

## オーストラリア・クンガラウラン鉱床における ナチュラルアナログ研究<sup>†</sup>

大貫敏彦<sup>\*\*</sup> 村上 隆<sup>\*\*\*</sup> 磯部博志<sup>\*\*</sup>  
柳瀬信之<sup>\*\*</sup> 佐藤 努<sup>\*\*</sup>

日本原子力研究所では、1987年からオーストラリア、クンガラウラン鉱床におけるナチュラルアナログ研究に参加し、緑泥石がカオリナイトに変化する過程における、ウラン系列核種移行挙動の解明に取り組んでいる。X線回折法、電子顕微鏡、選択的抽出法等を用いて、鉱物の変質と核種の再分配機構を解明し、機構をモデル化してウランの移行を予測して観測された濃度分布と比較した。その結果、鉱物の変質はウラン系列核種移行に影響し、核種の一部は変質過程に鉱物内に取り込まれる（固定）可能性があることを明らかにした。このことは、核種と鉱物との吸着反応が主な移行に対する遅延機構であるという、これまでの知見以外にも地層が核種移行阻止機能を有することを示している。

Japan Atomic Energy Research Institute has participated in the international natural analogue project at the Koongarra Uranium ore deposit, Australia since 1987, and has been studying the migration behavior of uranium series nuclides under the alteration process of chlorite to kaolinite. We examined the processes, mechanisms, and kinetics of the chlorite weathering, and the uranium concentrations in minerals by various methods; X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, selective extraction techniques, and etc. The observation was compared with those calculated based on the migration mechanism developed for the present study. The model estimation which involves the fixation of some fraction of uranium to iron minerals during alteration process from chlorite to kaolinite shows that the calculated uranium concentration profile in the rock is in good agreement with the measured profile. These results indicate that geologic medium has higher retardation ability for radionuclides than those estimated based on the sorption.

### 1. はじめに

放射性廃棄物の地層処分の安全性を長期間確保するためには予想される現象を数十万年～数百万年のオーダーで考える必要がある。しかしながら、地球は“生きている”ため、地層或はそれを構成する鉱物は地質学的時間で変化する。このことは、核種が移行する媒体が変化することを意味する。したがって、核種移行の予測に必要なパラメーターの時間変化をどう取り扱うかという問題が重要となる。これを解決す

るにはまず地層中で起こる現象の定量化、さらに、その時間変化の定量的把握が必要となる。ナチュラルアナログ研究は地球の過去の歴史を定量化し、未来を予測することで、上記の問題の解答を与える可能性を持つ。その適用の一例として、鉱物の変質が核種移行に与える影響がある。

日本原子力研究所は、1987年からオーストラリア・クンガラウラン鉱床付近におけるナチュラルアナログ研究に参加し、緑泥石（変成岩の代表的な鉱物の一種）がカオリナイト（粘土鉱物の一種）に変化する過程における、ウラン系列核種移行挙動の解明に取り組んだ。本報告は、得られた結果 [1] の概要を紹介するとともに、地層処分の安全性への適応について議論する。

<sup>†</sup>Natural Analogue Study in the Koongarra Uranium Ore Deposit, Australia, by Toshihiko Ohnuki, Takashi Murakami, Hiroshi Isobe, Nobuyuki Yanase and Tsutomu Sato

<sup>\*\*</sup>日本原子力研究所環境安全研究部 Department of Environmental Safety Research, Japan Atomic Energy Research Institute.

<sup>\*\*\*</sup>東京大学鉱物学教室 Mineralogical Institute, The University of Tokyo.

