

高レベルガラス固化体の性能評価に関する研究 - 現状と信頼性向上にむけて -

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*²
馬場恒孝*³ 油井三和*³

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。ガラス固化体の水への溶解および核種浸出に関する現象理解は過去 20-30 年で大きく進展し、現在までの成果を十分に活用することで保守的な性能評価は可能であると考えられる。しかしながら、評価の信頼性向上の観点からは、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実際の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。我が国におけるガラス固化体の性能評価研究は、米国、フランス等における多角的な研究と比較して十分なものとは言えず、さらなる拡充が望まれる。

Keywords: 高レベルガラス固化体, 性能評価, 信頼性向上, 地層処分, 核種浸出, 溶解反応メカニズム, 処分環境, 性能評価モデル

A review is given of the performance assessment of high-level radioactive waste(HLW) glass in geological disposal in an aspect of its validity. In the last few decades much progress has been made in understanding elementary reactions of HLW glass dissolution in contact with aqueous solutions and of associated radionuclide release. On the basis of the present knowledge, a conservative assessment of the glass performance can be made in geological disposal. For confirming its validity, however, more progress is required to be made in understanding reaction mechanism of the glass dissolution for the long-term of disposal period under the specific disposal conditions for each country. In addition to sound 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. Studies on the glass performance at the present in Japan are less advanced than those conducted from various points of view in France and the United States. Further works are required for the valid assessment of the glass performance in Japan.

Keywords: HLW glass, performance assessment, validity, geological disposal, radionuclide release, dissolution mechanism, disposal condition, performance model

1 はじめに

高レベル放射性廃棄物の安全で効率的な処分は我々世代が責任を持って取り組むべき事業である。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、最も現実的で可能性が高い処分方法であると評価され[1],その実施に向けたさまざまな作業が世界各国において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。評価の信頼性向上は単に安全性に留まらず、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上でも重要な役割を果たすものと期待される。我が国においては「地層処分研究開発第2次取りまとめ(H12レポート)」[2]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

が検討され、また、「特定放射性廃棄物の最終処分に関する法律」が公布されて、現在、処分の実施主体である原子力発電環境整備機構によって概要調査地区の選定が進められている段階である。処分の実施に向けた段階をさらに進めて行くためには、安全性評価の信頼性をさらに向上させて行くことが求められる。ここで、評価の信頼性を判断するに当たっては、その客観性を示すことが必要であり、さまざまな観点からの検証とそれに基づく十分な説明が必要不可欠となる。

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)である。ガラス固化体は地層処分において放射性核種(通常、単に「核種」と呼ばれる)の放出を防ぐ第一障壁として長期にわたり核種を保持する役割を担う。その性能評価の信頼性を向上させることは地層処分全体の安全性評価に関する信頼性向上に大きく寄与できるものと考えられる。ガラス固化体の性能評価は H12 レポートにおいても検討されているが、現時点ですべての事象が理解されている訳ではなく、信頼性向上の観点から取り組むべき課題がまだ残されている。例えば、ガラス固化体溶解反応メカニズムの十分な理解や我が国の実際の処分環境を想定した詳細な評価は信頼性を向上させる上で重要な項目になると考えられる。また、このような基礎的成果を着実に積み重ねて行くことが、地層処分全体の信頼性を客観的に示す最も有効な手段であると考えられる。

Status of Studies on HLW Glass Performance for Confirming Its Validity in Assessment by Yaohiro Inagaki (inagytne@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp), Sei-ichiro Mitsui, Hitoshi Makino, Katsuhiko Ishiguro, Gento Kamei, Kazuhiro Kawamura, Toshikatsu Maeda, Ken-ichi Ueno, Tsunetaka Banba, Mikazu Yui

*1 九州大学大学院工学研究院エネルギー量子工学専攻 Department of Applied Quantum Physics & Nuclear Engineering, Kyushu University 〒812-8581 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1

*2 核燃料サイクル開発機構 本社 Japan Nuclear Cycle Development Institute, Head office 〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松 4-49

*3 核燃料サイクル開発機構 Japan Nuclear Cycle Development Institute 〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-49

*4 日本原子力研究所 東海研究所 Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai Institute 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

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？ -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レベルのきわめて高い硝酸廃液（高レベル放射性廃液：約 10^7 GBq/m³[3]）は、飛散、分散しやすく、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さまざまな方式が検討されてきたが、ホウケイ酸ガラスによる固化は、固化体の耐久性、製造容易性、経済性等の観点から、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。日本では発電用原子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 2020 年までに体積 150 リットルのガラス固化体に換算して 4 万本に達すると試算されている[4]。また、我が国のガラス固化体には、海外再処理工場（仏国 COGEMA および英国 BNFL）からの返還ガラス固化体、六ヶ所再処理工場（日本原燃(株)）からのガラス固化体および東海再処理工場（核燃料サイクル開発機構）からのガラス固化体の 4 つのタイプがある。

ガラス固化体は、高レベル放射性廃液にケイ酸 (SiO₂)、ホウ酸 (B₂O₃) を主成分とするガラス原料を混合し、1100 から 1250 で加熱溶融した後、急冷することにより作製される。その結果、廃液中の核分裂生成物元素、アクチニド元素、その他の廃棄物成分元素は、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。各国の代表的なガラス組成を Table1 に、日本のガラス

固化体の諸物性の一例を Table2 に示す[5-7]。ガラス原料組成、廃棄物含有率等はガラス固化体の溶解性、熱的安定性、化学的耐久性、照射効果等の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。ガラス溶融方法としては、日本、米国、独国/ベルギーでは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いる[8]。ガラス固化体の製造技術は確立されているが、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、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[9-11]を目指した技術開発が継続されている。

ガラス固化体は、多重防護の考え方に基づき金属製オーバーパック（炭素鋼等）、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

Table2 Physical and chemical properties of Japanese reference waste glass, P0798[5,6]

密度 / 10 ³ kg/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 / Pa · s (1,150)	4.0
比抵抗 / c m (1,150)	4.8
熱伝導率 / W/m/K (室温)	0.94
浸出率 / 10 ⁻⁴ kg/m ² /d	2.3
(JIS R 3502 準拠法)	

Table1 Chemical composition of some reference waste glasses[7]

国名	仏国	英国	独国/ベルギー	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	TiO ₂ 4.45	21.29	24.63	10.1
その他酸化物	5.0	9.0 (うち MgO 5.4)	SO ₃ 0.35 その他 7.17	(うち Fe ₂ O ₃ 10.91)	(うち Fe ₂ O ₃ 12.12)	5.1

する性能が求められる。H12 レポートにおける地層処分システム性能評価によれば[2]，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出することを「浸出」と言う）するものと仮定されている。

3 性能評価に関するこれまでの研究成果

ガラス固化体に求められる機能は長期にわたって放射性核種を保持することであり，最終的には長期にわたる核種浸出速度の信頼性の高い評価が求められる。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，例えば閉じ込めた核種からの照射や処分環境における地下水の性状等が影響を及ぼす。本章ではガラス固化体性能評価に関する信頼性向上のための課題整理を目的とし，核種の浸出挙動および照射効果に関するこれまでの研究成果を整理，検証する。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性能評価の取扱いの現状についても整理する。

3.1 核種の浸出挙動

これまでの研究を通じてガラス固化体からの核種浸出に関する多くの基本的事象が理解され，いくつかの浸出モデルが提案されてきている。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（数万年）の浸出挙動を信頼

性を持って評価できるものとするには，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メカニズムにまで言及した浸出モデルの構築が必要であり，また，ナチュラルアナログ等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，現在までの研究成果および主要な浸出モデルの概要について年代順に解説する。

