総 説

飽和に近い条件におけるガラス固化体の溶解メカニズムに関する 研究の現状と今後の課題

前田 敏克^{1,*}, 山口 徹治¹, 馬場 恒孝¹, 臼井 秀雄¹

Glass Dissolution Mechanism under Nearly Saturated Conditions: Current State and the Future

Toshikatsu MAEDA^{1,*}, Tetsuji YAMAGUCHI¹, Tsunetaka BAMBA¹ and Hideo USUI¹

¹Japan Atomic Energy Agency, 2-4 Shirane, Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195, Japan

(Received April 20, 2009 and accepted in revised form March 6, 2010)

Based on an extended literature survey covering recent studies on high-level radioactive glass dissolution under nearly saturated conditions, we have reached the conclusion that the slow dissolution is controlled by the diffusion of oxonium or boron ions in an altered layer formed on the glass surface. Experimental approaches, such as an elaborate and systematic diffusion experiment using isotopes, were proposed to validate the mechanism. It was also pointed out that the dissolution model applicable to glass waste form performance evaluation takes into account the surface area evolution, the stability of the altered layer, and the interactions with near-field materials.

KEYWORDS: *high-level radioactive waste, glass, literature survey, nearly saturated condition, dissolution mechanism, validation, altered layer, oxonium ion, diffusion*

I. はじめに

放射性廃棄物のうち、使用済燃料の再処理に伴い発生する放射能レベルの高い廃液(高レベル放射性廃液)をガラス固化したもの(ガラス固化体)を高レベル放射性廃棄物といい、これ以外の放射性廃棄物は総じて低レベル放射性廃棄物と呼ばれている。ガラス固化体は、その中に封じ込めた放射性物質およびそれから発生する放射線が数万年以上の長期に渡って生活環境に影響を及ぼさないようにするために地層処分される¹⁾。すなわち、廃棄物は安定な地下深部に埋設され、人工的に設けられた障壁(人工バリア)と人工バリアを数千年もしくは数万年の長期に渡って固定するとともに、人工バリアから漏えいした放射性物質の移動を抑制する働きを備えた天然の地層(天然バリア)とを組み合わせた「多重バリアシステム」により、物理的に生活環境から隔離される。多重バリアシステムの設計の妥当性評価、すなわち安全評価を行うために、システムを構成する様々な人工バリアや天然バリアを対象に、これらが有する放射性物質の移行抑制性能についての研究がすすめられている。

このうち、人工バリアの1つであり、かつ放射性廃棄

物そのものであるガラス固化体の性能に関しては、1980年代始めから多くの研究者により様々な研究が行われ、種々の環境条件における溶解/変質現象やその速度に関するデータが蓄積されている²⁾。これらの成果をごく簡単に集約すると、処分環境の地下水に想定される中性から弱アルカリ性溶液条件においては、ガラス固化体の溶解とともに主構成元素であるSiが溶出し、ガラス固化体に接触している溶液中のSi濃度が高くなった後は、ガラス固化体の溶解が非常にゆっくりとした速度で進行するというものである。核燃料サイクル開発機構が1999年に取りまとめた「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—」(以下「第2次取りまとめ」)にて想定されている地層処分施設の設計では、ガラス固化体はステンレス製のキャニスタ内に充填され、鋼鉄製のオーバーバックやベントナイト系緩衝材で覆われる³⁾。このため、ガラス固化体に接触する地下水の流れは非常に遅いことが想定されることから、長期的にはガラス固化体周辺の地下水中のSiが高い濃度で維持され、化学親和力、すなわちガラス固化体の溶解反応が進む際の自由エネルギーの減少量が低下する結果、非常にゆっくりとした速度でガラス固化体の溶解が進行するものとされている³⁾。

第2次取りまとめでは、ガラス固化体の長期的な溶解

¹ ㈱日本原子力研究開発機構

* Corresponding author, E-mail: maeda.toshikatsu@jaea.go.jp

速度を設定するに当たって、上述のようにガラス固化体近傍の地下水中 Si 濃度は長期的には飽和に近い高い濃度で維持されるという想定のもと、溶液中の Si 濃度が飽和に近い条件で得られた実験データに着目した検討が行われた。このような条件では、ガラス固化体の溶解速度が小さいのみならず、時間とともに減少することが観察されており、またそうした現象を説明するいくつかの溶解モデルは提唱されていたものの、基本シナリオに対する解析ケース(レファレンスケース)^{a)}においては、ガラス固化体は「長期的に一定速度で溶解する」とした保守的とされる設定値が掲げられた³⁾。

一方、我が国における放射性廃棄物処分の安全規制を巡る動向としては、2007年の原子炉等規制法の改正によって地層処分が安全規制のスコープに入るとともに、同年に原子力安全委員会によって取りまとめられた「低レベル放射性廃棄物埋設に関する安全規制の基本的考え方(中間報告)」(以下「中間報告」)において、余裕深度処分を含む低レベル放射性廃棄物処分の安全評価の考え方が示された⁴⁾。中間報告では、リスク論的な考え方等を踏まえて、安全評価シナリオを、

- ・ 発生の可能性が高く、通常考えられるシナリオ
- ・ 発生の可能性は低い、安全評価上重要な変動要因を考慮したシナリオ
- ・ 発生の可能性が著しく低い自然事象または偶発的な人為事象シナリオ

の3つに分類することと、それぞれに応じためやす線量が示されるとともに、将来的に新たな知見が明らかとなったとしても、それが評価結果から導かれるべき当初の判断にできるだけ影響が及ばないように、処分システムの設計にあらかじめ適切に安全裕度を見込み、それに見合ったパラメータ設定を行うなど、処分システムの頑健性に配慮することが指摘されている。こうした考え方は、将来の地層処分の安全審査に当たって参考となるものと考ええる。

中間報告の考え方を踏まえると、地層処分の安全審査において重要となるのは、処分システムが頑健であることを示すための安全評価が妥当であり、かつその評価結果が許容される範囲内であること、すなわち十分に確からしいあるいは保守的と判断される安全評価を行っても線量がめやす値以下で推移することである。したがって、線量評価結果に至る個々のモデルやパラメータ等の設定が確からしいあるいは保守的であることを、科学的裏付けをもって判断できるかどうか安全審査における妥当性判断のポイントであり、その際の安全評価は、必ずしも将来の線量をい当てようとするものではない。例えば、あるバリア材の核種移行抑制性能を、科学的裏付けをもって示すことが困難

