

報告番号	甲 第 14632 号
------	-------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 環境水中溶存ウラン濃度変動要因の解明と  
評価モデルの開発  
(Elucidation of the causes of variations in  
dissolved uranium concentrations in  
environmental water and development of  
a evaluation model)

氏 名 齋藤 龍郎

## 論 文 内 容 の 要 旨

過去に米国で発生した兵器開発施設での地下タンクからのウラン漏洩事故は、地下水及び河川水を深刻なレベルで汚染した。今後のウラン廃棄物の埋設処分においては公衆被ばく評価を事前に行う必要があるが、その中でも国内の年間公衆自然被ばく線量の約 1/4 をそれぞれ占める、水産物摂取経路におけるポロニウムと、吸入被ばく経路におけるラドン子孫核種が重要である。これらウランの子孫核種はウランに比べ半減期が短いため、親核種であるウランの処分場から陸域環境水への移行・伝播が核燃料使用・加工施設等からのウラン廃棄物による影響の長期評価では重要となる。そこで、ウランが河川・湖沼の陸水中で取る化学種と、溶存濃度の理解のため、本論文では環境水中溶存ウラン濃度変動要因の解明と評価モデルの開発を目標とする。

第 1 章では広範な文献調査により溶存ウランの酸化数及び化学種を規定する要因と、その動態を評価するためのモデルについての既往研究の到達点を以下のとおり取りまとめた。溶存ウランの動態は、酸化還元電位、pH 及び共存する元素により影響され、中でも炭酸、リン酸等との錯体形成、水酸化鉄による吸着、硫酸の影響、及び腐植酸吸着が主要な化学過程として働き、大気開放された環境水中では全ウラン中の 9 割に近い主要部としてウラニル三炭酸錯体とそのカルシウム塩で構成される。また、濃度評価のための数値モデルとして、現行の低レベル放射性廃棄物埋設施設の安全評価で使用されている簡略であるが使

用実績のある固定値の分配係数を用いたモデルの他、水酸化鉄や鉱物表面での錯体形成を考慮したモデル、及び地球化学データベースによる化学平衡と移流分散を考慮したモデルの先行研究が行われてきた。しかし、固定値の分配係数を用いたモデルは pH 等の化学平衡定数を変化させる環境条件変動が大きい場合には適切ではない。また、化学平衡を前提とするモデルは、表面吸着鉱物サイトの種類と表面積の推定が測定値の再現性に影響しており、対象鉱物の同定が不確実である場合には適切ではなく、また、吸脱着過程が必ずしも平衡に達していない可能性がある。そのため本研究では、吸脱着量が陽イオン交換容量 (CEC) に従う仮定を置くことによって、表面吸着鉱物サイトの種類と表面積の情報が不確実の場合の影響の低減を試みるのが適切と考えた。また、吸脱着過程について平衡状態と速度論的とを組み合わせたモデルを検討した。大気開放された環境水中のウラン化学種の主要部として、ウラニル三炭酸錯体とそのカルシウム塩のみを抽出し、吸脱着過程を全て可逆的、電気的なものと仮定して、その溶存濃度と吸脱着過程を酸化還元電位、pH、アルカリ度、カルシウム濃度及び CEC という測定可能な物理量で定める半経験的なモデルを提案した。検討するモデルの性能目標として、ウラン廃棄物処分場からの公共水域への影響を事前評価するために、環境水域中の溶存ウランの濃度変化を、測定値に対する数値モデルによる再現値が相対標準偏差で 10% 以下となることを以て、再現性の目標値とした。

第 2 章では、数値モデルの構成を検討し、実験室規模での溶存ウラン濃度試験の事例を再現できる数値モデルの開発を試み、検証のために、先行研究による実際の野外の環境水域の溶存ウラン測定結果を報告した公開論文であるハンフォード第 300 地域汚染土壌サンプルを用いたリン酸処理カラム実験の公開データを対象として、開発したモデルと既存の地球化学コード PHREEQC ver.3 を組み合わせたモデル体系で、カラム試験流出水中の溶存ウラン濃度推移の再現を行った。その結果、カラム試験における溶存ウランの化学種はウラニル三炭酸及びそのカルシウム塩で主要部を成すというモデルは実測値に対し高い再現性を示した。また、溶存濃度の増減は、まずカラム土壌間隙水の流水領域におけるウランの初期量で初期濃度が定まり、次に投入水の流入破過により希釈される。次に pH 減少及びウラニルと水素イオンのイオン交換平衡の移動により濃度減少した後、投入水に直接接しない滞水領域と流動領域の拡散による混合がウランのリザーバーとなって流水停止後のウラン濃度を上昇させ、CEC がウランの吸着によって滞水領域からのウラン供給とバランスすることがモデルを通じた分析から考察された。このように、イオン交換と滞水領域モデル (Saito 2021 モデル) は、カラム試験から類推できる不飽和帯水層中の溶存ウランの数値モデルとして濃度再現と機構解明への適用性を示した。

第 3 章では、実際の野外の環境水域における溶存ウラン濃度の季節変動に関する測定結果を再現対象とした。琵琶湖水中溶存ウラン濃度の変動メカニズムが未解明な成層期について、前章で検証した Saito 2021 モデルを適用した。溶存ウランの化学種としては、ウラニル

三炭酸錯体とそのカルシウム塩を主要部として評価し、溶存ウラン化学種の固体相との相互作用について、水素-ウラニル間のイオン交換モデルを採用することで、溶存ウラン濃度を簡単な式で近似するとともに、近似式を構成する平衡反応を同定し、それぞれの寄与の比較を試みた。この結果、pHの季節変動によって溶存ウラン濃度の季節変動が起きていることを明らかにした。さらに、溶存ウラン濃度実測値のピークに見られるpH実測値ピークに対する1ヶ月の遅れはウラニルの土壌表面からの脱離速度及び吸着速度に上限があるため水素イオンとの平衡に達しないと考え、その機構について、CEC当たりの吸着ウラン濃度の平衡濃度が前日比の上限/下限を超えるときは平衡濃度に到達せず、前日比の上限/下限まで脱離あるいは吸着する、と設定したモデル(1次速度反応移行モデル)を考案した。そのモデルの最も再現性を高める上限値及び下限値を2年間固定の定数として探索したところ、溶存ウラン濃度ピークのpHピークからの約1ヶ月の遅延の再現に成功した。溶存ウラン濃度測定値と1次速度反応移行モデルの計算値との相対標準偏差は1.6%であり10%以下の目標を満たした。

以上の結果、本研究の目標である、再現性の高いモデルの開発は達成され、モデルの活用により、溶存ウランの増減過程と要因を分析することに利用できるという成果を得た。本研究で提案された半経験的溶存ウラン濃度評価モデルを用いて一般的な水質・土壌観測値と、汚染源ウラン濃度情報に基づき、これらは地表近くのウラン廃棄物処分場の事前評価や、地上保管施設からの漏洩時の環境影響評価に利用することができ、事故想定の影響評価にも活用できる。