3.1.1 ガラス固化体の浸出試験法

ガラス固化体の浸出試験は，当初，各研究機関で独自の方法が用いられており，各研究機関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いくつかの標準的な試験方法が提案されてきた（Table3）。

MCC 試験法[12]は DOE（米国エネルギー省）の指導の下に設立された MCC（Materials Characterization Center）によって提案された一連の試験法であり，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, 2 はガラスからの規格化浸出量（Normalized elemental mass loss: NL_i ，次節参照）を，MCC-3 は各温度における最終浸出液濃度を評価するのに用いられる。MCC-4 は低流速下における浸出速度の温度・流速依存性を，MCC-5 は Soxhlet 型の浸出速度測定装置を用いて短期間で規格化浸出量を測定するものである。ISO 法[13]，JIS 法[14]も上記 MCC 法に準ずる試験法である。

Table3 Typical leach test methods for waste glass[12-14]

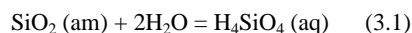
	MCC-1, MCC-2	MCC-3	MCC-4	MCC-5	JIS 法(JISR 3502)	ISO 提案法
特徴	溶液の交換無し	浸出系の攪拌	低速流式	Soxhlet 法	溶液の交換無し	浸出液の定期交換
浸出容器	MCC-1: PFA テフロン MCC-2: PTFE テフロン	PFA テフロン (<100) PTFE テフロン (>100)	PFA テフロン	PTFE 又は PFA テフロン	FEP テフロン	PTFE ポリメチルペンテン ポリプロピレン
浸出液	高純度水 塩水 処分場の水 ケイ酸水	同左	同左	同左	イオン交換水 pH 緩衝液	脱イオン水
試験温度	MCC-1: < 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: 0.1,001,0001 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

最近では、長期性能評価を目的とし、反応に関する溶液条件を一定に保つため、pH等を調整した緩衝溶液をポンプで反応容器に送り、ガラスとの反応終了後、溶液回収容器に集める Single-Pass Flow Through (SPFT) 法[15]や、短期間で分析可能な変質層を得るため、高温(150~300)の飽和蒸気中でガラスを反応させる Vapor Hydration Testing (VHT)法[16]等も用いられている。

3.1.2 浸出モデルの進展

(1) Grambow の溶解析出モデル

複雑な組成を持つガラス固化体の溶解を評価するに当たり、その基礎となるのはガラス固化体の主要成分であるシリカ(非晶質シリカ: $\text{SiO}_2(\text{am})$)の溶解挙動である。非晶質シリカの水への溶解については、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[17-19]、その溶解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、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 は溶存ケイ酸の活量 $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ (希薄溶液では活量係数を1とし濃度 $m_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ [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様に表される。

$$R = k_+ \{1 - (a_{\text{H}_4\text{SiO}_4})/K\} \quad (3.2)$$

ここで K は(3.1)式の平衡定数 k_+ は反応速度定数である。このように、非晶質シリカの溶解速度は溶液中の $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ が増加し化学親和力(chemical affinity)が減少することで小さくなる。また、(3.1)式の反応は温度範囲 0-200 では単一の熱活性化過程と見なせ、活性化エネルギー E_{act} を用いて反応速度定数の温度依存性が評価されている[18]。

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主要成分である 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法等により SiO_2 の溶解速度や溶解速度定数の値が評価されてきた[20,21]。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単純ではなく、成分元素によって溶解速度が異なる複雑な挙動を示すことがわかってきた。

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.1 に示す[22]。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。

$$NL_i = (C_i/f_i)/(S/V) \quad (3.3)$$

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 : 反応前ガラス試料中 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当たりのガラス溶解量に換算した値となる。各元素がその組成比にしたがってガラス表面から一様に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り、このような溶解型式を調和溶解(Congruent dissolution)という。しかしながら、実際には Fig.1 に示すように元素によって規格化浸出量は大きく異なり、単純な調和溶解とはならない。浸出が進むと難溶性元素である Al 等の浸出量は増加しなくなり、一方、可溶性元素である B, Na 等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(SiO_2)の溶解挙動とは大きく異なり、また、ガラス表面には変質層(析出相やゲル層等)が形成される。以上の様に、ガラス固化体からの元素の浸出は複数の反応過程が相互に関連しながら進行することがわかってきた。

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。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 H_4SiO_4 の拡散が律速過程と考える拡散律速モデル[21]や、ガラス固化体の水和自由エネルギー(free energy of hydration)から溶解速度(Si または B の溶解速度)を評価するモデル[23]等が提案されてきたが、これらのモデルは最終的に評価すべき個々の元素の浸出挙動について十分に評価できるまでには到らなかった。

個々の元素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(析出固相)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[22,24]。この溶解析出モデルの考え方を整理すると以下ようになる。

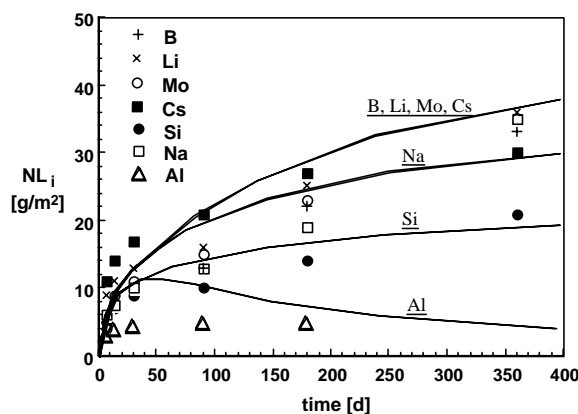


Fig.1 Corrosion of JSS-A glass at MCC-1 test(90°C, $S/V=10\text{m}^{-1}$, deionized water), comparison of experimental data with calculated results by Reaction Path Model[22]

「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 SiO₂ が水和反応 (SiO₂+2H₂O=H₄SiO₄) を経て溶解する。このときガラスマトリクス中に存在する各々の元素はガラスマトリクスである SiO₂ の溶解とともに調和溶解する。ガラスの溶解が進行すると各元素はその化学的性質によって異なる溶解挙動を示すようになる。アルカリ金属元素等の水への溶解度が大きい可溶性元素は SiO₂ との調和溶解により溶解し続ける。一方、アクチニド元素等の水への溶解度が著しく小さい難溶性元素は SiO₂ 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が溶解しない。その結果、ガラス表面には溶け残った元素 (Fe, Al, アクチニド元素等) の水和相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, 炭酸塩等) の溶解度に規制される。ガラスの溶解が進行し地下水中の溶存ケイ酸 (H₄SiO₄) 濃度が上昇するとともにガラスマトリクスの溶解速度は低下し、ある一定の値 (長期溶解速度: r_{fin}, final dissolution rate) に近づく。」

このような考え方を基に、(I) ガラスマトリクス溶解反応の速度論的計算 (シリカの一次溶解を基にした反応速度式)、(II) 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.2 に示す。

このモデルによる解析結果を Fig.1 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。このようにこれまでの多くの浸出試験結果を非常に良く説明できることから、この溶解析出モデルは現在の浸出モデルの基礎となっているモデルである。また、難溶性元素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、処分環境で生成す

