

玄武岩ガラスの風化プロセスにおける希土類元素、ウラン、トリウムの地球化学的挙動に関する研究

大谷晴啓* 鹿園直建*

黒ボク土、ローム層の化学分析を行うことで、玄武岩ガラスの風化作用、土壤化作用に伴う希土類元素(REE)(Am, Cmの化学的類似元素)、ウラン、トリウムの長期的挙動について調べた。黒ボク土中では、玄武岩ガラスは変質し、粘土鉱物、水酸化鉄へと変化していく。これらに伴うアルカリ元素、アルカリ土類元素の溶脱率は大きい。REEは玄武岩ガラスより溶脱するが、その移動度は小さい。ウラン、トリウムも若干溶脱するが、その溶脱率は小さい。黒ボク土の下部のローム層では、REEの溶脱率は小さく、むしろ蓄積される場合もある。黒ボク土の堆積速度と、溶脱率より、REEとU, Thの玄武岩ガラスからの最大溶脱率が3000年間でそれぞれ約50%, 30%, 30%と推定された。しかし、溶脱したREE、ウラン、トリウムは、下部のローム層中で溶脱されにくいので、より長期間の黒ボク土やローム層からのこれらの元素の溶脱率は小さいといえる。

Keywords: ナチュラルアナログ研究、希土類元素、ウラン、トリウム、風化作用、黒ボク土、玄武岩ガラス

Long-term migration behavior of rare earth elements (REE) as a chemical analogue of Am and Cm, together with U and Th, was investigated based upon chemical analyses of Andosol and Loam in Kanto area, central Japan. Basaltic glass has been weathered to clay minerals and iron oxyhydroxides in Andosol and Loam. The order of mobility of the elements during the chemical weathering of Andosol is alkali, alkali earth elements > REE > U, Th. The release rate of these elements is smaller in Loam underlying Andosol than in Andosol. Maximum release rate of REE, U and Th from the basaltic glass in Andosol during 3000 years is estimated to be ca. 50%, 30% and 30%, respectively. However, REE, U and Th released from the basaltic glass migrated downward and accumulated in Loam, suggesting that REE, U and Th were not removed from Andosol + Loam system for a long period.

Keywords: natural analogue study, rare earth elements, uranium, thorium, weathering, Andosol, basaltic glass

1 緒言

使用済核燃料や、高レベル放射性核種を含むガラス固化体を地層処分する際の最も大きな問題は、地下での放射性核種の長期的挙動について明らかにしなくてはいけない点である。この長期的挙動を明らかにする方法として、シミュレーション研究とナチュラルアナログ研究があげられる[1]。シミュレーション研究により、定量的に放射性核種の挙動が予測できるため、これまでにもこの種の研究がいくつかなされている(例えは[2])(Fig.1)。しかしながら、この研究の問題点として、計算結果が本当に正しいかどうかの科学的検証・評価が難しい点があげられる。すなわち、計算により1万年～100万年先の長期的予測が可能であり、重要な示唆が与えられると思われるが、この計算結果が正しいかどうかは、厳密に言えば、1万年～100万年先になってみなければわからないことである。ところが、それに反してナチュラルアナログ研究は、過去に起こった現象が研究対象であるので、事実としてとらえられるという利点がある。しかし、問題点も数多い。すなわち、今までのナチュラルアナログ研究の問題点として以下があげられる。①何億年～何千万年間といった超長期にわたる現象を対象にしている(例えは、約20億年前に生成したオクロウラン鉱床の研究)ことが多い、②したがって、定量的研究ではなく、定性的研究にとどまっている場合が多い、③ナチュラルアナログといつても、実際の廃棄物体とはかなり異なる物質や現象を対象にしてきた。

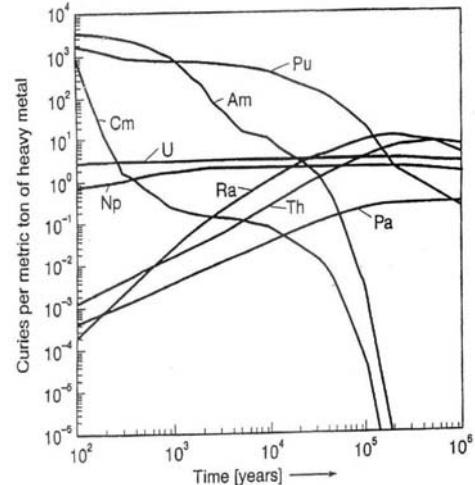


Fig.1 The distribution of actinide curies per metric ton of heavy metal fuel as a function of time after removal from a typical Boiling Water Reactor with 30,000 megawatt-day burning as calculated using the ORIGEN code (Silva and Nitsche, 1995).

そこで、本研究では、以上の問題点を解消すべく研究を行うことを研究目的とした。すなわち、1)過去千年～一万余年の時間スケールに関する研究を行う、2)定量的に核種移行を明らかにする、3)高レベル放射性廃棄物ガラス固化体に最も類似した天然物質として玄武岩ガラスを選定する、4)放射性核種の化学的性質に類似する元素に関する研究を行う。

1)に関する研究例として、天然ガラスの溶解速度に関する研究があげられる。しかし、放射性核種の化学的類似元素の千年～一万余年の天然ガラスからの溶出とその後の挙動に関する研究は、著者らの知る限り今までになされていない。そこで、本研究ではこの種の研究を行った。高レベル放射性廃棄物では、放射性核種として、アクチニド元

Geochemical behavior of rare earth elements, U, and Th during weathering of basaltic glass by Haruhiro Ohtani, Naotatsu Shikazono (sikazono@appc.keio.ac.jp)

*慶應義塾大学理工学部 応用化学科 Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University
〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉3-14-1

素が問題になる。ウラン、トリウムといった元素は天然に存在するので、これらの元素に関するナチュラルアナログ研究（例えば、ウラン鉱床の研究）は数多い。しかしながら、他の元素、特に天然に存在しない放射性元素のナチュラルアナログ研究は今までほとんどなされていない。例えば、高レベル放射性廃棄物から放出される天然に存在しない放射性元素として、Pu, Am, Np, Cm があげられる（Fig.1[3]）。Pu, Np については、様々な電荷をとり、その挙動を他の元素と同じように化学的類似元素として推測することは難しい。しかしながら、Am は、電荷が+3 で一定であり（Am は+2 もとるが、地球表層環境では+3 である）、イオン半径の近いランタニド（希土類元素）の挙動をもとに推測が可能であると思われる。なお、Am のイオン半径は 100(pm) (+3,6 配位) である。また、ランタニドのイオン半径は、La: 104.5 (+3,6 配位), Ce: 101.0 (+3,6 配位), 80 (+4,6 配位), Sm: 95.8 (+3,6 配位), Eu: 117 (+2,6 配位), 94.0 (+3,6 配位), Gd: 93.8 (+3,6 配位), Dy: 91.2 (+3,6 配位), Er: 89.0 (+3,6 配位), Yb: 86.8 (+3,6 配位), Lu: 86.1 (+3,6 配位) である。Cm も電荷が+3 でイオン半径は 98(pm) (6 配位) であるので、希土類元素は Cm の化学的類似元素ともなる。したがって、La-Sm 位の軽希土類－中希土類元素が、Am, Cm の化学的類似元素として使えるであろう。

