

ガラス固化体の 長期鉱物化に関する研究

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

2002年2月

九州大学大学院

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2002

ガラス固化体の長期鉱物化に関する研究

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

稻垣 八穂広 ※

要 旨

高レベル放射性廃棄物ガラス固化体の浸出に関するこれまでの多くの研究より、ガラス固化体は地下水との反応によってゆっくりと溶解するとともに、より安定な鉱物に変質する（変質相、2次鉱物相）ことが予測される。この鉱物化反応はガラス固化体の溶解速度および核種の固定化に密接に関係し、ガラス固化体からの核種浸出挙動において重要な過程になると考えられる。最近の研究では、ある条件浸出試験においてガラス固化体から方沸石（ゼオライト）が生成し溶液中の溶存シリカ(H_4SiO_4)を消費することでガラス固化体の溶解が加速される事が報告されている。一方、一部の核種は生成鉱物中に吸着、析出等によって固定化され浸出が遅延されることも考えられる。従って、ガラス固化体の鉱物化挙動は、長期浸出挙動を検証する上で重要な役割を果たすものと考えられる。

本研究では、ガラス固化体の溶解／鉱物化とそれに伴う核種浸出の機構を定性的、定量的に明らかにすることを目的とし、模擬ガラス固化体 P0798 を用いて浸出／鉱物化実験を行った。浸出／鉱物化実験は反応を加速するために主に高温の NaOH 水溶液中で行い、反応温度、時間、NaOH 濃度等をパラメタとした。実験後、生成された鉱物（変質）相を XRD を用いて分析し、また、溶液中に浸出した元素量を ICP-MS を用いて定量した。これらの実験、解析から以下の結論を得た。1) ガラス固化体の変質鉱物として、浸出条件により方沸石または Na-バイデライト（スメクタイト）またはその両者が生成する。2) 変質相は Si を主成分とする非晶質相を含む。3) 溶液 pH に加え、溶液中の Na、K 濃度が鉱物生成に大きな影響を及ぼす。4) 方沸石生成によりガラス固化体の溶解が加速される。5) Cs の多くはガラス変質相中に固定化されその浸出量は小さい。これは Na-バイデライトへの吸着または非晶質相およびポルーサイト中への取込みによるものと考えられる。

本報告書は、九州大学が核燃料サイクル開発機構との委託研究契約により実施した研究成果に関するものである。

機構担当課室：東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分バリア性能研究グループ
※ 九州大学大学院

Fundamental study on HLW glass corrosion and mineralization

(Document Prepared by Other Institute, Based on the Trust Contract)

Yaohiro Inagaki ※

Abstract

A large number of studies on aqueous corrosion of HLW glass have shown that the glass react with water to form more stable solid phases (alteration-phases or secondary phases). The process of alteration-phase formation is expected to play an important role in the radionuclide release from the glass, because it can affect both the glass dissolution rate and the retention of radio nuclides in the phases. Recent studies have indicated that analcime (zeolite) forms during aqueous corrosion of the glass in certain conditions, and the analcime formation can accelerate the glass corrosion by consuming orthosilicic acid (H_4SiO_4) from the solution. On the other hand, the alteration-phases such as zeolite and smectite are expected to have a retention capacity for some radio nuclides by sorption or incorporation. Therefore, a sound understanding of the alteration phase formation is expected to be essential for validation of the long-term performance.

The purpose of this study is to understand, qualitatively and quantitatively, the alteration-phase formation and associated elemental release during aqueous corrosion of HLW glass. Static corrosion tests were performed with a simulated HLW glass, P0798 glass, in NaOH solutions at elevated temperatures, in order to accelerate the reaction, as a function of temperature, time and NaOH concentration. Crystalline alteration-phases formed in the corroded glass were analyzed by use of XRD, and the solution concentrations of dissolved elements were measured by use of ICP-MS. The results indicated that; 1)Analcime or Na-beidellite or both of them form during the corrosion depending on the conditions, 2)Si rich amorphous phases are contained in the alteration-phases, 3)In addition to solution pH, solution concentrations of Na and K sensitively affect formation of analcime and Na-beidellite, 4)Analcime formation accelerates the glass corrosion, 5)Most of Cs in the glass is retained in the alteration-phases by sorption onto Na-beidellite or incorporation into amorphous phases and pollucite.

This work performed by Kyushu University under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison: Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

※ Kyushu University

目 次

1. はじめに	1
2. 実験方法	2
2.1 試料	2
2.2 溶解／鉱物化実験	3
2.3 測定、分析方法	5
3. 実験結果	6
3.1 浸出液 pH	6
3.2 浸出元素量	7
3.3 生成鉱物の XRD 分析	8
3.4 変質ガラスの観察、分析	10
4. 考察	11
4.1 鉱物の生成条件	11
4.2 ガラスの溶解／変質速度	13
4.3 Cs の浸出挙動	14
5. おわりに	15
参考文献	16

図 目 次

Fig.1	溶解／鉱物化実験のフローチャート	17
Fig.2	溶解／鉱物化実験装置概略	18
Fig.3	浸出液の pH、(A) 反応温度 150°C、(B) 反応温度 120°C、(C) 反応温度 90°C	19
Fig.4	浸出元素量（規格化濃度 NC _i 、150°C、0.45μmろ過）	20
Fig.5	浸出元素量（規格化濃度 NC _i 、120°C、0.45μmろ過）	21
Fig.6	浸出元素量（規格化濃度 NC _i 、90°C、0.45μmろ過）	22
Fig.7	変質後ガラスの XRD パターン (0.1MNaOH、150°C、0-90day)	23
Fig.8	変質後ガラスの XRD パターン (0.1MNaOH、120°C、10-90day)	25
Fig.9	変質後ガラスの XRD パターン (0.1MNaOH、90°C、30-90day)	26
Fig.10	変質後ガラスの XRD パターン (0.03MNaOH、150°C、10-90day)	27
Fig.11	変質後ガラスの XRD パターン (0.03MNaOH、120°C、30-90day)	28
Fig.12	変質後ガラスの XRD パターン (0.03MNaOH、90°C、30-90day)	29
Fig.13	変質後ガラスの XRD パターン (DIW、150°C、10-90day)	30
Fig.14	変質後ガラスの XRD パターン (DIW、120°C、30-90day)	31
Fig.15	変質後ガラスの XRD パターン (DIW、90°C、30-90day)	32
Fig.16	変質後ガラス XRD パターンの NaOH 濃度依存性(150°C、90 日)	33
Fig.17	方沸石、Na-バイデライトの XRD ピーク面積の時間変化 (0.03MNaOH、150°C)	34

1. 目的

高レベル放射性廃棄物は数万年の長期にわたって生物圏から隔離する必要があることから、ガラスで固化し、オーバーパックや緩衝材等の工学障壁（人工バリア）を配置して地下数百mの深地層中（天然バリア）に処分する方法（地層処分）が検討されている。この地層処分の長期安全性を評価するためには、各バリアの長期にわたる性能を充分に評価、検証し、それらをバランス良く統合していく事が求められる。

地層処分において、ガラス固化体は放射性核種の生物圏への放出を防ぐ第一障壁として機能する。地層処分の性能評価においては、ガラス固化体からの放射性核種の浸出過程は核種放出の「ソースターム」と位置付けられ、「浸出速度」の形で組み込まれている。この浸出速度の評価とその検証のためには、処分環境におけるガラス固化体からの核種浸出過程の物理化学的機構を充分明らかにし、長期浸出モデルの信頼性評価を行う事が必要である。

ガラス固化体はホウケイ酸ガラスに様々な元素を含有させた多成分ガラスであり、その溶解挙動は非常に複雑な反応である。具体的には、ガラス固化体は長期の処分期間に地下水との接触によって溶解するとともに、より安定な鉱物に変質する（鉱物化）ことが予測される。この鉱物化反応によりガラス固化体の溶解が促進される事も考えられるが、一方、いくつかの核種は生成鉱物中に吸着、析出等によって固定化され浸出が遅延されることも考えられる。このようにガラス固化体の鉱物化反応と核種浸出は密接に関係する事から、これら反応の機構を明らかにし、熱力学的、速度論的に評価する事は、核種の長期浸出挙動を検証する上で重要な役割を果たすものと考えられる。しかしながら、ガラス固化体の鉱物化に関する現在の知見は、充分なものとは言えない。

本研究は、ガラス固化体の処分環境における溶解／鉱物化とそれに伴う核種浸出の機構を実験的、解析的に明らかにし、より現実的な長期浸出挙動の評価およびモデル化に資することを目的とするものである。放射性核種を非放射性核種に置き換えた模擬ガラス固化体（P0798ガラス）を用いて、各種条件で溶解／鉱物化実験を行い、生成鉱物の分析、浸出元素量の測定結果から、ガラス固化体の溶解と鉱物化反応の関係およびセシウムの浸出挙動について検討した。

2. 実験方法

2. 1 試料

高レベルガラス固化体中の放射性核種を非放射性核種に置き換えたボロシリケイト系模擬ガラス固化体（P0798 ガラス）をガラス試料とした。その組成を Table 1 に示す。通常、ガラスの鉱物化は極めてゆっくり進行する反応である。本実験ではガラスの溶解／鉱物化反応を加速し、100 日程度で分析可能な鉱物生成量を得るために、ガラス試料は粉碎、整粒によって粒径 38 μm 以下の粉末状（BET 比表面積 0.56 m^2/g ）としたものを用いた。また、実験後ガラス表面の観察を行うため、一部の実験では 10x10x1 mm^3 の板状ガラス（バルク状ガラス、1 枚の重量約 0.27g）も用いた。

Table 1 P0798 模擬ガラス固化体の組成 (wt%)

SiO_2	46.60	Rb_2O	0.11	SeO_2	0.02
B_2O_3	14.20	Cs_2O	0.75	TeO_2	0.19
Al_2O_3	5.00	SrO	0.30	Y_2O_3	0.18
Li_2O	3.00	BaO	0.49	La_2O_3	0.42
CaO	3.00	ZrO_2	1.46	CeO_2	3.34
ZnO	3.00	MoO_3	1.45	Pr_6O_{11}	0.42
		MnO_2	0.37	Nd_2O_3	1.38
Na_2O	10.00	RuO_2	0.74	Sm_2O_3	0.29
P_2O_5	0.29	Rh_2O_3	0.14	Eu_2O_3	0.05
		PdO	0.35	Gd_2O_3	0.02
Fe_2O_3	2.04	Ag_2O	0.02	Total	100
NiO	0.23	CdO	0.02		
Cr_2O_3	0.10	SnO_2	0.02		

2. 2 溶解／鉱物化実験

ガラス試料を水と接触、反応させ、溶解／鉱物化実験を行った。実験のフローチャートを Fig.1 に示す。ここで、溶解／鉱物化反応を加速させるため、反応温度は最大 150°C の高温とし、また、接触させる水をアルカリ溶液 (NaOH 水溶液) とした。アルカリ溶液を用いることでガラスの溶解が加速されるのは、ガラスの主成分である SiO₂(am) の溶解度が溶液 pH とともに増加するためである [1]。

Fig.2 に示すように、粉末状ガラス試料を NaOH 水溶液と共に耐圧容器（内容器：テフロン、外容器：ステンレス）に入れ、恒温槽中で所定の温度に保持し、溶解／鉱物化実験を行った。（粉末状ガラス試料重量） / （NaOH 水溶液体積）は (0.5g) / (20ml) とし、実験開始時における S (ガラス表面積) / V (溶液体積) は約 14,000m⁻¹ となる。溶解／鉱物化実験は、温度、時間および NaOH 濃度をパラメタとして行った。粉末状ガラス試料に加えてバルク状ガラス (2 枚) を共存させた条件でも、一部、同様の溶解／鉱物化実験を行った。このとき、バルク状ガラスは容器底面に接触しない様、Pt ワイヤを用いて溶液中に吊るす形で配置した。また、バルク状ガラスの非表面積は粉末状ガラスに比べて充分に小さいため、S/V は同様に約 14,000m⁻¹ となる。実験条件を Table2-1、2-2 に示す。

