

ラジウムの環境地球化学: 野外調査とイオンの系統性からのアプローチ

Environmental geochemistry of radium: an approach from field survey
and systematics of ions

高橋嘉夫¹、山口瑛子¹、栗原雄一¹、田中万也²、小原義之³、
福士圭介⁴、宇都宮聡⁵、田中雅人¹、香西直文²

Yoshio Takahashi¹, Akiko Yamaguchi¹, Yuichi Kurihara¹, Kazuya Tanaka², Yoshiyuki Obara³,
Keisuke Fukushi⁴, Satoshi Utsunomiya⁵, Masato Tanaka¹, Naofumi Kozai²

¹ 東京大学・大学院理学系研究科

Graduate School of Science, The University of Tokyo

² 原子力機構・先端基礎研究センター

Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency

³ 原子力機構・人形峠環境技術センター

Ningyo-toge Environmental Engineering Center, Japan Atomic Energy Agency

⁴ 金沢大学・環日本海域環境研究センター

Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University

⁵ 九州大学・理学研究院

Department of Chemistry, Kyushu University

概要

地球表層でのラジウムの移行挙動を推定するために、日本原子力研究開発機構人形峠環境技術センターで採取されたコア試料中のラジウム濃度やその他の元素濃度・鉱物組成を調べた。特にウラン系列の²²⁶Ra/²³⁸U放射能比の非平衡の程度を用いることで、ラジウムを捕捉している層として、地層中の砂岩と花崗岩の境界の風化花崗岩上部が重要であることが示唆された。この点を粘土鉱物に対するイオンの系統性からさらに確かめるために、複数のイオン(K⁺、Rb⁺、Sr²⁺、Y³⁺、Cs⁺、Ba²⁺、La³⁺、Lu³⁺)の水和状態と2:1型粘土鉱物(モンモリロナイト、パーミキュライト)への吸着状態の広域X線吸収微細構造(extended X-ray absorption fine structure; EXAFS)を測定し、外圏錯体と内圏錯体を区別した。その結果、吸着構造のイオン半径依存性においてBa²⁺より大きなイオンで粘土鉱物の層構造との相互作用があることが示唆され、Ra²⁺はこの範疇に入り、粘土鉱物中に内圏錯体を形成して吸着されることが示唆された。同様のことは、吸着分配係数のpHおよびイオン強度依存性からも示唆された。このことから、風化花崗岩中のラジウムは粘土鉱物に内圏錯体形成により安定に吸着されることで、地層中での移動が遅延される可能性が示唆される。こうした粘土鉱物に対する親和性は、ラジウムの挙動を考える上で重要であるので、天然試料の分析と室内系での実験から様々な手法を用いて引き続き検証していく必要がある。

Depth profiles of concentrations of radium and other elements and mineral compositions

were determined for the boring core samples collected in Ningyo-toge Environmental Engineering Center, Japan Atomic Energy Agency. In particular using $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ activity ratio, it was suggested that weathered granite layer below sand layer is important for the fixation of radium migrating from the upper layer. To further confirm this result, systematics of adsorption structure of various ions such as K^+ , Rb^+ , Sr^{2+} , Y^{3+} , Cs^+ , Ba^{2+} , La^{3+} , and Lu^{3+} was examined by extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy. As a result of the ionic strength dependence of the adsorbed structure, it was found that ion larger than Ba^{2+} forms inner-sphere complex within the clay minerals, which suggests that Ra^{2+} can also form inner-sphere complex within the clay minerals. This suggestion means that Ra^{2+} can be effectively fixed to clay minerals abundant in the weathered granitic rocks. Formation of the stable adsorbed species can be confirmed also by the pH and ionic strength dependences of Ra^{2+} on vermiculite. Thus, these results implied the retention of Ra^{2+} during its migration in geosphere. Since such interaction of Ra^{2+} and clay minerals is important for the prediction of migration of Ra^{2+} , further validation is necessary in future from various viewpoints including its distribution and speciation in the natural and synthetic systems.

1. 研究目的

ラジウム (Ra) は、安定同位体を持たない放射性元素であり、地球表層でのラジウムの挙動を理解することは、放射性廃棄物の地層処分やウラン鉱山近傍などにおいて、非常に重要な環境化学的課題である。その一方で、実際のフィールドにおいてラジウムの動態を調べた研究は少なく、フィールドでの調査結果に基づき、ラジウムの挙動を支配する因子を解明することは、非常に重要である。また無機・溶液化学的にも、ラジウムがどのような性質を持つかは必ずしも十分には理解されておらず、最先端の物理化学的手法を用いたラジウムの元素 (イオン) としての性質の理解が、ラジウムの環境挙動の予測に必要な状況にある。

そこで本研究では、ラジウムの環境挙動を調べられる日本原子力研究開発機構人形峠環境技術センターをフィールドとした研究を進める。特に堆積物-間隙水系などの表層環境でのラジウム濃度と、その挙動と関連すると予想される層状珪酸塩やマンガン酸化物とラジウムとの相互作用を地球化学的・鉱物科学的に調べることで、ラジウムの動態を支配するこれらの因子の重要性を明らかにすることを第一の目的とする。特に 2017 年度においては、層状珪酸塩 (粘土鉱物) とラジウムとの相互作用に着目して研究を進めた。

さらに室内実験系において、 Ra^{2+} やその他のハードなイオン (Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+} , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , La^{3+} , Y^{3+}) の層状珪酸塩への吸着の分配係数 K_d の決定、EXAFS 法による吸着化学種の局所構造の推定、量子化学計算による吸着化学種の安定性の把握などを系統的に進める。その結果から、これらの鉱物と Ra^{2+} の反応を原子レベルで明らかにすることで、様々なフィールドでのラジウムの挙動を予測するための物理化学的基盤を確立することを試みた。

以上のフィールド調査によるラジウムの支配因子の特定と、各因子に関する最先端の物理化学的知見を総合的に理解することで、これまで十分に理解されていなかったラジウムの元素としての性質に基づいて、天然での挙動を予測できるようになることが期待される。またこうした元素の性質の理解は、ラジウムの処理・処分技術を開発する上でも、重要な理論的根拠になると期待される。

2. 研究内容

2-1. フィールド調査に基づく Ra の環境挙動を支配する因子の特定

本研究では、人形峠環境技術センターの鉱さい堆積場堆積物および露天掘採掘場跡地において

柱状コア試料（それぞれ No. H21-2 および No. 43'）を採取し、そこに含まれるラジウムを含む元素組成、鉱物組成、有機物濃度、間隙水中のラジウムを含む元素濃度などを調べて、基本的な環境地球化学的特徴を調べ、ラジウムの挙動を支配する因子を解明する。また、XAFS 法の適用により、マンガン、鉄、バリウム（ラジウムのアナログ）などの価数や隣接原子との結合距離を調べること、マンガンや鉄が形成する鉱物や、微量元素であるバリウムを含む物質（ホスト相）の特定を行う。これらの調査から、ラジウムの挙動を支配する因子の解明を進める。

