

3E01

LnF₃/LnO_{1.5} 対 Ln(III)配位子交換反応の $\Delta G^\circ(T)$, T=298~1200 K: Jørgensen-Kawabe 式で記述できる系列変化と四組効果

川邊 岩夫

(名古屋大・院・環境学研究科・地球惑星)

<はじめに> Jørgensen(1962)理論を改良した Jørgensen-Kawabe 式に依り、演者は Ln(III)化学種間の配位子交換反応の熱力学量(標準状態)がランタニド四組効果を示すことを説明し(Kawabe 1992 and 1999; Kawabe and Masuda, 2001), ある種の天然物 REE パターンも Jørgensen-Kawabe 式で直接表現できることを示して来た (Kawabe et al., 2008 and 2012). 同時に, Ln(III)配位子交換反応の ΔH と ΔS は相互に相似な四組効果を示し, その結果, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ である ΔG の系列変化では, 四組効果は相殺される傾向を持つことも指摘した. 具体例は, 単斜輝石/玄武岩質メルト系 REE 分配係数対数値や Ln(III)キレート錯体生成反応の ΔG に見ることが出来ると述べた (川邊, 2005 and 2012). 実験系でも天然系でも, 平衡共存相の REE(III)存在度比はその配位子交換反応の ΔG° で決まる. 特定温度での ΔG° 系列変化が Jørgensen-Kawabe 式で表現出来るとしても, より一般的には, その事実を, 同一反応系のより広い温度範囲で検証することが望ましい. しかし, これを実験データだけで直接的に示すには多くの困難が伴う.

<Gibbs-free energy functions(GFEF)から求める $\Delta G^\circ(T)$ > そこで演者は, 分光学的に Racah parameters の違いが明確な LnF₃/LnO_{1.5} 対での配位子交換反応を考え, 1)反応の $\Delta G^\circ(T)$ を両系列の $GFEF = [G^\circ(T) - H^\circ(298)]/T$ と $\Delta H^\circ_{f, 298}$ から求め, 2) $\Delta G^\circ(T)$ 系列変化は広い温度範囲にわたって Jørgensen-Kawabe 式で表現出来ること, 3) $\Delta G^\circ(T)$ 系列変化の四組効果は T の増大と共に減少すること, を直接提示できるかも知れないと考えた. GFEFはその化合物の $G^\circ(T)$ を知るに必要な $C_p(T)$ の温度積分項を全て含み, 実験値 $C_p(T)$ や $\Delta H(T/298)$ の信頼性がその精度を決める. $GFEF(\text{LnO}_{1.5})$ は Robie et al. (1979) にあり, これらは LnO_{1.5}系列の熱膨張での Racah parameters 増大を確認する程度の精度を持つ(川邊・平原, 2008). Robie et al. (1979) には $GFEF(\text{LnF}_3)$ は無い為, 上記の検討は出来なかったが, 最近, Chervonnyi (2012)が $GFEF(\text{LnF}_3)$ を報告した. これにより LnF₃系列の熱膨張での Racah parameters 増大を調べたところ, Robie et al. (1979)の $GFEF(\text{LnO}_{1.5})$ と同程度の精度を有することが判った. そこで, $\text{LnO}_{1.5}(\text{s}) + (3/2)\text{F}_2(\text{g}) = \text{LnF}_3(\text{s}) + (3/4)\text{O}_2(\text{g})$ の $\Delta G^\circ(T)$ を, $\Delta G^\circ(T) = T \times \Delta \{ [G^\circ(T) - H^\circ(298)]/T \} + \Delta [\Delta H^\circ_{f, 298}]$ として求め, 上記 1), 2), 3)の具体的検討を行った.

<結果と議論> 中～重 Ln の安定相は LnF₃(rhf)と LnO_{1.5}(cub)で, 軽 Ln 側では LnF₃(hex)と LnO_{1.5}(hex)が安定相なので, 全系列で $\Delta [\Delta H^\circ_{f, 298}] = \Delta H^\circ_{f, 298}(\text{LnF}_3, \text{rhf}) - \Delta H^\circ_{f, 298}(\text{LnO}_{1.5}, \text{cub})$ となるように同質同形系列対に補正した. $\Delta \{ [G^\circ(T) - H^\circ(298)]/T \}$ は, LnF₃(rhf) /LnO_{1.5}(cub)対にも利用出来ると仮定し, 298.15K～1200K の温度範囲で $\Delta G^\circ(T)$ を求めた. Chervonnyi (2012)の推奨する $\Delta H^\circ_{f, 298}(\text{LnF}_3, \text{rhf})$ ではなく, 演者が用いて来た値を使い, かつ, $\Delta H^\circ_{f, 298}(\text{LnF}_3, \text{hex}) = \Delta H^\circ_{f, 298}(\text{LnF}_3, \text{rhf}) + 37(\text{kJ/mol})$ との演者の補正式を使った. LnO_{1.5}でも同様な補正式が知られているが, 補正量は LnF₃系の約 5% なので, ここでは省略した. その結果, T=298.15K～1200K の $\Delta G^\circ(T)$ は Jørgensen-Kawabe 式で表現できることが判った. T>800K では, 高温での相転移, $C_p(T)$ データの不確かさから, Ce, Sm, Eu, Tb の $\Delta G^\circ(T)$ は, Jørgensen-Kawabe 式から小さなずれを示すが, 他の Ln メンバーの $\Delta G^\circ(T)$ は上記温度範囲で Jørgensen-Kawabe 式で回帰できる. $\Delta G^\circ(T)$ の「上に凸な四組効果」は, 900K 以上で急減し, 1200K での八組効果は 298.15K の-24%, 狭義の四組効果は-70%となる. 1400K 付近で「上に凸な四組効果」はほぼ 0 となることが推定できる. このように, LnF₃ と LnO_{1.5} の GFEF は, 上記の 2) と 3) を直接明示し, 広い温度範囲で Jørgensen-Kawabe 式は $\Delta G^\circ(T)$ 系列変化を表現するとの証拠を与える.

Kawabe, I. (Nagoya Univ., Dept. of Earth Planet. Sci.) $\Delta G^\circ(T)$ for Ln(III) ligand-exchange reaction between LnF₃-LnO_{1.5} series pair at 298 ~1200 K: Successful description of lanthanide tetrad effect by Jørgensen-Kawabe equation.

3E02

逐次溶解法(BCR 法)による地質試料中の元素存在形態の研究

○久保田 蘭¹、太田 充恒¹、岡井 貴司¹
(¹産総研)

【はじめに】自然の中に存在する元素は幾つかの形態で存在しており、特に重金属元素の毒性はその存在形態によって変化することが知られている。(独)産業技術総合研究所では、人為的汚染などの環境評価に資するために、陸海域における元素のバックグラウンド濃度を示した地球化学図を公表しており、現在は存在形態別地球化学図の作成に向けて研究を進めている。国際的に規定された逐次溶解法(BCR 法)を用いた地球化学標準試料中の元素存在形態分析については、2010 年度および 2013 年度年会にて信頼性および再現性に関する議論を行い、38 元素の存在形態について基準となる値を報告した。本研究では、懸案となっていた「年月を経ることによる変化」および「試料の乾燥方法による結果の差異」の有無を検証した結果を報告する。

【分析試料・方法】本研究の試料は、2010 年に採取した河川堆積物および湖沼堆積物、沿岸堆積物、土壌など各種未知試料であり、標準物質として IRMM が提供する湖底堆積物標準物質 BCR701 を用いた。同一地点で採取した試料を風乾もしくは凍結乾燥し、河川堆積物は 180 μ m, その他の試料は 2mm の篩にかけ、分析に供した。各試料 0.5g をテフロン製の遠沈管に量りとり、4 つの分画に分けて抽出を行った。

○Step 1 吸着・炭酸塩態の抽出：0.11M CH_3COOH 20mL を加えて室温下で 16 時間振盪。

○Step 2 Fe-Mn 酸化物態の抽出：0.5M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 20mL を加えて室温下で 16 時間振盪。

○Step 3 有機物・硫化物態の抽出： H_2O_2 5mL $\times$ 2 を用いて分解後、1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 25mL (pH2 硝酸溶液)を加えて室温下で 16 時間振盪。

○Step 4 珪酸塩態の抽出： HF 10mL, HNO_3 6mL, HClO_4 4mL を加えて加熱分解。

抽出溶液中の主成分元素および V, Sr, Ba は ICP-AES, 微量元素は ICP-MS を用いて定量した。

【結果・検討】地球化学標準試料と未知試料について各分画の割合を比較すると、例えば土壌試料は JSO-1 の結果とほぼ一致し、全体的に堆積(生成)環境を反映した結果となった。試料採取直後(2010 年 12 月~3 月)と約 2 年後(2013 年 3 月~8 月)に分析を行い、結果を比較したところ、大きな変化は見られず、状態を保持していることが確認された。風乾および凍結乾燥を施した試料について比較すると、step 1 および step 2 で抽出される割合が風乾試料より凍結乾燥試料の方がやや高くなる傾向にあり、特に沿岸堆積物試料中の Na, Mg, K, Ca, Fe, Cu, Zn については、step 1 における抽出割合で有意な差が認められた。これは、風乾試料は凍結乾燥試料とは異なり、海塩の影響で粒子が凝集し混入物(貝殻片)に強く付着したため、乾燥後の篩分けの段階で粘土鉱物等の比率に変化が生じたことによると推測される。こういった外的影響を取り除けば、乾燥方法が異なる試料の分析結果におおむね大きな差異は認められなかった。発表では、重金属元素について重点的に報告するとともに、BCR 法の有用性について改めて議論する。

The study of elemental speciation in geological materials determined using a sequential extraction procedure (the BCR scheme)