## 2. 鉱物の変質

クンガラウラン鉱床の断面図を図1に示す。この鉱床は約16億年前に形成された。一次鉱床の一部は100~300万年前より地下水により、徐々に流され、その一部は現在の二次鉱床を形成している。この地下水は同時に母岩である石英緑泥石片岩を風化した[2]。緑泥石の変化をX線回折により解析した結果(図2)より、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わかる。緑泥石の変化は、

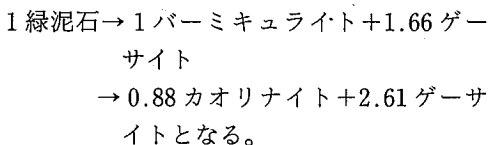
緑泥石→緑泥石/バーミキュライト混合層  
 鉱物→バーミキュライト→(ヌメクタイト)→  
 カオリナイト

であることが明らかとなった[3]。

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。このように変質した鉱物を含む岩石試料を電子顕微鏡で調べると、変質とともに鉄鉱物が析出することがわかった。さらに、鉄鉱物の析出過程を調べた結果、25mより深い未風化領域ではミクロンオーダーで鉱物内に存在していたものが、25~20mの位置では、鉱物粒界に析出し、さらに浅い地点では鉄鉱物の脈を形成することがわかった[1]。

## 3. 鉱物組成の時間変化

クンガラ鉱床の風化は100~300万年前から始まったと考えられている[4]。本研究では200万年を仮定した。また、風化は地表から一定の速度で進行したと仮定した。EPMAおよび化学的手法により得られた緑泥石の組成に基づき、また、カオリナイトは理想的な構造であり鉄を含んでいないと仮定すると、緑泥石の変質反応を一次の不可逆反応と考えた場合の緑泥石の変質反応は、



これらに基づいて、鉱物組成の時間変化を数式化すると、

$$dC/dt = K_1 C,$$

$$dV/dt = K_1 C - K_2 V,$$

$$dK/dt = 0.88 K_2 V,$$

$$dF/dt = 1.66 K_1 C + 0.95 K_2 V$$

となる。 $C, V, K, F$ はそれぞれ緑泥石( $\text{Mg}_{2.24}\text{Fe}^{2+}_{2.61}\text{Al}_{1.21}(\text{Si}_{2.89}\text{Al}_{1.11})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ )、バーミキュライト( $\text{Mg}_{1.36}\text{Fe}^{3+}_{0.95}\text{Al}_{0.64}(\text{Si}_{2.89}\text{Al}_{1.11})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ )、カオリナイト( $\text{Al}_2(\text{Si}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$ )、ゲーサイト( $\text{FeOOH}$ )の割合(%),  $K_1, K_2$ は反応の速度定数、 $t$ は時間を表す。 $K_1, K_2$ は時間に依存するとして、

$$K_1 = k_1 + a_1 t,$$

$$K_2 = k_2 + a_2 t$$

とした。 $k_1, a_1, k_2, a_2$ を変数として、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た[5]。この結果、速度定数を時間について変数とした場合、観測値とよい一致を示した。一方、速度定数が時間に関し一定であると仮定した場合には、観測値に一致しなかった。

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、反応系から除かれる。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 $2.76 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ であったものが風化帯の岩石では $2.19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ に減少する。密度の減少は、岩石の溶解を示し、その結果、岩石中の間隙が増加し、水が岩石中をより通りやすい環境になったものと考えられる。したがって、速度定数の時間依存性は鉱物の変質反応に固有なものでなく、風化の進行が、割れ目、片理への水の進入により引き起こされるため、時間とともに増大することによると思われる。

## 4. ウランと鉱物の関係

鉱物とウランの分布の関係をマクロに見た場合、ウランの濃度分布と鉱物の関係を模式的に図1右側に示す。図より、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。この結果から、ウランは、緑泥石の変質が進行している

