

# ガラス固化体の長期鉍物化に関する研究（Ⅲ）

（核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書）

2004年2月

九州大学

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  
電話：029-282-1122 (代表)  
ファックス：029-282-7980  
電子メール：[jserv@jnc.go.jp](mailto:jserv@jnc.go.jp)

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)  
2004

## ガラス固化体の長期鉍物化に関する研究 (Ⅲ)

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

稲垣 八穂広 ※

## 要 旨

高レベル放射性廃棄物ガラス固化体の浸出挙動に関するこれまでの研究より、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共に、より安定な鉍物に変質する(変質相、2次鉍物相)ことが予測される。この鉍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、ある浸出条件において方沸石(ゼオライト)が生成し、溶液中の溶存シリカ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ )を消費することでガラス固化体の溶解が加速されることが報告されているが、一部の核種については生成鉍物中に吸着、析出など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。また、ガラス固化体の長期溶解/変質速度は何らかの拡散過程に律速されると考えられるようになってきている。しかしながら、これらの挙動は環境条件に大きく依存し、反応機構の十分な理解には至っていない。このような現象を地球化学的に十分理解、評価することは、ガラス固化体の長期性能を検証するうえで重要な役割を果たすものと考えられる。

本研究(H13~H15)では、処分環境におけるガラス固化体の溶解/変質とそれに伴う核種浸出の機構を定性的、定量的に明らかにし、長期浸出モデルの信頼性を高めることを目的とし、模擬ガラス固化体P0798を用いた各種条件における浸出/変質実験および解析を行ってきた。本年度(H15)は、溶解/変質速度の温度依存性およびベントナイト共存下での溶解/変質挙動を評価することを目的として浸出/変質実験および解析を行い、また、これまでに得られた成果の浸出モデルへの適用について考察した。溶解/変質速度の温度依存性については、その速度をガラスの水和変質を基にした拡散方程式を用いて解析し、拡散係数として $2 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$  (60°C)~ $5 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$  (120°C)、活性化エネルギーとして52kJ/molの値を得た。ベントナイト共存下での溶解/変質挙動については、共存しない場合と同様にその速度は水和変質反応に律速され、また、浸出したCsはガラス表面析出層ではなくベントナイトにイオン交換による吸着によって固定化されることがわかった。成果の浸出モデルへの適用については、水和変質(拡散)を基にした浸出モデルを用いて長期挙動を評価し、ガラス固化体はH12レポートにおける評価よりも高い核種保持性能を持つ可能性があること、ガラス固化体の割れ後の形状、サイズが拡散係数と共に大きな影響を及ぼすことがわかった。

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

**Fundamental study on HLW glass corrosion and mineralization(III)**

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

Yaohiro Inagaki ※

## Abstract

A large number of studies on aqueous corrosion of HLW glass have shown that the glass reacts 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 radionuclides 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 ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) from the solution. On the other hand, the alteration-phases such as zeolite and smectite are expected to have a retention capacity for some radionuclides by sorption or incorporation. Recent studies have also indicated that the corrosion rate for long-term can be controlled by a diffusion process. However, these processes of alteration and diffusion have not been evaluated in details. Therefore, a sound understanding of the glass corrosion mechanism under disposal conditions for long-term is expected to be essential for validation of the long-term performance.

The purpose of this study(fiscal year 2001-2003) is to understand, qualitatively and quantitatively, the glass corrosion and associated elemental release under assumed disposal conditions for long-term referring to geochemical mechanism in order to establish the validation for long-term corrosion/leaching model. This report(fiscal year 2003) discusses temperature dependence of the glass corrosion rate, effects of bentonite on the glass corrosion, and application of the results to the long-term corrosion model, on the basis of the results of corrosion tests performed with a simulated HLW glass, P0798, under various conditions. The conclusions are: 1) the glass corrosion rate can be analyzed by use of hydration(water diffusion) model, and values of the diffusion coefficient are evaluated to be  $2 \times 10^{-21}$  m<sup>2</sup>/s (60°C) to  $5 \times 10^{-20}$  m<sup>2</sup>/s (120°C) with the activation energy of 52kJ/mol, 2) the presence of bentonite cannot affect the glass corrosion rate, but most of Cs released from the glass are sorbed on bentonite by ion-exchange, 3) application of the hydration (water diffusion) model to the long-term glass corrosion analysis indicates that the glass has higher potential than that evaluated in H12 report and the glass size is one of key parameters.

---

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

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. 目的 .....	2
3. 実験方法 .....	2
3.1 ガラス試料 .....	2
3.2 溶解／変質速度の温度依存性評価 .....	3
3.3 ベントナイト共存下での溶解変質評価 .....	4
4. 実験結果および考察 .....	5
4.1 溶解／変質速度の温度依存性評価 .....	5
4.2 ベントナイト共存下での溶解変質評価 .....	10
4.3 水和変質（拡散）モデルを用いた長期浸出挙動の解析 .....	12
5. おわりに .....	14
6. 参考文献 .....	15

目 次

Fig.1	溶解／変質速度の温度依存性評価実験のフローチャート	17
Fig.2	ベントナイト共存下での溶解変質評価実験のフローチャート	17
Fig.3	溶液 pH 測定結果（溶解／変質速度の温度依存性評価実験）	18
Fig.4	浸出量測定結果（溶解／変質速度の温度依存性評価実験、120℃）	18
Fig.5	B 浸出量の反応温度依存性測定結果	19
Fig.6	水和変質モデルの概略	19
Fig.7	B 浸出量の反応温度依存性解析結果	20
Fig.8	B 浸出量の反応温度依存性から求めた拡散係数 $D_i$ のアレニウスプロット	20
Fig.9	変質後ガラスからの Cs の脱離試験結果	21
Fig.10	変質後ガラスの XRD 分析結果	21
Fig.11	溶液 pH 測定結果（ベントナイト共存下での溶解変質評価実験）	22
Fig.12	浸出量測定結果（ベントナイト共存下での溶解変質評価実験）	22
Fig.13	B および Si 浸出量に及ぼすベントナイト共存の影響	23
Fig.14	ベントナイト共存下での B 浸出量解析結果	23
Fig.15	実験後ベントナイトからの Cs の脱離試験結果	24
Fig.16	変質後ガラスの XRD 分析結果（ベントナイト共存下での溶解変質評価実験）	24
Fig.17	ガラス固化体の割れによる形状変化の仮定	25
Fig.18	水和変質モデルによるガラス固化体長期挙動の評価結果	25



表 目 次

Table 1	P0798 模擬ガラス固化体の組成 (wt%) .....	3
Table 2	溶解/変質速度の温度依存性評価の実験条件 .....	4
Table 3	ベントナイト共存下での溶解変質評価の実験条件 .....	5
Table 4	変質後ガラスからの Cs の脱離試験条件 .....	10
Table 5	ガラス固化体の形状設定における等価球半径 $a$ と表面積の関係 .....	13



## 1. はじめに

高レベル放射性廃棄物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、「核種浸出速度」の形で組み込まれる。その評価の信頼性向上と検証のためには、処分環境におけるガラス固化体からの核種浸出過程の地球化学的機構を十分明らかにし、長期浸出モデルに反映させることが必要である。

ガラス固化体はホウケイ酸ガラスをベースとする多成分ガラスであり、長期の処分期間に地下水との接触によって溶解すると共に、ケイ酸を主体とする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、核種浸出も促進されることが考えられるが、一方、いくつかの核種は生成鉱物中に吸着、析出など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。また、ガラス固化体の長期にわたる溶解反応は単純な一次溶解ではなく、拡散過程に律速される水和変質反応であると推定されている。これらの反応機構を明らかにし、熱力学的、速度論的に評価することは、核種の長期浸出挙動を検証するうえで重要な役割を果たすものと考えられる。しかしながら、これらに関する現在の知見は十分なものとは言えず、研究の進展が望まれている。

## 2. 目的

本研究は、ガラス固化体の処分環境における溶解／変質／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。

前年度まで（平成 13・14 年度）の研究では、模擬ガラス固化体（P0798 ガラス）を各種アルカリ水溶液と反応させる溶解／変質実験を行い、以下のことを明らかにした。

- ・変質鉱物として方沸石（analcime :  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ゼオライトグループ）および Na バイデライト（Na-beidellite :  $\text{Na}_{0.33}\text{Al}_2(\text{Si}_{3.16}\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , スメクタイトグループ）が生成する。
- ・変質鉱物の種類は、溶液の pH およびアルカリイオンの種類と濃度に依存し、pH11 以下では Na バイデライトが、pH11 以上で  $\text{Na}^+$ 濃度が高い場合は方沸石が生成する。
- ・ガラスの溶解／変質速度は、Na バイデライトが生成する条件では遅く、何らかの拡散過程に律速される。一方、方沸石が生成する条件では溶解／変質速度は極めて速い。
- ・浸出した Cs の多くは変質鉱物中に固定化される。Na バイデライトへはイオン交換による吸着、方沸石へは構成元素として取り込まれ、固定化されると考えられる。

これらの結果を基に、今年度の研究ではガラス溶解／変質速度の温度依存性およびベントナイト共存下でのガラス溶解／変質挙動に関する実験を行い、その反応機構について評価する。また、これまでの成果を基に、水和変質（拡散）を基にした浸出モデルを用いてガラス固化体の長期溶解／変質挙動を評価する。

## 3. 実験方法

### 3.1 ガラス試料

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ー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、ガラスの溶解／変質／鉱物化は極めてゆっくり進行する反応である。本実験では反応を加速し、100 日程度で分析可能な変質量を得るため、ガラス試料は粉碎、整粒によって比表面積の大きな粉末状（粒径 38 $\mu\text{m}$  以下）にしたものを用いた。その比表面積は BET 法による測定で 0.56 $\text{m}^2/\text{g}$ 、ステレオロジカル法<sup>1)</sup>による測定で 0.15  $\text{m}^2/\text{g}$  となった。

Table 1 P0798 模擬ガラス固化体の組成 (wt%)

