

令和 6 年 5 月 20 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01855

研究課題名（和文）先新第三紀堆積岩の天然バリア性能に迫る

研究課題名（英文）Study on the performance of pre-Neogene sedimentary rocks as natural barrier of HLW disposal

研究代表者

斉藤 拓巳 (Saito, Takumi)

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・教授

研究者番号：90436543

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）：本研究では、付加体とよばれる先新第三紀堆積岩が持つ天然バリアとしての性能を収着と拡散の点から明らかにした。CsとEuの収着は粘土鉱物が担い、イオン交換と表面錯体反応で表すことができた。Csの拡散は、マトリクス部では小さく、一方、亀裂部位では大きくなった。また、いずれのケースでも、Csの拡散は、水の拡散よりも大きく、表面拡散の寄与が示唆された。一方、Iは、岩石への収着はないものの、拡散が見られず、陰イオン排除により、岩石細孔に侵入できないことが分かった。これらの結果は、付加体岩石のマトリクス部が核種に対して高い性能を有し、鉱物組成やその分布、亀裂ネットワークが核種の移行を支配すること示唆する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで、我が国では、花崗岩のような結晶質な深成岩や軟岩である新第三紀堆積岩を対象にそのようなバリア性能の評価が行われてきた。しかし、我が国の深度1,000 mまでの地質環境の半分近くを占める重要な基盤岩であるより古い時代の堆積岩（先新第三紀堆積岩）の天然バリアとしての性能は研究されていない。特に、我が国の先新第三紀堆積岩の多くは付加体と呼ばれ、複雑な性状を示すが、そのような岩石自体の複雑さが天然バリアとしての性能の優劣を決める訳ではない。本研究の意義は、我が国におけるそのような付加体岩石の天然バリア性能を核種に対する収着特性と拡散特性の点から明らかにした点になる。

研究成果の概要（英文）：In this the performance of accretionary prism rocks of Preneogene sediments as a natural barrier of HLW disposal are demonstrated. The sorption of Cs and Eu was dominated by clay minerals and could be described by ion exchange and surface complexation reactions. The diffusion of Cs through the matrix of the rock was small but that through the parts with fractures became large. In all cases, the diffusion of Cs was greater than that of water, suggesting a contribution from surface diffusion. I, on the other hand, did not sorb onto the rock, but did not diffuse, indicating that anion exclusion prevented it from entering the rock pores. These results suggest that the matrix of the accretionary rock has high performance as a barrier for nuclides migration, and that the mineral composition, its distribution, and fracture network control their migration.

研究分野：放射性廃棄物処分工学

キーワード：先新第三紀堆積岩 付加体 収着 拡散 亀裂 バリア

1. 研究開始当初の背景

超長期の半減期を有する放射性核種を含む高レベル放射性廃棄物、あるいは、TRU (超ウラン元素) 廃棄物の地層処分では、処分場閉鎖後の長期安全性が、緩衝材やオーバーパックなどの我々が人工的に敷設するバリア材料が有する核種収着性や地下水の流入抑制等の性能に加えて、処分場周囲の母岩に内在する元素を保持する性能、つまり、天然バリアとしての性能に立脚する。北欧諸国などの安定大陸に位置し、深部地下の地質構造が比較的均一な国とは異なり、我が国は、大陸プレートに海洋プレートが沈み込む変動帯に位置し、その地質環境は多様性に富む。これまで、我が国では、日本原子力研究開発機構が運用してきた2箇所の地下研究所での研究を始めとして、花崗岩のような結晶質な深成岩や軟岩である新第三紀堆積岩を対象にそのようなバリア性能の評価が行われてきた。しかし、我が国の深度1,000 mまでの地質環境の半分近くを占める重要な基盤岩であるより古い時代の堆積岩(先新第三紀堆積岩)の天然バリアとしての性能は研究されていない。先新第三紀堆積岩は、固結度が高く、亀裂が卓越しており、上述の深成岩と新第三紀堆積岩の中間的な特徴を有するものと考えられる。そして、水みちとなる亀裂が充填鉱物によって閉塞されていれば、先新第三紀堆積岩は地層処分における十分良い候補母岩になるとされているが、その構造の複雑さのため、未だバリア性能が明らかにされていない。

特に、我が国の先新第三紀堆積岩の多くは付加体と呼ばれ、沈み込みによって、堆積物が海洋プレートから剥ぎ取られ、大陸プレートに押し付けられることによって形成される。そのため、付加体岩石の構造は、沈み込み時に受けた変形(褶曲)によって、軟岩の基質に硬岩が斑に分布し、内部にへき開面等の多様な block-in-matrix 構造を示す。そして、そのような複雑な構造が広域にわたる場合、メランジュと呼ばれる岩体を形成する。

