

JAERI-Review

95-011



高レベル放射性廃棄物地層処分と
地球化学的研究
－日本原子力研究所 環境安全研究部
における研究－

1995年7月

中山真一・佐藤 努・永野哲志・柳瀬信之
山口徹治・磯部博志・大貫敏彦・関根敬一

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこみください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

This reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1995

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 ニッセイエプロ株式会社

高レベル放射性廃棄物地層処分と地球化学的研究
—日本原子力研究所 環境安全研究部における研究—

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部
中山 真一・佐藤 努・永野 哲志・柳瀬 信之
山口 徹治・磯部 博志・大貫 敏彦・関根 敬一

(1995年5月26日受理)

環境安全研究部地質環境研究室は、高レベル放射性廃棄物処分の安全評価および処分システムの性能評価のための基礎研究を担う研究室のひとつであり、放射性核種－地下水－岩石・鉱物間に起こる相互作用、すなわち放射性核種の地球化学的挙動に関して、天然現象の観測および試料の観察に基づく研究（ナチュラルアナログ研究）、ならびに室内における実験的研究を進めてきた。本報告書は、本研究室における研究活動の背景、位置付けおよび成果をまとめたものであり、それを通して、われわれの研究の地球化学的基礎研究としての、かつ地層処分のための研究としての意義を明確にした。またそれとともに廃棄物処分の分野における基礎研究の必要性・重要性を強調した。本報告書は当研究室が拠って立つべき存在意義である。

本書は、原子力分野において廃棄物処分研究に携わる研究者だけではなく、廃棄物処分という学際領域が含む幅広い分野の研究者を対象とした。

Geochemical Studies for
Geologic Disposal of High-level Radioactive Waste
-Research Activities
in Department of Environmental Safety Research,
Japan Atomic Energy Research Institute-

Shinichi NAKAYAMA, Tsutomu SATO, Tetsushi NAGANO, Nobuyuki YANASE
Tetsuji YAMAGUCHI, Hiroshi ISOBE, Toshihiko OHNUKI and Keiichi SEKINE

Department of Environmental Safety Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received May 26, 1995)

The Environmental Geochemistry Laboratory of the Department of Environmental Safety Research of JAERI(EGL/JAERI) is responsible for performing fundamental research to support the geologic disposal of high-level radioactive waste and the performance assessment of the disposal concept. This research includes basic laboratory experiments as well as field studies of natural analogs to understand the geochemical behavior of radionuclides, i.e., the interactions between radionuclides, groundwater and geological materials.

This report summarizes background, objectives and recent results of the scientific investigations and emphasizes the significance of these studies in terms of both fundamental research on geochemistry and applied research for performance assessment of the waste disposal concept. The importance of performing fundamental research to radioactive waste disposal is stressed in this report.

The report is aimed at both the radioactive waste disposal scientific community and the interdisciplinary sciences that interact with this community.

Keywords : Radioactive Waste, Geologic Disposal, Safety Assessment, Performance Assessment, Waste Disposal Research, Fundamental Research, Applied Research, Geochemistry, Natural Analog.

目 次

1.はじめに	1
2.本書の背景と目的	2
3.地層処分と放射性核種の中移行	5
3.1 地層処分	5
3.1.1 高レベル放射性廃棄物	5
3.1.2 地層処分の多重バリアシステム	5
3.2 地層処分の安全評価	6
3.2.1 評価シナリオ	7
3.2.2 地下水移行シナリオにおける多重バリアシステムの役割	8
3.2.3 安全評価研究の方向と必要性	9
4.地質環境研究室における研究(1) -鉄鉱物・粘土鉱物の地球化学的挙動に関する研究	11
4.1 鉄鉱物の結晶化とその過程における金属イオンとの相互作用に関する研究	13
4.1.1 色彩色差計による鉄鉱物の結晶化の速度論的研究	14
4.1.2 鉄鉱物によるランタニド元素・アクチニド元素の取り込みと固定に関する研究	17
4.1.3 鉄鉱物と有害金属元素との相互作用に関する研究	18
4.2 粘土鉱物と金属イオンとの相互作用に関する研究	19
4.2.1 粘土鉱物とランタニド元素との相互作用に関する研究	19
4.2.2 粘土鉱物と有害金属元素との相互作用に関する研究	19
4.3 ベントナイトの長期挙動に関する研究	20
4.3.1 スメクタイト-イライト変換反応の機構と速度に関する研究	21
4.3.2 スメクタイト-イライト変換反応に伴うベントナイトの物性変化に関する研究	22
5.地質環境研究室における研究(2) -アクチニド元素の地球化学的挙動に関する研究	25
5.1 アクチニド元素と天然物質との相互作用	25
5.1.1 アクチニド(IV)の加水分解および炭酸錯体に関する研究	26
5.1.2 アクチニド元素と天然に存在する酸化還元物質との反応に関する研究	30
5.1.3 アクチニド元素の鉱物表面での化学反応を伴う吸着に関する研究	31
5.1.4 元素の鉱物への吸着に関する機構論的モデル化に関する研究	31
5.1.5 アクチニド元素のケイ酸塩生成に関する研究	33
5.2 岩石中におけるイオンの拡散に関する研究	34
5.2.1 岩石中におけるアクチニドイオンの拡散に関する研究	34
6.地質環境研究室における研究(3) -ナチュラルアナログ研究	36
6.1 天然長寿命放射性核種の挙動に関する研究 -天然放射能の非平衡解析	37
6.1.1 選択的抽出法による放射能非平衡の研究	40
6.2 ウラン鉱物の変質に関する研究	45

6.2.1 クンガラウラン鉱床でのウラン鉱物の進化過程	46
6.2.2 オクロ天然原子炉に関するナチュラルアナログ研究	48
6.3 放射性核種の鉱物への吸着挙動と鉱物の変質に伴う再分配に関する研究	49
6.3.1 緑泥石の変質とウランの移行に関する研究	49
6.3.2 放射性核種の鉱物への吸着に関する研究	51
6.3.3 鉱物の変質過程における核種の再分配に関する研究	54
7. 地質環境研究室における研究(4) - 地層処分システムにおける物質移動モデルに関する研究	58
7.1 岩盤中における核種移行モデルの開発	58
7.1.1 鉱物の変質過程における核種固定の核種移行に及ぼす影響解明	59
7.1.2 系列核種移行に及ぼす核種固定の影響解明	60
7.2 地層処分のバリア性能に関する解析	62
7.2.1 高レベル放射性廃棄物地層処分における人工バリアの性能評価モデル	62
7.2.2 高レベル放射性廃棄物地層処分システムの初期過渡状態の解析	64
7.2.3 高レベル放射性廃棄物地層処分における多重バリア性能の定量的評価	65
8. まとめと提言	67
8.1 まとめ	67
8.2 廃棄物処分の研究について	69
8.2.1 廃棄物処分研究における地球科学の寄与について	69
8.2.2 研究動向の把握と自己の研究のアイデンティティ	69
謝 辞	71
参考文献	71
付録一 研究室員の研究成果とバックグラウンド	79

Contents

1. Introduction.....	1
2. Background and Objectives of this Report.....	2
3. Geologic Disposal and Radionuclide Migration.....	5
3.1 Geologic Disposal of Radioactive Waste.....	5
3.1.1 High-level Radioactive Waste	5
3.1.2 Multibarrier System.....	5
3.2 Safetey Assessment of Geologic Disposal of Radioactive Waste.....	6
3.2.1 Safety Assessment Concept of High-level Radioactive Waste.....	7
3.2.2 The Role of Multibarrier System	8
3.2.3 Research on Safety and Safety Assessment	9
4. Research in Environmental Geochemistry Laboratory(1)	
-Geochemistry of Iron and Clay Minerals	11
4.1 Crystallization of Iron Minerals and the Interactions of	
Metallic Ions during Crystallization	13
4.1.1 The Application of Color to Crystallization Kinetics	14
4.1.2 Fixation of Lanthanides and Actinides by Iron Minerals	17
4.1.3 Interactions of Iron Minerals with Hazardous Metals.....	18
4.2 Interactions of Clay Minerals with Metallic Ions	19
4.2.1 Interactions of Clay Minerals with Lanthanides	19
4.2.2 Interactions of Clay Minerals with Hazardous Metals.....	19
4.3 Long-term Behavior of Bentonite	20
4.3.1 Mechanism and Kinetics of Smectite-illite Conversion Reaction.....	21
4.3.2 Changes in Chemical Physics of Bentonite during	
Smectite-illite Conversion Reaction.....	22
5. Research in Environmental Geochemistry Laboratory(2)	
-Geochemical Behavior of Actinides	25
5.1 Actinides and Naturally-occurring Materials	25
5.1.1 Hydrolysis and Carbonate Complexation of Tetravalent Actinides	26
5.1.2 Interactions of Actinides with Naturally-occurring Redox Materials	30
5.1.3 Sorption of Actinides on Minerals with Surface Chemical Reactions..	31
5.1.4 Mechanistic Modeling for Sorption of Actinides on Minerals	31
5.1.5 Formation of Actinide-silicates.....	33
5.2 Diffusion of Ions in Rock	34
5.2.1 Diffusion of Actinide Ions in Rock	34

6. Research in Environmental Geochemistry Laboratory(3)	
-Natural Analog Study.....	36
6.1 Geochemical Behavior of Long-lived Natural Radionuclides	
-Dis-equilibrium of Natural Radioactivity	37
6.1.1 Selective Extraction for Study on Dis-equilibrium of Radioactivity	40
6.2 Alteration of Uranium Minerals.....	45
6.2.1 Evolution of Uranium Minerals in Koongarra Uranium Deposit	46
6.2.2 Natural Analog Study at Oklo Natural Reactor Site.....	48
6.3 Sorption Behavior of Radionuclides on Minerals	
and Redistribution between Minerals during Mineral Alteration	49
6.3.1 Alteration of Chlorite and Uranium Migration	49
6.3.2 Sorption of Radionuclides on Minerals.....	51
6.3.3 Redistribution of Radionuclides with the Mineral Alteration.....	54
7. Research in Environmental Geochemistry Laboratory(4)	
-Mass Transfer Modeling for Geologic Disposal System.....	58
7.1 Development of Radionuclides Migration Models in Geologic Media	58
7.1.1 Modeling Study of Effect of Radionuclides Fixation	
during Mineral Alteration on the Migration Behavior	59
7.1.2 Modeling Study of Effect of Daughter Radionuclides Fixation during	
Mineral Alteration on the Decay Chain Radionuclides Migration	60
7.2 Development of Performance Assessment Models for Multibarrier System..	62
7.2.1 Modeling for Performance Assessment of Engineered Barriers	
in High-level Radioactive Waste Disposal	62
7.2.2 Analysis on Evolving Environments of Engineered Barriers of High-	
level Radioactive Waste Repositories during the First 1,000years	64
7.2.3 Quantitative Performance Allocation of Multibarrier System	
for High-level Radioactive Waste Disposal	65
8. Concluding Remarks and Proposals for Future Research.....	67
8.1 Summary of EGL's Research Activities.....	67
8.2 Proposals of Future Studies on Waste Disposal	69
8.2.1 Contributions of Earth Science to Waste Disposal Research.....	69
8.2.2 Recognition of Research Direction and Establishing	
Identity of the Study	69
Acknowledgement	71
References.....	71
Appendix-Publication Lists.....	79

1 はじめに

わが国のように核燃料リサイクルを目指す国においても、あるいはワンススルー型の核燃料利用を行う国においても、再処理工程から発生する高レベル廃棄物と使用済燃料という形態の差こそあれ、それらの最終的な処分方法として地層処分がもっとも合理的かつ実現性の高い処分法であるということは、国際的に共通の認識である。

高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全評価に関する研究においてもっとも精力が注がれているのが、放射性物質が地下水を介して生態圈に移行する可能性に対する安全確保と、その評価手法の開発である。この地下水シナリオに基づく評価モデルにおいて、考慮すべき現象はきわめて多岐にわたるが、その中で、日本原子力研究所環境安全研究部地質環境研究室は、放射性核種-地下水-地質媒体間に起こる相互作用、すなわち放射性核種の地球化学的挙動に関して、天然現象の観測および試料の観察に基づく研究、ならびに室内における実験的研究を進めてきた。

研究を進めるとともに、われわれは研究室内において常に成果をレビューし、次のステップ（2、3年先）の研究方向について議論を持続する。本報告は、放射性廃棄物処分のための研究、かつ地球化学における基礎的な研究としての、本研究室での研究活動の位置付けや意義をまとめたものであり、またそのことによって、廃棄物処分研究における基礎的研究の必要性と重要性を訴えるものである。

われわれは、われわれの研究が廃棄物処分だけをターゲットにすべきではなく、基礎科学的にも価値あるべきと考えている。われわれは、本報告を通して、「廃棄物」をキーワードとするわれわれの研究が、それに係わるさまざまな学問分野において基礎科学的な意義をもつことを強調したい。したがって、本報告書は廃棄物処分関係者だけではなく、原子力に関連する研究者・技術者を読者として書かれた。そういう読者に対して、廃棄物処分における基礎的研究の必要性・重要性と、そこにおけるわれわれの研究の意義や寄与を知ってもらうためである。

また同じ理由から、本報は単に研究項目と成果をリストアップしたものではなく、かといって研究内容を逐一詳細に紹介したものでもない。研究テーマやその概要ならばいわゆる年報等を参考にしていただきたい。また、研究結果の詳細については、各研究員の原著論文にまで遡ることができるよう本文の中で引用した。われわれが本報告書において強調したいことは、研究の動機・目的・意義・波及効果といった事柄である。その意味で、本報告はわれわれの研究のいわば rationale である。

われわれはまた、今後10年程度を視野に入れた研究の方向についても議論を重ねてきた。しかし、本報告書に含めることはできなかった。「研究がどちらを向いているか」は極めて重要な事柄であり、明確なビジョンを描くためにはもう少し議論を要する。

なお文責はすべて執筆担当者にある。第1、2、3章が中山、佐藤、第4、5、6、7章は章内に示した各執筆者、第8章が佐藤、中山である。また研究室員の研究成果とバックグラウンドを付録として付した。研究内容は1995年3月時点のものである。

2 本書の背景と目的

地下数百メートルの深地層が放射性廃棄物を半永久的に生活環境から隔離できる可能性は、従前の地球科学的知見に基づけば定性的には首肯できることである。しかし、地層処分を実現するためには、その安全性を合理的なモデルと実証的データを用いて定量的に示さなければならない。そのための研究開発は、1970年代にその処分概念が有望視されて以来各国において鋭意行われてきた。

地下処分場や地中における放射性核種の挙動を予測するためには、地下で起こり得るであろうさまざまな現象を数式化した数学モデルが使われる。しかし、地中という天然の場での地下水の流れやそこで起こる反応は複雑多岐にわたり、すべてを数式化することは不可能である。1970年代に提案された最初の放射性核種地中移行モデルは、化学工学の既往の知識を応用して、いわば「このような現象だけは最小限起こっているはず」との考え方の下に提案されたものであった。使用されたデータはほとんどが推定値であり、“scientific guess”とさえ言われた。

しかしながら、数式モデルというものが一般にそうであるように、放射性核種の地中移行予測に用いられるモデルやデータもまた、当初の極めて単純化したものから起こり得る現象に忠実なものへと着実に進展してきている。すなわち、現象の解明およびそれに関連するデータの取得がモデルの信頼性向上を促し、そしてアップグレードされたモデルがさらに新たな取り込むべき現象の解明を待つ、という好ましい循環が起こっていると言える。

天然における物質の挙動に関する研究、すなわち地球化学的研究の成果もまた、放射性核種移行解析モデルの向上に反映されつつある。その研究成果が成し得る寄与は；

- 緩衝材材料である粘土鉱物、ならびに天然バリアである岩石やその構成鉱物の性質に関する知見、
- それらの物質への元素の吸脱着、固定、鉱物化など相互作用に関する知見、
- 地下水と緩衝材その他処分場構造材との反応による地下水組成変化の予測、および
- 地下水中の放射性核種の濃度上限を決める溶解度や存在形態などに関する知見

などである。これらの成果によって、モデルにおいて従来考慮されなかった現象が考慮されるようになり、あるいはまた定性的にしか認識されていなかった現象に定量的裏付けを与え、その結果としてモデルの改良を促し評価の信頼性向上に貢献できる。

一方、安全評価という観点から見た場合、これらの地球化学的研究の目的が、往々にして、モデルに必要なデータ取得であると見られることも否めない。こうした立場に立つ場合、元素-地下水-地質媒体間に働く相互作用の本性の解明はさておき、ある放射性核種が花崗岩にどれだけ吸着するか、あるいはまた、地下水にどれだけ溶けるか、といった数値のみを求められる。そしてその数値をもって安全評価に保守的结果が与えられることが確信されたとき、地層処分研究において地球化学的基礎研究の必要性は急速に衰えるであろう。しかし、先述したような、モデルと現象理解との補完性を考えれば、現在のモデルから要求されるデータを提供することだけがこの研究の役割ではないはずである。

地下水流动のモデル化研究はその姿勢、すなわち現象理解のための研究と安全評価モデルとの補完性について好例を与える。地下水流动モデルは当初土壤のような多孔質媒体に対して確立された。このモデルは、簡単に言えば、粒状の物質が充填された筒内を水が通過するような場合に適用出来るモデルである。媒体全体に均質な流れが想定される。一方花崗岩など硬質岩では、着目している岩体全体にわたって地下水が均質に流れることはまず期待できない。そのような硬質岩には必ず亀裂あるいは破碎帯と呼ばれる割れ目があり、地下水はその割れ目内を優先的に流れるからである。

このような非均質媒体中の地下水流动のモデル化は地層処分の研究の中で大いに隆盛した課題のひとつである。非均質媒体中の流れに対するもっとも原初的なモデルは、平行平板モデルと呼ばれるモデルである。

このモデルでは、広さが無限の2枚の平板が一定の間隔で向い合った空間を水が流れると仮定される。この空間以外は水が流れない。しかし、実際の岩体内の割れ目がこのような単純なものでないことは誰の目にも明かである。実際の割れ目は大きさや方向がランダムで、割れ目の数密度は空間依存性を持つ。また、ひとつの割れ目に注目しても、その間隔は決して一定ではなく、表面がでこぼこしているために位置によって広がったり狭またりする。もし割れ目の大きさがどれも小さく非常に多数になればなるほど、媒体の均質性は増し多孔質媒体に近付く。この意味で多孔質媒体モデルと平行平板モデルは媒体のモデル化の上で両極端をなす。

岩体という、複雑な幾何学的形状を有する媒体中の地下水流れに対し、現象をより忠実に反映させるために過去およそ10年にわたってさまざまな解析手法が考案され、いろいろなモデルが開発された。その結果最近になってわかつてきることは、地下水水流を全く正確に記述できるモデルが完成されたわけではないものの、地層処分の安全評価から見た場合、平行平板モデルが充分に保守的結果を与えるらしいということである。すなわち安全評価用のモデルとしては、初期の最も単純なモデルへと戻ってしまったことになる。

しかし、このことは決してモデル化の後退を意味するものではない。現象により忠実なモデルを構築するという、モデルラーの精力的な取り組みがあってこそ帰着した結果であって、この取り組みなくして平行平板モデルを主張するのと、取り組んだ結果をもって平行平板モデルを主張するのとでは、そのモデルの有する合理性や説得力には格段の違いがある。さらに、この取り組みによる水理学や計算機科学への寄与には甚大なものがあった。

翻つて、放射性核種の地球化学的挙動に関する研究についても、その研究意義に関して上述のモデルの例と同様の意義がある。核種移行に対してもっとも単純なモデルが考案、適用されたとき、放射性核種と岩石・鉱物との反応のうち、考慮された唯一の現象は吸着であった。吸着は地下水中から元素を除去する現象のひとつであり、その程度を表わすパラメータが分配係数 K_d である。いろいろな核種といろいろな岩石・鉱物に対して、数多くの K_d 測定実験が行われ、数多くのデータが蓄積された。しかし、研究を進めるにつれ、地下水中の元素が岩石・鉱物によって除去されるメカニズムが、必ずしも単に放射性核種と岩石・鉱物の種類のペアに対するひとつの K_d の値で記述できる現象で説明できるものではないことが分かってきた。吸着という単純に見える現象には、地下水の性状や、地下水中における核種や岩石・鉱物そのものの化学的性質が絡んで複雑であり、最近は鉱物の性質そのものが長い時間の間には変化し、その変化過程での吸着元素の挙動までも議論される。

元素-地下水-地質媒体間に働くすべてのメカニズムを解明することは確かに不可能である。また情報が得られたからと言って、そのすべてが核種移行解析の微分方程式の中に直接に陽に生かされるわけではない。しかし、たとえ吸着という現象がたった1個のパラメータによってでしか微分方程式の中に取り込まれないとしても、そのパラメータをより信頼性のあるものとするには、その現象に絡んださまざまなメカニズムを解明し、出来得る限り定量的な知見を示していく必要がある。評価に使われようとしている数式モデルは、放射性核種の地中での挙動を極端に単純化したものであるが、それが合理的で説得力のあるものであるためには、その数式には現れない膨大な知見が要求されるのである。

こう言ったからと言って、もちろんわれわれは、基礎的研究が地層処分の安全評価用のサポート研究としてだけ位置付けられるとは考えていない。確かに、核種移行モデルへの直接のインプットパラメータとしての K_d の測定は、必ずしも吸着メカニズムの解明を目指したものばかりではなく、ほとんどが現象論的に数値を求めたものであった。しかし、この一連の測定は従来には研究対象とされなかつた、人工元素の環境におけるふるまいに関する研究の端緒となり、とくにアクチニド元素に関する環境化学の分野を広げた。

また、従来、鉄物用生型粘結剤、土木作業用の止水材、原油や油脂の脱色剤として用いられてきたペントナイトという粘土鉱物は、その高い可塑性、止水性、吸着性能を持つ天然材料のゆえに、地層処分場において地下水や核種の移動を遅延させる緩衝材として注目を浴び、その緩衝材としての物理化学、結晶化学を中心とする広範な研究が始まった。このように、地層処分研究へのニーズが引金になって、新しい領域や境

界領域の研究が始まられた例は多い。地層処分研究を発端とした諸研究は、地層処分の安全評価へのデータ提供や、移行解析手法の向上に寄与するのみならず、地球科学の進展へも貢献でき、またすべきである。それらの双方ともが、われわれにとって研究を進める上で重要なインセンティヴである。

「環境」や「安全性」の研究は、往々にしてすでに存在するものや起こっている現象を対象にするという点で、一般に後手に回った研究と思われがちである。「廃棄物」ともなると、研究開発の対象は従来処理までであって、廃棄物は「処分」をもって人間の手を離れるという捉え方にすぎなかった。その「処分」後をわれわれの研究はフィールドとするのである。そして廃棄物処分が、地球表層という地球化学の舞台の中で行われる限り、われわれは地球化学の基礎的研究に意義を見い出し、ひいては廃棄物処分研究の中に「夢」のある研究を目指したいと考えている。

本報においてわれわれは、当研究室における研究活動をその意義や位置づけを明確にしながら説明し、そのことによって地層処分研究における化学的・地球化学的基礎研究の必要性・重要性を強調したい。多くの方々からのご意見をいただきたいと思う。

3 地層処分と放射性核種の地中移行

3.1 地層処分

本項では、地層処分の方法についてごく簡単に記述し、地層処分とはいかなる処分法であるかについてのイメージを示す。ここでは、動力炉・核燃料開発事業団「高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書-平成3年度-」(通称 H3 レポート) [1] を参考にした。

3.1.1 高レベル放射性廃棄物

高レベル放射性廃棄物は使用済燃料の再処理後に発生する。使用済燃料からウランとプルトニウムを取り出した後の残りが「高レベル放射性廃棄物」と呼ばれる廃棄物であり、現在の再処理システムの設計では硝酸廃液として排出される。一方、原子力発電所等の稼働に伴って発生するイオン交換樹脂や雑廃棄物などは「低レベル放射性廃棄物」、再処理のプロセス廃棄物で超ウラン元素(TRU)を含む廃棄物は「TRU廃棄物」と称され、高レベル放射性廃棄物とは区別される。高レベル放射性廃棄物も超ウラン元素を含むが、高レベル放射性廃棄物は核燃料中に生成した超ウラン元素のほとんどを含み(プルトニウムは抽出後の残り)、また核分裂生成物が多量に存在する。「高レベル」であるのは核分裂生成物の放射能に起因する。これらの廃棄物の区分は、したがって、厳密な内容物による区分ではなく、むしろ発生箇所の違いである。

3.1.2 地層処分の多重バリアシステム

再処理工程から発生した硝酸廃液は脱硝後、ガラス原料粉末とともに溶融し、キャニスターと呼ばれるステンレス製容器の中で固化される。これがガラス固化体と呼ばれ、直径 30cm、高さ 1m 程度の円柱型である。使用済燃料 1 トンからガラス固化体が約 1 本発生する。電気出力 100 万キロワット級の原子炉 1 基から 1 年あたり約 30 トンの使用済燃料が発生するため、ガラス固化体 30 本程度に相当する。ガラス固化体は初期の崩壊熱が下がるまでの 30~50 年間冷却のため貯蔵され、冷却後キャニスターをさらにオーバーパック (overpack) と呼ばれる鋼製の容器で包む。これは取扱の際には放射能遮蔽体となる。オーバーパックの材料として炭素鋼が候補に挙げられており [1]、厚さは 20~30cm、高さは 2m 程度、重さは 10 トンにもなる。オーバーパックに包まれた形態を廃棄体といい、ここまでが地表作業である。動燃事業団の仕様によれば [1]、4 万本の廃棄体が地層処分場に埋設されるが、これは 2030 年までの国内での発生本数に相当する¹。

地層処分場は安定な地層の地下数百メートルに建設され、廃棄体を処分場内の坑道に定置する。処分場の設計案は各国によって異なるが、レイアウトの一例を図 1 に示す [1]。また、処分場坑道の概念図を図 2 に示す [2]。廃棄体についてもその仕様・設計案も各国によって異なる。たとえば、スウェーデンではオーバーパック材料に銅を候補とする。廃棄体の定置方法には縦置きと横置きのオプションがある(後述)。地層の種類は各国の地質条件を反映してさまざまであり、動燃の報告 [1] では花崗岩を対象としている。廃棄物については、再処理を行う国では固化体であるが、そうでない国では使用済燃料を容器に入れ替え、これを廃棄体とする。このようにバックエンドの方針や自然条件が絡み国によって設計案は異なる。

廃棄体と岩体との間の空間には粘土鉱物を主成分とする緩衝材(ペントナイト)が充填される。ペントナイトはそもそも優れた止水性を有する材料であり、建設工事において止水材として使用されるものである。廃棄物を閉じ込めるために、工学的に設計・施工される、ガラス固化体／オーバーパック／緩衝材から成る多層構造を「人工バリア(engineered barrier)」システムと称する。このシステムの仕様の一例を図 3 [1] に示す。

地層処分の最後のバリアは、地下の処分場と地表との間に存在する地層という「天然バリア(natural barrier)」である。天然バリアまでを含めた、ガラス固化体／オーバーパック／緩衝材／地層から成る複合

¹ 国内で発生する高レベル放射性廃棄物の他に英仏に再処理委託して返還されてくる返還廃棄物が追加される。さらに TRU 廃棄物も同時に埋設する案もある。

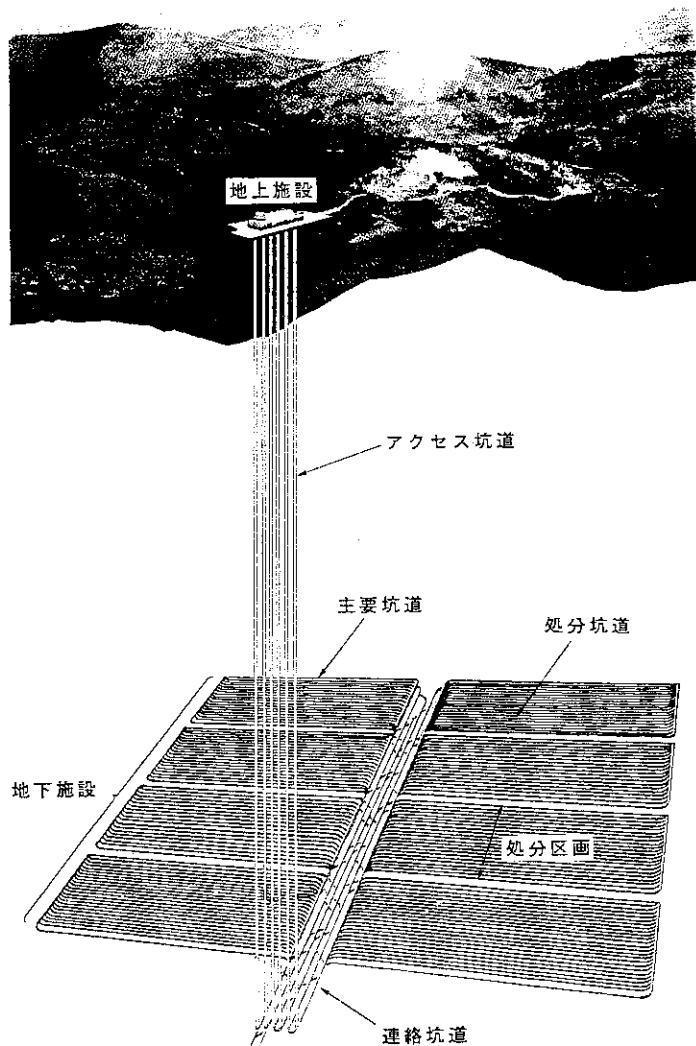


図 1: 地層処分場のレイアウト例。アクセス坑道としては、図のような立坑方式のほか、斜坑方式やスパイク方式も考えられている。

バリアが地層処分の多重バリアシステムである。多重バリアシステムによって地下水移動と放射性核種移行に対する時間を稼ぎ、その間に放射能の減衰を待って生態圏への到達量を低減させる、というのが地層処分の基本的発想である。

3.2 地層処分の安全評価

どれほど厳重に処分を行ったとしても、われわれの日常生活からは想像もつかないような長い期間には、放射性核種が処分場外へと放出され、岩盤中を移行して生態圏に至る可能性を否定できない。したがって、通常の工学システムと同様に、地層処分にもその安全性を事前に評価することが求められる。地層処分の安全評価とは、長期間にわたる処分によって生態圏への影響をもたらすような事態が仮に生じたとしても、それが有意な影響にはならないことを評価し、確認しておく作業である²。その評価手法の詳細を述べること

² このように、放射性物質がシステムから放出されることを前提として安全評価を行うという思想は、原子炉や再処理施設など原子力の他の安全評価と同様である。一方、産業廃棄物の埋め立て処分では、地面に掘った孔に直接、あるいは孔底にゴムシートを敷いて捨てるか、もっとも堅牢な構造でもせいぜいコンクリート製の処分場が用いられる。第一の型を「安定型」と呼び、廃プラスチック類、ゴム、ガラスなど汚水が発生しないとみなされるものを捨てる。第二の型は「管理型」と呼ばれ、紙くず、木くず、動物の死体などや、浸出性が基準値以下であることを確認された金属などが対象である。最後の型は「遮断型」で汚泥、鉛津などが処分される。

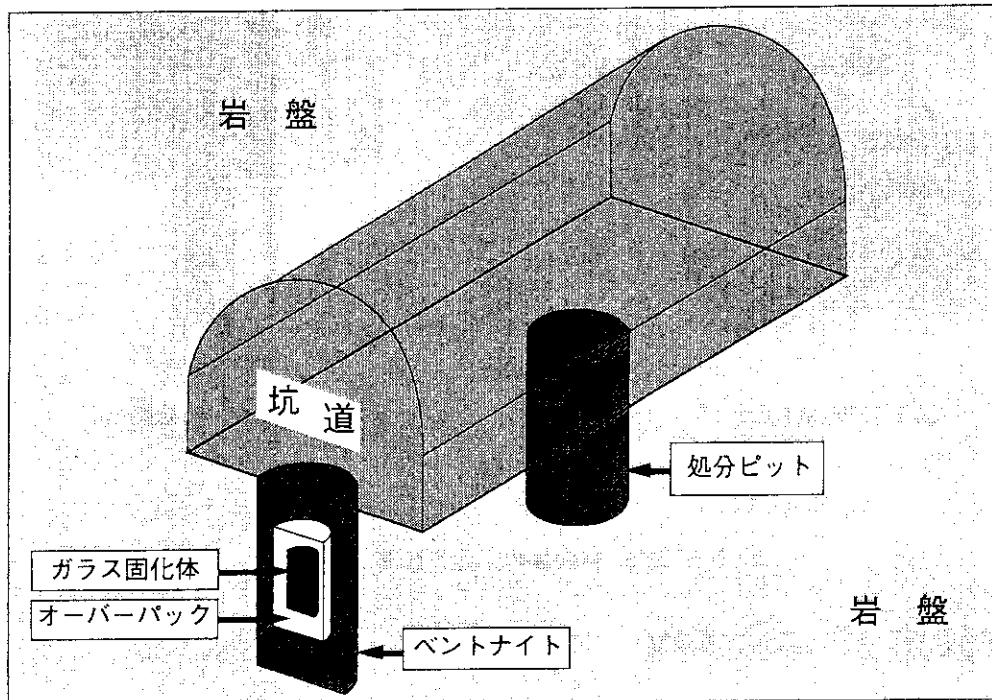


図 2: 地層処分場の処分坑道の概念図。廃棄体縦置き方式の場合である。

とは本書の目的ではないので割愛し、以下の節では評価シナリオ、および地下水移行シナリオに対する多重バリアの役割について概説する。

3.2.1 評価シナリオ

処分した高レベル放射性廃棄物が人間と接触する可能性は、大別して二つの場合がある。そのひとつは自然現象、もしくは人間の行為によって両者の間の距離が短縮される場合である。前者は、地殻変動や火山活動などの現象によって処分場を覆う地層の厚さが減少したり、あるいは生態圈に露出することによって人間と処分場が接近する場合である。後者は、人が意識的または無意識的に地面を掘削して処分場に近づく場合である。

一方、廃棄物と人間との位置関係を大きく変化させるような事象が起こらないとしても、廃棄物に含まれる放射性核種と人間が接触する可能性がある。これがもう一つの場合で、放射性核種が地下水によって生態圈へ運ばれる場合である。これを地下水シナリオと呼ぶ。

日本においては火山活動や地殻変動は比較的活発であるが、これらの発生場所が地域や岩種を選ぶのに対し、地下水の存在と地下水が動いているということは、たとえそれが非常に少量で、かつ年間 0.1~1m 程度の遅さであるとしても、地中において普遍的な事象である。シナリオ解析から言えば地下水シナリオの発生確率は 1 である。そのために地下水シナリオに関する研究がもっとも活発に進められてきた。これから述べる多重バリアの機能に関する説明は地下水シナリオに対するものであり、本報で述べるわれわれの研究はこのシナリオに基づくものである。

処分場内の廃棄物が地下水に浸食され、廃棄物から溶け出した有害物質が処分場外へ漏れ出て地下水汚染を引き起こす可能性もあるはずだが、そのための事前影響評価は行わない。なぜならば、「漏れない」と仮定されているからである。最も厳しい遮断型の処分場では排水について定期的に水質検査を行うが、その結果いかんにかかわらず何らかの措置をとることは義務付けられていない。

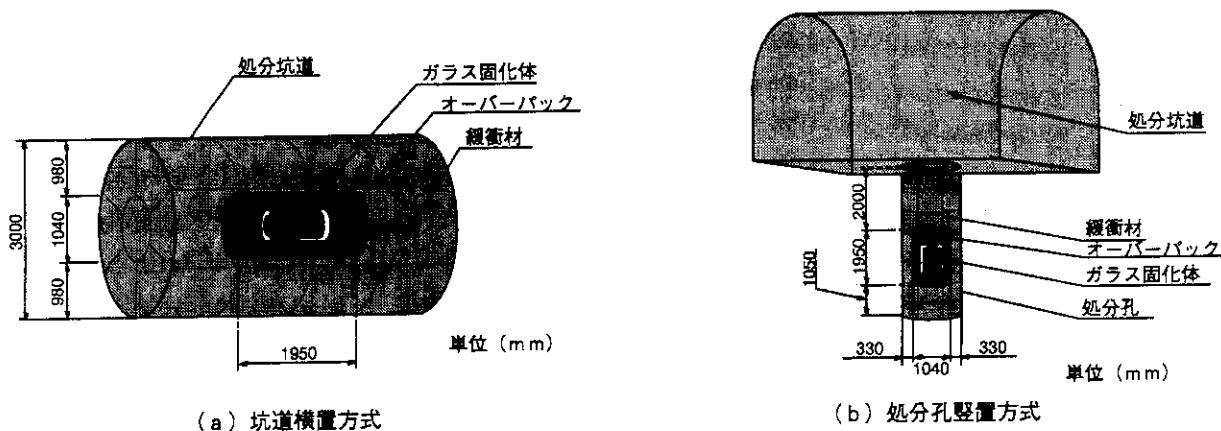


図 3: 廃棄体の定置方法案。

3.2.2 地下水移行シナリオにおける多重バリアシステムの役割

人工バリア

地層処分場は、地下水の量が少なく動きも緩慢な地下深部に建設されるが、どのような地層でも地下水は必ず存在するから、いずれは周辺岩盤から緩衝材へと地下水は浸透する。

前述したように、緩衝材材料であるペントナイトは優れた止水性能を有する。土木工事期間といった日常的な時間では、ある程度の厚さのペントナイトで完全な止水が期待できるが、地層処分において考えるような長期にわたれば地下水の緩衝材内部への浸透・貫通は避けられない。浸透時間に関する解析の一例を大江ら [3] が示した。それによれば、厚さ 25cm 程度の緩衝材中の空隙を水が飽和するには、少なくとも数十年の時間を要する。

緩衝材を通過した地下水はオーバーパックに達する。長期的な安全評価では、オーバーパックによる止水性能はもっぱらその腐食の遅さに期待する。腐食速度は現在正確には予測されていないが、地下水が 20~30cm 厚さの金属層を腐食してガラス固化体まで到達するには相当に長い期間が必要である。このように、緩衝材とオーバーパックというバリアにより、ガラス固化体へ向かう地下水の動きは極めて阻害される。

オーバーパックの腐食速度が見積もられていない現在、廃棄体埋設後、地下水が緩衝材とオーバーパックを通過し、ガラス固化体に接して放射性核種の溶解が始まるまでの期間を正確に予測することは不可能である。従来の安全評価ではこの期間を 1000 年と仮定した解析がなされてきた。これは初期の放射能の大部分を占める⁹⁰Sr (半減期 28 年) や¹³⁷Cs (半減期 30 年) を閉じ込めておく、という発想からである。この 1000 年という仮定は、緩衝材中の核種移行や人工バリア内における核種の地球化学的挙動を詳細に解析した大江ら [3] によって充分保守的であると判断された。地下水がガラス固化体に接触する道筋としては、今まで書いたような緩衝材とオーバーパックの化学的な劣化以外に、何等かの外力によって緩衝材、オーバーパックが物理的に破損する可能性も考えておかなくてはならない。この場合上記の期間が短くなることがあり得る。

緩衝材とオーバーパックを通過し、ガラス固化体によくにして到達した地下水は、ガラス表面を侵し、この時点で放射性核種の地下水中への溶解が始まる。ただし、酸素がほとんど消費し尽くされている地下水中では、必ずしも放射性核種がガラス成分と同じ速度で溶解するわけではない。地層処分の安全評価上重要と言われるアクチニド元素のほとんどは、このような地球化学条件下で溶解度が非常に低い、すなわち非常に水に溶けにくい化合物を作るため、ガラス成分が溶けても、アクチニド元素自身は沈澱し地下水中の濃度は制限される。

地下水の動きについて言及しておかなくてはいけないことは、現在の性能評価解析結果では、人工バリア内では地下水は流れないことが示されている、ということである³。これは緩衝材周辺の岩盤の透水係数より緩衝材の透水係数が非常に小さいからであり、地下水は緩衝材周辺をめぐるように流れると予測されている。人工バリア内では地下水は流れず stagnant である。したがって、人工バリア内での物質移行は移流ではなく拡散による。

地下水中に溶け出した放射性核種は、主に拡散現象によって周辺岩盤に向かって移動しようとするが、岩盤に達するまでに、オーバーパックと緩衝材によってその動きが阻害されることになる。放射性核種は腐食したオーバーパックと緩衝材への吸脱着を繰り返しながら移動するため、地下水と同じ速度で移行することはできない。とりわけ緩衝材は陽イオンに対し優れた吸着・固定能力を備えている。すなわち、人工バリアは地下水浸入に対するバリアであり、ガラス固化体は溶けにくく、かつ地下水がガラスから放射性物質を溶かし出したあと、その放射性物質の動きを抑制するためのバリアである。

天然バリア

人工バリアを透過した放射性核種は岩盤に達する。従来の概念によれば、核種移行における天然バリアの役割はふたつある。一つは地下水の通り道に存在する鉱物への核種の吸着である。ここでも核種は媒体への吸脱着をくり返しながら移動するために地下水の動きよりも遅い速度でしか移行できず、地表など生態圈に到達するまでの時間を稼ぐことができる。もうひとつの役割は、移行中にいろいろな方向に分散することによる希釈である。とくに、後に述べるが、地下水中の元素の移行は、地下水の卓越した流路である割れ目中が主たる経路となるものの、健全な岩体中への拡散による浸透も無視できないと言われ、地下水中からの放射性核種の除去効果ととらえることができる⁴。

近年は、天然バリアの役割として上記以外に、処分場およびその近傍に好ましい環境を与えることが重要視してきた。イスの安全評価報告書では、力学的安定性、適切な地球化学的条件、ならびに充分に低いレベルの地下水量を人工バリアとその周辺に提供すること、が地層の主要な役割であるとしている[4]。またスウェーデンでも、処分場周辺岩盤の主要な役割は、人工バリアがその性能を発揮できるよう、化学的、機械的に安定な環境を維持することである、とされる[5]。

3.2.3 安全評価研究の方向と必要性

廃棄体から生態圏に至るまでの放射性核種の移行は、これまで述べてきたように、ガラス固化体からの浸出に始まり、オーバーパックと緩衝材中を透過し、岩盤中を移行するという3段階に分けられ、それぞれの段階における核種のふるまいに数学モデルが適用される。現象に出来得る限り忠実であろうするために、数学モデルは詳細な解析にまで発展してきた。処分システムの性能評価の中では放射性核種の地中移行解析はその一部であり、地質の安定性、人工バリア構造物における熱的影響や機械的、構造学的予測、人工バリアに浸入した地下水の地球化学的考察、など広範にわたる研究が行われている。

地層処分の安全性に関しては、ここ十数年にわたる欧米諸国および我が国における研究の結果、特定の地質環境にかかわらず、次の条件が満たされれば安全性が確保できるというコンセンサスが研究者間で得られるようになった[4-6]。すなわち、

- 処分場を建設する地層が長期にわたって力学的に安定であること、
- 地下水が弱アルカリ性で還元性であること、および

³もちろんこの解析結果は、地中における地下水の流れがあまり速くないこと、および人工バリアが正常に機能していること（すなわち緩衝材やオーバーパックが破壊されていないこと）、が前提である。

⁴岩体中の地下水や物質移動というと、トンネル工事などの際の突発的な出水、すなわち湧水を思い浮かべる。この水も岩体の割れ目から噴出するものであるが、そのような、地下水が豊富に貯存し、動きの速い場所は地層処分場に選定されないであろう。地層処分で考える地下水移動は、流れていることが目視ではわからないような遅い速度であり、また健全な岩体中への物質の拡散とは、卓越したひび割れのない岩石構造内への物質移動である（第5章参照）。