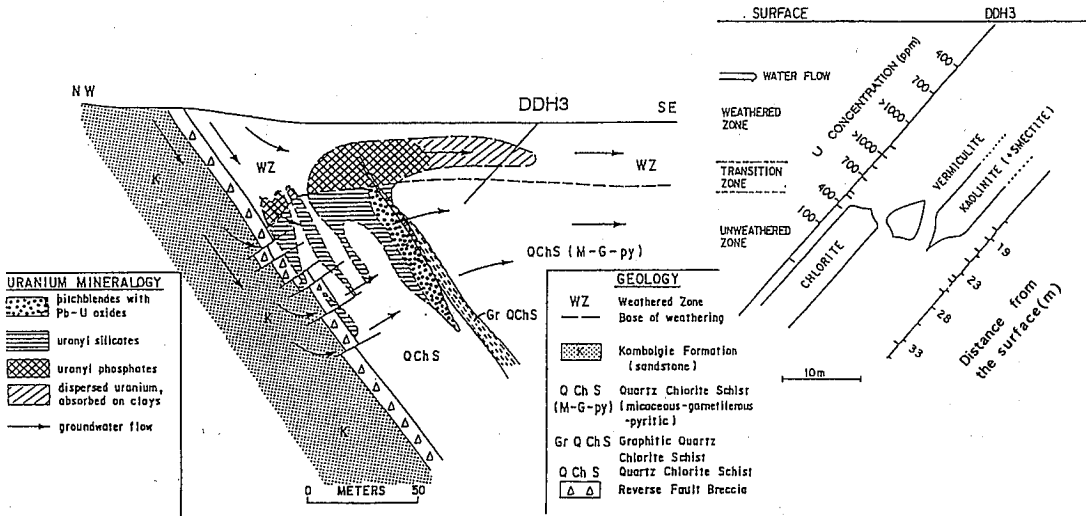


図1 クンガラウラン鉱床の断面図

(左図) 還元雰囲気で形成されたウラン一次鉱床に酸化性地下水が流入し、母岩鉱物(緑泥石)を変質させるとともに、ウラン系列核種も移行し二次鉱床を形成した。深さ方向におけるウラン濃度と鉱物分布(鉱物の存在比を矩形の太さで定性的に表している)(右図)。

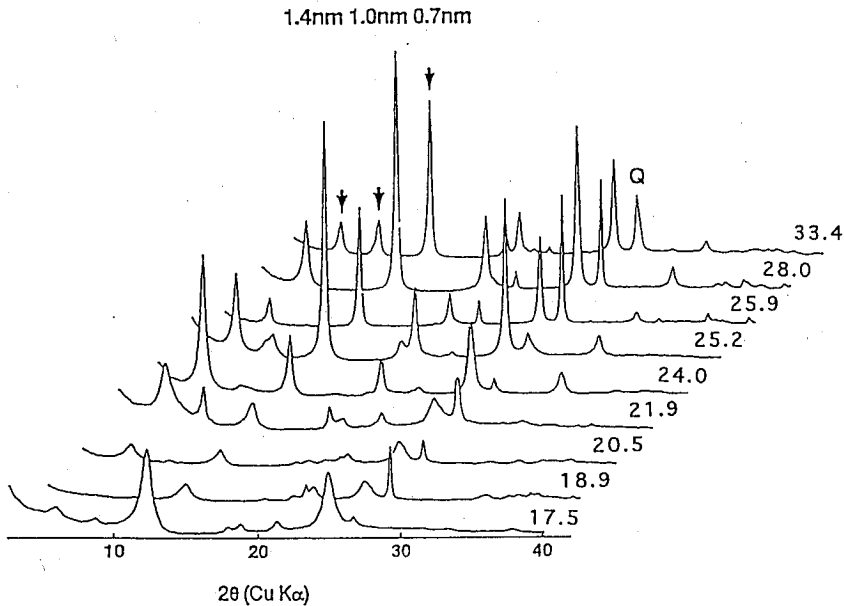


図2 深さとX線回折パターンの変化

図中、右の数字はボーリングコアに沿った地表からの深さ(m)、Q:石英、1.4nmは緑泥石のピーク、1.0nmはバーミキュライトのピーク、および0.7nmはカオリナイトと緑泥石のピーク:25mより深い位置では緑泥石のピークが観察されるが、25~20mの位置になるとバーミキュライトのピークが現れ、20m以浅の位置ではカオリナイトのピークが観察される。図では、0.7nmのピークがすべての試料で現れるが、熱処理を施すと緑泥石のピークがシフトするため、20mより深い位置の試料では0.7nmのピークが消える。

