高レベル放射性廃棄物のセラミック固化

日本原子力研究所 村上 隆

Takashi MURAKAMI : Immobilization of High Level Radioactive Waste in Ceramic Waste Forms.

Various alternatives of glass waste forms have so far been researched for immobilization of high level radioactive waste. Out of these, two ceramic forms, SYNROC and Supercalcine are the most feasible ones and have the following characteristics; the constituent materials are synthetic minerals and high level radioactive waste elements occupy the cation sites of the crystal structures of the minerals. The two ceramic forms were reviewed with emphasis on compositions, crystalline phases, preparation and physical and chemical stability. [J. Cryst. Soc. Japan. 25, 168 (1983)].

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物（以下、高レベル廃棄物と略す）はイ）放射能強度が高く、ロ）半減期の長い（ $10^5 \sim 10^6$ 年）核種を含み、ハ）放射性核種の崩壊により発熱することを持徴としていて、その発生は原子炉で燃焼した核燃料の再処理に関連する。高レベル廃棄物は人間への影響が大きいため人間の生活圏から分離させる必要がある。現在は高レベル廃棄物を地中深く埋めることでこの分離を行うことが考えられているが、その前段階として、高レベル廃棄物をより安全な物質、即ち、地中でも変質が起こりにくく放射能強度の高い核種を放出しない物質へ転化することが必要である¹⁾。安全な物質への転化处理を施した物質を固化体といい、この処理の過程で高レベル廃棄物は、仮焼、添加剤の混合等を経て、ガラス状やセラミックス状の固化体になる。本報では様々な固化体のうちセラミック固化体の研究の現状を紹介する。

2. 高レベル廃棄物固化体の種類

現在、研究開発が進められている高レベル廃棄物固化体は次の二つに大別される。ガラス固化体とその代替固化体である。ガラス固化体は廃棄物構成元素をガラスに均一に分散させ固化しようとするもので各国の研究開発の主力はこの方法に注がれている²⁾。ガラス固化体は高レベル廃棄物にガラスの素材を添加して作成されるが、素材としては Si, B, Na を主成分とするホウケイ酸ガラスが使用されている。廃棄物元素は主に網目修飾イオン、一部は網目形成イオン³⁾としてガラスを形成する。高レベル廃棄物は第1表に示す通り様々な元素から成っており、これらのほぼすべてがガラス構造に取り込まれることがガラス固化体の一つの長所である。

しかし、一方でガラスは熱力学的に不安定で熱水に対し化学的耐性が弱く^{4), 5)}、分相や失透の現象が様々な時点で起きる⁶⁾という事実もあった。そこでガラスより物理的・化学的性質

第1表 高レベル放射性廃棄物を構成する原子のモル数* (馬場ら⁴⁾より)

原 子	モル数($\times 10^2$)	原 子	モル数($\times 10^2$)
核分裂生成物 ⁸⁴ Se	0.106	核分裂生成物 ⁶⁰ Nd	5.63
⁸⁷ Rb	0.757	⁶¹ Pm	0.0656
⁸⁸ Sr	1.90	⁶² Sm	1.09
⁸⁹ Y	1.30	⁶³ Eu	0.202
⁹⁰ Zr	7.75	⁶⁴ Gd	0.120
⁹² Mo	7.00		
⁹³ Tc	1.72	アクチニド ⁹² U	0.711
⁹⁴ Ru	4.26	⁹³ Np	0.269
⁹⁵ Rh	0.926	⁹⁴ Pu	0.0273
⁹⁶ Pd	2.53	⁹⁵ Am	0.138
⁹⁷ Ag	0.146	⁹⁶ Cm	0.0197
⁹⁸ Cd	0.139		
⁹⁰ Sn	0.0744	そ の 他 ¹¹ Na	59.7
⁹¹ Sb	0.0197	¹⁵ P	2.63
⁹² Te	0.824		
⁹⁵ Cs	4.03	²⁴ Cr	2.96
⁹⁶ Ba	2.37	²⁶ Fe	19.4
⁹⁷ La	1.81	²⁸ Ni	2.61
⁹⁸ Ce	3.41		
⁹⁹ Pr	1.69	HNO ₃	200.0

