

除染土壤の減容化のための熱処理とその生成物の 鉱物学的・化学的特性

万福裕造*

Yuzo MAMNPUKU

(平成 31 年 1 月 18 日受理)

東京電力福島第一原子力発電所の事故に伴い、福島県を中心に放射性物質が拡散し広範囲に汚染される事態となった。その除染作業に伴い、放射性セシウム（以下、放射性 Cs）を含む除染土壤が被災地では膨大に発生し、そのための仮置き場・中間貯蔵施設等での保管量の軽減は、除染事業全体の重要な問題へと発展した。除染廃棄物の減容方法としては、熱処理技術が最有力手段の一つと考えられている。しかし、土壤の高温加熱処理による生成物の特性に関する検討、および熱処理浄化物の安全性を確認する基礎的なデータが不足しているのが現状である。このような背景のもと、除染土壤を想定した熱処理による減容化とその生成物の鉱物学的・化学的特性を詳細に検討した。

本研究は、Ⅰ～Ⅴで構成されている。

Ⅰは序論であり、研究の背景、目的について示した。

Ⅱでは、実汚染土壤の加熱減容を想定し、種々の岩型を母材とする 11 種の風化土壤及び関東ロームの計 12 種の土壤の検討と、これらの土壤を 1550℃ の条件下で加熱・熔融し、得られた生成物の鉱物学的・化学的特性を検討した。母岩の風化に由来すると考えられる土壤において、風化土壤における SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 の和は、風化による生成物を多量に含むため高い含有率を示すが、必ずしも母材である岩石の化学組成を反映していなかった。1550℃ の加熱処理により、相変化に加えて重量変化もみられた。1550℃ の加熱後に生成された鉱物は、ムライト、クリストバライト、ヘマタイトであった。クリストバライトはすべての土壤から生成している一方、ムライトとヘマタイトは限られた土壤の処理後に存在した。化学風化指標 (WI) の検討から、風化が相当進んでいる土壤からのムライトの生成が明らかとなった。熱処理による顕著な重量減については、安山岩、玄武岩、斑レイ岩、蛇紋岩、石灰岩を母材とする Fe_2O_3 を多く含む土壤および関東ロームにおいて顕著な重量減が認められたことより、粘土画分中における粘土鉱物の含有量の違い、粘土鉱物等の変化に由来する脱水、酸化鉄 (III) の還元に依存することが考えられる。

Ⅲでは、福島県に広く分布する風化花崗閃緑岩に注目し、その加熱熔融後の生成物の物性評価を粉末 X 線回折法、蛍光 X 線分析法、および EDS-SEM 法を用いて行った。特に、出発物質の粒径による生成物の相違と元素の偏析およびフェルシック鉱物とマフィック鉱物との高温加熱熔融後の生成物の相違及びセシウム（以下、Cs）を混入させた風化花崗閃緑岩の高温加熱熔融後における Cs の挙動について検討した。また、福島県内の風化土壤に混合物として存在する火山灰の挙動を検討するために、関東ロームを加熱熔融させた場合の Cs の挙動についても比較検討した。

Ⅳでは、実際に福島県飯舘村の圃場を除染した際に発生した実汚染土壤を用いた熱処理による放射性 Cs の揮発除去について評価を行なった。JAEA で実施された研究によると放射性 Cs は土

*農研機構農業環境変動研究センター 環境情報基盤研究領域 土壤資源評価ユニット

壤中の粘土鉱物と強固に結合し、1300℃の高温で熱処理しても揮発せずに土壤中に残留するとされる。放射性Csが揮発しない原因として、土壤が高温で熔融ガラス化するため、放射性Csの拡散が著しく阻害されることが要因であると考えられるため、高温下で熔融させず、放射性Csを安定して拡散させるために、土壤にカルシウム系の反応促進剤を添加し、攪拌処理した後に熱処理したところ、放射性Csの揮発率は大幅に向上し、土壤中に数万Bqkg⁻¹含まれる放射性Csが、クリアランスレベル(100 Bqkg⁻¹)以下まで低減されることを確認した。本章では、「平成25年(2013年)度放射性物質の分離による焼却灰及び汚染土壤の資材化実証調査委託業務」で得られてた成果を記載する。

Vは本研究全体の結論であり、得られた知見を総括するとともに放射性廃棄物の熱処理技術の重要性について述べた。本研究で着目した熱処理は、大量に発生した廃棄物の処理、処分、再生利用には必要不可欠である。高度な減容化技術として、中間貯蔵設で保管する必要がある土壤量、ひいては最終処分量を減少させることができる可能性があり、長期的な視点から極めて重要な取り組みとなる。さらに、土木構造物の裏込材、道路等盛土材、コンクリート用骨材などの利用だけでなく、中間覆土材、などの用途への再利用も含め、今後予定される土木工事を含めた将来予測への貢献も期待される。

Heat Treatments of the Contaminated Soils for Volume Reduction and Mineralogical and Chemical Characteristics of the Products

Abstract

Due to the accident at TEPCO Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant, radioactive substances were spread and extensive contamination mainly in Fukushima Prefecture. Through the decontamination works, the contaminated soil with radioactive cesium generated enormously in the disaster-affected areas. The reduction of the storage amount at temporary storage / intermediate storage facilities etc. brings main issues of the decontamination works. This moment, heat treatment technology is considered as one of the most effective ways to reduce the volume of decontamination waste. However, there are insufficient fundamental data to investigate the characteristics of products by high-temperature heat treatment of soil and to confirm the safety of heat-treated purification products. From this background, the mineralogical and chemical characterization of heat-treated soils was examined in detail for assuming the volume reduction of decontaminated soil.

This thesis consists of 5 chapters.

Chapter 1 is an introduction, showing the background and purpose of the thesis.

In chapter 2, we examined the mineralogical and chemical properties of the 11 soils weathered from different rock-types and one from Kanto loam, and their properties after heat treatment at 1550 °C, assuming the volume reduction of actual contaminated soil. The constituent mineral of the weathered soils does not necessarily reflect the mineral and chemical compositions of the host rock. The sum of SiO₂, Al₂O₃, and Fe₂O₃ in the weathered soil is high content a large amount of the weathered product. Although the rate shows it does not necessarily reflect the chemical composition of the base material rock. Due to heat treatment of the 11 weathered soils and Kanto loam at 1550 °C, the considerable weight loss and phase change was observed. The minerals produced after heating at 1550 °C were mullite, cristobalite, and hematite. Mullite and hematite were present after treatment of limited soil, while cristobalite was produced from all soils. From the study of chemical weathering

index (WI), the formation of mullite from the soil where the weathering has progressed considerably is revealed. As for the remarkable weight loss by heat treatment, significant weight loss was observed in the soil containing Fe_2O_3 and Kanto loam base material based on andesite, basalt, gabbros, serpentinite, limestone as a base material. It is thought that it depends on the difference in the content of clay minerals, the dehydration due to the change of clay minerals etc., and the reduction of iron (III) oxide.

In Chapter 3, focusing on weathered granodiorite which is widely distributed in Fukushima, the properties of heat-treated products were analyzed by using the powder X-ray diffraction method, fluorescent X-ray spectroscopy, and the EDS-SEM techniques. Particularly, I examined the differences of constituent mineral species and segregation of elements in product depending on the particle size of the starting material, and also depending on the felsic mineral and mafic mineral after magnetic separation after high temperature treatment. Furthermore, I investigated the behavior of Cs after heating and melting of weathered granodiorite mixed with Cs. In order to investigate the behavior of volcanic ash existing as a mixture in the weathered soil in Fukushima prefecture, we also compared the behavior of Cs when heated and melted Kanto loam.

In chapter 4, I evaluate for the volatilization removal of radioactive cesium by heat treatment using actual contaminated soil that collected in Iidate village, Fukushima Prefecture. According to results conducted by JAEA, radioactive cesium strongly bonds to clay in the soil and is considered to remain in the soil without volatilization even if heat-treated at high temperature of 1300 °C. The reason why cesium does not volatilize is considered to be that the diffusion of cesium is severely inhibited because the soil is molten at high temperature and then changes to the quenched glass. For the effective removal of cesium from the soil, it is necessary to make an un-melted state of soil at high temperature and to diffuse cesium stably in soil. A calcium-based reaction promoter was added to the soil and heat-treatment was carried out after stirring, the volatilization rate of cesium was greatly improved. After that radioactive cesium contained in the soil of tens of thousands Bqkg^{-1} decreased to the clearance level (100 Bqkg^{-1}) or less. The results is obtained in the project 'Consignment work on utilization of fly ash and contaminated soil by separation of radioactive material in 2013'.

Chapter 5 is the conclusion of this thesis. I summarized the obtained findings and described the importance of heat treatment technology of radioactive waste. The heat treatment focused in this thesis is essential for waste treatment, disposal, and recycling. As an advanced volume reduction technology, there is a possibility that the amount of soil that needs to be stored in an intermediate storage facility, and eventually the amount of final disposal can be reduced, which is an extremely important approach from a long-term perspective. The obtained results will make a great contribution to the prediction and future prospects for coming civil works, that is, the utilization of backfill materials for civil engineering structures, embayment such as roads, aggregates for concrete, as well as reuse for applications such as intermediate sheathing materials.

目 次

要旨	1	III Cs 吸着風化花崗閃緑岩の溶融処理による	
Abstract	2	生成物の特性	21
目次	4	1. はじめに	21
I 序論	5	2. 試料と方法	21
1. 福島第1原子力発電所の事故と		3. 結果	22
環境回復に向けた現状の課題	5	(1) 分級前後の未処理試料	22
2. 除染廃棄物の主な減容方法	5	(2) 分級前後の溶融処理試料	23
3. 熱処理技術の課題	6	(3) 磁気分離試料の加熱相変化	23
4. 本論文の目的と構成	7	(4) Cs を混入させた風化花崗閃緑岩の	
II 土壌の溶融生成物の鉱物学および化学的特性	8	高温加熱溶融後における Cs の挙動	24
1. はじめに	8	(5) Cs を混入させた関東ローム土壌の	
2. 試料と方法	9	高温加熱溶融後における Cs の挙動	27
3. 結果	9	4. 考察	27
(1) 安山岩風化土壌 (No.1)	9	IV 放射性物質で汚染された土壌からの熱処理による	
(2) 玄武岩風化土壌 (No.2)	10	Cs 除去	29
(3) 花崗岩風化土壌 (No.3)	10	1. はじめに	29
(4) 閃緑岩風化土壌 (No.4)	13	2. 実験方法	29
(5) 斑レイ岩風化土壌 (No.5)	14	(1) 実験概要	29
(6) 蛇紋岩風化土壌 (No.6)	15	(2) 試料	29
(7) 砂岩風化土壌 (No.7)	15	(3) 熱処理条件	30
(8) シルト岩風化土壌 (No.8)	15	(4) 評価項目	30
(9) 頁岩風化土壌 (No.9)	16	3. 試験結果	30
(10) 石灰岩風化土壌 (No.10)	16	(1) 吸着粘土を用いた熱処理試験結果	30
(11) 凝灰岩風化土壌 (No.11)	16	(2) 実汚染土壌を用いた熱処理試験結果	30
(12) 関東ローム (No.12)	18	4. 考察	30
4. 考察	18	V 結論	31
(1) 各種風化土壌の鉱物学的・化学的特性	18	謝辞	32
(2) 加熱処理後の試料の鉱物学的・		別添1 熱処理技術について	33
化学的特性	19	引用文献	33

第Ⅰ章 序論

1. 福島第1原子力発電所の事故と環境回復に向けた現状の課題

2011年3月11日、東北地方太平洋沖地震からおおよそ1時間後に遡上高約15mの津波に襲われた東京電力福島第一原子力発電所は、全電源を喪失したために、原子炉を冷却できなくなり、1号炉、2号炉、3号炉で炉心溶融が発生、大量の放射性物質の漏洩を伴う重大な原子力事故へと発展した。その結果、福島県を中心に放射性物質が拡散し広範囲に汚染される事態となった（Fig. 1-1）。この事故は国際原子力事象評価尺度でレベル7、チェルノブイリ原子力発電所事故と同等に位置付けられている¹⁾。

事故当初は、同原発の立地する福島県浜通り地方を中心に、飛散した放射性物質による年間被ばく線量を根拠とした計画的避難区域が設定され、2012年からは「帰還困難区域」「居住制限区域」「避難指示解除準備区域」とされた²⁾。これらの地域に飛散した放射性物質の除去（以下、除染という）は、環境省により進められているが、帰還困難区域は、高い放射線量や放射性物質の地下方向への移動などの影響から今後の検討課題であるとされ、除染が完了する見込みはたっていない³⁾。

除染作業に伴い、剥取土壌、有機物残渣、都市ごみの焼却灰、稲わら、剪定枝葉及び下水汚泥、さらには生活ゴミ等、放射性Csを含む廃棄物が被災地では膨大に発生し⁴⁾、これらの大量汚染廃棄物の仮置き場の確保は、除染事業全体の障害ともなりえる問題へと発展した。可燃性廃棄物は市町村に設置された仮設焼却炉によって処理され、そこで発生する主灰と飛灰、またはスラグと飛灰として保管されている。再生利用可能な金属類等は洗浄処理等の工程を経てその再生利用が進んでいるが、大量に発生した汚染土壌はそれぞれの自治体に設けられた仮置き場に一時的に保管されている（Fig. 1-2）。

農地面積約30aの除染で発生するフレキシブルコンテナパック（以下、フレコンという）は約80～90体程度とされ、内10体程度が有機物、残りが粘土分を多量に含む耕作土である。これらの除染廃棄土壌の総量は当初2,200万⁵⁾と想定されていたが、その数は増加傾向にある。これら除染廃棄物の一次処理としての減容技術は、仮置き場面積の負担軽減、中間貯蔵施設⁶⁾への運搬量、保管量の軽減へつながる手法として課題となっている。

大量に発生した除染廃棄物は、平成27年度（2015年）より試験輸送が開始され、中間貯蔵施設への運搬が開始

された。福島県相馬郡飯舘村には220万⁷⁾体を超える除染廃棄物⁷⁾が、村内の96箇所に仮置きされている。市町村別に仮置きされている保管場所の地目は異なるが、農地が最も多く使われている。平成29年（2017年）4月には帰還困難区域と一部の居住制限区域を除く地域において避難が解除され、仮置きされている除染廃棄物は復興の妨げになるケースも少なくない。平成30年度（2018年）からは中間貯蔵施設に順次運搬されることとなるが、交通整備網の脆弱な地域においては、輸送に時間がかかるほか、輸送トラックが生活に支障をきたすと想定される。

中間貯蔵施設には2,200万⁸⁾体を超える除染廃棄物を一次的に保管する計画であり、土壌貯蔵施設Ⅰ型、土壌貯蔵施設Ⅱ型、廃棄物貯蔵施設に汚染濃度別に保管が進められるほか、焼却施設により可燃物の減容化を目指している。これら中間貯蔵施設に一時的に保管される廃棄物の最終処分については、「福島復興再生基本方針」（平成24年（2012年）7月13日閣議決定）等において、「中間貯蔵開始後30年以内に、福島県外で最終処分を完了するために必要な措置を講ずる。」ことを明らかにしている。最終処分の方法については、放射能の物理的減衰、今後の技術開発の動向などを踏まえつつ、幅広く情報収集をしながら具体化していくこととしているが、2,200万⁹⁾体の除染廃棄物を効率的に減容化していくことは、30年後を見据えた重要な課題である。

2. 除染廃棄物の主な減容方法

除染廃棄物の減容方法としては、事故以降、様々な検討や技術開発が行われてきており、現状では主に以下の3つに分類される。

(1) 土壌の分級処理技術⁸⁻¹⁰⁾

土壌分級処理は、放射性Csが土壌のうち細粒分（シルト・粘土）に付着しやすいという特性を踏まえ、土壌を細粒分と砂・レキに分離する方法であり、同様の特性を持つ重金属を分離する技術として従来から多用されている技術である。重金属除去技術として実績があることから、要素技術としては実用化段階の技術が多く、また、大量かつ比較的安価に処理が可能という特徴を有している。一方、土壌分級処理では、重金属除去の場合と異なり線量が比較的高くなる分離した細粒分の取扱い、使用した機器のメンテナンスにおける被ばく対策、粘土分の割合が高い土壌や砂・レキの表面に固着した放射性Csの分離等の課題がある。

(2) 土壌の化学処理技術¹¹⁾

化学処理は、強酸等の溶媒を用いて土壌中の放射性Csを溶媒中に溶出させることで土壌から放射性Csを分離する方法であり、溶液中の放射性Csは吸着剤等で回収する。分級処理と比較して分離の効率がよく、砂質土に加え粘性土にも効果が期待される。一方、化学処理は、分級処理と比較してコストが高いこと、分離後の土壌に含まれる溶媒の処理や吸着剤の安定性評価、放射性Csでの技術実証の実績が限定的等の課題がある。

(3) 土壌の熱処理技術¹¹⁻¹³⁾

熱処理は、土壌に反応促進剤を添加した上で加熱し、放射性Csを一旦揮発させ分離した後、冷却・捕集する方法である (Fig. 1-3: 詳細は別添1を参照されたい)。土壌の性状 (砂質土、粘性土) によらず適用でき、高効率で放射性Csの分離が可能である。一方、熱処理は、分級処理や化学処理に比べてコストが高いこと、処理対象物によっては相当量の反応促進剤が必要となること、土壌の性状・組成が変化した生成物の取扱い、放射性Csでの技術実証の実績が限定的等の課題がある。

これまで記述したように除染廃棄物の減容方法として、分級処理技術、化学処理技術、熱処理技術があるが、現地においては、多様な除染廃棄物の性状ゆえに実証試験にとどまっている。そのため、現状では、最終処分される除染廃棄物量の減容や再生利用可能な除染廃棄物の再資源化技術の開発を見据えた、多様な除染廃棄物の性状に対応し得る技術オプションを幾つも揃えておくことが肝要と考えられる。さらには、除染から最終処分に至るまでの国民の理解醸成のためにも、それらの技術オプションの安全性を科学的に示しておくことが重要である。

有用な技術オプションを現地の実務に効率的に利用するためには、これらをどの段階で実施するかが重要となる。除染によって発生したフレコン内には可燃物 (根、葉など) と不燃物 (砂利、農地土壌、グラウンドの砂など) が混在しているため、可燃物と不燃物を分別する必要がある。分級、洗浄、選別等の機械的処理や、焼却、熔融、焼成等の熱処理を減容化技術として中間貯蔵施設で位置づける場合は、二つの機能が考えられる。一つは、中間貯蔵へ搬入する除染廃棄物等の量を可能な限り減らす事前の減容化であり、もう一つは、最終処分に持ち込む量を可能な限り減らすための中間貯蔵後に行う減容化である。前者の現地で行うメリットは、分別、分級処理によって得られた低濃度の土壌は、中間貯蔵施設への負荷を減らすために管理された状態で発生地付近の公共事業等に

再生利用することが可能となるほか、中間貯蔵施設内の土工材として活用することができる。一方、後者の中間貯蔵施設で行うメリットは一括して管理できるというメリットと、処理施設の大型化によるスケールメリットが期待できる。ただし、再生利用を前提とすると、一度中間貯蔵施設に運搬されたのちに、各日に再度運搬されることは非効率であり、現実性にかける部分もある。

