

公益信託 エスペック地球環境研究・技術基金  
平成 23 年度 助成金研究報告書  
概要書

「福島土壌汚染の改良のための土壌中セシウム化学状態顕微解析」

宇都宮 聡

(九州大学大学院理学研究院化学部門)

1. はじめに

2011 年 3 月福島第一原子力発電所の事故によって Cs-137、Sr-90、I-131 などの核分裂核種が～63 万テラベクレル(テラは 1 兆倍) 環境中に放出された(原子力安全・保安院報告)。30.2 年と比較的半減期の長い Cs-137 の蓄積濃度が 1 平方メートルあたり 60 万ベクレル以上に汚染された地域は、約 800 平方キロメートルに及んでいると報告されている(文部科学省報告)。そのため、高濃度に汚染された広範囲の土壌中放射性核種、特に Cs の汚染を改善することが急務とされており、除染作業がなされてきた。同時に土壌に吸着した Cs を化学的処理する試みがなされている。

一般に Cs と土壌構成物との相互作用に関する基本的な化学的性質は多く報告されているが、この相互作用は土壌構成鉱物組成、間隙水組成等の物理化学的要素に依存して変化するため、現地で採集された試料における Cs の結合、存在状態を詳細に理解する必要がある。本研究では、福島で採集した非汚染土壌サンプルに対して実験的に Cs の吸着を行い、電子顕微鏡を用いて顕微スケールで解析を行うことで Cs の潜在的な吸着鉱物相を明らかにするのに加えて、複数の脱着剤を用いた Cs の脱着実験によって福島第一原発事故由来の土壌中 Cs の最適な脱着剤を検討することを目的とした。

2. 実験と分析方法

実験は福島第一原発の 30 km 圏外にて 4 地点で採取した土壌を用いて、BET 測定、陽イオン交換容量測定を行った後、Cs の吸着・脱着実験を行った。実験は 50 g の土壌に [Cs]=10, 1.0, 0.1 mM の CsCl 溶液 1 l を加えて、一定時間(1, 2, 4, 8, 24, 48 h, 4, 7, 14, 21, 28 d)ごとに上澄み 3 ml を採取して、0.2  $\mu$ m のシリンジフィルターでろ過することで吸着曲線を作成した。脱着実験は、Cs を吸着した土壌を 0.2  $\mu$ m のフィルターでろ過、風乾して用いた。今回は、イオン交換水(DW)、0.1 M KCl, NH<sub>4</sub>Cl, MgCl<sub>2</sub>, 酢酸, クエン酸を 200 ml 用いて 10 mM の CsCl を反応させた soil 1, soil 3 を 5g とって Cs の脱着を行った。実験中は常に溶液の攪拌を行い、一定時間(1, 2, 4, 8, 24, 48 h, 4, 7 d)ごとに上澄み 1 ml を採取して、0.2  $\mu$ m のシリンジフィルターでろ過することで脱着曲線を作成した。吸着、

脱着実験の溶液中のCs濃度は、ICP-MS(Agilent 7500c)で測定した。測定はノンガスモードで行い、Inを内標準に用いた。

また、入手した土壌サンプルは、バルクと水ひサンプルの粉末X線回折(Rigaku MultiFlex)から鉱物成分の同定を行った。水ひは、15 gの土壌サンプルをイオン交換水に懸濁させて5分間超音波洗浄をした後に、1000 rpmで10分間遠心分離することで行った。その後に粘土成分を取り除いて、時計皿上で室温乾燥させた。

10 mMのCsClと反応させた土壌の個別粒子分析をSEM(SHIMADZU SS-550)を用いて行った。全てのサンプルでSEM像を加速電圧5 kVで取得したが、EDXによる化学組成分析の際は加速電圧を25 kVとした。

