

地層処分におけるヨウ素含有廃棄体の
溶解度及び浸出率の評価
(研究概要)

(核燃料サイクル開発機構 委託内容報告書)

2000年2月

三菱重工業株式会社
三菱マテリアル株式会社

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4-49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquires about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2000

地層処分におけるヨウ素含有廃棄体の溶解度及び浸出率の評価 (研究概要)

柳澤一郎^{*1}、桂井清道^{*2}、泉順^{*3}、三枝守幸^{*4}、北尾秀夫^{*4}、都築康男^{*3}、
根山敦史^{*5}、加藤博康^{*6}、中澤俊之^{*6}、岡田賢一^{*6}、上田真三^{*6}

要旨

- (1)天然に産出されるハロゲン元素含有鉱物であるソーダライトおよびトルマリンを対象とし溶解度測定を行った。ヨウ化ソーダライト合成物、塩化ソーダライト合成物および塩化ソーダライト天然物の溶解測定試験結果、ならび現存する塩化ソーダライトの熱力学データに基づく計算から、ソーダライトからの元素の放出は溶解度により支配されることを確認した。溶解度は、塩化物の場合は合成物>天然物、含有ハロゲン元素の観点からは合成塩化物>合成ヨウ化物の傾向があることが示された。また、合成ソーダライト中に固定化されたヨウ素は、液相中の塩化物イオンと置換されないことを実験により確認した。トルマリンについては溶解元素濃度に対するソーダライトとの比較から、ソーダライト同様に低溶解性のヨウ素固化体として期待できる可能性があることが示された。
- (2)低浸出率に期待する廃棄体としてアパタイトを用いた多層分散型廃棄体の浸出特性について検討を行った。廃棄体の構成要素であるゼオライト保持材、アパタイトコートされたヨウ素保持材、アパタイトマトリクス材のそれぞれの試験体を作成し、還元雰囲気環境下での浸出特性を測定し、下記の結果を得た。
- ・ヒドロキシアパタイトコーティングを行うことにより、1ヶ月後の浸出率で、コーティングなしに比べて約4桁低いヨウ素浸出率が得られた。
 - ・マトリクス材の浸出は、Ca、P濃度については、1ヶ月時点ではほぼ理論的な溶解度相当の濃度に達している。
- 結論として、アパタイトマトリクス材を用いることにより、低浸出率の廃棄体の可能性があることが示された。

本報告書は、三菱重工業株式会社と三菱マテリアル株式会社が核燃料サイクル開発機構の委託により実施した研究成果に関するものである。

契約番号：110D 0185

機構担当部課室：東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 システム解析グループ

*1 三菱重工業株式会社 原子力プラント技術部 バックエンド技術課

*2 三菱重工業株式会社 新型炉燃料サイクル技術部 燃料サイクル技術課

*3 三菱重工業株式会社 長崎研究所 化学研究室

*4 ニューキリア・デベロップメント(株) 大宮研究部 化学技術開発室

*5 コンピュータ開発(株) 環境工学グループ

*6 三菱マテリアル 総合研究所 環境エネルギー研究所

Study on Solubility and Leaching Property of Iodine-129 Waste-forms for Geological Disposal

Ichiro Yanagisawa^{*1}, Kiyomichi Katurai^{*2}, Jun Izumi^{*3}, Moriyuki Saigusa^{*4},
Hideo Kitao^{*4}, Yasuo Tuzuki^{*4}, Atsushi Neyama^{*5}, Hiroyasu Kato^{*6}, Nakazawa
Toshiyuki^{*6}, Okada Kenichi^{*6}, Shinzo Ueta^{*6}

ABSTRACT

(1) Sodalite and tourmaline are natural-occurring minerals, which can contain halide in their aluminosilicate lattices. Therefore, these materials have possibilities of immobilization of I-129. In this study, solubility measurements for these materials were carried out. It was confirmed from dissolution behaviors obtained for some kinds of sodalite and calculated results of solubilities based on thermodynamic data that dissolution of sodalite to aqueous solution could be limited by its solubility. Solubility of sodalite had tendencies of "synthesized one > natural one" and "chloride > iodide". Immobilized iodine in sodalite crystalline lattice was not replaced by chloride ion in the solution. It was indicated that tourmaline has a possibility as a waste material containing I-129 from comparison of dissolution behavior of element with sodalite.

(2) Leaching property of a multi-layered waste-form, that is composed of 1) iodine bearing material (zeolite), 2) coating layer (silica and apatite) and 3) low solubility matrix (apatite), was studied under reducing condition. The following results were obtained by the leaching experiments:

- 1) The coating layer of hydroxyapatite can reduce the iodine leaching rate by 4 order compared with that of bare iodine bearing material.
- 2) Ca and P concentration after one-month dipping reached the solubility estimated by the theoretical calculation using PHREEQE code.

As a conclusion, it was indicated that this waste-form concept has potential to show low leaching rate.

This work was performed by Mitsubishi Heavy Industries, LTD.(MHI) and Mitsubishi Materials Corporation under contract with Japan Nuclear Cycle Development Agency.

Contract No. : 110D 0185

JNC Liaison : Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Waste Isolation Research Division,
Repository System Analysis Group

*1 MHI, Back-end Engineering Section, Nuclear Plant Engineering Department

*2 MHI, Fuel Cycle Engineering Section, Advanced Reactor & Nuclear Fuel Cycle Engineering Department

*3 MHI, Nagasaki Research & Development Center

*4 Nuclear Development Corporation, Radiochemistry Application Group, Omiya R&D Department

*5 Computer Software Development, Environmental Engineering Group

*6 Mitsubishi Materials Corporation Central Research Institute, Energy and Ecosystem Laboratories

目 次

1 はじめに	1
2 ヨウ素含有固化体の溶解度の評価	2
2.1 研究概要	2
2.2 研究項目	2
2.3 研究内容	2
2.3.1 鉱物学的特性の整理	2
2.3.2 溶解度測定試験	6
2.3.3 処分環境下における溶解挙動の検討	24
2.4 今後の課題の整理	25
3 ヨウ素含有廃棄体の浸出率の評価	27
3.1 浸出モデルに基づく多層分散型廃棄体概念	27
3.1.1 多層分散型廃棄体の概念	27
3.1.2 低浸出率の考え方	27
3.1.3 低浸出率の確認方法	28
3.2 浸出試験	32
3.2.1 試験体の製作	32
3.2.2 浸出試験の実施	41
3.3 浸出モデルの適用性検討	48
4 おわりに	53

図 目 次

図 2.3-1 ソーダライトの立体構造	4
図 2.3-2 トリマリンの結晶構造	4
図 2.3-3(1) 平衡後元素濃度(I, Cl, Si)のpH依存性(ソーダライト)	13
図 2.3-3(2) 平衡後元素濃度(Al, Na)のpH依存性(ソーダライト)	14
図 2.3-3(3) 天然塩化ソーダライトと天然トルマリンの平衡後元素濃度の比較	15
図 2.3-4 溶解度測定試験終了時のX線回折結果 (合成ヨウ化ソーダライト初期Si濃度:0)	16
図 2.3-5(1) 計算値(塩化ソーダライト)と実測値(塩化ソーダライト) との比較(Cl, Al)	20
図 2.3-5(2) 計算値(塩化ソーダライト)と実測値(塩化ソーダライト) との比較(Si, Na)	21
図 2.3-6 計画値(塩化ソーダライト)と実測値(合成ヨウ化ソーダライト) との比較(Si, Na)	23
図 3.1.1-1 多層分散型廃棄体の概念図	31
図 3.1.2-1 多層分散型廃棄体の低浸出率の考え方	31
図 3.2.1-1 ヨウ素吸着させたCa-Ag-Aへのシリカコート	35
図 3.2.1-2 シリカコートしたヨウ素吸着Ca-Ag-Aへのアパタイトコート	36
図 3.2.1-3 ヨウ素吸着Ca-Ag-A型ゼオライトのSEM像	37
図 3.2.1-4 ヨウ素吸着Ca-Ag-A型ゼオライトのTGプロファイル	38
図 3.2.1-5 ヨウ素吸着したゼオライトの蛍光X線プロファイル	39
図 3.2.2-1 浸出試験フロー	43
図 3.2.2-2 ヨウ素浸出試験結果	45
図 3.2.2-3 カルシウム浸出結果	46
図 3.2.2-4 リン浸出結果	47
図 3.3-1 浸出試験結果と計算された平衡濃度(Ca)の比較	49
図 3.3-2 浸出試験結果と計算された平衡濃度(P)の比較	50

表 目 次

表 2.3-1 ソーダライトからの浸出に関する文献調査結果	5
表 2.3-2 ソーダライトからの溶解度に関する文献調査結果	5
表 2.3-3 溶解試験に用いたサンプル	6
表 2.3.4(1) 合成ヨウ素化ソーダライトの化学組成分析結果	8
表 2.3.4(2) 合成塩化ソーダライトの化学組成分析結果	8
表 2.3.4(3) 天然塩化ソーダライトの化学組成分析結果	9
表 2.3.4(4) 天然塩化トルマリンの化学組成分析結果	10
表 2.3.5 溶解度測定試験マトリクス(斜体, 試験バッチ数)	11
表 2.3-6 溶解度測定試験条件(試験方法)	12
表 2.3-7 処分環境下における溶解挙動の検討結果	24
表 3.2.1 XRF に於けるヨウ素／Ag 強度比	34
表 3.2.2-1 試験結果(ヨウ素保持体)	44
表 3.2.2-2 試験結果(マトリクス材)	44
表 3.3-1 初期溶液条件	48
表 3.3-2 溶解度計算結果	49

第1章 はじめに

再処理工場から発生する放射性廃棄物のうち廃銀吸着材に含まれるI-129に関しては、性能評価解析の結果から被ばく線量当量率への寄与が最も高く、最も重要な核種の一つであると考えられている。I-129は、民間再処理工場のオフガス処理で用いられた廃銀吸着材に多く含まれており、この廃棄物の核種組成はI-129がそのほとんどを占めること、2035年までの発生量は高レベルガラス固化体の20分の1程度と少ないと、大気条件下では難溶性のAgIの化学形態として存在するなどの特徴を有するものである。

I-129による被爆線量当量率の低減下に際しては、半減期が長く、処分環境下において人工バリアならびに天然バリアへの吸着性が低いという特性上、廃棄体での放出抑制に期待するところが大きく、これまでの検討の結果からも、I-129の被ばく線量を低減させるためには、I-129を溶解度制限や浸出率制限となる廃棄体とすることが有効な方策であると示されている。

このような背景から、本研究では、まず、廃棄体の溶解度制限による核種放出抑制が期待できる廃棄体としてヨウ化ソーダライト及びトルマリンに着目し、これらの鉱物の溶解度制限による地下水中への放出抑制の可能性を検討するためのデータとして鉱物の溶解度を評価した。また、浸出率制限により核種放出抑制が期待できる廃棄体として、難溶性の鉱物であるアパタイトを用いた多層分散型廃棄体を対象とし、その低浸出性能を検討するためのデータを得るために浸出率評価を行った。

第2章 ヨウ素含有廃棄体の溶解度の評価

2.1 研究概要

ソーダライトならびにトリマリンに対する鉱物学的特性等の既存の情報の整理、ソーダライトおよびトルマリン試料に対する溶解試験、ならびに試験結果から予測される処分環境下における溶解挙動の検討を行った。

2.2 研究項目

研究項目を以下に示した。

- ① 鉱物学的特性の整理
- ② 溶解度測定試験
 - ・ 試験試料の同定
 - ・ 溶解度測定
 - ・ 熱力学データによる溶解度計算値と実測値の比較
- ③ 処分環境下における溶解挙動の検討

2.3 研究内容

2.3.1 鉱物学的特性の整理

ソーダライトおよびトリマリンに対する鉱物学的特性を整理するとともに、水溶液への浸出・溶解挙動に関わる既存の情報を調査した。

(1) 鉱物学的特性

(a) ソーダライト(sodalite)

ソーダライト（和名：方ソーダ石）は、3次元骨組構造のアルミノケイ酸塩の一つである。天然のソーダライトは、Na⁺を多く含む火成岩中で産出される。代表的なものは塩素を含んで青色を呈する鉱物あり、飾石に用いられる。ソーダライトは濃水酸化ナトリウム水溶液中でアルミニシリカゲルを処理すると比較的容易に合成できることが知られている。（ハイドロソーダライト）

天然のソーダライトの理想構造式は、 $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$ であり、図2.3-1に示すような立体構造となっている。骨組構造には大きな空洞があり、この中に Na⁺4個と Cl⁻イオンが入る。Na⁺, Cl⁻等の量には多少の変動があり、不定比化合物 (non-stoichiometric compound) の一つである。Cl⁻をその他のハロゲン元素（本研究では Cl⁻のサイトに I⁻を入れ固定化）で置換できる他、Na⁺を他の陽イオン (Li, K, Ag 等) で置換することも可能である。

(b) トルマリン(tourmaline)

トルマリン（和名：電気石）は、ホウ素を多く含む柱状結晶の鉱物である。その一般的構造式¹⁴は $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Li}, \text{Al})_3(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn})_6(\text{OH}, \text{F})_4(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ で表される。ハロゲンの1つであるフッ素を結晶内に持つものもある。天然には、ペグマタイト・気成脈に最も普遍的に产出され、花崗岩中にも产出される。摩擦電気を生じかつ焦電性が強い。ソーダライトと同様に、飾石にも用いられる。

下記の3種類の主要な化学組成による分類がなされ、ドラバイト・ショール、ショール・エルバイトの間は、連続的な固溶体系列を作る。

- ドラバイト(dravite) : $\text{NaMg}_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH}, \text{F})_4$
- ショール(schorl) : $\text{Na}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH}, \text{F})_4$
- エルバイト(elbaite) : $\text{Na}(\text{Li}, \text{Al})_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH}, \text{F})_4$

トルマリンの結晶構造は図2.3-2に示すような構造であり、単位結晶構造中に含まれる4つのOH基のうち1つはF等のハロゲンと置換可能であることが知られている。

(2) 浸出・溶解挙動に関する情報の調査

ソーダライトならびにトルマリンの水溶液中への浸出・溶解挙動を文献により調査した。ソーダライトに対して得られた浸出に関する文献情報を表2.3-1に、溶解度に関する文献情報を表2.3-2にそれぞれ示したトルマリンについては、浸出・溶解挙動に関する情報は得られなかった。

浸出挙動は、合成後の試料の化学的、物理的特性、温度等に大きく依存している。

ソーダライトの浸出挙動をまとめると以下のようになる。

- ① 室温では 1×10^{-4} g/cm²/day以下である。
- ② 作製後の固化体試料の密度(空隙率)に浸出速度は大きく依存する。
- ③ 浸出期間の増加とともに浸出率が低下する。(溶解度限界による)
- ④ 試験温度が高い条件では浸出速度が増加する。
- ⑤ 試料を事前に洗浄することにより浸出率が低下する。

(事前の洗浄により未反応の塩が溶解するためであると推定される。)

溶解度に関する情報としては、Gasteigerらによるソーダライトの溶解における平衡定数ならびに、Sharpらおよび駒田らにより取得された熱力学データ(ギブスの標準生成自由エネルギー)が存在した。前者の平衡定数については適用範囲が、高イオン強度、濃いアルカリ溶液中に限定されているため、現状において処分環境下におけるソーダライトの溶解度評価するためのデータとしては、Sharpらおよび駒田らが計算したギブスの標準生成自由エネルギーが最も信頼性が高いものと考えられる。

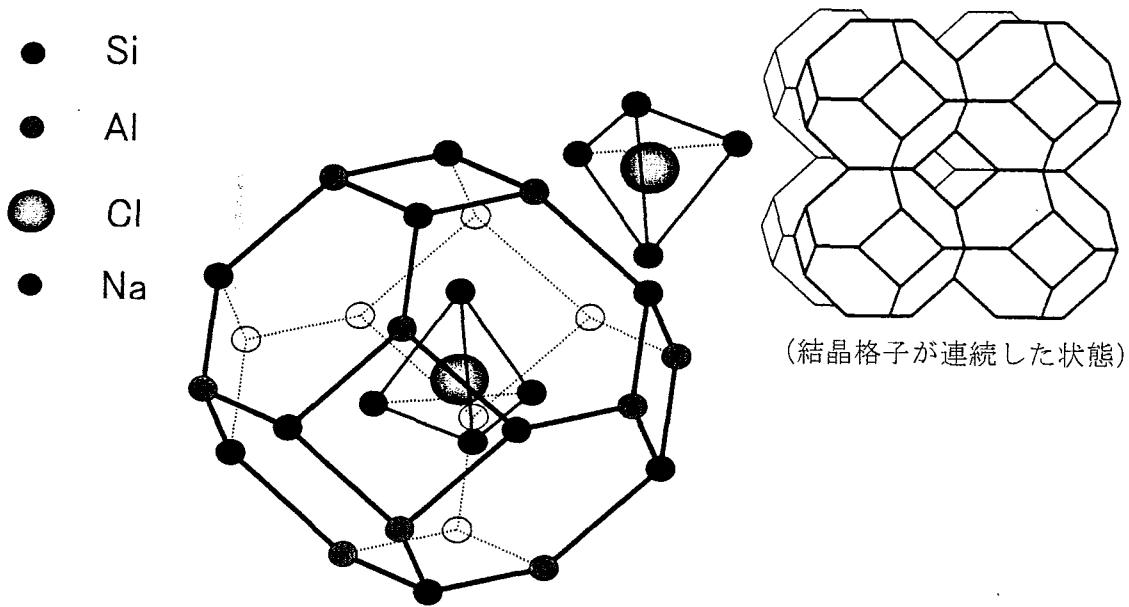
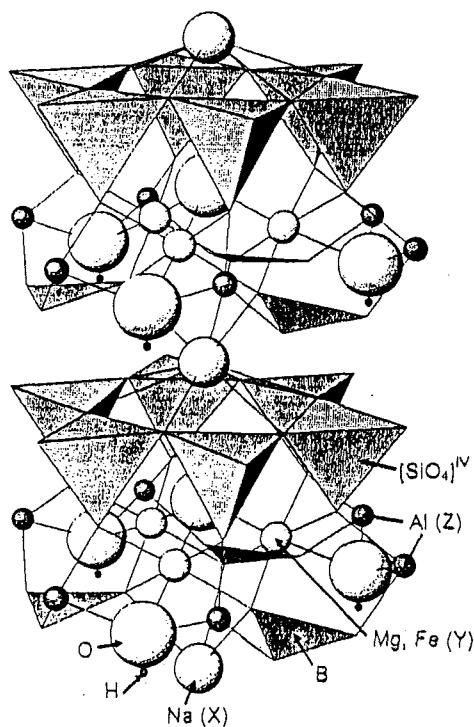


図 2.3-1 ソーダライトの立体構造

(表示の簡略化のために酸素元素Oを省略した。実際はSiとAlの結合間にOが存在する。)



