

学 位 論 文 題 名

Sorption of Am (III), Cm (III), and Eu (III)
on Kaolinite and Hematite in the Presence of Humic Acid(フミン酸存在下での Am (III), Cm (III) および Eu (III) の
カオリナイトとヘマタイトへの吸着に関する研究)

学位論文内容の要旨

高レベル放射性廃棄物および一部の TRU 廃棄物は深地層中に処分する方向で研究開発が進められている。処分後きわめて長時間を経た段階での安全性評価において、地下環境中に漏洩する可能性のある放射性毒性の高いアクチニド元素の移行過程を明らかにすることが重要である。その一環として、本研究は移行過程に与える天然有機物の影響を評価するための基礎データを取得するとともに熱力学的、溶液化学的に検討することを目的として行ったものである。

深地層へガラス固化体として処分された放射性廃棄物は、金属製オーバーバックおよび粘土緩衝材からなる人工障壁材により、核分裂生成物の漏洩を千年以上食い止めることが期待されている。しかし、数千年後にはオーバーバック封じ込め性能劣化により TRU 元素をはじめとする長寿命の放射性核種が徐々に漏洩し、地下水を媒体として移行・拡散する可能性がある。この地下水移行シナリオに基づく核種の移行は、地下水の流動挙動とともに地層や岩盤を構成する鉱物への吸着挙動を把握することによって評価される。後者については従来から pH や酸化還元電位に基づく化学種の吸着分配係数を用いて移行評価に役立ててきた。その一方で環境中、特に堆積岩系の地層では天然の有機物質が比較的多く存在し、錯形成剤として放射性同位元素の溶解度、溶存状態や吸着特性、鉱物の表面特性に影響を与えることが指摘されている。安全評価を高度化する上で、このような有機物の効果を取り入れた評価手法の確立が期待されている。特に、代表的な天然有機物の一つであるフミン酸は、多様な構造および官能基を持ち、分子量が数千から数十万と大きくコロイドとして振る舞うため、pH やイオン強度をはじめとした地下水の水質に依存して物理的・化学的特性が大きく変化する可能性がある。また、我が国や北欧諸国などでは海水系の地下水の影響を考慮する必要があり、塩濃度や競合するカチオンの影響について核種の吸着に与える知見が欠かせない。

長期間の環境影響評価において、超寿命のアルファ放射体であるアクチニド元素群の評価が重要である。しかし、取り扱いの困難さや化学的挙動が複雑なため、十分な研究成果が得られていない。深地層は一般に還元雰囲気であるため、アクチニド元素は低い酸化状態で安定に存在する可能性が高い。したがって、本研究では実験室環境において三価で安定であり、なおかつそれ自身が重要な影響評価対象である Am(III) および Cm(III) に着目した。さらにこれらの元素と化学的類似性を有し、取り扱いが比較的容易な放射性の Eu(III) を用いることで、データの信頼性を高めることを試みた。試料とする

鉱物として、代表的なものであり零電荷点がそれぞれ大きく異なるカオリナイトとヘマタイトを選んだ。フミン酸は産地、精製法等によってその性質が異なるため、世界的に広く研究者の間で用いられている Aldrich 社のものを用いた。

本論文は4章で構成されており、各章の概要は以下のとおりである。

第1章の序論において、本研究の背景、目的および対象となるアクチニド元素やフミン物質について述べるとともに、本研究の課題を明示した。

第2章では、アクチニド元素、フミン酸、鉱物それぞれ独立した2成分系における化学的相互作用について検討を行った。まず、アクチニド元素とフミン酸との錯形成について、イオン交換法および溶媒抽出法により熱力学的に検討した。イオン交換法で得られた錯形成定数は文献値と良い一致が見られ、さらに、幅広いpH領域における金属-フミン物質の相互作用解明に有効な方法であることが分かった。一方、一般に広く用いられている溶媒抽出法については、フミン物質系における有機溶媒とフミン物質の相互作用によって生じる問題点を指摘し、報告されている矛盾点を説明できた。

次に、フミン酸の鉱物への吸着挙動を調べ、pH、イオン強度、カルシウムイオン濃度依存性を明らかにした。吸着率はpHともに減少するが、イオン強度およびカルシウムイオン濃度の増加とともに高まるpH領域が存在することを確認した。さらに、フミン酸が存在しないときのアクチニド元素の鉱物への吸着分配係数はpHとともに単調に増加した。また、イオン強度、カルシウムイオン濃度依存性が見られなかったこと、表面電荷の異なるカオリナイトとヘマタイト間で大きな違いが見られなかったことから、三価のアクチニド元素と鉱物の化学的相互作用は、静電的相互作用ではなく、内圏錯体に見られるような強い表面錯体形成を伴うものであることが示唆された。

第3章では、フミン酸共存下におけるアクチニド(III)の鉱物への吸着挙動を調べた。カオリナイトへの吸着について、イオン強度依存性およびカルシウムイオン濃度依存性を調べた。低pH領域ではそれらの影響が認められなかったが、pH6以上の領域ではイオン強度およびカルシウムイオン濃度とともに吸着量が大きく増加することが分かった。カオリナイト系と同様のイオン強度の影響がヘマタイト系においても確認された。

アメリカシウムの吸着のイオン強度依存性について、第2章で得られた独立した2成分系の相互作用が3成分系についても成り立つと仮定する熱力学モデルで検討し、吸着の機構を考察した。モデルは実験結果とおおむね一致し、低pHではフミン酸錯体が支配的な吸着種となり、また、高pHでは無機イオン吸着種の影響が大きくなることが分かった。モデルの詳細な適合性について検討したところ、フミン酸は鉱物へ吸着する際に高分子構造が変化し、その結果、鉱物表面でのアクチニド元素との化学的相互作用がバルク溶液中に比べ大きく変化することが分かった。