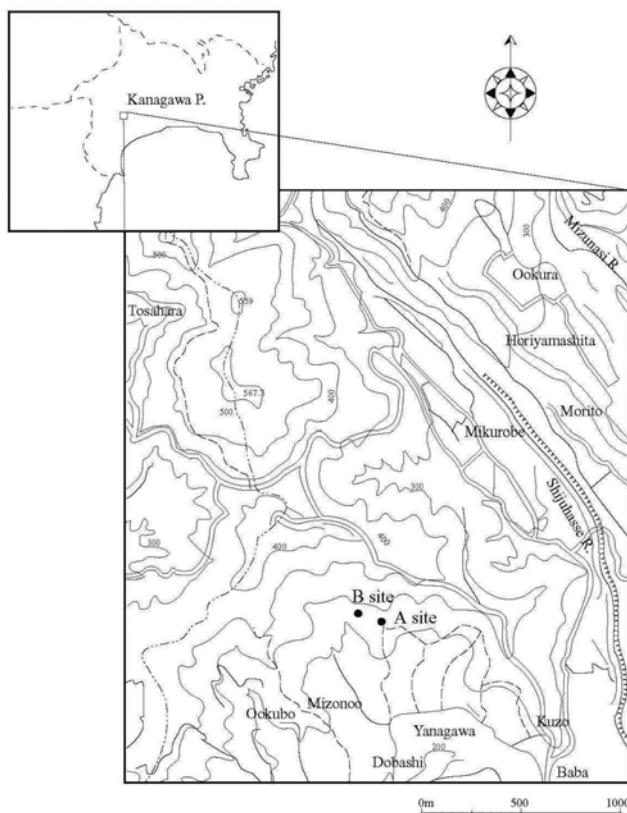


Fig.2 A map showing the sampling site (Yanagawa, Kanagawa Prefecture).

2 玄武岩ガラスの風化作用による土壤生成における希土類元素、ウラン、トリウムの挙動

2.1 研究対象地域概要

わが国には火山灰土が広く分布している。特に火山灰を起源とする黒ボク土、ローム層といわれる土壤が多い。本研究では、廃棄物ガラス固化体と溶解挙動が近いといわれる玄武岩ガラスを母材とする黒ボク土とローム層を研究対象とした。

研究対象地域（神奈川県秦野市柳川）を Fig.2 に示した。この黒ボク土の厚さは約 2m で、その下にローム層がみられる（Fig.3）。この黒ボク土、ローム層の母材は、主に富士山起源の火山灰である。火山灰は主として火山ガラスからなるが、そのほかに珪酸塩鉱物（カンラン石、長石、輝石）、岩片からなっている。これらが化学的風化作用を受け、アルカリ元素、アルカリ土類元素、Si が溶解し、溶

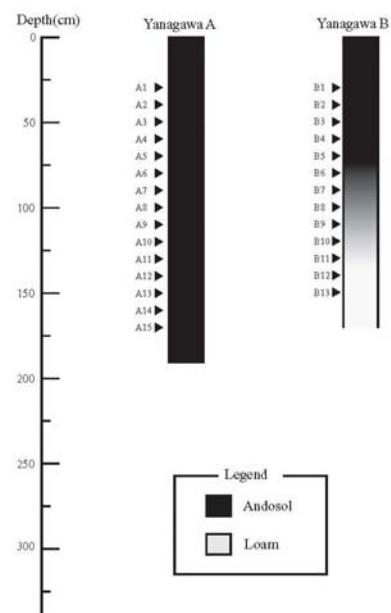


Fig.3 Columnar sections of Andosol at Yanagawa,

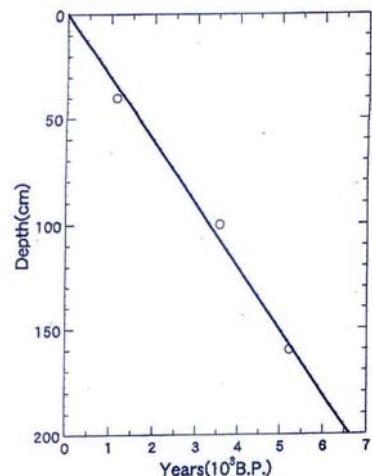


Fig.4 ^{14}C ages of Andosol at Yanagawa, Kanagawa Prefecture (A site).

脱されている。

この黒ボク土中の¹⁴C年代を測ったところ、Fig.4に示す結果が得られた。すなわち、本研究対象の火山灰の堆積、その後の風化作用は、過去5000年間になされたものである。測定試料は3点であり、これらのバルク試料中の有機物炭素をCO₂として回収し、¹⁴Cを定量した。この3点の¹⁴C年代は直線となり、これより、堆積速度はほぼ一定であったといえる。

2.2 分析試料及び分析結果

Fig.3に示す柱状図の各ポイントからサンプリングを行った。そのサンプルについて、粉末X線回析による一次鉱物、二次鉱物の同定、蛍光X線分析法による主要元素(Ca, Mg, Na, K, Fe, Si, Al, Ti, Mn, P)の組成分析、ICP-MSによる微量元素(希土類元素、重金属元素等)の分析を行った。ただし、これらの主成分元素の挙動、鉱物の変化については筆者らにより詳しい報告がされている[4]ので、簡単な記載を以下に示す。

粉末X線回折法で固定された一次鉱物は、斜長石、カンラン石、石英であった。A地点では、いずれの試料でも斜長石のピークが主で、カンラン石のピークも比較的多く見られた。下層の試料程カンラン石のピーク強度が強いが、全体としては斜長石が多い。B地点では、上層では斜長石が主で、下層ではカンラン石が多い。特にローム層では、その傾向が強い。

顕微鏡観察によっても構成鉱物の深さ方向への変化を調べた。全体としては火山ガラスが多いが、下層になるにつれ減少する。A地点では、斜長石の含有量が130cm前後の深さで多い。また、カンラン石は100cmより上層では、全体の10%前後で変化が少なく、それ以上では下層程増加する。B地点では、黒ボク土層においては、下層程斜長石が少なくなり、黒ボク土層の60cmからローム層にかけては15~20%で、深さによる変化はあまりない。黒ボク土層では、カンラン石が下層に行く程多くなり、ローム層との境界で約60%と極大になり、ローム層では40~50%であり変化がない。

