

高レベル廃棄物固化体の Hydrothermal 安定性とバックフィル材との反応

Waste Form Stability and Waste-Backfill
Interactions under Hydrothemal Conditions

1981年6月

動力炉・核燃料開発事業団

東 海 事 業 所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせください。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13
動力炉・核燃料開発事業団
技術協力部 技術情報室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technical Information Office, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 9-13, 1-chome , Akasaka,Minato-ku,tokyo 107,JAPAN

© 動力炉・核燃料開発事業団
(Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

高レベル廃棄物固化体の Hydrothermal 安定性とバックフィル材との反応

Waste Form Stability and Waste-Backfill Interactions under Hydrothermal Conditions

報告者 佐々木 憲明*

期間 1980年7月～1981年6月

目的 高レベル廃棄物処分場の多重防護システムの開発に役立てることを目的とする。なお、本研究は、 Pennsylvania State University (U.S.A.), Materials Research Laboratoryにおいて、実施したものである。

要旨

高レベル廃棄物固化体として開発が進められている、ホウケイ酸ガラス、結晶化ガラス、焼結セラミック、スーパーカルサインについて、それらの Hydrothermal 安定性およびそれらとバックフィル材として推奨されているクライノティロライト（ゼオライト）または Ca-モンモリロナイト（粘土）との地層処分環境下における反応を、高温高圧装置を用いて調べた。

4種類の固化体は、約 200°C 以下の温度では、Hydrothermal 安定性に大きな相違はない。しかし、ホウケイ酸ガラスは 300°C では完全に他の結晶に変質するし、焼結セラミックは 220°C 以上の温度で著しく変質するようになる。結晶化ガラスとスーパーカルサインは、300°C においても構造が良く保持されている。

クライノティロライトと Ca-モンモリロナイトは、300°C 以下の Hydrothermal 条件下では安定であるが、廃棄物固化体が存在すると、300°C, 30 MPa の条件下で、Analcime または Oligoclase へ変化する。そのとき、廃棄物固化体から水へ溶出する Na, Rb, Cs が固定化され、それらの溶存量が著しく減少する。これらのバックフィル材は混合して用いると、Mo, U, Sr の固定化にも有効であろう。

クライノティロライトあるいは Ca-モンモリロナイトと廃棄物固化体との反応は、堆積岩中の鉱物反応の一過程と対応できる。このことは、処分場の開発にとって 1つの Natural Analogs を得たことになるとともに、バックフィル材を選定していく上での方法論も示唆している。

* 東海事業所 技術部 廃棄物処理開発室

謝 辞

この研究を行うに際し、研究の方向を指導していただきました The Pennsylvania State University, Materials Research Laboratory の所長である Rustum Roy 教授に深く感謝致します。また、同研究所 Barry E. Scheetz 博士, Sridhar Komarneni 博士, Lou Vance 博士には、実験データに対する貴重な意見や実験上の便宜をいただきましたし、さらに、 Judy Garland 女史には、試料の調整法の指導と装置へのセットで、 Scott Atkinson 氏には溶液の定量分析試料の調整法の指導と分析で多くのご協力をいただきました。ここに各氏に対し深く感謝の意を表します。

さらに、東京芝浦電気（株）総合研究所および日本電気硝子（株）の関係各位には、実験用試料の作成でご協力をいただきましたことに対し、厚く御礼申し上げます。

目 次

1. 緒 言	1
2. 実 驗	5
2.1 模擬廃棄物固化体	5
2.2 バックフィル材	5
2.3 実験条件	8
2.4 実験試料の調整	9
2.5 実験装置	9
2.6 分析方法	12
3. 結果と考察	13
3.1 廃棄物固化体の Hydrothermal 安定性（実験 1）	13
3.1.1 固体の分析	13
3.1.2 溶液の定量分析	30
3.1.3 廃棄物固化体の Hydrothermal 安定性と処分条件	33
3.2 バックフィル材の Hydrothermal 安定性（実験 1）	40
3.2.1 クライノティロライト	40
3.2.2 Ca-モンモリロナイト	40
3.2.3 バックフィル材の性能	46
3.3 乾燥処分場でのバックフィル材と廃棄物固化体との反応（実験 2）	46
3.4 地下水が存在する処分場におけるバックフィル材と廃棄物固化体との反応 （実験 3）	52
3.4.1 固体の分析	52
3.4.2 溶液の定量分析	66
3.4.3 バックフィル材と廃棄物固化体との反応	68
3.4.4 Natural Analogs	71
4. 結 論	77
参 考 文 献	79
付録 1. 試料キャップセルの作成法	81
2. 試料秤量データ	83
3. 試料の開封と光学顕微鏡（最大倍率 30 倍）による観察	91
4. 溶液の定量分析データ	97

表 リ ス ト

Table 1.1	Barrier Function Versus Time.	3
Table 2.1	Chemical Compositions of Four Simulated Waste Forms.	6
Table 2.2	Compositions of Backfill Materials.	7
Table 2.3	Numbers of Samples Examined.	11
Table 3.1	Results of Optical and SEM Observations and Bulk X-Ray Analyses.	32
Table 3.2	Concentration and Percent of Element in Solution after Hydrothermal Treatment of Simulated Borosilicate Glass Waste.	34
Table 3.3	Concentration and Percent of Element in Solution after Hydrothermal Treatment of Simulated Glass Ceramic Waste.	35
Table 3.4	Concentration and Percent of Element in Solution after Hydrothermal Treatment of Simulated Sintered Ceramic Waste.	36
Table 3.5	Concentration and Percent of Element in Solution after Hydrothermal Treatment of Simulated Supercalcine Waste.	37
Table 3.6	Concentration and Percent of Element in Solution after Hydrothermal Treatment of Clinoptilolite.	41
Table 3.7	Concentration and Percent of Element in Solution after Hydrothermal Treatment of Ca-montmorillonite.	43
Table 3.8	Results of the Bulk X-Ray Analyses in Experiment 3.	53
Table 3.9	Effect of Clinoptilolite on the Concentration of Element in Solution after Hydrothermal Treatment of Simulated Wastes.	67
Table 3.10	Effect of Ca-montmorillonite on the Concentration of Element in Solution after Hydrothermal Treatment of Simulated Wastes.	69

図 リ ス ト

Fig. 1.1	An example of multi barrier system for waste repository.	2
Fig. 3.1	Portions of X-ray diffractograms of untreated and hydrothermally treated borosilicate glass.	18
Fig. 3.2	A portion of X-ray diffractogram of glass ceramic.	22
Fig. 3.3	Portions of X-ray diffractograms of untreated and hydrothermally treated sintered ceramic.	26
Fig. 3.4	A portion of X-ray diffractogram of supercalcine.	31
Fig. 3.5	Weight loss of the waste calculated from the concentration of element in solution.	38
Fig. 3.6	Portions of X-ray diffractograms of untreated and hydrothermally treated clinoptilolite.	42
Fig. 3.7	Portions of X-ray diffractograms of untreated and hydrothermally treated Ca-montmorillonite.	44
Fig. 3.8	Portions of X-ray diffractograms of mixture of borosilicate glass and backfill material treated under a simulated "dry" repository condition.	48
Fig. 3.9	Portions of X-ray diffractograms of mixture of sintered ceramic and backfill material treated under a simulated "dry" repository condition.	51
Fig. 3.10	A portion of X-ray diffractogram of borosilicate glass after hydrothermal treatment with backfill material.	55
Fig. 3.11	Portions of X-ray diffractograms of backfill materials after hydrothermal treatment with borosilicate glass.	56
Fig. 3.12	Portions of X-ray diffractograms of backfill materials after hydrothermal treatment with glass ceramic.	59
Fig. 3.13	A portion of X-ray diffractogram of sintered ceramic after hydrothermal treatment with backfill material.	61
Fig. 3.14	Portions of X-ray diffractograms of backfill materials after hydrothermal treatment with sintered ceramic.	63
Fig. 3.15	Portions of X-ray diffractograms of backfill materials after hydrothermal treatment with supercalcine.	64
Fig. 3.16	Pfluid-T diagram for the experimentally-determined reaction: analcime + quartz = intermediate albite + H ₂ O (solid line) and the calculated curve (dashed line) for the reaction:	

analcime + quartz = low albite + H ₂ O.	72
Fig. 3.17 Diagrams showing patterns of authigenic zeolites and feldspars in tuffs.	73

写真リスト

Photo. 2.1	Gold capsules and a pinch-off device.	10
Photo. 2.2	Experimental apparatus with cold seal vessel.	10
Photo. 3.1	A surface of borosilicate glass shard after hydrothermal treatment at 100°C and 30 MPa for 28 days.	14
Photo. 3.2	A surface of borosilicate glass shard after hydrothermal treatment at 220°C and 30 MPa for 28 days.	14
Photo. 3.3	Borosilicate glass after hydrothermal treatment at 300°C and 30 MPa for 28 days.	15
Photo. 3.4	Crystals deposited on the inner surface of gold capsule after hydrothermal treatment of borosilicate glass at 300°C and 30 MPa for 28 days.	15
Photo. 3.5	A crystal deposited on the inner surface of gold capsule after hydrothermal treatment of borosilicate glass at 300°C and 30 MPa for 28 days.	15
Photo. 3.6	A crystal deposited on the inner surface of gold capsule after hydrothermal treatment of borosilicate glass at 300°C and 30 MPa for 28 days.	16
Photo. 3.7	Crystals deposited on the inner surface of gold capsule after hydrothermal treatment of borosilicate glass at 300°C and 30 MPa for 28 days.	16
Photo. 3.8	A surface of glass ceramic shard after hydrothermal treatment at 100°C and 30 MPa for 28 days.	19
Photo. 3.9	A surface of glass ceramic shard after hydrothermal treatment at 200°C and 30 MPa for 28 days.	19
Photo. 3.10	Spheric deposits on the surface of glass ceramic shard after hydrothermal treatment at 300°C and 30 MPa for 28 days.	20
Photo. 3.11	Deposits on the inner surface of gold capsule after hydrothermal treatment of glass ceramic at 300°C and 30 MPa for 28 days.	20
Photo. 3.12	A cross section of spheric deposit on shard of glass ceramic after hydrothermal treatment at 300°C and 30 MPa for 28 days.	21

Photo. 3.13	A surface of sintered ceramic shard after hydrothermal treatment at 100°C and 30 MPa for 28 days.	24
Photo. 3.14	A surface of sintered ceramic shard after hydrothermal treatment at 220°C and 30 MPa for 28 days.	24
Photo. 3.15	A surface of sintered ceramic shard after hydrothermal treatment at 300°C and 30 MPa for 28 days.	25
Photo. 3.16	Crystals deposited on the inner surface of gold capsule after hydrothermal treatment of sintered ceramic at 300°C and 30 MPa for 28 days.	25
Photo. 3.17	A surface of supercalcine after hydrothermal treatment at 100°C and 30 MPa for 28 days.	27
Photo. 3.18	A surface of supercalcine after hydrothermal treatment at 200°C and 30 MPa for 28 days.	27
Photo. 3.19	A crystal deposited on the inner surface of gold capsule after hydrothermal treatment of supercalcine at 200°C and 30 MPa for 28 days.	28
Photo. 3.20	A surface of supercalcine after hydrothermal treatment at 300°C and 30 MPa for 28 days.	28
Photo. 3.21	A cross section of supercalcine shard after hydrothermal treatment at 300°C and 30 MPa for 28 days.	29
Photo. 3.22	Crystals deposited on the inner surface of gold capsule after hydrothermal treatment of supercalcine at 300°C and 30 MPa for 28 days.	29
Photo. 3.23	Clinoptilolite after hydrothermal treatment.	45
Photo. 3.24	Ca-montmorillonite after hydrothermal treatment.	45
Photo. 3.25	Borosilicate glass shard surrounded by a mixture of powdered borosilicate glass and backfill material after treatment under a simulated "dry" repository condition of 300°C and 30 MPa.	47
Photo. 3.26	A borosilicate glass shard after hydrothermal treatment with Ca-montmorillonite at 300°C and 30 MPa for 28 days.	54
Photo. 3.27	A surface of borosilicate glass shard after hydrothermal treatment with Ca-montmorillonite at 300°C and 30 MPa for 28 days.	54
Photo. 3.28	Backfill materials altered by hydrothermal treatment with borosilicate glass at 300°C and 30 MPa for 28 days.	57

Photo. 3.29	A surface of glass ceramic shard after hydrothermal treatment with clinoptilolite at 300°C and 30 MPa for 28 days.	57
Photo. 3.30	Backfill materials altered by hydrothermal treatment with glass ceramic at 300°C and 30 MPa for 28 days.	60
Photo. 3.31	A surface of sintered ceramic shard after hydrothermal treatment with clinoptilolite at 300°C and 30 MPa for 28 days.	60
Photo. 3.32	A surface of sintered ceramic after hydrothermal treatment with Ca-montmorillonite at 300°C and 30 MPa for 28 days.	62
Photo. 3.33	Backfill materials altered by hydrothermal treatment with sintered ceramic at 300°C and 30 MPa for 28 days.	62
Photo. 3.34	Clinoptilolite altered by hydrothermal treatment with supercalcine at 300°C and 30 MPa for 28 days.	65

This is a blank page.

第1章 緒 言

高レベル廃棄物の地層処分場の設計概念の中で、最も基本的なものの1つは、“多重防護システム”である。これは、廃棄物を処分場に埋設する時から地質学的な期間（100万年）に渡って、主に地下水により、廃棄物中の放射性核種が生物環境に浸入する量を、ある定められた安全基準以下に抑えるために考えられている方法であり、対象とする期間が長く、その間に、廃棄物や周辺の温度変化、放射線強度変化、さらにはそれらが一因ともなる地下水の物性変化などの「処分環境の変化」が生じるので、それに対応しながら放射性核種の移動の抑制を確保しようとするものである。

Fig. 1.1 は、処分場（この例では玄武岩となっている）の多重防護システムの1例である。⁽¹⁾いくつかのバリアーが考えられているが、それらに期待されている機能とその作用期間を Table 1.1 に示す。もちろん、バリアーの種類や量は、処分地層の条件によって変わり得るものである。

多重防護システムから成り立つ処分場に対し、バリアーの数、役割、種類および量を決め、さらにその基本環境条件（温度、圧力、水の量など）を設定して設計を行い、合わせてその安全評価を行うためには、処分地層の地質学的データはもとより、各々のバリアーに対して、想定される条件下での物理的、化学的あるいは機械的な多くの基礎的なデータが必要となることは言うまでもない。

特に、高レベル廃棄物（あるいは超ウラン元素、 I^{129} 廃棄物）に特有の問題と言ふことができる安全性に対する通常の意味での「実験的実証」の難かしさを考えると、廃棄物の地層における挙動を理解するためには、広範な科学的基礎を必要とすることは明らかである。とりわけ、地質的年代に渡って起きた自然のプロセスの理解に基づく類推（Natural Analogs）が重要な意味を持つものと考えられる。

このようなことから、多重防護システムによる処分場を設計評価していくための基礎的な研究が、特に米国において活発に行われている。たとえばペンシルベニア州立大学では1978年頃から、模擬廃棄物固化体の hydrothermal 安定性^(2,3)、固化体と岩石との反応^(4,5,6)、バックフィル材の hydrothermal 安定性とイオン（Cs, Sr）の吸着固定化能力⁽⁷⁾などが研究されて来ているし、また Battelle Pacific Northwest Laboratory (PNL) を始めとし、多くの研究機関において、固化体そのものの開発や物性測定、キャニスター材あるいはオーバーパック材の腐蝕の研究、バッファーの研究なども進められている。

日本においても動燃事業団を中心に、1980年頃から本格的に地層処分の研究が開始されているが、上述のようなことから、研究すべきテーマは非常に多い。

こうした状況の中で、1980年7月から1981年6月まで、ペンシルベニア州立大学 Materials

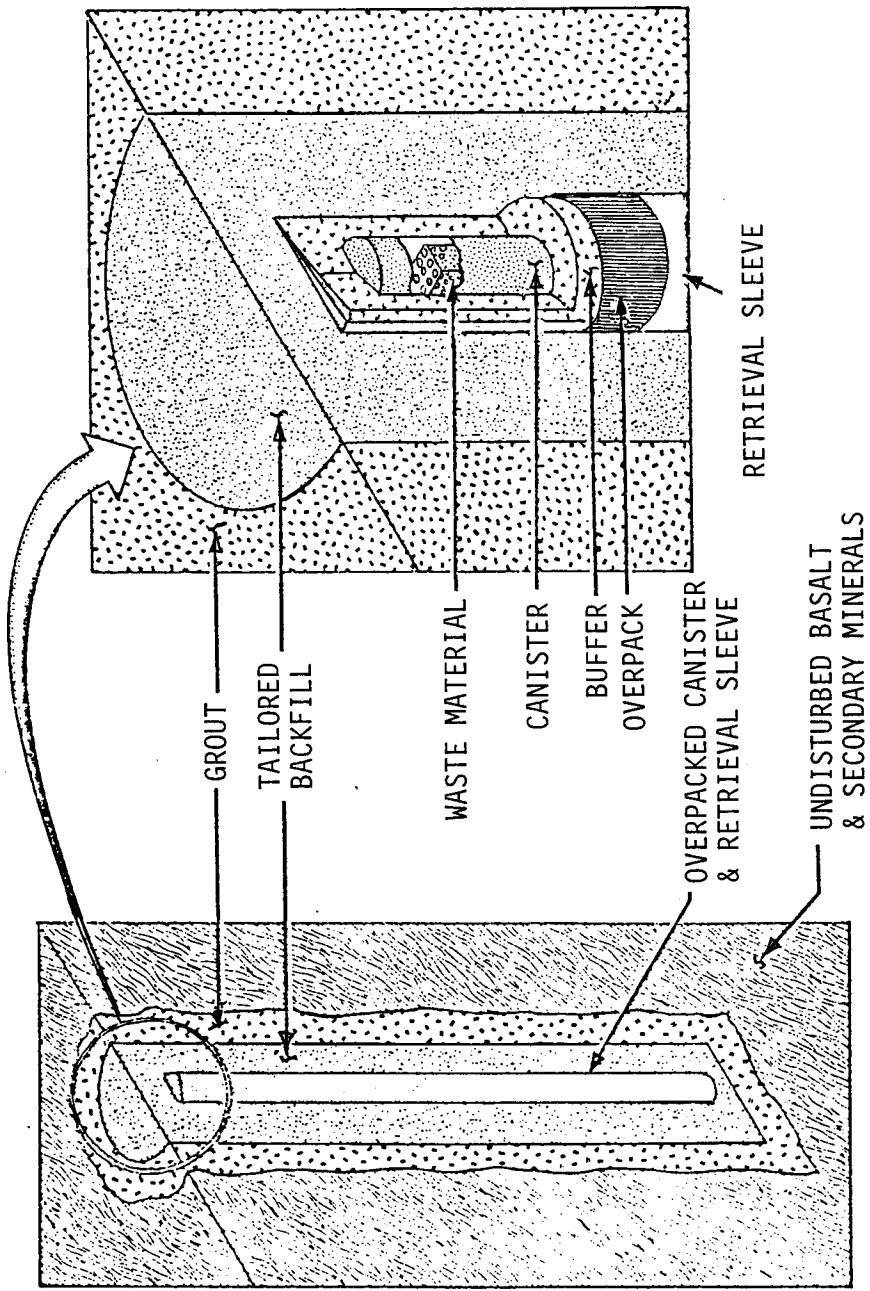


Fig. 1.1 An example of multi barrier system for waste repository.

Table 1.1 Barrier Function Versus Time.

Item	Barrier	Operating Period	Function
1	Geology (Basalt)	Thermal Period ^a	Supplementary chemical barrier to radionuclide migration
		Geologic Control ^b	Primary chemical barrier to radionuclide migration
		Repository Life ^c	Physical isolation of waste material from man
2	Backfill	Thermal Period	Primary chemical barrier to radionuclide migration
			Inhibits groundwater intrusion
3	Overpack	Geologic Control	Secondary chemical barrier
		Thermal Period	Primary physical barrier to groundwater intrusion
4	Buffer		Aids in retrievability
		Thermal Period	Chemically inhibits canister corrosion in event of failed overpack
5	Canister	Pre-Emplacement ^d	Provides physical support and protection for waste form
		Thermal Period	Supplement to overpack preventing groundwater intrusion
		Geologic Control	Permit retrievability
6	Waste Form		Primary Physical barrier to groundwater intrusion
		Pre-Emplacement and Repository Life	Retards release of radionuclides in the event of containment failure

^aThermal Period = Time before 1,000 years of operation.

^bGeologic Control = Time after 1,000 years of operation.

^cRepository Life = Thermal period + geologic control.

^dPre-Emplacement = Time from canister filling to emplacement in the repository.

Research Laboratory (MRL) に留学し、同研究所の特色の 1 つである高温高圧装置 (hydro-thermal 反応装置) を使用して実験する機会に恵まれた。すでに述べたように、MRL ではこの装置を用いていろいろな研究を行って来ているが、最近特にバックフィル材の研究に力を入れようとしているところであった。そこで、その研究の一環として、廃棄物固化体とバックフィル材の反応について研究を行った。これは、バックフィル材に期待される役割と固化体との位置関係を考えれば、岩石よりも先に固化体と作用すべきものであるから、バックフィル材の開発に当っては重要な意味を持つものである。

実験では、模擬廃棄物固化体として、動燃事業団が開発したホウケイ酸ガラス、結晶化ガラス、焼結セラミックおよび MRL が開発したスーパーカルサインの 4 種類を、一方バックフィル材としては、MRL の基礎研究の結果から有望な材料として推奨された、ゼオライトの一種であるクライノティロライト（アイダホ産）と粘土の一種である Ca-モンモリロナイト（アリゾナ産）の 2 種類を用いた。温度は最高 300°C、圧力は地下 1000m を模擬して 30 MPa とした。

本報告書は、その実験の結果と、結果の Natural Analogs としての堆積岩中における鉱物反応とを紹介したものである。

第2章 実験

2.1 模擬廃棄物固化体

実験に用いた模擬廃棄物固化体は次の4種類である。組成をTable 2.1に示す。

(1) ホウケイ酸ガラス固化体 (Borosilicate Glass, BGと略す)

動燃事業団が開発した組成のガラスで、1200°Cで溶融したものである。廃棄物として約30wt%，核分裂生成物および超ウラン元素として約20wt%を含有する組成に相当している。コード名は「G-2」である。

(2) 結晶化ガラス固化体 (Glass Ceramic, GCと略す)

動燃事業団が開発した固化体で、1300°Cにて2時間溶融した後、鋳造結晶化したものである。主な結晶相は、Diopsideである。廃棄物含有量は約20wt%に相当している。コード名はD-62-Pt-1である。

(3) 焼結セラミック固化体 (Sintered Ceramic, CEと略す)

動燃事業団が開発した固化体で、ラバープレス後1310°Cにて1時間焼結したものである。主な結晶相は、Nephelineである。廃棄物含有量は約34wt%に相当している。

(4) スーパーカルサイン固化体 (Supercalcine, SPと略す)

ペンシルベニア州立大学で開発された固化体で、600°Cで仮焼した粉末を、圧力約30000psiでコールドプレスした後、1200°Cにて2時間加熱したものである。廃棄物含有量は、約75wt%に相当している。主な結晶相は、Fluorite (UO_2)，Apatite ($\text{Ca}_2\text{Nd}_3(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$) Monazite (NdPO_4)である。コード名はPSU-SPC+Uである。なお、この固化体のみが、模擬廃棄物としてウランを含有している。

2.2 バックフィル材

実験に用いたバックフィル材は次の2種類である。組成をTable 2.2に示す。

(1) クライノティロライト (アイダホ産) (Cと略す)

天然ゼオライトの一種である。ペンシルベニア州立大学MRLの研究の結果、CsとSrの吸着性能が高く、しかも300°C, 30 MPaで28日間hydrothermal処理をしてもその性能が著しく低下しないので、有望なバックフィル材として推奨されているものである⁽⁷⁾。

(2) Ca-モンモリロナイト (アリゾナ産) (Mと略す)

粘土の一種である。上記のクライノティロライトと同様の理由で、バックフィル材の候補として推奨されているものである⁽⁷⁾。Na含有量が非常に少ない。

Table 2.1 Chemical Compositions of Four Simulated Waste Forms.

Oxide	Borosilicate Glass(G-2)	Glass Ceramic	Sintered Ceramic	Supercalcine (PSU-SPC+U)
<u>Additive</u>				
SiO ₂	43.22	47.50	29.6	15.71
B ₂ O ₃	14.07	----	----	----
Li ₂ O	3.02	----	----	----
Na ₂ O	1.01	----	----	----
K ₂ O	2.01	----	----	----
CaO	2.01	6.79	----	4.08
MgO	----	6.79	----	----
SrO	----	----	4.1	1.36
ZnO	2.01	----	----	----
Al ₂ O ₃	3.52	6.79	31.3	3.66
Fe ₂ O ₃	----	9.50	----	----
TiO ₂	----	2.71	----	----
<u>HLLW</u>				
Na ₂ O	7.41	6.13	10.71	0.15
Rb ₂ O	0.15	0.14	0.25	0.45
Cs ₂ O	1.02	0.92	1.31	3.69
SrO	0.41	0.37	0.67	1.36
BaO	0.68	0.61	1.09	2.01
Cr ₂ O ₃	0.49	0.11	0.21	0.44
MnO ₂	0.29	0.26	----	----
Fe ₂ O ₃	7.41	1.20	2.10	3.87
CoO	----	0.10	0.21	----
NiO	0.49	0.34	0.60	0.18
Y ₂ O ₃	0.25	0.22	0.42	0.77
ZrO ₂	2.00	1.81	3.19	6.33
MoO ₃	1.99	1.79	3.95	6.63
RuO ₂	1.02	0.91	----	----
Rh ₂ O ₃	0.20	0.18	----	----
PdO	0.48	0.43	----	----
TeO ₂	0.26	0.23	0.56	----
La ₂ O ₃	0.58	0.78	----	1.90
CeO ₂	1.14	1.02	2.67	4.26
Pr ₂ O ₃	0.28	0.46(Pr ₆ O ₁₁)	----	1.84
Nd ₂ O ₃	2.50	1.69	5.59	5.95
Sm ₂ O ₃	0.08	0.20	----	1.44
Gd ₂ O ₃	----	----	----	13.62
UO ₂	----	----	----	15.71
PO ₄	----	----	----	4.61
Total	100.00	99.98	98.53	100.00

Table 2.2 Compositions of Backfill Materials.

<u>Oxide</u>	<u>Clinoptilolite</u>	<u>Ca-montmorillonite</u>
SiO ₂	62.3 %	51.4 %
Al ₂ O ₃	12.4	15.4
TiO ₂	0.19	0.19
Fe ₂ O ₃	2.27	1.45
MgO	1.46	5.08
CaO	0.60	2.61
MnO	0.02	0.08
Na ₂ O	4.23	0.10
K ₂ O	1.54	0.18
P ₂ O ₅	0.02	0.04
L.O.I. (1000°C)	15.2	23.3
Total	100.23	99.83

2.3 実験条件

実験は大きく3つに区分した。各実験の目的と条件は次のとおりである。

(1) 実験1：静止した地下水が存在し、バックフィル材を用いない処分場を模擬したもの。

目的 …… ① 廃棄物固化体の hydrothermal 安定性を調べること。
………… ② バックフィル材の hydrothermal 安定性を調べること。
反応系 …… $BG + H_2O$, $GC + H_2O$, $CE + H_2O$, $SP + H_2O$, $C + H_2O$,
 $M + H_2O$

実験条件

試料 …… $-6 + 10$ メッシュの固化体破碎片1個あるいは -200 メッシュのバックフィル材の適当量に、固体と液体との重量比が $1:10$ になるようにイオン交換水を加えたもの。金のキャップセルに密封。
温度 …… $100^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ ($220^{\circ}C$), $300^{\circ}C$
圧力 …… 30 MPa
処理期間 …… 28 days

(2) 実験2：バックフィル材を充填した乾燥処分場を模擬したもの。^{*}

目的 …… ① バックフィル材の変質の有無を調べること。
………… ② 固化体とバックフィル材との反応を調べること。
反応系 …… $BG + C$, $BG + M$, $GC + C$, $GC + M$, $CE + C$, $CE + M$,
 $SP + C$, $SP + M$, C , M .

実験条件

試料 …… -200 メッシュの固化体粉末とバックフィル材粉末を重量比 $1:1$ の割合で混合したものに、 $-6 + 10$ メッシュの固化体破碎片1個を加えたもの。金のキャップセルに密封。
温度 …… $300^{\circ}C$
圧力 …… 30 MPa
処理期間 …… 28 days

(3) 実験3：静止した地下水が存在し、バックフィル材を充填した処分場を模擬したもの。

目的 …… ① 廃棄物固化体から水へ溶出するイオンの固定化に対するバックフィル材の効果を調べること。
………… ② バックフィル材と廃棄物固化体との反応を調べること。

* “乾燥”とは完全に水が存在しないという意味ではなく、地下水が存在しないということである。

反応系 BG + C + H₂O, BG + M + H₂O, GC + C + H₂O,
GC + M + H₂O, CE + C + H₂O, CE + M + H₂O,
SP + C + H₂O, SP + M + H₂O

実験条件

試 料 - 6 + 10 メッシュの固化体破碎片 1 個と - 200 メッシュのバックフィル材粉末とを、重量比が 1 : 1 になるように秤量し、これに、重量比が 1 : 10 になるようにイオン交換水を加えたもの。金のキャップセルに密封。

温 度 300 °C

压 力 30 MPa

処理期間 28 days

2.4 実験試料の調整

廃棄物固化体は、粉碎してふるい分けを行い、- 6 + 10 メッシュの破碎片と - 200 メッシュの粉末とを準備した。バックフィル材は、- 200 メッシュのものを入手し、それをそのまま用いた。これらの固体試料は、実験 1 の場合で約 38 ~ 135 mg、実験 2 の場合で約 23 ~ 50 mg(平均して 35 mg 程度)、実験 3 で、固化体とバックフィル材共に約 16 ~ 29 mg(平均して 20 mg 程度)を秤量した後金のキャップセルに入れ、実験 2 と 3 ではさらにイオン交換水を適当量加えてから、キャップセルを密封して実験用試料とした。Photo. 2.1 は、用意したキャップセルの写真である。

金のキャップセルは、直径約 5 mm、長さ約 5 cm のものを用いた。付録 1 に、試料キャップセルの作成の詳細を、また付録 2 に、秤量データを示す。

このように用意したキャップセルは、前節に示した条件下で処理した後、リークの有無を確認するため再秤量した。処理した 87 キャップセルのうち、19 キャップセルにリークが認められた。

Table 2.3 に、得られたデータの解析に採用したキャップセル数を示す。

2.5 実験装置*

試料キャップセルの高温高圧下での処理には、コールドシールベッセルとオートクレーブとを用いた。オートクレーブは、300 °C での処理に用いた。Photo. 2.2 は、コールドシールベッセルを用いた装置の外観である。加熱は電気炉で、加圧は水で行っている。コールドシールベッセルは内容積が小さく、キャップセルの処理量は、1 ベッセルにつき 4 個以下であったが、オートクレーブでは、28 個を処理することができた。

* 実験装置の詳細については、動燃事業団内部資料「高レベル放射性廃棄物の Hydrothermal 反応、N 842-80-06 (1980)」を参照のこと。

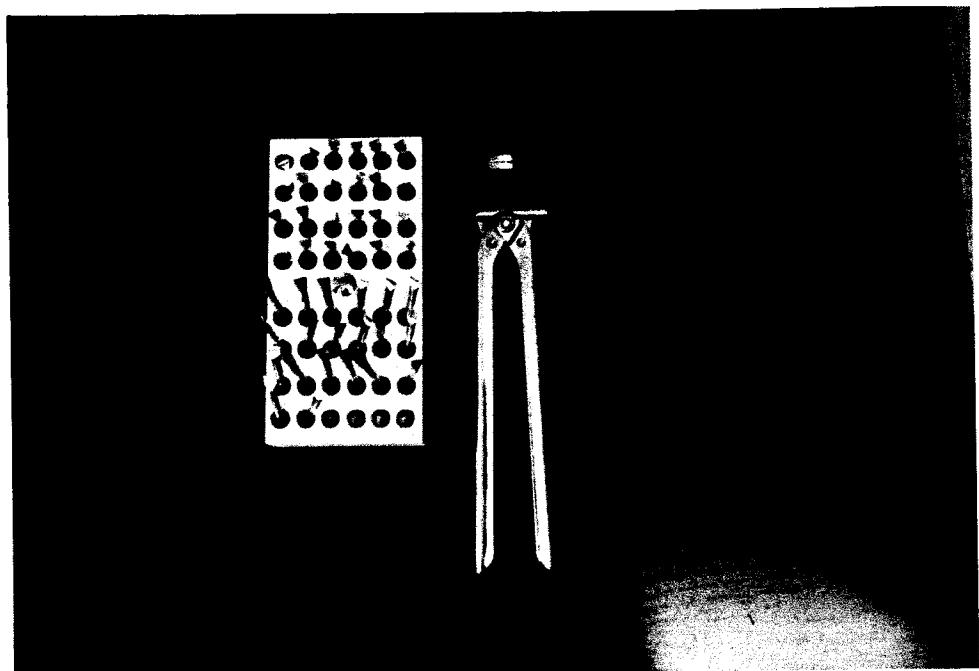


Photo. 2.1 Gold capsules and a pinch-off device.

