



## 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

Investigation of Radiocesium Volatilization from Soil by In-situ Ground Heating

福島支援本部 環境支援部  
人形峠環境技術センター  
東海研究開発センター 核燃料サイクル工学研究所  
再処理技術開発センター ガラス固化技術開発部  
東海研究開発センター 核燃料サイクル工学研究所  
放射線管理部 環境監視課

Department of Partnership Operations for Environmental Remediation,  
Headquarters of Fukushima Partnership Operations  
Ningyo-Toge Environmental Engineering Center  
Vitrification Technology Development Department,  
Tokai Reprocessing Technology Development Center,  
Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories,  
Tokai Research and Development Center  
Environmental Protection Section,  
Radiation Protection Department,  
Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories,  
Tokai Research and Development Center

November 2011

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。  
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。  
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)  
より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課  
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4  
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency  
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to  
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,  
Japan Atomic Energy Agency  
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan  
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

## 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

日本原子力研究開発機構  
福島支援本部 環境支援部  
人形峠環境技術センター  
東海研究開発センター 核燃料サイクル工学研究所  
再処理技術開発センター ガラス固化技術開発部  
東海研究開発センター 核燃料サイクル工学研究所  
放射線管理部 環境監視課

(2011年8月22日受理)

福島第一原子力発電所の事故に伴い放射性核種によって広範囲の土壌が汚染され、様々な環境修復策が検討されている。セシウム (Cs) の揮発性を利用した原位置土壌加熱による Cs 除去方法の有効性を確認するため、バーナーを用いた土壌加熱による土壌温度評価、るつぼ試験による加熱時の放射性 Cs の揮発挙動評価を行った。

携帯型バーナーで土壌表面を Cs 化合物の融点まで加熱するには、約 15 分以上の加熱が必要であり、最大でも 700 °C までの上昇であった。深さ方向においては、土壌表面が約 600 °C まで加熱されても表面から 1 cm の深さでは約 300 °C までしか上昇せず、5 cm の深さでは 50~60 °C 程度であった。

加熱温度を 600, 800, 1000, 1300 °C の 4 条件、それぞれの温度における加熱時間を 5, 10, 30, 60 分としたるつぼ規模の加熱試験の結果、Cs-134 及び Cs-137 の加熱前後の放射能変化率は -9.8%~+14.0% の範囲でばらついている程度であり、顕著な揮発挙動は見られなかった。

放射性 Cs の化学形態と揮発挙動を検討するため、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬を土壌または模擬土壌のモルデナイト型ゼオライトと混合させたものについて、示差熱/熱重量分析 (TG/DTA) 等を実施した。結論として、放射性 Cs が Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 単体で存在した場合、加熱によって揮発除去できるが、SiO<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が共存した場合、加熱によって CsAlSiO<sub>4</sub> 等の化合物が生成され、放射性 Cs は土壌中に留まると推定される。

## Investigation of Radiocesium Volatilization from Soil by In-situ Ground Heating

Department of Partnership Operations for Environmental Remediation, Headquarters of Fukushima  
Partnership Operations,  
Ningyo-Toge Environmental Engineering Center,  
Vitrification Technology Development Department, Tokai Reprocessing Technology Development Center,  
Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories, Tokai Research and Development Center,  
Environmental Protection Section, Radiation Protection Department, Nuclear Fuel Cycle Engineering  
Laboratories, Tokai Research and Development Center

Japan Atomic Energy Agency  
Kagamino-cho, Tomata-gun, Okayama-ken

(Received August 22, 2011)

After the Fukushima Nuclear Accident, extensive area was contaminated with radionuclides from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant and various methods have been investigated to remedy such contamination. To understand potential of in-situ ground heating and radionuclide desorption, behaviors of ground temperature and of radiocesium volatility by in-situ heating was investigated.

More than 15 minutes was necessary to accomplish melting temperature of several cesium compounds by heating using portable burner and maximum temperature was about 700 degrees in Celsius. At the time ground surface temperature was about 600 degrees, the temperature at 1 cm depth was about 300 degrees, whereas the temperature at 5 cm depth was 50-60 degrees.

Under the condition of heating temperature of 600-1300 degrees and heating period of 5-60 minutes, activity of Cs-134 and Cs-137 varied in the range of -9.8 to +14.0% after heating using electric furnace and any volatility of radiocesium was not recognized. TG/DTA analysis for soil and zeolite (mordenite) which mixed with non-radioactive Cs compound each were also carried out to understand chemical form and volatility behavior of radiocesium.

It is suggested that chemical compound e.g.,  $\text{CsAlSiO}_4$  would be formed when  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  were composed in the system and radiocesium would remain in soil under the high temperature condition, whereas Cs in  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  would be volatilized in the  $\text{SiO}_2$  and/or  $\text{Al}_2\text{O}_3$  free system.

Keywords : Soil, Cs-134, Cs-137, Chemical Stability, Volatility, Ground Heating

## 目 次

1. はじめに.....	1
2. 土壌加熱による温度上昇確認.....	2
2.1. 試験方法.....	2
2.2. 結果及び考察.....	5
2.3. 土壌加熱後の土壌性状.....	9
3. 高温条件下での放射性セシウムの揮発挙動評価.....	11
3.1. 試験方法.....	11
3.2. 加熱前後の土壌試料の外観及び XRD 測定結果.....	15
3.3. 加熱による土壌試料の重量減少率及び TG/DTA 測定結果.....	19
3.4. 加熱による土壌試料からの放射性セシウムの揮発挙動.....	21
3.5. 放射性セシウムが揮発しない要因に関する考察.....	23
3.5.1. セシウム化合物の推定.....	23
3.5.2. 「土壌と Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 試薬の混合物」を用いた確認実験.....	24
3.5.3. 「ゼオライト試料と Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 試薬の混合物」を用いた確認実験.....	30
3.5.4. 土壌からセシウム成分が加熱除去できない理由.....	44
4. まとめ.....	46
謝辞.....	47
参考文献.....	47
付録1 土壌試料の前処理による放射エネルギーへの影響.....	51
付録2 加熱試験前後の土壌試料の放射能測定一覧表.....	55
付録3 揮発したセシウムのアルミナるつぼ内側への付着の可能性について.....	61
付録4 福島土壌直接加熱実施結果.....	65
付録5 土壌試料の加熱前後の外観写真集.....	71

Contents

1. Introduction .....	1
2. In-situ ground heating and ground temperature .....	2
2.1. Method .....	2
2.2. Result .....	5
2.3. Soil characteristics after ground heating .....	9
3. Radiocesium volatility behavior under high temperature condition .....	11
3.1. Method .....	11
3.2. Aspect of soil sample and result of XRD analysis .....	15
3.3. Result of weight loss and TG/DTA measurement .....	19
3.4. Radiocesium volatility behavior from soil sample .....	21
3.5. Radiosecium chemistry and fixation behavior in soil samples.....	23
3.5.1. Estimation of chemical forms of Cs in the soil .....	23
3.5.2. Cs fixation in the mixture of soil sample and non-radioactive Cs compound.....	24
3.5.3. Cs fixation in the mixture of zeolite sample and non-radioactive Cs compound ....	30
3.5.4. Cs fixation mechanism in the soil sample .....	44
4. Conclusion .....	46
Acknowledgement .....	47
Reference .....	47
Appendix 1 Validation of preparation method for soil samples.....	51
Appendix 2 Radioactivity of soil samples.....	55
Appendix 3 Evaluation of cesium adhesion possibility on alumina crucibles.....	61
Appendix 4 Preliminary report on in-situ heating at a site.....	65
Appendix 5 Photographs of soil samples .....	71

図目次

図 2.1-1	試験のイメージ	2
図 2.1-2	試験実施場所	4
図 2.2-1	火炎温度の経時変化	6
図 2.2-2	土壌表面温度の経時変化	6
図 2.2-3	土壌中温度の経時変化	8
図 3.1-1	土壌加熱試験の全体フロー	12
図 3.1-2	電気炉での加熱パターン	13
図 3.2-1	加熱前の土壌試料の XRD 測定結果	16
図 3.2-2	加熱後の土壌試料の XRD 測定結果 (加熱温度: 600 °C)	17
図 3.2-3	加熱後の土壌試料の XRD 測定結果 (加熱温度: 800 °C)	17
図 3.2-4	加熱後の土壌試料の XRD 測定結果 (加熱温度: 1000 °C)	18
図 3.2-5	加熱後の土壌試料の XRD 測定結果 (加熱温度: 1300 °C)	18
図 3.3-1	加熱温度及び加熱時間と重量減少率の関係	20
図 3.3-2	土壌試料の TG/DTA 測定結果	21
図 3.4-1	加熱温度及び加熱時間と Cs-134 の放射エネルギー変化率の関係	22
図 3.4-2	加熱温度及び加熱時間と Cs-137 の放射エネルギー変化率の関係	22
図 3.5.1-1	Cs <sub>2</sub> O と CO <sub>2</sub> から Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> が生成する ΔG° の温度依存性	23
図 3.5.2-1	「土壌と Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 試薬の混合物」の TG/DTA 測定結果	26
図 3.5.2-2	加熱前の「土壌と Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> の混合物」の XRD 測定結果	27
図 3.5.2-3	加熱後の「土壌と Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> の混合物」の XRD 測定結果(加熱温度: 600 °C)	27
図 3.5.2-4	加熱後の「土壌と Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> の混合物」の XRD 測定結果(加熱温度: 800 °C)	28
図 3.5.2-5	加熱後の「土壌と Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> の混合物」の XRD 測定結果(加熱温度: 1000 °C)	28
図 3.5.2-6	加熱後の「土壌と Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> の混合物」の XRD 測定結果(加熱温度: 1200 °C)	29
図 3.5.2-7	加熱後の「土壌と Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> の混合物」の XRD 測定結果(加熱温度: 1300 °C)	29
図 3.5.3-1	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 試薬の TG/DTA 測定結果	31
図 3.5.3-2	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 試薬の XRD 測定結果	32
図 3.5.3-3	300 °C 乾燥処理後の Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 試薬の TG/DTA 測定結果	33
図 3.5.3-4	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 試薬の TG/DTA 繰り返し測定結果	34
図 3.5.3-5	ゼオライト試料の TG/DTA 測定結果	35
図 3.5.3-6	ゼオライト試料の XRD 測定結果	36
図 3.5.3-7	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /ゼオライト混合試料の XRD 測定結果	37
図 3.5.3-8	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /ゼオライト混合試料の TG/DTA 測定結果(1)	38
図 3.5.3-8	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /ゼオライト混合試料の TG/DTA 測定結果(2)	38
図 3.5.3-8	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /ゼオライト混合試料の TG/DTA 測定結果(3)	39
図 3.5.3-9	600 °C 加熱後の Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /ゼオライト混合試料の XRD 測定結果	41
図 3.5.3-10	800 °C 加熱後の Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /ゼオライト混合試料の XRD 測定結果	41
図 3.5.3-11	1000 °C 加熱後の Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /ゼオライト混合試料の XRD 測定結果	42
図 3.5.3-12	SiO <sub>2</sub> と Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> から Cs <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> が生成する ΔG° の温度依存性	43
図 3.5.3-13	200 °C 加熱後の SiO <sub>2</sub> /Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 混合試料の XRD 測定結果	43
図 3.5.3-14	200 °C 加熱後の Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> /Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 混合試料の XRD 測定結果	44
図 3.5.4-1	Cs <sub>2</sub> O とアルカリ炭酸塩から Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> が生成する ΔG° の温度依存性	45

表目次

表 2.2-1	土壌表面温度の経時変化.....	7
表 2.2-2	土壌中温度の経時変化.....	8
表 2.2-3	土壌加熱後の鉱物組成 (XRD 測定結果) .....	9
表 2.3-1	焼畑や土壌改良における土壌中温度測定例 <sup>[5~7]</sup> .....	10
表 3.1-1	加熱条件一覧表.....	13
表 3.3-1	加熱による土壌試料の重量減少率一覧表 .....	19
表 3.5.2-1	土壌試料の化学組成分析結果 (酸化物換算) .....	24
表 3.5.2-2	加熱による「土壌と Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 試薬の混合物」の重量減少率一覧表.....	25
表 3.5.3-1	模擬土壌 CP 及び福島県火山ガラスの化学成分 .....	30
表 3.5.3-2	アルカリ金属炭酸塩の融点.....	34
表 3.5.3-3	TG/DTA 測定による室温～400 °C、400～1200 °C の重量減少 .....	40

写真目次

写真 2.1-1	草焼バーナー(Kusayaki GT-500).....	3
写真 2.1-2	放射温度計 (IR-304) .....	3
写真 2.1-3	熱電対温度計 .....	4
写真 2.2-1	土壌加熱後の土壌表面の状態 (例：坑水処理施設 褐色森林土) .....	6
写真 3.1-1	アルミナるつぼの外観.....	12
写真 3.1-2	サンプルチェンジャー付 Ge 半導体検出器の外観 .....	13
写真 3.1-3	電気炉の外観とるつぼの電気炉内設置状況 .....	13
写真 3.1-4	電子天秤の外観 .....	14
写真 3.1-5	XRD 測定装置の外観.....	14
写真 3.1-6	TG/DTA 装置の外観.....	14
写真 3.2-1	600 °C 加熱試料の外観 (左から 5, 10, 30, 60 分) .....	15
写真 3.2-2	800 °C 加熱試料の外観 (左から 5, 10, 30, 60 分) .....	15
写真 3.2-3	1000 °C 加熱試料の外観 (左から 5, 10, 30, 60 分) .....	15
写真 3.2-4	1300 °C 加熱試料の外観 (左から 5, 10, 30, 60 分) .....	15
写真 3.5.2-1	XRF 装置の外観.....	24
写真 3.5.2-2	加熱前後の「土壌と Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 試薬の混合物」の外観.....	25



## 著者名一覧

氏名	所属組織	担当項目
時澤 孝之	福島支援本部 環境支援部	全体総括
長沼 政喜	人形峠環境技術センター 環境技術開発部	
青木 勝巳		
長安 孝明		2章 土壌加熱による温度上昇確認
佐藤 和彦	人形峠環境技術センター 計画管理室	3章 高温条件下での放射性セシウムの揮発挙動評価
山下 照雄	東海研究開発センター 核燃料サイクル工学研究所 再処理技術開発センター ガラス固化技術開発部	
小林 秀和		
横澤 拓磨		
永井 崇之		
藤田 博喜	東海研究開発センター 核燃料サイクル工学研究所 放射線管理部 環境監視課	
菊池 政昭		
横山 裕也		

Authors List

Name	Department/Center	Chapter
Takayuki TOKIZAWA	Department of Partnership Operations for Environmental Remediation, Headquarters of Fukushima Partnership Operations	Overall Summary
Masaki NAGANUMA	Environmental Research and Development Department, Ningyo-Toge Environmental Engineering Center	
Katsumi AOKI		
Takaaki NAGAYASU		2. In-situ ground heating and ground temperature
Kazuhiko SATO	Research and Development Planning Office, Ningyo-Toge Environmental Engineering Center	
Teruo YAMASHITA	Vitrification Technology Development Department,	3. Radiocesium volatility behavior under high temperature condition
Hidekazu KOBAYASHI	Tokai Reprocessing Technology Development Center,	
Takuma YOKOZAWA	Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories Tokai Research and Development Center	
Takayuki NAGAI		
Hiroki FUJITA	Environmental Protection Section, Radiation Protection Department,	
Masaaki KIKUCHI	Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories,	
Hiroya YOKOYAMA	Tokai Research and Development Center	

## 1. はじめに

福島第一原子力発電所の事故によって放出された放射性物質が広範囲に飛散し、多くの市町村が避難地域等に指定されている。避難地域等に住民が帰還するためには環境修復が必要であり、生活できる条件を達成するためには、住居、田畑、山林等の放射能を除去し、放射能濃度を下げることが必要である。

土壌等の放射能汚染は、そのほとんどが Cs-137（半減期 30 年）、Cs-134（半減期 2 年）によるものであり、核種崩壊による自然の減少はほとんど期待できない。放射線量率や土壌等の放射能濃度を下げて、住民が生活できるようにするためには、放射性 Cs を積極的に除去する必要がある。

放射能により汚染された土壌等の環境修復策としては、様々な除去手法の検討が進められている。その除去手法の一つとして、Cs の揮発性に着目し、Cs を含んだ土壌を加熱し除去する方法が考えられる。土壌を加熱する方法については、原位置でバーナーなどにより直接加熱する方法が考えられ、この方法を農地等に適用した場合、住民自らで作業ができる利点が考えられる。この方法の有効性を確認するためには、バーナー加熱による土壌上昇温度、Cs の揮発挙動を把握する必要がある。

そこで、バーナーを用いた土壌加熱による土壌温度の上昇を確認するとともに、るつぼ試験により加熱温度及び加熱時間に対する放射性 Cs の揮発量の関係を調べた。また、放射性 Cs の化学形態と揮発挙動を検討するため、Cs 化合物として Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬、模擬土壌としてモルデナイト型ゼオライトを用いて示差熱/熱重量分析(TG/DTA)等による比較試験を実施した。

## 2. 土壌加熱による温度上昇確認

放射性核種のうち Cs-137 は、半減期が約 30 年と比較的長く、雨水による土壌中への浸透が数年の範囲は数センチであるという評価がなされている<sup>[1]</sup>。そこで、ここでは、草焼バーナーにより土壌表面近傍の土壌温度がどの程度高めることができるのかを、原位置で土壌加熱して確認した。

### 2.1. 試験方法

携帯型の草焼バーナーで土壌表面を加熱し、土壌表面及び土壌中の温度変化等を測定し、土壌加熱処理の実効性を理解する基礎情報とする。試験のイメージを図 2.1-1 に示す。



図 2.1-1 試験のイメージ

#### (1) 土壌加熱

使用機材：新富士 Kusayaki GT-500（灯油バーナー）

○火炎直径：80 mm

○使用燃料：灯油

○発熱量：59.3 kW(51,000 kcal/h)

○炎温度：1,300 °C

加熱範囲：30 cm×30 cm 程度の範囲

加熱時間：最大 10 分



写真 2.1-1 草焼バーナー(Kusayaki GT-500)

(2) 土壌表面温度測定

上記(1)で土壌表面を加熱した後、火炎を測定場所より離し、加熱場所の表面を放射温度計にて測定する。

使用機材：ハンディー放射温度計 CUSTOM IR-304

○測定温度範囲：-60～1,000 °C

測定場所：土壌表面



写真 2.1-2 放射温度計 (IR-304)

(3) 土壌中温度測定

上記(1)で土壌表面を加熱している最中の土壌中の温度を熱電対温度計にて測定する。

使用機材：

チノー デジタルハンディ温度計 MC1000

チノー 高温用シース熱電対

- 素線：Kタイプ
- 保護管外径：φ6.4mm
- 常用温度：1,000℃
- 測定深度：1, 3, 5 cm



写真 2.1-3 熱電対温度計

(4) 鉱物組成

土壌加熱の前後における土壌の物理的変化を理解するための一つの方法として、土壌の構成鉱物（特に粘土鉱物）の変化を粉末エックス線回折法（XRD法）により定性的に解析する。測定試料に用いる土壌は、加熱による土壌表面の色彩の違いにより区分し、深さ 2 cm 程度までのものとする。

(5) 実施場所

人形峠環境技術センター 合計 4ヶ所（岩屑土（マサ土）×2ヶ所、褐色森林土×2ヶ所）



土壌タイプ	場所	
岩屑土(マサ土)	グラウンド	①
	蓮池付近	②
褐色森林土	坑水処理施設	③
	表土たい積場	④

図 2.1-2 試験実施場所

なお、対象とした人形峠環境技術センター内の土壌は、土壌タイプで粗く見ると岩屑土（マサ土）及び褐色森林土である。一方、福島県、特に浜通り地方の土壌タイプは、褐色森林土、黒ボク土、灰色低地土である<sup>2)</sup>。さらに細かく見ると、黒ボク土であっても、中国地方は非アロフェン質黒ボク土である一方、福島県浜通り地方では北部ではアロフェン質黒ボク土、南部では非アロフェン質黒ボク土が分布している<sup>3,4)</sup>。これらの違いは母岩の違いや土壌形成の条件を表わしているもので、同じ土壌タイプであっても構成する鉱物、特に粘土鉱物が異なり、熱特性も異なってくるものと想定される。しかしながら、岩屑土（マサ土）の様な鉱物質の土壌や粘土質の土壌を複数測定し、幅としてとらえることで、今回のデータが様々な土壌へも反映できると考えることができると考え、人形峠環境技術センター内の土壌を選定した。

## (6) 実施期間

平成 23 年 7 月 1 日～7 月 30 日

## 2.2. 結果及び考察

### (1) 土壌表面温度の変化について

草焼バーナーの火炎温度及び土壌表面の温度変化をそれぞれ図 2.2-1 及び図 2.2-2 に示す（土壌表面の経時変化データは表 2.2-1 に示す）。土壌表面を草焼バーナーで加熱すると、写真 2.2-1 の様に中心から外側に向かい白色→赤色→黒色と同心円状の色彩の違い（ゾーニング）が見られ、試験中の温度測定により土壌表面温度の違いを示していることが観察された（測定データは示していない）。ここで示す土壌温度表面は中心の白色部分で測定されたものであり、土壌加熱の際の最大温度を示していると考えられる。図 2.2-1 及び図 2.2-2 から、草焼バーナーの火炎は 600 °C 以上の温度となっているものの、土壌表面は 15 分までの範囲では最大でも 700 °C までの上昇となっている。また、測定点数は限られているものの、土壌の種類によって 15 分間での最高温度に違いがみられ、岩屑土（マサ土）では 650～700 °C 付近、褐色森林土では 500 °C 付近までとなっている。これは、加熱時間が同じであれば石英や長石類のような粒子径、比熱、熱伝導率の比較的高い鉱物が岩屑土（マサ土）に多く含まれているためであると考えられる。

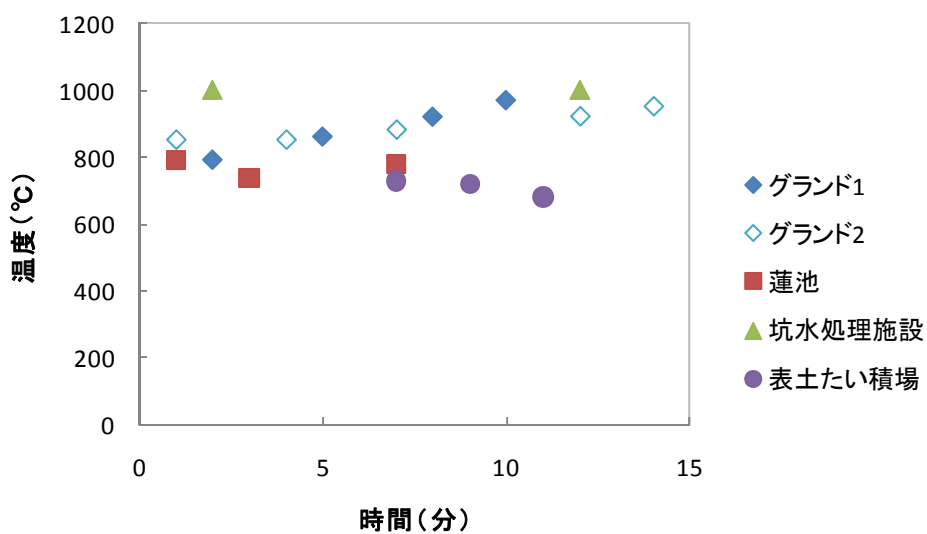


図 2.2-1 火炎温度の経時変化

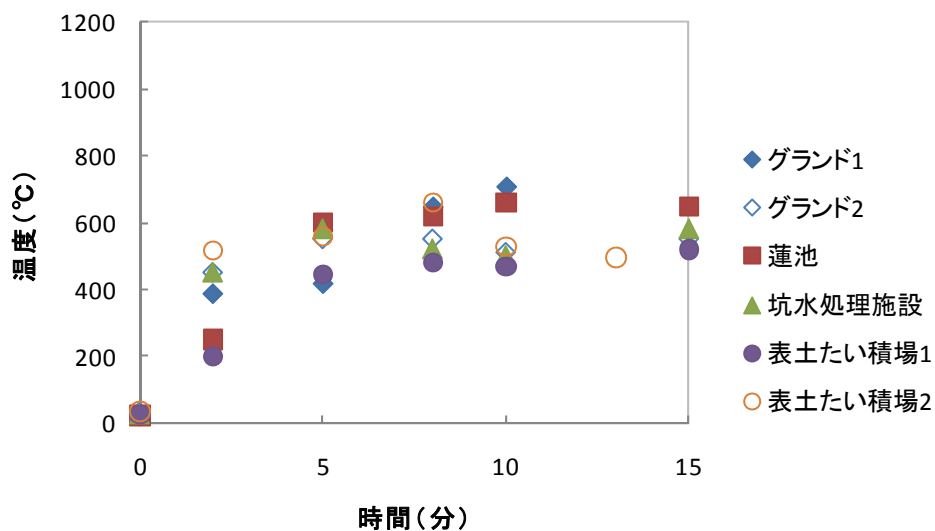


図 2.2-2 土壌表面温度の経時変化



写真 2.2-1 土壌加熱後の土壌表面の状態 (例：坑水処理施設 褐色森林土)