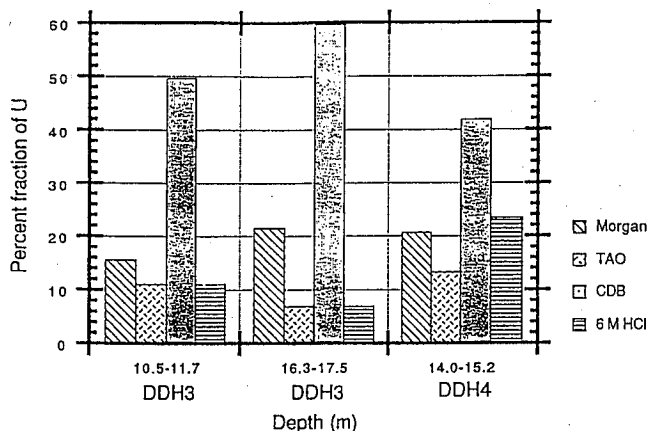


図3 選択的抽出法により各相から溶出したウラン濃度の存在比

試料の採取位置は二次鉱床付近、風化帯(カオリナイトが観察される位置)である、各試薬溶液と脱離されるウランの関係は、Morgan 試薬は可逆的に吸着をしたウランを、TAO 試薬は非晶質鉄鉱物に吸着したウランを、CDB 試薬は結晶質鉄鉱物に取り込まれたウランを、6 M HCl 溶液は粘土鉱物に取り込まれたウランを抽出する。詳細は本号、柳瀬等の論文参照。

時期に移行したことがわかる [6, 7]。各鉱物に含まれるウランを鉱物ごとに段階的に溶解する選択的抽出法<sup>1)</sup>により、各鉱物中のウラン濃度を測定した[8]。風化帯でのウラン濃度と鉱物の関係を見ると、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%、ウランが分配されているのがわかった(図3)。この結果から、鉄鉱物とウランの関係は非常に密接であることが明らかとなった。

アルファトラック法による  $\alpha$  壊変核種(主にウラン)の分布と鉱物との関係から、変質していない鉱物中のウランの分布密度は低いが、変質が進んでいる亀裂中では鉄鉱物が濃集していることおよびウランの密度が高くなる(図4)ことがわかった。選択的抽出法の結果から考えると、変質に伴う鉄鉱物の増加とともにウラン濃度が高くなったことが推察される。

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。これらの結果から、ウランの移行予測は、現在観察できる

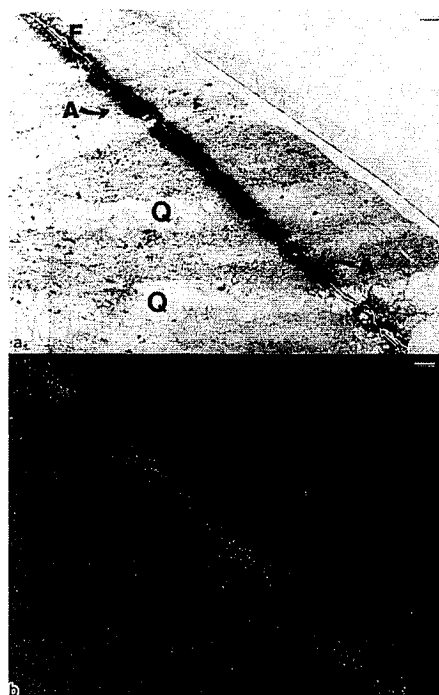


図4 岩石試料 DDH-6-99 の光学顕微鏡写真 (a) と  $\alpha$ -トラック法による  $\alpha$  壊変核種分布 (b)

