

JAERI-M
85-014

模擬高レベル廃棄物固化体と岩石との熱水反応
—300℃, 30MPaにおける実験—

1985年2月

熊田政弘・村上 隆・村岡 進

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-
mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1985

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 柳高野高速印刷

模擬高レベル廃棄物固化体と岩石との熱水反応
- 300℃, 30MPaにおける実験 -

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部
熊田政弘・村上 隆・村岡 進

(1985年1月23日受理)

高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全性評価において、天然バリアである地層のバリア性能とその機構は重要な要素である。火成岩のバリア性を検討するために、花崗岩と玄武岩とを模擬高レベル廃棄物固化体と300℃, 30MPaの熱水条件下で共存させ、その反応の相違について検討した。その結果、造岩鉱物のうち長石の溶解が反応系に大きく関与しており、花崗岩と玄武岩は熱水系における挙動が著しく異なるが、ガラス固化体と岩石とが共存した場合にはガラスの熱水下における溶解度が鉱物のそれより大きいので、系はガラスの溶解に支配され、母岩の違いによる系の差は顕著でなかった。また、廃棄物ガラス固化体から溶出した廃棄物元素のうちセシウムの一部は、溶出したケイ素と結合して新しく含セシウムケイ酸塩鉱物を形成し、ストロンチウムは反応後の固相中にとどまり、液相中にはほとんど検出されなかった。

JAERI-M 85-014

Hydrothermal interactions between simulated high-level
waste glass and rocks at 300°C, 30 MPa

Masahiro KUMATA, Takashi MURAKAMI and Susumu MURAOKA

Department of Environmental Safety Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received January 23, 1985)

The interactions of high-level waste (HLW) glass and rocks have been investigated under hydrothermal conditions at 300°C and 30 MPa, for the safety evaluation on a disposal of solidified HLW in deep geological environments. The rocks, the simulated HLW glass and water used for this study were granite and basalt, a borosilicate glass containing 20 wt% simulated nonradioactive HLW and deionised water.

The solubility of feldspar minerals which is included both granite and basalt played an important role in the reactions of the rock-water systems and the aspects of the reactions were substantially different between granite-water system and basalt-water system because of different contents of feldspar minerals of both rocks. On the contrary, in the simulated HLW glass-rock-water systems, the behavior of the HLW elements in granite was similar to that in basalt for solubility of glass is larger than that of feldspar minerals. New crystalline phases of silicate minerals including Cs were formed during hydrothermal treatment of both systems of granite and simulated HLW glass, and basalt and simulated HLW glass. Strontium was hardly detected in the solutions of hydrothermal treatment.

Keywords ; Hydrothermal Interaction, High Level Waste, Geological Disposal, Granite, Basalt, Simulated HLW Glass

目 次

1. はじめに	1
2. 実 験	1
2.1 試 料	1
2.2 実験系	2
2.3 分 析	3
3. 結果および考察	3
3.1 岩石-水系	3
3.2 模擬ガラス固化体-水系	4
3.3 岩石-模擬ガラス固化体-水系	5
4. まとめ	6
謝 辞	6
参考文献	6

CONTENTS

1. Introduction	1
2. Experimental	1
2.1 Materials	1
2.2 Hydrothermal systems	2
2.3 Analysis methods	3
3. Results and Discussion	3
3.1 Rock - water system	3
3.2 Simulated HLW glass - water system	4
3.3 Rock - simulated HLW glass - water system	5
4. Conclusions	6
Acknowledgement	6
References	6

1. は じ め に

高レベル放射性廃棄物の地層処分は、人工バリアおよび天然バリアの多重バリアによって、将来予測しない事故があっても人類に対しての影響がないようにするシステムである。多重バリアのうち地層に期待する性能は、放射性廃棄物を非常な長期間安全に収納しておける事、また万一地下水が侵入して放射性核種が人工バリアから漏洩しても、核種の減衰に必要な十分な長期間、人間環境への移行を遅延させることである。

従って地層処分の安全評価において地下水による処分場からの放射性核種の放出と、それに引続く地層中での核種の移行を評価する事は重要である。地下水の媒介による放射性核種の移行に対して天然バリアの持つ遅延効果の機構を解明するためには、岩石-水および廃棄物固化体からの浸出成分と岩石との化学反応を明らかにする必要がある。廃棄物固化体の、あるいは岩石と廃棄物固化体共存下での熱水反応の研究は、処分初期の異常時評価^{1),2)}、あるいは固化体相互の性能比較評価^{3),4)}のために高温高圧下で行なわれている。ホウケイ酸ガラス固化体の熱水実験では、ガラス固化体は300℃、30MPaの条件下では不安定で容易にpolluciteなどのケイ酸塩を形成したり²⁾、あるいはnontroniteなどの層状ケイ酸塩、などに変質してしまう⁴⁾ことが報告されている。また玄武岩や頁岩および花崗閃緑岩などと共存した場合の高レベル放射性廃棄物固化体と岩石との間の熱水条件下での相互作用に関する研究も行なわれており、pollucite, wecksite, aegirineなどのケイ酸塩鉱物の生成が報告されている^{3),5),6)}

筆者らは、処分岩体の化学組成ならびに鉱物組成の天然バリア性能に及ぼす影響について検討する目的で、火成岩のうち酸性の深成岩である花崗岩と、塩基性の火山岩である玄武岩の二種について模擬高レベル放射性廃棄物固化体と共存させて熱水実験を行い、生成鉱物の同定および浸出液の分析により、岩石の構成鉱物の熱水条件下での挙動に注目し、両岩石の比較を試みた。

高レベル放射性廃棄物固化体としては、各国ですでに研究され、最も有力な処分用固化体であるホウケイ酸ガラス固化体を取りあげた。高レベル放射性廃棄物固化体に含有されている廃棄物元素のうち、浸出率の高いアルカリ金属元素(Cs)とアルカリ土類金属元素(Sr)に注目して検討を進めた。

2. 実 験

2.1 試 料

〈模擬高レベル廃棄物固化体〉

実験に用いたものは、高レベル廃棄物を非放射性元素で模擬した仮焼体を20wt%含有するホウケイ酸ガラス固化体(以下単に「ガラス固化体」と記述する)で、桐山ほか、(1980)⁷⁾に従って作成したものである。すなわち、高レベル廃棄中のF.P.を非放射性同位元素で模擬し、アクチニド元素と希土類元素とを「混合希土」の試薬で模擬した"JW-B"組成⁸⁾を持つ仮焼体とベースガラスを別々に作成し、両者を粉碎後、重量比1:4にして量りとりV型ミキサーにより混合した。この粉末混合物を白金ルツボの中で1150℃、90分間で溶融し、500℃で2時間保持した後

1. は じ め に

高レベル放射性廃棄物の地層処分は、人工バリアおよび天然バリアの多重バリアによって、将来予測しない事故があっても人類に対しての影響がないようにするシステムである。多重バリアのうち地層に期待する性能は、放射性廃棄物を非常な長期間安全に収納しておける事、また万一地下水が侵入して放射性核種が人工バリアから漏洩しても、核種の減衰に必要な十分な長期間、人間環境への移行を遅延させることである。

従って地層処分の安全評価において地下水による処分場からの放射性核種の放出と、それに引続く地層中での核種の移行を評価する事は重要である。地下水の媒介による放射性核種の移行に対して天然バリアの持つ遅延効果の機構を解明するためには、岩石-水および廃棄物固化体からの浸出成分と岩石との化学反応を明らかにする必要がある。廃棄物固化体の、あるいは岩石と廃棄物固化体共存下での熱水反応の研究は、処分初期の異常時評価^{1),2)}、あるいは固化体相互の性能比較評価^{3),4)}のために高温高圧下で行なわれている。ホウケイ酸ガラス固化体の熱水実験では、ガラス固化体は300℃、30MPaの条件下では不安定で容易にpolluciteなどのケイ酸塩を形成したり²⁾、あるいはnontroniteなどの層状ケイ酸塩、などに変質してしまう⁴⁾ことが報告されている。また玄武岩や頁岩および花崗閃緑岩などと共存した場合の高レベル放射性廃棄物固化体と岩石との間の熱水条件下での相互作用に関する研究も行なわれており、pollucite, wecksite, aegirineなどのケイ酸塩鉱物の生成が報告されている^{5),5),6)}

