

ガラス固化体の長期鉍物化に関する研究（IV）

（核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書）

2005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

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)
2005

ガラス固化体の長期鉱物化に関する研究(IV)

(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長期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長期核種浸出評価において重要な過程になると考えられる。また、ガラス固化体の長期溶解/変質速度は単純な一次溶解ではなく、変質/鉱物化に関連した何らかの拡散過程に律速されて進行すると考えられる。しかしながら、これらの挙動は環境条件に大きく依存する複雑な反応であり、その反応機構の十分な理解には至っていないのが現状である。ガラス固化体のこのような挙動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上で重要な役割を果たすものと考えられる。

本研究(2001年度~2004年度)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反応機構を明らかにすることによって長期浸出挙動評価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溶解/変質実験および解析を行ってきた。本年度(2004年度)は、ガラス溶解/変質速度のガラス粒径依存性およびガラスからの Se(セレン)の浸出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った。また、これまでに得られた成果を整理し、より信頼性の高い浸出モデルへの適用について考察した。

ガラス溶解/変質速度のガラス粒径依存性については、粒径の異なる4種類のガラス試料(粒径 32 μ m ~ 710 μ m)を用いた溶解/変質実験を行い、溶解/変質速度をガラスの水和変質を基にした拡散モデル(水和変質モデル)を用いて解析評価した。その結果、いずれのガラス粒径の場合もその溶解/変質速度を同じ拡散係数の値($\sim 10^{-21}$ m²/s(120))を用いて良く説明できることがわかった。また、ガラス粒径(または表面積)は溶解/変質速度に大きな影響を及ぼし、核種浸出評価において重要な因子となることがわかった。Seの浸出挙動については、同上の溶解/変質実験より、Seはガラスマトリクス主要構成元素である Si と調和的に溶解することから、その浸出速度は SiO₂ ガラスマトリクスの溶解速度に依存し、また浸出した Se は本実験条件では低溶解度固相として析出しないものと予想された。これまでに得られた成果の整理では、昨年度までの研究結果を再評価し、水和変質モデルを用いてガラス溶解/変質速度の温度依存性、ガラス粒径依存性およびベントナイト共存でのガラス溶解/変質速度をいずれも良く説明できることを明らかにし、本モデルの長期浸出挙動評価への適応性を明らかにした。

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(IV)**(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. In addition, the corrosion for long-term cannot proceed controlled by a first-order dissolution rate law but controlled by a diffusion process concerning the alteration-phase formation. 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 2001-2004) 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 2004) discusses glass size dependence of the glass corrosion rate and leaching of Se from the glass on the basis of the results of corrosion tests performed with P0798 simulated HLW glass with four different sizes. The conclusions are; 1) the glass corrosion rate for the glass with four different sizes can be analyzed by use of hydration model(water diffusion model), and value of the diffusion coefficient is evaluated to be 10^{-21} m²/s at 120°C, 2) Se leaches from the glass congruently with Si, and the leached Se cannot precipitate under the present conditions, 3) the experimental results on glass corrosion rate including previous results of the temperature dependence and the rate in the presence of bentonite can be explained by use of the water diffusion model, which indicates that application of this model is available for confirming validity of the long-term corrosion/leaching model.

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.....	3
2.1 ガラス溶解 / 変質速度の粒径依存性.....	3
2.2 固化体からの Se (セレン) の浸出挙動.....	3
2.3 ガラス固化体の溶解 / 変質と核種浸出挙動の総合評価.....	3
3. 実験方法.....	4
3.1 ガラス試料.....	4
3.2 溶解 / 変質実験.....	5
4. 実験結果および考察.....	6
4.1 溶解 / 変質速度のガラス粒径依存性評価.....	6
4.1.1 溶液 pH.....	6
4.1.2 元素浸出量.....	6
4.1.3 変質ガラス中の生成鉱物.....	7
4.1.4 溶解 / 変質速度の解析.....	8
4.2 Se (セレン) の浸出挙動評価.....	11
4.3 ガラス固化体の溶解 / 変質と核種浸出挙動の総合評価.....	11
4.3.1 ガラス溶解 / 変質速度の温度依存性の再評価.....	11
4.3.2 ベントナイト共存下でのガラス溶解 / 変質速度の評価.....	12
4.3.3 水和変質モデルの浸出挙動評価への適応性.....	13
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	16
Fig.2	溶液 pH 測定値	16
Fig.3	浸出元素量測定結果 (規格化濃度 NC_i , ガラス粒径別)	17
Fig.4	浸出元素量測定結果 (規格化濃度 NC_i , 元素別)	18
Fig.5	変質前後のガラス試料の XRD パターン	19
Fig.6	水和変質モデルの概略	19
Fig.7	B 浸出量 ($NC_B - NC_{Si}$) のガラス粒径依存性解析結果	20
Fig.8	B 浸出量の反応温度依存性の再評価	21
	(a) 等価球半径 $a=7.6\mu\text{m}$ の場合 (昨年度解析)	
	(b) 等価球半径 $a=2.23\mu\text{m}$ の場合 (再解析)	
Fig.9	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	22
	(a) 等価球半径 $a=7.6\mu\text{m}$ の場合 (昨年度解析)	
	(b) 等価球半径 $a=2.23\mu\text{m}$ の場合 (再解析)	
Fig.10	ベントナイト共存下での B 浸出量の再評価	23
	(a) 等価球半径 $a=7.6\mu\text{m}$ の場合 (昨年度解析)	
	(b) 等価球半径 $a=2.23\mu\text{m}$ の場合 (再解析)	

表 目 次

Table 1	P0798 模擬ガラス固化体の組成 (wt%)	4
Table 2	ガラス試料比表面積測定値	4
Table 3	溶解 / 変質実験の条件	5
Table 4	ガラス試料比表面積およびガラス粒径の再評価	12

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、処分環境での長期に渡るガラス固化体からの核種浸出反応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る。ガラス固化体の浸出挙動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、ケイ酸を主体とする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長期核種浸出評価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、高pH条件においてガラス変質鉱物としてゼオライト（方沸石）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速度が増加することが報告されている。一方、一部の核種について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溶解/変質速度は単純な一次溶解ではなく、変質/鉱物化に関連した何らかの拡散過程に律速されて進行すると考えられるようになっている。しかしながら、これらの挙動は環境条件に大きく依存し、その反応機構の十分な理解には至っていない。ガラス固化体のこのような挙動を地球化学的観点から十分理解、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。

本研究は、ガラス固化体性能評価の信頼性向上と検証を目的とし、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、解析的に明らかにするものであり、2001年度から継続して進めているものである。前年度まで（2001年度 - 2003年度）の研究では、模擬ガラス固化体（P0798 ガラス）を用いて各種条件での溶解/変質実験を行い、以下の結果を得ている。

- ・変質鉱物としてゼオライト（方沸石： $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）およびスメクタイト（Na-バイデライト： $\text{Na-beidellite}[\text{Na}_{0.33}\text{Al}_2(\text{Si}_{3.16}\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ ）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以下では主にスメクタイトが、pH11以上で液中 Na^+ が高い場合は主にゼオライトが生成する。
- ・ガラスの溶解/変質速度は、スメクタイトが生成する条件では遅く、拡散過程に律速される。一方、ゼオライトが生成する条件では溶解/変質速度は極めて速い。
- ・スメクタイト生成条件でのガラスの溶解/変質は、水と可溶性元素の相互拡散によるガラスの水和変質を基にした拡散モデルを用いて良く説明でき、拡散係数として $2 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$ （60）
～ $5 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ （120）、活性化エネルギーとして 52 kJ/mol の値を得た。

- ・ 浸出した Cs の多くは変質鉱物中に固定化される。スメクタイトへはイオン交換による吸着、ゼオライト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。
- ・ ベントナイト共存下での溶解 / 変質挙動は、共存しない場合と同様に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。