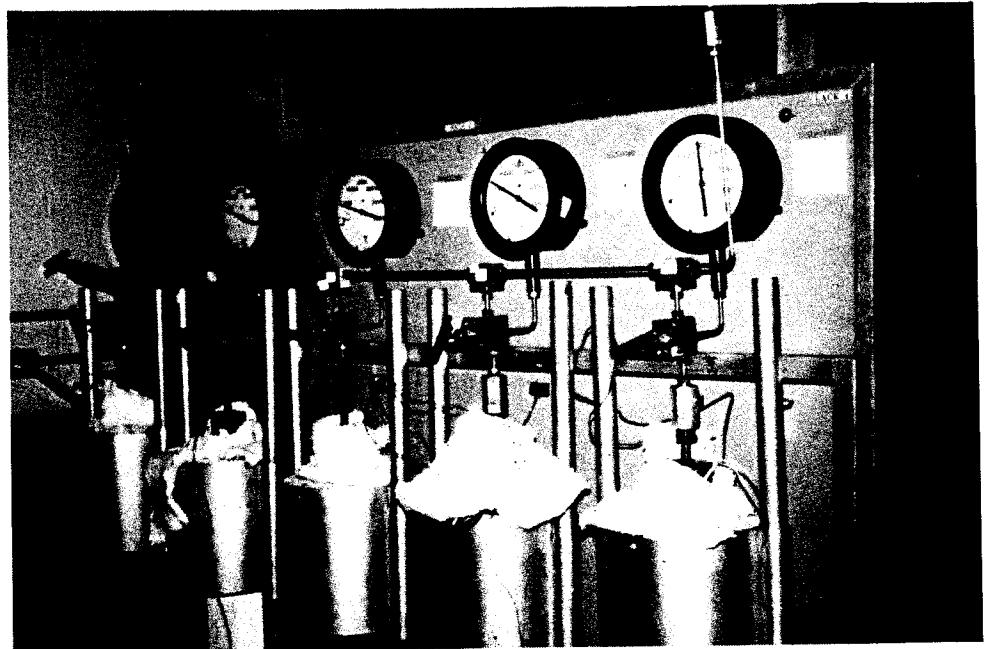


Photo. 2.2 Experimental apparatus with cold seal vessel.

Table 2.3 Numbers of Samples Examined.

Experiment	Reaction System	Temperature (°C)	Numbers of Samples
I; Wet repository	C+water	100	2
		200	2
		300	2
	M+water	100	2
		200	2
		300	1
	BG+water	100	3
		220	2
		300	2
	GC+water	100	2
		200	2
		300	2
II; Dry repository	CE+water	100	3
		220	1
		300	2
	SP+water	100	2
		200	2
		300	2
	C	300	2
	M		2
	BG+C		2
	BG+M		1
III; Wet repository with backfill material	GC+C		2*
	GC+M		1
	CE+C		2
	CE+M		2*
	SP+C		1
	SP+M		2
	BG+C+water	300	3**
	BG+M+water		2
	GC+C+water		2
	GC+M+water		2

* Some water penetrated into gold capsules during treatment.

** Some water was lost during treatment.

2.6 分析方法

処理後のキャップセル中の固体の分析と溶液中イオンの定量分析とには、次の装置、方法を用いた。

固体分析

X線粉末回折法（XRD）

走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型X線スペクトロメーター（SEM/EDX）

光学顕微鏡

溶液中イオンの定量分析

原子発光分析（AES）

原子吸光分析（AAS）

フルオロメトリック法（ウラン分析用）

第3章 結果と考察

3.1 廃棄物固化体の Hydrothermal 安定性（実験1）

3.1.1 固体の分析

以下に、各種の固体分析の結果について述べる。なお、光学顕微鏡（倍率最大30倍）による観察の詳細は、付録3に示した。

(1) ホウケイ酸ガラス固化体

Photo. 3.1～3.3に、光学顕微鏡写真と SEM/EDX^{*} の結果とを示す。100°Cでは、破碎片には特別な変化は認められないが、表面はモザイク状に変質している（Photo. 3.1）。220°Cでは、破碎片の表面に黄色の薄い変質層が認められる。この層は、100°Cの場合と同様にモザイク状の表面である（Photo. 3.2）。EDXの結果では、ホウケイ酸ガラス中の主要な元素が検出されているが、100°Cの場合より、Zrが多くなっている。

300°Cになると、Photo. 3.3から明らかなように、ホウケイ酸ガラスは完全に破壊されて、別の結晶に変質している。金のキャップセルの内面全体は、白色の結晶で覆われ、またガラスの残がいと思われる物も付着している。Photo. 3.4～3.7は、キャップセル内面付着物の SEM/EDX 結果である。

Photo. 3.4では3種類の結晶が認められる。六角形の断面を持つ棒状の結晶は、長さが約50 μm程度であり、これはSi, Alを主成分とし、そのほかNa, K, Feを含んでいる。後述のXRDの結果では、Feldsparの一種のOligoclaseである。大きさ約120 μmの針状結晶は白色であり、数は少ない。Si, Caを主とし、そのほかにFe, Naを含む。長さ約3 μm以下、巾約1 μm以下の小さい草状の結晶は、Si, Fe, Caを含んでいる。XRDの結果では、Pyroxeneの一種であるAcmite-Augiteであり、これがキャップセル全面を覆っている。

Photo. 3.5の結晶は、ZnとSiが主成分であることから、Zinc Silicateの一種であると考えられる。Photo. 3.7は、キャップセルに付着していたガラスの残がいと考えられる物で、不溶性の多くの元素が存在していることがわかる。

* EDXの結果は、各ピークの積分値の最大ピークに対する相対比として表わした。したがって、半定量的な意味を持つ。数値は1～3点の測定値の平均値である。

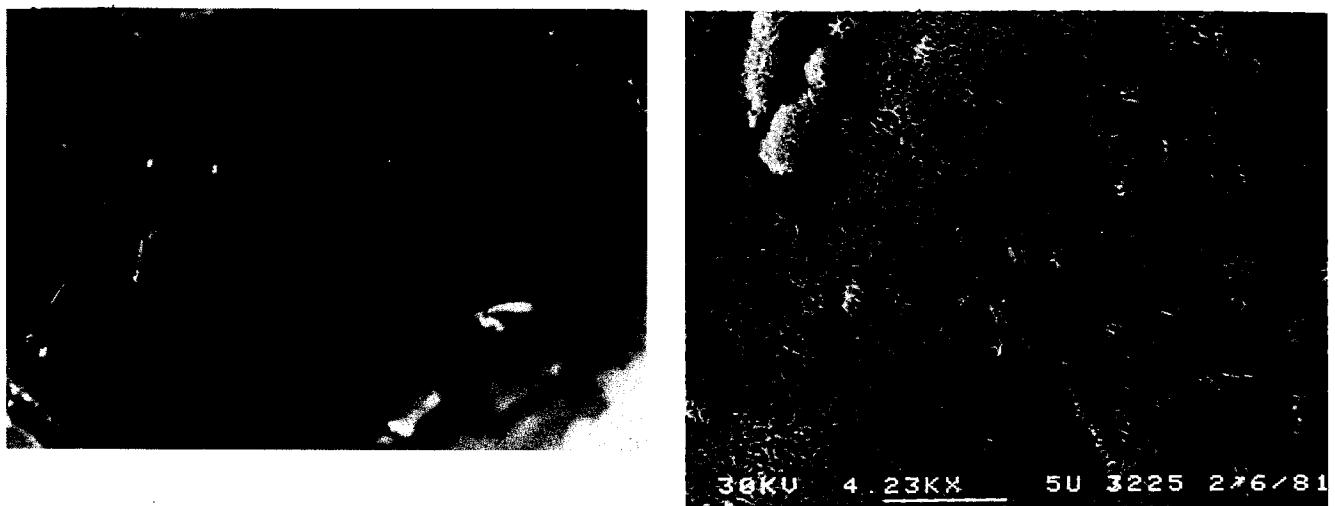


Photo. 3.1 A surface of borosilicate glass shard after hydrothermal treatment at 100°C and 30 MPa for 28 days. (Left: Optical, Right: SEM)
 EDX: Zn(L α)2, Al(K α)11, Si(K α)100, K(K α)5, Ca(K α)27,
 Ca(K β)4, Cs(L α)2, La(L α)2, Ce(L α)5, Nd(L α)12,
 Nd(L β)4, Fe(K α)70, Fe(K β)10, Ni(K α)5, Zn(K α)14.

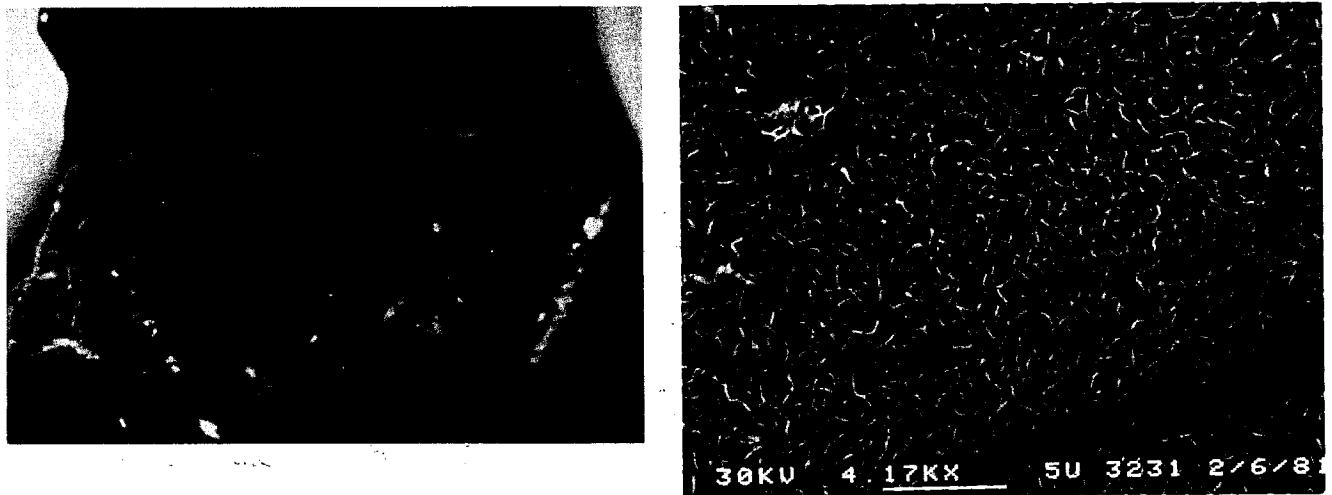


Photo. 3.2 A surface of borosilicate glass shard after hydrothermal treatment at 220°C and 30 MPa for 28 days. (Left: Optical, Right: SEM)
 EDX: Al(K α)6, Si(K α)100, Zr(L α)9, K(K α)5, Ca(K α)28,
 Ca(K β)4, La(L α)2, Ce(L α)6, Nd(L α)14, Nd(L β)5,
 Fe(K α)31, Fe(K β)4, Ni(K α)3, Zn(K α)4.

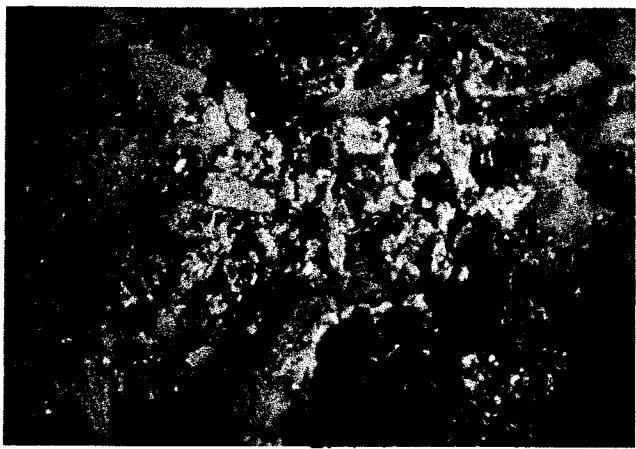
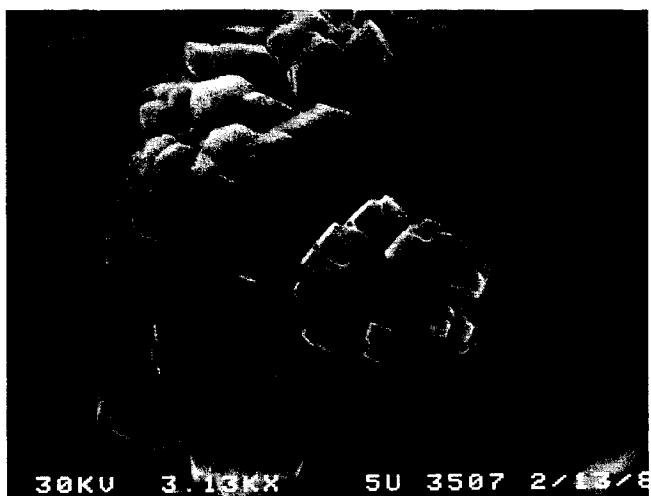


Photo. 3.3 Borosilicate glass after hydrothermal treatment at 300°C and 30 MPa for 28 days.



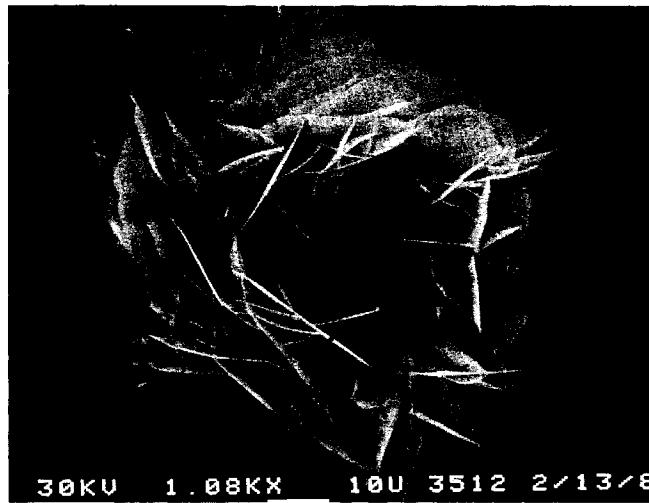
30KV 0.82μX 10U 3499 2/13/8

Photo. 3.4 Crystals deposited on the inner surface of gold capsule after hydrothermal treatment of borosilicate glass at 300°C and 30 MPa for 28 days. (SEM)
EDX: Radiating needle
Crystal
Na(K α)1, Si(K α)100,
Ca(K α)70, Ca(K β)8,
Fe(K α)8, Fe(K β)1.
Prism crystal
Na(K α)3, Al(K α)21,
Si(K α)100, K(K α)2,
Fe(K α)2.
Blade-like crystal
Si(K α)100, Ca(K α)10,
Fe(K α)44, Fe(K β)6.



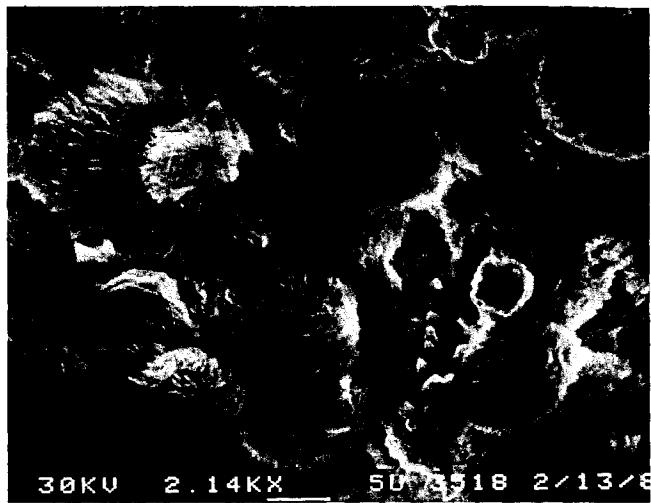
30KV 3.13μX 5U 3507 2/13/8

Photo. 3.5 A crystal deposited on the inner surface of gold capsule after hydrothermal treatment of borosilicate glass at 300°C and 30 MPa for 28 days. (SEM)
EDX: Zn(L α)15, Si(K α)100,
Ca(K α)3, Zn(K α)96,
Zn(K β)12.



30KV 1.08KX 10U 3512 2/13/8

Photo. 3.6 A crystal deposited on the inner surface of gold capsule after hydrothermal treatment of borosilicate glass at 300°C and 30 MPa for 28 days. (SEM)
EDX: Al(K α)2, Si(K α)100,
K(K α)11, Ca(K α)5,
Fe(K α)13, Fe(K β)2.



30KV 2.14KX 50U 3518 2/13/8

Photo. 3.7 Crystals deposited on the inner surface of gold capsule after hydrothermal treatment of borosilicate glass at 300°C and 30 MPa for 28 days. (SEM)
EDX: Si(K α)55, K(K α)16,
Ca(K α)5, Ce(L α)4,
Nd(L α)8, Nd(L β)3,
Fe(K α)100, Fe(K β)15,
Ni(K α)4, Zn(K α)7,
Zn(K β)4.

Fig. 3.1 は、 XRD の測定結果である。220 °Cまでは不定型であるが、300 °Cになると Acmite-augite (PDF * 19-1), Oligoclase ** (PDF 20-548), その他の結晶が生成していることが明らかである。

以上のことから、ホウケイ酸ガラス固化体は、220 °Cまでは表面に変質層が生じるが、hydrothermal 処理によって大きくその構造が破壊されることはない。しかし、300 °Cになると、完全に破壊され、少なくとも 6 種類の結晶に変化することがわかる。

(2) 結晶化ガラス固化体

Photo. 3.8 ~ 3.9 に、光学顕微鏡写真と SEM/EDX の結果とを示す。100 °Cでは、破片には特別な変化は認められず、また表面もわずかに変化のあとがみられる程度である。200 °Cでは少し変化が認められ、表面はモザイク状になっている。EDX の結果は、未処理および 100 °C 处理のものと比較して、Al, Ca, Ti, Fe が増えているようであるが、いずれも結晶化ガラスの主要元素が存在する。断面を観察した結果では、表層付近が、厚さ約 10 ~ 20 μm 变化している。

300 °Cになると、結晶化ガラス破片には、割れや剥離が認められ、また透明の球状物質が表面に析出している (Photo. 3.10)。球状物質が析出していない部分はモザイク状になっている。金のキャップセル内面にも透明の球状物質が多数付着している (Photo. 3.11)。

EDX の結果では、この透明球状物質は、主に Si, Al, Cs および Fe を含むことから、Pollucite ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) の一種であると考えられる。これらは、付着状態から考えて、実験終了後の冷却過程で析出したものであろう。

表面のモザイク状部分の元素は、強度比に少し変化は認められるが、200 °Cにおけるモザイク状表面と同様であり、いずれも結晶化ガラスの主要元素である。

断面を観察すると、外周はすべて茶色に変色しているし、内部にも茶色く変質している部分も認められる。Photo. 3.12 は、周辺部の SEM 像である。表面に付着した球状物質と変質部の結晶状態がわかる。細長く白くみえる結晶は、K が若干検出されたほかは、未変質部（元の結晶化ガラス）に存在する細長い結晶とほぼ同様の元素を含んでいる。

Fig. 3.2 は XRD の測定結果である。未処理、100 °C, 200 °C, 300 °C 处理試料とともに、同じ回折パターンであることから、結晶化ガラスは、300 °Cにおいてもよくその構造が保持されていることがわかる。

以上のことから、結晶化ガラスは、100 °C, 30 MPa, 28 days の条件では、水によって表

* JCPDS Powder Diffraction File.

** 回折線は、Albite (PDF 20-554, 20-572) にも近く、また Photo 3.4 では、EDX より Ca が検出されていない。したがって、Albite とも考えられるが、回折パターンは Oligoclase に最も良く一致しており、また同条件下の別の試料では $\text{Na}(\text{K}\alpha)$ 3, $\text{Al}(\text{K}\alpha)$ 20, $\text{Si}(\text{K}\alpha)$ 100, $\text{K}(\text{K}\alpha)$ 2, $\text{Ca}(\text{K}\alpha)$ 1, $\text{Fe}(\text{K}\alpha)$ 4 のように Ca が検出されているので、Oligoclase とした。ただし、組成上 Oligoclase の定義に当てはまるか不明。

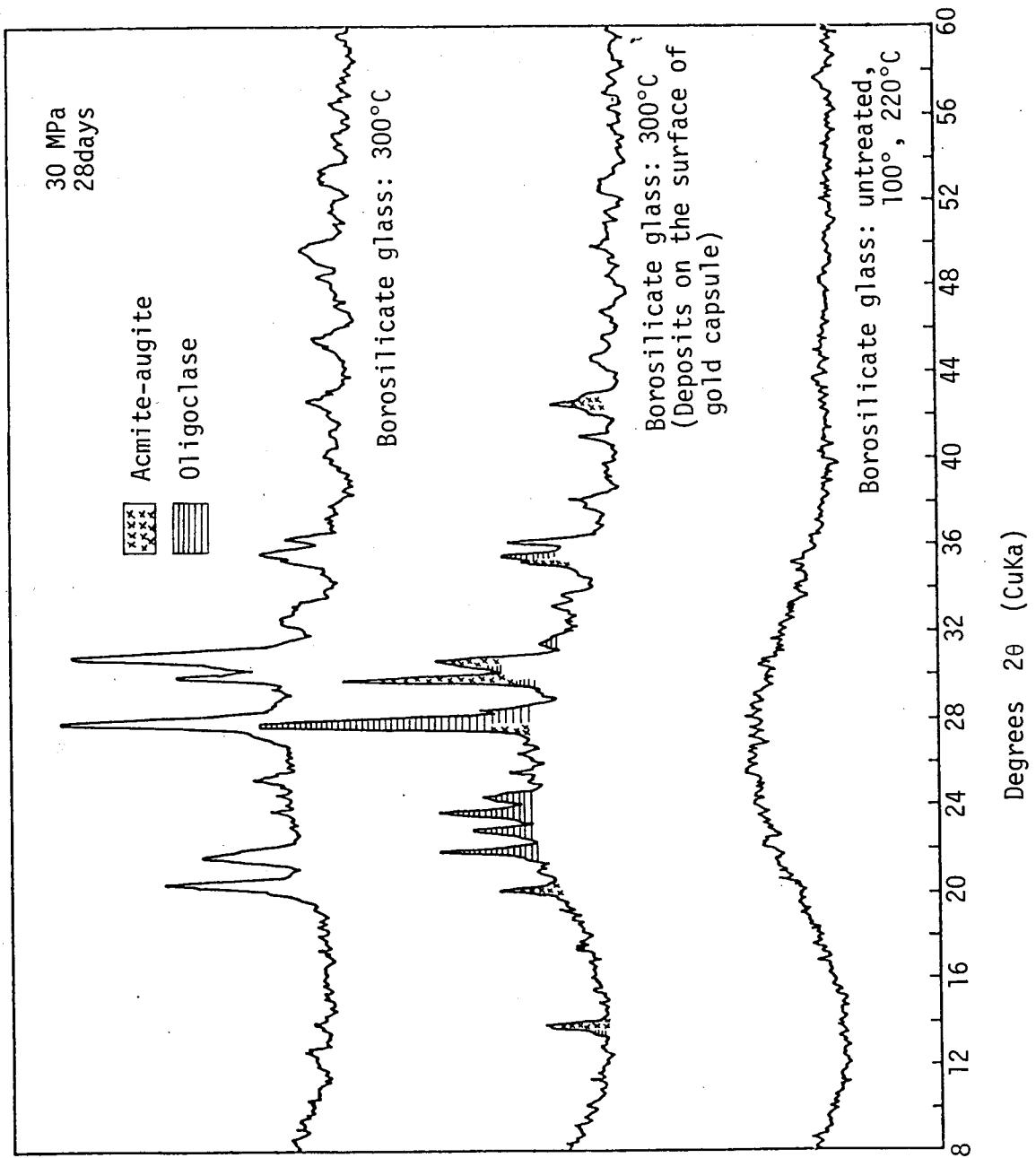


Fig. 3.1 Portions of X-ray diffractograms of untreated and hydrothermally treated borosilicate glass.

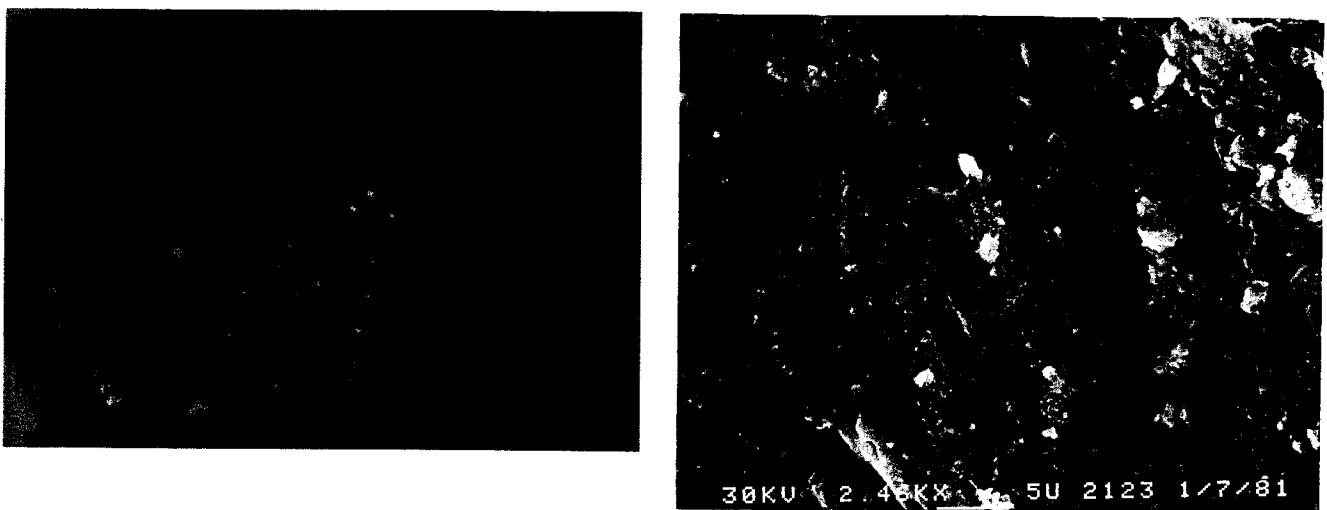


Photo. 3.8 A surface of glass ceramic shard after hydrothermal treatment at 100°C and 30 MPa for 28 days.
(Left: Optical, Right: SEM)
EDX: Mg(K α)3, Al(K α)9, Si(K α)100, Ca(K α)35, Ca(K β)5,
Ti(K α)8, Ce(L α)1, Nd(L α)4, Nd(L β)1, Fe(K α)21,
Fe(K β)3.

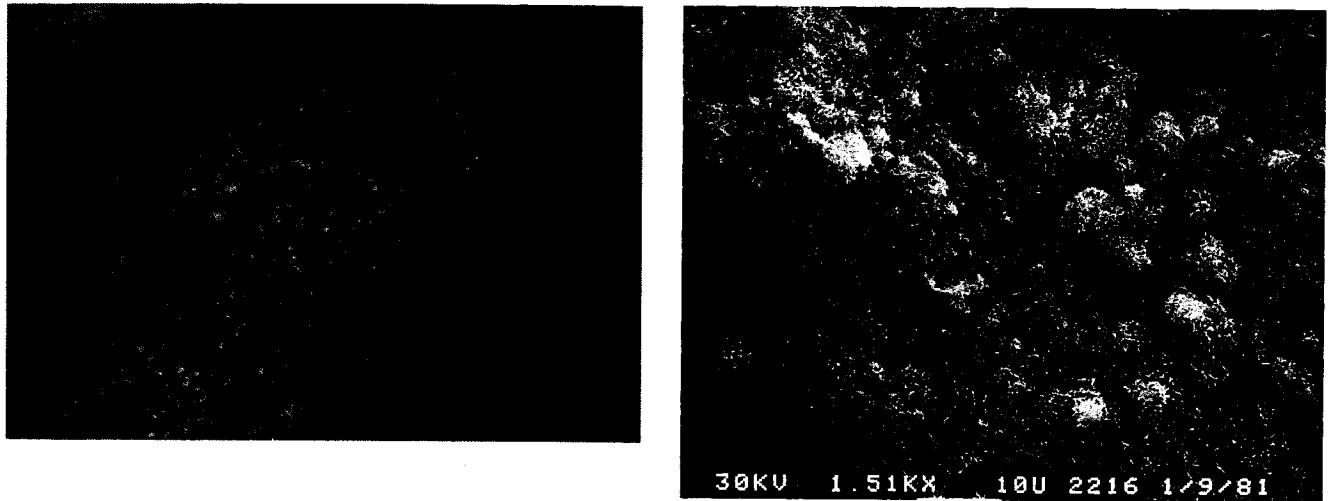


Photo. 3.9 A surface of glass ceramic shard after hydrothermal treatment at 200°C and 30 MPa for 28 days.
(Left: Optical, Right: SEM)
EDX: Mg(K α)4, Al(K α)28, Si(K α)100, Ca(K α)44, Ca(K β)6,
Ti(K α)14, Ce(L α)2, Nd(L α)5, Nd(L β)2, Fe(K α)36,
Fe(K β)4.

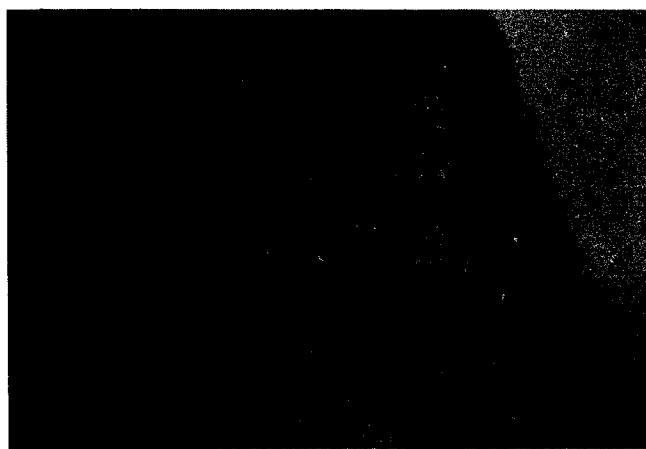


Photo. 3.10 Spheric deposits on the surface of glass ceramic shard after hydrothermal treatment at 300°C and 30 MPa for 28 days. (Left: Optical, Right: SEM)
EDX: Spheric deposit
 $\text{Al}(\text{K}\alpha)20$, $\text{Si}(\text{K}\alpha)100$, $\text{Cs}(\text{L}\alpha)6$, $\text{Cs}(\text{L}\beta)3$, $\text{Fe}(\text{K}\alpha)2$.
Mosaic surface
 $\text{Mg}(\text{K}\alpha)7$, $\text{Al}(\text{K}\alpha)4$, $\text{Si}(\text{K}\alpha)100$, $\text{Ca}(\text{K}\alpha)61$, $\text{Ca}(\text{K}\beta)9$,
 $\text{Ti}(\text{K}\alpha)18$, $\text{Nd}(\text{L}\alpha)8$, $\text{Nd}(\text{L}\beta)2$, $\text{Fe}(\text{K}\alpha)45$, $\text{Fe}(\text{K}\beta)6$.

