenji</u> <u>Tamura</u>*, <u>Hisako Sato</u> and <u>Akihiko Yamagishi</u>, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 303 2205-2210 (2015)
- Application of Vermiculite Clay for Selective Adsorption of Cesium Ions by High Performance Liquid Chromatography, <u>Hisako Sato*</u>, Yoshiro Kaneko, Masatoshi Morita, Kenji Tamura and Akihiko Yamagishi, *Clay Science 20*, 7-11 (2016)
- QCM Studies on Adsorption of Water Molecules on a Single-Layered Clay Film, Masataka Komatsu, Kenji Tamura, Kazuko Saruwatari, Akihiko Yamagishi and <u>Hisako Sato*, Clay Science</u> 20, 13-19 (2016)
- Thermodynamic Approach for Formation of Layered Double Hydrotalcites; Effects of Intercalated Anions, Peijie Yang, The late Junxiang He, Akihiko Yamagishi and <u>Hisako Sato*</u>, *Clay Science 20*, 27-30 (2016)

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない

<その他誌上発表(査読なし)>

1) <u>山岸晧彦</u> 原発事故による環境放射能汚染と粘土鉱物 Earth Vol. 20 Clay& Soil 009-012 (2016)

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 第3回環境放射能除染学会、郡山、2014/7/3-5
- 2) 粘土鉱物を用いたセシウムイオンの吸着と脱離、<u>山岸晧彦</u>、<u>佐藤久子</u>、<u>金子芳郎</u>、<u>田村堅志</u>、<u>北澤孝</u> <u>史、森田昌敏</u>
- 3) 第4回環境放射能除染研究発表会、2015/7/8-10、東京、船堀

バーミキュライトカラムを用いた水溶液中のセシウムイオンの分離<u>、佐藤久子・越智美和・古鎌恵子・</u> 米地明美・山岸晧彦・金子芳郎・森田昌敏

- 4) 第 59 回粘土科学討論会、2015/9/3-4、山口大学 バーミキュライトからの Cs イオンの脱離: Cs 吸着配位子の効果、<u>田村堅志、佐藤久子、山岸晧彦</u>
- 5) 日本化学会 第 96 春季年会 2016. 3. 24-27 同志社大学 京田辺キャンパス 金子芳郎、"二次元層状集合体を形成可能な環状テトラシロキサンの合成およびポリマーハイブリッド への展開"
- 6) The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), 2015.12.15-20 Hawaii Convention Center, etc., Honolulu, Hawaii, USA
 - 1. Yoshiro Kaneko, "Facile preparation of ionic cyclosiloxanes using, superacid catalysts"
 - 2. <u>Yoshiro Kaneko</u>, Shota Kinoshita, Seiji Watase, and Kimihiro, Matsukawa, "Preparation of single structured ionic cyclotetrasiloxanes, forming two-dimensional layered aggregates"
- 7) Pacific Polymer Conference 14 (PPC14)2015.12.9-13 Grand Hyatt Resort and Spa, Kauai, Hawaii, USA <u>Yoshiro Kaneko</u>, Shota Kinoshita, Seiji Watase, and Kimihiro, Matsukawa, "Synthesis of cis-trans-cis cyclic tetrasiloxanes capable, of forming two-dimensional layered aggregates"
- 8) Japan-Taiwan Bilateral Workshop on Nano-Science 2015 2015.11.13-16 Suita Campus, Osaka University, Osaka, Japan, <u>Yoshiro Kaneko</u>, Shota Kinoshita, Seiji Watase, and Kimihiro Matsukawa, "Facile synthesis of cis-trans-cis cyclic tetrasiloxanes and the formation of two-dimensional layered aggregates"
- 9) 第 19 回ケイ素化学協会シンポジウム 2015.10.23-24 ラフォーレ琵琶湖、滋賀県守山市、金子芳郎、
 "超強酸触媒による単一構造環状テトラシロキサンの合成"
- 10) The 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME 2015) 2015.10.18-22 Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, <u>Yoshiro Kaneko</u>, Shota Kinoshita, Tomotada Hirohara, Seiji Watase, and Kimihiro Matsukawa, "Preparation of single structured cyclic tetrasiloxanes capable of forming two-dimensional layered aggregates"
- 11) NDSU-KU Joint Symposium on Biotechnology, Nanomaterials and Polymers, 2015.10.15-16, North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, <u>Yoshiro Kaneko</u>, Shota Kinoshita, Tomotada Hirohara, Seiji Watase, and Kimihiro Matsukawa, "Preparation of cis-trans-cis cyclic tetrasiloxanes capable of forming layered aggregates"
- 12) XVIII International Sol-Gel Conference (Sol-Gel 2015), 2015.9.6-11, Mielparque Kyoto / Hotel Granvia Kyoto, Kyoto, Japan, <u>Yoshiro Kaneko</u>, Takahiro Tokunaga, Sayako Koge, Tomonobu Mizumo, and Joji Ohshita, "Facile preparation of soluble polymer containing POSS units in main chain"
- 13) 2015 International Conference on Nanospace Materials (ICNM 2015), 2015.6.23-25, Department of Chemistry, National Taiwan University, Taipei, Taiwan, <u>Yoshiro Kaneko</u>, Shota Kinoshita, Seiji Watase, and Kimihiro Matsukawa, "Facile preparation of single structured cyclic tetrasiloxanes and the formation of two-dimensional layered aggregates"
- 14) 第5回環境放射能除染研究発表会、福島文化センター(福島市、2016年7月6-7日 汚染土壌の減容化実現に向けた粘土化学的手法の検討、佐藤久子・古鎌恵子・米地明美・山岸晧彦・田 村堅志・金子芳郎
(3) 知的財産

