

原環センター技術報告書 RWMC-TRJ-11001

カラチャイ湖周辺のコロイドによる

放射性核種移行挙動に関する研究

平成 23 年 8 月

公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター

本報告書は、経済産業省資源エネルギー庁からの委託により(公財)原 子力環境整備促進・資金管理センターが平成17年度から平成21年度 まで実施した「地球化学バリア有効性確証調査」の研究成果をまとめた ものである。

原環センター技術報告書 RWMC-TRJ-11001

カラチャイ湖周辺のコロイドによる

放射性核種移行挙動に関する研究

藤原 愛*、杤山 修**

平成 23 年 8 月

*公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター **公益財団法人 原子力安全研究協会 処分システム安全研究所

1.	調査の背景及び目的1
2.	基本方針と全体計画1
3.	研究サイトの概況2
4.	フィールド調査4
	4.1 カラチャイ湖周辺母岩の岩石学、鉱物学及び地球化学的調査4
	4.1.1 母岩の特性4
	4.1.2 浅成変質による水酸化鉄生成5
	4.2 地下水の地球化学検層6
	4.2.1 調査の概要6
	4.2.2 汚染地下水の移動状況
	4.2.3 孔井 174、175、176 地下水の物理化学パラメータの変化の解析 11
	4.3 コロイド特性の調査12
	4.3.1 地下水採取のまとめ12
	4.3.2 コロイド特性に関する研究のまとめ14
5.	フィールド調査を補完する実験的研究21
	5.1 フミン酸で改良されたカオリンへのアクチノイドの収着
	5.2 地下水試料のコロイドに結合した Pu 及び Np のスペシエーション22
6.	カラチャイ湖周辺の地下水中の放射性核種移行の概念モデル
7.	地層処分の安全性評価への適用性27
報	告書一覧
参	考文献

目 次

1. 調査の背景及び目的

地層処分システムにおける天然バリア中の放射性核種の移行速度は、岩盤への収着を考慮すると 地下水流速より大幅に小さくなり、放射性核種の大半は地層中で固定・崩壊し、生物圏への大きな 影響はないと考えられている。一方、放射性核種が地下水中のコロイド物質に収着し地下水によっ て輸送される現象や放射性核種自体がコロイドとなり地下水中を移行する現象(コロイドによる放 射性核種の移行)も確認されている。このようなコロイドによる放射性核種の移行の場合、岩盤へ の収着による遅延効果が少なくなる可能性が指摘されている。

したがって、地層処分システム安全性評価の信頼性向上には、このようなコロイドが関与する放 射性核種の移行挙動現象の理解が必要である。

本研究では、コロイドが関与する放射性核種移行現象の理解を深めるために、ロシアの放射性物質で汚染されたカラチャイ湖周辺で実際の現象の調査とその結果の評価を行った。

2. 基本方針と全体計画

ロシアの放射性物質で汚染されたサイトの中からマヤーク生産合同(PA"Mayak")のカラチャ イ湖周辺(図2・1にカラチャイ湖の位置、汚染状況等を示す。)を選択し、このサイトの放射性核種 の移行に関連する既存データの収集・整理、このサイトで採取した地下水及びそれから分離したコ ロイド物質の化学組成、放射性核種組成、鉱物組成、コロイドに収着した化学元素の地球化学的存 在状態データ(化学元素とコロイドの結合力)、これらのフィールド調査を補完する室内実験データ 等を取得した。これらに基づき、このサイトでのコロイドによる放射性核種移行の概念モデルを検 討した。さらに、このモデル等の地層処分安全性評価-特にコロイドによる放射性核種の移行挙動 評価-への適用性を検討した。

本研究においてカラチャイ湖周辺での放射性核種のコロイドによる移行に係る調査・研究データ 等は、ISTC(国際科学技術センター)プロジェクトNo.3290 "Evaluation of the Groundwater Colloidal Migration of Radionuclides from Geochemical Viewpoint"として、ロシア科学アカデ ミーの研究機関-ベルナッキー地球化学・分析化学研究所(GEOKHI)と鉱床地質学、岩石学、鉱 物学及び地球化学研究所(IGEM)が取得した。



図2-1 カラチャイ湖の位置及び汚染状況⁽¹⁾

(緑色は硝酸塩の濃度で、最も濃いゾーンは20g/L以上)

3. 研究サイトの概況

本研究の目的はアクチノイドなどの放射性核種のコロイド移行機構の理解であるので、アクチノ イドの存在形態が予備濃縮なしに測定できるレベル(濃度)でなければならない。このような目的 に沿うサイトとして、ロシアの核燃料サイクルに関する様々なサイトでの放射性核種による汚染状 態に関する文献データを評価し、マヤーク生産合同(PA "Mayak")、シベリア化学コンビナート

(SCC) 及びクラスノヤルスク鉱山化学コンビナート (MCC)のなかから、PA "Mayak"を選定した。

研究の第一段階として、既存データに基づき、このサイトの放射性核種による汚染状況、地質学・ 地球化学的な特徴をまとめた。PA "Mayak"は、南ウラルの Chelyabinsk市の北西約70 kmの Ozersk (旧称Chelyabinsk-65) にあり (N 55°42' E 60°46')、面積約160 km²で北西部には居住地 が、敷地の中心部と東部には主な生産プラントがある。PA "Mayak"は軍事目的のプルトニウムの 生産及び使用済み燃料の再処理を行うため1946年に設立された企業体である。プルトニウムの生産 は、1948年12月に始動して、1987年まで続けられ、これと並行して、軽水炉、高速増殖炉、研究 炉、船舶炉からの使用済燃料の再処理プラントが1977年から操業を開始した。