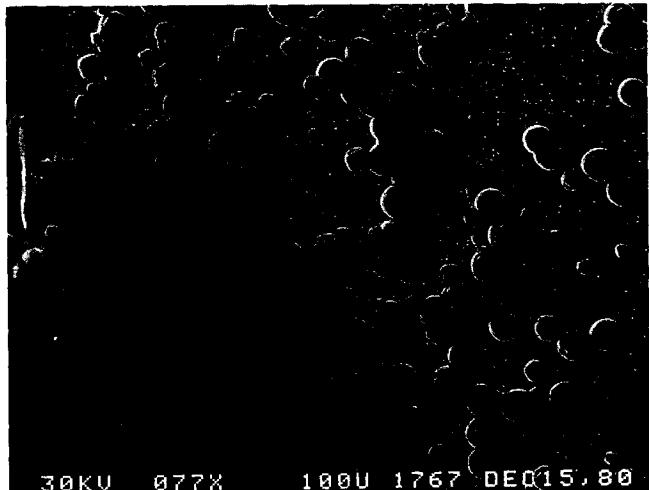
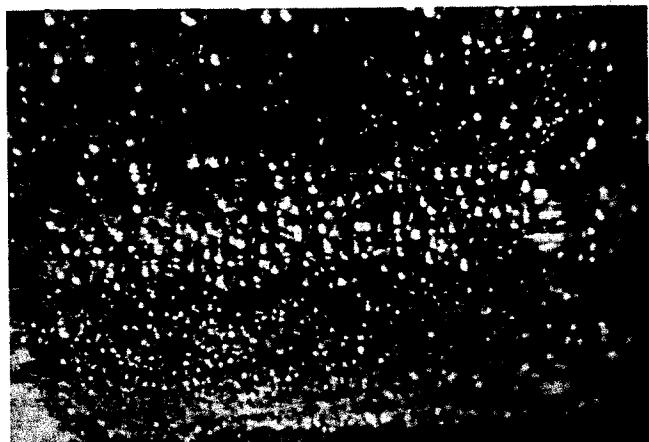


Photo. 3.11 Deposits on the inner surface of gold capsule after hydrothermal treatment of glass ceramic at 300°C and 30 MPa for 28 days. (Left: Optical, Right: SEM)

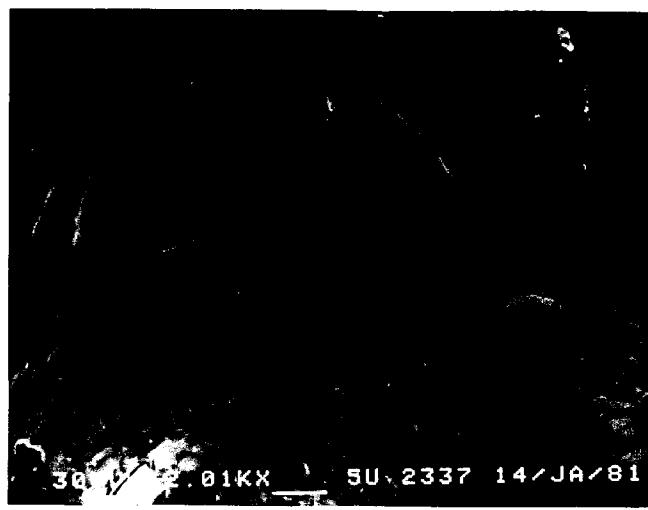


Photo. 3.12 A cross section of spheric deposit on shard of glass ceramic after hydrothermal treatment at 300°C and 30 MPa for 28 days. (SEM)

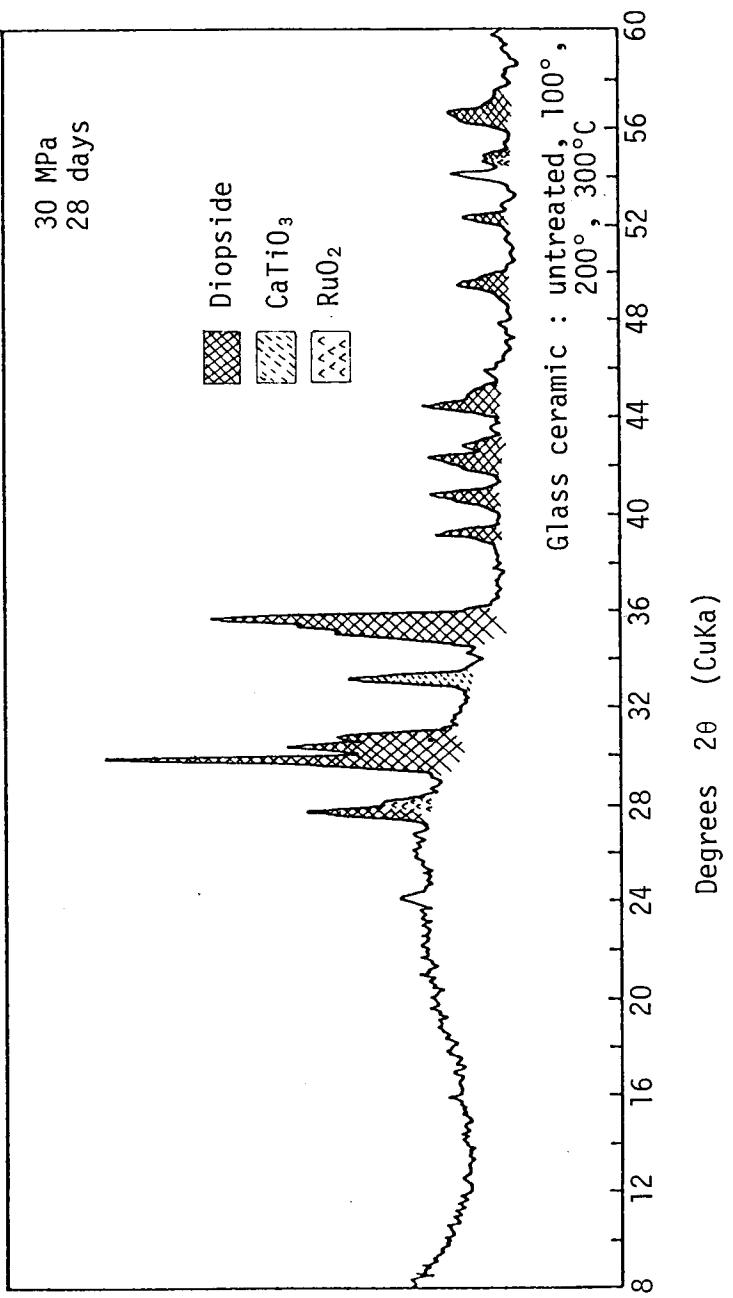


Fig. 3.2 A portion of X-ray diffractogram of glass ceramic.

面はほとんど変化しないが、200°Cでは若干表面に変質層を生じ、さらに、300°Cでは、中心部にも変質層が生じ、割れや剥離が認められ、またPolluciteと考えられる透明の球状物質が析出するが、結晶構造は、300°Cにおいても大きく変化することはない、よく保持されていることがわかる。

(3) 焼結セラミック固化体

Photo. 3.13～3.15に、光学顕微鏡写真とSEM/EDXの結果とを示す。100°Cでは、破碎片には特別な変化は認められないが、220°Cになると著しく変質し、表面には多くの結晶が析出する(Photo. 3.14)。また、キャップセル内面には白い結晶が付着している。300°Cでも、220°Cの場合と同様に、破碎片表面には、透明の結晶やヒゲ状の結晶など少なくとも、4種類の結晶が析出している(Photo. 3.15)。Photo. 3.15の大きな粒状の結晶は、主にSi, Al, Cs, Naを含み、Analcimeと考えられる。

キャップセル内面には白色の結晶が析出している(Photo. 3.16)。

Fig. 3.3はXRDの結果である。100°Cで処理した場合には、未処理のものと同じ回折パターンであるが、220°Cおよび300°Cで処理した場合には、NdAlO₃とBaMoO₄(?)のピークが消失し、新たに不明のピークが生じている。ただし、主な結晶相はNephelineであるので、焼結セラミックの構造がホウケイ酸ガラスの場合ほど著しく破壊されてはいないことがわかる。

以上のことから、焼結セラミックは、220°C以上の温度になると水によって著しく変質し、少なくとも4種類の結晶が新しく生成することがわかる。ただし、その構造はホウケイ酸ガラスほど破壊されることはない。

(4) スーパーカルサイン固化体

Photo. 3.17～3.20に光学顕微鏡写真とSEM/EDXの結果とを示す。100°Cでは、破碎片には特別な変化は認められない。200°Cでは、破碎片全体には大きな変化はないが表面がモザイク状になっている(Photo. 3.18)。EDXの結果では、スーパーカルサインの主要元素が検出されたが、100°Cの場合と異なりCsが検出されていない。さらにこの温度では、キャップセル内面に、いくつかの白い結晶が析出している(Photo. 3.19)。300°Cでは、透明の結晶が破碎片全面を覆い、また黄色の針状結晶も成長している(Photo. 3.20)。透明の結晶は、EDXの結果によると、主にAl, Si, Ca, Csを含むので、Polluciteと考えられる。一方、黄色の針状結晶は、Al, Si, U, Baを含むので、Weeksiteと考えられる。Photo. 3.21はその断面の写真である。約20～25μmの厚さに析出している。破碎片の中心部は変質していない。

キャップセル内面にも透明の結晶が析出している(Photo. 3.22)。EDXの結果は、破碎片上に析出している透明結晶と同じであるので、これはPolluciteであろう。そのほか、小さい結晶も析出していることがわかる。

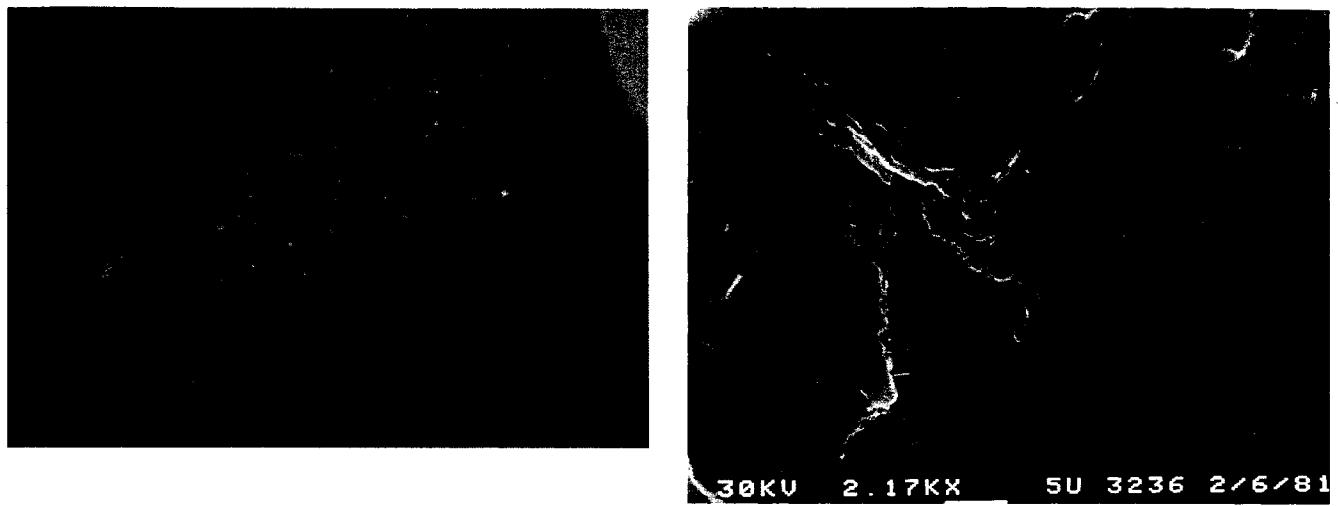


Photo. 3.13 A surface of sintered ceramic shard after hydrothermal treatment at 100°C and 30 MPa for 28 days.
(Left: Optical, Right: SEM)
EDX: Al(K α)97, Si(K α)100, Te(L α)8, Cs(L α)13, La(L α)5,
Ce(L α)23, Nd(L α)25, Nd(L β)8, Fe(K α)37, Fe(K β)6,
Ni(K α)11.





Photo. 3.15 A surface of sintered ceramic shard after hydrothermal treatment at 300°C and 30 MPa for 28 days.

(Left: Optical, Right: SEM)

EDX: Trapazohedral crystal

Na(K α)5, Al(K α)47, Si(K α)100, Cs(L α)13,
Cs(L β)6.

Rhombohedral crystal

Na(K α)4, Al(K α)75, Si(K α)100, Ba(L α)10,
Ce(L α)Ba(L β)12, Ce(L β)4.

Acicular crystal

Na(K α)2, Al(K α)100, Si(K α)50, Ce(L α)17,
Ce(L β)10, Fe(K α)29, Ni(K α)20.

Rossettes crystal

Al(K α)100, Si(K α)77, Ba(L α)5, Ba(L β)3,
Fe(K α)4.

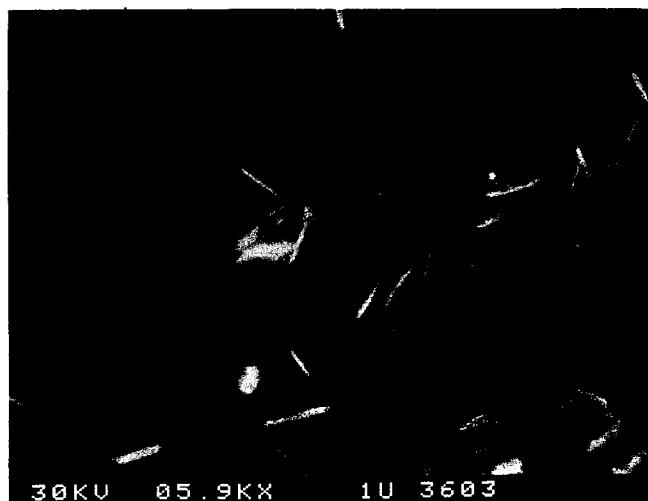


Photo. 3.16 Crystals deposited on the inner surface of gold capsule after hydrothermal treatment of sintered ceramic at 300°C and 30 MPa for 28 days. (SEM)

EDX: Al, Si

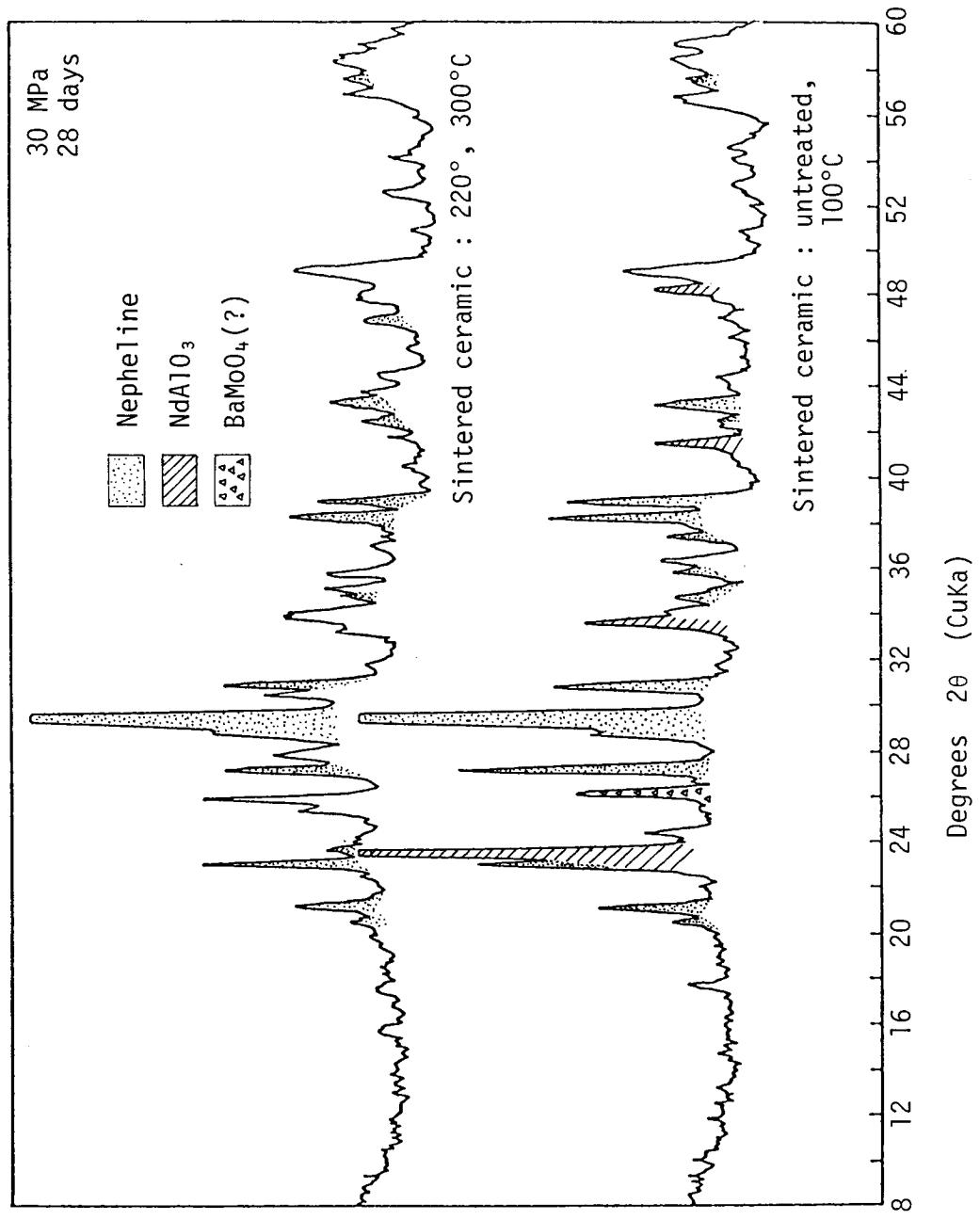


Fig. 3.3 Portions of X-ray diffractograms of untreated and hydrothermally treated sintered ceramic.

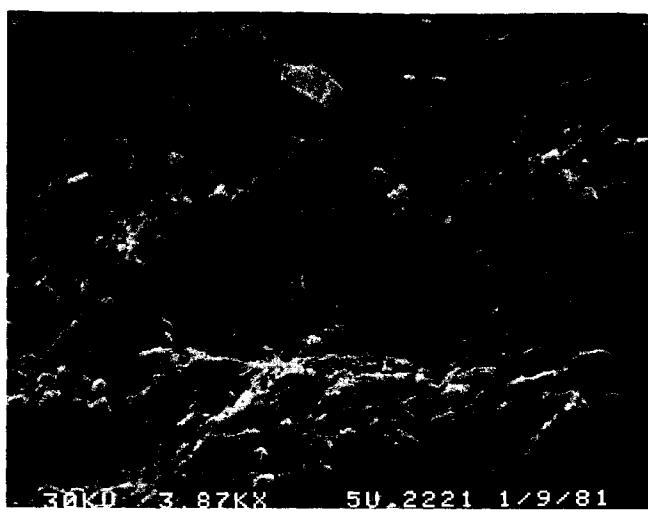
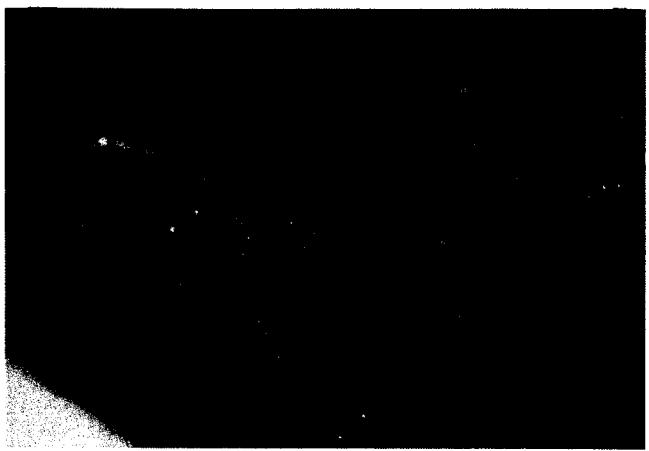


Photo. 3.17 A surface of supercalcine after hydrothermal treatment at 100°C and 30 MPa for 28 days.
(Left: Optical, Right: SEM)
EDX: Gd(M α)4, Al(K α)14, Si(K α)100, P(K α)12, U(M α)6,
Ca(K α)38, Ca(K β)4, Cs(L α)22, La(L α)Cs(L β)17,
Nd(L α)25, Nd(L β)10, Gd(L α)39, Fe(K α)22, Gd(L β)15,
Fe(K β)8.

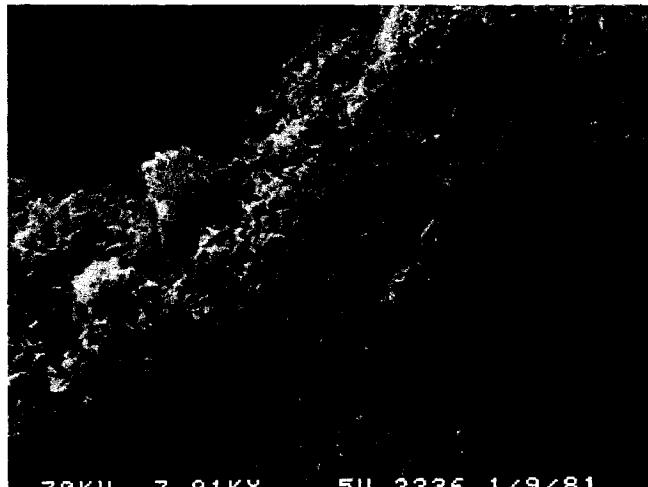
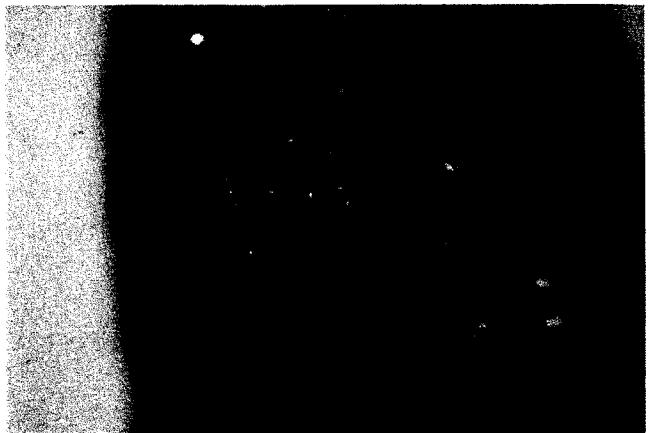


Photo. 3.18 A surface of supercalcine after hydrothermal treatment at 200°C and 30 MPa for 28 days.
(Left: Optical, Right: SEM)
EDX: Al(K α)30, Si(K α)100, P(K α)17, U(M α)35, U(M β)13,
Ca(K α)36, Ca(K β)5, Ba(L α)12, Ce(L α)13, Nd(L α)26,
Nd(L β)10, Gd(L α)44, Fe(K α)44, Gd(L β)15, Fe(K β)11.

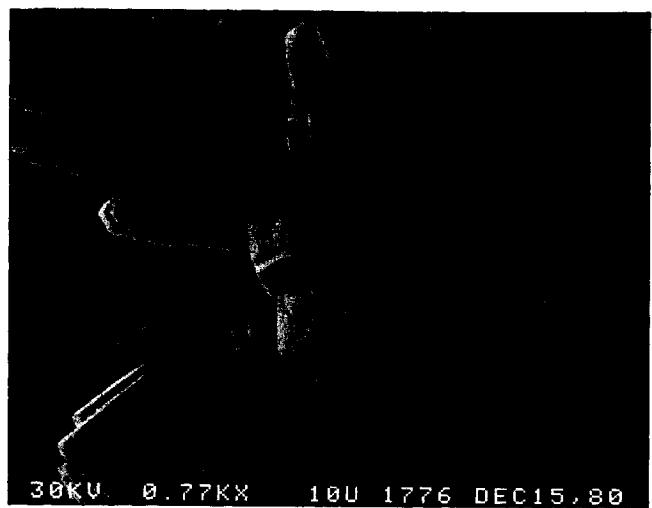


Photo. 3.19 A crystal deposited on the inner surface of gold capsule after hydrothermal treatment of supercalcine at 200°C and 30 MPa for 28 days. (SEM)
EDX: Al(K α)30, Si(K α)100, Ca(K α)11, Cs(L α)2, Ba(L α)41,
Ba(L β)24, Ba(L γ)4.

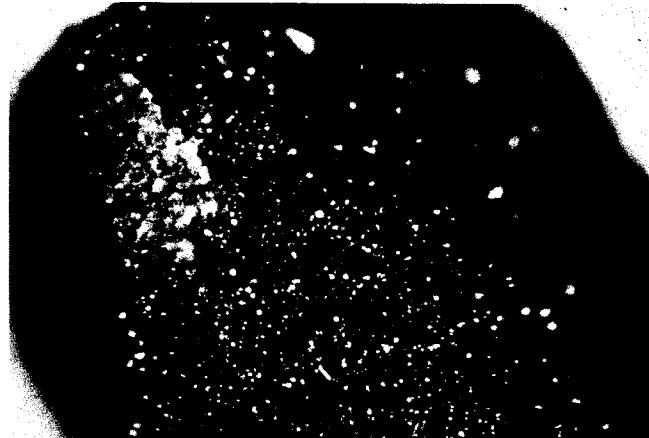


Photo. 3.20 A surface of supercalcine after hydrothermal treatment at 300°C and 30 MPa for 28 days.
(Left: Optical, Right SEM)
EDX: Needle-like crystal
Al(K α)9, Si(K α)100, U(M α)61, U(M β)20, Ba(L α)17,
Ba(L β)9.
Small other crystal
Al(K α)20, Si(K α)100, Ca(K α)5, Cs(K α)55, Cs(L β_1)28,
Cs(L β_2)8, Cs(L γ)3.



Photo. 3.21 A cross section of supercalcine shard after hydrothermal treatment at 300°C and 30 MPa for 28 days. (SEM)

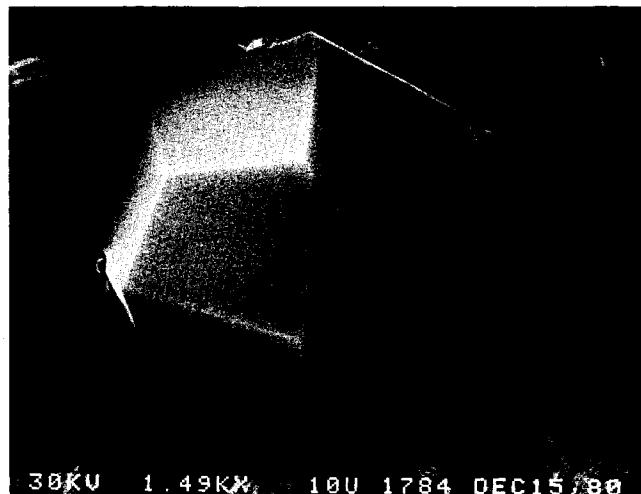


Photo. 3.22 Crystals deposited on the inner surface of gold capsule after hydrothermal treatment of supercalcine at 300°C and 30 MPa for 28 days. (SEM)
EDX: Large crystal
Al(K α)19, Si(K α)100, Ca(K α)5, Cs(L α)55, Cs(L β_1)27,
Cs(L β_2)8, Cs(L γ)4.
Small crystal
Al(K α)19, Si(K α)100, Ca(K α)7, Ba(L α)50, Ba(L β)26,
Ba(L γ)4, Fe(K α)4.

Fig. 3.4 は、XRD の結果である。未処理、100°C, 200°C, 300°C 処理の試料ともに同じ回折パターンであり、したがって結晶構造はよく保たれていることがわかる。

以上のことから、スーパーカルサイン固化体は、100°C, 30 MPa, 28days の条件では、水によって変化しないが、200°Cになると若干変化が認められるようになり、さらに300°Cでは、Pollucite やWeeksite と考えられる結晶が新たに生成するなどして変化が生じるが、構造そのものはよく保持されていることがわかる。

(5) まとめ

Table 3.1 に、以上に述べた観察結果をまとめて示した。

3.1.2 溶液の定量分析

Table 3.2 ~ 3.5 に、4種類の固化体を hydrothermal 処理した後、溶液中に溶存している元素を定量分析した結果を示す。値は平均値を示すが、2つあるいは3つの測定値のうち、1つあるいは2つが検出限界 (Si は 10 µg/mℓ, Ca は 5 µg/mℓ, そのほかのイオンは 1 µg/mℓ) 以下で平均できない場合は、測定値のうちの最大値を示した。Fig. 3.5 は、イオンの濃度から算出した各固化体の重量減少割合を示す。なお付録 4 に溶液の定量分析データを示した。

(1) ホウケイ酸ガラス固化体の溶出

100°C および 220°C の温度では、Li, Na, B, Mo および Si が主要な溶存元素である。これらのイオンは、この2つの温度において溶出傾向が一致しており、しかも溶存量はいずれも、220°Cにおいて、100°Cの場合の約3倍となっている。したがって、100°C から 220°Cまでの間の温度範囲では、ホウケイ酸ガラスの溶出機構に変化はないものと考えられる。重量減少割合は、100°C で 0.5 wt%, 220°C で 1.7 wt% である。

放射能上の key element として重要な Cs と Sr の溶出量は、220°C 以下で、0.2 ~ 0.3 wt% 程度である。

300°C では、ホウケイ酸ガラスのガラス形成酸化物である B が、91 wt% も溶存していることから、ガラスの構造が完全に破壊されていることがわかる。これは、固体分析の結果とも一致している。

Mo も 95% 溶存しており、新しく生成する結晶内に固定化されていないことがわかる。Cs は約 90% が、Sr は約 99% が新しく生成する結晶内に固定化されているが、それらの溶存量は、特に Cs において、処分安全上問題となるであろう。重量減少割合は 21 wt%^{*} である。

* 分析技術上の問題のため、溶出しやすいと考えられる K を分析していないので、実際には若干大きな値となるであろう (K が 100% 溶出されたとすると、23 wt% になる)。

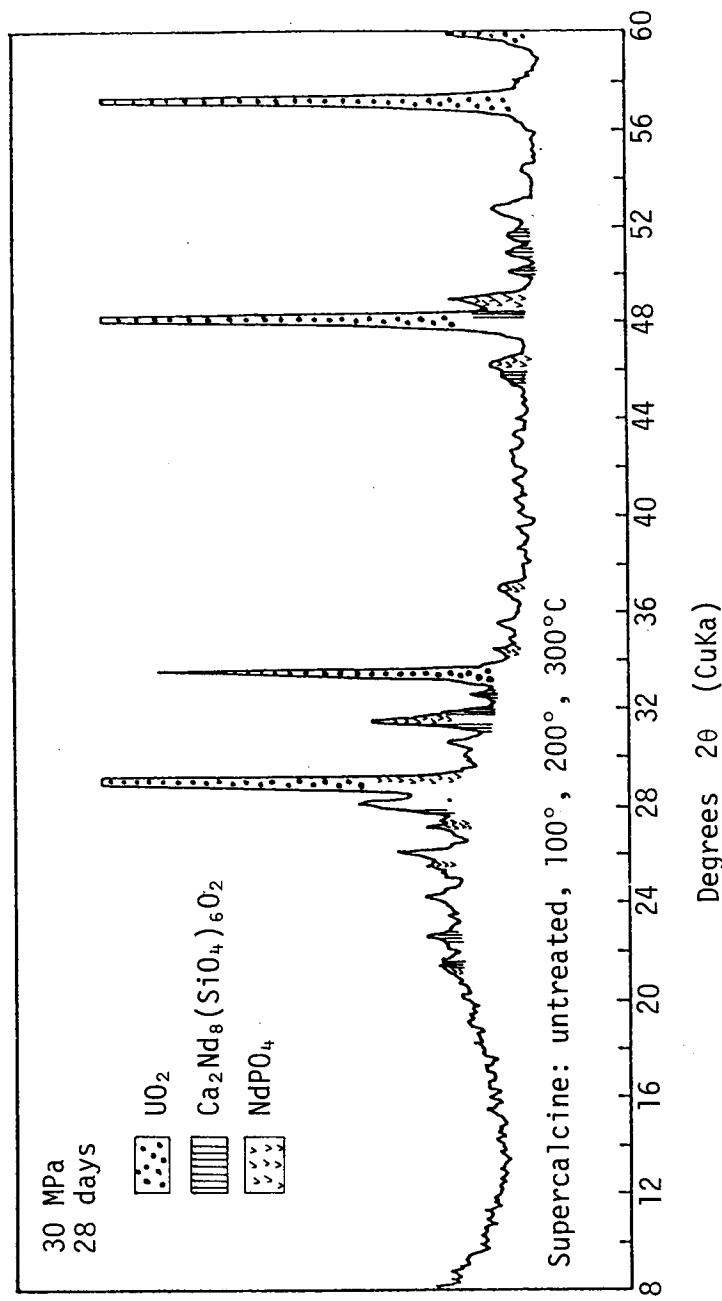


Fig. 3.4 A portion of X-ray diffractogram of supercalcine:

Table 3.1 Results of Optical and SEM Observations and Bulk X-Ray Analyses.

Waste	Temperature	General appearance	Bulk X-ray analysis		SEM
Borosilicate Glass	100°C	No detectable change	Amorphous		Mosaic surface of shard
	220°C	Shard is covered with yellow-green surface layer. No deposit on capsule.	Amorphous		Mosaic surface of shard
	300°C	Shard is destroyed into several crystallines. White deposit on capsule.	Acmite-augite, Oligoclase, Unknown		At least Six kinds of Crystallines.
	100°C	No detectable change	Diopside, RuO ₂ , CaTiO ₃		Slightly altered surface of shard
	200°C	Surface of Shard is slightly altered. No deposit on capsule.	Diopside, RuO ₂ , CaTiO ₃		Mosaic surface of shard
	300°C	Transparent spheric deposit on shard and capsule.	Diopside, RuO ₂ , CaTiO ₃		Spheric depodit on mosaic surface of shard.
	100°C	No detectable change	Nepheline, NdAlO ₃ , BaMoO ₄ (?), Unknown		No detectable change
	220°C	Shard is covered with transparent crystal and acicular crystal. White deposit on capsule.	Nepheline, Unknown		At least four kinds of crystallines.
	300°C	Shard is covered with transparent crystal and acicular crystal. White deposit on capsule.	Nepheline, Unknown		At least four kinds of crystallines.
	100°C	No detectable change	UO ₂ (Fluorite), Ca ₂ Nd ₈ (SiO ₄) ₆ O ₂ (Apatite), NdPO ₄ (Monazite)		No detectable change
Supercalcine	200°C	No detectable change for shard. Some white deposits on capsule.	UO ₂ , Ca ₂ Nd ₈ (SiO ₄) ₆ O ₂ , NdPO ₄		Mosaic surface of shard
	300°C	Shard is covered with transparent crystal. Some yellow needle-like crystals are seen on shard and capsule. Transparent deposit on capsule.	UO ₂ , Ca ₂ Nd ₈ (SiO ₄) ₆ O ₂ , NdPO ₄		Three kinds of crystals on capsule. Two kinds of crystals on shard. (the same as two of tree).