* 高レベル放射性廃液 1 l あたりのモル数。この表は 1 つの計算例であり、計算の仮定については馬場ら⁴⁾を参照。

が優れていてガラスに代わり得るものとして代替固化体の研究が進められて来た。代替固化体と呼ばれるものはほとんどが一種のセラミックスであり、次のように分けられる。

2.1 複合固化体

2.1.1 ガラス・セラミックス

ガラスの一部を結晶化させたもので様々な種類がある。西ドイツの Hahn Meitner 研究所ではセルシアン ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 系、トウキ石 ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) 系等のガラス・セラミックスを研究している⁸⁾。いずれもベースはホウケイ酸ガラスである。これらを最高 1400°C で溶かした後、900~1230°C で結晶化させ、微細結晶を含むガラス・セラミックスをつくる。この微細結晶相としては、セルシアン系の場合にはセルシアン以外にペロブスカイト、ポルサイト等が生成する。ガラス・セラミックスはガラスよりも熱力学的安定性が増すだけでなく、廃棄物構成元素の一部は結晶相に入り浸出率が低下し、さらに機械的強度も増加するのが特徴である。

2.1.2 その他の複合固化体

廃棄物を含むチタン酸塩をルチルのマトリックスに分散させ、ホットプレスによりセラミックスにしたもの⁹⁾、廃棄物を含むホウケイ酸ガラスをビーズ状にし金属鉛のマトリックスに分散させたもの¹⁰⁾等さまざまな種類がある。ここでは Cermet を例に説明する¹¹⁾。先ず廃棄物と添加剤 (Fe, Ni, Cu 等) を硝酸に溶かし、次に尿素を加え共沈させる。沈澱物を一旦仮焼し、さらに還元雰囲気中で加熱すると、還元された Fe, Ni, Cu 等の合金のマトリックス

が廃棄物を含む酸化物を取り囲み Cermet ができる。Cermet は一般のホウケイ酸ガラスより熱伝導率が数倍から数十倍高く、Cs の浸出率は数百分の一程度である。しかし地中に処分された場合の耐食性が大きな問題となる。

2.2 結晶質固化体

廃棄物構成元素を結晶構造中に取り込む合成鉱物の集合体。代表的なものとして SYNROC⁵⁾ と Supercalcine^{12), 18)} と呼ばれるものが開発されている。これらの固化体はほとんどすべてが結晶相より成り、その意味で非晶質のガラス固化体とは対極を成す。

結晶質固化体は、より安定性の高い固化体として期待されており、また結晶学や鉱物学にも深い関連を持つので、以下では結晶質固化体を中心に詳論する。

3. 結晶質固化体の特徴

高レベル廃棄物は化学的性質や半減期の異なる元素を含むので、結晶質固化体では結晶構造中にこれらの元素を取り込むために、次の二つのことが要請される。1) host phase は数種の元素を同時に含み得る許容性、廃棄物組成の変動* への許容性があること。2) 数種の host phases が同時に安定に存在し得る共生性があること。

第2表 結晶質固化体を構成する鉱物の結晶化学* (Roy¹⁴⁾, McCarthy ら¹⁵⁾, Ringwood ら¹⁶⁾より)

	鉱物	組成例	固溶可能な廃棄物構成元素
SYNROC	ホランド鉱	$\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$	Cs, Rb, K, Ba, Fe, Cr, Ni, Mo
	ジルコノライト	$\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$	ACT, REE, Sr
	灰チタン石	CaTiO_3	Na, Sr, ACT, REE
	(金属相)		Ru, Tc, Mo, Ni, Pd, Rh, Te, S, Fe
Supercalcine	リン灰石	$(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{REE}_3(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	REE, Sr, Zr
	モナズ石	REEPO_4	P, REE
	ホタル石	$(\text{U}, \text{Zr}, \text{REE})\text{O}_{2\pm x}$	U, Zr, REE
	ボルサイト	$(\text{Cs}, \text{Rb}, \text{Na})\text{AlSi}_2\text{O}_6$	Cs, Na
	灰重石	$(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{MoO}_4$	Mo, Sr
	コランダム	$(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$	Fe, Cr
	スピネル	$(\text{Ni}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$	Fe, Ni
	ルチル	RuO_2	Ru
その他	長石	$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Sr
	ネフェリン	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Cs, Na
	Ba-aluminate	$\text{Ba}(\text{AlFe})_2\text{Fe}_3\text{Ti}_{18}\text{O}_{88}$	Ba, Fe, Cs
	Fe titanate		
	マグネトブランバイト	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	Ba, Sr, Cs
	Na-Zirconophosphate	$\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$	Cs, Sr, REE, ACT, Tc, Ru, Te, Na, Zr, P