*R. Kubota¹, A. Ohta¹, T. Okai¹ (¹Geological Survey of Japan, AIST)

3E03

独立成分分析を用いた深海底堆積物の地球化学データ解析

○安川和孝¹、中村謙太郎^{1,2}、藤永公一郎¹、大田隼一郎¹、高谷雄太郎²、町田嗣樹^{3,1}、岩森光²、加藤泰浩^{1,2}

(¹ 東大・工、² 海洋研究開発機構、³ 早大・創造理工)

地球環境や物質循環の変化は、時として地球表層に特定の元素の不均質な濃集を生み出し、それらは我々にとって有用な資源となりうる。例えば近年、最先端のハイテク機器や低環境負荷技術に不可欠なレアアースを高濃度に含む深海底堆積物（レアアース泥）が太平洋の広範囲に分布しており、有望な新規海底鉱物資源となりうるということが報告された [1]。このような堆積物を構成する起源成分（大陸地殻や火山砕屑物、生物遺骸、海底熱水由来成分など）を分離し、各成分の寄与の変遷及びその支配プロセスを明らかにすることは、深海底で特異的な元素濃集を引き起こした機構の解明に繋がるとともに、過去の地球環境や物質循環の記録を解読することにも貢献すると考えられ、資源工学及び地球化学の両面から非常に大きな意義がある。

海底堆積物を構成する起源成分を分離するためには、多元素の情報を同時に扱える多変量解析を用いたアプローチが有効と考えられる。地球化学分野における多変量解析手法としては、これまで主成分分析や因子分析が一般的に用いられてきた。これらの手法は原理的に、抽出される主成分や共通因子が正規分布に従う確率変数であることを前提としている。しかしながら、実際の深海底堆積物の化学組成データは大きく歪んだ（＝正規分布から外れた）分布を示し、この場合、抽出される主成分や共通因子同士は互いに無相関ではあるが、必ずしも統計的に独立であるとは限らない。したがって、堆積物の地球化学データの解析にあたってデータ構造に正規性を仮定する古典的な手法を用いることは、一般に適切とはいえない [2, 3]。

そこで講演者らは、上記のレアアース泥を含む様々な深海底堆積物の地球化学組成データセットに対し、比較的新しい統計解析手法である独立成分分析を適用して解析を実施した。独立成分分析では、主成分分析や因子分析とは異なり、データ構造の非正規性に着目してデータが内包する特徴的な成分やプロセスの情報を抽出するため、堆積物が持つ真に独立な地球化学的情報の分離が可能になると期待される。本発表ではこの解析結果に基づき、抽出された独立成分が持つ地球化学的意義について議論を行う。

[1] Kato, Y. et al. (2011) *Nature Geoscience* **4**, 535-539. [2] Reimann, C. and Filzmoser, P. (2000) *Environmental Geology* **39**, 1001-1014. [3] Iwamori, H. and Albarède, F. (2008) *Geochemistry Geophysics Geosystems* **9**, Q04033, doi:10.1029/2007GC001753.

Independent component analysis on geochemical compositions of deep-sea sediments.

*K. Yasukawa¹, K. Nakamura^{1,2}, K. Fujinaga¹, J. Ohta¹, Y. Takaya², S. Machida^{3,1}, H. Iwamori² and Y. Kato^{1,2} (¹Univ. Tokyo, ²JAMSTEC, ³Waseda Univ.)

○仙田量子¹、石川晃²、森下知晃³、鈴木勝彦¹、石井輝秋⁴(¹ 海洋研究開発機構、² 東京大学、³ 金沢大学、⁴ 深田地質研究所)

近年、オフィオライトや ODP・IODP による海洋プレート構造の直接観察により、海洋プレート下部地殻の構成が明らかになりつつある。しかしながら、海洋プレート下部地殻は、物的証拠の少なさあるいは深成岩や超苦鉄質岩などの分析の困難さから、その形成に関して統一されたコンセンサスは得られていない。トロクトライトは、オリビンと Ca-斜長石を主構成鉱物とし、少量の輝石を含むガブロの一種として、海洋プレート下部地殻やそれに類するオフィオライトなどで観察されている。トロクトライトは、低速拡大軸や超低速拡大軸に由来するという観察事実が報告されているが (e.g., Herbert et al., 1989; Sanfilippo and Tribuzio, 2013)、その形成プロセスについては未だ明確になっていない。オフィオライトの研究からは、閉鎖系での初生玄武岩 MORB マグマのキュムレイトとして形成された (Bezzi and Piccardo, 1970; 1971; Borghini and Rampone, 2007) と提案され、また海洋コアコンプレックスの研究からは、下部地殻中に大量のマントル由来のオリビンが運ばれて形成された (Suhr et al., 2008; Drouin et al., 2009; 2010) との提案がなされている。今回、我々は海洋プレート下部地殻の形成とマントルとの相互作用および拡大軸でのマグマ形成についての情報を得るために、トロクトライトの全岩化学組成分析を行い、その形成条件について化学組成の面から検討を行った。

分析したトロクトライトは、太平洋中央海嶺とココス-ナスカプレート境界の三重会合点付近のヘスディープ海盆で行われた ODP147 site 895 で採取された掘削コア試料の一部を用いた。ヘスディープ海盆には、太平洋中央海嶺に由来する下部地殻物質が露出しており、トロクトライトはもちろん、ダナイト、ハルツバーガイト、ガブロなどの苦鉄質～超苦鉄質の深成岩類がこの ODP 掘削によって採取された (Allan and Dick, 1996; Dick and Natland, 1996; Arai and Matsukage, 1996)。

分析の結果、トロクトライト試料は L.O.I.(wt%) が 6～13% と高めであるが、主成分分析のうち、 Al_2O_3 と MgO はきれいな逆相関を示した。トロクトライトの全岩主成分元素組成はオリビンと斜長石のミキシングによってほぼ説明できる。また、全岩微量元素分析結果も斜長石の存在を見ている可能性が高い。マントル由来の超苦鉄質岩に比べて明らかに低く、左上がり (P-PGE rich) の白金族元素 (PGE) パターンは、何らかのメルト成分の混合、あるいは何らかの成分によるマントル成分の希釈を示唆しているが、斜長石のみによる希釈では P-PGE に富んだパターンを説明できない。一方、Os 濃度と全岩 Os 同位体比はどちらもハルツバーガイトと MORB の間に分布し、これらの 2 成分混合で Os 同位体比を説明できる可能性を示している。

Origin of oceanic lower crustal troctorites from the view of PGE and Os isotope ratios

* R. Senda¹, A. Ishikawa², T. Morishita³, K. Suzuki¹, T. Ishii⁴ (¹JAMSTEC, ²Univ. Tokyo, ³Kanazawa University, ⁴Fukada Geological Institute) – 267 –

砕屑性モナザイトの U-Pb 年代測定によるアフリカ構造
発達史の推定○板野敬太¹、常青²、飯塚毅¹、木村純一²(¹ 東京大学大学院 地球惑星科学専攻、² 海洋研究開発機構)

モナザイトは REE-Th のリン酸塩鉱物であり、火成鉱物としては low-Ca の花崗岩に、変成鉱物としては低-高変成度の幅広い変成岩に産する。またモナザイトは、高精度で U-Pb 年代を決定でき、化学風化や堆積リサイクルに耐えうるため、砕屑性モナザイトから後背地の造山運動イベントに関する年代情報を得ることができる(Hietpas et al., 2013)。

アフリカ大陸は、太古代-原生代のクラトンと、それを囲む汎アフリカ造山帯から成る。基盤岩の多くは堆積物に覆われており、未だに基盤岩の研究が進んでいない地域が多い。そこで、本研究は砕屑性モナザイトの U-Pb 年代分析により、アフリカ大陸の形成を司った汎アフリカ造山運動の詳細な年代情報をより詳細に得ることを試みた。

約 500 粒のモナザイト粒子を、アフリカ大陸の 5 河川(ナイル、ニジェール、コンゴ、ザンベジ、オレンジ)の河口の砂から分離し、U-Pb 同位体年代を FsLA-ICP-MS により決定した。その結果、オレンジ川以外の河川の砕屑性モナザイトは、汎アフリカ造山運動の時期に当たる 480-660 Ma に年代にピークを示し、オレンジ川の年代ピークは 900-1000 Ma であることが分かった。この砕屑性モナザイトの年代分布は、同じ河砂試料から得られた砕屑性ジルコンの年代分布(Iizuka et al., 2013)と比較すると、汎アフリカ造山運動の時期に集中し、中生代以前の分布が極端に少ない。この違いは、度重なる風化・浸食作用により古いモナザイトが残存していないためか、または汎アフリカ造山運動の時期に多くのモナザイトの U-Pb 年代がリセットしたためと考えられる。モナザイトの U-Pb 年代分布が、どれほど変成年代を反映しているのか推定する為、現在各モナザイト粒子の微量元素組成の測定を行っている。砕屑性モナザイトの汎アフリカ造山運動の時期の年代分布を詳細にみると、各河川の年代ピークは、ナイル：600 Ma、ニジェール：580 Ma、コンゴ：550 Ma、ザンベジ：495 Ma となり、河川ごとに違いが見られた。このような河川毎による汎アフリカ造山運動の年代ピークの違いは、ジルコンを用いた先行研究では見られなかったもので、モナザイトのより高い U-Th 濃度のために、より高精度で年代測定が可能となったことに起因する。この年代ピークの違いは、それぞれの河川流域における造山運動の時期が同時ではなかったことを示し、アフリカ大陸の形成は、現アフリカ北東部（ナイル流域）の衝突から進み、北西部（ニジェール流域）、中央部～南東部の衝突合体が続いたことを示唆する。また、砕屑性モナザイトにのみ 500 Ma 付近に明瞭なピークが存在することから、ジルコンには記録されない低変成度の造山運動イベントが存在したことが示唆された。

Development of the African continent constrained from U-Pb chronology of detrital monazite

*K. Itano¹, Q. Chang², T. Iizuka¹, and J. Kimura² (¹Department of Earth and Planetary Science, The University of Tokyo, ²JAMSTEC.)

