

高レベル放射性廃液ガラス固化体の長期健全性に関する研究

稲垣, 八穂広

<https://doi.org/10.11501/3080214>

出版情報 : 九州大学, 1994, 博士 (工学), 論文博士
バージョン :
権利関係 :

6.1. 緒言

5章で述べたとおり、ガラス固化体の長期浸出挙動を予測評価することは、地層処分全体の安全評価において最も重要な項目の一つであり、世界各国で活発な研究が行われてきている。しかし、(1)非常に長期の浸出挙動を評価しなければならないこと。(2)実際の処分環境が非常に複雑な系であること。等の理由から、長期浸出挙動の予測評価に関しては今だ明確な結論が得られておらず、現在も様々な研究が続けられている。

実際の地層処分では、ガラス固化体はステンレス鋼製のキャニスターに封入され、更にその周囲を鉄製のオーバーパック、ベントナイト緩衝材、岩盤で取り囲む多重バリア構造の中に配置される⁽⁶⁻¹⁾。よって、ガラス固化体の浸出は、ベントナイト緩衝材を透過し、オーバーパック、キャニスターを腐食、破壊して浸入した地下水との反応によって起こる。この地下水は、純水や通常の地下水とは性状が異なると考えられ、また、ベントナイトや腐食生成物が共存することから、実際の処分環境におけるガラス固化体の浸出は多くの環境因子が影響し合う非常に複雑な反応となることが予想される。このようなガラス固化体の浸出挙動を評価するためには、個々の環境因子の影響および全ての環境因子を組み合わせた体系での評価を行うと共に、それぞれの反応の物理化学的メカニズムを明かにし、それらを基にした浸出モデルを構築する必要がある。しかし、その複雑性から、現在は個々の環境因子、あるいは少数の環境因子を組み合わせた場合の影響のみが評価されている段階である。特に、ベントナイト緩衝材やオーバーパックの腐食生成物については、それらが共存する系でのガラス固化体の浸出試験が数多く行われているが、その解析や反応メカニズム、浸出モデルの検討はまだ充分ではない。

地層処分体系の中で、緩衝材として用いられるベントナイトについては、次のような機能が期待されている⁽⁶⁻¹⁾。

- (1)地下水の浸入の抑制
- (2)地下水の化学的性質の調整
- (3)浸出した放射性核種の保持

(4)機械的応力の緩和

(5)崩壊熱の伝達

このようなベントナイトの存在がガラス固化体の浸出挙動に及ぼす影響については、これまで数多くの研究が行われている(6-2),(6-3),(6-4),(6-5),(6-6)。それらの中で、ベントナイトが共存する系でのガラス固化体の浸出試験では、ベントナイトの存在はガラス固化体の浸出を促進させることが報告されている。そのメカニズムについての解析、評価はまだ充分ではないが、その原因の1つとして、ベントナイトの主要構成鉱物であるモンモリロナイト(montmorillonite)のイオン交換特性が浸出液の性状に影響を及ぼすことが挙げられている(6-2),(6-3),(6-7)。モンモリロナイトは層状構造をもつスメクタイト(smectite)系鉱物の1つであり、各基本層は負に帯電していることが多く、その負電荷に対応した陽イオンが層間に存在している。モンモリロナイトでは、この層間陽イオンは Na^+ 、 Ca^{2+} であるが、他の陽イオンとも容易に交換することで浸出液の性状が変化する。これまでに行われてきた、表面積の小さいバルク状のガラス固化体を用いた浸出試験結果の多くは、このイオン交換を考慮した浸出モデルを用いてうまく説明されている(6-2)。しかし、ガラスの溶解速度を速めて短期間で長期間の反応を模擬するために、最近数多く行われるようになってきた表面積の大きな粉末状のガラス固化体を用いた浸出試験では、その試験結果をイオン交換を考慮した浸出モデルだけではうまく説明できないことが報告されている(6-3)。このことは、ガラス、水、ベントナイトが共存する系で起こる様々な反応のメカニズムの理解がまだ充分ではないことを示す。

そこで本章では、ベントナイト共存下でのガラス固化体の浸出メカニズムを明かにし、長期浸出挙動を評価する浸出モデルを開発することを目的とし、実験的、解析的研究を行った。まず、粉末状の模擬ガラス固化体を用いて、90℃の脱イオン水中およびベントナイト共存下での静的浸出実験を行い、各元素の浸出量を浸出時間の関数として求めた。また、熱中性子照射によって、ガラス中のCsを放射化($^{133}\text{Cs} \rightarrow ^{134}\text{Cs}$)させたガラス固化体を用いて同様の浸出試験を行い、ベントナイトへの ^{134}Cs の収着量を測定した。次に、5章で示したDiffusion-combined Modelを基に、モンモリロナイトのイオン交換および新たな鉱物の

溶解析出反応を組み合わせた浸出モデルを用いて、浸出試験の解析を行った。これらの浸出試験結果および解析結果から、ベントナイト共存下でのガラス固化体の浸出挙動の物理化学的メカニズムを検討し、長期浸出挙動について検討した。

6.2.実験方法

6.2.1.試料

本実験では、5章での実験と同様、動力炉核燃料開発事業団（PNC）で開発された模擬ガラス固化体P0798を粒径75 μm から150 μm の粉末にしたものをガラス試料（未照射ガラス試料；inactive glass）として用いた。その組成は表5-1（5章）に示し、また、その比表面積は0.036 m^2/g であった。次に、この未照射ガラス試料を京都大学原子炉実験所（KUR）において熱中性子照射し、ガラス試料中に含まれるCsの放射化（ $^{133}\text{Cs} \rightarrow ^{134}\text{Cs}$ ）およびガラス中に含まれるBの $^{10}\text{B}(\text{n},\alpha)^7\text{Li}$ 反応による α 照射を行ったものを照射後ガラス試料（active glass）とした。このときの熱中性子の照射線量率は $8.15 \times 10^{17} \text{ n/m}^2\text{s}$ 、照射線量は $5.87 \times 10^{21} \text{ n/m}^2$ であり、その結果、ガラス中には $9.1 \times 10^{-10} \text{ mol/g(glass)}$ の ^{134}Cs が生成され、また、 $1.1 \times 10^{18} \text{ }^{10}\text{B}(\text{n},\alpha)^7\text{Li reactions/g(glass)}$ の α 照射を受ける。

一方、ベントナイト試料は、Na型ベントナイトであるクニゲルV-1（Kunigel V-1、クニミネ工業製）を圧縮しない粉末状の状態を用いた。その組成を表6-1に示す⁽⁶⁻⁸⁾。また、乾燥状態でのベントナイト試料の比表面積はBET法による測定で $7.31 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

表6-1 Na型ベントナイト (クニゲルV-1) の組成⁽⁶⁻⁸⁾

mineral	composition	weight %
Na-montmorillonite	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}_{0.5})(\text{Al}, \text{Mg})_6\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_6 n\text{H}_2\text{O}$	50 - 55
quartz	SiO_2	30 - 35
plagioclase	$(\text{Na}, \text{Ca})\text{Al}(\text{Si}, \text{Al})\text{Si}_2\text{O}_8$	5 - 10
calcite	CaCO_3	1 - 3
zeolite	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Ba})[(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_2]_n x\text{H}_2\text{O}$	1 - 2
dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	1 - 2
pyrite	FeS_2	0.3 - 0.6
impurity		

6.2.2.浸出試験

PNL(Pacific Northwest Laboratory)の提唱するMCC浸出試験法(Material Characterization Center Leach Test Procedure)⁽⁶⁻⁹⁾に従い、上記のガラス試料を用いて、ベントナイト共存下での静的浸出試験を行った。まず、テフロン容器に未照射ガラス試料または照射後ガラス試料0.5g、ベントナイト試料0.5gと脱イオン水15ccを入れて密封した後、これを電気炉中にセットして90℃で最長130日の静的浸出試験を行った。このときのガラス試料表面積(S)と浸出液体積(V)の比(S/V)は、約1200m⁻¹であった。また、比較のために、ベントナイトが共存しない脱イオン水中でのガラス試料の浸出試験も同様の方法で行った。尚、浸出試験は全て大気中で行った。浸出試験条件をまとめて表6-2に示す。

表6-2 浸出試験条件

	corrosion tests of inactive glass		corrosion tests of active glass	
	in deionized water	in the presence of bentonite	in deionized water	in the presence of bentonite
glass powder (75-150 μ m)	0.5g	0.5g	0.5g	0.5g
bentonite	0	0.5g	0	0.5g
deionized water	15cm ³	15cm ³	15cm ³	15cm ³
temp.	90°C	90°C	90°C	90°C
SA/V	1200m ⁻¹	1200m ⁻¹	1200m ⁻¹	1200m ⁻¹
corrosion time	3 - 133days	3 - 133days	3 - 58days	3 - 58days

6.2.3. 浸出試験後の操作および分析

浸出試験終了後、電気炉からテフロン容器を取り出し、室温まで速やかに冷却した後、浸出液のpHを測定した。尚、浸出試験前の脱イオン水のpHは5.6であった（大気中の二酸化炭素と平衡にある）。

ベントナイト共存下での浸出試験の場合には、浸出液のpH測定後、遠心分離および限外ろ過を用いて浸出液とベントナイトを分離した。まず、浸出液とベントナイトの混合液を加速度2000Gで2時間の遠心分離を行い、比較的大きなベントナイト粒子を分離した。この比較的大きな粒子はオーブンで乾燥させ、その質量を測定した。次に、比較的大きなベントナイト粒子を除去した混合液はミリポアフィルター（分画分子数10,000、約1.8nm）を用いてろ過し、懸濁粒子（比較的小さなベントナイト粒子）と浸出液に分離した。懸濁粒子はオーブンで乾燥させた後、その質量を測定し、浸出液は元素分析を行うために0.1 M-HNO₃溶液で希釈した。

