

高レベル放射性廃棄物ガラス固化体

・性能評価の現状と課題・

(研究報告)

2003年12月

核燃料サイクル開発機構

東海事業所

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村松 4 番地 49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課
電話：029-282-1122 (代表)
ファックス：029-282-7980
電子メール：jserv@inc.go.jp

Inquiries 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)
2003



高レベル放射性廃棄物ガラス固化体
・性能評価の現状と課題・

(研究報告)

稲垣 八穂広 1, 三ツ井 誠一郎 2, 牧野 仁史 3, 石黒 勝彦 2,
亀井 玄人 3, 河村 和廣 3, 前田 敏克 4, 上野 健一 5,
馬場 恒孝 3, 油井 三和 3

要 旨

高レベルガラス固化体の性能評価について、長期の処分期間におけるガラス溶解反応メカニズムや、各国で異なる処分環境の影響についての基礎科学的理解をさらに深めるとともに、それらの成果を十分に反映した性能評価モデルの構築が望まれる。これら基礎研究の進展は、処分システム全体の性能評価の信頼性向上、さらには処分システムの合理性や経済性の向上にも寄与できるものと期待される。

本稿では、地層処分における高レベルガラス固化体の性能評価の現状について、その信頼性向上の観点から総説した。また、各国の研究の現状を比較評価することで、今後我が国が取り組むべき研究課題を明らかにした。

-
- 1 九州大学
 - 2 本社 バックエンド推進部
 - 3 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部
 - 4 日本原子力研究所
 - 5 本社 国際・核物質管理部

**Status of Studies on HLW Glass Performance
for Increasing Its Validity in Assessment**

(Research Document)

Yaohiro Inagaki 1, Sei-ichiro Mitsui 2, Hitoshi Makino 3,
Katsuhiko Ishiguro 2, Gento Kamei 3, Kazuhiro Kawamura 3,
Toshikatsu Maeda 4, Ken-ichi Ueno 5, Tsunetaka banba 3,
Mikazu Yui 3

Abstract

The performance assessment of high-level radioactive waste (HLW) glass is required to understand reaction mechanism of the glass dissolution for the long-term disposal period and to evaluate effects of the specific disposal conditions on the glass dissolution for each country. In addition to the status of understanding of scientific basis for the glass dissolution described above, it is also essential to develop the glass performance model taking the scientific basis into account. Progress in these fundamental studies on the glass performance is expected to contribute to a valid assessment of the total system performance of disposal, which can lead to the reasonable and economical disposal.

A review is given of the performance assessment of HLW glass in geological disposal in an aspect of its validity. And we compared the studies for each country in order to clarify the problems to raise reliability.

1 Kyushu University

2 Nuclear Cycle Backend Division, Head Office

3 Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

4 Japan Atomic Energy Research Institute

5 International Cooperation and Nuclear Material Management Division,
Head Office

目次

1. はじめに	1
2. ガラス固化体とは？・その特徴と役割・	2
3. 評価すべき項目とこれまでの研究成果	4
3.1 ガラス固化体の一般的な性質	4
3.2 照射による影響	6
3.2.1 照射の種類とプロセス	6
3.2.2 長期照射効果評価のための手法	6
3.2.3 照射効果	7
3.3 化学的耐久性と核種の浸出	8
3.3.1 ガラス固化体の浸出試験法	8
3.3.2 浸出モデルの進展	10
3.4 核種移行解析上の取り扱い	18
3.4.1 スイス、日本における取り扱い	18
3.4.2 米国における取り扱い	20
3.4.3 ガラス溶解の取り扱いが核種移行解析に与える影響	21
3.4.4 核種移行解析の観点からのガラス固化体研究の課題	21
4. 各国の研究の現状と計画	22
4.1 フランス	22
4.2 ベルギー	23
4.3 米国	24
4.4 日本	26
5. おわりに	28
6. 参考文献	29

目 次

Fig.1	Schematic representative of glass network structure for waste glass	35
Fig.2	Schematic representative of Single-Pass Flow Through Test (SPFT)	36
Fig.3	Corrosion of JSS-A glass at MCC-1 test(90°C, S/V=10m ⁻¹ , deionized water), comparison of experimental data with calculated results by Reaction Path Model	37
Fig.4	Flowchart of Reaction Path Model.	38
Fig.5	Schematics of alteration layer at glass surface	39
Fig.6	Water diffusion model for glass dissolution	40
Fig.7	Protective gel layer model for glass dissolution	41
Fig.8	Secondary phase precipitation model for glass dissolution	42
Fig.9	General alteration curve for glass-water reaction	43
Fig.10	Conceptualization of potential phenomena affecting glass dissolution in repository environment	44
Fig.11	Dissolution rates derived from long-term leaching experiments for selected waste glasses	45
Fig.12	Design of CORALUS in situ tests	46

表 目 次

Table1	Chemical composition of some reference waste glasses	5
Table2	Physical and chemical properties of Japanese reference waste glass, P0798	6
Table3	Typical leach test methods for waste glasses	10

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の安全で効率的な処理処分は、我々の世代が責任を持って完成すべき事業である。高レベル放射性廃棄物を深地層中に埋設し数万年以上の長期にわたって人間の生活環境から隔離する地層処分は、現在、技術的に最も優れた処分方法であると評価され、その実施に向け世界各国において様々な研究が鋭意進められている。地層処分の安全性に関しては、その評価の信頼性を向上させることが今後ますます求められ、これまでの技術的成果をさらに拡充・統合・洗練する作業が進められている。評価の信頼性を判断するにあたっては、客観性を示すことが必要であり、様々な観点からの検証が必要となる。また、それに基づく十分な説明が行われなければならない。信頼性の向上や検証は単に処分の安全性に留まらず、処分の効率や経済性を高め、さらには処分実施の社会的合意を得るうえでも重要な役割を果たすと期待される。

高レベル放射性廃棄物は、我が国においては高レベルガラス固化体（通常、単に「ガラス固化体」と呼ばれる。）であり、ガラス固化体には放射性核種放出の第一障壁として機能すること、即ち長期にわたって放射性核種（通常、単に「核種」と呼ばれる。）を保持する性能が求められる。その性能評価の信頼性を向上させることは、地層処分の安全性評価に関する信頼性を示すことに直接結びつくと考えられる。

我が国においては「地層処分研究開発第2次取りまとめ（以下「H12レポート」という。）」¹⁾によって高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性が示され、現在、その信頼性を向上させるための研究段階に入った。ガラス固化体の性能評価について見ると、H12レポートによってあたかもすべての問題が解決されているような印象を持たれているが、その信頼性を客観性を持って示すためには更なる研究が必要である。例えば、我が国の実際の処分環境に適應した詳細な評価やデータ/モデルの検証といった、ガラス固化体の性能に関する十分な知見の構築は、地層処分の信頼性を客観性をもって示すうえで重要な役割を果たすものと考えられる。

本稿では、ガラス固化体の性能評価に関するこれまでの研究成果を整理、検証し、また、各国の研究の現状を比較評価することで、その信頼性向上に向けて今後我が国が取り組むべき研究課題を明らかにする。

2. ガラス固化体とは？・その特徴と役割・

使用済み核燃料の再処理によって発生する放射能濃度の極めて高い硝酸廃液(高レベル放射性廃液：約 10^7GBq/m^3) は、飛散、分散し易く、収納容器を腐食させるため、安定な媒体中に固化する必要がある。この高レベル放射性廃液を蒸発、濃縮により減容し、ホウケイ酸ガラスとして固化したものが「ガラス固化体」である。高レベル放射性廃液の固化についてはこれまで様々な方式が検討されてきたが、固化体の耐久性、製造容易性、経済性などの観点から、ホウケイ酸ガラスによる固化は、現在、この種の廃液を有するほぼすべての国において採用されている固化方式である。日本では商業用発電炉の使用済み核燃料再処理で発生する高レベル放射性廃液がガラス固化の対象であり、その発生量は2030年までに体積150リットルのガラス固化体に換算して7万本に達すると試算されている²⁾。諸外国においては核兵器製造に伴い発生した高レベル放射性廃液についても同様にガラス固化の対象となっている。

ガラス固化体は、多重防護の考え方に基つき金属製オーバーパック(炭素鋼など) 緩衝材(ベントナイト)を配して安定な深地層中に処分(地層処分)される計画である。この地層処分システムの性能評価においては、ガラス固化体からの核種放出は核種移行の放出源(ソースターム)と位置付けられ、ガラス固化体には長期にわたって核種を保持する性能が求められる。我が国の地層処分システム性能評価によれば¹⁾、処分後千年以上経過すると金属製オーバーパックの腐食、破損により、地下水がガラス固化体と接触し、ガラスの溶解および変質に伴って核種がゆっくりと地下水中に浸出(ガラス中の特定の核種が溶解することを「浸出」という。)するものと想定されている。

ガラス固化体は多種の元素からなる固体であり、地下水との反応および核種の浸出挙動は複雑であるが、これまでの研究から多くの基本的事象が理解されてきている。これらの研究成果はガラス固化体を持つ性能の高さを示すものであるが、実際の処分にあたっては不確実性低減や信頼性向上の観点から更に詳細な評価が求められる。ガラス固化体と地下水との反応に関するこれまでの研究成果を整理すると次のようなことがわかる。

「ガラス固化体は、その主成分であるケイ酸(SiO_2)やホウ酸(B_2O_3)から構成されるガラスマトリクスとガラスマトリクス中に存在する核種やその他元素からなる。ガラス固化体は地下水との接触によりガラスマトリクスである SiO_2 が水和反応($\text{SiO}_2(\text{am}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$)を経て溶解する。このとき各々の元素は表面から均一に溶解するのではなく、各元素の化学的性質によって溶解するものと、ガラス表面に析出

層 / 変質層として留まるものに別れる。アルカリ金属元素などの水への溶解度が大きい可溶性元素は、 SiO_2 の溶解と共に溶解し、このように元素がガラスマトリクスである SiO_2 の溶解速度に律速されて溶解することを調和溶解 (Congruent dissolution) という。一方、アクチニド元素などの水への溶解度が著しく小さい難溶性元素は、 SiO_2 の溶解が進行すると析出固相としてガラス表面に留まり、地下水へは極わずかしか溶解しない。その結果、ガラス表面には溶け残った元素 (Fe、Al、Zn、希土類元素、アクチニド元素など)の水和層や析出物などからなる変質層が形成され、難溶性元素の溶解は表面変質層中に形成される各々の固相形態 (水酸化物、酸化物、炭酸塩など)の溶解度に規制される。また、表面変質層はガラス溶解の障壁として働く場合もある。ガラス固化体の溶解が進行し、地下水中の溶存ケイ酸 (H_4SiO_4)濃度が上昇すると共に、ガラスマトリクス (SiO_2)の溶解速度は低下するがゼロとはならず、溶解は長期に渡って継続する。また、ガラス固化体の溶解 / 変質や表面変質層中に形成される固相は、ガラス固化体の組成に加え、接触する水のpH / Eh、組成、温度、流速や共存物質の有無、および反応時間などの環境条件によって大きく変化し、その結果、核種の浸出挙動も大きく変化する。」

これらのことより核種浸出について見ると、Csなどの可溶性核種については、 SiO_2 との調和溶解により浸出するため、ガラスマトリクスの長期溶解速度をその反応メカニズムを理解していかに評価するかが重要になる。一方、Puなどの難溶性核種の浸出は、表面変質層中に形成される各々の固相の溶解度に支配されるため、実際の処分環境で生成される固相および溶解度をいかに評価するかが重要になる。従って、長期にわたる核種の浸出挙動を評価するには、実際の処分環境を十分考慮すること、反応の地球化学的機構を十分理解することが必要となる。

このような現状認識の基に、現在では、ガラス固化体の溶解 / 変質および核種浸出挙動の地球化学的機構の解明に主眼をおいた研究が各国で進められている。また、ガラス固化体の処分環境や評価条件は各々の国によって異なるため、各々の環境や条件における詳細な評価が進められており、特に、フランス、米国などの大量のガラス固化体の処分計画を持つ国々を中心に、近年活発な研究が進められている。

3. 評価すべき項目とこれまでの研究成果

地層処分においてガラス固化体に求められる機能は、長期にわたって核種を保持することであり、最終的な評価項目は核種の浸出速度である。また、その評価の信頼性も必要不可欠である。核種の浸出速度には、ガラス固化体自身の化学的性質に加え、いくつかの現象が影響を及ぼす。例えば、ガラス固化体は閉じ込めた核種からの照射により諸物性が変化し、核種浸出速度が変化する可能性もある。本章では、ガラス固化体の一般的な性質について述べた後、特に重要と考えられる項目として、照射の影響および化学的耐久性と核種浸出モデルについてのこれまでの研究成果を整理する。また、地層処分システムの核種移行解析におけるガラス固化体の取り扱いについても整理し、信頼性向上のための課題を検討する。

3.1. ガラス固化体の一般的な性質

再処理工場で発生した高レベル放射性廃液はケイ酸 (SiO_2)、ホウ酸 (B_2O_3) を主成分とするガラス原料と混合させた後、1100 から 1250 の高温で加熱溶融させ、急冷することによりガラス固化される。ガラス固化体では、廃液中に含まれる核分裂生成物元素、アクチニド元素、その他の廃棄物成分元素 (再処理工程添加物元素、腐食生成物元素) が、ホウケイ酸を主成分としたガラスネットワーク構造中に取り込まれ固定化される (Fig.1)。日本、米国、独国/ベルギーでは、ガラス溶融方法として液体供給式直接通電型セラミックメルタ法が、フランス、イギリスでは廃液仮焼・誘導加熱金属メルタ法が使用されており³⁾、ガラス固化体の製造技術は確立されている。

