フィッション・トラック　ニュースレター　第25号　28-31　2012年

幌延地域における堆積岩中の元素の存在形態

鳥潟一文*・本多照幸*・岩月輝希**・村上裕晃**

Speciation of trace elements in sedimentary rocks in Horonobe area, Japan

Kazuhumi Torigata*, Teruyuki Honda*, Teruki Iwatsuki**
and Hiroaki Murakami**

* 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, Japan Atomic Energy Agency

1.はじめに

原子力発電所の使用済み燃料の再処理過程で生じる高レベル放射性廃棄物(HLW)は，長半減期核種(マイナーアクチノイド：MA)を含み,数万年という長期間の安全性を確保する必要があるため，深度300m以深に地層処分を行うことになっている．

地層処分では，千年後以降にHLWから放射性核種が溶出し，溶出した放射性核種が，ベントナイト(人工バリア)と周囲の岩石(天然バリア)に収着されながら，地下水とともに移動していくことを想定している．そのため，地層処分の安全性を評価する際に放射性核種がどのような条件で，どの程度収着されるのかという基礎的知見が重要となる．

本研究では，放射性核種のアナログ元素となる希土類元素やウラン(U)，トリウム(Th)の収着実験を行うのに先立ち，試験に用いる岩石とベントナイトの基礎データを得るために，それぞれの試料の鉱物同定と微量元素の定量などを行った．

2.試料

岩石試料は，北海道天塩郡幌延町にある(独)日本原子力研究開発機構(JAEA)　幌延深地層研究センターにおいて，地下140mの調査坑道から水平方向に掘削されたボーリング孔(07-V140-M03孔：3.7-4.0m)から採取した．同深度の地層は新第三紀の海成層(声問層:約3.9～2.0Ma(FT年代測定法：石井・安江，2005; 石井ほか，2008))から成り，岩質は珪藻質泥岩である．この試料をたがねとハンマーで6分割した．また，ベントナイトはクニゲルV1(Na型：クニミネ工業)を用いた．岩質は粘土鉱物から成る．岩石・鉱物試料のプロファイルを表1に示す．

3.実験

3.1試料

岩石及び鉱物試料を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．

3.2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)，微量元素(アナログ元素)の定量には中性子放射化分析(NAA)を用いた．また含有元素・鉱

表1　岩石並びに鉱物試料のプロファイル

	深度(m)	水平距離(m)	岩相	岩質	地質
*HP1	140m	3.70-3.75	健岩部	珪藻質泥岩	声問層
*HP2		3.75-3.80	健岩部	珪藻質泥岩	声問層
*HP3		3.80-3.82	健岩部	珪藻質泥岩	声問層
HP4		3.82-3.87	健岩部	珪藻質泥岩	声問層
HP5		3.87-3.95	健岩部	珪藻質泥岩	声問層
HP6		3.95-4.04	健岩部	珪藻質泥岩	声問層
BV1	—	—	—	ベントナイト**	—

*逐次溶解法適用試料　**粘土鉱物

表2　逐次溶解法に用いる試薬と評価対象

	目的	抽出試薬	評価対象
step1	弱酸による抽出	CH_3COOH	炭酸塩態,イオン交換態,有機物態
step2	還元剤による抽出	NH_4OH-HCl	水和酸化物態
step3	酸化剤による抽出	H_2O_2　CH_3COONH_4	硫化物態,リン酸塩態,有機物態
残渣	―	―	珪酸塩態

物の存在形態を把握するために行った逐次溶解試料の分析に対してもNAAを用いた．

3.3逐次溶解法

岩石試料に含まれる鉱物や化学種の存在形態毎のアナログ元素の存在量を把握するために，既報の逐次溶解法の手順(木川田・本多ら，2007)に順じて逐次溶解処理を行った．表2に逐次溶解法で用いる試薬と評価対象とする鉱物等をまとめる．

逐次溶解法は，試料に対して特定の存在形態をとる物質の溶解抽出を目的とする試薬を段階的に処すことで行われる．すなわち，酢酸による抽出(step1)，塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液による抽出(step2)，過酸化水素水および酢酸アンモニウム溶液による抽出(step3)，これらのstepで抽出されなかったもの(残渣)を逐次的に行い，それぞれのstepで抽出される成分の比を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)に割り当てることで，試料中の各成分の存在形態とその割合を類推することができる．本研究では，　HP1，HP2，HP3及びBV1を選定し，逐次溶解処理を行った．