SiO <sub>2</sub>	46.60	Rb <sub>2</sub> O	0.11	SeO <sub>2</sub>	0.02
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.20	Cs <sub>2</sub> O	0.75	TeO <sub>2</sub>	0.19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.00	SrO	0.30	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.18
Li <sub>2</sub> O	3.00	BaO	0.49	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.42
CaO	3.00	ZrO <sub>2</sub>	1.46	CeO <sub>2</sub>	3.34
ZnO	3.00	MoO <sub>3</sub>	1.45	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0.42
		MnO <sub>2</sub>	0.37	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.38
Na <sub>2</sub> O	10.00	RuO <sub>2</sub>	0.74	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.29
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.29	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.14	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05
		PdO	0.35	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.04	Ag <sub>2</sub> O	0.02	Total	100
NiO	0.23	CdO	0.02		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	SnO <sub>2</sub>	0.02		

### 3.2 溶解／変質速度の温度依存性評価

ガラス試料を溶液と接触、反応させる溶解／変質実験を反応温度 60, 80, 100, 120°C で行った。実験のフローチャートを Fig.1 に示す。接触させる溶液は、反応期間中 pH を一定とするため 0.001M NaOH 水溶液 (pH=10.8) とし、この溶液に NaCl を加えて、Na<sup>+</sup>濃度を 0.1M に設定した。この実験条件では、昨年度までに行った同様の条件での実験結果より、ガラス変質鉱物として主に Na バイデライトが生成されるものと判断される。Fig.1 に示すように、粉末状ガラス試料を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／変質実験を行った。（ガラス試料重量）／（溶液体積）は 0.3g/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 2,300m<sup>-1</sup> となる（ガラス試料の比表面積をステレオロジカル法による測定値 0.15 m<sup>2</sup>/g として）。反応期間は最大 200 日とした。実験条件のまとめを Table 2 に示す。

所定の期間経過後、試料の入った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、溶液の pH を測定した。その後、静置により固液を分離し、液相は限外ろ過フィルタ (NMWL10,000) でろ過の後、ろ液中の元素濃度 (B, Si, Na, Cs, Li, Al) を ICP-MS (Agilent 7500C)、原子吸光分光光度計 (AA : Shimadzu AA-6300) で測定した。分離した固相 (変質ガラス試料) については、大気中 (50°C) で約 24 時間乾燥させた後、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 (XRD : Shimadzu 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<sub>α</sub> 線、

走査速度は 0.5 degree/min とした。

Table 2 溶解／変質速度の温度依存性評価の実験条件

ガラス試料	P0798 模擬ガラス固化体 (粒径 38 $\mu$ m 以下) 比表面積 ◎ 0.15 m <sup>2</sup> /g (Stereological analysis) 0.56 m <sup>2</sup> /g (BET method)
溶 液	0.001M NaOH + 0.1M NaCl (初期 pH = 10.8)
反応温度	60, 80, 100, 120 °C
固／液比	ガラス試料 0.3g / 溶液 20 ml (S/V= $\sim$ 2,300m <sup>-1</sup> )
反応時間	$\sim$ 200 日

### 3.3 ベントナイト共存下での溶解変質評価

ガラス試料をベントナイト共存下で溶液と接触、反応させる溶解／変質実験を行った。実験のフローチャートを Fig.2 に示す。ベントナイト試料としてクニピア F (0.3g) を脱イオン水 (20ml) 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、120°C で 18 日間保持した。この間、溶液の pH および Na, Si 濃度を定期的に測定し、18 日間でおおよそ溶解平衡になることを確認した。このベントナイト共存溶液を室温まで冷却し、先述と同じ粉末状ガラス試料を投入した後、120°C でベントナイト共存下での溶解／変質実験を行った。(ガラス試料重量) / (溶液体積) は 0.3g/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 2,300m<sup>-1</sup>となる。反応期間は最大 80 日とした。実験条件のまとめを Table 3 に示す。

所定の期間経過後、試料の入った耐圧容器を大気中で約 2 時間冷却した後、溶液の pH を測定した。このとき、ガラス試料およびベントナイト試料は溶液中に懸濁した状態にある。そこで、まず遠心分離 (約 500rpm) により溶液からガラス試料のみを分離した。ガラス試料を分離したベントナイト懸濁溶液は、遠心分離 (約 10000rpm) によりベントナイト試料と液相を分離した。この液相中にはコロイドが存在するため、孔径 0.45 ミクロンフィルター、孔径 0.1 ミクロンフィルター、NMWL10,000 限外ろ過、NMWL5,000 限外ろ過を用いて順次ろ過し、溶存元素濃度測定に用いた。また、溶液から分離したガラス試料にはベントナイトが付着しているため、これを新たな脱イオン水に懸濁させ再度遠心分離を行うことにより付着ベントナイトを除去した。

上記の分離を行った後、液相については溶存元素濃度 (B, Si, Na, Cs, Li, Al) を ICP-MS (Agilent 7500C)、原子吸光分光光度計 (AA: Shimadzu AA-6300) で測定した。分離し

た固相（変質ガラス試料およびベントナイト試料）は、大気中（50℃）で約 24 時間乾燥させた後、変質ガラス試料については先述と同様に X 線回折装置(XRD: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。ベントナイト試料については、同様に X 線回折パターンを測定すると共に、0.1MNaCl 水溶液を用いて Cs の脱離実験を行った。

Table 3 ベントナイト共存下での溶解変質評価の実験条件

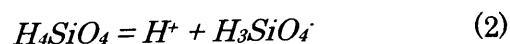
ガラス試料	P0798 模擬ガラス固化体（粒径 38 $\mu$ m 以下） 比表面積：0.15 m <sup>2</sup> /g（Stereological analysis）
溶 液	クニピア F（0.3g）+ DIW（20ml） 120℃ で 18 日間接触（初期 pH = 9.8）
固/液比	クニピア F（0.3g）/ DIW（20ml）/ ガラス（0.3g） （S/V $\approx$ 2,300m <sup>-1</sup> ）
反応温度	120 °C
反応時間	～80 日（最長 120 日）

#### 4. 実験結果および考察

##### 4.1 溶解/変質速度の温度依存性評価

###### (1) 溶液 pH

溶液 pH を反応温度および時間の関数として Fig.3 に示す。いずれの温度においても、pH は初期の 10.8 から反応時間 5 日で約 10 に低下し、その後は実験期間中 9.5～10 でほぼ一定の値となった。反応初期の pH の低下は、ガラスの溶解に伴う以下の反応によって pH が緩衝されたためである<sup>2)</sup>。



また、この pH 条件では、ガラスの変質鉱物として Na バイデライトが生成することが昨年度までの研究結果より予想される。

## (2) 元素浸出量

反応温度 120°Cにおける B, Si, Cs の浸出量測定結果を Fig.4 に示す。浸出量はいずれも以下に示す規格化濃度 ( $NC_i$ ) を用いて表される。

$$NC_i [\text{g/m}^3] = C_i / f_i \quad (4)$$

$C_i$ : 浸出中  $i$  元素濃度 [ $\text{g/m}^3$ ]

$f_i$ : 反応前ガラス中の  $i$  元素分率 [ - ]

本実験条件 ((粉末状ガラス試料重量) / (溶液体積) = 0.3g / 20ml) では、反応前ガラス中の  $i$  元素がすべて溶液中に溶解した場合、 $NC_i$  は  $15,000\text{g/m}^3$  となる。また、各元素がガラスから調和的 (congruent) に溶解する場合は、 $NC_i$  はすべての元素について同じ値となる。Fig.4 より、B, Si, Cs の浸出量は浸出初期から大きく異なり、非調和的な溶解が起こっていることがわかる。Si, Cs の浸出量は反応初期から低い値でほぼ一定であるのに対し、B の浸出量は増加し続ける。B の浸出量は時間と共に増加し、120 日で  $NC_i \sim 4,000[\text{g/m}^3]$  となったがこれはガラス中の B の約 25% が浸出したことを示す。

B 浸出量の反応温度依存性測定結果を Fig.5 に示す。B の浸出量、浸出速度は反応温度と共に増加することがわかる。また、他の元素 (Si, Cs) の浸出量については、顕著な温度依存性は見られなかった。

## (3) 溶解/変質速度の温度依存性の解析

B はガラスマトリクス構成元素の一つであり、その浸出量はガラス溶解/変質量 (ガラス-水反応量) とみなすことができる。Fig.4 に示すように、ガラスマトリクスの主要構成元素である Si の浸出量は、反応初期から低い値でほぼ一定であることから、ガラスマトリクスから B などの可溶性元素のみが溶解する反応すなわち水和変質が起こっていると判断できる。そこで、ガラス溶解/変質速度の温度依存性評価として、Fig.5 に示す B 浸出量測定結果を、以下に示す水和変質モデルを用いて解析した。

水和変質モデルの概略を Fig.6 に示す<sup>3)</sup>。このモデルでは、水和変質反応がガラス中の可溶性元素と水 ( $\text{H}_3\text{O}^+$ : hydronium ion) とのイオン交換による拡散に支配されるとし、その挙動を拡散方程式を用いて表す。ガラス形状を球とすれば、拡散方程式は以下のようなになる。



$$\frac{\partial A_i}{\partial t} = D_i \left\{ \frac{\partial^2 A_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial A_i}{\partial r} \right\} \quad (5)$$

$A_i$  : concentration of element  $i$  in glass

$t$  : reaction time

$r$  : radial position in a spherical specimen

$D_i$  : diffusion coefficient of element  $i$

ここで、可溶性元素の拡散係数である  $D_i$  は、イオン交換による拡散であるため水 ( $\text{H}_3\text{O}^+$ : hydronium ion) の拡散係数でもある。いま、シリカ飽和溶液中での反応を考えると、ガラスマトリクスであるシリカのさらなる溶解は起こらないため固液界面の位置は不変であると仮定できる。また、 $t=0$  においてガラス中  $i$  元素濃度分布を均一とすれば、ガラス試料半径を  $a$  として境界条件、初期条件は以下のようなになる。

$$A_i(a, t) = 0, \quad t > 0 \quad (6)$$

$$A_i(r, t) = A_{i0}, \quad 0 < r < a \quad (7)$$

$a$  : radius of a spherical specimen

$A_{i0}$  : initial concentration of element  $i$  in glass

これらの境界条件、初期条件の基に拡散方程式(5)を解くと、その解析解は以下のように求められる。

$$\frac{M_{i,diff}(t)}{M_{i,total}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left\{-\frac{D_i n^2 \pi^2 t}{a^2}\right\} \quad (8)$$