粉末X線回折分析より、A、B地点共に粘土鉱物はハロイサイトであるといえる。A地点では下層程ハロイサイトのピークが強い。B地点では全層でハロイサイトが生成している。黒ボク土層では、全体としてハロイサイトのピークが強く、特に、50~60cmで強い。ローム層に移ると、その上層ではピークが弱くなるが、下層で再び強くなる。ローム層中の方が黒ボク土層よりも粘土鉱物量は多い。

通常、乾燥密度が小さいと固相率が小さく、間隙率が大きくなるので、液相率が高くなり含水比が大きくなるが、A地点では、乾燥密度はあまり変化がないにもかかわらず、含水比は下層程大きい。これは非晶質(アロフェン)、準非晶質物質(イモゴライト)への土壤水の吸着や結晶水として粘土鉱物中への取り込まれ方の相違を示していると

考えられる。また、含水比の変化は、粘土鉱物等の性質の変化ではなく、土壤水が下層へ浸透中であることを示している可能性もある。B地点の黒ボク土層において、乾燥密度は、A地点に比べて約0.15g/cm³程小さく、含水率は下層で高いというA地点と同様の傾向が見られた。

Fig.5には、分析値より求められた各元素のAI規格値の深度による変化を示した。ここで、AI規格値というのは、以下で表され、元素の移動度を示す尺度である。このAI規格値が小さいと移動度が大きく、逆にAI規格値が大きいと移動度は小さい。

$$AI\text{規格値} = (MO / Al_2O_3)_{\text{試料}} / (MO / Al_2O_3)_{\text{標準}}$$

ここで、MO:ある元素Mの酸化物としての土壤中の濃度、Al₂O₃:土壤中のAl₂O₃濃度。標準試料として、一番地表に近いところの試料を使用した。地表に近いところの試料が最も新しい時代に堆積したものなので、最も風化が進んでいない試料であるというが理由である。後で述べるが、一般的に移動しやすいアルカリ元素、アルカリ土類元素は、深さとともに減少していくことも理由となる。この減少は、深いもの程時間が経過しているので、水との接触時間が長く、風化が進んだことを意味している。また、Al₂O₃濃度で元素濃度を割っているのは、AIは風化の過程で最も移動しにくい元素と考えられるからである。なお、Tiも最も移動しにくい元素と考えられ、このTi規格値を求めたところ、このTi規格値の深さに対する傾向は、AI規格値の傾向とほとんど同じであった。このこともAI規格値、Ti規格値がともに移動度を示す有効な尺度であることを示している。

なお、火山灰の風化や黒ボク土の化学分析に関する研究は、今までにいくつかなされている[5]。しかしながら、放射性元素の化学的類似元素(REE)に関する化学分析は今回が初めてである。化学的風化作用における元素の溶脱に関して、AI規格値、Ti規格値をもとにした議論はこれまでにいくつかなされており[6]、方法そのものが新しいとはいえない。しかしながら、この方法を火山灰土、黒ボク土に適用した例は見あたらない。

2.3 分析結果に関する考察—元素移動度とその要因

2.3.1 主要元素の挙動

Fig.5より明らかなように、元素の移動度(これはAI規格値の逆数)の順序は、大きい方から、アルカリ元素(Na, K, Rb)、アルカリ土類元素(Ca, Mg, Ba, Sr) ≫ 希土類元素、Si > U, Th > Al, Ti > Fe, Mnであるといえる。アルカリ元素、アルカリ土類元素の移動度が大きいのは、これらの元素が珪酸塩物質(火山ガラス、珪酸塩鉱物)の溶解により、土壤水にイオンとして溶解し、移行していくためである。Fe, Ti, Mnは、水酸化物として沈殿するために移動度が小さいのであろう。一方、Si、希土類元素は、一