 佐藤久子、山岸晧彦:愛媛大学;「放射性セシウム汚染土壌の除染方法および除染装置」、特願 2015-200397、平成27年10月8日

(4)「国民との科学・技術対話」の実施

 一般公開シンポジウム「土壌中のセシウムイオンの挙動解明と除染にむけての討論」(主催:環境研究 総合推進費補助金、平成27年10月9日 愛媛大学情報メディアセンター、聴講者約100名)にて成果 紹介

(5) マスコミ等への公表・報道等

1) 環境新聞(2015年7月1日)環境放射能除染学会開催(森田昌敏理事長コメント)

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- Capture of Radioactive Nuclear Wastes from Sea Water by Use of Clay Minerals, Kazuya Morimoto, Kenji Tamura, Yasushi Umemura, Hisako Sato* and Akihiko Yamagishi, *Chem. Lett.* 40, 867-869 (2011)
- XRD and HRTEM Evidences for Fixation of Cesium Ions in Vermiculite Clay, Toshiro Kogure, Kazuya Morimoto, Kenji Tamura, Hisako Sato and Akihiko Yamagishi*, *Chem. Lett.* 41,380-382 (2012) (Editor's Choice に採択) (CSJ Journal Report Hot Article
- Desorption of Cs⁺ Ions Intercalated in Vermiculite Clay through Cation-exchanging with Mg²⁺ Ions, Kazuya Morimoto*, Toshihiro Kogure, Kenji Tamura, Saki Tomofuji, Akihiko Yamagishi, and Hisako Sato, *Chem. Lett.* 41, 1715-1717(2012)
- 4) 粘土鉱物による放射能汚染水の浄化の試み、森本和也、田村堅志、梅村泰史、佐藤久子、山岸晧彦、 粘土科学、50巻、41-44 (2011)
- 5) Identification of Multiple Cs+ Adsorption Sites in a Hydroxy-interlayered Vermiculite-like Layered Silicate through 133Cs MAS NMR Analysis, Masataka Tansho,*1 Kenji Tamura,2 and Tadashi Shimizu1, Chem. Lett. 2016, 45, 1385–1387 | doi:10.1246/cl.160850
- 6) Y. Kaneko, N. Iyi, K. Kurashima, T. Matsumoto, T. Fujita, and K. Kitamura, *Chem. Mater.*, 2004, 16, 3417.
- 7) Y. Kaneko, H. Toyodome, M. Shoiriki, and N. Iyi, Int. J. Polym. Sci., 2012, Article ID 684278.;
- 8) 金子芳郎, 高分子論文集(特集号=ハイブリッド高分子), 2014, 71, 443.
- 9) Y. Kaneko, M. Shoiriki, and T. Mizumo, J. Mater. Chem., 2012, 22, 14475.
- 10) T. Ishii, T. Enoki, T. Mizumo, J. Ohshita, and Y. Kaneko, RSC Adv., 2015, 5, 15226.
- 11) Harada, S. Koge, J. Ohshita, and Y. Kaneko, Bull. Chem. Soc. Jpn., 2016, 89, 1129.
- 12) K.Imai and Y. Kaneko, Inorg. Chem., 2017, in press (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00131).
- 13) T. Tokunaga, S. Koge, T. Mizumo, J. Ohshita, and Y. Kaneko, Polym. Chem., 2015, 6, 3039.
- 14) S. Kinoshita, S. Watase, K. Matsukawa, and Y. Kaneko, J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 5061.

- 15) T. Hirohara, T. Kai, J. Ohshita, and Y. Kaneko, *RSC Adv.*, **2017**, *7*, 10575.
- 16) T. Kubo, S. Koge, J. Ohshita, and Y. Kaneko, Chem. Lett., 2015, 44, 1362.

[研究概要図]



[英文概要]

Clay Chemistry Approach for Volume Reduction of Radioactively Contaminated Soil

Principal Investigator:	Hisako SATO
Institution:	Graduate school of Science and Engineering, Ehime University
	2-1, Bunkyo-Cho, Matsuyama, Ehime 790-8577, JAPAN
	Tel: +81-89-927-9599/ Fax: +81-89-927-9560
	E-mail: sato.hisako.my@ehime-u.ac.jp

Cooperated by: Kagoshima University, Specified Nonprofit Corporation Center of Analytical Quality Control for the Environment

[Abstract]

Key Words: Radioactive Cesium, Contaminated Soil, Decontamination, Vermiculate, Adsorption, Volume Reduction

The accident at the Fukushima nuclear power plant in 2011 caused the wide-range contamination of soils in the north-eastern district of Japan. More than 2000 m² area was polluted by scattered radioactive wastes to radioactivity higher than 5000 Bq kg⁻¹. Radioactive cesium (¹³⁴Cs and ¹³⁷Cs) is thought to be fixed by clay minerals in soils such as vermiculite and biotite. These cesium ions are bound so firmly that they are regarded as being bound *irreversibly* to soils. The present project consists of two steps in order to decontaminate radioactive soils: the first step is to eliminate cesium ions from clay minerals by treating with an aqueous solution containing appropriate removing reagents and the second step is to stabilize eliminated cesium ions by use of vermiculite as an adsorbent.

As the first part of developing the method of eliminating cesium ions, the basic research was conducted to make clear the bound states of cesium ions in vermiculite. By means of the atomic-scale HRTEM images using a stable isotope of cesium ion ($^{133}Cs^+$), it was revealed that Cs⁺ ions were intercalated between the layers of vermiculite, occupying a site sandwiched by the six-membered rings in the upper and lower SiO₄ tetrahedral sheets simultaneously. A main cause for the strong binding of cesium ions was the displacement of these two silicate sheets in the opposite direction on the intercalation. Based on this, we attempted to remove Cs⁺ ions by use of other cationic ions. As a result, Mg²⁺ ions dissolved in an aqueous solution to as high as 3 mole per liter were proved to be effective in exchanging intercalated Cs⁺ ions with no destruction of layer structures. As for the other reagents, we also tried various kinds of acids (sulfuric acid, oxalic acid, citric acid and ammonium hydrogen fluoride) and magnesium salts of

citric acid. These findings provided a basis for the decontamination of soils on a large scale at Fukushima.