再処理プラント操業の過程で発生した中低レベル液体放射性廃棄物は、周辺の天然及び人工のリ ザーバー(沈殿池)に投棄された。カラチャイ湖(リザーバーB・9)には、硝酸塩・酢酸塩を多量に含 む中レベル液体放射性廃棄物(ロシア基準)が投棄された。これら以外に、1949~1956年の液体放 射性廃棄物のTecha 川への放出、1957年9月29日の高レベル液体放射性廃棄物タンクの爆発事故に よる大気中への放出(ウラルの核惨事といわれている。)や1967年春の干ばつで、干上がったカラ チャイ湖から底質堆積物の大気中への飛散により、この地域の環境汚染が引き起こされている。

PA "Mayak" 地域の地質学的、放射性汚染に関する既存データは以下のとおり整理できる。

①PA "Mayak" 地域の地質

PA "Mayak" 地域では、安山岩・玄武岩組成の古生代火山岩の基盤の上に、非常に透水性の大き い風化地層が存在している。風化地層の厚みは数メートルから150~170mまで大きく変動している。 汚染地下水はこの風化地層内を移動している。岩石の風化過程で、多数の開口割れ目生成、火山性 岩鉱物の種々の浅成鉱物-粘土質鉱物による置換、火山性岩に含まれる水酸化鉄(II)の酸化が起こっ ている。

②カラチャイ湖周辺の放射性汚染

カラチャイ湖の高塩濃度(密度1.1g/cm³)湖水が風化地層中を基盤岩上まで下降・浸透している。 湖の近くで、塩濃度及び酸化電位(Eh)が高い汚染地下水フロントは形成され、主にMishelyak断 層帯に沿って南東方向に移動している。汚染地下水は希釈されるにつれて、pHは上昇し、塩濃度及 びEhは低下する。最近10年間の汚染水の拡大に関する地球化学検層データによれば、地下水の地球 化学的特性はカラチャイ湖からの距離によって変化する。

これらの結果から、汚染地下水の主要な流動経路である南東側を中心に、比較として汚染がほとんど無い北東側、南東側遠距離の孔井を対象に調査を行うこととした。

4. フィールド調査

カラチャイ湖周辺でのコロイドによる放射性核種移行現象を理解するため以下のフィールド調査 を行った。

①放射性核種移行媒体としての周辺母岩、それらの風化生成物の岩石学・鉱物学的及び地球化学 的調査

②観測孔井での地下水の地球化学的検層による地下水の物理化学的特性の調査

③観測孔井から採取した地下水試料による以下の研究

- ・ 地下水の化学・放射性核種組成に関する研究
- ・ 地下水中のコロイド物質の性質と組成に関する研究

4.1 カラチャイ湖周辺母岩の岩石学、鉱物学及び地球化学的調査

カラチャイ湖周辺での汚染地下水移行の母岩特性を把握するためカラチャイ湖近くの孔井8002 (北東約2km)で採取された岩石供試体を用いて、1000m程度の深さまでの岩石学、鉱物学的検討 を行った。また、母岩の風化によるコロイド物質生成の可能性を探るため、カラチャイ湖南西の Novogorny採石場露頭で採取した岩石試料の分析を行った。

4.1.1 母岩の特性

カラチャイ湖地域の基盤岩は、主に中期古生代の変成した火山・堆積累層で構成されている。この 累層は、上部及び下部の2つの火山性岩連続層(suite)(岩石系列)に分けられる。現在、汚染地下水 プルームはカラチャイ湖から上部連続層の岩石中を広がっており、下部連続層の岩石の地層に迫っ ている(図4.1-1)。

上部連続層で採取された記載岩石学的な変種相互の間には、著しい地球化学的な相違は見られな かった。一方、2つの連続層自体には地球化学的指標の顕著な違いが見られることが分かった。上 部連続層の火山性岩がソレアイト系列の玄武岩に近いのに対し、下部連続層は、カルク・アルカリ系 列の玄武岩・安山岩に類似していることを示していた。カルク・アルカリ系列と比べると、ソレアイ ト系列の場合、いわゆる「鉄トレンド」(フェミック鉱物による富化を受けている)が特徴的である。



図4.1-1 カラチャイ湖周辺の地質

4.1.2 浅成変質による水酸化鉄生成

カラチャイ湖から南西側に遠く離れたNovogorny採石場の急傾斜断層ゾーンと風化した地層断 面を例にとって、上部連続層の火山性岩の浅成変質の調査が行われた。供試体薄片の顕微鏡調査、 X線回折測定、元素組成分析が行われた。その結果、浅成環境内で発生した粘土質鉱物の中で、緑 泥石、混合層化した緑泥石・スメクタイト、水酸化鉄(マンガンの可能性もある。)、加水雲母(イラ イト)及び沸石などのタイプが支配的であることが判明した。この鉱物集合体は、フェミック火山 性岩の変質に特徴的なものであり、上部連続層の岩石を通る地下水の移行の過程で、天然の水酸化 鉄コロイド源となる可能性があることが分かった。



図4.1-2 Novogorny採石場内の風化層ゾーンの状況

(数字はサンプリング番号)

4.2 地下水の地球化学検層

4.2.1 調査の概要

1993年から放射性硝酸塩地下水(以下では総称して「汚染地下水」と呼ぶ。)プルームの研究が、 地下水地球化学検層(HGL)により行われている。本研究でも、引き続きHGLが実施され、汚染地下 水の移動状況が調査された。調査は、図4.2・1に示すカラチャイ湖の南東側に位置する観測孔井の断 面A-A(孔井8/68、176、173、109、164)とそれに直交する断面B-B(孔井176、174、175) で行われた。使用されたIGEM RAS開発のマルチチャンネル地球化学検層装置の概観を図4.2・2に 示す。この装置の検層プローブは、地下水の主要な物理化学的パラメータ(T:温度、E:電導率、 pH、Eh、pNa及びpNO3)を原位置条件下、自動操作モードで記録が可能である。