一方、ベントナイトが共存しない脱イオン水中での浸出試験の場合には、浸出液のpH測定後、浸出液をミリポアフィルター（分画分子数10,000、約1.8nm）を用いてろ過した後、浸出液は元素分析を行うために0.1M-HNO₃溶液で希釈した。

このような操作を行った後、浸出液中の各元素の濃度をICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析装置、Yokogawa ICP-PMS2000、九州大学中央分析センター）、ICP（誘導結合プラズマ分析装置、Shimadzu ICPS-1000TR、京都大学原子炉実験所）および原子吸光分析装置（AA、Hitachi Z-6100、京都大学原子炉実験所）を用いて分析した。一方、比較的大きな粒子と懸濁粒子に分離したベントナイト試料については、それぞれに収着したCs（¹³⁴Cs）の量をGe(Li)型半導体検出器による放射能分析により測定した。また、校正のために、ICPおよびAAですでに測定した浸出液中のCs（Cs¹³⁴）の量についても、Ge(Li)型半導体検出器による放射能分析により測定した。

6.3.実験結果

6.3.1.規格化浸出量および浸出液のpH

まず初めに、未照射ガラス試料を用いた場合の、脱イオン水中およびベントナイト共存下での規格化浸出量（N_{Li}）を浸出時間の関数として、それぞれ図6-1および図6-2に示す。この規格化浸出量は、5章で示したものと同様、浸出液の各元素濃度から求めたものである。ここで、ベントナイト共存下での浸出試験では、Si、Na、Al、Ca等の元素についてはベントナイトからも溶出してくるため、浸出液の元素濃度から規格化浸出量を求めることはできない。そこで、ベントナイト共存下での浸出試験では、ベントナイトには含まれないB、Li、Mo、Csについてのみ規格化浸出量を求めた。

図6-1、図6-2より、ベントナイト共存下では、脱イオン水中に比べてB、Moの規格化浸出量が約1.5倍に増加している。B、Moはガラスマトリックス構成元素であり、ベントナイトの存在によってガラスの浸出が促進されることがわかる。一方、Csの規格化浸出量は脱イオン水中に比べて、約1/5となった。また、Liの規格化浸出量は脱イオン水中とはほぼ同程度であった。脱イオン水中ではLi、B、Mo、Na等の可溶性元素は全て同じ浸出挙動を示すのに対し、ベントナイト共存下ではB、Moの規格化浸出量はLiの規格化浸出量に比

べて大きくなるのがわかる。このことから、ベントナイト共存下では、Li等の可溶性元素の一部はベントナイトに収着しているものと考えられる。

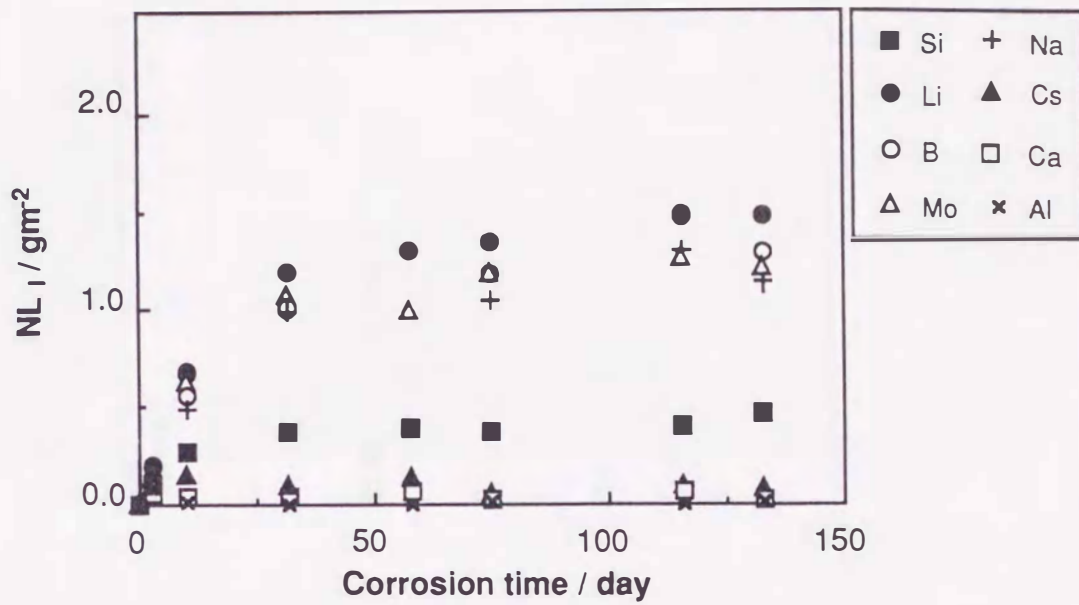


図6-1 各元素の規格化浸出量の実験結果
(未照射ガラス試料、脱イオン水中)

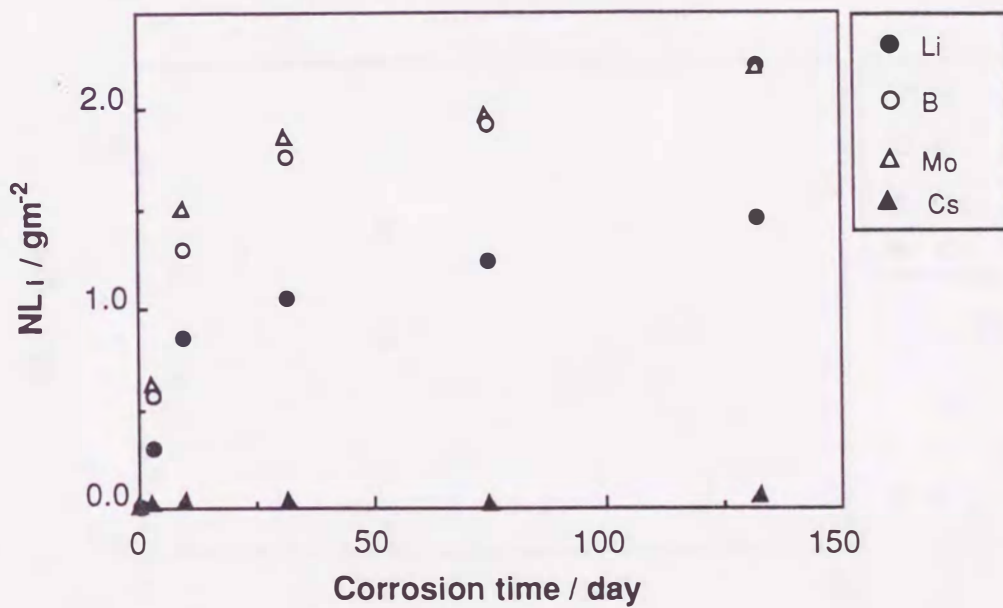


図6-2 各元素の規格化浸出量の実験結果
(未照射ガラス試料、ベントナイト共存下)

次に、照射後ガラス試料を用いた場合の、脱イオン水中およびベントナイト共存下での規格化浸出量 (NL_i) を浸出時間の関数として、それぞれ図6-3および図6-4に示す。

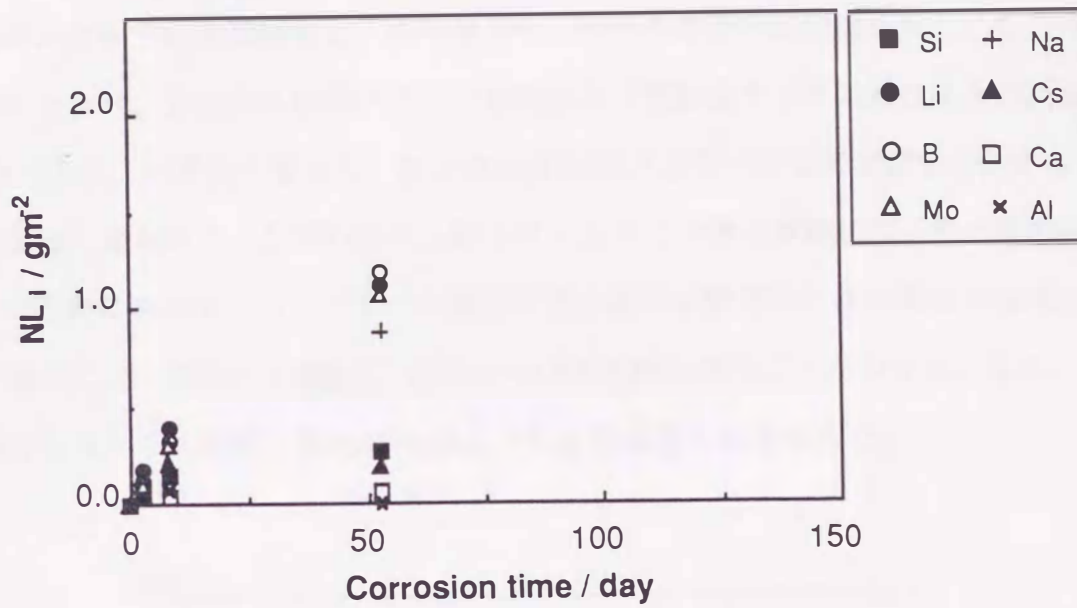


図6-3 各元素の規格化浸出量の実験結果
(照射後ガラス試料、脱イオン水中)