る可能性のある安定固相の熱力学データの取得、検討が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充分説明できない試験結果も報告され、とくに長期溶解反応やガラス表面変質層中での固相形成反応についてはそのメカニズムや速度が必ずしも十分に理解されていないとの指摘がなされている[25]。例えば、長期溶解速度 r_{fin} はガラスが水溶液中で熱力学的な溶解平衡に達し得ない、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ことに起因すると考えられ、溶解析出モデルにおいては一定値と仮定されるが、その反応メカニズムや反応速度律速過程については十分に理解されている訳ではない。また、これら反応のメカニズムや速度はガラス固化体の組成に加え、接触する水の pH、組成や温度等の環境条件によって大きく変化することも指摘されている[26]。

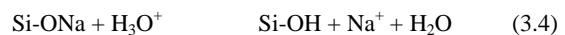
このような現状認識の基に、現在では、ガラス固化体の長期溶解 / 変質および核種浸出挙動について地球化学的メカニズムの解明に主眼をおいた研究に発展している。また、ガラス固化体の処分環境や評価条件は国によって異なるため、各々の処分環境を考慮した詳細な評価が進められている。これら最近の研究を次節に整理する。

(2) 長期の浸出挙動

ガラス固化体は水との接触による溶解、変質に伴い、その表面に変質層を形成する。ガラス固化体の長期溶解速度 r_{fin} を説明する溶解 / 変質メカニズムとしてさまざまなモデルが提案されているが、いずれも変質層の挙動と関連付けられている。つまり、ガラス固化体の溶解は、シリカの一次溶解反応 ((3.1)式, (3.2)式) を基にした単純な熱力学的取扱いのみでは説明できず、ガラス表面での物質の移行や複雑な化学反応を考慮した速度論的な取扱いの必要性が認識されるようになってきている。ここではまず、変質層の構造を簡単に解説し、それぞれのモデルと変質層の関連について述べる。

変質層は、通常、Fig.3 に示すように、拡散層 (反応層または水和層)、ゲル層、析出層から構成される [27,28]。

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⁺ 等とのイオン交換反応 ((3.4)式)、いわゆるガラスマトリクスの水和変質が起こる領域である。



この水和変質は、ガラスを水に浸漬した直後に卓越するが、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) では、次に述べるガラスマトリクスの溶解が支配的となる。

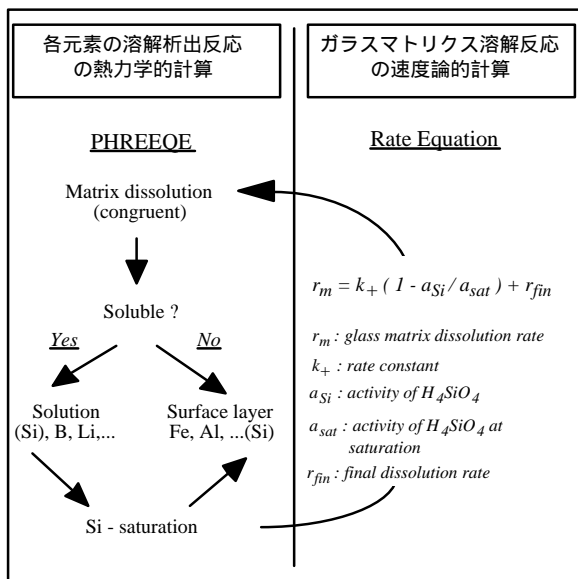


Fig.2 Flowchart of Reaction Path Model

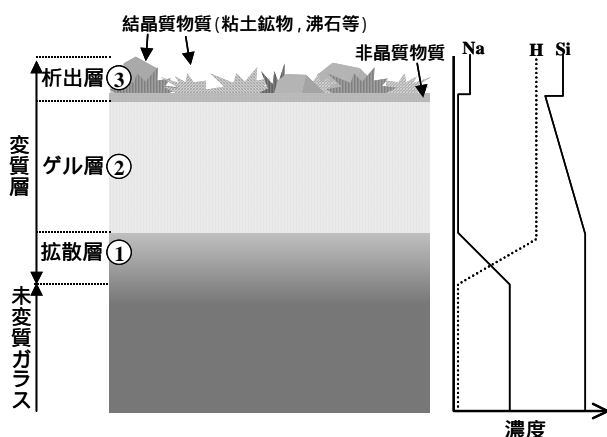
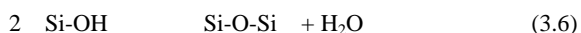
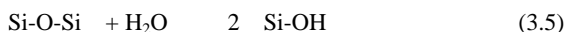


Fig.3 Schematics of alteration layer at glass surface (after Feng et al. [27]).

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 (3.5式)、加水分解反応で生成したシラノール基の縮合 (3.6式)、ケイ酸の脱離 (3.7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物質 (サイズ: 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 (3.7式) によって律速されると考えられ、溶存ケイ酸 (H₄SiO₄) 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、最近、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[25,26,29-31]
- ・保護的なゲル層による溶解反応の抑制モデル[32-34]
- ・二次鉱物生成による溶存ケイ酸消費モデル[26,35-37]

まず、ガラスマトリクスの水和変質モデル (Fig.4) 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とも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) に近い条件での浸出試験において、可溶性元素の浸出量や拡散層の厚さがとも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[25,26,29-31]。

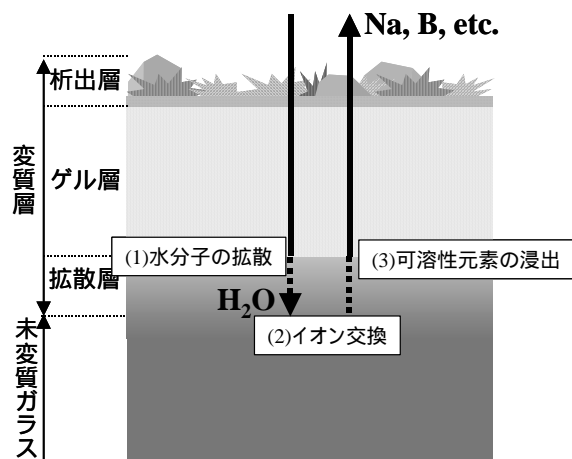


Fig.4 Water diffusion model for glass dissolution.

さらに、溶存ケイ酸濃度の高い地下水と数十万年から 100 万年間接触していた安山岩質およびデイサイト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[31]。

次に、保護的なゲル層による溶解反応の抑制モデルは、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.5)。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異義を唱える研究者もいる[26]。

最後に、二次鉱物生成による溶存ケイ酸消費モデルは、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。ケイ酸塩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、

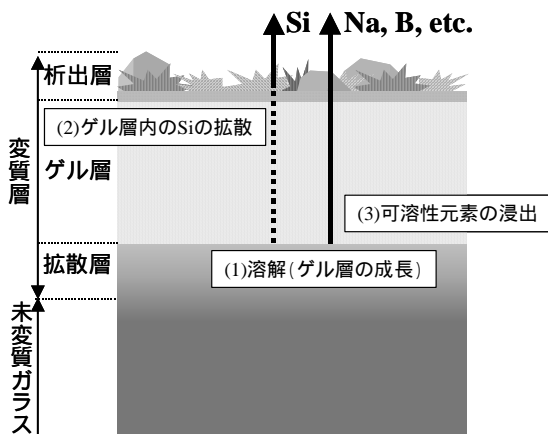


Fig.5 Protective gel layer model for glass dissolution.

