

土壌からの放射性セシウムの 分離

放射性ヨウ素・セシウム安全対策アドホック委員会
土壌班
三好弘一
(徳島大学アイソトープ総合センター)

本日の内容

1. 放射性セシウムの土壌からの分離と減容
2. 実験結果-土壌からのセシウムの分離-
3. 汚染した土地からCsを除去する基本的な考え方—文献から—
4. 土壌からの放射性セシウム除去—報告例—
5. 課題

放射性セシウムの状態

- 水で抽出可能なフラクション(溶存態)
- 土壌の負電荷が有機物に由来する場合、酢酸アンモニウム溶液で抽出可能なフラクション(交換態)
- 粘土鉱物に強く固定されているフラクション(懸濁態)

Csイオンは粘土あるいは粘土鉱物に固定化される。土壌中ではほとんどが懸濁態で存在。

(引用文献)

佐藤努, 福島第一原発事故による放射能汚染の背景と課題, 粘土科学, 第50巻, 第2号, 26-32, 2011.

粘土鉱物に強固に固定

- 土壤に降下した放射性Csは粘土鉱物の一種である雲母類の風化によって部分的に膨潤した末端部の層荷電(フレイド・エッジ)に特異的に吸着される。
- グライ土(スメクタイト): 水溶性0.2%; 交換態45.9%; 固定54.1%
- 灰色低地土(カオリナイト): 水溶性0.3%; 交換態39.8%; 固定60.2%

(引用文献)

- 日本農学会、東日本大震災からの農林水産業の復興に向けて一被害の認識と理解、復興へのテクニカル リコメンデーションー第3章 放射能被害による農林水産業被害 2.汚染の科学的理解 (1) 土壤中のセシウム

Csの土壌への吸脱着実験

- 福島県4カ所の非汚染土壌を使っての放射性Csの吸着実験を行った。
- Csは高い及び低い親和性のサイト, イライト(illite), ムスコバイト(muscovite), バイオタイト(biotite), クロライト(chlorite)に伴っている。
- KCl溶液がCsの高い除去率を示した。

(引用文献)

- H. Iwata et. al., 6. Nuclear Accidents in Fukushima, Japan, and Expoloration of Effective Decontamination for the ^{137}Cs -Contaminated Soils, pp123-142, *Advances in nuclear fuel*, 2012, Intech web.org.

土壌でのセシウムの化学形

- 65%以上のセシウムは1M 塩化アンモニウム(NH_4Cl), 1M 酢酸(CH_3COOH)の処理の土壌に残る。
- 約70%のセシウムは、マイカ様の鉱物に不可逆的に結合している。

(引用文献)

- Naofumi Kozai, Toshihiko Ohnuki, Makoto Arisaka, Masayuki Watanabe, Fuminori Sakamoto, Shinya Yamasaki & Mingyu Jiang, Chemical states of fallout radioactive Cs in the soils deposited at Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident, *J. Nucl. Sci. Tech.*, **49**, 473-478, 2012.

飛散時のセシウムの化学形

- 硫酸エアロゾル(Sulfate aerosol)であり、土壌粒子の再分散ではない。
- 0.53–0.54 μm , 0.63 μm に ^{134}Cs , ^{137}Cs が含まれる。
- 硫酸イオンは、雲や霧の凝縮核として作用して、霧が形成すると粒子径が増大して数十 μm まで増大して沈降速度を増す。

(引用文献)

- Naoki Kaneyasu, Hideo Ohashi, Fumie Suzuki, Tomoaki Okuda, and Fumikazu Ikemori, Sulfate Aerosol as a Potential Transport Medium of Radiocesium from the Fukushima Nuclear Accident, *Environ. Sci. Technol.*, Article ASAP

