

論文提出者氏名 岩井田 武志

本論文では、放射性廃棄物バリア材であるセメントの主要構成水和物に対し、イオン性放射性核種がどのような機構により収着するのかに関し、セメント水和物への閉じ込めやそれに伴う固相構造変化の観点から明らかにしたものであり、全 7 章から構成されている。収着物質としては放射性廃棄物に含まれる代表的な陽イオンとしてアルカリ金属の Cs とアルカリ土類金属の Sr を、陰イオンとして IO_3^- 、および III 族の Al を対象とすることで、セメントへのイオン収着挙動の総合的な解明を目指したものである。

第 1 章では放射性廃棄物処分および処分分野でのセメントに関連した既往の研究を概観しつつ、本研究の背景および目的について述べている。

第 2 章ではセメントの溶解に伴い生成すると考えられるセメント水和物 [C-S-H(CaO-SiO_2 系水和物)、AFt (ettringite : $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)、AFm (monosulfate : $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、 C_3AH_6 (hydrogarnet : $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)] を純薬合成し、その物性を測定している。特に C-S-H の表面電位測定により、低 Ca/Si 比の C-S-H は負の表面電位を有し、高 Ca/Si 比で正電位になることを明らかにしている。この結果から、セメントの表面電位は、ミクロには不均一な分布を持っている可能性を指摘している。

第 3 章ではアルカリ金属イオンの収着挙動を調べるため、アルカリ金属イオンの C-S-H への収着実験や XRD、IR、 ^{29}Si NMR などを用いた収着固相の構造分析を行い、また Na および Cs の C-S-H への収着等温線の作成を行っている。その結果 Na を収着した固相では純水に浸漬した試料と変化がないのに対し、Cs 収着固相ではシリカ鎖の切断や CaO-SiO_2 複合層のフラグメント化が生じていることを見い出している。様々な機器分析結果を通して、Cs については鎖中のシリカに OH^- イオンと共に収着する事でシリカ鎖を切断している機構が提案されている。また切断されたシリカ鎖の部位より Cs が Ca 層に侵入し Ca と置換する事で電荷のバランスがくずれ、 CaO-SiO_2 層のフラグメント化が生じる可能性が示されている。収着等温線から、Na の収着等温線は Langmuir の式に良い一致を示す一方、Cs は Langmuir 型、Freundlich 型のいずれとも異なる形状の収着等温線であることも明らかにしている。

第 4 章ではアルカリ土類金属イオンの収着挙動を調べるため、セメント水和物への Sr 収着実験を行い、収着メカニズムを検討するため逐次脱離実験法を提案している。この逐次脱離実験の結果、C-S-H の核種収着機構は静電吸着以外にも弱い吸着や CaO 層での置換が存在する可能性を明らかにしている。C-S-H に関しては、高 Ca/Si 比の C-S-H では弱い表面への吸着が主要な収着メカニズムであり、低 Ca/Si 比の C-S-H では静電吸着が主な収着メカニズムであるのに対し、AFt、AFm、 C_3AH_6 では結晶中の Ca との置換反応が、Sr の主要な収着機構であることを示している。AFt や AFm では結晶表面の SO_4^{2-} サイトへの静電吸着がわずかながらも存在することが示唆されている。

第5章では陰イオンの収着挙動を調べるため、AFtを合成する際に出発物質として KIO_3 を添加した試料を作成し、XRD、ICPを用いてその結晶構造および化学組成を分析している。その結果、ヨウ素酸イオンはAFtの硫酸イオンと2:1で置換することにより収着されること、この置換に伴い結晶の格子定数が変化することを見い出している。またこの固溶現象には固溶限がAFt 1molに対してヨウ素酸イオン 1.5molの濃度で固溶限が存在していることを示している。また純粋なAFtのヨウ素酸収着実験を行い、その固相分析および液相分析の結果を合成した $\text{SO}_4^{2-}\text{-IO}_3^-$ 型AFtでの分析結果と比較している。その結果、純粋なAFtへのヨウ素酸イオンの収着機構は合成した試料と同じく置換固溶であることを示している。一方、純粋なAFtからの収着 IO_3^- イオンの脱離実験を行なった結果、収着したヨウ素酸の大部分が内部への固溶に相当する事を明かにしている。

第6章では Al-SO_4^{2-} 溶液中と純水中におけるC-S-Hの溶解挙動の比較を行なった結果、Alや SO_4^{2-} イオンが固相に取り込まれ、C-S-Hに接している溶液のCaとSiの濃度やpHに変化があることを示している。AlのC-S-Hへの取り込み機構としてAlが SiO_2 鎖やCaO層中の元素と置換を、また脱離しないAlについては、 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 系結晶の生成をその機構としている。 SO_4^{2-} イオンの取り込みには閾値が見られ、 SO_4^{2-} イオンを含む結晶が生成している可能性を指摘している。

第7章では、本論文の総括と結論、ならびに今後の課題と展望が述べられている。

以上要するに、本論文ではセメント構成主要水和物へのイオン性放射性核種の収着機構が、イオンの電荷やセメントの表面電荷といったマクロ因子とともに、固溶現象やシリカ鎖の切断などミクロ因子にも強く支配されていることが系統的に明らかにされている。これらはシステム量子工学、特に放射性廃棄物処分の安全評価に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。