

## 新第三系ウラン鉱地における地下水溶存有機物の蛍光特性

長尾誠也\*1 関陽児\*2 渡部芳夫\*3

ウラン鉱地の新第三紀堆積岩及び下位の花崗岩を対象としたボーリング孔において、マルチパッカー方式により地表から深さ 45 m間の 11 層から地下水を採取し、分離・濃縮等の前処理なしに溶存有機物の蛍光特性を三次元蛍光分光光度法により調べた。その結果、フルボ酸に相当する蛍光ピークが検出され、花崗岩地下水では相対蛍光強度が浅層部堆積岩地下水に比べて約 2 倍高い値であった。しかし、堆積岩地下水フルボ酸様有機物の蛍光ピークの位置は、励起波長で花崗岩地下水フルボ酸様有機物に比べて約 10 nm 高波長側に検出された。このことは、堆積岩地下水とは異なる起源の地下水フルボ酸様有機物が花崗岩地下水へ移行してきたか、あるいは移行中に有機物の構造等が変化した可能性が考えられる。また、蛍光特性から得られたフルボ酸様有機物の濃度とウラン濃度とに正の相関関係が存在し、フルボ酸様有機物とウランとの錯形成の可能性に関する知見が示唆された。

**Keywords:** 地下水, 溶存有機物, 腐植物質, 蛍光特性, 錯形成

Shallow groundwater samples were collected from 0 m to 45 m depth from surface in a borehole by multi-packer system. Fluorescent characteristics of the dissolved organic materials were analyzed by three-dimensional fluorescence spectroscopy without any pretreatments. The shallow groundwaters have fluorescent peaks of fulvic-like materials at an excitation wavelength of 285-325 nm and an emission wavelength of 400-425 nm. The organic carbon concentration of fulvic-like materials were estimated for 0.01-0.13 mg/l on the basis of relationship between fluorescence intensity and organic carbon content of isolated groundwater fulvic acid. The fulvic-like materials in groundwaters from sedimentary rock layers have 12 nm higher peak position on an excitation wavelength than those of the granitic formation. These results indicate that fulvic-like materials is transported from different sources to groundwaters in the granitic formation and/or their characteristics vary through the transport due to sorption. The association of fulvic-like materials with uranium may occur in these groundwaters on the basis of a positive correlation in concentrations between uranium and fulvic-like materials

**Keywords:** groundwater, dissolved organic matter, humic substances, fluorescent properties, complexation

### 1 はじめに

放射性核種が地下水中の溶存有機物と錯形成することにより、放射性核種の溶解度が増加したり、土壌、岩石への吸着量を増加あるいは低下させ、放射性核種の移行性に影響を及ぼすことが指摘されている[1-4]。また、地下水中の有機物は、酸化還元に伴う微生物の生物代謝に寄与し、地下水の酸化還元電位に影響を及ぼす可能性が存在する[5]。そのため、放射性廃棄物の地層処分の安全評価において、地下環境における放射性核種の移行挙動に及ぼす有機物の影響を評価することが重要であり、地下水における有機物の存在量やその特性を把握する必要がある。とくに、地下水中に普遍的に存在する高分子電解質の有機酸の腐植物質は、溶存有機物の大部分を占め、アクチノイド等の原子価の高い元素との錯形成能が高い[6,7]。

腐植物質の特性評価には、XAD 樹脂(DAX 樹脂)、弱イオン交換樹脂、逆浸透膜による地下水からの分離精製が必要となる。ドイツのゴアレーベンや千葉県茂原地域のような溶存有機炭素濃度が高い褐色系に着色した地下水では、

50〜200l の地下水から腐植物質を濃縮することが可能である[8, 9]。一方、Moulin et al.[10]は、岐阜県東濃鉱山の坑道を利用し、着色していない有機炭素濃度 1mg/l 程度の地下水 3000〜24000 lから腐植物質を3〜5ヶ月かけて分離濃縮している。溶存有機炭素濃度が低い非着色系の地下水の場合、地下水の腐植物質の分離精製は上記のように多くの労力と時間を必要とする。また、調査地域の地下水腐植物質の代表性や移行特性を検討するためには、ボーリング孔を利用し腐植物質の濃度やその特性の空間分布を調査しなければならない。しかし、ボーリング孔でのダブルパッカー方式による地下水採取は、最大でも数リットル程度であり、溶存有機物濃度の低い地下水から腐植物質を分離精製することは、地下実験施設以外では実質上困難な状況にある。そのため、地下水中の溶存腐植物質の濃度と特性を検討できる簡易分析法が必要不可欠である。

最近、溶存腐植物質の分析のために三次元蛍光分光光度法が有機炭素濃度の低い河川水、海水へ適用され始めた[11-13]。三次元蛍光分光光度法は、サンプル間のわずかな検出ピークおよびスペクトル形状の違いを見分けることが可能であり、有機物の特性分析として有効な測定法である。Nagao et al.[9]は千葉県茂原地域の地下水と分離精製した地下水腐植物質に適用した。また、長尾、岩月[14]は岐阜県東濃地域の地下水に三次元蛍光分光光度法を適用し、簡易測定の妥当性ととも地層により地下水腐植物質の蛍光特性が異なることを明らかにした。

本研究では、地層と地下水腐植物質の特徴を鉛直的に詳細に調べるため、重金属等と錯体を形成する可能性が高い溶存腐植物質を多く含む地下水試料として、ウラン鉱地の堆積岩と花崗岩層から採取した浅層(深さ 0〜45 m)地下