Structure of Na-Fe, Mg tourmaline

図 2.3-2 トルマリンの結晶構造

表 2.3-1 ソーダライトからの浸出に関する文献調査結果

著者	ソーダライトの種類	合成原料	合成条件	浸出試験条件	浸出速度 (g/cm ² /d)	備考
Winters (1980)	ヨウ化ソーダライト	カオリン 鉱物 + NaI	1060°C 5000~ 7000 psi のホット プレス	ANSによる浸 出試験法 脱イオン水 22~23°C 96 時間	3.2×10^{-7}	ヨウ素含有率 20wt.% (理論値 22wt.%) 密度 2.6 g/cm ³ (99.5%TD) 空隙率 <0.05
Vance (1981)	ヨウ化ソーダライト	SiO ₂ -sol NaAlO ₂ NaI	1000°C	Soxhlet 浸出 試験 脱イオン水 14 日間	5×10^{-4}	密度 1.6~2.0 g/cm ³ ヨウ素含有率 8~ 13wt.%
Barnes (1982)	ヨウ化ソーダライト	SiO ₂ -sol NaAlO ₂ NaI	1000°C	脱イオン水 25°C/24 日間 90°C/5 日間	2×10^{-4} (初期) 0.4×10^{-4} (後期) 2.7×10^{-3} (初期) 1.0×10^{-3} (後期)	セメントマトリクスで 固化した試料 (Cement:sodalite=5:1 by weight)
小山ら (1993~ 1996)	塩化ソーダ ライト	SiO ₂ -sol NaAlO ₂ 模擬塩廃 棄物	700~ 900°C 50~200 時 間	PCT Method B 法 脱イオン水 14 日間	C1 に対して $2.0 \times 10^{-7} \sim 1.6 \times 10^{-6}$	合成ペレットのかさ密 度 1.3 g/cm ³ 程度
Pereira (1995)	塩化ソーダ ライト	A型ゼオ ライト + 模擬塩廃 棄物	700°C 合成 後 さらに 700°C で hot press	MCC-1 脱イオン水 90°C/28 日間	C1 に対して 1.6×10^{-6} (洗浄試料) 1.3×10^{-3} (未洗浄試料)	

表 2.3-2 ソーダライトの溶解度に関する文献調査結果

著者	ソーダライト の種類	データの 取得法	データの 種類	データ	備考
Gasteiger ら (1992)	塩化ソーダラ イト	水溶液への 溶解試験	溶解度積 (平衡定数)	$K=2.24 \times 10^{-7}$	イオン強度の高く 濃厚なアルカリ溶 液に対して適用
Sharp ら (1989)	塩化ソーダラ イト	ソーダライ ト = β ネフ エリン + NaCl の反応	ギブスの生 成自由エネ ルギー	973 K で -10963.8 KJ/mol ↓ 298 K で $\Delta G_{298}^{\circ} = -12696.5 \text{ KJ/mol}$	
Stormer ら (1971)	塩化ソーダラ イト	高温下での ソーダライ トの分解デ ータ 17)	ギブスの生 成自由エネ ルギー	973 K で -11000.4 KJ/mol	評価は 1000~1400 K に対してなされた が Sharp らの文献と の比較のために、 973 K に外挿した値 を示した。
駒田ら (1995)	塩化ソーダラ イト	ソーダライ トの熱容量 の測定	ギブスの生 成自由エネ ルギー	298 K で $\Delta G_{298}^{\circ} = -12703.74 \text{ KJ/mol}$	

2.3.2 溶解度測定試験

ソーダライトならびにトルマリンの溶解の pH 依存性、Si 濃度依存性、調和性、共存イオンの影響等を検討するために、これら鉱物からの元素の水溶液への溶解試験を実施した。

(1) 試験試料の同定

溶解試験には、天然に産出されたソーダライトならびにトルマリン鉱物試料を用いた。また、ソーダライトについては、前述の文献調査にも示したように合成方法が比較的簡易であることが示されている。ここでは大気圧下で合成できる比較的簡易な合成手法を用いて塩化ソーダライト、ならびにヨウ素固化体としての対象であるヨウ化ソーダライトの 2 種類のソーダライトを合成して溶解度測定試験に供した。

溶解度測定試験に用いる試料を表 2.3-3 に示した。

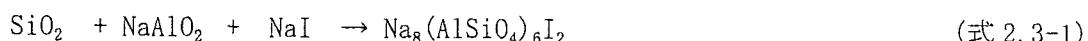
表 2.3-3 溶解試験に用いたサンプル

サンプル名称	化学式（一般式）*	合成法／入手先
合成ヨウ化ソーダライト (NaI-Sodalite)	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{I}_2$	乾式合成
天然塩化ソーダライト (Natural-NaCl-Sodalite)	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$ *	岩本鉱産物商会(有)より入手
合成塩化ソーダライト (NaCl-Sodalite)	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$	乾式合成
天然トルマリン (Natural-Tourmaline)	$(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Li}, \text{Al})_3(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn})_6(\text{OH}, \text{F})_4(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ *	岩本鉱産物商会(有)より入手

*表中に示した化学式は、一般式である。

(a) 合成ソーダライトの合成手法

合成ソーダライトの合成手法は上田らの研究による手法を用いた。上田らは、微細シリカ粉末、アルミニン酸ナトリウムおよびヨウ化ナトリウムを原料として、ペレット状に成形したのち、800°C、2 時間の加熱を行うにより、下式に示す反応によりヨウ化ソーダライトを合成している。



本研究においても上記式 2.3-1 の反応を利用して、ヨウ化ソーダライトを合成した。塩化ソーダライトについても、式 2.3-1 の NaI 原料を NaCl に置き換えることにより同様の手法を用いて合成した。

(b) 試料の調整

試料の比表面積をあげ、溶解試験において溶解度に達するまでの期間を短縮させるために、溶解度測定試験に用いる各ソーダライトならびにトルマリン試料は粉碎して 200mesh アンダー($0.074\mu m$ 以下)の粒度に調整した。調整後、合成時の未反応の原料成分等を除去するために、試料を純水で洗浄した。乾燥した試料を再度、粒度調整して溶解度測定試験試料とした。

(c) 結晶構造、化学組成および比表面積

結晶構造はX線回折法により確認し、リファレンスデータと比較することにより試料がソーダライトもしくはトルマリンであることを確認した。

各試料の化学組成の分析結果を表 2.3-4(1)～(4)に示した。合成ヨウ化ソーダライトならびに合成ヨウ化ソーダライトともハロゲンの元素およびNa の割合が理論値より低く、その分 Si の割合が高かった。天然塩化ソーダライトについては、Na:Al:Si:Cl は、モル比でほぼ 4:3:3:1 であり理想的な化学組成に近いことがわかる。天然トルマリンについても(Mg, Fe):B:Al:Si はおよそ 1:1:2:2 であり理想モル比に近いことがわかる。なお、トルマリンに Fe が多く含有することから本研究で用いたトルマリンはショールに近い組成を持つことが分かった。各試料に対する BET 法による比表面積についても測定した。測定値については本編に記述した。

表2.3-4(1) 合成ヨウ化ソーダライトの化学組成分析結果

項目	構成割合 (wt.%)	
	分析値	理論値 (理想値)
∞	SiO ₂	37.9
	Al ₂ O ₃	32.3
	Na ₂ O	18.0
	NaI	13.8
	Total	102.0

表2.3-4(2) 合成塩化ソーダライトの化学組成分析結果

項目	構成割合 (wt.%)	
	分析値	理論値 (理想値)
SiO ₂	41.7	37.2
Al ₂ O ₃	34.4	31.6
Na ₂ O	20.2	19.2
NaCl	6.9	12.1
Total	103.2	

表2.3-4(3) 天然塩化ソーダライトの化学組成分析結果

項目	構成割合 (wt%)	Clを1としたときのモル比
SiO ₂	37.9	3.54
TiO ₂	0.13	0.01
Al ₂ O ₃	28.39	3.13
Fe ₂ O ₃	1.95	0.14
FeO	1.26	0.10
MnO	0.04	0.00
MgO	0.08	0.01
CaO	0.38	0.04
Na ₂ O	22.96	4.16
K ₂ O	1.4	0.17
P ₂ O ₅	<0.01	0.00
B ₂ O ₃	—	—
H ₂ O ⁻	0.04	—
H ₂ O ⁺	—	—
S	<0.01	—
SO ₃ ²⁻	<0.01	—
CO ₂	—	—
F	0.013	0.00
Cl	6.31	1.00
Total	100.853	

表2.3-4(4) 天然トルマリンの化学組成分析結果

項目	構成割合 (wt%)	Bを1としたときのモル比
SiO ₂	35.05	1.88
TiO ₂	0.71	0.03
Al ₂ O ₃	32.06	2.03
Fe ₂ O ₃	11.16	0.45
FeO	0.46	0.02
MnO	0.1	0.00
MgO	4.83	0.39
CaO	0.47	0.03
Na ₂ O	0.66	0.07
K ₂ O	0.01	0.00
P ₂ O ₅	0.03	0.00
B ₂ O ₃	10.79	1.00
H ₂ O ⁻	0.02	
H ₂ O ⁺	3.08	(Na ⁺ +Ca) 0.10
S	<0.01	(Mg ⁺ +Fe) 0.86
SO ₃ ²⁻	<0.01	
CO ₂	<0.01	
F	<0.001	
I	<0.001	
Total	99.43	

(2) 溶解度測定試験

処分環境下においてソーダライトならびにトルマリンの溶解挙動に影響を与える可能性のある、pHならびにSi濃度、ならびに共存イオン種をパラメータとして、水溶液へのソーダライトの溶解度測定試験を行った。

溶解度の測定は、(1)において準備した各試料を、所定の試験溶液に長期間接液させることにより行った。水溶液中への試料の元素の溶解挙動をモニタリングしながら、溶解が平衡に達した時点での水溶液での溶解元素濃度を溶解度とした。試験終了後には、最終期間(70日試験バッチ)の固相を回収し、X線回折法により固相試料の変質状況を確認した。

(a) 試験条件

試験パラメータならびにその範囲を以下に示すとともに、表2.3-5に試験マトリクスを示した。

・水相pH

溶解度へのpHの影響を検討する。地下水環境pH8、セメント環境pH12.5、および無調整の3条件とする。pHの調整ための酸および塩基には、それぞれ硝酸(HNO₃)または水酸化カリウム(KOH)を用いる。(鉱物からの元素の浸出性を測定するため、鉱物に含有する元素を含む酸・塩基は用いない。)

・初期水相Si濃度

溶解度への水相中初期Si濃度の影響を検討する。初期の水相中のSiの濃度を、0およびSi飽和濃度の2点とする。飽和Si溶液は、予めSiO₂の微粉末を水相に過飽和状態を維持したままpH調整して作製する。

・共存イオン

イオン交換現象によるヨウ化ソーダライト中のヨウ素の脱離の可能性を検討する。模擬海水(NaCl-3wt.%の溶液)を水溶液として試験を実施。

表2.3-5 溶解度測定試験マトリクス (斜体、試験バッチ数)

固相試料	水相条件				
	Si濃度	共存イオン	pH		
			8	無調整	12.5
合成ヨウ化ソーダライト (NaI-Sodalite)	0	-	7+1+1 ^{*1}	7+1 ^{*2}	7+1 ^{*2}
		NaCl-3wt.%		7+1 ^{*2}	
	飽和	-	7+1+1 ^{*1}	7+1 ^{*2}	7+1 ^{*2}
天然塩化ソーダライト (Natural-NaCl-Sodalite)	0	-	7+1+1 ^{*1}	7+1 ^{*2}	7+1 ^{*2}
合成塩化ソーダライト (NaCl-Sodalite)	0	-		7+1 ^{*2}	
天然トルマリン (Natural-Tourmaline)	0	-		7+1 ^{*2}	

*¹ 試験期間依存7バッチ(1, 3, 7, 14, 28, 56および70日) + 試験繰り返し1バッチ(溶解平衡後) + pH調整用1バッチ(pH8

の試験のみ) *² 試験期間依存7バッチ(1, 3, 7, 14, 28, 56および70日) + 試験繰り返し1バッチ(溶解平衡後)

溶解度測定試験方法をまとめて表 2.3-6 に示した。

表 2.3-6 溶解度測定試験条件(試験方法)

項目	条件
溶解度測定試験法	未飽和側からの溶解度測定試験
試験液性	表 2.3-5 に示す。
固相	表 2.3-5 に示す。
固相粒径	0.074 mm(200mesh)以下に調整
液固比	100ml/1g
試験容器	ポリプロピレン製容器
固液分離	MWC010000 の限外ろ過
固液振とう	回転振とう 120 rpm
試験期間	1, 3, 7, 14, 28, 56 および 70 日 (ただし、溶解平衡と判断した時点で終了する)
水相中分析元素	固相構成元素
分析手法	ICP-AES, ICP-MS, IC 等
試験雰囲気	大気雰囲気
試験温度	室温(約 25 °C)
試験繰り返し数	n=1(最終の試験期間のバッチのみ n=2)

(b) 試験結果

各溶解度試験における pH、Eh ならびに元素濃度の経時変化をグラフ化するとともに、溶解挙動の参考情報として元素の規格化浸出速度 NRR(試験期間の平均浸出速度)も算出した。これらの情報については本編に詳細に示した。

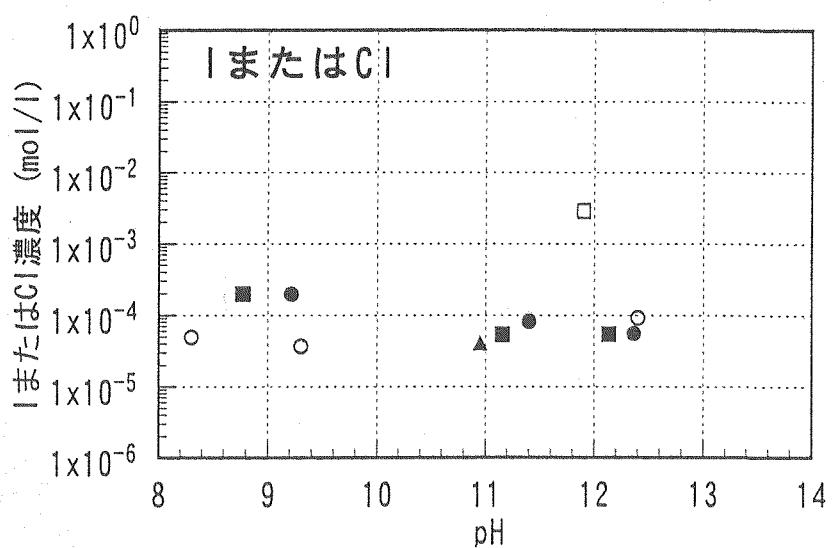
各試験条件とも試験期間 70 日で、液相元素濃度はほぼ平衡になっていることを確認した。N=2 のバッチは 77 日目にサンプリングを行った。N=1(70 日目)のデータと N=2(77 日目)のデータの平均を平衡後元素濃度とした。ソーダライトの溶解における平衡後元素濃度の pH 依存性を図 2.3-3(1) および(2) にグラフ化して示した。また、天然塩化ソーダライトと天然トルマリンの平衡後元素濃度を比較して図 2.3-3(3) に示した。また、試験終了時(70 日経過バッチ)の固相の X 線回折像の一例を図 2.3-4 に示した。

① 平衡後元素濃度の pH 依存性

図 2.3-3(1) および(2) に示したように、合成ヨウ化ソーダライトの平衡後 I 濃度は、初期 Si 濃度に依存せず pH の増加とともに減少する傾向が見られた。反対に Si および Al 濃度については pH の増加とともに増加する傾向が見られた。Na 濃度については pH に依存しなかった。

一方、天然塩化ソーダライトについては pH の増加とともに、Cl, Si, Al および Na のすべての元素について増加する傾向が見られた。

合成物と天然物での pH の傾向の違いの原因としては、合成後試料に含有する未反応の Si, Al の影響が考えられる。合成物は前述のように、ソーダライトの理想的元素構成比



● 合成ヨウ化ソーダライト (初期 Si, Na=0)
 ▲ 合成ヨウ化ソーダライト (初期 Si=0, Na=0.51 mol/l)
 ■ 合成ヨウ化ソーダライト (初期 Si 鮫和, Na=0)
 ○ 天然塩化ソーダライト
 □ 合成塩化ソーダライト

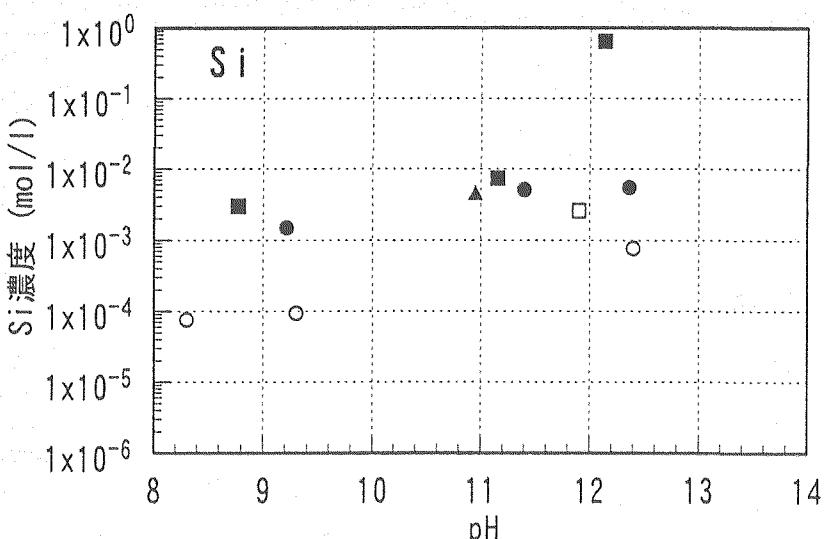


図2.3-3(1) 平衡後元素濃度 (I, Cl, Si) の pH 依存性 (ソーダライト)