Table 2-1 溶解／鉱物化実験の条件 (1)

ガラス試料	P0798 模擬ガラス固化体 ・粉末状 (粒径 38μm 以下) ・バルク状 (10x10x1mm ³)
溶 液	・NaOH 水溶液 : 0.03M, 0.1M ・脱イオン水 (DIW)
固／液比	・(粉末状ガラス 0.5 g) / 溶液 20 ml (S/V=−14,000m ⁻¹) ・(粉末状ガラス 0.5 g +バルク状ガラス 2 枚) / 溶液 20 ml (S/V=−14,000m ⁻¹)
反応温度	90, 120, 150°C
反応時間	5~90 day

Table 2-2 溶解／鉱物化実験の条件（2）

Solution	0.1M NaOH			0.03M NaOH			DIW		
Temp.	150°C	120°C	90°C	150°C	120°C	90°C	150°C	120°C	90°C
5day	P	-	-	-	-	-	-	-	-
10 day	P	P	-	P	-	-	P	-	-
30 day	P+B	P	P	P+B	P	P	P+B	P	P
50 day	P	P	P	P	P	P	P	P	P
90 day	P+B	P	P	P+B	P	P	P+B	P	P

表中の記号

P: (粉末状ガラス試料) を用いた実験

P+B: (粉末状ガラス試料+バルク状ガラス試料) を用いた実験

2. 3 測定、分析方法

溶解／鉱物化実験終了後、耐圧容器を恒温槽から取り出し、大気中で約2時間冷却した後、液相（浸出液）のpHを測定した。その後、静置により液相（浸出液）と固相（変質ガラス）を分離し、各々について以下の測定、分析を行った。

浸出液の分析

ガラス試料から浸出液に溶解した元素量（浸出元素量）を測定した。まず、浸出液を孔径 $0.45\mu\text{m}$ のフィルターでろ過し、ろ液中のB, Si, Al, Cs濃度をICP-MS（Yokogawa PMS-2000）を用いて測定した。濃度測定の際の希釈操作には、高純度硝酸（0.1mol/l、関東化学、ウルトラピュア）を用いた。

変質ガラスの分析

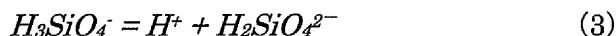
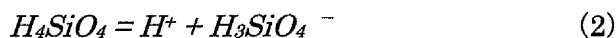
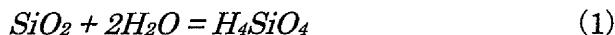
変質ガラス中の生成鉱物を以下のように分析した。まず、浸出液から分離した変質ガラス（粉末状ガラス）を大気中（50°C）で約24時間乾燥させた。乾燥させた変質ガラス試料0.1gをテフロン容器中に分取し、これに脱イオン水0.12mlを加えて超音波洗浄器中に約5分置き、変質ガラス粉末を脱イオン水中に分散させたスラリー状試料とした。このスラリー状試料をXRD用無反射ガラス試料台に塗布し、大気中（室温）で24時間乾燥させた。この様に処理した変質ガラス試料について、X線回折装置（Shimazu XD-D1）を用いて回折パターンを測定し、変質ガラス中の生成鉱物の分析を行った。X線源はCuK α 線、走査速度は0.5 degree/minとした。

また、浸出液から分離した変質ガラス（粉末状ガラスおよびバルク状ガラス）は大気中（50°C）で約24時間乾燥させた後、SEM/EDX、AEMを用いて観察、分析を行った。

3. 実験結果

3. 1 浸出液 pH

各反応温度における浸出液の pH を反応時間および NaOH 濃度の関数として Fig.3 に示す。反応温度 150°C の場合、0.1M-NaOH 水溶液では浸出液 pH は初期の値 13 から約 12 に減少し、その後一定となった。0.03M-NaOH 水溶液では、浸出液 pH は初期の値 12.5 から約 10.5 に減少し、その後一定となった。これはガラスの溶解に伴う以下の反応によって溶液 pH が緩衝されるためである[1]。



一方、DIW では、浸出液 pH は初期の値 5.6 から約 10 に増加し、その後一定となった。反応温度 120°C、90°C の場合も浸出液 pH は同様の挙動を示したが、反応温度が高い程、浸出液 pH は早く一定値に到達した。

3. 2 浸出元素量

反応温度 150°Cにおける B、Si、Al、Cs の浸出量を反応時間および NaOH 濃度の関数として Fig.4 に示す。同様に、反応温度 120°C、90°Cにおける浸出量を Fig.5、Fig.6 に示す。ここで、浸出量は以下に示す規格化濃度 (NC_i) を用いて表される。

$$NC_i [g/m^3] = C_i / f_i \quad (4) \quad C_i : \text{浸出中 } i \text{ 元素濃度} [g/m^3]$$

$$f_i : \text{反応前ガラス中の } i \text{ 元素分率} [-]$$

本実験条件では、反応前の粉末状ガラス中の i 元素が全て溶液中に溶解した場合、 NC_i は 25,000g/m³ となる。

B の浸出量は時間、温度および NaOH 濃度と共に増加し、その浸出は極めて速いことがわかる。0.1M-NaOH 水溶液では、いずれの温度においても反応時間 50 日以内で NC_B は 約 25,000g/m³ となり、ガラス中の B のほぼ全量が溶解していることがわかる。B はガラスマトリクス構成元素の一つであり、B 浸出量はガラスの溶解量を表す指標となる。従つて、この実験条件では反応時間 50 日以内でガラスのほぼ全量が溶解または変質していることになる。一方、Si、Al の浸出量は B に比べて非常に低く、ガラスから溶解した Si、Al の多くは変質ガラス内に留まり鉱物を形成していることがわかる。また、Cs の浸出量も低く、ガラスから溶解した Cs の多くは変質ガラス内に留まっていることがわかる。

0.03M-NaOH 水溶液および DIW では、B の浸出速度すなわちガラスの溶解速度は遅いが、0.1M-NaOH 水溶液の場合と同様に Si、Al、Cs の浸出量は B に比べて非常に低く、これら元素の多くは変質ガラス内に留まることがわかる。

3. 3 生成鉱物の XRD 分析

0.1MNaOH 水溶液の場合

反応温度 150°Cにおける XRD 分析結果を Fig.7 に示す。反応前のガラスでは、 $2\theta=28^\circ$ 付近の記号” R” で示す小さなピークが観察され、これはガラス中に析出している RuO₂からのものである。反応時間 5day では、 $2\theta=16, 26, 31^\circ$ 付近に記号” A” で示すピークが観察される。これらのピークはゼオライトの一つである方沸石 (analcime、理想組成 NaAlSi₂O₆ · H₂O) からのものであり、変質ガラス中に方沸石が生成される事がわかる。方沸石のピークの大きさは反応時間とともに大きくなるが反応時間 30day 以降はその大きさに大きな変化は見られないことから、方沸石の成長は 30day でほぼ終了する事がわかる。反応時間 10day では、方沸石のピークに加えて、 $2\theta=7^\circ$ 付近に記号” B” で示すピークが観察される。 $2\theta=7^\circ$ 付近のピークはスメクタイト特有のものであり、そのピークがエチレングリコール処理により $2\theta=5^\circ$ 付近にシフトすることからもスメクタイトであることが示される。このスメクタイトはガラスの組成から判断して Na-バイデライト (Na-beidellite、理想組成 Na_{0.33}Al₂(Si_{3.16}Al_{0.33})O₁₀(OH)₂) であると判断される。このように変質ガラス中には方沸石と Na-バイデライトが同時に生成する事（共生：paragenesis）がわかる。

反応温度 120°Cにおける XRD 分析結果を Fig.8 に、反応温度 90°Cにおける XRD 分析結果を Fig.9 に示す。いずれの場合も、変質ガラス中には方沸石と Na-バイデライトが同時に生成する事がわかる。

0.03MNaOH 水溶液の場合

0.1MNaOH 水溶液の場合と同様に変質ガラス中には方沸石と Na-バイデライトが同時に生成する事がわかる。また、0.1MNaOH 水溶液水溶液の場合に比べ Na-バイデライトの生成量が大きい事がわかる。

反応温度 120°Cにおける XRD 分析結果を Fig.11 に、反応温度 90°Cにおける XRD 分析結果を Fig.12 に示す。いずれの場合も、変質ガラス中には方沸石と Na-バイデライトが同時に生成する事がわかる。

DIW の場合

反応温度 150°Cにおける XRD 分析結果を Fig.13 に示す。DIW の場合も NaOH 水溶液の場合と同様に変質ガラス中には方沸石と Na-バイデライトが同時に生成するが、その生成量（特に方沸石）は NaOH 水溶液の場合に比べて少ない事がわかる。

反応温度 120°Cにおける XRD 分析結果を Fig.14 に、反応温度 90°Cにおける XRD 分析結果を Fig.15 に示す。120°Cおよび 90°Cの場合は、Na-バイデライトの生成がわずかに確認されるのみである。

3. 4 変質ガラスの観察、分析

変質ガラス中には XRD で分析可能な結晶性の鉱物が生成するが、XRD では分析出来ない非晶質の相も存在する。鉱物化反応の理解には、結晶性鉱物、非晶質相の分布状態や大きさといった変質層の形態 (morphology) に関する情報が必要である。

現在、変質ガラス（粉末状ガラスおよびバルク状ガラス）について以下の観察、分析を準備中である。

- ・ 変質ガラス表面の観察、分析（粉末状ガラスおよびバルク状ガラス）
→SEM/EDX
- ・ 変質層の断面観察、分析（バルク状ガラス）
→SEM/EDX、AEM

4. 考察

4. 1 鉱物の生成条件

浸出試験 (corrosion test) によりガラス固化体表面に生成される鉱物についてはこれまでいくつかの研究が報告されている[2-7]。いずれの場合も電子顕微鏡を用いた観察が行われており、スメクタイト、方沸石、その他鉱物の生成が確認されている。しかしながら、これら鉱物の生成量は微量であり、定量的、系統的な評価は行われていない。本研究では、鉱物生成の定量的、系統的な評価の試みとして、以下の項目を検討した。

NaOH 濃度依存性

反応温度 150°C、90day における変質ガラス XRD パターンの NaOH 濃度依存性を Fig.16 に示す。いずれの NaOH 濃度においても、方沸石と Na-バイデライトが生成するが、各々の鉱物の XRD ピークの大きさは条件によって異なる事がわかる。XRD ピーク面積は、通常、鉱物の生成量に比例すると考えられる事ができる。そこで、0.1MNaOH 水溶液、0.03MNaOH 水溶液、DIW の場合について、方沸石のピーカ面積 (A) と Na-バイデライトのピーカ面積 (B) を測定し、それらの比率 (A/B) を評価した。その結果を Table3 に示す。Table3 より、A/B の値は NaOH 濃度とともに上昇することがわかる。従って、方沸石は NaOH 濃度が高い場合に生成し易く、一方、Na-バイデライトは NaOH 濃度が低い場合に生成し易いと判断される。

Table3 方沸石と Na-バイデライトの XRD ピーク面積の NaOH 濃度依存性
(反応温度 150°C、90day)

溶 液	A* (方沸石のピーカ面積) [arbitrary unit]	B (Na-バイデライトのピーカ面積) [arbitrary unit]	A/B
DIW	2470	12400	0.199
0.03MNaOH	9190	32400	0.284
0.1MNaOH	15000	10300	1.46