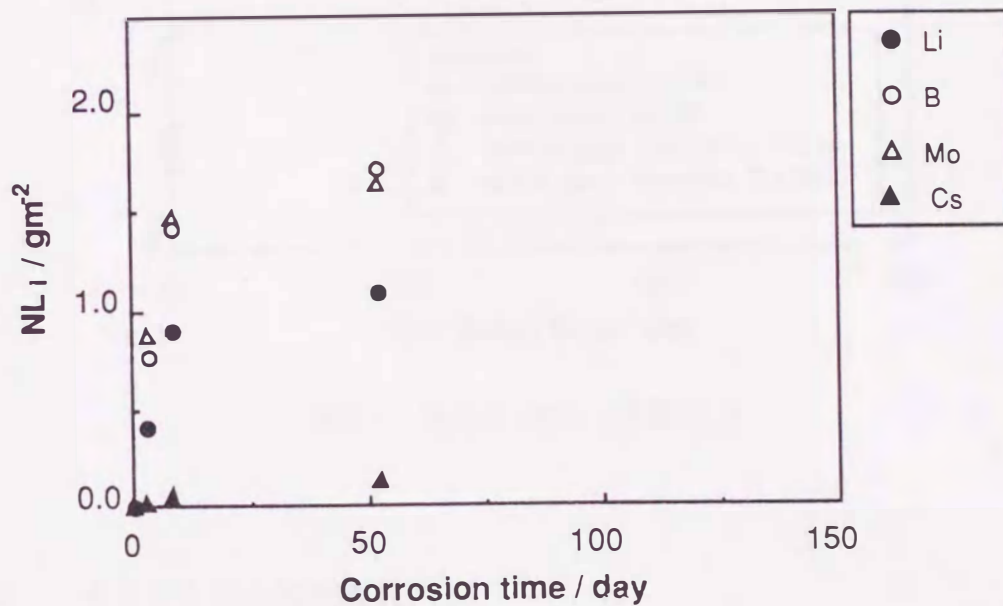


図6-4 各元素の規格化浸出量の実験結果
(照射後ガラス試料、ベントナイト共存下)

照射後ガラス試料の場合、浸出時間が約50日までのデータしかないが、未照射ガラス試料の場合とほぼ同様の挙動を示した。

次に、浸出液のpHを浸出時間の関数として図6-5に示す。ここで、白丸、黒丸がそれぞれ脱イオン水中での未照射および照射後ガラス試料の場合の測定値を表し、白三角、黒三角がそれぞれベントナイト共存下での未照射および照射後ガラス試料の場合の測定値を表す。図6-5より、いずれの場合も、浸出液のpHは浸出初期の数日で急激に増加するが、その後はほぼ一定となることがわかる。脱イオン水中での浸出試験では、浸出液のpHは9.5～10.0の範囲にあるが、ベントナイト共存下での浸出試験では、浸出液のpHは脱イオン水中の場合に比べて0.5～1.0低く、pH9.0～9.5の範囲にあることがわかる。また、未照射および照射後ガラス試料で浸出液のpHに大きな差は見られなかった。

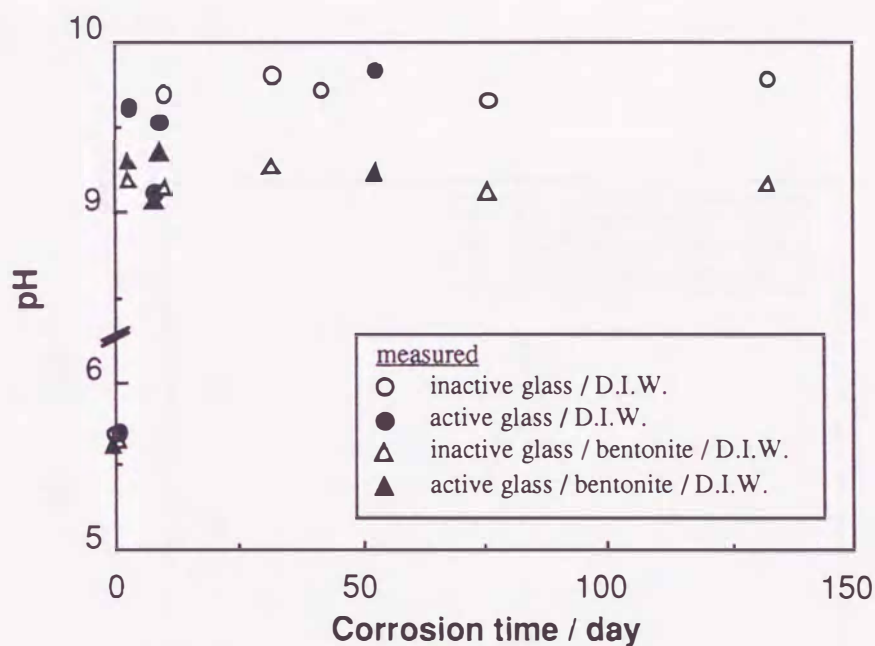


図6-5 浸出液のpH (実験結果)

6.3.2. ベントナイトへのCsの収着量

照射後ガラス試料を用いたベントナイト共存下での浸出試験では、ベントナイトに収着したCsの量を測定し、その収着量から規格化浸出量を求めた。まず、浸出試験後、その

大きさによって、懸濁粒子と比較的大きな粒子の2つに分類したベントナイトの重量はそれぞれ0.12gと0.38gであり、懸濁粒子の重量は比較的大きな粒子の約1/3であった。次に、それぞれの粒子に収着したCs量を比較すると、懸濁粒子に収着したCs量は比較的大きな粒子に収着したCs量の10倍以上となり、ほとんど全てのCsは懸濁粒子に収着していた。ベントナイトへの収着量から求めたCsの規格化浸出量を、浸出液の濃度から求めたCs、Bの規格化浸出量とともに浸出時間の関数として図6-6に示す。浸出液の濃度から求めたCsの規格化浸出量は、Bの規格化浸出量の1/100以下と非常に小さい値であったが、ベントナイトへの収着量から求めたCsの規格化浸出量はBの規格化浸出量に近い値となった。このことから、CsはB等の可溶性元素と同様にガラスから溶出するが、その多くがベントナイト、特に懸濁粒子に収着するものと考えられる。また、この懸濁粒子は主に収着能の高いNa型モンモリロナイトからなり、一方、比較的大きな粒子は主に収着能の低い石英等の鉱物からなると考えられる。

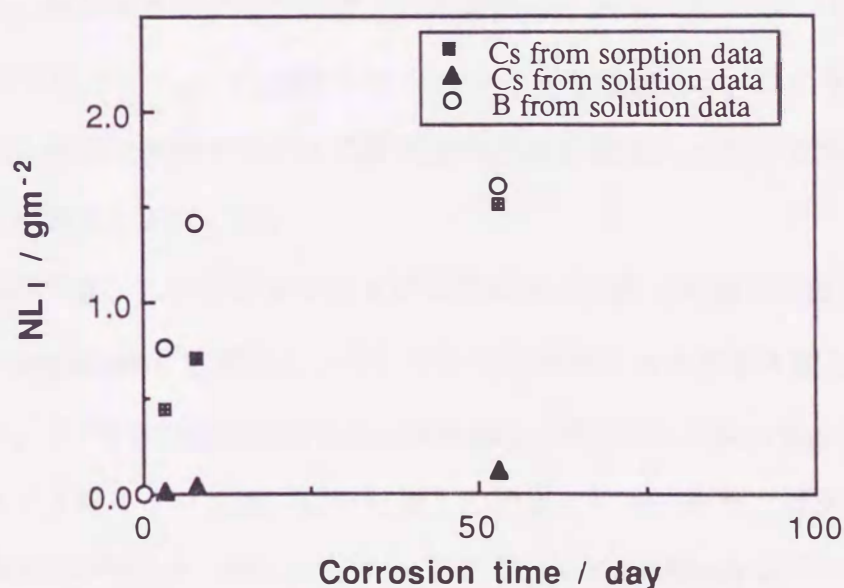


図6-6 ベントナイトへの収着量から求めたCsの規格化浸出量

6.4.考察

6.4.1.ベントナイトのイオン交換を考慮した浸出モデルによる解析

まず初めに、脱イオン水中でのガラス固化体の浸出挙動については、5章で示した Diffusion-combined Model を用いて良く説明できるため、試験結果の解析はここでは省略する。

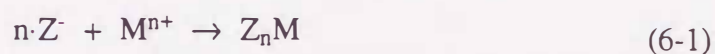
次に、ベントナイト共存下では、脱イオン水中に比べてガラス固化体の浸出が促進されるという結果が得られた。他の研究者らによる、緩衝材存在下でのガラス固化体の浸出試験でも^{(6-2),(6-3),(6-4),(6-5),(6-6)}、今回の試験結果と同様に、脱イオン水中に比べて浸出が促進されるという結果が得られている。そのメカニズムについての解析、評価はまだ充分ではないが、その原因の1つとして、ベントナイトの主要構成鉱物であるモンモリロナイト (montmorillonite) のイオン交換特性が浸出液の性状に影響を及ぼすことが挙げられている^{(6-2),(6-7)}。モンモリロナイトは層状構造をもつスメクタイト (smectite) 系鉱物の1つであり、各基本層は負に帯電していることが多く、その負電荷に対応した陽イオンが層間に存在している。モンモリロナイトでは、この層間陽イオンは主に Na^+ 、 Ca^{2+} であり、それぞれNa型モンモリロナイト、Ca型モンモリロナイトと呼ばれる。この層間陽イオンが、他の陽イオンと容易に交換することで浸出液の性状が変化し、ガラス固化体の浸出挙動も変化することが考えられている。

