

令和 4 年 4 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02641

研究課題名(和文) 深部地下水環境での長半減期核種の移行を支配する物質の解明

研究課題名(英文) Research on deep groundwater components affecting actinide migration

研究代表者

桐島 陽(Kirishima, Akira)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：00400424

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：堆積岩系(幌延)深部地下水および結晶質岩系(瑞浪)深部地下水にMAと化学的挙動の近いアナログ元素としてランタノイド(La, Sm, Ho)およびUを添加し、処分後地下水に接触した場合を想定した試料を作製した。次に、この試料を孔径の異なる二種類のフィルタで逐次ろ過した。実験結果から、La, Sm, Hoは幌延深部地下水中で沈澱種となる割合が高く、その主要な化学種はリン酸塩であった。瑞浪深部地下水中では沈澱種、コロイド種、溶存種がそれぞれある程度の割合存在した。一方、ジオキソイオンとなるUはどちらの深部地下水中でも溶存種として存在し、その化学種は炭酸錯体とみられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では我が国の代表的な岩質である新第三紀堆積岩および結晶質岩の地下研究施設にて、深度300m以深の実際の処分深度の地下水を地下の還元雰囲気を維持した状態で採取した。ここにランタノイドやアクチノイドを添加し、定量分析および化学種分析によりこれら核種の溶解度を制限する地下水成分や移行を支配する地下水成分を明らかにした。これにより、現在、我が国の地層処分事業で進められている「閉鎖後長期の安全性の評価」の手法の科学的妥当性と改善が必要な点、あるいは実際に処分サイトが決定した際に試験研究により特に取得が必要となるサイト特有の化学データが何であるかの一端を示すことができた。

研究成果の概要(英文)：10 ppb or 100 ppb of La, Sm, Ho, and U were doped as the tracers into the sedimentary rock GW samples collected at Horonobe Underground Research Laboratory. Furthermore, the same tracers were doped into the crystalline rock groundwater samples collected at the Mizunami URL. The groundwater sample was sequentially filtered with a 0.2 micro meter pore filter, and 10 kDa NMWL ultrafilters. It was found from the experiment, that the solubility of the lanthanide was controlled by the phosphates in the Horonobe GW (sedimentary rock). Therefore, the solubility of MA, which have similar chemical behavior in an aqueous solution system, is also expected to be controlled by the formation of the phosphates. Besides in the Mizunami GW (crystalline rock), the result of this study indicated that a fraction of lanthanide and MA seemed to form hydroxide and/or hydroxo-carbonate. By contrast, the predicted U(VI) species were soluble carbonate complexes in both Horonobe and Mizunami GWs.

研究分野：放射性廃棄物

キーワード：深部地下水環境 放射性核種移行 地層処分

1. 研究開始当初の背景

我が国の高レベル放射性廃棄物(HLW)の地層処分事業は実施機関である原子力発電環境整備機構(NUMO)を中心に進められている。NUMOは現在、地層処分の技術的実現性を示す、包括的技術報告書「わが国における安全な地層処分の実現性」を作成しており、その内容の一部が報告されている。このなかで「処分場閉鎖後長期の安全性の評価」が行われている。ここでは、処分後の処分場およびその周辺で起こりうるイベントを様々なシナリオとして想定し、それぞれのシナリオごとに処分された放射性物質によって人間がどの程度の被ばくを受けうるかを解析により評価している。ここでは、人工バリア中の核種の移行や、人工バリア通過後の岩盤中の亀裂ネットワーク中の核種の移行を解析モデル化し取り扱っている。このような解析による線量評価は地層処分の長期の安全性評価の核をなすものである。岩盤中の亀裂ネットワークを経路とした核種の移行の評価は超長期間の解析を行う上で非常に重要であるが、亀裂中の核種移行は長い年月を経て亀裂内の地下水を介して行われるため、半減期が数千年を超えるような長寿命のアクチノイド等の核種(例： ^{243}Am (半減期 7300年)、 ^{237}Np (半減期 210万年)、 ^{233}U (半減期 16万年))の地下水内での化学反応(沈殿・溶解反応、収着反応、錯生成反応、他)の定量的理解が鍵となる。核種は地下水中で沈殿形成による溶解度制限を受けたり、懸濁物等と相互作用しながら移動するため、対象核種が地下水の中のどのような成分と沈殿を作るか、あるいは溶解度を上昇させるかの評価が特に重要となる。