As for the second part, we attempt to capture Cs^+ ions in an aqueous solution by use of vermiculite. For the purpose, the method of high performance liquid chromatography (HPLC) was initiated by using a stainless column packed with the small particles of vermiculite. It was shown that Cs^+ ions were captured effectively even in the presence of a large excess of Mg^{2+} ions. The results may open a column chromatographic method to extract radioactive Cs^+ ions from contaminated water even when other metal ions are present. It was achieved that 4.8 liter of decontaminated water at the radioactive level of 3000 Bqkg⁻¹ (or water containing 10^{-6} g of Cs^+ ions per liter) was purified by using a column of 0.6 cm (i.d.) $\times 5$ cm (length) packed with ca. 2g of vermiculite.

In order to apply the above decontamination method to actual samples, we collected various contaminated soils in Fukushima. Through the treatment of wet and dry classification, $50 \sim 90$ % of weight was reduced though the dry processes. Thereafter we applied the ion-exchange method by using strongly acidic condition, ammonium hydrogen fluoride together with the ball-milling treatment. It was shown that some soils were difficult to remove Cs ions even by ion-exchanging approach (the maximum removal of 23.5 % attained even by a large excess of stable isotope ¹³³Cs⁺). Using the strong acid, the desorption was attained to about 60%. After the milling of soil, the desorption was improved to 86 %. Using ammonium hydrogen fluoride, over 90% of radioactive Cs was removed.

In the final stage, we constructed a mini-field plant in Fukushima. A contaminated soil was treated on a scale of $1 \sim 3$ kg with magnesium chloride, sulfuric acid and oxalic acid. As a typical example, 3kg of contaminated soil at 39,500 Bq/kg was treated by sulfuric acid. After the mixture was decanted and centrifuged, 80% of radioactive Cs⁺ ions were desorbed into the water phase, leaving 2.7 kg of soil at the radioactive level of 2800 Bq/kg The contaminated water at 1345 Bq/kg was purified down to 2.48 Bq/kg by being passed through a column packed with 2 kg of mordenite. The appreciable ratio of volume reduction was attained.

データ集

1,福島ミニフィールド装置の機器配置図







福島土壌の粉末X線回折

福島でサンプリングした土壌のX線回折を行い、既知の鉱物と比較した。

使用機器: 粉末X線回折装置 UltimaIV (Rigaku製)

土壌サンプル名

Sample No.	試料名
1	A1-1 富岡外
2	A2-1 川田村
3	B1-1 双葉町
4	B2-1 大熊町
5	B3-1 富岡
6	C3-1 富岡
7	C5-1 富岡IC 黒ぼく
8	5763(FL8)1mm以下
9	0062(FR19) 1mm以下
10	IHI
11	常磐道

比較した既知の鉱物

中国産白雲母
中国産黒雲母
モルデナイト
ポルサイト
南アフリカ産バーミキュライト

Sample 1 A1-1 富岡外



Sample 2 A2-1 川田村



Sample 3 B1-1 双葉町



Sample 4 B2-1 大熊町



Sample 5 B3-1 富岡



Sample 6 C3-1 富岡



Sample 7 C5-1 富岡 IC 黒ぼく



Sample 8 5763(FL8)1mm以下



Sample 9 0062(FR19) 1mm 以下



Sample 10



Sample 11 常磐道



図 S-1 汚染土壌の粉末 XRD

2. 汚染土壌を用いた撹拌法による Cs の脱離方法まとめ

実験1

目的 土壌 A3-1 中 Cs をクエン酸水溶液により脱離させる。

Cs が脱離したクエン酸水溶液中にバーミキュライトを加え、脱離してきた Cs をバーミキュライト に吸着させ回収する。

手順

- ① 土壌サンプル A3-1 をミルで粉砕
- ② テフロンビーカーに①を 5g 量りとり、2M クエン酸 500mL 加え 300rpm で 24 時間撹拌。
- ③ ②をろ過。

残渣 (No.12 A3-1 Cit 浸出残さ)

- ④ ③のろ液にバーミキュライト1gを加え 300rpm で24 時間撹拌。
- ⑤ ④をろ過。

残渣 (No.8 A3-1 バーミキュラト吸着後 クエン酸)

ろ液 (No.3 A3-1 2Mクエン酸 浸出 バーミキュライト吸着後ろ液 450mL)

実験2

目的 土壌 A3-1 中 Cs を硝酸マグネシウム水溶液により脱離させる。 Cs が脱離した硝酸マグネシウム水溶液中にバーミキュライトを加え、脱離してきた Cs をバーミキ ュライトに吸着させ回収する。

手順

- 土壌サンプル A3-1 をミルで粉砕
- ② テフロンビーカーに①を 5g 量りとり、2M 硝酸マグネシウム 500mL 加え 300rpm で 24 時間撹拌。
- ③ ②をろ過。

残渣 (No.11 A3-1 Mg (NO₃)₂ 浸出残さ)

- ④ ③のろ液にバーミキュライト 1g を加え 300rpm で 24 時間撹拌。
- ⑤ ④をろ過。
 - 残渣 (No.7 A3-1 バーミキュラト吸着後 硝酸 Mg)
 - ろ液 (No.4 A3-1 2M 硝酸マグネシウム 浸出 バーミキュライト吸着後ろ液 450mL)