Grambow ら⁽⁶⁻²⁾は、このモンモリロナイトのイオン交換を考慮した浸出モデル (Glass/Bentonite /Water Model) を開発し、ベントナイト共存下でのガラス固化体の浸出挙動を評価している。このGlass/Bentonite/Water Modelは、5章で示したReaction Path Model を基に、モンモリロナイトのイオン交換反応を付加した浸出モデルであり、ガラスとベントナイトが共存する系を2つの部分 (Bentonite/Water システム、Glass/Water システム) に分けて検討する。まず、Bentonite /Water システムでは、ベントナイトと浸出液の反応を、浸出液中のモンモリロナイトのイオン交換平衡を計算することによって求める。次に、Glass/Water システムでは、ガラスと浸出液の反応を、Reaction Path Model^{(6-2),(6-10)}と同様の計算によって求める。そして、この2つのシステムを浸出液を媒介として結び付け、Glass/ Bentonite

/Waterシステムでの各元素の浸出量（浸出液中の各元素の濃度）を計算する。これまでに
行われたベントナイト共存下でのガラス固化体の浸出試験結果の多くは、このGlass/
Bentonite/Water Modelを用いてうまく説明することができる。しかし、最近数多く行われ
ている、表面積の大きな粉末状のガラス固化体を用いた浸出試験では、Glass/ Bentonite
/Water Modelによる計算結果が試験結果と一致しないことが報告されている。

そこで本節では、Glass/Bentonite/Water Modelを基にした新たな浸出モデルを考え、ベン
トナイト共存下でのガラス固化体の浸出試験結果の解析を行った。この浸出モデルの概略
を以下に説明する。この浸出モデルは、Glass/Bentonite/Water Modelと同様に、(1)Bentonite/
Water システム、(2)Glass/Water システムの2つの構成部分から成り立っている。そして、
まず、(1)Bentonite/Water システムではGlass/Bentonite/Water Modelと同様に、ベントナイト
と浸出液の反応を、浸出液中のモンモリロナイトのイオン交換平衡を計算することによっ
て求める。一方、(2)Glass/ Water システムでは、ガラスと浸出液の反応を、Reaction Path
Modelではなく、5章で示したDiffusion-combined Modelを用いて求める。そして、この2つ
のシステムを浸出液を媒介として結び付け、Glass/Bentonite/Waterシステムでの各元素の浸
出量（浸出液中の各元素の濃度）を計算する。

次に、この浸出モデルの実際の計算方法について示す。まず、(1)Bentonite/Water システ
ムでは、図6-7に示す様に、モンモリロナイトは考慮する陽イオン（ Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ 、
 H^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} ）に対応するある量の収着サイト（Z）を持つと仮定する。そして、イ
オン交換反応は、次に示すWannerの平衡モデル⁽⁶⁻¹¹⁾によって表されるとする。



$$K_{\text{ex}} = \frac{[Z_n M]}{[Z]^n [M^{n+}]} \quad (6-2)$$

ここで、Zはモンモリロナイトの仮想的なイオン交換サイトを表し、 M^{n+} は陽イオンを表
す。また、 K_{ex} は各イオンのイオン交換定数を表す。そして、イオン交換定数が変化しな
いとし、このイオン交換反応を地球化学計算コードPHREEQE⁽⁶⁻¹²⁾を用いて計算する。ま
た、このとき、ベントナイト構成鉱物の1つである黄鉄鉱（pyrite; FeS_2 ）の溶解を考慮す

た値^{(6-8),(6-16)}である。

表6-3 ベントナイトのイオン交換を考慮した浸出モデルに用いた条件、パラメータの値

<u>Corrosion conditions</u>			
Temperature : 90°C	S/V : 1200 m ⁻¹		
<u>Constants</u>			
k ₊ : 0.050 gm ⁻² day ⁻¹	a : 67 μm		
r _{fin} : 0.000 gm ⁻² day ⁻¹	D : 5.2 x 10 ⁻²⁰ m ² sec ⁻¹		
<u>Thermodynamic data</u>			
<u>mineral</u>	<u>reaction</u>	<u>log K (25°C)</u>	<u>Δ Hr (kcal/mol)</u>
Ferrihydrite ⁽⁶⁻¹³⁾	Fe(OH) ₃ + 3H ⁺ → Fe ³⁺ + 3H ₂ O	4.89	0.00
Nd(OH) ₃ ⁽⁶⁻¹³⁾	Nd(OH) ₃ → Nd ³⁺ + 3OH ⁻	-18.90	-34.80
β-Zn(OH) ₂ ⁽⁶⁻¹⁴⁾	Zn(OH) ₂ → Zn ²⁺ + 2OH ⁻	11.90	-19.70
Gibbsite ⁽⁶⁻¹⁵⁾	Al(OH) ₃ → Al ³⁺ + 3OH ⁻	7.70	-22.0
Calcite ⁽⁶⁻¹²⁾	CaCO ₃ → Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻	-8.48	-2.30
amorph silica ⁽⁶⁻¹²⁾	SiO ₂ + 2H ₂ O → H ₄ SiO ₄	-2.80	1.56
Pco ₂	log Pco ₂ = -3.52		
<u>Ion-exchange constants</u>		<u>Cation-exchange capacity (CEC)^{(6-8),(6-16)}</u>	
log K _{ex} (Na) = 20.0 ⁽⁶⁻¹¹⁾		Z ⁻ : 20.0 [meq/l]	
log K _{ex} (K) = 20.7 ⁽⁶⁻¹¹⁾		Na ⁺ : 16.54**	
log K _{ex} (H) = 9.9 ⁽⁶⁻²⁾		K ⁺ : 0.18**	
log K _{ex} (Cs) = 21.0*		Mg ²⁺ : 0.48**	
log K _{ex} (Mg) = 42.0 ⁽⁶⁻¹¹⁾		Ca ²⁺ : 2.80**	
log K _{ex} (Ca) = 42.7 ⁽⁶⁻¹¹⁾			
		* evaluated from the present experiments	
		**evaluated from data of Kunipia F ^{(6-8),(6-16)}	

この浸出モデルを用いて計算した規格化浸出量 (NLi) の一例を図6-8に示す。Li、B、Moのいずれも、規格化浸出量の計算結果は測定結果に比べてかなり小さい値となった。

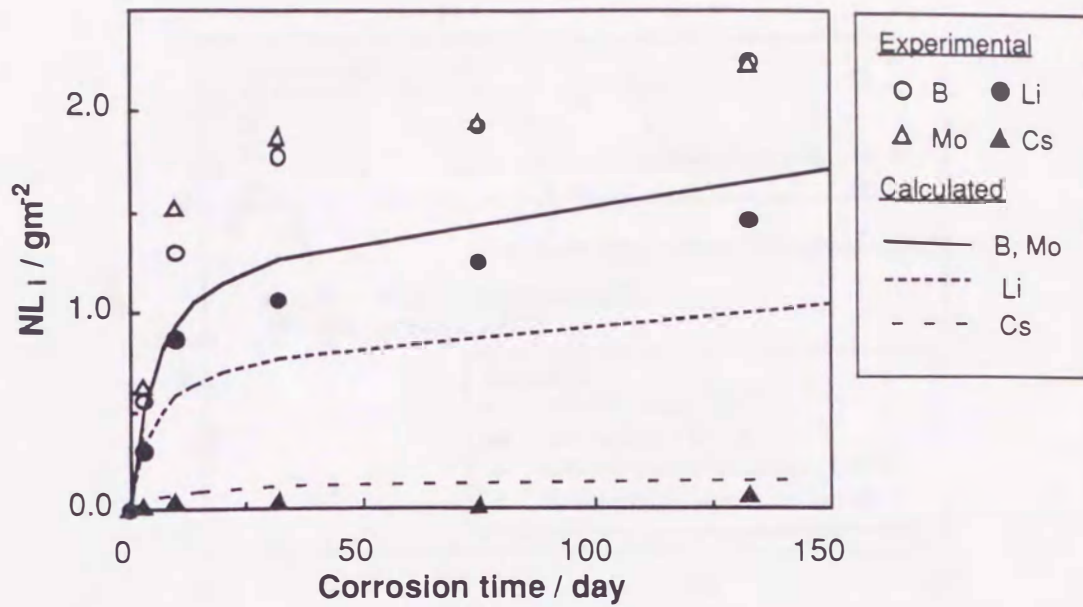


図6-8 ベントナイトのイオン交換を考慮した浸出モデルによる
各元素の規格化浸出量の計算結果
(未照射ガラス試料、ベントナイト共存下)

また、このときの浸出液のpHの計算結果を図6-9に示す。実線は脱イオン水中、破線はベントナイト共存下での浸出液のpHの計算結果を表す。ここで、いずれの場合も、浸出液のpHは、5章で示したDiffusion-combined Modelによる脱イオン水での浸出挙動の解析と同様に、90℃で空気と平衡にある浸出液中のCO₂濃度が25℃でも変化しないとして計算したものである。脱イオン水中での浸出では、浸出液のpHの計算結果は測定結果と良い一致を示したが、ベントナイト共存下での浸出では、浸出液のpHの計算結果は測定結果よりも少し高い値となった。また、モンモリロナイトのイオン交換定数 (K_{ex}) の値について、異なる値⁽⁶⁻²⁾を用いて再計算を行ったが、規格化浸出量、浸出液のpHはいずれも、計算結果と測定結果は一致しなかった。