* 鉱物の名称は構造タイプの名称であり、その鉱物を持つ組成とは必ずしも一致しない。これらの結晶構造については例えば桐山良一著「構造無機化学Ⅲ」(共立全書)等を参照されたい。REE は希土類元素, ACT はアクチニドをあらわす。

* 廃棄物構成元素の割合は核燃料の燃焼時間、再処理迄の放置期間等により変化する。

ガラス固化体に比べ結晶質固化体の“弱点”と考えられたのは 1) の点においてであった。しかし、元素の種類や量が変化しても十分許容し得るものを host phase に選び、さらに複数の host phases を共存させることで、ほとんどすべての廃棄物構成元素を固化体中の結晶に取り込むことができると考えられている⁵⁾。

上記の 2 つの要請を考慮して開発された結晶質固化体の主な特徴は、

- a. 廃棄物構成元素は結晶構造の一部を形成するので、強い化学結合で結晶に固定される。
- b. 天然の鉱物をモデルにしているので、長期間安定に存在することが期待される。
- c. 天然から同種の鉱物を採集し調べることで、実験室では測定し難い長期間の放射線の影響による固化体の損傷等が予測できる。
- d. ガラスに比べ熱力学的に安定である。

結晶質固化体の中で、研究が最も進みデータがそろっているという点で SYNROC, Supercalcine を選び、以下の議論を進める。

4. SYNROC と Supercalcine の化学組成と結晶相

SYNROC* と Supercalcine の結晶相と化学組成をそれぞれ第 2 表、第 3 表に示す。この二つの固化体の違いは SYNROC が三つの結晶相に高レベル廃棄物を希薄に分散させる（廃棄物含有量 10%⁵⁾）のに対し、Supercalcine は各結晶相自体が廃棄物構成元素から成っている（廃棄物含有量 70~80%¹⁵⁾）点にある。SYNROC では安定な結晶相を先ず考えて、その中に高レベル廃棄物が固溶していくよう組成の調整をするが、Supercalcine では高レベル廃棄物を仮焼し何が生成されるかを検討し、安定相が生成しやすいよう添加剤を加える。

Supercalcine は高レベル廃棄物含有量が多いため次のような欠点が生じる可能性がある。

- a. 廃棄物構成元素の割合の変化に添加剤が対応しきれない。従って常に最適の固化体を作るとすることが不可能である。
- b. 放射線損傷がひどくなる。特にリン灰石は溶出速度の増大と容積の膨張が進むだろう。
- c. 構造中の特定のイオン席に放射性元素が集中することになるので、壊変後イオン半径の異なった子元素が同一イオン席を占めるのが不可能になる場合がある。この影響は Sr, Cs を含むポルサイト、リン灰石、灰重石に現れる。

これらは添加剤を多く加えることで解決できるであろうが、Supercalcine の本質的な欠点として次の点が考えられる⁵⁾。

- a. Cs は問題になる核種の一つだが、これをポルサイトに固定するには問題がある。例えば 300°C, 300atm, 塩水中では Cs の浸出が多い⁶⁾。

第 3 表 SYNROC と Supercalcine の組成 (wt%)
(Ringwood ら¹⁶⁾ と McCarthy ら¹⁵⁾より)

	SYNROC	Supercalcine
添 加 剤		
CaO	14.6	4.9
SrO	—	1.2
Al ₂ O ₃	5.7	4.4
SiO ₂	—	19.1
ZrO ₂	9.7	—
TiO ₂	54.3	—
BaO	5.8	—
廃 棄 物	10.0	70.5

* SYNROC は商業用廃棄物に対し SYNROC C, 軍用廃棄物に対し SYNROC D と 2 種類ある。本報では SYNROC C を対象とする。軍用廃棄物は商業用廃棄物と組成が異なるので、SYNROC D の結晶相は SYNROC C の結晶相とは異なる。SYNROC D については例えば文献 7) を参照。

b. Supercalcine は酸化雰囲気中で加熱されるが、Tc が可溶性の過テクネチウム酸アルカリをつくる恐れがある。Ru は相当蒸発する。

再処理後、危険度の高い核種として Cs, Sr, アクチノイド元素があるが(第1表), SYNROC では Cs はホランド鉱に, Sr はペロブスカイトにアクチノイド元素はジルコノライトとペロブスカイトに入る。Supercalcine では Cs はポルサイト, Sr は灰重石, リン灰石に, アクチノイド元素はリン灰石, モナズ石, ホタル石に入る(第2表)。