Fluorescent characteristics of dissolved organic materials in groundwaters from tertiary rocks near uranium showings by Seiya Nagao (nagao@ees.hokudai.ac.jp), Yoji Seki, Yoshio Watanabe

\*1 北海道大学大学院地球環境科学研究院  
Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University  
〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 5 丁目

\*2 産業総合技術研究所 地圏資源環境研究部門  
Institute for Geo-Resources and Environment Advanced Industrial Science and Technology  
〒305-8567 茨城県つくば市東 1 丁目 1 番

\*3 産業総合技術研究所 深部地質環境研究コア  
Research Core for Deep Geological Environments Advanced Industrial Science and Technology  
〒305-8567 茨城県つくば市東 1 丁目 1 番

(Received 20 July 2007; accepted 16 March 2009)

水 11 試料について、三次元蛍光分光光度法を用いて地下水中の溶存腐植物質の濃度と蛍光特性を調べた。また、天然水において溶存有機物との親和性が報告されているウランについて、地下水の腐植物質とウラン濃度との関係について検討した結果も併せて報告する。

## 2 試料と方法

### 2.1 地下水採取

地下水は Fig. 1 に示す地域のボーリング孔において、マルチパッカーシステム(カナダ Westbay 社製)により合計 11 の対象区間から採水した(Table 1)。採取したボーリングコアの特徴は Fig. 2 に示した。深度 22 m 付近の不整合面を境に新第三紀中新世のアルコーズ砂岩とその下位の基盤花崗岩を掘り抜いている。岩相の主な特徴は以下の通りである。

深度 9.95–11.05 m : 岩石中のウランの濃集部  
 深度 14.45–15.55 m : 堆積岩の開放割れ目  
 深度 21.95–23.05 m : 花崗岩頂部の難透水帯  
 深度 36.95–38.05 m : 花崗岩中の割れ目発達部  
 深度 41.95–45.00 m : 花崗岩中の比較的堅硬部

より詳細な地質状況や地下水サンプリングについては、内藤ら[15]により報告されている。本研究に用いた地下水はパッカー設置から約 330 日目に採水した試料である。各層の間隙水圧はこの期間中に大きな変化は認められなかった[16]。

地下水試料は採水後に GF/F フィルターで濾過し、そのろ液を分析用試料とした。分析までは $-30^{\circ}\text{C}$ で冷凍庫に凍結保存した。Table 1 には本研究で採取した当該地区の地下水の水質特性をまとめた。重炭酸以外の地下水の主要陰

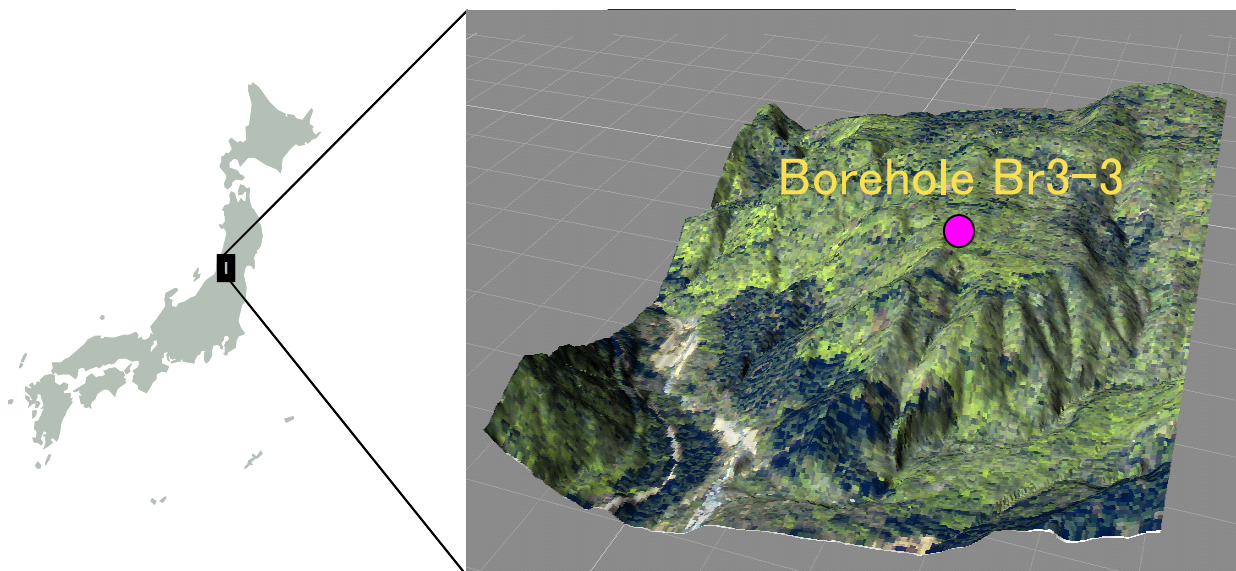


Fig. 1 Sampling location and geographical features of Kanamaru area in Yamagata prefecture, Japan

Table 1 Physico-chemical properties of groundwaters collected in a borehole Br3-3 from Kanamaru area in Yamagata Prefecture, Japan