ホウケイ酸ガラスは、化学的耐久性、熱的安定性に優れると共に、溶融温度が比較的 low (製造容易性)、相分離し易いモリブデンの固溶限度が比較的高い特徴を持ち、高レベル放射性廃棄物用ガラスとして世界で広く採用されている。Table1 に各国の代表的なガラス組成を示す³⁾。

Table1 Chemical composition of some reference waste glasses ³⁾

国名	仏国	英国	独国/\^ 財 -	米国		日本
施設名	R7/T7	WVP	PAMELA	DWPF	WVDP	TVF
組成(重量%)						
SiO ₂	45.1	46.3	53.60	51.90	43.43	46.6
B ₂ O ₃	13.9	16.4	13.24	8.05	10.28	14.2
Al ₂ O ₃	4.9	4.9	4.02	4.16	6.55	5.0
Li ₂ O	2.0	4.0	3.86	4.44	3.15	3.0
CaO	4.0	-	4.69	1.03	0.50	3.0
ZnO	2.5	-	-	-	0.02	3.0
Na ₂ O	9.8	8.3	8.62	9.13	11.44	10.0
FP 酸化物	12.8	11.1		21.29	24.63	10.1
他酸化物	5.0	9.0	TiO ₂			5.1
		(内	4.45	(内	(内	
		MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
		5.4)	0.35	10.91)	12.12)	
			その他			
			7.17			

ガラス原料組成、廃棄物含有率などはガラス固化体の溶融性、熱的安定性、化学的耐久性、照射効果など、処理、貯蔵、処分という廃棄物管理に関連する特性評価を基に設定され、通常、廃棄物含有率（酸化物換算）は 15～35wt%程度である。日本では、廃棄物中に比較的多く含まれるナトリウム含有率（酸化物換算）を 10wt%程度に調整することにより、安定な特性を持つガラス固化体を作製している⁴⁾。日本のガラス固化体の諸物性の一例をTable2 に示す。国際的には、高レベル廃棄物処理技術の高度化への取り組みは続いており、さらに高廃棄物含有率のガラス固化⁵⁾、高耐久性材料による固化、溶融炉の耐久性向上、二次廃棄物の低減、処理能力の向上⁶⁾⁻¹⁰⁾を目指した技術開発が継続されている。

Table2 Physical and chemical properties of Japanese reference waste glass,
P0798 ⁴⁾

密度 / 10^3kg/m^3 (室温)	2.74
熱膨張係数 / $10^{-7}/$ (30-300)	88
ガラス転移温度 /	約 500
軟化点 /	約 600
粘度 / $\text{Pa} \cdot \text{s}$ (1,150)	4.0
比抵抗 / $\text{c} \cdot \text{m}$ (1,150)	4.8
熱伝導率 / W/m/K (室温)	0.94
浸出率 / $10^{-4}\text{kg/m}^2/\text{d}$ (JIS R 3502 準拠法)	2.3

3.2. 照射による影響

3.2.1. 照射の種類とプロセス

ガラス固化体が照射を受けると、固化体を構成する原子のはじきだし、およびそれに伴う原子の再配列といった照射損傷が生じる。ガラス固化体中の主な照射線源は、崩壊する¹³⁷Csや⁹⁰Srなどの核分裂生成物および崩壊するアクチニド元素である。前者は半減期が短いため、線による照射を受けるのは主にガラス固化体作製から約 500 年間である。一方、崩壊による照射が支配的となるのは、およそ千年以降である¹¹⁾。このような照射損傷により、ガラス固化体の諸物性が変化することを照射効果と呼ぶ。

崩壊は、粒子および反跳核により多くのはじきだし原子を生成するため最も大きな照射効果をもたらすと考えられる。また、粒子は固化体中でヘリウム原子となり、蓄積されてガスバブルを形成する可能性もある。崩壊はわずかなはじきだし原子を生成するのみであるが、固化体貯蔵後 500 年間における熱発生の主たる原因であり、固化体の温度を決定する主な現象である。また、線は一般的にガラス固化体中における照射損傷の大きな要因ではないと考えられているが¹¹⁾、固化体周囲に存在する地下水の放射線分解 (radiolysis) をもたらす。

3.2.2. 長期照射効果評価のための手法

(1). 加速照射試験

固化体中の崩壊による長期にわたる照射は、²³⁸Pu (半減期 87.7 年) や²⁴⁴Cm (半減期 18.1 年) といった短半減期のアクチニド核種を固化体中に添加することによって、

$10^{18} \sim 10^{19}$ decay /gの崩壊線量（実際の固化体で数万年の照射線量に対応）を実験室レベルの期間で達成することができる。こうした加速照射試験によって固化体の照射効果を評価する研究が行われている。

(2). ナチュラルアナログ

自然界に存在する鉱物は、 ^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{232}Th 、およびそれらの娘核種を含んでいる。30wt%の UO_2 を含むpyrochloresは、試料の年齢にもよるが、崩壊数は最大 10^{20} decay /gに達する。これらの崩壊は鉱物に対して、規則的な結晶構造から不規則な構造への遷移（以下「メタミクト化」という。）を引き起こすのに十分な量である。これら天然鉱物の分析との比較から固化体の照射効果を評価する研究が行われている。

3.2.3. 照射効果

崩壊や崩壊による高線量の照射は、ガラス固化体の性能に影響を及ぼす可能性がある。これまでに行われてきた照射効果に関する研究結果を以下に概説する。

(1). 体積 / 密度変化

アクチニド核種添加による加速照射でガラス固化体の体積が膨張または収縮する現象が見られる。しかしながら、その変化量は小さく、 10^{18} decay /g程度の線量における固化体の体積変化は $\pm 1.2\%$ 以内であることが知られている¹²⁾。

(2). マイクロストラクチャ

アクチニド核種添加などによる加速照射でガラス固化体に $0.1\mu\text{m}$ オーダーのヘリウムバブルが生成され、ガラス固化体の体積 / 密度や機械的性質の変化に密接に影響することが報告されている¹³⁾⁻¹⁵⁾。電子顕微鏡を用いた電子線照射によっても酸素バブルの生成が報告されているが、これは高線量率、高温の条件で起こる現象であり、実際のガラス固化体の照射環境では起こらないものと判断される。

(3). 機械的性質の変化

アクチニド核種添加による加速照射で、ガラス固化体の硬度とヤング率は、照射線量に対して指数関数的に低くなる一方、破壊靱性値は、指数関数的に高くなることが報告されている^{16),17)}。従って、ガラス固化体は照射と共に割れ難くなると判断される。一方、線照射については、 10^8 rad以下の照射ではガラス固化体の強度や靱性に影響を

及ぼさないことが確認されている^{18),19)}。

(4). 核種浸出特性の変化

崩壊による照射効果で、短期における固化体の溶解速度が増加することが報告されているが¹⁸⁾、増加の程度はいずれのガラスについても3倍以下であり、長期的には大きな影響は無いと考えられている。このような現象は固化体自身の物性変化によるものではなく、接触する水の放射線分解などに起因するものと考えられるが、長期の浸出挙動を考えた場合、難溶性核種の浸出/溶解度を制限する固相形態が照射によって変化する可能性も考えられる。

以上述べた照射効果に関する研究結果は、いずれも短期間で高線量を照射する加速照射試験で得られたものであり、低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異なる挙動を示す可能性もある。加速照射試験結果から長期挙動を評価するためには、反応の物理化学的メカニズムを十分理解する必要があり、そのメカニズムを解明する研究が続けられている。

3.3. 化学的耐久性と核種の浸出

これまでの多くの研究を通じてガラス固化体の浸出モデルが提案され、その信頼性も進展してきている。現在の浸出モデルは短期(数年)の浸出試験結果を非常に良く説明できるものであるが、実際の処分環境における長期の浸出挙動を十分な信頼性を持って評価できるものとするには更なる研究が必要である。特に、非常に複雑な実際の処分環境における数万年の長期にわたる浸出挙動を評価するためには、短期間の浸出試験結果の単純な外挿ではなく、ガラス固化体・地下水反応の地球化学的機構にまで言及した浸出モデルの構築が不可欠である。さらに、浸出モデルはナチュラルアナログなどによってその信頼性が確認されなければならない。このような経緯から、現在でも世界各国で活発な研究が進められている。本節では、まずガラス固化体の浸出試験法について概説し、次にこれまで提案された主要な浸出モデルの概要を年代順に説明してその進展を理解すると共に、今後の進展に求められる事項について解説する。

3.3.1. ガラス固化体の浸出試験法

当初、ガラス固化体の浸出試験は固化体開発過程において化学的耐久性に優れた固化体開発、および製造の品質管理などの目的で行われてきた。そしてさらに、地層処分での長期にわたるガラス固化体の性能を評価するために利用されるようになった。これら

の試験では、日本を含め各国の研究機関で独自の方法が用いられており、異なる研究機関間でのデータを相互に直接比較することは困難であった。このような状況の中で試験方法の標準化が叫ばれ、いくつかの標準的な試験方法が提案された (Table3)。ここでは、代表的な試験方法を中心に紹介する。

(1). MCC 試験法

米国エネルギー省(以下「DOE」という。)の指導の下に設立された MCC (Materials Characterization Center) によっていくつかの試験が提案されたものであり、ガラス溶解 / 浸出速度の測定手法として広く用いられている方法である。

MCC-1、MCC-2 : 溶液にさらされた試料表面からの規格化浸出量 (Normalized elemental mass loss: NL_i) を算出するのに用いられる。試験温度区分によって 1 (100 以下) 2 (100 以上) に分かれる。

MCC-3 : 各温度において、時間不依存の最終浸出液濃度を求める。

MCC-4 : 低流速下における浸出速度の温度、流速依存性を評価するために用いる。

MCC-5 : Soxhlet 型の浸出速度測定装置を用い、沸騰した純水中で行う試験であり、短期間の試験で規格化元素質量減少量を測定できる。

(2). Single-Pass Flow Through (SPFT) 法²⁰⁾

鉱物などの溶解速度を求める試験として提案され、ガラスの溶解試験にも用いられている。この方法は、Fig.2 のようにリザーバタンクから pH を任意の値に設定した緩衝溶液をポンプで反応容器 (Reaction Cell) に送り、ガラスとの反応終了後、溶液回収容器 (Collection Bottle) に集める方法である。本方法の特徴は、反応に関わる溶液条件を制御して実験が行えることである。

(3). Vaper Hydration Testing (VHT)法²¹⁾

高温 (150 ~ 300) の飽和蒸気中での変質試験法として提案された。この方法は、反応容器内に板状のガラスを吊り下げ高温の飽和蒸気中にて浸出試験を行う。この試験の特徴は短期間で分析可能な変質層が得られる点であり、変質層研究に有効な手法である。

Table3 Typical leach test methods for waste glasses ^{22),23),24)}

	MCC-1, MCC-2	MCC-3	MCC-4	MCC-5	JIS 法 (JIS R 3502)	ISO 提案法
特徴	溶液の交換無し	浸出系の攪拌	低速流式	Soxhlet 法	溶液の交換無し	浸出液の定期交換
浸出容器	MCC-1:PFA テフロン MCC-2:PTFE テフロン	PFA テフロン (<100) PTFE テフロン (>100)	PFA テフロン	PTFE 又は PFA テフロン	FEP テフロン	PTFE ポリメチルペンテン ポリプロピレン
浸出液	高純度水 塩水 処分場の水 ケイ酸水	同左	同左	同左	イオン交換水 pH 緩衝液	脱イオン水
試験温度	MCC-1: < 100 (40, 70, 90) MCC-2: > 100 (110, 150, 190)	任意	40, 70, 90	> 100	100	40, 70, 90
試料形状	モノリシック 表面積 400mm ² を推奨	粉末	モノリシック 表面積 400mm ² を推奨	モノリシック 表面積 400mm ² を推奨	粉末	VSA=0.1~0.2cm
流速 攪拌条件	無し	攪拌振とう 12 ± 2 回/min	流速: 0.1, 0.01, 0.001 ml / min	流速: 1 ± 0.2 ml / min	無し	無し
浸出液の 交換頻度	無し	無し	無し	無し	無し	1, 3, 7 日後 第 2 週: 2 回 / 週 3 ~ 6 週: 1 回 / 週 以後: 1 回 / 月

3.3.2. 浸出モデルの進展

(1). 浸出挙動の化学的基礎

複雑な組成を持つガラス固化体の溶解を評価するにあたり、その基礎となるのは単成分ガラスの溶解である。ガラス固化体は多くの成分を含むが、その主要成分はシリカ (SiO₂: 45-50 wt%) であり、ガラス固化体の溶解挙動評価においてはシリカガラス(非晶質シリカ: SiO₂(am)) の溶解挙動が基礎となる。非晶質シリカの溶解については、これまでに鉱物学的観点からの詳細な研究が報告されており²⁵⁾⁻²⁹⁾、その溶解(溶解/析出反応)は以下の反応式で表される。