上述のように除染廃棄物の再資源化処理を施した後の再生利用を考慮すると、熱処理は、減容化の中でも放射性Csの除去効率がその他の技術に比べ格段に優れており、最も優位性の高い技術であると言える。分別、分級減容と効率的に組み合わせを行い、再生利用が難しい高濃度の汚染土壌について、熱処理による更なる減容化技術の適用により県外での最終処分を前提にした中間貯蔵の対象量を極力減らしていくことが可能となる。

3. 熱処理技術の課題

除染廃棄物の減容や再資源化において優位性の高い熱処理技術ではあるが、実用化に向けてはコスト面や排気のバグフィルタによる集塵の信頼性、後述する処理後の生成物 (浄化物) の安定性評価等、クリアしていくべき課題は多い。

熱処理による減容化技術を用いた場合、濃縮物と浄化物 (Cs濃度が低いもの) に分類されるが、一般土壌を熱処理した事例はこれまでに無く、浄化物の安全性を確認する上では、基礎的なデータが不足している¹⁴⁻¹⁵⁾。また、現地で発生している除染廃棄土壌は様々な種類が存在し、宅地や農地、林縁部など特性も多種多様である。これら発生する除染廃棄土壌全てに対する熱処理による減容効率や浄化物の安全性を検証することは極めて困難である。そのため、汚染地域の土壌性状等を考慮した系統的な土壌の熱処理挙動と浄化物の安定性評価が必要である。

また、震災直後に行われた土壌の熱処理に関する検討では、汚染土壌を単体で加熱した試験が行われたが、放射性Csの揮発・昇華は確認されなかった。一方、その後の検討から、反応促進剤 (主に塩化カルシウム) を添加し、混合した後に過熱すれば、放射性Csを揮発・昇華させることができることが明らかになりつつあり、温度領域の異なる手法についても報告がなされてきている¹²⁾。このような土壌や焼却灰等の熱処理は、熔融状態まで達するか否かで分類でき、焼成法と熔融法に大別される。さらに焼成法は、1300℃以上の高温で焼き固める方法や、1100℃程度の低温でほぼ土壌の性状を残す

方法等がある。いずれも反応促進剤を加えて加熱することでCsの揮発・昇華を促進することができる。これらの手法は、加熱温度、反応促進剤が異なるが、いずれも90%以上のCs除去効率を有する。そのため、除染廃棄土壌を再生利用する場合においては、Csを高度に除去可能な熱処理が有益な減容方法であるといえるが、先述のとおりバラエティに富む土壌についての知見がなく、また、熱処理後の生成物に関する鉱物学的・化学的特性

も明らかではない。そのため、それらの安全性評価が行えず、安心して減容手法として活用することができないのが現状である。

4. 本論文の目的と構成

本論文は、上記のような背景から除染廃棄土壌を高温加熱処理した場合の生成物の安全性評価に資するため、土壌の高温加熱後の生成物の鉱物学的・化学的特性を把

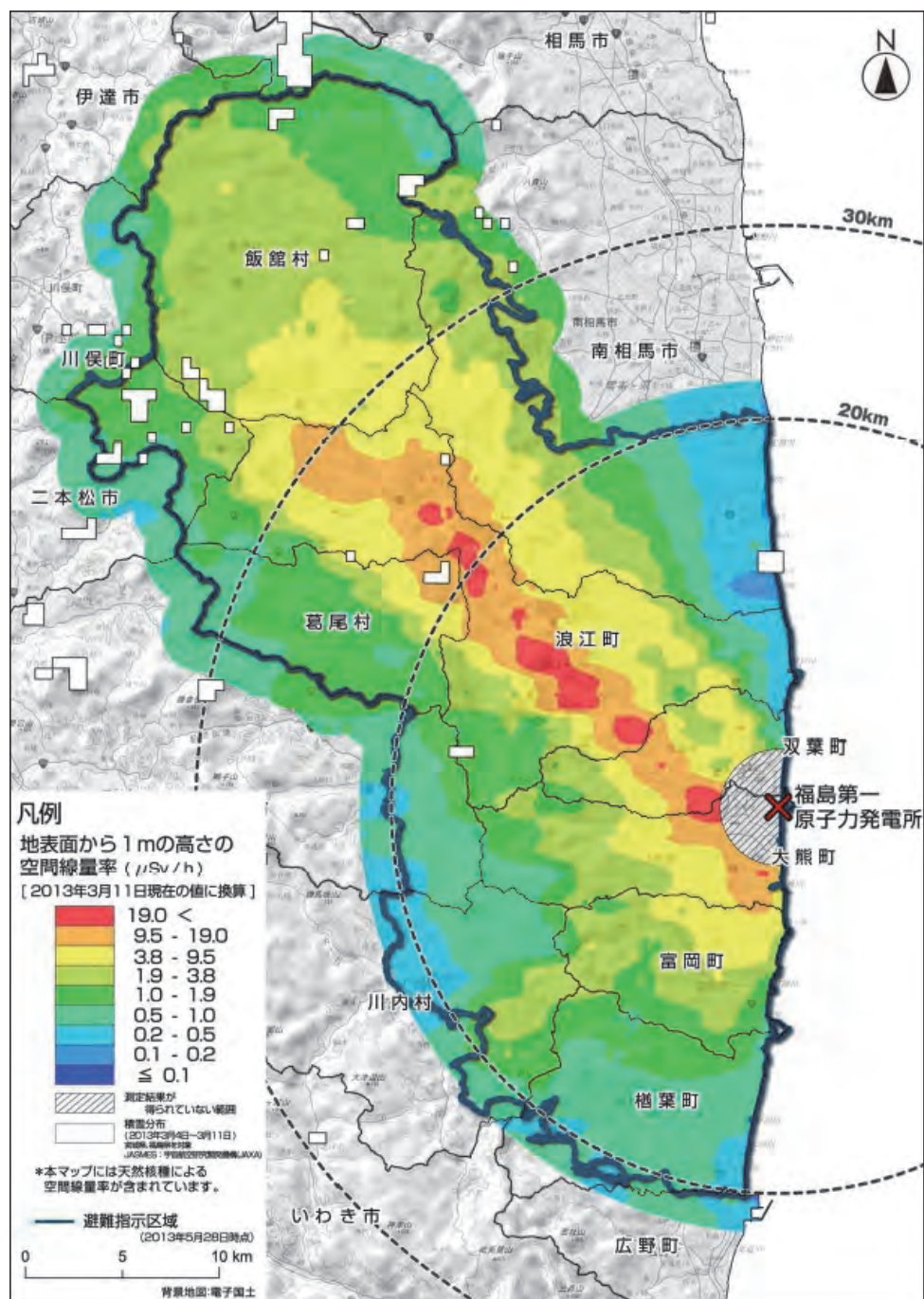


Fig. 1-1 Air Dose rates Map of the evacuation-directed zones (Air dose rates at the height of 1m above the ground surface) (As of March 11, 2013).



a



b

Fig. 1-2 Photos of temporary storage area in Fukushima prefecture.

a: Bird eye's view of the area in Tomioka,
b: Side view of the area in Iitate.



a



b

Fig. 1-3 Photos of heat treatment facility in Fukushima prefecture.

a: Komiya, Iitate, b: Warabidaira, Iitate.

握することを目的としている。

本論文は、以下の5章で構成される。各章の概要は以下のとおりである。

I：序論：本論文の背景と目的について示す。

II：土壌の溶融生成物の鉱物学的および化学的特性：土壌の高温加熱後の生成物の特性を把握することを目的に、標準試料（12種類）について調査した結果および考察を示す。

III：Cs吸着風化花崗閃緑岩の溶融処理による生成物の特性：セシウムを添加した場合の高温加熱後の生成物の特性を把握することを目的に、花崗岩について調査した結果および考察を示す。

IV：放射性物質で汚染された土壌からの熱処理によるCs除去：実汚染土壌の放射性Cs除去を目的に、高温加熱処理による放射性Cs除去効率について調査した結果および考察を示す。

V：結論：本論文の結論であり、得られた知見を総括するとともに、除染廃棄物の減容方法としての熱処理技術の可能性とその社会実装に向けた展望を示す。

第Ⅱ章 土壌の溶融生成物の鉱物学的および化学的特性

1. はじめに

福島県内の放射性物質の影響を著しく受けた地域には、花崗岩（阿武隈花崗岩類・前期白亜紀）、花崗閃緑岩（阿武隈花崗岩類・前期白亜紀）、花崗岩（北上花崗岩類・前期白亜紀）が広く分布する。また、一部地域に苦鉄質深成岩類（阿武隈花崗岩類・前期白亜紀）が存在するとともに、畑川破碎帯と双葉断層に挟まれた地域に変成岩が分布する。海岸部には第三系及び第四系の堆積岩が存在する¹⁶⁾。除染の対象となる表層土壌の多くは、これらの花崗岩質岩石の風化生成物（マサ）と福島県西部の火山に由来する火山灰との混合物により構成される。表層土壌を構成する主要な粘土鉱物はカオリナイト、スメクタイト、雲母粘土鉱物、バーミキュライトである。例えば、相馬郡飯館村の場合、52地点の調査における粘土鉱物の存在度は、カオリナイト90%、スメクタイ

ト 100%、雲母粘土鉱物 100%、バーミキュライト 70% である¹⁷⁾。主たる一次鉱物は天然条件下で風化変質する。例えば、長石族はギブサイトもしくはカオリン鉱物へ、雲母族は雲母・バーミキュライト混合層鉱物、バーミキュライト等を経て、スメクタイト、カオリン鉱物へと風化変質が進行する。

I で述べたように、多様な物質を多く含む農地土壌を熱処理するわけであるが、それらの加熱処理後の特性については不明な点が多い。従来より粘土科学の分野においては、粘土鉱物の同定や熱特性の把握のために、示差熱分析 (DTA) と熱重量分析 (TG) とが用いられてきた (例えば、Mackenzie¹⁸⁾、日本粘土学会¹⁹⁾)。一般に、粘土鉱物の同定および熱特性の把握に必要な熱分析の温度範囲は常温から 1200℃ 程度である。また、より高温条件における加熱処理に対しては、材料科学分野で行われている。さらに 2～3 成分系の検討に関しても以前から相図が公表されてきた²⁰⁾。しかし、単一種の粘土鉱物のみではなく、多様な物質の混合物である土壌の加熱処理の例は決して多いとはいえない。さらに、減容のために 1300℃ 以上の高温で焼き固めることも考えられているが、そのような高温での加熱による生成物の特性を記載した例もさわめて少ない²¹⁾。

そこで本章では、土壌を熱処理することにより生じる生成物の特性評価に係る基準データを得ることを目的に、下記する 12 種の標準土壌を 1550℃ の加熱条件で溶解し、得られた生成物の鉱物学的・化学的特性を検討した²²⁾。調査した土壌試料は、汚染地域の土壌性状等を考慮した系統的な検討に資するため、市販の土壌試料 (株式会社ニチカ、一般土壌標本、2101-511、GSS 30) から種々の岩型を母材とする 11 種の風化土壌および関東ロームの計 12 種を選択した。

2. 試料と方法

選択した 12 試料は、メノウ乳鉢を用いて粉碎した後、出発物質とした (Table 2-1)。出発物質 10.00g には、Cs 吸着や塩の添加などの特段の処理は施さず蓋付き高純度アルミナルツボ (株式会社ニッカトー、SSA-S 製) に入れ、焼成電気炉 (ユーロシステム株式会社、EF88-1500) により加熱処理した。加熱処理を、350℃、550℃、1550℃ の条件で行い、それぞれ室温から所定の温度まで 3 時間かけて昇温し、所定の温度で 1 時間保持した後、6 時間かけ室温まで降温した。

出発物質のバルク化学組成は、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (日本電子株式会社、JSX-3220) により分

析した。試料作成はアルミニウムリングを用いて、プレス機により加圧するブリケット法を用いた。加熱前後の試料の鉱物組み合わせは、粉末 XRD 分析装置 (株式会社リガク、RAD-X) により同定した。また、加熱前後の重量減を算出するとともに、加熱処理による生成物の色調変化を記録した。

3. 結果

各風化土壌毎に、バルク化学組成、加熱前後 (350℃、550℃、1550℃ での熱処理後) の粉末 XRD 分析による鉱物の同定結果、加熱処理による生成物の色調変化、加熱前後の重量変化及び磁性の有無について記載する。各風化土壌のバルク化学組成は、Table 2-2 に示す。一部の風化土壌に対しては、比較のため母岩の標準的化学組成も記載した^{23,24)}。各試料の XRD パターンを Fig. 2-1 に、各試料に含まれる鉱物とその存在量を XRD パターンの回折強度から半定量的にまとめたものを Table 2-3 に示す。Table 2-1 には加熱処理による重量変化、Fig. 2-2 には 350℃、550℃ および 1550℃ での加熱処理による色相の変化を示す。

(1) 安山岩風化土壌 (No.1)

主要成分として、Si、Al、Fe を含み、副成分として微量の Ti、アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素を含有している。この土壌の母岩である標準的な安山岩 (JA-3) の化学組成と比較すると、風化により Al_2O_3 および Fe_2O_3 含有量が 2 倍強に増加していることに対して、 SiO_2 含有量が大きく減少していること、 MgO が認められないこと、さらにアルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素も大きく減少していることが特徴的である。

安山岩風化土壌は、雲母粘土鉱物、カオリナイト、ヘマタイト、マグネタイトで構成されている (Fig. 2-1a)。XRD パターンの回折強度からは、層状ケイ酸塩として、雲母粘土鉱物、カオリナイトが多い。母岩の安山岩の典型的な主要構成鉱物である斜長石、輝石、黒雲母が風化により消失している点は、バルクの化学組成変化とも矛盾していない。350℃ 加熱後の試料は、カオリナイト、ヘマタイトで構成され、XRD パターンの回折強度からはカオリナイトが多い。550℃ 加熱後の試料は、カオリナイトに帰属されるピークが消失し、クリストバライトやヘマタイトのピークは確認できるが、未処理試料や他の温度での加熱試料に比べて特に大きなピークを示す鉱物は消失しているようである。1550℃ 加熱後の試料は、

Table 2-1 Starting materials, sampling localities and weight loss of weathered rocks by heating under the condition of 1550 °C .

Sample No.	Starting material	Locality	Weight loss (%)
No.1	Weathered andesite	Kakumashinden, Suwa-shi, Nagano	19.29
No.2	Weathered basalt	Genbudou, Akaishi, Toyooka-shi, Hyogo	16.60
No.3	Weathered granite	Mannariyama, Okayama-shi, Okayama	3.70
No.4	Weathered diorite	Kadohara, Ōno-shi, Fukui	8.30
No.5	Weathered gabbro	Kohyama, Susa-cho, Hagi-shi, Yamaguchi	15.94
No.6	Weathered serpentinite	Tkahama-cho, Ōi-gun, Fukui	16.76
No.7	Weathered sandstone	Izumi, Hannan-shi, Osaka	6.14
No.8	Weathered siltstone	Fukakusa, Fushimi-ku, Kyoto-shi, Kyoto	8.26
No.9	Weathered shale	Kiyotaki, Ukyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto	5.57
No.10	Weathered limestone	Edou, Mitou-cho, Mine-shi, Yamaguchi	17.37
No.11	Weathered tuff	Ohya, Utsunomiya-shi, Tochigi	9.14
No.12	Kanto loam	Okamoto, Setagaya-ku, Tokyo	26.76

クリストバライト、ムライト、ヘマタイトで構成されている。回折線のバックグラウンドから、非晶質物質の顕著な存在は認められない。常温から 350℃、550℃ まで加熱後の試料の色調は、徐々に茶褐色が強くなる傾向が認められるが、1550℃ 加熱後は常温に比べ、色抜けして薄い灰色へと変化する (Fig. 2-2)。加熱にともない約 20% の重量減が確認された (Table 2-1)。

(2) 玄武岩風化土壌 (No.2)

主要成分として、Si、Al、Fe を含み、副成分として TiO_2 および K_2O を 1wt% 程度含有する。標準的な玄武岩 (JB-1) の化学組成と比較すると、風化により Al_2O_3 および Fe_2O_3 の含有量が 2 倍程度に増加していることに対して、 SiO_2 が 6wt% 程度減少していること、 MgO がほとんど認められないこと、さらに Na_2O の含有量が大きく減少していること、 CaO がほとんど認められないほど減少していることが特徴的である。

玄武岩風化土壌は、カオリナイト、石英、ヘマタイトで構成されている (Fig. 2-1b)。母岩の玄武岩の典型的な主要構成鉱物であるかんらん石、斜長石、輝石が風化により消失している点は、アルカリやアルカリ土類金属元素の濃度が減少しているバルクの化学組成変化とも矛盾していない。350℃ 加熱後の鉱物組み合わせは、加熱前の試料のそれと区別つかないが、550℃ 加熱後の試料の XRD パターンでは、カオリナイトに帰属されるピークが消失していた。1550℃ 加熱後の試料は、ムライトとクリストバライトで構成される。

加熱後の試料の色の変化では、350℃ 加熱後は茶褐色となるが、550℃ 加熱後にその色調は薄くなり、1550℃ 加熱後は加熱前に近い薄い灰色へと変化していた (Fig. 2-2)。加熱にともない約 17% の重量減が確認された (Table 2-1)。

(3) 花崗岩風化土壌 (No.3)

主成分として、Si、Al、Fe を含む。副成分として TiO_2 を 0.7wt%、アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素として、 CaO を 1.5wt%、 Na_2O を 2.7wt%、 K_2O を 2.9wt% 含有している。母岩である標準的な花崗岩 (JG-2) の化学組成と比較すると、風化により Al_2O_3 含有量が 10wt% 程度増加し、 Fe_2O_3 含有量が 7 倍程度に増加しているが、 SiO_2 含有量が 15wt% 程度減少している。アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素では、 Na_2O 含有量が 2 割程度減少していること、 K_2O 含有量が 6 割程度に減少していることに対して、 CaO が若干増加していることが特徴的である。

花崗岩風化土壌は、石英、長石、雲母粘土鉱物、カオリナイトで構成されている。XRD パターンの回折強度からは、石英が多く存在する (Fig. 2-1c)。比較対象の母岩の万成花崗岩は、角閃石黒雲母花崗岩に分類されるもので、その典型的な主要構成鉱物はカリ長石、斜長石、角閃石、石英、黒雲母である。風化土壌の XRD パターンに認められたカオリナイトは典型的な 2 次生成鉱物であり、風化に対する抵抗力の大きい石英が残存することとも矛盾していない。350℃ 加熱後の鉱物組み合わせは、