Depth (m)	pH	EC (mS/m)	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
0.0- 9.05	4.8	59	5.09	0.35	0.84	1.13	2.0	8.49	2.70
9.95-11.05	5.7	82	6.81	0.67	1.69	2.49	15.9	8.34	4.74
11.95-13.55	5.4	87	7.12	0.91	3.54	1.96	11.8	6.93	9.21
14.45-15.55	6.2	148	7.80	1.04	12.4	2.26	52.6	8.01	8.53
16.45-18.55	6.5	191	9.51	1.38	18.2	2.31	78.6	7.59	8.18
19.45-21.05	6.6	188	10.4	1.51	20.0	2.06	84.9	7.83	6.96
21.95-23.05	6.7	198	10.3	1.52	20.3	1.87	91.5	7.69	4.46
23.95-36.05	6.8	204	10.8	1.60	22.5	1.74	100	7.28	2.40
36.95-38.05	6.9	443	24.0	2.40	54.1	2.86	195	26.9	1.50
38.95-41.05	7.2	314	11.3	2.03	40.7	2.04	171	5.24	3.23
41.95-45.00	7.2	296	12.0	2.04	36.9	1.89	157	5.98	2.09

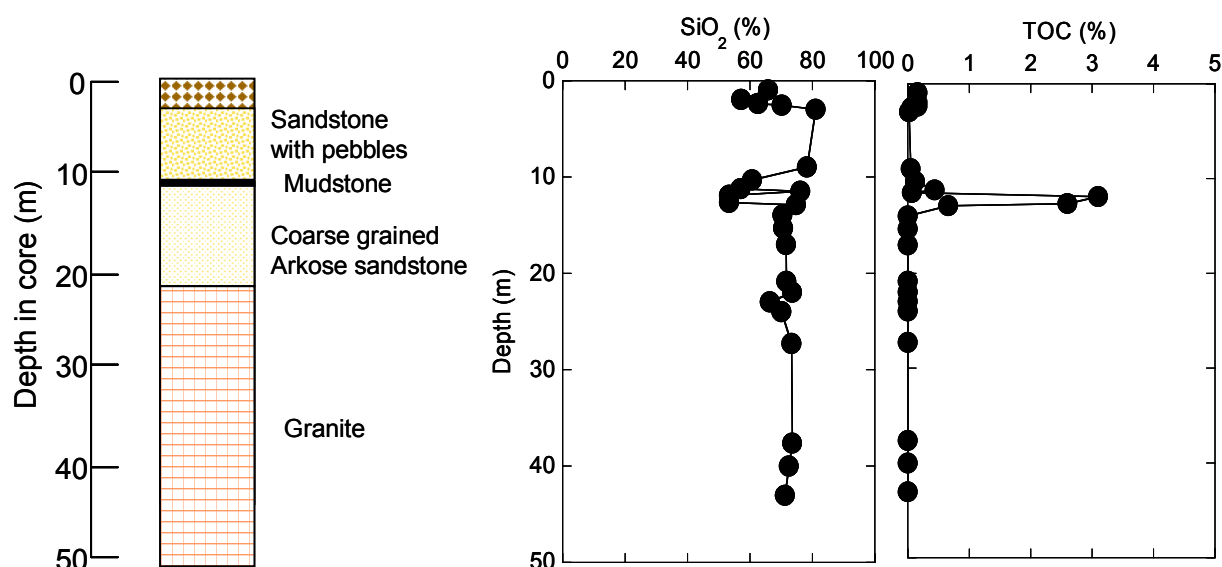


Fig. 2 Lithoface and chemical components ( $\text{SiO}_2$  and TOC) of a rock core sample collected from a borehole Br3-3 in the Kanamaru area

イオンはイオンクロマトグラフィー法、重炭酸は希硫酸滴定法で分析した。主要陽イオンと微量成分はICP-MSにより測定した。

## 2.2 分析方法

地下水試料の三次元蛍光スペクトルは長尾ら[12]の方法に従い、スリット幅は励起、蛍光とも5 nm、励起波長200~500 nm、蛍光波長250~550 nm間の蛍光強度をフォトマル電圧700Vの条件で日立F-4500蛍光分光光度計により測定した。試料の相対蛍光強度(RFI)は10  $\mu\text{g/L}$ の硫酸キニーネ溶液の励起波長345 nm/蛍光波長450 nmの蛍光強度を10(Quinine Sulfate Unit(QSU))として見積もった。

## 3 結果と議論

### 3.1 地下水フルボ酸様有機物の三次元蛍光スペクトル

Table 2にはフルボ酸様有機物の蛍光ピーク位置と相対蛍光強度、Fig. 3には、当地区地下水の典型的な三次元蛍光スペクトルの等高線図を示した。Fig. 3に示したように、地下水試料には励起波長280~320 nm、蛍光波長400~425 nmにブロードな蛍光ピークが検出された。このピーク位置には、土壌抽出フルボ酸や河川水フルボ酸のピークが存在することが報告されている[17-19]。

Fig. 4にはそれぞれの深さで採取した地下水のフルボ酸様有機物の蛍光ピーク位置をプロットした。表層0~9.05 m、9.95~11.05 mの深さのフルボ酸様有機物のピーク位置

Table 2 Fluorescence peaks and its relative fluorescence intensity (RFI) of fulvic-like materials in the Kanamaru groundwater samples.