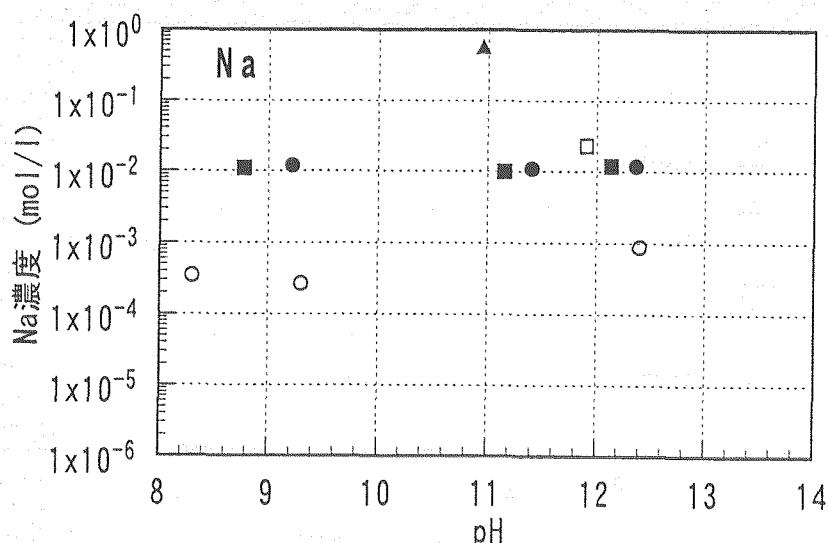
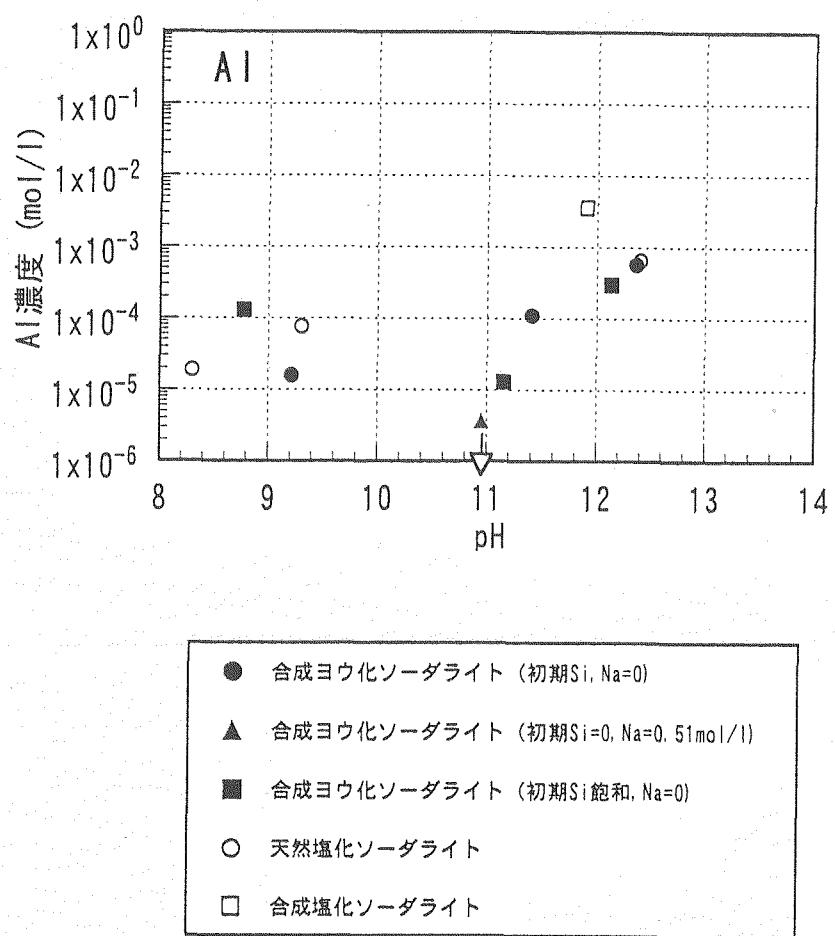
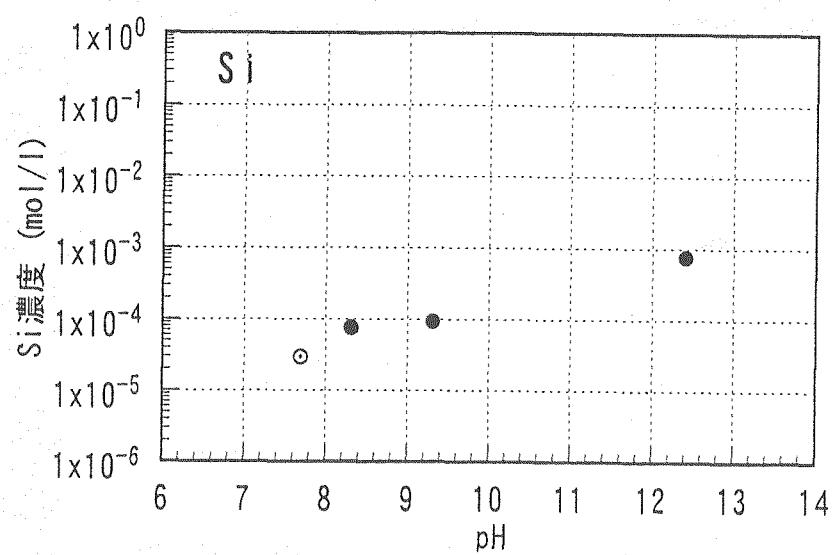


図2.3-3(2) 平衡後元素濃度 (AI, Na) の pH 依存性 (ソーダライト)



● 天然塩化ソーダライト ○ 天然トルマリン

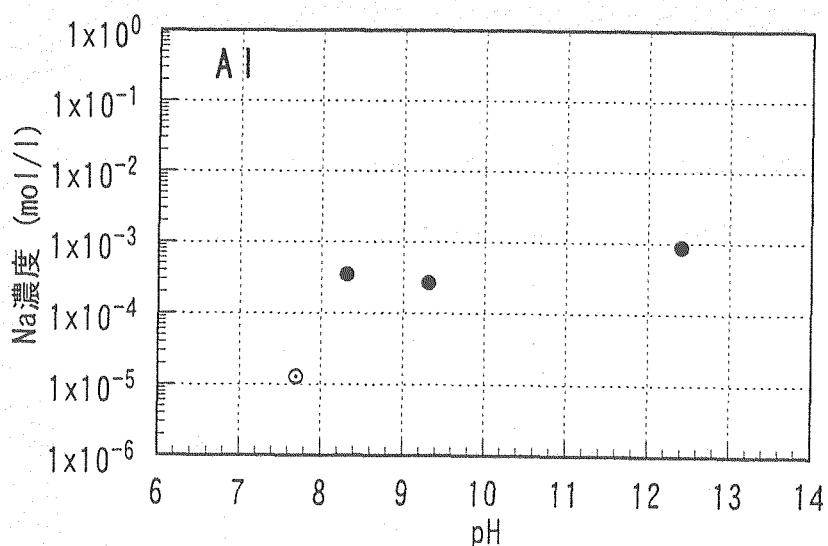


図2.3-3(3) 天然塩化ソーダライトと天然トルマリンの平衡後元素濃度の比較

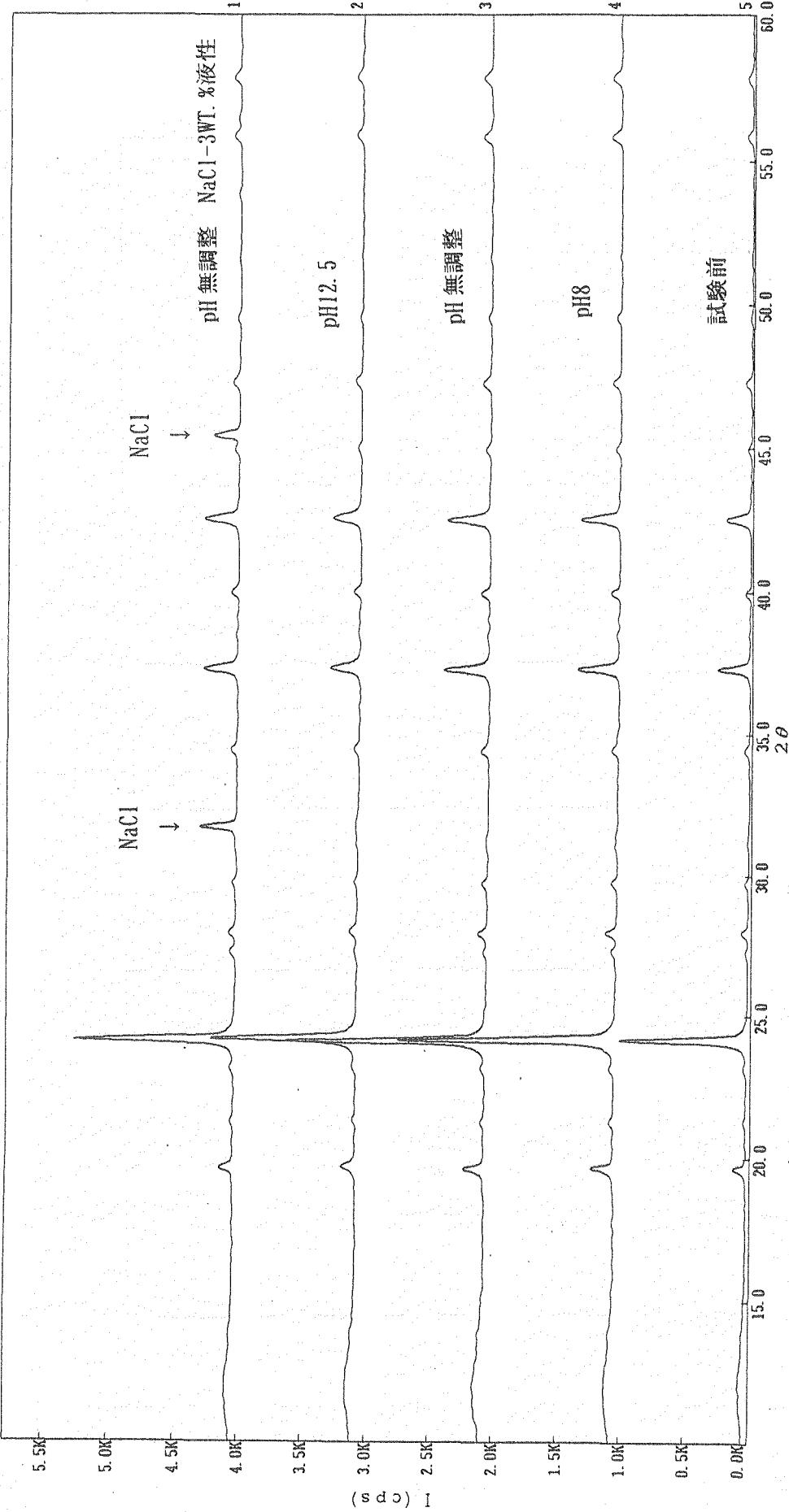


図2.3-4 溶解度測定試験終了時のX線回折結果
(合成ヨウ化ノーダライト 初期Si濃度:0)

はもっておらず、Si, Al の割合が高い。合成物については、pHの高い液性においては、これらの元素が初期に選択して溶解し、ソーダライトの自身の溶解を低減させた可能性がある。これは合成ヨウ化ソーダライトの平衡後 Al 濃度が、pHの増加とともに顕著に溶解していることからも示唆される。

② 平衡後元素濃度の Si 濃度依存性

図 2.3-3(1)および(2)に示したように、合成ヨウ化ソーダライトの平衡後 I 濃度は液相中の初期 Si 濃度が飽和の場合にはわずかに低下する傾向が見られたものの、その影響は顕著ではなかった。Al については傾向性は見られなかった。また、Na については影響は見られなかった。

③ NaCl 共存の影響

図 2.3-3(1)および(2)に示したように、合成ヨウ化ソーダライトの平衡後 I 濃度は、初期溶液における NaCl 共存の系において低下する傾向が見られ、I と Cl のイオン交換現象による I イオンの濃度上昇は見られなかった。NaCl 共存下では Al の平衡後濃度が検出下限値以下となったが、この原因は不明である。NaCl 共存系では平衡後 I 濃度が若干小さくなつたが、これについては初期溶液中に Na 濃度が高く存在することから、ソーダライトの溶解平衡がずれ平衡後 I 濃度が低下したものと推察することができる。

④ 合成物と天然物、塩化ソーダライトとヨウ化ソーダライトの違い

図 2.3-3(1)および(2)に示したように、塩化ソーダライトについては、合成物と天然物で平衡後各元素濃度に大きな差が見られ、合成物の方が平衡後元素濃度が顕著に高い傾向となつた。合成塩化ソーダライトと合成ヨウ化ソーダライトの比較においても塩化ソーダライトの方が、平衡後元素濃度が顕著に高い傾向となつた。合成物（ヨウ化および塩化ソーダライト）は、天然物（塩化ソーダライト）よりも平衡後元素濃度が高い傾向が見られた。

⑤ ソーダライトとトルマリンの溶解性の差

図 2.3-3(3)に示したように、天然物により比較においてトルマリンの方が、ソーダライトより平衡後元素濃度が低い傾向が見られた。このことから、トルマリンもソーダライト同様、ハロゲン元素の溶解を抑制できる鉱物としての可能性があることが示唆された。

⑥ 溶解の調和性

合成物については、初期の固相中の元素割合に対して、Na および Si が顕著に高く選択的に溶解した。また、pHが高い条件では Al も選択的に溶解した。一方、天然塩化ソーダ

ダライトならび天然トルマリンについては、初期の固相中の元素割合と平衡後の液相中の元素濃度割合が類似しており、調和的に溶解していることが分かった。

⑦ 試験中における固相の変質ならびに2次鉱物の生成

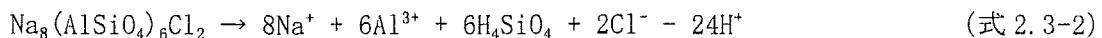
一例として図2.3-4に示したように、溶解度測定試験前後に、固相のX線回折像からソーダライトおよびトルマリン試料は変質しておらず安定に存在していることが分かる。また、X線回折の結果からは2次鉱物の生成は確認されなかった。なお、図2.3-4のNaCl共存系におけるX線回折像では試験終了後の固相にNaClのピークが見られるが、これは試験終了後試料に付着していた試験溶液中のNaClが試料乾燥時に析出したものと考えられられる。

(3) 热力学データによる溶解度計算値と実測値の比較

前述の文献調査に示したように、塩化ソーダライトに関しては現状において熱力学データが存在した。ここでは、現状における熱力学データを用いて水溶液に対する溶解度の計算を行った。

(a) ソーダライトの溶解に対する平衡定数の決定

ソーダライトについて下式の溶解反応を仮定し、この反応における生成自由エネルギーの変化から平衡定数、 $\ln K_{\text{溶解}} = -76.911$ を求めた。ソーダライトの標準生成自由エネルギーは、前述の駒田らにより取得されたソーダライトの標準生成自由エネルギーを用いた。



(b) 溶解度計算

溶解度の計算は地球化学計算コード P H R E E Q E を用いて行った。ソーダライト以外の化学種の平衡定数は、高レベル放射性廃棄物処分の第2次取りまとめの溶解度計算に用いられた熱力学データベースを使用した。計算は pH ならびに溶液中の Si, Na 濃度をパラメータに実施した。

(c) 実験値との計算値との比較

① 塩化ソーダライトに対する計算値と塩化ソーダライトの実測値の比較

塩化ソーダライトに対する各元素の溶解度計算値と実測値を比較して図 2.3-5(1) および(2)に示した。

合成塩化ソーダライトに対する実測値は、計算値と良く一致する結果となった。一方、天然塩化ソーダライトの実測値については、pH の増加とともに元素濃度は増加する傾向は計算値と同様の傾向を示したもの、元素濃度は計算値に比べて約 1 オーダー程度低くなる傾向が見られた。

前述したように、天然塩化ソーダライトの結晶性と合成塩化ソーダライトの結晶性の違いによる可能性もある。一般的に、結晶性の良い鉱物の溶解度測定を未飽和側から実施する場合と過飽和側から実施する場合では、溶解度が一致しない場合がある。これは平衡到達までに、結晶性のよい鉱物の場合は非常に時間がかかることに起因するためである。本研究においても、試験が、見かけ上は平衡に達していたが、実際は平衡に達していないかった可能性もある。天然物と合成物のデータの違いについては、他にも原因がある可能性もあり、今後の課題としてあげられる。

合成塩化ソーダライトと熱力学的計算値との比較的良好な一致に関しても、本研究では、1 条件のデータのみであり、今後 pH 依存性等、データの蓄積を行うことによりその信頼性を検討する必要がある。

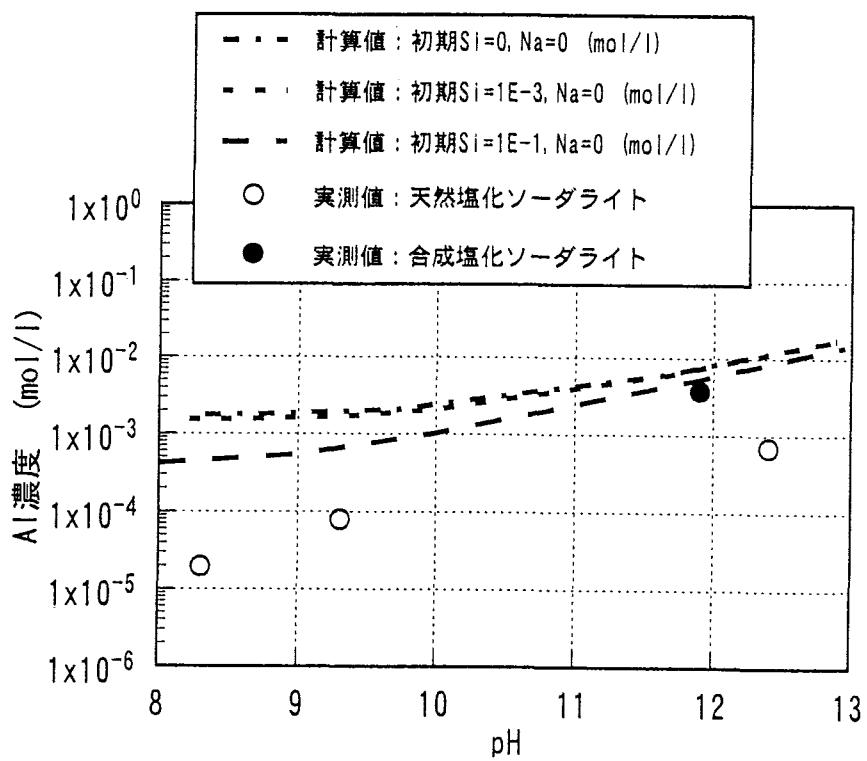
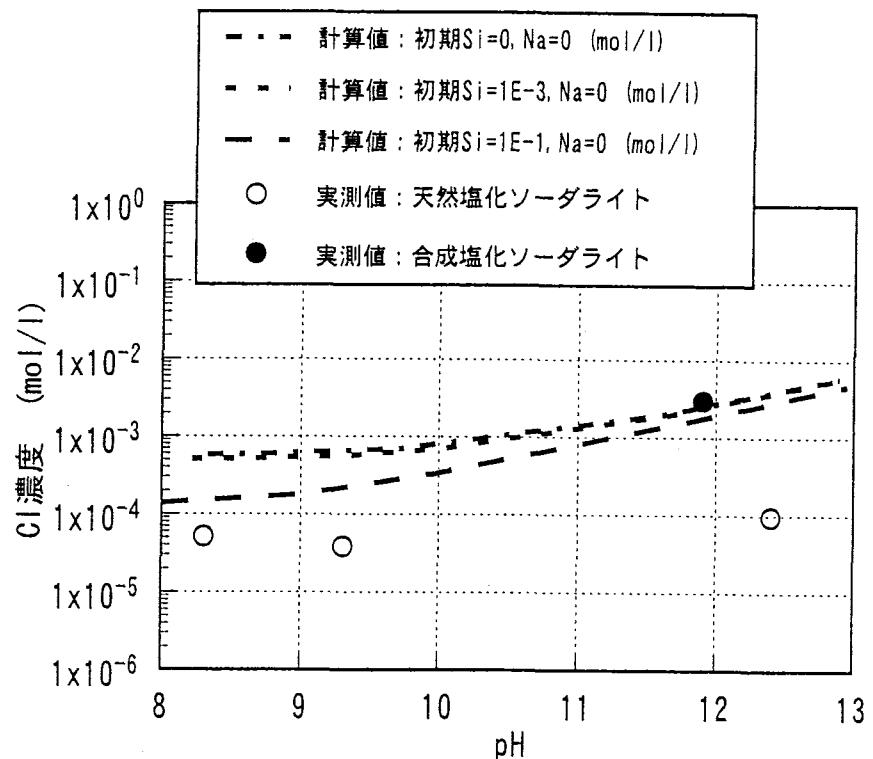


