

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K15479

研究課題名（和文）深部地下水中で形成されるフミンコロイド影響の定量的評価への挑戦

研究課題名（英文）Quantitative assessment of the effect of the humic colloids in the deep groundwater environment

研究代表者

紀室 辰伍（Kimuro, Shingo）

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 核燃料サイクル工学研究所
環境技術開発センター・研究職

研究者番号：10752628

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、放射性廃棄物の地層処分安全評価において重要となる放射性核種を模擬した希土類元素が、深部地下環境でどのような移行挙動を示すのか、また、地下水中に溶存している天然の有機物であるフミン物質と結合することで生成されるフミンコロイド粒子が、安全評価上どのような影響を及ぼすのかを定量的に評価することを目的として実施した。その結果、地下水中の炭酸イオンと有機物が希土類元素の移行挙動を支配することを明らかにした。また、フミンコロイド粒子への結合量を安全評価解析に導入した結果、既往の解析結果よりも地表への到達時間が遅延される可能性が示唆され、有機物特性評価の必要性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、放射性廃棄物の地層処分における評価対象核種を模擬した希土類元素について、深部地下環境でどのような化学形態や移行挙動を取るのか、また、それに及ぼす天然有機物の影響はどの程度あるのかを検討した。その結果、地下水中の炭酸イオンと有機物のどちらもが大きな影響を与えることを明らかにするとともに、有機物の特性によって、既存の安全評価解析の結果が大きく変わりうることを示した。

研究成果の概要（英文）：The migration behavior and chemical form of lanthanide elements (Ce, Nd, Eu, Ho) in the deep groundwater environments were investigated by the continuous filtration (0.2 micrometer filter, 10 kDa, and 3 kDa molecular weight cutoff filters). Adopted groundwater, which was collected at Horonobe underground research laboratory, contains natural organic matters (NOM), carbonate, phosphate, and etc.

It was revealed that both NOM and carbonate ion contribute the migration and chemical form of lanthanides. This result suggests the possibility of forming ternary complex species (Ln-CO₃-NOM) in the deep groundwater environment.

Additionally, obtained distribution coefficients of lanthanides to NOM colloids were adapted to the safety assessment analysis (Goldshim). By the comparison of analysis results of previous safety cases, the importance of assessment of characteristic property of NOM was confirmed.

研究分野：溶液化学

キーワード：地層処分 フミン物質 安全評価

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

原子力発電の利用によって発生した高レベル放射性廃棄物の処分方法として、深部地下岩盤中に処分する「地層処分」が最も妥当であるというのが世界共通の理解であり、わが国では深度300m以深に処分することが計画されている。ここで特に懸念される現象が、廃棄物から溶出した放射性核種が、地下水中に溶存している天然有機物のフミン物質と錯生成することで、放射性核種の溶解度が増加するとともに、コロイド粒子を形成して移動性が増加することである。日本の代表的な地質の一つである堆積岩岩盤中の地下水は、欧米諸国で盛んに研究が進められている結晶質岩や岩塩地盤中の地下水よりも、有機物濃度が有意に高いことが報告されており、天然有機物のフミン物質による影響も顕在化する可能性が高い。しかしながら、日本の地層処分深度における堆積岩岩盤中の地下水に関する研究はごく限られており、特にフミンコロイドが放射性核種の移行挙動に及ぼす影響評価については、現状不十分であると考えられた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、地層処分の安全評価上重要となる、ネプツニウムやアメリシウムなどのマイナーアクチノイドに科学的挙動の近い希土類元素が、幌延深部地下水中のフミン物質と形成するフミンコロイドの化学形態を考察するとともに、コロイドに対する核種の収着割合を意味する分配係数 K_d を導出し、フミンコロイドが核種移行に及ぼす影響を定量的に評価することである。