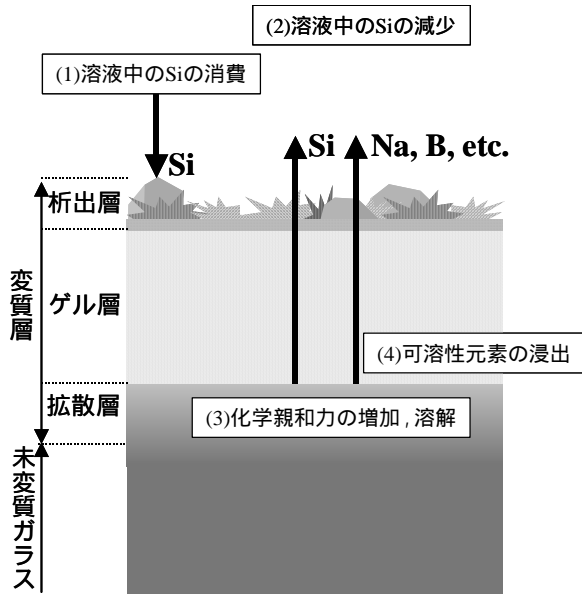


Fig.6 Secondary phase precipitation model for glass dissolution.

ガラスの溶解が進行する (Fig.6). 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 $Al/(Si+Al) > 0.3$) の浸出試験において、方沸石 ($NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$) 等のゼオライト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 [36] . また、次節で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考えられる [38-42] . 一方、Cs 等の元素は生成した二次鉱物に収着等によって固定化され浸出量が抑制される現象も報告されている [43] . これらの現象を充分理解するためにはより定量的な評価が必要であり、更なる研究が続けられている .

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 I)、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 II) とし、この沸石等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 III) と呼ばれる [44] . Jiricka らは、高温の飽和蒸気中での浸出試験である VHT 法 (3.1.1. 参照) を用いて第 3 段階以降のガラスの変質を研究し、ゼオライト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 IV) とした [44] . Fig.7 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 .

以上述べたように、ガラスの長期溶解反応のメカニズムとして、ガラスマトリクスの水和変質、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 [26]、さまざまな観点からの研究、検証が進められている .

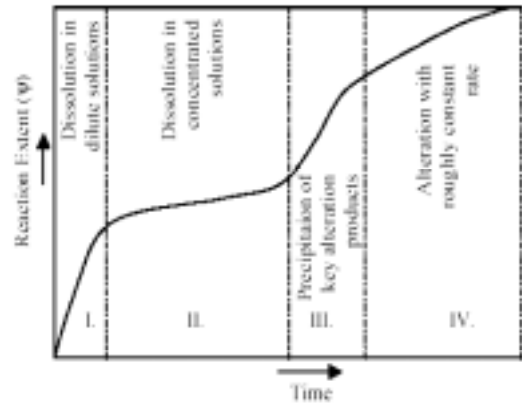


Fig.7 General alteration curve for glass-water reaction [44].

(3) 処分環境での浸出挙動

ガラス固化体の溶解速度に及ぼす処分環境の影響については、現在のところ、一次溶解反応式を基礎とした次のような式を用いて評価されている [45] .

$$k = k_0 \cdot 10^{-\eta \cdot pH} \cdot \exp(-E_a/RT) \cdot [1 - (Q/K)] + k_{long} \quad (3.8)$$

- 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]

k_0 はガラスの組成に依存する定数であり、温度、pH、及び溶存ケイ酸濃度の制御が可能な SPFT 法 (3.1.1 参照) 等の浸出試験によって求めることができる [46] . Q は溶液の溶存ケイ酸濃度、 K は溶存ケイ酸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 Q および K に含めるべきという考えがある [47] . k_{long} は、Grambow の溶解析出モデルにおける長期溶解速度 (r_{fin}) に対応し、「残存溶解速度 (residual reaction rate)」として、通常、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である . また、 k_{long} も温度、pH、溶液組成および S/V (ガラス表面積 / 溶液液体積比) 等によって変化する項である [48] .

この式に示されているように、ガラス固化体の溶解速度は、ガラス固有の性質に加え、接触する間隙水の pH、温度及び溶存ケイ酸濃度等の環境因子に依存して変化する . また、難溶性核種の浸出を支配する析出固相も環境条件によって変化する . 従って、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

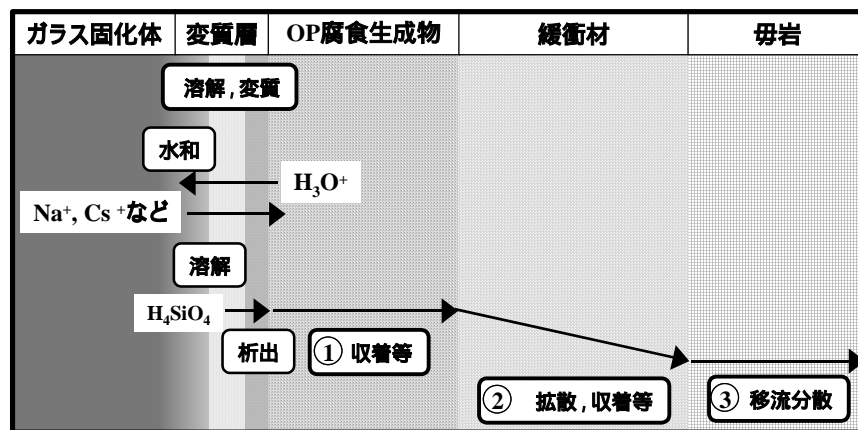


Fig.8 Conceptualization of potential phenomena affecting glass dissolution in repository environment.

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.8).

オーバーパック腐食生成物への収着等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

まずオーバーパック腐食生成物の影響については, 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り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[38-40]. 従来の研究から, 還元雰囲気における腐食生成物の影響は小さいという結果が得られているが[40], ガラス固化体の溶解に対する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の研究が必要である.

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[49]. 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であるが, 現在のところ, ブームクレイ(カオリナイトを主要成分とする粘土)を用いた研究報告[49,50]があるのみで, ペントナイトに対するこれらの係数は得られていない. 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上で必要とされる.

母岩が軟岩系の場合においては, 坑道壁補強の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, とくに pH の上昇を考慮しなければならない. pH の上昇はガラス溶解速度の増加に指数関数的に寄与するほか[47], 二次鉱物としてゼオライトが生成しやすくなるといった影響もある[43]. また, 難溶性核種の析出挙動にも大きな影響を及ぼす.

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ほか, 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[30,42,51]や低アルカリ性コンクリートの使用[52,53]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, 溶存ケイ酸濃度が高く維持されることで, 周辺環境に依存して変化する化学親和力による溶解を 10⁸ 年間にわたり抑制できるとする評価もあり[51], 今後の研究の進展が期待される.

3.2 照射の影響

ガラス中に固化した核種の崩壊や崩壊による高線量の照射は, ガラス固化体の諸物性を変化させそ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の影響に関する研究結果を以下に概説する.

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, 原子のはじき出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ガラス固化体の諸物性が変化する(照射効果). ガラス固化体中の主な照射線源は, ¹³⁷Cs や ⁹⁰Sr 等の核分裂生成物の崩壊およびアクチノイド元素の崩壊である. このうち核分裂生成物の崩壊は半減期が比較的短く, その照射が支配的とな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 1,000 年以降である[54].

崩壊は粒子および反跳核により多くのはじき出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. 崩壊はわずかなのはじき出し原子を生成するのみであるが, ガラス固化後 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[54], 放射線分解 (radiolysis) により固化体周辺の地下水等の性状を変化させる可能性[55]がある.