表 2.2-1 土壌表面温度の経時変化

単位：°C

時間 (分)	マサ土			褐色森林土		
	グラウンド1	グラウンド2	蓮池	坑水処理施設	表土たい積場1	表土たい積場2
0	23.5	33.5	23.5	26.0	28.0	35.6
2	390	450	250	450	200	516
5	420	550	600	580	445	560
8	650	550	620	520	480	660
10	710	510	660	500	470	530
13	—	—	—	—	—	495
15	—	550	650	580	520	—

注:グラウンド1、2及び表土たい積場1、2は、それぞれ同じ場所で異なる日に土壌加熱した結果を示す。

(2) 土壌中温度の変化について

上記の様に、加熱時間内及び土壌タイプが同じであれば到達する最高温度も類似することから、土壌中温度分布はそれぞれの土壌タイプの場所1ヶ所で測定した。土壌温度は、加熱時間15分間に土壌表面が約600°Cまで加熱されても表面から1cmの深さでは約300°Cまでしか上昇せず、5cmの深さでは50~60°Cと土壌加熱前と比べてもそれほど上昇しなかった(図2.2-3、表2.2-2)。また、加熱後の土壌表面で見られたと同様の色彩のゾーニングが表面から数センチの土壌断面でも見られた。このことから、加熱時間15分までの間における垂直方向の土壌中温度は以下の様な傾向にあると考えられる。

- 表面 火炎が直接あたることにより、最大600°Cまで温度が上昇する
- ~1cm 表面の熱による温度上昇及び土壌水による冷却により、温度上昇は約300°Cまでに限定される
- ~3cm 温度は上昇するが、100°Cまでには達しない
- 5cm~ 若干温度は上昇するが加熱前とほとんど変わらない

測定を行った時期は梅雨末期であったことから、深さ数センチのところでも湿った状況でのデータであるが、草本等の植生がみられるところでは乾燥が続く時期でないかぎり類似の状態であろうかと推察される。

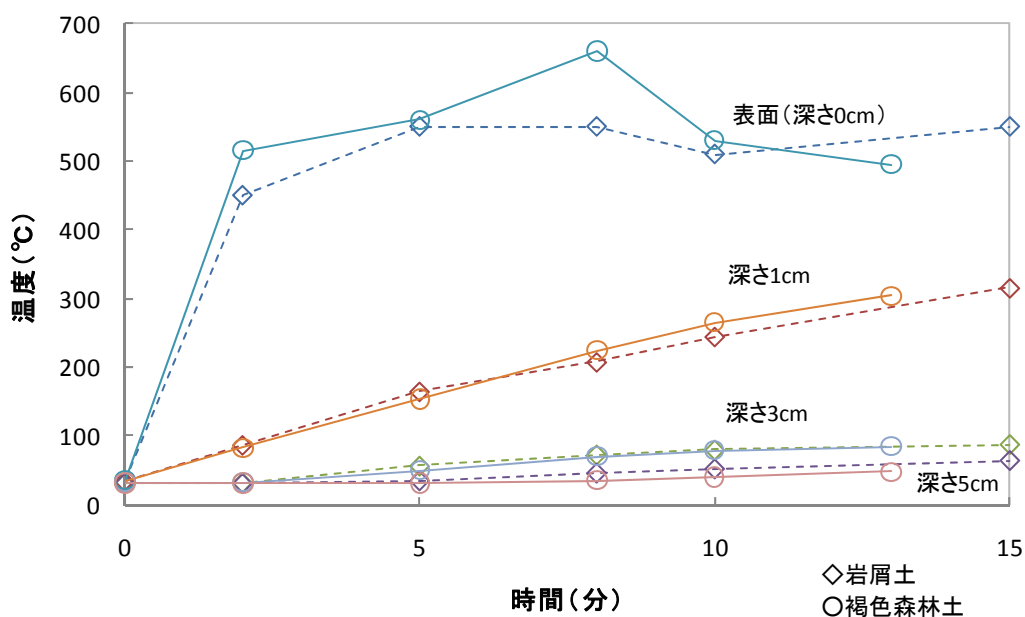


図 2.2-3 土壌中温度の経時変化

表 2.2-2 土壌中温度の経時変化

単位：°C

時間 (分)	岩屑土(マサ土)				褐色森林土			
	グラウンド				表土たい積場			
	深さ(cm)				深さ(cm)			
	0	1	3	5	0	1	3	5
0	33.5	34.0	32.0	31.0	35.6	34.0	33.0	32.0
2	450	87.0	33.0	31.0	516	83	33.0	32.0
5	550	165	57.0	35.0	560	154	50.0	32.0
8	550	208	73.0	46.0	660	225	70.0	35.0
10	510	245	80.0	52.0	530	265	79.0	40.0
13	—	—	—	—	495	304	85.0	48.0
15	550	316	88.0	64.0	—	—	—	—

(3) 土壌加熱前後の土壌中構成鉱物について

土壌加熱前後の土壌表面近傍（深さ約 1 cm まで）の構成鉱物をエックス線回折法により確認した結果を表 2.2-3 に示す。加熱前の構成鉱物としては、土壌タイプが異なっても違いはなく、粘土鉱物としては雲母類、カオリン鉱物及び緑泥石がみられ、スメクタイトやバーミキュライトのような鉱物が見られない。加熱前、加熱後の中心部（白色部）の構成鉱物を比較すると、それほど大きな違いが見られない。粘土鉱物は 500 °C 以上では構造中の OH が脱水し、エックス線学的に若干の違いがみられると想定されるが、加熱により高温になった状態が土壌表面の極めて狭い範囲（例えば数ミリメートル）であることを示唆しているものと考えられる。

表 2.2-3 土壌加熱後の鉱物組成 (XRD 測定結果)

土壌タイプ	試料	Qz	Pl	AF	Mi	Am	Kt	Ch	
岩屑土 (マサ土)	加熱前	○	○	○	○	○	○	○	
	加熱後	白色部	○	○	○	○	○	○	○
		赤色部	○	○	○	○	○	○	○
		黒色部	○	○	○	○	○	○	○
褐色森林土	加熱前	○	○	○	○	○	○	○	
	加熱後	赤色部	○	○	○	○	○	○	○
		黒色部	○	○	○	○	○	○	○

測定は、バルクの不定方位試料で行った。

Qz: 石英、Pl: 斜長石、AF: アルカリ長石、Mi: 雲母類、Am: 角閃石、Kt: カオリン鉱物、Ch: 緑泥石  
○: 同定、×: 同定せず

他に粘土鉱物のピークは見られず、存在していたとしても微量と考えられる。

### 2.3. 土壌加熱後の土壌性状

原位置における土壌の加熱試験は最大 15 分間加熱を継続した。一方、森林火災や焼畑における土壌温度の測定例、そしてアルカリ土壌を対象とした焼結による土壌改良の例は、より多くの時間をかけて土壌加熱を行ったアナログとしてみることができる<sup>[5-7]</sup>。φ 約 10 cm×高さ約 5 cm の比較的少量の土壌試料を強制的に加熱した場合、表面温度及び深さ 1 cm の温度がそれぞれ約 950 °C 及び約 850 °C であるという報告もなされているが、原位置における土壌加熱、すなわち熱が大気や土壌中に拡散する状況においては、深さ 2 cm までであれば 400 °C までの上昇と想定できる (表 2.3-1)。

一般に土壌の構成鉱物、特に層間水や構造水として中に水を持っている粘土鉱物は、加熱とともに次のような変化を起こすことが知られている<sup>[8]</sup>。

~300 °C 吸着水や層間水の脱水

500 °C~ 構造中にある OH の脱水

900 °C~ 粘土鉱物の分解と再結晶

(1,000 °C 以上になると、元の粘土鉱物の化学組成の違いによりムライト、クリストバライト、スピネル、コーディエライト等の鉱物になる)

また、土壌中には腐植などの有機物やそれと密接に伴う窒素が含まれる。有機物の分解は 200 ~250 °C で始まり<sup>[9]</sup>、この温度以上では土壌中の窒素が減少しアンモニア態窒素に無機化していく傾向がある<sup>[5]</sup>。

これらのことを考えると、原位置で土壌加熱を行った場合、以下のことが起きると考えられる。

#### ①時間をかけて土壌加熱を行った場合

深さ数 cm までの土壌中温度として 400 °C 程度まで加熱可能である。ただし、耕作に重要となる有機物や窒素量は減少する。

②作業性を考えて土壌加熱を行った場合

実際に草焼バーナーを用いた場合、比較的狭い範囲（例えば今回の試験の様に φ10～20 cm 程度の範囲）で時間をかけて加熱することは燃料代や操作性の点から合理的ではない。そこで、2分程度の作業時間を想定すると、深さ 1 cm での土壌温度は上がっても 100 °C 程度となる。耕作に重要となる粘土鉱物、有機物及び窒素には大きく影響しない。

表 2.3-1 焼畑や土壌改良における土壌中温度測定例<sup>[5~7]</sup>

単位:°C

実施内容	地表	深さ 1cm	深さ 2cm	深さ 5cm	参考文献
焼畑(樺山)	400	200	—	50	[5]
燃焼実験 (焼畑)	—	—	200~400	—	[6]
燃焼実験 (スギ林及びコナラ林土壌)	—	70,100	—	—	[5]
燃焼実験 (土壌改良)	約 950	850	—	—	[7]

### 3. 高温条件下での放射性セシウムの揮発挙動評価

加熱条件と放射性 Cs との揮発量の関係を明らかにするため、福島県南相馬市よりサンプリングした土壌試料を用いて、るつぼ試験により土壌試料を加熱処理した時の加熱前後の放射エネルギーを測定し、加熱温度及び加熱時間に対する放射性物質の揮発量の関係を調べた。

#### 3.1. 試験方法

図 3.1-1 に、土壌加熱試験の全体フローを示す。

試験に供する土壌試料は水分を含み、藁屑などの可燃物が混在しており、不均質な状態であった。そこで、極力均質な土壌試料にして加熱状態のバラつきを抑制し、電気炉内での可燃物の燃焼を防止するため、前処理として土壌試料を乾燥 (110 °C×2 h 以上) し、ふるい分け (2 mm メッシュ) により藁屑や塊状の土などを取り除いた。なお、乾燥及びふるい分けによる放射エネルギー偏在などの影響はなかった (付録 1 参照)。乾燥及びふるい分け条件は“日本粘土学会 (編) (1987) 粘土ハンドブック 第 2 版<sup>[10]</sup>”を参考にした。

次に、乾燥後の土壌試料を電子天秤 (Sartorius CP4202S (精度 : 0.01 g)) を用いて 1 試料 5 g の条件でを秤量分取しアルミナるつぼ (SSA-S B-2 型) に入れた。

写真 3.1-1 に、アルミナるつぼの外観を示す。

加熱前の放射能測定はサンプルチェンジャー付 Ge 半導体検出器 (GMX-30190-S、SEIKO EG&G 製) に土壌試料を入れたアルミナるつぼを直接設置し Cs-134 及び Cs-137 を測定した。測定時間は 3600 秒 (1 時間) / 試料とした。この条件での Cs-134 及び Cs-137 の目標検出下限値は 2 Bq/試料である。また、I-131 についても、放射能濃度は低いと想定されたが、参考として測定した。

写真 3.1-2 に、サンプルチェンジャー付 Ge 半導体検出器の外観を示す。

加熱試験の電気炉内温度は、Cs 化合物の融点や沸点 (Cs<sub>2</sub>O : 融点 490 °C、CsCl : 融点 645 °C、沸点 1295 °C、CsOH : 融点 272 °C、沸点 990 °C) 及びバーナー加熱による土壌の想定温度などを考慮し、600, 800, 1000, 1300 °C の 4 条件とした。

加熱時間は、加熱初期の比較的短時間での揮発挙動と長時間加熱時の揮発率の変化の有無を把握するため、5, 10, 30, 60 分の 4 条件とした。加熱温度と加熱時間の合計条件数は 16 条件となり、各条件の試料数を n=3 とし計 48 試料を準備した。

表 3.1-1 に、加熱条件一覧表を示す。

加熱試験は、所定の温度に予熱した電気炉 (型式 : SSH-3035) に、アルミナるつぼに入れた土壌試料を 3 個入れ、所定の加熱時間後に取出し、電気炉が設置してある排気フード内での大気放冷により 200 °C 程度まで降温後、デシケータにて移して室温まで冷却し保管した。

図 3.1-2 に電気炉での加熱パターンを示す。

写真 3.1-3 に、電気炉の外観とるつぼの電気炉内設置状況を示す。

加熱後の試料は加熱前と同様の方法で、秤量し重量減少量を評価するとともに、放射能測定を行い、Cs-134 及び Cs-137 の放射エネルギー変化率を評価した。また、加熱前と同様に、I-131 を

参考として測定した。

写真 3.1-4 に、電子天秤の外観を示す。

なお、加熱処理による土壌の変化を把握するために、XRD による結晶構造の同定、秤量による重量減少率の評価及び TG/DTA 測定による熱特性の評価を行った。

XRD 測定は、(株)リガク製の試料水平型多目的 X 線回折装置 UltimaIV を用い、測定角度  $2\theta=10\sim 60^\circ$ 、スキャンスピード  $2^\circ \text{ min}^{-1}$  で行った。X 線源は CuK $\alpha$  であり、40 kV, 40 mA の条件で測定した。

写真 3.1-5 に、XRD 測定装置の外観を示す。

TG/DTA 測定には、エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)製の示差熱/熱重量同時測定装置 TG/DTA7300 高温型を用いた。測定試料約 10 mg を Pt パンに装荷して、エアーコンプレッサーにより乾燥空気を  $50 \text{ ml min}^{-1}$  の流量で供給しながら、室温から 1000 °C まで昇温した。

写真 3.1-6 に、TG/DTA 装置の外観を示す。

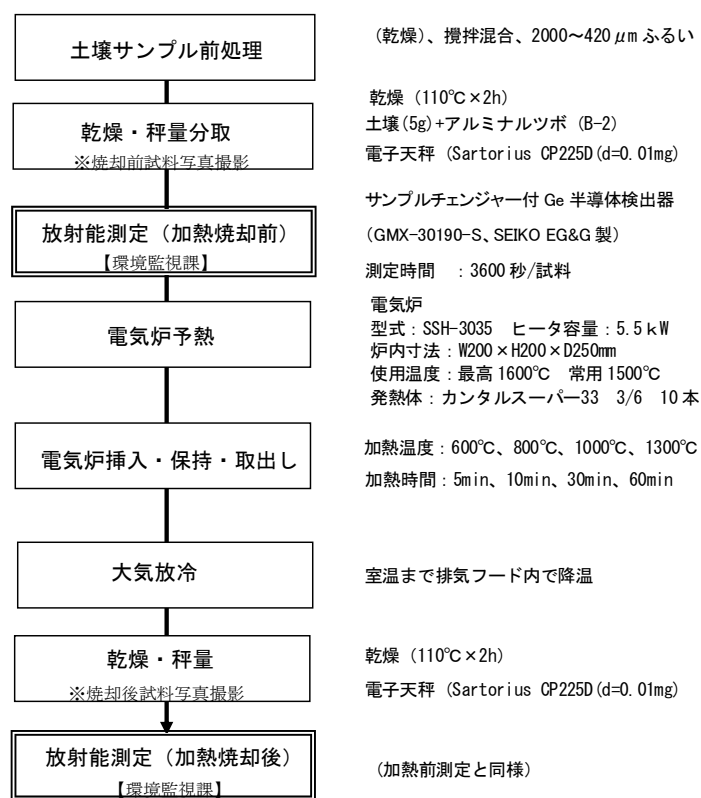


図 3.1-1 土壌加熱試験の全体フロー



アルミナるつぼの仕様

- ・型式: B2 型
- ・寸法: 径 54mm×高さ 42mm
- ・容量: 50cm<sup>3</sup>
- ・材質: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 99.6 %以上

写真 3.1-1 アルミナるつぼの外観



写真 3.1-2 サンプルチェンジャー付 Ge 半導体検出器の外観

表 3.1-1 加熱条件一覧表

加熱保持時間	加熱温度			
	600°C	800°C	1000°C	1300°C
5 min	○	○	○	○
10 min	○	○	○	○
30 min	○	○	○	○
60 min	○	○	○	○

※各条件につき、サンプル数 n=3

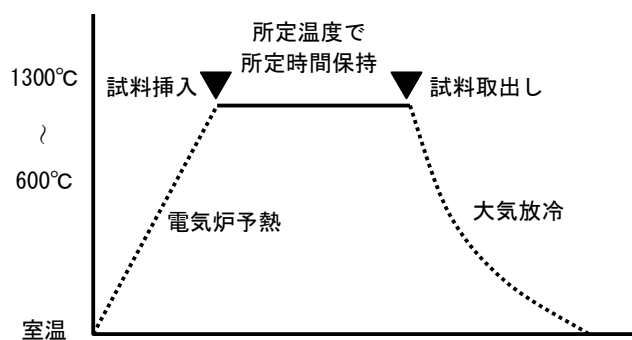


図 3.1-2 電気炉での加熱パターン



(a) 電気炉の外観



(b) るつぼの設置状況

写真 3.1-3 電気炉の外観とるつぼの電気炉内設置状況



写真 3.1-4 電子天秤の外観



写真 3.1-5 XRD 測定装置の外観



写真 3.1-6 TG/DTA 装置の外観



### 3.2. 加熱前後の土壌試料の外観及び XRD 測定結果

加熱前の土壌試料は黒色を呈しており、600～1000 °C の条件で加熱した土壌試料は黄橙色に変色したが、固溶することはなく顆粒状を維持していた。1300 °C の条件では一部が熔融した黒色の塊状に変化していた。

これらからの観察結果による色の変化から、600～1000 °C の条件で加熱した土壌試料中の水分は揮発して有機物成分は分解・消失し、1300 °C の条件では熔融固化による化合物が生成すると考えられる。

写真 3.2-1～写真 3.2-4 に、各温度条件の加熱後の外観を示す。



写真 3.2-1 600 °C 加熱試料の外観 (左から 5, 10, 30, 60 分)



写真 3.2-2 800 °C 加熱試料の外観 (左から 5, 10, 30, 60 分)



写真 3.2-3 1000 °C 加熱試料の外観 (左から 5, 10, 30, 60 分)



写真 3.2-4 1300 °C 加熱試料の外観 (左から 5, 10, 30, 60 分)

各加熱温度の試料（加熱時間 60 分）の XRD 測定の結果は、いずれの温度条件においても、主要な結晶相として石英（ここでは  $\text{SiO}_2$  として同定されている）が確認されるとともに、加熱前及び加熱温度 600～1000 °C では、アルミノケイ酸塩である斜長石（ここでは  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  として同定されている）及びアルカリ長石の結晶ピークも併せて確認された。一方、加熱温度 1300 °C では斜長石の結晶ピークはほとんど確認できなかった。これは、斜長石の成分や水の存在にもよるが、1300 °C の高温下では固相線を越えていることも想定できることから斜長石の構造が破壊されることを示唆しているものと考えられる。

図 3.2-1～図 3.2-5 に加熱前後の土壤試料の XRD 測定結果を示す。

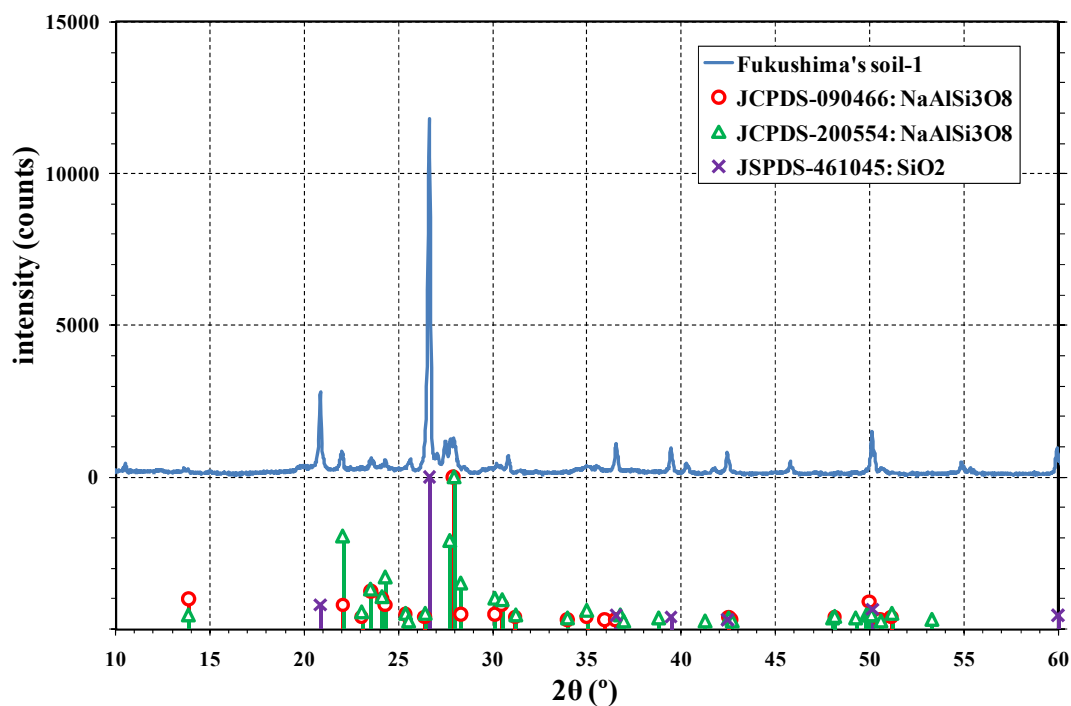


図 3.2-1 加熱前の土壤試料の XRD 測定結果

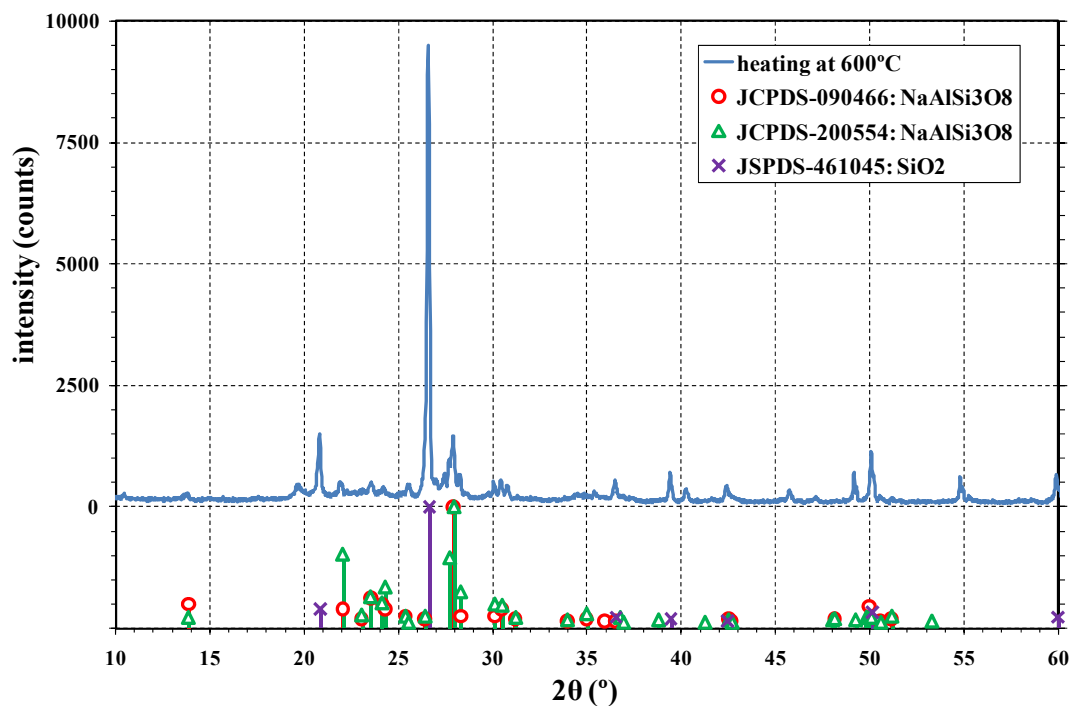


図 3.2-2 加熱後の土壌試料の XRD 測定結果 (加熱温度 : 600 °C)