3. 研究の方法

幌延深地層研究センターの地下250m、350m調査坑道に水平方向に掘削されたボーリング孔から深部地下水を採取する。嫌気性雰囲気を維持したまま、採取した地下水に希土類元素としてセリウム、ネオジム、ユウロピウム、ホロミウムを濃度10ppbとなるように添加し、Arガス加圧下で孔径0.2 μ mのメンブレンフィルター、分画分子量10kDa、3kDaの限外ろ過フィルターで逐次ろ過を実施して、ろ液中の希土類元素濃度をICP-MSで定量する。また、国際腐植物質学会の推奨する手法で幌延深部地下水から抽出、精製したフミン酸を希土類元素と同時に添加し、同様の逐次ろ過試験を実施することに加え、希土類元素の移行挙動に影響を及ぼすと考えられる地下水成分を模擬した溶液についてもろ過試験を行い、深部地下水環境での希土類元素の移行挙動と、それに及ぼす有機物影響を考察する。さらに、ろ過後のフィルターの重量測定を実施し、捕集されたフミンコロイドに対する希土類元素の分配係数 K_d を導出することから、核種移行挙動に及ぼす影響を定量的に評価する。

4. 研究成果

表1に幌延深度250m・350m地下水の組成を、図1にそれぞれの地下水に希土類元素を添加し、逐次ろ過した結果を示す。

表1 幌延深度250m、350m地下水組成 ([1]より抜粋)

	イオン強度	pH	TOC / ppm	$\text{HCO}_3^- / \text{M}$	$\text{PO}_4^{3-} / \text{M}$
250m地下水	0.09	7.9	20	3.4×10^{-2}	2.0×10^{-5}
350m地下水	0.21	8.3	28	4.1×10^{-2}	$<3.2 \times 10^{-6}$

深度 250m 地下水を使用した試験においては、ろ液中の希土類元素濃度は逐次ろ過によって段階的に減少しており、希土類元素の取る状態が一様でないことがわかる。また、原子番号の大きい元素程ろ液中に溶存する傾向があり、これは加水分解種としての沈殿のしやすさの違いを反映していると考えられる。一方、350m 地下水の場合、大部分の希土類元素が 10kDa フィルターを通過し、3kDa フィルターにトラップされていることがわかる。このような傾向が現れた理由として、添加した希土類元素が地下水中の有機物とコロイド粒子を形成したことが挙げられる。表 1 に示した地下水組成の違いから、250m 地下水の有機物濃度は 350m 地下水よりも低いことが、希土類元素の移行挙動に違いが生じた要因の一つだと考えられる。

また、幌延深部地下水には一定濃度のリン酸イオンが含まれており、Visual MINTEQ Ver 3.1[2]を用いた化学熱力学計算では、添加した希土類元素は大部分がリン酸塩として沈殿する計算となるが、実際には、有機物とコロイド粒子を形成していることが示された。そこで、希土類元素の移行挙動に及ぼす地下水成分の寄与について考察するため、表 2 に示す地下水成分模擬溶液、および塩酸を用いて脱炭酸処理をした深度 350m 地下水を用いた逐次ろ過試験を実施した。ここで用いている HHA は、幌延深度 350m 地下水から抽出したフミン酸である。各成分の寄与を比較するため、Eu のろ液中の残存率を導出した結果を図 2 に示す。

表 2 逐次ろ過試験に供した地下水模擬溶液等組成

	イオン強度	pH	HHA / ppm	HCO ₃ ⁻ / M	PO ₄ ³⁻ / M
350m 地下水 + HHA	0.21	8.3	10	4.1 × 10 ⁻²	<3.2 × 10 ⁻⁶
脱炭酸地下水	0.21	8.5	-	-	<3.2 × 10 ⁻⁶
NaCl 模擬	0.20	8.5	-	-	-
炭酸模擬	0.20	8.0	-	4.0 × 10 ⁻²	-
リン酸模擬	0.20	8.0	-	-	1.0 × 10 ⁻⁵
炭酸模擬 + HHA	0.20	8.0	10	4.0 × 10 ⁻²	-
リン酸模擬 + HHA	0.20	8.0	10	-	1.0 × 10 ⁻⁵