図2.3-5(1) 計算値（塩化ソーダライト）と実測値（塩化ソーダライト）との比較 (Cl, Al)

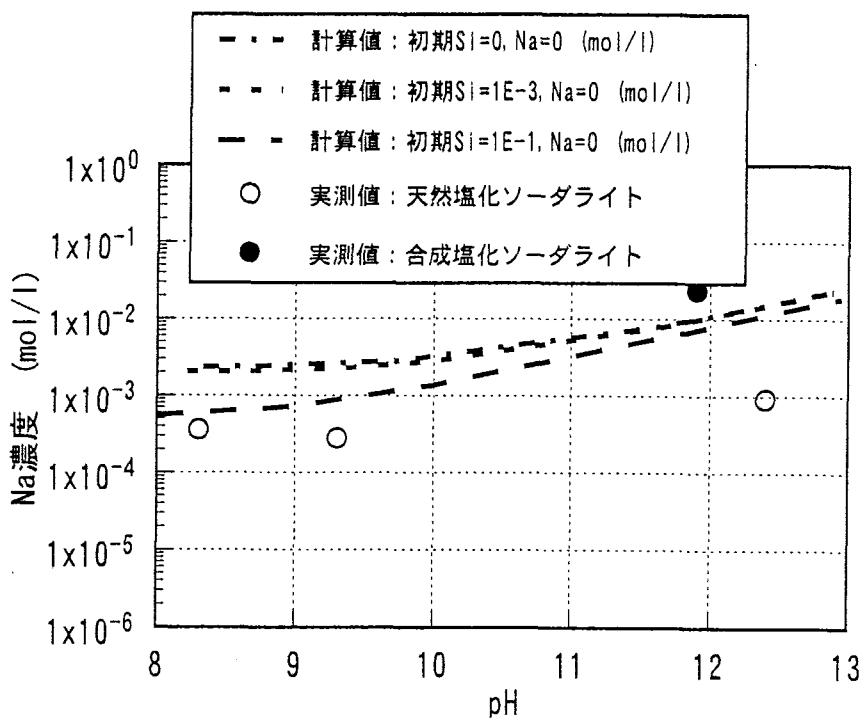
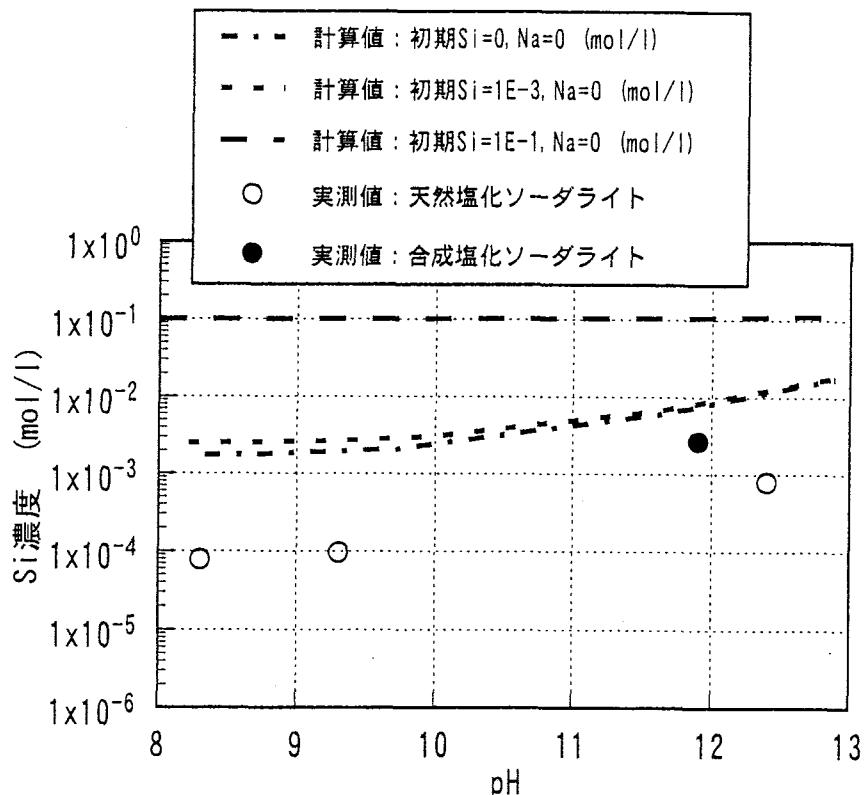


図2.3-5(2) 計算値（塩化ソーダライト）と実測値（塩化ソーダライト）との比較 (Si, Na)

② 塩化ソーダライトに対する計算値と合成ヨウ化ソーダライトの実測値の比較

図 2.3-6 に塩化ソーダライトに対する計算値と合成ヨウ化ソーダライトに対する実測値を、ハロゲン元素の溶解度に着目して示した。

塩化ソーダライトの Cl 濃度計算値とヨウ化ソーダライトの I 濃度実測値は、pH が低い条件においては、若干、合成ヨウ化ソーダライトの方が値は低いものの、比較的一致性がある。しかし、塩化ソーダライトから溶解する Cl の計算値ならびに実測値が、pH の増加とともに増加する傾向があるのに対して、合成ヨウ化ソーダライトから溶解する I は pH の増加とともに減少する傾向が見られる。これについては、合成ヨウ化ソーダライトに含有する未反応の Si, Al が選択的に溶解した可能性もあるが、原因是特定できない。

初期溶液中の Si 濃度が高いことによる溶解度の低下、ならびに初期溶液中における NaCl 濃度が高いことによる溶解度の低下については、それぞれ計算値と実測値の傾向は一致はした。

pH が高い条件におけるヨウ化ソーダライトの I の溶解度の減少については、今後、より詳細な検討を行う必要があると考えられる。

本研究の成果から固化体としての対象であるヨウ化ソーダライトの溶解度については、特に pH の高い条件において塩化ソーダライトの熱力学データと比較して、良好な一致が見られなかった。

ヨウ化ソーダライトと塩化ソーダライトでは、ソーダライトの結晶サイズも若干異なり、ソーダライトの Si および Al により形成されているかご型構造については、塩素イオンは比較的、容易に編み目を出入りできるが、ヨウ素についてはイオンが大きく一度トラップされると安定に存在することが知られている。

このように熱力学データも塩化ソーダライトとヨウ化ソーダライトでは、異なる可能性もある。今後は、前記の pH 依存性のメカニズムの解明とともに、ヨウ化ソーダライト自身の熱力学データの取得も同時に溶解析動のメカニズムを評価する必要がある。

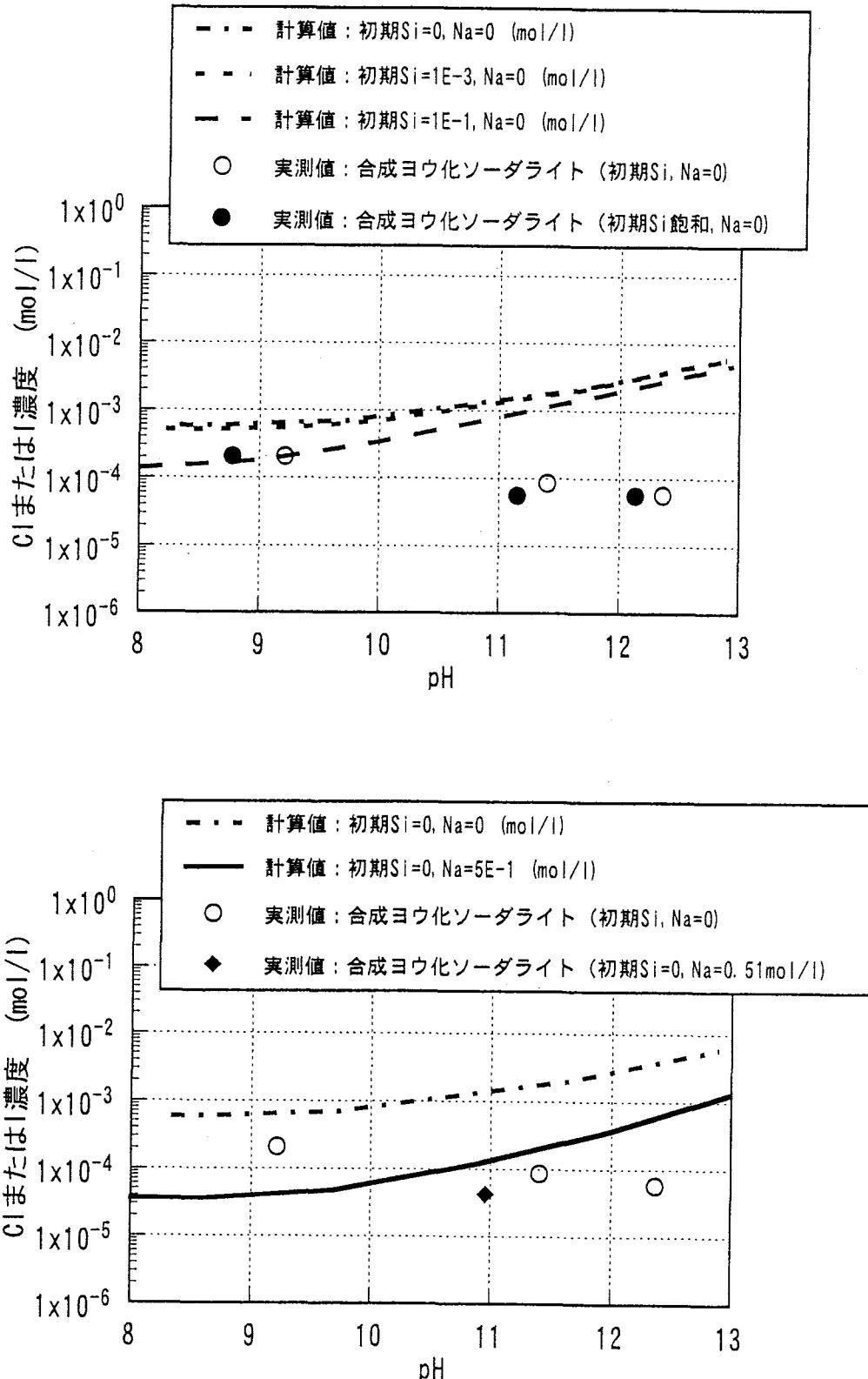


図2.3-6 計算値（塩化ソーダライト）と実測値（合成ヨウ化ソーダライト）との比較 (ClまたはI)

2.3.3 処分環境下における溶解挙動の検討

ソーダライトならびにトルマリンをヨウ素固化体として使用する場合に影響を及ぼすと考えられる因子を抽出し、その因子による影響性を、本研究の成果をもとに検討した。表 2.3-7 に影響因子、本研究における成果、処分環境下における溶解挙動ならびに解決すべき課題をまとめて示した。

表 2.3-7 処分環境下における溶解挙動の検討結果

影響項目	本研究の成果	処分環境下における溶解挙動	解決すべき課題
溶解の調和性	天然ソーダライトについては、比較的調和的に溶解した。 NaCl 共存の系においても、Cl ⁻ のイオン交換により I ⁻ の放出は確認されなかった。	イオン交換によるヨウ素の放出はないものと推定される。 溶解に調和性があると考えられる。	ソーダライトの合成物に対して化学量論組成に近い合成物を作製する必要がある。 一度、溶解した再沈殿の影響も今後考慮する必要がある。
鉱物としての安定性	70 日間の試験においては、変質は見られなかつた	短期間における変質はない予想される。	合成物と天然物の溶解性の違いの検討も含め、長期的な変質に関しては、熱力学データ等の計算により検討が必要 ナチュラルアナログ的な研究による安定性検討も必要
セメントの存在による高 pH 化	天然塩化ソーダライトは pH が高くなるについて、Cl ⁻ の溶解度が上昇した。 合成ヨウ化ソーダライトは pH の上昇とともに I ⁻ の溶解度が減少した。	pH が高い条件においても、ヨウ素の溶解度は低い可能性もある。	溶解の調和性検討と同様に、化学量論組成に近いヨウ化ソーダライトを合成して、高 pH 条件下における溶解度の再確認が必要
海水系地下水の影響	Na ⁺ イオンが共存する場合は I ⁻ の溶解度が低下した。 Cl ⁻ とのイオン交換により I ⁻ の放出は確認されなかった。	海水等のイオン強度が高い液性でも安定に存在する。ソーダライトの構成成分である Na ⁺ が存在することにより、I ⁻ の溶解度が低減される。	
地下水中に含有する Si, Al イオンの影響	初期溶液に Si 飽和溶液を用いた場合には I ⁻ の溶解度が低下した。	ヨウ化ソーダライトの構成成分である他の元素が地下水中に予め含まれることにより、溶解度は低減する。	溶解した Si, Al の 2 次鉱物への変遷の検討が必要
温度	文献情報：短期間のソックスレ浸出試験からヨウ化ソーダライトでは安定に存在	処分環境下の温度では安定に存在すると推定される。	温度を変化させた安定性試験が必要

2.4 今後の課題の整理

ヨウ素廃棄体材料としてのソーダライトおよびトルマリンの適用に対する今後の課題を以下にまとめた。

① 廃棄体の作製に関して

本研究では、ヨウ化ソーダライトを合成して溶解度測定試験に供した。合成したソーダライトはヨウ素の含有率において理論値より低い値となった。この点に関しては、今後、さらに化学量論組成理想的な合成条件を確立する必要があると考えられる。

一方、固化体としての物理的特性については、本研究において廃棄体に期待した特性が溶解度であったため配慮していない。ヨウ化ソーダライトの合成物の密度や空隙率、すなわち、固化体としての緻密性は、廃棄体からの核種の浸出速度、力学的安定性等に影響を及ぼし、一般的に緻密性がある方が望ましい。

緻密性のある廃棄体の作製方法としては、

- ・ 高温下でのホットプレスを行うことによる緻密化
(空隙率<0.05以下の固化体の作製が可能)
- ・ ガラスを接合剤として用いることによる固化
- ・ セメント固化

等があげられる。これら廃棄体の物理的特性の向上に関しては、ヨウ素固化体としてソーダライトを用いる際に高度化しなければならない2次的課題である。

トルマリンに関しては、ヨウ素固化体としての可能性を検討するにとどまり合成物の作製は行っていない。今後、ハロゲン元素としてヨウ素を取り込んだ合成物の作製の可能性からの研究が必要である。

② 性能評価において廃棄体に期待する特性に関して

本研究では性能評価において期待する特性として溶解度に着目した。ソーダライトについては合成物、天然物、トルマリンについては天然物を用いて溶解度を取得した。

前述のように、合成物に関しては理想的な化学量論組成とは若干ずれた条件下での溶解度測定に止まったにも関わらず、ソーダライトは安定に存在し溶解飽和になることが示された。

合成した塩化ソーダライトについては、既存の熱力学データから計算された溶解度と良く一致した。しかし、本研究での測定点数が1点と少ないため今後pH依存性を考慮した更なる試験を実施することにより熱力データとの整合性を確認していく必要がある。ヨウ化ソーダライトについては熱力データは存在しない。pHが中性に近い環境で合成した塩化ソーダライトと比較的近い溶解度を示したもの、pHが高い環境では溶解度の低下が起こり計算値とは異なる傾向を示した。よって、ヨウ化ソーダライトについては、熱力学データの取得も含めて、高pH環境下での溶解メカニズムを確認する必要がある。

天然物ソーダライトに関しては合成物と比較して低い溶解度を示した。これらは熱力学データ

タによる計算値と比較してもオーダで低い値であった。これについては、合成物と天然物の結晶性、溶解平衡到達時間の妥当性、2次鉱物の生成性等の観点からデータの相違を再確認する必要がある。

トルマリンについては、ヨウ素を取り込んだトルマリンの合成物の作製が可能になった場合において、ソーダライトと同様の手法によりヨウ素溶解放出挙動を確認する必要があるものと考えられる。

③ 処分環境下での安定性について

処分環境におけるソーダライトの安定性については、物理的安定性および化学的安定性がある。物理的な安定性については、前述したように固化体の緻密性の研究により解決される。

処分環境下における化学的安定性については、

- ・ 変質
- ・ セメント環境下における溶解性
- ・ 地下水中共存イオンによる影響

等が考えられる。

変質の影響については、本研究の70日間の溶解試験においては鉱物としての変質は起こらなかった。pHの高い環境でも安定に存在した。水酸化ナトリウム溶液との接液に対しても、ヨウ化ソーダライト中のヨウ素と塩素イオンのイオン交換は起こらなかった。以上のことよりソーダライトは比較的長期にわたり、安定に存在する可能性があることが示唆された。

今後は、実際のセメント浸出成分の影響、温度影響を考慮した、さらに長期の試験の実施ならびにソーダライトのナチュラルアナログ的研究を行い長期安定性を確認する必要がある。

④ 他の廃棄物への固化体としての適用について

本研究ではヨウ素固化体としてのソーダライトの適用性の観点から研究を進めた。既存の研究では放射性ヨウ素だけでなく、乾式再処理において発生するFP含有塩の廃棄物の固化剤としての研究、その他、化学的に毒性のある環境有害元素の固化剤としての研究も行われている。これは、ソーダライトがハロゲン元素だけでなく、同時に、陽イオン形態を有する金属元素を骨格に閉じ込めることができることを利用したものである。