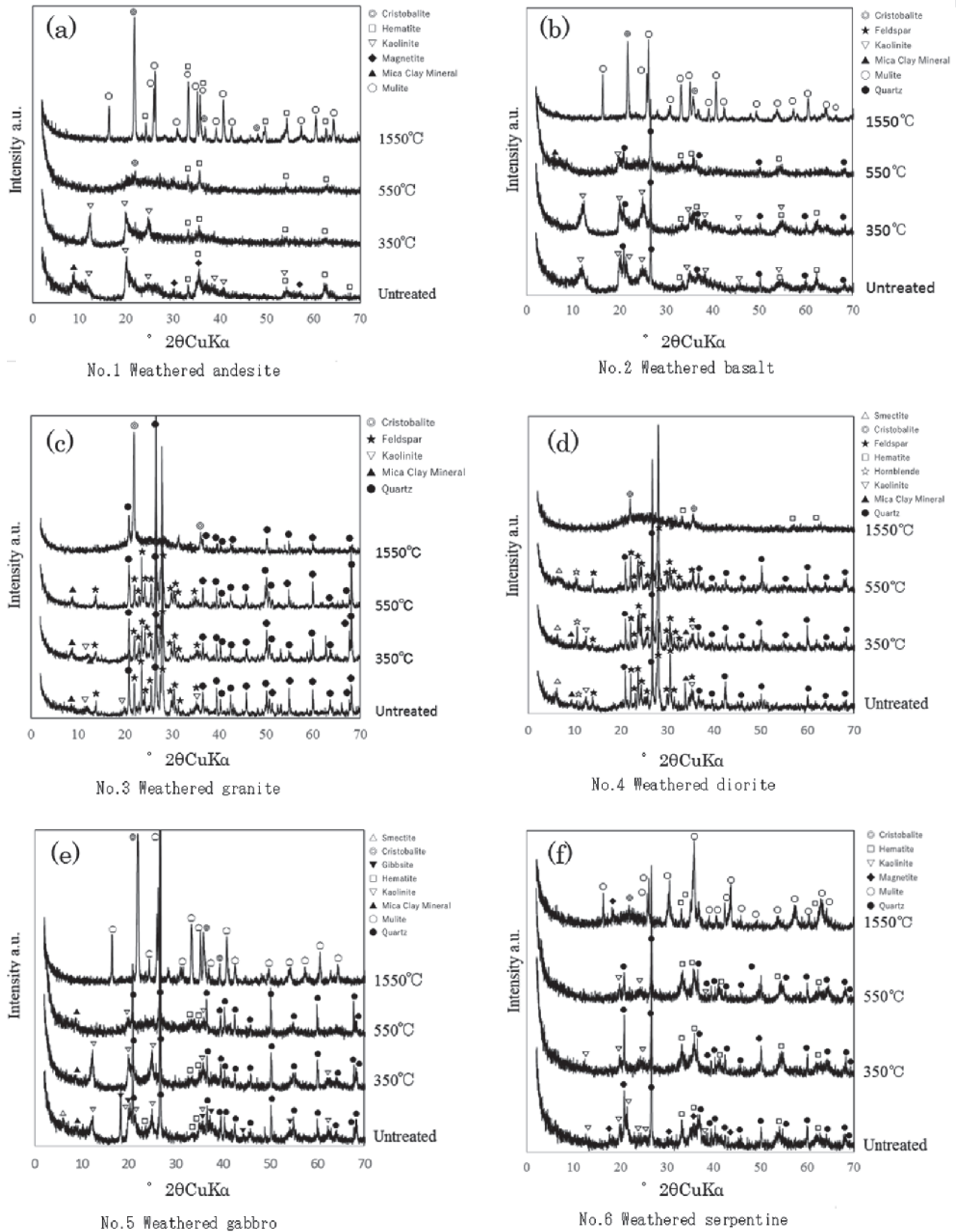


Fig. 2-1 X-ray powder diffraction patterns of starting materials and heat-treated samples at 350, 500 and 1550 °C. (a) Weathered andesite, (b) Weathered basalt, (c) Weathered granite, (d) Weathered diorite, (e) Weathered gabbro, and (f) Weathered serpentine. Symbols for the identified minerals are shown in each figures.

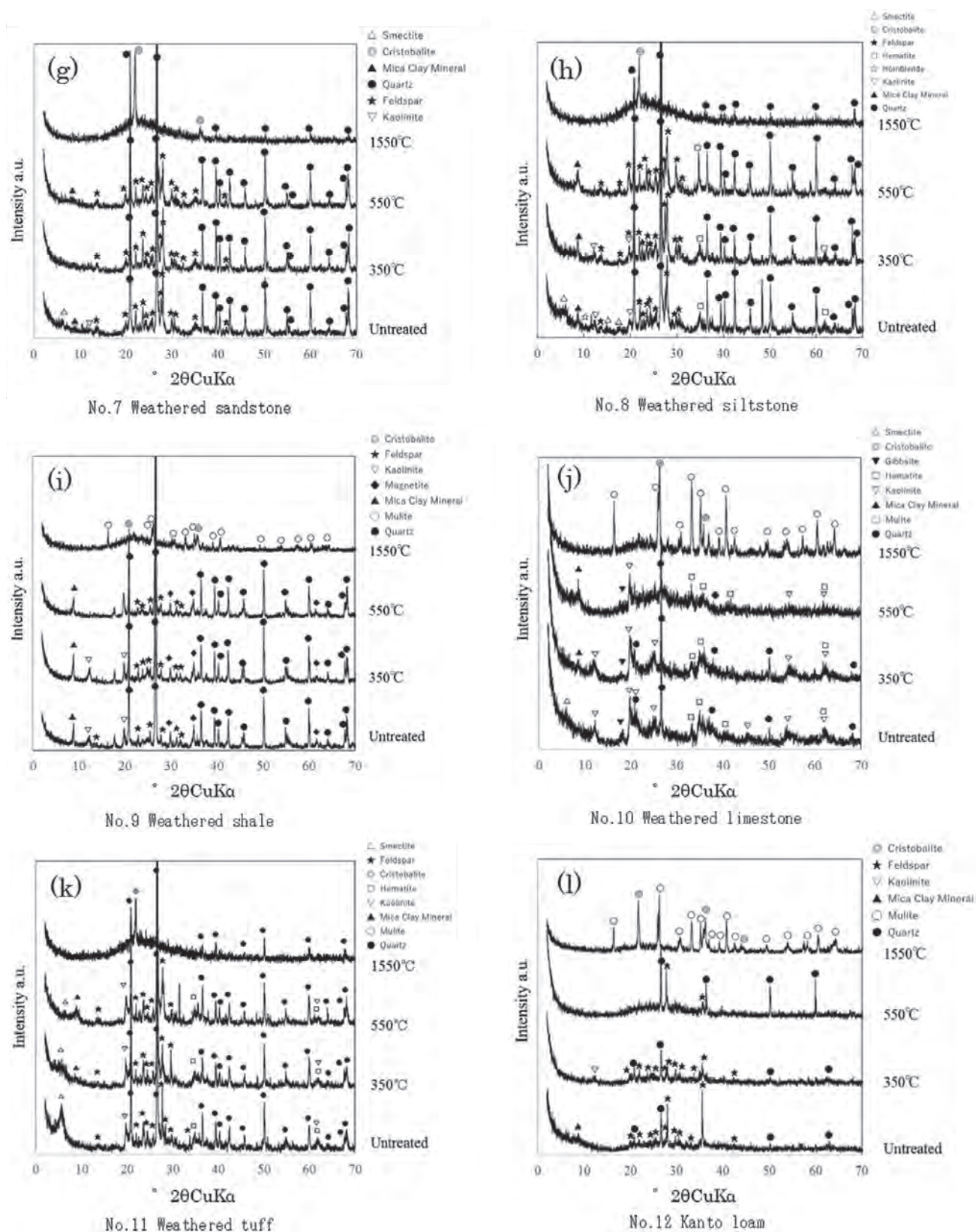


Fig. 2-1 (Continued) (g) Weathered sandstone, (h) Weathered siltstone, (i) Weathered shale, (j) Weathered limestone (k) Weathered tuff and (l) Kanto loam. Symbols for the identified minerals are shown in each figures.

Table 2-2 Chemical compositions of starting materials and their related original rocks.

No.1		No.2		No.3		No.4		No.5		Gabbro* JGb-2
Weathered Andesite	Andesite* JA-3	Weathered Basalt	Basalt* JB-1	Weathered Granite	Granite* JG-2	Weathered Diorite	Diorite* JG-1	Weathered Gabbro		
SiO ₂	45.42	62.27	46.53	52.37	61.35	76.83	54.47	72.3	48.61	46.47
TiO ₂	1.59	0.7	1.06	1.32	0.72	0.044	0.89	0.26	1.13	0.56
Al ₂ O ₃	35.67	15.56	31.97	14.53	22.86	12.47	25.20	14.24	32.08	23.48
Fe ₂ O ₃	15.50	6.6	17.28	8.99	7.30	0.97	8.41	2.18	15.97	6.69
MnO	0.57	0.104	0.50	0.153	0.14	0.016	0.28	0.063	0.31	0.13
MgO	0.00	3.72	0.42	7.71	0.00	0.037	2.45	0.74	0.05	6.18
CaO	0.26	6.24	0.06	9.25	1.53	0.7	3.84	2.2	0.05	14.1
Na ₂ O	0.03	3.19	0.48	2.77	2.74	3.54	2.07	3.38	0.15	0.92
K ₂ O	0.36	1.41	1.29	1.43	2.93	4.71	1.68	3.98	1.00	0.059
P ₂ O ₅	0.59	0.116	0.33	0.255	0.43	0.002	0.71	0.099	0.38	0.017
SO ₃	0.00	-	0.08	-	0.00	-	0.00	-	0.25	-
CO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	100.00	99.91	100.00	98.78	100.00	99.32	100.00	99.44	100.00	98.61

No.6		No.7		No.8		No.9		No.10		No.11		No.12	
Weathered Serpentine	Serpentine [#]	Weathered Sandstone	Weathered Siltstone	Weathered Shale	Weathered Limestone	Limestone* JLs-1	Weathered Tuff	Kanto loam					
SiO ₂	39.97	39.5	75.57	64.65	70.85	46.18	0.12	67.85	42.30				
TiO ₂	0.90	0.01	0.88	0.97	0.65	1.40	0.002	0.26	1.73				
Al ₂ O ₃	18.76	0.24	13.62	18.17	17.61	30.57	0.0207	18.84	32.70				
Fe ₂ O ₃	36.99	8.14	3.87	5.85	5.50	16.55	0.0168	4.56	18.64				
MnO	0.72	0.11	0.10	0.12	0.30	0.49	0.00209	0.17	0.52				
MgO	0.73	51.64	0.74	1.41	0.57	0.67	0.606	1.93	1.46				
CaO	0.24	0.13	0.32	1.09	0.05	1.15	55.09	1.89	1.46				
Na ₂ O	0.09	0.15	1.42	1.18	0.13	0.55	0.00194	0.82	0.24				
K ₂ O	1.15	0.01	2.88	3.23	3.82	2.05	0.00297	3.20	0.29				
P ₂ O ₅	0.28	0.04	0.60	0.51	0.53	0.36	0.0295	0.49	0.56				
SO ₃	0.16	-	0.00	2.81	0.00	0.02	-	0.00	0.11				
CO ₂	-	-	-	-	-	-	43.58	-	-				
Total	100.00	99.96	100.00	100.00	100.00	100.00	99.47	100.00	100.00				

※ AIST²³⁾# RITE²⁴⁾

加熱前の試料のそれと区別つかないが、550℃加熱後の試料のXRDパターンでは、カオリナイトに帰属されるピークが消失していた。1550℃加熱後の試料は、石英、クリストバライトで構成され、XRDパターンのバックグラウンドが上昇していることから、非晶質物質の相対量の増加が若干認められた。XRDパターンの回折強度からはクリストバライトが多く存在する。

加熱後の試料の色の変化は、350℃までの加熱で灰色から薄い茶色へと変化し、550℃、1550℃と加熱が進んでいくと茶褐色が濃くなる。1550℃は茶褐色と灰色の中間色のような色へと変化した (Fig. 2-2)。加熱にともない約4%の重量減が確認された (Table 2-1)。

(4) 閃緑岩風化土壌 (No.4)

主成分として、Si、Al、Fe、Mgを含む。副成分とし

てTiO₂を0.9wt%、アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素として、CaOを3.8wt%、Na₂Oを2.1wt%、K₂Oを1.6wt%程度含有している。CaO含有量は、本研究で使用した試料中で最も高い値を示した。母岩である標準的な閃緑岩 (JG-1) の化学組成と比較すると、風化によりAl₂O₃含有量が10wt%程度増加し、Fe₂O₃含有量が4倍程度に増加しているが、SiO₂含有量が18wt%程度減少している。アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素では、花崗岩と同様にNa₂OおよびK₂O含有量が1/3～1/2程度に減少していることに対して、CaOが1.7倍程度に増加している。

閃緑岩風化土壌は、雲母粘土鉱物、カオリナイト、スメクタイト、角閃石、石英、長石で構成されている。XRDパターンの回折強度からは、石英、長石が多く存在する。層状ケイ酸塩の中では、カオリナイトが多い

Table 2-3 Mineral assemblage of untreated samples and heat-treated samples at 350, 550 and 1550 °C.

Sample	Temperature(°C)	Feldspar	Quartz	Hornbrende	Mica	Clay Minerals	Kaolinite	Gibbsite	Ma g netite	Hematite	Cristbalite	Mullite
(a)Weathered andesite	1550									○	○	○
	550									△	▲	
	350						○			△		
	Untreated				○		○	△	○			
(b)Weathered basalt	1550										○	○
	550		○		▲		△			△		
	350		○				○			△		
	Untreated		○				○			○		
(c)Weathered granite	1550		○								○	
	550	○	○		▲							
	350	○	○		▲		△					
	Untreated	○	○		▲		△					
(d)Weathered diorite	1550									○	○	
	550	○	○	▲		▲						
	350	○	○	▲	▲	▲	△					
	Untreated	○	○	▲	▲	▲	△					
(e)Weathered gabbro	1550										○	○
	550		○		▲					▲		
	350		○		▲		○			▲		
	Untreated		○		▲	▲	○	○		▲		
(f)Weathered serpentine	1550								▲	○	△	○
	550		○				△			○		
	350		○				○			○		
	Untreated		○				○		▲	○		
(g)Weathered sandstone	1550		○								○	
	550	○	○		▲							
	350	○	○									
	Untreated	○	○		▲	▲	▲					
(h)Weathered siltstone	1550		○								○	
	550	○	○		○					▲		
	350	○	○		○		▲			▲		
	Untreated	○	○	▲	○	▲	▲			▲		
(i)Weathered shale	1550										△	○
	550	○	○		○				○			
	350	○	○		○		○		○			
	Untreated	○	○		○		○		○			
(j)Weathered limestone	1550										▲	○
	550		○		○			▲		△		
	350		○		△		○	▲		○		
	Untreated		○		▲	▲	○	○		○		
(k)Weathered tuff	1550		○								○	
	550	○	○		○	▲	○			○		
	350	○	○		▲	▲	○			○		
	Untreated	○	○			○	○			○		
(l)Kanto loam	1550										○	○
	550	○	○									
	350	○	○				▲					
	Untreated	○	○		▲							

○ : abundant, △ : medium, ▲ : present

(Fig. 2-1d)。比較対象の母岩はいわゆる角閃石閃緑岩に分類される。その典型的な主要構成鉱物は石英、斜長石、カリ長石、角閃石と黒雲母であり、典型的な花崗岩に比較するとカリ長石が少なく、斜長石が多いのが特徴とされている。花崗岩と同様に風化土壤に石英が残存する。350℃加熱後の鉱物組み合わせは、加熱前の試料のそれと区別つかないが、550℃加熱後の試料のXRDパターンでは、カオリナイトと雲母粘土鉱物の回折強度が低下していた。1550℃加熱後の試料は、クリストバライトとヘマタイトで構成され、XRDパターンのバックグラウンドが上昇していることから、非晶質物質の相対量の増加が予想される。

常温での色は薄い灰色でやや黄ばんで見える。350℃までの加熱で薄茶色になり、550℃までの加熱ではより薄い茶色へと変化する。1550℃加熱では濃い灰色へと変化した (Fig. 2-2)。加熱にともない約8%の重量減が確認された (Table 2-1)。

(5) 斑レイ岩風化土壤 (No.5)

主成分として、Si、Al、Feを含む。副成分としてTiO₂を1wt%含み、アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素含有量では、Na₂Oを0.15wt%、CaOを0.05wt%、K₂Oを1wt%程度含有している。母岩である標準的な斑レイ岩 (JGb-2) の化学組成と比較すると、風化により

Al_2O_3 含有量が 9wt% 程度増加し、 Fe_2O_3 含有量が 2 倍強に増加しているが、 SiO_2 含有量は大きく変化していない。一方、 MgO 含有量は風化により 6.18wt% から 0.05wt% へ大きく減少している。アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素の挙動では、 CaO 含有量は 14 wt% から 0.05wt% へと大きく減少しており、 Na_2O 含有量も 1/6 程度に減少している。一方、 K_2O 含有量は、0.06wt% から 1wt% 程度に増加している。

斑レイ岩風化土壌は、雲母粘土鉱物、カオリナイト、ギブサイト、スメクタイト、石英、ヘマタイトで構成されている (Fig. 2-1e)。XRD パターンの回折強度からは、石英、カオリナイト、ギブサイトが多く存在する。母岩の標準的な斑レイ岩の典型的な主要構成鉱物である斜長石、輝石、角閃石、アルカリ長石、黒雲母が風化により消失している点は、バルクの化学組成とも矛盾していない。350℃ 加熱後の試料は、雲母粘土鉱物、カオリナイト、石英、ヘマタイトで構成され、ギブサイトおよびスメクタイトに帰属されるピークが消失していた。550℃ 加熱後の試料は、350℃ 加熱後の鉱物組み合わせと類似するが、カオリナイトに帰属するピークが消失していた。1550℃ 加熱後の試料は、ムライト、クリストバライトで構成され、非晶質物質の顕著な存在は認められない。

加熱による試料の色の変化が最も顕著に表れ、350℃ に加熱すると灰褐色へ変化し、550℃ までの加熱でより明るい茶色へと変化した。1550℃ 加熱後は灰色へと大きく変化した (Fig. 2-2)。加熱にともない約 16% の重量減が確認された (Table 2-1)。

(6) 蛇紋岩風化土壌 (No.6)

主成分として、Si、Al、Fe を含む。副成分として Mg、Ti、Mn、アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素をわずかに含んでいる。典型的な蛇紋岩は、蛇紋石、かんらん石を主要構成鉱物とし、その標準的な化学組成は、 SiO_2 : 40wt%、 MgO : 52wt%、 Fe_2O_3 : 8wt% 程度である。蛇紋岩の風化に伴い、 Al_2O_3 と Fe_2O_3 の含有量が大幅に増加し、 MgO が大幅に減少しているが、 SiO_2 含有量は大きく変化していない。アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素の中では、 K_2O 含有量が、0.01wt% から 1wt% に増加している。

蛇紋岩風化土壌は、カオリナイト、石英、ヘマタイト、マグネタイトで構成されている。XRD パターンの回折強度からは、石英、カオリナイトが多く存在した (Fig. 2-1f)。母岩の蛇紋岩の典型的な主要構成鉱物である蛇紋石、かんらん石が風化により消失している点は、バル

クの化学組成とも矛盾していない。350℃、550℃ 加熱後の鉱物組み合わせは、加熱前の試料のそれと類似するが、マグネタイトに帰属するピークが消失していた。1550℃ 加熱後の試料は、ムライト、クリストバライト、ヘマタイトで構成され、非晶質物質の存在も認められる。XRD パターンの回折強度からは、クリストバライト、ムライトが多い。

