

様々な処分環境におけるガラス固化体の溶解/変質挙動とその律速プロセスに関する研究

前田, 敏克

<https://doi.org/10.15017/1654864>

出版情報：九州大学, 2015, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済



様々な処分環境におけるガラス固化体の溶解／変質
挙動とその律速プロセスに関する研究

A study on high-level waste glass corrosion and
rate limiting processes under various repository conditions

前田敏克

Toshikatsu Maeda

目 次

I. 背景と目的.....	1
1. 地層処分の多重バリアシステムの設計と安全評価の考え方.....	1
2. 地下水移行シナリオとガラス固化体に期待される安全機能.....	4
3. ガラス固化体の溶解速度.....	5
4. 本研究の目的.....	7
II. 処分環境におけるケイ酸塩の生成が長期的にガラスマトリクスの速い溶解を維持 する可能性.....	8
1. 脱イオン水中において生成するケイ酸塩がガラス固化体の溶解／変質に及ぼす 影響.....	9
1. 1. 実験方法.....	9
1. 2. 実験結果および考察.....	12
2. Mg イオンがガラス固化体の溶解／変質挙動に及ぼす影響.....	19
2. 1. 実験方法.....	19
2. 2. 実験結果および考察.....	21
3. Ca イオンがガラス固化体の溶解／変質挙動に及ぼす影響.....	29
3. 1. Ca イオンを含む溶液中でのガラス固化体の溶解／変質挙動.....	39
3. 2. セメント成分共存下での単純組成ガラスの溶解／変質挙動.....	30
4. 金属鉄がガラス固化体の溶解／変質に及ぼす影響.....	52
4. 1. 実験方法.....	52
4. 2. 実験結果および考察.....	55
4. 3. 熱力学的考察.....	62
4. 4. ガラス固化体の溶解機構.....	65
III. マトリクス溶解が抑制された条件でのガラス固化体の溶解速度を律速するプロセ ス.....	67
1. 既往の研究成果をふまえたガラス固化体の溶解機構の推定.....	69
1. 1. ガラス固化体の溶解／変質メカニズムについての仮説.....	69
1. 2. 既往の研究結果による仮説の検証.....	70
2. 実験的手法による仮説の妥当性確認.....	73
2. 1. 実験方法.....	73
2. 2. 実験結果及び考察.....	75
IV. まとめ.....	83
1. 様々な処分環境におけるガラス固化体の溶解／変質の体系的評価の現状...	84
2. 今後の課題.....	86
3. おわりに.....	88
References.....	89
謝辞.....	93

I. 背景と目的

原子力発電所から発生する使用済燃料中には、ウラン等の核分裂によって生成した核分裂生成物（Fission Products: FP）とともにウランやプルトニウムといった核燃料物質が残存している。我が国では使用済燃料を再処理することによって、これら核燃料物質を分離・抽出し、再び燃料として原子力発電に用いることが計画されており、こうした工程を核燃料サイクルと呼んでいる。

使用済燃料を再処理して核燃料物質等の有用物質を分離した後の残存物として、FPやAm、Np等のマイナーアクチニド（Minor Actinides: MA）を含む極めて放射能濃度の高い「高レベル放射性廃液」と呼ばれる硝酸廃液が発生する。高レベル放射性廃液は、液体状であり物理化学的に不安定であるため、これにガラス成分を加えて高温にすることによって熔融した後、冷却して安定な固体状にする。このように高レベル放射性廃液をガラス固化した放射性廃棄物がガラス固化体であり、我が国では「高レベル放射性廃棄物」と呼ばれている。

放射性廃棄物是人への放射線影響を及ぼさないような方法で管理することによって安全を確保する必要があるが、ガラス固化体中には極めて高い放射能濃度の放射性核種が含まれる上に、半減期が数百年もしくは数千年を超える放射性核種（以下「長半減期核種」）も多く含まれていることから、数万年を超える長期間にわたって安全を確保しなければならない。

このため、ガラス固化体は地表近くで無期限に管理するのではなく、深く安定な地中に埋設して人の生活環境から隔離する。また、放射性核種の移行を抑制する機能を有する天然の岩盤等（以下「天然バリア」）と、天然バリアへの放射性核種の漏出を抑制するための人工バリア（ガラス固化体も人工バリアに含まれる）を組み合わせた多重バリアシステムによって、埋設されたガラス固化体からの放射性核種の漏出や移行を抑制すること（放射性核種の漏出と移行を抑制することを「閉じ込め」という）が考えられている。このような埋設による処分の概念を地層処分という。

1. 地層処分の多重バリアシステムの設計と安全評価の考え方

現在想定されている地層処分の多重バリアシステムにおける人工バリアの概念図をFig.I-1に示す。ガラス固化体は、炭素鋼製のオーバーパック（以下「OP」）に密封され、その周辺をベントナイトと呼ばれる粘土系の緩衝材で覆われる。人工バリアに覆われたガラス固化体は300 mよりも深い地中に設置される。

処分場を閉鎖した後の安全性を判断するためには、多重バリアシステムによる隔離や閉じ込めを損なう可能性のある様々な事象を考慮した上で、人に対する放射線影響を評価（以下「安全評価」）する必要がある。

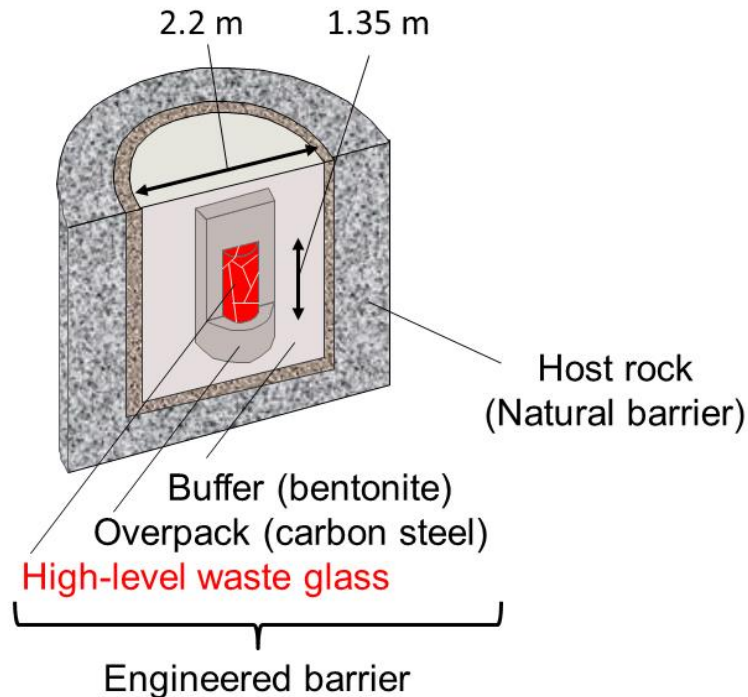


Fig.I-1 A scheme of engineered barrier system in geological disposal.

隔離や閉じ込めを損なう可能性のある事象は、自然現象によるもの（以下「自然事象」）と人間の活動によるもの（以下「人為事象」）に大別される。このうち自然事象としては、隆起・侵食作用や火山活動及び断層活動といった地形変動に加えて、腐食等に伴う人工バリアの劣化や地下水を介した放射性核種の漏出・移行（以下「地下水移行」）等が考えられる。人為事象としては、掘削や地下利用等による処分場の損傷やガラス固化体への人の接近が考えられ、このような人為事象のことを人間侵入という。

このうち人間侵入については、侵入を誘引するような天然資源が有意に存在する場所を避け、深い地中に処分場を設置することに加えて、閉鎖した処分場を人が掘削すること等を制限する制度的な措置¹を講じることによってその発生が防止され、人間侵入が発生する可能性は想定し得ないほど低いと考えられることから、基本的には人間侵入を想定した安全評価を行う必要はないと考える。

一方、自然事象については、特に人工バリアの劣化や地下水移行は長期的には発生することが想定されるため、これらの事象によってガラス固化体に含まれる放射性核種が生活環境に達する可能性を考慮した安全評価を行う必要がある。

被ばくの可能性が継続する以上、安全評価は、長半減期核種が減衰するまでの数万年を超える時間スケールが対象となるため、評価には大きな不確かさが伴う。これは、特に長期の時間スケールでは地形変動や地質環境の変化などの不確かさが大きくなるためである。

¹ ; 特定放射性廃棄物の最終処分に関する法律に基づき、処分施設の敷地及びその周辺の区域並びにこれらの地下について一定の範囲を定めた立体的な区域を保護区域として指定し、一般公衆が土地を掘削することなどを制限することができる。

これまで、処分場の閉鎖後の安全評価に関する研究が精力的に実施されているが、良く見受けられる評価結果としては、横軸を時間の対数、縦軸を公衆の被ばく線量として線量ピークの高さに注目したものである。そこでは往々にして、多重バリアシステムの各要素に求められるべき安全機能の重要性や時間スケールに応じて評価の不確実さに差があることが無視され、例えば、ある人工バリアの性能を向上させても数十万年後の地上の公衆の被ばく線量ピークの計算結果がさほど変わらないので有効な対策ではない、といった考えも見受けられる。しかし、時間経過とともに増大する不確実さが安全評価を難しくしているのであれば、時間スケールに応じて不確実さが異なることを無視し、1,000 年と 100,000 年の話を混同すべきではなく、“時間軸を対数スケールにした公衆の線量計算結果を安易に語らない”という認識が必要と考える。

地上の公衆に対する放射線影響を評価することのみによって地層処分の安全性を判断するのであれば、人工バリアに漏出抑制の措置を講じなくても、天然バリアによる放射性核種の移行抑制や河川等での希釈により公衆の被ばくが低減されればよいことになる。しかし、リスク低減の観点や環境防護の観点からは、例えば数百年、数千年間あるいはそれ以降の期間について、ガラス固化体や人工バリアにより放射性核種の漏出を防止することや、天然バリアへの放射性核種の漏出をできるだけ抑制するための最善の設計を講じることも重要と考える。このような漏出抑制のための最善の設計を講じることによって、放射性核種の生活環境への移行を著しく遅延させることが可能と考えられることから、その期間の安全性のみならず、数万年を超える超長期の安全性を向上させるベースともなり得るはずである。

また、ガラス固化体に含まれている放射能の大部分を占めるのは Sr-90 や Cs-137 といった半減期が 30 年程度の短半減期核種であることから¹⁾、これらが多く存在し比較的风险が高い状態の期間については、短半減期核種を人工バリア内で減衰させることによって、天然バリアに依存しなくても人工バリアのみでも安全が確保できるという深層防護的な考え方をとることが重要と考える。

加えて、ガラス固化体の崩壊熱により温度が比較的高い期間は、数万年や数十万年の時間スケールに比べると比較的短い時間スケールではあるものの、ガラス固化体を含む人工バリア領域の熱－水理－応力－化学の現象が複雑に連成した状態であると考えられることから、このような状態の期間（以下「過渡期間」）においてはできるだけ放射性核種の溶出可能性を抑えておくことが、その後の時間スケールにおける安全評価の不確実さを低減する上でも重要と考える。

仮に、このような人工バリアによる設計上の措置が数十万年後の公衆の線量計算結果にほとんど影響を及ぼさないとしても、数百年あるいは数千年間の漏出抑制の性能を向上させることや、こうした時間スケールでの漏出抑制についてより信頼性の高い評価を行うことは地層処分の安全性と信頼性を向上させる上で重要な役割を果たす。

これは“現時点及び予測可能な将来を考えたときにその限りで最善の手段を技術的に講じておくことが、遠い将来の人々及び環境を防護する上で最も合理的”という適用可能な最善技術（Best Available Technique; BAT）の思想であり、頑健な多重バリアシステムとするための一つの考え方として、海外の規制当局においてもその検討の

重要性が示されている。

地層処分の事業者は BAT の思想で頑健なシステムを構築すべきであるし、規制当局も BAT の評価をより明確化するために、時間スケールをふまえた施設の設計基準を用意しておくことが必要である。これらは、地層処分の安全性について社会からの信頼を得る上でも重要と考える。処分場の閉鎖後において、時間スケールに応じて求められる基本的な安全機能を有する多重バリアシステム設計の考え方についての概念を Fig.I-2 に示す。

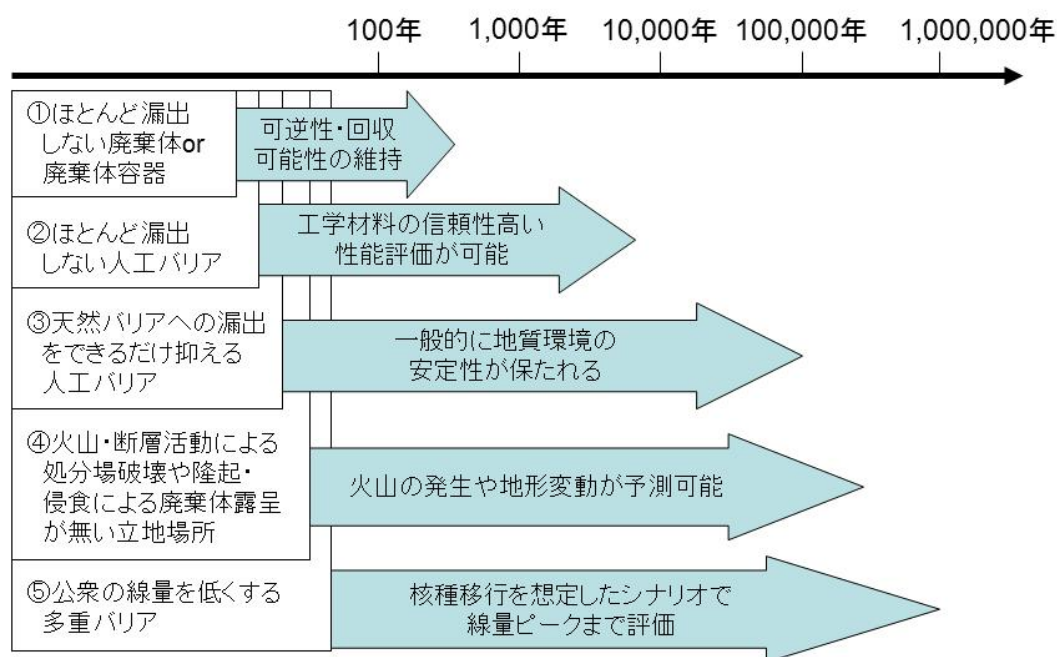


Fig.I-2 A scheme of design criteria of a multiple barrier system consists of basic safety functions and their performances at post closure of geological repository.

2. 地下水移行シナリオとガラス固化体に期待される安全機能

Fig.I-2 に示した処分場の閉鎖後における基本的な安全機能のうち、①～③は人工バリア、④は適切な立地点の選定、⑤は人工バリアと天然バリアの組み合わせによってそれぞれ担保される。ここで、人工バリアとしては、第 1 節に示した OP や緩衝材が挙げられるが、これに加えて、放射性廃棄物そのものであるガラス固化体についても、内包する放射性核種の溶出を抑制する人工バリアとしての機能（以下「溶出抑制機能」）が期待されている¹⁾。

ガラス固化体は、放射性核種を化学的に安定な酸化物のマトリクス中に原子レベルで固定化（固溶）した非晶質のガラスであることから、何らかの外力によって損壊した場合でも、放射性核種はガラスのマトリクス（以下「ガラスマトリクス」）中に保

持され、このガラスマトリクスが溶解／変質することによって消失しない限り、放射性核種が外部に漏出することはない。これは、金属製の OP や緩衝材などの他の人工バリアと性質を異にするガラス固化体の特徴である。

火山・断層活動による処分場の破壊や、隆起・侵食作用によるガラス固化体の地上への近接・露呈といった自然事象が想定されない場所や深度を選定して処分場を設置すれば、ガラス固化体に含まれる放射性核種の生活環境への到達が想定される主たるプロセスは、地下水移行であると考えられている¹⁾。すなわち、緩衝材に地下水が染み込み、OP が腐食して貫通口が空いた後、ガラス固化体に地下水が接触し、ガラス固化体の溶解／変質が生じ、それに伴い放射性核種が溶出することが想定される。

このように、放射性核種の溶出はガラス固化体の溶解／変質に伴って生じることから、その溶解／変質速度（以下「溶解速度」）は、人工バリアとしてのガラス固化体の溶出抑制機能の性能を決める重要なパラメータとなる。

3. ガラス固化体の溶解速度

ガラス固化体は、シリカ (SiO_2) やホウ酸 (B_2O_3) を主成分とした“網目”と呼ばれる非晶質の構造を有するホウケイ酸ガラスを母材とし、この網目の中にナトリウム (Na) などの修飾元素や廃棄物元素（放射性核種）などが取り込まれている。ガラス固化体の溶解挙動は、従来から多くの研究報告のある非晶質シリカ ($\text{SiO}_2(\text{am})$) などのケイ酸塩鉱物の溶解挙動と類似している^{2,3)}。すなわち、Fig.I-3 に示す有限量の水溶液中に浸漬したガラスの溶解／変質量と時間との関係のように、ガラス固化体からみて溶液中の溶存 Si（ケイ酸 (H_4SiO_4 ））が十分未飽和で化学親和力が大きい条件では、網目構造を形成する Si-O 結合の加水分解反応による切断や、ケイ酸の脱離などによるガラスマトリクスの溶解（以下「マトリクス溶解」）が支配的となり、このような溶解が進行する状態は“Stage I”と呼ばれている。また、溶液中の溶存ケイ酸濃度が増加して飽和に近づき、ガラス固化体／溶液間の化学親和力が減少するとマトリクス溶解は抑制され、“Stage II”と呼ばれる状態に移行する。

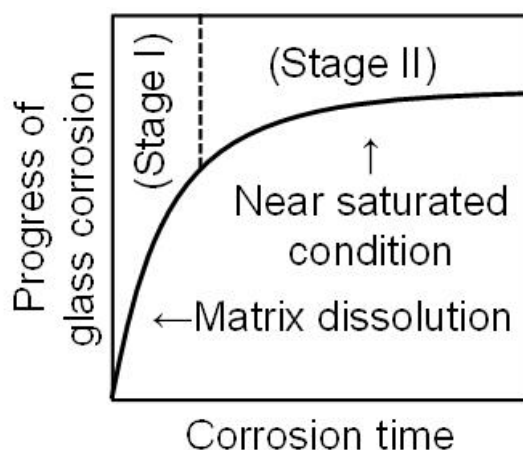


Fig.I-3 Schematic drawing of the progress of glass corrosion with corrosion time in a finite quantity of solution. The progress consists of two corrosion stages.

このような溶解特性をふまえて、ガラス固化体の溶解速度式としては、シリカの一次溶解反応速度式を基にした式(I-1)で表される速度式が提唱されている²⁾。ここで、 k_+ はガラス固化体の組成や溶液の pH、温度に依存する速度定数であり、 K と Q はそれぞれ固体の見かけの溶解度積（平衡定数）とその積を溶液中のイオンの活量を掛け合わせて算出した値、 $[H_4SiO_4]$ と $[H_4SiO_4]_{sat}$ はそれぞれ溶液中及び飽和におけるケイ酸の活量である。飽和から遠く化学親和力が大きい条件、すなわち式(I-1)の $(1 - Q/K)$ が 1 に近い条件における右辺第 1 項の pH 依存性や温度依存性については、比較的コンセンサスが得られている。シリカの場合は、溶液中のケイ酸活量が飽和における活量に等しくなると溶解速度はゼロになる。

$$k = k^+ \cdot \left(1 - \frac{Q}{K}\right) \cong k^+ \cdot \left(1 - \frac{[H_4SiO_4]}{[H_4SiO_4]_{sat}}\right) + r_{residual} \quad (I-1)$$

一方、ガラス固化体の場合も、溶液中のケイ酸の活量が高くなると溶解速度は低下し、ガラス固化体からの Si の溶出も止まるが、その後の Stage II においてもガラス固化体はホウ素 (B) や Na などの可溶性元素を溶出しながらゆっくりと溶解／変質する (Fig.I-2)。これは、ガラス固化体がシリカのように水溶液中で熱力学的平衡にはならず、式(I-1)で概念的に示している平衡定数 K が存在せず、 Q が K に達することがないためと考えられている。このゆっくりとしたガラス固化体の溶解速度は「residual rate : $r_{residual}$ 」 (残存溶解速度) とも呼ばれ、時間とともに低下することが知られている。一般的に、Stage II における残存溶解速度は Stage I のマトリクス溶解速度に比べて非常に小さい³⁾が、溶液組成や pH 等の条件により変化すると考えられる。

地層処分が計画されている 300 m 以上の深地下では通常、地表近くに比べて地下水の流れは遅く、また Fig.I-1 に示したようにガラス固化体の周りは緩衝材で覆われることから、処分環境においてガラス固化体を封入した OP に接触する地下水の流れは非常に遅いことが想定される。このような条件では、OP が腐食し地下水がガラス固化体に接触するようになった後も、短期的にはガラス固化体は主構成元素である Si の溶出にともないマトリクス溶解するものの、長期的にはガラス固化体に接触する地下水中の溶存ケイ酸濃度が高くなることによって Stage II の状態が成立し、マトリクス溶解が抑制され、残存溶解速度でガラス固化体の溶解／変質が進行すると考えられている¹⁾。

しかし、地下水の流れが非常に遅い環境であっても、ガラス固化体から溶出した Si が収着や析出等により溶液中から取り除かれると、ガラス固化体の地下水に対する化学親和力の大きい状態が維持されることによって、マトリクス溶解が抑制されない状

態が維持される可能性がある。一例として、OP の候補材である炭素鋼が腐食して生成すると考えられている酸化鉄とガラス固化体を共存させると、ガラス固化体から溶出した Si が酸化鉄に収着し溶液中から Si が取り除かれることによって、ガラス固化体の溶解が促進される現象が観察されている²⁸⁾。前述のようにマトリクス溶解速度は Stage II の残存溶解速度に比べて著しく大きいため、マトリクス溶解が長期的に維持されるか否かによってガラス固化体の性能評価の結果は大きく異なる。

一方、マトリクス溶解が継続せず抑制されることが明らかな場合は、Stage II の状態におけるガラス固化体の溶解速度をふまえた性能評価を行うことが可能となるが、その場合においても、たかだか数年程度のガラス固化体の溶解試験によって得られた残存溶解速度を単に長期に外挿するだけでは不十分である。残存溶解速度を数千年あるいは数万年といった長期の性能評価に用いるためには、その科学的根拠として、Stage II におけるガラス固化体の溶解／変質のメカニズム、特に、残存溶解速度の律速プロセスを明らかにすることが求められる。つまり、残存溶解速度を律速するプロセスを明らかにすることができれば、そのメカニズムが変わってしまうような環境変化がない限りは、実験的に得られた残存溶解速度を長期の性能評価に用いることが可能となる。

4. 本研究の目的

以上をふまえて本研究では、以下の事項を明らかにすることを目的とした実験的研究及び解析を行い、長期の性能評価におけるガラス固化体の溶解速度の設定にあたって必要となる、様々な処分環境におけるガラス固化体の溶解／変質の体系的評価のための手法を提示する。

- 処分環境におけるケイ酸塩の生成が長期的にマトリクス溶解を維持する可能性
- マトリクス溶解が抑制された条件でのガラス固化体の溶解速度を律速するプロセス

II. 処分環境におけるケイ酸塩の生成が長期的にガラスマトリクスの速い溶解を維持する可能性

第 I 章で述べたように、ガラス固化体から溶出した Si が収着、析出するなどして地下水中から取り除かれると、式(I-1)の Q が K に比べて小さい状態、すなわちガラス固化体の地下水に対する化学親和力の大きい状態が維持されることにより、ガラス固化体のマトリクス溶解が抑制されない可能性がある (Fig.II-1)。

例えば、必ずしも処分環境で想定される地下水条件というわけではないが、Na イオン濃度の高いアルカリ性溶液中では、ガラス固化体の溶解に伴い、ガラス固化体表面近傍においてゼオライト系のケイ酸塩である analcime ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) が二次鉱物として生成し溶液中から Si が速やかに消費され、ガラス固化体の溶液に対する化学親和力の大きい状態が維持されることにより、ガラス固化体のマトリクス溶解が抑制されない現象が生じることが知られている^{4,7)}。これは、上述したように、ガラス固化体が水溶液中で熱力学的に平衡にはならず、ガラス固化体から溶出した Si は熱力学的により安定なケイ酸塩として析出すること、また、二次鉱物としての analcime はガラス溶解を抑制する保護膜として機能しないことによる。こうした現象は地下水の流れが非常に遅い環境においても起こり得るため、ガラス固化体の性能評価にあたっては、処分環境を考慮して、このような反応が生じる可能性の有無を判定し、可能性がある場合はその影響を考慮したガラス固化体の溶解速度を用いる必要がある。

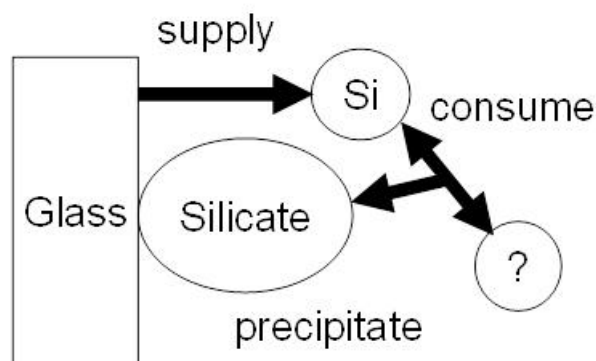


Fig.II-1 Schematic drawing of the enhancement of glass corrosion induced by the consumption of dissolved Si as a result of formation of silicates.

