

室内通水実験による幌延地域堆積岩中のウラン、トリウム等 微量元素の存在形態

鳥潟一文*・本多照幸*・野村雅夫**

Speciation of uranium, thorium and trace elements in sedimentary rocks in horonobe area using laboratory water flow experiments Kazuhumi Torigata*, Teruyuki Hohda* and Masao Nomura**

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

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

はじめに

原子力発電に対してもっとも懸念されることの一つに、高レベル放射性廃棄物処分の課題がある。我が国では、高レベル放射性廃棄物(以下、HLW)を長期にわたり安全性を確保し、かつ人間の管理を必要とせずに処分する方法として、深度300m以深の岩盤に埋設する地層処分を行うことが法律に定められている。

地層処分では、ガラス固化体、金属製容器(オーバーパック)、緩衝材(ベントナイト)からなる人工バリアと、岩盤と地下水からなる天然バリアによる多重バリアシステムによって、放射性核種の移行を遅延させるとしている。

HLW中には、 ^{237}Np や ^{243}Am 、 ^{247}Cm 等の放射性核種(マイナーアクチノイド、以下、MA)が存在しているが、このような超U元素は天然には存在しない。地層処分の安全評価を行うにあたり、これらの核種が岩盤中でどのような挙動をするのかわかることは重要である。

地層処分に関わる安全評価では、千年後以降にオーバーパックが破損しHLWから放射性核種の溶出がはじまり、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)に取着されながら、地下水とともに移動していくことを想定した評価が行われている。その評価に関わる基本的な知見として、放射性核種が岩盤や地下水において、どのような挙動を示すのかわかることが重要である。

本研究では、上記のような基礎的知見を得るために岩石と地下水の反応試験(通水試験)を行い、地下水中に元々含まれているU、Thがどのような

挙動を示すのか確認した。また、試験に用いる地下水にMAの化学的挙動と同様の挙動を示すアナログ元素(La-Ybまでのランタノイド元素)を添加し、それを岩石に通水することで、アナログ元素の挙動も確認した。さらに、これらの岩石試料に対して逐次抽出法を適用することによって、岩石中の元素の分布状態について化学形態別に考察した。

岩石試料

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)から採取したものをを用いた。同深度の地層は新第三紀の海成層(声間層: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。

実験

試料調製

採取した岩石を粉碎し、ふるいにかけて粒径を1-2mmにそろえた。

室内通水実験

地下水は、07-V140-M03孔から採取したpH8.0のものをを用いた。

岩石試料を内径2cm、長さ10cmのガラスカラム(東京理化工機(株)製、耐圧4.9MPa)に詰め、以下の2条件で通水試験を行った。①アナログ元素

表1 逐次抽出法に用いる試薬と抽出対象

	目的	抽出試薬	抽出対象	備考
step1	弱酸による抽出	CH ₃ COOH	炭酸塩態, イオン交換態	炭酸塩態: 方解石, 菱鉄鉱 等 イオン交換態: 粘土鉱物の層間イオン等
step2	還元剤による抽出	NH ₄ OH・HCl	酸化物態	酸化物態: 赤鉄鉱, 針鉄鉱 等
step3	酸化剤による抽出	H ₂ O ₂ CH ₃ COONH ₄	硫化物態, 有機物	硫化物態: 黄鉄鉱 等 有機物: 腐植物質 等
残渣	-	-	珪酸塩態	珪酸塩態: 石英, 長石 等

を添加していない地下水を14ml/minの流速で5L通水。②アナログ元素を約10ppbの濃度となるよう添加した地下水を3ml/minの流速で5L通水。①を比較分析のためのバックグラウンド試料(blank)とし、②はガラスカラムの入口から2cm毎の長さ分割したものを分析試料(0~2cm, 2~4cm, 4~6cm, 6~8cm, 8~10cm)とした。

逐次抽出

岩石試料に含まれるアナログ元素、U及びThがどのような化学形態で存在しているかを把握するために、既報の逐次抽出法の手順(木川田・本多ら, 2007)に順じて岩石試料の逐次抽出処理を行った(表1)。

分析方法

岩石試料中の主要鉱物の同定にはX線回折分析(XRD)、主要元素の定量には中性子放射化分析法(NAA)、アナログ元素、U及びThの定量には誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)を用いた。また、含有元素の化学形態を把握するために行った逐次抽出試料の分析に対してもNAA、ICP-MSを適用した。

結果と考察

主要元素及びU、Thについて

①、②の岩石試料に対し逐次抽出法を適用して得られた抽出液の定量結果について、主要元素抽出量を図1に、U及びThの抽出量を図2、図3に示す。なお、残渣の定量は行っていないため、図1~図3に示されているのは抽出液のみの結果である。