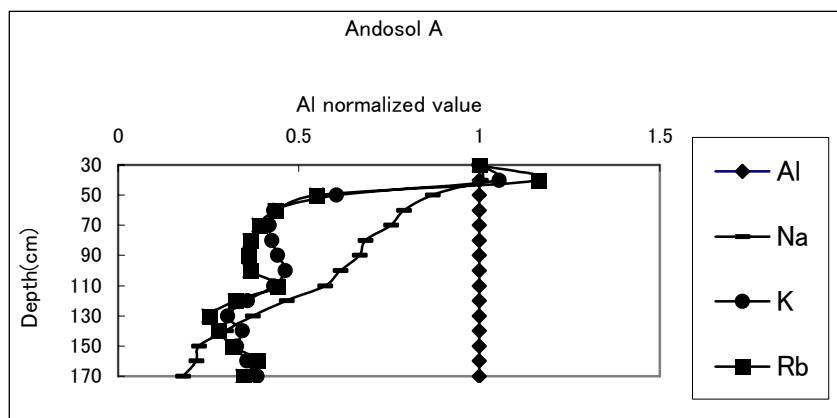


Fig.5A

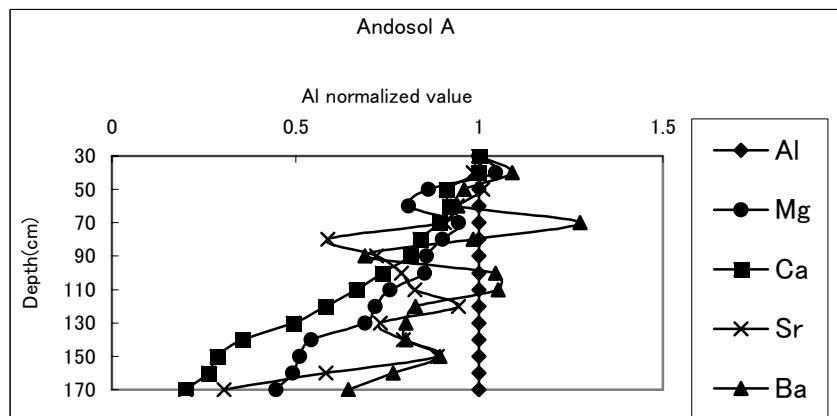


Fig.5A

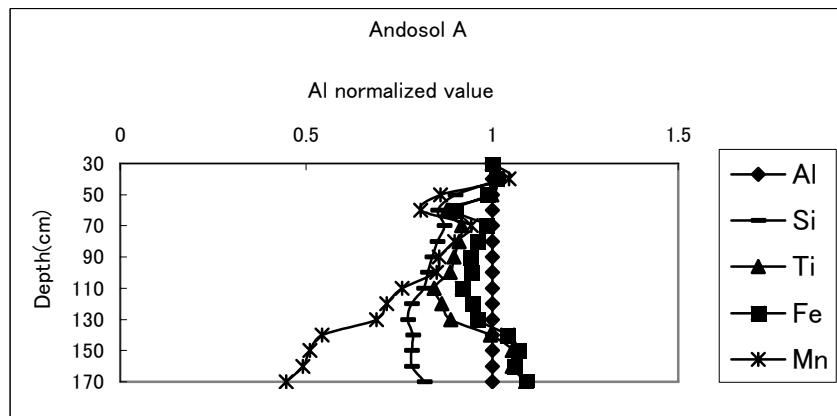


Fig.5A

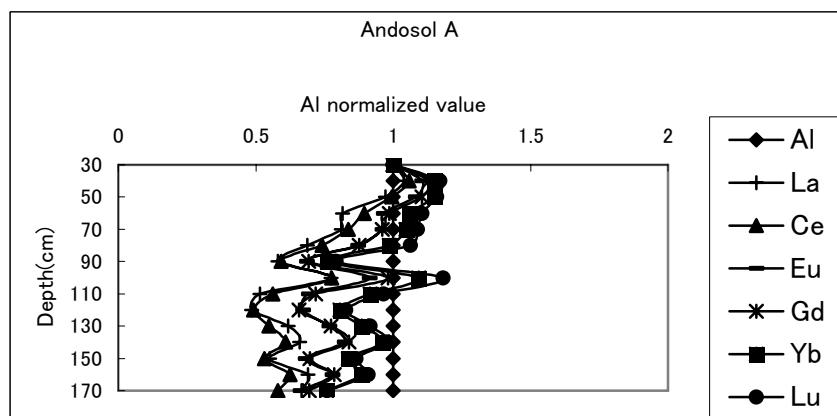


Fig.5A

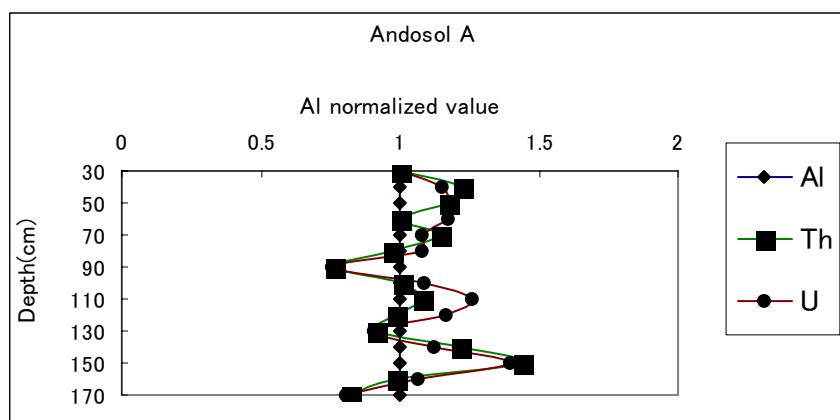


Fig.5A

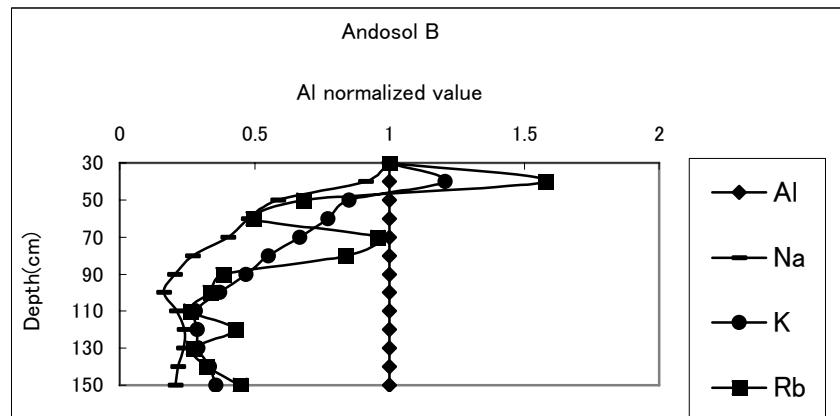


Fig.5B

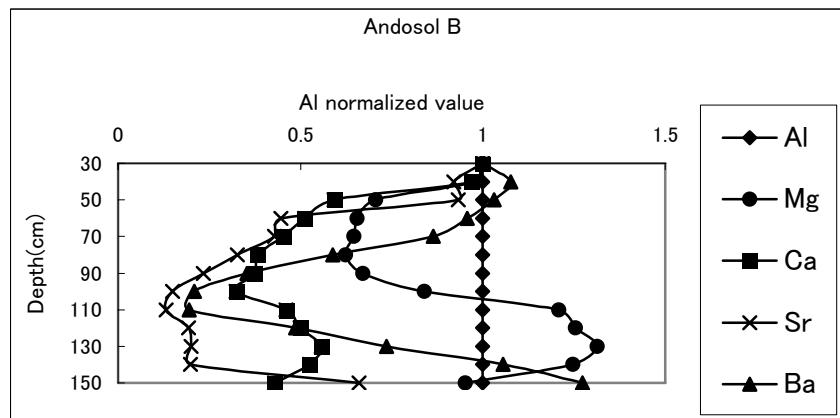


Fig.5B

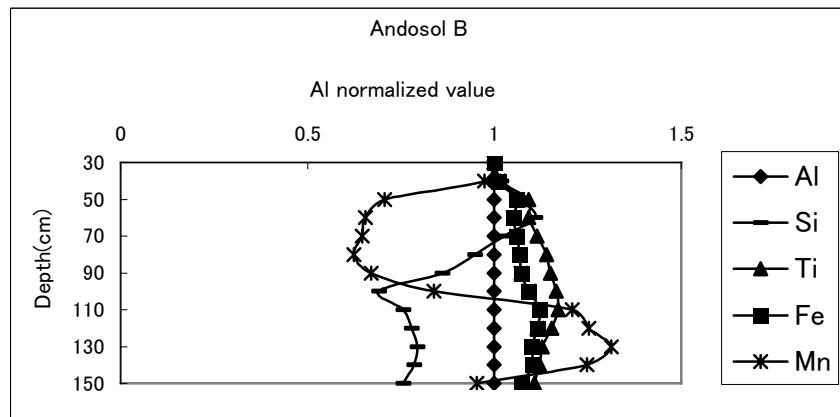


Fig.5B

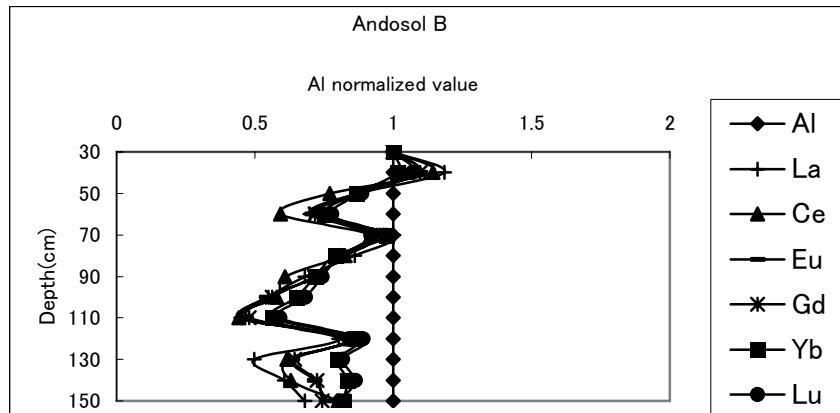


Fig.5B

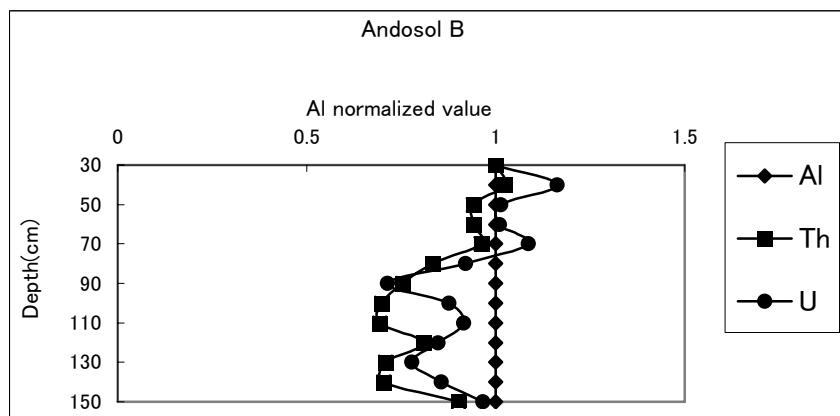
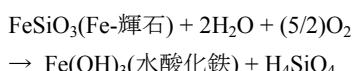
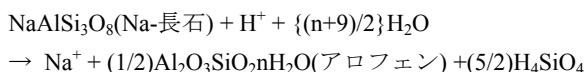


Fig.5B

Fig. 5 The variations of Al-normalized values for each element with depth in Andosol. 5A: A site, 5B: B site.

部は一次鉱物から溶解し、土壤水により運搬されるが、一部は二次鉱物に固定されるため、これらの中間的移動度を示すと思われる。

以上の土壤の風化の代表的な反応としては、以下のようなNa-長石やFe-輝石が溶解する反応があげられる。



なお、ここで、アロフェンの $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ とした。