本章では、我が国の処分環境においてガラス固化体に接触する地下水中に含まれる成分や共存物質として、ガラス溶解挙動に大きな影響を及ぼす可能性のあるマグネシウム (Mg) イオン、セメント成分及び金属鉄に着目し、ケイ酸塩の生成によってガラス固化体のマトリクス溶解が維持される可能性について検討した。

1. 脱イオン水中で生成するケイ酸塩がガラス固化体の溶解／変質に及ぼす影響

処分環境においてガラス固化体に接触する地下水中に含まれる成分や共存物質がガラス固化体の溶解／変質に及ぼす影響の検討の基礎とするため、これら成分や共存物質が存在しない脱イオン水中でのガラス固化体の溶解試験（以下「浸出試験」）を行い、ガラス固化体の溶解／変質に伴い生成するケイ酸塩を観察するとともに、ケイ酸塩の生成がガラス固化体の溶解／変質に及ぼす影響を調べた。

1. 1 実験方法

わが国の標準模擬ガラス固化体として開発された P0798 タイプ模擬ガラス固化体（以下「ガラス固化体」）の外観写真と、配合組成を酸化物換算したものをそれぞれ Fig.II-1-1 と Table II-1-1 に示す。Fig.II-1-1 に示すように、ガラス固化体の外観は不透明の黒色であり、Fig. II-1-2 に示すように X 線回折（XRD）プロファイルが非晶質物質特有の低角度側のゆるやかな単一ピーク（ハロー）のみを表すことから、一般的なガラスと同様の非晶質な物質であることがわかる。



Fig.II-1-1 P0798 type simulated high-level waste glass.

Table II-1-1 Chemical compositions of P0798 type simulated high-level waste glass (weight %).

Oxide	wt%
Al ₂ O ₃	5.00
B ₂ O ₃	14.2
CaO	3.00
CeO ₂	3.34
Fe ₂ O ₃	2.04
Li ₂ O	3.00
MoO ₃	1.45
Na ₂ O	10.0
Nd ₂ O ₃	1.38
SiO ₂	46.6
ZnO	3.00
ZrO ₂	1.46
Other	5.53
Total	100

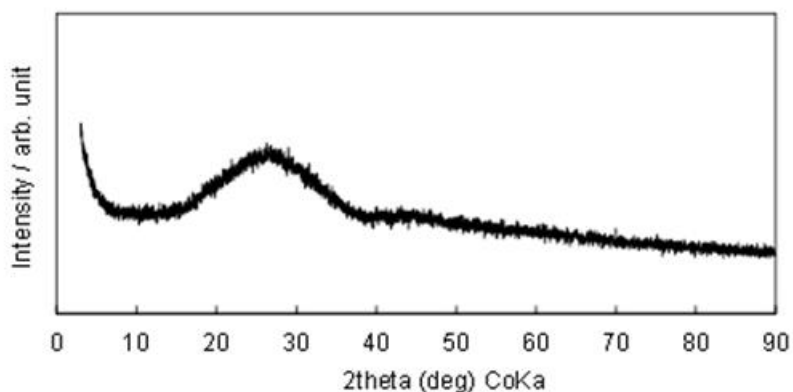


Fig.II-1-2 X-ray diffraction patterns of P0798 type simulated high-level waste glass.

The glass shows a broad halo peak, characteristic of amorphous phase.

5.0 mm×5.0 mm×2.0 mm のクーポン状に成型したガラス固化体試料を用いて、脱イオン水中での浸出試験を実施した。

浸出試験の概略図と試験条件を Fig.II-1-3 に示す。大気雰囲気中において、ガラス固化体試料と 40 ml の脱イオン水をテフロン製の試験容器に入れ密封したものを複数個用意し、サンプリング日毎に一つずつ取り出す方式とした。テフロン容器は、

Materials Characterization Center の標準浸出試験法（MCC 法）⁸⁾にしたがって洗浄したものを使用した。密封した試験容器の重量を測定した後に、温度調整した恒温器内で最大約 420 日間静置した。

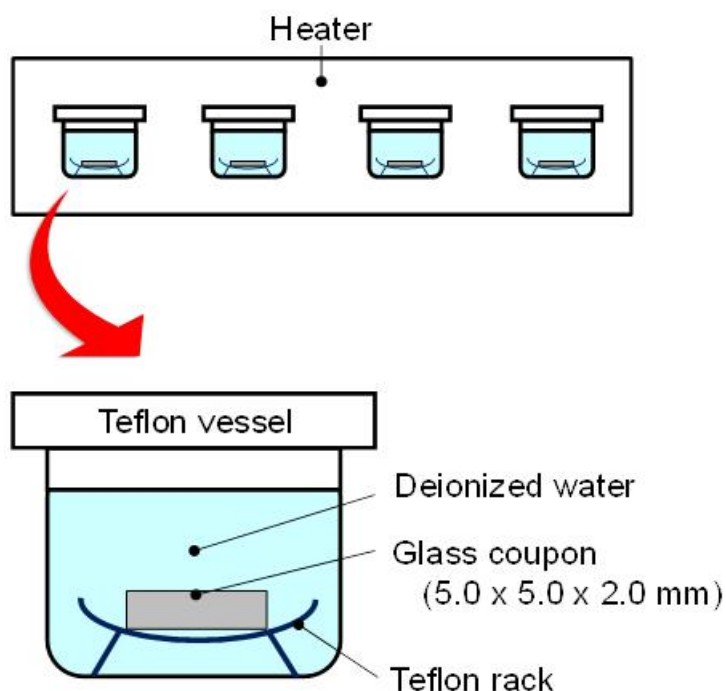


Fig.II-1-3 Schematic drawing of the static leach tests using simulated HLW glass in deionized water in atmosphere.

所定の期間ごとに恒温器から取り出した試験容器を密封したまま室温まで自然放冷した。放冷後、試験容器の重量を測定して、浸出液の漏れや蒸発による有意な重量減が無いことを確認した後に、試験容器の蓋を開け、浸出液の pH を pH メータによって測定した。その後、浸出液を公称孔径 0.45 μm のフィルタでろ過し、ろ液を 1.0 %硝酸溶液に調整して元素濃度測定用試料とした。浸出液中元素濃度の定量には、誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP-AES）を使用した。

次に、ガラス固化体の溶解／変質後のガラス固化体表面の観察・分析を行うため、以下の手順で観察用試料を調製した。

浸出試験後速やかにガラス固化体試料を取り出し、エタノール中に浸漬してガラス固化体表面部分に含まれる水をエタノールに置換した。その後、エタノール中に浸漬したガラス固化体にエポキシ樹脂を流し込み、エタノールを樹脂に置換・硬化することによって、ガラス固化体表面部分を固定した。

樹脂で固めたガラス固化体試料をガラス固化体表面と垂直方向に切断、スライスしたものを、走査型電子顕微鏡（SEM）及びエネルギー分散型 X 線分析（Energy dispersive X-ray spectrometry; EDS）用の観察用試料とした。また、この試料のガラス固化体表面部分を ultramicrotomic technique^{9,10)}を用いて 100 nm 以下の厚さに調製したものを透過型電子顕微鏡（TEM）用の観察用試料とした。試験条件を

Table II-1-2 に示す。

Table II-1-2 Leach test conditions.

- Glass type	P0798 type simulated high-level waste glass
- Shape of glass sample	Coupon (5.0 mm×5.0 mm×2.0 mm)
- Leachant	Deionized water
- Volume of leachant	40 ml
- Glass surface per leachant volume ratio (S/V)	2.25 m ⁻¹
- Test temperature	90 °C
- Test duration	3, 7, 14, 28, 56, 91, 180, 423 days

1. 2 実験結果および考察

浸出液 pH の時間変化を Fig.II-1-4 に示す。試験期間中における浸出液 pH は、試験開始初期に約 5.5 から約 9 に上昇し、その後 56 日目まで若干上昇した後は、試験期間をとおして約 9.3 で維持されていることがわかる。

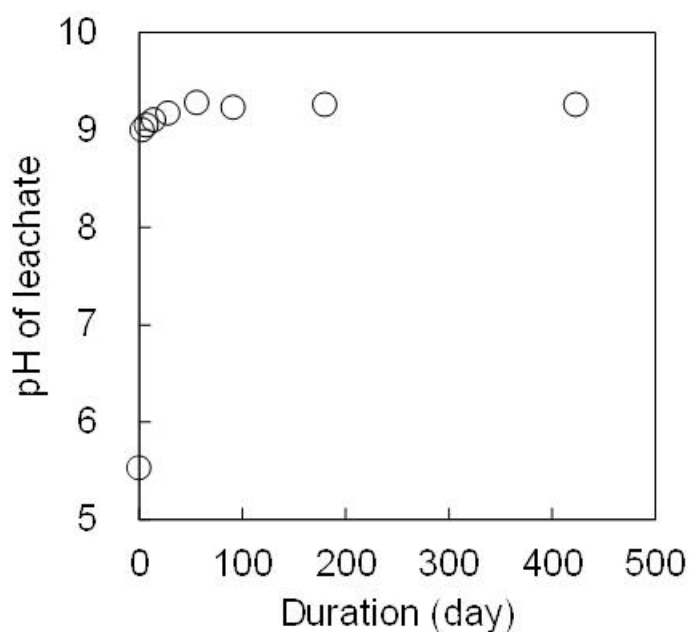


Fig.II-1-4 pH's of the leachates as a function of corrosion time in deionized water at 90 °C.

浸出液中における Si 濃度と時間の関係を Fig.II-1-5 に示す。Fig.II-1-5 より、浸出液中 Si 濃度は、試験開始後 56 日目までほぼ一定速度で増大しており、56 日目以降は試験期間をとおしてほぼ一定の濃度で維持されていることがわかる。56 日目以

降における浸出液中 Si 濃度は約 130 mg/l で、第 I 章で述べた $\text{SiO}_2(\text{am})$ の溶解度に近い値である。

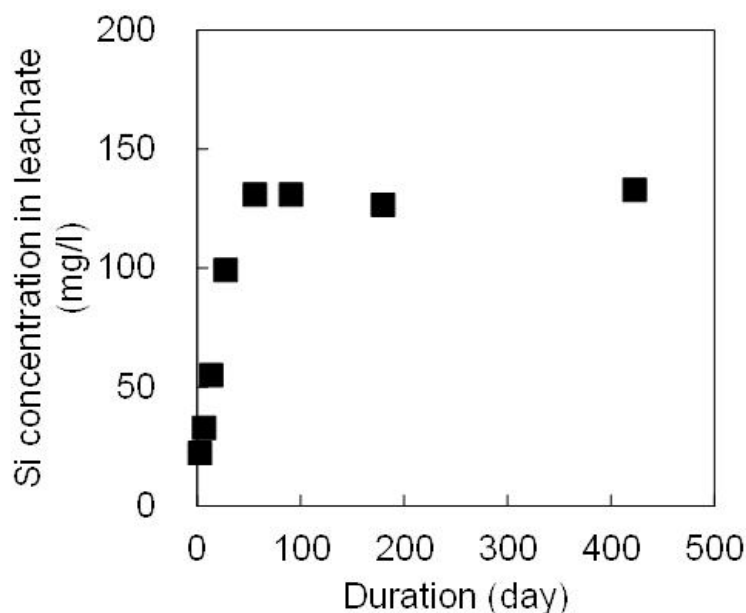


Fig.II-1-5 Si concentrations in the leachates as a function of corrosion time in deionized water at 90 °C.

また、Si とナトリウム (Na) の浸出量を、式(II-1-1)で定義される規格化質量損失 (Normalized Elemental Mass Loss、以下「 NL 」) によって整理した結果を Fig.II-1-6 に示す。 NL は、各元素の浸出量をガラス固化体中の元素含有率と表面積で除した値であり、ガラス固化体から浸出した元素の溶液中への溶け出し易さを比較する指標となる。ガラス固化体が均一に溶解し、溶液中で再析出等を生じなければ、全ての元素についてこの NL が同じ値となる。

$$NL_i = \frac{m_i}{f_i \cdot SA} \quad (\text{II-1-1})$$

ここで、 NL_i : 元素 i の規格化質量損失 (g/m^2)

m_i : 浸出した元素 i の質量 (g)

f_i : ガラス固化体試料中の元素 i の質量分率

SA : ガラス固化体試料の表面積 (m^2)

Fig.II-1-6 より、浸出開始後 14 日目までは Si と可溶性元素である Na の NL は同等であるが、その後は Na の NL に比べて Si の NL が低い値で推移している。この結果から、試験開始後初期においては、ガラス固化体は均一に溶解したものの、その後はガラス固化体が均一に溶解していないか、もしくはガラス固化体から浸出し

た Si が溶液中で再析出等を生じていることが推察される。また、浸出開始後 56 日目までは Na の NL が直線的に増大している。Na は可溶性元素であり、ガラス固化体が溶解／変質した領域に含まれている Na のほとんどは溶液中に溶け出しているものと考えられることから、56 日目までガラス固化体の速い溶解が生じたことが分かる。

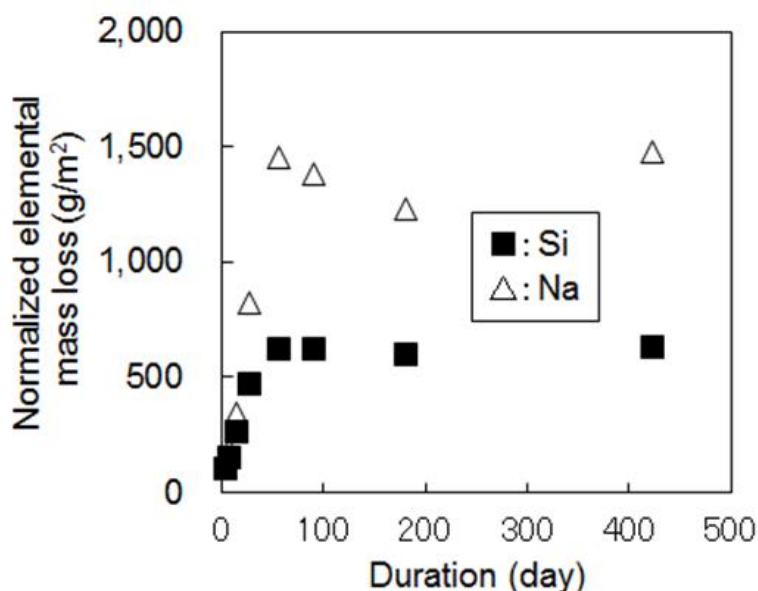


Fig.II-1-6 Normalized elemental mass losses of Si and sodium (Na) ion concentration in the leachates as a function of corrosion time in deionized water at 90 °C.

90℃の脱イオン水中に 423 日間浸漬したガラス固化体試料表面の断面を SEM で撮影した反射電子像と、Si 及び Na の EDS プロファイルを図.II-1-7 に示す。Fig.II-1-7 から、ガラス固化体表面には厚さ 60～70 μm の変質した領域（以下「変質層」）が形成していることがわかる。また、ガラス固化体の主構成元素である Si はガラス固化体と変質層の境界に濃縮し、表面に向かって徐々に減少しているが、可溶性元素である Na は変質層中にはほとんど残っていないことがわかる。この結果は Fig.II-1-6 に示した Na と Si の NL に差が生じている結果と整合している。

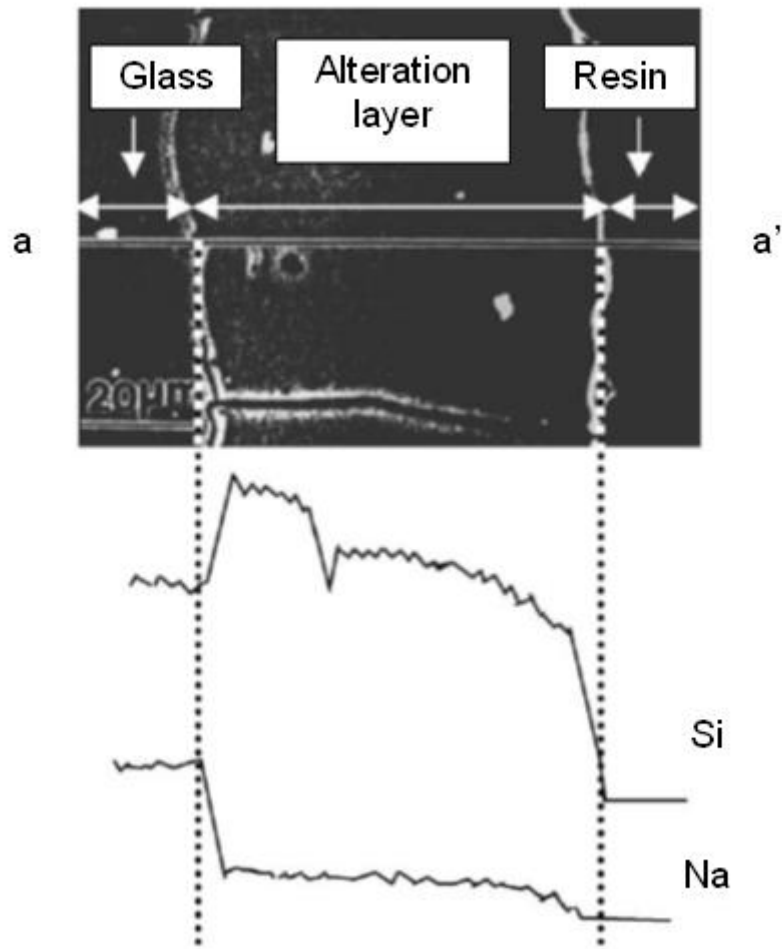


Fig.II-1-7 Back-scattered electron micrograph of cross-section of the alteration layer of 423 days leached glass specimen in deionized water at 90 °C and EDS line profiles for silicon and sodium along the line a - a'.

試験期間と変質層の厚さとの関係を Fig.II-1-8 に示す。Fig.II-1-8 から、変質層は試験開始後 56 日目まではほぼ一定速度で約 60 μm の厚さに成長している。56 日目以降は変質層の成長速度が低下し、試験期間をとおしてほぼ一定の厚さで維持されていることがわかる。

Fig.II-1-5 に示した浸出液中 Si 濃度の時間変化、Fig.II-1-6 に示した Na と Si の NL の時間変化、Fig.II-1-7 に示した変質層中の Na と Si の分布及び Fig.II-1-8 の結果から、56 日目までは Stage I の状態でガラス固化体のマトリクス溶解が進行し、液中 Si 濃度が飽和に近づいた 56 日目以降は溶解速度が著しく低下して Stage II の状態となったことが推察できる。

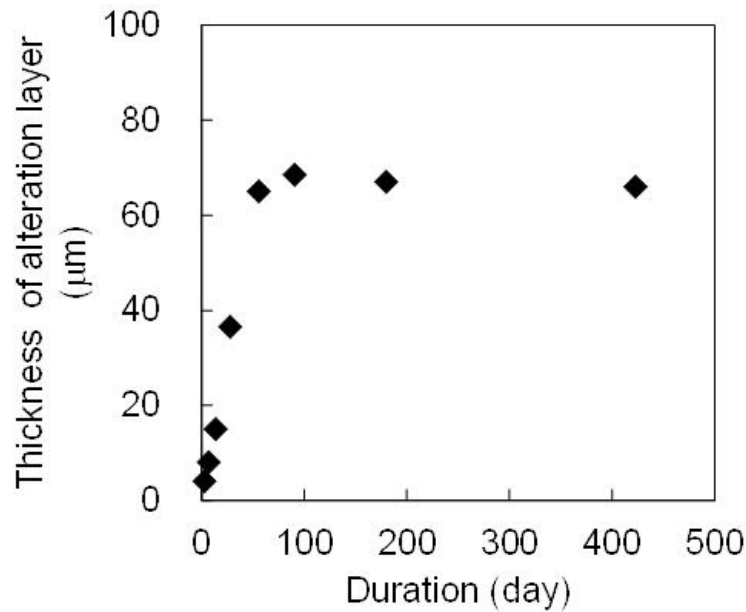


Fig.II-1-8 Thickness of alteration layer of the leached glass as a function of corrosion time in deionized water at 90 °C.

SEMによる観察結果をもとにしたガラス固化体表面部分の模式図を Fig.II-1-9 に示す。変質層 (Altered layer) は斑状の相 (Mottled phase) と幅約 400 nm にわたる繊維状の物質 (Fibrous minerals) とから成っており、繊維状物質は斑状の相の領域 (以下「斑状層」) 内にも部分的に観察された。繊維状物質は斑状の相の領域の外側により多く存在しており、ガラスとの境界付近にはほとんど観察されなかった。

これらの観察結果から、繊維状物質の生成には十分な水が必要であるため、斑状層内への水の浸透量に応じて繊維状物質が生成したものと推察された。

また、繊維状物質がほとんど存在していない領域の斑状層と、繊維状物質が濃集している領域について、EDS を用いて元素分析を行った結果を Fig.II-1-10 に示す。Fig.II-1-10 より、斑状層も繊維状物質も Si に富んでいることがわかる。

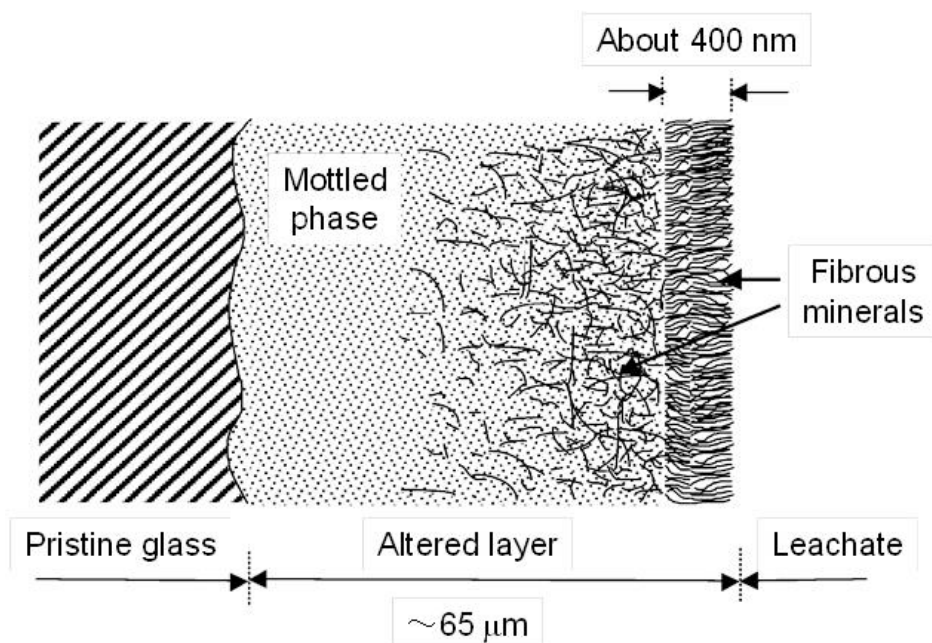


Fig.II-1-9 Schematic feature of alteration layer of the glass leached for 423 days in deionized water at 90 °C.