であれば、その機能が完全に喪失したとして評価する必要がある。

こうした観点で、安全評価の際に行われるべきガラス固化体の性能評価を捉えると、せいぜい数年程度といった時間スケールの試験で得られた溶解速度結果を、説得力をもって、数千年、あるいは数万年といった時間スケールに外挿するためには、以下のような事項が確認できることが求められると考える。

- ① 溶解を支配し溶解速度を律速しているのはどのようなメカニズムであるかが明らかであること。
- ② メカニズムに則したモデルとそのモデルの適用条件・適用範囲が示されており、処分環境がその条件・範囲内であると考えられること。
- ③ メカニズムの一部が明らかでなくても、性能評価結果や線量評価結果に与える不確実性、すなわち最も保守側と考えられる場合とその逆の場合との幅が見積もれること。

例えば、数年程度の試験では時間とともに低下することが観察される溶解速度を「一定速度で溶解する」と設定することは、一見保守的と考えられるが、上述のような事項が確認できなければ、それがどの程度の安全裕度を含んでいるのかわからないし、数千年や数万年の時間スケールにおいて、その設定が本当に保守的といえるのかについても判断することが困難であると考ええる。

ガラス固化体の溶解モデルは、従来から多くの研究者によって提案されている⁵⁻¹¹⁾。ここ数年においても精力的に検討されており、いくつかの最終報告書やレビューとして取りまとめられている。欧州委員会(EUROPEAN COMMISSION)は、ガラス固化体の性能に関するプロジェクト「A Critical Evaluation of the Dissolution Mechanisms of High-level Waste Glasses in Conditions of Relevance for Geological Disposal (GLAMOR)」および「Long-term behaviour of glass: Improving the glass source term and substantiating the basic hypotheses (GLASTAB)」を実施し、2007年に最終報告書を取りまとめた^{12,13)}。このうち GLAMOR では、溶液中 Si 濃度が高く、ガラス固化体と溶液との間の化学親和力が小さい条件、すなわち飽和に近い条件でのガラス固化体溶解速度が時間とともに減少することに着目し、こうした現象を踏まえて作成した溶解モデルと実験結果との比較、課題の抽出等が行われた。一方、GLASTAB では、処分環境におけるより現実的なガラス固化体溶解挙動のモデル化を行うために必要な周辺環境による影響についての検討等がなされた。

GLAMOR プロジェクトおよび GLASTAB プロジェクトでは、ガラス固化体の溶解プロセスを仮定することによって、いくつかのフィッティングパラメータから構成される2種類の溶解モデルが提案され、数年間のガラス固化体浸出試験結果による確認や試験結果の再現が行われてい

^{a)} 基本シナリオとは、文献3)において、現在の地質環境の条件が安定に将来まで継続し、人工バリアは期待される安全機能を発揮し、現在の地表環境が将来まで継続することを前提としたシナリオである。

る。また、2008年に取りまとめられたガラス固化体の溶解変質に関するレビュー¹⁴⁾では、既往の研究成果を踏まえ、飽和に近い条件におけるガラス固化体の溶解メカニズムを律速する反応として、固化体表面に形成される変質領域(変質層)における物質の拡散を挙げている。しかしながら、溶解メカニズムの解明に関しては、これらプロジェクトやレビューにおいても今後の課題とされている。

こうした背景を踏まえ、本報では、第2次取りまとめで想定されているような、飽和に近い条件でのガラス固化体の溶解に着目し、既往の研究成果をもとに、現時点で提案されているガラス固化体の溶解メカニズムを様々な考察に基づいて整理、評価し、それらの中から可能性が高いと考えられるメカニズムを選定する。さらに、その妥当性確認のために必要なデータとそれを取捨する実験手法を提案するとともに、性能評価に適用可能な溶解モデルの検討に際しての留意事項を示す。

II. ガラス固化体の溶解プロセスと表面に形成される変質領域についての既往の知見

ガラス固化体の原子配列構造の模式図を **Fig. 1** に示す。ガラス固化体は、ケイ酸(SiO_2)やホウ酸(B_2O_3)を主成分とした網目と呼ばれる非晶質の構造を有するホウケイ酸ガラス(以下「ガラス」)を母材とし、網目の中にナトリウム(Na)などの修飾元素や廃棄物元素などが取り込まれている。

ガラスの溶解挙動は従来から多くの研究報告のある非晶質シリカ($\text{SiO}_{2(\text{am})}$)などのケイ酸塩鉱物の溶解挙動と類似している^{2,15)}。すなわち、**Fig. 2** に示すように、ガラスからみて溶液中の溶存 Si が十分未飽和で化学親和力が大きい条件では、網目構造を形成する Si-O 結合の加水分解反応による切断や、ケイ酸(H_4SiO_4)の脱離などによるガラスマトリクスの溶解(以下「マトリクス溶解」)が支配的となるが、その結果、溶存 Si (ケイ酸)濃度が増加してガラ

ス/溶液の化学親和力が減少するとマトリクス溶解は抑制される²⁾。

このような溶解特性を踏まえて、ガラスの溶解速度(r)は $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ の一次溶解則をもとにして(1)式のように表すことができる¹⁵⁾。ここで k は溶液やガラスの組成および温度、pH 等に依存する速度定数であり、 Q と K はイオン活量積と溶解度積である。

Q と K を、それぞれ溶存 Si 濃度と溶存 Si の飽和濃度に置きかえると理解しやすい。

$$r = k(1 - Q/K) \quad (1)$$

k : 速度定数

Q : イオン活量積

K : 溶解度積

ただし、ガラスは熱力学的に準安定な物質であり、ガラスを浸漬させた溶液が完全に飽和、すなわち溶解析出平衡となってイオン活量積/溶解度積(Q/K)が1となり化学親

Fig. 1 Image of the amorphous structure of glass
No long range order is present. There is local ordering with respect to the tetrahedral arrangement of oxygen (O) atoms around the silicon (Si) atoms. (Referred and reformed from Ref. 30)).