筆者らは、処分岩体の化学組成ならびに鉱物組成の天然バリア性能に及ぼす影響について検討する目的で、火成岩のうち酸性の深成岩である花崗岩と、塩基性の火山岩である玄武岩の二種について模擬高レベル放射性廃棄物固化体と共存させて熱水実験を行い、生成鉱物の同定および浸出液の分析により、岩石の構成鉱物の熱水条件下での挙動に注目し、両岩石の比較を試みた。

高レベル放射性廃棄物固化体としては、各国ですでに研究され、最も有力な処分用固化体であるホウケイ酸ガラス固化体を取りあげた。高レベル放射性廃棄物固化体に含有されている廃棄物元素のうち、浸出率の高いアルカリ金属元素(Cs)とアルカリ土類金属元素(Sr)に注目して検討を進めた。

2. 実 験

2.1 試 料

<模擬高レベル廃棄物固化体>

実験に用いたものは、高レベル廃棄物を非放射性元素で模擬した仮焼体を20wt%含有するホウケイ酸ガラス固化体(以下単に「ガラス固化体」と記述する)で、桐山ほか、(1980)⁷⁾に従って作成したものである。すなわち、高レベル廃棄中のF.P.を非放射性同位元素で模擬し、アクチニド元素と希土類元素とを「混合希土」の試薬で模擬した"JW-B"組成⁸⁾を持つ仮焼体とベースガラスを別々に作成し、両者を粉碎後、重量比1:4にして量りとりV型ミキサーにより混合した。この粉末混合物を白金ルツボの中で1150℃、90分間で溶融し、500℃で2時間保持した後

30°C/hの割合で徐冷して作成した。この模擬ガラス固化体の湿式による化学分析値をTable 1に示した。

<岩石>

実験には酸性の深成岩である花崗岩と、塩基性の火山岩である玄武岩の2種を用いた。花崗岩は、茨城県稲田町から採取して来た完晶質中粒の黒母雲花崗岩で、従来稲田型⁹⁾に分類されていたもので、高橋(1982)¹⁰⁾の分類によれば『粗粒カコウ岩』に属するものである。稲田型花崗岩については、K/Ar法による年代測定でおよそ60 m.y.と報告されている¹¹⁾。作成した岩石薄片の光学顕微鏡写真をFig. 1.1に示した。花崗岩は主に、石英、斜長石、微斜長石、カリ長石および黒母雲からなり、少量の磁鉄鉱とアパタイトを含有している。また、Table 2に実験に用いた2種の岩石の湿式による化学分析値を示したが、花崗岩のそれをすでに公表されているものと比較するとほぼ同様の化学組成を有しており、新鮮で典型的な花崗岩である。

玄武岩は、兵庫県玄武洞のカンラン石玄武岩で、作成した岩石薄片の光学顕微鏡写真をFig. 1.2に示す。主に斜長石、カンラン石、輝石および磁鉄鉱から成っている。Table 2に示した湿式化学分析値をみると、この玄武岩はアルミナに富んでおり、高アルミナ玄武岩¹²⁾に分類されるものである。花崗岩と玄武岩とでは化学組成ばかりでなく、鉱物組成や、成因に由来する所の鏡下での組織の様子が異なっている。玄武岩は花崗岩に比べて化学組成においてはシリカに乏しく、鉄、マグネシウムおよびカルシウムに富んでいる。また鉱物組成において玄武岩は石英を含まないのが花崗岩と大きく異なる点で、代わりにカンラン石、輝石などの鉄やマグネシウムを多く含む鉱物や、磁鉄鉱などの金属酸化物鉱物を多量に含有する点においても花崗岩とは異なっている。さらにその組織に関しては、花崗岩が完晶質であるのに対して玄武岩は斑晶組織を示している。

2.2 実験系

温度及び圧力範囲は、J. G. McCarthy et al. (1978)¹⁾など高レベル廃棄物固化体に関する熱水反応についての幾つかの報告^{2), 3), 4), 5)}にならって300°C, 30MPaに設定した。

試料容器としては、変形が自由で反応に不活性な金(Au)を材料とするテストチューブを用いた。内径5mmの金のチューブ内に固体試料とイオン交換水をいれ、チューブ両端はアーク溶接により密封した。このテストチューブをオートクレーブ内にいれ、水を圧力媒体として300°C, 30MPaの条件下に30日間保持した。

岩石およびガラス固化体は打砕後メノウ乳鉢により200メッシュ以下に粉砕したものをを用いた。

岩石とガラス固化体を共存させる時は、重量比1:1として量りとったものをV型ミキサーにより混合し、この混合物を固体試料とした。固体試料と液体との重量比は、およそ1:10となるようにイオン交換水をテストチューブ内に注入した。

試料を封入したテストチューブは、オートクレーブ内にて、水を圧力媒体として300°C, 30MPaに30日間保持した後、急冷した。各テストチューブの重量を精評し、実験の前後で重量変化の無かったことを確認した。

実験後、テストチューブはビーカーの中でハサミを用いて開封した。片端を切断した後他端に向かって切開し、25~35mlのイオン交換水で固相を洗浄するとともに液相を希釈した。液相の希

積に必要としたイオン交換水の重量を精評した後、遠心分離器により固相と希釈した溶液とに分離した。

2.3 分 析

希釈した溶液について、アルミニウム、カルシウム、セシウム、鉄、カリウム、マグネシウム、マンガン、ナトリウム、ケイ素およびストロンチウムの10元素について、原子吸光分光分析器および誘導プラズマ発光分光分析器(ICP)をもちいて溶存陽イオンの定量分析を行った。カリウム、ナトリウムおよびセシウムの3元素については原子吸光分光分析器を用い、他の7元素についてはICPにより分析した。使用した機種は島津製作所製原子吸光/フレイム分光光度計AA-620型と、第二精工舎製JY38P-Ⅲ型プラズマ発光分光装置である。

分離した固相は乾燥後、双眼の実体鏡で観察し、理学電機製試料水平ゴニオ型X線回折装置およびパウダカメラを用いて検討を行った。またテストチューブ内壁面に析出した微小な結晶については、島津製作所製X線マイクロアナライザー(EPMA)を用いて2次電子線像によりその結晶外形を観察すると共に特性X線を検出することによりその化学組成について検討を行った。

3. 結果および考察

3.1 岩石-水系

本系の液相の分析結果をTable 3, Run No 1, 2に示す。Run No 1と No 2の各溶存元素を比較すると、花崗岩に比べて玄武岩試料の方にアルミニウム、鉄およびマグネシウムが多く、ナトリウムとカリウムのアルカリ金属は両岩とも大差なく、溶存しているケイ素は原岩にシリカの少ない玄武岩(Table 2参照)の溶液中に多い。各分析元素について原試料に対する溶存量の割合は、花崗岩中のアルミナの0.07%から玄武岩中のカリウムの3.64%まで変化に富んでおり、熱水条件下では岩石は均質に溶解しないことを示しており、鉱物の選択的な溶解が行われていると考えられる。実験後の液相は両岩石の組成の違いを反映しているものではなく、花崗岩と玄武岩とでは、液相における両者の違いは、原岩の組成よりも鉱物組成に大きく依存していると考えられる。

実験後の固相中の結晶相を粉末X線回折法により検討した結果、花崗岩の場合は熱水処理後に新しい鉱物の生成は見られず回折パターンにおいて長石および黒母雲のピークが石英のピークに対して相対的に小さくなっているのが認められたにすぎなかった(Fig. 2(1), (2))。一方、玄武岩では処理後、新たに $2\theta = 6^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$, 原子面間隔 $d = 14 \text{ \AA}$)付近に大きなピークが出現した(Fig. 3(1), (2))。この回折ピークはエチレングリコール処理により、 $2\theta = 5.2^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$, $d = 17 \text{ \AA}$)に変化し、 500°C の加熱処理では $2\theta = 9.8^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$, $d = 9 \text{ \AA}$)に変化したことから、 14 \AA に底面反射をもつ montmorillonite (di-octahedral スメクタイト)¹³⁾ であると同定した。これは玄武岩試料の液相にケイ素が多かったという結果と合せると、玄武岩-水系では長石の溶解が系において優勢で、系内では次の反応が進み montmorillonite が形成されたものと考えられる。