$M_{i,diff}(t)$  : amount of element  $i$  dissolved by diffusion at time  $t$

$M_{i,total}$  : amount of element  $i$  dissolved by diffusion at  $t = \infty$ , which equals to amount of element  $i$  in glass at  $t = 0$

ここで、最終的な解は(8)式のようにより一般的な形、すなわち浸出割合 (時間  $t$  までに浸出した  $i$  元素量  $M_{i,diff}(t)$  / 初期ガラス中  $i$  元素全量  $M_{i,total}$ ) として表される。また、 $M_{i,diff}(t)$  は時間  $t$  までに水和変質した量とみなすこともできる。

次に、この水和変質モデルの浸出モデルへの適用を考える。B などの可溶性元素  $i$  の浸出量  $M_i$  は、ガラスマトリクスとの調和溶解による浸出量  $M_{i,matrix}$  と水和変質による浸

出量  $M_{i,diff}$  の和として表される。

$$M_i = M_{i,matrix} + M_{i,diff} \quad (9)$$

ここで、Fig.4 に示すように本実験では Si 浸出量は反応期間中ほぼ一定であるため、 $M_{i,matrix}$  の値も一定 ( $t > 0$ ) とすることができる。従って、可溶性元素  $i$  の浸出量  $M_i$  は以下のように表される。

$$M_i = M_{i,matrix}(const.) + M_{i,total} \left\{ 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left\{ -\frac{D_i n^2 \pi^2 t}{a^2} \right\} \right\} \quad (10)$$

(10)式において、パラメータは  $a$ ,  $D_i$ ,  $M_{i,matrix}(const.)$  であるが、このうち  $M_{i,matrix}(const.)$  は Fig.4 に示す Si の浸出量 ( $NC_{Si} \sim 400[\text{g}/\text{m}^3]$ ) とみなし、また、 $a$  はガラス試料を等価な球の集合と仮定して比表面積測定値 ( $0.15\text{m}^2/\text{g}$ ) から  $a=7.3 \times 10^{-6}[\text{m}]$  とみなした。従って、パラメータは  $D_i$  のみとなり、(10)式を用いて Fig.5 に示す B 浸出量を解析し、各温度における  $D_i$  の値を求めた。

B 浸出量の解析結果を Fig.7 に示す。Fig.7 より、温度  $60^\circ\text{C}$  においては、測定結果と解析結果は良く一致するが、温度  $80^\circ\text{C}$  以上では、測定結果と解析結果は反応期間の増加と共に少しずつずれてくることわかる。また、そのずれは温度と共に大きくなる。このずれの原因として、ガラス表面に生成される鉱物などを含む析出層が保護層となり、拡散を抑制することが考えられる。析出層は反応温度、時間と共に成長するため、拡散の抑制効果も反応温度、時間と共に大きくなると予想される。従って、ここでは温度  $80^\circ\text{C}$  以上の場合、反応時間 80 日または 50 日までの測定結果から拡散係数  $D_i$  の値を決定した。このように求めた各温度における  $D_i$  のアレニウスプロットを Fig.8 に示す。良い直線性が得られ、その傾きから拡散係数は  $52\text{kJ}/\text{mol}$  となった。

#### (4) Cs の挙動

アルカリ金属元素である Cs は水中で  $\text{Cs}^+$  として溶存する可溶性元素である。しかしながら、Fig.4 に示すようにその浸出量は極めて低い。これは、ガラスから浸出した Cs の多くが、ガラス表面の変質層中に何らかの機構で固定化されているためと考えられる。その固定化機構を評価するために、変質後ガラスからの Cs の脱離試験を行った。Cs の脱離試験に用いたガラス試料は、昨年度行った同様の溶解変質実験（反応溶液：脱イオン水および  $0.1\text{MNaOH}$ ）で得られた 2 種類の変質後ガラスであり、一方は主に Na バイドライトの生成が確認されているガラス、他方は主に方沸石の生成が確認されているガ

ラスである。また、脱離液としては 0.1M NaCl 水溶液を用いた。Cs が生成鉱物にイオン交換による吸着によって固定化されているのであれば、この脱離液で Cs は脱離されることになる。脱離条件のまとめを Table 4 に示す。脱離試験後、脱離液とガラス試料を分離し、脱離液は ICP-MS を用いて Cs 濃度を測定した。一方、ガラス試料は再度新たな脱離液に浸漬して Cs を脱離させ、同一のガラス試料について計 4 回の脱離試験を行った。

Cs 脱離試験の結果を Fig.9 に示す。ここで脱離割合とは、脱離した Cs 量を(4)式に示す規格化濃度 ( $NC_i$ ) に換算し、B の規格化濃度との比をとったものであり、脱離回数ごとの積算値である。脱離割合が 1 であれば、Cs は B と同様にガラスから浸出し、浸出した Cs のすべてがガラス表面変質層中にイオン交換により吸着していることになる。Fig.9 より、主に Na バイデライトの生成が確認されている変質後ガラスでは、脱離 4 回における脱離割合が 0.6 となり、ガラスから浸出した Cs の多くはガラス表面変質層中にイオン交換による吸着によって固定化されていることがわかる。一方、主に方沸石の生成が確認されている変質後ガラスでは、脱離 4 回における脱離割合が 0.1 となり、イオン交換による吸着よりも強い結合によって固定化されていることがわかる。

以上の結果より、ガラス固化体からの Cs の浸出挙動を次のように評価できる。まず、Cs は B などの可溶性元素と同じようにガラスから浸出するが、浸出した Cs の多くはガラス表面変質層中の生成鉱物に固定化されて溶液中にイオンとして溶存する量は少ない。生成鉱物として Na バイデライトが生成される条件では、浸出した Cs は Na バイデライトにイオン交換により吸着によって固定化され、一方、生成鉱物として方沸石が生成される条件では、浸出した Cs は方沸石生成時に構成元素である Na と一部置換して強く固定化されるものと考えられる。方沸石 ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) の構成元素である Na を Cs で置換した鉱物はポルサイト (pollucite :  $(\text{Na,Cs})\text{AlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) と呼ばれ、方沸石と広く固溶できる鉱物である。

Table 4 変質後ガラスからの Cs の脱離試験条件

ガラス試料	変質後ガラス (P0798 ガラス) 1. 主に Na バイデライトの生成を確認した変質後ガラス 溶解変質条件: DIW 中 120°C で 90 日 2. 主に方沸石の生成を確認した変質後ガラス 溶解変質条件: 0.1MNaOH 中、120°C で 90 日
脱離液	0.1M NaCl
固/液比	ガラス試料 0.1g/脱離液 20ml
脱離温度	90°C
脱離時間/回数	1 日/回 計 4 回 (脱離試験後のガラス試料は、新たな脱離液を用いて再度脱離し、 計 4 回の脱離試験を行った。)

#### (5) 生成鉱物の分析

変質後ガラスの XRD 分析結果を Fig.10 に示す。いずれの場合も  $2\theta=28^\circ$  付近および  $35^\circ$  付近にピークが確認されたが、これはガラス中にもともと析出している  $\text{RuO}_2$  からのものである。反応時間 50 日までは  $\text{RuO}_2$  以外の明確なピークは確認されず、反応時間 80 日において Na バイデライトのわずかなピークが確認された。XRD 分析では、通常、鉱物の明確なピークを確認するためにはある程度の鉱物存在量 (1%程度) と十分な結晶性が必要である。従って、XRD 分析では確認されないが、前述の Cs の挙動で考察したように、反応初期から低結晶性の微量な Na バイデライトの生成が起こっているものと推定される。今後、電子顕微鏡 (SEM/TEM/EDS) (以下、「電顕」という。) などによる変質層および生成鉱物の詳細な観察、分析による、ガラス変質の機構および Cs の固定化機構に関する確認が望まれる。

#### 4.2 ベントナイト共存下での溶解変質評価

##### (1) 溶液 pH

溶液 pH を反応時間の関数として Fig.11 に示す。pH は初期の 9.8 からほとんど変化せず、実験期間中ほぼ一定の値となった。

##### (2) 元素浸出量

B, Si, Cs の浸出量測定結果を規格化濃度 (NC) として Fig.12 に示す。各元素の浸出

挙動は、Fig.4 に示すベントナイトを共存させない場合とほぼ同様の傾向を示した。溶液中 Si 濃度はガラス試料投入前（ベントナイト平衡水）では 20-30ppm であったものが、ガラス投入 3 日後には約 100ppm ( $NC_1 \sim 450[\text{g}/\text{m}^2]$ ) となり、ベントナイトを共存させない場合と同様に、実験期間中ほぼ一定の値であった。

B および Cs の浸出量について、ベントナイトを共存させない場合と比較した結果を Fig.13 に示す。B については、反応時間 50 日程度まではベントナイト共存の影響は顕著ではないが、それ以降はベントナイト共存下のほうが浸出量が大きくなる傾向が見られる。一方、Cs については、ベントナイト共存下のほうが浸出量が小さくなった。

### (3) ベントナイト共存下での溶解変質の解析

ベントナイト共存下でのガラス溶解/変質速度について、B 浸出量測定結果を前節と同様に水と変質モデルを用いて解析した。解析結果を Fig.14 に示す。Fig.14 より、測定結果と解析結果は極めて良く一致することがわかる。ベントナイトを共存させない場合では、反応時間 50 日以降で測定結果と解析結果のずれが増大し、ガラス表面析出層成長による拡散の抑制効果が示唆されたが、ベントナイト共存下では 80 日においてもずれは見られない。これらのことより、ベントナイト共存下では拡散を抑制する析出層がガラス表面には生成されず、ベントナイト表面に生成されることが予想される。今後、反応時間 80 日以降のデータの取得および反応後ガラス、ベントナイトの詳細な分析などによる確認が望まれる。

### (4) Cs の挙動

Fig.13 に示すように、Cs の浸出量は B 浸出量の 1/10 以下と小さく、その多くはガラス表面変質層あるいはベントナイトに固定化されていると考えられる。その固定化機構を評価するために、実験後ベントナイトからの Cs の脱離試験を行った。脱離試験の条件は、前述の変質後ガラスからの Cs 脱離試験 (Table4) と同様である。Cs 脱離試験の結果を Fig.15 に示す。脱離 4 回における脱離割合が 0.9 以上となることから、Cs は B などの可溶性元素と同じようにガラスから浸出し、浸出した Cs のほぼすべてがベントナイトにイオン交換による吸着によって固定化され、ガラス表面変質層には存在しないと判断される。