F: 鉱物の変質が進んでいる亀裂部分、A: 鉄鉱物、Q: 石英、灰色の部分は緑泥石である。図(b)中のバーは 1 mm を示す。

<sup>1)</sup> 詳細は本論文集の柳瀬らの論文を参照。

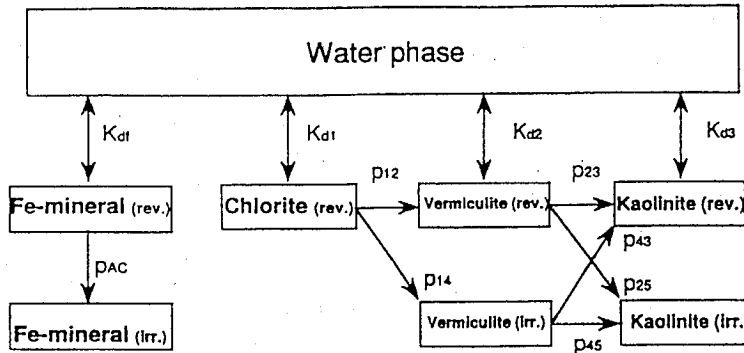


図5 緑泥石の変質過程におけるウランの二次鉱物への固定を考慮したウランの移行モデルの模式図  
モデルでは、固相を可逆的吸着相と固定相の2種類に分けている。Kdは各鉱物の可逆的吸着相の分配比、pは変質過程における他相への分岐確率を示す。詳細は、文献[9]参照。

鉱物組成とウランとの関係だけからでは困難で、鉱物の変質全体を考える必要があることが示唆される。

### 5. 鉱物の変質を考慮したウランの移行モデル

上述の結果から、緑泥石の変質過程において、ウランの一部が緑泥石の変質により生成する二次鉱物に取り込まれると仮定したモデルを構築した(図5)[9,10]。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6)。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6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予測されたウランの濃度分布は、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った。その結果、一次鉱物に吸着されたウランは、鉱物の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. 地層処分の安全性評価への適応

これまで述べた結果が、地層処分の安全性評価について、どのようなことを示唆するか考える。現在考えられている処分方式では、人工バ

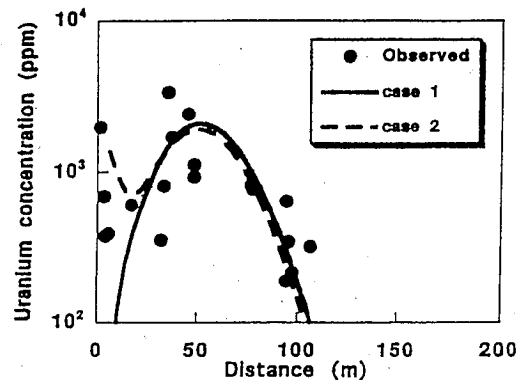


図6 ウランの固定を考慮したモデルおよびKdモデルにより予測されたウランの濃度分布

case 1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(Kdモデル)による予測、case 2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。

リアは廃棄物固化体、キャニスター、オーバーパック、緩衝材(ペントナイト)により構成される。ここで、キャニスター、オーバーパックは鉄等の金属を含む。ペントナイトの主な構成鉱物は粘土鉱物の一種であるスメクタイトである。

このような人工バリアの構成材の性質は、長期間においては変化することが考えられる。たとえば、緩衝材中のスメクタイトは処分開始時は、 $\text{Na}^+$ (Na-スメクタイト)あるいは $\text{Ca}^{2+}$ (Ca

-スメクタイト)を交換性陽イオンとして保持している。この陽イオンが $K^+$ に変わると、スメクタイトがイライトに変わることがわかっている[11]。また、還元性である処分環境でも、水の浸入によりオーバーパック材中の鉄は腐食し、腐食生成物に変わる。腐食生成物は、ベントナイト中に拡散することが実験結果により示されている[12,13]。その結果、 $Na^+$ と $Fe^{2+}$ の交換が起こり、スメクタイトの性質が変わることが予想される。 $Fe$ -スメクタイトの性質は、実験的には明らかにされていないが、 $Na$ -スメクタイトが有する膨潤性が損なわれる可能性がある。