この図より、Eu の移行挙動がおおよそ 3 種類の傾向に分類できることがわかる。すなわち、0.2μm、10kDa、3kDa を通過する「350m 地下水 + HHA」、0.2μm は通過するものの、10kDa で大部分がトラップされる「脱炭酸地下水」「NaCl 模擬」「リン酸模擬」「リン酸模擬 + HHA」、0.2μm は通過し、10kDa で 3~4 割がトラップされ、3kDa で残りがトラップされる、「350m 地下水」「炭酸模擬」「炭酸模擬 + HHA」である。この結果は、希土類元素の移行挙動に有機物と炭酸のどちらもが大きな寄与を及ぼすことを示唆するものである。すなわち、表層フルボ酸で報告[3]されている

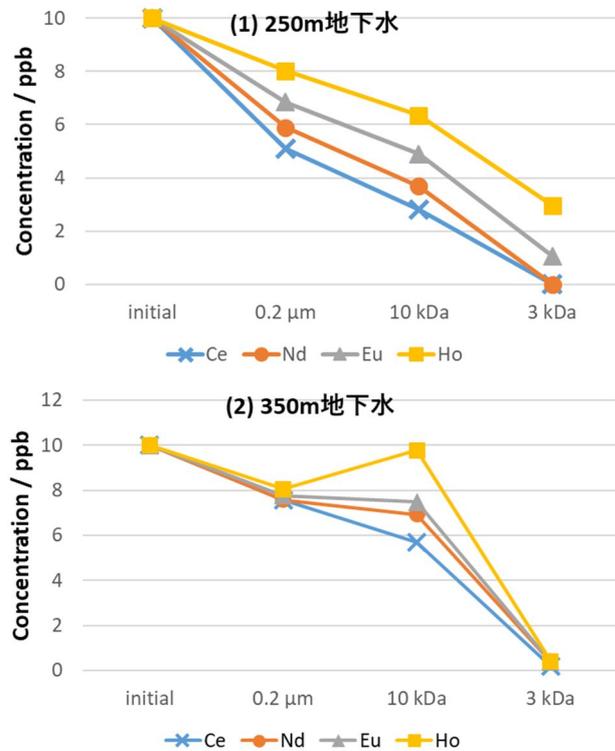


図 1 逐次ろ過試験結果

ような、核種-炭酸-フミン酸三元錯体およびコロイド粒子が深部地下環境中でも形成される可能性がある。また、350m 地下水に HHA を添加した系では、ほぼ全量の Eu が 3kDa フィルターを通過した。HHA の炭素量に占める 3kDa 以下の画分の割合は 52%と報告されているため[4]、添加した HHA の分子量の小さな画分と Eu がサイズの小さなコロイド粒子を形成していると思われる。

加えて、「炭酸模擬 + HHA」よりも「350m 地下水」の方が 10kDa

フィルターを通過する画分が多いこと、「炭酸模擬 + HHA」の 3kDa フィルターを通過する画分がほとんど無いことから、深部地下水に溶存している有機物の内、フミン酸として抽出できない成分も希土類元素の化学形態に寄与していると考えられる。

最後に、フミンコロイド影響の定量的な評価を試行した。前述のとおり、深部地下環境中での希土類元素の移行挙動に影響を及ぼす成分として、有機物と炭酸イオンが挙げられたため、「炭酸模擬 + HHA」における Eu 濃度の変化と、フィルターの重量変化から、有機物への収着分配係数 K_d を導出した。この際、簡略化のため、10kDa フィルターと 3kDa フィルターにトラップされた Eu 濃度をフミンコロイドへの分配分と見積

