フィッション・トラック　ニュースレター　第26号　12-15　2013年

# 土岐花崗岩におけるウラン、トリウム等微量元素の存在形態

石渡 健太郎*・本多 照幸*・岩月 輝希**・大森 一秋**

# Chemical forms of trace elements such as uranium and thorium in Toki granite

Kentaro Ishiwata*, Teruyuki Honda*, Teruki Iwatsuki** and Kazuaki Omori**

* 東京都市大学大学工学部, Faculty of Engineering, Tokyo City University
** (独)日本原子力研究開発機構, Japan Atomic Energy Agency

## はじめに

我が国では，原子力発電所から出る高レベル放射性廃棄物(HLW)を地層処分することになっている．そのため，HLW中に含まれるマイナーアクチノイド(MA：Am，Cm等)の地層中での挙動を理解する必要がある．

MAの挙動については，化学的性質(電荷，イオン半径)が類似していて，かつ，自然界に存在するランタノイド(Ln)元素及びU，Thを観察することで間接的に推測をすることができる．

本研究は花崗岩において地下水の主な流路となる割れ目の表面の鉱物や微生物により生成されたバイオマットを対象として，U，Th等微量元素の存在形態を解明することを目的とする．

## 試料

本研究で使用した岩石試料は，岐阜県瑞浪市の原子力研究開発機構（JAEA）瑞浪超深地層研究所において，深度300mの研究アクセス坑道100m計測横坑と深度400mステージの水平ボーリング孔（10MI26号孔）から採取した．試料プロファイルを表1に示す．

## 実験方法

試料

岩石及びバイオマット試料を乾燥後，メノウ乳鉢を用いて粉砕し，篩がけにより100メッシュ以下に粒径を揃え，分析試料とした．

分析

試料中の主要元素の定量には蛍光X線回折分析(XRF)を，主要鉱物の同定にはX線回折分析(XRD)を用いた．微量元素の存在形態を把握するために適用した逐次抽出試料には誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)を用いた．

逐次抽出法

U，Th等微量元素を化学形態別に抽出するため，分析試料１gに逐次抽出法を適用した．実験手順については木川田（2007）を参考にした．逐次抽出法について簡単にまとめたものを表２に示す．

## 結果と考察

コア試料の変質度合い

XRDの結果から，全てのグループにおいて花崗岩の主要鉱物である石英，斜長石，カリ長石，黒雲母を同定することができた．また，わずかながら緑泥石，黄鉄鉱，カオリナイト，モンモリロナイトを確認することができ，TG1グループのみに方解石が確認できた．

全てのコア試料において，緑泥石および黄鉄鉱

表1 試料プロファイル

| グループ | 試料名 | 試料部位 | 採取場所 |
|---|---|---|---|
| TG1 | TGP1 | 岩石コア試料内部（健岩部） | 深度 400m 水平ボーリング孔 32.8-33.0(m) |
| | TGA1 | 割れ目表面（変質部） | |
| TG2 | TGP2 | 岩石コア試料内部（健岩部） | 深度 400m 水平ボーリング孔 44.4-44.6(m) |
| | TGA2 | 割れ目表面（変質部） | |
| TG3 | BM | バイオマット | 深度 300m 研究アクセス坑道 100m 計測横坑 |

表2 逐次抽出法における抽出試薬及び目的形態

| | 目的 | 抽出試薬 | 目的形態 |
|---|---|---|---|
| STEP0 | 超純水による抽出 | 超純水 | 水溶性物質 |
| STEP1 | 弱酸による抽出 | 酢酸 | 炭酸塩，イオン交換 |
| STEP2 | 還元剤による抽出 | 塩化ヒドロキシル<br>アンモニウム | 酸化物 |
| STEP3 | 酸化剤による抽出 | 酢酸アンモニウム | 硫化物，有機物 |
| 残渣 | － | － | 珪酸塩 |