積に必要としたイオン交換水の重量を精評した後、遠心分離器により固相と希釈した溶液とに分離した。

2.3 分 析

希釈した溶液について、アルミニウム、カルシウム、セシウム、鉄、カリウム、マグネシウム、マンガン、ナトリウム、ケイ素およびストロンチウムの10元素について、原子吸光分光分析器および誘導プラズマ発光分光分析器（ICP）をもちいて溶存陽イオンの定量分析を行った。カリウム、ナトリウムおよびセシウムの3元素については原子吸光分光分析器を用い、他の7元素についてはICPにより分析した。使用した機種は島津製作所製原子吸光／フレイム分光光度計AA-620型と、第二精工舎製JY38P-Ⅲ型プラズマ発光分光装置である。

分離した固相は乾燥後、双眼の実体鏡で観察し、理学電機製試料水平ゴニオ型X線回折装置およびパウダカメラを用いて検討を行った。またテストチューブ内壁面に析出した微小な結晶については、島津製作所製X線マイクロアナライザー（EPMA）を用いて2次電子線像によりその結晶外形を観察すると共に特性X線を検出することによりその化学組成について検討を行った。

3. 結果および考察

3.1 岩石-水系

本系の液相の分析結果をTable 3, Run No.1, 2に示す。Run No.1とNo.2の各溶存元素を比較すると、花崗岩に比べて玄武岩試料の方にアルミニウム、鉄およびマグネシウムが多く、ナトリウムとカリウムのアルカリ金属は両岩とも大差なく、溶存しているケイ素は原岩にシリカの少ない玄武岩（Table 2参照）の溶液中に多い。各分析元素について原試料に対する溶存量の割合は、花崗岩中のアルミナの0.07%から玄武岩中のカリウムの3.64%まで変化に富んでおり、熱水条件下では岩石は均質に溶解しないことを示しており、鉱物の選択的な溶解が行われていると考えられる。実験後の液相は両岩石の組成の違いを反映しているものではなく、花崗岩と玄武岩とでは、液相における両者の違いは、原岩の組成よりも鉱物組成に大きく依存していると考えられる。

実験後の固相中の結晶相を粉末X線回折法により検討した結果、花崗岩の場合は熱水処理後に新しい鉱物の生成は見られず回折パターンにおいて長石および黒母雲のピークが石英のピークに対して相対的に小さくなっているのが認められたにすぎなかった（Fig. 2(1), (2)）。一方、玄武岩では処理後、新たに $2\theta = 6^\circ$ （Cuk α , 原子面間隔 $d = 14 \text{ \AA}$ ）付近に大きなピークが出現した（Fig. 3(1), (2)）。この回折ピークはエチレングリコール処理により、 $2\theta = 5.2^\circ$ （Cuk α , $d = 17 \text{ \AA}$ ）に変化し、 500°C の加熱処理では $2\theta = 9.8^\circ$ （Cuk α , $d = 9 \text{ \AA}$ ）に変化したことから、 14 \AA に底面反射をもつ montmorillonite (di-octahedral スメクタイト)¹³⁾ であると同定した。これは玄武岩試料の液相にケイ素が多かったという結果と合せると、玄武岩-水系では長石の溶解が系において優勢で、系内では次の反応が進み montmorillonite が形成されたものと考えられる。

性物質中に取りこまれることがわかった。

同様の現象は、岩石-ガラス固化体-水系でも観察された。

3.3 岩石-ガラス固化体-水系

岩石-水系に比較すると、岩石の種類の違いによる液相の差は、岩石-水系において見られたほどは顕著でなく、本系では岩石から供給されたカリウムの単位試料重量当たりの溶存量が両岩とも著しく高くなっていることが特徴で (Table 3, Run No. 3, 4), これはガラス固化体が溶解することにより、液のpHがアルカリ性になり、カリウムを含有する造岩鉱物 (長石や黒母雲) が溶解し易くなったものと考えられる。

また、ガラス固化体-水系と比較すると本系の液相中のストロンチウム溶存量は固化体の組成に対して0.22~0.26%とガラス固化体-水系の0.29%と比較して大きな変化は見られないがセシウムの溶存量は39.60~42.64%で、ガラス固化体-水系の56.17%に対して相対的に減少していることが注目される。

結晶相の変化をX線回折法により検討した結果、花崗岩 (粉状) とガラス固化体とが共存した場合、花崗岩の構成鉱物である黒母雲の(001)面の底面反射ピーク ($2\theta = 9^\circ$; $d = 10 \text{ \AA}$) が全く見られなくなっており (Fig. 2(3)), 花崗岩-水系 (Fig. 2(2)) と比較しても、長石の(040)および(002)面からの回折ピークの大きさが石英の(110)面のピークに対して相対的に小さくなっている。これは長石および黒母雲の溶解が促進されているためと考えられ液相の分析結果とも一致する。

玄武岩とガラス固化体との粉末混合物の熱水処理後のX線回折パターン (Fig. 3(3)) には、石英の(110)面からの回折が明瞭に認められ、反応生成物として石英が生じていることがわかった。これは溶解したガラス固化体および岩石 (長石) のケイ素が、 SiO_2 (α -石英) として再結晶したものと考えられる。

S. Komarneni et al. (1980)¹⁶⁾によれば、玄武岩とCsOH溶液との熱水反応により、セシウムを含むアルミノケイ酸塩であるpollusite ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) が形成されたとあるが、本実験では、X線回折法により検出することはできなかった。これは、系内のCsの絶対量が小さく、X線回折法で検出できる量のpollusiteが形成されていないためではないかと考えられる。

玄武岩-ガラス固化体-水系のテストチューブ内壁面に析出した微小な結晶は、SEM観察により、自形の石英結晶のほかにも幾つかの結晶が存在する事が分かった (Fig. 4(2), (3))。Fig. 6は、それらの微小な結晶の一部をEPMAにより検討したものである。2次電子線像 (S.E.I.) では10 μm 程の長柱状の外形をもつ結晶と、数 μm 程の小さな針状形態を呈する結晶とが同時に観察されている。この特性X線像ではアルミニウムとナトリウムとがちょうど2次電子線像の長柱状の結晶位置に対応して検出されている。ケイ素とセシウムは結晶全体に分布しており、これら形態の異なる二つの結晶はセシウムを含み、アルミニウムとナトリウムの含有量を異にした別々のケイ酸塩鉱物であると思われる。

本系では、岩種の違いに起因する液相の違いはほとんどなく、ガラス固化体の溶解に支配されていることがわかった。ガラスと長石が共に熱水条件下に置かれた場合、長石などの反応に与かるべき岩石の鉱物は、ガラス構造に比較してSi-O-Si (またはSi-O-Al) 結合がきれにくく、溶解速度が

小さいため¹⁷⁾、溶解速度の大きいガラス固化体の溶解により系はアルカリ性になり、花崗岩中の黒母雲や長石、および玄武岩中の長石などの溶解を促進するものと推察された。また、浸出した成分は、セシウム、ケイ素、ナトリウム、鉄およびアルミニウムを含む微細結晶となることが確認された。

4. ま と め

- (1) 岩石は熱水条件下では均質に溶解せず鉱物の選択的な溶解が行われ、ガラス固化体を含まない岩石-水の系では原岩の化学組成よりも、鉱物組成が重要な役割を果しており、中でも長石の溶解が系の様相を決定していると考えられる。このため長石の多い玄武岩では、長石-モンモリナイトの反応が優勢であるが、花崗岩の場合には系を支配する様な有力な反応は見られず、長石、黒母雲などの溶解が確認されたにすぎない。
- (2) ガラス固化体が岩石と共存した場合は、ガラスの溶解度が長石類の溶解度より大きいため、系はガラス固化体の溶解に支配され母岩の違いは顕著でなかった。
- (3) ガラス固化体-水系および岩石-ガラス固化体-水系の両系において、模擬廃棄物ガラス固化体から溶出した廃棄物元素のうちセシウムの一部は同じく溶出したケイ素と結合して新しいケイ酸塩鉱物を形成し、ストロンチウムは反応後の固相中にとどまり液相中にはほとんど検出されなかった。