Depth (m)	Peak position		RFI (QSU)
	Ex./Em.		
0.0- 9.05	325±5/418±3		1.25±0.19
9.95-11.05	318±3/420		0.53±0.04
11.95-13.55	325±5/405±5		0.59±0.04
14.45-15.55	308±13/413±8		0.90±0.08
16.45-18.55	313±3/398±3		1.24±0.01
19.45-21.05	300±5/413±3		1.45±0.16
21.95-23.05	310 /425±3		1.67±0.18
23.95-36.05	305 /405		1.60±0.01
36.95-38.05	285±5/405		6.12±0.16
38.95-41.05	310±5/410		4.19±0.06
41.95-45.00	283±3/405±5		2.72±0.10

The values of peak position and RFI indicate averaged value and error at duplicate measurements. No error bar indicates the agreement of peak position. QSU= Quinine Sulfate Unit.

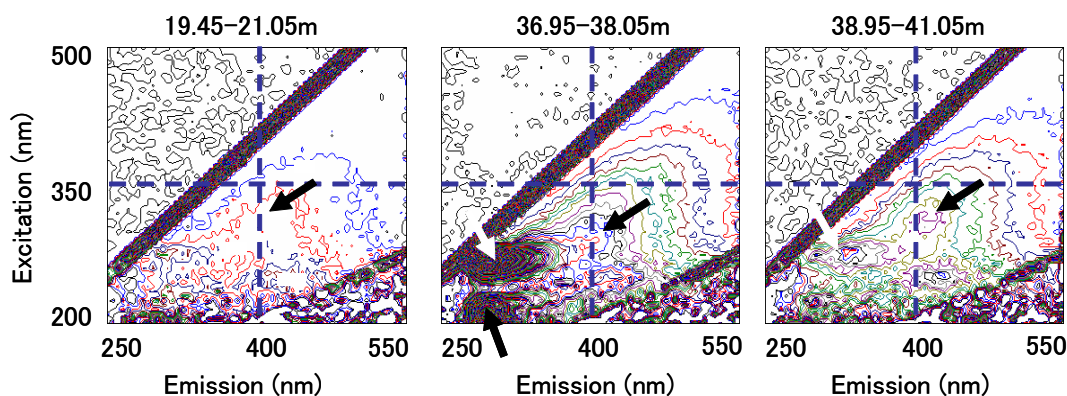


Fig. 3 Excitation emission matrix contour plots of the Kanamaru groundwaters. Contour intervals are 0.5 QSU. Arrows indicate fluorescence peaks of fulvic-like and tyrosin-like materials

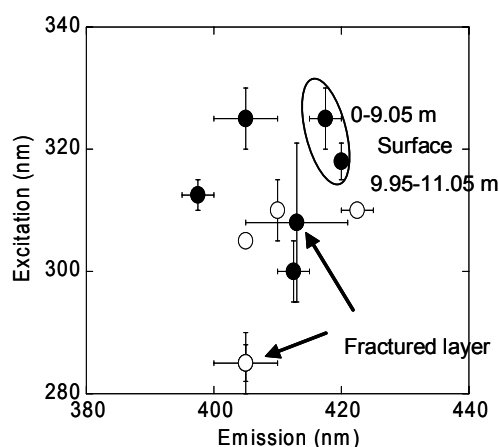


Fig. 4 Fluorescence peak positions of fulvic-like materials in groundwaters from sedimentary rock (●) and granitic formation (○) of Kanamaru area

は、堆積岩層の他の深度の試料に比べてより蛍光波長が長波長側に検出された。この波長域には河川水から分離精製したフルボ酸、および本研究と同様に直接測定した河川水のフルボ酸様有機物の蛍光ピークが検出[18-21]されているため、浅層地下水への表層水の寄与が考えられる。一方、それ以深のフルボ酸様有機物は励起波長 283–325 nm、蛍光波長 398–425 nm と励起波長で最大 42 nm の変動幅を示した。とくに相対蛍光強度が高い、割れ目帯が存在する深度 36.95–38.05 m、41.95–45.00 m の地下水試料は励起波長が 285 nm、283 nm と短波長側に検出され、フルボ酸様有機物の特徴の違いが示唆される。また、Fig. 4 に示したように割れ目帯が発達している層について見ると、堆積岩および花崗岩地下水のフルボ酸様有機物のピーク位置は、堆積岩の地下水の方が、励起波長で 10nm 程度より高波長域に検出されていることがわかる。このようなフルボ酸様有機物の蛍光ピーク位置の違いは、構成有機物の違い、つまり、フルボ酸様有機物の起源や移行経路の違いによるものと考えられる。フミン酸やフルボ酸の土壌、岩石への吸着には、より高分子フラクションが選択的に吸着することが報告されている[22,23]。Artinger ら[8]は、地下水フルボ

酸は高分子になるに従い、蛍光波長はより高波長側に検出されることを報告している。

花崗岩の割れ目帯の地下水試料(深度 36.95~38.05 m)には、励起波長 225 nm/蛍光波長 300 nm、励起波長 275 nm/蛍光波長 300 nm に芳香族アミノ酸のチロシンに相当するピークが検出された(Fig. 3)。本ボーリングコア掘削には、アルファオレフィン系の発泡剤を使用している。この発泡剤の上澄みを希釈して測定したところ、励起波長 225 nm/蛍光波長 285 nm と励起波長 260 nm/蛍光波長 285 nm に明瞭なピークが検出された。ピーク位置に加え両ピークの強度比が異なっていたことから、発泡剤の寄与はそれほど大きいとは考えられない。また、花崗岩割れ目帯とその下の深度 38.95~41.04 m の地下水には、励起波長 280 nm/蛍光波長 330 nm にピークが検出された(Fig. 3)。これは、トリプトファン様有機物に起因したものと考えることができる。