図4.2.1-2 カラチャイ湖周辺の汚染地下水プルームの南東側における観測孔井の配置

1-地下水地球化学検層(HGL)を用いた調査が行われていない観測孔井; 2~5-HGL が実施された観測孔井: 2-1993~1998年; 3-1993~1998年、2004年、2007年; 4-1993~1998年、2007; 5-1993~1998年、2006年、2007年、2008年; 6-Mishelyak 断層帯



図 4.2-2 地下水地球化学検層装置

1-ダウンホール装具、1a-ジャケットで保護したセンサーユニット;2-表面ブロック;3-孔井検層レコーダ;4-コ ンダクター - 支持ケーブル作動センサー

4.2.2 汚染地下水の移動状況

断面A-Aは広域地下水流動方向の方位と一致して北西から南東方向に位置し、B-B断面は、北 東から南西にA-A断面を横切っている。この結果、地下水移行に関する重要な特徴(断裂帯と個々 の破砕帯によって区切られた線状の高透水層に沿った主に水平方向の流動)が明らかになった。

断面A-Aに沿って位置する観測孔井で15年間わたり観測された変化(1993年~2008年)を分析 し、以下のように汚染地下水プルームが移動していることが確認できた。断面A-Aの1997年と2007 年の硝酸イオン濃度の分布を図4.2-3に示す。

①観測段階のすべてを通じて、汚染物質の移行の中心的な流れは孔井176を通過していた。

②1990年代の初めには汚染地下水プルームの最前線は孔井176と孔井173の間に位置していた。

- ③1998年には汚染地下水(硝酸イオン濃度0.45g/L以上)は孔井173に到達していた。同じ1998 年に、さらに汚染度の高い地下水中を貫いている孔井176では、プルームの境界は深度35mで あった。この深度における電導率は0.3 S/m、硝酸イオン濃度は0.805 g/Lであった。
- ④2007年には汚染プルームは孔井164を越えた。汚染プルームは、9年間で南東方向におよそ400 ~500m進んだと推定される。
- ⑤1990年代初めから2007年にかけて、汚染プルームが南東方向に移動したことに加えて、すでに 汚染された孔井内での汚染レベルも著しく増加した。断面A-Aについて地下水の酸化還元特性 と酸-塩基特性の変化は、電導率と硝酸イオン濃度の変化に対応した傾向があった。pHは7程度 に低下し、Ehは+300mVへと増加していた。



広域地下水流の主方向と斜めに交差し、Mishelyak断層帯とほぼ直角に交わっている断面B-Bにおける観測孔井内の汚染地下水の主要な物理化学パラメータ分布の変化(図4.2-4)を分析し、以下の状況が確認できた。

①汚染地下水の主要パラメータ(電導率と硝酸イオン濃度)の変化から見て、連続した観測段階のそれぞれにおいて、これらの主要成分の量は安定した増加を示していた。

- ②孔井176及び孔井175では、汚染地下水の電導率と硝酸イオン濃度が深度に対応して増加する傾向が明瞭に見られる。
- ③汚染物質の移行を支配する主要な地質学要因が地質構造(破断割れ目と断裂帯)であることが 裏づけられた。



図4.2-4 地下水地球化学検層データを付した地質断面図 断面B-B 硝酸イオン(上図:1998年、下図:2007年)

4.2.3 孔井 174、175、176 地下水の物理化学パラメータの変化の解析

孔井176はカラチャイ湖から移動してくる汚染物質プルームの移行経路の中央部に掘削されており、孔井174と孔井175はその方向と直交するB-B断面に掘削されている(図4.2-1)。1998~2008年 に行われた地下水地球化学検層のデータを分析することで汚染地下水拡散の特徴を把握することが できた。

孔井176の物理化学のパラメータ分布の一般的なパターンは少し変わっただけであった(図4.2-5)。 この孔井で汚染物質の流入は深さ60~70mに認められる。 30~40mの深さでもこれほど明確では ないが流入がみられる。全体として、1998年から2006年までは、地下水中の汚染物質の濃度が増加 しているが、2006年から 2008年までは変化は少なかった。

孔井174は汚染地下水プルームの境界部分に位置している、したがって、それに記録される地下 水の汚染パラメータの値は孔井176の値より実質的に低い。極めて低い電導率をもち、60mの深さ までNaと硝酸イオンを含まない非汚染地下水がこの孔井と交わったということが1998年の測定の 結果から推定される。比較的汚染度の低い地下水は、より深い場所で見つかった。そのレベルは2006 ~ 2008年に40mまで上昇した。

孔井175は汚染地下水プルームの北東の側面に位置している。 観測の期間中、この孔井は最も汚 染が少なかった。1998年、2006~ 2008年に行われた測定値の結果、いくつかのパラメータはよく 似ていた: 電導率(0.137~ 0.166 S/m)、pNa (2.05~ 2.5で Na濃度は200~75 mg/Lに対応する)。 これらのパラメータとちがって、硝酸塩濃度は2008年に634mg/Lから2,900mg/Lに大きく変化した。 観測期間中の酸化還元電位は、ほとんど変わらず+215 から +240mVの範囲内にあった。孔井175 の1998年、2006~ 2008年の地下水は弱アルカリ性(pH 7.5 から7.7)を示した。2008年に深さ20~ 25mで pHの急激な減少(5.9)とかなり高いEh(+280mV)が記録された。これは、調査サイトでの多 量の降雨によって引き起こされた可能性が大きい。



図4.2-5 孔井176地下水の主要物理化学パラメータ分布の経時変化

4.3 コロイド特性の調査

4.3.1 地下水採取のまとめ

本プロジェクトでは、地下水採取を6回にわたって行い、採取した地下水からコロイド物質を分離し、その特性の調査を行った。地下水を採取した孔井の位置を図4.3-1に、各回の地下水採取孔井の位置データ、地下水採取深度、調査の目的等を表4.3-1に示す。