謝 辞

本研究を実施するに当たり、走査型電子顕微鏡兼X線マイクロアナライザーを快くお貸しくださった安全工学部燃料安全第3研究室長 川崎 了室長に感謝します。また、装置の操作に当たってご助力いただいた同研究室の大友 隆氏に感謝します。本報告をまとめるにあたり多大なご助言をいただいた高レベル廃棄物処理処分研究室 中村治人室長に感謝します。

参 考 文 献

1. J. G. McCarthy et al. (1978) : "Interactions between nuclear waste and surrounding rock", Nature, 273, 216-217
2. J. G. McCarthy et al. (1980) : "Reaction of water with a simulated high level nuclear waste glass at 300°C, 300bars", RHO-BWI-C-35
3. R. E. Scheetz et al. (1980) : "Hydrothermal interaction of simulated nuclear waste glass in the presence of basalt", Sci. Bas. Nucl. Waste Man., 2, 207-214
4. W. P. Freeborn et al. (1980) : "Shale rocks as nuclear waste repositories : Hydrothermal reactions with glass, ceramic and spent fuel waste

小さいため¹⁷⁾、溶解速度の大きいガラス固化体の溶解により系はアルカリ性になり、花崗岩中の黒母雲や長石、および玄武岩中の長石などの溶解を促進するものと推察された。また、浸出した成分は、セシウム、ケイ素、ナトリウム、鉄およびアルミニウムを含む微細結晶となることが確認された。

4. ま と め

- (1) 岩石は熱水条件下では均質に溶解せず鉱物の選択的な溶解が行われ、ガラス固化体を含まない岩石-水の系では原岩の化学組成よりも、鉱物組成が重要な役割を果しており、中でも長石の溶解が系の様相を決定していると考えられる。このため長石の多い玄武岩では、長石-モンモリナイトの反応が優勢であるが、花崗岩の場合には系を支配する様な有力な反応は見られず、長石、黒母雲などの溶解が確認されたにすぎない。
- (2) ガラス固化体が岩石と共存した場合は、ガラスの溶解度が長石類の溶解度より大きいため、系はガラス固化体の溶解に支配され母岩の違いは顕著でなかった。
- (3) ガラス固化体-水系および岩石-ガラス固化体-水系の両系において、模擬廃棄物ガラス固化体から溶出した廃棄物元素のうちセシウムの一部は同じく溶出したケイ素と結合して新しいケイ酸塩鉱物を形成し、ストロンチウムは反応後の固相中にとどまり液相中にはほとんど検出されなかった。

謝 辞

本研究を実施するに当たり、走査型電子顕微鏡兼X線マイクロアナライザーを快くお貸しくださった安全工学部燃料安全第3研究室長 川崎 了室長に感謝します。また、装置の操作に当たってご助力いただいた同研究室の大友 隆氏に感謝します。本報告をまとめるにあたり多大なご助言をいただいた高レベル廃棄物処理処分研究室 中村治人室長に感謝します。

参 考 文 献

1. J. G. McCarthy et al. (1978) : "Interactions between nuclear waste and surrounding rock", Nature, 273, 216-217
2. J. G. McCarthy et al. (1980) : "Reaction of water with a simulated high level nuclear waste glass at 300°C, 300bars", RHO-BWI-C-35
3. R. E. Scheetz et al. (1980) : "Hydrothermal interaction of simulated nuclear waste glass in the presence of basalt", Sci. Bas. Nucl. Waste Man., 2, 207-214
4. W. P. Freeborn et al. (1980) : "Shale rocks as nuclear waste repositories : Hydrothermal reactions with glass, ceramic and spent fuel waste

小さいため¹⁷⁾、溶解速度の大きいガラス固化体の溶解により系はアルカリ性になり、花崗岩中の黒母雲や長石、および玄武岩中の長石などの溶解を促進するものと推察された。また、浸出した成分は、セシウム、ケイ素、ナトリウム、鉄およびアルミニウムを含む微細結晶となることが確認された。

4. ま と め

- (1) 岩石は熱水条件下では均質に溶解せず鉱物の選択的な溶解が行われ、ガラス固化体を含まない岩石-水の系では原岩の化学組成よりも、鉱物組成が重要な役割を果たしており、中でも長石の溶解が系の様相を決定していると考えられる。このため長石の多い玄武岩では、長石-モンモリナイトの反応が優勢であるが、花崗岩の場合には系を支配する様な有力な反応は見られず、長石、黒母雲などの溶解が確認されたにすぎない。
- (2) ガラス固化体が岩石と共存した場合は、ガラスの溶解度が長石類の溶解度より大きいため、系はガラス固化体の溶解に支配され母岩の違いは顕著でなかった。
- (3) ガラス固化体-水系および岩石-ガラス固化体-水系の両系において、模擬廃棄物ガラス固化体から溶出した廃棄物元素のうちセシウムの一部は同じく溶出したケイ素と結合して新しいケイ酸塩鉱物を形成し、ストロンチウムは反応後の固相中にとどまり液相中にはほとんど検出されなかった。

謝 辞

本研究を実施するに当たり、走査型電子顕微鏡兼X線マイクロアナライザーを快くお貸しくださった安全工学部燃料安全第3研究室長 川崎 了室長に感謝します。また、装置の操作に当たってご助力いただいた同研究室の大友 隆氏に感謝します。本報告をまとめるにあたり多大なご助言をいただいた高レベル廃棄物処理処分研究室 中村治人室長に感謝します。

参 考 文 献

1. J. G. McCarthy et al. (1978) : "Interactions between nuclear waste and surrounding rock", Nature, 273, 216-217
2. J. G. McCarthy et al. (1980) : "Reaction of water with a simulated high level nuclear waste glass at 300°C, 300bars", RHO-BWI-C-35
3. R. E. Scheetz et al. (1980) : "Hydrothermal interaction of simulated nuclear waste glass in the presence of basalt", Sci. Bas. Nucl. Waste Man., 2, 207-214
4. W. P. Freeborn et al. (1980) : "Shale rocks as nuclear waste repositories : Hydrothermal reactions with glass, ceramic and spent fuel waste

小さいため¹⁷⁾、溶解速度の大きいガラス固化体の溶解により系はアルカリ性になり、花崗岩中の黒母雲や長石、および玄武岩中の長石などの溶解を促進するものと推察された。また、浸出した成分は、セシウム、ケイ素、ナトリウム、鉄およびアルミニウムを含む微細結晶となることが確認された。

4. ま と め

- (1) 岩石は熱水条件下では均質に溶解せず鉱物の選択的な溶解が行われ、ガラス固化体を含まない岩石-水の系では原岩の化学組成よりも、鉱物組成が重要な役割を果しており、中でも長石の溶解が系の様相を決定していると考えられる。このため長石の多い玄武岩では、長石-モンモリナイトの反応が優勢であるが、花崗岩の場合には系を支配する様な有力な反応は見られず、長石、黒母雲などの溶解が確認されたにすぎない。
- (2) ガラス固化体が岩石と共存した場合は、ガラスの溶解度が長石類の溶解度より大きいため、系はガラス固化体の溶解に支配され母岩の違いは顕著でなかった。
- (3) ガラス固化体-水系および岩石-ガラス固化体-水系の両系において、模擬廃棄物ガラス固化体から溶出した廃棄物元素のうちセシウムの一部は同じく溶出したケイ素と結合して新しいケイ酸塩鉱物を形成し、ストロンチウムは反応後の固相中にとどまり液相中にはほとんど検出されなかった。

謝 辞

本研究を実施するに当たり、走査型電子顕微鏡兼X線マイクロアナライザーを快くお貸しくださった安全工学部燃料安全第3研究室長 川崎 了室長に感謝します。また、装置の操作に当たってご助力いただいた同研究室の大友 隆氏に感謝します。本報告をまとめるにあたり多大なご助言をいただいた高レベル廃棄物処理処分研究室 中村治人室長に感謝します。