2. 研究の目的

本研究では、我が国の深部地質環境の多くを占める付加体堆積岩を対象に、放射性核種の収着・拡散挙動を評価し、亀裂近傍スケールでの核種移行モデルを開発することで、地層処分の対象母岩としてのポテンシャルを明らかにし、そのバリア性能の類型化を目指す。特に、本研究では、セシウム (Cs^+)、ユウロピウム (Eu^{3+})、ヨウ素 (I^-) を対象にした。これらの元素の同位体は高レベル放射性廃棄物 (HLW) に含まれる主要な核分裂生成物であると共に、Eu は HLW 中の3価アクチニド (Am^{3+} や Cm^{3+}) の化学アナログとなる。

上述したように、付加体堆積岩は block-in-matrix という独特な産状を示し、褶曲により複雑な内部構造を有している。このような岩石としての複雑さは、その内部の物質輸送の経路、収着などの核種の固定化プロセスにも反映されるものと考えられる。しかし、そのような岩石自体の複雑さが放射性廃棄物地層処分の天然バリアとしての性能の優劣を決める訳ではない[2]。本研究の学術的な独自性と創造性は、そのような付加体堆積岩のバリア性能を、分光学的手法による化学形態評価に裏打ちされた収着実験と岩石亀裂に着目した拡散試験によって紐解くことにある。

3. 研究の方法

3.1. 岩石試料の特性評価

顕微鏡と分光学的組み合わせを通して、先新第三紀堆積岩の特徴的な鉱物学的特徴を解明し、後述する対象核種イオンの収着・拡散から、岩石試料のバリア性能の理解に繋げることを目的とした。

コア試料(直径 92mm, 長さ 25m, 2 コア)は、ジュラ紀・白亜紀付加体の一部である北関東の秩父帯¹から掘削したもので、1-3, 1-12, 2-3 と呼ぶ。これらのコア試料から、ディスク試料(直径 20 mm, 厚さ 5 mm)と粉末試料を得た。X線回折(XRD, Rigaku SmartLab)測定は Cu K α 線を用い、50 mA, 40 kVで行った。粉末試料を 5-65°にわたって、5.0° min⁻¹, 0.01°のステップ間隔でスキャンした。また、配向法での測定として、エチレングリコールによる膨潤処理と 300 および 550 °Cの加熱で1時間処理する前後の試料を 5~40°にわたって測定した。鉱物組成の決定には、アルミナ (Al₂O₃, 20 wt%) を内部標準とし、標準強度比 (RIR) 法を用いた。蛍光 X線 (XRF、島津製作所、EDX-8000) 測定は、真空条件下で行った。走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X線分析 (SEM-EDX, JEOL, JSM-6510) を 15kV の電圧で行った。岩石試料の陽イオン交換容量 (CEC) は、銀チオ尿素 (AgTU) 法により決定した。

3.2. 岩石試料への模擬核種の収着挙動評価

対象元素イオンが岩石マトリックスとどのように相互作用するかについて、接触時間、pH、イオン強度などの環境条件を変化させた詳細な実験を行った。本実験で使用した模擬地下水の組成は、コアサンプリング地点近傍で公表されている地下水組成に基づいており、地球化学計算ソフトウェア PHREEQC による熱力学計算から、沈殿がないことを確認している。岩石試料の溶解がないことを実証するため、溶解実験を行った。

HCO₃⁻/CO₃²⁻溶液で pH 緩衝させた模擬地下水に、先新第三紀堆積岩粉末試料を懸濁させた懸濁

液 (1.0 g/L) の pH を少量の HCl 溶液で調整し、24 時間、予備的に平衡にした。得られた懸濁液に、CsCl, EuCl₃, NaI 溶液、を添加し、固液比 1g/L, 25°C で収着実験を行った。接触時間, pH, イオン強度が収着に及ぼす影響を調べ、得られた結果を収着等温線、あるいは、収着エッジを得た。固液分離を 13,320×g, 10 分間の遠心分離で行い、上澄み液中のイオン濃度を誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS、Agilent Technologies、7500cx) で測定した。収着量 Q ($\mu\text{mol/g}$) は、