一般的な化学的性質

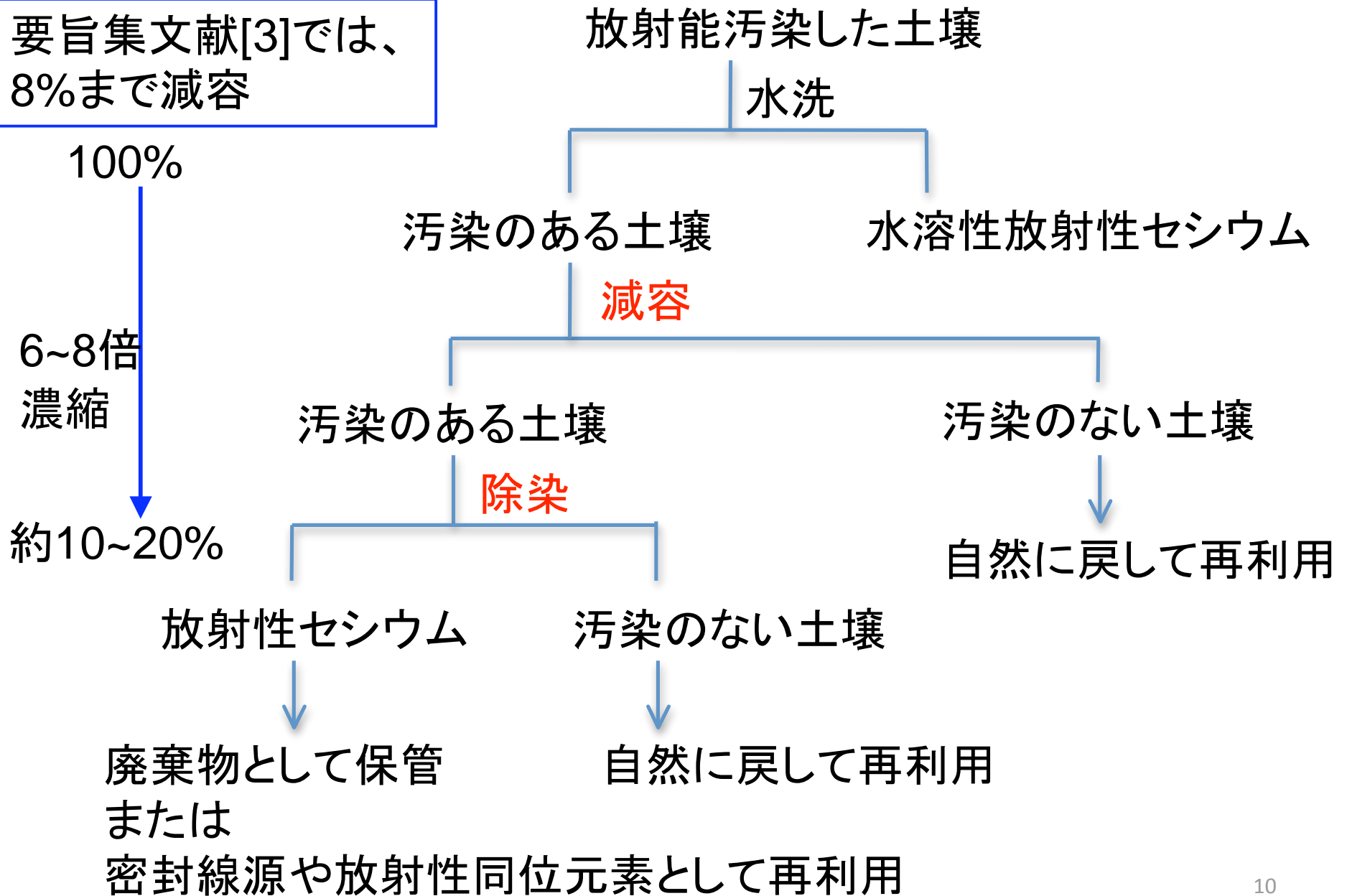
- カリウムとセシウムは、周期表のアルカリ金属に属しており化学的性質が同じである。
- プラス1価の陽イオン
- 原子半径はカリウム190pm、セシウム298pmである。

放射性セシウムの土壌からの分離と減容

- 水に溶かす、水で洗う。
→水溶性の放射性セシウム(溶存態)の除去
- イオン交換を行う。
→プルシアンブルー、ゼオライト、粘土などの吸着(交換態)による除去
- 放射性セシウムはある大きさの粘土に吸着する。
→水に分散させて比重の違いにより取り出す。(懸濁態)

除染と減容の一例(要旨集文献[3])

要旨集文献[3]では、
8%まで減容



2. 実験結果-土壌からのセシウムの除去-

1) イオン交換、2) 粘土層間を拡げる、ことで土壌から放射性セシウムの分離を試みた結果を、使用した物質と放射性セシウム ($^{134}\text{Cs}+^{137}\text{Cs}$) の除去率で示す。