### 3. 結果、考察

#### <土壌相同定>

土壌のXRD測定から主要な鉱物相の同定を行った。全てのサンプルでquartzやfeldsparは多量に存在し、soil 1, soil 2でのみamphiboleのピークが検出された。粘土鉱物の明らかなピークは、これらのサンプルでは得られなかった。そのため、水ひしたサンプルのXRD測定を同様に行った。その結果、全てのサンプルで $\sim 7, \sim 10, \sim 14$  Åにピークが現れた。これはそれぞれkaolinite, muscovite, illite, montmorillonite, chloriteのピークに対応している。また、 $\sim 14$  Åに現れるピークがchloriteとsmectiteのどちらに由来するピークであるかを区別するためにエチレングリコール処理を行ったが、全てのサンプルで処理後においても $\sim 14$  Åに同様のピークが見られたため、 $\sim 14$  Åのピークはchlorite由来であることが明らかになった。

#### <Cs吸着実験>

表1に各時間におけるCs吸着量と $K_d$ をまとめている。これらの結果から、Cs濃度は実験開始後直ぐに大幅な低下を示したことが分かる。ほとんどの土壌でCsClを加えて336時間後には見かけの吸着平衡に達しているが、これはCs濃度を0.1, 1, 10 mMと変化させても同様であった。本研究では、以下の式を用いて選択係数 $K_d$ の計算を行っている。

$$K_{d,adsorption} = \frac{(C_i - C_f)}{C_f} \times \frac{W_l}{W_s}$$

$C_i$  : 初期Cs濃度 (mol l<sup>-1</sup>)

$C_f$  : 平衡時のCs濃度 (mol l<sup>-1</sup>)

$W_l$  : 溶液の体積 (l)

$W_s$  : 土壌重量 (kg)

0.1 mM					
	Soil 1	Soil 2	Soil 3	Soil 4	
初期pH	5.9	5.8	5.8	5.8	
サンプル重量(g)	49.9968	49.9816	50.0403	49.9698	
時間(h)	0	0.106	0.105	0.108	0.107
	1	0.0805	0.0654	0.0679	0.0422
	2	0.0777	0.0645	0.0668	0.0414
	4	0.0667	0.0594	0.0708	0.0404
	8	0.0663	0.0608	0.0699	0.0407
	24	0.0618	0.0457	0.0491	0.0280
	48	0.0505	0.0363	0.0338	0.0277
	96	0.0418	0.0282	0.0213	0.0174
	168	0.0340	0.0236	0.0174	0.0126
	336	0.0292	0.0213	0.0135	0.00839
	504	0.0281	0.0208	0.0128	0.00871
672	0.0243	0.0220	0.0104	0.00705	
最終pH	7.7	5.9	5.2	7.4	
$K_{\text{adsorption}}$ (L / kg)	66.9	75.3	188	285	
1.0 mM					
	Soil 1	Soil 2	Soil 3	Soil 4	
初期pH	5.7	5.6	5.6	5.6	
サンプル重量(g)	49.9897	50.0305	50.0279	50.0083	
時間(h)	0	1.17	1.13	1.16	1.13
	1	0.961	0.873	0.819	0.765
	2	0.944	0.859	0.800	0.752
	4	0.981	0.861	0.711	0.725
	8	0.878	0.843	0.709	0.723
	24	0.835	0.745	0.648	0.715
	48	0.788	0.665	0.509	0.650
	96	0.726	0.690	0.407	0.557
	168	0.710	0.612	0.350	0.470
	336	0.711	0.536	0.286	0.382
	504	0.671	0.452	0.276	0.370
672	0.663	0.442	0.262	0.316	
最終pH	6.2	4.8	4.7	7.4	
$K_{\text{adsorption}}$ (L / kg)	14.4	31.1	68.0	51.7	
10 mM					
	Soil 1	Soil 2	Soil 3	Soil 4	
初期pH	5.4	5.5	5.5	5.6	
サンプル重量(g)	50.0059	49.9770	50.0090	50.0043	
時間(h)	0	11.7	11.5	11.6	11.6
	1	11.3	10.9	10.2	10.3
	2	11.2	10.7	10.0	10.5
	4	11.3	10.6	9.90	10.5
	8	11.2	10.7	9.68	10.3
	24	10.9	10.5	9.11	10.0
	48	10.9	10.3	8.79	9.73
	96	10.9	10.0	8.19	9.50
	168	10.8	10.0	8.10	8.32
	336	10.2	9.83	8.18	7.89
	504	9.92	9.06	8.15	8.33
672	9.88	8.96	8.13	8.18	
最終pH	4.9	4.1	4.1	7.4	
$K_{\text{adsorption}}$ (L / kg)	3.61	5.69	8.63	8.35	