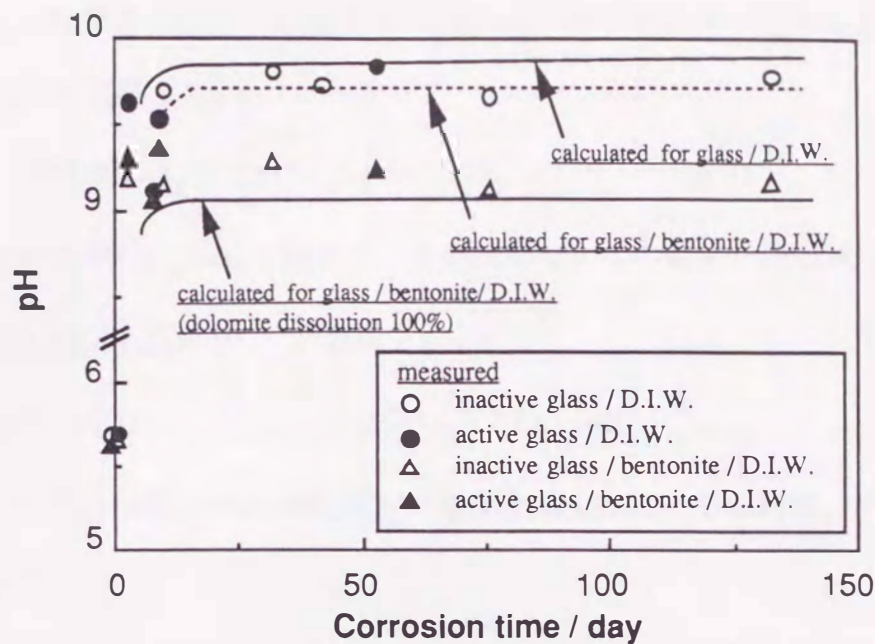


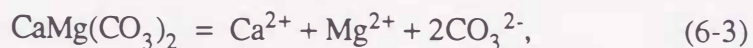
図6-9 浸出液のpH (計算結果)

6.4.2. ドロマイト溶解/セピオライト析出を考慮した浸出モデルによる解析

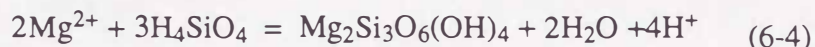
前節で示したように、これまでのベントナイトのイオン交換を考慮した浸出モデルでは、ベントナイト共存下でのガラス固化体の浸出挙動をうまく説明することができなかった。この浸出モデルでは、ベントナイトと浸出液の反応は主にモンモリロナイトのイオン交換反応であると考え、ベントナイト構成鉱物の溶解反応については黄鉄鉱 (pyrite; FeS_2) の溶解しか考慮していない。そこで、本節では、黄鉄鉱以外のベントナイト構成鉱物の溶解反応についても評価し、ガラス固化体の浸出挙動に及ぼす影響について検討した。

Dissusion-combined Model あるいはそれを基にしたベントナイトのイオン交換を考慮した浸出モデルでは、各元素の溶解析出反応の計算に地球化学計算コードPHREEQEを用いる。このPHREEQEによる計算では、浸出液中の各元素の濃度、pHと共に、各鉱物の溶解析出状態が計算できる。そこで、PHREEQEを用いて、ベントナイト共存下の浸出液中での、ベントナイトの各構成鉱物の溶解析出状態を計算した。その結果、この浸出液中では、Naモンモリロナイト (Na-montmorillonite)、石英 (quartz)、斜長石 (plagioclase)、方解石 (calcite)、ゼオライト (zeolite) 等は析出条件にあるが、ドロマイト (dolomite) は溶

解条件にあると計算された。ドロマイト ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) は以下のような反応で溶解し、浸出液中に Mg^{2+} を供給する。



この Mg^{2+} は浸出液中の H_4SiO_4 と以下のように反応し、その結果、浸出液中にはセピオライト (sepiolite; $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_6(\text{OH})_4$) が形成される。



セピオライトの形成は浸出液中の H_4SiO_4 の濃度を減少させ、その結果、ガラスの浸出が促進される(6-17)。

そこで、前節のベントナイトのイオン交換に加えて、ドロマイトの溶解、セピオライトの析出を考慮した浸出モデルを用いて、ベントナイト共存下でのガラス固化体の浸出挙動を解析した。解析に用いた条件、パラメータの値を表6-4に示す。ここで、ドロマイトの溶解によって浸出液中には多量の CO_2 が供給されるため、浸出液中の CO_2 濃度は、空気中の CO_2 と平衡にあるのではなく、方解石 (calcite; CaCO_3) と平衡にあると仮定する。

この浸出モデルを用いて計算した規格化浸出量 (NLi) の一例を図6-10に示す。ここで、計算結果はベントナイト中のドロマイトが全て溶解したときの結果である。Li、B、Moのいずれも、規格化浸出量の計算結果は測定結果と良く一致することがわかる。また、このときの浸出液のpHの計算結果を図6-9に実線で示す。ここで、浸出液のpHは、90℃で方解石と平衡にある浸出液中の CO_2 濃度が25℃でも変化しないとして計算したものである。浸出液のpHの計算結果も測定結果と良い一致を示すことがわかる。このことより、ベントナイト共存下でのガラス固化体の浸出挙動は、モンモリロナイトのイオン交換反応に加えて、ドロマイトの溶解、セピオライトの析出反応に大きく影響されるものと考えられる。

表6-4 ドロマイト溶解/セピオライト析出を考慮した浸出モデルによる解析に用いた条件、パラメータの値

Corrosion conditions

Temperature : 90°C

S/V : 1200 m⁻¹

Constants

k₊ : 0.050 gm⁻²day⁻¹

a : 67 μm

r_{fin} : 0.000 gm⁻²day⁻¹

D : 5.2 x 10⁻²⁰ m²sec⁻¹

Thermodynamic data

mineral	reaction	log K (25°C)	Δ Hr (kcal/mol)
Ferrihydrite ⁽⁶⁻¹³⁾	Fe(OH) ₃ + 3H ⁺ → Fe ³⁺ + 3H ₂ O	4.89	0.00
Nd(OH) ₃ ⁽⁶⁻¹³⁾	Nd(OH) ₃ → Nd ³⁺ + 3OH ⁻	-18.90	-34.80
β-Zn(OH) ₂ ⁽⁶⁻¹⁴⁾	Zn(OH) ₂ → Zn ²⁺ + 2OH ⁻	11.90	-19.70
Gibbsite ⁽⁶⁻¹⁵⁾	Al(OH) ₃ → Al ³⁺ + 3OH ⁻	7.70	-22.0
Calcite ⁽⁶⁻¹²⁾	CaCO ₃ → Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻	-8.48	-2.30
amorph silica ⁽⁶⁻¹²⁾	SiO ₂ + 2H ₂ O → H ₄ SiO ₄	-2.80	1.56
Sepiolite ⁽⁶⁻¹²⁾	Mg ₂ Si ₃ O ₆ (OH) ₄ + 2H ₂ O + 4H ⁺ → 2Mg ²⁺ + 3H ₄ SiO ₄	26.5	-40.10
(Dolomite) ⁽⁶⁻¹²⁾	CaMg(CO ₃) ₂ → Ca ²⁺ + Mg ²⁺ + CO ₃ ²⁻	-9.44	-17.09

Ion-exchange constants

log K_{ex}(Na) = 20.0⁽⁶⁻¹¹⁾

log K_{ex}(K) = 20.7⁽⁶⁻¹¹⁾

log K_{ex}(H) = 9.9⁽⁶⁻²⁾

log K_{ex}(Cs) = 21.0*

log K_{ex}(Mg) = 42.0⁽⁶⁻¹¹⁾

log K_{ex}(Ca) = 42.7⁽⁶⁻¹¹⁾

Cation-exchange capacity (CEC)^{(6-8),(6-16)}

Z⁻ : 20.0 [meq/l]

Na⁺ : 16.54**

K⁺ : 0.18**

Mg²⁺ : 0.48**

Ca²⁺ : 2.80**

* evaluated from the present experiments

**evaluated from data of Kunipia F^{(6-8),(6-16)}

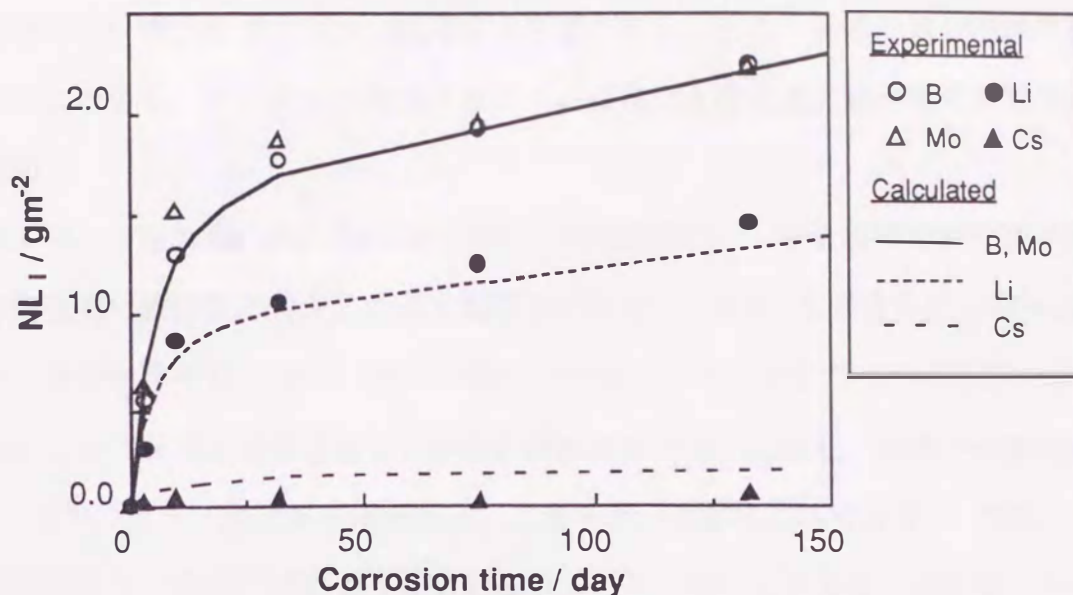


図6-10 ドロマイト溶解/セピオライト析出を考慮した浸出モデルによる各元素の規格化浸出量の計算結果 (未照射ガラス試料、ベントナイト共存下)