4.結果と考察

4.1主要・微量元素の定量結果について

岩石試料の風化度を判断するために，風化作用を受けづらいとされているSiO_2とTiO_2のハーカー図を，図1に示す．

なお，比較のために幌延深地層研究センター周辺で掘削された深層ボーリング(HDB-6孔：太田ら，2007)から得られたHDB-6-6(健岩部)とHDB-6-8(断層部)のコアのデータを併記した．HDB-6-6はHPグループと同じ声問層(深度90m付近)の岩石試料データ(入江，2010)であり，HDB-6-8は声問層の下位層である稚内層(深度410m付近)の岩石試料データ(堀井，2007)である．

図1より，HPグループは断層部(HDB-6-8)ではなく，健岩部(HDB-6-6)と似たプロットを示した．また，HPグループはどれも同じ位置にプロットされた．これらのことから，HPグループは二次的な粘土鉱物の生成が少なく，健岩部と見なせる．

次に,HPグループが採取された場所の酸化還元状態を推測するために，Ce/U-Th/Uダイアグラムを図2に示す．CeとThは共に，酸化環境であれば不溶性の沈殿物を生成するため，その値は増加する．逆に，酸化環境でUは可溶性となり溶液に溶け出していくため，その値は減少する．このダイ

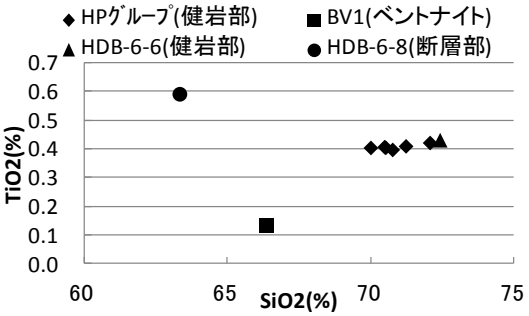

図1　SiO2とTiO2のハーカー図

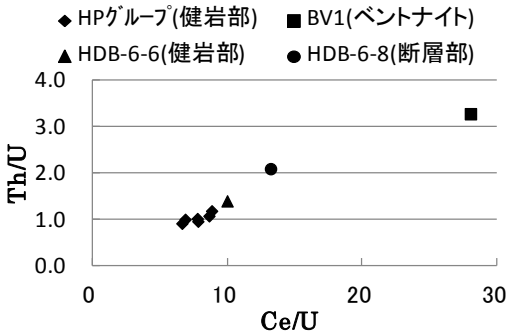

図2　Ce/U-Th/Uダイアグラム

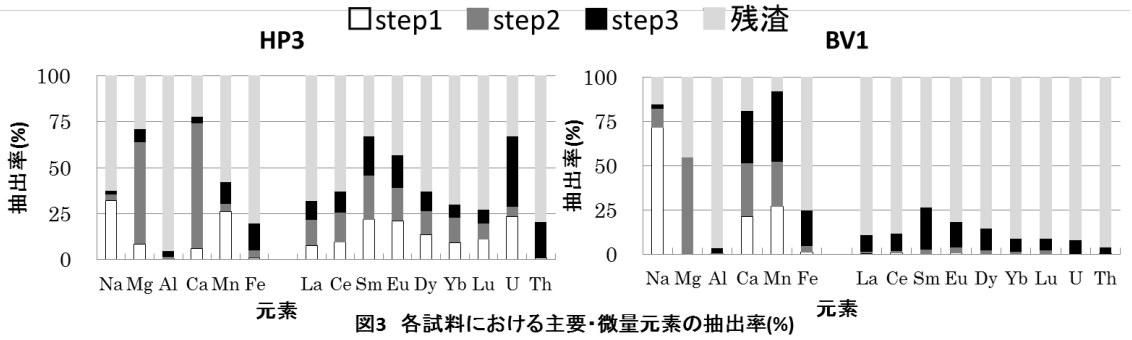

図3 各試料における主要・微量元素の抽出率(%)