さらに、もし、処分施設周辺が酸化性雰囲気になった場合<sup>2)</sup>には、ベントナイトの層間に吸着された $Fe(II)$ は酸化されて沈殿し、非晶質鉄鉱物が生成し、結晶化により鉄鉱物に変わることが考えられる。このような状況下に、ウランおよびTRUがベントナイト中に移行した場合は、核種は鉄鉱物に吸着されるばかりでなく、非晶質鉄鉱物が結晶化する過程において一部は鉄鉱物に固定される。その結果、鉄鉱物が溶解するまでは、ウラン等の核種は鉄鉱物に保持される。坂本らの研究によれば、鉄鉱物の結晶化過程における核種の固定は、セシウム、ストロンチウム、ネプツニウムにも生じることがわかっている[14]。さらに、スメクタイトのイライト化過程における元素の再分配についても、研究が始まっており、元素の一部が固定されることが示されている[15]。これらの結果は、人工バリアの有する核種移行遅延・阻止機能が、吸着だけを考えていた場合以上に大きいことを示している。ただ、鉱物の変質過程においてどの時点で核種と接触するかは、今後明らかにする必要がある。

以上の結果から、地質学的時間スケールにおける人工バリアの変化とそれに伴うバリア機能の変化については、まだ、明らかにされていない部分があり、今後それらを検討していく必要があると考える。地質学的時間スケールで生じ

る非常に遅い速度の変化過程を明らかにするためには、天然における事象の観察、すなわちナチュラルアナログ研究は重要である。

## 7. おわりに

オーストラリア・クンガラウラン鉱床において行われているナチュラルアナログ研究の成果として、鉱物の変質はウランの地層中移行に影響し、変質過程にウランの一部が二次鉱物(鉄鉱物)に固定されることを示した。さらに、廃棄物処分施設の人工バリアにおいても、核種の鉄鉱物への固定が起こる可能性があることも示した。これらの結果は、緩衝材中における鉄鉱物の挙動、および鉄鉱物の結晶化は人工バリアの核種移行遅延・阻止機構を解明するうえで重要であることを再認識させた。また、他の鉱物、たとえばベントナイトの主たる粘土鉱物であるスメクタイトの変質機構と核種の移行挙動との関係は今後重要な検討課題となってくると考えられる。最後に、本研究は、OECD/NEAのプロジェクトである。NEAのDr.C.Pescatore氏、およびオーストラリア原子力科学技術機構の、P. Duerden氏およびDr. P. Airey氏に感謝の意を表す。

## 8. 参考文献

- [1] Murakami, T. et al.: Alligator Rivers Analogue Project Final Report Vol. 9, Australian Nuclear Science & Technology Organisation(1992).
- [2] Snelling, A.A.: Alligator Rivers Analogue Project Final Report Vol. 2, Australian Nuclear Science & Technology Organisation(1992).
- [3] Murakami, T. et al.: *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.* **XIV**, 741(1991).
- [4] Airey, P.: *Chem. Geol.*, **55**, 255(1986).
- [5] Murakami, T. et al.: *Clays Clay Miner.* (in print).
- [6] Ohnuki T. et al.: *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.* **XIII**, 607(1990).
- [7] Murakami, T. et al.: *ibid.* **XVI**, 473

<sup>2)</sup> 酸化性になる原因としては、断層などの突発的な地質環境等の変化が考えられるが、規模、期間により影響の度合いは異なり、定量的な評価は現在のところできない。

(1992).

[ 8 ] Yanase, N. et al.: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 387(1991).

[ 9 ] Ohnuki, T. et al.: *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.* **XVI**, 527(1993).

[10] Ohnuki, T. et al.: *ibid.* **XVII**, 473 (1995).

[11] Inoue, A. et al.: *Clays Clay Miner.*, **35**, 111(1987).

[12] Idemitsu, K. et al.: *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.* **XVI**, 467(1993).

[13] Kozaki, T. et al.: *ibid.* **XVII**, 329 (1995).

[14] Sakamoto, Y. and Senoo, M.: *Radio. Waste Manag. Environ. Rest.*, **18**, 265(1994).

[15] Ohnuki, T. et al.: *Radiochim. Acta.*, **66/67**, 323(1994).