

むらかみ まさや  
氏 名 村 上 将 也  
研究科、専攻の名称 東北大学大学院工学研究科（博士課程）土木工学専攻  
学 位 論 文 題 目 浄水発生土に含まれる粘土鉱物へのセシウムの吸脱着特性  
および分級法によるセシウム処理の合理化  
論 文 審 査 委 員 主査 東北大学教授 西村 修 東北大学教授 原田 秀樹  
東北大学教授 李 玉友

## 論文内容要約

2011 年 3 月 11 日に東日本大震災が発生し、その影響を受けて福島第一原子力発電所事故が発生したことにより、環境中へ放射性物質が多量に拡散した。様々な放射性物質の中でも、特に半減期が 30.1 年と長い放射性セシウムによる放射能汚染の問題は深刻であり、各地で除染が行なわれている。

セシウムは粘土鉱物に吸着しやすい性質から、浄水場で発生する浄水発生土にもいままお多量に含まれている。国は放射性物質汚染対策特措法を定め、放射性物質量が 8,000Bq/kg を越えるものを指定廃棄物と位置づけ、必要に応じて減容化等の中間処理を行い、処分場に埋め立てることとしている。しかし、処分体制が整うまで浄水場内で保管することになっており、東日本大震災から 3 年を経て、浄水場には多量の指定廃棄物が保管されている。また、放射性物質で汚染した浄水発生土の減容化技術の開発も求められている。

浄水発生土は様々な物質の集合体である。その中でも特に粘土鉱物はセシウムと親和性が高いことが知られており、除染が難しいことは過去の知見などから予想された。そこで本研究は、浄水発生土を構成する土壌の性質をまとめ、土壌構成成分に対するセシウムの吸着・脱着に関連する既往研究を整理し、それらをふまえて粘土鉱物および浄水発生土に対するセシウムの吸脱着特性を実験的に検討し、それらの知見を基に浄水発生土からのセシウム除染のための技術開発を行ったもので、全編 7 章よりなる。

第 1 章「序論」においては、研究の背景および目的をまとめた。福島第一原子力発電所事故から発生した放射性物質により土壌、森林、水環境等の放射能汚染が問題となっており、放射性物質の中でも安定体となるために最も長い半減期を有する放射性セシウムの問題は深刻である。特に、浄水過程で発生する浄水発生土にはいままお放射性セシウムが含まれ、また指定廃棄物である浄水発生土は浄水場内での保管を余儀なくされており、早急な処分体制の確立とともに適切な減容化技術の開発が必要である。このような研究背景をふまえて、本研究では浄水発生土のセシウム吸脱着特性の解明と、その知見を基盤にした除染技術開発を目的としたことを述べた。

第 2 章「既往研究の整理」は、土壌を構成する一次鉱物や粘土鉱物、有機物の理化学特性をまとめるとともに、東北地方における粘土鉱物組成、浄水発生土に含まれる粘土鉱物組成などに関する既往研究を整理した。また、粘土鉱物の中でもセシウムと親和性が高い 2:1 粘土鉱物に分類されるベントナイトおよびイライトが持つ特有の吸着特性を整理した。さらに、環境省が実施している 3 年に渡る除染事業の結果、および最近の関連研究発表会等より得られた除染技

術に関する研究開発動向の整理も併せて行い、それらをふまえて研究課題をまとめた。

第3章「モデル浄水発生土の理化学特性と粘土鉱物に対する吸着および脱着特性」では、まず宮城県内浄水発生土の粒径分布を調べ、主に10 $\mu$ m以下の粒子で構成されることを明らかにした。これをふまえ、河川底質をサンプリングし、10 $\mu$ m以下に分級した画分をモデル浄水発生土とした。その化学組成、強熱減量、CEC、ゼータ電位等を解析し、浄水発生土の基本的理化学特性としてまとめた。また、既往研究の整理から東北地方の浄水発生土に含まれると予想された一次鉱物、粘土鉱物（カオリナイト、ベントナイト、イライト）、有機物に対する吸着実験を行い、それらのセシウム吸着メカニズムを解析するとともに、硝酸添加、カリウム添加、およびそれらを併用した脱着実験によりセシウム脱着特性を明らかにした。さらに、2:1粘土鉱物においては吸着のエイジング効果も評価した。

これらの粒子に対してセシウムは主に2つのメカニズムによって吸着している。1つ目は物理吸着、すなわちプロトン化によって発現した粘土鉱物表面の負電荷に吸着する反応である。これは表面への静電的な吸着であり、このため硝酸添加によるプロトン供給で容易に脱着が可能であった。2つ目は化学吸着であり、2:1粘土鉱物のみに存在する層間、あるいはフレイド・エッジに化学的に吸着する反応である。層間サイトあるいはフレイド・エッジ・サイトにおいては、吸着している陽イオンとセシウムの交換が起こる。層間サイトは2:1粘土鉱物であるベントナイトおよびイライトに、フレイド・エッジ・サイトはイライトのみに存在する。これらの吸着メカニズムが働く2:1粘土鉱物は、1:1粘土鉱物であるカオリナイトに吸着したセシウムがほぼ完全に脱着した条件において、90%を下回る脱着率にとどまった。

また、イライトにおいてはセシウムの吸着時間が長くなると、硝酸・カリウム添加によっても脱着効率が低下する傾向が認められ、セシウムがフレイド・エッジ・サイトに到達し、固定されるまでには時間を要すること、すなわちエイジング効果が実験的に確認された。