- 飽和KCl: 15%,
- 土壌中の磁性鉄: 3%,
- 三核酢酸鉄: 3%,
- 界面活性剤(CTAB): 6%。

以上の結果から、
KClの除去率が最大であった。

放射性セシウムの繰り返し除去

表 放射性セシウムの繰り返し放出率

処理法	上澄み液中への放出率 /%		処理法	上澄み液中への放出率 /%	
	¹³⁴ Cs	¹³⁷ Cs		¹³⁴ Cs	¹³⁷ Cs
0.01 M I ₃ ⁻ for 18 h	22	23	40% KI for 42 h	19	20
I ₃ ⁻ and 40% KI for 21 h	23	26			
40% KI for 152 h	19	23	40% KI for 152 h	17	14
Water for 10 h	7	7	Water for 10 h	5	6
40% KI for 50 h	7	8	40% KI for 50 h	29	33

KI:ヨウ化カリウム

I₃⁻:0.01mol/lヨウ素溶液

- 繰り返し処理することで70%以上の放射性セシウムが放出される。
- これらの繰り返し処理後の土壌の残留放射性セシウムを調べると38%である

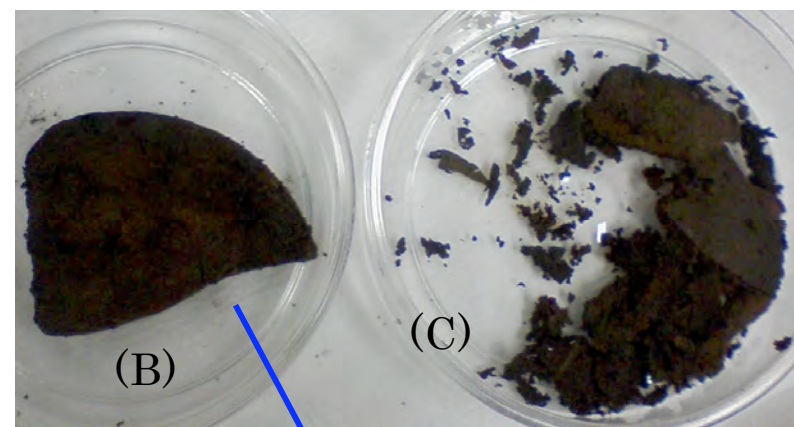
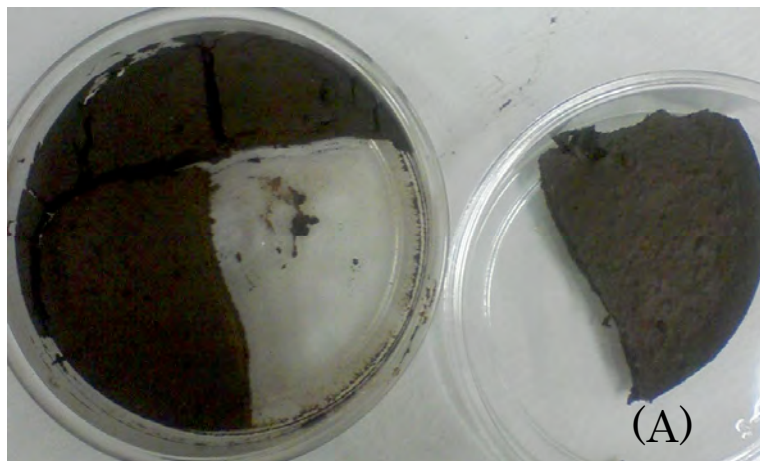


Fig. 3 分割したゲル状固形物(A)、その下層 (B) 及び上層 (C)