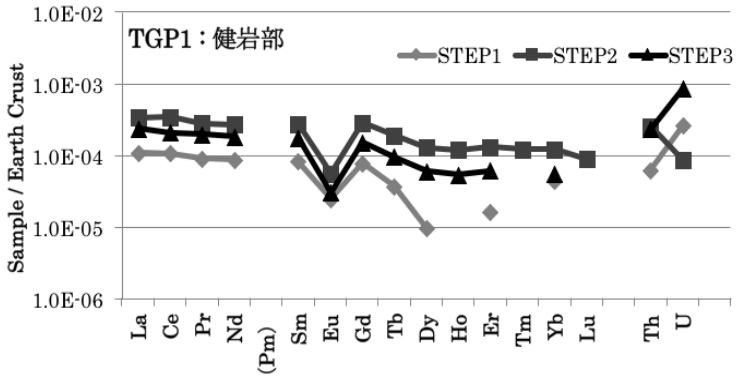


図1 TGP1のLn, Th, Uの地殻規格化パターン

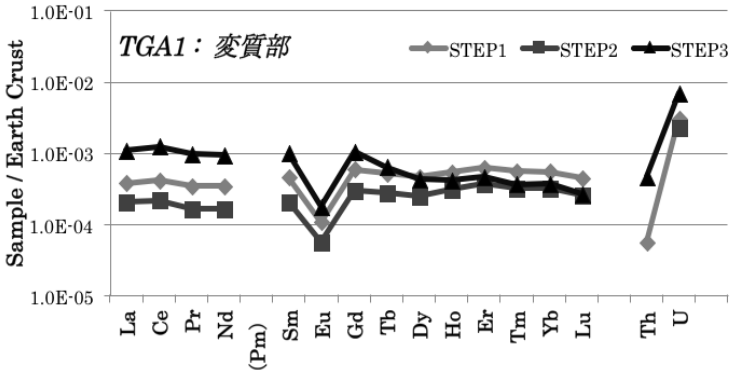


図2 TGA1のLn, Th, Uの地殻規格化パターン

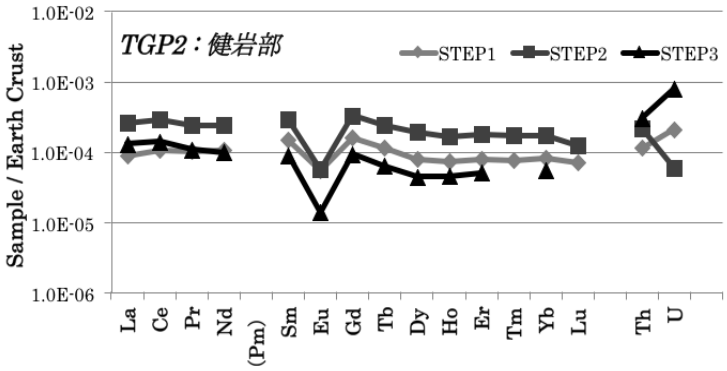


図3 TGP2のLn, Th, Uの地殻規格化パターン

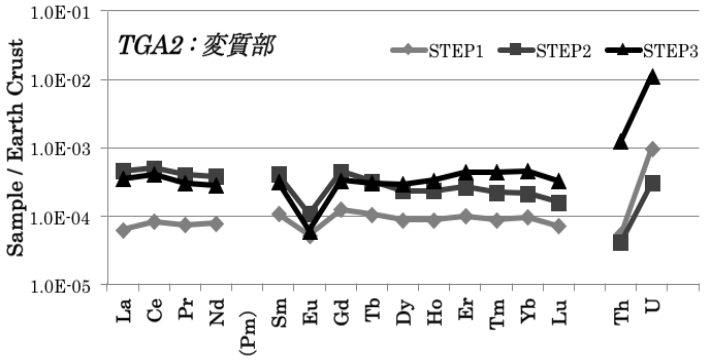


図4 TGA2のLn, Th, Uの地殻規格化パターン

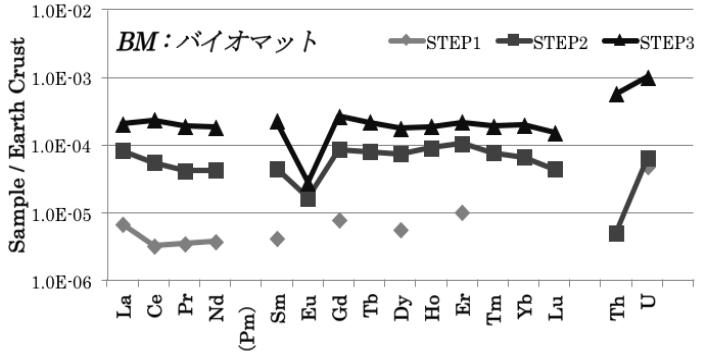


図5 BMのLn, Th, Uの地殻規格化パターン

などの熱水変質鉱物がみられたことから，過去に熱水の影響があったと示唆された．

微量元素の存在形態について

STEP0：超純水による抽出

超純水による抽出を行った結果，U，Th，Ln元素はほとんどの試料で定量下限値以下であった．しかし，変質部試料であるTGA1とTGA2においてUのみ定量できた．その定量値はそれぞれ0.3(μg/g)，0.4(μg/g)であった．このことから，水に可溶性であるウラニルイオン($UO_2^{2+}$)として存在していたことが示唆された．ただし，分析前の試料乾燥時の酸化により影響を受けていると可能性もある．