3.2.2 長期照射効果の評価

崩壊による長期にわたる照射は、短半減期アクチニド核種 (^{238}Pu : 半減期 87.7 年, ^{244}Cm : 半減期 18.1 年, など) の固化体中への添加 (ドーピング) や加速器によるイオン照射によって $10^{18} \sim 10^{19}$ -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模擬することができる (加速照射)。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。また、ナチュラアナログとして、 ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , およびそれらの娘核種を含む天然鉱物が受けた照射効果の分析から固化体の照射効果を評価する研究が行われている[56]。

体積 / 密度変化

ガラス固化体の照射による体積変化は固化体の割れにつながり、核種保持性能を低下させる可能性がある。加速照射では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が、その変化量は小さく、 10^{18} decay/g 程度の線量では体積変化は $\pm 1.2\%$ 以内であることが報告されている[57]。

マイクロストラクチャ

加速照射でガラス固化体中に $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ サイズのヘリウムバブルが生成され、ガラス固化体の体積や機械的性質に変化をもたらすことが報告されている[58,59]。

機械的性質の変化

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下する一方、破壊靱性値は増加することが報告されている[60,61]。したがって、ガラス固化体は照射とともに割れ難くなると判断される。

核種浸出特性の変化

崩壊による照射効果で短期 (~1 年) 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[62]、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な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等に起因するものと考えられている。一方、ナチュラアナログでは、長期の照射により鉱物の結晶構造が不規則構造に遷移するメタミクト化現象が観察されており[56]、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の多くは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る。加速照射試験結果から低線量率で長期間の照射を受ける実際のガラス固化体の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充分理解する必要があり、コンピューターシミュレーション等によってそのメカニズムを評価する研究が行われている[63]。

3.3 核種移行解析上の取扱い

地層処分システムの性能評価における核種移行解析の観点からは、ガラス固化体からの核種浸出は核種移行のソースタームとして位置付けられ、そのモデル化および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-I[64]: 以下 K-1) および日本 (地層処分研究開発第 2 次取りまとめ [65]: 以下 JNC-99) 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 Report[66]: 以下 SE) の例も参考にして、現在の核種移行解析におけるガラス固化体の溶解、核種浸出挙動の取扱いについて整理する。

3.3.1 スイス、日本における取扱い

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扱いの要点は、K-1 (スイス) と JNC-99 (日本) において以下ようになる。

- ・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、ガラスマトリクスの溶解と調和的であるとする。ガラスマトリクスの溶解速度はガラス固化体表面積と単位表面積あたりの溶解速度との積として表す。
- ・ガラス固化体の溶解速度は、時間によらず一定とし、浸出実験等で得られている長期的な溶解速度を採用する。
- ・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 や PuO_2 のような純粋固相を設定) を超える場合に溶解度による制限を受けるとする。

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) での溶存ケイ酸濃度飽和後約 1.5 年までの浸出実験結果[67,68]および安全評価報告書 Project Gewähr[69]での設定値から $3.8 \times 10^{-4} \text{ kg/m}^2/\text{y}$ を採用。JNC-99 では、各種ガラス固化体の長期浸出試験における溶存ケイ酸濃度飽和後の溶解速度を基に、処分場温度を考慮し、温度依存性に関する回帰式[70,71]から 60 °C での溶解速度 $1 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{d}$ (約 $3.7 \times 10^{-4} \text{ kg/m}^2/\text{y}$) を採用。

ガラス固化体の表面積

K-1 では、反応表面積を幾何表面積の 12.5 倍とし、ガラス溶解による表面積の時間的な減少を考慮。JNC-99 では、反応表面積を幾何表面積の 10 倍とし、表面積の時間的な

減少は考慮しない。

ガラス固化体の溶解継続時間

ガラス固化体の溶解は、K-1 では約 15 万年、JNC-99 では約 7 万年間継続し、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する。

ガラス溶解速度の不確実性評価

K-1 では前述の溶解速度設定値に対して 100 倍大きい値を採用したケースを設定。JNC-99 では二次鉱物析出によるガラス溶解促進、変質層の保護効果によるガラス溶解抑制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。

上記のようなガラス固化体からの核種浸出の核種移行解析上の取扱いは、3.1.2 節「浸出モデルの進展」で述べたような研究成果を直接的に反映したのではなく、浸出実験等で得られている長期的な溶解速度を用いるなど簡単化されたものになっている。これは、3.1.2 節でも述べたように、長期の浸出挙動について研究者間でコンセンサスの得られたモデルが確立されておらず現在も研究が活発に進められている段階であり、また、浸出モデルの処分環境への適用に関しても研究課題が残っており現段階では核種移行解析に取込むためのモデルおよびデータが十分に整備されていないためである。

3.3.2 米国における取扱い

SE (米国) では、K-1 および JNC-99 と比べて主に以下の点でその取扱いに違いが見られる。

- ・処分システムが K-1 や JNC-99 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地下水と考えられるが、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。
- ・ガラス溶解挙動について、前節 Fig.7 に示した 3 つの反応段階 (Stage I, II, III) を考慮して溶解速度を設定。
- ・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 の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。

調和溶解や溶解度制限等の基本的考え方については、K-1 や JNC-99 と同様であるが、溶解速度については、上記のように反応段階や温度、pH 依存性を考慮したより詳細な評価となっている。

3.3.3 核種浸出が核種移行挙動に与える影響

核種移行解析で評価される人工バリアからの核種移行率は、3.1.2 節で述べたガラス固化体からの核種の浸出モデルの違いや処分環境の影響による浸出速度の違いに加えて、浸出した後の核種の緩衝材中での移行挙動に直接的、間接的に影響するプロセスや環境条件などによっても変化する。例えば、Cs などの可溶性核種については、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の程度が異なる。具体的には、地下水流動が大きく、外側境界条件がゼロ濃度に近い状態では浸出速度の増減が核種移行率の増減に比例的に寄与する可能性があるものの、地下水流動が小さい状態では浸出速度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可能性のある難溶性の核種については、析出が生ずれば核種濃度はその析出物の溶解度に制限され、その溶解度が拡散移行の内側境界条件となる。従って、浸出速度の違いよりも析出物の種類や溶解度および析出のメカニズムや速度が重要となる。このように、ガラス固化体からの核種浸出が核種移行挙動に与える影響は、浸出に直接関係し得るプロセスや環境条件のみではなく、それに引き続く核種移行のプロセス (溶解度制限、収着、拡散移行等) との関係も充分考慮することにより、総合的に評価することが重要となる。

4 各国の研究の現状と計画

前章で述べたように、ガラス固化体の性能はガラス固有の性質に加えその処分環境によって大きく異なる。ガラス固化体の処分環境は国によって異なり、また、処分の進め方にも各国で差があるため、ガラス固化体性能評価についても各々の国の状況に応じて特色ある研究が進められている。本章では、今後我が国が取り組むべき研究課題を抽出することを目的とし、フランス、ベルギー、米国および日本におけるガラス固化体性能評価研究の現状および計画を概説する。

4.1 フランス

フランスにおけるガラス固化体の長期挙動に関する研究は、少なくとも 20 年以上の歴史があり、フランス原子力庁 (CEA) 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 [72] に基づき、高レベル放射性廃棄物の長期的対策について、分離・変換、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挙動評価については長期貯蔵の研究および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挙動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。

4.1.1 閉鎖系または不飽和開放系におけるガラスの長期挙動

ガラス固化体の長期結晶化挙動 [73]、照射効果 [63, 74] などが主要な研究項目である。ガラスの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 [63] 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。