2-2. 元素の系統性解析に基づく Ra の物理化学的特徴の把握と環境挙動の理解

2-1 でラジウムの挙動を支配する因子を特定したら、これら個々の因子について、室内実験系において、元素の系統性の解析を進め、ラジウムの元素（イオン）としての特徴を明らかにする。着目する元素（イオン）は、イオン半径（8 配位のイオン半径）が 1.4Å に近いか 1.4 Å 以上のイオンであり、アルカリ土類金属元素（ Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ra^{2+} ）、アルカリ金属元素（ K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ ）、いくつかの希土類元素（ Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Lu^{3+} ；天然での濃度が高いもの）などを対象にした。これらのイオンについて、主に層状珪酸塩への吸着の程度を調べると共に、主に XAFS 法（および量子化学計算）によりその構造や安定性を解明することで、Ra の元素としての特徴が明確になり、その環境挙動を調べる上での信頼できる理論的支柱を形成できる。

3. 研究結果

3-1. 人形峠環境技術センターのコア試料の分析

人形峠環境技術センターの鉱さい堆積場堆積物のコア試料 No. H21-2 および露天掘採掘場跡地のコア試料 No. 43' を採取した（図 1）。このコアの異なる深度から試料を採取し、乾燥後、個々の深度の主成分元素組成、主要鉱物組成をそれぞれビード試料を用いた蛍光 X 線分析（XRF）および粉末 X 線回折法により決定した。ラジウム濃度は、密閉した容器中で放射平衡に達した鉛-214 ラドン（ ^{214}Pb ）濃度をゲルマニウム半導体検出器で定量することで得た。試料中の XRF の分析結果から、花崗岩試料などの風化の指標となる CIA 値を算出した。CIA 値は次式（式中の分子式は酸化物のモル濃度）で与えられ、風化の指標として重要である。

$$\text{CIA} = \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$$

微量元素組成は、試料を混酸で分解して得た溶液試料を ICP 質量分析計で定量することにより得た。また鉄、マンガン、ウランの化学種を X 線吸収端構造（X-ray absorption near-edge structure; XANES）により推定した。

図 2 に、No. H21-2 および No. 43' の CIA の深度プロファイルと岩相を示した。この結果から、No. H21-2 は全体的に風化の程度が強いことが分かる。実際、風化花崗岩の最上部 7.30 m の深度では、CIA が 87 程度となると共に、鉄の K 吸収端 XANES の結果（図は添付せず）から、高濃度の水酸化鉄の沈殿が存在することが分かった。No. 43' のコアは、CIA の増加は 65 程度に留まり、No. H21-2 コアほどの風化の程度ではないことが示唆される。

これらの特徴を希土類元素（REE）の濃度から考察した（図 3）。No. H21-2 のコアでは、風化花崗岩上部で REE 濃度が上昇していることが分かり、上部に存在するウラン鉱床鉱さいに含まれている REE が深部に運ばれ、REE が風化花崗岩上部にトラップされていることが示唆される。また同じ深度で、Y/Ho 比（コンドライト規格化値の比）が 1 より大きくなる Y 異常[1,2]もみられた。一般に Y/Ho 比は水岩石反応における水試料中で 1 より大きくなるため、これらの値は、REE が地下水から固相中に取り込まれたことを示唆する。ただし、No. H21-2 のコアの深度 7.65 m では Y/Ho 比

が1より低下した。これはFe酸化物への吸着態はY/Ho比が1より小さくなることに起因していると考えられ、上で示した通り、この深度では水酸化鉄が多量に存在することと整合的である。なお、鉍さい堆積場最上部の有機物層では、REE濃度が極めて高く、総濃度が2500 mg/kgにも達していた。これは陸上の土壌・岩石中のREE濃度としては極めて高く、有機物（腐植物質と思われる）とREEの錯体の安定性を示唆しているとみられるが、今後さらに検証が必要である。

上で示したREE濃度およびY/Hoの変化は、No. 43'コアの方でより顕著であった。Y/Ho比は風化花崗岩上部の砂岩層で上昇し、その高値が風化花崗岩最上部でも引き継がれており、これは上部から溶出したREEがその下部で吸着によりトラップされていることを示唆する。同じ深度でREE総濃度が上昇していることも、この推測を指示する。

次にラジウムおよびウランの濃度について図4に示す。No. H21-2コアでは、ウラン濃度およびラジウム濃度は、上部のシルト層および砂層で高く、ウラン鉍床の鉍さいの影響を受けているとみられる。しかし、 $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ 放射能比は上部では1を超えているが、その下部では1を超えた試料は殆どない。このことは、No. H21-2コアではウランおよびラジウムの風化花崗岩層への流入の程度はあまり大きくないことを示唆する。これはREEに関する考察とも整合的である。

一方、No. 43'コアでは、ウラン濃度およびラジウム濃度が、上部のシルト層・砂層で高いことは同様であったが、 $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ 放射能比は風化花崗岩最上部で1より大きく上昇していた。このことは、Y/Ho比が同じ深度で1を超えていたことと整合的であり、上部からウランとラジウムの供給があったことを示すと共に、その吸着特性はラジウムで高いことを示唆する。この原因として、ラジウムが風化花崗岩中の粘土鉍物にトラップされていることが考えられる。実際、この深度の試料のXRDでは、2:1型粘土鉍物を示す位置($2\theta=6^\circ$ 付近)に回折線が見られた(図5)。ただし、この深度ではマンガン濃度が高く、マンガンのK吸収端XANES(図は示していない)から炭酸マンガンの存在が示唆されたため、ラジウムが炭酸塩に取り込まれた可能性もある。この点については、今後選択的抽出法などで炭酸塩相やイオン交換相を特定することで、より確度の高い議論を行う必要がある。

3-2. 粘土鉍物に対して形成する表面錯体の系統的な変化

粘土鉍物へ吸着する際に形成する表面錯体を調べるため、複数のイオン(Rb^+ 、 Sr^{2+} 、 Cs^+ 、 Ba^{2+})を粘土鉍物に吸着させ、分配係数(K_d)を求めた。粘土鉍物には、2:1型鉍物であり陽イオン交換容量が大きいバーミキュライトを使用した。また、表面錯体には外圏錯体と内圏錯体の二種類があり、前者はイオンが水和した状態で吸着するのに対し後者は脱水した状態で吸着する。そのため、 K_d のpHとイオン強度に対する依存性が強ければ外圏錯体、弱ければ内圏錯体を形成していると考えられる。