Stage I :

化学親和力が大きくマトリクス溶解が主
ここでの溶解速度は **forward rate** と呼ばれる

Stage II :

化学親和力が小さく飽和に近い条件
こうした条件では、ガラス固化体の溶解速度が小さいのみならず、時間とともに減少
ここでの溶解速度は **residual rate** と呼ばれる

Fig. 2 General dissolution curves for glass-water reaction

Amorphous silica is often considered as the surrogate for the glass, and it is known that glass dissolution starts at an initial high dissolution rate called “forward rate” after contact with solution. As the contact time between the glass and the solution prolonged, the ion activities such as concentration of dissolved Si increased in the solution, and then the solution composition comes to near saturation for the glass. Under such near saturated conditions, the glass dissolves at a low rate called “steady state rate” which is also known as residual rate or final rate. (Referred and reformed from Ref. 2)).

Fig. 3 Schematics of alteration layer at glass surface
Generally observed at the surface of altered glass leached
in deionized water or simulated groundwater.

和力がゼロになることはないと考えられている²⁾。

ガラス固化体の溶解速度は、一般に、(1)式に残存溶解速度(r_{residual})を加えた(2)式で表される。ここで、 r_{residual} は化学親和力に依らない溶解速度であり、時間、温度、溶液条件によって変化すると考えられている²⁾。

$$r = k(1 - Q/K) + r_{\text{residual}} \quad (2)$$

一方、ガラス固化体の溶解に伴って固化体表面に変質した領域が形成されることは広く知られている。**Fig. 3**は、脱イオン水や地下水中に浸漬させたガラス固化体の表面に形成されると考えられている²⁾変質領域(もしくは変質層)についての模式図である。変質領域は、通常、析出層、ゲル層および水和層から構成される。析出層とは、溶液からガラス固化体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ガラス組成とともに溶液組成にも依存する²⁾。Si-O結合の切断を伴うマトリクス溶解の過程でガラス固化体表面に形成される変質領域は「ゲル層」と呼ばれる²⁾。一方、化学親和力が減少しマトリクス溶解が抑制された条件(以下「飽和に近い条件」)においても、ガラス固化体表面には「水和層」と呼ばれる変質領域が形成されることが提唱されている²⁾。水和層とは、ガラスマトリクスへの水分子の拡散に伴う水素イオン(純水または水溶液中の水素イオンは水分子と結合してオキソニウムイオン($[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$)となって存在していると推定されている¹⁶⁾。以下「 H_3O^+ 」と示す。)とガラス固化体中のNaイオン等とのイオン交換反応やB-O結合の切断が生じた領域とされている。ゲル層とは異なり、水和層ではSi-O結合の網目構造は残ったままで、NaやB等の可溶性元素が抜け出ているものと考えられている^{6,11)}。

III. 人工バリアとしてのガラス固化体の性能を判断する指標

ガラス固化体からの廃棄物元素の溶出プロセスは複雑であり、廃棄物元素によっては、ガラス固化体の変質に伴い生成したゲル層や析出層(二次鉱物)等への取り込みによってガラス固化体表面に留まり、溶出しないものも存在す

る¹⁷⁾。

本報では、移行抑制機能を担保する人工バリアとしてのガラス固化体の健全性評価の観点として、ガラス固化体に含まれている廃棄物元素が溶液中に溶出するか否かに関わらず、溶解や変質の進展により未変質の領域がどれだけ失われたかをもって性能判断することとする。

ガラス固化体の溶解・変質量の指標としては、これまでに多くの研究者によってB(ホウ素)浸出量が用いられてきた。Bはガラス固化体に含まれるガラス成分の1つで、ガラスの骨格(網目構造)を構成する一元素である。脱イオン水中においてもSi濃度が飽和に近い溶液中においても、Bは可溶性であり再析出を生じ難いため、変質領域に留まることなく液中に溶出する。また、可溶性ゆえに液中B濃度が上昇してもガラスからの溶出は抑制されない。こうしたことから、ガラスからのB浸出量は、ガラス固化体の溶解・変質量、すなわち「未変質の領域が失われた程度」を知る上で有効かつ便利な指標と考えられており、本報においてもこの指標を用いることとする(以下「溶解・変質」を単に「溶解」と示す)。

IV. 飽和に近い条件でのガラス固化体の溶解メカニズム解明に向けたアプローチ

これまでに多くの研究者により、粉末状あるいはブロック状の模擬ガラス固化体試料を用いた、脱イオン水や模擬地下水などの様々な溶液中での浸出試験が行われ、浸出液中のSi濃度が見掛け上飽和に達した条件(**Fig. 2**におけるStage IIの状態。以下「Siの見掛けの飽和条件」)におけるガラス固化体からのBやNaの浸出量の経時変化に関するデータや、浸出後のガラス固化体の固相分析結果が得られている。また、非晶質シリカ飽和溶液等のあらかじめSi濃度を高くした溶液を用いることによって、試験初期からガラス固化体のマトリクス溶解を抑制した条件で行った浸出試験で取得された液相および固相分析結果についても報告されている^{11,18)}。

本章では、まず、飽和に近い条件におけるガラス固化体の溶解メカニズムとして提唱されている拡散律速および反応律速について、それぞれの律速過程となっている可能性のあるものを仮説として挙げた。次に、飽和に近い条件でのガラス固化体の溶解挙動を評価するために初期からSi濃度の高い溶液条件に調整された系で得られた既往の観察結果を始めとする様々な知見を踏まえて、飽和に近い条件における溶解速度を律速する過程について考察し、現時点で可能性が高いと考えられるガラス固化体の溶解メカニズムを以下に示すような考察に基づいて選定した。さらに、選定された溶解メカニズムの妥当性確認のために必要な事項について検討した。