隕石衝突に起因する衝撃変成作用の指標鉱物のひとつとして、planar deformation features (PDFs)や granular texture といった特徴的な組織を有するジルコンが、多くの隕石クレーターやイジェクタ層から報告されており、これらは隕石衝突の有力な証拠としてのみならず、インパクト年代を決定する重要なツールとして用いられている (e.g. Kamo et al., 2011)。確認されている地球最古の隕石クレーターは、約 20 億年前の Vredefort impact structure (南アフリカ) であり、その衝撃変成ジルコンは、グラニュライト相の変成作用やインパクトメルト中における高温環境を被ってさえも、その組織・年代情報を保持しうることが知られている (Moser 1997)。これまでの ID-TIMS を用いたジルコン単粒子による年代分析から、衝撃変成ジルコンの U-Pb 年代はインパクト年代に向かってほぼ完全にあるいは部分的に年代のリセット (Pb の損失) を被ることが知られている (e.g. Krogh et al., 1993)。近年、SHRIMP を用いた衝撃変成ジルコンのスポット年代分析が行われはじめたが (Moser et al., 2011; Zhang et al., 2011)、衝撃変成ジルコンの内部組織に対応した系統的な年代分析およびインパクト年代推定の議論は十分ではない。

本研究では、冥王代 (40 億年前以前) 唯一の“鉱物記録”として知られる、西オーストラリア・ジャックヒルズ変礫岩に含まれる砕屑性衝撃変成ジルコンから、初期地球における隕石衝突記録解読を目指している。これらの衝撃変成ジルコンは様々な程度にアニーリングを被っており、いわゆる“decorated PDFs”組織を示す。granular 組織を有する衝撃ジルコンは、白濁～茶濁、あるいは黒色を示し、透明度が非常に低く、CL 発光はほぼ示さない。一般に砕屑性ジルコンは、後の時代の広域的な変成作用や、メタミクト化および低温での変質作用を被っている可能性があるため、これら二次的なプロセスを詳細に検討しつつ、砕屑性衝撃変成ジルコンからインパクト年代を推定することが重要となる。本講演では、Vredefort impact structure を横断する Vaal River から採取した砕屑性砕衝撃変成ジルコン中に観察される PDFs について、微細組織観察および LA-ICPMS を用いたスポット年代分析の検討について発表をおこなう。

Anatomy and chronology of the detrital shocked zircons

*S. Yamamoto¹, T. Komiya¹, S. Sakata², K. Hattori², S. Doi² and T. Hirata² (¹Univ. Tokyo,

²Kyoto Univ.)

3E07

(Invited)

砕屑性ジルコン年代分布から見た日本及びモンゴルの先新生代地史

○大藤 茂¹

(¹ 富山大学大学院理工学研究部)

多くの会員のご協力を得て、2008 年度から、東アジアの地史解明の一助とすべく砕屑性ジルコン年代データベースを作成している。今回は、研究の進展状況を紹介する。

手 法 2014 年 7 月現在で、日本の先新生界砂岩 150 試料以上、モンゴルの先白亜系砂岩試料 30 試料以上から抽出した砕屑性ジルコンを、名古屋大学大学院環境学研究科他 2 機関の LA-ICPMS で分析し、年代を算出した。1 砂岩試料から無作為に抽出したジルコン 150 粒以上を測定し、 $90 < \%conc(100 * (^{206}Pb / ^{238}U \text{ age}) / (^{207}Pb / ^{235}U \text{ age})) < 110$ を満たす 117 粒以上でヒストグラム及び相対確率分布図を作成するよう試みた。また、各砂岩試料のジルコンの時代毎の個数比を求め、試料間の類似性を統計的に探りつつある。

結果と考察 日本、モンゴルの双方で、先カンブリア時代のジルコンの個数比 (%Pc) について共通の傾向が見られる。すなわち、古い試料と新しい試料では %Pc = 6–60 であるのに対し、両者の間の堆積年代をもつ試料で %Pc $\approx$ 0 となるものがあるという傾向である。代表的な幾つかの例を以下に示す。

南部北上帯 には 3.5 億年分の連続層序が保存される。シルル～石炭系砂岩は 1500–750 Ma のジルコンを特徴的に含み、%Pc = 19–47 であった。ペルム～下部ジュラ系砂岩では、ジルコン年代が 263–195 Ma に集中し %Pc $\approx$ 0 の単峰型分布をなした。中部ジュラ～下部白亜系砂岩では、砕屑性ジルコン年代が 170–125 Ma と 2500–1600 Ma に集中する年代分布を示し、%Pc が 6–39 まで復活した。シルル～石炭系砂岩は、グレンヴィル期 (1300–1000 Ma) 及びパンアフリカ期 (900–540 Ma) のジルコンを有意に含むため、それらの時期の火成活動が記録される Gondwana 大陸縁辺で堆積したものと見られる。ペルム～下部ジュラ系の砂岩は、%Pc $\approx$ 0 であるため、先カンブリア時代の岩石の露出が少ない島弧環境で堆積したものと見られる。中部ジュラ～下部白亜系の砂岩は、トランス・ハドソン期 (1900–1800 Ma) のジルコンを有意に含むため、その時期の火成・変成作用が記録される北中国地塊の縁辺で堆積したものと見られる。南部北上帯の連続層序は、Gondwana 大陸縁→海洋性島弧→北中国地塊縁辺という地塊の移動を示すものと解釈される (Okawa et al., 2013)。

三郡変成岩類 は、見かけ上位より、蓮華 (K-Ar 冷却年代 = 330–280 Ma)、周防および智頭 (同 230–160 Ma) の変成岩類よりなる (Nishimura, 1990, 1998)。蓮華の砂質片岩中のジルコンは、500–400 Ma に最大の年代ピークをもち、3100 Ma に至る様々な年代を示した。%Pc = 13–38 であった。蓮華変成岩類を不整合に覆う下部ジュラ系浅海成層 (例えば豊浦層群) の砂岩は、2500–1500 Ma のジルコンを最大 86% 含む特徴をもつ。南部北上帯と同様な理由で、蓮華の砂質片岩は、Gondwana 大陸縁辺で堆積し、前期ジュラ紀までに北中国地塊縁辺へ移動したと解釈される。一方、周防・智頭変成岩類には、砕屑性ジルコン年代の下限值が構造的低位ほど若くなる年代極性が見られた。周防の砂質

片岩では、ジルコン年代が 300–250 Ma に集中し $\%Pc \div 0$ の単峰型分布を呈した。一方、構造的低位の智頭の砂質片岩では、300–170 Ma と 2100–1700 Ma にピークをもつ二峰型年代分布を呈した。

飛騨外縁帯 には、断層や剪断帯に断たれたオルドビス～上部三畳系が分布する。上部デボン系呂瀬層砂岩は、600–400 Ma に最大のピークをもち、1600–1000 Ma に幾つかの小ピークをもつジルコン年代分布を示した。 $\%Pc=19$ であった。上部ペルム～中部三畳系の芦谷層と本戸層の砂岩では、ジルコン年代が 310–245 Ma に集中し $\%Pc \div 0$ の単峰型分布をなした。中部三畳系大谷層に至ると、火砕性砂岩であるにも関わらず古原生代ジルコンを含むようになった (Kawagoe *et al.*, 2013)。本帯のデータも、南部北上帯と同様な地塊の移動を示唆するが、北中国地塊縁辺への到達時期は、南部北上帯より早い前期～中期三畳紀であったと解釈される。

秋吉帯 付加体の上部ペルム系砂岩（大田層群、錦層群など）では、ジルコン年代が 320–250 Ma に集中し $\%Pc \div 0$ の単峰型分布をなした。付加体を被覆する上部三畳系（美禰層群など）の砂岩は、2500–1700 Ma のジルコンを最大 94% 含む特徴をもった。秋吉帯付加体は海洋性島弧縁辺（飛騨外縁帯？）で形成され、その海洋性島弧が後期三畳紀までに北中国地塊へ接合したものと見られる。一方、岩質組合せと時代が類似する **北部秩父帯沢谷ユニット** の砂岩は、ジルコン年代が 300–250 Ma に集中するほか、500–300 Ma、1500–700 Ma にも点在するという異なる特徴をもった。

超丹波帯 付加体の上部ペルム～中部三畳系砂岩は、概ね $\%Pc \div 0$ の単峰型年代分布を呈した。一方、その構造的低位に位置する **丹波–美濃帯** 付加体の上部三畳～ジュラ系砂岩は、ジルコン年代分布が 450–150 Ma と 2500–1500 Ma の二つのピークをもち、 $\%Pc=20–85\%$ のものが多かった。ただし、剪断帯沿いの上部三畳～下部ジュラ系砂岩の一部（ポンポン山砂岩層など）は、700–400 Ma (25–40%) 及び 1000–900 Ma (5–20%) のジルコン年代ピーク（括弧内は量比）をもった。ハンカ地塊は、500 Ma 前後の火成・変成作用を記録しており、700–400 Ma ジルコンの供給源と見られる。

白亜系（日本） は、先白亜紀地質体を覆って各地に点在する。それらは、後背地や供給河川系を反映した多様なジルコン年代分布を示した。一例として手取層群の白亜系を挙げると、福井県では $\%Pc=70–87$ 、富山県では $\%Pc$ が 10 未満と対照的であった。

モンゴル は、層序や地質構造の解析が十分進んでいないという問題を抱えるが、砂岩の堆積年代とジルコン年代分布の間に、以下のような傾向が見られた。オルドビス～シルル系砂岩中のジルコンは、ゴンドワナ大陸と共通する年代ピークをもった。デボン～石炭系砂岩中のジルコンは、450–300 Ma に最大の年代ピークをもち、1000–800 Ma のものが散在する準単峰型年代分布をとり、 $\%Pc \div 0$ であった。ペルム～三畳系砂岩中のジルコンは、オルドビス～シルル系と同様の年代分布をとった。以上のデータより、モンゴルでは、ゴンドワナ大陸縁（オルドビス～シルル紀）→海洋性島弧（デボン～石炭紀）→ゴンドワナ由来の地塊の癒合（ペルム紀～）という地史が考えられる。

Pre-Cenozoic geohistory of Japan and Mongolia viewed from detrital-zircon-age spectra.