乾燥と粉砕

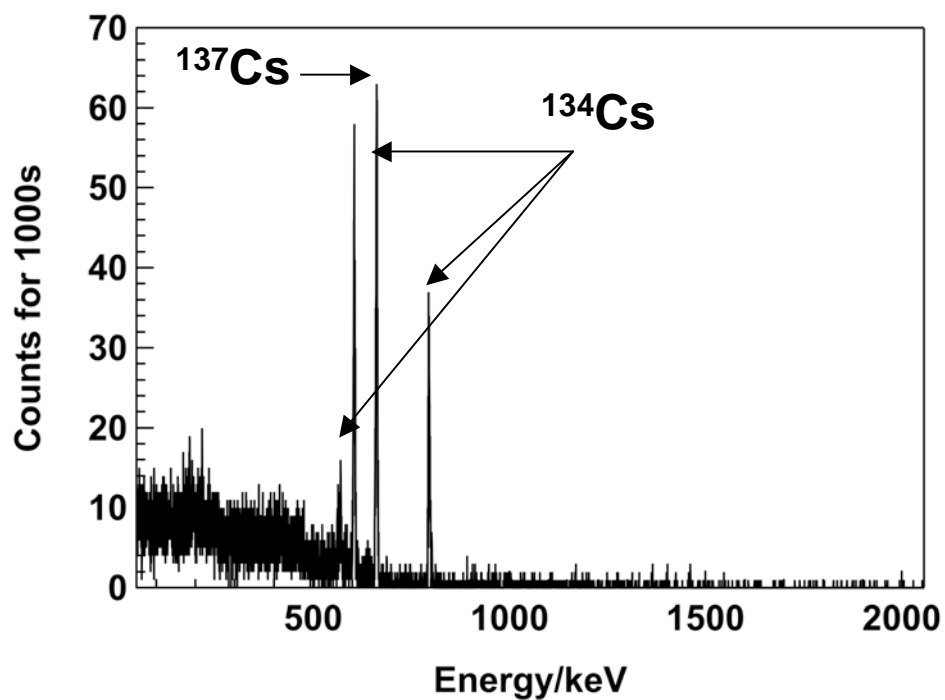