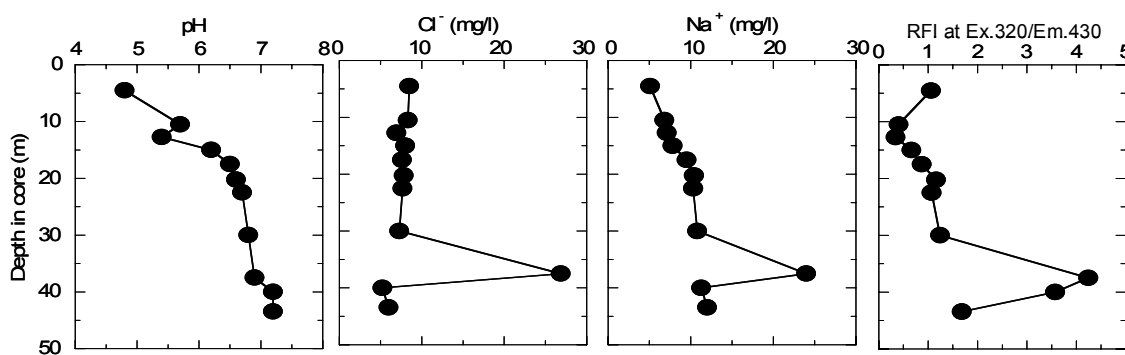
### 3.2 フルボ酸様有機物の相対蛍光強度の鉛直分布

Table 3 には、フルボ酸様有機物の炭素濃度を換算するため、励起波長 320 nm、蛍光波長 430 nm でのフルボ酸様有機物の相対蛍光強度と微生物の栄養となり得る芳香族アミノ酸のチロシン様有機物(励起波長 280 nm、蛍光波長 300 nm)の相対蛍光強度の結果とともにまとめた。フルボ酸様有機物の相対蛍光強度は濃度との相関性が報告されている[12,24]。そのため、フルボ酸様有機物の相対蛍光強度は、フルボ酸様有機物の存在量、つまり濃度を反映していると考えられる。長尾、岩月[14]で報告した東濃地域堆積岩地下水から分離精製したフルボ酸の炭素含量と相対蛍光強度(励起波長 320 nm、蛍光波長 430 nm)との関係から当該地区地下水のフルボ酸様有機物の有機炭素濃度を見積もった結果、0.01–0.13mg/l であった。

Fig. 5 には地下水の溶存成分の鉛直分布を示した。地下水の pH は表層の pH 5 から深層の pH 7 まで徐々に増加していた。塩素イオン濃度は深度 36m まではほぼ一定の値であり、花崗岩割れ目帯で高い値を示した。一方、ナトリウムイオン濃度は深度に対して徐々に増加する傾向を示し、花崗岩割れ目帯では塩素イオンと同様に高い値を示し

**Table 3** Relative fluorescence intensity (RFI) of fulvic-like materials (Ex.320 nm/ Em.430 nm) and tyrosin-like materials (Ex.270 nm/Em.295 nm) in the Kanamaru groundwaters

Depth (m)	RFI(QSU)	
	Ex.320/Em.430	Ex.270/Em.295
0.0- 9.05	1.05±0.02	2.7±0.6
9.95-11.05	0.40±0.02	2.0±0.6
11.95-13.55	0.34±0.13	17.4±1.3
14.45-15.55	0.66±0.20	7.2±0.8
16.45-18.55	0.87±0.20	4.0±1.5
19.45-21.05	1.16±0.03	1.9±1.4
21.95-23.05	1.07±0.14	2.5±0.4
23.95-36.05	1.24±0.08	1.8±0.6
36.95-38.05	4.24±0.03	54.2±1.5
38.95-41.05	3.57±0.07	3.4±1.0
41.95-45.00	1.68±0.14	44.9±0.5

**Fig. 5** Vertical profiles of pH, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> and relative fluorescence intensity (RFI) of groundwaters in a borehole Br3-3 at Kanamaru area

RFI at an excitation of 320 nm and an emission of 430 nm corresponds to fulvic-like materials.

た. 各層の地下水化学成分のモニタリング結果[16]より, 花崗岩割れ目帯地下水の高濃度のナトリウムと塩素イオンは動水勾配の上流側約 42 m の浅層ボーリング孔で地下水採取の 10 ヶ月前に行われた塩化ナトリウムを使用したトレーサー実験が影響した結果と考えられる. フルボ酸様有機物の相対蛍光強度はナトリウムイオン濃度および塩

素イオン濃度と同じような変動傾向であり, 割れ目帯ではそれ以外の層に比べて 3~4 倍高い値であったことから, 浅層地下水の寄与が考えられる.

Fig. 5 に示した地下水フルボ酸様有機物の相対蛍光強度と Fig. 2 に示した岩石の全有機炭素含量の鉛直分布を比較した場合, 全く異なる分布特性を示した. このことは, 当

**Table 4** Relative fluorescence intensity (RFI) of fulvic-like materials in groundwaters (GW) from the Kanamaru and Tono area

Area	Lithoface	Depth (m)	RFI (QSU)	
Kanamaru GW	Soil+ sedimentary rock (Sandstone*)	0.00- 9.05	1.25	(1)
	Sedimentary(Sandstone*)	9.95-11.05	0.53	(1)
	Sedimentary(Sandstone**)	11.95-21.05	1.0 ± 0.4	(4)
	Granitic formation***	21.95-45.00	2.5 ± 1.2	(4)
Tono GW****	Sedimentary rock (Sandstone)		11.5	(1)
	(Tuff, Conglomerate)		20.5 ± 1.0	(2)
	Granitic formation		2.6	(1)

Values in parentheses represent number of samples.