上記の元素と共に問題となるのは揮発性元素である。Grey¹⁸⁾によると廃棄物を仮焼すると 1200°C で Cs, Te, Mo, Cd, Ag, Ru, Rb が揮発する。McCarthy と Davidson¹⁹⁾の実験でも仮焼の際, 900°C では Cs, Rb, Te, B の酸化物, 1050°C になるとさらに Mo, Ru が揮発する。Supercalcine ではポルサイト, $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ の重量減は 24 時間の加熱で, 1050°C で 0.4%, 1200°C で 2.8%, 1400°C で 8.3% である¹⁹⁾。1125°C で 4 時間加熱した Supercalcine 中での RuO_2 (ルチル構造) は 18% の重量減があった²⁰⁾。SYNROC では揮発性元素を含む鉱物の揮発率は調べられていない。SYNROC の合成時における重量減は, 筆者²¹⁾が約 30 個の SYNROC 試料を合成し測定したところ, 1300°C の常圧焼結法では 15~20 時間で 0.0~2.0%, ホットプレス法では 1200°C 2 時間で 1.0~1.8% 以下*であった。また Solomah ら²²⁾によると 1280°C の常圧焼結法での重量減は, 誤差範囲を考えると見い出されなかった。このように揮発性元素も host phase に固溶した場合, 揮発率が少なくなると考えられる。

Ringwood ら¹⁶⁾によると可溶性物質の成分となり易い Mo は金属に還元されるか, ホランド鉱に固溶するが, 筆者の実験²³⁾ではペロブスカイトに固溶した。Tc も金属に還元すると考えられているが¹⁶⁾, 確認実験を至急行うべきである。

EPMA や分析電子顕微鏡での分析によると, 製法が同一の場合でも試料により或いは結晶粒子により, 廃棄物構成元素の結晶相への分布状態が異なることが報告されている^{23, 24)}。

第1図 SYNROC の製法概念図 (Ringwood ら¹⁶⁾より)

* ホットプレス型枠に使用したグラファイトの一部燃焼が考えられるため, 実際の重量減はこれより少ないと思われる。

5. SYNROC と Supercalcine の製法

SYNROC も Supercalcine も基本的には同様な方法で作られる．先ず添加剤と高レベル廃棄物を混合し，仮焼した後でホットプレス法か常圧焼結法か HIP(Hot Isostatic Pressing) 法により固化される．

SYNROC は一般に次のようにして合成される¹⁶⁾．1) 添加剤 (CaCO_3 , BaCO_3 , ZrO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, TiO_2) を混合しスラリー状にする．2) 高レベル廃液を加える．3) 低温で仮焼した後， $750\sim 900^\circ\text{C}$ ， $\text{Ar-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 雰囲気中で仮焼する．4) 少量の金属 Ti を混ぜ $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ でホットプレスする．この方法で工業的規模の製造を行う概念図が第1図である．オーストラリアでは通常のホットプレス法で長さ 1m，直径 10cm の固化体を作ったが，第1図のようなベローズ状の型枠を使ったホットプレス法で直径 25cm の固化体を作る計画を進めている²⁵⁾．

Supercalcine は次のように作られる²⁶⁾．先ず Al, Ca, Sr の硝酸塩溶液とコロイド状の SiO_2 を添加剤として，高レベル廃液と混合する．これを約 500°C で仮焼し，粉碎混合して均一化する．それをコールドプレスし， 1100°C 位で加熱するか，ホットプレスする．Supercalcine ではコーティングやマトリックスでさらに多重バリアー方式にすることが考えられている²⁷⁾．その模式図を第2図に示す．核となる 2mm 程度の Supercalcine を浸出防止のため $40\mu\text{m}$ の PyC (Pyrolytic Carbon) でおおい，さらに酸化防止として厚さ $60\mu\text{m}$ の Al_2O_3 でおおう．これらを金属 Cu のマトリックス中に分散させる．Cu のマトリックスは衝撃防止，浸食防止になり，熱伝導性もよい．

