

京都大学	博士 (工学)	氏名	趙 祺
論文題目	Sorption of Metal Ions onto Sedimentary Rock in the Presence of Gamma-Irradiated Humic Acid (ガンマ線照射したフミン酸存在下における金属イオンの堆積岩への収着に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>高レベル放射性廃棄物地層処分の安全評価においては、長半減期アクチノイドを含む廃棄体から地下水に核種、すなわち金属イオンが溶出し、生物圏へ移行するシナリオが検討されている。その中で核種の岩石への収着反応は核種の地下水移行遅延あるいは促進に寄与することから、より信頼性の高いシナリオ構築にあたり収着反応機構の理解が不可欠である。地下水中に普遍的に存在する天然有機物である腐植質は金属イオンとの錯生成し、その結果、収着能に影響を及ぼす可能性があることから多くの研究がなされてきた。しかし、放射性廃棄物近傍の強いガンマ線照射場によって、腐植質の放射線分解や化学変化が誘発される可能性があるが、それらの影響を加味した研究は僅少である。本論文は、腐植質、特にフミン酸と金属イオンとの収着挙動の理解に資するため、錯生成に及ぼす腐植質のガンマ線照射影響、さらに堆積岩への金属イオンの収着反応へのフミン酸の影響の解明に関する実験研究をまとめたものである。</p> <p>第1章では、高レベル放射性廃棄物の深地層処分の一般的な概念、廃棄体の予期せぬ初期欠陥によりもたらされる事象、地下水での核種の収着挙動に及ぼすフミン酸の影響について現状をまとめている。さらに、フミン酸と核種の相互作用に及ぼすガンマ線照射の影響について調査する重要性について、既往研究をもとに指摘し、本研究の動機および目的を説明している。</p> <p>第2章では、フミン酸等の腐植質と2価Caイオンの錯生成に及ぼすガンマ線照射の影響を評価している。種々の腐植質の水溶液に、0(非照射)、10、100、500 kGyの線量、および、1 kGy/h または0.1 kGy/hの照射線量率で、コバルト60を線源とするガンマ線照射を行い、これら溶液中の腐植質の化学的性質を、全有機体炭素(TOC)測定、紫外可視分光法、¹³C NMR及び酸塩基滴定を用いて評価した。その結果、腐植質分子由来のTOCが減少し、一部が炭酸に変化すること、腐植質の主要な配位官能基であるカルボキシル基が分解する一方で、フェノール性水酸基の新たに生成すること、線量率は化学的性質に顕著な変化をもたらさないことを見出した。また既往文献をもとに放射線分解の反応機構について議論している。さらにCaイオン選択性電極を用いて、ガンマ線照射した腐植質とCa²⁺イオンとの見かけの錯生成定数を評価し、照射線量とともに錯生成定数が増加することを見出した。この傾向は主に、カルボキシル基とフェノール性水酸基との割合の変化に起因するものと結論付けた。</p> <p>第3章では、フミン酸とCs、Sr及びEuイオンとの有機金属錯体(以下、フミン酸錯体)の分子量分布に及ぼすガンマ線照射の影響について実験的研究を行っている。まず、フミン酸水溶液に0(非照射)、1、5、10、50、100 kGyのガンマ線を照射し、これらの溶液を、遠心ろ過フィルターを用いる逐次限外ろ過法により、100 kDa以上、50-100 kDa、10-50 kDa、および10 kDa以下の4種類に分画した。分画液中のフミン酸分子はガンマ線照射によってより低分子へ分解することを、TOC測定により明らかにした。また、電位差滴定分析により、低分子分画のフミン酸ではカルボキシル基よりもフェノール水酸基が支配的な官能基となることを見出した。フミン酸錯体においては、各分子量画分にお</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	趙 祺
<p>ける Cs, Sr, Eu イオンの濃度分布がそれぞれ異なる傾向を示すことを明らかにした。フミン酸分画分子量が 1 価 Cs イオンの添加の有無に依存しないことを見出した。さらに、2 価 Sr および、アクチノイド (Am) の化学アナログとしての 3 価 Eu 存在下では、未照射フミン酸錯体の凝集が顕著な一方、照射によりフミン酸が放射線分解し低分子化すると、凝集が抑制されることを明らかにした。</p> <p>第 4 章では、日本原子力研究開発機構の幌延深地層研究センターの地下坑道からボーリング採取した堆積岩 (声問層) を用いて、Cs および Eu イオンの収着能に及ぼすアルドリッチ製フミン酸の影響、ならびにそのガンマ線照射影響について議論している。バッチ収着実験では、予め最大線量 100 kGy のガンマ線を照射したフミン酸溶液 (中性 pH, イオン強度 0.05 mol/dm^3, 液固比 $0.5 \text{ m}^3/\text{kg}$) に Cs および Eu イオンを添加し、これを嫌気性雰囲気中で粒度調整した堆積岩と混合振とうさせ、Cs と Eu イオンの収着分配係数を質量分析法を用いて求めている。なお参照実験として、同金属イオンを添加しない系でのフミン酸の収着実験を行った。その結果、1 価 Cs イオンの収着に、フミン酸の有無およびガンマ線照射の影響は殆ど無いことから、同フミン酸は錯生成能が低く、1 価金属イオンの地下水移行への寄与は無視しうると結論づけている。一方 Eu は、非照射フミン酸の添加により、収着分配係数が大幅に低下することを見出し、液相中の正電荷を有する遊離の Eu^{3+} イオンと比して、中性あるいは負に帯電したフミン酸錯体が、負に帯電した岩石表面へ収着し難いことを明らかにした。しかし、照射線量の増加と共に、収着分配係数は上昇回復する傾向を示すことを見出した。この傾向の考察のため、固相及び液相におけるフミン酸錯体と非錯体種の濃度比を、逐次ろ過法および化学平衡計算の組合せにより決定する新しい評価手法を提案した。その結果、照射線量の増加によりフミン酸の分解が進行すると、液相における遊離 Eu^{3+} の濃度比が増加し、収着支配種となることで収着分配係数の上昇が起こることを説明している。また、バッチ試験において、フミン酸溶液に Cs および Eu を添加し、1 か月静置 (エージング) した後に堆積岩と接触させると、高い照射線量条件において Eu の収着分配係数のみがやや低下することから、錯生成反応の速度論的な寄与の可能性を指摘している。</p> <p>第 5 章では、本論文で得た知見を総括している。高レベル放射性廃棄物近傍では長期にわたり高い放射線場を想定しうることから、従来の処分安全評価で検討されてこなかった新たな化学現象が生じる可能性がある。地下水中に普遍的に存在する腐植質に着目し、ガンマ線照射した腐植質が金属イオンの堆積岩への収着反応に及ぼす影響について、その基礎となる様々な溶存種の化学状態分析の知見や、錯生成反応を始めとする熱力学的考察で得た知見に関連付けて解釈できることを示唆した。また本論文では、これらの知見が、放射性廃棄物処分に関連する重要核種の収着反応予測のための基礎となることを説明し、放射性廃棄物の処分安全評価に資する知見として有用であることを指摘している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

