



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on the interaction of cesium with clay minerals aiming electrokinetic remediation of contaminated soil [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	明本, 靖広
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	乙第7172号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89667
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Akemoto_Yasuhiro_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士 (環境科学)

氏 名 明 本 靖 広

学 位 論 文 題 名

Study on the interaction of cesium with clay minerals aiming electrokinetic remediation of contaminated soil
(汚染土壌の動電的修復を指向したセシウムと粘土鉱物との相互作用に関する研究)

生態系に悪影響を及ぼす有害物を含む土壌は、人為由来・自然由来を問わずに広く存在している。特に年単位の長い半減期を有する放射性物質による汚染は、生態系に対して長期間にわたって影響を及ぼし続けるため、効果的な浄化方法が求められる。土壌修復技術のうち動電的手法は、土壌に挿入した電極に電位を印加することで発生する電気泳動および電気浸透流を利用して、汚染物質を除去する手法である。本手法は、汚染が生じている場所（原位置）での施工が可能であること、細かい粒子を多く含むために低透水性の様相を呈する粘性土のような土壌にも適用可能であること、修復範囲が電極間に限定されるため、ある特定の範囲での施工が可能であることなどの利点を有する。

この動電的手法は日本国内での検討例は少ないが、世界各国では有機・無機問わずに様々な汚染物質の分離手段として研究されている。しかし、放射性物質あるいはその安定同位体を対象とした研究例は少なく、特にセシウムは粘土鉱物などの土壌構成物質との相互作用が強いために、最良な分離条件が見出されていないのが現状である。そこで本研究では、安定同位体セシウムを対象に、セシウムと粘土鉱物の相互作用を評価し、そこから得られた知見を基に動電的手法による土壌からの分離を試みた。

第一章では、本研究の背景を述べるとともに先行研究、および目的について述べた。

第二章では、セシウムと強い相互作用を有する黒雲母およびバーミキュライトに着目し、特にその底面間隔の差異がセシウムに対する吸着挙動に与える影響を評価した。六種類の粘土鉱物に対して行った吸着等温線による評価では、1.2 nm以上の底面間隔をもつバーミキュライトはLangmuir型の吸着等温線に従い、1.0 nmの底面間隔をもつ黒雲母はFreundlich型の吸着等温線に従う傾向が示された。また、1.2 nm以上の底面間隔をもつバーミキュライトは、セシウムの吸着後にその底面間隔が1.0 nmに狭くなることが観測され、多くのセシウムは層間に吸着されることが示された。一方で、1.0 nmの底面間隔をもつ黒雲母の場合、セシウムが入り込むにはその層間は狭く、相対的に黒雲母表面への吸着割合が増加したことでFreundlich型に従ったと考えられる。

第三章では、福島県において特にセシウムを吸着すると考えられている黒雲母 (Bio-T) を対象に、無機酸や有機酸を用いた脱着試験を行った。シュウ酸を用いた場合、85°Cで4時間の加熱により、吸着したセシウムの約95%が液中に溶出することが示された。シュウ酸処理前後のBio-TのXRDおよび液中の溶出元素の測定結果から、Bio-T由来のX線反射が減衰すること、セシウムと共に鉄やアルミ

ニウムが溶出することから、シュウ酸によってBio-Tの構造が破壊されることで、結果としてセシウムが溶出することが示された。また、このシュウ酸によるBio-Tの分解は数週間という長い時間は必要となるものの、室温で静置していてもセシウムの脱着が観測されるため、加熱エネルギーが不要な土壌処理方法としてその開発に貢献し得る。

第四章では、第二章で用いた粘土鉱物のうち、特に吸着容量の大きかったバーミキュライト (Verm-I) を用い、水中のセシウムを回収するための吸着剤の開発を行った。Verm-Iは一部に緑泥石構造を伴っており、クエン酸ナトリウム処理によって緑泥石構造中の層間物質を除去することで、セシウムに対する吸着容量が向上した。Verm-Iは粉末状であり、セシウム吸着後のVerm-Iを回収することは困難である。その回収性向上のために、海藻などに含まれる天然物であるアルギン酸と混合してアルギン酸ゲルビーズを作製することで、直径約 3 mmのビーズ内にVerm-Iを内包させた。その結果、目の細かい網などで容易に水中からの分離が可能となった。ゲルビーズに内包させることでセシウムに対する吸着速度は低下するものの、平衡に達する前の吸着容量でも既報と比較して遜色のない容量を有することが確認された。

第五章では、あらかじめセシウムを添加した模擬土壌に対して動電的手法を適用し、電気泳動および電気浸透流によるセシウムイオンの泳動を試み、粘土に吸着されたセシウムの安定性について検討を行った。セシウムとの相互作用が弱いwhite clayにおいては、1 V/cm, 72時間の条件で電位を印加した際に、粘土中のセシウムは陰極方向に移動し、結果的に 21.7%のセシウムが土壌から除去された。一方で、すべてバーミキュライト (Verm-E) から構成される模擬土壌では、セシウムの泳動は全く見られず、僅か 5%のVerm-Eを含む模擬土壌でも除去効率が 7.5%であった。これらのことから、僅かな含有率のVerm-Eでもセシウムを極めて強く捕捉し、長期的にも安定であることが示された。

第六章では、第三章で得られたシュウ酸浸漬法を前処理として組み合わせた動電的手法によるセシウムの除去を試みた。Bio-Tに対してセシウムを飽和吸着させた場合、その43%はイオン交換態、その他は残渣態として存在する。セシウムを飽和吸着したBio-Tを1%含む土壌に対してリン酸二水素カリウム溶液を添加し、1 V/cmで24時間電位を印加した場合、イオン交換態として存在するセシウムは陰極方向へ泳動する一方で、残渣態はほとんど挙動が見られなかった。シュウ酸を土壌に添加して同条件で電位を印加した場合、残渣態として存在するセシウムのほとんどがイオン交換態に変換され、陰極方向へ泳動する様子が観察された。このことから、残渣態として分画するセシウムもシュウ酸浸漬を前処理として行うことで、動電的手法によって土壌から除去される可能性が示された。

第七章では、各章から得られた知見をまとめ、総括するとともに、今後の展望と課題について示した。

以上、本研究においては、粘土鉱物とセシウムの相互作用の評価、および有機酸による脱着試験から得られた知見を基に、動電的手法によるセシウム汚染土壌の修復を試みた。これまでセシウムは粘土鉱物との相互作用が強固であるために、動電的手法では除去が困難とされていたが、シュウ酸浸漬法と組み合わせることで、土壌中からの分離の可能性が示された。これらの結果は、動電的手法の適用範囲の拡大に貢献すると共に、土壌との強い相互作用を有する汚染物質の除去方法としての新たな展開が期待される。