4.1.2 ガラス固化体溶解挙動

水との反応メカニズムと変質速度論[33,75], 変質生成物(とくにゲル層)の役割と特性[76,77], pH[33,78], S/V比[48]等の環境パラメータの影響, 粘土[79]や容器材料腐食生成物の共存[80]等二アフィールドパラメータの影響が主要検討項目であり, きわめて広範囲にわたる研究が行われている。また, 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[75]も並行して行われている。マルクール研究所には最新の評価設備を備えた ATALANTE 施設が建設され, 放射性ガラス固化体を用いた様々な試験研究が計画されている。フィールド実験は, ベルギーの Mol サイトで実施されている EC の CORALUS プログラム(次節参照)に参画し, フランスのガラスの評価を行っている。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[81]。このように, 地下水飽和環境での地層処分を想定した系においては, ほとんどのタイプの溶解・変質試験が実施または計画されている。

ガラス固化体の長期溶解メカニズムに関しては, 長期的ガラス溶解挙動を化学親和力ではなく, ゲル層の保護効果として評価するところが特徴であり, ゲル層の構造や安定性評価について詳細な研究が行われている[76,77]。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, 溶存ケイ酸濃度が高い条件ほど拡散バリアとして有効な緻密なゲル層が形成されるとしている[82]。

4.1.3 ガラス固化体の溶解/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[82]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/ゲル層界面でのシリカの一次溶解反応とゲル層中でのシリカの拡散の両者を仮定している。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。このほか, 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[83]。

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 年までにさら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きわ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, ベルギー北東部に位置するモル(Mol)の粘土層(ブームクレイ層)

中へのガラス固化体処分を想定していることが挙げられ, 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。ガラス固化体の溶解/変質挙動およびそのモデル化に関して現在行われてい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, 反応メカニズムの解明, 長期反応速度の評価[84,85]。

- ・ガラス溶解/変質反応のモデル化

分子動力学(MD)法等を用いたガラス-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[86]。

- ・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, 反応メカニズムの解明[87]。

- ・ガラス溶解/変質反応および核種浸出の原位置試験 (in-situ test)

粘土層(ブームクレイ層)中でのガラスの溶解/変質, 核種浸出の原位置での試験, 評価[88-90]。

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, 解析的研究が精力的に行われており, とくに, 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が活発である。モル研究所地下のブームクレイ層内に建設された地下実験施設(HADES: High Activity Disposal Experimental Site)において原位置試験によるいくつかの研究が行われており, 現在は CORALUS(CORrosion of Active gLass in Underground Storage)と呼ばれる研究プログラムに進展している。CORALUS で用いられる試験装置(テストチューブ)は, ヒーターと ^{60}Co 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アクチニド含有ガラス固化体, その外側に配置した埋め戻し(バックフィル)材, 透水性のフィルタを配置した OUTER チューブおよび各種計測機器から成り, HADES においてブームクレイ層内に埋設される。一定の埋設期間後, テストチューブは周りの粘土とともに取り出され, ガラス固化体の溶解/変質や核種の移行状態に関するさまざまな測定, 分析が行われる。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, 埋設期間等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)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, 原位置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下, 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上で大いに参考になるものと思われる。

4.3 米国

米国エネルギー省 (DOE) 傘下のアルゴンヌ国立研究所 (ANL) およびパシフィック・ノースウエスト国立研究所 (PNNL) 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対象としていることである。高レベルガラス固化体については、使用済み燃料とともに、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[47]。高レベルガラス固化体については主にANL、低レベルガラス固化体については主にPNNL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。

高レベルガラス固化体の溶解反応については、現在のところ、遷移状態理論((3.8)式の様)に反応速度が活性化エネルギー E_a を用いて表される)に基づくモデルによって説明されており、下記のような研究が進められている。

4.3.1 ガラス溶解に関するパラメータの取得

遷移状態理論((3.8)式)のパラメータである固有速度定数(k_0)、活性化エネルギー(E_a)、ガラス溶解反応の見かけの平衡定数(K)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(ASTM C1285に準拠したMCC-3タイプの浸出試験)を併用してゼオライト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ガラス固化体の性能評価に反映されている[91]。なお、現在、ガラス固化体コンテナ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[92]。

一方PNNLでは、これらパラメータの取得にSPFT法(3.1.1.参照)が利用されており、ガラスの見かけの平衡定数の取得を目的として、試験溶液のSiおよびAl濃度を関数とした実験等が実施されている[47,93]。

4.3.2 溶解モデルの改良

(3.8)式で示されるように、ガラスマトリクスの溶解が抑制される溶存ケイ酸濃度等が高い条件では、化学親和力に依存しない溶解が支配的となるが、PNNLでは水素イオンとナトリウムのイオン交換反応((3.4)式)がこの溶解に係ると考えている。PNNL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

できる溶解モデルの開発を進めている[94]。

4.4 日本

ガラス固化体の性能評価に関わる研究は、1970年代に開始され、80年代には、動力炉・核燃料開発事業団(動燃、現在は核燃料サイクル開発機構)、日本原子力研究所(原研)、電力中央研究所(電中研)、工業技術院大阪工業技術試験所(大工試、現在は産業技術総合研究所)などにおいて精力的に進められた。なお、80年代末までの主な成果については、たとえば柳沢[95]による網羅的なレビューがある。また、石黒[71]は動燃での実験的研究成果をまとめ、簡便なモデルを用いて長期浸出挙動予測を試みている。また、1984年から88年にかけて行われた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[68,96]。90年代以降の主な研究としては次のようなものがある。

4.4.1 ガラスへの照射効果

ガラスへの照射効果については、アクチニド核種添加による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、照射線量とガラス体積[59]及び機械的強度[61]との関係が評価された。

4.4.2 ガラス溶解、浸出挙動

- ・ガラス固化体の長期溶解挙動予測のための解析コードが開発された[70]。このコードではガラス及び表面変質層での元素の拡散とガラス溶解の速度論のほか、鉱物の溶解沈殿も考慮されており、ガラス固化体の寿命として50,000年以上と見積もられた。

模擬廃棄物ガラスからの浸出元素の挙動を説明するため、Diffusion-combined Modelが提案された[29]。このモデルでは、可溶性元素(ここではLi, B, Na及びMo)についてはマトリクス溶解に加えて、変質層における拡散の効果が考慮され、各元素の浸出挙動を支配する最重要パラメータはその拡散係数であるとされた。

- ・溶存ケイ酸濃度をパラメータとした浸出試験により、ガラス固化体とナチュラルアナログ研究の対象である火山ガラスの溶解メカニズムが同じであることが示された[97]。これにより、ガラス固化体の長期挙動評価への火山ガラスの利用についての妥当性が示唆された。

ガラス溶解過程を説明する既存のモデル(たとえば[21,22]など)を検証するため、実ガラス固化体の長期浸出試験及び実ガラス固化体と圧縮ベントナイトとを接触させる核種移行試験が実施された[98]。この結果は、(1)可溶性元素については短期的にはシリカとの調和溶解による一次溶解反応、長期的にはガラス固化体の長期溶解速度に律速され、(2)難溶性元素についてはガラ

ス表面変質相に形成される固層の溶解度に律速される、という考えを支持するものとなった。

- ・Pu を 1% 添加したガラスの浸出試験によって、Pu の初期浸出速度 ($5.6 \times 10^{-6} \text{ g(Pu)/m}^2/\text{s}$) が求められ、Pu の溶液中濃度変化はガラスのマトリクス溶解とは不調和で、かつ溶解度制限固相として Pu(OH)_4 が示唆される結果が得られた[99]。さらに同研究では圧縮ベントナイト共存下の浸出試験により、Pu の見かけの拡散係数と収着(分配)係数が求められている。