地下水から分離したコロイド物質は、以下の手順を標準として、化学組成・放射性核種組成を分析した。採取した地下水から0.45µmフィルターで粗粒を除いた後、ろ液を孔経200nm、50nm、10kDaフィルターでろ過して、ろ液中濃度を分析した。分離したコロイド物質の微視的観察は、光子相関分光法(PCS)、EDX付SEM、X線光電子分光法、Auger分光法などで行った。また、コロイド中の放射性核種・化学元素の存在形態(コロイドとの結合力)を様々な浸出力を持つ溶液による逐次浸出法で調べた。



図4.3-1 地下水を採取した孔井位置(番号を四角で囲った孔井)

実施年	孔井 No.	深度(m)	距離(m)、位置	目的
第1回	63/68	80	1200、南東側	カラチャイ湖南東側の距離と汚
2006年	63/68	100	1200、南東側	染・コロイド特性との関係
	64/68	80	1400、南東側	
	3/68	100	1700、南東側	
	9/68	100	2100、南東側	
	43/78	100	2200、南東側	
	176	100	2400、南東側	
	173	100	2600、南東側	
	4/90	100	2700、南東側	
	209	100	3700、南東側	
第2回	64/68	20	1400、南東側	上部地層地下水中の有機物の存
2006年	160/70	20	1100、北東側	在確認、深さとコロイド特性の関
	160/70	100	1100、北東側	係
	50/79	20	2500、南東側	
	50/79	50	2500、南東側	
	63/68	30	1200、南東側	
第3回	3/77	40	2600、南東側	地表水と地下水中コロイド特性
2007年	3/77	60	2600、南東側	の比較
	3/77、50/79	地表水		
	付近			
	50/79	20	2500、南東側	
	50/79	40	2500、南東側	
	50/79	50	2500、南東側	
	50/79	60	2500、南東側	
	1/28	100	2400、北東側	カラチャイ湖北東側の遠距離孔
	2/28	100	2900、北東側	井地下水中のコロイド特性
	2/94	100	3600、北東側	
	3/28	100	3900、北東側	
第4回	176	20	2400、南東側	高汚染地下水中のコロイド表面
2007年	176	40	2400、南東側	の特性
	176	60	2400、南東側	
第5回	2/68	80	2100、南東側	南東側高汚染地下水中のコロイ
2008年	3/68	80	1700、南東側	ド特性
	2/99	80	2000、南東側	
	65/68	80	1800、南東側]
	14/68	80	2000、南東側]
第6回	1/28	2	2400、北東側	北東側遠距離孔井地下水中コロ
2009年	2/28	7	2900、北東側	イドと土壌中の有機物の特性

表4.3-1 地下水試料採取孔井等の総括

第4回は IGEM が主体として実施、それ以外は GEOKHI が主体として実施

4.3.2 コロイド特性に関する研究のまとめ

6回の地下水採取調査の結果、カラチャイ湖周辺の地下水中のコロイド物質の特性について、以

下の結論を得ることができた。

(1)コロイド濃度とカラチャイ湖からの距離・地下水採取深さの関係

カラチャイ湖の南東側の孔井(63/68,64/68,50/70)の20m~80mで採取した地下水試料のコロイ ド濃度はカラチャイ湖からの距離と共に減少し、深くなるほど増加していた(図4.3-2)。



図4.3-2 地下水中のコロイド濃度とカラチャイ湖からの距離(南東側)

(2)コロイド物質の鉱物・化学的特性

カラチャイ湖の南東側で回収したコロイド物質は、北東側で採集したものと鉱物や主要元素組成 が異なっていた。

カラチャイ湖の南東側から採取した試料ではFeの酸化物もしくはオキシ水酸化物の球状コロイ ド粒子が見いだされた(図4.3-3)。カラチャイ湖の近くのある孔井63/68と64/68では球状コロイド 粒子濃度は深くなるにつれて増加していた。このことは、これらの粒子が人工起源のものか、また はニアフィールドで形成されることを間接的に示している。また、カラチャイ湖から南方遠くに位 置している孔井50/79中で確認されたFe含有粒子は不規則な形状で、孔井63/68と孔井64/68で見つ けられた球状粒子とは異なっていた。一方、北東側近傍の孔井160/70で採集したコロイドの成分と 形態は南東側(63/68と64/68)で採集されたものとは異なり、孔井50/79から分離されたものに近かった。



図4.3-3 高汚染地下水中の典型的なコロイド粒子(球状水酸化鉄)凝集体のSEM像

孔井 63/68、深さ 80m、200nm ろ過、倍率 100,000 倍

以上の分析の結果、コロイド物質の形態、サイズ及び元素組成は以下のとおり様々であるが、汚 染が著しい南東側の地下水中のコロイド物質は、さまざま鉱物相からなる凝集体で、表面が有機物 で被覆されているとものと推定された。

- ①SEM 観察では、数 μ m サイズの比較的巨大な凝集体が確認できた。主な鉱物相は、Fe₂O₃、CaCO₃、 粘土、SiO₂及び硫酸塩と推定された。
- ②ATA と EDX を組み合わせてなされた評価により、Fe 酸化物はアルファ放射性核種と選択的に結合することが分かった。
- ③孔井 176 のコロイド粒子の Auger 分光法による研究では、粒子表面の元素組成が不均質であることを示した。この結果はヘテロ凝集体-実質的に異なる組成の一次粒子から集合した粒子の凝集体-が生成する可能性を示していた。

- ④孔井176のコロイド粒子のX線光電子分光法による研究で、粒子表面の化学組成が決定できた。 粒子表面の主な鉱物組成は緑泥石、水酸化鉄、炭酸カルシウムと推定された。また、粒子表面の かなりの部分が有機物質と純粋な炭素から形成されていた。
- ⑤このような粒子に関する各分析のあと、粒子成分が表面から中核までにどのように変化するかを 判断するため 100Å の厚みの層がアルゴンイオンで粒子表面からエッチングされ、粒子の新しい 表面の組成が調べられた。この分析の結果、エッチング後の有機物質と炭素の割合は減少する一 方で水酸化鉄の割合は増加し、有機物に被覆された無機コロイドの存在が確認できた。