- 处分場を建設する岩盤中の地下水流速が小さく、かつ人工バリア内では流れを無視できること

である。すなわち地層処分の研究開発の重点は、地層処分場とその周辺、および地層の長期安定性に移って来ている。この認識は、しかしながら、決していわゆる天然バリアにおける物質の挙動に関する研究を軽視してよいということを意味しない。artificial である人工バリアの性能をよりよく把握すべきという研究方向がある一方で、放射性核種が人工バリアから周辺岩盤へと移行する可能性がある限り（そしてそれはいつか起こる）、天然バリア中および生態圈における放射性核種の行く末についての研究は避けられないからである。

地層処分の安全評価が対象とする期間は、少なくとも数千年である。数千年の間に、地下水はガラス固化体に達し、放射性核種が溶け出す。溶け出した放射性核種が地下水中をどのようなメカニズムによって、どの程度の距離まで移動するのだろうか。安全評価の実際は、地下水流动や物質移行を表わす輸送方程式、とくに拡散方程式や移流拡散方程式を解き、放射性核種の移行を予測することである（具体的な手法は動力炉・核燃料開発事業団の報告 [1] や安ら [7] の論文を参照されたい）。

地層処分の安全評価に用いられる放射性核種地中移行解析のためのもっとも原初的なモデルは、1976 年の Burkholder の論文 [8] にまで遡る。化学工学者であった Burkholder は、おそらくその化学工学的知識にヒントを得、クロマトグラフィの概念を応用して放射性核種の地中移行解析を示した⁵。その解析における仮定も、用いられたデータも現在から見るとまさしく幼稚なものに過ぎない。たとえば、今でいう人工バリア構造は存在せず、ガラス固化体は裸のまま地中に埋められるとされた。吸着データは米国西部の砂漠土壤に対して求められた数値から類推したものに過ぎず、地下水流速も拡散係数も根拠薄弱な仮定値であった。人工バリアが存在しないため、地下水組成に関する地球化学的考察はもちろんされていない。

放射性核種の地中移行解析をクロマトグラフィックに取り扱うという原理は 20 年を経た今も変わらないものの、その間モデル概念の合理さやデータの精緻さは、遅々とはしているものの、着実に進歩してきたと言える。現在は、こうして概念ができ上がりつつある性能評価モデルを誰が見ても納得できるようなものにする、すなわち合理的なものにする段階であり、そのための科学的な soundness や toughness を築いて信頼性を向上させる段階である。ここに廃棄物処分の分野において基礎研究の成果が必要とされるのである。

⁵ それまでも農学の分野で除草剤や肥料成分の土壤中移行を移流拡散方程式を用いて解析した研究はあったが、高レベル放射性廃棄物を対象として長距離、長時間に対し、さらに地質媒体による吸着や減衰項（放射性崩壊）を加えて解いたのが Burkholder であった。彼の手法はその後の放射性核種の地中移行解析のモデルとなつたが、“Incentives for partitioning high-level waste”と題された彼の論文の本来の目的は、安全評価のためではなく、群分離による安全性向上の可能性を探るためにあった。

4 地質環境研究室における研究（1）—鉄鉱物・粘土鉱物の地球化学的挙動に関する研究

地質環境研究室が取り組んでいるテーマは大きく以下の4つに分けられる。

1. 鉄鉱物・粘土鉱物の地球化学的挙動に関する研究
2. アクチニド元素の地球化学的挙動に関する研究
3. ナチュラルアナログ研究
4. 地層処分の性能評価モデルの研究

これらのうち1、2および3が、元素-地下水-岩石・鉱物の間の相互作用に関する研究であり、これが当研究室の研究活動の大テーマといってよい。1.では鉄鉱物や粘土鉱物と金属イオンとの相互作用に関して、また2.では天然条件下におけるアクチニド元素の性質や物質移行に関し、地層処分場や地中で起こりうるであろう現象に着目した実験的研究を行う。3.はナチュラルアナログを通して観察された天然に起きている事象を題材に、鉱物の変質や天然放射性物質と鉱物との関わりについて実験的研究を行う。4.はモデル開発に関するものである。このテーマは当研究室の主要テーマとは毛色が違っているが、研究員の一部が関わっているためその成果を本報告書の一部として含めた。

上の区分けは以下の記述のための便宜的なものである。1.～3.はともに実験的研究であり互いに関連した課題が含まれる。実際、3.のナチュラルアナログ研究から得られた情報の解釈に、1.の研究テーマの中から得られた知見が生かされる可能性がある。一方、ウランなど天然に存在するアクチニド元素の環境挙動に関してはナチュラルアナログ研究が強力な武器であるが、ネプツニウムやプルトニウムについては2.において基本的な性質の解明のための室内実験を行う。

アクチニド元素を対象としたわれわれの研究について言及しておかなくてはいけないことは、それが「環境中のアクチニド元素の測定」ではないということである。もちろん環境挙動の研究として、水や土壤に含まれる環境放射能を測定、解析することは重要である。しかし、われわれの目的はアクチニド元素に関する基礎的な研究を行い、その成果を地球表層における挙動（地球化学的挙動）の長期予測に反映させることである。実際の研究内容は環境放射能の測定よりはアクチニド化学に近い。

また「ナチュラルアナログ (natural analog) 研究」、すなわち天然類似事象（あるいは天然類似物）の研究は、本来地層処分によって生起すると予想される反応を、天然に起きている類似事象から見つけて長期的予測に役立てることを目的とした研究である。しかし現在では、広く当該天然事象が起きている場所での観察結果を題材にした研究までを「ナチュラルアナログ研究」と称しているようである。本研究室での上記3.に含まれる研究もこの意味でナチュラルアナログ研究の範疇に入る。

上記テーマ1、2、3、4についてそれぞれ以下本章、第5章、第6章、第7章に説明する。

鉄鉱物・粘土鉱物の地球化学的挙動に関する研究

本テーマは、地下水中の物質と岩石や鉱物との反応に関するものであり、次の3つのサブテーマを含む。

1. 鉄鉱物の結晶化とその過程における金属イオンとの相互作用に関する研究、
2. 粘土鉱物と金属イオンとの相互作用に関する研究、および
3. ベントナイトの長期挙動に関する研究

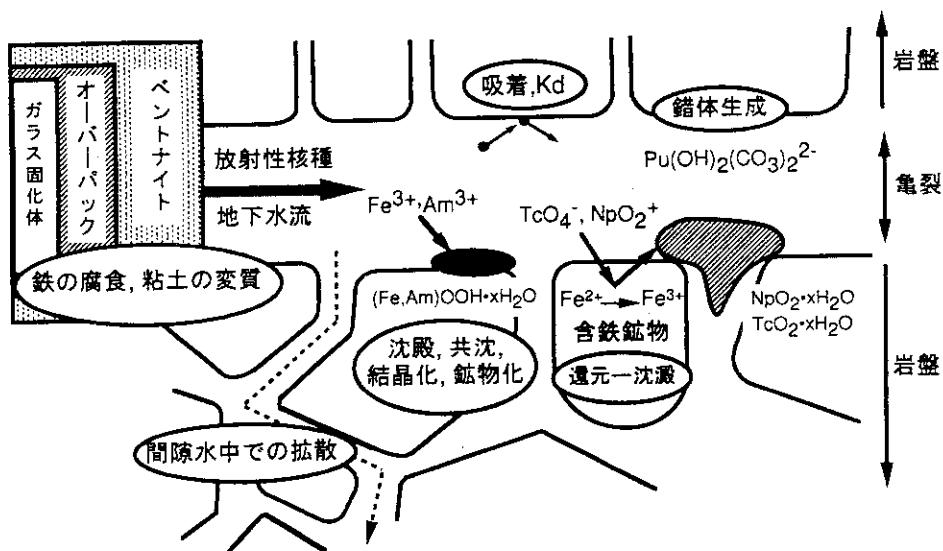


図 4: 地質環境研究室が取り組む放射性核種-地下水-岩石相互作用に関する研究

これらに次章の「アクチニド元素の地球化学的挙動に関する研究」に含まれる 2 テーマ、すなわち「アクチニド元素と天然物質との相互作用」と「岩石中におけるイオンの拡散に関する研究」とを併せ、これらの研究が対象とする相互作用を図 4 に模式的に描いた。

上記 1~3 の研究の概要をまとめると次のようである。

- 鉄は地球表層水中の化学的環境をコントロールする元素のひとつであり、かつその化合物は多くの元素、とくに金属イオンの固定媒体として働く。このような鉄の重要性に鑑み、「鉄鉱物の結晶化とその過程における金属イオンとの相互作用に関する研究」を行う。
まず鉄鉱物の結晶化の速度論的研究を行った。この研究において、鉄鉱物生成のメカニズムの解明に寄与するとともに、鉄鉱物の色に着目した結晶化度の決定方法に道を開いた。この研究に続き、鉄鉱物生成過程における金属イオンの取り込みについての実験的研究に進み、ランタニド元素を対象に実験を継続中である。次の段階では、対象金属をアクチニド元素、さらにいわゆる有害金属元素に広げる。
- 鉄鉱物と同様、地球表層に広く分布する粘土鉱物もまた金属元素の挙動を大きく左右する物質である、との認識の下に、「粘土鉱物と金属イオンの相互作用」について実験的研究を開始する。
- 「ベントナイトの長期挙動に関する研究」では、その主成分鉱物であるスメクタイトのイライトへの変換反応の機構と速度に関する研究、およびその変換反応に伴う物性変化に関する研究を、実験室およびフィールドの観察をもとに行う。この研究により、緩衝材として使用されるベントナイトの化学的劣化についての長期性能予測に資する。さらに地球表層に幅広く分布する粘土鉱物の変質機構や速度、物性変化、元素分配を明らかにできることになる。

上記のテーマはさらにいくつかのサブテーマを含み、さらにサブテーマは各研究員が担当する個々の研究項目から成る。以下において、個々の研究項目の背景や意義、およびすでに成果が出来ているもの、および現在進行中のものについて、その具体的目的や手法、結果を紹介する。

4.1 鉄鉱物の結晶化とその過程における金属イオンとの相互作用に関する研究

..... 永野哲志

鉄は多重バリアシステムの一つであるオーバーパックに大量に含まれる元素である。オーバーパックには、ガラス固化体中の高レベルの放射能が減衰するまでの約1000年の間、地下水が固化体へ接触しないよう健全性を保つことが期待されている。したがって長期健全性の観点からは適切な材質や寸法を選択したり、腐食のメカニズムや速度を評価することが必要となる。一方で鉄には、腐食により生成された二次的な物質が処分場周辺の環境を変え、結果として放射性核種の移行挙動に影響を与えるという、安全評価上考慮しなければならない別の側面もある。ここでは、次のような3つの観点から、腐食により生成された鉄化合物はもちろん、本来地層中に存在する鉄もまた地層処分の安全評価に関わってくると考える。

1. 処分場周辺には、オーバーパックの候補材料である炭素鋼の腐食により多量の鉄化合物が存在し、一方放射性核種の移行経路となる岩盤亀裂中には天然の含鉄鉱物から溶出、生成した鉄化合物が存在する。深地下の還元環境下では鉄はII価の酸化状態をとると考えられている。II価の鉄は可溶性（易溶性）であるために、局所的には溶解度を越え沈殿物となる可能性はあるものの、大部分は地下水に溶存したまま亀裂を通り周辺岩盤に向かって移動していくと想像される。この移動は、後述するように、地下水中的放射性核種との酸化還元反応や地下水中的他元素との反応および亀裂周辺の岩盤との反応などがない限り、酸化性の雰囲気に出会うまで続く。

酸化性の環境下ではII価の鉄は難溶性のIII価の鉄に酸化され直ちに非晶質水酸化鉄（フェリハイドライト）として沈殿し、結晶化する。ガラス固化体から溶出し地下水中に溶けている放射性核種は、鉄鉱物の生成過程で結晶内へ取り込まれたり、鉄鉱物表面への吸着などにより地下水から除去され移行を遅延・阻止される。このようなIII価の鉄鉱物による放射性核種の固定に関しては、後述するように（6.1「天然長寿命放射性核種の挙動に関する研究」参照）オーストラリアのクンガラウラン鉱床におけるウランの固定の例はあるものの、天然では放射性核種の希薄さのために実例は乏い。

しかしながら、金属元素について見れば地球化学の分野では固定は決して珍しい現象ではない。地球表層の岩石中にはほとんど例外なく含まれている鉄（たいていはII価の鉄）が、酸化、沈殿、結晶化の過程を経てIII価の鉄鉱物を生成する際に、アルミニウムやケイ素およびその他の微量金属を固定するのである。この地球化学的な知見に基づけば、鉄化合物による放射性核種の固定は決して想像上のあるいは室内実験に限った非現実的なものではなく、実際に核種が地層中を移行する際にも起こる重要な現象と考える。ここで、物質固定能の高さあるいは地球表層での存在量の多さを考慮すると、III価の鉄鉱物のうちゲータイト（針鉄鉱、 $\alpha\text{-FeOOH}$ ）、ヘマタイト（赤鉄鉱、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）、レピドクロサイト（鱗鉄鉱、 $\gamma\text{-FeOOH}$ ）およびフェリハイドライト（非晶質水酸化鉄、 $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）等が重要である。

2. 放射性核種の地下水-岩石圈での長期的な挙動を、天然に存在する元素の挙動から予測することを考えた場合、以下の理由から岩石中の主成分元素では鉄が最もふさわしいと考えられる。地殻の岩石はその99%までが酸素、ケイ素、アルミニウム、鉄、カルシウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウムの8つの元素で構成されている。元素の水に対する性質は Goldschmidt が指摘したようにイオンポテンシャル（イオンの電荷／イオン半径）で大まかに分類され、イオンポテンシャルの大きいものと小さいものが易溶性、中間のものが難溶性である。アクチニド元素が深地下の還元環境下でIII価やIV価の難溶性の酸化状態をとることから、上記8つの元素の中では中性付近の水溶液中で難溶性の性質を持つIII価の鉄とアルミニウムが類似の挙動を示す元素である。オーストラリアのクンガラウラン鉱床を対象としたナチュラルアナログ研究によれば、風化⁶を受けて形成された二次鉱床中に

⁶風化作用には、岩石が機械的な破壊によって細かい破片に割れる物理的（機械的）風化作用と、岩石が水や大気と反応しながら構成鉱物やその化学組成が変化していく化学的風化作用がある。本報告書で用いる「風化」は後者である。

は、風化生成物である鉄化合物にウランの濃集部が確認されている。これらのことから、岩石-水反応系での鉄の挙動は、ウラン(U)などアクチニド元素の深地層中での挙動の指標になると考へることができる。

3. 2種以上の原子価状態で存在する元素の溶解、運搬、沈積は環境の酸化還元電位によって大きく影響される。このため酸化還元電位は地球表層での堆積環境を分類する際、pHとともに重要なパラメータである。鉄はII価とIII価の原子価をもつことから、その存在比は環境の酸化還元状態の指標となるとともに、環境の酸化還元電位に対し緩衝作用をもつ。したがって、鉄は、硫酸塩-硫化物のカッブルや有機物と並び岩石-水圈の酸化還元環境を支配する重要な元素の一つである。

地層処分の安全評価上重要な放射性核種の中には、テクネチウム(Tc)、プルトニウム(Pu)、ネプツニウム(Np)のように酸化還元環境に敏感な元素が含まれる。処分場周辺の還元環境においては鉄は大部分がII価の状態で存在する。Fe(II)はたとえばTc(VII)との酸化還元反応により難溶性のTc(IV)を生成する可能性があり、Tcの移行挙動に影響を及ぼす。

このような鉄の重要性に鑑み、鉄の結晶化の速度論的研究として非晶質鉄水酸化物の結晶化に関する実験を行い、また水中からの金属元素の取り込みに関する研究としてゲータイト(針鉄鉱)によるランタニド元素の固定化に関する実験を開始した。

本サブテーマは次の3つの実験的研究からなる。

- 色彩色差計による鉄鉱物の結晶化の速度論的研究
- 鉄鉱物によるランタニド元素・アクチニド元素の取り込みと固定に関する研究
- 鉄鉱物と有害金属元素との相互作用に関する研究

これらのうち前二者についてはすでに成果が発表、あるいは実験結果が得られているのでそれらを紹介する。

4.1.1 色彩色差計による鉄鉱物の結晶化の速度論的研究

鉄化合物にはアマキナイト($\text{Fe}(\text{OH})_2$)のようなII価の鉄鉱物、ゲータイトのようなIII価の鉱物、マグネタイト(Fe_3O_4)のように両方を含むものなど多くの種類が存在する。ここで注目すべき鉄鉱物の特性のひとつにそれぞれの結晶が異なる色を持つことがある。たとえばゲータイトの黄、レピドクロサイトの橙、フェリハイドライトの茶、ヘマタイトの赤、とIII価の鉄化合物については黄色から赤色の色調を呈している(表1)。また、それが強い着色力を持つことも特徴のひとつである。特にヘマタイトに関しては白色のアルミナにわずか0.005wt%の量を混ぜるだけで赤味を帯びさせることができるなどその着色力は著しい。ベンガラと呼ばれる微粒子状のヘマタイトは赤色の顔料として広く用いられているほどである。

天然において鉄鉱物はその色の多様さや着色力の強さのために、共存する他の鉱物や有機物の色にマスクされることなく、土壤や風化を受けた岩石の色を決定する主要な因子のひとつとなっている。鉄鉱物の色は結晶の種類に敏感であるが、同時にその含有率、結晶化度、粒子の大きさ、含水率、膠結度およびアルミニウムなどの陽イオンとの置換などといった条件をも反映している。X線回折法や赤外分光法などの分析法では検知できないような微量な鉄鉱物や鉱物相の僅かな変化も、色の違いとしては敏感に現れるのである。

このことを利用し、土壤や岩石の色から、含有される鉄鉱物の結晶形を推測したり、色の分布状態から土壤生成過程や岩石風化過程に関する情報を得ようとする試みが従来よりなされている。測色法に関しては、これまでは人間の目に頼った主観的なものであったため照明条件、試料の表面状態、観察者の視覚などに影響を受け易かったり、また対応する表色系(マンセル表色系)も真に定量的なものではないなどの欠点があった。最近になって、人工の光源や検知器を備えコンピュータを内蔵した機器(色彩色差計)が開発され、色を客観的に測定しあかもより定量的な座標上で表すことが可能となった。

表 1: 主要な鉄化合物の特性

鉱物名	色	化学式	結晶形
amakinite	white	Fe(OH)_2	六方晶系
wüstite	black	FeO	立方晶系
magnetite (磁鉄鉱)	black	Fe_3O_4	立方晶系
green rust	green	$x\text{Fe(OH)}_2 \cdot y\text{FeOCl} \cdot z\text{H}_2\text{O}$	六方晶系
goethite (針鉄鉱)	yellow	$\alpha\text{-FeOOH}$	斜方晶系
akaganéite (赤金鉱)	reddish yellow	$\beta\text{-FeOOH}$	正方晶系
lepidocrocite (鱗鉄鉱)	reddish yellow	$\gamma\text{-FeOOH}$	斜方晶系
feroxyhite	dark red	$\delta\text{-FeOOH}$	六方晶系
hematite (赤鉄鉱)	red	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	三方晶系
maghemite (マグヘマイト)	dark reddish brown	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	立方晶系
ferrihydrite (非晶質水酸化鉄)	dark red	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	三方晶系

この表は次の3つの文献を参考にしたものである: Murray, J. W. (1979) Iron Oxides: Reviews in Mineralogy 6, *Marine Minerals* (R. G. Burns, ed.) pp47-98, Mineralogical Society of America, Washington, D. C.; Schwertmann, U., Cornell, R. M. (1991) The Iron Oxides and Hydroxides: *Iron Oxides in the Laboratory*, pp5-18, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim; Schwertmann, U. (1993) Relations Between Iron Oxides, Soil Color, and Soil Formation: SSSA Special Publication 31, *Soil Color* (M. Bigham, E. J. Ciolkosz ed.) pp51-69, Soil Science Society of America, Wisconsin.

色彩色差計は、人間の目では同じように見える微妙な色の違いさえも数値の差として明確に示してくれるため、塗装、印刷、染色の分野での品質管理はもちろんのこと、食品や医療の分野でも有効に利用されている。また、海洋堆積物や岩石へ応用されるなど地球化学の分野でもその有用性が認識されつつある。上述したように結晶相や条件により様々な色を呈するのが鉄鉱物の最大の特徴の一つであることから、色彩色差法は鉄鉱物を定量的に取扱うのに有力な手法として期待できる。本研究では地層処分の安全評価上重要なと考える鉄鉱物を色の側面から理解し、逆に色をもとにして鉄鉱物に係わる様々な反応を明らかにしていくことを目的としている。

色彩色差計による鉄鉱物の結晶化の速度論的研究

(永野哲志 [9, 10])

本研究の目的

1. 元素に対する鉄鉱物の吸着・固定能は鉄鉱物の種類だけでなく結晶化度にも大きく左右されると考えられる。たとえば、非晶質の水酸化鉄は条件に応じて結晶質の鉄鉱物に結晶化していくが、その際一旦結晶内に取り込んだ元素を外へはじき出す現象が室内実験で観察されている。これは結晶化度が大きいと固定能は逆に小さくなることを示している。放射性核種の固定媒体として鉄鉱物を捉えるならば、環境条件によってどのような種類の結晶相ができるかだけでなく、どのような速度でそれらが変質していくかも重要なとなるであろう。

固定能の大きさや地球表層での存在量の多量さから、考慮すべき反応はフェリハイドライトからゲータイト、ヘマタイトおよびその混合相への結晶化である。生成結晶相の種類や生成速度を決めるのは pH、温度、イオン強度、含水率および共存する有機物や他元素等の環境条件である。本研究ではゲータイトおよびヘマタイトについてまず結晶化度を決定する手法を検討し、その後フェリハイドライトからの結晶化速度に対する pH と温度の影響およびそのメカニズムを考察した。

2. 日本において見られる典型的な岩石-水反応のひとつに花崗岩の風化がある。花崗岩

は石英、長石、黒雲母から成り、黒雲母に Fe(II) が含まれる。花崗岩が風化を受けると、黒雲母周辺に褐色のしみが生成する。このしみは黒雲母中の Fe(II) が地下水に溶出し、大部分が流されることなく直ちに酸化、沈殿し結晶化したものである。一方、処分場周辺が還元環境であることを考慮すると、ガラス固化体から浸出した Tc、Np、Pu などの一部は難溶性である低酸化状態へと還元され、ガラス固化体周辺で沈殿、結晶化することが考えられる。

この場合、風化に伴う黒雲母周辺の褐色のしみの生成とガラス固化体周辺に予想される放射性核種の沈殿濃集部の生成とは、酸化反応と還元反応との違いはあるものの、双方とも周囲の環境に影響された酸化還元反応である。本研究では黒雲母周辺の褐色のしみの進化に含まれる素過程のうち、Fe(III) が非晶質水酸化鉄として沈殿した後の酸化物、酸化水酸化物への結晶化過程を、沈殿物の色の変化に着眼して調べ速度論的考察を行った。

研究手法

硝酸鉄水溶液に水酸化ナトリウムを加え pH を調製した後、生成した非晶質沈殿物をオーブン内で熟成させる。沈殿物の色の変化を色彩色差計で追跡し、生成される結晶相や結晶化の速度を調べる。

物体の色は通常 3 種類の独立した数値で定量化される。たとえば、マンセル表色系では色相 (H)、明度 (V)、彩度 (C) の 3 種類の値で分類された色票（マンセル色票）により色を表現する。現在最もポピュラーに使われているのは 1976 年に国際照明委員会で制定された L*a*b* 表色系であり、本研究でもこの表色系を用いた。この表色系では明度を L*、色相と彩度をそれぞれ a*、b* という色度で表わす。これらの 3 種類の座標で形成される色空間は、等しい大きさに知覚される色差が空間内の等しい距離に対応するいわゆる均等色空間と呼ばれ、マンセル表色系に比べより定量的であるといわれる。L*a*b* 表色系においては、それぞれの座標軸は次のように対応している; L*=100:白、L*=0:黒、+a*:赤、-a*:緑、+b*:黄、-b*:青。

本研究で使用した色彩色差計はパルスキセノンランプを光源とするもので、昼光に近い分光分布を持ち、発光効率が高くかつ発熱の心配がない。また「赤」、「緑」、「青」の光の 3 原色に対応する反射光強度、いわゆる 3 刺激値の測定を、光学フィルタ群とシリコンフォトセルを組み合わせることで可能としている。こうして得られた 3 刺激値のデータを基にして、本色差計では上記の 2 種類の表色系を含む 5 種類の表色系により物体の色を簡単、迅速に表現できる。

成果

茶色の非晶質鉄水酸化物は熟成条件により黄色のゲータイト（針鉄鉱、 α -FeOOH）、赤色の赤鉄鉱（ヘマタイト、 α -Fe₂O₃）、またはこれらの混合相へと結晶化する。肉眼で観察される変色の様子を色彩色差計で測定し、その値を基に a*-b* 座標系上に表記した。ゲータイトでは時間の経過とともに、つまり結晶化の進行とともに原点近くから +b* 軸に平行な変色のパターンを示し、ヘマタイトでは a* 軸と b* 軸の中間に位置するパターンを示した。すなわち、a*-b* 座標上で結晶生成物を識別可能である。混合相の場合はこれらのパターンの中間に位置する。ゲータイトに含まれる微量なヘマタイトの存在をゲータイトパターンからのずれで敏感に検知できることは特記すべきことである。

ゲータイトでは b* 値が、ヘマタイトでは a* 値と b* 値が X 線粉末回折法 (XRD) で求めた結晶化度と線型の関係にあることがわかった。b* 値を基にゲータイトの結晶化曲線を作成し、結晶化曲線からこの沈殿・結晶化反応が一次反応であることを推定して、反応速度定

数を求めた。この定数は熟成温度が高いほど、また pH が高いほど大きな値を示した。こうして求められた反応速度の pH 依存性および温度依存性は、ゲータイトの結晶化に関する従来からのモデル（非晶質鉄水酸化物の溶解+溶解した成分のゲータイトとしての再沈殿）を支持するものである。

4.1.2 鉄鉱物によるラントニド元素・アクチニド元素の取り込みと固定に関する研究

放射性核種の中には、アメリシウム (Am) のように大部分が人工バリア内で固定され周辺岩盤に移動しないことが期待されているものがある。これは Am が他の核種に比べて非常に吸着しやすい性質を持つことによる。前述したように、元素の水に対する性質を決めるイオンポテンシャルはイオンの電荷とイオン半径の比で表される。一方、元素の結晶構造中での存在位置を決めるのもイオンの電荷とイオン半径である。

Am と類似の電荷とイオン半径を持ち、したがって、地球化学的にまた結晶化学的に類似の挙動を示す元素にネオジムを含むラントニド元素がある。人工バリア材の固定特性を調べるに当たって、放射性のアメリシウムの代わりに非放射性のラントニド元素を使うことは、実験の容易さや固相の詳細な結晶構造を調べることを考えると有用な手法である。

ラントニド元素は原子番号 57 から 71 までの原則として III 価の電荷を持つ化学的特性の酷似した一連の元素群である。イオン半径は、6 配位の場合で 1.05 Å から 0.86 Å までは等間隔に減少し「ラントニド収縮」として知られる。地球化学や結晶化学でラントニド元素を系統的に取り扱う場合は、様々な過程における化学的な効果よりもむしろ純粹にイオン半径の効果を論じることになる。具体的には注目するパラメータ、たとえば隕石中の濃度により規格化された岩石中のラントニド元素の濃度を原子番号順にプロットしたもの (REE パターン) をもとに議論を行うのである。マグマからの岩石の生成過程において、ラントニド元素はいわゆる不適合元素として、岩石に取り込まれずにマグマに濃集していくことが知られている。REE パターンは晶出 (マグマからの結晶化) の段階によらず不变であることからマグマの生成過程を反映しており、また、ユーロピウムのパターンのずれ (europium anomaly) からマグマ中の酸素分圧を推測することができるなど、ラントニド元素の挙動を調べることによって、地球化学的に重要な情報を得ることができる。

岩石-水反応系において、ラントニド元素はイオンポテンシャルが示すように一般的には難溶性で immobile な元素であるため、基本的には移動しないか、もし移動したとしてもごくわずかな量に限られる。移動したラントニド元素は粘土などの含水鉱物に固定され土壤に再濃集したり、固定されたまま海洋まで流れていって最終的には海洋底に堆積したりする。この際、鉄鉱物はマンガン鉱物や粘土鉱物などとともにラントニド元素の固定媒体として働いている。

以上のこととを鑑み、ここでは鉄鉱物による元素固定に及ぼすイオン半径の効果を調べるためにラントニド元素と鉄鉱物の共沈実験を実施した。

鉄鉱物によるラントニド元素の取り込みと固定に関する研究

(永野哲志)

本研究の目的

土壤中には、岩石の主要構成元素であるアルミニウムやケイ素が多量に存在するため、土壤中の鉄化合物は、これらの元素を結晶内に含有していることが知られている。室内での共沈実験により詳細な結晶構造も調べられている。たとえばアルミニウムは鉄と同じ III 価の電荷を持ち、イオン半径も Fe(III) の 0.65 Å に対しアルミニウムの 0.53 Å と近いために、鉄化合物中の鉄と置換した形で存在する。一方、アクチニド元素はイオン半径が 1 Å 前後と、鉄よりもかなり大きく、電荷も様々であるために、アルミニウムとは異なる取り込み形態を示すことが考えられる。

本研究では、鉄化合物による微量金属イオンの固定機構を調べる第一ステップとして、ゲータイトによるラントニド元素の固定機構を共沈実験により調べた。特に、イオン半径が固定機構に及ぼす影響を調べるために、異なる種類のラントニド元素を使用して比較した。

ゲータイトは地球表層に広く存在する代表的な鉄鉱物であり、その固定能が大きい物質として選んだ。

研究手法

硝酸鉄水溶液とランタニド元素の硝酸溶液を異なる比率で混合し、水酸化ナトリウム水溶液を加え沈殿させ、オープン内で結晶化させる。洗浄、乾燥させたものの結晶構造を粉末X線回折法、拡散反射法、赤外分光法などで調べる。ランタニド元素としてはラントン、ネオジム、ジスプロシウム、イッテルビウムを使用した。

成果

一般的には、不純物として入り込んでくる金属イオンは鉄との沈殿物の結晶化を抑制する。本実験に供したランタニド元素についても同様で、たとえば、初期溶液中の鉄に対する割合（モル比）を大きくしてゆくほど生成されるゲータイトの結晶化度は小さくなり、大きな結晶化抑制作用を示した。また同じ高モル比を持つ沈殿物を調べると、ディスプロシウムやイッテルビウムでは安定に鉄と化合物を作るのに対し、ラントンやネオジムでは鉄化合物からはじき出されて、別に純粋なランタニド化合物結晶を作る。この結果はイオン半径などランタニドイオンの特性によって、鉄化合物の取り込みの親和性が違うことを示している。

アルミニウムやクロムなどの金属元素はゲータイトの結晶格子中の鉄イオンと置換し、結晶構造そのものにも影響を及ぼすことが知られている。それは共沈・結晶化により生じた結晶についてX線回折ピークや赤外線吸収ピークが純粋なゲータイトのものからずれることで観察される。本実験で生成した沈殿物に関しても同様の解析を行ったが、X線回折法および赤外分光法のいずれについても有意なピークのずれは認められなかった。以上の結果から、ランタニド元素はゲータイト内の鉄イオンと固溶することはできずに、むしろゲータイトの結晶構造を壊し非晶質の鉄化合物内でのみ存在することが推測される。

今後の方向

鉄化合物の結晶化の抑制作用や取り込みに関する定量的な尺度を求めていく。また、アクチニド元素との反応については、5.1.5「アクチニド元素のケイ酸塩生成に関する研究」と連携して進める。

4.1.3 鉄鉱物と有害金属元素との相互作用に関する研究

これまで述べてきたように、鉄は決して放射性廃棄物の分野でのみ大きな関わりをもつのではなく、その地球化学的挙動は他の物質の挙動にも大きな影響を及ぼす。いわゆる環境問題においては、従来、大気と河川水の汚染が主に注目を集めたが、これらに加えて、昨今エネルギー産業や半導体産業から排出される廃棄物による地下水汚染も重要となりつつある。エネルギー産業からの排出物で問題視される可能性のある廃棄物は、燃焼後の石炭灰や鉱石抽出後の鉱滓である。石炭火力発電所が、ラジウムなどの放射性核種を含む多量の有害物質の大気中への排出源となっていることは周知のとおりである。それだけではなく、屋外に放置されている石炭灰や鉱滓は雨にさらされて、それらに含まれる成分が溶け出し地下水の汚染源となる可能性がある。特に問題となる元素はクロム(Cr)、ニッケル、鉛、亜鉛などであろう。

これらの元素の地下水中での濃度を推定するために、これらの元素の地球化学的挙動に関する定量的知見が必要がある。たとえば、土壤や石炭灰と接した水の中のCr濃度は、水酸化物や鉄との固溶体といった化合物の溶解度によって決定されるのか、または、Crが土壤や鉱物に吸着されて決定されるのか、またその水のpHがどのようにあれば、Cr濃度は環境基準以下に抑えられるのか、といった情報は、本研究テーマおよび次項の溶解度の研究での手法を適用することによって得ることが可能である。

土壤および地下水の汚染は、早かれ遅かれ重要な環境問題となるであろう。それに対する研究もわれわれは視野にいれるつもりである。これが「鉄鉱物と有害金属元素との相互作用」に関する研究である。

4.2 粘土鉱物と金属イオンとの相互作用に関する研究

..... 佐藤 努、永野哲志

複雑に関係し合っている生態系や無生物まで含めた地球環境において、一つの種の都合でその調和が乱された場合、結局はその種自身の存続を脅かす。したがって、天然の物質循環とは異なった、人間活動によって生ずる不可逆的な物質移動は極力最小限にした方がよい [11]。科学技術会議第17号答申では、「地球自身が持つ浄化・修復のメカニズムとその能力の把握」が要請されている。おそらくこの答申は、過去における利潤追求中心で、地球環境を視野に入れない無作為な技術開発に対する反省と、将来に対する人類存亡の危機感から発した課題であろう。

放射性廃棄物の処分に関しても、地球表層の岩石圈と水圏にまたがる部分に処分場を設置しようと考えられているのであるから、天然の物質循環とは異なった不可逆的な物質移動と言わざるを得ない。したがって、われわれ廃棄物処分に関わる研究者には、廃棄物処分による地球環境の変化を極力低減する材料開発とその選択とともに、「地球自身がもつ物質隔離・物質移動遅延のメカニズムとその能力の把握」が要請されているのである。

本テーマは、4.1に示した鉄鉱物と金属イオンとの相互作用の研究テーマと並列に扱われるべきテーマであり、その粘土鉱物版といえる。研究課題として次の2つの実験的研究を行う。

4.2.1 粘土鉱物とランタニド元素との相互作用に関する研究

4.2.2 粘土鉱物と有害金属元素との相互作用に関する研究

ランタニド元素や有害金属と地質媒体中の相互作用を取り上げる意義については、すでに4.1で述べられている。

粘土鉱物は、岩石の風化作用や熱水変質作用⁷によって生成され、地球表層の物理・化学条件下で安定なため、地球表層の広範囲で認められる物質である。粘土鉱物の構造上の骨格は、ケイ素やアルミニウムのイオンに酸素イオンが配位してできる四面体と、アルミニウム、マグネシウム、鉄などのイオンに酸素または水酸化物のイオンが配位してできる八面体とから構成される。この構造の単位は、造岩鉱物の角閃石や輝石となんら変わらない。しかし、他の造岩鉱物との著しい違いは、先に示した骨格構造の内の同型置換⁸により、表面は主に負電荷を帯びており、陽イオンが常に吸着されている点である。また、粘土は通常微細な平板状の粒子から成ること、コロイドとしての挙動を示すこと、大きな比表面積を持つことも特異な点である。この表面電荷と大きな比表面積は、粘土鉱物に高い表面活性を与え、吸着能、イオン交換能、膨潤能、触媒能、コンシスティンシー（粘土が粘性と可塑性をもっている状態）などとなって現れ、他の造岩鉱物には見られないさまざまな特徴を発現する原因となっている。粘土鉱物は、有機物に対しても高い吸着能や触媒能を示すことから、しばしば重合反応の促進に用いられている。また、有機物に対するこのような性質は、化学進化の過程に影響を及ぼした物質と考えられている根拠でもあり、生命の起源を解く鍵と考える研究者も少なくない。

粘土鉱物は、しばしば特定の異なる物性のいずれともつかぬ中間的性質で挙動し、これらの間を「関連の系」をもって橋渡しをする。その橋渡しをする系は広く、「結晶質と非晶質」、「液体と固体」、「いわゆる普通の水と結晶水」、「無機物と有機物」である [12]。そして、このような変化性の発現は、粘土鉱物自身

⁷ 「熱水変質作用」とは、火成活動にともなって生じた高温の水が、上昇熱水溶液となって岩石と反応して別の岩石、鉱床または粘土などに変化する作用をいう。

⁸ 「同型置換」とは、異なる原子がある特定の鉱物の結晶中で、同じ格子位置を占めている現象。このような原子の置換によって、結晶構造はほとんど変わらない。天然に見られる固溶体の大部分は同型置換による。

が微粒子であることによるところが大きい。須藤 [12] は、このような粘土鉱物に対して、鉱物界における細菌のようなものであり、微生物に対し微鉱物と言えると述べている。微生物は地球表層に多量に存在し、物質循環に大きな影響を与えていることはあまりにも有名な周知の事実である。それと同様に、微鉱物も地球表層に多量に存在し、物質循環に大きな影響を与えているものと容易に推測できる。しかし、微生物同様、その定量的な影響に関して未解明の部分が多い。

地球表層物質が地質媒体中を移行しようとしたとき、粘土鉱物との相互作用を避けて通るわけに行かない。なぜなら、最も速い移行経路である亀裂や鉱物粒界に粘土鉱物が充填されている場合が多いからである。したがって、粘土鉱物が持つ物質隔離・物質移動遅延のメカニズムとその能力の把握は、地球自身が持つ能力を解明するためにも必須のテーマであるといえる。

4.3 ベントナイトの長期挙動に関する研究

..... 佐藤 努

高レベル放射性廃棄物の地層処分システムにおいて、オーバーパックと岩盤の間には地下水の浸入と放射性核種の溶出・移行を抑制するために緩衝材の充填が考えられている。その緩衝材の最有力候補がベントナイトである。ベントナイトは天然に産する粘土質岩で、フェルシック（長石や石英に富んだ）火山灰の続成変質や流紋岩などの熱水変質によって生成したものである [13]。ベントナイトは、膨潤性、可塑性、陽イオン交換性に卓越した性能を持つ粘土で、緩衝材として要求される性能（止水性、自己シール性、核種吸着遅延性、応力緩衝性等）を比較的よく満足し得る材料と考えられている [14]。

しかしながら、地層処分において特徴的に求められることは、上記のような性能の長期維持性である。性能保持を期待されている期間は、数万年あるいは数十万年とも言われる。ベントナイトの今日の用途は、鉄物生型（なまがた）粘結材、土木基礎工事用泥水、農薬用バインダ、ボーリング用泥水、猫のトイレ砂、化粧品等、非常に多様であるが [15]、これだけの長期にわたる性能保持の期待は過去には存在せず、他の材料についてもこれほどの長期にわたって確かな性能を期待されている材料も見あたらない。

ベントナイトの特異的な性質は、その主成分鉱物であるスメクタイト族に属するモンモリロナイトあるいはバイデライトに起因する。スメクタイトは地球表層の環境下で、続成作用⁹や熱水変質作用などにより緑泥石やイライトなどの非膨張性の粘土鉱物に変化することが知られている。これらの変化は地球表層部分でごく普通に認められる反応である。このことはすなわち同様な変化が地層処分システムの緩衝材中で生じた場合、スメクタイトの持つ高い反応性や変化性が損なわれる可能性を意味する。したがって、地質環境中でのスメクタイトの変質の機構や速度を明らかにすることは、地層処分の研究にとって重要なテーマであるといえる。

通常、モンモリロナイトやバイデライト系のスメクタイトは、変質作用でイライトに変化することから、緩衝材の性能劣化のシナリオとしてイライト化が重要視されている。この変質をスメクタイト-イライト変換反応と呼んでいる。スメクタイト-イライト変換反応においては、スメクタイトの特性が失われるばかりでなく、体積の減少や形態の変化による透水性の増大や [16]、反応に伴って脱水された水による放射性核種の移行促進が予想される。事実、スメクタイト-イライト変換反応によって脱水された水が、地層中における石油のキャリアとなって貯留岩への石油の移動・集積の役を担っているという報告もある [17, 18]。現在までのベントナイトの長期安定性研究では、変化した先のイライトの物性に注目が集まっていたが、上述したようなイライト化反応に付随する現象にも、放射性核種移行挙動の評価上重要になってくるものがある。

本研究では、緩衝材の長期性能劣化シナリオの中でも最も問題となるであろうイライト化を取り上げ、処分環境下で想定される条件におけるベントナイトの長期性能評価に資するデータを得るために、次のような2つのテーマを設定した。

- スメクタイト-イライト変換反応の機構と速度に関する研究

⁹「続成作用」とは、堆積物が定着してから固結して堆積岩になるまでの物理的・化学的変化を含む一連の作用をいう。

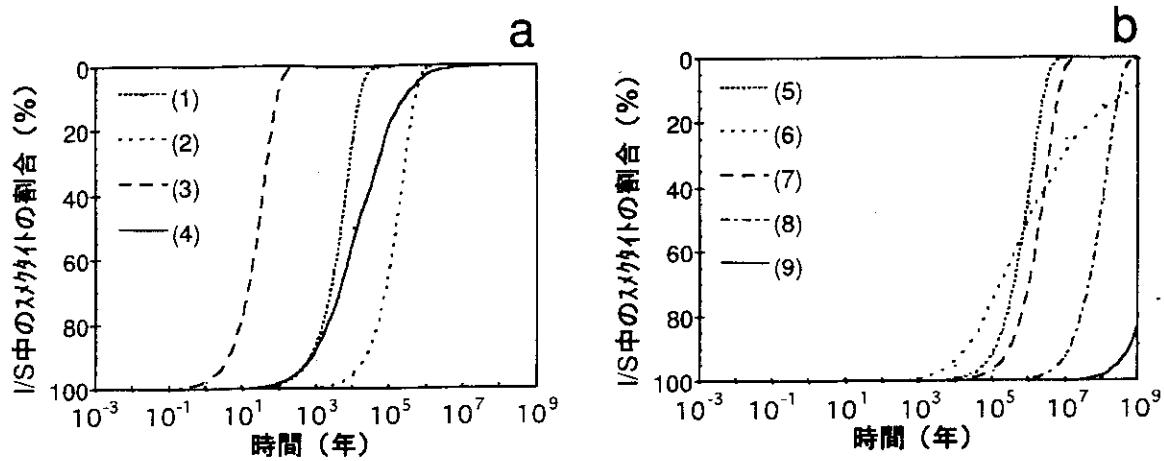


図 5: スメクタイトのイライト化の 100°C における反応曲線。a、b はそれぞれ熱水実験と堆積岩中の反応のフィッティングの結果とから求められた活性化エネルギーと、頻度因子から計算された反応曲線である。この計算結果によると、イライトに変換するまでに必要な時間には数桁もの差が存在することになる。

1: Eberl & Hower (1976) [19]; 2: Roberson & Lahann (1981) [20]; 3: Howard & Roy (1985) [21]; 4: Huang et al. (1993) [22]; 5: Bethke & Altaner (1986) [24]; 6: Pytte & Reynolds (1989) [25]; 7: Velde & Vasseur (1992) の 1 段階目の反応 [26]; 8: Velde & Vasseur (1992) の 2 段階目の反応 [26]; 9: Inoue et al. (1992) [16]