前述した NUMO の最新の包括的技術報告書では、結晶質岩である深成岩、先新第三紀堆積岩、および新第三紀堆積岩のそれぞれの地質環境について、信頼できる地下水水質に関する公表データを基にモデル地下水を設定し、これを化学平衡定数等の熱力学パラメータと組み合わせ平衡計算を行い、重要核種の溶解度制限固相等を決定している。わが国では現時点で地層処分施設の立地場所は決まっていない。このため NUMO が、文献情報に基づきモデル地下水の水質を決定し、重要核種の溶解度制限固相等を導出することは、現時点で妥当なものといえる。しかしながら、この一般的な地質条件および水質中央値等を使って設定されたモデル地下水が、日本の多くの場所の地下条件を代表しているわけではない。地下水水質はイオンバランスやイオン間や周辺鉱物との相互作用、酸化還元電位等、多くの条件によって規定されていて、平衡状態となっていない場合も多い。ある成分の濃度や pH, Eh といった条件が相対的にわずかに増減するだけで、他の成分の濃度が大きく変動する場合もある。さらに天然の地下水成分と核種の間で進行する多種の化学反応の反応速度は、それぞれの反応ごとに大きく異なるために、すべての反応が平衡に達したと仮定して平衡論のみにより溶解度制限固相等を導出する現在の方法で示される結果は、実際の地下環境で起こる現象とは異なる可能性がある。ここに、本研究が追及する学術的「問い」がある。実際に申請者らが新第三紀堆積岩で地質が構成される JAEA 幌延深地層研究センターの地下施設の深度 140m の地下坑道で採取した地下水を用いて分析及び実験を行ったところ、3 価アクチノイドの溶解度制限固相等は表 1 に示された酸化物ではなく、リン酸塩となる可能性が高いことが示された (Kirishima, et. al, chemosphere 168, 798, 2017)。

2. 研究の目的

上記の学術的背景から、本研究では我が国の代表的な岩質である新第三紀堆積岩および結晶質岩の地下研究施設にて、深度 300m 以深の実際の処分深度の地下水を地下の還元雰囲気を持続した状態で採取する。ここにランタノイドやアクチノイドを添加し、定量分析および化学種分析によりこれら核種の溶解度を制限する地下水成分や移行を支配する地下水成分を明らかにする。これにより、現在、我が国の地層処分事業で進められている「閉鎖後長期の安全性の評価」の手法の科学的妥当性と改善が必要な点、あるいは実際に処分サイトが決定した際に試験研究により特に取得が必要となるサイト特有の化学データが何であることを示すことが本研究の目的である。

3. 研究の方法

本研究においては、次の項目順に研究を進めることで、深部地下水に添加されたランタノイド(Ln)およびアクチノイド(An)が複雑な地下水成分のうちどの物質と相互作用し、溶解度や核種移行に大きな影響を及ぼすかを明らかにした。

(1) 深部地下水の採取および組成分析

JAEA 幌延深地層研究センター深度 350m 調査坑道にて新第三紀堆積岩系地下水を採取した。また、JAEA 瑞浪超深地層研究所の地下研究施設にて深度 500m の結晶質岩系地下水を採取した。採水前に pH, Eh, 温度、電気伝導度といった地下水の基礎パラメータを入手または測定

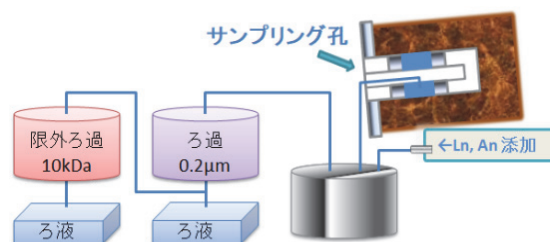


図 1 Ln および An 地下水添加試験のイメージ

した。採水は、図1に示したように坑道内に設置されたパッカーで外気と隔離されたサンプリング孔から行い、密閉容器に回収した。採取した地下水の化学組成、溶存有機物濃度等必要なパラメータを入手し、不足分は分析により取得した。