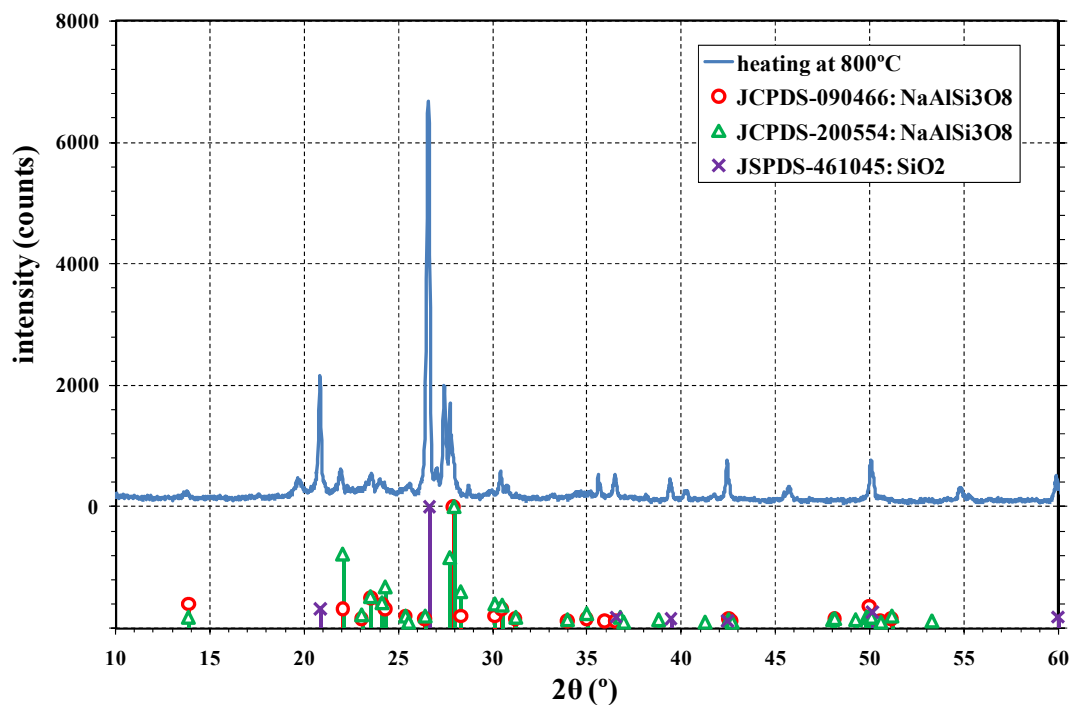


図 3.2-3 加熱後の土壌試料の XRD 測定結果 (加熱温度 : 800 °C)

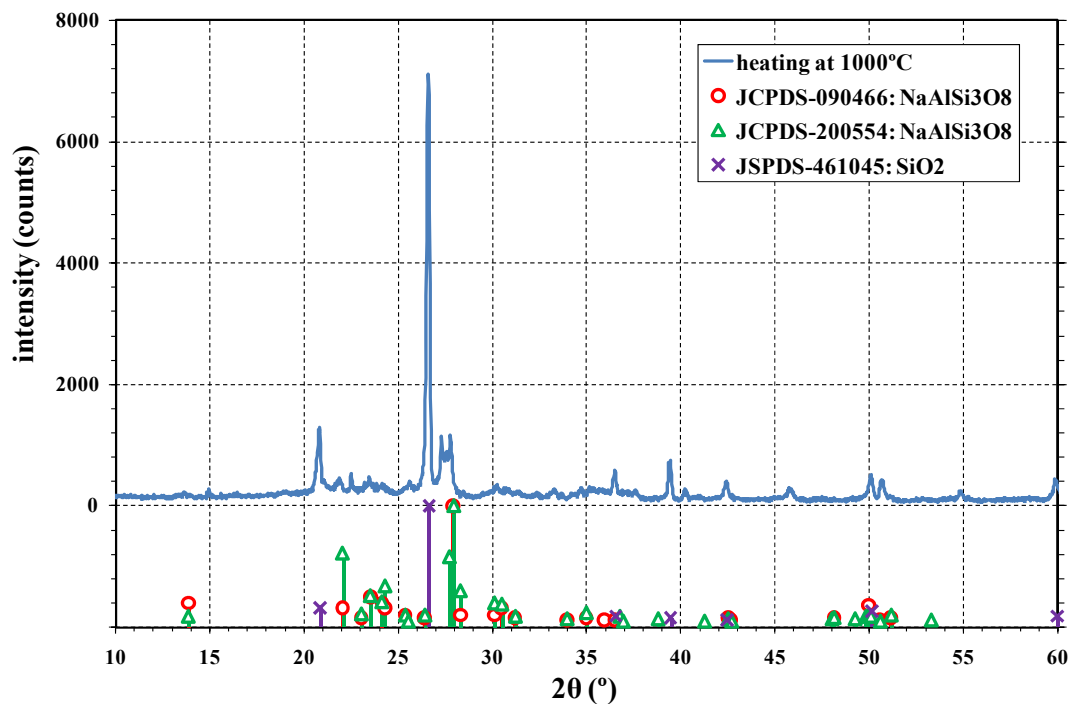


図 3.2-4 加熱後の土壌試料の XRD 測定結果 (加熱温度 : 1000 °C)

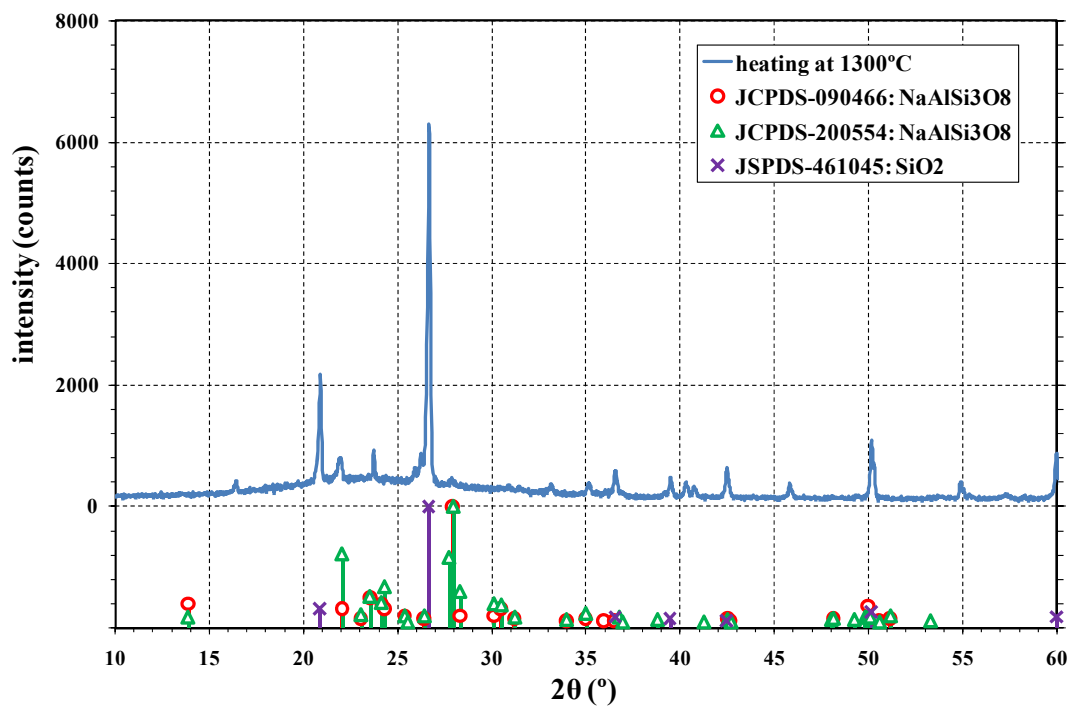


図 3.2-5 加熱後の土壌試料の XRD 測定結果 (加熱温度 : 1300 °C)

3.3. 加熱による土壌試料の重量減少率及び TG/DTA 測定結果

加熱温度が高温であるほど土壌の重量減少率は増加した。また各温度条件とも加熱 30 分以上は重量減少がほぼ収束し変化は見られなかった。

表 3.3-1 に、加熱による土壌試料の重量減少率一覧表を示す。

図 3.3-1 に、加熱温度及び加熱時間と重量減少率の関係を示す。

表 3.3-1 加熱による土壌試料の重量減少率一覧表

加熱条件		サンプルNo.	アルミナるつぼ重量 [g]	加熱前試料重量 [g]	加熱前総重量 [g] (るつぼ+試料)	加熱後総重量 [g] (るつぼ+試料)	重量減少量 [g]	加熱後試料重量 [g]	重量減少率 [%]
加熱温度	加熱時間								
600°C	5 min	n1	77.69	5.05	82.74	82.49	0.25	4.80	5.0
		n2	76.72	5.01	81.73	81.49	0.24	4.77	4.8
		n3	80.65	5.04	85.69	85.44	0.25	4.79	5.0
	10 min	n1	79.55	5.04	84.59	84.30	0.29	4.75	5.8
		n2	78.75	5.00	83.75	83.45	0.30	4.70	6.0
		n3	79.88	5.04	84.92	84.62	0.30	4.74	6.0
	30 min	n1	78.14	5.03	83.17	82.84	0.33	4.70	6.6
		n2	78.09	5.05	83.14	82.81	0.33	4.72	6.5
		n3	78.65	5.05	83.70	83.35	0.35	4.70	6.9
	60 min	n1	81.99	5.00	86.99	86.67	0.32	4.68	6.4
		n2	77.77	5.03	82.80	82.46	0.34	4.69	6.8
		n3	79.24	5.02	84.26	83.92	0.34	4.68	6.8
800°C	5 min	n1	74.58	5.05	79.63	79.28	0.35	4.70	6.9
		n2	76.08	5.02	81.10	80.79	0.31	4.71	6.2
		n3	80.17	5.00	85.17	84.86	0.31	4.69	6.2
	10 min	n1	78.10	5.01	83.11	82.75	0.36	4.65	7.2
		n2	79.82	5.01	84.83	84.48	0.35	4.66	7.0
		n3	80.20	5.02	85.22	84.86	0.36	4.66	7.2
	30 min	n1	76.57	5.00	81.57	81.21	0.36	4.64	7.2
		n2	76.28	5.03	81.31	80.90	0.41	4.62	8.2
		n3	77.22	5.03	82.25	81.87	0.38	4.65	7.6
	60 min	n1	77.57	5.02	82.59	82.21	0.38	4.64	7.6
		n2	77.59	5.01	82.60	82.23	0.37	4.64	7.4
		n3	78.30	5.05	83.35	82.95	0.40	4.65	7.9
1000°C	5 min	n1	81.74	5.02	86.76	86.37	0.39	4.63	7.8
		n2	79.08	5.00	84.08	83.71	0.37	4.63	7.4
		n3	80.79	5.00	85.79	85.40	0.39	4.61	7.8
	10 min	n1	77.45	5.00	82.45	82.04	0.41	4.59	8.2
		n2	78.73	5.00	83.73	83.37	0.36	4.64	7.2
		n3	81.17	5.00	86.17	85.76	0.41	4.59	8.2
	30 min	n1	78.54	5.01	83.55	83.13	0.42	4.59	8.4
		n2	80.73	5.00	85.73	85.36	0.37	4.63	7.4
		n3	80.98	5.01	85.99	85.59	0.40	4.61	8.0
	60 min	n1	80.80	5.01	85.81	85.42	0.39	4.62	7.8
		n2	79.88	5.02	84.90	84.52	0.38	4.64	7.6
		n3	75.73	5.01	80.74	80.34	0.40	4.61	8.0
1300°C	5 min	n1	76.96	5.00	81.96	81.57	0.39	4.61	7.8
		n2	88.48	5.00	93.48	93.10	0.38	4.62	7.6
		n3	79.66	5.01	84.67	84.27	0.40	4.61	8.0
	10 min	n1	76.22	5.02	81.24	80.82	0.42	4.60	8.4
		n2	85.16	5.02	90.18	89.78	0.40	4.62	8.0
		n3	78.40	5.00	83.40	83.00	0.40	4.60	8.0
	30 min	n1	79.98	5.00	84.98	84.56	0.42	4.58	8.4
		n2	78.99	5.00	83.99	83.58	0.41	4.59	8.2
		n3	76.50	5.02	81.52	81.10	0.42	4.60	8.4
	60 min	n1	81.69	5.02	86.71	86.30	0.41	4.61	8.2
		n2	77.55	5.00	82.55	82.13	0.42	4.58	8.4
		n3	76.54	5.00	81.54	81.14	0.40	4.60	8.0

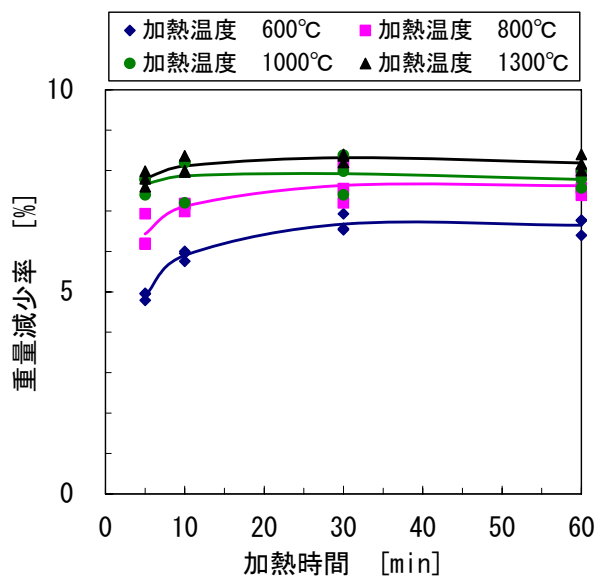


図 3.3-1 加熱温度及び加熱時間と重量減少率の関係

次に、TG/DTA 装置により、温度上昇に伴う重量減少率を測定した。

TG/DTA 測定の結果、100～250 °C、500～1000 °C の温度範囲において緩やかな重量減少が確認された。250～500 °C の温度範囲では、発熱を伴う比較的急峻な重量減少が確認された。これは土壌中の有機物等の燃焼によるものと推定される。また、DTA 曲線において粘土鉱物の特徴である 300 °C までの温度で起きる層間水の脱水による吸熱ピーク及び 500 °C 以上の温度で起きる OH の脱水による吸熱ピークが顕著に見られない。TG/DTA 測定ではバルク試料を測定していることから詳細なことは言えないが、XRD 測定結果と合わせて評価すると、今回の試料は粘土成分がほとんど存在しない可能性が考えられる。TG/DTA 測定時の重量減少率は、800～1000 °C では 9 wt% 程度であり、るつぼ試験での値（約 8 wt%、図 3.3-1）とほぼ一致する値を示した。

図 3.3-2 に土壌試料の TG/DTA 測定結果を示す。

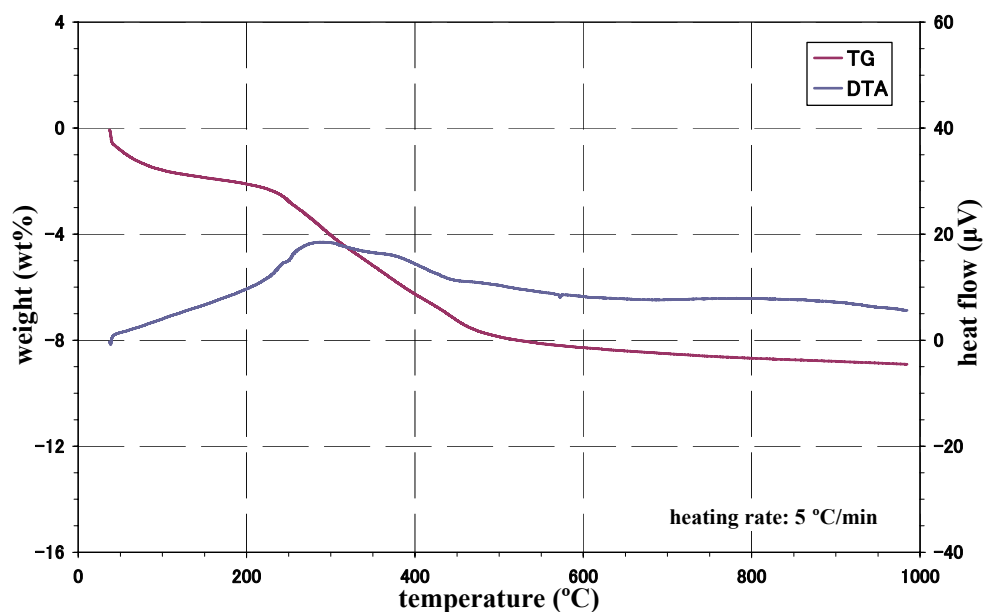


図 3.3-2 土壤試料の TG/DTA 測定結果

#### 3.4. 加熱による土壤試料からの放射性セシウムの揮発挙動

600～1300 °C の温度条件範囲における Cs-134 及び Cs-137 の放射エネルギー変化率（加熱後の放射エネルギー[Bq]/加熱前の放射エネルギー[Bq]）は、-9.8%～14.0%の範囲でばらついており、顕著な揮発挙動は見られなかった。（詳細データは、付録 2,3 参照）。

図 3.4-1 に、加熱温度及び加熱時間と Cs-134 の放射エネルギー変化率の関係を示す。

図 3.4-2 に、加熱温度及び加熱時間と Cs-137 の放射エネルギー変化率の関係を示す。

参考として、加熱後の土壤試料の放射エネルギーが増加する要因として、Ge 半導体検出器が近づけば試料の底部から測定する配置にあるため、加熱による土壤試料からの有機物の消失等により試料の体積が減少し、試料と検出器との距離が接近して検出効率が高くなることが想定でき、加熱前の試料に比べて放射エネルギーが多くなったものと推察する。

なお、I-131 は全ての試料において加熱前及び加熱後とも検出下限値（約 0.7～1.6 Bq/試料）未満であった。

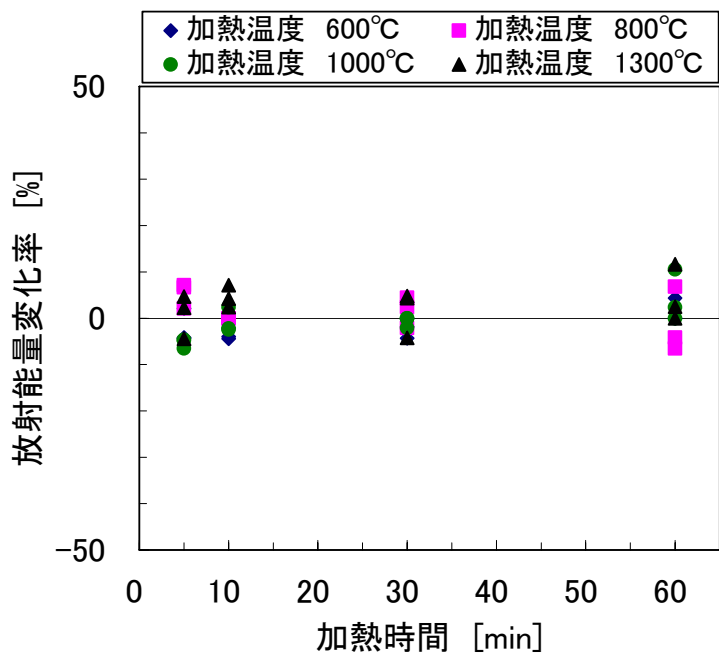


図 3.4-1 加熱温度及び加熱時間と Cs-134 の放射能変化率の関係

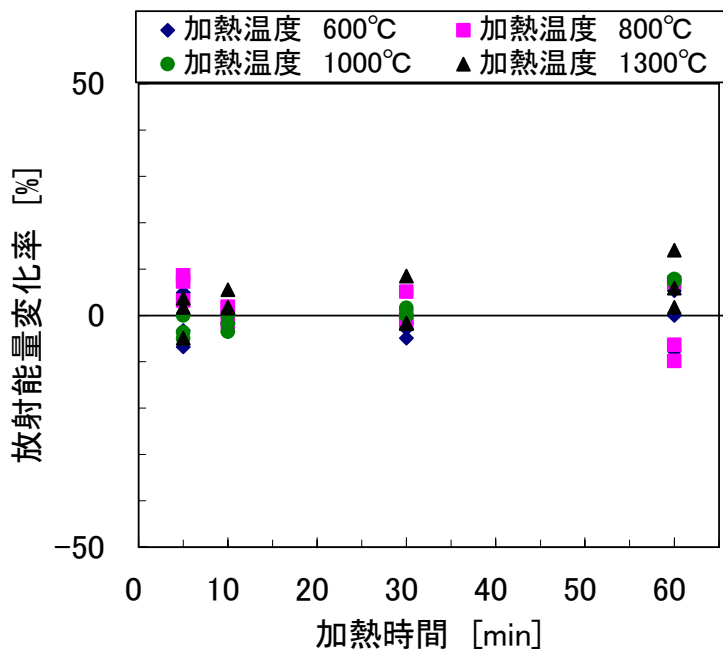


図 3.4-2 加熱温度及び加熱時間と Cs-137 の放射能変化率の関係



### 3.5. 放射性セシウムが揮発しない要因に関する考察

汚染土壌から放射性 Cs を除去する方法として、Cs の揮発性に着目した加熱除去法が考えられたが、前述したように汚染土壌からの Cs 揮発除去の可能性は低いことが確認された。そこで、汚染土壌に含まれる Cs 化合物を想定し、福島県南相馬市で採取した土壌及びびゼオライト試料に Cs 化合物試薬を添加した試料を対象に、Cs の揮発挙動を確認する実験を行い、土壌から Cs が揮発除去しない要因を検討した。

#### 3.5.1. セシウム化合物の推定

まず、実験に用いる Cs 化合物試薬の選定として、実際の土壌中における Cs 化合物の化学形態に試薬組成を合わせる必要がある。しかし、実際の化学形態に関する情報はほとんど報告されていない。汚染土壌中の Cs 化合物の化学形態は、土壌に含まれる様々な有機物との接触により単純な化学組成でなく、土壌の構成物質によって Cs 化合物は多様な化学形態をとり、一義的に Cs 化合物を特定することはできない。放出された Cs の化学形態として、Cs, CsI, CsOH, Cs<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の存在が想定される。Cs は活性なアルカリ金属であり、大気中で容易に Cs 酸化物等を形成する。CsI は発生源から同時に放出された I-131 との化合物であり、I-131 が Xe-131 へ崩壊するに伴い Cs は別の化学形態 (CsOH, Cs<sub>2</sub>O 等) に変化するものと考えられる。CsOH, Cs<sub>2</sub>O は大気中の H<sub>2</sub>O や O<sub>2</sub> との反応により生成し、さらに大気中の CO<sub>2</sub> を取り込んで Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> が生成する。この Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 生成反応の Gibbs 自由エネルギー変化  $\Delta G^\circ$  を、熱力学データベース MALT<sup>[11]</sup>により算出すると、図 3.5.1-1 に示すように室温に近い条件ほど負の値を示し、大気中で安定なことが確認できる。また、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の熱分解研究<sup>[12]</sup>や Cs 酸化物の特性評価<sup>[13]</sup>で、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> が生成しやすく安定であるため、Cs<sub>2</sub>O 等の Cs 酸化物試料の調製は活性な Cs 金属を O<sub>2</sub> で酸化により調製すること<sup>[14-16]</sup>が紹介されている。

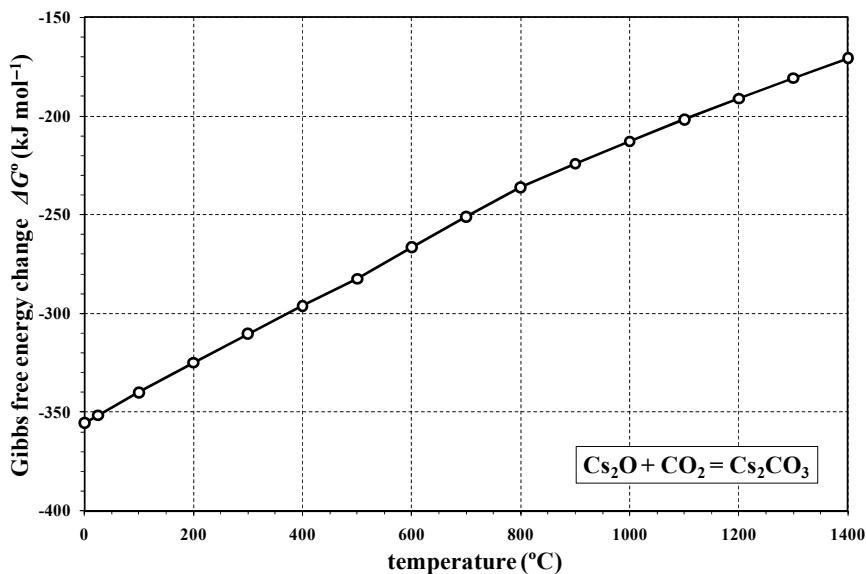


図 3.5.1-1 Cs<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub> から Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> が生成する  $\Delta G^\circ$  の温度依存性

以上のことから、土壌との反応による Cs 化合物を除外して、放出からの時間経過を考慮すると、Cs 化合物は最終的に Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の化学形態で安定化すると推定される。なお、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>は潮解性であることから水和物の Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O として存在する可能性が高い。本検討では、市販されている Cs 金属、CsCl や CsI 等のハロゲン化物、CsNO<sub>3</sub> や Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等の酸化物塩、CsOH・H<sub>2</sub>O 等の水酸化物などの中から、土壌に存在する可能性が高いと推定された Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> が Cs 化合物として適切であると判断し、添川理化学(株)製の純度 99.99% の Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬を用いた。

以下に、土壌と Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬の混合物、及びゼオライト試料と Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬の混合物を用いた確認実験について述べ、これら確認実験の結果を踏まえて Cs が揮発しない要因を検討した。

### 3.5.2. 「土壌と Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬の混合物」を用いた確認実験

#### (1) 土壌試料の化学組成

パナリティカル製の波長分散型シーケンシャル式蛍光 X 線 (XRF) 分析装置 Axios を用い、ファンダメンタル・パラメータ法 (FP 法) により、土壌試料の化学組成を定量分析した。

分析の結果、主成分は、SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であり、後述する福島県富岡町仏浜周辺の火山ガラス成分<sup>[17]</sup>と類似の化学組成であることを確認した。