他分野における研究情報による本研究の高度化も含めた他分野への展開も今後の課題の一つとしてあげられる。

第3章 ヨウ素含有廃棄体の浸出率の評価

3.1 浸出モデルに基づく多層分散型廃棄体概念

3.1.1 多層分散型廃棄体の概念

環境への被ばくを基準に対して十分低く抑えるためには I-129 の廃棄体からの放出を長期間にわたり低く維持する（一定の低浸出率を長期にわたり維持する）ことが要求される。この方策として、I-129 を吸着させたヨウ素保持能力の大きいゼオライト微粒子の表面にコーティングしたパーティクル（以下、単にパーティクルという。）を難溶性の無機マトリックス材中に均一分散させる多層分散型廃棄体概念が有望である。この廃棄体概念は、図 3.1.1-1 に示す様に、難溶性鉱物から構成されるマトリックス材（第一障壁）、シリカなどでコーティングされたコーティング層（第二障壁）、ゼオライト鉱物などで I-129 を吸着（固定）させたヨウ素保持材（第三障壁）の 3 種類の障壁要素から構成されている。

本廃棄体は、I-129 の閉じ込め（浸出率）に関して下記の特徴を持つものであり、構成要素を適切に組み合わせることにより、 10^{-6} [1/年] 以下の I-129 の浸出率を長期にわたり保証できる廃棄体を開発することが目標である。

- ①難溶性のマトリックス材により、パーティクルの浸出パスの制限ができること。
- ②パーティクルの均一分散により、一様な I-129 浸出率が実現できること。
- ③各障壁要素の浸出データ蓄積により、全体の浸出挙動が予測できること。

3.1.2 低浸出率の考え方

本廃棄体から放出される I-129 が極めて低い浸出率となる考え方を、図 3.1.2-1 に示す。本図の地下水侵入 “1～3” は、時間の変遷を示しており、“1” から順に時間の経過に伴ない廃棄体内での地下水と各障壁要素の接触を示している。本図に示す地下水侵入 1 は、地下水と難溶性マトリックス材との接触を示しており、地下水がコーティング層に到達するまでの低溶解度による遅延効果を期待している。次に、地下水侵入 2 は、地下水とコーティング層の接触を示しており、地下水がヨウ素保持材に到達するまでの低浸出率による遅延効果を期待している。さらに時間が経過して地下水侵入 3 になると、地下水浸入を受けた部分のヨウ素保持材から I-129 の低い浸出が開始され、パーティクル内の I-129 が人工バリアへ放出される。以降、地下水の廃棄体内部への浸入パスが時間をかけて順次繰り返されることで一様な I-129 浸出率が実現され、結果として、 10^{-6} [1/年] 以下の I-129 の浸出率を長期にわたり保証する。

ここで、地下水侵入 3においてパーティクルの寿命（地下水がパーティクルと接触し、次のパーティクルに接触するまでの時間）を t 年とし、地下水侵入 3 のプロセスが N 回

(廃棄体の幾何形状やヨウ素保持材の充填率に依存する) 繰り返されると仮定した場合、I-129 は ($t \times N$) 年間かけて除々に放出される。例えば、直徑 0.1 (μm) のパーティクルが 10 (cm) 厚の廃棄体に 100 万のパーティクル列が存在する。即ち前記の N が 100 万となる。ここで、パーティクルの寿命を、仮に 10 年とすると、廃棄体中の I-129 は約 1,000 万年かけて除々に放出される (低浸出率 10^{-7} [1/年] が達成)。この試算では本来最も期待できる難溶性マトリックス材の浸出による時間遅れを保守側に考慮していないことからマトリックス材を考慮するとさらに遅延効果が期待できる。

3.1.3 低浸出率の確認方法

ここでは、多層分散型廃棄体概念による低浸出率を確認するための要件について示し、試験項目及び考慮すべき試験条件について示す。低浸出率を確認するためには、下記の試験を行う必要がある。

- ① ヨウ素保持材の浸出試験
- ② コーティング層の浸出試験
- ③ マトリックス材の浸出試験
- ④ マトリックス材とコーティング層界面の健全性
- ⑤ コーティング層とヨウ素保持材界面の健全性

前記①～③は、多層分散型廃棄体と地下水接触の平常シナリオに相当し、④、⑤は、多層分散型廃棄体と地下水接触の異常シナリオに分類することができる。本研究では、多層分散型廃棄体の基本性能を確認するための第一フェーズと位置付け、①～③の浸出試験に係わる項目について議論する。

(1) 試験項目

① ヨウ素保持材の浸出試験

コーティング層が地下水浸入を受けて閉じ込め機能を破壊された際の保持材からの I-129 浸出率を把握する目的からヨウ素保持材の浸出試験を実施する。

② コーティング層の浸出試験

コーティング層は、ヨウ素保持材同士の接触を防止したり、ヨウ素保持材と地下水の接触を遅延させるための重要な役割を期待していることから、浸出特性を把握しておく必要がある。ここでは、地下水の浸入に対するコーティング層の寿命を推定するための基礎データ取得を目的として、コーティング層の浸出試験を行う。

コーティング層の遅延効果を求めるための試験体としては、コーティング層の構成鉱物やパーティクルが考えられる。

コーティング層には、製作段階において欠陥が含まれたり、層厚のバラツキの存在が予想されることから本研究では、浸出率に対する試料の表面状況、コーティング生成状

況の不確実性を把握する観点から、浸出試験としてパーティクルで行う。

③マトリクス材の浸出試験

難溶性マトリクス材を対象とした浸出特性もしくは溶解度特性を把握するための試験は、本廃棄体の特徴を表す重要なパラメータとなる。試験体としては、マトリクス材単体、ヨウ素保持材+コーティング材+薄膜マトリクス、ヨウ素保持材+コーティング材+マトリクス材（固化体）などが考えられる。これらの試料を用いた浸出試験の実施に当たっては、下記に示す3つのオプションの中から、試験を行うまでの制約条件に基づき選定する必要がある。

- a. 難溶性マトリクス材単体による浸出試験：本浸出試験は、成形体（数cm規模）や多量の微細試料のいずれかを選択して実施することができる。成形体を採用した場合は、接液面積が小さいため、固液反応が遅いため長期（1年以上）間の試験とする必要がある。また、多量の微細試料の場合は、接液面積が大きいため固液反応が促進される。この場合、浸出特性は保守的なデータとなり実固化体とは異なる浸出特性となるが、溶解度については短期間（数ヶ月）で取得できると考えられる。
- b. ヨウ素保持材+コーティング材+薄膜マトリクス：本浸出試験は、簡易的にマトリクス材の薄膜（膜厚 $0.1\mu\text{m}$ 程度）をパーティクルの外側に設けるものである。本試料を用いた場合は、接液面積が大きいため固液反応が促進されるため、マトリクス材の加速試験として実施することが可能となる。ただし、溶液がマトリクス材に対して飽和条件となった場合は、浸出が止まるため、さらなる加速効果として、セメント系材料の浸出試験で採用されている溶液交換型バッチ試験などの方法が考えられる。また、多量の微細試料（ヨウ素保持材+コーティング材+薄膜マトリクス）を用いた浸出試験では、コーティング材や薄膜マトリクスの初期欠陥・層厚のバラツキの存在が予想されるため、ヨウ素を対象とした最大浸出率、平均的な浸出率の測定が可能となる。本試験は、短期間での基礎データ取得が実現できる。
- c. ヨウ素保持材+コーティング材+マトリクス材（固化体）：本試験は、前記 a.と同様な理由により、長期間の浸出試験となる。ただし、コーティング材がマトリクス表面に露出している可能性もあることから、これらの影響について確認することや多層分散型廃棄体の総合機能確認を目的とした実証試験の位置付けとなる。

本研究では、試験体作成の都合から上記 a.（ただし、試験体は微細試料とする）による方法を採用する。ただし、難溶性のマトリクス材を用いた場合、検出下限値となる可能性があることから、熱力学モデルにより、検出可能な溶液条件を設定するなどの予備的な検討が必要となる。

(2)試験条件

TRU 核種を含む地層処分システムでは、人工バリア材にセメント系材料が採用されていることから、短期的には pH 約 13.3 から長期的には地下水中の組成（例えば、FRHP では pH 約 8.6）に変遷する。このため浸出試験に用いる浸漬環境条件は、安全評価の観点から、pH 依存性を把握した上で保守的な値(1点)を設定するか、もしくは浸出率の pH 依存性データ（複数点）を採用する可能性がある。本研究では、分析点数の制約により前者の試験条件を選択する。

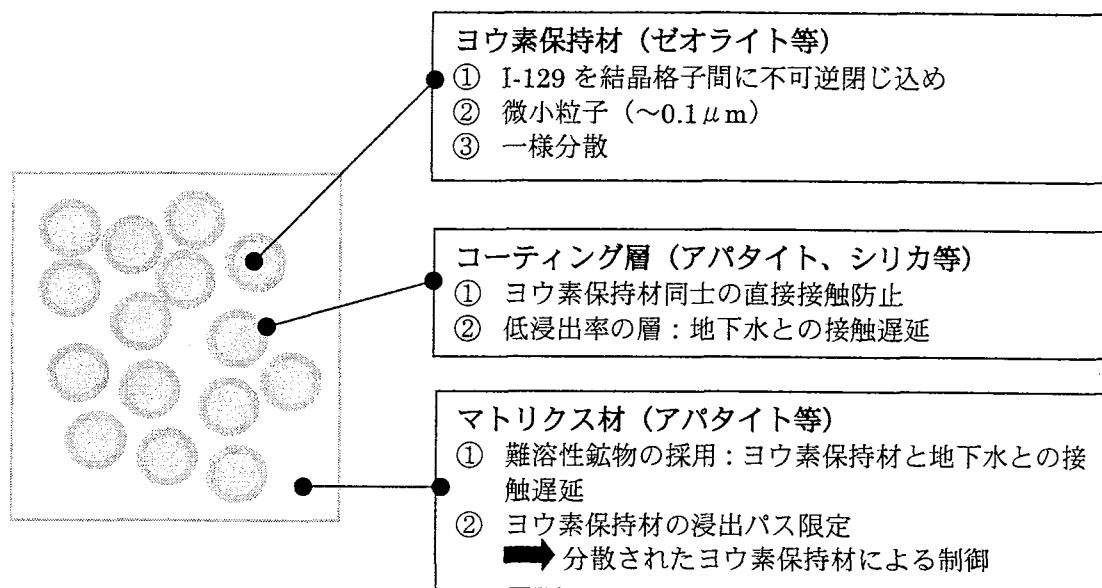


図 3.1.1-1 多層分散型廃棄体の概念図

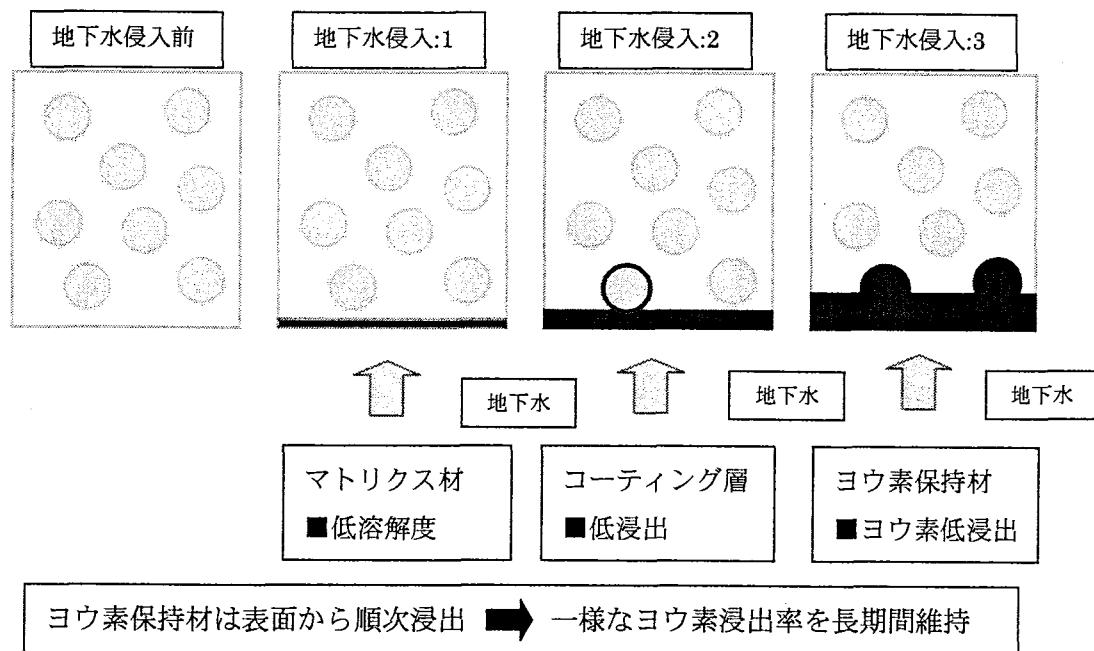


図 3.1.2-1 多層分散型廃棄体の低浸出率の考え方

3.2 浸出試験

多層分散型廃棄体の構成要素であるヨウ素持体、コーティング層およびマトリクス材について浸出試験を実施した。浸出試験は、処分環境を模擬した条件下で試験体から浸出するヨウ素およびマトリクス成分を測定することにより浸出特性に関するデータを取得した。これによって、多層分散型廃棄体の処分への適用性の見通しについて検討する。

3.2.1 試験体の製作

1) 緒言

これまでの弊社で実施した既研究により、Ca-Ag-A 型ゼオライト (Ag 交換率 20mol%) が、温度 25°C、ヨウ素分子濃度 1,000ppmにおいて、最高 47wt% の著しく大きなヨウ素吸着量を有することを見出し、さらにこの大部分が長期にわたるヘリウムページでも脱離しないことからその不可逆吸着性を確認した。また 6 回以上の TMOS (Tetra Methoxy Ortho Silicate) によるシリカコートをヨウ素吸着ゼオライトに施すことで、350°C の最終熱処理でもヨウ素脱着が完全に抑止されることも確認した。

これに統いてより作業効率を高めるために、液相中での TMOS によるシリカコートの手法を検討し、上述の材料のヨウ素保持能力をさらに高め、かつマトリクス形成時にこれらのヨウ素保持材がマトリクス中に均一に分布、保持されることを目的として、溶解度の著しく低いアパタイト系鉱物によるコーティングの可能なことを確認している。このため本研究ではヨウ素吸着ゼオライト (Ca-Ag-A) への湿式法によるシリカ及びアパタイトの多層コート品を試作し、この吸着材のヨウ素浸漬試験を実施することにより長期間の安定した保持能力を確認することとした。併せて本吸着材の固定化に使用するマトリクス材料である同じくアパタイトの浸出率測定用の試作品を調製した。

2) 実験方法

シリカ及びアパタイトコート用のゼオライトは Ag イオン交換 (交換率 20%) した Ca-A 型ゼオライトに 39wt% のヨウ素を吸着させたもの (吸着材全体におけるヨウ素の割合は 28.1wt%) を用いた。TMOS による液相中でのシリカコーティング操作を図 3.2.1-1 に、ゾルゲル法を用いたアパタイトコーティング操作を図 3.2.1-2 に示す。なお 1 回のコーティングに使用する TMOS の量は、生成した SiO_2 の厚みがヨウ素吸着 Ag-A の直径の 2.5%程度の厚さになるように決定した。(詳細な実験手順は別紙 1) に示す。)

得られた試料は、SEM による形態観察を行うとともに、示差熱天秤分析 (TG/DTA) により膜の耐熱性を検討した。また実験過程におけるヨウ素含有量の変化は、蛍光 X 線分析 (XRF) におけるヨウ素と銀の強度比から推定した。

3) 結果

液相での TMOS によるシリカコートを行ったゼオライトを SEM 観察(図 3.2.1-3(c)及び(d))すると、 $2\sim3\mu\text{m}$ のゼオライトの表面を、 $0.1\mu\text{m}$ 以下のシリカ粒子が付着生成しているのが確認された。このシリカは XRD 測定の結果アモルファスであった。比較のために図 3.2.1-3(a)および(b)に、Ca-Ag-A 型ゼオライトの像を示している。このシリカコーティングゼオライトを、引き続きアパタイトコートした試料の SEM 写真を図 3.2.1-3(e)および(f)に示す。アパタイトはゼオライトの表面全体を覆うと同時に、隣接したゼオライト粒子を一部凝集させていることがわかった。一方、TG/DTA 分析(図 3.2.1-4)からは以下のような結果が得られた。全くコートのない状態(図 3.2.1-4(a))では、ゼオライトに吸着されたヨウ素は室温から 350°C で完全に脱離し、 350°C 以上の領域における重量減少は認められなかった。これに対して、このヨウ素吸着ゼオライトにシリカコートを施した試料(図 3.2.1-4(b))では 2 段階、すなわち室温から 320°C の範囲で 21%、そして 320°C から 900°C の範囲で 10% の重量減少が認められた。これにより、コーティングなしの試料よりもヨウ素がより高い温度まで保持されていることがわかる。なお、 300°C 以降の重量減少がコーティングシリカの脱水縮合によるものではないことは、参考のために測定したコーティング材料(TMOS の分解物のみ)の TG/DTA との比較により確認している。さらにアパタイトコートした試料(図 3.2.1-4(c))では、一層重量減少は緩やかになっており、シリカ及びアパタイトコートによりゼオライトのヨウ素保持能力が非常に高められることが明らかになった。

本実験におけるヨウ素含有量の推定は、各コーティング過程における XRF のプロファイルにより、I-Kal 線と Ag-Kal 線との強度比(以下、I/Ag と示す)をもとに行った。プロファイルの一例を図 3.2.1-5 に、強度比(I/Ag)の測定結果を表 3.2.1-1 に示す。ヨウ素吸着直後における I/Ag 比は 0.85 である。この試料にシリカコート後、約 100°C で乾燥した試料(図 3.2.1-5(b))でも I/Ag=0.85 とヨウ素はほとんど減少しなかったが、これを 200°C で焼成すると I/Ag=0.79 になった。その後のアパタイトコート並びに焼成においてはヨウ素量の変化は全く認められず、最終的なヨウ素含有量は吸着時の約 92% となった。なお今後はシリカコート後の処理条件の検討が必要である。

なお今回ヨウ素固定に使用した Ca-Ag-A 結晶は平均粒子径 $2\mu\text{m}$ のものである。制御溶出型のヨウ素固定に対してはゼオライトの粒径は小さいほど好ましいこととなる。今回のこの目的のために原料として UOP(米)、PQ(米)、東ソーの $0.1\sim5\mu\text{m}$ の A 型ゼオライトの結晶を評価したが $1\mu\text{m}$ 以下の結晶では結晶性が悪くこの採用を断念した。現在継続的に微少粒径の A 型ゼオライトの供給をメーク力に対し依頼しており今後改良が進む余地はある。

4) まとめ

以上、液相でのコーティング操作においてヨウ素を吸着させた Ag-A 型ゼオライトの周囲に、均一な粒径の微粒子によって構成されるシリカ膜を生成させた。また、ゾルーゲル法を用いることによりアパタイト膜が得られた。このことからコーティング操作を繰り返すことで、より緻密でヨウ素保持能力の高い膜が得られることが期待された。

