

本資料は 17年 7月25日付けで
登録区分変更する。 [技術展開部技術協力課]

高レベル廃液ガラス固化体の熱水反応条件下に
おける安全性に関する研究(Ⅳ)

(昭和59年度)

1985年3月

東京大学工学部原子力工学科
原子力化学工学研究室

1985年3月

鈴木 篤 之
梅 木 博 之
榎 田 洋 一
岡 本 毅

高レベル廃液ガラス固化体の熱水反応条件下における安全性に関する研究 (IV)*

鈴木 篤之**、梅木 博之**、榎田 洋一**、岡本 毅**

要 旨

1 ガラス固化体の長期浸出挙動

MCC-1 テスト法に準拠した方法を用い、静水系における長期浸出実験(～300日)を行なった。実験ではガラス表面積対液量比(SA/V)を 0.1cm^{-1} 、 0.2cm^{-1} 、 1.0cm^{-1} と変えてその影響を調べ、またバルク試料と粉末試料とを比較した。温度は 90°C である。ガラス成分のうち、Si、Na、Cs、Sr、Uの長期浸出挙動について調べたが、その結果一般に浸出量はバルク試料の方が粉末試料より大きい傾向を示した。この原因としては、濃度がまだ充分飽和していないこと、あるいは飽和濃度がSA/Vに依存する可能性があることが上げられる。またSi、Csについては簡単な物質収支モデルによる解析を試み、そのモデルによって実験値をうまく表すことができたが、求められた飽和濃度は他の報告に見られる値に比べて小さくなった。これは、実験方法・ガラス組成が若干異なることによるものと思われる。

* 本報告書は、東京大学が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

** 東京大学工学部原子力工学科

2 花崗岩の核種収着作用

花崗岩の薄片試量を用いたCsの収着実験を行ない、岩体内の有効拡散空隙を評価した。花崗岩薄片の厚さは0.7 ~ 7.0mm とし、濃度依存性を調べるために $3.84 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^3$ $\mu\text{g/ml}$ の濃度範囲のCsCl溶液を用いた。約1500時間の実験で収着は平衡に達したと見なすことができ、花崗岩単位重量当りの平衡収着量は薄片厚の増加に従って減少した。このことは、花崗岩の有効拡散空隙が岩体内で均一ではないことを示している。そこで有効拡散空隙が表面からの距離に従って減少するモデルを考え、それによって実験値をうまく表すことができた。また平衡収着量の濃度依存性については、実験の範囲でフロイドリッヒの式 $q = \alpha C^\beta$ を用いてよく近似でき、パラメタ α 、 β の値はそれぞれ2.29、0.75となった。

A Basic Study on HLW Vitrified Solid
under Hydrothermal Condition (IV)*

Atsuyuki SUZUKI**, Hiroyuki UMEKI**, Youichi ENOKIDA**
and Tsuyoshi OKAMOTO**

1. Long-term leaching behaviour of vitrified waste

The long-term static leach tests based on MCC-1 test method(300days) at 90°C. The effects of glass surface area to solution volume ratio(SA/V) were investigated in the range 0.1-1.0cm⁻¹. Powder samples were also compared with bulk samples. As far as experimental results we have obtained so far are concerned the leached nuclide concentrations for bulk samples are greater than those for powder with the same SA/V. Simple mass balance model was applied to the experimental results of Si and Cs in good agreement. The saturation concentration were slightly smaller than those reported by Strachan.

* Work performed by the University of Tokyo under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation
**Department of Nuclear Engineering, The University of Tokyo

2. The sorption of nuclide on granite

Some equilibrium sorption experiments were made to evaluate effective diffusion pores in granite rock. Granite samples are sliced as thin as 0.7 to 7.0mm and merged in Cs solutions of various concentration. The nuclide amount sorbed on granite of unit weight is dependent on the thickness of samples. The model assuming that the diffusion pores decrease with the distance from the wall was proposed to explain these experimental results. Freundlich isotherm can be applied to the dependence of equilibrium sorbed amount on Cs concentration within experiments.

第1部 ガラス固化体の長期浸出挙動

- 1 序論
- 2 ガラスの浸出性について
- 3 実験方法
- 4 実験結果及び考察
- 5 結論

参考文献

1 序 論

本研究では、静水系におけるガラスの浸出挙動を調べるために、米国Pacific Northwest Laboratory、Material Characterization Center(MCC)で提唱されたMCC-1テスト法に準拠した方法を用い長期浸出実験を行った。実験では、ガラス表面積対液量比(SA/V)を変えてその影響を調べるとともに、バルク試料と粉末試料とを比較した。

浸出は、①ガラスネットワーク構成元素(Si) ②アルカリ金属(Na、Cs) ③アルカリ土類金属(Sr) ④遷移金属・アクチノイド(U)について調べた。さらに①及び②については物質収支に基づく簡単な数学的モデルによる評価を試みた。また③についてはpHとの関係を調べた。

2 ガラスの浸出性について

高レベル廃棄物ガラス固化体の浸出率の測定方法はMendel(1)に詳しい。標準的な測定方法としては、IAEA(2)、ISO(3)により示されたものがあるが、1980年に米国Pacific Northwest Laboratory、Material Characterization Centre(MCC)においてこれまでの試験方法を整理して、浸出率の評価のために5つの標準的な試験方法(MCC-1~MCC-5)が提唱(4)され、また測定例(5)(6)も報告されてからは、測定法の違いによる影響を統一するために、多くの研究機関がこれらの測定方法に準じた方法を採用するようになっている。MCCの試験方法は静水系におけるものと動水系におけるものに大別され、試験期間を長くとしているのが一つの特徴である。

以前の研究を通じ、Clark and Hench(7)は廃棄物固化に用いられるホウケイ酸ガラスの腐食(corrosion; 彼等は浸出(leaching)という用語はガラスの腐食反応の一つであるイオン交換のみを表わしている)のでガラス-水の反応メカニズム全体に対して用いるべきではないとしている)においては少なくとも、Table 1⁷のような反応が認められるとしている。Table 1⁷の反応を理解するために、一例として、ガラスの重量減少の時間変化を考えると、それはFig. 1(7)に示すようなものになる。

ガラスが純水と接触した場合、その初期段階においては、イオン交換が律速となり重量減少は時間の0.5乗に比例する。その結果、溶液のpHが高くなり、ネットワークの溶解(network dissolution)が律速となる。この場合には、重量減少は時間に比例する。律速となる反応がイオン交換からネットワークの溶解へ移行する時刻 t_0 は、ガラス表面積対液量比(SA/V)に依存し、SA/Vが大きくなると小さくなる(t_1 と t_2 の関係)。また、SA/Vが大きくなると、溶解した元素の濃度の効果により、イオン交換の割合が抑えられる。従っ

て、無限に希釈される系あるいは静水系においては、イオン交換の割合が大きく、 t_c も大きくなる（流量が極端に大きい場合には、 t_c に到達しない）。

静水系においては、pHの変化がガラス成分の溶解限度を変化せしめる。pHが平衡(8)に達した時には、ガラス成分のうちの幾つかあるいは全部について溶液が飽和となる。すべての成分について飽和になると、ガラスの重量は変化しない状態になる(t_3 と t_4)。しかし、これは腐食反応が停止することを意味するのではなく、単に溶液からの沈殿の割合と、イオン交換・ネットワークの溶解の割合が等しくなっている事を示す。従ってガラス表面は、飽和になった後でも界面で平衡が達せられるまで、引き続き変化している。

飽和に達するために必要とされるガラス成分の溶出の程度が小さい場合には、安定な表面層が形成される。特に Al_2O_3 を十分に含有するガラスはpH3 ~10.7の範囲の静水系で安定な保護層を形成する。この表面層が剝離すると重量減少が急に大きくなり、動水系ではイオン交換の割合が増える。

腐食の程度は、ガラスに接触する溶液の組成、pHによっても変化する(Fig.1b(7))。ガラスが例えば塩水(brine)やガラス成分を多く含んだ溶液などに接すると、重量減少の割合は小さくなる。また緩衝液が重量減少に及ぼす効果は、基本的にはガラスの組成に依っている。純粋なシリカガラスを除く、殆どのガラスの腐食の割合は、pHに対してU字形の曲線となり、普通中性領域で最も小さい。この性質はPaul(9)、Paul and Zaman(10)により、熱力学(溶解度)的に説明されている。

ガラスの腐食メカニズムについてClark and Hench(7)に基づいて概観した。またStone(11)はこれら腐食メカニズムに影響を及ぼす要因についてまとめている。そこで引き続き以下のような項目毎に詳細を述べ、最後に定量的な浸出モデルについて言及したい。

多くの研究例において、表面層を分析した結果、Al, Zn, Fe, Ca, 希土類元素, U 等に富むことが認められているが、表面層の構造は、浸出時間、温度、溶液の種類によって変わる(23)。(例えばTable 2 (23))

Strachan(15)(16)によれば、90℃の脱イオン水、ケイ酸塩水溶液を用いて約1年浸出させたガラスは、表面にケイ酸亜鉛の層が形成されるのに対し、塩水(brine)を用いるとケイ酸マグネシウム(Sepiolite ($Mg_2Si_3O_7(OH)_4$))が形成される(Fig.3(16))。一方、40℃では、これらの層は1年間でも十分に発達せず、Zn, Fe, Ca及び希土類に富んだゲル層が形成されていることを報告している。

表面層の形成過程については Strachan (15)(16)が厚さの時間依存性を調べている。(Fig.4 (16))。これをみると、1年間で約50 μ mに成長している。又、脱イオン水、ケイ酸塩水溶液を用いた場合には、約180日以後では、厚さがほとんど変化しないのに対し、塩水では引続き増加していることがわかる。Pickering は、温度(140~240℃)、圧力(25~85 \times 10Pa)が表面層の形成に及ぼす影響を調べている。それによれば、圧力の影響はほとんどない。温度については、反応をArrheniusの式で表せ、活性化エネルギーは蒸留水に対して、83.4 \pm 11.1KJ/mol、1%NaCl水溶液に対して、53.0 \pm 4.7KJ/molが得られている。また、成長の割合は実験の範囲(0-150hrs)では時間に比例していることが示されている。

ガラスの腐食過程において表面層がどのような役割を果たすかについては、多くの例(12)~(14)(20)(21)(23)(24)(29)~(34)で拡散バリアーとなり腐食を抑制すると考えられ、Allen (24)はその理由として表面層にpalagoniteが存在するためと述べている。また、Clark等(31)は、もし表面が保護層として作用するならばガラスに含まれているAl₂O₃が重要な役割を果たすと考えている。しかし、Malow (23)はZr, Tiが最も重要であると述べている。

(1) ガラスの表面層の構造・性質

(2) 核種の浸出挙動

(2-1) 静水系と動水系

(2-2) SA/V

(2-3) 溶液の種類、溶解度、pH

(2-4) 温度

(1) 表面層の構造・性質

表面層の構造・性質についての研究は、浸出したガラス表面を、scanning electron microscopy / energy dispersive X-ray(SEM/EDX), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), secondary ion mass spectroscopy(SIMS), Auger electron spectroscopy(AES), electron spectroscopy for chemical analysis(ESCA), infrared reflectance spectroscopy(IRRS)などの表面分析手法を用いて行われる。表面層内の各元素の濃度及び深さ方向の濃度分布、結晶構造等を測定した例は多く報告されている(6)(7)(12)~(27)。

表面層の構造は複雑であるが、これらの分析に従い、例えばFig.2 (7) のように3つの領域にわけて考えられている。Iは、主として、不溶性化合物の沈殿によりガラス本体よりも濃度高くなっている領域、IIは、イオン交換反応が進んで元素が枯渇した領域、IIIは、元のガラス構造を保持している領域である。IIの領域は、pHが低く(8), SA/Vが小さいかあるいは動水系の場合によく発達する。SEMで観察すると、領域Iが不連続な微小粒子からなり、特に鉄に富んでいることが認められている。

一方、表面層が保護層として作用しないと報告もある。例えば、Boult 等(35)は、Soxhlet 法による浸出試験で表面層が時間に比例して成長することを報告している。また Pederson等(18)(19)は種々のSA/Vに対して浸出実験を行い、SA/Vと時間tの積(SA · t/V)の値が一定であればtによって表面層の厚さは異なるにもかかわらず浸出量は同じであることを示している。

Lutze 等(25)は表面層の役割を調べ、浸出量が時間のべき乗に比例しその指数が0.5より小さい、即ち、拡散律速でも溶解律速でもないことを指摘している。また、Chick (36)は表面層が保護層として作用するかどうかを調べ、浸出が抑えられるのは、表面層の効果ではなく溶液の飽和によるとしており、Grambow 等(37)も同様の結論を得ている。

(2) 核種の浸出挙動

(2-1) 静水系と動水系

浸出挙動は静水系と動水系で異なる。静水系における実験では、ガラスの腐食が進むにつれ、溶出した成分が浸出液中に蓄積することの効果重要である。Strachan(15)(16)は1年間にわたる静水系でのテスト(MCC-1)により次のような結果を得ている。

溶液のpHはFig.5 (16)のようになり、脱イオン水、ケイ酸塩水溶液では、70℃、90℃の場合には、定常となっている。これは主に浸出したNaOH、H₄SiO₄、H₃BO₃及び、系に混入したH₂CO₃により緩衝されているためである。(特に系に混入するH₂CO₃の影響については、Barkatt 等(38)も調べている。) また浸出挙動の類似したものを次のように分類して議論している。

① 溶けやすい成分：アルカリ，B，Mo（ガラスネットワーク形成剤，修飾酸化物）

これらの成分は脱イオン水、ケイ酸塩水溶液、塩水で同じような挙動を示すが、Csの脱イオン水、ケイ酸塩水溶液中の挙動は他の元素とやや異なっている。これはCsが表面のケイ酸亜鉛層に収着されるためである。ただし溶出の割合はB，Mo，Naと同じである。一方、塩水の場合には、初期においては溶出の割合が相対的に小さいが、1年間でも飽和していない。この場合、表面にはケイ酸マグネシウムが沈殿した層が形成されるが、Csの収着能力はない。また、塩水自体Na，Kを多量に含むにもかかわらず、表面層の内部にNa，B，Moは観察されない。また、40℃では、Fe，Ti，Zn，Zr，希土類元素を除くすべての元素が同じ割合で溶出している（28日～182日）。従って、溶出しにくい元素を除いてガラスはcongruentに溶解すると結論できる。

Bはネットワーク形成剤であり、溶液中においてもその化合物の溶解度は大きいのでガラス腐食のよい指標となる。28日から、182日の範囲ではBの溶出は時間に比例している。（ $r^2 > 0.97$ ）。

② アルカリ土類金属

脱イオン水及びケイ酸塩水溶液中ではアルカリ土類金属の溶出量は、90℃では、最初の3日～7日間は、増加するが、その後、急激に減少して検出限界まで減少する。この増加を続ける時間は温度が下がると大きくなる。40℃の結果を、例えば、Bと比較すると最初の121日までは、Bと同様な浸出挙動を示すが、121日以後は、ゲル層の一部としてある相が形成されるあるいは、ゲル層への収着、どちらかの理由により溶解度が支配される。塩水では、pHが低いいため、溶解度に支配されずBと同じ割合で溶出する。

③ Si

ガラスマトリクスの溶解の推進力は、ガラスとゲル層の間の、Siの化学ポテンシャルの差であろうと考えられる。90℃においては、脱イオン水とケイ酸塩水溶液中での溶出したSiの濃度は同じであり、365日で123mg/Lとなった。これは、他元素が存在する場合のアモルファスシリカの溶解度(40)(41)の範囲にはいつている。また、Fullum(42)が同じガラスの粉末試料を用いて行った1年間の浸出テストの結果とも一致している。従ってSiの濃度は飽和に達しているとみてよい。

他方、塩水中では、過飽和の現象がみられる。これは、ガラス表面にケイ酸マグネシウムの相として沈殿するためである。365日におけるSi濃度は、58mg/lで、アモルファスシリカの、MgCl水溶液に対して求められた溶解度(27mg/l)(43)に近い。塩水の場合には、Siの飽和によって他の元素B, Ba, Ca, Cs, Mo, Sr, Znなどの溶出が抑えられない。ゲル層内にもこれらの元素が観察されないことから、Si飽和後もガラス自体が継続して腐食していることがわかる。

④ 溶出しにくい成分

Feはゲル層の主要成分の一つであり、アルカリ性溶液に対して若干溶出する唯一の元素である。90℃で、脱イオン水とケイ酸塩水溶液におけるFeの濃度を比較すると後者の方が10倍も大きいことがわかる。鉄の水酸化合物にケイ酸が収着されてゲル化することが知られており(44)、これがケイ酸塩水溶液でFeの濃度が高い理由になっているのはいかと思える。Znも鉄同様ケイ酸塩水溶液中の濃度の方が高くなっているがその浸出メカニズムについては、明らかではない。

希土類、Ti、Zrは殆ど溶出せず、ゲル層内部に濃縮されている。

Grambow (39)は、Caの溶解度は、クリティカルなpH(溶解度が溶液挙動を支配するようになるpH)以上では、pHが1上昇すると、2桁も小さくなることを示している。クリティカルなpHは、Ba<Sr<Caの順である。また、Ca, Srのデータは、それらが収着される核種であるにもかかわらず、CaCO₃, SrCO₃, と同じ溶解度をもつ不溶性の固体を考えることにより簡単に説明できるとしている。

これらの実験結果をもとに、Grambow (37), Strachan(45)はさらに、PHREEQE (46), MINTEQA(47)といった地球化学計算コードにより、Fe, Ca, Si, Zn, Pb, F に関して溶解度のコントロールがどのように作用するか調べ、またCa, Si がゲル層の主成分であるFe(OH)₃に収着されると仮定して定常状態における濃度を計算している。

また、動水系における試験結果も多く報告されている。動水系に分類される方法としては、IAEA(2), ISO (3), Barkatt 等(49)の方法のように、適当な時間間隔で浸出液の一部または全部を交換し浸出率が定常になるまで実験を行う方法、Soxhlet 法、Coles 等(52)のcontinuous-flow leach testing methodがある。MCC のテスト法にはSoxhlet 法、Coles 等のタイプのもが含まれている。Barkatt 等(33)(49)(53)~(55)は、実際の処分場における浸出挙動を評価するために、動水系における試験の重要性を強調しているが、彼等の実験体系がそのまま実際の処分場に適用できるかどうかはまだ議論の余地がある。Soxhlet 法による試験結果(20)(21)(26)(48)から一般的に言われていることは、同期的な浸出挙動が認められることである。これは、表面に動きにくいイオンが蓄積した層の形成離脱が繰り返されるためであるとしている。これは、Soxhlet 法の試験装置の特性に依存していると思われる。

(2-2) SA/ V

SA/ V が浸出プロセスに及ぼす影響については簡単な組成のガラスを用いた浸出試験を通じて、研究が行われている(57)~(60)。これらの結果、静水系においては、SA/ V が大きくなると平衡pHも大きくなること(Fig. 6 (59))、またSA/Vが小さい場合には選択的な浸出、大きくなるにつれてcongruentな溶解が起こることが認められている。さらに、SA/ V の増加に従って、アルカリ総浸出量は減少するのに対し、Siの溶出量は増加することが示されている。

廃棄物ガラスを用いたSA/ V の効果についての研究は、Pederson等(18)(19)によって行われている。彼等は、MCC-1の試験方法に従ってPNL 76-68ガラスの浸出に対するSA/ V の影響を調べた。Fig.7 (19)のように溶液のpHはSA/ V により変化しない。また、SA/ V がかわると表面層の厚さが変わるが、浸出量は厚さに依存しないという結果が得られている。また、ガラス表面層内の元素の濃度分布の形は、SA/ V を変えても類似性があることから浸出のメカニズムは、表面層内の拡散ではなく、Siの溶解度により支配されると結論している(Fig.8(19))。従って浸出量はSA/ V と時間 t との積 $SA \cdot t / V$ の関数として表すことができ(Fig.9(19))、長期的な浸出を予測するためにSA/ V を大きくする加速テストの可能性を示している。

(2-3) 溶液の種類、溶解度、pH

浸出性を調べる実験では、脱イオン水以外に種々の溶液が用いられている。(15)(16)(23)(25)(27)

Strachanの結果は前述した通りであるが、Hermanson等(27)の、塩水における浸出挙動

に対する結論は若干異なっている。彼等は、塩水においてはガラス表面にMg, Cl, Kの層が形成され、それが浸出率を抑制する作用があることを指摘している。

次に、溶解度については文献(15)(16)(18)(19)(32)(37)(39)(42)(45)で言及され、特にSiの溶解度が浸出メカニズムを支配することが知られている。Fullum(61)は、溶解度を求める実験を行い、すべてのガラス成分について溶解限度を明らかにするためには、ガラス組成、温度、SA/Vを考慮する必要があることを指摘している。また、浸出のしやすさの評価の一つの試みとして、Kenna(10)はガラスの各成分についてその水酸化物の溶解度に比例し、イオン半径と電荷の積に反比例する量で推定し実験値と比較している。その結果、水酸化物だけでなく、酸化物、ケイ酸塩、等の溶解度も考慮すべきであると述べている。

また、pHの影響については、種々の緩衝液を用いて調べられている(14)(56)。測定結果はFig.10(14)のようにU字形となり、アルカリ性側、酸性側で浸出が大きくなっている。

(2-4) 温度

浸出率の温度依存性については、室温から350℃にわたって調べられている(15)(16)(62)~(64)。Stone(11)は温度の影響について、浸出率がArrheniusの式で表現できるとしているが、150℃以上では、反応のメカニズムが変わる(62)ため、温度依存性は複雑になると指摘している。また、活性化エネルギーは、Westsik(63)によれば25~250℃の範囲で13Kcal/mol・Kと求められている。また、Strachan(16)は、40~90℃の範囲で18Kcal/mol・Kを得ている。

以上高レベル廃棄物ガラスの浸出性について述べてきたが、次に、定量的な浸出モデルについて言及する。

McVay and Buckwalter(65)はガラスの浸出メカニズムが複雑なことから、精密な数学モデルを作成するのは不可能であり、半経験的なアプローチが必要であることを述べている。固相(ガラス)内拡散及び溶解を考慮したモデルはGodbee and Joy(66)(67)により提出され、Wiley(68)は、実験データに適用を試みている。また、Doremus(69)は、アルカリイオンと H^+ あるいは H_3O^+ イオンの相互拡散を考慮したモデルを示している。拡散、溶解では、それぞれ溶出量が時間の0.5乗、1乗に比例するので、これらを線型結合した式(70)~(72)あるいは単位面積当りの浸出量 R が、

$$R(\text{g} \cdot \text{glass}/\text{m}^2) = k t^n \quad (1)$$

k, n : 温度依存のパラメタ

という経験式に従うとしているものもある(63)(74)(75)。ここで k は温度 T の関数として

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (2)$$

A : constant, R : gas constant

Si 、 Mo 、 B 、 Na については341日までの実験データが(1)、(2)式でうまく表現でき50~150℃で n はほとんど一定(~0.67)となっている(63)。浸出率を $L(t)$ とすると、(1)、(2)より、

$$L(t) = n \cdot A \cdot \exp(-E/RT) \cdot t^{n-1} \quad (3)$$

であり、Altenheim等(74)(75)は温度 T に対して、

$$1/T = a_0 - a_1 \cdot \exp(-a_2 \cdot t) \quad (4)$$

という時間変化を考え、 n 、 E 、 A をパラメータとして浸出量を計算している。

Hall等(76)は、30日間の浸出データに対して、

$$Q/C = \text{quantity removed (g m}^{-2}) / \text{original concentration (g m}^{-3})$$

$$Si \quad : \quad Q/c = A \cdot t \quad (5)$$

$$B, \text{ Mg, Na, Li, } : Q/c = A \cdot t + B \cdot t^{1/2} \quad (6)$$

というモデルを適用している。

Barkatt 等(53)~(55)(33)は、処分場における長期間の放出率を予測するために次のモデルを提出している。長時間経過した後の、地下水中の核種*i*の濃度は一定のレベル*C_i*に到達し、

$$C_i = L_i \cdot \sigma_i \cdot (S/V) \cdot (1/N_v) = L_i \cdot \sigma_i \cdot R/N_v \quad (7)$$

L_i : normalized leach rate of species *i* [$g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$]

σ_i : fraction of the component *i* in the solid

$$R = S/V$$

= surface area of the solid to the volume of water [m^{-1}]

ここで、 L_i は*C_i*の関数(pHの上昇、飽和による効果)

N_v : 新しい浸出液によって交換される割合 [d^{-1}]

$$N_v = g \cdot (Pr/D) \cdot f \quad (8)$$

Pr : rock porosity

f : interstitial flow rate [m/yr]

D : minimum distance required for leachant exchange

例えば the smallest dimension of the canister [m]

g : geometrical factor

$g = 4/\pi(1-\alpha)$: キャニスタは円筒形、全体積の $\alpha\%$ がwaste

年間のfractional lossを θ_i とすると

$$\theta_i = 10^{-6} \cdot C_i \cdot V_l \cdot N_v / (\rho \cdot \sigma_i \cdot V_g) \quad (9)$$

ρ : 固化体密度

V_g : 反応する固化体の体積

V1 : 反応する浸出液の体積

実験と処分場との対応を考えると、

$$(Nu)_{rep} = (R_{rep} / R_{exp}) \cdot (Nu)_{exp} \quad (R_{rep} \text{ は } 60m^{-1} \text{ 程度})$$

$$rep : repository, \quad exp : experiment \quad (10)$$

$(Nu)_{exp}$ は実験において、定常濃度 C_i に到達するときの浸出液交換割合である。実験から $(Nu)_{exp}$ と C_i の関係を求めれば、 f に対する θ_i を求めることができる。

Wallace 等(77)は、MCC-1 テスト(90℃)の結果から

(a) 相互拡散プロセスは最初の3日間で定常に達し、長期のモデルにおいては、無視できる。

(b) ガラスの腐食は、congruent に生ずるが部分的にしか溶出しない元素もあり、表面層を形成する(Fe, Mn, Al, Si)、またCs, Srの一部は表面層中に不溶性化合物としてトラップされる。

(c) 浸出液はB, Siにより緩衝される。平衡pHは、アルカリ、B, Siの量に依存する。

という知見を得、相互拡散、ガラスマトリクスの溶解、表面層の形成を考慮してFig.11(7)のようなモデルを提出している。

浸出しているガラスは①ガラス本体、②ゲル層、③堆積層からなる。初期においては、①、②のみからなるが、ゲル層表面からSiが溶解するにつれて、不溶性物質のみが残され③を形成する。③には、相当量の水が含まれているため、Siは溶解を続けるが、液相に溶出するためには、③を拡散しなければならない。数学的には

$$R_1 = k (C_s - C_o) \quad : \quad \text{Dissolution (②表面)} \quad (11)$$

$$R_2 = D/l (C_o - C) \quad : \quad \text{Diffusion (③表面)} \quad (12)$$

R_1 : ゲル層表面でのシリカの単位面積あたりの溶解率

R_2 : 堆積層を拡散するシリカの割合

- C : 浸出液のケイ酸塩濃度
 C_0 : ゲル層に接する溶液のシリカ濃度
 C_s : シリカの飽和濃度
 D : 堆積層内の拡散係数
 l : 堆積層の厚さ
 k : 反応定数

定常状態では $R_1 = R_2 = R$ 、また L を t 時間に浸出した Si 量とすると

$$l = q \cdot L, \quad q : \text{定数} \quad (13)$$

という関係を仮定する。以上より、 $R \propto dL/dt$

$$dL/dt = k C_s (1 - \alpha L) / (1 + \beta L) \quad (14)$$

$$\alpha = C_s (SA / V) \quad (15)$$

$$\beta = k q / D \quad (16)$$

SA : 表面積

V : 浸出液体積

(14)を積分して、

$$(1 + \beta / \alpha) \ln(1 - \alpha L) + \beta L = \alpha \cdot k \cdot C_s \cdot t \quad (\alpha \neq 0) \quad (17)$$

$$L + (\beta / 2) L^2 = k \cdot C_s \cdot t \quad (\alpha = 0) \quad (18)$$

Pederson等(18)(19)によって、浸出率に影響を及ぼす重要なパラメータの一つである SA/V について実験的研究が行われ、反応層は時間とともに厚くなり、増加率は SA/V が大きいほど小さいことが示されている。また反応層は一度形成されると厚さが薄くなることはなく、 Zn 、 Si 、 Fe が表面に堆積しているのが認められた。しかし、反応層の厚みによって浸出率は余り影響を受けない。また表面分析の結果、種々の成分元素の深さ方向の濃度プロファイルが類似していることから、拡散が主たるメカニズムではないこと、すべての溶

解性成分は、溶液のSi濃度が飽和に近づくにつれて浸出率が抑えられること等を報告している。そして、浸出データは $(SA / V) \times (\text{leaching time})$ の関数としてまとめることができるとしている。

Kuhn等(78)(79)は、Pederson等の研究に基づき、

(a) Na, B, Mo, Siの単位面積あたりの浸出量をガラス中の含有量で規格化(normalized release)すると、時間に対して同じような非線型の関数となる。ガラスネットワークの一つであるBがNaと同じように拡散で放出されることは考えにくい。

(b) 上記の非線型関数は初期 $\propto t$,その後 $\propto t^{1/2}$ となっている。

(c) Grambow(39)によれば、アルカリ土類、遷移金属、希土類元素は初期にはガラスネットワーク成分とコングルエントに放出されるが、その後溶解限度に支配される。

という理由から、ガラス浸出の主なメカニズムを拡散に求めるのではなく、solubleな成分に対してはガラスマトリクスの中を、insolubleな成分については溶解限度を考えるべきであるとし、次のようなモデルを提出している。

静水系における浸出試験では、系全体の物質収支から

$$dC / dt = s \cdot J \quad (19)$$

C : 溶液濃度

J : 質量流束

s : ガラス表面積対液量

Jについて、Cの関数とすれば

$$s \cdot t = \int dC / J = F(C)$$
$$C = f(s \cdot t) \quad (f = F^{-1}) \quad (20)$$

より $s \cdot t$ に対してCが一つの関数となるはずである。実験データを $s \cdot t$ に対して、プロットしてみると一つの曲線にうまく乗っていることが示され、JはCに依存すると考え

るべきである。次に、J の具体的な形として

$$\textcircled{1} \quad J = Kr(C_{eq} - C) = J_0(1 - C / C_{eq}) \quad (21)$$

Kr : rate constant

J₀ : 初期の物質収支

C_{eq} : 平衡濃度

$$\textcircled{2} \quad J = J_0(1 / (1 + kC)) = J_0(1 - (kC / (1 + kC))) \quad (22)$$

k : 反応の抑制効果

①の場合には、(19)を積分して

$$t = -\ln(1 - R / R_{\infty}) / s \cdot Kr \quad (23)$$

R : 溶出量

R_∞ : 平衡溶出量

②の場合

$$s \cdot t = ((1 + kC)^2 - 1) / 2kJo \quad (24)$$

$$R = (\rho \cdot C) / (s \cdot C_0) \quad (25)$$

ρ : 密度

C₀ : ガラス内初期濃度

t = 0 におけるRをr₀とすると

$$t = R / r_0 + BR^2 / 2r_0 \rightarrow r_0 B t = BR + (BR)^2 / 2$$

$$B = s C_0 k / \rho \quad (26)$$

①、②の場合とも、データによく適合する(統計的には区別がない)が、①の場合、その核種自身の平衡濃度より、Siの溶解度のために浸出が抑えられるということを考えればHLWガラスのような低シリカガラスについて適当なモデルと考えることはできないとしている。また温度の効果については、r₀が、

$$r_0 = A \exp(-D/T) \quad (27)$$

と表せるとして解析している。

Machiels等(80)(81)は、次のような物質収支モデルを提出している。C_iを核種iの溶液中濃度すると、

$$d C_i / dt = \beta L_i - \phi (C_i - C_{i,0}) - \Sigma_i \quad (28)$$

$$\beta = A / V \quad (29)$$

$$\phi = F / V \quad (30)$$

- where t = the time;
 β = the surface area-to-solution volume ratio;
 L_i = the net flux of species "i" from the waste glass; it is also the instantaneous leach rate per unit surface area;
 ϕ = the leachant renewal frequency;
 F = the volumetric flow rate of aqueous solution past the glass specimen;
 $C_{i,0}$ = the concentration of any species "i" present in the leachant before it enters the glass-water interaction volume, V;
 Σ_i = the sum of all other terms representing the loss or gain of species "i" (for example: radioactive decay processes and chemical reactions).