一般に鉱物の溶解/析出反応の速度を律速する過程は、いくつかのタイプがあるが²⁸⁾、非晶質シリカの溶解では表面反応が律速過程となり、その溶解速度 R は H₄SiO₄ (aq) の活

量 $a_{H_4SiO_4}$ (希薄溶液では活量係数を通常 1 とし、 $a_{H_4SiO_4}$ は濃度 $m_{H_4SiO_4}$ [mol/l] に等しいと見なせる。) に関する一次溶解反応式として以下のように表される。

$$R = k_+ \{1 - (a_{H_4SiO_4}) / K\} \quad (2)$$

ここで、 K は(1)式の平衡定数、 k_+ は反応速度定数である。

非晶質シリカと水からなる閉鎖系を考え、溶解速度 R を水中に溶解した H_4SiO_4 の活量 $a_{H_4SiO_4}$ の時間変化 ($da_{H_4SiO_4} / dt$) として表せば、系内での反応表面積を A 、水の量を M として以下のようになる²⁷⁾。

$$R = (da_{H_4SiO_4} / dt) = (A / M) k_+ \{1 - (a_{H_4SiO_4}) / K\} \quad (3)$$

このように、非晶質シリカの溶解速度は $a_{H_4SiO_4}$ に比例して小さくなる。また、(1)式の反応は、温度範囲 0・200 °C では単一の熱活性化過程と見なせ、平衡定数および反応速度定数の温度依存性は、活性化エネルギー E_{act} を用いて表すことができ、Rimstidtら²⁶⁾によって平衡定数、反応速度定数が温度の関数として詳細にまとめられている。

複雑な組成を持つガラス固化体についても、非晶質シリカと同様にガラスマトリクスの主要構成成分である SiO_2 の溶解速度が重要な評価対象と考えられ、ガラス固化体性能評価に関する初期の研究 (~1980 年代前半) では、MCC法による溶解試験などにより SiO_2 の溶解速度やその溶解速度定数 (k_+) の値が評価されてきた^{30,31)}。しかしながら、1980 年代中頃になると、多くの研究を通じて、ガラス固化体の溶解は非晶質シリカのように簡単な一次溶解反応式で表すことは出来ないことがわかってきた。その大きな原因は、ガラス固化体が 40 種類以上の元素からなる複雑な組成を持つことである。ガラス固化体が水と接触した場合、各成分元素の溶解のし易さは大きく異なるため、ガラスは表面から一様に溶解せず、成分によって複雑な溶解挙動を示す。ガラス固化体の溶解挙動の一例として JSS-A 模擬ガラス固化体の純水中における浸出試験結果 (MCC-1) を Fig.3 に示す³²⁾。ここで、各元素の浸出量は以下に定義される規格化浸出量 (NL_i : normalized elemental mass loss) で表される。

$$NL_i = (C_i / f_i) / (S / V) \quad (4)$$

NL_i : 規格化浸出量[g/m²]

C_i : 浸出液中のi元素濃度[g/m³]

f_i : ガラス試料中i元素重量分率[-]

V : 浸出液体積[m³]

S : ガラス試料表面積[m²]

規格化浸出量は、各元素の浸出量（浸出液中の濃度）を実験条件やガラス組成を考慮することで均一化するものであり、各元素の浸出量をガラス表面積あたりのガラス溶解量に換算した値となる。ガラスがその組成比に従って表面から均一に溶解（調和溶解）すれば、規格化浸出量はすべての元素について同じ値となるが、ガラス固化体では元素によって規格化浸出量は大きく異なる。浸出初期にはすべての元素はほぼ同じ規格化浸出量を示すが、浸出が進むと難溶性元素であるAlなどの浸出量は増加しなくなる。また、可溶性元素であるB、Naなどは、ガラスマトリクスであるSiの浸出量が見かけ上飽和した後も増加し続ける。このように、各元素の浸出挙動はガラスマトリクス（SiO₂）の溶解挙動とは大きく異なる結果、ガラス表面には変質層（析出層やゲル層など）が形成される。以上のことから、ガラス固化体からの元素の浸出は以下のような複数の反応過程が複雑に関連しながら進行するものであり、反応条件によってその挙動は大きく異なることがわかってきた。

- ・ ガラスマトリクス（主にSiO₂）の溶解反応
- ・ 溶解した元素のより安定な固相への析出反応
- ・ 水、H₃O⁺との交換反応
- ・ ガラス表面変質層での物質の移行

ガラス固化体のこのような複雑な溶解反応を評価するために、これまでいくつかの浸出モデルが提案されてきた。WallaceとWicksは、ガラス固化体の溶解反応を表面反応律速ではなく、ガラス表面析出層中のH₄SiO₄の拡散が律速過程と考える拡散律速モデルを提案した³³⁾。一方、Jantzenらはガラス固化体の各成分の水和自由エネルギー（free energy of hydration）からガラス固化体の水和自由エネルギーを算出し、ガラス固化体の溶解速度（SiまたはBの溶解速度）はこの水和自由エネルギーに比例するという結果を導いた^{34),35)}。これらのモデルはガラス固化体の溶解速度をより正確に評価するものであるが、最終的に評価すべき個々の元素（核種）の浸出挙動については十分に評価できるまでには到らなかった。

個々の元素(核種)の浸出挙動について、ガラスマトリクスの溶解と安定固相(鉱物)の析出の観点から整理、評価したものがGrambowの溶解析出モデル(Reaction Path Model)である^{32),36)}。溶解析出モデルでは、まず、ガラスの浸出形態を次のようにモデル化する。

- ・ガラス構成元素はその組成比に比例して表面から均一に溶解し(調和溶解、congruent溶解)、その溶解速度はガラスマトリクス主要構成成分であるSiO₂の溶解反応(SiO₂(am) + 2H₂O = H₄SiO₄(aq))に律速される。
- ・ガラスの溶解が進行すると、調和溶解した元素は安定な固相の溶解度に達したのからガラス表面に析出してくる。

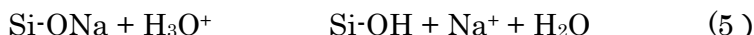
次に、この2つの仮定の基に、ガラスマトリクス溶解反応の速度論的計算(シリカの一次溶解反応式)、各元素の溶解析出反応の熱力学的計算(地球化学計算コードPHREEQEによる。)から、各元素の浸出量を浸出時間の関数として計算する。そのフローチャートをFig.4に示す。

このモデルによる浸出試験の解析結果をFig.3に実線で示すが、多種の元素の浸出挙動を同時に良く説明できることがわかる。このように溶解析出モデルはこれまでの短期間の浸出試験結果を極めて良く説明できることから、長期浸出挙動の予測評価にも多く用いられている。また、難溶性核種の浸出挙動評価には安定固相の溶解/析出反応に関する評価が重要な役割を果たすことから、安定固相の熱力学データの取得、検討が核燃料サイクル開発機構(以下「サイクル機構」という。)などにより精力的に進められている。

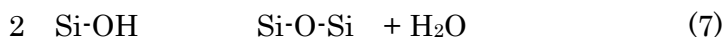
しかしながら、この溶解析出モデルだけでは十分説明できない試験結果、特に長期浸出挙動の評価においては不具合があるとの指摘がなされ、現在は、次に示すような長期および処分環境における浸出挙動に関する研究に発展している。

(2). 長期の浸出挙動

溶液や温度の条件によって異なるが、変質層の構造をFig.5に示す³⁸⁾。拡散層は、ガラスマトリクスへの水分子の拡散に伴う水素イオン(もしくはヒドロニウムイオン: H₃O⁺)とガラス中のNa⁺などとのイオン交換反応((5)式)いわゆるガラスマトリクスの水和変質が起こる領域とされている。ガラスマトリクスの水和変質は、ガラスを水に浸漬した直後に卓越するが、次に述べるガラスマトリクスの溶解との競合により、化学親和力が大きい条件(溶存ケイ酸濃度が溶解平衡から見て十分に低い条件)では浸出挙動への寄与は小さくなる。



この水和した拡散層において、加水分解反応による Si-O-Si 結合などの破壊 ((6)式)、加水分解反応で生成したシラノール基の縮合 ((7)式)、ケイ酸の脱離 ((8)式) からなるガラスマトリクスの溶解が進行すると、多孔質の構造を持つゲル層が形成される。ここでゲルとは、シラノール基の縮合により Si-O-Si 結合の緩やかなネットワークを形成したコロイド状の物質 (サイズは 1~100nm 程度) である。ガラスマトリクスの溶解は、ケイ酸の脱離反応 ((8)式) によって律速されると考えられており、溶液中のケイ酸濃度が増加し、化学親和力が減少すると抑制される。



析出層は溶液からガラス表面に二次鉱物などが析出して生成するものであり、析出層を構成する固相は溶液組成に依存する。拡散層、ゲル層、析出層の厚さは、溶液条件、変質期間によって異なる。

ガラスの長期溶解、変質メカニズムに関するモデルとして以下の複数のものが提案されており、いずれもガラス表面変質層の役割を考慮したものである。

- ・ガラスマトリクスの水和変質モデル³⁹⁾⁻⁴³⁾
- ・保護的なゲル層による溶解反応の抑制モデル⁴⁴⁾⁻⁴⁶⁾
- ・二次鉱物生成による溶存ケイ酸の消費モデル^{36),39)-48)}

まず、ガラスマトリクスの水和変質を考慮したモデル (Fig.6) は、化学親和力が大きい条件では競合するガラスマトリクスの溶解が支配的であるが、化学親和力の減少と共に水和変質が再び支配的になると考えるものである。溶存ケイ酸濃度が飽和 (非晶質シリカの溶解度) に近い条件で実施された MCC-1 および MCC-3 タイプの浸出試験において、B や Na といった可溶性元素の浸出量や拡散層の厚さが共に時間の平方根に比例して増加することが観察されており、これはガラスマトリクスへの水分子の拡散が長期溶解速度を律速する過程となることを示している³⁹⁾⁻⁴³⁾。さらに、溶存ケイ酸濃度の高い地下水と数十万年から百万年間接触していた安山岩質および石英安山岩質の火山ガラスが水和変質していたとする調査結果は、水和変質モデルの長期的妥当性を支持する⁴³⁾。

次に、保護的なゲル層による溶解反応の抑制を考慮したモデルは、溶存ケイ酸濃度が

高い条件では高密度のゲル層が生成され、これが保護層となってガラスの溶解を抑制すると考えるものである。この場合、ガラスの長期溶解速度はゲル層中の溶存ケイ酸の拡散速度に支配されることになり、ガラスとゲル層の界面における化学親和力とは関連しないと考えられている (Fig.7)。なお、保護的なゲル層の影響とする実験結果は水和変質モデルで説明することも可能であり、モデルの妥当性について意義を唱える研究者もいる⁴⁶⁾。

最後に、二次鉱物生成による溶存ケイ酸の消費を考慮したモデルは、水溶液中ではガラスが熱力学的な平衡に達し得ない、つまりいったん水に溶解したガラスは再びガラスとして析出できない点に着目しており、ケイ酸を含有する、より安定な鉱物の析出がガラスの溶解を支配するというものである。鉱物の析出によって溶液中の溶存ケイ酸が消費されることで、ガラスの溶解に関する化学親和力が増大し、ガラスの溶解が進行する (Fig.8)。これはポンピング効果とも呼ばれ、一部のAl含有量の多いガラス固化体 (モル比で $Al/(Si+Al) > 0.3$ の条件を満たす化学組成を持つもの。) の浸出試験において、沸石 ($NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$: ゼオライトグループ) が二次鉱物として急激に生成し、溶液から溶存ケイ酸が消費されて化学親和力が増大することでガラスの溶解が促進される現象が観察されている⁴⁷⁾。化学親和力の大きい希釈条件での溶解、変質を第1段階 (Stage 1))、化学親和力の小さい溶存ケイ酸の飽和濃度に近い条件での溶解、変質を第2段階 (Stage 2)) とし、この沸石などの生成によって促進されるガラスの溶解、変質は第3段階 (Stage 3)) と呼ばれることもある⁴⁹⁾。Jirickaらは、高温の飽和蒸気中での浸出試験であるVHT法 (3.3.1 参照) を用いて第3段階以降のガラスの変質を研究し、沸石生成によって増加したガラスの変質速度がほぼ一定の値にまで低下することを報告しており、変質速度が一定となる段階を第4段階 (Stage 4)) とした⁵⁰⁾。Fig.9にはこの第4段階を加えたガラス溶解、変質の経時変化の概念を示す。Viennaらは、化学組成の異なる数十種類のガラスをVHT法の浸出試験に供し、第4段階の変質速度の温度依存性および組成依存性について予察的な研究結果を報告しているが、実際の処分環境の温度に適用できるか否かについてはさらなる研究を必要としている⁵¹⁾。また、次に示すオーバーパック腐食生成物や緩衝材などによる溶存ケイ酸の消費もポンピング効果とされており、研究が行なわれている⁵²⁾⁻⁵⁷⁾。

以上述べたように、ガラスの長期浸出挙動のメカニズムとして、ガラスマトリクスへの水和変質、保護的なゲル層による溶解反応の抑制、二次鉱物生成による溶存ケイ酸の消費が提案されている。いずれが支配的となるかは処分環境の条件にも依存するため³⁹⁾、様々な観点からの研究、検証が進められている。