(2) 結晶化ガラス固化体の溶出

溶出しやすい元素は、Na, Si, Moであり、これらは温度の上昇とともに溶存量が増加している。しかし、Na, Moとともに300°Cにおいて溶存量は19 wt%であることから、ホウケイ酸ガラスの場合とは異なり、変質の程度が少ないことがわかる。主結晶Diopside ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$)の主元素であるCaとMgの溶存量がほぼ一定であることは、Diopsideが安定、したがって結晶化ガラスの構造も安定であることを意味している。

300°CにおけるCsの溶存量は、ホウケイ酸ガラスの場合と比較して著しく少ない。これは、固体分析のところでも述べたように、溶出したCsが透明球状物質(Polluciteと考られる)に固定されたためであろう。Alの溶存量が200°Cより300°Cで小さくなっていることも同様の理由であり、透明球状物質の生成に使われたものと考えられる。

重量減少割合は、100°Cで0.3 wt%, 200°Cで1.1 wt%, 300°Cで2.7 wt%である。

(3) 焼結セラミック固化体の溶出

100°Cでは、最も溶出しやすい元素はNaで、次いでMoであるが、220°Cでは、Moが100%溶出、次いでNa, Rb, Csなどのアルカリ元素の溶出量が多い。300°Cでは、220°Cと同じような傾向であるが、Csの溶出量が17 wt%と著しく多くなっている。Alの溶出量が220°Cの場合より $\frac{1}{5}$ になっているのは、結晶の生成と関係があるものと考えられる。Siの溶出量は各温度において0.08 wt%以下であり、ほかの固化体と比較して著しく小さい。重量減少割合は、100°Cで0.1 wt%, 220°Cで7.7 wt%, 300°Cで7.0 wt%である。

(4) スーパーカルサイン固化体の溶出

温度の上昇とともに溶出量が増加するのは、NaとSiだけである。特にNaは300°Cにおいて、100%溶出している。ただし、元来スーパーカルサイン中のNa含有量は0.15 wt%であり構造上主要な役割を持っていないのであまり重要ではない。次いで、Ni, Ca, Sr, Mo, Uなどの溶出量が0.2~6 wt%となっているが、これらの元素の溶出量は300°Cまではほぼ一定値であり、したがって結晶構造が安定であることがわかる。Cs溶出量が、200°Cで1.4 wt%であり、ほかの温度より多くなっていることが特徴的である。

重量減少割合は、100°Cで0.1 wt%, 200°Cで0.5 wt%, 300°Cで0.9 wt%であり、ほかの固化体より最も低くなっている。

3.1.3 廃棄物固化体の Hydrothermal 安定性と処分条件

3.1.1 および3.1.2に述べた実験の結果から、4種類の固化体の hydrothermal 安定性は次の順である。

300°C

スーパーカルサイン>結晶化ガラス>>焼結セラミック>>ホウケイ酸ガラス

Table 3.2 Concentration and Percent of Element in Solution after Hydrothermal Treatment of Simulated Borosilicate Glass Waste.

Element	Concentration ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	100°C		220°C		300°C		30 MPa, 28 days
		Percent ^a (%)	Concentration ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Percent ^a (%)	Concentration ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Percent ^a (%)	Concentration ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	
Al	<1	<0.06	6	0.3	12	0.7	91	
B	45	1.1	138	3.3	3875	0.3		
Ba	<1	<0.2	<1	<0.2	2	0.5		
Ca	6 ^c	0.4 ^c	<5	<0.4	7	0.8		
Ce	<1	<0.1	<1	<0.1	7	0.8		
Cs	1 ^c	0.1 ^c	2	0.2	93	9.9		
Fe	<1	<0.02	<1	<0.02	3	0.06		
La	<1	<0.2	<1	<0.2	<1	<0.2		
Li	35	2.6	93	6.9	735	54		
Mg ^b	7	---	7	---	6	---		
Mo	14	1.1	40	3.2	1235	95		
Na	67	1.1	215	3.6	2900	48		
Nd	<1	<0.05	<1	<0.05	5	0.2		
Ni	<1	<0.3	<1	<0.3	<1	<0.3		
Pd	<1	<0.3	<1	<0.3	<1	<0.3		
Rb	<1	<0.7	<1	<0.7	12	8.7		
Rh	<1	<0.6	<1	<0.6	<1	<0.6		
Si	80	0.4	265	1.4	210	1.1		
Sr	<1	<0.3	1 ^c	0.3 ^c	3	0.9		
Y	<1	<0.5	<1	<0.5	<1	<0.5		
Zr	<1	<0.07	<1	<0.07	<1	<0.07		

a; Calculated as oxides.

b; Impurity of borosilicate glass.

c; Maximum value measured. Others are the averaged value.

Table 3.3 Concentration and Percent of Element in Solution after Hydrothermal Treatment of Simulated Glass Ceramic Waste.

Element	100°C		200°C		300°C		Percent ^a (%)	Concentration (µg/ml)	Percent ^a (%)	Concentration (µg/ml)	Percent ^a (%)
	Concentration (µg/ml)	Percent ^a (%)	Concentration (µg/ml)	Percent ^a (%)	Concentration (µg/ml)	Percent ^a (%)					
Al	5 ^c	0.1 ^c	34	1 ^c	1.0	6	0.2	<1	<0.2	<1	0.2
Ba	2 ^c	0.4 ^c	10	0.2	0.2	15	0.3	1 ^c	0.1 ^c	1 ^c	0.1 ^c
Ca	25	0.6	2	0.2	0.4	3 ^c	0.4 ^c	<1	0.01 ^c	<1	0.01 ^c
Ce	<1	<0.1	3	1 ^c	0.01 ^c	<1	0.01 ^c	<1	0.01 ^c	<1	0.01 ^c
Cs	3	0.4	1 ^c	0.4 ^c	0.4 ^c	<1	0.4 ^c	<1	0.01 ^c	<1	0.01 ^c
Fe	<1	<0.01	<0.2	2 ^c	0.4 ^c	<1	0.4 ^c	<1	0.01 ^c	<1	0.01 ^c
La	<1	<0.2	0.2	5	0.1	7	<0.2	<1	<0.2	<1	0.2
Mg	9	0.2	18	1.6	1.6	218	19	7	0.2	19	19
Mo	5	0.4	193	4.4	4.4	845	19	19	19	19	19
Na	58	1.3	<1	2 ^c	0.1 ^c	<1	<0.07	<1	<0.07	<1	<0.07
Nd	<1	<0.07	0.8 ^c	<1	<0.4	<1	<0.4 ^c	<1	<0.4 ^c	<1	<0.4 ^c
Ni	2 ^c	0.8 ^c	<1	<0.3	<0.3	<1	<0.3	<1	<0.3	<1	<0.3
Pd	<1	<0.3	1.6 ^c	3 ^c	2.4 ^c	<1	<0.3	<1	<0.3	<1	<0.3
Rb	2 ^c	1.6 ^c	<1	<0.7	<1	<1	<0.7	<1	<0.7	<1	<0.7
Rh	<1	<0.7	0.2	290	1.4	490	<0.8	<1	<0.8	<1	<0.8
Si	55	1.0	2	0.7	0.7	2.3	<0.8	<1	<0.8	<1	<0.8
Sr	3	<1	<0.06	<1	<0.06	<1	<0.06	<1	<0.06	<1	<0.06
Ti	<1	<0.6	<1	<0.08	<0.08	<1	<0.08	<1	<0.08	<1	<0.08
Y	<1	<0.08	2	0.2	0.2	<1	<0.08	<1	<0.08	<1	<0.08
Zr	<1	<0.08	<1	<0.08	<1	<1	<0.08	<1	<0.08	<1	<0.08

a; Calculated as oxides.

c; Maximum values measured. Others are the averaged values.

c; Maximum values measured. Others are the averaged values.

Table 3.4 Concentration and Percent of Element in Solution after Hydrothermal Treatment of Simulated Sintered Ceramic Waste.

Element	100°C		220°C		300°C	
	Concentration ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Percent ^a (%)	Concentration ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Percent ^a (%)	Concentration ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Percent ^a (%)
Al	<1	<0.006	155	1.0	35	0.2
Ba	<1	<0.1	<1	<0.1	<1	<0.1
Ca ^b	8 ^c	---	8	---	9	---
Ce	<1	<0.05	<1	<0.05	2	0.09
Cs	<1	<0.08	50	4.2	208	17
Fe	<1	<0.07	<1	<0.07	2 ^c	0.1 ^c
Mg ^b	6	---	4	---	7	---
Mo	10	0.4	3000	119	2875	112
Na	82	1.1	2340	31	1905	25
Nd	<1	<0.02	<1	<0.02	<1	<0.02
Ni	<1	<0.2	<1	<0.2	<1	<0.2
Rb	<1	<0.5	40	18	43	19
Si	<10	<0.08	<10	<0.08	<10	<0.08
Sr	4	0.1	<1	<0.03	<1	<0.03
Y	<1	<0.3	<1	<0.3	<1	<0.3
Zr	<1	<0.04	<1	<0.04	<1	<0.04

a; Calculated as oxides.

b; Impurities in sintered ceramic.

c; Maximum values measured. Others are the averaged values.

Table 3.5 Concentration and Percent of Element in Solution after Hydrothermal Treatment of Simulated Supercalcine Waste.

Element	30 MPa, 28 days					
	Concentration 100°C ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Percent ^a (%)	Concentration 200°C ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Percent ^a (%)	Concentration 300°C ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Percent ^a (%)
Al	<1	<0.05	3	0.2	<1	<0.06
Ba	7	0.4	<1	<0.06	<1	<0.06
Ca	18	0.6	15	0.6	18	0.6
Ce	<1	<0.03	3 ^c	0.09 ^c	<1	<0.03
Cs	11	0.3	45	1.4	3 ^c	0.09 ^c
Fe	<1	<0.04	17 ^c	0.7 ^c	<1	<0.04
La ^{a,b}	<1	<0.06	<1	<0.06	<1	<0.06
Mg ^b	3	---	5	---	4	---
Mo	12	0.3	10	0.3	35	0.8
Na	25	23	75	71	143	135
Nd	<1	<0.02	<1	<0.02	<1	<0.02
Ni	7	5.1	8	6.0	8	6.0
Rb	<1	<0.3	8	2.1	4 ^c	1.1 ^c
Si	<5	<0.07	65	1.0	280	4.1
Sr	9	0.4	9	0.4	11	0.5
U	21	0.2	25	0.2	25	0.2
Y	<1	<0.2	<1	<0.2	<1	<0.2
Zr	<1	<0.02	<1	<0.02	<1	<0.02

a; Calculated as oxides.

b; Impurity in supercalcine.

c; Maximum values measured. Others are the averaged values.

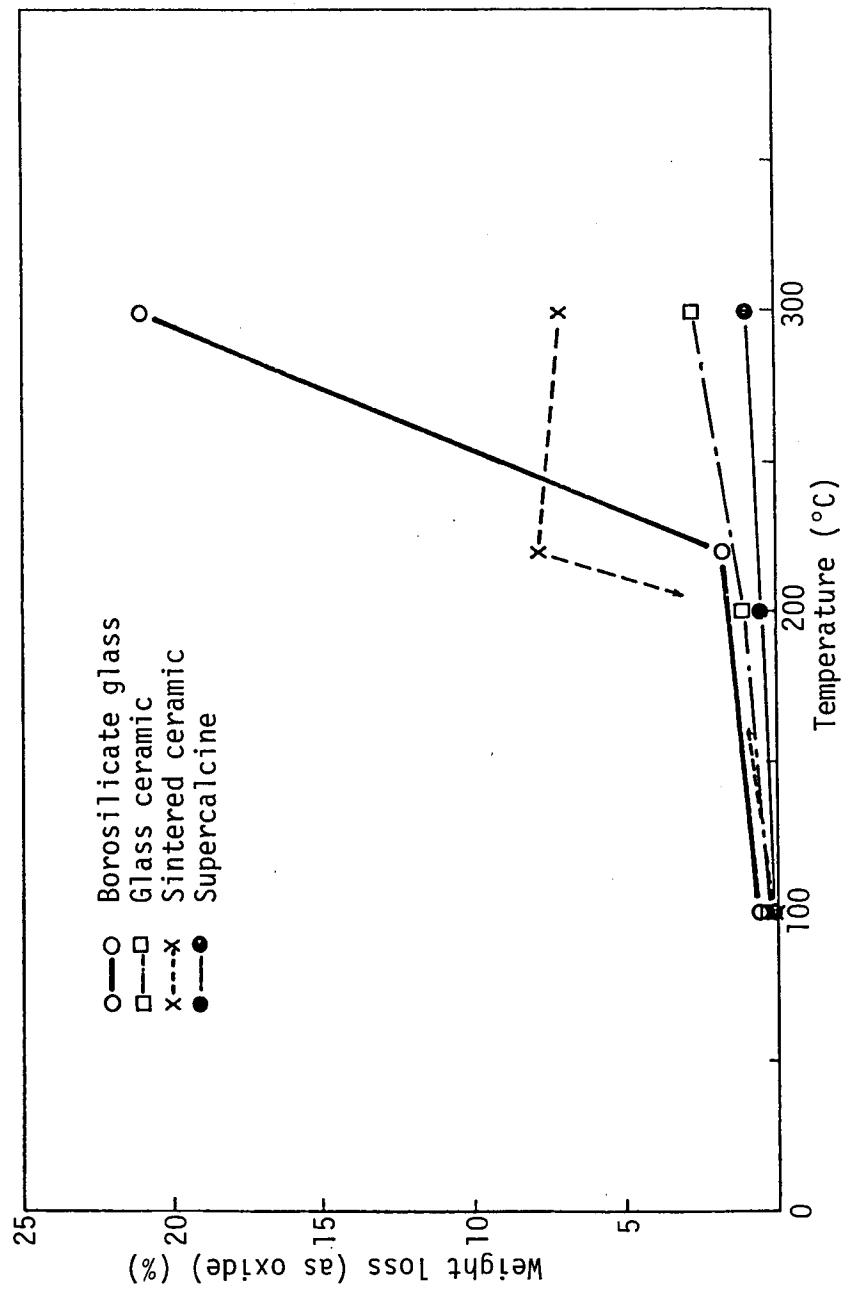


Fig. 3.5 Weight loss of the waste calculated from the concentration of element in solution.

200 °C以下

スーパー・カルサイン \geq 結晶化ガラス \approx 焼結セラミックス \approx ホウケイ酸ガラス

現在のところ最も有力な廃棄物固化体候補であるホウケイ酸ガラス固化体の場合、処分場において地下水と接触する時温度が 300 °C以上であれば、非常に短期間（28 日以内）のうちにその構造が破壊され、放射性核種固定化のための所定の役割が消滅してしまう。したがって、所期の役割を期待するには、処分場の温度は 200 °C以下であることが必要である。

もちろん hydrothermal 反応の結果新らしく生成する結晶が、新たな放射性核種の固定源として働くので、300 °Cの温度が絶対的に悪いとは言えないが、処分場の設計上あるいは処分に係わる廃棄物管理プログラムの関係上、300 °Cの温度が 200 °C以下の温度より、より合理的であるならば、水に溶存している 10% の Cs、新しく生成する結晶の安定性、浸出速度などについての別の評価が必要になることは言うまでもない。

実験に用いたホウケイ酸ガラスは -6 +10 メッシュであり、したがってこれを球型近似として試料の比表面積を求めてみると、密度 ρ が 2.78 g/cm^3 であるから、

$$\text{比表面積} = \frac{6}{2.78 (0.2 \sim 0.335)} = 6.4 \sim 10.8 (\text{g/cm}^2)$$

となる。

一般に BET 法による比表面積測定値は球型近似で算出された値より 2 ~ 3 倍大きいが、安全側の評価とするために、比表面積の値を 6 g/cm^2 とすると、100 °C, 220 °Cにおける 28 日間の実験期間中の平均の浸出速度は、

$$L_{100} = \frac{0.005}{6 \cdot 28} = 3 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{day}$$

$$L_{220} = \frac{0.017}{6 \cdot 28} = 1 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{day}$$

となる。

Westsik. Jr. らの実験⁽⁸⁾によると、25 °C ~ 350 °C の範囲において、浸出速度は

$$\ln L = 2.22 - \frac{4000}{T(\text{°K})}$$

L : 浸出速度 ($\text{g/cm}^2 \cdot \text{day}$)

で与えられる。この式によると浸出速度は 100 °C で $2 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{day}$, 220 °C で $3 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{day}$ となる。金のキャップセルを用いた本実験は、水が静止している条件であり、一般に動的条件の方がガラスの水への浸出速度は大きいので、評価上 100 °C および

200 °Cにおける値をそれぞれ 2×10^{-4} g/cm² · day, 3×10^{-3} g/cm² · day とし, さらに浸出が一定の速度で進むものとすると, ガラスの侵蝕速度 R は $R = L / \rho$ で与えられるから,

$$R_{100} = 7.2 \times 10^{-5} \text{ cm/day}$$

$$R_{200} = 1.1 \times 10^{-3} \text{ cm/day.}$$

したがって, 100 °Cの場合 1000 年で約 26 cm, 200 °Cの場合, 4.0 m 侵蝕されることになる。つまり 100 °Cでも, 570 年で直径 30 cm のガラス固化体は消失することになる。実際にはガラス固化体には, 多くのクラックや小さい破片が存在するので, 上記の速度は更に大きくなるであろう。200 °Cの条件で処分する場合には, 37 年で同様の結果になることは明らかである。

以上のことより, 200 °Cはもとより, 100 °Cの条件でも, 約 1000 年以内にガラスが消失することになるので, 別のバリアー即ち水の浸入を防止するためのキャニスター, バックフィル材などの役割が極めて重要になるであろう。

他の固化体についても, 200 °C以下の条件であれば, 事情は同様である。

3.2 バックフィル材の Hydrothermal 安定性 (実験 1)

3.2.1 クライノティロライト

Table 3.6 に, クライノティロライトを hydrothermal 処理した後の溶液中の元素濃度と溶出割合とを示す。最も溶出しやすい元素は Na であり, 次いで, Si, Mg の順となっている。ただし, いずれの元素も 100 °C ~ 300 °C の範囲で大きな変動は認められない。したがって クライノティロライトは, 300 °C以下の hydrothermal 条件下では安定であることが期待できる。Fig. 3.6 は XRD の結果であり, 300 °Cにおいても結晶構造が良く保たれていることがわかる。

Photo. 3.23 は, 100 °C, 300 °Cで処理した後のクライノティロライトの結晶である。300 °Cでは表面が少し変化していることがわかる。

以上のことより, クライノティロライトは, 300 °C以下の温度では, hydrothermal 条件下ではほぼ安定であることがわかる。

3.2.2 Ca-モンモリロナイト

Table. 3.7 に, Ca-モンモリロナイトを hydrothermal 処理した後の溶液中の元素濃度と溶出割合とを示す。最も溶出しやすい元素は Na である。これは 200 °C および 300 °C で 90 % 溶出しているが, 元来 Ca-モンモリロナイト中の Na 含有量は非常に低い。次いで溶出しやすい元素は, Ca, Si, Mg となっている。しかし, いずれの元素も, 100 °C ~ 300 °C の範囲で著しい変化は認められない。したがって, Ca-モンモリロナイトは, 300 °C 以下の

Table 3.6 Concentration and Percent of Element in Solution after Hydrothermal Treatment of Clinoptilolite.

Element ^b	100 °C			200 °C			300 °C		
	Concentration ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Percent ^a (%)	Concentration ($\mu\text{g}/\text{ml}$)						
Al	8	0.1	10	0.2	8	0.1			
Ca	<5	<1.2	<5	<1.2	<5	<1.2			
Fe	3 ^c	0.2 ^c	9	0.6	3 ^c	0.2 ^c			
Li ^d	10	---	8	---	7	---			
Mg	15	1.7	3	0.4	3	0.4			
Na	630	21	890	29	725	24			
Rb ^d	<1	---	3	---	3 ^c	---			
Si	115	0.4	235	0.8	230	0.8			
Sr ^d	<1	---	<1	---	<1	---			

a; Calculated as oxides.

b; Elements of B, Ba, Ce, Cs, La, Mo, Nd, Ni, Pd, Rh, Ru, Ti, Zn, Zr and Y were measured, but they were not significant.

c; Maximum value measured. Others are the averaged values.

d; These might be minor elements in clinoptilolite.

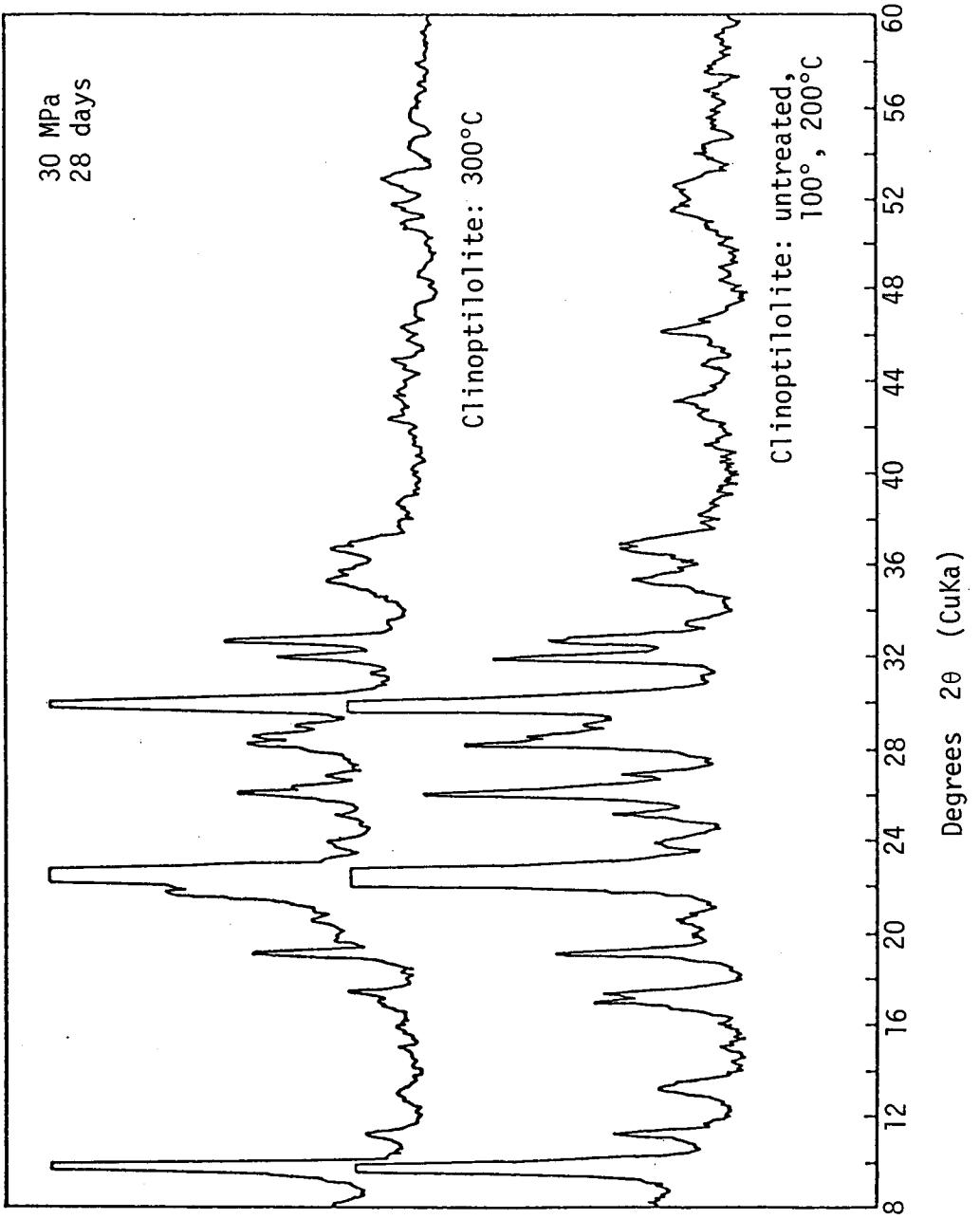


Fig. 3.6 Portions of X-ray diffractograms of untreated and hydrothermally treated clinoptilolite.

Table 3.7 Concentration and Percent of Element in Solution after Hydrothermal Treatment of Ca-montmorillonite.

Element ^b	100°C			200°C			300°C		
	Concentration ($\mu\text{g/ml}$)	Percent ^a (%)	Concentration ($\mu\text{g/ml}$)						
Al	13	0.2	11	0.1	9	0.1	9	0.1	0.1
Ca	75	4.1	88	4.8	15	0.8	0.8	0.8	<0.1
Fe	2 ^c	0.2 ^c	<1	<0.1	<1	<1	<1	<1	<1
Li ^d	<1	---	1	---	---	---	10	---	---
Mg	17	0.6	17	0.6	4	0.1	4	0.1	0.1
Na	48	66	65	90	65	89	89	89	89
Rb ^d	<1	---	<1	---	<1	<1	<1	<1	<1
Si	135	0.4	230	1.0	260	1.1	260	1.1	1.1
Sr ^d	2	---	3	---	---	<1	<1	<1	<1

a; Calculated as oxide.

b; Elements of B, Ba, Ce, Cs, La, Mo, Nd, Ni, Pd, Rh, Ru, Ti, Zn, Zr and Y were measured, but they were not significant.

c; Maximum value measured. Others are the averaged values.

d; These might be minor elements in Ca-montmorillonite.

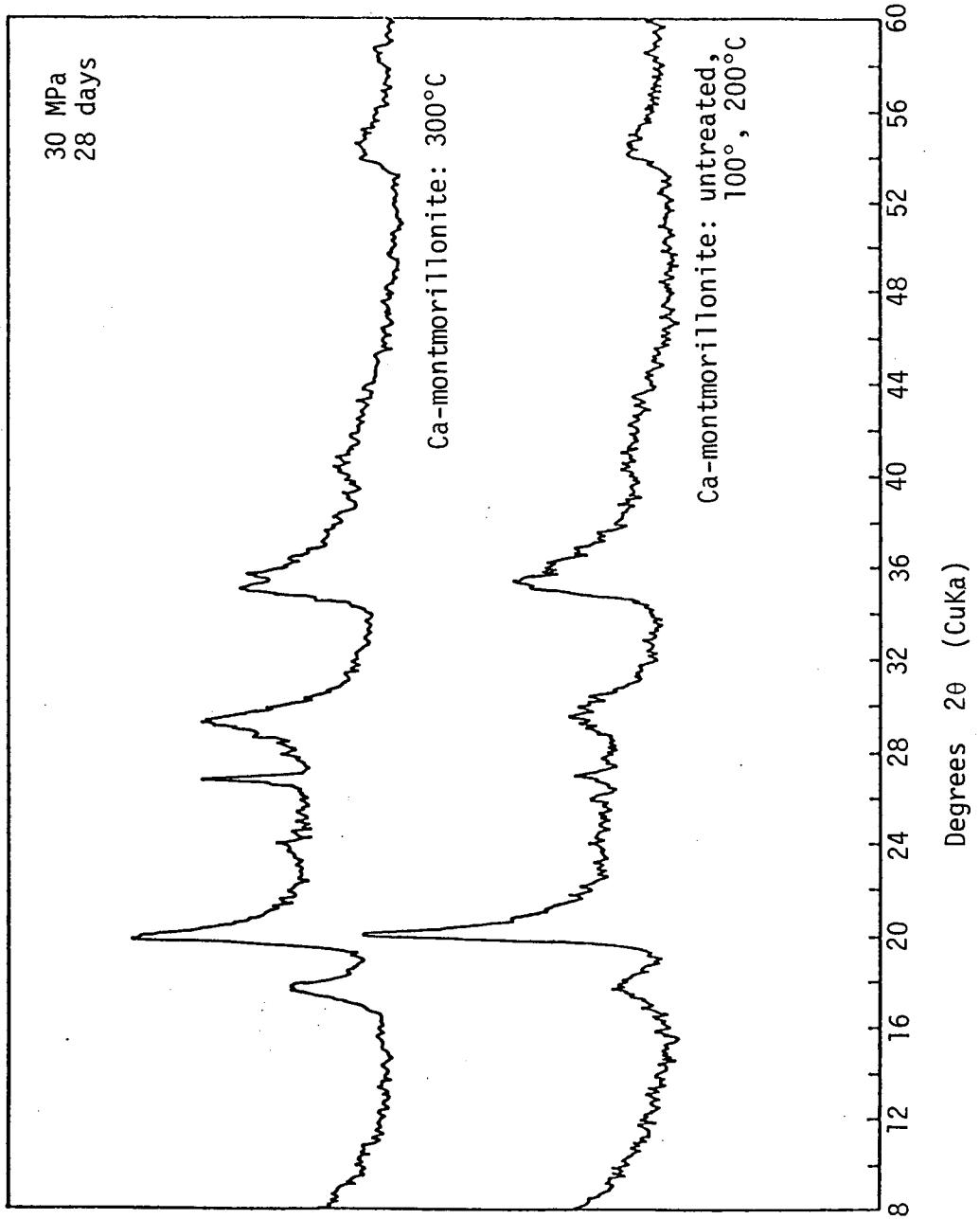


Fig. 3.7 Portions of X-ray diffractograms of untreated and hydrothermally treated Ca-montmorillonite.

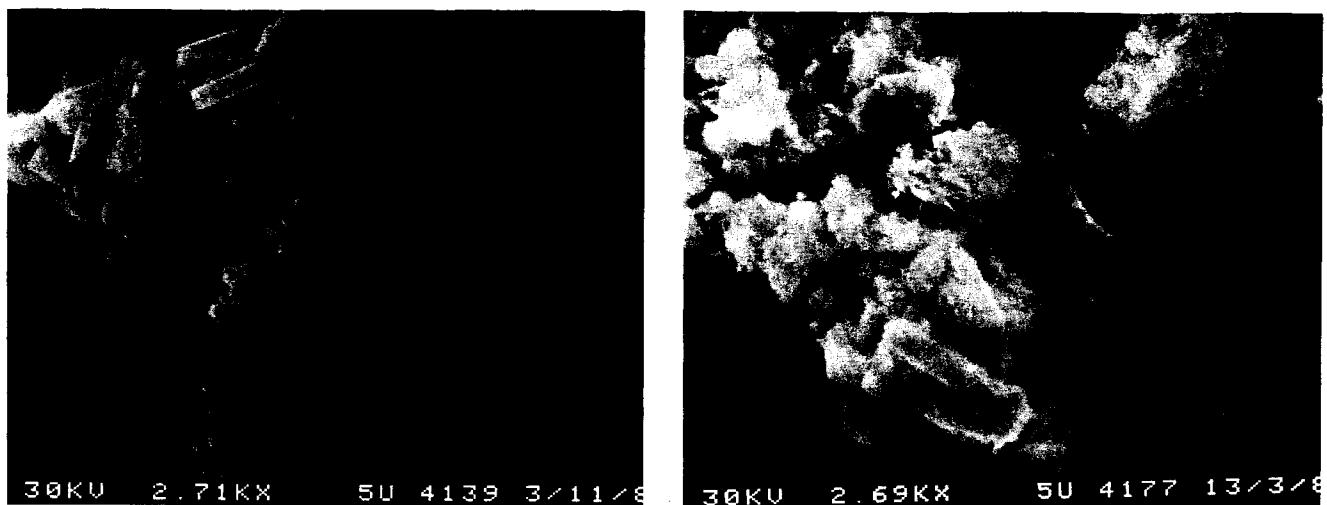


Photo. 3.23 Clinoptilolite after hydrothermal treatment.
(Left: 100°C, Right: 300°C) (SEM)

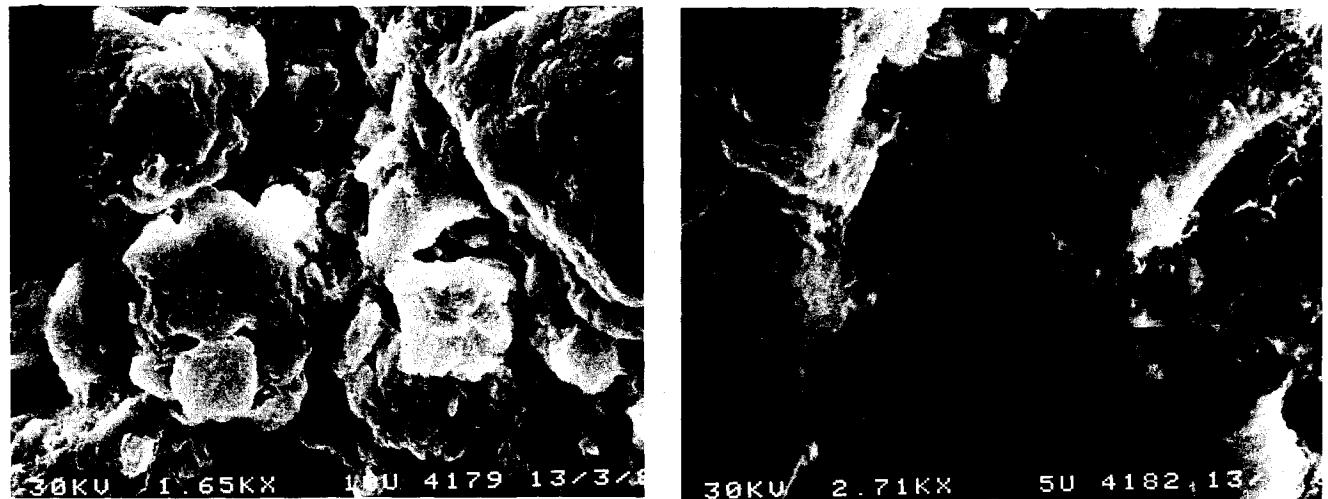


Photo. 3.24 Ca-montmorillonite after hydrothermal treatment.
(Left: 100°C, Right: 300°C) (SEM)

hydrothermal 条件下では安定であることが期待できる。Fig. 3.7 は XRD の結果であり, Photo. 3.24 は SEM 像である。300 °Cにおいても大きな変化がないことがわかる。

以上のことより, Ca-モンモリナイトは, 300 °C以下の温度では, hydrothermal 条件下で安定であることがわかる。

3.2.3 バックフィル材の性能

バックフィル材の性能として期待されるものは, 主に Table 1.1 に示したように, 放射性核種の移動の防止と地下水の浸入防止である。したがって前者に関しては, 問題となる核種 (Cs, Sr, U, 超ウラン元素)についての吸着固定化能力が高いことが, バックフィル材を選定する上で必要条件となることは当然であるが, さらにその性能が, 予想される環境下で劣化してはならない。

クライノティロライトと Ca-モンモリナイトは, 前述のように 300 °Cまでの hydro-thermal 条件下で変質せず, しかも, Cs, Sr の吸着固定化能力もあまり低下しない⁽⁷⁾ことから, バックフィル材の候補として有望であると考えられるが, Cs, Sr 以外の核種についての吸着固定化性能や放射線下での変質などについてさらに検討が必要であろう。