実験 3

- 目的 土壌 FR19 中 Cs をクエン酸水溶液により脱離させる。 Cs が脱離したクエン酸水溶液中にバーミキュライトを加え、脱離してきた Cs をバーミキュライト に吸着させ回収する。
- ① 土壌サンプル FR19 をミルで粉砕
- ② テフロンビーカーに①を 5g 量りとり、2M くえん酸 500mL 加え 300rpm で 24 時間撹拌。
- ③ ②をろ過。
 - 残渣(No.14 FR19 クエン酸 浸出 残渣)
- ④ のろ液にバーミキュライト 1g を加え 300rpm で 24 時間撹拌。
- ⑤ をろ過。
 残渣(No. 10 FR19 バーミキュライ 吸着後 クエン酸)
 ろ液(No. 1 FR19 2M クエン酸 浸出 バーミキュライト吸着後ろ液 450mL)

実験4

- 目的 土壌 FR19 中 Cs を硝酸マグネシウム水溶液により脱離させる。 Cs が脱離した硝酸マグネシウム水溶液中にバーミキュライトを加え、脱離してきた Cs をバーミキ ュライトに吸着させ回収する。
- ① 土壌サンプル FR19 をミルで粉砕
- ② テフロンビーカーに①を 5g 量りとり、2M 硝酸マグネシウム 500mL 加え 300rpm で 24 時間撹拌。
- ③ ②をろ過。

残渣 (No.13 FR19 2M Mg (NO3) 2 浸出 残渣)

④ ③のろ液にバーミキュライト 1g を加え 300rpm で 24 時間撹拌。

⑤ ④をろ過。残渣(No.9 FR19 バーミキュライト 吸着後 硝酸 Mg)

ろ液 (No.2 FR19 2M 硝酸マグネシウム 浸出 バーミキュライト吸着後ろ液 450mL)

実験 5

- 目的 土壌 B3-2 中 Cs を 2M 硝酸マグネシウム水溶液により脱離させる。 Cs が脱離した硝酸マグネシウム水溶液にバーミキュライトを加え、脱離してきた Cs をバーミキュライトに吸着させ回収する。
- ① 土壌サンプル B3-2 をうすで粉砕
- ② テフロンビーカーに①を 10g 量りとり、2M くえん酸 1L 加え 300rpm で 24 時間撹拌。
- ③ ②をろ過。
 残渣(No.24 B3-2 うす バーミキュライト 脱離 硝酸 Mg 2M)
- ④ ③のろ液にバーミキュライト 2g を加え 300rpm で 24 時間撹拌。
- ⑤ ④をろ過。
 残渣 (No. 23 B3-2 うす バーミキュライト 吸着 硝酸 Mg 2M 2/2)
 ろ液 (No. 15 B3-2 うす バーミキュライト 吸着後 硝酸 Mg 2M 1L)

実験 6

- 目的 土壌 B3-2 中 Cs を 3M 硝酸マグネシウム水溶液により脱離させる。 Cs が脱離した硝酸マグネシウム水溶液中にバーミキュライトを加え、脱離してきた Cs をバーミキ ュライトに吸着させ回収する。
- 1) 土壌サンプル B3-2 をミルで粉砕
- ② テフロンビーカーに①を 10g 量りとり、3M 硝酸マグネシウム 1L 加え 300rpm で 24 時間撹拌。
- ③ ②をろ過。
 - 残渣 (No.26 を B3-2 うす バーミキュライト 脱離 硝酸 Mg 3M)
- ④ ③のろ液にバーミキュライト 2g を加え 300rpm で 24 時間撹拌。
- ⑤ ④をろ過。
 残渣(No.25をB3-2うす バーミキュライト 吸着 硝酸 Mg 3M 2/2)
 ろ液(No.16 うす バーミキュライト 吸着後 硝酸 Mg 3M 1L)

実験 7

- 目的 土壌 C-1-1 中 Cs を 2M 硝酸マグネシウム水溶液により脱離させる。 Cs が脱離した硝酸マグネシウム水溶液にバーミキュライトを加え、脱離してきた Cs をバーミキュ ライトに吸着させ回収する。
- ① 土壌サンプル C-1-1 をうすで粉砕
- ② テフロンビーカーに①を 10g 量りとり、2M 硝酸マグネシウム水溶液 1L 加え 300rpm で 24 時間撹拌。
- ③ ②をろ過。

残渣 (No. 32 C-1-1 うす 脱離 硝酸 Mg 2M)

- ④ ③のろ液にバーミキュライト 1g を加え 300rpm で 24 時間撹拌。
- ⑤ ④をろ過。

残渣 (No. 34 C-1-1 うす バーミキュライト 吸着後 硝酸 Mg 2M)ろ液 (No. 18 C-1-1 バーミキュライト 吸着後 硝酸 Mg 2M 1L)

実験 8

- 目的 土壌 C-1-1 中 Cs を 3M 硝酸マグネシウム水溶液により脱離させる。 Cs が脱離した硝酸マグネシウム水溶液中にバーミキュライトを加え、脱離してきた Cs をバーミキ ュライトに吸着させ回収する。
- ① 土壌サンプル C-1-1 をうすで粉砕
- ② テフロンビーカーに①を 10g 量りとり、3M 硝酸マグネシウム水溶液 1L 加え 300rpm で 24 時間撹拌。
- ③ ②をろ過。
 残渣(No.31 を C-1-1 うす 脱離 硝酸 Mg 3M)
- ④ ③のろ液にバーミキュライト 1g を加え 300rpm で 24 時間撹拌。
- ⑤ ④をろ過。
 残渣(No.33 を C-1-1 うす バーミキュライト 吸着後 硝酸 Mg 3M)
 ろ液(No.17 C-1-1 うす バーミキュライト 吸着後 硝酸 Mg 3M 1L)