• スメクタイト-イライト変換反応に伴うペントナイトの物性変化に関する研究

これら 2 つの研究の最終目的を達成したならば、緩衝材の性能劣化シナリオを考慮に入れた処分システム長期性能評価が可能となるばかりでなく、高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全評価に対して、人工バリアと天然バリアに依存できる期間の評価も可能になる。以下では、スメクタイト-イライト変換反応に関する研究の現状と課題を紹介しつつ、それぞれのテーマの背景や目的を説明する。

4.3.1 スメクタイト-イライト変換反応の機構と速度に関する研究

上述したように、地層処分システムへの緩衝材導入の目的は、廃棄体への地下水の浸入と、放射性核種の溶出・移行を遅延させることである。したがって、周辺岩盤からの地下水の浸入やガラス固化体からの放射性核種の溶出の時期や量を明らかにすることとともに、緩衝材がいつ、どのように劣化するのかを明らかにすることが必須であることは明白である。

今までのスメクタイトのイライト化の速度論的研究では、室内変質実験的アプローチによる加速実験が主体であるが [19–23]、今までに得られたデータからは天然におけるイライト化の過程を説明するに至っていない。これは、天然の環境条件や緩慢な反応を、実験室においてすべて再現することが困難なためである。そのため、堆積岩中のスメクタイト-イライト変換反応に対して速度論的考察を行い、活性化エネルギーを見積もる研究も多くなってきた [16, 24–26]。

しかしながら、これらは主にフィッティング作業であって、反応の機構や反応速度に影響を与える因子などメカニズムの詳細は依然不明のままである。現時点までの実験的アプローチと天然現象の観察によるアプローチによるデータをまとめ、反応が 100°C で進行したときのイライト化の反応曲線を求めるところ 5 のようになる。図から明らかなように、イライトに変換するまでに必要な時間はデータによって数桁もの差を生ずる。この時間的差異を示す原因を明らかにしない限り、これらのデータを地層処分システムの長期性能評価等に応用するわけにはいかない。

当研究室では、室内実験では再現不可能な問題点を解決するため、地質学的な時間にわたる放射性核種の

移行挙動をナチュラルアナログ研究により解明してきた。スメクタイトのイライト化についても、速度因子解析を中心とした室内実験とナチュラルアナログ的手法を組み合わせることによって、その速度や機構を解明する。これを処分場環境下におけるベントナイトの長期挙動を予測するために合理的に適用することを目指す。また適用にあたっての問題点や適用性限界を明らかにしていく。

4.3.2 スメクタイト-イライト変換反応に伴うベントナイトの物性変化に関する研究

スメクタイト-イライト変換反応の研究は、1950年代から現在まで、粘土鉱物学者の主要テーマとして君臨してきた。その主な興味は、中間生成物である混合層鉱物の結晶学的な意味と地質温度計としての利用の検討にあった。しかし、一方スメクタイト-イライト系の粘土鉱物は、地球上の堆積岩全体の30%の質量を占め[27]、微粒子で比表面積が大きく、無機・有機物質の双方に対する反応性が高いことから、地球表層での物質循環に大きな影響を与えるものとして、地球化学、堆積学、鉱床学、石油地質学、環境地質学、廃棄物の地層処分等の分野からも注目されてきた。したがって、スメクタイト-イライト変換反応の研究はすでに粘土鉱物学者のものだけではない。

しかしながら、地球表層における物質の移動や分配を主テーマとしている上記各分野と、粘土鉱物そのものを主テーマとしている粘土鉱物学とのギャップは大きい。粘土鉱物学以外の研究者の中には、変質によってイライトになろうが緑泥石になろうがそれには関係なく、スメクタイトの持つ物性がどのように変化するのか、変化するときの物質の収支はどうなるのかだけを解りたい人が多数であろう。処分システムの緩衝材としてのスメクタイトの物性変化を取り扱う場合も、おそらく後者がほとんどである。それにしても、変質過程における物性の変化や物質収支に関する定量的かつ確かな回答というものはなかなか得られていない。粘土鉱物そのものを取り扱ってきた粘土鉱物学の分野の研究者も、変質過程に関わる問題に定量的な回答を示さなければならぬ時期になってきたようだ。

スメクタイト-イライト変換反応に伴う物性の変化に焦点を合わせた研究は、上記の機構論的速度論的研究に比べ極端に少なく、メカニズムを考える過程で多少議論されている程度である。Inoue[16, 28, 29]は、スメクタイト-イライト変換過程における形態変化に着目し、反応が半分進行した段階（スメクタイト：イライト=50:50）で、形態のドラステイックな変化が見られるとしている。つまり、スメクタイト成分100%から50%まではフレーク状の不定形を示し、スメクタイト成分50%から0%では板状の形態を示す。同様な結果が赤外分光によるSi-OやAl-Oの伸縮振動のスペクトル観察から得られており、スメクタイト成分100%から50%まではスメクタイト様の構造を持ち、スメクタイト成分50%から0%ではイライト様の構造を持つと報告されている[30]。これらの事実は、あるスメクタイトの特性とイライトの特性が解っているとき、その変換段階での性能の変化は各成分層の割合に対してプロポーショナルにはならないことを示す。放射性核種に対する吸着性能に対しても同様な事実が報告されている[31]。

人工バリア性能の評価を考えた場合、特にベントナイトに期待されている止水性能、および核種吸着性能の経時変化が最大の問題となる。そのためにも、スメクタイト-イライト変換過程における透水係数や分配係数の変化を定量化する必要がある。人工バリア性能評価を念頭に置いた今までの研究では、最終生成物として考えられるイライトを初期の圧密スメクタイトと同じ密度になるように調整したペレットやイライトの粉末に対して、放射性核種に対する吸着や拡散、透水係数が調べられてきた。しかし、このような実験ではイライト変換後のバリア性能を正しく評価できない可能性がある。なぜなら、スメクタイトから同分子量のイライトが生成する保証はなく、変換過程における物質収支も明らかではないからである。さらには、佐藤が解説しているように[32]、粘土鉱物は外界の環境条件の変化に応じてその性質を変化させる物質であるため、外界の環境変化を把握することなしにイライト変換後の物性を議論することには意味がない。そこでわれわれは、反応の最終生成物よりもむしろ中間生成物とその生成過程に着目した。すなわち熱水実験によって生成される中間生成物に対して物性試験（特に透水係数と分配係数の測定）を実施し、物性の変化を求めていくとともに、上記4.3.1の研究や先行研究をもとに、スメクタイト-イライト変換反応の機構を明らかにし、考えられる地質学的な事象に即した物性の変化の予測を図る。

本研究で取り組んだ課題は、スメクタイト-イライト変換という単に1系列の鉱物変質過程の研究ではあるが、地球表層という複雑な系で起きる反応だけにその解明は容易ではない。また、実験的手法や天然現象の観察によって得られたデータから、人類がまだ経験していないような長期（廃棄物の地層処分に要求されているような）未来予測が、どれほどの精度で可能なのかも不明である。しかし、本研究の最終目的を達成したならば、処分環境下で想定される条件におけるペントナイトの長期性能評価が可能となり、さらに、高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全評価に対して、人工バリアと天然バリアに依存できる期間の評価も可能になる。

地球化学的な立場に立った場合、粘土鉱物の生成や変質の機構、速度、粘土鉱物と他の地球表層物質との相互作用に関しては、定量的に解明されたものは少ないようと思われる。たとえば、地球表層で一般的に認められる「長石の風化によるカオリナイトの生成」という反応は、風化を扱った教科書には必ず登場してくるような有名な現象である。にもかかわらず、その速度や速度に影響する因子について定量的に把握し、天然で観察されているダイナミックな現象を完全に説明しているわけではない。このような状況では、地球表層物質の挙動や進化を予言するために不満足なものであると言わざるを得ない。本研究で取り組んでいる手法を通して、粘土鉱物の変質機構や速度、物性変化、元素分配を明らかにできれば、鉱物の変質を直接問題にしている鉱物学や变成岩石学に貢献できるばかりでなく、地球表層物質の挙動や進化を対象としている地球化学、堆積学、鉱床学、石油地質学、環境地質学、廃棄物処分（学）等へも貢献していくものと確信している。

スメクタイト-イライト変換反応の機構論的速度論的研究

（佐藤努 [23, 33-35]）

本研究の目的

スメクタイト-イライト変換反応の機構を明らかにし、緩衝材の性能評価上問題となる反応因子とその影響を定量的に示す。さらに、処分環境下の条件におけるイライト化の速度を明らかにする。

研究手法

本研究は、実験的に合成した試料による研究と、天然において反応が進行した試料による研究とに分かれる。

試料の合成はオートクレーブによる熱水反応による。反応温度や時間を変えることにより、イライト化度の異なる試料を合成する。合成実験に用いる出発物質のスメクタイトは、結晶化学的性質の異なる試料を用いた。天然試料は、統成作用や熱水変質作用により堆積岩中のスメクタイトがイライト化した試料を岩石ごと採取し、粘土部分を分取して実験試料とした。研究対象としては、統成作用による変質の対象として新潟県上越地域に分布する新第三系を、熱水作用による変質の対象として秋田県真山地域の火山碎屑性堆積物を選択した。なお、新潟県上越地域に分布する新第三系の試料採取にあたっては試料採取とともに地質調査を実施した。

各実験試料は、X線回折分析（様々な処理試料を含む）および電子顕微鏡観察等により、反応中間生成物のキャラクタリゼーションを行い、得られたデータをもとに機構論的・速度論的考察を行った。

成果

1. 天然におけるスメクタイト-イライト反応（S-I反応）

スメクタイトからイライトへの反応経路は、モンモリロナイト→バイデライト→I/S→イライトであり、反応経路にバイデライトの経由があることを実証した（I/Sはスメクタイトとイライト成分が混在する中間生成物）。また、スメクタイトからイライトへの反応経路の途中での層電荷の変化様式を明らかにした。通常、層電荷は化学組成

の分析値から見積もられるが、I/S のような中間生成物ではスメクタイトとイライト成分が混在していて、各成分の層電荷を見積ることは困難とされてきた。しかし、本研究では、スメクタイトの膨張性は層電荷の大きさに影響されること、I/S のイライト成分には膨張性がないことに着目し、X 線回折による膨張性の測定によってスメクタイト成分のみの層電荷を見積る方法を考案し、S-I 反応にともなうスメクタイト成分の層電荷の変化を明らかにした。これは新しい手法である。

S-I 反応の変質程度が異なる I/S の微細組織を、液体窒素温度で凍結した状態で透過形電子顕微鏡により観察した。従来までの方法によると、高真空中でスメクタイトの構造内に保持されていた水分子が放出されて収縮し、イライトと同じ 1.0 nm の周期になってしまうため二者の区別ができなかった。しかし、本研究で初めて I/S に応用した試料凍結法により、電子顕微鏡観察下で両者の区別が可能になった。試料凍結法による一連の微細組織の観察から、スメクタイト-イライト変換の機構は、スメクタイトが部分的に溶解し、IS 層を安定相として形成し、IS 層のスメクタイト層が選択的に溶解してイライト層へ変化するものと説明できた。初期のイライト化が IS 層の形成によって進行するという事実の観察は、X 線回折から得られてきた従来の結論、すなわち「初期のイライト化はスメクタイト層の並びの中にランダムにイライト層が挿入される」という説を見直す必要性があることを示唆する。

2. 室内における S-I 反応の热水実験

本热水実験によって、(1) 热水実験による S-I 反応にともなうスメクタイト成分の減少とそれにともなう構造変化、(2) S-I 反応の速度、(3) 出発物質の結晶化学的性質の判定と S-I 反応の速度に及ぼす影響を明らかにするとともに、(4) 天然と热水実験におけるイライト化の経時変化の比較を行ってきた。これまでに得られた結果をまとめると、以下のようになる。

- (1) イライト化の速度は出発物質の化学組成によって影響され、層電荷の高いものほどその速度が速い。
 - (2) S-I 反応には速度の異なる一次反応が 2 種類存在し、イライト化の速度は 2 段階目の反応が律速段階である。
 - (3) 天然と热水実験におけるイライト化の経時変化の比較をした結果、热水実験の反応（2 段階目の反応）は天然のそれと本質的に同じであり、両者の速度の違いは頻度因子の違いに帰着できる。
- (1) から (3) で得られた結果と、上記の室内実験でまとめられた S-I 反応の機構を併せて、S-I 反応の全体像を考察すると以下のようになる。S-I 反応は、
- 出発物質（前駆物質）であるモンモリロナイトが反応の初期にバイアライトに変化し、四面体層中の Si が Al で置換 (solid-state substitution) されることにより層電荷が増加する（1 段階目の反応）
 - 層電荷が増加して全層電荷が 0.85 以上になったスメクタイト層は溶解し、逐次 IS 層を析出する（2 段階目の反応）
 - 形成された IS 層のスメクタイトが選択的に溶解し、イライトへ変換する（3 段階目の反応：热水実験では反応がこの段階まで進行していないため未確認）。

5 地質環境研究室における研究（2）－アクチニド元素の地球化学的挙動に関する研究

..... 中山真一、山口徹治

高レベル放射性廃棄物の安全評価においては、その研究のごく初期から、もし処分した放射性廃棄物が将来人類に放射線学的影響をもたらすとすれば、アクチニド元素からの寄与を無視できないであろうことが指摘されてきた。それは、再処理後の核燃料中に含まれるアクチニド元素の核種のいくつかが非常に長い半減期をもつこと、ならびにそれらのアクチニド核種の生物に対する放射線学的毒性が高いことのためである。

この予測を受けて、地下水を始めとする天然の条件におけるアクチニド元素の化学的、地球化学的性質に関する研究が幅広く行われ始めた。それまでのアクチニド元素の溶液化学は、核燃料再処理における知見の必要性から、もっぱら酸性溶液を対象にしたものであった。環境中における挙動に関する研究としては、天然試料（水、岩石、土壤）中のアクチニド元素を対象にした研究、すなわち U、トリウム (Th)、および核実験フォールアウト起源の Pu に関する研究が見られる（6.1「天然長寿命放射性核種の挙動に関する研究」参照）。しかし、化学あるいは地球化学の基本的な定数ともいえる溶解度やイオンの存在形態（スペシエーション、speciation）についてさえ信頼できる情報が揃っていないのが現状である。本テーマには次の 2 課題が含まれる。

1. アクチニド元素と天然物質との相互作用
2. 岩石中におけるイオンの拡散に関する研究

これらの研究の概要をまとめると次のようにある。

- 放射性廃棄物地層処分の安全評価における基礎データの必要性とともに、われわれ人間により近い存在である天然水に対するアクチニド化学としての知見が絶対的に不足している状況を踏まえ、「アクチニド元素と天然物質との相互作用」を行う。天然の条件下における、あるいは天然賦存物質との相互作用に関する研究である。Pu(IV) および Np(IV) の加水分解ならびに炭酸錯体に関してはすでにデータを得たか、あるいは実験進行中である。吸着現象に関しては分配係数の測定を超えた、アクチニド元素に特有の表面反応について、およびアクチニド元素の地下水中でのケイ酸塩や鉄との化合物生成による固定の可能性について実験的に追及する。
- アクチニド元素の岩石圈移行の予測のために、「岩石中におけるアクチニドイオンの拡散に関する研究」を行う。この研究は拡散係数データの取得のみならず、イオンの岩石中拡散に関する新しい知見を得ることを目的とする。

5.1 アクチニド元素と天然物質との相互作用

アクチニド元素、とくに地層処分の安全評価において重要とされる U、Np、Pu などの軽アクチニド元素の天然条件下での化学的挙動は複雑で多岐にわたる。元素の化学的挙動を第一義的に決定するのはその原子価状態である。軽アクチニド元素は水溶液中では III 価から VII 価の多様な原子価状態をとり得る。その上、V 価以上の原子価では普通は酸素を 2 個配位したジオキソイオンの形で存在するため、IV 価以下と V 価以上にまたがる酸化還元反応は pH の影響を著しく受ける。さらに軽アクチニド元素は高い価数をもつので、水溶液中で加水分解や錯生成反応を容易に起こし、その溶存状態も複雑である [36]。

さいわい、環境中で安定な原子価は限られているが、酸化還元環境に敏感である (redox-sensitive) ため、天然物質との相互作用によって原子価を変え、それぞれの原子価の化学種が無機・有機錯体を作る。こうして生成したさまざまなイオンが、沈殿、鉱物への吸着、鉱物への固定など種々の相互作用に関与する。

このサブテーマは次の 5 つの研究項目から成る。

- アクチニド(IV)の加水分解および炭酸錯体に関する研究
- アクチニド元素と天然に存在する酸化還元物質との反応に関する研究
- アクチニド元素の鉱物表面での化学反応を伴う吸着に関する研究
- 元素の鉱物への吸着に関する機構論的モデル化に関する研究
- アクチニド元素のケイ酸塩生成に関する研究

以下では、アクチニド元素が関係する現象に関するこれらの研究の現状と課題を紹介しつつ、各テーマの背景や目的を説明する。

5.1.1 アクチニド(IV)の加水分解および炭酸錯体に関する研究

溶解度と存在形態(スペシエーション)

液体中での元素の最大濃度は、その溶液の性質とその元素の溶解度によって決定される。したがって、地下水水中における元素の濃度もまた、その元素を含む固体の溶解度が上限である。地層処分の安全評価においては、溶解度の値は、ガラス固化体から浸出した放射性核種が地下水にどの程度の濃度まで溶けるかを決める値であり、放射性核種移行解析の初期条件として導入される。その後の核種移行評価および線量評価においては、その核種の濃度や線量はこの初期濃度に比例する。

地層処分場のような還元環境下(低酸素濃度)では、U、Np、Puのようなredox-sensitiveな元素はIV価で存在すると予測される。一方大気中のような酸化性環境下ではV価もしくはVI価が安定である。IV価に関する実験は、したがって、酸素を取り除いた系で行わなければいけないため、その技術的困難さから従来ほとんど信頼できるデータが得られて来なかった。

これらの元素のアクチニルイオン(UO_2^{2+} 、 NpO_2^+ 、 PuO_2^{2+} 、すなわち酸化性環境下におけるイオン)については、天然水中におけるもっとも優勢な反応は加水分解と炭酸錯体生成であることが既往の研究でわかっている。一方、U(IV)、Np(IV)、Pu(IV)については、加水分解が重要であることについては共通の認識を得てきたが、炭酸錯体については依然定説がない。 Pu(IV) では炭酸錯体が安定に存在するであろうと予測されているが、その熱力学データはまだまだ改善の余地がある。 Np(IV) では炭酸錯体が存在するという実験結果と存在しないという実験結果があり、まだ決着はついていない。さらにU(IV)に至っては炭酸錯体は存在しないのではないかという推測まで出ている。その存在が確認されていなければ当然データが存在しないため、地下水中の溶解度や共存固相を推定するためのデータベース中には欠落する。従来超ウラン元素の化学的性質はウランのそれと類似であると見なされてきたが、超ウラン元素そのものについての実験的研究が進展するにつれ、そのような外挿が、少なくとも地層処分の安全評価の分野では通用しないと認識されつつある。

表2はH3レポート[1]で仮定された、アクチニド(IV)の溶解度、それを決定する固相および支配的に存在する溶存イオン形を示している。これらは既存の熱力学データから予測した結果である。水相と平衡にある固相を酸化物と考えた場合と水酸化物と考えた場合とが区別して書かれている。これは実際にガラス固化体から浸出したこれらの核種の沈殿がどちらの形態をとるか、まだわかっていない、すなわち溶解度制限固相の同定ができていないということを意味する。いろいろな化合物に対して既知の熱力学データを用いて計算し、その結果もっとも溶解度が低いと計算された酸化物と、もっとも溶解度が高いと計算された水酸化物とを両極端として考えた。

表2に掲げた元素はどれもIV価のアクチニド元素である。化学的にはその性質は極めて似ているか、異なっていても系統的な差が現れるはずである。しかし、表の予測値はそうはなっていない。元素間の溶解度の差を見ると最大5桁もの差があるという評価である。さらに酸化物か水酸化物かどちらの固相を仮定するかで、溶解度は3.5桁から7桁も異なる。表中に示した結果は、現存するデータを詳細に検討して得た結

表 2: 主なアクチニド元素(IV)の水中における溶解度と支配的化学種

元素	酸化物	溶解度 (mol/L)	支配的化学種	水酸化物	溶解度 (mol/L)	支配的化学種
Th	ThO ₂	2.5×10^{-10}	Th(OH) ₄ (aq)	Th(OH) ₄	5.4×10^{-4}	Th(OH) ₄ (aq)
U	UO ₂ (cr)	3.9×10^{-10}	U(OH) ₄ (aq)	UO ₂ (am)	3.9×10^{-5}	U(OH) ₄ (aq)
Np	NpO ₂	2.0×10^{-12}	Np(OH) ₄ (aq)	Np(OH) ₄	5.5×10^{-9}	Np(OH) ₄ (aq)
Pu	PuO ₂	2.5×10^{-11}	Pu(CO ₃) ₄ ⁴⁻	Pu(OH) ₄	3.6×10^{-4}	Pu(CO ₃) ₄ ⁴⁻

動燃 H3 レポート [1] から抜粋。表の左側は水相と平衡にある固相を酸化物と考えた場合、右側は水酸化物と考えた場合。cr は結晶質、am は非晶質、aq は水に溶存していることを示す。

果であって、矛盾点は全て基礎データの不備に起因する。この解析結果が公開された前後にも、UO₂(am) の溶解度として表中の値より約 3 枠 [37] および 2 枠 [38] 低い実験値が発表されるという状況である。

さらに、溶解度制限固相に関する筆者の疑問のひとつは、ガラス固化体から一旦溶けて地下水中に沈殿した固体が表面まで完全な結晶になり得るかということである。Np(IV) の溶解度を測定した研究 [39] では、沈殿させた水酸化物 Np(OH)₄ が次第に NpO₂(cr) へと結晶化することが X 線回折によって示されたが、このことは決していすれば結晶が溶解度を決定する固相になることを保証しない。X 線回折は試料中に結晶相が生成したことを見しはするが、結晶でない相（非晶質やアモルファス）が存在することを教えてくれないからである。もし、完全な結晶ができるのであれば熱力学データからその溶解度を計算することができる。その結果が表 2 中の NpO₂ に対する値、 2.0×10^{-12} mol/L である。ガラス固化体から浸出し長期間沈殿として存在するため、いすれば水酸化物 Np(OH)₄ よりも熱力学的に安定である結晶（酸化物 NpO₂(cr)）に向かうと推測されているものの、常温程度の水に接している沈殿の表面までが完全に結晶化するかどうかは疑問の余地がある。もし表面のほんの少しが酸化物結晶（NpO₂(cr)）以外の組成を持ち、その物質の溶解度が NpO₂(cr) の溶解度よりも高いならば、その系の Np(IV) 濃度は表面の結晶以外の物質の溶解度で決定される。

経済協力開発機構原子力局 OECD/NEA では 1988 年より熱力学データベース (TDB) プロジェクトが進行中である。これは廃棄物処分の安全評価のためのデータベースを整備することを目的としたプロジェクトであり、Tc、U、Np、Pu、Am の 5 元素を対象に専門家が溶解度、加水分解、錯体生成などの既存の実験データをレビューし、もっとも信頼性のあるデータを選択する。すでにウランについての評価が終了しデータベースが出版された。われわれがかつて求めた Np(V) の加水分解定数値はすでに Np のデータベース作成作業の中でレビューされており、今後得られる結果もレビューを受けることになる。最終的にわれわれのデータが最も信頼できると見なされた場合、データベースの中に組み込まれる。

水中でどのような組成で存在するかがわかつていなければ、それらが関係する反応の解明も不可能である。溶解度を制限する固相や溶存形態の同定が重要であることは言うまでもない。事実、アクチニド元素の溶解度が測定され始めた頃には、どれだけ溶けるか、という数値だけを報じていればよかつたが、現在は固相および溶存形態を同定、もしくは十分な根拠をもって推定しておかなければ、データとして受け入れられなくなってきた。『アクチニド(IV)の加水分解および炭酸錯体に関する研究』はこうした背景を動機とした研究である。プルトニウム(IV)の炭酸錯体に関する研究はすでに成果が得られているので以下に結果を示す。ネプツニウム(IV)の加水分解と炭酸錯体に関する実験は現在進行中であり、途中経過を記す。

プルトニウム(IV)の炭酸錯体に関する研究

(山口徹治 [40])

本研究の目的

炭酸水溶液中におけるPu(IV)の溶解度を測定し、炭酸錯体のイオン形を推定するとともにその生成定数を求める。さらに溶解度制限固相の同定を試みる。

研究手法

溶解度測定は固液平衡による。KCl溶液にPuを加え、NaHCO₃によって全炭酸イオン濃度を0.001–0.1Mに調整した。さらにPuをPu(IV)に揃えるためNaNO₂を添加した。溶液のpHは9から12とした。

時間をおいて溶液の一部を取りだし、孔径3nm(分画分子量10000)のフィルターでロ過した後Pu(IV)濃度、全炭酸イオン濃度、pHおよびEhを測定し、Pu(IV)濃度の全炭酸イオン濃度への依存性を調べた。サンプリングは最長140日まで行い、測定値に大きな変動がないことを確かめ、溶液が平衡に達しているとみなした。

溶解度を制限している固相、すなわち溶液と平衡にある固相が水酸化物であるか、炭酸塩であるかは、フィルター上に残った固体を酸に溶かし発生する二酸化炭素量を定量することによって推定した。この方法が適用可能であることはコバルト(Co)を用いた予備試験によって確かめた。すなわち、Co(OH)₂とCoCO₃の沈澱を作成し、同様な操作を行って水酸化物と炭酸塩が区別可能であること、さらに炭酸塩であればそれは1:1錯体と推定できることを確認した。

成果

沈殿した固体からは炭酸イオンが検出されなかった(検出限界以下)ため、溶解度制限固相として炭酸塩よりも水和酸化物PuO₂·xH₂Oが優勢であると推定できた。したがってこの水和酸化物と炭酸塩化合物PuOCO₃·xH₂Oとの交換反応の定数の上限値を求めることができる。すなわち、

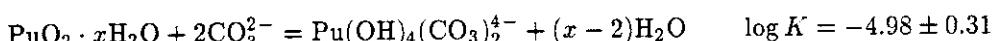


である。

図6にPu(IV)の全炭酸イオン濃度依存性を示す。調べたpH領域においてPu(IV)濃度は全炭酸イオン濃度の2乗に比例して増加する。炭酸は9.4 < pH < 10.1では重炭酸イオンHCO₃⁻、pH 12, 13では炭酸イオンCO₃²⁻として存在することを考慮すれば、図6に示した結果からPu(IV)の炭酸錯体生成が次のような反応に従っていると推測できる。すなわち、9.4 < pH < 10.1では、



であり、pH 12, 13では、



である。この実験の特色は、pHと全炭酸イオン濃度を独立にコントロールしたことと、固相を同定したことである。それによって、過去に報告されていないPu(IV)のヒドロキシ炭酸錯体の生成を、間接的ではあるが示唆し、その生成定数を求めることができた。

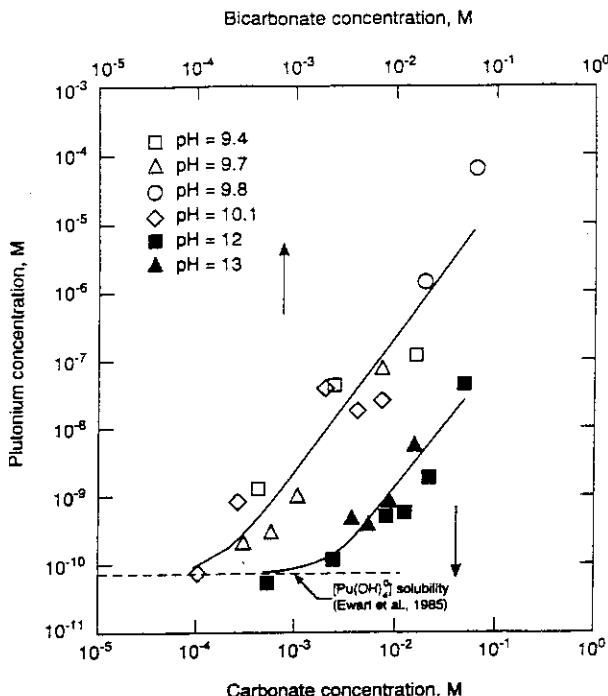


図 6: pH 9.4 ~ 10.1 における Pu(IV) の溶解度の重炭酸イオン濃度依存性および pH 12、13 における炭酸イオン濃度依存性。実線はフィッティングの結果を、破線は文献値から計算した加水分解種 $\text{Pu}(\text{OH})_4^0$ の濃度を示す。

ネプツニウム(IV) の加水分解に関する研究

(中山真一)

本研究の目的

Np(IV) については加水分解生成物の同定および生成定数の決定がされていない。Np(IV) の溶解度測定から、これらについて調べまた溶解度の値を知る。現在までに、中性付近の水溶液中において Np(IV) 加水分解生成物と平衡にある溶存 Np(IV) 濃度を測定し、溶解度の値を得た。

研究手法

$^{237}\text{Np}(\text{IV})$ は、 $\text{Np}(\text{V})$ 硝酸溶液に FeCl_2 を加えて還元し、0.5M TTA/キシレンで抽出後 6M HCl に逆抽出して得た。溶解度測定は固液平衡による。チオ硫酸ナトリウム水溶液、 $\text{Fe}(\text{II})$ 水溶液、または金属鉄粉を添加した水に Np(IV) を加え、溶液の pH を 5 から 14 に調整した（過飽和側）。未飽和側からの測定では、こうして生成した沈殿 $\text{NpO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ に水溶液を加え同様に pH を調製した。イオン強度は NaClO_4 を用いて最高 1.0 M に調整した。これらの試料溶液をドライバス ($25.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$) の中に静置した。

時間をおいて溶液の一部を取りだし、分画分子量 10000 (平均孔径 3nm) のフィルターでろ過した後、TTA 抽出法を用いて Np(IV) と Np(V) を分離し、Np(IV) の濃度を測定した。サンプリングは試料作成後 1 日から 50 日 (多くは 7 日) まで行った。

pH 測定の較正には、試料の pH に応じて、pH=1.68, 4.01, 7.00, 10.01 の標準液を用いたが、これらの範囲を超える pH 値に対しては、イオン強度を調製した HClO_4 または $\text{NaOH}(1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}\text{M})$ 、すなわち水素イオンの活量が既知の溶液を用いた。固液分離に際しては、採取した試料をろ過前にフィルターカップ内で、およびろ過後ろ液をろ液カップ内で各 5~10 分間放置し、壁やフィルターの吸着サイトを飽和させた。このろ液を捨て、新たにろ過を行ってそのろ液を測定試料に供した。実験期間中の試料溶液の静置

と TTA 抽出分離までを Ar 雰囲気 ($O_2 < 1\text{ ppm}$) グローブボックス内で行った。

成果

未飽和側、過飽和側双方の測定値に有意な差はなかった。測定結果を文献値とともに表3に示す。調べた pH 範囲で $\text{NpO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の溶解度は一定値を示した。 $\text{Np}(\text{OH})_5^-$ の存在は確認できなかった。還元剤として加えた金属鉄が共存する試料では明らかに高い値が得られ、その原因を検討中である。なお、 0.1 M Fe^{2+} は微量の残存酸素に消費され還元剤としては機能しなかった。また、フィルターおよびフィルター壁への吸着は無視できるほど小さかった。

表 3: $\text{NpO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の溶解度

溶液	I(M)	$\log K_s$	文献
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0.15	-8.41 ± 0.33	This work
$\text{NaClO}_4 (+\text{Fe})$	< 0.1	-6.90 ± 0.04	This work
NaClO_4	0.5	-8.23 ± 0.23	Eriksen et al., SKB TR 93-18 (1993).
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0.05	< -8.3	Rai & Ryan, <i>Inorg. Chem.</i> , 24 , 247 (1983)
concrete water	≈ 0.03	-8.1	Ewart et al., AERE R 11975 (1985)
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0.15	-8.5 ± 0.3	Pratopo et al., <i>Joint. Int'l. Waste Manage. Conf.</i> , Kyoto, Japan, Vol. 2, p310 (1989)

今後の方向

Th(IV) および Np(IV) の炭酸錯体生成について実験を行う。また、Np(IV) の加水分解種のうち比較的溶解度が高いと考えられるもの ($\text{Np}(\text{OH})_n^{4-n}$, $1 \leq n \leq 3$) については、固液平衡と分光法とを併用してより確実に溶存種を推定し、それらの生成定数を求める。さらに、熱分析、赤外吸光分析、X 線回折法などの手法で沈殿生成物の結晶化度を調べ、沈殿の結晶化が溶解度に及ぼす影響を調べる。

5.1.2 アクチニド元素と天然に存在する酸化還元物質との反応に関する研究

U、Np、Pu のようないわゆる redox-sensitive な元素は、天然物質によって酸化還元反応をおこす可能性がある。事実、ウラン鉱床のうち U(IV) として存在する鉱物は何等かの還元作用を受けて生成したものである。ある種の石炭質表面において、U(VI) が U(IV) に還元されることには実験室でも確認され [41]、またバクテリアによっても還元が起こることが示された [42]。U に関しては、天然に存在する元素であるため従来より地球化学の研究対象であり、また核燃料材料としての視点からある程度の研究がなされている。

一方、Np や Pu に関しては、核燃料再処理における要請から酸性溶液中の知見は多いが、天然における酸化還元に関する知見は極めて少ない。たとえば、Np と地球化学的に重要な元素である Fe と間の酸化還元反応 $\text{Np}(\text{V}) + \text{Fe}(\text{II}) = \text{Np}(\text{IV}) + \text{Fe}(\text{III})$ については、硝酸と過塩素酸中での速度論的研究がなされたが、pH 領域の水溶液に対しては研究されていない。天然には、鉄、イオウ、マンガン、腐植物質などの酸化還元作用を有する物質が存在する。天然水中におけるアクチニド元素の挙動を理解するためには、アクチニド元素とこれらの物質との反応について、とくに機構論的・速度論的な研究が必要である。

還元雰囲気下におけるアクチニド元素の天然物質との相互作用については、6.2.1 「ケンガラウラン鉱床でのウラン鉱物の進化過程」に述べるナチュラルアナログ研究においても研究課題とされている。同鉱床の風化帯における二次ウラン鉱物の生成には、還元剤でありかつ炭酸水素イオンの供給源であるグラファイト

トの存在が関与していると推測されている。この現象の解明にも、上記のような、実験室における基礎的実験からの成果が寄与することができる。

5.1.3 アクチニド元素の鉱物表面での化学反応を伴う吸着に関する研究

吸着

すでに述べたように、放射性核種移行解析に必要なデータとして、いろいろな岩石や鉱物に対してアクチニド元素の吸着実験が行われ、分配係数 K_d が測定された。それらは、アクチニド元素の地中での挙動を予測するための貴重なデータである。水中のイオンの岩石や土壤への吸着というテーマは、従来から広く地球化学、環境化学、土壤化学における重要なテーマであった。地層処分の安全評価のための研究といえども、対象が放射性元素であるという違いのみであり、従来の吸着に関する知見が生かされるべきである。しかし残念ながら、アクチニド元素およびテクネチウムに関しては、おそらくは放射性故のその取り扱いの難しさから、吸着に関する研究、とくに表面反応に関する研究はあまりに貧弱である。

吸着に関する最近の成果として関心を持たれた研究のひとつは、時間分解レーザー誘起蛍光分光法によるユーロピウム (Eu) の吸着に関する Bidoglio らの研究 [43] である。Eu²⁺ は Ca²⁺ とイオン半径が近いため、固体中の Ca と置換しやすいことが知られている。彼らはアパタイトへ吸着した Eu が時間とともにアパタイト中の Ca と置換して、アパタイト格子内に固定されるらしいことを示す結果を得た。鉱物表面に吸着したイオンと構成物質としてトラップされてしまったイオンとを区別できたことに意義がある。

鉱物表面への金属イオンの吸着に関するもうひとつの興味あるトピックは、地球化学の分野でよく知られた現象であるが、吸着が単なる静電的な作用によるものではなく、鉱物表面での化学反応、とくに酸化還元反応を伴う現象である。マンガン (Mn) は、Mn(IV) から Mn(II) への還元が水中では非常に遅いが、鉄鉱物が存在すると非常に速くなる。鉄鉱物が触媒的な働きをすると言われている。また、マンガンノジュール（マンガン塊）の表面では、セリウムやコバルトが還元されて吸着する。

アクチニド元素に関しては、ウランを除いて、未だこのような鉱物表面での反応を研究した例は見かけない。しかし、そうであろうと想像されている例はある。Np(V) が Fe(II) を含む鉱物表面で還元されて吸着される可能性に関してである。2、3 の実験結果はあるが、その解釈は想像の域を出ない。吸着実験でよく観察される吸着と脱着の非可逆性にはこの現象が関与しているのかもしれない。はじめに液体中に元素が溶けていて固体に吸着させた場合と、元素を吸着させた固体にその元素を含まない液体を接触させた場合とで、固体と液体との間でその元素の分配比が異なる結果が往々にして得られる。原研とカナダ原子力公社との協力研究においても、Np と Pu に関してこのことが観察された [44]。

鉱物表面におけるアクチニド元素の反応の解明がほとんど進んでいない、その主たる理由は、実験で用いるアクチニド元素が極く少量のため充分な分析が不可能なことによる。6.1 「天然長寿命放射性核種の挙動に関する研究」では微量分析法にいくつかの手法があることを紹介しながらもなお天然放射性核種の分析の困難さを述べている。したがって、鉱物表面反応に関するこの研究を成功させるためには分析手法の選択あるいは開発が必要である。6.1において研究されている選択的抽出法も有効な方法となり得る。

筆者の考えでは、上述したように、アクチニド元素と岩石・地下水との相互作用の研究では、多くの実験的研究において、そのアプローチには地球化学 (geochemistry) のそれが生かされているし、生かされるべきである。その意味では、われわれの研究は「アクチニド元素の地球化学」とも呼べる。その上で、アクチニド元素の特殊性を見い出し、そのための新しい分析法の開発やメカニズム解明をめざすことがこの分野のアイデンティティである。

5.1.4 元素の鉱物への吸着に関する機構論的モデル化に関する研究

高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全性を評価するためには、各バリア要素が有する放射性核種の閉じ込め性能が定量的に把握されねばならない。閉じ込め性能の評価には、バリア材料と放射性核種との相

互作用に関する基礎的知見が必要である。すでに何度も述べたように、吸着性は放射性核種の移動性に影響する最も重要な因子であり、いかなる地球化学的環境において、放射性核種がどの程度吸着されるかを予測することが安全評価において求められる。

実験データの蓄積に対し、吸着性を予測する別のアプローチは、吸着という現象を固体表面での化学結合のように見なして解析を行う機構論的モデル化である。モデルによる利点は、モデルが個々の反応から組み立てられるため、元素の化学形と吸着媒体の表面物性に関する情報が与えられれば吸着性能を予測できることにある。

水中の固体、とくに鉱物への元素の吸着という現象は、古くから地球化学の分野における重要な研究テーマであり、そのモデル化も新しい概念ではない。しかし、吸着モデルを放射性廃棄物特有の元素と廃棄物処分特有の環境に対して適用する試みはチャレンジングなテーマのひとつである。本研究の内容自体は非常に地味なものに属するが、安全性評価のための予測手段としての可能性を探る基礎研究と位置づけられる。

含鉄鉱物へのネプツニウム(V)の吸着挙動のモデル化-表面錯体生成モデル（中山真一[45]）

本研究の目的

放射性廃棄物のガラス固化体は、鋼製のオーバーパックと粘土鉱物を主成分とする緩衝材に囲まれる。オーバーパックは腐食が貫通するまでは地下水浸入に対する物理的バリアとして機能する。しかし、腐食後は、地下水がガラス固化体と接し、固化体から溶出した放射性核種を吸着してその移動を阻むという化学的バリアとして機能する。したがってオーバーパックが有する閉じ込め性能とは、その材料、鉄の吸着性である。

オーバーパックは炭素繩が候補材料とされ、処分場のような還元性環境下での地下水による腐生成物は主にマグнетタイト(磁鉄鉱、 Fe_3O_4)またはゲータイト(針鉄鉱、 $\alpha-FeOOH$)である。これらの物質を含め、人工および天然の含鉄鉱物に対して行った Np(V) の既往の吸着実験結果 [46] について、本研究では表面錯体反応を用いたモデルを適用して解析を試みた。

研究手法

表面錯体生成モデルとは、固液界面におけるイオンの吸着を液相中におけるイオンの錯体生成のように平衡論で扱うモデルである。まずは固体(本研究の場合鉄鉱物)の表面物性に関する測定を行って吸着パラメータを求める。次に、当該液性における Np(V) のイオン形を熱力学データから類推し、Np(V) の吸着曲線 [46] を再現するようにフィッティングにより吸着平衡定数を得る。

また、このような機構論的モデルでは液性が変化した場合の吸着の変化を予測できるため、これを性能評価モデルに組み込むことによって、地層処分場の化学的環境の変化に追随した核種移行解析に繋ぐことができる可能性がある。その試行的解析をも行う。

成果

解析の結果、次のような結論を得た。

1. オーバーパック腐生成物として想定されたマグネットタイトおよびゲータイトへの Np(V) の吸着は溶液の pH に強く依存し、高 pH であるほど平衡吸着量は増大した。とくに、マグネットタイトでは pH 9 付近で、ゲータイトでは pH 6-8 で吸着量が急激に増大した [46]。
2. マグネットタイトおよびゲータイトの表面吸着特性の実験的キャラクタリゼーションを行い、吸着に関するパラメータを決定した。
3. 吸着の pH 依存性を、上記パラメータを用いて表面錯体生成モデルで解析した。その結果、Np(V) が $NpO_2CO_3^-$ および $NpO_2(CO_3)_2^{3-}$ として存在すれば吸着実験データを

概ね再現できることが確認された。

4. オーバーパック腐食生成物層による $^{237}\text{Np(V)}$ の移行遅延効果を、表面錯体生成モデルを考慮した移流・拡散コードを使って試算した。その結果、オーバーパック腐食後も核種の遅延効果が期待できることが示唆され、オーバーパックは腐食以前は物理的バリアとして、腐食後は化学的バリアとして機能することが予想される。
5. このことはすなわち、現在の放射性核種移行解析では地層処分場の化学的環境の変化に追随した解析を行うことができないが、このモデル化を組み込むことによってその可能性が示唆されたことになる。

今回の試みによって、吸着現象に関し、表面錯体反応モデルを適用できる可能性の手ごたえを感じたが、一方、本モデル化研究によって明らかになった問題点は、(1) 表面錯体反応の全てに関してデータが揃っているわけではないこと、(2) その解決のためには、条件をきめ細かく制御した実験が必要なこと、(3) しかし、それらの実験が技術的にかなり難しいこと、(4) さらに、厳密に細部に亘って実験を再現しようとするとモデルをいたづらに詳細にせざるを得ず、天然の系から全てのデータを得ることが困難であることを考えれば、モデルの適用性の限界を明確にする必要があること、などである。吸着の機構論的モデルはまだ完成にはほど遠く、現在は単純な系で行われた室内実験の結果を説明するために開発が続けられている段階である。なお、本研究は平成5年度電力中央研究所-日本原子力研究所協力研究として行われたものである。