表3. 2. 1-XRFに於けるヨウ素/Ag強度比

調製工程	XRFに於けるヨウ素/Ag強度比
①ヨウ素吸着工程	85/100
②シリカコート後の乾燥工程	85/100
③シリカコートの焼成後	79/100
④アパタイトコートの焼成後	79/100

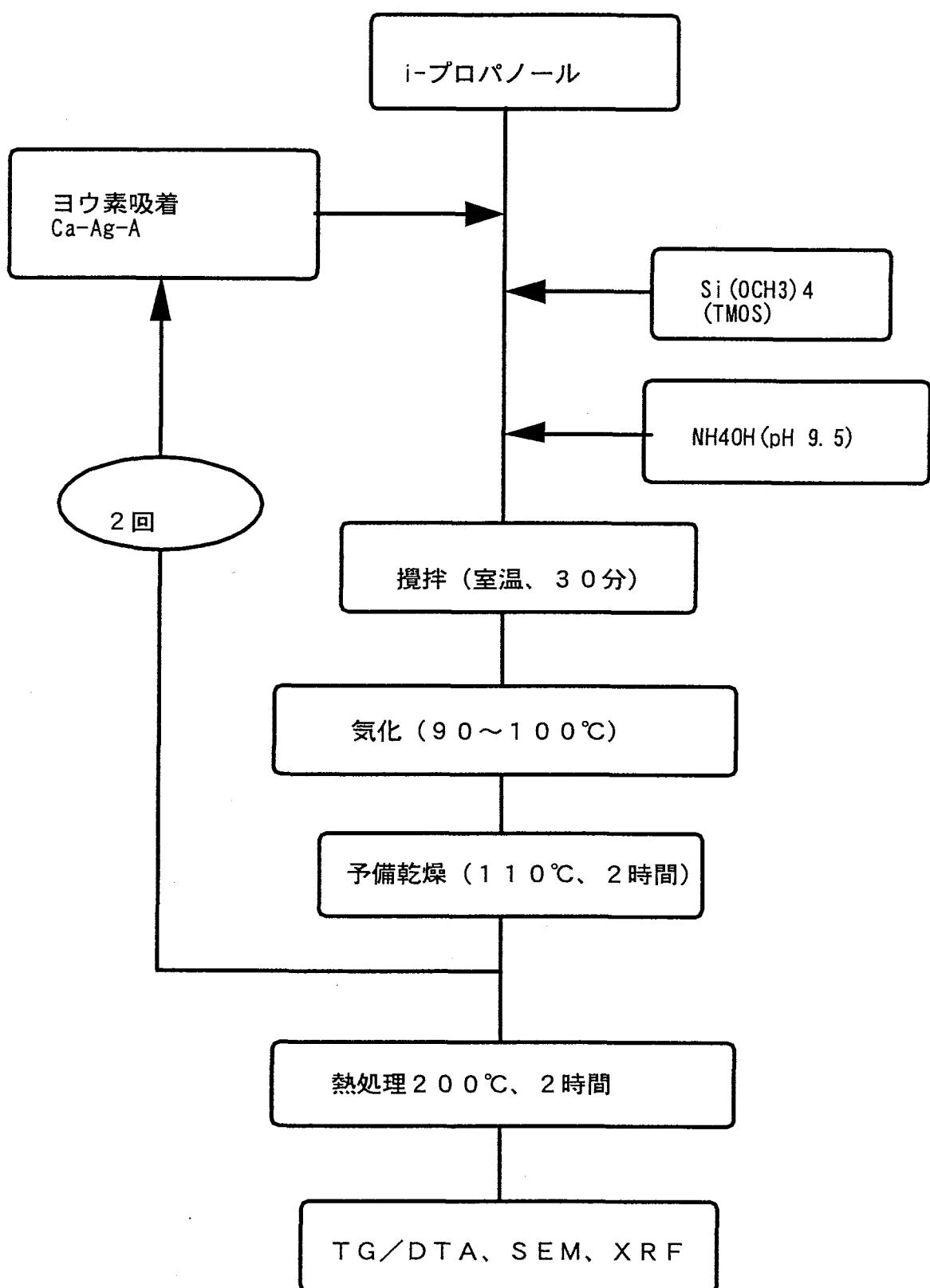


図3.2.1-1 ヨウ素吸着させたCa-Ag-Aへのシリカコート

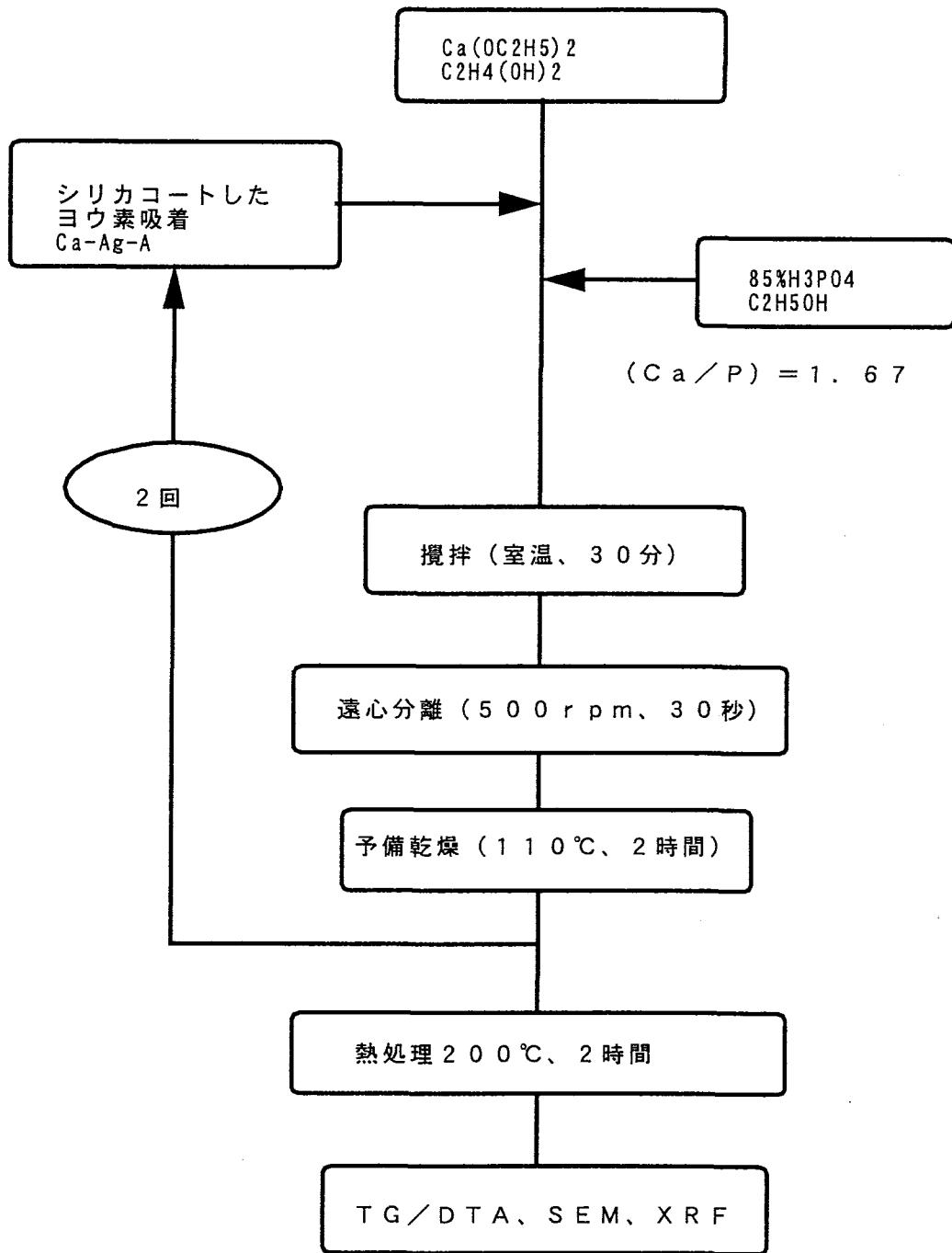


図3.2.1-2 シリカコートしたヨウ素吸着
Ca-Ag-Aのアパタイトコート

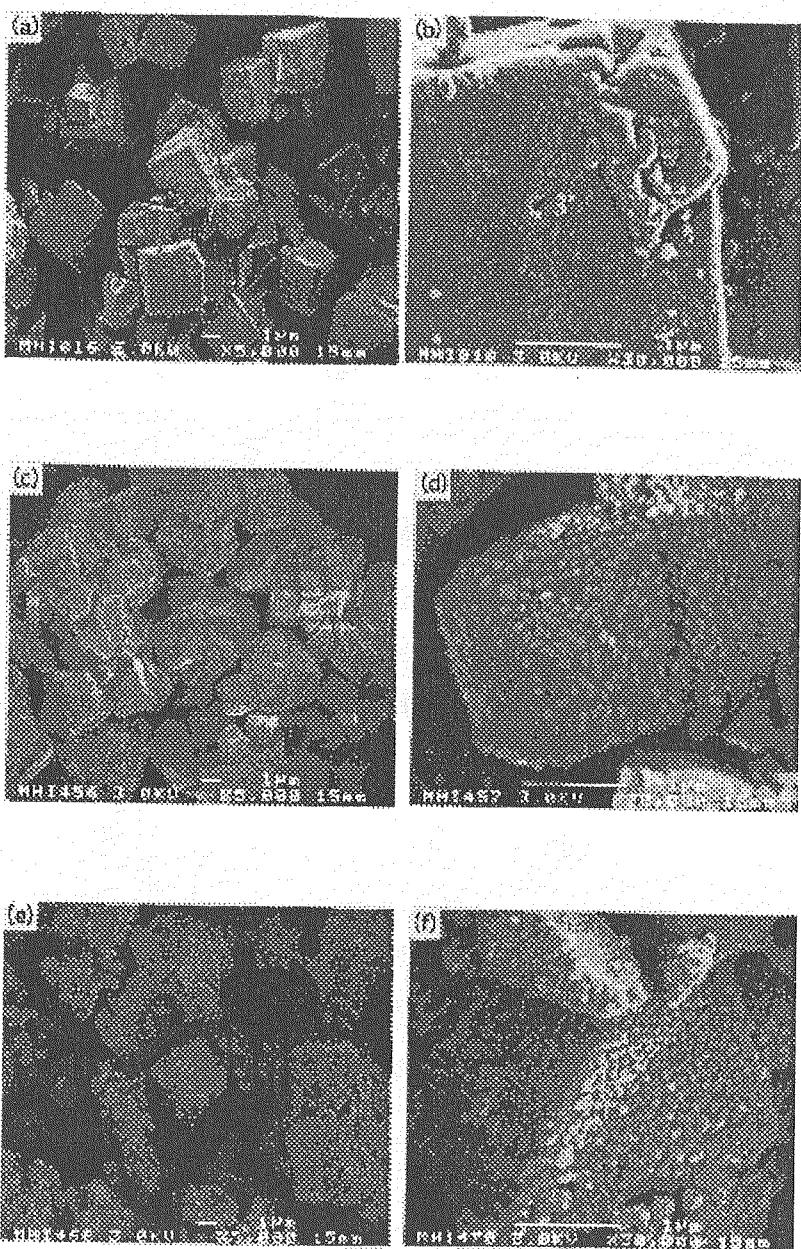


図3.2.1-3 イオウ素吸着Ca-Ag-A型ゼオライトのSEM像

- (a) Ca-Ag-A型ゼオライト(×5,000倍)
- (b) Ca-Ag-A型ゼオライト(×30,000倍)
- (c) Ca-Ag-A型ゼオライト; イオウ素吸着後シリカコート(×5,000倍)
- (d) Ca-Ag-A型ゼオライト; イオウ素吸着後シリカコート(×30,000倍)
- (e) Ca-Ag-A型ゼオライト; イオウ素吸着後シリカ+アパタイトコート(×5,000倍)
- (f) Ca-Ag-A型ゼオライト; イオウ素吸着後シリカ+アパタイトコート(×30,000倍)

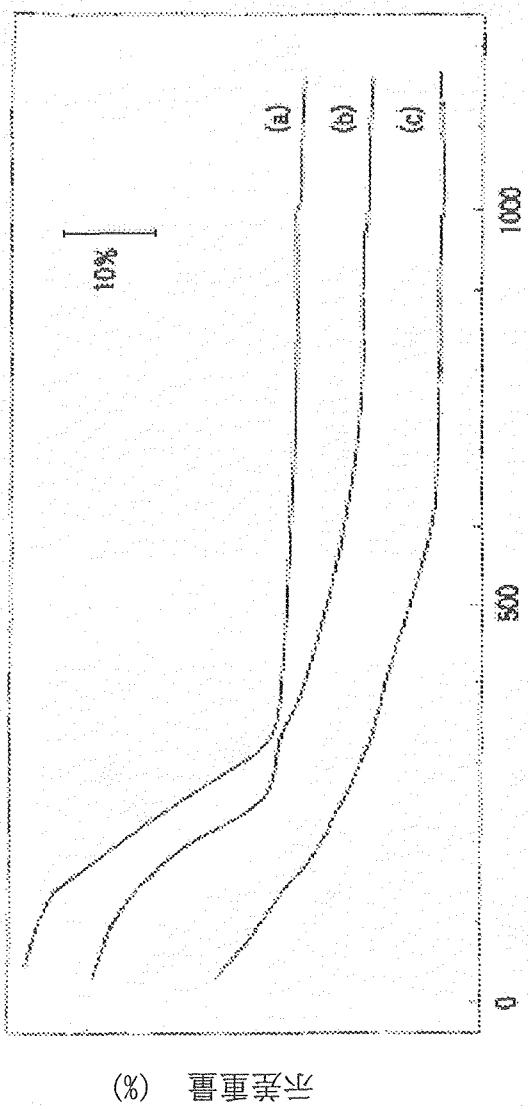


図3. 2: 1-4 ヨウ素吸着 Ca-Ag-Al型ゼオライトのTGプロファイル
a)無コーティングゼオライト、b)シリコートしたゼオライト、c)シリコートしたゼオライト

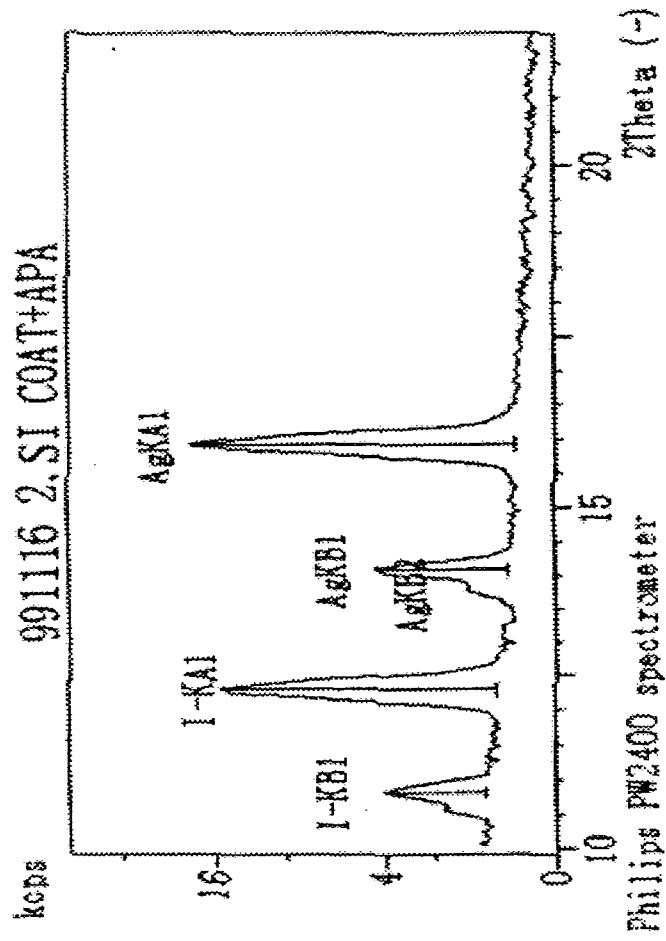


図3. 2. 1 – 5 ヨウ素吸着したゼオライトの蛍光×線プロファイル

別紙1)

1. TMOS-NH₃ 系を用いての蒸発乾固法によるシリカコーティング

操作

- 1) ヨウ素吸着ゼオライト 6.5 g を i-C₃H₇OH 5.5 ml に加えて均一に分散するまで攪拌した。
- 2) これに Si(OCH₃)₄ 0.6 g を加えて室温で 30min よく攪拌した。
- 3) さらに NH₃ 水溶液で pH 9.5 に調整した H₂O 0.282 g を滴下し、30 min 室温で攪拌したのち、90~100°C の水浴につけて溶媒がすべて蒸発するまでさらに攪拌した。
- 4) 110°C、2 時間乾燥。
- 5) 操作 1)~4)を再度繰り返した。
- 6) 200°C 2 時間空気中焼成（昇温速度を 60°C/h）。

2. ゾルーゲル法によるアパタイトコーティング

操作

- 1) エチレングリコール、エタノールはモレキュラーシーブスで脱水した。
- 2) グローブボックス内に必要な試薬、器具、メトラーをすべて入れて、乾燥窒素で置換した。
- 3) ピーカーにカルシウムエトキシド 4.5 g を測りとり、エチレングリコール 50 ml を加えて溶解した。（Ca 液）
- 4) 別のピーカーにリン酸 2.3 g を測りとり、エタノール 40 ml を加えて溶解した。（P 液）
- 5) Ca 液のピーカーにシリカコートしたヨウ素吸着ゼオライト 5.9 g を加えて、均一に分散するまで攪拌した。
- 6) ゼオライト入りの Ca 液を攪拌しながら、これに P 液を少しづつ加えた。
- 7) 20 時間室温で攪拌（エージング）。
- 8) 遠心分離（500rpm、30 秒間保持）にて沈殿部分を分取した。
- 9) 110°C、2 時間乾燥。
- 10) 操作 1)~9)を再度繰り返した。
- 11) 200°C、2 時間空気中焼成（昇温速度を 60°C/h）。

3.2.2 浸出試験の実施

(1) 試験条件の策定

多層分散型廃棄体の構成要素であるヨウ素保持体、コーティング層およびマトリクス材の浸出試験について以下のように試験条件を策定した。

(a) 浸出試験液

浸出液は、純水ベースとし、pHをアパタイトの溶解度に保守的な高pHとした。pHは、NaOH溶液で調整し、pH 12.5程度にすることとした。

(b) 還元剤

還元剤としては、試薬の使用による液性の変化を避けるために、本試験では、鉄（純度 99.8%，10×10cm, 1mm 厚）を選定した。

(c) 試験温度

試験温度については、室温とした。

(d) 供試体

供試体については、前章で述べ作成した以下の5つの供試体を用いた。

- ①ヨウ素保持体（コーティング有り）
- ②ヨウ素保持体（コーティング無し）
- ③ヒドロキシアパタイト(HAp1)
- ④ヒドロキシアパタイト(HAp2)
- ⑤フルオロアパタイト(Fap)