今年度の研究はこれらの成果を踏まえ、ガラス固化体性能評価の信頼性向上と検証に必要な科学的理解をさらに深めるためのものである。

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。

先に示した前年度まで（2001 年度 - 2003 年度）の研究結果を基に、今年度（2004 年度）の研究では、ガラス溶解 / 変質速度の粒径依存性および固化体からの Se（セレン）の浸出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う。また、これまでに得られた成果を体系的に整理し、より現実的で信頼性の高い長期浸出挙動評価およびモデル化への適応性を検討する。今年度の研究概要を以下に示す。

2.1 ガラス溶解 / 変質速度の粒径依存性

長期のガラス溶解 / 変質の律速過程は可溶性元素と水の相互拡散（水和変質反応）であると考えられ、水和変質を基にした拡散モデル（水和変質モデル）を用いてこれまでの実験結果を良く説明することができる。しかしながら、その確証のためには、様々な溶解 / 変質条件での挙動を水和変質モデルで説明できなければならない。昨年度はガラス溶解 / 変質速度の温度依存性を評価したが、今年度はそのガラス粒径依存性を評価する。粒径の異なる 4 種類のガラス固化体試料を用いて溶解 / 変質実験を行い、その測定 / 分析結果を水和変質モデルを用いて速度論的に評価する事で律速過程としての水和変質反応の適合性を検証する。

2.2 固化体からの Se（セレン）の浸出挙動

安全評価上重要となる核種の一つとして Se が挙げられる。ガラス固化体からの Se の浸出挙動については測定の困難さ等からこれまで十分な評価は行われていない。本研究では、上記のガラス固化体溶解 / 変質実験において Se の浸出量を極低濃度の測定が可能な ICP-MS-H₂ ガスモードを用いて測定し、その浸出機構を評価する。

2.3 ガラス固化体の溶解 / 変質と核種浸出挙動の総合評価

これまでに得られたガラスの溶解 / 変質 / 鉱物化とそれに伴う核種浸出に関する成果を体系的に整理し、より現実的で信頼性の高い長期浸出挙動評価およびモデル化への適応性を検討する。

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: 組成を Table 1 に示す) を粉碎、整粒し、粒径の異なる以下の 4 種類の粉末状ガラス試料を作成した。

- (a) 粒径: 32-75 μm (b) 粒径: 75-150 μm
 (c) 粒径: 150-300 μm (d) 粒径: 300-710 μm

整粒は孔径の異なる 5 種類のステンレス製ふるいを用いて行い、また、整粒後のガラスは微粉末を取り除くためアルコール中で超音波洗浄したものをガラス試料とした。

これらガラス試料の比表面積を、ステレオロジカル法¹⁾および Kr ガスを用いた B.E.T. 法により測定した。その結果を Table 2 に示す。また、ガラス試料を等価な球状ガラスの集合体と仮定すると、比表面積測定値およびガラス密度 ($\rho=2.74\text{g}/\text{cm}^3$) から幾何学計算により等価球の半径 a が求められる。この様にして求めた等価球半径 a の値を Table 2 に示す。

Table 1 P0798 模擬ガラス固化体の組成 (wt%)

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

Table 2 ガラス試料比表面積測定値

粒径 [μm]	ステレオロジカル法		Kr gas B.E.T.法	
	比表面積 [m^2/g]	等価球半径 a [μm]	比表面積 [m^2/g]	等価球半径 a [μm]
32-75	0.0466	23.5	0.112	9.78
75-150	0.0223	49.1	0.053	20.7
150-300	0.0102	107	0.027	40.6
300-710	0.00453	241	0.014	78.2

比表面積測定値をステレオロジカル法と Kr ガスを用いた B.E.T.法で比較すると後者が前者に比べ 2~3 倍大きくなった。上記等価球の直径 ($2a$) の値で比較すると、ステレオロジカル法による測定では上記等価球直径 ($2a$) の値が整粒時の粒径設定範囲内にあるが、Kr ガスを用いた B.E.T.法による測定では等価球直径 ($2a$) の値は整粒時の粒径設定範囲より小さくなる。これは実際のガラス粒子の形状が正確な球ではないこととともに、ガラス粒子表面に超音波洗浄では取り除けなかった微粒子がある量存在しており、ステレオロジカル法では微粒子の表面積を評価できなかったためと考えられる。

3.2 溶解 / 変質実験

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 120 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、0.0003M NaOH 水溶液に NaCl を加えて Na^+ 濃度を 0.03M とした溶液(初期 pH : 10.5)を用いた。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スメクタ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 120 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) はガラス粒径により $210 \text{ m}^{-1} \sim 1700 \text{ m}^{-1}$ (ガラス試料比表面積を Kr ガスを用いた B.E.T. 法による測定値とした場合) となる。反応期間は最大 120 日とした。実験条件のまとめを Table 3 に示す。

Table 3 溶解 / 変質実験の条件

ガラス試料	模擬ガラス固化体 P0798 粉末 粒径 : (a) 32-75 μm , (b) 75-150 μm (c) 150-300 μm , (d) 300-710 μm
反応溶液	0.0003M NaOH + 0.03M NaCl (初期 pH : 10.5)
反応温度	120
固液比	ガラス粉末 0.3g / 反応溶液 20ml
S / V	(a) 1700 m^{-1} , (b) 800 m^{-1} , (c) 410 m^{-1} , (d) 210 m^{-1} (Kr gas B.E.T.法によるガラス比表面積測定から)
反応期間	~ 120days

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(室温)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, Se, Fe)をICP-MS (Agilent 7500C)を用いて測定した。この内、Al, Se, Feについては測定感度を上げるため同装置のH₂gasモードを用いて測定した。また、Naについては原子吸光分光光度計(AA: Shimadzu AA-6300)を用いて測定した。分離した固相(変質ガラス試料)は、大気中(50℃)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: Rigaku Multiflex)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1.0 degree/minとした。

4. 実験結果および考察

4.1 溶解/変質速度のガラス粒径依存性評価

4.1.1 溶液pH

溶液pHをガラス粒径および時間の関数としてFig.2に示す。いずれのガラス粒径においても、pHは初期の10.5から反応期間5日でわずかに低下し、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が緩衝されたためと考えられる²⁾。



また、昨年度までの研究結果より、このpH条件ではガラスの変質鉱物としてスメクタイトが生成することが予想される。

4.1.2 元素浸出量

B, Si, Cs, Seの浸出量測定値をガラス粒径ごとにまとめた結果をFig.3に示す。ここで浸出量は各元素間の比較を容易にするためいずれも以下に示す規格化濃度(NC_i)を用いて表される。

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

C_i : 浸出中 i 元素濃度 [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 元素が全て溶液中に溶解した場合、 NC_i は 15,000 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 は全ての元素について同じ値となる。Fig.3 より、いずれのガラス粒径においても B, Si, Cs, Se の浸出量は浸出初期から異なり、非調和的な溶解が起こっていることがわかる。Si, Cs, Se の浸出量は反応期間 10 日以降は飽和傾向を示すのに対し、B の浸出量はその後も時間とともに増加した。反応期間 120 日における B 浸出量はガラス粒径 32-75 μm の場合 $NC_i \sim 1050 g/m^3$ となった。この値はガラス中の全 B 量の約 7% が浸出したことに対応する。

各元素の浸出量をガラス粒径の関数として整理した結果を Fig.4 に示す。いずれの元素もガラス粒径が小さくなるにつれて浸出量が増加する傾向を示すことがわかる。特に B についてはその粒径依存性が大きく、反応期間 120 日における浸出量について見ると粒径 32-75 μm では粒径 300-710 μm の約 3.5 倍となった。一方、Si, Cs, Se については浸出量のガラス粒径依存性は小さく最大で約 1.5 倍の増加であった。

4.1.3 変質ガラス中の生成鉱物

粒径 32-75 μm のガラス試料について、反応期間 120 日における変質ガラス試料の XRD 回折パターン測定結果を反応前の回折パターンとともに Fig.5 に示す。反応前後で回折パターンに大きな変化は見られず、また、他の粒径のガラス試料についても同様に反応期間 120 日では反応前後で変化は見られなかった。