3.3 乾燥処分場でのバックフィル材と廃棄物固化体との反応（実験 2）

* 地下水が存在しない乾燥した処分場において, バックフィル材と廃棄物固化体が反応するか否かを調べた。なお, バックフィル材自体が 300 °C, 30 MPa, 28 days の実験条件下で変質するかどうかを同時に調べたが, XRD の結果では変質は認められなかった。したがって, 3.2 節の結果と合わせて考えると, バックフィル材自体は, 300 °C, 30 MPa, 28 days の条件では, 水の存在の多少にかかわりなく安定であると言える。

(1) ホウケイ酸ガラス固化体とバックフィル材との反応

Photo. 3.25 は, ホウケイ酸ガラス固化体とバックフィル材の混合物を処理した後の写真である。クライノティロライト系では変化が明確でないが, Ca-モンモリナイト系では明らかにホウケイ酸ガラスが変色している。したがって何らかの反応が生じたことがわかる。

Fig. 3.8 は, XRD の結果である。クライノティロライト系および Ca-モンモリナイト系とともに, 主な結晶相は Feldspar の一種の Oligoclase であることが明らかである。すなわち, 両バックフィル材は, 300 °C, 30 MPa, 28 days の条件では, それ自体は変質しないが, ホウケイ酸ガラスの存在によって Oligoclase に変化したことになる。

クライノティロライトの組成は, Table. 2.2 から計算できるように,

* ここで “乾燥” とは, 完全に水が存在しないことを意味しているのではなく, 地下水が存在しないという意味である。オーバーパック材には結晶水や吸着水が多量に存在する (Table 2.2 参照)

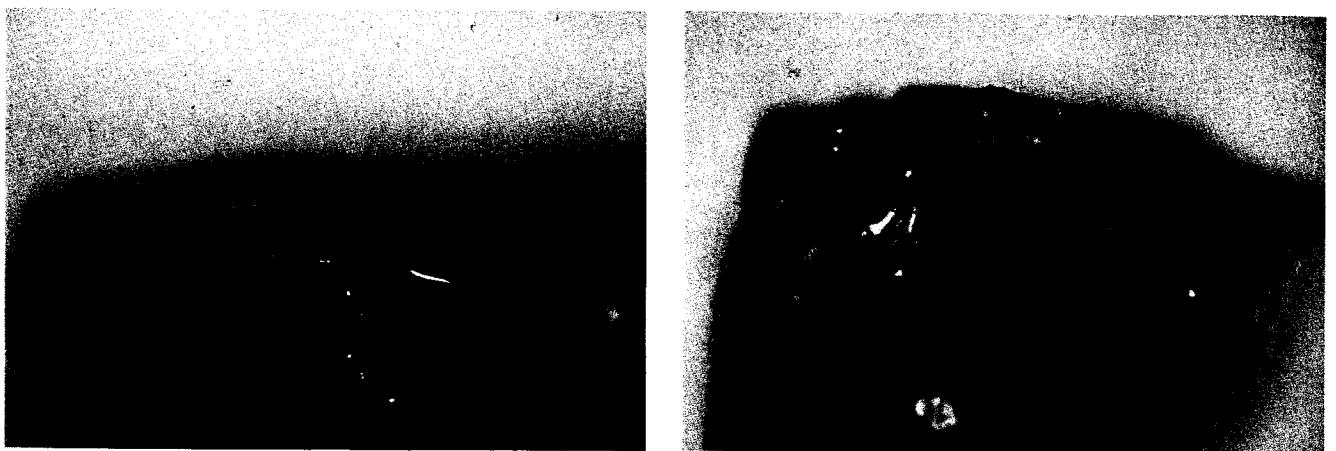


Photo. 3.25 Borosilicate glass shard surrounded by a mixture of powdered borosilicate glass and backfill material after treatment under a simulated "dry" repository condition of 300°C and 30 MPa.
(Left : Clinoptilolite + Borosilicate glass
Right: Ca-montmorillonite + Borosilicate glass)

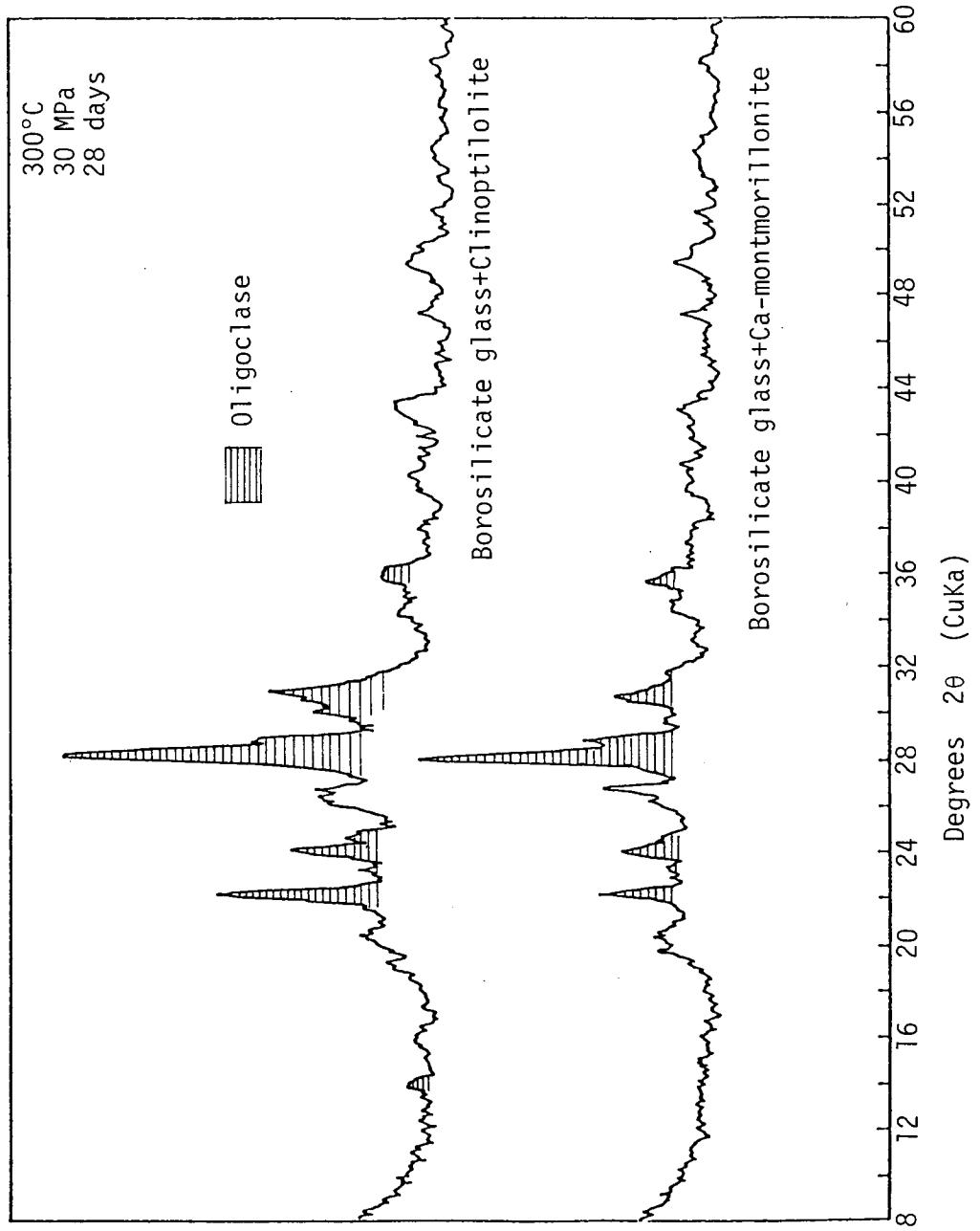


Fig. 3.8 Portions of X-ray diffractograms of mixture of borosilicate glass and backfill material treated under a simulated "dry" repository condition.

$$(Na + K + Ca + Mg) : (Si + Al + Fe) : O = 1 : 6.1 : 12.2$$

であり、一方 Oligoclase では、

$$(Na + Ca) : (Al + Si) : O = 1 : 4 : 8$$

であるから、ちょうど Na が $\frac{1}{2}$ モル相当分供給されたことに相当する。

Ca - モンモリロナイトの場合も同様に、

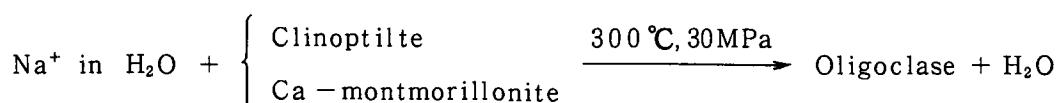
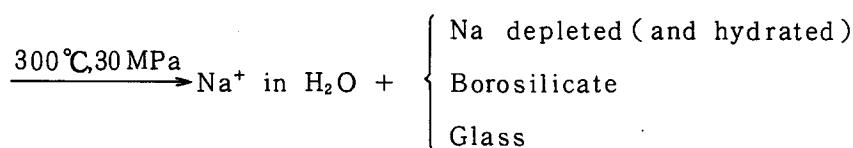
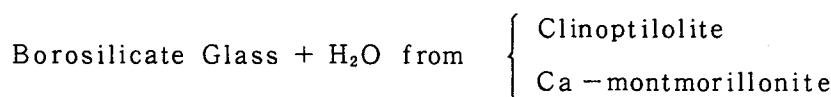
$$(Na + K + Ca + Mg) : (Si + Al + Fe) : O = 1 : 6.5 : 13.2$$

であるから、約 0.6 モル相当分の Na が供給されれば Oligoclase の組成に相当する。

ホウケイ酸ガラスとクライノティロライトの混合系実験試料においては、ガラスの破碎片を無視したとしても、ガラスの -200 メッシュ粉末の中に約 1×10^{-4} mol の Na が存在し、一方クライノティロライトの中の (Si + Al + Fe) モル数は約 5×10^{-4} mol であるから、クライノティロライトが全量 Oligoclase に変化するためには、約 4×10^{-5} mol の Na が供給されればよい。したがって系には Na が十分過剰に存在する。

同様に、ホウケイ酸ガラスと Ca - モンモリロナイトの混合系実験試料についても十分過剰な Na が存在する。

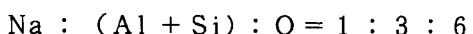
このようなことと、ホウケイ酸ガラスから Na が非常に容易に水によって浸出されやすく、さらに 300 °Cにおいては、バックフィル材から水が遊離されることなどを考え合わせると、次のような反応を考えることができる。つまり、「バックフィル材から遊離した水が、ホウケイ酸ガラスから Na を浸出させ、浸出した Na がバックフィル材と反応して Oligoclase を生成させる」；



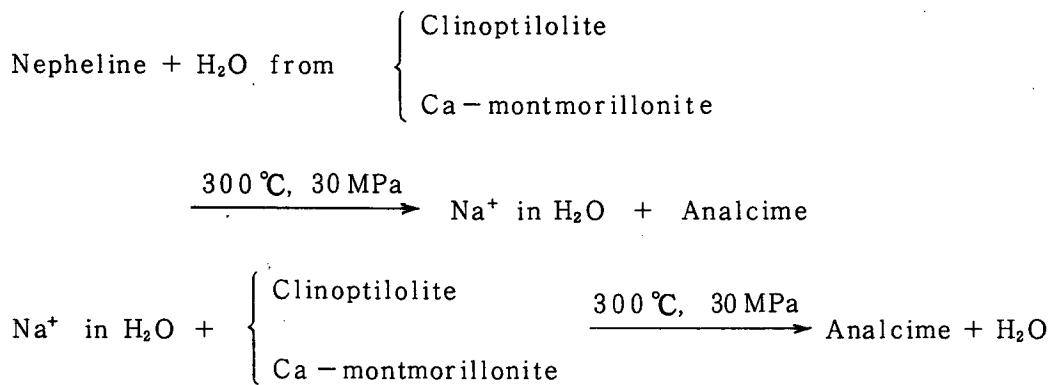
Ca - モンモリロナイト系で、ホウケイ酸ガラスが褐色に変色したのは、水和(hydration)が著しかったためであろう。

(2) 焼結セラミック固化体とバックフィル材との反応

光学顕微鏡による観察では、焼結セラミックとバックフィル材との混合物を処理した後の試料には変化が認められなかったが、XRD では全く別の化合物の生成が認められた。Fig. 3.9 はその結果である。クライノティロライト系および Ca-モンモリロナイト系とともに、それらの回折線は認められず、さらに元の焼結セラミックス中の主結晶相である Nepheline も消失し、新しく同じ結晶が生成していることがわかる。その結晶は、Analcime $\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF 7-363) である。Analcime の組成は、



であるから、前項と同様に考察すると、クライノティロライトの場合で約 1 モル相当分の Na が、Ca-モンモリロナイトの場合で、1.2 モル相当分の Na が供給されれば良いが、実験系には十分過剰に Na が存在している。したがってこの系においても、ホウケイ酸ガラスの場合と同様に、バックフィル材から遊離した水が、焼結セラミックから Na を浸出させるが、浸出した Na は焼結セラミック中の主結晶相である Nepheline から供給され、逆に Nepheline は、反応後にその存在が認められなくなっていることから考えて、Na を失って Analcime に変化したのであろう。つまり、



(3) 結晶化ガラス固化体またはスーパーカルサイン固化体とバックフィル材との反応

光学顕微鏡による観察および XRD からは、反応は検出されなかった。この結果は、両固化体から Na が供給されにくい、すなわち固化体が安定であるか Na 含有量が低いかを示唆しているが、これは 3.1 節の実験結果と一致している。

(4) 乾燥処分場でのバックフィル材と廃棄物固化体との反応一要約

以上に述べたように、バックフィル材候補であるクライノティロライトおよび Ca-モントモリロナイトは、300 °C, 30 MPa の条件下では、廃棄物固化体が存在しない場合には安定であり変化は生じないが、廃棄物固化体が存在すると、それから供給される Na^+ と反応して別の化合物に変化することがわかる。新しく生成する化合物は、ホウケイ酸ガラス系では

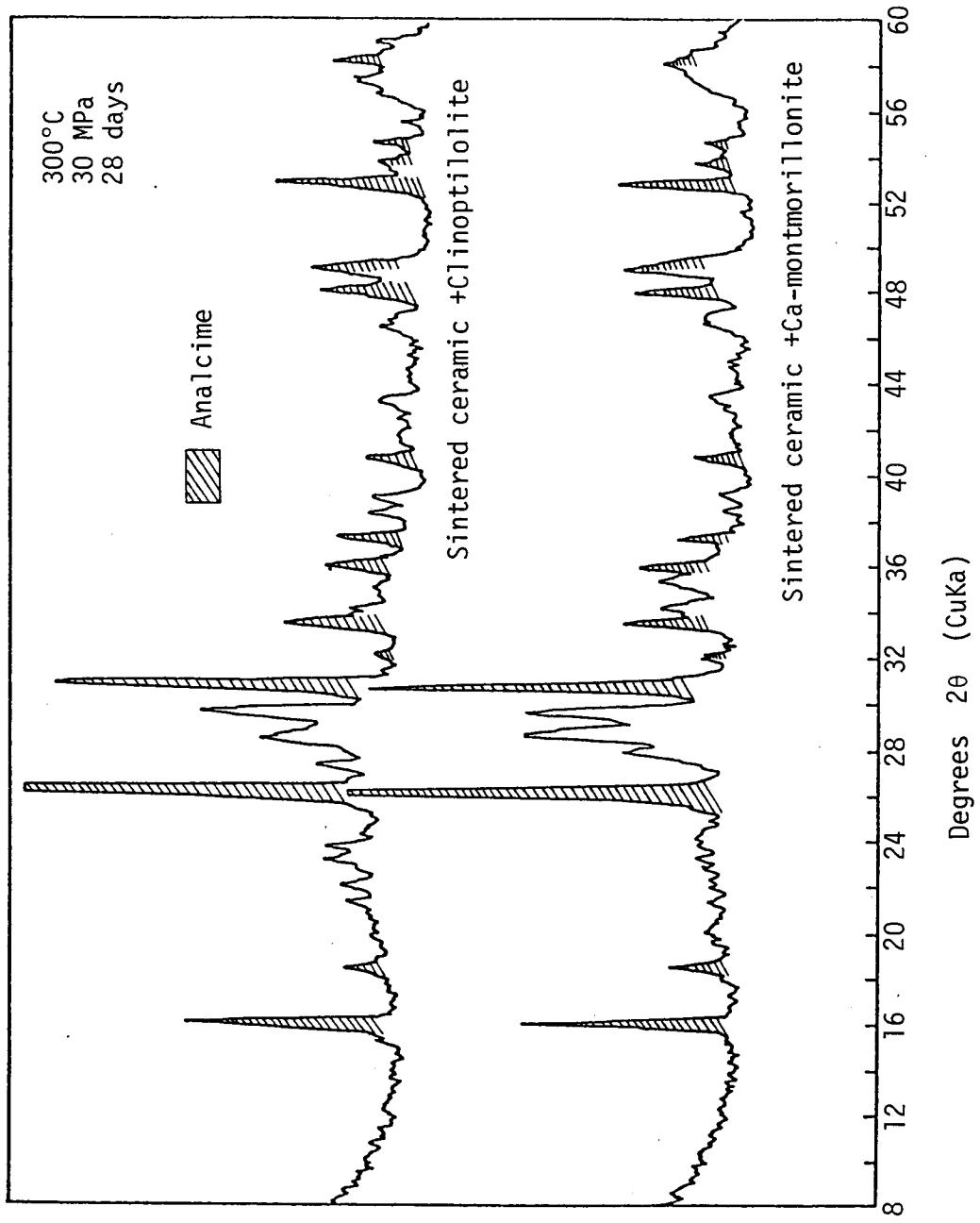


Fig. 3.9 Portions of X-ray diffractograms of mixture of sintered ceramics and backfill material treated under a simulated "dry" repository condition.

Feldspar の一種である Oligoclase であり、焼結セラミック系では Analcime である。バックフィル材の変化の程度は、供給される Na^+ の量すなわち廃棄物固化体の安定性あるいは Na 含有量に依存しており、結晶化ガラス固化体およびスーパーカルサイン固化体の場合には、バックフィル材に変化は認められなかった。

なお、 300°C 、 30 MPa の条件下において、バックフィル材がホウケイ酸ガラス系では Oligoclase へ、焼結セラミック系では Analcime へ変化することは、実験 3 における地下水の存在を模擬した系における結果と一致している（後述）。

3.4 地下水が存在する処分場におけるバックフィル材と廃棄物固化体との反応（実験 3）

3.4.1 固体の分析

以下に固体分析の結果について述べる。なお、光学顕微鏡（最大倍率30倍）による観察の詳細は付録 3 に示した。

Table 3.8 は、実験終了後の廃棄物固化体破砕片およびバックフィル材について行った XRD の結果をまとめたものである。

(1) ホウケイ酸ガラス固化体-バックフィル材系

Photo. 3.26, 3.27 は、処理後のホウケイ酸ガラス固化体破砕片の外観写真である。これは、バックルフィル材が Ca-モンモリロナイトの場合であるが、クライノティロライトでも同様であった。大きな割れ目や変質の跡が明らかに認められるが、元の形をかろうじて保っている。Fig. 3.10 は XRD の結果である。結晶の生成が認められるものの、全体として不定型であり、Fig. 3.1 に示したバックフィル材が存在しない場合と比較すると、相異が明白である。

Fig. 3.11 は、バックフィル材の XRD 結果である。クライノティロライト系の場合、主な結晶相は Oligoclase と SiO_2 であり、一方 Ca-モンモリロナイト系では、Oligoclase と Ca-モンモリロナイト^{*}であることがわかる。

Photo. 3.28 は、クライノティロライト系および Ca-モンモリロナイト系のバックフィル材の SEM/EDX の結果である。前者では、クライノティロライトの結晶は認められず、明らかに別の結晶が生成している。Oligoclase と SiO_2 の混合物である。後者では、新しく生成した結晶と未反応の Ca-モンモリロナイトが認められる。

(2) 結晶化ガラス固化体-バックフィル材系

Photo. 3.29 は、処理後の結晶化ガラス固化体破砕片の外観写真である。バックフィル材が存在しない場合（Photo. 3.10）と比較すると、透明球状物質は認められず、変質の程

* Fig. 3.11 では、未反応の Ca-モンモリロナイトの存在が明確でないが、 2θ が $5 \sim 6^\circ$ 付近に、特有の大きなプロードなピークが検出されるので、その存在がわかる。

Table 3.8 Results of the Bulk X-Ray Analyses in Experiment 3.

Reaction System	Waste Shard	Backfill Material
BG+C+water	amorphous	Oligoclase
	Molybdate(?)	$\alpha\text{-SiO}_2$
BG+M+water	amorphous	Oligoclase
	Molybdate(?)	Ca-montmorillonite(at 300°C)
		Unknown
GC+C+water	Diopside	Analcime
	CaTiO_3	Clinoptilolite(at 300°)
	RuO_2	
GC+M+water	Diopside	Ca-montmorillonite(at 300°C)
	CaTiO_3	Unknown
	RuO_2	
CE+C+water	Nepheline	Analcime
	Analcime	Unknown
	Unknown	
CE+M+water	Nepheline	CaMoO_4
	Analcime	Analcime
		Ca-montmorillonite(at 300°C)
SP+C+water	UO_2	Clinoptilolite(at 300°C)
	$\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	Analcime
	NdPO_4	
SP+M+water	UO_2	Ca-montmorillonite(at 300°C)
	$\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	
	NdPO_4	

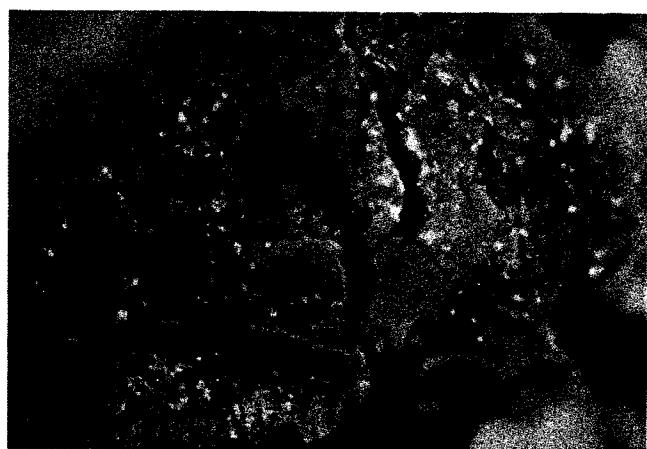


Photo. 3.26 A borosilicate glass shard after hydrothermal treatment with Ca-montmorillonite at 300°C and 30 MPa for 28 days.

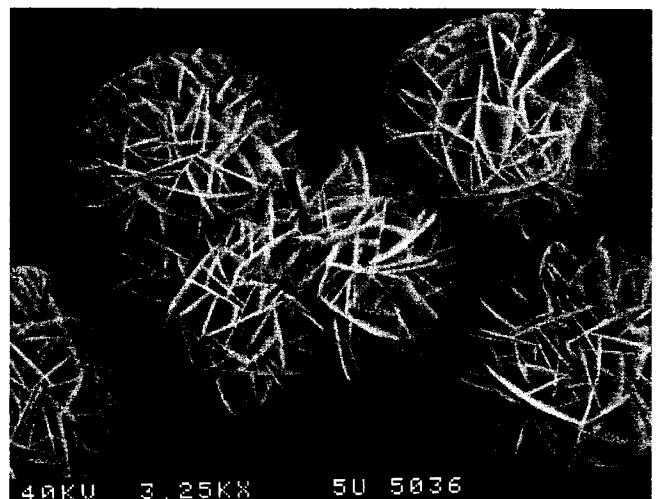


Photo. 3.27 A surface of borosilicate glass shard after hydrothermal treatment with Ca-montmoillonite at 300°C and 30 MPa for 28 days.

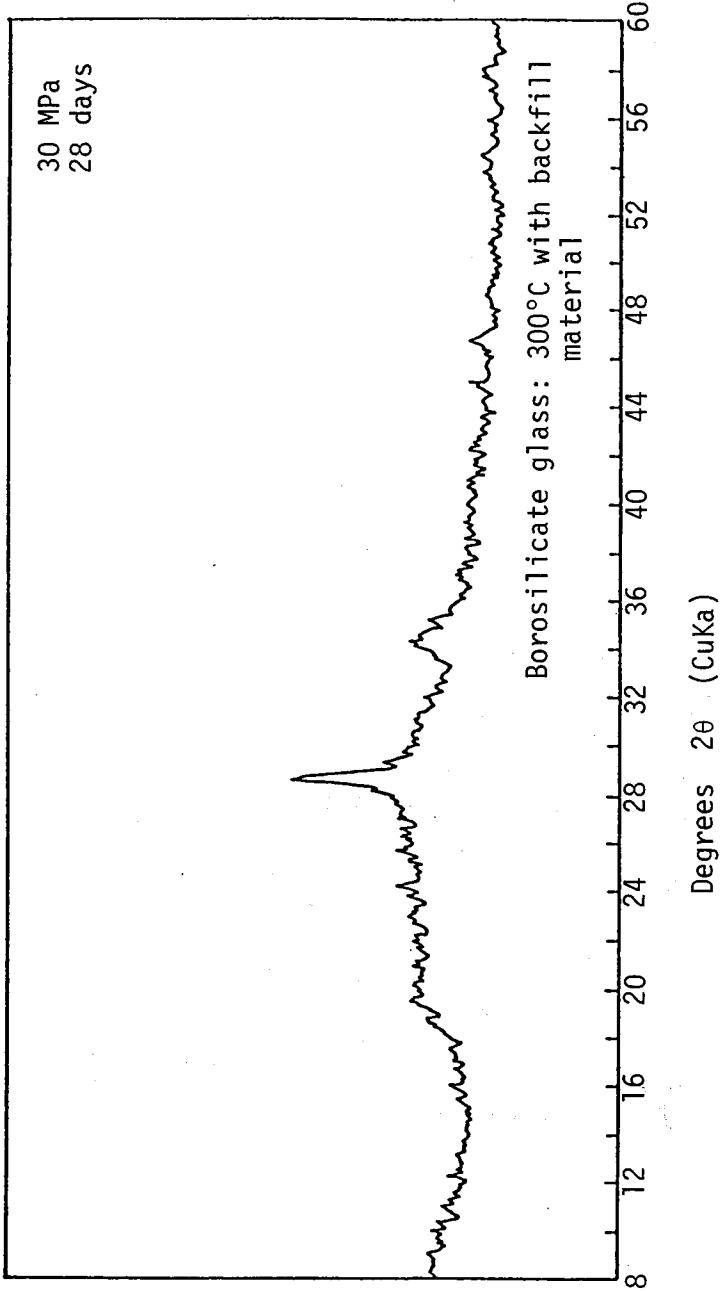


Fig. 3.10 A portion of X-ray diffractogram of borosilicate glass after hydrothermal treatment with backfill material.

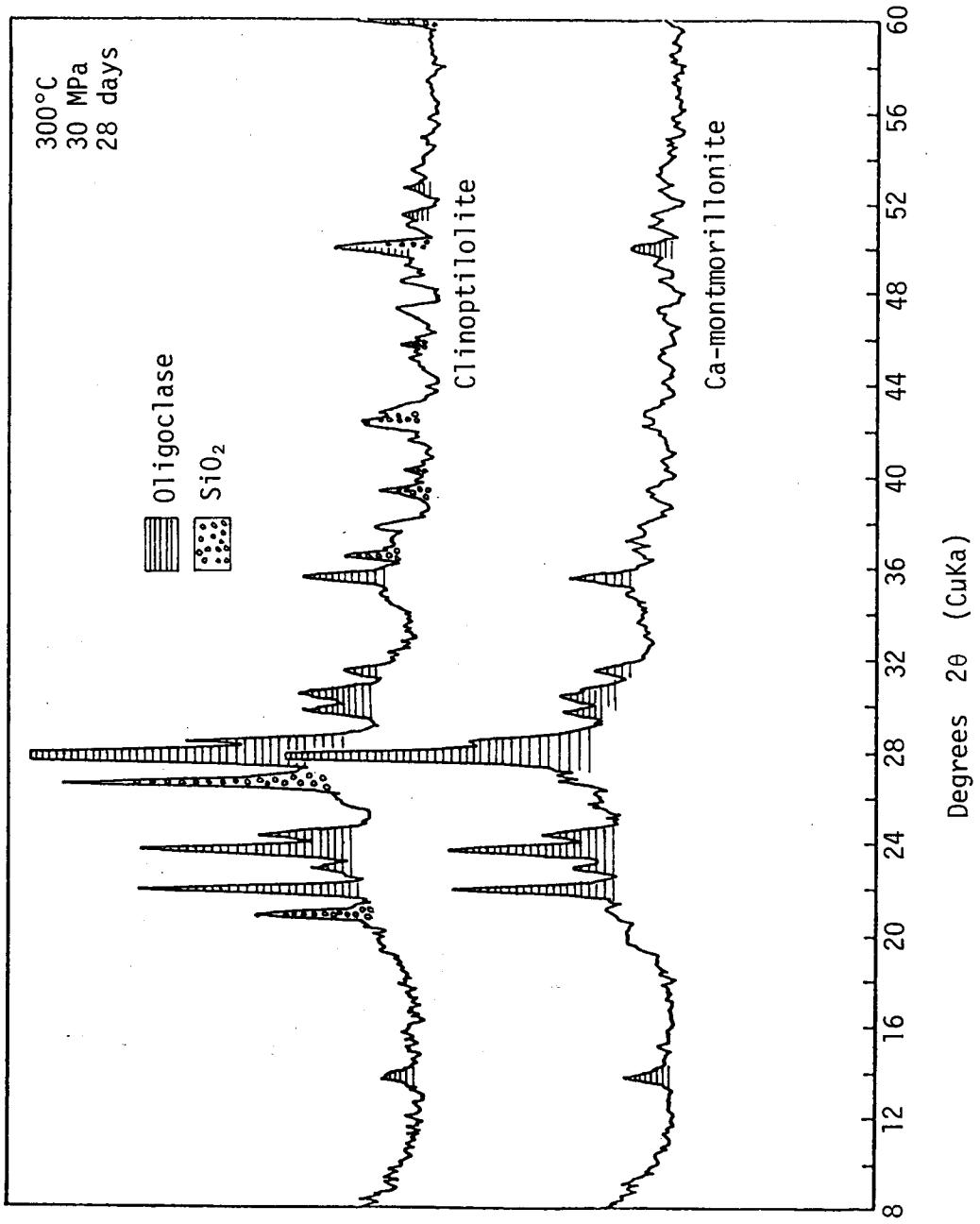


Fig. 3.11 Portions of X-ray diffractograms of backfill materials after hydrothermal treatment with borosilicate glass.