1. 既往の研究成果を踏まえたガラス固化体溶解メカニズムの推定

Si の見掛けの飽和条件においてもガラス固化体からの B や Na の浸出が継続し、かつ可溶性元素である B や Na の浸出速度は時間とともに減少することが知られている。また、いくつかの試験では、これら元素の浸出量が、時間 (t) の平方根 (以下「 $\sqrt{t}$ 」) に比例して増加する (すなわち、浸出速度が $\sqrt{t}$ に反比例して減少する) ことも観察されており、B 等の浸出速度、すなわちガラス固化体の溶解速度がなんらかの物質の拡散によって支配されている可能性についても言及されている^{5-7,11,12,18-20)}。また、溶解速度を支配しているのは物質の拡散ではなく、第 II 章に示した H_3O^+ と Na とのイオン交換反応、あるいは B-O 結合の切断反応の速度である可能性も挙げられており²¹⁾、律速過程としては以下の仮説が挙げられる。

仮説①：拡散障壁となる変質層 (以下、「拡散層」) 中の B や Na^+ そのものの拡散速度が律速し、拡散層の厚さが時間とともに成長することで溶解速度が減少

仮説②：B-O 結合の切断や Na とのイオン交換を行うために必要な H_3O^+ もしくはその生成源となる水の、拡散層中における拡散速度が律速し、拡散層の厚さが時間とともに成長することで溶解速度が減少

仮説③： H_3O^+ と Na とのイオン交換反応速度が律速

仮説④： H_3O^+ による B-O 結合の切断反応速度が律速

ここで、仮説③や④において、溶解速度が時間とともに減少する理由としては、例えば、変質層中における水の活量低下の可能性が挙げられる。すなわち、固体量に比べて液体量が極端に少ないガラス固化体の変質層中では、水分子が束縛状態に置かれて活量が低下し、変質層の密度が成長するに伴って変質層と未変質領域との境界 (変質フロント) における H_3O^+ ないし水の活量が浸出液中に比べて低下することによって、Na のイオン交換や B-O 結合の切断/解離の反応速度が遅くなるといった可能性である。

(1) 変質層の観察

Mitsui ら¹⁸⁾は、60°C、75°C および 90°C の非晶質シリカ飽和溶液を用いた Si の見掛けの飽和条件下で浸出させたブロック状の模擬ガラス固化体の表面を二次イオン質量分析装置 (SIMS) で分析し、ガラス固化体表面からの深さ方向の元素濃度分布を調べている。その結果、浸出後のガラス固化体表面に B や Na 濃度の減少した変質層が形成され、その厚さが $\sqrt{t}$ に比例して増加することを観察している (90°C、400 日間の浸出で約 4 μm 厚さに成長)。また、変質層における Si 濃度が未変質ガラス固化体と同程度であり、B や Na のように減少していないことも観察されている。

この観察結果は仮説①や②と整合する。すなわち、第 II 章で示した変質層のうち、水和層、あるいはマトリクス溶解により形成された緻密な構造をもつゲル層といっ

た、いずれも Si を主構成成分とする変質層が拡散層となって物質移行を妨げ、その拡散層の厚さが時間とともに成長するというものである。さらに、変質層が密度の異なる種類以上の層からなり、それぞれの層が拡散障壁となっている可能性も考えられる。その一例として、Frugier らは、物質の拡散障壁となり得る複数の変質層として、未変質ガラスに近い側から、水の拡散が生じる “Hydration” 層、アルカリイオンと水素イオンとがイオン交換する “Alkali interdiffusion” 層、B や Na、水などが拡散する “Passivating reacting interface (PRI)” 層などが形成されることを想定し、各層の厚さや拡散係数を算出している¹⁴⁾。

(2) 元素浸出挙動の観察

上述の Mitsui らの浸出試験¹⁸⁾で得られた B と Na の浸出量はいずれも $\sqrt{t}$ に比例して増加し、かつ規格化質量損失が両者についてほぼ同等となっている。また、GLAMOR¹²⁾では、110°C の Si 飽和条件でのガラス固化体の浸出試験が行われ、B に加えて、ガラス固化体の網目構造を修飾する可溶性元素の 1 つであるリチウム (Li) の浸出量がいずれも $\sqrt{t}$ に比例して増加し、かつ両者の規格化質量損失もほぼ同等となることが報告されている。さらに、同 GLAMOR では、90°C の溶液中で 2 種類のガラス固化体を用いた最長 13 年間の浸出試験を実施し、Si 飽和条件において B と Li の規格化質量損失がほぼ同等となる結果を得ている。

一方、Grambow ら¹¹⁾は、pH を 2.5 から 11 の範囲で一定に調整した Si 濃度の高い溶液を用いて、ガラス固化体の浸出試験を行っている。その結果、pH 2.5 から 9.0 の範囲では、B 浸出量が溶液 pH の増加とともに減少することが観察されていることから、ガラスと水との反応速度、もしくは水の拡散速度が最も大きいのが pH 2.5 の条件であり、反応速度は pH の増大に伴って減少するとしている。また、pH 10 を超えると、B の浸出量は増加するが、これはガラスと水の反応、もしくは水の拡散よりも、マトリクス溶解が卓越したためと考察している。

この pH 依存性については、仮説①のように B や Na の拡散速度が律速しているとすれば B 浸出速度への pH 影響が生じることは考え難いが、溶液中の水素イオン濃度、すなわち H_3O^+ 濃度が高い低 pH 条件では、Na のイオン交換や B-O 結合の切断/解離の頻度が高くなることによって、変質フロントにおける B や Na の濃度が高くなり、その結果として拡散層中における B や Na の濃度勾配が高くなると考えると、説明可能である。一方、仮説②においては、低 pH 条件では H_3O^+ の拡散量が多くなり、その分ガラス溶解が進行することから、仮説と実験結果は整合する。さらに仮説②は、B や Na、Li の規格化質量損失が同等となる上述の結果とも整合する。