$$Q = \frac{C_0 - C}{M} \cdot \frac{V}{m} \cdot \frac{1}{1000} \quad (1)$$

と表される。ここで、ここで、 C_0 は溶液中の Cs⁺, Eu³⁺, I⁻ の初期濃度 (ppb)、 C は上澄み溶液中の平衡濃度 (ppb)、 V , m は、それぞれ、液相体積 (mL)、岩石重量 (g)、 M は元素の原子量 (g/mol) である。また、収着の分配比、 K_d は次式で表される。

$$K_d = \frac{C_0 - C}{C} \cdot \frac{V}{m} \quad (2)$$

収着のモデル化には、PHREEQC と Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Database を使用し、液相化学種の活性係数補正には Davies の式を用い、模擬核種イオンの収着等温線、および、収着エッジを、陽イオン交換モデルおよび表面錯形成モデルでフィッティングすることで、イオン交換反応の選択係数や表面錯体形成反応の生成定数を評価した。Eu³⁺ の収着実験後、固液分離で得られた固相ペースト試料を時間分解レーザー蛍光分光法 (TRLFS) を用いて評価し、方解石とイライトの Eu³⁺ 収着試料との比較から、固相に執着した Eu³⁺ 周囲の化学的環境と収着メカニズムを評価した。

3.3. 岩石試料中の模擬核種の拡散挙動評価

本項目では、X 線コンピュータ断層撮影法 (X 線 CT) を利用して内部構造を可視化し、空隙率や亀裂の空間分布を解析するとともに、先新第三紀堆積岩ディスク試料を用いた対象核種イオンの透過拡散試験を行った。

Tachi らの研究²を参照した拡散セルを用いて、大気雰囲気下、室温 (25°C) で、透過拡散実験を行った。上流セル、下流セル共、上述の模擬地下水 110 mL を入れ、岩石ディスク試料を 3 週間の平衡にした後、各セルの溶液を入れ替え、上流セルに、 1×10^{-5} M CsCl, 1×10^{-4} M NaI, および、5 wt% D₂O とするようトレーサー溶液を導入した。所定時間の上流セル、下流セルのサンプルリングから得られた一連の試料中の Cs と I の濃度を ICP-MS で測定し、HDO 濃度をキャピタリー・リングダウン分光法 (CRDS) で測定した。透過拡散試験に使用した岩石ディスク試料の X 線 CT 撮影を 3600 投影、ボクセルサイズ 16 μm で行った。

4. 研究成果

4.1. 岩石試料の特性評価

試料 1-3 (a) と 1-12 (b) の支配的な部分は泥岩であり、特徴的なブロック・イン・マトリックス構造を持つ不均質な外観が明らかになった。2-3 (c) はコヒーレント部であり、支配的な部分は砂岩で、比較的均質であった。蛍光 X 線分析の結果、先新第三紀の堆積岩試料の主要元素は、Si, Al, Fe, Ca であることが分かった。XRD パターンから、これらの岩石試料の主要な鉱物相が石英、緑泥石、曹長石、ライト、方解石であることが示された。XRD パターンのピーク強度の比較、蛍光 X 線分析による Na 含有量の比較から、試料 2-3 では曹長石の存在量が多く、一方、試料 1-3 と 1-12 は粘土鉱物の含有量が高いことが明らかとなった。なお、面間隔 10.05, 5.01, 3.35Å の特徴的な回折ピークの位置が K 飽和と熱処理後の配向試料測定でも変化しないことから、すべての試料にイライトが含まれていることが分かる。また、試料 1-3、1-12、2-3 の CEC は、それぞれ、0.117, 0.119, 0.082 meq/kg であった。

SEM 後方散乱電子像と EDX 元素マッピングから、Si の分布は主に石英、Ca は方解石、Al と Na はイライトのような雲母様鉱物を示す。試料 1-3 の 2 つ異なる領域に、石英と方解石が不均一に分布していることが観察される。試料 2-3 では、岩石マトリクスは主に石英と方解石からなり、方解石で満たされた脈が散在している。試料 2-3 中の亀裂表面の光学顕微鏡写真と EDX スペクトルから、亀裂が充填鉱物として方解石で満たされており、石英がわずかに含まれていることが分かった。

4.2. 岩石試料への模擬核種の収着挙動評価

図 1 に、3 つの先新第三紀堆積岩試料への Cs⁺ の収着実験の結果を示す。Cs⁺ の収着量 (図 1 (a)) は、接触時間と共に増加し、48 時間後に平衡状態に達することが観察された。また、Cs⁺ の収着は、pH 8-10 の範囲では、pH にあまり依存せず (図 1 (b))、3 つの岩石試料では、試料 2-3 が最も高い収着量を示した。Cs⁺ の収着等温線 (図 1 (d), (e), (f)) は、イライト⁴ について報告されているものと類似しており、この鉱物が先新第三紀堆積岩の Cs⁺ 収着において重要な役割を果たしている。