HIP法は揮発性成分の保持が良いばかりでなく，固化体の生成とカプセル或いはコンテナ収容が同時にできる利点を持っていて，将来の固化プロセスとして重要となるだろう．

6. SYNROC と Supercalcine の安定性

SYNROC* と Supercalcine のみならず様々な代替固化体がガラス固化体にとって替るとすれば，それは処理プロセスの容易さより物理的・化学的安定性の優越が選択される場合であ

第2図 Supercalcine における多重バリアー方式の模式図 (Rusin ら²⁷⁾ より)

* SYNROC の物理的性質をガラスのそれと比較して第4表に示す．

ろう、SYNROC と Supercalcine の安定性 第4表 SYNROC とホウケイ酸ガラスの物性値
をガラス固化体と比較して次に述べる。(Ringwood ら¹⁶⁾ より)

6.1 浸 出

高レベル廃棄物固化体が地層処分されると、放射能の生物圏への移動はほとんどの場合水を媒体として行われるはずである。従って、固化体の性質としては耐浸出性が最も重要な検討課題となる。

Supercalcineとホウケイ酸ガラスのSoxhlet試験²⁾による浸出率*の測定結果は次のようであった²⁶⁾。常圧焼結法及びホットプレス法で合成された Supercalcine はそれぞれ0.6及び0.08 g/m²・day でホウケイ酸ガラスは0.1~0.3 であった。ホットプレス法による Supercalcine はガラスより低い浸出率を示したが、常圧焼結法のそれはむしろ高い。

Ringwood ら¹⁷⁾によると SYNROC の95°Cでの浸出率はホウケイ酸ガラスのそれに較べ、Cs で1/500, Ca で1/2500(第3図), U で1/100000であった。ただし浸出初期においては Cs

物 性	SYNROC	ガラス
熱伝導度 (W・m ⁻¹ ・K ⁻¹)	3.0±0.1	1.0±0.2
密 度 (g/cm ³)	4.35	2.9
引張強度 (Mpa)	75.6	37.0
破壊強度 (Mpa)	810	260
体積弾性率 (Gpa)	161.2	33
剛 性 率 (Gpa)	78.8	24
ヤング率 (Gpa)	203.3	63
融 点 (°C)	~1370	~1100
熱膨張率 (K ⁻¹) 0-1000°C	~9×10 ⁻⁶	~9×10 ⁻⁶
熱衝撃耐性	良	悪

第3図 95°CにおけるSYNROCとホウケイ酸ガラスのCs及びCaの浸出率 (Ringwood ら¹⁶⁾ より)

* 浸出率 = $\frac{\text{元素の浸出量(g) / 元素の初期量(g)}}{\text{試料面積(m}^2\text{) / 試料重量(g) } \times \text{浸出時間(day)}}$ と一般に表されるが、浸出試験の方法、計算法により値は異なるので以下の数値は参考値とすべきである。

で 1/2, Ca で 1/30 に過ぎない(SYNROC, ホウケイ酸ガラスの 95°C における浸出率は Cs でそれぞれ 0.53, 1.0 g/cm²・day, Ca でそれぞれ 0.024, 0.7 g/cm²・day)²⁸⁾. しかるに Kennedy ら²⁹⁾によると Cs, Sr は SYNROC, ホウケイ酸ガラス共ほぼ同じで Zr は SYNROC が 1/10 である. さらに Nesbitt ら³⁰⁾は SYNROC の構成鉱物であるペロブスカイトが 100°C 以上ではガラスより浸出率が低く安定しているが, 100°C 以下, 特に 25°C ではガラスとほぼ同じで, 試料によってはガラスより高いものもあると報告している. このように SYNROC の浸出に関しては測定結果にバラツキが見られる. 一つの大きな原因として廃棄物構成元素の一部が未反応であるか, 非晶質を含む目的外の相に固溶していることが考えられる^{28,31)}. SYNROC の浸出率が浸出初期で比較的高いこともこれに起因すると思われる. 従って SYNROC や Supercalcine のような多結晶質な固化体の浸出は合成方法と深く関連すると考えられる.