(e) 試験期間

試験期間は、原則として1ヶ月、3ヶ月とした。また、試験初期でのアパタイトコーティング膜およびヒドロキシアパタイトの浸出挙動を調査するために、浸漬開始後6時間および48時間でのサンプリングも実施した。

(2) 浸出試験

(a) 試験操作

試験は、図3.2.2-1に示すフローで実施した。浸漬液は、限外濾過(分画分子量10,000)後に元素分析を実施した。ヨウ素保持体については、浸出したヨウ素についてICP-MSで分析を行い、アパタイトについては、カルシウムをICP-AESで、リンをICP-MSで分析した。

(b) 試験結果

1) ヨウ素保持体

- ① 図3.2.2-2に示したように、コーティング処理を施したヨウ素保持材(●で表示)からのヨウ素浸出濃度は初期の1か月から3か月で2ケタの濃度の上昇を示し、加速度的な浸出傾向を示した。

これに対して、コーティング処理をしていないヨウ素保持材(○で表示)からのヨウ素の浸出は、コーティング処理を施したものより3～4桁高く、コーティング処理することによるヨウ素閉じ込め効果が確認された。

- ② コーティング材のシリカの成分であるケイ素の濃度は、表3.2.2-1に示したように、初期に 10^{-3} mol/l台まで溶出し、その後の3か月ではほぼ安定しており、平衡濃度に到達している様子が窺えた。
- ③ 図3.2.2-3および図3.2.2-4に示すコーティング材のアパタイトの成分であるカルシウム、リンの浸出について示した。リンは、初期に 10^{-4} mol/l台まで溶出し、その後の3か月ではほぼ安定した。これに対してカルシウムは、極短時間に桁違いに高い溶出を示し、さらに、3か月の濃度は1か月の濃度と比較して約3分の1程度まで減少した。これは、コーティング材アパタイト中の未反応成分が溶出した可能性が高い。また、一旦溶出したカルシウムの経過的減少は、再沈殿によるものと示唆された。
- ④ 浸出前後の試験体のSEMによる観察結果から、アパタイトコーティング層が欠落した可能性が示された。

2) マトリクス材

- ① 図3.2.2-4に示したように、ヒドロキシアパタイトHAp1のリンは、初期に 10^{-5} mol/l台まで溶出し、その後の3か月ではほぼ安定している。一方、ヒドロキシアパタイトHAp2およびフルオロアパタイトでは、1ヶ月後で検出限界値以下(図中ーで表示)から 10^{-6} mol/l台まで溶出した。
- ② 図3.2.2-3に示したように、ヒドロキシアパタイトHAp1のカルシウムは初期に 10^{-7} mol/l台まで溶出し、その後の3か月で濃度は、バラツイてはいるもののほぼ安定している。ヒドロキシアパタイトHAp2では、1ヶ月後に 10^{-6} mol/l台まで溶出し、3ヶ月後には、検出限界値以下(図中ーで表示)に減少した。フルオロアパタイトは、1ヶ月後にヒドロキシアパタイトHAp2の2倍程度溶出しているが、3ヶ月後には、検出限界値以下(図中ーで表示)に減少した。
- ③ カルシウムおよびリン濃度を比較すると、ヒドロキシアパタイトHAp1は、カルシウム濃度が約2桁高い。濃度については溶解度計算結果よりも、カルシウムはやや値が高いものの同じオーダーであり、リンは3桁高くなっている。ヒドロキシアパタイトHAp2、フルオロアパタイトでは、カルシウムでほぼ同等レベル、リンで2桁高い結果となった。従って、リンリッチな不定形な化合物が存在し、それからの選択的な溶出の可能性が示唆された。

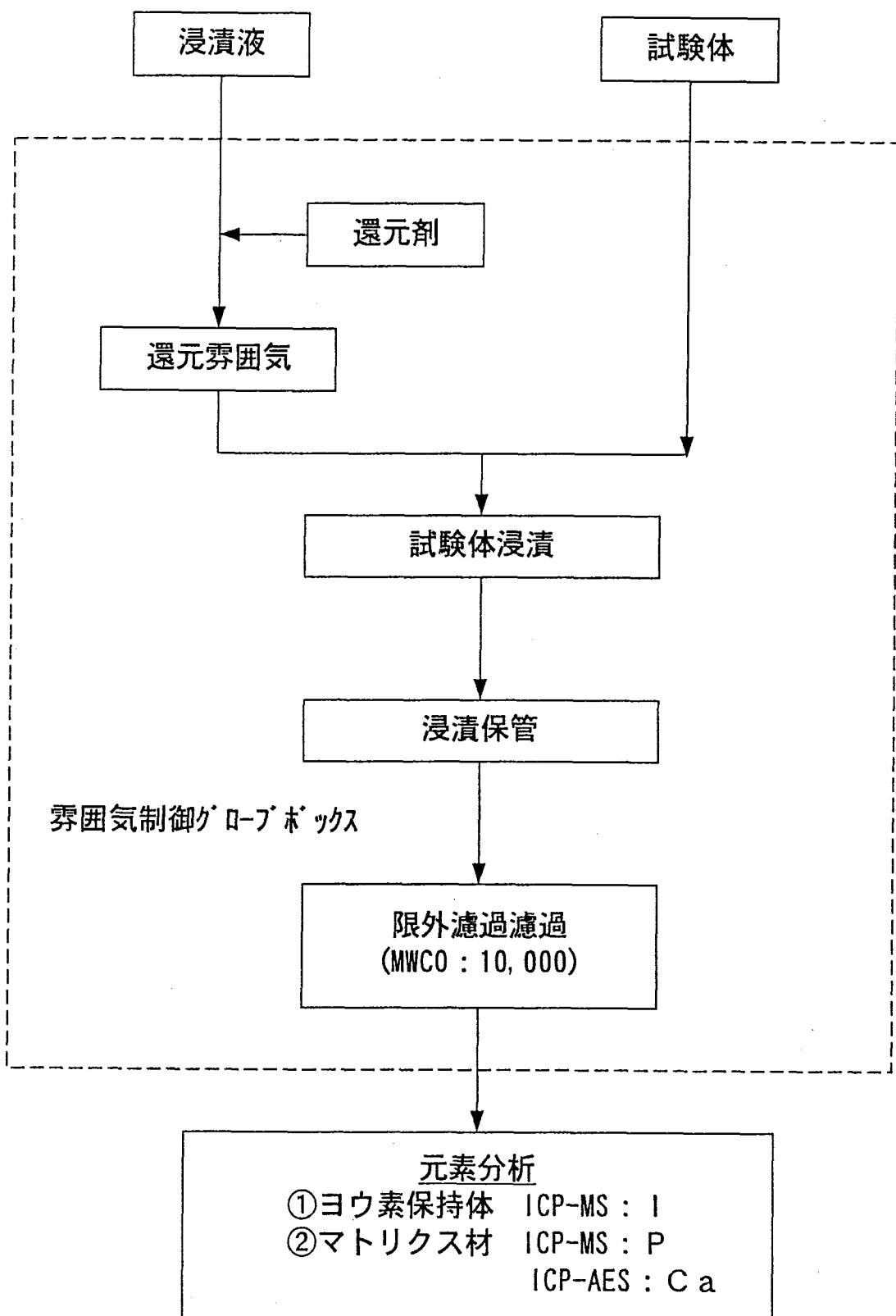


図3.2.2-1 浸出試験フロー

表3.2.2-1 試験結果(ヨウ素保持体)

試料名	No.	コート	浸漬期間	Ca	P	Si
			(ppm) (mol/l)	(ppm) (mol/l)	(ppm) (mol/l)	(ppm) (mol/l)
ヨウ素保持体	1		6時間	7.1 1.8E-04	6.4 2.1E-04	
	2		—	8.1 2.0E-04	6.9 2.2E-04	—
	3	有	48時間	0.80 2.0E-05	9.2 3.0E-04	
	4		—	0.72 1.8E-05	9.2 3.0E-04	
	5	1ヶ月	0.0049 3.9E-08	0.23 5.7E-06	1.1 3.4E-04	4.8 1.7E-03
	6	1ヶ月	0.0041 3.2E-08	0.18 4.6E-06	1.0 3.2E-04	4.9 1.7E-03
	7	3ヶ月	0.55 4.3E-06	0.074 1.8E-06	9.5 3.1E-04	37 1.3E-03
	8	3ヶ月	0.55 4.3E-06	0.055 1.4E-06	9.5 3.1E-04	40 1.4E-03
	9	1ヶ月	27 2.1E-04	—	—	—
	10	1ヶ月	34 2.7E-04	—	—	—
	11	3ヶ月	840 6.6E-03	—	—	—
	12	3ヶ月	1000 8.1E-03	—	—	—

表3.2.2-2 試験結果(マトリクス材)

試料名	No.	組成	浸漬期間	Ca	P
			(ppm)	(mol/l)	(ppm)
マトリクス材	13		48時間	0.028 7.0E-07	0.527 1.70E-05
	14	ヒドロキシアパタイト (HAp1)	1ヶ月	0.029 7.2E-07	1.7 5.6E-05
	15	ヒドロキシアパタイト (HAp1)	3ヶ月	0.026 6.5E-07	1.6 5.3E-05
	16	ヒドロキシアパタイト (HAp1)	3ヶ月	0.013 3.2E-07	2.2 7.1E-05
	17	ヒドロキシアパタイト (HAp2)	1ヶ月	0.039 9.7E-07	2.8 9.1E-05
	18	ヒドロキシアパタイト (HAp2)	1ヶ月	0.29 7.3E-06	<0.024 <7.8E-7
	19	ヒドロキシアパタイト (HAp2)	3ヶ月	0.36 9.1E-06	<0.024 <7.8E-7
	20	ヒドロキシアパタイト (HAp2)	3ヶ月	<0.011 <2.7E-7	0.096 3.1E-06
	21	フロロアパタイト (FAp)	1ヶ月	<0.011 0.057	<2.7E-7 1.4E-06
	22	フロロアパタイト (FAp)	1ヶ月	0.092 2.3E-06	<0.024 <7.8E-7
	23	フロロアパタイト (FAp)	3ヶ月	<0.011 <2.7E-7	0.19 6.3E-06
	24	フロロアパタイト (FAp)	3ヶ月	<0.011 <2.7E-7	0.22 7.1E-06

