

京都大学	博士（工学）	氏名	飯田 芳久
論文題目	Study on Migration Behavior of Selenium for Safety Assessment of Radioactive Waste Disposal (放射性廃棄物処分安全評価のためのセレンの移行挙動に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、原子力発電所から発生する放射性廃棄物、特に高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全性評価に資することを目的として、長半減期の核分裂生成物であるセレンの溶解度、拡散、収着挙動に関する研究の成果をまとめたものであり、6章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、高レベル放射性廃棄物の処分計画と処分の安全評価手法について概説するとともに、緩衝材や岩盤中での核種移行の遅延過程を考慮することの重要性について述べている。半減期約10万年のSe-79は安全評価において重要な長半減期の核分裂生成物であり、地下水の酸化還元条件によって異なる酸化数を取りうる。このため、酸素がほとんど存在せず、還元環境になっている深地層の条件下でのセレンの化学的挙動を把握する必要があることが強調されている。</p> <p>第2章では、鉄共存系でのセレンの溶解度および溶解度制限固相を測定した結果を述べている。鉄が共存する系では二セレン化鉄(FeSe₂)などの固相が生成する可能性があり、その生成とともに溶解度への影響を実験的に確認する必要がある。実験においては、分光分析法によって、溶存種がセレン化水素イオン(HSe⁻)であることを確認し、還元状態が維持されていることを確認した。また、X線回折法によって、セレン単体(Se(s))の固相とともにFeSe₂などのセレン化鉄(Fe-Se)の固相が生成していることを確認した。複数の種類の固相が共存していたため、それぞれの固相に関する既往の熱力学データを用いてセレンの溶解度の測定値を評価し、セレンの溶解度はセレン化鉄が生成する条件においても、セレン化鉄ではなくセレン単体の固相によって制限されることを示した。</p> <p>第3章は還元条件下のセレン単体の溶解度と溶解反応に関する測定の結果を述べている。セレン単体は、中性の水溶液中ではセレン化水素イオン、アルカリ性水溶液中ではSe₄²⁻などのポリセレン化物イオンとして溶解することが知られているが、溶解に関与する化学種の熱力学定数の精度は必ずしも高くない。このため、測定においては、還元剤としてヒドラジンを使い、pHと塩(NaCl)濃度をパラメータとして、セレンの溶解度を測定した。得られた結果を解析して、セレンの溶解反応の平衡定数とともに、溶解に関与するセレンの化学種の熱力学定数を求めた。これらの値を文献値と比較検討し、精度の向上を確認した。</p> <p>第4章はベントナイト系緩衝材中のセレンの拡散挙動に関する透過型拡散実験の結果を述べている。ベントナイト系緩衝材中での放射性核種の拡散挙動については、地下水の塩濃度の影響やベントナイト変質の影響を評価することが重要であり、このため、試料水溶液の塩濃度および拡散媒体中のベントナイト含有量をパラメータとしてセレンの拡散係数を測定した。拡散係数は、溶液の塩濃度の上昇およびベントナイト含有量の減少に伴って上昇した。この傾向を説明するため、陰イオンの拡散モデルとして、ベントナイト表面の負電荷による電気二重層の存在と細孔拡散のメカニズムを考慮したモデルを構築した。モデルにより計算された拡散係数は、実験値と良く一致し、このモデルによって、地下水の</p>			

京都大学	博士(工学)	氏名	飯田 芳久
<p data-bbox="167 275 1412 353">塩濃度の変化や緩衝材の変質に伴って変動するセレンの拡散挙動を評価することが可能であることを示した。</p> <p data-bbox="167 365 1412 940">第5章は岩石に対するセレンの収着実験の結果を述べている。放射性核種の収着挙動は地下水組成の変化に伴って変動することが知られており、このため、還元環境において塩濃度とpHをパラメータとした系統的なセレンの収着データを取得した。実験に用いた岩石と地下水の試料は、還元状態を維持して地下から採取したものであり、結晶質岩の代表として花崗閃緑岩、堆積岩の代表として砂質泥岩および凝灰質砂岩を用いた。また、岩石の構成鉱物の影響を明らかにするため、主要構成鉱物として、石英、長石、黒雲母、緑泥石、スメクタイト、および黄鉄鉱を選定し、収着実験を実施した。実験の結果、セレンの収着に与える塩濃度の影響はいずれの岩石でも顕著ではないが、pHの影響は岩石によって大きく異なることを確認した。またそれぞれの岩石と構成鉱物から得られたセレンの収着データを比較検討し、その結果、花崗閃緑岩においてはセレンを支配的に収着する鉱物が黒雲母であること、その収着機構が表面錯体型であることを明らかにするとともに、砂質泥岩および凝灰質砂岩においては支配的な収着鉱物は黄鉄鉱であり、黄鉄鉱への収着機構はイオウとの酸化還元反応であると推定した。</p> <p data-bbox="199 952 1141 985">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。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、地下水環境におけるセレンの溶解度、拡散、収着の現象について、高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全性評価に資することを目標に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とおりである。

1. 還元環境下でのセレンの溶解度を明らかにするため、鉄共存系でのセレンの溶解度を測定するとともに、溶存種および溶解度制限固相を分析した。その結果、溶存種がセレン化水素イオン (HSe^-) であることを確認し、セレンの溶解度はセレン単体の固相 (Se(s)) によって制限されていることを明らかにした。また、溶解度の pH および塩濃度依存性から溶解反応の平衡定数を決定するとともに、溶解に関与するセレンの化学種の熱力学定数と活量係数を求めた。これらの値を文献値と比較検討し、精度の向上を確認した。
2. ベントナイト系緩衝材中でのセレンの拡散挙動について、その評価の指標となる拡散係数を測定し、拡散係数が地下水塩濃度の増加およびベントナイト含有量の減少に伴って増加することを明らかにした。この傾向を説明するため、陰イオンの拡散モデルとして、ベントナイト表面の負電荷による電気二重層の存在と細孔拡散のメカニズムを考慮したモデルを構築した。モデルにより計算された拡散係数は実験値と良く一致したことから、このモデルによってセレンの拡散挙動を評価することが可能であることを示した。
3. 還元環境におけるセレンの岩石に対する収着挙動とその反応機構を明らかにするため、結晶質岩と堆積岩およびそれらの構成鉱物を固相として、塩濃度や pH の異なる液相を用いてセレンの収着分配係数を系統的に取得した。得られた結果を比較検討し、その結果、花崗閃緑岩においてはセレンを支配的に収着する鉱物が黒雲母であること、その収着機構が表面錯体型であることを明らかにするとともに、砂質泥岩および凝灰質砂岩においては支配的な収着鉱物は黄鉄鉱であり、黄鉄鉱への収着機構はイオウとの酸化還元反応であると推定した。

以上要するに、本論文は、地層処分の安全性評価において重要と考えられる長寿命の核分裂生成物セレンの化学的挙動を実験的に検討したものであり、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24年1月20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。