5.1.5 アクチニド元素のケイ酸塩生成に関する研究

すでに5.1.1「アクチニド(IV)の加水分解および炭酸錯体に関する研究」の項で述べたように、現在行わされている各国の放射性核種移行解析モデルにおいては、人工バリアに浸入した地下水(間隙水)中の放射性核種の濃度は、ガラス固化体表面変質層に生成した水酸化物($\text{Pu}(\text{OH})_4(s)$ など)または酸化物(PuO_2 など)の溶解度によって上限値が決められる、と仮定されている。この濃度を初期条件として、放射性核種は緩衝材およびオーバーパック内の間隙水中を拡散によって移動する。

しかし、実際の人工バリア内の間隙水組成を考えた場合この仮定に最近疑問が発せられつつある。なぜならば、間隙水中には人工バリア構造材から溶け出したさまざまなイオンが溶け込んでおり、ガラス固化体から浸出してきた放射性核種とこれらのイオンとの相互作用の結果生ずる化合物の生成の可能性が、現在の核種移行解析では考慮されていないからである。

地下水がガラス固化体に到達したときにはオーバーパックはすでに腐食しており、鉄が Fe(II) として大量に地下水に溶け込んでいる。あるいは鉄化合物として沈殿を生成している。また、粘土鉱物である緩衝材からも主成分であるケイ素(Si)をはじめいろいろな元素が溶け出して地下水中に大量に存在する。このような条件下にあって、アクチニド元素がいかなる新たな化合物も作らずに、また鉄化合物やケイ素化合物となんらの地球化学的反応もせずに、水酸化物や酸化物として存在する、という仮定は地球化学的常識から見て疑問である。

それは次のようなよく知られた例からの発想である。カルシウムイオン Ca^{2+} と炭酸イオン CO_3^{2-} が共存した場合 CaCO_3 (カルサイトまたはアラゴナイト)として沈殿し、水中のCa濃度は CaCO_3 の溶解度で決定される。ここにマグネシウムイオン Mg^{2+} が共存した場合、 $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CO}_3$ (マグネシウムカルサイト)が沈殿し、水中のCa濃度は $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CO}_3$ の溶解度で決定される。そしてこのときのCa濃度は CaCO_3 が単独に存在するときよりも低い。なぜならば、 $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CO}_3$ の方が CaCO_3 よりも安定で溶解度が低いからである。

もし人工バリア内で、すなわち酸素が極めて少ない還元性環境下において、かつ鉄とケイ素が大量にあるという状況下において、アクチニド元素をはじめ放射性核種が新たな化合物を作るすれば、天然バリア中へ出していく放射性核種の境界条件は、ガラス固化体表面に生成した酸化物や水酸化物の溶解度ではなく、オーバーパック/緩衝材中で新たに生成した化合物の溶解度で決まるうことになる。

このような化合物の生成の可能性は、各国の安全評価においても検討されたはずであるが、既存の知見を使って予測しようとする限り、そのような可能性はないという結果が得られるにすぎないであろう。なぜならば、そのようなアクチニド化合物に関する知見は存在しないからである。

アクチニド元素と自然界に存在する元素との化合物（一部は鉱物と呼べる）に関する研究がなされていないわけではない。たとえば、廃棄物固化体としてのシンロック(synroc)や、最近注目を集めつつあるTRU燃料は、作るべくして作ろうとしているアクチニド鉱物である。また地球化学の分野でもThやじなど天然に存在する元素に関しては、結晶化学的な考察がわずかながらなされている。しかし、廃棄物処分場に特有な環境下における人工元素(Pu, Npなど)化合物の可能性については未だ研究がなされていない。このことは6.2「ウラン鉱物の変質に関する研究」においても述べられている。

鉄とケイ素とアクチニド元素という、どれもが水酸化物を生成して沈殿しやすい元素が水溶液中で共存した場合、これら3元素が一体どのような挙動をとるのか、鉄-ケイ素-アクチニドという化合物（結晶質すなわち鉱物が生成するのか、非晶質か）ができるか、あるいはアクチニド元素がケイ酸、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ へ取り込まれて固定されるのか、鉄水酸化物に取り込まれるのか、あるいはまた、非晶質化合物としては一旦は取り込まれるが、鉄あるいはケイ素水酸化物の結晶化にともなってはじきだされるのか、など地球化学的挙動を調べる。

一方、地質学の分野では縞状鉄鉱層をめぐって現在研究が進められている。縞状鉄鉱層とはケイ酸塩層(チャート、 SiO_2)と赤鉄鉱などの鉄鉱物が交互に層を成している層であり、われわれが利用している鉄鉱石の大部分がこの縞状鉄鉱層から供給されている。地球上に酸素が発生し始めた頃、それまで還元環境下でFe(II)として水に溶けていた鉄が、酸化されて水酸化物として海洋底に沈殿堆積したものである。この縞状構造については、38億年くらい前から18億年くらい前に浅い海洋中で堆積したこと以外、その成因についてはほとんど合理的な説明は得られていない。

鉄鉱物の生成という地球史上の大事件の証言者である縞状鉄鉱層について、ケイ酸と鉄水酸化物との反応に関する実験的研究が大学では取り組み始められた。この実験は、鉄の酸化を防ぐため極低酸素濃度下(たとえばAr-H₂ガス中)で行わなくてはならないのだが、地層処分場環境を模擬するためにはアクチニド元素を扱う場合もそれに近い条件が必要であり、雰囲気制御型のグローブボックスを整備することによって、廃棄物処分の基礎研究としても、また地球化学的基礎研究としても重要な上記の研究に生かせることになる。

5.2 岩石中におけるイオンの拡散に関する研究

5.2.1 岩石中におけるアクチニドイオンの拡散に関する研究

..... 山口徹治

地質媒体はその物理的性状(主に空隙構造)から大きく二つに分けられる。ひとつは、簡単に言えば砂粒が集まつたようなもので巨視的に均質な多孔質媒体と見なせる場合である。地表付近の土壤はそのような媒体と見なすことができる。浅い所に処分される低レベル放射性廃棄物の安全評価ではそのような仮定が妥当である。また海底の堆積岩もそのような例である。一方、もうひとつは、日本にも広く分布する花崗岩のように硬質岩と呼ばれるものである。硬質岩には破碎帶あるいは亀裂と呼ばれる割れ目が存在する¹⁰。

割れ目があれば地下水は割れ目を優先的に移行するため、放射性核種の主たる移行経路もその割れ目である。放射性核種は割れ目中を地下水によって運ばれる際に、割れ目表面から岩体内部の微細な亀裂や粒界などの空隙へ拡散によって浸透してゆくと考えられる。この現象はマトリックス拡散と呼ばれ、高レベル放射性廃棄物処分の安全評価のように、何千年という長期間にわたる移行解析においては無視しえないこと

¹⁰トンネル工事などの突発的な出水、すなわち湧水と言われるものは、この割れ目を大量に流れて噴出するものである。ただしそのように、地下水が豊富に賦存し、動きの速い場所は地層処分場に選定されないであろう。地層処分で考える地下水移動は流れていることが目視ではわからないような遅い速度である。

が認識されてきた。移行しつつある物質が地下水流の経路からはずれるということは、移行経路から除去されることを意味し、またもし将来本来の移行経路（割れ目）に戻ってくることがあってもその間に時間を稼げる、すなわち移行を遅延させるということになる。

このような背景に鑑み、健全な岩体中におけるイオンの拡散に関する実験的研究を開始した。実験は、直 径数センチメートル、厚さ 0.5 ~ 1 センチメートルの円板状花崗岩を使った小規模な室内実験である。本 実験の目的のひとつは、拡散に関するデータがほとんど得られていないアクチニド元素についての拡散係 数を取得することであるが、それとともに、いろいろなイオン（アクチニド元素以外の金属イオン、陰イオ ン）、異なる溶液条件（高イオン強度、炭酸溶液）、異なる岩石について系統的に実験を行い、岩石の物性と イオンの化学的性質の観点から、岩石のように巨視的には均質だが微視的には非均質な媒体中の物質の拡 散機構について解明することである。とくに、岩石内の経路の屈曲度 (tortuosity) や拘束度 (constrictivity) など岩石の物理的特性と、電荷やサイズなどイオンの化学的性質との関連性から拡散機構を論ずる。

岩石中におけるアクチニドイオンの拡散に関する研究

(山口徹治 [47])

本研究の目的

花崗岩をはじめとする健全な岩石内におけるイオンの拡散係数を求めるとともに、拡散機 構について議論する。

手法

透過拡散法 (through diffusion method) と呼ばれる方法を用いる。実験装置は大きさが 20cm 程度の大きさの簡単なものである。ふたつの部屋（リザーバー）をもつ容器があり その間を岩石試料で完全に仕切っておく。岩石試料は直径が 4cm、厚さが 5mm 程度の円 板状である。片方のリザーバーには対象とするイオンを含む溶媒（水溶液）を、もう一方 には水溶液だけを注入する。イオンは岩石中を拡散しもう一方のリザーバー内の水溶液中 に浸出する。その濃度の時間変化を拡散方程式を解いた解にフィットすることによって拡 散係数が求められる。

成果

実際に得られた拡散係数からイオンが岩石中をどの程度の速度で動くかを概算するこ ができる。健全な花崗岩の中をたとえば 10cm 動くのにヨウ素で数年、ウランでそれより 1 衝長い数十年という見当である。求められた拡散係数は核種移行解析の中に直接生かされ る貴重なデータである。

今後の方向

異なるイオンや溶媒に対して拡散係数を求めて拡散機構に関する議論に発展させる。興味 ある現象の一つは、自由水中における拡散係数 D_v と実験から得られた有効拡散係数 D_e が、従来当たり前のように仮定してきたような比例関係にはないことがある。これまで の説によると、 D_e と D_v とは $D_e = \varepsilon(\delta/\tau^2)D_v$ なる関係で結び付けられる。すなわち、固 体内の間隙水中の拡散係数 D_e は水中における拡散係数 D_v と比例する。しかし本実験の結 果はそれを支持してはいない。

ε は空隙率 (porosity) で岩石中の微小な空隙が岩石全体の体積の何%を占めているかを示 す。 δ は拘束度 (constrictivity) で、イオンが曲がりくねっているところを拡散するため自 由水中のように自由に動けず制限を受ける、その程度を表す。 τ は経路の曲がり具合を表 す屈曲度 (tortuosity) である。これらの 3 因子はどれも岩石の物性に帰属するものであり、 イオンの化学的性質は反映されていない。化学的な因子が拡散にどう影響するかについて 今後も検討を続ける。

6 地質環境研究室における研究（3）－ナチュラルアナログ研究

第5章において述べたように、高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全評価においては、アクチニド元素など長半減期の核種が重要である。アクチニド元素の化学的特性は、実験室における溶液化学等の研究により解明されつつある。しかしながら、地球表層における分配等の天然の地球化学的挙動については、実験室内においての加速実験だけでは解明できないため、複雑で不均質な天然の事象の観察は不可欠である。さらに、ウランより原子番号の高い元素(TRU元素)に関する移行データは、核実験フォールアウトあるいは天然原子炉における痕跡以外には地球表層に存在しない。したがって、TRU元素の長期間に亘る移行挙動を直接的には解明できない。そのため、天然におけるアクチニド元素の一つであるウランあるいは f 軌道電子を有する希土類元素の長期間における挙動から、アクチニド元素の移行に影響を及ぼす重要な事象を抽出する研究(ナチュラルアナログ研究)が重要となる。

地質学的長期間に地球表層中で起こり得る現象の一つとして、地下水などによる鉱物の溶解・沈殿、結晶化、すなわち鉱物の変質がある。そこで、ナチュラルアナログ研究では、天然に起きた事象の観察および室内実験を行い、地質学的期間における鉱物の変質と希土類元素、ウラン等天然に存在する元素の移行挙動の関係を明らかにする研究を行っている。そのため、オーストラリアのケンガラウラン鉱床、ガボン共和国のオクロウラン鉱床、および東濃ウラン鉱床を対象とした天然の観察と、それを補完するための室内実験による研究により、以下の4サブテーマに取り組んでいる。

1. 天然長寿命放射性核種の挙動に関する研究
2. ウラン鉱物の変質に関する研究
3. 元素の鉱物への吸着挙動と鉱物の変質に伴う再分配に関する研究
4. 希土類元素の移行挙動に関する研究

オーストラリアのケンガラウラン鉱床では、サブテーマ1、2および3を対象としている。ガボン共和国のオクロウラン鉱床でも、サブテーマ1、2および3を対象としているが、現在はサブテーマ2に着手した段階である。東濃ウラン鉱床ではサブテーマ4を対象としている。

天然での観察では限られたデータしか得られず、また、着目した現象だけではなく他の現象も関与してくるため、厳密に特定の現象の機構を明らかにすることはできない。そのため、現象を実験室内に持ち込み、機構を解明するための実験研究をサブテーマ3の中で行っている。研究目的および概要は以下のとおりである。

- 「天然長寿命放射性核種の挙動に関する研究」では、岩石および地下水中のウランおよびアクチニウム系列核種について、その分布と放射能非平衡から、地質学的時間スケールにおける地中での核種の移動方向や距離を明らかにする研究を行っている。また、岩石を5段階逐次選択的抽出法を用いて分析し、核種の鉱物への吸着・固定の様態について検討を行っている。さらに、年代測定法の導入により核種の移行速度の推定を行う。本研究は、オーストラリアのケンガラウラン鉱床を対象とした研究において実施してきたが、ガボン共和国のオクロウラン鉱床を対象にする研究にも適用し、TRUおよび核分裂生成核種の移行挙動解明を行う予定である。
- 「ウラン鉱物の変質に関する研究」では、天然のウラン鉱床に産出する鉱物を対象に、その進化、変質過程とそれに伴うウランおよびその他の元素の移行挙動の理解を目的とする。ウランは地表に近い酸化還元環境や地下水組成などに応じて極めて多種の鉱物種をとることができる。ある種のウラン鉱床では、地球化学的条件の変化によりウラン鉱物の変質が起こり、それに伴って二次鉱物の生成と元素の再分配が起きたことが知られている。ウランを含む二次鉱物の形成過程とそれに伴う元素の分配

の、時間スケールを含んだ形での定量的な理解は、核種の移行挙動のモデル化とその解析、評価へのナチュラルアナログ研究からの大きな寄与となる。

- 「元素の鉱物への吸着挙動と鉱物の変質に伴う再分配に関する研究」では、鉱物の風化や結晶化等の変質過程における元素の再分配挙動を検討するため、オーストラリアのクンガラウラン鉱床の岩石試料の観察により、鉱物の変質過程、ウラン濃度分布、ウランを吸着している鉱物を明らかにし、ウランの移行に及ぼす緑泥石の変質の影響を検討している。さらに、天然の観察により得た結果、すなわち鉱物の変質が元素の移行挙動に影響を及ぼしている事実から、室内実験により鉱物の変質に伴う元素の再分配挙動を解明することを目的とする。そのためには、鉱物への元素の吸着挙動も知る必要がある。
- アクチニド元素の中でもウランはウラン鉱床等を利用して挙動解明が可能である。しかし、Am、Cm等については、核実験フォールアウトによるものを除いてその挙動を把握することはできない。「希土類元素の移行挙動に関する研究」では、希土類元素がIII価であることに着目し、その挙動を解明することにより Am(III)、Cm(III) 等 III 価のアクチニド元素の挙動を類推しようとしたものである。なおこの研究は現在進行中であり、その成果は本報告書には含まれていない。

これらの研究成果は、原子力の分野である放射性廃棄物処分のみならず、地球表層における元素の挙動解明にも貢献できる。

6.1 天然長寿命放射性核種の挙動に関する研究-天然放射能の非平衡解析

柳瀬信之

高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全評価上必要な研究の中に、地層中における超ウラン元素の移行挙動研究がある。環境中での超ウラン元素の移行挙動研究としては、1960年代に最も盛んであった大気中核実験によるフォールアウト核種の研究がある [48, 49]。地表面土壤や湖底堆積物には一般的に流布している測定法で簡単に検出可能な量の 239 、 240 Pu、 241 Am、 237 Np、 244 Cm などが存在する [51, 52]。また、原子力関連の研究施設からも事故や、保管あるいは廃棄施設からの漏出により超ウラン元素が一般環境に放出された [50, 53]。したがって大気圧下という極めて酸化性の条件下における超ウラン元素に関する研究は非常に多い。しかし、人間の手の届きにくい地下や深海となると、実環境で測定されたデータは非常に少なく貴重である（たとえば [54]）。また、地表面での研究はたかだか 50 年程度の期間の移行挙動に関するものであり、地層処分の安全評価上は不満足なものである。そこで、実環境で地質学的時間スケールで地層中における元素の移行挙動研究ができるナチュラルアナログ研究が進められた（たとえば [55]）。特に、ウラン鉱床を用いた研究はウラン系列の放射性核種を扱うため、高レベル放射性廃棄物中の超ウラン元素の移行挙動を模擬するのに最も近いものとして注目を集めている。そのナチュラルアナログ研究の代表的なものを以下に示す。

1. クンガラ（オーストラリア）：ウラン鉱床が酸化性と還元性の環境にまたがって存在し、風化帯では約 200m ほどウランが移動して二次的な鉱床を形成している。主に酸化性環境におけるウランの移行挙動が研究されている（たとえば [56]）。
2. オクロ（ガボン共和国）：天然原子炉として有名であり、主に天然原子炉の稼働に伴う核反応により生成した放射性核種の移行挙動をその痕跡安定同位体から類推している（たとえば [57, 58]）。
3. ポソスデカルダス（ブラジル）：酸化還元境界 (redox boundary) におけるウランの移行挙動が研究された（たとえば [59]）。

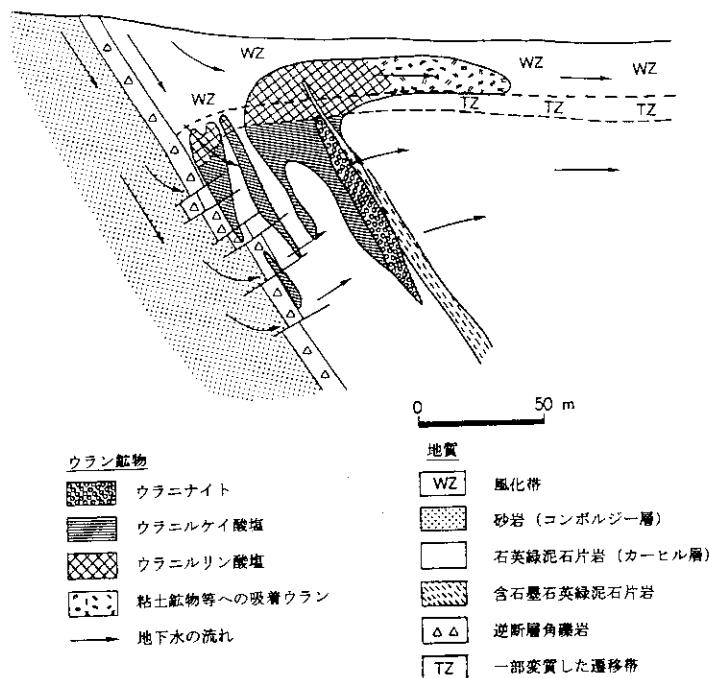


図 7: クンガラウラン鉱床の断面図。Snelling (1984) を修正。

4. シガーレイク (カナダ): ウラン鉱床が粘土層に覆われているため、処分サイトに近い環境として研究されている (たとえば [60])。
5. ジャレリー (フランス): 花崗岩中の熱水による鉱物の変質と元素の移行挙動の関係が研究されている (たとえば [61])。
6. 東濃 (日本): 極めて還元性の高い地層中におけるウランの挙動が研究されている (たとえば [62])。
7. ユッカマウンテンおよびペナブランカ (アメリカ): 処分サイトの諸特性の研究と水の不飽和層におけるウランの移行挙動が研究されている。

このようなナチュラルアナログ研究の利点は、いろいろな環境条件でのウランの移行挙動に関するデータが得られることである。なお、上記以外にも数多くのウラン鉱床を用いたナチュラルアナログ研究が行われている (たとえば [63-67])。

クンガラウラン鉱床におけるナチュラルアナログ研究もその中の1つで、国際アリゲータリバーアナロジープロジェクト (ARAP) として進められた。クンガラ鉱床はオーストラリア北部特別地区のダーウィンから東へ 225km のアリゲータ河地域にある。今から約 16 億年前に形成されたウラン酸化物の一次鉱床は、石英緑泥石片岩を母岩とする Cahill Formation に位置し、地表から約 100m の深さまで分布しており、一部はクロドウスカイト ($MgSi_2U_2O_{11} \cdot 7H_2O$) などのウラニルケイ酸塩鉱物に変質している (図 7)。地表から約 30m の深さの部分のウランは、隣接する Komborgie 砂岩層から断層を通して流入した酸化性の地下水の風化により下流方向へ移動し、ウラニルリン酸塩鉱物のサレアイト ($MgU_2P_2O_{12} \cdot 10H_2O$) からなる二次鉱床を形成している (図 7)。風化帯には母岩の風化生成物である粘土鉱物や鉄鉱物が多く存在する。クンガラ鉱床の地質、水文、地球化学、鉱物などについては ARAP 関連の論文および最終報告書に詳細に述べられている (たとえば [68-70])。クンガラでのナチュラルアナログ研究の中の1つとして、天然放射性核種の放射能非平衡の解析から、地質学的時間スケールにわたるそれらの地層中移行挙動を解明し、他の

元素に比べ超ウラン元素と類似性が高いと考えられるウラン系列核種の挙動から、高レベル放射性廃棄物の地層処分に伴い地層中に漏洩するであろう超ウラン元素の移行挙動を類推する研究を行っている。対象核種は以下の通りである。

ウラン系列	$^{238}\text{U}(4.5 \times 10^9\text{y}) - ^{234}\text{Th}(24\text{d}) - ^{234}\text{U}(2.5 \times 10^5\text{y}) - ^{230}\text{Th}(8 \times 10^4\text{y}) -$
	$^{226}\text{Ra}(1600\text{y}) - ^{222}\text{Rn}(3.8\text{d}) - ^{210}\text{Pb}(22\text{y})$
アクチニウム系列	$^{235}\text{U}(7 \times 10^8\text{y}) - ^{231}\text{Pa}(3.3 \times 10^4\text{y}) - ^{227}\text{Ac}(22\text{y})$

地層中の放射性核種の移行挙動研究を進めるためには、数多くの放射能および環境条件に関するデータを簡便迅速にしかも精度良く測定する必要がある。そのためには、さまざまな環境試料の測定法を確立する必要がある。環境条件 (pH、Eh、DO、電気伝導度、温度など)、redox sensitive なイオン (Fe、Mnなど) および化学形が変化しやすいイオン (炭酸、リン酸など) は、地下水での放射性核種の挙動に大きく影響する要素であり、現場の環境を乱さないで測定することが望ましい。放射性核種の濃度と共に、これらの信頼性の高いデータを得るために野外で直接測定する *in situ* 測定法が最も望ましい。また、マクロな分布データを迅速に数多く測定するには *in situ* 測定法が有効であるが、まだ測定法の検討に関する研究に留まっている。

in situ 測定法は地上および大気中の放射性核種および安定元素の濃度、また各種の環境因子を測定する研究が多いが (たとえば [71-73])、地下に適用した例としては、主に地中に掘られた調査孔壁の放射能を深さ方向に測定する、いわゆるボアホールロッギングが良く知られている (たとえば [74, 75])。なおボアホールロッギングでは、放射能測定よりも中性子放射化あるいは蛍光 X 線分析による安定元素の分布測定などが多く研究されている (たとえば [76])。また、海洋に適用されたものとしては、検出器を耐圧容器に入れ海底土の放射能を γ 線で直接測定するシステムや安定元素を測定するものがこれまでにもいくつか開発されている (たとえば [77])。

しかし、*in situ* 測定法では測定精度の向上に限界があることと、 γ 線測定が主体であり超ウラン元素の測定への適用が困難であるため、試料を採取し実験室へ持ち帰り放射性核種濃度を測定する方法が最も発達した (たとえば [78-80])。試料採取法では、採取試料全体を分析することが一般的であるが、それでは移行機構の詳細が明らかとならないため、次に放射性核種の存在形態やミクロな分布を分析する方法が研究された (たとえば [81])。環境中での核種の移行挙動は、核種の存在形態によって大きく異なる。たとえばそれが吸着しているのか鉱物に取り込まれているのか、また、リン酸塩かケイ酸塩か酸化物かによって。また、水中に 2 つ以上の陰イオン (たとえば、炭酸、リン酸、ケイ酸、フッ酸など) が存在する時、核種がどのような化学形で溶けているかあるいは沈殿するかということは、地球化学モデルである程度予測できるが、それが本当かどうか実測で確かめることはなかなか難しい。このように、固相中に極微量 (ppm オーダー以下) 存在する核種の存在形態を同定することは非常に困難である。岩石などの固体については核種の濃度が % オーダーであれば、X 線回折装置による含有鉱物種の同定や EPMA (Electron probe microanalysis) (たとえば [82]) や SIMS (Secondary ion mass spectrometry) (たとえば [83]) による微小部分の元素分布などの準非破壊分析法により分析可能である。また、PIXE (Particle induced X-ray emission) analysis (たとえば [84])、EDX (Energy dispersive X-ray) analysis (たとえば [85])、XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) (たとえば [86])、XAES (X-ray absorption fine structure) spectroscopy (たとえば [87])、XANES (X-ray absorption near-edge structure) spectroscopy (たとえば [88]) により核種の存在形態を調べることも可能であるが、いずれも ppm オーダー以下の場合は非常に困難である。固相中の ppm レベルあるいはそれ以下の元素の吸着形態や鉱物中の分布を定性的に調べるには、現在のところ選択的抽出法が最も有力な分析手法である。

以上述べてきた地層中での核種の濃度分布は、ある程度地層の環境条件を反映するが、主に地下水の流れによって決定される。しかし、核種比は、構成する元素や半減期の違いによって、地下水の流れよりも地質環境や地層中で起こっている現象に強く依存する面がある [89]。たとえば、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比は化学的な

挙動と半減期だけから推定すれば 1 であるが、岩石や地下水中では 0.5-400 の測定値が報告されている（たとえば [90, 91]）。これは自然界でも同位体濃縮が起こっている証拠である。そのメカニズムとして α リコイルなどが上げられているが（たとえば [92, 93]）、どのような状況で 1 より大きくなったり小さくなったりするのかはっきりしていない。α 壊変は超ウラン元素の多くの同位体に見られる壊変様式なので、この α 壊変に伴う放射能非平衡のメカニズムを解明することは放射性核種の移行挙動研究上重要である。

ARAP でこれまでに研究されてきた内容は、主に現在の状況に重点が置かれていたが、今後は過去から現在までにどのような事象が起こったかを明らかにする、すなわち時間スケールの入った研究が必要である。そこで、年代測定法を応用した研究を行う予定である。放射能非平衡は、非平衡が終了してからの時間の情報を含んでいる。鉱物の生成という非平衡状態が終了後、鉱物が地層中で安定に存在する間は閉鎖系と見なせるため、いろいろな年代測定法が適用できる [94]。特に、²³⁸U の壊変で生成する核種の半減期は上記のように、²²⁶Ra の 1600 年から ²³⁴U の 25 万年の間にあり、高レベル放射性廃棄物の安全評価に必要と考えられている 1 万年以上の期間のうち 50 万年以内の範囲をカバーできるため、ウラン系列核種の放射能非平衡を用いた年代測定法は極めて有効な手段と考えられる。

また、選択的抽出法は特定の鉱物相に存在する放射性核種および成分元素を分離定量することができる。地下水と交換可能な相を取り除くことができる。その処理で残った鉱物について生成時に結晶に取り込まれた放射性核種が、その後閉鎖系に存在したとすれば、放射能非平衡による年代測定法を適用することができる。すなわち、選択的抽出法で鉱物を溶解する条件の抽出剤で溶出されない放射性核種は、地層環境条件でも非常に溶出しにくいと考えられるので、鉱物生成時に結晶格子に取り込まれた放射性核種は現在まで保持されており、閉鎖系と考えられ、上記の年代測定法が適用可能である。対象鉱物は、結晶質鉄鉱物、粘土鉱物および残査鉱物相である。これらの鉱物の生成年代から、鉱物の変質とウランの移行挙動の関係が時間スケールを考慮して議論できる。

さらに、ウラン鉱物が溶けないで地層中に塊で存在するということは、そのウラン鉱物が生成してから現在まで、ウランおよびその娘核種、そして最終生成物の安定鉛同位体までもが鉱物中に保持されている可能性がある。すなわち、閉鎖系と考えられる。したがって、年代測定法が適用可能となり、いろいろな地点で採取したウラン鉱物の年代を測定すれば、その年代の分布から鉱床形成の歴史が解明できる。たとえば、鉱床がある時に一度に形成されたのか、あるいは長期間に亘って形成されたのかが明らかとなる。年代測定法としては、²³⁰Th/²³⁴U 放射能比、²³¹Pa/²³⁵U 放射能比、ウラン-鉛法等を利用できる [89]。

したがって、岩石鉱物相および地下水中の核種比と地質環境を総合的に考察することによって、地層中の核種の移行挙動および移行速度がより明らかとなる。

6.1.1 選択的抽出法による放射能非平衡の研究

選択的抽出法は物理的に分離困難な固相構成物に含まれる微量成分（非破壊分析では定量できない程度の濃度）を化学的に溶かし出して定量する方法であり、古くは隕石構成鉱物中の微量元素を調べるために用いられた [95]。その後、重金属等の環境汚染の進展に伴い、検出された重金属が汚染源寄与か（吸着形態のため溶出し易い）あるいは固有のものか（鉱物に取り込まれているため溶出しにくい）を弁別するための手段として、主に堆積物や土壤に適用された（たとえば [96-98]）。また、環境中の天然放射性核種や核実験由来のフォールアウト核種のスペシエーションにも応用され（たとえば [52, 99]）、最近では Chernobyl 原発事故起源の放射性核種にも適用された（たとえば [100]）。さらに、ナチュラルアナログ研究（たとえば [101]）や、トレーサー実験で固相に吸着固定した核種のスペシエーションにも適用されつつある [102]。しかし、Fe、Mn 等の重金属や Si、Al 等の主要構成成分についてはかなり研究されているが、不純物的に含まれる U、Th、Pu 等の放射性核種の存在形態と抽出試薬との関係はほとんど分かっていない。したがって、微量元素についての抽出法の確立が必要である。

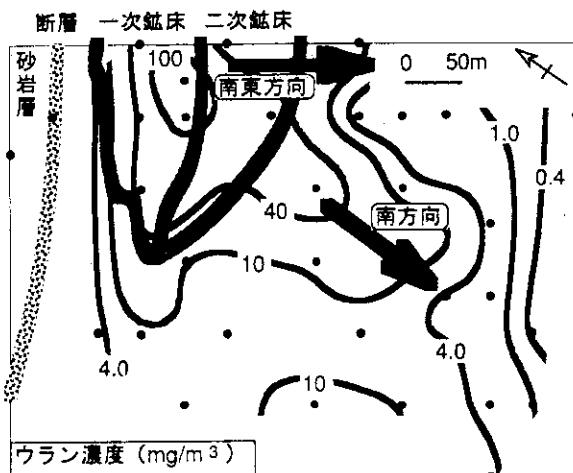


図 8: クンガラウラン鉱床周辺の地下水水中ウランの分布と移動方向。黒丸は地下水試料採取に使用した調査孔の位置を示す。

選択的抽出法による放射能非平衡の研究

(柳瀬信之 [103-107])

本研究の目的

岩石鉱物相および地下水中のウラン系列核種の放射能非平衡を、主に選択的抽出法と α および γ 線スペクトロメトリーにより測定し、地層中におけるこれらの核種の移行挙動を解明する。また、年代測定法を適用することにより地質学的時間スケールにおける移行挙動も明らかにする。さらに、これらの移行挙動から高レベル放射性廃棄物の地層処分に伴い地層中に漏洩する超ウラン元素の移行挙動を類推する。

研究手法

岩石および地下水中の放射性核種の分析は次のように行った。クンガラウラン鉱床から岩石コアおよび地下水試料を採取した。岩石試料は粉碎後プラスチックの測定容器に詰めGe検出器による γ 線スペクトロメトリーを行い、 ^{238}U 、 ^{230}Th 、 ^{226}Ra および ^{210}Pb の放射能濃度を定量した。その後、5段階選択的抽出法を連続的に行い、吸着相、非晶質鉄鉱物相、結晶質鉄鉱物相、粘土鉱物相および残査鉱物相中の ^{238}U 、 ^{234}U および ^{230}Th の割合を、陰イオン交換樹脂および溶媒抽出による化学分離と α 線スペクトロメトリーにより定量した。地下水は採水した容器ごと直接Ge検出器で γ 線スペクトロメトリーを行い、 ^{226}Ra および ^{222}Rn を測定した後、蒸発乾固し再び γ 線スペクトロメトリーを行い、 ^{238}U 、 ^{226}Ra および ^{210}Pb を定量した。その後、残査から6M HClによりウランを溶出し、化学分離と α 線スペクトロメトリーにより ^{238}U および ^{234}U を定量した。

成果

1. 放射能分布

岩石および地下水の放射性核種の水平分布から、核種は地下水に沿って鉱床から南東および南方向に移動していることが分かった(図8)。

岩石の選択的抽出法による分析から、ウランおよびトリウムの大部分が風化により生成した二次鉱物である結晶質鉄鉱物相に取り込まれていることが分かった(図9)。

2. 放射能非平衡

鉱床の上流側で岩石の $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比が1より大きく、下流側で1より小さかった(図10)。これは、一般的にトリウムがウランより動きにくいため、上流側でウランの地下水への溶出が起こり、下流側で沈積が起こったためと考えられる。

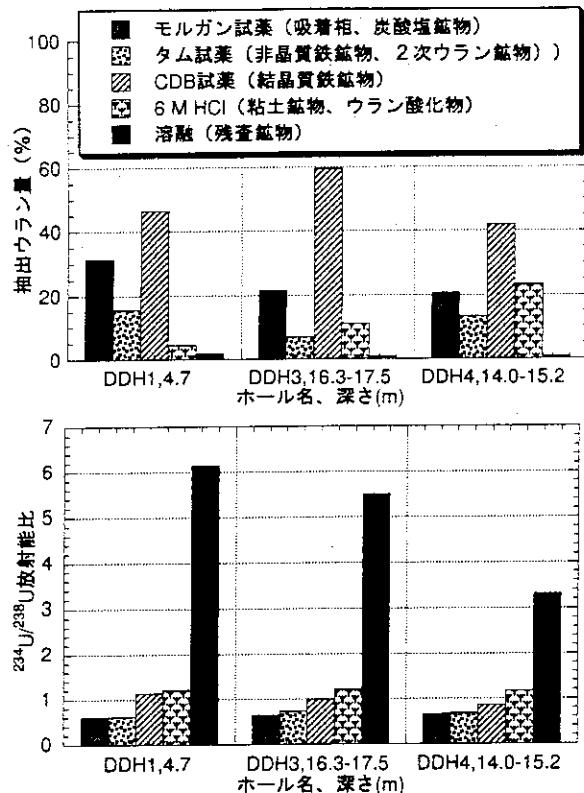
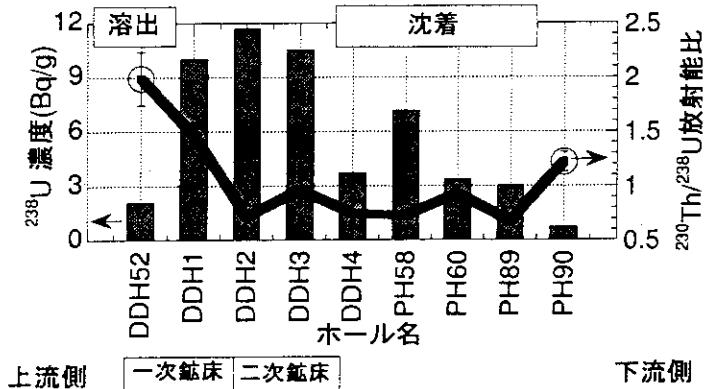
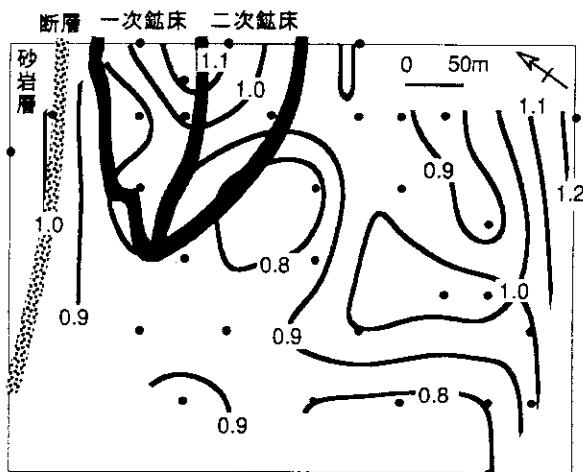


図 9: 選択的抽出法による鉱物中ウランの分布と同位体比

また、鉱床から南方向の下流側では $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比が 1 より小さく、 ^{238}U に比べ ^{234}U の移動の遅延が起こっていると考えられる（図 11）。これは選択的抽出法により得られた残査鉱物相の非常に大きな $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比と関係があるようと思われる。つまり、風化帯ではウラン濃度の低い残査鉱物がウラン濃度の非常に高い鉄鉱物の薄い膜で覆われているため、鉄鉱物内で壊変した ^{238}U から生成した ^{234}Th のかなりの部分が α リコイルにより残査鉱物に打ち込まれて固定され、その壊变生成物である ^{234}U もそのまま固定されるためと考えられる。実際、結晶質鉄鉱物相の ^{238}U 濃度と残査鉱物相の平衡量以上の過剰の ^{234}U とは強い相関がある。しかし、この残査鉱物相の非常に大きな $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比は、鉱床の上流側では見られない。上流側では、下流側に比べ風化が進んでいるので、残査鉱物の表面すら溶出され過去の情報が残っていないと考えられる。地下水に関して風化帯(<20 m)と非風化帯(>30 m)での大きな違いは、風化帯では $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比が 1 より小さく、非風化帯では 1 より大きいことである（図 12）。遷移帯(20–30 m)では両方の値が混在する。これは上記の岩石での現象の反映と思われる。一方、 $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ 比は非風化帯で 1 より大きいが、風化帯および遷移帯では両方混在する。これは、非風化帯では U が IV 値であり Ra の方が U より岩石から地下水へ出やすく、反対に風化帯では U は VI 値のウラニルイオンとなり溶けやすく Ra は風化二次鉱物に吸着され溶けにくくなるためと考えられる。

本研究による寄与と波及効果については次のように考える。これまで岩石全体の分布としておおまかに捉えられていた放射性核種の移行挙動を、選択的抽出法を用いた鉱物相毎の放射能非平衡の分析により、地下水に溶けだしたウランの風化二次鉱物への再吸着固定化というより詳しい現象で捉えることができるようになってきた。また、 ^{238}U 、 ^{234}U のように同じ元素でありながら非平衡が起こっており、放射性壊変が

図 10: 地下水流に沿った岩石中のウラン濃度と $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比の変化図 11: クンガラウラン鉱床周辺の地下水中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比の分布。黒丸は地下水試料採取に使用した調査孔の位置を示す。

移行挙動に与える効果も無視できないことが分かってきた。これらの現象をより正確に把握することにより、地層の風化帯におけるウラン系列核種の移行挙動を明らかにすることができ、高レベル放射性廃棄物が風化を受け地質環境に出て来るであろう未来の核種移行解析に資することができる。

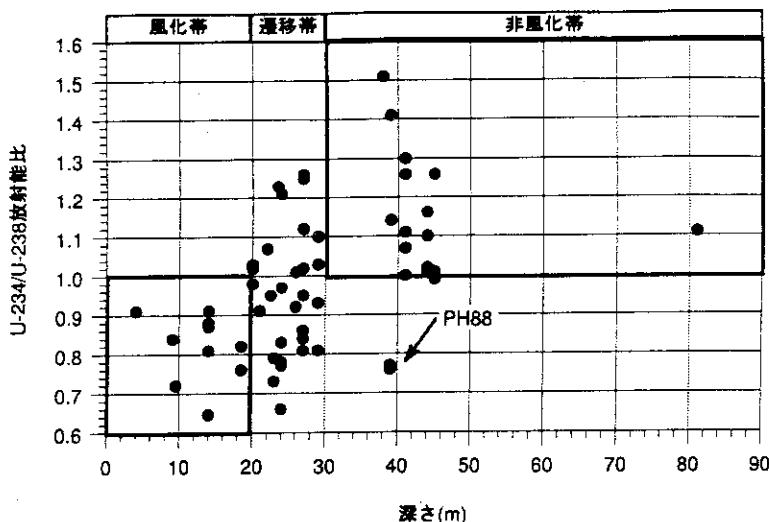
また、本研究では今後つぎのような方向で進める予定である。

1. ウラン系列核種の分布と地層中の岩石および鉱物との関係

ウラン系列核種の地層中における分布はかなり不均一であり、単純な一次元的な移動を示唆していない。また、岩石の風化の度合いも、表層より下の特定の層の方が風化が進んでいる場合もある。これまでの研究結果から、ウラン系列核種の分布と岩石の風化との間に強い正の相関があることが分かっているため、ウランの移動方向は地層中の風化の進行方向と一致すると考えられる。そこで、地層の傾きと構成鉱物、割れ目の方向、岩石の透水係数の違いなどとウランの分布との関係を詳細に調べる。

2. 年代測定法の適用

選択的抽出法の残査鉱物相に見られるよりかなり大きな $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比を利用した年代測定法を行う。石英を覆っている結晶質鉄鉱物にウランが取り込まれてから石英表面にαリコイルで入り込んだ過剰の ^{234}U 量から、どれくらい前にウランが結晶質鉄鉱物に取り込まれたかを推定する。それ

図 12: 地下水中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比の深さとの関係

をいろいろな場所の試料について求め、ウランが地層中をどれくらいの時間で移動したかを明らかにする。

3. 選択的抽出法の検討

抽出中の鉱物から溶出した核種の再吸着の割合を検討するために、各種標準鉱物に対する抽出液条件での核種の分配係数を測定する。また、抽出液に対する鉱物の溶解速度を検討するために、各種標準鉱物を抽出液で処理した後の残査をX線回折分析し鉱物の存在量を測定する。また、抽出に伴う反応熱を微量熱量計(microcalorimeter)により分析し、抽出に関与した化学反応を推定する。

さらに、核種の存在状態の分かった基準物質、すなわち、かなり高濃度の超ウラン元素、あるいはIII価の超ウラン元素と類似性のあるREE(希土類元素)を含み、存在状態(結晶の中の位置や結合の仕方)がSIMSやXAES等の測定法で同定されている鉱物は、選択的抽出法の検討上極めて重要である。

4. ウラン系列以外の研究

これまでVI価のウランの移行挙動に重点が置かれていたが、超ウラン元素の移行挙動という観点からは、酸化条件でもIV価で非常に動きにくいトリウムの研究も非常に重要である。そこで、これまで行ってきたウラン系列核種の ^{230}Th 以外にトリウム系列核種の ^{232}Th (濃度はウラン系列核種よりもかなり低いが、それでも一般環境よりは2桁以上高い)の移行挙動の研究も行う。 ^{230}Th は ^{234}U の娘核種であるためトリウムでありながらウランの挙動の影響を受けやすいが、 ^{232}Th はウランとは別に単独で挙動するため重要なトレーサーである。

まず初めに、トリウム系列、およびIII価のAmやCmに類似で非常に動きにくいREEに関する情報が非常に少ないので、その分布を把握する。

5. In Situ 測定機器の開発

環境条件のボアホール用の測定器はすでに市販されており、さらに、ビデオカメラと放射能検出器を搭載すればより強力なものとなる。ビデオカメラの単独使用によりボアホール内の割れ目の観察がなされている。しかし、ビデオカメラによる調査では、調査孔はケーシング無しあるいは透明のケーシングによる施工が必要である。水中用の放射線検出器については、海洋放射能モニタリングシステム

