

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04222

研究課題名(和文)放射性セシウムを固定している土壌粒子の全容解明と合理的な汚染土壌の減容化法の提案

研究課題名(英文) Understanding of host minerals for radioactive cesium fixation and proposal for reasonable volume reduction of the contaminated soils

研究代表者

佐藤 努 (Sato, Tsutomu)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：10313636

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,200,000円

研究成果の概要(和文)：産地の異なる汚染土壌の約4万粒子を詳細に調べたところ、放射性セシウムを濃集している粒子の割合はわずか0.3%であった。また、これら濃集粒子は、風化雲母の凝集体、有機物と風化雲母の複合体、風化雲母片であり、様々な構成鉱物の中で風化風雲母片が最もセシウムを濃集できることは、吸着実験結果とも整合的であった。観察した土壌からはガラス球状物質は見出されなかったため、セシウムの主たるホストは風化雲母と結論された。この風化黒雲母は磁気分離可能なことから、ボールミルや超音波等により風化黒雲母片を解砕し、磁選によって効率的に回収することで、合理的な減容化が可能となることが判明した。

研究成果の概要(英文)：Detail observations for the contaminated soils particles collected from different areas in Fukushima prefecture, percentage of the contaminated particles was limited to be only 0.3%. The contaminated particles were categorized to agglomerated weathered biotite, complex of organic matter and weathered biotite and weathered biotite. From the observation, the weathered biotite would be dominant host of radioactive cesium in Fukushima prefecture and supported by adsorption experiments. From our observation, spherical glass particles (so called "Cs ball") were not detected. Therefore, we can conclude that the host of radioactive cesium is the weathered biotite in Fukushima prefecture. Our laboratory experiments showed that the weathered biotite can be collected by magnet. After ball milling crushing and ultra sonic dispersion for agglomerated weathered biotite and complex of organic matter and weathered biotite, the contaminated particles would be efficiently collected by magnetic cobbing machine.

研究分野：環境鉱物学

キーワード：セシウム 汚染土壌 団粒 風化黒雲母 磁選

1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所の事故によって、大量の放射性セシウムが外部に放出され周辺に甚大な影響を与えるに至った。現在は、居住・活動する場の周辺を中心に、放射性セシウムで汚染されて線量の高い土壌や草木等を回収してフレコンパックに収納し、各市町村内で設置されている仮置き場に保管されている。特に被害の大きかった福島県では、いたる所で黒あるいは青色のフレコンパックが高く積み重ねられている仮置き場の風景を目の当たりにし、誰も事故の影響の大きさを改めて実感する。これらの大量のフレコンパックは、最終処分するまで安全に管理・保管するための中間貯蔵施設に移動されることになっている。これほど大量のフレコンパックを移動するだけでも想像を絶するが、中間貯蔵施設の容量が限られているため、フレコンパックに入れられている廃棄物の容量を減らす(減容化する)ことが強く求められている。また、最終処分場に至っては、どこに、どれくらいの規模で設置されるかさえも決まっていないので、その設置は約30年後とはいえ、大きな最終処分場を建設できない等の様々な状況に対応するために、減容化の技術開発への歩みを緩めるわけにはいかない。焼却が可能な草木等を中心とした可燃性廃棄物の減容化はすでに現実のものとなり、飯館村などでは迅速な福島復興のために、村外で発生した廃棄物も受け入れて処理する焼却施設の設置が進められている。しかし、廃棄物の容量のほとんどを占める除去土壌の減容化に対しては、焼却をはじめとして分級や化学抽出等も勢力的に検討されているが、処理で発生する生成物の資材化も含めて現実的な解決策が見つかっていない。