加熱による試料の色の変化は、350℃、550℃ までの加熱ではそれほど認められず、1550℃ 加熱後にやや灰色に近い色へと変化した (Fig. 2-2)。加熱にともない約 17% の重量減が確認された (Table 2-1)。

(7) 砂岩風化土壌 (No.7)

主成分として、 SiO_2 が 76wt% を占め、他に Al_2O_3 と Fe_2O_3 を含む。副成分として MgO をわずかに含んでいる。アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素では、 Na_2O を 1.4wt%、 K_2O を 3wt% 程度含み、 CaO も 0.3wt% とわずかに含有している。母岩の砂岩は分類上堆積岩に含まれ、その主要構成鉱物として、石英、長石、及びその他の鉱物・岩片から構成される。そのため、その標準的な化学組成を得ることは難しく、その風化による化学組成変化を推定することは困難である。

砂岩風化土壌は、石英、長石、雲母粘土鉱物、スメクタイト、カオリナイトで構成されている。XRD パターンの回折強度からは、石英が多い (Fig. 2-1g)。典型的な和泉砂岩²⁵⁾ は、主要構成鉱物の石英、長石に加え岩石片を含み、その標準的な化学組成は、Si が主である。風化に伴い、より SiO_2 含有量が卓越し、アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素の Na_2O および K_2O 含有量が増加したバルクの化学組成変化と考えられる。350℃ 加熱後の鉱物組み合わせは、石英と長石であり、550℃ 加熱後の試料では、石英、長石、雲母粘土鉱物であった。1550℃ 加熱後の試料は、クリストバライト、石英で構成され、非晶質物質の存在も認められる。XRD パターンの回折強度からは、クリストバライト、石英が多い。

加熱による試料の色の変化は、350℃、550℃ 加熱後に褐色に変化し、1550℃ 加熱後は灰色へと変化した (Fig. 2-2)。加熱にともない約 6% の重量減が確認された (Table 2-1)。

(8) シルト岩風化土壌 (No.8)

主成分として、 SiO_2 が 65wt% を占め、他に Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO を含む。副成分として TiO_2 をわずかに含

んでいる。アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素では、CaO および Na₂O を 1wt %、K₂O を 3wt % 程度含有する。特徴的な化学成分として、SO₃ を 3 wt % を含み、検討した試料中では最大値であった。母岩のシルト岩は、分類上堆積岩・泥岩に含まれ、粒径 0.02-0.002mm (国際土壌学会による定義) のシルトで構成されることより、粘土鉱物の組み合わせが多様である。そのため、その標準的な化学組成を得ることは難しく、その風化による化学組成変化を推定することは困難である。

シルト岩風化土壌は、雲母粘土鉱物、スメクタイト、カオリナイト、石英、長石、角閃石、ヘマタイトで構成される。XRD パターンの回折強度からは、石英、長石、雲母粘土鉱物が多い (Fig. 2-1h)。350℃ 加熱後の試料は、雲母粘土鉱物、カオリナイト、ヘマタイト、石英、長石で構成される。550℃ 加熱後の試料は、雲母粘土鉱物、石英、長石、ヘマタイトで構成され、カオリナイトに帰属するピークが消失していた。1550℃ 加熱後の試料は、石英、クリストバライトで構成され、非晶質物質の存在が認められる。

加熱後の試料の色の変化は、350℃ までの加熱ではほぼ変化がなく、550℃ でやや茶色が濃くなり、1550℃ に加熱すると灰色へと一変した (Fig. 2-2)。加熱にともない約 8% の重量減が確認された (Table 2-1)。

(9) 頁岩風化土壌 (No.9)

主成分として、SiO₂ が 71wt % を占め、他に Al₂O₃、Fe₂O₃ を含む。副成分として TiO₂ と MgO をわずかに含んでいる。アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素では、CaO および Na₂O はわずかに含み、K₂O 含有量は 4wt % 程度と検討した試料中では最大量を含む。母岩の頁岩は、分類上堆積岩・泥岩に含まれ、特に続成作用の進行により剥離面が発達した岩石であり、構成鉱物である粘土鉱物の組み合わせが多様である。そのため、その標準的な化学組成を得ることは難しく、その風化による化学組成変化を推定することは困難である。

頁岩風化土壌は、雲母粘土鉱物、カオリナイト、石英、長石、マグネタイトで構成される。XRD パターンの回折強度からは、石英、長石が多く存在する (Fig. 2-1i)。350℃ 加熱後の鉱物組み合わせは、加熱前の試料のそれと区別つかないが、550℃ 加熱後の試料の XRD パターンでは、カオリナイトに帰属するピークが消失していた。1550℃ 加熱後の試料は、ムライト、クリストバライトで構成され、非晶質物質の存在も認められる。

加熱後の試料の色の変化は常温の薄い灰色から、

350℃ までの加熱でやや茶色へ変化し、550℃ 加熱後まで色の変化は見られない。1550℃ までの加熱で薄い茶色から、やや薄い灰色へと変化した (Fig. 2-2)。加熱にともない約 6% の重量減が確認された (Table 2-1)。

(10) 石灰岩風化土壌 (No.10)

主成分として、Si、Al、Fe を含む。副成分として TiO₂ を 1.4wt %、MnO を 0.5wt %、MgO を 0.7wt % 含有している。アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素では、Na₂O を 0.5wt %、CaO を 1.1wt %、K₂O を 2wt % 程度含有している。標準的な石灰岩 (JLs-1) の化学組成は、その構成鉱物であるカルサイトの構成元素が主であることや、石灰岩が CaCO₃ を 50% 以上含む堆積岩と定義されていることなどから、その風化による化学組成変化を推定するのは困難である。

石灰岩風化土壌は、雲母粘土鉱物、スメクタイト、カオリナイト、ギブサイト、石英、ヘマタイトで構成される。XRD パターンの回折強度からは、石英、ギブサイトが多く存在し、層状ケイ酸塩では、カオリナイトが多い (Fig. 2-1j)。350℃ 加熱後の試料は、雲母粘土鉱物、カオリナイト、ギブサイト、石英、ヘマタイトで構成され、スメクタイトに帰属するピークが消失していた。550℃ 加熱後の試料は、カオリナイトに帰属するピークが消失し、雲母粘土鉱物、ギブサイト、石英、ヘマタイトで構成される。XRD パターンの回折強度から、雲母粘土鉱物、石英が多い。1550℃ 加熱後の試料は、ムライト、クリストバライトで構成され、非晶質物質の存在が若干認められる。XRD パターンの回折強度からは、ムライトが多い。

加熱による試料の色の変化は、常温の灰色から 350℃ までの加熱で極めて薄い褐色へと変化し、550℃ でやや黄色の茶色へと変化した。1550℃ 加熱後の試料は常温時に近い灰色を呈した (Fig. 2-2)。加熱にともない約 18% の重量減が確認された (Table 2-1)。

(11) 凝灰岩風化土壌 (No.11)

主成分として、Si、Al、Fe を含む。副成分として MgO を 2wt % 含む。アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素では、CaO を 2wt %、K₂O を 3wt %、Na₂O を 0.8wt % 程度含有する。母岩の凝灰岩は、いわゆる典型的な大谷石であり、分類上は流紋岩質角礫凝灰岩とされ、火山灰・軽石・砂礫等をもととする。石英、長石、黒雲母、輝石、ゼオライト、ガラス質物質、モンモリロナイト・サポナイト等の粘土鉱物を含んでいる。その標準的な化学組成を得ることは難しく、その風化による化

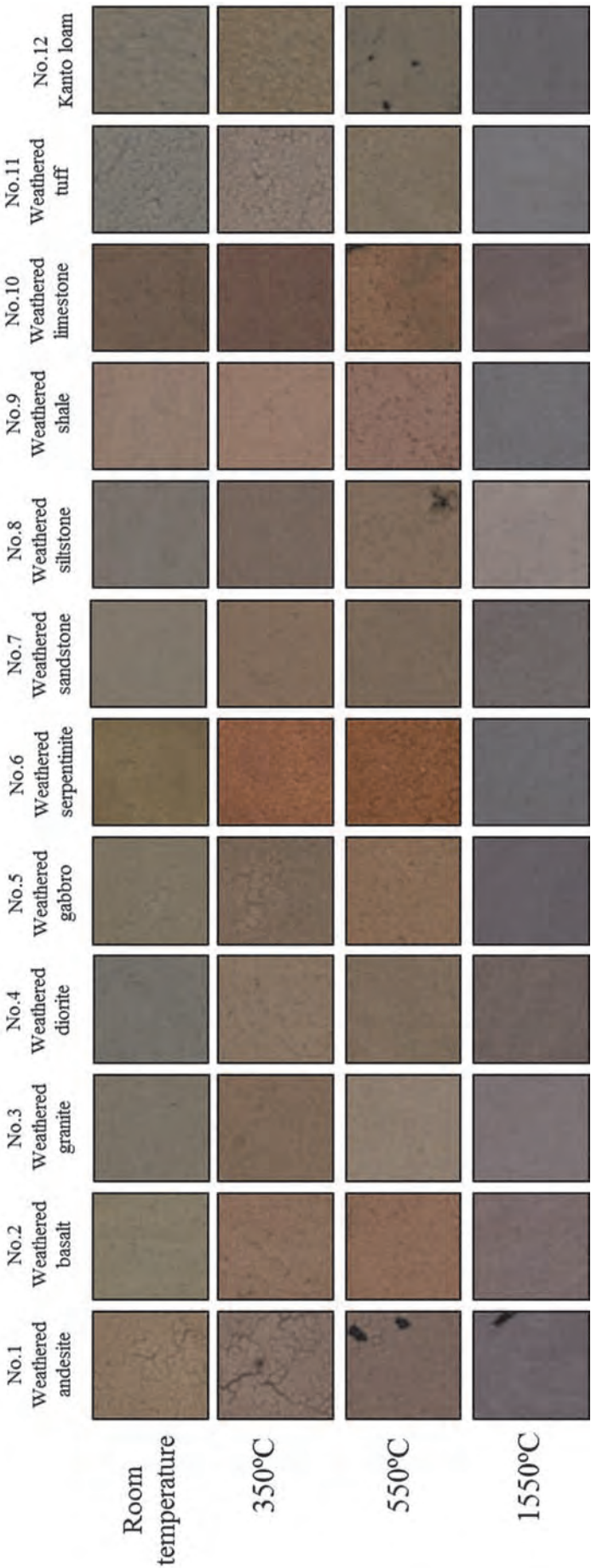


Fig. 2-2 Changes in color tone of samples at room temperature, and after the heat-treatment at 350, 550 and 1550 °C .

学組成変化を推定することは困難である。

凝灰岩風化土壌は、スメクタイト、カオリナイト、石英、長石、ヘマタイトで構成される。XRD パターンの回折強度からは、石英、長石が多い (Fig. 2-1k)。350℃加熱後の試料は、雲母粘土鉱物、スメクタイト、カオリナイト、石英、長石、ヘマタイトで構成される。加熱前の試料には確認できなかった雲母粘土鉱物の構成量に変化している。550℃加熱後の鉱物組み合わせは、350℃加熱後のそれと同様であった。1550℃加熱後の試料は、クリストバライト、石英で構成され、非晶質物質の存在が認められる。XRD パターンの回折強度からは、クリストバライトが多い。

加熱による試料の色の変化は、550℃までの加熱では顕著ではなく、1550℃までの加熱で薄い褐色へと変化した (Fig. 2-2)。加熱にともない約 10%の重量減が確認された (Table 2-1)。

(12) 関東ローム (No.12)

関東ロームは、その定義上火山碎屑やその風成二次堆積物の総称である。主成分として、Si、Al、Fe を含む。副成分として TiO_2 と MgO を 1-2wt% とわずかに含んでいる。アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素では、CaO を 1.5wt%、 Na_2O と K_2O を 0.2-0.3wt% 程度含有する。

関東ロームは、雲母粘土鉱物、石英、長石で構成される。XRD パターンの回折強度からは、石英が多い (Fig. 2-1l)。350℃加熱後の試料は、カオリナイト、石英、長石で構成される。550℃加熱後の試料は、石英と長石で構成され、カオリナイトに帰属するピークが消失していた。1550℃加熱後の試料は、ムライト、クリストバライトで構成され、非晶質物質の存在が若干認められる。

加熱による試料の色の変化は顕著ではなく、350℃までの加熱で薄い茶色へと変化した。550℃で薄い灰色、1550℃で灰色へと変化した (Fig. 2-2)。加熱にともない約 27%の重量減が確認され、加熱による重量変動が最も大きい (Table 2-1)。

4. 考察

(1) 各種風化土壌の鉱物学的・化学的特性

各種風化土壌の鉱物学的および化学的特性を検討し、その結果を踏まえてそれらの熱処理および溶融処理による生成物の鉱物学的および化学的特性を検討した。風化は、岩石や鉱物が地表近くの常圧・常温下で、安定な生成物、いわゆる二次生成物 (粘土鉱物、酸化物水酸化物等)

を作り出す作用である。岩石や鉱物の破壊による物理的風化作用と、雨水・地下水等を媒体として、岩石・鉱物がさらされた化学的環境において、その化学組成の変化を伴う化学的風化作用に大きく分類されている。これらの現象は個別に起こることなく、ほぼ同時に進行している。造岩鉱物は、特に化学的風化作用により、その構成元素が水環境下で溶脱と沈殿し、その結果新しい環境において安定な物質 (粘土鉱物、酸化物、水酸化物等) に変質していく。造岩鉱物は、いわゆる風化系列によりその化学組成・結晶構造の違いを反映して、風化変質の程度が異なっており、かんらん石・輝石・角閃石 → 雲母族・長石族 → 石英の系列で風化変質に対して抵抗性を有する²⁶⁾。

検討した 12 種の風化土壌においても、安山岩風化土壌以外の全てに石英が含まれることはこの風化系列に矛盾しない。かんらん石、輝石、および角閃石は、その風化過程において、非晶質含水酸化物を経て、ギブサイト、ゲータイト等の水酸化鉱物、およびヘマタイト、マグヘマイト等の酸化鉱物に変質する。長石族は、カオリナイトやギブサイトへと変質する。これらの現象は、本研究における斑レイ岩と石灰岩を母材とする風化土壌において確認されるカオリナイトやギブサイト、安山岩、玄武岩、斑レイ岩、蛇紋岩、シルト岩、石灰岩、凝灰岩を母材とする風化土壌において認められるヘマタイトの結果に矛盾しない。さらに、長石族が花崗岩、閃緑岩、砂岩、シルト岩、頁岩、凝灰岩を母材とする風化土壌および関東ロームに含まれるが、安山岩、玄武岩、斑レイ岩、蛇紋岩と石灰岩を母材とする風化土壌に含まれないのは、後者の風化の進行が著しいためと考えられる。黒雲母・白雲母等の雲母族は風化により雲母・パーミキュライト混合層鉱物、パーミキュライト等を経て、スメクタイト等に変質する。本研究においても、雲母粘土鉱物は安山岩、花崗岩、閃緑岩、斑レイ岩、砂岩、シルト岩、頁岩、石灰岩、凝灰岩を母材とする風化土壌および関東ロームに認められ、スメクタイトは、閃緑岩、斑レイ岩、砂岩、シルト岩、石灰岩、凝灰岩を母材とする風化土壌において認められる。かんらん石、輝石、角閃石、雲母族、長石族は、さらに風化過程が進行するとカオリン鉱物へと変質する。本研究においても、関東ローム以外の試料では、カオリン鉱物も認められた。

本研究で検討した風化土壌の化学的特性として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 の和は、閃緑岩およびシルト岩を母材とする風化土壌での約 88wt% から、安山岩および斑レイ岩を母材とする風化土壌での約 96wt% まで変化する。

ることが認められる。これは、母岩に含まれる造岩鉱物の風化系列による生成物を各土壌が多量に含むためである。しかし、必ずしも母材である岩石の化学組成を反映していない (Table 2-2)。蛇紋岩を母材とする風化土壌では、 MgO が 0.73wt% と低く、 Fe_2O_3 が 36.99wt% と高い値を示した。石灰岩を母材とする風化土壌では、 CaO が 1.15wt% と低く、 Al_2O_3 が 30.57wt% および Fe_2O_3 が 16.55wt% と高い値を示し、石灰岩の風化による残積土としての特徴を示した。特に、加熱処理に伴う酸化・還元状態を明確に反映する Fe に関しては、安山岩、玄武岩、斑レイ岩、蛇紋岩、石灰岩を母材とする風化土壌および関東ロームにおいて、高含有率を示した。これは、風化土壌が母岩を由来とする粘土鉱物、酸化鉱物、水酸化鉱物の生成だけではなく、中國大陸由来の風成塵（黄砂）の飛来堆積のように、別の場所で生じた外来の粘土鉱物等が運ばれて、土壌中に混入した可能性を示唆している²⁷⁾。

(2) 加熱処理後の試料の鉱物学的・化学的特性

複雑な鉱物組み合わせ、化学組成を有する各種風化土壌の系統的な熱処理及び溶融処理に関する報告はきわめて少なく、特に 1200℃ を超える高温への加熱の基礎的なデータが不足している^{21,27,28)}。セラミックス分野においては、単純酸化物、単一鉱物もしくは 2～3 成分系での検討はなされてきた²⁰⁾。粘土科学分野においても、粘土鉱物の同定および熱特性のために熱分析（常温から 1200℃ 程度まで）が行われているだけである^{18,19)}。一連の粘土鉱物では、その吸着水や構造中に含む層間水分子は、室温～300℃ で放出・脱離される。さらに 500℃～750℃ で粘土鉱物中の OH が脱離する。例えば、モンモリロナイトは 700℃ 付近、カオリン鉱物は 600℃ 付近、パイロフィライトは 700℃ 付近での脱離温度が認められる。この温度範囲では、特段の雰囲気制御を行わずに熱処理を行うと、酸化反応が起こる。本研究においても、室温から 550℃ までの加熱処理により各種風化土壌等は赤黄色を呈し、熱処理により試料が酸化されたことが分かる。OH の脱離後は、粘土鉱物の非晶質化・再結晶化により異なる相に転移する。単一の鉱物の加熱挙動に関する先行研究によると、カオリン鉱物では、メタカオリン→スピネルを経て、1200℃～1300℃ でムライト、クリストバライトが生成される。モンモリロナイトでは、1100℃ まではスピネル、1200℃ 程度でクリストバライト、コーディエライトの生成がする¹⁹⁾。また、Fe を含む粘土鉱物では、ヘマタイト、マグネタイトも生成する。