### (5) 変質後ガラスの分析

変質後ガラスの XRD 分析結果を Fig.16 に示す。RuO<sub>2</sub> からのピークと共に Na モンモリロナイトからのものと推定される強いピークが確認される。これは、溶解/変質実

験後の分離操作でガラスとベントナイトが十分に分離できていないためと考えられる。ガラスとベントナイトの完全な分離は困難であり、変質後ガラスの分析には電顕などによる観察、分析が必要である。今後、電顕などを用いたガラス変質層およびベントナイトの観察、分析によって、ガラス変質の機構および Cs の固定化機構を詳細に評価することが望まれる。

#### 4.3 水和変質（拡散）モデルを用いた長期浸出挙動の解析

ガラス固化体の溶解／変質速度については、近年いくつかの現象解析モデルが提案されてきており、性能評価の信頼性向上の観点から、これらのモデルを十分な科学的理解の基に、最終的なガラス固化体性能評価モデル（浸出モデル）に取り込んでいくことが必要である。ここでは、本研究を含むこれまでの研究成果<sup>4,5)</sup>から、ガラス固化体の長期挙動を支配すると判断される拡散現象として「水和変質」に着目し、その浸出モデルへの適応について検討する。

##### (1) 水和変質（拡散）を基にした浸出モデル

前節までの検討から、水和変質反応は(5)式に示す拡散方程式を用いて表すことができ、この拡散方程式を基にガラス固化体からの可溶性元素の浸出量は(10)式のように表される。(10)式に示す浸出モデルを実際のガラス固化体の長期浸出挙動評価に適用するにあたり、いくつかの条件を設定する必要がある。(10)式のパラメータは  $a$ ,  $D_i$ ,  $M_{i,matrix}$  であり、以下にその設定の考え方を示す。

##### ガラス固化体の幾何学的形状

まず、ガラス固化体の幾何学的形状について考察する。ガラス固化体は、輸送、定置、処分時の機械的／熱的衝撃により割れが発生し、幾何学的形状および表面積が変化する。H12 レポートでは、ガラス固化体の初期形状を直径 430mm、高さ 1340mm の円柱状とし、その表面積が割れにより初期の 10 倍に増加すると仮定しているが、割れ後の幾何学的形状には言及していない。拡散方程式を用いた浸出モデルでは、試料の幾何学的形状についても設定する必要があるため、次の様に設定した。割れ発生後のガラス固化体の幾何学的形状は、その安定性および拡散方程式の取扱い易さから、球の集合と仮定することが最も合理的である。以下に、初期の円柱状ガラスが割れにより半径  $a$  の  $n$  個の等価な球になる場合を考える (Fig.17)。

- ・割れの前後でガラス全体積が不変とすれば、

$$4/3 \pi a^3 n = \pi a_0^2 h \quad (11)$$

$a_0$  : radius of initial cylindrical glass( = 215mm)

$h$  : height of initial cylindrical glass( = 1340mm)

- ・割れにより表面積が  $x$  倍になるとすれば、

$$4 \pi a^2 n = x (2 \pi a_0^2 + \pi a_0 h) \quad (12)$$

- ・(9)式,(10)式より、 $a, n, x$ の関係は、

$$a = \frac{3a_0 h}{x(2a_0 + h)} \quad (13)$$

$$n = \frac{3 a_0^2 h}{4 a^3} \quad (14)$$

(13),(14)式から、 $a_0 = 215\text{mm}$ ,  $h = 1340\text{mm}$  の初期円柱状ガラスが割れて半径  $a$  の  $n$  個の等価な球になるとし、その表面積が 10 倍, 100 倍, 1000 倍 ( $x = 10, 100, 1000$ ) になる場合の  $a$  および  $n$  の値は Table 5 のように計算される。ここでは、半径  $a$  の値として、以下の 3 通りを設定した。

$$a = 0.488\text{mm}, \quad 4.88\text{mm}, \quad 48.8\text{mm} \quad (x = 10, 100, 1000)$$

Table 5 ガラス固化体の形状設定における等価球半径  $a$  と表面積の関係

割れによる表面積増加倍率 $x$	割れ後のガラス半径 $a[\text{mm}]$	割れ後の球状ガラス数 $n$
10	48.8	400
100	4.88	$4.0 \times 10^5$
1,000	0.488	$4.0 \times 10^8$

### 拡散係数

次に、可溶性元素または水 ( $\text{H}_3\text{O}^+$  : hydronium ion) の拡散係数である  $D_i$  は、本研究結果より温度  $60^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$  では  $10^{-21}\text{m}^2/\text{s} \sim 10^{-19}\text{m}^2/\text{s}$  の範囲にあると判断され、その値として以下の 3 通りを設定した。

$$D_i = D_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-21}\text{m}^2/\text{s}, \quad 10^{-20}\text{m}^2/\text{s}, \quad 10^{-19}\text{m}^2/\text{s}$$

### ガラスマトリクスとの調和溶解による浸出量

次に、ガラスマトリクスとの調和溶解による浸出量  $M_{i,matrix}$  は、ガラス固化体が置かれる環境の溶存 Si 濃度、pH、温度などに依存するため、これらの条件を確定する必要がある。しかしながら、ここではこれらの条件の設定は不可能であるため、溶存 Si 濃度が飽和にありガラスマトリクスとの調和溶解が進行しない条件を仮定し (H12 レポートでは、溶存 Si 濃度飽和条件での溶解速度を仮定)、 $M_{i,matrix} = 0$  と設定した。

以上の条件設定の基に、ガラス固化体の長期溶解/変質量 (=可溶性元素浸出量) を評価した。評価結果を H12 レポートでの評価結果 (ガラス固化体は一定速度で溶解し、核種保持期間として 7 万年を仮定) と共に Fig.18 に示す。まず、Fig.18(a)では、ガラス固化体の幾何学的形状として割れ後のガラス半径を一定値  $a = 4.88[\text{mm}]$  (割れによる表面積増加倍率  $x=100$ ) と仮定し、拡散係数を  $D_{\text{H}_2\text{O}}=10^{-21} \sim 10^{-19}[\text{m}^2/\text{s}]$  の範囲で変化させた場合を評価した。この場合、浸出割合は拡散係数の増加と共に増加するが、いずれの拡散係数においても反応時間 10 万年における浸出割合は 50%以下になった。次に、Fig.18(b)では、拡散係数を一定値  $D_{\text{H}_2\text{O}}=10^{-20}[\text{m}^2/\text{s}]$  と仮定し、ガラス固化体の幾何学的形状として割れ後のガラス半径を  $a = 0.488 \sim 48.8[\text{mm}]$  (割れによる表面積増加倍率  $x=1000 \sim 10$ ) の範囲で変化させた場合を評価した。この場合、浸出割合はガラス半径  $a$  の増加と共に増加し、ガラス半径  $a$  の変化は拡散係数の変化よりも大きな影響を及ぼすことがわかる。H12 レポートでは、ガラス固化体の核種保持期間 (ガラス全量が溶解するまでの期間) として 7 万年を仮定しているが、今回の拡散方程式を用いた水和変質モデルを適用した解析では、ガラス固化体の核種保持期間はいずれの場合も 7 年以上となる。また、核種保持期間は解析パラメータに大きな影響を受けるが、特に割れによるガラスの幾何学的形状の変化 (サイズの減少、表面積の増加) の影響が大きいことがわかる。従って、処分期間におけるガラスの幾何学的形状およびサイズの評価の信頼性を向上させることが今後の重要課題の一つになると考えられる。

### 5. おわりに

本研究では、ガラス固化体 (P0798 ガラス) の溶解/変質実験および解析を行い、以下の結果を得た。

- ・ガラス固化体 (P0798 ガラス) の溶解/変質および可溶性元素の浸出挙動は、拡散方程式を用いた水和変質モデルを用いて良く説明でき、水和変質過程に律速されて進行



すると考えられる。このとき、可溶性元素または水 ( $\text{H}_3\text{O}^+$  : hydronium ion) の拡散係数  $D_i$  は、温度  $60^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$  では  $10^{-21}\text{m}^2/\text{s}\sim 10^{-20}\text{m}^2/\text{s}$  となる。また、その温度依存性から活性化エネルギーは  $52\text{kJ/mol}$  となった。

- ・ガラス固化体の溶解/変質が進行するにつれて、上記拡散係数の値は小さくなる。これは、ガラス表面に鉱物を含む析出層が成長し、拡散を抑制するためと考えられる。
- ・Cs は B などの可溶性元素と同様にガラスから浸出するが、その多くはガラス表面析出層に生成する Na バイデライトにイオン交換による吸着によって固定化される。
- ・ベントナイト共存下においても、ガラス固化体の溶解/変質は水和変質過程に律速されて進行すると考えられる。この場合、拡散を抑制するガラス表面析出層の成長は顕著では無く、析出層はベントナイト側に成長すると考えられる。
- ・ベントナイト共存下においても、Cs は B などの可溶性元素と同様にガラスから浸出するが、その多くはベントナイト (Na モンモリロナイト) にイオン交換による吸着によって固定化される。
- ・水和変質モデルを用いたガラス固化体の長期浸出挙動解析では、ガラス固化体の核種保持期間は 7 万年以上となり、ガラス固化体は H12 レポートにおける評価よりも高い核種保持性能を持つ可能性があることが示された。また、ガラス固化体の割れ後の形状、サイズが拡散係数と共に大きな影響を及ぼすことが示唆された。

また、今後の研究課題として以下の項目が挙げられる。

- ・水和変質がガラス固化体の長期溶解/変質律速過程となることの確証
- ・水和変質反応の詳細な評価
- ・長期処分期間におけるガラス固化体の割れなどによる形状変化と浸出挙動に及ぼす影響の評価
- ・Cs 以外の重要核種の挙動評価
- ・ベントナイト共存下でのガラス固化体溶解/変質挙動の温度依存性評価
- ・圧密状態のベントナイトが共存する場合のガラス固化体溶解/変質挙動の評価