参 考 文 献

1. J. G. McCarthy et al. (1978) : "Interactions between nuclear waste and surrounding rock", Nature, 273, 216-217
2. J. G. McCarthy et al. (1980) : "Reaction of water with a simulated high level nuclear waste glass at 300°C, 300bars", RHO-BWI-C-35
3. R. E. Scheetz et al. (1980) : "Hydrothermal interaction of simulated nuclear waste glass in the presence of basalt", Sci. Bas. Nucl. Waste Man., 2, 207-214
4. W. P. Freeborn et al. (1980) : "Shale rocks as nuclear waste repositories : Hydrothermal reactions with glass, ceramic and spent fuel waste

- forms", Sci. Bas. Nucl. Waste Mana., 2, 499-506
5. D.Savage (1981): "Geochemical factors controlling the nuclide release source-term in granite: Rock-Waste interactions", ENPU81-8
 6. N.Sasaki et al. (1982): "Alteration of glass and crystalline ceramic nuclear waste forms under hydrothermal conditions", Am. Ceram. Soc. Bull. 61, 649-655
 7. 桐山雄二, 他 (1980): 「各国における高レベル廃棄物固化処理用ホウケイ酸ガラスの物性比較評価」, JAERI-M8915
 8. T.Banda et al. (1982): "Simulated HLLW compositions for cold test of waste management development", JAERI-M82-088
 9. 岡田 茂, 他 (1954): 「筑波地方花崗岩類の岩石化学的研究」, 東教大, 地鋳研報, 3, 141-172
 10. 高橋裕平 (1982): 「筑波地方のカコウ質岩類の地質」, 地質学雑誌, 88, 3, 177-184
 11. 河野義礼, 他 (1966): 「本邦産火成岩のK-Ar dating (IV)-東北日本の花崗岩類-」, 岩鋳誌, 56, 41-45
 12. 久野 久 (1954): 火山および火山岩, 岩波全書, 255
 13. 須藤俊男 (1974): 粘土鋳物学, 岩波書店, 498
 14. 例えば, A. A. Chernov (Ed.) (1984): Modern Crystallography III Crystal Growth, Springer-Verlag, 517
 15. 森本信男, 他 (1975): 鋳物学, 岩波書店, 640
 16. S. Kmarneni et al. (1980): "Hydrothermal interactions of cesium and strontium phases from spent unprocessed fuel with basalt phases and basalts", RHO-BWI-C-70
 17. 中川善兵衛, 他 (1973): 「低温におけるFeldspar-NaOH-H₂O系の結晶化過程について」, 岩鋳誌, 68, 58-69

Table 1 Composition of simulated HLW glass

Component	Content(wt%)	Component	Content(wt%)
Additive		Waste	
SiO ₂	51.19	Ag ₂ O	0.03
B ₂ O ₃	21.31	CdO	0.03
Na ₂ O*	13.20	TeO ₂	0.16
K ₂ O**	0.01	Cs ₂ O ₃	1.12
		BaO	0.57
Waste		P ₂ O ₅	0.19
		La ₂ O ₃	0.40
Cr ₂ O ₃	0.46	CeO ₂	1.39
MnO ₂	0.27	Pr ₆ O ₁₁	0.43
Fe ₂ O ₃	1.68	Nd ₂ O ₃	0.90
CoO	0.12	Sm ₂ O ₃	0.48
NiO	0.64	Cd ₂ O ₃	0.40
Rb ₂ O	0.13	Tb ₂ O ₃	0.06
SrO	0.34	Dy ₂ O ₃	0.22
Y ₂ O ₃	0.39	Er ₂ O ₃	0.04
ZnO ₂	1.65		
MoO ₃	1.91	Total	99.71

* Component contained in both additive and waste

** Impurities of Na₂O reagent

Table 2 Chemical compositions of rocks

rock	Granite	Basalt
SiO ₂	73.19	49.77
TiO ₂	0.15	1.74
Al ₂ O ₃	14.35	18.40
Fe ₂ O ₃	0.44	2.60
FeO	1.20	7.78
MnO	0.04	0.18
MgO	0.26	5.14
CaO	1.79	8.11
Na ₂ O	3.37	3.64
K ₂ O	4.58	1.13
P ₂ O ₅	0.03	0.69
H ₂ O ⁻	0.25	0.36
H ₂ O ⁺	0.28	0.39
Total	99.93	99.93

Table 3 Analyses of elements in solutions after hydrothermal treatment of rocks, simulated HLW glass and mixtures of glass and rock

Run No.	Rock				Rock and Glass				Glass	
	granite		basalt		granite		basalt		8	
	1	2	3	4	3	4	8	8	8	
	¹⁾ Conc.	²⁾ percent	Conc.	percent	Conc.	percent	Conc.	percent	Conc.	percent
Si	270	0.81	430	1.58	190	0.67	200	0.68	280	1.11
Al	5.2	0.07	25.5	0.23	5.6	0.15	6.7	0.11	< 2	—
Fe	2.8	0.23	36.8	0.40	1.0	0.08	2.1	0.04	1.2	0.10
Mn	0.6	1.83	1.4	0.87	< 0.5	—	< 0.5	—	0.8	0.45
Mg	1.3	0.84	28.2	0.78	0.7	0.89	3.9	0.20	< 0.7	—
Ca	8.6	0.68	9.6	0.14	3.1	0.48	3.1	0.09	< 3.1	—
Na	46.0	1.86	82.0	2.61	2780	45.00	3330	42.51	9300	88.54
K	26.6	0.71	39.7	3.64	350	18.23	180	30.02	38.1 ³⁾	—
Cs	—	—	—	—	230	42.64	260	39.60	640	56.17
Sr	—	—	—	—	0.37	0.26	0.39	0.22	0.87	0.29

1) ppm

2) percent oxide of initial inventory

3) include contamination

Table 4 X-ray diffraction data for the products of hydrothermal treatment of simulated HLW glass at 300 °C, 30MPa, 30days

Run No.8 product		Aegirine ⁴⁾	
d(Å)	I	d(Å)	I
6.36	m	6.369	90
4.42	s	4.416	80
		3.614	10
		3.188	50
3.00	s	2.983	70
2.896	vs	2.900	100
		2.729	10
2.538	s	2.5408	50
2.480	w	2.4701	60
		2.2530	10
2.208	m	2.1995	10
2.129	vw	2.1200	30
2.105	vw	2.0943	20
2.033	vw	2.0163	20
		1.9840	5
		1.9350	10
1.8497	w	1.8818	10
		1.8263	5
		1.8052	10
		1.7293	60
		1.6590	5
		1.6341	5
1.6392	vw	1.6120	50
1.6207	vw	1.5920	50
		1.5377	10
1.5077	w	1.5290	10
		1.4671	20
1.4051	w	1.3975	60

s : strong
m : medium
w : weak
v : very

4) JPDS card No. 18-1222 (NaFeSi2O6)

