

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

齋藤 龍郎

第1章	緒言	4
1.1	要旨	4
1.2	研究の経緯	6
1.2	溶存ウラン化学種を決める要因についての先行研究	8
1.2.1	溶存イオンとイオンポテンシャル	8
1.2.2	溶存ウランへの酸化数及び共存元素の影響	8
1.2.3	溶存ウランへの鉄表面吸着の影響	11
1.2.4	溶存ウランへのフミン酸、フルボ酸の影響	11
1.3	ウランの環境移行モデルを構築する試みについての先行研究	12
1.4	研究目的	17
	参考文献	19
第2章	環境水中溶存ウラン濃度の変動を評価するためのモデルの検討	25
2.1	先行研究からの知見集約と独自モデルの提案	25
2.1.1	独自モデルの目的、構成及び適用対象	25
2.1.2	ウラン移行経路の空間構造とマスバランス	26
2.1.3	溶存ウラン化学種と共存元素及び化学平衡	27
2.2	ハンフォードウラン汚染土壌カラム試験による Saito 2021 モデルの検証	34
2.2.1	ハンフォード・サイトの概要(背景と現状)	34
2.3	ハンフォードウラン汚染土壌カラム試験の計算条件設定	35
2.3.1	ハンフォードウラン汚染土壌カラム試験設定	35
2.3.2	モデル適用時の入力条件	35
2.4	結果	40
2.4.1	Zachara モデルを用いた溶存ウランの評価結果	40
2.4.2	Saito 2021 モデルによる再現計算	43
2.5	溶存ウラン濃度変化要因の考察	47
2.6	まとめ	53
	参考文献	55
第3章	琵琶湖水中溶存ウランの季節変動とその再現	56
3.1	先行研究からの知見集約と独自モデルの提案	56
3.1.1	独自モデルの構成及び Saito 2021 モデルからの修正箇所	56
3.1.2	単純混合モデル	65
3.1.3	溶存ウラン化学種と共存元素及び化学平衡	70
3.1.4	吸着-脱離反応とイオン交換平衡モデル	75
3.1.5	溶存ウラン濃度ピークの遅れと1次速度反応移行モデル	79
3.2	Saito 2022 モデルの琵琶湖への適用と溶存ウラン測定結果の解釈	81
3.2.1	パラメータ最適化の手順	81

3.2.2	イオン交換モデル[U] _{eq} における TU と CEC _{Zp} の最適化	82
3.2.3	イオン交換モデル[U] _{eq} の主要な平衡反応についての考察	86
3.2.4	1 次速度反応移行モデル[U] _{lim} における k_{des} と k_{ads} の最適化	88
3.2.5	室内実験との比較による吸脱着反応の場と湖水流動の寄与の考察	91
3.3	まとめ	97
	参考文献.....	101
第 4 章	結論	103
謝辞	107	

第1章 緒言

1.1 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、水酸化鉄や鉍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、表面吸着鉍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、対象鉍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、表面吸着鉍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及び吸着に緩和時間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平衡過程の緩和時間が一日を超えるときは平衡濃度に到達せず、一日で可能な脱離あるいは吸着の限界を 1 次速度反応の比例係数で設定したモデル(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測定期間を通じた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。

1.2 研究の経緯

ウランは核燃料の主原料であるため、研究施設や核燃料の加工施設から発生するウランを含む廃棄物は多く、原子力並びに放射線研究施設等から発生する放射性廃棄物、いわゆる研究施設等廃棄物の中で多くを占める。その一方、多様な溶存形態と表面錯体の形成を行う性質を持つ。河川水等の一般的な環境水域でどのような溶存濃度を示すかについての安全評価は、地表から地下数 m までの浅地中への埋設処分の可能な濃度を定めた規制 (国立印刷局, 2021) の考え方を示した報告書を例に取れば、処分場モデルと廃棄体層、帯水層等の核種移行経路について、透水率、空隙率、地下水位及び帯水層流量を規定したモデルに対して、公共河川までの距離を指定した移流分散方程式によって評価されてきた(原子力安全委員会, 2007)、(武田他, 2011)。このとき、もっとも感受性の大きいパラメータとしては、核種移行時間の遅延倍率に読み替えることができる収着分配係数が挙げられるが、この値は特にウランにおいては、多くの条件により変動することが分かっている。ウランの収着分配係数の測定例は多いが、その値は幅広く、IAEA では 2×10^1 から $1 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ が報告されている(IAEA, 1994)。これは、収着分配係数が鉱物相や粒径等の土壌種別、共存する溶存元素濃度、特に pH 等により大きく変化するためである(石井他, 2001)。これに対し、ウラン廃棄物埋設処分場の立地環境における地質環境や水理は未確定であり、一般的、平均的に仮定せざるを得ないことが不確実性を高めている。また、これまでは溶存するウランがどのような化学形態を取るのかは安全評価に反映されていなかった。

かつての兵器開発時代の米国等では、ウラン汚染の影響で河川等が汚染する事例があった。ハンフォード・サイトは核爆弾用プルトニウム生産のために 1943 年に設立され、9 基の原子炉と 5 基の再処理工場によるプルトニウム製造が行われた結果、216,000 m³ のスラッジと液体放射性廃棄物を発生した。これらは地下タンクに貯蔵されたが、数十年以上にわたって地下へ漏洩し、ハンフォード・サイトの土壌と地

下水、敷地内を流れるコロンビア川を汚染した。現在も米国環境基準値 $3 \times 10^{-2} \text{ mg L}^{-1}$ を上回るウラン濃度を低減するための環境回復措置が行われている。ハンフォード・サイト修復の年間予算は 2020 年は年間 25 億ドル(2500 億円)であり、サイト修復の推定総コストは 3,200 ~ 6,800 億ドル(32 兆円~68 兆円)である(Onishi and Triplet, 2020)。このようなことが二度と起きないように、国内でのウラン廃棄物処分施設の安全評価においては、溶存ウランの濃度決定の仕組みについて理解し管理する必要がある。

このため、まずは環境中に含まれるウランの生活圏移行及び人体への摂取もしくは曝露経路について確認する。国内の土壤中に含まれるウランは平均 1.41 ppm であり(AIST, 2004)、これらのウランが人体に放射線被ばくを与える経路には、大きく分けて、ウランを含む土壌からのガンマ線及び皮膚接触等による外部被ばくと、農産物、畜産物、水産物、飲料水摂取及び放射性ガス吸入による内部被ばくがある。自然放射線による年間被ばく量の約 2 mSv のうち、約半分が ^{238}U とその子孫核種(ウラン系列核種)が寄与しており、地面からのガンマ線による外部被ばく 0.07 mSv、土壌中のウランの放射壊変によって発生する子孫核種である気体状の放射性 ^{222}Rn を吸入することによる内部被ばく(主に ^{218}Po 及び ^{214}Po の α 線を放出する ^{222}Rn 短半減期子孫核種による被ばく)が 0.54 mSv、魚介・海藻類に含まれるウラン子孫核種 ^{210}Po 摂取による内部被ばくが 0.64 mSv を占める(下他, 2014)。この他、ウランの化学的影響が腎臓に与える影響を考慮して、公共水域に対しての暫定基準値が $2 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$ とされている(環境省水・大気環境局長 2020)。以上の通り、ウラン処分に伴う健康影響としては、地中に埋設されたウランからの子孫核種のラドン吸入、水産物からのポロニウム摂取並びに腎臓毒性重金属としてのウランの摂取が挙げられる。しかしながら、 ^{222}Rn の半減期が約 4 日、 ^{210}Po の半減期が約 4.5 ヶ月であることから、被ばく影響を直接与える子孫核種は単独では親核種と比較して長距離を移動できない。公衆の生活圏までの移行の主体となる核種(元素)は、ラドンやポロニウムではなく、主として親核種であるウランである。

ハンフォード・サイトにおけるウラン汚染の主な環境回復対象がコロンビア川隣接区域と汚染移行経路となった河川接続地下水系であったこと(DOE, 2013)、また、核種は異なるが、福島における放射性セシウムの環境動態研究結果(鶴田他, 2017)によれば、放射性セシウムの土壌深度方向への移行はごく少なく、河川を通じての海域へ移行するか、氾濫により河川敷を汚染する、もしくはダム湖に留まったとの報告がある。これらの先行研究から、ウランを浅い地中に埋設した際の公衆生活圏への移行経路は、地下水、河川水、および湖水による飲用摂取、水産物摂取、灌漑水利用による農畜産物摂取、または河川・湖水の汚染土壌からの気体状放射性 ^{222}Rn の

吸入であると考えられる。いずれの経路にせよ、発生源となるウラン量から、河川や湖などの環境中の濃度を定める現象の理解と評価方法を、科学的な裏付けに基づき提供する必要がある。

1.2 溶存ウラン化学種を決める要因についての先行研究

1.2.1 溶存イオンとイオンポテンシャル

ある元素の溶存イオンの安定性の尺度として、海洋における平均滞留時間がある。定義は複数あり、海中の溶存元素量を年間堆積量で割ったものと、海水域から河川等へ出て行く量で割ったものがある。これら平均滞留時間が長い元素は、イオンポテンシャルに特徴がある。イオンポテンシャルとは水中のイオンが水分子を引きつける力であり、イオン電荷の絶対値に比例しイオン半径に反比例する。この値が3未満の元素は単体で水に溶けやすい。この値が8より高い場合には水和分子の水素イオンを分離してオキシアニオンが形成されやすい。このため平均滞留時間の長い元素ではイオンポテンシャルはほぼすべて3未満または8超であり、そのほとんどにおいて主要溶存化学種は単離のイオン(水和イオン)またはオキシアニオンを基礎としたものである。ウランのイオンポテンシャルは3から8の範囲にあるため、単離イオンもオキシアニオンも不安定とされる。にもかかわらず溶存ウランが安定に存在するのは、単離イオンでもオキシアニオンでもなく、主要溶存化学種が炭酸錯体 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 及びそのカルシウム錯体であるためとされる。この類型を持つ元素は少ない (西村, 2003)。

1.2.2 溶存ウランへの酸化数及び共存元素の影響

U(VI)は一般にU(IV)より溶存しやすく、U(IV)は沈殿し鉱物相を取りやすいとされる (Salah and Wang, 2014)。ウラン鉱石の主な鉱物は、ピッチブレンド(歴青ウラン鉱)や閃ウラン鉱として知られるウラニナイト(UO_2)である。このほか、カルノー石 ($\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$)、オートナイト(燐灰ウラン鉱) $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10-12 \text{H}_2\text{O}$ 、ウラノフェン ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)など多くの鉱物でウラニル化することが知られている。U(VI)相の溶解度は、炭酸水素塩の存在下、特にpH5.5以上において増加する。一方、U(IV)は環境pH範囲内とされるpH6からpH9においてはほとんど溶解しないとも報告される (Langmuir, 1978、Salah and Wang, 2014)。しかしながら、U(IV)はコロイド相を作ることが多く報告されている。非対称フローフィールドフロー分画(As-FrFFF)に基づく観測ではフミン酸とのコロイドが土壌浸出液中のウラン移動の1%を担うと報告されており (Celine *et al.* 2009)、U(IV)のケイ酸

コロイドが環境水の pH に近い中性から弱アルカリ性域で、炭酸塩共存下でも観測された(Dreissig *et al.* 2011)。このことから、水環境におけるウランの挙動として、U(IV)-ケイ酸コロイドが無酸素水中でのウランの移行に影響を与える可能性がある。

最も生成しやすいウラニル-炭酸塩は、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ であり、 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ および $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ は、溶液に有意な Ca^{2+} 陽イオンがあれば生成するとされる (Banning *et al.* 2013; Dong and Brooks, 2006; Elless and Lee, 1998; Langmuir, 1978)。中でも Dong and Brooks,(2006)は、アルカリ土類金属(M: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})とウラニル及び炭酸塩の三元錯体($\text{MUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$, $\text{M}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$)の錯形成反応に係る平衡定数を、大気中 CO_2 との平衡下において一定のイオン強度(0.1 mol/L NaNO_3)において金属濃度を変化させてアニオン交換法により決定した。その実験結果の信頼度を認めて、OECD/NEA (Guillaumont *et al.* 2003), PSI/Nagra (Thoenen *et al.* 2014), JAEA (Kitamura, 2019) 等の多くの原子力機関の公開地球化学データベースが Dong and Brooks, (2006) の錯形成反応を採用した。これらの種が形成されることは、溶存 CO_2 が溶存ウランの溶解度に対して、pH と同様に大きな影響を与えることを示している (Zhou and Gu, 2005)。

図 1.1 に、小林(1960)による日本の河川の平均水質(表 1.1)との共存溶液中の U(VI) の化学種割合を JAEA-TDB (Kitamura, 2019)に基づき PHREEQC v.3 (Parkhurst and Appelo, 2003)によって計算し、pH による変化として図示した (図示に PHREEPLOT (Kinniburgh and Cooper, 2011) を使用した)。これによれば、pH 7.5 より大きな pH では $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ が主要な溶存ウラン化学種となっている。

表 1.1 日本の河川の平均水質(小林, 1960)

元素	濃度 (mg L ⁻¹)
Ca	8.8
Mg	1.9
Na	6.7
K	1.19
C (HCO_3^-)	31
S (SO_4^{2-})	10.6
Cl	5.8
Si (SiO_2)	19
Fe	0.24
PO ₄	0.02
N (NO_3^-)	0.26
N (NH_4^+)	0.05

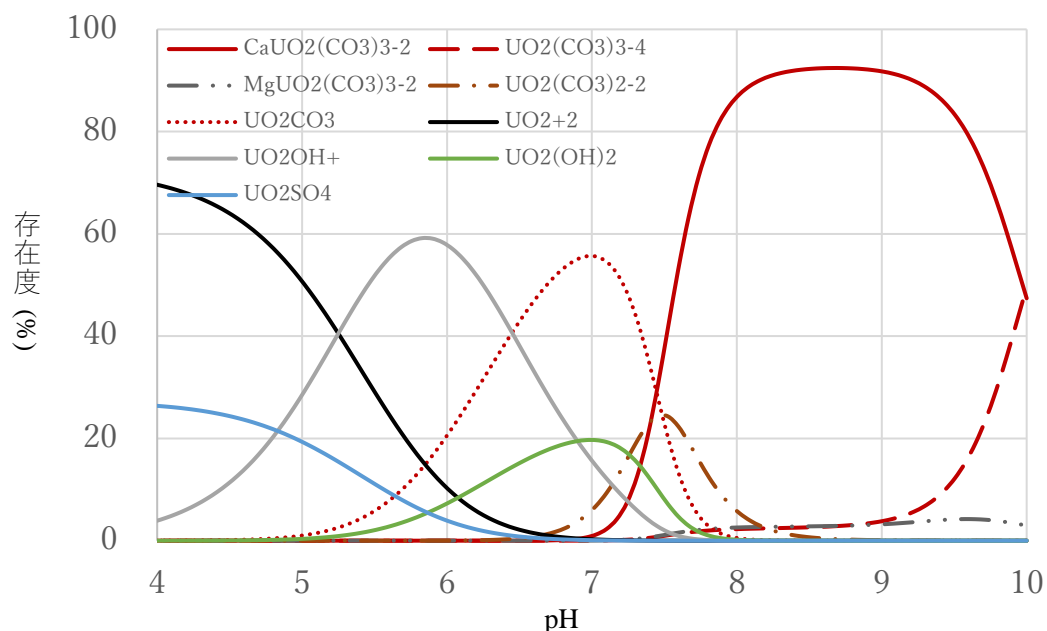


図 1.1 国内河川平均水質におけるウラン溶存核種の割合
(PHREEQC 化学平衡評価)

ウラニルリン酸塩は、ウラニルイオンに対して 炭酸存在下では溶存三炭酸ウラニルと競合し、固体相ではケイ酸塩よりも溶解度が低く溶けにくい(Cumberland *et al.* 2016)。リン酸塩は主たるウラン鉱物を構成する燐灰ウラン鉱($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{-}12\text{H}_2\text{O}$)の成分として、閃ウラン鉱(UO_2)やコフィナイト(USiO_4)、カルノー石($\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)とともにウラン鉱物の形成に寄与している。燐灰ウラン鉱はその他の主要なウラン鉱物の中で、U(IV)ではなく U(VI)で構成されている。地下水中にリン酸塩鉱物が存在するとウランの移動度が低下することが報告されている (Buck *et al.* 1996; Pinto *et al.* 2012; Wellman *et al.* 2012) ことから、ウラニルリン酸塩の溶解度が低いことを利用して、様々なリン酸塩ベースの化合物がウラン捕獲用の液化剤として利用されている。Vazquez *et al.* (2007)は、ウランを含むリン酸塩の溶解度の pH 依存性を見出し、固相および各 pH における溶液中のリン酸塩またはポリリン酸塩とウランの会合状態を拡張 X 線吸収微細構造分析 (EXAFS)から決定した結果、pH 6 未満では不溶性のウランを含むリン酸塩錯体が形成されること、pH 6 以上では、ウランのリン酸塩の形成よりも水酸化ウランの沈殿が優勢となったと報告している。

硫酸ウラニルは、 UO_2SO_4 および $\text{UO}_2(\text{SO}_4)^{2+}$ 錯体として、鉱山廃水による酸性化が起きた環境下で広範囲に分布する(Tokunaga *et al.* 2004)ことから、鉱害発生時におけるウランの移動性に大きな役割を果たしていることが想定される

(Langmuir, 1978; Zammit *et al.* 2014; Brugger *et al.* 2003; Vodyanitskii, 2011)。但し、硫酸錯体は主として低い pH で形成されることから、廃棄物処分においては硫化物の不溶化措置による溶存硫化物の低減や、硫酸塩その他の強酸の中和処理による低い pH 環境の防止により、ウラン硫酸錯体の形成を避けることが重要と考えられている。

1.2.3 溶存ウランへの鉄表面吸着の影響

鉄はウラニルに表面吸着と酸化還元を通じて影響を与える (Cheng *et al.* 2004; Cheng *et al.* 2006; Cheng *et al.* 2007; Du *et al.* 2011; Ginder-Vogel *et al.* 2010; Jang *et al.* 2008; Latta *et al.* 2012; Liger *et al.* 1999; O'Loughlin *et al.* 2003; Waite *et al.* 1994)。まず鉄鉱物表面へのウランの吸着は、pH とイオン強度に依存する (Behrends *et al.* 2012; Duff *et al.* 2002; Stewart *et al.* 2011; Zhao *et al.* 2012)。フェリハイドライトへの U(IV) 表面吸着は、pH 5-8 で炭酸イオンと競合したコロイド状からより強い結合にシフトすると報告されており (Ulrich *et al.* 2006)、U(VI) のヘマタイト (Fe(III) 酸化物) への吸着は pH 6.0 で極大とされる (Zhao *et al.* 2012)。また、炭酸やカルシウムと共存する系では、鉱物表面に吸着しにくいことが報告されている (Villalobos *et al.* 2001)。一方、酸化還元については、U(VI) から U(IV) へのウランの還元は、Fe(II) が Fe(III) に同時に酸化され、かつ鉄酸化が過剰に起こることから吸着したフェリハイドライトが還元剤として機能することが示唆されている (Boland *et al.* 2014)。Wilkins *et al.* (2006) は、ウラン汚染地で電子供与体として有機化合物 (短鎖脂肪酸など) を添加することで、鉄 (III) 還元細菌を刺激し、U (IV) が不溶性鉱物であるウラニナイドとして沈殿することから、U(VI) の還元剤として Fe(II) が機能すると示唆している。一方、還元剤として鉄を利用した不溶化処理された U(VI) は、酸素及び硝酸の存在下で再溶解するとの報告がある (Moon *et al.* 2007)。他の研究では、微生物によって還元された U(IV) が、Fe(III) の存在下で再酸化することが観察されている (Sani *et al.* 2005; Wan *et al.* 2005)。SO₄²⁻ が存在すると、黄鉄鉱が生成され、酸性環境だけでなく中性環境下においても好気性微生物の活動が黄鉄鉱に鉄酸化物皮膜を作る報告がなされている (Percak-Dennett *et al.* 2013)。

1.2.4 溶存ウランへのフミン酸、フルボ酸の影響

ウランの溶存濃度を支配する要素には、共存元素の他に植物由来のフミン酸(酸性溶液中で沈殿)とフルボ酸(同溶液中で可溶)の影響がある。ウラニル UO₂²⁺ は環境中の溶存有機物(Dissolved Organic Matter; DOM)と錯体を形成する。DOM はカルボキシル基、フェノール水酸基などをもち、これらがウラニルと結合して溶存性の錯体が形成される。弱酸性から中性の水域では、河川では溶存ウラン濃度と溶存有機炭素濃度とに

正の相関が見られた(Viers *et al.* 1997; Dupré *et al.* 1999)。このことから溶存ウランは主に有機錯体として存在すると考えられている。一方、Lenhart *et al.* (2000) はスワニー川のフミン酸、フルボ酸、ウラン(VI)の結合について、pH 値 4.0 と 5.0 でイオン交換法を用いて、ウラニル-クエン酸錯体の結合定数を測定してクエン酸による既存データとの比較を行った。フミン酸とフルボ酸はともにウラン(VI)と強く結合する一方、ウランのフミン酸、フルボ酸錯体と溶存ウラン濃度の比率には pH 依存性がある結果が示された。Semião *et al.*(2010)の実験において、中性からアルカリ性の水域では、溶存ウランに占めるウラニル-フミン酸錯体の割合はアルカリ性領域で急減し、pH 10 ではほぼ 0 %となると報告されている(図 1.2)。地下水においても、流域に炭酸塩岩が存在し pH が 7-8 となる場合にはカルシウム-ウラニル-炭酸錯体の存在割合が増加するため、有機錯体の重要性は pH が高い環境では低下すると考えられる。

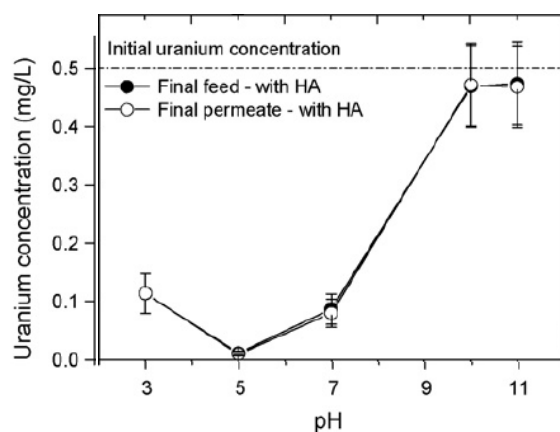


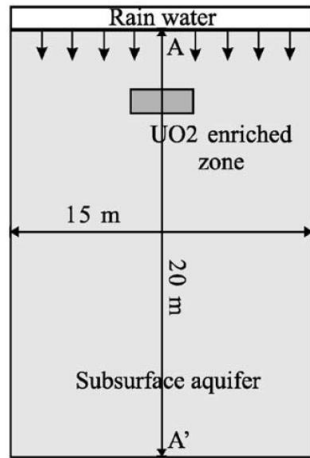
図 1.2 Semião *et al.* (2010)によるフミン酸へのウラン吸着量の pH 依存性
ウラン $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (供給時間 5 h, 供給濃度 0.5 mgU/L)の各 pH 下のフミン酸透過濃度

1.3 ウランの環境移行モデルを構築する試みについての先行研究

ウランの環境移行モデルを構築する試みについては、従来浅地中処分場の安全評価に適用されている移流分散方程式に収着分配定数を考慮した等温式(K_d)モデル(武田他, 2011)がある。この他、化学的な影響をより詳細に考慮したモデルとして、化学平衡の成立を前提とし、溶存元素に対する吸脱着、錯体形成を化学的に詳細化した表面錯体モデル(SCM)と、移流分散式と化学平衡式を連立させて解く反応性移行モデル(RTM)の2つのモデリングアプローチが存在する(Cumberland *et al.* 2016)。 K_d モデルは、pH とイオン強度の定常状態における平衡状態での核種移行の結果を予測するために適用されてきた。SCM は、鉄酸化物へのウランのような吸着効果や、鉄酸化物の他の表面(例えばシリカ)への吸着やウランへの有機物のような共収着効果を定量的に説明した。(Waite *et al.* 2000; Waite *et al.* 1994) 一方、RTM は地下深部あるい

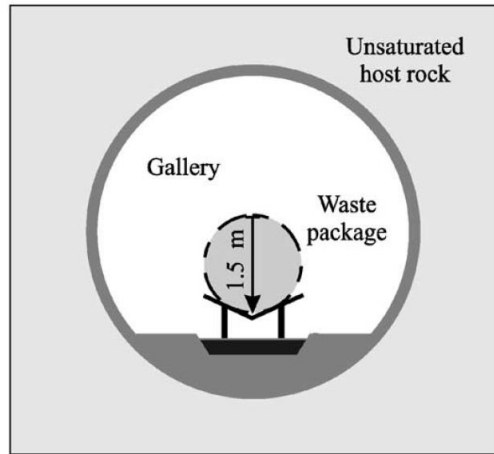
は地下システムの水理と地球化学的反応とを同時に満たすためのモデルである。以下の 3つの要素から構成される。(a) 各元素の移流分散方程式、(b)質量作用の法則、(c)ウランに対する吸脱着モデルである。

De Windt *et al.* (2003) は、PHREEQC ver. 2 (Parkhurst and Appelo, 1999) の他、CASTEM (CEA, 1999), CHEMTRAP (Lucille *et al.* 2000), HYTEC (van der Lee and De Windt, 2001) など、異なる反応移行コードを用いて、相互比較した。実施比較するベンチマーク計算には、ウラン濃縮帯に浸透し、ウランを溶存した汚染水の浸出過程と、廃棄物貯蔵処分における使用済燃料の酸化溶解過程が選ばれた。比較結果を図 1.3 に示すが、両ケースとも RTM モデル間の差はほとんど無いことが分かった。対象とする流れ場を 1次元と 2次元に分けても、ウラン沈殿の形成について平衡、速度論、沈殿形成禁止の 3つのケース分けをしても、それぞれのケースで RTM コード間では評価結果はほぼ一致していた。



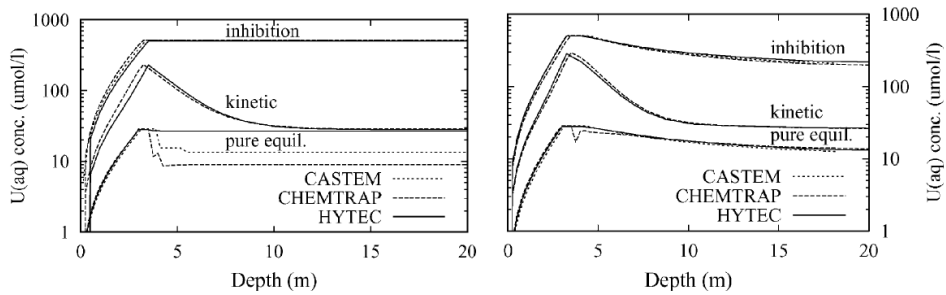
(a1) ベンチマーク 1 模式図：

雨水浸透によるウラン濃縮帯の浸出

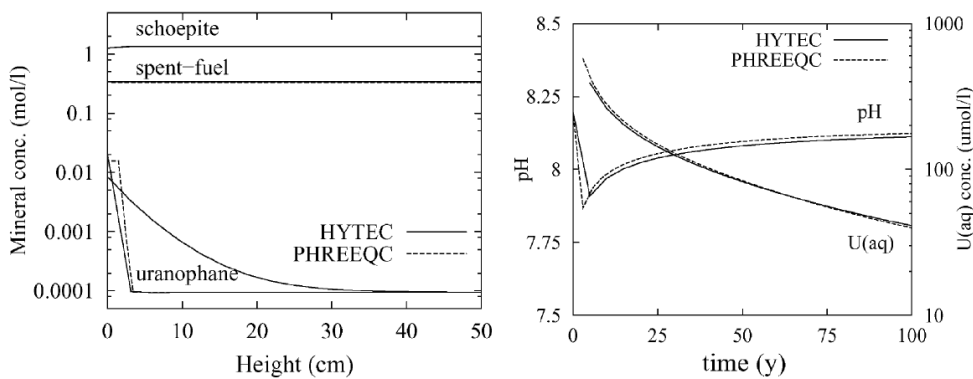


(a2) ベンチマーク 2 模式図：

酸化的条件下の廃棄物貯蔵処分における
使用済燃料の溶解



(b) ベンチマーク 1 計算結果(中段左右図)：1次元流体でのウラン濃度深度分布コード比較



(c) ベンチマーク 2 計算結果：

100年後の垂直断面の鉱物組成の変遷(左) 底部の pH と溶存ウラン濃度の時間発展(右)

図 1.3 De Windt *et al.* 2003 による各 RTM コードのベンチマーク計算比較

一方、SCM コードの相互比較について、Yabusaki *et al.* (2008)は、 K_d モデル、SCMモデル及びRTMモデルの比較研究を報告した。米国ハンフォード・サイトは、プルトニウム生産用原子炉9基のある第100地区、高レベル汚染水タンク等のある中央台地を含む第200地区、そして、コロンビア川に隣接し、燃料加工施設、原子力研究開発施設、関連する固形・液体廃棄物処分場があり、地下水と土壌が汚染されている第300地区で構成されている。Yabusaki *et al.* (2008)は、第300地区のウラン汚染水の移流拡散シミュレーションに焦点を当て、公共水域にウランが到達する年代の予測結果にモデル間の差異が存在すると述べている。ウラン汚染地帯からの二次元移行の場合、Qafoku *et al.* (2005)の、第300地区の堆積物に対するカラム実験で観測された速度制限された吸脱着を説明するために開発されたモデルでは、 K_d モデルよりも5年以上早くウランが河川に到着する評価結果を得た。Yabusaki *et al.* (2008)は、速度制限された吸脱着過程と多成分を考慮した表面錯体形成過程の両方が、ウランの挙動モデルにおいて考慮されなければならないと結んでいる。

これらのモデルが溶存ウランの移行に適用され、実測値と比較された研究事例について示す。Hennig and Kühn (2021)によるモデル化された間隙水プロファイルに基づくウランの移動に対する濃度勾配の影響の定量化、Johnson *et al.* (2022)によるウラン工場跡地におけるRTMパラメータを決定するためのカラム試験と地球化学モデリング、その理論的基盤となったDavis *et al.* (2004)の帯水層堆積物へのU(VI)吸着をpH、U(VI)と溶存炭酸濃度の関数とするためのバッチ実験による検討が挙げられる。中でもDavis *et al.* (2004)はKohler *et al.* (2004)の石英三重層モデル、Pabalan *et al.* (1998)のモンモリロナイト二重層モデルWaite *et al.* (1994)のフェリハイドライト二重層モデル、Villalobos *et al.* (2001)のゲーサイト三重層モデルの先行研究データからU(VI)吸着の公開モデルを適用し、鉄、アルミニウム、ケイ素をおよそ等量ずつ含む帯水層中土壌サンプルを用いて、炭酸ガス圧を変えながらU(VI)吸着測定実験を行った結果と、各モデルによる予測と比較した(図1.4)が、表面吸着可能な官能基の割合と種類、鉱物と水の界面電場、及び主要イオンの表面反応などの不確実な知識によって、モデルを直接適用する際に誤差が生じることを示唆した。一方、半経験的 surface complexation modeling は溶存ウラン濃度実測値を良く再現した。Davis and Curtis (2003)では、a)水酸基の総サイト密度 $3.84 \mu\text{mol m}^{-2}$ を仮定し、b) U(VI)濃度による吸着の変化を考慮し、少なくとも2種類のサイト(強および弱)が表面上に存在すると仮定し、c) 実験データを記述するために3種類以下のU(VI)表面反応を使用するというものであった。Coutelot *et al.* (2018)はDavisらのモデルをさらに進め、サバンナリバーサイトの不飽和帯水層堆積物のpH(3-10)の関数としてウランU(VI)吸着の粘土鉱物面分は大部分がカオリナイトとゲータイトからなることを測定し、可変電荷サイト上の鉱物エッジサイト二座U(VI)錯体モデルを用いて、二元系吸着剤と現地沈殿物

への U(VI)吸着量を単純な成分加法で予測し、純鉱物系で得られたものと比較して統計的に同程度に測定データを再現した。

しかしこれらの例は、小規模な実験室内での実験と測定に対しての数値モデルの適用研究であり、ウラン廃棄物の処分場安全評価に適用するための、実際の野外の環境水域における溶存ウランの変動現象に対する数 10 km の規模の測定結果に対する数値モデルによる再現評価の先行研究は見いだせなかった。

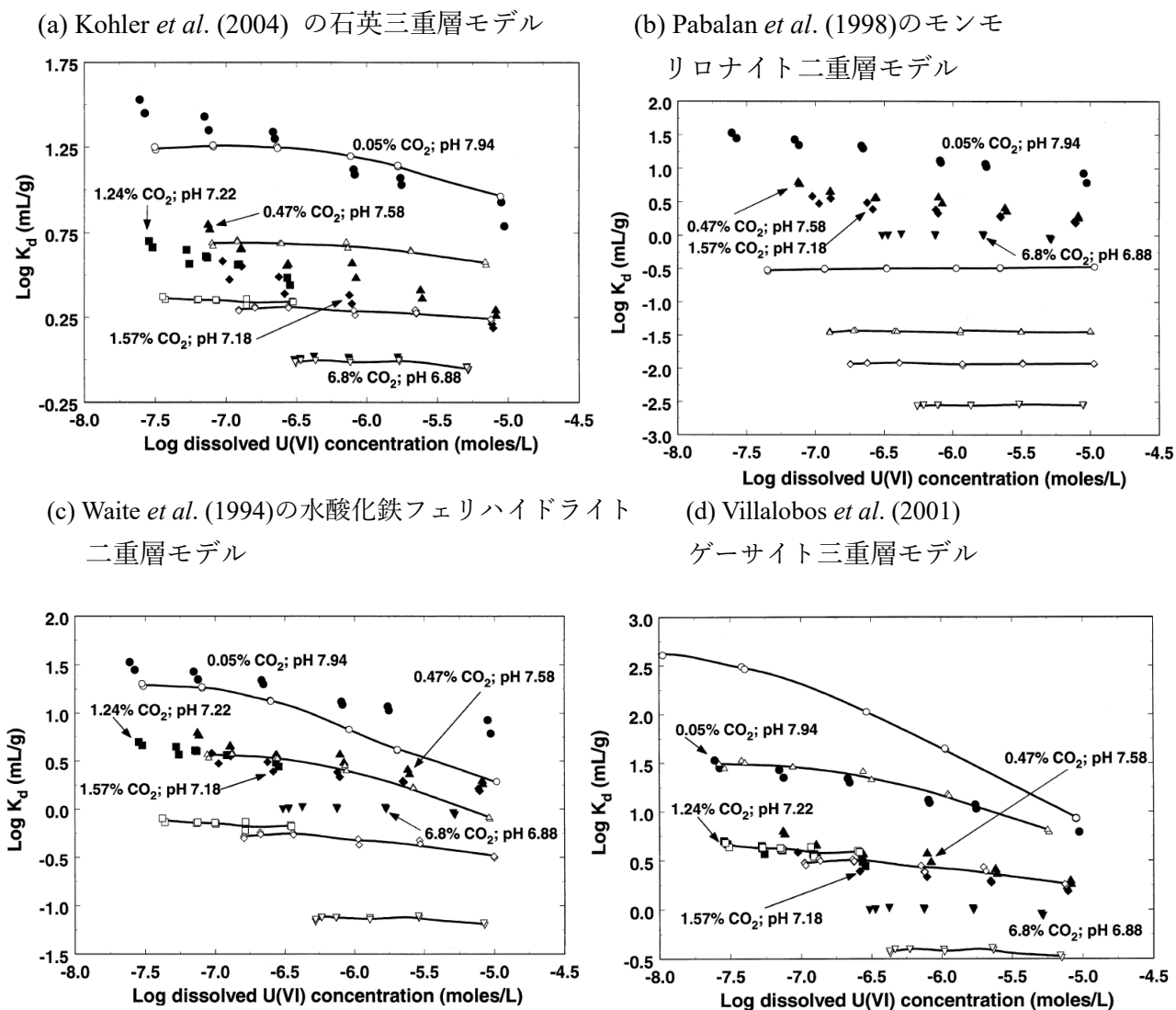


図 1.4 土壌鉱物及び水酸化鉄の表面錯体形成モデルによる帯水層土壌の分配係数予測結果 (Davis *et al.* 2004)

黒の丸、三角、四角及び菱形の点はコロラド州ナチュリタのウラン汚染地域の帯水層土壌による吸着実験の測定値で、(a)~(d)共通の値。白抜きの線で結ばれた点は(a)~(d)各モデルの計算値であり、同一形状の黒の点の測定値の予測値である。