6.2 熱及び熱水に対する安定性

熱的な問題は主として固化体を貯蔵した場合の固化体の温度上昇により生じる. ガラス固化体では貯蔵時の温度は約 300°C 以下, 冷却装置の故障時等, 事故時には約 500°C になると考えられる³²⁾. ガラスを数百度で数十年貯蔵した場合の変質現象はよくわかってないが, 失透が最も一般的な変質現象であると考えられ, 失透のガラス特性への影響が研究されている^{33,34)}. ガラスに対し, 結晶質固化体である SYNROC や Supercalcine は熱的な問題に関する限りほとんど問題はないだろう. McCarthy²⁶⁾ は Supercalcine を高温保持した時に重量減を見出ししている. 800°C, 2 週間で 0.2%, 900°C, 2 週間で 0.8% であった. 結晶相の変化はなかった.

ガラスは一般に 25~100°C での浸出試験でその化学的耐久性の議論がなされているが, 深地層(数百 m~千 m)の複雑な地球化学的環境においてはこのような試験の結果ではガラスの安定性を予測する確実な根拠にはなり得ないと Ringwood ら⁵⁾は考えている. 300°C, 300 atm でイオン交換水をホウケイ酸ガラスに作用させるとガラスは粉碎状態になり, 変質や失透が起こった⁶⁾. 10% の塩水に作用させるとさらに失透と Cs 等の陽イオンの浸出が大きくなる⁵⁾.

Supercalcine を 300°C, 300 atm でイオン交換水と作用させると結晶相は X 線的には変化が認められなかったが, 塩水との作用では Cs 相(ボルサイト)と Sr 相(リン灰石, 灰重石)が塩水と反応した⁶⁾. 陽イオンの浸出は, イオン交換水では Supercalcine はガラスより少ないが塩水では両者に差はない⁶⁾.

SYNROC では次のような高温高圧実験が行われている⁵⁾. 約 1% ずつの Cs, Sr, U を含む SYNROC を合成し, 400~800°C, 1000 atm で 1 日, イオン交換水又は 10% 塩水と作用させた. 鉱物の組み合わせに変化はなく, Cs, Sr, U の損失もなかった. 更に温度を 900°C 及び 1000°C, 圧力を 5000 atm に上げて実験を行ったところ, 900°C の実験では試料外縁部のホランド鉱はルチルに変質し, Cs は浸出した. しかし試料内側部分の変化はなかった. ジルコノライトとペロブスカイトは変化せず, Sr, U の浸出はなかった. 1000°C では変質は進んだが, やはり試料内部に変化はなかった.

6.3 放射線損傷と核変換

放射性元素を含む天然の鉱物が放射線損傷によりメタミクト化することはよく知られてい

る。固化体の場合も同様で、メタミクト化の影響は固化体の安定性の長期的予測には重要な問題である。又、放射性元素の壊変後（例えば Sr から Zr への壊変）、子元素が同じ結晶相内に結晶化学的に安定に収容されるかどうか重要な問題であるが、この問題の実験的研究はなされていない。

放射線損傷の実験は短半減期の α 核種を用い固化体内の α 壊変の数を増加させることで模擬実験が行われている。 ^{244}Cm をドーピングした実験では一般にガラスに比べ結晶質物質の方が α 壊変後の膨張率が高い。 α 崩壊のガラスの浸出率への影響は小さいが、一方、結晶質物質の浸出率への影響はまだわかっていない³⁵⁾。放射線による膨張は線量がある程度以上高くなると Supercalcine でもガラスでも飽和する。密度変化はそれぞれ約 1.5, 2.0 % 減少、蓄積エネルギーはそれぞれ約 38, 126 J/g である³⁶⁾。アクチニド元素を固溶する結晶相ではリン灰石が最も影響を受けた³⁶⁾。

SYNROC に短半減期の α 核種を使用した実験はまだ報告されていないが、放射線損傷に関する 2 つの実験を紹介する。

Oversby と Ringwood³⁷⁾ は SYNROC 構成鉱物中、アクチニド元素を固溶するジルコノライト、ペロブスカイトの天然鉱物を使い、放射線損傷の影響を Pb 同位体法により調べた。この方法により、その鉱物の系が閉じているか、開いているかを知ることができる。系が閉じていた場合には、その鉱物は放射性元素を生成時から現在迄保持し続けたと考えられ、系が開いていた場合には放射性元素の損失があったと見なせる。第 5 表は $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ により調べられた各試料の年代である。例えば、スリランカのジルコノライトは完全にメタミクト化しているが、5.5 億年間、閉じた系であり放射性元素を保持し続けたと考えられる。しかも放射線量は同年代の SYNROC が受けるそれより 6～8 倍高い。