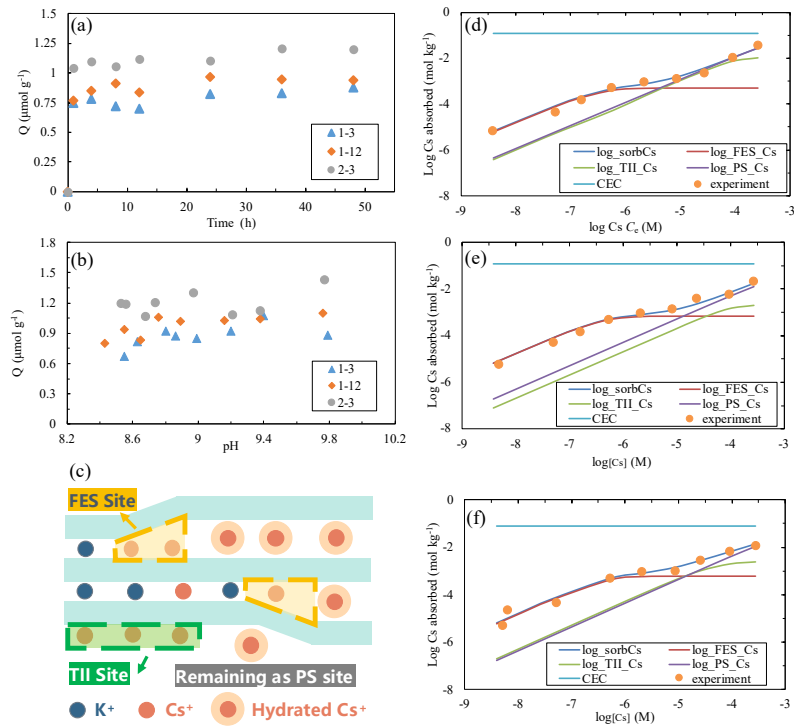
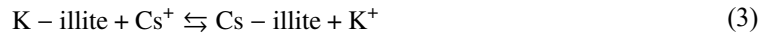


図 1. 先新第三紀堆積岩試料への Cs の吸着実験結果. (a) 吸着の平行時間依存性, (b) 吸着エッジ (pH 依存性), (c) 3 種類のイオン交換サイト, (d, e, f) 1-3 (d), 1-12 (e), 2-3 (f) の吸着等温線とマルチサイトイオン交換モデルによるフィッティング結果.

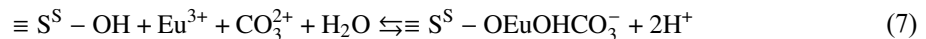
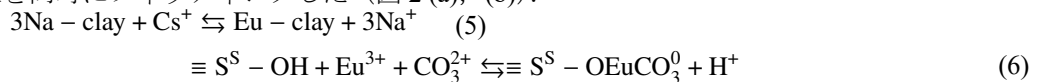
したことが示された.

模擬地下水中には, K^+ が存在することから, イライト中の層間陽イオンは主に K^+ で構成され, Cs^+ と交換することで, Cs^+ が吸着すると考えられる. Cs^+ の岩石試料への吸着を評価するために, 以下に詳述するように陽イオン交換モデルを採用した.



Cs のイライトの様な雲母様粘土鉱物への吸着では, 複数サイトのイオン交換サイトが関与することが知られている. このモデルでは, Cs^+ は, frayed edge サイト (FES)、タイプ II サイト (TII)、および底面サイト (PS) に吸着する (図 1(c)). FES サイトは Cs^+ に対して高い親和性と選択性を示し, TII と PS は, 親和性は低い吸着容量は大きい. 図 1(d), (e), (f) に, これら複数の吸着サイトに対する吸着容量のフィッティング結果を示す. Cs^+ 濃度が $10^{-6.5}$ M 以下では, FES が優勢な吸着サイトとしてなり, その後, Cs^+ 濃度の増加に従い, TII または PS がそれに続くことが分かる. 試料 1-3, 1-12, 2-3 の FES サイト密度は, それぞれの CEC の約 0.14%, 0.16%, 0.76% を占めていた. CEC とイライトの含有量が最も少ないにもかかわらず, 試料 2-3 は FES の割合が比較的高い. その結果, 低 Cs^+ 濃度域において, 2-3 が高い吸着能力を示したが, これは, おそらく, 地下水流動の局所的な違いなどに起因した岩石の風化の程度の違いを反映したものであると考えられる.