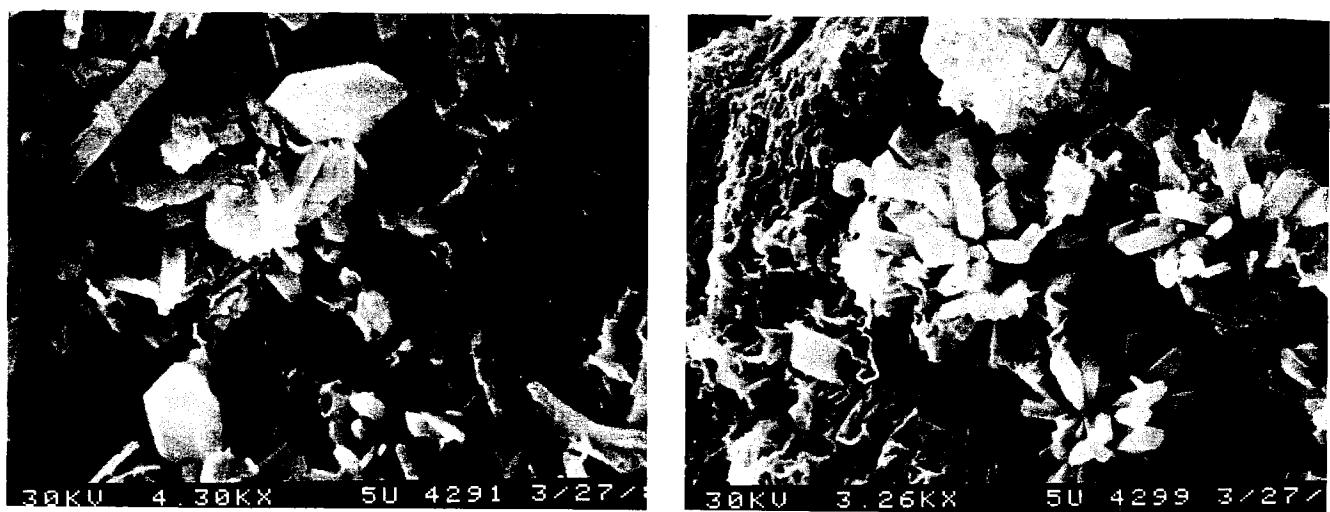


Photo. 3.28 Backfill materials altered by hydrothermal treatment with borosilicate glass at 300°C and 30 MPa for 28 days.
 (Left : Clinoptilolite + Borosilicate glass
 Right: Ca-montmorillonite + Borosilicate glass)

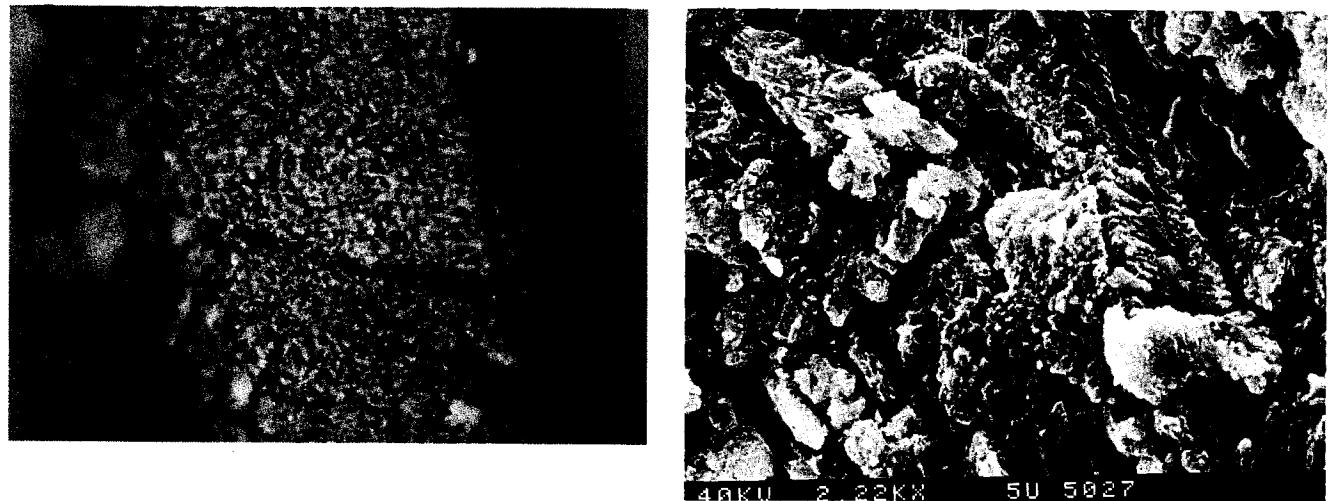


Photo. 3.29 A surface of glass ceramic shard after hydrothermal treatment with clinoptilolite at 300°C and 30 MPa for 28 day. (Left: Optical, Right: SEM)

度が少なくなっているように見える。破碎片のXRDの結果では、未処理のものと同じであり、変化は認められなかった。

Fig. 3.12は、バックフィル材のXRDの結果である。クライノティロライト系の場合、未反応のクライノティロライトのほかに、新しくAnalcimeが生成していることがわかる。Ca-モンモリロナイト系の場合には、何か生成しているようであるが明確でない。Photo. 3.30は、それらの写真でありクライノティロライト系で、立方体の結晶その他の生成が明らかである。Ca-モンモリロナイト系では、新しい結晶がわずかに見られる。

(3) 焼結セラミック固化体-バックフィル材系

Photo. 3.31は、クライノティロライトと一緒に処理した後の焼結セラミック固化体破碎片の写真である。破碎片の表面には、立方体の結晶も認められる。一方Photo. 3.32はCa-モンモリロナイトと一緒に処理した後の焼結セラミック固化体破碎片の表面である。光学顕微鏡写真(示していない)による外観は、Photo. 3.30と同じように見えるが、SEMでは、所々に針状結晶が成長していることがわかる。

Fig. 3.13は、破碎片のXRD結果である。焼結セラミック中の主結晶相のNephelineのほかに、Analcimeが存在することがわかる。すなわちNephelineが一部Analcimeへ変化している。

Photo. 3.33は、バックフィル材のSEM/EDXの結果である。クライノティロライト系でみられる立方体の結晶はAnalcimeと考えられる。この中には、Csが検出されたので、廃棄物固化体から溶出したCsが固定化されたことがわかる。

Fig. 3.14は、バックフィル材のXRD結果である。クライノティロライト系ではAnalcimeが、一方Ca-モンモリロナイト系ではAnalcimeとCaMoO₄とが認められる。Photo. 3.33のCa-モンモリロナイト系の針状結晶は、EDXではMoが検出されていないのでCaMoO₄ではなく、XRDでは不明の別の結晶であろう。

(4) スーパーカルサイン固化体-バックフィル材系

処理後の破碎片を観察したところでは、バックフィル材が存在しない系(Photo. 3.20)と異なり、透明の結晶や黄色の針状結晶は認められなかった。XRDの結果も未処理のものと同様であり、結晶に変化は認められなかった。

Fig. 3.15は、バックフィル材のXRD結果である。クライノティロライト系では、未反応のクライノティロライトのほかに、Analcimeが存在することがわかる。Ca-モンモリロナイト系では、新しい生成物は認められない。Photo. 3.34に、クライノティロライトの写真を示す。立方体の結晶が認められる。

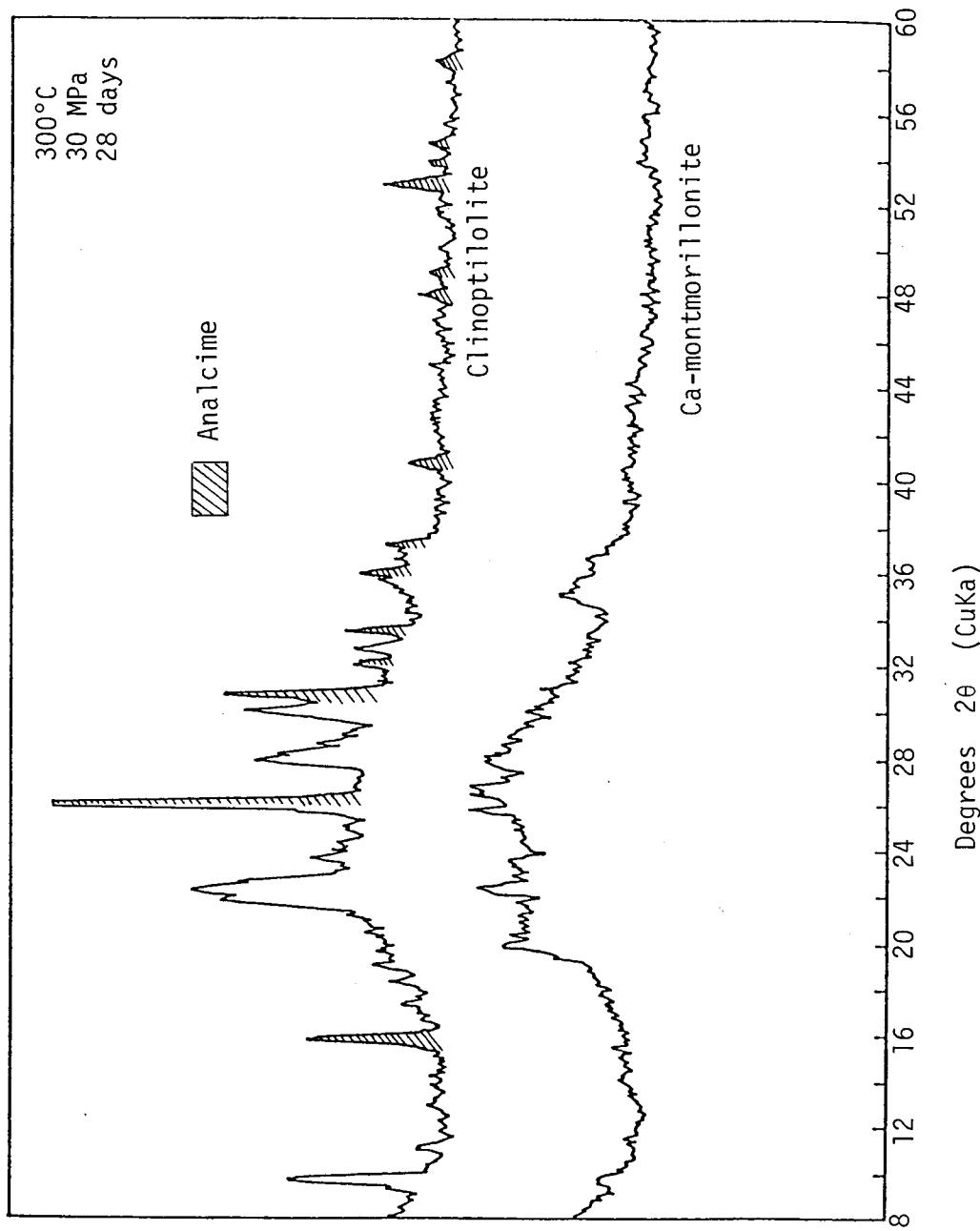


Fig. 3.12 Portions of X-ray diffractograms of backfill materials after hydrothermal treatment with glass ceramic.

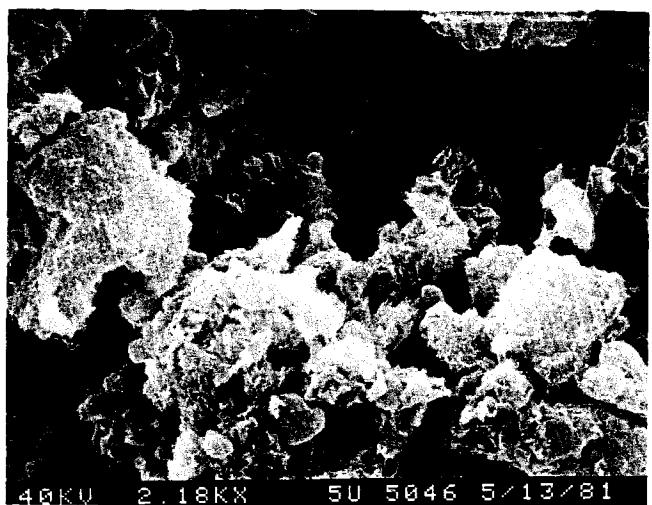
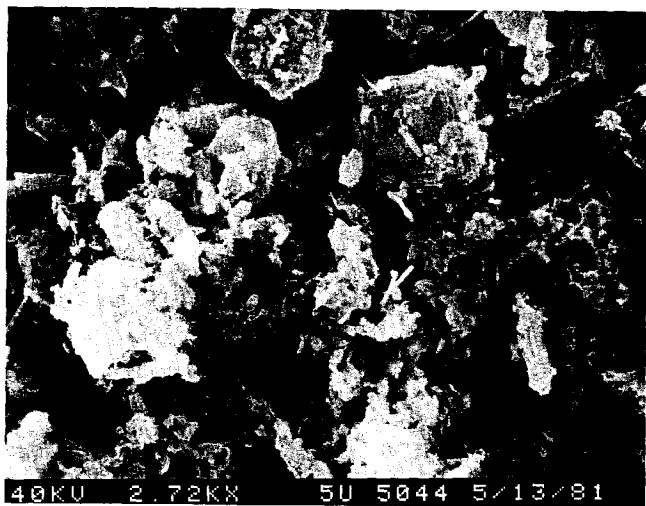


Photo. 3.30 Backfill materials altered by hydrothermal treatment with glass ceramic at 300°C and 30 MPa for 28 days.
(Left : Clinoptilolite + glass ceramic
(Right: Ca-montmorillonite + glass ceramic)

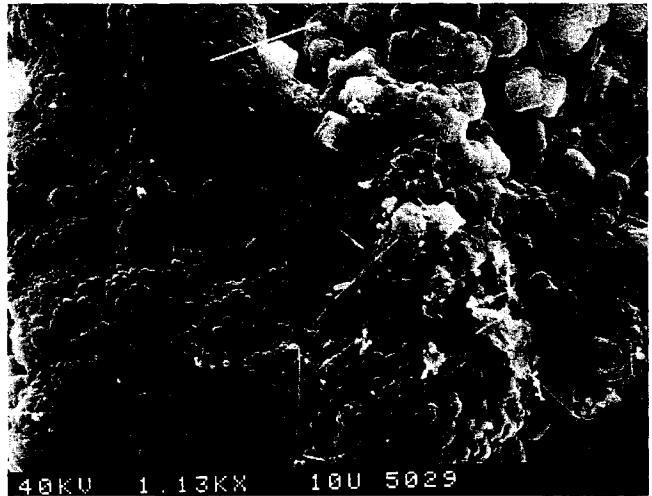
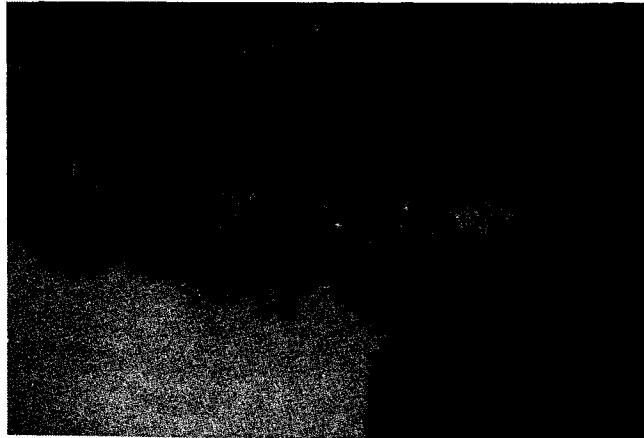


Photo. 3.31 A surface of sintered ceramic shard after hydrothermal treatment with clinoptilolite at 300°C and 30 MPa for 28 days. (Left: Optical, Right: SEM)

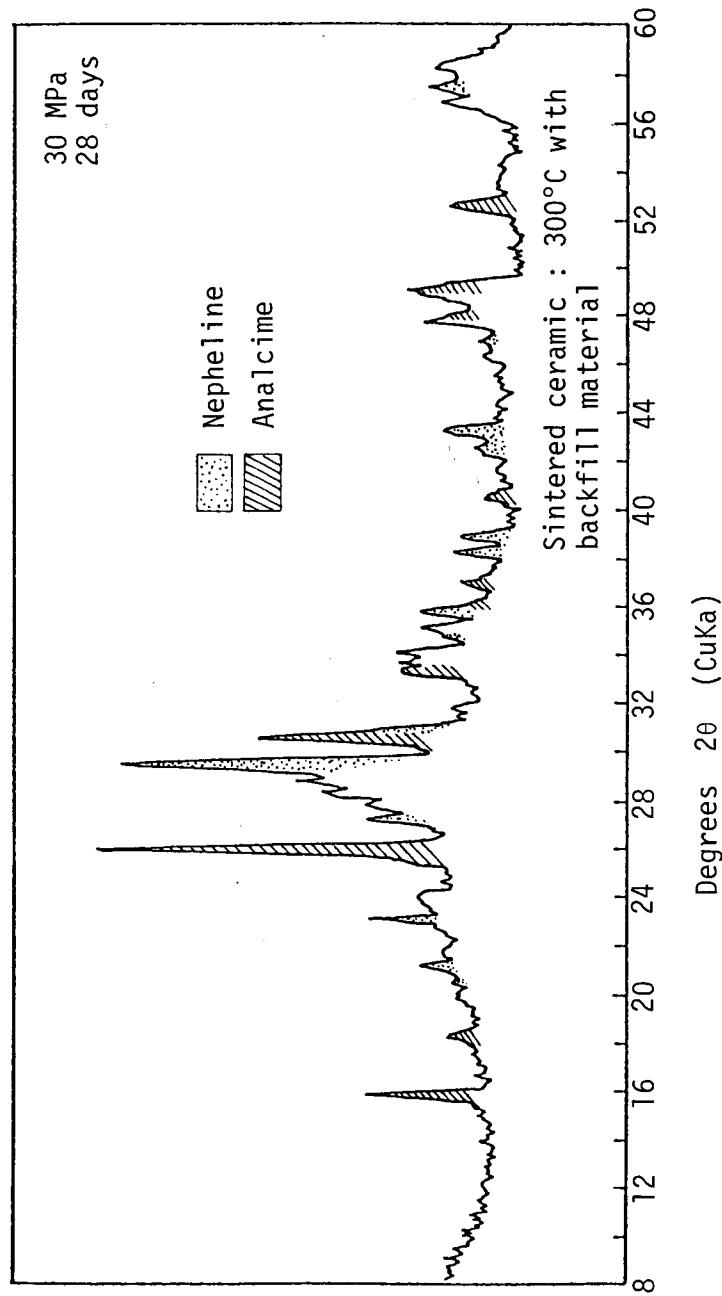


Fig. 3.13 A portion of X-ray diffractogram of sintered ceramic after hydrothermal treatment with backfill material.

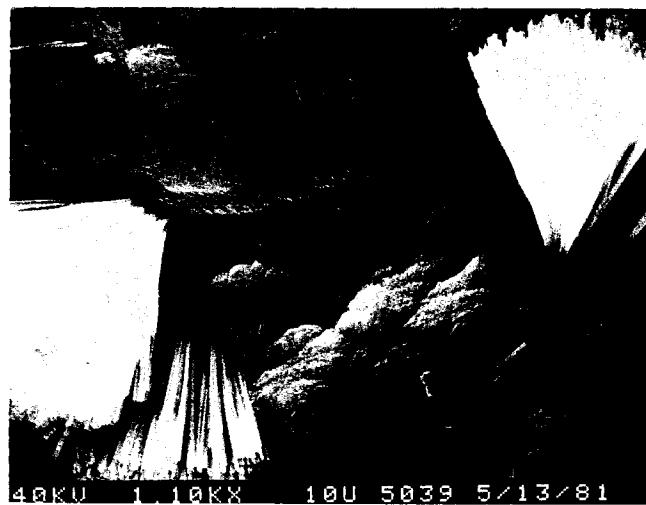


Photo. 3.32 A surface of sintered ceramic shard after hydrothermal treatment with Ca-montmorillonite at 300°C and 30 MPa for 28 days.

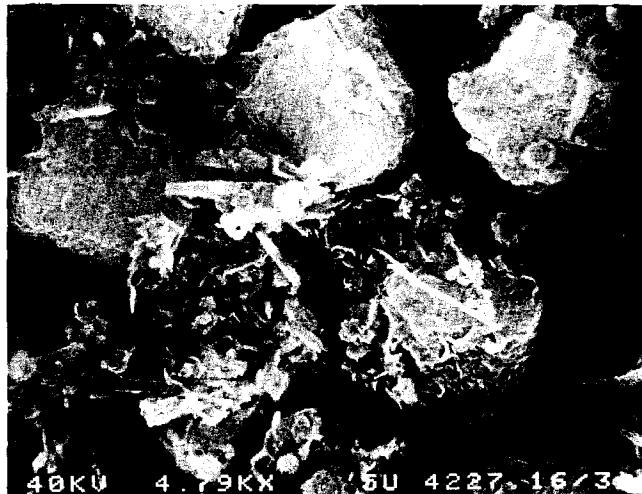


Photo. 3.33 Backfill materials altered by hydrothermal treatment with sintered ceramic at 300°C and 30 MPa for 28 days.
(Left : Clinoptilolite + sintered ceramic
Right: Ca-montmorillonite + sintered ceramic)
EDX: Cubic crystal (Left picture)
 $\text{Na}(\text{K}\alpha)1$, $\text{Mg}(\text{K}\alpha)0.2$, $\text{Al}(\text{K}\alpha)17$, $\text{Si}(\text{K}\alpha)100$, $\text{K}(\text{K}\alpha)3$,
 $\text{Ca}(\text{K}\alpha)0.6$, $\text{Cs}(\text{K}\alpha)2$, $\text{Cs}(\text{L}\beta)0.7$, $\text{Fe}(\text{K}\alpha)3$, $\text{Fe}(\text{K}\beta)0.6$.

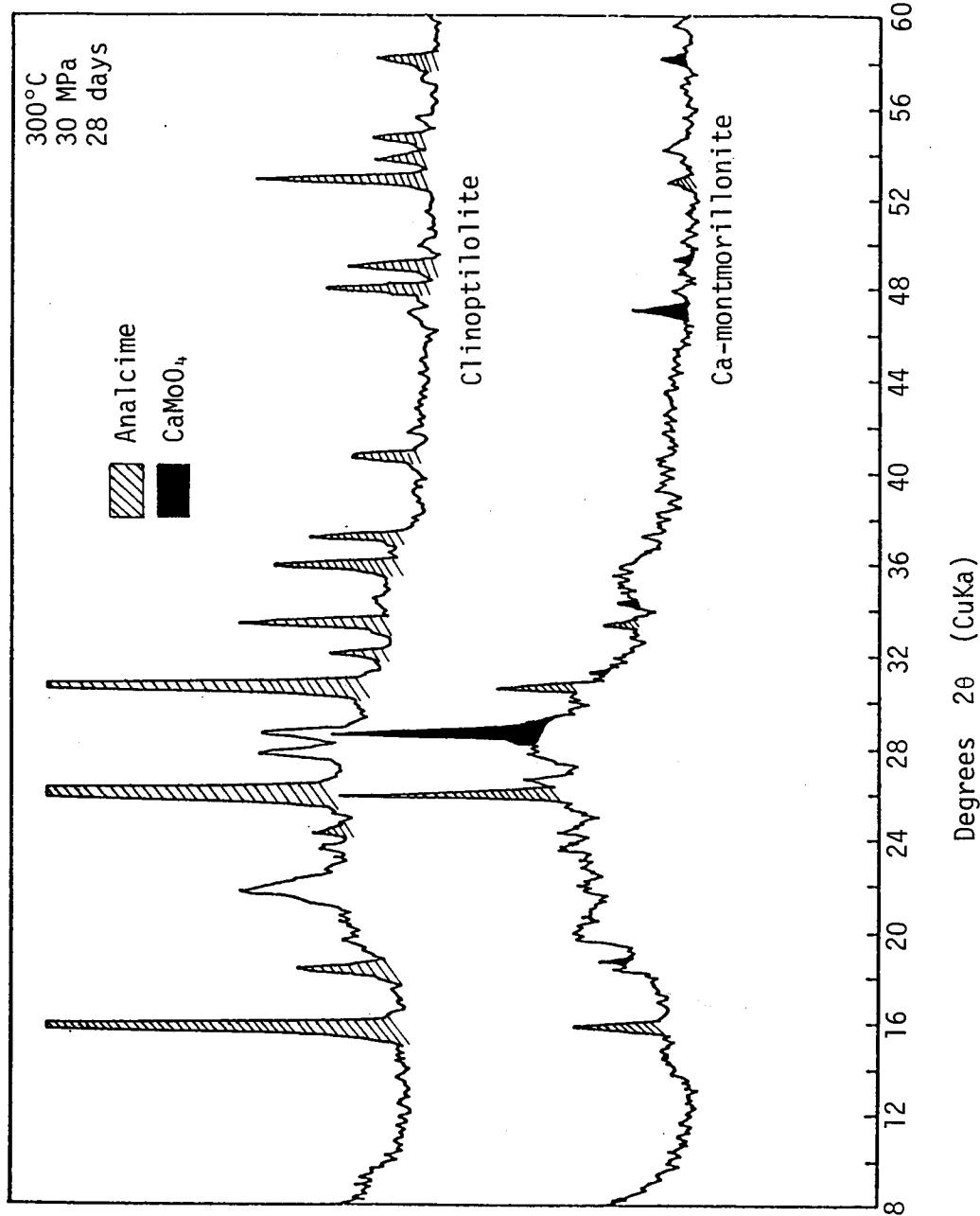


Fig. 3.14 Portions of X-ray diffractograms of backfill materials after hydrothermal treatment with sintered ceramic.

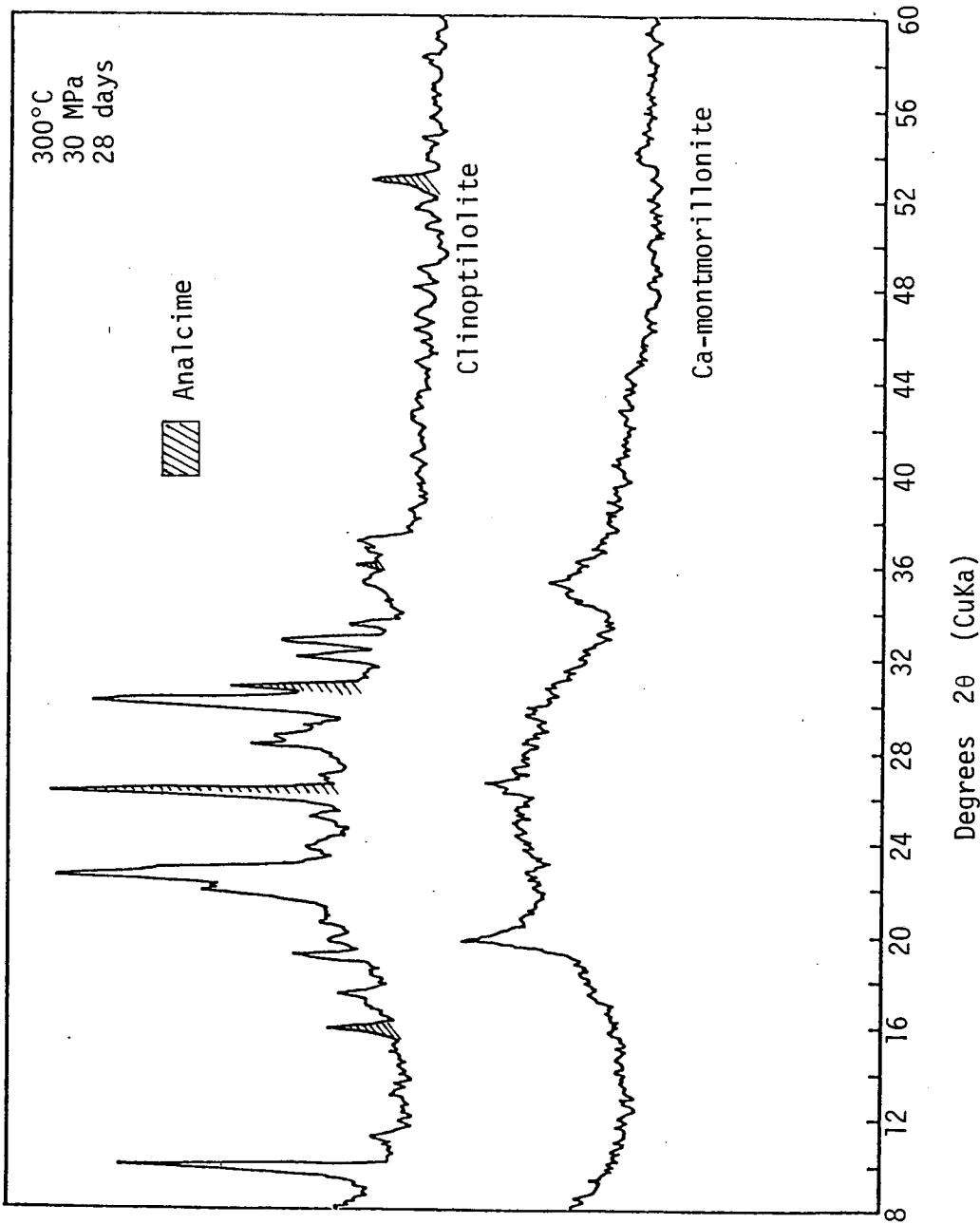
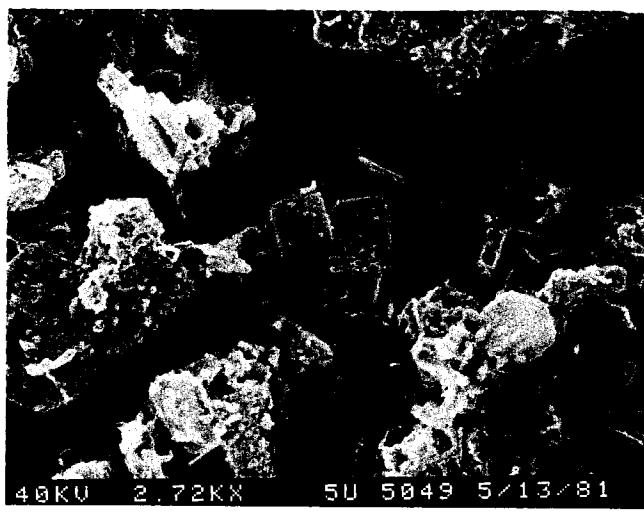


Fig. 3.15 Portions of X-ray diffractograms of backfill materials after hydrothermal treatment with supercalcine.



Photo, 3.34 Clinoptilolite altered by hydrothermal treatment with supercalcine at 300°C and 30 MPa for 28 days.

3.4.2 溶液の定量分析

Table 3.9, 3.10に、溶存元素の定量分析結果を示す。なお、付録4に分析データを示した。

(1) クライノティロライトの効果

Table 3.9 から、主要な点として次のようなことが言える。

- ① Cs の溶存量 (%) が著しく減少している(特にホウケイ酸ガラスおよび焼結セラミック系において顕著である)。
- ② Mo の溶存量は、ホウケイ酸ガラス系と焼結セラミック系とでは著しく減少しているが、逆に結晶化ガラス系とスーパーカルサイン系では増加している。
- ③ Sr と U の溶存量が減少している (スーパーカルサイン系で認められる)。
- ④ B の溶存量が半減している。
- ⑤ Na の濃度が、スーパーカルサイン系以外では減少しているが、スーパーカルサイン系では増加している。
- ⑥ Rb の濃度が減少している (特にホウケイ酸ガラス系と焼結セラミック系)。
①については、焼結セラミック系で生成した Analcime 中に Cs が認められていることからその中に、一方ホウケイ酸ガラス系ではおそらく Oligoclase の中に、それぞれ Cs が固定化された結果であると考えられる。
②については、Mo の存在場所が不明のため明らかでないが、不溶性の Mo の化合物を生成して固定化されたものと考えられる。ただしその化合物の溶存濃度は比較的高く、 $150 \sim 230 \mu\text{g}/\text{ml}$ であり、このため結晶化ガラス系では濃度はほぼ一定であり、スーパーカルサイン系では増加したものと考えられる。
③の Sr と U は、新しく生成した Analcime または未反応のまま存在するクライノティロライトに固定化されたものと考えられる。
④の B の溶存量が半減しているのは、ホウケイ酸ガラスから溶出した量が半減したためかまたは新たな結晶に固定化したためなのか明確でない。
⑤の Na がスーパーカルサイン系以外で減少しているのは、主に Oligoclase または、Analcime の生成によるものと考えられる。スーパーカルサイン系で溶存濃度が大きくなっているのは、元来スーパーカルサイン中の Na 含有量が低いので、クライノティロライトから溶出した Na が影響しているのであろう。
⑥の Rb も、Na あるいは Cs と同様に新しく生成した結晶中に固定化されたものと考えられる。
以上のように、クライノティロライトは、 300°C , 30 MPa の条件下において、Na, Rb, Cs, Sr, Mo および U の固定化に有効であることがわかる。

Table 3.9 Effect of Clinoptilolite on the Concentration of Element in Solution after Hydrothermal Treatment of Simulated Wastes.

Element	C+water µg/ml	BG+water µg/ml (%) ^a	BG+C+waterd µg/ml (%) ^a	300°C, 30 MPa, 28 days			
				GC+water µg/ml (%) ^a	GC+C+water µg/ml (%) ^a	CE+water µg/ml (%) ^a	SP+C+water µg/ml (%) ^a
Elements from waste							
B	3875(91)	1889(49)	<2(<0.4)	15(0.3)	<5(<0.2)	9 ^c (-)	18(0.6)
Ba	2(0.3)	<10(<0.8)	8(0.9)	3 ^b (0.4 ^b)	1 ^b (0.2 ^b)	<5(-)	<5(<0.4)
Ca	7(0.5)	3(0.3)	227(20)	218(19)	208(37)	208(17)	208(13)
Ce	7(0.8)	3(0.3)	2(0.1)	---	---	<1(<0.2)	3 ^b (0.09 ^b) ^b 2(0.1)
Cs	93(9.9)	227(95)	218(19)	208(37)	2875(112)	152(13)	35(0.8) 155(7.4)
Mo	1235(95)	2(0.2)	---	---	---	---	---
Nd	---	---	---	---	---	---	---
Ni	3(0.9)	<2(<0.6)	<1(<0.3)	2 ^b (1.4) ^b	<1(<0.03)	3(0.1)	8(6.0) 5(7.3)
Sr	---	---	---	---	---	---	11(0.5) <1(<0.2)
U	---	---	---	---	---	---	25(0.2) <1(<0.02)
Elements from both waste and C or from C							
Al	8 ^b	12(0.7)	8	6(0.2)	16	35(0.2) ^b	7
Fe	3 ^b	3(0.06)	22	---	10	2(0.1 ^b)	3
Li	7	735(54)	415	---	3	---	---
Mg	3	6(-)	25	7(0.2)	11	7 ^c (-)	11
Na	725	2900(48)	1287	845(19)	595	1905(25)	377
Rb	3 ^b	12(8.7)	<2	<1(<0.8)	2 ^b	43(19)	227
Si	230	210(1.1)	199	490(2.3)	410	---	280(4.1) 380

a; Percent of element (as oxide) in solution.

b; Maximum value measured.

c; Impurity.

d; Some water was lost from capsules. Values are based on the residual amounts of solution (corresponding to the solid/liquid weight ratio 1/4.7-6.6).

(2) Ca - モンモリロナイトの効果

Table 3.10 から、主要な点として次のことがわかる；

- ① Cs の溶存量 (%) が著しく減少している（特にホウケイ酸ガラス系および焼結セラミック系において顕著である）。
- ② Mo の溶存量がすべての系において減少している。
- ③ Rb の溶存量が減少している（ホウケイ酸ガラス系と焼結セラミック系）
- ④ Sr と U の減少は認められない（スーパーカルサイン系）。
- ⑤ Na の濃度が著しく減少している。
- ⑥ B の溶存量は変化していない。

①, ③, ⑤の点は、クライノティロライトと同様であると考えられる。②の Mo については、焼結セラミック系において CaMoO_4 の生成が認められているし（Fig. 3.14），また、元来 Ca - モンモリロナイトから溶出する Ca 量が多い（Table 3.7）ので、主に CaMoO_4 の生成によって固定化されたものであろう。Mo の残留濃度が、クライノティロライト系の場合より低くなっている点も重要であろう。

④の Sr と U の固定化は、Ca - モンモリロナイトはあまり有効でないものと考えられる。Sr の固定化については有効ということでバックフィル材の候補として選定された Ca - モンモリロナイトであるが、多くのほかのイオンに影響されたためかもしれない。

⑥の B の溶存量 (%) がほとんど変化していないのは、B はガラスからほとんど溶出するが、Ca - モンモリロナイトの存在によってほとんど影響されない、すなわち固定化されないことを意味している。溶存濃度が半減しているのは、ホウケイ酸ガラスと水との比率が、実験 1 の場合の 1 : 10 から、この実験における 1 : 20 へと倍増したためである。

以上のように、Ca - モンモリロナイトは、クライノティロライトと同様に、Na, Rb, Cs の固定化に有効であり、さらに Mo の固定化については、クライノティロライト以上に有効であるが、Sr と U の固定化にはあまり有効でないと言える。

3.4.3 バックフィル材と廃棄物固化体との反応

(1) バックフィル材の変質

3.4.1 に述べたように、300 °C, 30 MPa の条件において、バックフィル材はホウケイ酸ガラス系では主に Oligoclase（クライノティロライトの場合には SiO_2 も生成）を、そのほかの系では Analcime を生成する。これは、実験 2 の乾燥処分場におけるバックフィル材と廃棄物固化体との反応と同じ結果^{*} であり、基本的に次のような反応が起きたもの

* 実験 2 では、結晶化ガラス系とスーパーカルサイン系では、バックフィル材に変化は認められなかったが、実験 3 では多量の水の存在によって反応が促進され Analcime の生成が多くなったものと考えられる。

Table 3.10 Effect of Ca-montmorillonite on the Concentration of Element in Solution after Hydrothermal Treatment of Simulated Wastes.