上記の反応により、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} は溶解し、移動度が大きいが、Al、Feは、アロフェン、水酸化鉄という固相として沈殿するので、移動度が小さいといえる。しかしSiの一部はアロフェンとしてとられ、その他は H_4SiO_4 として溶解するので、Siは中間的移動度を持つと考えられる。

2.3.2 希土類元素、ウラン、トリウムの挙動

希土類元素の挙動メカニズムを理解することは難しいが、珪酸塩物質が溶解することにより、珪酸塩物質中に含

まれていた希土類元素は水溶液へ溶解していく。溶解した希土類元素が固相に取り込まれるメカニズムとして、①水酸化物等の鉱物として沈殿、②アロフェン等の二次生成物の結晶構造中への固定、③鉱物表面の吸着、④鉱物-水溶液間のイオン交換、が考えられる。希土類元素水酸化物の溶解度積[7]は、各希土類元素によってかなり異なる。しかし、移動度はそれ程変わらない。また、もともとの一次鉱物中の希土類元素濃度は低いので、溶解した希土類元素濃度は低く、溶解度積を超えることは考えにくい。Fig.6に示すように、希土類元素のイオン半径と移動度とは関係があり、一般的に、イオン半径が大きい方が移動度は大きい。なお、Fig.6の横軸は、Al規格値ではなく、Al規格値の深さに対する傾きをとった。この傾きは、各深さのAl規格値の最小二乗直線をもとに $(\text{Al規格値}/\text{深さ(cm)})$ を求めた。したがって、この値は、分析試料の平均溶脱率に対応するもので、値が小さい方が溶脱率、移動度が大きい。各希土類元素の電荷は+3と同じであるので（しかし、Ceは+4になっている可能性がある）、イオン半径と移動度の間に規則的関係があるといえる。イオン半径の大きい程、イオンの電荷密度は小さいので、鉱物の表面に吸着されにくいでであろう。この吸着のされ方は、鉱物表面の状態にもよる。例えば、Fig.7[8]に示すように、水酸化鉄の表面は、

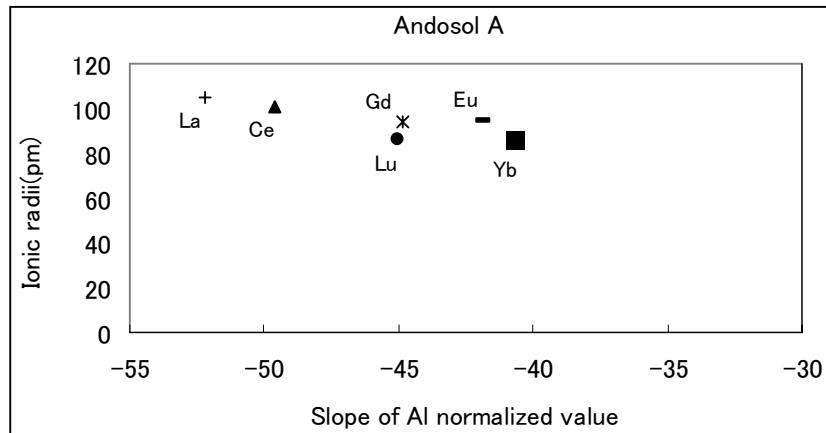


Fig.6A

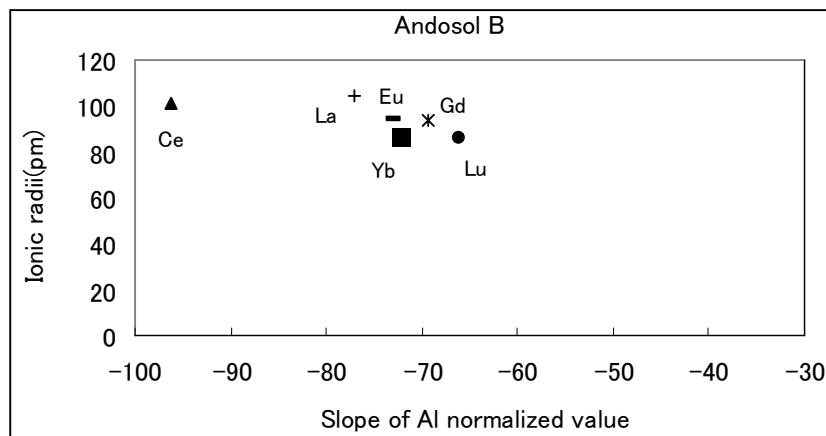


Fig.6B

Fig. 6 Ionic radii of REE and slope of Al-normalized values. 6A: A site, 6B: B site.