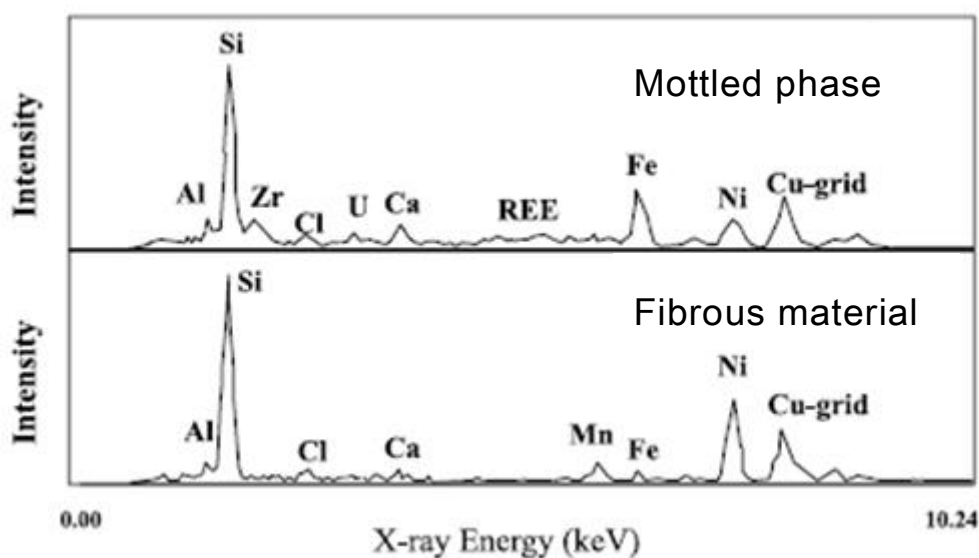


Fig.II-1-10 EDS profiles of mottled phase and fibrous material in alteration layer of the glass leached for 423 days in deionized water at 90 °C.

繊維状物質の TEM 写真を Fig.II-1-11 に示す。Fig.II-1-11 から、繊維状物質は層状物質であり層間が約 1.4 nm であることがわかる。また、局所電子線回折(selected-area electron diffraction; SAED) によって、この層は (001) 面であることも確認した。

層間 1.4 nm の Si を主成分とする物質としては、粘土の一種であるスメクタイト系鉱物が知られている¹¹⁾。また、既往研究においても、本試験と同様の 90℃でのガラス固化体の浸出試験においてスメクタイト系鉱物の一種^{12,13)}である nickel-nontronite や

chlorite の生成が確認されている¹⁴⁾。さらに、Fig.II-1-10 に示したように、繊維状物質には Si が多く含まれている。

これらの結果から、繊維状物質はスメクタイト系鉱物であることが推察できる。

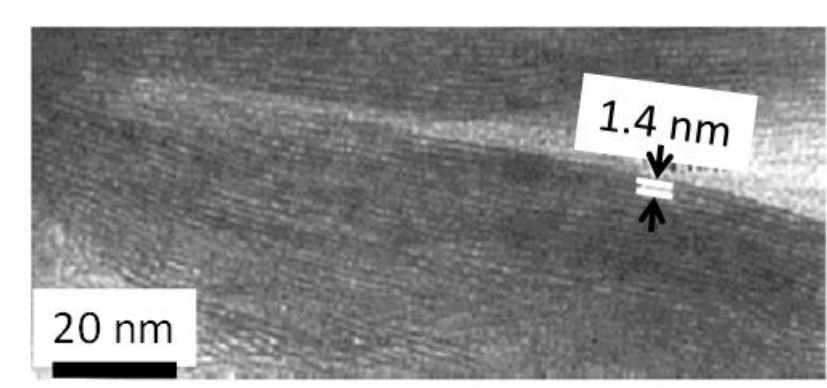


Fig.II-1-11 Transmission electron micrograph of the fibrous minerals that grew in the alteration layer of the glass leached for 423 days in deionized water at 90 °C.

以上をふまえると、脱イオン水中においては、ガラス固化体の溶解／変質に伴いケイ酸塩の一種であるスメクタイト系鉱物が生成するものの、溶存 Si 濃度は $\text{SiO}_2(\text{am})$ の溶解度、すなわち第 I 章の式(I-1)に示した一次溶解反応式における飽和濃度近くにまで上昇するため、その後はガラス固化体のマトリクス溶解が抑制されることがわかる。

また、スメクタイトは第 I 章で示した人工バリアの一つであるベントナイトの主成分でもあり、透水性が低く物質移行を抑制する特徴を有している。したがって、スメクタイトがガラス固化体表面に二次鉱物として生成すると、前述の analcime とは異なり、ガラス固化体の溶解を抑制する保護膜として機能するものと考えられる。

以上のことから、ガラス固化体の溶解／変質に伴うケイ酸塩の生成が必ずしも Fig.II-1 に示したような溶解／変質の促進をもたらすわけではなく、ケイ酸塩の種類に依ってガラス固化体の溶解／変質に及ぼす影響が大きく異なることがわかる。

2. Mg イオンがガラス固化体の溶解／変質挙動に及ぼす影響

処分場の立地点によっては様々な組成の地下水が存在することが想定されるが、これらのうち海水系地下水や石灰岩系地下水中には比較的高濃度の Mg イオンが含まれている。Mg イオンと Si が化合することによって生成する sepiolite

($\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_6(\text{OH})_4$) や chlorite ($\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{SiO}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$)、saponite ($(\text{Ca},\text{Na})_{0.33}\text{Mg}_3(\text{Si}_{3.67}\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) など、いくつかのマグネシウムケイ酸塩鉱物は、処分環境で想定される 100℃以下の水溶液中において熱力学的に安定であることから、Mg イオン濃度の高い地下水環境下ではこれらのマグネシウムケイ酸塩鉱物が生成することによってガラス固化体から溶出した Si が消費され、ガラス固化体の溶出抑制機能に影響を及ぼす可能性が考えられる。

そこで、Mg イオンがガラス固化体の溶解／変質挙動に及ぼす影響を調べるため、模擬ガラス固化体を用いて、Mg イオンを含む溶液中におけるガラス固化体の浸出試験を実施した。

2. 1 実験方法

第 1 節の Fig.II-1-1 及び Table II-1-1 に示したガラス固化体を乳鉢で粉砕し、ふるいを用いて粒径 75-150 μm に整粒した。整粒したガラス固化体をエタノール中で超音波洗浄し、ガラス固化体に付着した微細な粉末を取り除いた後、40℃の恒温器内で乾燥したものを試験用試料とした。乾燥した後の粉末状のガラス固化体試料について、窒素ガスを用いた BET1 点法によって比表面積を測定し、0.054 m^2/g の値を得た。

以上のように調製した粉末状ガラス固化体試料を用いて、Mg イオンを含む溶液中における浸出試験を実施した。浸出試験の概略図と試験条件を Fig.II-2-1 に示す。

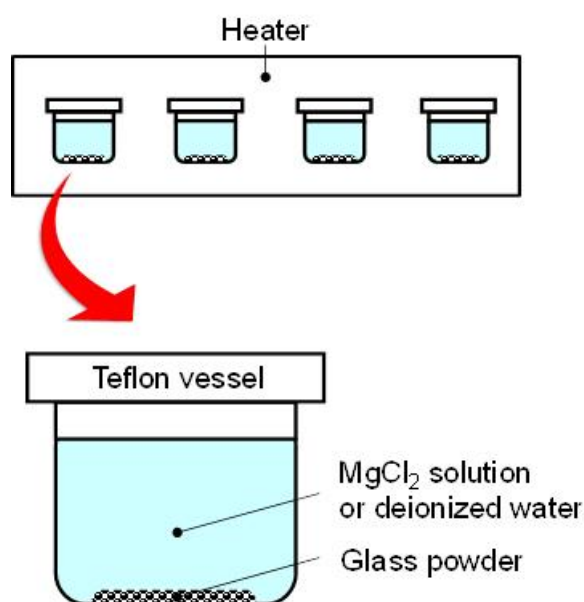


Fig.II-2-1 Schematic drawing of the static leach tests using simulated HLW glass in MgCl_2 solutions in atmosphere.

試験溶液としては、脱イオン水に塩化マグネシウム (MgCl_2) を加えて Mg イオン濃度が所定の濃度となるように調整した溶液を用意した。ここで、我が国の降水系や海水系の地下水や間隙水中の Mg イオン濃度は、0.1～数十 mg/l 程度が想定されているが¹⁾、 Mg イオンの影響を観察しやすくするために、本試験では初期 Mg イオン濃度を 1,000 mg/l (0.04 mol/l) 及びその 1/10 の 100 mg/l (0.004 mol/l) に調整した MgCl_2 溶液を試験溶液として用いた。また、比較のために、 Mg イオンを含まない脱イオン水も試験溶液として用いた。

試験溶液の調製後、大気雰囲気中において、ガラス固化体試料 1.0 g と試験溶液 10 ml をテフロン製の試験容器に入れ密封したものを複数個用意し、サンプリング日毎に一つずつ取り出す方式とした。テフロン容器は、MCC 法⁸⁾にしたがって洗浄したものを使用した。密封した試験容器の重量を測定した後に、一定温度に調整した恒温器内で最大約 100 日間静置した。試験温度については、ガラス固化体と試験溶液との反応速度をなるべく大きくして、ガラス固化体に及ぼす Mg イオンの影響を試験期間中に観察できるよう 90℃に設定した。また、我が国で想定されている地層処分の多重バリアシステム¹⁾において、ガラス固化体の外側で想定されている温度を考慮して 60℃に設定した条件でも試験を実施した。

所定の期間ごとに恒温器から取り出した試験容器を密封したまま室温まで自然放冷した。放冷後、試験容器の重量を測定して、浸出液の漏れや蒸発による有意な重量減が無いことを確認した後に、試験容器の蓋を開け、浸出液の pH を pH メータによって測定した。その後、浸出液を公称孔径 0.45 μm のフィルタでろ過し、ろ液を 1.0 %硝酸溶液に調整して元素濃度測定用試料とした。

浸出液中元素濃度の定量には ICP-AES を使用した。また、浸出試験後のガラス固化体試料の表面を、SEM/EDS を用いて観察・分析した。

試験条件を Table II-2-1 に示す。

Table II-2-1 Leach test conditions.

- Glass type	P0798 type simulated high-level waste glass
- Shape of glass sample	Powder (75 μm – 150 μm)
- Leachant	MgCl_2 solution (0.04, 0.004 mol/l)
- Volume of leachant	10 ml
- Glass surface per leachant volume ratio (S/V)	5400 m^{-1}
- Test temperature	60 °C, 90 °C
- Run	3
- Test duration	7, 14, 36, 64, 92 days

2. 2 実験結果および考察

2. 2. 1 Mg イオン濃度の依存性

ガラス固化体の溶解／変質量は、ガラスマトリクスの構成元素の一つである B の浸出量を指標とした。B は可溶性であり、ほとんどの試験条件で再析出を生じることなく浸出液中に溶けた状態で蓄積するため、B の浸出量を測定することによってガラスの溶解／変質量を定量することが可能である¹⁵⁾。B を始めとする各元素浸出量は、第 1 節の式(II-1-1)で定義した規格化質量損失 (NL) によって整理した。

90℃の条件で、初期 Mg イオン濃度が 0.04 mol/l 及び 0.004 mol/l の $MgCl_2$ 溶液中、並びに脱イオン水中の系における浸出液 pH の時間変化を Fig.II-2-2 に示す。Fig.II-2-2 より、試験期間中における浸出液 pH は、初期 Mg イオン濃度 0.04 mol/l、0.004 mol/l 及び脱イオン水条件において、それぞれ 7～8、約 9、ならびに約 10 で推移していることがわかる。0.04 mol/l の Mg イオン濃度は pH 7～8 における brucite ($Mg(OH)_2$) の溶解度を下回っており、浸出期間中の pH 変化によって brucite が析出することによる液中 Mg イオンの減少は生じていないものと考えられる。脱イオン水中に比べて Mg イオン共存下での pH が低くなっている理由は、Mg イオン共存下では、後述する Mg イオンと Si の化合が水酸化物イオン (OH^-) を消費する反応であるためであり、90℃の条件では 60℃の条件に比べて上記反応量が多いためと考えられる。

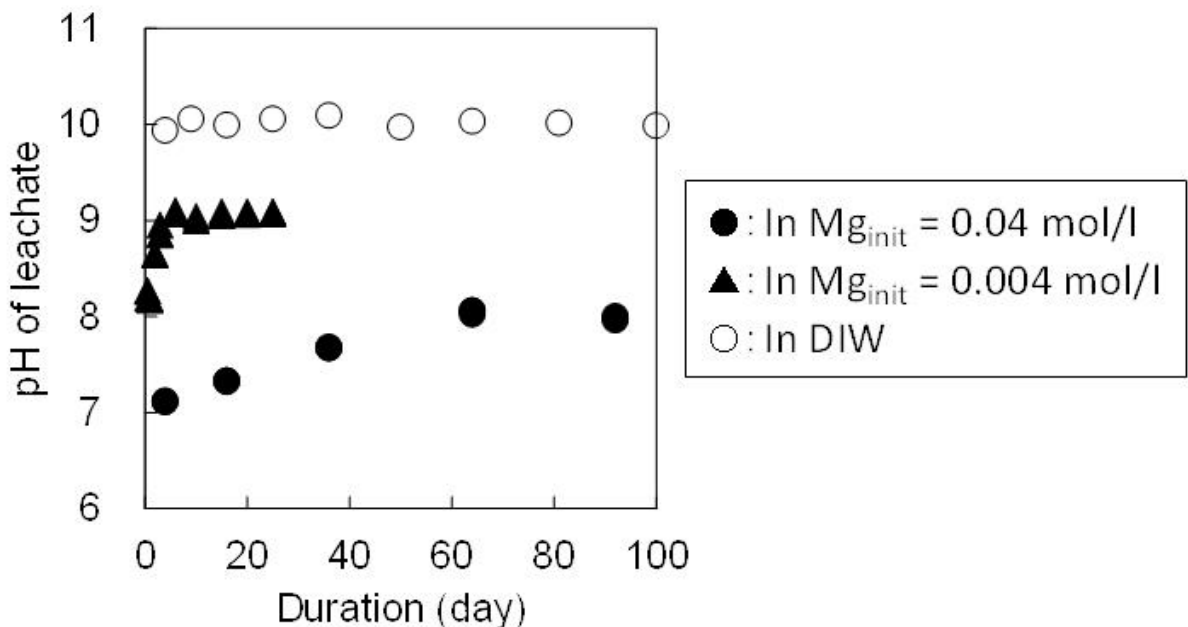
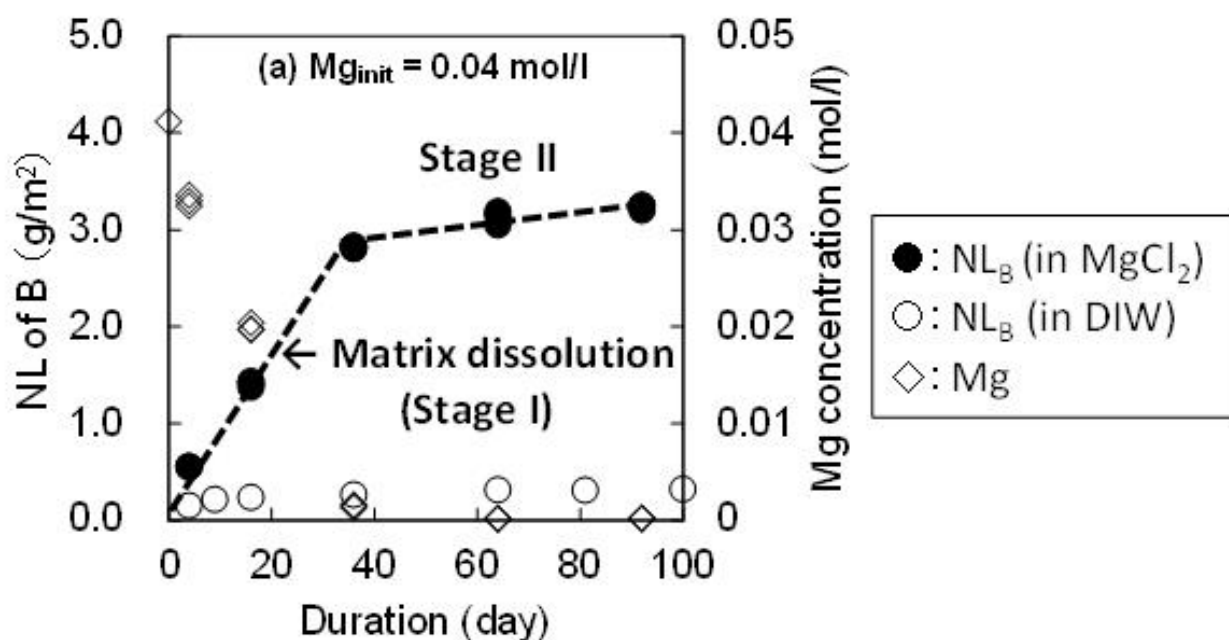


Fig.II-2-2 pH's of the leachates versus corrosion time in $MgCl_2$ solution with initial Mg concentration of 0.04 mol/l and 0.004 mol/l, and in deionized water at 90 °C.

90℃の条件で、初期 Mg イオン濃度が 0.04 mol/l の MgCl_2 溶液中における B の NL (NL_B) と Mg イオン濃度の時間変化を Fig.II-2-3 に示す。Fig.II-2-3(a)より、初期 Mg イオン濃度が 0.04 mol/l の条件では、脱イオン水中に比べてガラス固化体の溶解／変質 (NL_B が指標) が促進され、時間の経過とともに液中 Mg 濃度が減少し、約 40 日目に液中から Mg イオンが枯渇している。また、液中 Mg イオンが枯渇した後は、ガラス固化体の溶解速度が低下し、マトリクス溶解が終息して Stage II の状態となっていることがわかる。

一方、Fig.II-2-3(b)より、初期 Mg イオン濃度を 1/10 の 0.004 mol/l に調整した条件では、試験開始直後から Stage II の状態となっており、ガラス固化体の溶解／変質量は、Fig.II-2-3(a)に示した脱イオン水中と同程度であることがわかる。



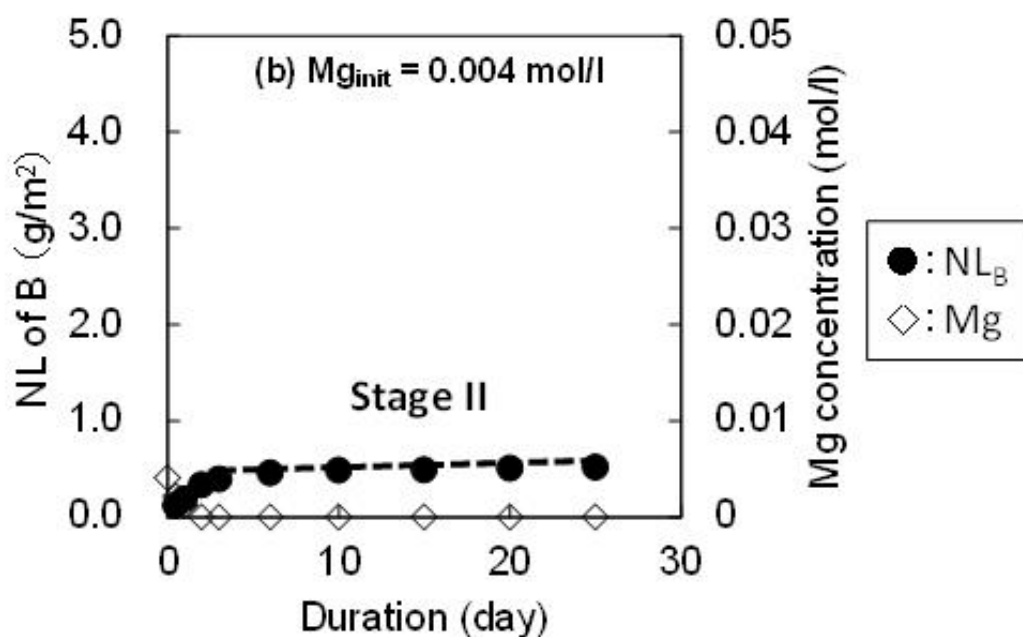


Fig.II-2-3 Normalized elemental mass losses of boron (NL_B) and Mg ion concentrations in the leachates versus corrosion time in $MgCl_2$ solutions at 90 °C.

2. 2. 2 温度依存性

初期 Mg イオン濃度が 0.04 mol/l の $MgCl_2$ 溶液中及び脱イオン水中の系における 60°C の条件での浸出液 pH の時間変化を Fig.II-2-4 に示す。

いずれの系における浸出液 pH も、試験初期において若干の違いは認められるものの、Fig.II-2-2 に示した 90°C の条件と同様に、0.04 mol/l の $MgCl_2$ 溶液中の系では約 8、脱イオン水中の系では約 10 で試験期間を通じて推移していることがわかる。

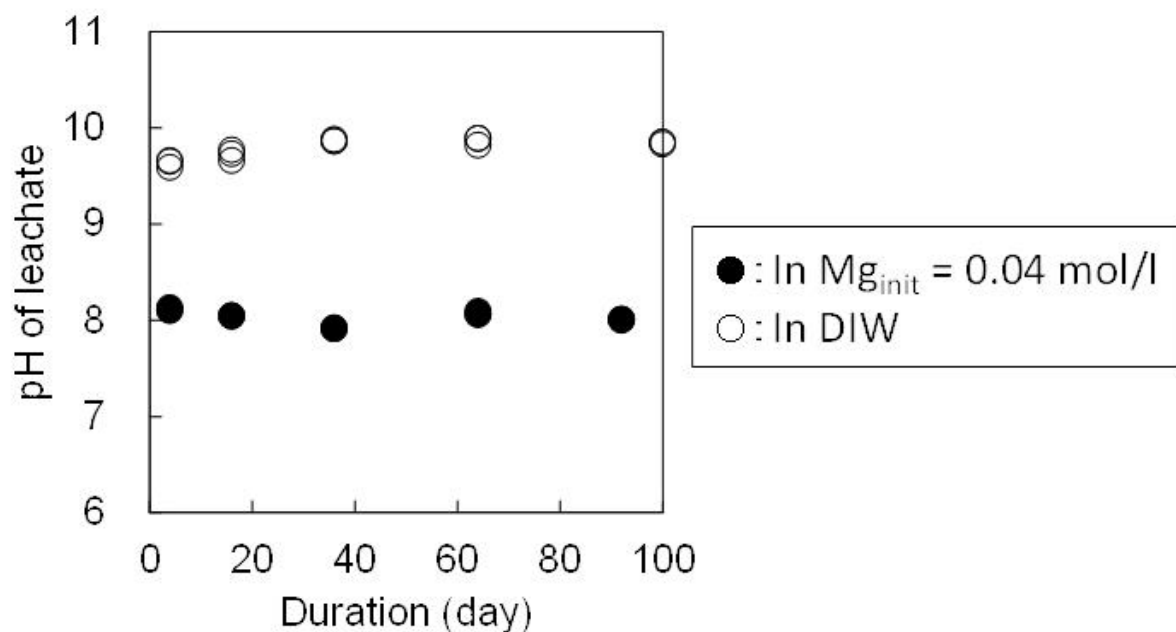


Fig.II-2-4 pH's of the leachates versus corrosion time in $MgCl_2$ solution with initial Mg concentration of 0.04 mol/l and in deionized water at 60 °C.