(3)コロイド物質への放射性核種などの分布

フィルターで回収されたコロイド物質中の化学元素・放射性核種の分布は以下のようにまとめられる。

①化学元素のコロイド物質への捕捉程度には明確な関係は認められない。

②Fe、Mn、Si、Pu、Am、Cmなどの大部分はフィルターに捕捉される。しかし、UとNpは捕捉さ れず、ろ液中に検出される。

③10kDa~100kDaのコロイド物質中のアクチノイドの濃度はU<Np<<Am+Cm<Puの順で増える。

- ④Fe と Pu 量は基本的に 200 nm から 50 nm までの大きな粒子に分布する。Pu、Fe 及び溶存有機炭素(DOC)の分布は地下水試料採取の深さに依存しない。
- ⑤Amの分布は深さで変化する。深い層では、Amは大部分大きな粒子(50~200 nm)に分布するが、 表層に近づくにつれて細かい粒子(50 nm~10 kDa)中に増えてくる。細かい粒子(50nm~10kDa)中 とろ液中のAm濃度はDOCの濃度と相関性がある(図 4.3-4)。
- ⑥フィルター上のPu、Am及びCmの濃度は鉄の濃度と相関性がある(図4.3-5)。



図4.3-4 細かい粒子(50nm~10kDa)及びろ液中のAm濃度とDOC濃度との相関性



図4.3-5 フィルター上粒子のPuとFeとの分布割合の相関性

(4)コロイド物質中の化学元素・放射性核種の地球化学的存在形態

フィルターで捕捉されたコロイド物質に表4.3-1に示す溶液で逐次浸出を行い、コロイド物質中の 化学元素・放射性核種の地球化学的な存在形態を調べた。これにより、コロイド物質と化学元素・ 放射性核種の結合力が推定できる。図4.3-6~図4.3-8に高度に汚染された孔井63/68、ほとんど汚染 されていない孔井1/28、還元条件下にある孔井A-44(シベリア化学コンビナート)の地下水から分 離されたコロイド物質中の放射性核種等の分画フラクションごとの存在形態を示す。

表4.3-2 逐次浸出の段階

結合力の 区分	存在形態	浸出溶液	温度、 ∘C	接触時 間、時間
高溶解性	水溶性	H_2O	20	1
	交換性	0.5 M Ca(NO ₃) ₂ pH=5.5	20	1
難溶解性	炭酸塩	$0.5M NH_4Ac pH=4.8 (HAc)$	20	1
	有機物	0.1 M NaOH pH=10	20	1
	非晶質酸化物	$0.18M (NH_4)_2C_2O_4, 0.1M$	20	1
		$H_2C_2O_4$ pH=3.5		
非溶解性	残渣	HF pH=0	105	3



図 4.3-6 0.45 µmから200 nmフラクション中の放射性核種等の存在形態の分布



図4.3-7 200 nmから50 nmフラクション中の放射性核種等の存在形態の分布



図4.3-8 50 nmから10 kDaフラクション中の放射性核種等の存在形態の分布

結果は以下のようにまとめることができる。

- ①コロイド形成成分(Fe と Al)は、高汚染地下水(孔井 63/68)では、その大部分が選択的な試薬によって浸出される。残渣に分布する割合はコロイド粒子サイズの減少に連れて減少する。すなわち、残渣中の割合は、0.45 µm ~200 nm では 37%、200~50 nm では 25~26%、50 nm~10 kDa では 10% である。一方、低汚染水地下水(孔井 1/28)では、容易には浸出されず(結合力が大きい。)、Fe と Al の約 70%が残渣中に分布している。また、コロイド粒子サイズの影響は認められない。
- ②酸化条件下では、PuとAmは、主に難溶解性の形(炭酸塩、有機物、非晶質酸化物)でコロイド 物質中に分布している。Puは非晶質酸化物と有機物中に、Amはほとんど有機物中にあり、コ ロイド表面で有機金属錯体として結合していると考えられる。還元条件下では、PuとAmは60 ~70%が残渣に残り、かなりの程度まで鉱物の結晶構造に入っていると推定される。
- ③高汚染地下水の酸化条件下では、U は容易に蒸留水によってでも浸出される。主に炭酸塩として 存在していると推定される。一方、低汚染地下水のコロイド物質中の U(天然ウラン)は、溶解し難 い。
- ④Np は交換性で、他の放射性核種に比べて最少の程度にしかフィルターに捕捉されていない。した がって、Np は他の元素より弱くコロイド物質と結合していると考えられる。
- ⑤還元条件下では、UとNpはPuと同様に振る舞い、難溶解性である。この現象は還元条件下で、 これらの元素は溶解性の低い4価アクチノイドの形を取るという事実で説明できる。

5. フィールド調査を補完する実験的研究

コロイドの特性データを解釈し、現象理解に資する目的で、以下のような補完的な実験検討を行った。

5.1 フミン酸で改良されたカオリンへのアクチノイドの収着

有機物で被覆した粘土コロイドのモデルとして、フミン酸(HA)ので覆われたほぼモノマーのカオリン粒子(K-HA)への模擬地下水(SGW)からのアクチノイドの収着挙動を調べた。以下の結果を

得て、フィールド調査の結果を補足することができた。

- ①K-HA は還元状態で SGW から全てのアクチノイドを効率よく収着する。酸化条件では Pu と Am だけ収着する。
- ②還元条件での K-HA からの SGW 溶液でのアクチノイドの脱離は困難であるが、酸化条件では Uと Npの脱離は容易である。
- ③PuとNpは、逐次浸出過程(表 4.3-2)で、水酸化ナトリウム溶液やシュウ酸溶液により洗い出される。このことは、アクチノイドはK-HAの有機物と鉱物成分の両者に結合していることを示している。