アグラムでは，左下ほど還元環境を示し，右上ほど酸化環境であることを示している．

図2より，HPグループはHDB-6-6と同様に還元環境を示す位置にプロットされていることが分かる．また，酸化環境にあった試料(HDB-6-8)は，HPグループやHDB-6-6よりも右上にプロットされている．これらのことは，HPグループが健岩部であり，風化を受けていないことを支持している．

4.2鉱物中の主要・微量元素の化学的形態について

逐次溶解法を適用した結果を，図3に示す．図中にある“抽出率”は，(1)式により算出した．

抽出率(%) = {(各stepまたは残差の抽出量) / (全step及び残差の抽出量)} ・・・(1)

図3より，HP3，BV1のどちらの試料も主に残渣が占めていることが分かる．これは主要元素及び微量元素が珪酸塩態として存在している可能性が大きいことを示している．

次に，HP3のstep1(□)においても選択的な抽出が見られる．step1は，炭酸塩態やイオン交換態，有機物態を抽出する段階である．よって，Na及びMnはそれぞれ炭酸塩態やイオン交換態，有機物態として存在している可能性が高い．同様の傾向が，HP3のランタノイド(Ln)及びUにも見られるため，Ln及びUも炭酸塩態やイオン交換態，有機物態として存在している可能性が示唆された．

また，HP3のstep2(■)において，Mg及びCaが選択的に抽出されている step2は，酸化物や水和酸化物を抽出する段階である．Lnもstep2で抽出されていることから，LnはMg，Caの酸化物等が沈殿するときに挙動を共にしている可能性が示唆された．

さらに，HP3のstep3(■)において，Feが選択的に抽出されている．

step3は，硫化物態，リン酸塩態，有機物態を抽出する段階である．LnやU，Thも同様に抽出されていることから，LnやU，Thは硫化物態等の鉱物等と挙動を共にしている可能性が示唆された．これは，XRDの結果が黄鉄鉱の存在を示していることや，XRFの結果がリン酸の存在を示していることにより裏付けられる．

BV1においては，HP3とは異なった抽出傾向がみられた．特に，Ca，Mn，Fe，Ln，U及びThにおけるstep3(■)の抽出が選択的であった．Ln，U及びThに選択的な抽出がみられたのは，黄鉄鉱等の硫化物態やCa，Mn，Fe等を含むリン酸塩態と挙動をともにしていることに起因しているのではないかと推測される．

5.結論

本研究により以下の知見が得られた．

健岩部と仮定して採取された試料は，SiO_2–TiO_2ハーカー図，Ce/U–Th/Uダイアグラムより，健岩部であること，及び元素組成の均一性を確認できた．

逐次溶解法の適用結果より，主要元素($_{11}$Na~$_{26}$Fe)は主に珪酸塩態として存在するほか，炭酸塩態やイオン交換態等としても存在していることが示唆された．

逐次溶解法の適用結果より，微量元素($_{57}$La~$_{71}$Lu、$_{90}$Th、$_{92}$U)は珪酸塩態のほか，炭酸塩態やイオン交換態，水和酸化物態，硫化物態，リン酸塩態として存在していることが示唆された．また，それらの割合を把握することができた．

6.参考文献

石井英一，安江健一 (2005)：幌延地域における鮮新世～前期更新世テフラ層序とFT年代. 核燃料サイクル開発機構技術資料，JNC TN5400 2005-006

石井英一，安江健一，大平寛人，古沢明，長谷川健，中川光弘 (2008)：北海道北部，大曲断層近傍の背斜成長の開始時期．地質学会誌，114，286-299

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)

太田久仁雄，阿部寛信，山口雄大，國丸貴紀，石井英一，操上広志，戸村豪治，柴野一則，濱克宏，松井裕哉，新里忠史，高橋一晴，丹生屋純夫，大原英史，浅森浩一，森岡宏之，舟木泰智，茂田直孝，福島龍朗 (2007): 幌延深地層研究計画における地上からの調査研究段階（第 1段階）研究成果報告．JAEA-Research 2007-044.

入江寛和 (2010)：平成22年度修士論文，東京都市大学大学院工学研究科.

堀井翔一 (2007)：平成19年度卒業論文，武蔵工業大学工学部.