吸着実験の結果(図6)によると、 Sr^{2+} はpHとイオン強度に対して強い依存性があるのに対して、 Rb^+ と Cs^+ は依存性が小さい。したがって前者は外圏錯体、後者は内圏錯体を形成していると考えられる。一方 Ba^{2+} は、pHが2より大きい範囲でpHとイオン強度への依存性が大きく外圏錯体を形成していると考えられるが、pHが2より小さい範囲では依存性が小さく内圏錯体を形成していると考えられる。したがって Ba^{2+} は外圏錯体と内圏錯体の中間的な状態であると考えられる。

さらにこれらの構造を分光学的に明らかにするため、複数のイオン(K^+ 、 Rb^+ 、 Sr^{2+} 、 Y^{3+} 、 Cs^+ 、 Ba^{2+} 、 La^{3+} 、 Lu^{3+})の水和状態と吸着状態の広域X線吸収微細構造(extended X-ray absorption fine structure; EXAFS)を測定した。粘土鉍物には、バーミキュライトに加えてモンモリロナイトも使用した。外圏錯体と内圏錯体の吸着状態の違いにより、水和状態と吸着状態のEXAFSが類似してい

れば外圏錯体、異なれば内圏錯体を形成していると考えられる。

EXAFS の測定結果(図 7)について、それぞれのイオンの水和状態と吸着状態のスペクトルを比較する。 Sr^{2+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Lu^{3+} は 3 つのスペクトルが類似しており、外圏錯体を形成していると考えられる[3]。なお、このうち Sr^{2+} について粘土鉱物に対して外圏錯体を形成することは、粘土鉱物に吸着後も溶出しやすいことを示し、放射性ストロンチウムの地層中での挙動を考える上で重要である[4]。一方、 K^{+} 、 Rb^{+} 、 Cs^{+} はスペクトルが大きく異なり、内圏錯体を形成していると考えられる。 Ba^{2+} についてはスペクトルが類似しているが、低い pH かつ高いイオン強度の条件下で吸着させると内圏錯体が形成されることや[5]、先述の吸着実験の結果も踏まえると、ある程度粘土の層構造と相互作用をしている可能性があると考えられる。

EXAFS の結果を 8 配位のイオン半径に応じてプロットした図を示す(図 7)。ここでは、測定元素以外のアルカリ金属やアルカリ土類金属もプロットした。この図より、外圏錯体を形成する元素(Sr^{2+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Lu^{3+})は Ba^{2+} よりもイオン半径が小さいのに対し、内圏錯体を形成する元素(K^{+} 、 Rb^{+} 、 Cs^{+})は Ba^{2+} よりもイオン半径が大きいことがわかる。したがって、粘土鉱物に吸着する際、表面錯体はイオン半径に応じて形成され、 Ba^{2+} よりも小さければ外圏錯体、大きければ内圏錯体を形成すると考えられる。このことは、形成しやすい表面錯体をイオン半径から予測できることを示している。粘土鉱物が地球表層に広く分布することから、この関係性は様々な現象に応用することができ、様々な元素の挙動を予測する上で有効と考えられる。

ここで Ra^{2+} に着目すると、 Ra^{2+} は Ba^{2+} よりもイオン半径が大きいことから、粘土鉱物に吸着する際に内圏錯体を形成すると考えられる。内圏錯体は容易にイオン交換せず固定されやすい特徴を持つため、粘土鉱物に吸着したラジウムは固定されると予測される。

3-3. Ra の挙動

Ra が粘土鉱物に吸着する際の表面錯体を調べるため、3-2 と同様に pH とイオン強度を変えた条件下で吸着実験を行った。Ra は放射性元素であり通常の実験室で実験することが難しいため、日本原子力研究開発機構のホットラボで実験を行った。濃度の測定には液体シンチレーションを用いた。

吸着実験の結果(図 7)によると、Ra は pH とイオン強度に対する依存性が小さいことがわかり、その傾向は Ba よりもより顕著であった。図 7 から示唆される傾向も考え合わせると、Ra はこれら粘土鉱物に内圏錯体を形成すると考えられる。

これらの結果は、3-1 で調べた地層中でのラジウムの挙動から示唆された結果（風化花崗岩中でラジウムが固定されること）ともこれまでのところ整合的である。また同様の現象であるイライトへのラジウムの固定については、オクロ天然原子炉近傍での研究からも示唆されている[6]。今後さらに天然試料および室内実験からラジウムのキャラクタリゼーションを進めることで、ラジウムの物理化学的性質のさらなる解明と地層中での移行を支配する因子の解明を進める必要がある。

4. まとめ

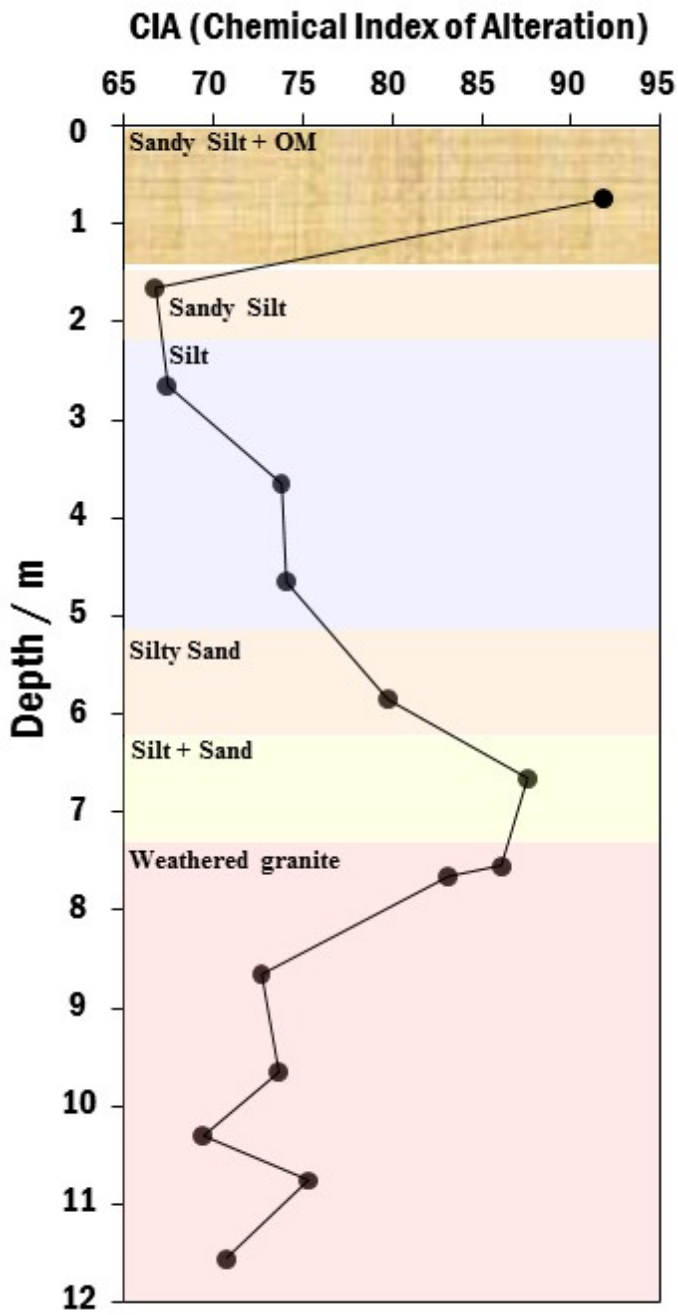
本研究では、日本原子力研究開発機構人形峠環境技術センターで採取されたコア試料中の分析と粘土鉱物に対するラジウムの吸着挙動や多元素の系統性から、ラジウムの地層中での移行の特徴や物理化学的挙動の解明を進めた。希土類元素の挙動から、風化花崗岩中で地下水中からの元素の取り込みがみられた地層で、ウラン系列の $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ 放射能比が 1 より大きく増加している傾向がみられた。このことは、ラジウムを捕捉する層として、地層中の砂岩と花崗岩の境界の風化花崗岩上部が重要であることを示唆する。この点を粘土鉱物に対するイオンの系統性からさらに確かめる