簡単のため $\Sigma_i = 0$, $C_{i,0} = 0$ の場合を考える。

$$d C_i / dt = \beta L_i - \phi C_i \quad (31)$$

β の効果を2つのメカニズムについて考える。

① network dissolution control : C = Si濃度

$$L(t) = K_f - K_b C(t) \quad (32)$$

$$L(t) = L_0 (1 - C / C_{sat}) \quad (33)$$

$$L_0 = K_f \quad (34)$$

$$C_{sat} = K_f / K_b \quad (35)$$

K_f, K_b : rate constant

(31)式により、

$$C = (C_{sat} / (1 + \phi C_{sat} / \beta L_0)) \{1 - \exp[-(\phi + \beta L_0 / C_{sat}) t]\} \quad (36)$$

静水系では、

$$C = C_{sat} \{1 - \exp(-\beta L_0 t / C_{sat})\} \quad (37)$$

(37)式をみると、 β 以外同じ条件であれば、

$$k = \beta \cdot t \quad (38)$$

を導入して k に対して濃度をプロットすれば一つの曲線が得られることがわかり、 $C \sim C_{sat}$ まで定常とはならない。

動水系においても $\beta L_0 / C_{sat} \gg \phi$ の場合には k を導入できる。また、定常状態では、

$$C = C_{sat} / (1 + \phi C_{sat} / \beta L_0) \quad (39)$$

M_0 を初期インベントリとすると、放出率 F は、

$$FC / M_0 = (FC_{sat} / M_0) / (1 + \phi C_{sat} / \beta L_0) \quad (40)$$

$\phi \rightarrow 0$ 及び $\phi \gg \beta L_0 / C_{sat}$ の両極限 (これは source term の上下限に対応する) を考えると FC / M_0 は、 ϕ 及び β に依存せず記述できる。

② diffusion control : $C =$ アルカリ濃度

network dissolution が無視できる程小さい、即ちアルカリの浸出初期あるいは Si 濃度が飽和に達した後の場合に相当する。静水系では、

$$L(t) = K / t^{1/2} \quad t \text{ が十分小さい時} \quad (41)$$

$$L(t) = B / \beta^2 t^{3/2} \quad t \text{ が十分大きい時} \quad (42) \quad (\text{Ref. (82)(83)})$$

K, B : constant

(41)、(42)を(31)に代入し、 t が小さい時 $C = 0$ 、 t が十分大きい時 $C = C_{eq}$ として解くと、

$$C = 2 K \beta t^{1/2} \quad (41a)$$

$$C = C_{eq} (1 - 2B / \beta t^{1/2}) \quad (42a)$$

この場合、 $\zeta = \beta \cdot t^{1/2}$ に対して実験結果をプロットすると一つの曲線が得られる。
 動水系の場合、network dissolution が正確に0にならないかぎり、定常な dissolution rateへの到達が浸出プロセスを支配し、 ζ を導入することができる。

一般的なアプローチとしては、時間依存の L_i, C_i を数値的に解法するコード LIX を作成している。さらにゲル層内での拡散、沈殿、溶解プロセスを考慮したモデルを作りガラス成分元素のゲル層内濃度分布を計算している。(84)

Harvey(85)は

$$\text{outflux} = \text{leach rate} = f(c)$$

より、first - order dissolution equationとして、

$$C = C_s (1 - \exp(-k \cdot t)) \quad (43)$$

C : 時刻 t における溶液中核種濃度

C_s : saturation solubility

k : rate constant

$$dC / dt = k C_s \exp(-k \cdot t) \quad (44)$$

leach rate $\propto dC / dt$ より

$$(\text{leach rate}) = B V k / SA (C_s - C) \quad (45)$$

B : 単位を調整するための係数

V : 浸出液の体積

SA : ガラス表面積

というモデルを提出している。ただし、pHの変化の影響、温度の効果がはいっていないため、semiunified model という語句を用いている。

3 実験方法

3-1 ガラスの作製

模擬廃棄物ガラスの組成を、Table 3-1 に示す。ガラスの作製はFig.3-1 の手順に従って行った。各ガラス成分の酸化物あるいは炭酸塩試薬を調合し、シリカアルミナるつぼ中で熔融する。熔融温度は1200℃、熔融時間は2.5 時間である。熔融したガラスを、Fig. 3-2 に示すような黒鉛るつぼを予め530 ℃に加熱しておいたものに鑄込み、2 時間以上保持する。その後、-17 ℃/hrの割合で徐冷する。

作製したガラスバー(15×15×80)からSiC カッターを用い1 辺約15mmのキューブを作製する。この際、潤滑液にはイソプロピルアルコールを用いた。各ガラスキューブはエタノール中で超音波洗浄した後、乾燥器で乾燥する。一方粉末試料は、ガラスを粉砕後ふるいにかけて、250 μm - 420 μm の粒度に調整したものを用いた。粉末試料もバルク試料同様にエタノール中で超音波洗浄した。

3-2 浸出実験

浸出液には脱イオン水を用い、温度は90℃とした。また、浸出容器はテフロン製である。本研究では核種の液中濃度の時間変化を調べるために、適当な時間間隔でサンプリングを行った。これはMCC-1 で示されている方法と異なっている。また、サンプリング時に溶液のpHの測定を併せて行った。その時の液温は約70℃である。MCC - 1 では室温まで温度

を下げて測定する方法がとられこの点も異なっている。サンプリングした浸出液は0.7 N 硝酸を添加した後、Si、Na、Cs、Srは原子吸光法、Uはケイ光分析法により定量した。

SA/Vは、バルク試料では、幾何学的表面積、粉末試料ではB.E.T法により測定された比表面積 $130 \text{ cm}^2 / \text{g}$ を基にして調整を行った。各サンプルの実験条件をTable 3-2に示す。

4 実験結果及び考察

Uについては末だ分析結果が得られていないため、ここでは他の4つの元素について結果を示す。

Table 4-1に各サンプルについての各時間における採取量、各元素の濃度、pHの測定結果を示す。また、pH、各元素の濃度の時間変化を、Fig.4-1～4-5に示す。

pHの結果をみるとSA/Vが大きい程、早く定常に達していることがわかる。これは、溶出したSi、B、Naの緩衝作用によるものと考えられている(16)(38)。また、定常になった時のpHの値は粉末試料の方が小さい結果となっている。

次にSi、Na、Csの結果をみると、時間とともに浸出量が増大しこの傾向はStrachan(16)の結果と同様である。またSrでは一度上昇した濃度がその後減少し、低いレベルで安定する。Srの挙動はpHに強く依存しており、一例としてこれまでに得られている実験結果からpHに対してSrの浸出率をプロットすると、Fig.4-6に示すようになる。これから、pHが約8.5以上になると濃度が減少することがわかる。Srについての議論はStrachan(16)によりなされている。バルク試料と粉末試料を比較すると、一般に粉末試料の方が低い結果となっ

ている。Pederson等(17)～(19)によれば $SA \cdot t / V$ が一定であれば、浸出量が同じである。従って、本実験での結果について考えられることは、バルク試料あるいは粉末試料の実効的表面積が違っているということがあげられる。しかし、この場合には $SA \cdot t / V \rightarrow \infty$ の状態では濃度は等しくなる筈である。数学的には例えば第2章(37)式で C_{sat} は SA / V によらず一定となることに相当する。しかし、Fullum(61)の実験結果からは SA / V が変わると C_{sat} が変わることが示唆されている。これを考慮するために、例えば、固液2相間の分配係数を用いた物質収支モデル(86)(87)が提出されている。

S_i 、 N_a 、 C_s については、第2章(37)式のような物質収支モデル、

$$C(t) = C_{sat}(1 - \exp(-\beta \cdot Kr \cdot t))$$

C : 濃度

C_{sat} : 飽和濃度

Kr : 物質移動係数

β : SA / V

t : 時間

が適用できるとされている。本実験で得られた結果に上のモデルを適用すると、 S_i 、 C_s については、Table 4-2のような結果が得られた。

また S_i について実験値及び計算値をFig.4-7、4-8に示す。 S_i の飽和濃度はStrachan(16)により求められた値123 mg/lに比べて小さくなっているが本実験ではまだ十分飽和していないこと、また、実験方法が若干異なること、及び組成の違いに依存することなどが理由として考えられる。

5 結 論

MCC-1 テスト法に従って静水系におけるガラスの長期浸出試験を行い、次のような結論を得た。

- (1) ガラスネットワーク構成元素(Si)、アルカリ金属(Na, Cs) アルカリ土類金属(Sr)の長期的浸出挙動はStrachan(16)等の報告に示されている結果とほぼ等しい。
- (2) バルク試料と粉末試料の実験結果を比較することにより、まだ十分飽和に達してはいないが、飽和濃度は、 SA/V に依存する可能性が認められた。
- (3) 本研究で得られた範囲ではSi、Cs、Naの浸出挙動は、簡単な物質モデルでうまく表現できることが示された。
- (4) 今後は、(2)に関連して継続して浸出実験を行い、モデルの適合性について検討することが必要である。

TABLE I. Mechanisms of glass corrosion.

1. Ion Exchange or Selective Leaching
Involves the exchange of mobile species from the glass with protons or hydronium ions from the solution. Results in surface film formation.
2. Network Dissolution (Congruent and Surface Film Dissolution)
Involves breaking down of structural bonds in the glass or surface film. May occur uniformly or locally.
3. Pitting
Localized network dissolution due to surface heterogeneities, stresses or defects.
4. Solution Concentration
Involves the concentration of the solution with respect to species from the glass. May result in a reduction of the corrosion rate.
5. Precipitation
Involves the formation of insoluble compounds on the glass surface by reaction of the dissolved constituents from the glass with species already present in the solution. May be influenced by solution pH.
6. Stable Film Formation
Involves the alteration of the glass surface composition by either diffusion processes or interfacially controlled reactions.
7. Surface Layer Exfoliation
Involves the flaking off of surface layers formed by ion exchange. Usually occurs after the glass has been removed from the solution due to dehydration and accompanying stresses.
8. Weathering
Involves the interaction of humidity and reactive gases from the atmosphere with the glass surface. Usually results in the accumulation of precipitates (both soluble and insoluble) on the glass.

TABLE 2 23

RELATIVE COMPOSITION OF SURFACE LAYERS ON GLASS, FORMED DURING LEACHING AT 200°C IN VARIOUS SOLUTIONS

Element	NaCl-solution/10d		NaCl-solution/30d		Q-solution/10d		Z-solution/10d		H ₂ O/3d	
	inner	outer	inner	outer	inner	outer	inner	outer	inner	outer
	scale		scale		scale		scale		scale	
Ca	--	--	--	--	--	--	--	--	-	-
Ba	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ce	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Mo	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Zn	--	-	--	--	--	--	--	--	-	++
Si	--	-	--	o	-	--	--	--	--	-
Al	--	-	-	+	+	++	o	++	-	++
Mg	-	o	-	++	++	++	++	++	-	++
U	--	++	-	+	--	--	--	--	o	+
Fe	o	++	-	++	-	-	--	--	o	++
Ni	-	++	-	++	++	++	-	o	-	++
Ti	++	++	++	++	++	++	o	++	++	++
Zr	++	++	-	++	++	++	+	++	-	++
La	++	++	++	++	--	--	--	--	+	+
Ce	++	++	-	-	--	--	--	--	-	-
Nd	++	++	++	++	--	--	--	--	++	++
Pr			++	++	--	--	--	--	+	+
Cr					++	++	++	++	o	o
Cl	+	++	o	++	++	++	++	++		
S					+	++	++	++		
K					+	o	++	+		

-- strongly depleted: $c_1/c < 0.5$
 - depleted: $0.5 < c_1/c^g < 1$
 o unchanged: $c_1/c^g = 1$
 + enriched: $1.5 > c_1/c^g > 1$
 ++ strongly enriched: $c_1/c^g > 1.5$

C : concentration of element in the unleached glass
 C₁^g: concentration of element in the surface layer

COMPOSITIONS OF SALT SOLUTIONS (AFTER J.D'ANS, "DIE LÖSUNGSGLEICHGEWICHTE DER SYSTEME DER SALZE OZEANISCHER SALZABLGERUNGEN", BERLIN 1933)

System	Point	Mole per 1000 Mole H ₂ O (T = 55°C)			
		NaCl	KCl	MgCl ₂	MgSO ₄
NaCl-H ₂ O		113.4	-	-	-
Quinary System	Z	1.0	2.6	111.2	2.1
NaCl-KCl-MgCl ₂ -Na ₂ SO ₄ -H ₂ O	Q	6.8	17.4	77.3	3.2

Table 3-1 The Composition of Simulated HLW Glass

element	%	element	%
SiO ₂	41.16	SrO	0.39
B ₂ O ₃	13.50	BaO	0.65
Li ₂ O	2.89	ZrO ₂	1.91
Na ₂ O	8.06	MoO ₃	1.91
K ₂ O	1.93	MnO ₂	0.28
CaO	1.93	TeO ₂	0.25
ZnO	1.93	Y ₂ O ₃	0.24
Al ₂ O ₃	3.35	La ₂ O ₃	0.56
FeO ₃	7.68	CeO ₂	1.09
NiO	0.76	Pr ₆ O ₁₁	0.29
Cr ₂ O ₃	0.58	Nd ₂ O ₃	2.43
Rb ₂ O	0.14	Sm ₂ O ₃	0.10
Cs ₂ O	0.98	UO ₂	5.0

Table 3-2 Experimental Conditions for each samples

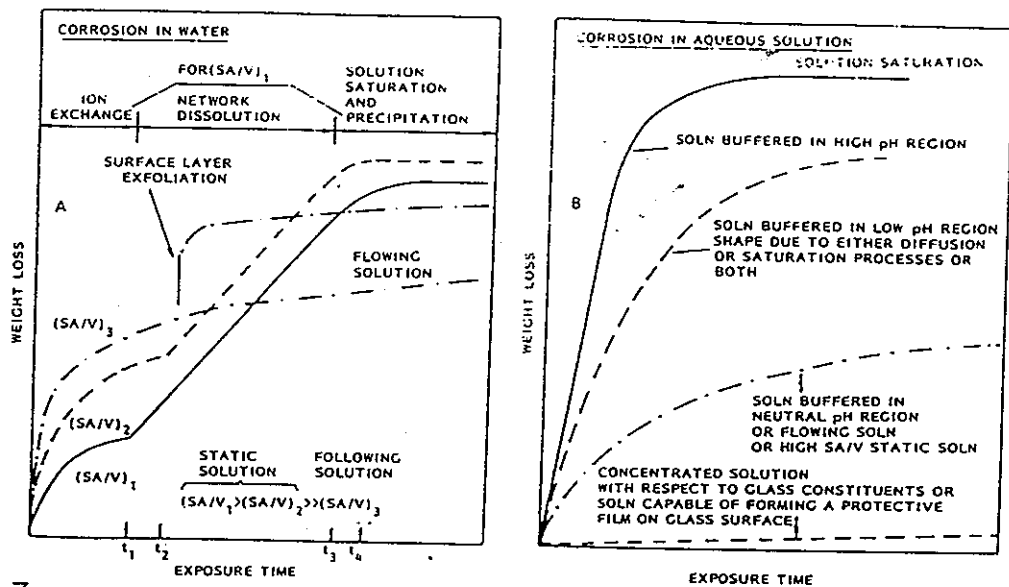
sample code	glass form	glass weight (gr)	surface area (cm ²)	leachant (ml)	SA/V (cm ⁻¹)
B900101	bulk	139.0	200.4	201	1.0
B900501	bulk	39.59	56	280	0.2
B900502	bulk	38.48	56	280	0.2
B900503	bulk	32.85	52	260	0.2
B901001	bulk	15.74	23	230	0.1
P900101	powder	0.88	115	115	1.0
P900501	powder	0.18	23	115	0.2
P900502	powder	0.18	23	115	0.2
P900503	powder	0.18	23	115	0.2
P901001	powder	0.089	11.5	115	0.1

Table 4-1 Results of Leachate Analyses

glass	time (day)	sample sol.(ml)	Si (ppm)	Na (ppm)	Cs (ppm)	Sr (ppb)	pH
B900501	3.0	6.93	7.75	3.08	0.33	60.0	9.05
	7.0	4.81	13.3	4.72	0.68	9.7	9.10
	29.0	2.37	23.4	8.79	1.20	5.0	9.05
	58.0	1.87	27.0	12.6	1.58	5.0	9.05
	301.0	2.19	56.9	41.9	2.38	5.0	8.93
B900502	3.0	6.74	8.05	3.22	0.38	55.0	9.05
	14.0	4.72	18.1	6.53	1.07	5.0	9.11
	35.0	2.73	23.86	9.9	1.24	5.0	9.02
	100.0	2.30	34.3	23.3	2.09	5.0	9.14
B900503	3.0	6.94	7.45	2.89	0.37	66.2	8.97
	22.0	4.69	20.3	7.72	1.18	5.0	9.02
	42.0	1.74	25.0	10.4	1.27	5.0	9.02
	169.0	2.21	40.7	30.4	2.41	5.0	9.03
B900101	7.0	3.15	25.7	8.1	1.43	7.5	9.18
	14.0	3.21	34.4	18.1	2.01	5.0	9.30
	35.0	2.12	58.7	46.9	2.92	5.0	9.45
	104.0	2.00	62.3	55.9	2.84	5.0	9.29
	236.0	1.68	65.0	60.7	2.42	5.0	9.11
B901001	7.0	4.63	2.71	1.03	0.09	35.4	7.60
	14.0	3.04	4.99	2.22	0.24	55.0	7.95
	35.0	2.47	13.3	6.34	0.63	29.7	8.77
	104.0	2.00	21.8	12.22	1.46	5.0	8.81
	236.0	2.04	34.8	20.0	1.83	5.0	8.56
P900501	3.0	6.87	1.85	0.74	0.11	35.3	7.95
	7.0	4.77	4.50	1.63	0.23	66.2	7.92
	29.0	2.40	14.2	5.54	0.88	28.4	8.40
	58.0	1.79	19.1	8.83	1.57	14.7	8.39
	301.0	1.97	46.5	37.5	2.29	5.0	8.54
P900502	3.0	6.90	2.20	0.84	0.11	39.7	8.05
	14.0	4.72	9.21	3.33	0.62	56.4	8.34
	35.0	2.35	15.3	5.96	1.02	22.5	8.37
	100.0	2.24	25.5	15.5	2.14	5.0	8.67
P900503	3.0	7.00	2.50	0.95	0.14	44.0	8.10
	22.0	4.64	13.9	5.11	0.75	30.6	8.41
	42.0	2.21	17.8	6.26	1.07	19.4	8.39
	169.0	2.31	32.8	22.0	2.24	5.0	8.65
P900101	7.0	3.23	14.6	5.60	0.90	8.5	8.95
	14.0	2.89	19.3	9.83	1.12	5.0	8.95
	35.0	1.96	35.8	22.3	2.10	5.0	9.07
	104.0	2.17	43.1	38.6	2.21	5.0	8.95
	236.0	1.93	45.8	43.3	1.93	5.0	8.53
P901001	7.0	4.96	2.68	0.98	0.07	42.6	7.60
	14.0	3.06	4.19	2.20	0.19	61.4	7.85
	35.0	1.80	9.11	4.41	0.42	59.4	8.18
	104.0	2.11	17.5	9.45	1.28	33.3	8.26
	236.0	1.97	26.6	15.9	1.88	22.3	8.35

Table 4-2 Calculated Values of C_{sat} K_r for Si and Cs

		bulk	powder	
Si	C_{eq}	63.98	50.24	[ppm]
	K_r	0.053	0.044	[cm/day]
Cs	C_{eq}	2.67	2.43	[ppm]
	K_r	0.094	0.076	[cm/day]



7
 Fig. 1 Weight loss versus exposure time for glasses exposed to a) pure water, and b) other types of solutions.

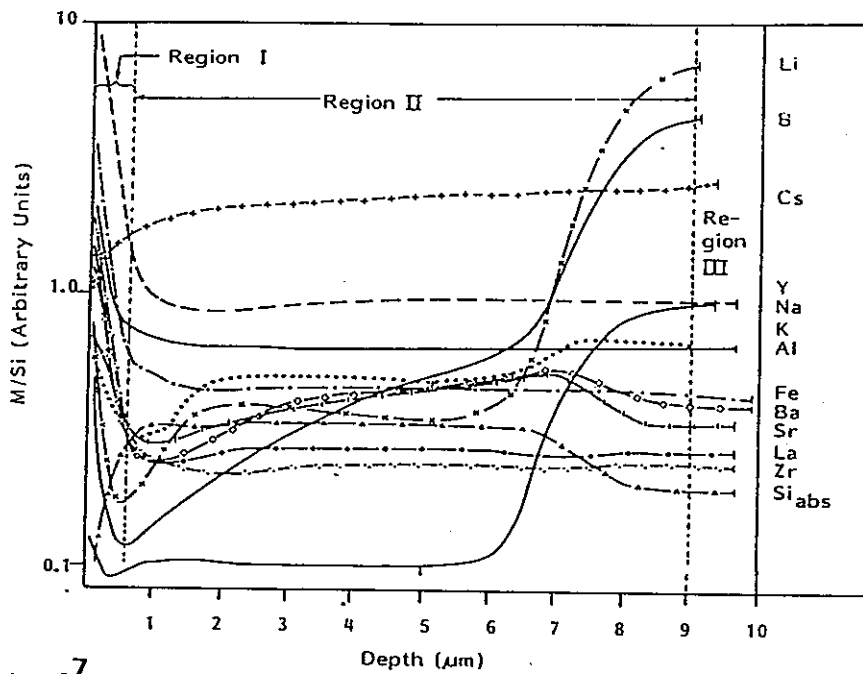


Fig. 2⁷ SIMS analysis of ARS 39 glass corroded in doubly distilled water, 90°C, 28 days, SA/V=0.1 cm⁻¹. Atmosphere above water was 80% N₂-20% O₂.

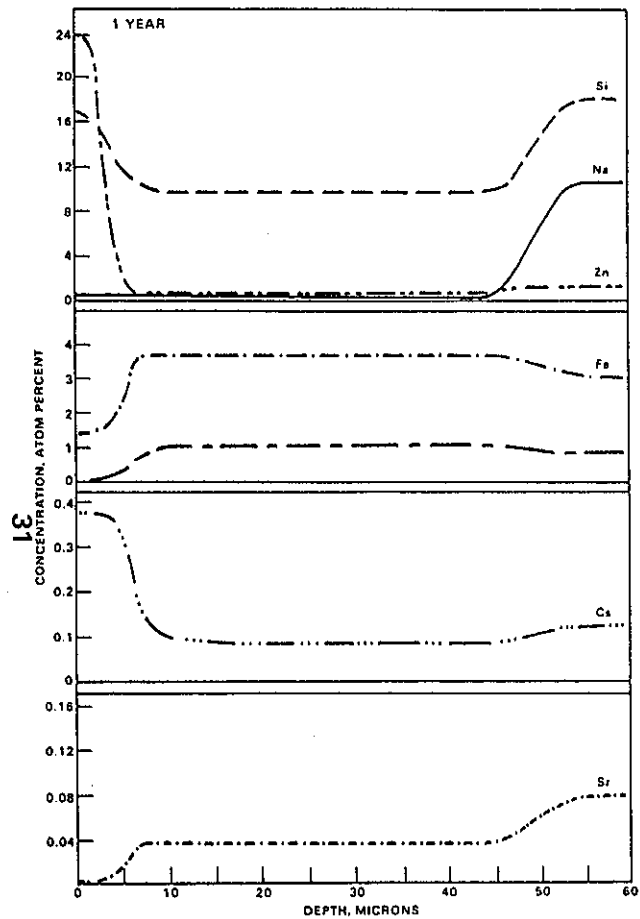


FIGURE 3¹⁶ Elemental depth profile of PNL 76-68 glass leached for 365 d at 90 °C in deionized water.

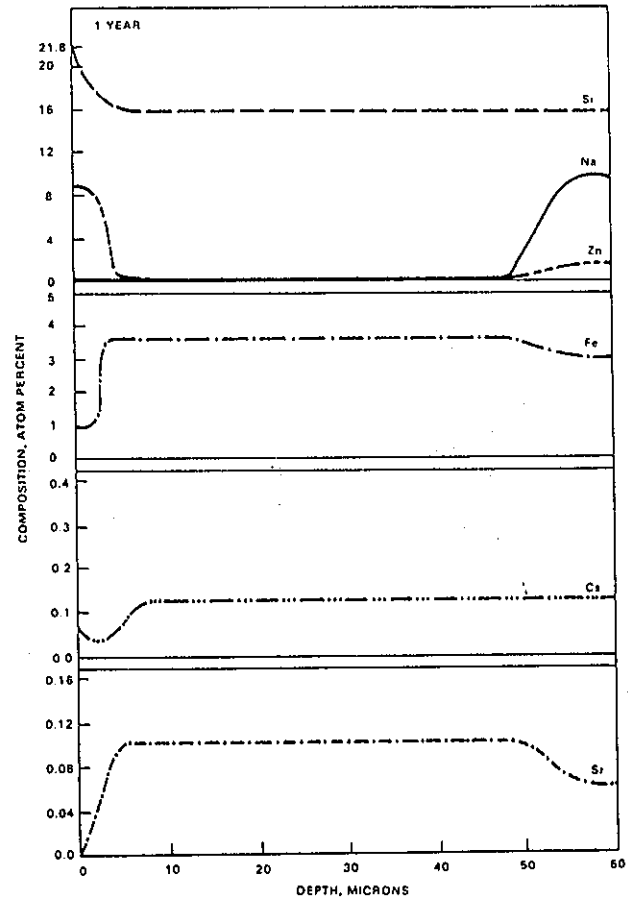


FIGURE 3¹⁶ Elemental depth profile of PNL 76-68 glass leached for 365 d at 90 °C in silicate water.

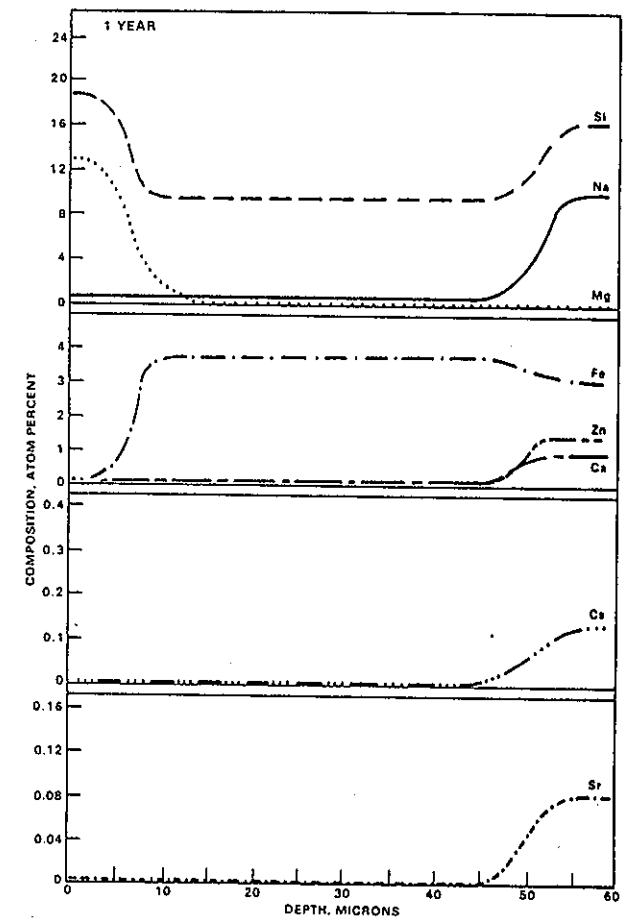
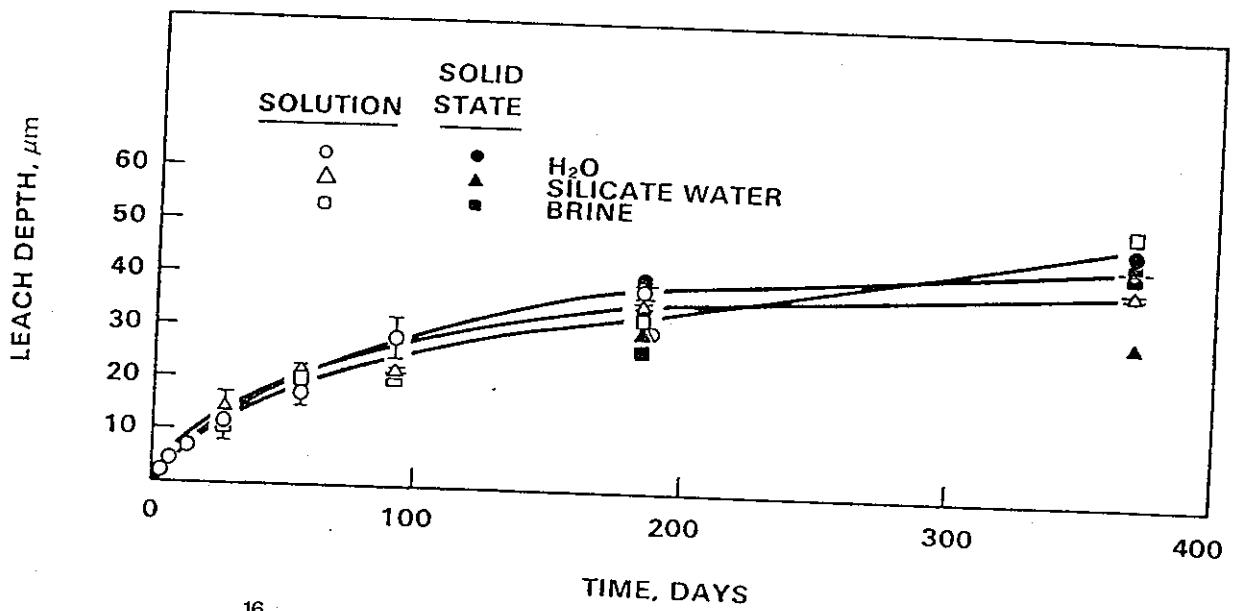


FIGURE 3¹⁶ Elemental depth profile of PNL 76-68 glass leached for 365 d at 90 °C in brine.



16
 FIGURE 4 Comparison of depletion depths as calculated from solution data and observed in SEM.

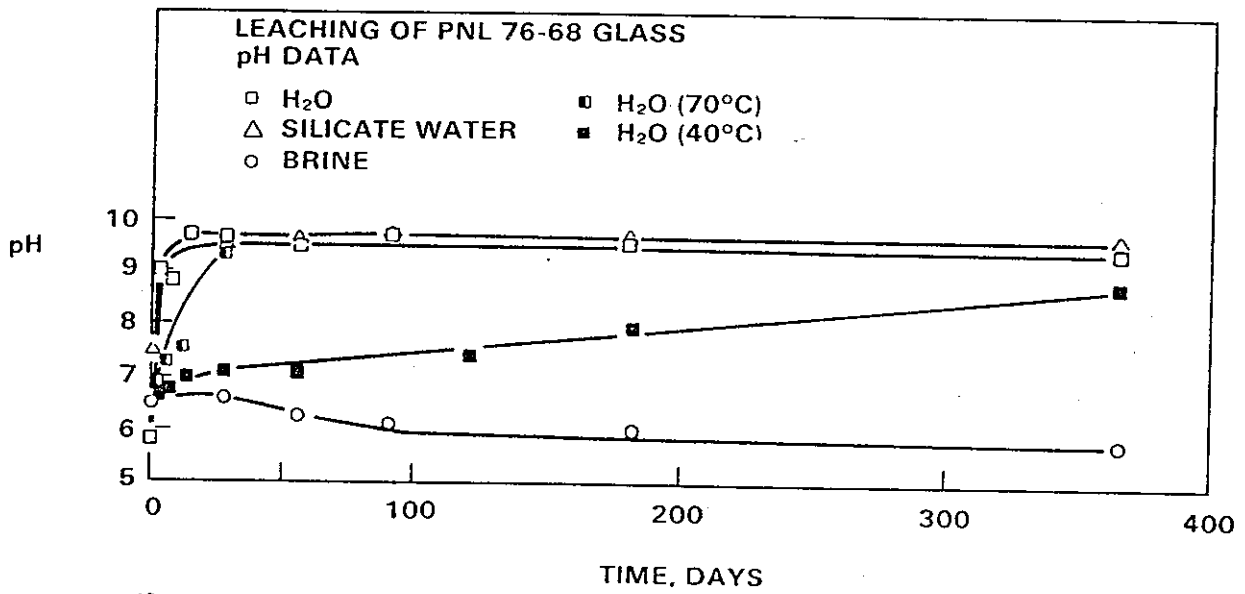
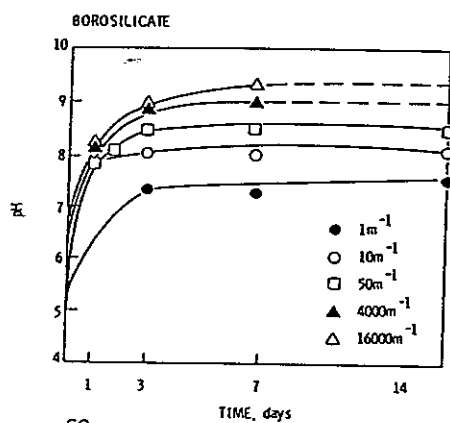


FIGURE 5¹⁶ Results for leachate pH from leaching PNL 76-68 glass by the MCC-1 Leach Test Method at 40, 70, and 90 °C.



59

Fig. 6 pH of $S.A/V$ borosilicate data shows higher pH values at high $S.A/V$ ratios.

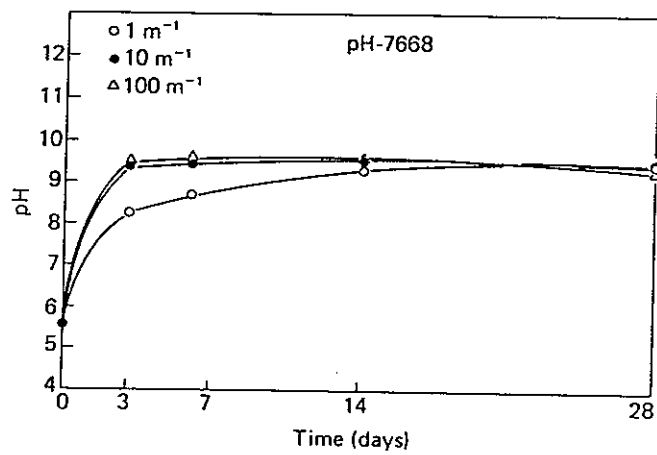
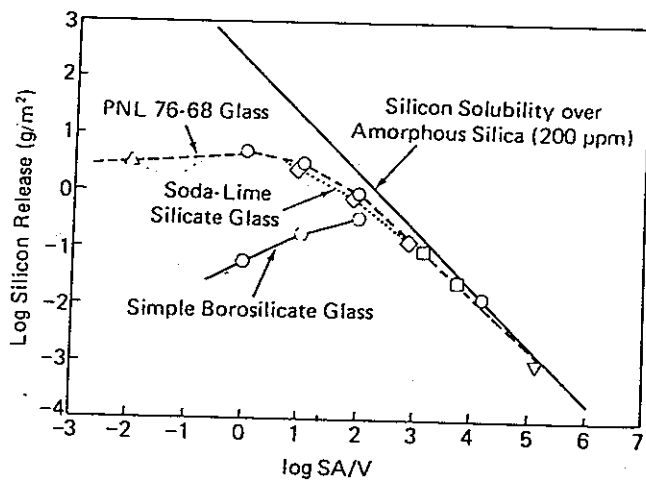


Fig. 7¹⁹ Solution pH versus leaching time. Attainment of the equilibrium was accelerated with increased SA/V.



19
 Fig. 8 Log silicon release per unit area versus log SA/V for glasses leached 14 days at 90°C. Depending on the experimental conditions and glass composition, SA/V variations can result in increased, decreased, or unaltered reaction rates. Powder [∇ (Ref. 65), \square (Ref. 42)] and Soxhlet [Δ (Ref. 65)] data are included for PNL 76-68 glass, plus results for simple borosilicate (Ref. 60) and soda lime silicate (Ref. ●) glasses.

● D. E. CLARK, C. G. PANTANO, Jr., and L. L. HENCH, *Corrosion of Glass*, p. 37, Magazines for Industry, New York (1979).

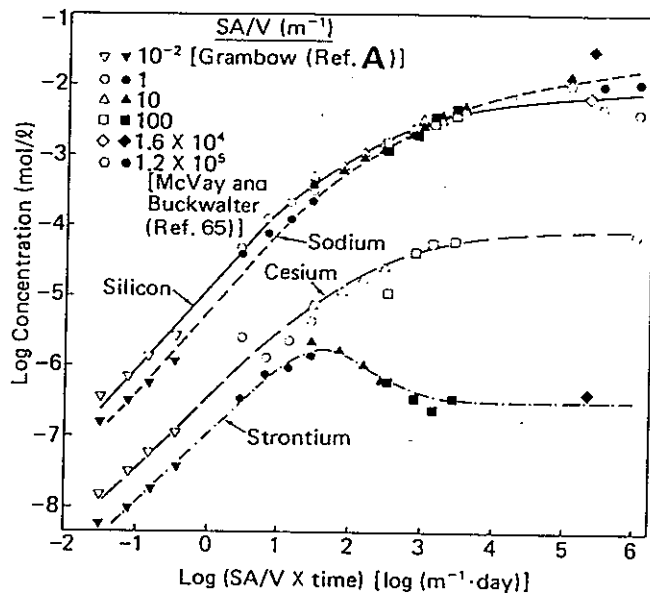
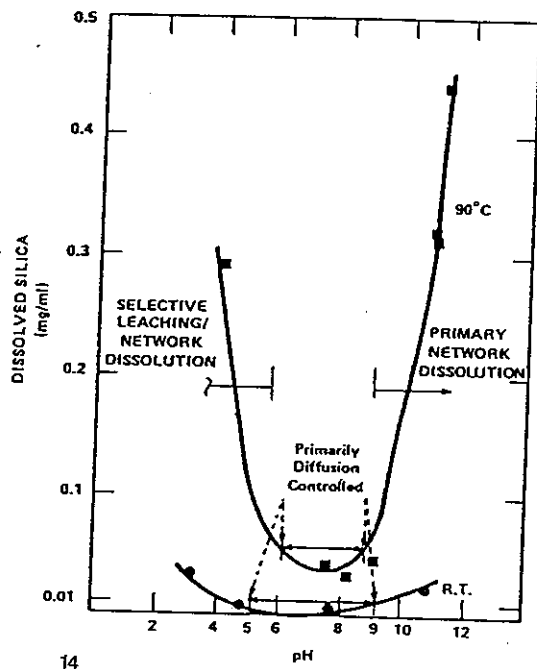
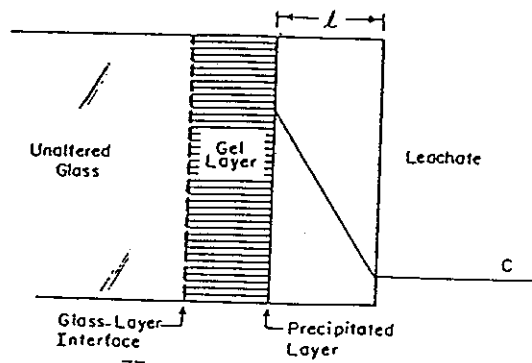


Fig. 9¹⁹ Concentration versus the product of leaching time and SA/V for selected components of the waste glass. Long-term leaching at low SA/V values leads to identical solution concentrations as short-time leaching at appropriate high SA/V values.