pH は低いとプラス (FeOH_2^+) をとり、高くなるとマイナス (FeO^-) となる。この場合の等電点の pH は 6.5 である。一方、粘土鉱物の等電点の pH は、 $\leq 2 - 4.6$ (カオリナイト)、 $\leq 2 - 3$ (モンモリロナイト) である (Fig.7)。どの様な鉱物の場合も土壤水の pH (6~7) の範囲ではマイナスの状態が存在する (Fig.7)。希土類元素は、pH がこの位の範囲ではプラスのフリーカチオン及び、中性種として存在する [9]。したがって、フリーカチオンは、鉱物表面に吸着されやすい。

Ce を除き、希土類元素の電荷は+3 と同じであるので、一般的に、イオン半径の小さい重希土類元素程吸着されやすいであろう。したがって、イオン半径の大きい軽希土類元素の方が、移動度が大きいと考えられる。しかし、イオンの水和による影響もあるので、これについてははつきりしたことはいえない。以上で述べた理由により、沈殿より吸着が移動度に与える影響が大きいと考えられる。ただし、Fig.6 をみると、軽希土類元素—中希土類元素では、イオン半径が小さくなる程、移動度が小さくなるが、さらに重希土類元素になるとむしろ移動度が大きいことがある。これについては、重希土類元素は炭酸塩錯体、有機錯体をつくりやすく、吸着されにくくなるということが最も考えやすい [10]。静電力による吸着以外に、結晶表面での表面錯

体の生成、二次鉱物（粘土鉱物）中の陽イオンと土壤水中的希土類元素（フリーイオン）との陽イオン交換も移動度を決めるメカニズムとして考えられる。しかしながら、これらについての実験的研究は非常に少ないので、はつきりしたことがいえない。

以上のようなメカニズムが考えられるが、希土類元素の吸着、陽イオン交換に関する実験的研究が少ないので、今後これらを行う必要がある。

Fig.5 より、希土類元素は約 3000 年で、源岩と比べて最大約 0.5 (50%) 溶脱されるといえる。しかしながら、それより古い時代ではあまり溶脱されず、比較的一定の値を持っている。このことは、3000 年より古い黒ボク土及びローム層中では、鉱物、特に、水酸化鉄により希土類元素が吸着されたり、イオン交換により固相に固定されることを意味している。アルカリ元素、アルカリ土類元素、Si 等の元素も 3000 年以降は溶脱されない (Fig.5)。すなわち、このことは粘土鉱物（スメクタイト）が生成し、これらの元素が粘土鉱物に取り込まれることを意味している。希土類元素もおそらく粘土鉱物、水酸化鉄に吸着、及び粘土鉱物中のアルカリ元素、アルカリ土類元素とのイオン交換反応によって取り込まれ、溶脱されないので、むしろ蓄積されていくといえる。すなわち、Fig.5 より、深さ 1m 位（黒

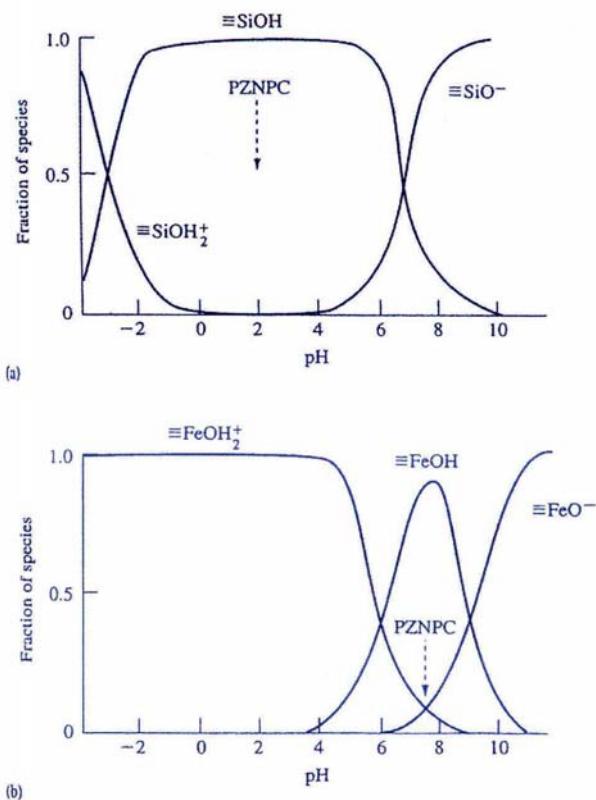


Fig. 7 Schematic distribution of charged surface species (denoted by the triple dashes) on clay minerals (a) and ferrihydrite (b) as a function of pH, showing for both the predominance of positive, neutral, and negatively charged surface species with increasing pH. The pH of the PZNPC is found where the net surface charge zero (i.e., $[\equiv\text{FeOH}_2^+] = [\equiv\text{FeO}^-]$) (Langmuir, 1997).

ボク土) (約 3000 年間) では、希土類元素は移動する。ローム層中には粘土鉱物や水酸化鉄が黒ボク土中に比べると多いので、以上の考えが成り立つと思われる。また、ローム層と黒ボク土中の空隙率といった物理的性質の相違も原因である可能性がある。空隙率の測定は行っていないが、ローム層の方が黒ボク土に比べて固結度が大きいので、水が浸透しにくいことが予想される。

Fig.5B は、黒ボク土の下層であるローム層中の希土類元素の Al 規格値も示すが、この値は深くなる程やや大きくなしていく。したがって、黒ボク土中で溶脱されたものがローム層中に蓄積されたといえる。

ウラン、トリウムは希土類元素に比べると移動度が小さく、黒ボク土中 (3000 年間) で最大 30% 溶脱されている (Fig.5B)。他の元素と同様に 3000 年以降は溶脱されない。この移動度が小さいのは、一次鉱物の溶解速度が小さく、溶解度が小さいためであると思われる。ウラン、トリウムの場合も希土類元素同様に、水溶液中にプラスの状態として存在するものがあると考えられるので、これらが水酸化鉄、粘土鉱物の表面に吸着すると考えられる。

Fig.5B に示す下部の層はローム層であるが、このローム層はあまり見られていない。そこで、ローム層での REE 等の挙動をもっと詳しく調べるために、秦野市柳川 (A サイト, B サイト) とは異なるローム層が厚く堆積している