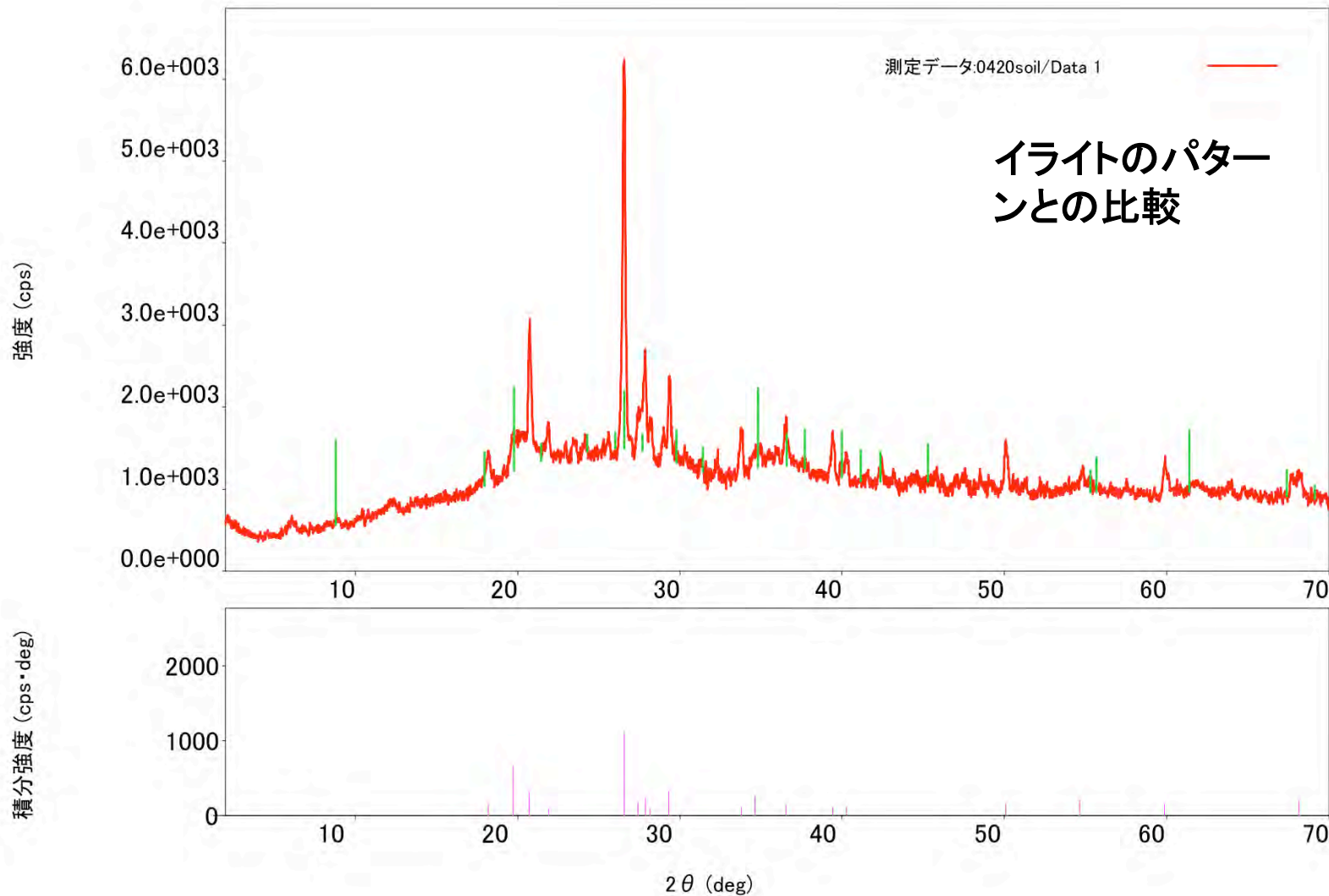