昨年度行った同ガラスの溶解 / 変質実験 (ガラス粒径 32 μm 以下、120 日、溶液 pH ~ 10) では反応期間 80 日程度で $2\theta = 7^\circ$ 付近にスメクタイトの回折ピークが見られた³⁾。今年度の溶解 / 変質実験条件でもスメクタイトが生成するものと考えられるが、昨年度と比べガラス粒径が大きい (表面積が小さい) ために反応期間 120 日では XRD で検出できる十分な量のスメクタイトが生成しなかったものと考えられる。一方、Fig.3 に示す Cs の浸出量を見ると、ガラス粒径 32-75 μm および 75-150 μm では反応期間 120 日においてその浸出量が低下しており、また、B 浸出量に比べて十分に小さい。Cs は可溶性のアルカリ金属元素であり B と同様に浸出するはずであるが、その浸出量が小さいことから、わずかではあるがガラス表面にスメクタイトが生成し、浸出した Cs の一部を吸着、固定化しているものと判断される。

4.1.4 溶解 / 変質速度の解析

B (ホウ素) はガラスマトリクス構成元素の一つであり可溶性であることから、その浸出量はガラス溶解 / 変質量 (ガラス・水反応量) と見なすことができる。Fig.3 に示すように、いずれのガラス粒径においても B 浸出量は、ガラスマトリクスの主要構成元素である Si の浸出量が飽和に達した後も増加し続けることから、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 / 変質速度のガラス粒径依存性評価として、Fig.4 に示す B 浸出量測定結果を、昨年度と同様の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⁴⁾。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 (H_3O^+ : hydronium ion) とのイオン交換による相互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、拡散方程式は以下ようになる。

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

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 (H_3O^+ : 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 元素濃度分布が均一とすれば、ガラス試料半径を a として境界条件、初期条件は以下ようになる。

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

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

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見なすこともできる。

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、ガラスマトリクスとの調和溶解による浸出量 $M_{i,matrix}$ はガラスマトリクス主要構成元素である Si の浸出量と等しいと仮定できる。Fig.3、Fig.4 より、Si 浸出量はガラス粒径が小さい場合には、浸出初期から飽和に達し反応期間中ほぼ一定の値となり、また、規格化濃度 (NC_i) で比較すると B 浸出量よりも十分に小さいことから、 $M_{i,matrix}$ の値も一定値 ($t > 0$) と仮定することができる(昨年度の解析方法)。しかしながら、ガラス粒径が大きい場合には Si 浸出量は浸出初期には飽和に達せず、また、B 浸出量に比べて十分小さい値ではないため、 $M_{i,matrix}$ の値を一定値と仮定することはできない。そこでここでは $M_{i,matrix}$ を一定値とする代わりに Si 浸出量の測定値(時間とともに変化)とし、B 浸出量を以下の様に解析した。まず、浸出量 M_i は規格化濃度 (NC_i) に置き換えることができ、(9)式は次の様になる。

$$NC_i = NC_{i,matrix} + NC_{i,diff} \quad (10)$$

(10)式より、水和変質による i 元素浸出量 ($NC_{i,diff}$) は次の様になる。

$$NC_{i,diff} = NC_i - NC_{i,matrix} \quad (11)$$

ここで、 $NC_{i,matrix}$ を Si の浸出量 (NC_{Si}) に等しいとすると次の様になる。

$$NC_{i,diff} = NC_i - NC_{Si} \quad (12)$$

このように、水和変質による i 元素浸出量 $NC_{i,diff}$ は、 i 元素の規格化濃度と Si の規格化濃度との差 ($NC_i - NC_{Si}$) として表される。従って、 $NC_{i,diff}$ は拡散方程式の解である (8) 式から次の様に表される。

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

$$NC_{i,diff}(t) = NC_i - NC_{Si} = NC_{i,total} \left(1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left\{-\frac{D_i n^2 \pi^2 t}{a^2}\right\}\right) \quad (13)$$

ここで $NC_{i,total}$ は初期ガラス中の i 元素全量 $M_{i,total}$ が浸出したときの規格化濃度 (本実験条件では $15,000\text{g/m}^3$) である。 ($NC_B - NC_{Si}$) の値は Fig.3 に示す浸出量から測定値として求められる。従って、各ガラス粒径における B 浸出量を ($NC_B - NC_{Si}$) に置き換えその測定結果を (13) 式を用いて解析した。この際、パラメタは a , D_i となるが、 a の値はガラス粒形状を球と仮定し Table 2 に示すガラス試料比表面積測定値 (Kr ガスを用いた B.E.T.法による) から見積もることができる。従ってパラメタは D_i のみとなる。

各ガラス粒径における B 浸出量 ($NC_B - NC_{Si}$) の解析結果を Fig.7 に示す。解析においてはガラス粒子の半径 a の値を Table 2 に示すガラス試料比表面積測定値 (Kr ガスを用いた B.E.T. 法) より求めた等価球半径とした。Fig.6 より、いずれのガラス粒径においても測定結果と解析結果は良く一致することがわかる。特筆すべきはいずれのガラス粒径においても同じ拡散係数 (D_i) の値 ($3 \times 10^{-21}\text{m}^2/\text{s}$) を用いて説明できることであり、これはガラス溶解 / 変質速度がガラスの大きさに係らず水和変質モデルを用いて評価できることを意味する。なお、粒径が小さい場合 ($32\text{-}75\mu\text{m}$ および $75\text{-}150\mu\text{m}$) には解析結果は反応期間の増加とともに測定結果からずれてくるが、その原因としては、昨年度の研究においても考察したように、ガラス表面に生成成長する鉱物を含む析出層が拡散を抑制する保護膜として働くためと考えられる。また、今回のガラス粒径依存性評価で得られた拡散係数の値 ($3 \times 10^{-21}\text{m}^2/\text{s}$) は昨年度の溶解 / 変質速度の温度依存性評価で得られた値 ($\sim 10^{-20}\text{m}^2/\text{s}$ at 120°C) より約 1 桁小さいが、これは昨年度の解析においてガラス粒径の評価が正確でなかったためであり、昨年度のガラス粒径を再評価し拡散係数を求めると今回と同様に $\sim 10^{-21}\text{m}^2/\text{s}$ となった。その詳細は次節に示す。

4.2 Se (セレン) の浸出挙動評価

Fig.3 に示す浸出元素量測定結果 (規格化濃度 NC_i) より、いずれのガラス粒径、反応期間においても Se の規格化濃度は Si の規格化濃度とほぼ同じ値となり、本実験条件においては Se はガラスマトリクスである Si と調和的に溶解すると判断される。

Se はガラス中で SeO_2 の状態で存在すると考えられ、 SiO_2 ネットワーク中の Si と一部置換して存在することが予想される。従って、Se は SiO_2 ネットワークの溶解とともに溶解し、また本実験条件においてはいったん溶解した Se は低溶解度固相として析出しないものと予想される。しかしながら、Se は酸化還元雰囲気により (-II), (+IV), (+VI) の複数の酸化状態を取り、その化学形も容易に変化する。したがって、実際の処分環境においてはガラスから溶解した Se は Fe, Cu, S などと化合物を形成し析出する可能性もあり、その溶解析出反応についてさらなる研究評価が必要である。

4.3 ガラス固化体の溶解 / 変質と核種浸出挙動の総合評価

4.3.1 ガラス溶解 / 変質速度の温度依存性の再評価

前節 4.1.4 におけるガラス溶解 / 変質速度の水和変質モデルによる解析結果 (Fig.7) で示したように、今年度の溶解 / 変質速度のガラス粒径依存性評価から得られた可溶性元素と水の相互拡散係数 D_i の値は、 $3 \times 10^{-21} m^2/s$ (at 120) であり、昨年度行った溶解 / 変質速度の温度依存性評価で得られた値 ($\sim 10^{-20} m^2/s$ at 120) より約 1 桁小さい。これは溶解 / 変質速度に大きく影響するガラス粒径の評価法の違いに原因があると考えられる。昨年度の評価ではガラス粒径 (等価球半径 a) をステレオロジカル法による比表面積測定値から見積もったが、今年度の評価ではガラス粒径を Kr ガスを用いた B.E.T. 法による比表面積測定値から見積もった。Kr ガスを用いた B.E.T. 法とステレオロジカル法を比較すると、前章 Table 2 に示す様に Kr ガスを用いた B.E.T. 法から見積もったガラス粒径はステレオロジカル法から見積もった粒径よりも 2~3 倍大きくなる。これは実際のガラス粒子の形状が正確な球ではないこととともに、ガラス粒子表面に超音波洗浄では取り除けなかった微粒子がある量存在しており、ステレオロジカル法では微粒子の表面積を評価できなかつたためと考えられる。そこで昨年度のガラス試料 (粒径 38 μm 以下) について Kr ガスを用いた B.E.T. 法によりその比表面積を測定し、ガラス粒径を再評価した。その結果を Table 4 に示す。このように Kr ガスを用いた B.E.T. 法から見積もったガラス粒径はステレオロジカル法から見積もった粒径の約 1/3 となった。