*方沸石のピーカ面積は 3 つのピーカの平均値とした。

鉱物生成速度

Fig.10 に示す 0.03MNaOH 水溶液、150°Cにおける変質ガラス XRD パターンより、方沸石および Na-バイデライトのピーク面積を測定し、反応時間の関数として整理した。その結果を Fig.17 に示す。方沸石のピーク面積は反応時間 20day 以内で飽和しているのに對し、Na-バイデライトのピーク面積は 90day 以降も増加することがわかる。先述の様に、XRD ピーク面積は鉱物の生成量に比例すると考えられることから、方沸石の生成速度は Na-バイデライトの生成速度に比べ速い事がわかる。

生成鉱物の予測評価

ガラス固化体の変質により生成される鉱物の種類については、熱力学的平衡計算を用いた予測評価が行われており、各種条件における生成鉱物が予測されている[8-12]。しかしながら、これらの予測結果は、実験や天然で観察される鉱物とは一致しない事も指摘されている。その原因としては、複雑な組成構造を持つ鉱物の熱力学データの不確実性が挙げられるが、生成機構の解明や速度論的評価が不充分であることも大きな原因である。従つて、熱力学的平衡計算だけでは充分な予測評価は不可能であり、生成機構、速度論や実験、ナチュラルアナログの結果を統合した系統的な評価が求められる。

4. 2 ガラスの溶解／変質速度

通常、ガラスの溶解速度は溶液 pH とともに増加する[1]。これは、ガラスの主要構成物である $\text{SiO}_2(\text{am})$ の溶解度が pH とともに増加するためである。本実験においても、B の浸出速度すなわちガラスの溶解／変質速度は溶液中 NaOH 濃度すなわち溶液 pH とともに速くなつた。しかし、ガラスの溶解／変質速度は溶液 pH に加えて、鉱物生成にも影響を受けると考えられる。0.03M NaOH 水溶液の場合と DIW の場合の溶液 pH を比較すると、Fig.3 に示すように、反応温度 150°C では反応時間 10 日以降、両者に大きな差は見られない。一方、Fig.4 に示す B の浸出量を見ると、ガラスの溶解／変質速度は 0.03M NaOH 水溶液中の方が明らかに速い。この時、方沸石、Na-バイデライトの生成量を比較すると、0.03M NaOH 水溶液の場合の方が明らかに多い。従って、ガラスの溶解／変質速度は方沸石、Na-バイデライトの生成成長によって加速されることが考えられる[11-12]。方沸石 ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) はガラスから溶解した H_4SiO_4 を消費する事で生成成長する。方沸石の生成成長によって溶液中の H_4SiO_4 濃度が減少することでガラス ($\text{SiO}_2(\text{am})$) の溶解が更に進むと考えられる。



(5)式+(6)式



ここで、方沸石の生成成長に必要な Al^{3+} は本実験条件ではガラスの溶解により供給される。本実験で用いたガラス試料中の Al と Si のモル比は $\text{Al/Si(glass)}=1/6.66$ であり、方沸石中の Al と Si のモル比 $\text{Al/Si(analcime)}=1/2.00$ に比べて小さい。従って、方沸石の生成量はガラス中の Al 含有量に支配されると考えられ、また、Si の多くは方沸石以外の鉱物 ($\text{SiO}_2(\text{am})$ 等) として存在していると考えられる。

Na-バイデライト ($\text{Na}_{0.33}\text{Al}_2(\text{Si}_{3.16}\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) の生成成長においても H_4SiO_4 が消費されるが、その成長速度は先述の様に方沸石に比べて遅い。また、Na-バイデライト中の Al と Si のモル比は $\text{Al/Si(analcime)}=1/1.58$ と方沸石の場合よりも大きい。このような事から、ガラスの溶解速度は方沸石が生成する環境でより速くなると考えられる。

4. 3 Cs の浸出挙動

Cs は B と同様に可溶性の元素でありガラスの溶解／変質とともに浸出すると考えられるが、本実験ではガラス溶解／変質後も Cs の多くは変質ガラス内に留まることがわかつた。その機構として以下のものが考えられる。

- ・生成鉱物への吸着
- ・生成鉱物への取込み

生成が確認された鉱物のうち、Na-バイデライトはスメクタイトグループに属し Cs の吸着能が高い。一方、方沸石は Na-バイデライトに比べ Cs の吸着能は低い。このことから Cs の多くは生成した Na-バイデライトに吸着しているものと推定される。Fig.4-Fig.6 に示す浸出量測定結果において、Na-バイデライトが生成する条件で Cs 浸出量が小さくなっている事からも Na-バイデライトへの吸着が支配的であると推測される。しかし、Cs はポルサイト (pollucite: $Cs_xNa_{1-x}AlSi_2O_6H_2O$) の形で方沸石に固溶することも考えられ、今後、その固定化機構について脱離試験、鉱物の電顕観察等により更に検討する必要がある。

5. おわりに

一まとめおよび今後の研究課題一

本研究では、ガラス固化体の溶解／鉱物化実験を行い、以下の結果を得た。

- ・ガラス固化体（P0798 ガラス）は NaOH 水溶液との反応により方沸石（ゼオライト）、Na-バイデライト（スマクタイト）に変質する。
- ・生成鉱物の種類、生成速度は、条件（温度、溶液 pH、溶液中 Na 濃度等）によって異なる。
- ・NaOH 濃度が高い場合は方沸石が生成し易く、NaOH 濃度が低い場合は Na-バイデライトが生成し易い。
- ・方沸石の生成速度は Na-バイデライトに比べて速い。
- ・方沸石の生成する条件ではガラスの溶解／変質速度が加速される。
- ・ガラス固化体中の Cs の多くは、生成鉱物への吸着により固定化され、その浸出量は小さい。

また、今後の研究課題として以下の項目が挙げられる。

- ・NaOH 水溶液に加え、KOH 水溶液やベントナイト平衡水中においてもガラス固化体の溶解／鉱物化実験を行い、実際の処分環境における溶解／鉱物化挙動を評価するための基礎データを得る事。
- ・溶解／鉱物化反応を速度論的に評価するための基礎データを得る事。そのためには溶解／鉱物化反応を構成するいくつかの主要な素反応に関する評価が必要であり、溶液 pH、溶液組成、固／液比、温度等のパラメタを適宜調整した実験を行う。
- ・結晶性鉱物、非晶質相の分布状態や大きさ、各元素の分布状態等、変質層の形態（morphology）に関するデータを、SEM/EDX、AEM 等による観察／分析により得る事。
- ・生成鉱物のより正確な定量を行う事。
- ・熱力学的平衡計算およびナチュラルアナログとの比較により、鉱物の生成条件を整理、評価する事。
- ・上記の検討結果を基に鉱物化を考慮したガラスの長期浸出モデルを構築する事。

参考文献

- [1] J.I.Drever: *The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments*, 3rd ed., Prentice Hall Inc., Englewood Cliff, NJ, (1992)
- [2] T.Murakami, T.Banba, M.J.Jercinovic and R.C.Ewing: in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII*, edited by W.Lutze and R.C.Ewing, Mat. Res.Soc.Symp.Proc., Vol.127, p.65, (1988)
- [3] W.L.Gong, L.M.Wang, R.C.Ewing, et al.: J. Nucl. Maters., 254, 249, (1998)
- [4] W.L.Ebert, J.K.Bates, W.L.Boucier: Waste Management 11, 205, (1991)
- [5] T.Maeda, T.Banba, K.Sonoda, et al.: J. Nucl. Maters., 298, 163, (2001)
- [6] S.Mitsui and R.Aoki: J.of Nuclear Materials 298, 184, (2001)
- [7] S.Gin, J.P.Mestre: J. Nucl. Maters., 295, 83, (2001)
- [8] B.Grambow: Mater.Res.Soc.Symp.Proc., 44, (1985) 15
- [9] B.Grambow: *Nuclear Waste Glass Dissolution: Mechanism, Model and Application, Technical Report - JSS Project Phase IV 87-02*, ed. SKB, Stockholm, Sweden, (1987)
- [10] Y.Inagaki, H.Furuya, K.Idemitsu, S.Yonezawa: J. Nucl. Maters. 208, 27, (1994)
- [11] P.Van Iseghem, B. Grambow: in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XI*, edited by M.J.Apted and R.E.Westerman, Mat.Res.Soc.Symp. Proc., Vol.112, p.631, (1988)
- [12] D.M.Strachan, T.L.Croak: J. Non-Crystalline Solids 272, 22, (2000)