A B. E. E. GRAMBOW, "Effect of Solubility on Leaching," *Workshop on the Leaching Mechanisms of Nuclear Waste Forms*, May 19-21, 1982, PNL-4382, p. 150, T. E. MENDEL, Ed., Pacific Northwest Laboratory (1982).



14
 Fig. 10 Effect of pH on leaching of SRP waste glass.



77
 Fig 11 Model for mathematical treatment of leaching of SRP waste glass forms.

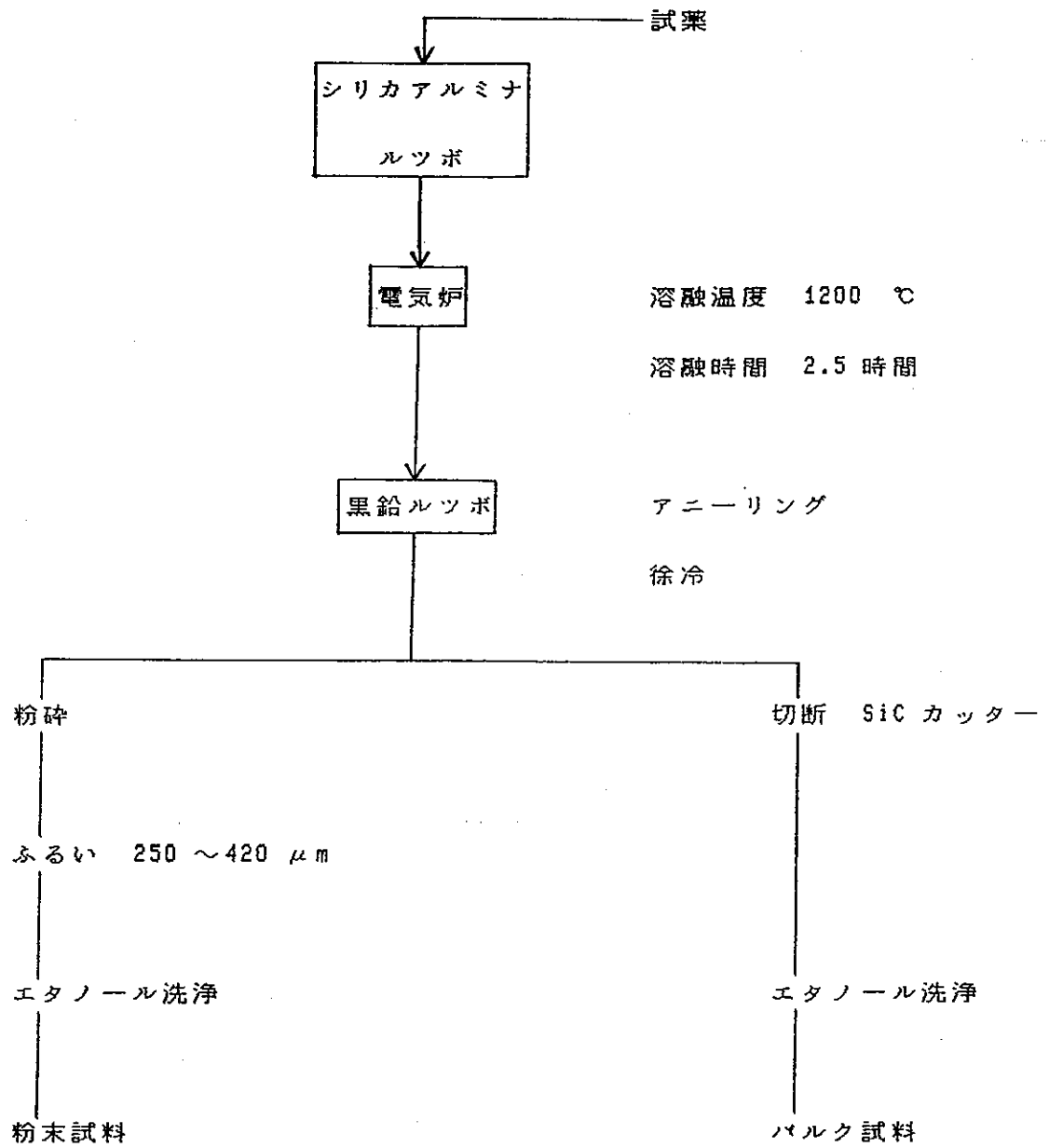


Fig.3-1 ガラス試料作製方法

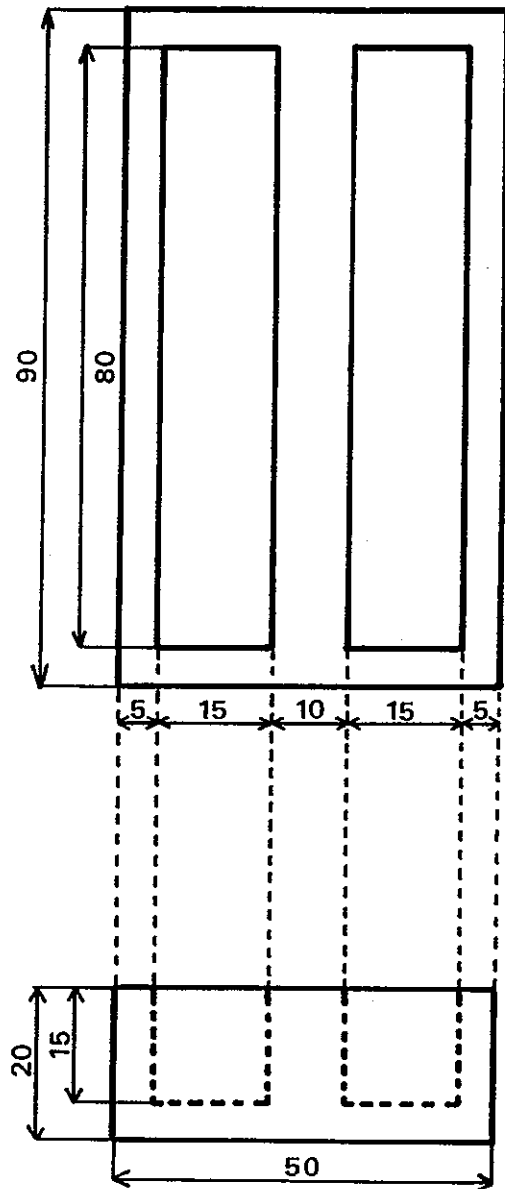


Fig.3-2 バルク試料作製用黒鉛ルツボ

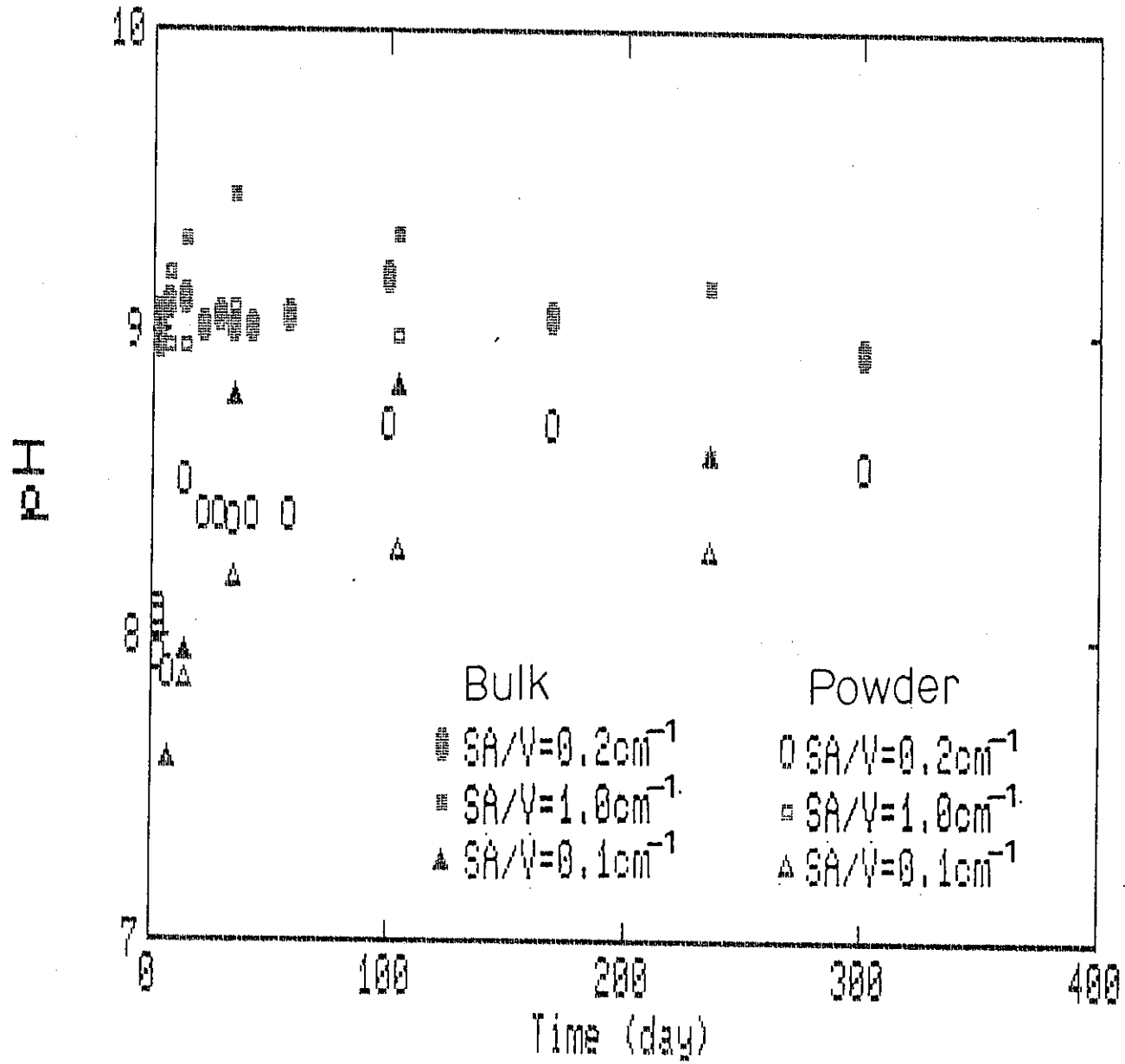


Fig.4-1 The Change of Solution pH

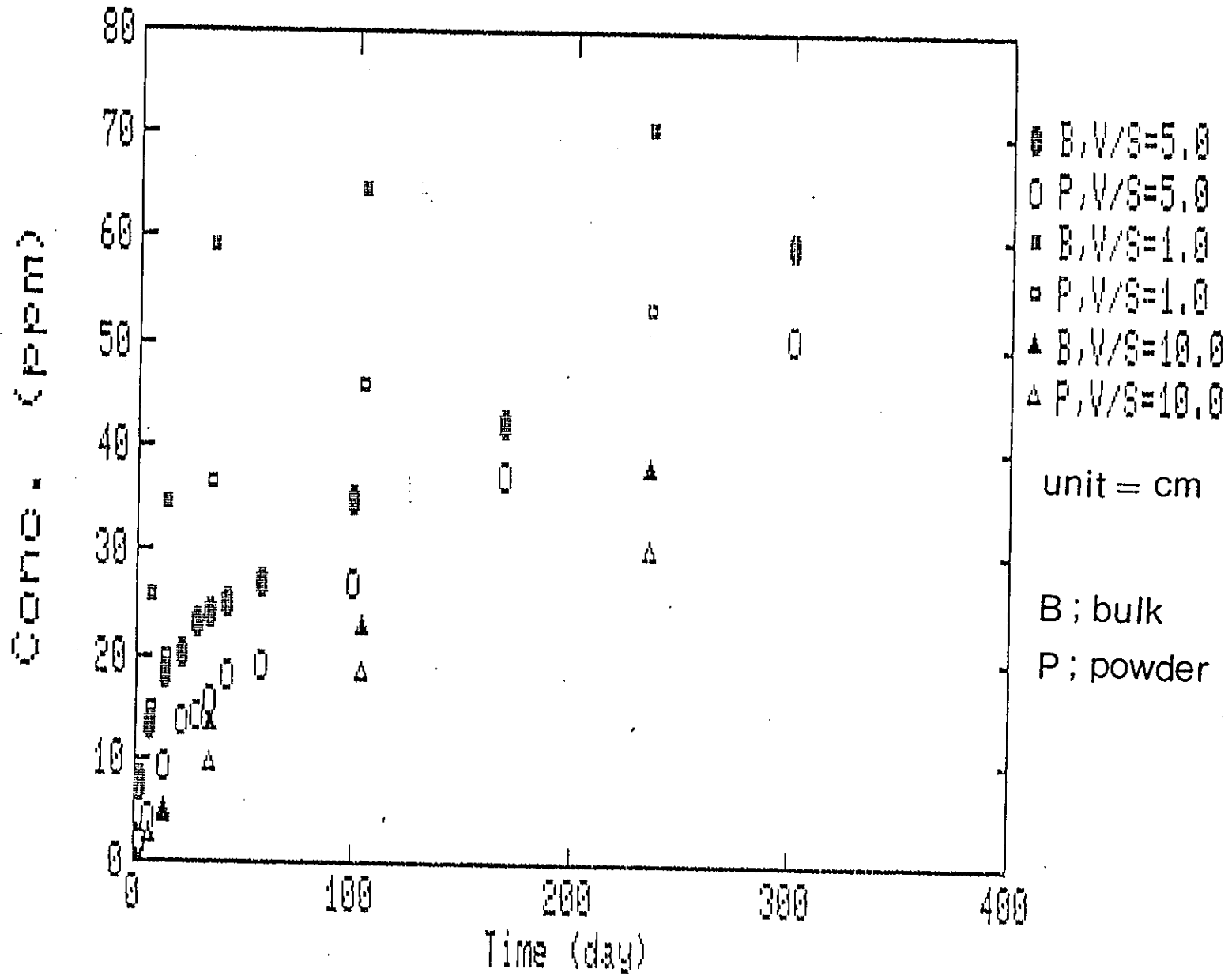


Fig. 4-2 The Concentration of Si

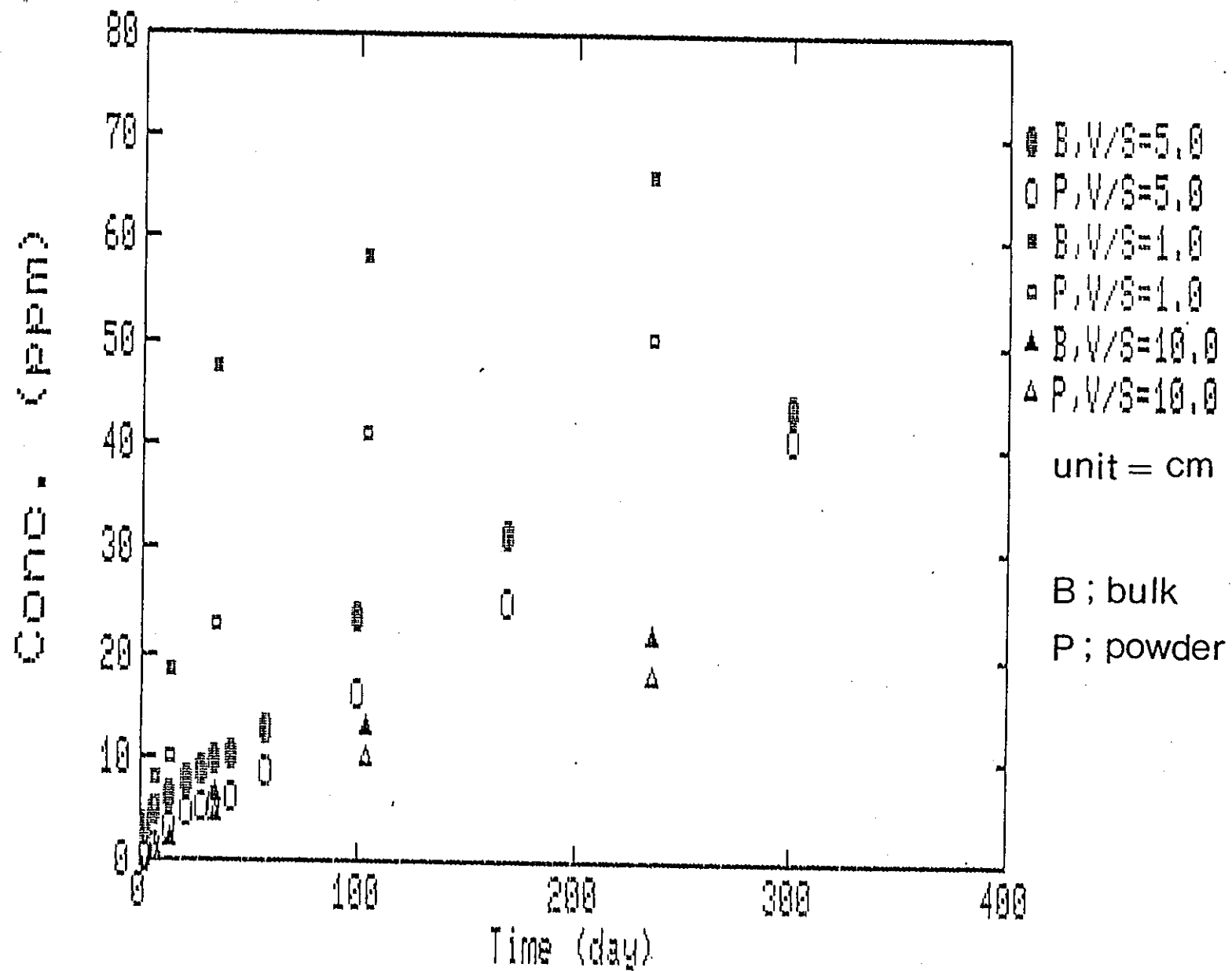


Fig. 4-3 The Concentration of Na

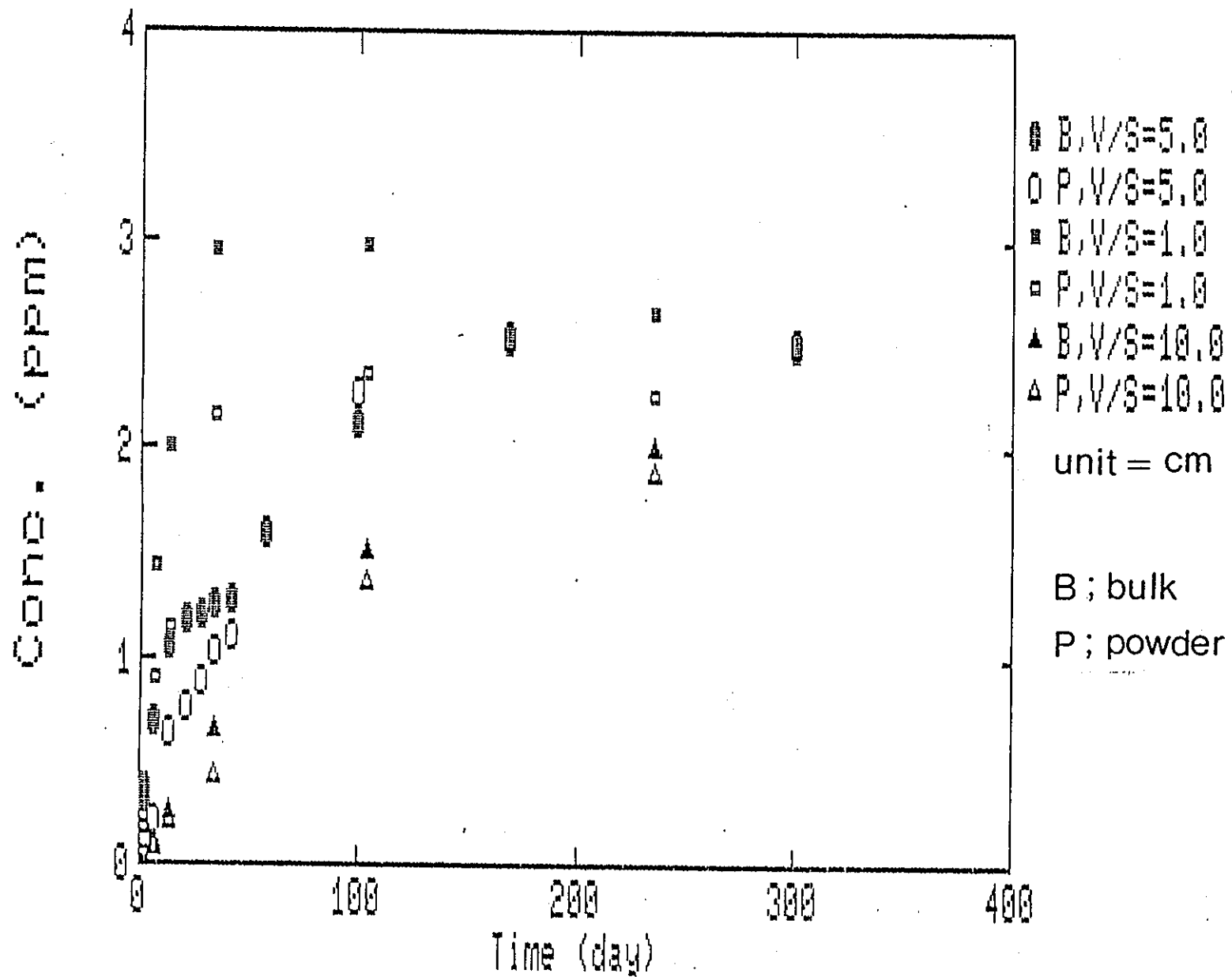


Fig. 4-4 The Concentration of Cs

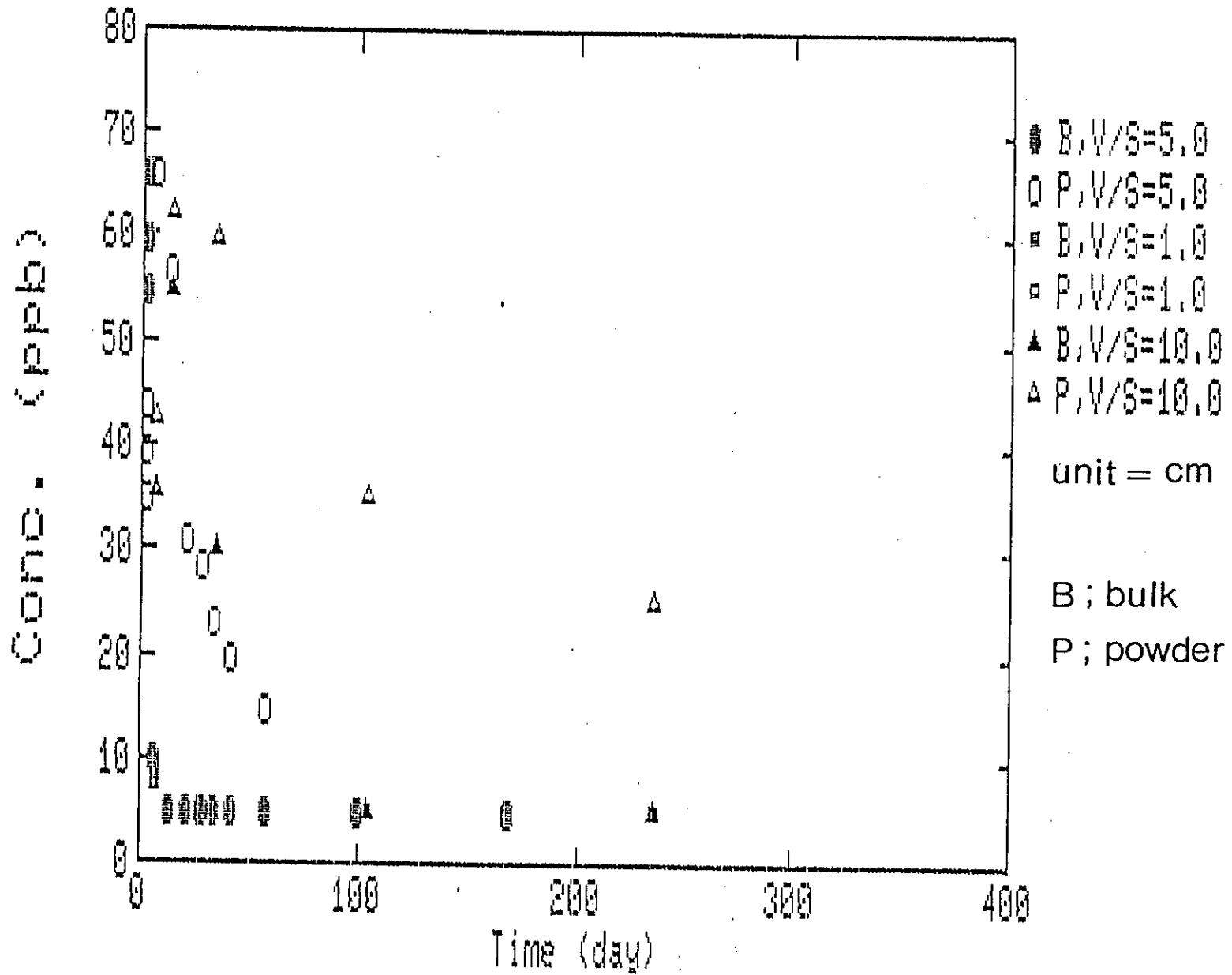


Fig. 4-5 The Concentration of Sr

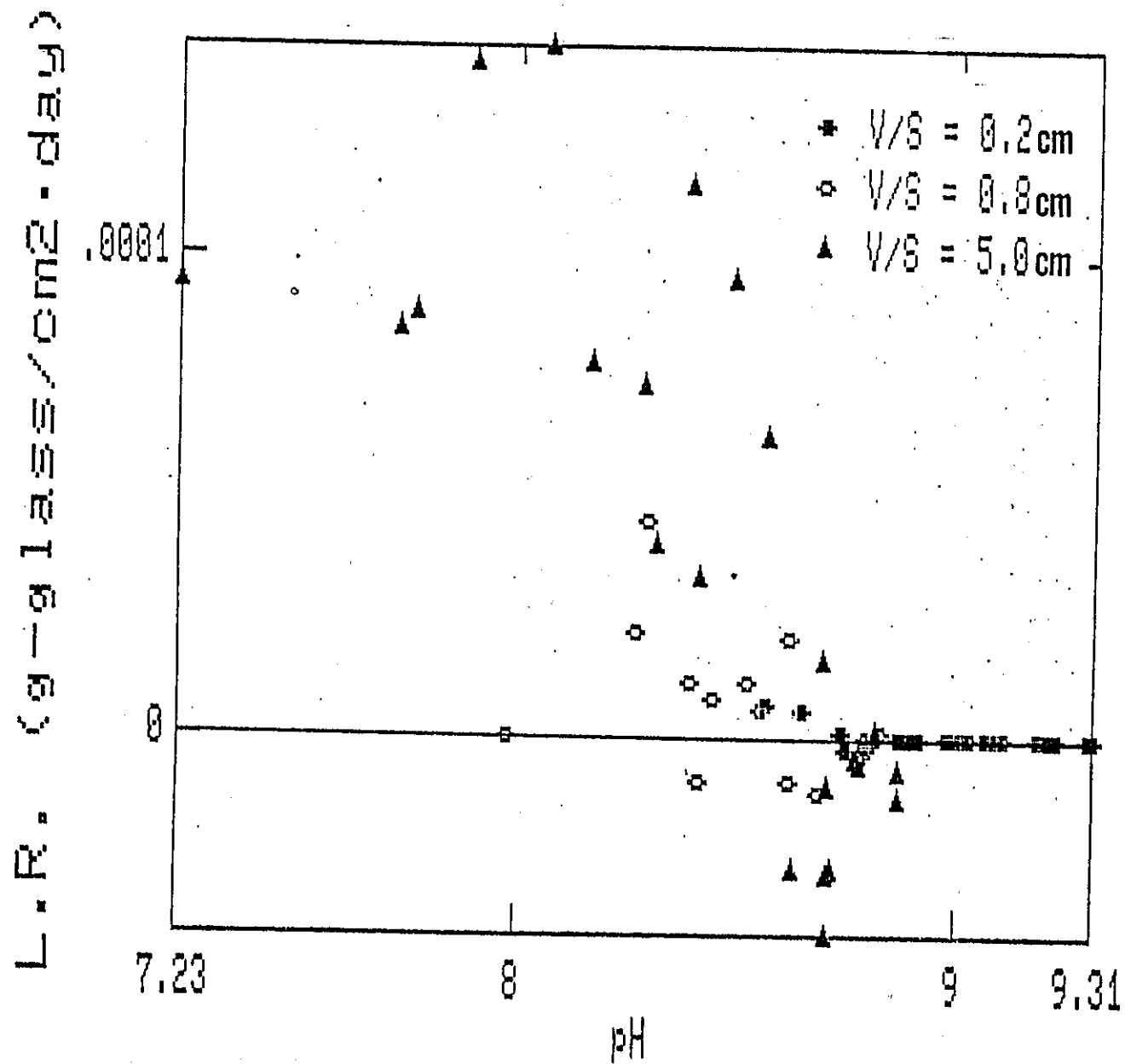


Fig 4-6 Leach Rates Based on Sr Versus Solution pH

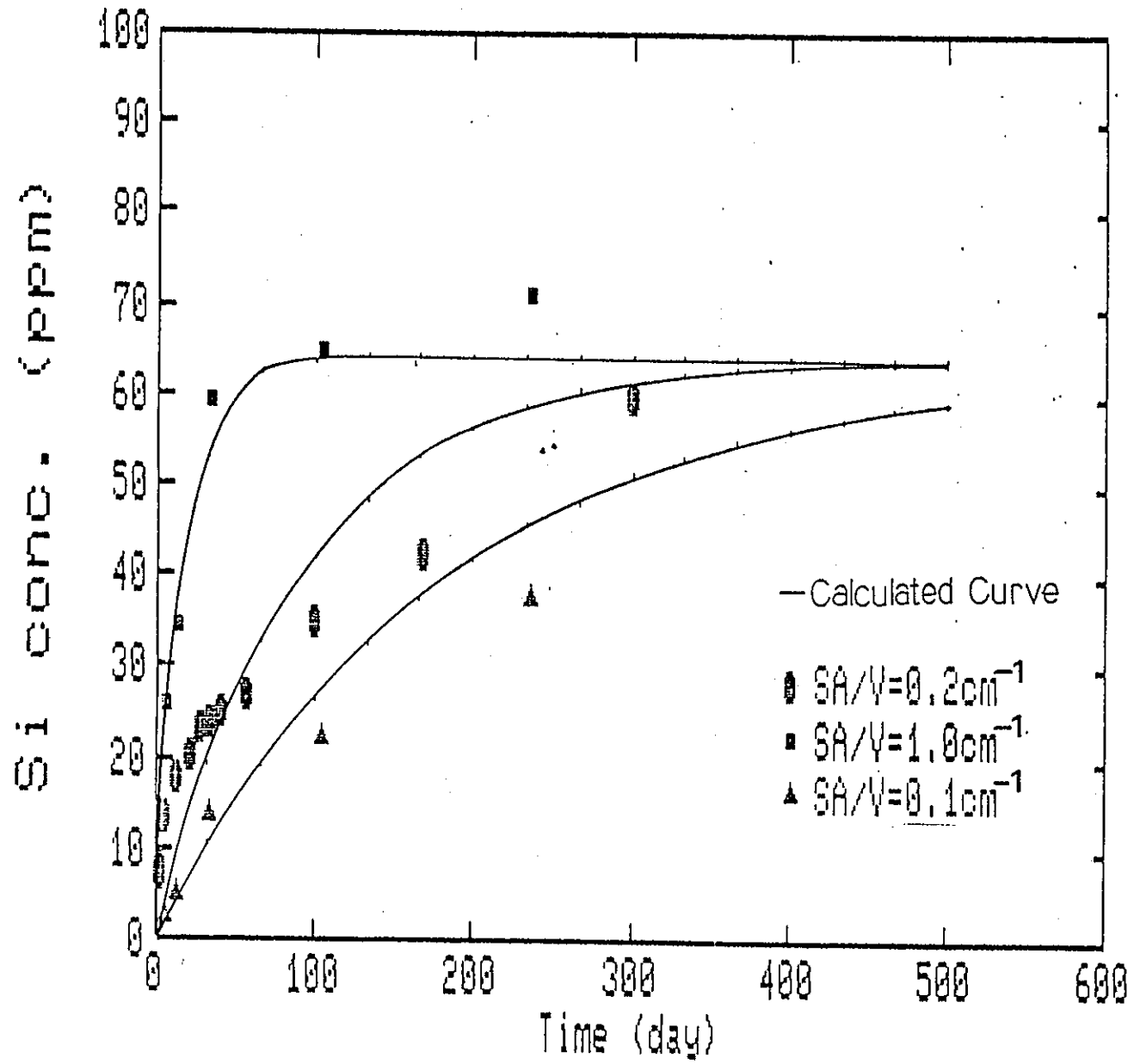


Fig.4-7 Si Concentration in Water (Bulk Samples)

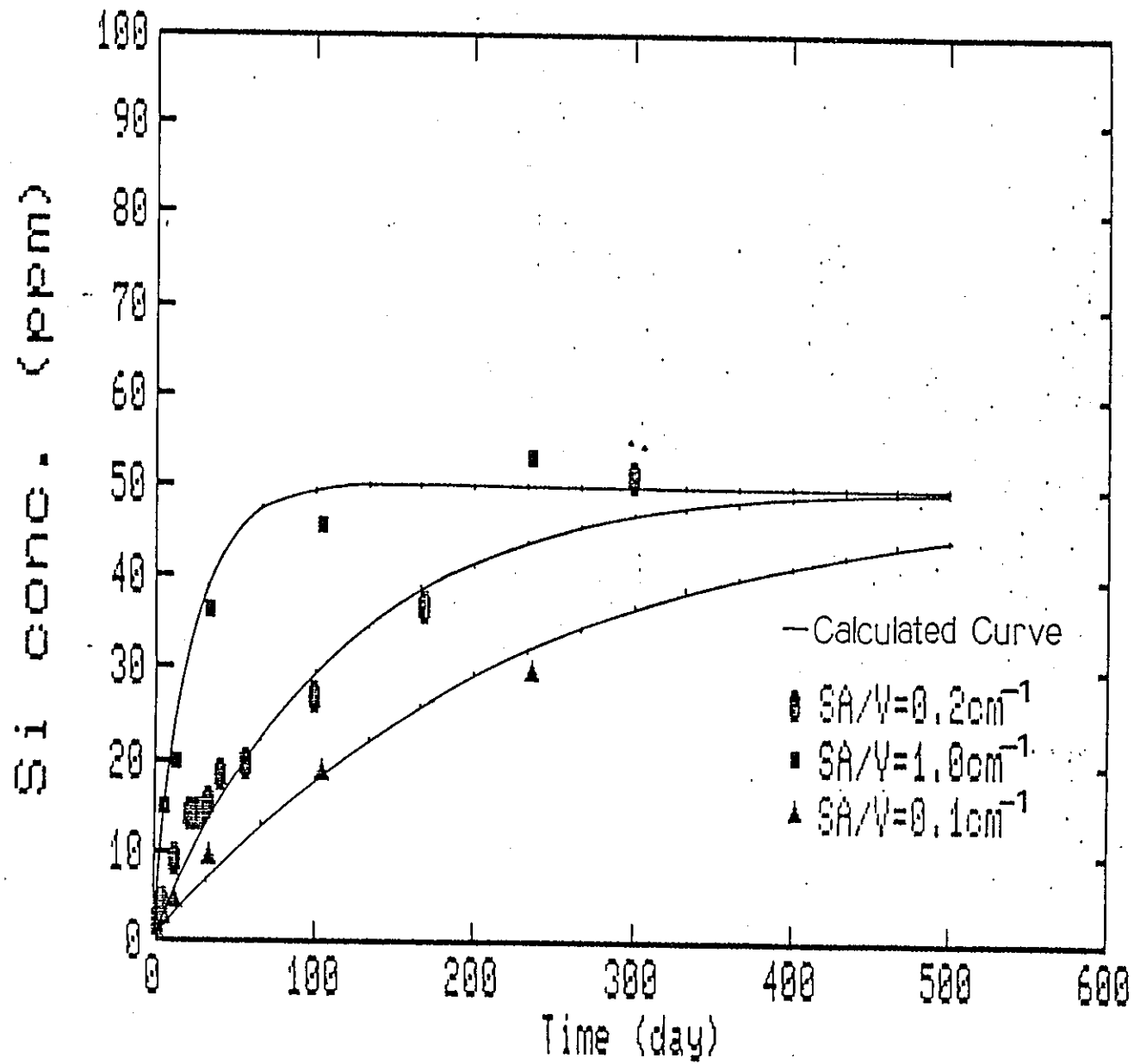


Fig.4-8 Si Concentration in Water (Powder Samples).