*S. Otoh¹ (¹Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama)

地層処分では処分場の掘削、廃棄体の搬入から最終的な埋め戻しまで数十年以上の操業期間を必要とする。したがってその期間、地下坑道周辺の岩石や地層は大気と接触することによって酸化し、それに伴い鉄オキシハイドロキサイドの形成事例が報告されている。また、近年の地下環境の調査結果から、現在は還元状態であっても、過去の地質現象で形成された鉄オキシハイドロキサイドの残っている事例が示されている瑞浪超深地層研究所 (Yamamoto et al., 2013) や瀬戸内海海底下の LPG (Liquefied Petroleum Gas) 地下備蓄サイトの花崗岩体中での調査事例において同様の事例が確認されている (Yoshida et al., 2013)。

現在の地下深部の水質が還元環境であるにも関わらず、その環境下で鉄オキシハイドロキサイドが確認されることは、過去の鉄オキシハイドロキサイド形成イベント (酸化イベント) の後に還元環境に戻ったことを示唆する。地層処分では、先にも述べたように、処分場を包含する岩体の地下環境が長期に還元状態にあることが、放射性元素を隔離する重要な要件となる。したがって、本論で示す日本の地下環境中の鉄オキシハイドロキサイドに関する知見は、将来の処分場としてのサイト特性調査での適正評価や、適切な処分深度の設定に関する重要な知見になると考えられる。

本研究では、地層処分場の選定あるいは放射性元素の移動・遅延に直接影響を及ぼす可能性のある、地下環境中での鉄オキシハイドロキサイドについて取り上げ、最近の知見を含めた検討を行った。その結果、1) 鉄オキシハイドロキサイドの形成は、岩体内に発達する水みちとなる割れ目ネットワークに基本的に規制されるとともに、岩体深部ほど鉄オキシハイドロキサイドの分布、幅は減少すること。2) 岩体マトリクス中に形成された鉄オキシハイドロキサイドは、還元状態になった後も残存すること。3) また地質環境中の鉄オキシハイドロキサイドは放射性元素を吸着し、地下水シナリオにおける遅延効果に寄与する可能性が高いこと。そして4) 地下環境で鉄オキシハイドロキサイドを確認した場合でも、それは‘現在’の地表からの酸化水の到達を必ずしも示しているのではなく、また鉄オキシハイドロキサイドによって岩体の有する還元機能が失われていることを示すものでもないことが分かった。サイト特性調査においては、これらを念頭に調査対象とする地質環境の総合的な調査を行うことが重要である。

References;

- Yamamoto, K. et al., 2013, Redox front penetration in the fractured Toki Granite, central Japan: An analogue for redox reactions and redox buffering in fractured crystalline host rocks for repositories of long-lived radioactive waste. *Applied Geochemistry*, **35**, 75-87
- Yoshida, H. et al., 2013, Features of fractures forming flow paths in granitic rock at an LPG storage site in the orogenic field of Japan, *Engineering Geology*, **152**, 77-86.

Fe oxyhydroxides in geological disposal of high-level radioactive waste – the formation process and its influence on barrier function-

○H. Yoshida¹, K. Yamamoto² (¹Nagoya University, University Museum, ²Nagoya University Graduate School of Environmental Studies)

1. 緒言 腐植物質 (HS) は動植物の遺骸が分解縮合する過程で生成する天然有機物であり、様々な土壌・水系環境に一般的に含まれている。HS は、その炭素骨格上に、カルボキシル基などの多数の官能基を有しているため、有害金属イオンと錯生成し、その動態を大きく変化させる。放射性廃棄物地層処分を始めとする今後の地下深部の大規模利用では、表層環境とは大きく異なる深部地下環境中での有害物質の動態理解に基づく、地下環境の汚染防止が求められる。しかし、表層由来の HS と比べ、深部地下水中の HS の質的・量的理解は不足している。本研究では、堆積岩系の地下水から抽出・精製された HS に対する金属イオンの錯生成挙動を電位差滴定やレーザ蛍光分光測定、X 線吸収分光 (XAS) 測定などを用いて評価した。

2. 実験方法 実験には、日本原子力研究開発機構幌延深地層研究センターの深度-250 m の坑道にて、直接、地下水より DAX-8 法で回収・精製したフミン酸、フルボ酸を使用した。以下、これらの幌延 HS を HHA, HFA と略す。HHA, HFA への H^+ 、および、 Cu^{2+} の結合を、それぞれ、ガラス電極、 Cu^{2+} イオン選択性電極を用いた電位差滴定法にて行った¹。また、HHA に結合した Cu^{2+} の低温 XAS 測定を蛍光法にて行った。さらに、幌延 HS に対する Eu^{3+} の結合挙動を時間分解型レーザ蛍光測定と因子分析を組合せることで評価した^{2,3}。

3. 結果・考察 元素組成や ^{13}C NMR などの特徴付けから、幌延 HS が脂肪鎖を主体とする炭素骨格を有する比較的サイズの小さな有機物の集合体であり、硫黄を多く含むことが分かった。 H^+ 、 Cu^{2+} の結合等温線から、これらのイオンの化学的に均質なカルボキシル基への結合が示唆された。また、比較的低 pH における Cu^{2+} の結合量は表層の HS に対する結合量よりも小さいことが分かった。一方、X 線吸収分光測定から、 Cu^{2+} の第一配位圏への硫黄の寄与が限定的であることも明らかになった。一方、幌延 HS に対する Eu^{3+} の結合量は、 Cu^{2+} の場合と異なり、表層由来の HS と同程度であり、幌延 HS の錯生成能が金属イオンの種類によって大きく異なることが示唆された。

参考文献

1. Saito, T., et al., *Radiochim. Acta*, **92**, 567–574 (2004).
2. Saito, T., et al., *Environ. Sci. Technol.* **44**, 5055–5060 (2009).
3. Lukman, S., Saito, T., et al., *Geochim. Cosmochim. Acta* **88**, 199–215 (2012).

Metal ion binding to deep groundwater humic substances

*T. Saito¹, M. Terashima¹ (¹Japan Atomic Energy Agency)

○笹本 広

(独立行政法人日本原子力研究開発機構)

1. はじめに

日本原子力研究開発機構は、北海道天塩郡幌延町に位置する幌延深地層研究センターにおいて、堆積岩を対象とした深地層の科学的研究を進めている。幌延地域における深部地下水は、油田やガス田に付随する地下水と同様に、 NH_4^+ 濃度が比較的高いという特徴がある。高レベル放射性廃棄物地層処分における性能評価上重要な核種の1つである Cs^+ は、岩盤中の粘土鉱物等に収着し、移行が遅延されることが期待されている。地下水中の NH_4^+ や K^+ は、粘土鉱物への Cs^+ の収着に競合する。このため、地下水中の NH_4^+ 濃度がどのような反応により支配されている可能性があるかを把握しておくことは、地層中での Cs^+ の移行評価を行う上で重要である。本発表では、幌延地域の深部地下水を対象に、地下水中の NH_4^+ 濃度を支配する反応について、水質の熱力学的解析に基づき考察したので、その結果を報告する。

2. 地下水中の NH_4^+ 濃度を支配する反応の考察

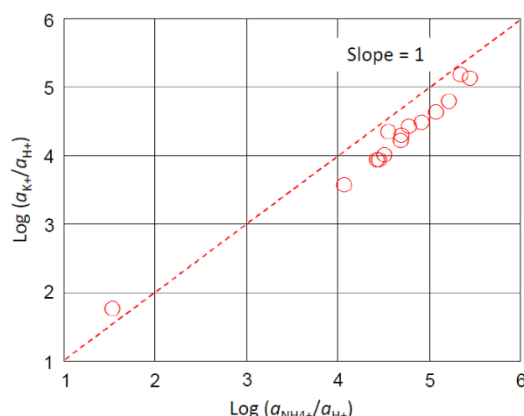
有機物の分解により地下水中に溶出したと推定される NH_4^+ の濃度を支配する反応について、幌延の堆積岩に含まれる粘土鉱物の特徴、地下水中の NH_4^+ や K^+ の活量に着目し、熱力学的な解析により検討した。地上からの調査により掘削されたボーリング孔のコアに対する粘土成分の分析結果によれば、声間層や稚内層に含まれる粘土鉱物としては、イライト、スメクタイト、イライト-スメクタイト混合層が主である¹⁾。

また、同ボーリング孔で得られた地下水の分析

結果²⁾をもとに、地球化学コード Geochemist's Workbench^{®3)}を用いて熱力学的解析を行った結果、幌延の地下水は白雲母（イライト類似）の安定領域にプロットされ、地下水中の NH_4^+ や K^+ の活量と H^+ の活量の比は、傾き1のラインに沿ってプロットされた（図参照）。このことから、幌延地下水中の NH_4^+ 濃度は、堆積岩中に含まれるイライトによる $\text{NH}_4^+ - \text{K}^+$ のイオン交換反応により支配されていると推定される。

1) JAEA -Data/Code 2007-022, 2) JAEA-Research 2007-044, 3) Bethke (2012) GWB Release 9.0.