\*Sandstone with pebbles.

\*\*Coarse grained arkose sandstone.

\*\*\*Except for the fracture zone at 36.95-38.05 m.

\*\*\*\*Nagao and Iwatsuki [14].

地区地下水の溶存フルボ酸様有機物は、単純な岩石との相互作用、つまり溶存に関する平衡状態によって支配されているとは考え難い。

Table 4 には、当地区の各岩層の地下水と岐阜県東濃地区地下水のフルボ酸様有機物の相対蛍光強度の平均値と

偏差を示した。当地区の堆積岩地下水に溶存しているフルボ酸様有機物の相対蛍光強度は、東濃地区の堆積岩地下水に比べて1桁程度低い。一方、花崗岩地下水のフルボ酸様有機物の相対蛍光強度は、当地区と東濃地区地下水でほぼ同じ値であった。これらは、地下水が接触し移行する地層やその地域の地下水流動、フルボ酸様有機物の起源の違い、あるいは吸着性や滞留時間の違いによる相対蛍光強度の違い等によりフルボ酸様有機物の濃度が異なることが考えられる。

### 3.3 フルボ酸様有機物とウランとの関係

酸化環境下の淡水系地下水において、放射性廃棄物の安全評価上重要なウランと錯体を形成する配位子は、重炭酸イオンあるいはフルボ酸様有機物と考えられている [25-27]。Fig. 6 には、当地区地下水のウラン濃度と重炭酸イオン濃度、フルボ酸様有機物濃度、および他の主要陰イオンの塩素イオンと硫酸イオン濃度、さらに Si と Ti 濃度の鉛直分布を示した。また、Fig. 7 にはウラン濃度との相関関係をプロットした。Fig.7 を見て明らかのように、地下水に溶存しているウラン濃度と重炭酸イオン濃度、フルボ酸様有機物濃度には正の相関関係が認められた。明らかにトレーサー実験の影響を受けている花崗岩割れ目帯のデータ(ウラン濃度 14  $\mu\text{g/l}$ )を除くと、ウラン濃度と重炭酸イオン濃度との相関係数は回帰直線で 0.86、フルボ酸様有機物とは 0.92 と同じ程度であった。その他の陰イオンとウラン濃度との関係を見ると、塩素イオンとウランとの関係には、花崗岩の割れ目帯のデータを除くとウラン濃度とは負の相関性(相関係数 0.88)となる。硫酸イオンもウラン濃度とは相関係数 0.50 の負の相関関係であった。当地区

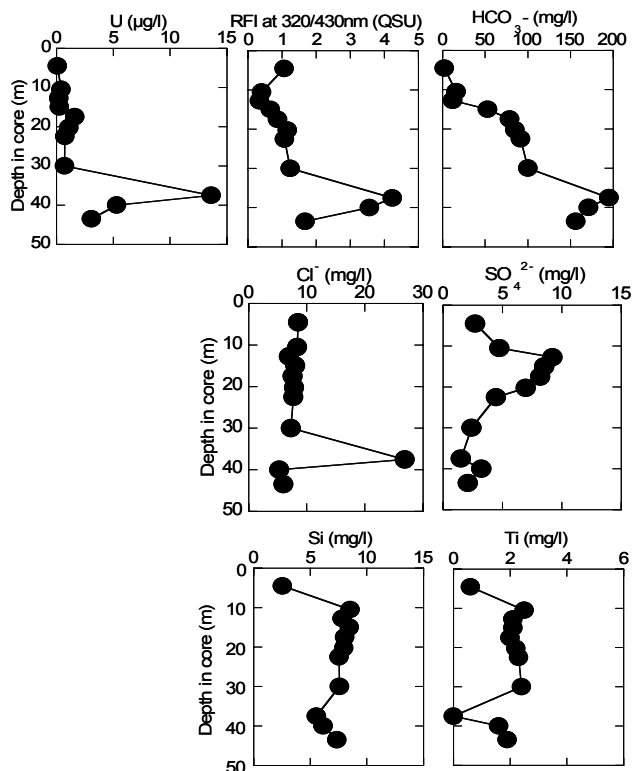


Fig. 6 Vertical distributions of U, fulvic-like materials (RFI at Ex. 320 nm/ Em. 430 nm),  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Si and Ti of groundwaters in a borehole Br3-3 at Kanamaru area