References

- (1) J.E.Mendel, "The Measurement of Leach Rates : A Review," Nucl. Chem. Waste Management, 3, 117 (1982)
- (2) E.D.Hespe, "Leach Testing of Immobilized Radioactive Waste Solids---A Proposal for a Standard Method," Atomic Energy Rev., 9, 195 (1971)
- (3) International Standards Organization, "Long-Term Leach Testing of Radioactive Waste Solidification Products," ISO/TS 85/SC 5/WG5 N22, Draft ISO Standard (1979)
- (4) J.E.,Mendel, ed. W.A.Ross, D.M.Strachan, R.P.Turcotte, and J.H.Wastsik, Jr., "Materials Characterization Center Workshop on Leaching of Radioactive Waste Forms Summary Report," PNL-3318 (1980)
- (5) D.M.Strachan, B.O.Barnes, and R.P.Turcotte, "Standard Leach Tests for Nuclear Waste Materiars," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 3, 347 (1981)
- (6) D.M.Strachan, R.P.Turcotte, and B.O.Barnes, "MCC-1 : A Standard Leach Teste for Nuclear Waste Forms," Nucl. Technol., 56, 306 (1982)
- (7) D.E.Cleark and L.L.Hench, "Theory of Corrosion of Alkali-Borosilicate Glass," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 6, 113 (1983)
- (8) S.M.Budd and J.Frackiewicz, "The Mechanisms of Chemical Reaction Between Silicate Glass and Attaching Agents. Part 3. Equilibrium pH of Some Na₂O-CaO-SiO₂ Glasses and Its Relationship with Chemical Reactivity," J. Phys. Chem. Glasses, 3, 116 (1962)
- (9) A.Paul, "Chemical Durability of Glasses : A Thermodynamic Approach," J. Mater. Sci., 12, 2246 (1977)
- (10) A.Paul and M.S.Zaman, "The Relative Influences of Al₂O₃ and Fe₂O₃ on the Chemical Durability of Silicate Glasses at Different pH Values," J. Mater. Sci., 13, 1499 (1978)
- (11) J.A.Stone, "An Overview of Factors Affecting the Leachability of Nuclear Waste Forms," Nucl. Chem. Waste Management, 2, 113 (1981)

- (12) C.Houser, I.S.T. Tsong and W.B.White, "Characterization of Leached Surface Layers on Simulated High-Level Waste Glasses by Sputter-Induced Optical Emission," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 1, 131 (1979)
- (13) G.G.Wicks, B.M.Robnett, and W.D.Rankin, "Chemical Durability of Glass Containing SRP Waste---Leachability Characteristics, Protective Layer Formation, and Repository System Interactions," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 5, (1982)
- (14) G.G.Wicks, W.C.Mosley, P.G.Whitkop and K.A.Saturday, "Durability of Simulated Waste Glass---Effects of Pressure and Formation of Surface Layers," J. Non-Cryst. Solids, 49, 413 (1982)
- (15) D.M.Strachan, "Results from A One-Year Leach Test : Long-Term Use of MCC-1," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 5, 181 (1982)
- (16) D.M.Strachan, "Results from Long-Term Use of the MCC-1 Static Leach Test Method," Nucl. Chem. Waste Management, 4, 177 (1983)
- (17) C.Q.Buckwalter, L.R.Pederson and G.L.McVay, "The Effects of Surface Area to Solution Volume Ratio and Surface Roughness on Glass Leaching," J. Non-Cryst.Solids, 49, 397 (1982)
- (18) L.R.Pederson, C.Q.Buckwalter, G.L.McVay and B.L.Riddle, "Glass Surface Area to Solution Volume Ratio and Its Implications to Accelerated Leach Testing," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 6, 47 (1983)
- (19) L.R.Pederson, C.Q.Buckwalter, and G.L.McVay, "The Effects of Surface Area to Solution Volume on Waste Glass Leaching," Nucl. Technol. 62, 151 (1983)
- (20) B.T.Kenna and K.D.Murphy, "Mechanism for Elevated Temperature Leaching," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 2, 191 (1980)
- (21) B.T.Kenna, "Analysis of Long-Term Soxhlet Test," Nucl. Chem. Waste Management, 3, 69 (1982)
- (22) H.Scholze, R.Conradt, H.Engelke and H.Roggendorf, "Determination of the Corrosion Mechanisms of High-Level Waste Containing Glass," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 5, 173 (1982)

- (23) G.Malow, "The Mechanisms for Hydrothermal Leaching of Nuclear Waste Glasses : Properties and Evaluation of Surface Layers," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 5, 25 (1982)
- (24) C.C.Allen, "Stability and Alteration of Naturally Occurring Low-Silica Glasses : Implications for the Long Term Stability of Waste Form Glasses," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 5, 37 (1982)
- (25) W.Lutze, G.Malow, H.Rabe and T.J.Headley, "Surface Layer Formation on a Nuclear Waste Glass," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 6, 37, (1983)
- (26) K.Ishiguro, N.Kawanishi, N.Sasaki, H.Nagaki, and M.Yamamoto, "Growth of Surface Layer during the Leaching of the Simulated Waste Glass and Its Barrier Effects on the Leaching," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 6, 135 (1983)
- (27) H-P Hermansson, H.Christensen, D.E.Clark and L.Werme, "Effects of Solution Chemistry and Atmosphere on Leaching of Alkali Borosilicate Glass," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 6, 143 (1983)
- (28) S.Pickering, "Kinetics of Surface-Layer Formation on Simulated Nuclear Waste Glass," J. Amer. Ceramic Soc., 63, 558 (1980)
- (29) L.L.Hench and D.E.Clark, "Physical Chemistry of Glass Surfaces," J. Non-Cryst. Solids, 28, 83 (1978)
- (30) A.Barkatt, J.H.Simmons, and P.B.Macedo, "Corrosion Mechanisms and Chemical Durability of Glass Media Proposed for the Fixation of Radioactive Waste," Nucl. Chem. Waste Management, 2, 3 (1981)
- (31) D.E.Clark, L.L.Hench and G.G.Wicks, "Preliminary Report on a Glass Burial Experiment in Granite," 2nd International Symposium on Ceramics in Nuclear Waste Management (1983)
- (32) N.E.Bibler, "Characterization of Borosilicate Glass-Containing Savannah River Plant Radioactive Waste: MCC-1 Tests and Durability in Geologic Repository Groundwaters," Geochemical Behavior of Disposed Radioactive Waste, 359 (1984)
- (33) Aa.Barkatt, W.Sousanpour, Al.Barkatt, M.A.Boroomand and P.B.Macedo, "Leach Behavior of SRL TDS-131 Defence Waste Glass in Water at High/Low Flow Rates," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 7, 643 (1984)

- (34) F.Lanza and E.Parnisari, "Influence of the Film Formation and Its Composition on the Leaching of Borosilicate Glasses," Nucl. Chem. Waste Management, 2, 131 (1981)
- (35) K.A.Boult, J.T.Dalton, A.R.Hall, A.Hough, and J.A.C.Marples, "The Leaching of Radioactive Waste Storage Glasses," Ceramics in Nuclear Waste Management, CONF-790420 (1979)
- (36) L.A.Chick and L.R.Pederson, "The Relationship between Reaction Layer Thickness and Leach Rate for Nuclear Waste Glasses," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 7, 635 (1984)
- (37) B.Grambow and D.M.Strachan, "Leach Testing of Waste Glasses under Near-Saturation Conditions," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 7, 623 (1984)
- (38) Aa. Barkatt, Al.Barkatt, P.E.Pehrsson, P.B.Macedo, and J.H.Simmons, "The Importance of CO₂ Buffering and of the Total Ionic Balance in Measurements on the Durability of Glasses," Nucl. Technol. 56, 271 (1982)
- (39) B.E.Grambow, "The Role of Metal Ion Solubility in Leaching of Nuclear Waste Glasses," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 5, 93 (1982)
- (40) R.K.Iler, "The Chemistry of Silica : Solubility Polymerization, Colloid, and Surface Properties, and Biochemistry," John Wiley and Sons (1979)
- (41) W.L.Marshall, "Amorphous Silica Solubilities. 1. Behavior in Aqueous Sodium Nitrate Solution; 25-300°C, 0-6 molal," Geochimica et Cosmochimica Acta, 44, 907 (1980)
- (42) H.T.Fullam, "Solubility Effects in Waste-Glass/Demineralized Water Systems," PNL-3614 (1981)
- (43) W.L.Marshall and J.M.Warakomski, "Amorphous Silica Solubilities : 2 . Effect of Aqueous Salt Solutions at 25 °C," Geochimica et Cosmochimica Acta, 44, 915 (1980)
- (44) T.Yokoyama, T.Nakazato and T.Tarutani, "Polymerization of Silicic Acid Adsorbed on Iron(III) Hydride," Bull. Chem. Soc. Japan, 53, 850 (1980)
- (45) D.M.Strachan, K.M.Krupka and B.Grambow, "Solubility Interpretations of Leach Tests on Nuclear Waste Glass," Nucl. Chem. Waste Management, 5, 87 (1984)

- (46) D.L.Parkhurst, D.C.Thorstenson, and L.N.Plummer, "PHREEQE---A Computer Program for Geochemical Calculation," Water Resources Investigations 80-96, U.S.Geological Survey, (1980)
- (47) A.R.Felmy, D.C.Girvin, and E.A.Jenne, "MINTEQ : A Computer Program for Calculating Aqueous Geochemical Equilibria," PNL (1984)
- (48) B.T.Kenna, K.D.Murphy and H.S.Levine, "Long-Term Elevated Temperature Leaching of Solid Waste Forms," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 1, 157 (1979)
- (49) Aa.Barkatt, Al.Barkatt, P.E.Pehrsson, P.Szoke, and P.B.Macedo, "Static and Dynamic Tests for the Chemical Durability of Nuclear Waste Glass," Nucl. Chem. Waste Management, 2, 151 (1981)
- (50) H.C.Weed, D.G.Coles, D.J.Bradley, R.W.Mensing, and J.S.Schweiger, "Leaching Characteristics of Actinides from Simulated Reactor Waste Glass," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 1, 141, (1979)
- (51) H.C.Weed, D.G.Coles, D.J.Bradley, R.W.Mensing, J.S.Schweiger and J.H.Rego, "Leaching Characteristics of Actinides from Simulated Reactor Waste, Part 2," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 2, 245 (1981)
- (52) D.G.Coles, "A Continuous-Flow Leach Testing Method for Various Nuclear Waste Forms," Nucl. Chem. Waste Management, 2, 245 (1981)
- (53) P.B.Macedo, Aa.Barkatt, and J.H.Simmons, "A Flow Model for the Kinetics of Dissolution of Nuclear Waste Form : A Comparison of Borosilicate Glass, SYNROC and High-Silica Glass," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 5, 56 (1982)
- (54) P.B.Macedo, Aa.Barkatt, and J.H.Simmons, "A Flow Model for the Kinetics of Dissolution of Nuclear Waste Glasses," Nucl. Chem. Waste Management, 3, 13 (1982)
- (55) Aa.Barkatt, P.B.Macedo, W.Sousanpour, Al.Barkatt, M.A.Boroomand, C.F.Fisher, J.J.Shirron, P.Szoke, and V.L.Rogers, "The Use of a Flow Test and A Flow Model in Evaluating the Durability of Various Nuclear Waste-Form Materials," Nucl. Chem. Waste Management, 4, 153 (1983)
- (56) D.D.Walker, J.R.Wiley, M.D.Dukes, and J.H.LeRoy, "Leach Rate Studies on Glass Containing Actual Radioactive Waste," Nucl. Chem. Waste Management, 3, 91 (1982)

- (57) D.E.Clark and L.L.Hench, "An Overview of the Physical Characterization of Leached Surfaces," Nucl. Chem. Waste Management, 2, 93 (1981)
- (58) L.L.Hench, D.E.Clark, and E.L.Yen-Bower, "Corrosion of Glass and Glass Ceramics," Nucl. Chem. Waste Management, 1, 59 (1980)
- (59) E.C.Ethridge, D.E.Clark, and L.L.Hench, "Effects of Glass Surface Area to Solution Volume Ratio on Glass Corrosion," J. Phys. Chem. Glasses, 25, 2,35 (1979)
- (60) C.Q.Buckwalter, L.R.Pederson, and G.L.McVay, "The Effects of Surface Area to Solution Volume Ratio and Surface Roughness on Glass Leaching," J. Non-Cryst. Solids, 49, 397 (1982)
- (61) H.T.Fullam, "Solubility Effects in Waste Glass/Demineralized Water Systems," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 4, 173 (1982)
- (62) J.H.Westsik, Jr., J.W.Shade, and G.L.McVay, "Temperature Dependence for Hydrothermal Reactions of Waste Glasses and Ceramics," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 2, 239 (1980)
- (63) J.H.Westsik, Jr. and R.D.Peters, "Time and Temperature Dependence of the Leaching of a Simulated High-Level Waste Glass," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 3, 355 (1981)
- (64) B.E.Scheetz, W.P.Freeborn, S.Komarneri, S.D.Atkinson and W.B.White, "Comparative Study of Hydrothermal Stability Experiments : Application to Simulated Nuclear Waste Forms," Nucl. Chem. Waste Management, 2, 229 (1981)
- (65) G.L.McVay and C.Q.Buckwalter, "The Nature of Glass Leaching," Nucl. Technol., 51, 123 (1980)
- (66) H.W.Godbee and D.S.Joy, "Assessment of the Loss of Radioactive Isotopes from Waste Solids to the Environment, Part 1 : Background and Theory," ORNL-TM-4333 (1974)
- (67) H.W.Godbee, E.L.Compere, D.S.Joy, A.H.Kibbey, J.G.Moore, C.W.Nestor, Jr., O.U.Anders, and R.M.Neilson, Jr., "Application of Mass Transport Theory to the Leaching of Radionuclides from Waste Solids," Nucl. Chem. Waste Management, 1, 29 (1980)
- (68) J.R.Wiley, "Leach Rates of High Activity Waste from Borosilicate Glass," Nucl. Technol., 43, 268 (1979)

- (69) R.H.Doremus, "Time Dependence of the Reaction of Water with Glass," Nucl. Chem. Waste Management, 2, 119 (1981)
- (70) E.Ewest, "Calculations of Radioactivity Release due to Leaching of Vitriified High Level Waste," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 1, 161 (1979)
- (71) G.L.Richardson, "The Phantom Dissolution Leach Model," Nucl. Chem. Waste Management, 2, 237 (1981)
- (72) H.C.Claassen, "Conceptual Models Governing Leaching Behavior and Their Long-Term Predictive Capability," Nucl. Chem. Waste Management, 2, 307 (1981)
- (73) A.G.Solomah and L.R.Zumwalt, "High-Level Radioactive Solid Waste Form Evaluation : Model for Predicting Leaching Behavior," Nucl. Chem. Waste Management, 3, 111 (1982)
- (74) F.K.Aldenheim and W.Lutze, "Long-Term Radioactivity Release from Solidified High-Level Waste - Part 1 : An Approach to Evaluating Experimental Data," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 5, 45 (1982)
- (75) F.K.Aldenheim, W.Lutze, and R.C.Ewing, "Long-Term Radioactivity Release from Solidified High-Level Waste - Part 2 : Parametric Study of Waste Form Properties, Temperature and time," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 5, 269 (1983)
- (76) A.R.Hall, A.Hough and J.A.C.Marples, "Leaching of Vitriified High-Level Radioactive Waste," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 5, 83 (1982)
- (77) R.M.Wallace and G.G.Wics, "Leaching Chemistry of Defence Borosilicate Glass," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 6, 23 (1983)
- (78) W.L.Kuhn and R.D.Peters, "Leach Models for a Commercial Nuclear Waste Glass," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 6, 167 (1983)
- (79) W.L.Kuhn, R.D.Peters, and S.A.Simonson, "Development of a Leach Model for a Commercial Nuclear Waste Glass," Nucl. Technol., 63, 82 (1983)
- (80) A.J.Machiels and C.Pescatore, "The Functional Dependence of Leaching on the Surface Area-to-Solution Volume Ratio," Sci. Basis Nucl. Waste Management, 6, 209 (1983)

(81) C.Pescatore and A.J.Machiels, "Effects of Water Flow Rates on Leaching," *Geochemical Behavior of Disposed Radioactive Waste*, 349 (1984)

(82) A.J.Machiels and C.Pescatore, "The Influence of Surface Process in Waste Form Leaching," *Sci. Basis Nucl. Waste Management*, 3, 371 (1980)

(83) C.Pescatore and A.J.Machiels, "Effects of Surfaces on Glass Waste Form Leaching," *J. Non-Cryst. Solids*, 49, 379 (1982)

(84) T.M.Sullivan and A.J.Machiels, "Modeling Chemical Interactions in the Hydrated Layers of Nuclear Waste Glasses," *Sci. Basis Nucl. Waste Management*, 7, 597 (1984)

(85) K.B.Harvey, "A Semiunified Approach to Leach Testing of Nuclear Waste Forms," *Nucl. Chem. Waste Management*, 4, 201 (1983)

(86) 梅木 博之、鈴木 篤之、清瀬 豊平、"高レベル廃棄物ガラス固化体の浸出率の解析、" 日本原子力学会秋の分科会予稿集 (1983)

(87) 梅木 博之、堀 隆博、鈴木 篤之、"高レベル廃棄物ガラス固化体浸出率の解析に関する研究、" 東京大学工学部総合試験所年報、第42巻 (1983)

第2部 花崗岩の核種収着作用

I 序論

II 深地層の性質

III 実験方法

IV 実験結果と考察

V 結論及び今後の課題

参考文献

1 序論

処分場が設置される母岩として、花崗岩は有力な候補である。地下水が花崗岩を流れる場合、Table 1-1(1)にあるように、岩全体として見た時の平均的な透水係数に比べて亀裂域の透水係数は桁違いに大きい、つまり、岩体の亀裂域を選択的に流れていることになる。そこで、処分場周辺の環境の安全評価を行う際、最も生活圏に到達するのに要する時間が短いと考えられる、亀裂を移動経路とした、地下水中の核種移行を第一に考慮しなくてはならない。その時、亀裂中を移行する核種と岩体の相互作用を明かにすることは、極めて重要な意義を持つといえる。核種は、岩体中の亀裂表面のみでなく、岩体内部の拡散空隙においても収着を行い、岩体全体が核種のsinkになる。岩体内部での核種の移行は濃度勾配により、収着反応は拡散空隙内の粒界という極めて狭い領域でおこると考えられている。そこで、岩体中に存在する拡散空隙の全てが有効に核種の収着に寄与するかどうか問題となる。本研究では、薄片状の花崗岩試料を用いてバッチ収着実験を行い、厚さの異なる試料への収着量から、有効な拡散空隙を算出し、亀裂媒体中の核種移行モデルを開発することを目的とする。

II 深地層の性質

II - 1 - 1 花崗岩の空隙構造

地層中を移行する核種は、花崗岩のような結晶質の岩体の場合には、主として拡散空隙で固相内反応を行うため、空隙の構造が、岩体の核種に対する遅延能力及び収着能力を決定する重要な要素の一つになっていると考えられる。Katsube 等(2)は、Fig. II - 1 - 1 (2) に示すように、岩体中の空隙を以下の3つに分類している。

(1) connecting pores

岩体を貫く亀裂に連結している空隙であり、核種の移行に直接寄与する。

(2) blind or pocket pores

connecting poreにそったポケット状の空隙、及び、connecting poreから分岐した行きどまりの空隙であり、核種の移行には寄与しないが、核種の収着は起こる。

(3) residual pores

鉱物粒中で孤立している空隙であり、核種の移行にも収着にも寄与しない。

以上の分類に対応して、次の3つの空隙率が定義される。

ϕ_C : connecting poreの空隙率

ϕ_B : blind or pocket poreの空隙率

ϕ_R : residual poreの空隙率

これらを用いて、有効拡散空隙率 ϕ_{AV} 、総空隙率 ϕ_P は次のように表される。

$$\left. \begin{aligned} \phi_{AV} &= \phi_C + \phi_B \\ \phi_P &= \phi_{AV} + \phi_R \\ \tau &= \phi_{AV} / \phi_C \end{aligned} \right\} (1)$$

また屈曲率 τ は、

と表される。さらに、mercury intrusion porosimetry を用いて、各サイズの空孔に対する空隙率を調べた結果が、Fig. II-1-2 (2) である。空隙は micropore、intermediate pore、nano-pore、sub-nano pore という 4 種類に分類される。彼等は、micropore は層状で連結しており、intermediate pore は、管状、もしくは層状で連結している、そして、nano-pore は管状で連結しており、sub-nanopore は管状で行きどまりであると指摘している。また、深地層のように高圧力下では、これらのうちで、特に層状のものは閉じやすいため、圧力上昇と共に亀裂の開きは減少して行く。

II-1-2 空隙中の核種移行に関するパラメーター

漏洩した核種の移行を表現する際に重要なパラメーターは、II-1-1 で述べた、 ϕ_C 、 ϕ_{AV} そして τ である。Fig. II-1-3 (2) のような空隙構造を考えた場合、これらは次のように書かれる。

$$\left. \begin{aligned} \phi_C &= (Ad \times l) \times l / l^3 = Ad / l \\ \tau &= lp / l \\ \phi_{AV} &= (Ad \times l \times \tau) \times l / l = \phi_C \tau \end{aligned} \right\} (2)$$

Ad : Fig. II-1-3 中の connecting pore の幅

l : Fig. II-1-3 中の岩体の一片の長さ

1p ; Fig. II - 1 - 3 中の屈曲した空隙の長さ

そして彼らは、固相内、つまり岩体に移行していく核種を、次のように表している。固相内流体中核種濃度 C_p は、

$$C_p / C_0 = \operatorname{erfc}(X \tau / 2\sqrt{DT}) \quad (3)$$

但し、

D ; 拡散係数

X ; 移動方向距離

T ; 移動時間

$C_p = C_0$, $X < 0$; $T < 0$

$C_p = 0$, $X > 0$; $T = 0$

(3) 式は、核種の濃度勾配による拡散のみを考え、収着効果を考えない場合の拡散方程式の解となっている。

II - 2 結晶性岩体中の核種移行

結晶性岩体である花崗岩中の核種移行については、以下に述べるようにいくつかの研究例がある。

B. Torstenfelt 等(3) は、スウェーデン国内で採取した花崗岩サンプルを約 $2 \times 2 \times 2$ cm のタブレットに切り取り、一面を除いた他の面をプラスチック樹脂でコーティングした後、 $Cs-137$ を含む溶液中に浸してバッチ収着実験を行っている。一定期間収着を行った後、タブレット表面と平行に 0.1mm の厚さで削り、その中の Cs 量をマルチチャンネルアナ

ライザーで測定した。この方法で、表面から厚さ方向の岩体内Cs濃度分布を知る事ができる。その結果に対して彼らは、次の理論式を適用し、見かけの拡散係数Dを求めている。

$$C / C_0 = \text{erfc}(X / 2\sqrt{DT}) \quad (4)$$

D ; 見かけの拡散係数

T ; 収着時間

C₀ ; T = 0 での表面の核種濃度

C ; 深さX の面での核種濃度

一定時間後のCs分布の様子は、Fig. II - 2 - 1 (3) のようになっている。また、各深さでの核種収着の様子をautoradiographyで観察している。その結果をFig. II - 2 - 2 (3) に示す。核種が拡散空隙を通過して移行して行く事がわかる。

彼らは(4)式にある見かけの拡散係数は $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度と計算しており、これは、 10^{-5} (year / m bedrock) という移動時間に対応している。Table II - 2 - 1 (3) に種々の花崗岩の見かけの拡散係数を示した。

K. Skagius 等(4)は、花崗岩を均一な多孔質媒体と仮定し、0.1 ~ 5.0 mmの範囲で6種類の粒径に調整した粉体試料をSr-90、Cs-137の水溶液に浸し、室温でパッチ吸着実験を行っている。彼らは、試料を球状の均一な多孔質と仮定して以下のような拡散方程式をたてている。

$$\epsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_s \frac{\partial q}{\partial t} = D_p \epsilon_p \left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + 2 \left(\frac{\partial C_p}{\partial r} \right) / r \right) \quad (5)$$

D_p ; 空孔内流体中核種拡散係数

ε_p ; 空孔率

C_p ; 空孔内流体中核種濃度

q ; 固相内の収着核種濃度

r ; 試料中心からの距離

ρ_s ; 固相の密度

また、バッチ収着実験であることから、以下のように境界条件・初期条件等を設定している。

$$V \frac{dC}{dt} = - (3m \epsilon_p D_p / r_0 \rho_s) \left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=r_0} \quad (6)$$

C ; 水溶液中核種濃度

r_0 ; 試料半径

V ; 水溶液体積

吸着に対して、

$$C_p(r, 0) = q(r, 0) = 0 \quad 0 \leq r \leq r_0$$

$$C(0) = C_0$$

$$C_p(r_0, t) = C \quad t > 0$$

$$\left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=0, t} = \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=0, t} = 0 \quad t > 0$$

脱着に対して、

$$C_p(r, 0) = C_{p0} \quad 0 \leq r \leq r_0$$

$$q(r, 0) = k C_{p0} \quad 0 \leq r \leq r_0$$

$$C(0) = 0$$

$$C_p(r_0, t) = C$$

$$\left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=0, t} = \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=0, t} = 0 \quad t > 0$$

その結果がTable II-2-2(4)であり、 D_{pep} は $4 \times 10^{-13} \sim 1 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ となっている。

このようにして求めた理論曲線と、実験を比較したものがFig II-2-3(4)である。

これを見ると、小さい粒径の試料に対して余りよく一致していない。この理由として、外

表面吸着量を初期濃度から求めていることによる誤差が、外表面吸着の寄与の割合が大きい径の小さい粒に対しては、大きく影響していることを挙げている。また、重要なことは、大粒径のものの方が大きい $D_p \cdot c_p$ を示すということである。このことは、小粒径のものがほとんど一つの結晶から成っているのに対して、複数個の結晶から成っている大粒径のものは、核種吸着能の大きい結晶粒界をもっているためであるとしている。

II-3 核種の平衡吸着量

K. Skagius 等(4)は、II-2で述べた実験に対して、平衡到達時に、核種濃度が溶液中、及び空孔内流体中で一定と仮定して、フロイドリッヒの吸着式を用いて、以下の様な評価を行っている。

固相内での吸着に対して、

$$q_v = K_v C_p^\beta \quad (7)$$

q_v : 固相内吸着密度 ($\mu\text{g} / \text{g}$)

K_v, β : フロイドリッヒ係数

C_p : 空孔内流体中核種濃度

表面での吸着に対して、

$$q_a = K_a C_e^\beta \quad (8)$$

q_a : 表面吸着密度 ($\mu\text{g} / \text{cm}^2$)

K_a, β : フロイドリッヒ係数

C_e : 平衡時溶液濃度

$C_p = C_e$ 、及び(7)、(8)式で β は共通という仮定から、総吸着量 q ($\mu\text{g} / \text{g}$)は、

$$q = K C_e \beta \quad (9)$$

K : フロイドリッヒ係数

またK に対して、

$$K = K_v + a_e \cdot K_a \quad d_p : \text{粒径}$$

$$a_e = 6 / (\rho_s \cdot d_p) \quad \rho_s : \text{固相の密度}$$

$$d_p = \left((d_{p_{\min}} + d_{p_{\max}})^3 / 2 \right)^{1/3}$$

彼らは(9)式を実験結果に適用した結果、平衡時吸着量の濃度依存性はフロイドリッヒ型で良く近似され、Csに対して $\beta = 0.54 \sim 0.66$ 、Srに対して $\beta = 0.93 \sim 1.07$ を得ている。また、Kと $1/d_p$ の関係から、Table II-3-1(4)のように、 K_v 、 K_a を算出している。さらにこの K_v 、 K_a の値を用いて総吸着量に対する表面及び固相内吸着の寄与の割合を求めている。それによると、固相内吸着の方が60~99%と支配的である。T.Vandergraaf等(5)は、亀裂状媒体中の核種移行に対する遅延効果を表面における吸着のみと仮定して、吸着分配係数 K_a (単位表面積当り核種吸着量/溶液1 ml中核種量)を用いて、遅延係数Rを次式で表している。

$$R = 1 + K_a \cdot r_f \quad (10) \quad r_f : \text{亀裂状媒体の表面積対体積比}$$

彼等は、1cm厚のディスク及び $1.4 \times 1.4 \times 1$ cmのクーポンについてそれぞれ14日間、28日間の吸着、脱着実験を室温で行った。結果から次の可能性を示唆している。

(1) 雲母を含む物質へCsが吸着する際格子中に閉じこめられ、不可逆な過程となる。

(2) 吸着係数 K_a に濃度依存性がある。

また、 K_a の実験値を、 $K_d = K_a / SSA$ を用いて分配係数 K_d に変換すると、他の研究の結果と良く一致するとしている。

妹尾等(6)は、花崗岩のCs吸着に濃度依存性があることを確かめるために、Cs濃度1~1000ppmにわたって分配係数を求めている。0.25~4.0mmの粒径をもつ花崗岩粉体試料に

ついてバッチ収着実験を行っているが、5000時間を経過してもなお平衡に達しないサンプルもあり、それらについては、次式で平衡収着量を推定している。

$$V_t = V_e(1 - a \cdot \exp(-k \cdot \sqrt{t})) \quad (11)$$

V_t ; T 時間後の花崗岩へのCs吸着量 ($\mu\text{g} / \text{g}$)

V_e ; 平衡時の花崗岩へのCs収着量 ($\mu\text{g} / \text{g}$)

T ; 収着時間 (hr)

a, k ; 定数

平衡時の分配係数 K_{de} は、

$$K_{de} = V_e / C_e \quad (12)$$

C_e ; 平衡時の溶液中Cs濃度 ($\mu\text{g} / \text{ml}$)

平衡収着量 V_e は $1 \sim 1000\text{ppm}$ のCs濃度にあたって、2つの収着等温式で良く近似される。

即ち、約 $5 \sim 1000\text{ppm}$ では、フロイドリッヒの吸着式、

$$V_e = K_1 C_e \quad (13)$$

K, β ; フロイドリッヒ係数

約 5ppm 以下では、ヘンリーの収着等温式

$$V_e = K_2 C_e \quad (14)$$

II-4 鉱物組成から見た収着能

B. Torstenfelt 等(3) は、花崗岩を粉碎して得た各鉱物粒に対してバッチ収着実験を行い、それぞれの鉱物のCsに対する分配係数 K_d を求めている。Table II-4-1(3)にある通り、 K_d は石英に対して小さく、長石、雲母類に対して大きい。また、II-3で述べた花

崗岩薄片の収着実験の際、薄片表面の光学写真と、鉱物組成、及びautoradiographを比較 (Fig. II-4-1(3)) しているが、やはり石英に対するCsの収着は小さいことがわかる。

T.Vandergraaf 等(5) は、花崗岩の化学的鉱物組成と吸着係数Kdとの関係を調べ、遷移金属酸化物 (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO , MnO , TiO) の存在する部分の収着量が大きいことを見いだしている。

Ⅲ 実験方法

Ⅲ-1 花崗岩薄片試料の作製

試料に用いた花崗岩は茨城県稲田産であり、稲田石と呼ばれるものである。これは日本国内に広く分布している黒雲母花崗岩であり、主な造岩鉱物は、石英、カリ長石、斜長石、黒雲母である。また、結晶粒の大きさは中粒である。Table Ⅲ-1-1 に試料として用いた花崗岩の化学組成を示す。本実験では、花崗岩を薄片試料として用いる。それは、主として次に述べる理由からである。

- (1) 粉末試料のように、作製の際に結晶粒界が破壊されず、核種と岩体との反応は、固相内では実際の処分場と同様に拡散空隙内で行われる。
- (2) 薄片とすることにより、底面に平行な面上の反応は一様と考えられ、厚み方向にのみ考慮すれば良という簡単化ができる。岩体内部の有効な空隙を評価するという本研究の主目的を考えれば、この事は重要である。

薄片試料の作製は、以下のような方法で行った。

直径2cmの柱状の花崗岩コアサンプルをダイヤモンドカッターで適当な厚さに切断する。次に試料を研磨機にかけ所定の厚さに調整する。この際、洗浄水としてコアサンプルを採取した岩盤の地下水を用い、研磨盤は120番のメッシュのものを用いた。薄片試料の厚さは、0.7mm～7.0mmまでの8種類である。作成された試料それぞれの重量、厚さ、幾何学的表面積をTable Ⅲ-1-2に示す。

Ⅲ - 2 Cs溶液の調整

本研究では、以下に述べる理由から、収着核種としてCsを用いることとした。即ち、

- (1) 高レベル廃棄物中に多量に含まれていること、
- (2) 収着が比較的、pHの影響を受けないこと、
- (3) コロイド等を作りにくいこと、

である。収着量の濃度依存性を調べるために、 $3.84 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^3$ ($\mu\text{g} / \text{ml}$) という広い濃度範囲にわたって6種類の濃度の溶液を用いた。それぞれの実験条件をTable Ⅲ - 2 - 1に示す。 3.84×10^{-4} ($\mu\text{g} / \text{ml}$)、 3.84×10^{-3} ($\mu\text{g} / \text{ml}$)、及び 3.84×10^{-2} ($\mu\text{g} / \text{ml}$) の3種類の濃度の溶液は、原子吸光法の測定可能な濃度範囲を下まわっているため、Cs-134を収着核種とし、その濃度変化を、オートウェルガンマシステムによる放射能測定で調べた。 5×10^{-1} ($\mu\text{g} / \text{ml}$)、 5×10^1 ($\mu\text{g} / \text{ml}$)、 5×10^3 ($\mu\text{g} / \text{ml}$) の3種類の濃度の溶液は、適当な希釈を行ったのち原子吸光法でその濃度変化を測定した。

Ⅲ - 2 - 1 Cs-134溶液の調整

Csの溶液は、アマシャムジャパン製、濃度 $2\text{mCi} / \text{ml}$ のものを 2ml 、つまり総量で 4mCi 用いた。この放射能は、昭和59年12月1日付のものである。調整すべき溶液は、 $0.5 \mu\text{Ci} / \text{ml}$ ($3.84 \times 10^{-4} \mu\text{g} / \text{ml}$) のものを 40ml 、 $5 \mu\text{Ci} / \text{ml}$ ($3.84 \times 10^{-4} \mu\text{g} / \text{ml}$) のものを 320ml 、 $50 \mu\text{Ci} / \text{ml}$ のものを 40ml である。開封後、容器に脱イオン水 18ml をホールピペットで加え、 $200 \mu\text{Ci} / \text{ml}$ とし、さらにFig Ⅲ - 2 - 1に示すように、容器から 100cc 入りのビーカーに溶液を移し、そこで漸次、希釈を行い、3種類の溶液を調整した。調整した溶液

は、10ccホールピペットを用い、収着実験を行うテフロン容器に分取した。

Ⅲ-2-2 Cs-133溶液の調整

収着実験に用いるCs-133溶液には、市販のCsCl粉末を用いた。調整すべき溶液は、 5×10^{-1} ($\mu\text{g}/\text{ml}$) のものを40ml, 5×10^1 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) のものを40ml, 5×10^3 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) のものを40mlである。