(3). 処分環境での浸出挙動

ガラス固化体の溶解速度は一般に非晶質シリカ溶解に関する一次溶解反応式を基礎として次のような式で表現することができる⁵⁸⁾。

$$k = k_0 \cdot 10^{\eta \cdot \text{pH}} \cdot \exp(-E_a/RT) \cdot [1 - (Q/K)] + k_{\text{long}} \quad (9)$$

k : ガラス固化体の溶解速度 [g/m²/d]

k_0 : ガラス固化体の固有速度定数 [g/m²/d]

η : 溶解の pH 依存性係数

E_a : 活性化エネルギー [kJ/mol]

R : 気体定数 [kJ/mol/K]

T : 温度 [K]

Q : イオン活量積

K : ガラス溶解反応のみかけの平衡定数

k_{long} : 化学親和力に依存しない長期溶解速度 [g/m²/d]

Q は溶液の溶存ケイ酸濃度、 K は溶存シリカの飽和濃度とされることが多いが、溶解速度に対するAlイオンやFeイオンなどの影響も観察されており、 Q および K に含めるべきという考えがある^{59),60)}。 k_{long} は、「残存溶解速度 (residual reaction rate)」として、二次鉱物の析出など化学親和力に影響する現象についてもこの項に寄与すると考える場合があるが、析出の影響については(9)式の第1項で考慮することができる。従って、本稿ではマトリクスの水和や保護的なゲル層の生成など化学親和力に依存しない現象のみが寄与する項とする。

この式でわかるように、ガラス固化体の溶解速度は、接触する間隙水の pH や溶存ケイ酸濃度などに依存する。このため、処分環境におけるガラス固化体の溶解、変質挙動をモデル化するには、これまで述べてきたようなガラス固化体表面における現象だけでなく、次のようなガラス固化体周辺における現象も考慮する必要がある (Fig.10)。

オーバーパック腐食生成物への収着などによる溶存ケイ酸の消費

緩衝材中での溶存ケイ酸の拡散、収着

母岩中の移流分散による溶存ケイ酸の散逸

水/コンクリート反応による水質の変化

まず腐食生成物の影響として、液中の溶存ケイ酸濃度を低下させる現象が観察されているが、これは固相としてガラス固化体近傍に存在する腐食生成物表面への収着、もしくは溶存鉄イオン種との反応による鉄ケイ酸塩鉱物の析出などによるものと考えられている⁵²⁾⁻⁵⁵⁾。従来の研究から、大気雰囲気と比べて還元雰囲気における腐食生成物の影響が小さいという結果が得られているが^{54),55)}、ガラス固化体の溶解に対する腐食生成物の寄与を定量的にモデル化するには、ガラス固化体や腐食生成物表面の分析によって現象の理解を深めるなど、さらなる研究が必要である。

緩衝材中での溶存ケイ酸の拡散、収着についても、ガラス固化体近傍の溶存ケイ酸濃度を低下させると考えられている⁶¹⁾⁻⁶⁴⁾。これを定量的にモデル化するには緩衝材中の溶存ケイ酸の拡散係数や分配係数が必要とされるが、現在のところ、ベントナイトに対するこれらの係数は得られていない。ベントナイトではないが、ブームクレイ(カオリナイトを主要な粘土鉱物とする粘土)を用いた研究により、拡散係数や分配係数が求められている^{61),62)}。また、緩衝材中の溶存ケイ酸の濃度勾配は、緩衝材外側における溶存ケイ酸の除去速度、すなわち母岩中の移流分散による散逸の影響を受けることから、地下水流速など、移流分散に関係する値もモデル化を行ううえで必要とされる。

母岩が軟岩系の場合においては、坑道の壁を補強するためにコンクリートを用いることが想定されており、水/コンクリート反応による水質の変化、特に pH の上昇を考慮しなければならない。pH の上昇はガラス固化体の溶解速度の増加に指数関数的に寄与する他、溶存ケイ酸を消費する効果を持つ沸石が生成しやすくなるといった影響もある。

このようなガラス固化体周辺の現象による溶解速度への寄与をモデル化するための研究の他、オーバーパック腐食生成物や緩衝材、コンクリートによる有害な影響を積極的に低減するため、人工バリアへの非晶質シリカの添加^{42),57),58)}や低アルカリ性コンクリートの使用^{65),66)}などの検討もなされている。例えば非晶質シリカの添加の効果として、ガラス固化体 1 体あたり 20kg の非晶質シリカをガラス固化体周辺に配置すると、10⁸ 年間は一次反応による溶解を抑制できるとする評価もあり⁶⁷⁾、今後の研究の進展が期待される。

(4) 今後の課題

ガラス固化体の溶解、変質反応や核種浸出の個々のメカニズムに関する理解は過去 20 年間で大きく進展したが、各国の研究者間の共通のコンセンサスが得られたモデルの開発には至っていない。また、これらの反応を決定する環境条件は、溶存ケイ酸の拡散などガラス固化体外側における現象によっても影響を受けるため、各国の処分環境条

件を考慮した評価が必要である。このような評価は各国独自に研究を進めなければならない課題である。

諸外国の精力的な研究によって得られた知見は、日本の処分環境に適したモデルを開発するうえで十分に活用すべきである。しかしながら、ガラス固化体溶解の固有速度定数 (k_0) やみかけの平衡定数 (K)、ガラスマトリクス内の水分子の拡散係数、沸石などの二次鉱物生成の影響など、ガラス固化体の化学組成に依存するデータについては日本のガラス固化体を用いて独自に取得する必要がある。また、オーバーパック腐食生成物や緩衝材が関係する現象についても実際に使用する材料を用いたデータの取得が望ましい。さらに、フランスなどで検討されている非晶質シリカの処分システムへの導入についても高い効果が期待されることから、日本の処分環境条件における溶解抑制効果の持続期間、導入方法などを検討すべきと考える。

3.4. 核種移行解析上の取り扱い

ガラス固化体の地層処分においては、ガラス固化体からの核種の浸出が核種移行のソースタームとして位置付けられる。そのため、核種移行解析の観点からの核種浸出挙動のモデル化およびその定量的評価が必要となる。本節では、ガラス固化体の地層処分についての核種移行解析を進めている国々のうち、これまでに成果が公表されているスイス (Kristalline-I⁶⁸) : 以下「K-1」という。) および日本 (H12 レポート) での検討を中心として、また、使用済み燃料とあわせてガラス固化体の処分についての解析を進めている米国 (Yucca Mountain Science and Engineering Report⁷⁰) : 以下「SE」という。) の例も参考にしながら、現在の核種移行解析におけるガラス固化体の溶解、核種浸出挙動の取り扱いについて整理を試みる。

3.4.1. スイス、日本における取り扱い

ガラス固化体からの核種浸出挙動に関する核種移行解析上の取り扱いの要点は、K-1 (スイス) と H12 レポート (日本) において以下ようになる。

- ・ガラス固化体からの核種の浸出開始時点は、オーバーパックが破損し、地下水がガラス固化体と接触を開始する時点とする。
- ・核種の浸出は、ガラス固化体 (ガラスマトリクス) の溶解と調和的であるとし、核種浸出速度をガラス固化体溶解速度とガラス中の核種の存在比の積として表す。ガラス固化体の溶解速度は、単位表面積あたりの溶解速度とガラス固化体の表面積の積として表す。

- ・ガラス固化体の溶解速度は、浸出実験などで得られているガラス固化体の長期的な溶解速度（定数）を採用する。
- ・ガラス固化体の冷却時に発生する割れなどを勘案して、反応表面積を幾何表面積よりも大きく設定する。
- ・核種のガラス固化体近傍での溶存濃度は、その核種の同位体の合計濃度が処分環境において生成する可能性のある固相の溶解度（多くの場合、 UO_2 のような純粋固相の溶解度を考慮する。）を超える場合に溶解度による制限を受けるとし、核種の全同位体に対する存在比と溶解度の積で評価する。

また、実際の解析で用いる主要なモデルやデータについては各プロジェクトにおいて以下のような設定をしている。

- ・ガラス溶解速度：

K-1 では、JSSプロジェクト（日本、スイス、スウェーデンの国際協力研究）での溶存ケイ酸（ H_4SiO_4^0 ）濃度の飽和後約 1.5 年までの浸出実験^{71),72)}において 10^{-4} $\text{kg/m}^2/\text{y}$ オーダーのガラス溶解速度が得られていることから、同じくスイスで 1985 年に公開された安全評価報告書 Project Gewähr⁷³⁾での設定値である 3.8×10^{-4} $\text{kg/m}^2/\text{y}$ を採用。一方、H12 レポートでは、溶存ケイ酸濃度が飽和に達するような長期の浸出試験で取得されている各種ガラス固化体の溶解速度を基に、処分場温度を考慮し、温度依存性に関する回帰式（Fig.11）から算出される 60 の溶解速度 3.7×10^{-4} $\text{kg/m}^2/\text{y}$ （ 1×10^{-3} $\text{g/m}^2/\text{d}$ ）を採用。

- ・ガラス固化体の表面積：

K-1 では、冷却などによる割れの影響を考慮して幾何学的表面積の 12.5 倍が溶解に寄与するとし、溶解によるガラス固化体体積の減少にともなう表面積の時間的な減少を考慮。一方、H12 レポートでは、幾何学的表面積の 10 倍が溶解に寄与するとし、表面積の時間的な減少は保守性の観点から考慮していない。

- ・ガラス固化体枯渇までの溶解継続時間：

ガラス固化体の溶解は、K-1 では約 15 万年、H12 レポートでは約 7 万年間継続すると評価され、その期間にわたって核種が徐々にガラス固化体から浸出し、核種移行解析のソースタームとなる。

このような核種移行解析上の取り扱いは、3.3 で述べたガラス固化体の溶解 / 核種浸出挙動についての現状の研究成果を直接的に反映したのではなく、簡単化されたものになっている。これは、実際の処分環境における長期の挙動についていまだ国際的にコ

ンセンサスの得られた浸出モデルが確立されていないこと、個別の詳細な研究の成果をそのまま核種移行解析に取り込むためのモデルおよびデータの整備がなされていないこと、などが一因となっている。例えば、これまでの研究によりガラス溶解速度は溶存ケイ酸濃度に対する一次溶解反応で表現できる可能性が示されているが^{(76),(77)}、核種移行解析上は各種パラメータの設定の困難さや、長期的にはガラス近傍の溶存ケイ酸濃度が飽和に達すること⁽⁷⁸⁾などの理由により、溶存ケイ酸濃度が見かけ上飽和に達する長期の浸出試験で取得されている溶解速度（定数）を採用している。

ガラス溶解に関する不確実性の評価については、K-1 では前述の溶解速度設定値（ $3.8 \times 10^{-4} \text{ kg/m}^2/\text{y}$ ）に対して 100 倍大きい値を採用したケースを設定しており、H12 レポートでは二次鉱物析出によるガラス溶解促進⁽⁷⁹⁾や、反対に変質層の保護効果によるガラス溶解抑制⁽⁸⁰⁾の可能性を考慮して、前述の設定値に対して 10 倍と 1/10 倍の溶解速度を採用したケースを設定している。

3.4.2. 米国における取り扱い

SE（米国）では、K-1 および H12 レポートと比べて主に以下の点でその取り扱いに違いが見られる。

- ・ガラス固化体からの核種の浸出開始時点は、ドリップシールドとキャニスターが破損し、湿気のある空気または滴下水がガラス固化体と接触を開始する時点とする。
 - ・ガラス溶解挙動について次の 3 つの反応段階を考慮：
 - 溶存ケイ酸のフィードバック効果のない前進的溶解速度（Forward rate）による溶解段階（Stage I）
 - 化学親和力項（ $1-Q/K$ ：Q は溶存ケイ酸濃度、K はガラスに対する溶存ケイ酸の飽和濃度）に従ったフィードバック効果を含む溶解段階（Stage ）
 - ケイ酸を取り込む変質層（鉱物層）の形成（溶存ケイ酸濃度の減少）により溶解速度が増加する段階（Stage ）
 - ・処分システムが K-1 や H12 レポートと異なり、ガラス固化体の溶解に寄与するのは湿気のある空気あるいは滴下水と考えられるが、核種移行解析上は保守的に完全に水で飽和した状態での溶解を仮定する。
 - ・溶解速度を pH および温度の関数として評価し、廃棄物パッケージ（ガラス固化体を収納する金属製容器）内での地下水 pH 解析結果などと連動させることにより、最終的にガラス溶解速度に 4 桁の変動幅が得られ、これを不確実性として考慮する。
- なお、調和溶解や溶解度制限などの基本的考え方については、K-1 や H12 レポート

と同様である。

3.4.3. ガラス溶解の取り扱いが核種移行解析に与える影響

核種移行解析では、ガラス固化体からの核種浸出速度の大小だけではなく、移行挙動に直接的、間接的に影響するプロセスや環境条件などによって核種移行率が変化するため注意が必要である。例えば、Cs などの溶解度の制限を受けない核種については、緩衝材中の拡散移行に対する外側境界の与え方（地下水流動に依存）に応じて、浸出速度の違いによる核種移行率への影響が異なる。地下水流動が大きく、外側境界条件がゼロ濃度境界に近い状態では、浸出速度に対して核種移行率が比例的に増大するものの、地下水流動が小さく、外側境界での核種濃度が高い状態では、浸出速度の変化が核種移行率に与える影響は相対的に小さくなる。一方、溶解度制限を受ける難溶性の核種については、浸出速度の違いによる核種移行率への影響は小さく、ガラス固化体表面に生成される溶解度制限固相の評価が重要となる。