写真 3.5.2-1 に分析に用いた XRF 装置の外観を示す。

表 3.5.2-1 に土壌試料の化学組成分析結果 (酸化物換算) を示す。



写真 3.5.2-1 XRF 装置の外観

表 3.5.2-1 土壌試料の化学組成分析結果 (酸化物換算)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	K <sub>2</sub> O	CaO	Na <sub>2</sub> O	MgO	others <sup>※)</sup>	total
69.7	18.7	3.3	2.5	1.6	1.6	1.1	1.5	100.0

※) TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>, CuO など

(2) 「土壌と Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬の混合物」の調製及び加熱条件

150 °C に設定した乾燥機の中で 1 時間乾燥させた土壌と Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬とを重量比が 2:1 になるように電子天秤を用いて量り取り、乳鉢内で乾式混合した。さらに、振動ミルを用いて粉碎・混合を行うことにより均質化を図った。

上記により調製した混合物を、150 °C の乾燥機内で 1 時間乾燥させた後、電子天秤を用いて 2g 量り取り、アルミナるつぼに装荷し、所定の温度 (600, 800, 1000, 1200 及び 1300 °C) に設定しておいた電気炉内に入れて加熱した。加熱開始から 1 時間経過後にアルミナるつぼを取り出し、排気フード内で大気放冷を行った。

(3) 加熱前後の「土壌と Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬の混合物」の外観及び重量減少率

加熱前の土壌試料は黒色系であったが、600~800 °C の加熱により黄橙色系に、1000 °C 以上では白色~黒色系に変色した。また、1000 °C 以下では土壌試料は粉末状であったが、1200 °C 以上では一部が溶融し塊状となった。

加熱による重量減少率は、9~12 wt%程度であった。

写真 3.5.2-2 に加熱前後の土壌試料の外観を示す。

表 3.5.2-2 に加熱による土壌試料の重量減少率一覧表を示す。

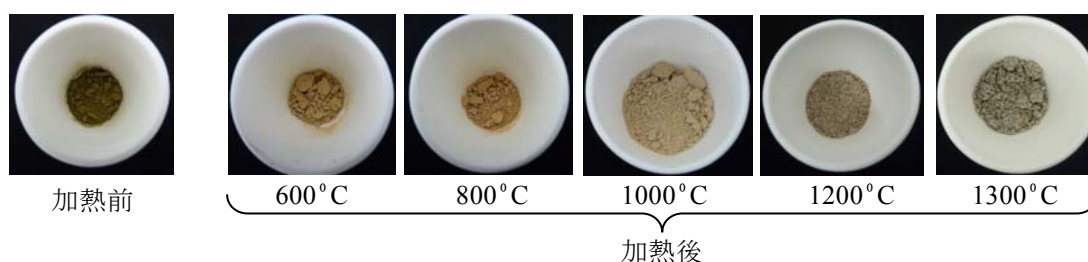


写真 3.5.2-2 加熱前後の「土壌と Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬の混合物」の外観

表 3.5.2-2 加熱による「土壌と Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬の混合物」の重量減少率一覧表

加熱温度	アルミナるつぼ重量 [g]	加熱前試料重量 [g]	加熱前総重量 [g] (るつぼ+試料)	加熱後総重量 [g] (るつぼ+試料)	重量減少量 [g]	加熱後試料重量 [g]	重量減少率 [%]
600 °C	47.38	1.97	49.35	49.15	0.20	1.77	10.15
800 °C	41.41	1.96	43.37	43.19	0.18	1.78	9.18
1000 °C	38.62	2.02	40.64	40.42	0.22	1.80	10.89
1200 °C	38.23	1.96	40.19	39.99	0.20	1.76	10.20
1300 °C	38.77	1.98	40.75	40.51	0.24	1.74	12.12

(4) 「土壌と Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬の混合物」の TG/DTA 測定結果

TG/DTA 測定には、エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)製の示差熱/熱重量同時測定装置 TG/DTA7300 高温型を用いた。「土壌と Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬の混合物」約 10 mg を Pt パンに装荷して、エアークンプレッサーにより乾燥空気を 50 ml min<sup>-1</sup> の流量で供給しながら、室温から 1300 °C まで昇温した。

TG/DTA 測定の結果、重量減少率は 1300 °C において約 20 wt%であり、上記(3)のるつぼ

試験での値（約 12 wt%）よりも高い値を示した。これは、室温～100 °C における急激な TG 曲線が示す通り、TG/DTA 測定開始までの間に、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  試薬の強い潮解性により、混合物の含水量が高まったためと考えられる。

「土壌と  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  試薬の混合物」の TG/DTA 測定結果を図 3.5.2-1 に示す。

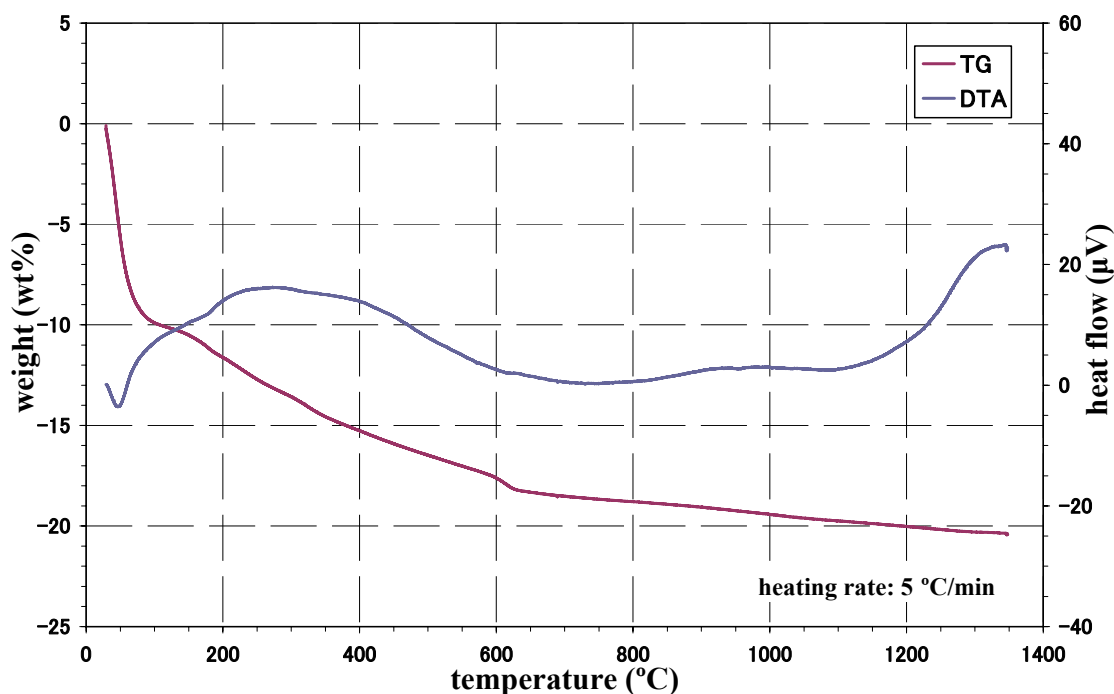


図 3.5.2-1 「土壌と  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  試薬の混合物」の TG/DTA 測定結果

#### (5) 加熱前後の土壌試料の XRD 測定結果

加熱前後の土壌試料の XRD 測定結果から、各加熱温度で生成する結晶相を以下の通り整理した。土壌中に含まれる  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  は、600 °C の加熱温度では存在するが、800 °C 以上では  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  試薬由来の  $\text{Cs}^+$  との置換反応により、新たな結晶相  $\text{CsAlSiO}_4$  が生成し、さらに 1200 °C 以上では、 $\text{CsAlSiO}_4$  と  $\text{SiO}_2$  との反応により  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  が生成したと推定される。

図 3.5.2-2～図 3.5.2-7 に加熱前後の土壌試料の XRD 測定結果を示す。

加熱前	:	$\text{SiO}_2$ , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
加熱温度 600 °C	:	$\text{SiO}_2$ , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
同 800 °C	:	$\text{SiO}_2$ , $\text{CsAlSiO}_4$
同 1000 °C	:	$\text{SiO}_2$ , $\text{CsAlSiO}_4$
同 1200 °C	:	$\text{SiO}_2$ , $\text{CsAlSiO}_4$ , $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$
同 1300 °C	:	$\text{SiO}_2$ , $\text{CsAlSiO}_4$ , $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$

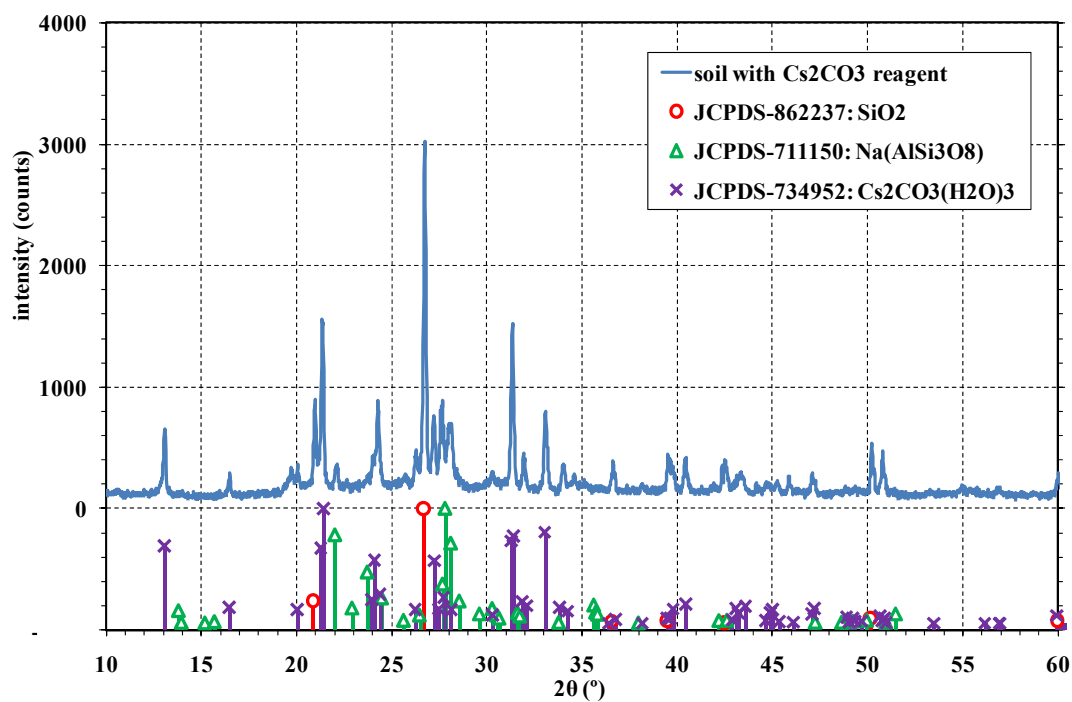


図 3.5.2-2 加熱前の「土壌と Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の混合物」の XRD 測定結果

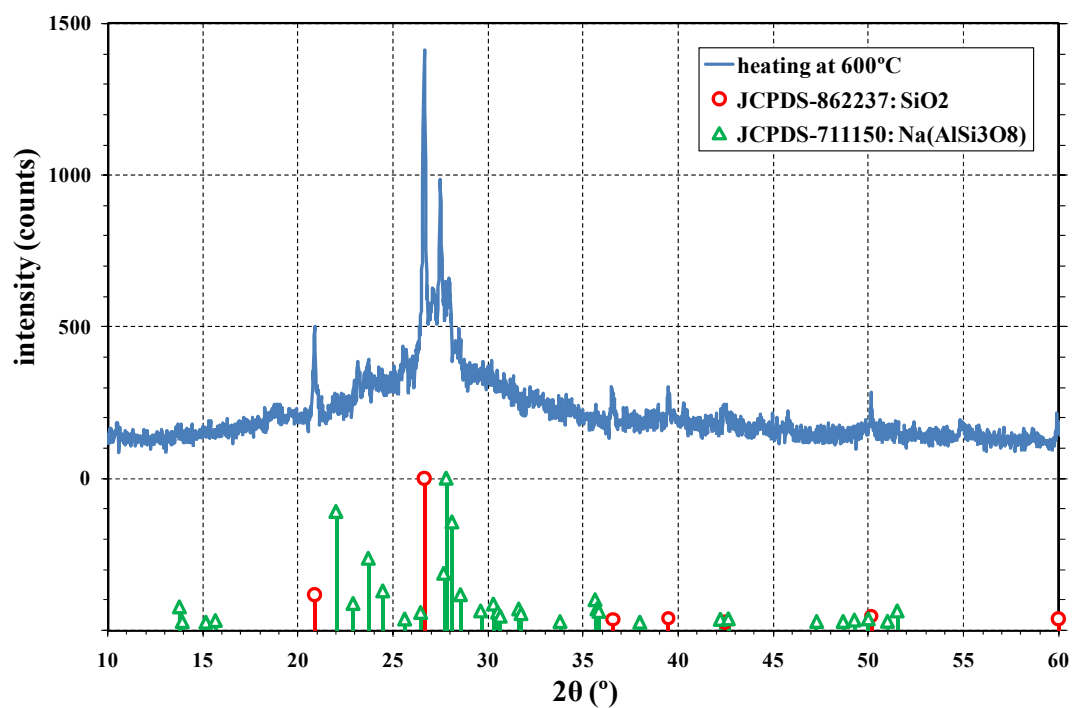


図 3.5.2-3 加熱後の「土壌と Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の混合物」の XRD 測定結果(加熱温度：600 °C)

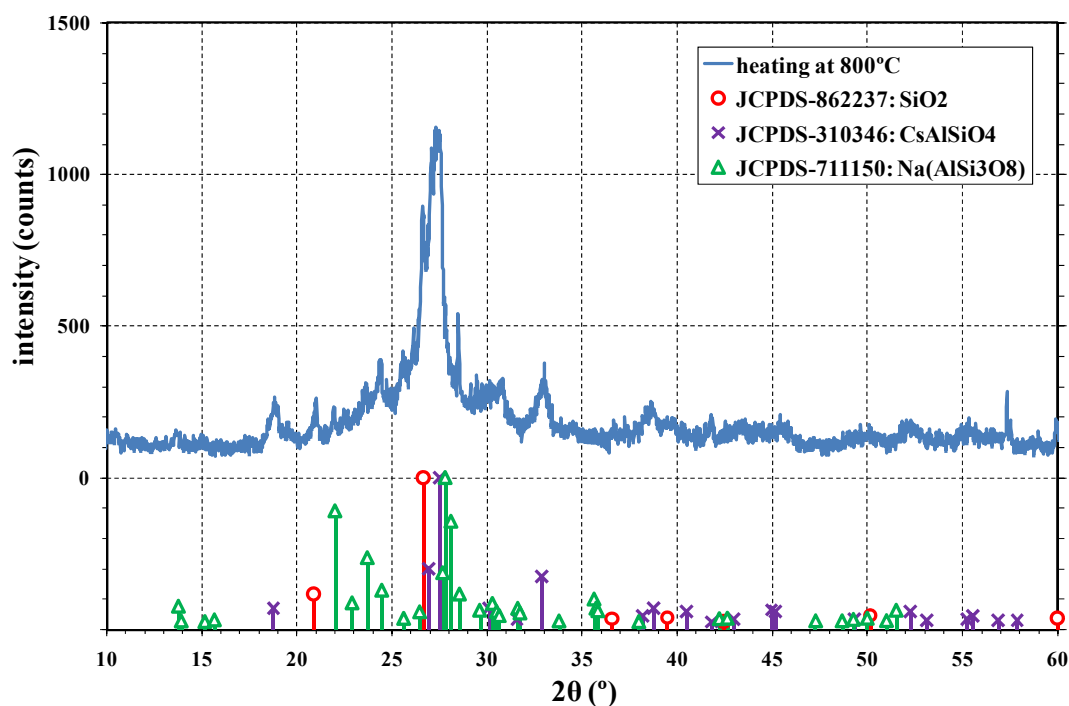


図 3.5.2-4 加熱後の「土壌と  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  の混合物」の XRD 測定結果(加熱温度：800 °C)

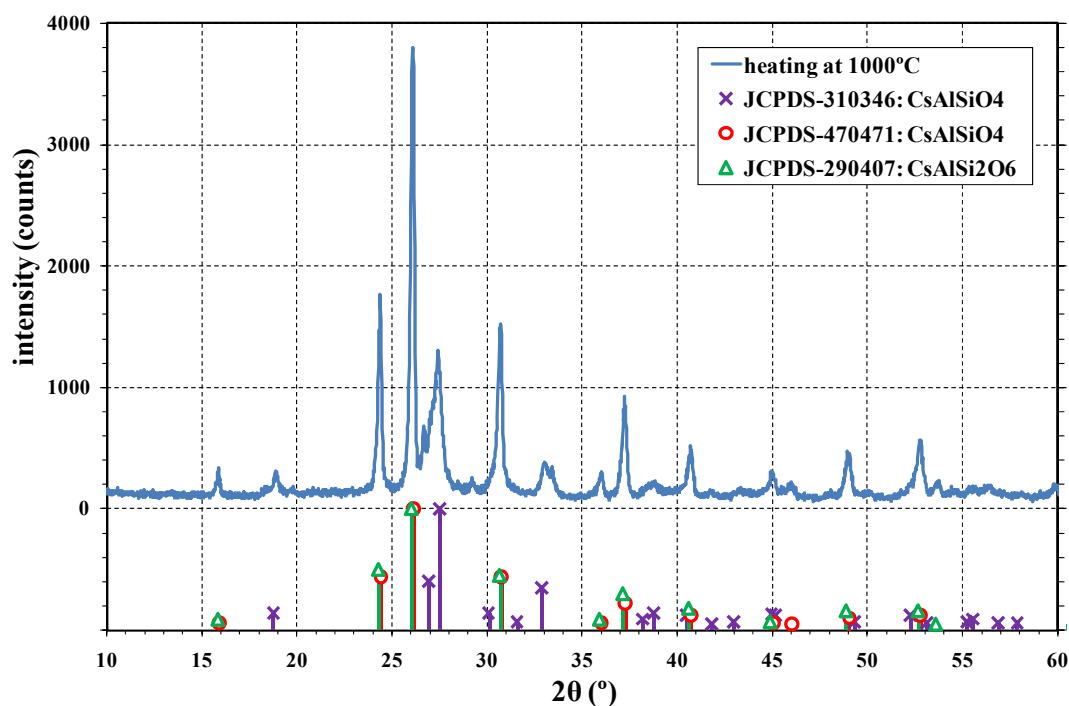


図 3.5.2-5 加熱後の「土壌と  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  の混合物」の XRD 測定結果(加熱温度：1000 °C)

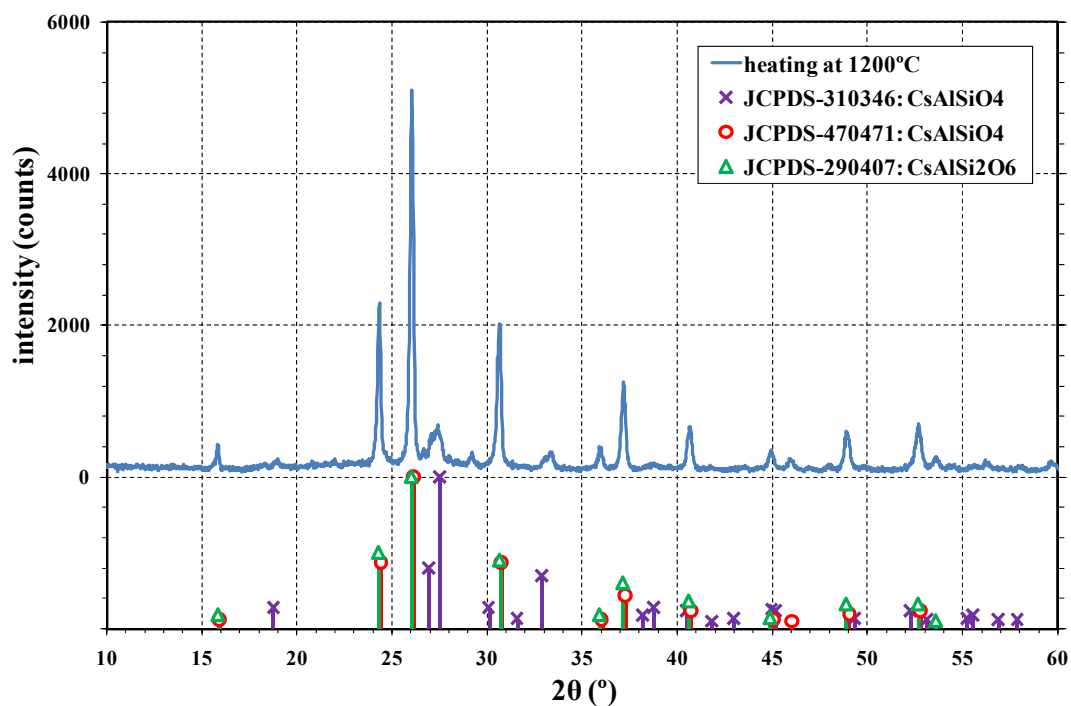


図 3.5.2-6 加熱後の「土壌と  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  の混合物」の XRD 測定結果(加熱温度 : 1200 °C)

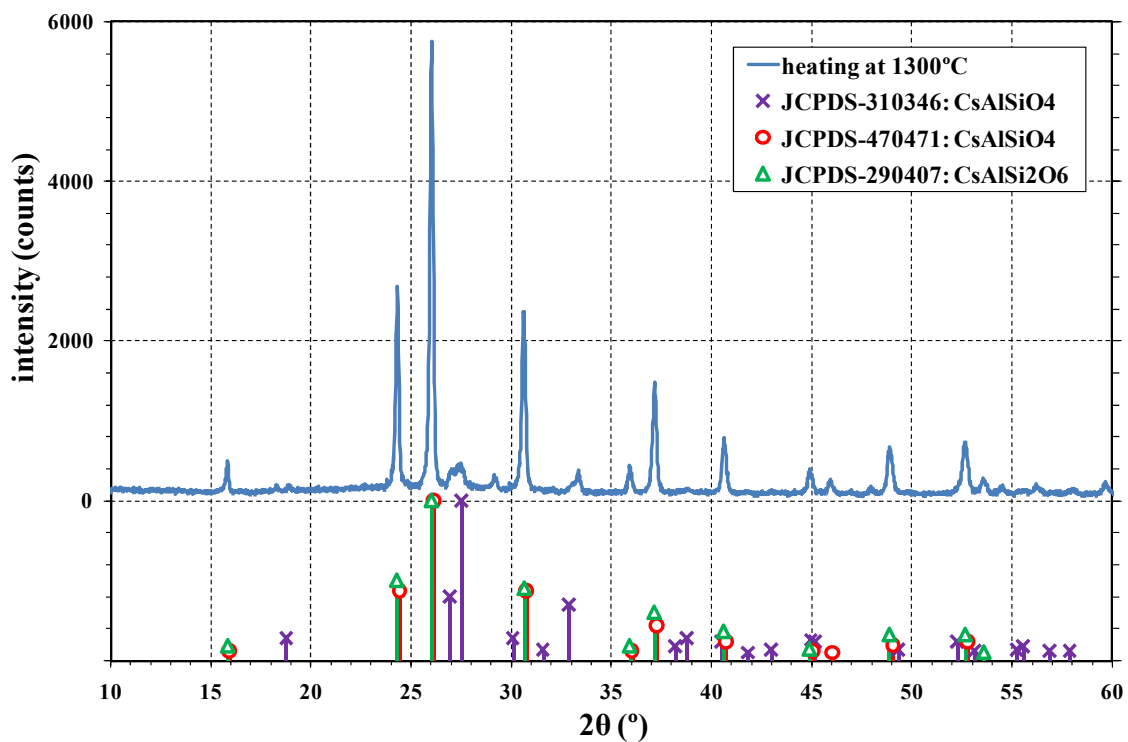


図 3.5.2-7 加熱後の「土壌と  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  の混合物」の XRD 測定結果(加熱温度 : 1300 °C)

3.5.3. 「ゼオライト試料と Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬の混合物」を用いた確認実験

## (1) 実験方法

## ① 試薬及び模擬土壌

本試験で用いた Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬は、添川理化学(株)製の純度 99.99%である。

模擬土壌は、新東北化学工業(株)製の天然ゼオライト（商品名：ゼオフィル CP）のモルデナイト型ゼオライトを供した。ゼオライトの化学式は Na(AlSi<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)・3H<sub>2</sub>O であり、表 3.5.3-1 にゼオライトの化学成分を福島県富岡町仏浜周辺の火山ガラス成分<sup>[17]</sup>と併せて示す。ゼオライトと火山ガラスの成分を比較すると、表 3.5.3-1 に示すように主要成分が SiO<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であり、成分比が類似であることから、今回の模擬土壌試料の原料として適当と判断した。

表 3.5.3-1 模擬土壌 CP 及び福島県火山ガラスの化学成分

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	MnO	MgO	Others	unit:wt%
zeolite	72.1	12.9	—	—	0.7	2.6	2.1	1.8	7.0	—	—	0.8	
ashes <sup>[17]</sup>	78.095	12.102	0.242	1.143	—	1.338	3.453	3.351	—	0.085	0.192	—	

## ② 実験手順

手順は、まず Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬及びゼオライトを対象に、TG/DTA 測定による熱特性評価及び XRD 測定による構造評価を行った。TG/DTA 測定及び XRD 測定は 3.1 に示した方法と同様である。ただし、TG/DTA 測定では、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬は潮解性であることから短時間の大気暴露でも水和が進行するため、高純度 Ar ガスを 200 ml min<sup>-1</sup> の流量で供給しながら行った。また、水和の影響を確認するため、乾燥処理した試薬についても熱特性を評価した。