Fig.Ⅲ-2-2に示すように、まず、CsCl粉末12.668g つまりCsにして10.000g を電子天びんを用いてひょう量し、脱イオン水200 mlに加えた後よく攪はんする。こうして得た $5 \times 10^4 \mu\text{g}/\text{ml}$ のCs溶液のうち、5ml をホールピペットを用いて採取し、45mlの脱イオン水を加えて50mlの $5 \times 10^3 \mu\text{g}/\text{ml}$ のCs溶液を得る。このうち40mlを各10mlずつサンプルNo. 44, 45, 46, blk.6に分取し、残った液から1mlを採取して、これを99mlの脱イオンで希釈し、 $5 \times 10^1 \mu\text{g}/\text{ml}$ のCs溶液を100ml得る。このうち40mlをそれぞれ10mlずつサンプルNo.41,42, 43, blk.5に分取し、残った液から1mlを採取して、これを99mlの脱イオン水で希釈し、 $5 \times 10^{-1} \mu\text{g}/\text{ml}$ のCs溶液を100ml得る。同様にこのうち40mlをそれぞれ10mlずつ、サンプルNo.38,39,40,blk.4に分取した。溶液を入れたテフロンボトルは薄片を入れるに先立って60℃一定のオーブン内に定置した。原子吸光測定用のCsCl標準溶液には、市販の $1000 \mu\text{g}/\text{ml}$ のCs \sim 1N塩酸溶液を用いた。この溶液をホールピペットを用いて1ml,2ml,3ml,4mlそれぞれ採り、100cc 栓付フラスコに入れ、それぞれに99ml,98ml,97ml,96mlの脱イオン水を加えて、 $10 \mu\text{g}/\text{ml}$, $20 \mu\text{g}/\text{ml}$, $30 \mu\text{g}/\text{ml}$, $40 \mu\text{g}/\text{ml}$ の標準溶液を得た。以上4種類の濃度の溶液からそれぞれ1mlをホールピペットで採取し、それぞれ99mlの脱イオン水を加えて良くかきまぜた。こうして $0.1 \mu\text{g}/\text{ml}$, $0.2 \mu\text{g}/\text{ml}$

ml, $0.3 \mu\text{g} / \text{ml}$, $0.4 \mu\text{g} / \text{ml}$ のCs標準溶液を作成した。8種類のCs標準溶液は、それぞれ予め洗浄後、乾燥してあったポリエチレン容器に収め、原子吸光法による測定を行う際の検量線作成に用いた。

Ⅲ-3 花崗岩薄片試料のセット

予備実験に基づき、水溶液のCs濃度の変化を知るに十分なだけ収着を行わせるという必要性から、 $3.84 \times 10^{-4} (\mu\text{g} / \text{ml}) \sim 5 \times 10^{-1} (\mu\text{g} / \text{ml})$ の濃度のサンプルNo.1~40に対しては、1枚ずつ、 $5 \times 10^1 (\mu\text{g} / \text{ml})$ の濃度のサンプルNo.41,42,43に対しては2枚ずつ、サンプルNo.44,45,46に対しては5枚の花崗岩薄片試料をセットした。また、花崗岩薄片試料の全ての面から同等にCsの収着が行われる様に、試料とテフロン容器底面、他の試料との間隔を設けるために、Fig Ⅲ-3-1のような直径1mmのステンレスワイヤー製スペーサーを用いて薄片を定置した。実験計画のマトリクスをTable Ⅲ-2-1に示す。

Ⅲ-4 収着量の測定

Ⅲ-4-1 Cs-134の水溶液中濃度変化の測定

Fig.Ⅲ-4-1に示す手順に従い、サンプルNo.1~37のCs-134を用いたものは、花崗岩薄片を浸した後、オープン内に定置し、温度60℃一定に保つ。そして、適当な時間間隔で、Eppendorf社製0.1mlマイクロピペットで溶液を採取する。採取した溶液は、電子天び

んを用いてあらかじめ正確に重量を測ってあったサンプルチューブ（英研チューブ1号）に入れ、再び電子天びんで重量を測定してその差から採取した量を知る。次に、溶液の入ったサンプルチューブはオートウェルガンマシステム（アロカ製、ARC-500）で放射能を測定して、その測定値からサンプル溶液の濃度変化を調べた。またオートウェルガンマシステムはその検出効率に時間変化のある可能性があるため、測定時には既に、測定済みのサンプルを参照用として常に測定する。

Ⅲ-4-2 Cs-134収着量の算出

濃度変化から知ることのできる液相中の核種量の減少は、花崗岩の収着量に容器への収着を加えたもので、真の収着量は、サンプルと同濃度のブランクテストから求めた容器への収着量を除いて、以下の様な計算に基づき算出される。

初期濃度 C_0 ($\mu\text{g Cs/ml}$) = μ_0 (C_i / ml) のサンプルに対して、その1回目のサンプリング量が V_{si} (ml)、カウント数が X_{si} (c.p.m.) とすると、この時の溶液中 C_{si} ($\mu\text{g Cs/ml}$) は、

$$C_{si} = (X_{si} / (V_{si} \times \exp(-\lambda T_i) \times e)) \times (C_0 / (3.1 \times 10^{10} \times 60 \times \mu_0)) \quad (17)$$

λ ; 崩壊定数

T_i ; 経過時間

e ; オートウェルガンマシステムの検出効率

同様にブランクテストに対して、

$$C_{Bi} = \left(X_{Bi} / (V_{Bi} \times e^{-\lambda T_i} \times \epsilon) \right) \times \left(C_0 / (3.1 \times 10^{10} \times 60 \times \mu_0) \right) \quad (16)$$

C_{Bi} : i 回目のブランクテストのサンプリング溶液中 Cs 濃度 ($\mu g / ml$)

X_{Bi} : i 回目のサンプル量 (ml)

n 回目のサンプリング時の液相中核種総量の減少は、

$$C_0 \times 10^{-\left(10 - \sum_{i=1}^n V_{si}\right)} \times C_{sn} \quad (17)$$

このうち、 n 回のサンプリングによる核種量の減少は、

$$\sum_{i=1}^n (V_{si} \times C_{si}) \quad (18)$$

つまり、薄片、及び容器へ移行した核種量は、

$$C_0 \times 10^{-\left(10 - \sum_{i=1}^n V_{si}\right)} \times C_{sn} - \sum_{i=1}^n (V_{si} \times C_{si}) \quad (19)$$

ブランクテストにおいて、容器内へ移行した核種量は、

$$C_0 \times 10^{-\left(10 - \sum_{i=1}^n V_{Bi}\right)} \times C_{Bn} - \sum_{i=1}^n (V_{Bi} \times C_{Bi}) \quad (20)$$

(19)、及び(20)式から、薄片への収着量 Q_n (μg) は、

$$Q_n = \left(10 - \sum_{i=1}^n V_{Bi}\right) \times C_{Bn} - \left(10 - \sum_{i=1}^n V_{si}\right) \times C_{sn} + \sum_{i=1}^n (V_{Bi} \times C_{Bi}) - \sum_{i=1}^n (V_{si} \times C_{si}) \quad (21)$$

と求められる。

III - 4 - 3 $Cs-133$ の水溶液中濃度変化の測定

No. 38 ~ 46 の $Cs-133$ を用いたサンプルは、オープン内に $60^\circ C$ で定置し、適当な間隔で、サンプリングを行い、 5×10^{-1} ($\mu g / ml$) のものは、 0.1 ($\mu g / ml$) ~ 0.4 ($\mu g / ml$) の標準溶液を用いて検量し、また、 5×10^1 ($\mu g / ml$)、 5×10^3 ($\mu g / ml$) のものは後に述べる希塩酸を用いて希釈する方法により、 0.1 ~ 0.4 ($\mu g / ml$)、もしくは $10 \sim$

40(μg/ml)という検量線の範囲に調整して原子吸光法によって濃度を測定する。サンプル採取量は、 5×10^{-1} (μg/ml)のものは0.5ml程度、その他の2つは0.2ml程度で、これは、電子天びんで正確にひょう量する。また希釈液は、 5×10^{-1} (μg/ml)のものに対して3ml,その他のものについては25mlで、これも、電子天びんで正確にひょう量する。測定の手順をFig. III-4-2に示す。希釈は、CsイオンがClイオンの影響を受ける可能性をも考慮して、標準溶液と同等のClイオン濃度を持つように、希塩酸を用いて行った。用いる希塩酸は、0.1~0.4(μg/ml)の濃度範囲に調整するものは市販の塩酸(~13N)を約2500倍に希釈して、 $\sim 5 \times 10^{-3}$ Nとし、また、10~40(μg/ml)の濃度範囲に調整するものは、25倍に希釈して0.52Nとしたものである。

III-4-4 Cs-133収着量の算出

i回目のサンプリング溶液の濃度 C_{si} (μg/ml)は、 5×10^{-1} (μg/ml)のサンプルに対して、

$$0.1 \times V_{0.1}^S + C_{si} \times V_{si} = C_{si}^S \times (V_{0.1}^S + V_{si}) \quad (22)$$

また、ブランクテスト溶液濃度 C_{Bi} に対しても同様に、

$$0.1 \times V_{0.1}^B + C_{Bi} \times V_{Bi} = C_{Bi}^B \times (V_{0.1}^B + V_{Bi}) \quad (23)$$

から求められる。但し、

$V_{0.1}^S$: サンプル溶液の希釈に用いた0.1ppm溶液量(ml)

$V_{0.1}^B$: ブランク溶液の希釈に用いた0.1ppm溶液量(ml)

V_{si} : サンプル溶液量

V_{Bi} : ブランク溶液量

C^S_i : サンプル希釈液濃度の測定値 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)

C^B_i : ブランク希釈液濃度の測定値 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)

こうして得た C^S_i , C^B_i に対して n 回目のサンプリング時の収着量 Q_n は、

$$Q_n = (10 - \sum_{i=1}^n V_{B_i}) \times C_{B_n} - (10 - \sum_{i=1}^n V_{S_i}) \times C_{S_n} + \sum_{i=1}^n (V_{B_i} \times C_{B_i}) - \sum_{i=1}^n (V_{S_i} \times C_{S_i}) \quad (24)$$

により求められる。

M-1 実験結果と考察

M-1-1 花崗岩単位質量当りの Cs 収着量の時間変化

Fig.M-1-1~14に各濃度、各サンプル毎の、花崗岩単位質量あたりのCs収着量 Q/W ($\mu\text{g Cs}/\text{g Granite}$) の時間変化を示す。最後にセットした、サンプル No.3, No.11, No.12, No.13, No.16, No.19, No.22, No.25, No.28, No.31, No.34, No.37以外のサンプルについては平衡到達と認められる。従って最終サンプリング時の値から平衡収着量を花崗岩単位質量あたりのCs収着量 Q/W ($\mu\text{g Cs}/\text{g Granite}$) として求めた。

N-1-2 花崗岩単位質量当りのCs平衡収着量の厚み依存性

Fig.N-1-15に、0.7 ~ 7.0mm の各サンプルに対する Q_e/W ($\mu\text{g Cs/g Granite}$) の厚み依存性を示した。

N-1-3 花崗岩単位質量当りのCs平衡収着量の濃度依存性

各濃度 ($3.84 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^3 \mu\text{g/ml}$) の Q_e/W ($\mu\text{gCs/g Granite}$) に、各平衡時濃度 C_e ($\mu\text{g/ml}$) を対応させたものが、Fig.N-1-16である。収着等温式は、フロインドリッヒ型でよく近似され、フロインドリッヒの式、 $Q_e/W = \alpha C_e^\beta$ において、 $\alpha = 2.288$, $\beta = 0.745$ と求められ、また、 $R^2 = 0.9785$ であった。

N-2 考察

N-2-1 バッチ収着実験に於ける収着量の評価

Fig.N-1-1~14に示したように各サンプルは、No.3,12,13,16,19,22,25,28,31,34,37を除いて平衡到達と見なせる。そして、各厚さの試料に対する平衡時の単位質量当りの核種収着量はFig.N-1-15のとおり、厚さの増加とともに減少している。もし、従来の研究で考えられているように花崗岩体が均一な多孔質媒体とみなせるならば、このような厚み依存性はみられないはずである。しかし、この事が直に、厚みの大きい試料ほど収着に有効な部分の割合が少ない、つまり内部の拡散空隙が均一に有効ではない事を意味するのではない。バッチ収着実験では、容器内核種総量一定という制約条件があるため、収着量が増加すると平衡到達時の水溶液中核種濃度は減少し、空孔内流体中核種濃度も減少するため、総収着量は厚みに比例して増加せず飽和してしまう。岩体自体の性質を知るためにはこの効果を補正して一定濃度の溶液に対して収着が行われた場合の収着量を求める必要がある。この補正を以下のようにして行った。

収着反応はある程度の不可逆性をふくむものである。そこで、バッチ収着反応実験に対しては、収着密度分布は、薄片内で様にはならない。これは収着と脱着の際の収着量-濃度曲線が異なるため、各点における流体濃度が、0から増加して最大となり、そしてまた減少して平衡濃度となる時に、最終的収着量が濃度変化の履歴を反映してしまい一定にならないためである。一方、完全に可逆な反応を考えると平衡収着量は平衡濃度を反映するものであり薄片内で一定になる。そして、この両者に関きが生じるのは、バッチ収着実験ゆえのことである。補正は終始一定の濃度 C_0 で収着を行った場合の値を求めることであ

るからこの場合には流体濃度の最大値も、平衡濃度も C_0 で一致し、つまり平衡収着量に分布はみられなくなる。つまり、実際の反応を、一定濃度 C_0 に対する収着を行った場合に補正した値は、可逆反応を仮定して補正した場合と同じになる。そして、可逆反応を仮定して収着量を補正することは、容易に以下の手続きによって行うことができる。

即ち、平衡濃度 C_e ($\mu\text{g}/\text{ml}$) に対する単位質量当り核種収着量 q_e ($\mu\text{g}/\text{g}$) を、初期濃度 C_0 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) 一定の条件下で収着させた場合の収着量 q_0 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) に補正するには、Fig. N-1-16 で求めた収着等温式のプロンドリッヒパラメーター $\beta = 0.74$ を用いて、

$$q_0 = q_e (C_0 / C_e)^{0.74} \quad (25)$$

とすればよい。

N-2-2 有効拡散空隙の不均一性を考慮したモデル

薄片内有効拡散空隙に不均一性のある場合、薄片内の核種収着密度に対して以下のようなモデルを立てた。

まず、薄片表面に平行な面内では、常に反応は一様であるとし、次に有効拡散空隙は平均的長さ λ を持つと仮定する。この場合、核種収着密度 q は深さ方向の距離 t にのみ依存し、次の式を満たす。

$$dq(t) / dt = -q(t) / \lambda \quad (26)$$

$$q(t) = A \exp(-t / \lambda) \quad (27)$$

A ; 定数

薄片試料では、両側の面から溶液が浸入することを考えれば、

$$\begin{aligned}
 Q / W &= 2 \int_0^T q(t) dT / \rho T \\
 &= 2A\lambda (1 - \exp(-T/\lambda)) / \rho T \quad (28)
 \end{aligned}$$

(28)式を用いて実験結果及び、実験結果を $N-2-1$ で述べたような方法で補正した値に対して、最小自乗法でフィッティングした理論曲線を、実験値とともにそれぞれ、Fig. $N-2-1$ 、Fig. $N-2-2$ に示す。この時、

$$\begin{aligned}
 A &= 0.074 \sim 0.095 \quad (\mu g / cm) , \\
 \lambda &= 0.03 \sim 0.153 \quad (cm) \quad \text{となる。}
 \end{aligned}$$

実際の処分場周辺の岩体中にある亀裂と亀裂の間隔は $5 \sim 50m$ と考えられている。この間隔に比して λ は十分に小さい値である。従って、亀裂間の岩体は均一に有効ではなくその影響を考慮すべきである。

$N-2-3$ 鉱物組成による収着量のばらつき

Fig. $N-2-1$ の通り、サンプル間のばらつきは厚みの大きい試料よりも、薄い試料の方が大きくなっている。このことは、次のように説明される。

Fig. $N-2-3$ に示すように、 $0.7mm$ 厚の薄片では表、裏が同一の鉱物組成を示している。このことは、表面の鉱物組成がそのまま試料の鉱物組成を表していることになる。第II章で述べたように、鉱物によって、その吸着量が大きく異なることを考えればサンプルごとの鉱物組成のばらつきが収着量を左右する大きな要因であると思われる。 $7.0mm$ 厚の薄片では表裏が全く異なる鉱物組成を示し1つの試料内の鉱物分布が平均され、サンプル間のばらつきは小さくなると予想される。

V 結論及び今後の課題

花崗岩薄片試料を用い、種々の厚み、濃度に対して 60 °C で収着実験を行い以下のような結果を得た。

- (1) 収着には、濃度依存性があり、 $3.84 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^3 \mu\text{g} / \text{ml}$ の広い範囲にわたりフロイドリッヒの収着等温式 $Q/W = \alpha C^\beta$ でよく近似できる。パラメーター α 、 β は、 $\alpha = 2.29$ 、 $\beta = 0.75$ となった。
- (2) 約 1500 時間の収着実験の結果、収着量はすべての厚みに対して平衡みに達し、花崗岩単位質量あたりの平衡収着量は厚み依存性を示した。
- (3) この厚み依存性を説明するために、岩体内有効拡散空隙が不均一であり有効拡散空隙に平均的長さ λ の存在するモデルを考えた。これによれば、バッチ収着実験による濃度変化を補正した実験値に対し、 $\lambda = 0.153 \text{cm}$ と求められ、実際の処分場周辺の岩体中にある亀裂と亀裂の間隔は 5 ~ 50m であることを考えれば十分に小さい値となった。従って、従来の均一媒体モデルではなく、有効拡散空隙の不均一性を考慮する必要のあることがわかる。

今後の課題として、次のようなことが、挙げられる。

- (1) 収着に引き続いて脱着実験を行ってその特性を知り、不可逆性を考慮した核種移行モデルを導出する。
- (2) autoradiography, SEM 等を用いて、固相内の収着の状態を調べる。
- (3) 薄片を用いる収着量評価法について、その誤差評価を行う。

Table I-1 標準的花崗岩層に関する水文学特性の想定例¹

		透水係数	間隙率	移動速度(1)	移動時間(2)
岩体平均					
(深度)	1 m	10^{-7}	3×10^{-3}	3.33×10^{-5}	951
	500 m	10^{-10}	10^{-5}	1×10^{-5}	3,170
亀裂域 (引張り)					
(深度)	1 m	10^{-5}	3×10^{-2}	3.33×10^{-4}	95
	500 m	10^{-8}	10^{-4}	10^{-4}	317
亀裂域 (せん断)					
(深度)	1 m	5×10^{-7}	5×10^{-3}	1×10^{-4}	317
	500 m	5×10^{-10}	1.7×10^{-5}	3×10^{-5}	1,057
亀裂域 (圧縮)					
(深度)	1 m	10^{-6}	5×10^{-3}	2×10^{-4}	159
	500 m	10^{-9}	1.7×10^{-5}	6×10^{-5}	529

(1) 単位動水勾配当たりの速度 = 透水係数 / 間隙率

(2) たとえば動水勾配 = 0.001、移動距離 = 1 kmの場合

Table II-2-1

Calculated cesium diffusivities (D , m^2/s) in the granite samples.³

Finnsjön	Studsvik	Stripa	Stripa ^a
$1.3(\pm 0.4) \times 10^{-13}{}^b$	$1.7(\pm 0.6) \times 10^{-13}{}^b$	$5.3(\pm 0.1) \times 10^{-14}$	$5.8(\pm 0.3) \times 10^{-14}$

^a Reference sample of fresh polished Stripa granite.

^b Corrected for the over-estimated penetration depth due to the surface roughness.

Table II-3-1

Parameter Values in Eqs. (7) and (8), Obtained
by Fitting Experimental Data⁴

	Finnsjoen		Stripa	
	Strontium	Cesium	Strontium	Cesium
β	0.93	0.54	1.07	0.66
k_U	0.79×10^{-2}	3.0×10^{-2}	0.13×10^{-2}	0.39×10^{-2}
k_A	0.7×10^{-4}	1.9×10^{-4}	0.7×10^{-4}	1.2×10^{-4}

Table II-2-2
 Effective Pore Diffusivities $D_p \epsilon_p$ for Cesium and Strontium in Finnsjoen Granite and Stripa Granite⁴

Particle Size Fraction (mm)	Finnsjoen Granite		Stripa Granite	
	Cesium, $D_p \epsilon_p$ (m^2/s)	Strontium, $D_p \epsilon_p$ (m^2/s)	Cesium, $D_p \epsilon_p$ (m^2/s)	Strontium, $D_p \epsilon_p$ (m^2/s)
0.100 to 0.120	0.85×10^{-12}	0.45×10^{-12}	0.29×10^{-12}	0.011×10^{-12}
0.200 to 0.250	2.8×10^{-12}	1.6×10^{-12}		
0.375 to 0.43	3.8×10^{-12}	3.5×10^{-12}		
1.0 to 1.5	37×10^{-12}	4.4×10^{-12}	0.98×10^{-12}	1.0×10^{-12}
2.0 to 3.0	12×10^{-12}	11×10^{-12}		
4.0 to 5.0	16×10^{-12}	24×10^{-12}		

Table II-4-1

Distribution coefficients (K_d , kg/kg) for cesium on rock forming and fracture minerals. ³(Aqueous phases synthetic groundwater, pH 8.2; nuclide concentration $<10^{-6}$ M).

Solid	K_d (kg/kg)	Solid	K_d (kg/kg)
Quartz	1	Biotite	650
Plagioclase	11	Muscovite	600
Microcline	177	Hornblende	214
Calcite	7	Finnsjö granite	490
Chlorite	129	Studsvik "	1110
Epidote	19	Stripa "	150

Table III - 1 - 1 The Chemical Composition of Granite samples

SiO ₂ (%)	73.03
TiO ₂	0.36
Al ₂ O ₃	12.23
Fe ₂ O ₃	0.79
FeO	1.61
MnO	n.d.
MgO	0.62
CaO	2.61
Na ₂ O	2.96
K ₂ O	4.50
H ₂ O	0.53
H ₂ O	0.30
P ₂ O ₅	0.05
total	99.59

Ba (ppm)	1,500
Sr	130
B	6
Ga	20
V	tr.
Pb	17
Cr	3

density 2.62 g/cm³

porosity 0.78 %

Table III-1-1 The Mineralogic Composition of Granite Samples

mineral	geometry (%)	specific weight	weight (%)
quartz	42.5	2.65	42.5
potassium feldspar	25.1	2.55	24.2
plagioclase	26.8	2.65	26.8
biotite	5.6	3.00	6.3
hornblend	0.1	3.20	0.1

Table III-1-2 The Characteristics of Granite Samples

sample No.	weight(g)	thickness (cm)	surface area(cm ²)
1	.641	.081	6.792
2	.657	.084	6.811
3	.627	.08	6.786
4	1.05	.129	7.094
5	.95	.121	7.043
6	.97	.122	7.05
7	.97	.123	7.056
8	.98	.121	7.043
9	.97	.122	7.05
10	.94	.118	7.025
11	.98	.121	7.043
12	.94	.121	7.043
13	.94	.118	7.025
14	1.372	.167	7.332
15	1.38	.166	7.326
16	1.413	.172	7.364
17	1.865	.228	7.716
18	1.851	.228	7.716
19	1.882	.227	7.71
20	2.247	.275	8.011
21	2.292	.275	8.011
22	2.206	.276	8.017
23	2.583	.323	8.313
24	2.626	.323	8.313
25	2.671	.326	8.332

Table III-1-2 The Characteristics of Granite Samples

sample No.	weight(g)	thickness (cm)	surface area(cm ²)
26	4.076	.502	9.437
27	4.054	.501	9.431
28	4.136	.5	9.425
29	5.861	.702	10.694
30	5.891	.702	10.694
31	5.75	.704	10.707
32	.95	.12	7.037
33	.95	.12	7.037
34	.95	.119	7.031
35	1.06	.129	7.094
36	.94	.118	7.025
37	.97	.12	7.037
38	1.04	.13	7.1
39	.94	.121	7.043
40	.99	.123	7.056
41	1.9	.122	14.1
42	1.86	.12	14.07
43	1.92	.121	14.09
44	4.94	.122	35.25
45	4.73	.119	35.15
46	4.87	.121	35.22
47	6.76	.121	49.3

Table III-2-1 The Condition of Experiment

	thick.	0.7	1.2	1.7	2.2	2.7	3.2	5.0	7.0
	conc.	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
Cs134	3.84×10^{-4} ppm		△						
	3.84×10^{-3} ppm	○	○ △	○	○	○	○	○	○
	3.84×10^{-2} ppm		△						
Cs133	5.0×10^{-1} ppm		△						
	5.0×10^1 ppm		△						
	5.0×10^3 ppm		△						
Number of Samples		47			Number of Blank Tests		6		

Temperature

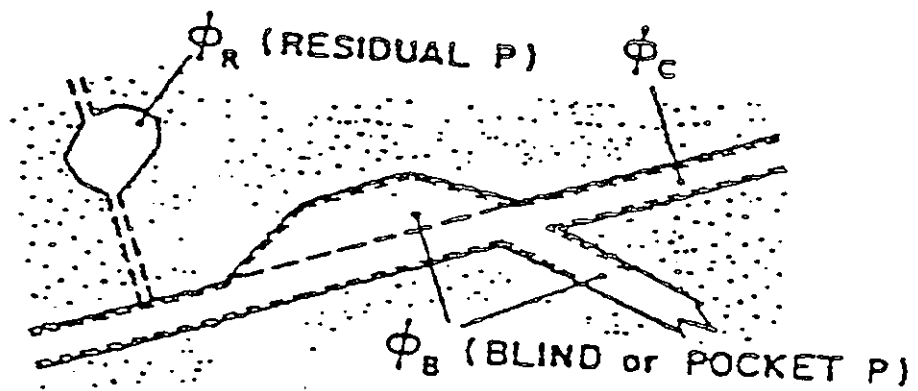
60 °C

○

Thickness Dependence

△

Concentration Dependence



ϕ_C : CONNECTING POROSITY

ϕ_{AV} : AVAILABLE POROSITY
 ($\phi_{AV} = \phi_C + \phi_B$)

ϕ_P : POTENTIAL POROSITY
 ($\phi_P = \phi_{AV} + \phi_R$)

τ : TORTUOSITY
 ($\tau = \phi_{AV} / \phi_C$)

P : POROSITY

Fig II-1-1 Basic pore structure model. ²

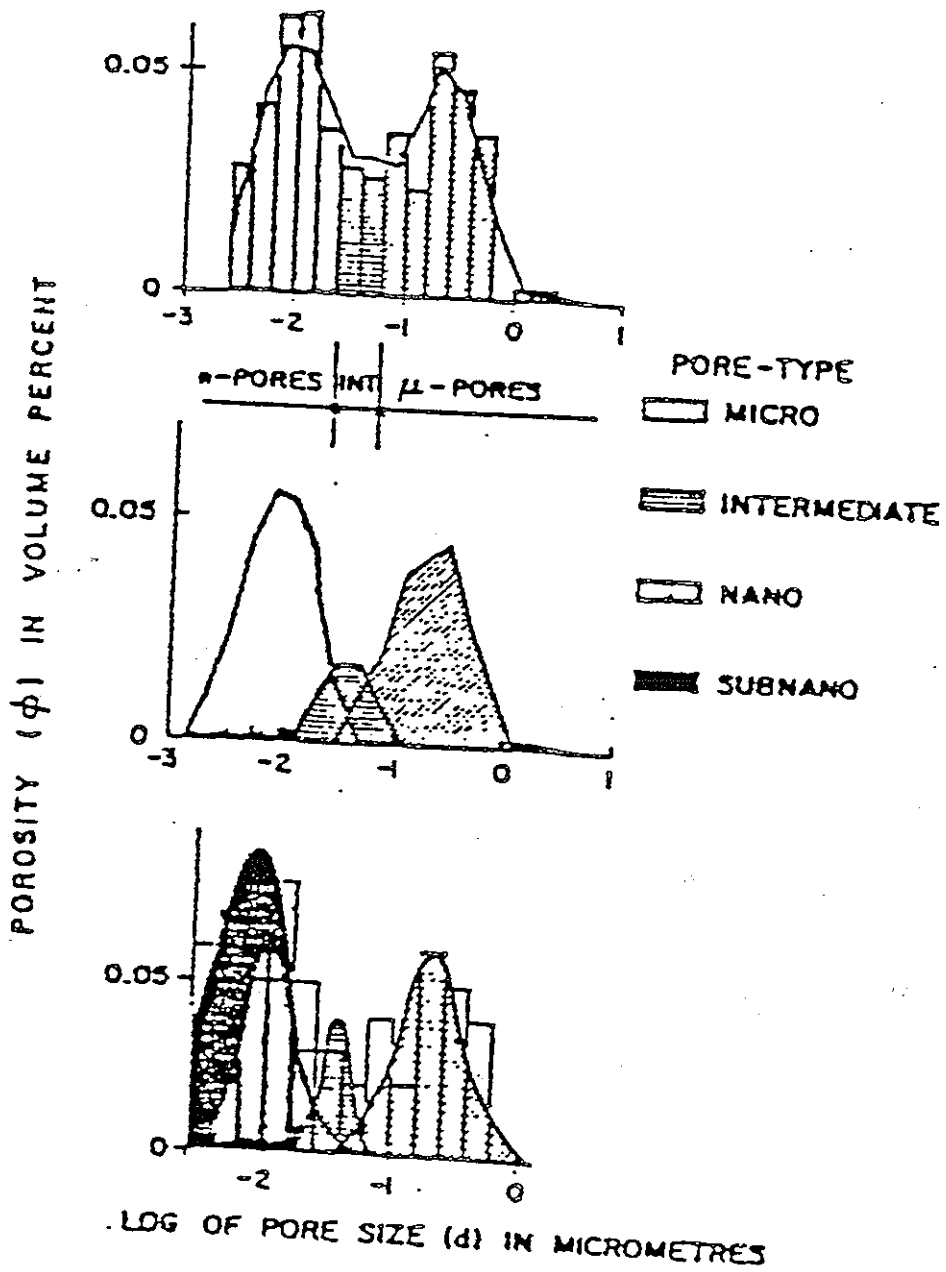
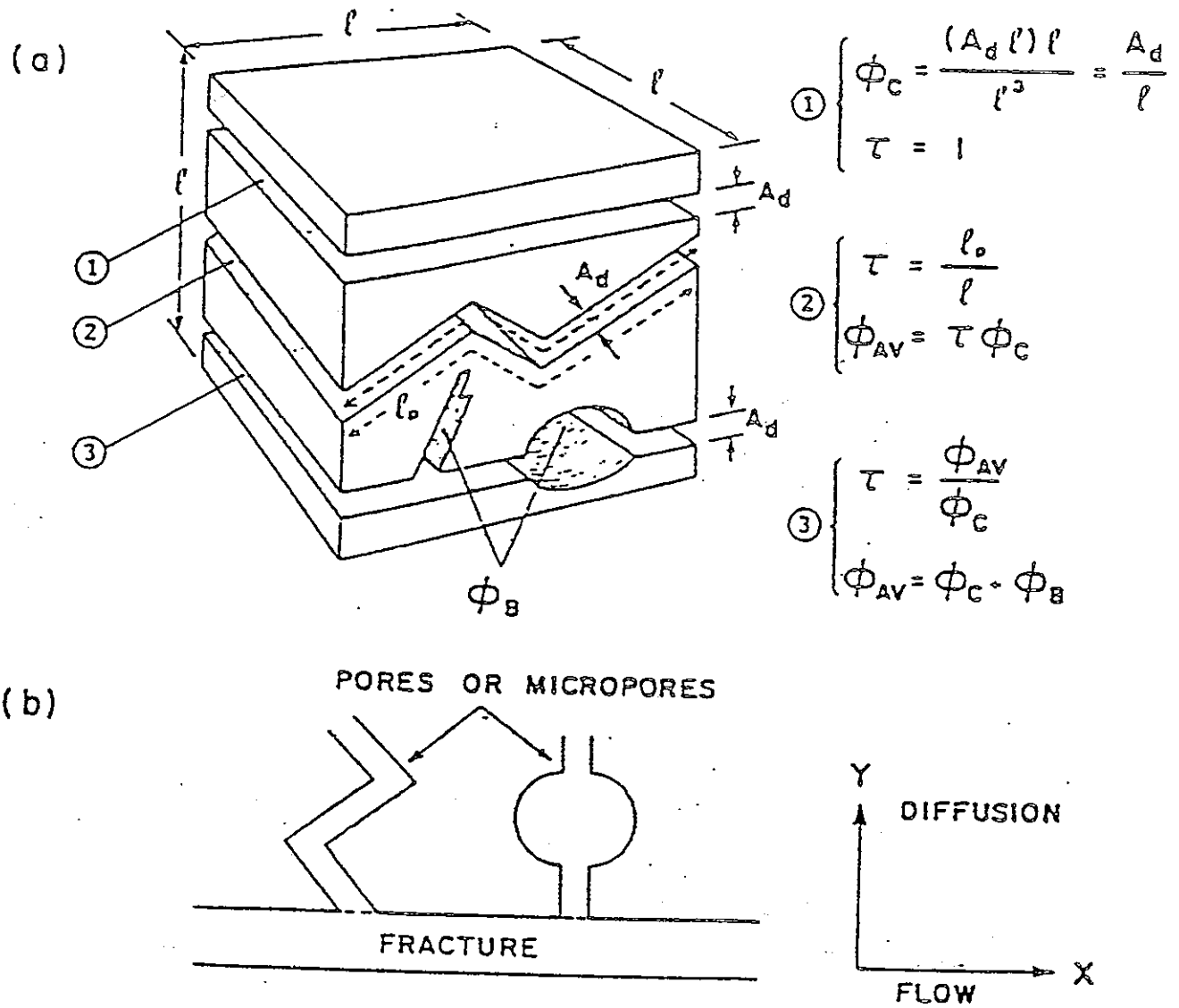


Fig II-1-2 Pore size distribution model (from reference [8]).²

PRINCIPAL PORE PARAMETERS



FigII-1-3 Pore parameters that influence radionuclide migration. 2

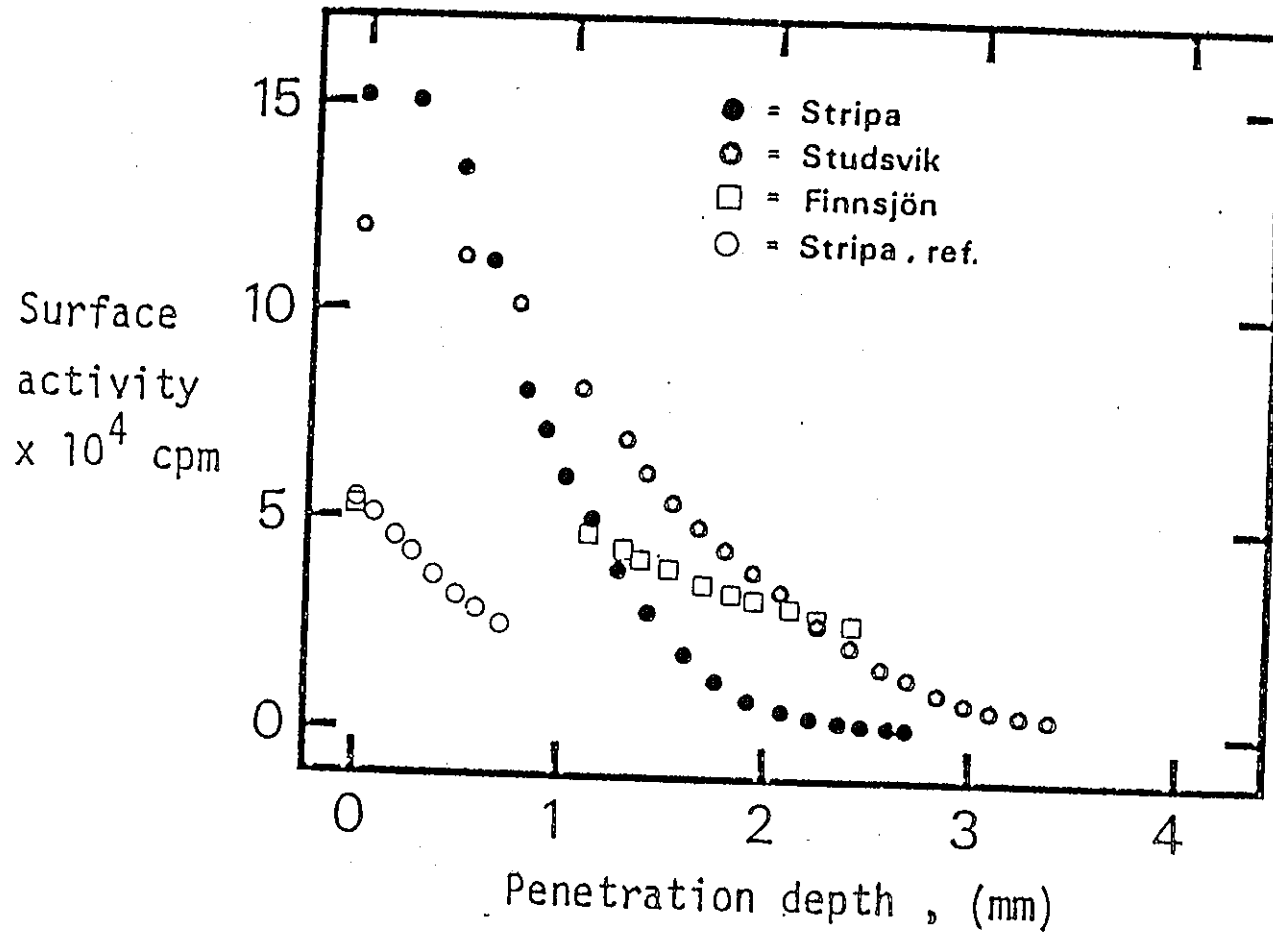


Fig II-2-1 Concentration profiles of ^{137}Cs in granite³.