実験 9

- 目的 土壌 FL-8 中 Cs を 2M 硝酸マグネシウム水溶液により脱離させる。 Cs が脱離した硝酸マグネシウム水溶液にバーミキュライトを加え、脱離してきた Cs をバーミキュ ライトに吸着させ回収する。
- ① 土壌サンプル FL-8 をミルで粉砕
- ② テフロンビーカーに①を 10g 量りとり、2M 硝酸マグネシウム水溶液 1L 加え 300rpm で 24 時間撹拌。
- ③ ②をろ過。

残渣 (No. 29 FL-8 ミル バーミキュライト 吸着後 硝酸 Mg 2M 1 回目 残渣)

- ④ ③のろ液にバーミキュライト 2g を加え 300rpm で 24 時間撹拌。
- ⑤ ④をろ過。
 残渣(No. 28 バーミキュライト 吸着 硝酸 Mg 2M)
 ろ液(No. 19 バーミキュライト 吸着後 硝酸 Mg 2M 500mL*2)

実験 10

- 目的 土壌 FL-8 中 Cs を 3M 硝酸マグネシウム水溶液により脱離させる。 Cs が脱離した硝酸マグネシウム水溶液中にバーミキュライトを加え、脱離してきた Cs をバーミキ ュライトに吸着させ回収する。
- ① 土壌サンプル FL-8 をミルで粉砕
- ② テフロンビーカーに①を 10g 量りとり、3M 硝酸マグネシウム水溶液 1L 加え 300rpm で 24 時間撹拌。
- ③ をろ過。

残渣 (No. 30 FL-8 ミル バーミキュライト 吸着後 硝酸 Mg 3M 1 回目 残渣)

- ④ のろ液にバーミキュライト 2g を加え 300rpm で 24 時間撹拌。
- ⑤ をろ過。

残渣 (No. 27 を FL-8 バーミキュライト 吸着 硝酸 Mg 3M)

ろ液 (No. 20 FL-8 バーミキュライト 吸着後 硝酸 Mg 3M 500mL*2)

実験 11

- 目的 土壌 FR-19 中 Cs を 2M 硝酸マグネシウム水溶液により脱離させる。 この時の脱離液の量を 200mL とし、今までより少ない硝酸マグネシウム水溶液で脱離させる。 Cs が脱離した硝酸マグネシウム水溶液にバーミキュライトを加え、脱離してきた Cs をバーミキュ ライトに吸着させ回収する。
- 土壌サンプル FR-19 をミルで粉砕
- ② テフロンビーカーに①を10g量りとり、2M硝酸マグネシウム水溶液200mL加え300rpmで24時間撹拌。
- ③ ②をろ過。

残渣 (No.35 FR-19 ミル 脱離 硝酸 Mg 2M)

- ④ ③のろ液にバーミキュライト 2g を加え 300rpm で 5 時間撹拌。
- ⑤ ④をろ過。
 残渣 (No. 38 FR-19 ミル 硝酸 Mg 2M 10g/200mL)
- ⑥ ④のろ液にバーミキュライト 1g を加え 300rpm で 24 時間撹拌。
- ⑦ をろ過。
 - 残渣 (No. 40 FR-19 ミル 吸着 硝酸 Mg 2M)

ろ液 (No. 21 FR-19 ミル バーミキュライ 吸着後 硝酸 Mg 2M 10g/200mL)

実験 12

目的 土壌 FR-19 中 Cs を 3M 硝酸マグネシウム水溶液により脱離させる。

この時の脱離液の量を200mLとし、今までより少ない硝酸マグネシウム水溶液で脱離させる。 Cs が脱離した硝酸マグネシウム水溶液中にバーミキュライトを加え、脱離してきた Cs をバーミキ ュライトに吸着させ回収する。

- ① 土壌サンプル FR-19 をミルで粉砕
- ② テフロンビーカーに①を10g量りとり、3M硝酸マグネシウム1L加え300rpmで24時間撹拌。
- ③ ②をろ過。

残渣 (No. 37 FR-19 ミル 脱離 硝酸 Mg 3M)

- ④ ③のろ液にバーミキュライト 2g を加え 300rpm で 5 時間撹拌。
- ⑤ をろ過。

残渣 (No. 36 FR-19 ミル 硝酸 Mg 3M 10g/200mL)

- ⑥ ④のろ液にバーミキュライト 1g を加え 300rpm で 24 時間撹拌。
- ⑦ をろ過。
 残渣 (No. 39 FR-19 ミル 吸着 硝酸 Mg 3M)
 ろ液 (No. 22 FR-19 ミル バーミキュライ 吸着後 硝酸 Mg 3M 10g/200mL)

実験 13

目的 土壌 B3-1 中 Cs を 2M 硝酸マグネシウム水溶液により脱離させる。

この時の脱離液の量を 100mL とし、今までより少ない硝酸マグネシウム水溶液で脱離させる。(土 壌の量が少ないのでこの量になった。)

Cs が脱離した硝酸マグネシウム水溶液にバーミキュライトを加え、脱離してきた Cs をバーミキュ ライトに吸着させ回収する。

- 土壌サンプル B3-1 をミルで粉砕
- ② テフロンビーカーに①を 5g 量りとり、2M 硝酸マグネシウム水溶液 100mL 加え 300rpm で 24 時間撹拌。
- ③ ②をろ過。

残渣 (No. B3-1 ミル 脱離 硝酸 Mg 2M)

- ④ ③のろ液にバーミキュライト 1g を加え 300rpm で 24 時間撹拌。
- ⑤ ④をろ過。残渣(No. B3-1ミル 吸着 硝酸 Mg 2M)

ろ液 (No. B3-1 ミル バーミキュライ 吸着後 硝酸 Mg 2M 10g/200mL)