放射性セシウムの環境中での挙動については、福島事故前から、広島・長崎での原爆や1960年代前後に頻りに実施された核実験によるフォールアウトに関する研究が発端となり、チェルノブイリ原発事故、米国ハンフォードサイトからの漏えい事故等を通して数多くの研究者によって調査され、その研究成果は学术论文や報告書等で報告されてきた。福島事故後は環境放射能や土壌、鉱物などの研究者による環境動態研究のみならず、放射光を用いた最先端の分光学的研究や分子動力学法などによるセシウムと粘土鉱物の研究など、本邦における本研究の裾野がかなり広がってきていることを実感している。福島の実汚染土壌中の放射性セシウムの動態研究の成果によると、放射性セシウムは水に容易に溶出しやすい溶存態、他の陽イオンと交換することで水に溶出するイオン交換態、そして土壌粒子等に不可逆で吸着・固定された懸濁態として存在していること、全セシウムの90%程度が懸濁態として存在しており、水に溶出する放射性セシウムは極わずかであること、放射性セシウムは細粒の粘土鉱物等に固定化され、放射性セシ

ウムが動く場合はその細粒な粒子と共に移動すること等が明らかとなっている。また、粘土鉱物の中でも風化雲母やパーミキュライトが放射性セシウムを固定化する鉱物として知られており、それらの標準試料を利用した吸着実験や化学抽出実験等も数多く実施されている。本研究の研究代表者である佐藤と研究分担者の小暮は、科学研究費や物質材料研究機構からの委託研究により、イメージングプレート(以下IPと省略)を改良して福島の実汚染土壌から放射性セシウムが濃集している粒子を取り出すことに成功している。さらに集束イオンビームなどで粒子の切片や断面を切り出し、各種の電子顕微鏡観察によって粒子に含まれる物質の同定と存在状態を明らかにしてきた。それによると、放射性セシウムは細粒な粘土鉱物粒子に広く分布するのではなく、極わずかな粒子に偏って濃集していることが明らかとなった。ただし、我々による観察は、限られた地域の森林土壌から抽出した粒子に対して実施したものであり、福島県の汚染地域に分布する様々な土壌を対象にしたものではないし、放射性セシウムの化学抽出性の異なる土壌(土壌の中には放射性セシウムが全く化学抽出できない土壌もあれば、20%くらいアンモニウムイオンで抽出可能な土壌もある)を対象にしたものでもない。したがって、福島における放射性セシウムを濃集している粒子の一つの側面を把握したのみで、その全容がどのようなものであるかを理解するには至っていない。また、放射性セシウムを濃集する土壌粒子の性状がどのようなもので、それらをどのように合理的に他の土壌粒子から分離するのかに関する知見も十分ではない。

2. 研究の目的

東京電力・福島第一原子力発電所で発生した事故により放出された大量の放射性セシウムは、数多くの研究者により、溶存態やイオン交換態から懸濁態(不可逆吸着態)へと変化し、土壌中の特定の粒子に強固に固定した状態で存在していることが明らかにされている。本研究では、福島の実汚染土壌中の放射性セシウムを固定している土壌粒子の全容を解明し、そのデータに基づいて中間貯蔵や最終処分時に必要となる合理的な汚染土壌の減溶化法を提案することを目的として、以下のことを実施する。セシウムの溶出挙動や産地の異なる土壌から放射性セシウムを濃集している粒子を数多くピックアップし、その濃集に寄与している鉱物種とその存在状態の全容を明らかにする、汚染土壌からそれらの粒子を効率よく分離する方法について、選鉱(鉱物処理)の分野で培われた技術を参考に検討し、合理的・現実的な減容化法を提案する。

3. 研究の方法

本研究は、以下の3つのパートに分かれる。

- (1) 放射性 Cs 濃集粒子の特定
 - (2) 実汚染レベルでの粘土鉱物への放射性セシウムの吸着実験
 - (3) 合理的な減容化方法の提案
- 以下にそれぞれの研究の方法を述べる。