地域 (平塚市根坂間) について調べた。この露頭は約 20m で、下位は吉沢ローム層、上位は新期ローム層で、その上に黒ボク土が堆積している。この新期ローム層試料の分析を行った。この分析結果より求めた Al 規格値の深さ方向への変化を Fig.8 に示す。これより REE、ウラン、トリウムはあまり溶脱されず、蓄積されるものもあるといえ、Fig.5B の結果を確認することができた。

3 希土類元素の挙動に基づく核種移行の推定

次に、この様な土壤における希土類元素の挙動を明らかにすることが、高レベル放射性廃棄物問題にとってどの様な意義があるのかについて考察する。

わが国の深地下環境に高レベル放射性廃棄物を処分した後の地下環境における放射性核種の挙動については、核燃料サイクル開発機構によるシミュレーション予測[2]がある。様々なシナリオに対して予測がなされているが、その中で地表環境での放射線量が最も高くなるシナリオは、隆起・浸食シナリオである。

長期間の浸食作用によって処分場が浅層環境になると、酸化的環境になる。酸化的地下水は、一般的に放射性核種を溶解し運搬する。したがって、計算結果として、放射能レベルの高いものとなる。しかしながら、この様な酸化的環境において、放射性核種が運搬されやすいかどうかははっきりしていない。木村ほか (1999) [11] は、酸化的環境において Eh 条件ではなく、pH 条件が堆積岩の風化過程での核種移行に大きく影響を与えることを示した。特に、水酸化鉄により希土類元素が吸着され、希土類元素の移行が遅延されることを示した。この研究結果は、本研究結果と調和的である。

鹿園・瀧野 (2002) [4] は、本研究と同じ試料を用い、玄武岩ガラスの溶解速度定数を求め、実験的に求められた玄武岩ガラスの溶解速度定数とほぼ一致することを示した。その際に、水の流動速度は降水量 ($3 \times 10^7 \text{ m/s}$) を基に推定した。ここで取り上げた玄武岩ガラスの溶解は、そのままでは地表近くにきた高レベル放射性廃棄物のナチュラルアナログとしては使えない。なぜなら、地下水の流速、水質等の環境条件が異なるからである。この他に、廃棄物はガラス固化体だけでなく、緩衝材、金属等で覆われている点も相違点である。しかし、これらは、廃棄物が地表近くに来るまでには、腐食等で地下水がガラスに接しやすくなっているであろう。したがって、この効果についてもここでは保守的な意味で考えていない。そこで、地下水流速、水質だけについて考える。

この他に、廃棄物の周りの地質環境 (岩石種、透水係数等) が異なる点もある。しかし、わが国では、火山の噴火は多く起こり、黒ボク土やローム層に覆われているところは多い。そこで、Fig.9 に示すような条件について考えてみる。

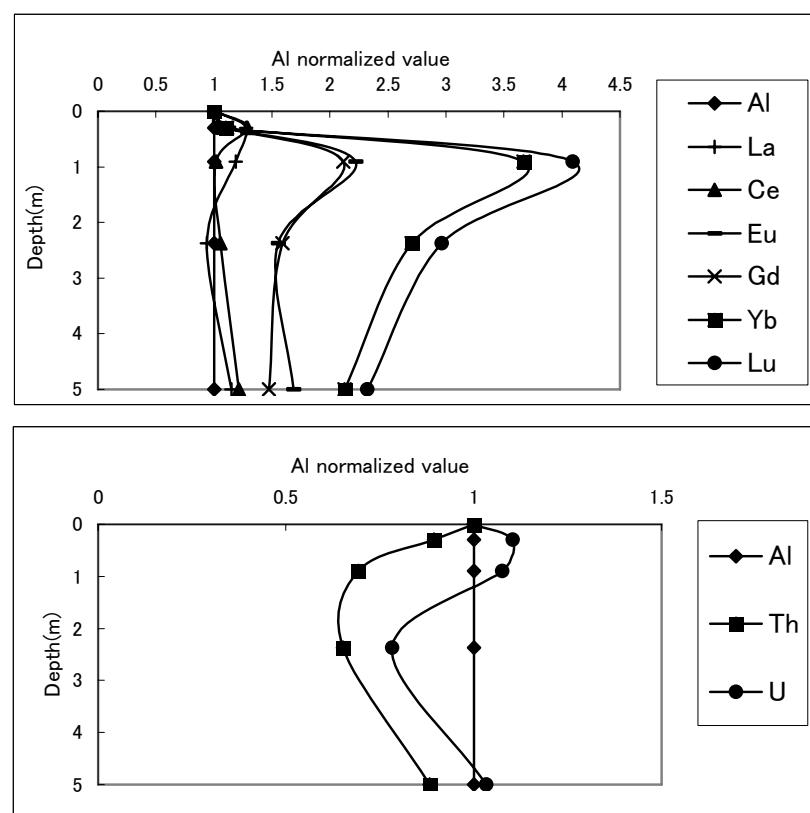


Fig. 8 Variations of Al-normalized values for REE, U, Th etc with depth in Loam (Nezakama, Kanagawa Prefecture).

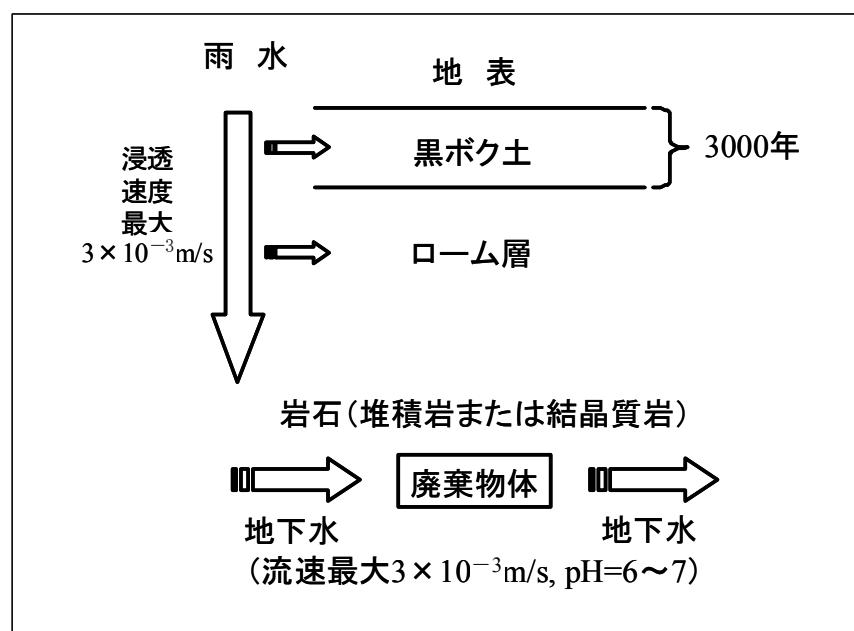


Fig. 9 Schematic comparison of studied weathering profiles in Andosol and Loam with a model of migration.