図 2 に, 岩石試料 1-12 を例に, 先新第三紀堆積岩試料への Eu^{3+} の吸着実験の結果を示す. pH8.5, Eu^{3+} 濃度 5×10^{-8} M の場合, Eu^{3+} の吸着は 48 時間で平衡となり, Cs の場合と異なり, pH の影響を受けるものの (図 2(a)), イオン強度の影響はほとんどなく, 吸着において表面錯体形成が支配的であることが示唆された. また, 1-3 と 1-12 は同様の吸着挙動を示したが, 2-3 は最も小さな吸着量を示し, Cs^+ の吸着とは対照的であった. 本研究では, Eu^{3+} の吸着を 2 つの表面錯形成反応と 1 つのイオン交換反応によってモデル化した. 模擬地下水が炭酸/重炭緩衝液であることから, 表面錯形成反応では炭酸塩を考慮した次の 3 つの反応を用いて, Eu^{3+} の吸着エッジと等温線を同時にフィッティングした (図 2(a), (b)).



試料 1-12 に対するフィッティング結果を図 2(a), (b) に示す. これらの結果から, 吸着エッジの濃度条件では, 優勢な化学種は $\equiv S - OEuCO_3^0$ であると同定された. TRLFS では, Eu^{3+} の化学形についてより正確な情報を得るために, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ と ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ の電子遷移に起因するピークの強度比及び蛍光寿命に注目した解析を行った³. 試料 1-12 について, 初期 Eu^{3+} 濃度を変化させた 3 つの試料の極低温 TRLFS 測定から, 初期 Eu^{3+} 濃度 $10^{-5.5}$, 10^{-6} M の場合, 蛍光ピーク比と蛍光

寿命がイライトのものと類似しており、 Eu^{3+} 吸着における粘土鉱物の重要性が確認された。より低い Eu^{3+} 初期濃度 $10^{-6.5} \text{ M}$ では、ピーク比の顕著な減少が見られ、蛍光寿命の小さな別の化学種の存在もしされた。なお、先新第三紀堆積岩には、 I^- の吸着がほとんどないことも示された。

4.3. 岩石試料中の模擬核種の拡散挙動評価

先新第三紀堆積岩の岩相は、亀裂や岩脈の存在など、著しい不均質性を示している。これらの特徴はイオンの拡散挙動に影響を与え、一般的に浸透性の低い岩石マトリックスを溶質がゆっくりと移動するマトリックス拡散に加えて、優先的な拡散経路として機能する。このような亀裂や岩脈の存在は、より複雑な拡散メカニズムの可能性を示唆しており、フィックの法則に基づく単純な拡散モデルの適用性を難しくしている。例えば、図3に示すように、3つの岩石試料に対する HDO 、 Cs^+ 、 I^- の破過曲線は特徴的な形状を示している。ほとんどの試料では、イオンの破過が遅滞なく起こり、収着が少ないことを示している。これは、微小フラクチャーが迅速な移流を。注目すべきは、ほとんどすべての試料において、 Cs^+ の破過が I^- と比べて速いことである。これは、割れ目内で、陰イオンよりも陽イオンが優先的に保持されている可能性、つまり、陽イオンの表面拡散や陰イオン排除の存在を示唆している。さらに、図3(a)にあるように、破過曲線の傾きが時間と共に変化していることから、岩石内の割れ目は単一の流路に限定されておらず、複数の流路が関与しているものと考えられる。X線CT画像は、様々な鉱物の線形減衰係数の違いに対応したグレースケール値の3次元データとして表される。手作業によるセグメンテーションから3つの異なる閾値が設定し、試料のCTデータを3つの主要な構成要素、軽密度群、中密度群、重密度群に分類した。これらにより、堆積岩を構成する鉱物を大まかに分離できていることに加えて、割れ目と岩脈の区別できる。試料を貫通する亀裂が存在する試料では相対的に破過時間と量が大きく、先新第三紀堆積岩におけるイオンの拡散において、岩石の構造的・組成的不均質性の重要な役割が浮き彫りになった。これらの知見は、このような研究において不均質な特性に特化した拡散モデリングを取り入れる必要性を示唆している。輸送を促進するか、または、拡散が主に空隙率の高い岩相に支配されている可能性を示唆している。

参考文献

1. Matsuoka, A.: *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* Vol.96, 71–88 (1992).
2. Tachi, Y. et al.: *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol.75, 6742–6759 (2011).
3. Rabung T. et al.: *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol.69, 5393–5402(2005).