Table 4 ガラス試料比表面積およびガラス粒径の再評価

粒径 [μm]	ステレオロジカル法		Kr gas B.E.T.法	
	比表面積 [m^2/g]	等価球半径 a [μm]	比表面積 [m^2/g]	等価球半径 a [μm]
< 38	0.15	7.3	0.49	2.23

そこでこの Kr ガスを用いた B.E.T. 法から見積もったガラス粒径の値 (等価球半径 $a = 2.23\mu\text{m}$) を用いて昨年度の溶解 / 変質速度の温度依存性の実験結果 (B 浸出量) を再度解析した。解析にあたっては等価球半径 a の値のみを変更し、その他の解析条件は昨年度と同一とした。解析結果を Fig.8 に示すが、解析結果は実験結果と良く一致することがわかる。この際、等価球半径の値を修正することで拡散係数 D_i の値は $2 \times 10^{-21} \text{m}^2/\text{s}$ (at 120) となり、今年度得られた拡散係数 D_i の値 ($3 \times 10^{-21} \text{m}^2/\text{s}$ at 120) とほぼ同じ値となった。また、解析結果は時間とともに測定結果からずれてくるが、その原因としては、昨年度の研究においても考察したように、ガラス表面に生成成長する鉱物を含む析出層が拡散を抑制する保護膜として働くためと考えられる。120 以外の温度での実験結果も同様に再度解析し各温度での拡散係数 D_i の値を求め (Fig.8) アレニウスプロットからその活性化エネルギーを求めた。その結果を Fig.9 に示す。活性化エネルギーの値は 53kJ/mol となり昨年度とほぼ同じ値であった。Grambow ら⁵⁾ はガラス固化体中の水の拡散係数を溶液 pH の関数として評価しており、 $\text{pH}=9$ (50) における値として $\sim 10^{-22} \text{m}^2/\text{s}$ の値を報告している。本解析の 60 ($\text{pH}=9.5$) における拡散係数 D_i の値は $1 \times 10^{-22} \text{m}^2/\text{s}$ であり、Grambow ら報告値と良く一致する。

以上のことから、水和変質モデルを用いてガラス溶解 / 変質速度の温度依存性およびガラス粒径依存性のいずれも非常に良く説明できることがわかった。また、水和変質反応においてはガラスのサイズまたは表面積がガラス溶解 / 変質速度に大きな影響を及ぼすことから、ガラス固化体の性能評価においてもガラスのサイズまたは表面積の評価が重要な因子になるものと判断される。

4.3.2 ベントナイト共存下でのガラス溶解 / 変質速度の評価

昨年度行ったベントナイト共存下でのガラス溶解 / 変質評価では、ベントナイト共存下でのガラス溶解 / 変質実験 (反応期間 80 日まで) を行い、その結果 (B 浸出量) を水和変質モデルを用いて解析した。今年度はその実験を反応期間 139 日まで継続し、その結果を前項で示した Kr ガスを用いた B.E.T. 法から見積もったガラス粒径の値 (等価球半径 $a = 2.23\mu\text{m}$) を用いて再度解析した。その実験 / 解析結果を昨年度の実験 / 解析結果とともに Fig.10 に示す。Fig.10 においてベントナイトが共存しない場合のデータは、先述の Fig.8 B 浸出量の反応温度依存性の再評価で示した 120 のデータである。Fig.10 より、ベントナイト共存下での B 浸出量は共存しない

場合よりも大きく、反応期間の増加とともにその差が大きくなることがわかる。また、水和変質モデルによる解析結果はベントナイト共存下での実験結果と非常に良く一致することがわかる。先述のベントナイトが共存しない場合の溶解/変質速度評価(ガラス粒径依存性評価(Fig.7)温度依存性の再評価解析結果(Fig.8))では、反応期間の増加とともに解析結果と測定結果にずれが生じ、これはガラス表面に生成成長する鉱物を含む析出層が拡散抑制保護膜として働くためと考えられた。一方、ベントナイト共存下では反応期間が増加しても解析結果と測定結果の間にずれが無いことから、拡散抑制保護膜として働く析出層は、ガラス表面には生成されずベントナイト表面に生成成長すると考えられる。また、得られた拡散係数 D_i の値は $3.5 \times 10^{-21} \text{m}^2/\text{s}$ となり、先述のガラス粒径依存性評価(Fig.7)で得られた値($3 \times 10^{-21} \text{m}^2/\text{s}$)および温度依存性の再評価(Fig.8)で得られた値($2 \times 10^{-21} \text{m}^2/\text{s}$)とほぼ同じ値となった。

以上のことから、水和変質モデルはガラス溶解/変質速度の温度依存性およびガラス粒径依存性に加え、ベントナイト共存下での溶解/変質速度も良く説明できることがわかった。

4.3.3 水和変質モデルの浸出挙動評価への適応性

上記の研究結果より、ガラス溶解/変質速度の温度依存性、ガラス粒径依存性およびベントナイト共存下での溶解/変質速度は、いずれも水和変質モデルを用いて評価できることがわかった。このモデルにおけるパラメタは可溶性元素と水のイオン交換による相互拡散係数 D_i とガラスのサイズ(ガラス粒半径 a)であり解析は極めて簡易である。また、このモデルが適応できる条件として液相 pH が 11 以下、温度が 120 以下でガラス変質鉱物として主にスメクタイトが生成する環境であることが挙げられる。実際の処分環境はこれらの条件を満たすと想定されるため、水和変質モデルを地層処分の性能評価におけるガラスからの核種浸出モデルとして用いることは十分可能であり、また、現在の浸出速度一定とする過度に保守的な浸出モデルに比べてより現実的な評価が可能になるものと考えられる。

水和変質モデルを地層処分の性能評価におけるガラスからの核種浸出モデルに適用する場合、以下の項目について評価、設定する必要がある。

- ・ 拡散係数 D_i の値
- ・ ガラスの形状、サイズ
- ・ ガラスから溶解した核種の溶解析出反応

拡散係数 D_i の値については本研究においても評価されており($10^{-22} \sim 10^{-21} \text{m}^2/\text{s}$ (60~120))、その温度依存性などについてさらに詳細に評価することは容易である。一方、ガラスの形状、サイズについては、実際の処分時の値を評価することが必要であり、保守的に小さな値を設定することは可能であるが、ガラスの割れなどによる形状、サイズの時間変化などを含め今後のさらなる研究評価が必要である。浸出後核種の溶解析出反応については、水和変質モデルはガラスから

の核種の溶解速度を評価するモデルであり、各核種について溶解した後の挙動（溶存、析出による固定化、吸着による固定化など）を評価する必要がある。各核種について実際の処分環境で生成する可能性のある固相での熱力学的評価、ガラス固化体周辺の他のバリアシステム要素間の相互作用を考慮した化学的環境の評価を含め今後のさらなる研究評価が必要である。