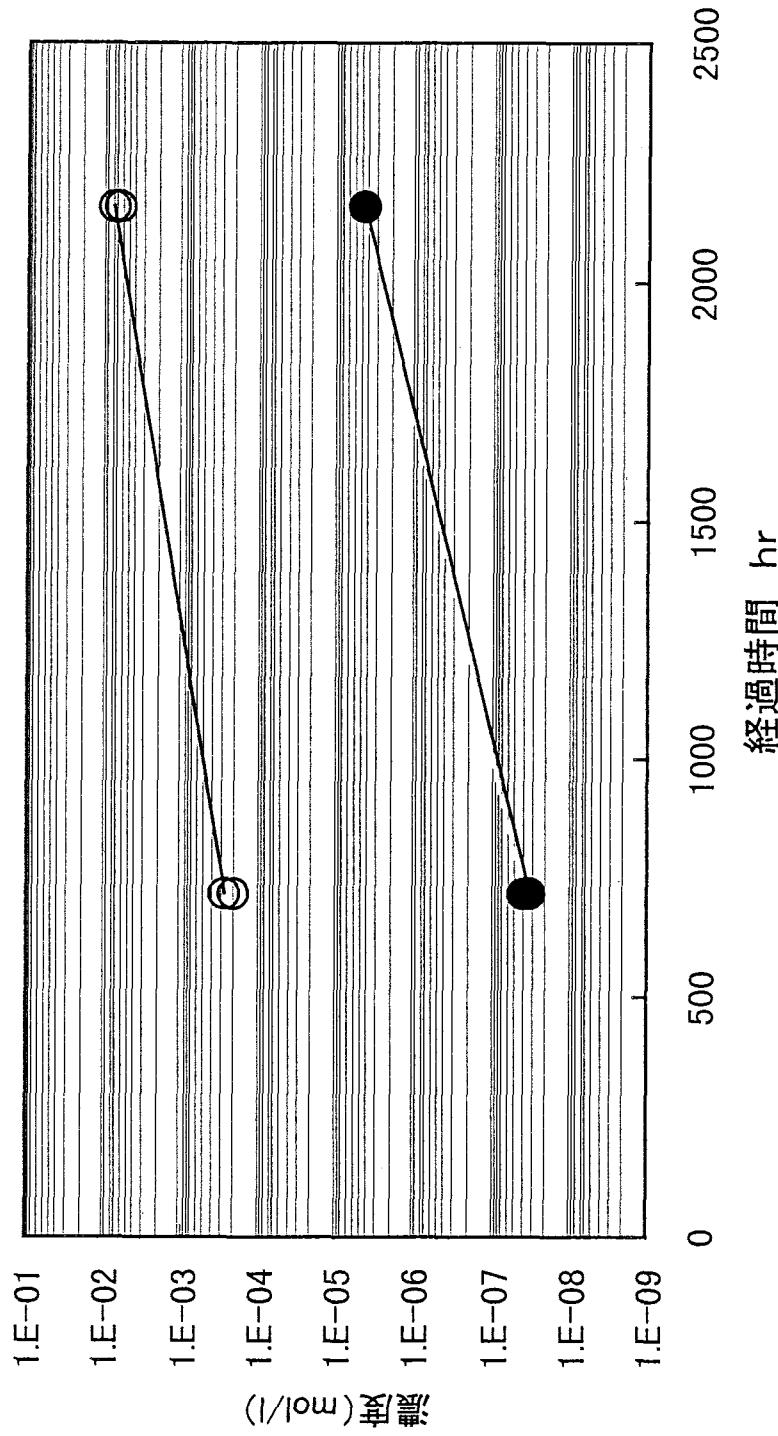


図3.2.2-2 ヨウ素浸出試験結果

○：コーティング無し, ●：コーティング有り

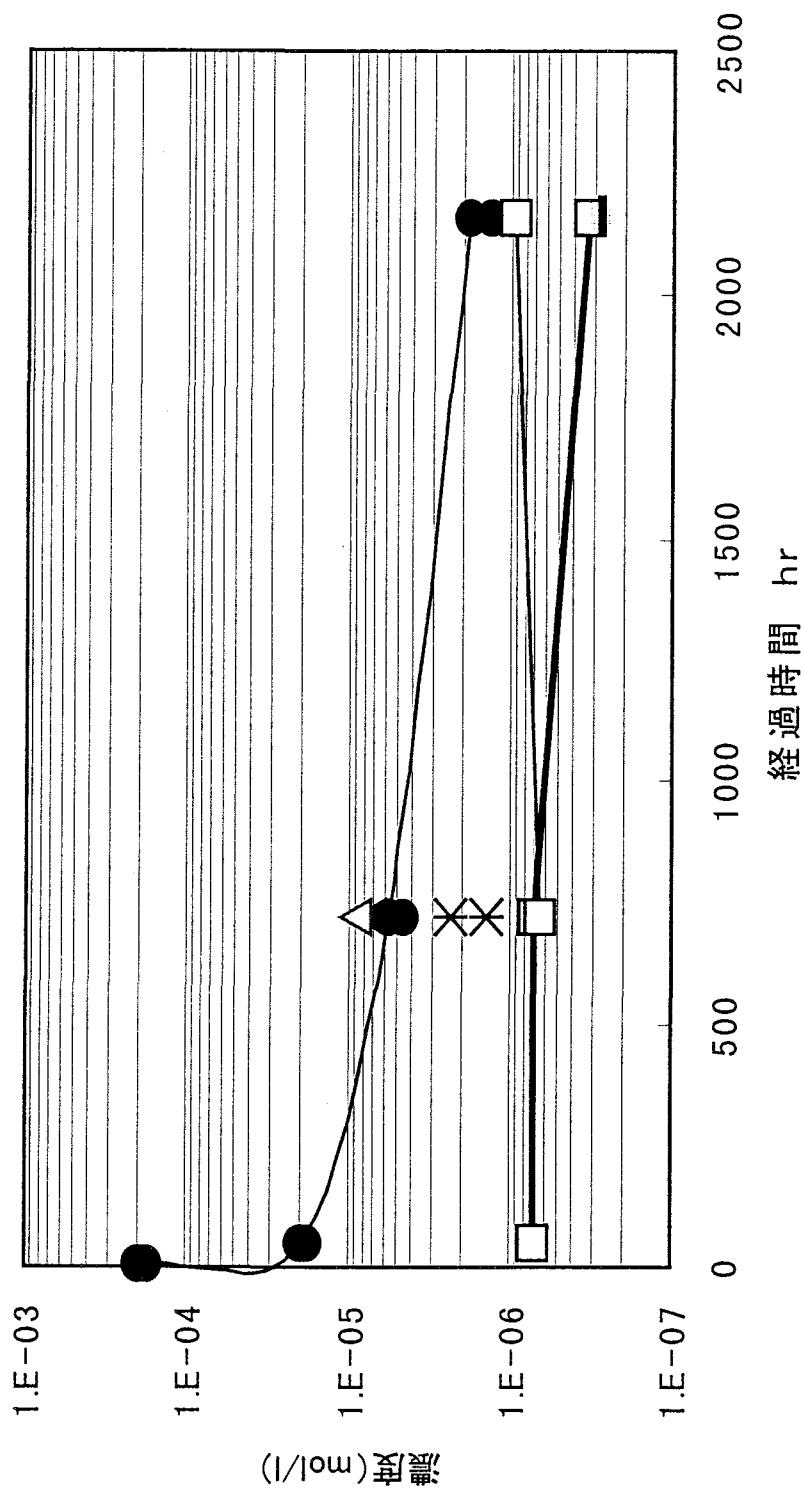


図 3.2.2-3 カルシウム浸出結果

●：ヨウ素保持体（コート有り）、□：ヒドロキシアパタイト HApl, ▲：ヒドロキシアパタイト HAp2, *：フルオロアパタイト

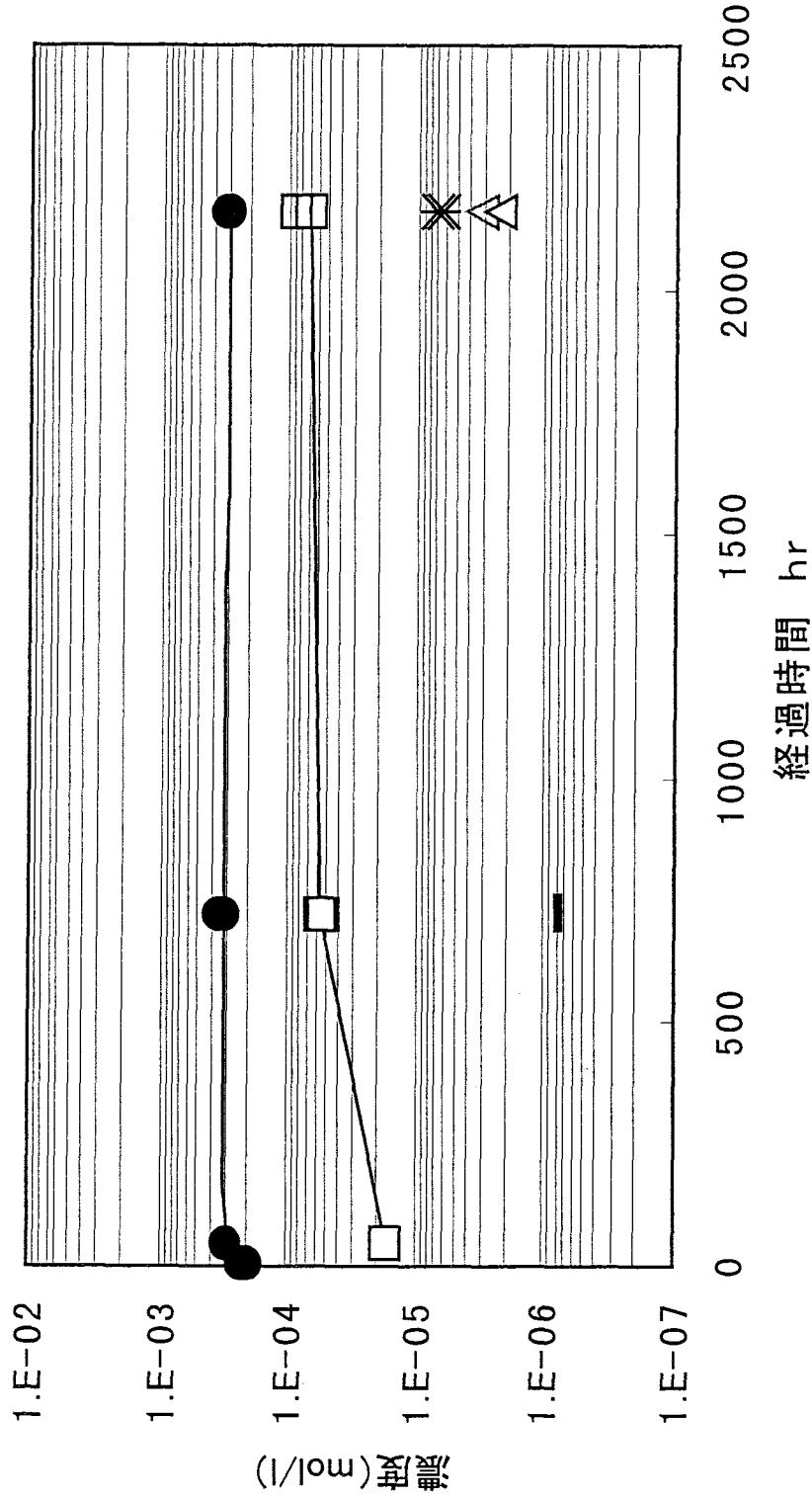


図3.2.2-4 リン浸出結果

●：ヨウ素保持体（コート有り）、□：ヒドロキシアパタイト HAp1, △：ヒドロキシアパタイト HAp2, *：フルオロアパタイト

3.3 浸出モデルの適用性検討

(1) マトリクス材溶解度に基づく考察

ここでは、サイクル機構殿で整備した PHREEQE60 の熱力学データベースおよび CHEMVAL 情報 (CHEMVAL Project ; Critical Evaluation of the CHEMVAL Thermodynamic Database with Respect to its Contents and Relevance to Radioactive Waste Disposal at Sellafield and Dounreay) に基づきアパタイト(Hydroxyapatite, Fluoroapatite)の溶解度を試験条件にしたがって計算し、廃棄体の浸出特性について考察するものである。

(a) 検討条件

1) 热力学データ

アパタイトの熱力学データ (CHEMVAL 推奨データ) は、サイクル機構殿が開発した PHREEQE60 热力学データベース (平成 9 年度版 ; gw_tdb) に登録した。ただし、網掛け部分の熱力学データについては、既に登録させていたものであり、今回の溶解度計算においても使用した。

2) 初期溶液条件

初期溶液条件 (pH, Eh, イオン濃度) は、実験において測定されたデータならびに実験情報に基づく予備解析を行い設定した。本検討において使用した初期溶液条件を表 3.3-1 に示す。

表 3.3-1 初期溶液条件

パラメータ	単位	設定値	備考
温度	℃	25	表 3.2.2-1 の室温参照
pH	-	12.5	表 3.2.2-1 の pH 参照
Eh	mV	-312.3	ブランク試験 (モニター時間 ; 0, 191, 236, 310.5, 499, 793 時間) に基づき、6 点の平均値とした。
Fe(TOTAL)	mol/l	1.0×10^{-15}	予備解析結果に基づき設定。鉄 (0 値) の反応量をパラメータとして -312.3(mV) に該当する濃度を求めた。
Na(TOTAL)	mol/l	0.03	pH=12.5 相当の濃度を設定した。

(b) アパタイトの溶解度

前記の検討条件に基づき、各アパタイト鉱物の溶解度計算を行った。計算の結果を表 3.3-2 に示す。Hydroxyapatite の平衡時における Ca 濃度は 1.09×10^{-7} (mol/l);CHEMVAL $\sim 1.29 \times 10^{-6}$ (mol/l);PHREEQE となり、P 濃度は 6.55×10^{-8} (mol/l);CHEMVAL $\sim 7.72 \times 10^{-7}$ (mol/l);PHREEQE となる。

表 3.3-2 溶解度計算結果

解析 ケース	アパタイト鉱物	元素濃度(mol/l)				備考
		Ca(Total)	P(Total)	Cl(Total)	F(Total)	
1	Hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	1.09×10^{-7}	6.55×10^{-8}	—	—	
2	Chloroapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	2.19×10^{-7}	1.32×10^{-7}	4.39×10^{-8}	—	
3	Fluoroapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	1.32×10^{-7}	7.94×10^{-8}	—	2.65×10^{-8}	
4	Hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	1.29×10^{-6}	7.72×10^{-7}	—	—	

試験結果との比較；上記の計算結果（解析ケース 4）と試験結果（～3 ヶ月時点）を図 3.3-1, 2 に示す。図 3.3-1 より分析された Ca 濃度は、計算によって求まった Ca 濃度に漸近する傾向を示す。一方、P 濃度は、図 3.3-2 に示すように分析された値の方が、約 3 衍高い傾向を示している。このことから、試験系においては、時間の経過にともない水酸化アパタイトの表面に生成された可溶性塩もしくは不定型化合物が溶解し、水酸化アパタイトとは別の固相に対して沈殿生成が生じているものと考えられる。

マトリクス材製作側への要求事項としては、製作時に不純物が付着しないような工夫をするか、もしくは不純物が付着した際には十分な洗浄が必要となる。

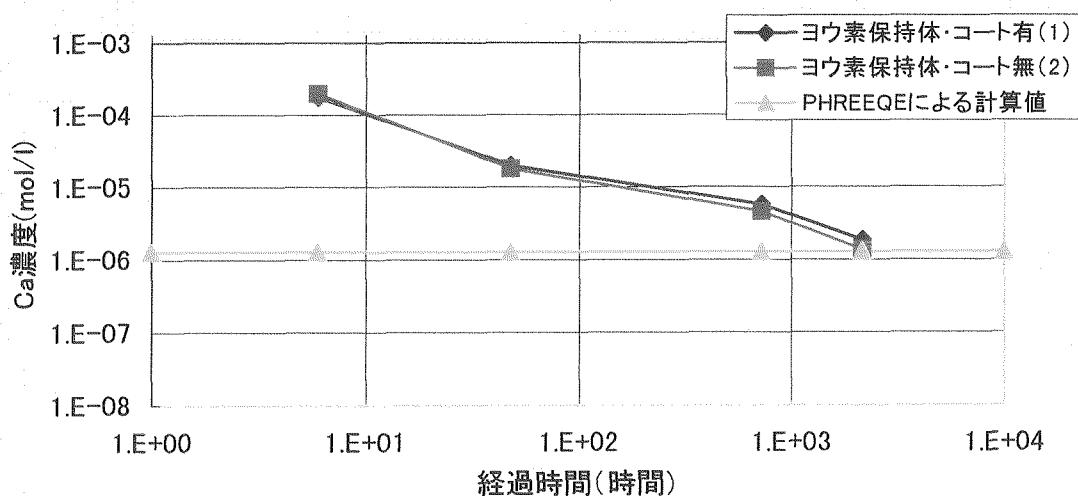


図 3.3-1 浸出試験結果と計算された平衡濃度 (Ca) の比較
凡例の数値(1),(2)は N 数を表す。

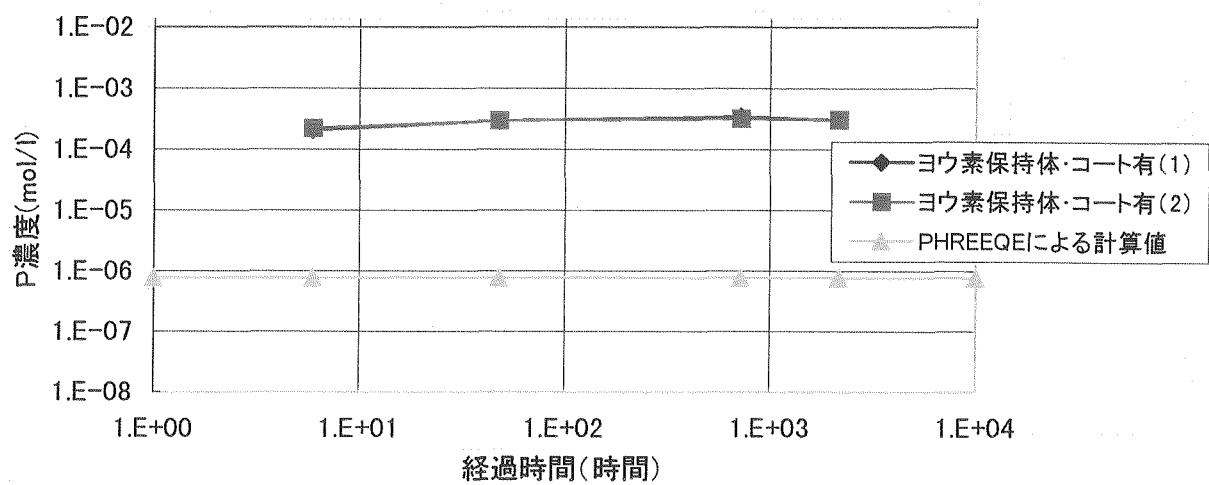


図 3.3-2 浸出試験結果と計算された平衡濃度 (P) の比較
凡例の数値(1),(2)は N 数を表す。

(2) 浸出モデルに関する考察

浸出モデルの適用性について検討した。ここでは、まず、ヨウ素保持体（コーティング有り）の浸出モデルについて検討し、次にアパタイト成形体の浸出モデルについて検討をおこなった。

(a) ヨウ素保持体浸出モデル

考えられるシナリオとして以下の6つのシナリオパターンを挙げ、浸出試験の結果から、それぞれの浸出モデルを以下のように考察した。

- ① ヨウ素保持体のコーティング層（アパタイトコーティング及びシリカコーティングが均一に溶解しヨウ素保持体からヨウ素が浸出する。
→アパタイトコーティングの完全溶解は観察されておらず、本モデルの可能性はないものと考えられる。
- ② 外層部のコーティング層が、ほぼ溶解した時点で、内層のコーティング層のミクロな欠陥部が露出、ヨウ素が溶出する。
→アパタイトコーティングの完全溶解は観察されていない。従って、本モデルの可能性はないものと考えられる。
- ③ 外層部のコーティング層が、ほぼ溶解し、内層のコーティング層のミクロな欠陥部が露出し、ヨウ素が浸出する。さらに、欠陥部が溶解し、ヨウ素の浸出が加速される。
→アパタイトコーティングの完全溶解は観察されていないことから、本モデルの可能性はないものと考えられる。
- ④ コーティング層の一部が部分的に溶解し、ヨウ素が浸出する。
→SEM写真から、部分的にアパタイトコーティングが欠落したものが見受けられている。従って、本モデルの可能性が示唆される。しかしながら、液相Si濃度が、1ヶ月で一定となり、濃度も高い状態であることから、図にあるような部分溶解で説明できないところがある。
- ⑤ コーティング層の部分溶解が生じ（アパタイト以外の不定形な化合物の選択性的溶解）、シリカコーティング層のある程度が短時間のうちに溶解する。
→(4)と同様。溶出したSi量 ($1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$) から試算すると、ヨウ素保持体の重量の約1%が溶出したことになり、試験結果との整合はとれるモデルであると考えられる。
- ⑥ コーティング層に初期に欠落部が存在し、浸漬液の浸入によりシリカコーティング層のある程度が短時間のうちに溶解する。
→(5)と同様。試験結果との整合はとれるモデルであると考えられる。

上記検討結果より、今回作成したヨウ素保持体（コーティング有り）では、コーティング無しのヨウ素保持体よりはヨウ素の閉じ込め性はあることが確認できたも

の、アパタイトコーティング層及びシリカコーティング層とも脆弱であり、長期間の浸漬に耐えるためには、今後、コーティング層の作成方法の改良が必要と考えられる。

(b)アパタイト成形体浸出モデル

(a)項での検討結果から、ヨウ素保持体のヨウ素の閉じ込め性を期待するには、まだ、技術的な課題事項が残されていることから、ここではアパタイト成形体の浸出モデルとして、アパタイトの低溶解度（低浸出性）のみを検討することとした。

図 3.2.2-3 及び図 3.2.2-4 に示したように、アパタイトから溶出する Ca、P の溶出挙動は異なっている。Ca の経過的減少は再沈殿によるものと示唆されており、液中の挙動は複雑であることから、その浸出速度を評価することは難しいものと考えられる。一方、P は図 3.2.2-4 に示すように、放物型の浸出挙動を示している。その濃度は表 3.3-3 の溶解度計算結果より 3 術程度高くなっている、その違いを今後検討していく必要があるが、初期の浸出は時間に比例するものと仮定し、以下の浸出量の試算をおこなうものとする。

(c) 浸出量の試算

上記検討を基にアパタイトの浸出量の試算をおこなった。

一定表面積からアパタイトが一定速度で浸出することを仮定する。この場合の浸出速度は図 3.2.2-4 の P の浸出特性より、初期の 48 時間後の浸出データから算出することとした。

$$48 \text{ 時間後の P 濃度 } 1.7 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

アパタイトの浸出量は、

$$1.7 \times 10^{-5} \text{ mol/l} \times 505.95/3 = 2.87 \times 10^{-3} \text{ g/l}$$

1g 当たりの表面積を 80000 cm^2 * とすると、浸出率は、

$$2.87 \times 10^{-3} \text{ g/l} \times 0.1 / 80000 \text{ cm}^2 / 2 \text{ day} = 1.79 \times 10^{-9} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{day}$$

アパタイトの比重が 1 であるとすると、浸出速さは、

$$1.79 \times 10^{-9} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{day} \times 1 \text{ cm}^3/\text{g} \times 365 \text{ day/year} = 6.53 \times 10^{-7} \text{ cm}/\text{y}$$

従って、溶解度制限を受けずに上記浸出速度で浸出が継続すると仮定すると、100 万年で約 0.7 cm 浸出する評価となる。尚、この評価ではアパタイトの比表面積の評価は計算値であり、今後、比表面積及び長期浸出のデータを取得し、精度の高い評価をおこなう必要がある。

(* : アパタイト比表面積は、アパタイト粉末の形状から、 $0.5 \mu \text{m} \phi \times 2 \mu \text{m}$ の針状とし、その表面積を $80000 \text{ cm}^2/g$ と算出した。)

第4章 おわりに

本研究では、まず、廃棄体の溶解度制限による核種放出抑制が期待できる廃棄体としてヨウ化ソーダライト及びトルマリンに着目し、これらの鉱物の溶解度制限による地下水中への放出抑制の可能性を検討するためのデータとして鉱物の溶解度を評価した。また、浸出率制限により核種放出抑制が期待できる廃棄体として、難溶性の鉱物であるアパタイトを用いた多層分散型廃棄体を対象とし、その低浸出性能を検討するためのデータを得るための浸出率評価を行った。

溶解度の評価では、廃棄体からの放出抑制が期待される放射性ヨウ素に対する固化体として、天然に産出されるハロゲン元素含有鉱物であるソーダライトおよびトルマリンを対象とし、溶解度による核種放出抑制性を検討するためのデータとして、含有各元素の溶解試験を行い溶解度を取得した。ヨウ化ソーダライト合成物、塩化ソーダライト合成物ならびに塩化ソーダライト天然物の溶解試験、ならび現存する塩化ソーダライトの熱力学データに基づく計算から、ソーダライトからの元素の放出は溶解度により支配されることを確認した。

ソーダライトの溶解度は、合成塩化ソーダライト>天然塩化ソーダライト、合成塩化ソーダライト>天然ヨウ化ソーダライトの傾向があることが示された。塩化ソーダライトはpHの増加とともに溶解度が増加する一方、合成ヨウ化ソーダライトはpHの増加とともに溶解度が減少する傾向が見られた。溶解度は液相中に存在するSi, Na等のソーダライト構成元素の活量により影響されることが示された。また、合成ソーダライト中に固定化されたヨウ素は、液相中の塩化物イオンと置換されないことを確認した。

トルマリンについては溶解元素濃度に対するソーダライトとの比較から、ソーダライト同様に低溶解性のヨウ素固化体として期待できる可能性があることが示された。

浸出率の評価では、低浸出率に期待する廃棄体としてアパタイトを用いた多層分散型廃棄体の浸出特性について検討を行った。廃棄体の構成要素であるゼオライト保持材、アパタイトコートされたヨウ素保持材、アパタイトマトリクス材のそれぞれの試験体を作成した。弊社における HA_p をマトリクスとした固化体の試作では、温度900℃以上、加重50MPaのホットプレスにより95%以上の緻密な固化体の試作に成功している。この後①ゼオライトのマトリクスへの分散後の成型、②成型時のゼオライトのコート剤(HA_p又はFA_p)のヨウ素の閉じこめ(エンカプセレーション)の技術確立が課題となる。

作成した試験体を用いて、地下環境下での浸出特性を測定した。この結果、下記の結果を得た。

- ・ヒドロキシアパタイトコーティングを行うことにより、1ヶ月後の浸出率で、コーティングなしに比べて約4桁低いヨウ素浸出率が得られた。
- ・マトリクス材の浸出は、Ca, P濃度については、1ヶ月時点ではほぼ理論的な溶解度相当の濃度に達している。

結論として、アパタイトマトリクス材を用いることにより、低浸出率の廃棄体の可能性があることが示された。

謝 辞

本研究を実施にあたり、核燃料サイクル開発機構 東海事業所 環境保全研究・開発センター
処分研究部システム解析グループの関係各位に多大の御指導・御教示を頂きました。ここに記し
て感謝いたします。