(2)ランタノイド(Ln)およびアクチノイド(An)添加試験：

Ln(La(III), Sm(III), Ho(III))および An(U(VI))を採取した各地下水に添加し、地下水に含まれるイオンや懸濁物とLnやAnを相互作用させた。次に、十分静置させた試料を孔径0.2 μ mのフィルターおよび分画分子量10kDaの限外ろ過フィルターで逐次ろ過し、各ろ液とろ過後のフィルターを分析試料として回収した。以上の実験のイメージを図1に示した。次に、ろ過前の試料溶液と各ろ液中の添加Ln, Anの濃度をICP-MS等により定量し、各段階のろ過での添加Ln, Anのマスバランスを求め、ろ過による除去率や溶解度を導出した。さらに、ろ過後のフィルター上に回収されたLnおよびAnをTOF-SIMS(二次イオン質量分析)やX線吸収微細構造(XAFS)にて分析し、LnおよびAnの溶解度制限固相や主要コロイド種の化学形態(酸化物、炭酸塩、リン酸塩、有機物錯体、その他)を明らかにした。

(3)結果の解釈および補助的室内実験：

項目(1)で決定した各地下水組成データと項目(2)の実験条件を計算コードに入力し、信頼性の高い熱力学量データベースを用いて項目(2)の実験時の安定相や化学種分布を熱力学計算により評価した。この評価結果と項目(2)の分析結果を比較することにより、実験結果の平衡論的解釈の充分性と平衡に至っていない反応の寄与を評価した。また、得られた実験結果を従来の各岩種系の溶解度制限固相等の評価結果や既往の化学アナログ研究等の知見とも比較し解釈を行った。さらに、項目(2)の実験で確認された溶解度や溶解度制限固相が、各地下水の主要成分の寄与のみにより再現するか、または微量成分の寄与もあるのかを明らかにするために、地下水から懸濁物を除去した溶液や、各地下水の主要成分(例：NaCl, HPO_4^{2-} , HCO_3^-)の化学試薬を純水に加えて調製した模擬地下水を用いて、項目(2)と同様のLn, An添加試験を補助的室内実験として実施した。

4. 研究成果

(1) 深部地下水でのランタノイドおよびウランの挙動：

幌延深部地下水試料およびろ液試料のICP-MS測定結果より、図2に例示したようにLa, Sm, Hoは孔径0.2 μ mフィルタを用いたろ過によってろ液中の残留率が大きく減少したが、分子量10kDa(孔径10nm相当)フィルタを用いたろ過によってほとんど減少せず、くの字のような減少傾向を示した。よってLa, Sm, Hoは深部地下水中の成分と反応して0.2 μ m以上の粒径を持つ沈澱種を形成した割合が高く、コロイド種の形成割合は低いと考えられる。実験を行った条件で化学平衡計算を行い、得られた化学種分布からは、La, Sm, Hoはリン酸塩が溶解度制限固相になるという結果が示された。さらにTOF-SIMS(図3)やXAFS(図4)を用いたフィルタ試料の分析結果においてもリン酸塩の存在が示され、平衡計算結果と整合的であった。また軽希土であるLa、中希土であるSm、重希土であるHoの順にろ過による減少率が高く、より固相を形成しやすい傾向がはっきりとみられた。La, Sm, Hoのイオン半径もこの順に大きく、先行研究によれば希土類のリン酸塩はイオン半径が大きいほど溶解度積が小さくなることが知られている。この現象は、ランタノイド収縮によりこれらのイオン半径が $\text{La}^{3+} > \text{Sm}^{3+} > \text{Ho}^{3+}$ となる結果、イオンとしての電荷密度は Ho^{3+} が最も大きくなり、より強く水分子と水和し、結果的にリン酸塩の溶解度も大きくなる、と解釈されている。La(III)については4f軌道に電子が入っていないため、Ce(III)以

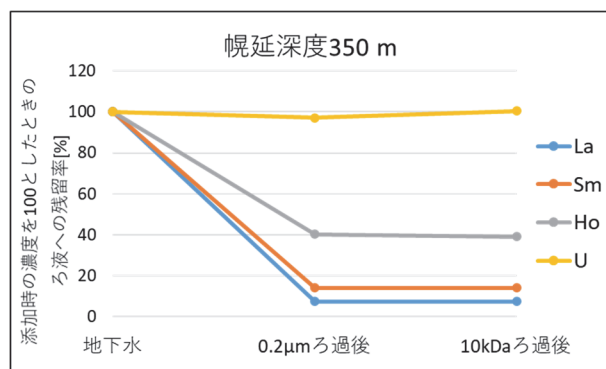


図2 ろ液試料への添加元素の残留率(幌延深度350m)