図1では、0~10cmの試料から抽出された主要元素の平均値を示している。図1より、step1(■)で抽出傾向を示しているのはNa、step2(■)ではMg及びCa、step3(□)ではAlとなった。

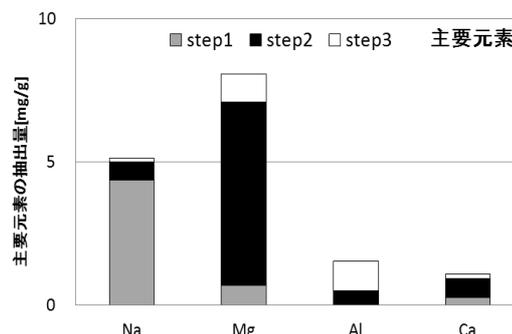


図1 主要元素の平均抽出量(NAA)

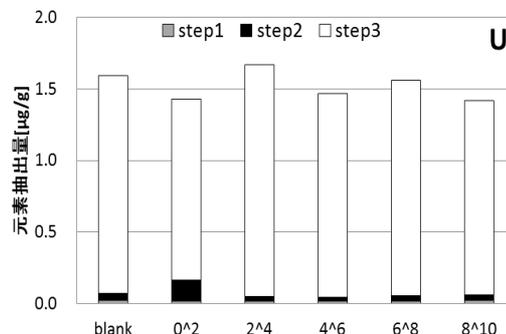


図2 Uの抽出量(ICP-MS)

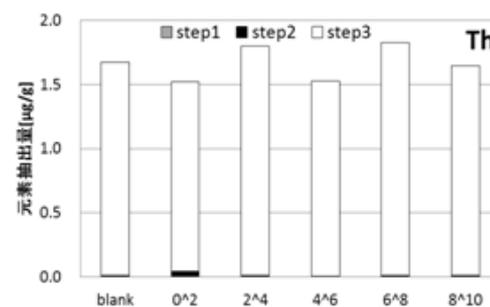


図3 Thの抽出量(ICP-MS)

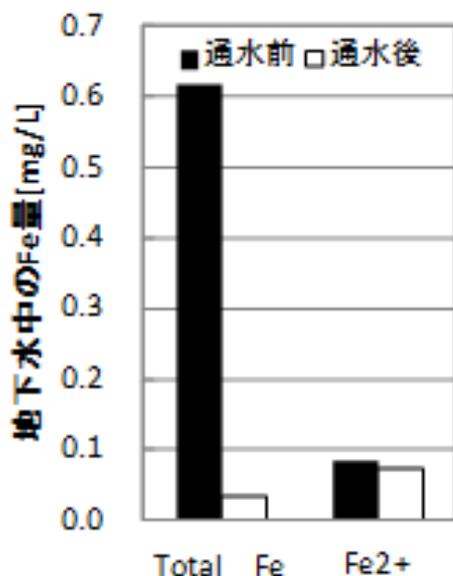


図4 試験条件2の地下水中のFe量

このことから、Naは主に粘土鉱物の層間イオンや炭酸塩態として存在している可能性が示された。そしてMg及びCaは酸化物態として、Alは有機物に吸着して存在している可能性が示された。

この中でも特に顕著な抽出傾向を示しているのが、Mgである。これは、Mgが本実験の条件下ではpH7.5で加水分解するため、pH8.0という条件の地下水では水酸化マグネシウムとなって沈殿し、それが抽出されたのではないかと考えられる。ただし、室内通水実験後から逐次抽出法適用までに半年ほど時間が空いているため、水酸化物は脱水して酸化物になっている可能性が大きい。ここでは便宜上、水酸化物と酸化物を同義として扱う。

次に図2より、step2(■)に注目すると、0-2cmでUの増加が示された。これには、3つの要因が考えられる。1つめは、step2(■)は酸化物を抽出する段階であることから、上記の水酸化マグネシウムが沈殿する際にUも共沈したためであると考えられる。2つめは、水酸化鉄が生成されたためであると考えられる。岩石試料に通水する前後の試験条件②の地下水中のFe濃度を、図4に示す。図4より、Total Fe(Fe³⁺+Fe²⁺)が減少し、Fe²⁺が変化していないことがわかる。これは、pH2.0以上で加水分解するFe³⁺がpH8.0の地下水から沈殿によって岩石試料に吸着したためであると考えられる。この水酸化鉄は、表面電荷がマイナスである(Langmuir, 1997)ため、そこにUが吸着して共沈したことで、0-2cmの地点でUの抽出傾向が見られたと考えられる。3つめは、アナログ元