以上の結果は、浄水発生土に含まれる2:1粘土鉱物が多くなるほど脱着が困難になることを意味し、セシウム処理においては、2:1粘土鉱物の強固なセシウム吸着をふまえた合理的方法を検討する必要性が明らかになった。

第4章「モデル浄水発生土に対する吸着および脱着特性」では、モデル浄水発生土を作成し、これを用いて様々な粒子の集合体に対するセシウム吸脱着特性を評価した。

その結果、1N硝酸添加による脱着は難しく、77%程度の脱着率にとどまった。また、硝酸に加えてカリウムを添加しても、82%の脱着率にとどまった。これは3章で明らかにしたように2:1粘土鉱物の脱着の特徴を示しており、モデル浄水発生土の2:1粘土鉱物の含有量が、セシウムの脱着率を支配する因子であると考えられた。

第5章「2:1粘土鉱物と1:1粘土鉱物の存在割合の推定法」は、前章までに明らかになったように浄水発生土に含まれるセシウム吸着物質のうち2:1粘土鉱物の存在割合が支配因子であることに鑑み、その含有量を推定する方法を検討した。

1:1粘土鉱物であるカオリナイトと2:1粘土鉱物であるベントナイトの混合比を0:100から10:90に変えたモデル粘土鉱物を作製し、これにセシウムを吸着させた。そして硝酸添加あるいはカリウム添加、およびそれらを併用した脱着実験を行った。この結果、ベントナイト比が高くなるにつれ、セシウム吸着量は上昇し、反して硝酸添加による脱

着量は低下した。一方、硝酸およびカリウム添加ではベントナイト量が増加してもほぼ 100%の脱着率を示した。この硝酸添加による脱着と硝酸・カリウム添加による脱着の違いは、第4章の結果をふまえるとベントナイトの層間に吸着するセシウムの量に比例すると考えられるため、この脱着特性を利用して2:1粘土鉱物と1:1粘土鉱物の存在割合の推定を試みた。

まず、モデル粘土鉱物の脱着実験結果から、2:1粘土鉱物と1:1粘土鉱物の存在割合とセシウム脱着量との関係を求めた。そして浄水発生土に同じ脱着実験を試みてプロットすると、浄水発生土が含有するベントナイト量は7.5%と推定できた。

さらに、2:1粘土鉱物の中で吸着メカニズムの異なるベントナイトとイライトの存在割合の推定も試みた。イライトのみが非交換性カリウムを保持している特性を利用し、多量のセシウム添加によってイライト以外の水和カリウムを溶液中に強制溶出させ、粘土鉱物に残存するカリウムを解析することで推定が可能と考えた。まず、ベントナイトのセシウム添加処理後の含有するカリウムはほぼ0となり、層間中のカリウムが溶出したことを確認した。そして、イライトとケイ砂（カリウムなし）を用いて混合割合の異なるモデル鉱物を作成し、これにセシウムを添加してイライトの水和カリウムを溶液中に溶出させたところ、モデル鉱物に残存するカリウムとイライト量に正の相関が認められた。浄水発生土に対しても同様のセシウム添加処理を施し、イライト量を17.5%と推定できた。

これらの結果は、様々な粘土鉱物を含有する浄水発生土においてセシウム処理に重要な2:1粘土鉱物の存在量、およびイライトの存在量を簡便に推定できることを示すものである。

第6章「2:1粘土鉱物の化学的分級法」では、化学的な処理により様々な粘土鉱物の集合体から2:1粘土鉱物のみを分離する技術の開発を試みた。

一般に、pHの高いアルカリ条件では粘土鉱物表面の脱プロトン化による負電荷が強発現し、分散状態となる。一方2:1粘土鉱物が層間にセシウムを吸着すると、層間収縮が生じて表面に発現する負電荷が中和される。これらの現象に着目し、両現象を同時に発現させることで2:1粘土鉱物は凝集し、一方で他の粘土鉱物は分散し、2:1粘土鉱物のみを凝集沈澱させる分級ができるのではないかと考えた。

そこで、カオリナイト、ベントナイト、イライトそれぞれを懸濁させた溶液のpHを10に調整後、セシウム250mg/Lとなるよう添加した結果、カオリナイトは負のゼータ電位を強く発現していた一方で、2:1粘土鉱物であるベントナイトはセシウムによって負電荷を弱めていた。そして凝集沈澱物をベントナイトの系のみで確認できた。さらにカオリナイトとベントナイトからなる混合系に同様の処理を施した結果、pH10でセシウム250mg/Lのときに同様の沈澱物を確認した。ベントナイトはカオリナイトには含まれないカルシウム、鉄、マグネシウム、マンガンを含むことから、沈澱物の化学組成を分析して相同性解析を行なった結果で、ベントナイトが95%以上であるという結果が得られ、pH調整およびセシウム添加処理によって、2:1粘土鉱物のみを分級できる可能性が示された。この手法を浄水発生土に適用する場合、凝集剤の架橋作用によってpHを高くしても凝集構造の破壊に至らなかった。そこで、酸添加による前処理で架橋作用を取り除き、pH10調整およびセシウム添加を行なった結果、あらためて沈澱物を確認し、浄水発生土へ

の適用も可能であることが示唆された。

第7章「総括」は、本研究を通して得られた結果を総括し、浄水発生土のセシウム処理に関して、本研究成果を基に実用化に向けて今後検討すべき研究課題を整理した。