1.4 研究目的

以上のとおり、溶存ウラン濃度評価のための数値モデルとして、 K_d モデル、SCM、及びRTMの概要と先行研究事例をレビューし、結論として、速度制限された物質移動と多成分表面錯体形成過程の両方が数値モデルに必要と理解した。両者を統括したモデルを検討するためには、対象環境に対して考慮すべきSCMによる錯体形成過程を内部機能として付加しつつ、速度制限された物質移動と、流体力学的なマスバランス過程を統合しやすいRTMを選び、これらを用いた測定可能な物理量で定まる半経験的なモデルを提案することを目標と定めた。

半経験的モデルの基盤となるRTMと、具体的な錯体形成過程等として考慮すべきSCMを次章で検討し、再現対象とする実際の野外の環境水域における溶存ウラン測定結果を公開した先行研究との比較を行って検証を実施することとする。提案する半経験的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て設定することとする。ここで目標値設定の根拠について述べる。まず必要性については、原子炉等規制法施設からの資材等を規制除外する際の審査基準等の不確かさの基準として規定される95%信頼度を目標とする場合、誤差許容範囲は相対標準偏差に対して1.96倍であり、少なくとも相対標準偏差を25%未満にしなければ許容誤差の上限が測定値の半値を超える。なお、本研究のモデルでは種々の物理的な作用を単純化したことにより、現実の系の時間幅や空間幅の小さい変動を緩和し、平均化していると思われ、条件を緩めないこととする。十分性については、廃棄物受入れや規制除外対象物の放射能濃度分布の均一性の基準などで、サンプリング時に許容される変動幅は10%であり、安全評価実施時の入力データについても10%の汚染源ウラン濃度を含めた誤差は考慮すべきである。このことから、10%を下回る数理モデル精度は十分と評価できる。

再現対象とする実際の野外の環境水域における溶存ウランの大きな変動現象に対する数10kmの規模の測定結果としては、Mochizuki *et al.* (2016)の琵琶湖水中溶存ウランの2年間にわたる測定が精度の高いデータを提供しており、再現対象として選択することとする。今回再現対象としたMochizuki *et al.* (2016)の琵琶湖水中溶存ウランの系では、pH域は7から10であり、腐植酸による吸着影響は少ないと考えられるため、再現に用いるSCMとしては考慮から外すこととした。

トレンチ処分やピット処分等、地下数m深度の浅地中埋設処分施設における放

放射性廃棄物の法令上の濃度上限値は、放射性物質の収着分配係数を固定値で評価した移流分散方程式に基づく安全評価を技術的な根拠としており、従来の埋設事業許可申請もこれに準じた評価を行っている。このため複雑な溶存化学種と、幅広い収着分配係数を持つウランの移行についても原則として化学種は考慮されておらず、安全確保のためには可能な限り保守的な収着分配係数を設定することで対処している。

これに対し、当該研究では収着分配係数に当たる溶存ウラン濃度と吸着ウラン濃度の比率を、pH、溶存炭酸、カルシウム濃度、CEC等の比較的簡単に測定可能なデータを元に、pH、炭酸及び共存する元素の情報によって、10%という95%信頼度の保証に十分な精度での数値評価を可能とすることを目指す。これによりウラン閉じ込め性能評価を、埋設処分場の立地場所が未定であっても、全国の環境水中のpH変動範囲等の文献情報から想定条件による変動幅を含め、試算可能になる。

参考文献

- Banning, A., Demmel, T., Rude, T.R., Wrobel, M., 2013. Groundwater uranium origin and fate control in a river valley aquifer. *Environ. Sci. Technol.* 47 (24), 13941–13948.
- Behrends, T., Krawczyk-Bärsch, E., Arnold, T., 2012. Implementation of microbial processes in the performance assessment of spent nuclear fuel repositories. *Appl. Geochem.* 27 (2), 453–462.
- Boland, D.D., Collins, R.N., Glover, C.J., Payne, T.E., Waite, T.D., 2014. Reduction of U(VI) by Fe (II) during the Fe (II)-accelerated transformation of ferrihydrite. *Environ. Sci. Technol.* 48 (16), 9086–9093.
- Brugger, J., Burns, P.C., Meisser, N., 2003. Contribution to the mineralogy of acid drainage of uranium minerals: murecotteite and the zippeite-group. *Am. Mineral.* 88 (4), 676–685.
- Buck, E.C., Brown, N.R., Dietz, N.L., 1996. Contaminant uranium phases and leaching at the Fernald site in Ohio. *Environ. Sci. Technol.* 30 (1), 81–88.
- CEA, 1999. CASTEM2000 User's Manual. Tech. Rep, CEA (France).
- Celine, C.-L., Lespes, G., Dubascoux, S., Aupiais, J., Pointurier, F., Potin-Gautier, M., 2009. Colloidal transport of uranium in soil: size fractionation and characterization by field-flow fractionation-multi-detection. *J. Chromatogr. A* 1216 (52), 9113–9119.
- Cheng, T., Barnett, M.O., Roden, E.E., Zhuang, J.L., 2004. Effects of phosphate on uranium (VI) adsorption to goethite-coated sand. *Environ. Sci. Technol.* 38 (22), 6059–6065.
- Cheng, T., Barnett, M.O., Roden, E.E., Zhuang, J.L., 2006. Effects of solid-to-solution ratio on uranium (VI) adsorption and its implications. *Environ. Sci. Technol.* 40 (10), 3243–3247.
- Cheng, T., Barnett, M.O., Roden, E.E., Zhunag, J.L., 2007. Reactive transport of uranium (VI) and phosphate in a goethite-coated sand column: an experimental study. *Chemosphere* 68 (7), 1218–1223
- F. M. Coutelot, J. C. Seaman & M. Baker., 2018. Uranium (VI) adsorption and surface complexation modeling onto vadose sediments from the Savannah River Site. *Environmental Earth Sciences* 77, Article number: 148 (2018)
- Cumberland, S.A., Douglas, G., Grice, K., Moreau, J.W., 2016. Uranium mobility in organic matter-rich sediments: A review of geological and geochemical processes. *Earth-Science Reviews* 159, 160–185
- Davis, D.W., Krogh, T.E., Williams, I.S., 2003. Historical development of zircon geochronology. *Rev. Mineral. Geochem.* 145–181.
- Davis, J.A. *et al.*, “Application of the Surface Complexation Concept to Complex Mineral Assemblages,” *Environmental Science & Technology*, Vo. 32, No. 19, 2820-2828, 1998.
- Davis J. A. and Curtis G. P. (2003) Application of Surface Complexation Modeling to Describe Uranium (VI) Adsorption and Retardation at the Uranium Mill Tailings Site at Naturita, Colorado. Report NUREG CR-6820, U. S. Nuclear Regulatory Commission, Rockville, MD. 223 pp.

- De Windt, L., Burnol, A., Montarnal, P., van der Lee, J., 2003. Intercomparison of reactive transport models applied to UO₂ oxidative dissolution and uranium migration. *J. Contam. Hydrol.* 61 (1–4), 303–312.
- DOE/Richland operations office, 2013, HANFORD SITE Cleanup Completion Framework.
- Dong, W., Brooks, S.C., 2006. Determination of the formation constants of ternary complexes of uranyl and carbonate with alkaline earth metals (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, and Ba²⁺) using anion exchange method. *Environ. Sci. Technol.* 40 (15), 4689–4695.
- Dreissig, I., Weiss, S., Hennig, C., Bernhard, G., Zänker, H., 2011. Formation of uranium (IV)-silica colloids at near-neutral pH. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75 (2), 352–367.
- Du, X., Boonchayaanant, B., Wu, W.-M., Fendorf, S., Bargar, J., Criddle, C.S., 2011. Reduction of uranium (VI) by soluble iron(II) conforms with thermodynamic predictions. *Environ. Sci. Technol.* 45 (11), 4718–4725.
- Duff, M.C., Coughlin, J.U., Hunter, D.B., 2002. Uranium co-precipitation with iron oxide minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66 (20), 3533–3547.
- Dupré, B., J. Viers, J. L. Dandurand, M. Polve, P. Bénézech, P. Vervier and J. J. Braun (1999). Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: Ultrafiltration of natural and spiked solutions. *Chemical Geology*, 160 : 63-80.
- Elless, M.P., Lee, S.Y., 1998. Uranium solubility of carbonate-rich uranium-contaminated soils. *Water Air Soil Pollut.* 107 (1), 147–162.
- 原子力安全委員会, 2007, 低レベル放射性固体廃棄物の埋設処分に係る放射能濃度上限値について, 2007, 原子力安全委員会 放射性廃棄物・廃止措置専門部会報告
- Ginder-Vogel, M., Stewart, B., Fendorf, S., 2010. Kinetic and mechanistic constraints on the oxidation of biogenic uraninite by ferrihydrite. *Environ. Sci. Technol.* 44 (1), 163–169.
- Guillaumont, R., T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. A. Palmer and M. H. Rand(2003) : Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium. Elsevier, Amsterdam.
- Hennig, T.; Kühn, M., Potential Uranium Migration within the Geochemical Gradient of the Opalinus Clay System at the Mont Terri. *Minerals* 2021, 11, 1087. <https://doi.org/10.3390/min11101087>
- International Atomic Energy Agency: Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in temperate environments. IAEA Technical Report Series No. 364 (1994).
- 石井友章, 稲川聡, 軍司康義, 坂本義昭, 武部慎一, 小川弘道, 佐々木朋三, 2001, 浅地中環境下におけるウラン系列核種の分配係数測定(I), 原子力バックエンド研究, v8, n1, pp55-64
- Jang, J.-H., Dempsey, B.A., Burgos, W.D., 2008. Reduction of U(VI) by Fe(II) in the presence of hydrous ferric oxide and hematite: effects of solid transformation, surface coverage, and humic acid. *Water Res.* 42 (8–9), 2269–2277.

- Johnson, R.H.; Tigar, A.D.; Richardson, C.D. Column-Test Data Analyses and Geochemical Modeling to Determine Uranium Reactive Transport Parameters at a Former Uranium Mill Site (Grand Junction, Colorado). *Minerals* 2022, 12, 438. <https://doi.org/10.3390/min12040438>
- 環境省水・大気環境局長, 2020, 水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について(通知), 環水大発第 2005281 号.
- Kinniburgh, D.G., and Cooper, D.M., 2011, PHREEPLOT Creating graphical output with PHREEQC, <http://www.phreeplot.org>
- Kitamura A. Update of JAEA-TDB: Update of Thermodynamic Data for Zirconium and Those for Isosaccharinate, Tentative Selection of Thermodynamic Data for Ternary $M^{2+}-UO_2^{2+}-CO_3^{2-}$ -System and Integration with JAEA's Thermodynamic Database for Geochemical Calculations—Report. Tokai V, Ibaraki: Japan Atomic Energy Agency, 2019. DOI:10.11484/JAEA-Data/Code 2018-018.
- 小林 純, 1961, 日本の河川の平均水質とその特徴に関する研究, 農学研究 (岡山大学資源生物科学研究所), 48 (2), 63-106.
- Kohler M., Davis J. A. and Curtis G. P. (2004) Modeling adsorption of U(VI) on quartz at variable pH, carbonate and fluoride concentrations. *J. Coll. Inter. Sci.*
- 国立印刷局、2021 年 10 月 21 日公報号外、核燃料物質又は核燃料物質によつて汚染された物の第二種廃棄物埋設の事業に関する規則等の一部を改正する規則
<https://kanpou.npb.go.jp/old/20211021/20211021g00239/20211021g002390001f.html>.
- Langmuir, D., 1978. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42 (6, Part A), 547–569.
- Latta, D.E., Boyanov, M.I., Kemner, K.M., O'Loughlin, E.J., Scherer, M.M., 2012. Abiotic reduction of uranium by Fe(II) in soil. *Appl. Geochem.* 27 (8), 1512–1524.
- Lenhart, J.J., Cabaniss, S.E., MacCarthy, P., Honeyman, B.D., 2000. Uranium (VI) complexation with citric, humic and fulvic acids. *Radiochim. Acta* 88 (6), 345–354.
- Liger, E., Charlet, L., Van Cappellen, P., 1999. Surface catalysis of uranium (VI) reduction by iron(II). *Geochim. Cosmochim. Acta* 63 (19–20), 2939–2955.
- Lucille, P.L., Burnol, A., Ollar, P., 2000. Chemtrap: a hydrogeochemical model for reactive transport in porous media. *Hydrol. Process.* 14 (13), 2261–2277.
- Mochizuki, A., Hosoda, K., Sugiyama, M., 2016. Characteristic seasonal variation in dissolved uranium concentration induced by the change of lake water pH. *Limnology* 17, 127–142. <https://doi.org/10.1007/s10201-015-0469-0>.
- Moon, H.S., Komlos, J., Jaffé, P.R., 2007. Uranium reoxidation in previously bioreduced sediment by dissolved oxygen and nitrate. *Environ. Sci. Technol.* 41 (13), 4587–4592.
- 西村雅吉(1998)：環境化学(改訂版). 裳華房, 東京.

- O'Loughlin, E.J., Kelly, S.D., Cook, R.E., Csencsits, R., Kemner, K.M., 2003. Reduction of uranium(VI) by mixed iron(II)/iron(III) hydroxide (green rust): formation of UO₂ nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 37 (4), 721–727.
- Onishi, Y. and Triplet, M.B. (2020) Hanford and Tri-City Development Council How have we developed the local economy, Higashi Nippon International University Fukushima Reconstruction Creation Laboratory.
- Pabalan R. T., Turner D. R., Bertetti F. P. and Prikryl J. D. (1998) Uranium(VI) Sorption onto Selected Mineral Surfaces: Key Geochemical Parameters. In *Adsorption of Metals by Geomedia Academic Press*, p. 99–130
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's Guide to Phreeqc (Version 2): A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Department of the Interior Geological Survey, Denver, Colorado, 1999.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C., 2013. Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations—Report. U.S. Geological Survey, Denver, Colorado, ISBN 9781500563103.
- Percak-Dennett, E.M., Konishi, H., Xu, H., Roden, E.E., 2013. Microbial oxidation of pyrite at circumneutral pH. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, p. 245.
- Pinto, A.J., Goncalves, M.A., Prazeres, C., Astilleros, J.M., Batista, M.J., 2012. Mineral replacement reactions in naturally occurring hydrated uranyl phosphates from the Tarabau deposit: examples in the Cu-Ba uranyl phosphate system. *Chem. Geol.* 312, 18–26.
- Qafoku, N. P., J. M. Zachara, C. X. Liu, P. L. Gassman, O. S. Qafoku, and S. C. Smith (2005), Kinetic desorption and sorption of U (VI) during reactive transport in a contaminated Hanford sediment, *Environ. Sci. Technol.*, 39(9), 3157– 3165, doi:10.1021/es048462q.
- Salah, S. and Wang, L., 2014, Speciation and solubility calculations for waste relevant radionuclides in Boom Clay., ISSN 1782-2335, SCK•CEN, Boeretang 200, BE-2400 Mol, Belgium.
- 産業技術総合研究所 地質調査総合センター(AIST), 2004, 日本の地球化学図, p74. AIST04-G25022.
- Sani, R.K., Peyton, B.M., Dohnalkova, A., Amonette, J.E., 2005. Reoxidation of reduced uranium with iron(III) (hydr)oxides under sulfate-reducing conditions. *Environ. Sci. Technol.* 39 (7), 2059–2066.
- Semião, A. J. C., H. M. A. Rossiter and A. I. Schäfer(2010) : Impact of organic matter and speciation on the behaviour of uranium in submerged ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, 348 : 174-180.
- 下 道國, 真田 哲也, 藤高 和信, 湊 進, 2013, 日本の自然放射線による線量, 706,.23-32. 2013, ,Isotope News, 706,.23-32.
- Stewart, B.D., Amos, R.T., Nico, P.S., Fendorf, S., 2011. Influence of uranyl speciation and iron oxides on uranium biogeochemical redox reactions. *Geomicrobiol J.* 28 (5–6), 444–456.

- 武田 聖司, 澤口 拓磨, 佐々木 利久, 木村 英雄, 2011, 低レベル放射性廃棄物処分に対する濃度上限値評価コード GSA-GCL 第 2 版の開発(受託研究), JAEA-Data/Code 2011-008, 経済産業省原子力安全・保安院 受託研究「平成 18 年度放射性廃棄物処分の長期的評価手法の調査」成果報告.
- Thoenen, T., Hummel, W., Berner, U., Curti, E., 2014, The PSI/Nagra Chemical Thermodynamic Database 12/07, Arbeitsbericht NAB 14-49, National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste (Nagra), 372 p.
- Tokunaga, T.K., Wan, J.M., Pena, J., Sutton, S.R., Newville, M., 2004. Hexavalent uranium diffusion into soils from concentrated acidic and alkaline solutions. *Environ. Sci. Technol.* 38 (11), 3056–3062.
- 鶴田 忠彦, 新里 忠史, 中西 貴宏, 土肥 輝美他, 2017, 福島における放射性セシウムの環境動態研究の現状－根拠となる科学的知見の明示をより意識した情報発信の一環として－, DOI:10.11484/jaea-review-2017-018.
- Ulrich, K.-U., Ilton, E.S., Veeramani, H., Sharp, J.O., Bernier-Latmani, R., Schofield, E.J., Bargar, J.R., Giammar, D.E., 2009. Comparative dissolution kinetics of biogenic and chemogenic uraninite under oxidizing conditions in the presence of carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73 (20), 6065–6083.
- van der Lee, J., De Windt, L., 2001. Present state and future directions of modeling geochemistry in hydrogeological systems. *J. Contam. Hydrol.* 47, 265–282.
- Vazquez, G.J., Dodge, C.J., Francis, A.J., 2007. Interactions of uranium with polyphosphate. *Chemosphere* 70 (2), 263–269.
- Viers, J., B. Dupré, M. Polvé, J. Schott, J. L. Dandurand and J. J. Braun(1997) : Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): Comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chemical Geology*, 140 : 181-206.
- Villalobos, M., Trotz, M.A., Leckie, J.O., 2001. Surface complexation modeling of carbonate effects on the adsorption of Cr(VI), Pb(II), and U(VI) on goethite. *Environ. Sci. Technol.* 35 (19), 3849–3856.
- Vodyanitskii, Y.N., 2011. Chemical aspects of uranium behavior in soils: a review. *Eurasian Soil Sci.* 44 (8), 862–873.
- Waite, T.D., Davis, J.A., Payne, T.E., Waychunas, G.A., Xu, N., 1994. Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite: application of a surface complexation model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58 (24), 5465–5478.
- Waite, T., Davis, J.A., Fenton, B., Payne, T.E., 2000. Approaches to modelling uranium (VI) adsorption on natural mineral assemblages. *Radiochim. Acta* 88, 687 (9–11/2000).
- Wan, J.M., Tokunaga, T.K., Brodie, E., Wang, Z.M., Zheng, Z.P., Herman, D., Hazen, T.C., Firestone, M.K., Sutton, S.R., 2005. Reoxidation of bioreduced uranium under reducing conditions. *Environ. Sci. Technol.* 39 (16), 6162–6169.
- Wellman, D., Mattigod, S., Hubbard, S., Miracle, A., Zhong, L., Foote, M., Wu, Y., Jansik, D., 2012. Advanced remedial methods for metals and radionuclides in vadose zone environments. *Radwaste Solutions* 19 (1), 82–90.
- Wilkins, M.J., Livens, F.R., Vaughan, D.J., Lloyd, J.R., 2006. The impact of Fe(III)-reducing bacteria on uranium mobility. *Biogeochemistry* 78 (2), 125–150.

- Yabusaki, S.B., Fang, Y., Waichler, S.R., 2008. Building conceptual models of field-scale uranium reactive transport in a dynamic vadose zone-aquifer-river system. *Water Resour. Res.* 44 (12), W12403.
- Zammit, C.M., Brugger, J., Southam, G., Reith, F., 2014. In situ recovery of uranium — the microbial influence. *Hydrometallurgy* 150 (0), 236–244.
- Zhao, D., Wang, X., Yang, S., Guo, Z., Sheng, G., 2012. Impact of water quality parameters on the sorption of U(VI) onto hematite. *J. Environ. Radioact.* 103 (1), 20–29.
- Zhou, P., Gu, B.H., 2005. Extraction of oxidized and reduced forms of uranium from contaminated soils: effects of carbonate concentration and pH. *Environ. Sci. Technol.* 39 (12), 4435–4440.

第2章 環境水中溶存ウラン濃度の変動を評価するためのモデルの検討

2.1 先行研究からの知見集約と独自モデルの提案

前章では溶存ウランの化学種を決める要素について概観し、大気にさらされた陸水や、不飽和な土壌間隙水では、ウランは6価の酸化数を取ること、また、低いpHでは硫酸塩として、弱酸性から中性では腐植酸と結合して溶存し、pH7から10の中性から塩基性の環境水中では、ウラニル三炭酸錯イオン及びそのカルシウム塩が支配的であると集約できた。一方、溶存ウランの濃度を増減させる要素としての表面錯体形成については、水酸化鉄(フェリハイドライト、ゲーサイト)や土壌鉱物(石英、モンモリロナイト)の多くのモデルが報告されているが、表面吸着鉱物サイトの種類と表面積の推定がモデルによる測定値の再現性に影響していること、これらは表面錯体モデルの基礎となる実験データが多様な環境中の水溶液中のものでは無いため、競合する吸着物質や溶存物質の表面電荷や電位への影響が考慮されていないことに由来するのではないかという考察が Devis *et al.* (2004)により報告されている。

これら、先行研究からの知見集約の結果から、本研究では表面吸着が表面鉱物との化学結合に因らず、単に吸着サイト数と電荷に従う場合、各表面鉱物による吸着反応を平均的に模擬することで、個別の表面鉱物の組成や表面電荷の不確実性を回避できるのではないかと考える。Szecsody *et al.* (2012) のハンフォード地区ウラン汚染土壌洗浄試験ではイオン交換反応が溶存ウラン濃度の変動要因であるとの指摘も考慮し、表面錯体モデルではなくイオン交換モデルを用いて、イオン交換エネルギー (K_{zp})と土壌表面陽イオン交換容量 (CEC_{zp})を最適化することにより、溶存ウラン濃度を表現できると考える。) なお、鉱物を作る電荷や吸着サイトを模擬する理論には、電気三重層モデル、多元サイトモデル CD-MUSIC 等の精緻なモデルが提唱されており、土壌鉱物種ごとの吸着表面における電荷密度等の観測や文献値調査を要する物理量と、鉱物それぞれの構成割合等の正確な情報を入力として要する。これに対し本研究では、第1近似として、文献値が広く一般知識として共有され、観測も容易な土壌の持つ CEC のみにより定まる吸脱着モデルを適用し、どこまで実測値を再現できるかを検討する。

2.1.1 独自モデルの目的、構成及び適用対象

ある指定地点の溶存ウラン濃度を、以下の入力情報から事前評価可能な独自モデル(以下、Saito 2021 モデル)を作成することを目的とする。作成された独自モデルは、公表された土壌流水カラム試験における測定値との比較によって検証する。

- (i) 汚染源の全ウラン量、汚染源が経路外にあるときは汚染ウラン流量

- (ii) 汚染源から観測点までのウラン移行経路
- (iii) 移行経路上の土質(空隙率、含水率、密度、可能なら鉱物組成)
- (iv) 経路上の流入水の有無、有れば流量及び水質
- (v) 土壌間隙水の水質(pH、電位、炭素平衡、その他の共存元素等)

以上の入力情報は、文献値または測定値によって、Saito 2021 モデルを適用する対象について用意する必要がある。これらに基づき、以下の溶存ウラン化学種の構成要件を仮定する。

- (vi) 想定する地球化学平衡反応式(溶存相、固体相、ガス平衡)
- (vii) 想定するウラン吸着－脱離平衡

この独自モデルは、ウラン廃棄物埋設施設からのウランが河川や湖沼等の公共利用水域へ不飽和帯水層等により移行した際の溶存ウラン濃度評価を想定したものであるが、実験室規模のカラムに汚染土壌を入れて流水を流し、出口で溶存ウラン濃度を測定する場合にも適用が可能である。このようなカラム試験事例をモデル検証に想定する。

モデルに求める精度の目標値は、1.4 節に挙げたとおり、環境水域中の溶存ウランの濃度について、測定値に対するモデルによる再現値が相対標準偏差で 10%以下と設定する。

2.1.2 ウラン移行経路の空間構造とマスバランス

入力情報(i)から(iv)は、Saito 2021 モデルのウラン移行経路の空間構造を規定する。模式図を図 2.1 に示す。一列に並び互いに連結した、内部を均質とみなせる分割数のセルを評価対象として想定する。各セルは均一な大きさ(流水方向の長さと同面積)を持ち、均一な CEC_{zp}、空隙率、含水率、密度、鉱物組成を持ち、開始地点から水流が流れ、観測点に至るとする。この間隙水が流下するセルを流水セルと呼ぶことにする。ウラン汚染源は、流水そのものが汚染源である場合と、流水の経路上のセルの固体相である場合があり、経路上セルの場合は拡散と水流の到達によって移行する。各流水セルには滞水セルが 1 個結合されているものとし、滞水セルは対応する流水セル以外から独立したものとする。また、流水セルと滞水セル間ではセル内の間隙水が一定の割合と速度で混合するものとする。この考え方は、Zachara *et al.*(2007)の考案したものを採用した。滞水セルの導入は、土壌間隙中の水は一様には流下せず、特に流水と連結が無く土壌の基質を通じて拡散する小さな間隙では大きな間隙に比べて流下速度が遅くなりリザーバーとして働くことを想定し、その影響を考慮するためのものである。実際の土壌は流水する

場所と滞水する場所がランダムに絡み合う複雑なものと考えられるが、観測中に1つの流水セルに同時に寄与する複数の滞水セル寄与を集約し1対1の滞水セルを仮定することで、寄与を模擬している。流水セルと滞水セルの空隙率は異なるものとする。流水セルと滞水セルの間での混合は、水、ウラン及び他の共存元素のマスバランスを満たし、移流分散方程式に従うとする。

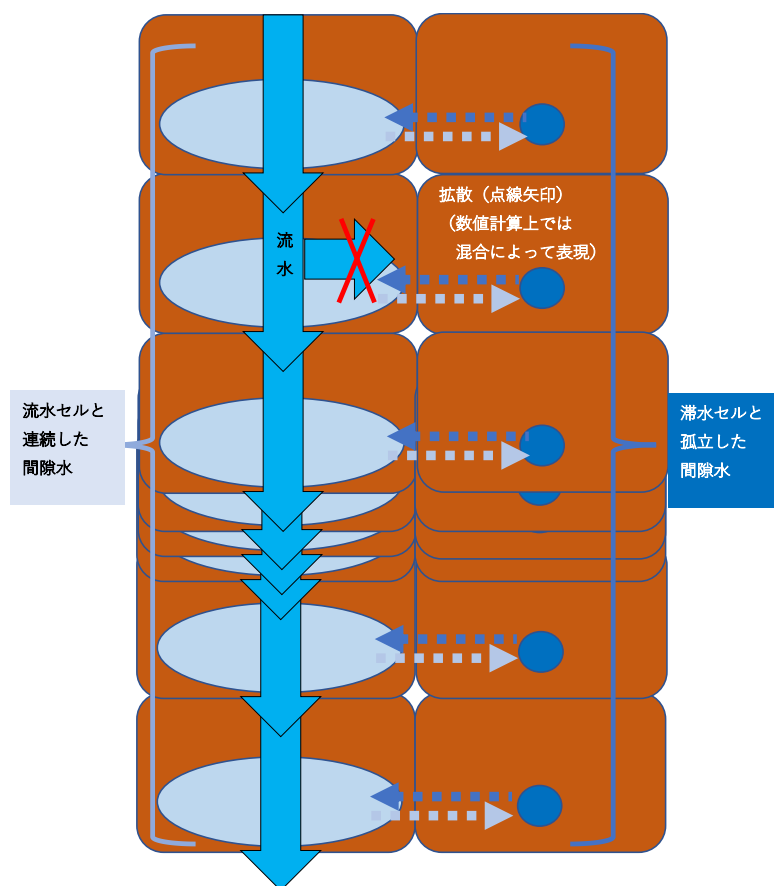


図 2.1 実験カラム解析における流水セルと耐水セルの概念図

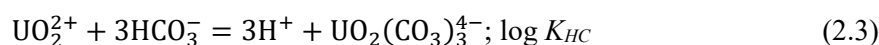
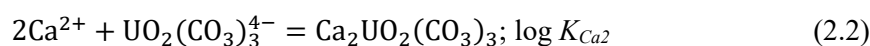
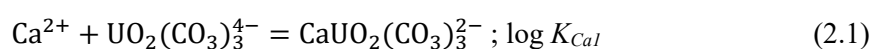
入力情報 (i) 汚染源の全ウラン量が既知でも、初期状態において流水セルと滞水セルのどちらにどれだけ分配されているか、また、毎時滞水セルの間隙水と入れ替わる流水セルの間隙水の割合($r_{MXi/m}$ と定義)は、溶存ウランの時間発展に検討するために必要な情報であるが、観測が困難であるためパラメータとし、実測値の再現性によって最適化を要する。流水セル全体を流水領域、滞水セル全体を滞水領域と呼ぶとき、全ウランのうち初期状態で流水領域にあるウラン量を U_{mobile} と定義する。

2.1.3 溶存ウラン化学種と共存元素及び化学平衡

入力情報(i)から(v)は、本研究独自モデルが設定対象として選択した移行経路、

すなわちウラン汚染源から不飽和帯水層を經由した大気開放下の地表水(pH 7~10)に至る地球化学的な環境を構成する溶存化学平衡を規定する。これらの溶存化学平衡は、ウラン移行経路のウラン及び共存元素を規定し、ウラン吸着反応自体は規定しないが、その設定基盤となる。

まず、対象とするウラン化学種を定める。溶存ウラン化学種は本モデルの適用される不飽和土壌間隙水もしくは解放された環境水中では先行研究 (Dong and Brooks, (2006); Guillaumont *et al.* (2003); Thoenen *et al.* (2014); Kitamura, (2019); Mochizuki *et al.* (2016)) の採用した地球化学平衡式によれば、ウラニル三炭酸錯イオン及びそのカルシウム塩で9割近くを占めることから、主たる溶存ウランの化学種として、以下のウラニル炭酸塩を想定する。



上記はウラニル三炭酸塩錯体であるが、他に必要に応じ、ウラニル二炭酸塩並びに炭酸ウラニル、また、カルシウム塩だけでなく、マグネシウム塩等も考慮する。この他、炭酸塩共存下の中~高 pH では影響は低いとされているが、ウラニルリン酸塩及び硫酸ウラニルに係る化学平衡を考慮に加える。フミン酸とフルボ酸については、文献調査により今回対象とする酸化性中~高 pH 環境では影響が少ないとされることと、定量的な比較ができる測定データを用意できないことから、今回は検討の対象から外すものとする。

次に共存するウラン以外の溶存元素については、まず水素に対し pH、炭素に対し二酸化炭素分圧、及び酸素に対し酸素分圧もしくは酸化還元電位の設定がモデルの構築に欠かせない情報である。土壌間隙水と流入水の pH は、適用対象についての測定値若しくは信頼できる文献値を用いることとする。二酸化炭素分圧及び酸素分圧 $p\text{CO}_2, p\text{O}_2$ ($-\log \text{atm}$) は投入水では大気平衡とし ($p\text{CO}_2=3.5, p\text{O}_2=0.65$)、土壌間隙水では有機物の影響を考慮する ($p\text{CO}_2=2.0$) が、実測値があればそれに替える。酸化還元電位(電子活量の逆数の常用対数を pe とする)は不飽和の酸化性環境を想定して初期値を $pe = 4$ とする。その他の土壌間隙水並びに流入水中に共存する溶存元素については、測定値または文献値に基づき、窒素(酸化性もしくは還元性)、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン、硫黄、塩素、鉄、マンガン等の濃度を、有無を含めて情報収集し、土壌間隙水の汚染前の初期濃度として定める。

固体相については、石英、長石、カオリナイト、フェリハイドライト等を想定し、土壌分類の文献情報や分光法による土壌元素組成分析等を参考にして分配比を調整する。ここで溶存化学種の濃度と固体相が既知であるときは、ある固体相が存在することが観測事実であっても、その比率については溶存化学種の濃度が再現されるように平衡となる固体相を繰り返し計算により調整して配置する。これは、固体相が必ずしも間隙水と平衡状態とは限らないためと、追って説明するイオン交換モデルは CEC にのみ依存し詳細な固体相の鉱物組成再現を要しないことから、pH 等、溶存元素濃度の再現を優先するためである。

上記のウラン及び共存元素の溶存化学種を含む化学平衡式は、JAEA-TDB (Kitamura, 2019)を参照する。セル内の化学平衡を達成するための各元素の化学種濃度は、検討初期は全元素の溶存化学種が平衡状態にあると仮定して、PHREEQC ver. 3 (Parkhurst and Appelo, 2013) により導出する。必要に応じて速度論的な効果を検討する。

平衡状態もしくは速度論を用いたモデルのため、以下の項目を本研究の対象外とする。

- ・懸濁体ウラン及び土砂移動によるウラン濃度変化
- ・大雨、台風等の時間単位の変動を基にしたウラン濃度変化
- ・空間構造の崩壊を伴うウラン濃度変化
- ・酸性及び還元性の溶存ウラン濃度変化

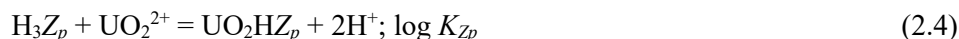
2.1.4 吸着-脱離反応とイオン交換平衡

上記 (vii)のウラン吸着-脱離平衡のモデルとして、2.1 節冒頭で述べたとおり、本研究では表面吸着が表面鉱物との化学結合に因らず、単に吸着サイト数と電荷に従うように構成するために、固体相へのウランの吸着-脱離反応について以下の仮定を置く。

- (vii1) 固体相への吸着ウランの化学種はウラニルイオンのみとする。
- (vii2) 固体相へのウラニル吸着量と溶存ウラン量の和はモデル内の全ウラン量に等しい。評価するタイムスケールでのウラン沈殿の溶出と析出を考慮しない。
- (vii3) 不可逆のウラン吸着を考慮せず、吸着は可逆的とする。
- (vii4) 吸着可能なウラニルとその他の陽イオンの総和は CEC_{Zp} とする。

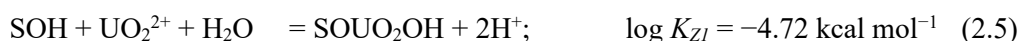
以上の仮定に基づくウラン吸着は、イオン交換反応として記述できることから、このモデルをイオン交換モデルと呼称する。水素イオン-ウラニルの土壌表面(Z_p)におけるイオン交換平衡反応は以下の通りである。

イオン交換モデル：



本研究では、新たに提案したイオン交換モデルを含む Saito 2021 モデルの有効性を検証するため、Szecsody *et al.* (2012)の土壌試料を用いたカラム実験で得られた溶存ウラン濃度測定値の時間変化について、流水領域初期ウラン量 U_{mobile} 、滞水/流水混合率 $r_{MXi/m}$ 、イオン交換エネルギー K_{Zp} と土壌における陽イオン交換容量 CEC_{Zp} の最適化による測定値の再現が可能か否かを、当該実験 Szecsody *et al.* (2012)の共著者でもある Zachara *et al.*(2007)の提唱するモデル(以下、Zachara モデル)との比較を行いながら確認するとともに、モデルを通じて溶存ウラン濃度の時間変化を駆動する要因について検討する。

Zachara モデルは、2.3.1 節で説明した滞水領域モデルと表面錯体モデルを組み合わせている。表面錯体モデルは、以下の式(2.5)および式(2.6)を使用する。平衡定数の数値は Zachara *et al.* (2007)の文献値である。



表面錯体モデルでは、水酸基及び炭酸への結合エネルギー K_{Z1}, K_{Z2} を、また、吸着分子の許容量を定めるモル表面密度 σ ($\mu\text{mol m}^{-2}$)を最適化することにより、溶存ウラン濃度を表現し、イオン交換モデルとの比較を行う。

2.1.5 PHREEQC 概要と Saito 2021 モデル上の役割

2.1.5.1 PHREEQC 概要

PHREEQC ver.3 (Parkhurst and Appelo, 2013)の基本的な機能は、指定された平衡反応式と気相、液相、固体相の共存元素を条件として、溶液中の全ての平衡反応を構成する各化学種の濃度を質量作用則にしたがって配置することである。ウランを対象とする質量作用則は以下の通りである。

$$dn_U = n_U \left[d\ln(W_{aq}) + \sum_i^{N_{aq}} l_{i,U} d\ln(a_i) - \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(\gamma_U) d\mu \right] \quad (2.7)$$

n_U :ウランのモル数、 W_{aq} :溶液中の水量、 N_{aq} :溶液中の反応に係る化学種 i の総数、 $l_{i,U}$:化学種 i のウラン生成に係る反応次数 (ウラン生成側を正、反応側を負)、 a_U :ウランの活量、 γ_U :ウランの活量係数 (Debye-Hückel近似)、 μ :イオン強度