5.2 地下水試料のコロイドに結合した Pu 及び Np のスペシエーション

コロイドに結合したアクチノイドの原子価状態は溶液中の原子価とは異なると考えられる。カラ チャイ湖南東側1200mの孔井63/68で採取した地下水を²³⁷Np(V)及び²³⁹Pu(V)でスパイクして、 平衡後にコロイドに収着したNp と Pu のスペシエーション(化学種の同定)をX線光電子分光法 (XPS)やX線吸収分光法(XAS)で実施した。その結果は以下のとおりである。

- ①実際の地下水中のコロイド(おそらく水酸化鉄)へのPuの結合の機構は、コロイドへの収着時に、 Pu(IV)への還元に続いてPuO₂·XnH₂O 真性コロイドの生成を通して進むと考えられる。
- ②Pu(IV)はPu(V)よりも種々の表面へより強い収着力を持つことを考慮すると、収着材の存在は Pu(V)/Pu(IV)の平衡をシフトさせpH-Eh ダイアグラムにおいてPu(IV)の安定領域を増すと考え られる。Pu(IV)の安定領域はその総濃度が増大するに連れて拡大する。

6. カラチャイ湖周辺の地下水中の放射性核種移行の概念モデル

既存データと地下水地球化学検層、地下水中のコロイド特性調査などフィールド調査の結果から カラチャイ湖周辺での放射性核種移行の概念モデルを検討した。カラチャイ湖周辺の放射性核種な どの移行概念は図6-1のように総括することができる。



図6-1 カラチャイ湖周辺での放射性核種等の移行概念

カラチャイ湖へPA"Mayak"の放射化学プラント(再処理プラント)から、放射性の弱アルカリ性 (pH 7.9~9.3)硝酸塩(NaNO₃)廃液が排出される。湖が廃液のリザーバーとして機能した全期間で、 廃液の溶存塩濃度は16~145g/Lの間で変わり、それに比例して密度は1.006と1.095g/cm³の間で変 わった。主な溶存塩の濃度範囲は表6-1のようなものであった⁽²⁾。

表6-1 投棄された廃液の主成分の変化

主成分	硝	酸	塩	酢	酸	塩	シュウ酸塩	硫酸塩 (SO4)	Na
	(N	$O_3)$		(CH	зCOC))	(C_2O_4)		
濃度 (g/L)	11~	-78		0.6~	~20		$0.9 \sim 14$	0.12~1.3	$6\sim\!32$

その他の成分	Cl	U	Са	Mg
濃度 (mg/L)	$20 \sim 350$	$13 \sim 196$	$8 \sim 80$	8~69

投棄された廃液中の放射性核種は、カラチャイ湖中で底質堆積物等への収着、共沈で濃度の変化 が起こる。その状況は、表6-2に示すデータから下式で定義する分配係数Kd(1)で評価することがで きる⁽¹⁾。

Kd(1)=(Qsm + Qbs)/Qaq

Qsm:懸濁物中の総放射性核種量 Qbs:底質堆積物総中の放射性核種量 Qaq:湖水中の総放射性核種量

PuとAm+Cmは、カラチャイ湖中で底質堆積物・懸濁物へ大部分が収着・共沈し、湖水中への分配は大幅に低下する。一方、SrとCsは固相への分配が若干起こるのみで、湖水中へ10分の1程度が分配する。UとNpは固相への分配が起こらない。

	単位注	湖水(Qaq)	懸濁物(Qsm)	底質堆積物(Qbs)	<i>K</i> d(1)
Sr-90	Ci	9.0×10^{5}	2.0×10^{5}	1.1×10^{7}	12.4
Cs-137	Ci	1.3×10^{6}	2.3×10^{5}	1.0×10^{7}	8.1
U	Kg	6700	300	8900	1.37
Pu	Ci	58	232	2.9×10^{4}	503
Am+Cm	Ci	390	3500	3.9×10^{5}	1008
Np	Ci	12.7	0.3	10.2	0.83

表 6-2 懸濁物と底質堆積物への種々の放射性核種の分配

注)原文献の単位を使用

カラチャイ湖から地中に浸透した湖水中の放射性核種の地層中での移行は次のプロセスで起きる と推定される。

第一段階として、湖底直下のゾーンPへの湖水浸透が起こり、湖底下3m付近に高塩分濃度の汚染 水だまりが形成される。湖底からのゾーンPへの浸透時に懸濁物と底質堆積物のほとんどはろ過さ れると考えられる。この汚染地下水は高塩分(硝酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩)濃度のため密度が大 きく、密度流でゾーンIを基盤岩上まで沈降する(プロセス1)。その過程は、カラチャイ湖から45m の距離にある孔井41/78の深さ45mの地下水の放射性核種濃度データ(1995年)とカラチャイ湖水 のデータとを比較し、以下の式で定義する分配係数*K*d(2)で評価することができる(表6-3参照)⁽³⁾。

Kd(2) = C(P)/C(II)

C(P): ゾーン P-カラチャイ湖水中の放射性核種濃度

C(II): ゾーン I-孔井 41/78 の地下水中の放射性核種濃度

Kd(2)から判断すると、ゾーンPからゾーンIへの浸透過程で、カラチャイ湖水中のAm+Cm、Pu、 Csの収着・共沈が起こり、濃度は大きく低下する。一方、Uは収着されず、濃度低下は起こらない。 濃度低下の順序は Am + Cm > Cs·137 > Pu ≥ Sr·90 ≥ Np > Uである。

	単位	孔井 41/78の地下水中の	カラチャイ湖水中の濃度	<i>K</i> d(2)
		濃度(C(II))	(C(P))	
Sr-90	Bq/L	7.7×10^{5}	9.5×10^{7}	123
Cs-137	Bq/L	1.4×10^{5}	1.4×10^{8}	1000
U	mg/L	20±5	15.5	~1
Pu	Bq/L	3	6×10^{3}	2000
Am+Cm	Bq/L	0.3	4.1×10^{4}	1.4×10^{5}
Np	Bq/L	12	1.5×10^{3}	125

