

## 北海道幌延地域に分布する堆積岩中のU, Thおよび微量元素の存在形態

小瀬村 隆\*・本多 照幸\*・水野 崇\*\*・村上 裕晃\*\*・野村 雅夫\*\*\*

### Chemical forms of uranium, thorium and trace elements in sedimentary rocks distributed in Horonobe area, Hokkaido

Takashi Kosemura\*, Teruyuki Honda\*, Takashi Mizuno\*\*,  
Hiroaki Murakami\*\* and Masao Nomura\*\*\*

\* 東京都市大学大学院工学研究科, Graduate School of Engineering, Tokyo City University

\*\* (独)日本原子力研究開発機構地層処分研究開発部門, Geological Isolation Research and Development Directorate Japan Atomic Energy Agency

\*\*\* 東京工業大学原子炉工学研究所, Tokyo Institute of Technology Research Laboratory for Nuclear Reactors

#### はじめに

我が国では、原子力発電所から生じる高レベル放射性廃棄物 (HLW) を中間貯蔵した後、深度300m以深の岩盤中に地層処分することとなっている。地層処分の安全性を評価するためには、HLW中に存在する放射性元素であるマイナーアクチノイド (MA) が地層中においてどのような挙動をするかを把握することが重要となる。

本研究では、堆積岩におけるMAの挙動を把握することを目的とし、MAのアナログ元素として利用可能な希土類元素およびU, Thを逐次抽出法により堆積岩試料より抽出し、誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)において分析を行った。なお、本研究では、ランタノイド (Ln;  $^{57}\text{La}$ - $^{71}\text{Lu}$ ) とイットリウム (Y) を含めたものを希土類元素と呼称する。

#### 試料

岩石試料として、(独)日本原子力研究開発機構が北海道幌延町において掘削したボーリング孔であるHDB-6孔から得られた岩石試料6試料を用いた(表1)。これらの試料は幌延地域に分布する新第三系の稚内層(珪質泥岩)およびその上位に分布する、同じく新第三系の声間層(珪藻質泥岩)から採取した。

#### 実験

##### 分析用試料の調整

各岩石試料は乾燥機器により50°C、24時間乾燥させた後、メノウ乳鉢を用いて粉碎し、粒径を100メッシュ以下に揃え、分析試料とした。

#### 逐次抽出法

岩石試料に含まれる希土類元素およびU, Thの存在量を存在形態毎に把握するために、既報の逐次抽出法の手順(木川田ら, 2007)に順じて逐次抽出処理を行った。

本研究では、以下の3段階で抽出を行った；step1：酢酸による抽出，step2：塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液による抽出，step3：過酸化水素水および酢酸アンモニウム溶液による抽出。これら3段階の処理後で抽出されなかったものを残渣とした。各段階の存在形態は、酸可溶態並びにイオン交換態(step1)、酸化物態(step2)、硫化物態および有機物態(step3)、ケイ酸塩態(残渣)と仮定し、試料中の各成分の存在形態とその割合を類推した。

#### 分析

誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)を用いて、前述の方法より抽出した各段階の溶液

表1 高速摩擦実験条件と試料分画箇所。

試料名	深度(m)	地質
HDB6-1	77.70-77.80	声間層
HDB6-2(断層部)	104.40-104.50	
HDB6-3	134.25-134.30	
HDB6-4	397.00-397.10	稚内層
HDB6-5(断層部)	412.90-423.00	
HDB6-6	491.80-491.90	

(step1, 2, 3) 中に含まれる希土類元素および U, Th の濃度を分析した。測定方法として、マトリックス効果を補正するために内標準法を適用した。添加する内標準には、天然存在度が低く、かつ分析目的の元素に干渉しない元素としてインジウム (In) を選定した。

なお、本稿では岩石試料中の希土類元素(La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb, Lu)および U, Th の分析値を平賀・石井(2007)より引用した。

