

堆積岩系深部地下水中の溶存有機物の起源と金属イオンとの反応性評価

○齊藤拓巳¹、西 柊作¹、佐藤颯人¹、宮川和也²、別部光里²、
天野由記²

(¹ 東京大学、² 日本原子力研究開発機構)

1. 緒言

高レベル放射性廃棄物 (HLW) の地層処分において、地下水中に存在する溶存有機物 (DOM) は、核種と錯生成することで、その移行挙動を大きく変えることが指摘されている。DOM は腐植物質や生体高分子、微生物由来の有機物の総称であり、不定形の高分子の集合体として様々な構造を持つ。表層環境の DOM に対しては、金属イオンとの相互作用が広く調べられ、結合量を多様な環境条件下で表すことのできるモデルが提案されている。表層環境の DOM と金属イオンの結合モデルを処分の安全評価で使用するためには、深部地下環境と表層環境の DOM を比較し、両者の類似点や相違点を理解することが必要である。実際、堆積岩系地下水中の DOM の物理・化学的性質は表層環境の DOM と大きく異なることが指摘されている。しかし、深部地下 DOM と金属イオンの相互作用に関する情報の少なさのため、既存の結合モデルの適用性評価や新しいモデルの構築は未だなされていない。

本研究では、励起発光マトリクス (EEM) と多変量解析を用いて、三次元的に広がる深部地下環境において、異なる DOM 成分の寄与やそれらと金属イオンとの結合性が、広範な生物地球化学パラメータとどの様に関係するか調べることを目的とした。EEM は励起波長を変化させながら試料の発光スペクトルを測定する蛍光分光測定であり、多重線形な分光データに適した多変量解析手法である PARAFAC (parallel factor analysis) を組み合わせることで、複数のデータに含まれる蛍光成分の数やその EEM、寄与を得ることができる。

2. 実験内容

日本原子力研究開発機構の幌延深地層研究センターの異なる深度 (-140, 250, 350 m) の原位置ボーリング孔 (一部、坑道壁面からの湧水を含む) から地下水を採水した。得られた地下水に、HLW 地層処分の安全評価において重要となる 3 価アクチニド元素のアナログ元素であり、それ自体も ^{235}U の核分裂生成物である Eu^{3+} を異なる濃度 (0, 25, 50, 80 μM) になるよう添加した。合計 68 試料の EEM 測定を行うと共に、内部フィルタ効果の補正を行うために、紫外可視吸収スペクトルを測定した。得られた一連の EEM からなる多次元データ (68 試料 $\times$ 49 励起波長 $\times$ 141 蛍光波長) に PARAFAC を適用することで、異なる NOM 蛍光成分を抽出した。抽出された各蛍光成分の寄与度は、 Eu^{3+} 濃度の増加と共に減少し、消光プロファイルを与える。そこで、Stern-Volmer のモデル

を適用することで、 Eu^{3+} との錯生成の指標となる消光定数 (K_{sv}) を評価した。また、得られた結果と地下水の様々なパラメータの関係から、NOM 蛍光成分の起源や Eu^{3+} との錯生成能の違いを議論するために、多変量解析の一種である PLS (Partial Least Squares) を適用した。

3. 結果と考察

幌延深地層研究センターの異なる深度で採水された 17 種類の地下水試料の EEM 測定の結果、EEM には複数のピークが存在し、深度、ボーリング孔位置に応じて、形状が変化することが分かった。また、 Eu^{3+} 濃度の増加によって、EEM の強度が全体として減少するものの、その程度は深度に依存することが分かった。PARAFAC を用いた多変量解析から、68 試料の EEM には、独立な 4 つの成分、つまり、異なる 4 つ蛍光成分が含まれることが分かった。これらは、起源の異なる蛍光性 DOM に相当すると考えられる。各成分の EEM の特徴から、これらが海洋の腐植様物質 (P1)、2 種類の表層環境由来の腐植様物質 (P2, 3)、トリプトファンの蛍光特性を有するタンパク質 (P4) に相当することが示唆された。また、この P1 のスコアが深度の増加と共に増加し、一方、P2, 3 の寄与が減少することが分かった。さらに、各成分の K_{sv} の評価から、 Eu^{3+} との結合性は $\text{P3} > \text{P2}, 4 > \text{P1}$ となり、海洋の腐植様物質と類似した P1 は、特に、 Eu^{3+} との反応性が低いことが明らかになった。また、この K_{sv} 値は全体として、深度と共に、減少した。

PARAFAC で得られた 4 つの成分のスコア、および、 K_{sv} 値と地下水の生物地球化学パラメータの関係を、PLS を用いて調べたところ、P1 成分のスコアは、地下水の K^+ 濃度や全有機炭素濃度、無機炭素濃度と正の相関を示し、また、一部のメタン生成菌の活性度と高い負の相関を示すことが分かった。また、P2, 3, 4 成分も、全有機炭素濃度、無機炭素濃度と正の相関を、一部のメタン生成菌と負の相関を示すことが分かった。特に、P3 成分は採水地点の深度と高い負の相関を示した。また、各成分の、 K_{sv} 値は、地下水の塩濃度や天水と海水の混合の程度を表す指標である δD や $\delta^{18}\text{O}$ 値と高い負の相関を示した。発表では、このような PLS 解析の結果と各成分の EEM の特徴から、幌延地下水の蛍光性 DOM のエンドメンバーとなる 4 つの成分の起源を議論するとともに、地下研全域における、DOM と Eu^{3+} の反応性の変化に対する解釈を試みる。

本報告の一部は、経済産業省委託事業「令和 4 年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 (JPJ007597) (ニアフィールドシステム評価確証技術開発)」の成果である。

Origin of dissolved organic matters in deep groundwater of marine deposits and its implication for metal binding

*T. Saito¹, S. Nishi¹, H. Sato², K. Miyakawa², H. Beppu², Y. Amano² (¹ The University of Tokyo, ²Japan Atomic Energy Agency)