Geochemical study of deep groundwater in the Horonobe area: Estimation of a reaction controlling the NH_4^+ concentration in groundwater, H. Sasamoto (Japan Atomic Energy Agency: JAEA)



図：幌延地下水の NH_4^+ および K^+ と H^+ との活量比の関係

3E11

ベントナイトの長期変質に係わるナチュラルアナログ事例

○山口耕平¹、佐藤久夫¹、石井智子¹、赤堀邦晃¹、江藤次郎²、大和田仁²、大江俊昭³

(¹三菱マテリアル株式会社、²原子力環境整備促進・資金管理センター、³東海大学)

放射性廃棄物の地層処分においては、止水性や物理的緩衝機能を期待して、放射性廃棄物の周囲にスメクタイトの一種であるモンモリロナイト含有率の高いベントナイト緩衝材を設置する処分概念が採られている。また、坑道の支保材としてセメント系材料が多く使用される可能性が高い（電気事業連合会、核燃料サイクル開発機構、2005）。このため、緩衝材は、長期間、セメント系材料に由来するアルカリ性の溶液と接触することとなる。アルカリ性の溶液は緩衝材中のモンモリロナイトを溶解させるため、緩衝材に期待されている長期的止水性を失わせる要因の1つとなっており、アルカリ性地下水におけるモンモリロナイトの溶解挙動は、安全な放射性廃棄物処分の実現に向けた課題となっている。

この課題検討に向けて、比較的Caに富むアルカリ性地下水が存在する地域に位置する、東海大学湘南キャンパス内のGI-250mの深度から堆積岩を採取し、スメクタイトを含む鉱物組成及び地下水組成の分析が実施されている。これに併せて、微化石分析も行われ、おおよそ5Maに堆積初期時の空隙水である海水に淡水が混入したという当該地域の地史が推定されている（Ishii et al., 2013）。この地史に基づき、鉱物組成の変化が地球化学計算コードで計算され、Ca型モンモリロナイトが長期的に安定して存在すること及びNa型モンモリロナイトが共存することが示されている（Yamaguchi et al., 2013）。

本稿では、上述の先行研究結果を基に、初期の海水が現在まで淡水と混入せずに存在し続けるケース、並びに、淡水が初期から現在まで存在し続けるケースを加えて解析を行ったところ、これらのいずれのケースにおいてもCa型モンモリロナイト及びNa型モンモリロナイトが長期的に安定して存在し得るという結果を得た。そして、これらの共存状態が、当該地域の堆積岩に含まれる鉱物の観察結果（Ishii et al., 2013）と整合していることを確認した。

なお、この研究は、経済産業省資源エネルギー庁委託事業の平成19年度から平成24年度の「人工バリア長期性能評価技術開発」の成果の一部をとりまとめたものである。

電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構(2005), JNC TY1400 2005-013, FEPC, TRU-TR2-2005-02.

Tomoko Ishii, Hisao Satoh, Kohei Yamaguchi, Jiro Eto and Toshiaki Ohe (2013), p.1361, Goldschmidt2013 Conference Abstracts.

Kohei Yamaguchi, Hisao Satoh, Kuniaki Akahori, Tomoko Ishii, Jiro Eto and Toshiaki Ohe (2013), p.2540, Goldschmidt2013 Conference Abstracts.

Natural analogue study on long term alteration of bentonite

*Kohei Yamaguchi¹, Hisao Satoh¹, Tomoko Ishii¹, Kuniaki Akahori¹, Jiro Eto², Hitoshi Owada², Toshiaki Ohe³ (¹Mitsubishi Materials Co., ²Radioactive Waste Management Funding and Research Center, ³Tokai University)

カラム通水試験を用いた堆積岩地域における微量元素の収着挙動の推定

○小瀬村隆¹、石渡健太郎¹、鈴木章悟¹、野村雅夫²(¹ 東京都市大学、² 東京工業大学)

1. **緒言** 地下深部での、マイナーアクチノイド (MA) の移行挙動を把握することは、高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全評価における重要な課題である。本研究では、MA のアナログ元素として希土類元素 (以下「REE」) を利用し、REE の水-岩石間の収着挙動を把握することを目的とした。
2. **実験** 試料は日本原子力研究開発機構幌延深地層研究センターの地下坑道において、深度 140m 調査坑道で掘削したボーリング孔から採取した堆積岩 (声問層) と、嫌気状態を保ったまま採水した地下水を用いた。カラム通水試験は、粒径を 1-2 mm に揃えて粉砕した岩石を、直径 20mm、長さ 100mm のカラムに充填し、採水した地下水を 500mL 通水させることにより微細な岩石粉末を取り除いた後、REE を 10 ppb になるように添加した地下水を 1 L 通水させた。通水後の岩石粉末と地下水を分析試料とした。岩石粉末は、逐次抽出処理及び酸溶解処理により溶液化し、ICP-MS を用いて REE の分析を行った。通水後の地下水も同様に ICP-MS を用いて REE の分析を行った。
3. **結果・考察** REE を添加した地下水をカラムに通水し、通水後の地下水中における REE 濃度を分析した結果、Y を除き、80%以上がカラム中の岩石粉末に収着した (Y は約 60%がカラム中に残存)。岩石粉末に収着した REE の量と通水後の地下水に残る REE の量を比較すると、重 REE の方が軽 REE よりも約 10%多く地下水中に含まれる傾向がある。この差は、重 REE が軽 REE と比較して錯生成定数が大きいため液相中で錯体を形成し、岩石粉末に吸着する量が少なかったため生じたと考えられる。カラム内の岩石粉末を利用し、逐次抽出法により REE 濃度を分析し、カラム内での濃度分布と REE の存在形態を検討した。その結果、カラム内では入口側から約 6cm までの範囲に REE が多く分布している。また、REE の多くは還元剤により抽出できたため、水和酸化物態として岩石粉末に存在している可能性が考えられる。地下水に添加した REE 濃度は天然環境の約 1000 倍であり、今回の結果からは岩盤が REE に対して十分な保持能力を持つことが考えられる。ただし、今回の検討では、岩石粉末に収着した REE の全量を抽出できていないため、今後は、残渣を溶解して REE の全量を測定し、実験の妥当性を確認する。また、実験結果の再現性を確かめるため、再試験を行う予定である。

Estimation of the sorption behavior of trace elements in sedimentary rock area using column flow experiment

*T. Kosemura¹, K. Isiwata¹, S. Suzuki¹, and M. Nomura² (¹Tokyo City Univ., ²Tokyo Institute of Technology.)

○浜本貴史¹, 斉藤拓巳², 水野 崇², 田中 知¹(¹ 東京大院工, ² 日本原子力研究開発機構)

【緒言】 放射性廃棄物処分の性能評価において、放射性核種の地下水コロイドへの収着が核種の移行を助長する可能性が指摘されている[1]. 表層水中のコロイドと比べ、処分の対象となる深部地下水中的コロイドについては未解明な点も多く、処分の安全評価に寄与できるコロイド影響の定量的な理解には至っていない[2]. 特に、地下水コロイドの特性を評価するための手法の確立が求められている. 流動場分画法(FIFFF)は、コロイドの状態を乱しにくく、連続的なサイズ分画が可能な手法であり、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)と接続することで、コロイドを構成する主成分、および、取り込まれた微量元素濃度のサイズ分布が測定できる. 本研究では、有機物が豊富に含まれる堆積岩系地下水を対象に、有機物コロイドの特徴を FIFFF-ICP-MS 測定と励起・蛍光マトリクス(EEM)測定によって明らかにすることを目的とした.

【試料と分析手法】 地下水試料は日本原子力研究開発機構 幌延深地層研究センターの地下 140, 250, 350 m の調査坑道中のボーリング孔から採水した. 採水方法、前処理は先行研究に従い、0.45 μm のろ過膜で粗大粒子を除いた後、分画分子量 1 kDa の限外ろ過膜を用いて濃縮を行った[3]. これらの操作によって、地下水試料は 1 kDa 以下、および、1 kDa から 0.45 μm の 2 つのサイズ画分に分画される. これらと原水中に含まれる無機元素濃度を ICP-MS (Agilent 社 7500cx)で定量し、無機元素の濃度分布を得た. また、FIFFF-ICP-MS により、1 kDa から 0.45 μm の画分に含まれる有機物、無機元素のサイズ分布を得た. 用いた FIFFF-ICP-MS システムは、分画分子量 300 Da の膜を備えた非対称 FIFFF 装置 (Postnova 社 AF2000 FOCUS)からなり、検出器として、ICP-MS に加えて、有機物の濃度測定のための紫外可視、蛍光検出器が接続されている. また、FIFFF で分画された試料溶液をフラクションコレクターで分取し、蛍光光度計 (F-4500) で EEM を得た.

【結果と考察】 幌延地下水の全サイズ領域 (1 kDa 以下, 1 kDa - 0.45 μm , 0.45 μm 以上) における無機元素のサイズ分布とともに、コロイドの連続的なサイズ分布とそこに取り込まれた微量元素濃度を決定した. 幌延地下水中には流体力学径が約 2 nm の有機物コロイドと 10 - 30 nm の鉄を主成分とするコロイドが含まれており、大部分の元素が前者に取り込まれていたことから、地下水中での放射性核種の移行には主に比較的低サイズの有機物コロイドが寄与することが示唆された. この有機物コロイドの EEM は(励起波長, 発光波長) = (240, 400 nm), (315, 380 nm) にピークを持った. このピークは海洋の腐植 (様) 物質と類似しており、幌延地下水中の有機物コロイドの主要成分が海洋起源の腐植 (様) 物質に由来するものと考えられる.