## 結果と考察

各岩石試料がおかれていた酸化還元環境の推定

岩石試料に対し、逐次抽出処理を実施し得られた各段階の溶液の濃度の総和に対し、Ce/Ce\*値を調べ岩石中の酸化還元環境を評価する。Ce/Ce\*値の算出式(木村ら, 2003)を次に示す。

$$\frac{Ce}{Ce^*} = \frac{(3Ce/Ce_{NASC})}{(2La/La_{NASC} + Nd/Nd_{NASC})}$$

ここで、式中にある NASC とは平均北アメリカ頁岩(Nyakairu and Koeberl, 2001)のことを指す。

Ln の価数は通常+3価であるが、Ce は酸化的环境下では+4価となって水に溶けにくくなり、他の Ln と比べて岩石中の濃度が高くなる傾向がある。すなわち、岩石試料中の Ce/Ce\* 値を把握することによって、その試料が酸化的环境下におかれていたか、還元的な环境下におかれていたかを推測できる。各試料における Ce/Ce\* 値を図1に示す。

図1より、断層部である HDB6-2, HDB6-5 において Ce の正の異常が確認できる。このことから、

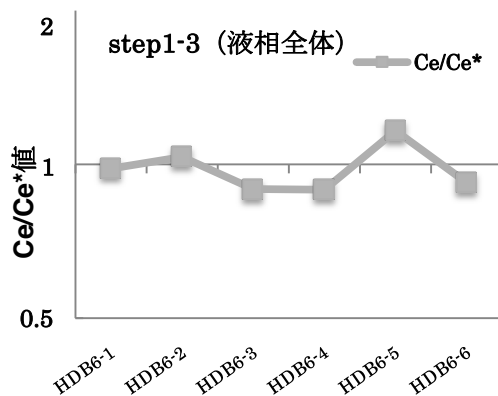


図1 各試料における Ce/Ce\* 値。

ら、断層部において、断層形成時の地下環境が酸化的环境下であったか、現在は酸化的环境下地下水が涵養するような環境である事が示唆される。

健岩部に対する変質部の U, Th 及び希土類元素の濃度変化率

酸化的环境下地下水が関与したと考えられる岩石での希土類元素および U, Th の挙動を把握するため、肉眼観察により岩石試料を“健岩部”(声問層：HDB6-1, 稚内層：HDB6-6)、“変質部”(声問層：HDB6-2 および HDB6-3, 稚内層：HDB6-4 および HDB6-5) と区別し、健岩部に対する変質部の希土類元素および U, Th の濃度変化を調べた。比較にあたっては、抽出相と固相のデータを利用した。抽出相のデータは、本研究において実施した逐次抽出処理により得られた液相中の濃度の総和である。また、固相のデータ(バルク)については、既存のデータを利用した(平賀・石井, 2007)。なお、濃度変化率の算出式を次に示す。

$$\text{元素濃度変化率(\%)} = \{(E_l/E_0) - 1\} \times 100$$

ここで、 $E_l$  は変質部における各元素の濃度を表し、 $E_0$  は健岩部(声問層：HDB6-1, 稚内層：HDB6-6)における各元素の濃度を示す。

声問層の断層部である HDB6-2 では、健岩部と比較して Th がバルクで低くなり、抽出相では高くなる傾向を示す(図2)。このことから、声問層の断層部では、健岩部と比較して Th が逐次抽出されるような存在形態として多く存在していると示唆される。

稚内層の変質部では、健岩部と比較して U がバルク、抽出相で高くなる傾向を示す(図3)。また、変質部の中においても違いが認められた。稚内層の断層部である HDB6-5 は、HDB6-4 と比較して、U および Th の元素濃度変化率がバルクおよび抽出相共に高い割合を示すことから、U や Th は断層部に濃集する傾向がある。このことから、健岩部に対し断層部に含まれる U や Th は存在形態に差異があることが示唆された。図2, 3 より、声問層と稚内層の変質部においては、U の挙動が異なる傾向を示した。また、声問層と異なり、Th に加えて U もバルク試料の元素濃度変化率が高く、断層部に濃集する傾向を示した。