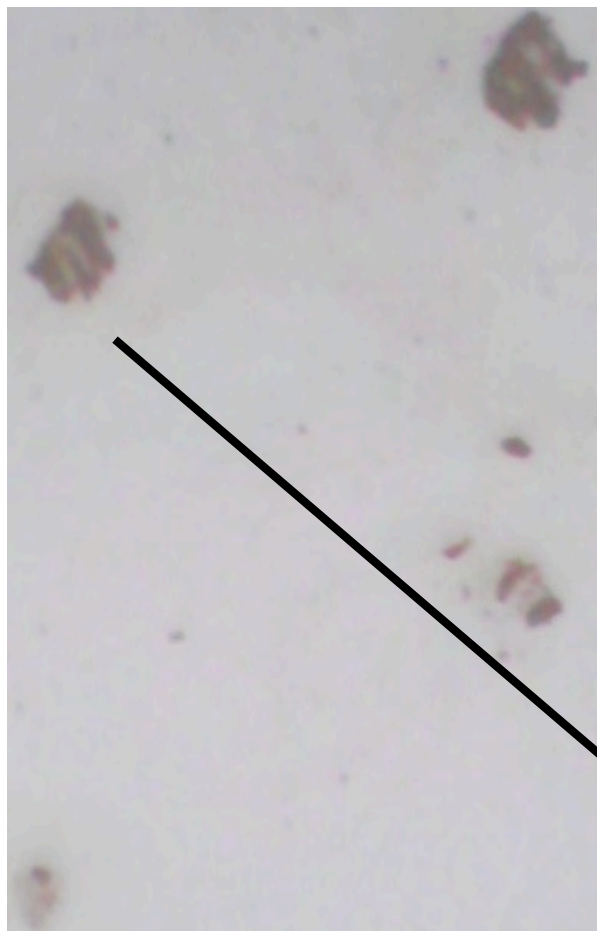
図 微細粉末状粘土のガンマ線スペクトル

微細粉末状粘土

乾燥した微粉末状粘土のX線結晶回折パターン

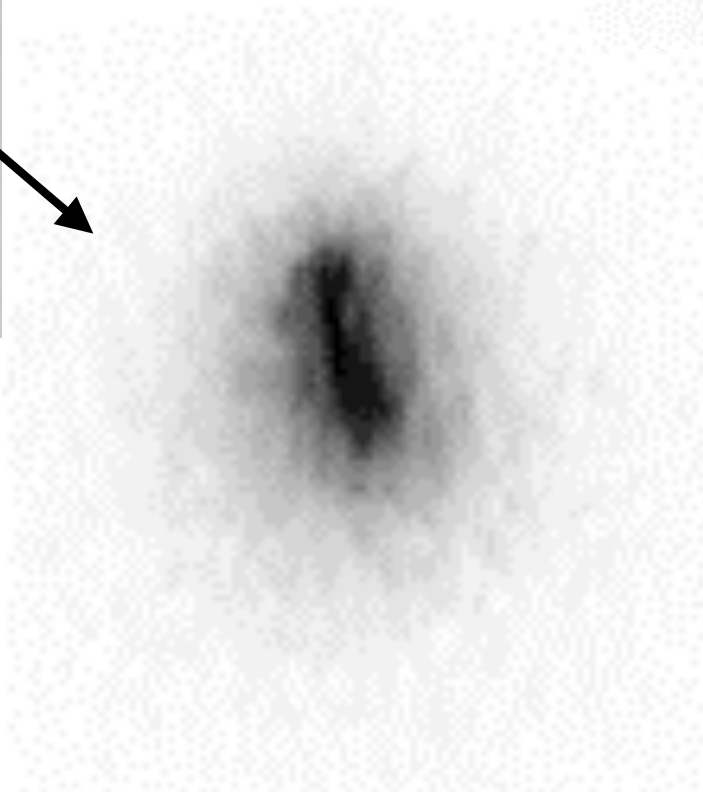
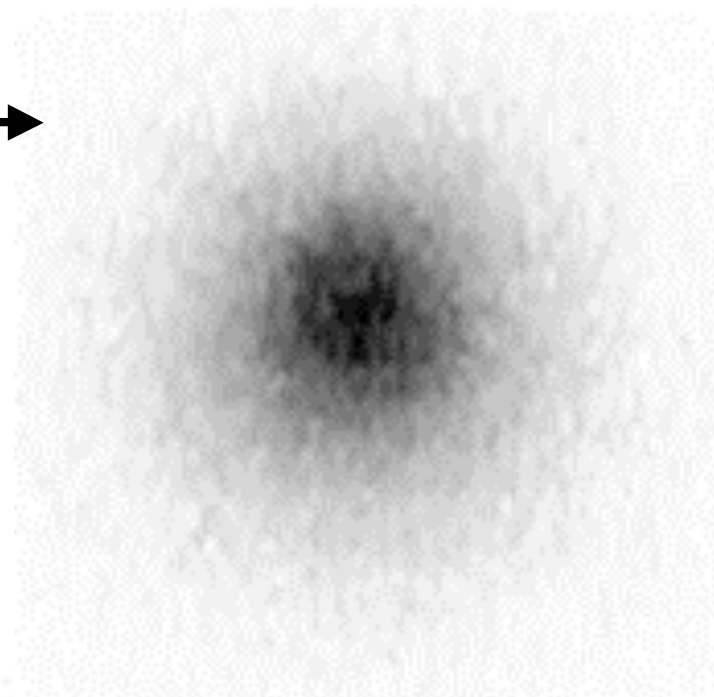