ここで、平衡反応は地球化学平衡反応データベースから一括して与えることができる。また、計算空間は、バッチ反応では1つの反応槽、フロー反応では一端から他端に流れる、移流分散方程式にしたがう水流を持った1次元配列の流水セル及び拡散によってのみ物質等が交流する滞水セルにおける溶存化学種及び沈殿形成を模擬することができる。

また、上記のイオン交換モデルや Zachara モデル等の平衡反応を指定することで、追加された平衡反応を反映して、イオン交換や錯形成の効果を加えた溶存化学種とそれぞれの濃度を模擬することができる。これらの機能は、地球化学平衡式に対する質量作用の式の連立解を得る操作に当たる。バッチ反応ではこれで模擬できる。

PHREEQC の対象とする空間形状がフロー反応の場合、一次元配列の流水セルと滞水セルの各セルにおいて質量作用の式(2.7)が解かれた後、流水セルについては移流分散方程式が処理される。また、滞水セルでは組となった流水セルとの混合が行われる。

水温の効果については、平衡定数の温度多項式の係数が0次（水温 25°Cの値）以外にも定義されている反応については反映できる。n 次の T の係数を c_n と置くと、平衡定数の温度依存性は以下の式(2.8)に従う。

$$\log_{10} K = c_0 + c_1 T + c_2 T^2 + c_{-1} T^{-1} + c_{-2} T^{-2} + c_{\log} \log_{10} T \quad (2.8)$$

但し、これらの温度依存性係数は、信頼できる既存の研究から JAEA-TDB で値が採用されたものに限る。ウラニル及び三炭酸ウラニル錯イオンに関しては、温度依存係数は採用されていない。

図 2.2 に琵琶湖表層水温に対し、本研究に關係する主な平衡定数の PHREEQC ver.3 における温度依存性の試算結果を示す。

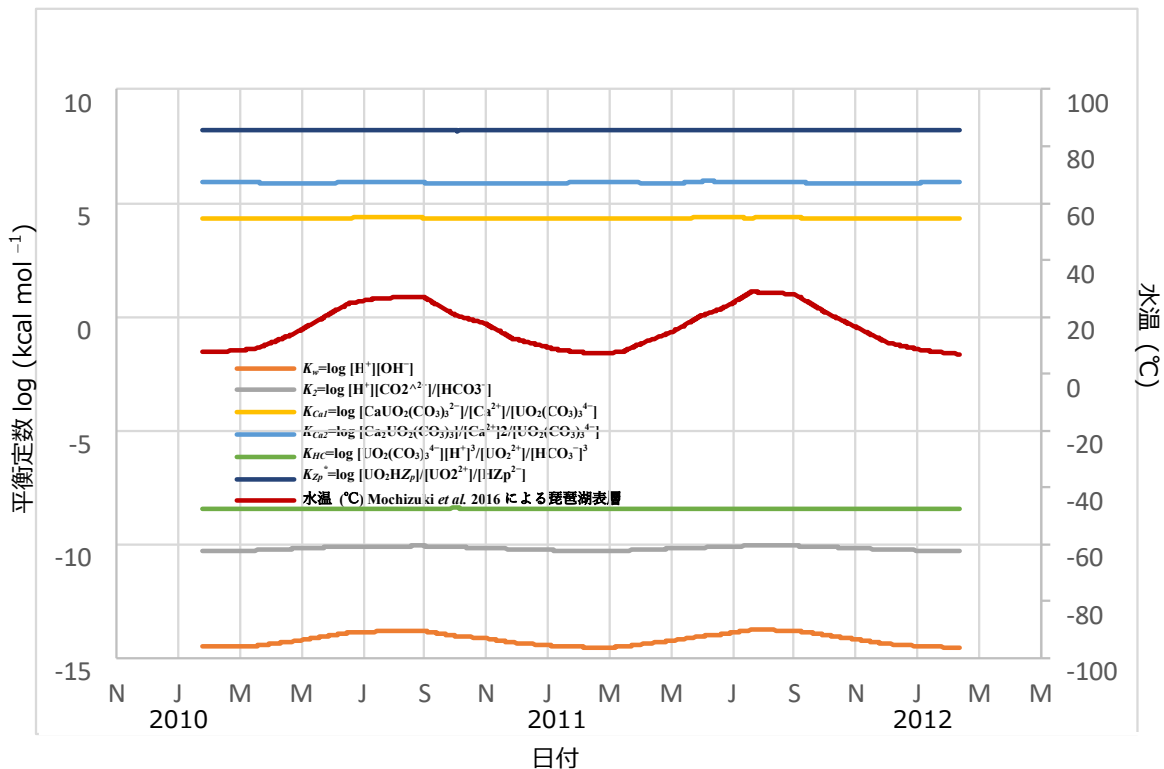


図 2.2 本研究に關係する主な平衡定数の PHREEQC ver.3 における温度依存性

2.1.5.2 Saito 2021 モデル上の役割

Saito 2021 モデル上の PHREEQC の役割は、Saito 2021 モデルの対象の空間形状及び溶存化学種、固体相鉱物組成及び気相平衡もしくは分圧構成、水温、及びイオン交換モデルを入力として、フロー反応では流水セルによる移流分散方程式による効果、及び滞水セルからは流水セルとの混合によるリザーバー効果も含めた、質量作用の式に基づく溶存ウラン化学種とその濃度組成を抽出することである。

PHREEQC の Saito 2021 モデル上の役割概要を表 2.1 に整理する。主要な溶存ウラン化学種の PHREEQC による抽出と、吸着/脱離ウランの平衡もしくは速度論過程及び土壌基質からのリザーバー効果によって、Saito 2021 モデルは構成される。このため、対象の空間形状、水質、固体相及び気相の情報を反映した調整を必要とする。温度も含めた各物理量の初期量は入力によってセル毎に分布を設定できる。

表 2.1 PHREEQC の Saito 2021 モデル上の役割

	入力項目	Saito 2021 モデル	PHREEQC ver. 3
評価対象		不飽和帯水層	
(ii) 空間条件			
	全長 分割数 セル容積 セル幅 (流水方向)	フロー反応、1次元配 列連結セル (流水セ ル) 及び流水セル毎に 対の、混合のみ行う非 連結セル (滞水セル)	計算空間定義
(iii) 流体場			
支配方程式	空隙率 含水率 土壌密度 ダルシー速度	移流分散方程式 (流水セル) 混合過程 (滞水セル)	数値解法による ウランならびに 共存元素流量計 算
(iv), (v) 反応場			
溶液反応	水温、pH、酸素平衡、 炭酸ガス平衡、共存元 素濃度 (試薬投入水及 び土壌間隙水)	土壌間隙水	数値解法による 溶存ウラン化学 種の構成割合、 吸着ウラン量な らびに共存元素 濃度計算
固体反応	鉱物組成、CEC、全ウ ラン量、ウラン汚染セ ル配置、流水セルと滞 水セルへの初期ウラ ン量分配比率	土壌固体相	
(vi) 支配方程式	JAEA-TBD (Kitamura, 2019)	質量作用則	
活量係数		Debye-Hückel 近似	
平衡定数の温度 依存性	JAEA-TBD (Kitamura, 2019)	平衡定数の温度依存 性に関する係数展開	
(vii) 吸脱着反応	イオン交換平衡定数 K_{Zp} 土壌陽イオン交換容 量 CEC_{Zp}	ウラニル-水素イオン 交換反応平衡式	

2.2 ハンフォードウラン汚染土壌カラム試験による Saito 2021 モデルの検証

2.2.1 ハンフォード・サイトの概要(背景と現状)

ハンフォード・サイトは、ワシントン州リッチランドの北に位置し、ウラン燃料処理に使用されている 1450 km² の地域で、以前は兵器のプルトニウム生産施設があった。コロンビア川沿いの原子炉に金属製のウラン燃料を供給するため、ここで合計 110,000 トンのウラン燃料が生産された。ここで生産されたウラン燃料のほとんどは、パデューカ気体拡散工場、フェルナルドとオークリッジの Y-12 工場に出荷され、残りの約 2,000 トンは廃棄物となった。このウラン廃棄物のうち、約 1,000 トンは大きな地下タンクに貯蔵され、残りは固形廃棄物となった。全体として、200 トン以上のウランを含む 4,500 億ガロンの液体が土壌処分場に放出され、帯水層を汚染した(Zachara *et al.* 2007)。ハンフォード・サイトの環境修復は、米国エネルギー省(DOE)、米国環境保護庁(EPA)、およびワシントン州政府間の合意により 1989 年に始まり、1990 年初頭に高濃度汚染土壌の除去が完了した。コロンビア川に隣接し、燃料加工施設、原子力研究開発施設、関連する固形・液体廃棄物処分場があり、地下水と土壌が汚染されているハンフォード第 300 地区は、コロンビア川に流れ込む地下水への最大の汚染源となっている。Zachara *et al.* (2007)によると、ハンフォード・サイトで地中に放出された 200 トンのウランの 85%は、最も汚染された 10 地域に集中している。Wang らは、これらの高汚染地域の 1 つである BX-102 から土壌と間隙水を採取し、冷却レーザー誘起蛍光分光法(CLIFS)を用いて試料中の主要な溶存化学種を測定した(Wang *et al.* 2004)。Wang *et al.* (2004)によれば、ウランの 70%以上が化学種 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ として存在し、次いで中性水溶性炭酸塩 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ が 10% から 20% 以上で観測された。これらの結果から、Zachara *et al.*(2007)は、ハンフォード・サイトの高汚染地域間で共通に使用できる溶存ウラン濃度数値モデルの開発可能性に言及している。同報告書で Zachara *et al.*(2007)は、汚染水中の溶存ウラン濃度の数値モデル化を試み、滞水領域モデルの使用を提案している。Zachara *et al.*(2007)は、ハンフォード・サイトの土壌を用いたカラム実験において、水流を一旦停止した後に再始動させるストップフロー法を用いて溶存ウラン濃度測定値を Bond *et al.* (2007)の表面錯体形成モデルと Qafoku *et al.* (2005)の拡散モデルにより再現した。また、Zachara *et al.* (2007)は、溶存ウラン濃度の破過曲線が理論値よりも速く上がり、遅く下がる実験結果について、これは溶存ウラン濃度が理論で想定しないウランの供給を受けていることを示しており、その供給源は滞水領域であることを指摘した。Liu らは、Zachara *et al.* (2007)の結果を基に、表面錯体形成モデルを用いて実験値の溶存ウラン濃度を再現した(Liu *et al.* 2008)。滞水領域モデルの有効性は、滞水領域がある場合とない場合で行った再現計算結果を比較することで判断した。これらの研究を受けて、Szecsody らは、リン酸処理による溶存

ウラン濃度の低減実験を行い、汚染土壌のリン酸処理後に浸出液中の溶存ウラン濃度が初期値の平均 54%に低減することを明らかにした(Szecsody *et al.* 2012)。しかし、この実験では、一定条件下でも溶存ウラン濃度が複雑に変動していた。Szecsody *et al.* (2012)は、投入水の流量条件を変えて汚染土壌を透水したときの溶存ウラン濃度推移実験を行った。その結果、短期実験では、溶存ウラン濃度はまず低下し、その後徐々に上昇した。長期実験では、ウラン濃度は処理後約 1 ヶ月で再びピークに達し、その後減少した。これらの原因は明確にされず、Szecsody *et al.* (2012)では、様々な流量と炭酸濃度の下でリン酸処理の効果と経時的なウラン濃度の溶出を評価するためのシミュレーションを行う必要があると結論付けた。

本研究では、この増減するカラム試験での溶存ウラン濃度の決定機構と増減理由の説明を、本研究の提唱するイオン交換モデル及び Zachara *et al.* 2007 の表面錯体形成モデルとの比較によって試み、本研究で提唱する Saito 2021 モデル検証に先立ち、まずフェリハイドライトによるウラン吸着モデルと滞水領域モデルを結合した Zachara *et al.* (2007) によるモデルを適用する。

2.3 ハンフォードウラン汚染土壌カラム試験の計算条件設定

本節では、Szecsody *et al.* (2012) が報告したハンフォードウラン汚染土壌カラム試験 A67 への独自モデル適用時の計算条件を設定する。カラム試験 A67 については、モデルの計算条件設定のための実験条件と計算結果比較のための測定値の情報が残されている。

2.3.1 ハンフォードウラン汚染土壌カラム試験設定

Szecsody *et al.* (2012) は、52.66 mM リン酸試薬によって処理したハンフォードウラン汚染土壌カラム試験を報告した。処理に使用されたリン酸試薬の構成は、39.9 mM Na₂HPO₄, 7.5 mM NaH₂PO₄, 1.75 mM Na-トリポリリン酸であり、全ナトリウムイオン濃度 90.8 mM であった。また、0.8 mM 臭化カリウムを用いた破過試験を行った。

2.3.2 モデル適用時の入力条件

上記の Szecsody *et al.* (2012) によるカラム試験における設定等情報に基づく、Saito 2021 モデル適用時の入力条件について表 2.2 及び表 2.3 にまとめる。モデル化の対象となる空間構造は、内径 5.08 cm、長さ 3m、垂直一次元管であり、温度は一様・定常とし、大気圧下で pO_2 、 pCO_2 一定とした。模式図を図 2.3 に示す。流水領域及び滞水領域内の移流拡散方程式及び地球化学平衡式を満たす溶存ウラン濃度算出コードには地球化学コード PHREEQC ver.3 を、地球化学データベースには日本原子力研究開発機構から公開されている JAEA-TDB-2019 版 (Kitamura, 2019) を使用

した。これらの計算実施の補足設定を表 2.4 にまとめる。

表 2.2 独自モデルの入力条件 (1/2)

出典 Szecsody *et al.* (2012) Figure 3.1, Table 3.2 and Table A-1

但し††印は試行錯誤による設定値

入力条件	入力値
(i) 汚染源の全ウラン量(mg)	0.7 Na ₄ UO ₂ (CO ₃) ₃ †(カラム位置 180-200 cm)
(ii) ウラン移行経路	3 m 長×内径 5.08 cm
(iii) カラム充填土壌間隙水 流水領域	1 次元 90 セル†† (流入セル#1、観測セル#90 とし連続付番)
滞水領域	90 セル††(流水領域セル毎に 1 セル接続)
(iv) 移行経路上の土質	
空隙率 (-)	0.386
含水率 (%)	45
滞水領域 / 流動領域 の空隙比(-)	1/3
乾燥バルク土壌密度 (g cm ⁻³)	1.82
(v) 経路上の流入水	
水質	トレーサー試薬のみ含む純水††、大気開放
pH	7.8
pe	4.0
酸素分圧 pO ₂	0.68
炭酸ガス分圧 pCO ₂	0.35
トレーサー試薬 (mg L ⁻¹)	
Na	2.09
P	1.63
KBr	0.10
ダルシー流量 (cm h ⁻¹)	12.5*
※出口設置ポンプ(Hitachi L6200 HPLC)により吸引し、ダルシー流量を維持	
流水継続時間 (h)	50

表 2.3 独自モデルの入力条件 (2/2)

出典 Szecsody *et al.* (2012) Figure 3.1, Table 3.2 and Table A.1

但し†印は JAEA-TDB (Kitamura, 2019)

††印は試行錯誤による設定値

入力条件	入力値
(vi) 土壌間隙水の水質	
水質	Hanford 第 300 区域土壌間隙水、不飽和水
pH	8.2
pe	4.0
酸素分圧 pO_2	0.68
炭酸ガス分圧 pCO_2	0.20
溶存濃度 (mg L ⁻¹)	
U	0.085
HCO ₃ ⁻	132.2
F ⁻	0.45
Na ⁺	14.6
K ⁺	4.38
Ca ²⁺	25.9
Mg ²⁺	6.24
Cl ⁻	3.94
SO ₄ ²⁻	4.59
Si	16.4
固体相††(mg kg ⁻¹)	
Calcite	18.1
Quartz	21.0
Kaolinite	5.6
K-Feldspar	10.3
Albite	3.4
Lizardite	0.9
Fe (OH) ₃ (am)	1.4

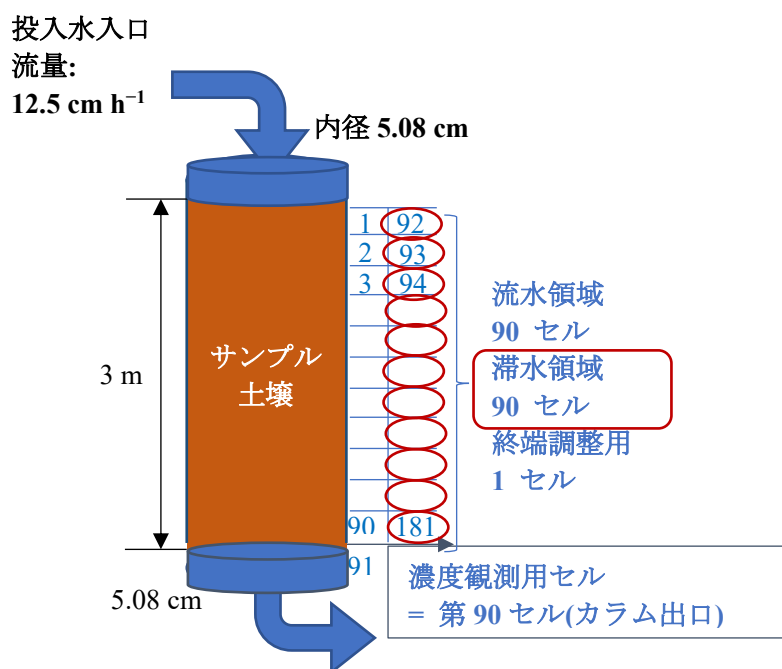


図 2.3 実験・計算構造の模式図

表 2.4 PHREEQC ver3 における計算設定
(Parkhurst and Appelo, 2013)
††印は試行錯誤による設定値

項目	計算設定
格子幅†† Δx (m)	3.33×10^{-2}
時間幅†† Δt (sec)	303
境界条件††(入口 / 出口)	
流水時	自由放流 / 自由放流
流水停止以降	端点ゼロ / 端点放流
実効拡散係数 ($\text{m}^2 \text{sec}^{-1}$)	1.29×10^{-6}
分散率 (m)	4.00×10^{-2}

初期のサンプル土壌中ウラン化学種、設定位置と量

流水領域	$\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 沈殿、セル#61 ~ #90 設定量は図 2.4 で最適化
滞水領域††	$\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 沈殿、セル#144 ~ #151 設定量は 全ウラン 0.7 mg から流水領域 分の差分

2.3.3 モデル検証の進め方

Saito 2021 モデル検証に先立ち、まずフェリハイドライトによるウラン吸着モデルと滞水領域モデルを結合した Zachara *et al.* (2007) によるモデルを適用し、滞水/流水混合比 $r_{MIXi/m}$ 、表面吸着密度、 UO_2OH 吸着エネルギー $\log K_{Z1}$ 、表面錯体モデルの UO_2CO_3 吸着エネルギー $\log K_{Z2}$ の各パラメータについて最適化を試みる。この最適化手順は表 2.5 の各パラメータについて独立に実施する。その際、すべてのパラメータの標準値をアスタリスク(*)で示す値とする。

表 2.5 Zachara モデルに対するパラメータ最適化条件

流水領域の 初期設定 U 量 U_{mobile} (μg)	滞水/流水 領域間混合比 $r_{MIXi/m}$ (h^{-1})	吸着表面 モル密度 σ ($\mu mol m^{-2}$)	UO_2OH 吸着平衡定数 $\log K_{Z1}$ ($kcal mol^{-1}$)	UO_2CO_3 吸着平衡定数 $\log K_{Z2}$ ($kcal mol^{-1}$)
0.01	10^{-6}	0.384	-0.472	1.68
0.10	10^{-7}	1.15	-1.42	5.04
0.82*	10^{-8*}	3.84*	-4.72*	16.8*
10	10^{-9}	11.5	-14.2	50.4
700	10^{-10}	38.4	-47.2	168

各パラメータ最適化では、この表の値を降順に設定した計算値を実験値と比較する。

* 印は、最適化中以外の各パラメータの設定値

次に、イオン交換を含む Saito 2021 モデルを用いて、Szecsody *et al.* (2012) が記述した Hanford 第 300 地区の土壌カラム実験について、実験データの再現計算を行う。この最適化は、表 2.6 の各パラメータについて独立に実施する。その際、他のすべてのパラメータの標準値を*印の値とする。

表 2.6 実験 A67 再現計算時のイオン交換モデルに対するパラメータ最適化条件

滞水/流水 領域間混合比 $r_{MIXi/m}$ (h^{-1})	土壌のイオン交換 エネルギー $\log K_{Zp}$ ($kcal mol^{-1}$)	土壌の陽イオン 交換容量 CEC_{Zp} ($meq\%^\dagger$)
10^{-6}	7.00	5
10^{-7}	8.00	15
10^{-8*}	8.45*	40*
10^{-9}	9.00	60
10^{-10}	10.00	100

meq% 土壌 100g 当たりのモル数×電荷 / 1000

* 印 最適化中以外の各パラメータの設定値 (標準条件)

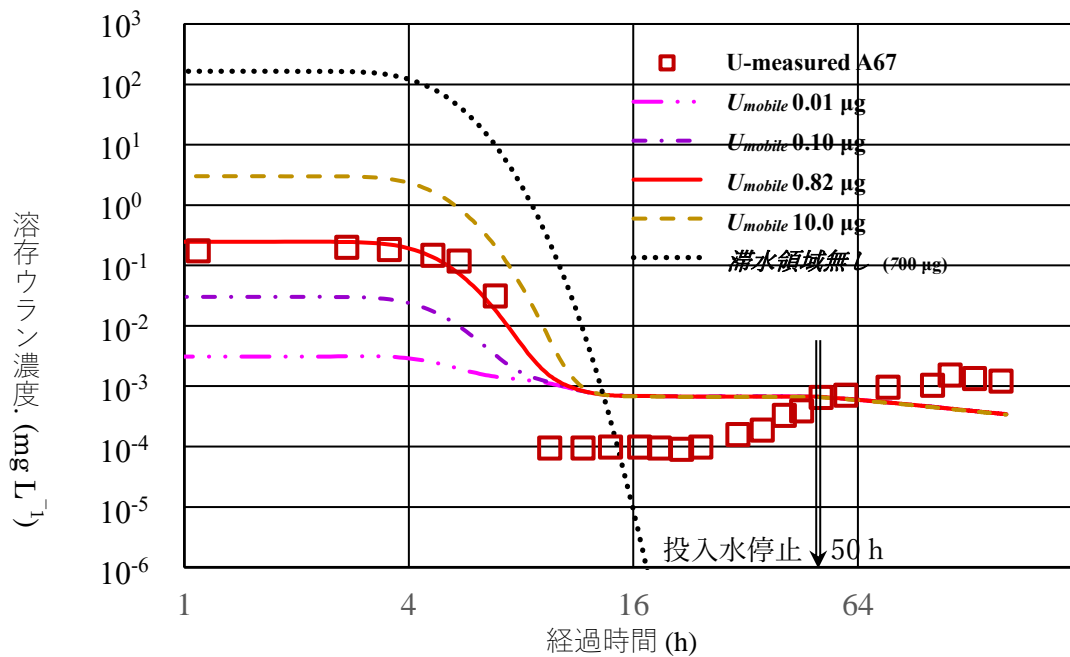
各パラメータ最適化時は項目の設定値により降順に計算し実験値と比較する。

2.4 結果

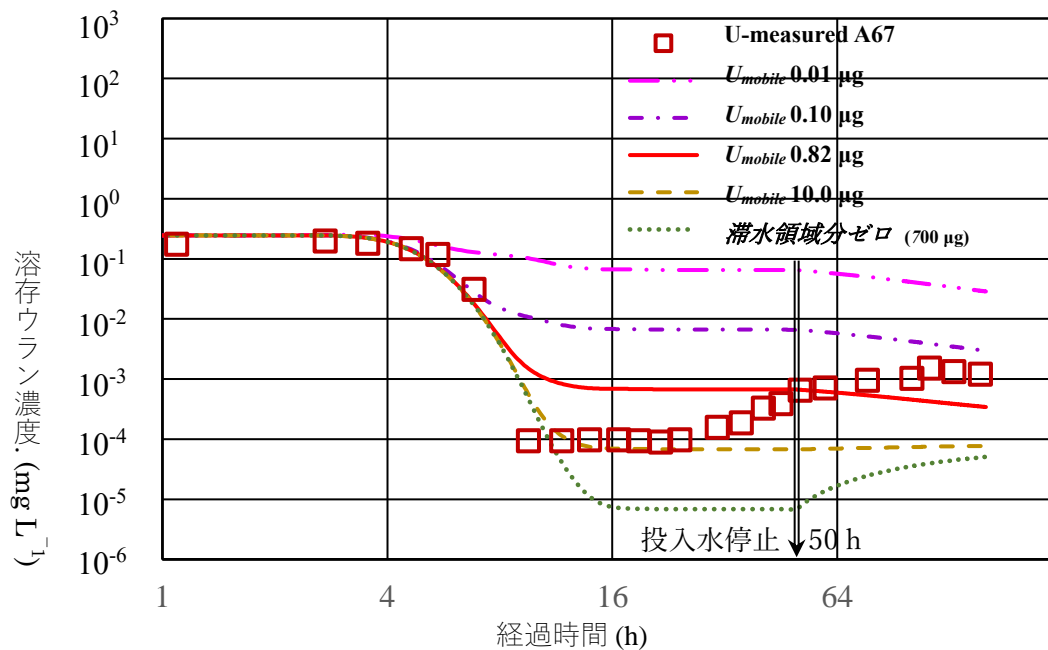
2.4.1 Zachara モデルを用いた溶存ウランの評価結果

A67 実験の溶存ウラン濃度推移の実験値を、Zachara *et al.*(2007)の表面錯体モデル及び滞水領域モデルを用いて評価した結果を示す。まず、Zachara モデルと本研究提唱モデルを共通に構成する2つの要素の一つ、流水領域初期ウラン量 U_{mobile} について、異なる値の U_{mobile} を設定した際の溶存ウラン濃度への感度解析の結果を図2.4に示す。実験対象カラム出口の初期ウラン濃度(経過時間1h-4hの範囲)は概ね U_{mobile} の値によって決まっており、両者はほぼ比例関係にあることが示された。また、実験値を再現する U_{mobile} は一意に定まり、流水領域に存在する初期ウラン量 U_{mobile} の最適値 $0.82 \mu\text{g}$ が特定された。この値は、表2.4に示す全ウラン量 0.7mg の約 $1/1000$ であり、もし全ウランが流水領域にあれば観測値を大幅に超過した初期ウラン濃度となることから、初期ウラン量が滞水領域に存在している条件が観測値再現に必要なことが示された。

次に、滞水領域/流水領域混合比 $r_{MXi/m}$ に対するパラメータ最適化の結果、 $r_{MXi/m}$ の増加に伴い、溶存ウランの8h以降の減少停止濃度と、50hの流水停止以降より実験終了時のウラン濃度実験値を単調に増加させること、またその一方で初期ウラン濃度に影響しないことが示された(図2.4)。このことは、8h以前、特に4hまでの初期ウラン濃度は流水による破過曲線が示されており、流量の大きくタイムスケールの短い流水領域に存在するウラン濃度が影響すること、一方、8h以降は流入水からの流量は一定であり、50hの流水停止以降では流水は停止するため、流水に比べ浸透する速度が遅い滞水領域からのウランの濃度が影響すること、滞水領域の混合速度の増加がウラン濃度を増加させることから説明できる。この結果からは、土壤中に滞水領域の存在を仮定し、多くのウランが滞水領域に存在を示した感度計算結果の妥当性が支持されている。一方で、実験終了時の濃度を再現する $r_{MXi/m}$ は一意に定まらず、特定の最適値が示されなかった。



(a) 流水領域における初期ウラン量 (U_{mobile})を変えた時の溶存ウラン濃度推移



(b) 滞水/流水混合率 ($r_{MIX/m}$)を変えた時の溶存ウラン濃度推移

図 2.4 Zachara *et al.*(2007)モデルによる溶存ウラン濃度の実験値と計算値の比較

四角の記号は A67 実験時の溶存ウラン濃度測定値である。5 本の線(2 点鎖線、点鎖線、実線、破線、点線)は、それぞれ表 2.5 の降順に記載した パラメータを採用した計算値を示している。

次に、Zachara モデルを構成するもう一つの要素である、フェリハイドライトへの表面錯体モデルとパラメータについての感度解析結果を示す。標準値 (表 2.5 の *印)を設定した水酸基及び炭酸へのウランの結合エネルギー K_{Z1} 、 K_{Z2} (式(2.2)及び式(2.3))、並びに表面錯体の吸着可能なモル密度 σ の感度解析を試み、結果は図 2.5 に示した。

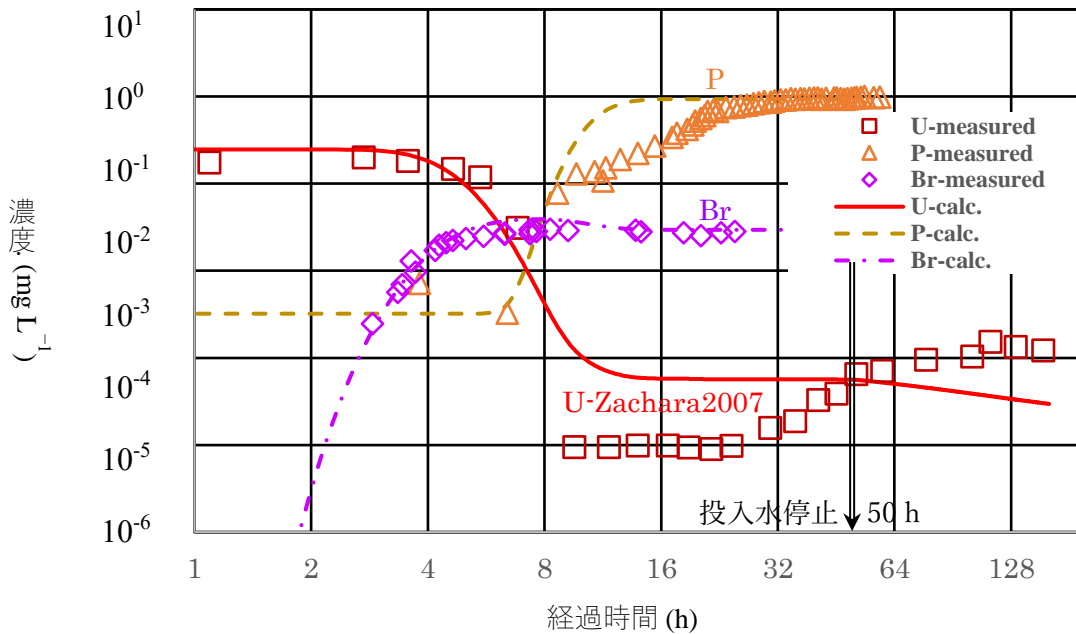


図 2.5 Szecsody *et al.* (2012)の実験 A67 測定値と Zachara *et al.* (2007) 表面錯体モデルによる再現計算結果の比較

x 軸は投入水流開始からの経過時間、 y 軸は各元素の濃度を表す。点は A67 の実験値(U は四角、P は三角、Br は菱形)を示している。3 本の線(U は実線、P は点線、Br は破線)は、Zachara *et al.*(2007)のモデルで最適化した U_{mobile} と $r_{MXi/m}$ の値と表 2.5 に示した標準条件を用いて計算した結果を示している。A67 の実験では、50 h でカラムへの投入水が停止した(二重線)。

溶存ウラン、リン酸、臭素濃度の Zachara モデルによる評価結果は、対応する実験値と比較すると、臭素濃度の時間変化がほぼ完全に再現された。一方、リン酸濃度は、8-32 h の時間帯で過大評価された。ウランについては、滞水領域モデルの最適化された流水領域初期ウラン量 U_{mobile} 、及び滞水領域/流水領域混合比 $r_{MXi/m}$ によって、溶存ウラン濃度の初期値と、実験終了時の濃度は実験値が再現された。一方、開始後 8-30 h の溶存ウラン濃度実験値の一時的な低い濃度の維持及びその後

64 h 頃までの 1 桁程度の増加は再現されなかった。水酸基及び炭酸へのウラニルの結合エネルギー K_{Z1} 、 K_{Z2} 、及び表面錯体の吸着可能なモル密度 σ についての感度解析では、表 2.5 に示した 15 条件すべてで溶存ウラン濃度の実測値における 8 h 以降の減少停止と 30 h までの濃度維持、及び 30 h 以降の増加が再現されず、算出された溶存ウラン濃度変化は図 2.5 に示したものと同様の結果が示された。また、結合エネルギーの符号を変える等、ウラン吸着が発生する条件まで感度解析の範囲を広げた計算結果でも、実験値を再現する条件は見いだされなかった。

2.4.2 Saito 2021 モデルによる再現計算

本節では、A67 実験の溶存ウラン濃度推移の実験値を本研究の提唱する Saito 2021 モデルを用いて評価した結果について議論する。Zachara モデルで最適値が定められなかった滞水領域/流水領域混合比 $r_{MIXi/m}$ と、イオン交換エネルギー(K_{Zp})、及び土壌表面陽イオン交換容量(CEC $_{Zp}$)が溶存ウラン濃度変化に与える影響の感度解析と、実験値を再現する最適化の結果は、以下の通りである。

(i) 滞水領域/流水領域混合比($r_{MIXi/m}$)の感度解析と最適化

Saito 2021 モデルによる溶存ウラン濃度への、滞水領域/流水領域混合比 $r_{MIXi/m}$ に対する感度解析(図 2.6)の結果、Zachara モデル(図 2.4)と同様に $r_{MIXi/m}$ の増加に伴い、溶存ウランの 8 h 以降の減少停止濃度と、50 h の流水停止以降より実験終了時のウラン濃度実験値を単調に増加させ、初期ウラン濃度に影響しないことが示された。Saito 2021 モデルでは実験値を再現する $r_{MIXi/m}$ の最適値も 10^{-8} h^{-1} と一意に示された。その一方で、8 h 以降のウラン濃度減少停止から濃度増加の間、実験値では濃度が一定値を維持するが、 $r_{MIXi/m}$ は最適値 10^{-8} h^{-1} を除き、明確な濃度一定の期間を示さなかった。

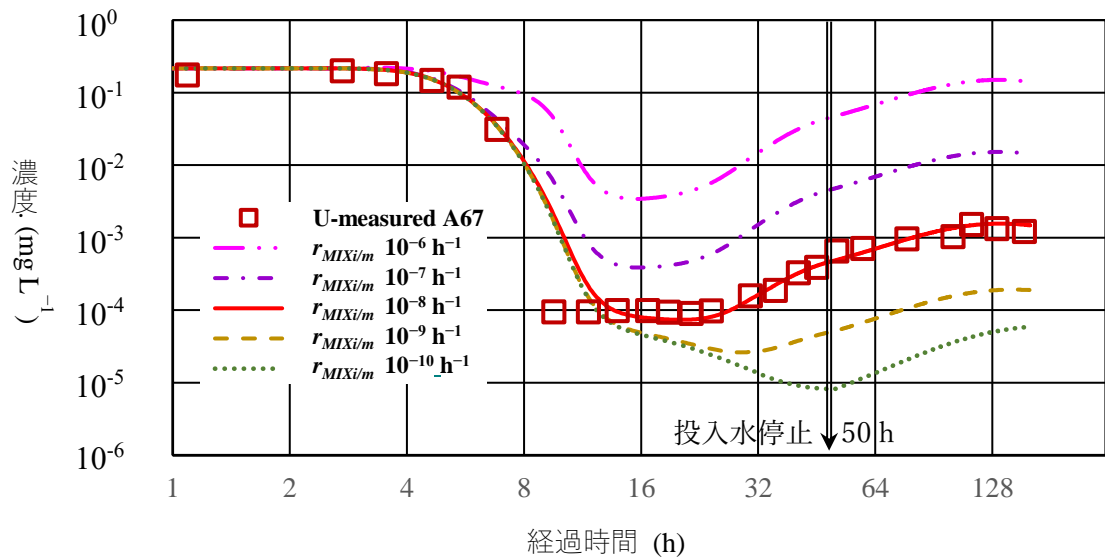


図 2.6 Saito 2021 モデルによる滞水/流水混合率 ($r_{MIXi/m}$)を変えた時の溶存ウラン濃度推移と A67 実験値との比較を用いた最適化