4.4.3 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年におよぶ変質層の生成速度 ($2 \sim 3 \mu\text{m}/1000\text{y}$) が把握された[100]。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が $10^{-9.4} \sim 10^{-9.2} \text{ mol Si/m}^2/\text{s}$ と求められ、既存の実験値とほぼ一致することを示された[101]。
- ・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、ゲル層の生成を伴う変質が認められなかったことが報告された[102]。

さて、2003年現在、実験的研究を継続しているのは、核燃料サイクル開発機構と九州大学(以下、九大)であり、核種浸出メカニズムやガラス溶解速度、核種浸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、実ガラス固化体や Pu 添加ガラスを試料として、各種浸出試験を実施中である。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が検討されている。九大では、高アルカリ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規模や内容はフランス、米国等と比較して十分なものとは言えず、日本の処分環境条件における性能評価の信頼性向上のための更なる研究の拡充が期待される。

5 まとめと今後の課題

地層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。したがって、処分システム全体の長期的な安全性を評価しその信頼性を向上させるためには、システムを構成する各々の要素の長期性能およびそれらを結び付けるインターフェイスについて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、性能評価に関する研究の現状と課題を整理した。結びに当たって、今後の研究課題という観点からそれらをまとめる。

ガラス固化体の溶解、変質反応や核種浸出といった個々

の現象に関する理解は過去 20 年間で大きく進展し、現在までの成果を十分に活用して行くことで保守的な性能評価は可能であると考えられる。しかしながら、信頼性の向上という観点からは、現象の基礎科学的理解をさらに深め(現象理解)、それらの成果を適正に反映した堅固な浸出モデルを構築する(性能評価)研究が強く望まれる。これらの研究の進展により例えば核種の浸出速度が現在の設定値よりも低くなることが確認されれば、信頼性の向上とともに処分の安全性さらには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。

まず、現象理解については、とくに浸出モデルの基礎となる長期ガラス溶解反応メカニズムについて各国の研究者間で共通のコンセンサスが得られた現象解析モデルの開発には至っておらず、その進展が急務である。また、その反応は環境条件に大きく依存し、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、各国で異なる処分環境条件を考慮した評価を進めることが必要である。加えて、難溶性核種の浸出挙動を支配する溶解度制限固相については、現在、 UO_2 や PuO_2 のような純粋固相を設定しているが、実際の処分環境において生成する固相はより複雑な化合物となる可能性もあり、照射によるメタミクト化等の影響も考慮したより詳細な評価が望まれる。また、本稿では詳しく取り挙げなかったが、ガラス固化体の割れによる反応表面積増加も核種浸出挙動に直接的な影響を及ぼすと予想され、ガラス作製時および処分期間における割れと核種保持性能に関する十分な評価が望まれる。

一方、性能評価については、現象理解で得られた成果を十分に反映した堅固な浸出モデルの構築が望まれる。浸出モデル構築に当たっては、ガラス固化体とその他のシステム要素との相互関係も十分に考慮した評価が必要であり、また、核種浸出に引き続き核種移行プロセス(溶解度制限、収着、拡散移行等)との関係も充分考慮して、概念モデルの構築、数学的モデル化およびパラメータ設定を行うことが重要となる。このような現象理解研究と性能評価研究との更なる融合およびガラス固化体研究と処分システム全体の核種移行解析研究との更なる融合が望まれる。

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性能評価を進める上で十分に活用すべきである。しかしながら、その信頼性向上のためには、それらの成果を基に日本独自の評価を進める必要がある。とくにガラス固化体の化学組成や環境条件に直接依存する現象については、実際に使用する材料を用いたデータの取得や実際の処分環境を充分考慮した独自の評価が望まれる。加えて、浸出モデルの構築およびその核種移行解析への適用に当たっても、日本の処分環境や条件を充分考慮した独自の評価が望まれる。

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、その長期にわたる性能を信頼性を持って評価することは地層処分システム全体の信頼性を高める上で実現性の高い手段であると考えられる。上記課題の解決に向けた研究の進展が強く望まれる。なお、本稿では処分システムを構成するガラス固化体以外の要素について必ずしも十分に議論しているとは言えず、その点のご批判は甘受するほかない。これら多くの構成要素間の関係や重要度の評価については、我が国においてさらに客観的かつ十分に議論されることが望まれ、本稿がその議論の進展の一助になれば幸いである。

謝辞

本稿の執筆にあたり、膨大な資料の整理に御尽力いただいた株式会社 NESI 林真紀氏に感謝致します。また、本稿にご関心を示され、有益なご助言をいただいた多くの方に感謝致します。

参考文献

- [1] OECD/NEA: *Geological Disposal of Radioactive Waste, An overview of the Current Status of Understanding and Development* (1984).
- [2] 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).
- [3] H.Tomikawa, M.Yoshioka: *Proc. of 10th Pacific Basin Nuclear Conference*, 1273-1277 (1996).
- [4] 通商産業省告示 592 号：特定放射性廃棄物の最終処分に関する計画を定めた件(2000).
- [5] K.Kawamura, T.Takahashi, M.Horie, and N.Tsunoda, Nuclear Waste Management III, *Ceramic Transactions* **9**, The American Ceramic Society, 469-481 (1990).
- [6] 吉岡正弘、稲田栄一、動燃技報, No.91, 111-122 (1994).
- [7] W.Lutze and R.C.Ewing: *Radioactive Waste Forms for the Future*, Noth-Holland Physics Publishing, Amsterdam (1988).
- [8] 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，661-664 (1999).
- [9] 米谷雅之 他：動燃技報，85-90 (1996).
- [10] T.Advocat et al.: *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.***465**, 355-362 (1997).
- [11] A.V.Demine et al.: *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.***663**, 27-34 (2001).
- [12] J.E.Mendel: *Nuclear Waste Materials Handbook, Test Methods*. DOE/TIC-11400, US/DOE (1981).
- [13] International Organization for Standardization : *Long-term leach testing of solidified radioactive waste forms.*, ISO, 6961-1982(E).
- [14] 日本工業規格：化学分析用ガラス器具の試験方法，JIS R 3502.
- [15] B.P.McGrail et al.: *J. Nucl.Maters.* **249**, 175-189 (1997).
- [16] Pacific Northwest National Laboratory: *Vapor-phase Hydration Test Procedure*, GDL-VHT, Rev.1 (1999).
- [17] R.K.Iller : *The Chemistry of Silica*, Chap.1, John Wiley & Sons (1979).
- [18] J.D.Rimstidt, H.L.Barnes : *Geochim.Cosmochim.Acta* **44**, 1683-1699 (1980).
- [19] P.Aagaard, H.Helgeson : *Am.J.Sci.***282**, 237-285 (1982).
- [20] A.A.Hench, L.L.Hench : *Nucl.Chem.Waste.Management* **4**, 231-238 (1983).
- [21] R.M.Wallace, G.G.Wicks : *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.***15**, 23-28 (1983).
- [22] B.Grambow : *Nuclear Waste Glass Dissolution: Mechanism, Model and Application*. Technical Report-JSS Project Phase IV 87-02 (1987).
- [23] C.M.Jantzen, M.J.Plodinec : *J.Non-Cryst.Solids* **67**, 207-223 (1984).
- [24] B.Grambow : *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.***44**, 15-27(1985).
- [25] K.Lemmens, P.V.Iseghem : *Mat..Res.Soc.Symp.Proc.***257**, 49-56 (1992).
- [26] B.Grambow, R.Müller : *J. Nucl.Maters.* **298**, 112-124 (2001).
- [27] X.Feng et al.: *Ceramic Transaction* **39**, 341-352 (1994).
- [28] B.C.Bunker : *J.Non-Cryst.Solids* **179**, 300-308 (1994).
- [29] Y.Inagaki et al.: *J. Nucl.Maters.* **208**, 27-34 (1994).
- [30] S.Mitsui, R.Aoki : *J. Nucl.Maters.* **298**, 184-191 (2001).
- [31] S.Mitsui et al.: in *Proceedings of the ENS Meeting TOPSEAL*, 344-348 (1999).
- [32] C.Jégou et al.: *J. Nucl.Maters.* **280**, 216-229 (2000).
- [33] S.Gin, J.P.Mestre : *J. Nucl.Maters.* **295**, 83-96 (2001).
- [34] E.Vernaz et al.: *J. Nucl.Maters.* **298**, 27-36 (2001).
- [35] D.M.Strachan, T.L.Croak : *J.Non-Cryst.Solids*, 22-33 (2000).
- [36] D.M.Strachan : *J.Nucl.Maters.***298**, 69-77 (2001).
- [37] W.L.Ebert, J.K.Bates : *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.***212**, 89-97 (1991).
- [38] G.L.McVay, C.Q.Buckwalter : *J.Am.Ceram.Soc.***66**, 170-174 (1983).
- [39] B.P.McGrail : *Nucl.Technol.***75**, 168-186 (1986).
- [40] Y.Inagaki et al.: *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.***412**, 257-264 (1996).
- [41] N.Godon et al.: *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.***127**, 97-104 (1989).
- [42] N.Godon et al.: *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.***257**, 135-141 (1992).
- [43] Y.Inagaki et al.: *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.***713**, 589-596 (2002).
- [44] A.Jiricka et al.: *J.Non-Cryst.Solids* **92**, 25-43 (2001).
- [45] Civilian Radioactive Waste Management System Management and Operating Contractor: *Defense High Level Waste Glass Degradation*. ANL-EBS-MD-000016 (2000).
- [46] W.L. Ebert et al.: *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.***608**, 751-758 (2000).
- [47] B.P.McGrail et al.: *J.Nucl.Maters.***298**, 95-111 (2001).
- [48] W.L. Ebert, J.J. Mazer: *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.***333**, 27-40 (1994).
- [49] P. De Cannière et al.: *Radiochim Acta* **82**, 191-196 (1998).
- [50] Aertsens, M., et al.: *media. J. Contam. Hydrol.*, **61**, pp.117-129 (2003)
- [51] Y. Minet, E. Vernaz : *Mat. Res. Soc.Symp. Proc.* **556**, 633-640 (1999).

