

## バックエンド部会セッション

福島第一原発事故による環境汚染の回復に伴う汚染廃棄物の管理と  
除去土壌の減容・再利用の取り組みChallenges for management of radioactively contaminated wastes and volume reduction and  
reuse/recycling of removed soil derived from the activities for environmental remediation  
after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station accident

## (2) 再生利用を目指した粘土鉱物へのCs吸脱着機構解明

(2) Elucidation of Cs sorption-desorption behavior toward clay minerals  
for the recycling useful materials from contaminated soil\*矢板 毅<sup>1</sup><sup>1</sup>国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

## 1. はじめに

放射性セシウムによる環境汚染からの回復に向けては、環境物質を相手にするという極めて複雑な技術の適用が不可欠であり、現象把握から新しい処理法開発に至るまで、先端的科学技術の果たす役割は大きいと考えている。福島環境回復においては、原発事故により放出されたセシウムが如何に土壌に取り込まれ、安定化するかを理解し、さらには最適な方法により効率的に引き剥がし、処分あるいは再生利用させることは、経済性、環境負荷低減の観点から極めて重要である。このような背景の基、我々は、原子力機構および物材機構、農研機構、量研機構、電中研、産総研、北海道大学、東京大学他の参加によるプロジェクトチームを結成し、基礎的メカニズム解明から実機技術への応用可能な要素技術開発に取り組んでいる。本講演では、粘土鉱物へのセシウム吸脱着メカニズム解明における最新の結果とこれらを基礎とした処理・処分技術開発にかかる要素技術の開発状況について述べる。

## 2. 風化黒雲母

セシウムは、大気中核実験やこれまでの海外の原子力施設での経験を踏まえ、地表付近に多く存在する粘土鉱物など層状化合物に収着され、環境移行においても粒子状で移動するケースが多いと考えられている。従って、粘土など層状化合物への収着特性について検討することが合理的であると考えられる。我々は、研究対象とする鉱物としてバーミキュライトを取り上げた。バーミキュライトは、セシウムを取り込んで安定化すると考えられている粘土層間における平均的表面電荷密度が比較的高いにもかかわらず、層に多く水を含むいわゆる膨潤層を有する化合物である。つまりバーミキュライトに対する研究では、セシウムが膨潤層に取り込まれ、収着後の層間における安定化についての基礎的な知見がもたらされると考えられたことによる。福島産のバーミキュライトを標準試料とし、プロジェクト内で検討を行ったところ、バーミキュライトというより風化（バーミキュライト化）途中の雲母系鉱物（以後風化黒雲母とする）が

\*Tsuyoshi YAITA<sup>1</sup><sup>1</sup>Japan Atomic Energy Agency

実環境ではその吸着挙動において重要な役割を果たしていることが明らかとなった。この風化黒雲母がセシウムを取り込む場合、極めて高選択的かつ見かけ上不可逆的に吸着することなども合わせて分かった。その中で、実際の汚染土壌試料に対し、イメージングプレート(IP)と電顕を使った詳細な分析においても、風化黒雲母がセシウム吸着には重要な役割を果たしていることが明らかとなった。<sup>[1],[2]</sup>

### 3. 吸着メカニズム

#### 3-1. セシウムの凝集特性と化学結合

セシウムはアルカリ金属イオンであり、馴染みの深いナトリウム、カリウムなどとの同族であり、これら元素との化学挙動の類似性が予想される。しかしながら、セシウムの原子あるいはイオン半径が大きい重元素としての性質により、これらの元素群とは一部異なった挙動を示すことなどが分かりつつある。特にアルカリ金属は、物質との相互作用においてイオン結合性の相互作用を示すことが知られているが、セシウムは、粘土鉱物の酸素と共有結合的な成分を含む相互作用をする事が、量子科学計算、放射光実験により明らかになりつつある。<sup>[4],[5]</sup>特に化学圧力などを受けやすい環境(セシウムイオンが孤立して存在する場合など)に置かれた場合、共有結合的な強い結合を作る傾向が強く、見かけ上不可逆な状態を示す。また、大きいアルカリ金属イオンのもう一つの特徴として、水和が弱く、水-水間の水素結合などを切りやすい傾向があること、イオン間の反発が弱いことなどの性質が合算して、粘土の膨潤層などではセシウムが集まりやすい、あるいは一度膨潤層にセシウムが入ると、セシウムが連続的に入りやすいというシミュレーションおよび実験結果が得られている。<sup>[3],[5],[6]</sup>この一連の性質は、放射性セシウムが比較的一か所に濃集しやすい傾向があることを示しており、セシウムの環境挙動を説明する上で重要な結果であると考えている。

#### 3-2 キャリアフリーの放射性セシウムとマクロセシウムの挙動の違い

環境中に放出されたセシウムは、同位体交換平衡に達するまではキャリアフリーであることが予想され、このような条件にあつては、放射能測定以外での元素分析法での検出は難しい。このような濃度領域のセシウムは、その具体的な化学挙動を直接的に把握するのは不可能である。しかしながら、ナノテクノロジーの発展などによって明らかになりつつあるように、トレース量の物質挙動や物性は、我々が理解してきたケミストリーとは異なることがあり、今回の事故に伴う放射性セシウムの挙動理解には、このキャリアフリーのセシウムの理解が不可欠である。そこで我々は、前述したように IP と電顕を組み合わせ、放射性セシウムの存在する場所の情報を得ること、放射光等を用いる電子状態、構造解析においては、比較的高い濃度から薄い濃度へ外装する形でその極微量セシウムの挙動理解すすめるという方法によりこの問題に取り組んだ。その結果、濃度が低くなると風化黒雲母のような物質に濃集し、強く結合すること、3-1において述べたような共有結合を強めるような環境に放射性セシウムが存在するであろう事も明らかになった。量子科学シミュレーションによっても、風化黒雲母の特異吸着点の詳細な相互作用の姿などが明らかになりつつある。このトレース量のサイエンスは、今後新しい発見もあると考えられ、分析技術の発展と共にさらに興味深い知見が得られることが期待される。