6.4.3.浸出モデルおよび長期浸出挙動の検討

ベントナイト共存下でガラス固化体の浸出が促進される現象には、モンモリロナイトのイオン交換反応、ドロマイトの溶解およびセピオライトの析出反応が大きく影響していると考えられ、これらを考慮した浸出モデルを用いて浸出試験結果をうまく説明することができた。しかし、この浸出モデルが実際のガラス固化体の長期浸出挙動の評価に適用できるかどうかについては、更に検討する必要がある。これまでの表面積の小さなバルク状のガラス試料を用いた浸出試験では、ガラスや浸出液に対するベントナイトの量がガラス固化体の浸出挙動に大きな影響を及ぼすことが報告されており、ガラスや浸出液に対してベントナイトの量が非常に大きい場合には、ガラス固化体の浸出は促進されないという試験結果も報告されている⁽⁶⁻²⁾。しかし、今回の実験で用いた様な、表面積の大きな粉末状のガラス試料の場合には、このベントナイトの量がガラス固化体の浸出挙動に及ぼす影響について、これまでほとんど研究されていない。このようなことから、ベントナイトの量を初めとする様々な条件でのガラス固化体の浸出挙動を実験的に明かにし、この浸出モデル

の妥当性および浸出メカニズムを評価する必要がある。また、実際の処分環境は還元雰囲気であることより、このような浸出メカニズムに及ぼす酸化還元雰囲気の影響も検討する必要がある。

これまでのガラス固化体の長期浸出挙動の予測評価では、Si飽和後のガラスマトリックスの溶解速度（最終反応速度）が最も重要なパラメータの1つと考えられ、様々な評価が行われてきた(6-18),(6-19)。また、熱力学的に不安定なガラスがどのように安定な鉱物に変化するかという問題も重要となり、評価が行われている。しかし、実際の地層処分環境では、これまでのガラス固化体の溶解反応に主眼をおいた評価のみではなく、問題となる個々の元素が地層処分環境でどのような挙動を示すのかを明かにすることが重要になると考えられる。例えば、本研究結果より、Csは他の可溶性元素（Li、B等）と同様にガラスから溶解するが、その多くはガラス表面層やベントナイトに収着され、地下水に浸出する量は他の可溶性元素に比べて極めて少ないと予想される。このようなことから、ガラス固化体の長期浸出挙動の予測評価には、ガラス固化体の溶解反応のみを考えるのではなく、ベントナイト緩衝材やオーバーパックの腐食生成物が共存する実際の処分環境を1つの系と考え、その系内で起こる個々の現象およびそれらの相互作用を評価する必要がある。そして、その系内で、問題となる元素（特にアクチノイド元素）がどのような挙動を示すかを評価することが重要であると考えられる。また、そのような評価には地下水の温度、組成、pH、Eh、流速や岩石の性状といった実際の処分環境を正確に評価することも重要になる。

6.5.まとめ

本章では、ベントナイト共存下でのガラス固化体の浸出メカニズムを明かにし、長期浸出挙動を評価するために、粉末状の模擬ガラス固化体を用いてベントナイト共存下での静的浸出実験を行った。その結果、ベントナイト共存下では、脱イオン水中に比べてガラスの浸出が促進されることがわかった。また、浸出したCsの多くはベントナイトに収着されていることがわかった。この浸出試験結果を、5章で示したDiffusion-combined Modelを基にベントナイトの主要構成鉱物であるモンモリロナイトのイオン交換反応を考慮した浸出モデルを用いて解析したが、各元素の浸出挙動および浸出液のpHをうまく説明するこ

とができなかった。

次に、この浸出モデルに、ベントナイト構成鉱物の1つであるドロマイトの溶解およびセピオライトの析出反応を考慮した浸出モデルを考え、浸出試験結果の解析を試みた。この浸出モデルは浸出試験結果を非常に良く説明できることから、ベントナイト共存下でのガラス固化体の浸出挙動には、モンモリロナイトのイオン交換反応に加えて、ドロマイトの溶解およびセピオライトの析出反応が大きく影響するものと考えられる。

参考文献

- 6-1 例えば、"高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書", 動燃事業団(1992).
- 6-2 B.Grambow, "Radioactive Waste Glass Dissolution: Mechanism, Model and Application", Technical Report-JSS Project Phase IV 87-02, edited by SKB, Stockholm, Sweden(1987).
- 6-3 "Tasting and Modeling of the Corrosion of Simulated Nuclear Waste Glass Powders in a Waste Package Environment", Technical Report-JSS Project Phase IV 88-02, edited by SKB, Stockholm, Sweden(1988).
- 6-4 J.L.Nogues, E.Y.Vernaz, N.J.Francillon and S.Pasquini, Mat.Res.Soc.Symp.Proc.44(1985) 195.
- 6-5 J.A.C.Marples, W.Lutze, M.Kawanishi and P.van Iseghem, Mat.Res.Soc.Symp.Proc.176 (1990)275.
- 6-6 N.Gordon, E.Vernaz, J.H.Thomassin and J.C.Tourray, Mat.Res.Soc.Symp.Proc.127(1989) 97.
- 6-7 E.Curzo and P.A.Smith, Mat.Res.Soc.Symp.Proc.212(1991)31.
- 6-8 動燃技報, PNC Technical Review No.85(1993)34.
- 6-9 "Nuclear Waste Material Handbook, Test Methods", DOE/TIC 11400, PNL, Richland, WA (1981).
- 6-10 B.Grambow, Mat.Res.Soc.Symp.Proc.44(1985)15.
- 6-11 H.Wanner, Mat.Res.Soc.Symp.Proc.50(1986)509.

- 6-12 D.L.Parkhurst, D.C.Thorstenson and L.N.Plummer, Water-Resource Investigation 80-96, US Geological Survey, Reston, Virginia(1980).
- 6-13 D.D.Wagman, et al., J.Phys.Chem.Ref.Data.11(Suppl.1), p587(1982).
- 6-14 Coda Task Group, J.Chem.Thermodynamics, 8(1975)603.
- 6-15 G.G.Perrault, "Standard Potentials in Aqueous Solution", edited by A.J.Bard, R.Persons and J.Jordan, Marcel Dekker, New York, p566(1985).
- 6-16 PNC TN8410 92-169, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corp.(1992).
- 6-17 B.Grambow and D.M.Strachan, Mat.Res.Soc.Symp.Proc.26(1984)623.
- 6-18 L.Werme, et al., J.Mater.Res., 5(5)(1990)1130.
- 6-19 T.Ohe and M.Tsukamoto, et al., Waste Management, Vol.11(1991)191.

第7章 結論

本研究は、高レベル放射性廃棄物の地層処分体系の中で、放射性核種漏出の第一障壁として機能するガラス固化体の長期健全性を予測評価することを目的とし、ガラス固化体の照射効果およびガラス固化体からの核種の浸出挙動について評価したものである。また、その評価にあたっては、短期間の試験結果の単純な外挿ではなく、それぞれの現象の物理化学的メカニズムを明かにすることを目的とした。

本論文の第2章から第4章では、封じ込めた放射性核種の α 崩壊による照射がガラス固化体の諸物性に及ぼす影響（照射効果）について検討した。これらの章では、模擬ガラス固化体に短半減期のアクチニド元素を添加（ドーピング）して α 加速照射（ α 内部照射）を行い、第2章ではガラス固化体の体積変化、第3章ではガラス固化体のマイクロストラクチャ変化、第4章ではガラス固化体の機械的性質変化について検討した。これらの結果から、照射によるガラス固化体の諸物性変化のメカニズムについて検討し、その長期健全性について評価を行った。

本論文の第5章から第6章では、ガラス固化体の長期浸出挙動について検討した。第5章では模擬ガラス固化体を用いて脱イオン水中での浸出試験を行い、ガラス固化体と水との反応について検討した。第6章では模擬ガラス固化体を用いて緩衝材であるベントナイト共存下での浸出試験を行い、ベントナイトがガラス固化体の浸出挙動に及ぼす影響について検討した。これらの結果を、新たに考案した浸出モデルを用いて解析し、ガラス固化体の浸出メカニズムおよび長期浸出挙動について評価を行った。

各章で得られた本研究の成果は以下のとおりである。

(1) α 照射によるガラス固化体の体積変化に関する研究（第2章）

この章では、 α 崩壊によるガラス固化体の体積変化およびそのメカニズムについて検討した。 α 崩壊によるガラス固化体の体積変化は、これまでに様々な加速照射を用いて様々なガラス固化体についての測定が行われており、その値はいずれも $\pm 1.2\%$ 以下と極めて小さいものである。しかし、低い線量率で長期間の照射を受ける実際のガラス固化体では、