これらのことから、核種移行解析のソースタームとしてのガラス固化体からの核種浸出挙動およびその影響をより信頼性高く評価するためには、浸出に直接関係し得るプロセスや環境条件に加えて、それに引き続く核種移行プロセス（溶解度制限、他のバリアへの収着、拡散移行など）との関係を十分考慮した総合的な検討が重要になる。

3.4.4. 核種移行解析の観点からのガラス固化体研究の課題

これまで、ガラス固化体の溶解挙動や核種浸出挙動に関しては、現象理解のための研究が進められ、ガラス固化体の溶解を促進する現象、あるいは抑制する現象などが個別に指摘されてきた。しかしながら、核種移行解析に取り込んでいくために必要な、ガラス溶解とそれに伴う核種浸出の挙動についてのシナリオや概念モデルの構築、その数学的なモデル化およびパラメータの設定については、信頼性をより高めるための課題が残っていると考えられる。例えば、現在の核種移行解析においては、長期溶解速度に基づくガラス溶解とそれと調和的な核種浸出という比較的簡単なモデルを基本とて、不確実性要因の発生条件とその影響などを整理し、ガラス固化体の溶解挙動と核種の浸出挙動を不確実性を含めて包括的に記述するシナリオや概念モデルの作成、数学的なモデル化と適切なパラメータの設定などの研究が期待される。

また、今後はガラス固化体が地層処分システムの機能の一部を担うものとして、その他のシステム要素の機能との相互関係も十分に考慮した研究としていくことが求められる。

4. 各国の研究の現状と計画

4.1. フランス

フランスにおけるガラス固化体の長期性能評価研究は、少なくとも 20 年以上の歴史があり、フランス原子力庁（以下「CEA」という。）を中心に研究が進められてきた。フランスでは、1991 年 12 月の放射性廃棄物管理研究法⁸¹⁾に基づき、高レベル放射性廃棄物の長期的対策について、群分離・消滅、長期貯蔵、地層処分の 3 つのオプションに対する検討結果を 2006 年に議会報告することになっており、ガラス固化体の長期性能評価については長期貯蔵、地層処分の環境を考慮した研究がCEAを中心に行われている。ガラス固化体の長期性能評価に関する最近の主要な研究項目とその内容は以下のとおりである。

閉鎖系または不飽和開放系におけるガラス固化体の長期安定性

ガラス固化体の長期結晶化挙動の研究⁸²⁾、ガラスの放射線照射効果^{83),84)}などが主要な研究項目である。ガラスの放射線照射効果の研究では、分子動力学を利用したシミュレーション解析⁸³⁾を行うなど最新の解析手法が適用されている。この分野の研究では、地層処分時のみならず、長期貯蔵時の環境条件も考慮した試験評価が行われている。

ガラス固化体の溶解 / 浸出挙動

水との反応メカニズムと変質速度論^{45),85)}、変質生成物質（特にゲル層）の役割と特性^{86),87)}、pH^{45),88)}、S/V比⁸⁹⁾など水溶液系の環境パラメータの影響、粘土⁹⁰⁾や容器材料腐食生成物の共存⁹¹⁾などニアフィールドパラメータの影響が主要検討項目であり、極めて広範囲にわたる研究が行われている。これらは非放射性的の模擬ガラス固化体を主体とした研究であるが、アクチニドなどの主要核種の長期浸出試験や実放射性ガラス固化体を用いた評価試験も並行して行われている⁸⁵⁾。マルクール研究所に最新の評価設備を備えた施設ATALANTEで放射性ガラス固化体を用いた本格的な試験研究が計画されている。フィールドでの実験は、ベルギーのMolサイトで実施されている粘土中のガラス固化体評価試験などに参画し、フランスのガラスの評価⁹²⁾を行っている。天然ガラスを用いたナチュラルアナログ研究としては、アイスランドの火山ガラスの評価研究が行われている⁹³⁾。このように、地下水飽和環境での地層処分を想定した水溶液系においては、ほとんどのタイプの溶解・変質試験が実施されているとあって良い。

ガラス固化体の溶解メカニズムの関係では、長期的ガラス溶解実験において広く認め

られているガラス変質速度の時間的減少を化学親和力項ではなく、ゲル層の保護効果にその理由の多くを求めようとしているところが特徴であり、ゲル層の構造や安定性、ゲル層中の物質移行についての詳細な評価が行われている^{86),87)}。すべてのゲル層が保護皮膜的な役割を示すわけではなく、溶液中のSi濃度が高い条件ほど拡散バリアとして有効で緻密なゲル層が形成されるとしている⁹⁴⁾。

ガラス固化体の変質モデル

最新の現象理解に基づくガラス溶解モデルは、 $r(t)$ モデル⁹⁴⁾と呼ばれているもので、シリカの溶解を変質の律速過程とし、ガラス/ゲル層界面での1次反応速度則、ゲル層中でのシリカの拡散を仮定している。このとき、核種は、マトリクス溶解するホウ素と調和溶解するものとして評価される。この他、新しい試みとして、モンテカルロ法を用いた原子レベルでのガラス溶解・変質シミュレーション解析が基本メカニズムの理解を助ける目的で実施されている⁹⁵⁾。

このように、フランスはガラス固化体の長期的挙動評価をナショナルプロジェクトの中で精力的に進めている。世界のガラス固化体の研究機関の中で、CEAは研究者数や研究施設などの研究資源が非常に充実しており、今後2006年までに更に相当の研究が行われることから、それらの技術情報は日本にとっても極めて有益なものと期待される。

4.2. ベルギー

ベルギーでは、国立研究機関であるSCK・CENのモル研究所を中心にガラス固化体の性能評価に関する研究が活発に行われている。ベルギーの特徴としては、ガラス固化体をベルギー北東部に位置するモル(Mol:地名)の粘土層(Boom clay層)中に処分することが挙げられ、また、処分に関するEC諸国の共通の研究課題に取り組むECプログラムに積極的に関与していることが挙げられる。

現在行われているガラス固化体の性能評価に関する研究項目を以下に示す。

処分環境でのガラス溶解/変質反応

粘土および金属腐食生成物共存下でのガラスの溶解/変質に関する実験的評価、反応機構の解明、長期反応速度の評価^{64),96)}。

ガラス溶解/変質反応のモデル化

分子動力学(MD)法などを用いたガラス-水反応のモデル化、ガラス-粘土の相互作用を考慮した浸出モデルの開発⁹⁷⁾。

処分環境でのアクチニドおよび長半減期FPの溶解挙動

粘土および金属腐食生成物共存下での Np 、 Tc の溶解挙動に関する実験的評価、反応

機構の解明⁹⁸⁾。

ガラス溶解 / 変質反応および核種浸出の実地試験 (in-situ test)

粘土層 (Boom clay層) 中でのガラスの溶解 / 変質、核種浸出の実地評価⁹⁹⁾⁻¹⁰¹⁾

ベルギーではガラス固化体を粘土層中に処分することから、粘土環境下でのガラス固化体の性能評価に関する実験的研究、モデル解析計算が精力的に行われている。特に、実験室データやモデル解析結果の確証 / 応用を目的とした原位置試験 (in-situ test) が活発であり、モル研究所地下の粘土層内 (Boom clay層) に建設された地下実験施設 (HADES: High Activity Disposal Experimental Site、深さ 229m) においてガラス固化体の性能評価に関するいくつかの試験、研究が行われている。ベルギーでのガラス固化体に関する実地試験研究は 1980 年代から始まり、現在はCORALUS (CORrosion of Active gLass in Underground Storage) と呼ばれる研究プログラムが進められている⁹⁹⁾。CORALUSで用いられる試験装置の概略をFig.12 に示す。試験装置 (テストチューブ) はヒーターと⁶⁰Co 線源を内蔵したステンレス鋼製のインナーチューブ、その表面に配置した 核種 (²³⁷Np、²³⁸⁻²⁴⁰Pu、²⁴¹Am) 含有ガラス固化体、その外側に配置したバックフィル材、透水性のフィルタを配置したアウターチューブおよび各種計測機器からなり、このテストチューブは地下実験施設 (HADES) においてBoom clay層内に埋設される。一定の埋設期間後、テストチューブは周りの粘土と共に取り出され (overcoring) ガラス固化体の溶解 / 変質や核種の移行状態に関する様々な測定、分析が行われる。CORALUSでは、ガラス固化体の種類、バックフィル材の種類、温度、照射線量、埋設期間などをパラメータとした試験が進行中である。

地層処分の性能評価研究およびその受容性 (acceptance criteria) の観点から、ベルギーではガラス固化体に 10 万年以上の寿命を持たせることを目標としている。上記の実験室試験、モデル解析、実地試験およびナチュラルアナログという異なる観点からの研究結果をバランス良く統合していくことで 10 万年以上にわたるガラス固化体性能評価の信頼性を示すというコンセプトのもと、鋭意研究が進められており、我が国の研究の進め方を考えるうえで大いに参考になるものと思われる。

4.3. 米国

米国では、DOE傘下のアルゴンヌ国立研究所 (以下「ANL」という。) およびパシフィック・ノースウエスト国立研究所 (以下「PNL」という。) を中心に、ガラス固化体の性能評価に関する研究が行われている。米国の特徴は、高レベル放射性廃棄物として

のガラス固化体の他、低放射性廃液をガラス固化した廃棄物も研究の対象とされていることである。高レベル放射性廃棄物のガラス固化体については、使用済み燃料と共に、ネバダ州ヤッカマウンテンの凝灰岩層中に処分することが既に決定され、2010年頃から処分が開始される予定である。一方、低レベル放射性廃棄物のガラス固化体は、ワシントン州のハンフォードサイトに埋設されているタンク中の放射性廃液（その量は約204,000m³）の処理によって発生するものであり、ハンフォードサイトの浅地層中に埋設処分される計画である¹⁰²⁾。高レベル放射性廃棄物ガラスの性能評価研究については主にANL、低レベル放射性廃棄物については主にPNLが担当しているが、両研究所の共同研究も実施されている。

高レベル、低レベル放射性廃棄物ガラスとも、現在のところ、遷移状態理論に基づくモデルによって溶解反応が説明されており、下記のような研究が進められている。

ガラス溶解に関するパラメータの取得

遷移状態理論（TST）に基づく溶解速度式のパラメータである固有速度定数（ k ）、活性化エネルギー（ E_a ）、見かけ上のガラスの溶解度にあたる擬平衡定数（ K_g ）などを、浸出試験の結果から取得している。ANLでは、短期のMCC-1試験とPCT-A試験を併用し、沸石析出の影響を考慮したパラメータを取得しており、ヤッカマウンテンにおける高レベル放射性廃棄物ガラスの性能評価に反映されている¹⁰³⁾。なお、現在、廃棄物ガラスのコンテナの鉄腐食生成物の影響も考慮したパラメータを取得するための研究が実施されている¹⁰⁴⁾。

一方PNLでは、パラメータの取得にSPFT法が利用されており、pHの他、試験溶液のケイ素およびアルミニウム濃度を関数とした実験が実施されている。この実験では、ガラスの擬平衡定数の取得が試みられている^{102),105)}。

TST溶解モデルの改良

ガラスマトリクスの溶解が抑制される溶存ケイ酸濃度などが高い条件では、水素イオンとナトリウムのイオン交換反応が支配的な反応となる。PNLでは、イオン交換反応によって、化学親和力には依存しないガラスマトリクスの溶解が促進されると考えており、イオン交換反応についても考慮できるTST溶解モデルの開発を進めている¹⁰⁶⁾。

野外試験

ハンフォードサイトの野外浸漏計試験施設（Field Lysimeter Test Facility: FLTF）において、模擬低レベル放射性廃棄物ガラスの浅地層中の野外試験が計画されている¹⁰⁷⁾。また、ロシアにて実施されている放射性廃棄物ガラスを用いた浅地層中の野外試験¹⁰⁸⁾のデータの評価に関する共同研究が計画されている。

計算コードの開発

浅地層中の低レベル放射性廃棄物ガラスの挙動評価のための計算コード、STORM (Subsurface Transport Over Reactive Multiphase) が開発されている^{102),109)}。この計算コードでは、地下水面より上に存在する通気帯 (不飽和領域) における、多孔質媒体内で想定される現象を考慮して廃棄物の溶解挙動の予測を行なうことが可能である。

その他

低レベル放射性廃棄物ガラスの性能評価研究としては、上記の他、二次生成物の同定とガラス溶解に関する影響評価、長期耐久性のある低レベル放射性廃棄物ガラス組成の開発⁵¹⁾などに関する研究が実施されると共に、通気帯に埋蔵されている古代ガラスを対象としたナチュラルアナログ研究についても計画されている¹¹⁰⁾。