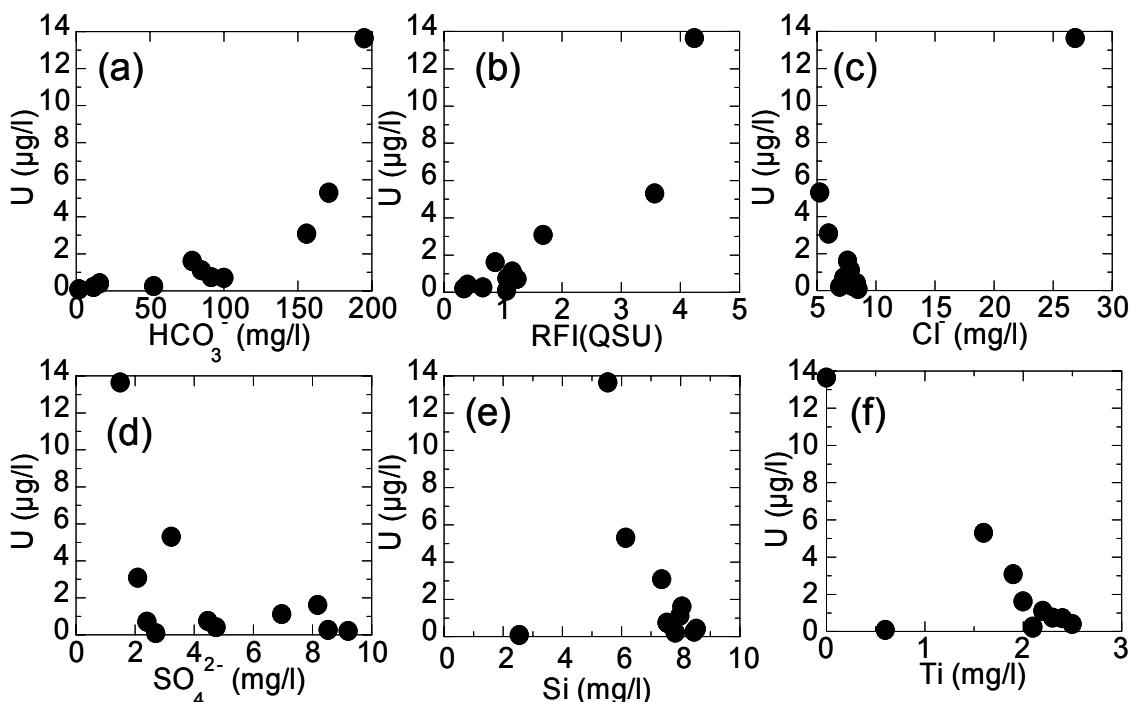


Fig. 7 Relationship between concentrations of uranium and ligands-colloids in the Kanamaru groundwaters

の地下水の pH が 4.8-7.2 の範囲であることを考慮すると、地下水中のウランとフルボ酸様有機物が錯体を形成し溶存している可能性が考えられる[28-30]。しかしながら、現時点のデータセットでは、重炭酸イオンとの錯形成、あるいはウラン-重炭酸-フルボ酸様有機物との三元錯体の可能性を否定することは出来ない。今後はウランの溶存形態に関する検討をフィールド観測や室内実験を通して行い、ウランと重炭酸イオン、フルボ酸様有機物との関係を明らかにする必要がある。

#### 4 まとめ

新第三紀堆積岩と花崗岩から形成される岩盤において地下水を採取し、地下水中の溶存腐植物質の特徴を三次元蛍光分光光度法により検討した。その結果、フルボ酸様有機物に相当する蛍光ピークが検出され、堆積岩に比べて花崗岩地下水の方が約 2 倍高い相対蛍光強度であった。分離精製した地下水フルボ酸を基準に当該地区地下水のフルボ酸様有機物の有機炭素濃度を相対蛍光強度から見積もり、0.01-0.13 mg/l を得ることが出来た。フルボ酸様有機物の蛍光ピーク位置は堆積岩地下水で励起波長 319 nm/蛍光波長 411 nm、花崗岩地下水で励起波長 306 nm/蛍光波長 413 nm、割れ目帯では励起波長 284 nm/蛍光波長 405 nm と異なる波長域を示した。これは、各層に存在するフルボ酸様有機物の構造や分子量等の特徴が異なる可能性を示唆する知見である。花崗岩割れ目帯の地下水では、動水勾配の上流側の浅層ボーリング孔で行われたトレーサー実験の浅層地下水の寄与が考えられたが、浅層の地下水フルボ酸様有機物とは異なる蛍光ピーク位置を示したことから、割れ目帯を移行する間に特徴が変動すると考えられる。また、フルボ酸様有機物の相対蛍光強度とウラン濃度との正の相関関係から、ウランがフルボ酸様有機物と錯形成して存在している可能性が示唆された。以上の結果から、地下水中のフルボ酸様有機物の特徴や濃度は地下環境により異なるため、対象地域の特徴を把握する必要がある。また、三次元蛍光分光光度法は溶存有機物の特性評価の簡易分析法として有効であり、分離・濃縮等の前処理なしに地下水溶存有機物の特性と評価手法として広く活用が期待される。