加速照射を行った場合と異なった挙動を示す可能性がある。その評価のためには、 α 崩壊によるガラス固化体の体積変化のメカニズムを明かにする必要があるが、これまでの研究ではそのメカニズムにまで言及しているものは極めて少ない。そこで本章では、 α 崩壊によるガラス固化体の体積変化のメカニズムを明かにすることを目的とし、短半減期のアクチニド元素をドーピングして α 加速照射（ α 内部照射）を行ったガラス固化体の照射後焼鈍時の体積変化を測定した。その結果、ガラス固化体の体積は照射によって最大+0.5%膨張し、また、照射後焼鈍によってその体積は照射前の値に回復することがわかった。次に、この実験結果を、照射欠陥の生成回復および照射によるマイクロストラクチャ変化（ヘリウムバブル生成）とその回復を考慮したモデルを用いて解析した。このような実験および解析結果から、 α 崩壊によるガラス固化体の体積変化には、照射欠陥の生成回復挙動に加えて、ヘリウムバブルの生成回復挙動が大きな影響を及ぼすものと予想された。

(2) α 照射によるガラス固化体のマイクロストラクチャ変化に関する研究（第3章）

この章では、 α 崩壊によるガラス固化体のマイクロストラクチャ変化およびマイクロストラクチャ変化がガラス固化体の体積変化に及ぼす影響について検討した。第2章で示したように、 α 崩壊によるガラス固化体の体積変化には、照射欠陥の生成回復挙動に加えて、ヘリウムバブルの生成回復挙動が大きな影響を及ぼすものと予想される。このようなガラス固化体の体積変化のメカニズムを検証するためには、ヘリウムバブル生成等のマイクロストラクチャ変化を直接観察することが必要となる。そこで本章では、 α 崩壊によるガラス固化体のマイクロストラクチャ変化を直接観察し、また、その変化のメカニズムを明かにすることを目的とし、 α 加速照射（ α 内部照射）を行ったガラス固化体および照射後焼鈍を行ったガラス固化体のマイクロストラクチャをカーボンレプリカ法を用いて電子顕微鏡により観察した。その結果、照射後ガラス固化体中には半径0.15~0.35 μm のヘリウムバブルが生成され、また、照射後焼鈍を行うと、バブル半径は焼鈍時間とともに小さくなることがわかった。次に、このような実験結果をトラップ、再固溶を考慮したヘリウム拡散モデルを用いて解析した。その結果、ヘリウムバブルの挙動はトラップ、再固溶を伴ったヘリウムの拡散に支配されることがわかった。次に、このようなヘリウムバブルの挙動

がガラス固化体の体積変化に及ぼす影響を評価した。その結果、 α 崩壊によるガラス固化体の体積変化を支配する過程は主にヘリウムバブルの挙動であることが明らかになった。

(3) α 照射によるガラス固化体の機械的性質の変化に関する研究 (第4章)

この章では、 α 崩壊によるガラス固化体の機械的性質の変化およびそのメカニズムについて検討した。ガラス固化体の機械的性質は、輸送および処分時のガラス固化体の割れ等の破損に直接関係する重要な物性であり、 α 照射によるガラス固化体の機械的性質の変化についてはこれまでにいくつかの報告がある。しかし、実際の固化体が封じ込めた核種の α 崩壊によって受ける α 内部照射の効果およびそのメカニズムについてはまだ明かにされていない部分が多い。そこで本章では、 α 崩壊によるガラス固化体の機械的性質の変化およびそのメカニズムを解明することを目的とし、 α 加速照射 (α 内部照射) を行ったガラス固化体および照射後焼鈍を行ったガラス固化体の機械的性質を圧子圧入法を用いて測定した。その結果、ガラス固化体の硬度、ヤング率は照射線量と共に減少し、一方、破壊靱性は照射線量と共に増加することがわかった。つまり、ガラス固化体は照射によって軟らかく、割れ難くなる。また、照射後焼鈍によって硬度、ヤング率、破壊靱性のいずれも照射前の値に回復する傾向を示すが、破壊靱性の回復は硬度、ヤング率の回復に比べて非常に遅いことがわかった。次に、このような実験結果を解析し、硬度、ヤング率の変化は弾性的な原子のはじき出しあるいは非弾性的な電子励起、イオン化によるガラス網目構造の損傷に支配されることがわかった。一方、破壊靱性の変化はガラス網目構造の損傷に加えて、ヘリウムバブル生成等のマイクロストラクチャ変化にも大きな影響を受けることが予想された。

(4) 脱イオン水中でのガラス固化体の浸出挙動に関する研究 (第5章)

この章では、脱イオン水中でのガラス固化体の浸出挙動およびその浸出メカニズムについて検討した。ガラス固化体の浸出挙動についてはこれまでに数多くの研究が行われているが、非常に複雑な系である実際の処分環境での数万年にわたる浸出挙動を評価しなければならないことから、ガラス固化体の長期浸出挙動の評価については今だ明確な結論は得

られておらず、現在もなお活発な研究が行われている。ガラス固化体の長期浸出挙動を評価するためには、その浸出メカニズムを明かにし、それを基にした浸出モデルを開発、検証して長期浸出挙動を予測評価する必要がある。そのためには、ガラスと水との反応メカニズムおよび様々な環境因子が浸出挙動に及ぼす影響のメカニズムを明かにすることが重要となる。そこで本章では、ガラスと水との反応メカニズムを明かにし、長期浸出挙動を評価する浸出モデルを開発することを目的とし、粉末状の模擬ガラス固化体を用いて脱イオン水中での静的浸出試験を行った。その結果、これまでの浸出モデル（溶解／析出モデル）では、この浸出試験結果を説明できないことがわかった。そこで、次に、溶解／析出モデルに拡散モデルを組み合わせた新たな浸出モデル（Diffusion-combined Model）を開発し、浸出試験結果の解析を行った。これらの実験および解析結果から、ガラス構成元素の溶解／析出反応に加えて、ヒドロニウムイオン（ H_3O^+ ）のガラスマトリックス中への拡散がガラス固化体の浸出挙動を支配する重要な因子であることが明らかになった。

(5) ベントナイト共存下でのガラス固化体の浸出挙動に関する研究（第6章）

この章では、ベントナイト共存下でのガラス固化体の浸出挙動およびその浸出メカニズムについて検討した。実際の地層処分では、ガラス固化体はステンレス鋼製のキャニスターに封入され、更にその周囲を鉄製オーバーパック、ベントナイト緩衝材、岩盤で取り囲む多重バリア構造の中に配置される。よって、ガラス固化体の浸出は、ベントナイトを透過し、オーバーパック、キャニスターを腐食破壊して浸入した地下水との反応によって起こる。このような理由から、ベントナイトやオーバーパックの腐食生成物が共存する系でのガラス固化体の浸出試験がこれまでに数多く行われているが、その反応メカニズムの解析や浸出モデルの検討についてはまだ充分ではない。そこで本章では、ベントナイト共存下でのガラス固化体の浸出メカニズムを明かにし、長期浸出挙動を評価する浸出モデルを開発することを目的とし、粉末状の模擬ガラス固化体を用いてベントナイト共存下での浸出試験を行った。その結果、ベントナイト共存下では脱イオン水中に比べて浸出が促進され、また、浸出したCsの多くはベントナイトに収着されていることがわかった。次に、この浸出結果を、5章で示したDiffusion-combined Model を基にベントナイトの主要構成鉍

物であるモンモリロナイトのイオン交換反応を考慮した浸出モデルを用いて解析したが、その浸出挙動をうまく説明することができなかった。そこで、次に、この浸出モデルにベントナイト構成鉱物の1つであるドロマイトの溶解および新たな析出反応としてセピオライトの析出を考慮した浸出モデルを考え、浸出試験結果の解析を試みた結果、浸出挙動をうまく説明できることがわかった。これらの実験および解析結果より、ベントナイト共存下でのガラス固化体の浸出挙動には、モンモリロナイトのイオン交換反応に加えて、ドロマイトの溶解およびセピオライトの析出反応が大きく影響することが明らかとなった。

第1章で述べたとおり、ガラス固化体に要求される性能は、問題となる放射性核種を長期間にわたりその場所に封じ込めておくことである。よって、ガラス固化体の長期健全性を評価することは、換言すれば、ガラス固化体から地下水への放射性核種の浸出挙動を正確に評価することである。この浸出挙動を評価するには、ガラス固化体と水との反応に加えて、ガラス固化体の処分環境（地下水の組成、pH、Eh、温度、流速）やオーバーパック、緩衝材との相互作用の影響も評価する必要がある。また、封じ込めた放射性核種の崩壊による照射や発熱がガラス固化体の諸特性に及ぼす影響（照射効果）も間接的に浸出挙動に影響を及ぼすため重要な評価項目となる。ガラス固化体の長期健全性評価に関しては、これまでに非常に多くの研究が行われているが、このような非常に複雑な系での数万年にわたる長期の浸出挙動を正確に評価するまでには至っていない。ガラス固化体の長期健全性評価を更にすすめるためには、ガラス固化体の浸出挙動に及ぼすそれぞれの因子の影響を明かにした上で、全ての因子を考慮した体系での予測評価を行うことが必要となる。また、その評価には、短期間の試験結果の単純な外挿ではなく、それぞれの現象の物理化学的メカニズムを明かにし、評価モデルを作製、検証することが重要となる。ここでは、本研究で得られたガラス固化体の照射効果およびガラス固化体の浸出挙動についての結果およびこれまでの研究結果を基に、特にその物理化学的メカニズムに着目してガラス固化体の長期健全性を評価検討する。

まず、ガラス固化体の照射効果に関しては、 α 崩壊によるガラス固化体の体積変化、機械的性質変化はいずれも比較的小さく、ガラス固化体の浸出挙動に及ぼす影響も小さいも