次に、乾燥処理した Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬とゼオライトを重量比 2:1 で混合して模擬土壌試料を調製し、この混合試料を対象に構造評価及び熱特性評価を行った。模擬試料の調製は、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬とゼオライトを混合したところ、ゼオライト中の水分により Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬が水和し、不均質な状態になった。このため、200 °C で 1 時間乾燥させた後、(株)伊藤製作所製の実験用遊星回転ポットミル LP-M2 を用いて、ZrO<sub>2</sub> 製ポットに混合試料及び 10 mmφ の ZrO<sub>2</sub> ボール 15 個を装荷し、ミル内の plate 回転数 500 rpm で 30 min 運転した。遊星回転ポットミルで混合した模擬土壌試料は均一な色調を呈しており、原料である Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬とゼオライト試料が均質に混合されたと判断した。

## (2) 結果・考察

① Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬の熱特性及び構造評価結果

図 3.5.3-1 は、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬 12.0 mg を Pt パンに装荷して、室温から 1300 °C まで昇温速度 10 °C min<sup>-1</sup> での TG/DTA 測定結果を示す。TG 曲線を確認すると、室温～75 °C は重量が 1 wt% 増加し、それ以降～200 °C に 7 wt% 減少し、300～550 °C は重量変化がなく、550 °C ～以降に重量減少が再開して、800 °C より重量減少率が大きくなり、1180 °C で装荷した Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 全量が消失した。



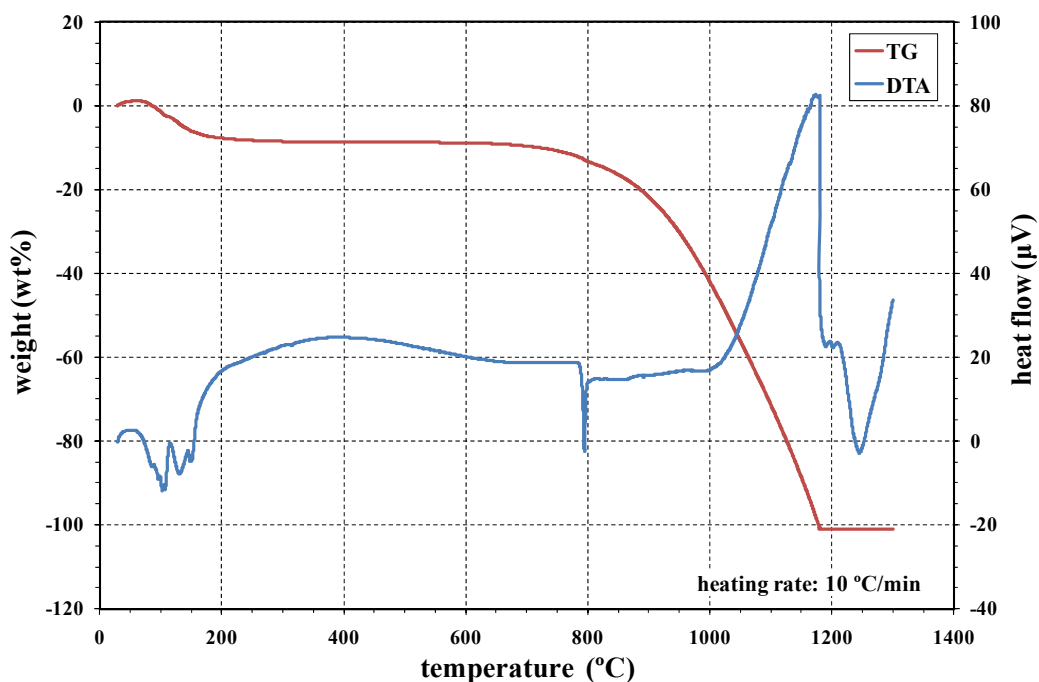


図 3.5.3-1  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  試薬の TG/DTA 測定結果

DTA 曲線は、室温～200 °C に複数の吸熱ピーク、790 °C に急峻な吸熱ピークが観察され、1000 °C 付近で吸熱反応から発熱反応に転じ、TG 曲線の  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  全量が消失した 1180 °C まで発熱反応が増大した。

室温～75 °C の重量増加は、測定装置内の水分を  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  が吸湿したためと推定でき、それ以降～200 °C の重量減少は、DTA の複数の急熱ピークから吸湿した  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  の脱水反応によると考えられる。TG 曲線の 300～550 °C で重量変化がなく、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  の脱水反応が 300 °C で完了したと仮定すれば、測定開始後 75 °C での  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  の水和数は 1.5 となり、平均的な化学組成として  $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  と見積もられる。

790 °C に急峻な吸熱ピークは、800 °C より重量減少率が大きくなることから、融解反応によるものと推定される。しかし、文献<sup>[18]</sup>等によれば  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  の熱分解による融点は 610 °C と報告されており、今回の測定結果と一致していない。1000 °C 以降に発熱反応の増大とともに  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  全量が消失した現象については、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  の分解が吸熱反応であることから、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  分解生成物の揮発時に発熱を伴う別の反応が生じている可能性が高い。

$\text{Cs}_2\text{CO}_3$  試薬の TG/DTA 測定結果から、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  が大気中の水分を吸湿し、化学形態として  $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  と見積もられたことから、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  試薬の XRD 測定を行った。その結果を図 3.5.3-2 に示す。 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  試薬の XRD パターンを JCPDS data と照合すると、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  のパターンとは一致せず、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の XRD パターンと一致することが分かった。この理由として、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  が潮解性であることから、大気中の水分を吸湿して  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  表面が  $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の水和物の化学形態に変化したものと考えられる。

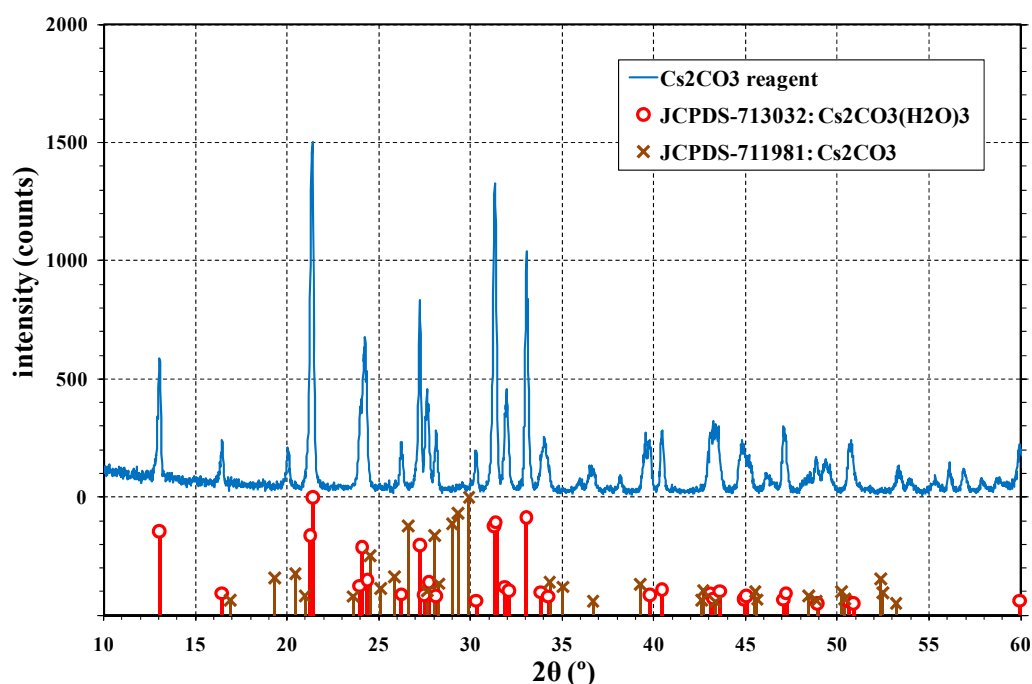


図 3.5.3-2  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  試薬の XRD 測定結果

②  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  の吸湿性及び脱水反応の確認

$\text{Cs}_2\text{CO}_3$  表面が  $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の水和物であることが確認できたものの、図 3.5.3-1 に示した室温～200 °C の吸熱ピークが水和物の脱水反応であることを確認する必要がある。そこで、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  試薬を脱水反応が完了すると推定された 300 °C で 1 時間加熱乾燥し、乾燥処理した  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  試薬の TG/DTA 測定を行った。

図 3.5.3-3 は、乾燥処理した  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  試薬 15.3 mg を Pt パンに装荷して、室温～420 °C を 20 °C min<sup>-1</sup>、420～1220 °C を 5 °C min<sup>-1</sup> で昇温した TG/DTA 測定結果を示す。測定装置に乾燥処理した  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  試薬をセットしてから測定開始前までの 1 min で 0.05 mg の重量増加があり、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  の吸湿性の高さが確認できた。図 3.5.3-3 に示した TG 曲線は、室温～300 °C の重量減少が 1 wt% に留まっており、DTA 曲線の吸熱ピークも、図 3.5.3-1 の DTA 曲線と比べて大幅に縮小していた。このことから、室温～300 °C の吸熱反応を伴う重量減少は、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  水和物の脱水反応であることが確認できた。

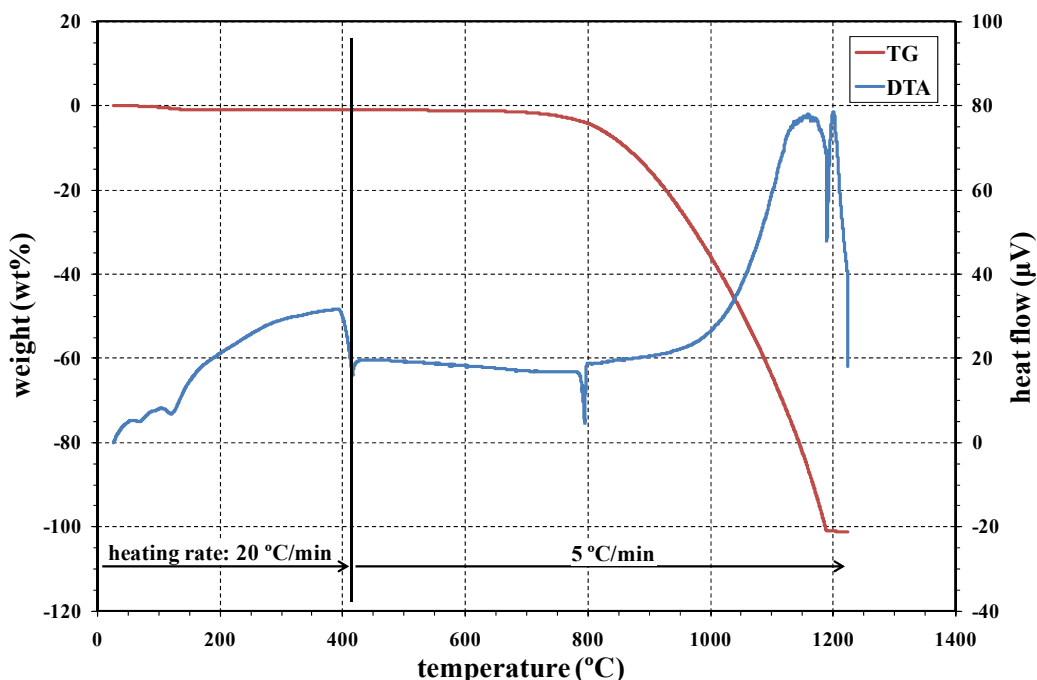


図 3.5.3-3 300 °C 乾燥処理後の Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬の TG/DTA 測定結果

この他、DTA 曲線の 794 °C に急峻な吸熱ピークや、1000 °C 以降に発熱反応の増大とともに Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 全量が消失した現象は、図 3.5.3-1 の測定結果と一致していた。なお、図 3.5.3-3 の 420~1220 °C を 5 °C min<sup>-1</sup> で昇温したところ、装荷した Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 全量が消失した 1180 °C より手前の温度で発熱ピークが観察された。

③ Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の融解・凝固反応の可能性

図 3.5.3-1, 図 3.5.3-3 に示した Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の DTA 曲線において、794 °C に融解を見られる急峻な吸熱反応を観察したが、前述したように Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の熱分解による融点は 610 °C<sup>[15]</sup>と報告されている。仮に 794 °C の吸熱反応が融解であれば、冷却過程で凝固を示す発熱反応が観察できる。そこで、420~920 °C の温度範囲を繰り返した Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の TG/DTA 測定を行った。

図 3.5.3-4 は、乾燥処理をしていない Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬 18.9 mg を Pt パンに装荷し、室温~420 °C を 20 °C min<sup>-1</sup> で昇温、420~920 °C を 5 °C min<sup>-1</sup> で昇降温した際の TG/DTA 測定結果を示す。室温~300 °C の DTA 曲線は、図 3.5.3-1 で観察した脱水による吸熱ピーク以外に、220~250 °C に吸熱ピークが観察された。この吸熱ピークが確認された理由として、装荷した試薬量が多く、また 20 °C min<sup>-1</sup> で昇温したため、試薬の粒子内に含まれる水分が 200 °C までに脱水しきれず、220~250 °C において脱水したためと考えられ、TG 曲線の 220~250 °C にも脱水に伴う重量減少が観察された。

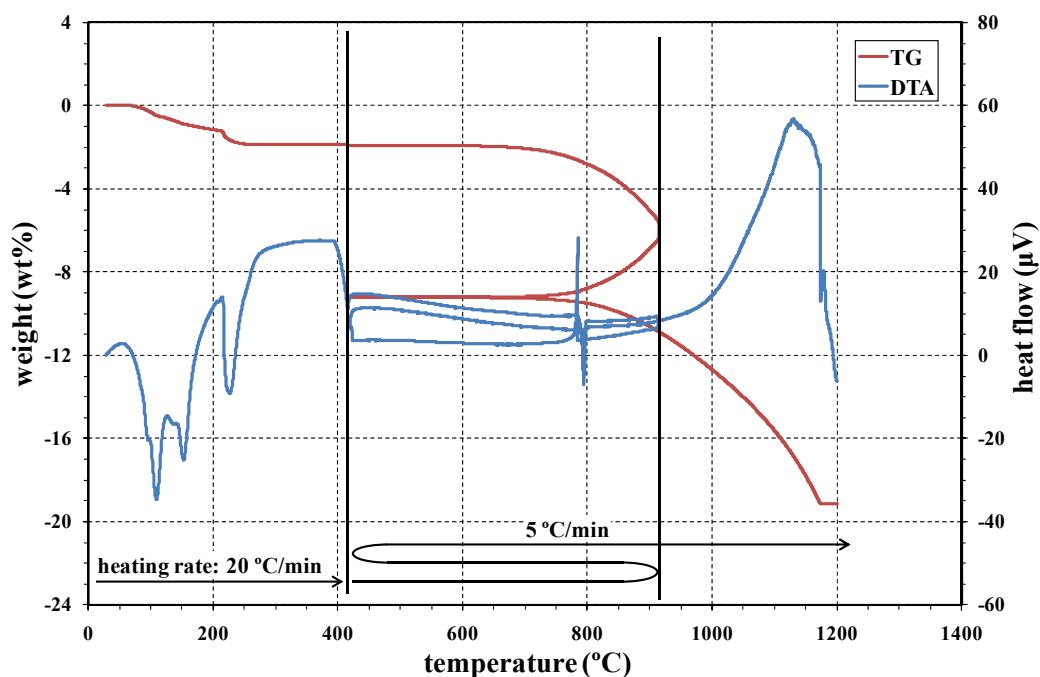


図 3.5.3-4 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬の TG/DTA 繰り返し測定結果

図 3.5.3-1, 図 3.5.3-3 の DTA 曲線で観察された 794 °C の吸熱ピークについては、図 3.5.3-4 に示した 420~920 °C の昇降温時の DTA 曲線も 794 °C の吸熱ピークが確認でき、920 °C からの降温時には 785 °C の発熱ピークが観察された。昇温時の 794 °C の吸熱ピークの立ち上がり温度は 790 °C であり、降温時の 785 °C の発熱ピークの立ち上がり温度 790 °C と一致し、これら吸熱、発熱反応は Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の融解、凝固反応と想定され、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の融点は 790 °C と見積もられる。未確認ではあるが、熱力学データベース MALT<sup>[11]</sup>で引用している熱力学データを取りまとめた文献<sup>[19]</sup>に、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の融点は 792 °C との情報があり、図 3.5.3-4 の DTA 曲線から得られた融点 790 °C は妥当な値と考えられる。しかしながら、一般の文献情報では、アルカリ炭酸塩の融点として表 3.5.3-2 の通り示されており<sup>[18]</sup>、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> は 610 °C で分解し、これを融点と見なしている。

表 3.5.3-2 アルカリ金属炭酸塩の融点

Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
723 °C	851 °C	891 °C	837 °C	610 °C (decompose)

④ ゼオライト試料の熱特性及び構造評価結果

図 3.5.3-5 は、ゼオライト試料 7.3 mg を Pt パンに装荷して、室温~420 °C を 20 °C min<sup>-1</sup>、420~1220 °C を 5 °C min<sup>-1</sup> で昇温した TG/DTA 測定結果を示す。

ゼオライト試料は、表 3.5.3-2 の化学成分に示すように初期組成として 7.0 wt% の水分を含んでいるが、図 3.5.3-5 の TG 曲線では 600 °C まで連続的な重量減少が確認でき、初期組

成の水分量を超える 15 wt%の重量減少があった。一方、DTA 曲線は図 3.5.3-1, 図 3.5.3-3, 図 3.5.3-4 で示した水和物の脱水による吸熱ピークは観察されず、ゼオライトに吸着した物質が昇温とともに徐々に脱離したと推定される。このゼオライト試料は構造的に多孔質であるため、吸着物質がゼオライトと化学的に強固な結合状態をとらず、物理的に弱い力で多孔質の表面に付着し、結果的に DTA 曲線上に吸熱ピークとして現れなかったと想定される。装荷したゼオライトへの吸着物質としては、大気中の水分や CO<sub>2</sub> が考えられる。

また 950 °C 以上で TG 曲線がほぼ一定であるのに対して、DTA 曲線に吸熱ピークが観察された。この吸熱ピークは試料のゼオライト構造が高温で破壊される際の吸熱反応と推定でき、試料製造メーカーのホームページ<sup>[20]</sup>にも、800 °C 環境で 2 時間保持するとゼオライト構造が破壊される旨の説明が記されている。

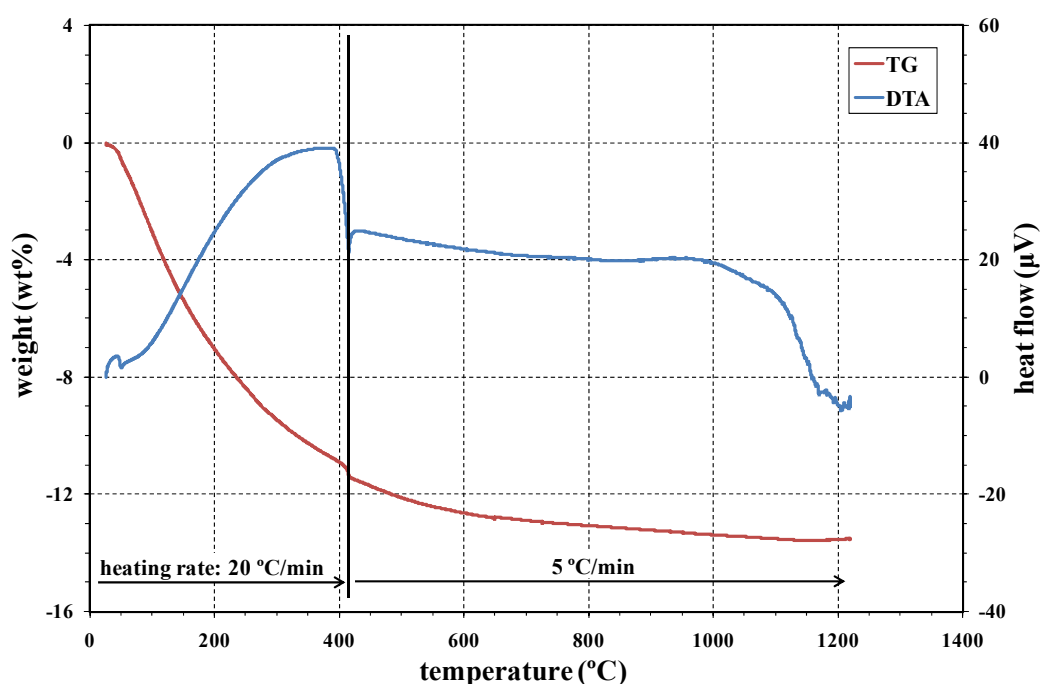


図 3.5.3-5 ゼオライト試料の TG/DTA 測定結果

次にゼオライト試料を XRD 測定し、JCPDS data と照合した結果、図 3.5.3-6 に示すように、試料の主成分である SiO<sub>2</sub> とゼオライトの一種である NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> と一致することを確認した。

商品カタログに記されたゼオライト試料の化学式は Na(AlSi<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)·3H<sub>2</sub>O であり、水和物を無視すれば、XRD パターンで同定した SiO<sub>2</sub>, NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の複合物 Na(AlSi<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)であることが確認できる。

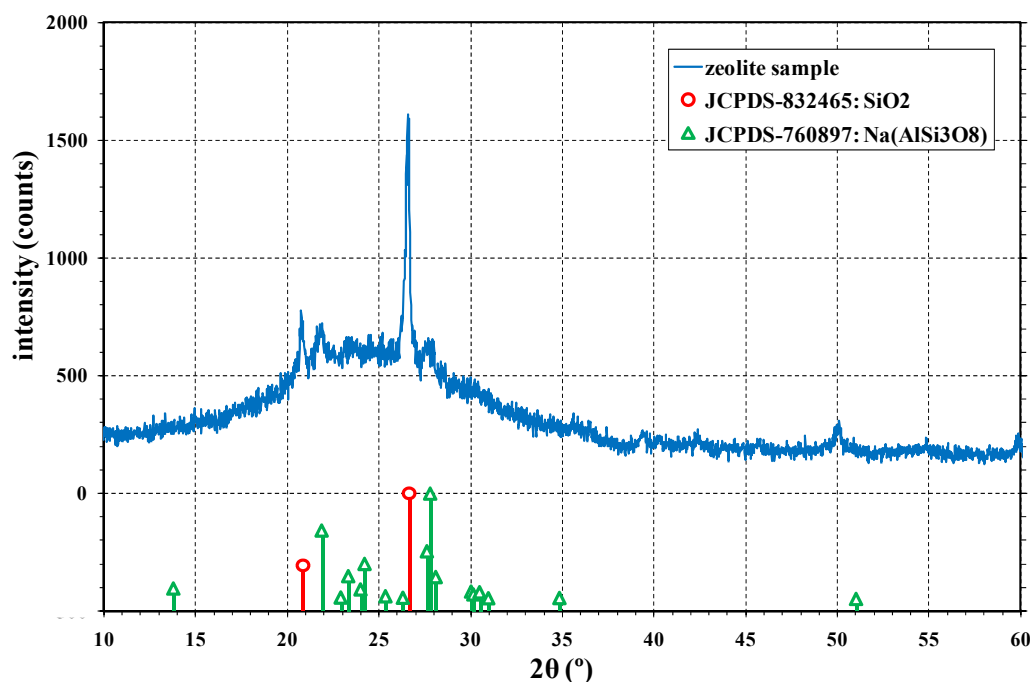


図 3.5.3-6 ゼオライト試料の XRD 測定結果

#### ⑤ 模擬土壌試料の熱特性及び構造評価結果

模擬土壌試料は、③で記したように、乾燥処理した  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  試薬とゼオライトを重量比 2:1 に秤量し、遊星回転ポットミルを用いて混合調製した。

まず、調製した  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ /ゼオライト混合試料の XRD 測定を行い、混合による構造の変化を確認した。図 3.5.3-7 に示すように、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ /ゼオライト混合試料の XRD パターンを JCPDS data と照合すると、図 3.5.3-6 に示したゼオライト試料の XRD パターンで検出された  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  が確認でき、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  試薬成分として  $\text{Cs}_2\text{O}$ 、 $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  の XRD パターンと類似したピークが観察された。

$\text{Cs}_2\text{O}$  の生成は、図 3.5.1-1 中に示した反応式と逆反応 ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3 = \text{Cs}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ ) であり、 $\Delta G^\circ$  が負の値となることから、生成している可能性は低いと考えられる。 $\text{Cs}_2\text{O}$  の物性評価研究<sup>[14-16]</sup>では、Cs 金属を  $\text{O}_2$  と反応させて調製しており、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  等の酸化物塩から  $\text{Cs}_2\text{O}$  を生成することは困難である。なお、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  を  $600^\circ\text{C}$  に加熱して減圧することにより、 $\text{CO}_2$  が発生して  $\text{Cs}_2\text{O}$  が生成されるとの報告<sup>[21]</sup>もあり、条件によっては  $\text{Cs}_2\text{O}$  が生成する可能性は否定できない。