## 6. 参考文献

- 1) S.A.Saltikow : Proc. 2nd Int. Cong. on Stereology, ed.H.Elias, p.63(1967)
- 2) J.I.Drever : "The Geochemistry of Natural Waters", 3rd edition, Prentice Hall, (1997)

- 3) Y.Inagaki, et al.: J.Nucl.Mater.208, 27(1994)
- 4) S.Mitsui, R.Aoki : J.Nucl.Mater.298, 184(2001)
- 5) B.Grambow, R.Müller : J.Nucl.Mater.298, 112(2001)

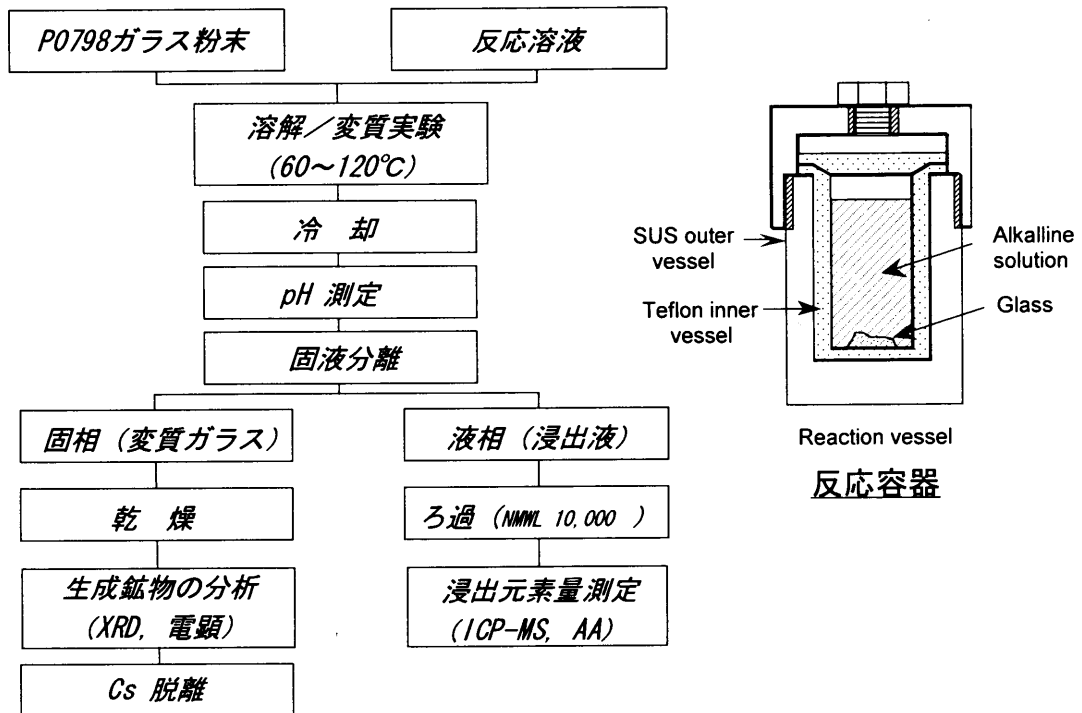


Fig.1 溶解/変質速度の温度依存性評価実験のフローチャート

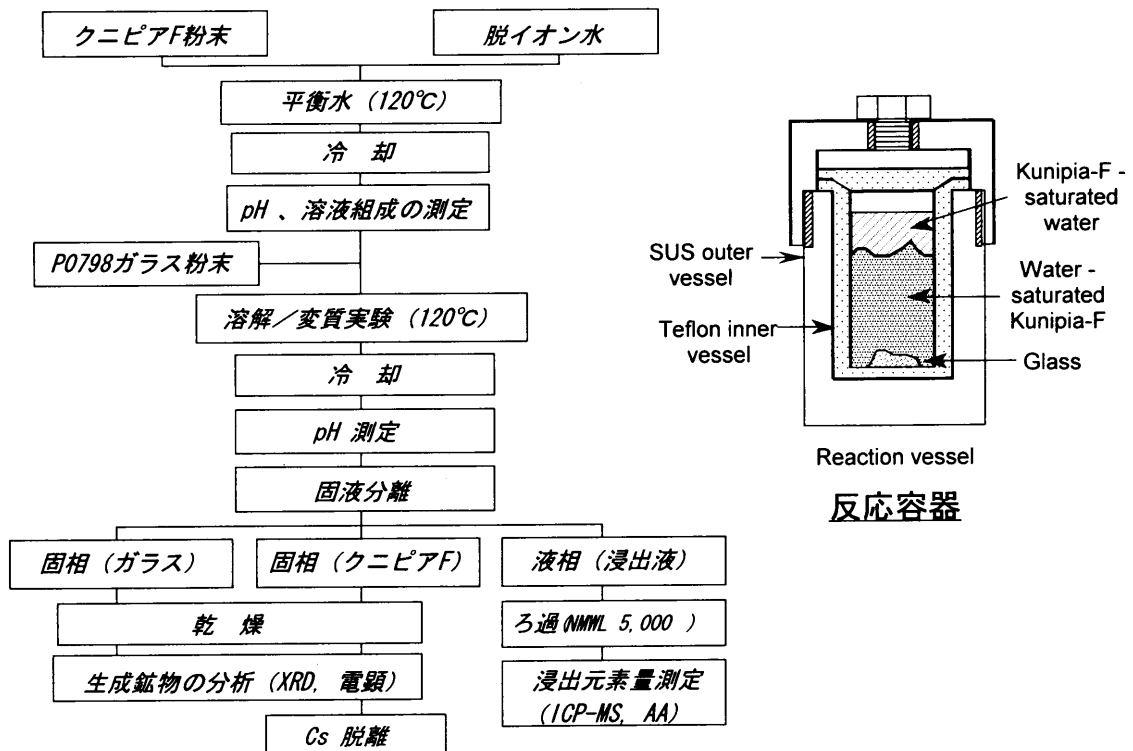


Fig.2 ベントナイト共存下での溶解変質評価実験のフローチャート

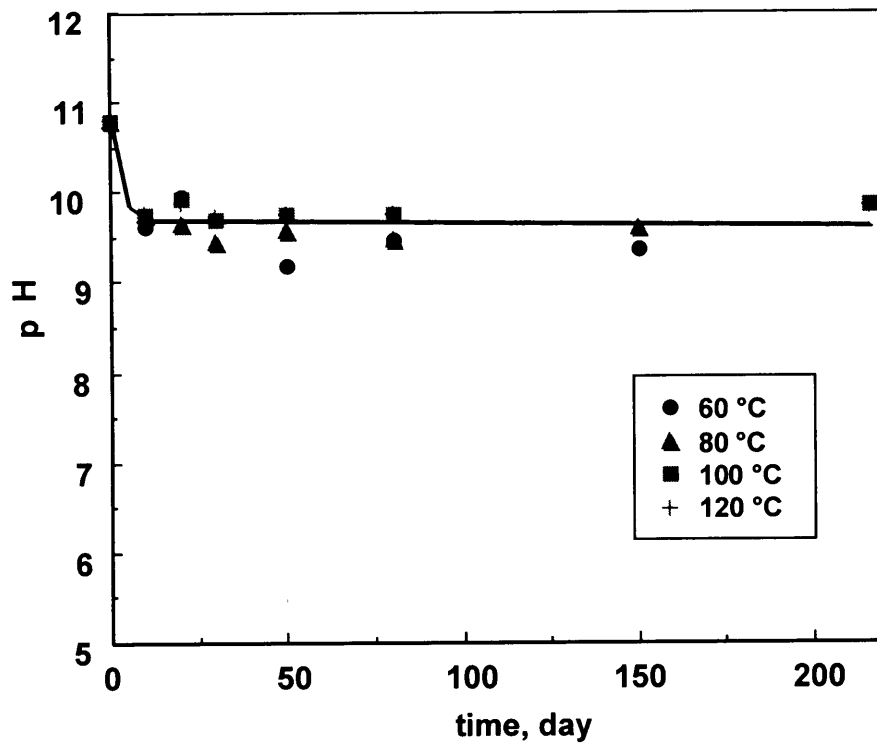


Fig.3 溶液 pH 測定結果 (溶解/変質速度の温度依存性評価実験)

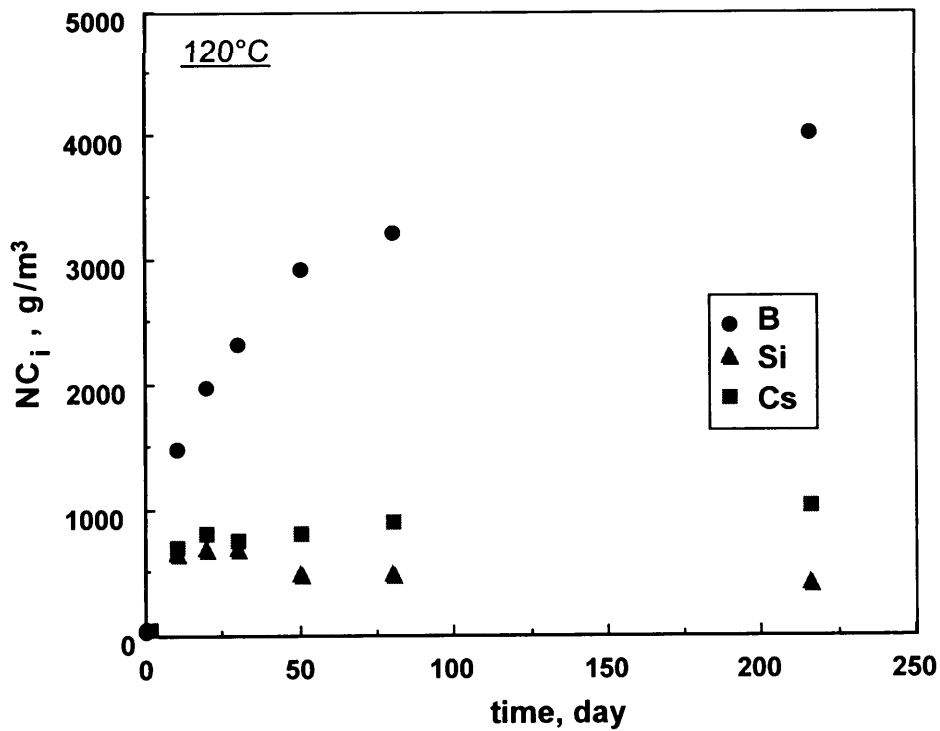


Fig.4 浸出量測定結果 (溶解/変質速度の温度依存性評価実験、120°C)

