

審査の結果の要旨

氏名 石田圭輔

放射性廃棄物の地層処分においては天然バリア中の放射性核種の移行評価が重要である。吸着による遅延効果は、液相と固相(鉱物表面)における放射性核種の濃度比である分配係数で表わされる。しかし、同種の放射性核種/岩石系であっても、報告されている分配係数に大きなばらつきが見られる。この原因として、岩石形状の違い、つまり、天然岩石を構成する鉱物の分布に由来するマイクロスケールの不均質性や、個々の鉱物表面におけるステップやキंकといった表面欠陥の分布に由来するサブマイクロスケールの不均質性が考えられる。そこで、本研究では、金属イオンの発光強度、発光位置、そして、発光の減衰曲線を同時に取得することができる時間分解型蛍光顕微法を用いて、不均質な岩石/鉱物表面における金属イオンの吸着挙動を評価することを目的としている。

本論文は6章より構成される。第1章では研究背景と目的が書かれている。第2章ではアクチニド・ランタニド元素の溶液化学と発光特性について、特に Cm^{3+} や Am^{3+} の代表的な模擬核種である Eu^{3+} を本研究で吸着金属イオンとして使用する理由について詳しく述べている。

第3章は、時間分解型レーザ蛍光分光法(TRLFS)を用いた鉱物表面における Eu^{3+} の発光特性評価について述べている。比較的構造が単純な粘土鉱物であるカオリナイトに吸着した Eu^{3+} の時間分解型蛍光分光測定を行い、時間分解型蛍光顕微測定で得られた情報を解釈するために必要な発光の減衰挙動・発光スペクトルと吸着構造の関係をj得ている。研究では、外圏型・内圏型錯体が支配的に存在する条件を決定した後に、各条件で、それぞれの発光特性と吸着構造の関係性を評価している。

低 pH、低塩濃度条件では、外圏型錯体が支配的に存在し、高 pH、高塩濃度条件下において内圏型錯体が支配的となることが示された。次に、それぞれの表面錯体が支配的となる領域で発光特性と吸着構造の関係を調べている。外圏型錯体の Eu^{3+} に配位した H_2O 一分子当たりの消光効率を評価した結果、水和イオンのそれと同程度であり、また、その発光スペクトルが水和イオンのものと一致した。したがって、外圏型錯体の構造は水和構造と同様であるとしている。また、外圏型錯体と水和イオンの減衰速度定数の比較から、 Eu^{3+} から表面に含まれる金属イオンへのエネルギー移動の存在を明らかにしている。

表面へのエネルギー移動の効果を考慮することで、内圏型錯体の水和数は4と算出している。考察の結果、吸着の結果生じた立体障害による Eu^{3+} 全配位数の減少や Eu^{3+} に配位している H_2O の消光剤としての効率の減少が複合的に生じたことにより、このように小さな水和数が算出されたものと考えている。

第4章は時間分解型レーザ蛍光顕微鏡(TRLFM)を用いた花崗岩への Eu^{3+} の吸着挙動評

価：マイクロスケールの不均質性 について記述している。TRLFM 測定で得られる時間分解型発光イメージを解析することにより、特定の発光位置における金属イオンの減衰速度定数 k_{obs} を取得することができる。本実験では、特徴的な発光挙動を示す領域をグループ化した上で、各領域中の k_{obs} のヒストグラムを作成し、花崗岩を構成する鉱物(黒雲母、斜長石、カリ長石、石英)に吸着した Eu^{3+} の k_{obs} ヒストグラムと比較することで、花崗岩への Eu^{3+} の吸着状態と構成鉱物の分布の関連性を評価している。その結果、 Eu^{3+} は、黒雲母表面には1種の表面錯体を形成して、斜長石及びカリ長石表面には2種の表面錯体を形成して吸着していることが示された。

一方、TRLFM 測定の結果、花崗岩に吸着した Eu^{3+} の分布は非常に不均質であり、発光領域によって異なる発光の減衰挙動をする領域があることが示されている。花崗岩表面に吸着した Eu^{3+} の発光領域は表面の鉱物組成を表しており、特にヒストグラムの比較から、 Eu^{3+} が主に長石類に内圏型錯体として吸着しているとしている。外圏型錯体やカオリナイトのような長石類の風化物へ吸着した Eu^{3+} の内圏型錯体も観測することができたとしている。

第5章は表面欠陥が金属イオンの鉱物吸着へ及ぼす影響評価のための時間分解型近接場光蛍光顕微鏡(TRSNFM)の開発：サブマイクロスケールの不均質性 について記述されている。物質に光を照射すると、光の電場によって物質内の原子に電気双極子が誘起される。この電気双極子が物質近傍にナノスケールの厚みで作る電界を近接場という。本実験では、サブマイクロスケールの表面欠陥が Eu^{3+} の吸着へ及ぼす影響を評価するために、天然鉱物に吸着した金属イオンを観測することが可能な TRSNFM を構築している。試料に励起用レーザーを照射し、試料からの発光を、プローブを通して観測する近接場光顕微システムの構築を試みている。CW レーザを用いて乾燥させた $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ を構築したシステムで観測したところ、発光スペクトル・表面形状を取得することに成功している。そして、鉱物に吸着した Eu^{3+} へ TRSNFM を適用する場合、鉱物試料の厚みを薄く加工することによって試料表面の Eu^{3+} を発光させることが可能であると考えている。

第6章は結論であり、本研究のまとめが行われている。

このように、本研究は放射性廃棄物地層処分の安全評価において問題となる遅延係数のばらつきについて、表面不均質性が吸着に与える影響に注目し、時間分解型蛍光顕微鏡を用いてミクロ的観点から多くの知見を得たものであり、原子力工学特に放射性廃棄物工学に対する寄与が大きい。

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。