以上の考察により、筆者らが現状において可能性の高い

Table 1 Image of two dissolution mechanisms based on each hypothesis

	仮 説 ①	仮 説 ②
元素分布イメージ(実際は未変質ガラスと変質層の境界は連続的と考えられる)
元素挙動	<ul style="list-style-type: none"> • H_3O^+もしくは水が変質層中を拡散し, H_3O^+によるNaとのイオン交換やB-O結合の切断/解離が生じる。 • H_3O^+とのイオン交換反応等で生じたBやNa^+は変質層中を拡散によって移動。 	<ul style="list-style-type: none"> • H_3O^+もしくは水の変質層中拡散速度
律速反応	<ul style="list-style-type: none"> • BやNa^+の変質層中拡散速度 	<ul style="list-style-type: none"> • 変質層の厚さは時間とともに成長し, 変質層中におけるH_3O^+もしくは水の濃度勾配が時間とともに小さくなるので, Naとのイオン交換やB-O結合の切断/解離の頻度が低下。そのため, BやNa^+の浸出速度は時間とともに低下。
観察される結果	<ul style="list-style-type: none"> • 変質層の厚さは時間とともに成長し, 変質層中におけるBやNa^+の濃度勾配が時間とともに小さくなるので, BやNa^+の浸出速度は時間とともに低下。 • 変質層の厚さやBやNa^+の浸出速度は, それぞれの拡散速度に応じて, いずれも$\sqrt{t}$に比例して増加。 	<ul style="list-style-type: none"> • 変質層の厚さやBやNa^+の浸出速度は, いずれも同じ速度で$\sqrt{t}$に比例して増加。

The elemental profiles, elemental behaviors in altered layer and the reaction which controls glass dissolution rate.

と考えるガラス固化体の溶解メカニズムは, 仮説①もしくは②に基づいたメカニズムである。上述の, BやNa等の浸出量が $\sqrt{t}$ に比例して増加する観察結果等と仮説③, ④とは矛盾はしないものの, これらの仮説は観察結果を直接的に説明し得る根拠となるものではない。また, 仮説③, ④の確からしさについても, 次節で述べる筆者らの提案する研究の進展に伴って間接的に明らかになっていくものと考えられる。

仮説①, ②に基づいた溶解メカニズムにおけるガラス固化体表面で想定される元素等の分布イメージと, 想定されるガラス固化体表面での元素挙動と律速反応および観察される結果をTable 1に示す。

2. 推定した溶解メカニズムの妥当性確認のために必要な検討

第IV章1節で選定した溶解メカニズム(以下, 「本メカニズム」)は, 同節で引用した既往の測定・観察結果をよく説明できるが, 必ずしもその妥当性を十分に評価できているとはいえない。例えば, 想定している拡散層が水和層であるのか, それともゲル層であるのかを判断するための性状や構造についての観察報告例はない。また, 変質層において推定される H_3O^+ や水, B, Naの拡散速度については, 通常の拡散試験による直接的な測定に関する報告例もない。以下に, 必要と考えるデータとそれらの取得手法を具体的に示す。

本節では, 本メカニズムの妥当性確認のために必要なデータとそれを取捨する実験手法を提案する。

(1) 変質層の性状や構造の評価

本メカニズムの妥当性確認に当たっては, まず変質層の性状や構造の解明が必要と考える。すなわち, 飽和に近い条件で溶解したガラス固化体表面に形成される変質層が, 水和層であるのか, ゲル層であるのか, また, このいずれかが, 想定している拡散層に相当するものであるかを明らかにすることが必要である。

第IV章1節に示したように, Mitsuiら¹⁸⁾はSiの見掛けの飽和条件下でガラス固化体を浸出させ, その表面に形成された変質層中のSi濃度が未変質ガラス固化体と同程度であることを観察している。ガラス固化体表面の変質層のSi濃度が未変質ガラス固化体と同程度であることから, この変質層はゲル層や析出層ではなく, Si-O結合の切断を伴わない水和層である可能性が高いが, 現状では, 変質層の化学結合状態に関する研究報告はない。

変質層が水和層であれば, Si-O結合はほとんど切断されておらず未変質ガラス固化体と同様の構造で残存しており, ゲル層や析出層であれば, 網目構造は切断され未変質ガラス固化体とは異なる構造に変化していることになる。これを明らかにするためには, 例えば, Siの見掛けの飽和条件下で浸出させたガラス固化体試料について, フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)やX線光電子分光分析装置(XPS)などを用いて変質層におけるSi-Oの化学結合状態を分析すること, NMRを用いたBの配位数変化から構造変化についての情報を得ることなどによって, 未変質ガラス固化体やマトリクス溶解条件で形成したゲル層や析出層の構造と比較することが挙げられる。こうした分析にお

いては、原子核スピンを有する Si の安定同位体(Si-29)をドーピングしたガラス固化体試料を用いることも有効と考えられる。

一方、Si の見掛けの飽和条件下で形成される変質層が一種類の均質な水和層ではなく、密度の異なる複数の層からなり、高密度の層中における物質拡散がガラス固化体の溶解を律速している可能性も考えられる。このような複数の層の存在の有無を明らかにするためには、例えば、X線反射率法(XRR)を用いた変質層の厚さ、密度および層間の界面状態の解析が有効と考えられる。

加えて、第IV章1節に示したように、Si の見掛けの飽和条件下でのB浸出量とpHとの関係が本メカニズムの選定根拠の1つとなっていることから、幅広いpH条件においても本メカニズムが成立する必要がある。具体的には、pH約2から9までのSiの見掛けの飽和条件下で浸出させたガラス固化体に形成される変質層はいずれも水和層であり、その厚さが $\sqrt{t}$ に比例して増加していることの確認が必要である。手法としては、上述の化学結合状態の分析に加えて、変質層中におけるB、NaおよびSiといった元素濃度プロファイルをSIMSで分析することが挙げられる。

また、Inagakiら²⁰⁾は、60℃から120℃までの溶液中にて粉末状模擬ガラス固化体の浸出試験を行い、浸出液中Si濃度が飽和した後のB浸出量を観察している。その結果、60℃の条件では、約200日間の試験期間をとおして、Bの規格化質量損失は $\sqrt{t}$ に比例して増加するものの、80℃、100℃および120℃の条件では、約90日目を境に増加が抑制されている。この結果を踏まえると、温度によっては、変質層の性状や拡散層としての特性が変化する可能性も考えられることから、飽和に近い条件で形成される変質層の構造と温度との関係を調べることも重要である。こうした検討は、本メカニズムを反映したガラス固化体の溶解モデルを構築する際に必要となる適用条件・適用範囲を把握する上でも重要である。