(1) 放射性 Cs 濃集粒子の特定

本研究では、最も広範囲に汚染が広がっている福島県において、利用用途や構成鉱物の異なる様々な土壌（森林土、畑や水田、牧草地などの農業用土壌）を採取して実験に供した。試料は、Mukai et al. (2014)の手法に従い、IPを用いたオートラジオグラフィにより放射性 Cs を収着している土壌粒子の識別を行った。顕微鏡下で放射性 Cs 濃集粒子を特定するために、レーザーマーカーにより方眼を形成した特殊な IP を用いた。特定した粒子はマイクロマニピュレータと真空吸引ツールを用いて試料台に移し替えた。その後、走査型電子顕微鏡(SEM)や飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)を用いて、採取した放射性 Cs 濃集粒子の表面観察と元素組成分析を行った。また特徴的な粒子は、集束イオンビームを用いて薄片を作成し、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて粒子の内部構造観察を行った。

(2) 実汚染レベルでの粘土鉱物への放射性セシウムの吸着実験

基板の上に両面テープを貼り、その上にマイクロマニピュレータを用いて目視でほぼサイズの揃った 50 μm 程度の鉱物粒子（微細な鉱物の場合はプレスで圧密した後で粉碎したものをを用いた）を IP で分離できる程度に離して一定間隔で配置した。ここで実験の信頼性を高めるために、基板上に 4, 5 個の同じ種類の鉱物粒子を並べた。また数種類の鉱物粒子をひとつの基板上に並べることも試みた。これは実際の福島においては土壌中にさまざまな種類の鉱物粒子が含まれ、そこに雨滴が落ちることで生じたセシウムの吸着では各鉱物間での吸着速度の違いといったカイネティックな要因も含まれることを考慮したためである。この基板上に適当な濃度の ¹³⁷Cs の溶液 (0.1 ~ 10 ppt) を 50 μL (含まれる放射能は 0.2 ~ 2 Bq) 滴下し、一定時間後に溶液を洗い流し、IP で各粒子からの放射線量を測定した。

(3) 合理的な減容化方法の提案

福島県内で採取した 2 種類の非汚染土壌（山津見、わらび平）のキャラクタリゼーションおよび粒子の構造解析を蛍光 X 線分析 (XRF), X 線回折分析 (XRD), SEM により行った。その後、粗粒子に付着している粘土微粒子の剥離、微粒子が凝集した団粒の解砕を目的として、超音波処理、ポールミル剥離処理を検討した。磁力選別でのセシウムを吸着する能力の高いとされる風化黒雲母の濃縮除去を検討した。また実汚染土壌にも磁力選別

を適用し、選別前後の放射性 Cs 濃集粒子数の変化を IP により確認した。

4. 研究成果

(1) 放射性 Cs 濃集粒子の特定

利用用途や鉱物組成の異なる土壌で放射性 Cs を濃集している粒子を集めて分類を行った。その結果、約 4 万粒子の中で放射性セシウムを濃集している粒子は 105 粒子で、わずか 0.3%であることが明らかとなった。なお、調べた土壌からはガラス質の球状物質は発見されなかった。放射性 Cs 濃集粒子は 3 種類に分類可能(図 1)で、粘土鉱物の団粒、粘土鉱物と有機物の複合体、風化黒雲母であり、全体の 66%が風化黒雲母であった。粘土鉱物の団粒では、SEM 観察により複数の粘土鉱物が凝集したような産状が観察できる。粘土鉱物と有機物の複合体では、EDS スペクトルに有機物由来の炭素のピークと、微量の鉱物と思われる Si と Al のピークが認められるものが多い。この粒子には、透過型電子顕微鏡観察より粒子内部に風化黒雲母などの粘土鉱物が存在していることが確認できた。これは、SEM 像より層状珩酸塩鉱物の特徴である平板上の構造が観察でき、EDS による化学分析から Fe を含む風化した黒雲母であると考えられる。これらの結果は、Mukai et al. (2014)で示されている結果と一致し、福島県内のより広範囲の土壌に同様の土壌粒子の分類が適用できることが判明した。また、TOF-SIMS による観察結果から、実汚染土壌中の低濃度 Cs は風化黒雲母の粒子内部まで侵入している可能性が示唆された(図 2)。これは、Cs は風化黒雲母端面に発達する Frayed edge site に固定化されているというこれまでの定説を覆す結果であり、汚染土壌の減容化を考える際に非常に重要な意味を持つ。