素が共存していたためであると考えられる。アナログ元素はpH8.0では全て加水分解する(鈴木, 1998)ため、Uが共沈し、抽出傾向を示したと考えられる。

また、step3(□)で顕著な抽出傾向を示している。これは、Uは還元的な環境下では黄鉄鉱等に吸着、沈殿あるいは共沈している(サイクル機構, 1999)、有機物に吸着し堆積岩中に固定される(金井, 2007)ということが影響しているためであると考えられる。しかし、抽出液中のFeや有機物のデータがないため、詳細な議論をすることは難しい。

最後に図3より、ThはUと異なり、step3(□)でのみ抽出傾向がみられた。このことから、Thは硫化物や有機物に吸着して存在し、MgやFe、アナログ元素等の加水分解による共沈には影響されにくいということが考えられる。

微量元素について

UやTh、アナログ元素の岩石への吸着を定量的に評価するために、通水実験によって得られた結果から、以下の2つのやり方で分配係数(Kd)を求めた。

一つは、試験条件②で地下水を岩石試料に通水した前後で目減りした分を、地下水から岩石へ移行した量として算出した。算出式を(1)式に示す。

試験条件②の地下水の目減り分から算出した分配係数Kd (固/液)

$$\begin{aligned}
 & \left(\frac{\text{岩石試料通水前の②の}}{\text{地下水濃度}[\mu\text{g/g}]} \right) - \\
 & \left(\frac{\text{岩石試料通水後の②の}}{\text{地下水濃度}[\mu\text{g/g}]} \right) \\
 = & \frac{\quad}{\text{岩石試料通水前の②の}} \dots (1) \\
 & \text{地下水濃度}[\mu\text{g/g}]
 \end{aligned}$$

もう一つは、通水試験に供した試料に対して逐次抽出した結果で逐次抽出前のバルクを規格化して算出したものである。ここでのバルクとは、blank中の元素量に、元素吸着量を加えたものを指す。なお、逐次抽出の各stepの結果は、各深度の試料から抽出された元素抽出量の平均を用いている。これは、岩石カラム全体での元素抽出量で規格化する必要があったためである。算出式を(2)式に示す。