四角の記号は A67 実験時の溶存ウラン濃度測定値である。5 本の線(2 点鎖線、点鎖線、実線、破線、点線)は、それぞれ表 2.6 の降順に記載した パラメータを採用した計算値を示している

(ii) 模擬土壌表面のイオン交換エネルギー(K_{Zp})の感度解析による濃度維持時間との関係と最適化

Saito 2021 モデルによる溶存ウラン濃度への、模擬土壌表面のイオン交換エネルギー K_{Zp} による感度解析の結果(図 2.7)から、 K_{Zp} の値をわずかに変更するだけで、流水開始後 8 h の溶存ウラン濃度減少停止からの維持時間の長さに強く影響すること、その一方で、減少が終了するウラン濃度の大きさには K_{Zp} の値との明確な応答がないことが示された。この結果は、減少停止時の濃度への影響が図 2.6 により示された滞水領域/流水領域混合比 $r_{MIXi/m}$ との関係と合わせて整理すると、8h 以降の溶存ウランの実験値における濃度一定の維持時間において、濃度値に滞水領域と流水領域の混合が、維持時間に土壌表面のイオン交換反応が、それぞれ影響していることが示された。なお、再現計算が実験値を最もよく再現する K_{Zp} の値は、 $8.45 \text{ kcal mol}^{-1}$ であることが示された。

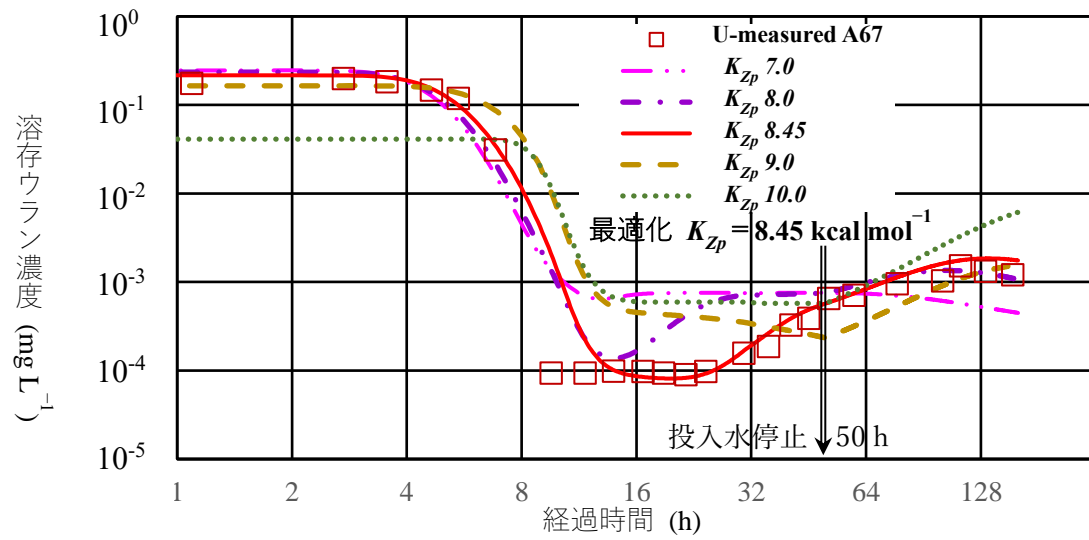


図 2.7 Saito 2021 モデルによるイオン交換平衡定数 K_{Zp} を変えた時の溶存ウラン濃度推移と A67 実験値との比較を用いた最適化

(iii) 土壌表面陽イオン交換容量(CEC_{Zp})の感度解析と最適化 CEC_{Zp} の感度計算の結果(図 2.8) CEC_{Zp} の値が大きいほど 8 h 以降の濃度維持の期間が延長される結果が得られた。 CEC_{Zp} の濃度維持期間と維持濃度に与える影響はイオン交換エネルギー K_{Zp} と同じ傾向であり、維持時間へのイオン交換反応の寄与を支持する結果が示された。なお、ウラン濃度実験値を再現する最適値は $CEC_{Zp}=40$ meq%であることが示された。

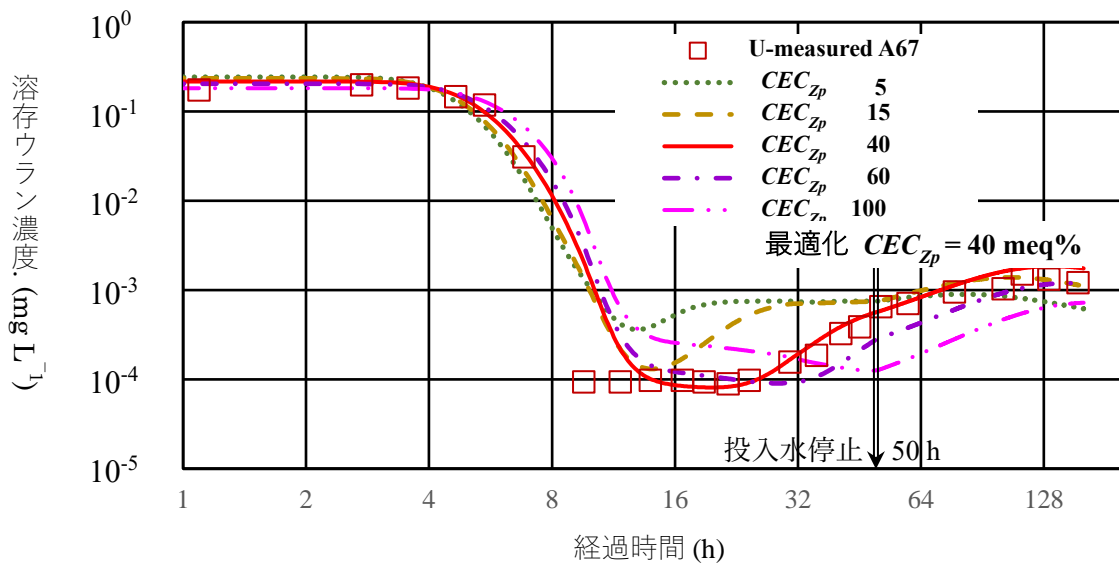


図 2.8 Saito 2021 モデルによる土壌陽イオン交換容量 CEC_{Zp} を変えた時の溶存ウラン濃度推移と A67 実験値との比較を用いた最適化

以上のパラメータ最適化の結果を用いて、図 2.9 に示された Saito 2021 モデルによる Szecsody *et al.* (2012) の A67 実験の溶存ウラン、リン酸、及び臭素濃度の濃度変化は、Zachara *et al.* (2007) のモデルと同様に臭素濃度破過曲線を再現したことに加え、溶存ウラン濃度の 10 h 経過までの減少と 12 h 経過以降の濃度維持とその後の濃度増加を再現できた。しかし、10 h から 12 h の間は Saito 2021 モデルでは溶存ウラン濃度測定値の急激な減少を再現できないことが示された。リン酸濃度も Zachara *et al.* (2007) のモデルと同様に 8 h から 32 h の間で過大評価された。

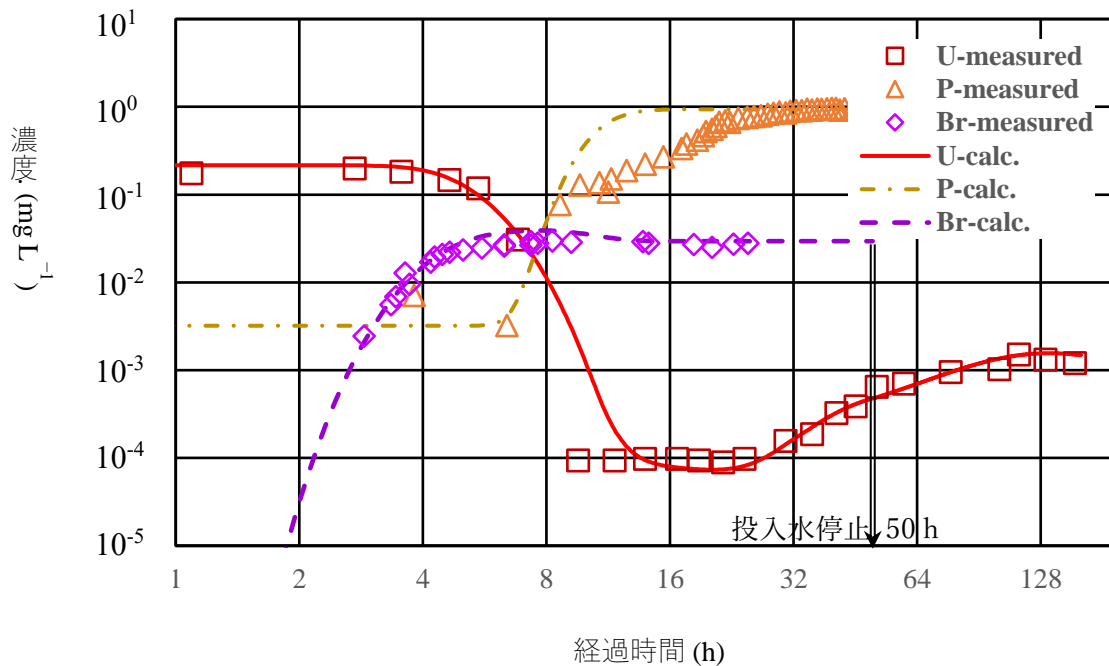


図 2.9 Szecsody *et al.* (2012)の実験 A67 測定値と本研究のイオン交換モデルによる再現計算結果の比較

x 軸は投入水流開始からの経過時間、y 軸は各元素の濃度を表す。点は A67 の実験値(U は四角、P は三角、Br は菱形)を示している。3 本の線(U は実線、P は点線、Br は破線)は、最適化したパラメータを用いて新たに開発したモデルによる再現計算の結果を示している。A67 の実験では、50 h でカラムへの投入水が停止した(二重線)。

2.5 溶存ウラン濃度変化要因の考察

A67 実験の実験値と再現計算値を比較した図 2.9 に基づいて、Szecsody *et al.*(2012)が報告したウラン濃度の時間変化に影響を与える要因について考察する。A67 実験では、ウラン、リン酸、臭素が測定された。このうち、臭素は陽イオン交換や吸着の影響をほとんど受けないという特徴があるため、カラム実験の流動特性を把握するためのトレーサーとして導入された。本研究で開発した Saito 2021 モデルは、図 2.9 に示すように臭素濃度の破過曲線を再現することができ、移流分散過程がよく再現されたことがわかる。一方、溶存ウラン濃度の計算で、10 h から 12 h 経過の間の観測値が過大評価された。この過大評価が生じた時間帯はリン酸濃度が過大評価された時間帯と一致することから、Saito 2021 モデルの土壤表面(Z_p)での水素イオンとウラニルイオンの交換 (式(2.4)) に先だって、リン酸と溶存ウランが結

合し沈殿物を形成し、その間は計算値が過大評価となり、重炭酸イオンによって再溶解して計算値のイオン交換平衡に復帰した過程が考えられる。

一方で、10h~12hの過大評価された期間を除く溶存ウラン濃度観測値からの Saito 2021 モデル評価値は、表 2.7 に示すとおり平均相対標準偏差で 4%を示し、モデル開発時の達成目標を満たした。

表 2.7 溶存ウラン濃度測定値と Saito 2021 モデルによる評価値及び相対標準偏差

平均相対標準偏差 全データ平均 86.0 %

モデルで再現できなかった区間 (t=10~12 h, 赤字) 除外時 4.0 %

経過時間	測定値	評価値	分散
t	[U] _{measured}	[U] _{calc.}	(1-[U] _{calc./[U]_{measured})²}
(h)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(-)
1.1	1.76×10 ⁻¹	2.16×10 ⁻¹	5.23×10 ⁻²
2.7	2.00×10 ⁻¹	2.16×10 ⁻¹	5.95×10 ⁻³
3.5	1.83×10 ⁻¹	2.05×10 ⁻¹	1.43×10 ⁻²
4.6	1.48×10 ⁻¹	1.54×10 ⁻¹	1.84×10 ⁻³
5.5	1.19×10 ⁻¹	9.90×10 ⁻²	2.82×10 ⁻²
6.8	3.11×10 ⁻²	3.26×10 ⁻²	2.42×10 ⁻³
9.6	9.45×10 ⁻⁵	2.12×10 ⁻³	4.60×10 ⁺²
11.7	9.45×10 ⁻⁵	2.27×10 ⁻⁴	1.97×10 ⁺⁰
13.9	9.86×10 ⁻⁵	1.03×10 ⁻⁴	1.61×10 ⁻³
16.6	9.85×10 ⁻⁵	8.46×10 ⁻⁵	2.00×10 ⁻²
18.8	9.43×10 ⁻⁵	8.15×10 ⁻⁵	1.83×10 ⁻²
21.6	9.02×10 ⁻⁵	8.28×10 ⁻⁵	6.79×10 ⁻³
24.3	9.83×10 ⁻⁵	9.23×10 ⁻⁵	3.76×10 ⁻³
30.6	1.58×10 ⁻⁴	1.67×10 ⁻⁴	3.30×10 ⁻³
35.5	1.88×10 ⁻⁴	2.64×10 ⁻⁴	1.65×10 ⁻¹
40.7	3.29×10 ⁻⁴	3.89×10 ⁻⁴	3.36×10 ⁻²
45.3	3.90×10 ⁻⁴	4.87×10 ⁻⁴	6.21×10 ⁻²
50.2	5.72×10 ⁻⁴	5.75×10 ⁻⁴	2.70×10 ⁻⁵
51.0	6.54×10 ⁻⁴	5.85×10 ⁻⁴	1.13×10 ⁻²
59.5	7.12×10 ⁻⁴	7.42×10 ⁻⁴	1.74×10 ⁻³
77.2	9.59×10 ⁻⁴	7.42×10 ⁻⁴	5.13×10 ⁻²
101.5	1.04×10 ⁻³	1.13×10 ⁻³	7.65×10 ⁻³
113.2	1.53×10 ⁻³	1.61×10 ⁻³	3.09×10 ⁻³
131.5	1.33×10 ⁻³	1.85×10 ⁻³	1.47×10 ⁻¹
155.0	1.22×10 ⁻³	1.78×10 ⁻³	2.15×10 ⁻¹

この結果に基づき、Saito 2021 モデルにおける溶存ウラン濃度の増減を決定する要因を以下の通り検討し、その結果から実際の Szecsody *et al.*(2012) のカラム試験で溶存ウラン濃度の時間変化に影響する要因を考察していく。図 2.10 に、モデル計算で得られた出口セルでのウラン化学種の組成と吸着・溶存ウラン比の経時変化を、水素イオン、カルシウムイオン、溶存無機炭素(DIC)、全ウラン濃度推移の計算結果とともに示す。ウラン濃度の初期の濃度減少後の濃度維持とその後の濃度上昇の要因を考察すると、計算結果におけるウランの溶存化学種組成の推移から、流水開始から 8 h までの溶存ウラン濃度低下は、土壌空隙水に投入水が到達することによる破過曲線であり、濃度増加は滞水領域の初期間隙水が流水領域に徐々に流れ出る過程と投入水停止による濃度平衡の土壌空隙水への復元と考えられる。考察の詳細は以下の通りである。

(i) 投入水による希釈(1-8 h)

ウランの組成、吸着量、水素イオン濃度は変化しなかったが、ウラン濃度は減少した。この結果は、ウランを含まない投入水による希釈と説明できる。

(ii) 溶存ウランの減少 (8-16 h)

溶存ウラン濃度の減少と、ウラン吸着量が約 100 倍増加していることが示された。この溶存ウラン濃度減少は、観測値では 10 h から 12 h までの間に起こっている。

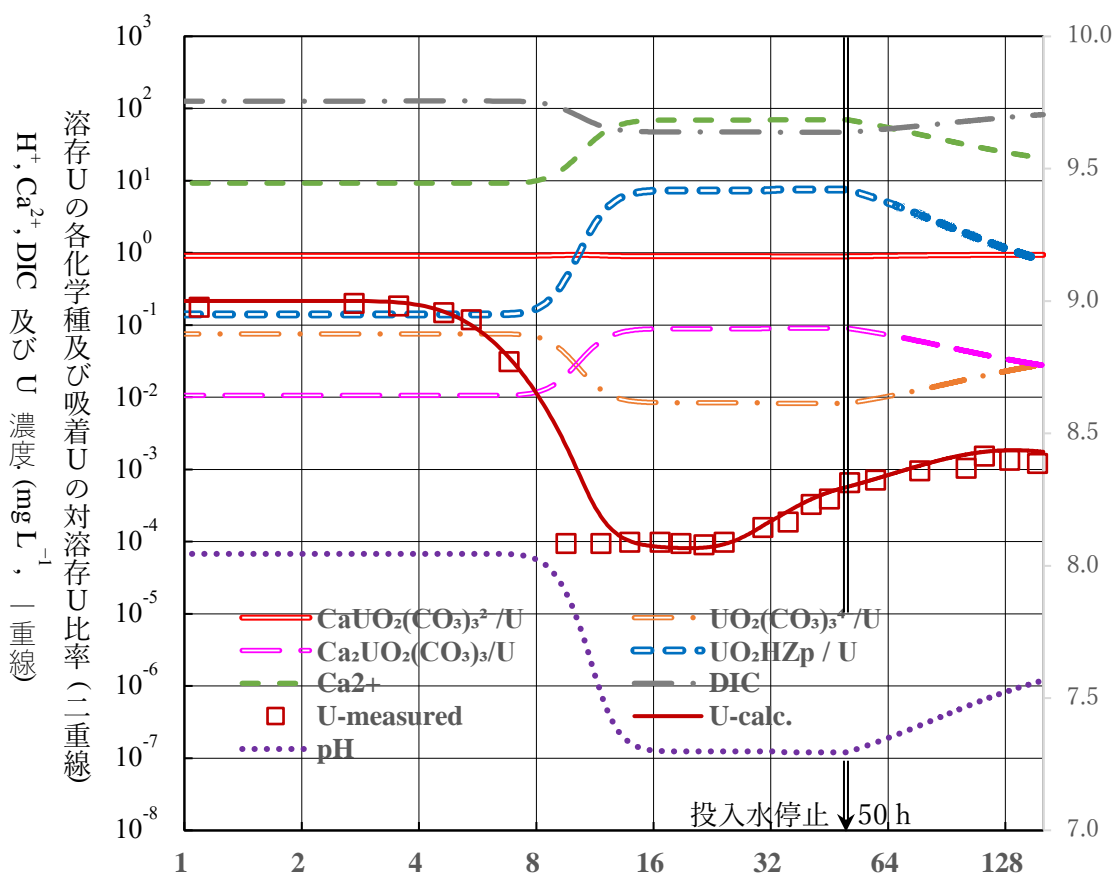


図 2.10 ウラン化学種組成と吸着/溶存 U 比の経時変化
及び H^+ 、 Ca^{2+} 、DIC、U 濃度の経時変化

x 軸は投入水流開始からの経過時間、二重線と左 y 軸は溶存ウランの化学種比率を表す。実線の二重線は $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 、点線の二重線は $\text{UO}_3(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 、長破線の二重線は $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ の全ウランに占める割合をそれぞれ示している。また、単線と右の y 軸は、それぞれ H^+ (点線)、 Ca^{2+} (破線)、DIC(点線)及び U(実線)の濃度を表す。

この濃度減少はモデル計算では数時間程度遅れているが、減少後の濃度は再現された。モデル計算では、この溶存ウラン濃度減少は投入水 ($\text{pH}=7.8, p\text{CO}_2=3.5$) が土壌間隙水 ($\text{pH}=8.2, p\text{CO}_2=2.0$) を押し流すことによる pH 減少(水素イオン増加)と $p\text{CO}_2$ 増加(溶存炭素減少)によって以下のように進行したものと考えられる。まず、溶存炭素減少は方解石溶出によりカルシウムイオンを増加させる。溶存炭素のうち $p\text{CO}_2$ からの溶込みが減り方解石由来が増加したことは、溶存炭素濃度とカルシウムイオン濃度が 1 対 1 に近づいていることでも示されている。溶存ウラン化学種組成が 10 h より前では $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 錯体が 90%を占め、2 位の $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ が 10%、3 位の中性 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ が 1%であったが、10 h 経過後に $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ が 2 番目になり 10%を示し、2 位であった $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ がその分だけ減少したことも

その影響と考えられる。一方、水素イオンの増加は炭酸イオン土壌表面 Z_p の水素イオンとウラニルの交換に伴ってウラニル吸着が促進される。また、溶存ウラン化学種であるウラニル三炭酸錯イオンは水素イオン3つを吸収して重炭酸イオン HCO_3^- の3分子放出を伴ってウラニルイオンに分解するため、pH低下と溶存炭素減少は主要な溶存ウラン化学種であるウラニル炭酸塩を吸着しやすいウラニルイオンに変え、溶存ウラン濃度を低下させたと考えられる。

(iii)濃度維持期間(16 h-30 h)と濃度増加(30 h-50 h)

この時間帯は特に前者は溶存ウランの組成と濃度に時間変化がない期間である。陽イオン交換容量 CEC_{Z_p} がこの期間の継続長さに関連していることが示されており、土壌表面へのウラニル吸着と滞水領域の漏出がバランスした過渡的な平衡状態に到達したものと考えられる。濃度維持期間の後の濃度上昇は、図 2.10 に示されているとおり吸着ウランの対溶存ウラン比率に変化がないことから、土壌表面とのイオン交換反応とは無関係と考えられ、滞水領域からのウラン漏出によるものと考えられる。この考察を確認するために、滞水領域が存在しないと仮定して A67 の実験結果を再計算した。計算結果を図 2.11 に示す。この結果では、実験で見られた約 30 h 以降での濃度の増加は発生しない。滞水領域がない場合の計算では、 CEC_{Z_p} の値を 10 から 300 に大きくしても、実験データの濃度増加は再現されず、単調な減少が発生した。一方、ウランの供給源として滞水領域を用いた場合、図 2.11 の実線で示すように、ウランの濃度増加は若干の遅れをもって再現されることが確認された。したがって、濃度増加の源は滞水領域からのリークであると考えられる。滞水領域がないケースで濃度増加が発生しないのは、流水領域のウランが流出し、他に供給源が無いためと考えられる。

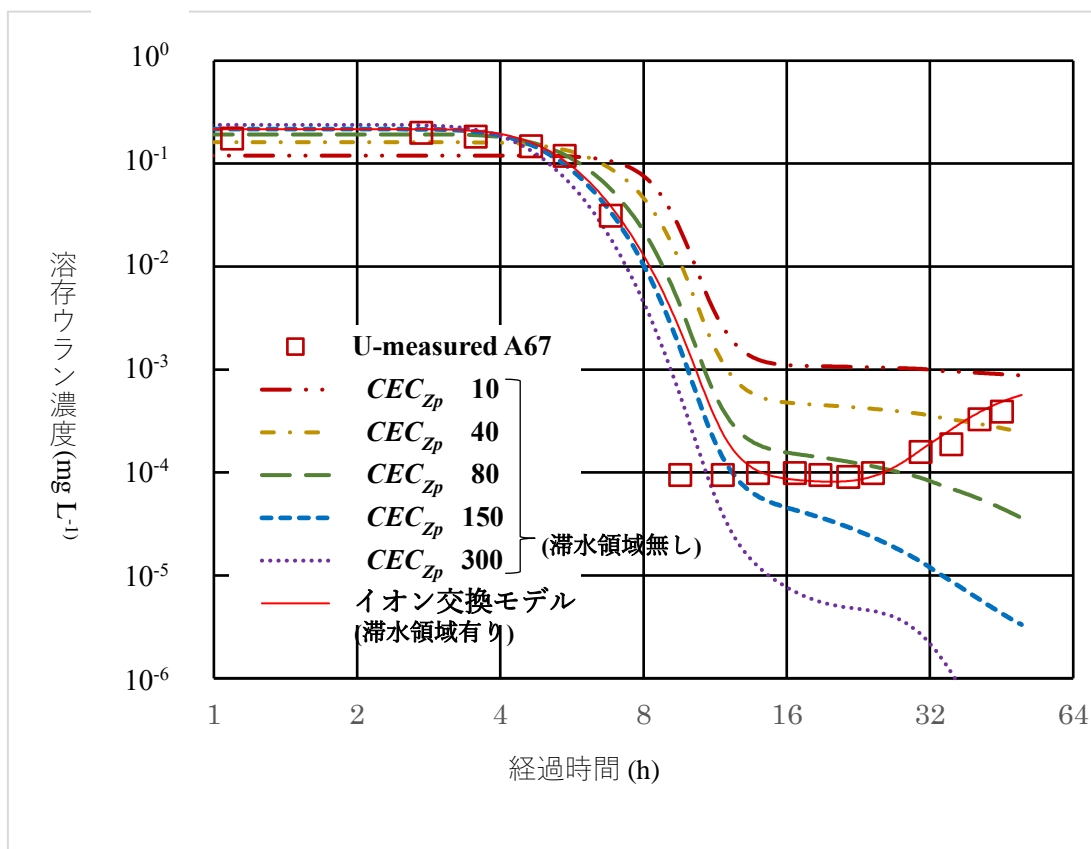


図 2.11 滞水領域の証拠：A67 再現計算の CEC_{zp} を変えた際の溶存ウラン濃度の破過曲線後(8 h 以降)の濃度変化に対する滞水領域無しの効果

x 軸は投入水の通水開始からの経過時間、 y 軸は溶存 U 濃度を表す。四角い記号は、パラメータ最適化の対象(CEC_{zp})の A67 実験値を示す。5 本の線(2 点鎖線、点鎖線、長破線、破線、点線)は、それぞれ CEC_{zp} の値が 10、40、80、150、300 の場合に滞水領域なしで計算した結果を示している。実線は滞水領域ありの計算結果を示す。

(iv) 投入水停止後(50 h 以降)

投入水を停止した以降の時間帯である。そのため、すべての濃度(水素イオン、カルシウムイオン、溶存炭素、溶存ウラン)、すべてのウラン化学種組成、吸着/溶存ウラン比が流水開始時の初期状態に向けて戻っていく傾向にあることが確認された(図 2.10)。

投入水を停止するまでは平衡に達していた流水領域の水質を初期状態に戻している要因は、上記のモデルを用いた計算結果が実測を良好に再現できていることから、モデルで表されている過程に基づき考察するならば、50 h 以降はモデルは外部

と遮断されているため、徐々に変化していく非平衡過程はモデル上は滞水領域との混合によるものであり、実際のカラム試験でも同様と考えられる。流水開始から停止までの 50 h で 10^{-8} h^{-1} の混合により、流水領域のおよそ 5×10^{-7} の水量を同量の滞水領域と交換している。滞水領域の含水総量は、表 2.2 の滞水領域と流動領域の空隙比の設定により流水領域の 1/3 であるから、流水停止時点では滞水領域水量の内で混合されたものは全体の 1.5×10^{-6} のみであり、ほぼ初期状態の水質が保存されている。このため、流水停止の 50 h 以降の流れのない状態では、滞水領域と元の流水領域が完全に混合されるまで、初期状態の水質(水素イオン、カルシウムイオン、溶存炭素、溶存ウラン濃度と化学種組成、吸着/溶存ウラン比)に近づいていくと考えられる。

2.6 まとめ

表面吸着モデルの課題として、各表面鉱物による吸着反応の個別の定式化における表面電荷の不確実性と、個別の表面鉱物の組成の不確実性が挙げられる。本章では、吸着と脱離が可逆的で、イオン交換エネルギー(K_{zp})と表面電荷の交換可能な容量(CEC_{zp})のみで構成されるイオン交換反応として扱うモデルを開発した。これに加え、Zachara *et al.* (2007)モデルを構成する滞水領域モデルを導入し、土壌基質内空隙からの間隙水リザーバー効果を反映できるようにした。これを、Szecsody *et al.* (2012)が報告したハンフォード 300 エリア汚染土壌サンプルを用いたリン酸処理カラム実験における溶存ウラン濃度の推移に適用し、測定値と比較することで、モデルの妥当性を検証した。

2つのモデルの役割を具体的に述べると、まず滞水領域モデルでは、流水領域におけるウランの初期量(U_{mobile})によって、流水開始直後のカラム出口溶存ウラン濃度が定まるが、この値はカラム中の全ウランに比べ非常に低い値であって、滞水領域に多くのウランが保存されることを明らかにした。滞水領域と流動領域の混合比($r_{MXi/m}$)が緩やか (10^{-8} h^{-1})であるため、カラム流水の終了する 50 h までの混合は全水量の百万分の 1 以下であることから、滞水領域の水質とウラン濃度は初期状態の土壌間隙水からほとんど変化せずに、流水停止後の 50 h 以降も混合を継続する。このため流水領域の水質は、溶存ウラン濃度を含め、徐々に滞水領域に保持された初期土壌間隙水に近づくことが示された。これらの結果、滞水領域モデルは流水領域に対する土壌基質間隙水のリザーバー効果を適切に模擬していると評価できる。

また、イオン交換モデルでは、イオン交換エネルギー(K_{zp})と陽イオン交換容量(CEC_{zp})により溶存ウラン濃度の特徴的な上昇と下降のメカニズムについて考察した。このイオン交換のウランの吸着は、投入水($\text{pH} = 7.8, \text{pCO}_2 = 3.5$)が土壌間隙水

($\text{pH}=8.2, \text{pCO}_2=2.0$)を押し流すことによって、水素イオンが増加し、溶存炭素が減少することによって主たる溶存ウラン化学種であるウラニル三炭酸錯イオンが分解してウラニルイオンと吸着形に平衡が移動したためと説明することができる。

Saito 2021 モデルは溶存ウラン濃度の変動をよく説明し、モデル開発時の目標である平均相対標準偏差 10%以下を満たした。表面錯体モデルで説明しにくいとされる、多くの共存元素が関与する複合的な固体表面への可逆的なウラン吸着を伴う溶存ウラン濃度の数値モデリングへの応用が期待される。

参考文献

- Bond, D.L., Davis, J.M., Zachara, J.A., 2007. Uranium (VI) Release from Contaminated Vadose Zone Sediments: Estimation of Potential Contributions from Dissolution and Desorption. s.L. : Pacific Northwest National Laboratory. U.S. Geological Survey, 2007. PNNL-SA-58541.
- Dong, W., Brooks, S.C., 2006. Determination of the formation constants of ternary complexes of uranyl and carbonate with alkaline earth metals (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+}) using anion exchange method. *Environ. Sci. Technol.* 40 (15), 4689–4695.
- Guillaumont, R., T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. A. Palmer and M. H. Rand(2003) : Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium. Elsevier, Amsterdam.
- Kitamura, A., Ibaraki, Tokai-V, 2019. Update of JAEA-TDB: Update of Thermodynamic Data for Zirconium and Those for Isosaccharinate, Tentative Selection of Thermodynamic Data for Ternary M^{2+} – UO_2^{2+} – CO_3^{2-} System and Integration with JAEA's Thermodynamic Database for Geochemical Calculations. Japan Atomic Energy Agency. <https://doi.org/10.11484/JAEA-Data/Code2018-018>, 2019.
- Liu, C., *et al.*, 2008. Scale-dependent desorption of uranium from contaminated subsurface sediments. s.l. : *Water Resour. Res.* 44, W08413. <https://doi.org/10.1029/2007WR006478>, 2008.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013. Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey, Denver, Colorado, ISBN 9781500563103, 2013.
- Qafoku, N.P. *et al.*, 2005. Kinetic desorption and sorption of U(VI) during reactive transport in a contaminated Hanford sediment. s.l. *Environ. Sci. Technol.* 39, 3157–3165. <https://doi.org/10.1021/es048462q>, 2005.
- Szecsody, J.E., *et al.*, 2012. Use of Polyphosphate To Decrease Uranium Leaching in Hanford 300 Area Smear Zone Sediment. s.L. United States Department of Energy Pacific Northwest National Laboratory. <https://doi.org/10.2172/108910>, 2012. PNNL-21733.
- Thoenen, T., Hummel, W., Berner, U., Curti, E., 2014, The PSI/Nagra Chemical Thermodynamic Database 12/07, Arbeitsbericht NAB 14-49, National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste (Nagra), 372 p.
- UNSCEAR, 2008. UNSCEAR2008 Sources and Effects of Ionizing Radiation: United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation 2008 Report Volume I Annex B p 229.
- Wang, Z., *et al.*, 2004. Cryogenic laser induced fluorescence characterization of U(VI) in Hanford Vadose Zone pore waters. s.l. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5591–5597. <https://doi.org/10.1021/es049512u>, 2004.
- Zachara, J.M., *et al.*, 2007. A Site-wide Perspective on Uranium Geochemistry at the Hanford Site. United States Department of Energy Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington. <https://doi.org/10.2172/920206>, 2007. PNNL-17031.