表 1. 吸着実験を行った際の各時間における Cs 濃度、pH、 $K_{\text{ads}}$

Cs 初期濃度とともに  $K_d$  が上昇することが分かる。Cs 初期濃度が 1, 10 mM の時は、 $K_d$  が soil 3 > soil 4 > soil 2 > soil 1 の傾向を示す、0.1 mM では soil 4 の  $K_d$  が最大である結果が得られた。soil 3 は表面積や CEC が 4 土壌中で最大であることから、高い  $K_d$  を示すと考えられるが、Cs 濃度が低い場合の soil 4 では、異なる吸着様式が存在する可能性が示唆される。これは、先行研究で報告されている high affinity site と low affinity site と呼ばれる 2 つの Cs 吸着サイトの存在量が土壌間で異なるためであると考えられる。実際に Rajec ら(1999)は、土壌の表面積と Cs 吸着能に正の相関がある一方、表面積と  $K_d$  には相関が見られないことを報告している。

#### <SEM を用いた Cs 吸着相の分析>

高濃度の Cs 溶液 (~10 mM) と反応させた soil 1, 3, 4 の Cs 吸着鉱物の化学組成や分布について SEM で詳細に分析を行った。

図 1 に soil 1 の SEM-EDX 元素マップを示しているが、soil 1 には石英、長石、層状アルミノケイ酸塩が存在することが分かり、XRD の結果とも一致している。また、Cs は層状アルミノケイ酸塩中のみ存在している。白で囲んだ領域の拡大像を示しているが、EDX 点分析の結果からアパタイトとクロリタイズドバイオタイトの凝集体中に少量の Cs が存在することが分かる。

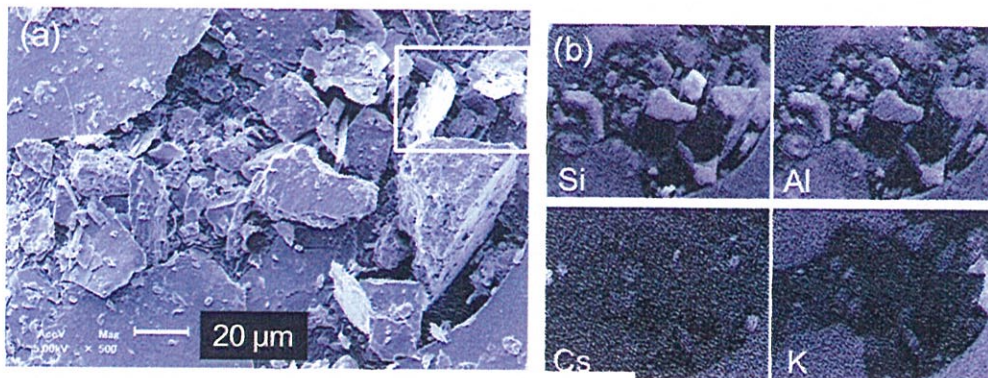


図 1. Soil 1. (a) SEM 二次電子像 (b) EDX 元素マップ

一方、soil 3 では微量の Cs がイライト中に存在した。ほとんどのイライト粒子は 20 μm 以下の大きさであり、soil 1 で見られた Cs 吸着粒子に比べて小さい。soil 4 においては、数 100 ミクロンの層状アルミノケイ酸塩が豊富に存在した(図 7)。Cs を吸着した層状アルミノケイ酸塩の組成は、ほとんどが soil 1 で見られたものと同様にクロライトやクロリタイズドバイオタイトであった。図 2 にはバイオタイトの線分析の結果を示しているが粒子のエッジ部分に Cs が高濃度に存在してお