Note : The high diffusion through the 0.2 mm thick fracture coating on the Stripa granite.

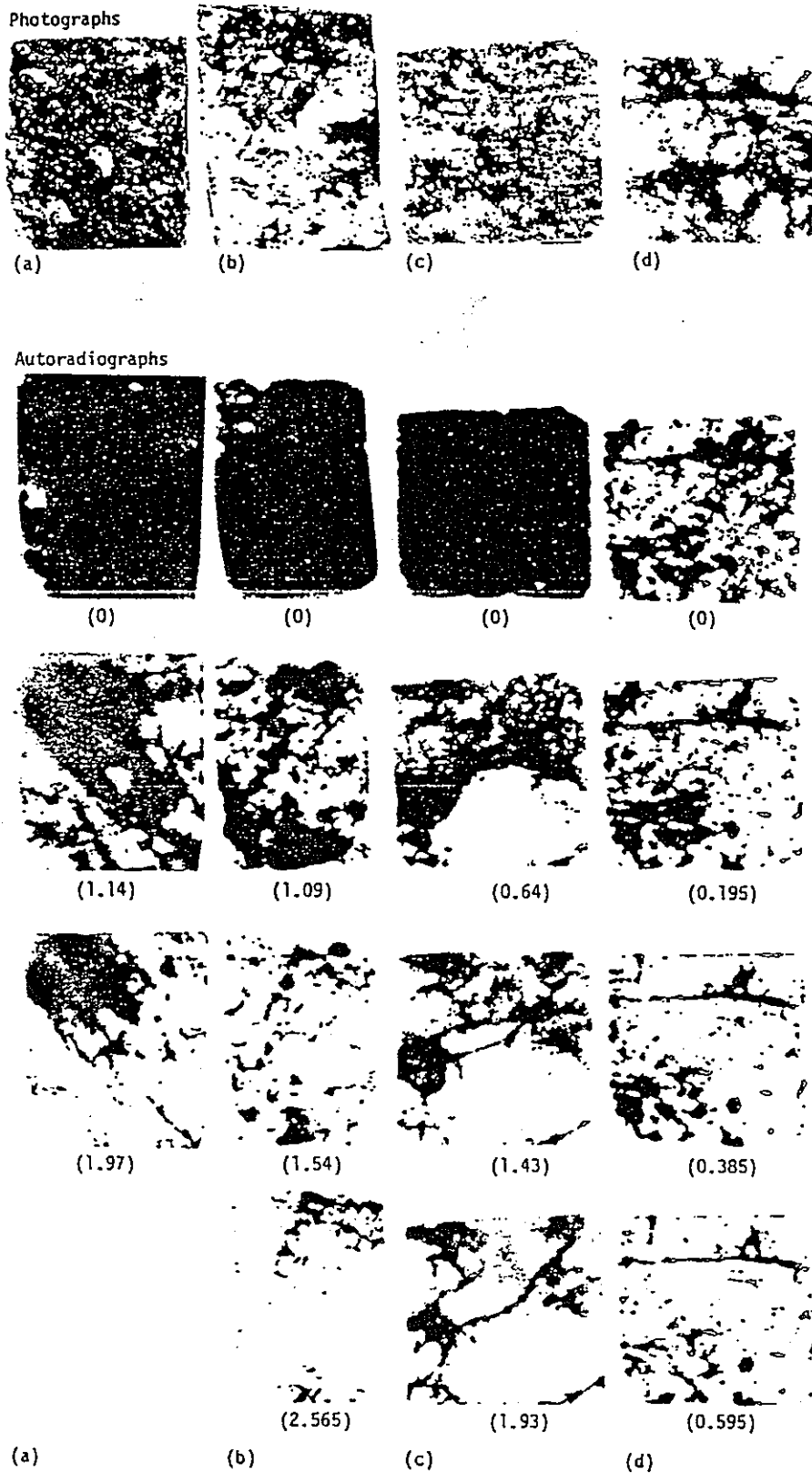


Fig II-2-2³ Photographs and autoradiographs (next page) showing diffusion of ^{137}Cs after 3 months in (a) Finnsjón granite, (b) Studsvik granite, (c) Stripa granite and (d) fresh surface of Stripa granite. Penetration depth in mm given in parenthesis.

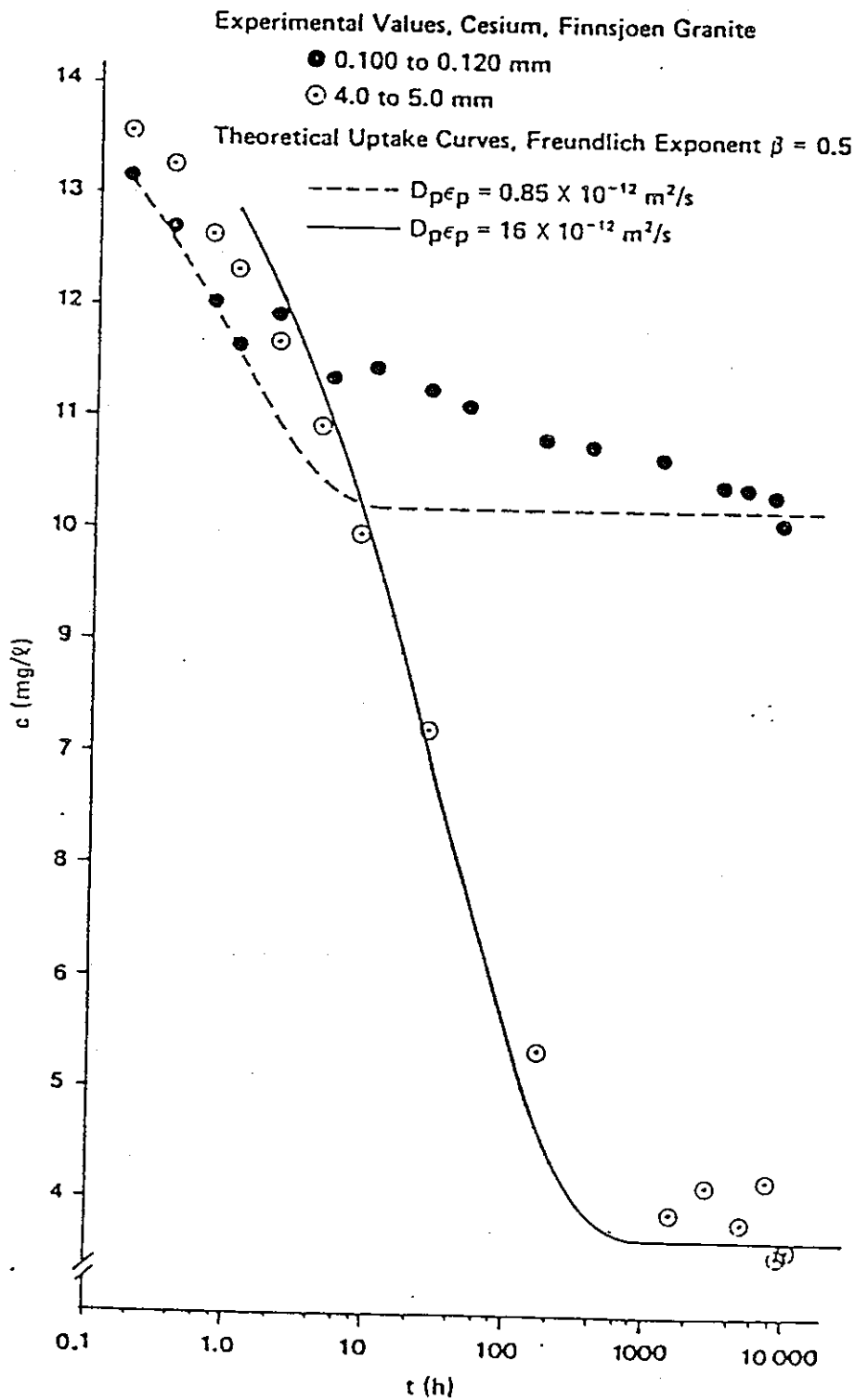


Fig. 11-2-3 The fit of the diffusion model to the experimental uptake curve for cesium on Finnsjoen granite.⁴

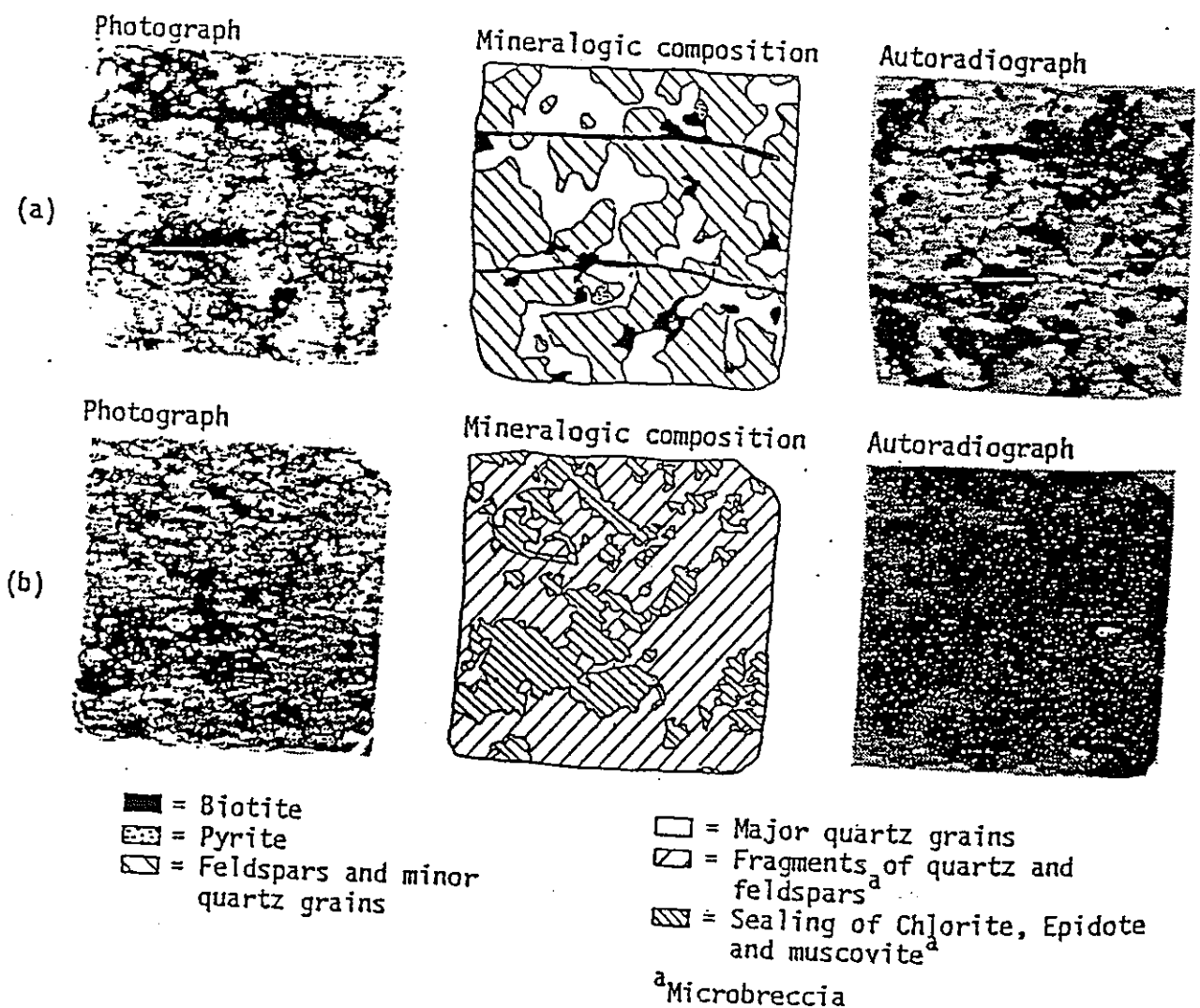


Fig. 11-4-1 Autoradiographs of ^{137}Cs on (a) fresh polished surface and (b) old fracture surface of Stripa granite.³

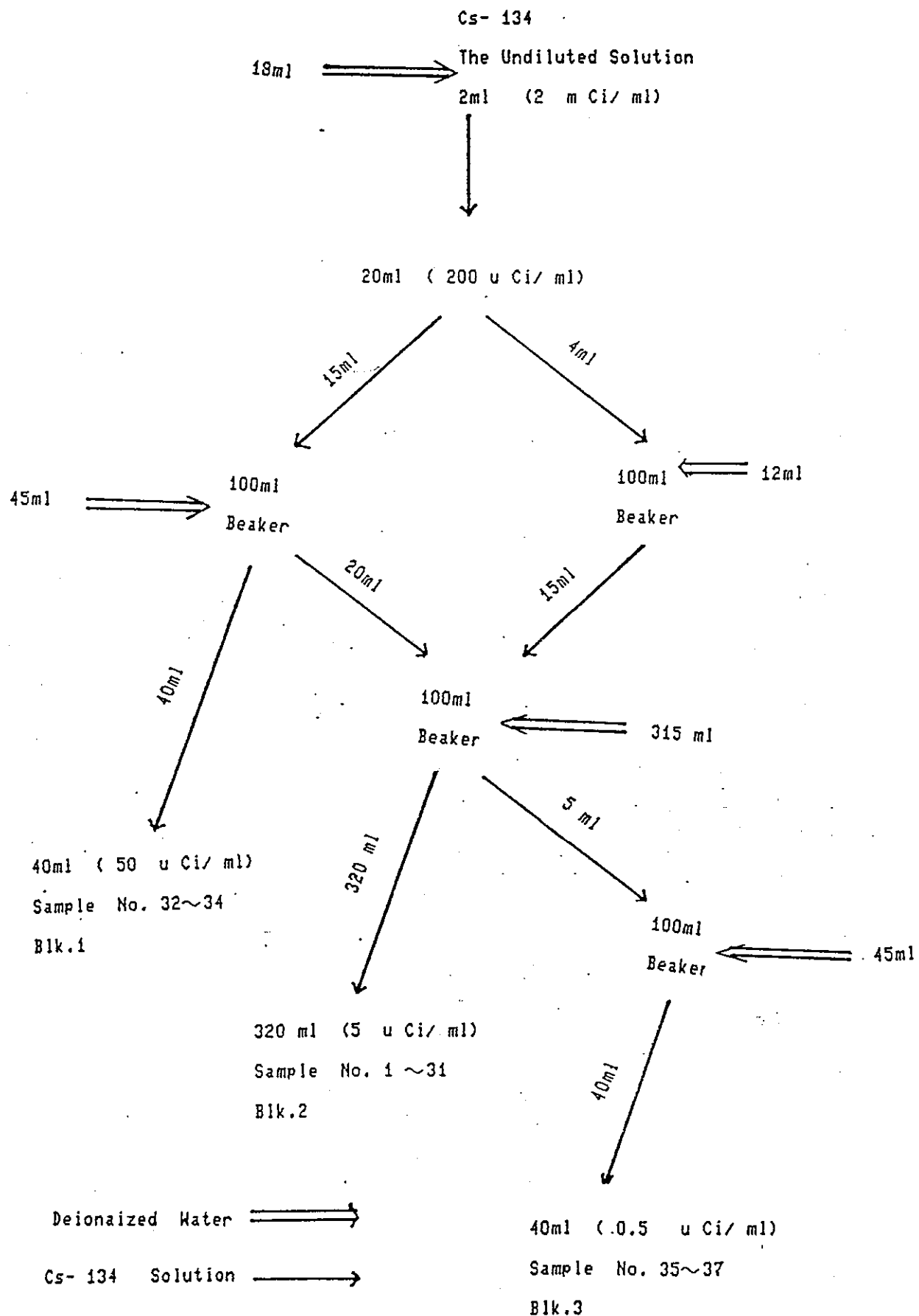


Fig. III - 2 - 1 The Procedure of preparing Cs- 134 Solution

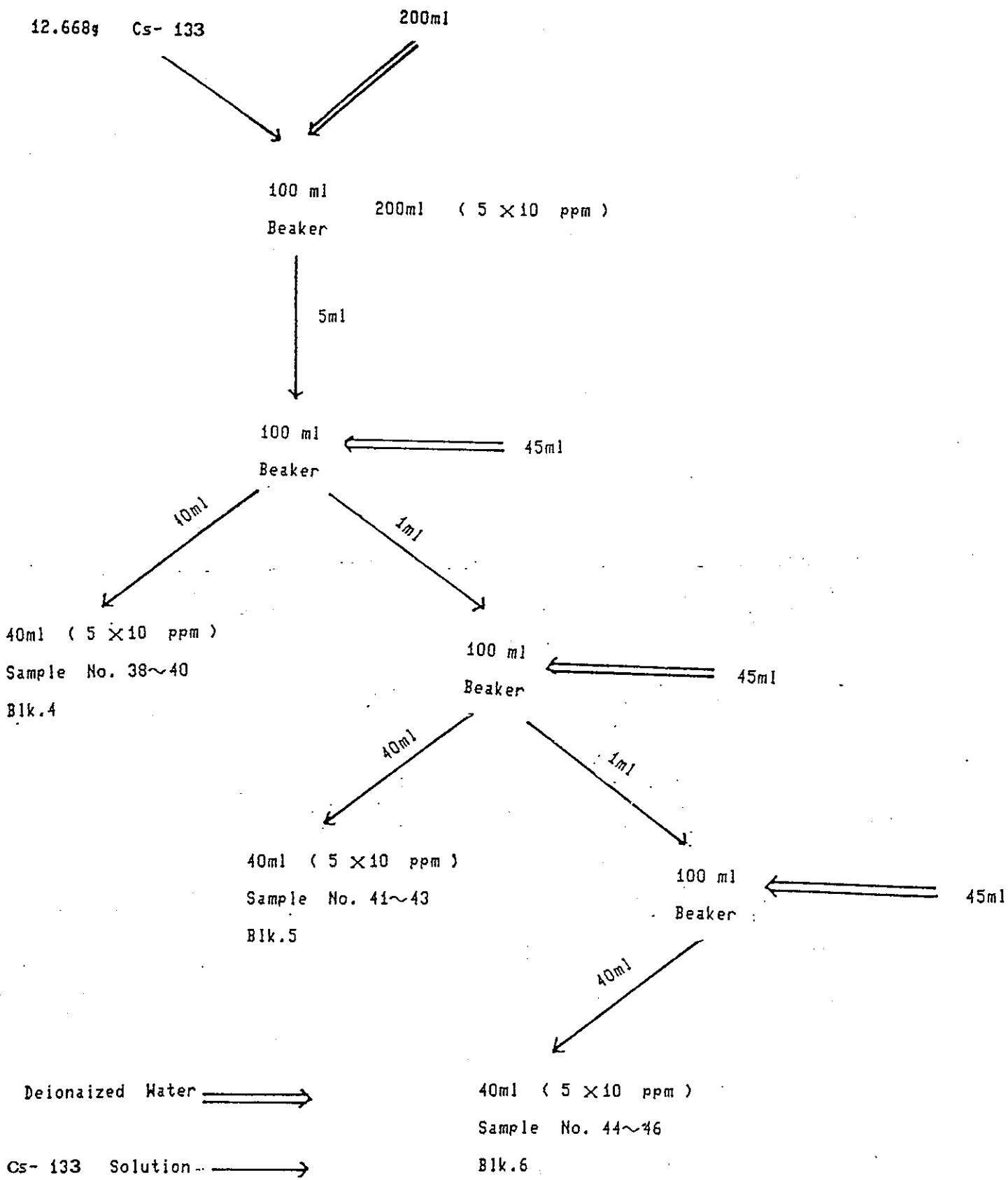


Fig. III - 2 - 2 The Procedure of preparing Cs- 133 Solution

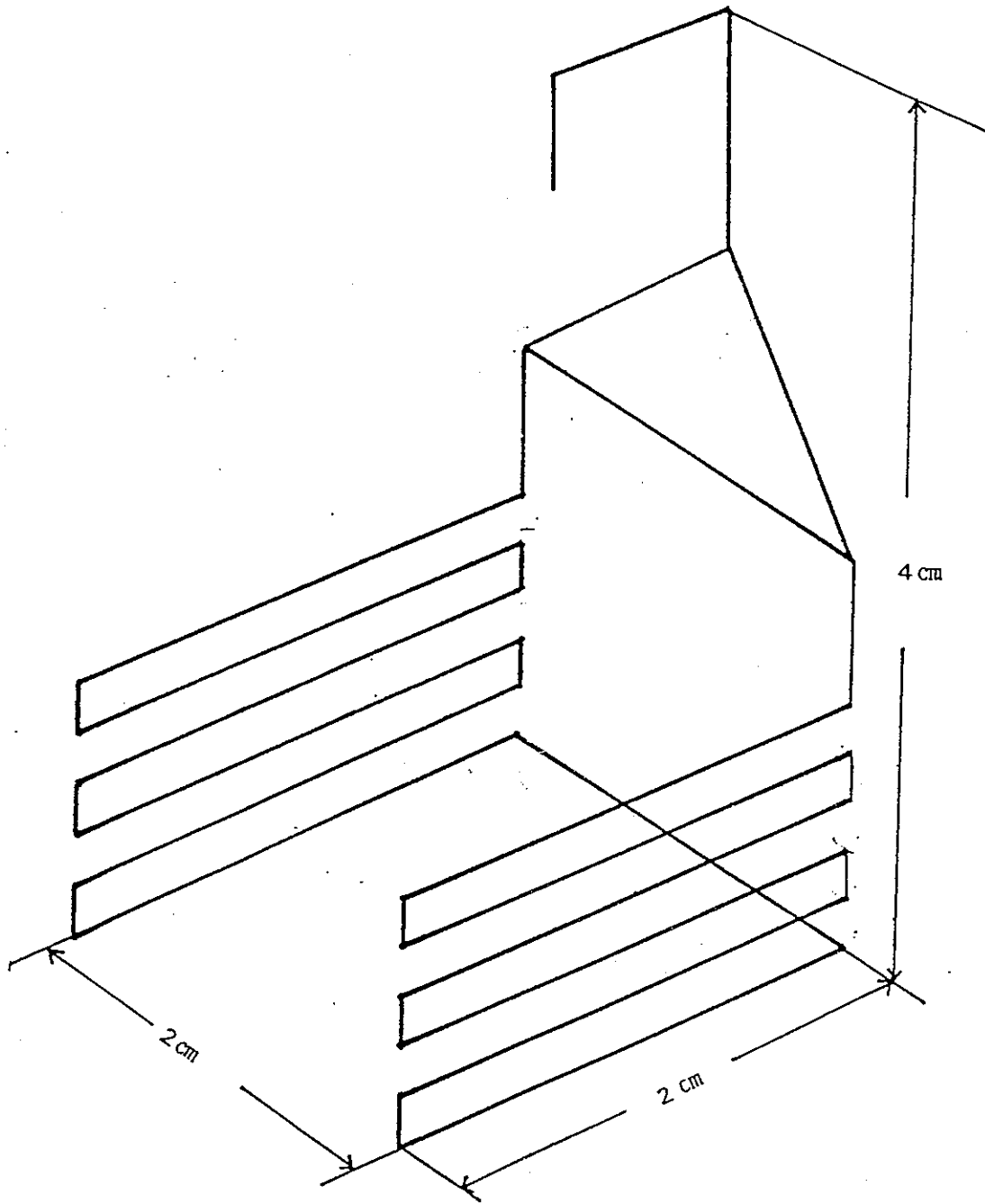


Fig. III-3 -1 The Spacer for Thin Plates

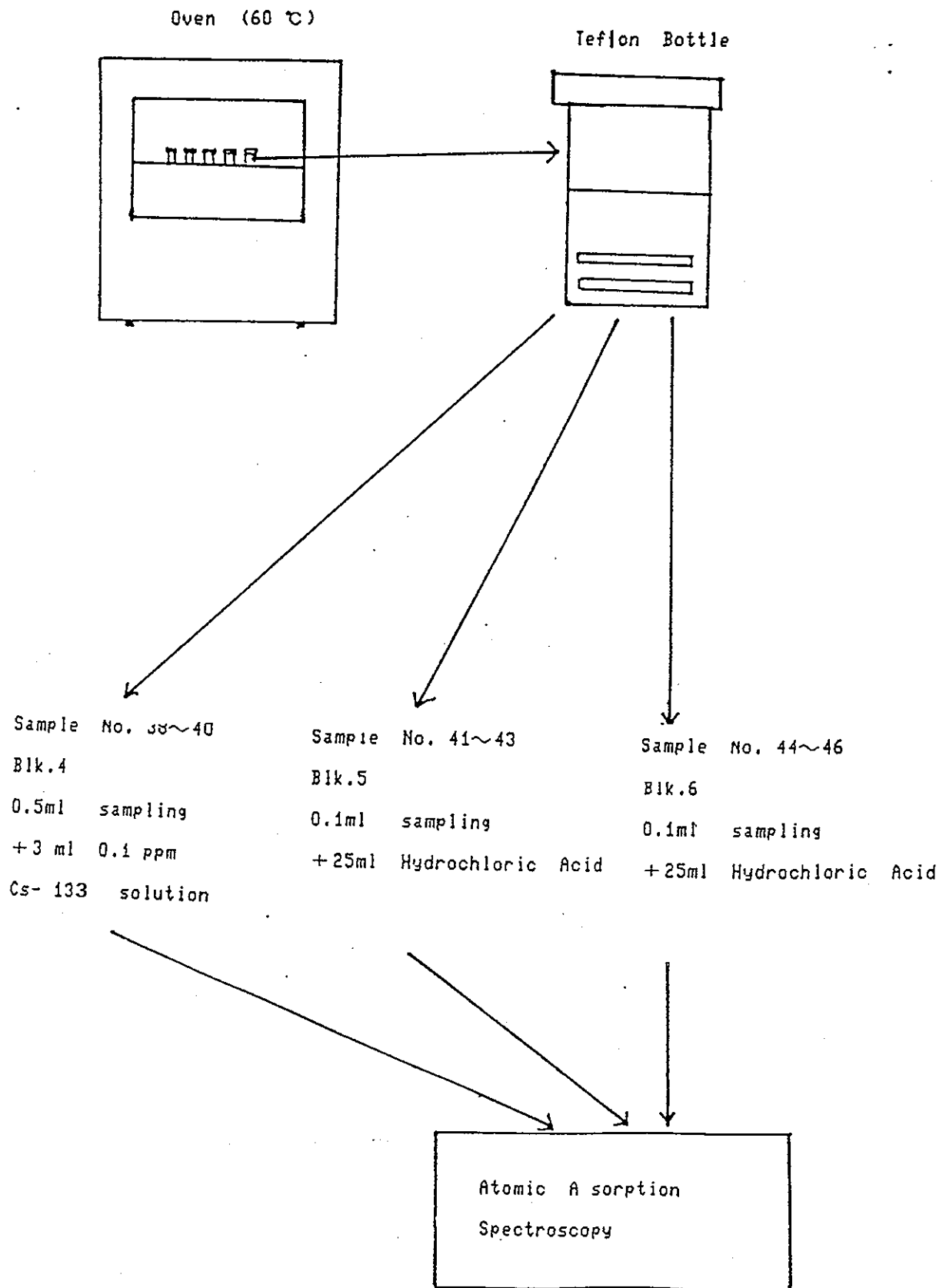


Fig. III - 4 - 2 The Procedure of Measuring
the Concentration of Cs- 133 Solution

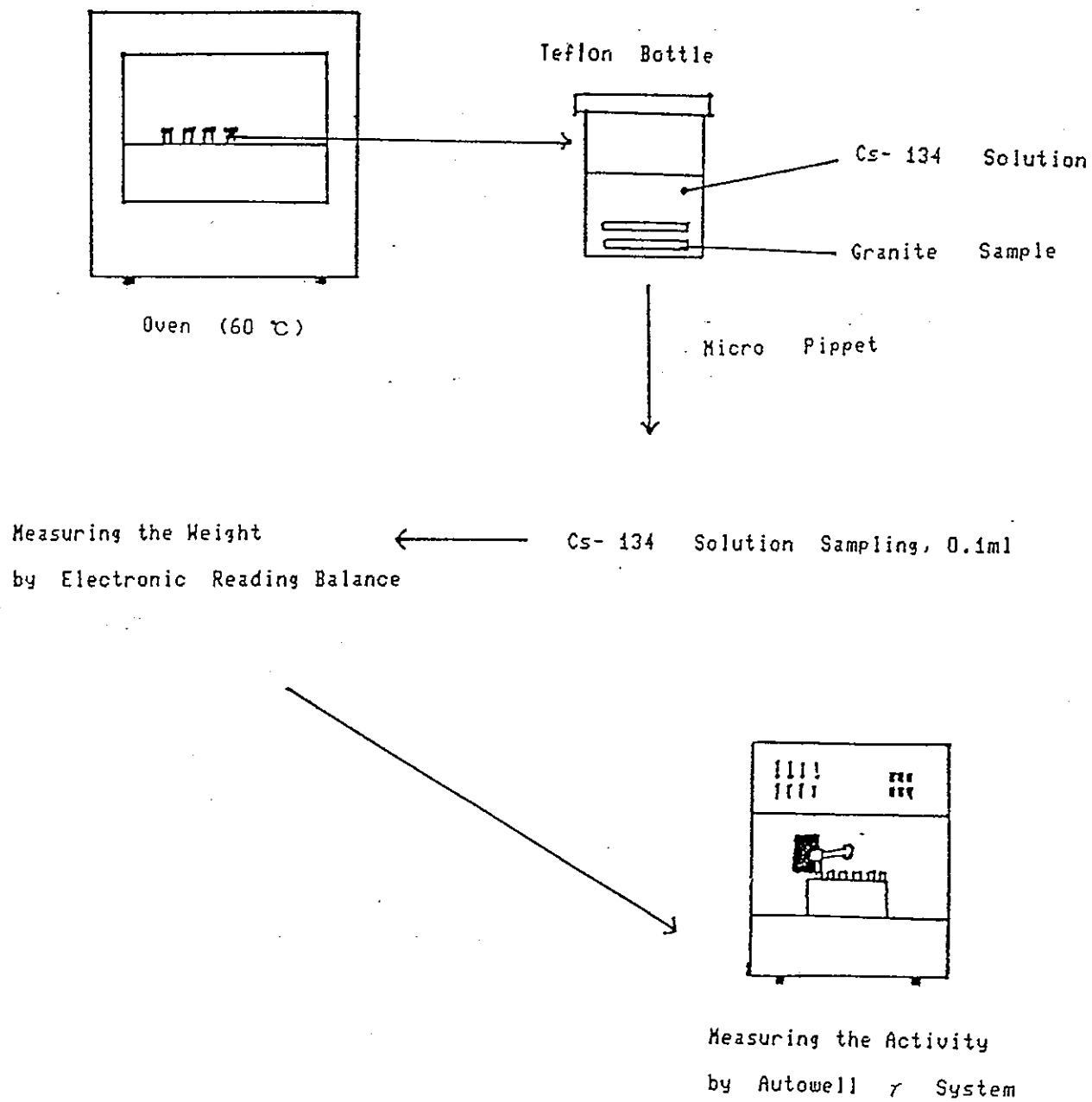


Fig. III - 4 - 1 The Procedure of Measuring The Concentration of Cs- 134 Solution