第3章 琵琶湖水中溶存ウランの季節変動とその再現

3.1 先行研究からの知見集約と独自モデルの提案

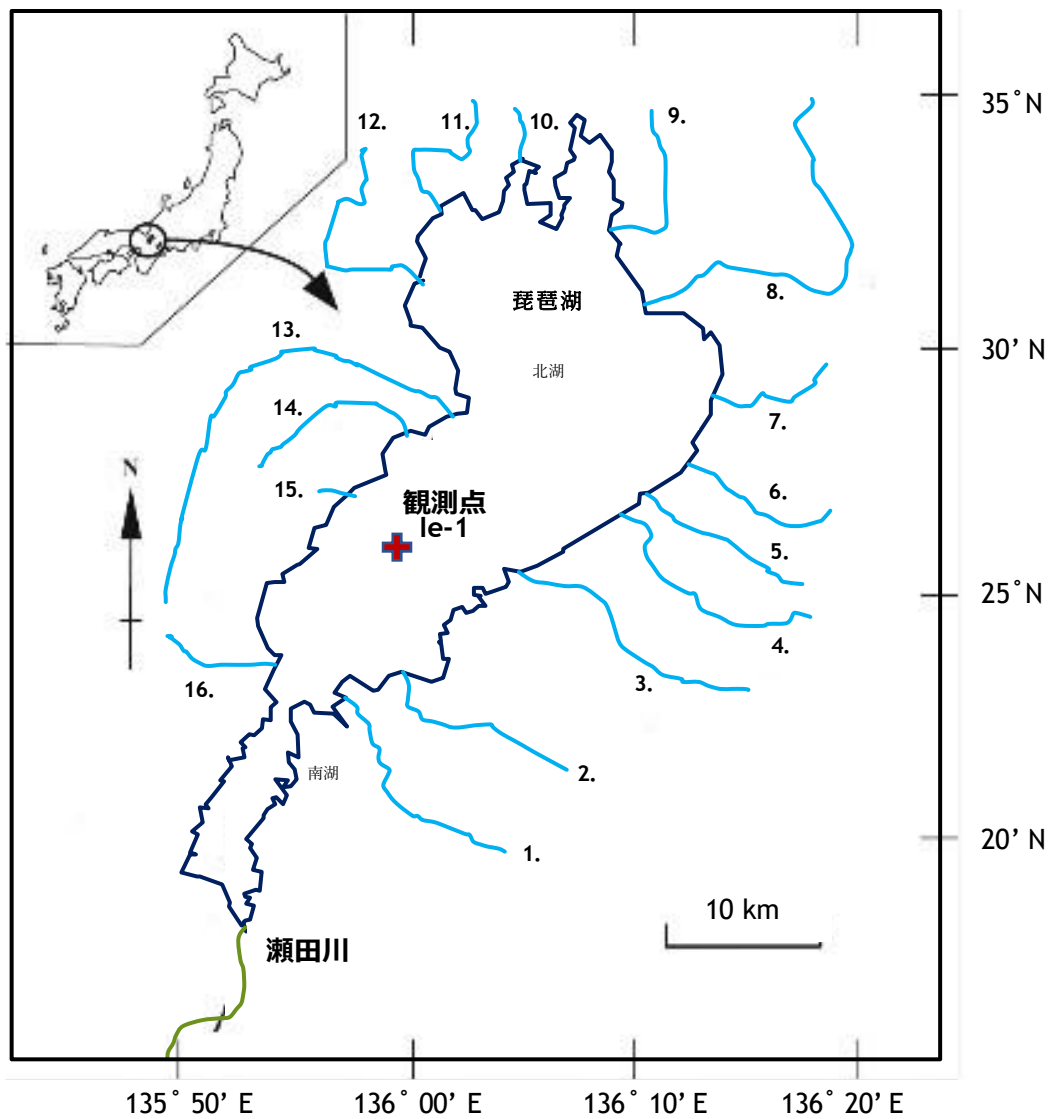
第1章では、溶存ウラン濃度評価のための数値モデルとして、 K_d モデル、SCM、及びRTMの概要と先行研究事例をレビューし、結論として、速度制限された物質移動と、流体力学的なマスバランス過程を統合しやすいRTMを選び、これらを用いた測定可能な物理量で定まる半経験的なモデルを提案し、環境水域中の溶存ウランの濃度変化を、測定値に対する数値モデルによる再現値が相対標準偏差で10%以下となることを以て、再現性の目標値として設定することとした。

第2章では、環境中における吸着反応の複雑な表面鉱物における表面電荷と組成の不確実性に影響されにくいモデルとして、吸着と脱離が可逆的で、イオン交換エネルギー(K_{zp})と表面電荷の交換可能な容量(CEC_{zp})のみで構成されるイオン交換反応として扱うモデルに加え、Zachara *et al.* (2007)モデルを構成する滞水領域モデルを導入し、土壌基質内空隙からの間隙水リザーバー効果を反映できるようにした独自モデル (Saito 2021 モデル)を開発した。これを、Szecsody *et al.* (2012)が報告したハンフォード 300 エリア汚染土壌サンプルを用いたリン酸処理カラム実験における溶存ウラン濃度の推移に適用し、測定値と比較することで、モデルの妥当性を検証した。Saito 2021 モデルは実験室規模ではあるが、不飽和帯水層を模した土壌中の溶存ウランを、Dong and Brooks, (2006); Guillaumont *et al.* (2003); Thoenen *et al.* (2014); Kitamura, (2019); Mochizuki *et al.* (2016) の採用したウラニル三炭酸錯イオン及びそのカルシウム塩で9割近くで構成され、pH や溶存炭素との化学平衡にあるとした結果、開発時の目標である測定値に対する数値モデルによる再現値が平均相対標準偏差10%以下を満たした。

本章第3章では、実際の野外の環境水域における溶存ウランの季節変動現象に対する測定結果を再現対象とする。Mochizuki *et al.* (2016) の琵琶湖水中溶存ウランの2年間にわたる測定が精度の高いデータを提供しており、再現対象として選択する。

3.1.1 独自モデルの構成及び Saito 2021 モデルからの修正箇所

前章で検証した Saito 2021 モデルを琵琶湖湖水に適用するに当たり、人為的な汚染源がない環境水中のウランが対象であること、及び立体的な構造を持つ湖水が対象であることを反映して調整する。図 3.1 に琵琶湖調査域の地図を示す。



流入16河川 (青線)

1. 野洲川、 2. 日野川、 3. 愛知川、 4. 宇曾川、
 5. 犬上川、 6. 芹川、 7. 天野川、 8. 姉川、
 9. 余呉川、 10. 大浦川、 11. 知内川、 12. 石田川、
 13. 安曇川、 14. 鴨川、 15. 鵜川、 16. 和邇川

流出1河川 (緑線)

瀬田川

図 3.1 琵琶湖調査域の地図

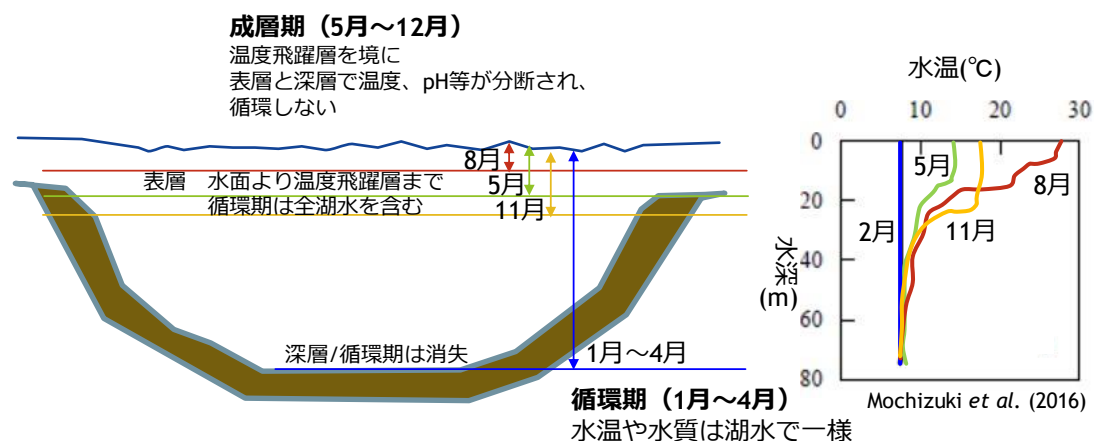


図 3.2 琵琶湖の成層期と循環期模式図及び湖水温度の水深分布の季節変動

琵琶湖は北湖と南湖に分かれている。北湖は、一般に 4 月下旬から翌年 1 月上旬にかけて成層し（成層期）、1 月下旬から 4 月上旬にかけて垂直方向に均一に混合する(循環期)(Somiya, 2000)。図 3.2 の左図に琵琶湖の成層期と循環期の模式図を、右図に循環期の 2 月と成層期の 5 月、8 月、11 月の湖水温度の水深分布を示す。循環期の水深分布が均一である一方、成層期は温度飛躍層を境に表層と深層とで温度が分断され、循環しないこと、温度飛躍層の深さは 30m から 5m の幅で季節変動することが分かる。この表層と深層の分断は温度だけでなく pH 等の他の水質にも影響する。

本研究では面積、水量ともに琵琶湖の 9 割を占める北湖の成層期の表層をモデル化の対象とする。このとき Saito 2021 モデルは一次元の移流拡散方程式が用いられており、琵琶湖水中の溶存ウランに適用するためには、これを厳密には 3 次元に拡張しなければならない。また入力条件としては、人為的な汚染源が無い代わりに、湖水や流入河川等に含まれる微量のウランが重要となる。ここで、溶存ウラン濃度の実測値を報告している Mochizuki et al. (2016)は、琵琶湖へ流入する河川、雨水及び蒸発水及び地下水のマスバランスについて、以下の(i) 及び(ii)からなるボックスモデル(以下、単純混合モデル)を提案しており、これを対流期のモデルとして採用する。

- (i) 水源から観測点(湖水表層)までの流入は日毎の混合とし、湖水表層は均一濃度とし、日毎の流入混合により更新される(単純混合モデル①)。
- (ii) 成層期における湖水表層と深層の間の流量は、日毎の湖水表層深度が増えるときは表層へ深層から流入し、減るときは表層から深層へ流出する。(単純混合モ

デル②)。

成層期については、上記の単純混合モデルにおける湖水表層をバッチ反応場とし、2章で提示した Saito 2021 モデルを適用する。このとき、Saito 2021 モデルの入力条件(i)-(vi)を、以下の通り琵琶湖適用のため以下の(iii)~(iv)に調整する。なお、対象の琵琶湖湖岸の土壌基質間隙水から拡散する流量は、ハンフォード・サイトと異なり高濃度のウラン汚染源ではなく、かつ湖水の流量との比較上ごく小さいためにモデルから除外する。このため滞水領域モデルは考慮しない。

- (iii) 湖水表層の水量、水温、pH、溶存酸素(毎月の測定値より日割り) 及び水源中のウラン流量(流出入河川、降水量、蒸発量、地下湧水量)
- (iv) 想定するウラン化学種及び共存イオン、並びに地球化学平衡反応式(溶存相、固体相、ガス平衡)

以上の入力情報は、文献値または測定値によって、モデルを適用する対象について用意する必要がある。(iii)のうち表層水量と河川等からの日平均流入量の観測結果は表 3.1、湖水表層の水温、pH、溶存酸素の入力量と、モデル検証用のウラン濃度測定値は表 3.2、及び水源中の年平均ウラン流量は表 3.3 によって示す。

表 3.1 琵琶湖北湖表層水量と河川等からの日平均流入量の観測結果
(Mochizuki *et al.* 2016)

日付	表層 下限 深度	表層 面積	表層 水量	流入 河川 水量	降水量 (蒸発量 含む)	蒸発 量	地下 水量	流出 河川 水量
t	d_{sl}	S_{sl}	Q_0	Q_1	Q_2+Q_{2evap}	Q_{2evap}	Q_3	Q_5
(day)	(m)	(10^6 m ²)	(10^9 m ³)	(10^6 m ³ /day)	(10^6 m ³ /day)	(10^6 m ³ /day)	(10^6 m ³ /day)	(10^6 m ³ /day)
2011								
Feb. 10	73	7.63	25.9	12.40	2.96	0.94	1.08	10.40
Mar. 1	73	7.63	25.9	17.40	2.06	0.70	1.52	19.90
Apr. 5	73	7.63	25.9	11.50	2.54	0.15	1.00	10.60
May 12	12	2.23	6.4	27.10	7.61	0.04	2.36	30.90
Jun. 7	7.0	1.79	3.8	13.60	2.64	0.13	1.19	31.90
Jul. 5	5.0	1.61	2.8	12.40	4.34	0.97	1.08	16.20
Aug. 2	5.0	1.61	2.8	4.22	1.87	1.13	0.37	7.51
Sep. 15	5.0	1.61	2.8	33.50	9.50	1.70	2.91	42.80
Oct. 18	19	2.86	9.7	8.09	2.74	1.50	0.70	8.63
Nov. 14	20	2.94	10.2	6.25	1.97	1.22	0.54	7.34
Dec. 12	21	3.03	10.6	6.06	2.51	1.17	0.53	7.14
2012								
Jan. 25	53	5.86	21.9	9.06	2.19	1.16	0.79	11.10
Feb. 28	73	7.63	25.9	13.50	2.97	0.91	1.18	17.00
Mar. 27	73	7.63	25.9	19.70	3.08	0.70	1.72	22.90
Apr. 17	73	7.63	25.9	18.30	2.41	0.15	1.59	17.30
May. 16	13	2.32	6.9	6.48	1.87	0.04	0.56	10.30
Jun. 12	7.5	1.84	4.1	16.60	5.40	0.13	1.45	29.50
Jul. 3	7.0	1.79	3.8	18.50	5.15	0.97	1.61	24.50
Aug. 1	6.0	1.70	3.3	5.75	2.44	1.13	0.50	9.16
Sep. 12	11	2.14	5.9	6.12	5.21	1.70	0.53	10.80
Oct. 16	18	2.76	9.3	14.30	1.84	1.50	1.25	15.30
Nov. 13	25	3.38	12.4	7.14	2.95	1.22	0.62	6.82
Dec. 12	32	4.00	15.2	9.92	3.04	1.17	0.86	9.28
2013								
Jan. 16	73	7.63	25.9	11.10	2.07	1.16	0.96	16.30
Feb. 19	73	7.63	25.9	13.00	2.96	0.94	1.13	13.60

表 3.2 Ie-1 測定時の琵琶湖表層及び深層の水温(T_{water})、pH、溶存酸素(DO)、溶存ウラン濃度($[U]_{\text{sol}}$) (Mochizuki *et al.* 2016)

測定日	湖水表層				湖水深層			
	T_{water} (°C)	pH (-)	DO ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	$[U]_{\text{sol}}$ (pmol L^{-1})	T_{water} (°C)	pH (-)	DO ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	$[U]_{\text{sol}}$ (pmol L^{-1})
2011								
Feb. 10	7.5	7.1	377	65.1	7.6	7.1	338	59.3
Mar. 1	7.7	7.2	363	66.6	7.2	7.1	346	64.4
Apr. 5	8.7	7.3	355	73.2	7.8	7.1	352	60.5
May 12	13.9	7.3	333	76.2	7.6	7.0	298	67.6
Jun. 7	19.1	7.7	314	98.1	7.6	7.0	295	60.2
Jul. 5	24.7	7.9	288	119	7.6	6.9	275	49.6
Aug. 2	26.5	8.0	263	130	7.6	6.9	246	49.9
Sep. 15	27.2	7.8	269	139	7.6	6.8	175	42.1
Oct. 18	20.4	7.4	279	104	7.7	6.8	181	46.1
Nov. 14	17.8	7.4	299	106	7.8	6.8	146	39.9
Dec. 12	12.4	7.2	306	93.0	7.8	6.8	179	46.4
2012								
Jan. 25	8.4	7.2	335	75.4	7.8	6.8	135	39.1
Feb. 28	7.1	7.1	383	74.7	7.1	7.0	340	81.0
Mar. 27	7.6	7.2	363	80.7	7.3	7.1	342	71.0
Apr. 17	10.9	7.3	352	89.5	7.6	7.1	334	72.0
May. 16	14.8	7.4	324	99.3	7.4	7.0	314	77.5
Jun. 12	20.3	8.5	328	109	7.4	7.0	267	63.2
Jul. 3	22.9	9.6	354	130	7.4	7.0	252	51.7
Aug. 1	28.8	9.6	245	152	7.4	6.8	193	43.2
Sep. 12	28.0	7.9	239	149	7.5	6.6	149	48.1
Oct. 16	20.9	7.4	268	147	7.6	6.8	185	53.4
Nov. 13	16.1	7.4	297	128	7.6	6.9	182	49.8
Dec. 12	10.9	7.2	337	97.1	7.6	6.7	168	50.7
2013								
Jan. 16	8.2	7.2	318	87.3	8.1	7.2	321	96.2
Feb. 19	6.9	7.2	395	93.5	7.0	7.1	360	97.6

表 3.3 琵琶湖流入河川、湧水及び雨水の年平均流量と溶存ウラン濃度

(a) 琵琶湖流入河川の年平均流量と溶存ウラン濃度

	各河川流量 国松(1981) ($\text{m}^3 \text{sec}^{-1}$)	ウラン濃度	ウラン濃度	流量平均	流量平均
		2012 Mochizuki <i>et al.</i> (2016) (pmol L^{-1})	2013 Mochizuki <i>et al.</i> (2016) (pmol L^{-1})	ウラン濃度 2012 (pmol L^{-1})	ウラン濃度 2013 (pmol L^{-1})
野洲川	11.7	160	173	32	34
日野川	3.36	327	477	19	27
愛知川	1.98	139		5	5
宇曾川	2.51	236	500	10	21
犬上川	1.4	172		4	4
芹川	1.1	468	446	9	8
天野川	2.53	359	430	15	19
姉川	14.8	167	182	42	46
余呉川	2.65	84.6		4	4
大浦川	1.29	373	529	8	12
知内川	2.53	110	132	5	6
石田川	0.926	12.5		0	0
安曇川	10.1	25	30	4	5
鴨川	1.21	154		3	3
鵜川	0.162		952	3	3
和邇川	0.454		535	4	4
その他の河川	31.998				
河川総流量	90.7		河川総ウラン流量	167	201

(b) 琵琶湖流入湧水の年平均流量と溶存ウラン濃度 (pmol L^{-1})

湧水	流量	ウラン濃度	ウラン濃度	平均
	($\text{m}^3 \text{sec}^{-1}$)	2012 (pmol L^{-1})	2013 (pmol L^{-1})	
若宮湧水		3.6	2.8	3.2
小江神社湧水			5.6	5.6
三尺の泉			1.8	1.8

(c) 琵琶湖流入雨水の年平均流量と溶存ウラン濃度 (pmol L^{-1})

雨水 (採取日)	流量 (降水量)	ウラン濃度
	(mm day^{-1})	(pmol L^{-1})
2012/7/16	3.8	4.7
2012/7/20	3.1	3

Saito 2021 モデルの水素-ウラニル間のイオン交換モデルは琵琶湖にも引き続き採用する。その理由は、Mochizuki *et al.* (2016)による琵琶湖溶存ウラン濃度測定結果によれば、夏から秋の湖水表層(湖面から温度飛躍層まで)の溶存ウラン濃度と pH が概ね同期するからである。一方で Mochizuki *et al.* (2016)の測定では、pH ピークに対して溶存ウラン濃度のピークは2年とも約1ヶ月発生時期が遅れる。この事象から、Mochizuki *et al.* (2016)はウランの吸着と脱離について、2つの特徴を抽出した。季節的に交互に起こることと、季節が変わるまで夏の脱離速度と秋の吸着速度が変化しないことである。これを踏まえ、ウラニルの土壌表面からの脱離とウラニルの吸着に平衡濃度に未到達となる緩和時間があること、ウラニル脱離の緩和時間中は陽イオン交換容量当たりの吸着ウラニルの1次速度反応であることを仮定すると、緩和時間中の脱離量はその時点のウラニル吸着量と比例係数 k_{des} により与えることができる。平衡ウラン濃度の急激な増加が発生し、緩和時間が一日を超えた場合、平衡濃度に到達せず毎日同じ比例係数 k_{des} で一日分が脱離するため、脱離速度を一定とする特徴が再現される。吸着でも同様と仮定して、これを1次速度反応移行モデルとして設定する。これらに基づき、以下の溶存ウラン化学種の平衡及び1次速度反応のモデルを仮定し、パラメータを設定する。

(v) 想定するウラン吸着-脱離平衡定数と CEC (イオン交換モデル)

(vi) 想定するウラン吸着-脱離の各比例係数 (1次速度反応移行モデル)

これら(i)~(vi)により、単純混合モデル、イオン交換モデル及び1次速度反応移行モデルによって構成される琵琶湖適用モデル(以下、Saito 2022 モデル)を構成する。数値解析には PHREEQC ver.3 を利用するが、Saito 2022 モデル上の役割を表 3.4 に整理する。なお、Saito 2022 モデルに求める精度の目標値は、1.4 節及び 2.1 節に挙げたとおり、環境水域中の溶存ウランの濃度について、測定値に対するモデルによる再現値が相対標準偏差で 10%以下の設定とする。

表 3.4 PHREEQC の Saito 2022 モデル上の役割

	入力項目	Saito 2022 モデル	PHREEQC ver. 3
評価対象		湖沼（成層期表層）	
(i) 空間条件			
	表層水量推移（毎月の測定値より日割り）	バッチ反応（一様とする）	計算空間定義
(iii) 流体場			
支配方程式	表層水量推移 流出入水量 及びウラン量 （河川、降水、蒸発、地下水との授受）	混合による時間発展 （表層水への河川、降水、蒸発量及び地下水の流出入）	数値解法による ウランならびに 共存元素濃度計算
(iv) 反応場			
溶液反応	水温、pH、酸素平衡、 炭酸ガス平衡、共存元素 濃度（試薬投入水及び土 壌間隙水）	湖水成層期の 表層部	数値解法による 溶存ウラン化学 種の構成割合、 吸着ウラン量な らびに共存元素 濃度計算
固体反応	鉱物組成、全ウラン量 （パラメータ）	湖岸の土壌表面	
支配方程式	JAEA-TBD （Kitamura, 2019）	質量作用則	
活量係数		Debye-Hückel 近似	
平衡定数の 温度依存性	JAEA-TBD （Kitamura, 2019）	平衡定数の温度依存性 に関する係数展開	
(v), (vi) 吸脱着反応	(v) イオン交換平衡定数 K_{Zp} 土壌陽イオン交換容量 CEC_{Zp} （パラメータ）	ウラニル-水素イオン交 換反応平衡式	
	(vi) ウラニル吸着量前日 比上限値(k_{ads})下限値(k_{des}) （パラメータ）	1次速度反応移行モデル	

3.1.2 単純混合モデル

ここで、Mochizuki *et al.* (2016)の単純混合モデル(i)及び(ii))について詳細を説明する。単純混合モデルの模式図を図 3.3 に示す。

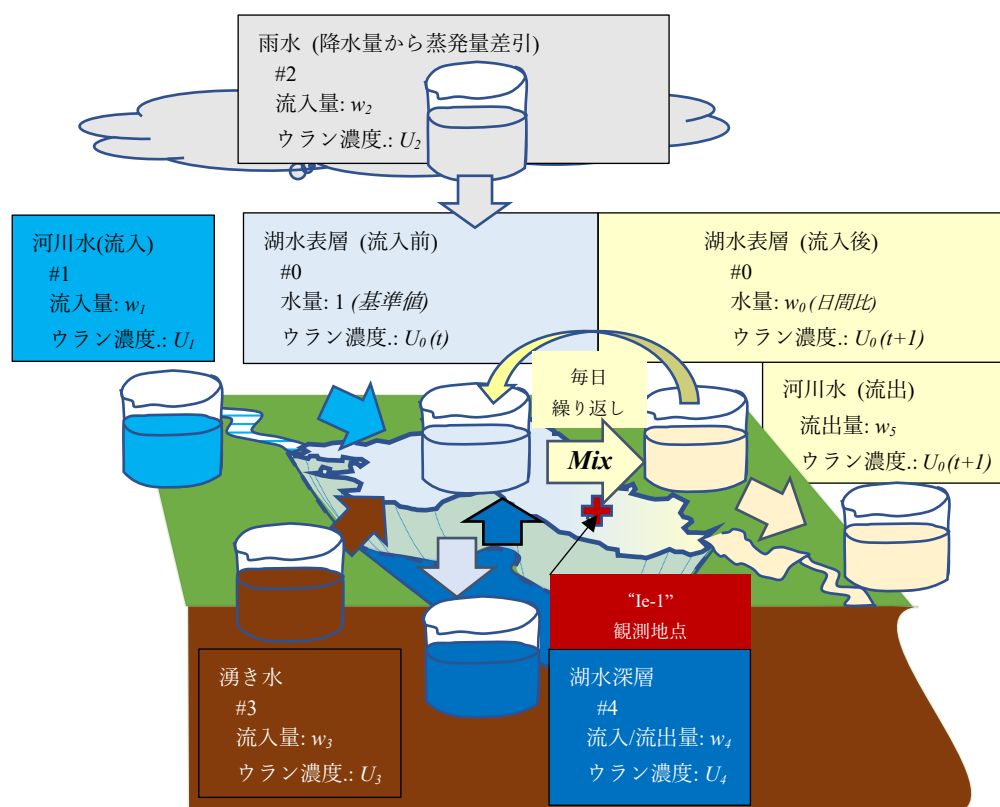


図 3.3 琵琶湖表層の単純混合モデル模式図

湖水表層をモデル化した#0 水槽は、河川流入量を示す#1 水槽、雨水流量を示す#2 水槽、地下伏流水の#3 水槽、及び湖水深層からの流入もしくは流出の#4 水槽と混合され、混合後の表層湖水量と河川流出量との和と等しくなる。この混合後の表層湖水が翌日の表層湖水となり、日々混合が繰り返される。

まず(i) 単純混合モデル①では、観測対象の琵琶湖北湖表層を一つの均一な化学反応槽として考え、河川流入、雨水、地下水、及び湖水深層からの流入と混合し、出口の瀬田川から流出し、残りが翌日の湖水表層として河川、雨水、地下水等と混合する。この混合過程を毎日繰り返すことによって各観測日の湖水表層を更新する。詳細は以下の通りである。

(i1) 溶存ウラン濃度と他の元素の濃度は湖水表層と深層それぞれで均一であり、水量は、毎月の表層の厚さの Mochizuki *et al.* (2016)の観測値と岡本(1992)の深度-水量図に基づいて、Mochizuki *et al.* (2016)が算出したものである。観測日間の1日毎の表層湖水量は線形補間である。この仮定(i1)により、湖水表層水量、深層水量、及び各水源のフラックスが得られる。

(i2) 水源は、河川、雨水(降水量から湖面蒸発量を差し引いたもの)、及び地下水である。水の出口(放水先)は瀬田川のみである。各水源・放出の日流量は、自治体による観測に基づく(Mochizuki *et al.* 2016)。

(i3) 湖水深層は表層以外との水の出入りはない。

以上の考え方・仮定に基づく湖水表層水量に対する流入河川、降水、地下水、深層からの流入及び流出フラックスは、表 3.3 の各河川の年平均濃度を年平均流量に掛けて、全ての流入河川を合算して評価する。これら各水源の比率をそれぞれ $w_1 \sim w_5$ とし、当日の湖水表層水量に対する翌日の水量の比率を表 3.1 から評価し w_0 とする。仮定(i2)に基づき、表層の入口フラックスに対する出口フラックスの水収支は以下のように表される。

$$1 + \sum_{i=1}^4 w_i(t) = w_0(t) + w_5(t) \quad (3.1)$$

仮定(i3)に基づき、湖水深層と表層の水収支は以下のように表される。

$$w_4(t) = w_0(t) - 1 \quad (3.2)$$

湖水表層、流入河川、降水、地下水、及び深層への流入・流出、流出河川の溶存ウラン濃度をそれぞれ $U_0(t) \sim U_5(t)$ とし、翌日の表層での溶存ウラン濃度は $U_0(t+1)$ と表わすこととする。

仮定(i2)に基づき、表層の溶存ウラン濃度は出口フラックスと混合する前と後で保存される。その収支は以下のように表される。

$$U_0(t) + \sum_{i=1}^3 U_i(t) \cdot w_i(t) + U_4(t) \cdot w_4(t) = U_0(t+1) \cdot (w_0(t) + w_5(t)) \quad (3.3)$$

ここで(式 3.3)の深層と表層の間の流水とウラン流量の授受が、(ii) 単純混合モデル②である。湖水表層と深層の間の流量は、日毎の湖水表層深度が増えるときは表層へ深層から流入し、減るときは表層から深層へ流出する。表層が減少すると $U_0(t)$ フラックスが深層に供給され、表層が増加すると深層の 溶存ウラン濃度 ($U_{hyp}(t)$ で定義) を持つ深層水が表層に供給される。この水量変化によるフラックスの切り替えは以下のように表される。

$$\begin{aligned}
 U_4(t) \cdot w_4(t) &= \begin{cases} U_0(t) \cdot (w_0(t) - 1) & (w_0(t) < 1) \\ U_{hyp}(t) \cdot (w_0(t) - 1) & (w_0(t) \geq 1) \end{cases} \\
 &= U_0(t) \cdot \min(w_0(t) - 1, 0) + U_{hyp}(t) \cdot \max(w_0(t) - 1, 0)
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

式(3.3)、(3.4)は、 $U_0(t)$ の時間発展として以下の通り整理される。

$$U_0(t+1) = \frac{U_0(t) \cdot \min(w_0(t), 1) + \sum_{i=1}^3 U_i(t) \cdot w_i(t) + U_{hyp}(t) \cdot \max(w_0(t) - 1, 0)}{w_0(t) + w_5(t)} \tag{3.5}$$

$U_{hyp}(t)$ は年平均の溶存ウラン濃度の観測値を設定する。

式(3.5)により、溶存ウラン濃度観測初日から測定最終日まで順次、溶存ウラン濃度を計算することができる。式(3.5)に入力すべき琵琶湖北湖表層に流入するウランの濃度は、各水源の年平均ウラン濃度であり、表 3.3 に示す測定値で1年を通して一定とする。この各水源のウラン濃度とその流入水量(河川、地下水、降水量及び蒸発量、表 3.3)との積を、濃度の基準となる琵琶湖北湖表層水量(表 3.1)で割ることによって、湖水表層水量を基準とした流入ウランフラックスを示す。また、流出ウランフラックスは、混合後の湖水表層ウラン濃度と、混合後の湖水表層水量増分と出口河川の流量の和との積である。この流入と流出のウランフラックスを等号で結んだのが式(3.5)である。ここで、琵琶湖北湖表層から流出するウランフラックスの出口は、深層(外界に対し表層でのみ接する)との相互作用を除けば、琵琶湖唯一の流出河川である瀬田川での観測値のみである。

単純混合モデルのみによる琵琶湖溶存ウランの濃度推移評価が、Mochizuki *et al.* (2016)より報告されている。Mochizuki *et al.* (2016)は、琵琶湖北湖のサンプル採取地点 Ie-1 (水深 0~73m、図 3.1)において、2011年2月から2013年2月まで毎月、水温、pH、溶存酸素(DO)、溶存ウラン濃度の鉛直分布を測定した。溶存ウラン濃度は誘導結合プラズマ質量分析計で測定された。この測定の結果を表 3.2 と図 3.4(a)に示

した。湖水表層中の溶存ウラン濃度は、春の約 60 pmol L^{-1} から秋の 150 pmol L^{-1} にかけて増加し、その後冬にかけて 60 pmol L^{-1} 程度に再び減少することを明らかにした。河川、雨水及び地下水各水源の入力フラックス(表 3.3)及び琵琶湖北湖の水量(表 3.1)のデータソースは、琵琶湖の流出量と湖面降水量について国土交通省近畿地方整備局琵琶湖河川事務所による観測データが使用されている。流入河川流量は国松(1981)の報告書による。この単純混合モデルによる溶存ウラン評価($[U]_{sm}$)の結果を溶存ウラン濃度観測値(表 3.2)と比較すると、図 3.5(b)のようになり、表層と深層が分離しない対流期である 1 月から 4 月の溶存ウラン濃度がよく再現されている。一方、4 月以降から翌年 1 月までの成層期の溶存ウラン濃度とその季節変化は再現されない。この結果から成層期では、琵琶湖外部からの流入水からではなく、湖岸土壌からのウラン溶出もしくは土壌からの脱離由来のウランが溶存ウラン濃度を決めていると考えられる。ここで、先行研究 Krupka and Serne (2002)による土壌中のウランの電位-pH 相図を図 3.5 に示す。この図は 25°C 、全溶解ウラン濃度 10^{-7} mol/L で塩化物、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩が溶解している状態でもっとも支配的なウランの化学種を示している。安定な鉱物相はウラニナイトのみであり、図 3.5 の青い帯で示した大気と平衡の水環境ではウラニナイトも溶解すると報告されている。この結果から表層土壌から供給されるウランの化学形態は吸着ウランが想定される。成層期の溶存ウラン評価のためには、溶存ウラン化学種と、湖岸土壌表層の吸脱着平衡をモデルとして評価する必要があると考えられる。

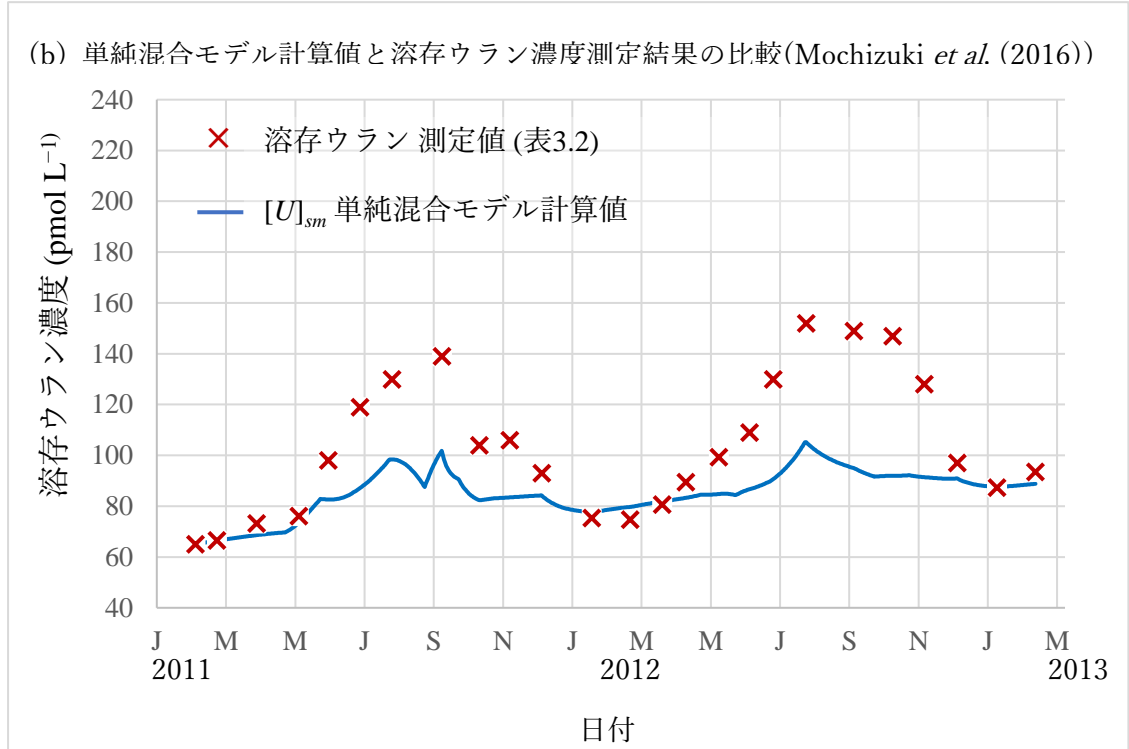
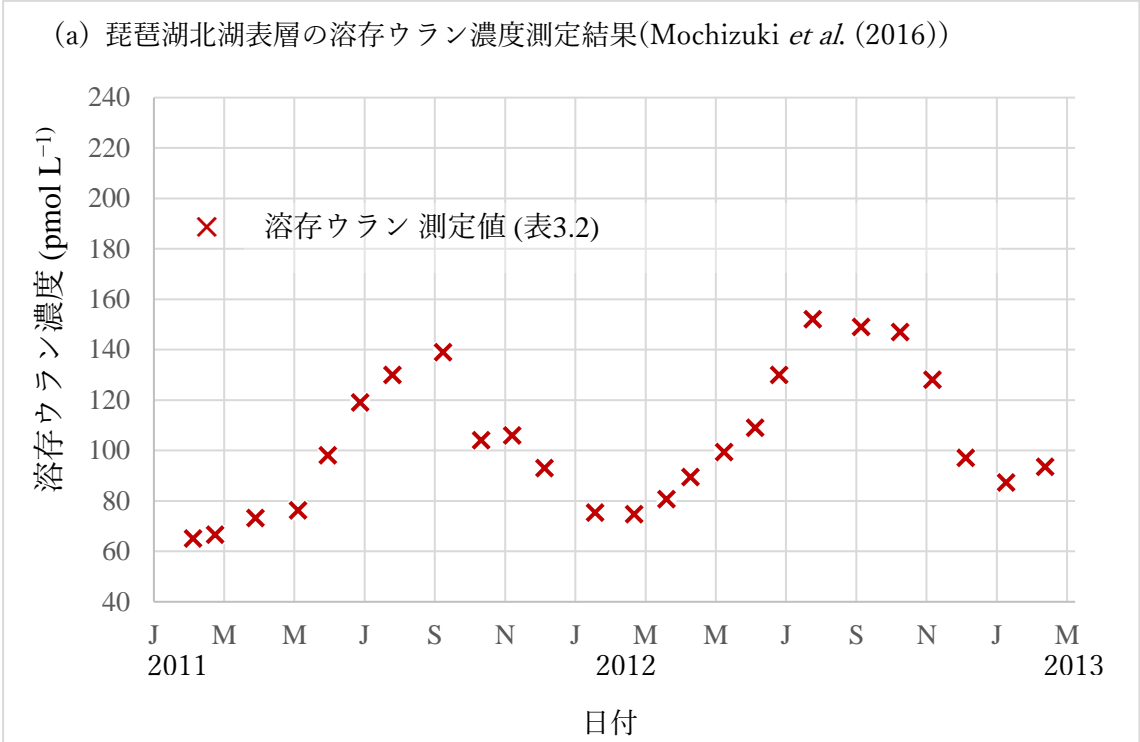


図 3.4 湖水表層溶存ウラン濃度の観測値と単純混合モデルによる計算値[U]_{sm} との比較

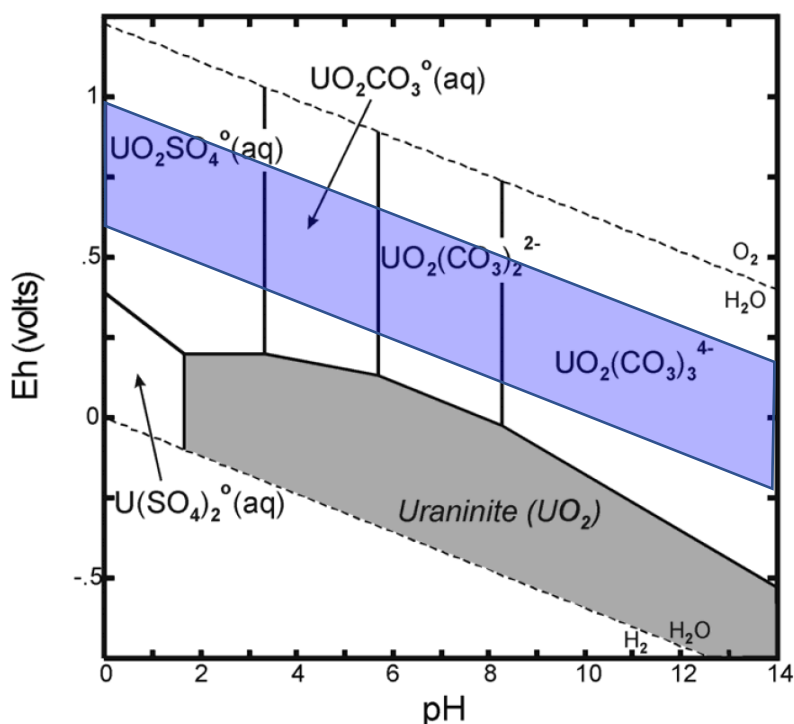
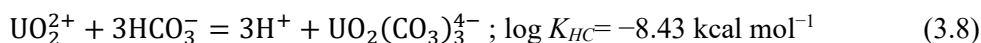
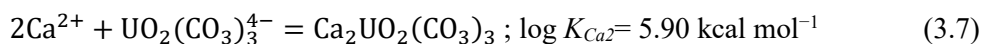
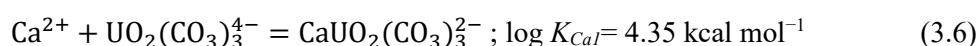