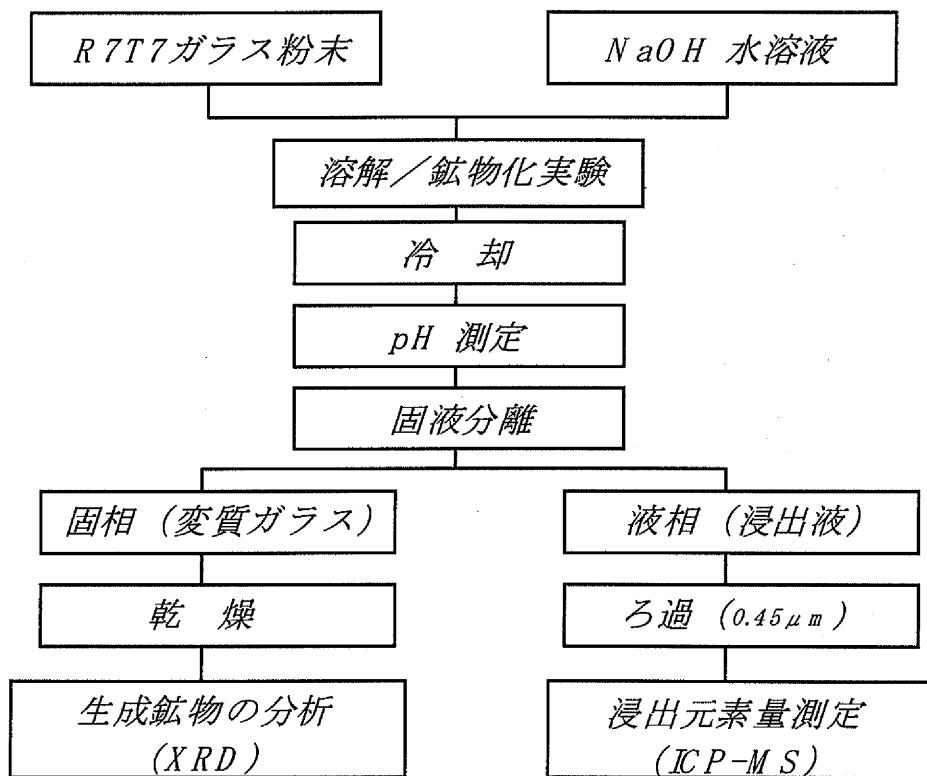


Fig. 1 溶解／鉱物化実験のフローチャート

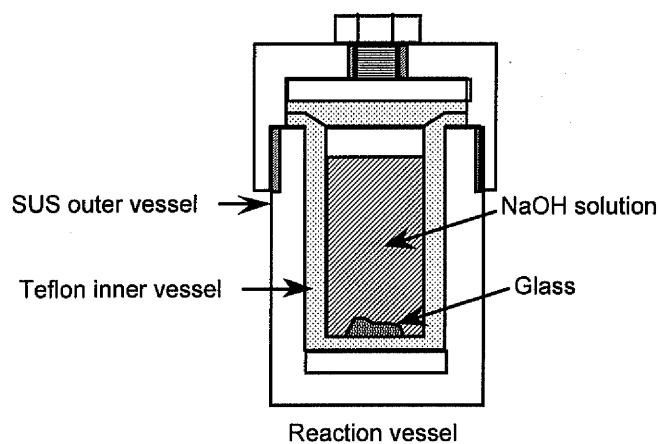


Fig. 2 溶解／鉱物化実験装置概略

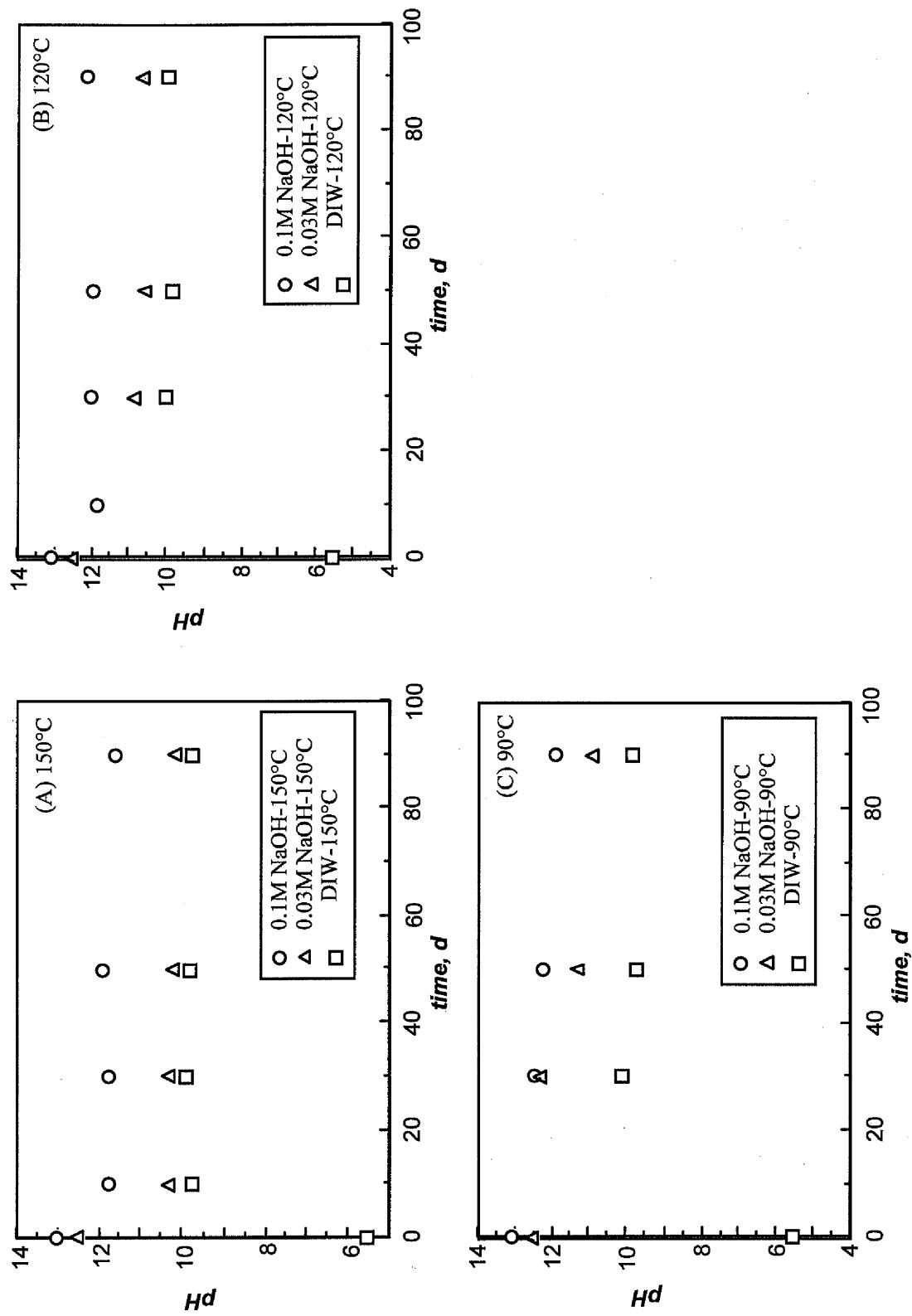


Fig. 3 浸出液のpH、(A)反応温度150°C、(B)反応温度120°C、(C)反応温度90°C

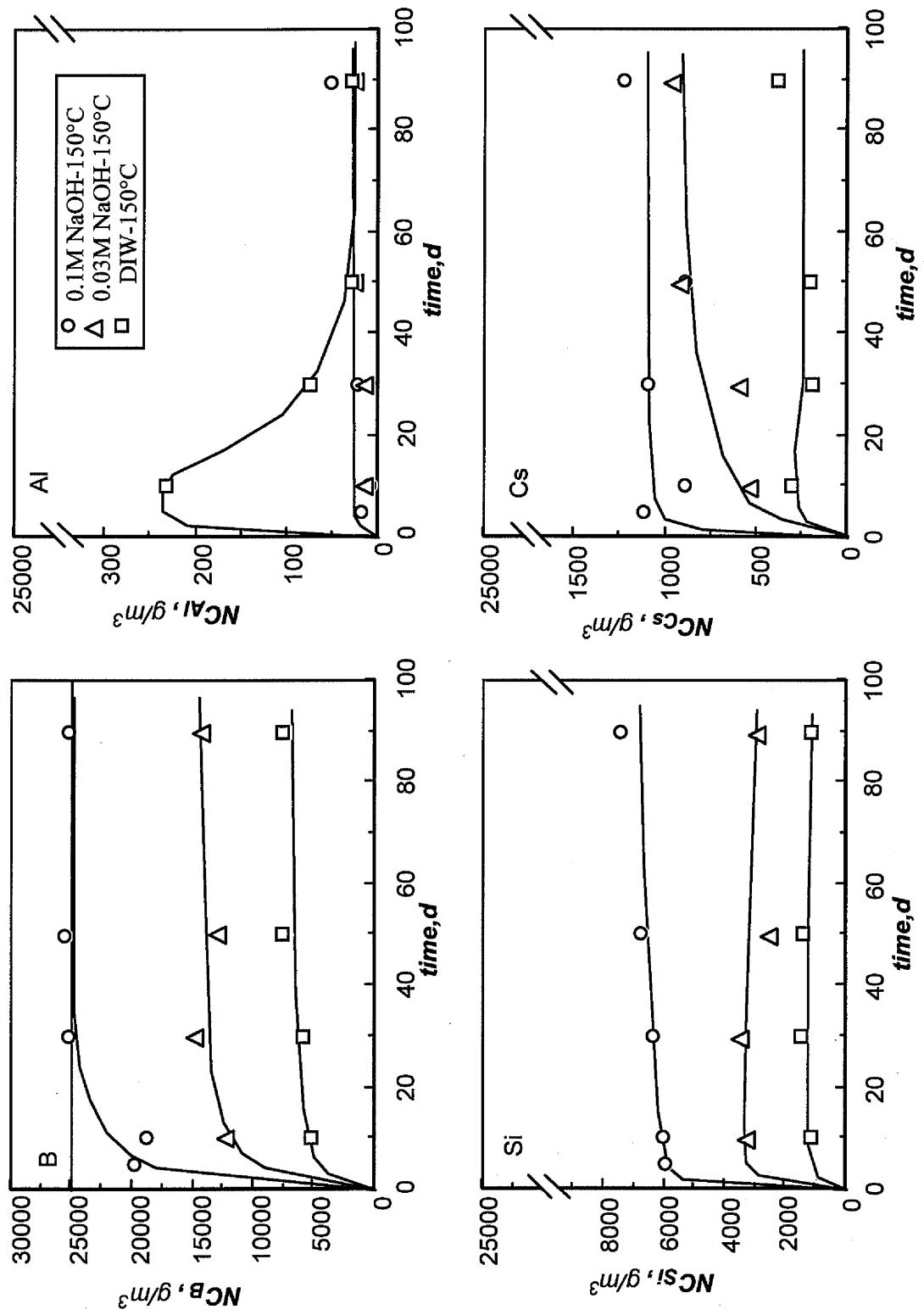


Fig. 4 浸出元素量 (規格化濃度 NCl 、 150°C 、 $0.45 \mu\text{m}$ ろ過)