(2) 変質層中の拡散現象の評価

飽和に近い条件でのガラス固化体からのBやNaの浸出量の時間変化から、これらが変質層中におけるなんらかの物質の拡散に律速されているものと想定して、拡散係数をフィッティングによって算出することは可能である。これまでに、60～190℃におけるSiの見掛けの飽和条件下で取得されたB浸出プロファイルから算出される拡散係数として、 $10^{-23} \sim 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ のオーダーの値が報告されている^{12,19,20)}。

しかしながら、本メカニズムにおいて着目しているような、飽和に近い条件で生成した変質層中における H_3O^+ や水、B、Na等の拡散速度データについて、これまでに拡散試験等によって直接的に取得した例はなく、メカニズムの妥当性確認のためにはこうしたデータの取得が必要と考える。

データ取得方法としては、例えば、浸入拡散試験が挙げられる。例えばNonakaらは、ガラス固化体中における核種の拡散係数を求めるため、未変質の模擬ガラス固化体の表面に ^{22}Na や ^{137}Cs を蒸着し、約150～300℃にて一定期間静置した後、イオンビームによるスパッタリング法を用いて、ガラス固化体表面から深さ方向についての核種の濃度プロファイルを測定し、Naについて $10^{-20} \sim 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ のオーダーの拡散係数の値を報告している²²⁾。

こうした試験を参考に、 $^2\text{H}(\text{D})$ や $^3\text{H}(\text{T})$ 、 ^6Li 、 ^{10}B などといった安定同位体や放射性同位体をトレーサーとして、これらをガラス固化体に蒸着もしくは塗布し、拡散させたガラス固化体中の深さ方向の核種濃度分布をSIMS等によって測定し、ガラスマトリクス中の拡散係数データを取得することが可能と考える。同様の浸入拡散試験を、非晶質シリカ飽和溶液中で表面に変質層を生成させたガラス固化体を用いて行い、変質層中における核種の濃度プロファイルとガラスマトリクス中での濃度プロファイルとを比較することによって、当該変質層がガラスマトリクスと同程度の拡散障壁となり得るか等についてのデータを得ることも、本メカニズムの妥当性確認に当たって有用な情報となると考える。

この際、可能な限り、蒸着あるいは塗布したトレーサーによるコンタミネーションを避けるための工夫が必要である。例えば、加工可能な厚さのなるべく薄い試験片試料を用いて侵入拡散試験を行い、蒸着あるいは塗布面の反対側から研磨していくなどの手法を用いて、SIMS等による分析は塗布面とは反対側から行うことが望ましい。

また、 H_3O^+ の拡散については、トレーサーとして ^3H (トリチウム)または ^2H (重水素)で標識した H_2O を用いた拡散実験が考えられる。この場合、単なる水の拡散速度ではなく H_3O^+ の拡散速度を取得するために、 H_3O^+ 濃度(pH)をパラメータとした拡散試験を行い、得られた ^3H ($^3\text{HH}_2\text{O}^+$ など)の拡散係数とpHとの関係から、 H_3O^+ の拡散速度を導出することが考えられる。

さらに、拡散速度の温度依存性データを、試験条件を揃えて系統的に取得・評価することが重要である。浸出液中Si濃度が飽和した後のB等の浸出量をフィッティングして算出した拡散係数の温度依存性データについては、これまでに報告されている^{19,20)}。例えばInagakiら²⁰⁾は、フィッティングにより算出された拡散係数がアレニウス則に従う温度依存性を示すことを確認している。また、温度依存性から求めた活性化エネルギーの値として49 kJ/molを報告している。この値は、McGrailら²¹⁾によって示された、15 wt%の Al_2O_3 を含むAl-Na-Si系ガラスで生じるアルカリイオン交換反応に対するエネルギー障壁と同じ値であり、Ginら²³⁾により算出されたガラス固化体のResidual rate(Fig. 2 参照)に対する活性化エネルギー；53 kJ/molにも近い。こうした値と、筆者らが提案した手法で得た拡散速度に対する活性化エネルギーを比較することによ

て、ガラス固化体の溶解反応メカニズムを検討することが有効と考える。

V. 性能評価に適用可能な溶解モデルの検討に際しての留意事項

ガラス固化体の性能評価に適用可能な溶解モデルを構築するためには、そのモデルが、解明された溶解メカニズムを忠実に反映したものであることはいうまでもなく、さらにいくつかの検討すべき事項がある。本章では、主なものとして、ガラス固化体の表面積に関する事項および変質領域の安定性に関する事項について述べる^{b)}。

さらに、飽和に近い条件における溶解モデルの適用条件・適用範囲を把握する上で把握しておくことが必要な事項として、処分環境において飽和条件に影響を及ぼす可能性のある事象について述べる。

1. ガラス固化体の表面積

ガラス固化体の溶解は、溶液と接触した表面で生じることから、ガラス固化体の性能評価を行うためには、溶解に寄与するガラス固化体表面積を考慮した溶解モデルとする必要がある。表面積はガラス固化体の割れによって増大する。生じる可能性のある割れとしては、製作時の冷却によって発生するもの^{24,25)}と、処分場閉鎖後におけるオーバーパックの腐食膨張等によって生じた応力によって発生するいわゆる「長期割れ」と呼ばれるものがある。

このうち、後者の長期割れを評価することは極めて複雑で困難な課題である。しかしながら、性能評価を行うべき時間スケールにおいて、こうした事象の発生とその影響を無視できないのであれば、なんらかの評価が必要と考えられ、科学的根拠を示さずに表面積を、例えば10倍あるいは100倍と設定することによって保守性を判断することは

^{b)} 溶解モデルの検討とは直接関係しないが、性能評価における運用に際しての注意点としては、以下のようなものが挙げられる。すなわち、これまでに溶解メカニズムやモデルの研究開発を行うに当たって使用・参照されたガラス固化体試料の多くは、人工バリアとしての設計概念を踏まえて模擬・調製されているものと考えられる。したがって、こうした設計概念を踏まえて構築されたガラス固化体の溶解モデル等を、実際に処分されるガラス固化体(以下「実ガラス固化体」)の性能評価に適用するに当たっては、実ガラス固化体が、溶解モデル等が前提としているガラス固化体と、性能に関わる点で同等のものであることについても確認が必要と考える。