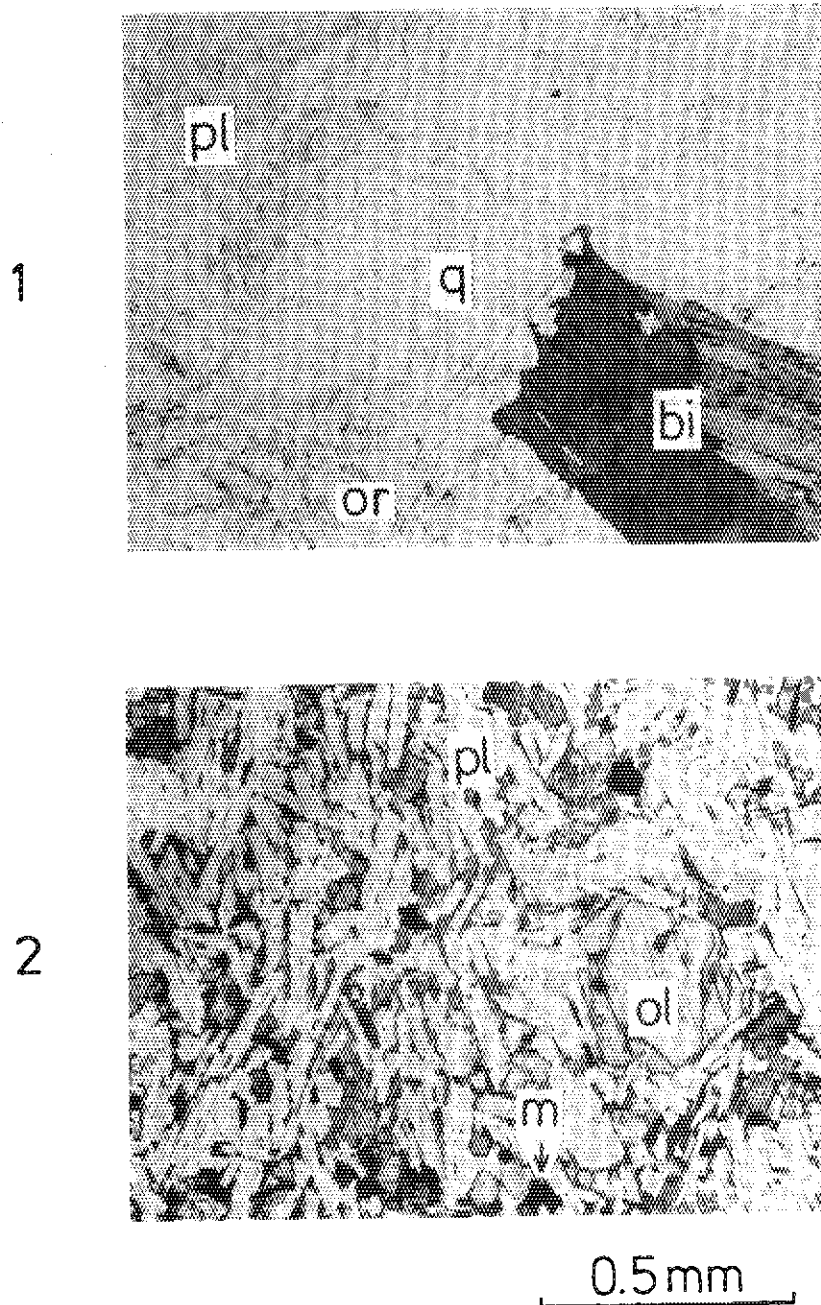


Fig. 1 Microscopic observations of 1.) granite and 2.) basalt.
q: quartz, bi: biotite, pl: plasioclase, or: orthoclase
ol: olivine, m: magnetite

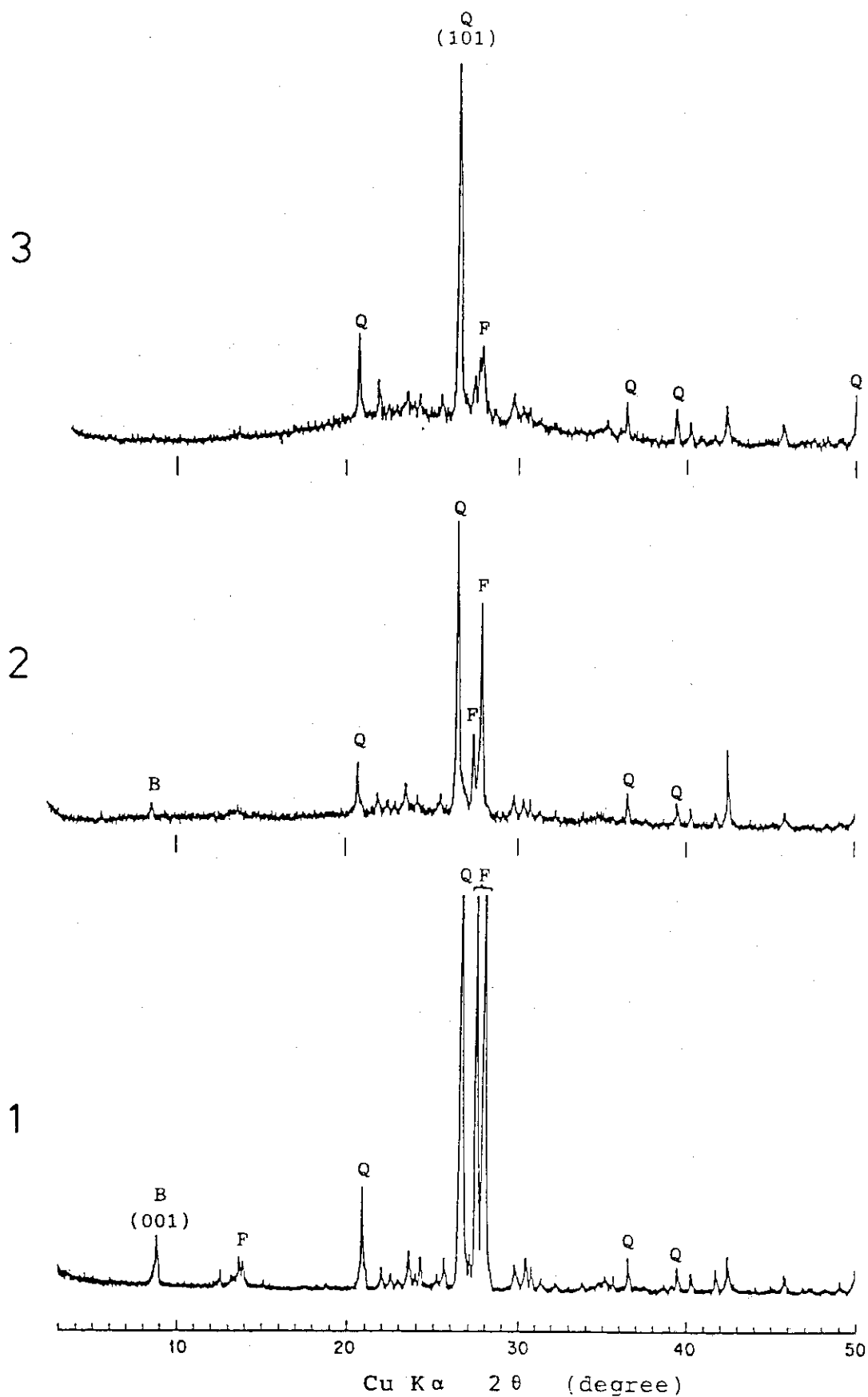


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of 1.) untreated granite, 2.) hydrothermal treated granite and 3.) hydrothermal treated mixture of granite and simulated HLW glass (Q:quartz, F:feldspar, B:biotite, parenthesis indicate the Miller indices).