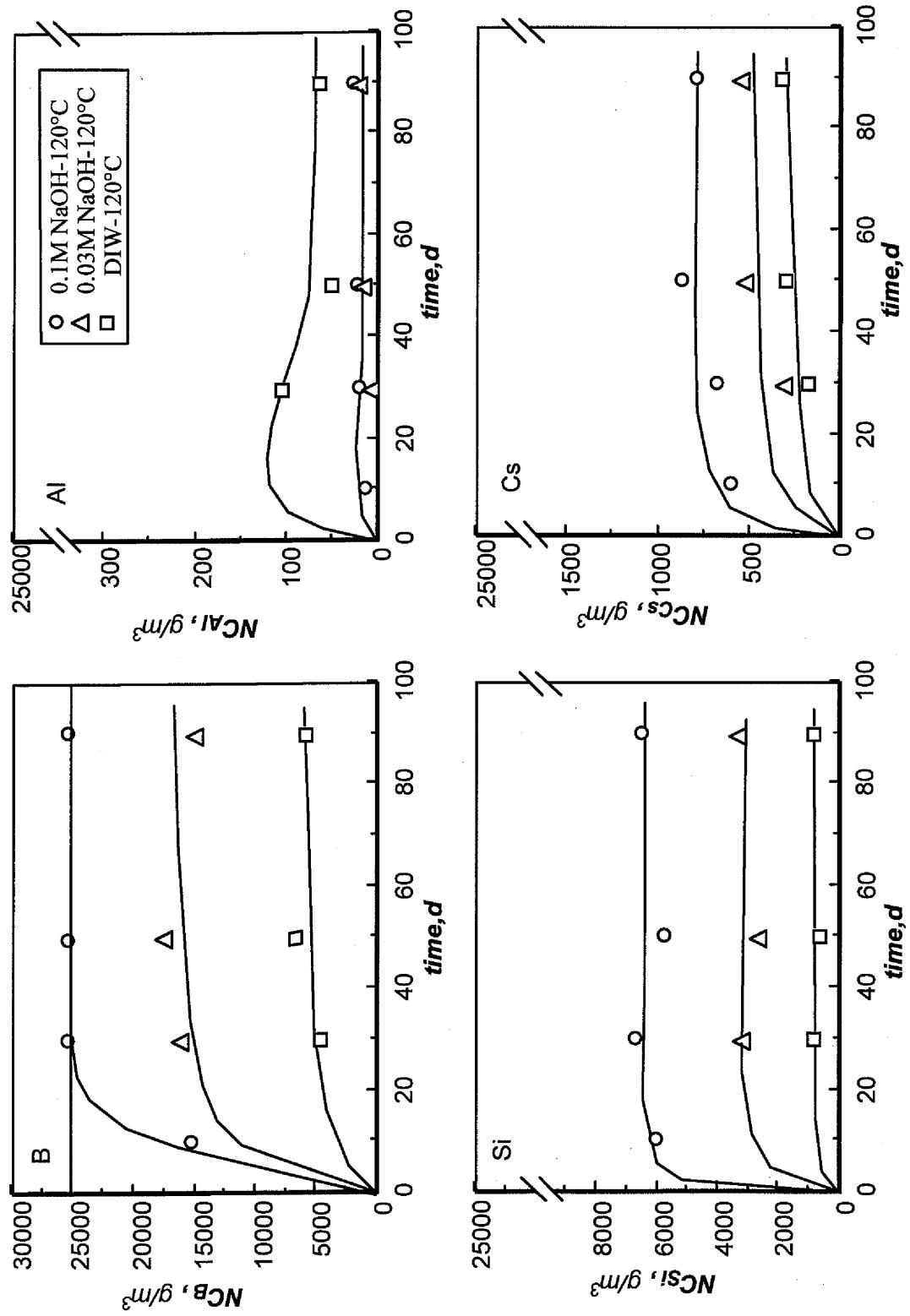


Fig. 5 浸出元素量（規格化濃度 NCl 、120°C、0.45μmろ過）

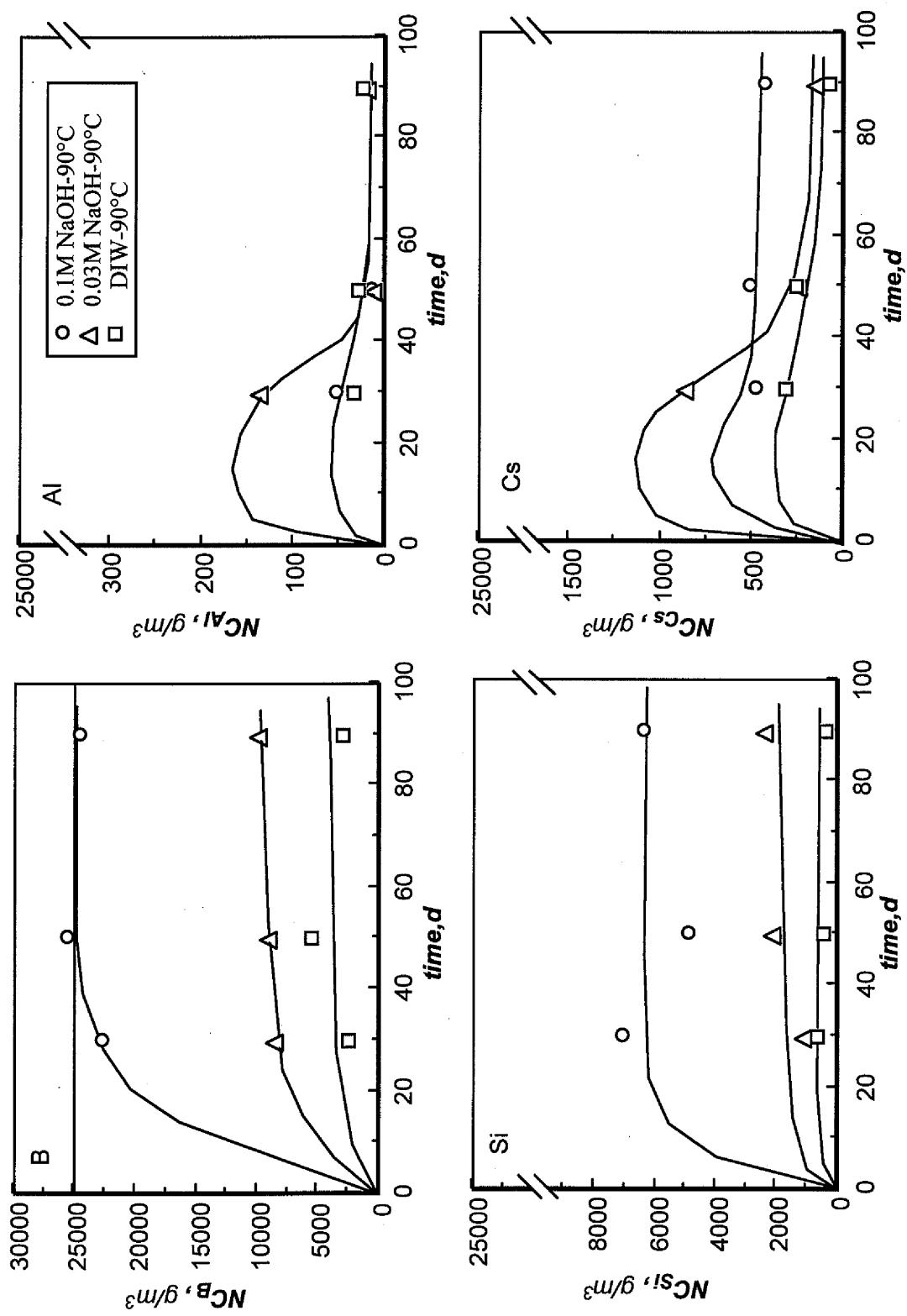


Fig. 6 浸出元素量 (規格化濃度 NC_i 、90°C、0.45 μmろ過)

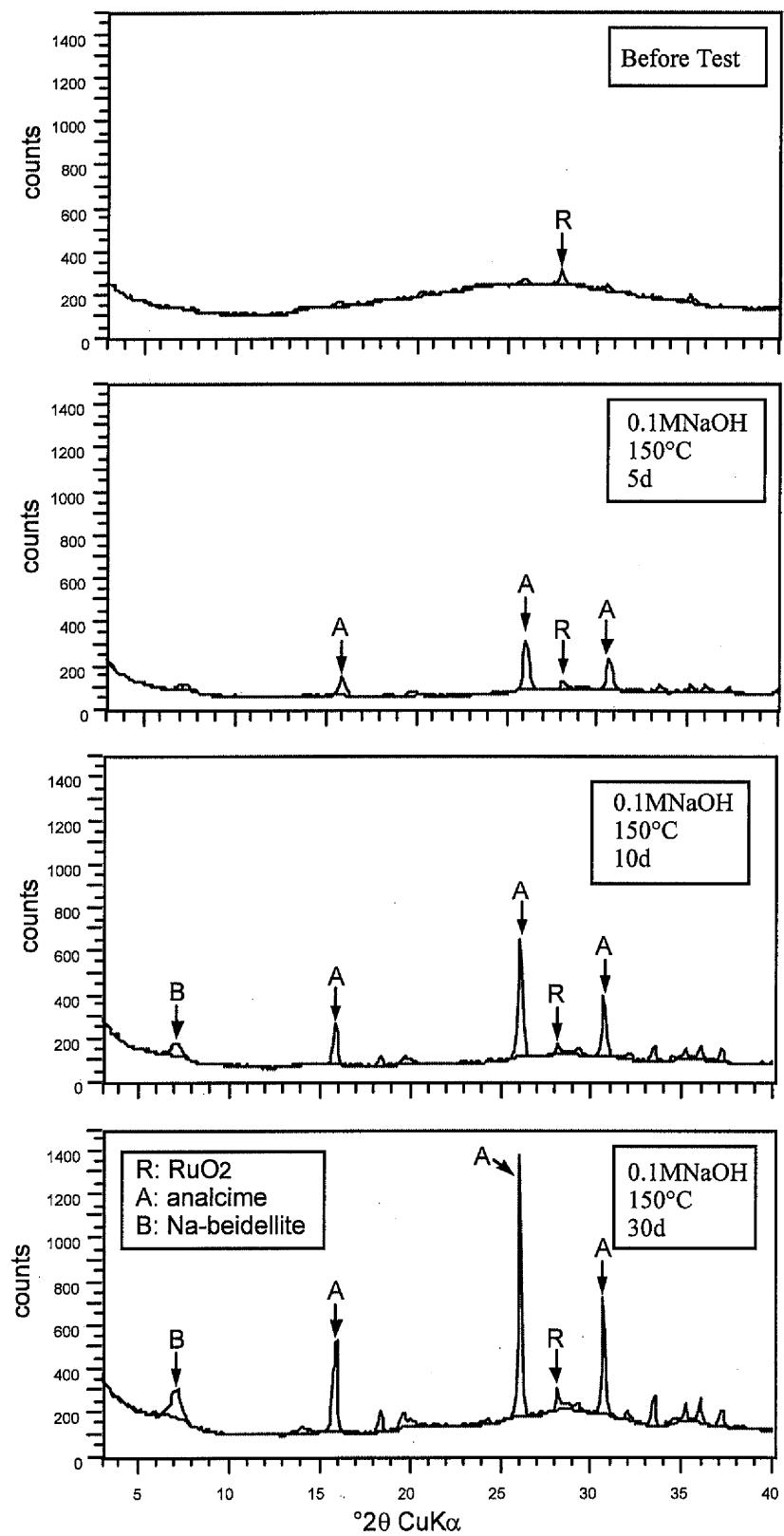


Fig. 7 変質後ガラスのXRDパターン (0.1MNaOH、150°C、0-90day)

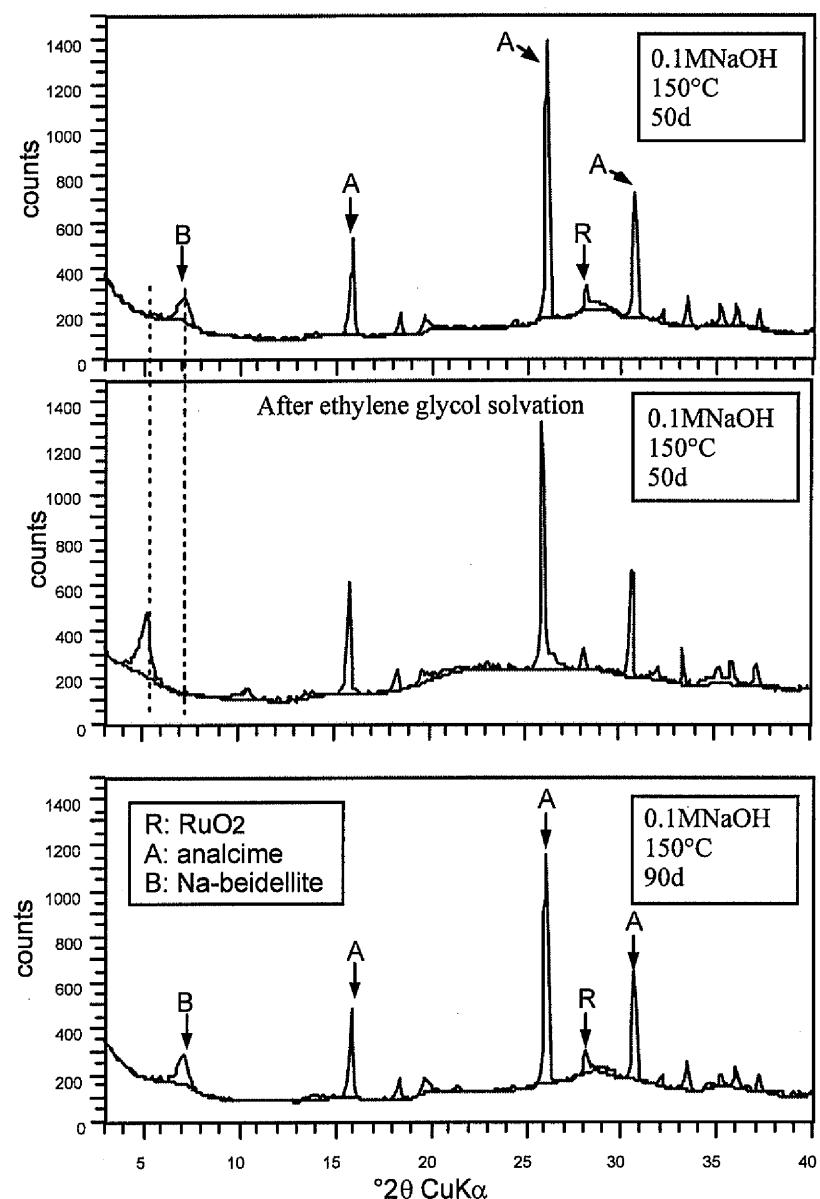


Fig. 7 変質後ガラスのXRDパターン (0.1MNaOH、150°C、0-90day)
(続き)