ために、複数のイオン(K^+ 、 Rb^+ 、 Sr^{2+} 、 Y^{3+} 、 Cs^+ 、 Ba^{2+} 、 La^{3+} 、 Lu^{3+})の水和状態と2:1型粘土鉱物(モンモリロナイト、バーミキュライト)への吸着状態の広域X線吸収微細構造(extended X-ray absorption fine structure; EXAFS)を測定し、外圏錯体と内圏錯体を区別した。その結果、吸着構造のイオン半径依存性において Ba^{2+} より大きなイオンで粘土鉱物の層構造との相互作用があることが示唆された。またラジウムのバーミキュライトに対する分配係数 K_d のpHおよびイオン強度依存性は、外圏錯体を形成する Sr^{2+} より小さく、 Ra^{2+} はバーミキュライトに対して内圏錯体を形成することを示唆する。これらのことから、風化花崗岩中のラジウムは粘土鉱物に内圏錯体形成により安定に吸着されることで、地層中での移動が遅延される可能性が示唆される。こうした粘土鉱物に対する親和性は、ラジウムの挙動を考える上で重要であるので、天然試料の分析と室内系での実験から様々な手法を用いて引き続き検証していく必要がある。実際、当初計画していた研究内容は広範な内容を含んでおり、量子化学計算やマイクロXRF-XAFS分析を十分に進めることができなかった。今後これらの研究を進めることで、さらにラジウムの物理化学的性質や地層中での移行を支配する因子の解明を進めていきたい。

5. 参考文献

- [1] M. Bau, Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: Evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contributions Mineral. Petrol.* 123 (1996) 323-333.
- [2] Y. Takahashi, H. Yoshida, N. Sato, K. Hama, Y. Yusa, and H. Shimizu, W- and M- type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono Uranium deposit. Central Japan, *Chem. Geol.* 184 (2002) 311-335.
- [3] A. Yamaguchi, T. Honda, M. Tanaka, K. Tanaka, and Y. Takahashi, Discovery of ion-adsorption type deposits of rare earth elements (REE) in Southwest Japan with speciation of REE by extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochem. J.*, under revision.
- [4] A. Yamaguchi, M. Tanaka, Y. Kurihara, and Y. Takahashi, Local structure of strontium adsorbed on 2:1 clay minerals and its comparison with cesium by XAFS in terms of migration of their radioisotopes in the environment, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, in press.
- [5] A. Yamaguchi, H. Tsuboi, and Y. Takahashi, Effect of ionic radius on the formation of surface complex during adsorption on clay minerals., submitted.
- [6] H. Hidaka, K. Horie, and F. Gauthier-Lafaye, Transport and selective uptake of radium into natural clay minerals. *Earth Planet. Sci. Lett.* 264 (2007) 167-176.

鉱さい堆積場堆積物コアNo. H21-2



露天掘採掘場跡地のコア試料No. 43'