廃棄物の置かれた場を黒ボク土、ローム層より深い場にあるとすると、地下水の流動速度は、一般的に $3 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ よりは小さいであろう。Fig.9 では、降水量($3 \times 10^{-7} \text{ m/s}$)のほとんどが、垂直的に地下に浸透する場合を示している。しかしながら、地下では水平的な水の流れもあるであろう。ローム層、黒ボク土中の土壤水の分析結果によると、流速とともに REE 等の移動度に対して水質も重要な影響を与える。特に pH は、溶解速度、溶解度、吸着に対しての影響が大きい。しかしながら、この地域のローム層中における水の移動に関する研究によると、少なくとも深さ 70cm 以深では、水はほとんど垂直的な移動を示している[12]。また、この地域の黒ボク土、ローム層中の土壤水とその下の地下水の水質に関する研究によると、土壤水と地下水の水質の時間的(季節的)変動には対応がみられ、垂直的水の流動速度が大きいことが示されている[13,14]。以上より、ここでは黒ボク土、ローム層中での垂直的水の流動の方が、水平的水の流動に比べて卓越していると考えた。

地下水の流動速度がどのくらいかははっきりしないが、黒ボク土、ローム層中の方が速いとすると、今回の扱いは保守的扱いとなる。

物質移行をフラックス(F)で表すと、地下水—固相間で化学平衡の時は、

$$F = qC_{eq} \quad (1)$$

である。ここで、q: 体積流量 (m^3/s)、 C_{eq} : 化学平衡濃度 ($\text{mol/kg}\cdot\text{H}_2\text{O}$)。

ところが、化学平衡でない時は、以下の式よりフラックスが求められる。

$$dC/dt = k(C_e - C) / C_{eq} + q/V(C_i - C) \quad (2)$$

ここで、C: 定常濃度、t: 時間、k: 溶解反応速度定数、V: システムの体積、 C_i : 初期濃度、 C_e : 平衡濃度。

ここで、濃度が時間的に変動しない定常状態を考え、 $C_i \ll C$ と簡略化すると、

$$C = C_e / (1 + qC_{eq} / V k) \quad (3)$$

$1 \ll (qC_{eq} / V k)$ の時は、

$$C = V k / q \quad (4)$$

となる。したがって、

$$F = qC = q \times V k / q = V k \quad (5)$$

したがって、濃度が化学平衡ではなく溶解カイネティクスに依存する場合は、フラックスはシステムの体積 (V) と溶解反応速度定数により、流速はフラックスに影響を与

えない。k, V が一定の時は、フランクスは一定となる。すなわち、深いところで仮に流速が地表近くに比べて一桁下がってもフランクスは変わらない。移動度はフランクスに比例するので、移動度も変わらない。したがって、この場合の REE の溶脱率は源岩に対して最大 50% である。

ところで、Figs.4, 5, 8 より、REE は、3000 年までは溶解していくが、それ以降は一定、または、やや蓄積していく、溶解していないといえる。この蓄積率についてここでは求めることができなかったが、これについては今後の研究課題である。

4 まとめと今後の課題

火山灰土壤である黒ボク土、ローム層の深さ方向への元素濃度を調べることで、以下の点が明らかになった。

- (1) アルカリ元素、アルカリ土類元素移動度は大きいが、これは一次鉱物(火山ガラス、長石等)の溶解による。
- (2) REE は一次鉱物より溶解するが、水に溶けた REE 下部へ移動し、二次鉱物(水酸化鉄、粘土鉱物等)により固定される。
- (3) ウラン、トリウムの移動度は小さい。これは、溶解速度が小さいことと、二次的固定化による。
- (4) 浅地層環境における 3000 年間の黒ボク土中の REE、ウラン、トリウムの溶解は、源岩に比べて最大約 50%, 30%, 30% であるが、それより下部の黒ボク土と黒ボク土下部のローム層により固定化、蓄積されると考えられる。

今回は、黒ボク土、ローム層を研究対象としたが、わが国には他の土壤、風化岩も多く存在しているので、今後は、これらの中での REE、ウラン、トリウムの移動のメカニズム等の研究が必要である。

謝辞

ICP-MS による分析に関し、御助力をいただいた産業技術総合研究所野原昌人氏に感謝致します。

参考文献

- [1] 鹿園直建: 放射性廃棄物の地層処分に対するシミュレーション研究とナチュラルアナログ研究の意義。地質ニュース **499**, 13-22 (1996).
- [2] 核燃料サイクル開発機構: わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第 2 次取りまとめ、分冊 3, JNCTN1400 99-023, 1999.
- [3] Silva,R.J. and Nitsche,H.: Actinide environmental geochemistry. Radiochimica Acta **70/71**, 377-396 (1995).
- [4] 鹿園直建、瀧野晶嗣: 玄武岩ガラスの長期溶解速度の推定。原子力バックエンド研究 **8**, 171-178 (2002).

- [5] Shoji,S., Yamada,I. and Kurashima,K.: Mobilities and related factors of chemical elements in the top soils of Andosol in Tohoku, Japan. 2. Chemical and mineralogical compositions of size fractions and factors influencing the mobilities of major chemical elements. *Soil Sci.* **132**, 330-346 (1981).
- [6] Nesbitt,H.W.: Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature* **279**, 206-210 (1979).
- [7] Humphris,S.E.: The mobility of the rare earth elements in the crust. In: *Rare Earth Element Geochemistry* (Henderson,P. ed.) Elsevier, Amsterdam, pp.317-341 (1984).
- [8] Langmuir,D.: *Aqueous Environmental Geochemistry*. 600p, Prentice-Hall Inc., New Jersey (1997).
- [9] Brookins,D.G.: *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. 176p. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1988).
- [10] Kawabe,I., Ohta,A. and Miwa,N.: Distribution coefficients of REE between Fe oxyhydroxide precipitates and NaCl solutions affected by REE carbonate complexation. *Geochem. J.* **33**, 181-197 (1999).
- [11] 木村進一, 鹿園直建, 野原昌人: 化学的風化に伴う微量元素・希土類元素の挙動－男鹿半島、女川層堆積岩の例－. *応用地質* **40**, 281-294 (1999).
- [12] Kaihatsu and Tanaka: Mechanism of vertical movement in Kanto Loam during and after rainfall. *IAHS Publication*, **136**, 169-177 (1982).
- [13] 星野隆行: 秦野盆地地下水の水質形成にもたらす表層土壤の影響. 慶應義塾大学理工学研究科修士論文 (2000).
- [14] 根岸祥子: 秦野盆地土壤水における化学反応の推測. 慶應義塾大学理工学部卒業研究 (1999).