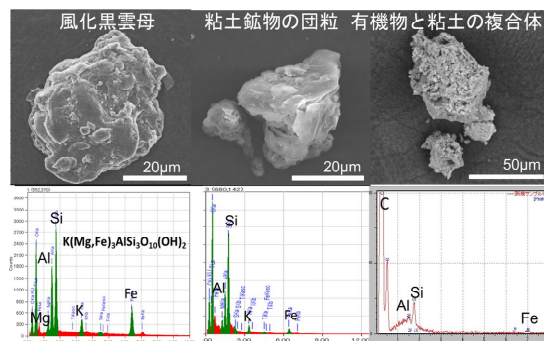


図 1 土壌から抽出した放射性 Cs 濃集粒子 (左から風化黒雲母、粘土鉱物の団粒、粘土鉱物と有機物の複合体)

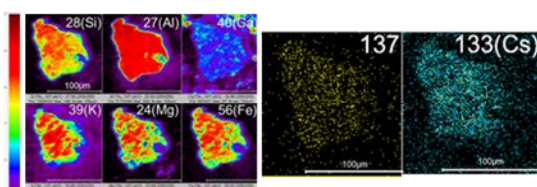


図 2 TOF-SIMS による同位体マッピング

(2) 実汚染レベルでの粘土鉱物への放射性セシウムの吸着実験

様々な粘土鉱物に実汚染レベルの ^{137}Cs の溶液を滴下して IP で観察した結果を図 3 に示す。風化黒雲母は他の鉱物に比べて、圧倒的に ^{137}Cs を吸着していることが一目瞭然でわかる。IP の感光度から風化黒雲母と他の鉱物では 2 桁近い差がある。一方ここではスメクタイトとして montmorillonite を用いたが、これにはほとんどセシウムは吸着しなかった。これに対して鉄を含むスメクタイト（アメリカ粘土学会標準試料 SWa-1）には ^{137}Cs の吸着が montmorillonite に比べ 10 倍近く吸着したが、風化黒雲母に比べて数%程度の吸着量にしか過ぎなかった。

またこれらの吸着試料を用いてセシウムの脱着特性も調べた。その結果、風化黒雲母はどのような電解質溶液を用いても実汚染レベルで吸着したセシウムを脱離することはほとんどできなかった。一方スメクタイトの方は、0.1 N の塩酸によって吸着したセシウ

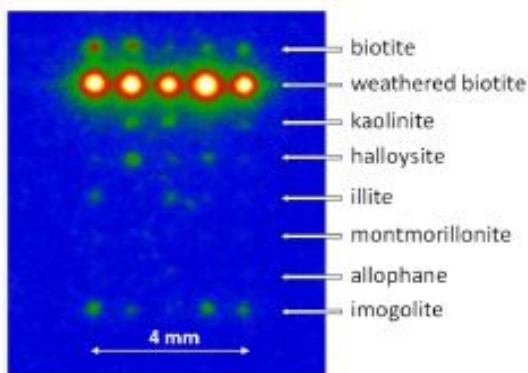


図 3 様々な粘土鉱物に実汚染レベルの ^{137}Cs の溶液を滴下して IP で観察した結果

ムはほとんど溶脱した。このように風化黒雲母へ固定されたセシウムが容易に溶出しないことは実際の福島放射性微粒子を使っても確認している。

図 3 の結果は、放射性セシウムを含んだ雨滴が土壌に落下した場合、そこに風化黒雲母があれば、セシウムのほとんどは風化黒雲母だけに固定されてしまうことを意味している。福島の浜通り地方は阿武隈花崗岩を起源とする厚いマサ土に覆われており、風化黒雲母は普遍的に存在する。よってこの地方の放射性セシウムの動態を考えると、まずは風化黒雲母に固定されていることを前提にして議論を始めると間違いないと考えられる。