図 3.5 ウランの主な水溶性化学種と Eh-pH 領域を示す Eh-pH 相図
 灰色は固体相、青色は大気と平衡な水環境の領域を示す。

3.1.3 溶存ウラン化学種と共存元素及び化学平衡

3.1.3.1 溶存ウラン化学種

入力情報(iv)は、Saito 2021 と同じく大気開放下の地表水(pH 7~10)に至る地球化学的な環境を構成する溶存化学平衡を規定する。琵琶湖溶存ウランについて、Mochizuki *et al.* (2016))によれば、第2章で扱ったハンフォード第300地区と同様に、ウラニル三炭酸錯イオン及びそのカルシウム塩で 9 割を占めることが報告されている。また、1 章でも紹介したように、重炭酸イオンが支配的となる酸化性で中程度の pH の環境水中のウランの主要な化学種として多数の論文により報告されている(Banning *et al.* 2013; Dong and Brooks, 2006; Elless and Lee, 1998; Langmuir, 1978) 。加えて OECD/NEA (Guillaumont *et al.* 2003)、PSI / Nagra (Thoenen *et al.* 2014)、JAEA (Kitamura, 2019) 等の多くの原子力機関の公開地球化学データベースが Dong and Brooks, (2006) もこの錯形成反応を採用している。これらの先行研究により、主たる溶存ウランの化学種として、以下のウラニル三炭酸塩を想定する。



他に必要に応じ、ウラニル二炭酸塩並びに炭酸ウラニルも考慮するが、ウラニル三炭酸錯イオン及びそのカルシウム塩の濃度の総和を溶存ウラン主要部 $[U]_{eq}$ と定義すると、Saito 2022 モデルのイオン交換モデルにおける土壌表面と脱離するウラン化学種のウラニルイオンと、溶存ウラン主要部 $[U]_{eq}$ との比率は、上記の式(3.6) から式(3.8) の平衡定数 K_{Ca1} 、 K_{Ca2} 、及び K_{HC} が一定値であるならば、重炭酸イオンの水素イオンとの比の 3 乗と、カルシウムイオンの 2 次式に比例する。

$$\begin{aligned}
 [U]_{eq} &= [UO_2(CO_3)_3^{4-}] + [CaUO_2(CO_3)_3^{2-}] + [Ca_2UO_2(CO_3)_3] \\
 &= [UO_2(CO_3)_3^{4-}](1 + K_{Ca1}[Ca^{2+}] + K_{Ca2}[Ca^{2+}]^2) \\
 &= [UO_2^{2+}] K_{HC} \left(\frac{[HCO_3^-]}{[H^+]} \right)^3 (1 + K_{Ca1}[Ca^{2+}] + K_{Ca2}[Ca^{2+}]^2) \quad (3.9)
 \end{aligned}$$

この結果を踏まえ、 $[U]_{eq}$ を溶存ウラン濃度の代表として、溶存ウランの pH 依存性などの化学的性質を解析し、溶存ウラン濃度を支配する化学プロセスを検討する。

3.1.3.2 pH 及び溶存炭素に対する設定

次に共存するウラン以外の溶存元素については、まず水素に対し pH、炭素に対し二酸化炭素分圧、及び酸素に対し酸素分圧もしくは酸化還元電位の設定がモデルの構築に欠かせない情報である。Mochizuki *et al.* (2016) は、2 年間の溶存ウラン濃度測定時に pH と溶存酸素 (DO) を測定している(表 3.2 に一覧を示す)。表 3.2 に従い、pH と DO の測定値を再現するようにモデル内の各測定日の pH と DO を調整する。DO は酸素分圧(pO_2) の増減により調節するが、pH の調節は、二酸化炭素分圧(pCO_2) の増減を用いるケース(iv1)と、二酸化炭素を用いないケース (iv2)に分けて検討する。

- ケース (iv1) pCO_2 の増減による pH 調整

Stumm and Morgan (1995) によれば、多くの自然水域は大気と平衡状態になく、大気からのガス交換による再供給よりも CO_2 同化が速いため、湖沼は光合成の際に著しく CO_2 不足になることが多いとされている。そこで、pH は CO_2 ガスの供給・除去を調整することで、湖水表層と深層の pH を実測値と同一に保ち、 CO_2 ガスの大気－湖水間の平衡を維持する。湖水表層における主要化学種の化学平衡の模式図を、入力測定値、パラメータ、溶存ウラン濃度とともに図 3.6 に示す。こちらを標準ケースとする。

- ケース (iv2) 溶存炭素濃度を固定した pH 調整

上記の pCO_2 の増減による pH 調整ケース(I)では、2 年間の観測期間の平均で pCO_2

=2.5 であり、溶存炭素量は平均 25 mmol L^{-1} となる。しかしながら、Mochizuki *et al.* (2016) が同時期に同じ観測点で観測したアルカリ度(重炭酸イオン、炭酸イオンの 2 倍、及び水酸化物イオンの和から水素イオンを引いたもの)の観測値は 0.705 meq L^{-1} であり、相対濃度標準偏差が 5%以内となる一定値を示した。この測定結果を反映した場合を考察するため、溶存炭素濃度をアルカリ度観測値に相当する一定値(0.71 meq L^{-1})に固定しながら、ナトリウムイオンによって pH を調整するケース(iv2)を別途検討し、ケース(iv1)と比較する。

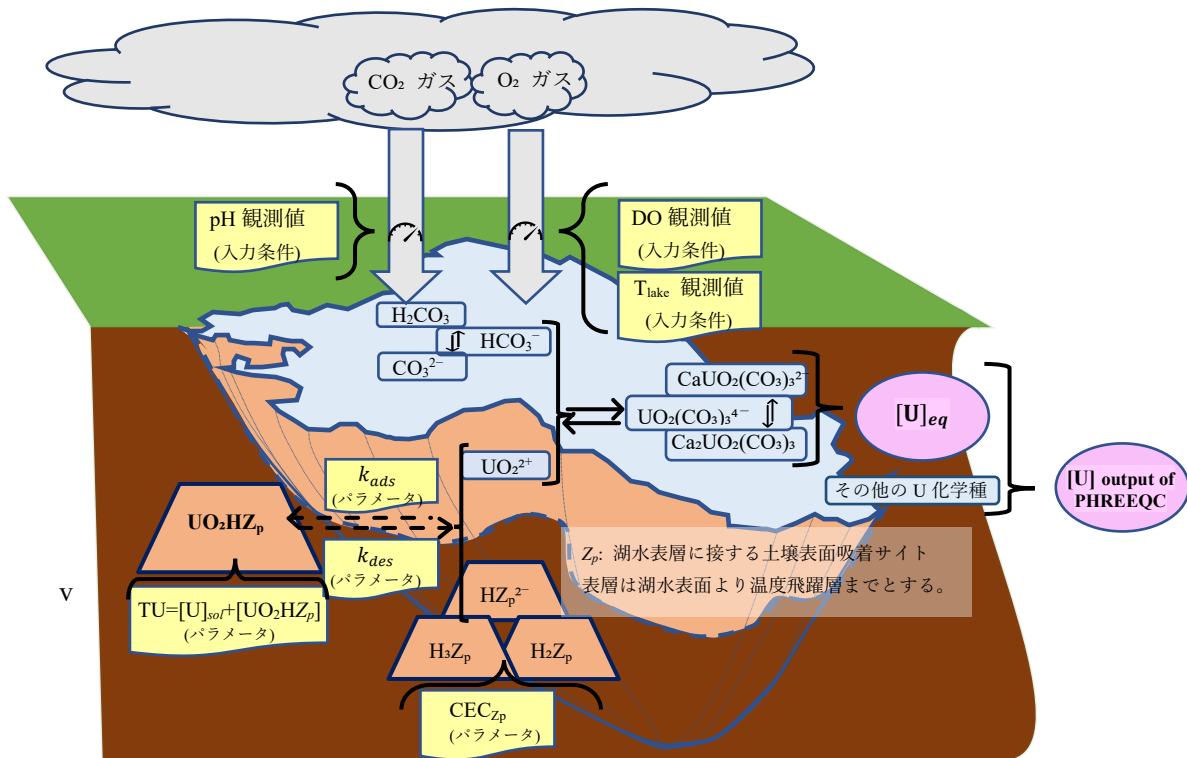


図 3.6 湖水表層における化学平衡モデルの模式図

底が曲がった箱(入力条件)は、測定値の入力を表す。底が曲がった箱(パラメータ)は、最適化する必要のあるパラメータを示す。楕円の箱は、このモデルの出力である。雲形はガス、角丸は溶存相、台形は土壌表面 Z_p への吸着相を示す。左右一組の矢印は平衡関係、破線の矢印は非平衡の速度論的な吸脱着過程(1 次速度反応移行モデル)を示している。

3.1.3.3 その他の土壌間隙水並びに流入水中に共存する溶存元素について

その他の土壌間隙水並びに流入水中に共存する溶存元素については、温度、圧力、元素濃度が均一な水槽として湖水表層を表現し、溶存化学種、固相成分、ガス成分の

化学平衡を保つ化学量論関係を設定する。測定値または文献値に基づき、窒素(酸化性もしくは還元性)、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン、硫黄、塩素、鉄、マンガン等の濃度を、有無を含めて情報収集し、土壌間隙水の汚染前の初期濃度として定める。表 3.5 に、湖水表層における溶存元素を示す。

表 3.5 表層湖水中の溶存元素の初期濃度 (Mochizuki *et al.* 2016)

溶存元素	濃度 (mol L ⁻¹)
Na	0.322 × 10 ⁻³
K	0.038 × 10 ⁻³
Mg	0.090 × 10 ⁻³
Ca	0.296 × 10 ⁻³
Cl	0.253 × 10 ⁻³
S	0.0798 × 10 ⁻³
C	0.705 × 10 ⁻³

固体相については、石英、方解石、長石、カオリナイト、ゲーサイト等を想定し、沈殿物と溶存態の間の平衡を維持するように、固相成分を南ら(2004)の琵琶湖堆積物サンプルからの加速器質量分析値による元素比率に基づき設定した後、各溶存元素の濃度が Mochizuki *et al.* (2016)による観測値と整合するように調整する。ここで溶存化学種の濃度と固体相が既知であるときは、ある固体相が存在することが観測事実であっても、その比率については溶存化学種の濃度が再現されるように平衡となる固体相を繰り返し計算により調整して配置する。これは、固体相が必ずしも間隙水と平衡状態とは限らないためと、追って説明するイオン交換モデルは CEC にのみ依存し詳細な固体相の鉱物組成再現を要しないことから、pH 等、溶存元素濃度の再現を優先するためである。表 3.6 に、湖水表層湖岸における固相成分の初期濃度を示す。

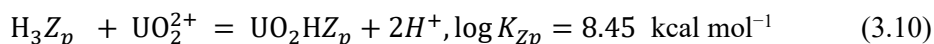
表 3.6 表層湖岸土壌の固体相初期濃度(南ら(2003)より著者調整)

固体相	濃度(湖水表層 1L 相当) (mol L ⁻¹)
Quartz	1.79 × 10 ⁻¹
Calcite	8.00 × 10 ⁻⁴
Albite	8.63 × 10 ⁻³
Kaolinite	1.00 × 10 ⁻⁴
Goethite	9.26 × 10 ⁻²
Mn(OH) ₂ (s)	7.00 × 10 ⁻⁴
UO ₂ HZ _p	図 3.9 による最適値

上記のウラン及び共存元素の溶存化学種を含む化学平衡式は、JAEA-TDB (Kitamura, 2019)を参照する。セル内の化学平衡を達成するための各元素の化学種濃度は、検討初期は全元素の溶存化学種が平衡状態にあると仮定して、PHREEQC ver. 3 (Parkhurst and Appelo, 2013) により導出する。必要に応じて速度論的な効果を検討する。

3.1.4 吸着-脱離反応とイオン交換平衡モデル

入力情報 (v)のウラン吸着-脱離平衡のモデルとして、本稿第 2 章では、Saito *et al.* (2021)の土壌表面におけるウラニルイオンと水素イオンのイオン交換平衡を導入し、パラメータ最適化により平衡定数および土壌 CEC を求めた。このパラメータ最適化手法をハンフォード環境修復地域の土壌のフロースルー・カラム試験(Szecsody *et al.* 2012)に適用し、溶存ウラン濃度測定値の変動を説明した。ハンフォードの試験におけるウラン濃度は約 $1\mu\text{mol L}^{-1}$ で、琵琶湖の濃度の 1 万倍以上だが、酸素を含む環境水中の事象という点では類似していることから、土壌表面(Z_p)での水素イオンとウラニルのイオン交換反応モデルを使用する。



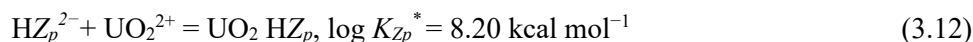
2.1 節冒頭で述べたとおり、本研究では表面吸着が表面鉱物との化学結合に因らず、単に吸着サイト数と電荷に従うように構成するために、固体相へのウランの吸着-脱離反応について以下の仮定を置く。

- (v1) 固体相への吸着ウランの化学種はウラニルイオンのみとする。
- (v2) 固体相へのウラニル吸着量と溶存ウラン量の和は湖水表層内の全ウラン量 (以下、TU と定義する) に等しい。評価するタイムスケールでのウラン沈殿の溶出と析出を考慮しない。

$$\text{TU} = [\text{U}]_{\text{eq}} + [\text{UO}_2\text{HZ}_p] \quad (3.11)$$

- (v3) 不可逆のウラン吸着を考慮せず、吸着は可逆的とする。
- (v4) 吸着可能なウラニルとその他の陽イオンの総和は CEC_{Zp} とする。

式(3.10)は、湖水表層中の陽イオン交換容量を一種の濃度 $\text{CEC}_{Zp} \text{ meq L}^{-1}$ として持つ土壌表面 HZ_p^{2-} と考えるとき、 HZ_p^{2-} とウラニルイオンの土壌表面吸着として書き換えることができる。

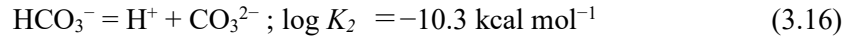


$$\begin{aligned}
[\text{UO}_2 \text{HZ}_p] &= K_{Zp}^* [\text{HZ}_p^{2-}] [\text{UO}_2^{2+}] \\
&= K_{Zp}^* \text{CEC}_{ls} [\text{UO}_2^{2+}]
\end{aligned} \tag{3.13}$$

ここで、溶存ウラン濃度を示す式(3.9)と湖水表層中の吸着ウラン量を式(3.13)の比を取ると、

$$\frac{[\text{UO}_2 \text{HZ}_p]}{[\text{U}]_{eq}} = \frac{K_{Zp}^* \text{CEC}_{ls}}{K_{HC} \left(\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \right)^3 (1 + K_{Ca1}[\text{Ca}^{2+}] + K_{Ca2}[\text{Ca}^{2+}]^2)} \tag{3.14}$$

式(3.14) は、ウランの吸着分配係数は陽イオン交換容量に比例し、カルシウムイオンの 2 次式及び重炭酸イオンの 3 乗に比例し、水素イオンの逆数の 3 乗に比例することを示す。さらに、式(3.13)の両辺に 1 を足して逆数を取ると、式(3.11)の全ウラン TU、重炭酸イオンと炭酸イオン平衡(式(3.16))及び式(3.17)で定義されるアルカリ度 Alk を用いて、式(3.16)により溶存ウラン濃度が評価される。



$$\text{Alk} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \tag{3.17}$$

ここで、 $T_{\text{water}} = 0-40 \text{ }^\circ\text{C}$ の水のイオン積 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ は 10^{-15} から 10^{-13} であることから、モデルの適用対象範囲である $\text{pH} = 7-10$, では Alk への寄与は無視できることから、式(3.17)を書き直す。

$$\begin{aligned}
\text{Alk} &= [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \\
&= [\text{HCO}_3^-] (1 + 2K_2/[\text{H}^+])
\end{aligned} \tag{3.18}$$

これにより、重炭酸イオンをアルカリ度書き換えて $[\text{U}]_{eq}$ が表現できる。

$$\begin{aligned}
\frac{[\text{U}]_{eq}}{\text{TU}} &= \frac{1}{1 + \frac{1}{K_{HC} \left(\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \right)^3 \frac{1 + K_{Ca1}[\text{Ca}^{2+}] + K_{Ca2}[\text{Ca}^{2+}]^2}{K_{Zp}^* \text{CEC}_{ls}}}} \\
&= \frac{1}{1 + \frac{1}{K_{HC} \left(\frac{\text{Alk}}{[\text{H}^+] + 2K_2} \right)^3 \frac{1 + K_{Ca1}[\text{Ca}^{2+}] + K_{Ca2}[\text{Ca}^{2+}]^2}{K_{Zp}^* \text{CEC}_{ls}}}}
\end{aligned} \tag{3.19}$$

この式(3.17)により、pH 観測値と平衡にある全炭素 DIC 及びカルシウムイオン濃度から溶存する全ての化学種の化学平衡を仮定し、溶存ウラン濃度の主要部だけを評価するモデル[U]_{eq}が示された。Mochizuki *et al.* (2016)の溶存ウラン濃度測定値との比較を実施するには、TU 及び CEC_{ls} をパラメータとして溶存ウラン濃度の観測値を再現するように定める必要がある。

ここで、全ウラン TU は定数と定義されているが、CEC_{ls} は定数ではない。土壌 100g 中の陽イオン交換容量 CEC_{zp} meq%が土壌サンプリングや先行研究により観測可能な定数であって、こちらがより対象の基本的な物理化学的性質を表すパラメータである。この値を元に毎日水量が変わる湖水表層 1 L 当たりの陽イオン交換容量として CEC_{ls} meq L⁻¹ への換算が必要となる。模式図を図 3.7 に示す。

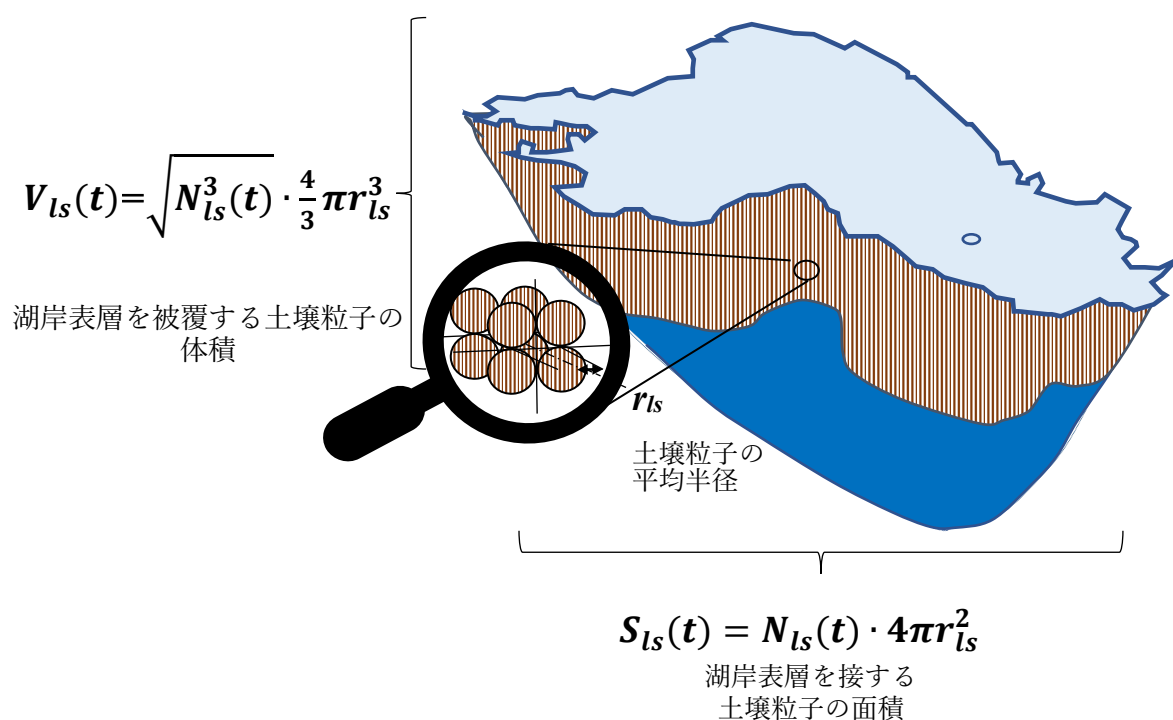


図 3.7 湖水表層における土壌粒子の体積と表面積の模式図

縞模様の部分が湖水表層に接する土壌を示す。虫眼鏡と粒の画像で、土壌粒子と表層に接する面積、粒子体積、個数及び平均半径の関係を模式図として示す。

日付 t における CEC_{ls} を CEC_{ls}(t) とするとき、湖水表層に接した土壌表面積 $S_{ls}(t)$ は次式(3.20)のように土壌粒子の表面積の和として表される。その粒子の総数 $N_{ls}(t)$ 、平均半径 r_{ls} とする。このときの土壌粒子の体積(単純立方体と仮定)を $V_{ls}(t)$ とすれば式

(3.21)に従うため、 $V_{ls}(t)$ は $S_{ls}(t)$ の3乗の平方根を $6\sqrt{\pi}$ で割ったものとなる(式(3.20))。これにより、 $V_{ls}(t)$ に土壤密度 ρ_{ls} をかけて土壤重量とし、 CEC_{Zp} を乗じれば湖水表層中の陽イオン交換容量の総量が導けるため、これを湖水表層水量 $Q_0(t)$ で割ることで、 $CEC_{ls}(t)$ を得ることができる(式(3.22))。

$$S_{ls}(t) = N_{ls}(t) \cdot 4\pi r_{ls}^2 \quad (3.20)$$

$$V_{ls}(t) = \sqrt{N_{ls}^3(t) \cdot \frac{4}{3}\pi r_{ls}^3} \quad (3.21)$$

$$V_{ls}(t) = \frac{1}{6} \sqrt{\frac{S_{ls}^3(t)}{\pi}} \quad (3.22)$$

$S_{ls}(t)$	km ²	日付 t における湖水表層に接した土壤表面積
$V_{ls}(t)$	km ³	日付 t における湖水表層に接した土壤粒子体積
$N_{ls}(t)$	-	$S_{ls}(t)$ に計量される全土壤粒子数
r_{ls}	km	$S_{ls}(t)$ に計量される平均土壤粒子半径

$$CEC_{ls}(t) = \frac{CEC_{Zp} \cdot \rho_{ls} V_{ls}(t)}{0.1 Q_0(t)} = \frac{CEC_{Zp} \cdot \rho_{ls}}{0.6 Q_0(t)} \sqrt{\frac{S_{ls}^3(t)}{\pi}} \quad (3.23)$$

$CEC_{ls}(t)$	meq L ⁻¹	日付 t における湖水表層 1 L 当たりの CEC
CEC_{Zp}	meq%	土壤 100 g 当たりの CEC
$Q_0(t)$	km ³	日付 t における湖水表層水量(表 3.1)
ρ_{ls}	kg L ⁻¹	土壤密度

この結果、イオン交換モデルによる溶存ウラン濃度の主要部 $[U]_{eq}$ をパラメータ TU 及び CEC_{Zp} と PHREEQC による化学平衡計算で定まるアルカリ度及びカルシウムイオン濃度を除き、測定値と文献値によって表現することができる(式 3.24)。

$$\frac{[U]_{eq}}{TU} = \frac{1}{1 + \frac{K_{Zp}^* \frac{CEC_{Zp} \cdot \rho_{ls}}{0.6 Q_0(t)} \sqrt{\frac{S_{ls}^3(t)}{\pi}}}{K_{HC} \left(\frac{Alk}{[H^+] + 2K_2} \right)^3 (1 + K_{Ca1}[Ca^{2+}] + K_{Ca2}[Ca^{2+}]^2)}} \quad (3.24)$$

ここで、式(3.24)の構成要素は、それぞれ複分数の分子 $K_{Zp}^* \frac{CEC_{Zp} \cdot \rho_{ls}}{0.6 Q_0(t)} \sqrt{\frac{S_{ls}^3(t)}{\pi}}$ 、分母のうち $K_{HC} \left(\frac{Alk}{[H^+] + 2K_2} \right)^3$ 、残る $(1 + K_{Ca1}[Ca^{2+}] + K_{Ca2}[Ca^{2+}]^2)$ である。これらについて、以下のように関数の積の形に整理する。

$$[U]_{eq} = \frac{TU}{1 + \frac{1}{f_{pH(t)} \cdot f_{Ca(t)} \cdot f_{CEC(t)}}} \quad (3.25)$$

$$f_{pH}(t) = K_{HC} \left(\frac{Alk}{[H^+] + 2K_2} \right)^3 \quad (3.26)$$

$$f_{Ca}(t) = 1 + K_{UCa} [Ca^{2+}] + K_{UCa_2} [Ca^{2+}]^2. \quad (3.27)$$

$$f_{CEC}(t) = \left(K_{Zp}^* \frac{CEC_{Zp} \cdot \rho_{ls}}{0.6 Q_0(t)} \sqrt{\frac{S_{ls}^3(t)}{\pi}} \right)^{-1} \quad (3.28)$$

このとき $f_{pH}(t)$ は、三炭酸ウラニル錯イオン濃度とウラニルイオン濃度の比であり、pH を変数とする重炭酸イオンによる錯イオン形成の寄与を示す。 $f_{Ca}(t)$ は、溶存ウラン濃度の三炭酸錯イオンに対する倍率であり、カルシウムイオンの寄与を示す。 $f_{CEC}(t)$ は、吸着ウラン濃度とウラニルイオン濃度の比であり、パラメータとして CEC_{Zp} を含むウラニル吸脱着の寄与を示す。この三つの関数は $[U]_{eq}$ に対して同型であるため、関数の値の大きさの比較によって $[U]_{eq}$ への寄与分を比較評価できる。

3.1.5 溶存ウラン濃度ピークの遅れと1次速度反応移行モデル

入力条件 (vi) は、ウラニルイオンが土壌表面に吸着－脱離を行う反応(式(3.12))が必ずしも瞬間的に平衡に到達せず、到達までの緩和時間を必要とし、緩和時間が一日を超える場合、一日の間に脱離できる量と吸着できる量がそれぞれ1次速度反応の比例係数 (k_{des} と k_{ads}) で定まるといふモデルの提案である。要求される入力値はその比例係数自体である。以下、これを1次速度反応移行モデルと呼ぶ。表3.2に示した観測された溶存ウラン濃度とpHを図3.8に図示すると、溶存ウラン濃度のピークはpHのピークから1ヶ月遅れている。この遅れを1次速度反応移行モデルによる土壌吸着ウランの比例係数が上限値として一日当たりの脱離量を制限しているためと解釈できる。吸脱着平衡(式(3.12))を仮定した際の溶存ウラン濃度 $[U]_{eq}(t)$ に対して、1次速度反応移行モデルに従う溶存ウラン濃度を $[U]_{lim}(t)$ と呼ぶとき、 $CEC_{ls}(t)$ あたりの吸着ウラン $\alpha_{lim}(t) = (TU - [U]_{lim}(t)) / CEC_{ls}(t)$ の時間発展の式、すなわち $\alpha_{lim}(t)$ から翌日の $\alpha_{lim}(t+1)$ を導く式を以下のように表現できる。但し、対流期は単純混合モデルが溶存ウラン濃度の実測値を再現することから、土壌表面へのウラニルの吸脱着が行われていないと考えられる。これを反映し、初期値 $\alpha_{ini} = \frac{(TU - [U]_{eq}(0)) \cdot 0.6 Q_0(0)}{CEC_{Zp} \cdot \rho_{ls}} \sqrt{\frac{\pi}{S_{ls}^3(0)}}$ で固定する。一方、成層期の溶存ウランは湖水表層の全域で吸脱着平衡濃度で均一であると設定する。これは湖岸土壌から吸脱着したウランにより増減するため、濃度勾配の実際の有無にかかわらず、その外側の湖水表層全域の溶存ウラン濃度と内側の湖岸土壌吸着ウランとの吸脱着平衡(式(3.12))を想定しているためである。

$$\alpha_{lim}(t+1) = \begin{cases} k_{des} \cdot \alpha_{lim}(t) & \frac{\alpha_{eq}(t+1)}{\alpha_{lim}(t)} < k_{des} \\ \alpha_{eq}(t+1) & k_{des} \leq \frac{\alpha_{eq}(t+1)}{\alpha_{lim}(t)} \leq k_{ads} \\ k_{ads} \cdot \alpha_{lim}(t) & k_{ads} < \frac{\alpha_{eq}(t+1)}{\alpha_{lim}(t)} \\ \alpha_{ini} & \text{対流期} \end{cases} \quad (3.29)$$

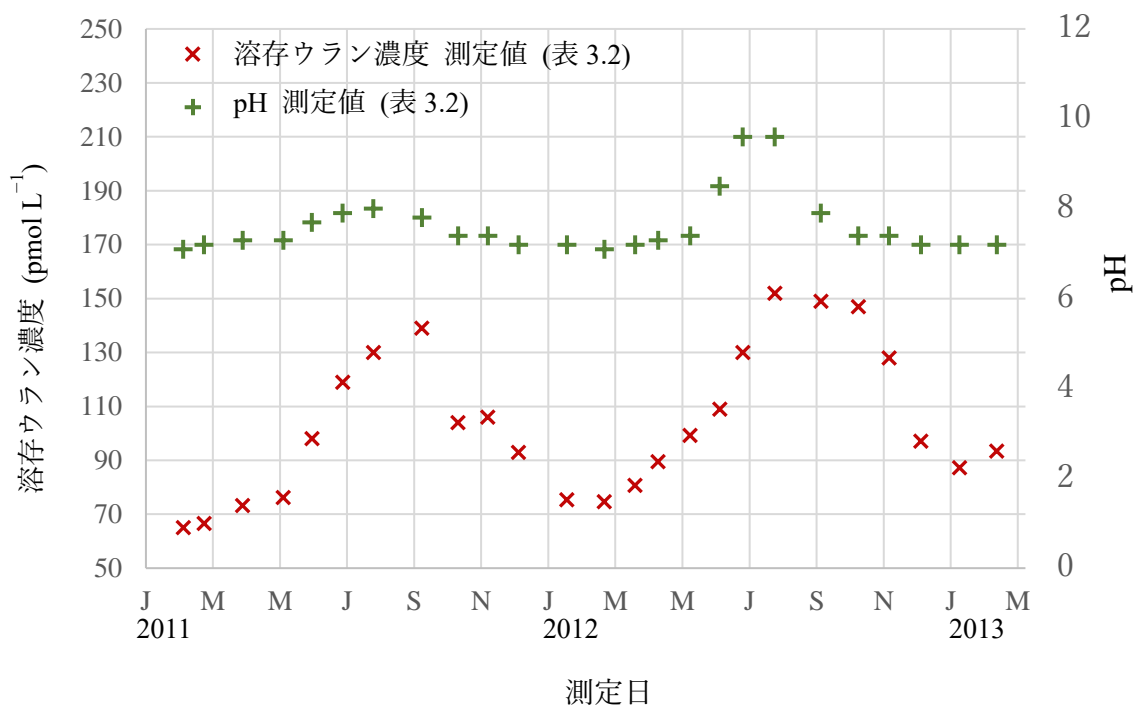


図 3.8 溶存ウラン濃度と pH 測定値のピーク位置の比較

X 点は表 3.2 の溶存ウラン濃度の測定値、十字点は表 3.2 の pH の測定値を示す。実線は、溶存ウラン濃度と吸着ウランの化学平衡を仮定した場合の $[U]_{eq}$ 計算値を示す。

3.2 Saito 2022 モデルの琵琶湖への適用と溶存ウラン測定結果の解釈

3.2.1 パラメータ最適化の手順

以上の Saito 2022 モデルを琵琶湖北湖表層に適用するにあたり、溶存ウラン濃度測定結果の再現性によって最適化すべきパラメータは 4 件、うち 2 件は(v)イオン交換モデルのための溶存ウランと吸着ウラン吸着ウランの合計(全ウラン TU)と表層湖岸土壌 Z_p の重量 100g 中の電荷あたりのイオン交換サイトのモル数(陽イオン交換容量 CEC_{Zp})であり、残る 2 件は、(vi)1 次速度反応移行モデルのための、ウランの吸着・脱離の日間比率の上限値 k_{ads} 、 k_{des} である。

再現性の評価は、 t_j 日の測定値 $[U]_{sol,j}$ (表 3.2)と t_i 日の計算値 $[U]_{sol,i}$ との相対標準偏差を用いて行った。計算値は 739 日の値として出力し、25 月の測定値との比較を行った。

$$\begin{aligned} & \delta(TU, CEC_{Zp}, k_{des}, k_{ads}) \\ = & \sum_{i=calc}^{739} \min_{j=measured} \left(\sqrt{(t_i^{norm} - t_j^{norm})^2 + ([U]_{sol,i}^{norm}(TU, CEC_{Zp}, k_{des}, k_{ads}) - [U]_{sol,j}^{norm})^2} \right) \\ & t_i^{norm} = \frac{t_i - \min(t_j)}{\max(t_j) - \min(t_j)} \\ & [U]_{sol,i}^{norm} = \frac{[U]_{sol,i} - \min([U]_{sol,j})}{\max([U]_{sol,j}) - \min([U]_{sol,j})} \\ & i: \text{計算値インデックス (1-739)} \\ & j: \text{観測値インデックス(1-25)} \end{aligned} \quad (3.30)$$

上式中の ' $\min_{j=measured}$ ' 演算子は、計算評価対象となった日付 t_i の計算結果と比較した場合、距離 δ が最小となる測定データの日付を求める処理を表している。なお、相対標準偏差として、 δ が最小値で 0 となるような δ^{rsd} をパラメータ最適化に用いた。また、 δ^{rsd} の値が 0 となるパラメータセットを最適値として採用した。

$$\delta^{rsd} = \frac{\delta - \min(\delta)}{\min(\delta)} \quad (3.31)$$

次に、琵琶湖表層土壌の 100g あたりの陽イオン交換容量(CEC_{Zp})は、Fujiyoshi *et al.* (1997)により 9.75 meq%(6 サンプルの平均値)と報告されている。また、琵琶湖周辺の表層土壌では、170 試料の平均 CEC_{Zp} が 15 meq% であった (Hotta *et al.* 2010)。最

適化結果を踏まえ、各パラメータの感度解析として最適値の他、TU 値の変化に対して 100、130、190、220 pmol L⁻¹、CEC_{Zp} 値に対して 4.0、8.0、34.0、137.0 meq%、

k_{ads} 値に対して 1.008、1.012、1.030、1.06、 k_{des} 値に対して 0.950、0.978、0.995、0.998 による溶存ウラン濃度評価への影響を比較する。なお、感度解析の値は、濃度グラフの変化を見やすくするために、最適化後に試行錯誤により選択したものである。