実験 14

- 目的 土壌 A1-1 中 Cs を 2M 硝酸マグネシウム水溶液により脱離させる。 この時の脱離液の量を 200mL とし、今までより少ない硝酸マグネシウム水溶液で脱離させる。 Cs が脱離した硝酸マグネシウム水溶液にバーミキュライトを加え、脱離してきた Cs をバーミキュラ イトに吸着させ回収する。
- ① 土壌サンプル A1-1 をミルで粉砕
- ② テフロンビーカーに①を 10g 量りとり、2M 硝酸マグネシウム水溶液 200mL 加え 300rpm で 24 時間撹拌。
- ③ ②をろ過。残渣(No. A1-1 ミル 脱離 硝酸 Mg 2M)
- ④ ③のろ液にバーミキュライト 2g を加え 300rpm で 24 時間撹拌。
- ⑤ ④をろ過。
 - 残渣(No. A1-1 ミル 吸着 硝酸 Mg 2M)

ろ液 (No. B3-1 ミル バーミキュライ 吸着後 硝酸 Mg 2M 10g/200mL)

3. 汚染土壌を用いた電子レンジ法によるセシウムの脱離

目的:土壌中のCsを3M硝酸マグネシウム水溶液(または1.5Mクエン酸マグネシウム水溶液)により脱離 させる。この時、脱離を促進するために電子レンジを使用する。Csが脱離した硝酸マグネシウム水溶液中 にバーミキュライトを加え、脱離してきたCsをバーミキュライトに吸着させ回収する。

使用する土壌サンプルは遊星ボールミルで粉砕したものと未処理のもので比較する。

1.5M クエン酸マグネシウム水溶液の作成

市販されているクエン酸マグネシウムは水に溶けにくいので作成したものを使用した。

- 水酸化マグネシウム 9.165g と水 80mL をビーカーに入れ、マグネチックスターラーで薄黄色の濁った 溶液になるまで十分に撹拌する。
- ② クエン酸 20.17g を 100mL メスコルベンに入れ、水で Fill up する
- ③ ①をマグネチックスターラーで撹拌したまま、②を少しずつ加える。

●ミル挽き土壌サンプル

- ① 土壌サンプルを遊星ボールミル PM 400 (Retsch 製)で粉砕する。
- ② 試料分解容器に①を 0.1g 量りとり、3M 硝酸マグネシウム水溶液 20mL 加え、電子レンジ 700W 30 秒を 3 回連続でかける。
- ③ 3回目終了後、1分経過後にさらに電子レンジ700W 30秒1回かける。
- ④ ③を25mLメスコルベンにろ過し、水でFill up する。
 - 残渣 (No.)
- ⑤ ④のろ液をスクリュー管瓶に移し、そこへバーミキュライト 0.1g を加え 300rpm で 24 時間撹拌する。
- ⑥ ⑤をろ過。
 - 残渣 (No.)
 - ろ液 (No.)
- ●ミル挽き処理なし(粉画)
- 土壌サンプルをそのまま使用。
- ② 試料分解容器に①を 0.1g 量りとり、3M 硝酸マグネシウム水溶液 20mL 加え、電子レンジ 700W 30 秒を 3 回連続でかける。
- ③ 3回目終了後、1分経過後にさらに電子レンジ700W 30秒1回かける。
- ④ ③を 25mL メスコルベンにろ過し、水で Fill up する。
 - 残渣 (No.)
- ⑤ ④のろ液をスクリュー管瓶に移し、そこへバーミキュライト 0.1g を加え 300rpm で 24 時間撹拌する。
- ⑥ ⑤をろ過。
 - 残渣 (No.)
 - ろ液(No.)

4. 汚染土壌を用いたセシウムの脱離および吸着回収実験

目的:実際の染土壌を用い、各種脱離液を使用し土壌からの Cs 脱離およびバーミキュライトへの Cs の吸 着回収を行う。使用土壌サンプル

- F:常磐高速道路付近
- C:IHI 工場付近

使用脱離液

3M 硝酸グネシウム

2.5M 塩化マグネシウム

- 1M シュウ酸
- 3M フッ化水素アンモニウム
- 3M 硫酸

実験 No.F-1

土壌F 50g 硝酸マグネシウム 3M 2L

実験方法

土壌 F を遊星ボールミル PM 400 (Retsch 製) で粉砕する。

- ⑦ テフロンビーカーに①を 50g 量り取り、3M に調整した硝酸マグネシウム 1L を加え 300rpm 24 時間撹 拌する。
- ③ ②を桐山ロートとろ過鐘、循環アスピレーターを用いて吸引ろ過する。
 (ろ紙上に残った土壌→サンプル No. F-1-2)
- ④ ③のろ液に水1Lとバーミキュライト10g加え攪拌機で十分撹拌し2週間静置する。
- ⑤ ④を桐山ロートとろ過鐘、循環アスピレーターを用いて吸引ろ過する。
 (ろ紙上に残ったバーミキュライト→サンプル No. F-1-1)
- ⑥ ⑤のろ液→サンプル No. F-1-1
- F-1-1、F-1-2、F-1-3の放射線量を測定する。



実験 No. F-2

土壌F 50g 塩化マグネシウム 2.5M 2L

実験方法

- ① 土壌 F を遊星ボールミル PM 400 (Retsch 製) で粉砕
- テフロンビーカーに①を 50g 量り取り、2.5M に調整した塩化マグネシウム 1L を加え 300rpm 24 時間 撹拌する。
- ③ ②を桐山ロート、ろ過鐘、循環アスピレーターを用いて吸引ろ過する。
 (ろ紙上に残った土壌→サンプル No. F-2-2)
- ④ ③のろ液に水1Lとバーミキュライト10g加えよく撹拌し2週間静置する。
- ⑤ ④を桐山ロート、ろ過鐘、循環アスピレーターを用いて吸引ろ過する。 (ろ紙上に残ったバーミキュライト→サンプル No. F-2-1)
- ⑥ ⑤のろ液→サンプル No. F-2-1
- ⑦ F-2-1、F-2-2、F-2-3の放射線量を測定する。