各試料の健岩部に対する変質部の希土類元素の元素濃度変化率(図4)より、声問層の断層部で

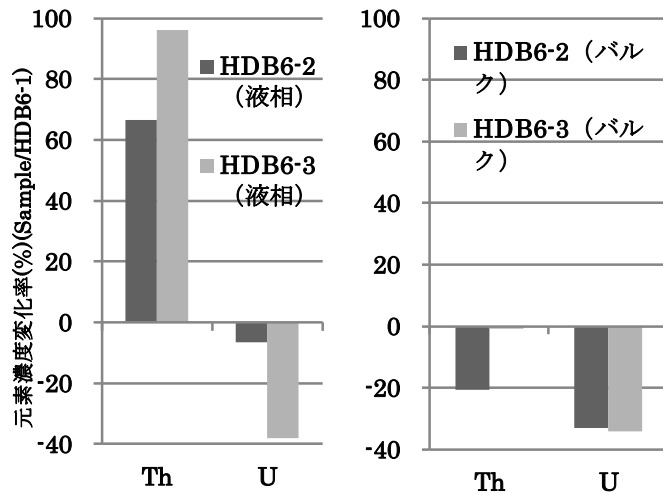


図2 声問層での健岩部に対する変質部のU,Th 濃度変化率.

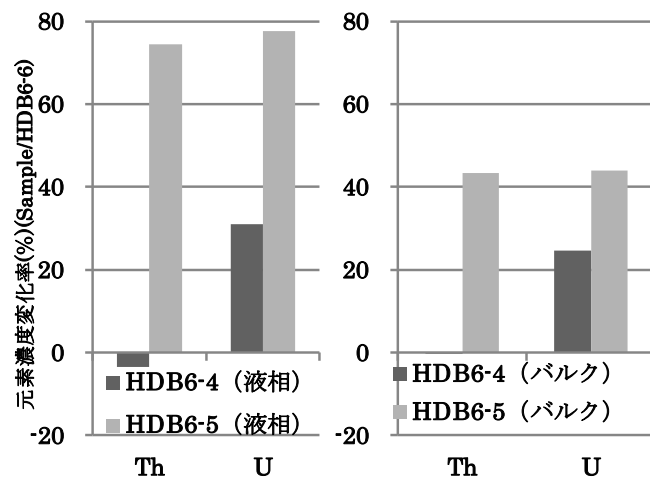


図3 稚内層での健岩部に対する変質部のU,Th 濃度変化率.

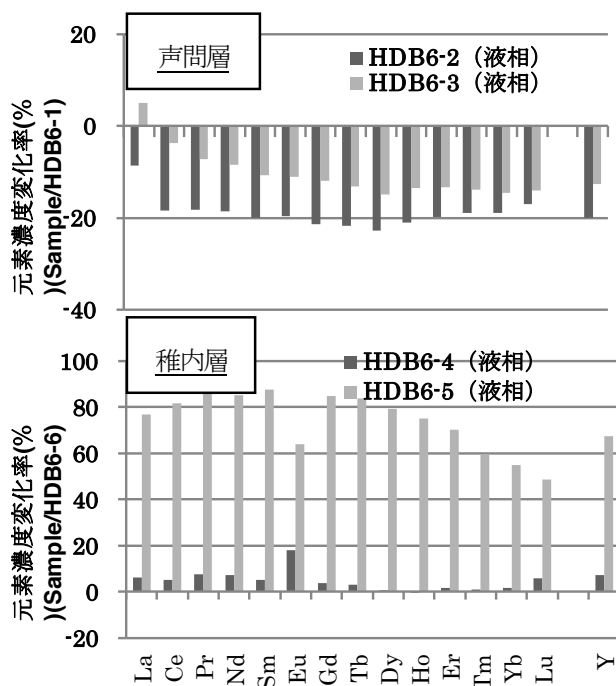


図4 声問層および稚内層の健岩部に対する変質部の希土類元素濃度変化率.