また、初期 Mg イオン濃度が 0.04 mol/l の $MgCl_2$ 溶液中における 60°C の条件での NLB と Mg イオン濃度の時間変化を Fig.II-2-5 に示す。Fig.II-2-5 より、 $MgCl_2$ 溶液中では、脱イオン水中に比べてガラス固化体の溶解／変質が促進され、試験期間をととして、時間の経過とともに液中 Mg 濃度が減少していることがわかる。約 90 日の試験期間中では、Fig.II-2-3(a)に示した 90°C の条件のような液中 Mg イオンの枯渇やマトリクス溶解の終息には至っていないものの、90°C の場合と同様の傾向であることがわかる。

以上の結果から、90°C と 60°C においてはガラス固化体と Mg イオン溶液との反応速度は異なるものの、ガラス固化体の溶解／変質のメカニズム（以下「溶解機構」）は同じであると推察される。

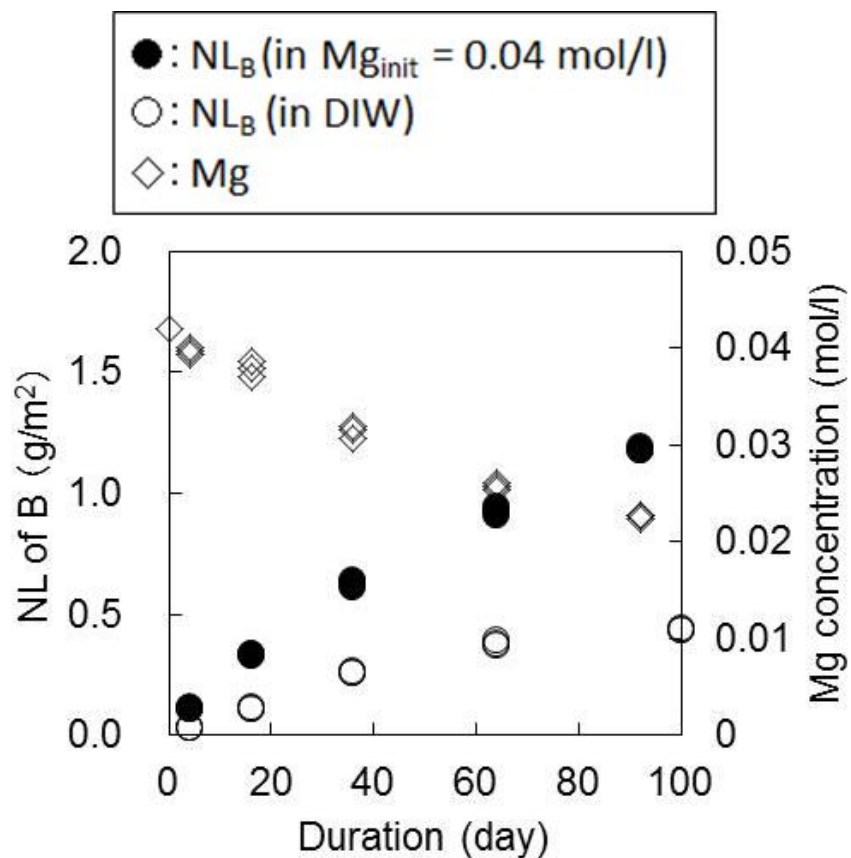


Fig.II-2-5 Normalized elemental mass losses of boron (NL_B) and Mg ion concentrations in the leachates versus corrosion time in $MgCl_2$ solutions at 60 °C.

2. 2. 3 ガラス固化体の溶解機構

初期 Mg イオン濃度が 0.04 mol/l の $MgCl_2$ 溶液中に、90°C、64 日間浸漬したガラス固化体試料の表面を SEM で観察した結果を Fig.II-2-6 に示す。Fig.II-2-6 から、ガラス固化体表面には厚さ約 1 μm の網目状の析出層が生成しており、その一部が剥がれていることがわかる。また、EDS による元素分析を行った結果、析出層の主成分は Si と Mg であることがわかった。

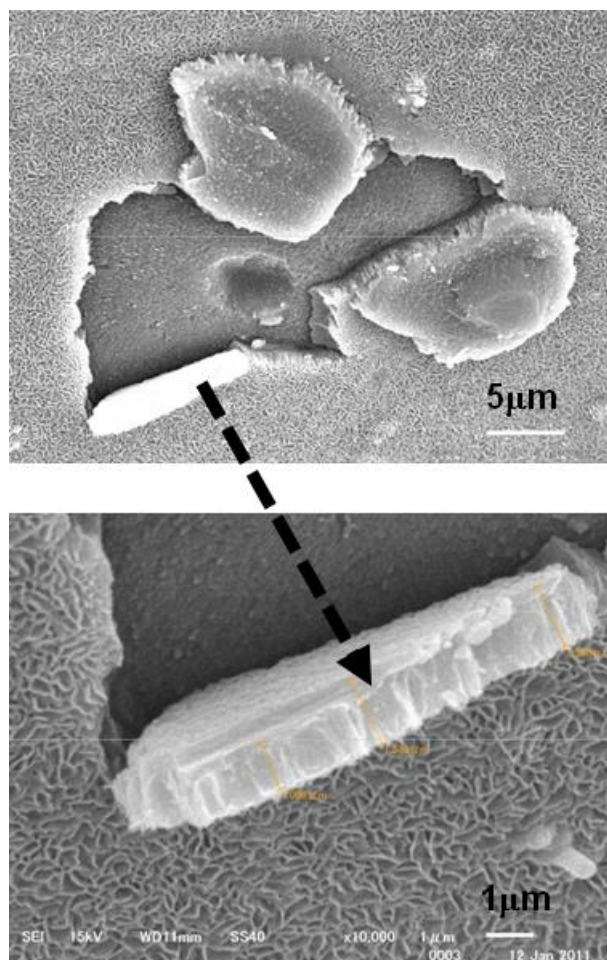


Fig.II-2-6 SEM images of the surface of the powdered glass leached in MgCl_2 solution with $\text{Mg}_{\text{init}} = 0.04 \text{ mol/l}$ at 90°C for 64 days.

It is observed that a net-like precipitate was formed on the surface of the glass and partially flaked from the glass surface.

Fig.II-2-7 は、 90°C の条件で初期 Mg イオン濃度が 0.04 mol/l の MgCl_2 溶液中における B と Si の NL 及び Mg 濃度の時間変化を示したものである。Fig.II-2-7 より、 NL_B に比べて Si の NL (NL_{Si}) は試験期間をとおして低く維持されており、これはガラス固化体が溶解／変質した領域 (NL_B に相当する領域) に含まれていた Si の大部分が溶存しておらず、ガラス固化体の表面に析出するなど、固相として残存していることを示している。これらのことから、ガラス固化体の溶解／変質に伴い Si が液中 Mg イオンと化合しマグネシウムケイ酸塩 (以下「 Mg ケイ酸塩」) を生成して、Fig.II-2-6 に示した析出層を形成していることが推察される。

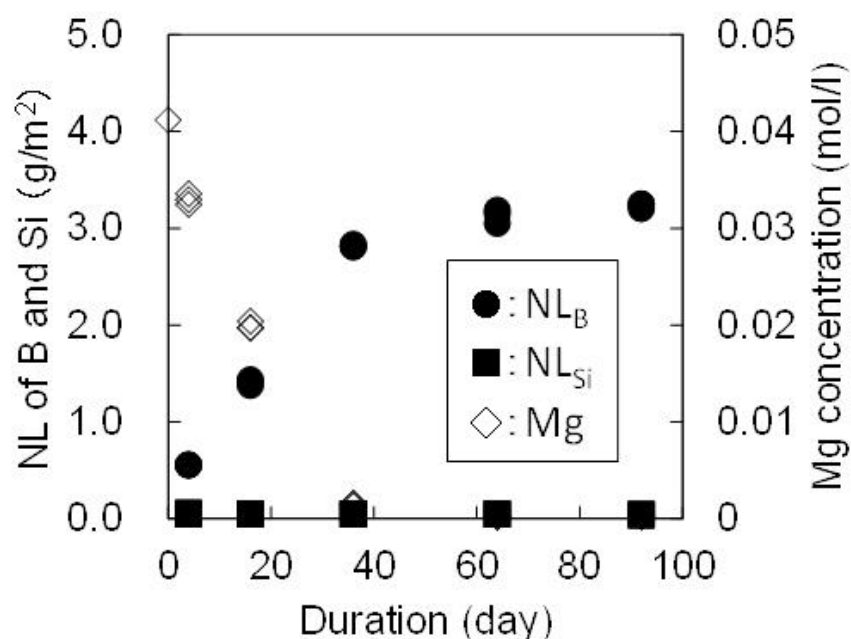


Fig.II-2-7 Normalized elemental mass losses of boron (NL_B) and silicon (NL_{Si}) and magnesium concentrations in the leachate versus corrosion time in in $MgCl_2$ solution with $Mg_{init} = 0.04$ mol/l at $90^\circ C$.

初期 Mg イオン濃度が 0.04 mol/l の $MgCl_2$ 溶液中において、ガラス固化体が溶解／変質した領域の Si の全てが液中の Mg イオンと化合して、ある一種類の Mg ケイ酸塩を生成していると仮定すると、Fig.II-2-7 の液中 Mg 量の減少分と、B と Si の NL の差から、Mg ケイ酸塩の Si/Mg モル比（以下「S/M 比」）を計算することができる。S/M 比の計算結果と代表的な Mg ケイ酸塩鉱物の S/M 比を Fig.II-2-8 に示す。

Fig.II-2-8 から、S/M 比の計算値は試験期間をとおして約 3 で推移しており、sepiolite ($Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$) などの代表的な Mg ケイ酸塩鉱物の S/M 比（ ≤ 1.5 ）よりも大きい値となっていることがわかる。ただし、ガラス固化体が溶解／変質した領域には、例えば B や Na といった可溶性元素のみが浸出し、ガラス固化体の骨格を構成する Si が残存していることも考えられる。このような場合は、析出層の S/M 比に比べて計算値は大きくなるため、Fig.II-2-8 の結果は sepiolite 等の Mg ケイ酸塩鉱物の生成を否定するものではない。

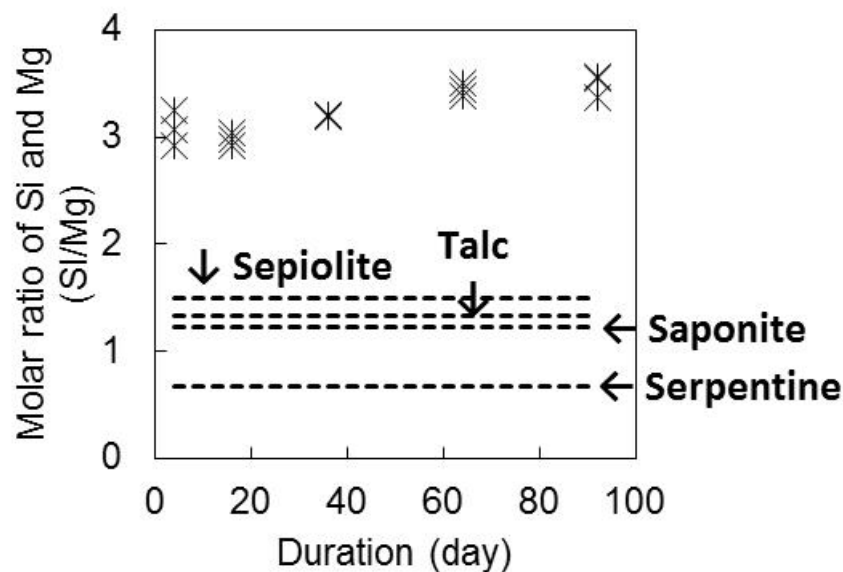


Fig.II-2-8 Calculated Si/Mg molar ratios of the precipitate versus time for the glass leach test in 0.04 mol/l MgCl_2 solution at 90 °C.

The dashed lines indicate the Si/Mg molar ratios of typical magnesium silicate minerals.

以上に示した液相及び固相のデータ／分析結果から、初期 Mg イオン濃度が 0.04 mol/l の条件では、ガラス固化体の溶解に伴い溶出した Si と液中 Mg イオンが化合し、Mg ケイ酸塩を速い速度で生成することによって、ガラス固化体の溶液に対する化学親和力の大きい状態が維持され、また、この Mg ケイ酸塩は 1 節で示したスメクタイト系鉱物とは異なり、ガラス固化体の溶解を抑制する保護膜として機能しないため、ガラス固化体のマトリクス溶解が抑制されずに Stage I の状態でガラス固化体の溶解／変質が進行したものと考えられる。また、90°C の試験で観察されたように、液中 Mg イオンが枯渇した後は、Si の速い消費反応が生じないため、Stage II の状態でゆっくりとしたガラス固化体の溶解／変質が進行したものと考えられる。

一方、初期 Mg イオン濃度が 0.004 mol/l の条件では、上述の反応によって液中 Mg イオンが早期に枯渇したため、ほぼ試験期間をとおして Stage II の状態でガラス固化体の溶解／変質が進行したと考えられる。

これらをふまえると、Mg イオンが共存する条件下においては、Mg ケイ酸塩の生成により Si が消費されるため、ガラス固化体のマトリクス溶解が維持され、ガラス固化体の溶出抑制機能に影響を及ぼす可能性があることがわかった。

ただし、Fig.II-2-8 に挙げた代表的な鉱物を始めとして、様々な種類の Mg ケイ酸塩が存在する。生成する Mg ケイ酸塩の種類は、pH や溶液組成、温度等の環境条件によって変化することから、Mg イオンが共存する条件であっても、環境条件によってはガラス固化体の溶解／変質に及ぼす影響が異なる可能性がある。

また、Fig.II-2-7 に示したように、初期 Mg イオン濃度が 0.04 mol/l の条件では、

マトリクス溶解が生じている約 40 日目までとマトリクス溶解が抑制される約 40 日目以降のいずれにおいても NL_{Si} が小さいままであり、これは液中 Si 濃度がほとんど変化していないことを示している。さらに、Fig.II-2-9 に示した 90℃における溶存 Si 濃度と浸出液 pH との関係から、試験期間中の pH 条件（7～8）における Si の飽和度もほぼ一定であることがわかる。

第 I 章の式(I-1)に示した一次溶解反応式によると、ガラス固化体のマトリクス溶解が生じるかどうかは液中 Si 濃度が飽和濃度に近いかな否かで決まる²⁾が、本試験の結果は、液中 Si 濃度が低くてもケイ酸塩が生成する条件でなければマトリクス溶解は抑制されることを示している。この要因としては、液中 Mg イオンが枯渇した後は、ガラス固化体表面にスメクタイト系鉱物が二次鉱物として生成し、保護膜として働いた可能性が考えられる。

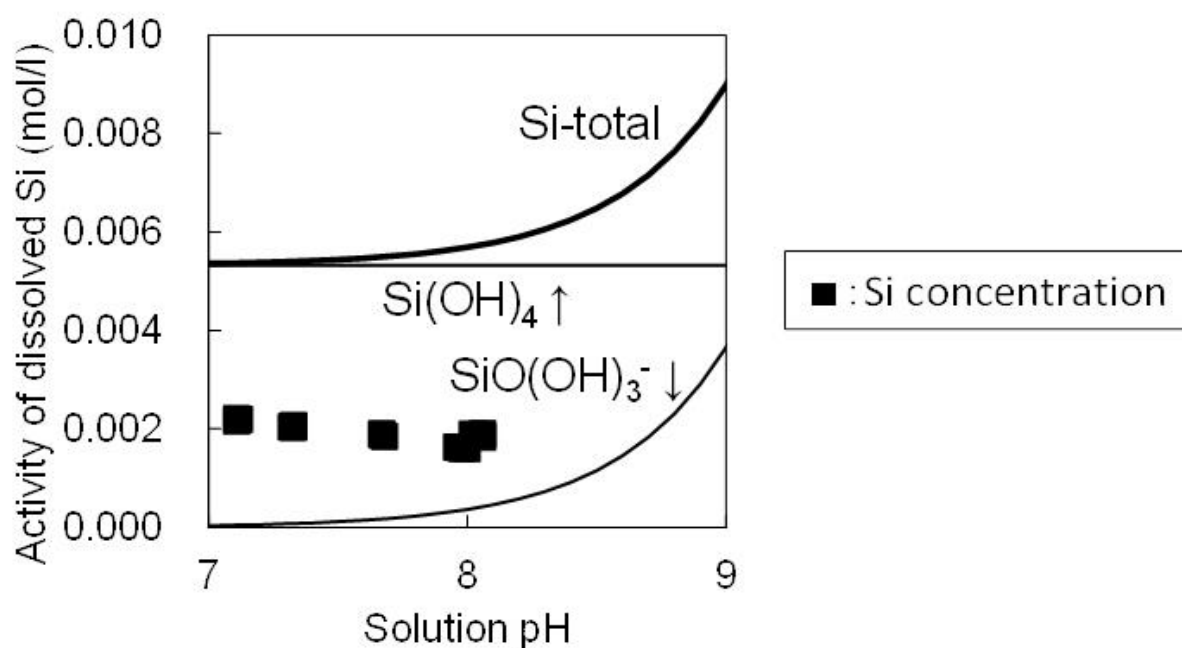


Fig.II-2-9 A thermodynamic diagram for monomeric aqueous species in equilibrium with $SiO_2(am)$ as a function of pH at 90 °C.

The solid squares represent the concentrations of dissolved Si in the leachates for $MgCl_2$ solution at 90 °C.

3. Ca イオンがガラス固化体の溶解／変質挙動に及ぼす影響

地層処分場においては、ガラス固化体を定置するための処分空洞の構造強度を維持するために、コンクリート構造物等のセメント系材料が大量に用いられることが想定される。このような環境では、コンクリートに含まれるセメント系材料を起源とするアルカリ成分や高濃度のカルシウム (Ca) イオンなどが地下水に溶解込み、長期にわたってガラス固化体に接触する可能性がある。

これまでに行われた水酸化カルシウム溶液などのアルカリ性溶液中での石英や花崗岩など Si を主成分とする無機材料の溶解に関する研究では、処分環境で想定される 100℃以下の条件において、様々な比率の CaO、SiO₂ 及び H₂O から成るカルシウムケイ酸塩水和物 (C-S-H) の生成が認められている¹⁶⁻¹⁸⁾。このような鉱物が二次鉱物として生成することによってガラス固化体から溶出した Si が消費され、ガラス固化体の溶出抑制機能に影響を及ぼす可能性が考えられる。

そこで、セメント系材料に含まれる主たる成分である Ca イオンが共存する条件における P0798 タイプ模擬ガラス固化体 (以下「ガラス固化体」) の浸出試験を行い、Ca イオンがガラス固化体の溶解／変質挙動に及ぼす影響を調べた。

また、実際のセメント系材料が共存する溶液中においては、Ca イオン以外にも複数のセメント成分が存在する。このような複雑なセメント成分が共存する条件でのガラス固化体の溶解／変質挙動を調べるため、SiO₂・CaO・Al₂O₃ の 3 成分を主成分とした単純組成のガラス (以下「単純組成ガラス」) を用いた浸出試験についても実施した。

3. 1 Ca イオンを含む溶液中でのガラス固化体の溶解／変質挙動

セメントの主成分である Ca イオンと溶液 pH に着目し、第 1 節の Table II-1-1 に示した P0798 タイプ模擬ガラス固化体を用いて、初期 pH を調整した Ca イオンを含む溶液中での浸出試験を行い、Ca イオンや溶液 pH がガラス固化体の溶解／変質挙動に及ぼす影響を調べた。

3. 1. 1 実験方法

75-150 μm に整粒したガラス固化体試料を用いて、Ca イオンを含む溶液中における浸出試験を実施した。浸出試験の概略図と試験条件を Fig.II-3-1 に示す。試験溶液としては、脱イオン水に塩化カルシウム (CaCl₂) を加えて Ca 濃度が 0.1 mol/l になるように調整した溶液 (以下「Ca-N」) の他に、CaCl₂ と水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) を用いて Ca 濃度を 0.1 mol/l、初期 pH を 11 及び 12 にそれぞれ調整した溶液 (以下「Ca-11」及び「Ca-12」) の合計 3 種類の Ca 含有溶液を用意した。ここで各 Ca 含有溶液の Ca 濃度は、既往研究²⁵⁾において解析・計算された、セメント系材料と長期的に接触させたベントナイト系緩衝材の間隙水中における Ca 濃度の計算値を参考に設定した。また、比較のために、Ca イオンを含まない脱イオン水も試験溶液として用いた。Ca 含有溶液の調製に用いた脱イオン水は、炭酸ガスや溶

存酸素を除去するためにアルゴン（Ar）雰囲気グローブボックス（GB）内（酸素濃度は 1 ppm 以下、CO₂濃度は約 30 ppm）で 6 時間バブリングしたものを、テフロン製の試験容器を密封するまでの作業は全て Ar 雰囲気 GB 内で行った。

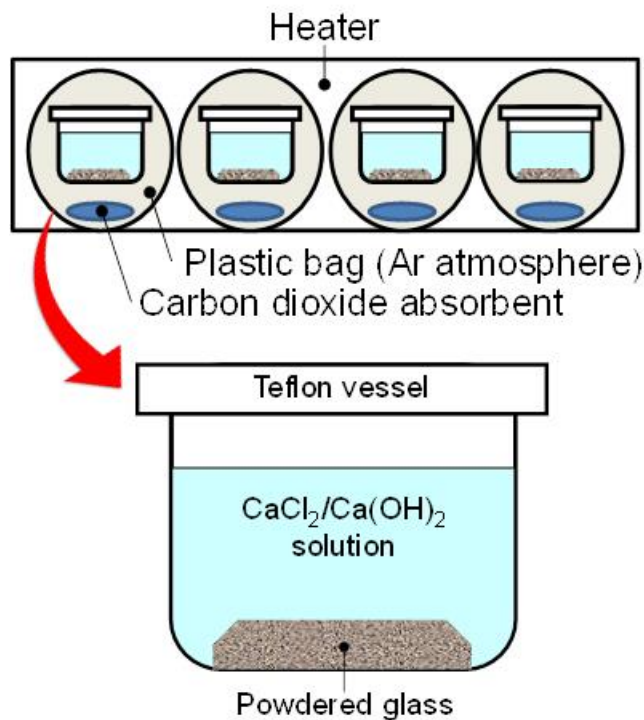


Fig.II-3-1 Schematic drawing of the static leach tests using simulated HLW glass in pH adjusted CaCl₂ / Ca(OH)₂ solutions under carbon dioxide free atmosphere.