実験 No. F-3

土壌F 50g シュウ酸 1M 1L

- ① 土壌 F を遊星ボールミル PM 400 (Retsch 製) で粉砕
- ② テフロンビーカーに①を 50g 量り取り、1M に調整したシュウ酸 1L を加え 300rpm 24 時間撹拌する。
- ③ ②を桐山ロート、ろ過鐘、循環アスピレーターを用いて吸引ろ過する。 (ろ紙上に残った土壌→サンプル No. F-3-2)

- ④ ③のろ液にバーミキュライト 10g 加えよく撹拌し2週間静置する。
- ⑤ ④を桐山ロート、ろ過鐘、循環アスピレーターを用いて吸引ろ過する。
 (ろ紙上に残ったバーミキュライト→サンプル No. F-3-1)
- ⑥ ⑤のろ液→サンプル No. F-3-1
- ⑦ F-3-1、F-3-2、F-3-3の放射線量を測定する。



実験 No. F-4

土壌F 50g フッ化水素アンモニウム 3M 1L

実験方法

- 土壌 F を遊星ボールミル PM 400 (Retsch 製)で粉砕
- ② テフロンビーカーに①を 50g 量り取り、3M に調整したフッ化水素アンモニウム 1L を加えドラフト内 で 300rpm 24 時間撹拌する。
- ③ ②を桐山ロートとろ過鐘、循環アスピレーターを用いて吸引ろ過する。
 (ろ紙上に残った土壌→サンプル No. F-4-2)
- ④ ③のろ液にバーミキュライト 10g 加え、よく撹拌し2週間静置する。
- ⑤ ④を桐山ロート、ろ過鐘、循環アスピレーターを用いて吸引ろ過する。 (ろ紙上に残ったバーミキュライト→サンプル No. F-4-1)
- ⑥ ⑤のろ液→サンプル No. F-4-1
- ⑦ F-4-1、F-4-2、F-4-3の放射線量を測定する。



実験 No. F-5

土壤 F 50g 硫酸 3M 120mL

- ① 土壌 F を遊星ボールミル PM 400 (Retsch 製) で粉砕
- ② テフロンビーカーに①を 50g 量り取り、濃硫酸を 20mL 加えホットプレートで加温する。
- ③ ②水に 100mL 加え 300rpm で撹拌する。
- ④ ②を桐山ロート、ろ過鐘、循環アスピレーターを用いて吸引ろ過する。
 (ろ紙上に残った土壌→サンプル No. F-5-2)
- ⑤ ④のろ液にバーミキュライト10g加え、よく撹拌し2週間静置する。
- ⑥ ⑤を桐山ロート、ろ過鐘、循環アスピレーターを用いて吸引ろ過する。

(ろ紙上に残ったバーミキュライト→サンプル No. F-5-1)

- ⑦ ⑥のろ液→サンプル No. F-5-1
- ⑧ F-5-1、F-5-2、F-5-3の放射線量を測定する。



実験 No. C-1

土壌C 50g 硝酸マグネシウム 3M 2L

実験方法

- 土壤 C を遊星ボールミル PM 400 (Retsch 製)で粉砕
- ③ ②を桐山ロート、ろ過鐘、循環アスピレーターを用いて吸引ろ過する。
 (ろ紙上に残った土壌→サンプル No. C-1-2)
- ④ ③のろ液に水 1L とバーミキュライト 10g 加え、よく撹拌し2週間静置する。
- ⑤ ④を桐山ロート、ろ過鐘、循環アスピレーターを用いて吸引ろ過する。
 (ろ紙上に残ったバーミキュライト→サンプル No. C-1-1)
- ⑥ ⑤のろ液→サンプル No. C-1-1
- ⑦ C-1-1、C-1-2、C-1-3の放射線量を測定する。



実験 No. C-2

土壌C 50g 塩化マグネシウム 2.5M 2L

- ① 土壌 C を遊星ボールミル PM 400 (Retsch 製) で粉砕
- ② テフロンビーカーに①を 50g 量り取り、3M に調整した硝酸マグネシウム 1L を加え 300rpm 24 時間撹 拌する。
- ③ ②を桐山ロート、ろ過鐘、循環アスピレーターを用いて吸引ろ過する。
 (ろ紙上に残った土壌→サンプル No. C-2-2)
- ④ ③のろ液に水1Lとバーミキュライト10g加え、よく撹拌し2週間静置する。

- ⑤ ④を桐山ロート、ろ過鐘、循環アスピレーターを用いて吸引ろ過する。 (ろ紙上に残ったバーミキュライト→サンプル No. C-2-1)
- ⑥ ⑤のろ液→サンプル No. C-2-1
- ⑦ C-2-1、C-2-2、C-2-3の放射線量を測定する。



実験 No. C-3

土壌C 50g シュウ酸 1M 1L

実験方法

- 土壌Cを遊星ボールミルPM 400 (Retsch 製)で粉砕
- ② テフロンビーカーに①を 50g 量り取り、1M に調整したシュウ酸 1L を加え 300rpm 24 時間撹拌する。
- ③ ②を桐山ロート、ろ過鐘、循環アスピレーターを用いて吸引ろ過する。
 (ろ紙上に残った土壌→サンプル No. C-3-2)
- ④ ③のろ液にバーミキュライト 10g 加え、よく撹拌し2週間静置する。
- ⑤ ④を桐山ロート、ろ過鐘、循環アスピレーターを用いて吸引ろ過する。
 (ろ紙上に残ったバーミキュライト→サンプル No. C-3-1)
- ⑥ ⑤のろ液→サンプル No. C-3-1
- ⑦ C-3-1、C-3-2、C-3-3の放射線量を測定する。