さらに、1500℃ 以上では、粘土鉱物それぞれの融点に応じて溶融現象が見られる。

このように粘土鉱物や鉱物の熱処理は、単一の鉱物を所定の温度まで加熱してその変化挙動を議論するものがほとんどであり、単相で得られた結果と複雑な粘土鉱物の組み合わせの風化土壌の変化挙動との比較検討にはより詳細な検討が必要と考えられる。しかし、1550℃ での加熱処理後の生成物に関する本研究の結果においても、高温相であるムライトは、安山岩、玄武岩、斑レイ岩、蛇紋岩、頁岩、石灰岩、凝灰岩を母材とする風化土壌および関東ロームの処理試料において認められた。またクリストバライトは、安山岩、玄武岩、花崗岩、閃緑岩、斑レイ岩、蛇紋岩、砂岩、シルト岩、頁岩、石灰岩、凝灰岩を母材とする風化土壌および関東ロームの処理試料に認められた。一方で、石英が、花崗岩、砂岩、シルト岩、凝灰岩を母材とする風化土壌の処理試料において認められたが、これは溶融・再結晶によるものか、出発物質の残存石英かの判断は今後の検討を必要とする。Fe 鉱物としては、ヘマタイトが、安山岩、閃緑岩、蛇紋岩を母材とする風化土壌の処理試料に認められるが、熱処理による生成物か、1550℃ の 1 時間保持に対して残存物かの検討は今後の課題である。また、Fe を含む一連の風化土壌の多くは 1550℃ 加熱後には灰色から青灰色を呈した。この現象は、高温加熱により鉄酸化物が還元されたためと考えられる。

熱処理もしくは溶融処理により、その相変化に加えて重量変化も一般的に認められる。本研究においても、1550℃ での加熱処理により、安山岩、玄武岩、斑レイ岩、蛇紋岩、石灰岩を母材とする風化土壌および関東ロームにおいて顕著な重量減が認められた。関東ロームにおける重量減がもっとも著しく、蛇紋岩、玄武岩、斑レイ岩を母材とする土壌がこれに次ぐ。これらの原因としては、粘土鉱物の含有量、酸化鉄 (III) の還元に依存することが考えられる。ただし、石灰岩を母材とする風化土壌の場合には、二酸化炭素等の離散も考慮に入れる必要がある。

1550℃ の加熱後に生成された鉱物は、ムライト、クリストバライト、ヘマタイトであったが、クリストバライトはすべての風化土壌から生成している一方、ムライトとヘマタイトは生成している風化土壌と生成していない風化土壌が存在していた。それゆえ、ムライトおよびヘマタイトの生成条件を検討するため、各土壌において、1550℃ 加熱によるムライト、ヘマタイトの生成の有無、未処理の土壌における長石の存在、および化学風化指標、

強熱減量、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 重量比、 Fe_2O_3 含有量を Table 2-4 にまとめた。ここで示した風化指標は、溶脱されやすい成分として

$$\text{WI} = (2 * \text{Na}_2\text{O}/0.35 + \text{MgO}/0.9 + 2 * \text{K}_2\text{O}/0.25 + \text{CaO}/0.7) * 100$$

を求め²⁸⁾、風化土壌 (WIwet) と原岩 (WIori) との比を化学風化指標 WIwet/WIori として求めた。

1550℃ 加熱におけるムライトと未処理土壌における長石の存在を比較すると、頁岩と関東ロームを除き、1550℃ に加熱した際にムライトが生成しているのは、加熱前の試料に長石が含まれていない場合である。また化学風化指標においては、30 以下でムライトが生成しており、60 以上ではムライトは生成していない。そして $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の重量比について見てみると、頁岩の 4.02 を除き、ムライトが生成しているのは 2.13 以下であるのに対し、ムライトが生成していないのは 2.16 以上であった。同様に Fe_2O_3 の含有量について見てみると、頁岩の 5.50 を除き、ムライトが生成しているのは 15.50 以上であるのに対し、ムライトが生成していないのは 8.41 以下であった。このようにムライトが生成する条件は、土壌の化学風化指標が 30 以下になるような風化が相当進んでいる土壌であり、強熱減量による減少率が高く、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の重量比は小さく、 Fe_2O_3 の重量は大きいものであった。ムライトの構造はケイ酸塩の分類ではイノケイ酸塩であり単鎖状の構造を有しているが、長石はテクトケイ酸塩であり 3 次元網目状構造を有している。今回の実験では 1550℃ での保持時間は 3 時間であることから、このような短時間ではしっかりとした構造を有するテクトケイ酸塩からイノケイ酸塩に変化するまでの時

間が足りなかったことが推測される。また風化が進むにつれ強熱減量による減少率が高くなるのは、風化によって生成される粘土鉱物や非晶質物質に OH 基が多く存在することによると推測される。

このように風化が進んでいる土壌では、高温においてムライトが生成するが、ムライトの構造内にはアルカリやアルカリ金属イオンが含まれるサイトが存在しないので、Cs がムライトの構造内に取り込まれることはほとんどない。この場合は、土壌を溶融処理して生成する主灰に Cs が残存することはないものと考えられる。一方、長石が土壌中に含まれている場合には、高温にて溶融しガラス化された際に、陽イオンが存在していたサイトに Cs が入る可能性もある。それゆえ Cs を含む汚染土壌を溶融処理する際には、風化があまり進んでいない土壌では Cs の分別が必ずしもうまくいかない可能性もある。

ヘマタイトに関しては、はっきりとした相関は認められないが、安山岩と蛇紋岩では Fe_2O_3 の含有量が多い。しかし閃緑岩においては、あまり風化しておらず Fe_2O_3 の濃度も低い、風化しやすい角閃石を多く含んでいるため、1550℃ の加熱にてヘマタイトが生成した可能性も考えられる。

これまでの単独の鉱物を加熱した実験では、高温で安定な鉱物が生成することが報告されているが、今回の土壌を用いた試験では、粘土鉱物も含め同じ鉱物が含まれていても、多くの鉱物は生成されないという結果が得られた。一般土壌を熱処理した事例はこれまでなく、また従来の熱処理に関する^{18,19,20)}では 1200℃ までが通常であり、これから行われる実際の除染廃棄土壌の熱処理における燃焼温度の挙動を理解するには不十分である。

Table 2-4 Abundance of mullite and hematite in the samples heated at 1550 °C , and the abundance of feldspar, the chemical weathering index, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio and Fe_2O_3 contents in the untreated samples.

Sample No.	Mullite	Hematite	Feldspar	Chemical weathering index	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Fe_2O_3 (wt%)
No.1 Weathered andesite	○	○	×	8.1	1.27	15.50
No.2 Weathered basalt	○	×	×	27.7	1.46	17.28
No.3 Weathered granite	×	×	○	70.0	2.68	7.30
No.4 Weathered diorite	×	○	○	60.7	2.16	8.41
No.5 Weathered gabbro	○	×	×	27.6	1.52	15.97
No.6 Weathered serpentinite	○	○	×	18.6	2.13	36.99
No.7 Weathered sandstone	×	×	○	-----	5.55	3.87
No.8 Weathered siltstone	×	×	○	-----	3.56	5.85
No.9 Weathered shale	○	×	○	-----	4.02	5.50
No.10 Weathered limestone	○	×	×	27.7	1.51	16.55
No.11 Weathered tuff	×	×	○	-----	3.60	4.56
No.12 Kanto loam	○	×	○	-----	1.29	18.64

○: Present; ×: None

放射性物質を含む汚染土壌の減容や再資材化処理における濃縮や分離、さらに浄化物の安全性を確認する上では、本研究で得られた様々な岩石起源の風化土壌の加熱後の鉱物学的変化の基礎データは重要であると考えられる。

Ⅲ Cs 吸着風化花崗閃緑岩の溶融処理による生成物の特性

1. はじめに

除染廃棄土壌の熱処理による減容や資材化における放射性 Cs の濃縮や分離、さらに浄化物の安全性を確認する上では、様々な岩石起源の土壌の加熱後の鉱物学的変化に関する基礎データの集積が重要である。そのため、Ⅱ章において、12 種類の標準土壌を 1550℃ の条件で加熱し、溶融により得られた生成物の鉱物学的および化学的特性を検討した。Ⅱ章での検討結果を勘案すると、放射性 Cs を含む除染廃棄土壌の熱処理を想定した場合、福島県内の放射性物質の影響を著しく受けた地域にひろ

く分布する花崗岩・花崗閃緑岩の風化物（マサ）の加熱相変化の詳細な理解と、加熱後の Cs の挙動を理解する必要があると考えられる。そこで、本章では福島県に広く分布する風化花崗閃緑岩に注目し、その加熱溶融後の生成物の物性評価を粉末 X 線回折法、蛍光 X 線分析法、および EDS-SEM 法を用いて行った。特に、出発物質の粒径による生成物の相違と元素の偏析およびフェルシック鉱物とマフィック鉱物との高温加熱溶融後の生成物の相違、および Cs を混入させた風化花崗閃緑岩の高温加熱溶融後における Cs の挙動について検討した。また、福島県内の風化土壌に混合物として存在する火山灰の挙動を検討するために、関東ロームを加熱溶融させた場合の Cs の挙動についても比較検討した。

2. 試料と方法

実験には、福島県田村郡小野町の小野新町小学校グラウンドにおいて採取した風化花崗閃緑岩を用いた (Fig. 3-1)。その母岩は、「地質図 Navi」²⁹⁾ によると、岩石分類で角閃石黒雲母花崗閃緑岩とされている。採取した試料は風乾後、乾式フルイにより 2000 μm > d > 500 μm 、500 μm > d > 250 μm 、250 μm > d > 125 μm 、125 μm > d に分級し、出発物質とした (Table 3-1)。

出発物質 30.00 g を蓋付き高純度アルミナルツボ (株式会社ニッカトー、SSA-S 製) に入れ、焼成電気炉 (ユーロシステム株式会社、EF88-1500) により加熱処理した。加熱処理は、室温から 1550 °C まで 3 時間かけ昇温し、1 時間保持した。その後、降温速度の生成物へ

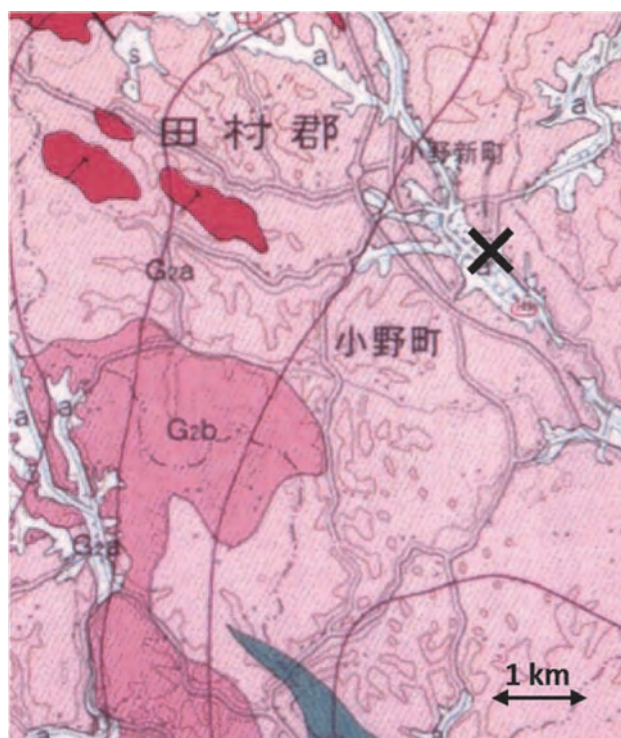


Fig. 3-1 Sample locality of the weathered granodiorite as starting material (X) at Ono-nimachi elementary school, Fukushima prefecture, plotted on the geological map (GeoNavi: <https://gbank.gsj.jp/geonavi/>). G2a: Hornblend-biotite granodiorite; G2b: Biotite granite; MG: Silicic and mafic metamorphic rocks.

Table. 3-1 Chemical compositions of starting material after the classification (wt%).

	2000>d >500	500>d >250	250>d >125	125>d
SiO ₂	67.31	59.65	55.66	54.21
TiO ₂	0.77	0.64	0.58	0.59
Al ₂ O ₃	12.26	17.01	20.40	25.02
Fe ₂ O ₃	7.36	7.60	7.61	6.65
MnO	0.18	0.22	0.23	0.23
MgO	2.61	2.17	1.85	0.64
CaO	4.79	7.40	8.45	7.20
Na ₂ O	1.97	3.19	3.48	2.99
K ₂ O	2.24	1.71	1.37	1.76
P ₂ O ₅	0.51	0.41	0.36	0.72
	100.00	100.00	100.00	100.00

Unit of "d" is μm

の影響を調べるため、水中に試料を浸漬して急冷させる方法、および6時間または90時間かけて室温まで降温する方法の3条件で加熱試料を冷却した。さらに、一部試料 ($250\text{ }\mu\text{m} > d > 125\text{ }\mu\text{m}$ の画分) については、ネオジム磁石を用いて無色鉱物 (フェルシク鉱物) と有色鉱物 (マフィック鉱物) に分離した後、同様の加熱処理を行い、構成鉱物の組み合わせの違いが加熱相変化に与える影響を検討した。

加熱相変化とCsの挙動を理解するために、25.00 g の出発物質と5.00 g のCsOHを混合させた試料に対して上記と同様の条件で加熱処理を施した。また、火山灰の挙動も検討するため、関東ローム (株式会社ニチカ、一般土壌標本、2101-511、GSS 30) を用いて、上記と同様の条件にてCsOHを含まない場合と含む場合の生成物の違いも検討した。

加熱・冷却後の試料は、高純度アルミナルツボと共に、ダイヤモンド刃を装備した岩石カッターにて縦に切断し、一部はメノウ乳鉢を用いて粉碎後に以下の方法にて分析した。出発物質および加熱処理後の試料の鉱物組み合わせは、粉末X線回折分析装置 (株式会社リガク、RAD-X) により同定した。バルク化学組成は、エネルギー分散型蛍光X線分析装置 (日本電子株式会社、JSX-3220) により分析した。試料作成は円盤状試料板を用いて、プレス機により試料を埋め込むブリケット方法を用いた。加熱後の試料は、さらにSEM-EDS (日本電子株

式会社、型番JSM-5600LV) によりその形態と化学組成分布を調べた。

3. 結果

(1) 分級前後の未処理試料

風乾後の風化花崗閃緑岩、およびその乾式フルイにより分級した出発物質の化学組成を Table 3-1 に示す。風乾後の風化花崗閃緑岩、および風乾後乾式フルイにより分級した出発物質のXRDパターンを Fig. 3-2 及び Fig. 3-3 に示す。XRD 分析の結果、風化花崗閃緑岩の主要構成鉱物はMg、Fe-ホルンブレンド、斜長石 (アノーサイト)、石英である。XRD パターンの強度からは、分級した出発物質の平均粒径が小さくなる程、含有される石英の量は減少するが、斜長石及びホルンブレンドの量の平均粒径に対する系統的な変化は確認できなかった。一方、粒径毎の化学組成に関しては、石英の量の変化に応じて、 SiO_2 が67 wt%から54 wt%へと減少した。CaOに関しては、 $2000\text{ }\mu\text{m} > d > 500\text{ }\mu\text{m}$ の画分の4.8 wt%程度から、それ以下の平均粒径の画分での7 wt%に増加した。 Al_2O_3 は、その粒径変化に応じて、12 wt%程度から25 wt%程度に増加している。これらの変化は、XRD 分析からは判断できなかった長石及びホルンブレンドの量の変化、さらには非晶質物質の量の変化に応じていると考えられる。

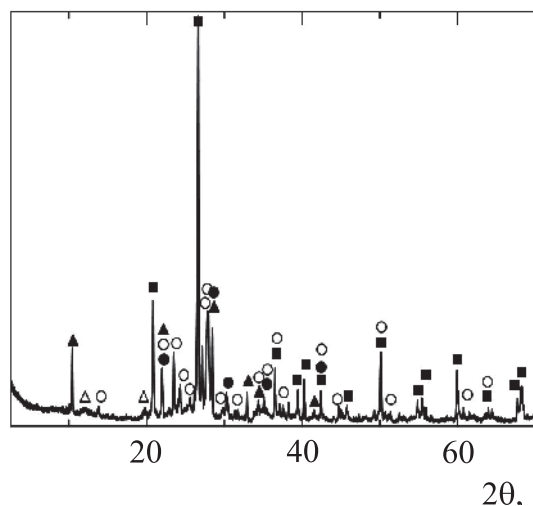


Fig. 3-2 X-ray powder diffraction pattern of air-dried starting material (weathered granodiorite). Solid circle: Cristobalite; Open circle: Plagioclase; Open triangle: Kaolinite; Solid triangle: Hornblende; Solid square: Quartz.

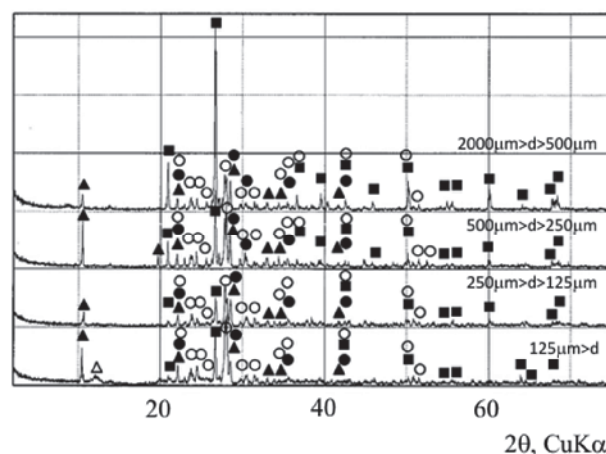


Fig. 3-3 X-ray powder diffraction patterns of starting materials (weathered granodiorite) after classification. Solid circle: Cristobalite; Open circle: Plagioclase; Open triangle: Kaolinite; Solid triangle: Hornblende; Solid square: Quartz.

(2) 分級前後の溶融処理試料：

風乾後の風化花崗閃緑岩を 1550°C で処理した後、水中で急冷した場合、6 時間または 90 時間で降温した場合の生成物の XRD パターンを Fig. 3-4 に示す。水中で急冷した場合には、冷却に伴う非晶質物質とクリストバライトのピークが認められた。6 時間で降温した場合にも、同様に非晶質物質とクリストバライトのピークが認められた。一方、90 時間で降温した場合には、斜長石（アノーサイト）が主成分であった。

分級した画分を 1550°C で処理した後、6 時間で降温した場合の生成物の XRD パターンを Fig. 3-5 に示す。石英を多く含む 2000 μm >d>500 μm の画分を処理した試料には、明確なクリストバライトの生成と非晶質物質の存在を認めた。平均粒径の減少、すなわち石英含有量の減少に応じて、生成するクリストバライトの量は減少し、非晶質物質の存在を示すブロードなピークが卓越した。溶融処理後、岩石カッターで切断した試料の上部面と下部面（内部面）の化学組成を Table 3-2 に示す。2000 μm >d>500 μm の画分を処理した試料については、石英含有量が他の画分試料に比較して多く、明確な化学組成の違いが見られなかった。しかし、他の画分を処理した試料については、試料の上部面と下部面（内部面）では明確な差異が認められた。相対的に表面側に、 SiO_2 と K_2O が多く、内部に Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、および CaO が濃集する傾向が見られた。

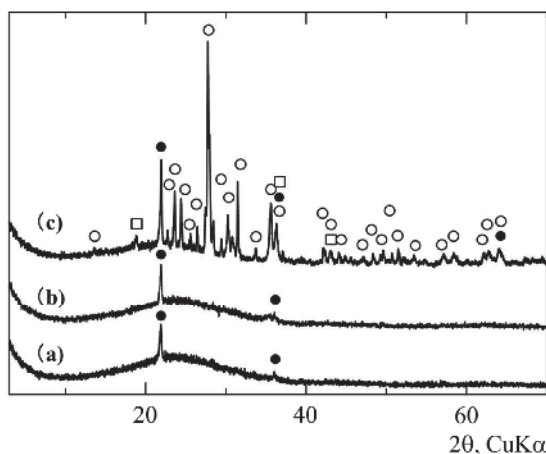


Fig. 3-4 X-ray powder diffraction patterns of products heat-treated at 1550°C from air-dried starting material (weathered granodiorite). a; Product quenched into water; b: Product cooled in 6 hours; c: Product cooled in 90 hours. Solid circle: Cristobalite; Open circle: Plagioclase, Open square: Magnetite.