論文は、放射性廃棄物に起因するガンマ線により地下水中のフミン物質が放射線分解することに着目し、放射性廃棄物から溶出する金属イオンとフミン酸との錯生成反応、および堆積岩への収着反応と、フミン酸の化学状態との関連について実験的研究を実施し、その結果得られた成果を纏めたものであり、得られた成果は以下の通りである。

1. 種々のフミン物質溶液に ^{60}Co -ガンマ線照射し、全有機炭素 (TOC) 測定、紫外可視分光、 ^{13}C -NMR 測定、電位差滴定等の分析手法により、フミン物質の化学的性質を評価した。また Ca イオン選択性電極を用いて決定した Ca^{2+} とフミン物質の見かけの錯生成定数は、照射線量と共に増加する傾向を見出した。
2. フミン酸溶液に最大 100 kGy のガンマ線を照射し、 Cs^+ 、 Sr^{2+} 、 Eu^{3+} を添加した際のフミン酸および金属イオンの分画分子量分布を逐次限外ろ過法により評価した。フミン酸分画分子量が 1 価 Cs の添加の有無に依存しないこと、2 価 Sr 、3 価 Eu 存在下では未照射フミン酸-金属錯体の凝集が顕著な一方、照射によりフミン酸が放射線分解し低分子化すると、凝集が抑制されることを明らかにした。
3. フミン酸存在下における Cs^+ および Eu^{3+} の堆積岩に対する収着分配係数をバッチ試験により評価した。 Cs の収着能はフミン酸の有無や照射線量に殆ど影響されないこと、負に帯電した未照射フミン酸- Eu 錯体の生成が Eu の収着能を低下することを明らかにした。さらに、堆積岩表面および液相中のフミン酸錯体中の金属イオン濃度と錯生成していないその比を、限外ろ過法および化学平衡計算により決定することに成功した。

以上のように、本論文ではガンマ線照射したフミン酸存在下における金属イオンの堆積岩への収着反応について、その基礎となる様々な溶存種の化学状態分析の知見や錯生成定数と関連付けて新たな知見の創出を試みている。また、本研究による成果が、放射性廃棄物の処分安全評価に資する知見として有用であることを述べ、工学的な応用展開についての提言も行っており、詳細実験によって評価した結果を纏めたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 4 年 3 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。