

本論文は、高レベル放射性廃棄物の処分の安全評価上重要であるネプツニウム(Np)の吸着挙動に関し、とくに Fe(II)を含有する鉄酸化物の固液界面において Np(V)が酸化還元反応を伴いながら鉄酸化物界面ならびにバルク層に吸着する機構を明らかにしたものである。論文は、5章から構成されている。

第1章では、本論文で対象とする Np-鉄酸化物系の吸着挙動について、化学的、工学的な観点からの必要性を述べている。さらに、Np-鉄酸化物系の吸着における既存の知見をまとめ、既往の研究と比較しての本研究の新規性ならびに目的を示している。

第2章では、溶存酸素の影響を受ける大気開放系において、吸着挙動の解明が行われている。ここでは、バッチ法による吸着実験によって、マグネタイトやヘマタイトに対する Np 吸着の pH、イオン強度、温度ならびに鉄酸化物の接触時間に対する依存性を明らかにしている。また、逐次脱離法をこれらの系に適用し、様々な条件下での Np の吸着メカニズムに関する情報を得ている。さらに、鉄酸化物表面を分析することで、鉄酸化物の表面状態が吸着挙動に与える影響について議論されている。これらを総合的に検討することで、系による吸着メカニズムの変化、経時的な吸着量、鉄酸化物表面特性の吸着挙動に与える影響など、包括的なマグネタイト、ヘマタイトに対する Np の吸着挙動が明示されている。

第3章では、特に Np(V)と Fe(II)の間での酸化還元反応に注目するため、溶存酸素の影響を排した脱酸素雰囲気下において実験が行われている。吸着、脱離実験を通じて Fe(II)を含むマグネタイトにおいては、大気開放系と脱酸素雰囲気下で吸着量、吸着メカニズムが大きく異なることが示されている。抽出法を適用し、それぞれの系において吸着した Np の価数を初めて明らかにすることによって、マグネタイトに対する吸着量、吸着メカニズム変化が固液界面における Np の価数の変化によるものと結論づけている。それぞれの系に対する支配的な Np の価数を決定し、価数の変化が吸着量、吸着メカニズムに与える影響をヘマタイト、マグネタイトとの比較によって明示したのは初めてのことである。さらに、脱酸素雰囲気下でマグネタイトを共存させた場合 Np が Np(IV)として沈殿している可能性について検討し、脱酸素雰囲気下では Np が Np(IV)として吸着していることを示している。

第4章では、マグネタイトを共存させた水溶液中での Np(V)の還元反応について、特にその反応速度について検討している。まず、液相中に数種のイオンが存在する試料において、それぞれを定量する方法を Cr(VI)-Fe(II)の系において確立している。確立した手法を用いて液相中での Np(V)の Fe(II)による還元反応の速度を評価し、大気開放系の Np(V)の吸着速度と脱酸素雰囲気下での吸着速度の差から、マグネタイトが共存した水溶液中での Np(V)の還元速度を求めている。この結果、マグネタイトが共存した水溶液中での還元反応が液相での反応速度の約 1000 倍もの値であることを示し、この反応が固液界面反応であると結論づけている。固液界面での反応が促進される原因として Np(V)-Fe(II)間での O 原子を介した電子のやりとりについて考察が加えられている。

第5章では、本論文の総括と結論が述べられている。

以上要するに、本論文では、放射性廃棄物処分の安全評価において重要である Np の鉄酸化物への吸着挙動が、Fe(II)を含有する鉄酸化物の固液界面における Np(V)の還元反応をともなうことが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。