- [52] 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).
- [53] 大和田仁 他：サイクル機構技術資料．JNC TN8400 99-057 (1999).
- [54] R.C.Ewing et al.: *Progress in Nuclear Energy* **29**, 63-127 (1995).
- [55] 横山 他：電中研報告 284050 (1980).
- [56] R.C.Ewing et al.: *MRS Bulletin* **16**, 58-66 (1987).
- [57] W.J.Weber, F.P.Roberts : *Nucl. Technol* **60**, 178-198 (1983).
- [58] S.Sato et al.: *J.Nucl.Maters.***152**, 265-269 (1988).
- [59] Y.Inagaki et al.: *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.***257**, 199-206 (1992).
- [60] W.J.Weber, H.Matzke : *Europ.Appl.Res.Rep.* **7**, 1221-1234 (1987).
- [61] Y.Inagaki et al. : *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.***294**, 191-198 (1993).
- [62] W.J.Weber : *Nucl. Instruments. Mech. Phys. Res.* **B32**, 471-479 (1988).
- [63] J.M.Delays, D.Ghaleb, : *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* **506**, pp.109-206(1998).
- [64] 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).
- [65] 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).
- [66] DOE : *Yucca Mountain Science and Engineering Report.* DOE/RW-0539(2001).
- [67] T.Werme : *J. Mater.Res.***5**, 1130-1146 (1990).
- [68] 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).
- [69] Nagra : *Project Gewähr* 1985, Nagra Gewähr Report Series NGB 85-01/09(1985).
- [70] T.Ohe et al.: *Waste Management* **11**, 191-203 (1991).
- [71] 石黒勝彦, 増田純男：地層処分条件下におけるガラス固化体の長期的性能に関する検討．動燃事業団技術資料, PNC TN4410 90-006(1990).
- [72] Loi : *No.91-1381 du 30 decembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des dechets radioactifs*, France (1991).
- [73] X.Orlhac et al.: *Journal of Non Crystalline of Solids* **291**, 1-13 (2001).
- [74] H.J.Matzke, E.Vernaz : *J.Nucl.Maters.* **201**, 295-309 (1993).
- [75] T.Advocat et al.: *J.Nucl.Maters.***298**, 55-62(2001).
- [76] S. Gin et al.: *Mat.Res.Soc.Symp. Proc.***663**, 207-214 (2001).
- [77] S. Gin et al.: *J.Nucl.Maters.***298**, 1-10(2001).
- [78] T.Advocat et al.: *Mat.Res.Soc.Symp. Proc.***212**, 57-64 (1991).
- [79] N. Godon, and E. Vernaz : *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.***176**, 319-326 (1990).
- [80] P. Jollivet et al.: *J.Nucl.Maters.***281**, 231-243 (2000).
- [81] M.C. Magonthier et al.: *Applied Geochemistry* **1**, 83-93 (1992).
- [82] S. Ribet, S. Gin, : *J.Nucl.Maters.***324**, 152-164 (2004).
- [83] M. Lobanova, et al.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.***663**, pp.23-30 (2001).
- [84] K.Lemmens et al.: *The corrosion of nuclear waste glasses in a clay environment, mechanisms and modelings*, Final Report 1991-1995, SCKCEN, R-3092 (1996).
- [85] K.Lemmens : *J.Nucl.Maters.***298**, 11-18 (2001).
- [86] M.Artsens, D.Ghaleb : *J.Nucl.Maters.***298**, 37-46 (2001).
- [87] V.Pirlet et al.: *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.***713**, 563-570 (2002).
- [88] P.VanIseghem, E.Valcke : *J.Nucl.Maters.***298**, 86-94 (2001).
- [89] VanIseghem, P., et al.: in *Proceedings of the 7th International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation*, Sept. 26-30, 1999, Nagoya, Japan, CD-ROM, H-4/1 (1999).
- [90] P.VanIseghem et al.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.***506**, 961-967 (1998).
- [91] Ebert, W.L., et al.: in *Proceedings of the 9th INTERNATIONAL HIGH-LEVEL RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT CONFERENCE*, April 29 – May 3, 2001, Las Vegas, NV, CD-ROM Section I-10 (2001).
- [92] W.L. Ebert : 私信.
- [93] B.P.McGrail et al.: PNNL-13381(2000).
- [94] B.P.McGrail : *J.Non-Cryst.Solids* **296**, 10-26 (2001).
- [95] 柳沢文孝：鉱山地質 **49**, 421-428 (1990).
- [96] 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).
- [97] 三ツ井誠一郎 他：放射性廃棄物研究 **2**, 105-119 (1996).
- [98] 油井三和 他：動燃公開技術資料 .PNC TN 8410 92 (1992).
- [99] T.Ashida et al.: *Radiochim. Acta* **66/67**, 359-362 (1994).
- [100] 湯佐泰久 他：原子力誌 **33**, 890-905 (1991).
- [101] 鹿園直建, 瀧野晶嗣：原子力バックエンド研究 **8**, **2**, 171-178 (2002).
- [102] G.Kamei et al.: *Applied Geochemistry* **15**, 141-155 (2000).