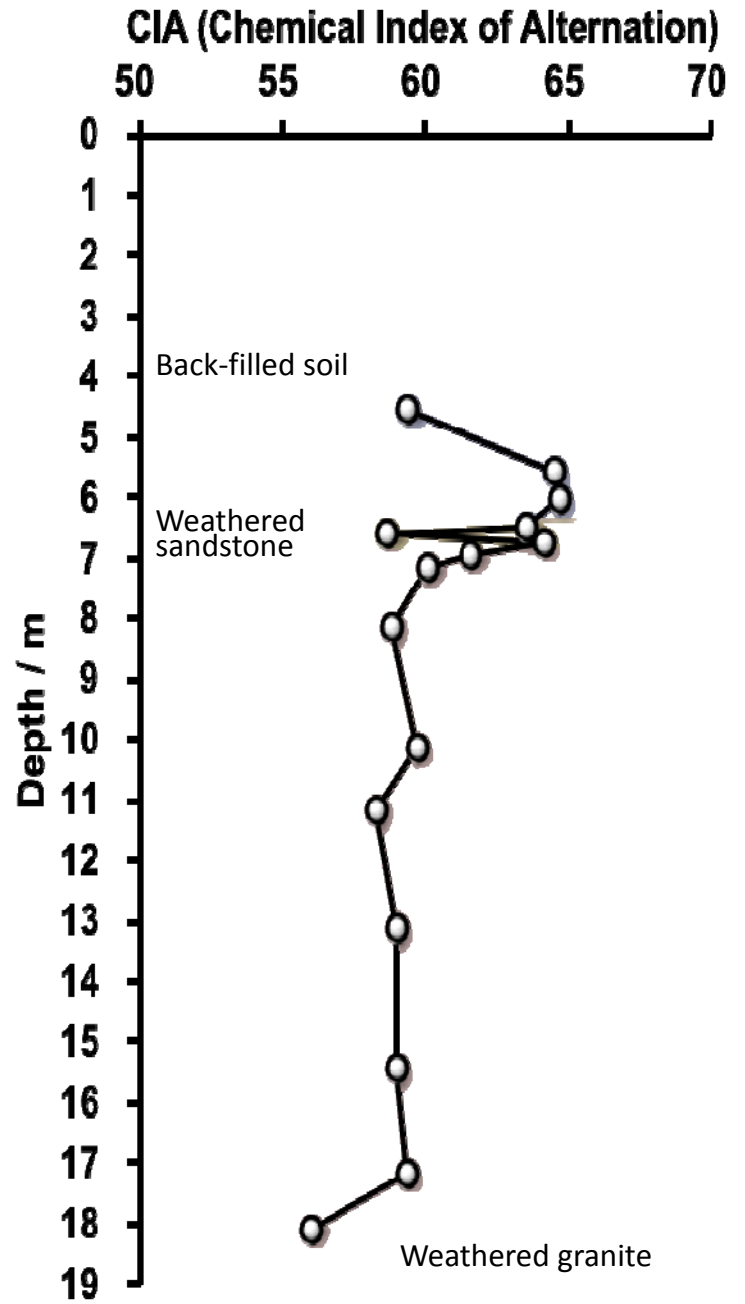
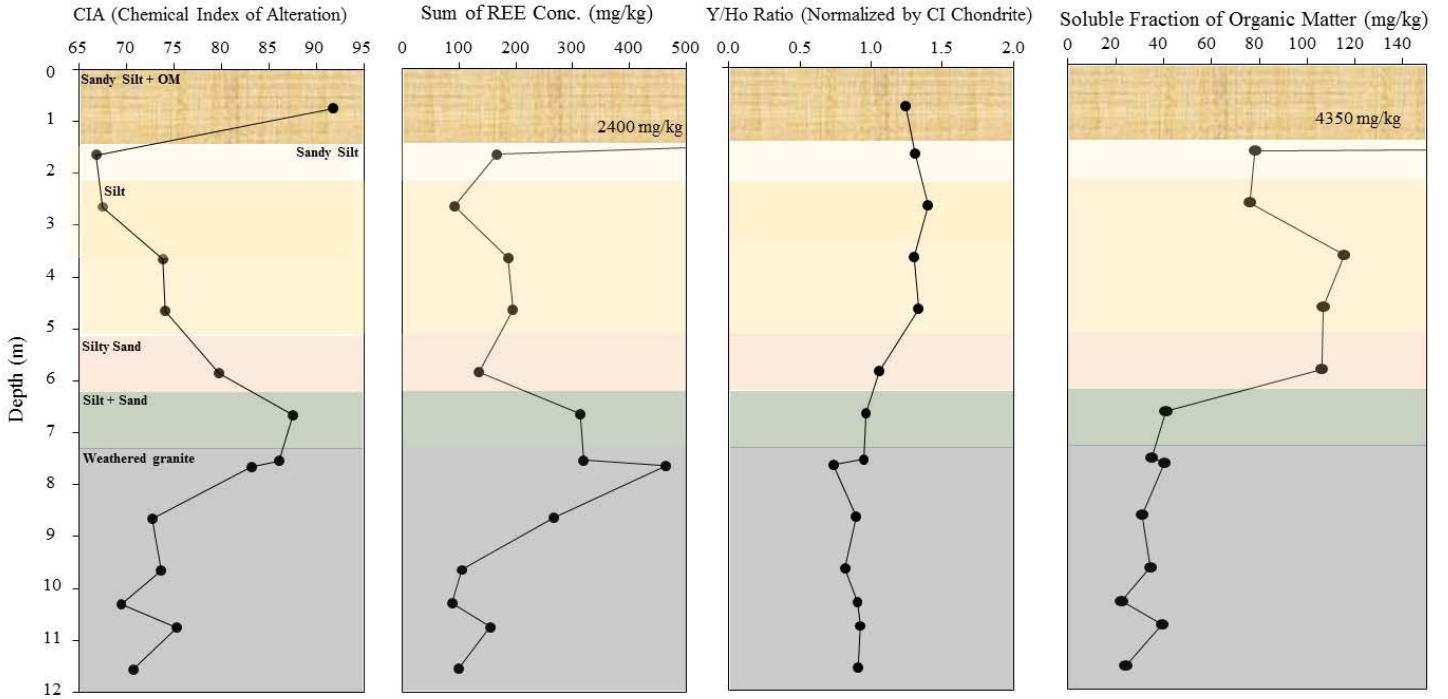


図2. CIAおよび岩相の深度プロフィール.

鉾さい堆積場堆積物コアNo. H21-2



露天掘採掘場跡地のコア試料No. 43'