STEP1~3による抽出

① TG1グループ

図1に健岩部試料TGP1，図2に変質部試料TGA1における地殻平均組成による規格化パターンを示す．

図1のTGP1の規格化パターンから，STEP2のLn元素が全体的に高い規格化値を示している．このことから，TGP1ではLn元素は主に酸化物態中に多く取り込まれていることが示唆された．これに対し，TGA1においては，STEP2の規格化値はTGP1と大きな差はないが，STEP1，STEP3において変化が見られた．主に軽Lnにおいては，STEP3の規格化値が最も高くなっており，重Lnにおいては，STEP1の規格化値が最も高くなっている．そのため，TGA1の軽Lnは硫化物態として，重Lnは主に炭酸塩態，もしくは粘土鉱物などのイオン交換態として存在していることが示唆された．

U，Thは両試料においてSTEP3の規格化値が最も高くなっている．このことから，U，Thは主に硫化物態として存在していることが示唆された．

② TG2グループ

図3にTG2グループの健岩部試料TGP2，図4に変質部試料TGA2における地殻平均組成による規格化パターンを示す．

TGP2はSTEP2の規格化値が最も高いことから主に酸化物態中に多く取り込まれていることが示唆された．TGA2は，TGP2と比較して，STEP3の規格化値が高くなっていた．このことから，TGA2のLnは主に硫化物態として存在していることが示唆された．

U，ThにおいてはTG1グループと同様に両試料においてSTEP3の規格化値が最も高くなっている．これより，U，Thは主に硫化物態として存在していることが示唆された．

このように，Lnは健岩部と変質部で存在形態の変化が見られたことから，地下水中のLnが水-岩石反応により，生成した様々な二次鉱物中に取り込まれていると考えられ，U，Thは健岩部から変質部にかけて，STEP3の規格化値が高くなっていることからU，Thは選択的に硫化物態中に取り込まれていると考えられる．

③ TG3グループ

図5にTG3グループのバイオマット試料BMにおける地殻平均組成規格化パターンを示す．

BMのICP-MSの定量結果から，全体的にMnとFeが非常に高い値を有していた．このことから， Fe及びMnを酸化または還元させることでエネルギーを得て，増殖するとされる鉄バクテリア（鉄酸化菌・鉄還元菌）を主体としたバイオマットであるとことが示唆される．

STEP3が全体的に高い規格化値を有している．これは，鉄バクテリア自身が分泌する有機酸を用いて含鉄鉱物を溶解させ，その鉱物中の鉄(Ⅱ)を取り出す．この含鉄鉱物を溶解した際に，鉱物中に存在しているLn等微量元素も同時に溶かし出され，有機物態(鉄バクテリア)に取り込まれたか，或いは地下水の流れとともに割れ目を移動する有機錯体を生物学的に濃集する過程で，Ln等微量元素も濃集した可能性が考えられる．

## 結論

地下水中のLnが水--岩石反応や生物学的反応により，生成した様々な二次鉱物，バイオマット中に取り込まれていると考えられ，U，Thにおいては硫化物態に選択的に取り込まれていることが示唆された．

鉄バクテリアを主体とするバイオマットにおいては，鉄バクテリア自身が分泌する有機酸を用いて含鉄鉱物を溶解させ、その鉱物中の鉄（Ⅱ）を取り出す際に、鉱物中に存在しているLn等微量元素も同時に溶かし出され，有機物態（鉄バクテリア）に取り込まれると考えられ，このような水-鉱物-微生物間の相互反応について今後より詳細な調査研究が必要となると考えられる．

## 文献

木川田喜一，早津岳宏，前川裕子，本多照幸，大井隆夫 (2007)：逐次溶解法を用いた火山性海底堆積物の微量元素形態別分析．日本海水学会誌61(5)，286-292(2007)