(2) 合理的な減容化方法の提案

非汚染土壌のキャラクタリゼーションより山津見の粗粒群は、核岩に微粒子が付着している核岩タイプの構造であること、わらび平の粗粒群は微粒子が凝集した団粒構造であることが推察された。ボールミル剥離処理は核岩タイプの土壌に有効であり、超音波処理は核岩タイプと団粒タイプの両方に有効であることが分かった。また微粒の風化黒雲

母は磁着力が弱く、磁選で回収しにくいのため、磁選前の前処理工程で除去する必要がある。サイズ分級後の粗粒の風化黒雲母は磁力選別で濃縮除去が可能であることが分かった。以上の知見から、最終処理フロー（図 4）として超音波剥離処理とサイズ分級・磁選を組み合わせた処理を提案する。まずサイズ分級後に微粒子を除去した後、超音波剥離処理により篩上に含まれる付着微粒子、団粒を剥離・解砕する。再度ふるい分けにより微粒子を除去した後、篩上に残る粗大な風化黒雲母を磁選で回収する。これらの処理によりセシウム含有能のある粒子が除去できると考えられる。

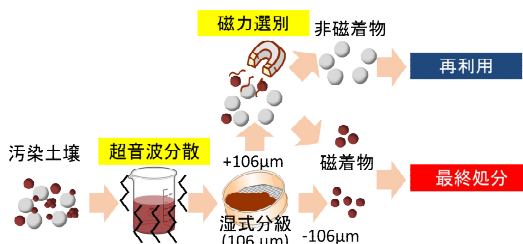


図 4 本研究の成果から提案する超音波剥離処理とサイズ分級・磁選を組み合わせた処理法

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計 41 件)

万福 裕造, 八田 珠郎, 矢板 毅, 佐藤 努 (2017) 土壌の溶融生成物の鉱物学的および化学的特性、粘土科学、査読有、**56**, 28-40, DOI: 10.11362/jcssjnendokagaku.56.2-3_28.

Honda, M., I. Shimoyama, T. Kogure, Y. Baba, S. Suzuki., and T. Yaita (2017), Proposed Cesium-free Mineralization Method for Soil Decontamination: Demonstration of Cesium Removal from Weathered Biotite, ACS Omega, 査読有、**2**, 8678-8681, DOI:10.1021/acsomega.7b01304.

Kogure, T., N. Yamaguchi, H. Segawa, H. Mukai, S. Motai, K. Hasegawa, M. Mitome, T. Hara, and T. Yaita (2016), Constituent elements and their distribution in the radioactive Cs-bearing silicate glass microparticles released from Fukushima Nuclear Plant, Microscopy, 査読有、**65**, 451-459, DOI:10.1093/jmicro/dfw030.

Motai, S., H. Mukai, T. Watanuki, K. Ohwada, T. Fukuda, A. Machida, C. Kuramata, R. Kikuchi, T. Yaita, and T. Kogure (2016), Mineralogical characterization of radioactive particles from Fukushima soil using μ -XRD with synchrotron radiation, J. Miner. Petrol. Sci., 査読有、**111**,

305-312, 2016, DOI: 10.2465/jmps.150722.
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., 査読有、6, 21543, DOI: 10.1038/srep21543.
Yamaguchi, N., M. Mitome, K. Akiyama-Hasegawa, M. Asano., K. Adachi and T. Kogure (2016), Internal structure of cesium-bearing radioactive microparticles released from Fukushima nuclear power plant, Sci. Rep., 査読有、6, 20548, DOI: 10.1038/srep20548.
Mukai, H., S. Motai., T. Yaita, and T. Kogure (2016), Identification of the actual cesium-adsorbing materials in the contaminated Fukushima soil, Appl. Clay Sci., 査読有、121-122, 188-193, DOI:10.1016/j.clay.2015.12.030.
小暮敏博 (2015) 放射性 Cs を吸着している粘土鉱物はどのようなものか IP オートラジオグラフィと電子顕微鏡による探索, 粘土科学, 査読有、54, 22-27. DOI: 10.11362/jcssjnendokagaku.54.1_22
小暮敏博 (2015) 福島で放射性セシウムを吸着・固定している鉱物は何か, 地球化学, 査読有、49, 195-201, DOI:10.14934/chikyukagaku.49.195.
Fujii, E., K. Tamura, T. Hatta, H. Yamada, T. Yaita, and T. Kogure, (2015), Cesium sorption to paddy soil in Fukushima, Clay Sci., 査読有、19, 17-22.