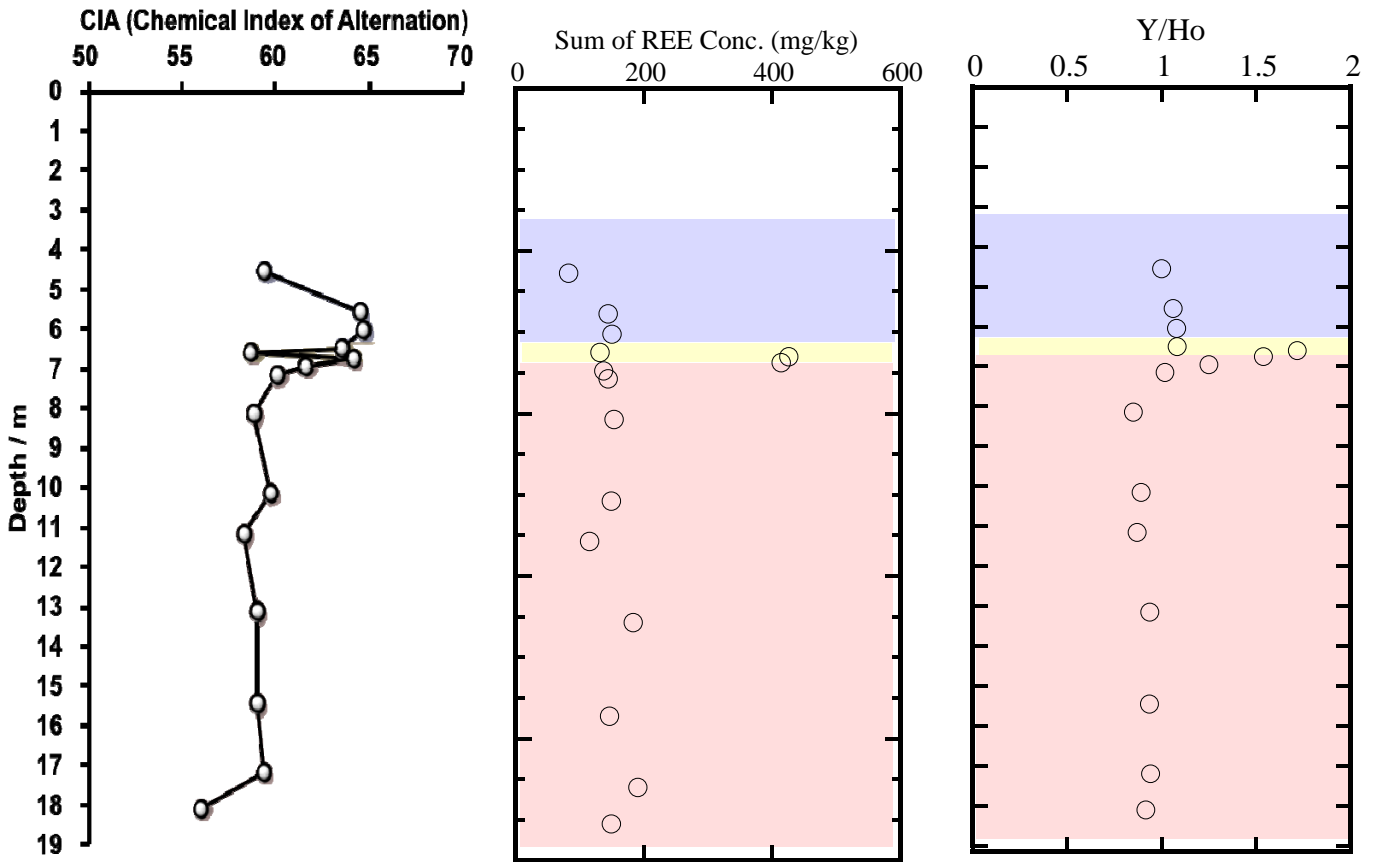
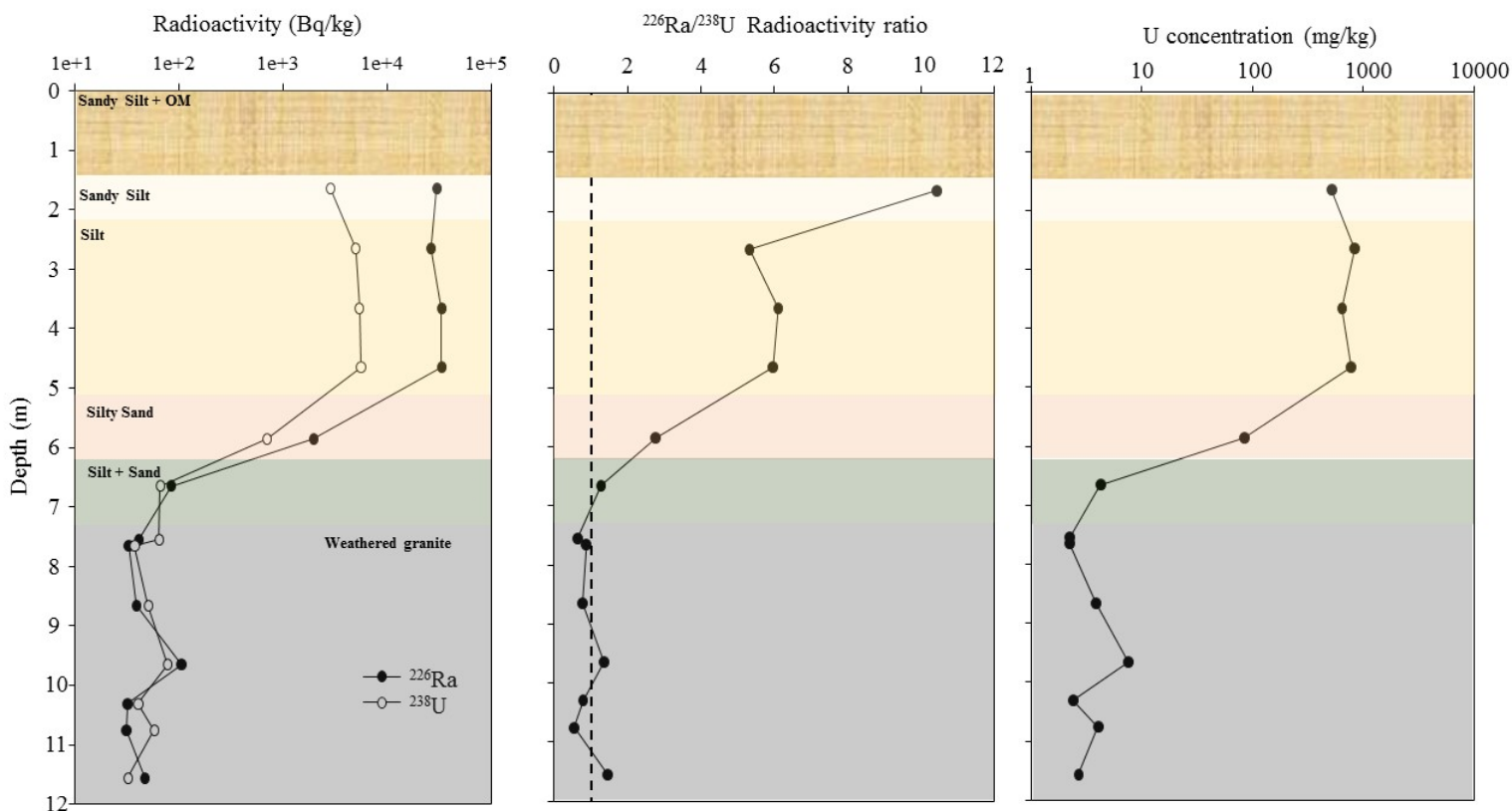


図3. 希土類元素(REE)の総濃度およびY/Ho比の深度プロファイル.

鉍さい堆積場堆積物コアNo. H21-2



露天掘採掘場跡地のコア試料No. 43'