こうした確認については、既往の技術的知見および今後、試験的あるいは廃棄体として作製されるガラス固化体や実ガラス固化体の分析等を踏まえて、品質保証していくことが重要と考える。特に、材料、寸法、据付等の確認が可能な他の人工バリアと異なり、実ガラス固化体は再処理施設においてキャニスタに封入されることから、処分場で実ガラス固化体を受け取る際に直接中身を確認することは困難である。したがって、ガラス固化体の性状や放射性物質のインベントリといった性能に関わる事項については、主として再処理施設における工程履歴などの書類による確認が行われ、その品質保証が極めて重要となるものと考えられる。

難しい。したがって、長期割れが想定される時期を人工バリアとしてのガラス固化体の寿命と評価することも含めて、オーバーパックの腐食膨張挙動と発生する応力による割れの増加量についての検討が必要であると考えられる。

一方、外部表面と、割れ目部分における内部表面との、接触溶液体積に対する固体表面積の比(S/V)の違いが溶解速度に及ぼす影響についても研究されている。Verney-Carron らは、1,800年間安定な環境条件が維持されていたと想定される海水中に浸っていた考古学的ガラスブロックを観察し、ガラス製造時に生じた微細な割れ目部分に生じた変質層の量から、割れの幅によって表面積当たりの変質量が異なることを示している²⁶⁾。これは、割れにより生じた表面積が等しくガラス固化体の溶解に寄与する表面積にはなり得ないことを意味する。Verney-Carron らの観察したガラスが保持された海水環境における Si 濃度は不明とされているが、こうした割れの幅による単位表面積当たりの溶解速度の違いが、飽和に近い条件での溶解においても生じる可能性について検討することは有用と考える。

2. 変質層の安定性

第 IV 章 1 節に示したような溶解メカニズムに則した溶解モデルを、数千年や数万年の時間スケールの性能評価に適用するためには、そのような期間において、拡散障壁としての変質層が、物理的・化学的に安定であることについての科学的根拠が必要である。

そうした科学的根拠が得られなければ、例えば数千年や数万年に渡ってガラス固化体の溶解速度が減少するという上記モデルの説得力は不十分である。その場合は、数千年や数万年の評価については、変質層の物理的・化学的安定性が確認できる数年間の試験によって得られた溶解速度を一定として外挿することも考えられる。こうした設定は一見、第 2 次取りまとめにおける設定と同じに受け止められるかもしれないが、その設定が保守的であると説得力をもって判断できるか否かという点で大きく異なるを考える。

試験的に達成可能な時間スケールをはるかに超える数百年や数千年といった長期における変質層の安定性についての科学的根拠を与える研究としては、ナチュラルアナログが挙げられる。初期条件や、飽和の程度といった環境条件および反応期間などの履歴を高い信頼性をもって把握できる試料は、有効な傍証となり得ると考える。特に、微細な幅の亀裂表面では、固液比が大きく、飽和に近い条件が維持されやすいため、こうした領域に着目した観察が有効と考える。

3. 飽和条件に影響を及ぼす可能性のある事象

処分環境におけるガラス固化体周辺の地下水中 Si 濃度に影響を及ぼすと考えられる事象としては、緩衝材を介した Si の散逸や二次鉱物の生成による液中 Si の著しい消費などが挙げられる。

緩衝材を介したSiの散逸については、例えばGLASTABにおいて、緩衝材中でのSiの拡散係数についての検討が行われている¹³⁾。

二次鉱物の生成による液中Siの消費とは、Siを含む安定なケイ酸塩鉱物の析出、成長によって、液中Siが消費され、ガラス固化体の溶液に対する化学親和力の大きい状態が維持されることによりガラス固化体の溶解が促進される事象である。Strachanらは、アルミニウム含有率の高いガラス固化体を用いた浸出試験を行い、ゼオライト系鉱物の生成によって溶液中からSiが消費され、ガラス固化体の溶解が促進されることを観察している^{27,28)}。また、セメントを共存させた単純組成のガラス溶解試験において、カルシウムシリケート水和物(C-S-H)の生成により液中Siが消費され、ガラスのマトリクス溶解が継続する結果も示されている²⁸⁾。

このような二次鉱物の生成による液中Siの著しい消費現象については、第2次取りまとめで示されているような組成のガラス固化体をオーバーパックや緩衝材によって覆う設計であれば、基本的には想定されないと考えられる。

一方、オーバーパック材である鉄がガラスから溶出したSiと反応し鉄シリケート化合物を生成することによって、液中Siが消費される可能性も指摘されている。こうした事象の発生の可能性や影響の程度について検討しておくことが必要と考える。

VI. ま と め

飽和に近い条件でのガラス固化体の溶解メカニズムについて検討するため、既往の研究成果を調査した。これまでに粉末状あるいはブロック状の模擬ガラス固化体試料を用いた浸出試験が行われ、浸出液中のSi濃度が見掛け上飽和に達した条件におけるガラス固化体からのBやNaの浸出量の時間変化に関するデータや、浸出後のガラス固化体の固相分析結果が得られている。また、あらかじめ溶液中のSiが飽和するまで非晶質シリカを溶解させてSi濃度を高くした溶液を用いることによって、初期からガラス固化体のマトリクス溶解を抑制した条件で行った浸出試験で取得された液相および固相分析結果についても報告されている。具体的には、マトリクス溶解が抑制された飽和に近い条件では、pHが低いほど、すなわち H_3O^+ 濃度が高いほどガラス固化体の溶解速度が大きいことに加え、試験初期からマトリクス溶解が抑制された条件においても変質層が形成し、その厚さが時間とともに成長することが観察されている。こうした技術的知見を踏まえて、溶解速度を律速する過程について考察し、現時点で可能性が高いと考えられるガラス固化体の溶解メカニズムとして、変質層中のBやNaあるいは H_3O^+ や水の拡散速度が律速する仮説等に基づいた溶解メカニズムを選定した。