試験溶液の調製後、Ar 雰囲気 GB 中で、粉末状ガラス固化体試料 1.0 g と試験溶液 10 ml をテフロン製の試験容器に入れ密封したものを複数個用意し、サンプリング日毎に一つずつ取り出す方式とした。テフロン容器は MCC 法⁸⁾にしたがって洗浄したものを使用した。

密封した試験容器の重量を測定した後に、Ar 雰囲気 GB 内で炭酸ガス吸収剤（モレキュラシーブス）を敷き詰めたビニールバックに封入し、GB から取出した後、60℃ に調整した恒温器内で最大 169 日間静置した。所定の期間ごとに恒温器から取り出した試験容器を密封したまま室温まで自然放冷した。放冷後、試験容器の重量を測定して、浸出液の漏れや蒸発による有意な重量減が無いことを確認した後に、試験容器の蓋を開け、浸出液の pH を pH メータによって測定した。その後、浸出液を公称孔径 0.45 μm のフィルタでろ過し、ろ液を 1.0 %硝酸溶液に調整して元素濃度測定用試料とした。

浸出液中元素濃度の定量には、ICP-AES を使用した。ガラス固化体の溶解／変質量は、ホウ素（B）の浸出量を指標とし、B を始めとする各元素浸出量は NL によっ

て整理した。

また、浸出試験後のガラス固化体試料表面を、SEM／EDS を用いて観察・分析した。

試験条件を Table II-3-1 に示す。

Table II-3-1 Leach test conditions.

- Glass type	P0798 type simulated high-level waste glass
- Shape of glass sample	Powder (75 μ m – 150 μ m)
- Leachant	Ca-N : 0.1 mol CaCl ₂ solution Ca-11 : 0.1 mol CaCl ₂ /Ca(OH) ₂ solution (initial pH:11) Ca-12 : 0.1 mol CaCl ₂ /Ca(OH) ₂ solution (initial pH:12)
- Volume of leachant	10 ml
- Glass surface per leachant volume ratio (S/V)	5400 m ⁻¹
- Test temperature	60 °C
- Run	1
- Test duration	4, 9, 16, 25, 36, 50, 64, 81, 100, 121, 144, 169 days

3. 1. 2 実験結果および考察

(1) 固相の分析結果および考察

60℃の Ca-12 溶液中で 81 日間浸出したガラス固化体の SEM 写真を Fig.II-3-2 に示す。Fig.II-3-2 より、ガラス固化体の表面に析出物が濃集し、表面の大部分が析出層で覆われていることがわかる。

一方、60℃の脱イオン水中、Ca-N 溶液中及び Ca-11 溶液中で 64 日間浸出したガラス固化体の SEM 写真を Fig.II-3-3 に示す。Fig.II-3-3(a)及び(b)より、脱イオン水中と Ca-N 溶液中では、ガラス固化体表面に析出物の生成は認められない。また、Fig.II-3-3(c)より、Ca-11 溶液中では析出物が斑点状に生成しているものの、Fig.II-3-2 で見られたような析出層は認められないことがわかる。

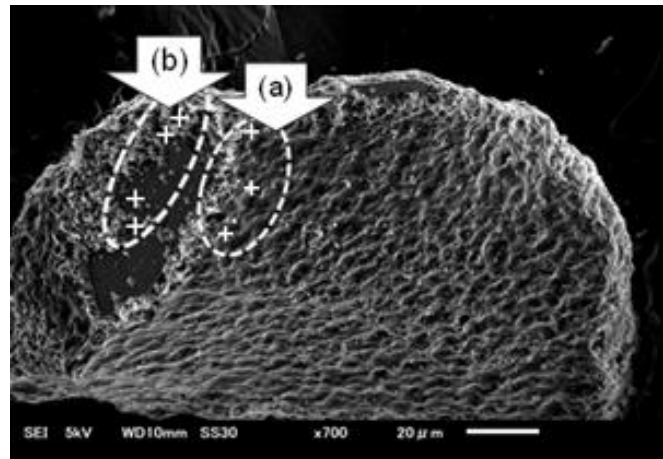
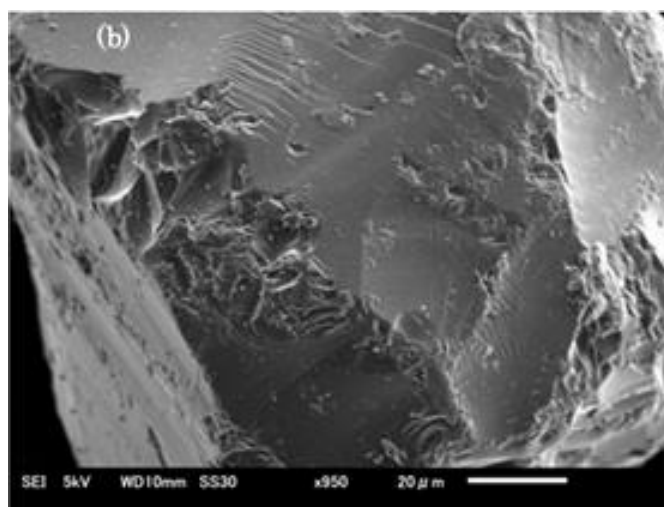
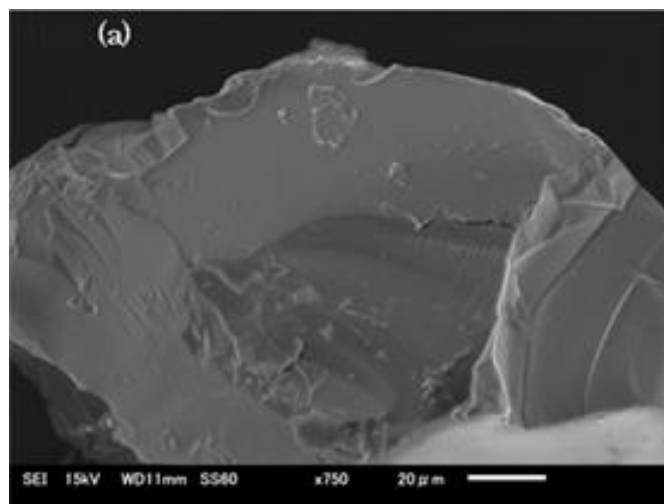


Fig.II-3-2 A SEM image of simulated HLW glass leached in Ca-12 solution at 60 °C for 81 days. The “+” marks shown in the figure are the detecting points of surface elemental analysis using EDS.



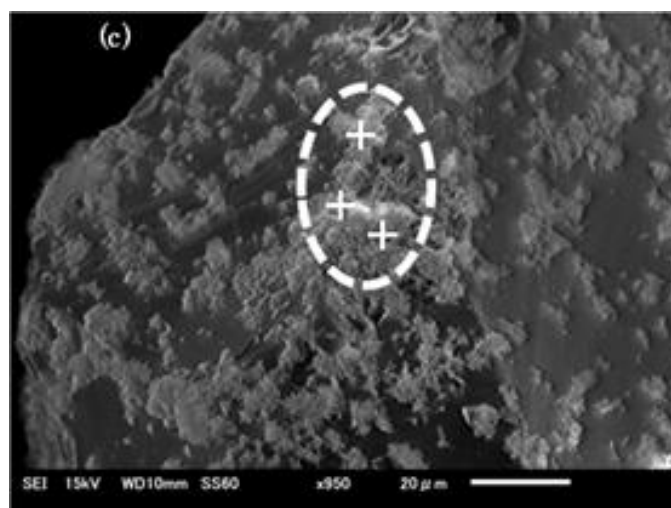


Fig.II-3-3 SEM images of simulated HLW glass leached in (a) deionized water, (b) Ca-N solution and (c) Ca-11 solution at 60 °C for 64 days.

The “+” marks shown in (c) are the detecting points of surface elemental analysis using EDS.

Fig.II-3-2 の析出層部(a)と析出層が剥がれている部分(b)、ならびに Fig.II-3-3 の各溶液中で浸出したガラス固化体表面（Ca-11 溶液中で浸出したガラス固化体については、斑点状に生成した析出物が存在する領域）について、EDS を用いた元素分析を行い、各元素に対するピークカウントから組成を換算した結果を Table II-3-2 に示す。

定量的な議論はできないものの、Table II-3-2 から、Ca-12 溶液中で浸出したガラス固化体表面に生成した析出層は Si の他、高濃度の Ca を含んでいることがわかる。ここで、Ca-12 溶液中での浸出試験条件は、3. 2. 2 (1) 項に後述するセメント平衡水中及びモルタル共存下における単純組成ガラスの浸出試験と初期 pH が同程度であることから、これらセメント平衡水中等での浸出試験において観察された二次鉱物と同様に、ガラス固化体表面に生成した析出層の主成分は C-S-H であると考えられる。

また、Table II-3-2 に示した析出物の元素組成割合と第 2 節の Table II-2-1 に示した未変質ガラス固化体の組成割合を比較すると、Fig.II-3-3(c)の Ca-11 溶液中でガラス固化体表面に生成した析出物は、Fig.II-3-2 に示した Ca-12 溶液中でのガラス固化体表面に形成された析出層のように Ca が濃集したものではないことがわかる。

Table II-3-2 Chemical compositions of the glass surface leached in deionized water, Ca-N solution, Ca-11 solution and Ca-12 solution.

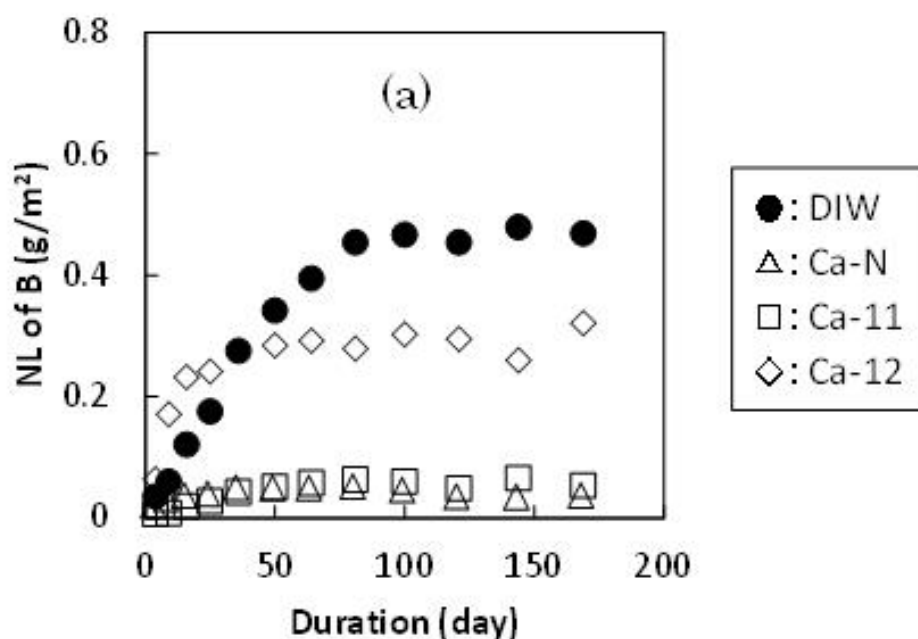
The values of C-11 and Ca-12 are average counts of each elemental peak at “+” points in Fig.II-3-2 and Fig.II-3-3(c)

measured by EDS analysis.

Oxide	DIW (wt%)	Ca-N (wt%)	Ca-11 (wt%)	Ca-12(a) Precipitated (wt%)	Ca-12(b) Non -precipitated (wt%)
SiO ₂	61.9	67.3	67.7	21.4	66.2
Na ₂ O	6.63	9.66	10.4	<0.1	5.21
Al ₂ O ₃	8.72	8.57	8.96	3.54	8.07
CaO	6.46	5.26	4.68	57.7	8.40
FeO	5.75	3.13	2.58	5.85	3.54

(2) 液相の分析結果および考察

ガラス固化体を浸漬した 60℃の脱イオン水中、Ca-N、Ca-11 及び Ca-12 溶液中における NL_B (ガラス固化体の溶解／変質量の指標) の時間変化と浸出液 pH の時間変化を Fig.II-3-4 に示す。Fig.II-3-4 から、Ca-N と Ca-11 及び溶液中では、脱イオン水中よりもガラス固化体の溶解／変質が抑制されていることがわかる。一方、Ca-12 溶液中では、試験初期は脱イオン水中よりも速くガラス固化体が溶解／変質しているものの、その後 (16 日目以降) は速度が低下しており、浸出液 pH も低下している。脱イオン水中及び Ca-N 溶液の浸出液 pH は、ガラス固化体中の Na が浸出することによって初期に上昇しているものの、その後は試験期間をとおして一定の値で推移している。



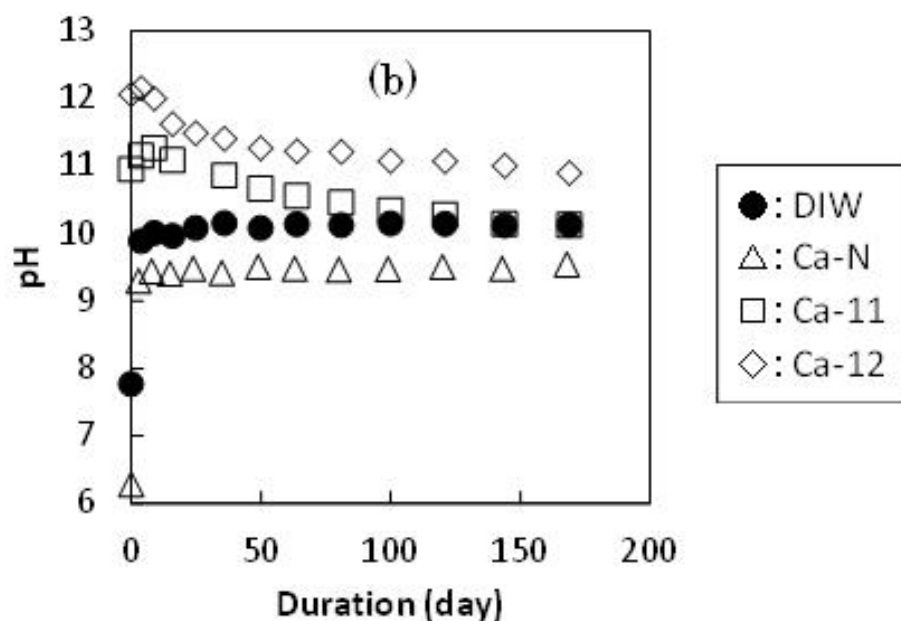


Fig.II-3-4 (a) Normalized elemental mass losses of boron (NL_B) versus corrosion time in deionized water (DIW), 0.1 mol/l calcium contained solutions (Ca-N, Ca-11 and Ca-12) at 60 °C.

(b) pH's of the leachates versus corrosion time in DIW, Ca-N, Ca-11 and Ca-12 solutions at 60 °C.

Ca-12 溶液中の NL_B と NL_{Si} 及び Ca 濃度の時間変化を Fig.II-3-5 に示す。Fig.II-3-5 より、試験初期においてガラス固化体の溶解／変質に伴い液中 Ca 濃度が減少している。さらに、 NL_B に比べて NL_{Si} は試験期間をとおして低く維持されており、これはガラス固化体が溶解／変質した領域に含まれていた Si の大部分が溶存しておらず、ガラス固化体の表面に析出するなど、固相として残存していることを示している。これらのことから、ガラス固化体の溶解／変質にともない Si が液中 Ca イオンと化合し C-S-H を生成して、Fig.II-3-2 に示した析出層を形成していることが推察される。

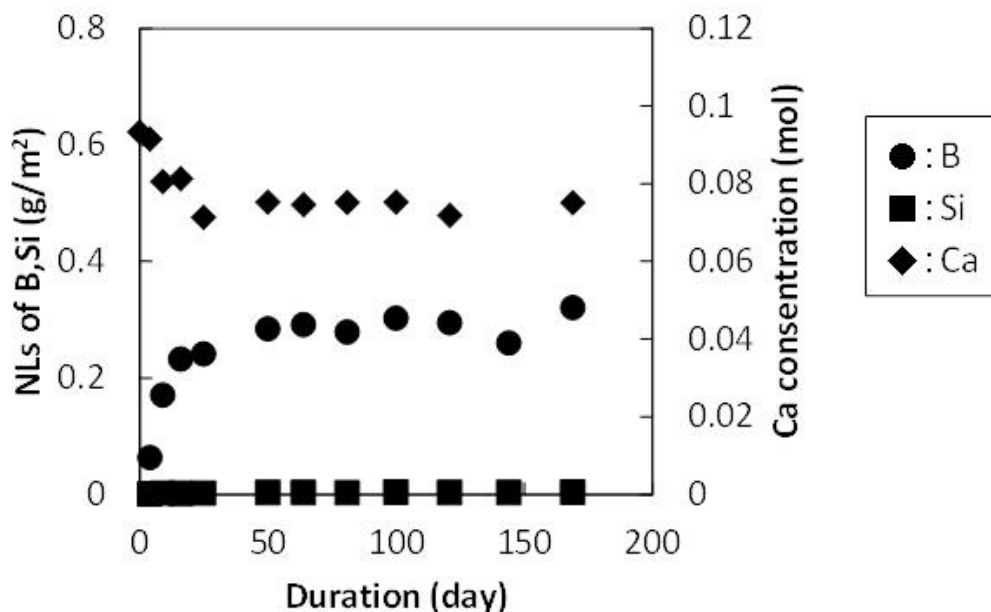


Fig.II-3-5 Normalized elemental mass losses of boron (NL_B) and silicon (NL_{Si}) and calcium concentrations in the leachate versus corrosion time in Ca-12 solution at 60 °C.

また、3. 1 節では、セメント平衡水中やモルタル共存下において浸出液中に十分な Ca 量が存在するとガラスの溶解／変質が進行することを示したが、Ca-12 溶液中では、試験初期の 16 日目までは脱イオン水中よりも速くガラス固化体が溶解／変質しているものの、16 日目以降は速度が低下している。

Fig.II-3-5 からわかるように、Ca-12 溶液中の Ca 濃度は、試験開始後 16 日目以降においても約 0.08 mol/l に維持されている。それにもかかわらず 16 日目以降のガラス固化体の溶解速度が低下した理由としては、Fig.II-3-4(b)に示したように、Ca-12 溶液の pH が 16 日目以降は約 11.5 以下に低下し、ガラス固化体の溶解と C-S-H の生成反応が低下したことに加えて、Fig.II-3-2 のように C-S-H を主成分とする析出層がガラス固化体表面を覆うことによって、ガラス固化体表面と溶液間の物質移行が妨げられたことが考えられる。

Ca-12 溶液中において、ガラス固化体が溶解／変質した領域の Si の全てが液中の Ca イオンと化合して、ある一種類の C-S-H を生成していると仮定すると、液中 Ca 量の減少分と、 NL_B と NL_{Si} の差から、C-S-H の C/S 比を計算することができる。計算結果を Fig.II-3-6 に示す。Fig.II-3-6 から、ガラス固化体の溶解／変質が抑制される 16 日目以降 (Fig.II-3-5 の NL_B 参照) の C/S 比は 1.7～1.8 であることがわかる。この値は、C-S-H がとり得る C/S 比の範疇であり、C/S 比 1.5 以上のものは CSH(II)と分類される²³⁾。脱イオン水中で CSH(II)が平衡状態となった際の溶液 pH は 12～13、液中 Ca 濃度及び Si 濃度はそれぞれ $5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}$ mol/l、 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ mol/l とされている¹⁸⁾。

一方、Fig.II-3-4 及び Fig.II-3-5 より、Ca-12 溶液中における 16 日目以降の溶液 pH 及び液中 Ca 濃度はそれぞれ 11~11.5、 8×10^{-2} mol/l であり、液中 Si 濃度は 10^{-4} mol/l オーダーで推移した。これらは、C/S 比が約 1.0 の C-S-H (CSH(I)と分類される²³⁾ が脱イオン水中で平衡に達した際の溶液組成に近い¹⁸⁾。

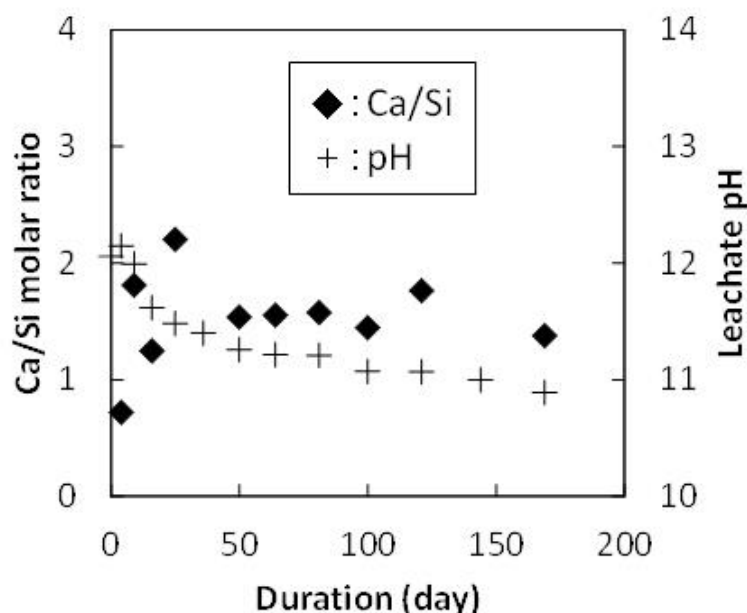


Fig.II-3-6 Calculated molar ratio of calcium and silicon (Ca/Si) and pH's in the leachate versus corrosion time in Ca-12 solution at 60 °C.

以上のことから、Ca-12 溶液中では C/S 比の大きい CSH(II)が単体で形成しているのではなく、CSH(I)に加えて、炭酸カルシウムのような Si を含まない Ca 化合物も生成し、Fig.II-3-2 に示したガラス固化体表面を覆う析出層はこれらの混合物である可能性が考えられる。

Ca-N 及び Ca-11 溶液中では、試験期間をとおして脱イオン水中に比べてガラス固化体の溶解／変質が抑えられたが、Ca-12 溶液中で見られたような、ガラス固化体の表面が Ca と Si に富む析出層で被覆された形跡は認められなかった (Fig.II-3-3(b),(c)参照)。また、Ca-N と Ca-11 溶液については、Fig.II-3-4(b)及び Fig.II-3-7 に示すように、浸出液 pH は試験期間をとおして脱イオン水中と同等がそれ以上で、かつ Si 濃度は脱イオン水中よりも約 1 桁低くなっていることから、Si 濃度の観点からは、脱イオン水中よりも Ca-N や Ca-11 溶液中の方がガラス固化体の飽和から遠く化学親和力が大きい条件、すなわち第 I 章で示した式(I-1)の $(1-Q/K)$ が 1 に近い条件となる。しかしながら、ガラス固化体の溶解／変質量は脱イオン水中を下回っている。

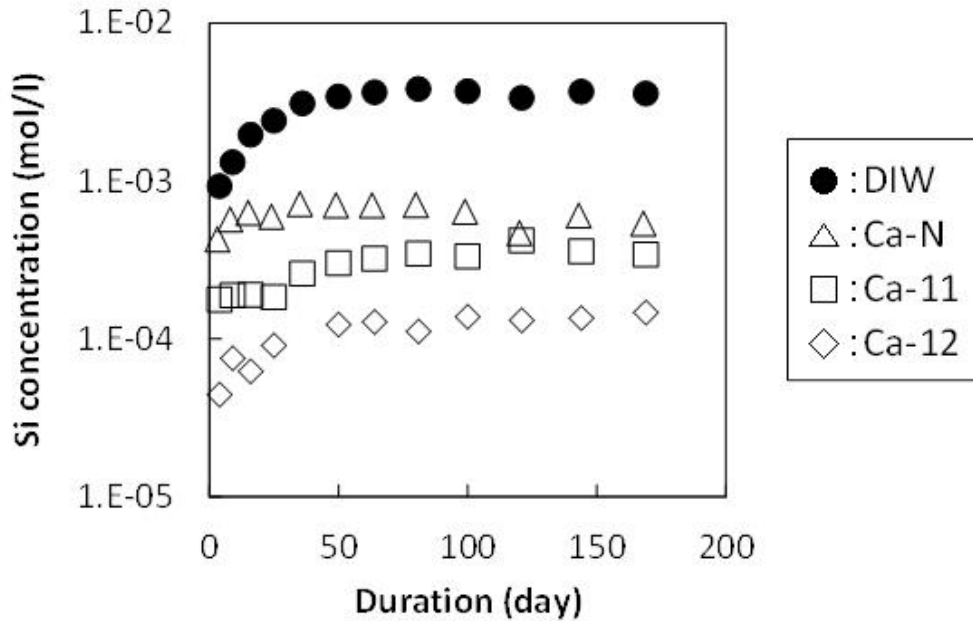
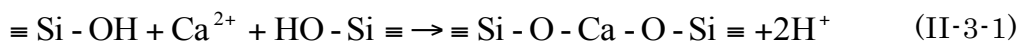


Fig.II-3-7 Silicon concentrations versus corrosion time in deionized water (DIW), Ca-N, Ca-11 and Ca-12 solutions at 60 °C.