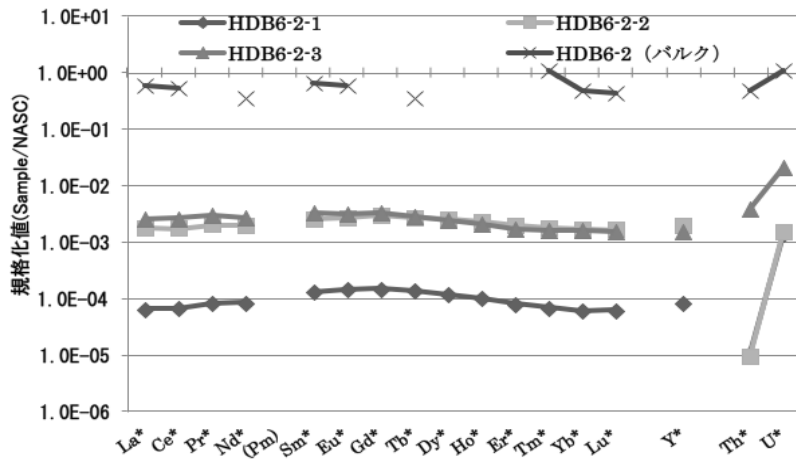


図5 声問層の断層部における希土類元素およびU,ThのNASC規格化値。

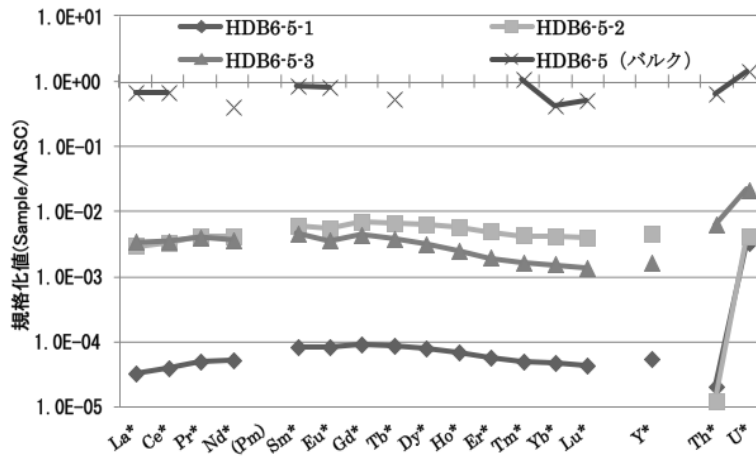


図6 稚内層の断層部における希土類元素およびU,ThのNASC規格化値。

は、健岩部と比較して逐次抽出される軽希土類元素の元素濃度変化率が低く、声問層中のUと似たような挙動を示す傾向がある。一方で、稚内層の断層部では逐次抽出される軽希土類元素の元素濃度変化率が健岩部と比較して高く、稚内層中のU、Thの傾向と同様である。すなわち、稚内層中の断層部において、軽希土類元素はU、Thと同様の挙動を示すと推測される。

断層部に含まれるU、Th及び希土類元素の存在形態

逐次抽出処理により得られた各stepの溶液をICP-MSを用いて分析し、断層部においてU、Thおよび希土類元素がどのような化学形態で存在しているかを調べた。図5、6に声問層(HDB6-2)、稚内層(HDB6-5)の断層部を逐次抽出して得られたstep1、2、3溶液および引用したバルクのU、

Thおよび希土類元素のNASC規格化値を示す。

声問層、稚内層共にstep2およびstep3で抽出された希土類各元素の濃度が高い。このことから、断層部に含まれる希土類元素は酸化物態や硫化物態として存在している可能性がある。また、U、Thは声問層、稚内層を問わずstep3で抽出されたU、Thの値が高いことから、UやThは断層部において硫化物態として存在していると示唆される。

## 結論

本研究により以下の知見が得られた。

- (1) 声問層、稚内層において、断層部は健岩部と比較して酸化的环境であったことが示唆された。
- (2) U、Thは断層部において主に硫酸物態として存在していることが示唆された。
- (3) 断層部では、希土類元素は主に珪酸塩態とし

て存在していることが確認された。

今後は声問層および稚内層の水-岩石反応等の検討を行い、より詳しく微量元素の挙動を把握していく必要がある。

#### 文献

平賀正人, 石井英一, 2007: 幌延深地層研究計画(第1段階)において採取されたボーリングコアの鉱物組成・全岩化学組成および地表ガスの化学組成. JAEA-Data/Code-022, p51-57  
木村進一, 鹿園直建, 野原昌人, 2003: 堆積岩

の化学組成及び同位体組成より推定した古日本海海洋環境. 地学雑誌112(4), p586-607  
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),p286-292

George W.A.Nyakairu and Christian Koeberl, 2001: Mineralogical and chemical composition and distribution of rare earth elements in clay-rich sediments from central Uganda. *Geochemical Journal*, Vol.35, p13-28