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／変質速度について、そのガラス粒径依存性、温度依存性およびベントナイト共存下での速度のいずれについても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る。このとき、可溶性元素と水（ H_3O^+ : hydronium ion）のイオン交換による拡散係数 D_i は、温度 60～120 °C では $10^{-22}\text{m}^2/\text{s}$ から $10^{-21}\text{m}^2/\text{s}$ となり、その温度依存性から活性化エネルギーは 53kJ/mol となった。また、ガラス試料サイズ（粒径）は溶解／変質速度に大きな影響を及ぼす。
- ・ 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、拡散を抑制する保護膜として働くためと考えられる。
- ・ ベントナイト共存下においては、拡散を抑制するガラス表面析出層の成長は顕著ではなく、析出層はベントナイト側に成長すると考えられる。
- ・ Se はガラスマトリクス主要構成元素である Si と調和的に溶解することから、その浸出速度は SiO_2 ガラスマトリクスの溶解速度に依存し、また浸出した Se は本実験条件では低溶解度固相として析出しないものと予想される。
- ・ 水和変質モデルを地層処分の性能評価におけるガラスからの核種浸出モデルとして用いることは十分可能であり、現在の浸出速度一定とする過度に保守的な浸出モデルに比べてより現実的な評価が可能になるものと考えられる。

また、今後の研究課題として以下の項目が挙げられる。

- ・ 実際の処分時の割れなどを考慮したガラスの形状、サイズの評価
- ・ ガラスから溶解した後の各核種の実際の処分環境における挙動（溶存、析出による固定化、吸着による固定化など）の評価

6 参考文献

- [1] S.A.Saltikow: Proc. 2nd Int. Cong. on Stereology, ed.H.Elias(Springer, Berlin, Heidelberg, New York), p.63 (1967)
- [2] J.I.Drever: The Geochemistry of Natural Waters, 3rd edition(Prentice Hall), (1997)
- [3] 稲垣 八穂広：“ ガラス固化体の長期鉍物化に関する研究 (III) ”, JNC TJ8400 2003-055 , (2004)
- [4] Y.Inagaki et al.: J.Nucl.Mater., Vol.208, p.27 (1994)
- [5] B.Grambow, R.Müller : J.Nucl.Mater., Vol.298, p.112 (2001)

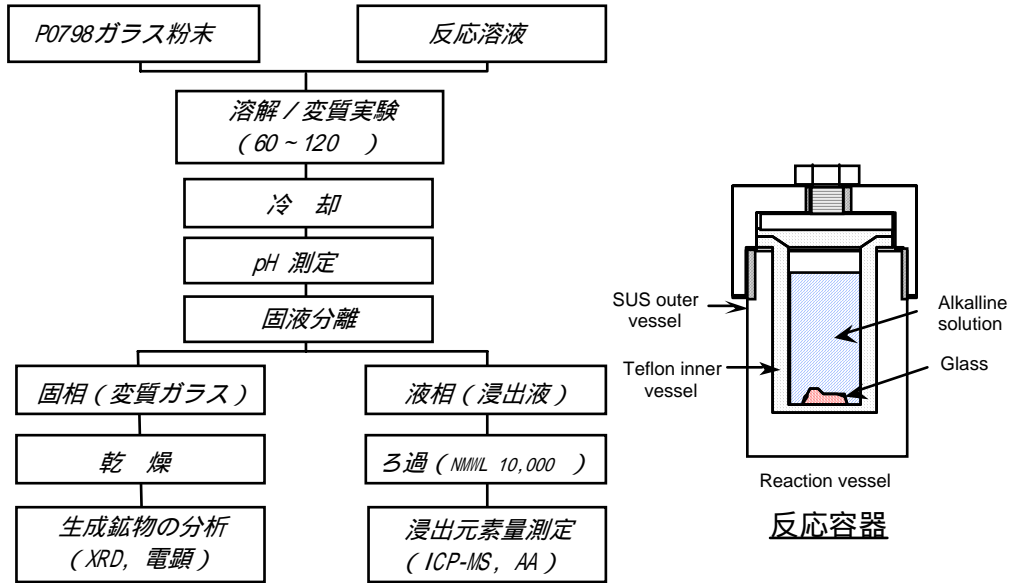


Fig.1 溶解 / 変質速度の温度依存性評価実験のフローチャート

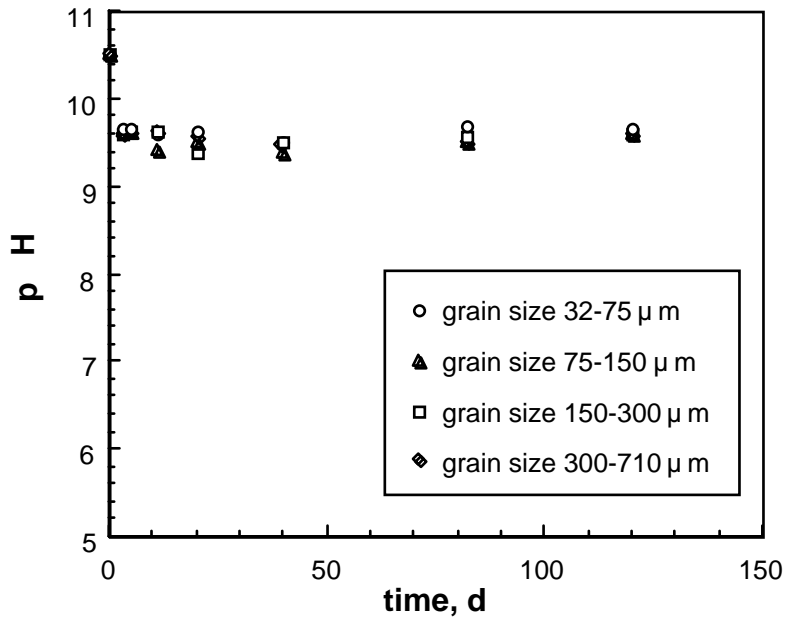


Fig.2 溶液 pH 測定値

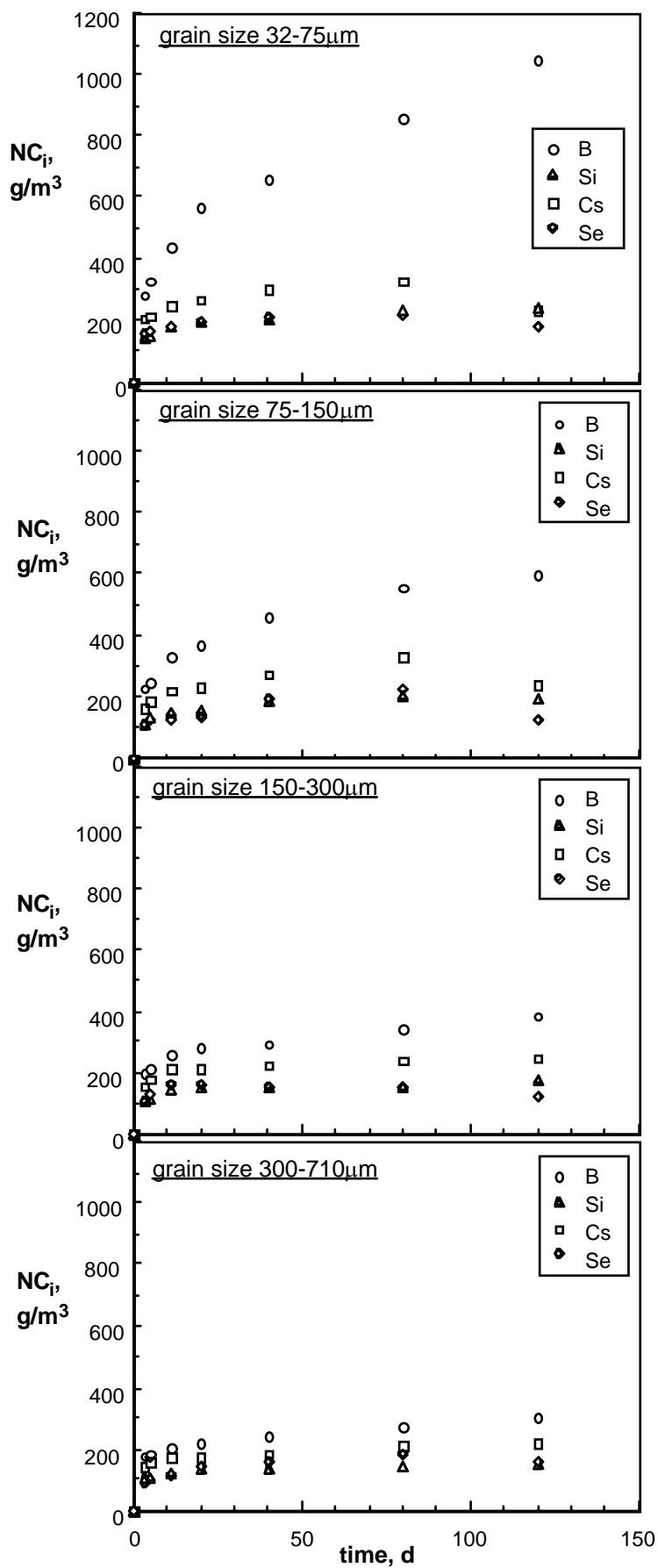


Fig.3 浸出元素量測定結果 (規格化濃度 NC_i , ガラス粒径別)