また、その妥当性確認のために必要な情報として、変質層中におけるSi-O等の化学結合状態に関するデータ、変

質層中における各元素の拡散係数データを挙げ、それらを取得するための同位体を用いた実験手法を提案した。

さらに、ガラス固化体の性能評価に適用可能な溶解モデルの検討に際しての留意事項として、割れによる表面積の増大、変質層の安定性および飽和条件に影響を及ぼす可能性のある事項について示した。

本報を取りまとめるに当たって、貴重なご助言を頂いた日本原子力研究開発機構の三ツ井誠一郎氏、河村和廣氏、中山真一氏、財放射線利用振興協会の堀田克敏氏、(株)ナイスの光本義文氏に感謝いたします。

— 参 考 文 献 —

- 1) 原子力安全・保安部会 廃棄物安全小委員会, “放射性廃棄物の地層処分に係る安全規制制度のあり方について” (2006).
- 2) 稲垣八穂広, 三ツ井誠一郎, 牧野仁史, 他, “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—,” 原子力バックエンド研究, **10**, 69–83 (2004).
- 3) 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 (1999).
- 4) 原子力安全委員会, 低レベル放射性廃棄物埋設に関する安全規制の基本的考え方(中間報告), (2007).
- 5) T. Ohe, M. Tsukamoto, M. Kinoshita *et al.*, “Analysis of high-level waste glass performance by the physical and geochemical simulation code STRAG4,” *Waste Manage.*, **11**, 191–203 (1991).
- 6) K. Lemmens, P. V. Iseghem, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **257**, 49–56 (1992).
- 7) Y. Inagaki, H. Furuya, K. Idemitsu *et al.*, “Corrosion behavior of a powdered simulated nuclear waste glass: A corrosion model including diffusion process,” *J. Nucl. Mater.*, **208**, 27–34 (1994).
- 8) C. Jégou, S. Gin, F. Larché, “Alteration kinetics of a simplified nuclear glass in an aqueous medium: effects of solution chemistry and of protective gel properties on diminishing the alteration rate,” *J. Nucl. Mater.*, **280**, 216–229 (2000).
- 9) S. Gin, J. P. Mestre, “SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5,” *J. Nucl. Mater.*, **295**, 83–96 (2001).
- 10) E. Vernaz, S. Gin, C. Jégou *et al.*, “Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modeling,” *J. Nucl. Mater.*, **298**, 27–36 (2001).
- 11) B. Grambow, R. Muller, “First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment,” *J. Nucl. Mater.*, **298**, 112–124 (2001).
- 12) P. Van Iseghem, M. Aertsens, S. Gin *et al.*, *A Critical Evaluation of the Dissolution Mechanisms of High-level Waste Glasses in Conditions of Relevance for Geological Disposal (GLAMOR)* (2007).
- 13) I. Ribet, S. Gin, N. Godon *et al.*, *Long-term Behavior of Glass: Improving the Glass Source Term and Substantiating the Basic Hypotheses (GLASTAB)* (2007).
- 14) P. Frugier, S. Gin, Y. Minet *et al.*, “SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the

- new GRAAL model,” *J. Nucl. Mater.*, **380**, 8–21 (2008).
- 15) B. Grambow, “A general rate equation for nuclear waste glass corrosion,” *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **44**, 15–27 (1985).
- 16) 岩波書店, 岩波 理化学事典 第5版, 187 (1998).
- 17) Y. Inagaki, A. Shinkai, K. Idemitsu *et al.*, “Aqueous alteration of Japanese simulated waste glass P0798: Effects of alteration —phase formation on alteration rate and cesium retention,” *J. Nucl. Mater.*, **354**, 171–184 (2006).
- 18) S. Mitsui, R. Aoki, “Effect of a siliceous additive on aqueous alteration of waste glass with engineered barrier materials,” *J. Nucl. Mater.*, **298**, 184–192 (2001).
- 19) B. Grambow, W. Lutze, R. Muller, “Empirical dissolution rate law for the glass R7T7 contacting halite- and silica-saturated brines,” *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **257**, 143–150 (1992).
- 20) Y. Inagaki, T. Saruwatari, K. Idemitsu *et al.*, “Temperature dependence of long-term alteration rate for aqueous alteration of P0798 simulated waste glass under smectite forming conditions,” *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **932**, 321–328 (2006).
- 21) B. P. McGrail, J. P. Icenhower *et al.*, “The structure of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass: impact on sodium ion exchange in H_2O and D_2O ,” *J. Non-Cryst. Solids*, **296**, 10–26 (2001).
- 22) K. Nonaka, H. Nakajima, S. Mitsui *et al.*, “Self-diffusion of ^{22}Na and ^{137}Cs simulated nuclear waste glass,” *Mat. Trans.*, **43**, 654–659 (2002).
- 23) S. Gin, N. Godon, I. Ribet *et al.*, “Long-term behavior of R7T7-type nuclear glass: current state of knowledge and outlook,” *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **824**, 327–332 (2004).
- 24) R. D. Peters, S. C. Slate, “Fracturing of simulated high-level waste glass in canisters,” *Nucl. Eng. Des.*, **67**, 425–445 (1981).
- 25) F. Laude, E. Vernaz, M. Saint-Gaudens, “Fracture appraisal of large scale glass blocks under realistic thermal conditions,” *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **11**, 237–249 (1982).
- 26) A. Verney-Cannon, S. Gin, G. Libourel, “A fractured roman glass block altered for 1,800 years in seawater: Analogy with nuclear waste glass in a deep geological repository,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**, 5372–5385 (2008).
- 27) D. M. Strachan, T. L. Croak, “Compositional effects on long-term dissolution of borosilicate glass,” *J. Non-Cryst. Solids*, **272**, 22–33 (2000).
- 28) D. M. Strachan, “Glass dissolution: testing and modeling for long-term behavior,” *J. Nucl. Mater.*, **298**, 69–77 (2001).
- 29) 前田敏克, 馬場恒孝, 堀田克敏, 他, “セメント共存下でのスラグの溶解挙動,” 日本原子力学会和文論文誌, **4**, 242–247 (2005).
- 30) 土橋正二, ガラスの化学, 講談社(1972).
-