[1] Nelson et al., *Environ. Sci. Technol.* **19**, 127-131 (1985). [2] Y.Kanai et al., *Geochem. J.* **41**, 89-107 (2007). [3] 小出将志 他, 日本原子力学会 2012 年 春の年会.

Size and composition analysis of deep groundwater colloids in sedimentary rock

*T. Hamamoto¹, T. Saito², T. Mizuno², S. Tanaka¹ (¹Tokyo Univ., ²Japan Atomic Energy Agency)

3E14

(Keynote)

大規模地下施設の建設・操業・閉鎖に関わる地球化学

○岩月輝希¹，三枝博光¹，尾上博則¹

(¹ 日本原子力研究開発機構)

高レベル放射性廃棄物の地層処分事業では、深度 300m 以深の地下深部に総延長百数十 km 規模の坑道を展開し、数十年以上にわたって操業することを想定している。処分場の建設・操業時には、地質学的時間スケール（数万年以上）で形成された水理・化学的な初期環境条件が乱され、処分場の閉鎖後、乱された環境条件が時間とともに定常状態に収束していく。事業の推進・規制の観点では、事前の安全評価に用いた処分場建設前の環境条件に比べて、建設・操業・閉鎖に伴う環境条件の変化が安全評価上の許容範囲に収まるかどうか重要な判断事項と想定される。本研究では、以上に関わる基礎的知見を得るため、実際に花崗岩と堆積岩に建設された 2 つの地下研究施設（瑞浪超深地層研究所・幌延深地層研究所）を事例として、施設建設・維持管理時の地球化学特性（地下水の水質、pH、酸化還元状態）の変化量や基本プロセスについて考察した。

施設建設・維持管理に伴う周辺環境変化については、現象が起こる時空間スケールや、変化が将来的に回復するか否かといった観点で、坑道掘削に伴う亀裂の形成やセメント材料の使用などにより施設閉鎖後も建設前の環境条件に回復することが難しい“掘削損傷領域”と岩盤の物理的改変がなく地下水圧のように施設閉鎖後に建設前の状態に回復する可能性のある“掘削擾乱領域”に分類できる。それぞれの領域における地球化学特性の変化については、次のように整理することができた。掘削損傷領域においては、セメント材料により pH が中性から 11 程度まで変化し、花崗岩では化学的緩衝能が小さいためにアルカリ状態が長期に及ぶ可能性が考えられた。一方で、坑道から岩盤への大気浸透による酸化還元状態の変化は小さい（岩盤中の鉱物による還元緩衝能の方が大きい）。これらの変化は、坑道周辺の水理地質構造に応じて不均質に発生し、セメント材料周辺の数 m～数十 m と想定された。掘削擾乱領域においては、地下水圧低下に付随する炭酸ガスの脱ガスにより pH が変化するが、その変化はアルカリ側へ 1 以下で影響は小さい。一方で、花崗岩のような割れ目媒体では地下水位低下に伴う浅部地下水の浸透により水質が変化し、酸化的環境への変化、あるいは、硫酸イオンなど酸化剤を含む浅部地下水の浸透が硫酸還元菌の活性を高め、逆に強還元状態が形成される可能性も想定された。以上のような、坑道周辺のセメント材料による変化や酸化的浅層水の浸透に対する岩盤の化学的緩衝能力については、坑道閉鎖後の環境を模擬した静的環境において長期変化を観察することで、より長期的な変遷に関わる考察が可能になる。今後、両研究所において、坑道の一部を閉鎖する試験により、施設閉鎖後の周辺環境条件の変化に関わる調査研究を実施する予定であり、講演ではその詳細についても紹介する。

Study of hydrogeochemistry during construction, operation and closure of underground facility

*T. Iwatsuki, H. Saegusa, H. Onoe (JAEA)

北海道幌延地域に分布する堆積岩に認められる炭酸塩鉱物の REE パターン

○村上拓馬¹、水野崇¹、笹本広¹、鴻上貴之²、佐々木隆之²

(¹独立行政法人日本原子力研究開発機構、²京都大学大学院工学研究科)

<はじめに>

地下深部の地球化学環境の長期的な変化を予測するためには、過去から現在にかけての変化を復元、さらにはその規則性を理解し、それを将来に外挿する方法が一般的である。このような地球化学環境の復元には、炭酸塩鉱物中の成分（結晶形、同位体比および元素濃度）が用いられてきた。特に希土類元素（REE）は、炭酸塩鉱物沈殿時の溶液の地球化学環境指標として用いられている。一方、地下深部の炭酸塩鉱物は周辺環境の物理的・化学的変化により溶解－再沈殿を繰り返している可能性があるため、炭酸塩晶出当時の地球化学環境の記録を正確に保存していない可能性がある。そこで本研究では、幌延地域の堆積岩から得られた全岩化学組成データ^[1]を再解析し、REE パターンから過去の地下水の地球化学環境復元の可能性について検討した。

<方法>

幌延地域に分布する新第三系堆積岩を対象に掘削された12本の深層ボーリング孔から採取された218試料の全岩化学組成データ^[1]を対象とした再解析と幌延深地層研究センターの地下施設深度140mのボーリング孔07-V140-M03から採取された地下水中のREE濃度の分析を行った。全岩分析については炭酸塩鉱物中にも母岩粒子が混在するなど炭酸塩と母岩との分離が難しかったため、炭酸塩鉱物のみの分析は行われていない。そこで以下の式を用いて、全岩REE濃度（ $REEs_{bulk}$ ）から炭酸塩鉱物以外（陸源砕屑物、珪藻殻および有機物）のREE濃度を除去し、炭酸塩鉱物中のREE濃度（ $REEs_{car}$ ）を算出した（式）。なお、陸源砕屑物（terrigenous）中のREE濃度に関しては、風化で溶出しにくいTi濃度でREE濃度を規格化し、見積もった。式中の $(REEs/TiO_2)_{terr}$ については、健岩部171試料の平均値を用いた。

$$REEs_{car} = REEs_{bulk} - \left(\frac{REEs}{TiO_2} \right)_{terr} \times TiO_{2,bulk} \quad \cdots \text{(式)}$$

本発表ではREE濃度を算出する炭酸塩鉱物を含む試料として、Ca含有量が10%以上の3試料（砂岩質試料、炭酸塩ノジュールおよび炭酸塩充填鉱物含有試料）を対象とした。地下水のREE分析については、採水後、キレートディスクによる濃縮、TRU樹脂によるREEの分離を行い、ICP-MSを用いて分析した。

<結果と考察>

炭酸塩鉱物中のREE濃度を算出した結果、砂岩質試料は全岩分析とほぼ同様のREEパターンが得られた。一方、炭酸塩ノジュール試料および炭酸塩充填鉱物試料のREEパターンは、全岩分析とは異なるパターンを示した。特に、炭酸塩充填鉱物試料の炭酸塩鉱物REEパターンは、Sm、EuおよびGdに凸で、重REEに富む傾向を示した。こうしたSm、EuおよびGdに凸のパターンは現在の幌延地域に分布する地下水の水質分析の結果と一致した。このことから、幌延地域に分布する地下水のREEパターンは、この炭酸塩鉱物の沈殿時から現在にかけて、変化がなかった可能性を示唆している。こうした議論をするには、分析試料数の拡充および炭酸塩鉱物中のREEの直接的な分析が今後の課題となる。今後、地下水中のREEパターンの変遷を解明し、将来的な変動幅の推定や長期的な元素移行プロセスの把握に繋げる。

[1] 平賀正人・石井英一（2008）JAEA-Data/Code 2007-022.

The REE pattern in carbonate minerals obtained from sedimentary rocks in Horonobe, Hokkaido.

*T.Murakami¹, T.Mizuno¹, H.Sasamoto¹, T.Kokami², T.Sasaki² (¹JAEA, ²Kyoto Univ.)

3E16

生物性マンガン酸化物へのアクチノイドの吸着特異性

○田中万也¹、渡邊直子¹、谷幸則²、大貫敏彦³

(¹広島大 ISSD、²静岡県大生命環境、³原子力機構先端研)

はじめに：Mn(IV)酸化物は高い吸着能及び強い酸化力を持つため、その表面に様々な重元素を固定し濃集することが知られている。そのため、Mn 酸化物は表層環境においてアクチノイドの移行を遅延させる効果があると考えられる。一方で、天然に産出する Mn 酸化物の多くは微生物活動により形成されたと考えられており(Tebo et al., 1997)、Mn 酸化物と共存する微生物が元素の吸着挙動に与える影響を評価する必要がある。本講演では微生物が関与する生物性 Mn 酸化物へのアクチノイドの特異的な吸着挙動に関して報告する。

実験方法：Mn²⁺を 1 mM 含む pH7 の液体培地 50 ml で Mn(II)酸化真菌 KR21-2 株を培養した(Tani et al., 2004)。培養により得られた生物性 Mn 酸化物は、一旦孔径 0.2 μm のフィルター上に回収して 10 mM NaCl 水溶液で洗浄した後、菌体と分離せずにアクチノイド吸着実験に用いた。洗浄した生物性 Mn 酸化物を 10 mM NaCl 水溶液の中に移し、²³²Th(IV)、²³⁷Np(V)、²³⁸U(VI)を初期濃度がそれぞれ 1 μM になるように添加した。所定の時間経過後に水溶液を孔径 0.2 μm のフィルターでろ過回収した後、ICP-MS で水溶液のアクチノイド濃度の定量を行った。非生物性 Mn 酸化物のモデルとして $\delta\text{-MnO}_2$ を合成して同様の吸着実験を行った。