3.2.2 イオン交換モデル[U]_{eq}における TU と CEC_{Zp}の最適化

図 3.9 は、湖水表層の TU と、湖水表層の湖岸 100 g あたりの CEC である CEC_{Zp} の最適化の結果を示したものである。

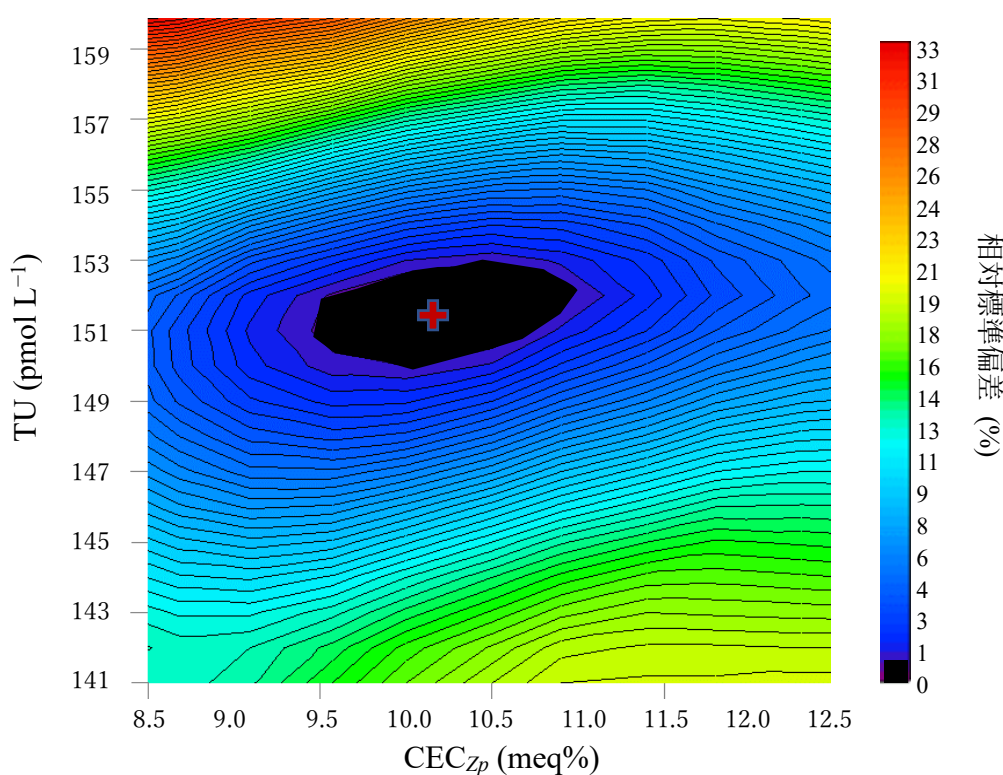


図 3.9 相対標準偏差による溶存ウラン濃度計算のパラメータ(TU 及び CEC_{Zp})最適化

この図は、パラメータセット空間(x 軸 CEC_{Zp}、y 軸 TU)におけるイオン交換モデルの溶存ウラン濃度[U]_{eq}の実測値[U]_{sol}との相対標準偏差 δ^{rsd} を等高線で示している。黒い部分是最適化の目標となる Mochizuki *et al.* (2016) の溶存ウラン濃度測定実験自体が持つ相対標準偏差 1.03%を参考に、 δ^{rsd} の下限値とした 1%未満の範囲であり、同程度に最適化されたパラメータの広がりを示す。十字の点は等高線のゼロ点を示し、パラメータ最適値の代表値とする。

この図から、 δ^{rsd} が最小となる $TU = 152 \text{ pmol L}^{-1}$ と $CEC_{Zp} = 10.2 \text{ meq\%}$ が実測の溶存ウラン濃度を最もよく再現する最適値であることが示された。同程度に最適化された δ^{rsd} が 1 % 以下のパラメータ値は TU では 150 から 153 pmol L^{-1} の間、 CEC_{Zp} では 9.6 から 11 meq\% の間であった。琵琶湖表層土壌の 100g あたりの陽イオン交換容量は、Fujiyoshi *et al.* (1997) の 9.75 meq\% 、Hotta *et al.* (2010) の 15 meq\% と踏まえ、本研究による CEC_{Zp} の最適値は文献値と整合している。

二つの最適化されたパラメータのモデル上の位置づけと感度解析結果を示す。全ウラン TU は、季節変動で可逆的に吸脱着可能な溶存ウラン濃度の上限値を示すことから、最適値は溶存ウラン濃度観測値の最大値になるはずである。また、モデル設定上、この値は測定日に係わらず一定値と仮定している。図 3.10 はこれらの想定を確認のため、TU を 100 から 220 pmol L^{-1} まで変えて感度解析を行った結果である。

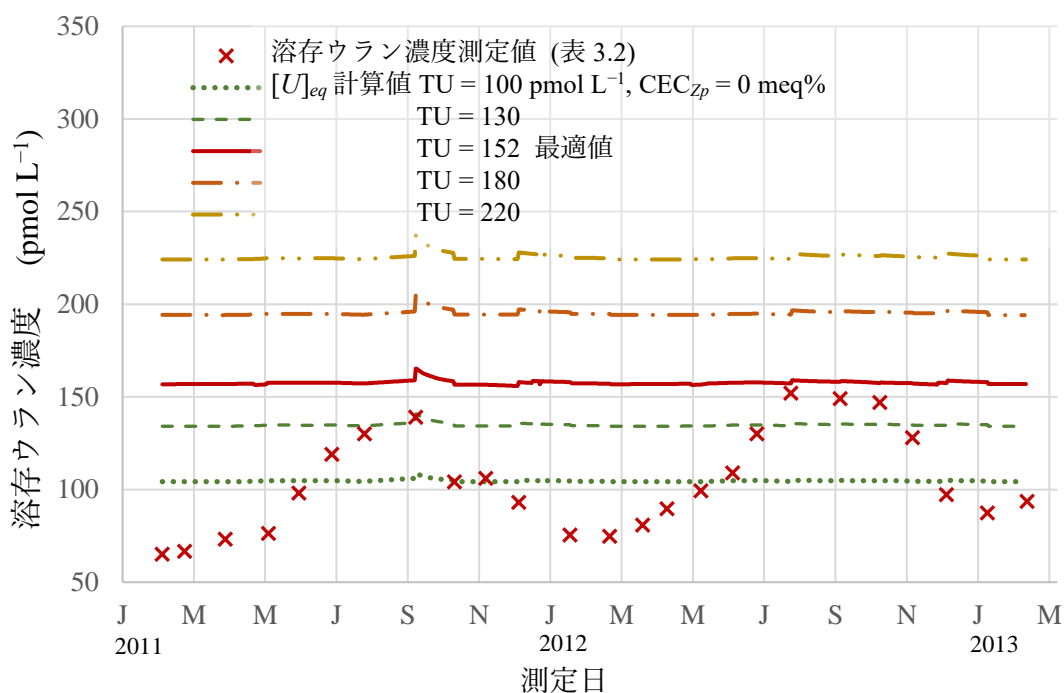


図 3.10 (a) CEC_{Zp} の有無による TU の感度解析

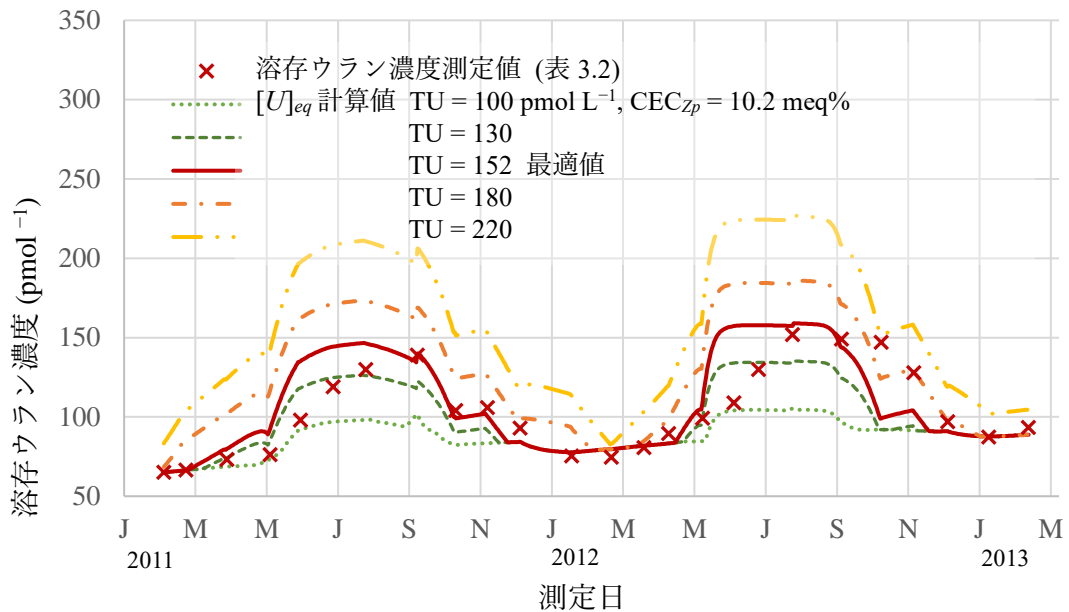


図 3.10 (b) CEC_{zp} の有無による TU の感度解析

一方、湖岸土壌表面の陽イオン交換容量 CEC_{zp} は吸着ウラン濃度の上限を示すため、 CEC_{zp} が 0 であればウランの吸着による溶存ウラン濃度の減少がなくなり、季節変動はせず一定値を取り、 CEC_{zp} の値が大きくなるほど季節変動による TU からの減少幅が大きくなるはずである。このため図 3.10 では、 CEC_{zp} をゼロにした結果(図 3.10(a))と最適化値 10.2 meq%の結果(図 3.10(b))を比較した。X 印の点は、その日の湖水表層における溶存ウラン濃度の測定値を示す。点線、破線、実線、一点鎖線、二点鎖線は、それぞれ初期 TU の値(2010 年 2 月 10 日時点)を 100、130、152、180、220 pmol L^{-1} として計算した溶存ウラン濃度である。結果は想定通りとなった。

CEC_{zp} による吸着ウラン濃度の上昇と季節変動による減少幅をより詳細に確認するために、湖岸土壌の CEC_{zp} をパラメータとして最適化した結果を図 3.11 に示す。

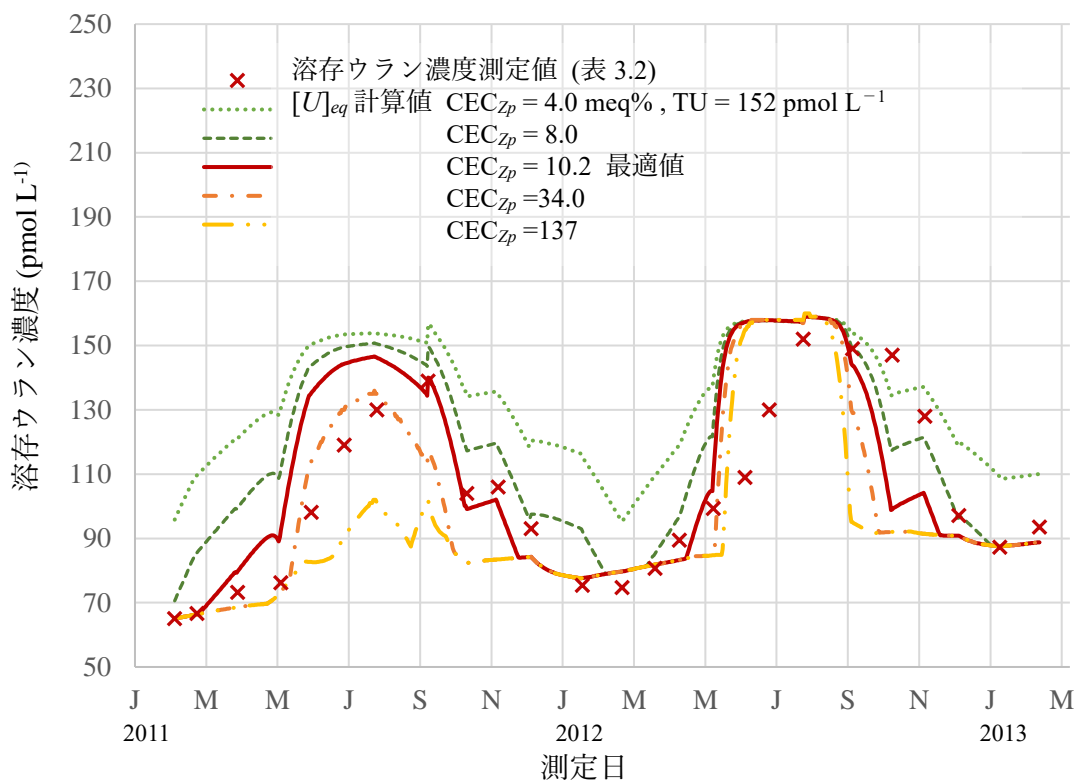


図 3.11 CEC_{Zp} による溶存ウラン濃度への感度解析

X 点は、その日の湖水表層における溶存ウラン濃度の測定値を示す。点線、破線、実線、一点鎖線、二点鎖線は、それぞれ CEC_{Zp} の値が 4.0、8.2、10.2、34.2、137 meq% の場合の溶存ウラン濃度の計算値を示している。この感度解析の結果から、以下のことが示された。

- ・ CEC_{Zp} が最適値より小さいときは、溶存ウラン濃度は冬期の極小値でも観測値まで減少しない。
- ・ CEC_{Zp} が最適値より大きいと、pH が 8 程度だった 2011 年の夏の極大値の濃度も下げる一方、pH が 10 まで上昇した 2012 年の極大値は低下させない。

この結果は、1 件目は溶存ウランの減少幅が CEC_{Zp} の大きさに依存するためであり、一方 2 件目は CEC_{Zp} の大きさが pH=8 の 2011 年平衡溶存ウラン濃度極大値を吸着するだけの容量がある一方、pH=10 の 2012 年平衡溶存ウラン濃度が非常に高く、全ウラン濃度 TU を全て消費し、極大値が CEC_{Zp} ではなく TU で定まることが、 CEC_{Zp} が高い値であっても最適値と比べて極大値が低下しない理由と考えられる。pH =10 を反映した高い平衡濃度に、TU の不足によって届かない 2012 年の溶存ウラン濃度ピークがテーブル状になっていることが確認できる。

3.2.3 イオン交換モデル $[U]_{eq}$ の主要な平衡反応についての考察

$[U]_{eq}$ は、各平衡定数と関連化学種濃度からなる関数 $f_{CEC}(t)$ 、 $f_{pH}(t)$ 及び $f_{Ca}(t)$ の積で表現されている。 $f_{CEC}(t)$ は、イオン交換の平衡定数 K_{Zp} と湖水 1L あたりの土壤吸着サイトのモル数 $CEC_{ls}(t)$ の積の逆数である。 $f_{pH}(t)$ は錯形成平衡定数 K_{UC} と水素イオンの 3 乗の逆数の積であり、pH の影響を表す。 $f_{Ca}(t)$ は主溶存ウラン種とカルシウムイオン間の平衡定数の積の合計であり、カルシウムイオンの寄与を代表する。この 3 つの関数は $[U]_{eq}$ (式(3.25)) については式中の同じ場所で積として現れているため、この式を用いて $[U]_{eq}$ の変動の基本的な特性は以下のように解析される。

- (i) $f_{CEC}(t)$ 、 $f_{pH}(t)$ 、 $f_{Ca}(t)$ のいずれかが非常に大きな値の場合は、 $[U]_{eq}$ は TU と等しくなり変動しない。これは、例えば、 CEC_{Zp} を 0 とした場合に発散によって生じる(図 3.10(a))。Alk やその実態である溶存炭素、あるいはカルシウムイオンが大きい場合は、環境水中に想定される濃度範囲ではこの効果は無い。
- (ii) $f_{CEC}(t)$ 、 $f_{pH}(t)$ 、 $f_{Ca}(t)$ が一定であれば、 $[U]_{eq}$ は変動がない。図 3.12 は、仮に pH を 2011 年 2 月 10 日の初期 pH である 7.1 に一定にした場合の $[U]_{eq}$ を示したものである。

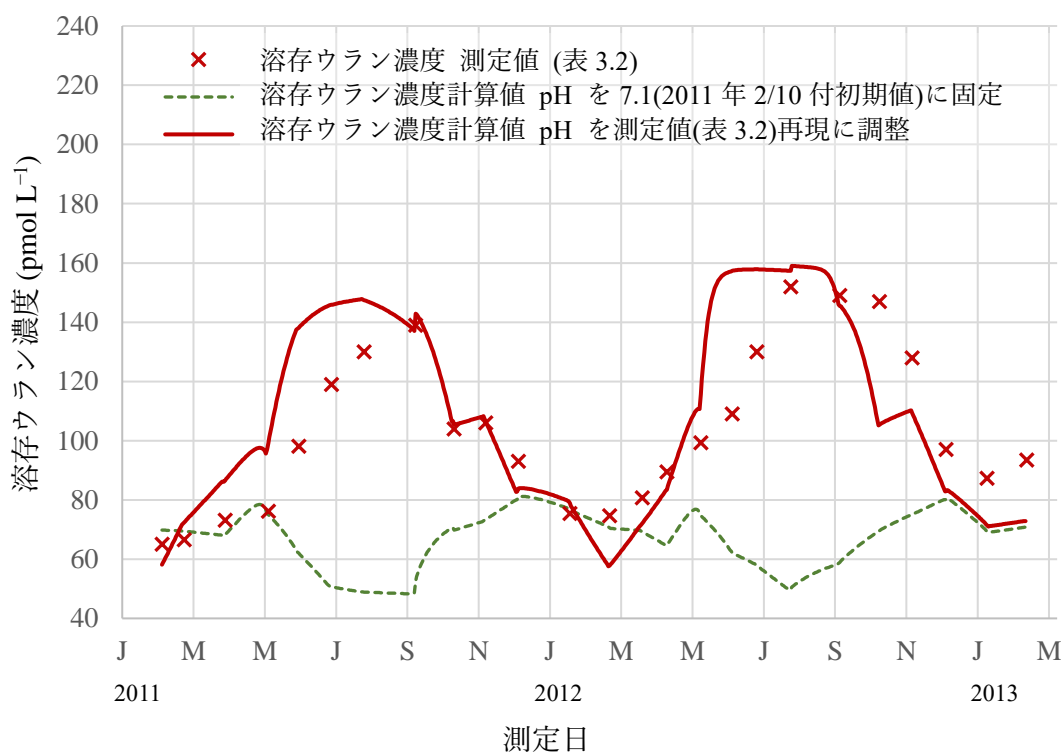


図 3.12 初期固定 pH 条件と観測値 pH 再現条件の溶存ウラン濃度計算値比較

X 印の点は溶存ウラン濃度の測定値を示す。実線は pH が観測値(表 3.2)に調整された条件での溶存ウラン濃度計算値を示す。破線は pH を 7.1(2011 年 2 月 10 日)に初期値として固定した条件での溶存ウラン濃度計算値を示す。いずれの溶存ウラン濃度も pH 以外は同じ入力で PHREEQC ver.3 により計算した。 $f_{CEC}(t)$ 、 $f_{Ca}(t)$ の変動が小さいため、 $[U]_{eq}$ の変動はほぼ抑えられている。

以上の考察に基づき、 $f_{CEC}(t)$ 、 $f_{pH}(t)$ 、 $f_{Ca}(t)$ の $[U]_{eq}$ の変動への寄与を各関数の変動の大きさに基づいて評価するために、測定開始時である 2011 年 2 月 10 日の測定結果からの比率の変化を比較し、図示することとした。図 3.13 に 3 つのファクターの初期値に対する比率を示す。 $f_{pH}(t)$ の変動は、 $f_{CEC}(t)$ や $f_{Ca}(t)$ の変動よりも大きい。 $f_{pH}(t)$ は、水素イオンの 3 乗の逆数に比例している。ここで、 $f_{CEC}(t)$ の変動を起こす要因は琵琶湖北湖表層の温度飛躍層の水位変動であり、水量 $Q_0(t)$ に対する湖岸表面積 $S_b(t)$ の 3 乗の平方根の比に比例するが、表 3.1 より季節変動は 0.5 倍から 0.8 倍までである。 $f_{Ca}(t)$ の変動要因であるカルシウム濃度も Mochizuki *et al.* 2016 による実測値が $0.285 \sim 0.310 \text{ meq L}^{-1}$ と報告されている。従って、 $[U]_{eq}$ の季節変動は pH が主な要因であると結論づけられる。

なお、琵琶湖北湖表層における pH の変動要因は、夏の気温上昇に伴う藻類の急激な発生による溶存炭酸の枯渇と、藻類減少による溶存炭酸回復とされている。

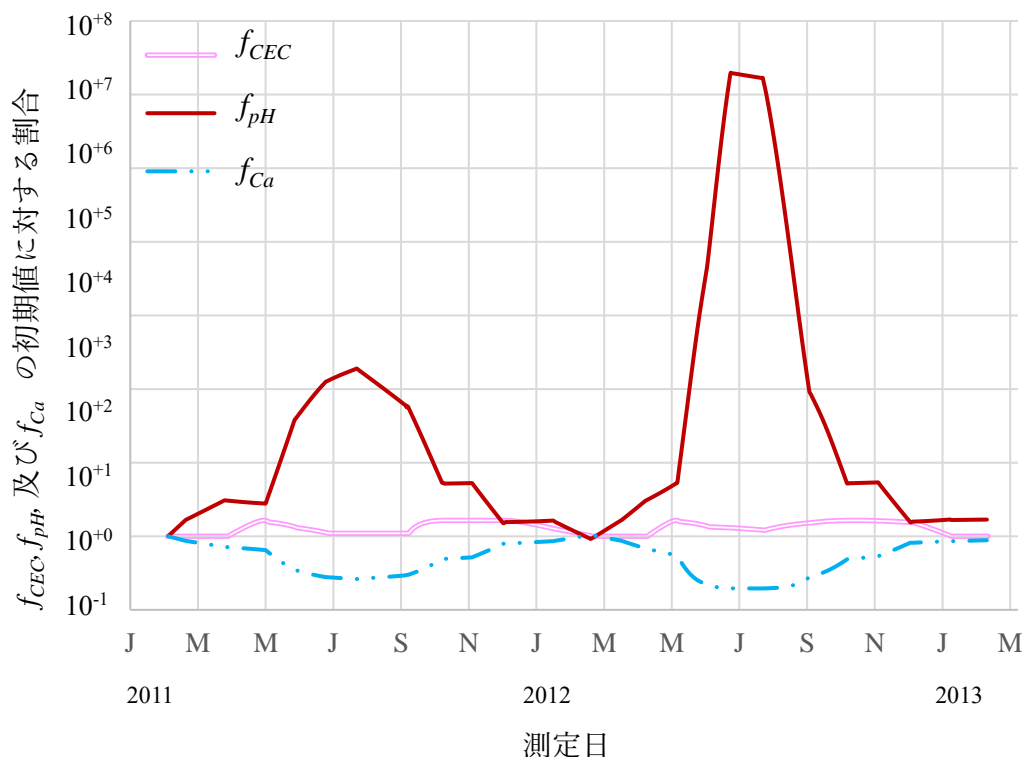


図 3.13 $[U]_{eq}$ の関数毎の初期値からの相対変動量比較

x 軸は日付、 y 軸は f_{CEC} 、 f_{pH} 、 f_{Ca} の初期値(2011年2月10日)に対する比率をそれぞれ示す。 $[U]_{eq}$ の季節変動への寄与の大きさを視覚的に比較した。

3.2.4 1次速度反応移行モデル $[U]_{lim}$ における k_{des} と k_{ads} の最適化

表 3.2 に示した溶存ウラン濃度と pH の実測値に見られるピークの遅れが、 $[U]_{lim}(t)$ への平衡反応からの移行を伴う 1 次速度反応移行モデルの導入であるによって十分に説明できるかどうかの確認のため、パラメータ k_{des} と k_{ads} の最適化を行った。結果を図 3.14 に示す。黒で塗った範囲は δ^{rsd} の下限値とした 1%未満の範囲であり、同程度に最適化されたパラメータの広がりを示す。 k_{des} と k_{ads} の最適値はそれぞれ 0.985 と 1.017 と算出された。これらの値を用いて、TU と CEC_{Zp} のパラメータ最適化を行った結果、最適値はそれぞれ 163 pmol L^{-1} と 12.1 meq\% となり、前回の 152 pmol L^{-1} と 10.5 meq\% とは少し異なる値となった。ここで、再現性が最適値と同程度とみなせる範囲は狭く、 k_{des} は 0.985、 k_{ads} は 1.016~1.019 を示している。

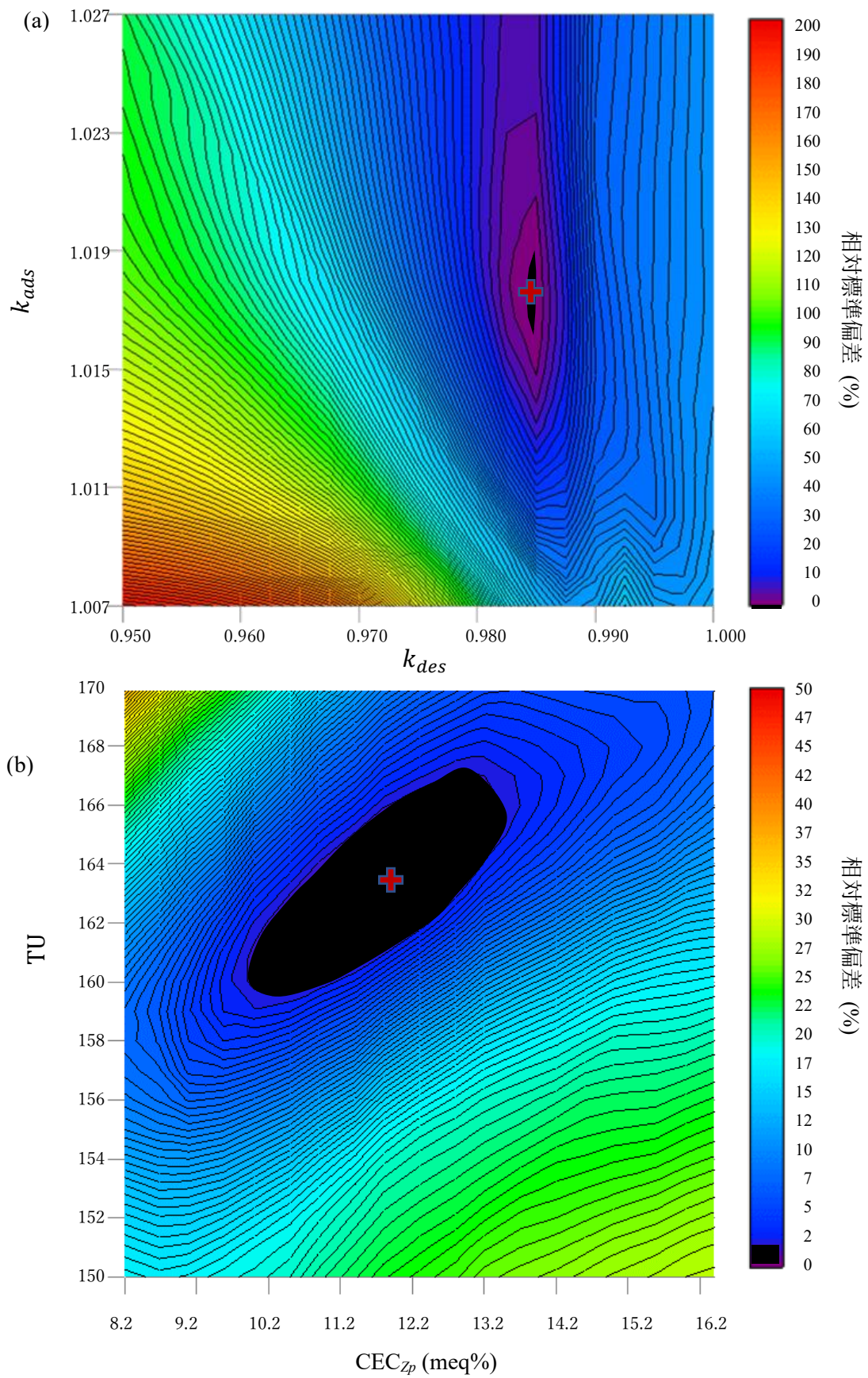


図 3.14 相対標準偏差による 1 次速度反応移行モデルパラメータの最適化

k_{des} と k_{ads} の最適値の範囲である黒い部分が、他のパラメータである TU や CEC_{Zp} に比べて狭いことが特徴的であるが、これは TU と CEC_{Zp} がそれぞれ全ウラン量と全吸着ウラン量の上限値を規定する連続的な量であるのに対し、 k_{des} と k_{ads} は吸脱着過程が緩和時間中の反応速度を反映するため、土壌表面が均一な場合、必要な吸脱着の速度を反映して、広がり無しの値となるためと考えられる。イオン交換モデルでは、可逆的かつ電気的なウランイオンと土壌表面との瞬間的な脱着を想定していたが、1次速度移行モデルの吸脱着比例係数は、湖水表層の空間的にも測定期間の時間的にも狭い範囲にあり、特に脱離の速度限界 k_{des} は、ほぼ一つの値であることが示された。

より詳しく k_{des} と k_{ads} の増減が溶存ウラン濃度に与える影響を確認するために、最適値の前後の数値に対し感度解析を行った。結果の図 3.15 の k_{des} の値は、土壌からのウランイオンの脱離速度がもし場所や時期によって多様なものであれば、前後の k_{des} の数値でも実測値の一部を反映するはずであるが、最適値以外の k_{des} は実測値から変化分だけ離れていることが分かる。

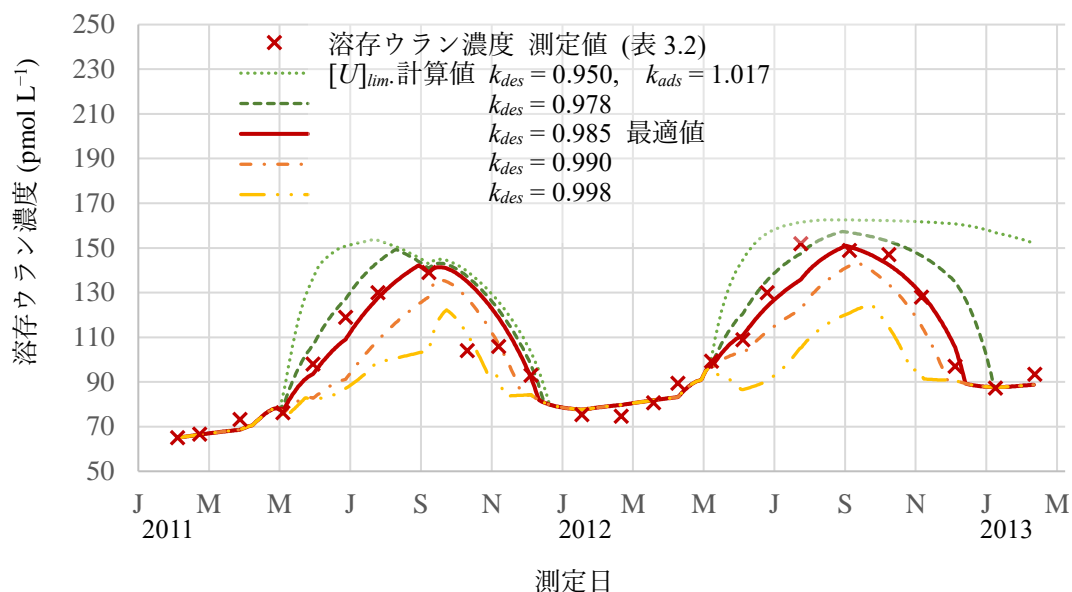


図 3.15 溶存ウラン濃度の季節変動の再現性を最適化するための k_{des} の感度解析

X 印の点は、その日の湖水表層における溶存ウラン濃度の測定値を示す。点線、破線、実線、一点鎖線、二点鎖線は、それぞれ吸着限界速度 k_{ads} を 1.017 に固定し、脱離限界速度 k_{des} を 0.950, 0.978, 0.985, 0.995, 0.998 とし計算したウラン濃度を示している。

一方、土壌へのウラニルイオンの吸着速度 k_{ads} の値が k_{des} に比べて最適値に広がりがあるのは、図 3.16 によれば今回のモデルが 2011 年 11 月前後に階段状を形成する実測値があることから、2011 年 10 月は、11 月以降及び 2012 年秋とは吸着速度に違いがあるためと考えられる。

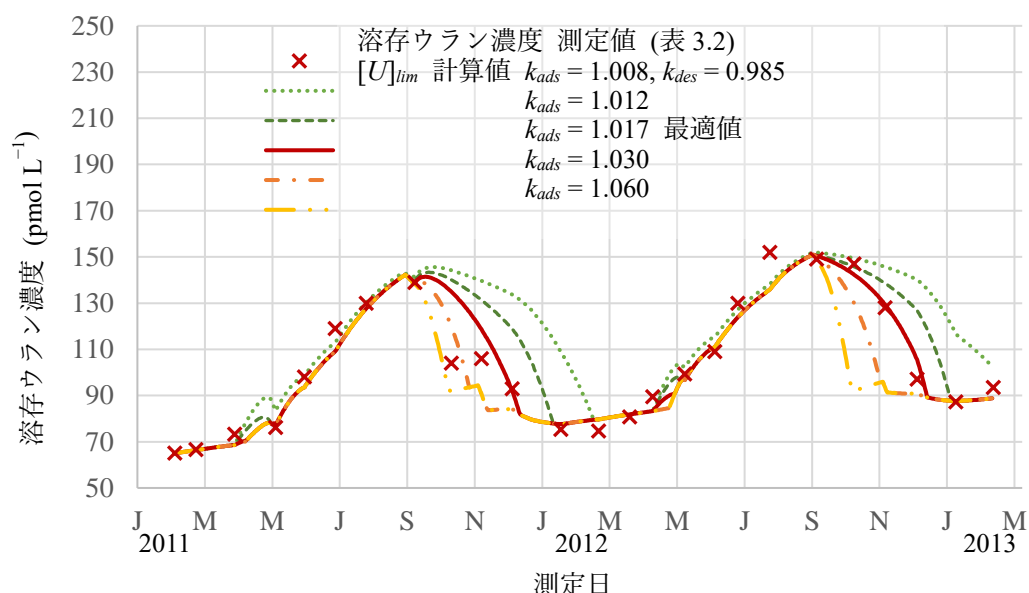


図 3.16 溶存ウラン濃度の季節変動の再現性を最適化するための k_{ads} の感度解析

X 印の点は、その日の湖水表層における溶存ウラン濃度の測定値を示す。点線、破線、実線、一点鎖線、二点鎖線は、それぞれ、脱離限界速度 k_{des} を 0.985 に固定し、各吸着限界速度 k_{ads} を 1.008, 1.012, 1.017, 1.03, 1.06 とし計算したウラン濃度を示している。

3.2.5 室内実験との比較による吸脱着反応の場合と湖水流動の寄与の考察

本研究の Saito 2022 モデルでは、ウラニルと土壌の吸脱着反応の場合は、湖水表層周囲の湖岸を想定している。Saito 2021 モデルの土壌カラム試験では土壌間隙水中の溶存ウランを対象としており、土壌表面の吸脱着反応平衡は間隙水にも即時に反映されたが、琵琶湖に適用された Saito 2022 モデルでは、表層湖水をバッチ反応として単純化しているため、湖岸の土壌表面でのウラニル吸脱着による溶存ウラン濃度の変化が、湖の中央にある観測点 Ie-1 に到達するまでの湖水流動が考慮されていない。一方で Mochizuki *et al.* (2016)によれば、成層期の湖水では温度飛躍層と同じ位置に pH、溶存酸素および溶存ウランの観測値において表層と深層で飛躍が見られ、それぞれの層内の湖水の深度分布はほぼ均一である。このため、Mochizuki *et al.* (2016)の

実施した、琵琶湖採取土壌による室内実験の結果を本研究と比較することで、Saito 2022 モデルによる湖水表層の均一化と、湖岸をウラニル吸脱着の場とし、その結果が湖水表層全域の溶存ウラン濃度に即座に伝わる仮定の妥当性について考察する。

Mochizuki *et al.* (2016) における室内実験は、琵琶湖水深 7 m より採取した土壌 1 L を、幅 240 × 奥行き 160 × 高さ 280 mm の水槽に敷き詰め、観測点 Ie-1 から深度 40 m の湖水 10 L を採取し、孔径 0.4 μm のヌクレポアフィルタで懸濁物をろ過後、水槽に静かに投入し、アジ化ナトリウム 0.1 mol を添加して生物影響を取り除いた。室温を 25°C 一定に保ち、光は入れず、一度空気中の二酸化炭素を除去してから実験を開始した。実験は 3 期に分け、二酸化炭素と二酸化炭素を除去した空気とで pH 条件を管理した。第 1 期 (4 日目まで) は pH を 7.0 に維持した。第 2 期 (4~9 日目まで) は開始時に pH を 8.5 に上げて維持した。第 3 期 (10~14 日目まで) は再び pH を 7.0 に下げ、維持した。各期の pH と溶存ウラン濃度 $U_{rm}(t)$ の測定結果から誘導した吸着ウラン濃度 $q_{rm}(t)$ の推移は以下の図 3.17 の通りであった。