イライト、ムスコバイト、クオーツなど1つの結晶系に決まらない

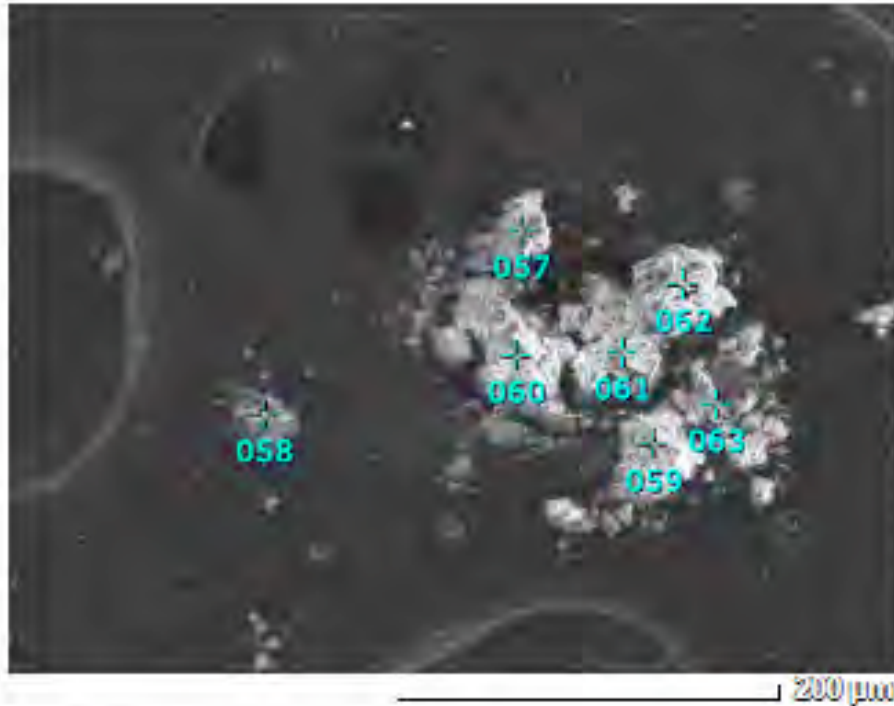


微粉末状粘土

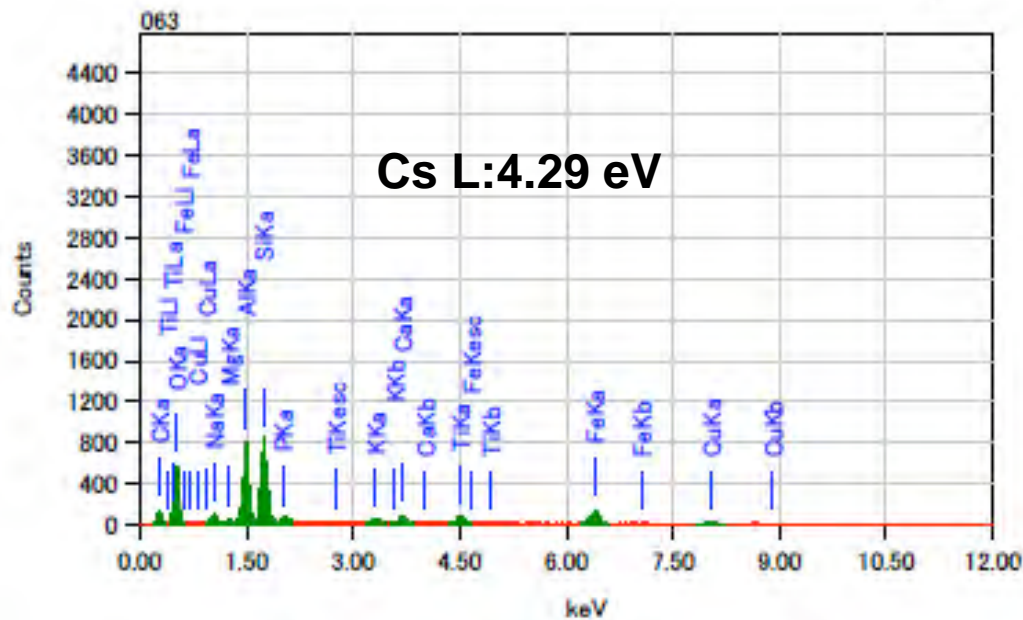
拡大IP画像



粉末状粘土中に部分的に放射性セシウムが含まれている。



SEM画像



EDXによる元素分析

Si-Al-Cを主とした元素は観測されたが、

0.2%以下のためCsのピークは観測できない。

化学処理における試薬について

- 重炭酸ナトリウム: 酸性土壌の中和に用いるとアルカリ性の土壌になる安全性を認められた特定農薬の一つである。
- 塩化カリウム: 農業用の家庭菜園でも用いられるカリ肥料である。
- 三核酢酸鉄: 鉄と酢酸の化合物である。
- 塩化カルシウム2水和物: 乾燥剤であり、道路の融雪剤としても使用されている、水への溶解の際に発熱する。
- 界面活性剤: 石けんの1種であり、細菌や真菌に対する殺菌剤としての効果を持つ。
- ヨウ化カリウムとヨウ素溶液: ヨウ素やヨウ素イオンの繰り返し接触はアレルギー症状を引き起こすため、換気のいい場所で使用するべきである。

最終的に、全ての化学処理後は大量の水で洗浄する。

3. 汚染した土地からCsを除去する基本的な考え方-文献*-

- Csが濃集している土壌の表面部分を削る、削った部分の減容化が必要。
- 作業員がCsを濃集した表面土壌を吸い込んで内部被ばくしないための方策が必要
- 生じた放射性廃棄物の処分までの隔離や保管が必要。

(引用文献*)

佐藤努, 福島第一原発事故による放射能汚染の背景と課題, 粘土科学, 第50巻, 第2号, 26-32, 2011.