結果及び考察：Th(IV)の $\delta\text{-MnO}_2$ への吸着速度は非常に速く 1 時間以内にほぼすべてが吸着した。U(VI)と Np(V)は類似した吸着挙動を示し、時間とともに吸着量が増加し中性条件では 48 時間以内にほとんどが $\delta\text{-MnO}_2$ に吸着した。このことは Np が Mn 酸化物により 5 価から 6 価に酸化されたことを示唆している。これらの $\delta\text{-MnO}_2$ へのアクチノイド吸着挙動は Mn 酸化物が持つ高い吸着能を反映した結果である。これに対して、生物性 Mn 酸化物はかなり異なるアクチノイド吸着挙動を示した。生物性 Mn 酸化物への Np(V)吸着量は、 $\delta\text{-MnO}_2$ に比べて極端に少なかった。X 線吸収端構造スペクトルの測定により生物性 Mn 酸化物の表面には 2 価 Mn が吸着しており、 $\delta\text{-MnO}_2$ にはそのような 2 価 Mn がないことが分かっている。生物性 Mn 酸化物では、Np(V)とその表面の 2 価 Mn の競合により Np(V)の吸着量が著しく低下したものと考えられる。Th(IV)は生物性 Mn 酸化物へ一旦吸着したものの、時間とともに吸着量が減少し、数日後には U(VI)よりも低い吸着量を示した。これは Th(IV)が生物性 Mn 酸化物から脱着したことを示している。我々は、これまでの研究において Mn 酸化物表面上で 4 価に酸化された Ce が、微生物細胞から水溶液中に排出された有機配位子と錯生成することにより安定化することを示した(Tanaka et al., 2010)。同様に Th(IV)も水溶液中でこのような微生物由来の有機配位子と安定な錯体を形成することにより Mn 酸化物からの脱着が促進された可能性がある。

以上のように、Mn 酸化物は $\delta\text{-MnO}_2$ の吸着実験で見られるような強い吸着によりアクチノイドの移行を遅延するものと考えたが、実際の環境中でより重要な生物性 Mn 酸化物では有機物の排出や共存する陽イオンの違いなどにより遅延効果は大きく異なるものと考えられる。したがって、放射性核種の移行挙動を評価する上で微生物活動の影響も考慮することが重要である。

Specific sorption of actinides on biogenic Mn oxide

*K. Tanaka¹, N. Watanabe¹, Y. Tani² and T. Ohnuki³ (¹ISSD, Hiroshima Univ., ²University of Shizuoka, ³Advanced Science Research Center, JAEA)

○ Qianqian Yu¹, Toshihiko Ohnuki¹, Kazuya Tanaka², Naofumi Kozai¹, Shinya Yamasaki¹, Fuminori Sakamoto¹, Yukinori Tani³

(¹Advanced Science Research Center, JAEA, ²Institute for Sustainable Sciences and Development, Hiroshima University, ³Department of Environmental and Life Sciences, University of Shizuoka)

Whereas the immobilization mechanism for rare earth elements (REEs) with Mn oxides has been extensively studied, little is known about the metabolic activity of Mn-oxidizing microorganisms that could affect REEs migration. Here, we report stress-induced release of bio-molecules, by Mn(II)-oxidizing fungus *Acremonium strictum* KR21-2, to desorb Ce(IV) from the solid phase. To test the biological response of the fungus to REEs, fungus spores were incubated in a medium contained Mn(II) and REE(III)s. After REE(III)s were sorbed on the cells, a preferential desorption of Ce was observed gradually with incubation time. Meanwhile, about 40% of the Ce in the solid phase was oxidized to Ce(IV) by MnO₂. A fraction of desorbed Ce was found in the bio-molecule released from the fungus and this fraction increased with incubation time, while the other REE(III)s were not detected in this bio-molecule. Several types of bio-molecules were found to be released from the fungus, while this Ce-binding bio-molecule was released only when REEs were sorbed on the cells. These results highlight the impact of microbe adaptation and defense mechanisms on REEs migration at the water–solid interface.

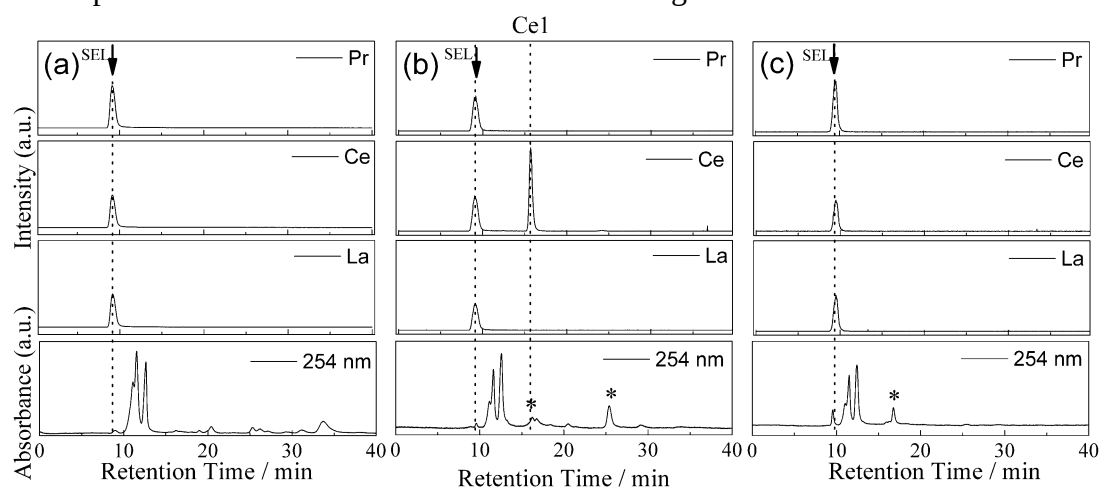


Fig. 1 SEC-UV-ICP-MS chromatograms of the liquid phase samples after 100h incubation in HAY media initially contained (a) no cells, 1mmol/L Mn(II), and 100 μ g/L each REE(III)s, (b) *A. strictum*, 1mmol/L Mn(II), and 100 μ g/L each REE(III)s, and (c) *A. strictum*, 1mmol/L Mn(II), 100 μ g/L each REE(III)s, and 0.1 mmol/L trisodium citrate. The arrows indicate the size exclusion limit (SEL) of the SEC column.

3E18

山地の森林域における放射性セシウムの移動現象と流出量評価-福島県、阿武隈山地の事例-

○新里忠史¹、阿部寛信¹、石井康雄¹、渡辺貴善¹、三田地勝昭¹
(¹(独)日本原子力研究開発機構 福島環境安全センター)

はじめに：福島県内に残存する事故由来の放射性物質のうち、事故から3年以上が経過した現在、空間線量率を支配しているのは放射性セシウム（Cs-134, Cs-137）である。Cs-134の半減期は2年と短いものの、Cs-137の半減期は約30年と長いことから、今後長期にわたり放射線による影響に注視する必要がある。生活圏については、現在順次除染が進められているが、現在の主な未除染域である山地の森林域は、その下流に位置する河川やダム湖等の環境に対して放射性セシウム（以下、放射性Cs）の供給源になる可能性がある。生活圏での将来にわたる被ばく線量の評価においては、放射性Csの現在の環境動態や分布を明らかにするとともに、それらを踏まえた放射性Csの将来分布の予測が重要となる。本講演では、福島県東部の阿武隈山地の山地森林域で進めている土壌調査や土砂流亡等の調査観測データに基づいて、主な放射性Cs移動現象と流出率の概算結果を報告する。

調査概要・結果：山地森林における物質の移動現象は、気象、植生、地形、土壌及び地質分布などの自然環境に加えて、生産活動や除染活動等の人為的要素も関連する。そこで、本研究ではそれらを統合的に検討し、阿武隈山地の北部及び中部に位置する川俣町及び川内村の山地森林を観測地点に選定し、2013年3月末より降雨を起点に発生する表面流及び土壌流亡量の観測とそれに伴う放射性Cs流出現象の調査等を実施している。川俣町の調査地点は落葉広葉樹林と褐色森林土からなり、川内村のそれは常緑針葉樹のスギ林と褐色森林土からなる。両者を比較すると、川内村の調査地点で地表付近の有機質黒色土壌が厚い傾向にある。両地区の山地斜面に設置した幅4～6 m、斜面方向に約10 m、傾斜約30度の観測区画から2013年の夏期（6月～11月）に流出した土壌量は、川俣町と川内村の観測地点で、それぞれ4週間当たり約1.3 g/m²及び4.2 g/m²（乾燥重量）であった。ここで、観測区間の近傍から採取された土壌と観測区画から流出した土壌の放射性Cs濃度の比較から夏期における放射性Csの流出率を算出すると、川俣町と川内村の観測地点で、それぞれ23週間あたり約0.07%、20週間あたり約0.08%となる。これら土壌流亡は、現地での地表面観察から降雨を起点とする土壌流出と判断される。仮に、夏期の土壌流出率が年間を通じて一定とすると、2013年の年間あたりの放射性Cs流出率は最大0.2%と見積もられ、著しく少ないことが明らかとなった。一方、川俣町と川内村の山地では、冬期の気温が0℃を上下し、林内地表面の凍結融解の繰り返しによる土壌流出が急傾斜地や山地斜面の端部で確認されている。今後は、林内に留まっている放射性Csの動態と冬期の気象条件に関連した土壌流亡の評価が課題となる。