4.4. 日本

日本では高レベル放射性廃棄物の処理処分に関しては、原子力長計¹¹¹⁾において、「安定な形態に固化した後、30年から50年間程度の冷却のための貯蔵を行い、その後、地下深い地層中に処分する。」ことが決定され、あわせて、処分の研究開発については動力炉・核燃料開発事業団 (以下「動燃」という。現、サイクル機構) が、当面着実な推進を図ることとされた。ガラス固化体についての性能評価に関わる研究は、1970年代に開始され、1980年代には、動燃、日本原子力研究所 (以下「原研」という。)、電力中央研究所、工業技術院大阪工業技術試験所 (現、産業技術総合研究所 大阪工業技術研究所) などにおいて精力的に進められた。なお、1980年代末までの主な成果については、例えば柳沢 (1990) による網羅的なレビュー¹¹²⁾がある。また、動燃での実験的研究成果を中心にそれまでの知見をまとめ、簡便なモデルを用いて長期浸出挙動予測を試みている⁷⁵⁾。また、電力中央研究所が1984年から1988年にかけて、NAGRAおよびSKBと共に行ったJSSプロジェクトは、実放射性廃液を固化したガラスを用い、処分環境への適用性を考慮した一連の浸出評価試験研究であり、多くの有用なデータをもたらした^{72),113)}。

1990年代以降、最近の主要な研究としては次のようなものがある。

ガラスの照射効果に関する研究

- ・原研WASTEFにおいてアクチニド核種添加により 加速照射におけるガラス固化体のマイクロストラクチャ変化 (ヘリウムバブル生成) を観察し、ガラス体積変化との関係を評価した¹⁴⁾。
- ・同上の 加速照射におけるガラス固化体の機械的強度変化を測定、評価した¹⁷⁾。

ガラス溶解、浸出挙動のモデル解析

- ・物理および地球化学計算コードにより廃棄物ガラスの長期挙動を解析した⁷⁴⁾。
- ・ガラスマトリクスの調和溶解と、ガラスの水和反応における元素の拡散を結合した Diffusion-combined Model により、可溶性元素の選択的溶解挙動を説明した¹¹⁴⁾。

ガラス溶解、浸出挙動に関する実験的研究

- ・溶液中のSi濃度がガラス溶解と元素挙動に及ぼす影響を評価した¹¹⁴⁾。この研究では模擬廃棄物ガラスとナチュラルアナログ研究の対象となっている火山ガラスの浸出挙動を比較し、溶解機構がたがいと同じであることを解明した。
- ・模擬廃棄物ガラス中のNaおよびCsの自己拡散係数を決定した^{115),116)}。
- ・実放射性廃液を固化したガラスについての浸出試験を行い、元素の挙動を一次反応モデルで解析した¹¹⁷⁾。
- ・Puを1%添加したホウケイ酸ガラスの浸出試験を行い、Pu初期浸出速度 ($5.6 \times 10^{-6} \text{ g}^{(\text{Pu})}/\text{m}^2/\text{s}$) を求めると共に、溶解度制限固相としてPuO₂(am)を仮定して、浸出挙動を一次溶解モデルで解析。ベントナイト共存下でも浸出試験を行い、みかけのPu拡散係数および分配係数を報告した¹¹⁸⁾。

ガラス溶解 / 変質に関するナチュラルアナログ研究

- ・富士山および伊豆大島の玄武岩質火山ガラスの風化変質の調査に基づき、280 ~ 2800 年に及ぶ変質層の生成速度 ($2 \sim 3 \mu\text{m}/1000\text{y}$) を把握した¹¹⁹⁾。また、富士山のガラスについては、溶解カインेटイクス-流動モデルに基づいて溶解速度を $10^{-9.4} \sim 10^{-9.2} \text{ mole Si}/\text{m}^2/\text{s}$ と求め、既存の実験値とほぼ一致することを示した¹²⁰⁾。
- ・海水起源地下水環境で圧縮ベントナイトに物性の類似した泥質岩中に約 100 万年埋没していた火山ガラスについて、変質が認められなかったことを報告した¹²¹⁾。

さて、2003年現在、実験的研究を継続しているのは、サイクル機構と九州大学であり、核種浸出機構やガラス溶解速度、核種放出速度に関するデータ取得が行われている。前者においては、実高レベル廃棄物ガラスやPu添加ガラスを試料として、希薄溶液中での浸出試験や圧縮ベントナイト中での浸出拡散試験を実施中である。また、還元、極低酸素雰囲気かつ高イオン強度条件での試験も計画されている。さらに、わが国に産出する火山ガラスを対象にしたナチュラルアナログ研究も行われており溶解変質モデルの長期適用性の検討に用いられる。九州大学では、高アルカリ性溶液中でのガラス固化体の変質プロセスの解明と、それに伴う核種の移行などについての試験研究が進められている。しかしながら、これら最近の研究の内容や規模はフランス、米国などと比較し

て決して十分なものとはいえず、研究の更なる拡充が期待される。特に、諸外国の研究によって得られた知見だけでは十分に評価できない事象、例えば、ガラス固化体の化学組成や処分環境条件に大きく依存する現象については、日本独自の評価が必要であり、日本の処分環境に適した浸出挙動評価およびモデル開発が望まれる。

5. おわりに

高レベル放射性廃棄物処分の安全評価の特徴は、多重バリアシステムの複雑さと評価期間の長さにある。このため、処分システム全体の長期的な安全性を評価することはもちろん、システムを構成する各々のバリアについての長期的な性能を高い信頼度で評価する必要がある。本稿では、この多重バリアシステムにおいて核種放出の第一障壁としての重要な役割を持つガラス固化体について、その核種保持性能に関するこれまでの研究成果と研究の現状・課題が整理された。おわりにあたって、今後の研究課題という観点からそれらをまとめた。

まず、従来の研究によって短期的には結論のでている課題であっても、固化体の長期的な特性変化（例えば、結晶化による変化、放射線照射効果による変化など）が長期に及ぶ核種保持性能に与える影響の程度を定量的に予測することについては決して十分とはいえず、今後も更なる研究が必要である。次に、ガラスの長期浸出メカニズムについては幾つかの過程（例えば、マトリクス水和変質、保護的なゲル層による溶解反応の抑制、二次鉱物生成による溶存ケイ酸の消費など）を基本とすることで一致している。しかし、そのメカニズムの理解は各々の国で異なる処分環境条件に対応して支配的な過程を特定できるまでに至っておらず、研究の進展が急務である。さらに、固化体の溶解に対する複雑な処分環境条件（例えば、腐食生成物、コンクリート、緩衝材など）の影響を定量化できるようなモデルの構築、ナチュラルアナログ研究による長期浸出予測モデルの検証なども信頼性の高い長期評価には重要な研究課題である。また、処分の安全評価と直結する処分システムの性能評価モデルと実験研究から導出される固化体の核種長期浸出予測に関する詳細モデルとの整合性を検討することも、安全評価の信頼性の観点から重要な課題である。

ガラス固化体は地層処分における核種放出のソースタームであり、しかも人工的に作られたものである。それゆえに、この核種保持性能を長期にわたって正確に予測・評価することは地層処分の安全性を信頼性の高いものにする最も確実で実現性の高い手段

であると考え。上記課題の解決に向けた研究の進展が強く望まれる。

6. 参考文献

- (1) 核燃料サイクル開発機構：“わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性・地層処分研究開発第2次取りまとめ”，JNC TN1400 99-020～024，(1999)
- (2) 高レベル事業推進準備会：“高レベル放射性廃棄物処分事業に関する検討”，(1995)
- (3) 佐々木憲明：ガラス工学ハンドブック，山根正之他編，朝倉書店，p.661(1999)
- (4) K.Kawamura, et al.: Nuclear Waste Management, The American Ceramic Society, Ceramic Transactions Vol.9, p.469(1990)
- (5) 米谷雅之，他：動燃技報，No.98，p.85(1996)
- (6) T.Advocat, et al.: Mat.Res.Soc.Symp.Proc., Materials Research Society, Vol.465, 355(1997)
- (7) CEA: CLEFS, No.46, (2002)
- (8) Andrei V.Demine, et al.: Mat.Res.Soc.Symp.Proc., Materials Research Society, Vol.663, 27(2001)
- (9) 正木敏夫，他：動燃技報，No.105，p.47(1998)
- (10) J.M.Perez,Jr., et al.: “High-Level Waste Melter Study Report”, PNNL-13582, (2001)
- (11) Ewing R.C., et al.: “Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste.”, Progress in Nuclear Energy, Vol.29, No.2, pp.63-127(1995)
- (12) Weber W.J. and Roberts F.P.: “A review of radiation effects in solid nuclear waste forms.”, Nucl. Technol/ 60, pp.178-198(1983)
- (13) S.Sato, et al.: J.Nucl.Maters, 152, p.265(1988)
- (14) Inagaki Y., et al.: “Microstructure of simulated high-level waste glass doped with short-lived actinides, ^{238}Pu and ^{244}Cm .”, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV, pp.199-206(1992)
- (15) Turcotte R.P.: “Radiation effects in solidified high-level wastes - part 2, helium

- behavior.”, BNFL-2051. Pacific Northwest Laboratory., (1976)
- (16) Weber W.J. and Matzke HJ.: “Fracture toughness in nuclear waste glasses and ceramics.”, *Europ.Appl Res Rep.*7, pp.1221-1234(1987)
- (17) Inagaki Y., et al.: ”Effect of α -decay on mechanical properties of simulated nuclear waste glass.”, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVI*, pp.191-198(1993)
- (18) Weber W.J.: “Radiation effects in nuclear waste glasses.”, *Nucl.Instruments Mech.Phys.Res.B*32, pp. 471-479.(1988)
- (19) Zdaniewski W.A., et al.: “Gamma radiation effects on the strength of a borosilicate glass.”, *J.Am.Ceram.Soc.*66, pp.311-313(1983)
- (20) B.P.McGrail, et al.: *Journal of Nuclear Materials*, Vol.249, p.175(1997)
- (21) Pacific Northwest National Laboratory: “Vapor-phase Hydration Test Procedure”, GDL-VHT, Rev.1', PNNL, (1999)
- (22) “Nuclear Waste Materials Handbook, Test Methods”, DOE/TIC-11400, PNL, (1981)
- (23) International Organization for Standardization: “Long-term leach testing of solidified radioactive waste forms.”, ISO 6961-1982(E)
- (24) 日本工業規格 : “ 化学分析用ガラス器具の試験方法 ”, JIS R 3502
- (25) R.A.Berner : *Am.J.Sci.*, Vol.278, p.1235(1978)
- (26) J.D.Rimstidt, H.L.Barnes: *Geochim.Cosmochim.Acta*, Vol.44, p.1683(1980)
- (27) P.Aagaard, H.Helgeson,: *Am.J.Sci.*, Vol.282, p.237(1982)
- (28) D.Langmuir: *Aqueous Environmental Geochemistry*, Chap.2, Prentice Hall, (1997)
- (29) R.K.Iller: *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, Chap.1, (1979)
- (30) “US Department of Energy “, DOE/TIC-11612, (1982)
- (31) A.A.Hench, L.L.Hench: *Nucl.Chem.Waste Management*, 4, p.231(1983)
- (32) B.Grambow: “Nuclear Waste Glass Dissolution: Mechanism, Model and Application”, *Technical Report-JSS Project Phase IV 87-02*, edited by SKB, (1987)
- (33) R.M.Wallace, G.G.Wicks: *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, 15, p.23(1983)
- (34) C.M.Jantzen, M.J.Plodinec: *J.Non-Cryst.Solids*, 67, p.207(1984)
- (35) C.M.Jantzen: “Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors”,

edited by D.E.Clark and B.K.Zoitos, Noyes Publications p.153(1992)

- (36) B.Grambow: Mat.Res.Soc.Symp.Proc., 44, p.15(1985)
- (37) X.Feng, et al.: Ceramic Transaction, 39, p.341(1994)
- (38) B.C.Bunker: J.Non-Cryst.Solids, 179, p.300(1994)
- (39) B.Grambow, R.Müller: J.Nucl.Mater.298, p.112(2001)
- (40) K.Lemmens, P.Van Iseghem: Mater.Res.Soc.Symp.Proc., 257, p.49(1992)
- (41) Y.Inagaki, et al.: J.Nucl.Mater., 208, p.27(1994)
- (42) S.Mitsui, R.Aoki: J.Nucl.Mater., 298, p.184(2001)
- (43) S.Mitsui, et al.: “Proceedings of the ENS Meeting TOPSEAL”, 344, (1999)
- (44) C.Jégou, et al.: J.Nucl.Mater., 280, p.216(2000)
- (45) S.Gin, J.P.Mestre: J.Nucl.Mater., 295, p.83(2001)
- (46) E.Vernaz, et al.: 298, p.27(2001)
- (47) D.M.Strachan, T.L.Croak: J.Non-Cryst.Solids, 22(2000)
- (48) D.M.Strachan: J.Nucl.Mater., 298, p.69(2001)
- (49) W.L.Ebert, J.K.Bates: Mater.Res.Soc.Symp.Proc., 212, p.89(1991)
- (50) A.Jiricka, et al.: J.Non-Cryst.Solids, 292, p.25(2001)
- (51) J.D.Vienna, et al.: PNNL-13744.
- (52) G.L.McVay, C.Q.Buckwalter: J.Am.Ceram.Soc.66, 170(1983)
- (53) B.P.McGrail: Nucl.Technol., 75, p.168(1986)
- (54) T.Imakita, et al.: Mater.Res.Soc.Symp.Proc., 333, p.573(1994)
- (55) Y.Inagaki, et al.: Mater.Res.Soc.Symp.Proc., 412, p.257(1996)
- (56) N.Godon, et al.: Mater.Res.Soc.Symp.Proc., 127, p.97(1989)
- (57) N.Godon, et al.: Mater.Res.Soc.Symp.Proc., 257, p.135(1992)
- (58) CRWMS M&O: “Defense High Level Waste Glass Degradation”, ANL-EBS-MD-000016, (2000)
- (59) V.Daux, et al.: Chem.Geol., 142, p.109(1997)
- (60) P.K.Abratis, et al.: J.Nucl.Mater., 280, p.196(2000)
- (61) P.De Cannière, et al.: Iseghem, Radiochim Acta 82, p.191(1998)
- (62) M.Aertsens, et al.: Migration '01, Bregenz, Austria, September 16-21(2001)
- (63) E.Curti, et al.: Mater.Res.Soc.Symp.Proc., 294, p.163(1993)
- (64) K.Lemmens: J.Nucl.Mater., 298, p.11(2001)
- (65) 大和田仁, 他: サイクル機構技術資料, JNC TN8400 99-057(1999)
- (66) 核燃料サイクル開発機構: サイクル機構技術資料, JNC TN1400 99-010, (1999)
- (67) Y.Minet and E.Vernaz: Mater.Res.Soc.Symp.Proc., 556, p.633(1999)
- (68) Nagra: “Kristallin-I; Conclusions from the Regional Investigation Programme for Siting a HLW Repository in the Crystalline Basement of northern Switzerland”, Nagra Technical Report NTB 93-09E, (1994)
- (69) 核燃料サイクル開発機構: “わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術