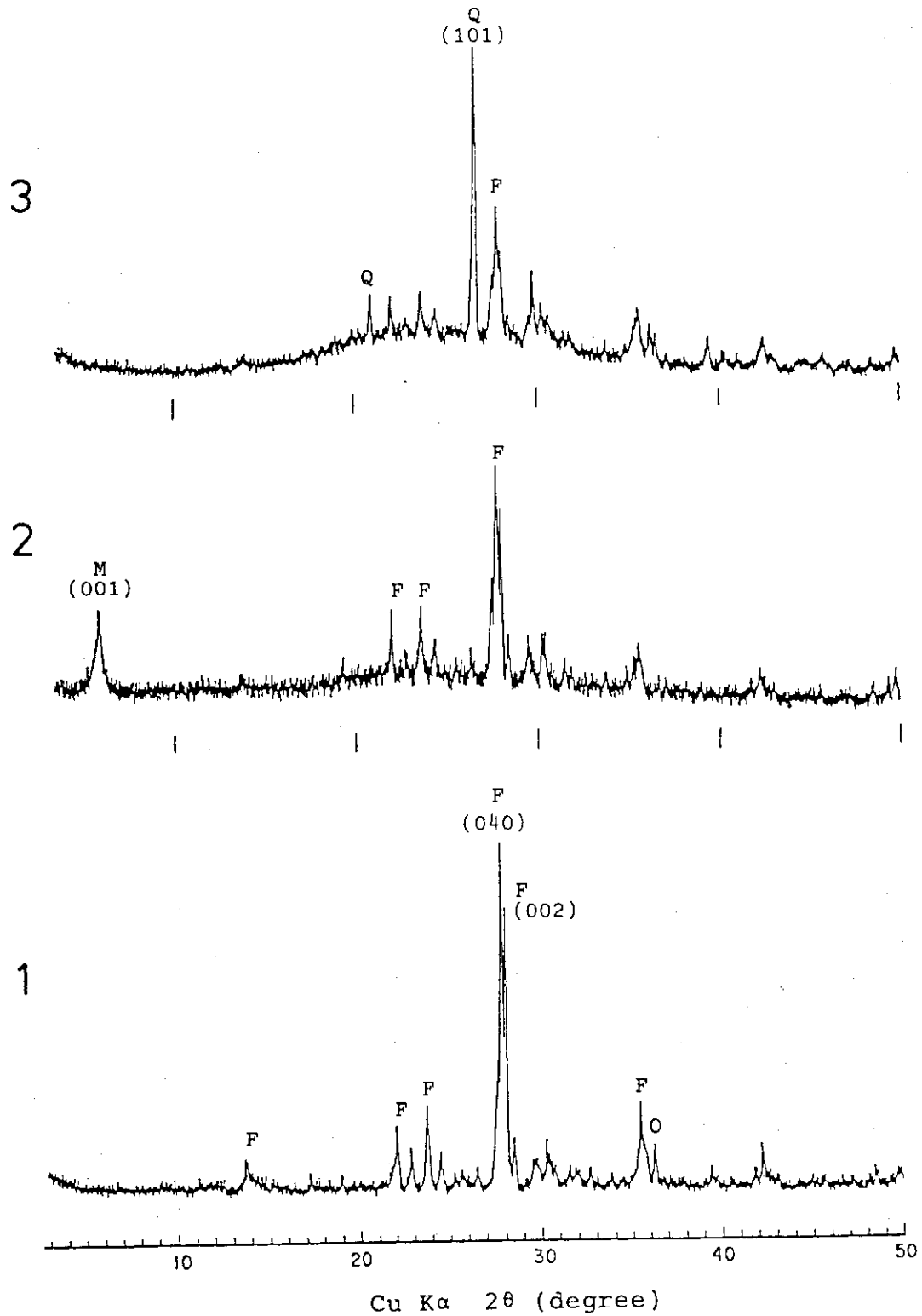


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of 1.) untreated basalt, 2.) hydrothermal treated basalt and 3.) hydrothermal treated mixture of basalt and simulated HLW glass (M:montmorillonite, Q:quartz, F:feldspar, parenthesis indicate the Miller indices).

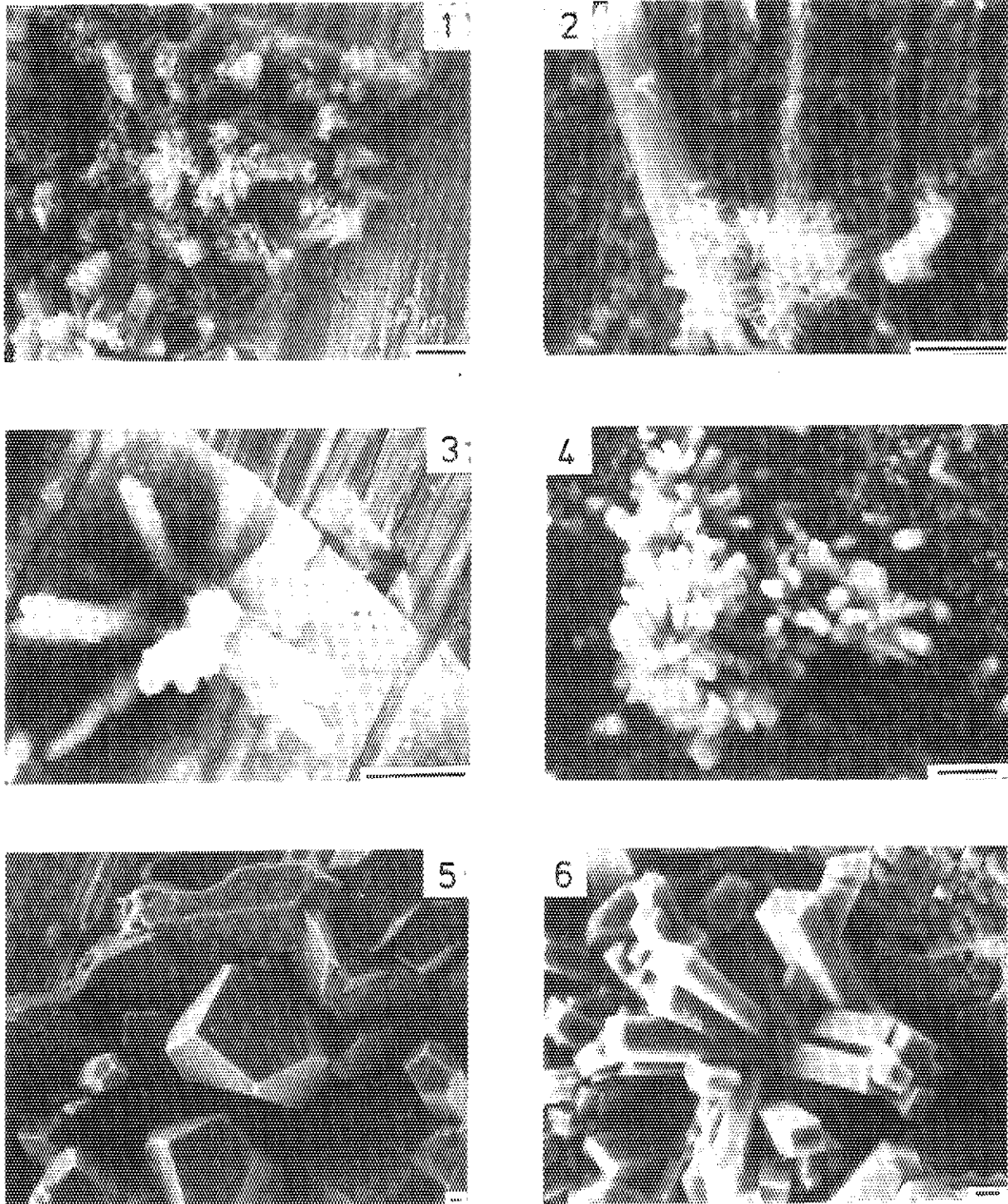
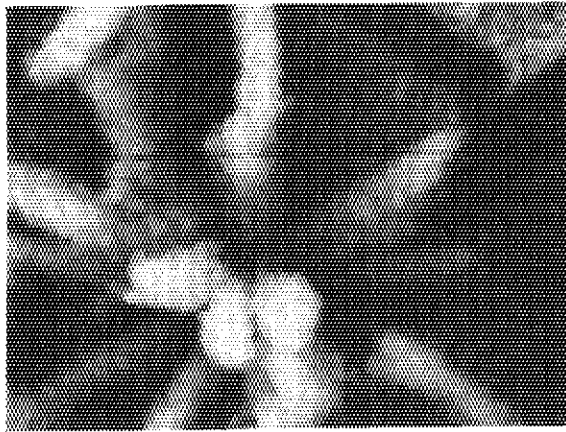
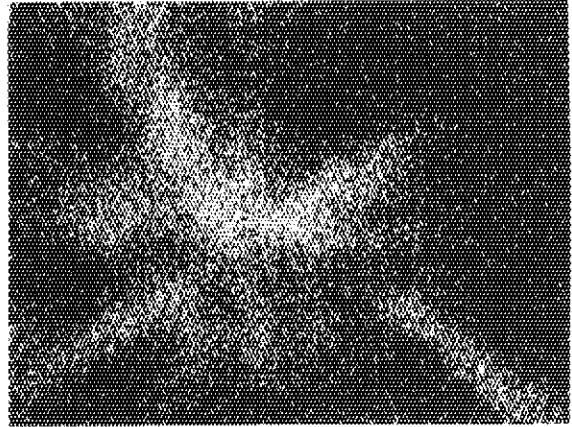