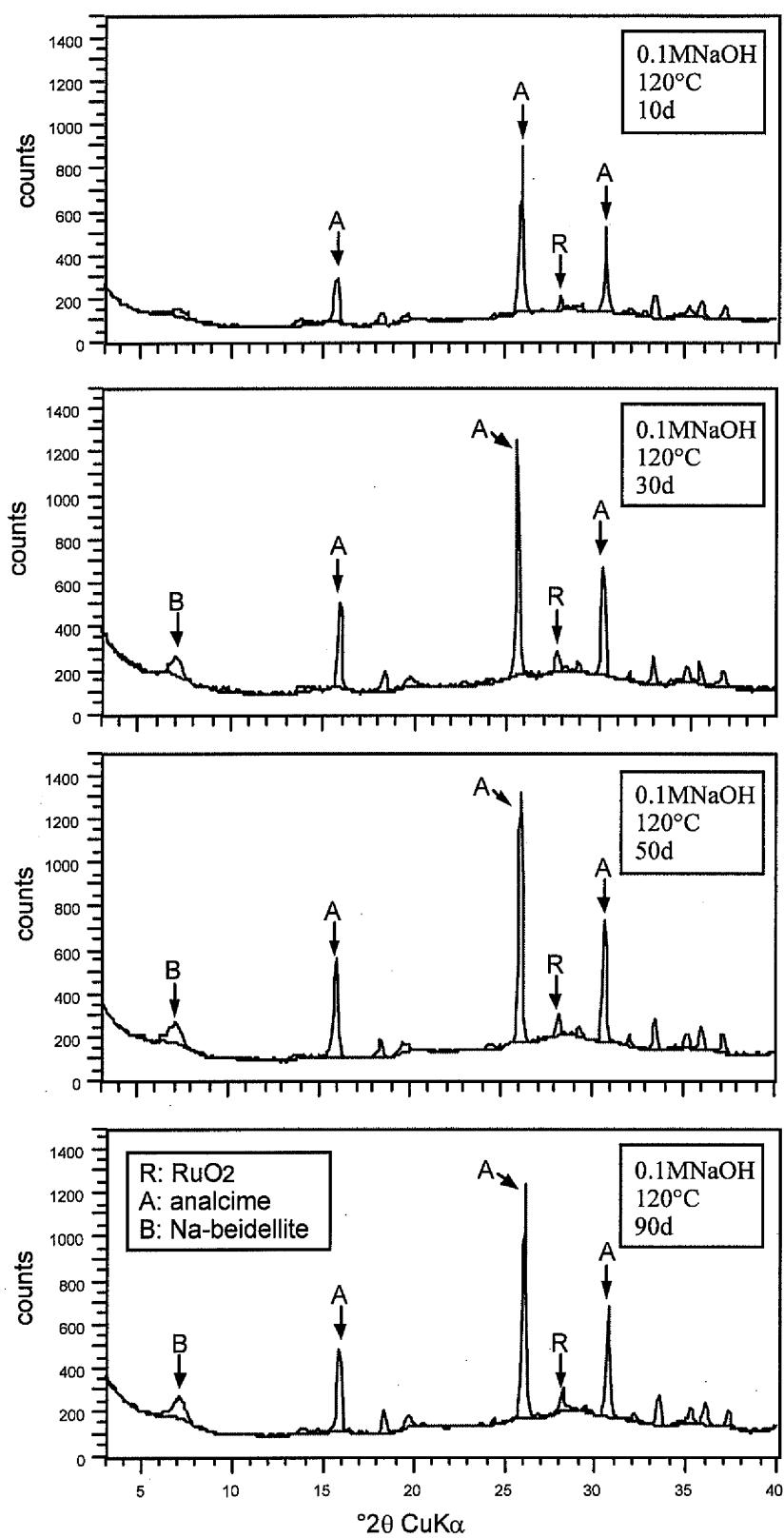


Fig. 8 変質後ガラスのXRDパターン (0.1MNaOH、120°C、10–90day)

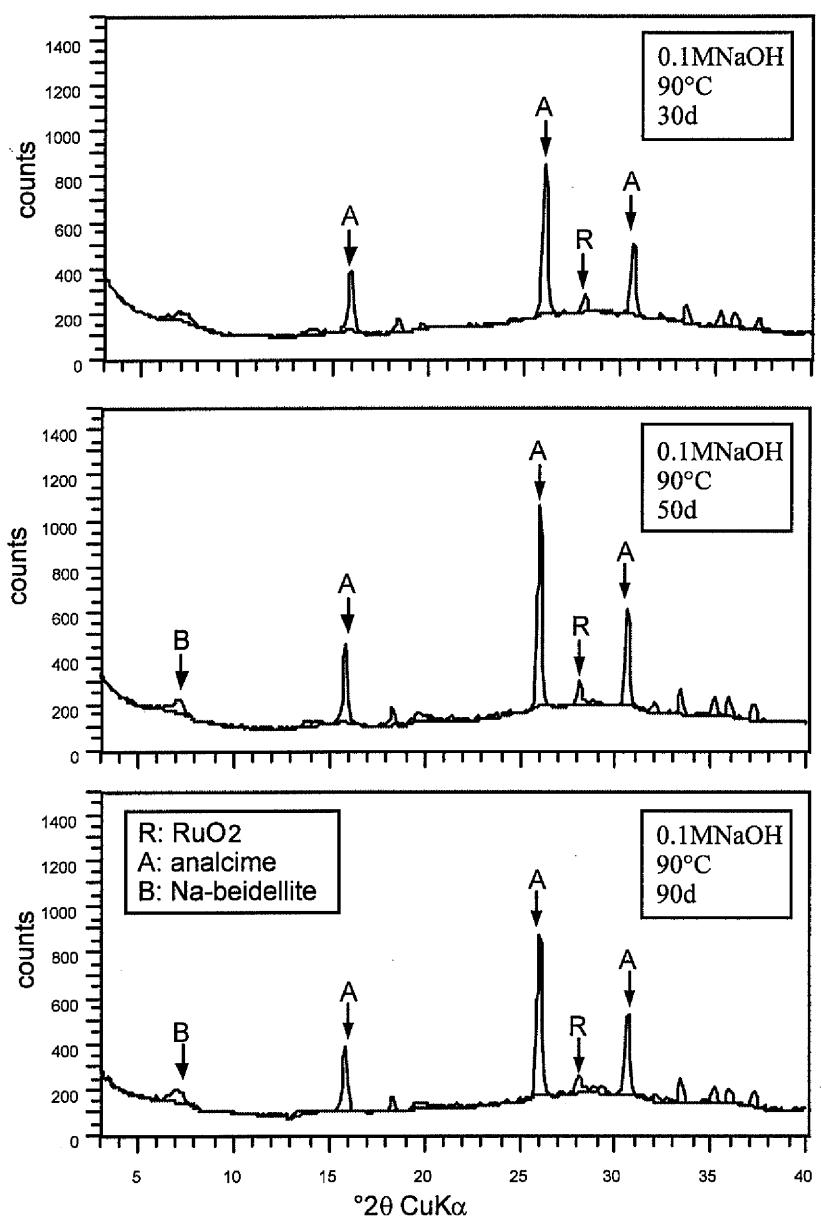


Fig. 9 変質後ガラスのXRDパターン (0.1MNaOH、90°C、30-90day)

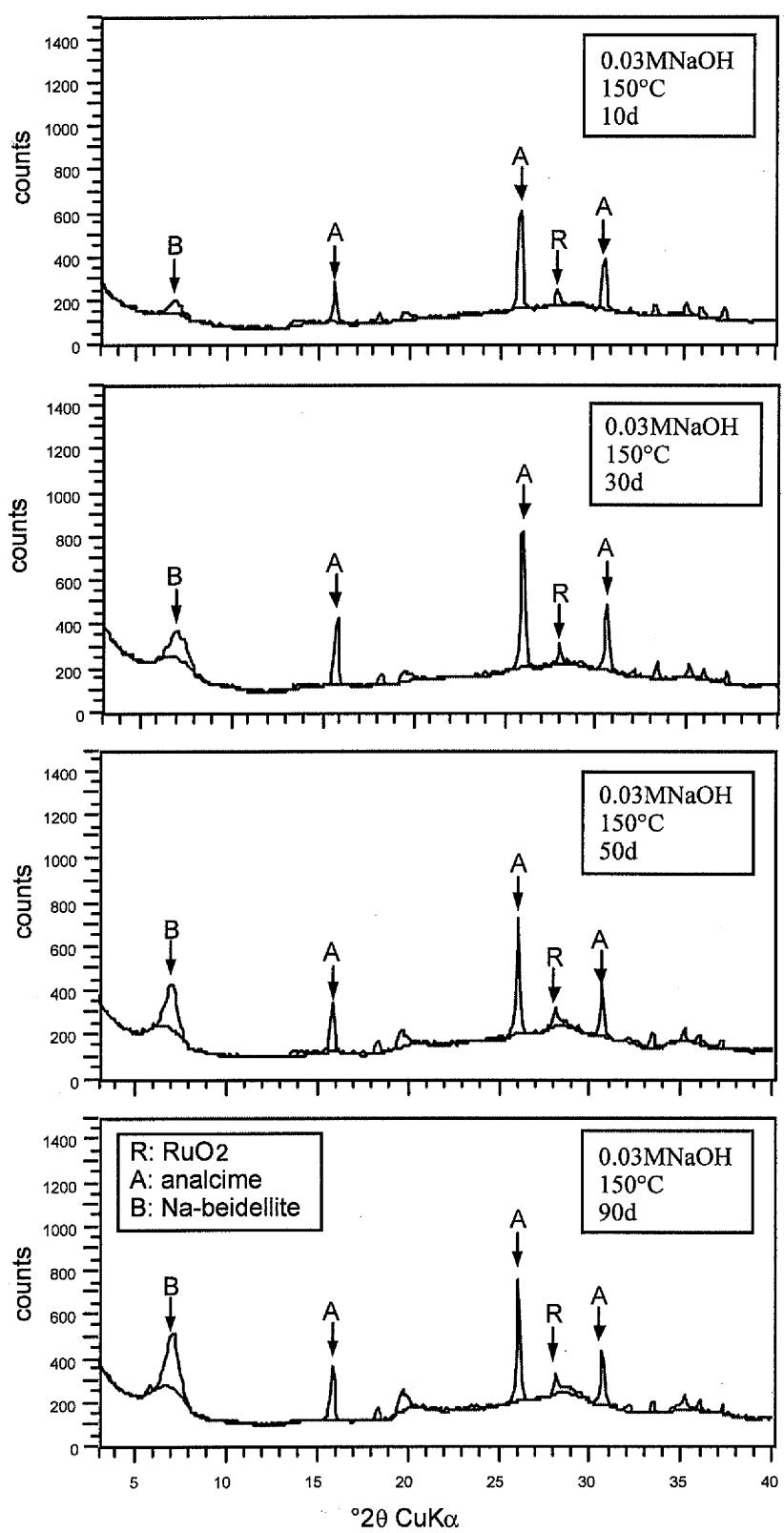


Fig. 10 変質後ガラスのXRDパターン (0.03MNaOH、150°C、10–90day)

