

【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（H26～H28 累計予算額 84,276 千円）

研究代表者 佐藤 久子（愛媛大学）

1. 研究開発目的

本研究の主目的は汚染土壌の減溶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を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、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うレベルである。この目標のために、我々は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。Part1 として汚染土壌からセシウムイオンの脱離、Part2 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。

2. 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多いこと、しかし、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、25～53 μm 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が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 <2 $\cdot\text{m}$ 以下に粉砕することで硫酸処理で 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（研究代表者による記述）

<行政が既に活用した成果>

現在まではまだ該当なし。

<行政が活用することが見込まれる成果>

(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攪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 (3000 Bq/Kg) としてバーミキュライト 2 kg 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。1 mm 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 に減溶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。このように土壌の分級と種類により減溶化が可能である。

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。浄化や減溶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碎する。
- 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よい。(減容化 1/10 程度)
- 3) 粘土鉱物への移行率 (1/16 程度)

3. 委員の指摘及び提言概要

時宜にかなった重要な課題であり、政策ニーズも高い。粘土の層状化合物にセシウムが吸着ならびに脱着する機構、バーミキュライトカラムによる汚染水浄化の機構などをある程度明確にしたことも有用である。しかし、研究結果と減容化システムの構築との結びつきがよくわからない。土壌の熱処理、分級、粉碎等を吸着処理の現場で適用できるかどうかの検討が十分でなく、申請当初の実用的期待を満足する結果を得たとは言えない。

4. 評点

総合評点：B