方法-文献*-

- 汚染土壌の固定化剤としてポリイオンコンプレックスを用いる方法(長縄ら)
- 里山の除染: 森林中の放射性Csのほとんどはリター(落葉、枝、花、種子、樹皮、動物の遺骸などの落下物)に分布しており、その下にある土壌までは達していない。→リターを回収することでかなり効率的に除染可能。
- 固定化されていない放射性Csが土壌に浸透し、土壌中の粘土や粘土鉱物に固定されると、土壌のエロージョンによってCsを固定化した粘土懸濁液が居住地に到達することの再汚染が予想される。

4. 土壌からの放射性セシウム除去 -報告例-

- イオン交換による方法
- 加熱＋酸による方法
- ポリマーで剥がす方法
- 粘土鉱物を取り出す方法
- 洗浄法

表11 農地土壌のセシウム除染技術 より抜粋

手法	除染率/%	実験条件	研究機関
表土削り取り	75	4-5cmを碎土後排土 排土量 40トン/10a	中央農業総合研究センター
表土固化後削り取り	82	MgO固化剤を表面吹き付け、3cm剥ぎ取り 排土量 30トン/10a	農村工学研究所 原子力機構
芝・牧草剥ぎ取り	97	3cm剥ぎ取り 排土量 41.6トン/10a	福島県畜産研究所
表土水攪拌除去	36	沈砂・固液分離、粘土質土壌で効果大 排土量 1.2-1.5トン/10a	農村工学研究所 農業環境技術研究所
反転耕	55	プラウで30cm以深で反転耕、排土量 なし	中央農業総合研究センター
ヒマワリ植栽	0.70	15ha, 開花期に除去率を計測	東北農業研究センター福島県 農業総合センター 原子力機構

藤村ら, 福島県の水田におけるリヤグレーダを用いた表土剥離による放射性物質の除去効果,
Radioisotopes, **61**, 327-330, 2012.

- 表土剥離厚さ: 0.6cm
- 表土剥離による放射性セシウムの減少率: 50%

表土を薄く剥離する手法は排出する土が少なく、
農耕地の除染方法として有効である。

- 産総研:

土壌中のセシウムを低濃度の酸で抽出し、プルシアンブルーナノ粒子吸着材で回収し放射性廃棄物の大幅な減量化を行う。

- 太平洋セメント(本社・東京)や中央農業総合研究センター(茨城県つくば市):

農地の汚染土に2種類のカルシウム化合物を加え、1350度まで加熱。セシウムの99.9%が揮発してフィルターで回収できることを確かめた。カルシウム化合物の添加で、土壌の粒子とセシウムの結びつきが弱まる。

- 農研機構:

炉で1,300度以上に加熱することで、放射性セシウムを昇華させる。飯舘村クリアセンターで実施した連続昇華試験では、60,000Bq/kgレベルの汚染土壌を毎時2kg程度処理し、50Bq/kg以下にするという結果が得られた。

- 京都大:

水洗いとふるい分けを組み合わせることで、放射能汚染された土壌から放射性セシウムを効率的に取り除く(重金属による土壌汚染対策の方法を応用)

住宅や公園の表土など粘土の少ない土では有効。汚染土壌をざるの上でたわしでこすって水洗いすると、水にセシウムの約88%が移った。

洗浄した土をふるい分けして、細かい粘土を取り除いたところ、残った土は約99%のセシウムが除去された。元の土の5%に減らすことが可能。

- 農研機構:

水による土壌攪拌・除去による放射性セシウムの除去。水田において表層土壌を攪拌(浅代かき)した後、細かい土粒子が浮遊している濁水をポンプで強制排水します。沈砂地において、排出された濁水に凝集剤を添加して固液分離し、分離した土壌のみを廃棄土とする。

放射性セシウムの低減率は36%,排土の減容化が期待。

5. 課題

- 大規模な処理施設での大量処理→すでに保管されている汚染土壌の迅速処理
- 除染とその場でできる減容処理→これからの汚染土壌の減容
- 処理による健康被害の安全性の確保→使用した化学薬品の適切な処理
- 環境を考慮した除染の実施計画の策定と実施→再汚染を防ぐ

参考文献

- 日本土壌肥料学会ホームページ
<http://jssspn.jp/info/nuclear/index.html>
- R. M., Adsorption of cesium of minerals: A review, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **171**, 483-500, 1993.
- A. B. Hird, D. L. Rimmer, and F. R. Livens, Factors affecting the sorption and fixation of cesium in acid organic soil, *European J. Soil Sci.*, **47**, 97-104, 1996.