Element	M+Water µg/ml	BG+water µg/ml (%) ^a	BG+M+water µg/ml (%) ^a	GC+water µg/ml (%) ^a	GC+M+water µg/ml (%) ^a	CE+water µg/ml (%) ^a	CE+M+water µg/ml (%) ^a	300°C, 30 MPa, 28 days	
								SP+water µg/ml (%) ^a	SP+M+water µg/ml (%) ^a
Elements from waste									
B	3875(91)	1855(87)	---	---	---	---	---	---	---
Ba	2(0.3)	<1(<0.3)	---	---	---	---	---	---	---
Ce	2(0.8)	4 ^b (0.9 ^b)	---	---	---	---	---	---	---
Cs	93(9.9)	1(0.2)	3 ^b (0.4 ^b)	<1(<0.2)	208(17)	<1(<0.2)	3 ^b (0.09 ^b)	8(0.5)	8(0.5)
Fe	3(0.06)	2(0.08)	---	---	---	---	---	---	---
Mo	1235(95)	110(17)	218(19)	21(3.8)	2875(112)	68(5.3)	35(0.8)	5(0.2)	5(0.2)
Nd	5(0.2)	1 ^b (0.1 ^b)	---	---	---	---	---	---	---
Ni	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Rb	12(8.7)	<1(<1.5)	<1(<0.8)	4 ^b (7.8 ^b)	43(19)	<1(<0.9)	8(6.0)	4(5.2)	4(5.2)
Sr	3(0.9)	<1(<0.6)	---	---	<1(<0.03)	<1(<0.05)	4 ^b (1.1 ^b)	6(2.8)	6(2.8)
U	---	---	---	---	---	---	25(0.2)	3(0.5)	3(0.5)
							14(0.2)	14(0.2)	14(0.2)
Elements from both waste and M or from M									
Al	9	12(0.7)	4	6(0.2)	11	35(0.2)	8	---	3
Ca	15	7(0.5)	<5	15(0.3)	<5	9 ^c (-)	<5	18(0.6)	35
Li	10	735(54)	223	4 ^b	---	---	<1	---	5
Mg	4	6 ^c (-)	5	7(0.2)	<1	7 ^c (-)	6	4 ^c	1
Na	65	2900(48)	370	845(19)	358	1905(25)	175	143(135)	93
Si	260	210(1.1)	145	490(2.3)	425	---	300	280(4.1)	410

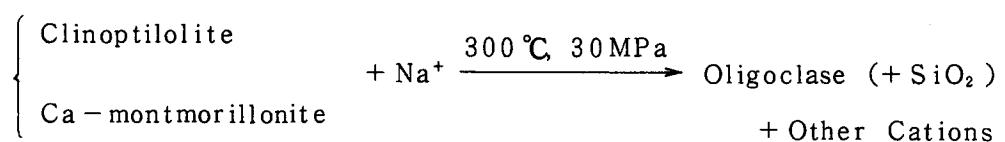
a; Percent of element (as oxide) in solution.

b; Maximum value measured.

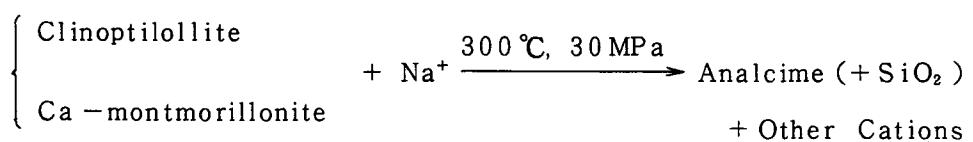
c; Impurities.

と考えられる；

ホウケイ酸ガラス系



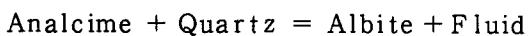
結晶化ガラス系、焼結セラミック系、スーパーカルサイン系



Na, Rb, Cs は、これらの反応を通じて Oligoclase または Analcime の結晶にとり込まれたものと考えられる。

SiO₂ の結晶が検出されたのは、クライノティロライト-ホウケイ酸ガラス系においてのみであったが、ほかの系においてもそもそもクライノティロライトや Ca-モンモリロナイトの方が、Oligoclase や Analcime よりも Si 含有量が高いので、SiO₂ が生成しているものと考えられる。ただし、それが不定型のために XRD では検出されなかったのであろう。このことは、J.R.Boles が行った天然の Heulandite と Clinoptilolite から Analcime を合成する実験⁽⁹⁾において、SiO₂ の結晶が検出されていないことと同様である。

SiO₂ の存在下で、Oligoclase と Analcime のどちらが安定であるかについては、温度と圧力で決まるであろう。Fig. 3.16 は反応



についての平衡図⁽¹⁰⁾である。

Oligoclase と Albite とは、Feldspar の中の Plagioclase に属し、Ca の含有量 (Albite と Anorthite の割合) が異なるだけであるから、この平衡図は Oligoclase にも適用して良いであろう。図には、本実験の条件である 30 MPa より大きい圧力での平衡曲線しか示されていないが、約 200 °C 以上の温度では、Analcime よりも Albite (よって Oligoclase) の方が安定であると考えられる。したがって本実験条件の 300 °C, 30 MPa では、SiO₂ が存在すると、Albite (Oligoclase) が生成するものと考えられる。しかし、これに一致しているものはホウケイ酸ガラス系のみであり、ほかの系では Analcime のままである。

理由は明らかでないが、ホウケイ酸ガラスが他の固化体よりも hydrothermal 条件下で変質しやすく、特に Na^+ イオンの溶存量が高いことが影響しているように思われる。 Na^+ イオン濃度の高い方が、Analcime が生成しやすいし、また溶液の PH が高くなる結果、 SiO_2 の溶解度が高くなるものの、逆に石英の結晶化を促進すると言われている⁽⁹⁾。したがって多くの Analcime と石英が生成しやすいホウケイ酸ガラス系で Oligoclase が生成したものと推定される。Si の溶存濃度がホウケイ酸ガラス系で低くなっている。(Table 3.9, 3.10) ことは、これを裏付けているものと思われる。Ca - モンモリロナイト - ホウケイ酸ガラス系で石英が検出されていないのは、Ca - モンモリロナイトの方がクライノティロライトよりも Na^+ と反応しにくいためであろう。

(2) クライノティロライトと Ca - モンモリロナイトの比較

廃棄物固化体との反応、すなわち主に Na^+ イオンとの反応性については、XRD の結果からクライノティロライトの方が高いことは明らかである。Rb, Cs の固定化の能力は同じようであるが、Mo の固定化には Ca - モンモリロナイトが、一方 Sr と U の固定化には、クライノティロライトの方が優れている。したがって、バックフィル材として用いる時には、両者を混合した方がより有効であろう。

3.4.4 Natural Analogs

クライノティロライトのようなゼオライトが Na^+ イオンと反応して Analcime や Albite に変化することは、堆積岩の中に生成しているゼオライトの研究を通じて、地質学の分野ではかなりよく理解されている。

堆積岩の中でのゼオライト生成は、その地質学的環境や水理システムによって、次のようにいくつかのカテゴリーに分けることができる⁽¹¹⁾；

- (1) Saline, alkaline lakes
- (2) Saline, alkaline soils and land surfaces
- (3) Deep-sea sediments
- (4) Open hydrologic systems
- (5) Hydrothermal alteration zones
- (6) Burial diagenetic or metamorphic environments

Fig. 3.17 は、これらの各タイプについての代表的生成パターンである⁽¹¹⁾。いずれにおいても、ガラス質層、Analcime を含まないアルカリリッチのゼオライト層（クライノティロライトなど）、Analcime（または heulandite）層、Feldspar 層（K-feldspar, Albite など）から成り立っていることがわかる。

(1) の saline, alkaline lakes の堆積物についての研究では、

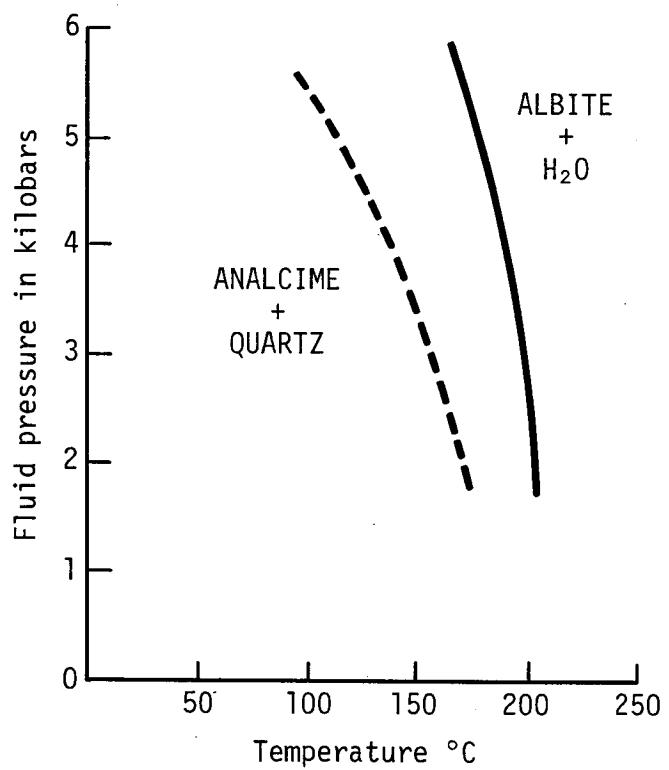


Fig. 3.16 P_{fluid} -T diagram for the experimentally-determined reaction: analcime + quartz = intermediate albite + H_2O (solid line) and the calculated curve (dashed line) for the reaction: analcime + quartz = low albite + H_2O . Reaction curves for $P_{\text{fluid}} = P_{\text{total}}$. (After Liou, 1971a).

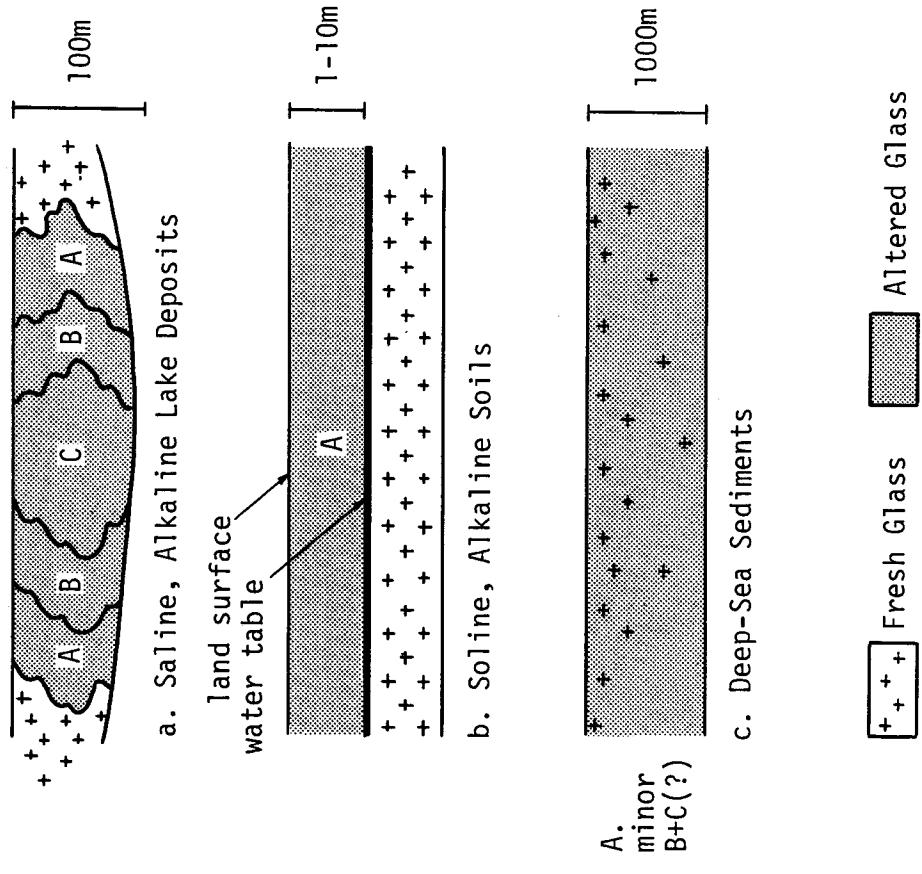


Fig. 3.17(1) Diagrams showing patterns of authigenic zeolites and feldspars in tuffs of saline, alkaline lakes; saline, alkaline soils; and deep-sea sediments. Zone A is characterized by non-analcimic, alkali-rich zeolites, zone B by analcime, and zone C by feldspars.

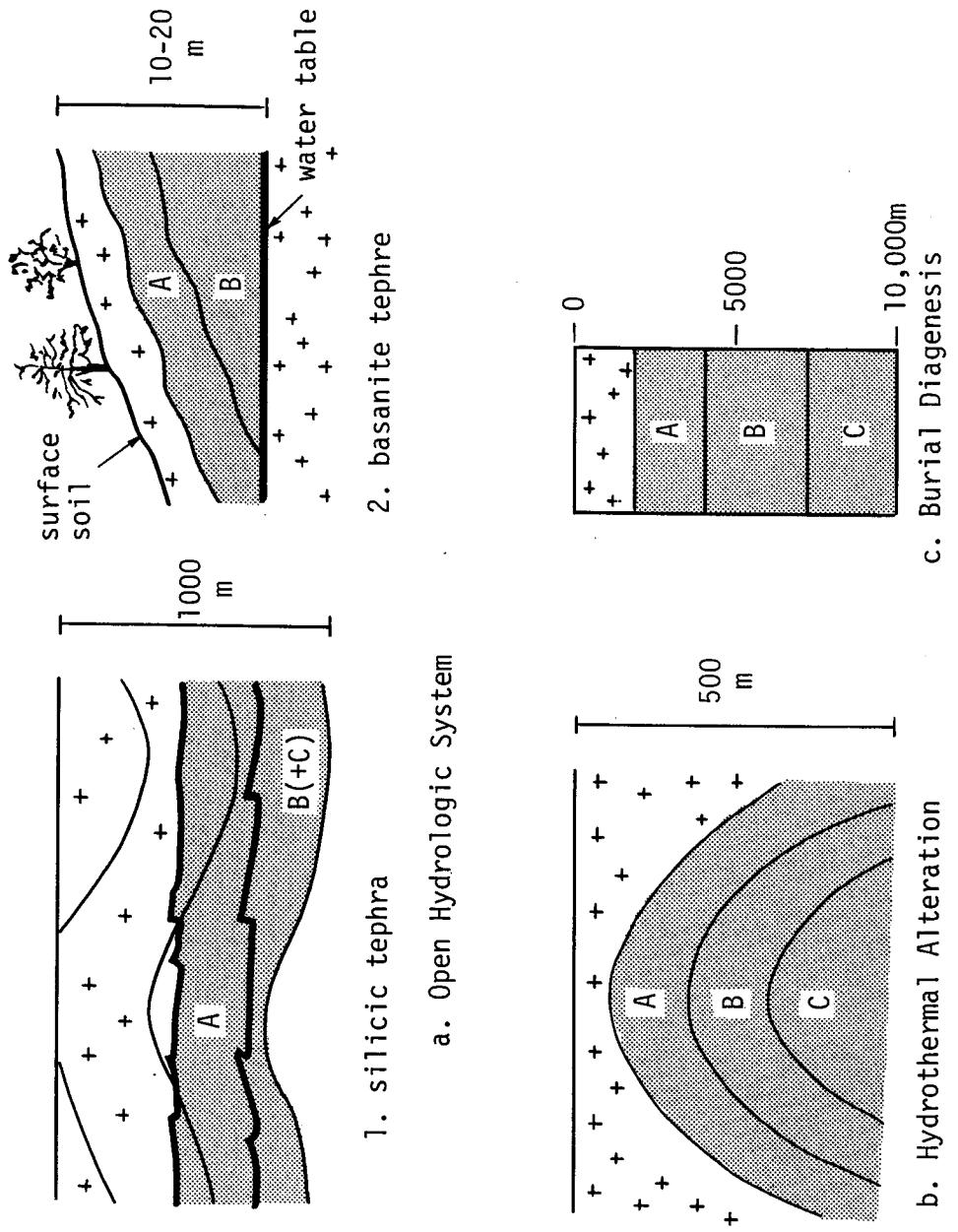
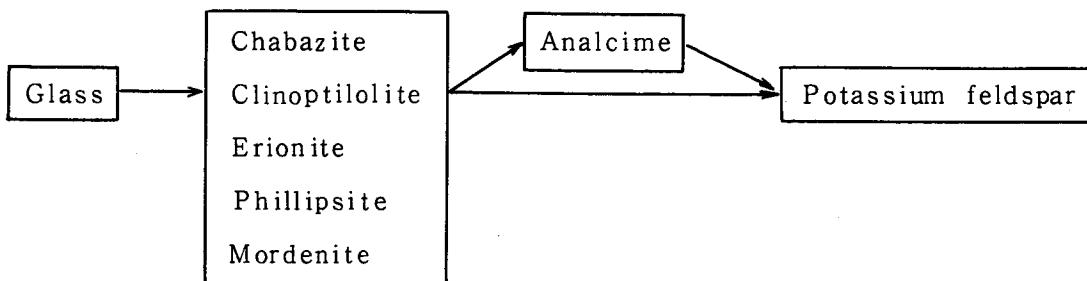


Fig. 3.17(2) Diagrams showing patterns of authigenic zeolites and feldspars in tuffs where the zonation is of (a) open-system type, (b) hydrothermal, and (c) a result of burial diagenesis. Zone A is characterized by non-analcimic alkali-rich zeolites, zone B by analcime or heulandite, and zone C by K-feldspar in (a₁) and by albite with or without laumontite in (b) and (c). Symbols are the same as in Figure 1. (From Hay, 1977.)

これらの各層が、



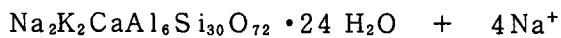
の順に分布していることから、次のような鉱物反応をその生成理由として結論づけている；

- (1) glass → alkalic, silicic zeolites
- (2) alkalic, silicic zeolites → analcime
- (3) analcime → K-feldspar
- (4) alkalic, silicic zolites → K-feldspar

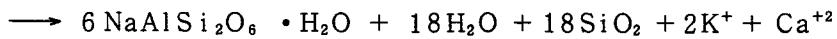
(1)の変化は、まずガラスが水和して溶解し、その後アルミノシリケートのゲルが沈殿してその中からゼオライトが成長するようであり、この反応には、カチオンの割合、Si/Al比 H₂Oの活動度が重要なパラメータとして挙げられている。ガラスの溶解に最も重要なパラメーターは、塩濃度とPHである。

(2)の変化は、クライノティロライトを例にとると、たとえば次のように書ける；

クライノティロライト



Analcime



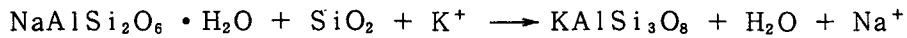
この種の反応は、Na⁺/H⁺比が高く、SiO₂の活動度あるいはSi/Al比が低く、さらにH₂Oの活動度も低い方が促進されると言われている。

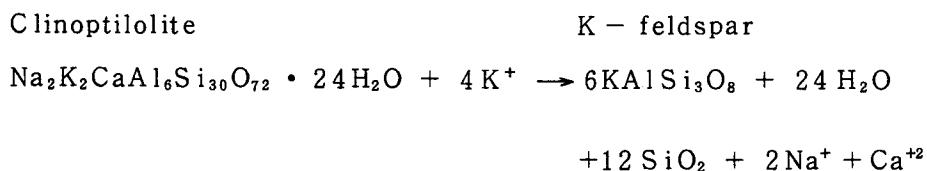
上記のクライノティロライトからAnalcimeへの変化は、3.4.3(1)で述べた実験結果と一致するものである。

(3)および(4)の変化は、非常にアルカリ塩類の沈殿しやすい環境で生じているようであり、次のような反応例で示すことができる；

Analcime

K-feldspar

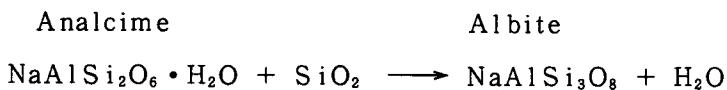




これらの式から、この種の反応は、カチオン、 SiO_2 および H_2O の活動度によってコントロールされることがわかる。つまり、 K^+/H^+ 比、PH および塩濃度などが高い方が反応が促進される。

他の地質学的環境下においても、もちろんそれぞれ独自の特徴があるものの、基本的な反応の1例は上述のようなものである。

なお、Albite が Analcime から生ずる反応は、



であり、この反応のPT曲線は、すでに Fig. 3.16⁽¹⁰⁾ に示した通りである。

堆積岩中の実際の鉱物反応は、このように単純なものではなく、多くの種類の鉱物が共存するなどして複雑である。しかし、基本的反応はよく研究されて理解されていると言える。したがって、本実験で行ったバックフィル材と廃棄物固化体との反応が、堆積岩中の鉱物反応の一過程と対応できることは、バックフィル材と廃棄物固化体との長期に及ぶ相互作用を理解する有力な背景を得たことになる。このことは単に相互作用がよく理解できるということだけを意味しているのではなく、バックフィル材を選定して行く上での方法論も示唆していく、処分場の開発に重要な意味を持つと思われる。

第4章 結 論

(1) 高レベル廃棄物固化体の Hydrothermal 安定性

ホウケイ酸ガラス、結晶化ガラス、焼結セラミック、スーパーカルサインの各固化体は、温度が大体 200 °C以下の条件では、Hydrothermal 安定性に大きな相違はない。たとえば、200 °C以下、30 MPa、28 日間の条件では、水へ溶存しているイオンの総量は、試料の初期重量の約 1 wt %かそれ以下である。しかし、ホウケイ酸ガラスは 300 °Cになると、全く破壊され、少なくとも 6 種類の結晶に変化する。焼結セラミックは 220 °Cを超えると著しく変質し、少なくとも 4 種類の結晶が生成する。ただし、ホウケイ酸ガラスほど破壊されることはない。結晶化ガラスは 300 °Cにおいて少なくとも 1 種類、スーパーカルサインは 300 °Cにおいて少なくとも 3 種類の新しい結晶を生成するが、構造は良く保持されている。4 種類の固化体の Hydrothermal 安定性は、定性的には、

300 °C

スーパーカルサイン ≥ 結晶化ガラス ≫ 焼結セラミック ≫ ホウケイ酸ガラス

200 °C以下

スーパーカルサイン ≥ 結晶化ガラス ≈ 焼結セラミック ≈ ホウケイ酸ガラス

の順であると言える。

以上のことより、最も開発の進んでいるホウケイ酸ガラス固化体の処分時における環境の温度は、安全上 200 °Cを超えることは避けるべきであり、さらにこの温度は、ガラスの浸出速度や安全上の保守主義の立場からさらに低くなるものと考えられるが、その場合でも、地下水が固化体に接触することを防ぐために、キャニスター・バックフィル材の機能に期待するところが大きくなるものと思われる。

結晶化ガラスは、その Hydrothermal 安定性、その他の物性、製造プロセスの面から考えると、有望な固化体であろう。

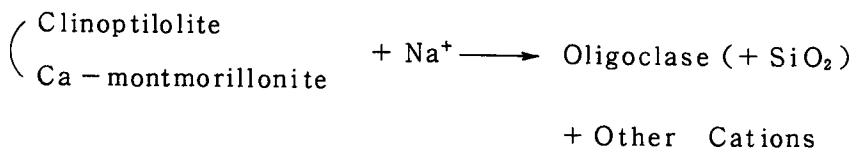
(2) バックフィル材の Hydrothermal 安定性

クライノティロライト（アイダホ産）と Ca-モンモリロナイト（アリゾナ産）は、300 °C以下の Hydrothermal 条件下では、ほとんど変質せず、安定である。

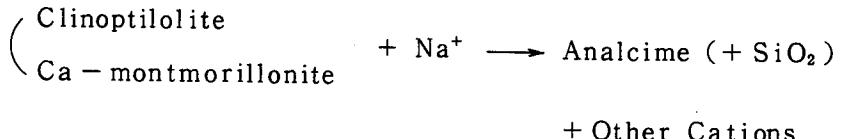
(3) バックフィル材と廃棄物固化体との反応

クライノティロライトと Ca-モンモリロナイトは、300 °C、30 MPa の条件下で、廃棄物固化体から水に溶出された Na⁺と反応して、別の結晶に変化する。基本反応は次のとおりである。

ホウケイ酸ガラス+バックフィル材系



結晶化ガラス、焼結セラミック、スーパーカルサイン+バックフィル材系



ホウケイ酸ガラス系で Oligoclase が生成しているのは、その系で著しく Na^+ 濃度が高いために、 SiO_2 の生成が促進され、



の反応が進んだためと推定される。

なお、上記のような反応は、地下水として模擬した水が存在しなくとも、クライノティロライトや Ca - モンモリロナイトの結晶水や吸着水でも生じる。特に、ホウケイ酸ガラス系および焼結セラミック系で顕著に認められる。

Analcime あるいは Oligoclase が生成すると、廃棄物固化体から水へ溶出する Na, Rb, Cs が非常に良く固定化され、水へのそれらの溶存量が著しく減少する。

クライノティロライトは Ca - モンモリロナイトより反応しやすい。反応の程度は、 Na^+ 濃度すなわち廃棄物固化体の hydrothermal 安定性あるいは Na 含有量に依存する。

Mo の固定化には Ca - モンモリロナイトが、一方 U と Sr の固定化にはクライノティロライトが優れている。したがってバックフィル材として用いる場合には、両者を混合する方がより有効であろう。

クライノティロライトあるいは Ca - モンモリロナイトと廃棄物固化体との反応は、堆積岩中の鉱物反応の一過程と対応できる。このことは、バックフィル材と廃棄物固化体との長期に及ぶ相互作用を理解する有力な背景を得たことになると同時に、バックフィル材を選定していく上での方法論も示唆していて、処分場の開発に重要な意味を持つ。

参 考 文 献

- (1) M.J. Smith et al., Engineered Barrier Development for a Nuclear Waste Repository in Basalt: An Integration of Current Knowledge, RHO-BWI-ST-7 (1980).
- (2) G.J. McCarthey, B.E. Scheetz, S. Komarneni, D.K. Smith and W.B. White, Hydrothermal Stability of Simulated Radioactive Waste Glass, Amer. Chem. Soc., Advances in Chemical Series (in Press).
- (3) W.P. Freeborn, S. Komarneni, B.E. Scheetz, D.K. Smith and W.B. White, Shale Rocks as Nuclear Waste Repositories; Hydrothermal Reactions with Glass and Ceramic Waste Forms, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, vol.2, Plenum Publishing Corp. (1980).
- (4) G.J. McCarthy, W.B. White, R. Roy, B.E. Scheetz, S. Komarneni, D.K. Smith and D.M. Roy, Interactions Between Nuclear Waste and Surrounding Rock, Nature, 273, 217-219 (1978).
- (5) G.J. McCarthy, S. Komarneni, B.E. Scheetz and W.B. white, Hydrothermal Reactivity of Simulated Nuclear Waste Forms and Water-Catalyzed Waste Rock Interaction, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, vol.1, PP. 329-340, G.J. McCarthy ed., plenum Publ. Corp. NY (1979).
- (6) B.E. Scheetz, S. Komarneni, D.K. Smith and G.J. McCorthy, Hydrothermal Interaction of Simulated Nuclear Waste Glass in the Presence of Basalt, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, vol.2, plenum Publ. Corp. (1980).
- (7) S. Komarneni and R. Roy, Hydrothermal Transformations in Candidate Overpack Materials and Their Effects on Cs and Sr Sorption, Nucl. Tech. (in Press, 1981).
- (8) J.H. Westsik, Jr. and R.P. Turcotte, Hydrothermal Reactions of Nuclear Waste Solids: A Preliminary Study, PNL-2759 (1978).
- (9) J.R. Boles, Synthesis of Analcime from Natural Heulandite and Clinoptilolite, Am. Mineral. 56, 1724-1732 (1971).
- (10) J.R. Boles, Zeolites in Low-Grade Metamorphic Grades, Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, PP. 103~135, F.A. Mumpton edited, Southern Printing Comp., virginia (1977).
- (11) R.L. Hay, Geology of Zeolites in Sedimentary Rocks, Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, PP. 53~64, F.A. Mumpton edited, Southern Printing Comp., Virginia (1977)

付 錄 1. 試料キャプセルの作成法

This is a blank page.

(1) 金のキャップセルの準備

内径 5 mm, 長さ約 50 cm のチューブを約 5.5 cm の長さにカミソリを用いて切断し、イオン交換水、アセトンで内部をよく洗浄する。切断したチューブは、耐熱レンガ製の皿にのせ、約 700 °C の温度で 2 時間アニールした後、加熱炉から取り出して自然冷却する。室温に達した後、チューブの一端を万力またはクリンパーでつぶし、H₂ - O₂ 炎で熔接する。^{*} 熔接部はルーペで観察し、未熔接部分のないことを確認する。それからチューブにコードナンバーを刻印する。

(2) 試料の充填

廃棄物固化体破碎片、粉末などを秤量しながら充填する。イオン交換水を必要とする場合は、マイクロシリンジで適当量チューブの中に注入した後秤量し、重量を測定する。

(3) チューブの密封

試料を充填した後、チューブの口をアセトンをしみ込ませたパイプクリーナーでぬぐった後、万力で押しつぶす。先端部分はクリンパーで押し切ってキャップセルとする。^{*}

(4) シールテスト

キャップセルの重量を測定した後、耐熱皿の上にのせ、真空加熱炉に入れて、100 ~ 110 °C、約 1 torr の条件で 1 時間保持する。室温まで冷却した後再秤量し、測定値に 1 % 以上の減量が認められれば、そのキャップセルは廃棄する。

* チューブの密封のためには、万力で端をつぶし、先端をクリンパーのようなもの (MRL では CHA Pinch Off Device と呼ばれる道具を用いている) で押し切ることで充分である。さらに溶接することは、必ずしも必要ではない。

付 錄 2 . 試料秤量データ

This is a blank page.