バイカルのペロブスカイトは 5 億年前にできたものであるが年代の不一致がある。これを試料からの損失によると考えれば Pb の損失量は 7.8 % になる。一般には天然のジルコノライト、ペロブスカイトは高温高圧の影響を受け、地下水と接触し、浸食を受けたにもかかわらず、高レベル廃棄物の処分に必要と考えられる時間よりさらに 100～1000 倍の長い間、安定に放射性元素を保持している。実験室で何百万年という期間のシミュレーションが難しいことを考えれば貴重なデータといえる。

Woolfrey ら³⁸⁾ は α 核種による損傷を速中性子照射実験で模擬した。照射量は SYNROC に対して約 $10^4 \sim 10^6$ 年に相当する。SYNROC 及び各構成鉱物は 0.9 から 8.6 % の体積膨張率を示し、飽和する傾向はなかった。4 % 以上膨張したものにはマイクロクラックができたが空隙率の増加はわずかで浸出に影響を及ぼすほどではなかった。

第 5 表 ジルコノライトとペロブスカイトの U/Pb 及び Pb/Pb 年代 (百万年)
(Oversby と Ringwood³⁷⁾ より)

試 料	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
<u>ジルコノライト</u>			
Stavern	296 $\pm$ 2	295 $\pm$ 3	290 $\pm$ 20
Larvik	294 $\pm$ 2	292 $\pm$ 3	272 $\pm$ 22
Jacupiranga A	133.5 $\pm$ 1.5	130 $\pm$ 5	—
B	128.5 $\pm$ 1.5	125 $\pm$ 5	—
C	115 $\pm$ 2	113 $\pm$ 6	—
Russian A	646 $\pm$ 2	648 $\pm$ 2	654 $\pm$ 7
Kola	376 $\pm$ 1	377 $\pm$ 1	379 $\pm$ 3
Sri Lanka Z1	555 $\pm$ 2	555 $\pm$ 2	554 $\pm$ 2
Z2	559 $\pm$ 2	560 $\pm$ 2	565 $\pm$ 3
Z3	555 $\pm$ 2	554 $\pm$ 2	552 $\pm$ 7
Z4	546 $\pm$ 1	546 $\pm$ 1	543 $\pm$ 3
Z5	494	503	542 $\pm$ 14
<u>ペロブスカイト</u>			
Baikal A	464 $\pm$ 2	472 $\pm$ 19	509 $\pm$ 69
B	461 $\pm$ 3	469 $\pm$ 19	508 $\pm$ 46

7. おわりに

高レベル廃棄物固化体のうち、結晶学や鉱物学に関連が深いセラミック固化体について紹介した。以上の議論でわかるように基礎的データは豊富ではない。一方、ガラス固化法も確立した技術ではない。高レベル廃棄物は長半減期の元素を含むため固化体に何百万年という長期の安定性が要求されるので処理処分法を確立するためにはデータの蓄積が基本的課題である。

本稿を書くにあたり助言を頂いた東京大学の竹内慶夫教授、執筆の機会を与え、奨励して下さった東京大学の床次正安教授、筑波大学の大政正明助教授に感謝します。草稿を訂正して頂いた妹尾宗明、中村治人、三田村久吉、各氏に感謝します。