#### 参考文献

- [1] Kim, J. I.: (1986) Chemical behavior of transuranium elements in natural aquatic systems. In: Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides (Freeman, A. J. and Keller, C. ed.), Elsevier, New York, pp. 413-455 (1986).
- [2] Choppin, G. R.: The role of natural organics in radionuclide migration in natural aquifer systems. *Radiochim. Acta*, **58/59**, 113-120 (1992).
- [3] Moulin, V. and Ouzounian, G.: Role of colloids and humic substances in the transport of radioelements through the geosphere. *Appl. Geochem.*, **1**, 179-186 (1992).
- [4] Moulin, V. and Molin, C.: Fate of actinides in the presence of humic substances under conditions relevant to nuclear waste disposal. *Appl. Geochem.*, **10**, 573-580 (1995).
- [5] 岩月輝希, 村上由記, 長沼毅, 濱克宏: ウラン鉱床の長期保存に関わる岩盤の酸化還元緩衝能—東濃地域における天然環境の水—鉱物—微生物システムの研究例—, *地球化学*, **37**, 71-82 (2003).
- [6] Thurman, E. M. (1985) *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publisher.
- [7] 長尾誠也: 地下水に存在する腐植物質の特徴と元素との錯体形成能. *放射性廃棄物研究*, **1**, 231-242 (1995).
- [8] Artinger, R., Buckau, G., Geyer, S., Fritz, P., Wolf, M. and Kim, J. I.: Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon. *Appl. Geochem.*, **15**, 97-116 (2000).
- [9] Nagao, S., Nakaguchi, Y., Fujitake, N. and Ogawqa, H.: Characteristics of humic substances in a saline groundwater in Boso Peninsula, Japan. In: *Entering the Third Millenium with a Common Approach to Humic Substances and Organic Matter in Water, Soil and Sediments*. IHSS, pp.1141-1146 (2000).
- [10] Moulin, V., Iwatsuki, T. and Seo, T.: Behavior of trace elements in groundwater: Role of organic substances. In: *Abstract of the Sixth Int. Conf. On the Chem. and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere (Migration '97)*, Sendai, Japan, 26-31 Oct., 1997, pp.105 (1990).
- [11] Coble, P. G.: Characteristics of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar. Chem.*, **51**, 325-346 (1996).
- [12] 長尾誠也, 鈴木康弘, 中口讓, 妹尾宗明, 平木敬三: 三次元蛍光光度計による天然水腐植物質の蛍光特性の直接測定法. *分析化学*, **46**, 335-342 (1997).
- [13] Patel-Sorrentino, N., Mounier, S. and Benaim, J. Y.: Excitation-emission fluorescence matrix to study pH influence on organic matter fluorescence in the Amazon basin rivers. *Water Res.*, **36**, 2571-2581 (2002).
- [14] 長尾誠也, 岩月輝希: 三次元蛍光分光光度法による深部地下水溶存腐植物質の簡易特性分析. *分析化学*, **56**, 143-150 (2007).
- [15] 内藤一樹, 関陽児, 亀井敦志, 塚本斉, 奥澤康一, 渡部芳夫: 全深度ストレーナー孔井の通年水質観測による原位置地下水質の推定—山形県金丸地区での適用例—. *資源地質*, **56**, 155-168 (2006).
- [16] 産業技術総合研究所深部地質環境研究センター: 堆積岩地域の孔井地下水調査プログラム. 地層処分にかかわる地質情報データの整備: 平成 18 年度事業報告書, 161-173 (2007)
- [17] Mobed, J. J., Hemmingsen, S. L., Autry, J. L. and

- MvGown, L. B.: Fluorescence characterization of IHSS humic substances: total luminescence spectra with absorbance correction. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 3061-3065 (1996).
- [18] Nagao, S., Matsunaga, T., Suzuki, Y., Ueno, T. and Amano, H.: Characteristics of humic substances in the Kuji River waters as determined by high-performance size exclusion chromatography with fluorescence detection. *Water Res.*, **37**, 4159-4170 (2003).
- [19] 長尾誠也: 水中腐植物質の溶存形態解析. 水環境学会誌, **27**, 92-95 (2004).
- [20] 鈴木康弘, 長尾誠也, 中口譲, 松永武, 村岡進, 平木敬三: 河川水に溶存する蛍光物質の蛍光特性(1). 地球化学, **31**, 171-180 (1997).
- [21] 鈴木康弘, 中口譲, 平木敬三, 長尾誠也, 工藤充雄, 木村宗人: 三次元励起・蛍光光度法による淀川水系中の蛍光物質の特徴. 地球化学, **32**, 21-30 (1998).
- [22] Davis, J. A. and Gloor, R.: Adsorption of dissolved organics in lake water by aluminum oxide. Effect of molecular weight. *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 1223-1229 (1981).
- [23] Tanaka, T., Nagao, S., Sakamoto, Y. and Ogawa, H.: Sorption behavior of plutonium (IV) onto soils in the presence of humic acid. *J. Nucl. Sci. Technol., Suppl.*, **3**, 524-527 (2002).
- [24] Senesi, N.: Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part II. The fluorescence spectroscopy approach. *Anal Chim. Acta*, **232**, 77-106 (1990).
- [25] Payne, T. E., Davis, J. A. and Waite, T. D.: Uranium adsorption on ferrihydrite-Effects of phosphate and humic acid. *Radiochim. Acta*, **74**, 239-243 (1996).
- [26] Kenhart, J. J., Cabaniss, S. E., MacCarthy, P. and Honeyman, B. D.: Uranium (VI) complexation with citric, humic and fulvic acids. *Radiochim. Acta*, **88**, 345-353 (2000).
- [27] Unsworth, E. R., Jones, P. and Hill, S. J.: The effects of thermodynamic data on computer model predictions of uranium speciation in natural water systems. *J. Environ. Monit.*, **4**, 528-532 (2002).
- [28] Dearlove, J. P. L., Longworth, G., Ivanovich, M., Kim, K. I., Delakowitz, B. and Zeh, P.: A study of groundwater-colloids and their geochemical interactions with natural radionuclides in Gorleben aquifer systems. *Radiochim. Acta*, **52/53**, 83-89 (1991).
- [29] Lenhart, J. J., Cabaniss, S. E., MacCarthy, P. and Honeyman, B. D.: Uranium(VI) complexation with citric, humic and fulvic acids. *Radiochim. Acta*, **88**, 345-353 (2000).
- [30] Warwick, P., Evans, N., Hall, A., Walker, G. and Steigleder, E.: Stability constant of U(VI) and U(IV)-humic acid complexes. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **266**, 179-190 (2005).