(3) 磁気分離試料の加熱相変化

分級した画分を溶融処理した場合に、上部面と下部面（内部面）で元素の偏在が見られたことを考慮し、250 μm >d>125 μm の画分試料を、ネオジム磁石を用いて、フェルシック鉱物とマフィック鉱物とに分離し、構成鉱物の組み合わせの違いが加熱相変化に与える影響を検討した。分離後のフェルシック鉱物とマフィック鉱物の XRD パターンを Fig. 3-6 に示し、1550°C で処理した後、90 時間で降温した場合の生成物の XRD パターンを Fig. 3-7 に示す。これらの生成物の化学組成を Table 3-3 に示す。1550°C で処理したマフィック鉱物の SEM-EDS 分析結果を Fig. 3-8 に示す。

フェルシック鉱物は主として石英及び斜長石から構成され、マフィック鉱物は主としてホルンブレンドから構成される。加熱後の生成物では、マフィック鉱物からはマグヘマイトおよび斜方輝石、フェルシック鉱物からはクリストバライトの生成が認められたが、石英の残存に加え、結晶性に乏しい。Table 3-3 に示すように、フェルシック鉱物とマフィック鉱物の溶融処理後の生成物の化学組成成分の組み合わせとして、フェルシック鉱物では SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - Na_2O - K_2O 、マフィック鉱物では SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - MgO - CaO となった。マフィック鉱物の溶融による生成物の SEM-EDS 元素分布結果、Si の分布と Fe の分布で重複せず、ケイ酸塩鉱物と鉄系鉱物との分離を確認した。

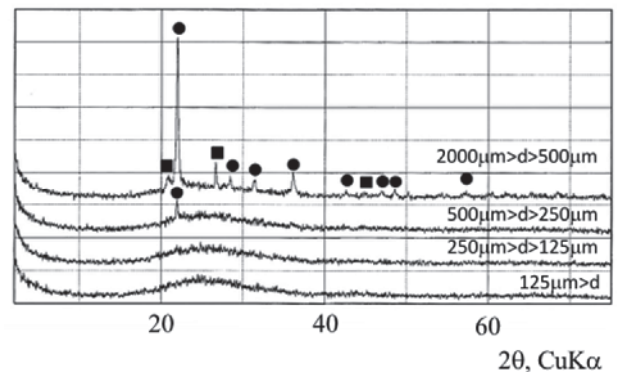


Fig. 3-5 X-ray powder diffraction patterns of products from the classified starting material, which are heated at 1550°C and cooled in 6 hours. Solid circle: Cristobalite; Solid square: Quartz.

Table. 3-2 Chemical compositions of heat-treated products from the classified starting material. Upper side and bottom side of the solid products. Unit of “d” is μm

	2000>d>500		500>d>250		250>d>125		125>d	
	Upper	Bottom	Upper	Bottom	Upper	Bottom	Upper	Bottom
SiO ₂	60.60	72.90	65.55	51.75	67.13	50.43	61.57	53.49
TiO ₂	0.96	0.64	0.51	0.85	0.47	0.72	0.55	0.66
Al ₂ O ₃	13.06	8.93	12.93	19.12	12.39	20.74	18.34	23.49
Fe ₂ O ₃	9.79	6.56	7.03	10.86	6.77	10.33	5.94	7.49
MnO	0.23	0.18	0.21	0.36	0.20	0.37	0.23	0.33
MgO	3.06	1.64	2.10	2.42	1.18	1.69	0.68	0.80
CaO	6.69	4.70	6.07	9.05	5.39	9.78	5.94	7.95
Na ₂ O	2.68	1.87	3.40	3.45	4.08	4.18	3.97	3.48
K ₂ O	2.51	2.14	1.89	1.81	1.96	1.45	2.08	1.66
P ₂ O ₅	0.42	0.44	0.32	0.34	0.42	0.31	0.70	0.64
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

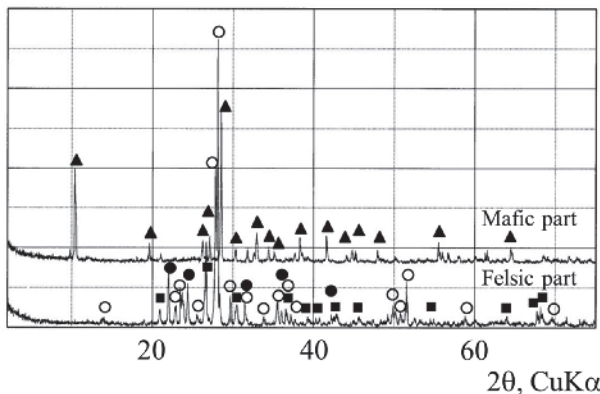


Fig. 3-6 X-ray powder diffraction patterns of felsic and mafic parts of magnetically separated starting material ($250\mu\text{m} > d > 125\mu\text{m}$). Solid circle: Cristobalite; Open circle: Plagioclase; Solid triangle: Hornblende; Solid square: Quartz.

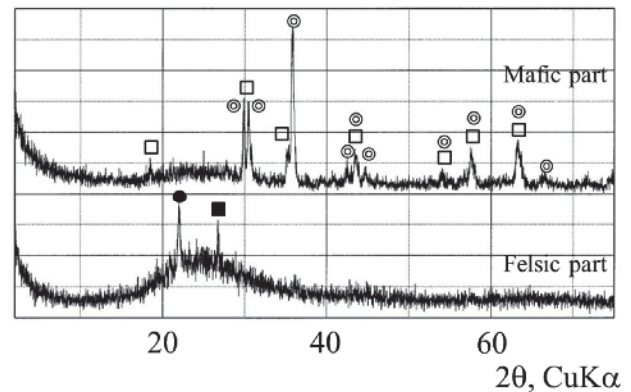


Fig. 3-7 X-ray powder diffraction patterns of products heat-treated at 1550°C and cooled in 90 hours from felsic and mafic parts of magnetically separated starting material ($250\mu\text{m} > d > 125\mu\text{m}$). Solid circle: Cristobalite; Solid square: Quartz; Open square: Magnetite; Double circle: Clinopyroxene.

(4) Cs を混入させた風化花崗閃緑岩の高温加熱溶融後における Cs の挙動

CsOH を混入させた風化花崗閃緑岩を 1550°C で処理後、水中への急冷、6 時間および 90 時間で降温した場合の生成物の粉末 XRD パターンを Fig. 3-9 に示す。構成鉱物の組み合わせの違いによる加熱相変化を検討した $50\mu\text{m} > d > 125\mu\text{m}$ の画分試料についてもより詳細な挙動を検討した。その粉末 XRD パターンを Fig. 3-10 に、二次電子像及び反射電子像 - 組成像の観察、分析結果を Fig. 3-11、3-12、及び 3-12 に示す。

降温速度により生成物の結晶化が大きく異なった。水中への急冷では、急冷に伴う非晶質物質を主とし、わず

かにボルックス石の結晶が生成した。冷却速度の低下に伴い、ボルックス石の結晶生成量の増加が認められた。90 時間で降温した場合には、長石が混在していると判断できる。

Fig. 3-10 には、参考として CsOH を添加せずに、同条件で処理した生成物の粉末 XRD パターンも示した。 $50\mu\text{m} > d > 125\mu\text{m}$ の画分試料に CsOH を添加せずに 1550°C で加熱溶融した場合には、斜長石（アノーサイト）が主成分であった。これに対し、CsOH を加えた場合、斜長石（アノーサイト）の存在は認められるが、ボルックス石の結晶が生成した（Fig. 3-11、3-12、及び 3-12）。ボルックス石の産状は二通りあり、表面や晶洞部分で

Table. 3-3 Chemical compositions of heat-treated products from felsic and mafic parts of magnetically separated starting material ($250\mu\text{m} > d > 125\mu\text{m}$). Unit of “d” is μm

	Un-sepantaed $250 > d > 125$	1550 °C	
		$250 > d > 125$ Felsic	$250 > d > 125$ Mafic
SiO ₂	55.66	63.57	28.68
TiO ₂	0.58	0.23	1.59
Al ₂ O ₃	20.40	21.09	19.33
Fe ₂ O ₃	7.61	0.98	22.49
MnO	0.23	0.04	0.79
MgO	1.85	0.00	12.62
CaO	8.45	7.01	13.31
Na ₂ O	3.48	5.39	0.00
K ₂ O	1.37	1.39	0.99
P ₂ O ₅	0.36	0.31	0.20
	100.00	100.00	100.00

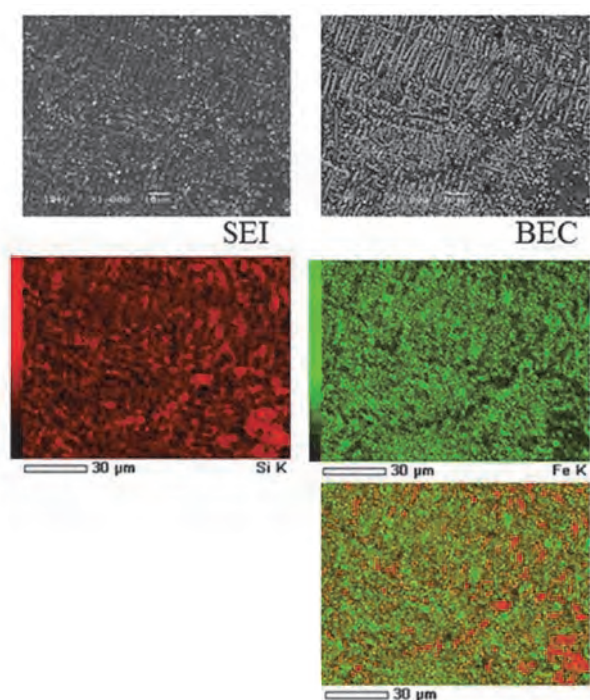


Fig. 3-8 SEM- and BEI-images and the chemical mapping for Si, Fe and Si-Fe of the product treated products at 1550 °C and cooled in 6 hours from mafic parts of magnetically separated starting material ($250\mu\text{m} > d > 125\mu\text{m}$).

は二十四面体の自形結晶が認められる (Fig. 3-13)。断面中に現れるボルックス石は顕著な結晶面を示さない (Fig. 3-11)。元素マッピングによりボルックス石の化学組成を同定した。CsOH を一定量添加した場合には、ポ

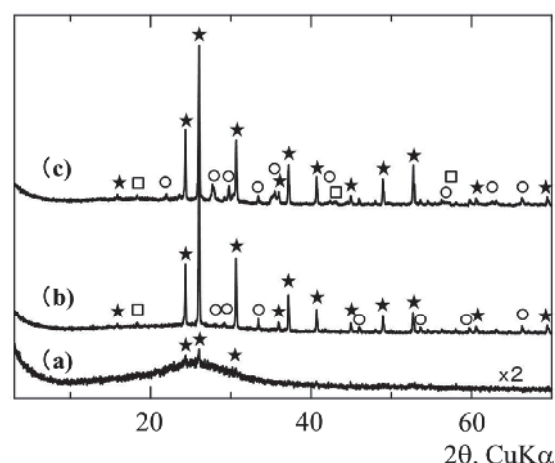


Fig. 3-9 X-ray powder diffraction patterns of products heat-treated at 1550 °C from air-dried starting material (weathered granodiolite) with CsOH. a; Product quenched into water; b; Product cooled in 6 hours; c; Product cooled in 90 hours. Solid star: Pollucite; Open circle: Plagioclase; Open square: Magnetite.

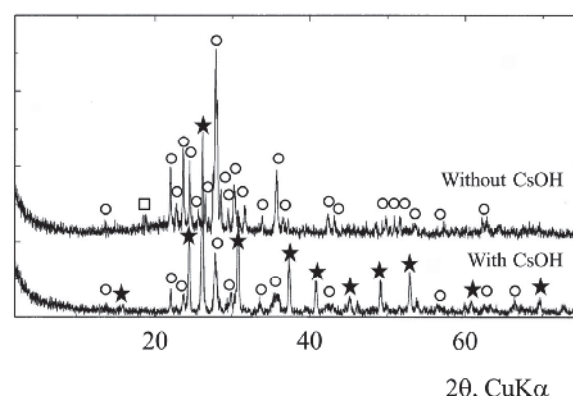


Fig. 3-10 X-ray powder diffraction patterns of products heat-treated at 1550 °C and cooled in 90 hours from the classified starting material ($250\mu\text{m} > d > 125\mu\text{m}$) with and without CsOH. Solid star: Pollucite; Open circle: Plagioclase; Open square: Magnetite.

ルックス石が合成され、Al と O 以外では「Cs + Si + Al + K + Ca」と「Fe + Mg + Na」との組み合わせに分配される。CsOH を一定量添加とき、Si は全てボルックス石に移行した。また、自形結晶とこれを取り囲む部分で

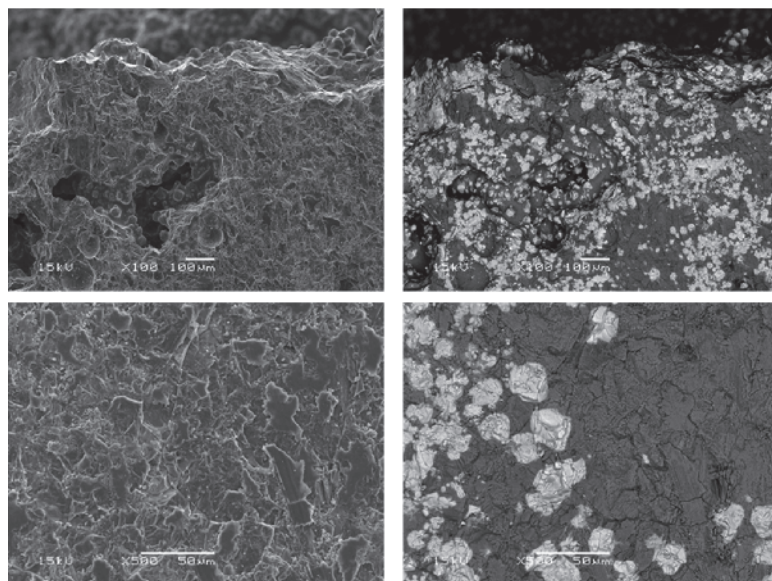


Fig. 3-11 SEM images of products heat-treated at 1550 °C and cooled in 90 hours from the classified starting material ($250\mu\text{m} > d > 125\mu\text{m}$) with CsOH.

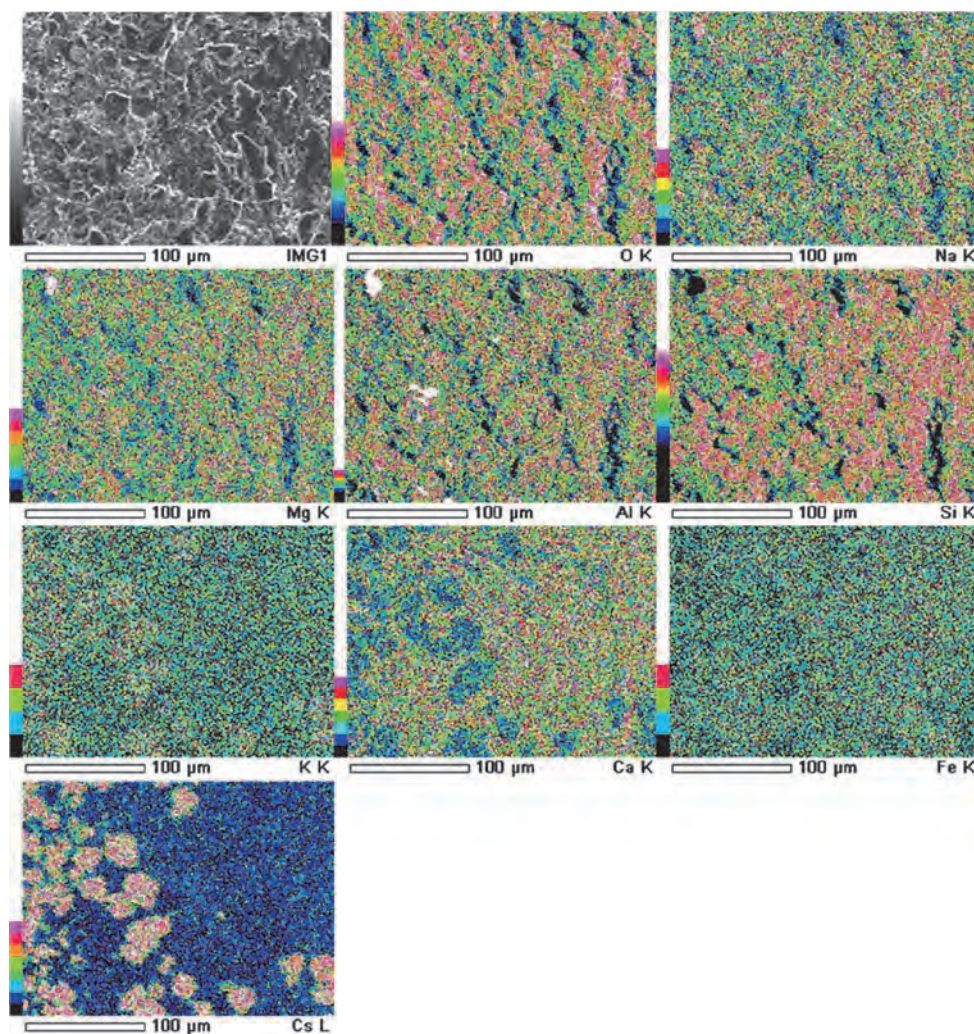


Fig. 3-12 SEM image and EDS mappings for O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe, and Cs of products heat-treated at 1550 °C and cooled in 90 hours from the classified starting material ($250\mu\text{m} > d > 125\mu\text{m}$) with CsOH.

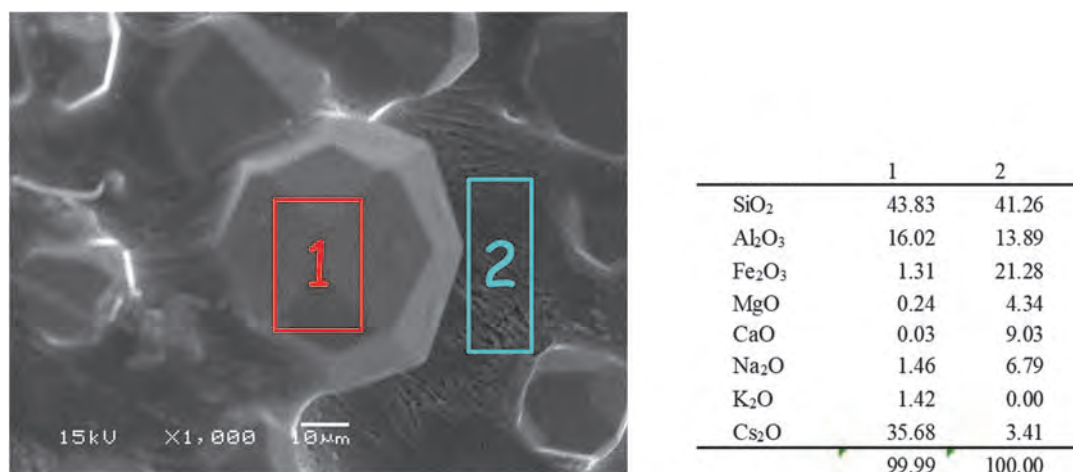


Fig. 3-13 SEM image and analytical results by EDS of products heat-treated at 1550 °C and cooled in 90 hours from the classified starting material (250µm>d>125µm) with CsOH.
1: Euhedral pollucite; 2: Area surrounding pollucite.