の研究分野で開発が進んでいる [77]。水中の溶存イオンは採取後現地で直接測定できる機器を検討する [108]。野外用の質量分析装置やICPなども研究されている [109, 110]。

6.2 ウラン鉱物の変質に関する研究

磯部博志

地球表層においてウランは決してまれな元素ではない。発見されたのは放射能が発見されるより遙か以前、18世紀末まで遡り、発見順位では全元素の中で30位以内に数えられる。いわゆる地殻存在度においては、タンクステン、スズや砒素などと同程度の量が存在している。貴金属類と比べればほぼ2桁多い量である。宇宙存在度ではこれらの元素より2桁以上少ないにもかかわらず、地殻平均重量比で約2ppm、花崗岩では約10ppm前後に達するウランが存在している。すなわち、ウランは太陽系の平均組成より約100倍地球表層部に濃縮されているのである。

ウランが地球表層に濃縮されている原因是、ウランのイオン半径が比較的大きく、われわれが通常目にする、地表に存在する鉱物のほとんどには取り込まれにくいかからである。そのような元素は、incompatible elementと呼ばれており、高温のマグマが冷えて鉱物が順次結晶化していく時、結晶には取り込まれず液体マグマに集まりやすい性質がある。45億年前に始まる地球の活動により、地球内部の大部分は“精製”され、“不純物”である incompatible elementは地殻に濃集してきた。地殻では長い年月の間にさらに種々の元素分別過程が起こり、それによって特定の元素が有意に濃集した部分をわれわれは鉱床として利用している。地球表面で起こってきた各種の鉱床形成過程は、極めて高倍率の元素濃縮過程であり、ウランにおいてはその濃縮比は地殻平均と比べても最大千倍以上に達する。

ウランは、いうまでもなく核燃料となる元素そのものであり、天然に存在する放射性元素でもある。また、使用済み燃料の再処理工程によって生ずる高レベル放射性廃棄物の中でも、超ウラン元素には半減期が長いものがあり、長期にわたる環境への影響を評価しなければならない。超ウラン元素の挙動は室内実験によって解明されつつあるが、地質環境下での超ウラン元素の挙動は、それらのデータと天然でのウランの挙動、すなわち、ウラン鉱物の形成、進化過程との比較検討によってより正確に理解できるであろう。

具体的には、処分固化体から放出された超ウラン元素の環境中での挙動の理解のためには、天然のウラン鉱床の形成、進化過程、すなわち、ウラニナイトとその変質生成物の形成過程の研究が非常にいナチュラルアナログとなると思われる。不純物を含むウラニナイトからの二次鉱物の形成過程とそれに伴う元素の分配を、時間スケールを含んだ形で定量的に理解できれば、核種の移行挙動のモデル化とその解析、評価に大きな寄与となると思われる。

超ウラン元素以外の核種の移行挙動の解明にとっても、ウラン鉱物から得られる知識は地層処分における過程の理解に重要な要素となる。ウランは、地下水の酸化還元環境や共存する元素、鉱物に応じて地表に近い条件下でも極めて多種の鉱物種をとることができる。それら相互間の共生関係や変化の履歴を理解することによって、地層中での鉱物の生成に何が本質的な役割を果たしているかを理解することができる。さらに、ウランはそれ自体天然の放射性元素であるため、天然のウラン鉱床は常にその壊変生成物を含んでいる。壊変系列の最終生成物は鉛であり、鉛もまた環境に敏感な移行挙動を示すことが知られている。従って、鉱物学的な観察とウランや鉛の同位体分析や放射能比の測定とを組み合わせることにより、ウラン鉱物相互間の変質過程に正確な時間スケールを導入できる可能性を持っている。放射性廃棄物処分の安全評価においてウランや鉛は直接の評価対象とされる元素ではないが、過去に起こったこれらの元素の移行挙動を定量的に理解することが、将来の処分場周辺での核種の移行挙動の予測のために重要な情報となると思われる。

ウランは、地表の酸化的な環境ではVI価となり、ウラニルイオン、 UO_2^{2+} 、およびその錯体（加水分解生成物を含む）を形成する。ウラニルイオンは地下水により移動しやすい性質を持っているが、ほとんどの

ウラン鉱床はウラニルイオンがなんらかの原因で還元され、IV 値となって難溶性の UO_2 として沈殿したものである。大規模なウラン鉱床はほぼ例外なく局所的な還元環境によって形成されたものであるが、その後の地殻変動などによって酸化的な環境にさらされ、再び VI 値となる場合がある。そのようなウラン鉱床においては、VI 値のウランを含む極めて多種類のウラン鉱物が存在している。

ウランは本格的な利用の歴史が浅く、採掘されている鉱床の数も少ないため、産出した鉱物が個々の鉱床に特徴的であることが多い。それらは、その鉱床に於ける特定の地球化学的な条件を反映して形成されたものである。逆に、鉱物の共生関係や形成過程に関する情報から、それを作った場の地球化学的条件を推定することは、岩石学の一般的手法である。しかし、ウラン鉱物については、個々の鉱物についてその結晶化學的特性や、形成を支配した条件が何であったのかが完全に理解されているとは言えない。すなわち、ウランの地球化学的鉱物学は完成されていないのである。ましてや、超ウラン元素についての鉱物学的な知見は極めて限られている。したがって、各種のウラン鉱物とその形成、進化過程を比較、理解することは、地質媒体中での核種の移行挙動を理解する上で不可欠の基礎データの一つである。

また、ウラン鉱物の吸収および蛍光の分光学的特性は、鉱物種毎に極めて特徴的な性質を持つにもかかわらず、体系的な研究はなされていない。現在整備中の画像処理能力を持つ顕微可視スペクトロメーターは、ミクロンスケールでの非破壊分析として吸収／蛍光スペクトルを測定することができ、ウラン鉱物スペクトルの体系化と天然試料観察へのその応用を目指している。この手法は、実験室でのウランの沈殿および結晶化実験でのその場観察方法としても有効である可能性があり、原研の施設を生かせば開発と応用が可能であると思われる。この分野は地質環境研究室独自の特徴を發揮できる領域である。実際 5.1.5 「アクチニド元素のケイ酸塩生成に関する研究」と連携して進めるべきであろう。

本サブテーマは次の 2 つの実験的研究からなる。

- クンガラウラン鉱床でのウラン鉱物の進化過程
- オクロ天然原子炉に関するナチュラルアナログ研究

6.2.1 クンガラウラン鉱床でのウラン鉱物の進化過程

クンガラウラン鉱床は、オーストラリア北部に位置し、約 16 億年前に形成された鉱床のうち地表から約 20m の範囲が風化作用を受けてウランが移動し、二次鉱床を作っている。それ以深の非風化帯には一次鉱床が存在している。鉱床形成時には、ウランはウラニナイトとして析出したとされている。現在の鉱床では、一次鉱床領域においてもウラニナイトの他にウラン-鉛酸化物やウラニルケイ酸塩鉱物が存在している。また、二次鉱床領域ではウランは主にウラニルリン酸塩鉱物などとして存在している。クンガラ鉱床の概要については 6.1 を参照されたい。この研究の目的は、一次鉱床、二次鉱床それぞれについて、ウラン鉱物の分解、形成を伴う変質過程と、その元素移行挙動への影響を明らかにすることにある。ウラン鉱物の共生関係やそれらの生成過程は一次鉱床、二次鉱床で全く異なっており、以下ではこれら 2 種類について研究成果を述べる。

非風化帯におけるウラン鉱物の変質過程

(磯部博志 [111])

本研究の目的

一次鉱床領域では、初生鉱物であるウラニナイト ($\text{UO}_{2+\alpha}$) がウラン-鉛酸化物やウラニルケイ酸塩鉱物と共に存している。核種移行挙動の初期条件を与えるものとして重要な、ウラニナイトからこれらの鉱物が生成される過程、およびその際のウランなどの元素の移行挙動を明らかにする。

研究手法

用いた試料は、ボーリングコア DDH58 から得られたものである。一次鉱床中心部の観察には、深さ 28m 付近の試料を用いた。岩石試料から光学顕微鏡用の薄片を作成し、偏光

顕微鏡で観察した後、走査電子顕微鏡による反射電子像観察、電子線マイクロアナライザ(EPMA)による分析を行った。

成果

観察された主な鉱物種は、ウランの酸化物であるウラニナイト(uraninite 、 UO_{2+x})、ウランと鉛の酸化物であるキュライト(curite 、 $\text{Pb}_3\text{U}_8\text{O}_{27} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)およびウォルゼンドーファイト(wölsendorfite 、 $\text{PbU}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、ウランのケイ酸塩鉱物であるスクロドウスカイト(sklodowskite 、 $\text{MgSi}_2\text{U}_2\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、カソライト(kasolite 、 $\text{PbSiUO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)であった。変質を受けていない均質なウラニナイトには約10%の鉛と2%のCaが含まれていた。変質が進んでいる部分では、キュライトまたはウォルゼンドーファイトとスクロドウスカイトが広く観察されるがカソライトは大きなスクロドウスカイトと共存する場合のみ観察された。キュライトやウォルゼンドーファイトは、それぞれ約20および25%の鉛を含み、未変質のウラニナイトよりも大きく鉛に富んでいる。

キュライトやウォルゼンドーファイトは、鉱床形成時のウラニナイトの外形を保ったままその中心部に形成され、周囲にはスクロドウスカイトが存在している。カソライトは、スクロドウスカイトと共に自形の針状結晶として存在している。鉛を含むウラニナイトが地下水からSi、Mgの供給を受けてウラニルケイ酸塩鉱物を形成する場合、鉛はケイ酸塩鉱物を作らずにもとのウラニナイトの領域にU-Pb酸化物として留まり、その濃度が未変質のウラニナイトよりも高くなっていると考えられる。一方、スクロドウスカイト中でもウランの崩壊により鉛は生産されるが、その鉛は容易にスクロドウスカイトから抜け出てカソライトとして析出されると思われる。ウラニナイトがキュライトおよびスクロドウスカイトに変質する場合、分析によって得られた鉱物組成と密度から体積変化を計算すると反応前後で2倍以上に膨張することがわかる。

このためスクロドウスカイトの形成はウラニナイト周囲の岩石中の隙間を埋めることになり、地下水による物質の移動を阻害する効果を持つであろう。しかし、いったんスクロドウスカイトが形成されると、鉛の生成によるカソライトの析出はその体積を縮小させることとなり、割れ目を通る地下水による物質の移動性を助長することが考えられる。ただし、地下水中には低い濃度の鉛しか検出されていないため、鉛そのものはカソライトとして直ちに析出していると思われる。

風化帯における二次ウラン鉱物の生成

(磯部博志 [112])

本研究の目的

二次鉱床領域では、主要なウラン鉱物はウラニルリン酸塩鉱物である。酸化条件における核種移行挙動のナチュラルアナログとしての、風化帯におけるウラン鉱物の分布およびその進化過程を検討する。

研究手法

二次鉱床部分の観察には、ボーリングコアDDH58およびDDH65から、それぞれ深さ15ないし20mの試料を選び、両コアを比較した。一次鉱床部分の観察と同様、岩石試料から光学顕微鏡用の薄片を作成し、偏光顕微鏡で観察した後、走査電子顕微鏡による反射電子像観察、電子線マイクロアナライザ(EPMA)による分析を行った。

成果

二次鉱床域では、ウランは主にリン酸塩鉱物として存在している。最も主要な鉱物相はMgウラニルリン酸塩であるサレーアイト(saléeite 、 $\text{MgU}_2\text{P}_2\text{O}_{12} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)である。DDH65

からの試料にはサレアイトが広く存在し、さらに鉛や希土類元素(REE)を含む特殊な組成のウラニルリン酸塩鉱物も見いだされた。一方、DDH58からの試料からは、DDH65からのものと深さ、風化状態、ウラン濃度がいずれもよく似ているにもかかわらずウラン鉱物は観察されなかった。これら二つの試料の違いは、グラファイトを含むかどうかにある。DDH65からの試料はグラファイトを含むがDDH58の試料は含まない。

地層中の有機物は、その位置での酸化還元環境をより還元的な方向に制御していることが知られている。DDH65試料は、他のグラファイトを含まない風化帯の試料とは異なる酸化還元環境にあることが予想される。クンガラでの地下水の酸化還元電位の観測でも、グラファイト層に当たる位置からの測定は、それ以外の測定値よりも約100mV低い値が得られている。

グラファイトの存在は浅い地層中の圧力ではII価の鉄、IV価のウランの安定領域に当たる酸素分圧をもたらす。しかし、現在の二次鉱床の温度は32から33°C程度であり、この温度では酸化還元環境を決定するマグネタイト-ヘマタイトバッファーやグラファイトバッファーが平衡にあるとは考えられない。したがって、グラファイトは非平衡に存在していると思われ、そのようなグラファイトは炭酸水素イオンの供給源となっているはずである。一般的には、低い酸化還元電位はU、Np、PuやREEを固定する方向に、高い炭酸水素イオン濃度は、炭酸塩を形成し吸着を低下させるため、これらの移動性を増大させる方向に働く効果を持つ。クンガラの風化帯中で、グラファイト層によるこれらの効果が元素の移行挙動にどのような影響を与えていたかを明らかにする必要がある。還元雰囲気下におけるアクチニド元素の炭酸塩の生成およびその性質については5.1「アクチニド元素と天然物質との相互作用」から得られる成果に期待したい。また、地下水の分析値の解釈でも、それがグラファイト層から得られたものか否かに注意を払う必要がある。

6.2.2 オクロ天然原子炉に関するナチュラルアナログ研究

アフリカ、ガボン共和国のオクロ鉱床は、世界で唯一、天然で核分裂連鎖反応が生じたウラン鉱床として知られ、「天然原子炉」と呼ばれている。オクロ鉱床では、地表下約50mから500mにわたって10ヶ所以上の原子炉ゾーンが存在している。深い部分は還元的な条件が残っているが、浅い部分の鉱床は地表からの風化の影響を受けている。また、鉱床中心部を火成岩が貫いており、ウランや核分裂生成物などの移行に対する影響についても興味が持たれている。オクロ鉱床は、核分裂生成物や超ウラン元素の移行挙動を解析するための貴重なナチュラルアナログ研究サイトとなっている。

オクロ天然原子炉ゾーン2における酸化条件でのウランの分布 (磯部博志 [113])

本研究の目的

オクロ鉱床のうち、最も浅い部分に存在するゾーンNo2の試料について、地表での風化生成物とウランの分布の関係を明らかにする。

研究手法

観察した試料は、原子炉ゾーンNo2の中心部およびその直下に当たる部分である。岩石試料から光学顕微鏡用の薄片を作成し、偏光顕微鏡観察、走査電子顕微鏡による反射電子像観察、電子線マイクロアナライザ(EPMA)による分析などの鉱物学的観察を行った。

成果

原子炉ゾーン中心部では、ウラニナイトがよく保存されている。その直下の試料では、主要な鉱物は核分裂に伴う熱水変質によって生じたイライトであるが、その中には酸化的な

地下水との反応によって生じたと思われる鉄(III)鉱物が広く分布している。鉄鉱物には、イライト中に存在している顆粒状のものと、イライトや顆粒状鉄鉱物を横切る脈状のものが存在している。また、パイライト(pyrite, FeS₂)の粒子のまわりには、やはり酸化によって生じた鉄鉱物の変質層が存在している。

EPMA分析の結果、これらのうち脈状鉄鉱物およびパイライトの変質層にウランが存在していることが確認された。また、微小なウラニルリン酸塩鉱物が脈状鉄鉱物と共に存していることが観察された。これらのこととは、イライト内で酸化鉄を析出させるような変質過程の内、顆粒状鉄鉱物を作った最初の過程ではウランは移行しなかったことを示している。一方、脈状の鉄鉱物やパイライト周囲の変質層を作った過程はウランの移行を伴い、鉄鉱物中に取り込まれると共に一部はウラン鉱物として析出したものと思われる。

オクロ鉱床ではケンガラ鉱床と比較して風化が進んでおらず、肉眼的にウランの二次鉱物も観察されない。しかし、酸化的な地下水によるウランの移行は始まっており、鉄鉱物がウランの固定化、鉱物化に重要な役割を果たしていることが観察された。

6.3 放射性核種の鉱物への吸着挙動と鉱物の変質に伴う再分配に関する研究

..... 大貫敏彦

放射性廃棄物処分場周辺では、放射性核種の運搬媒体たる地下水が岩石の割れ目を通過することにより、長い地質学的時間にわたり母岩の変質が進行することが予想される。変質により母岩中の一次鉱物から準安定な粘土鉱物(複数)が生成し、それらは継続的に相変化する。したがって、地下水とともに移動する放射性核種にとっては、場所により、またさらに重要なことは、時間により、反応する対象鉱物が変化する。つまり、われわれは鉱物の変質の過程、機構、速度を理解するとともに、継続的に相変化する粘土鉱物に対する放射性核種の吸着-脱離現象(再分配)の過程、機構、速度を理解する必要がある。

このサブテーマは次の3つの研究項目から成る。

- 緑泥石の変質とウランの移行に関する研究
- 放射性核種の鉱物への吸着に関する研究
- 鉱物の変質に伴う放射性核種の再分配挙動に関する研究

6.3.1 緑泥石の変質とウランの移行に関する研究

天然ウラン系列核種の移行と鉱物との関係を検討するため、オーストラリア原子力科学機構(ANSTO)を中心とした国際協力研究をオーストラリアのケンガラウラン鉱床付近において行っている。約100-300万年前に、還元雰囲気のウラン一次鉱床に酸化雰囲気の地下水が接触し、ウラン系列核種が一次鉱床から地下水下流側に約200-300m移行し、二次鉱床を形成した。地下水はウラン鉱床近傍の鉱物に対して風化作用を及ぼし、母岩に含まれる鉄-緑泥石が変質してバーミキュライト、鉄鉱物が生成し、さらにバーミキュライトが変質し、カオリナイト、鉄鉱物が生成したことを明らかにした。したがって、ウランは鉱物が変質する媒体中を地下水とともに移行したことになり、鉱物の変質と核種移行の関係を検討する。

緑泥石の変質機構とウランの移行 (大貫敏彦、柳瀬信之、磯部博志、佐藤努[117,118])

本研究の目的

鉱物の深さ分布をX線回折装置等を用いた測定から求めて、ウランの濃度分布をαスペクトロメトリ等により測定し、およびウランの存在形態を選択的抽出法により検討し、緑泥石の変質機構とウランの移行を検討する。

研究手法

鉱物のミクロ領域の観測手法として電子顕微鏡観察、センチメートル領域に対しては偏光顕微鏡観察と α トラック法によるウランの分布の観測、メートル領域ではX線回折による鉱物組成と全岩分析によるウラン濃度分布との比較を行った。また、選択的抽出法（詳細は6.1参照）によりウランの収着している鉱物を同定する。さらに、モデルを用いたウランの一次元濃度分布予測を行い、実測値と比較することから、ウランの移行機構を検討する。

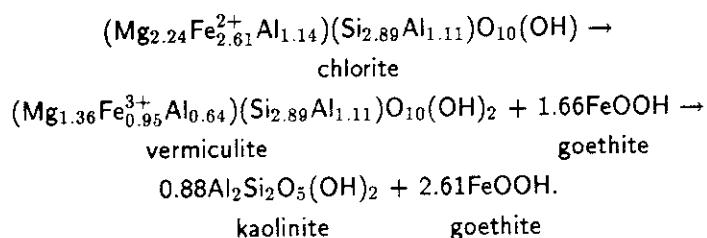
成果

1. 緑泥石の変質

深さ位置の異なる岩石試料のX線回折パターンから、どの位置においても石英のピークは観察されたが、緑泥石のピークは25mより深い位置で、緑泥石／バーミキュライトのピークは20m～25mで、カオリナイトのピークは20mよりも浅い位置で観察された。このことから、石英は風化に対し安定であるが、緑泥石は風化により変質を受けることが分かった。

緑泥石の変化は緑泥石→バーミキュライト→カオリナイトである。この過程における化学組成の変化を固相の分析から求めた。これらの鉱物はすべて層状ケイ酸塩鉱物と呼ばれる一群に属するが、物理化学的性質は鉱物により異なる。岩石試料を電子顕微鏡で調べた結果、変質とともに鉄鉱物が析出したこと、および変質の初期の段階ではミクロンオーダーで鉱物内に存在していた鉄が、鉱物粒界に析出し、さらに鉄鉱物の脈を形成したことがわかった。

緑泥石の変質に伴い、鉄の他にも、マグネシウム、アルミニウムが排出され、反応場所から除かれる。このような、元素の系からの除去に伴い、岩石の密度は母岩で2.76g/cm³であったものが風化帯の岩石では2.19g/cm³に減少する。密度の減少による岩石中の間隙の増加で、水が岩石中をより通りやすい環境を作ったものと考えられる。緑泥石(chlorite)の変質をまとめると次のようになる。



2. 緑泥石の風化速度

緑泥石の変質反応を一次の不可逆反応と仮定した。さらに、緑泥石の風化速度を求めるために以下の仮定をした。クンガラにおける風化は1-3百万年前から始まったと考えられているので、ここでは、2百万年を仮定した。風化は地表から一定の速度で進行したと考えた。これらに基づいて、鉱物組成の時間変化を式化した。X線回折、岩石の化学分析、密度測定より求めた鉱物組成観測値に計算値をフィットさせ、鉱物組成の時間変化を最適化した。時間0年以前は未風化帯に、時間0-40万年は遷移帯に、時間40万年以降は風化帯に、それぞれ対応する。計算の結果、速度定数に時間依存性があることがわかった。この速度定数の時間依存性は反応に固有なものではなく、割れ目、片理等を介在するため時間とともに風化の進行速度が増大することによる。

3. 緑泥石およびその風化生成物へのウランの分布

緑泥石とその風化生成物の存在比とウラン濃度の深さ方向のマクロな関係から、鉱物

の変質の程度にウラン濃度の変化が対応していることがわかった。緑泥石、バーミキュライトおよびカオリナイトへのウラン分配係数を測定した結果、分配係数はオーダー的には差はなかった。このことから、鉱物の変質の程度とウラン濃度の変化との対応を鉱物の存在比の変化のみから説明するには無理がある。

各鉱物に含まれるウラン濃度は、各鉱物を段階的に溶解する選択的抽出法の結果から、結晶質の鉄鉱物（ゲーサイトとヘマタイト）に約50%、非晶質の鉄鉱物（フェリハイドライト）と粘土鉱物にそれぞれ約10%のウランが分配していることが明らかとなった。鉱物の変質とウランの関係をmmからcmのオーダーで調べるために、アルファトラック法を用い、光学顕微鏡により岩石の鉱物学的組織とそれに対応するウラン分布密度（フィルム上にエッチピットとして表現される）を比較した結果、変質しない鉱物ではウラン（正確にはアルファ線放射粒子）の分布密度は低いが、変質度に比例してウランの密度が高くなつた。岩石の割れ目等は地下水の優先経路となっている。地下水の優先経路がある場合、鉱物の変質は不均一に起こるので、ウランの分布密度は数mmあるいは数cmの空間距離の差で大きく異なる。同一鉱物粒子でも変質に極端な不均一性があるような場合、同じ鉱物粒内で数十ミクロンしか距離がなくても、その部分が変質しているかいないかでウランの分布密度が異なる。この結果と、選択的抽出法による結果から、変質に伴う鉄鉱物の増加とともにウラン濃度が高くなつたためと考えられる。

鉱物とウランの分布の関係をさらにミクロンオーダーで観察した。可視光分光の結果、サレアイト（ウラニルリン酸塩鉱物の一種： $MgU_2P_2O_{12} \cdot 10H_2O$ ）と鉄鉱物の共沈および吸着が、鉱床下流域でのウランの鉱物への主な固定化機構であることがわかった。

4. ウランの移行機構

上述の結果から、緑泥石の変質過程において、ウランの一部が鉄鉱物に取り込まれると仮定したモデルを構築した。このモデルを用いてウランの一次元濃度分布を計算し、実験結果と比較した（図13）。計算では、上述した緑泥石の変質の速度論的考察において得られた鉱物組成の経時変化を用いた。図13は、ウランの一部が結晶質鉄鉱物中に取り込まれていると仮定することにより、観察された分布とよく一致することを示している。一方、ウランがすべての鉱物に、他のイオンと交換可能な吸着をすると仮定したモデル（いわゆる Kd モデル）による予測では観察された分布と一致しなかつた。その結果、一次鉱物に吸着されたウランは、鉱物が変質する過程で二次鉱物に取り込まれる可能性があることが示唆された。

6.3.2 放射性核種の鉱物への吸着に関する研究

放射性核種の鉱物への吸着挙動

（大貫敏彦 [114-116]）

本研究の目的

放射線防護上重要な核分裂生成核種、 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、原子炉中で生成される ^{60}Co および長半減期核種、 ^{238}U 、 ^{237}Np 、 ^{241}Am 、 ^{239}Pu 等に注目し、放射性核種の鉱物への吸着挙動を明らかにする。

研究手法

^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、 ^{60}Co および ^{237}Np を用いて、放射性廃棄物からの漏出を仮定した低濃度の溶液からの核種の鉱物への吸着について検討した。放射性核種濃度が希薄な場合には、核種がどのように吸着するか（吸着形態）を知るために、通常表面吸着物質の分析に用いられているXPS等の機器を用いて分析することができない。そこで、上記6.1.1の研究に

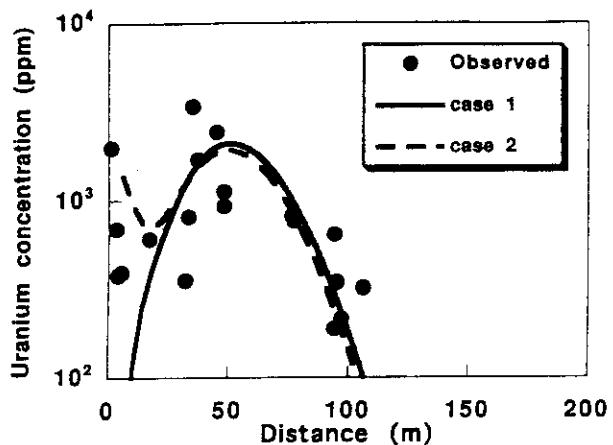


図 13: オーストラリアのケンガラウラン鉱床におけるウランの一次元濃度分布: Case 1 は、緑泥石の変質過程においてウランの一部が鉄鉱物に取り込まれると仮定したモデルによる予測、Case 2 は、ウランがすべての鉱物に他のイオンと交換可能な吸着をすると仮定したモデルによる予測。この図は、ウランが移行する際鉱物に吸着されるだけでなく、一部が固定されることを示唆している。

おいて適用された選択的抽出法、すなわち核種を吸着させた状態で鉱物に異なる試薬溶液を加える脱離実験を行い、試薬と脱離される核種との関係から核種の吸着形態を検討した。抽出試薬としては、(1) 可逆的に吸着した核種を抽出すると考えられている 1M KCl 溶液、および (2) 1M KCl 溶液により抽出される形態よりは強く結合している核種を抽出すると考えられている 1M HCl 溶液を用いた。研究対象鉱物としては、廃棄物固化体と地質環境との間に設置される緩衝材（ペントナイト）の主たる構成鉱物であるスメクタイトを選んだ。

成果

1. スメクタイトへの¹³⁷Cs、⁹⁰Sr および⁶⁰Co の吸着

スメクタイトへの、¹³⁷Cs および⁹⁰Sr（各元素濃度は 1×10^{-8} M 以下）の吸着を検討した結果、スメクタイトに吸着した Sr のほとんど全て（99%以上）は 1M KCl 溶液により抽出された。一方、スメクタイトに吸着された Cs および Co は、1M KCl 溶液では抽出されなかった。これらの結果から、Sr は可逆的に吸着（たとえばイオン交換）されており、Cs および Co は 1M KCl 溶液では抽出されないので、可逆的な吸着とは異なる機構（特異吸着）により吸着されると考えた。

Cs は 1M HCl 溶液を用いても約 50%が抽出されなかった。スメクタイトの吸着サイトには、イライト（スメクタイトの変質生成物）と同じように、カリウムを固定するような吸着エネルギーを有するサイトがあることが知られている。そこで、イライトに吸着した Cs について 1M KCl 溶液での抽出実験を行ったところ、0.01%以下しか抽出されなかった。このことから、Cs の一部はスメクタイトに固定されたものと考えられる。一方、Co は、1N NH₄Cl 溶液では脱離されず、1M CH₃COONH₄ により約 70%が脱離された。陽イオンが同じであるにも関わらず、Co の抽出量が異なることから、抽出試薬の陰イオンの錯形成能が関与しているのではないかと考えられる。したがって、Co はスメクタイトのイオン交換反応ではなく、表面における、たとえばシラノール基との錯形成していることが示唆される。

一方、元素濃度を 10^{-4} M とした場合、Cs で観察された特異吸着は見られなかった。この理由としては、スメクタイトのイライト性吸着サイトの数が全体の数%程度であるためと考えられる。

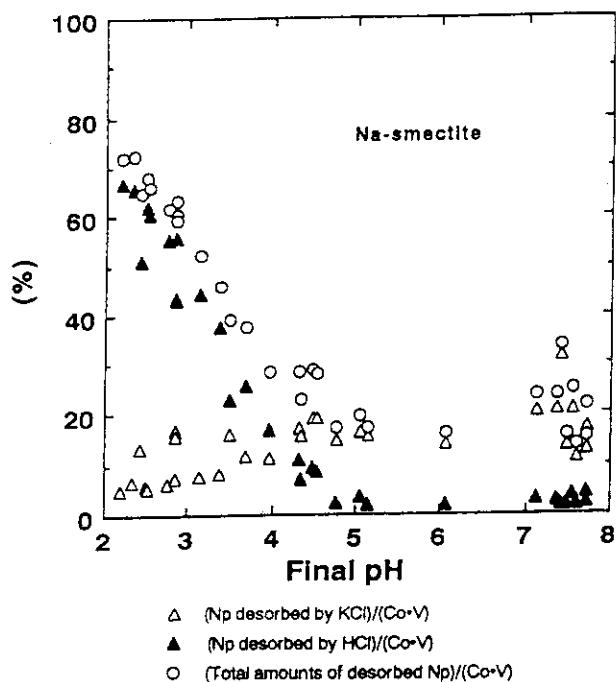


図 14: pH2~8 におけるスメクタイトへの Np(V) の吸着および 1M KCl、1M HCl 溶液による脱離量。この結果は、Np(V) は中性付近では可逆的な吸着をし、酸性領域で特異吸着していることを示している。

2. スメクタイトへの²³⁷Np、²⁴¹Am、²³⁸U および²³⁹Pu の吸着

スメクタイトへの Np(V) の吸着を検討した結果、中性付近の溶液中の Np(V) はスメクタイトへ 10%程度しか吸着されないが、溶液の pH が 4 より小さくなると吸着される割合が増加し、pH 2 付近では 90%以上が吸着された（図 14）。酸性溶液において吸着した Np(V) は 1M KCl 溶液では脱離されず、1M HCl 溶液でほぼ全量が脱離された。スメクタイトと同じ層状ケイ酸塩で、膨潤層を有さないカオリナイトを用いて同様の実験を行ったところ、酸性領域における Np(V) の吸着の増加は見られなかった。したがって、スメクタイトへの Np(V) の特異的な吸着は、スメクタイトの層間において生じていると考えられる。さらに、吸着の経時変化を調べたところ、吸着の初期においては、Np(V) が 1M KCl 溶液により脱離されたが、24 時間後では 1M KCl 溶液により脱離されなかった。この結果は、スメクタイトに吸着された Np(V) が、時間の経過に伴い吸着形態を変えることを示す。

スメクタイトへの Am(III) の吸着を検討した結果、酸性領域では吸着量が小さく、1M KCl 溶液では脱離され、中性付近では吸着量が増加し、1M KCl 溶液では脱離されないことが分かった。この結果は、Np(V) の pH に対する傾向と逆である。この原因として、Am(III) が酸性領域では Am³⁺で存在し、中性付近では水酸化物を形成するためであると考えている。つまり、酸性領域ではイオン交換による吸着が支配的で、中性付近では水酸化 Am がスメクタイト表面に配位しているためではないかと考えている。

今後は、Pu(IV)、U(VI) について同様の実験を行うつもりでいる。この結果 III~VI 価まで価数の異なるアクチニド元素のスメクタイトへの吸着データが揃うこととなり、吸着挙動への価数の影響を検討することが可能となる。

6.3.3 鉱物の変質過程における核種の再分配に関する研究

上述したように、オーストラリアのケンガラウラン鉱床において、緑泥石の変質過程におけるウランの固定が示唆された。このような、鉱物の変質過程における変質鉱物中への元素の取り込みが一般的な現象であるかどうか確認する必要がある。さらに、現象が一般的である場合には、その機構および固定の条件等を明らかにする必要がある。また、鉱物の変質過程における核種の再分配は動的な機構であるため、フィールドにおける鉱物の観察だけでは不十分である。そのため、室内における実験が必要である。

天然に存在する鉱物は種類が多岐にわたる。そのため全ての鉱物について変質機構を検討することはできない。ここでは、廃棄物処分にも関連し、天然にも広く存在する鉱物として、スメクタイトと鉄鉱物を取り上げた。前者は緩衝材の主たる鉱物であり、後者はオーバーパック材料である炭素鋼腐食により生成される非晶質鉄水酸化物の結晶化により形成される。さらに、これらの鉱物は本報告すでに述べているように、当研究室において、結晶化学および変質機構について多くの知見を有しているため、解析に必要となるデータ、たとえば結晶化度等が取得されている(4.1参照)。

元素については、廃棄物処分を念頭におく場合、長半減期核種が対象となる。しかし、アクチニド元素はその化学的挙動も不明の点が多く、研究課題も多く抱えている元素である。そのため、化学的挙動が分かっている元素から始めるべきであると考えた。そこで、スメクタイトのイライト化過程における元素の再分配挙動研究では、アルカリ金属イオンとして Cs を、アルカリ土類金属イオンとして Sr を、遷移金属イオンとして Co を用いることとした。これにより、元素の化学的挙動と再分配の関係を検討する。さらに、U、Np 等アクチニド元素について検討していくことにした。

一方、4.1において述べたように、鉄鉱物は結晶化過程に Al イオン等を取り込むことが知られている。また、非晶質鉄水酸化物の結晶化過程における Sr の再分配挙動について検討され、Sr の一部が結晶質鉄鉱物に固定されることが示された[119]。これらのことから、非晶質鉄水酸化物の結晶化過程におけるアルカリ土類金属イオンの挙動はある程度わかっていると判断できる。また、遷移金属イオンは鉱物中において、Fe と同型置換することが知られている。そこで、元素の再分配挙動研究ではアクチニド元素を検討することにした。

スメクタイトの変質過程における元素の再分配

(大貫敏彦 [31])

本研究の目的

スメクタイトのイライト化過程における Sr、Cs、Co および U の再分配機構を解明する。

手法

実験に供したスメクタイトはクニピア F (粒径: 2 μm 以下、陽イオン交換容量: 92 meq/100g、比表面積: 13.8 m^2g^{-1}) で、交換性陽イオンを K^+ に変えたものである。

スメクタイト-イライトへの変質過程における Sr、Cs、Co の吸着形態の変化について検討するための実験では、予め放射性 Sr および Cs を含んだ水溶液とスメクタイトとを平衡に達するまで接触させ、テフロン製容器内に密封し熱水変質させる実験(動的条件)、および熱水変質させたイライト/スメクタイト(I/S)混合層鉱物に Sr、Cs、Co を吸着させる実験(静的条件)を行なった。熱水変質実験は 200°C (蒸気圧条件)、20 日間行なった。変質させた試料の X 線回折パターンを得て、生成したイライト層の割合(変質度)により整理した。

熱水変質実験により得られた I/S 混合層鉱物は、遠心分離(10000 rpm、1 時間)による固液分離の後、固体試料と異なる脱離試薬溶液 50 ml をバッチ法により順次接触させる選択的抽出実験に供し、Sr、Cs、Co の吸着形態について検討した。脱離試薬としては 1: 1M KCl、2: 1M HCl、3: 6M HCl 溶液を用い、反応温度 20°C、反応時間 16 時間として順次反応させ脱離された Sr、Cs、Co 濃度を γ 線スペクトロメーターにより測定した。I/S 混合層鉱物

は各試薬と2度接触させた。各試薬により脱離されなかつたSr、Cs濃度も γ 線測定により求めた。また、スメクタイトに吸着されたSr、Cs、Coの吸着形態についても選択的抽出法により検討した。

成果

静的条件下におけるスメクタイトに対する分配係数 Kd 、すなわち鉱物に吸着した核種濃度と溶液中核種濃度との比は、イライト層の増加とともに指数関数的に減少した。この結果から、I/S混合層鉱物の分配係数、 $Kd_{I/S}$ には、加性則が成立しない、すなわち

$$Kd_{I/S} \neq Kd_S pS + Kd_I pI$$

であることを示している。ここで、 Kd_S 、 Kd_I および pS 、 pI は、スメクタイト、イライトの分配係数および含有率である。このことは、I/S混合層への吸着は、スメクタイトとイライトの単純な混合物として扱えないことを示している。

一方、動的条件下における実験において次のような結果が得られた。すなわち、

- 分配係数はイライト層が増加しても減少しなかつた、
- Srでは90%以上が1M KCl溶液により脱離されたが、CsおよびCoは1%以下しか脱離されなかつた、
- CsおよびCoは1M HClでも6M HClでも5%以下しか脱離されなかつた、

である。さらに、CoについてはI/S混合層の可視光スペクトルを得て、 Co^{2+} を吸着したスメクタイトのスペクトルおよび八面体にCoを有するスメクタイトであるCo-サポナイトのものと比較した結果、動的条件下において得られたI/S混合中Coのピーク波数が、スメクタイトに吸着された Co^{2+} とは異なり、Co-サポナイトのものと一致した。

これらの結果から、Sr、CsおよびCoのスメクタイト→イライト過程における再分配機構を表すと図15のようになる。Srは、スメクタイトへ他の陽イオンと交換可能な吸着をするが、イライト化によってもその吸着特性は変わらない。しかし、Csはイライト化に伴い他の陽イオンでは交換されない吸着特性を示す。可能なサイトとしては、Kが固定されている、Si四面体の酸素の6員環に囲まれた空間を考えている。一方、Coは、イライト化に伴い八面体のAlあるいはMgと同型置換されるものと考えている。

現在は、ウランなどの長寿命放射性核種の再分配挙動実験を行っている。これまでの結果から、ウランはCo程強く固定はされないが、イライト化の過程において、可逆的な吸着形態から、非可逆的な吸着形態へと変わることが分かった。

非晶質鉄水酸化物の結晶化過程における元素の再分配

(大貫敏彦、柳瀬信之 [119])

本研究の目的

非晶質鉄水酸化物の結晶化過程におけるアクチニド元素の再分配機構を解明する。

手法

非晶質鉄水酸化物の結晶化過程におけるウランの再分配機構を解明するための実験では、予めウラン(0.1ppm)を含んだ水溶液と10ppbの鉄を含んだ0.1M $NaNO_3$ 溶液を混合し、pHを6.5に調整して沈殿物を生成させた。鉄・ウラン混合溶液を20、40あるいは90°Cにおいて0日から30日間放置した。固液分離をした後、溶液中のpHおよびウラン濃度を測定した。固相については、異なる脱離試薬溶液50mlをバッチ法により順次接触させる分別抽出実験に供し、ウランの吸着形態について検討した。抽出試薬としてはMorganお

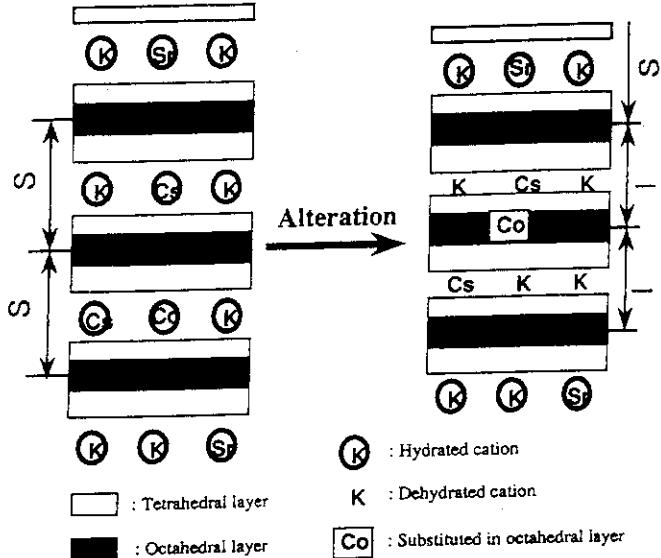


図 15: スメクタイト→イライト過程における Sr、Cs および Co の吸着に体する再分配機構の概念図。すなわち、イライト過程において Sr は吸着形態を変えず、Cs および Co は一部が固定される。

より TAO 試薬溶液を用いた（6.1 参照）。結晶質鉄鉱物の割合は、TAO による残査鉄鉱物の重量と、添加した鉄の量比とした。なお、鉄鉱物としてはゲーサイトを仮定した。

非晶質鉄水酸化物の結晶化過程における Np(V) の再分配機構を解明するための実験では、予め Np(V) (6×10^{-6} M) を含んだ水溶液と 0.2M Fe(NO₃)₂ を含んだ 0.1M NaNO₃ 溶液を混合し、pH を 6.0 あるいは 7.7 に調整した。鉄・Np 混合溶液を 90°C において 0~200 時間放置した。固液分離をした後、溶液中の pH および Np 濃度を測定した。固相については、異なる脱離試薬溶液 5ml をバッチ法により順次接触させる分別抽出実験に供し、Np の吸着形態について検討した。抽出試薬溶液は、6.1 章で用いたものとほぼ同じである。それぞれの試薬溶液で抽出される Np の形態は、以下のように考えられる。

- 1: MgCl₂ 溶液-可逆的吸着した Np を抽出
- 2: 1M HCl 溶液-1M MgCl₂ 溶液よりは強い吸着形態
- 3: 6M HCl 溶液-1M HCl 溶液よりは強い吸着形態

成果

1. 非晶質鉄水酸化物の結晶化過程におけるウランの再分配機構

本研究は現在実施している最中である。これまで得られた結果をまとめると、

- 初期、すなわち pH 調整後、すぐに固液分離を施した溶液中のウラン濃度は添加量の 0.1% 以下であった。
- 初期においては、沈殿物は全て TAO 溶液により溶解した。このことから、沈殿物は非晶質鉄水酸化物であり、ウランは非晶質鉄水酸化物とともに、あるいは一緒に抽出される形態をしているものと考えられる。
- 温度、あるいは養生時間を増加させることにより、TAO 溶液により抽出される鉄、およびウランの量が減少した。また、溶液中のウラン濃度は初期の量とほぼ同じであった。

これらの結果から、ウランは、非晶質鉄水酸化物の結晶化過程において水溶液中に追い出されるのではなく、結晶質鉄鉱物相に取り込まれることが分かった。ただ、本実

験では、100%結晶質鉄鉱物相は得られていないので、全てが、結晶質鉄鉱物相に取り込まれるかどうかについては、今後検討して行くつもりである。

2. 非晶質鉄水酸化物の結晶化過程における Np の再分配機構

生成した結晶質鉄鉱物は、X線回折パターンから判断した結果、初期 pH が 7.7 の場合は 58% がヘマタイトで 42% がゲーサイトであった。一方、初期 pH が 6.0 の場合は、90% がヘマタイトで 10% がゲーサイトであった。また溶液の最終 pH は、初期 pH が 7.7 の場合は変化がなかったが、初期 pH が 6.0 の場合は、pH2.3 であった。