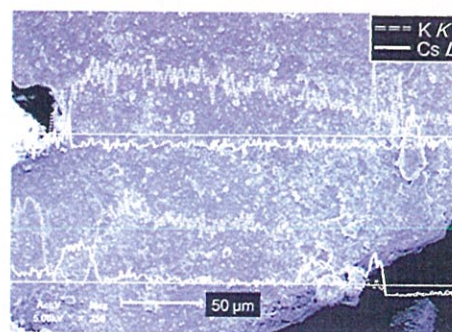


図 2. Soil 4. バイオタイト粒子の Cs, K 線分析

り、粒子の表面やアルミノケイ酸得塩の層間以外に frayed-edge site と呼ばれる層状アルミノケイ酸塩の風化部分に高選択的に Cs が吸着していることが分かる。frayed-edge site への Cs の吸着については、McKinley et al. (2004)、Wang et al. (2010) がバイオタイト、Liu et al. (2003) が雲母で直接的な分析結果を報告している。

Soil 1、soil 4 においてはクロライトやクロリタイズドバイオタイトが主要な Cs 吸着相であることが明らかとなった。これらの鉱物の EDX の結果から半定量を行ったところ、クロリタイズドバイオタイトは幅広い K 濃度をとるが、K の濃度が低いほど Cs が多く吸着される傾向があることが分かった(図 3)。

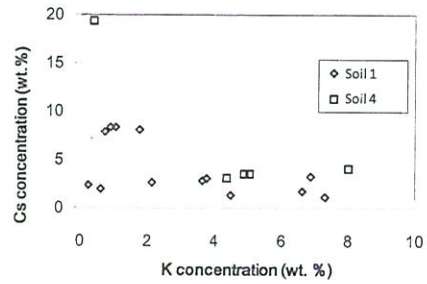


図 3. バイオタイト、クロリタイズドバイオタイト、クロライト粒子の SEM-EDX 分析による Cs 濃度、K 濃度の半定量プロット

### <最適な Cs 脱着剤の検討>

10 mM の CsCl と反応させて吸着平衡に達した soil 1、soil 3 を用いて、種々の脱着剤を反応させて Cs 脱着量の測定を行った。各時間での Cs 濃度を pH、分配係数  $K_{d, desorption}$  とともに表 2 に示した。

$$K_{d, desorption} = \frac{(C_i - C_f) - C_f'}{C_f'} \times \frac{W_l'}{W_s'}$$

$C_f'$  : 溶液中の Cs 濃度 (mol/l)

$W_l'$  : 溶液の体積 (l)

$W_s'$  : 土壌重量 (kg)

soil 1 が soil 3 に比べて高い  $K_{d, desorption}$  を示した。より多くの Cs が吸着されている soil 3 で脱着量が多い結果が得られたが、同様の実験結果が Wang ら (2010) によっても報告されている。平衡時の脱着量は、soil 1 で KCl > クエン酸 >  $\text{NH}_4\text{Cl}$  > 酢酸 >  $\text{MgCl}_2$  >> イオン交換水

であり、soil 3 では KCl >  $\text{NH}_4\text{Cl}$  >  $\text{MgCl}_2$  > クエン酸 >

酢酸 >> イオン交換水と土壌間で異なる結果が得られた。この結果から soil 3 は粘土鉱物

Soil 1						
初期 pH	9.1	2	2.8	5.4	5.1	6.3
	0.1 M $\text{MgCl}_2$	0.1 M クエン酸	0.1 M 酢酸	0.1 M KCl	0.1 M $\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{H}_2\text{O}$
0	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
1	0.190	0.209	0.186	0.276	0.248	0.025
2	0.206	0.231	0.210	0.298	0.262	0.028
4	0.225	0.250	0.222	0.326	0.279	0.031
8	0.223	0.270	0.237	0.330	0.282	0.043
24	0.239	0.275	0.296	0.370	0.291	0.045
48	0.250	0.296	0.253	0.360	0.279	0.046
96	0.250	0.282	0.254	0.354	0.287	0.047
168	0.253	0.304	0.282	0.339	0.281	0.049
最終 pH	6.6	2.1	3.0	4.9	4.9	5.7
$K_{d, desorption}$ (L/kg)	242.5	194.4	231.7	170.6	213.8	1410
Soil 3						
初期 pH	9.1	2.0	2.8	5.4	5.1	6.3
	0.1 M $\text{MgCl}_2$	0.1 M クエン酸	0.1 M 酢酸	0.1 M KCl	0.1 M $\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{H}_2\text{O}$
0	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
1	0.994	0.691	0.635	1.339	1.233	0.210
2	1.020	0.805	0.687	1.476	1.300	0.212
4	1.198	0.872	0.751	1.593	1.381	0.235
8	1.249	0.988	0.870	1.683	1.428	0.251
24	1.317	1.101	0.855	1.744	1.499	0.283
48	1.339	1.100	1.012	1.729	1.499	0.289
96	1.340	1.088	1.058	1.730	1.487	0.300
168	1.319	1.177	1.132	1.756	1.498	0.313
最終 pH	5.0	2.1	3.1	4.2	4.2	4.8
$K_{d, desorption}$ (L/kg)	66.39	79.11	83.66	39.81	53.59	407.3