の化学組成の相違が認められ、Cs は Fe、Mg、Ca、Na とは共存せず、K と類似する挙動をとると考えられる。

(5) セシウムを混入させた関東ローム土壌の高温加熱溶融後におけるセシウムの挙動

関東ロームは、雲母粘土鉱物、石英、長石で構成される。CsOH を加えずに、1550°C で加熱溶融後には、ヘマタイト、ムライト、クリストバライト、鉄スピネル、ヘルシナイト、シリマナイトの生成が認められた。また、非晶質物質（ガラス）の存在が若干みられる。XRD の強度からは、ムライト、クリストバライトが多い (Fig. 3-14)。CsOH を加えた場合、風化花崗閃緑岩の高温加熱溶融後の生成物と同様にボルックス石の結晶が生成した。

関東ローム土壌の 1550°C 加熱後の生成物における元素分布を SEM-EDS により測定した結果を Fig. 3-15 に示す。Al と O を除く各元素は、Cs + Si + K + Ca と Fe + Mg + Na の 2 パターンに分配される。複雑系であるバルクの土壌試料を高温加熱した後に元素マッピングを行った例はなく、この結果は今後の焼却処分に関する基礎的知見となる。

4. 考察

分級画分の溶融による生成物の特徴として、粗粒試料ではクリストバライトへの変化による光沢が認められ、細粒試料では非晶質物質の生成が確認された。溶融、冷却後の生成物の断面の最表面にヘマタイトが生成するが、出発物質における粒径の相違が生成物の組織に及ぼ

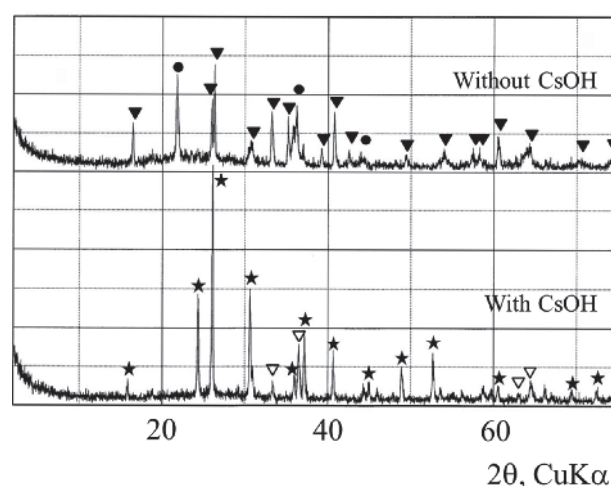


Fig. 3-14 X-ray powder diffraction patterns of products heat-treated at 1550 °C and cooled in 90 hours from Kanto loam with CsOH. Solid star: Pollucite; Reverse open triangle: Hematite; Reverse solid triangle: Mullite; Solid circle: Cristobalite.

す影響は大きい。珪長質部と苦鉄質部に分離後、それぞれを溶融すると結晶度は低下するものの生成物として明瞭な相違が認められた。出発物質の珪長質部に存在した、石英や Ca 質アルバイトは溶融後に光沢を有するクリストバライトと石英とに変化する。また、苦鉄質部において主成分である Mg、Fe ホルンブレンドからは、無光沢のマグヘマイト、コランダム、Mg アルミノ珪酸塩等が生成した。元素分布に関しては、容器上面と下部とで Si-K、Mg-Al-Fe-Ca-Na の 2 相への偏在がみられた。

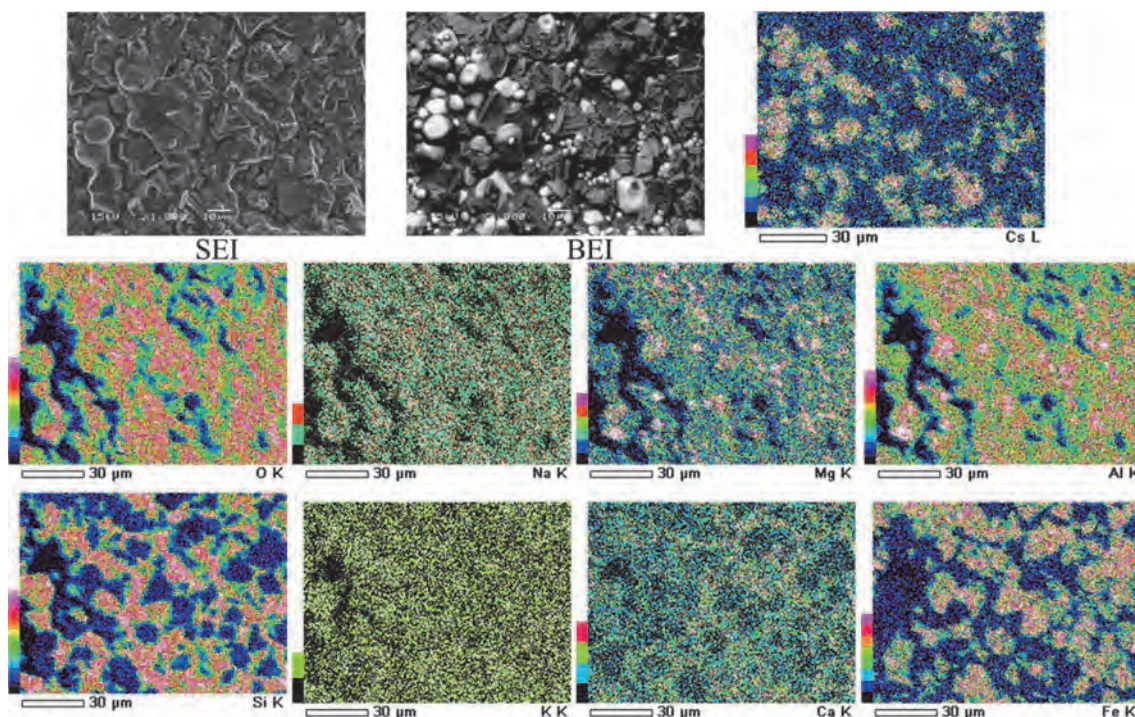


Fig. 3-15 SEM and BEI image and EDS mappings for Cs, O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, and Fe, of products heat-treated at 1550 °C and cooled in 90 hours from Kanto loam with CsOH.

溶融処理後の鉱物組成についてはⅡ章で示した。雲母粘土鉱物、カオリナイト、角セン石、石英、長石、ホルンブレンドで構成されている閃緑岩風化土壌は、1550°C加熱後には、クリストバライト、ヘマタイト、非晶質物質（ガラス）の存在が若干みられる。石英、長石、雲母粘土鉱物、カオリナイトで構成されている花崗岩風化土壌の1550°C加熱後試料は、石英、クリストバライトで構成され、非晶質物質の存在が若干みられる。火山碎屑やその風成二次堆積物の総称である関東ロームは、雲母粘土鉱物、石英、長石で構成され、1550°C加熱後は、ムライト、クリストバライトと非晶質物質に変化した。風化土壌は、その産状により化学組成に変化がみられるが、多くの土壌が SiO_2 に富むことを踏まえると、1550°C加熱後には、主な生成物がクリストバライトである点は、今回の結果と矛盾しない。

Csを加えた場合には、1550°C加熱後の生成物は主としてポルックス石であった。風化花崗閃緑岩および関東ロームでも同一の結果が認められた。加熱後の生成物は、Csを加えない場合の挙動と同様に、出発物質である風化土壌の変化に大きく依存しないことが判明した。ポルックス石は、方沸石グループ^{30,31)}に属する天然ゼオライトの一つ³²⁾であり、Csの重要な鉱石である³³⁾。ポルックス石は、方沸石のNaイオンの代わりにCs

イオンが置換したものである。ポルックス石は、酸素6員環よりなるトンネル状の孔路（空き間）を有し、その直径は0.28nmである^{34,35)}。一方、Csイオンの直径は0.334nm³⁶⁾であり、ポルックス石が生成した後は、そのゼオライト構造を破壊しない限り、含有されるCsイオンが構造から出ることはない³⁷⁾。これまでに、Csイオン置換したゼオライト（X型ゼオライト、Y型ゼオライト、ZK-4、LTA、チャバサイトなど）を1200°C以上で加熱処理することによりポルックス石の生成が報告されている^{38,39)}。今回初めて、風化土壌にCsイオンを加え、溶融処理することでポルックス石の生成を認め、放射性Csを含む汚染土壌の処理においてCsイオンの溶出は抑えられることが期待される。

本研究において、今後の除染廃棄土壌の減容処理で重要な熱処理で生じる生成物の鉱物学的・化学的特性を、風化花崗閃緑岩を用いて検討した。出発物質の粒径および冷却速度により生成物の結晶化程度は大きく異なることを明らかにした。また、加熱溶融処理により、マフィック鉱物からはマグネタイトおよび単斜輝石、フェルシック鉱物からはクリストバライトを生じ、FeとSiと主とする生成物に大別された。さらに、CsOHを添加して加熱するとポルックス石が生じ、FeとCsとは共存しないことが明らかとなった。

8,000 Bqkg⁻¹ 以上の指定廃棄物の処理については、焼却処分を中心とする減容化による中間処理を行い、既存の処分場又は国が設置する処分場に埋め立てられる。また、100,000 Bqkg⁻¹ の指定廃棄物については、遮へい型処分場において埋め立てが検討されている。この際、コンクリートによる遮へい以前に、まず、粘土画分への分級後に、焼却（溶融）による中間処理を行うことが必須である。本結果から得られた加熱後の生成物の特性に関する知見を基に、汚染土壌の加熱処理における減容方法の最適条件が確立され、今後の除染から中間貯蔵施設及び管理型処分場への条件が決定される。

Ⅳ 放射性物質で汚染された土壌からの 熱処理によるセシウム除去

1. はじめに

I で述べたように、原発事故により福島県を中心に放射性物質が拡散し、広範囲での除染作業が行われ、大量の放射性 Cs を含む除染廃棄物が発生している。除染廃棄物を減容するには、熱処理を含めたいくつかの手法があげられ、可燃物や不燃物など、処理対象物の特性を把握した処理が必要である。土壌の熱処理は、II で 12 種類の代表的な非汚染土壌を用いて熱処理後の特性について評価を行なった。III では、12 種類の土壌から代表的な花崗岩を用い、安定 Cs を添加し熱処理後の評価を行い、熱処理の有効性についても検証した。

一方で、実汚染土壌中の放射性 Cs 濃度は、実験室等で安定 Cs を用いて作成する模擬土壌中の Cs 濃度と比較して極端に低い。そのため、熱処理の実用化に向けては、実汚染土壌を用いた検討が必須である。そこで、本

章では、実際に福島県飯舘村の圃場を除染した際に発生した実汚染土壌を用いた熱処理による放射性 Cs の揮発除去について評価を行なった。既往の研究によると、Cs を含む土壌単体を 1300℃ の高温で熱処理しても、土壌が溶融ガラス化するために Cs の拡散が著しく阻害され揮発せずに土壌中に残留することが知られている³³⁾。そのため、本章では、土壌を高温下で溶融させず、Cs を安定して拡散させるために、カルシウム系の反応促進剤を添加し、攪拌処理した後に熱処理を行い、放射性 Cs の除去効率の評価を行った¹²⁾。なお、本章で示す研究は、「平成 25 年度（2013 年）放射性物質の分離による焼却灰及び汚染土壌の資材化実証調査委託業務」で実施されたものである。

2. 実験方法

(1) 実験概要

はじめに、粘土に非放射性 Cs を吸着させた、非放射性 Cs 吸着粘土（以下、吸着粘土と称す）を用いて、各条件で熱処理を行い、吸着粘土中の Cs が揮発除去される条件を検討した。次に、放射性 Cs 実汚染土壌（以下、実汚染土壌と称す）を対象として、吸着粘土の試験結果に基づき、これを成分調整して熱処理試験を実施し、熱処理後の放射性 Cs 濃度がクリアランスレベル以下に揮発除去される条件を検討した。

(2) 試料

1) 吸着粘土

吸着粘土は、塩化セシウム水溶液（非放射性）に市販粘土（ベントナイト、ホーゲン社製）を Table 4-1 に示す割合で混合し、24 時間静置後、遠心分離して粘土

Table 4-1 Mix proportion of Cs adsorbed clay.

	Amount of Bentonite (g)	Amount of CsCl solution (l)	CsCl concentration of solution (mg/l)
Cs Adsorbed Clay (AC) ①	200	1	1270
Cs Adsorbed Clay (AC) ②	500	2	635

Table 4-2 Chemical composition of clay and Cs adsorbed clay.

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cl	Cs	CaO/SiO ₂	Cl/Cs
	wt. %									mg/kg	mole ratio	
Clay (Bentonite)	70.8	15.1	2.9	4.0	2.3	2.2	3.5	0.22	—	—	0.06	—
Cs Adsorbed Clay (AC) ①	64.9	11.3	2.3	4.0	1.5	1.8	3.1	0.13	79	6080	0.07	0.05
Cs Adsorbed Clay (AC) ②	66.5	12.2	2.5	3.9	1.7	2.0	3.8	0.15	175	2400	0.06	0.27

を回収し、さらに蒸留水で洗浄して水溶性の Cs、塩素を除去した後、100℃で乾燥することにより作製した。粘土と粘土および吸着粘土の化学組成を Table 4-2 に示す。

得られた吸着粘土に対し、カルシウム源、塩素源を適宜添加して、CaO/SiO₂、Cl/Cs (いずれもモル比、以下同様) を調整した。

2) 実汚染土壌

試験に用いた実汚染土壌の放射性 Cs 濃度および化学組成を Table 4-3 に示す。これにカルシウム源、塩素源を適宜添加して、CaO/SiO₂、Cl/K を調整した。

(3) 熱処理条件

管状電気炉を用いて、最高温度 800℃～1300℃で熱処理した。試料は 600℃に設定した電気炉に投入し、1200℃までは昇温速度 10℃/分、1200℃から所定の温度までは 30 分間で昇温した。最高温度に達した後、60 分間保持した。熱処理中、炉内に 150ml/分の空気を流した。

(4) 評価項目

熱処理前の試料の化学組成は XRF-FP 法で、塩素濃度は試料を硝酸で分解後、電位差滴定法で測定した。熱処理前後の試料の非放射性 Cs 濃度は試料を硝酸、フッ化水素酸、過塩素酸で分解後、ICP-MS で測定した。熱処理前後の試料の放射性 Cs 濃度をゲルマニウム半導体検出器で測定した。

3. 試験結果

(1) 吸着粘土を用いた熱処理試験結果

Fig. 4-1 に吸着粘土を種々の条件で成分調整し、熱処理した場合の熱処理温度と Cs 揮発率の関係を示す。揮発率は次式より算出した。

$$\text{揮発率 (\%)} = 100 \times (1 - \text{熱処理後の Cs 濃度} / \text{熱}$$

処理前の Cs 濃度)

既往の研究⁴⁰⁾と同様、成分調整をしていない Sample 1、2 では Cs はほとんど揮発していなかった。Cs の塩化揮発を促進する目的で塩化物 (塩化カルシウム) を添加した Sample 3 においても、Cs はほとんど揮発しなかった。Fig. 4-2 に示すように、これらの試料は 1200℃で熱処理した場合に大部分が溶融した。

高温で熱処理しても Cs が揮発しない原因として、試料の溶融により Cs の拡散が著しく阻害されることが考えられた。そこで高温でも試料が溶融しないよう CaO/SiO₂ を調整し、熱処理した。その結果、CaO/SiO₂ を 1.13 とした Sample 4 では、1200℃で溶融せず、揮発率が向上した。さらに CaO/SiO₂ を 1.85 まであげた Sample 5 では 1300℃でも試料は溶融せず、揮発率は 94%となった。Cs 塩化揮発を促進するため、CaO/SiO₂ の調整に加えて、塩素源を少量添加した Sample 6 では、温度上昇に伴い Cs 揮発率はあがり、1300℃での揮発率は 99%となり、塩素源添加の効果が確認された。このとき Fig. 4-2 に示すように試料は溶融していなかった。

(2) 実汚染土壌を用いた熱処理試験結果

上記結果に基づき、実汚染土壌に対し、CaO/SiO₂、Cl/K を調整して熱処理試験を行なった。結果を Table 4-4 に示す。成分調整して 1300℃で熱処理することにより、土壌中の放射性 Cs 濃度は大幅に低減された。また、1300℃では放射性 Cs 濃度がクリアランスレベルである 100Bqkg⁻¹ 以下にならなかった場合においても、CaO/SiO₂ を増加させ、温度を 1350℃に上げることにより、クリアランスレベル以下となった。熱処理後の生成物の量は、元の汚染土壌の 1.1～1.6 倍となった。

4. 考察

これまでの加熱時の Cs 挙動に関する関連研究との比較検討の結果、土壌を 600～1300℃で 5～60 分加熱した結果、顕著な揮発挙動は見られなかった⁴¹⁾。低温焼

Table 4-3 Radioactive Cs concentration and chemical composition of actual Cs contaminated soil.

Sample	Radioactive Cs concentration (Bqkg ⁻¹)			Chemical composition (wt.%)						
	Cs134	Cs137	total	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
Actual Cs Contaminated Soil ①	1,600	4,200	5,800	41.3	26	13.1	2.5	3.37	1.5	1.5
Actual Cs Contaminated Soil ②	8,900	23,400	23,400	37	22.6	16.6	6.5	8.76	1.6	2.0
Actual Cs Contaminated Soil ③	6,700	17,900	24,600	40.2	25.2	13.7	3.1	4.18	1.6	1.4

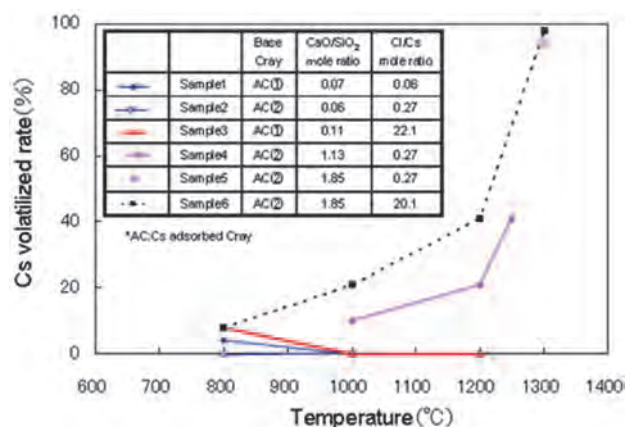
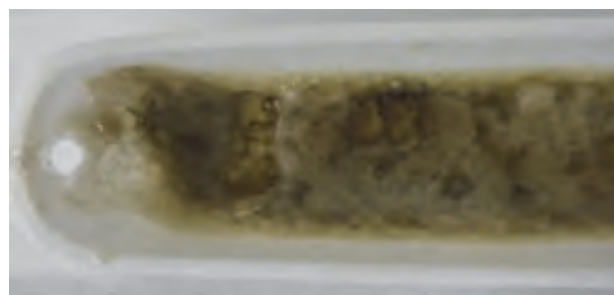


Fig. 4-1 Relationship between temperature and Cs volatilized rate.