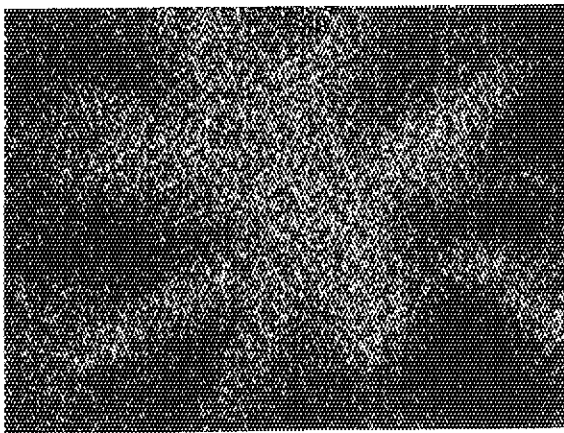
Fig. 4 Scanning electron micrographs of run products on the test tube wall (bars=5 μ m). 1 : hydrothermal products of granite and simulated HLW glass mixture, 2 and 4 : hydrothermal products of basalt and simulated HLW glass mixture, 3, 5 and 6 : hydrothermal products of simulated HLW glass



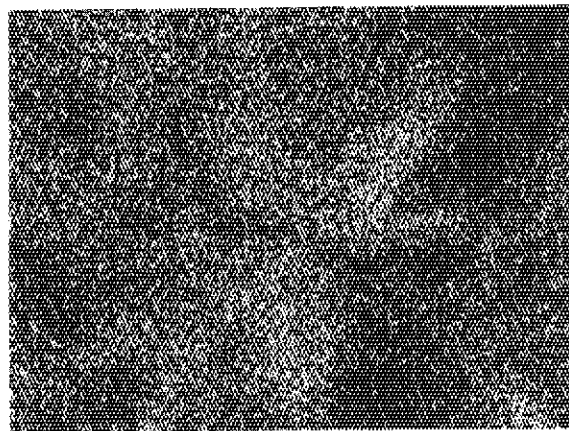
S.E.I. $\overline{5\mu}$



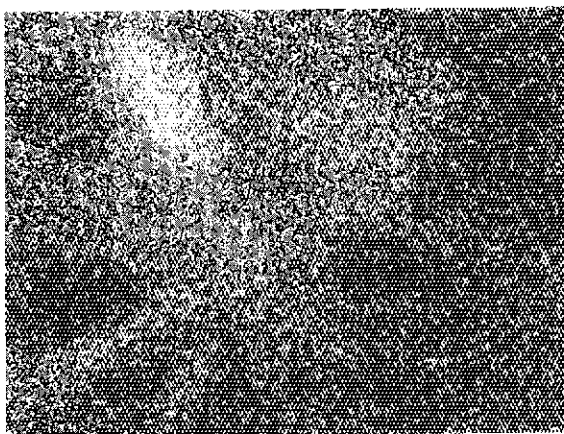
Fe $K\alpha$



Si $K\alpha$

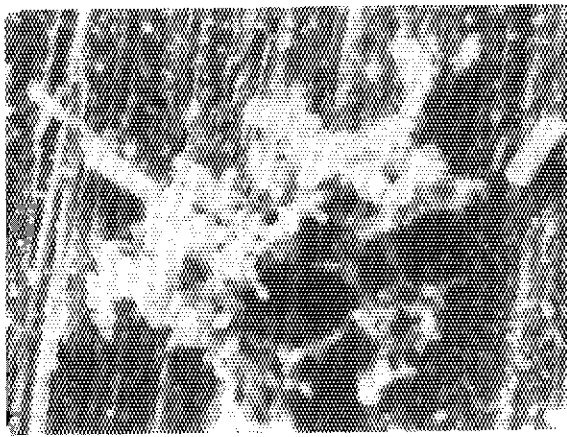


Cs $L\alpha$

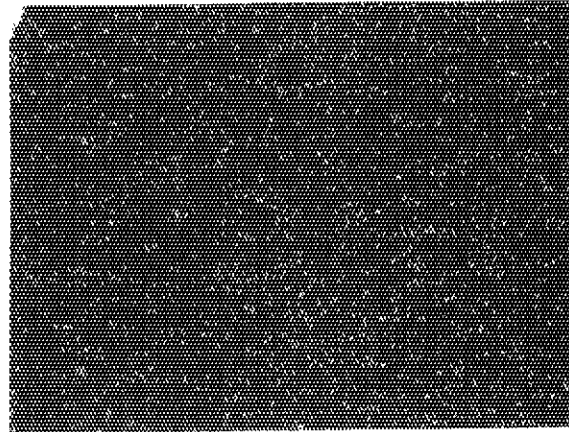


Na $K\alpha$

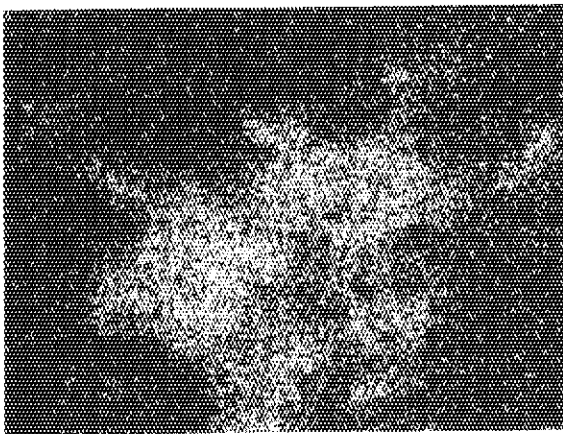
Fig. 5 Secondary electron image and X-ray maps showing the relative concentrations of Si, Na, Fe and Cs in the hydro-thermal products of simulated HLW glass on the test tube wall.



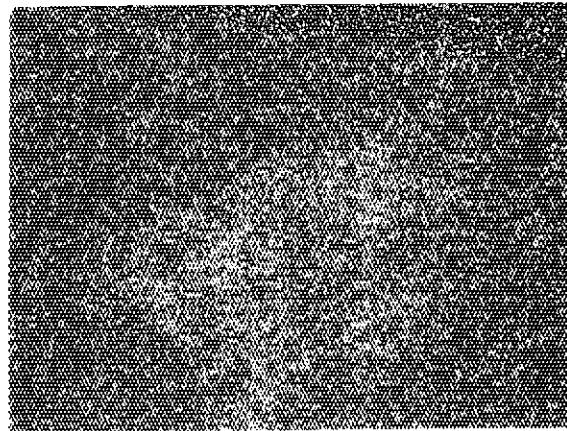
S.E.I. 10 μ



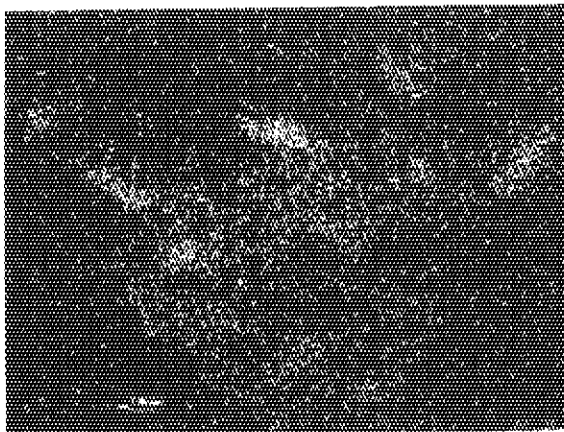
Fe K α



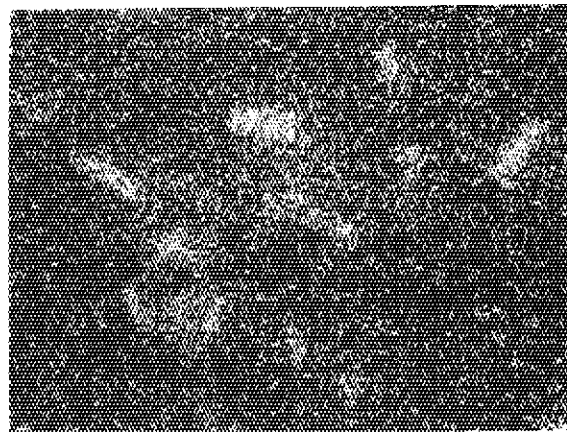
Si K α



Cs L α



Na K α



Al K α

Fig. 6 Secondary electron image and X-ray maps showing the relative concentrations of Si, Na, Fe, Al and Cs in the hydrothermal products of mixture of granite and simulated HLW glass on the test tube wall.