

Complexation of Radionuclides with Humic Acid and Effects of Humic Acid on Sorption of Radionuclides

(放射性核種のフミン酸との錯形成および
放射性核種の収着に対するフミン酸の影響)

学位論文内容の要旨

放射性廃棄物の処分の安全性評価においては、地質媒体中での放射性核種の移行挙動を定量的に把握することが重要である。地質媒体中にはフルボ酸、フミン酸およびフミンのような天然有機物質がかなり多量に存在する場合がある。このような条件下では、放射性核種と錯形成することによって、あるいは放射性核種の岩石や鉱物への収着に対してこれらの有機物質が影響を及ぼすことによって放射性核種の移行挙動を支配することが知られている。しかしそれらのデータは研究者によってかなりばらついており、地質媒体中での放射性核種の移行挙動を定量的に説明できるまでには至っていない。そこで本研究では天然に存在し、分子量の上からはフルボ酸とフミン物質の間に入るフミン酸を取り上げ、2 価のストロンチウム (Sr(II))、3 価のユーロピウム (Eu(III))、同じく 3 価のアルファ放射体のアメリシウム (Am(III)) およびキュリウム (Cm(III)) とフミン酸との錯体の安定度定数を決定し、その熱力学諸関数を求めるとともに、これらの放射性核種のカオリナイトへの収着に対するフミン酸の影響を明らかにし、この影響を単純なモデルを用いて説明することを試みた。

本論文は4章から構成されている。以下に各章の概要と主要な成果について述べる。

第1章では、本研究の背景、目的、従来の関連する研究の概要と当面する課題および本論文の構成について述べた。

第2章では、Sr(II)、Eu(III)、Am(III)および Cm(III)のフミン酸錯体の安定度定数を決定し、それらの放射性核種のフミン酸錯体の熱力学諸関数を求めた結果について述べた。

Sr(II)のフミン酸錯体の見かけの安定度定数 β^{SrHA} は、pH4 で $10^{2.5}$ また pH10 で $10^{4.1}$ となり、pH とともに増加したが、高 pH では飽和する傾向を示した。

このような安定度定数の pH 依存性の主因は、フミン酸のカルボキシル基およびフェノール基の解離挙動にあるとして説明を行った。また Sr(II)フミン酸錯体の形成の Gibbs エネルギー、エンタルピーおよびエントロピーを決定し、錯体の安定度への寄与について論じた。

3 価の金属イオンの Eu(III)、Am(III)および Cm(III)のフミン酸錯体の見かけの安定度定数は 2 価の Sr(II)に比べて約 2 桁大きな値となり、pH3.5 で 10^5 、pH5.5 で $10^{5.5}$ となった。またそれらの pH 依存性は Sr(II)の場合とほぼ同様であった。

Sr(II)の安定度定数の値は比較的小さいので、実際の地下水中では Sr(II)の化学形はフミン酸の存在によってほとんど変わらない。これに対して 3 価の Eu(III)、Am(III)および Cm(III)では、安定度定数の値が大きいため、地下水中の化学形がフミン酸の存在によって大きく変わることが推定できた。

第 3 章では、Sr(II)、Eu(III)、Am(III)および Cm(III)のカオリナイトへの収着に対するフミン酸の影響を調べた結果について述べた。いずれの核種の収着係数もフミン酸を含まない場合には pH とともに増加し、pH8 以上ではほぼ一定となった。また 3 価の Eu(III)、Am(III)および Cm(III)の収着係数は Sr(II)のそれより約 2 桁大きい値となった。Sr(II)の収着係数に対してはフミン酸は 50ppm までは影響を及ぼさなかったが、それ以上の高濃度になると影響を示し、フミン酸濃度および pH 依存性を示した。Eu(III)、Am(III)および Cm(III)では 5ppm という低いフミン酸濃度でも収着係数がフミン酸の共存によって影響を受けた。この場合、一定 pH を境にしてより低い pH では分配係数がやや増大し、より高い pH では分配係数が著しく低下するという特徴的な pH 依存性を示すことを見出した。

これらの実測データに対して、溶液中における放射性核種とフミン酸との錯体の安定度定数、フミン酸を含まない場合の核種の収着係数およびフミン酸の吸着係数の各々の pH 依存性の実測データから、核種、カオリナイトおよびフミン酸の 3 者が共存する場合のカオリナイトへの放射性核種の収着係数の pH 依存性を説明するモデルを考案した。この場合、①放射性の金属イオンのカオリナイト表面への収着の親和性はフミン酸の存在によっても影響を受けない、②カオリナイトに対するフミン酸の吸着率はフミン酸錯体の形成の有無に依存しない、③放射性の金属イオンのフミン酸錯体形成の自由エネルギーは溶液中に存在するフミン酸とカオリナイトに吸着したフミン酸の両者に対して同等である、という三つの仮定を行ってモデルを作成した。これによって上述の特徴的な収着係数の pH 依存性の概略を説明することができた。