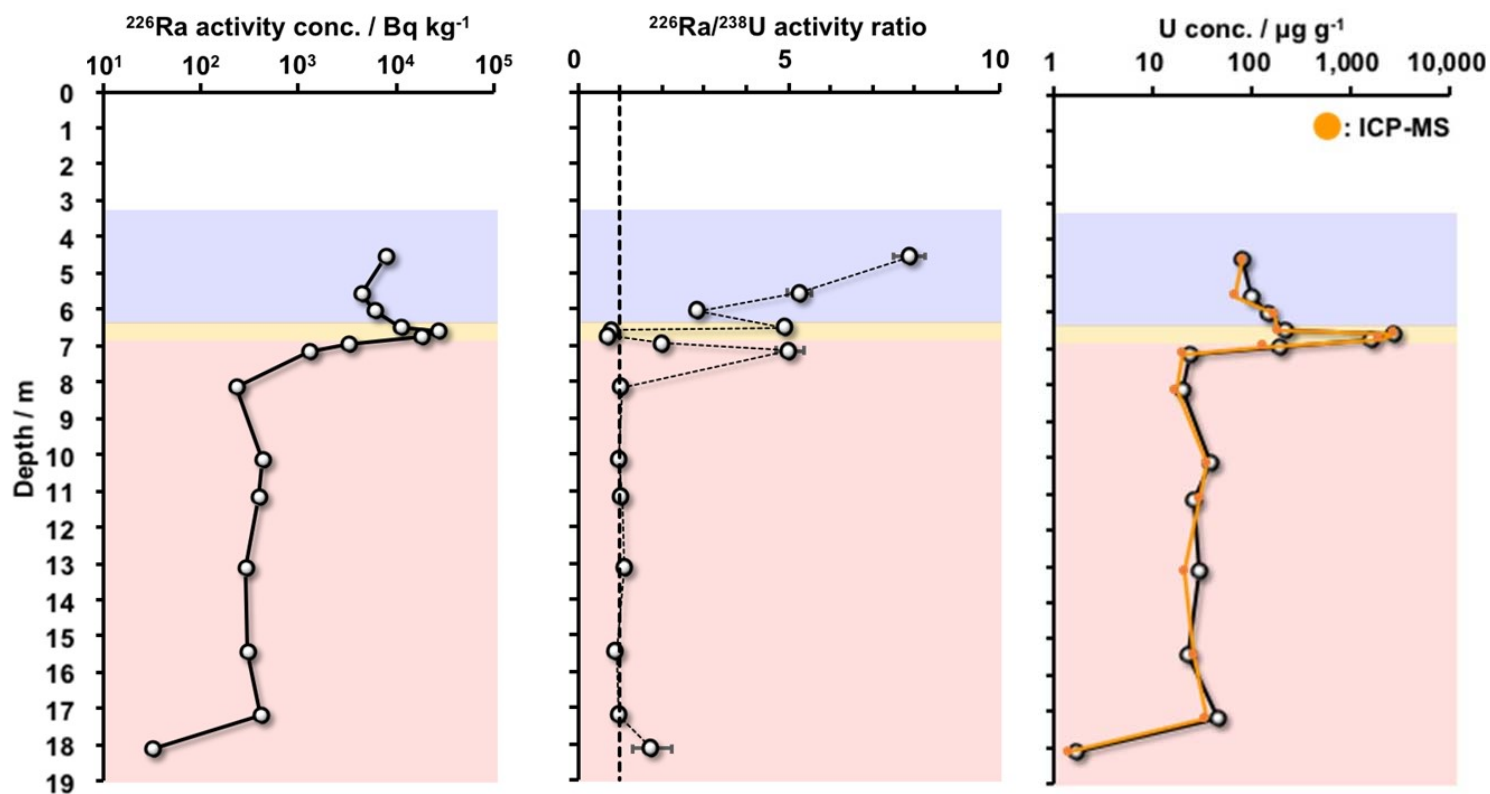


図4. ラジウムおよびウラン濃度とその放射能比の深度プロファイル。

露天掘採掘場跡地のコア試料No. 43'

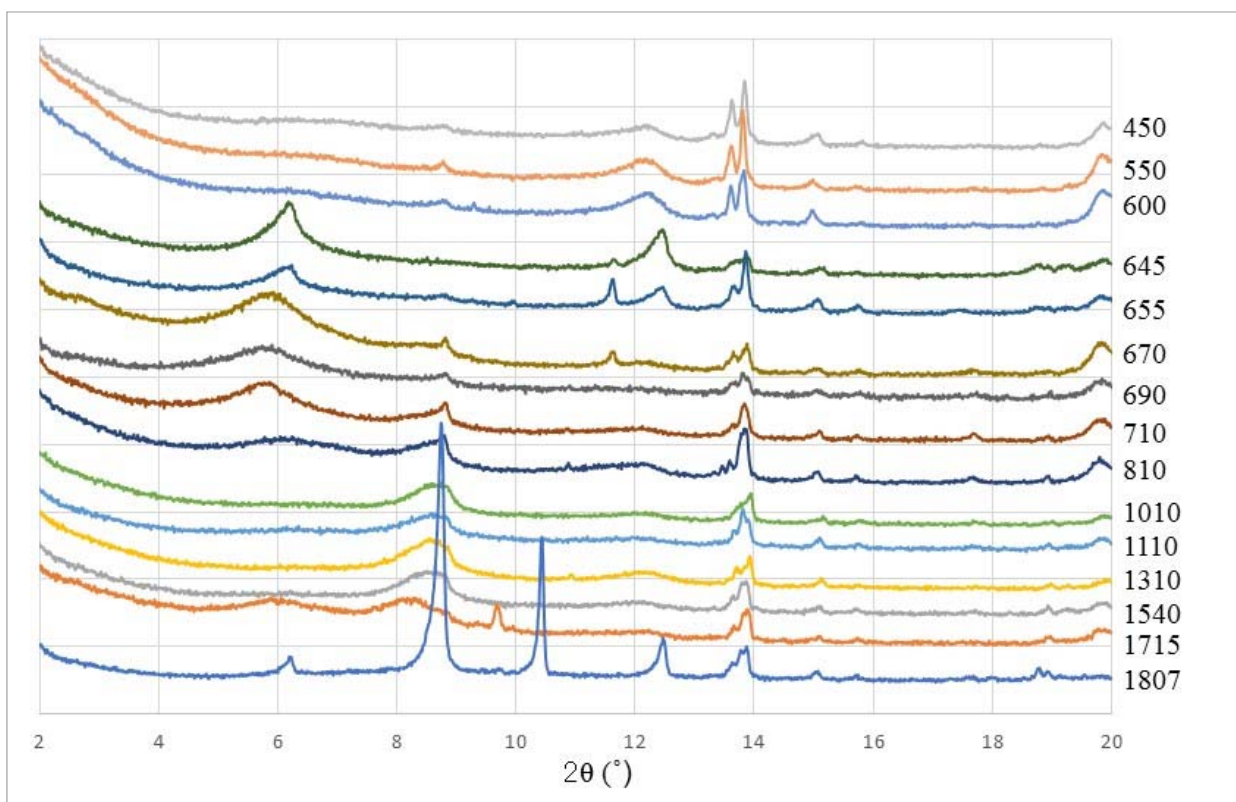


図5. XRDパターンの深度プロファイル.