- 的信頼性 -地層処分研究開発第2次取りまとめ- 分冊 3 地層処分システムの安全評価 ” , JNC TN1400 99-023 , (1999)
- (70) DOE: “Yucca Mountain Science and Engineering Report”, DOE/RW-0539. Washington, D.C., (2001)
- (71) Werme,T., et al.: “Chemical Corrosion of Highly Radioactive Borosilicate Nuclear Waste Glass under Simulated Repository Conditions”, J.Mater.Res., Vol.5, No.5, pp.1130-1146(1990)
- (72) JSS project: *Technical Reports* 84-01, 84-02, 84-03, 85-01, 86-01, 87-01, 87-02, 88-01,88-02, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., (1984-1988)
- (73) Nagra: “Project Gewähr 1985”, Nagra Gewähr Report Series NGB 85-01/09, (1985)
- (74) Ohe,T., et al.: “Analysis of High-Level Waste Glass Performance by the Physical and Geochemical Simulation Code STRAG4”, Waste Management, Vol.11, pp.191-203(1991)
- (75) 動力炉・核燃料開発事業団:“ 地層処分研究開発の現状 ” ,PNC TN1410 91-009 , (1991)
- (76) Advocat,T., et al.: “Thermokinetic Model of Borosilicate Glass Dissolution : Contextual Affinity”, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII, Material Research Society, pp.241-248(1990)
- (77) Curti,E.: “Modelling the Dissolution of Borosilicate Glasses for Radioactive Waste Disposal with the PHREEQE/GLASSOL Code: Theory and Practice”, Nagra Technical Report NTB-93-45(1991)
- (78) 牧野仁史 , 吉田隆史 :“ ガラス固化体の溶解及びそれに伴う緩衝材中の核種移行に関する感度解析 ” , 動燃事業団技術資料 , PNC TN8410 96-093 , (1996)
- (79) McGrail,B.P.: “Waste Package Component Interactions with Savannah River Defense Waste Glass in a Low-magnesium Salt Brine”, Nuclear Technology, 75, pp.168-186(1986)
- (80) Barkatt,A., et al.: “Leaching of Natural and Nuclear Waste Glass in Sea Water”, Applied Geochemistry, 4, pp.593-603(1989)
- (81) Loi: No.91-1381 du 30 decembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des dechets radioactifs.
- (82) X.Orlhac, et al.: Journal of Non Crystalline of Solids, 291, p.1(2001)

- (83) J.M.Delays and D.Ghaleb: *Radiation Effects and Defects*, 142, p.471(1997)
- (84) H.J.Matzke, E.Vernaz: *Journal of Nuclear Materials*, 201, p.295(1993)
- (85) T.Advocat, et al.: *Journal of Nuclear Materials*, 298, p.5(2001)
- (86) S.Gin, et al.: “in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV*”, *Mat. Res.Soc.Symp.Proc.*, 663, p.207(2001)
- (87) S. Gin, et al.: *Journal of Nuclear Materials*, 298, p.1(2001)
- (88) T.Advocat, et al.: “in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIV*”, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, 212, p.57(1991)
- (89) W.L.Ebert and J.J.Mazer: “in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVII*”, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, 333, p.27(1994)
- (90) N.Godon and E.Vernaz: “in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII*”, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, 176, p.319(1990)
- (91) P.Jollivet, et al.: *Journal of Nuclear Materials* 281, p.231(2000)
- (92) P.Van Iseghem, et al.: *American Ceramic Society Bulletin* 20, p.627(1986)
- (93) M.C.Magonthier, et al.: *Applied Geochemistry*, 1, p.83(1992)
- (94) I.Ribert, et al.: in *GLOBAL-International Conference on “Back-End of the Fuel Cycle”*, (2001)
- (95) M.Lobanova, et al.: “in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV*”, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, 663, p.23(2001)
- (96) K.Lemmens, et al.: in *Proceedings of the 8th International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation*, (2001)
- (97) M.Artsens, D.Ghaleb: *J.Nuclear Materials*, 298, p.37(2001)
- (98) V.Pirlet, et al.: in “*Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXV*”, *Mat. Res.Soc.Symp.Proc.*, 713, p.563(2002)
- (99) P.VanIseghem, E.Valcke: *J.Nuclear Materials*, 298, p.86(2001)
- (100) P.VanIseghem, et al.: in *Proceedings of the 7th International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation*, (1999)
- (101) P.VanIseghem, et al.: in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXI*, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, 506, p.961(1998)
- (102) B.P.McGrail, et al.: *J.Nuclear Materials*, 298, p.95(2001)
- (103) W.L.Ebert, et al.: in *Proceedings of the 9th INTERNATIONAL HIGH-LEVEL*

RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT CONFERENCE (IHLRWM),
(2001)

- (104) W.L.Ebert : 私信
- (105) B.P.McGrail, et al.: J.L.Steele, PNNL-13381, (2000)
- (106) B.P.McGrail, et al.: J.Non-Cryst.Solids 296, p.10(2001)
- (107) P.D.Meyer, et al.: PNNL-13670, (2001)
- (108) M.J.Ojovan, et al.: J.Nuclear Materials, 298, p.174(2001)
- (109) D.H.Bacon, et al.: PNNL-13108
- (110) B.P.McGrail : 私信
- (111) 原子力委員会 : 原子力の研究、開発及び利用に関する長期計画 , (1994)
- (112) 柳沢文孝 : 鉱山地質 , Vol.49 , No.6 , p.421-428(1990)
- (113) 電力中央研究所 : JSS プロジェクト 高レベルガラス固化体の地層処分時の浸出
性評価 その概要と成果 , (1988)
- (114) 三ツ井誠一郎 , 他 : 放射性廃棄物研究 2, No.1&2, p.105-119(1996)
- (115) 野中勝彦 , 他 : 日本金属学会誌 64, 10, p.831-837(2000)
- (116) Nonaka,K., et al.: Materials Transactions, 43, 4, p.654-659(2002)
- (117) 油井三和 , 他 : 動燃公開技術資料 , PNC TN 8410 92-161(1992)
- (118) Ashida,T., et al.: Radiochim.Acta,66/67, p.359-362(1994)
- (119) 湯佐泰久 , 他 : 日本原子力学会誌 33, 9, p.890-905(1991)
- (120) 鹿園直建 , 瀧野晶嗣 : 原子力バックエンド研究 8, 2, p.171-178(2002)
- (121) Kamei,G., et al.: Applied Geochemistry, 15, p.141-155(2000)

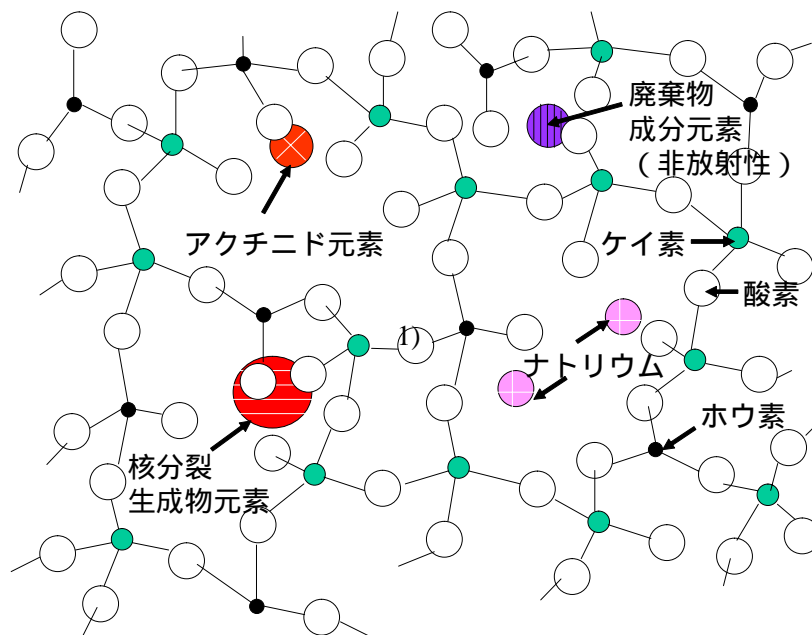


Fig.1 Schematic representative of glass network structure for waste glass

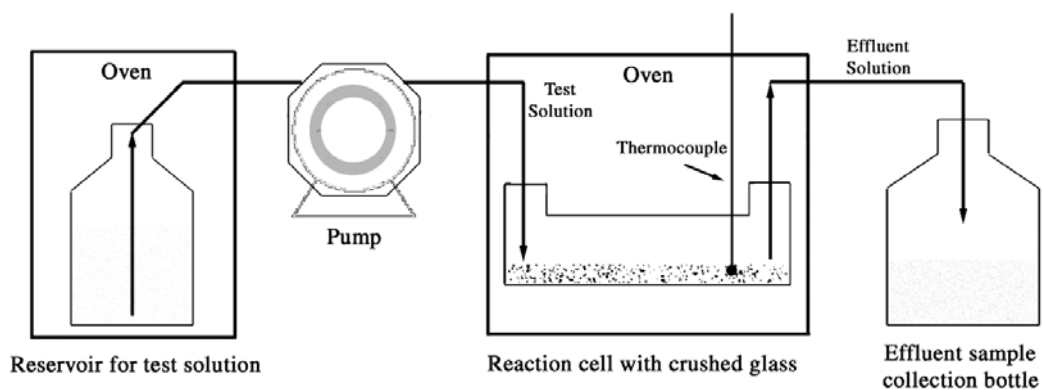


Fig.2 Schematic representative of Single-Pass Flow Through Test (SPFT)

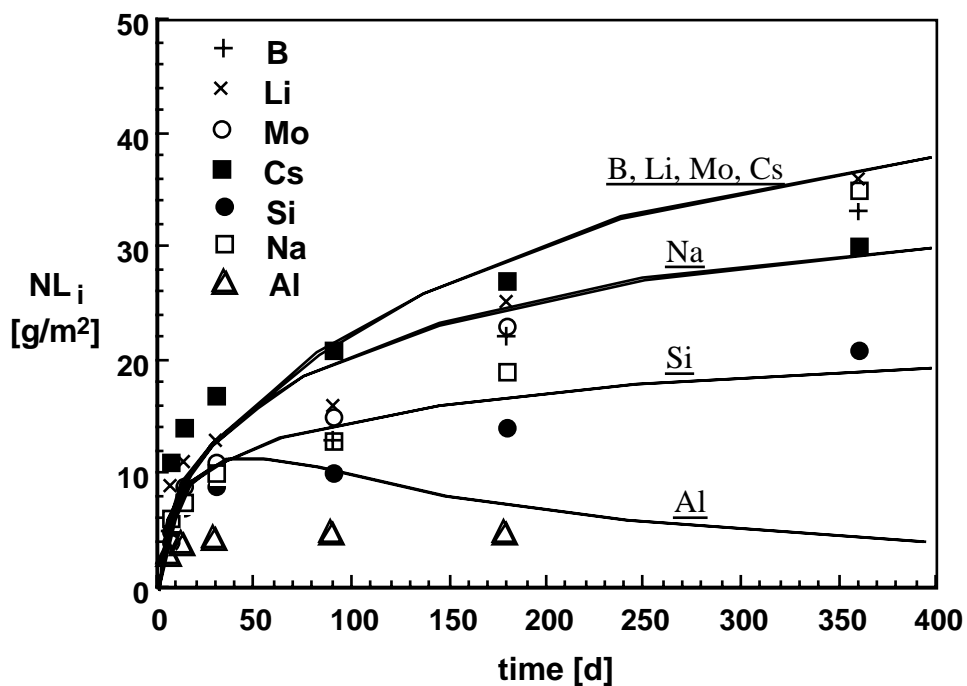


Fig.3 Corrosion of JSS-A glass at MCC-1 test(90°C, S/V=10m⁻¹, deionized water), comparison of experimental data with calculated results by Reaction Path Model³²⁾