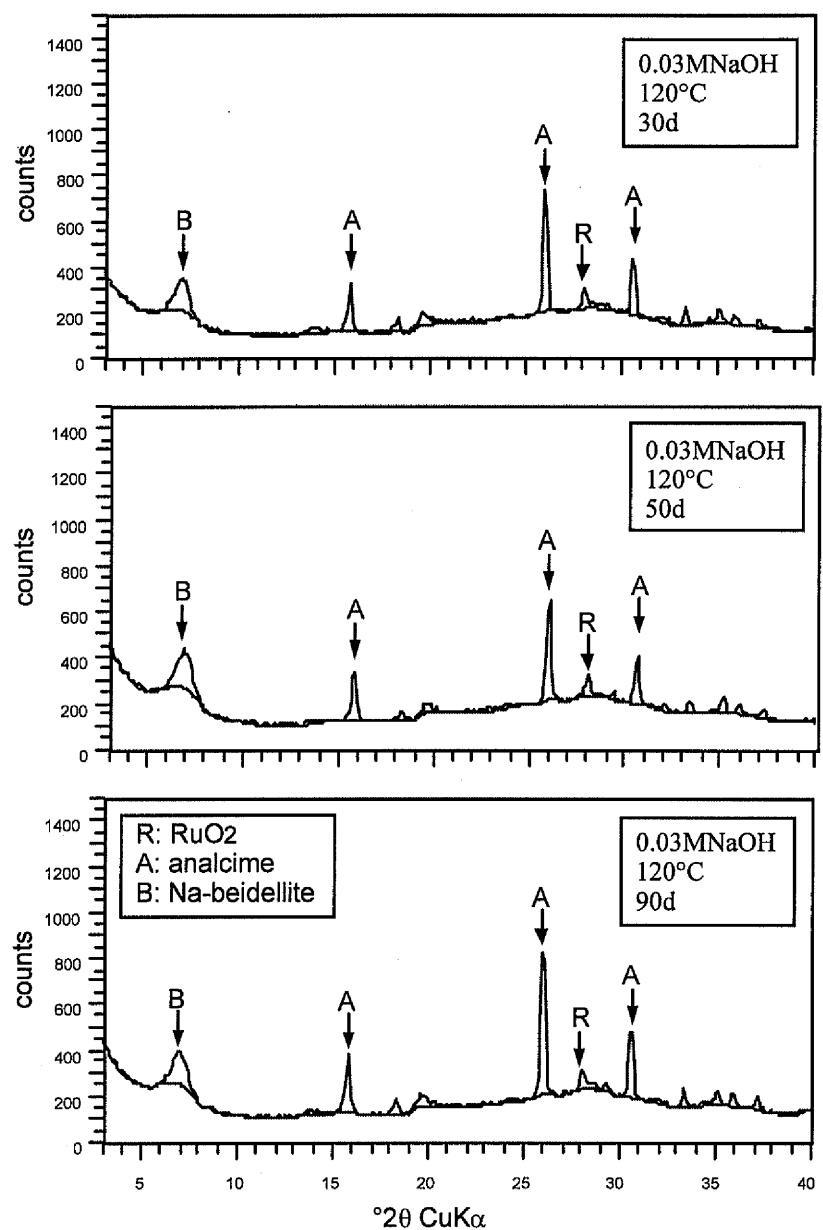


Fig.11 変質後ガラスのXRDパターン (0.03MNaOH、120°C、30-90day)

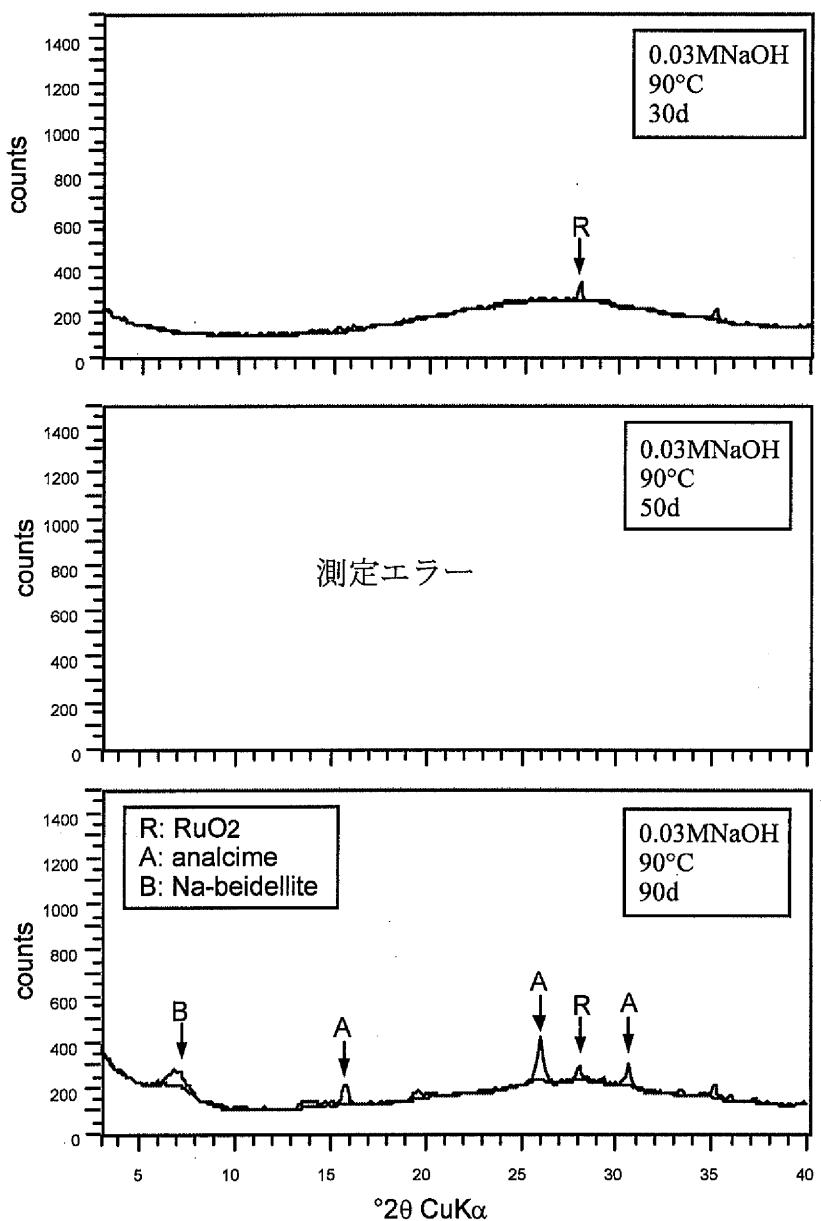


Fig. 12 変質後ガラスのXRDパターン (0.03MNaOH、90°C、30–90day)

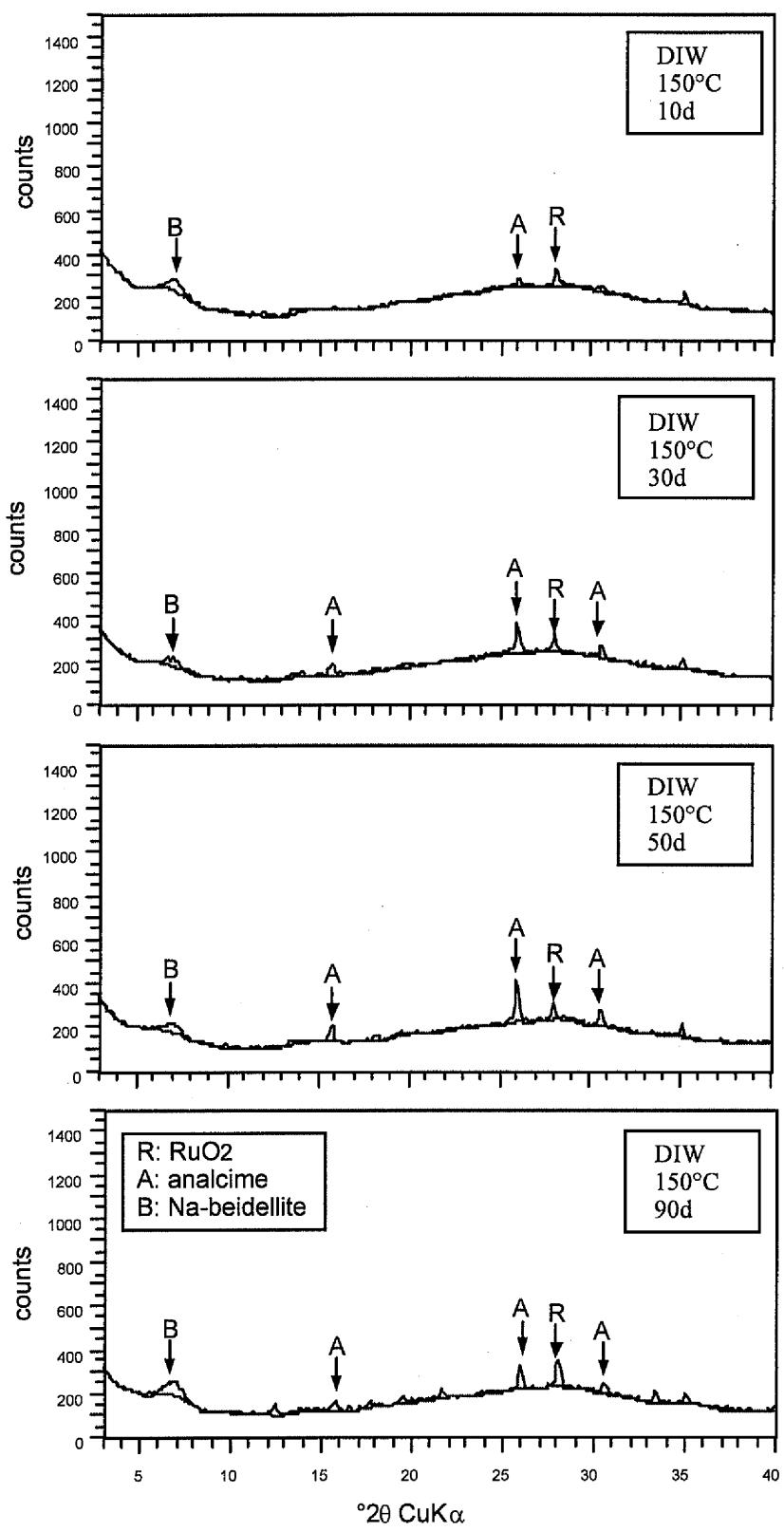


Fig. 13 変質後ガラスのXRDパターン (DIW、150°C、10-90day)

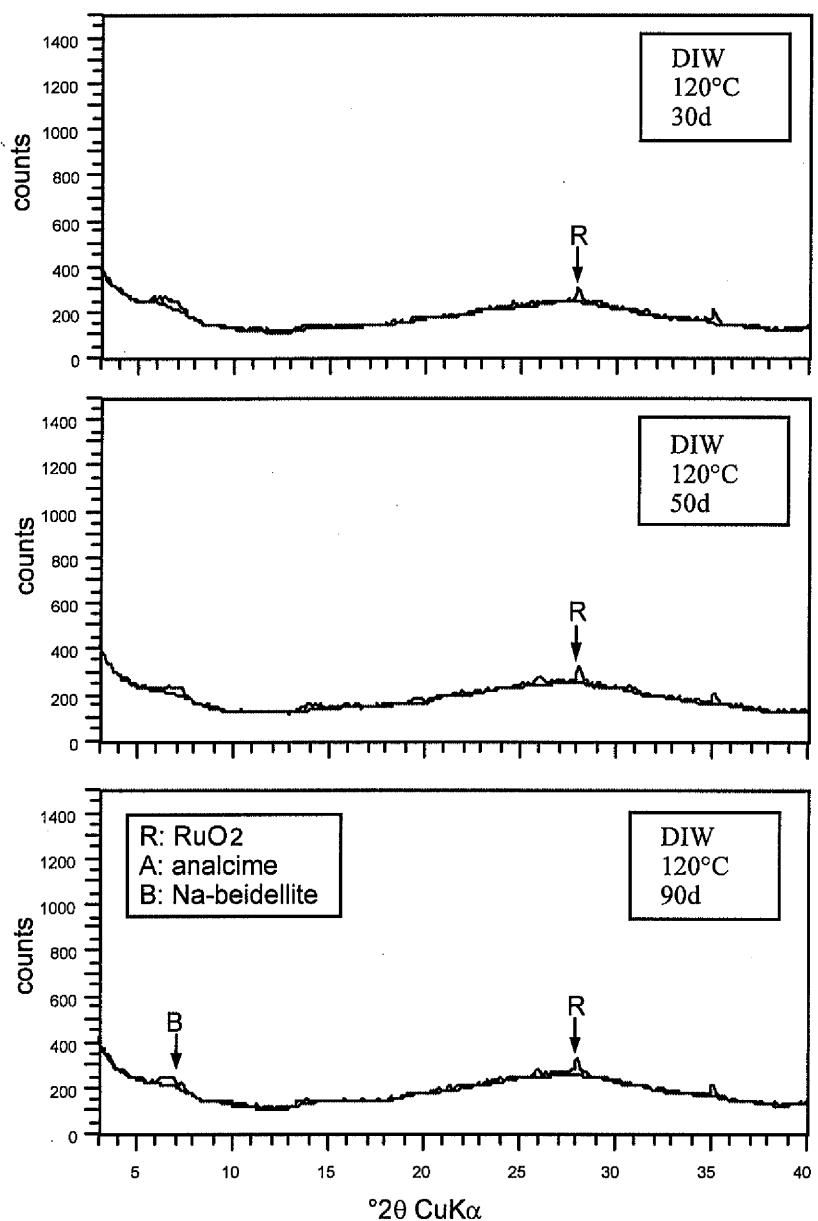


Fig. 14 変質後ガラスのXRDパターン (DIW、120°C、30–90day)