もった。この結果、本研究においてフミンコロイドへの分配係数 K_d は $257.4 \text{ [m}^3/\text{kg]}$ と計算された。地層処分研究開発第 2 次取りまとめ（以下、H12 レポート）[5]では、天然コロイドへの核種の分配係数として保守的な値 $1000 \text{ [m}^3/\text{kg]}$ を設定している。得られた K_d を、安全評価対象核種であり Eu と化学的挙動が類似しているアメリカウムに適用し、性能評価解析コード Goldsim[6]に導入して、降水系地下水条件を対象にフミンコロイド影響を考慮した性能評価解析を行った。図 3 に断層出口での Am-241 による被ばく線量を比較した解析結果を示す。この結果より、本研究で導出したフミンコロイドの K_d を適用した場合、H12 レポートの解析ケースと比較して断層出口までの到達時間に大きな差が生じることが示された。これは、地下水中の有機物の特性によって、地層処分の安全評価の結果が大きく異なる可能性を示唆するものである。

< 引用文献 >

[1] 宮川他、幌延深地層研究計画で得られた地下水の水質データ(2017 年度～2019 年度)、JAEA-Data/Code 2020-001

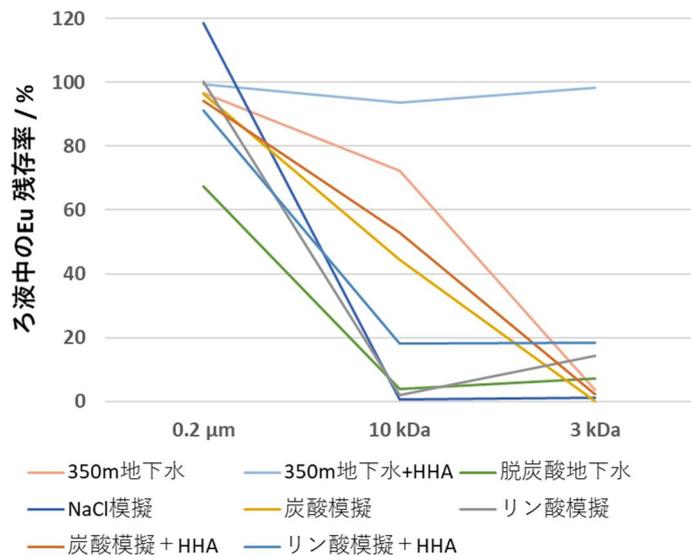


図 2 Eu のろ液中の残存率比較

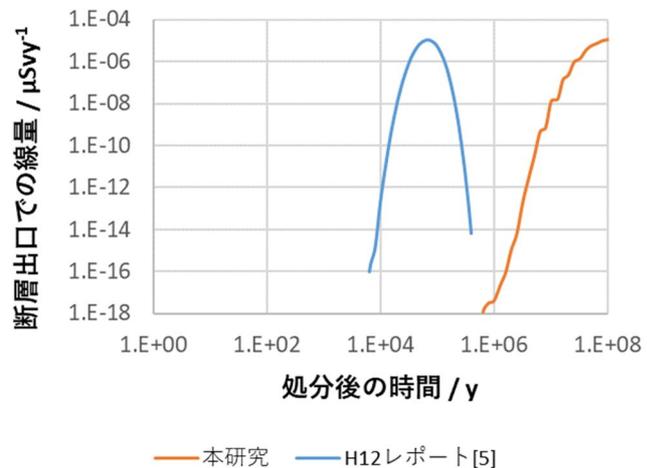


図 3 Am-241 による断層出口の線量解析結果

- [2] Gustafsson, J. P., Visual MINTEQ 3.1 user guide, 2016.
- [3] Kouhail. Y. Z. et al., Chemical Geology, 522, 175-185, 2019.
- [4] Kimuro, S. et al., J. Nucl. Sci. Technol., vol. 55(5), pp. 503-515, 2018.
- [5] 核燃料サイクル開発機構、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 分冊3, JNC TN1400 99-023, 1999.
- [6] 仲島他、GoldSimによる第2次取りまとめレファレンスケースの安全評価モデルの構築, JAEA-Data/Code 2009-009, 2009.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------