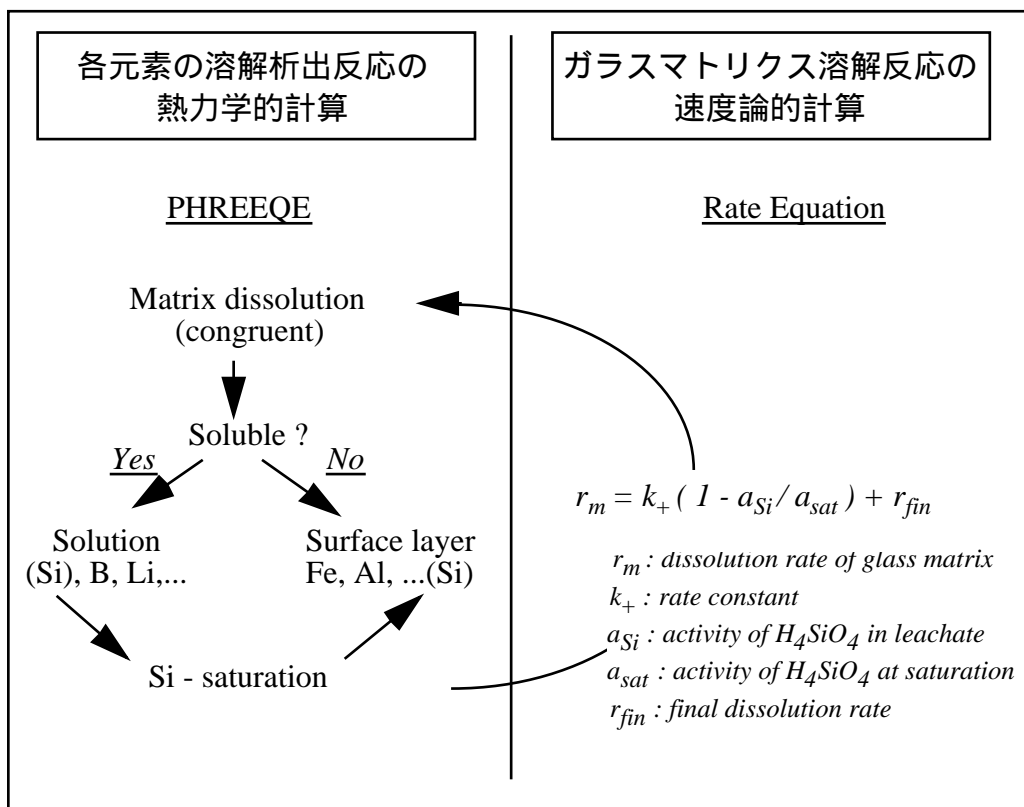


Fig.4 Flowchart of Reaction Path Model.

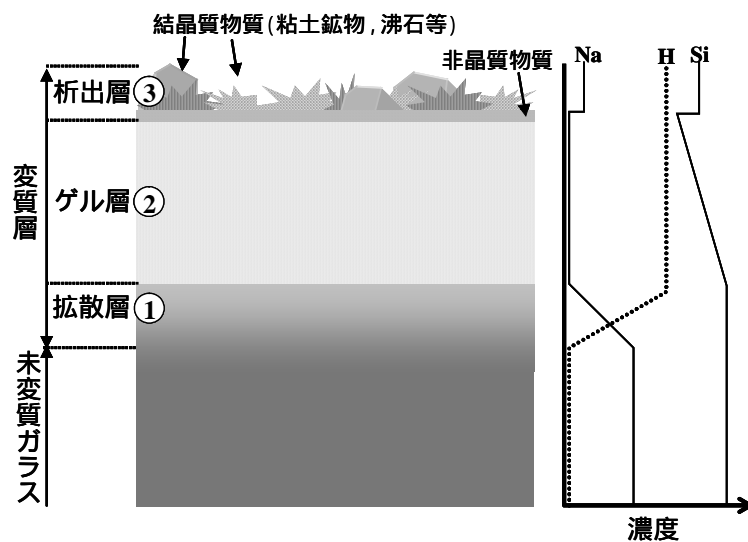


Fig.5 Schematics of alteration layer at glass surface
(after Feng et al.³⁷⁾)

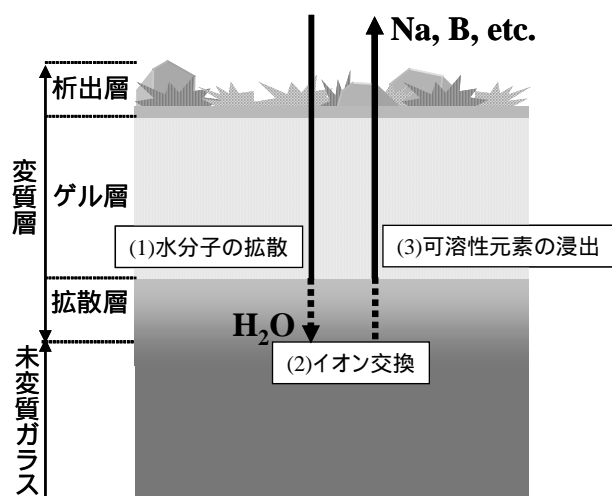


Fig.6 Water diffusion model for glass dissolution

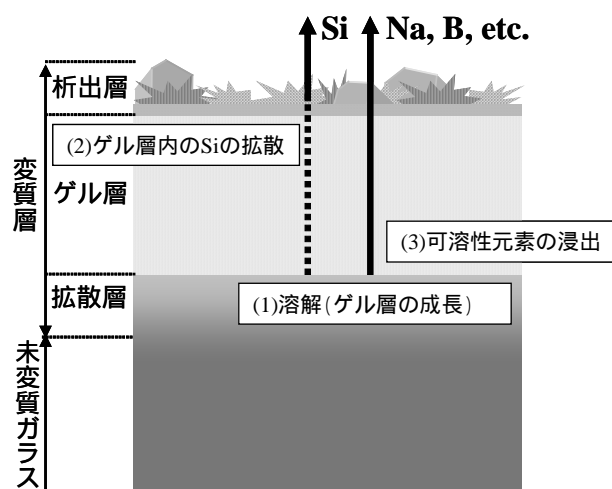


Fig.7 Protective gel layer model for glass dissolution

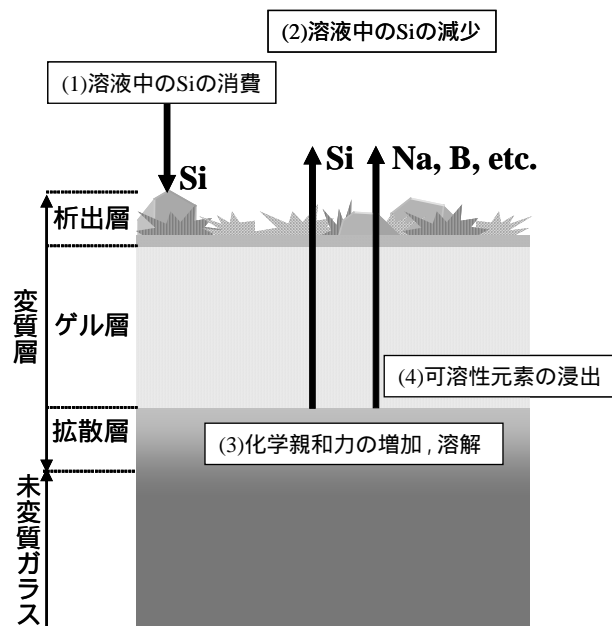


Fig.8 Secondary phase precipitation model for glass dissolution

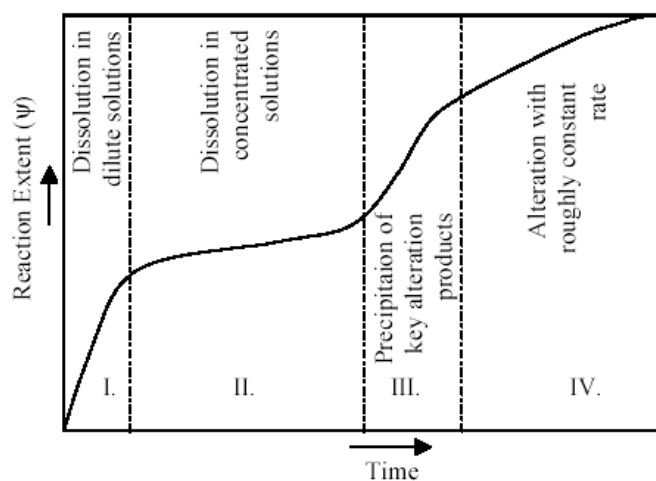


Fig.9 General alteration curve for glass-water reaction⁵⁰⁾

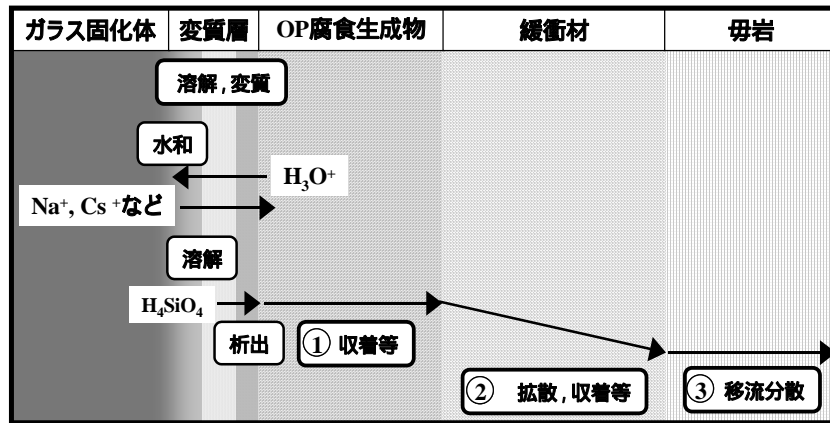


Fig.10 Conceptualization of potential phenomena affecting glass dissolution in repository environment

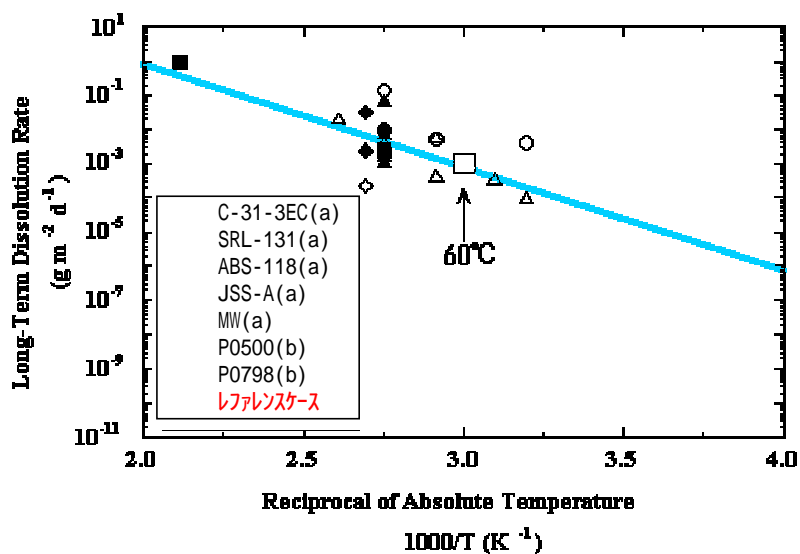


Fig.11 Dissolution rates derived from long-term leaching experiments for selected waste glasses

Arrhenius plots of long-term dissolution rates are presented by Ohe et al.⁷⁴⁾. The linear regression curve is drawn as a best fit to (a) data cited in the paper by Ohe et al.⁷⁴⁾ and (b) data reported by Ishiguro and Masuda⁷⁵⁾.

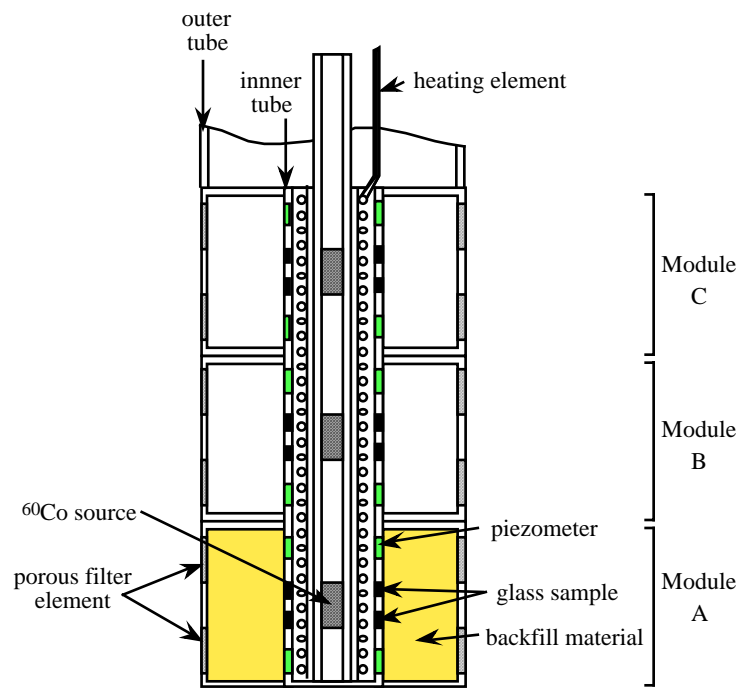


Fig.12 Design of CORALUS in situ tests⁹⁹⁾.