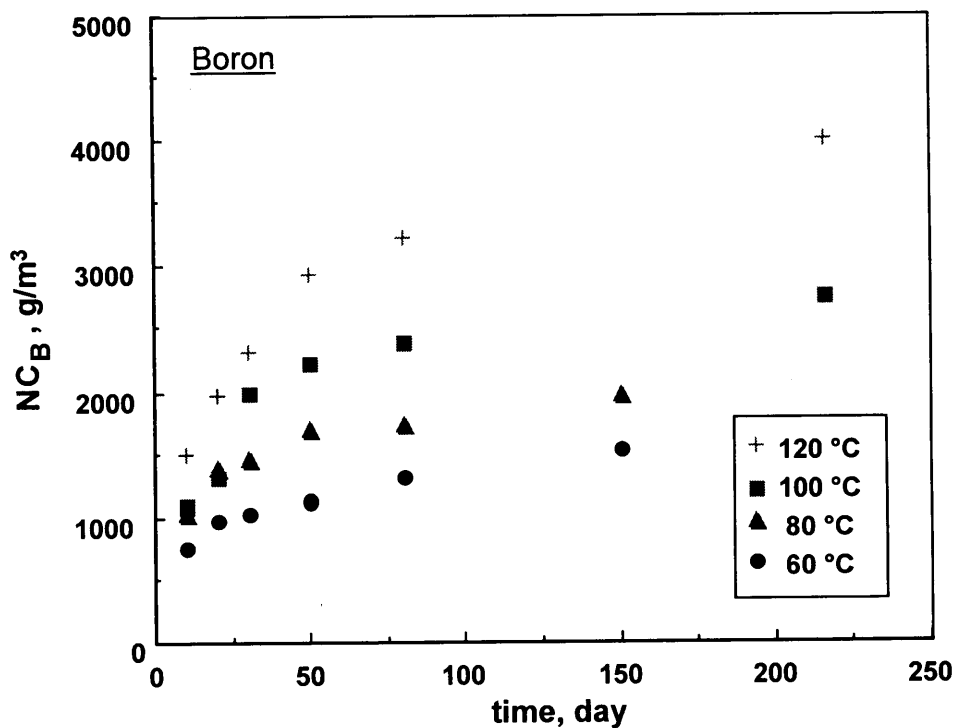


Fig.5 B 浸出量の反応温度依存性測定結果

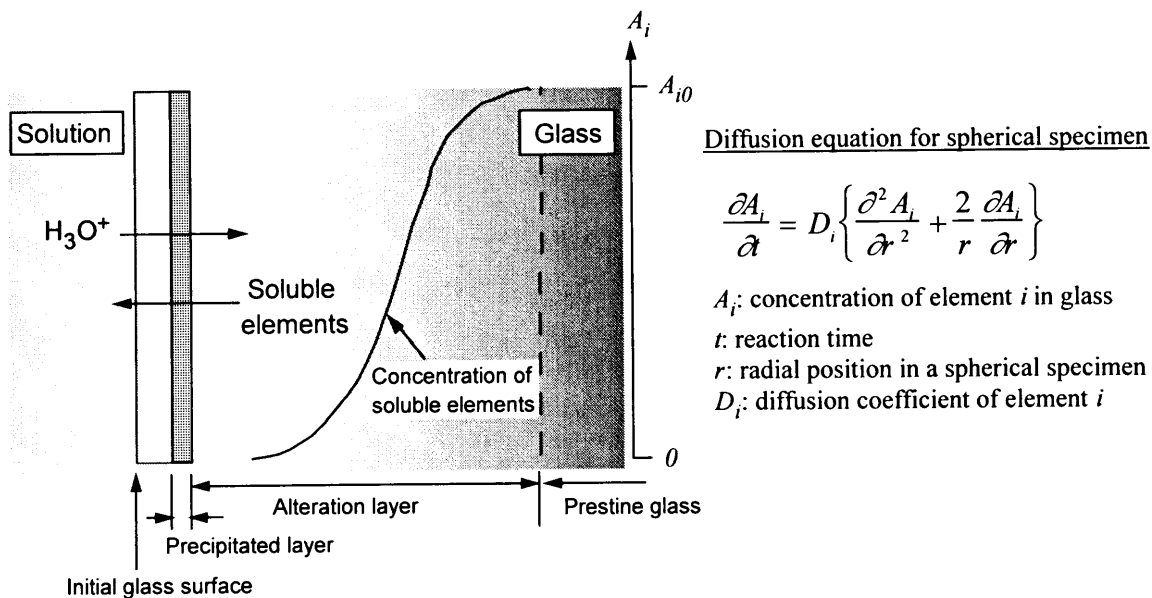


Fig.6 水和変質モデルの概略

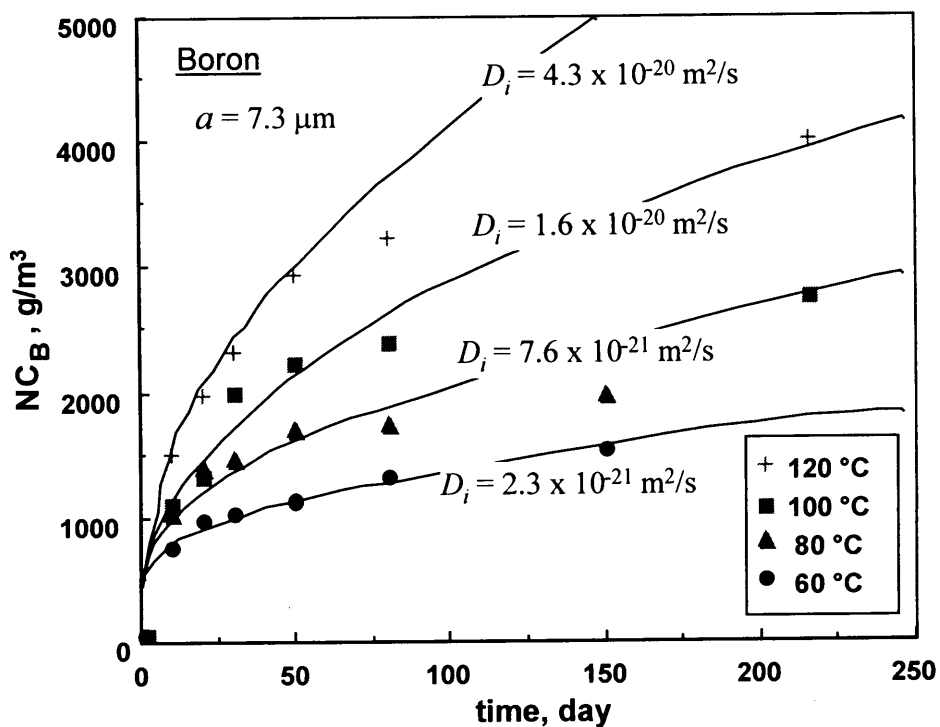


Fig.7 B 浸出量の反応温度依存性解析結果

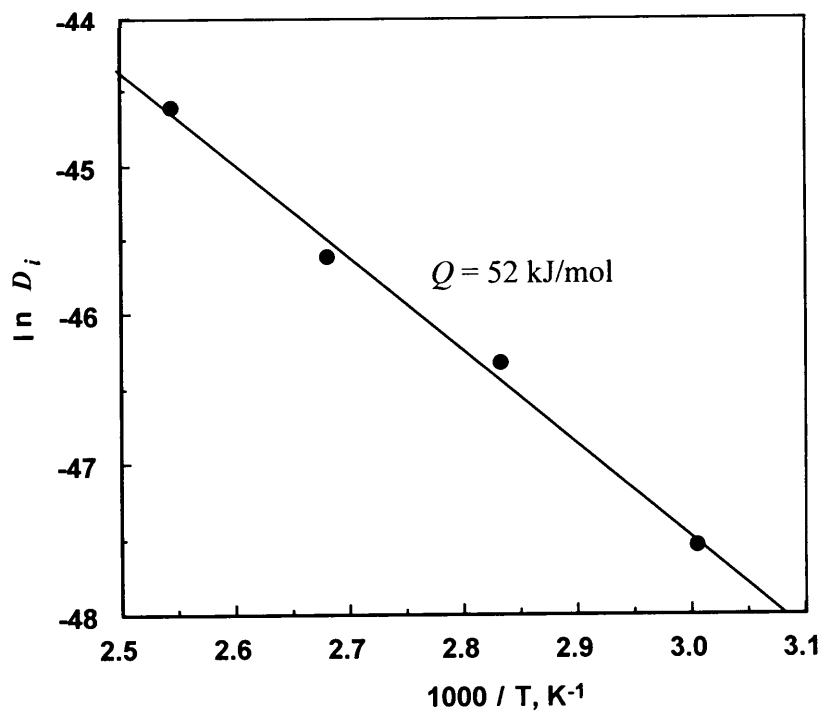


Fig.8 B 浸出量の反応温度依存性から求めた拡散係数  $D_i$  のアレニウスプロット