実験 No. C-4

土壌 C 50g フッ化水素アンモニウム 3M 1L

- 土壤 C を遊星ボールミル PM 400 (Retsch 製)で粉砕
- ② テフロンビーカーに①を 50g 量り取り、3M に調整したフッ化水素アンモニウム 1L を加えドラフト内 で 300rpm 24 時間撹拌する。
- ③ ②を桐山ロート、ろ過鐘、循環アスピレーターを用いて吸引ろ過する。
 (ろ紙上に残った土壌→サンプル No. C-4-2)
- ④ ③のろ液にバーミキュライト 10g 加え、よく撹拌し2週間静置する。
- ⑤ ④を桐山ロート、ろ過鐘、循環アスピレーターを用いて吸引ろ過する。
 (ろ紙上に残ったバーミキュライト→サンプル No. C-4-1)

- ⑥ ⑤のろ液→サンプル No. C-4-1
- ⑦ C-4-1、C-4-2、C-4-3の放射線量を測定する。



実験 No. C-5

土壤C 50g 硫酸 3M 120mL

- ① 土壌 C を遊星ボールミル PM 400 (Retsch 製) で粉砕
- ② テフロンビーカーに①を 50g 量り取り、濃硫酸を 20mL 加えホットプレートで加温する。
- ③ ②水に100mL加え300rpmで撹拌する。
- ④ ③を桐山ロート、ろ過鐘、循環アスピレーターを用いて吸引ろ過する。
 (ろ紙上に残った土壌→サンプル No. C-5-2)
- 5 ④のろ液にバーミキュライト 10g 加え、よく撹拌し2週間静置する。
- ⑥ ⑤を桐山ロート、ろ過鐘、循環アスピレーターを用いて吸引ろ過する。
 (ろ紙上に残ったバーミキュライト→サンプル No. C-5-1)
- ⑦ ⑥のろ液→サンプル No. C-5-1
- ⑧ C-5-1、C-5-2、C-5-3の放射線量を測定する。



福島土壌サンプルC、Fの XRD 解析の結果





図 S-2 土壌C, Fの粉末 XRD 結果



図 S-3 土壌Fにおける各種湿式方式による放射能の変化



図 S-4 土壌Cにおける各種湿式方式による放射能の変化



図 S-5 土壌 F における各種湿式方式によるセシウムイオンの脱離率



図 S-6 土壌Cにおける各種湿式方式によるセシウムイオンの脱離率



図 S-7 土壌 F における各種湿式方式による脱離後のセシウムイオンのバーミキュライトへの吸着



図 S-8 土壌Cにおける各種湿式方式による脱離後のセシウムイオンのバーミキュライトへの吸着

公開シンポジウム シンポジウム 🌉 環境省 環境研究総合推進費補助金 H26-28年度 3K143012 汚染土壌の減容化実現に向けた粘土化学的手法の開発 研究代表: 愛媛大学大学院理工学研究科·教授 佐藤久子 2015年10月9日(金)13:30-17:00 日時 場所 愛媛大学総合情報メディアセンター1階 メディアホール プログラム 土壌中のセシウムイオンの挙動解明と除染にむけての討論 内藤俊雄 教授 (副理学部長) 挨拶 小暮敏博 准教授(東京大学大学院理学系研究科) 福島の土壌中で放射性セシウムを吸着している物質は何か 高木慎介 教授 (首都大学東京都市環境科学研究科) 粘土鉱物による特異なCs+吸着メカニズムの解明 田村堅志 主幹研究員(国立研究開発法人物質·材料研究機構) 雲母鉱物を利用したCs吸着材料の開発 松枝直人 教授 (愛媛大学農学部) 粘土、ゼオライト等付着シートによる除染 佐藤久子 教授 (愛媛大学大学院理工学研究科) 汚染土壌の減容化実現に向けた粘土化学的手法の研究 一般事前申込:10月8日(木)までに,下記アドレスへお名前とご連絡先(所属・電話番号)をお知らせください。 kogama.keiko.ns@ehime-u.ac.jp (理学部 古鎌) 参加費無料 実行委員長: 住務久子(愛媛大学大学院理工学研究科) 実行委員: 森田昌敏(NPO法人環境)現宅品質管理センター) 山岸臨疫(東外大学理学部)と学科) 金子芳郎(鹿児島大学大学院理工学研究科) 主催∶環境省 環境研究総合推進費補助金 共催:一般社団法人 環境放射能除染学会



- 2011年の福島第一原子力発電所の事故によって、東日本の広域の土壌に 放射性セシウムによる放射性汚染が発生しました。その中で特に重要視されているのが半減期30年の放射性セシウム-137(¹³⁷Cs)であり、これまで除 染作業によって大量の汚染土壌(福島県内でも2,000万m³を超える)が集 められています。そこで、中間貯蔵施設の負担軽減のためにも減容化が緊 急の課題となっています。。
- この4年の期間になされた多くの研究者による研究の結果、放射性物質の 除染の重大さと困難さがむしろいっそう明らかになってきています。汚染の 除去には、様々な箇所で多様な形態があり、それに応じた適切な対応が必 要であることが認識されるようになりました。
- 汚染土壌中でセシウムイオンは粘土鉱物に強固に固定化していてその吸着形態は十分に理解されているとは言えない状況の中で、本シンポジウムでは粘土鉱物を扱っている研究者による最新のセシウムイオンの吸着メカニズムやその除染技術に関して議論、討論をおこないたいと思います。本シンポジウムを通じて、基礎的な知見を共有し、どのようにすれば除染手法となりうるのかを議論できればと考えています。活発な討論をよろしくお願いいたします。