表 6-3 カラチャイ湖近傍での種々の放射性核種の分配

汚染水は低透水性の基盤岩上まで下降したのち、地下水流動により、ゾーンIIを南東水平方向に 移動し(プロセス2)、カラチャイ湖の遠方ゾーンIIIでは、上方への緩やかな地下水流動も加わり、 鉛直方向と水平方向の移動が起こる(プロセス3)。

南東側と北東側の代表的な放射性核種移行挙動を総括する。主要な汚染水流動経路である南東側の距離1200mから2600mの孔井63/68、孔井3/68、2/68、9/68、43/78、176、173の深さ80mまたは100mから採取した地下水データに基づいた(図6-2)。北東側では、汚染がほとんどない距離2400m~3900mの孔井1/28、2/28、2/94、3/28の深さ100mから採取した地下水データに基づいた(図6-3)。

コロイド特性の調査結果と合わせて、ゾーンIIでの放射性核種は以下のように移行すると考えられる。

- ①⁹⁰Srは、硝酸イオンと同様の挙動することから溶存状態で移行するものと考えられる。移行中の収着による遅延は認められない。
- ②¹³⁷Csは、カラチャイ湖水に比較して、濃度が大幅に低下している。カラチャイ湖近傍で収着が起こっていると推定される。収着されなかったものは、硝酸イオンと同様の挙動を示しており、 収着性が小さい溶存形での移行の可能性が考えられる。
- ③南東側では、水酸化鉄の球状コロイドが確認され、コロイド物質中のFe濃度とPu濃度に相関が 認められた。したがって、Puはこのようなコロイド物質に収着し、移動している可能性が大き い。しかし、Pu濃度は硝酸イオン濃度と異なりカラチャイ湖からの距離・方向に依存せず、ほ

ぼ一定であり、北東の低汚染地下水中では硝酸イオンと相関が認められることから、コロイド 状態だけで移行していると結論することはできない。







図6-3 地下水中硝酸イオン濃度と距離、90Sr濃度、Pu濃度との関係(北東側)

7. 地層処分の安全性評価への適用性

コロイドにより地下水中の放射性核種移行に影響が発生するのは、「コロイドの影響のはしご」といわれる以下の①~④の現象がすべて発生した場合であると考えられている。これらの影響評価の 観点から、本研究で得られた知見が、我が国の地層処分の安全性評価におけるコロイド影響評価~ どのように適用できるかを整理した。

しかし、このサイトでは、地下水流速が極めて速く、また、地下水中に高硝酸塩を含み、酸化性 であるなど、我が国の地層処分で想定している環境条件とは異なっているので、このようなサイト で得られた研究データを地層処分におけるコロイド影響による放射性核種移行評価への適用性する には十分な注意が必要である。

①コロイドが存在するかの事例

硝酸塩濃度が高い(汚染度の大きい)ゾーンでは水酸化鉄コロイド、汚染度の小さいゾーンでは 粘土系コロイド、地表近くの地下水中にはフミン酸などの有機物(有機系コロイド)が確認されて いる。これらの生成挙動、化学的、物理的特性に関するデータを元に、放射性廃棄物の地層処分の 環境下における生成の可能性について検討が行い得る。水酸化鉄コロイドの生成は、汚染地下水の 希釈によるpH上昇により、水酸化鉄が沈澱するためと推定されている。しかし、岩石の風化による 水酸化鉄の生成も確認されており、水酸化鉄コロイド生成のメカニズムを検討しておくことが必要 である。

②コロイドは移動できるかの事例

移行経路とコロイド粒子の大小関係に起因して移行過程でろ過される可能性を示唆するデータが 得られており、放射性核種のコロイドの影響を考慮した移行評価において、コロイド粒子のろ過効 果の影響を考慮できる可能性のあることの事例となりうる。ここで得られた、放射性核種濃度分布 データは、コロイド共存系での放射性核種移行を示すデータであり、コロイドの影響を考慮した放 射性核種移行評価モデルの検証として活用できる可能性がある。

③コロイドは安定かの事例

地下水は高硝酸塩を含みイオン強度がきわめて高いにもかかわらず、放射性核種の擬似コロイド は安定に存在し、移行している。この原因は、酢酸イオンなどの有機物が無機コロイドの表面に被 膜を生成しているためと推定された。このような現象は、地層処分の環境下でのコロイドの安定性 を評価する場合、DLVO理論には適用限界があることを考慮した評価の必要性があることを示して いる。

④コロイドは放射性核種を収着するのか、放射性核種の収着は不可逆かの事例

水酸化鉄などの無機コロイド表面が有機酸などで覆われ、有機コロイドとして挙動する現象が見 られ、無機コロイドに対しても有機コロイド生成のデータが必要になることを示している。Puなど は地下水中に存在する水酸化鉄コロイドへの不可逆的収着を示すデータが得られた。UやNpは炭酸 錯体として存在し、ほぼ可逆的な収着を示すデータが得られた。コロイドへの不可逆的収着を示す データついては、還元条件より、酸化性条件において不可逆傾向にあることのデータが得られてお り、地層処分において、特にTRU廃棄物処分の安全評価においては本研究で得られたデータが活用 できる可能性がある。

これら以外に、「高レベル放射性廃棄物の地層処分基盤研究開発に関する全体計画」⁽⁴⁾の「性能 評価技術分野」で示されたコロイドによる放射性核種移行現象に関する研究達成目標への貢献につ いて検討した。

①核種移行に及ぼすコロイド、有機物及び微生物の影響に係るデータの拡充

環境条件の相違などはあったものの、Puなど放射性核種の実際のコロイド移行に関する多くの データが取得できた。これらから、放射性核種のコロイド移行現象の統一的な解釈はできかったが、 今後、我が国でコロイドによる放射性核種移行影響の研究(特に実験的研究)を進めるために参考 になると期待される。