のと予想される。また、それらの変化は原子レベルの照射損傷の生成に加えて、ヘリウムバブル生成等のマイクロストラクチャ変化にも大きく支配されるものと考えられる。しかし、これらの評価はいずれも加速照射を行った実験結果からの評価であり、実際のガラス固化体が受ける長期間で低線量の照射を行った場合の照射効果の評価を更に確実にするためには、照射効果の照射線量率 (flux) 依存性を実験的に明かにする必要があると考えられる。また、このようなガラス固化体自身の諸物性変化以上に、ガラス固化体の浸出反応に及ぼす照射の影響も重要となる。核分裂生成物の β 崩壊で放出される γ 線はガラス固化体の諸物性に直接及ぼす影響は小さいが、その飛程が長いことから、ガラス固化体の周囲に存在する人工バリアや地下水の性状にも影響を及ぼす。特に、 γ 線照射下でのガラス固化体の浸出反応については、今後明かにする必要があると考えられる。

次に、ガラス固化体の浸出挙動に関しては、これまでガラス固化体はその組成比に従って表面から均一に溶解 (congruent溶解) した後、各元素の浸出量はその溶解度によって決定されるものと考えられてきた。そして、長期浸出挙動の評価ではSi飽和後のガラスマトリックスの溶解速度 (最終反応速度: r_{fin}) を一定として、ガラスマトリックスの溶解量を処分期間の関数として評価し、そのときの各元素の溶解析出反応から浸出量が評価されてきた。しかし、この r_{fin} (最終反応速度) の物理化学的な意味は明確ではなく、この浸出モデルによる長期浸出挙動の評価についてもいくつかの問題が指摘されていた。本研究では、ガラス固化体の溶解はcongruent溶解ではなく、ガラス中のヒドロニウムイオン (H_3O^+) 又は可溶性元素 (B、Li、Na等) の拡散に支配される選択的な水和反応であり、ガラス固化体の長期浸出挙動は、 r_{fin} (最終反応速度) ではなく、この選択的な水和反応を支配するヒドロニウムイオン又は可溶性元素の拡散係数によって評価されることが考えられる。よって、可溶性元素の浸出量は浸出期間の1/2乗に比例し、また、各元素の浸出量はこのようなメカニズムでガラス固化体が溶解した環境での各元素の溶解析出反応によって評価される。この可溶性元素の浸出挙動は地下水の性状 (特にpH等) に大きな影響を及ぼすことから、各元素の溶解析出反応にも大きな影響を及ぼす重要な因子となる。また、ベントナイト緩衝材の存在はガラスマトリックスの溶解を促進させるが、ベントナイトへの核種の収着や地下水性状を変化させるため、地下水への核種の浸出挙動はそれぞれの核

種によって大きく異なってくる。問題となるアクチノイド元素については、一般に地下環境での溶解度は極めて低く、また収着性が高いため、そのほとんどは析出またはベントナイトに収着され、地下水への浸出量は極めて小さいと予想される。ここで、核種の浸出量評価には、地下水の組成、温度、pH、Eh、流速や、共存物質の性状といった処分環境を正確に評価することが極めて重要となる。これらの中で、特に地下水のEh（酸化還元電位）については、深地下環境では大気中とは異なり、強い還元雰囲気（低Eh）であることが予想される。アクチノイド元素等の問題となる核種の多くは酸化還元雰囲気の違いによりその化学形が変化し、溶解／析出反応、収着挙動および浸出挙動も大きく変化する可能性が高い。酸化還元雰囲気がガラス固化体の浸出挙動に及ぼす影響については、これまで少数の研究しか行われておらず、今後、還元雰囲気下でのガラス固化体の浸出挙動について実験的、解析的に検討する必要があると考えられる。また、実際の処分環境での挙動評価においては、これまでの、ガラス固化体の溶解反応に主眼をおいた評価ではなく、ガラス固化体が溶解する又は溶解した後の環境を正確に評価し、その環境下で問題となる核種がどのような状態で存在するかを評価することが重要となると考えられる。この様に、ガラス固化体の浸出挙動に関係するそれぞれの反応のメカニズムを1つずつ明かにしてゆくことで、その長期浸出挙動を正確に評価することが可能であると考えられる。

以上の結果より、本研究の目的であるガラス固化体の長期健全性評価について、これまで行われてきた研究を一步進めることができた。

謝辞

本研究の遂行にあたり終始変らぬご指導、ご激励を賜りました九州大学工学部教授古屋廣高先生に心から感謝致します。

本論文作成にあたり、ご多忙の中、有益な御教示と適切かつ詳細な御校閲を賜りました九州大学工学部教授杉崎昌和先生、森克巳先生、小野陽一先生に深く感謝致します。

日頃より種々有益なご助言、ご討論を頂いている九州大学工学部助教授出光一哉先生に心より感謝致します。

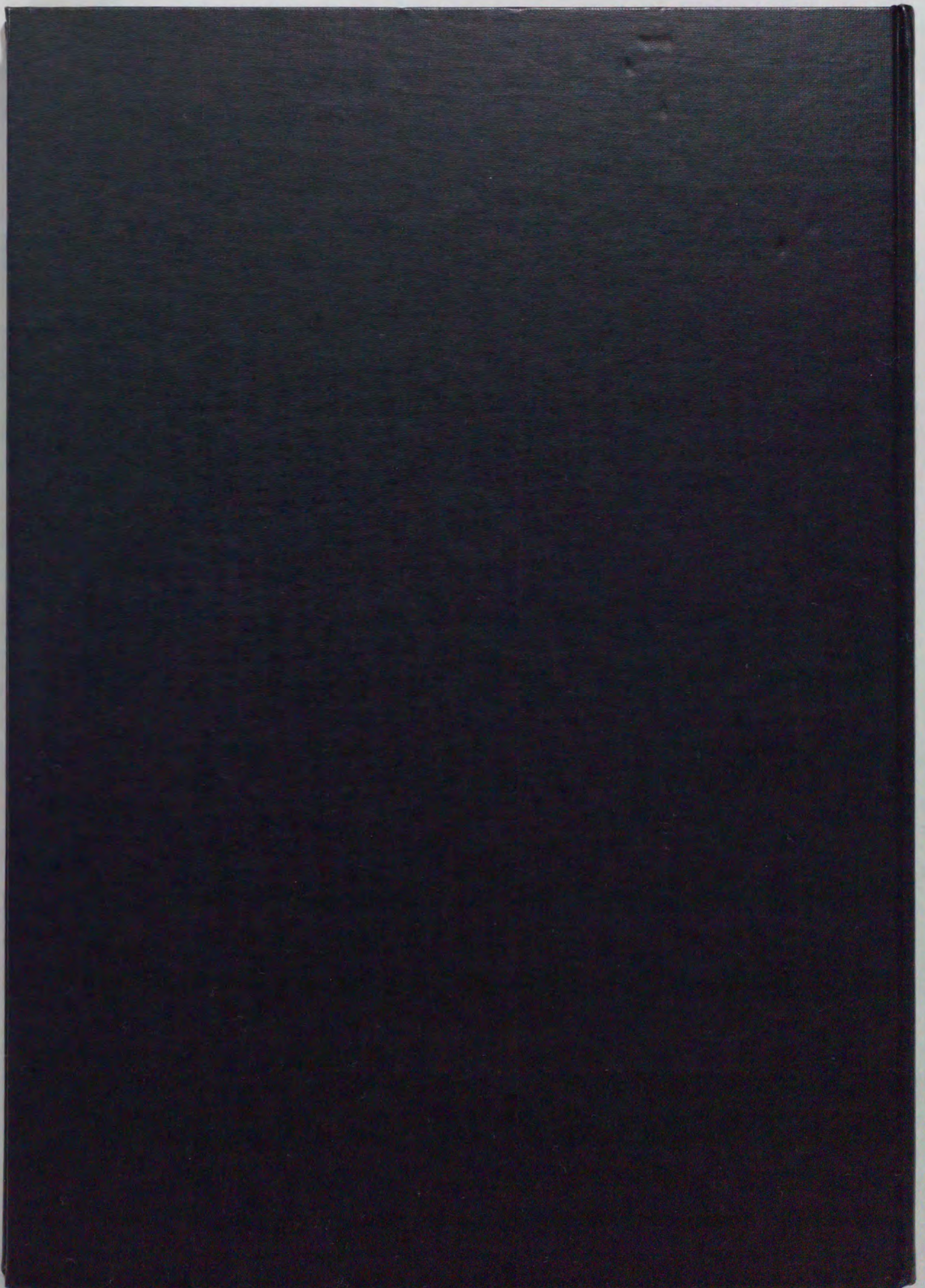
長年にわたり、多くのご指導、ご助言を頂いた北海道大学工学部助教授佐藤正知先生に心より感謝致します。

日頃より種々有益なご助言、ご討論を頂いている九州大学工学部助手有馬立身氏をはじめ、古屋研究室の皆様、心より感謝致します。本研究は修士論文、卒業論文研究として多くの学生諸氏のご協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。

本研究の遂行に当り、共同研究者として多くのご助言、ご協力を頂きました日本原子力研究所の馬場恒孝氏、村岡進氏、松本征一郎氏に深く感謝致します。また、実験にあたり、多くのご協力を頂きました日本原子力研究所の田代晋吾氏（現在、(財)原子力環境整備センター）をはじめとする実用燃料試験室の皆様、坪井孝志氏をはじめとするWASTEFL課の皆様、および人工バリア研究室の皆様、心より感謝致します。

本研究の遂行にあたり、多くのご助言、ご協力を頂きました京都大学原子炉実験所教授故玉井忠治先生に心より感謝致します。また、実験にあたり、多くのご協力を頂きました京都大学原子炉実験所の西川佐太郎氏、高田実弥氏、田中愛子氏に感謝致します。

動力炉核燃料開発事業団の佐々木憲明氏、河村和廣氏には、ガラス固化体試料の作製についてご指導ご配慮を賜りました。ここに感謝の意を表します。



inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