また、 $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  の生成についても、 $1000^\circ\text{C}$  程度の高温環境で  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  を混合して反応させて調製できるとの報告<sup>[22,23]</sup>があり、遊星回転ポットミルを用いた調製前の  $200^\circ\text{C}$  の加熱乾燥条件では、 $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  が生成する可能性は低いと推定する。

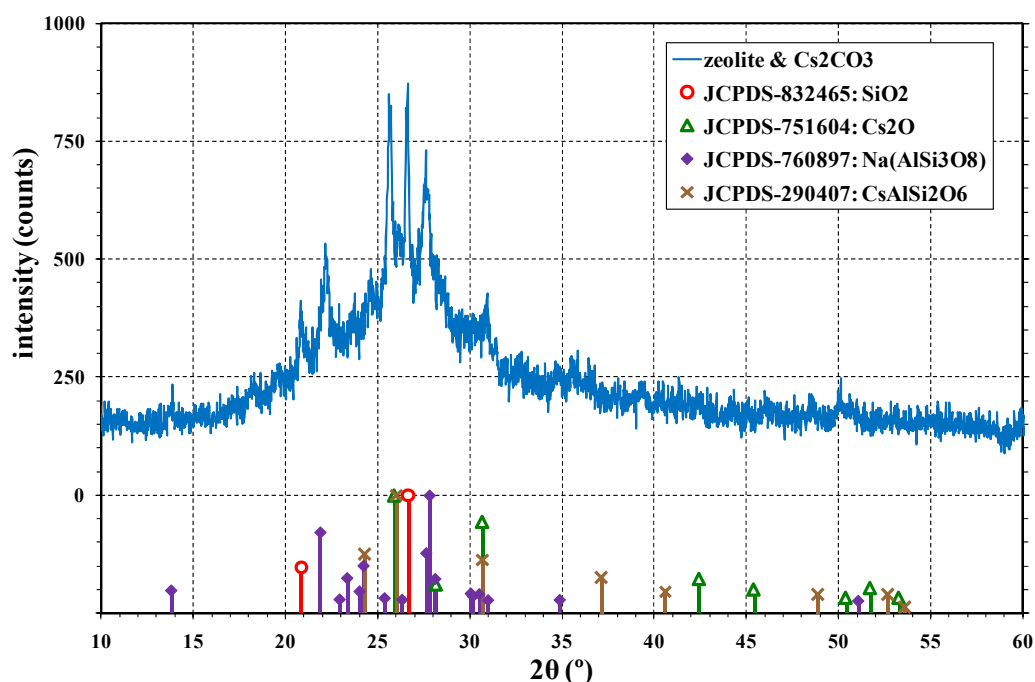


図 3.5.3-7 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ゼオライト混合試料の XRD 測定結果

以上のことから、模擬土壌試料（Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ゼオライト混合試料）の調製において、Cs<sub>2</sub>O、CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>が生成している可能性を裏付けることはできない。なお、模擬土壌試料（Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ゼオライト混合試料）中に、試薬構造の Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> や図 3.5.3-2 で検出された Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O は確認できなかった。

次に、模擬土壌試料（Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ゼオライト混合試料）を用いて TG/DTA 測定を 3 回行った。

図 3.5.3-8(1)は、模擬土壌試料 7.5 mg を Pt パンに装荷して、室温～420 °C を 20 °C min<sup>-1</sup>、420～1220 °C を 5 °C min<sup>-1</sup> で昇温した TG/DTA 測定結果を示す。

模擬土壌試料の TG 曲線は、室温～150 °C の重量減少が図 3.5.3-5 のゼオライト試料の TG 曲線と酷似していたが、200 °C 付近で図 3.5.3-5 に比べて重量減少が緩やかになる傾向が観察された。また、模擬土壌試料の DTA 曲線は、室温～600 °C の変化が図 3.5.3-5 のゼオライトと類似していたものの、970 °C に小さな発熱ピークと 1100 °C に比較的大きいブロードな発熱ピークが観察された。

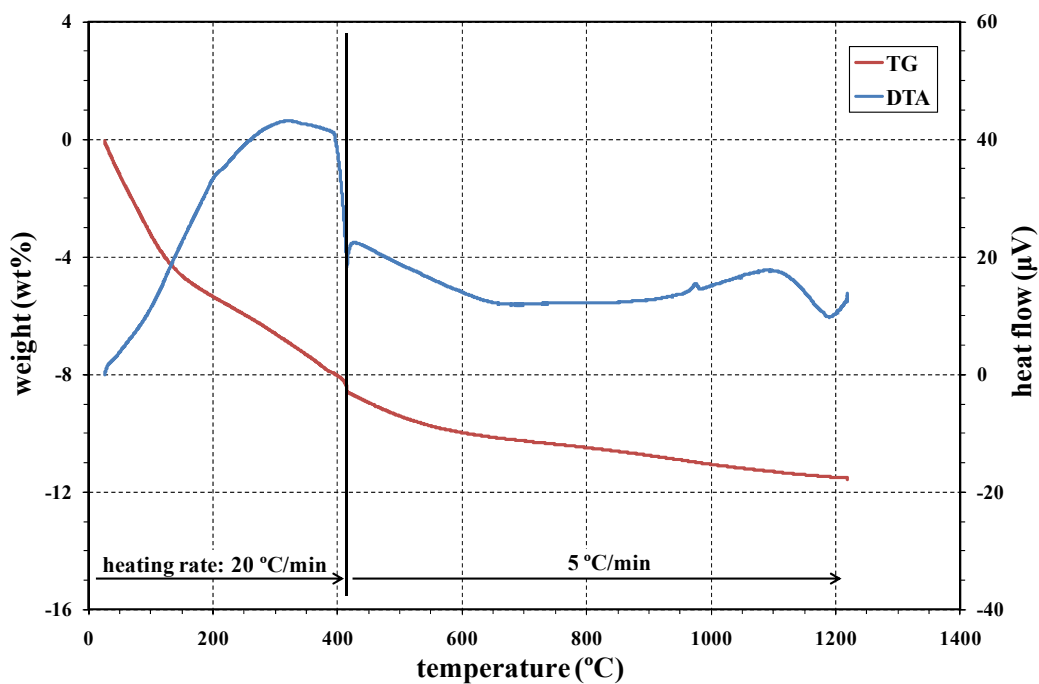


図 3.5.3-8 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ゼオライト混合試料の TG/DTA 測定結果(1)

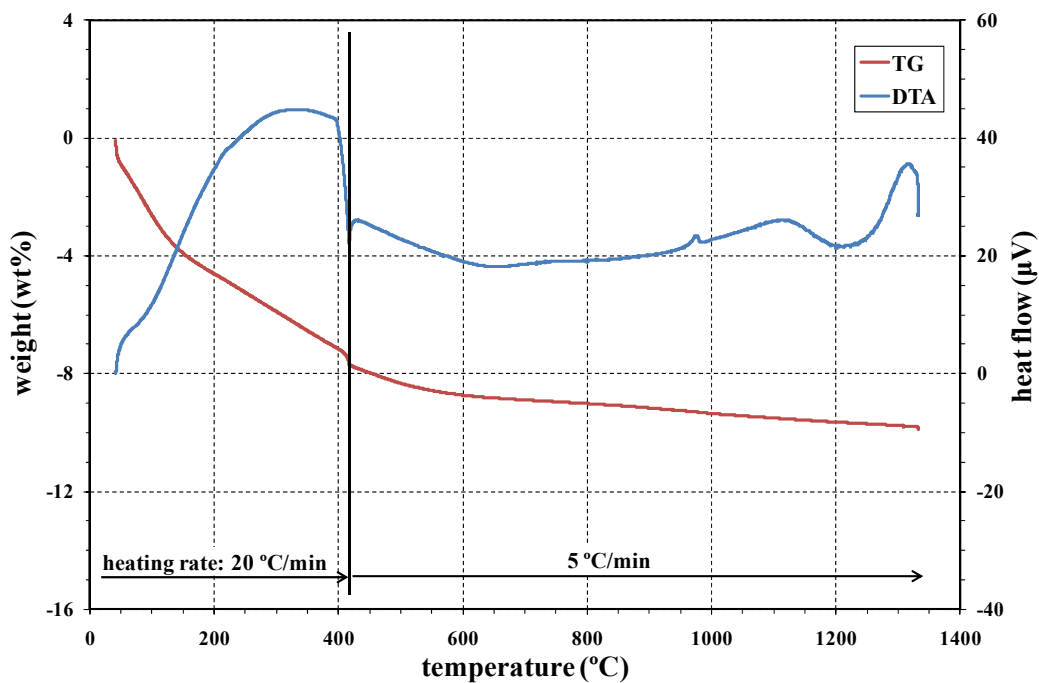


図 3.5.3-8 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ゼオライト混合試料の TG/DTA 測定結果(2)



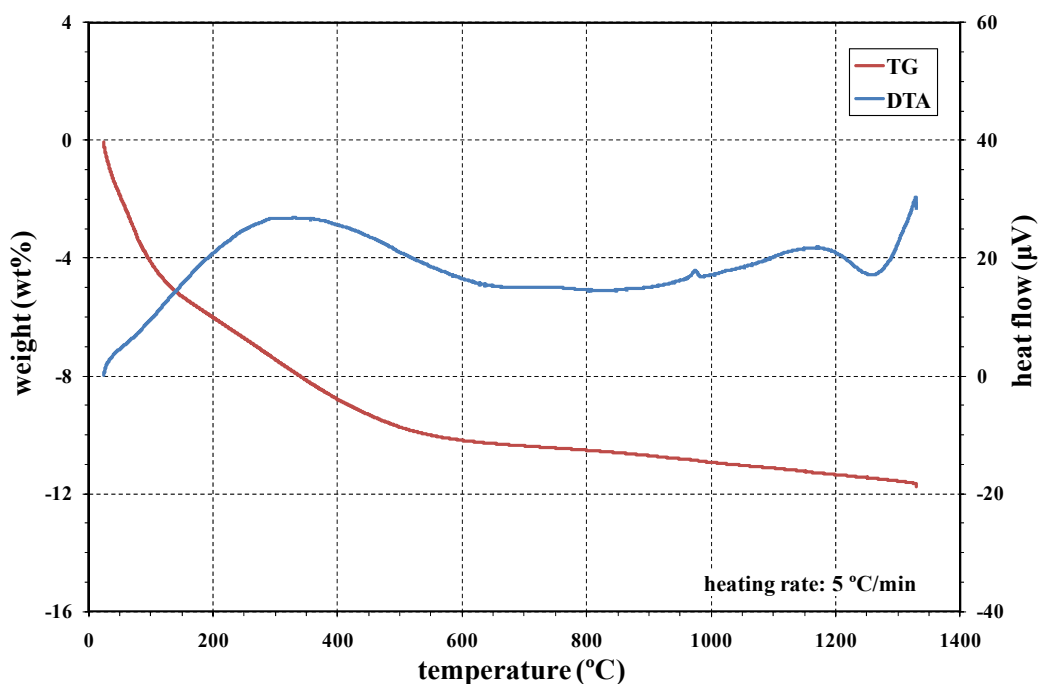


図 3.5.3-8  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ /ゼオライト混合試料の TG/DTA 測定結果(3)

図 3.5.3-8(1)～(3)の DTA 曲線で 970 °C 付近に観察された小さな発熱ピークの由来は不明であるが、1100 °C 付近の大きいブロードな発熱ピークはゼオライト網目構造の変化による反応<sup>[24]</sup>との報告がある。また、後述する図 3.5.3-11 の XRD 測定で検出した  $\text{CsAlSiO}_4$ 、 $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  の生成に関し、これら化合物の Si/Al 比が高いほど、つまり  $\text{CsAlSiO}_4$  より  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  が生成するほど、1100 °C 付近の大きいブロードな発熱ピークは高温側にシフトする傾向<sup>[24]</sup>がある。

ここで、模擬土壌試料から 1200 °C まで加熱することで消失する Cs 成分の割合を推算する。まず図 3.5.3-8 (1)～(3)の TG 曲線から、脱水反応が終了したと判断される 400 °C の重量を基準として、1200 °C までに減少した模擬土壌試料の重量減少を算出する。表 3.5.3-3 に示すように、400～1200 °C までに減少した重量は、400 °C の重量を 100 wt% とすると、2.66～3.76 wt% 減少に留まっている。

次に、脱水反応が終了したと判断される 400 °C での模擬土壌試料中の  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  試薬とゼオライト試料の重量減少は同等でないと考えられる。このため、室温～400 °C の  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  試薬とゼオライト試料の重量減少率を図 3.5.3-1、図 3.5.3-5 の TG 曲線から推定すると、乾燥処理した  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  試薬の 400 °C までの重量減少は 1.0 wt% であり、ゼオライト試料は 10.9 wt% となる。これらの値を基に模擬土壌試料の室温～400 °C までの重量減少を、調製時の重量比を考慮して算出すると 7.6 wt% の減少と見積もることができる。この値は、表 3.5.3-3 に示した室温～400 °C までの重量減少が 7.17～8.79 wt% と概ね一致しており、この推定方法が妥当であると判断される。

計算上、調製時の模擬土壌試料の重量を 100 wt% とすると、調製時は  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  試薬 33.3 wt%、

ゼオライト試料 66.7 wt%であり、400 °Cでは蒸発した水分が 7.6 wt%、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>試薬 33.0 wt%、ゼオライト試料 59.4 wt%となる。400 °Cの重量を 100 wt%に換算し直すと、模擬土壌試料の割合は Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>試薬 35.7 wt%、ゼオライト試料 64.3 wt%となる。表 3.5.3-3 に示した 400 ~1200 °C の模擬土壌試料の重量減少 2.66~3.76 wt%は、重量減少の全量が Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>試薬の損失と仮定しても Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>試薬 35.7 wt%の 1 割程度の損失に過ぎないことが確認できる。

表 3.5.3-3 TG/DTA 測定による室温~400 °C、400~1200 °C の重量減少

	図 3.5.3-8(1)	図 3.5.3-8(2)	図 3.5.3-8(3)	Ave.
初期重量(g) [a]	7.465	10.002	8.222	—
400 °C での重量 (g) [b]	6.865	9.285	7.499	—
重量減 (g) [c]=[a]-[b]	0.600	0.717	0.723	—
減少率 (wt%) [c]/[a]×100	8.04	7.17	8.79	8.00
1200 °C での重量 (g) [d]	6.607	9.038	7.289	—
重量減 (g) [e]=[b]-[d]	0.258	0.247	0.210	—
減少率 (wt%) [e]/[b]×100	3.76	2.66	2.80	3.07

つまり、1200 °C までの加熱によって混合した Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の 9 割程度が模擬土壌試料中に残留することになる。このことは、ゼオライト成分と混合された Cs 成分は、加熱処理によって揮発除去できる可能性が低いことを意味する。

⑥ 加熱処理による模擬土壌試料の構造変化

Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ゼオライト混合試料を TG/DTA 測定した結果、混合試料中の Cs 成分の加熱による揮発除去の可能性が低いと考えられたことから、加熱処理により混合試料の化学形態の変化を確認した。図 3.5.3-8(1)~(3)の DTA 曲線で観察された 970 °C の発熱ピークを参考に、アルミナルツボに混合試料を装荷して電気炉内にセットし、設定温度 (600, 800, 1000 °C) まで 2 時間かけて昇温し、設定温度で 1 時間保持した。設定温度から 1 時間をかけて冷却後、加熱処理した混合試料の XRD 測定を行った。

図 3.5.3-9 が 600 °C で加熱処理した混合試料の XRD パターンであり、図 3.5.3-7 の加熱前のパターンと違いは見られず、ゼオライト成分の SiO<sub>2</sub>, NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, 及び Cs 成分として Cs<sub>2</sub>O, CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の回折ピークが観察された。また、図 3.5.3-10 に示す 800 °C で加熱処理した混合試料の XRD パターンは、図 3.5.3-9 の 600 °C で加熱処理した試料よりも細かな回折ピークが消失しているものの、大きな変化は観察されなかった。

一方、図 3.5.3-11 に示した 1000 °C で加熱処理した混合試料の XRD パターンは、図 3.5.3-7 の加熱前のパターンから大きく変化しており、ゼオライト成分の SiO<sub>2</sub>は確認できるものの、ゼオライト成分の NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>が消失し、Cs 成分の CsAlSiO<sub>4</sub>, CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の回折ピークを観察した。文献<sup>[22-25]</sup>によれば、これら CsAlSiO<sub>4</sub>, CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>は、Cs<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の混合粉末を加熱することで容易に合成できる。

今回の加熱処理では、ゼオライト構造が破壊されて生成した SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>から生成した Cs<sub>2</sub>O と反応して CsAlSiO<sub>4</sub>, CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>が生成したと推定される。また、本試験で

用いたモルデナイト型ゼオライトは、Cs 成分を付加させた状態で 1000 °C に加熱すると CsAlSiO<sub>4</sub> が合成され、600 °C の加熱では CsAlSiO<sub>4</sub> が合成されないとの報告<sup>[26]</sup>があり、本試験の結果と一致していた。この他、文献<sup>[27,28]</sup>によれば、CsAlSi<sub>5</sub>O<sub>12</sub> が生成する可能性も考えられるが、XRD パターンから確認できていない。

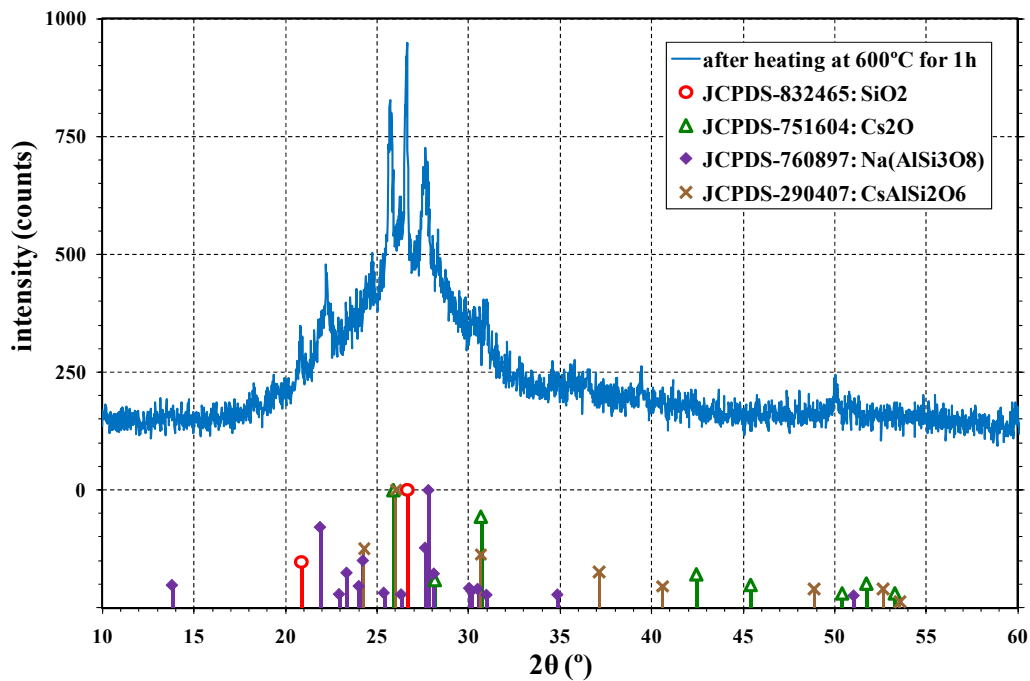


図 3.5.3-9 600 °C 加熱後の Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ゼオライト混合試料の XRD 測定結果

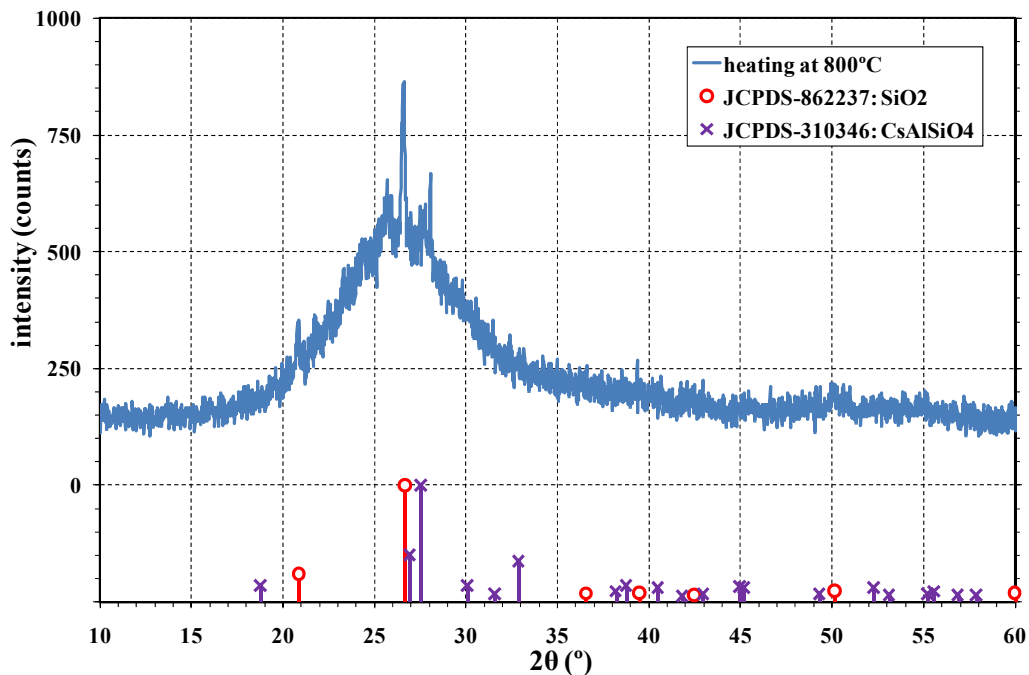


図 3.5.3-10 800 °C 加熱後の Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ゼオライト混合試料の XRD 測定結果

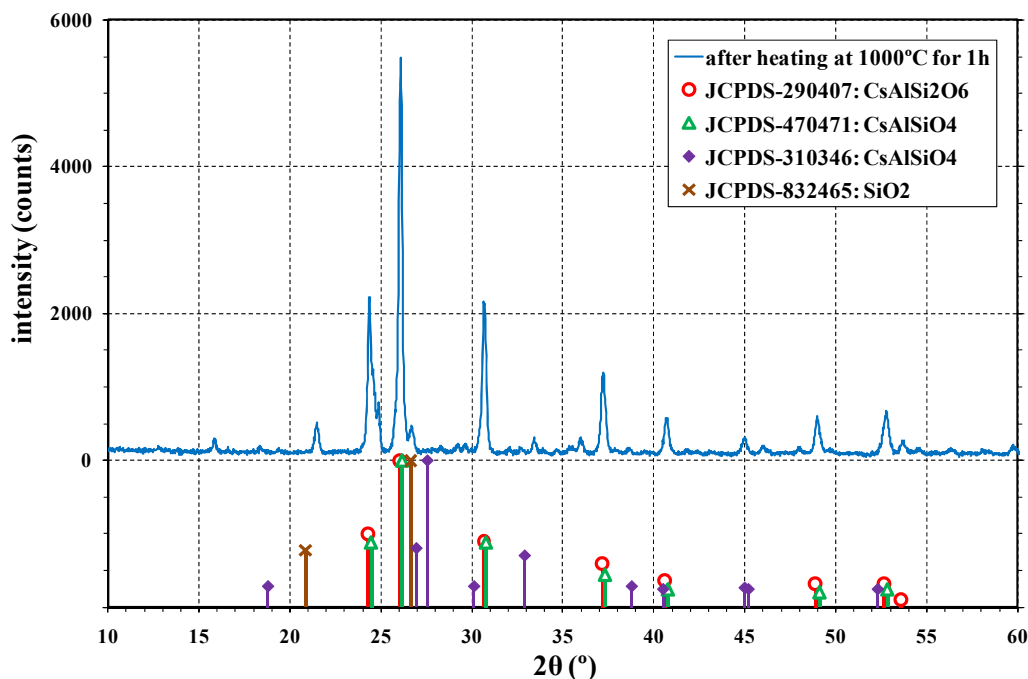


図 3.5.3-11 1000 °C 加熱後の  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ /ゼオライト混合試料の XRD 測定結果

⑦  $\text{CsSi}$  化合物生成の可能性検討

$\text{Cs}_2\text{CO}_3$ /ゼオライト混合試料を 1000 °C で加熱すると、 $\text{CsAlSiO}_4$ 、 $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  の生成が確認されたことから、ゼオライトをはじめ土壌には  $\text{Al}_2\text{O}_3$  よりも多量の  $\text{SiO}_2$  が含まれることを考慮すると、 $\text{Cs}$  化合物が  $\text{SiO}_2$  と反応して  $\text{CsSi}$  化合物を生成する可能性も考えられる。

文献<sup>[29, 30]</sup>によれば、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  を混合して加熱処理することで  $\text{Cs}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cs}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  が生成する。 $\text{Cs}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  生成の Gibbs 自由エネルギー変化  $\Delta G^\circ$  を MALT<sup>[11]</sup>により算出すると、図 3.5.3-12 に示すように 300 °C 以上で負の値となることから、300 °C 以上に加熱することで  $\text{Cs}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  が生成し、300 °C 未満では  $\text{Cs}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  が生成しないと考えられる。