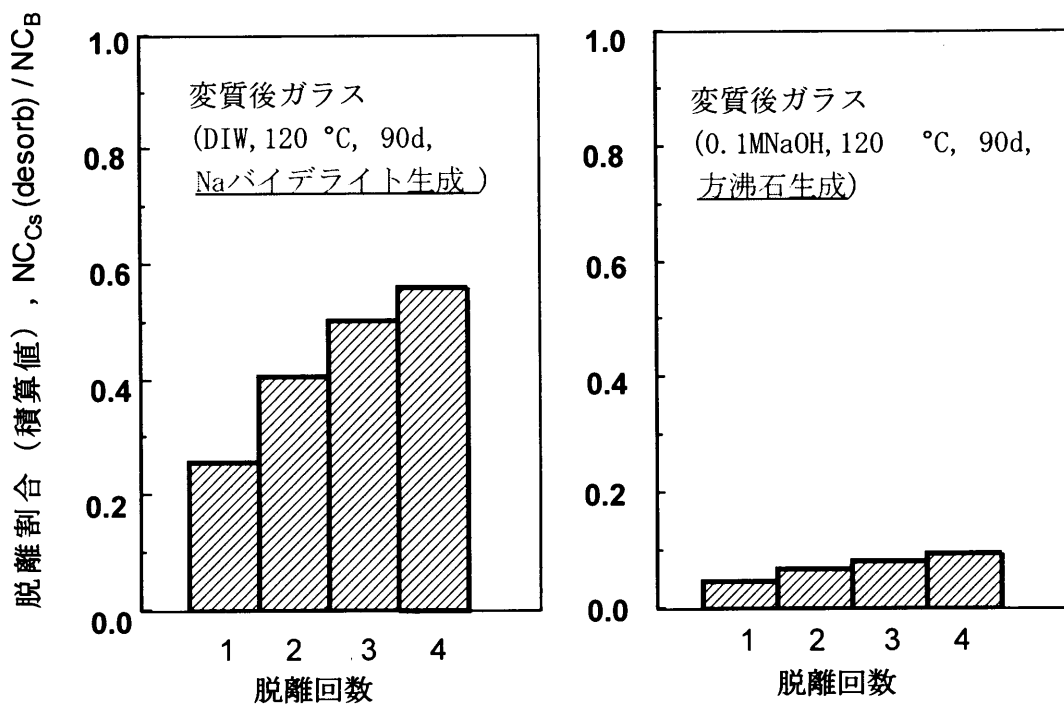


Fig.9 変質後ガラスからのCsの脱離試験結果

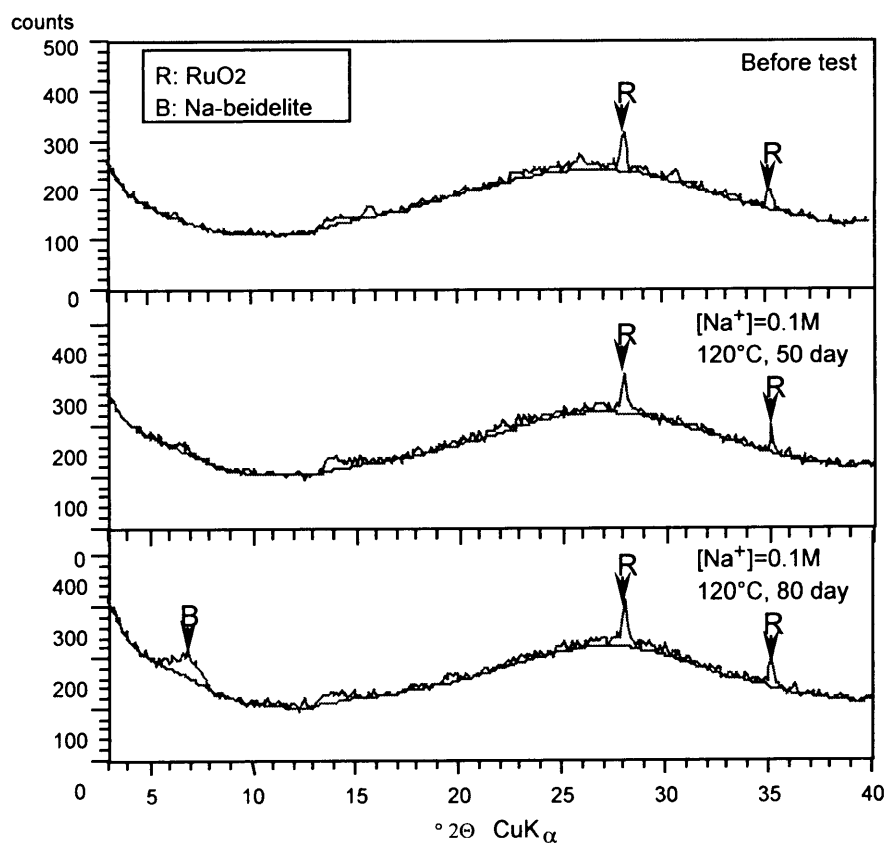


Fig.10 変質後ガラスのXRD分析結果

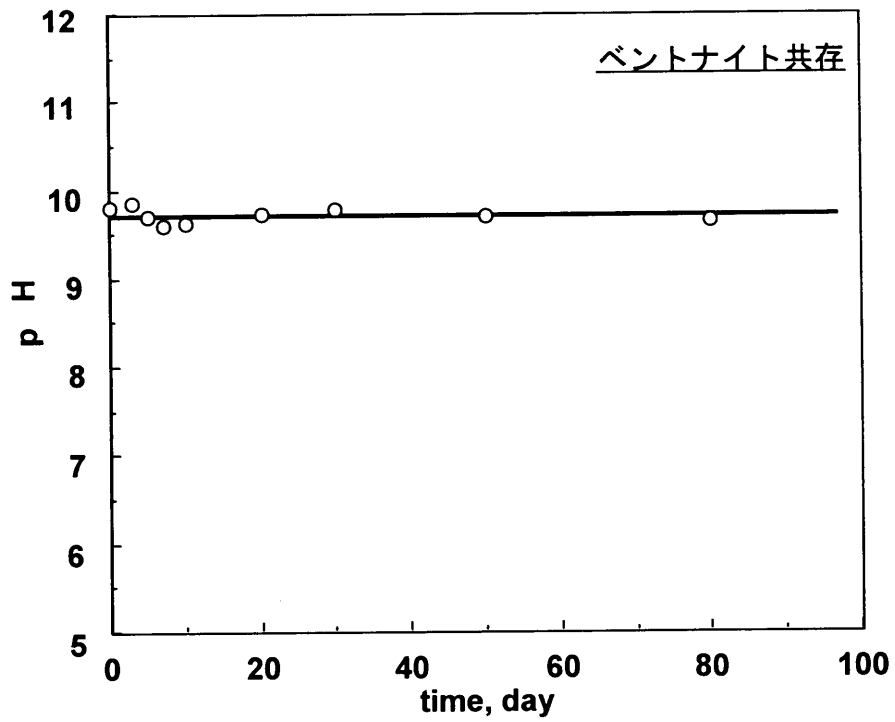


Fig.11 溶液 pH 測定結果 (ベントナイト共存下での溶解変質評価実験)

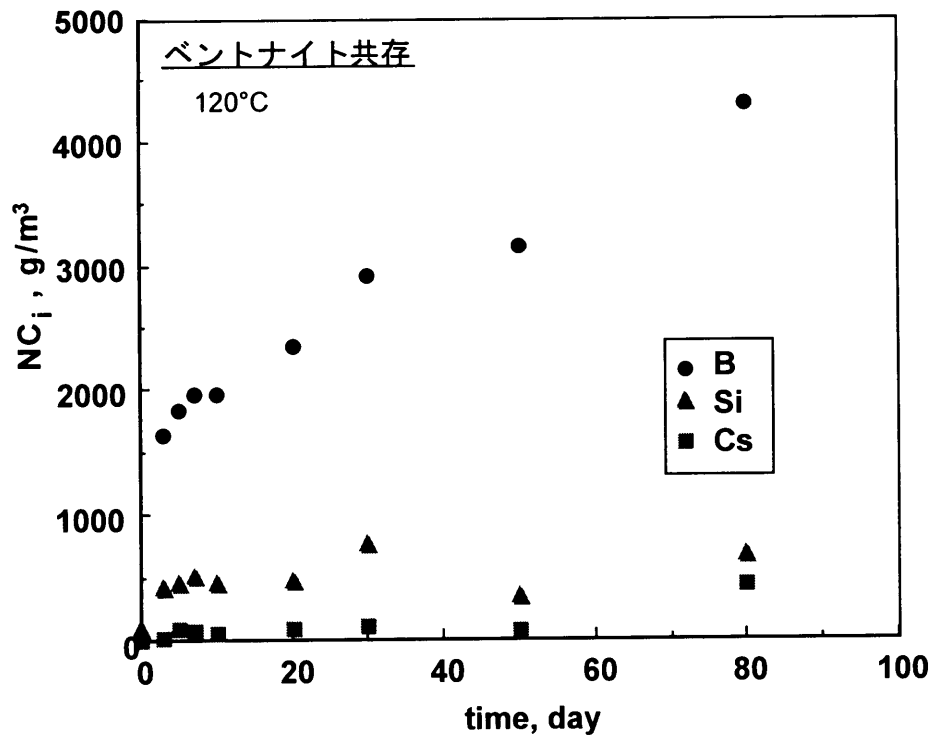


Fig.12 浸出量測定結果 (ベントナイト共存下での溶解変質評価実験)