文 献

- 1) OECD/NEA : *Objectives, Concepts and Strategies for the Management of Radioactive Waste Arizing from Nuclear Power Programmes* (1977).
- 2) IAEA : *Technical Reports Series No. 187*, IAEA, Vienna (1979).
- 3) N. Jacquet-Francillon, R. Bonniand and C. Sombret : *Radiochimica Acta* **25**, 231 (1978).
- 4) T. Banba, H. Kimura, H. Kamizono and S. Tashiro : JAERI-M 82-088 (1982).
- 5) A. E. Ringwood, S. E. Kesson, N. G. Ware, W. D. Hibberson and A. Major : *Geoch. J.* **13**, 141 (1979).
- 6) G. J. McCarthy, S. Komarneni, B. E. Scheetz and W. B. White : in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, G. J. McCarthy (Ed.), Plenum Press, New York (1979).
- 7) H. Mitamura, T. Murakami, T. Banba, Y. Kiriyaama, H. Kamizono, M. Kumata and S. Tashiro : *Nucl. Chem. Waste Manag.* (in press).
- 8) A. K. Dé, B. Luckscheiter, G. Malow and E. Schiewer : HMI-B 218 (1977).
- 9) S. Forberg and T. Westermarck : in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, G. J. McCarthy (Ed.), Plenum Press, New York (1979).
- 10) W. Heimerl : in *Ceramics in Nuclear Waste Management*, T. O. Chikalla and J. E. Mendel (Eds.), CONF-790420, U. S. Department of Energy, Washington DC. (1979).
- 11) W. S. Aaron, T. C. Quinby and E. H. Kobisk : ORNL/TM 6404 (1978).
- 12) G. J. McCarthy and M. T. Davidson : *Amer. Cer. Soc. Bull.* **54**, 782 (1975).
- 13) G. J. McCarthy and M. T. DaVidson : *Amer. Cer. Soc. Bull.* **55**, 190 (1976).
- 14) R. Roy : *Radioactive Waste Disposal*, Pergamon Press, New York (1982).
- 15) G. J. McCarthy, J. G. Pepin, D. E. Pfoertsch and D. R. Clarke : in *Ceramics in Nuclear Waste Management*, T. O. Chikalla and J. E. Mendel (Eds.), CONF-790420, U. S. Department of Energy, Washington DC (1979).
- 16) A. E. Ringwood, V. M. Oversby, S. E. Kesson, W. Sinclair, N. Ware, W. Hibberson and A. Major : *Nucl. Chem. Waste Manag.* **2**, 287 (1981).
- 17) J. Campbell, C. Hoenig, F. Ryerson, F. Bazan, T. Wolery, M. Guinan, R. Rozsa and R. Van Konynenburg : UCRL-85913 (1981).
- 18) W. J. Grey : BNWL-1809 (1974).
- 19) G. J. McCarthy : COO-2510-11 (1976).
- 20) G. J. McCarthy : COO-2510-12 (1977).
- 21) 村上 : (未発表データ)

- 22) A. G. Solomah, T. M. Hare and H. Palmour III : Trans. Amer. Nucl. Soc. **34**, 197 (1980).
- 23) T. Murakami : (in prep.).
- 24) F. J. Ryerson, C. L. Hoenig and G. S. Smith : UCRL-86880 (1981).
- 25) E. J. Ramm : (priv. comm.).
- 26) G. J. McCarthy : Nucl. Tech. **32**, 92 (1977).
- 27) J. M. Rusin, R. O. Lokken, J. M. Lukacs, K. R. Sump, M. F. Browning and G. J. McCarthy : PNL-2668-1 (1978).
- 28) V. M. Oversby and A. E. Ringwood : Radioac. Waste Manag. **2**, 223 (1982).
- 29) C. R. Kennedy, K. F. Flynn, R. M. Arons and J. T. Dusek : Nucl. Tech. **56**, 278 (1982).
- 30) H. W. Nesbitt, G. M. Bancroft, W. S. Fyfe, S. N. Karkhanis, A. Nishijima and S. Shin : Nature, **289**, 358 (1981).
- 31) D. R. Clarke, C. M. Jantzen and A. B. Harker : Nucl. Chem. Waste Manag. **3**, 59 (1982).
- 32) 木村 : (私信)
- 33) 三田村 : (私信)
- 34) G. Malow, J. A. C. Marples and C. Sombret : in *Radioactive Waste Management and Disposal*, R. Simon and S. Orlowski (Eds.), Harwood Academic Publishers, New York (1980).
- 35) G. L. McVay, W. J. Weber and L. R. Pederson : Nucl. Chem. Waste Manag. **2**, 103 (1981).
- 36) R. P. Turcotte, J. W. Wald, F. P. Roberts and J. M. Rusin : J. Amer. Cer. Soc. **65**, 589 (1982).
- 37) V. M. Oversby and A. E. Ringwood : Radioac. Waste Manag. **1**, 289 (1981).
- 38) J. L. Woolfrey, K. O. Reeve and D. J. Cassidy : J. Nucl. Mater. **108 & 109**, 739 (1982).