そこで、 $\text{SiO}_2$  粉末試薬と乾燥処理した  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  試薬をモル比 2:1 の割合で秤量し、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ /ゼオライト混合試料の調製方法と同様、遊星回転ポットミルを用いて混合し、その後 200 °C で 1 時間加熱し、XRD 測定により  $\text{SiO}_2$ / $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  混合試料の構造を確認した。その結果、図 3.5.3-13 に示すように 200 °C に加熱した  $\text{SiO}_2$ / $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  混合試料の XRD パターンは、添加試薬の  $\text{SiO}_2$  と、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  試薬が吸湿した  $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の回折ピークのみであり、 $\text{Cs}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  の生成は確認されなかった。つまり、図 3.5.3-12 で示した熱力学計算結果の通り 300 °C 以上に加熱しなければ、 $\text{Cs}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  は生成しないと考えられる。

一方、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ /ゼオライト混合試料を 1000 °C で加熱しても、 $\text{Cs}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  の生成が確認されなかった理由として、ゼオライトに含まれる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の効果が考えられる。アルカリケイ酸ガラスに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加すると、複数のアルカリ酸化物を溶融した際の混合エンタルピーの負の値が縮小し、ガラス中の非架橋酸素の数が減少する等の効果<sup>[31, 32]</sup>が報告されており、構造的に安定化するものと考えられる。また、ケイ酸ガラスにおける  $\text{Al}^{3+}$  の役割をラマン分光で評価した結果<sup>[33, 34]</sup>によれば、構造的に  $\text{Al}^{3+}$  が  $\text{Si}^{4+}$  へ置換される事象が報告されており、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が  $\text{SiO}_2$  の一部と容易に置換している可能性が推定される。つまり、1000 °C までの加熱中に

仮に  $\text{Cs}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  が生成しても、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が生成物と化合して図 3.5.3-11 の XRD パターンで確認された  $\text{CsAlSiO}_4$ ,  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  が生成したと想定する。

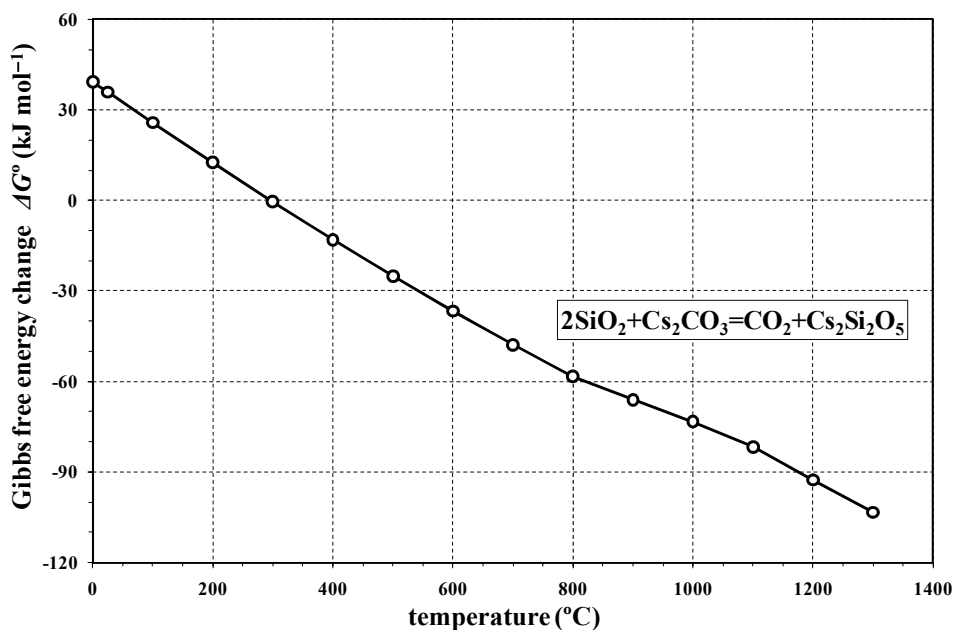


図 3.5.3-12  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  から  $\text{Cs}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  が生成する  $\Delta G^\circ$  の温度依存性

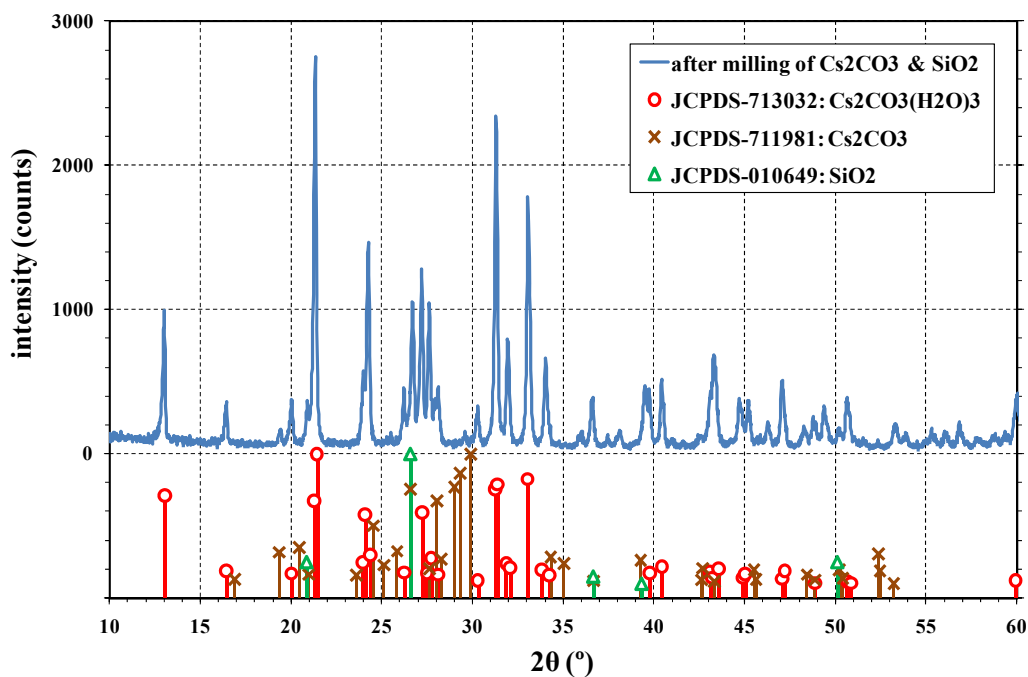


図 3.5.3-13 200 °C 加熱後の  $\text{SiO}_2/\text{Cs}_2\text{CO}_3$  混合試料の XRD 測定結果

なお、1000 °C までの加熱した際に  $\text{CsAlSiO}_4$ ,  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  が生成する要因として、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の存在が大きく寄与していると推定されるが、 $\text{CsAlSiO}_4$ ,  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  の生成には 1000 °C 以上の高温環境条件が必要である。確認のため、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  試薬、 $\text{SiO}_2$  粉末及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末を化

学量論的に CsAlSiO<sub>4</sub> となるモル比に秤量し、200 °C に加熱後に遊星回転ポットミルで 30 分間混合して XRD 測定により CsAlSiO<sub>4</sub> 生成の可能性を調査した。図 3.5.3-14 に示すように XRD パターンは、原料成分のみの回折ピークであり、200 °C 程度の温度環境では CsAlSiO<sub>4</sub> が生成できないことを確認した。

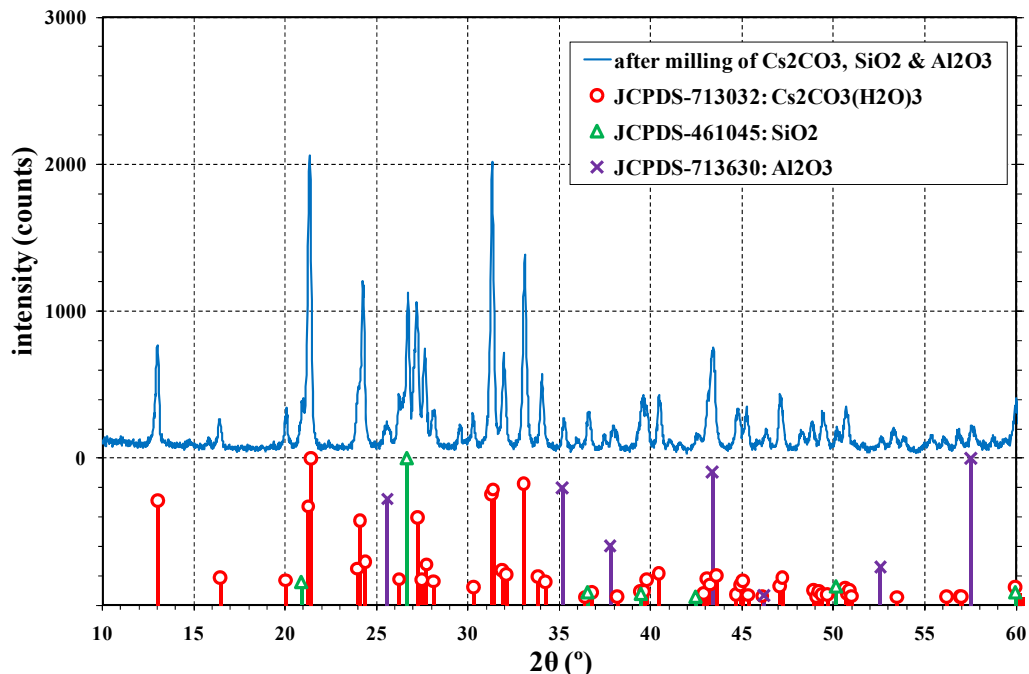


図 3.5.3-14 200 °C 加熱後の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 混合試料の XRD 測定結果

#### 3.5.4. 土壌からセシウム成分が加熱除去できない理由

ゼオライト試料と Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬の混合物を用いた確認実験の結果を基に、加熱処理前後の Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ゼオライト混合試料の状態から Cs の挙動を評価する。

Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬単体を TG/DTA 測定した結果では 1180 °C で装荷した試薬全量が消失したのに対して、混合試料の測定結果では脱水反応が終了した 400 °C の重量を基準として、1200 °C では 2.66~3.76 wt% の重量減少に留まった。ここで、混合試料中の添加 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬重量は 33 wt% であることから、1200 °C の温度環境においても 90 wt% 程度の Cs 成分が試料中に残留することが明らかとなった。また、混合試料の XRD 測定の結果、混合調製後と 600, 800 °C での 1 時間加熱では、試料構造に変化は見られず、ゼオライト成分と Cs 化合物が確認できるのに対して、1000 °C, 1 時間加熱ではゼオライト構造が破壊され、CsAlSiO<sub>4</sub>, CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の生成が観察された。

混合試料中の Cs 成分が加熱により揮発除去できなかった理由として、Cs 化合物が容易に多孔質性状のゼオライト構造に吸着されたためと考えられる。また、ゼオライトに含まれるアルカリ酸化物 (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) の Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> と混合試料中の Cs<sup>+</sup> が置換することが、ゼオライトにおけるカチオン置換に関する文献<sup>[35,36]</sup> から推定される。

参考として、アルカリ金属元素の置換反応について、Cs<sub>2</sub>O とアルカリ炭酸塩 (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) から Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> が生成する Gibbs 自由エネルギー変化 ΔG° を比較し

てみる。MALT<sup>[11]</sup>による計算の結果、図 3.5.4-1 に示すように 600 °C 以下の Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> との反応を除いて、全てのケースで ΔG° が負の値を示し、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> が生成されると予想できる。また、アルカリイオン半径の差が大きい Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> との組み合わせほど、ΔG° の負の値が拡大することが確認できる。

Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試薬の TG/DTA 測定結果を確認すると、300~550 °C で重量に変化はなく、顕著な重量減少が確認された 800 °C 前後までは、Cs 成分の揮発損失が少ないことから、ゼオライト構造に吸着又は置換された Cs は、800 °C 程度に加熱されても残留する可能性が高い。また、800 °C 前後でゼオライト構造が破壊された際に、Cs を含むゼオライトは安定な Cesium Aluminosilicate (CsAlSiO<sub>4</sub>, CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) に構造が変化するため、模擬土壌試料から Cs 成分が消失する可能性は小さい。したがって、土壌中の Cs を加熱処理により除去できる可能性は低いと判断する。

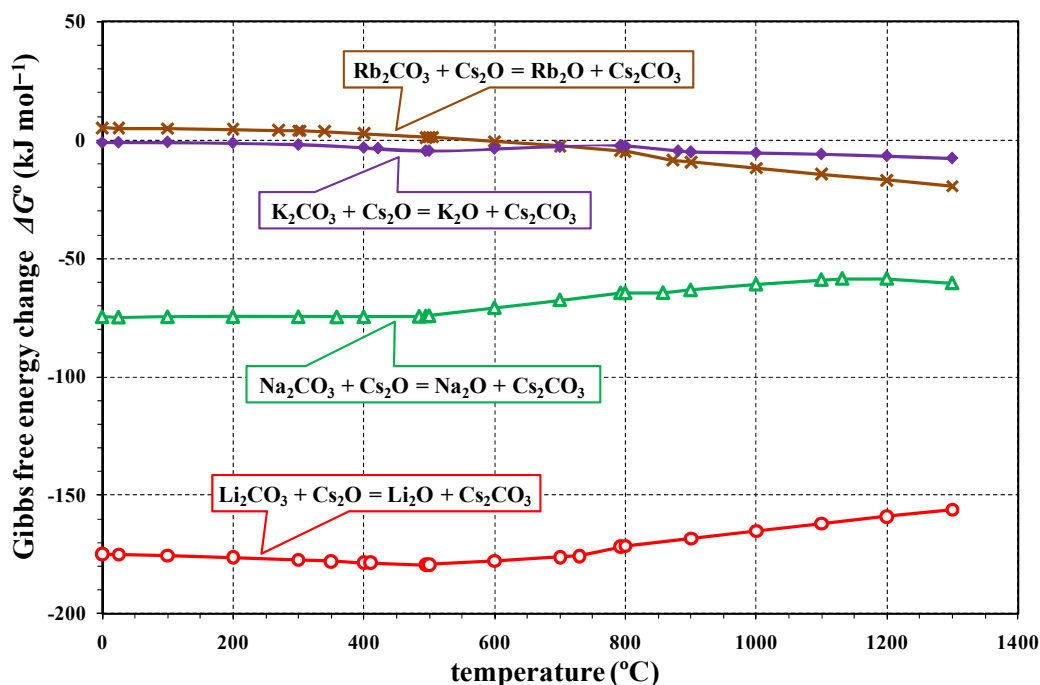


図 3.5.4-1 Cs<sub>2</sub>O とアルカリ炭酸塩から Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> が生成する ΔG° の温度依存性

## 4. まとめ

福島第一原子力発電所の事故に伴い放射能により汚染された土壌の環境修復策のひとつとして、Csの揮発性を利用した土壌加熱によるCs除去方法の有効性を確認するための試験を実施した。その結果、以下の情報を得ることができたが、原位置での土壌加熱による放射性Csの除去は困難であることが理解された。

福島現地土壌を草焼バーナーで直接加熱しても、加熱前後の地表面の線量率、土壌中の放射性Csに変化はなかった（付録4参照）。

## (1) 土壌加熱による温度上昇確認

草焼バーナーで土壌を比較的高温にするためには、約15分以上の加熱が必要であり、最大でも700℃までの上昇であった。深さ方向においては、土壌表面が約600℃まで加熱されても表面から1cmの深さでは約300℃までしか上昇せず、5cmの深さでは50～60℃程度であった。

## (2) 高温条件下での放射性セシウムの揮発挙動の評価

加熱温度を600, 800, 1000, 1300℃の4条件、それぞれの温度での加熱時間を5, 10, 30, 60分として試験をした結果、加熱前後の放射エネルギー変化率は以下の範囲でばらついている程度であり、顕著な揮発挙動は見られなかった。

- ・加熱前後のCs-134放射エネルギー変化率 : -6.5%～+11.6%
- ・加熱前後のCs-137放射エネルギー変化率 : -9.8%～+14.0%

## (3) 放射性セシウムが揮発しない要因に関する考察

土壌中の放射性Csの化学形態と揮発挙動を検討するため、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>試薬を土壌もしくは模擬土壌のモルデナイト型ゼオライトと混合させたものについて、示差熱/熱重量分析(TG/DTA)等を実施した。

結論として、放射性CsがCs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>単体で存在した場合、加熱によって揮発除去できるが、SiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が共存した場合、加熱によってCsAlSiO<sub>4</sub>等の化合物が生成され、放射性Csは土壌中に固定化されると推定される。

本測定で確認した事項を、以下に列挙する。

- ①加熱前後の土壌+Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>試薬混合試料のXRD測定結果から、土壌中に含まれるNaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>は、600℃の加熱温度では存在するが、800℃以上ではNa<sup>+</sup>とCs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>試薬由来のCs<sup>+</sup>との置換反応により、新たな結晶相CsAlSiO<sub>4</sub>が生成し、さらに1200℃以上では、CsAlSiO<sub>4</sub>とSiO<sub>2</sub>との反応によりCsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>が生成したと推定される。
- ②Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>単体をTG/DTA測定した結果、700℃付近から重量減少が始まり、800℃付近から減少速度が促進し、1175℃で試料全量が消失した。
- ③重量比1:2のCs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とゼオライトの粉末を200℃に加熱し、遊星ミルで混合して模擬



汚染土壌試料とした。模擬土壌試料を XRD 測定した結果、 $\text{Cs}_2\text{O}$  の回折ピークが観察された。また、TG/DTA 測定の結果、脱水後から 1200 °C までに 2.66~3.76 wt% の重量減少を確認した。模擬土壌試料中の  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  重量比は 33 wt% であり、1200 °C で添加した  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  の 9 割が残留していると推定される。

- ④模擬汚染土壌を 600 及び 1000 °C で 1 時間加熱後、XRD 測定した結果、600 °C 加熱試料は回折ピークに変化はなかったが、1000 °C 加熱試料は回折ピークが変化し、 $\text{CsAlSiO}_4$  や  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  の生成を示唆する回折パターンが観察された。

以上、原位置での加熱試験及び室内における Cs の揮発性の評価結果を合わせると、原位置で土壌加熱を行った場合、以下のことが起きると考えられる。

- ①時間をかけて土壌加熱を行った場合

深さ数 cm までの土壌中温度として 400 °C 程度まで加熱可能である。ただし、耕作に重要となる有機物や窒素量は減少するだけでなく、土壌中 Cs 濃度も変化しない。

- ②作業性を考えて土壌加熱を行った場合

実際に草焼バーナーを用いた場合、比較的狭い範囲（例えば今回の試験の様に  $\phi 10 \sim 20$  cm 程度の範囲）で時間をかけて加熱することは燃料代や操作性の点から合理的ではない。そこで、2 分程度の作業時間を想定すると、深さ 1 cm での土壌温度は上がっても 100 °C 程度となる。耕作に重要となる粘土鉱物、有機物及び窒素には大きく影響しないとともに、土壌中 Cs 濃度にも大きな変化はみられない。

#### 謝辞

当該評価の実施にあたり、福島県土壌試料を地権者の方々のご協力の下、利用させていただいた。福島県での放射能濃度の分布測定は、バックエンド推進部門バックエンド推進室の武部慎一氏、安全研究センターサイクル施設等安全研究ユニットの田中忠夫氏、地層処分研究開発部門地層処分基盤研究開発ユニットの加藤智子氏から助言いただいで行った。また、報告に記した試験を進めるにあたり、核燃料サイクル工学研究所及び人形峠環境技術センターの関係者にご協力いただいた。ここに記して深く謝意を申し上げる。

#### 参考文献

- [1] G. Matisoff, M. E. Ketterer, K. Rosén, J. W. Mietelski, L. F. Vitko, H. Persson, E. Lokas, “Downward migration of Chernobyl-derived radionuclides in soils in Poland and Sweden”, P.l. Geochm., 26 (2011) pp.105-115
- [2] 農業環境技術研究所, 土壌情報閲覧システム, [http://agrimesh.dc.affrc.go.jp/soil\\_db/](http://agrimesh.dc.affrc.go.jp/soil_db/) (2011 年 7 月 26 日アクセス)
- [3] 松山信彦ほか, 西日本におけるアロフェン質黒ボク土と非アロフェン質黒ボク土の分布, ペドロジスト, Vol.38, No.1, 1994, pp.2-9

- [4] 三枝正彦ほか, 東北地方におけるアロフェン質黒ボク土と非アロフェン質黒ボク土の分布, 日本土壤肥料化学雑誌, Vo.64, No.4, 1993, pp.423-430
- [5] 坂本一憲, 加熱処理土の特性, 土の環境圏, フジ・テクノシステム, 1997, pp.1006-1014
- [6] 進藤 隆ほか, 焼畑農法における作付体系とその成立要因に関する研究 第 20 報 火入れによる雑草の抑草効果, 農作業研究, Vol.23, 1988, pp.111-116
- [7] 郭 桂芬ほか, アルカリ土壌の改良 (第 4 報) -アルカリ土壌の熱伝達率および熱伝導率-, J. of Community Cooperative Research Center, Senshu Univ., Vol.2, 2007, pp.73-86
- [8] 大塚良平・堤 貞夫, 熱分析, 粘土ハンドブック第二版, 1987, pp.464-480
- [9] Giovannini, G. et al., Effect of Heating on Some Physical and Chemical Parameters Related To Soil Aggregation and Erodibility, Soil Sci., Vol.146, 1988, pp.255-261
- [10] 日本粘土学会 (編) 粘土ハンドブック第 2 版 pp.591-597, pp.664-667 (前調整、熱分析抜粋) (1987).
- [11] J. Soc. Calorimetry and Thermal analysis, "The MALT for Windows," Kagaku Gijutsu-Sha, Tokyo, Japan.
- [12] Q. Liu, L. Duan, Y. Li, J. Qiao, Z. Yu, D. Zhang, L. Wang, G. Dong, Y. Qiu, "Study on the Electron Injection Mechanism of Thermally Decomposable  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ," Jpn. J. Appl. Phys., 48 (2009) pp.102302-1-102302-4.
- [13] A. Band, A. Albu-Yaron, T. Livneh, H. Cohen, Y. Feldman, L. Shimon, R. Popovitz-Biro, V. Lyahovitskaya, R. Tenne, "Characterization of Oxides of Cesium," J. Phys. Chem. B, 108 (2004) pp.12360-12367.
- [14] H. E. Flotow, D. W. Osborne, "The heat capacity of dicesium monoxide ( $\text{Cs}_2\text{O}$ ) from 5 to 350 K and the Gibbs energy of formation to 763 K," J. Chem. Thermodynamics, 6 (1974) pp.135-140.
- [15] S. P. Berardinelli, Sr., D. L. Kraus, "Thermal Decomposition of Higher Oxides of Cesium in the Temperature Range 320-500°," Inorg. Chem., 13 (1974) pp.189-191.
- [16] Ph. Touzain, "Systemes Metaux Alcalins-Oxygene, 6eme Partie: Analyse Thermique du Monooxyde de Cesium  $\text{Cs}_2\text{O}$ ," J. Thermal Analysis, 9 (1976) pp.441-450 [in French].
- [17] 澤井祐紀, "福島県富岡町仏浜周辺の海岸低地における掘削調査," 活断層・古地震研究報告, No.10 (2010) pp.23-29.
- [18] J.-M. Huang, K. E. Daugherty, "Catalytic Effect of Alkali Carbonates on the Calcination of Calcium Carbonate," Thermochim. Acta, 115 (1987) pp.57-62.
- [19] V. P. Glushkov, L. V. Gurvich, G. A. Bergman, I. V. Veitz, V. A. Medvedev, G. A. Khachkuruzov, V. A. Yungman, "Thermodynamic Data for Individual Substances," High temperature Institute, State Institute of Applied Chemistry, National Academy of Science of the U.S.S.R., Moscow.
- [20] 新東北化学工業㈱ホームページ, "ゼオライトとは," <http://www.s-zeolite.com/zeolite.html>.

- [21] T. R. Briere, A. H. Sommer, "Low - work - function surfaces produced by cesium carbonate decomposition," *J. Appl. Phys.*, 48 (1977) pp.3547-3550.
- [22] S. A. Gallamgher, G. J. McCarthy, "Preparation and X-ray Characterization of Pollucite ( $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ )," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43 (1981) pp.1773-1777.
- [23] S. A. Gallamgher, G. J. McCarthy, "High Temperature Thermal Stability of  $\text{CsAlSiO}_4$  and  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ ," *Mat. Res. Bull.*, 17 (1982) pp.89-94.
- [24] R. Dimitrijevic, V. Dondur, N. Petranovic, "The High Temperature Synthesis of  $\text{CsAlSiO}_4$ -ANA, a New Polymorph in the System  $\text{Cs}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ," *J. Solid State Chem.*, 95 (1991) pp.335-345.
- [25] S. A. Gallamgher, G. J. McCarthy, "Preparation and X-ray Characterization of  $\text{CsAlSiO}_4$ ," *Mat. Res. Bull.*, 12 (1977) pp.1183-1190.
- [26] S. Komarneni, R. Roy, "Zeolites for Fixation of Cesium and Strontium from Radiowastes by Thermal and Hydrothermal Treatments," *Nucl. Chem. Waste Management*, 2 (1981) pp.259-264.
- [27] J. Ito, "Crystal synthesis of a new cesium aluminosilicate,  $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ ," *Am. Mineralogist*, 61 (1976) pp.170-171.
- [28] M. Fisch, T. Armbruster, B. Kolesov, "Temperature-dependent structure study of microporous  $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ ," *J. Solid State Chem.*, 181 (2008) pp.423-431.
- [29] J. F. Stebbins, P. McMillan, "Compositional and temperature effects on five-coordinated silicon in ambient pressure silicate glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, 160 (1994) pp.116-125.
- [30] J. F. Emerson, P. J. Bray, "Nuclear magnetic resonance and transmission electron microscopy studies of mixed-alkali silicate glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, 160 (1994) pp.87-95.
- [31] P. J. Lezzi, M. Tomozawa, "Effect of alumina on enthalpy of mixing of mixed alkali silicate glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, 357 (2011) pp.2086-2092.
- [32] P. J. Lezzi, M. Tomozawa, "Enthalpy of mixing of mixed alkali glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, 356 (2010) pp.1439-1446.
- [33] D. R. Neuville, B. O. Mysen, "Role of aluminum in the silicate network: In situ, high-temperature study of glasses and melts on the join  $\text{SiO}_2\text{-NaAlO}_2$ ," *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60 (1996) pp.1727-1737.
- [34] B. Mysen, "Structural behavior of  $\text{Al}^{3+}$  in silicate melts: In situ, high-temperature measurements as a function of bulk chemical composition," *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59 (1995) pp.455-472.
- [35] S. Komarneni, G. J. McCarthy, S. A. Gallagher, "Cation Exchange Behavior of Synthetic Cesium Aluminosilicate," *Inorg. Nucl. Chem. Lettres*, 14 (1978) pp.173-177.
- [36] W. J. Mortier, "Zeolite Electronegativity Related to Physicochemical Properties," *J. Catalysis*, 55 (1978) pp.138-145.