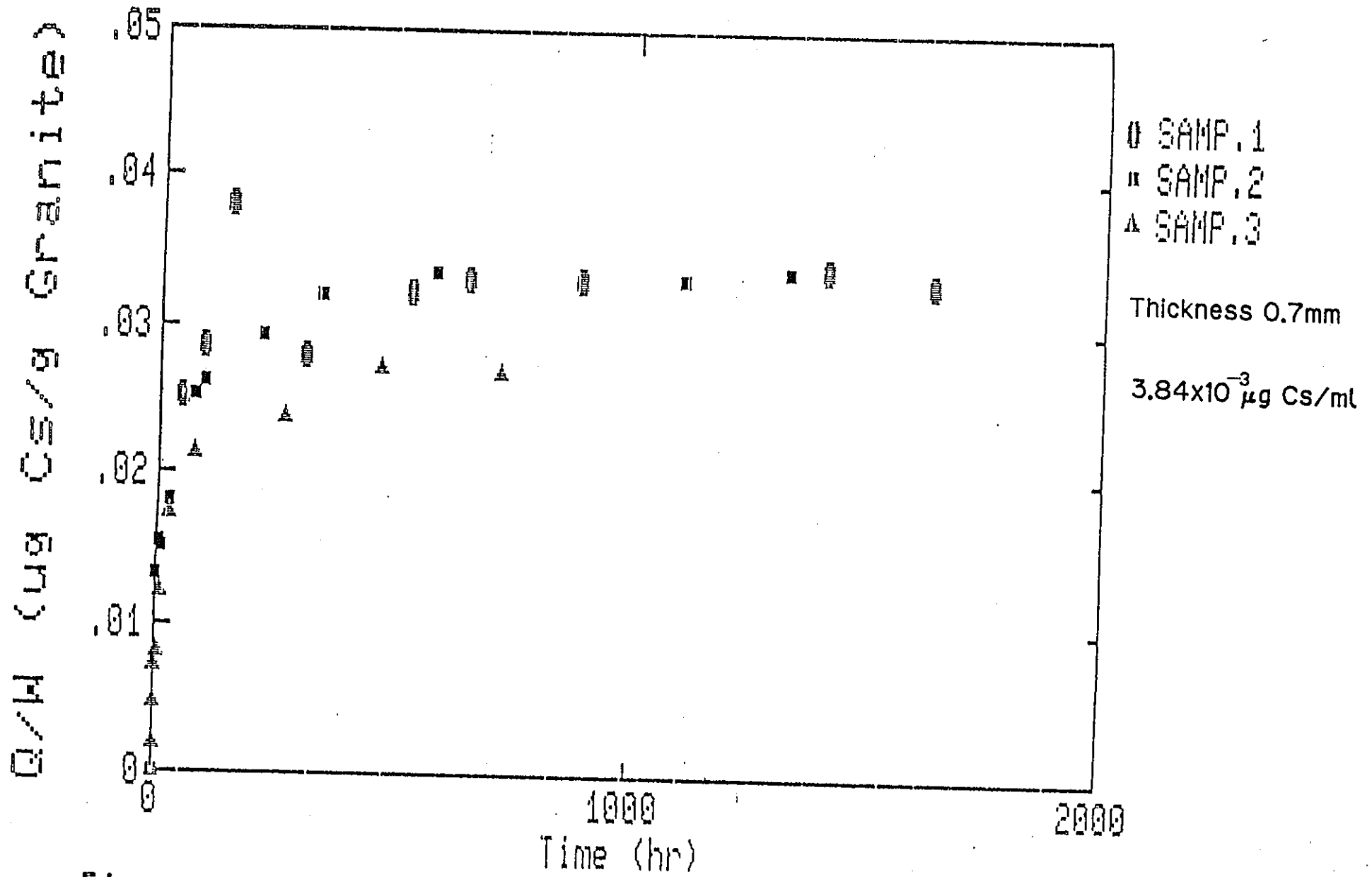


Fig IV-1-1 The Time Dependence of Q/W

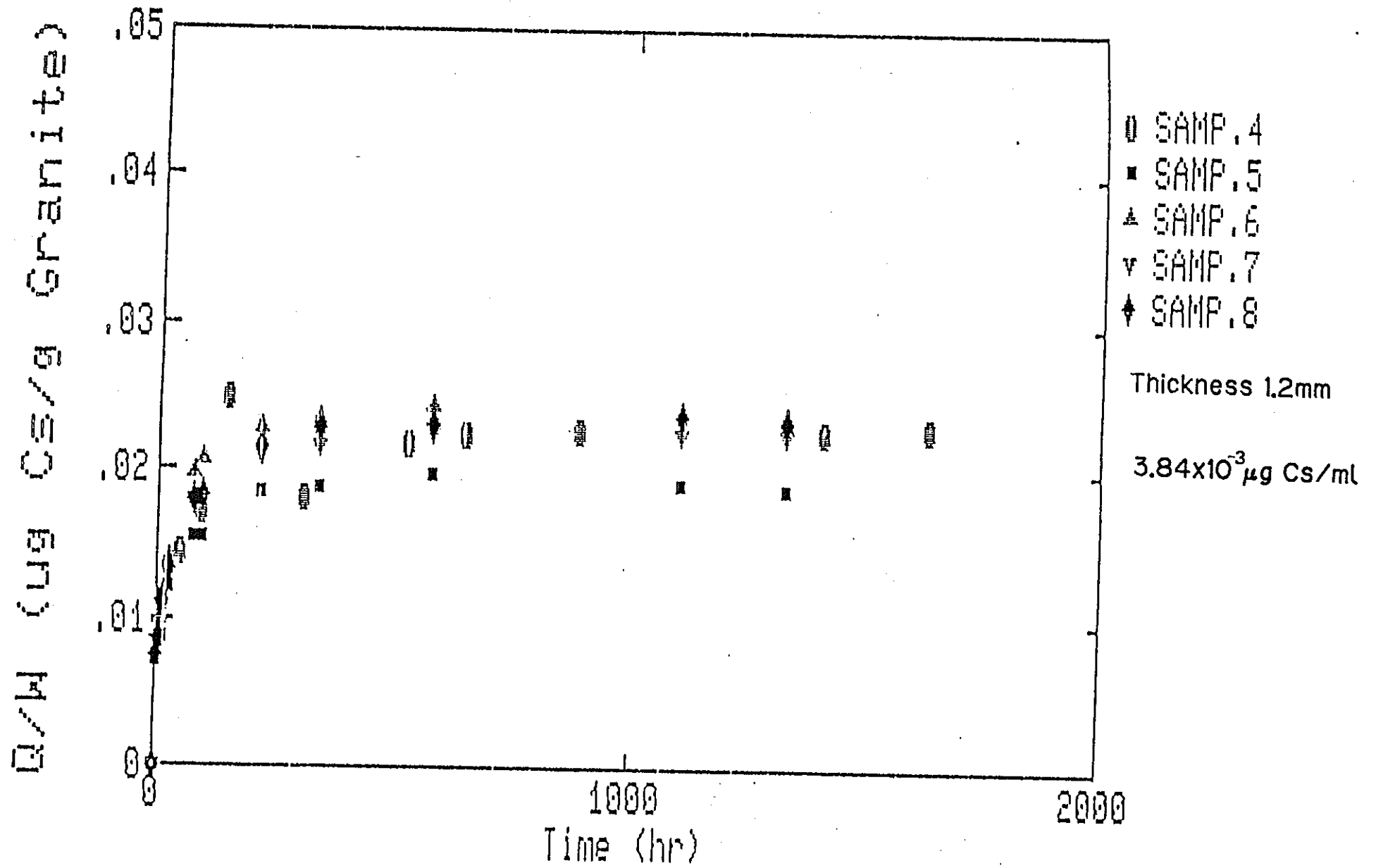


Fig IV-1-2 The Time Dependence of Q/W

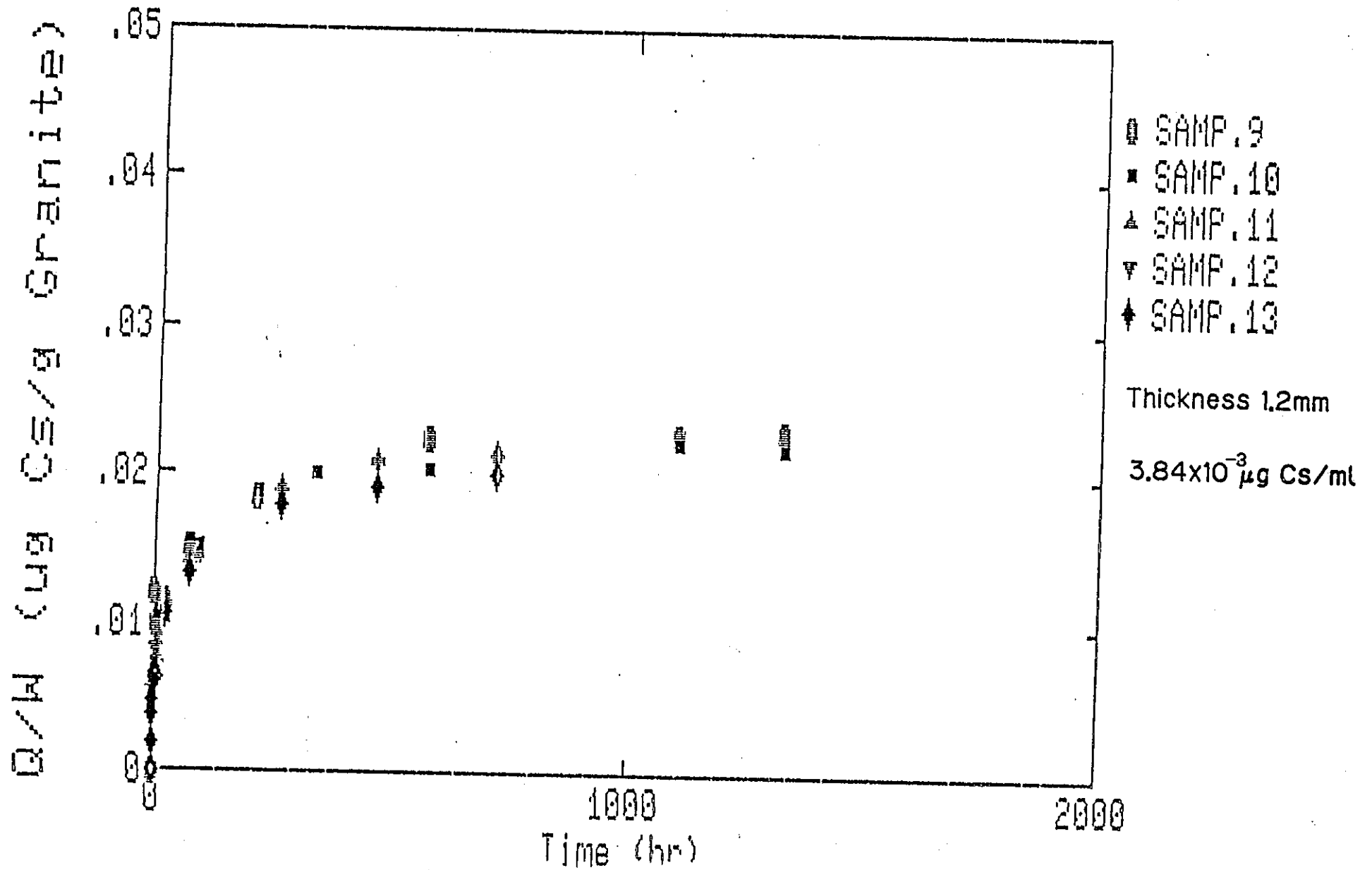


Fig IV-1-3 The Time Dependence of Q/W

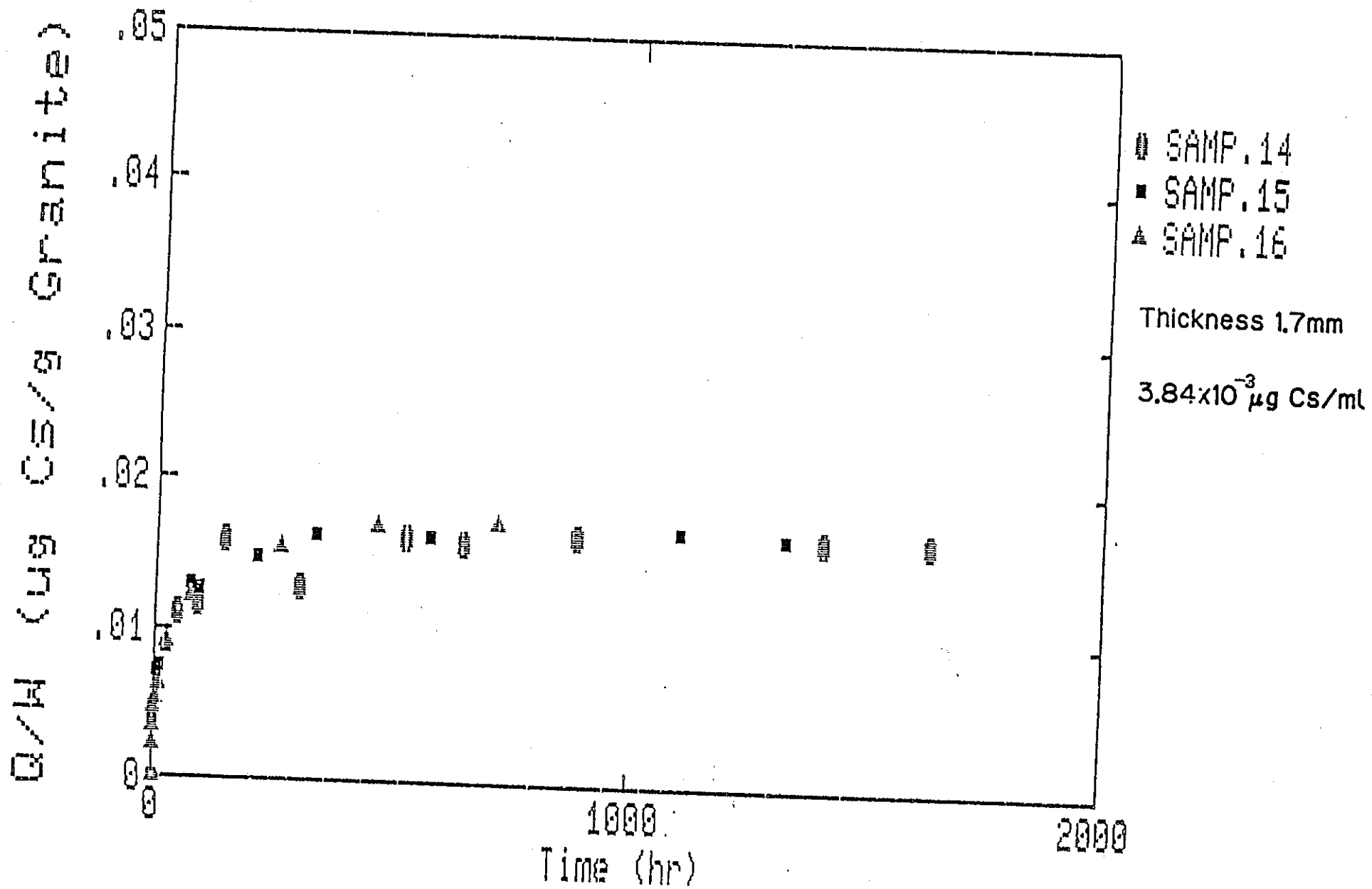


Fig IV-1- 4 The Time Dependence of Q/W

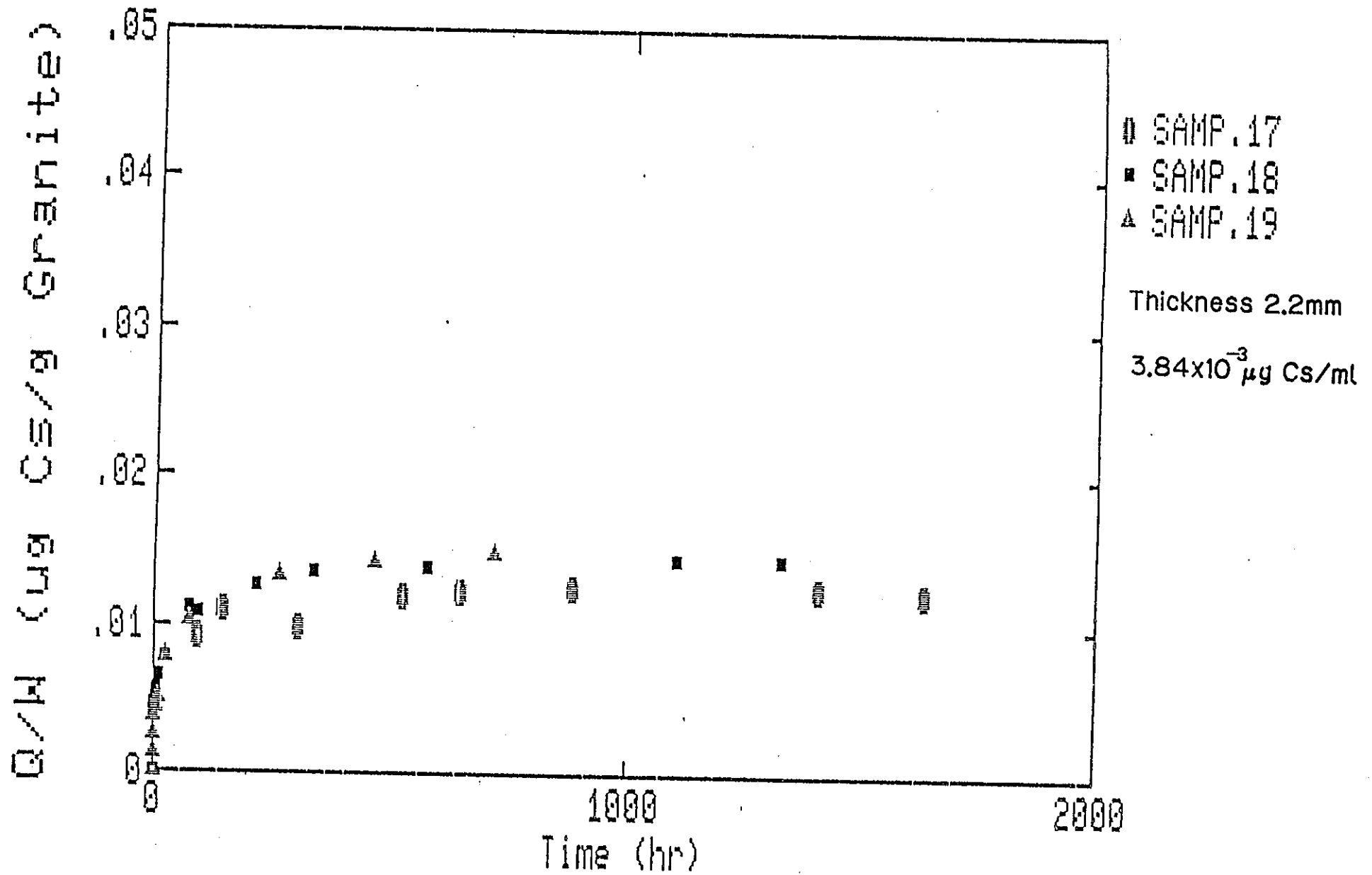


Fig IV-1- 5 The Time Dependence of Q/W

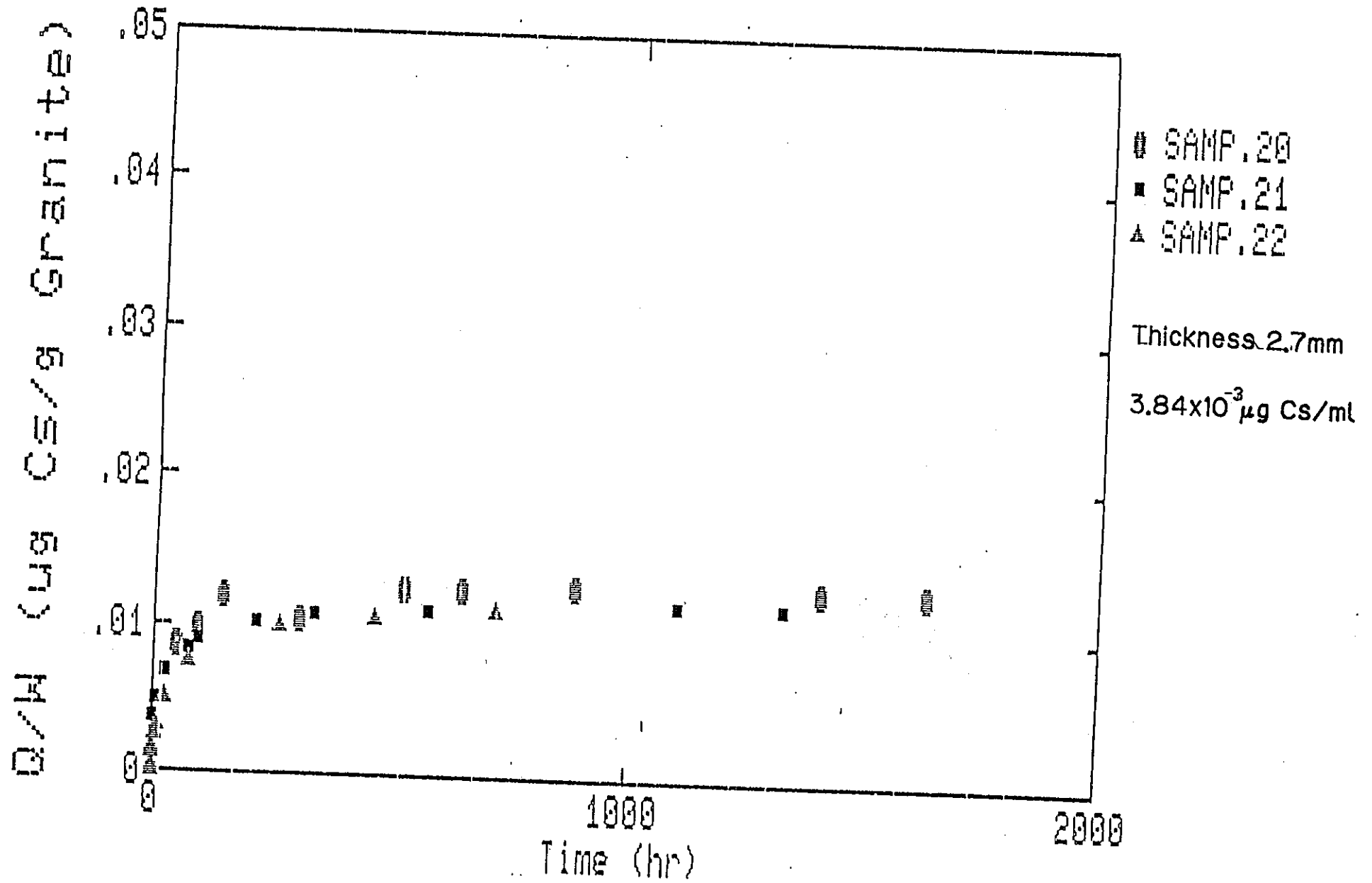


Fig IV-1- 6 The Time Dependence of Q/W

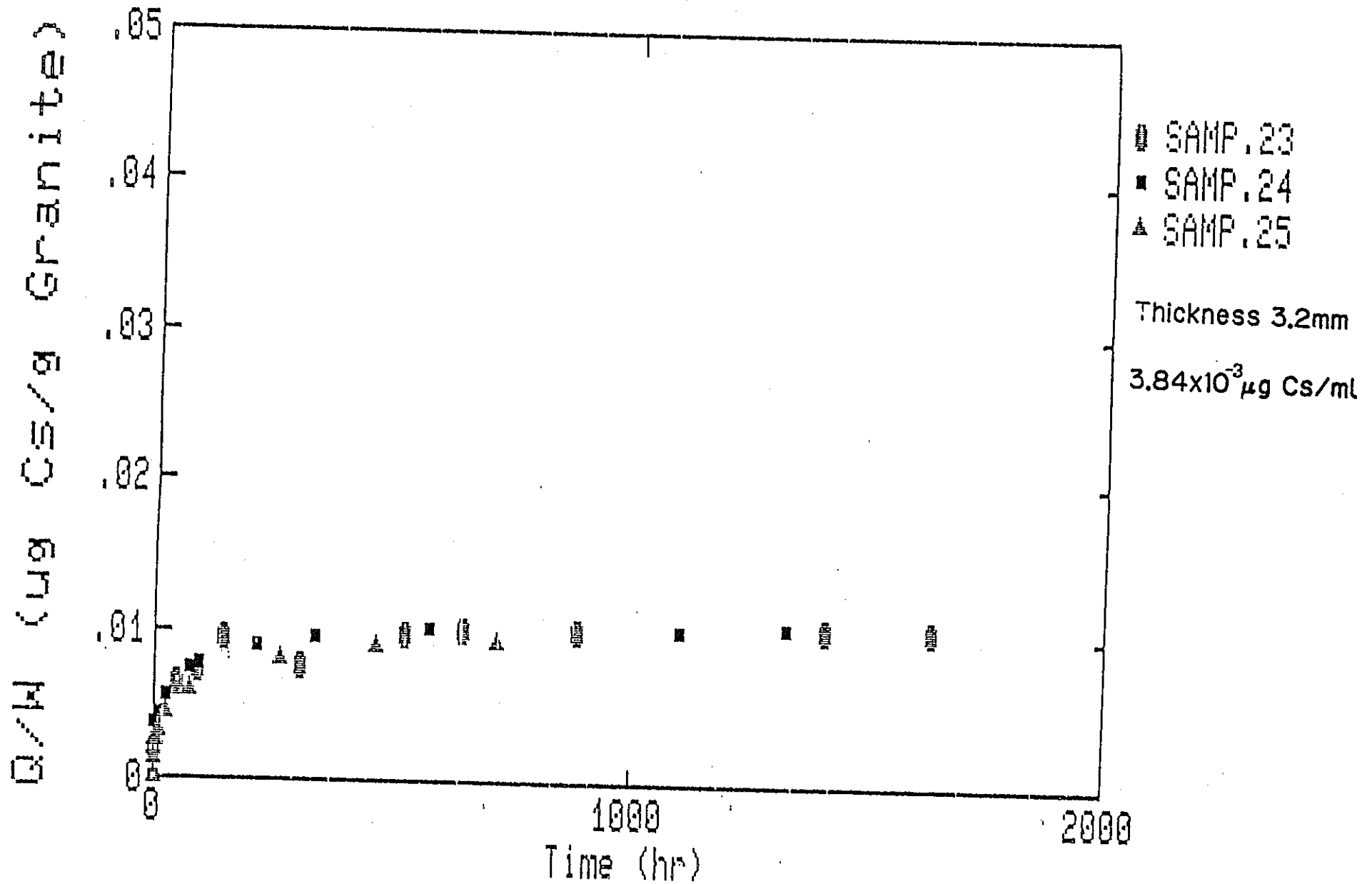


Fig IV-1- 7 The Time Dependence of Q/W

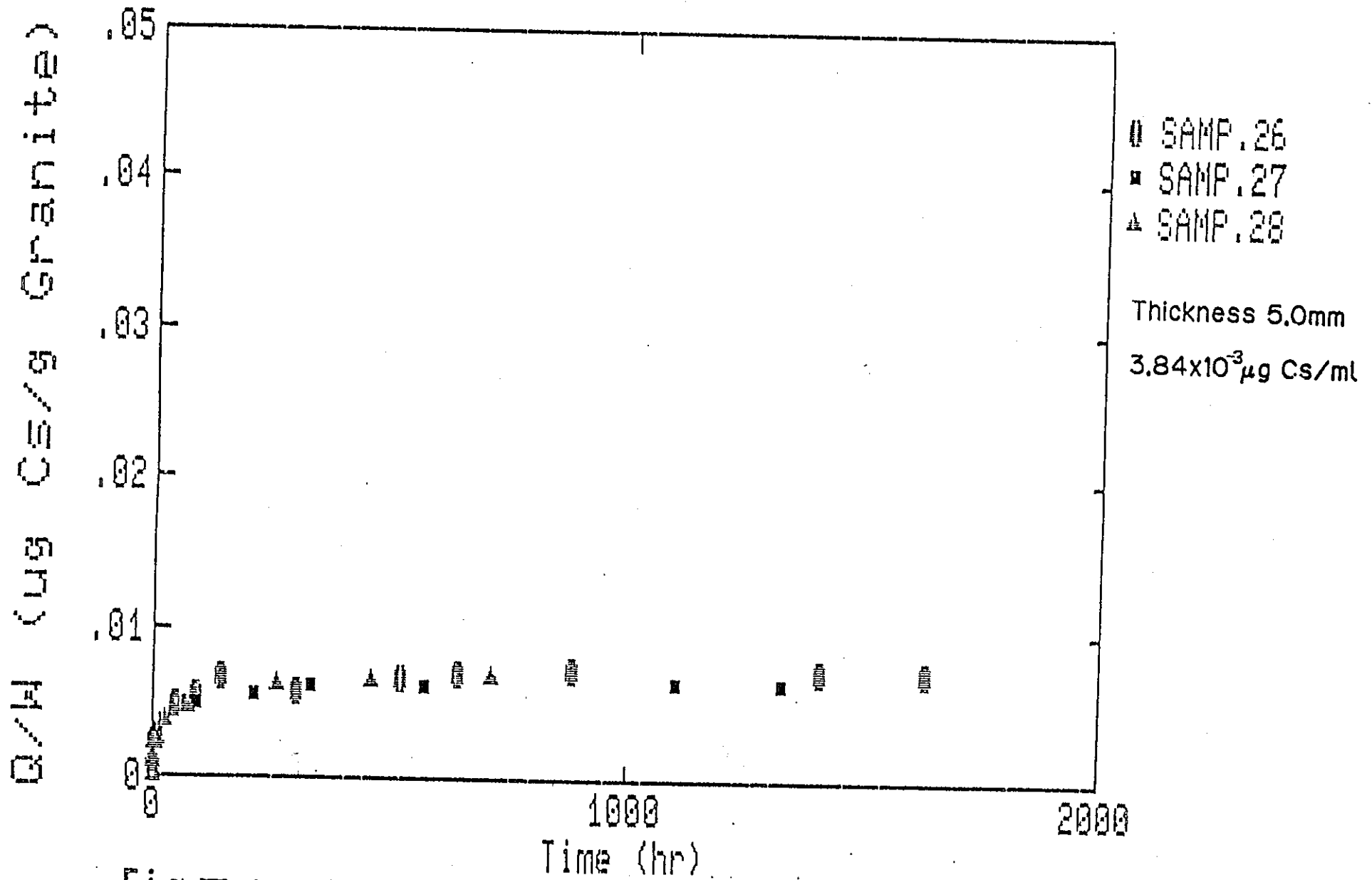


Fig IV-1- 8. The Time Dependence of Q/W

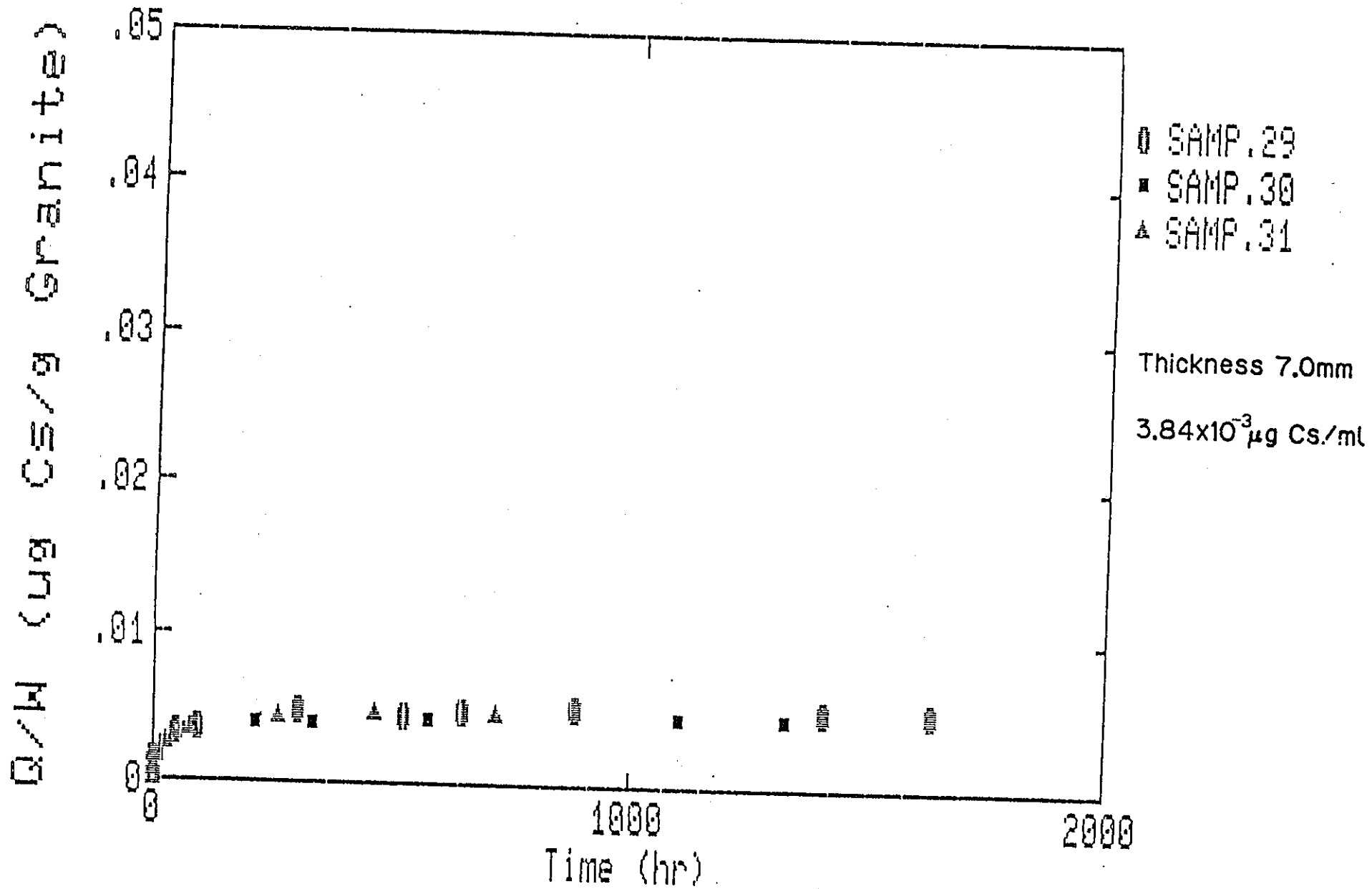


Fig IV-1- 9 The Time Dependence of Q/W

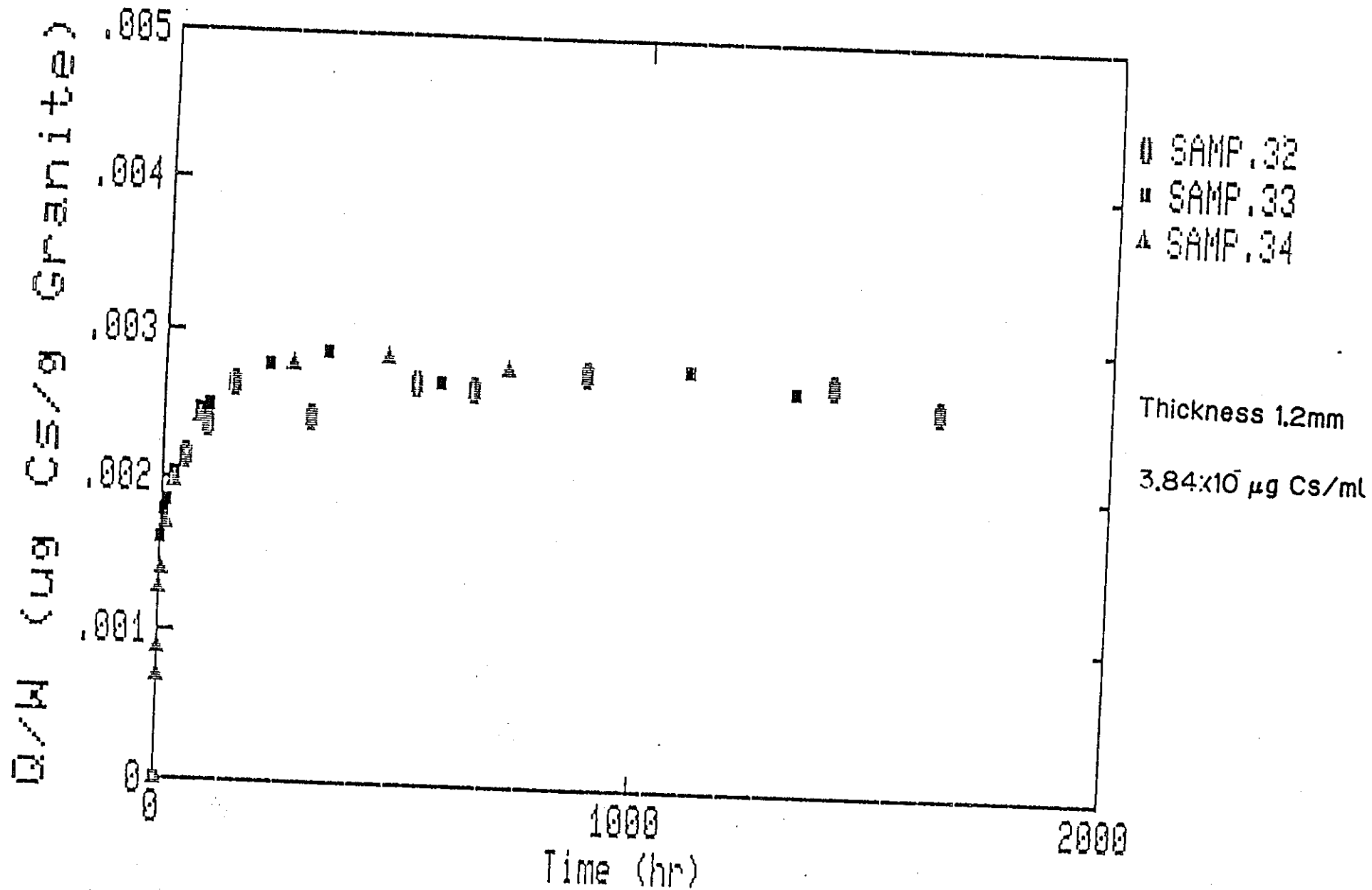


Fig IV-1-10 The Time Dependence of Q/W

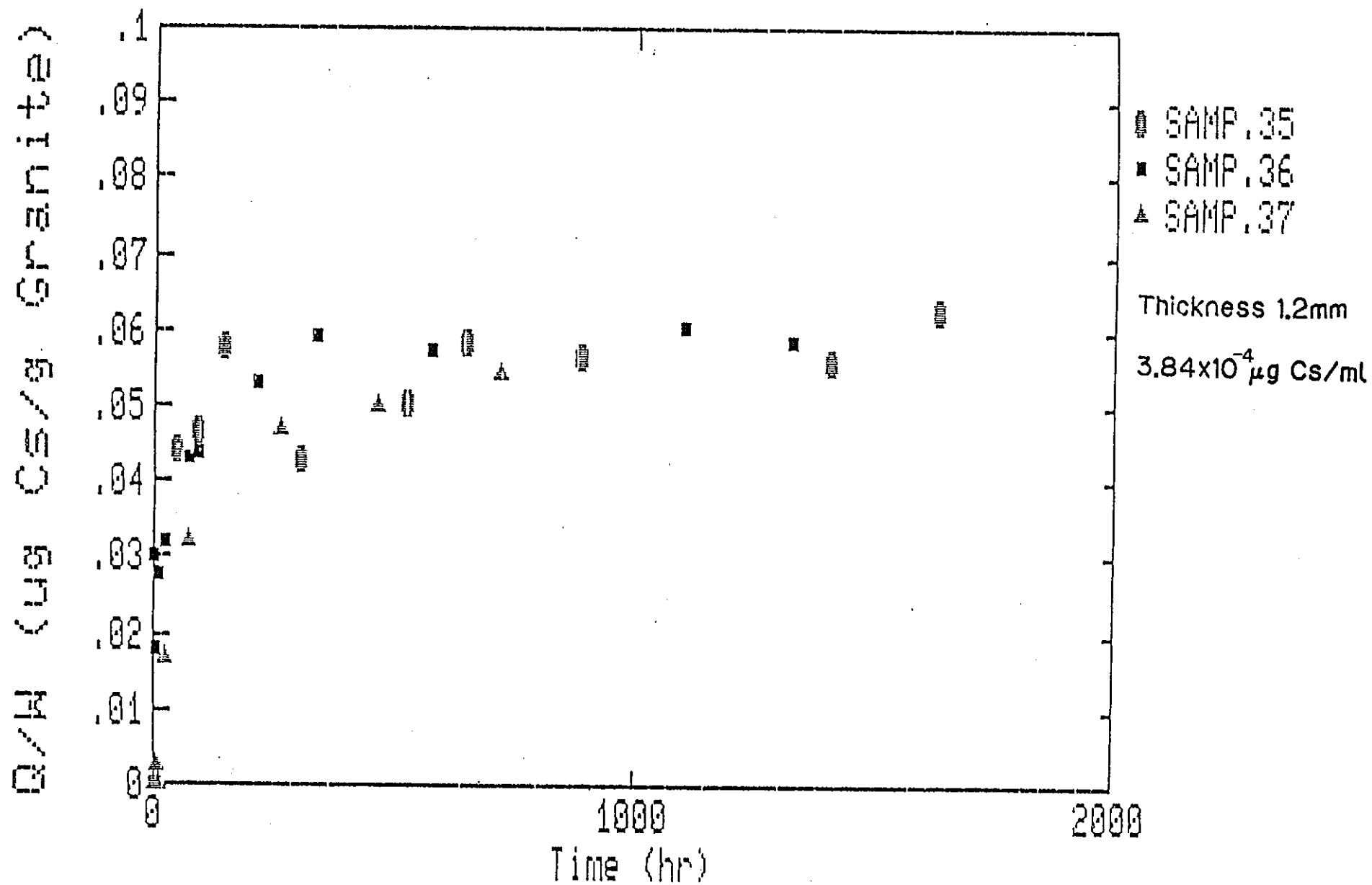


Fig IV-1-11 The Time Dependence of Q/W

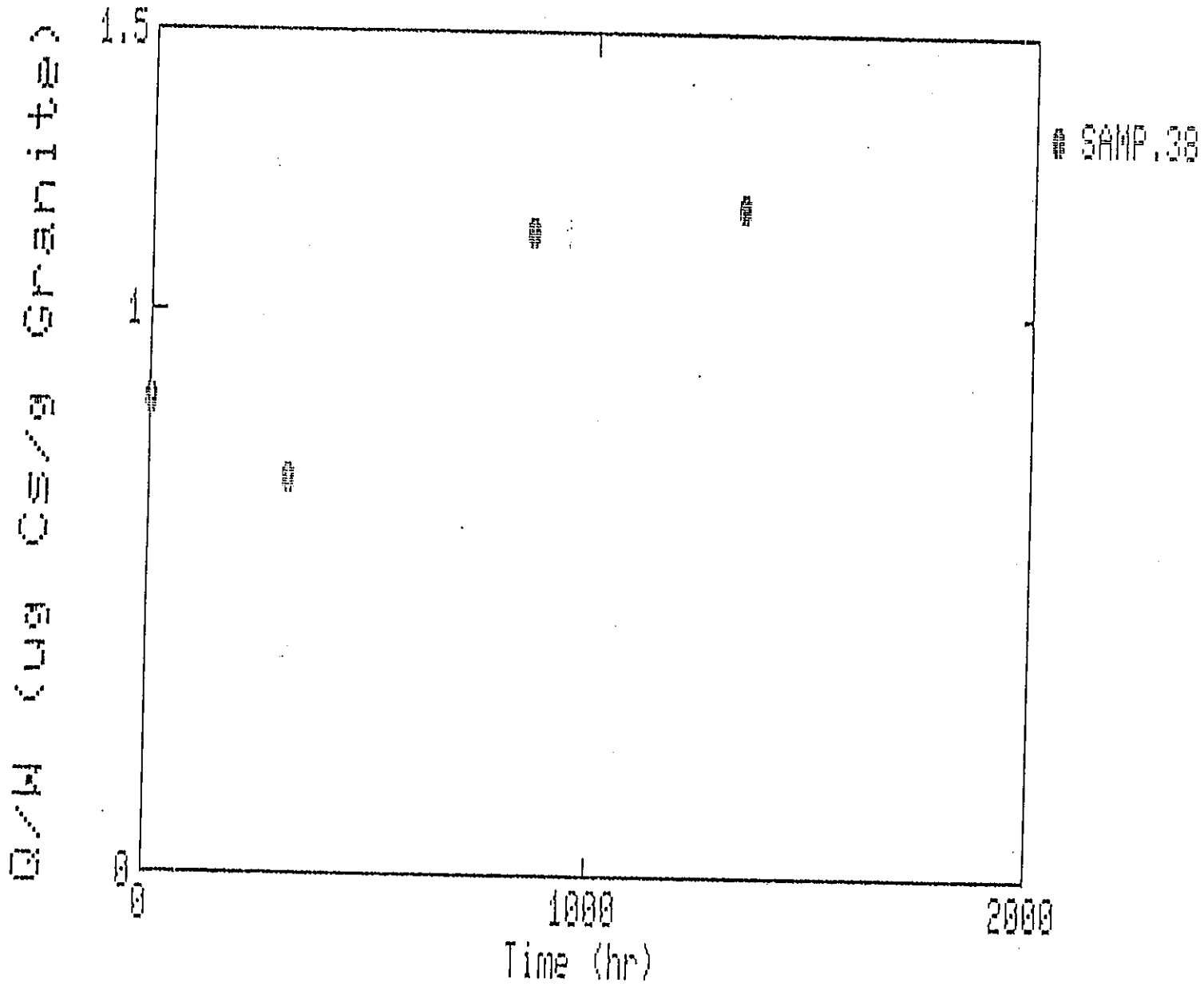


Fig IV-1-12 The Time Dependence of Q/W

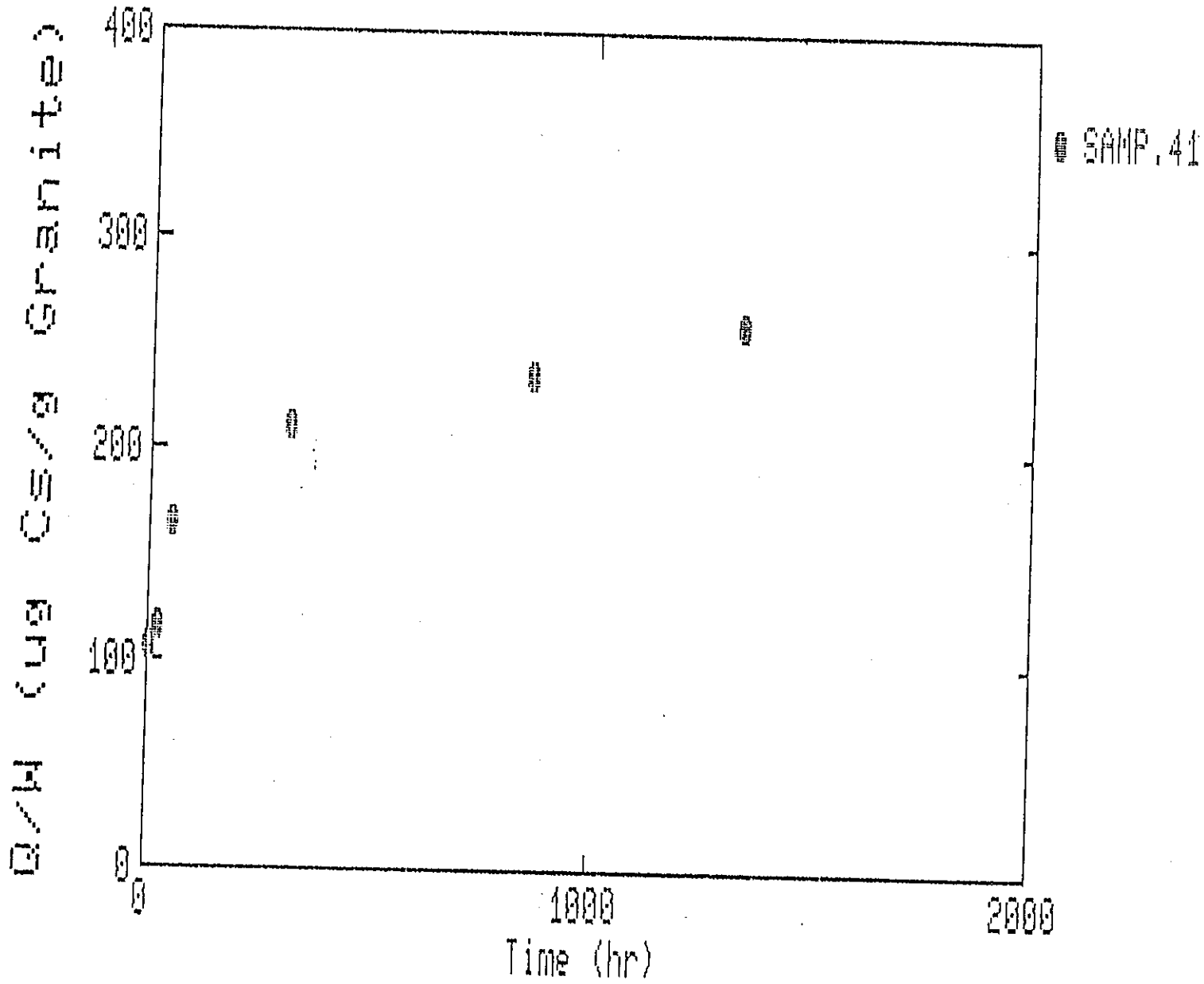


Fig IV-1-13 The Time Dependence of Q/W

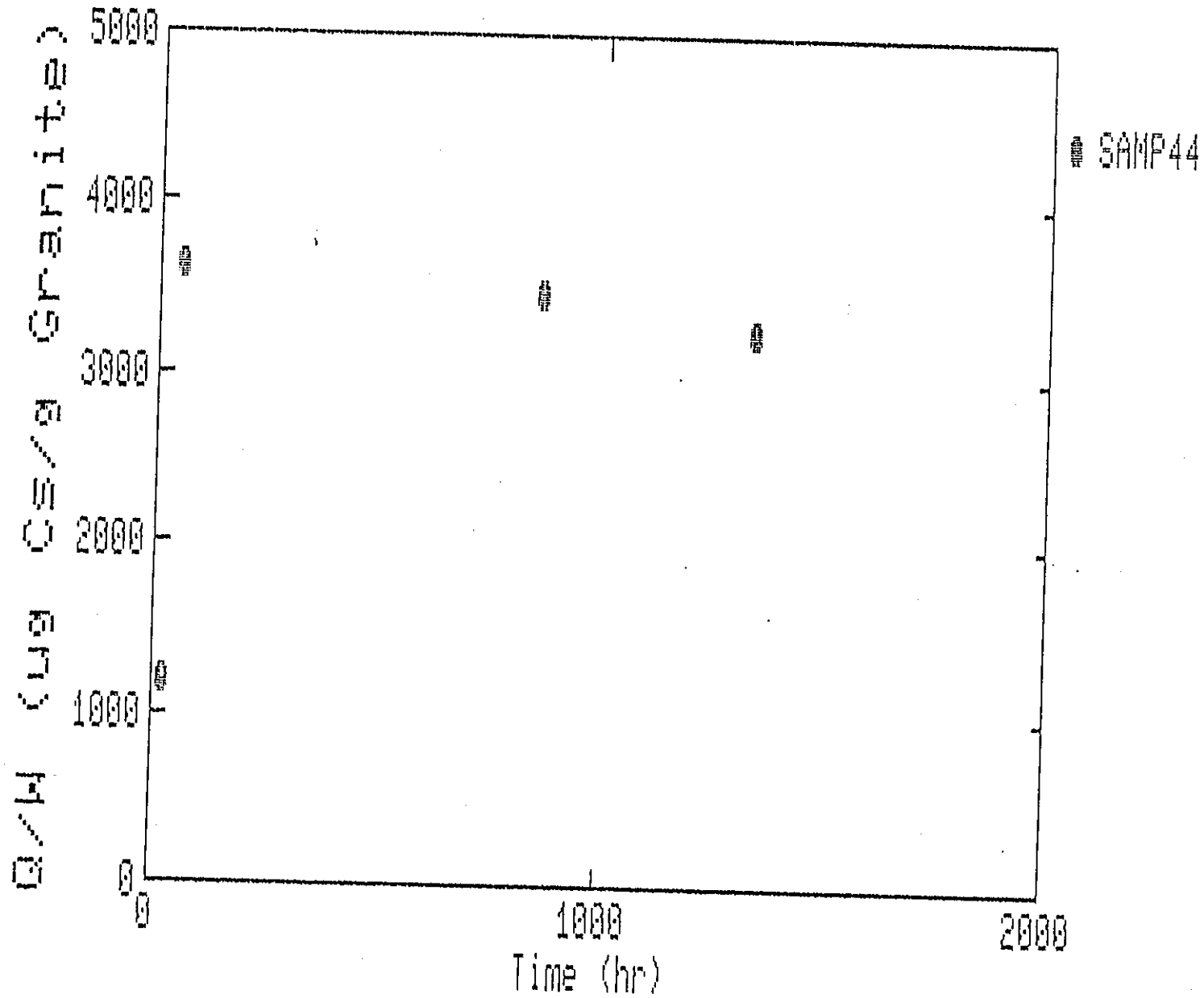
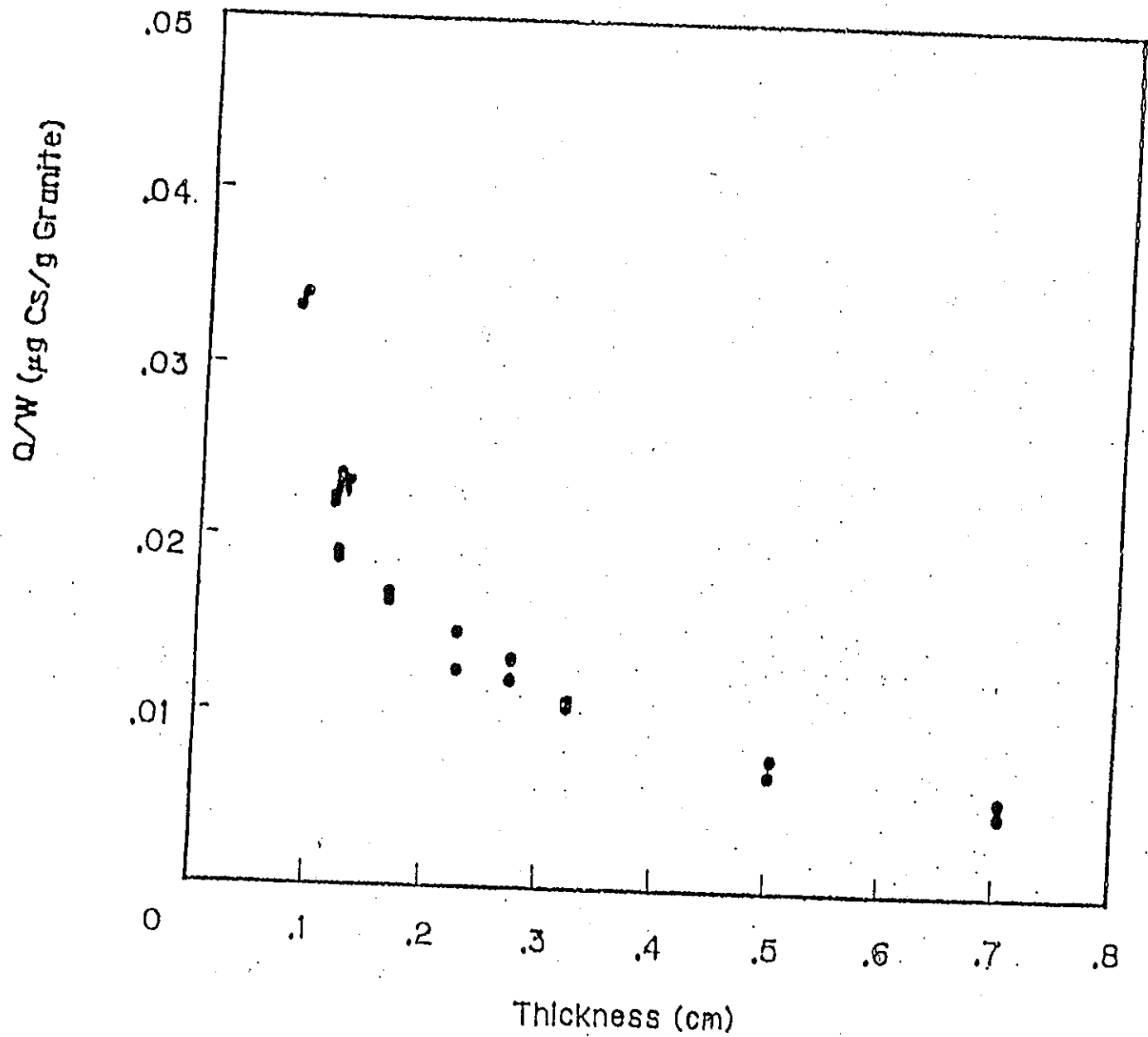


Fig IV-1-14 The Time Dependence of Q/W



IV-1-15

Fig. The Thickness Dependence of Q/W .

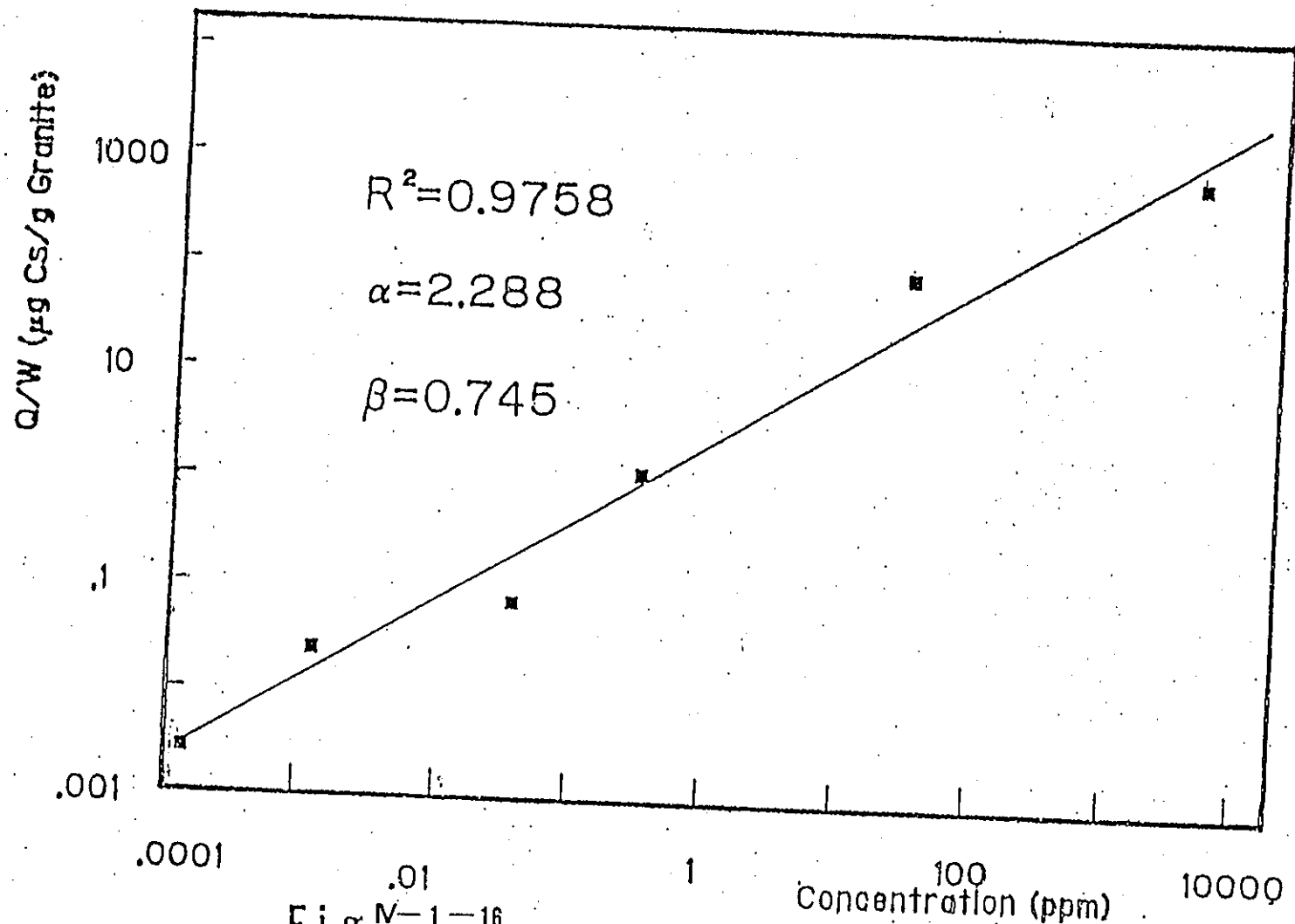