(3) ガラス固化体の溶解機構

これらをふまえると、Ca-N や Ca-11 溶液中で浸出したガラス固化体には、SEM では判別できないものの、表面の変質が生じ、これがガラス固化体の溶解／変質を抑制する働きをした可能性が示唆される。Chave らが実施した単純組成のガラスを用いた Ca イオン含有溶液中での浸出試験においても同様の結果が得られており、Chave らはその原因として、溶液から供給された Ca がガラス表面に形成される変質層中のシリカネットワークと反応（式(II-3-1)を参照）することによって“PRI (Passivation Reactive Interphase)”と呼ばれる保護的な役割をする層を緻密化するため、としている²⁶⁾。本試験条件においてもこれと同様に、Ca イオンが保護的な役割に寄与している可能性が考えられるが、式(II-3-1)に示したネットワーク構造の安定性についての知見は現時点では得られていない。また、PRI の存在は、ガラス固化体の溶解速度が低下する要因としての一つの仮説であり、変質層のどの領域がそれに該当するのか、何の物質移行が律速プロセスになっているのかについては、現状では確認されていない。以上のことから、ガラス固化体の溶解速度モデルとして採用するためには、上述の不明な点について明らかにする必要がある。



3. 2 セメント成分共存下での単純組成ガラスの溶解／変質挙動

単純組成ガラスを用いて、セメント成分を含む溶液中やセメント系材料が共存する条件下での浸出試験を行い、これらが単純組成ガラスの溶解／変質挙動に及ぼす影響を調べた。

3. 2. 1 実験方法

(1) 単純組成ガラスの調製

$\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の 3 成分を主成分としてガラスを調製する場合、ガラス固化体に比べて融点が高くなる傾向があることから、できるだけ低い融点で調製できるような配合組成とした。単純組成ガラスの配合組成を酸化物換算したものを Table II-3-3 に示す。

Table II-3-3 に示す配合比で二酸化ケイ素 (SiO_2)、炭酸カルシウム (CaCO_3)、アルミナ (Al_2O_3) 及びホウ酸 (H_3BO_3) を所定の割合で混合したものをアルミナ製ルツボに入れ、電気炉を用いて大気雰囲気中にて熔融固化した。温度条件は、 1600°C にて 0.5 時間保持した後、1 時間で $1,000^\circ\text{C}$ まで冷却し、その後は 1 時間あたり 200°C の冷却速度で除冷した。

この単純組成ガラスは、第 1 節の Fig.II-1-1 に示した模擬ガラス固化体とは異なり、透明なガラス状の外観を示し、Fig.II-3-8 に示すように XRD プロファイルが非晶質物質特有の低角度側のゆるやかな単一ピーク（ハロー）のみを表すことから、ガラス固化体と同様の非晶質な物質であることがわかる。

単純組成ガラスを乳鉢で粉砕し、ふるいを用いて粒径 $75\text{-}150\ \mu\text{m}$ に整粒した。整粒した単純組成ガラスをエタノール中で超音波洗浄し、単純組成ガラスに付着した微細な粉末を取り除いた後、 40°C の恒温器内で乾燥させたものを試験用試料とした。乾燥させた後の粉末状の単純組成ガラス試料について、窒素ガスを用いた BET1 点法によって比表面積を測定し、 $0.11\ \text{m}^2/\text{g}$ の値を得た。

Table II-3-3 Chemical compositions of simple glass (weight %).

Oxide	wt%
SiO_2	59
CaO	23
Al_2O_3	13
B_2O_3	5.0
Total	100

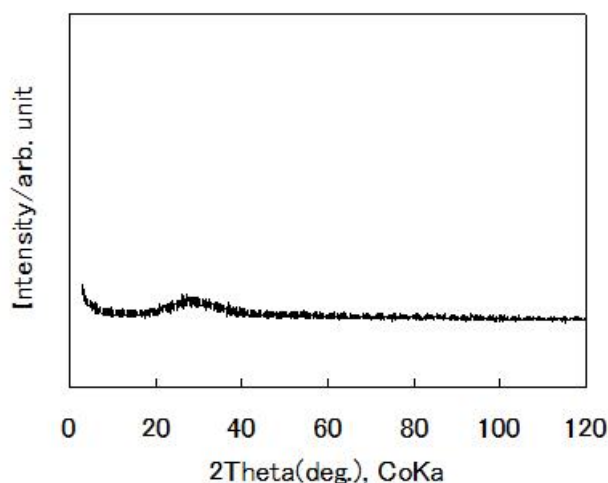


Fig.II-3-8 X-ray diffraction patterns of SiO_2 / CaO / Al_2O_3 / B_2O_3 glass specimen.

(2) 試験溶液の調製

普通ポルトランドセメント、ケイ砂及び脱イオン水を重量比 2 : 2 : 1 の割合で混練し、室温で約 1 ヶ月間養生してモルタルを作製した。作製したモルタルを粉砕し、粉砕したモルタル 100 g を脱イオン水 1.0 L に浸漬して室温で静置した。浸漬液の pH の時間変化を Fig.II-3-9 に示す。pH はモルタル浸漬後 1 日間で約 12 まで上昇し 10 日目以降ではほぼ一定の値となっていることがわかる。pH 変化が認められなくなった 28 日目の浸漬液を公称孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ のメンブレンフィルタでろ過して残留物を除去したものを試験溶液（以下「セメント平衡水」とした。セメント平衡水の pH は 12.4 であり、セメント平衡水に含まれる元素の濃度を Table II-3-4 に示す。

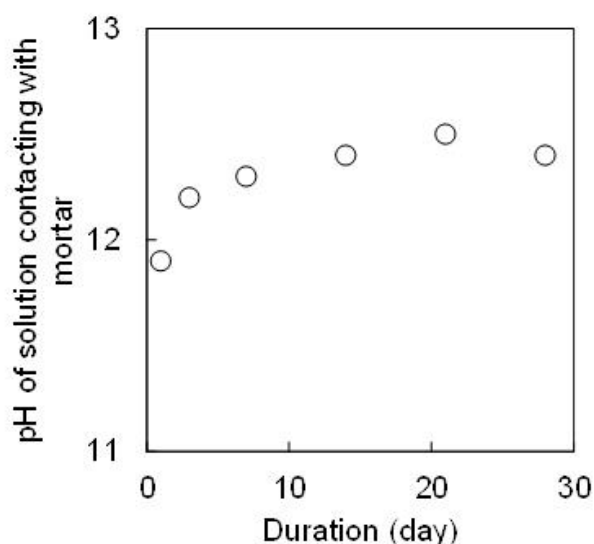


Fig.II-3-9 pH's of solution contacting with mortar versus time at room temperature.

Table II-3-4 Concentrations of major elements in cement- equilibrated aqueous solution.

Element	Concentration	
	mg/l	mol/l
Ca	350	8.8×10^{-3}
Na	850	3.7×10^{-2}
K	70	1.8×10^{-3}
Si	0.24	8.7×10^{-6}
B	0.78	7.4×10^{-5}

(3) 浸出試験方法

調製した粉末状の単純組成ガラス試料を用いて、セメント平衡水中における浸出試験を実施した。また、直径 2 mm 程度以下まで粉碎したモルタルを共存させた条件での浸出試験も行った。浸出試験の概略図と試験条件を Fig.II-3-10(a),(b)に示す。

単純組成ガラス試料 1.0 g とセメント平衡水 100 ml、ならびにモルタル粉末 10 g をテフロン製の試験容器に入れ密封したものを複数個用意し、サンプリング日毎に一つずつ取り出す方式とした。テフロン容器は MCC 法⁸⁾にしたがって洗浄したものを使用した。密封した試験容器の重量を測定した後に、温度調整した恒温器内でセメント平衡水中の試験については最大 135 日間、モルタル共存下での試験については最大 144 日間大気雰囲気中で静置した。試験温度は、単純組成ガラスと溶液との反応速度をなるべく大きくして、試験期間中における固相と液相の変化を観察しやすくするために 90℃とした。

また、比較のために、90℃における単純組成ガラスを用いた脱イオン水中での浸出試験も実施した。

さらに、セメント平衡水中において溶解／変質した単純組成ガラスに生成する鉱物を観察・分析するために、試験容器、試験温度、ガラス試料重量及び試験溶液体積を Fig.II-3-10(a)と同一条件とし、反応量を増大させるため比表面積が大きい粒径 38 μm 以下のガラス試料を用いて 70 日間の浸出試験を実施した。

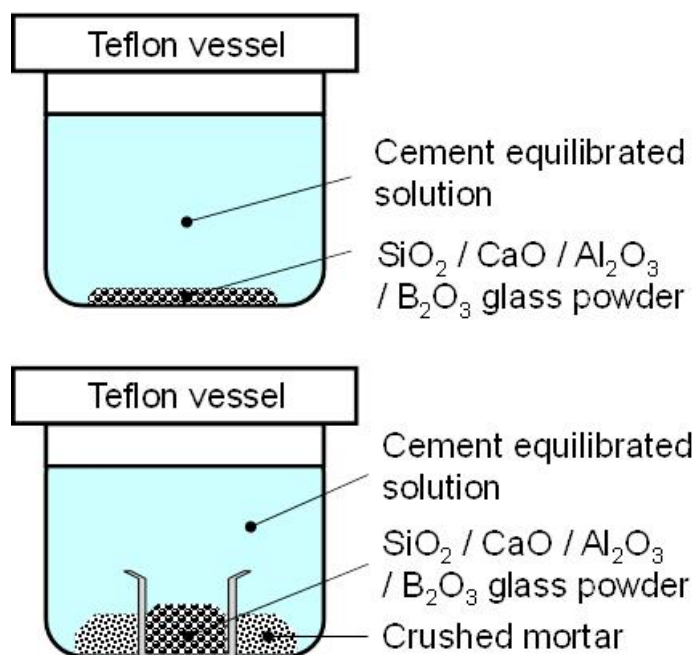


Fig.II-3-10 Schematic drawing of the static leach tests using SiO₂ - CaO - Al₂O₃ - B₂O₃ glass powder (a) in cement equilibrated solution and (b) in the presence of crushed mortar.

所定の期間ごとに恒温器から取り出した試験容器を密封したまま室温まで自然放冷した。放冷後、試験容器の重量を測定して、浸出液の漏れや蒸発による有意な重量減が無いことを確認した後に、試験容器の蓋を開け、浸出液 pH を pH メータによって測定した。その後、浸出液を公称孔径 0.45 μm のフィルタでろ過し、ろ液を 1.0 % 硝酸溶液に調整して元素濃度測定用試料とした。浸出液中元素濃度の定量には ICP-AES を使用した。

ホウ素 (B) を始めとする各元素浸出量は、第 1 節の式(II-1-1)で定義した規格化質量損失 (NL) によって整理した。

第 2 節で述べたように、B はガラスマトリクスの構成元素の一つで、可溶性であり、ほとんどの試験条件で再析出を生じることなく浸出液中に溶けた状態で蓄積するため、B の浸出量を測定することによってガラスの溶解/変質量を定量することが一般的である¹⁵⁾。しかしながら、事前に実施した確認試験の結果、B がモルタル粉末に収着する傾向が認められたため、モルタル共存下での試験については、浸出液中の B 量とモルタル粉末に収着した B 量の両方を測定し、この総和をガラスから浸出した B の全量とした。モルタル粉末に収着した B は、浸出試験後のモルタル粉末全量を 1.0 mol/l 硝酸溶液を用いて 90℃で 1 日間脱離して回収し、脱離液中 B 濃度を測定することにより求めた。この際、浸出試験に用いていないモルタル粉末の脱離試験も行い、もともとモルタル粉末に含まれていた B 量を測定し、この B 量 (バックグラウンド) を脱離液中の B 量から差し引いた量をモルタル粉末への収着 B 量とした。

また、セメント平衡水中で 70 日間浸出させた粒径 38 μm 以下の単純組成ガラスについては、XRD 及び SEM/EDS を用いた観察・分析を行った。

XRD 測定用のガラス試料は、70 日間の浸出試験後、脱イオン水中で 3 回の攪拌洗浄を行った後、室温で乾燥してからメノウ乳鉢を用いて粉末状にした。

一方、TEM 観察用試料は次のように調製した。70 日間浸出させたガラス試料を脱イオン水中で 3 回攪拌洗浄した後、表層部分をはく離回収するために、洗浄後のガラス試料を新たな脱イオン水中で超音波洗浄した。その後、上澄み液中に浮遊してきた表層部分のはく離物（以下「はく離試料」）を採取した。

試験条件を Table II-3-5 に示す。

Table II-3-5 Leach test conditions.

- Glass type	SiO ₂ - CaO - Al ₂ O ₃ - B ₂ O ₃ glass
- Shape of glass sample	Powder (75 μm – 150 μm)
- Leachant	Cement equilibrated solution
- Volume of leachant	10 ml
- Glass surface per leachant volume ratio (S/V)	1700 m ⁻¹ (without mortar) 1100 m ⁻¹ (with mortar)
- Test temperature	90 °C
- Run	1
- Test duration	3, 7, 14, 28, 58, 92, 135 days (without mortar) 7, 14, 28, 56, 91, 144 days (with mortar)

3. 2. 2 実験結果および考察

(1) 液相の分析結果および考察

単純組成ガラスを浸漬した 90℃のセメント平衡水中及びモルタル共存下における浸出液 pH の時間変化を Fig.II-3-11 に示す。図より、いずれの条件においても浸出液の初期 pH は約 12.5 であり、セメント平衡水中においては、14 日目以降に pH が低下し、試験期間をとおして約 12 で推移している。

一方、モルタル共存下においては、約 60 日目までは初期値である約 12.5 に維持され変動はきわめて少ないが、60 日目以降で約 12 へ若干低下していることがわかる。

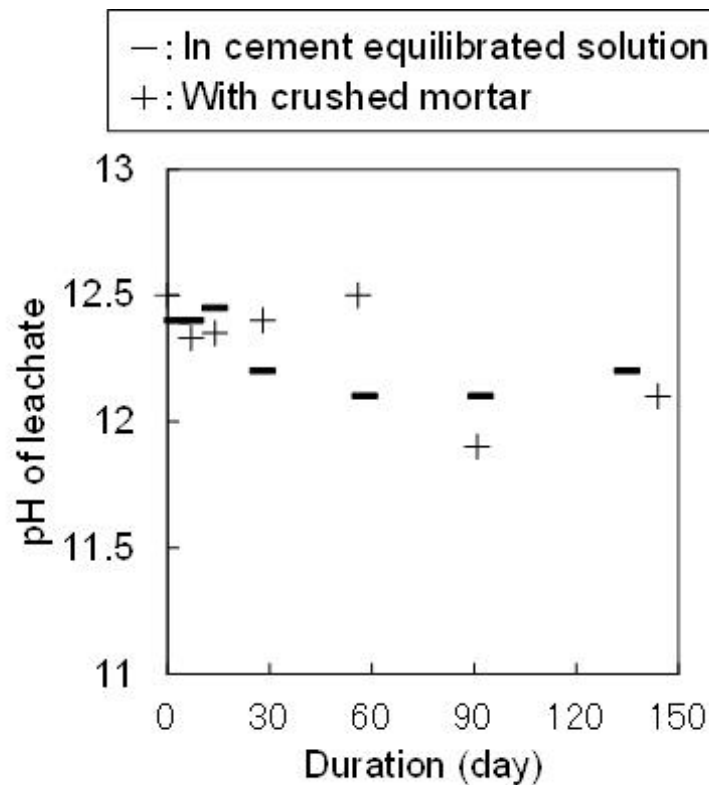


Fig.II-3-11 pH's of the leachates versus corrosion time in cement equilibrated solution and in the presence of crushed mortar at 90 °C.

モルタル共存下における浸出液中の Si 及び Ca 濃度の時間変化を Fig.II-3-12 に示す。約 60 日目までの浸出液中 Si 濃度に時間変化は認められないが、約 60 日目以降は約 1 桁高い値となっている。一方、浸出液中 Ca 濃度については、約 60 日目までほぼ一定の値に保持され、その後は約 1/3 の値に減少している。

既往研究¹⁹⁾によると、セメント中の間隙水の pH は、ポルトランドライト ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) の溶解によって約 12.5 に維持され、その後、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消失すると、C-S-H が間隙水 pH を支配する主な固相となり pH は低下する。C-S-H はセメントの水和によって生成する結晶性の低い相で、CaO と SiO_2 のモル比（以下「C/S 比」）の異なるものが存在し、C/S 比によって Si や Ca の飽和濃度や平衡となる溶液 pH が異なる。

Greenberg ら²⁰⁾によって報告されている pH12.5 と pH12 の溶液条件におけるセメント間隙水中の Ca と Si 濃度を Fig.II-3-12 に鎖線と実線で示す。Greenberg らは、これらの値をそれぞれ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と C/S 比が約 1 の C-S-H の溶解度により支配された結果であると推察しており、モルタル共存下の試験で測定された pH12.5 及び pH12 での Ca 及び Si 濃度と比較すると、Ca 濃度については Greenberg らによる C-S-H の溶解度に比べて本試験で得られた測定値が若干低くなっているものの、概ね一致している。このことから、本試験において、共存させたモルタル試料に含まれる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 成分は、そのケイ砂成分や溶液中のガラスとの反応によって C-S-H を生成することにより徐々に減少し、約 60 日で消失したと考えられる。すなわち、約

60日目まではモルタル試料に含まれる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解が浸出液の液性(組成と pH)を支配し、その後は $\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{H}$ の溶解／析出反応が液性を支配したものと解釈できる。なお、本試験は炭酸ガスを除去した環境で実施していないため、カルサイト (CaCO_3) が生成し沈殿した可能性がある。このため、 $\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{H}$ の溶解度に比べて本試験で得られた Ca 濃度の測定値が若干低くなった可能性が考えられる。

セメントの変質に伴う $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や $\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{H}$ の溶解反応によって支配されるセメント間隙水の組成は、それぞれ Region II 及び Region III と呼ばれ²¹⁾、セメントが共存する地層処分場の長期間にわたる化学環境条件と類似したものであると予想されている²²⁾。本試験で観察された浸出液組成の変化は、このようなセメント変質に伴う長期的な間隙水組成の変化を再現していると言える。

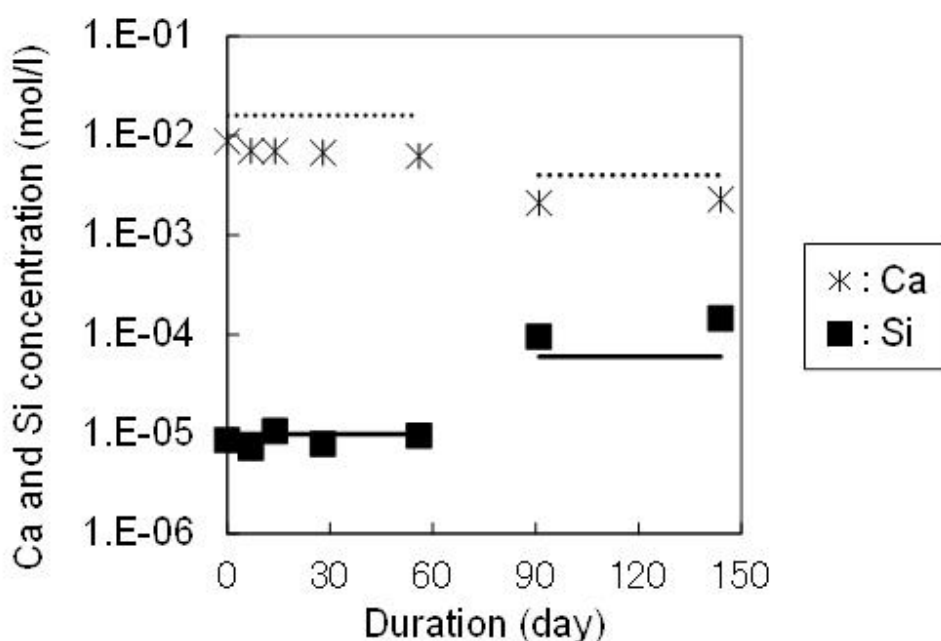


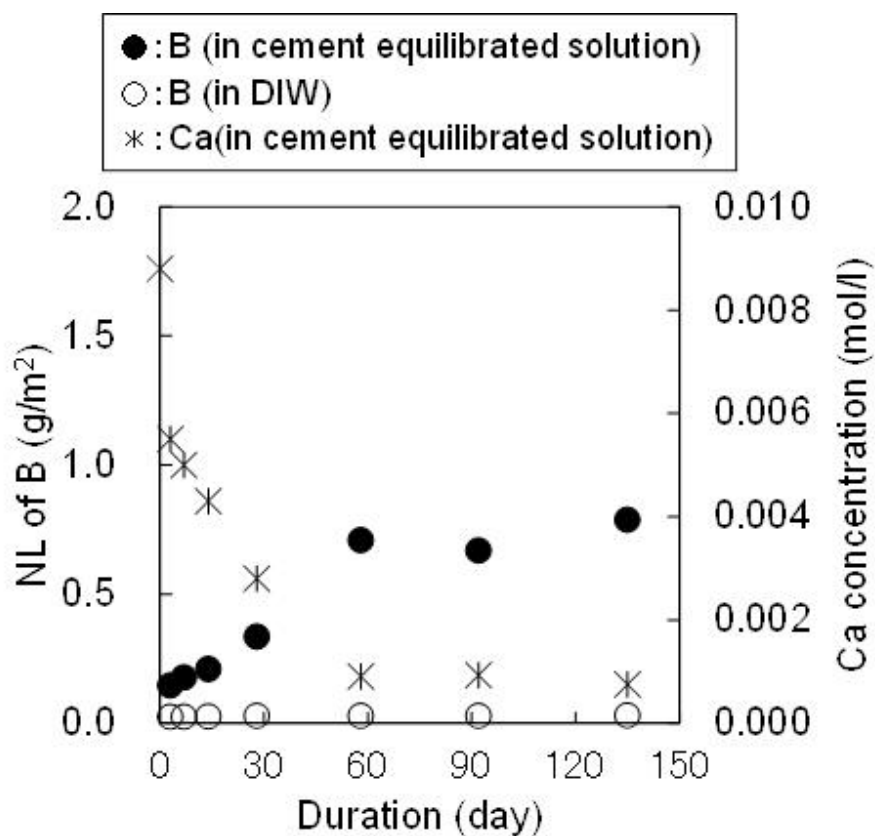
Fig.II-3-12 Concentrations of Si and Ca in the leachate during leach tests in the presence of crushed mortar at 90 °C.

Solid lines and dashed lines represent concentrations of Si and Ca shown by Greenberg et al.²⁰⁾, respectively.