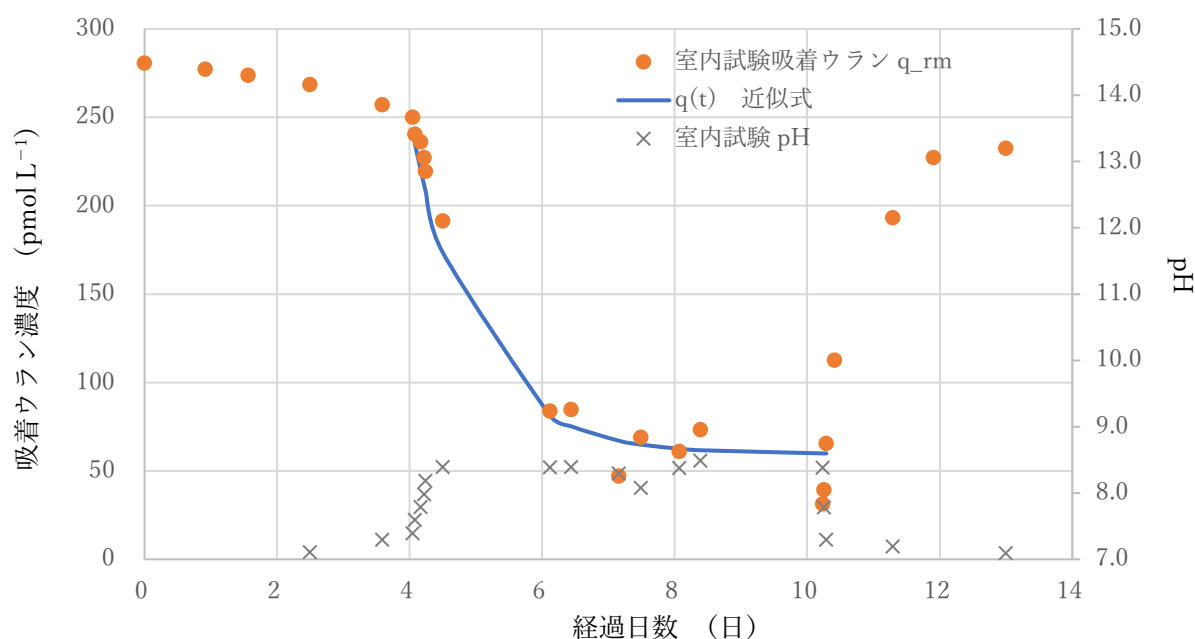


図 3.17 室内実験における吸着ウラン測定値

但し、Saito 2022 モデルと同様、溶存ウラン濃度と吸着ウラン濃度の和である系内の全ウラン濃度 TU_{rm} は一定値とし、溶存ウラン濃度の最大値の 1.1 倍の 345 pmol L^{-1} とした。第 2 期の $q_{rm}(t)$ について pH=8.5 の吸着平衡濃度 $q_{\infty,rm}$ と緩和時定数 τ_{rm} をパラメータとして近似式(3.32)を得た。

$$q_{rm}(t) = q_{\infty,rm} + (q_{rm}(4) - q_{\infty,rm}) \cdot e^{-\left(\frac{t-4}{\tau_{rm}}\right)} \quad (3.32)$$

$q_{rm}(t)$	室内実験経過日数 t の吸着ウラン濃度 pmol L^{-1}
$q_{\infty,rm}$	pH 8.5 平衡時の吸着ウラン濃度 pmol L^{-1}
τ_{rm}	室内実験の吸着ウラン濃度平衡時の緩和日数 d
$U_{\infty,rm}$	室内実験経過日数 t の溶存ウラン濃度 pmol L^{-1}
	$U_{\infty,rm} = \text{TU}_{rm} - q_{\infty,rm}$
TU_{rm}	溶存ウラン濃度と吸着ウラン濃度の和 345 pmol L^{-1}

式(3.30)の回帰分析の結果、 $q_{\infty,rm} = 59.6 \text{ pmol L}^{-1}$ 、 $U_{\infty,rm} = 285 \text{ pmol L}^{-1}$ 、室内実験の吸着ウラン濃度平衡時の緩和日数は $\tau_{rm} = 0.975$ 日となった。琵琶湖で約1ヶ月かかった吸脱着の非平衡状態が、室内実験では約1日で終わることになる。このことは、室内実験での pH からの溶存ウランのピーク遅延とも整合する。

この結果から Langmuir の等温吸着平衡の式(3.33)を元に、ウラニルの土壌表面吸着エネルギー $K_{Zp,rm}$ を求めた。

$$q_{\infty,rm} = \frac{\text{CEC}_{rm} K_{Zp,rm} U_{\infty,rm}}{1 + K_{Zp,rm} U_{\infty,rm}} \quad (3.33)$$

CEC_{rm}	室内実験系の 1L 当たりの陽イオン交換容量 22.0 meq L^{-1} 土壌 1 L が湖水 10 L に浸されており、土壌の CEC_{Zp} 最適値 12.1 meq\% 、乾燥バルク土壌密度 1.82 kg L^{-1} から誘導した。
$K_{Zp,rm}$	ウラニル吸着エネルギー L kmol^{-1}

$K_{Zp,rm}$ は 9.45 L kmol^{-1} と評価された。この値は Saito 2022 モデルの $K_{Zp}^* = 8.20 \text{ kcal mol}^{-1}$ に近い値であり、緩和の時定数が1日と1ヶ月程に異なるにもかかわらず、室内実験と実際の琵琶湖表層湖水でのウラニル吸脱着平衡反応が同一である可能性を支持していると考えられる。

これらの室内実験結果の考察から、まず定性的には、流動距離が短くても、懸濁物がなくても、また温度差や風向による流動が無い室内実験で pH に対して吸脱着ピーク遅延が発生することが確認された。遅延は土壌表面の吸脱着反応によって単独でも発生している。一方で定量的には、琵琶湖の平衡濃度回復までの遅延の長さは、土壌表面の吸脱着反応単独では十分に説明できない。流動及び懸濁物の影響のない室内試験では緩和時間は約1日となったことから、これらの要素が湖岸土壌付近の吸着濃度を湖面中央付近の観測箇所 Ie-1 まで伝搬する過程に影響しており、実際には

琵琶湖表層水のウラン濃度が即時に均一化せず、流動及び懸濁物の影響に基づく遅延があると考えられる。

ここで、室内実験の考察と同様に、Saito 2022 琵琶湖表層モデルでのウランル-水素イオン交換平衡 (式(3.12)) を Langmuir の吸着速度式に置き換えると、以下のようになる。

$$\frac{dq(t)}{dt} = -k_d q(t) + k_a U(t)(CEC_{ls}(t) - q(t)) \quad (3.34)$$

$U(t)$	琵琶湖表層の溶存ウラン濃度 pmol L^{-1}
$q(t)$	琵琶湖表層の吸着ウラン濃度 pmol L^{-1}
TU	溶存ウラン濃度と吸着ウラン濃度の和 152 pmol L^{-1}
$CEC_{ls}(t)$	琵琶湖表層の陽イオン交換当量 mol L^{-1} 季節と表層深度によって変動するが 平均 10 meq L^{-1} 程度。
k_a	Langmuir 吸着速度定数
k_d	Langmuir 脱離速度定数

$dq = q(t+1) - q(t)$, $dt=1$ とおき、 $U(t) = TU - q(t)$ 、 $\alpha(t) = q(t)/CEC_{ls}(t)$ を用いて式 (3.34) を整理する。

$$\alpha(t+1) - \alpha(t) = -k_d \alpha(t) + k_a \left(\frac{TU}{CEC_{ls}(t)} - \alpha(t) \right) (1 - \alpha(t)) \quad (3.35)$$

$\alpha(t)$	CEC 当たりの吸着ウラン濃度 (無次元)
-------------	-----------------------

このとき、ウランが湖水や土壌中で微量であることから、 $CEC_{ls}(t) \gg TU$ 、 $1 \gg \alpha(t)$ であるため、式(3.35)は以下の通り、平衡吸着濃度からの差分の時間発展が1次反応式として整理できる。

$$\alpha(t+1) - \alpha(t) = -(k_d + k_a) \alpha(t) \quad (3.36)$$

琵琶湖表層の吸着平衡に必要な時定数は、このため $k_d + k_a$ の逆数となるが、Saito 2022 モデルの k_{des} との関係は、式(3.36)の両辺を $\alpha(t)$ で割ることで導ける。

$$\frac{\alpha(t+1)}{\alpha(t)} = 1 - (k_d + k_a) = k_{des} \quad (3.37)$$

$k_{des} = 0.985$ により、琵琶湖表層の脱離時の時定数は 0.015 の逆数となるため 67 日となり、約 1 ヶ月のピーク遅延の倍に当たるが、一方で平衡状態からの脱離遅延期間は、図 3.18 に図示するとおり 2011 年と 2012 年の両年とも約 4 ヶ月であった。2 ヶ

月の時定数はこれらの遅延の中間値に当たる。ここで式(3.37)は $dt=1$ 、すなわち1日の経過時において平衡に到達しない場合に等式として成立し、右辺は左辺の成立した日付 t に依存しない。 $dt < 1$ で平衡濃度に達する場合には、Langmuir の吸着速度式(3.34)により $\frac{dq(t)}{dt} = 0$ が成立した時点で吸着濃度は平衡して変動を停止する。この要請が吸着濃度の前日比を k_{des} に制限している。

これらの考察から、琵琶湖のピーク遅延に係る吸脱着反応に1次速度反応を想定し、またCEC当たりの吸着濃度の前日比に上限値を設けることは、単に実測値再現性のための数理モデルではなく、ウランが湖水中で微量元素であることによる近似に基づく、Langmuir 吸着平衡式での緩和時間が一日を超えて長い場合の吸着速度式の要請として物理的な意味づけを持つ。

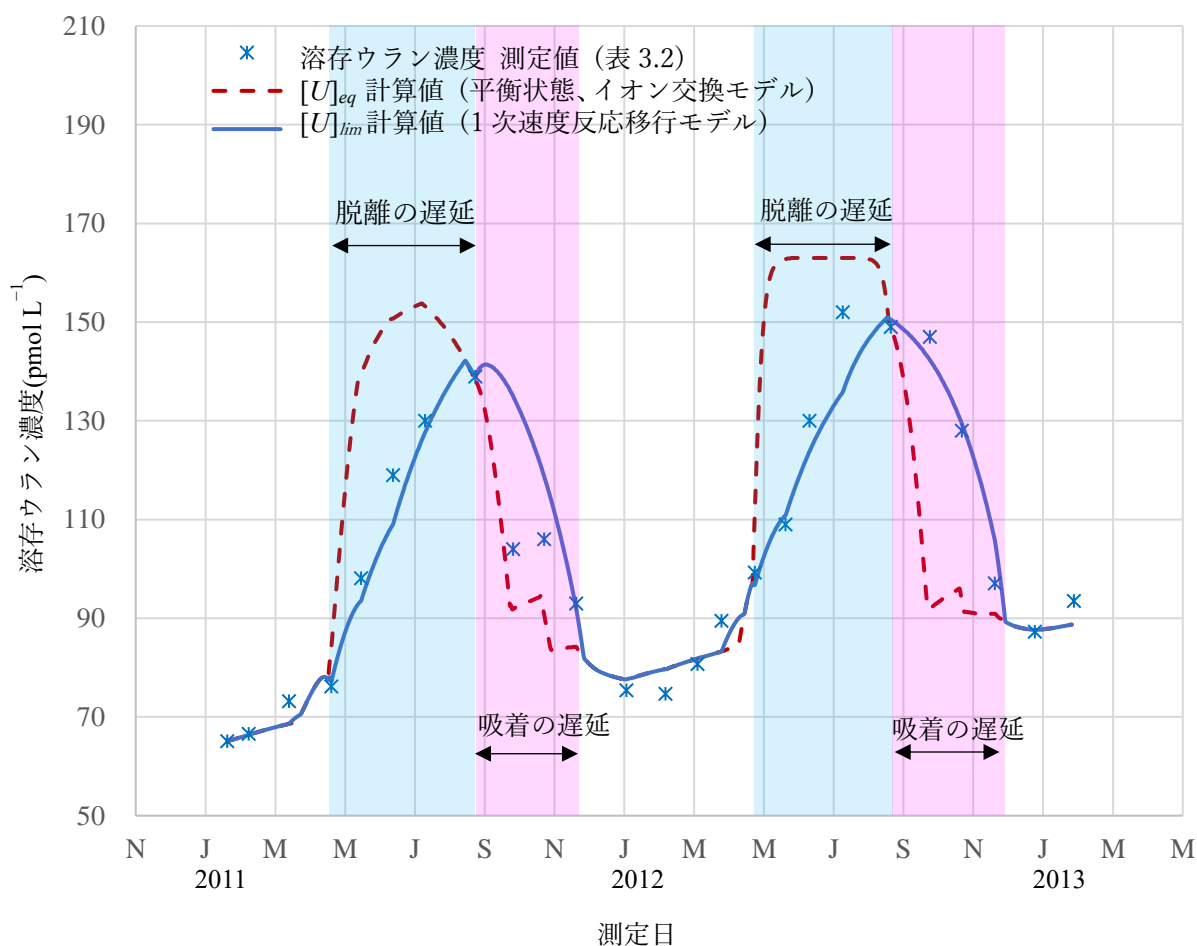


図 3.18 $[U]_{eq}$ と $[U]_{lim}$ の測定再現性の比較

*印の点は溶存ウラン濃度測定値を示す。破線は計算値 $[U]_{eq}$ 、実線は計算値 $[U]_{lim}$ を示す。 $[U]_{eq}$ に比べ、1次速度反応移行モデルに従う $[U]_{lim}$ が遅延している区間を両頭矢印で脱離と吸着に分けて示す。

3.2.6 観測されたアルカリ度の再現性

Stumm and Morgan (1995) は、多くの自然水域は大気と平衡状態になく、大気からのガス交換による再供給よりも CO_2 同化が速いため、湖沼は光合成時に著しく CO_2 不足になることが多いと述べている。しかし、本研究での計算では、環境平衡とは異なる CO_2 ガス平衡を仮定している。これまでの計算では、化学平衡は以下のように仮定した。ここで、 $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ は $[\text{CO}_2]$ と $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ の和である。

$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}, \quad \log K_1 = -6.3 \quad (3.38)$$

本論文のこれまでのモデル(ケース iv1)における CO_2 分圧は、pHの観測値を再現するように調整されており、計算の結果、平均で $p\text{CO}_2 = 2.5$ であった。このように、これまで検討してきたイオン交換モデルや1次速度反応移行モデルでは、アルカリ度Alkは平均 25 meq L^{-1} で、Mochizuki *et al.* (2016)が同時期に同じ観測点Ie-1で観測したアルカリ度(0.705 meq L^{-1})の約30倍であった。そこで、Mochizuki *et al.* (2016)が観測したアルカリ度(0.705 meq L^{-1})を再現するためのモデルの修正(ケース iv2)について考察する。

第2章で報告した土壌表面におけるウラニルイオンと水素イオンの交換平衡定数 $\log K_{Zp} = 8.45 \text{ kcal mol}^{-1}$ は、イオン交換モデルに基づく $[U]_{eq}$ (式(3.25))を再掲する。

$$\frac{[U]_{eq}}{\text{TU}} = \frac{1}{1 + \frac{K_{Zp}^* \frac{\text{CEC}_{Zp} \rho_{ls}}{0.6 Q_0(t)} \sqrt{\frac{S_{ls}^3(t)}{\pi}}}{K_{HC} \left(\frac{\text{Alk}}{[\text{H}^+] + 2K_2} \right)^3 (1 + K_{Ca1}[\text{Ca}^{2+}] + K_{Ca2}[\text{Ca}^{2+}]^2)}} \quad (3.25)$$

K_{Zp} 以外の式(3.22)の構成は平衡定数(K_{HC} , K_{Ca1} , K_{Ca2})、文献値(ρ_{ls})、最適化済みのパラメータ(TU, CEC_{Zp})及びほぼ一定値であることが観測された量(Alk, Ca^{2+} , $\sqrt{S_{ls}(t)^3/Q_0(t)}$)であるため、アルカリ度を1/30に変更したときに、式(3.22)の左辺である $[U]_{eq}$ を元のケース iv1 条件のイオン交換モデルと同様に実測値に近い値に保つためには、 K_{Zp}^* を見直す以外には方法がない。特に、炭酸ガスとの平衡が達成されないことにより溶存炭酸および重炭酸イオン濃度が大幅に低下していると考えられる状況下でも、Alkの観測値はpHの季節変動にも関わらず一定であった。この状況が

溶存炭酸の残量が pH を決定している考察と矛盾しないためには、溶存炭酸の枯渇を補完する重炭酸イオンとの平衡が成立しない状態で、重炭酸イオンと炭酸イオン間の化学平衡が維持されていたことを意味する。カルシウムイオンもほぼ一定値であり、Alk の相当量の 0.3 meq L^{-1} と観測されていることから、方解石との平衡による炭酸イオンからの供給が考えられる。

観測期間を通じて一定であった $\text{Alk} = 0.705 \text{ meq L}^{-1}$ を再現するためには、PHREEQC のモデル設定を変更する必要がある。すなわち、pH、DO だけでなく、アルカリ度も観測値を再現する条件下で、他の条件を変えずに、計算された溶存ウラン濃度が最も溶存ウラン濃度の観測値を再現するように、イオン交換平衡定数 K_{Zp} をパラメータとして改めて最適化を行う。この新しいイオン交換平衡定数は、これまで説明した K_{Zp} と区別するため、 K_{Zp}^{Alk} と表記する。観測された Alk (0.705 meq L^{-1}) を用いてパラメータ最適化を行った結果、 $\log K_{Zp}^{Alk}$ ($3.73 \text{ kcal mol}^{-1}$) と TU (159 pmol L^{-1}) が最適値として示された。最適値を採用し、PHREEQC で計算した溶存ウラン濃度は、この条件では、観測された Alk (0.705 meq L^{-1}) が PHREEQC 計算上でも再現され、一定値を維持することが示された。

次に、1 次速度反応移行モデルを適用し、アルカリ度 Alk 一定条件の影響を補正した。この定式化によって得られた結果は、図 3.18 に示した結果とほぼ同じであった。これらの結果により、湖岸の土壌粒子と湖水中の主要化学種との間のウランの吸脱着平衡を記述する本モデルは、Alk を一定値として条件入力した場合でも、成層期の二酸化炭素と溶存炭酸の非平衡にかかわらず、溶存ウラン濃度の季節変化を合理的に再現することができると考えられる。

3.3 まとめ

これまでのこの章の検討から、琵琶湖北湖表層の溶存ウランの季節変動について以下のことが知見として得られた。

溶存ウラン濃度は、流入河川、雨量、蒸発量及び地下水の流量と年平均ウラン濃度の観測値からの Mochizuki *et al.* (2016) によるウラン流れ込み評価（単純混合モデル $[U]_{mb}$ ）によって、冬から春にかけての対流期に限り説明できる。一方で、春から秋の成層期については、外からではなく湖水表層内からウランが供給されたと考えられる。

成層期のウラン供給源は、電位-pH 相図から、ウラン鉱物の溶解ではなく土壌表面の吸着ウランと想定される。

溶存ウラン濃度の季節変動は、化学平衡の変化による濃度上昇が考えられる。土壌表面吸着を含めた化学平衡式による溶存ウラン濃度表現(イオン交換モデル $[U]_{eq}$)を構成する平衡定数や化学種濃度測定値の考察から、pH の季節変動がもっとも大きい変動要因であると考えられる。

溶存ウラン濃度の季節変動のピークが、上記知見に係わらず pH のピークから 1 ヶ月遅れるのは、pH 変動による溶存ウラン濃度上昇を反映するための吸着ウランからの脱離過程及び吸着過程が Langmuir 吸着平衡反応に従うと仮定したときに算定される平衡までの緩和時間が約 40 日であることの反映と考えられる。pH 変動幅が琵琶湖表層とほぼ同じ環境で、一方で流動と懸濁土壌の除去された室内実験では、緩和時間が約 1 日と短かったことから、琵琶湖表層の緩和時間の長さには化学平衡以外の要因が影響していると考えられる。

ウラン吸脱着過程の緩和時間を考慮し、その間の反応を 1 次速度反応と仮定した、1 次速度移行モデルによる溶存ウラン濃度表現(1 次速度反応移行モデル $[U]_{lim}$)では、実測値における pH ピークからの 1 ヶ月の遅延が再現された。なお、表 3.2 の実測値と同日の図 3.18 の $[U]_{lim}$ 評価値の相対標準偏差は各測定日毎の値の自乗の和の平均で 1.6%未満であった(表 3.7)。

このとき、湖水表層の湖水と湖岸全体を一律に扱い、2 年間の測定期間にわたって一つの定数を一次速度反応移行のパラメータとしているにもかかわらず、特に脱離については最適値がほぼ一意に定まった。また、ウラニルイオンの湖岸土壌への吸着エネルギー K_{Zp}^* は湖水表層の湖水と湖岸土壌をサンプリングした室内実験とも近い値となったことから、吸着ウランの吸脱着過程は、湖全体で共通であると考えられる。

なお、上記イオン交換モデルは pH 再現に炭酸ガス分圧による調整を行ったため、Mochizuki *et al.* (2016) のアルカリ度測定値が再現できていなかった。このため pH 再現から炭酸ガス分圧を切り離し、アルカリ度を一定値にして 1 次速度反応移行モデル $[U]_{lim}$ による溶存ウラン濃度の再計算を行ったところ、ウラニルイオンと水素イオンの交換エネルギー K_{Zp} の修正のほかは同様の結果を得た。

ここで参考として、琵琶湖水中溶存ウランの人体影響について補足する。本研究のモデルは琵琶湖の全ウランを一定とすることを仮定しているため、このモデルが現実を表しているのならば、琵琶湖湖水はウランを季節変動のサイクルによってウランの蓄積も放出もしていないことになる。また、溶存ウランの濃度は人体に影響するとされる数値、例えば WHO ウラン飲料水基準 $30 \mu\text{g/L}$ の 1/1000 未満であって、人体

への影響はほぼ無いと考えられる。

表 3.7 溶存ウラン濃度測定値と Saito 2022 モデルによる評価値及び相対標準偏差

平均相対標準偏差 1.6 %

測定日	測定値	評価値	分散
Date (day)	$[U]_{sol}$ (pmol L^{-1})	$[U]_{lim}$ (pmol L^{-1})	$(1-[U]_{lim}/[U]_{sol})^2$ (-)
Feb. 10	65.1	65.1	0.00
Mar. 1	66.6	66.4	9.49×10^{-6}
Apr. 5	73.2	68.6	3.94×10^{-3}
May. 12	76.2	77.1	1.53×10^{-4}
Jun. 7	98.1	93.5	2.15×10^{-3}
Jul. 5	119	109.1	6.93×10^{-3}
Aug. 2	130	127.7	3.15×10^{-4}
Sep. 15	139	138.9	9.64×10^{-7}
Oct. 18	104	134.9	8.83×10^{-2}
Nov. 14	106	118.7	1.43×10^{-2}
Dec. 12	93	91.9	1.50×10^{-4}
Jan. 25	75.4	77.7	8.95×10^{-4}
Feb. 28	74.7	79.7	4.48×10^{-3}
Mar. 27	80.7	81.8	2.00×10^{-4}
Apr. 17	89.5	83.3	4.82×10^{-3}
May. 16	99.3	96.7	6.79×10^{-4}
Jun. 12	109	110.9	3.00×10^{-4}
Jul. 3	130	123.9	2.19×10^{-3}
Aug. 1	152	135.9	1.12×10^{-2}
Sep. 12	149	150.5	9.66×10^{-5}
Oct. 16	147	142.3	1.01×10^{-3}
Nov. 13	128	129.4	1.13×10^{-4}
Dec. 12	97.1	105.5	7.49×10^{-3}
Jan. 16	87.3	87.6	1.16×10^{-5}
Feb. 19	93.5	88.7	2.60×10^{-3}

参考文献

- Banning, A., Demmel, T., Rude, T.R., Wrobel, M., 2013. Groundwater uranium origin and fate control in a river valley aquifer. *Environ. Sci. Technol.* 47 (24), 13941–13948.
- Dong, W., Brooks, S.C., 2006. Determination of the formation constants of ternary complexes of uranyl and carbonate with alkaline earth metals (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+}) using anion exchange method. *Environ. Sci. Technol.* 40 (15), 4689–4695.
- Elless, M.P., Lee, S.Y., 1998. Uranium solubility of carbonate-rich uranium-contaminated soils. *Water Air Soil Pollut.* 107 (1), 147–162.
- Fujiyoshi, R., Gomei, T., Sawamura, S., 1997. Sorptive behavior of Zn(II) in a lake sediment by sequential extraction-radiotracer technique. *Talanta* 1055–1061.
- Guillaumont, R., T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. A. Palmer and M. H. Rand(2003) : Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium. Elsevier, Amsterdam.
- Hotta, S., Sonoda, K., Takehisa, K., 2010. Status and changes of cultivated soil properties in Shiga Prefecture (Report 2)—changes of soil physicochemical properties and status of fertilizer application. *Bull. Shiga. Pref. Agric. Tech. Promo. Cent.* No. 49, 33–43.
- Kitamura, A., 2019. In: Tokai, V. (Ed.), Update of JAEA-TDB: Update of Thermodynamic Data for Zirconium and Those for Isosaccharinate, Tentative Selection of Thermodynamic Data for Ternary M^{2+} - UO_2^{2+} - CO_3^{2-} System and Integration with JAEA's Thermodynamic Database for Geochemical Calculations—Report. Japan Atomic Energy Agency, Ibaraki. <https://doi.org/10.11484/JAEA-Data/Code-2018-018>.
- Krupka, K.M. and Serne, R.J., 2002, *Geochemical Factors Affecting the Behavior of Antimony, Cobalt, Europium, Technetium, and Uranium in Vadose Sediments*, PNNL-14126, Pacific Northwest National Laboratory.
- 国松孝男 (1981) : 琵琶湖集水域の河川水, 地下水, 降水および琵琶湖流水の水質. 環境科学研究報告集, B105-R-12-12 : 82-105.
- 国土交通省近畿地方整備局琵琶湖河川事務所 [Online], <https://www.kkr.mlit.go.jp/biwako/index.php>
- 南 雅代, 平野 靖幸, 小田 寛貴, 横田 喜一郎, 2004, 琵琶湖湖底堆積物の化学的特徴(タンデトロン加速器質量分析計業績報告 2003(平成 15)年度)名古屋大学加速器質量分析計業績報告書 15 181-198, 2004-03.
- Mochizuki, A., Hosoda, K., Sugiyama, M., 2016. Characteristic seasonal variation in dissolved uranium concentration induced by the change of lake water pH. *Limnology* 17, 127–142. <https://doi.org/10.1007/s10201-015-0469-0>
- 岡本巖, 1992. びわ湖調査ノート. 人文書院, 京都., pp. 32–52.

- Parkhurst, D.L., Appelo, C., 2013. Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations—Report. U.S. Geological Survey, Denver, Colorado, ISBN 9781500563103.
- Saito, T., Sato, K., Yamazawa, H., 2021. Numerical reproduction of dissolved U concentrations in a PO₄-treated column study of Hanford 300 area sediment using a simple ion exchange and immobile domain model. *J. Environ. Radioact.* 237, 106708.
- 宗宮功, 2000, 琵琶湖. 技報堂出版, 東京, ISBN 4-7655-3170-8.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1995. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, third ed. John Wiley and Sons, Inc.
- Szecsody, J.E., *et al.*, 2012. Use of Polyphosphate to Decrease Uranium Leaching in Hanford 300 Area Smear Zone Sediment—Report. United States Department of Energy Pacific Northwest National Laboratory.
- Thoenen, T., Hummel, W., Berner, U., Curti, E., 2014, The PSI/Nagra Chemical Thermodynamic Database 12/07, Arbeitsbericht NAB 14-49, National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste (Nagra), 372 p.
- Zachara, J.M., *et al.*, 2007. A Site-wide Perspective on Uranium Geochemistry at the Hanford Site. United States Department of Energy Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington. <https://doi.org/10.2172/920206>, 2007. PNNL-17031.

第4章 結論

溶存ウラン濃度評価のため、第1章では溶存ウランの炭酸錯体、リン酸錯体、鉄による吸着、硫酸酸性の影響、及び腐植酸吸着による影響とその条件を整理し、大気開放された環境水中のウラン化学種が、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ことを集約した。また、濃度評価のための数値モデルとして、現行の安全評価で使用されている基本的だが信頼性のある等温 (K_d) モデルの他、表面錯体形成モデル (SCM)、及び反応移行モデル (RTM) の概要と先行研究事例をレビューし、結論として、速度制限された物質移動と多成分表面錯体形成過程の両方が数値モデルに必要と理解した。両者を統括したモデルを検討するためには、対象環境に対して考慮すべき錯体形成過程、速度制限された物質移動、及び流体力学的なマスバランス過程を統合し、これらを用いた測定可能な物理量で定まる半経験的なモデルを提案することを目標と定めた。提案する半経験的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て設定することとした。

第2章では、半経験的モデルの構成を検討し、再現対象とする実際の野外の環境水域における溶存ウラン測定結果を公開した先行研究との比較を行って検証を実施することとし、実験室規模での溶存ウラン濃度試験の事例をもとに数値モデル Saito 2021 の開発を試みた。対象として、Szecsody *et al.* (2012)が報告したハンフォード300エリア汚染土壌サンプルを用いたリン酸処理カラム実験における溶存U濃度の推移に着目し、Saito 2021 モデルを地球化学コード PHREEQC ver.3 に入力し数値化した。その結果、実験的に測定された溶存ウラン濃度の再現を通じ、溶存ウラン濃度の増減の機構を分析することができた。流水領域におけるウランの初期量 (U_{mobile})の増減が流水直後の溶存ウラン濃度に影響し、滞水領域と流動領域の混合比 ($r_{MXi/m}$) がウランのリザーバーとなって流水停止後の濃度上昇に影響し、ウラニル-水素イオン交換平衡定数 (K_{Zp})と陽イオン交換容量 (CEC_{Zp}) がウランの吸着によって滞水領域からのウラン供給と要領に応じてバランスすることが考察され、4つのパラメータを持つイオン交換と滞水領域モデルの最適化が、溶存ウランの計算と実験測定値を適合させることを見いだした。

第3章では、実際の野外の環境水域における溶存ウランの季節変動現象に対する測定結果を再現対象とした。Mochizuki *et al.* (2016) の琵琶湖水中溶存ウランの2年間にわたる測定が精度の高いデータを提供しており、再現対象として選択するにあたり、前章で検証した Saito 2021 モデルを琵琶湖湖水に適用するため、人為的な汚

染源がない環境水中のウランが対象であること、及び立体的な構造を持つ湖水が対象であることを反映して調整した。

まずモデルの構造について、Mochizuki *et al.* (2016)による、琵琶湖へ流入する河川、雨水及び蒸発水及び地下水のマスバランスについて、以下の(i)及び(ii)からなる単純混合モデルを提案しており、これをモデルの一部として採用した。

- (i) 水源から観測点(湖水表層)までの流入は日毎の混合とし、湖水表層は均一濃度とし、日毎の流入混合により更新される(単純混合モデル①)。
- (ii) 成層期における湖水表層と深層間の流量は、日毎の湖水表層深度が増えるときは表層へ深層から流入し、減るときは表層から深層へ流出する。(単純混合モデル②)。

これらを踏まえモデルの入力条件を、以下の(iii)~(iv)とした。

- (iii) 水源中の全ウラン流量(流出入河川、降水量、蒸発量、地下湧水量)及び、季節における成層期と対流期の湖水表層と湖水深層の水量
- (iv) 想定するウラン化学種(ウラニル三炭酸錯体とそのカルシウム塩)及び共存イオン、並びに地球化学平衡反応式(溶存相、固体相、ガス平衡)

溶存ウラン化学種の固体相との相互作用については、水素-ウラニル間のイオン交換モデルを2章に引き続き採用した。

- (v) 想定するウラン吸着-脱離平衡定数とCEC(イオン交換モデル)

ウラニル三炭酸錯体とそのカルシウム塩をウランの主要な化学種として、これらの平衡反応式ごとに寄与を分けた関数の積で溶存ウランを表現し、変動への寄与を関数の大きさで比較することで、pH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考察した。

ここで、Mochizuki *et al.* (2016)の測定では、pHピークに対して溶存ウラン濃度のピークは2年とも約1ヶ月発生時期が遅れていた。これを踏まえ、ウラニルの土壌表面からの脱離過程に緩和時間を仮定し、1日の内に平衡濃度に到達できないウラニル脱離量の前日比を比例係数 k_{des} により固定した。吸着でも同様と仮定して、これを1次速度反応移行モデルとして設定した。

- (vi) 想定するウラン吸着-脱離の各日間限界量(1次速度反応移行モデル)

以上の(i)~(vi)から構成されるモデル Saito 2022 では、実測値における pH ピークか

らの1ヶ月の遅延が再現された。なお、表3.2の溶存ウラン濃度測定値と図3.18の1次速度反応移行モデル計算値との比較相対標準偏差は1.6%未満であり10%以下の目標を満たした。

このとき、湖水表層の湖水と湖岸全体を一律に扱い、2年間の測定期間にわたって一つの定数を一次速度反応移行のパラメータとしているにもかかわらず、特に脱離については最適値がほぼ一意に定まること、また、ウラニルイオンの湖岸土壌への吸着エネルギー K_{zp}^* は湖水表層の湖水と湖岸土壌をサンプリングした室内実験と近い値となったことから、吸着ウランの吸脱着過程は、湖全体で共通であると考えられる。さらにこの平衡反応は、第2章のハンフォード汚染土壌カラム試験で最適化された吸着エネルギー値を採用したことから、少なくとも中性からpH 8~10への大気開放された環境水中では、このモデルは複数のサイトでの吸脱着反応での有効性が確認できた。

なお、上記イオン交換モデルはpH再現に炭酸ガス分圧による調整を行ったため、Mochizuki *et al.* (2016)のアルカリ度測定値が再現できていなかった。このためpH再現から炭酸ガス分圧を切り離し、アルカリ度を一定値にして1次速度反応移行モデル $[U]_{lim}$ による溶存ウラン濃度の再計算を行ったところ、ウラニルイオンと水素イオンの交換エネルギー K_{zp} の修正のほかは同様の結果を得た。

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。

研究の成果活用方法として、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の適用条件と必要な入力測定値及びパラメータを、以下の通り提示する。

(i) 適用可能な環境水系の条件

pH 範囲が7から10の、大気開放もしくは不飽和な環境水。

(ii) 入力測定値

- ・汚染源となる全ウラン TU
- ・水素イオン濃度 pH の年間月次推移
- ・水系の土壌 CEC 及び水系濃度への換算係数(水系の土壌接触表面積、土壌空隙率と土壌密度から換算可能)
- ・アルカリニティもしくは全溶存炭素
- ・カルシウムイオン濃度
- ・その他、Na, K, Mg, N, Cl, P, S の年平均濃度と水系土壌の鉱物組成により、現地の水質と土壌特性を反映できる。不明な場合は文献情報を用いる。

以上の通り、本研究の開発モデルは、溶存ウランの濃度観測値再現と変動機構解明を達成した。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があれば、地表近くの環境水の溶存ウランの動態を解明し、漏洩時の環境影響が計算できる。廃棄物処分場の事前評価、地上保管施設からの事故想定の影響評価にも活用できる。

今後の課題としては、今回達成した研究の対象である大気開放や不飽和帯水層における中～高 pH の環境を補完するために、低 pH 環境及び還元性の環境へのモデル拡張が挙げられる。この場合には、腐植酸等の吸着により、炭酸ウラニル系化学種の影響が小さい場合と、生物影響等を含めた 4 価ウラン挙動の影響、及び、大雨や増水の流体力学的影响と懸濁物・コロイド移行の影響評価が重要となると考えられる。

謝辞

まず何よりも、3年間の間、ウラン廃棄物にかかる実務経験のみあっても、ほぼ成果論文の無かった私を、査読付論文を世に問うことができるまでに愛情深くご指導いただきました、指導教授の山澤弘実先生に第一の感謝を申し上げます。

また、論文構想に厳しくも含蓄の深いコメントを通じてご指導いただきました、榎田洋一先生、尾上順先生、長尾誠也先生、遠藤知弘先生、杉山貴彦先生に深く感謝をいたします。

次に本研究の過程で成果として発表した査読付論文の共著者である原子力機構人形峠環境技術センターの佐藤和彦先生と、幌延深地層研究センターの望月陽人先生に心から感謝を申し上げます。特に、琵琶湖季節変動に係る先行研究者でもある望月先生からは、幾度となく研究の根幹に係わる矛盾点をご指摘いただき、その度に研究の質を大きく向上させることができました。

加えて、原子力機構の地層基盤研究部の舘幸男様、天野健治様、竹内竜史様、福島研究開発センターの北村哲浩様、操上広志様、山口正秋様、皆様との交流と食事会での報告が研究のモチベーションでした。そして会社勤務と博士課程の両立を許し、時に研究上の適切なコメントを下さった、バックエンド統括本部の坂本義昭様、佐々木紀樹様、海野正巳様、前川恵輔様、坂井章広様、吉田幸彦様並びに村上昌史様に感謝申し上げます。

ここで、博士課程後期に入学するに当たって、背中を押していただいた下道國先生、財津智久先生、小林慎一先生、麓弘道先生、それに井口哲夫先生に、勇気と自信を下さったことを厚く感謝申し上げます。この論文がまとめられたのは皆様がいてくださったからです。

最後に、3年の間、ウランの環境動態研究に安心して取り組むことを許してくれた、妻に感謝します。皆様、本当にありがとうございました。