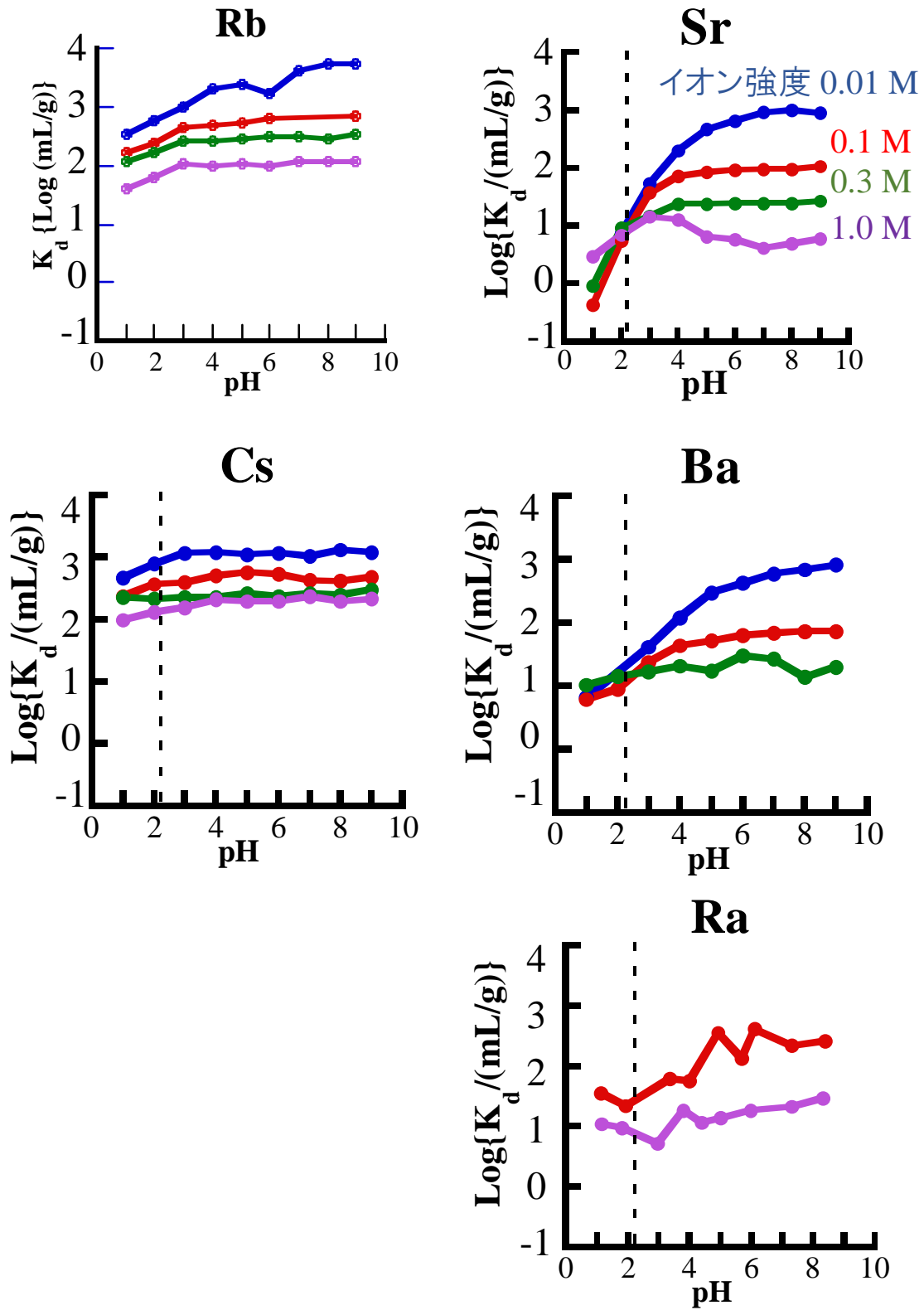


図6. 様々なイオン半径のイオンのバーミキュライトへの吸着分配係数 K_d (mL/g) のpHおよびイオン強度依存性.

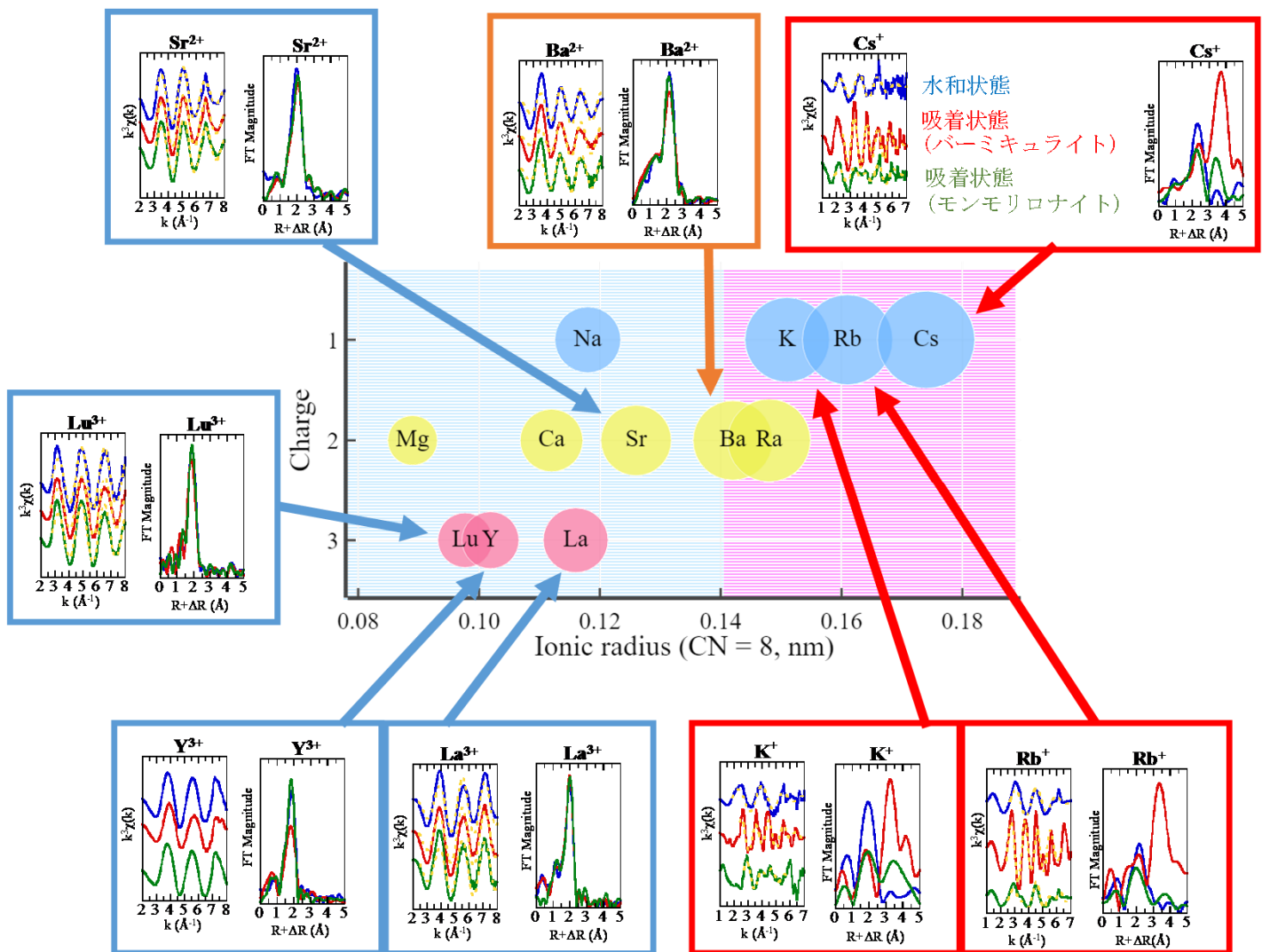


図7. 様々なイオン半径のイオンの水和イオン、バーミキュライトおよびモンモリロナイトに吸着された化学種のEXAFSスペクトルとその系統性.