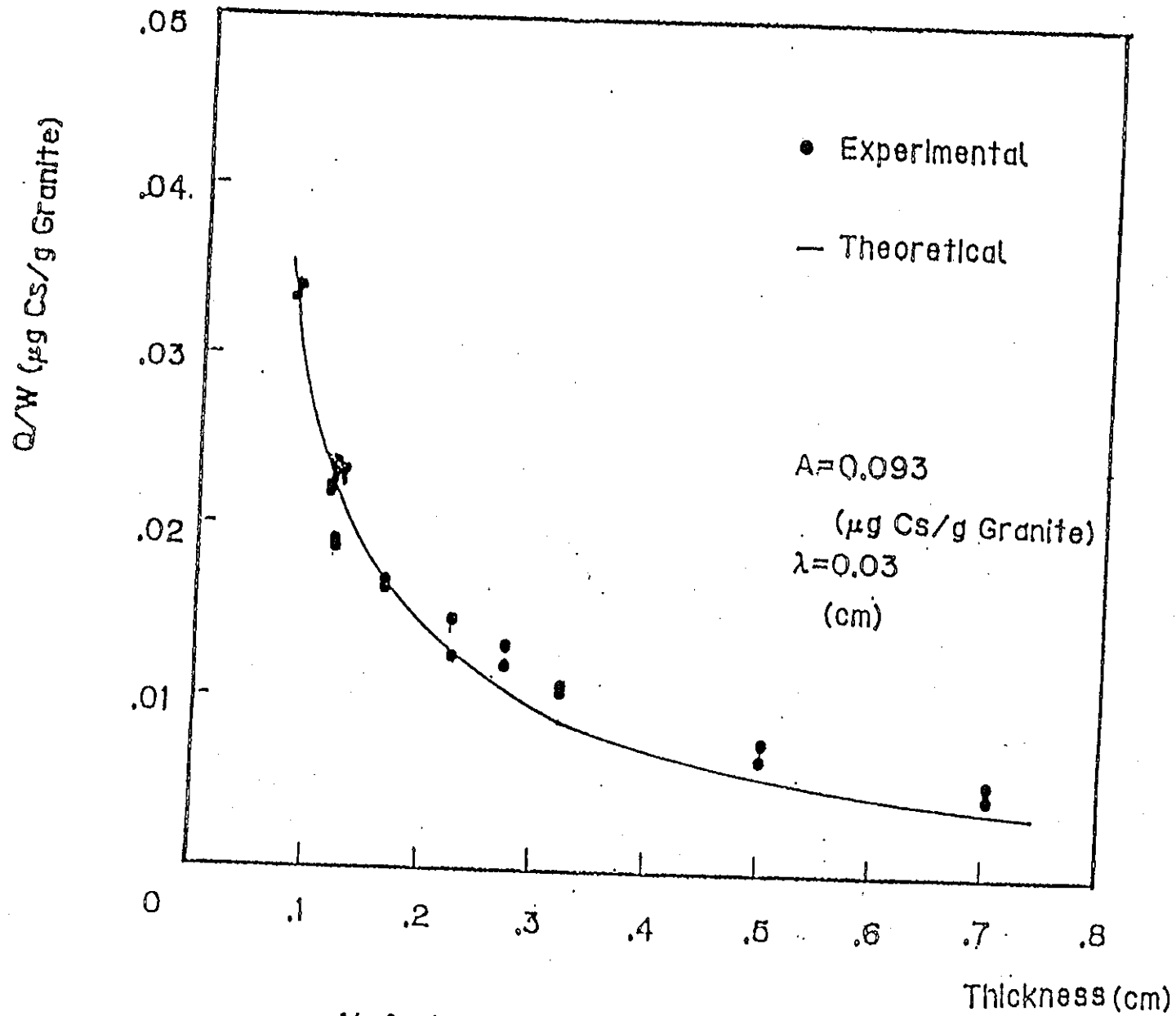
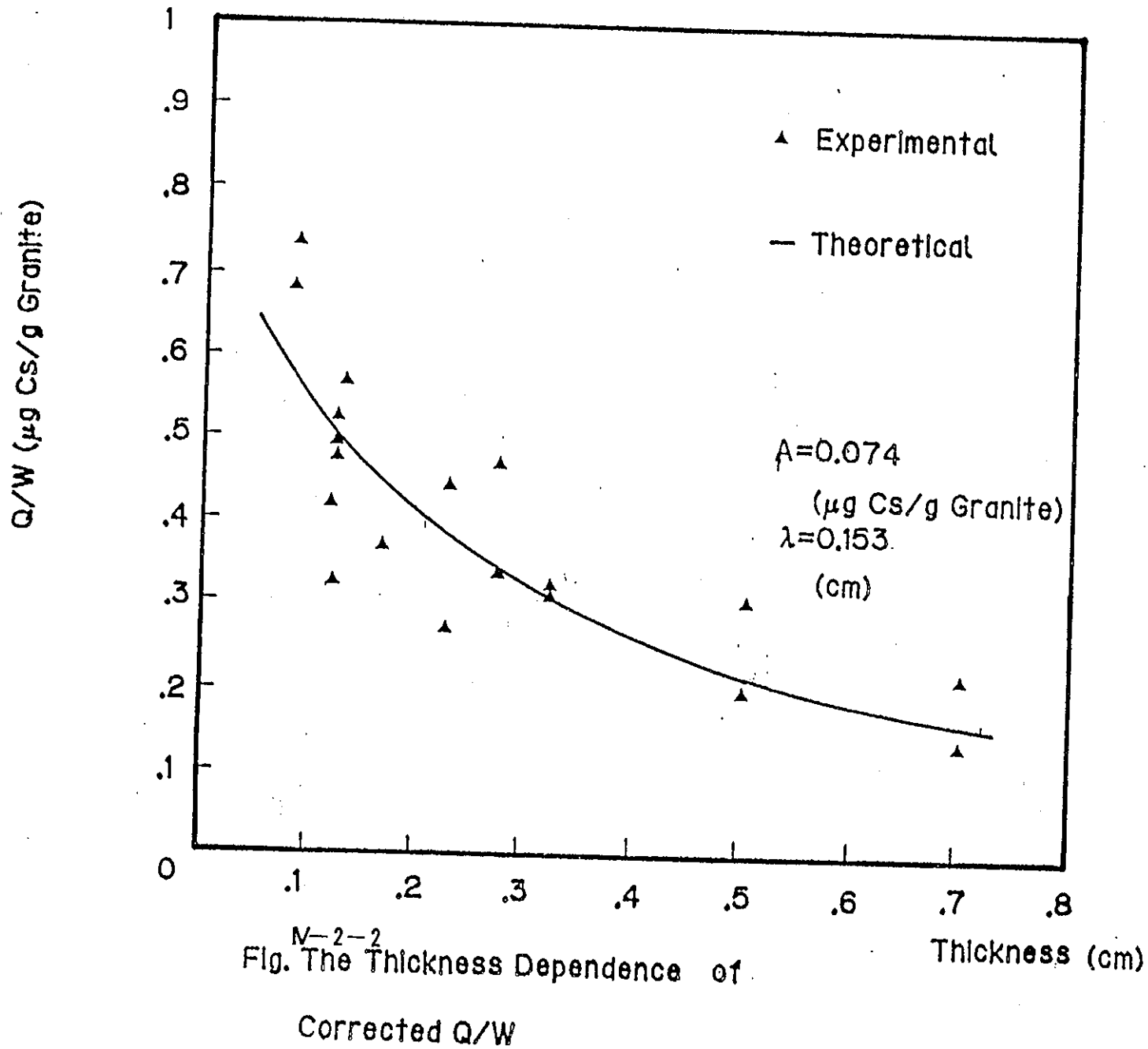


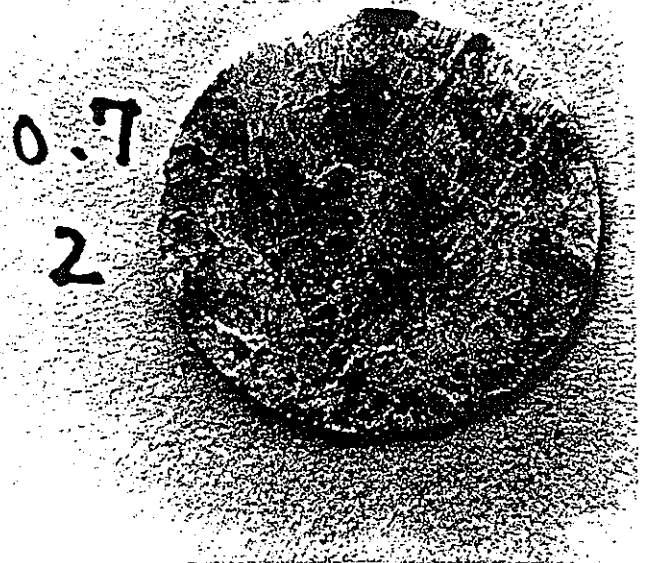
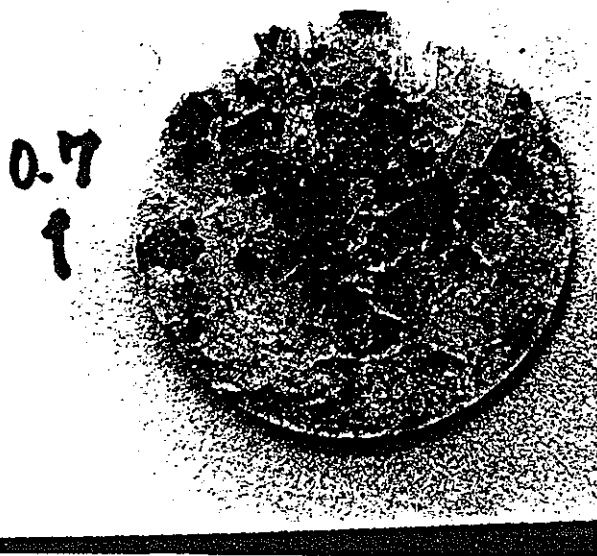
Fig ^{N-1-16} The Concentration Dependence of Q/W



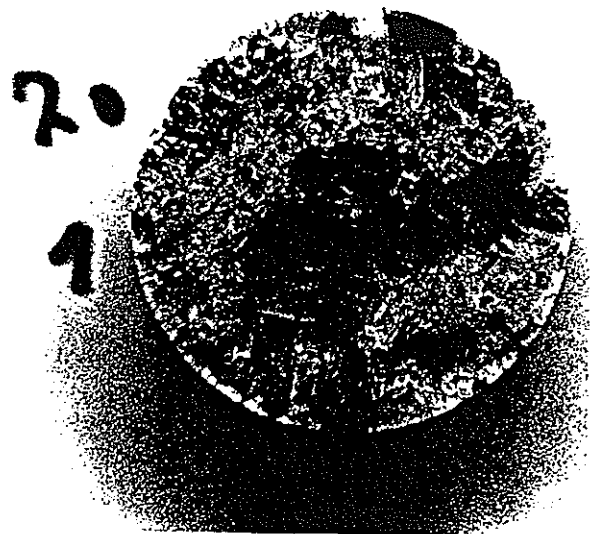
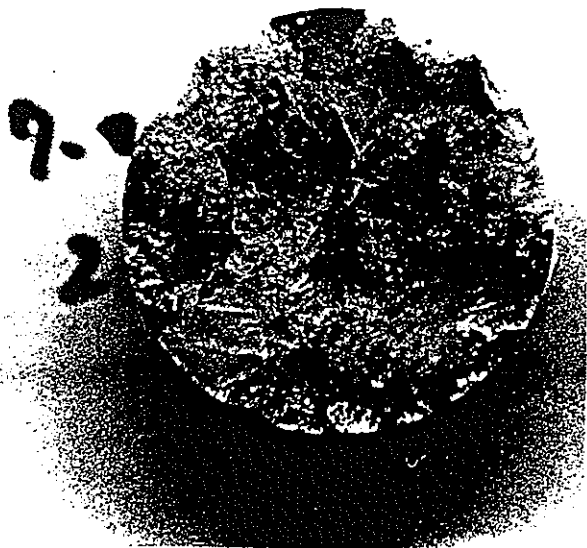
M-2-1

Fig. The Thickness Dependence of Q/W .





0.7mm



7.0mm

Fig. IV - 2 - 3 The Optical Photograph of Granite Samples

参考文献

- (1) 鈴木 篤之
研究紹介 "A Study of the Isolation System for Geologic Disposal of Radioactive Wastes"
エネルギー レビュー, 第3巻10号, 1983~第4巻3号, 1984
- (2) M.M.Wadden, T.J.Katsube
Radionuclide Diffusion Rates in Igneous Crystalline Rocks
Chemical Geology, 36(1982) pp191-214
- (3) B. Torstenfelt, T. Eliasson, B. Allard, K. Anderson, S. Hoglund, T. Ittner, V. Olofsson
Radionuclide Migration into Natural Fracture Surfaces of Granitic Rock
Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Vol.VI
pp339-346 1983
- (4) Kristina Skagius, Gunnar Svedberg, Ivars Neretnieks
A Study of Strontium and Cesium Sorption on Granite
Nuclear Technology Vol.59, Nov.1982 pp302-313
- (5) Tjaliet T. Vandergraaf, Debby R.M.Aby
Radionuclide Sorption on Drill Core Material From the Canadian Shield
Nuclear Technology Vol 57, June 1982 pp399-411
- (6) 山形 茂, 下岡 謙司, 妹尾 宗明, 荒木 邦夫, 天野 恕,
花崗岩と水におけるセシウムの分配係数に関する研究
JAERI-M, 9432