### 4. 減容化と再利用にむけて

#### 4-1 物理処理、化学処理によるセシウム脱離

これまでの知見を踏まえ、粘土から如何にセシウムを取り出すかを検討している。既に、企業の研究所によって実機に向けた様々な検討が成されているが、我々のスタンスとしては、既存のシステムに親和的にプロセスを付加させること、あるいは中身の一部を可能な範囲で置き換えることでコスト削減や環境負荷

低減にむけ、最大限の効果を発揮するような要素技術の開発を目指している。まず前処理法として使えそうな物理処理であるが、湿・乾式分級、磁気分離および粉碎技術などがある。粉碎技術に関しては、XRDを併用した方法による状態分析により、粘土の構造を十分に破壊することで、これまでリジッドに固定されたセシウムを取り出せる可能性があることなどが見いだしている。一方化学処理法は、事故直後、真っ先に試された方法ではあるが、粘土層間、さらにその中でも特異吸着点のような場所に吸着したセシウムについては、予想以上に結合が強いことや、効率的に処理溶液が届かないことなどもあり、十分な効果が上がらなかった。そこで、我々は水を構造化させる溶液の利用で層間を再膨潤させる方法を見だし、これにより処理が進むことなども明らかとしてきた。この層間を開く方法は、除染においても有効ではあるが、発想を変え、ジオマテリアルである粘土を吸着剤として利用することに道を開く技術であるとも考えられる。

#### 4-2 熱処理と再利用に向けた検討

熱処理に関しては、既に多くの先行研究事例がある。我々は、この処理方法のコスト削減と処理後の残渣の再利用法の検討が不可欠であると考え、低温溶融と塩析を利用した方法を検討している。<sup>[7],[8]</sup>塩析は、基本的に物質の結晶化における副反応である。結果として、廃棄物土壌を材料とし、再利用可能な材料を設計、合成することに主眼に研究を進めることは、同時に除染法の開発にもつながる事が分かり、物質材料科学的な視点による除染法の開発なども今後重要になってくると考えている。

#### 5. 終わりに

この一連の研究は、環境科学、物質材料科学、物理、化学、分析科学、土木工学、農学、土壌学、鉱物学、量子科学シミュレーションなど様々な分野の研究者による分野横断による研究開発が不可欠である。この福島環境回復に関する問題に取り組む中で合理的な処理方法の開発を行う事は、次世代の循環型社会の実現に向けた基礎を与える可能性もあり、今後の技術開発に期待したい。

#### 参考文献

- [1] Mukai, H., T. Hatta, H. Kitazawa, H. Yamada, T. Yaita, and T. Kogure, "Speciation of radioactive soil particles in the Fukushima contaminated area by IP autoradiography and microanalyses", *Environ. Sci. Technol.*, 48, 13053-13059 (2014).
- [2] Mukai, H., A. Hirose, S. Motai, R. Kikuchi, K. Tanoi, T. M. Nakanishi, T. Yaita and T. Kogure (2016), Cesium adsorption/desorption behavior of clay minerals considering actual contamination conditions in Fukushima, *Sci. Rep.*, 6, 21543 (2015).
- [3] Motokawa, R., Endo, H., Yokoyama, S., Nishitsuji, S., Kobayashi T., Suzuki, S., Yaita, T., "Collective Structural Changes in Vermiculite Clay Suspensions Induced by Cesium Ions", *Sci. Rep.*, 4, Article number: 6585 (2014).
- [4] Yaita, T., Kobayashi, Y., Ikeda, T., Matsumura, D., Machida, M., Okumura, M. Nakamura, H., "Cs adsorption mechanism on clay minerals based on material sciences using synchrotron radiation and first principle calculation", 27, 315-323 (2014).
- [5] Ikeda, T., Yaita, T., Suzuki, S., "Characterization of Adsorbed Alkali Metal Ions in 2:1 Type Clay Minerals from First-Principles Metadynamics", *J. Phys. Chem. A*, 119, 8369-8375 (2015).
- [6] Ikeda, T., "First-principles-based simulation of interlayer water and alkali metal ions in weathered biotite", 145, 124703 (2016).
- [7] Honda, M, Shimoyama, I, Okamoto, Y., Baba, Y, Suzuki, S, Yaita, Y., "X-ray Absorption Fine Structure at the Cesium L<sub>3</sub> Absorption Edge for Cesium Sorbed in Clay Minerals", *J. Phys. Chem. C*, 120, 5534-5538 (2016)
- [8] Honda, M, Shimoyama, I, Okamoto, Y., Baba, Y, Suzuki, S, Yaita, Y., "Mechanism of Cs removal from Fukushima weathered biotite by heat treatment with NaCl-CaCl<sub>2</sub> mixed salt", *ACS Omega*, accepted (2017).