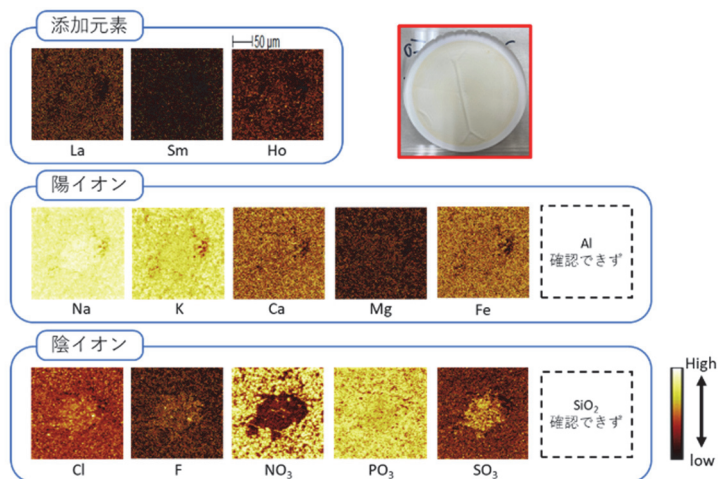


図3 0.2 μ mフィルタ試料のTOF-SIMS分析結果(幌延深度350m添加元素濃度100ppb条件)

降の系統性から若干のずれが生じている。本研究の実験結果もこの傾向を反映したものとみられる。

瑞浪深部地下水試料およびろ液試料のICP-MS測定結果において、La, Sm, Hoは0.2 μmフィルタおよび10 kDaフィルタを用いたろ過によって同程度減少し、直線的な減少傾向を示した。よってLa, Sm, Hoは深部地下水中で0.2 μm以上の沈澱種や10 nm以上0.2 μm以下程度のコロイド種、10 nm以下の溶存種と、様々な大きさで存在したと考えられる。また、添加元素濃度100 ppb条件では幌延深部地下水よりも瑞浪深部地下水を用いた実験の方が、La, Sm, Hoのいずれの減少率も高かった。これは、幌延深部地下水中では固相がリン酸塩のみであるのに対し、瑞浪深部地下水中では複数の固相が生成されているためと考えられる。実験を行った条件で化学平衡計算を行い、得られた化学種分布(図5)からは、La, Sm, Hoは水酸化物や水酸化炭酸塩、フッ化物、リン酸塩、炭酸塩と複数の固相を形成する可能性が示された。ここで、固相の大部分がリン酸塩である幌延深部地下水中での減少傾向から、これらのリン酸塩はコロイドの大きさではほとんど存在しないことがわかる。つまり固相の大きさが沈澱からコロイドまで広がり、その存在比が同程度である瑞浪深部地下水中では、固相中のリン酸塩の割合は低いと考えられる。さらにTOF-SIMSを用いたフィルタの分析結果でもリン酸イオンとの相関は見られず、XAFS(図4)を用いた分析結果においても幌延深部地下水フィルタ試料により多くリン酸塩が存在することが示され、平衡計算結果と整合的であった。

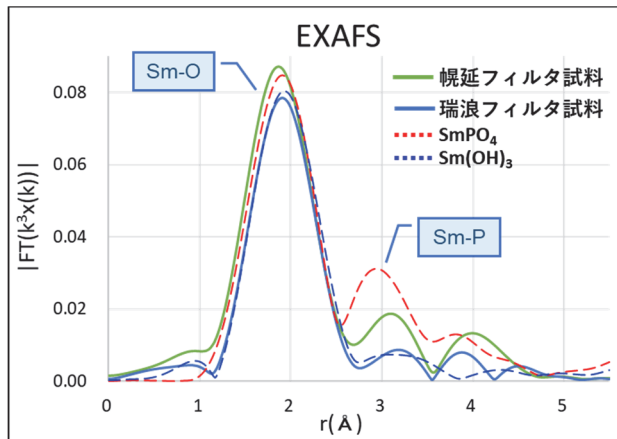


図4 フィルタ試料のEXAFS解析結果(動径構造関数)