初期、すなわち pH 調整後、すぐに固液分離を施した溶液中の Np 濃度は初期 pH により異なり、添加量に対して、初期 pH が 7.7 の場合はほぼ 0%、初期 pH が 6.0 の場合は 20% であった。初期 pH が 7.7 の場合には、養生してもほぼ 100% が固相とともに存在した。一方、初期 pH が 6.0 の場合は、養生時間の増加により溶液中の Np 濃度が増加し、70 時間後にはほぼ 90% となった。選択的抽出実験を行った結果、初期 pH が 6.0 の場合は、初期量の 50% が $MgCl_2$ 溶液および 1M HCl 溶液により抽出された。養生時間の増加により、 $MgCl_2$ 溶液および 1M HCl 溶液により抽出される Np は減少し、最終的にはほぼ 0% になったが、6M HCl 溶液により抽出される Np は増加し、最終的に 10% となり、固相とともに存在する全ての Np の量と一致した。一方、初期 pH が 7.7 の場合には、初期の段階では、 $MgCl_2$ 溶液、1M HCl 溶液および 6M HCl 溶液により、それぞれ約 35%、約 55% および約 10% が抽出されたが、養生時間の増加に伴い $MgCl_2$ 溶液により抽出される Np が減少し、6M HCl 溶液により抽出される Np が増加した。次に、初期 pH が 7.7 で沈殿後養生することにより得た、結晶質鉄鉱物への Np の吸着実験を行い、選択的抽出実験による結果を、上記結果と比較した。その結果、結晶質鉄鉱物へ Np を吸着させた場合には、ほとんどの Np が 1M HCl 溶液により抽出された。したがって、非晶質鉄水酸化物に Np が吸着し、結晶化を経て生成した結晶質鉄鉱物への Np の吸着形態（動的形態）は、結晶質鉄鉱物への Np の吸着形態と異なることが分かった。

これらの結果から、Np は非晶質鉄水酸化物の結晶化過程において、結晶質鉄鉱物相に取り込まれることが分かった。さらに、初期 pH により吸着形態の変化が異なること、および、pH6.6 の場合には結晶化過程において溶液中に追い出されることがあることが分かった。初期 pH が 7.7 の場合の方が、ゲーサイトの生成割合が大きいことから、ゲーサイトが Np の固定のホストである可能性が高い。しかし、初期 pH が 6.0 の場合には、最終 pH が 2.3 と、低くなつたことから固定には溶液の pH も関していると考えられる。このことから、非晶質鉄水酸化物の結晶化過程における Np の再分配には、鉄鉱物の結晶化の方向、および溶液の pH が関与していると考えられる。

以上の研究の寄与および波及効果として以下のように考える。核種移行モデルでは、放射性核種の地中移行に対する遅延能としては、鉱物表面へのイオン交換的な吸着が主要なものと考えられてきた。しかし、上述の結果は表面吸着以外にも核種移行の阻止機構が存在することを示している。今後、研究を進めることにより地層の有する新たな移行阻止機構が解明される。一方、元素の鉱物への吸着、固定は、地球化学的にも重要なテーマである。本研究で、用いた手法ならびに、4章で得られる知見を併せることにより、地球化学、環境地質学等へも貢献できるものと確信している。

7 地質環境研究室における研究（4）－地層処分システムにおける物質移動モデルに関する研究

われわれは主として実験的研究を行っているが、一方で、それらの実験的研究によって、あるいはわれわれの研究以外からでも得られつつある知見を集約し、性能評価の信頼性向上へ寄与する努力も行っている。そのひとつが、鉱物の変質過程における核種の再分配（吸着、固定、脱離）を考慮した系列核種の移行モデル化であり、これはナチュラルアナログ研究から得られた情報をもとにした成果である。もうひとつは、現在の性能評価モデル、とくに人工バリアの性能評価の中に暗黙に潜む仮定に疑問をもったことに発した研究である。未だ確たる科学的根拠が与えられていない現象を抽出し、それに対してモデルを用いた解析を行って科学的根拠を与える研究である。

本研究では、

1. 岩盤中における核種移行モデルの開発
2. 地層処分のバリア性能に関する解析

を行う。その概要は次の通りである。

- 「岩盤中における核種移行モデルの開発」では、前章のナチュラルアナログ研究から得られた、吸着・固定に関する知見を放射性核種の移流拡散方程式に取り込み、岩盤中における天然ウラン系列核種の地中での分布を予測できるモデルの開発を行う。また、従来の地層処分の安全評価における暗黙の仮定について検討を加え評価の信頼性向上を図るために、人工バリアシステムの安定性、および人工バリア中の放射性核種移行における地球化学的效果等について解析を行い、さらにそれらの知見をもとに、わが国で想定されている地層処分システムのバリア性能評価を行う。
- 「地層処分のバリア性能に関する解析」では、従来の地層処分の安全評価における暗黙の仮定について検討を加え評価の信頼性向上を図るために、人工バリアシステムの安定性、および人工バリア中の放射性核種移行における地球化学的效果等について解析を行い、さらにそれらの知見をもとに、わが国で想定されている地層処分システムのバリア性能評価を行う。

7.1 岩盤中における核種移行モデルの開発

..... 大貫敏彦

前章で述べたように、鉱物が変質する際、吸着した核種の一部は固定される。核種の固定化は、核種の移行挙動にどのような影響を及ぼすであろうか。さらに、系列核種である場合、核種自身の移行だけではなく、娘核種の移行にも影響を及ぼすはずである。これら鉱物の変質過程における核種の固定化の核種の移行に及ぼす影響は、既存のコードでは解析できない。そこで、新たにモデルを構築し、コードを開発する必要がある。さらに、開発したコードを用いて、変質速度など種々の条件を変え固定化の核種移行に及ぼす影響を調べる必要がある。

本サブテーマは次の2つの研究テーマからなる。

- 鉱物の変質過程における核種固定の核種移行に及ぼす影響
- 系列核種移行に及ぼす核種固定の影響

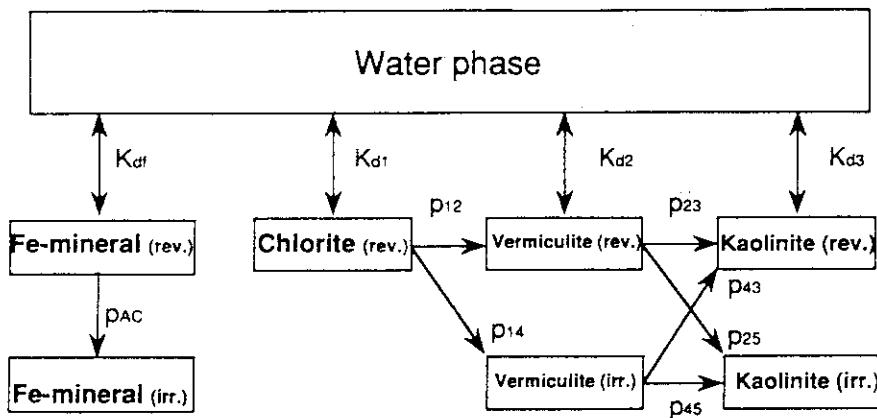


図 16: 鉱物が変質する際、核種の一部が二次鉱物に取り込まれると仮定したモデル。詳細は文献 [121] 参照。

7.1.1 鉱物の変質過程における核種固定の核種移行に及ぼす影響解明

鉱物の変質過程における核種固定の核種移行に及ぼす影響解明（大貫敏彦 [120]）

本研究の目的

鉱物が変質する際、核種の一部が二次鉱物に取り込まれると仮定したモデルを構築し、コード化する。さらに、前章で述べたオーストラリアのクンガラウラン鉱床において観察された、鉱物の変質とウランの吸着データ（分配係数）等を用いて、ウランの濃度分布を予測し実測値と比較し、モデルの妥当性を証明する。

研究手法

鉱物が変質する際、核種の一部が二次鉱物に取り込まれると仮定したモデルを図 16 に示す。モデルでは次のような仮定をおいた：(1) 核種は各鉱物に吸着されるが、一次鉱物から二次鉱物に変質する過程において一次鉱物に吸着した核種の一部が固定される、(2) 二次鉱物の中で一つは沈殿当初は非晶質であり、その後結晶化する、(3) 結晶化の過程で非晶質沈殿物に吸着した核種の一部が固定される、(4) 固定された核種も二次鉱物内から一部溶出・脱離される。

移行支配方程式は、差分法により離散化しコード化した。入力パラメータとしては、各鉱物への核種の分配係数、鉱物組成の経時変化、変質過程における核種の固定確率である。このうち、分配係数、および鉱物組成の経時変化は他の実験および天然の観察により得られる。未知の入力パラメータとしては、変質過程における核種の固定確率だけである。したがって、変質過程における核種の固定確率を変化させ、固定の核種移行への影響を検討した。

成果

まず、オーストラリアのクンガラウラン鉱床において観察された、鉱物の組成の変化とウランの吸着データ（分配係数）等を用いて、ウランの濃度分布を予測し実測値と比較した。用いた鉱物組成の変化プロファイル（緑泥石の変質）と、実験で得られた各鉱物へのウランの分配係数から、一次元ウラン濃度分布を予測し、観察値と比較した。結果は、前章において述べたとおりである。

次に、変質過程における核種の固定確率を変化させた結果、固定確率が 0.3 以上であれば核種移行への固定の影響が顕著（濃度分布に有為な差があると認められる）に現れた。さらに、固定された核種も二次鉱物内から溶出・脱離される場合を仮定し、脱離速度を変えた結果、おおよそ 10^{-6} yr^{-1} 程度の脱離速度以上で、固定化の影響が消えることが分かつた。

た。予測期間が、 2×10^6 年であることから、予測期間の逆数以上の速度で固定された核種が脱離する場合、核種移行への固定の影響はなくなると考えられる。

7.1.2 系列核種移行に及ぼす核種固定の影響解明

系列核種移行に及ぼす核種固定の影響解明

(大貫敏彦 [121, 122])

本研究の目的

上述したように、鉱物が変質する際の核種の二次鉱物への固定は核種移行移行に影響を及ぼす。では、系列核種の場合にはどのようになるであろうか。たとえば、娘核種が固定される場合、固定は孫核種の移行にどのように影響するであろうか。この疑問に答えるため、娘核種が鉱物の変質（ここでは結晶化を仮定した）する際、一部が固定されると仮定したモデルを構築した。さらに娘核種の固定が孫核種の移行に及ぼす影響を定量的に評価する。また、固定された孫核種の一部が脱離すると仮定し、脱離の影響についても考察する。

研究手法

鉱物が変質する際、系列核種の内娘核種の一部が二次鉱物に取り込まれると仮定したモデルでは次のような仮定をおいた：(1) 全ての核種は各鉱物に吸着されるが、一次鉱物から二次鉱物に変質する過程において二次鉱物に吸着した娘核種の一部がその結晶化過程において固定される、(2) 固定された娘核種が壊変により孫核種に変わる際 α 反跳等により脱離されず、娘核種同様固定されている、(3) しかし、固定された孫核種の一部は、二次鉱物内から溶出・脱離される。なお、本モデルは、ウラン系列核種の移行を検討するために開発したため、娘核種としては ^{234}Th のように短半減期核種とした。

このような反応を移流方程式と連立させ移行支配方程式を得た。移行支配方程式は、差分法により離散化し、コード化した。入力パラメータとしては、核種の各鉱物への分配係数、変質過程における娘核種の固定速度定数、および孫核種の脱離速度定数である。このうち、分配係数は実験により得られるため、未知の入力パラメータとしては、変質過程における娘核種の速度定数および孫核種の脱離速度定数となる。したがって、変質過程における娘核種の固定速度定数、孫核種の脱離速度定数を変化させ、固定の系列核種移行への影響を検討した。計算の前提条件としては、初期条件として系列核種は放射平衡にあると仮定した。また、曾孫核種の遅延係数は無限大であると仮定した。

成果

6.1において系列核種移行解析に用いた放射能比による方法を解析手法として採用した。種々の条件により計算から得た、孫核種／親核種放射能比と曾孫核種／親核種放射能比との関係を図17に示す。娘核種が固定されない場合には、孫核種／親核種放射能比は1である。しかし、娘核種の一部が固定される場合、孫核種／親核種放射能比、曾孫核種／親核種放射能比の値は1だけではなくなり、グラフ上で右上がりの傾向となる。

この結果は、孫核種が吸着から予測される遅延係数よりも大きく遅延される場合に得られる放射能比の図と一致する。このことから、娘核種の固定は、見かけ上孫核種の遅延として現れることが分かる。また、傾きは孫核種の遅延の大きさを表しており、娘核種の固定速度定数が大きいほど孫核種の見かけ上の遅延が大きく観測される。固定された孫核種の一部が脱離される場合には、放射能比の図の傾きは、脱離を仮定しない場合に比べ小さくなる。このことは、孫核種の脱離速度定数が大きいほど孫核種の見かけ上の遅延が減少することを示している。

実際、天然においても非平衡に起因する様々な放射能比の図が得られている。オーストラリアのケンガラウラン鉱床では $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比と $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比の関係が右上

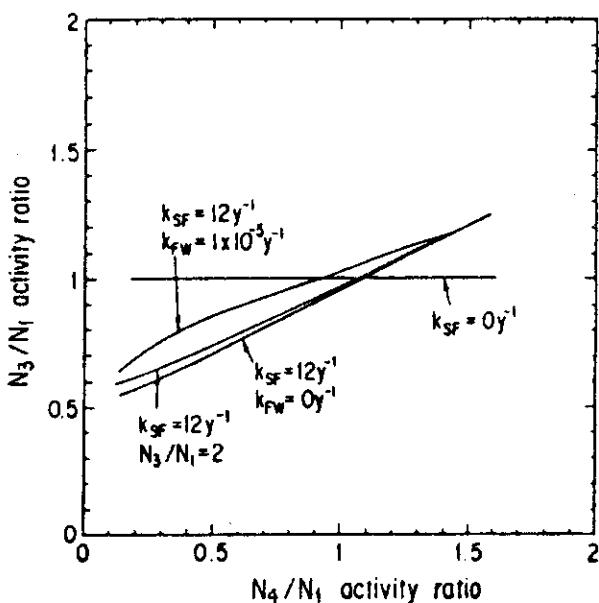


図 17: 孫核種／親核種放射能比と曾孫核種／親核種放射能比との関係。親核種が孫核種よりも速い速度で移行する場合、放射能比の関係は右上がりの関係になる。詳細は文献 [122, 123] 参照。

がりの関係 ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比が 1 以上の場合、 $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比も 1 以上となる) であり、本モデルを用いた解析により、 ^{238}U の娘核種の一つの短半減期核種 ^{234}Th の鉄鉱物への固定によるものであることが明らかとなった。

次に、娘核種の固定速度定数と娘核種の壊変定数の関係、および孫核種の脱離速度定数と孫核種の壊変定数の関係について検討した。その結果をまとめると、

- 娘核種の固定速度定数が娘核種の壊変定数よりも大きくなると、娘核種の固定の影響が孫核種の遅延として現れ、固定速度定数のさらなる増加により孫核種の遅延係数は急激に増加する。
- 孫核種の脱離速度定数が孫核種の壊変定数よりも大きくなると、娘核種の固定による孫核種の遅延の減少が始まり、脱離速度定数のさらなる増加により孫核種の遅延係数は徐々に減少し、孫核種の壊変定数の 100 倍程度になると固定の影響は観測されなくなる。

である。これらの結果は、核種の固定の移行への影響では、固定速度定数と壊変定数との間に密接な関係があることが明らかとなった。したがって、核種の固定に関する研究では、速度論的な検討が必要であると結論できる。

これらの結果は、核種の固定が岩盤の有する核種遅延機構の中でも重要な役割をはたすことを示している。本モデルは、1 次元モデルである。今後は、環境影響解析研究室で開発している核種移行予測モデルへの組み込みを考え、2 次元、あるいは 3 次元モデルへの拡張、ならびに亀裂ネットワークが存在するような場における移行予測モデルへと拡張していきたいと考えている。この場合、岩盤を形成する岩石中鉱物の変質に関するデータは少ない。さらに、変質に伴う放射性核種の再分配に関するデータは、世界的にも原研・地質環境研究室でしかないのが現状である。今後、大いに研究を進める必要があると考える。

7.2 地層処分のバリア性能に関する解析

..... 中山真一

これまでに蓄積されてきた人工バリアの性能評価例が、今ひとつ説得力に欠ける主な原因是、(1) まだ研究途上にあって定量的データが得られていない現象が多々あること、が一番だが、それとともに、(2) 「保守側」であるとの予測のもとに、信頼できる解析をせずに「暗黙裡」に受け入れられている仮定が存在すること、および(3) データの非整合性に留意せずに、個々のバリアに対して性能評価を行ったものの寄せ集めにすぎない面があること(すなわち統合-integrated-されていないこと)、である。

われわれは人工バリアに限らず、地層処分に関して不明確な点を排したより説得力のある評価モデルの構築をめざし、従来の解析で見落とされている現象や、重要であると考えられるにもかかわらず未だモデル化されていない現象を取り上げ、それらのモデル化に着手した。さらにこのモデル化の作業を通じて、今後の研究課題を抽出することも目的のひとつとした。

本研究は地質環境研究室の一テーマとして遂行しているものではない。地層処分に携わる研究者が組織横断的に集まって、現行の性能評価の問題点や地層処分研究の進め方について自由に討議し合っている中から生まれた成果である。このグループは全くオーソライズされていなく何ら予算的サポートはない。グループ員はすべて自発的な意思でのみ参加している。そしてその活動は地層処分のコミュニティーに対し、いささかのインパクトを与えていると自負している。

これまでこのグループに参加したメンバーは、大江俊昭、河西基、塚本政樹、藤田智成（電力中央研究所）、安俊弘（カリフォルニア大学バークレー校）、池田孝夫、千葉保（日揮株式会社）、菅野毅、朝野英一（石川島播磨工業株式会社）、長崎晋也（東京大学）、坂野且典（鹿島建設株式会社）、柴田雅博（動力炉・核燃料開発事業団）、中山真一、坂本義昭、木村英雄、宗像雅広、佐藤努、蔵本賢一（日本原子力研究所）である。

本研究に関してはこれまでに3論文を発表した[2,3,7]。それらは、

- 高レベル放射性廃棄物地層処分における人工バリアの性能評価モデル
- 高レベル放射性廃棄物地層処分システムの初期過渡状態の解析
- 高レベル放射性廃棄物地層処分における多重バリア性能の定量的評価

であり、以下にその趣旨を述べる。(これらはすべて数学モデルを用いた解析であること、および個々の論文においてそのモデリング手法は複数にわたり、これらを逐一説明する余裕がないこと、そのため「研究手法」は割愛する。ここでは「研究の目的」と「成果」のみを記す。)

7.2.1 高レベル放射性廃棄物地層処分における人工バリアの性能評価モデル

高レベル放射性廃棄物地層処分における人工バリアの性能評価モデル (中山真一 [2])

本研究の目的

これまでの人工バリア性能評価モデルおよびその解析例は、十分な説得力を持ち得ていない。その理由のひとつは、モデル化が困難なためにまだモデル化されていない現象があることである。

たとえば、地下水はオーバーパックを腐食し、貫通しない限りガラス固化体に達することはできないが、数百年以上という長期にわたる腐食現象についての定量的情報がほとんどないため、オーバーパックの性能評価を加えた評価例は極めて僅かである。多くの場合、オーバーパックが存在しないと仮定するか、あるいは1000年であるという仮定が置かれている。しかし、これらの仮定は短期間の実験データから安全側であると暗黙に納得されているにすぎない。

性能評価の解析が説得性に欠けるもう1つの理由は、モデルに使われている仮定の非整合性のためである。一例を挙げると、ガラス固化体に達する地下水はすでに緩衝材やオーバーパックと充分長時間接し、さまざまな反応を経験した後のものであって、その化学組成は本来の地下水とは異なっているはずである。これを考慮せずに単純に純水系でのデータを基に評価するならば、解析は不十分であろう¹¹。

われわれは人工バリア内での物質移動に対し、従来あまり考慮されていなかった、あるいは確たる根拠を与えられていない次のような現象を考慮して解析を行った。

1. 緩衝材中の物質移動が拡散支配であることを根拠付けるための、処分孔周辺の地下水流動解析。緩衝材中の物質移動が拡散支配か移流支配かで、ガラス固化体からの放射性核種の放出速度の解析が異なる。拡散支配であることは、溶解度の低い元素の濃度が溶解度で拘束されること（溶解度律速溶解）の前提になる。
2. ガラス固化体の溶解挙動および放射性核種の固化体からの放出挙動に、地下水とガラス固化体、オーバーパックならびに緩衝材との地球化学的反応を考慮した解析。
3. 緩衝材中の放射性核種の拡散挙動に酸化還元反応を取り入れた解析。廃棄物中の放射性核種の中には redox-sensitive なものがあり、緩衝材中に存在する物質によって酸化還元反応を起こす可能性がある。前述したように、原子価が変われば吸着などの反応は異なる。
4. 固化体形状の相違が核種放出フラックスへ及ぼす影響を調べるために、球状と無限円柱状の固化体に対する解析。

成果

上に述べたそれぞれの目的に対し、以下のような結果が得られた。

1. 花崗岩盤およびベントナイトの透水係数として一般に受け入れられているデータを用いれば、後者の透水係数は前者のそれより3桁小さい。この場合地下水は緩衝材の周辺を迂回し、緩衝材中の流れは無視できる。また、オーバーパックが腐食し、その透水係数が岩盤のそれより数桁以上大きくなつたとしてもこの結論は変わらない。
2. ガラスからの放射性核種の放出を地球化学的に考慮した結果、¹³⁵Cs のガラスからの放出はガラス固化体の溶解速度に比例し、⁹⁹Tc および²³⁷Np のように還元性雰囲気下で溶解度が低い元素は、それらの沈殿物の溶解度によって拘束される一定濃度で放出されることが予想された。
3. オーバーパックの腐食による多量の Fe(II) の存在のため、緩衝材中の地下水は還元性に保たれると予想されるが、もし何らかの原因で岩盤から酸化した地下水が浸入する場合、Np は緩衝材中において Np(IV) から Np(V) に酸化する。このように原子価が変わった場合、定常状態の放出フラックスは、溶解度、オーバーパック腐食層での拡散係数、間隙率、固化体から岩盤までの距離に大きく依存するが、媒体の遅延係数にはあまり依存しない。
4. 固化体の形状の違いは評価結果に極端には影響を与えない。したがって、解析の容易さのために球状固化体を仮定することは合理的である。

¹¹なおこの論文の後に発表された動力炉・核燃料開発事業団の報告書 [1] では、地下水が岩盤から緩衝材を通過し、オーバーパックをも通過し、ガラス固化体に接するまでの組成の変化を地球化学的データを用いて極めて詳細に求めた。

7.2.2 高レベル放射性廃棄物地層処分システムの初期過渡状態の解析

高レベル放射性廃棄物地層処分システムの初期過渡状態の解析

(中山真一 [3])

本研究の目的

前報に引き続き、現行の性能評価モデルにおいて確たる根拠のない仮定や欠落している現象に対する解析を行った。今回は人工バリアの放射性核種の閉じ込め期間に焦点を当てた。本報告での目的は次の通りである。

1. 緩衝材中の地下水の動きを解析するためには、岩盤から浸入してくる地下水と、廃棄体の発熱によって発生する水蒸気との二相流を考慮する必要がある。この解析によって、緩衝材が水分飽和に達する冠水時間（地下水が岩盤から浸入を開始してから緩衝材層内の空隙を地下水が満たし、オーバーパック表面が全面濡れるまでの時間）を求めることができる。1000年間とされている人工バリアの保持時間に根拠を与えるとする解析の一部である。
2. 水分飽和後に緩衝材層内で起こる化学反応を解析し、核種の挙動を左右する要因である酸化還元電位などの化学的環境条件を求める。
3. オーバーパックの腐食や地下水の放射線分解による水素発生のメカニズムに着目し、ニアフィールド内での蓄積水素量を見積り、ガス圧上昇の可能性の検討を行う。水素発生により人工バリア内でガス圧が上昇した場合、構造物を破壊する可能性を否定できない。

成果

1. 地下水と水蒸気との二相流解析によると、当初不飽和であった緩衝材が水分飽和に達するには、緩衝材の厚みを25cmとした場合数10年を要する。
2. 水分飽和後の緩衝材層内で起こる鉱物の地球化学反応を解析した結果、間隙水中の酸化還元電位は還元側に、またpHは弱アルカリにシフトし、化学的環境は超ウラン元素が沈殿を生成しやすい条件になる。すなわち、ニアフィールドに多量の溶存酸素を含む地下水が流入しない限り、緩衝材中の地下水は還元雰囲気を維持できると考えられる。
3. 緩衝材の冠水時間が数10年であるから、オーバーパックの腐食は、埋設直後から10年程度までは水蒸気によるものである。その間の水蒸気腐食による腐食量は高々 $0.1\mu\text{m}$ 程度であると考えられる。それ以降は地下水による腐食が進行するが、ペントナイトを緩衝材に用いれば、緩衝材内の溶存酸素は鉱物の溶解反応に消費されて失われるため緩衝材中は還元雰囲気となり、オーバーパックの腐食は酸素を用いない水素発生型の反応となる。これまでの腐食データから概略推定すると、水素発生型の腐食速度は小さく、オーバーパックの核種隔離能から考えて、核種放出は処分場閉鎖後1000年とする仮定は安全側であると推定できる。
4. オーバーパックの腐食の進行による水素発生は、平衡論によって推定されるようなガス圧が数100気圧に達する可能性は少ない。また γ 線による地下水放射線分解に伴う水素発生は、オーバーパックの遮蔽能のためほぼ無視し得る程度である。

水素発生が人工バリアに及ぼす物理的影響については、かなり以前から議論されてきたが、本論文発表後すでに2年を経ても、結論は出でていないようである。

7.2.3 高レベル放射性廃棄物地層処分における多重バリア性能の定量的評価

高レベル放射性廃棄物地層処分における多重バリア性能の定量的評価 (中山真一 [7])

本研究の目的

前2報[2,3]において、廃棄物埋設直後から放射性核種漏洩直前までの人工バリアシステムの安定性および人工バリア中の放射性核種移行における地球化学的効果の影響等について新たな知見を得た。本報においては、前2報の成果をもとに、わが国で想定されている地層処分システムに対して解析的安全評価モデルを樹てて、

- 地層処分システムの性能に一次的に影響を及ぼすパラメータを抽出し、今後の効率的な性能評価に資すること、および
 - 多重バリアシステムにおいて各バリアが果たす役割を定量的に示すこと、
- を目標に解析を行った。

成果

解析の結果以下のような結論を得た。各バリアの性能は、バリア出口での放射線学的毒性(ここでは「ハザード¹²」と呼ぶ)に換算して比較した。

1. ガラス固化体からの放出の段階では Am と Pu のハザードへの寄与が大きい。これは、固化体中のインベントリーが大きく、かつ年摂取限度が小さいためである。
2. 人工バリアからの放出の段階ではプルトニウムがハザードを支配する核種となる。また、ガラス固化体の溶解が比較的速く進む場合、²⁴³Am、²⁴⁵Cm のもたらすハザードも重要となる。
3. 天然バリア出口(本解析では処分場から 1000m)では、分配係数の小さい¹³⁵Cs、¹²⁹I、⁹⁹Tc のもたらすハザードが重要となり、分配係数の大きいアクチニド核種の寄与は小さい。
4. 1次元の多孔質媒体モデルと亀裂媒体モデルの結果を比較すると、地下水流速を等しいと仮定した場合には、亀裂からのマトリックス拡散の効果により、亀裂媒体を仮定するほうが天然バリア出口でのハザードは低く現われる。
5. 多重バリアの存在を一切無視した場合(廃棄体中の全核種が1年間に全量天然バリア外側で放出される)と比較すると、多重バリアによって、ハザードのピークはおよそ1億分の1に低減される(図18)。

このグループの現在のテーマは、(1) ベントナイトの物理的・化学的長期安定性に関する実験的研究、および(2) 地層処分における群分離・消滅処理の位置付けに関する検討、である。第一のテーマは、これまでこのグループで行った解析作業を通して知見・データのなさを感じたものである。第二のテーマは、群分離・消滅処理技術から発生する廃棄物の種類・量を推定し、群分離・消滅処理技術による廃棄物の低減効果と合わせて、群分離・消滅処理技術が廃棄物処分の安全性に与える影響を定量的に評価する試みである。

¹²各放射性核種の人間に対する放射線学的毒性を「ハザード」で表わした。ハザードは放射性核種のフラックス(Bq/yr)を年摂取限度(Bq/yr)で除した値であり、ハザードの数値が大きいほど毒性が高い。

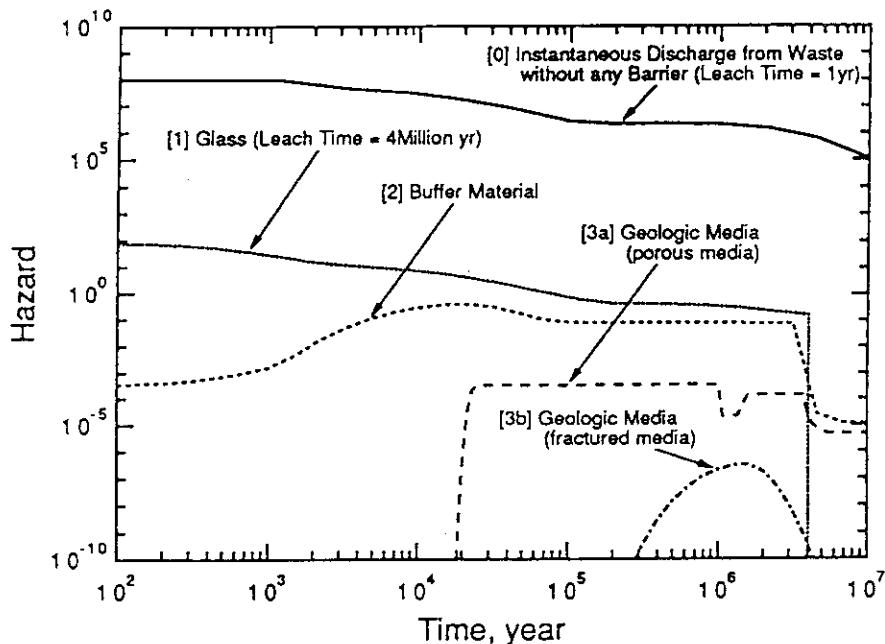


図 18: 地層処分システムの各バリアが受け持つ性能の定量的評価。図中 [0] はガラス固化される放射能を 1 年間でそのまま摂取した場合、[1] はガラス固化体をそのまま 400 万年にわたり摂取した場合、[2] は人工バリア外側境界から放出される放射性核種をそのまま摂取した場合、[3a]、[3b] はそれぞれ多孔質媒体、亀裂性媒体を天然バリアとした場合にその外側境界（生態圈入口）から放出されてくる放射性核種をそのまま摂取した場合である。したがって、[0] と [1] の間の面積は高レベル放射性廃液をガラス固化することによるハザードの低減分を表す。同様に、[1] と [2] の間の面積はオーバーパックおよび緩衝材による低減分を、[2] と [3a] または [3b] との間の面積は地層（天然バリア）による低減分を表す。400 万年という期間は、1 本のガラス固化体全体が溶けきるのに要する時間であり、ガラス固化体の構成成分であるシリカの熱力学データを用いて計算した。

8まとめと提言

8.1 まとめ

これまでの章において、われわれの個々の研究内容を紹介することによって、その地球化学的な意義、廃棄物処分研究における必要性と寄与、および今後の方向を述べた。それらをここで再度まとめておく。

- 鉄それ自体が地球表層の化学的環境をコントロールする元素であり、その鉱物は金属イオンの固定媒体として働く。この地球化学的重要性に鑑み、「鉄鉱物の結晶化とその過程における金属イオンとの相互作用に関する研究」を行った。

まず水中における鉄鉱物の結晶化の速度論的研究を行った。この研究において、鉄鉱物生成のメカニズムの解明に寄与するとともに、色彩色差計による結晶化度の決定に道を開いた。この研究に続き、鉄鉱物生成過程における金属イオンの取り込みについて実験的研究を行い、ランタニドを対象に実験を継続中である。次の段階では、対象金属をさらにいわゆる有害金属元素に広げる。これら一連の研究によって、廃棄物中に含まれる元素、ならびに環境における金属元素の挙動に関する知見の向上に寄与する。

- 鉄鉱物と同様、地球表層に広く分布する粘土鉱物もまた金属元素の挙動に大きく左右する物質である、との認識の下に、「粘土鉱物と金属イオンの相互作用」について実験的研究を開始する予定である。上述の鉄と同じく、放射性元素および環境中の金属元素の挙動解明に寄与する。
- ベントナイトの物理的・化学的長期安定性は廃棄物処分の性能評価上考慮すべき重要課題であるが、それはベントナイトの主要成分であるスメクタイトの安定性に関する研究が緊要であることに他ならない。「ベントナイトの長期挙動に関する研究」では、スメクタイト-イライト変換反応の機構と速度に関する研究、およびその変換反応に伴う物性変化に関する研究を、実験室およびフィールドの観察をもとに行う。現在までの研究で、出発物質であるスメクタイトの結晶化学的性質の違いがイライト化の速度に影響することを明らかにした。この研究により、緩衝材として使用されるベントナイトの化学的劣化についての長期性能予測に資するとともに、反応速度に影響する他の因子の定量的評価を行う。さらに地球表層に幅広く分布する他の粘土鉱物も対象とし、その変質機構や速度、物性変化、元素分配の解明に寄与する。
- 放射性廃棄物地層処分の安全評価における基礎データの必要性とともに、われわれ人間により近い存在である天然水に対するアクチニド化学としての知見が絶対的に不足している状況を踏まえ、「アクチニド元素と天然物質との相互作用に関する研究」を行う。還元雰囲気下におけるアクチニド元素の加水分解および炭酸錯体、天然賦存物質との酸化還元反応、鉱物表面におけるアクチニド元素の反応、およびアクチニド元素の鉱物生成の可能性、について実験的に追及する。
- 「岩石中におけるアクチニドイオンの拡散に関する研究」は、アクチニド研究も地球科学も従来ほとんど着目しなかったテーマであるが、拡散係数のデータ取得のみならず、イオン構造などを検討した新しい物質移動に関する知見が得られる可能性がある。
- 「天然長寿命放射性核種の挙動に関する研究」では、ウラン系列中の天然放射性核種についてその地層中における分布と放射能非平衡を調べ、また選択的抽出法を用いて鉱物中のウラン分布を分析し、地質学的時間スケールにおける地中でのウラン系列核種の移動や、鉱物への吸着・固定の様態について検討した。その結果、ウランは地下水によって鉱床から南東および南方向に移動し、沈積が起こって結晶質鉄鉱物に取り込まれていることがわかった。また、選択的抽出法の結果、残査鉱物に²³⁸Uに比べ²³⁴Uの濃縮が見られた。さらに地下水中の²³⁴U/²³⁸U 放射能比が風化の指標になることがわかった。

- 放射性廃棄物処分の安全評価上扱うような長期間には、鉱物が変質し岩石の鉱物組成も変化する。変質に伴い、岩石の諸物性が変化することから吸着に影響することは予想されていた。しかし、吸着された元素の鉱物の変質の過程における振る舞いは不明であった。「元素の鉱物への吸着挙動と鉱物の変質に伴う再分配に関する研究」では、天然の観察、および室内実験を行い、鉱物への元素の吸着挙動および鉱物の変質過程における再分配挙動に関する知見を得た。その結果、一次鉱物に吸着された元素が、一次鉱物の変質過程において、二次鉱物に固定される可能性があることが示された。しかしながら、固定に関する一般的な法則等はまだ不明である。今後は、固定の一般的な法則を解明することを念頭において研究を進めていく。これまで、粘土鉱物（層状ケイ酸塩）の変質、鉄鉱物の結晶化過程における元素の再分配挙動を対象としてきたので、花崗岩に含まれる長石のような、造岩鉱物で廃棄物処分に関連の深い鉱物を対象として、鉱物の変質過程における元素の再分配挙動に関して研究を進めていく。
- 「ウラン鉱物の変質に関する研究」では、ウラン鉱物の進化過程とそれを規定した地球化学的条件との関係についての研究を、ナチュラルアナログ研究の一環として継続していく。鉱物学的な観察とウランや鉛の同位体分析や放射能比の測定、速度論的見地での室内実験などを組み合わせることにより、正確な時間スケールを持ったウラン鉱物相互間の変質過程とそれに伴う元素の移行挙動の理解を目指す。過去に起こった元素の移行挙動の定量的な理解は、ナチュラルアナログ研究の普遍的な目標であり、将来の処分場周辺での核種の移行挙動の予測のために重要な寄与となるであろう。
- 「地層処分のバリア性能に関する解析」では、従来の安全評価における暗黙の仮定について検討を加え評価の信頼性向上を図るため、人工バリアシステムの安定性、および人工バリア中の放射性核種移行における地球化学的效果等について解析を行い、さらにそれらの知見をもとに、わが国で想定されている地層処分システムのバリア性能評価を行った。次の課題は群分離・消滅処理技術が廃棄物処分の安全性に与える影響の定量的評価である。

以上、地質環境研究室の現在の研究内容を中心に述べた。これらの研究を遂行できてきた理由のひとつは原研という施設を利用できることであり、もうひとつは当研究室がそれぞれ得意分野をもった幅広い分野の研究員を擁していることである。各項目において触れられた今後の研究を行うには、こうした物的、人的体制をさらに向上させていくことが望まれる。

たとえば、今後の研究課題のひとつとして「還元雰囲気-アクチニド元素-鉱物」といった一連のキーワードを挙げることができる。地盤を対象とする限り、本研究室のほとんどの研究に「還元雰囲気」の実現は緊要である。鉄鉱物の研究では現在の Fe(III) から Fe(II) へとテーマを移行し、アクチニド元素についての研究においてもまたペントナイトの性質に関する研究においても、還元雰囲気中での実験が必要である。ナチュラルアナログ関連の研究では、還元雰囲気下でのサポート実験を行わなくてはフィールドで得られた結果の解釈にさえ行き詰まりを生ずる状況と言える。こういうニーズに答えるために還元雰囲気を維持できる実験設備、および通常の—つまり従来から地球化学の分野では常套手段とされる—実験機器・分析機器が必要である。

また、人的要素に関しては、廃棄物処分の安全性研究の中で化学・地球化学的研究が占める割合が大きいことを考えれば、鉱物学、地質学、溶液化学、土壤化学、環境化学、材料化学などの専門性をもった人材を求みたい。

こうした人材と原研の設備を生かすことで、われわれ地質環境研究室独自の特徴を発揮しつつ廃棄物処分研究に多いに貢献できると考える。

8.2 廃棄物処分の研究について

8.2.1 廃棄物処分研究における地球科学の寄与について

地層処分の安全評価が他の原子力工学システムのそれと異なる点は、評価の対象に天然物が含まれ、かつ長期に亘ることである。実験室において模擬しようとしても決して模擬できない長い時間を必要とする反応に対して、それが将来どのような経路を辿り、どの程度に変化するかを予測することが求められる。これに答えることができるのが地球科学のもつ predictability である。

欧米においては、放射性廃棄物の地層処分の必要性が認識され始めた頃、地球科学者が「地層処分の研究こそ自分達がイニシアチブを探るべき」とばかり、その研究開発の当初から幅広く関与してきた。これに対し、日本では未だに放射性廃棄物の地層処分が原子力だけの問題と考えられ、その基礎研究や技術開発の面において地球科学者の寄与は決して大きくはない。

その原因の大部分は、地層処分研究関係者の「宣伝」の努力が足りないことにあらうように思われる。つまり、地層処分の研究における地球科学の役割の大きさを地球科学者に認識されていないのである。このことによる、地層処分研究における地球科学的研究の底の浅さは否めない。

地層処分研究では多くの地球科学者を参画させて質の高い研究を目指す必要があり、逆に地球科学者の参画を促すためには、地層処分研究者からも地球科学の基礎的研究についての信頼性のある、独創的な研究を示して認められなければいけない。廃棄物関係者の間だけで納得し合っている状況は滑稽にすら感じる。ともすると仲間内だけで集まって外部からの刺激を受け入れない日本の風土の欠陥を、廃棄物処分研究の分野ではとくに鋭敏に感じるのである。

8.2.2 研究動向の把握と自己の研究のアイデンティティ

どのような研究においても、その重要性が世間に認められている間は少数のキーワードに寄りかかることが出来るものである。しかし、研究が進むにつれその中のある分野は解決し、徐々に重点項目が抽出されてくる。そうなると、研究者は否応なく自らの研究の意義を先鋭にしておく必要に迫られる。放射性廃棄物が地中に処分されることが有望になった 20 年前、「廃棄物処分のため」あるいは「安全評価のため」という冠を付けさえすれば研究テーマとして認められた。しかし今、そのような状況は終わりに近づきつつあることを認識すべきである。実際、「廃棄物」と言えばほとんど無条件に研究予算が確保できる雰囲気は、もはやない。

再処理工程から排出される高レベル放射性廃液の固化方法としてガラス固化が世界の趨勢になった 15 年前には、ガラス固化体の耐浸出性（溶けにくさ）を競って多くの浸出率データが測定された。しかし、人工バリアシステムの性能評価解析例が続々と発表されるにつれ、もはやガラスの耐浸出性は安全評価のデータとして以前ほど注目されなくなってきた。それは、画期的といえるほど溶解しにくい材料でない限り、安全評価結果に影響しないであろうことが予想されるようになったからである。安全評価側の必要性から見れば、もはやガラス固化体の溶解性の研究は—少なくとも固化体試料が水にどっぷり漬かった大気圧下で行うような実験系は、想定される処分場条件とあまりにかけはなれているために—1990 年のフランスでの会議で言われたように、もはや必要ないのである。まだまだ数多く残されている処分研究の課題の中で、固化体の耐浸出性測定を目的とした実験のプライオリティーは今や決して高くはない。どれほど「廃棄物処分の安全評価のために」と力説したところで、ガラス固化体の浸出性のデータ取得は現実には「廃棄物処分の安全評価」ではすでに求められていないのである。

「廃棄物処分の安全性のために」と主張できるためには、安全評価研究の動向に常にアンテナをめぐらし、その現状について、つまり何が問題となっているかについてそれなりに把握しておく必要があることは当然であろう。一方、廃棄物処分というキーワードがなくとも、研究員として各自の専門の研究を生かしていくことは可能なはずである。

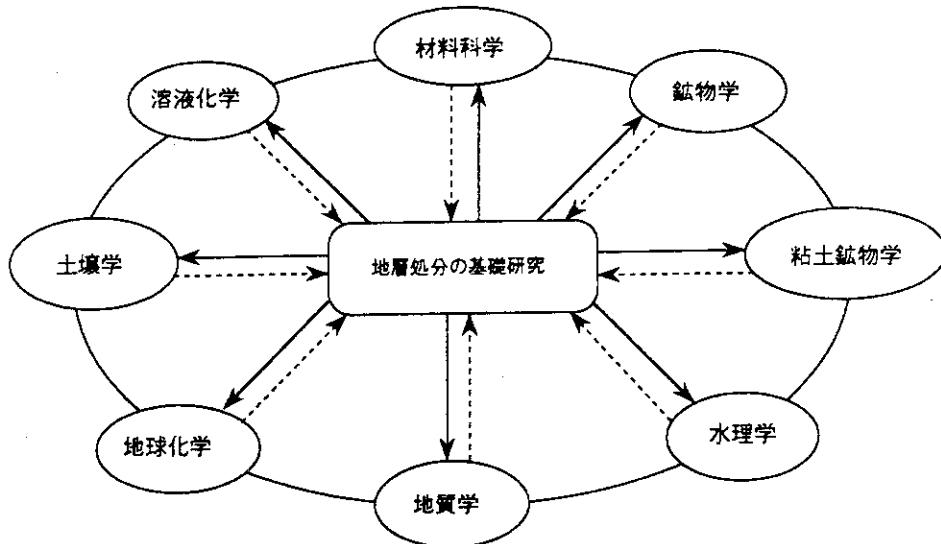


図 19: 放射性廃棄物の地層処分に関する地球科学的研究

「廃棄物処分解」という学問は存在しない。放射性廃棄物処分の研究は数多くの基礎学問の上に成り立っている。原子力工学がそうであるように、放射性廃棄物処分の研究もまた学際領域である（図19）。ガラスの耐浸出性研究に対して廃棄物コミュニティーがいわば常識のように感じている現状認識にもかかわらず、それでもガラス固化体の溶解についての研究を続けようとするならば、その動機や理由を明白に説明できる説得性のある論理が必要であり、そして実際、「ガラスの科学」の研究として存続理由はあるはずである。そこで得られた研究成果は、たとえ廃棄物処分において必要ではなくとも、貴重な基礎科学的知見となるであろう。そのためには自分の専門の学会で生きてゆき、さらに廃棄物処分研究に対して自分の専門の学会を巻き込むくらいのストラテジーを持った姿勢が求められる。それができるかどうかは、各研究員の意識や研究姿勢に負うところが大である。廃棄物処分のための研究であろうと、自分の専門を生かしたサイエンスを目指した研究であろうと、自分の研究の正当性を論理的に構築しておくことが必要ではないだろうか。極論かも知れないが、廃棄物処分がなくとも、研究員として「食って」いけるように自分の研究をプロテクトし、自分およびその研究内容にアイデンティティをもたせるべきである。「廃棄物処分」というキーワードの下での研究は今やそうすることでしか生き残れない時期になりつつある。

第2章においても触れたように、「環境」や「安全性」の研究は一般に後手に回った研究と思われがちである。「放射性廃棄物」は、原子力発電が産業として成熟した頃になってようやく注目されたした、という点においてすでに「安全」であることを示すことのみが廃棄物研究の目的と考えられた印象は否めない。また、事実「backend」の言葉が示すとおり決して見栄えのする研究成果を期待されなかったとも言える。

しかし、安全であることに確信をもつために幅広くかつ基礎的な科学的知見が必要であることは本報告書が示すとおりである。一般通念に従うならば、もうそれ以上何もしくてもよいはずの廃棄物「処分」後をわれわれは研究する。そこには地球化学にしかできない独創的な研究があるはずである。その中に‘夢’のある研究を目指したいと考えている。

謝辞

本冊子は、冒頭に述べたように、本研究室の研究活動を紹介しその意義を示すことによって、基礎的研究のあり方や方向を探ることが目的です。そのため本報告書の作成段階において関係各方面的多数の方々からさまざまご意見をいただいた。ここに名前を挙げて感謝いたします：菅野卓治（当研究室研究顧問・東北大学名誉教授）、木村貴海（先端基礎研究センターAKチノイド溶液化学研究グループ）、木村英雄（環境安全研究部環境影響解析研究室）、小林義威（環境安全研究部海洋環境研究室室長）、砂押有一（環境安全研究部）、中嶋 悟（元当研究室研究員・東京大学理学部地質学教室）、野上隆則（環境安全研究部）、野村正之（企画室）、松鶴秀夫（環境安全研究部環境影響解析研究室室長）、村上 隆（元当研究室研究員・愛媛大学理学部地球科学科）、吉田善行（先端基礎研究センターAKチノイド溶液化学研究グループ）。

さらに廃棄物処分研究における基礎研究のあり方については日頃からいろいろな方と議論をした。その方々の名前をあげて感謝いたします：朝野英一（石川島播磨重工業株式会社原子力事業部）、安俊弘（カリフォルニア大学バークレー校原子力工学科）、池田孝夫（日揮株式会社原子力・環境・エネルギー事業本部原子力環境プロジェクト部）、大江俊昭、塚本政樹、藤田智成（電力中央研究所柏江研究所原子物理部放射化学グループ）、柴田雅博（動力炉・核燃料開発事業団東海事業所環境技術開発部地層処分開発室）、千葉 保（日揮株式会社原子力・高度技術事業本部基本設計部）、長崎晋也（東京大学工学部システム量子工学科）、坂野且典（鹿島建設株式会社技術研究所）。

参考文献

- [1] 動力炉・核燃料開発事業団 (1992) 高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書-平成3年度-、PNC TN 1410 92-081.
- [2] 中山真一、安俊弘、池田孝夫、大江俊昭、河西基、塚本政樹、木村英雄、宗像雅広 (1992) 高レベル放射性廃棄物地層処分における人工バリアの性能評価モデル、原子力誌、34, 342-364.
- [3] 大江俊昭、安俊弘、池田孝夫、菅野毅、千葉保、塚本政樹、中山真一、長崎晋也 (1993) 高レベル放射性廃棄物地層処分システムの初期過渡状態の解析、原子力誌、35, 420-437.
- [4] 梅木博之 (1994) スイス Nagra Kristallin-I と動燃 H3 レポートの比較、放射性廃棄物研究、1, 13-20.
- [5] SKB (1992) SKB 91. Final disposal of spent nuclear fuel. Importance of the bedrock for safety, SKB Tech. Rep. 92-20, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.
- [6] 安俊弘 (1994) ニア・フィールドにおける核種の挙動と安全評価へのかかわり、放射性廃棄物研究、1, 21-32.
- [7] 安俊弘、池田孝夫、大江俊昭、菅野毅、坂本義昭、千葉保、塚本政樹、中山真一、長崎晋也、坂野且典、藤田智成 (1995) 高レベル放射性廃棄物地層処分における多重バリア性能の定量的評価、原子力誌、37, 59-77.
- [8] Burkholder, H. C., Cloninger, M. O., Baker, D. A., Jansen, G. (1976) Incentives for partitioning high-level waste, *Nucl. Technol.*, 31, 202-217.
- [9] Nagano, T., Nakashima, S., Nakayama, S., Osada, K., Senoo, M. (1992) Color variations associated with rapid formation of goethite from proto-ferrihydrite at pH 13 and 40°C, *Clays Clay Min.*, 40, 600-607.