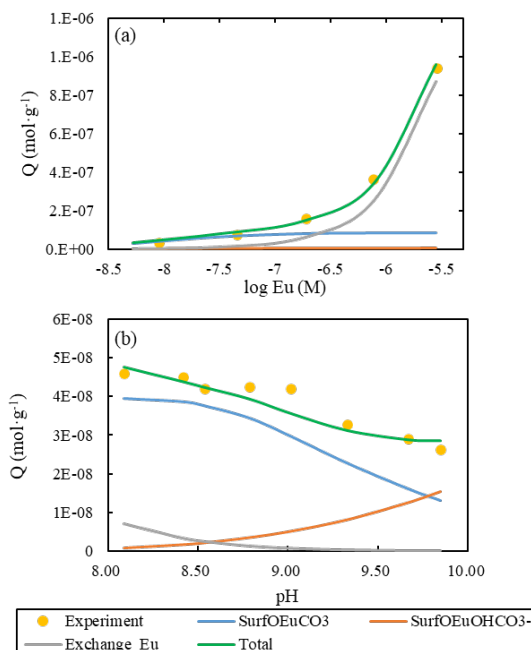


図2. 先新第三紀堆積岩試料 (1-12) への Eu の収着実験結果. (a)収着エッジ, (b)と収着等温線.

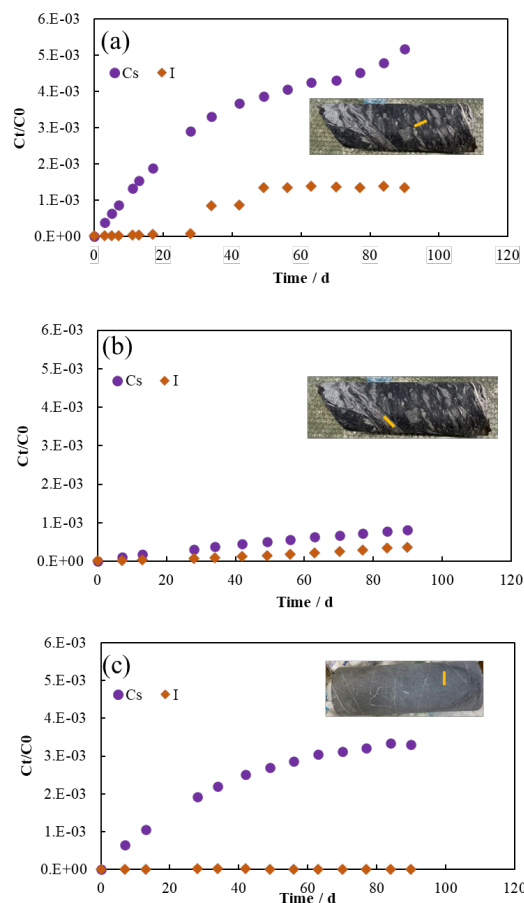


図3. 1-12-M (a)、1-12-L (b)、2-3-L (c) の Cs^+ 、 I^- の曲線

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 Linyi Hou, Kanako Toda, Huiyang Mei, Noboru Aoyagi, Takumi Saito	4. 巻 in press
2. 論文標題 Sorption of Cs+ and Eu3+ onto coherent and melange-type pre-Neogene sedimentary rocks	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Nuclear Science and Technology	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Linyi Hou, Kanako Toda, Takumi Saito
2. 発表標題 Adsorption of Metal Ions on a Pre-Neogene Sedimentary Rock
3. 学会等名 日本原子力学会2023年春の年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hou, L., Toda, K., Saito, T.
2. 発表標題 METAL IONS ADSORPTION AND MODELING ON A PRENEOGENESEDEIMENTARY ROCK
3. 学会等名 Migration 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 102.Linyi Hou, Kanako Toda, Yuta Fukatsu, Takamitsu Ishidera, Takumi Saito
2. 発表標題 Diffusion of Cs, I, and HDO in a Pre-Neogene Sedimentary Rock
3. 学会等名 日本原子力学会2024年春の年会
4. 発表年 2024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	青柳 登 (Aoyagi Noboru) (80446400)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究 部門 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・研究副主 幹 (82110)	

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