This is a blank page.

付録 1 土壌試料の前処理による放射エネルギーへの影響

This is a blank page.

乾燥及びふるい分けによる前処理により、放射エネルギーの分配等に影響があるかどうか事前に確認した結果、これら前処理による放射エネルギー分配への影響は無かった。以下に確認結果を示す。

(1) 土壌試料の乾燥による重量と放射エネルギーの変化率

乾燥（110 °C×2 h 以上）による重量変化率は-25.1～-23.8 wt%（n=3）であった。また、乾燥前後の放射エネルギーの変化は、Cs-134 で+2.8%～+6.9%、Cs-137 で+2.3～+2.6%であり、乾燥による放射エネルギーの減少は見られなかった。

写真 1 に、乾燥前後の土壌試料外観を示す。

表 1 に、乾燥前後の土壌試料の重量と放射エネルギーの変化率を示す。



(a) 乾燥前

(b) 乾燥後

写真 1 乾燥前後の土壌試料外観

表 1 乾燥前後の土壌試料の重量減少量と放射エネルギーの相違

サンプル		乾燥前	乾燥後	乾燥前後の 変化率 [%]	
N1	重量 [g]	4.92	3.75	-23.8	
	放射エネルギー [Bq]	Cs-134	32±0.52	34±0.53	6.3
		Cs-137	43±0.65	44±0.66	2.3
N2	重量 [g]	5.22	3.93	-24.7	
	放射エネルギー [Bq]	Cs-134	29±0.50	31±0.52	6.9
		Cs-137	38±0.61	39±0.63	2.6
n3	重量 [g]	5.14	3.85	-25.1	
	放射エネルギー [Bq]	Cs-134	36±0.55	37±0.56	2.8
		Cs-137	47±0.68	47±0.69	0.0

(2) ふるい分けによる重量分配率と放射エネルギーの相違

ふるい分け（2 mm メッシュ）による重量分配率はふるい上重量で 42%～50%、ふるい下重量で 50%～58%あった。また、ふるい分けによる放射エネルギーの分配は、ふるい上で Cs-134 が 43%～53%、Cs-137 が 42%～50%であった。ふるい下は Cs-134 が 47%～57%、Cs-137 が 50～58%であった。放射エネルギーの分配は重量分配と同等であり、ふるい分けによる放射エネルギーの分配への影響は見られなかった。

写真 2 に、ふるい前後の土壌試料外観を示す。

表 2 に、ふるい前後の土壌試料の重量及び放射エネルギーの分配を示す。

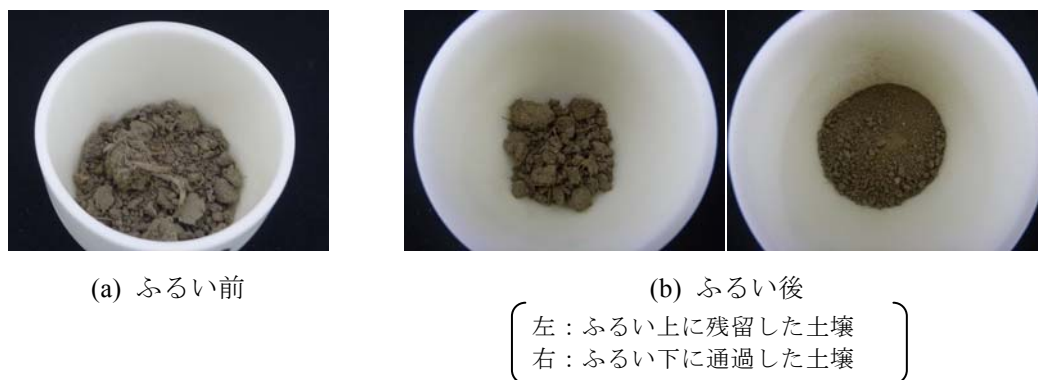


写真 2 ふるい前後の土壌試料外観

表 2 ふるい前後の土壌試料の重量及び放射エネルギーの分配

サンプル		重量		放射エネルギー (Cs-134)		放射エネルギー (Cs-137)		
		試料重量 [g]	分配率 [%]	放射エネルギー [Bq]	分配率 [%]	放射エネルギー [Bq]	分配率 [%]	
n1	ふるい前	10.00	—	92±0.84	—	120±1.0	—	
	ふるい後	ふるい上	4.47	44.5	40±0.58	43	52±0.71	42
		ふるい下	5.57	55.5	54±0.66	57	71±0.82	58
n2	ふるい前	10.01	—	88±0.83	—	110±1.0	—	
	ふるい後	ふるい上	5.00	49.9	52±0.64	53	63±0.78	50
		ふるい下	5.03	50.1	47±0.62	47	63±0.77	50
n3	ふるい前	10.00	—	81±0.80	—	110±0.99	—	
	ふるい後	ふるい上	4.22	41.9	38±0.56	45	50±0.71	46
		ふるい下	5.86	58.1	46±0.61	55	58±0.75	54



付録 2 加熱試験前後の土壌試料の放射能測定一覧表

- ① Cs-134 の放射能測定値
- ② Cs-137 の放射能測定値
- ③ I-131 の放射能測定値

This is a blank page.

① Cs-134 の放射能測定値

加熱条件		サンプルNo.	放射能 [Bq]		放射能変化量 [Bq]	放射能変化率 [%]
加熱温度	加熱時間		加熱前	加熱後		
600°C	5 min	n1	46 ± 0.61	44 ± 0.60	-2	-4.3
		n2	48 ± 0.62	46 ± 0.61	-2	-4.2
		n3	47 ± 0.61	48 ± 0.63	1	2.1
	10 min	n1	50 ± 0.64	48 ± 0.63	-2	-4.0
		n2	45 ± 0.60	43 ± 0.59	-2	-4.4
		n3	46 ± 0.61	45 ± 0.61	-1	-2.2
	30 min	n1	46 ± 0.61	44 ± 0.60	-2	-4.3
		n2	53 ± 0.65	52 ± 0.65	-1	-1.9
		n3	44 ± 0.60	44 ± 0.60	0	0.0
	60 min	n1	48 ± 0.62	48 ± 0.63	0	0.0
		n2	44 ± 0.59	44 ± 0.60	0	0.0
		n3	46 ± 0.61	48 ± 0.62	2	4.3
800°C	5 min	n1	45 ± 0.60	48 ± 0.62	3	6.7
		n2	48 ± 0.62	49 ± 0.63	1	2.1
		n3	42 ± 0.59	45 ± 0.61	3	7.1
	10 min	n1	41 ± 0.58	41 ± 0.59	0	0.0
		n2	45 ± 0.61	45 ± 0.61	0	0.0
		n3	48 ± 0.63	48 ± 0.62	0	0.0
	30 min	n1	47 ± 0.61	46 ± 0.61	-1	-2.1
		n2	42 ± 0.59	43 ± 0.60	1	2.4
		n3	45 ± 0.61	47 ± 0.62	2	4.4
	60 min	n1	44 ± 0.60	47 ± 0.62	3	6.8
		n2	48 ± 0.62	46 ± 0.62	-2	-4.2
		n3	46 ± 0.61	43 ± 0.59	-3	-6.5
1000°C	5 min	n1	42 ± 0.59	40 ± 0.58	-2	-4.8
		n2	46 ± 0.61	43 ± 0.60	-3	-6.5
		n3	43 ± 0.59	41 ± 0.58	-2	-4.7
	10 min	n1	41 ± 0.58	40 ± 0.57	-1	-2.4
		n2	45 ± 0.61	44 ± 0.60	-1	-2.2
		n3	42 ± 0.59	43 ± 0.59	1	2.4
	30 min	n1	44 ± 0.60	44 ± 0.60	0	0.0
		n2	46 ± 0.61	46 ± 0.62	0	0.0
		n3	48 ± 0.62	47 ± 0.62	-1	-2.1
	60 min	n1	38 ± 0.56	42 ± 0.58	4	10.5
		n2	43 ± 0.59	43 ± 0.60	0	0.0
		n3	43 ± 0.59	44 ± 0.60	1	2.3
1300°C	5 min	n1	45 ± 0.60	43 ± 0.61	-2	-4.4
		n2	44 ± 0.60	45 ± 0.61	1	2.3
		n3	43 ± 0.59	45 ± 0.61	2	4.7
	10 min	n1	42 ± 0.59	45 ± 0.60	3	7.1
		n2	42 ± 0.59	43 ± 0.59	1	2.4
		n3	47 ± 0.62	49 ± 0.63	2	4.3
	30 min	n1	47 ± 0.62	45 ± 0.60	-2	-4.3
		n2	42 ± 0.59	44 ± 0.59	2	4.8
		n3	46 ± 0.62	48 ± 0.62	2	4.3
	60 min	n1	43 ± 0.60	48 ± 0.63	5	11.6
		n2	45 ± 0.60	45 ± 0.61	0	0.0
		n3	40 ± 0.57	41 ± 0.58	1	2.5

② Cs-137 の放射能測定値

加熱条件		サンプルNo.	放射能 [Bq]		放射能変化量 [Bq]	放射能変化率 [%]
加熱温度	加熱時間		加熱前	加熱後		
600°C	5 min	n1	59 ± 0.75	55 ± 0.73	-4	-6.8
		n2	61 ± 0.77	59 ± 0.76	-2	-3.3
		n3	61 ± 0.76	64 ± 0.78	3	4.9
	10 min	n1	65 ± 0.79	64 ± 0.78	-1	-1.5
		n2	58 ± 0.75	56 ± 0.74	-2	-3.4
		n3	60 ± 0.75	59 ± 0.76	-1	-1.7
	30 min	n1	61 ± 0.76	58 ± 0.75	-3	-4.9
		n2	70 ± 0.81	68 ± 0.80	-2	-2.9
		n3	58 ± 0.74	57 ± 0.74	-1	-1.7
	60 min	n1	65 ± 0.78	60 ± 0.76	-5	-7.7
		n2	56 ± 0.74	59 ± 0.76	3	5.4
		n3	61 ± 0.76	61 ± 0.77	0	0.0
800°C	5 min	n1	58 ± 0.75	63 ± 0.78	5	8.6
		n2	63 ± 0.78	65 ± 0.79	2	3.2
		n3	55 ± 0.73	59 ± 0.76	4	7.3
	10 min	n1	53 ± 0.72	54 ± 0.72	1	1.9
		n2	59 ± 0.75	60 ± 0.76	1	1.7
		n3	61 ± 0.76	60 ± 0.76	-1	-1.6
	30 min	n1	61 ± 0.76	60 ± 0.76	-1	-1.6
		n2	57 ± 0.73	57 ± 0.75	0	0.0
		n3	59 ± 0.75	62 ± 0.77	3	5.1
	60 min	n1	56 ± 0.74	60 ± 0.76	4	7.1
		n2	63 ± 0.78	59 ± 0.76	-4	-6.3
		n3	61 ± 0.76	55 ± 0.73	-6	-9.8
1000°C	5 min	n1	55 ± 0.73	53 ± 0.72	-2	-3.6
		n2	60 ± 0.76	57 ± 0.74	-3	-5.0
		n3	55 ± 0.73	55 ± 0.73	0	0.0
	10 min	n1	55 ± 0.73	54 ± 0.73	-1	-1.8
		n2	59 ± 0.76	59 ± 0.75	0	0.0
		n3	57 ± 0.74	55 ± 0.73	-2	-3.5
	30 min	n1	59 ± 0.75	59 ± 0.75	0	0.0
		n2	59 ± 0.76	59 ± 0.76	0	0.0
		n3	62 ± 0.76	63 ± 0.78	1	1.6
	60 min	n1	51 ± 0.70	55 ± 0.73	4	7.8
		n2	55 ± 0.73	59 ± 0.75	4	7.3
		n3	54 ± 0.72	58 ± 0.75	4	7.4
1300°C	5 min	n1	61 ± 0.76	58 ± 0.75	-3	-4.9
		n2	59 ± 0.75	60 ± 0.76	1	1.7
		n3	54 ± 0.73	56 ± 0.74	2	3.7
	10 min	n1	54 ± 0.72	57 ± 0.75	3	5.6
		n2	56 ± 0.74	57 ± 0.74	1	1.8
		n3	63 ± 0.78	64 ± 0.78	1	1.6
	30 min	n1	60 ± 0.76	59 ± 0.76	-1	-1.7
		n2	56 ± 0.73	55 ± 0.73	-1	-1.8
		n3	59 ± 0.76	64 ± 0.79	5	8.5
	60 min	n1	57 ± 0.74	65 ± 0.79	8	14.0
		n2	59 ± 0.75	60 ± 0.76	1	1.7
		n3	51 ± 0.71	54 ± 0.73	3	5.9

③ I-131 の放射能測定値

加熱条件		サンプルNo.	放射能 [Bq]		放射能変化量 [Bq]	放射能変化率 [%]
加熱温度	加熱時間		加熱前	加熱後		
600°C	5 min	n1	ND(<0.96)	ND(<1.4)	—	—
		n2	ND(<1.0)	ND(<1.4)	—	—
		n3	ND(<1.0)	ND(<1.4)	—	—
	10 min	n1	ND(<0.68)	ND(<1.4)	—	—
		n2	ND(<1.0)	ND(<1.4)	—	—
		n3	ND(<1.0)	ND(<1.4)	—	—
	30 min	n1	ND(<1.0)	ND(<1.4)	—	—
		n2	ND(<1.0)	ND(<1.4)	—	—
		n3	ND(<1.0)	ND(<1.4)	—	—
	60 min	n1	ND(<1.0)	ND(<1.5)	—	—
		n2	ND(<1.0)	ND(<1.5)	—	—
		n3	ND(<1.1)	ND(<1.5)	—	—
800°C	5 min	n1	ND(<1.0)	ND(<1.6)	—	—
		n2	ND(<0.68)	ND(<1.6)	—	—
		n3	ND(<0.66)	ND(<1.6)	—	—
	10 min	n1	ND(<1.0)	ND(<1.5)	—	—
		n2	ND(<1.0)	ND(<1.6)	—	—
		n3	ND(<1.1)	ND(<1.6)	—	—
	30 min	n1	ND(<1.1)	ND(<1.6)	—	—
		n2	ND(<1.0)	ND(<1.6)	—	—
		n3	ND(<1.1)	ND(<1.6)	—	—
	60 min	n1	ND(<1.1)	ND(<1.7)	—	—
		n2	ND(<1.1)	ND(<1.6)	—	—
		n3	ND(<1.1)	ND(<1.6)	—	—
1000°C	5 min	n1	ND(<1.1)	ND(<1.6)	—	—
		n2	ND(<1.1)	ND(<1.6)	—	—
		n3	ND(<1.1)	ND(<1.7)	—	—
	10 min	n1	ND(<1.1)	ND(<1.6)	—	—
		n2	ND(<1.1)	ND(<1.7)	—	—
		n3	ND(<1.1)	ND(<1.7)	—	—
	30 min	n1	ND(<1.1)	ND(<1.7)	—	—
		n2	ND(<1.2)	ND(<1.8)	—	—
		n3	ND(<1.1)	ND(<1.7)	—	—
	60 min	n1	ND(<1.2)	ND(<1.7)	—	—
		n2	ND(<1.1)	ND(<1.7)	—	—
		n3	ND(<1.2)	ND(<1.7)	—	—
1300°C	5 min	n1	ND(<1.2)	ND(<1.7)	—	—
		n2	ND(<1.2)	ND(<1.7)	—	—
		n3	ND(<1.2)	ND(<1.7)	—	—
	10 min	n1	ND(<1.1)	ND(<1.7)	—	—
		n2	ND(<1.2)	ND(<1.7)	—	—
		n3	ND(<1.2)	ND(<1.8)	—	—
	30 min	n1	ND(<1.2)	ND(<1.8)	—	—
		n2	ND(<1.2)	ND(<1.8)	—	—
		n3	ND(<1.2)	ND(<1.8)	—	—
	60 min	n1	ND(<1.2)	ND(<1.9)	—	—
		n2	ND(<1.2)	ND(<1.9)	—	—
		n3	ND(<1.2)	ND(<1.8)	—	—

This is a blank page.

付録 3 揮発したセシウムのアルミナるつぼ内側への付着の可能性について

This is a blank page.



加熱試験後の土壌試料の放射能測定はアルミナるつぼごとサンプルチェンジャー付 Ge 半導体検出器で測定している。

万が一、土壌から揮発した放射性 Cs がアルミナるつぼ内側に付着し、見かけ上の放射能量減少率が小さくなっていることも考えられたため、全試料のうち 600 °C×60 分、800 °C×60 分、1000 °C×60 分、1300 °C×60 分の条件 4 試料を抜粋し、加熱後の土壌とアルミナるつぼを分離して再度、放射能量測定を行い、るつぼへの付着の有無を確認した。

その結果、600～1000 °C の加熱条件においては、分離後のるつぼからは Cs-134 及び Cs-137 は検出されなかった。一方、1300 °C の条件では、Cs-134 及び Cs-137 が検出された。この放射能量は、るつぼ底部に固着し残留した土壌の重量（約 0.2 g）から推定される放射能量と同等であった。以上のことから、600 °C～1300 °C の温度条件範囲では、土壌からの放射性 Cs の有意な揮発及びるつぼへの Cs の付着は無かったものと推定される。表 1 に、土壌試料とアルミナるつぼ分離後の放射能測定値一覧表を示す。

表 1 土壌試料とアルミナるつぼ分離後の放射能量測定値一覧表

【単位：Bq】

加熱温度	核種	分離前 (土壌入りるつぼ)	分離後	
			土壌	るつぼ
600 °C	I-131	ND(<1.5)	ND(<1.8)	ND(<1.2)
	Cs-134	44±0.60	44±0.61	ND(<0.63)
	Cs-137	59±0.76	57±0.75	ND(<0.73)
800 °C	I-131	ND(<1.6)	ND(<1.9)	ND(<1.2)
	Cs-134	46±0.62	44±0.60	ND(<0.63)
	Cs-137	59±0.76	59±0.75	ND(<0.73)
1000 °C	I-131	ND(<1.7)	ND(<1.9)	ND(<1.2)
	Cs-134	43±0.60	45±0.61	ND(<0.63)
	Cs-137	59±0.75	57±0.74	ND(<0.74)
1300 °C <sup>※)</sup>	I-131	ND(<1.9)	ND(<1.9)	ND(<1.3)
	Cs-134	45±0.61	44±0.60	2.7±0.24
	Cs-137	60±0.76	56±0.73	3.8±0.73

※) 1300 °C では、るつぼの底部に土壌が固着し、完全に分離できなかった分の Cs-134 及び Cs-137 が検出された。

This is a blank page.

付録 4 福島土壤直接加熱実施結果

This is a blank page.

## 福島県土壌直接加熱実施結果

平成 23 年 6 月 11 日  
福島支援本部環境支援部

1. 日時 平成 23 年 6 月 10 日 12:40～13:20
2. 場所 福島県南相馬市馬市 地権者宅前 畑地内 1m×1m 内
3. 実施者 バーナー操作 地権者ご本人  
線量測定 時澤孝之（環境支援部）  
土壌採取 田中忠夫（安全研究センター）
4. 実施方法
  - (1) 方法： 市販草焼バーナー（地権者所有のもの）により、直接畑地土壌を加熱、前後の表面放射線量の測定及び土壌採取を行う。
  - (2) 装置：
    - ①加熱装置 新富士 DO-Ga kusayaki GT-500（写真 1 参照）
      - 火口径/80mm(外径)●火炎直径/80mm●火炎長さ/600mm●火炎温度/1,300 °C
      - 発熱量/59.3kW(51,000kcal/h)



写真 1 給油・加圧タンク

- ②線量率測定装置 ガンマスカウト(独製) GM 管（遮へい無しで測定）
      - 測定範囲：0.01～999 $\mu$ Sv/h( $\alpha$ 線 4MeV 以上  $\beta$ 線 0.2MeV 以上  $\gamma$ 線 0.02MeV 以上)



写真 2 線量率測定装置

5. 実施状況：

(1) 線量測定・土壌採取：

設定した場所の表面線量の測定を行った。また、加熱場所極近傍の表土を試験エリア面積（約 50 cm 角×深さ約 1 cm）と同程度プラスチック容器に採取した。

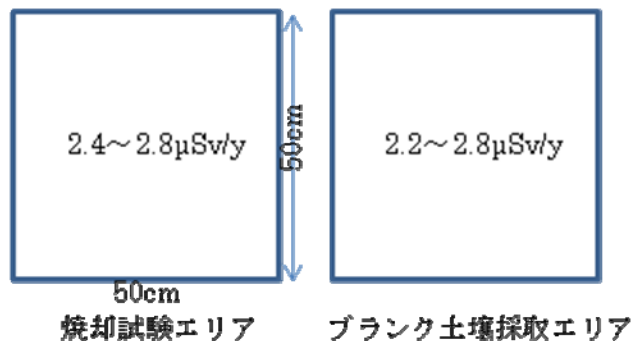


図1 試験エリア及びブランク表土の線量率分布

(2) 加熱準備：バーナーボンベに灯油を給油し、加圧・予熱を行う。

- ・加熱：加熱試験エリアをバーナーで2分間以上にわたって加熱した。



写真3 加熱風景①



写真4 加熱風景②

(3) 加熱後線量測定：

土壌をプラスチック容器に採取した。なお、試験エリア表土は、深さ 2 cm 程度は十分焼けている状況であった。

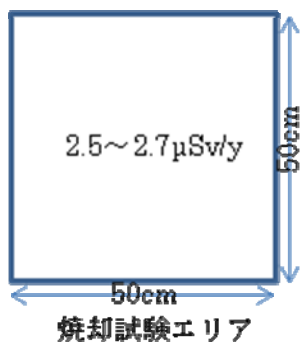


図2 加熱後試験エリアの線量率分布



写真5 加熱後の状況



写真 6 加熱後表土採取風景①



写真 7 加熱後表土採取風景①

## (4) 土壌中放射能濃度：

核種	加熱前 (Bq/g)	加熱後 (Bq/g)
Cs-134	4.07	4.00
Cs-137	4.78	4.82

土壌採取位置の違いにより値に多少のずれがあるが、Cs-134、Cs-137 とも加熱前後でほぼ同じ濃度であった。

## 6. まとめ

加熱直後の土壌は大変熱くなっており、また、2 cm 深さ程度まで黒く焼け焦げており高温になったと思われ、加熱後線量測定に期待したが、加熱前後の地表面における線量率分布を比較した限りでは、表土の加熱による明確な線量率低減効果は見られなかった。加熱前後の土壌の放射能濃度からも Cs 濃度の変化はほとんどなかった。

以上

This is a blank page.



付録 5 土壤試料の加熱前後の外観写真集

① 加熱温度 600 °C


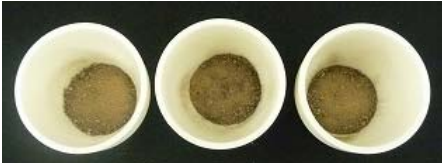






② 加熱温度 800 °C

③ 加熱温度 1000 °C









④ 加熱温度 1300 °C

This is a blank page.

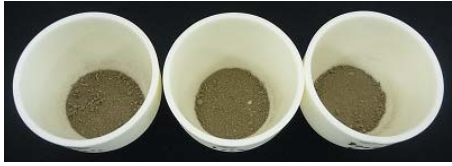







① 加熱温度：600 °C

加熱時間	加熱前	加熱後
5 min		
10 min		
30 min		
60 min		







② 加熱温度：600 °C

加熱時間	加熱前	加熱後
5 min		
10 min		
30 min		
60 min		

③ 加熱温度：1000℃

加熱時間	加熱前	加熱後
5 min		
10 min		
30 min		
60 min		

④ 加熱温度：1300℃

加熱時間	加熱前	加熱後
5 min		
10 min		
30 min		
60 min	