セメント平衡水中及びモルタル共存下における NL_B (単純組成ガラスの溶解／変質量の指標) の時間変化をそれぞれ Fig.II-3-13(a)と(b)に示す。Fig.II-3-13(a)から、セメント平衡水中では、約 60 日目までは脱イオン水中に比べてガラスの溶解／変質が促進され、液中 Ca 濃度の減少が認められるが、約 60 日目以降はガラスの溶解／変質が終息し、液中 Ca 濃度の変化がほとんど認められない。セメント平衡水中でのガラス固化体の溶解／促進が脱イオン水中に比べて促進されている理由として、セメント平衡水の pH が脱イオン水よりも高いことが挙げられるが、液中 pH が 12 以上で推移している 60 日目以降においてガラス固化体の溶解速度(時間に対する NL_B

の増加割合)が低下していることから、60日目までの溶解／変質の促進は、溶液 pH のみが要因ではないことがわかる。

一方、Fig.II-3-13(b)に示すように、モルタル共存下においては、約 60 日目までのガラスの溶解／変質量はセメント平衡水中とほぼ同様であるものの、約 60 日目以降もガラスの溶解速度は低下せず、試験期間をとおして溶解／変質が進行していることがわかる。液中 Ca 濃度については、浸出開始後 7 日目から約 60 日目まで大きな減少は認められないものの、60 日目以降は低い値で推移している。



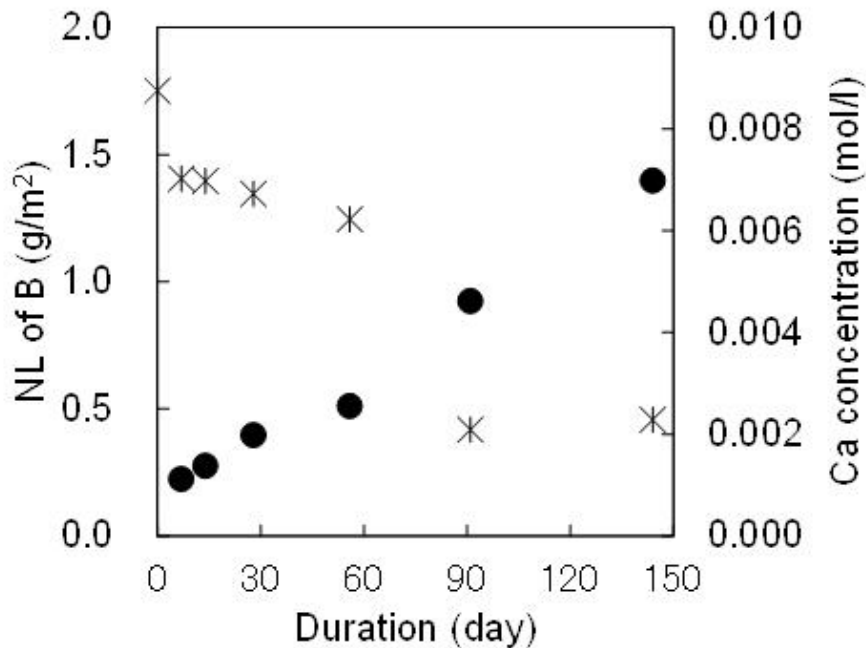


Fig.II-3-13 (a) Normalized elemental mass losses of boron (NL_B) and Ca concentration versus corrosion time in cement equilibrated solution.

(b) NL_B and Ca concentration versus corrosion time in the presence of crushed mortar.

(2) 固相の分析結果および考察

一方、セメント平衡水中で 70 日間浸出させた粒径 38 μm 以下の単純組成ガラス試料については明瞭な XRD ピークは認められなかったものの、モルタル共存下で 144 日間浸出させた単純組成ガラス試料については、Fig.II-3-14 に示すように、11 Å tobermorite と C-S-H の結晶ピークが観察された。このうち、C-S-H はセメントの水和によって生成し、Ca 及び Si の構成比の異なるものの集合体として存在する。tobermorite についても C-S-H と同様にセメントの水和によって生成し、Ca 及び Si から構成される層状構造を有する鉱物である²³⁾。トバモライトは層間距離が 9Å、11Å及び 14Åのものが知られており²³⁾、Fig.II-3-14 の回折ピークはこれらのうち層間距離 11Åの tobermorite であることを示している。Atkins らの報告²⁴⁾によると、まず低結晶性の C-S-H が 60°C 以上で結晶化し始め、85°C において 11Åトバモライトに変化するとしている。また、別の研究者ら¹⁷⁾が実施した 80°C における岩石カラム中への模擬セメント溶出液の通水試験においても、11Åトバモライトの生成が認められたと報告している。これら既存の研究例を参考にすると、本試験条件において単純組成ガラス試料の溶解／変質に伴い生成した二次鉱物の一つは 11Åtobermorite であると考えられる。

観察されたこれらの鉱物はいずれも Si を成分としていることから、ガラスの溶解／変質に伴い溶出した Si はこれらの鉱物生成の過程で消費されたと考えられる。

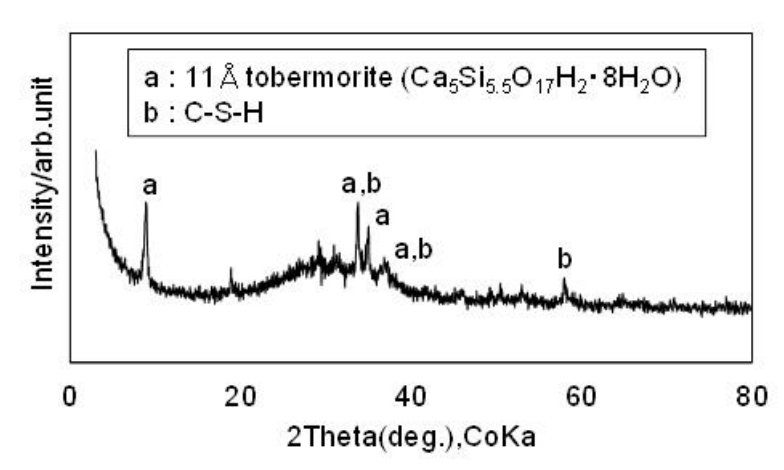


Fig.II-3-14 The X-ray diffraction patterns of SiO_2 - CaO - Al_2O_3 - B_2O_3 glass specimen in the presence of crushed mortar after 144 days of leach test.

一方、セメント平衡水中で 70 日間浸出させた粒径 38 μm 以下の単純組成ガラス試料のはく離試料についての TEM の観察・分析結果を Fig.II-3-15 に示す。このうち、Fig.II-3-15(a) ははく離試料の一部を示す TEM 写真である。Fig.II-3-15(b) は(a) の写真中の丸で囲った領域から得られた電子線回折パターンであり、中心から各回折スポットまでの距離を計測することにより、それぞれ約 0.30、0.28、0.18 nm の格子間距離が得られる。Fig.II-3-15(c) は(a) の写真の範囲における Si、Ca 及びアルミニウム (Al) 元素の面分析結果を示す。Fig.II-3-15(c) より、はく離試料は Al をほとんど含まず Si 及び Ca から構成されており、単純組成ガラスとは異なる物質であり、Fig.II-3-14 に示したモルタル共存下での生成鉱物をふまえると、はく離試料は C-S-H であることが考えられる。

一般的に、C/S 比が 0.8~1.5 の範囲の C-S-H は CSH(I)、1.5 以上のものは CSH(II) と分類され、CSH(I) の主要 X 線回折ピークは 1.4–0.9、0.307、0.280 及び 0.183 nm、CSH(II) は 1.06–0.98、0.307、0.285 及び 0.280 nm である²³⁾。Fig.II-3-15(b) の電子線回折パターンから得られた格子間距離データから、はく離試料は CSH(I) と考えられる。

これらのことから、セメント平衡水中におけるガラスの浸出に伴い生成する二次鉱物は C-S-H であると判断できる。

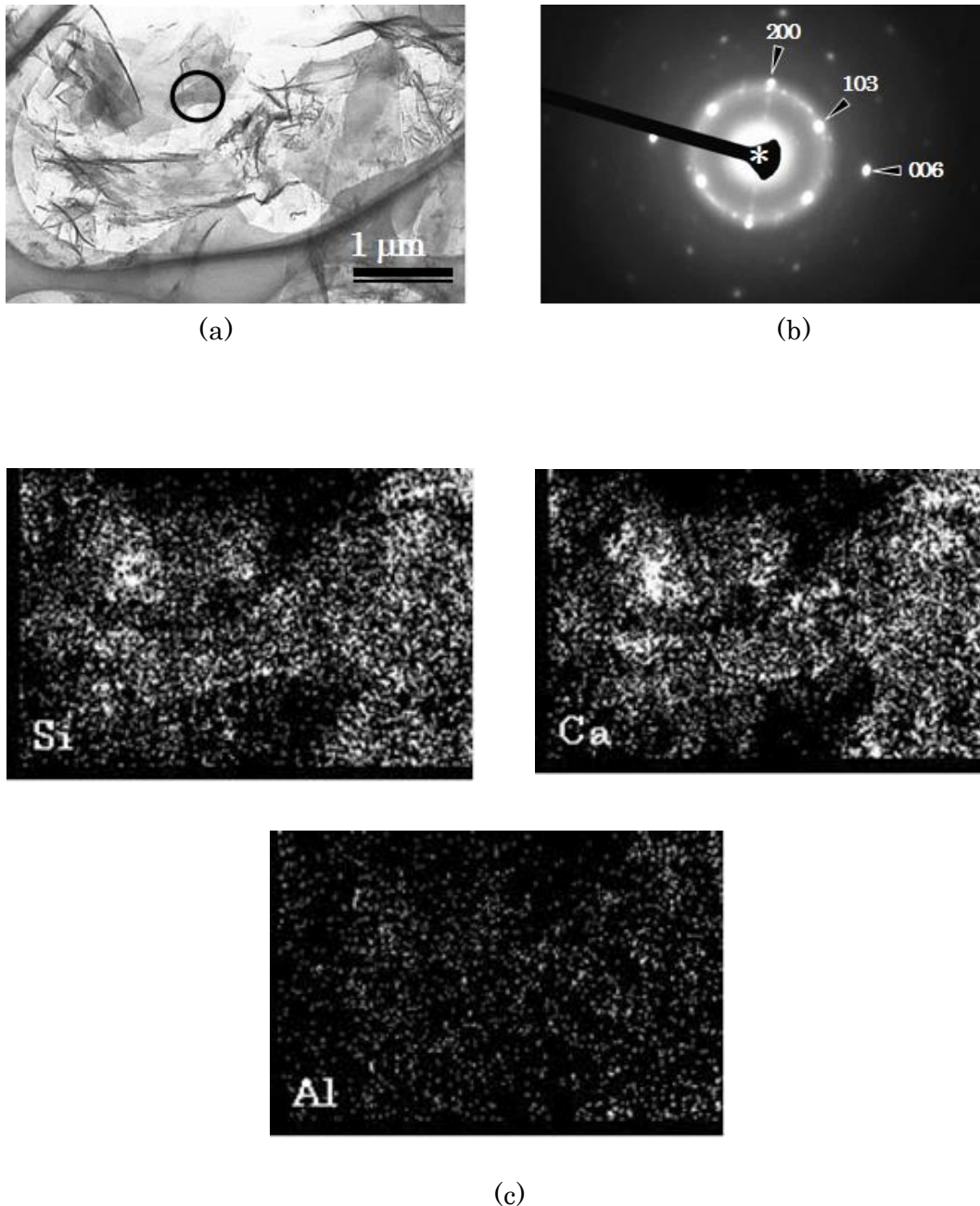


Fig.II-3-15 (a) Transmission electron micrograph for the residue of the SiO_2 - CaO - Al_2O_3 - B_2O_3 glass specimen, which was in contact with a cement - equilibrated aqueous solution at 90 °C for 70 days.

An open circle shows a selected area for electron diffractometry.

(b) Selected area electron diffraction pattern of CSH(I) in the residue.

(c) X-ray mapping images for Si, Ca and Al on the same area from which the TEM image was taken.

3. 2. 3 ガラスの溶解機構

以上に示した単純組成ガラスを用いた浸出試験で得られた液相及び固相のデータ／分析結果から、セメント平衡水中では、ガラスの溶解に伴い溶出した Si と液中 Ca イオンが化合し、C-S-H を生成することによって、ガラスの溶液に対する化学親和力の大きい状態が維持され、ガラスのマトリクス溶解が抑制されずに Stage I の状態で約 60 日目までガラスの溶解／変質が進行したものと考えられる。また、液中 Ca イオン量が減少した約 60 日目以降は、C-S-H の生成に伴う Si の消費反応が生じないため、Stage II の状態でゆっくりとした溶解／変質が進行したものと考えられる。

一方、Ca イオンの供給源であるモルタルが共存する条件においては、約 60 日目まではモルタルに含まれる Ca(OH)_2 の溶解により浸出液中の Ca 濃度を高く維持され、セメント平衡水中と同様にガラスの溶解／変質が進行している。約 60 日目以降においても、モルタルに含まれていた Ca(OH)_2 は枯渇したものの、C-S-H の溶解／析出反応が液性を支配することによって、浸出液中に十分な Ca 量が供給される状態は維持されたため、ガラスの溶解速度は低下することなく、試験期間をとおして溶解／変質が進行したものと考えられる。

このように、アルカリ性条件において Ca イオンがガラスの溶解／変質を促進する現象は、第 2 節に示した Mg イオンによる影響と類似していることがわかる。ただし、pH7～8 の中性域においてガラス固化体の溶解促進をもたらす Mg イオンとは異なり、アルカリ性条件以外においては、Ca イオンはガラス固化体の溶解を抑制する働きがある。これについては、3. 2 節で述べる。

3. 3 セメント成分共存下でのガラス固化体の溶解機構

3. 1 節及び 3. 2 節に示した結果から、セメント成分が共存する高 Ca イオン濃度かつ高 pH 条件では、ガラス固化体の溶解に伴い溶出した Si と液中 Ca イオンが化合し、C-S-H を生成することによって、ガラス固化体の溶液に対する化学親和力の大きい状態が維持され、ガラス固化体の溶解／変質が進行するものの、溶液 pH が約 11.5 以下に低下すると、第 2 節で述べた Mg イオンによる影響とは逆に、ガラス固化体の溶解／変質が抑制されることのもと考えられる。また、生成した C/S 比の小さい C-S-H がガラス固化体表面を被覆することによって、ガラス固化体表面と溶液間の物質移行が妨げられ、溶解／変質が抑制される可能性についても示唆された。

4. 金属鉄がガラス固化体の溶解／変質に及ぼす影響

処分環境においてガラス固化体は OP に封入された状態で埋設される。OP の候補材は炭素鋼であることから、ガラス固化体の周りに大量の金属鉄 (Fe) が共存する環境が長期にわたって維持される。OP に含まれる鉄のモル数はガラス固化体に含まれる Si のモル数の約 50 倍¹⁾であることから、もしも OP から供給された Fe イオンが Mg イオンのようにガラス固化体の Si を消費して鉄ケイ酸塩を生成し、このような反応が長期的かつ支配的に起こった場合は、ガラス固化体のマトリクス溶解は長期的に抑制されることなく、ガラス固化体の溶出抑制機能にきわめて大きなインパクトを及ぼす可能性がある。

そこで、金属鉄がガラス固化体の溶解／変質挙動に及ぼす影響を調べるため、模擬ガラス固化体を用いて、金属鉄が共存する条件におけるガラス固化体の浸出試験を実施するとともに、熱力学的観点から検討を行った。

4. 1. 実験方法

第 2 節の Table II-2-1 に示したガラス固化体を用いて、鉄共存条件での浸出試験を実施した。

浸出試験の概略図と試験条件を Fig.II-4-1 に示す。Fig.II-4-1 に示すように、高純度化学研究所 (株) 製純度 99.9% 以上 150 メッシュ純鉄 (以下「鉄粉」) を 5.5 g 充填した小型のテフロン容器 (以下「内容器」) 内に、10 mm × 10 mm × 1.0 mm に成型して表面を鏡面研磨したガラス固化体試料を埋設した (鉄粉の Fe のモル数とガラス固化体試料に含まれる Si のモル数の比は約 44)。この内容器をやや大きめのテフロン容器 (以下「試験容器」) に入れ、内容器から鉄粉がこぼれたり、鉄粉に埋設したガラス固化体試料が動いたりしないように、24 ml の脱イオン水を静かに注ぎ入れてから試験容器を密封したものを複数個用意した。ガラス固化体試料の表面積 ($2.4 \times 10^{-4} \text{ m}^2$) と脱イオン水の体積の比 (以下「SA/V」) は 10 m^{-1} であるが、鉄粉に埋設されたガラス固化体試料と接触している溶液は自由水中のような移流や対流の生じない条件であるため、本試験における SA/V は参考値である。

また、比較のために、鉄粉の代わりに高純度化学研究所 (株) 製純度 99.9% 以上 180 メッシュ magnetite (酸化鉄) 粉末 (以下「マグネタイト粉末」) を入れたバッチも同数用意した。鉄粉とマグネタイト粉末の表面積は等しくなるように調整した。

試験に用いた脱イオン水は、溶存酸素や炭酸ガスを除去するために酸素濃度を 1 ppm 以下に調整した Ar 雰囲気 GB 内 (CO_2 濃度の実測値は約 30 ppm) で 6 時間バブリングしたものを用い、試験容器を密封するまでの作用は全て Ar 雰囲気 GB 内で行った。鉄粉を共存させた試験では、ガラス固化体試料は鉄粉で覆われているため、容器内に微量の酸素が混入した場合であっても鉄粉と反応することによって酸素は消費され、ガラス固化体試料と鉄粉の境界部は還元条件が保持されるものとする。

密封した試験容器の重量を測定した後に、Ar 雰囲気 GB 内で炭酸ガス吸収剤 (モレキュラシーブ) とともにビニールバックに封入し、GB から取出した後、90℃に調

整した恒温器内で最大約 200 日間静置した。所定の期間ごとに恒温器から取り出した試験容器を密封したまま室温まで自然放冷した。放冷後、試験容器の重量を測定して、浸出液の漏れや蒸発による有意な重量減が無いことを確認した後に、試験容器の蓋を開け、浸出液 pH を pH メータによって測定した。その後、浸出液を公称孔径 0.45 μm のフィルタでろ過し、ろ液を 1.0 %硝酸溶液に調整して元素濃度測定用試料とした。浸出液中元素濃度の定量には ICP-AES を使用した。

試験条件を Table II-4-1 に示す。

Table II-4-1 Leach test conditions.

- Glass type	P0798 type simulated high-level waste glass
- Shape of glass sample	Coupon (10 mm×10 mm×1.0 mm) with iron powder (150 mesh) Coupon (10 mm×10 mm×1.0 mm) with magnetite powder (180 mesh)
- Leachant	Deionized water
- Volume of leachant	24 ml
- Glass surface per leachant volume ratio (S/V)	10 m ⁻¹
- Test temperature	90 °C
- Run	1
- Test duration	4, 9, 16, 25, 36, 49, 64, 81, 100, 121, 144, 169, 203 days

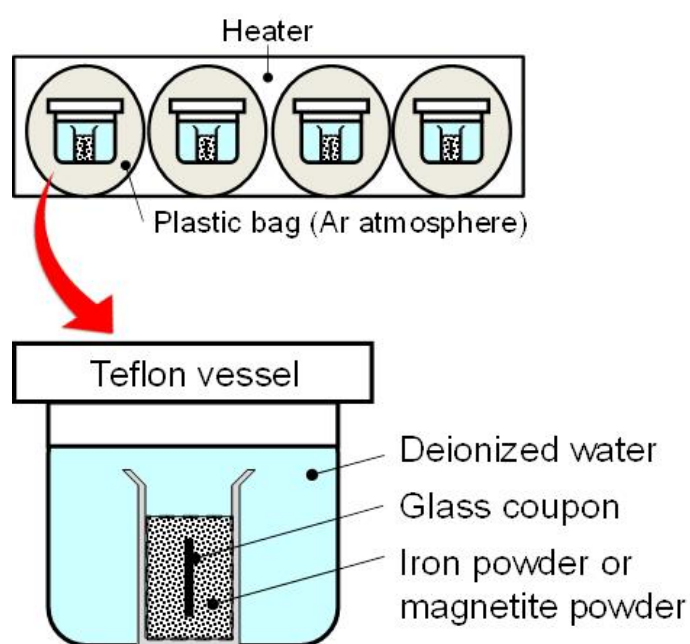


Fig.II-4-1 Schematic drawing of the static leach tests using simulated HLW glass in deionized water in the presence of iron powder or magnetite powder under deoxidized condition.

試験期間 144 日と 169 日の試料については、浸出試験終了後に内容容器からガラス固化体試料を回収し、内容容器内の鉄粉もしくはマグネタイト粉末（以下「鉄粉等」）と浸出液を公称孔径 0.45 μm のフィルタを用いて吸引ろ過することにより、鉄粉等と浸出液を分離した。

その後、鉄粉等中に残存した浸出液を除去するため、鉄粉等に脱イオン水を 5 ml 加えて洗浄する操作を 2 回行った。洗浄液中に含まれる B 等の元素量は浸出液中の元素量に加算した。

次に、ガラス固化体から浸出した B や Si のうち、鉄粉等の表面に付着しているものの有無やその量を確認するため、洗浄後の鉄粉等について硝酸溶液を用いた 2 段階の溶出操作を行った。具体的には、1 段階目の溶出操作として、鉄粉等に 0.1 mol/l% 硝酸溶液を 5 ml 加えて 1 分間静置する操作を 3 回繰り返した後、固液試料を公称孔径 0.45 μm のフィルタで吸引ろ過することによって溶液（以下「酸溶出液 1」）を回収した。

さらに、2 段階目の溶出操作として、1 段階目の溶出操作を施した鉄粉等に 1 mol/l の硝酸溶液を 10 ml 加えて、90℃に調整した恒温器内で 2 時間静置した後、固液試料を公称孔径 0.45 μm のフィルタで吸引ろ過することによって溶液（以下「酸溶出液 2」）を回収した。

その後、酸溶出液 1 及び酸溶出液 2 中における B 及び Si 濃度を ICP-AES を用いて測定した。いずれの酸溶出液中にも有意な量の B は含まれていなかった。

また、浸出期間 169 日の試料について、試験期間終了後に、ガラス固化体試料と鉄粉を含む内容器中にポリエチレングリコールを加え、鉄粉の間隙をポリエチレングリコールに置換した後、ガラス固化体試料を鉄粉中に埋め込んだままの状態の内容器中に、応用商事（株）製 Epok812 エポキシ樹脂を流しこんだ。その後、樹脂中になるべく気泡が残らない状態で鉄粉に樹脂を浸透・固化させるため、樹脂を流し込んだ内容器を -0.09 MPa に減圧した真空デシケータ中で 3 日間静置し、さらに、-0.1 MPa に減圧して 17 日間静置した。

ガラス固化体試料を埋め込んだ鉄粉（以下「ガラス／鉄粉試料」）が内容器の中で樹脂によって固化されていることを確認後、低速切断機を用いて内容器ごとガラス／鉄粉試料を湿式切断した。その後、Ar 雰囲気 GB 内で、ガラス／鉄粉試料の切断面を #120 番及び #400 番研磨紙を用いて研磨した。ガラス／鉄粉試料の固化、切断等の概略図を Fig.II-4-2 に示す。研磨したガラス／鉄粉試料の断面を、SEM／EDS を用いて観察・分析した。

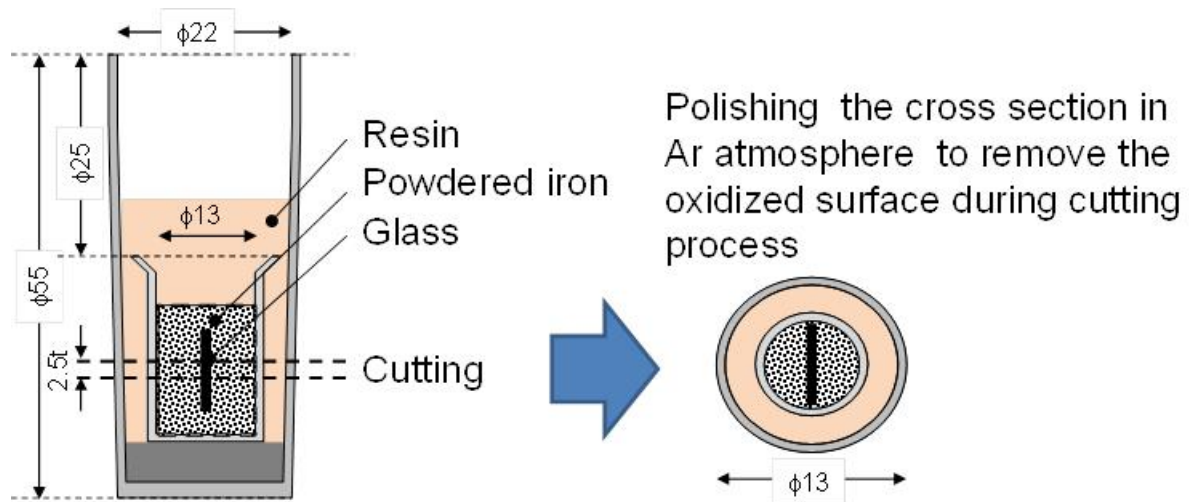


Fig.II-4-2 Schematic drawing of the preparation of the samples for electron microscope observation after static leach test using simulated HLW glass in deionized water in the presence of iron powder under deoxidized condition.