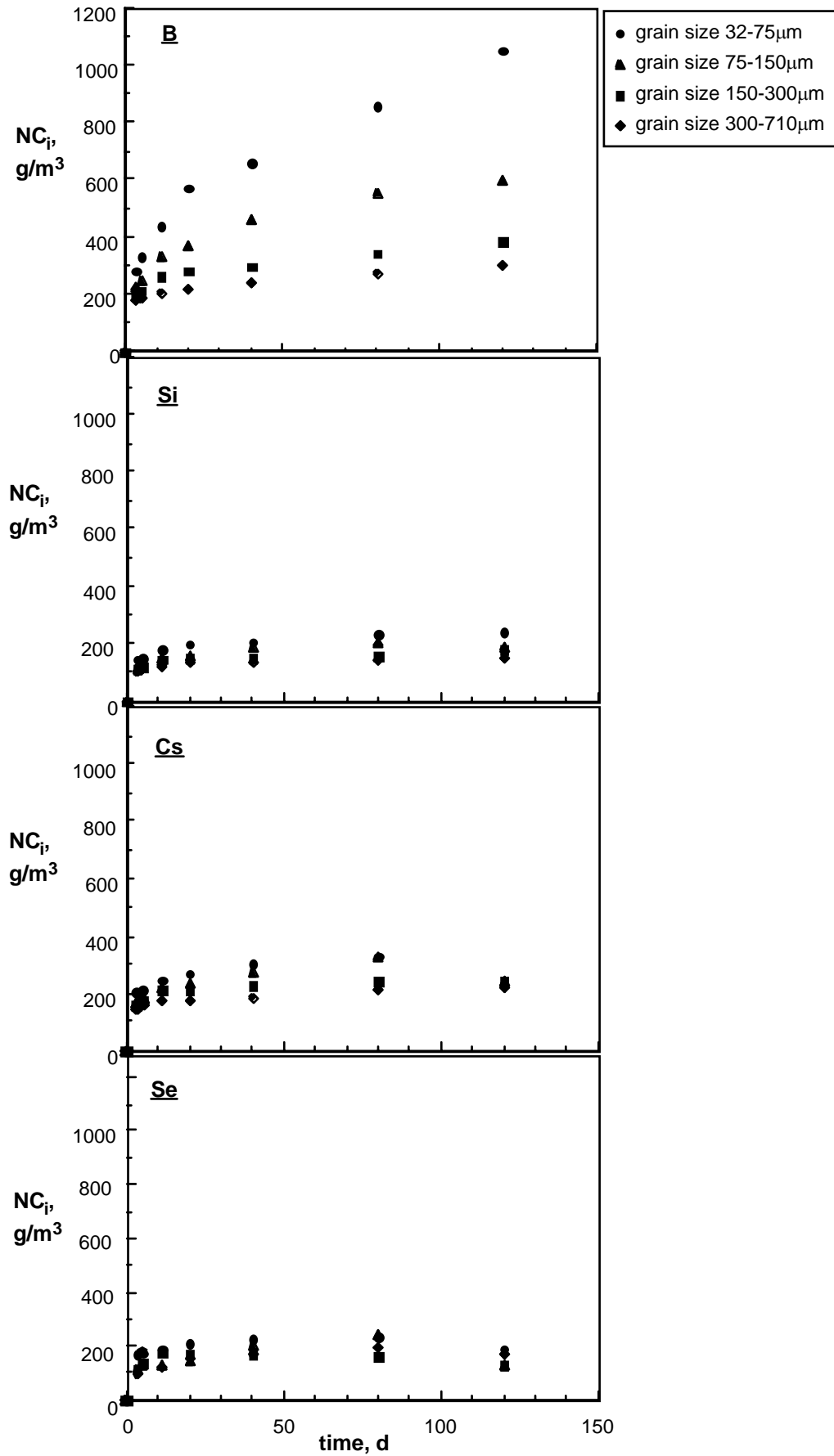


Fig.4 浸出元素量測定結果 (規格化濃度 NC_i , 元素別)