②現象のより現実的な理解

特に、カラチャイ湖から遠距離でのコロイド特性の調査により地層処分環境に近い条件でのコロ イド移行現象理解を進めることに貢献できたと考えられる。

③モデル化の継続

現実の現象は複雑(ヘテロ凝集した粒子、有機物で被覆された粒子の存在、Pu(IV)の不均化反応の可能性、フミン酸などによるPu(V)の還元など)で、単純なモデルでは現象を再現することが難しいことを示唆した結果になったと考えられる。

④影響が顕在化する可能性のある環境条件の把握

本研究のサイトの環境条件では、コロイドの影響が顕著に現れても当然であったにもかかわらず、 コロイドによる移行が、Puの支配的な移行であるとの確証は得られなかった。地表や河川の汚染の ようなこのサイト固有の環境条件がコロイド移行影響を潜在化した可能性もある。

⑤性能評価での取り扱いの具体化

③に述べたように自然界の現象を再現できる単純なモデルの作成は難しく、また、現象を再現で きる精緻なモデル作成も困難と考えられる。定性的な評価で性能評価に取り込む必要があることを 示唆できたのではないかと考えられる。

これら以外に、地下水採取方法、コロイド表面の分析方法、コロイドと放射性核種などとの結合 力分析方法(逐次浸出法)など、手法面で今後のコロイドによる放射性核種移行研究の進展に貢献 できたと考えられる。

さらに、高硝酸塩環境下でも、Pu、Csの固相への収着性が大きいこと、また、Sr、U、Npは溶 存状態またはコロイドに弱く結合した状態で移行し、通常の移行挙動予測方法が適用できることを 実例として示すことができた。

報告書一覧

本技術報告書は、経済産業省資源エネルギー庁の委託により実施した以下に示す調査等事業報告書の主要な部分であり、詳細は各報告書を参照していただきたい。

平成17年度 地層処分技術調査等 地球化学バリア有効性確証調査報告書

平成18年度 地層処分技術調査等 地球化学バリア有効性確証調査報告書

平成19年度 放射性廃棄物共通技術調査等放射性廃棄物重要基礎技術研究調査 報告書(第2分冊) 地球化学バリア有効性確証調査

平成20年度 放射性廃棄物共通技術調査等放射性廃棄物重要基礎技術研究調査 報告書(第3分冊) 地球化学バリア有効性確証調査

平成21年度 放射性廃棄物共通技術調査等放射性廃棄物重要基礎技術研究調査 報告書(第3分冊) 地球化学バリア有効性確証調査

参考文献

- Aleksakhin A.I., Glagolev A.V., Drozhko E.G. et al., Reservoir-9 as a repository of liquid radioactive waste and its influence on geological medium, Moscow, Ozersk: Rosatom, 2007 (in Russian)
- (2) Samsonova L. M. and Drozhko E. G., Migration of high-density industrial waste solutions through fresh groundwaters, In Deep Injection Disposal of Hazardous and Industrial Waste: Scientific and Engineering Aspects, (eds. J. A. Apps and C-F. Tsang), Chap. 41, pp. 669-680, Academic Press, 1996
- (3) Harvey R.W., Garabedian S.P., Use of colloid filtration theory in modeling movement of bacteria through contaminated sandy aquifer, Journal of Contaminant Hydrology, V.25, №1., P.178-185, 1991.
- (4) 資源エネルギー庁・(独) 日本原子力研究開発機構、 高レベル放射性廃棄物の地層処分基盤 研究開発に関する全体計画、平成 21 年 7 月

おわりに

本研究の主な部分は、ISTC (国際科学技術センター) プロジェクトとして、ロシア科学アカデミー のベルナッキー地球化学・分析化学研究所 (GEOKHI)と鉱床地質学、岩石学、鉱物学及び地球化 学研究所 (IGEM) が実施したものである。このプロジェクトリーダとして、二研究機関のチーム を導いたAcademician Boris Myasoedov氏に感謝したい。ロシア側の研究計画、成果は、当センター 内に設置した「地球化学バリア有効性確証調査検討委員会」(主査 杤山修)で精査していただいた。 平成17年度から平成21年度の間、ご協力いただいた以下の委員の皆様に厚く御礼を申し上げる。

(順不同で、敬称は略させていただいた。また、所属は委員就任時のものである。)

- 飯島 和毅 (独) 日本原子力研究開発機構 地層処分研究開発部門(平成21年度)
- 稲村 実 原子力発電環境整備機構 技術部 (平成19年度)
- 宇都宮 聡 九州大学 大学院 理学研究院 (平成20~21年度)
- 大井 貴夫 原子力発電環境整備機構 技術部 (平成21年度)
- 大貫 敏彦 (独) 日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター (平成17~21年度)

- 木村 貴海 (独) 日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究部門 (平成17~21年度)
- 桐島 陽 東北大学 多元物質科学研究所 (平成18年度)
- 楠瀬 勤一郎 (独)産業技術総合研究所 地圈資源環境研究部門 (平成17~21年度)
- 鹿園 直建 慶応大学 理工学部 (平成17~21年度)
- 塚本 政樹 原子力発電環境整備機構 技術部 (平成20年度)
- 長崎 晋也 東京大学大学院 工学系研究科 原子力専攻(平成17~19年度)
- 森山 裕丈 京都大学大学院 工学研究科 原子核工学専攻(平成17~20年度)
- 油井 三和 (独) 日本原子力研究開発機構 地層処分研究開発部門(平成17~20年度)

【問合せ先】

〒104-0052 東京都中央区月島1 丁目15 番7 号 (パシフィックマークス月島8 階) 公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター (原環センター) 電話 03-3534-4511, ファックス 03-3534-4567

Radioactive Waste Management Funding and Research Center (RWMC) PACIFIC MARKS TSUKISHIMA, 8th FL, 1-15-7, TSUKISHIMA, CHUO-KU. TOKYO. 104-0052, Japan

本書の転載などの問い合わせは、企画部までお願いいたします。