

氏 名	ふじ 藤 原 けん 健 壮
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2225 号
学位授与の日付	平 成 15 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 原 子 核 工 学 専 攻
学位論文題目	Study on Hydrolysis and Complexation Reactions of Actinide Elements in Aqueous Solution for Safety Assessment of Radioactive Waste Disposal (放射性廃棄物処分の安全性評価のための水溶液中におけるアクチニド元素の加水分解及び錯生成反応に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 森 山 裕 丈 教 授 森 澤 眞 輔 教 授 山 名 元

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高レベル放射性廃棄物地層処分の安全評価に必要なアクチニド元素の地球環境中での挙動に関する化学的熱力学データを提供するため、特に水溶液中におけるアクチニド元素の加水分解及び錯生成反応について研究した成果をまとめたものであり、6章からなっている。

第1章は序論であり、まず、研究の背景として、高レベル放射性廃棄物地層処分の安全評価におけるアクチニド元素の化学的熱力学データの必要性を述べ、続いてアクチニド元素の水溶液化学反応に関する化学的熱力学データとして、特に溶解度積、加水分解定数および錯生成定数に関する研究の動向を概説し、最後に本論文の研究目的と構成について記述している。

第2章では、従来の報告値に大きな差異の認められる Pu(IV) の水和酸化物の溶解度積について測定を行った結果を述べている。 Pu の場合は、酸性の水溶液中で異なる価数の溶存種が共存する可能性があり、溶存種の制御もしくは考慮を怠ると得られた結果は重大な影響を被ることになる。このため、実験においては、亜二チオン酸ナトリウムを還元剤として酸化還元雰囲気を精密に制御するとともに、直接に測定することの困難な極微量の Pu(IV) の濃度を、分光学的に測定した Pu(III) の濃度から評価することにより、より精度の高い溶解度の値を得ることに成功している。平衡の確認に当たっては、過飽和法と不飽和法による比較を行い、溶解度積のイオン強度依存性を明らかにしている。また、得られた溶解度積の値を従来の報告値と比較検討し、従来の報告値にみられる差異が Pu(IV) の不均化反応やコロイド生成反応によることを指摘するとともに、得られた結果にコロイド生成を考慮したモデルを適用して Pu(IV) の加水分解定数を推定している。

第3章では、第2章と同じく、従来の報告値に大きな差異の認められる U(IV) の溶解度積について同様の測定を行った結果を述べている。 U(IV) の場合は、異なる価数の溶存種が共存する可能性は低いが、加水分解反応の影響を受ける可能性があり、測定した U(IV) の溶解度の値については、加水分解種の共存を考慮して補正する必要がある。このため、実験においては、報告値の不足している U(IV) の加水分解定数を溶媒抽出法によって新たに求め、その結果を用いて溶解度積を決定している。得られた溶解度積の値を従来の報告値と比較検討し、 U(IV) の溶解度積に関する従来の報告値の差異は加水分解反応の考慮如何によることを指摘している。また、第2章で得られた Pu(IV) の値や他の4価のアクチニドの値との比較検討を行い、4価のアクチニドについては溶解度積の値に一定の系統性がみられることを示している。即ち、溶解度積の値はアクチニドイオンのイオン半径の減少に伴い系統的に減少することを示し、この系統性に基づいて溶解度積の値を推定することが可能であることを指摘している。

第4章では、還元性条件における4価のアクチニドの場合との比較のため、酸化性条件における Pu(VI) の溶解度積について測定した結果を述べている。実験においては、オゾンガスを酸化剤として酸化性条件を維持するとともに、水溶液中に溶存する Pu(VI) の濃度を分光学的に直接測定している。得られた結果をもとに、従来の報告値にみられる差異の原因について考察し、中性付近の pH 領域で測定された値については加水分解反応に関する補正が不十分な場合があること、平衡が

確認されていない場合があることなどを原因として指摘している。また、得られた Pu(VI) の溶解度積の値を U(VI) や Np(VI) の値と比較検討し、6 価のアクチニドの場合はその差異がほとんど認められないことを示している。

第 5 章では、アクチニドイオンの錯生成定数にみられる系統性を評価するため、アクチニドイオンの有効電荷の概念を導入した剛体球モデルを用いて検討した結果を述べている。イオン結合性の化合物の場合は、静電相互作用を考慮したモデルに良く従うことが知られているが、アクチニドイオンの場合は、通常の静電相互作用に加えて、共有結合の形成などの f 電子特有の非静電的な相互作用が働く可能性がある。このため、本研究においては、アクチニドイオンの電荷について有効電荷の概念を導入することとし、加水分解定数や錯生成定数の報告値を用いてそれぞれの場合の有効電荷を求めている。錯生成定数としては、炭酸イオンやフッ化物イオンによる錯生成定数の実験値を解析し、その結果、アクチニドイオンの有効電荷は形式電荷より大きく、非静電的相互作用の寄与が認められることを明らかにしている。また、このことを考慮したモデルを用いることにより、加水分解定数や錯生成定数が予測可能であることを示している。

第 6 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、高レベル放射性廃棄物地層処分安全評価に必要なアクチニド元素の地球環境中での挙動に関する化学的熱力学データを提供するため、特に水溶液中におけるアクチニド元素の加水分解及び錯生成反応について研究した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 従来の報告値に大きな差異の認められる Pu(IV) の水和酸化物の溶解度積について、酸化還元雰囲気を精密に制御するとともに、分光学的に測定した Pu(III) の濃度から極微量の Pu(IV) の濃度を評価することにより、より精度の高い値を得た。その結果、従来の報告値にみられる差異が Pu(IV) の不均化反応やコロイド生成反応によることを指摘するとともに、コロイド生成を考慮したモデルを適用して Pu(IV) の加水分解定数を推定した。
2. 同じく従来の報告値に大きな差異の認められる U(IV) の溶解度積について、同様の手法により、より精度の高い値を得た。即ち、報告値の不足している U(IV) の加水分解定数を溶媒抽出法によって新たに求め、その結果を用いて溶解度積を決定した。これにより、U(IV) の溶解度積に関する従来の報告値の差異は加水分解反応の考慮如何によることを示し、また Pu(IV) の値との比較検討から、4 価のアクチニドの場合は溶解度積の値がアクチニドイオンのイオン半径の減少に伴い系統的に減少することを示した。
3. 還元性条件における 4 価のアクチニドの場合との比較のため、酸化性条件における Pu(VI) の溶解度積を測定した。その結果、従来の報告値に差異の認められる Pu(VI) の溶解度積について精度の高い値を得るとともに、U(VI) や Np(VI) の値との比較から 6 価のアクチニドの場合はその差異がほとんど認められないことを示した。
4. アクチニドイオンの錯生成定数にみられる系統性を評価するため、アクチニドイオンの有効電荷の概念を導入した剛体球モデルを用いて、炭酸イオンやフッ化物イオンによる錯生成定数の実験値を解析した。その結果、アクチニドイオンの有効電荷は形式電荷より大きく、非静電的相互作用の寄与が認められることを明らかにした。また、このことを考慮したモデルを用いることにより、加水分解定数や錯生成定数が予測可能であることを示した。

以上要するに、本論文は、高レベル放射性廃棄物地層処分安全評価に必要なアクチニド元素の水溶液化学反応について、精度の高い実験値を得るとともに、化学的熱力学データの信頼性向上および予測の方法に関する重要な知見を得たものであり、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、平成15年1月24日、論文内容とそれに関連した事項について諮問を行った結果、合格と認めた。