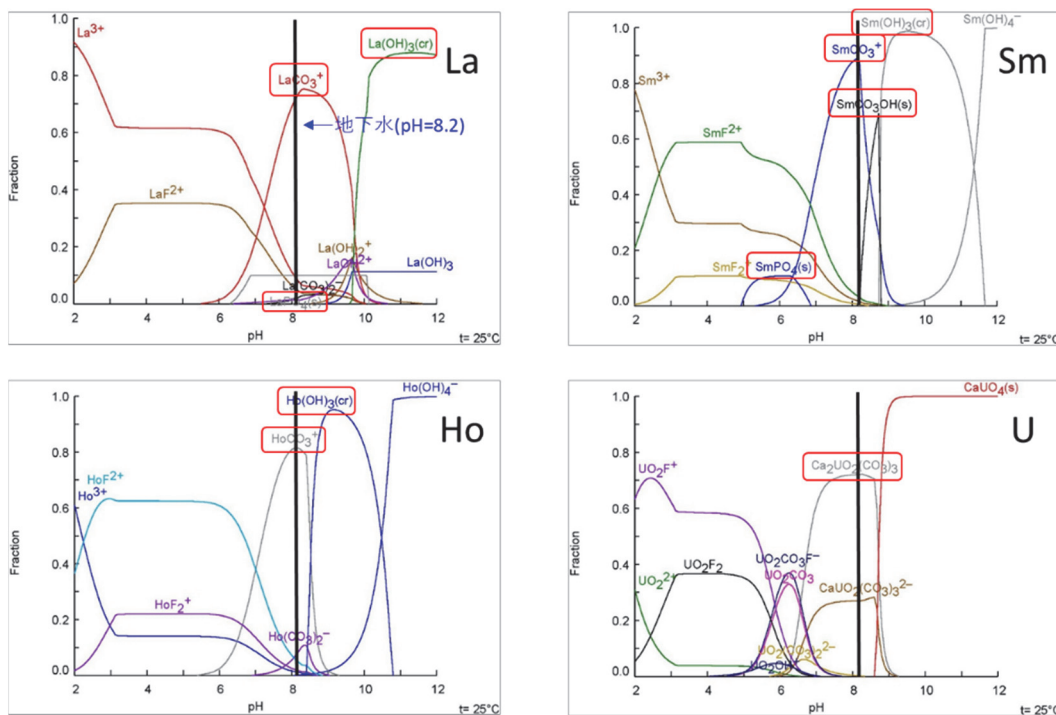


図5 化学平衡計算結果(瑞浪深度500 m)

(2) 模擬地下水中でのランタノイドおよびウランの挙動:

幌延深部地下水の主要陽イオンおよび陰イオン濃度を試薬により再現した模擬地下水を調製し、影響物質とみられるリン酸イオン濃度のみをパラメータとして変化させ実験を行ったところ、幌延深部地下水条件では希土類元素の沈澱形成挙動はリン酸イオン濃度に左右され、実地下水と同様の溶解度制限パターンが確認された。したがって幌延深部地下水中で、La, Sm, Hoはリン酸塩が溶解度制限固相になると結論付けた。Uについては、ICP-MS測定結果において0.2 μmフィルタおよび10 kDaフィルタのどちらのフィルタを用いたろ過によってもほとんど減少しなかった。よって深部地下水中の成分と反応して10 nm以下の溶存種として存在した割合が高いと考えられる。模擬地下水を用いた実験結果からも、その挙動はリン酸イオン濃度に左右されず、地下水中に溶存するという結果となった。

次に、瑞浪深度300 m模擬地下水試料を用いた試験を実施した。幌延模擬地下水と同様にリン酸イオンの濃度を変え模擬地下水を調製した。まずLa, Sm, Hoについては、実地下水([PO₄³⁻]

=0.0014 ppm)の結果と同様に、0.2 μm フィルタおよび10 kDaのどちらのフィルタによるろ過でも減少していることがわかった。また、幌延模擬地下水の結果のようなリン酸イオン濃度と減少率との相関は確認できなかった。さらに、実地下水に近いリン酸イオン濃度の条件よりも、実地下水の結果の方がLa, Sm, Hoの減少率が高かった。これは実地下水の主要な成分以外の、模擬地下水に加えなかった成分がLa, Sm, Hoと固相を形成していたためと考えられる。