謝辞

本冊子は、冒頭に述べたように、本研究室の研究活動を紹介しその意義を示すことによって、基礎的研究のあり方や方向を探ることが目的です。そのため本報告書の作成段階において関係各方面的多数の方々からさまざまご意見をいただいた。ここに名前を挙げて感謝いたします：菅野卓治（当研究室研究顧問・東北大学名誉教授）、木村貴海（先端基礎研究センターAKチノイド溶液化学研究グループ）、木村英雄（環境安全研究部環境影響解析研究室）、小林義威（環境安全研究部海洋環境研究室室長）、砂押有一（環境安全研究部）、中嶋 悟（元当研究室研究員・東京大学理学部地質学教室）、野上隆則（環境安全研究部）、野村正之（企画室）、松鶴秀夫（環境安全研究部環境影響解析研究室室長）、村上 隆（元当研究室研究員・愛媛大学理学部地球科学科）、吉田善行（先端基礎研究センターAKチノイド溶液化学研究グループ）。

さらに廃棄物処分研究における基礎研究のあり方については日頃からいろいろな方と議論をした。その方々の名前をあげて感謝いたします：朝野英一（石川島播磨重工業株式会社原子力事業部）、安 俊弘（カリフォルニア大学バークレー校原子力工学科）、池田孝夫（日揮株式会社原子力・環境・エネルギー事業本部原子力環境プロジェクト部）、大江俊昭、塚本政樹、藤田智成（電力中央研究所柏江研究所原子物理部放射化学グループ）、柴田雅博（動力炉・核燃料開発事業団東海事業所環境技術開発部地層処分開発室）、千葉 保（日揮株式会社原子力・高度技術事業本部基本設計部）、長崎晋也（東京大学工学部システム量子工学科）、坂野且典（鹿島建設株式会社技術研究所）。

参考文献

- [1] 動力炉・核燃料開発事業団 (1992) 高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書-平成3年度-, PNC TN 1410 92-081.
- [2] 中山真一、安俊弘、池田孝夫、大江俊昭、河西基、塚本政樹、木村英雄、宗像雅広 (1992) 高レベル放射性廃棄物地層処分における人工バリアの性能評価モデル、原子力誌、34, 342-364.
- [3] 大江俊昭、安俊弘、池田孝夫、菅野毅、千葉保、塚本政樹、中山真一、長崎晋也 (1993) 高レベル放射性廃棄物地層処分システムの初期過渡状態の解析、原子力誌、35, 420-437.
- [4] 梅木博之 (1994) スイス Nagra Kristallin-I と動燃 H3 レポートの比較、放射性廃棄物研究、1, 13-20.
- [5] SKB (1992) SKB 91. Final disposal of spent nuclear fuel. Importance of the bedrock for safety, SKB Tech. Rep. 92-20, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.
- [6] 安俊弘 (1994) ニア・フィールドにおける核種の挙動と安全評価へのかかわり、放射性廃棄物研究、1, 21-32.
- [7] 安俊弘、池田孝夫、大江俊昭、菅野毅、坂本義昭、千葉保、塚本政樹、中山真一、長崎晋也、坂野且典、藤田智成 (1995) 高レベル放射性廃棄物地層処分における多重バリア性能の定量的評価、原子力誌、37, 59-77.
- [8] Burkholder, H. C., Cloninger, M. O., Baker, D. A., Jansen, G. (1976) Incentives for partitioning high-level waste, *Nucl. Technol.*, 31, 202-217.
- [9] Nagano, T., Nakashima, S., Nakayama, S., Osada, K., Senoo, M. (1992) Color variations associated with rapid formation of goethite from proto-ferrhydrite at pH 13 and 40°C, *Clays Clay Min.*, 40, 600-607.

- [10] Nagano, T., Nakashima, S., Nakayama, S., Senoo, M. (1994) The use of colors to quantify effects of pH and temperature on the crystallization kinetics of goethite under highly alkaline conditions, *ibid.*, **42**, 226-234.
- [11] 中沢弘基 (1994) 地球環境親和素材のひとつの試み-粘土・繊維複合多孔体-、機能材料、**12**、22-28.
- [12] 須藤俊男 (1986) 粘土鉱物の挙動-まとめとして、土をみつめる（須藤談話会編）三共出版、東京。
- [13] 白水晴雄 (1988) 粘土鉱物学-粘土科学の基礎-、朝倉書店、東京。
- [14] Pusch, R. (1983) Use of clays as buffers in radioactive repositories, KBS TR83-46.
- [15] 鈴木啓三、志々目正高 (1991) 最近のペントナイトの生産量と利用状況、粘土科学、**31**、175-179.
- [16] Inoue, A., Utada, M., Wakita, K. (1992) Smectite-to-illite conversion in natural hydrothermal systems, *Applied Clay Sci.*, **7**, 131-145.
- [17] Burst, J. F. (1969) Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration, *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **53**, 73-93.
- [18] Bruce, C. H. (1984) Smectite dehydration – Its relation to structural development and hydrocarbon accumulation in northern Gulf of Mexico basin, *ibid.*, **68**, 637-683.
- [19] Eberl, D. D., Hower, J. (1976) Kinetics of illite formation, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **87**, 1326-1330.
- [20] Roberson, H. E., Lahann, R. W. (1981) Smectite to illite conversion rates: Effects of solution chemistry, *Clays Clay Min.*, **29**, 129-135.
- [21] Howard, J. J., Roy, D. M. (1985) Development of layer charge and kinetics of experimental smectite alteration, *ibid.*, **33**, 81-88.
- [22] Huang, W. L., Longo, J. M., Pevear, D. R. (1993) An experimentally derived kinetic model for smectite-to-illite conversion and its use as a geothermometer, *ibid.*, **41**, 162-177.
- [23] Sato, T., Murakami, T., Isobe, H., Ohnuki, T. (in press) Effect of crystallochemistry of starting materials on the rate of smectite to illite reaction, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.* XVIII.
- [24] Bethke, C. M., Altaner, S. P. (1986) Layer-by-layer mechanism of smectite illitization and application to a new rate law, *Clays Clay Min.*, **34**, 136-145.
- [25] Pytte, A. M., Reynolds, R. C. (1989) The thermal transformation of smectite to illite, *Thermal history of sedimentary basins* (Naeser, N. D., McCulloch, T. H. ed.) New York, Springer, 133-140.
- [26] Velde, B., Vasseur, G. (1992) Estimation of the diagenetic smectite to illite transformation in time-temperature space, *Amer. Min.*, **77**, 967-976.
- [27] Garrels, R. M., Mackenzie, F. T. (1971) *Evolution of sedimentary rocks*, W.W. Norton, New York, 245p.
- [28] Inoue, A. (1986) Morphological changes in a continuous smectite-to-illite conversion series by scanning and transmission electron microscopies, *J. Coll. Arts Sci. Chiba*, **B19**, 23-33.
- [29] Inoue, A., Kohyama, N., Kitagawa, R., Watanabe, T. (1987) Chemical and morphological evidence for the conversion of smectite to illite, *Clays Clay Min.*, **35**, 111-120.

- [30] Inoue, A., Watanabe, T. (1989) Infrared spectra of interstratified illite/smectite from hydrothermally altered tuffs (Shinzan, Japan) and diagenetic bentonites (Kinnekulle, Sweden), *Clay Sci.*, **7**, 263-275.
- [31] Ohnuki, T., Murakami, T., Sato, T., Isobe, H. (1995) Redistribution of strontium and cesium during alteration of smectite to illite, *Radiochim. Acta*, **66/67**, 327-330.
- [32] 佐藤努 (1994) 緩衝材候補材料としてのペントナイトの多様性と変化性、原子力誌、**36**、405-412。
- [33] 佐藤努、磯部博志、渡辺隆 (1991) 第三紀頁岩・砂岩中におけるスマクタイト-イライト交換反応、粘土科学、**31**、32-37。
- [34] Sato, T., Murakami, T., Watanabe, T. (submitted) Change in layer charge of smectite layers in illite/smectite during diagenetic alteration, *Clays Clay Min.*
- [35] Murakami, T., Sato, T., Watanabe, T. (1993) Microstructure of interstratified illite/smectite at 123K: A new method for HRTEM examination, *Am. Min.*, **78**, 465-468.
- [36] 杣山修 (1993) アクチノイドとランタノイドの溶液化学の基礎、平成5年度放射性廃棄物管理専門研究会、京都大学原子炉実験所、熊取、1993年11月29-30日。
- [37] Rai, D., Felmy, A. R., Ryan, J. L. (1990) Uranium(IV) hydrolysis constants and solubility product of $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$, *Inorg. Chem.*, **29**, 260-264.
- [38] Yajima, T., Kawamura, Y., Ueta, S. (in press) Uranium(IV) solubility and hydrolysis constants under reduced conditions, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.* XVIII.
- [39] Strickert, R. G., Rai, D., Fulton, R. W. (1984) Effect of aging on the solubility and crystallinity of Np(IV) hydrous oxide, *Geochemical Behavior of Radioactive Waste*, Amer. Chem. Soc. Symp. Ser., **246**, 135-145.
- [40] Yamaguchi, T., Sakamoto, Y., Ohnuki, T. (1994) Effect of complexation on solubility of Pu(IV) in aqueous carbonate system, *Radiochim. Acta*, **66/67**, 9-14.
- [41] Nakashima, S., Disnar, J. R., Perruchot, A., Trichet, J. (1984) Experimental study of mechanisms of fixation and reduction of uranium by sedimentary organic matter under diagenetic or hydrothermal conditions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 2321-2329.
- [42] Lovley, D. R., Phillips, E. J. P., Gorby, Y. A., Landa, E. R. (1991) Microbial reduction of uranium, *Nature*, **350**, 413-416.
- [43] Bidoglio, G., Gibson, P. N., Haltier, E., Omenetto, N., Lippinen, M. (1992) XANES and laser fluorescence spectroscopy for rare earth speciation at mineral-water interfaces, *Radiochim. Acta*, **58/59**, 191-197.
- [44] 中山真一、Vandergraaf, T.、熊田政弘 (1994) 深地層条件下における放射性核種の移行実験-Canada、Manitoba州、Lac du Bonnet付近の花崗岩および地下水を用いたネプツニウムおよびプルトニウムのカラム実験-、放射性廃棄物研究、**1**、67-76。
- [45] Fujita, T., Tsukamoto, M., Ohe, T., Nakayama, S., Sakamoto, Y. (in press) Modeling of neptunium(V) sorption behavior onto iron-containing minerals, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.* XVIII.

- [46] Nakayama, S., Sakamoto, Y. (1991) Sorption of neptunium on naturally-occurring iron-containing minerals, *Radiochim. Acta*, **52/53**, 153-157.
- [47] Yamaguchi, T., Sakamoto, Y., Senoo, M. (1993) Consideration on effective diffusivity of strontium in granite, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **30**, 796-803.
- [48] 川瀬金次郎、小林宇五郎、小山誠太郎、滝澤行雄 (1971) 環境と放射能、汚染の実態と問題点、東海大学出版会、東京。
- [49] Friedman, A. M. (1976) *Actinides in the Environment*, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C.
- [50] Eisenbud, M. (1979) 環境放射能（第2版）－環境科学特論－（阪上正信監訳）産業図書、東京。
- [51] Alberts, J. J., Wahlgren, M.A., Orlandini, K.A., Durbahn, C.A. (1989) The distributions of $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{241}Am and ^{137}Cs among chemically-defined components of sediments, settling particulates and net plankton of Lake Michigan, *J. Environ. Radioact.*, **9**, 89-103.
- [52] Yamamoto, M., Yamauchi, Y., Komura, K., Ueno, K., Assinder, D. J. (1991) Chemical leaching behavior of ^{237}Np from intertidal coastal sediment in the Irish Sea, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **154**, 299-307.
- [53] Krey, P. W. (1976) Remote plutonium contamination and total inventories from Rocky Flats, *Health Phys.*, **30**, 209-214.
- [54] Bowen, V. T., Livingston, H. D. (1981) Radionuclide distributions in sediment cores retrieved from marine radioactive waste dumpsites, *Impacts of radionuclide releases into the marine environment*, pp33-63, Oct. 6-10, Vienna, 1981.
- [55] Brookins, D. G. (1987) Natural and archeological analogues: A review, *Natural analogues in radioactive waste disposal*. (Côme, B., Chapman, N. A. ed.) pp42-55, Graham and Trotman.
- [56] Airey, P. L. (1986) Radionuclide migration around uranium ore bodies in the Alligator Rivers Region of the Northern Territory of Australia – analogue of radioactive waste repositories – a review, *Chem. Geol.*, **55**, 255-268.
- [57] Snelling, A. A. (1984) A soil geochemistry orientation survey for uranium at Koongarra, Northern Territory, *J. Geochem.*, **22**, 83-99.
- [58] 山川稔 (1993) オクロ天然原子炉 – 最近の調査結果と高レベル放射性廃棄物地層処分にとっての意義 –、原子力誌、**35**、978-984.
- [59] Mackenzie, A. B., Scott, R. D., Linsalata, P., Miekeley, N. (1992) Natural decay series studies of the redox front system in the Poços de Caldas uranium mineralization, *J. Geochem. Explor.*, **45**, 289-322.
- [60] Cramer, J. J. (1989) Natural analog studies on the Cigar Lake uranium deposit: An update, *Final Rep. 3rd CEC Natural Analogue Working Group Meeting*, (Côme, B., Chapman, N. A. ed.) pp50-56, June 15-17, 1988, Snowbird near Salt Lake City, USA, EUR 11725 EN, Commission of the European Communities.
- [61] Menager, M.-T., Petit, J.-C., Brocandel, M. (1992) The migration of radionuclides in granite: A review based on natural analogues, *Appl. Geochem.*, Suppl. Issue, 217-238.

- [62] Ochiai, Y., Yamakawa, M., Takeda, S., Harashima, F. (1989) Natural analogue study on Tono uranium deposit in Japan, *Final Rep. 3rd CEC Natural Analogue Working Group Meeting*, (Côme, B., Chapman, N. A. ed.) pp126-139, June 15-17, 1988, Snowbird near Salt Lake City, USA, EUR 11725 EN, Commission of the European Communities.
- [63] Hofman, B. A. (1989) Geochemical analogue study in the Krunkelbach mine, Menzenschwand, Southern Germany: Geology and water/rock interaction, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag. XI*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **127** (Lutze, W., Ewing, R.C. ed.) pp921-928, Oct. 10-13, 1988, Berlin, Germany (1989).
- [64] Suksi, J., Ruskeeniemi, T., Lindberg, A., Jaakkola, T. (1991) The distribution of natural radionuclides on fracture surfaces in Palmottu analogue study site in SW Finland, *Radiochim. Acta*, **52/53**, 367-372.
- [65] Scott, R. D., MacKenzie, A. B., Ben-Shaban, Y. A., Hooker, P. J., Houston, C. M. (1991) Uranium transport and retardation at the Needle's Eye natural analogue site, southwest Scotland, *Radiochim. Acta*, **52/53**, 357-365.
- [66] Read, D., Hooker, P.J., Ivanovich, M., Milodowski, A.E. (1991) A natural analogue study of an abandoned uranium mine in Cornwall, England, *ibid.*, **52/53**, 349-356.
- [67] Heath, M. J., Montoto, M., Rey, A. R., Deargandona, V. G. R., Menendez, B. (1992) Rock matrix diffusion as a mechanism of radionuclide retardation - A natural analogue study of El Berrocal granite, Spain, *ibid.*, **58/59**, 379-384.
- [68] Edghill, R. (1991) The redistribution of uranium with weathering in the Koongarra uranium deposit, *ibid.*, **52/53**, 381-386.
- [69] Seo, T., Edis, R. and Payne, T. E. (1992) A study of colloids in groundwaters at the Koongarra uranium deposit, *Final Rep. 5th CEC Natural Analogue Working Group Meeting and Alligator Rivers Analogue Project (ARAP) final workshop*(von Maravic, H., Smellie, J. ed.) pp71-76, Oct. 5-9, 1992, Toledo, Spain, EUR 15176 EN, Commission of the European Communities.
- [70] Duerden, P., Lever, D. A., Sverjensky, D. A., Townley, L. R. (1992) Summary of findings : Alligator Rivers Analogue Project Final Report, Australian Nuclear Science and Technology Organisation, Vol. 1.
- [71] Beck, H. L., DeCampo, J., Gegolak, C. (1972) In situ Ge(Li) and NaI(Tl) gamma-ray spectrometry, HASL-258, Health and Safety Laboratory, US AEC.
- [72] Kirby, J. A., Anspaugh, L. R., Phelps, P. L., Huckabee, G. W. (1977) A comparison of in situ gamma soil analysis and soil sampling data for mapping ^{241}Am and ^{239}Pu soil concentrations at the Nevada Test Site, *IEEE Transact. Nucl. Sci.* **NS-24**, 587-590.
- [73] Bristow, Q. (1983) Airborne γ -ray spectrometry in uranium exploration: Principles and current practice, *Nuclear Geophysics* (Clayton, C. G. ed.) pp199-229, Pergamon Press.
- [74] Killeen, P. G. (1983) Borehole logging for uranium by measurement of natural γ -radiation, *ibid.*, pp231-260.

- [75] Tittman, J. (1986) *Geophysical Well Logging*, Academic Press, Inc., Orlando, Florida.
- [76] Grau, J. A., Schweitzer, J. S., Draxler, J. K., Gatto, H., Lauterjung, J. (1993) Elemental logging in the KTB pilot hole: 1. NaI-based spectrometry, *Nucl. Geophys.*, **7**, 173-187.
- [77] Wedekind, C. (1973) Gamma-ray spectrometer probe for the measurement of radioactive pollution in the sea, *Health Phys.*, **25**, 51.
- [78] 山県登 (1969) 環境放射能測定法、共立出版、東京。
- [79] Sill, C. W., Puphal, K. W., Hindman, F. D. (1974) Simultaneous determination of alpha-emitting nuclides of radium through californium in soil, *Anal. Chem.*, **46**, 1725-1737.
- [80] 日本分析センター (1990) プルトニウム・アメリシウム逐次分析法。
- [81] Cleveland, J. M., Rees, T. F., Nash, K. L. (1985) Plutonium, neptunium and americium speciation in selected groundwaters, *Nucl. Technol.*, **69**, 380.
- [82] 山口敏男 (1989) X線分析法、入門機器分析化学 (庄野利之、脇田久伸編) pp99-133、三共出版、東京。
- [83] Shotyk, W. and Metson, J. B. (1994) Secondary ion mass spectrometry (SIMS) and its application to chemical weathering, *Rev. Geophys.*, **32**, 197-220.
- [84] Olabanji, S. O., Haque, A. M. I., Fazinic, S., Cherubini, R., Moschini, G. (1994) PIGE-PIXE analysis of nigerian tar sands, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, **177**, 243-252.
- [85] Patel, J. P., Mangala, M. J. (1994) Elemental analysis of carbonatite samples from Mrima Hill, Kenya, by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), *Nucl. Geophys.*, **8**, 389-393.
- [86] Francis, A. J., Dodge, C. J., Lu, F. L., Halada, G. P., Clayton, C. R. (1994) XPS and XANES studies of uranium reduction by clostridium Sp., *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 636-639.
- [87] Dent, A. J., Ramsay, J. D. F., Swanton, S. W. (1992) An EXAFS study of uranyl ion in solution and sorbed onto silica and montmorillonite clay colloids, *J. Colloid Interface Sci.*, **150**, 45-60.
- [88] Chisholm-Brause, C. J., Roe, A. L., Hayes, K. F., Brown, G. E. J., Parks, G. A., Leckie, J. O. (1989) XANES and EXAFS study of aqueous Pb(II) adsorbed on oxide surfaces, *Physica B*, **158**, 674-675.
- [89] Ivanovich, M., Harmon, R. S. (1992) *Uranium-series disequilibrium: Applications to earth, marine, and environmental sciences*, Clarendon Press, Oxford.
- [90] Szabo, B. J. (1982) Extreme fractionation of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ in spring waters, sediments, and fossils at the Pomme de Terre Valley, southwestern Missouri, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 1675-1679.
- [91] Sheng, Z. Z., Kuroda, P. K. (1986) Further studies on the separation of acid residues with extremely high $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratios from a Colorado carnotite, *Radiochim. Acta*, **40**, 95-102.
- [92] Kigoshi, K. (1971) Alpha-recoil thorium-234: Dissolution into water and the uranium-234/uranium-238 disequilibrium in nature, *Science*, **173**, 47-48.
- [93] Osmond, J. K., Cowart, J. B., Ivanovich, M. (1983) Uranium isotopic disequilibrium in ground water as an indicator of anomalies, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **34**, 283-308.

- [94] 兼岡一郎 (1976) 地球年代学 (Geochronology)、新実験化学講座 10、宇宙地球化学 (本田雅健編) pp352-376、丸善、東京。
- [95] 島正子 (1976) 鉱物の分別溶解、新実験化学講座 10、宇宙地球化学 (本田雅健編) pp248-257、丸善、東京。
- [96] Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, **51**, 844-850.
- [97] Chao, T. T., Zhou, L. (1983) Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **47**, 225-232.
- [98] Martin, J. M., Nirel, P., Thomas, A. J. (1987) Sequential extraction techniques: Promises and problems, *Marine Chem.*, **22**, 313.
- [99] Olander, D., Eyal, Y. (1990) Leaching of uranium and thorium from monazite: III. Leaching of radiogenic daughters, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 1889-1896.
- [100] Krivokhatskii, A. S., Smirnova, E. A., Savonenkov, V. G., Avdeev, V. A., Demyanova, T. A., Aleksandrov, B. M., Aleksandruk, V. M., Sagaidachenko, E. Y., Vasilev, V. I. (1992) Leaching of radionuclides from nuclear fuel and reactor graphite particles isolated from samples of the 30-kilometer zone of the Chernobyl NPP: 2. Radionuclide leaching results for 1989-1991, *Sov. Radiochem.-Engl. Tran.*, **34**, 588-596.
- [101] Lowson, R. T., Short, S. A., Davey, B. G., Gray, D. J. (1986) $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ activity ratios in mineral phases of a lateritic weathered zone, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 1697-1702.
- [102] Mudge, S., Hamilton-Taylor, J., Kelly, M., Bradshaw, K. (1988) Laboratory studies of the chemical behaviour of plutonium associated with contaminated estuarine sediments, *J. Environ. Radioact.*, **8**, 217-237.
- [103] Yanase, N. (1990) Uranium distribution in mineral phases of rock by a five phase sequential extraction procedure, Alligator Rivers Analogue Project 1st Ann. Rep. 1988-1989 (Duerden, P. ed.) pp93-101, Australian Nuclear Sciecne and Technology Organisation.
- [104] Yanase, N., Isobe, H. (1991) Uranium distribution in mineral species of rock by a sequential extraction procedure : Alligator Rivers Analogue Project 2nd Ann. Rep. 1989-1990 (Duerden, P. ed.) pp133-144, Australian Nuclear Sciecne and Technology Organisation.
- [105] Yanase, N. (1991) Distribution of uranium series radionuclides in Koongarra groundwater, *ibid.*, pp179-188.
- [106] Yanase, N. (1991) Uranium distribution in mineral phases of rock by a five phase sequential extraction procedure, *Progr. Rep. Safety Res. High-Level Waste Manag. for the Period April 1989 to March 1990* (Muraoka, S. et al. ed.) pp62-69, JAERI-M 91-019.
- [107] Yanase, N., Nightingale, T., Payne, T., Duerden, P. (1991) Uranium distribution in mineral phases of rock by sequential extraction procedure, *Radiochim. Acta*, **52/53**, 387-393.
- [108] Williams, G., Dsilva, C. (1994) Hand-held instrumentation for environmental monitoring, *Analyst*, **119**, 187-190.

- [109] Borman, S. A. (1981) Mobile mass spectrometer for nuclear analyses, *Anal. Chem.*, **53**, 1618.
- [110] Zamzow, D. S., Baldwin, D. P., Weeks, S. J., Bajic, S. J., Dsilva, A. P. (1994) In situ determination of uranium in soil by laser ablation-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 352-358.
- [111] Isobe, H., Murakami, T. and Ewing, R.C. (1992) Alteration of uranium minerals in the Koongarra deposit, Australia: Unweathered zone, *J. Nucl. Mater.*, **190**, 174-187 (1992).
- [112] Isobe, H., Ewing, R.C., Murakami, T. (1994) Formation of secondary uranium minerals in the Koongarra deposit, Australia, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag. XVII*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **333** (Barkatt, A., Van Konynenburg, R. A. ed.) pp653-660, Nov. 29-Dec. 3, 1993, Boston, USA.
- [113] Isobe, H., Ohnuki, T., Murakami, T., Gauthier-Lafaye, F. (in press) Uranium redistribution under oxidizing conditions in Oklo natural reactor zone 2, Gabon, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag. XVIII*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc.
- [114] Kozai, N., Ohnuki, T., Muraoka, S. (1993) Sorption characteristics of neptunium by sodium-smectite, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **30**, 1153-1159.
- [115] Ohnuki, T., Kozai, N. (1994) Sorption characteristics of radioactive cesium and strontium on smectite, *Radiochim. Acta*, **66/67**, 331-335.
- [116] Ohnuki, T., Kozai, N. (in press) Sorption behavior of cobalt on manganese dioxide, smectite and their mixture, *Radiochim. Acta*.
- [117] Murakami, T., Isobe, H., Ohnuki, T., Yanase, N., Sato, T., Kimura, H., Sekine, K., Edis, R., Koppi, A. J., Klessa, D. A., Coneley, C., Nagano, T., Nakashima, S., Ewing, R. C. (1992) Weathering and its effects on uranium redistribution, Alligator Rivers Analogue Project Final Report, Vol. 9, Australian Nuclear Science and Technology Organisation .
- [118] Ohnuki, T., Murakami, T., Yanase, N. (1993) A modeling study on the fractionation of uranium among minerals during rock weathering, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag. XVI*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **294** (Interrante, C. G., Pabalan, R. T. ed.) pp527-533, Nov. 30-Dec. 4, 1992, Boston, USA.
- [119] Sakamoto, Y., Ohnuki, T., Senoo, M. (1994) Redistribution of neptunium(V) during the alteration of ferrihydrite, *Radiochim. Acta*, **66/67**, 289-293.
- [120] Ohnuki, T., Murakami, T., Isobe, H., Sato, T., Yanase, N. (in press) Modelling study on uranium migration in the rock under weathering condition, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag. XVIII*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc.
- [121] Ohnuki, T., Watanabe, S. (1993) Modeling study of effects of short-lived radionuclide fixation on decay chain radionuclides migration, *J. Nucl. Sci. Tech.*, **30**, 777-784.
- [122] Ohnuki, T., Watanabe, S., Murakami, T. (1991) Study on role of ^{234}Th in uranium series nuclides migration, *Sci. Bas. Nucl. Was. Manag. XIV*, 733-740(1991).

付録 — 研究室員の研究成果とバックグラウンド

磯部博志（地質鉱物学）

卒業論文 「Allende 隕石中の輝石の熱履歴」(1984)

修士論文 「Mineralogy of chondrules and amoeboid olivine aggregates in the Allende meteorite」(Allende 隕石中のコンドリュール及びアメーバ状オリビン集合体の鉱物学的研究) (1986)

博士論文 「Evolution of the HED (howardite-eucrite-diogenite) parent body—Partial melt experiments on differentiation processes—」(HED (ホワルダイト-ユークリライト-ダイオジェナイト) 母天体の進化過程-分化過程についての部分融解実験) (1991)

発表論文

- Kitamura, M., Isobe, H., Watanabe, S., Morimoto, N.: Analytical transmission electron microscopy of the Allende meteorite, *J. Electron Microscopy*, **35**, 384-394 (1986).
- Isobe, H., Kitamura, M., Morimoto, N.: Volatile-rich chondrules in the Allende meteorite, *Mem. Nat. Inst. Polar Res. Spec. Issue*, **41**, 276-286 (1986).
- Kitamura, M., Watanabe, S., Isobe, H., Morimoto, N.: Diopside in chondrules of Yamato-691 (EH3), *ibid.*, **46**, 113-122 (1987).
- Banba, T., Murakami, T., Isobe, H.: Growth rates of alteration layers and elemental mass losses during leaching of borosilicate waste glass, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.* XIII, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **176** (Oversby, V. M., Brown, P. W. ed.) pp363-370, Nov. 27-30, 1989, Boston, USA (1990).
- Ohnuki, T., Murakami, T., Sekine, K., Yanase, N., Isobe, H., Kobayashi, Y.: Migration behavior of uranium series nuclides in altered quartz-chlorite schist, *ibid.*, pp607-614 (1990).
- Sekine, K., Ohnuki, T., Murakami, T., Isobe, H.: Migration behavior of uranium series nuclides in altered quartz-chlorite schist, Alligator Rivers Analogue Project 1st Ann. Rep. 1988-1989 (Duerden, P. ed.) pp103-112, Australian Nuclear Science and Technology Organisation (1990).
- Murakami, T., Isobe, H.: Alteration of chlorite and its relevance to uranium migration, *ibid.*, pp113-118 (1990).
- Murakami, T., Isobe, H., Edis, R.: Effects of chlorite alteration on uranium redistribution in Koongarra, Australia, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.* XIV, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **212** (Abrajano, T. A., Jr., Johnson, L. H. ed.) pp741-748, Nov. 26-29, 1990, Boston, USA (1991).
- Yanase, N., Isobe, H.: Uranium distribution in mineral species of rock by a sequential extraction procedure, Alligator Rivers Analogue Project 2nd Ann. Rep. 1989-1990 (Duerden, P. ed.) pp133-144, Australian Nuclear Science and Technology Organisation (1991).
- Murakami, T., Isobe, H., Edis, R.: Effects of chlorite alteration on uranium redistribution in Koongarra, Australia, *ibid.*, pp157-166 (1991).
- Yanase, N., Sekine, K., Murakami, T., Isobe, H., Ohnuki, T., Kobayashi, Y.: Natural analogue study at the Koongarra uranium deposit, Australia – Distribution of uranium in rock, *Proc. 3rd Int'l. Symp. Adv. Nucl. Ener. Res. - Global Environ. Nucl. Ener.*, pp278-282, Mar. 13-15, 1991, Mito, Ibaraki, Japan.

佐藤努、磯部博志、渡辺隆: 第三紀頁岩・砂岩中におけるスメクタイト-イライト変換反応、粘土科学、**31**、32-37 (1991).

Isobe, H., Murakami, T., Ewing, R. C.: Alteration of uranium minerals in the Koongarra deposit, Australia: Unweathered zone, *J. Nucl. Mater.*, **190**, 174-187 (1992).

Murakami, T., Isobe, H., Nagano T., Nakashima, S.: Uranium redistribution and fixation during chlorite weathering at Koongarra, Australia, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.* XV, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **257** (Sombret, C. G. ed.) pp473-480, Nov. 4-7, 1991, Strasbourg, France (1992).

Murakami, T., Isobe, H., Nagano, T., Nakashima, S.: Uranium redistribution and fixation during chlorite weathering at Koongarra, Australia, Alligator Rivers Analogue Project 3rd Ann. Rep. 1990-1991 (Duerden, P. ed.) pp223-236, Australian Nuclear Science and Technology Organisation (1992).

Yanase, N., Isobe, H.: Uranium distribution in mineral species of rock by sequential extraction procedure, *Progr. Rep. Safety Res. High-Level Waste Manag. for the Period April 1990 to March 1991* (Muraoka, S. et al. ed.) pp55-62, JAERI-M 92-022 (1992).

大貫敏彦、村上隆、佐藤努、磯部博志:スメクタイト-イライト変質過程における放射性 Cs および Sr の収着形態の変化:動的および静的条件下での違い、原子力誌、**34**、1139-1142 (1992).

Murakami, T., Isobe, H., Ohnuki, T., Yanase, N., Sato, T., Kimura, H., Sekine, K., Edis, R., Koppi, A. J., Klessa, D. A., Coneley, C., Nagano, T., Nakashima, S., Ewing, R. C.: Weathering and its effects on uranium redistribution, Alligator Rivers Analogue Project Final Report, Vol. 9, Australian Nuclear Science and Technology Organisation (1992).

Murakami, T., Ohnuki, T., Isobe, H., Sato, T., Yanase, N., Kimura, H.: Significance of the effect of mineral alteration on nuclide migration, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.* XVII, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **333** (Barkatt, A., Van Konynenburg, R. A. ed.) pp645-652, Nov. 29-Dec. 3, 1993, Boston, USA (1994).

Isobe, H., Ewing, R. C., Murakami, T.: Formation of secondary uranium minerals in the Koongarra deposit, Australia, *ibid.*, pp653-660 (1994).

Murakami, T., Isobe, H., Sato, T., Ohnuki, T.: Weathering of chlorite in a quartz-chlorite schist: I. Process, submitted to *Clays Clay Min.*

Ohnuki, T., Murakami, T., Isobe, H., Sato, T.: Redistribution of cesium and strontium during alteration of smectite to illite, submitted to *Radiochim. Acta*.

Isobe, H., Ohnuki, T., Murakami, T., Gauthier-Lafaye, F.: Migration behavior of uranium under oxidizing condition in Oklo natural reactor zone 2, Gabon, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.* XVIII, in press.

Sato, T., Murakami, T., Isobe, H., Ohnuki, T.: Effect of crystallography of starting materials on the rate of smectite to illite reaction, *ibid.*, in press.

Murakami, T., Tsuzuki, T., Sato, T., Isobe, H., Ohnuki, T.: Uranium fixation during uranium migration under an oxidizing condition, *ibid.*, in press.

Ohnuki, T., Murakami, T., Isobe, H., Sato, T., Yanase, N.: Modelling study on uranium migration in rocks under weathering condition, *ibid.*, in press.

大貫敏彦(応用物理学)

卒業論文 「マイクロプロセッサを用いたコンピュータの並列処理」(1980)

修士論文 「ねじり波を用いる積雪深計の開発」(1980)

博士論文 「Migration characteristics of long-lived radionuclides of ^{137}Cs , ^{90}Sr and ^{60}Co in soil」(長寿命放射性核種、 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 及び ^{60}Co の地中移行特性) (1994)

発表論文

山本忠利、武部慎一、大貫敏彦、西村敏郎、和達嘉樹: 放射性廃棄物の陸地処分に関する安全性研究－地中モデル装置および研究の概要－、JAERI-M 9171 (1980).

大貫敏彦、武部慎一、山本忠利、和達嘉樹: 通気砂層中における ^{85}Sr と ^{137}Cs の移動に及ぼす間隙水の流速の影響、保健物理、18、11-16 (1983).

大貫敏彦、和達嘉樹: 砂層中における Cs-137 の移動－移動に及ぼす土壤微細粒子の影響、原子力誌、25、486-493 (1983).

和達嘉樹、大貫敏彦、松永武、甲斐倫明: 低レベル放射性廃棄物陸地処分の安全評価、同上、25、979-985 (1983).

大貫敏彦、山本忠利: 透過高速中性子検出方式による不飽和土壤中水流速の非破壊計測法、応用物理、52、268-273 (1983).

Ohnuki, T., Yamamoto, T., Wadachi, Y.: A non-destructive method for determining the distribution of soil water content by measuring fast neutron transmission using NE-213 organic scintillator, Jap. J. Appl. Phys., 23, 1124-1128 (1984).

大貫敏彦、大塚芳郎、小川弘道、山本忠利、鷲尾方一、和達嘉樹: 帯水砂層中における放射性核種(^{60}Co 、 ^{85}Sr および ^{135}Cs) の移動、保健物理、19、13-18 (1984).

山本忠利、大塚芳郎、武部慎一、大貫敏彦、小川弘道、和達嘉樹: 地中シミュレーション装置の開発、JAERI-M 84-125 (1984).

大貫敏彦: カラム内土壤層中における放射性核種の移動予測コード (MIGSTEM-2D)、JAERI-M 84-136 (1984).

大貫敏彦、和達嘉樹: 放射性コバルトの砂層中移動、原子力誌、26、880-882 (1984).

Ohnuki, T., Yamamoto, T.: A non-destructive method for measuring water velocity in porous medium by fast neutron transmission, Fluid Control and Measurement (Harada, M. ed.) pp843-850, Sep. 2-6, 1985, Tokyo, Japan (1985).

小川弘道、大貫敏彦、山本忠利、和達嘉樹: カラム内土壤中における放射性核種濃度分布の非破壊測定－一次元分布の測定－、応用物理、54、738-744 (1985).

大貫敏彦、山本忠利: マイクロコンピュータを用いた通気層中水流速の非破壊計測システム、JAERI-M 85-096 (1985).

小川弘道、大貫敏彦、山本忠利、和達嘉樹: 核種移動速度測定装置の開発 (I) 通気層土壤試料中放射性核種濃度分布の非破壊的測定、JAERI-M 85-061 (1985).

大貫敏彦、前村克己: 帯水槽内土壤層中における放射性核種の移動予測コード (MIGSTEM-AQ)、JAERI-M 85-130 (1985).

小川弘道、大貫敏彦: 放射性核種の地中移動予測因子算出コードの開発、JAERI-M 86-102 (1986).

山本忠利、大塚芳郎、武部慎一、大貫敏彦、小川弘道、和達嘉樹: 地中シミュレーション装置の性能試験、JAERI-M 85-217 (1986).

大貫敏彦、松鶴秀夫: 低レベル放射性廃棄物陸地処分の総合安全評価に関する部分モデルの開発 (I) 放射性核種浸出予測コード、JAERI-M 86-095 (1986).

Ohnuki, T.: Retardation factor of radioactive strontium in a sandy soil layer, *Proc. Waste Manag. '87* (Post, R. G. ed.) pp213-217, March 1-5, 1987, Tucson, Arizona, USA.