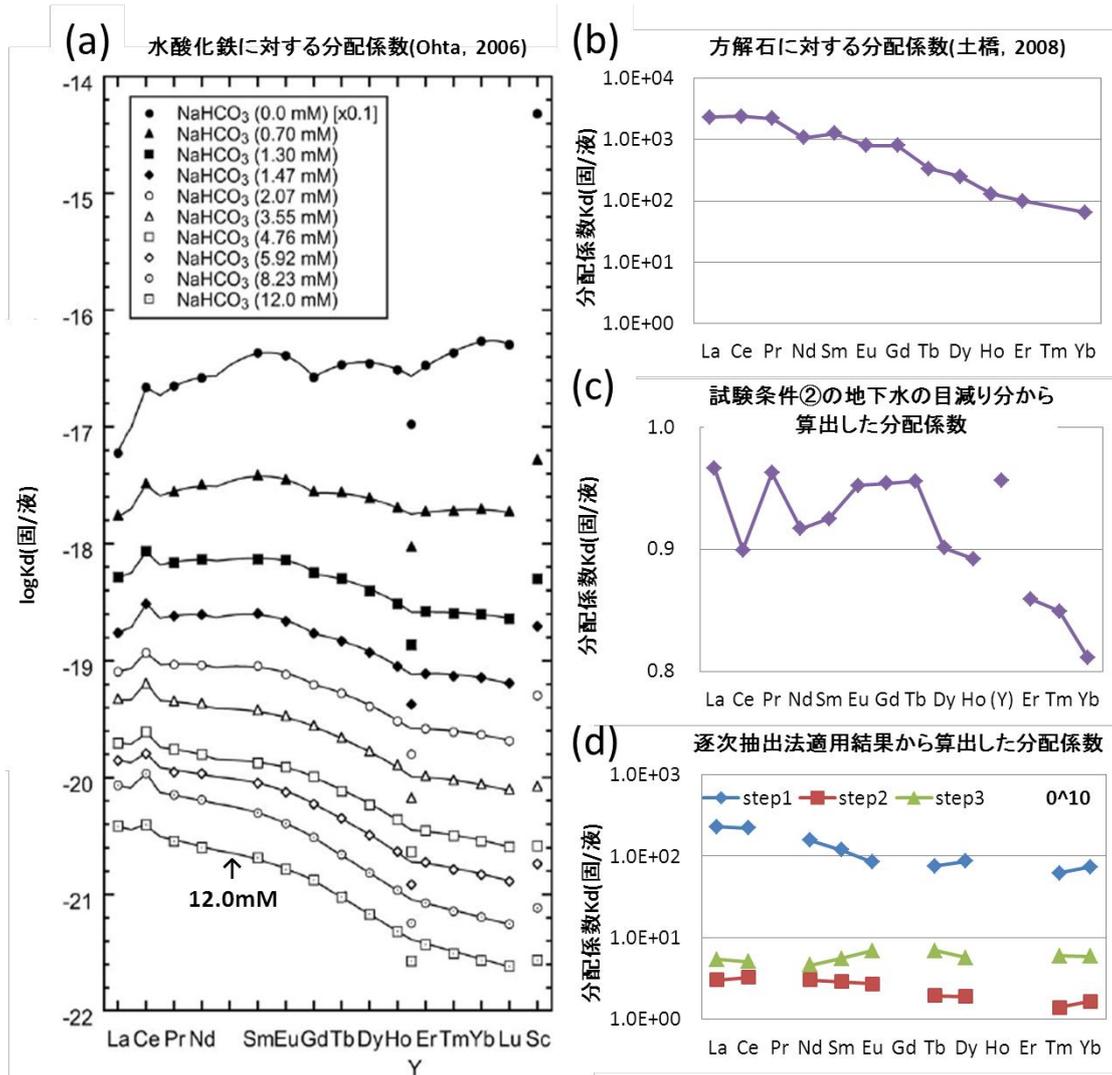


図5 分配係数の比較

逐次抽出法適用結果から算出した分配係数 Kd (固/液)

$$= \frac{(\text{blank 中の元素量}[\mu\text{g/g}] + (\text{元素収着量}[\mu\text{g/g}]))}{\text{step1 または step2 または step3 で抽出された元素抽出量}[\mu\text{g/g}]} \dots (2)$$

室内通水実験から得られたものと、参照する分配係数を図5(a)-(d)に示す。

図5では、(a)、(b)がそれぞれ文献から引用した水酸化鉄と方解石の分配係数で、(c)、(d)がそれぞれ通水実験、逐次抽出によって得られた分析値に基づく分配係数である。なお、水酸化鉄と方解石の値をを引用したのは、この2つの鉱物が取

着に大きく関与していると考えたためである。

まず、通水実験の炭酸イオン濃度(52mM)に最も近い(a)の12.0mMと(c)より、どちらも軽Lnに富んだ分配係数となっていることがわかる。これは、重Lnは炭酸塩錯体をつくりやすい(大谷, 2005)ため、重Lnほど岩石へ取着しにくくなったことで、相対的に軽Lnの取着が増加したことが要因ではないかと考えられる。

次に、(d)のstep2においても軽Lnに富んだ分配係数を示した。水酸化鉄が脱水して生成した酸化鉄等の氧化物態を抽出する部分でも参照値と同様の傾向を示すことから、試験条件②の地下水を通水させた際に起きた取着メカニズムに、水酸化鉄が関与していると考えられる。このことは、海水や河川水などの天然の系では軽Lnの方が水酸化鉄粒子に吸着しやすい(金井, 2007)ことも調和

的である。

さらに(b)と(c)より, こちらも軽Lnに富んだ分配係数となった。これは, 炭酸塩鉱物には軽Lnが重Lnに比べて濃縮(土橋, 2008)しやすいためであると考えられる。また, (d)のstep1でも軽Lnに富んだ傾向が見られた。これらのことから, 試験条件②で地下水を通水させた際に起きた吸着メカニズムには方解石も関与していたと考えられる。

最後に, (c)と(d)のstep3より, (c)では軽Lnに富む傾向であるのに対し, (d)のstep3ではやや重Lnに富む傾向が見られた。文献値と比較できていないが, 黄鉄鉱への分配係数が重Lnに富んだものであるため, このような傾向になったと考えられる。黄鉄鉱は還元的な環境下ではUが吸着しやすい鉱物と考えられる(木村ほか, 1999)ため, イオン半径の類似する重Lnが黄鉄鉱に吸着する可能性は大いにある。

結論

- i) U, Thは硫化物態や有機物態を主な化学形態としている。
- ii) Uは硫化物等に吸着するほか, Ln水酸化物と共沈する。
- iii) Thは硫化物態や有機物態をとる。

iv) 軽Lnは水酸化物と共沈して岩石中に保持されやすい

v) 重Lnは硫化物や有機物に吸着し保持されやすい。

以上より, 天然バリア中のMA(Np, Am, Cm)は酸化物態や硫化物・有機物態に吸着し保持されやすいことが明らかにされ, MAの地中での移行は遅延されることが期待される。

謝辞

本研究にあたり(独)日本原子力研究開発機構, 岩月輝希博士, 村上裕晃博士には多大なるご支援を賜りました。ここに御礼申し上げます。

文献

- 核燃料サイクル開発機構(1999): わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第2次取りまとめ—(総論)
- Ohta (2000): Rare earth element partitioning between Fe oxyhydroxide precipitates and aqueous NaCl solutions doped with NaHCO₃, *Geochimical Journal* Vol.34, pp.439-454