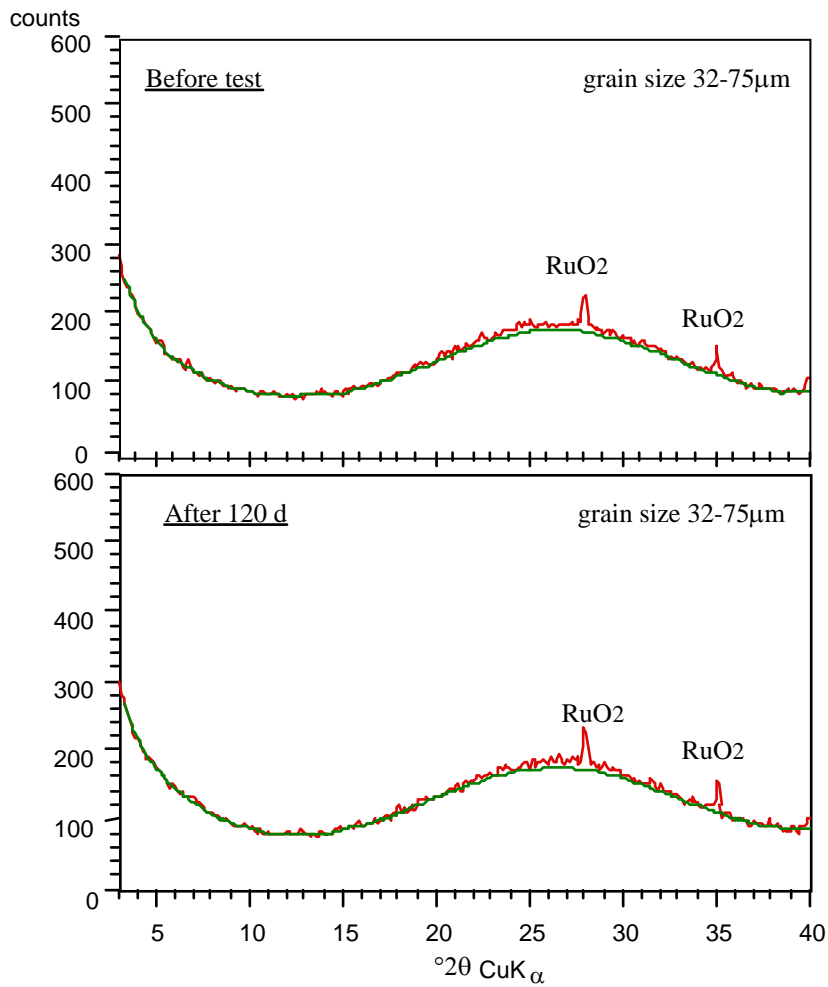


Fig.5 変質前後のガラス試料の XRD パターン

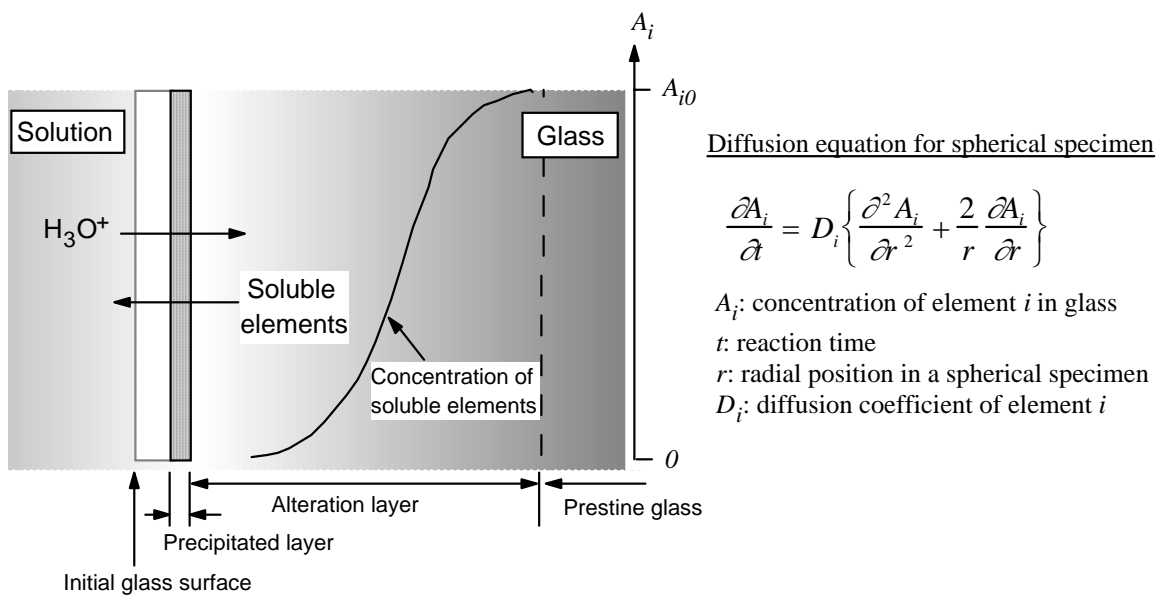


Fig.6 水和変質モデルの概略

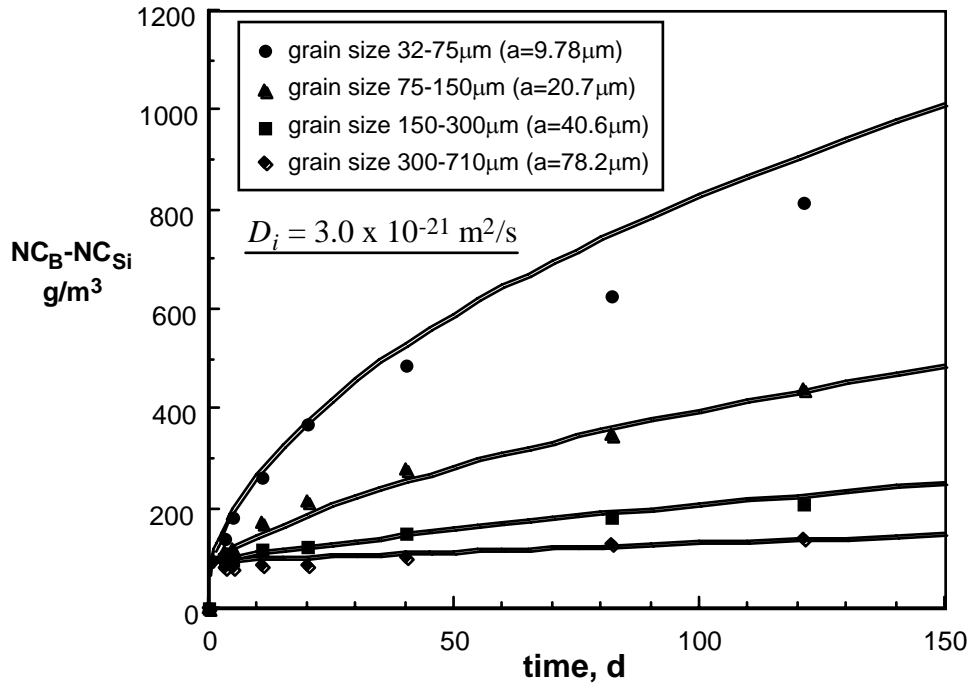


Fig.7 B 浸出量 ($NC_B - NC_{Si}$) のガラス粒径依存性解析結果

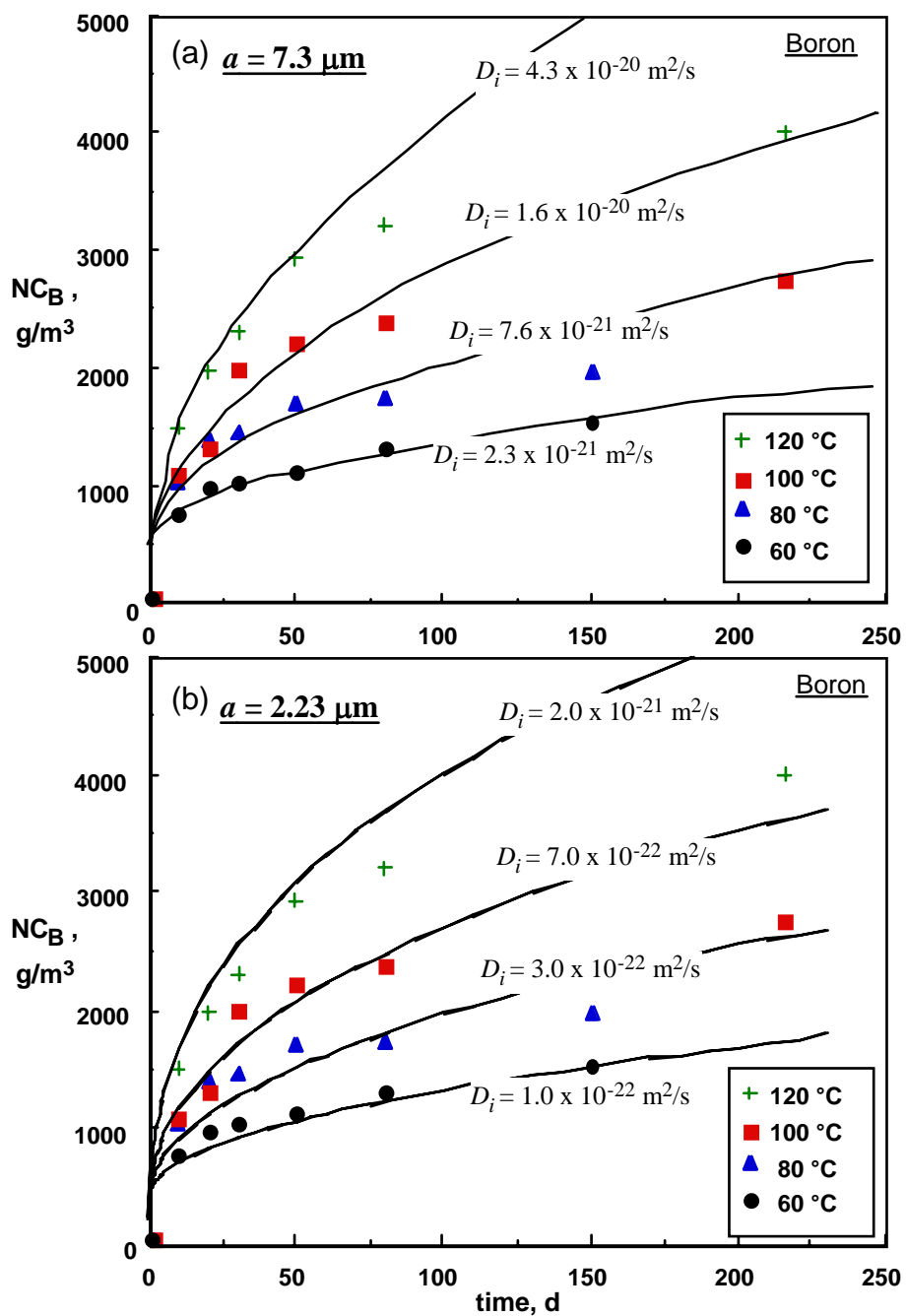


Fig.8 B 浸出量の反応温度依存性の再評価，

(a) 等価球半径 $a=7.6\mu m$ の場合 (昨年度解析), (b) 等価球半径 $a=2.23\mu m$ の場合 (再解析)