〔学会発表〕(計 62 件)

Sato, T., Mineral sciences and Fukushima incident, AOGS2017 (Singapore, August, 10, 2017). (Distinguished Lecture)
小暮敏博, 下山巖, 本田充紀, 馬場祐治, 岡本芳浩, 矢板毅, セシウムフリー鉱化法による汚染土壌からの放射能除去, 日本地球化学会第 64 回年会 (東京工業大学, 東京都目黒区, 2017.9.13). (口頭)
向井広樹, 田村堅志, 菊池亮佑, 高橋嘉夫, 矢板毅, 小暮敏博, 風化黒雲母に吸着された極低濃度のセシウムの脱離について, 第 61 回粘土科学討論会 (富山大学, 富山県富山市, 2017.9.25). (口頭)
伊藤歩夢, 齋聡子, 向井広樹, 湊川和貴, 高桑駿, 小暮敏博, 笠間丈史, 佐藤努, 大竹翼, 伊藤真由美, 福島県に

産する様々な土壌における放射性セシウム濃集粒子の特徴と減容化に向けた高度選別処理, 第 61 回粘土科学討論会 (富山大学, 富山県富山市, 2017.9.25). (口頭)

下山巖, 本田充紀, 小暮敏博, 馬場祐治, 矢板毅, 岡本芳浩, セシウムフリー鉱化法を用いた実土壌除染における塩化物の添加効果, 第 61 回粘土科学討論会 (富山大学, 富山県富山市, 2017.9.25). (口頭)

Kikuchi, R., H. Mukai, K. Ichimura, Y. Takahashi, Y. Sakai, and T. Kogure, Mineralogy and chemistry of biotite in the weathering profile of granitic rocks in the eastern part of Fukushima Prefecture, Japan, 16th International Clay Conference (Granada, Spain, July 20, 2017). (Oral P.)

小暮敏博, 長谷川琴音, 三留正則, 原徹, 山口紀子, 福島原発事故と電顕: 原子炉由来放射性微粒子の構造と組成, 日本顕微鏡学会第 73 回学術講演会 (札幌コンベンションセンター, 北海道札幌市, 2017.5.30). (口頭)

向井広樹, 田村堅志, 矢板毅, 小暮敏博, 風化黒雲母と他鉱物のセシウム吸脱着特性の比較, 日本鉱物科学会 2016 年年会 (金沢大学, 石川県金沢市, 2016.9.25). (口頭)

Mukai, H., S. Motai, K. Tamura, T. Yaita, and T. Kogure, Cs adsorption/desorption behavior of weathered biotite at actual concentration level in Fukushima, Goldschmidt 2016 (Pacifico Yokohama, 神奈川県横浜市, 2016.6.27). (Oral P.)

伊藤真由美, 湊川和貴, T. Carlito, 広吉直樹, セシウム汚染土壌粗粒分の高度処理-バーミキュライトの磁選による除去, 第 22 回 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 (京都大学, 京都, 2016.6.24). (口頭)

〔その他〕

ホームページ等

<http://eg-hokudai.com/fukushima/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 努 (SATO, Tsutomu)

北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 10313636

(2) 研究分担者

小暮 敏博 (KOGURE, Toshihiro)

東京大学・理学研究科・准教授
研究者番号: 50282728

(3) 広吉 直樹 (HIROYOSHI, Naoki)

北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 50250486