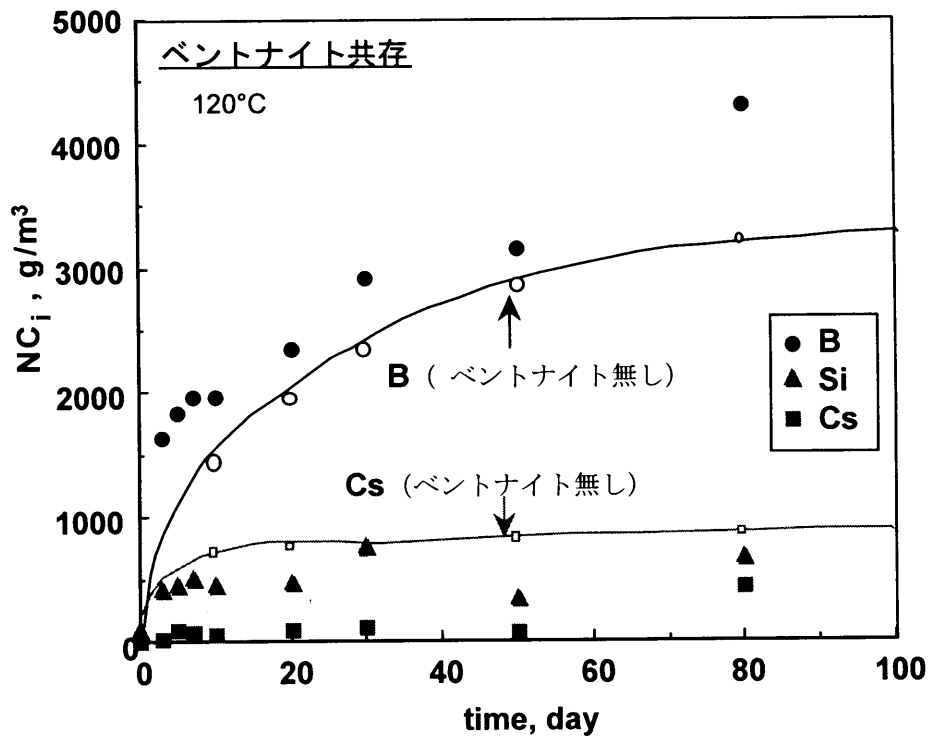


Fig.13 BおよびSi浸出量に及ぼすベントナイト共存の影響

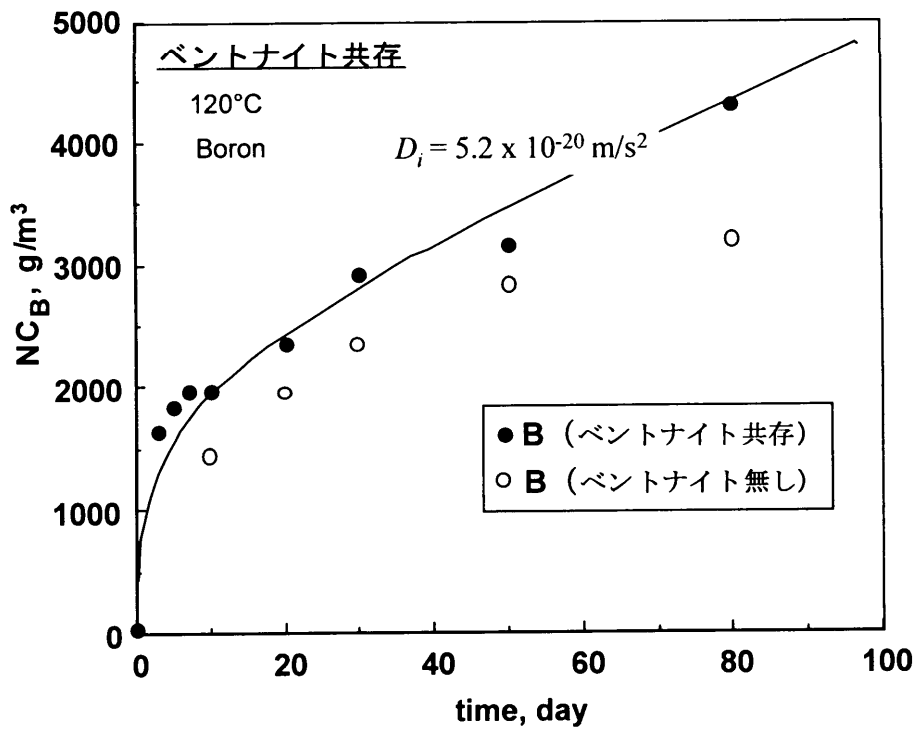


Fig.14 ベントナイト共存下でのB浸出量解析結果

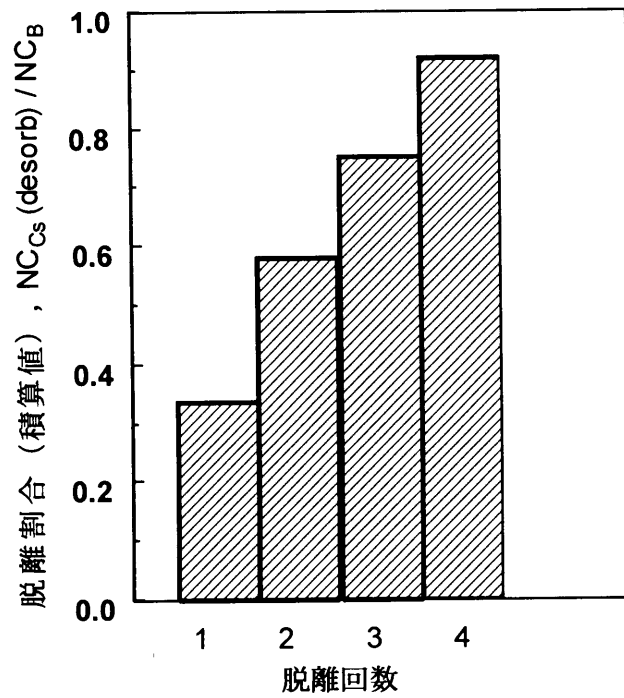


Fig.15 実験後ベントナイトからのCsの脱離試験結果

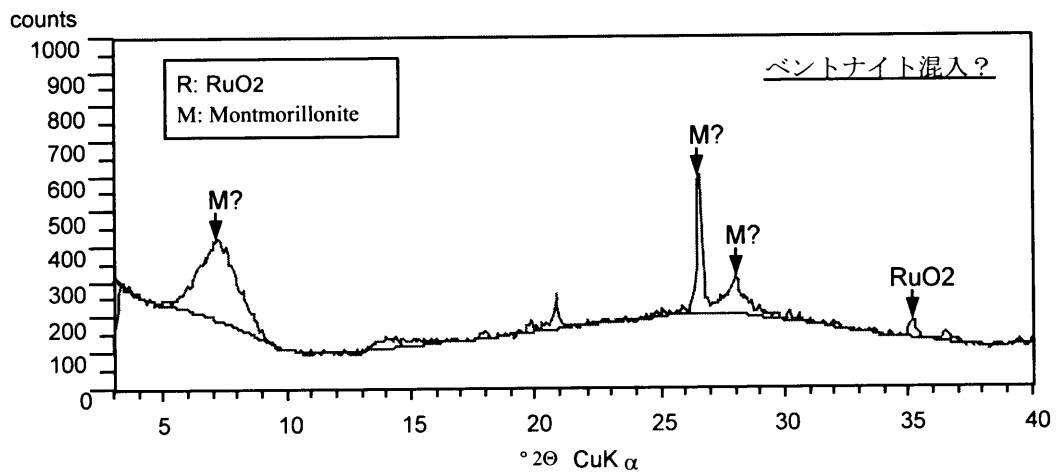


Fig.16 変質後ガラスのXRD分析結果 (ベントナイト共存下での溶解変質評価実験)

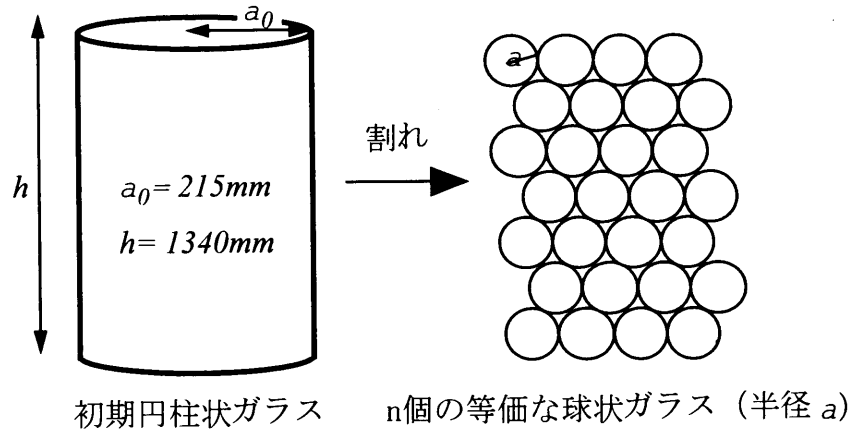


Fig.17 ガラス固化体の割れによる形状変化の仮定

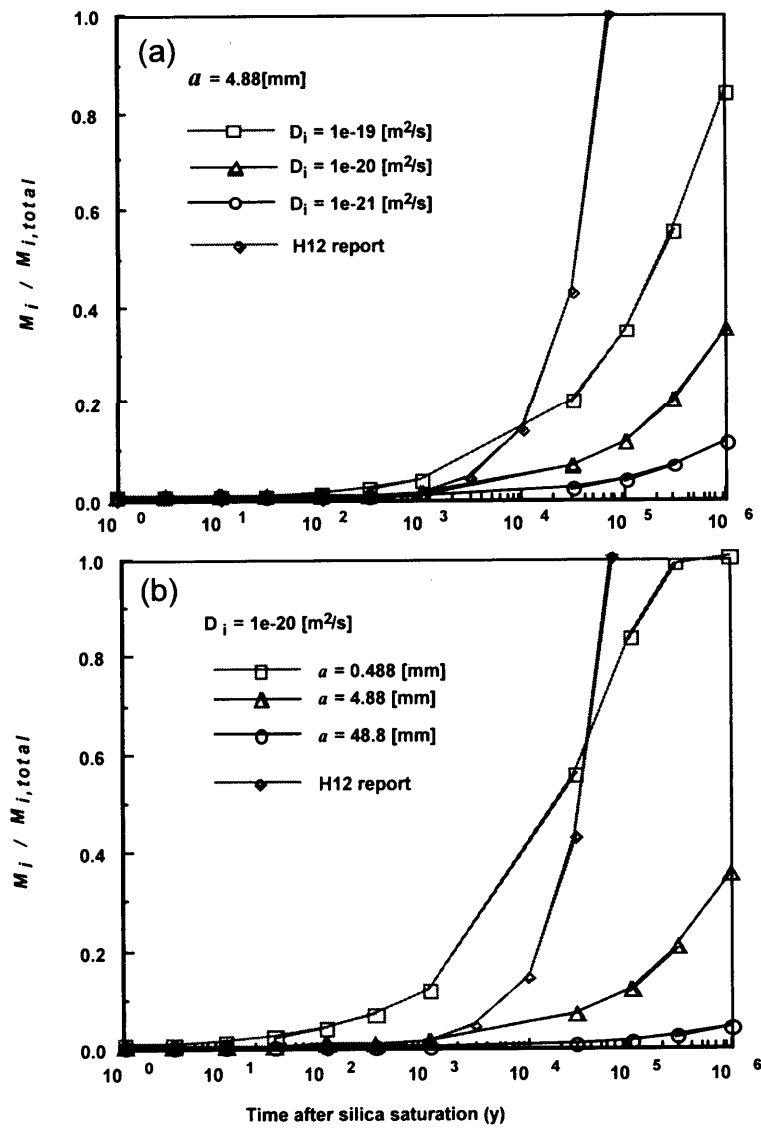


Fig.18 水和変質モデルによるガラス固化体長期挙動の評価結果