<u>Content</u>	<u>Code No.</u>	<u>wt. of mixture of waste & backfill powders</u>	<u>wt. of a waste shard</u>	<u>wt. of backfill</u>	<u>wt. of deion. H₂O</u>	<u>wt. of tube after final sealing</u>	<u>wt. of tube after seal test</u>	<u>wt. of tube after hydrothermal treatment</u>	<u>Notes</u>
Clinoptilolite + Water	C-W-1	-	-	0.03977	0.41410	2.16166	2.05616		Leak
"	C-W-2	-	-	0.03796	0.39786	2.15346	1.92853		Leak
"	C-W-3	-	-	0.03289	0.34298	2.04072	2.03773	2.03355	0K
"	C-W-4	-	-	0.03876	0.40096	2.11144	2.11131	2.11144	0K
"	C-W-5	-	-	0.04701	0.48265	2.31880	1.84785		Leak
"	C-W-6	-	-	0.03638	0.37154	2.07964	2.07957	2.06695	0K
Montmorillonite + Water	M-W-1	-	-	0.04079	0.42283	2.15797	2.15786	2.15795	0K
"	M-W-2	-	-	0.04541	0.46440	2.23734	2.23724	2.23732	0K
"	M-W-3	-	-	0.04733	0.48349	2.29339	2.29326	2.29333	0K
"	M-W-4	-	-	0.04426	0.45210	2.20680	2.20662	2.20677	0K
"	M-W-5	-	-	0.05169	0.53119	2.23010	1.73254		Leak
"	M-W-6	-	-	0.04608	0.46969	2.28558	2.28552	2.28529	0K

<u>Content</u>	<u>Code No.</u>	<u>wt. of mixture of waste & backfill powders</u>	<u>wt. of a waste shard</u>	<u>wt. of backfill</u>	<u>wt. of deion. H₂O</u>	<u>wt. of tube after final sealing</u>	<u>wt. of tube after seal test</u>	<u>wt. of tube after hydrothermal treatment</u>	<u>Notes</u>
Glass Ceramic +Clinoptilolite	GC-C-1	0.07014	0.04898	—	—	1.82946	1.82905	1.94582	Leak
"	GC-C-2	0.04509	0.0361	—	—	1.73957	1.73926	1.77218	Leak
Glass Ceramic +Montmorillonite	GC-M-1	0.06878	0.04241	—	—	1.80468	1.80436	1.83252	Leak
"	GC-M-2	0.05890	0.03570	—	—	1.70287	1.70277	1.71030	OK
Supercalcine +Clinoptilolite	SP-C-1	0.07376	0.03633	—	—	1.72063	1.72021	1.76991	Leak
"	SP-C-2	0.09141	0.07061	—	—	1.85698	1.85688	1.85786	OK
Supercalcine +Montmorillonite	SP-M-1	0.11695	0.01805	—	—	1.82890	1.82870	1.84318	OK
"	SP-M-2	0.10180	0.06364	—	—	1.84448	1.84429	1.84477	OK
Clinoptilolite	C-1	—	—	0.03802	—	1.22521	1.22500	1.22527	OK
"	C-2	—	—	0.03829	—	1.76830	1.76806	1.77712	OK
Montmorillonite	M-1	—	—	0.09098	—	1.78900	1.78880	1.78922	OK
"	M-2	—	—	0.08789	—	1.22041	1.22040	1.22050	OK

Unit --- gram

<u>Content</u>	<u>Code No.</u>	<u>wt. of mixture of waste & backfill powders</u>	<u>wt. of a waste shard</u>	<u>wt. of backfill</u>	<u>wt. of deion. H₂O</u>	<u>wt. of tube after final sealing</u>	<u>wt. of tube after seal test</u>	<u>wt. of tube after hydrothermal treatment</u>	<u>Notes</u>
Glass Ceramic + Water	GC-W-1	—	0.02722	—	0.28191	1.94796	1.94792	1.94815	OK
	GC-W-2	—	0.04776	—	0.48971	2.20594	2.20217	2.20093	OK
	GC-W-3	—	0.04067	—	0.42011	2.18598	2.18581	2.18596	OK
	GC-W-4	—	0.03926	—	0.40268	2.09446	2.09455	2.09460	OK
	GC-W-5	—	0.03491	—	0.36059	2.09802	2.09800	2.09785	OK
	"	GC-W-6	—	0.03517	—	0.36392	2.12186	2.12169	2.12149
Supercalcine + Water	SP-W-1	—	0.02938	—	0.29952	2.03740	2.03726	2.03741	OK
	SP-W-2	—	0.03062	—	0.32241	2.02737	2.02738	2.02745	OK
	SP-W-3	—	0.02261	—	0.24229	1.85315	1.85303	1.85300	OK
	SP-W-4	—	0.02528	—	0.26214	1.95945	1.95935	1.95957	OK
	SP-W-5	—	0.02708	—	0.28242	1.91690	1.91680	1.91663	OK
	SP-W-6	—	0.02269	—	0.24270	1.93307	1.93301	1.92545	OK

Unit --- gram

Content	Code No.	wt. of mixture of waste & backfill powders	wt. of a waste shard	wt. of backfill	wt. of deion. H ₂ O	wt. of tube after final sealing	wt. of tube after hydrothermal treatment	wt. of tube after	Notes
Glass Ceramic +Clinoptilolite +Water	GC-C-W-1	—	0.02190	0.02265	0.46197	2.19758	2.19746	2.20284	OK
"	GC-C-W-2	—	0.0200	0.02071	0.42188	2.14861	2.09825		Leak
Glass Ceramic +Montmorillonite +Water	GC-M-W-1	—	0.01657	0.01623	0.34325	2.06485	2.06475	2.06459	OK
"	GC-M-W-2	—	0.01434	0.01450	0.35531	2.08310	2.08289	2.08278	OK
Supercalcine +Clinoptilolite +Water	SP-C-W-1	—	0.01634	0.01702	0.34361	2.05526	2.05521	2.05500	OK
"	SP-C-W-2	—	0.01637	0.01637	0.34294	2.02818	2.02800	2.00364	Leak
Supercalcine +Montmorillonite +Water	SP-M-W-1	—	0.01803	0.01871	0.38505	2.10508	2.10491	2.10466	OK
"	SP-M-W-2	—	0.01955	0.01941	0.39863	2.12292	2.12276	2.11549	OK

Unit --- gram

Content	Code No.	wt. of mixture of waste & backfill powders	wt. of a waste shard	wt. of backfill	wt. of deion. H ₂ O	wt. of tube after final sealing	wt. of tube after seal test	wt. of tube after hydrothermal treatment	Notes
Borosilicate Glass+Clinoptilolite	BG-C-1	0.07176	0.04017	—	—	1.79943	1.79936	1.80360	OK
"	BG-C-2	0.07752	0.05007	—	—	1.81307	1.81303	1.81345	OK
Borosilicate Glass+Montmorillonite	BG-M-1	0.12643	0.03745	—	—	1.84428	1.84434	1.88469	Leak
"	BG-M-2	0.11881	0.04019	—	—	1.82719	1.82712	1.82753	OK
Sintered Ceramic +Clinoptilolite	CE-C-1	0.11045	0.03573	—	—	1.82527	1.82522	1.82556	OK
"	CE-C-2	0.10606	0.04737	—	—	1.82507	1.82506	1.82541	OK
Sintered Ceramic +Montmorillonite	CE-M-1	0.09127	0.02967	—	—	1.79991	1.79991	1.82177	Leak
"	CE-M-2	0.09066	0.03662	—	—	1.85492	1.85487	1.87953	Leak

Content	Code No.	wt. of mixture of waste & backfill powders	wt. of a waste shard	wt. of backfill	wt. of deion. H ₂ O	wt. of tube after final sealing	wt. of tube after hydrothermal treatment	wt. of tube after
								Notes
Borosilicate Glass + Water	BG-W-1	—	0.03850	—	0.39924	2.10703	2.10700	OK
"	BG-W-2	—	0.04127	—	0.42196	2.13350	2.13352	OK
"	BG-W-3	—	0.04834	—	0.49402	2.20674	2.20657	OK
"	BG-W-4	—	0.02666	—	0.28622	1.97867	1.97850	OK
"	BG-W-5	—	0.04376	—	0.45154	2.14882	2.14886	OK
"	BG-W-6	—	0.03076	—	0.32452	2.01026	2.01026	OK
"	BG-W-7	—	0.04413	—	0.44996	2.17223	2.17212	OK
"	BG-W-8	—	0.04353	—	0.45060	2.17830	2.17830	OK
"	BG-W-9	—	0.03481	—	0.36311	2.04459	2.04442	Leak
Sintered Ceramic + Water	CE-W-1	—	0.02930	—	0.30086	2.05567	2.05560	OK
"	CE-W-2	—	0.02894	—	0.31276	2.01435	2.01430	OK
"	CE-W-3	—	0.03018	—	0.31277	2.04244	2.04151	OK
"	CE-W-4	—	0.02568	—	0.27340	1.93514	1.93515	OK
"	CE-W-5	—	0.03171	—	0.33167	2.02061	2.02050	OK
"	CE-W-6	—	0.04188	—	0.43006	2.14188	2.14190	OK
"	CE-W-7	—	0.04063	—	0.41978	2.17770	2.17600	Leak
"	CE-W-8	—	0.04474	—	0.45951	2.20195	2.20203	OK
"	CE-W-9	—	0.03531	—	0.36002	2.06844	2.06851	OK

<u>Content</u>	<u>Code No.</u>	<u>wt. of mixture of waste & backfill powders</u>	<u>wt. of a waste shard</u>	<u>wt. of backfill</u>	<u>wt. of deion. H₂O</u>	<u>wt. of tube after final sealing</u>	<u>wt. of tube after seal test</u>	<u>wt. of tube after hydrothermal treatment</u>	<u>Notes</u>
Borosilicate Glass +Clinoptilolite +Water "	BG-C-W-1 BG-C-W-2 BG-C-W-3	— — —	0.02295 0.02428 0.01621	0.02347 0.02491 0.01717	0.46927 0.50091 0.34433	2.20146 2.23487 2.06299	2.20153 2.23487 2.06295	2.03729 2.00687 1.87586	Leak Leak Leak
Borosilicate Glass +Montmorillonite +Water "	BG-M-W-1 BG-M-W-2 BG-M-W-3	— — —	0.02731 0.02055 0.02952	0.02676 0.02126 0.03041	0.54971 0.42754 0.61176	2.28724 2.27512 2.35407	2.28734 2.27521 2.35417	2.28664 2.27433 2.33592	OK OK OK
Sintered ceramic +Clinoptilolite +Water "	CE-C-W-1 CE-C-W-2 CE-C-W-3	— — —	0.02312 0.02878 0.02002	0.02497 0.02983 0.02258	0.49345 0.20884 0.60450	2.20849 2.20849 2.35313	2.19916 2.19916 2.35322	2.19916 2.19916 2.35200	OK OK OK
Sintered Ceramic +Montmorillonite +Water "	CE-M-W-1 CE-M-W-2 CE-M-W-3	— — —	0.02033 0.02600 0.02640	0.02045 0.02659 0.02627	0.42156 0.54204 0.54113	2.14687 2.31371 2.30170	2.14694 2.31340 2.30142	2.14594 2.30804 2.46077	OK OK Leak

Content	Code No.	wt. of mixture of waste & backfill powders	wt. of a waste shard	wt. of backfill	wt. of deion. H ₂ O	wt. of tube after final sealing	wt. of tube after seal test	wt. of tube after hydrothermal treatment	Notes
Clinoptilolite + Water	C-W-1	—	—	0.04031	0.41253	2.14156	2.14143	2.14149	OK
"	C-W-2	—	—	0.03419	0.35054	2.06262	2.06246	2.06280	OK
"	C-W-5	—	—	0.03237	0.33112	1.99880	1.99872	1.99601	OK
Montmorillonite + Water	M-W-5	—	—	0.03283	0.34354	2.06734	2.06723	2.07597	OK
Glass Ceramic + Clinoptilolite + Water	GC-C-W-2	—	0.01862	0.01899	0.3954	2.08540	2.08531	2.08521	OK

付 錄 3. 試料の開封と光学顕微鏡（最大倍率30倍）による観察

This is a blank page.

1. 水を含まない試料

合計20試料のうち、コード番号 GC-C-1, GC-C-2, GC-M-1, SP-C-1, BG-M-1, CE-M-1, CE-M-2 の7キャップセルは、処理後の秤量で重量の増加が認められた。開封時には、中から水がしみ出したり、試料が湿っていた。

固化体の破碎片のまわりには、固化体の微粉とバックフィル材の微粉との混合物が固く付着していたが、ホウケイ酸ガラス系以外は、特別な変化は認められなかった。

(1) BG-M-1 (水の浸入有り)

少し湿っている。ホウケイ酸ガラスの破碎片のまわりに、ホウケイ酸ガラスとCa-モンモリロナイトの混合物が固く付着している。破碎片の付近は、赤色を帯びている。破碎片を割ってみると、中は茶色に変色して全面失透しているように見える。

(2) BG-M-2

破碎片のまわりに固く付着している混合物の表面（キャップセルと接触していた所）が赤色を帯びている。破碎片を割ってみると、BG-M-1と同様に全体が失透しているように見える。

(3) BG-C-1, BG-C-2

混合物の表面には赤味はなく、灰色と薄い緑色の粒子が混合している。破碎片を割ってみても元のガラスの様子であり、失透しているようにはみえない。

その他の試料については特に変化はみられなかったので省略する。

2. 水を含む試料

2.1 溶液の定量分析用試料の調整

手順を以下に示す；

- (1) キャップセル外面をアセトンでよく洗浄する。
- (2) 小型ビーカーの中で、よく注意しながら、キャップセル先端部をハサミで切断し、中に含まれている溶液を流し出す。
- (3) 切断箇所をハサミで押し開き、さらに、キャップセル全体を縦に切り開く。
- (4) ハサミを蒸溜水でよく洗浄する。
- (5) ビーカー中の溶液を、25mℓメスフラスコに移す。ビーカーはよく洗浄する。
- (6) 25mℓにメスアップする。
- (7) メスフラスコ中の溶液をポリエチレンチューブに移し替え、遠心分離器にかける。このとき、メスフラスコは蒸溜水でよく洗浄し、水はビーカーに移す。(微細固体試料の回収)
- (8) 遠心分離後、固体沈殿物が認められるチューブについては、ピペットを用いて溶液をサンプリングして、一方沈殿物が認められないチューブについては、デカンテーションにより(少量を残しながら)別の容器に移し、溶存イオンの定量分析用試料とする。
- (9) ポリエチレンチューブは、水でよく洗浄する。洗浄液はビーカーに移す。
- (10) 定量分析用試料には、約0.5%濃度になるようにKClを添加して分析に備える。
- (11) ビーカー中の固体は、^{*}0.4μmのpolycarbonateフィルターを用いてロ過し回収する。

2.2 観察

(1) バックフィル材

- ① C-W-1, C-W-2 (100°C, 30 MPa)

フィルター上に白色粒子がところどころひび割れて存在するだけで、特に何も認められない。

- ② C-W-3, C-W-4 (200°C, 30 MPa)

キャップセル内壁に、白色粒子が少量付着して残っている他は、何も認められない。フィルター上には細かい白色の粒子が固まっているが、ところどころ乾燥による収縮のため、ひび割れている。

- ③ C-W-5, C-W-6 (300°C, 30 MPa)

C-W-3, C-W-4と同様にみえる。

*一部、0.8μmのフィルターを用いた。

④ M-W-1, M-W-2 (100 °C, 30 MPa)

キャップセル内壁には、粒子が少量付着して残っている他は、何も認められない。フィルター上の白色粒子は乾燥収縮している。

⑤ M-W-3, M-W-4 (200 °C, 30 MPa)

M-W-1, M-W-2 と同様にみえる。

⑥ M-W-5, M-W-6 (300 °C, 30 MPa)

M-W-1, 2, 3, 4 より、乾燥後の粒子が細かくなっているように見える。

(2) ホウケイ酸ガラス固化体

① BG-W-1, BG-W-2, BG-W-3 (100 °C, 30 MPa)

破碎片には割れ目はなく、表面も大きく変化しているように見えない。キャップセル内面には、BG-W-1, 3 で透明の物質が2~3ヶ認められる他は何も認められない。フィルター上には、何も認められない。

② BG-W-4 (220 °C, 30 MPa)

破碎片の表面は、少し黄色に変色し光沢を失っているように見える。キャップセル内面には、破碎片が存在していたと考えられる部分が変色し、非常に小さい粒子が付着している。

フィルター上には、黄色を帯びたガラスの破片のような小さいものが多数認められる。

破碎片表面から剥離したものであろう。

③ BG-W-5 (220 °C, 30 MPa)

破碎片表面は、黄色の半透明の薄い膜のようなもので覆われている。ところどころ、表層がひび割れていたり、剥離していく元のガラスと考えられる面がみえる。

キャップセル内面には特に何も認められない。フィルター上には黄色の破片状のものが少量認められる。

④ BG-W-6 (190 °C~260 °C, ~30 MPa)

BG-W-5 と同様にみえる。

⑤ BG-W-7, BG-W-8, BG-W-9 (300 °C, 30 MPa)

破碎片は、全く元のガラスの原型をとどめず、多数の結晶状のものに破壊されている。

粒状、球状、針状の結晶が認められる。キャップセル内面は、白色または透明の針状結晶その他で、ほぼ全面が覆われている。

BG-W-9 のキャップセルには、破碎片の残がいと考えられるものも付着している。

フィルター上にも多数の粒子が存在する。

(3) 結晶化ガラス固化体

① GC-W-1, GC-W-2 (100 °C, 30 MPa)

キャップセル内面には、何も認められない。フィルターにも何も認められない。結晶化ガラス表面には、処理前と比較して変化はないように見える。表面には、大きな割れや剥離

は認められない。

(2) GC-W-3, GC-W-4 (200°C, 30 MPa)

キャップセル内面およびフィルターには、特に何も認められない。破碎片の表面には、割れ目や剥離の跡は認められないし、また別の物質が存在しているように見えない。ただし、表面状態は処理前と比較して変化しているように見える。

(3) GC-W-5, GC-W-6 (300°C, 30 MPa)

キャップセル内面には、約 50 ~ 100 μm 以下の大きさの透明の球状物質が多数付着している。これらは内壁に均一に分布しているのではなく、ほとんど付着していない部分、あるいは帯状に多数付着している部分などがある。GC-W-6 には、溶けて流れたように、一部に薄く膜状に透明物質が付着している部分も認められる。さらに、破碎片の 1 部が剥離して、キャップセル内面に付着している。

フィルター上にも透明の球状物質や結晶化ガラスの剥離片（片面に球状物質が付着、裏面には無し）が認められる。

結晶化ガラスの破碎片の表面は変色し、大きな割れや剥離の跡が認められる。剥離が認められない部分には、約 50 ~ 100 μm 程度の大きさの透明の球状物質が多数付着している。球状物質は、割れ目の中および剥離の跡には認められない。

(4) 焼結セラミック固化体

(1) CE-W-1, CE-W-2, CE-W-3 (100°C, 30 MPa)

破碎片には何の変化も認められない。フィルター上およびキャップセル内面にも何も認められない。ただし、CE-W-3 では、焼結セラミックの小破片が存在していた。

(2) CE-W-4 (190°C ~ 260°C, ~ 30 MPa)

破碎片には変化は認められない。キャップセル内面には、小さい透明の粒状結晶がところどころに認められる。フィルター上には何も認められない。

(3) CE-W-5 (220°C, 30 MPa)

破碎片は 2 つに壊れている。表面には、透明の結晶が析出している。キャップセル内面全体に白い結晶が析出している。フィルター上には、透明の薄片状の結晶が認められる。この試料は、CE-W-4 および CE-W-6 とは著しく様子が異なり、むしろ、300°Cで処理した CE-W-7, 8, 9 の様相と似ている。

(4) CE-W-6 (190°C ~ 260°C, ~ 30 MPa)

破碎片には変化は認められない。キャップセル内面は、特に結晶が存在しているようには見えないが、金の光沢が消えてくすんでいるので、小さい粒子が析出しているかもしれない。

フィルター上には何も認められない。

⑤ CE-W-7, CE-W-8 (300°C, 30 MPa)

破碎片は全面透明の結晶で覆われている。また、ところどころヒゲ状の結晶が析出している。キャップセル内面は、一部が赤色になっている。全面に白い小さな結晶が析出している。

フィルター上には、小さな薄い黄赤色のものが多数存在する。

⑥ CE-W-9 (300°C, 30 MPa)

破碎片の表面には、多数のヒゲ状の結晶が認められる。キャップセル内面には赤い部分はないが、わずかに白いものが付着している。フィルター上には、多数の透明のヒゲ状結晶が認められる。

(5) スーパーカルサイン固化体

① SP-W-1, SP-W-2 (100°C, 30 MPa)

キャップセル内面、フィルターには何も認められない。スーパーカルサインの表面は、処理前と比較して変化はないよう見える。

② SP-W-3, SP-W-4 (200°C, 30 MPa)

キャップセル内面には、約 100 ~ 300 μm の大きさの白色結晶が 10 個前後付着している。フィルターには、スーパーカルサインの小破片が存在している他は、特に何も認められない。破碎片の表面には、処理前と同様に多数の孔が認められるが、新しい生成物はないようみえる。

③ SP-W-5, SP-W-6 (300°C, 30 MPa)

キャップセル内面、特にスーパーカルサインの破碎片が存在していたと考えられる部分に、多数の透明の球状物質 (~ 40 μm) が認められる。SP-W-5 では、さらに黄色の針状結晶が同じ部分に認められるが、SP-W-6 の方は、球状の黄色物質である。また、キャップセル内面は赤色を帯びている。

フィルター上には、黄色の針状結晶 (大きさ約 150 μm 程度) が認められる。スーパーカルサインの表面には、透明の結晶が多数析出しているようであり、また黄色の針状結晶が数個突き出すように成長している。破碎片には割れ目は認められないが、処理前に多数見られた小孔は、少なくなっているようみえる。

(6) バックフィル材との共存系試験

① BG-C-W-1, BG-C-W-2, BG-C-W-3 (300°C, 30 MPa)

ホウケイ酸ガラスの破碎片は、全体がうすく緑がかってクリーム色に変色し、多くの割れ目が認められる。フィルター上にも多くのかけらが存在する。ただし、BG-W-7, 8, 9 と異なり、他の多種類の結晶に変化しているのではなく、かろうじて原型を保っている。またフィルター上にある破片は、元のガラスの破片にみられるような破碎面を保っている。クリーム色に変質したところには、ところどころに黒色の粒子が認められる。

キャップセル内面には、変質したガラスの破片やクライノティロライトらしき白色の粒子が付着しているほかは何も認められない。

② BG-M-W-1, BG-M-W-2, BG-M-W-3 (300°C, 30 MPa)

ガラスの破碎片の様子は、BG-C-W-1, 2, 3と同様であり、クリーム色に変色して多くの割れ目が認められる。キャップセル内面は、破碎片が存在していたと思われる部分が赤く変色している。モンモリロナイトの粒子も一部赤くなっている。フィルター上には、クリーム色のガラスの破片と白色の粒子が認められる。

③ GC-C-W-1, GC-C-W-2 (300°C, 30 MPa)

GC-C-W-1では、結晶化ガラスは多数に破壊されている。一方、GC-C-W-2は表面に割れ目が認められる程度である。両方とも、表面に特に新しい物質が生成しているように見えない。キャップセル内面には、クライノティロライトの白色粒子が付着しているのみである。フィルターにも、結晶化ガラス破片またはクライノティロライト粒子以外は認められない。

④ GC-M-W-1, GC-M-W-2 (300°C, 30 MPa)

結晶化ガラス破碎片の表面には、新しい析出物など特に認められない。キャップセル内面には、モンモリロナイト粒子が付着しているだけで、ほかに何も認められない。フィルター上には、モンモリロナイト以外のものが存在するように見えない。

⑤ CE-C-W-1, CE-C-W-2, CE-C-W-3 (300°C, 30 MPa)

焼結セラミックの破碎片の表面には、クライノティロライトの白色粒子が付着している。付着していないところでは、CE-W-7, 8, 9とは異なり、透明の結晶やヒゲ状の結晶は存在していないようである。キャップセル内面には、クライノティロライトが少量付着しているほか、CE-C-W-3では、小さい球状物質が析出しているように見える。フィルター上には、クライノティロライトの白色粒子以外は、特に何も認められない。

⑥ CE-M-W-1, CE-M-W-2, CE-M-W-3 (300°C, 30 MPa)

焼結セラミック破碎片の表面には、透明の結晶が析出しているほか、ヒゲ状の結晶も存在するようである。モンモリロナイト状の白色粒子も付着している。

キャップセル内面には、モンモリロナイトの白色粒子の他、多量のごく小さい球状の透明物質、少量の白色粒状結晶が析出している。

フィルター上には、モンモリロナイトの白色粒子がみられる。

⑦ SP-C-W-1, SP-C-W-2 (300°C, 30 MPa)

破碎片表面、フィルター上、キャップセル内面に特別なものは何も認められない。

⑧ SP-M-W-1, SP-M-W-2 (300°C, 30 MPa)

同様に、特別なものは何も認められない。

This is a blank page.

付録 4. 溶液の定量分析データ

Table 溶液の定量分析データ

(μg/ml)

	C-W-1	C-W-2	C-W-3	C-W-4	C-W-5	C-W-6	M-W-1	M-W-2
Al	2	14	8	11	2	13	18	8
B	<1	<1	<1	2	<1	<1	<1	2
Ba	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ca	<5	<5	<5	<5	<5	<5	70	80
Ce	4	4	<1	<1	2	<1	<1	<1
Cs	<1	<1	<1	<1	2	<1	<1	<1
Fe	<1	3	7	10	<1	3	2	<1
La	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Li	10	10	7	9	8	6	<1	<1
Mg	5	25	2	4	2	4	21	13
Mo	<1	<1	<1	<1	2	<1	<1	<1
Na	590	670	770	1010	600	850	50	45
Nd	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ni	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Pd	<1	<1	—	—	<1	—	—	<1
Rb	<1	<1	4	2	<1	3	<1	1
Rh	<1	<1	<1	—	<1	—	<1	<1
Ru	—	—	—	—	—	—	—	—
Si	70	160	200	270	160	300	110	60
Sr	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2	2
Ti	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
U	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn	—	—	<1	<1	—	<1	<1	<1
Zr	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Y	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

Table (Con'd)

(μg/ml)

	M-W-3	M-W-4	M-W-5	M-W-6	GC-W-1	GC-W-2	GC-W-3	GC-W-4
A1	8	13	<1	9	<1	5	50	17
B	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2
Ba	<1	<1	<1	<1	2	<1	1	<1
Ca	135	40	15	15	40	10	10	10
Ce	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2	1
Cs	<1	<1	<1	<1	4	2	2	4
Fe	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1
La	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2	<1
Li	1	1	7	10	3	<1	<1	<1
Mg	22	12	2	4	13	4	5	4
Mo	<1	<1	2	<1	4	5	16	20
Na	65	65	55	65	75	40	165	220
Nd	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2	<1
Ni	<1	<1	<1	<1	2	<1	<1	<1
Pd	<1	<1	<1	—	<1	<1	—	—
Rb	<1	<1	<1	<1	<1	2	<1	3
Rh	<1	<1	<1	<1	<1	<1	—	—
Ru	—	—	—	—	<1	<1	—	—
Si	210	250	90	260	70	40	260	320
Sr	4	2	<1	<1	4	2	2	2
Ti	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2	1
U	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn	<1	<1	—	<1	<1	<1	<1	<1
Zr	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2	2
Y	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

Table (Con'd)

(μg/ml)

	GC-W-5	GC-W-6	SP-W-1	SP-W-2	SP-W-3	SP-W-4	SP-W-5	SP-W-6
Al	4	7	<1	<1	2	4	<1	<1
B	3	4	<1	<1	<1	<1	5	<1
Ba	<1	<1	7	6	<1	<1	<1	<1
Ca	20	10	15	20	20	10	15	20
Ce	<1	1	<1	<1	3	<1	<1	<1
Cs	<1	3	8	14	50	40	3	<1
Fe	<1	<1	<1	<1	17	<1	<1	<1
La	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Li	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Mg	8	5	3	4	7	3	2	6
Mo	155	280	11	12	8	12	35	35
Na	760	930	23	27	90	60	140	145
Nd	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ni	<1	<1	7	7	9	7	11	5
Pd	—	—	<1	<1	—	<1	<1	<1
Rb	<1	<1	<1	<1	8	8	<1	4
Rh	—	—	<1	<1	—	<1	<1	<1
Ru	—	—	<1	<1	—	<1	<1	<1
Si	450	530	<5	<5	60	70	250	310
Sr	<1	<1	9	9	9	8	11	11
Ti	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
U	—	—	23	18	28	21	21	28
Zn	—	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Zr	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Y	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

Table (Con'd)

(μg/ml)

	GC-C-W-1	GC-C-W-2	GC-M-W-1	GC-M-W-2	SP-C-W-1	(SP-C-W-2)	SP-M-W-1	SP-M-W-2
Al	25	7	11	10	8	(9)	3	3
B	2	2	<1	<1	<1	(<1)	<1	<1
Ba	<1	<1	<1	<1	<1	(<1)	<1	<1
Ca	<5	<5	<5	<5	<5	(<5)	40	30
Ce	-	-	-	-	<1	(<1)	<1	<1
Cs	1	<1	<1	<1	2	(1)	10	6
Fe	17	3	<1	<1	<1	(1)	<1	<1
La	4	<1	<1	<1	<1	(<1)	<1	<1
Li	2	3	<1	4	4	(2)	5	4
Mg	17	4	<1	<1	<1	(2)	1	1
Mo	185	230	23	18	155	(130)	5	5
Na	680	510	365	350	600	(350)	90	95
Nd	-	<1	<1	<1	<1	(<1)	<1	<1
Ni	<1	<1	<1	<1	5	(4)	4	3
Pd	-	<1	-	-	-	(-)	-	-
Rb	2	<1	<1	4	<1	(<1)	5	6
Rh	-	<1	-	-	-	(-)	-	<1
Ru	-	-	-	-	-	(-)	-	-
Si	520	300	410	440	380	(340)	410	410
Sr	2	<1	<1	<1	<1	(<1)	3	3
Ti	4	<1	<1	<1	<1	(<1)	<1	<1
U	-	-	-	-	<1	(1)	15	13
Zn	-	-	-	-	-	(-)	<1	<1
Zr	8	<1	<1	<1	<1	(<1)	<1	<1
Y	<1	<1	<1	<1	<1	(<1)	<1	<1

注. ()は、Capsule から水がリークしたこと示す。

Table (Con'd)

(μg/ml)

	BG-W-1	BG-W-2	BG-W-3	BG-W-4	BG-W-5	BG-W-6	BG-W-7	BG-W-8
Al	<1	<1	<1	5	6	<1	12	12
B	45	45	45	140	135	45	3950	3800
Ba	<1	<1	<1	<1	<1	2	2	1
Ca	<5	6	<5	<5	<5	12	8	6
Ce	<1	<1	<1	<1	<1	<1	6	8
Cs	<1	1	<1	2	1	2	75	110
Fe	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3	3
La	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Li	35	35	35	95	90	40	750	720
Mg	4	7	11	10	4	5	7	5
Mo	14	15	14	40	40	12	1260	1210
Na	70	65	65	240	190	80	3000	2800
Nd	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3	6
Ni	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Pd	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Rb	<1	<1	<1	<1	<1	<1	11	12
Rh	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ru	-	-	-	-	-	-	-	-
Si	80	80	80	250	280	120	230	190
Sr	<1	<1	<1	<1	1	4	3	3
Ti	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
U	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Y	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

Table (Con'd)

(μg/ml)

	(BG-W-9)	(BG-C-W-1)	(BG-C-W-2)	(BG-C-W-3)	BG-M-W-1	BG-M-W-2	BG-M-W-3
Al	(7)	(3)	(4)	(6)	5	2	6
B	(2750)	(1260)	(1030)	(840)	2000	1710	155
Ba	(<1)	(<1)	(<1)	(<1)	<1	<1	<1
Ca	(<5)	(<5)	(<5)	(<5)	<5	<5	<5
Ce	(5)	—	(5)	(3)	4	—	1
Cs	(30)	(2)	(1)	(2)	1	1	1
Fe	(3)	(6)	(11)	(17)	3	1	4
La	(<1)	(<1)	(<1)	(<1)	<1	<1	<1
Li	(430)	(270)	(220)	(195)	225	220	100
Mg	(6)	(5)	(12)	(20)	7	2	4
Mo	(750)	(140)	(135)	(100)	115	105	25
Na	(1870)	(780)	(710)	(620)	400	340	80
Nd	(3)	(<1)	(1)	(1)	1	<1	<1
Ni	(<1)	(<1)	(<1)	(<1)	<1	<1	<1
Pd	(<1)	(<1)	(<1)	(<1)	<1	<1	<1
Rb	(3)	(<1)	(<1)	(<1)	<1	<1	<1
Rh	(<1)	(<1)	(<1)	(<1)	<1	<1	<1
Ru	—	—	—	—	—	—	—
Si	(130)	(100)	(110)	(110)	180	110	360
Sr	(3)	(<1)	(<1)	(<1)	<1	<1	<1
Ti	(<1)	(<1)	(<1)	(<1)	<1	<1	<1
U	—	—	—	—	—	—	—
Zn	—	—	—	—	—	—	—
Zr	(<1)	(<1)	(<1)	(<1)	<1	<1	<1
Y	(<1)	(<1)	(<1)	(<1)	<1	<1	<1

注. ()は、Capsule から水がリークしたことを示す。

Table (Con'd)

(μg/ml)

	CE-W-1	CE-W-2	CE-W-3	CE-W-4	CE-W-5	CE-W-6	CE-W-7	CE-W-8
Al	<1	<1	<1	5	155	4	8	40
B	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ba	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ca	<5	<5	8	<5	8	<5	6	11
Ce	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2
Cs	<1	<1	<1	<1	50	1	40	215
Fe	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2
La	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Li	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Mg	2	9	8	2	4	3	6	10
Mo	10	11	10	105	3000	225	1030	2900
Na	75	80	90	210	2340	275	710	1930
Nd	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ni	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Pd	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Rb	<1	<1	<1	<1	40	<1	8	35
Rh	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ru	-	-	-	-	-	-	-	-
Si	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Sr	3	5	5	3	<1	2	<1	<1
Ti	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
U	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Y	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

Table (Con'd)
($\mu\text{g}/\text{ml}$)

	CE-W-9	CE-C-W-1	CE-C-W-2	CE-C-W-3	CE-M-W-1	CE-M-W-2	(CE-M-W-3)
Al	30	6	4	3	8	8	(6)
B	<1	<1	<1	<1	<1	1	(6)
Ba	<1	<1	<1	<1	<1	<1	(<1)
Ca	7	<5	<5	<5	<5	<5	(5)
Ce	2	<1	—	<1	<1	<1	(<1)
Cs	200	<1	<1	<1	<1	<1	(<1)
Fe	<1	4	3	1	1	1	(1)
La	<1	<1	<1	<1	<1	<1	(<1)
Li	<1	<1	<1	<1	<1	<1	(<1)
Mg	3	10	8	4	5	6	(8)
Mo	2850	155	100	200	80	55	(65)
Na	1880	420	370	340	200	150	(150)
Nd	<1	<1	<1	<1	<1	<1	(<1)
Ni	<1	<1	<1	<1	<1	<1	(<1)
Pd	<1	<1	<1	<1	<1	<1	(<1)
Rb	50	<1	<1	<1	<1	<1	(<1)
Rh	<1	<1	<1	<1	<1	<1	(<1)
Ru	—	—	—	—	—	—	—
Si	<10	260	220	200	280	320	(280)
Sr	<1	4	2	2	<1	<1	(<1)
Ti	<1	<1	<1	<1	<1	<1	(<1)
U	—	—	—	—	—	—	—
Zn	—	—	—	—	—	—	—
Zr	<1	<1	<1	<1	<1	<1	(<1)
Y	<1	<1	<1	<1	<1	<1	(<1)

注. ()は、Capsule から水がリークしたことを示す。