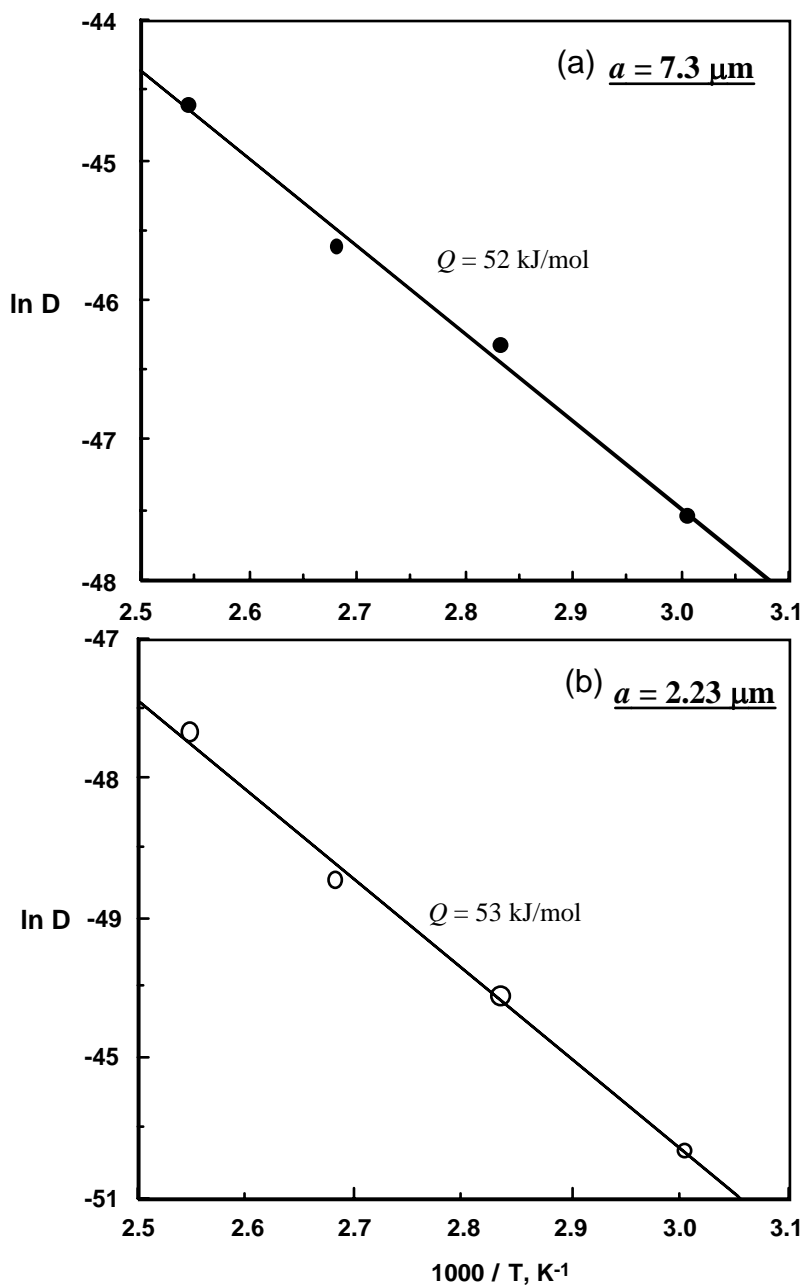


Fig.9 B 浸出量の反応温度依存性から求めた拡散係数 D_i のアレニウスプロット
 (a) 等価球半径 $a=7.6\mu m$ の場合 (昨年度解析), (b) 等価球半径 $a=2.23\mu m$ の場合 (再解析)

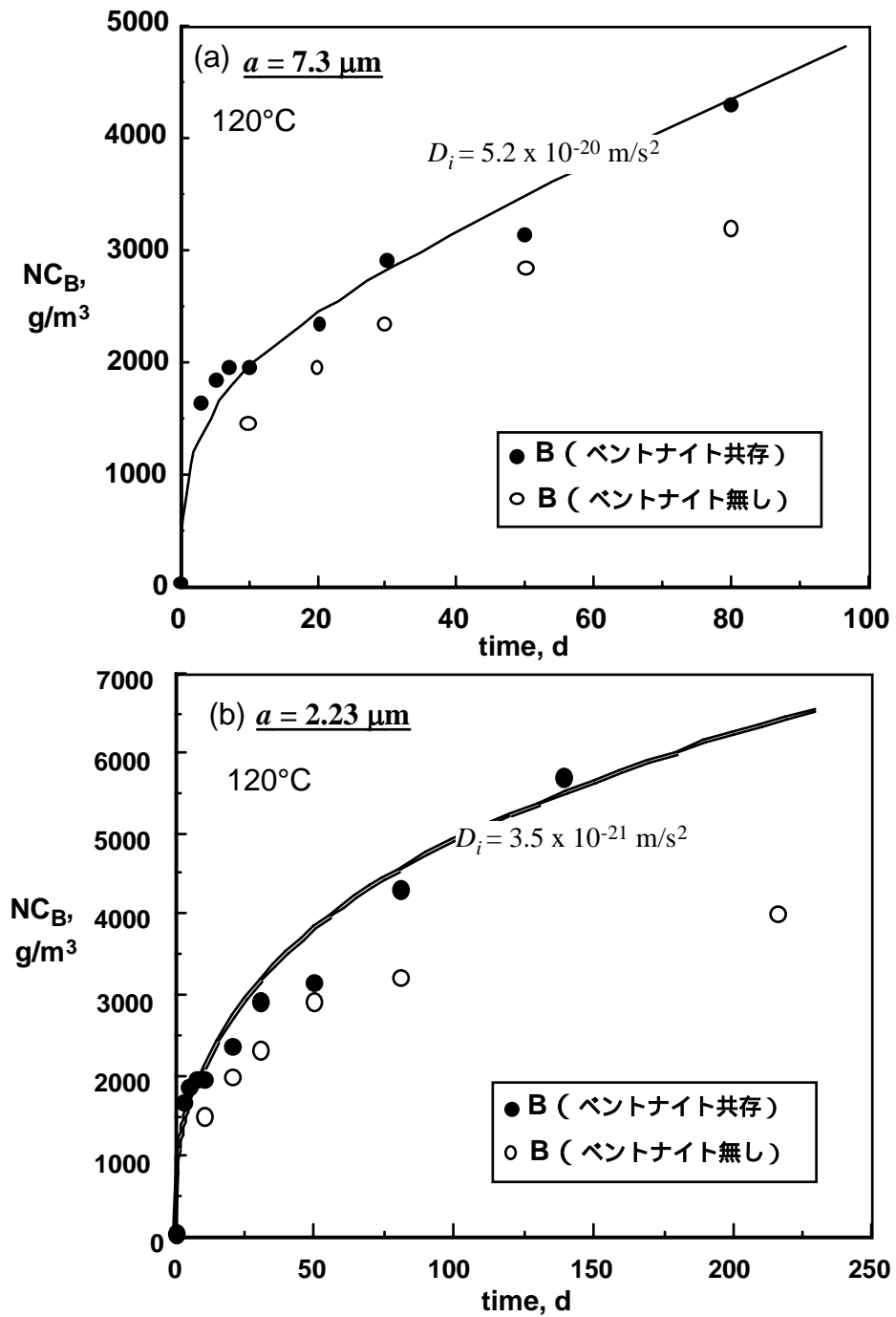


Fig.10 ベントナイト共存下での B 浸出量の再評価

(a) 等価球半径 $a=7.6\mu\text{m}$ の場合 (昨年度解析), (b) 等価球半径 $a=2.23\mu\text{m}$ の場合 (再解析)