Environmental dynamics of radiocaesium and its outflow flux in the mountain forest, Abukuma Mountains, Fukushima

*T. Niizato¹, H. Abe¹, Y. Ishii¹, T. Watanabe¹ and K. Mitachi¹ (¹Fukushima Environmental Safety Center, Japan Atomic Energy Agency)

放射性 Cs の移行への糸状菌の影響 — 鉱物の影響 —

○大貫敏彦、坂本文徳、香西直文、椎名和弘、田中健之、行川淳
(原子力機構先端研)

緒言

2011 年 3 月に発生した東日本大震災を発端として福島第一原発由来の放射性 Cs が福島県内を中心に広範囲に飛散した。福島県は敷地の 71% が森林で、森林地帯に沈着した放射性 Cs の移行挙動の解明が急がれている。土壌に沈着した放射性 Cs は鉱物に吸着され、特に 2:1 型粘土鉱物の層間など鉱物に取り込まれているため、イオン性の移行はほとんど影響せず[1,2]、放射性 Cs が吸着した粘土鉱物などの粒子性の移行が主である[3]。一方、森林の表層には有機物に富むリター層が存在し、樹木などに沈着した放射性 Cs[4]が蓄積していると考えられるが、リター層からの放射性 Cs の移行挙動は解明されていない。糸状菌の子実体であるいわゆるキノコは放射性 Cs を濃集することから、糸状菌はリター層から放射性 Cs を濃集する。本報告では、糸状菌の菌糸を培養して、放射性 Cs の移行への糸状菌の影響を実験により調べた。特に鉱物が存在する条件下での濃集について検討した。

実験方法

実験では予め PD 培地で培養した糸状菌（1500 種以上）を Cs が含まれる寒天培地で培養し、菌糸への濃集をオートラジオグラフィ（AR）法及び SEM 分析により調べた。糸状菌への Cs 濃集への鉱物の影響を調べる実験では、鉱物を培地重量の 0.1, 0.5 及び 1.0% 添加して、菌糸への濃集を AR 法により調べた。実験に用いた鉱物は、ゼオライト、バーミキュライト、雲母、スメクタイト、イライトである。

実験結果と考察

1500 種の糸状菌について放射性 Cs の濃集試験を行った結果、培地中の濃度に比べて 10-100 倍以上高い濃度で菌糸に濃集した。比較のため、酵母を用いた試験では訳 16 倍の濃集が観察された。液体培地で安定 Cs を用いた濃集試験から、菌糸への Cs 濃集を SEM-EDS 解析で明らかにした。濃集した Cs の化学状態を EXAFS で調べたところ、水中に溶存した Cs⁺イオンとほぼ同じであった。

鉱物を添加した培地で培養した菌糸への放射性 Cs の濃集は、添加しないものに比べて小さかった。さらに、添加した鉱物量を増加させることにより、菌糸への濃集量は減少した。これらの結果は、鉱物の存在により菌糸への濃集が阻害されることを示している。

[1] N. Kozai, et al., J. Nucl. Sci. Technol., 49, 473-478(2012).

[2] T. Ohnuki, N. Kozai, J. Nucl. Sci. Technol., 50 (2013) 369-375.

[3] K. Tanaka, et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 295, (2013) 1927-1937.

[3] 坂本文徳他, 日本原子力学会論文誌, 12 (2013)257-266.

Effect of filamentous fungi on migration of radioactive Cs –Effect of presence of mineral-

○T. Ohnuki¹, F. Sakamoto¹, N. Kozai, K. Shiina, K. Tanaka, J. Namekawa (JAEA)

3E20

MAS NMR と XAFS によるトラスコタイトに取り込まれたセシウムの化学状態に関する研究

○大橋弘範¹・米津幸太郎²・本間徹生³・川本大祐⁴・岡上吉広⁴・渡辺公一郎²・横山拓史⁴

(¹九大基幹教育院・²九大院工・³JASRI/SPRING-8・⁴九大院理)

講演者は鹿児島県菱刈金鉱床で偶然、数千 ppm の Cs を含む「トラスコタイト」と呼ばれるケイ酸カルシウム鉱物を見つけた。このような浅熱水性鉱床の鉱物は熱水から沈殿したものであるから、トラスコタイトが沈殿した熱水の元素濃度が現在の熱水濃度に近いと仮定できれば、微量元素の分配比を見積もることができる。熱水中では K, Rb, Cs の濃度は $K \gg Rb > Cs$ であるが、トラスコタイト中には Rb よりも Cs が 1500 倍多く含まれていた。これはトラスコタイトが生成する際に Cs イオンを特異的に取り込むことを意味している。この選択性を明らかにするためには、トラスコタイト中の Cs イオンの構造の特徴、すなわち存在するサイトを明らかにすることが重要である。このような情報を基に、福島の場合どの土壌鉱物に Cs イオンが保持されているかを調査する指針となることが期待される。福島の土壌を構成している鉱物としてはスメクタイト、カオリナイト、イライト、クロライトなどがあるが、Cs イオンを取り込みやすいサイトの構造が分かれば、それと類似構造を持った鉱物に多く取り込まれていることが期待される。この結果は、現状の検出限界以下の濃度の放射性セシウムの動向を知る上で非常に重要であり、トレーサーによる顕微鏡を用いた実験や、実験室レベルの高濃度 Cs を用いた土壌への吸着実験とは違った角度から、福島の復興に向けて重要な情報となりうる。¹³³Cs MAS NMR の測定結果では、少なくともセシウムイオン吸着モルデナイトと近い化学シフト値を示すため類似の構造を取る可能性が示唆されているが、Cs に関する詳細な構造情報は未だに得られていない。以上のような背景から、トラスコタイト中の Cs の X 線吸収スペクトルを測定し、EXAFS スペクトル解析から Cs イオンが存在するサイトの構造を明らかにすることを目的とした。

天然トラスコタイトの Cs-K 端の XANES スペクトルは、他の標準物質で見られる特徴的なピークが観測されず、またセシウムイオンを吸着させたいくつかの粘土鉱物と比較しても、大きく異なることがわかった。一方、トラスコタイト中の Cs の EXAFS 振動は、低温 (10 K) であっても振幅が小さくほとんど観測されず、動径構造関数はピークが現れなかったが、セシウムイオンを吸着させたいくつかの粘土鉱物については、第 1 配位圏のピークに相当する Cs-O のピークが観測された。EXAFS の結果からはトラスコタイト中のセシウムはかなり特異な状況下に置かれているものと考えられる。

MAS NMR and XAFS study on chemical state of cesium sorbed in truscottite

*H. Ohashi¹, K. Yonezu², T. Honma³, D. Kawamoto⁴, Y. Okaue⁴, K. Watanabe² and T. Yokayama⁴ (¹Faculty of Arts and Science, Kyushu Univ., ²Faculty of Engineering, Kyushu Univ., ³JASRI/SPRING-8, ⁴Faculty of Science, Kyushu Univ.,)

3E21

風化した雲母類粘土鉱物におけるセシウム吸着の 第一原理計算による解析

奥村雅彦¹、中村博樹¹、○町田昌彦¹

(¹ 日本原子力研究開発機構)

東京電力福島第一原子力発電所事故により多量の放射性核種が環境中に放出された。特に、¹³⁷Cs は半減期が約 30 年と長く、さらに、地表土壌に吸着され、長期間保持されることが知られており、住民避難の主な原因となっている。この問題に対して、住民帰還に向けて国が表土剥ぎ等の大規模除染を行い、その効果が確認されている。しかし、除染に伴って大量の除去土壌が発生し、その処理を巡って、仮置き場、中間貯蔵施設、最終処分場などの新たな負担が問題となっている。この問題に関連して、汚染土壌の減容化手法の開発や、貯蔵の際の安定性評価等が求められているが、放射性セシウムの土壌による吸着に関する基礎的知見が不足しており、解決すべき科学的・技術的問題が山積している。

このような事態を鑑み、我々は、土壌による放射性セシウム吸着の科学的知見を得るため、放射性セシウムを選択的かつ不可逆的に吸着する事が知られている風化した白雲母について、第一原理計算を用いて解析を行った。具体的には、風化した白雲母のほつれたエッジ (Frayed Edge) のモデルを作り、風化の度合いをパラメータとし、セシウムと元々白雲母に存在したカリウムとのイオン交換反応の反応ギブス自由エネルギーを密度汎関数法を用いて評価した。その結果、白雲母は、ある程度風化が進んだ場合にセシウムを吸着することが分かった。これは、数値シミュレーション手法によって雲母類粘土鉱物がセシウムを吸着することを示した初めての結果である。さらに、白雲母とセシウムの吸着化学様態を解析し、白雲母中の酸素とセシウムの間に共有結合成分が存在する事を発見した。これは、セシウムが雲母類粘土鉱物に強く吸着する一因が共有結合であることを示唆している。講演では、これらの結果に基づいて、廃棄土壌の減容化手法や貯蔵に関する考察も議論する予定である。

(参考文献)

- M. Okumura, H. Nakamura, and M. Machida, *Mechanism of Strong Affinity of Clay Minerals to Radioactive Cesium: First-Principles Calculation Study for Adsorption of Cesium at Frayed Edge Sites in Muscovite*, Journal of the Physical Society of Japan **80**, 033802 (2013).
- 奥村雅彦, 中村博樹, 町田昌彦, 粘土鉱物へのセシウム吸着機構解明 (2) 第一原理計算による原子・分子レベルの吸着挙動解析、日本原子力学会誌 **56**, 20-25 (2014).

First-principles calculation studies of cesium adsorption to weathered clay minerals

*M. Machida¹, M. Okumura¹, and H. Nakamura¹ (¹Japan Atomic Energy Agency)