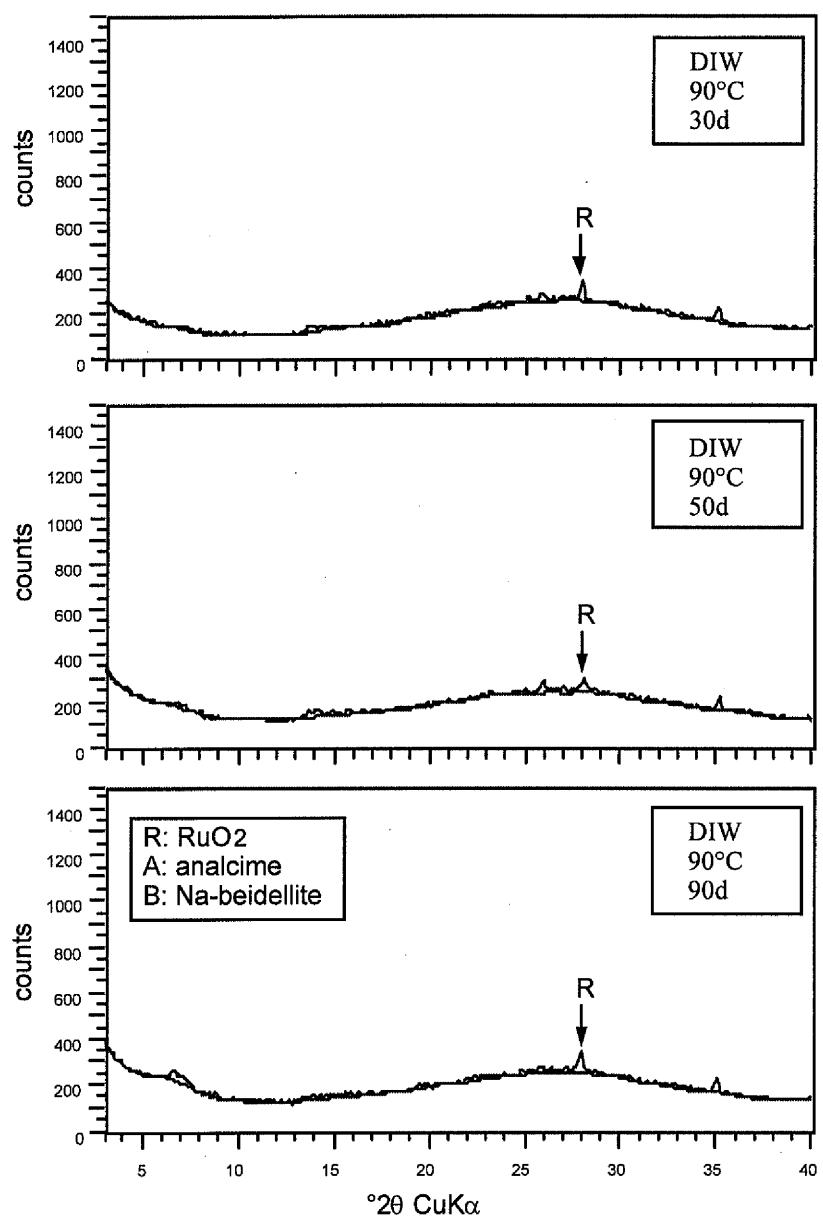


Fig. 15 変質後ガラスのXRDパターン (DIW、90°C、30–90day)

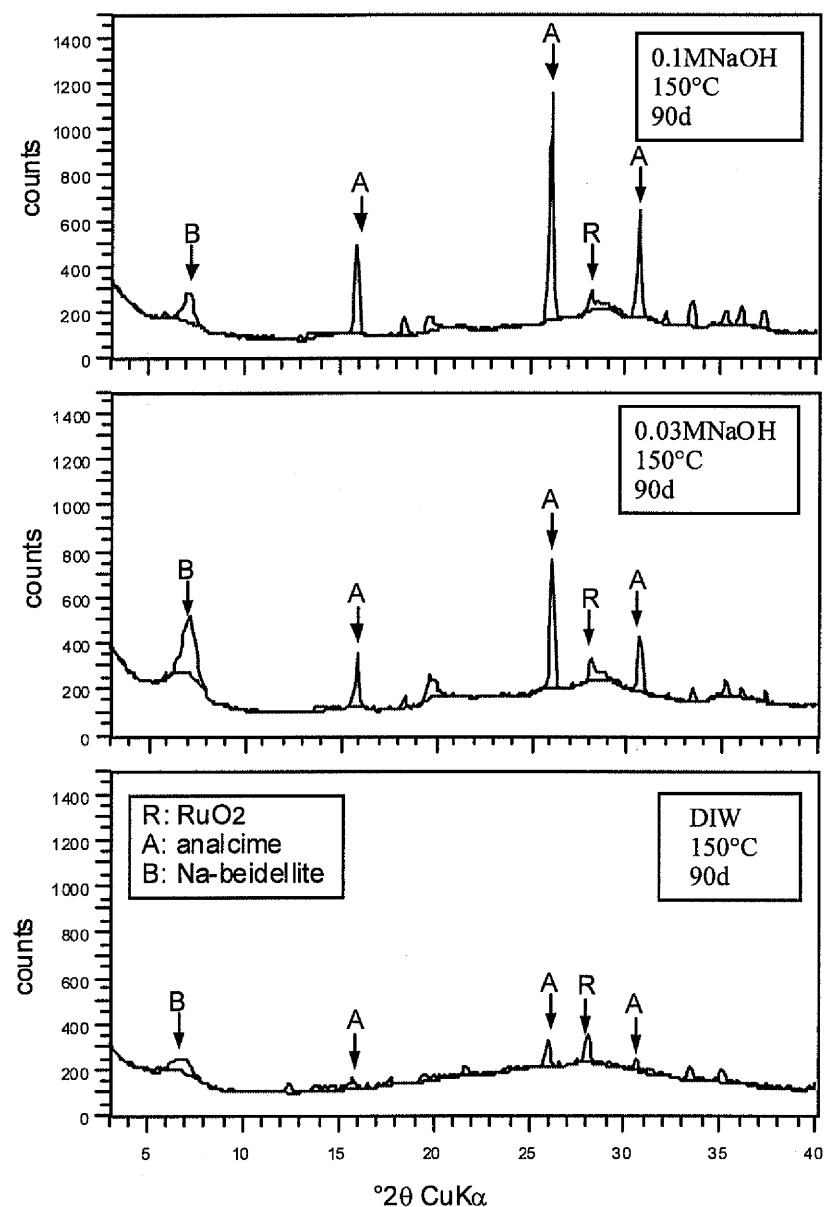


Fig.16 変質後ガラスXRDパターンのNaOH濃度依存性(150°C、90日)

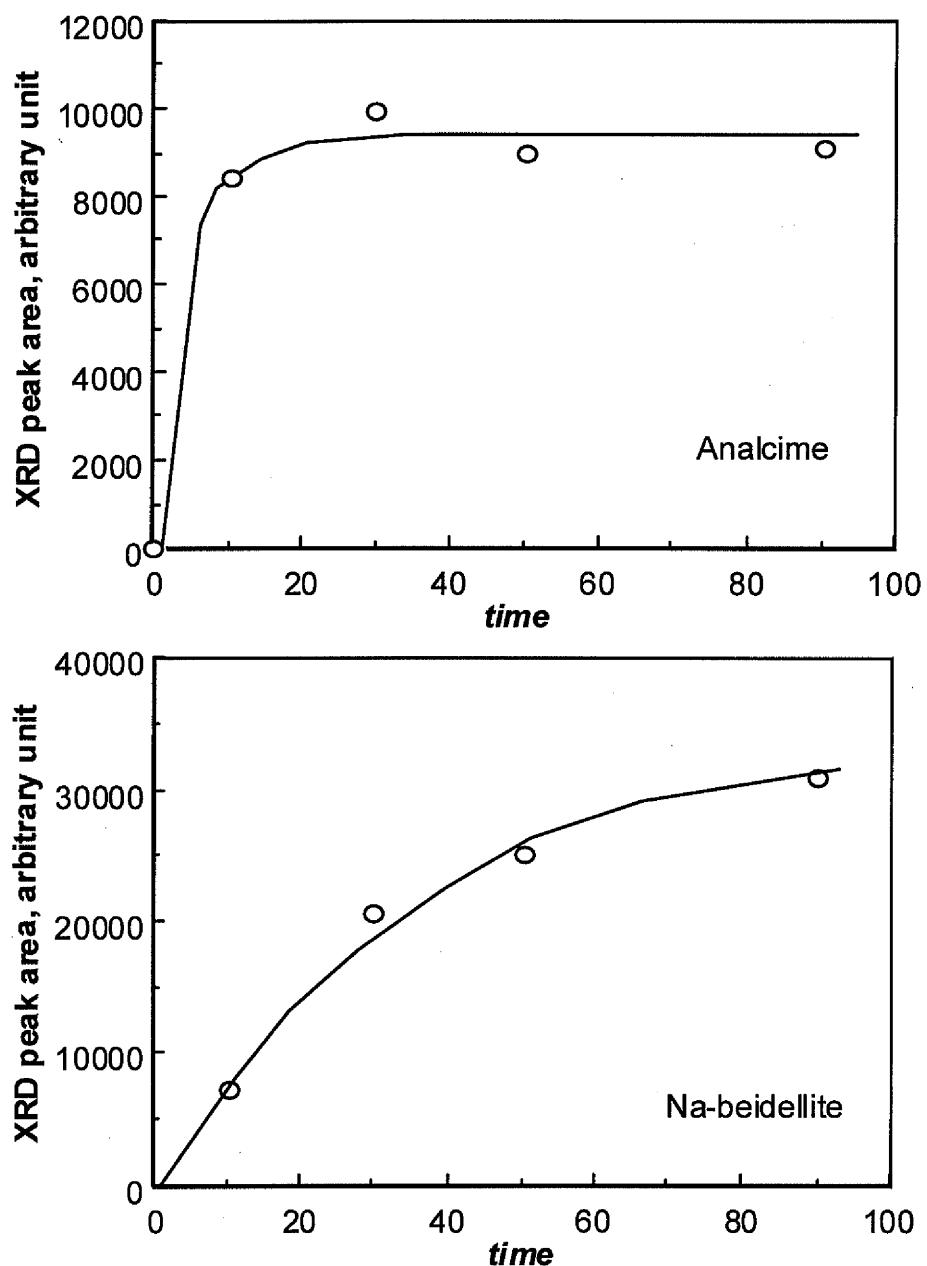


Fig.17 方沸石、Na-バайдライトのXRD ピーク面積の時間変化
(0.03M NaOH、150°C)