Ohnuki, T.: Migration of radioactive cobalt dissolved in the solution of pH 12 through sandy soil layer, *Nucl. Chem. Waste Manag.*, **6**, 175-180 (1986).

Ohnuki, T.: Migration of radionuclides (^{60}Co , ^{85}Sr and ^{137}Cs) in alkaline solution (pH 12) through sandy soil layer, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **23**, 643-649 (1986).

大貫敏彦: 浅地層土壤中における放射性核種の移動予測コード (MIGSTEM-3D)、JAERI-M 88-074 (1988).

小川弘道、大貫敏彦、島茂樹、和達嘉樹: セメント固化体からの C-14 の浸出、原子力誌、**30**, 684-686 (1988).

Ohnuki, T., Tanaka, T., Ogawa, H., Yamamoto, T.: Retardation factor of a radionuclide for undisturbed and disturbed sandy soil, *Nucl. Technol.*, **88**, 55-63 (1989).

Ohnuki, T., Takebe, S., Yamamoto, T.: Development of migration prediction system (MIGSTEM) for cationic species of radionuclides through soil layer, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **26**, 795-804 (1989).

Ohnuki, T., Tanaka, T.: Migration of radionuclides controlled by several different migration mechanisms through a sandy soil layer, *J. Health Phys.*, **56**, 47-53 (1989).

Ohnuki, T., Takeuchi, T., Kobayashi, S., Ozaki, T., Shimbo, T., Maeda, S.: A field demonstrative experiment on solutes migration through saturated soil layer, *Proc. 1989 Joint Int'l. Waste Manag. Conf.*, Vol. 1 (Feizollahi, F., Kohout, R., Suzuki, A. ed.) pp22-28, Oct. 22-28, 1989, Kyoto, Japan.

Robertson, D. E., Bergeron, M. P., Holford, D., Abel, K. H., Ohnuki, T.: Demonstration of performance modeling of a low-level waste shallow-land burial site, NUREG/CR-4879, US Nuclear Regulatory Committee (1989).

Sekine, K., Ohnuki, T., Murakami, T., Isobe, H.: Migration behavior of uranium series nuclides in altered quartz-chlorite schist, Alligator Rivers Analogue Project 1st Ann. Rep. 1988-1989 (Duerden, P. ed.) pp103-112, Australian Nuclear Science and Technology Organisation (1990).

Ohnuki, T., Murakami, T., Sekine, K., Yanase, N., Isobe, H., Kobayashi, Y.: Migration behavior of uranium series nuclides in altered quartz-chlorite schist, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.* XIII, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **176** (Oversby, V. M., Brown, P. W. ed.) pp607-614, Nov. 27-30, 1989, Boston, USA (1990).

Ohnuki, T., Robertson, D. E.: Migration of anionic species of radioactive cobalt through soil, *ibid.*, pp615-622 (1990).

小川弘道、向井雅之、大貫敏彦、山本忠利: 未搅乱通気層試料を用いた放射性核種移動試験における水流速、分散長および遅延係数の評価、JAERI-M 90-065 (1990).

Ohnuki, T.: Adsorption of radioactive cobalt by mixture of manganese oxide and montmorillonite, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **27**, 1068-1071 (1990).

- Ohnuki, T.: Characteristics of migration of ^{85}Sr and ^{137}Cs in alkaline solution through sandy soil, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.* XIV, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **212** (Abrajano, T. A., Jr., Johnson, L. H. ed.) pp609-616, Nov. 26-29, 1990, Boston, USA (1991).
- Ohnuki, T., Watanabe, S., Murakami, T.: Study on role of ^{234}Th in uranium series nuclides migration, *ibid.*, pp733-740 (1991).
- Yanase, N., Sekine, K., Murakami, T., Isobe, H., Ohnuki, T., Kobayashi, Y.: Natural analogue study at the Koongarra uranium deposit, Australia - Distribution of uranium in rock, *Proc. 3rd Intl. Symp. Adv. Nucl. Ener. - Global Environ. Nucl. Ener.*, pp278-282, March 13-15, 1991, Mito, Ibaraki, Japan.
- Ohnuki, T.: Migration characteristic of cobalt-60 through sandy soil in high pH solution, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **29**, 996-1003 (1992).
- 大貫敏彦、村上隆、佐藤努、磯部博志: スメクタイト-イライト変質過程における放射性 Cs および Sr の吸着形態の変化: 動的および静的条件下での違い、原子力誌、**34**、1139-1142 (1992).
- Murakami, T., Isobe, H., Ohnuki, T., Yanase, N., Sato, T., Kimura, H., Sekine, K., Edis, R., Koppi, A. J., Klessa, D. A., Coneley, C., Nagano, T., Nakashima, S., Ewing, R.C.: Weathering and its effects on uranium redistribution, Alligator Rivers Analogue Project Final Report, Vol. 9, Australian Nuclear Science and Technology Organisation (1992).
- Ohnuki, T., Murakami, T., Yanase, N.: A modeling study on the fractionation of uranium among minerals during rock weathering, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.* XVI, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **294** (Interrante, C. G., Pabalan, R. T. ed.) pp527-533, Nov. 30-Dec. 4, 1992, Boston, USA (1993).
- Ohnuki, T., Watanabe, S.: Modeling study of effects of short-lived radionuclide fixation on decay chain radionuclides migration, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **30**, 777-784 (1993).
- Ohnuki, T.: Study on geochemical process for the prediction of long-term radionuclide migration: Mineral alteration and uranium-mineral association, *Proc. Technical Session in International Workshop on Research & Development of Geological Disposal* (Yamato, A. et al. ed.) ppI-95-I-104, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, Nov. 15-18, 1993, Tokai, Ibaraki, Japan (1994).
- Murakami, T., Ohnuki, T., Isobe, H., Sato, T., Yanase, N., Kimura, H.: Significance of the effect of mineral alteration on nuclide migration, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.* XVII, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **333** (Barkatt, A., Van Konynenburg, R. A. ed.) pp645-652, Nov. 29-Dec. 3, 1993, Boston, USA (1994).
- Ohnuki, T.: Sorption characteristics of strontium on sandy soils and their components, *Radiochim. Acta*, **64**, 237-245 (1994).
- Ohnuki, T.: Sorption characteristics of cesium on sandy soils and their components, *ibid.*, **65**, 75-80 (1994).
- Ohnuki, T., Murakami, T., Sato, T., Isobe, H.: Redistribution of strontium and cesium during alteration of smectite to illite, *ibid.*, **66/67**, 327-330 (1994).
- Yamaguchi, T., Sakamoto, Y., Ohnuki, T.: Effect of the complexation on solubility of Pu(IV) in aqueous carbonate system, *ibid.*, **66/67**, 9-14 (1994).

- Murakami, T., Isobe, H., Sato, T., Ohnuki, T.: Weathering of chlorite in a quartz-chlorite schist: I. Process, submitted to *Clays Clay Min.*
- Isobe, H., Ohnuki, T., Murakami, T., Gauthier-Lafaye, F.: Migration behavior of uranium under oxidizing condition in Oklo natural reactor zone 2, Gabon, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.* XVIII, in press.
- Sato, T., Murakami, T., Isobe, H., Ohnuki, T.: Effect of crystallochemistry of starting materials on the rate of smectite to illite reaction, *ibid.*, in press.
- Murakami, T., Tsuzuki, T., Sato, T., Isobe, H., Ohnuki, T.: Uranium fixation during uranium migration under an oxidizing condition, *ibid.*, in press.
- Ohnuki, T., Murakami, T., Isobe, H., Sato, T., Yanase, N.: Modelling study on uranium migration in rocks under weathering condition, *ibid.*, in press.
- Kozai, H., Ohnuki, T., Muraoka, S.: Sorption behavior of neptunium on bentonite – effect of calcium ion on the sorption –, *ibid.*, in press.
- Sakamoto, Y., Nagao, S., Ohnuki, T., Senoo, M., Ohashi, A., Sato, S., Ohashi, H.: Influence of humic acid on sorption of neptunium(V) onto soil, *ibid.*, in press.
- Murakami, T., Tsuzuki, K., Sato, T., Isobe, H., Ohnuki, T.: Uranium fixation during uranium migration under an oxidizing condition, *ibid.*, in press.

佐藤 努 (地球科学-鉱物学)

卒業論文 「新潟県能生町能生川流域に分布する第三系の粘土鉱物学的研究」(1987)

修士論文 「Crystalliochemical study of expandable clay minerals – with special reference to expansion properties of smectites and interstratified minerals –」(膨脹性粘土鉱物の結晶化学的研究 – 特にスマクタイトと混合層鉱物の膨脹性について –) (1989)

博士論文 「Crystalliochemical study of expandable clay minerals – relationship between expansion, de-hydration, rehydration and crystalliochemical factors –」(膨脹性粘土鉱物の結晶化学的研究 – 膨脹・脱水・復水性と結晶化学的因子の関係 –) (1992)

発表論文

渡辺隆、佐藤努: 統成作用を示すイライト／モンモリロナイト混合層鉱物－新潟県能生町能生川流域に分布する第三系の例－、上越教育大学研究紀要、5、101-111 (1986).

渡辺隆、佐藤努: X線回折用相対湿度制御装置の開発と応用、同上、7、37-47 (1988).

Watanabe, T., Sato, T.: Expansion characteristics of montmorillonite and saponite under various relative humidity conditions, *Clay Sci.*, 7, 129-138 (1988).

渡辺隆、澤田順子、佐藤努、大場孝信: 新潟県糸魚川酸性白土鉱床におけるモンモリロナイトの風化過程、上越教育大学研究紀要、8、27-38 (1989).

佐藤努、渡辺隆: 新潟県能生町能生川流域における新第三紀堆積岩の統成変質、岩鉱、84、259-269 (1989).

渡辺隆、佐藤努: X線回折用相対湿度制御装置(ReCX)の開発と粘土鉱物への応用、理学電機ジャーナル、20、42-47 (1989).

佐藤努、藤井美香、渡辺隆、大塚良平: スメクタイトのイライト化に伴う膨張層の変化、鉱物学雑誌(特別号)、**19**、17-22 (1990).

佐藤努、磯部博志、渡辺隆: 第三紀頁岩・砂岩中におけるスメクタイト-イライト変換反応、粘土科学、**31**、32-37 (1991).

佐藤努、安藤善之、渡辺隆、大塚良平: 赤外吸収スペクトル測定用相対湿度調節セルの開発と粘土鉱物研究への応用、同上、**31**、143-149 (1991).

安藤善之、佐藤努、渡辺隆、大場孝信: 多治見市小名田地区の瀬戸層群に産するカオリン鉱物について、同上、**31**、150-160 (1991).

Sato, T., Watanabe, T., Otsuka, R.: Effects of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites, *Clays Clay Min.*, **40**, 103-113 (1992).

Murakami, T., Isobe, H., Ohnuki, T., Yanase, N., Sato, T., Kimura, H., Sekine, K., Edis, R., Koppi, A. J., Klessa, D. A., Coneley, C., Nagano, T., Nakashima, S., Ewing, R. C.: Weathering and its effects on uranium redistribution, Alligator Rivers Analogue Project Final Report, Vol. 9, Australian Nuclear Science and Technology Organisation (1992).

大貫敏彦、村上隆、佐藤努、磯部博志: スメクタイト-イライト変質過程における放射性CsおよびSrの吸着形態の変化: 動的および静的条件下での違い、原子力誌、**34**、1139-1142 (1992).

佐藤努: 文献紹介 - AFMによるスメクタイト、イライト/スメクタイト混合層鉱物の観察 -、*SMECTITE*、**3**、39-40 (1992).

佐藤努: 文献紹介 - 透過型電子顕微鏡によるイライト/スメクタイト混合層鉱物の微細構造観察 -、同上、**4**、24-25 (1992).

佐藤努: 文献紹介 - スメクタイトのイライト化のカイネティクス -、同上、**5**、39-41 (1993).

佐藤努: 文献紹介 - 新しい結晶学的概念 "Fundamental Particle" 理論に対する議論について -、同上、**6**、32-34 (1993).

Murakami, T., Sato, T., Watanabe, T.: Microstructure of interstratified illite/smectite at 123K: A new method for HRTEM examination, *Am. Min.*, **78**, 465-468 (1993).

佐藤努: 文献紹介 - スメクタイトの不均一性: 固溶体か多相混合物か -、*SMECTITE*、**7**、48-51 (1994).

Murakami, T., Ohnuki, T., Isobe, H., Sato, T., Yanase, N., Kimura, H.: Significance of the effect of mineral alteration on nuclide migration, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.* XVII, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **333** (Barkatt, A., Van Konynenburg, R. A. ed.) pp645-652, Nov. 29-Dec. 3, 1993, Boston, USA (1994).

佐藤努: 緩衝材候補材料としてのペントナイトの多様性と変化性、原子力誌、**36**、405-412 (1994).

Murakami, T., Isobe, H., Sato, T., Ohnuki, T.: Weathering of chlorite in a quartz-chlorite schist: I. Process, submitted to *Clays Clay Min.*

Ohnuki, T., Murakami, T., Isobe, H., Sato, T.: Redistribution of cesium and strontium during alteration of smectite to illite, submitted to *Radiochim. Acta*.

Sato, T., Murakami, T., Isobe, H., Ohnuki, T.: Effect of crystallogeochemistry of starting materials on the rate of smectite to illite reaction, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.* XVIII, in press

Murakami, T., Tsuzuki, T., Sato, T., Isobe, H., Ohnuki, T.: Uranium fixation during uranium migration under an oxidizing condition, *ibid.*, in press

Ohnuki, T., Murakami, T., Isobe, H., Sato, T., Yanase, N.: Modelling study on uranium migration in rocks under weathering condition, *ibid.*, in press

Sato, T., Murakami, T., Watanabe, T.: Change in layer charge of smectite layers in illite/smectite during diagenetic alteration, submitted to *Clays Clay Min.*

特許

渡辺隆、佐藤努、理学電機: X線装置のための湿度制御装置(特許平2-12738).

関根敬一(化学)

卒業論文 「超薄膜端窓型 GM 計数管の試作とそのトリチウム放射能測定への応用」(1965)

修士論文 「ステアリン酸ナトリウムの気液界面吸着」(1967)

博士論文 「アルセナゾ III を用いるウラン、トリウム、ジルコニウムの分析化学的研究」(1977)

発表論文

Seimiya, T., Sekine, K., Sasaki, T.: Counting of tritium with a thin windowed Geiger-Müller counter tube, *J. Sci. Instr.*, **42**, 906-907 (1965).

大西寛、関根敬一: ウランとアルセナゾ III の錯体の組成、分析化学、**18**、524-526 (1969).

大西寛、関根敬一: テノイルトリフルオロアセトン抽出によるトリウムとウランの分離 - アルセナゾ III による光度定量 -、同上、**19**、547-550 (1970).

Sekine, K., Seimiya, T., Sasaki, T.: Measurement of the adsorption of tritium labelled sodium stearate at air/water interface using thin windowed Geiger-Müller counter tube, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 629-632 (1970).

大西寛、関根敬一: ガリウム、インジウム、タリウム、ヒ素、アンチモン、ビスマス、分析化学便覧(改訂二版)、丸善、pp158-165, pp209-217 (1971).

Onishi, H., Sekine, K.: Spectrophotometric determination of zirconium, uranium, thorium and rare earths with arsenazo III after extractions with thenoyltrifluoroacetone and tri-n-octylamine, *Talanta*, **19**, 473-478 (1972).

Sekine, K., Onishi, H.: Spectrophotometric determination of zirconium in nickel-base alloys with arsenazo III after thenoyltrifluoroacetone extraction, *Anal. Chim. Acta*, **62**, 204-206 (1972).

Sekine, K., Onishi, H.: Froth flotation separation of small amounts of uranium, *ibid.*, **62**, 468-471 (1972).

樋田行雄、永井 齊、関根敬一: ニッケル基合金中のホウ素、銅、タンタルの吸光光度定量法、JAERI-M 5094 (1973).

Sekine, K., Onishi, H.: Spectrophotometric determination of copper with 2, 2'-biquinolyl and bromophenol blue, *Anal. Lett.*, **7**, 187-194 (1974).

関根敬一、大西寛: あわを用いる分離法、化学、**29**、141-143 (1974).

Sekine, K.: Froth flotation separation of small amounts of thorium by means of arsenazo III and zephiramine, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **273**, 103-107 (1975).

- Sekine, K.: Determination of traces of uranium in sea water after separation by froth flotation, *Mikrochim. Acta*, **1975 I**, 313-319 (1975).
- Sekine, K.: Separation and spectrophotometric determination of uranium(VI) by extraction with arsenazo III and zephiramine, *ibid.*, **1976 II**, 559-568 (1976).
- 大西寛、関根敬一: ガリウム、インジウム、タリウム、新実験化学講座－分析化学 I -、丸善、pp88-100 (1976).
- Sekine, K., Onishi, H.: Spectrophotometric determination of zirconium in nickel-base alloys with arsenazo III after separation by froth flotation, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **288**, 47-49 (1977).
- 関根敬一: 起ほう分離の最近の動向、*化学と工業*、**31**、218-219 (1978).
- Sekine, K.: Purification of arsenazo III by gel chromatography, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **296**, 408 (1979).
- Kasai, A., Imai, T., Sekine, K.: Measurement of fallout and dose estimation for Pu-239, 240 in Tokai-mura, Japan, *Health Phys.*, **46**, 214-217 (1984).
- Kasai, A., Sekine, K., Imai, T., Amano, H., Yanase, N., Matsunaga, T.: Survey data of radionuclides in environmental materials (I), JAERI-M 86-047 (1986).
- Sekine, K., Imai, T., Kasai, A.: Liquid-liquid extraction separation and sequential determination of plutonium and americium in environmental sample by alpha-spectrometry, *Talanta*, **34**, 567-570 (1987).
- Kasai, A., Sekine, K., Imai, T., Yanase, N., Ueno, T.: Radiochemical characteristics of deep sea sediments from Great Meteor East, Madeira Abyssal Plain, *Geoscience Investigations of two North Atlantic Abyssal Plains: The ESOPE International Expedition* (Schuttenhelm, R. T. E. et al. ed.) pp979-1007, Joint Research Centre, Commission of the European Communities (1989).
- Ohnuki, T., Murakami, T., Sekine, K., Yanase, N., Isobe, H., Kobayashi, Y.: Migration behavior of uranium series nuclides in altered quartz-chlorite schist, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.* XIII, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **176** (Oversby, V. M., Brown, P. W. ed.) pp607-614, Nov. 27-30, 1989, Boston, USA (1990).
- Sekine, K., Ohnuki, T., Murakami, T., Isobe, H.: Migration behavior of uranium series nuclides in altered quartz-chlorite schist, Alligator Rivers Analogue Project 1st Ann. Rep. 1988-1989 (Duerden, P. ed.) pp103-112, Australian Nuclear Science and Technology Organisation (1990).
- Yanase, N., Sekine, K., Murakami, T., Isobe, H., Ohnuki, T., Kobayashi, Y.: Natural analogue study at the Koongarra uranium deposit, Australia - Distribution of uranium in rock, *Proc. 3rd Int'l. Symp. Adv. Nucl. Ener. - Global Environ. Nucl. Ener.*, pp278-282, Mar. 13-15, 1991, Mito, Ibaraki, Japan.
- Payne, T., Edis, R., Herczeg, A., Sekine, K., Seo, T., Waite, T. D., Yanase, N.: Groundwater chemistry, Alligator Rivers Analogue Project Final Report, Vol. 7, Australian Nuclear Science and Technology Organisation (1992).
- Murakami, T., Isobe, H., Ohnuki, T., Yanase, N., Sato, T., Kimura, H., Sekine, K., Edis, R., Koppi, A. J., Klissa, D. A., Coneley, C., Nagano, T., Nakashima, S., Ewing, R. C.: Weathering and its effects on uranium redistribution, Alligator Rivers Analogue Project Final Report, Vol. 9, Australian Nuclear Science and Technology Organisation (1992).

Payne, T. E., Edis, R., Herczeg, A. L., Sekine, K., Waite, T. D., Yanase, N.: The chemistry and isotopic composition of Koongarra groundwaters, *Proc. 5th Natural Analogue Working Group Meeting* (von Maravic, H., Smellie, J. ed.) pp65-70, Oct. 5-9, 1992, Toledo, Spain, Commission of the European Communities (1994).

Waite, T. D., Payne, T. E., Davis, J. A., Sekine, K.: Uranium sorption modeling - A surface complexation approach, *ibid.*, pp95-100.

関根敬一:ナチュラルアナログ研究の現状 - 原研の成果を中心として、JAERI-M 94-061 (1994).

Waite, T. D., Payne, T. E., Davis, J. A., Sekine, K.: Uranium sorption, Alligator Rivers Analogue Project Final Report, Vol. 13, Australian Nuclear Science and Technology Organisation, in press.

柳瀬信之、関根敬一: 水槽実験による Ge 検出器の水中におけるピーク検出効率、原子力誌、投稿中。

永野哲志 (資源開発工学)

卒業論文 「水発破の研究」(1986)

発表論文

Mitamura, H., Amaya, T., Murakami, T., Nakamura, H., Nagano, T., Banba, T.: A new method using titanium hydride for fabrication of Synroc, *Ceramics Intl.*, **13**, 183-187 (1987).

Nakashima, S., Nagano, T.: Long-term reaction path modeling of radionuclide fixation in geosphere by spectroscopic methods, *Proc. 1989 Joint Intl. Waste Manag. Conf.*, Vol. 2 (Slate, S. C. et al. ed.) pp341-346, Oct. 22-28, 1989, Kyoto, Japan.

Nagano, T., Nakashima, S.: Study of colors and degree of weathering of granitic rocks by visible diffuse reflectance spectroscopy, *Geochem. J.*, **23**, 75-83 (1989).

Nagano, T., Nakashima, S.: Weathering degree of granitic rocks as studied by X-ray diffractometry and diffuse reflectance spectroscopy, *Proc. Water-Rock Interaction WRI-6* (Miles D. L. ed.) pp511-513, Aug. 3-8, 1989, Malvern, UK.

鈴木隆次、中嶋悟、永野哲志、喜多治之: 花崗岩中における物質移動経路としての微小間隙の存在状態、鉱山地質、**39**、349-354 (1989)。

Nagano, T., Nakashima, S., Nakayama, S., Senoo, M.: Fixation of neodymium by coprecipitation with iron compounds, *Proc. 3rd Intl. Symp. Adv. Nucl. Ener. - Global Environ. Nucl. Ener.*, pp273-277, Mar. 13-15, 1991, Mito, Ibaraki, Japan.

Nakayama, S., Nagano, T.: Dissolution of neptunium dioxide in aqueous solutions, *Radiochim. Acta*, **52/53**, 9-11 (1991).

Clozel, B., Komuro, K., Nakashima, S., Nagano, T., Masaki, N., Hayashi, H.: ESR and cathodoluminescence studies of radiation defects in clays and quartz from some uranium deposits, *Rep. Res. Inst. Natur. Resour., Mining College, Akita Univ.*, **57**, 25-55 (1992).

Nagano, T., Nakashima, S., Nakayama, S., Osada, K., Senoo, M.: Color variations associated with rapid formation of goethite from proto-ferrihydrite at pH 13 and 40°C, *Clays Clay Min.*, **40**, 600-607 (1992).

Murakami, T., Isobe, H., Nagano, T., Nakashima, S.: Uranium redistribution and fixation during chlorite weathering at Koongarra, Australia, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.* XV, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **257** (Sombret, C. G. ed.) pp473-480, Nov. 4-7, Strasbourg, France (1992).

Murakami, T., Isobe, H., Nagano, T., Nakashima, S.: Uranium redistribution and fixation during chlorite weathering at Koongarra, Australia, Alligator Rivers Analogue Project 3rd Ann. Rep. 1990-1991 (Duerden, P. ed.) pp223-236, Australian Nuclear Science and Technology Organisation (1992).

Murakami, T., Isobe, H., Ohnuki, T., Yanase, N., Sato, T., Kimura, H., Sekine, K., Edis, R., Koppi, A. J., Klessa, D. A., Coneley, C., Nagano, T., Nakashima, S., Ewing, R. C.: Weathering and its effects on uranium redistribution, Alligator Rivers Analogue Project Final Report, Vol. 9, Australian Nuclear Science and Technology Organisation (1992).

長田和男、永野哲志、中山真一、村岡進: 湿潤ベントナイト中での炭素鋼の腐食生成物の分析、JAERI-M 91-004 (1992).

中井泉、永野哲志、田口勇: カマン・カレホユック遺跡出土鉄遺物の自然科学的研究(第2報) - 放射光蛍光X線分析と顕微赤外分光による2次元非破壊状態分析 - 、アナトリア考古学研究 Vol. II、(財) 中近東文化センター、pp15-24 (1993).

Nagano, T., Nakashima, S., Nakayama, S., Senoo, M.: The use of colors to quantify the effects of pH and temperature on the crystallization kinetics of goethite under highly alkaline conditions, *Clays Clay Min.*, **42**, 226-234 (1994).

中山真一 (原子力工学)

卒業論文 「高レベル放射性廃棄物の地層処分に関する基礎的研究」(1982)

修士論文 「放射性核種の地中移行の長期安全評価に関する基礎的研究」(1984)

博士論文 「A Fundamental Study on Radionuclide Migration in Geologic Media」(放射性核種の地中移行に関する基礎的研究) (1987)

発表論文

Nakayama, S., Takagi, I., Nakai, K., Higashi, K.: Migration of radionuclides through two-layered geologic media, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **21**, 139-147 (1984).

Nakayama, S., Takagi, I., Higashi, K.: Hazard evaluation on geologic disposal of high-level radioactive waste, *Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ.*, **47**, 152-164 (1985).

Nakayama, S., Takagi, I., Higashi, K.: A semi-analytical solution for advection-dispersion migration of radionuclides through two-layered geologic media, *ibid.*, **48**, 227-239 (1986).

Nakayama, S., Moriyama, H., Arimoto, H., Higashi, K.: Distribution coefficients for americium, neptunium and protactinium for selected rocks, *ibid.*, **48**, 275-283 (1986).

Nakayama, S., Moriyama, H., Arimoto, H., Higashi, K.: Behavior of americium in aqueous solutions containing iron, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **23**, 731-739 (1986).

Nakayama, S., Takagi, I., Higashi, K.: Benchmark profiles for advection-dispersion migration of radionuclides through two-layered geologic media, *J. Environ. Radioact.*, **5**, 87-103 (1987).

- Nakayama, S., Nelson, D. M.: Comparison of distribution coefficients for americium and curium: Effects of pH and naturally-occurring colloids, *ibid.*, **8**, 173-181 (1988).
- Nakayama, S., Arimoto, H., Yamada, N., Moriyama, H., Higashi, K.: Column experiments on migration behavior of neptunium(V), *Radiochim. Acta*, **44/45**, 179-182 (1988).
- Nakayama, S., Banba, T.: Release of neptunium from neptunium-doped borosilicate waste glass, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **26**, 607-615 (1989).
- 木村貴海、中山真一: レーザー誘起光音響分光法によるアクチノイドのスペシエーション、レーザー研究、**18**, 279-288 (1990).
- 中山真一: 地下水中におけるネプツニウムの化学挙動、原子力誌、**32**, 970-974 (1990).
- Nakayama, S., Sakamoto, Y.: Sorption of neptunium on naturally-occurring iron-containing minerals, *Radiochim. Acta*, **52/53**, 153-157 (1991).
- Nakayama, S., Nagano, T.: Dissolution of neptunium dioxide in aqueous solutions, *ibid.*, **52/53**, 9-11 (1991).
- 岩井孝志、雨貝信治、中山真一: 新鮮な花崗岩および破碎花崗岩中におけるセシウムの移行、応用地質、**32**, 55-63 (1991).
- Nagano, T., Nakashima, S., Nakayama, S., Senoo, M.: Fixation of neodymium by coprecipitation with iron compounds, *Proc. 3rd Intl. Symp. Adv. Nucl. Ener. Res. - Global Environ. Nucl. Ener.*, pp273-277, Mar. 13-15, 1991, Mito, Ibaraki, Japan.
- Nakayama, S., Kimura, T.: Applications of photoacoustic spectroscopy to speciation of lanthanide elements in aqueous solutions and of solid phases, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **28**, 780-783 (1991).
- Ahn, J., Nakayama, S.: Modeling for migration of a redox-sensitive radionuclide in engineered barriers, *Nucl. Technol.*, **97**, 323-335 (1991).
- 中山真一、安俊弘、池田孝夫、大江俊昭、河西基、塚本政樹、木村英雄、宗像雅弘: 高レベル放射性廃棄物の地層処分における人工バリアの性能評価モデル、原子力誌、**34**, 342-364 (1992).
- Nagano, T., Nakashima, S., Nakayama, S., Osada, K., Senoo, M.: Color variations associated with rapid formation of goethite from proto-ferrihydrite at pH 13 and 40°C, *Clays Clay Min.*, **40**, 600-607 (1992).
- Itagaki, H., Nakayama, S., Tanaka, S., Yamawaki, M.: Effect of ionic strength on the solubility of neptunium(V) hydroxide, *Radiochim. Acta*, **58/59**, 61-66 (1992).
- Kimura, T., Serrano, J. G., Nakayama, S., Takahashi, K., Takeishi, H.: Speciation of uranium in aqueous solutions and in precipitates by photoacoustic spectroscopy, *ibid.*, **58/59**, 173-178 (1992).
- 大江俊昭、安俊弘、池田孝夫、菅野毅、千葉保、塚本政樹、中山真一、長崎晋也: 高レベル放射性廃棄物地層処分システムの初期過渡状態の解析、原子力誌、**35**, 420-437 (1993).
- Nagano, T., Nakashima, S., Nakayama, S., Senoo, M.: The use of color to quantify the effects of pH and temperature on the crystallization kinetics of goethite under highly alkaline conditions, *Clays Clay Min.*, **42**, 226-234 (1994).
- 中山真一、Vandergraaf, T.、熊田政弘: 深地層条件下における放射性核種の移行実験 – Canada、Manitoba 州、Lac du Bonnet 付近の花崗岩および地下水を用いたネプツニウムおよびプルトニウムのカラム実験 – 放射性廃棄物研究、**1**, 67-76 (1994).

安俊弘、池田孝夫、大江俊昭、菅野毅、坂本義昭、千葉保、塙本政樹、中山真一、長崎晋也、坂野且典、藤田智成：高レベル放射性廃棄物地層処分における多重バリア性能の定量的評価、原子力誌、37、59-77 (1995)。

中山真一：高レベル放射性廃棄物の地層処分における地下水技術、地下水技術、36、4-19 (1995)。

Fujita, T., Tsukamoto, M., Ohe, T., Nakayama, S., Sakamoto, Y.: Modeling of neptunium(V) sorption behavior onto iron-containing minerals, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.* XVIII, in press.

柳瀬信之 (化学)

修士論文 「In-situ Ge(Li) gamma-spectrometry and radiochemical determination of radionuclides in soil」
(In-situ Ge(Li) ガンマ線スペクトロメトリーと土壤中放射性核種の放射化学的定量) (1978)

発表論文

笠井篤、今井利夫、天野光、柳瀬信之、人見清一、梁瀬芳晃：大気中の放射性核種濃度とその変動、環境放射能調査研究成果論文抄録集、pp45-46 (1978)。

柳瀬信之、笠井篤：寒天容積線源法による Ge(Li) 半導体検出器の校正、JAERI-M 8600 (1979)。

Fukuda, M., Kasai, A., Imai, T., Amano, H., Yanase, N.: Diffusion of tritiated water in coastal areas, *Proc. 3rd NEA Sem.: Marine Radioecology*, pp253-264, Oct. 1-5, 1979, Tokyo, Japan, OECD/NEA.

Komura, K., Sakanoue, M., Yanase, N.: Cross section measurement of plutonium-isotope producing He-3 reactions on U-238, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 17, 647-649 (1980).

笠井篤、関根敬一、今井利夫、天野光、柳瀬信之、本名武：大気中放射性核種濃度と変動、環境放射能調査研究成果論文抄録集、pp71-74 (1982)。

笠井篤、柳瀬信之、松永武、関根敬一、今井利夫：チェルノブイリ原子力発電所事故由来の放射性核種測定と呼吸による被曝線量評価、同上、pp324-327 (1986)。

Kasai, A., Sekine, K., Imai, T., Amano, H., Yanase, N., Matsunaga, T.: Survey data of radionuclides in environmental materials (I), JAERI-M 86-047 (1986).

笠井篤、松永武、柳瀬信之、天野光：航空機放射性核種捕集測定システムの開発、緊急時モニタリングと予測計算のための手法並びにシステムの開発、pp32-46、JAERI-M 86-111 (1986)。

天野光、柳瀬信之、松永武、笠井篤：特殊環境に於けるラドン、ラドン娘核種測定、生活環境におけるラドン濃度とそのリスク (小林定喜、完倉孝子編)、pp63-78、千葉、放射線医学総合研究所 (1987)。

柳瀬信之：ANSTO (豪州) と国際ナチュラルアナログプロジェクト (ARAP)、保健物理、24、284-288 (1989)。

Amano, H., Yanase, N., Matsunaga, T., Kasai, A.: Radon and its progeny in traditional bathing at Japanese spas - A case study -, *Proc. 25th Anniversary Symp. Soc. Radiol. Prot.*, (Goldfinch, E.P. ed.) pp305-308, June 4-9, 1989, Malvern, UK (1989).

森内茂、長岡鋭、坂本隆一、堤正博、斎藤公明、天野光、松永武、柳瀬信之、笠井篤：緊急時における航空機サーベイ法確立とシステム実用化に関する検討、JAERI-M 89-017 (1989)。

Kasai, A., Sekine, K., Imai, T., Yanase, N., Ueno, T.: Radiochemical characteristics of deep sea sediments from Great Meteor East, Madeira Abyssal Plain, *Geoscience Investigations of two North*

Atlantic Abyssal Plains: The ESOPE International Expedition (Schuttenhelm, R. T. E. et al. ed.) pp979-1007, Joint Research Centre, Commission of the European Communities (1989).

Ohnuki, T., Murakami, T., Sekine, K., Yanase, N., Isobe, H., Kobayashi, Y.: Migration behavior of uranium series nuclides in altered quartz-chlorite schist, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.* XIII, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **176** (Oversby, V. M., Brown, P. W. ed.) pp607-614, Nov. 27-30, 1989, Boston, USA (1990).

Amano, H., Yanase, N., Ueno, T., Matsunaga, T., Asano, K., Itoho, K.: Simultaneous measurement of Rn progeny and Rn in an experiment house, *Proc. 3rd Intl. Aerosol Conf.: Aerosols-Science, Industry, Health and Environment.* (Masuda, S., Takahashi, K. ed.) pp837-841, Sept. 24-27, 1990, Kyoto, Japan (1990).

Ohnuki, T., Murakami, T., Sekine, K., Yanase, N., Isobe, H., Kobayashi, Y.: Migration behavior of uranium series nuclides in altered quartz-chlorite schist, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.* XIII, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **176** (Oversby, V. M., Brown, P. W. ed.) pp607-614, Nov. 27-30, 1989, Boston, USA (1990).

Amano, H., Yanase, N.: Measurement of ^{90}Sr in environmental samples by cation exchange and liquid scintillation counting, *Talanta*, **37**, 585-590 (1990).

Yanase, N.: Uranium distribution in mineral phases of rock by a five phase sequential extraction procedure, Alligator Rivers Analogue Project 1st Ann. Rep. 1988-1989 (Duerden, P. ed.) pp93-101, Australian Nuclear Science and Technology Organisation (1990).

Yanase, N., Isobe, H.: Uranium distribution in mineral species of rock by a sequential extraction procedure : Alligator Rivers Analogue Project 2nd Ann. Rep. 1989-1990 (Duerden, P. ed.) pp133-144, Australian Nuclear Science and Technology Organisation (1991).

Yanase, N.: Distribution of uranium series radionuclides in Koongarra groundwater, *ibid.*, pp179-188 (1991).

Yanase, N.: Uranium distribution in mineral phases of rock by a five phase sequential extraction procedure, *Progr. Rep. Safety Res. High-Level Waste Manag. for the Period April 1989 to March 1990* (Muraoka, S. et al. ed.) pp62-69, JAERI-M 91-019 (1991).

Amano, H., Matsunaga, T., Ueno, T., Yanase, N., Kobayashi, Y.: Migration of radionuclides through the terrestrial environment - Dependence on chemical and physical forms -, *Proc. 3rd Intl. Symp. Adv. Nucl. Ener. Res.- Global Environ. Nucl. Ener.*, pp109-112, Mar 13-15, 1991, Mito, Ibaraki, Japan.

Yanase, N., Sekine, K., Murakami, T., Isobe, H., Ohnuki, T., Kobayashi, Y.: Natural analogue study at the Koongarra uranium deposit, Australia - Distribution of uranium in rock, *ibid.*, pp278-282.

Matsunaga, T., Amano, H., Yanase, N.: Discharge of dissolved and particulate ^{137}Cs in the Kuji River, Japan, *Appl. Geochem.*, **6**, 159-167 (1991).

Yanase, N., Nightingale, T., Payne, T., Duerden, P.: Uranium distribution in mineral phases of rock by sequential extraction procedure, *Radiochim. Acta*, **52/53**, 387-393 (1991).

小林義威、柳瀬信之、中井茂喜、服部睦男、阿部美平: 海洋モニタリングシステム整備調査、環境放射能調査研究成果論文抄録集、pp98-99 (1992).

柳瀬信之、上野隆、関根敬一、小林義威: 海洋放射能モニタリングシステムの開発－水槽実験－, 同上, pp96-97 (1992).

Yanase, N., Isobe, H.: Uranium distribution in mineral species of rock by sequential extraction procedure, *Progr. Rep. Safety Res. High-Level Waste Manag. for the Period April 1990 to March 1991* (Muraoka, S. et al. ed.) pp55-62, JAERI-M 92-022 (1992).

Edis, R., Koppi, A. J., Payne, T. E., Yanase, N.: Solid phase studies and uranium distribution at Koongarra, *Proc. 5th Natural Analogue Working Group Meeting* (von Maravic, H., Smellie, J. ed.) pp77-82, Oct. 5-9, 1992, Toledo, Spain, Commission of the European Communities (1994).

Payne, T. E., Edis, R., Herczeg, A. L., Sekine, K., Waite, T. D., Yanase, N.: The chemistry and isotopic composition of Koongarra groundwaters, *Proc. 5th Natural Analogue Working Group Meeting* (von Maravic, H., Smellie, J. ed.) pp65-70, Oct. 5-9, 1992, Toledo, Spain, Commission of the European Communities (1994).

Murakami, T., Isobe, H., Ohnuki, T., Yanase, N., Sato, T., Kimura, H., Sekine, K., Edis, R., Koppi, A. J., Klessa, D. A., Conoley, C., Nagano, T., Nakashima, S., Ewing, R. C.: Weathering and its effects on uranium redistribution, Alligator Rivers Analogue Project Final Report, Vol. 9, Australian Nuclear Science and Technology Organisation (1992).

Ohnuki, T., Murakami, T., Yanase, N.: A modeling study on the fractionation of uranium among minerals during rock weathering, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag. XVI*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **294** (Interrante, C. G., Pabalan, R. T. ed.) pp527-533, Nov. 30-Dec. 4, 1992, Boston, USA (1993).

Yanase, N., Payne, T. E., Sekine, K.: Groundwater geochemistry and distribution of U-series radionuclides in the Koongarra uranium ore deposit, Australia, *Progr. Rep. Safety Res. Radioactive Waste Manag. for the Period April 1992 to March 1993* (Muraoka, S. et al. ed.) pp106-127, JAERI-M 94-027 (1994).

Murakami, T., Ohnuki, T., Isobe, H., Sato, T., Yanase, N., Kimura, H.: Significance of the effect of mineral alteration on nuclide migration, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag. XVII*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **333** (Barkatt, A., Van Konynenburg, R. A. ed.) pp645-652, Nov. 29-Dec. 3, 1993, Boston, USA (1994).

Matsunaga, T., Amano, H., Ueno, T., Yanase, N., Kobayashi, Y.: The role of suspended particles in discharge of ^{210}Pb and ^7Be in the Kuji River watershed, Japan, *J. Environ. Radioact.*, **26**, 3-17 (1995).

Payne, T. E., Edis, R., Herczeg, L., Sekine, K., Seo, T., Waite, T. D., Yanase, N.: Groundwater chemistry, Alligator Rivers Analogue Project Final Report, Vol. 7, Australian Nuclear Science and Technology Organisation, in press.

Edis, R., Cao, L., Cashion, J., Klessa, D., Koppi, A. J., Murakami, T., Nightingale, T., Payne, T. E., Snelling, A., Yanase, N.: Chemistry and mineralogy of rocks and soil, *ibid.*, in press.

Yanase, N., Payne, T. E., Sekine, K.: Groundwater geochemistry in the Koongarra ore deposit, Australia (I): Implication for uranium migration, *Geochem. J.*, in press.

Yanase, N., Payne, T. E., Sekine, K.: Groundwater geochemistry in the Koongarra ore deposit, Australia (II): Activity ratios and migration mechanisms of uranium series radionuclides, *ibid.*, in press.

- 柳瀬信之、関根敬一: 水槽実験による Ge 検出器の水中におけるピーク検出効率、原子力誌、投稿中.
- Yanase, N., Saito, K., Sekine, K.: The optimum shape of a marinelli beaker on measurement of aqueous environmental samples by a Ge(Li) Detector, submitted to *J. Nucl. Sci. Technol.*
- Yanase, N., Sekine, K.: Measurement of uranium series radionuclides in a rock and groundwater at the Koongarra ore deposit, Australia by a gamma spectrometry, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.* XVIII, in press.
- Ohnuki, T., Murakami, T., Isobe, H., Sato, T., Yanase, N.: Modelling study on uranium migration in rocks under weathering condition, *ibid.*, in press.

山口徹治 (原子力工学)

卒業論文 「セシウムのペントナイトへの吸着挙動に関する研究」(1989)

修士論文 「放射性核種の地中移行における遅延効果に関する研究」(1991)

発表論文

- Higashi, K., Yamaguchi, T., Takabatake, H., Nakao, M., Fujita, H.: Diffusion of water in bentonite, *Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ.*, **52**, 106-113 (1990).
- Takabatake, H., Yamaguchi, T., Nakao, M., Fujita, H., Higashi, K.: Diffusive behavior of water in compacted bentonite, *Proc. 3rd Int'l. Symp. Adv. Nucl. Ener. Res. - Global Environ. Nucl. Ener.*, pp363-366, Mar. 13-15, 1991, Mito, Ibaraki, Japan.
- Yamaguchi, T., Pratopo, M. I., Moriyama, H., Higashi, K.: Adsorption of cesium and neptunium(V) on bentonite, *Proc. 3rd Int'l. Conf. Nucl. Fuel Reprocessing. Waste Manag. (RECOD'91)*, Vol. II, pp991-1004, Apr. 14-18, 1991, Sendai, Japan.
- Pratopo, M. I., Yamaguchi, T., Moriyama, H., Higashi, K.: Adsorption of neptunium(IV) on quartz in carbonate solutions, *Radiochim. Acta*, **55**, 209-213 (1991).
- Pratopo, M. I., Yamaguchi, T., Moriyama, H., Higashi, K.: Sorption and colloidal behavior of neptunium(IV) in a bentonite-carbonate solution system, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **30**, 560-566 (1993).
- Yamaguchi, T., Sakamoto, Y., Senoo, M.: Consideration on effective diffusivity of strontium in granite, *ibid.*, **30**, 796-803 (1993).
- Yamaguchi, T., Sakamoto, Y., Ohnuki, T.: Effect of complexation on solubility of Pu(IV) in aqueous carbonate system, *Radiochim. Acta*, **66/67**, 9-14 (1994).