第 4 章は結論であり、本研究において得られた成果と意義を述べている。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 大 橋 弘 士
副 査 教 授 成 田 正 邦
副 査 教 授 澤 村 貞 史
副 査 助 教 授 佐 藤 正 知

学 位 論 文 題 名

Complexation of Radionuclides with Humic Acid and Effects of Humic Acid on Sorption of Radionuclides

(放射性核種 of フミン酸との錯形成および
放射性核種の収着に対するフミン酸の影響)

放射性廃棄物の処分の安全性評価においては、地質媒体中での放射性核種の移行挙動を定量的に把握することが重要である。地質媒体中にはフルボ酸、フミン酸およびフミンのような天然有機物質がかなり多量に存在する場合がある。このような条件下では、放射性核種と錯形成することによって、あるいは放射性核種の岩石や鉱物への収着に対してこれらの有機物質が影響を及ぼすことによって放射性核種の移行挙動を支配することが知られている。しかしそれらのデータは研究者によってかなりばらついており、地質媒体中での放射性核種の移行挙動を定量的に説明できるまでには至っていない。本論文は、天然に存在し、分子量の上でフルボ酸とフミンの間に入るフミン酸を取り上げ、2 価のストロンチウム (Sr(II))、3 価のユーロピウム (Eu(III))、同じく 3 価のアルファ放射体のアメリシウム (Am(III)) およびキューリウム (Cm(III)) とフミン酸との錯体の安定度定数を決定し、その熱力学諸関数を求めるとともに、これらの放射性核種のカオリナイトへの収着に対するフミン酸の影響を明らかにし、この影響を簡単なモデルによって説明することを試みたものである。本論文の成果は、以下のように要約される。

1. Sr(II)のフミン酸錯体の見かけの安定度定数 β^{SrHA} は、pH4 で 10^{25} また pH10 で 10^{41} となり、pH とともに増加したが、高 pH では飽和する傾向を見出し、このような安定度定数の pH 依存性の主因が、フミン酸のカルボキシル基およびフェノール基の解離挙動にあるとして説明を行っている。また Sr(II) フミン酸錯体の形成の Gibbs エネルギー、エンタルピーおよびエントロピーを決定し、錯体の安定度への寄与について論じている。

3 価の金属イオンの Eu(III)、Am(III)および Cm(III)のフミン酸錯体の見かけの安定度定数は 2 価の Sr(II)に比べて約 2 桁大きな値となり、pH3.5 で 10^5 、pH5.5 で $10^{5.5}$ となることを見出し、またそれらの pH 依存性が Sr(II)の場合とほぼ同様であることを見出している。

2. Sr(II)、Eu(III)、Am(III)および Cm(III)のカオリナイトへの収着係数はいずれもフミン酸を含まない場合には pH とともに増加し、pH8 以上ではほぼ一定となることを見出している。また 3 価の Eu(III)、Am(III)および Cm(III)の収着係数は Sr(II)のそれより約 2 桁大きい値となることを明らかにしている。Sr(II)の収着係数に対してはフミン酸は 50ppm までは影響を及ぼさないが、それ以上の高濃度になると影響を示し、フミン酸濃度および pH 依存性を示した。Eu(III)、Am(III)および Cm(III)では 5ppm という低いフミン酸濃度でも収着係数がフミン酸の共存によって影響を受けることを見出している。この場合、一定 pH を境にしてより低い pH では分配係数がやや増大し、より高い pH では分配係数が著しく低下するという特徴的な pH 依存性を示すことを見出している。

これらの実測データに対して、溶液中における放射性核種とフミン酸との錯体の安定度定数、フミン酸を含まない場合の核種の収着係数およびフミン酸の吸着係数の各々の pH 依存性の実測データから、放射性核種、カオリナイトおよびフミン酸の 3 者が共存する場合のカオリナイトへの放射性核種の収着係数の pH 依存性を説明するモデルを考案している。この場合、①放射性の金属イオンのカオリナイト表面への収着の親和性はフミン酸の存在によっては影響を受けない、②カオリナイトに対するフミン酸の吸着率はフミン酸錯体の形成の有無に依存しない、③放射性の金属イオンのフミン酸錯体形成の自由エネルギーは溶液中に存在するフミン酸とカオリナイトに吸着したフミン酸の両者に対して同等である、という三つの仮定を行ってモデルを作成し、これによって上述の特徴的な収着係数の pH 依存性を説明している。

これを要するに、著者は、Sr(II)、Eu(III)、Am(III)および Cm(III)のフミン酸錯体の安定度定数を決定し、またこれらの放射性核種のカオリナイトへの収着に対するフミン酸の影響を明らかにし、放射性廃棄物の処分に関して新知見を得たものであり、核燃料サイクル工学に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格があるものと認める。