(3) まとめ

以上の実験結果より、La, Sm, Hoは堆積岩系地下水である幌延深部地下水でリン酸塩として存在する割合が高いと考えられ、水溶液系での化学的挙動が極めて近いMAについても、同様にリン酸イオンと相互作用して溶解度が制限されると考察される。NUMO 包括的技術報告書(2021)における堆積岩系(新第三紀堆積岩類)地下水モデルではMAの溶解度制限固相として水酸化物や水酸化炭酸塩が設定されているが、堆積岩系(新第三紀堆積岩類)地下水であってもローカルな地下水組成によってはリン酸塩や他の固相が溶解度制限固相となる可能性が本研究で示された。一方、結晶質岩系地下水である瑞浪深部地下水ではLa, Sm, Hoは様々な大きさで存在し、水酸化物や水酸化炭酸塩、フッ化物といった複数の固相が形成されるとみられ、NUMO 包括的技術報告書(2021)に示されている結晶質岩系(深成岩類)地下水モデルで設定されている溶解度制限固相と整合的な実験結果が得られた。Uについては、幌延・瑞浪の両深部地下水を用いた試験で、0.2 μm フィルタおよび10 kDa フィルタのどちらのフィルタを用いたろ過によってもU濃度がほとんど減少しなかった。よって深部地下水中の成分と反応して10 nm以下の溶存種として存在した割合が高いと考えられる。化学種分布からは、両地下水中に炭酸錯体として存在することが示された。模擬地下水を用いた実験結果からも、その挙動はリン酸イオン濃度に左右されず、地下水中に溶存するという結果となった。つまり、リン酸イオンや模擬地下水に加えなかった他の成分の影響を受けなかったと言える。したがって幌延・瑞浪の両深部地下水で、Uは炭酸錯体として溶存すると考えられる。

以上の検討より、HLWに含まれる長半減期核種であり、3価陽イオンとなるAm, Cmは、そのイオンの価数や溶液中での化学的性質の類似性から、地層処分の実施後に深部地下水と接触した際、今回検討した元素の一つであるSmと近似の挙動を示すと考えられる。よって、幌延のような新第三紀堆積岩類の地層では深部地下水でリン酸塩が溶解度制限固相となり、岩盤等への付着や沈着が起これると考えられる。つまり、地下水成分の一つであるリン酸イオンの影響によって、これらの核種の移行は抑制されると言える。また、瑞浪の地質のような深成岩類の地層では深部地下水中に様々な大きさで存在し、コロイド種と溶存種を合わせると比較的高い割合で地下水を移行すると考えられる。さらに、地下水のリン酸イオン濃度によってはリン酸塩を溶解度制限固相とし、その移行を抑制される可能性がある。したがって、3価陽イオンとなるMAの地下深部の移行挙動の評価において、地下水中のリン酸イオンは影響を及ぼし得る重要な要素の一つであると言える。一方、同様にHLWに含まれる長半減期核種であり、ジオキソイオンとなるU(VI)やNp(V)は、今回検討したUと同様の挙動を示すと考えられる。よって、幌延や瑞浪のような地下水環境では、地下水成分の一つである炭酸イオンの影響により溶存性の炭酸錯体として存在し、深部地下水中の移行が促進されると考えられる。したがって、ジオキソイオンとなるMAの地下深部の移行挙動の評価においては、地下水中の炭酸イオン濃度が重要な要素の一つとなると言える。

本研究から一つの地下水成分の濃度によっても核種の移行挙動に大きな影響を与えることがわかった。また、同じ岩種の地層であってもその地域によって地下水成分は大きく異なるため、実際に処分場の建設地域が決まった際には、その地域の深部地下水を用い、本研究のような試験や他の試験を行って主要核種の移行に影響を及ぼす深部地下水成分が何であるかを確認する必要があり、これを行う事で「閉鎖後長期の安全性の評価」の信頼性をより高いものとする事が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kirishima Akira, Terasaki Mariko, Miyakawa Kazuya, Okamoto Yoshihiro, Akiyama Daisuke	4. 巻 289
2. 論文標題 Deep groundwater physicochemical components affecting actinide migration	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemosphere	6. 最初と最後の頁 133181 ~ 133181
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.chemosphere.2021.133181	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 桐島 陽、寺崎 万里子、宮川 和也、岡本 芳浩、秋山 大輔
2. 発表標題 深部地下のアクチノイドの移行に影響を与える地下水成分の研究
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2022年大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	宮川 和也 (Miyakawa Kazuya) (90721225)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・核燃料・バックエンド研究開発部門 幌延深地層研究センター・研究副主幹 (82110)	
研究分担者	秋山 大輔 (Akiyama Daisuke) (80746751)	東北大学・多元物質科学研究所・助教 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------