表 2. 脱着実験を行った際の各時間における Cs 濃度、pH、 $K_d$

が多いためにイオン交換

により脱着される割合が多いが、土壌が風化をあまり受けていないために酸によるCsの脱着があまり見られなかったのに対して、soil 1はより強い風化を受けることでfrayed-edge siteのようなCsと強く結合する部位が増えたために $\text{NH}_4^+$ や $\text{Mg}^{2+}$ によるイオン交換よりも酸溶解によってより多くのCsが脱着したと推測される。今回のsoil 1の脱着剤の有効性は、Wangら(2010)の行った脱着実験で得られた海水 > 地下水 > NaOAc ~  $\text{MgCl}_2$  > イオン交換水という結果に一致している。他の先行研究では、分子内に3個のカルボキシル基を有するクエン酸が低分子の有機酸の中では最も有効な脱着剤であることがChiangら(2011)により報告されている。しかしながら、福島で採取した非汚染土壌に対するCsの吸着を行った本研究ではKClが最も有効な脱着剤であるという結果が得られた。このことから、粘土鉱物の層間やfrayed-edge siteからのイオン交換や拡散が重要なCsの脱着機構であると示唆される。

また、各脱着剤の有効性を定量的に見積もるために見かけの脱着速度の計算を行った(表3)。計算は、1, 2, 4時間のプロットに対する回帰直線の傾き( $\text{mM h}^{-1}$ の次元)を秒単位に変換し、吸着Cs量に対する脱着Cs量の割合

	Soil 1	Soil 3
$\text{MgCl}_2$	0.0093	0.0157
クエン酸	0.0105	0.0125
酢酸	0.0091	0.0083
KCl	0.0131	0.0178
$\text{NH}_4\text{Cl}$	0.0082	0.0106
$\text{H}_2\text{O}$	0.0016	0.0019

表3. Soil 1, Soil 3のCs脱着見かけの速度定数( $\% \text{ sec}^{-1}$ )

へとキャリブレーションするために土壌中のCsの濃度で割ってある( $\% \text{ sec}^{-1}$ の次元)。この結果、今回用いた脱着剤の中ではKClが最も効率よくCsを脱着出来る結果が得られた。このことから、福島の土壌中のCsを脱着するためにはKClが最も有効な抽出剤であると言える。しかしながらCs脱着後の土壌の農地や建造物への再利用を考えた際に、対イオンであるCl<sup>-</sup>が塩害を引き起こす可能性が考えられる。よって、有害性の低いKを含む化合物の迅速な研究を行うことが今後望まれる。

#### 4. 結論

本研究では、福島でサンプリングした異なる特性を持つ非汚染土壌に対して実験的にCsの吸着を行い、顕微スケールでの解析を行うことで潜在的なCs吸着鉱物相の考察を行った。その結果、Csはイライト、クロライト、クロリタイズドバイオタイトの粘土鉱物の層間やfrayed-edge siteにイオン交換によって吸着されることが明らかとなった。また、イオン交換水、0.1 M KCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ , 酢酸, クエン酸を用いたCsの脱着実験を行うことで、福島第一原発事故由来のCsの脱着剤として最もKClが有効である結果が得られた。

#### 5. 謝辞

本研究は、平成23年度公益信託エスベック地球環境研究・技術基金の助成の下で行われたことを記し、謝意を表します。