第4章は結論であり、本研究により得られた結果を総括した。

以上、本論文に述べた研究により、フミン酸存在下でのアクチニド元素の鉱物への吸着は、イオン強度やカルシウムイオンによる溶液化学的特性によって大きく影響を受けるpH領域が存在することが明らかになった。また、2成分系による化学的相互作用に基づくモデルによる吸着機構と吸着挙動の評価について、有効であることが明らかになった。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 佐 藤 正 知
副 査 教 授 澤 村 貞 史
副 査 教 授 島 津 洋 一 郎
副 査 教 授 杉 山 憲 一 郎

学 位 論 文 題 名

Sorption of Am (III), Cm (III), and Eu (III) on Kaolinite and Hematite in the Presence of Humic Acid

(フミン酸存在下での Am (III), Cm (III) および Eu (III) の
カオリナイトとヘマタイトへの吸着に関する研究)

高レベル放射性廃棄物や一部の TRU 廃棄物は深地層中に処分する方向で研究開発が進められている。安全性評価の観点から、処分後きわめて長時間を経た段階で地下環境中に漏洩する可能性のある放射性毒性の高い超ウラン元素の移行過程を明らかにすることが重要である。従来、地下水の流動挙動とともに、岩石を構成する鉱物に対する核種吸着挙動に基づいて移行挙動が評価されている。

一方、堆積岩や一部の結晶質岩の地下水にはフミン酸等の天然の高分子有機物が溶存しており、超ウラン元素の吸着挙動に大きな影響を与える可能性がある。したがって、このような条件での吸着挙動を明らかにする必要がある。これまで、サイトに特有な吸着データは得られるものの、さまざまな条件下における吸着挙動の地下水水質依存性は、超ウラン元素について明らかとされていない。

わが国は海に囲まれており、場所によっては塩濃度の高い地下水が存在する。また、典型的な地下水成分であるカルシウムイオンの濃度範囲が広いことが予想される。そこで、著者は重要な超ウラン元素である Am(III)、Cm(III) の、代表的な二次鉱物であるカオリナイトとヘマタイトに対する吸着挙動の pH、イオン強度、カルシウムイオン濃度依存性を明らかにすることを目的として、吸着実験を行っている。そして、その結果について熱力学的、溶液化学的立場から、フミン酸存在下での超ウラン元素の吸着メカニズムを明らかにすることを試みている。

本研究は、この分野で日本の大学の中では最も設備の整った東北大学金属材料研究所材料試験炉利用施設で行ったものである。安全面で取り扱いに特別の注意を要する超ウラン元素の照射後試料の分離精製を行い、グローブボックス内での分離操作や、吸着実験後の共沈分離とアルファ線測定など多くの実験上の課題を克服して実験データを得ていることは評価できる。加えて Am(III) および Cm(III) の使用量が限られるため、化学的な特性が比較的類似している Eu(III) の実

験で補いデータの信頼性を高めるため、北海道大学アイソトープ総合センターで実験を行なっている。フミン酸は産地、精製法等によってその性質が異なるため、世界的に広く研究者の間で用いられている Aldrich 社のものを精製して用いている。

Am(III)と Cm(III)、フミン酸、鉱物を組み合わせた 2 成分系における化学的相互作用について検討を行っている。Am(III)、Cm(III)とフミン酸との相互作用については、幅広い地下水水質に対して検討をする中で、著者は Am(III)、Cm(III)のフミン酸錯体としての安定性を熱力学的に明らかにすることが困難であるとの結論に達した。そこで、新たに金属のフミン酸への吸着分配比を測定することとし、イオン交換法で幅広い条件で pH、イオン強度依存性を測定している。

次に、フミン酸の鉱物への吸着挙動を調べ、pH、イオン強度、カルシウムイオン濃度依存性を明らかにした。吸着率は pH とともに減少するが、イオン強度およびカルシウムイオン濃度の増加とともに吸着率が高まる pH 領域が存在することを確認した。さらに、フミン酸が存在しないときの Am(III)、Cm(III)の鉱物への吸着分配係数は pH とともに単調に増加し、他の実験データと満足できる一致を見た。

フミン酸共存下における Am(III) と Cm(III)の鉱物への吸着、すなわち 3 成分系での吸着、イオン強度依存性およびカルシウムイオン濃度依存性を検討している。低 pH 領域ではそれらの影響が認められなかったが、pH 6 以上の領域ではイオン強度およびカルシウムイオン濃度ともに吸着率が顕著に増加することが分かった。この点は、本研究で初めて明らかになった注目すべき実験結果である。カオリナイト系と同様のイオン強度の影響をヘマタイト系においても確認している。

フミン酸存在下における Am(III)の鉱物への吸着のイオン強度依存性について、2 成分系の相互作用が 3 成分系についても成り立つと仮定する熱力学モデルで検討し、吸着の機構を考察している。モデルによる計算結果は実験結果とおおむね一致し、低 pH 領域ではフミン酸錯体が支配的な吸着種となり、高 pH 領域では無機イオン吸着種が支配的であることが分かった。モデルの詳細な適合性について検討したところ、フミン酸が鉱物へ吸着する際に鉱物表面がイオン強度の高い条件と類似した効果を有すると考えられるため、高分子構造が緩和され、鉱物表面での Am(III)、Cm(III)との化学的相互作用がシルク溶液中に比べ低下するとの新しい解釈を提案している。

これを要するに著者は、フミン酸存在下での超ウラン元素である Am(III)と Cm(III)の鉱物への吸着挙動に与える地下水の水質依存性について、はじめてそのメカニズムを明らかにした。この成果は、原子力工学、分析化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あるものと認める。