Sample3 1200°C



Sample6 1300°C

Fig. 4-2 Appearance of sample after heat treatment.

Table 4-4 Test results with actual Cs contaminated soil.

Sample	Condition of mixed soil		Temperature	Radioactive Cs concentration after heat treatment			Quantity of the products*
	CaO/SiO ₂	Cl/K		Cs134	Cs137	Total	
	mole ratio	mole ratio		Bqkg ⁻¹			
Actual Cs Contaminated Soil ①	1.87	1.0	1300	20	60	80	1.14
Actual Cs Contaminated Soil ②	1.87	1.0	1300	90	230	310	1.16
Actual Cs Contaminated Soil ③	1.87	1.0	1300	40	140	180	1.16
	1.87	1.0	1350	70	510	580	1.16
	2.07	1.0	1350	20	30	50	1.62

* Ratio of quantity of products after heat treatment / actual Cs contaminated soil.

成法（1000～1100°C）によるCsの揮発率は89～98%であった。溶融法（1400°C）では、94.5%が最大揮発率で、いずれも実汚染土壌を想定した場合においては、クリアランスレベルを目標とする100Bqkg⁻¹を下回することは難しい^{42, 43)}。放射性Csで汚染された土壌を単純に熱処理した場合、放射性Csは揮発せず、土壌中に残留する。1300°Cで土壌が溶融しないようにCaO/SiO₂を調整し、さらに塩素元素を少量添加することにより、揮発率を大幅に向上させることが可能となり、土壌中に放射性Csが数万Bqkg⁻¹含まれる場合でもクリアランスレベル以下を達成できる。

V 結論

本論文では、除染で生じた汚染土壌を高温加熱処理した場合の生成物の安全性評価に資するため、土壌の高温加熱後の生成物の特性を把握することを目的に、ⅡからⅣまでに示した研究を行い下記に示す成果を得た。

Ⅱでは、多量に発生した汚染土壌の減容・資材化の方法の一つとして注目されている加熱処理に対して、種々の岩型を母材とする11種の風化土壌および関東ロームの計12種を1550°Cの加熱条件で溶融し、得られた生成物の鉱物学的および化学的特性をはじめて系統的に詳細

に検討した。その結果より、加熱処理による減容や資材化の結果により生じた生成物の特性評価・安全性を確認するための基準データの重要性を示した。

Ⅲでは、福島県内の放射性物質の影響を著しく受けた地域にひろく分布する花崗閃緑岩の風化物（マサ）に注目し、その加熱相変化と、加熱後のCsの挙動の詳細な検討を行った。また、福島県内の風化土壤に混合物として存在する火山灰の挙動を検討するために、関東ロームを加熱溶融させた場合のCsの挙動についても比較検討した。その結果、風化花崗閃緑岩および関東ロームを1550℃加熱後には、Csはポルックス石の高密度な構造の空隙に閉じ込められ、その溶出は抑えられる可能性を示した。本結果から得られた加熱後の生成物の特性に関する知見は、今後の汚染土壤の加熱処理における減容方法の最適条件の確立、今後の除染から中間貯蔵施設及び管理型処分場への条件の決定に際しての重要な基礎データとなる。

Ⅳでは、実汚染土壤を用いた放射性Csの揮発除去に関する検討を行い、放射性Csで汚染された土壤を単純に熱処理した場合には、放射性Csは揮発せず、土壤中に残留することを明らかにした。また、1300℃で土壤が溶融しないようにCaO/SiO₂を調整し、さらに塩素源を少量添加することにより、揮発率を大幅に向上させることが可能となり、土壤中に放射性Csが数万Bqkg⁻¹含まれる場合でもクリアランスレベル（100Bqkg⁻¹）以下を達成できることを明らかにした。

除染で生じた大量の汚染土壤等は、中間貯蔵施設に運搬され、一時的に保管されて、30年以内に県外で最終処分されることになっている。中間貯蔵施設に搬入される約2200万m³（予測値）をさらに県外に移設することは極めて難しい課題であり、早期に解決しえない大きな課題である。一方、30年後の搬出を見据えた場合には、半減期が約30年の¹³⁷Cs、半減期が約2年の¹³⁴Cs（¹³⁴Csは平成27年（2015年）で当初の約4分の1の濃度になっている）の自然減衰により、全放射性Cs濃度は2015年11月には濃度の約1/3になり、結果として大部分の土壤の放射性Cs濃度は8,000Bqkg⁻¹以下になると推定されている。30年後の濃度面から考えた場合、減容化処理をせず、最終処分、さらには管理状態で外部被ばくや地下浸透防止をしつつ再生利用をすることも視野に入るべきと指摘もある。しかし、中間貯蔵施設の地権者を含む地域住民との約束は、県外移設であり、その可能性を高めるためにも高度な減容化技術が必要不可欠である。また、放射性Cs含む土壤への減容化技術の適

用は、地域住民との約束を果たすとともに、中間貯蔵設で保管する必要がある土壤量、ひいては最終処分量を減少させることができる可能性があり、長期的な視点から極めて重要な取り組みとなる。

2011年より環境省の除染技術実証事業^{2,3)}が継続しており、その後2015年には環境省に「中間貯蔵除去土壤等の減容・再生利用技術開発戦略検討会」⁴⁾が設置され、減容・再生利用の技術開発に関する検討を開始した。これまで検討・実証が進められてきた減容化技術としては、重金属汚染土壤処理で活用されてきた土壤洗浄法⁵⁻⁷⁾や従来の廃棄物処理や汚染土壤処理等で活用されてきた焼成^{8,9)}、溶融¹⁰⁾などの加熱処理法、酸を用いて放射性Csを抽出する化学処理法¹¹⁾などと紹介した。土壤洗浄法は安価で技術的にも確立されているが水田土壤などの粘土分が多い土壤への適用は難しいという課題がある。加熱処理法は粘土質土壤にも適用可能であるが、コストが土壤洗浄法と比較して高価である、また、減容の過程の中で少量であるが放射性Csが濃縮された飛灰が発生するなど、種々の方法には長所と短所が存在する。

本研究で着目した熱処理は、大量に発生した廃棄物の処理、処分、再生利用には必要不可欠であると考えている。熱処理は多くの土壤タイプに適用が可能であり、除染率も90～99.9%と非常に高いうえ、減容率（1～10%程度）では極めて効率がよく、クリアランスレベル（100Bqkg⁻¹）以下を達成することができる唯一の方法といっても過言ではない。さらに、発生する浄化物は砂礫状もしくはスラグであり、再生利用しやすい形状であるという特徴がある。一方、先述のとおり熱処理を用いた減容には大きな課題があるとされる。それは、①コストの縮減、②浄化物の利用先の確保、③用途に応じた土木材料としての品質確保である。コストの縮減は、これまでも種々の観点から議論がされてきた。その一つは、土壤洗浄（分別や分級）との組み合わせである。熱処理施設に廃棄物を投入する際、フレキシブルコンテナパックを直接投入することを想定しておらず、投入前には、有機物や鉄筋や石材などを分別処理する必要がある。また、反応促進剤との混合処理を行うことから、処理工程の中に分別等が存在する。分別処理を実施することにより、砂や礫など、比較的放射性Csの汚染濃度の低い資材は、分別、分級のみで再生資材へなることから、熱処理を実施する絶対量を低減することができる。処理量を減らすことは、コストの縮減を大きく左右する要因である。浄化物の利用先については、クリアランスレベル（100Bqkg⁻¹）を下回るため、土木構造物の裏込材、道路

等盛土材、コンクリート用骨材などの利用だけでなく、中間覆土材、などの用途が検討されている。用途の検討も重要である一方、需要がないと再生利用は進まない。今後予定される土木工事を含めた将来予測も必要である。

謝 辞

本研究の着手から完成にわたって有益なご指導と助言を頂いた北海道大学環境地質学研究室 佐藤努教授に心から感謝の意を表する。本研究を進めるにあたりご指導とご助言を頂いた国立研究開発法人 物質・材料研究機構 山田裕久博士、千葉科学大学 危機管理学部 八田珠郎教授、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 物質科学研究センター 矢板毅博士に深く感謝申し上げます。

産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門 地圏化学研究グループ 鈴木正哉博士、森本和也博士には有益なご指導と助言を頂いた。一般財団法人 電力中央研究所 地球工学研究所 横山信吾博士、渡邊保貴博士には分析調査の研究を進めるにあたり多大な貢献を頂いた。

本研究を支えて頂いた以上の方々に深甚な謝意を表する。研究生生活を共に過ごし支えてくれた環境地質学室の皆様にも厚くお礼申し上げます。

最後に大学で学ぶ機会をくれた家族に心から感謝します。

別添 1 熱処理技術について

土壌、焼却灰等の熱処理は、熔融状態まで達するか否かで分類でき、焼成法と溶融法に大別される。さらに焼成法は、1300℃以上の高温で焼き固める方法や、1100℃程度の低温でほぼ土壌の性状を残す方法等がある。いずれも添加剤を加えて加熱する。これらの手法は、加熱温度、添加剤が異なるが、いずれの手法で得られる浄化物も再生利用可能であり、90%以上のCs除去効率を有している。

■ **焼成法**：添加剤を加え、回転炉で1時間以上1000～1300℃程度に加熱をすることで、土壌等のCs吸着サイトの結晶構造を変化させることにより、Csを土壌構造から分離させ、Csを塩化物として気化除去する。濃縮物としてはばいじん（飛灰）が発生し、浄化物としてコンクリート用骨材、路盤材、盛土材等に利用できる砂礫が得られる。

➤ 低温域：1000～1100℃程度で熱処理を行う。Cs除

去率は約90～98%であり、得られる浄化物は処理前と同程度の粒度分布の砂礫である。

➤ 高温域：1300℃程度で熱処理を行う。Cs除去率は99.9%であり、得られる浄化物は再利用の用途に応じた粒度・品質に作り分けることができる。

■ **溶融法**：添加剤を加え、溶融炉で土壌が溶融する1400℃以上で数分で加熱し、土壌構成鉱物の結晶構造を破壊するとともに、溶融初期の段階で、土壌構造から分離させCsを塩化物として気化除去する。濃縮物としてはばいじん（飛灰）が発生し、浄化物としてはスラグが得られる。土壌、焼却灰を対象とした溶融法以外に、金属を対象とした溶融法もある。金属を対象とした溶融の場合、加熱温度が1600℃程度（鋼材の場合）であり、金属に付着したCsをクリアランスレベルまで除去できる。

また、可燃性の除染廃棄物を焼却処分している仮設焼却炉や上記の熱処理によって発生した焼却灰をさらに減容することも可能である。

■ 焼却灰（飛灰）の洗浄処理技術

飛灰の洗浄処理は、一般的に飛灰に付着している放射性Csが水に溶けやすい特性を踏まえ、放射性Csを水に溶出・分離する方法であり、水溶液中のCsは吸着剤等で回収する。高効率で放射性Csの分離が可能である一方、排水処理や吸着剤の安定性評価、放射性Csでの技術実証の実績が限定的等の課題がある。

■ 焼却灰（主灰・飛灰）の熱処理技術

焼却灰の熱処理は、土壌の熱処理同様に必要に応じて反応促進剤を添加した上で加熱し、焼却灰中の放射性Csを一旦揮発させ分離した後、冷却・捕集する方法である。主灰・飛灰によらず適用でき、高効率で放射性Csの分離が可能である一方、洗浄処理に比べてコストが高いこと、処理対象物によっては相当量の反応促進剤が必要となること、放射性Csでの実証実績が限定的等の課題がある。

引用文献

- 1) 原子力災害対策本部（2011）原子力安全に関するIAEA閣僚会議に対する日本国政府の報告書、331頁。

- 2) 内閣府 (2012) 内閣府防災情報ページ 平成 24 年版防災白書 (1) 警戒区域避難指示区域等の推移、http://www.bousai.go.jp/kaigirep/hakusho/h24/bousai2012/html/honbun/1b_1h_2s_02_01.htm (参照日 2016/07/30)。
- 3) 原子力災害対策本部復興推進会議 (2016) 帰還困難区域の取扱いに関する考え方、3 頁。
- 4) 環境省 (2011) 「平成二十三年三月十一日に発生した東北地方太平洋沖地震に伴う原子力発電所の事故により放出された放射性物質による環境の汚染への対処に関する特別措置法施行規則の一部を改正する省令」の公布・施行、6 頁。
- 5) 環境省 (2016) 再生資材化した除去土壌の安全な利用に係る基本的考え方について、8 頁。
- 6) 環境省 (2016) 中間貯蔵施設の概要、<http://josen.env.go.jp/chukanchozou/about/> (参照日 2016/07/30)。
- 7) 環境省 (2016) 除染特別地域 (直轄除染) における除染仮置場等の箇所数、保管物数及び搬出済数について、http://josen.env.go.jp/plaza/info/weekly/pdf/weekly_170922d.pdf
- 8) 高畑 修・熊田正次郎・安藤淳也・宮口新治・石山宏二・保高徹生・小峯秀雄 (2015) 地盤工学ジャーナル、10 (4)、489-502。
- 9) 井出一貴・三浦俊彦・神徳 敬・高田尚哉 (2012) 大林組技術研究所報、76、1-6。
- 10) 中島貞夫・田川明広・松生隆司・大山 将・林 茂郎・高馬 崇 (2012) 放射性セシウム汚染土壌の洗浄処理に関する検討、鴻池組技術報告書、<http://www.konoike.co.jp/solution/theses/2012.html> (参照日 2016/07/30)。
- 11) 独立行政法人 日本原子力研究開発機構 (2012) 福島第一原子力発電所事故に係る避難区域等における除染実証業務【除染技術実証試験事業編】報告書、124 頁。
- 12) 本間健一・高野博幸・三浦啓一・佐々木忠志・木村武・万福裕造 (2014) 粘土科学、52、71-73。
- 13) 阿部清一・釜田陽介・川本克也・倉持秀敏・大迫政浩 (2015) 粘土科学、54、43-53。
- 14) 阿部清一・川本克也・倉持秀敏・大迫政浩 (2014) 第 25 回廃棄物資源循環学会研究発表会要旨集、373-374。
- 15) 釜田陽介・阿部清一・倉持秀敏・大迫政浩 (2015) 第 26 回廃棄物資源循環学会研究発表会要旨集、383-384。
- 16) 産業技術総合研究所地質情報センター (2014) 地質ナビ、<https://gbank.gsj.jp/geonavi/>
- 17) 八田珠郎・根本清子・万福裕造・松本成夫・吉橋 忠・山田裕久 (2015) 第 57 回粘土科学討論会講演要旨集、64-65。
- 18) Mackenzie, M.R.C. (1970) Differential Thermal Analysis. Vol. I. Academic Press, London and New York, 775pp.
- 19) 日本粘土学会 (編) (2009) 粘土ハンドブック (第三版)、990 頁、技報堂出版、東京。
- 20) Levin, E.M., Robbins, C.R. and McMurdie, H.F. (Eds.) (1964) Phase Diagrams for Ceramists, American Ceramic Society, Columbus, Ohio 601pp.
- 21) 本間健一・高野博幸・三浦啓一・佐々木忠志・木村武・万福裕造 (2014) 粘土科学、52、71-73。
- 22) 万福裕造・八田珠郎・矢板 毅・佐藤 努 (2017) 粘土科学、56、28-40。
- 23) 産業技術総合研究所地球科学標準物質データベース <https://gbank.gsj.jp/geostandards/> (参照日 2016/07/30)。
- 24) 地球環境産業技術研究開発機構 (2005) プログラム方式二酸化炭素固定化・有効利用技術開発報告書、96pp。
- 25) 西村年晴 (1991) 淡路島最南部の和泉砂岩 兵庫教育大学、<http://repository.hyogo-u.ac.jp/dspace/bitstream/10132/1025/1/AN1006608X0120008.pdf#search='淡路島最南部の和泉砂岩'> (参照日 2016/07/30)。
- 26) Loughman, F.C. (1969) Chemical Weathering of the Silicates Minerals, Elsevier Pub. Company, Inc., New York, 154 pp.
- 27) 山口紀子・高田祐介・林健太郎・石川 覚・倉俣正人・江口定夫・吉川省子・坂口 敦・朝日 景・和穎朗太・牧野知之・赤羽幾子・平林俊太郎 (2012) 土壌-植物系における放射性セシウムの挙動とその変動要因、農環研報 31、75-129。
- 28) Parker, A. (1970) Geol.Mag., 107, 501-504.
- 29) 地質図 Navi (福島県の地質図) 産業技術総合研究所地質情報センター、<https://gbank.gsj.jp/geonavi/>。
- 30) 富永博夫 (編) (1987) ゼオライトの科学と応用、講談社サイエンティフィック 東京、224 頁。
- 31) Ch. Baerlocher, W.M. Meier, and D.H. Olson (2001) Atlas of Zeolite Framework Types, Fifth Revised Edition. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 302 pp.
- 32) H.J. Nel (1944) Am. Mineral., 29, 443-452。

- 33) R.E. Newnham (1967) *Am. Mineral.*, **52**, 1515-1518.
- 34) R.M. Beger (1969) *Z. Kristallogr.*, **129**, S280-302.
- 35) D. Taylor, C.M.B. Henderson (1968) *Am. Mineral.*, **53**, 1476-1489.
- 36) D.R. Lide (2009) *CRC Handbook of Chemistry and Physics 90th Edition*, CRC Press, 2804 pp.
- 37) Yokomori, Y., Asazuki, K., Kamiya, N., Yano, Y., Akamatsu, K., Tada, T., Aruga, A., Kaneko, Y., Matsuoka, S., Nishi, K. and Matsumoto, S. (2014) *Scientific Report*, 4:4195/ DOI:0.1038/srep04195
- 38) S.A. Gallagher, G.J. McCarthy (1982) *Mat., Res., Bull.*, **17**, 89-94.
- 39) 三村 均 (2014) *Journal of Ion Exchange*, **25**, 45-51.
- 40) 福島支援本部環境支援部他 (2011) 土壌の原位置加熱による放射性セシウムの除去可能性の検討、JAEA Research2011-026、日本原子力研究開発機構 74 頁.
- 41) 大杉武史・中塩信行・大越 実・時澤孝之・中山真一・木村 武 (2012) 植物残さ及び土壌の熱分解処理時におけるセシウムの移行挙動、農業及び土壌の放射能汚染対策技術国際研究シンポジウム (主催・農林水産省、国際科学技術センター)
- 42) 竹田尚弘・村上吉明・石井 豊・井出昇明 (2013) *神鋼環境ソリューション技報*, **9**(2)、15-20.
- 43) 釜田陽介・阿部清一・川本克也・由井和子・倉持秀敏・大迫政浩 (2015) *環境放射能除染学会誌*, 3 (2)、48-64.