4. 2. 実験結果および考察

4. 2. 1 液相の分析結果及び考察

鉄粉を共存させた条件（以下「鉄共存系」）とマグネタイト粉末を共存させた条件（以下「マグネタイト共存系」）における NL_B の時間変化と浸出液 pH の時間変化を Fig.II-4-3 に示す。参考のため、Fig.II-4-3 には共存物質がない条件において 90°C 、 $SA/V=10\text{ m}^{-1}$ の条件で行われた脱イオン水中での P0798 タイプ模擬ガラス固化体の $NL_B^{27)}$ や pH も併記している。Fig.II-4-3(a) より、共存物質のない脱イオン水中に比べて、鉄共存系やマグネタイト共存系ではガラス固化体の溶解／変質量が多くなり、その分ガラス固化体から浸出したアルカリ元素の Na 量も多くなり、Fig.II-4-3(b) に示すように、脱イオン水中よりも pH が高くなっている。また、鉄共存系ではマグネタイト共存系に比べてガラス固化体の溶解／変質が促進されており、約 120 日目以降においても速い速度で溶解／変質が進行していることがわかる。

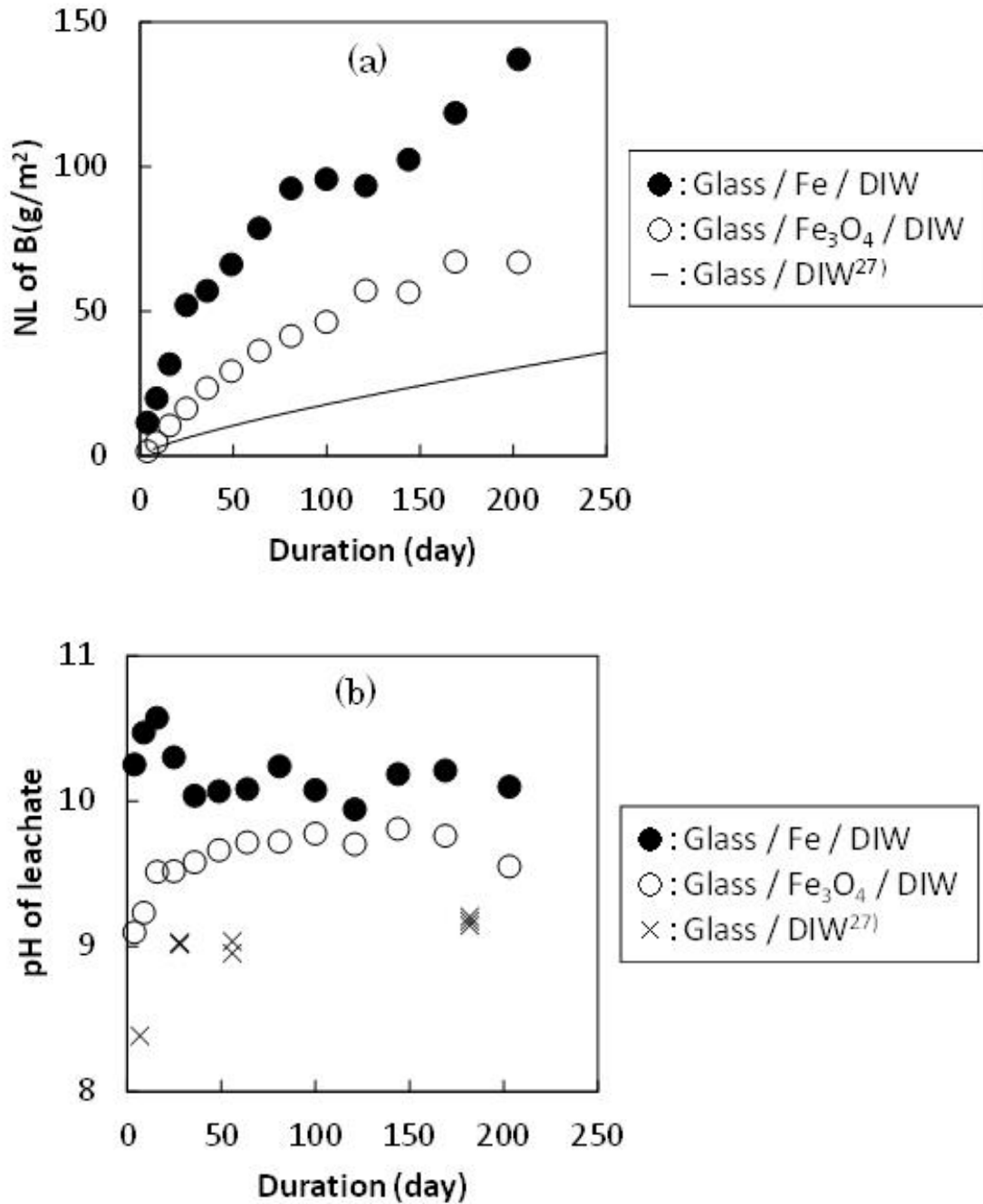
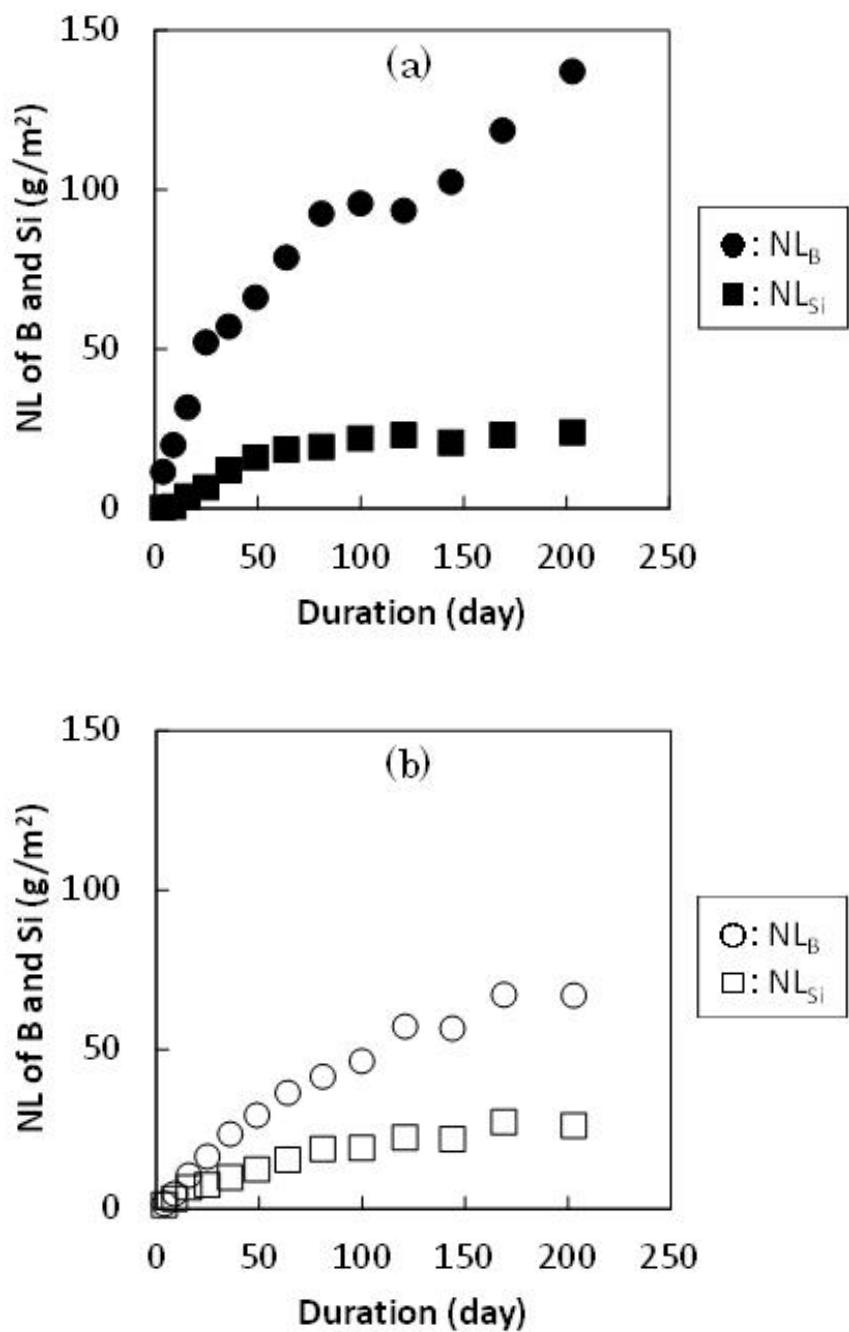


Fig.II-4-3 (a) Normalized elemental mass losses of boron (NL_B) versus corrosion time at 90 °C.

(b) pH's of the leachates versus corrosion time at 90 °C with the presence of iron powder and magnetite powder, and in deionized water ²⁷⁾.

鉄共存系とマグネタイト共存系及び脱イオン水中 ²⁷⁾における NL_B と NL_{Si} の時間変化を Fig.II-4-4 に示す。脱イオン水中での NL_B と NL_{Si} はほぼ同程度であるのに対し、鉄共存系及びマグネタイト共存系では NL_B に比べて NL_{Si} は試験期間をとおして

低く維持されていることがわかる。これは第3節で述べたCaイオン共存系の場合と同様に、鉄共存系及びマグネタイト共存系ではガラス固化体が溶解／変質した領域に含まれていたSiのうち有意な割合については浸出液中に溶存しておらず、鉄粉等に収着または沈殿しているか、あるいはガラス固化体表面に固相として残存していることを示している。



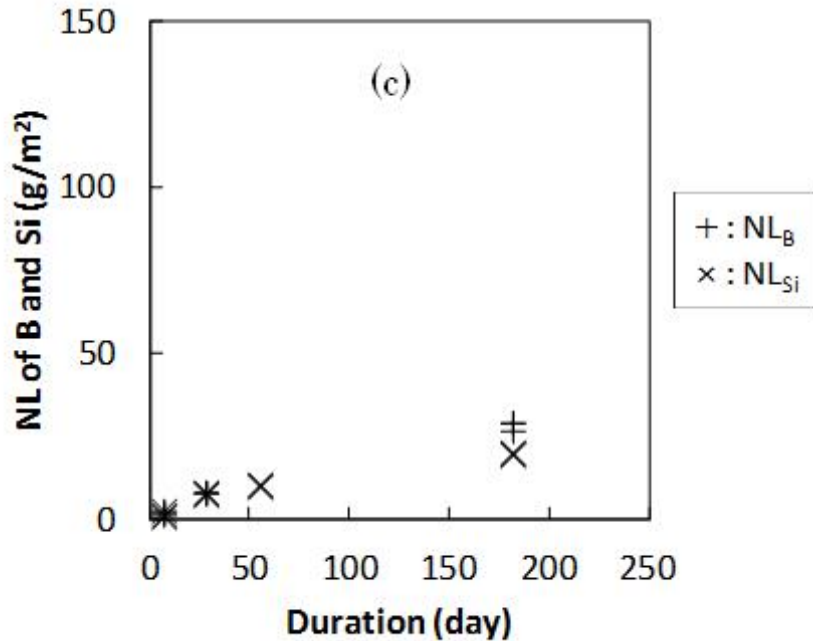


Fig.II-4-4 Normalized elemental mass losses of boron (NL_B) and silicon (NL_{Si}) versus corrosion time at 90 °C with the presence of (a) iron and (b) magnetite, and (c) in deionized water²⁷⁾.

4. 2. 2 固相の分析結果および考察

浸出期間 144 日及び 169 日のマグネタイト共存系及び鉄共存系において、ガラス固化体が溶解／変質した領域に含まれていた Si の重量のうち、①浸出液中に溶存しているもの、②鉄粉等に収着しているもの及び③ガラス固化体表面に残存しているかもしくは硝酸では溶出しない固相を形成して鉄粉等に析出しているものの重量を Fig.II-4-5 に示す。ここで、②は酸溶出液 1 と 2 に含まれる Si 重量を合算したものであり、③はガラス固化体の溶解／変質領域に含まれていた Si 重量 (NL_B とガラス固化体中の Si 重量含有率との積) から①と②の重量を差し引いて求めた。

Fig.II-4-5(a)より、マグネタイト共存系では、ガラス固化体の溶解／変質領域に含まれていた Si の 2～3 割がマグネタイト粉末に収着しており、3～4 割がガラス固化体の変質層中に固相として残存している。一方、Fig.II-4-5(b)より、鉄共存系では約 8 割の Si が溶存しておらず、そのうちの大部分がガラス固化体表面に残存しているか、もしくは硝酸では溶出しない固相を形成して鉄粉等に析出していることがわかる。また、マグネタイト共存系と鉄共存系のいずれにおいても、ガラス固化体の溶解／変質の進行にかかわらず、鉄粉等への Si 収着量はほとんど増加していないことがわかる。

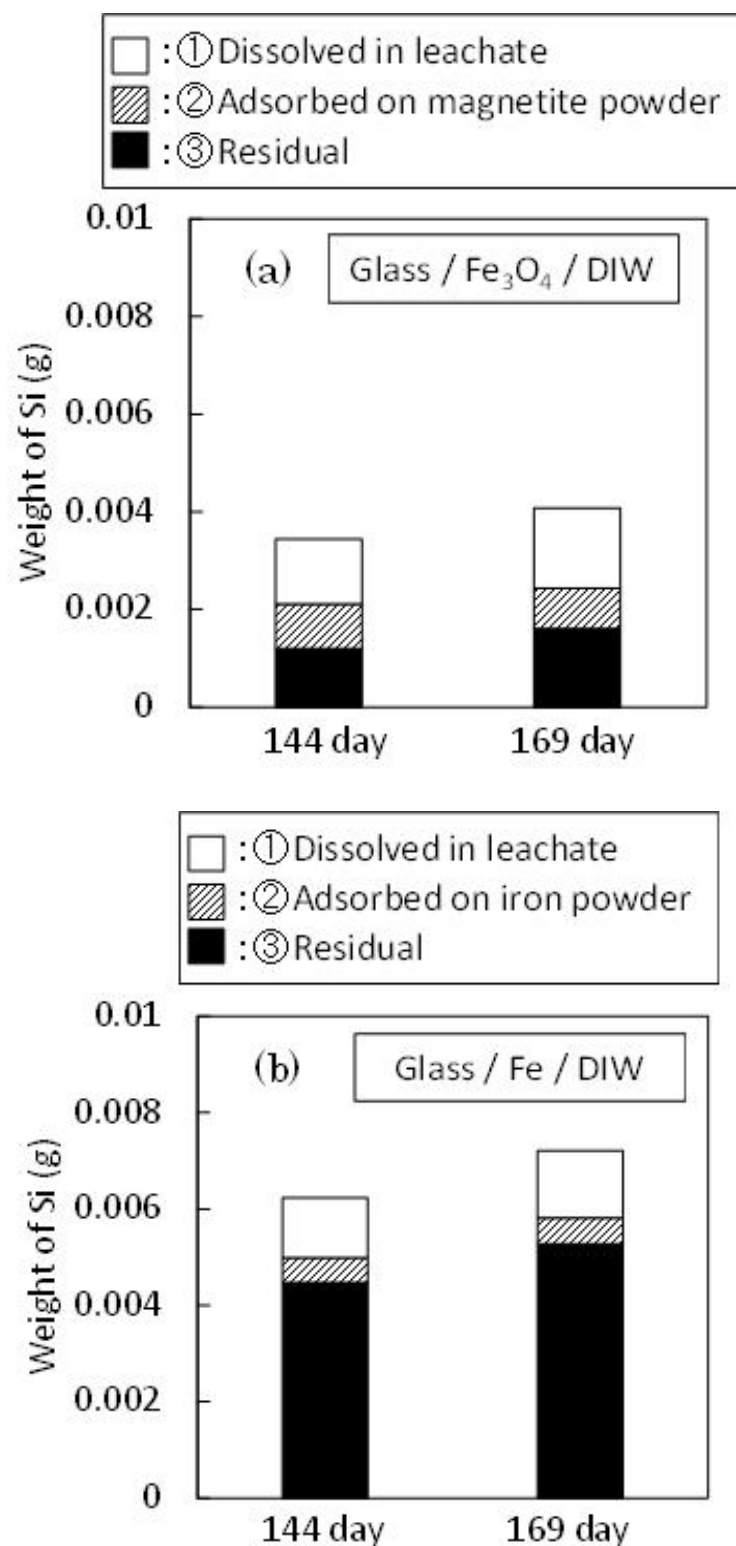


Fig.II-4-5 Weights of silicon distributed ①in leachate as dissolved species, ② on magnetite or iron powder as adsorbate and ③residual after the test periods of 144 and 169 days with the presence of (a) magnetite powder and (b) iron powder at 90 °C.

マグネタイト共存系については、これまでに Inagaki らが実施した類似の試験においても本試験と同様のガラス固化体の溶解／変質促進効果が観察されている²⁸⁾。これは、ガラス固化体から浸出した Si がマグネタイト粉末表面に収着し、溶存 Si 濃度が低く抑えられることによって、ガラス固化体と溶液間の化学親和力が大きい状態が維持され、ガラス固化体の溶解が維持されることが要因と推察している。Fig.II-4-3(a)で示したように、試験開始後約 50 日目までは、脱イオン水中に比べてマグネタイト共存系でのガラス固化体の溶解速度 (NL_B の時間変化) は約 6 倍であるが、その後の溶解速度は脱イオン水中の 2 倍程度に低下している。これは、浸出初期においてはマグネタイト粉末表面にガラス固化体から浸出した Si が収着することによってガラス固化体の溶解が維持されるものの、Fig.II-4-5(a)に示したように、その後はマグネタイト粉末表面への Si 収着量が増えなかったため、ガラス固化体の溶解速度も低下したものと考えられる。ここで、144 日目以降のマグネタイト粉末表面への Si 収着量が増えなかった理由としては、マグネタイト粉末表面における Si の収着サイトが有限で、そのサイトが Si で飽和したことが推察される。

一方、鉄共存系においては、Fig.II-4-5 に示したように、マグネタイト共存系よりも鉄粉への Si の収着量が少ないにもかかわらず、マグネタイト共存系よりも速い速度でガラス固化体の溶解／変質が進行している。また、鉄粉に収着している Si の量は 144 日目と 169 日目ではほぼ同等であることから、鉄粉表面の Si 収着サイトは Si で飽和していることが推察される。

以上のことから、鉄共存系ではマグネタイト共存系とは異なるメカニズムによってガラス固化体の溶解／変質が進行したものと考えられる。すなわち鉄共存系では、ガラス固化体から浸出した Si が鉄もしくは鉄から溶出した Fe イオンと反応することによって Si と鉄を含む固相を生成しており、このようなガラス固化体からの Si の供給と固相生成による Si の消費が継続することでガラス固化体の溶解／変質が進行したことが推察される。また、4. 1 節で述べたように、本試験はガラス固化体試料と鉄粉の境界部において還元条件が保持されるように調整しているものの、金属鉄は鉄粉層から遠くなるにともなって熱力学的に不安定となり、酸化物または水酸化物に変質しやすい状態になると考えられる。したがって、このように新たに生成した酸化物または水酸化物の表面にも Si が収着している可能性がある。

Fig.II-4-2 に示した手順で浸出期間 169 日のガラス固化体試料と鉄粉を樹脂で固めて切断・研磨したガラス／鉄粉試料断面について、SEM-EDS を用いて観察・分析した結果を Fig.II-4-6 に示す。Fig.II-4-6 より、ガラス固化体と鉄粉の境界においてガラス固化体や鉄とは異なる層(a)、(b)が形成されていることがわかる。このうちガラス固化体に近い場所に形成されている層(a)には Fe が比較的によく含まれている。一方、鉄粉に近い場所に形成されている層(b)には Si が比較的によく含まれ、層(a)よりは少ないものの Fe も含まれている。

Fig.II-4-6 の層(a)と層(b)の観察・分析結果から以下のようなプロセスが生じたことが推察される。

- ①まず、浸出試験開始後に鉄粉から溶出した Fe イオンが、ガラス固化体と鉄粉の境界領域に移行する。
- ②鉄粉から遠い層(a)の領域に移行した Fe イオンは、還元剤でもある鉄粉から遠ざかることによって熱力学的に不安定となり、酸化物や水酸化物を形成して沈殿する。一方、鉄粉近傍の層(b)の Fe イオンは、酸化されず溶存している。
- ③ガラス固化体から溶出した Si が、ガラス固化体と鉄粉の境界領域に移行する。
- ④層(a)に移行した Si は、②で形成した酸化鉄に収着する。一方、層(b)に移行した Si は、②で溶存している Fe イオンと化合して鉄ケイ酸塩を形成して沈殿する。

上記④のプロセスにおいて、層(a)の酸化鉄に収着する Si 量は、酸化鉄の表面における Si の収着サイトが有限であるため、そのサイトが Si で飽和した後は、Si の収着は生じていないものと考えられる。一方、層(b)において Si は、Fe イオンと鉄ケイ酸塩を生成するため、層(a)よりも多くの Si が沈殿していると考えられる。

Fig.II-4-5(b)に示した鉄共存系における Si の残存状態に関する結果と Fig.II-4-6 の層(b)の観察・分析結果から、ガラス固化体から浸出した Si は鉄粉には収着しないものの、鉄粉から溶出した Fe イオンとともに鉄ケイ酸塩を形成する可能性が示唆され、また、この反応によって Fig.II-4-3(a)に示した鉄共存系でのガラス固化体の溶解／変質の促進が生じている可能性が推察される。

ただし、Fig.II-4-6 の層(a)の観察・分析結果から、鉄粉のような強い還元剤の近く近傍では鉄ケイ酸塩を生成する成分である Fe イオンが安定に存在するものの、このような領域からわずかでも離れると、Fe イオンは極めて不安定となり、酸化物や水酸化物を形成しやすいことが推察される。

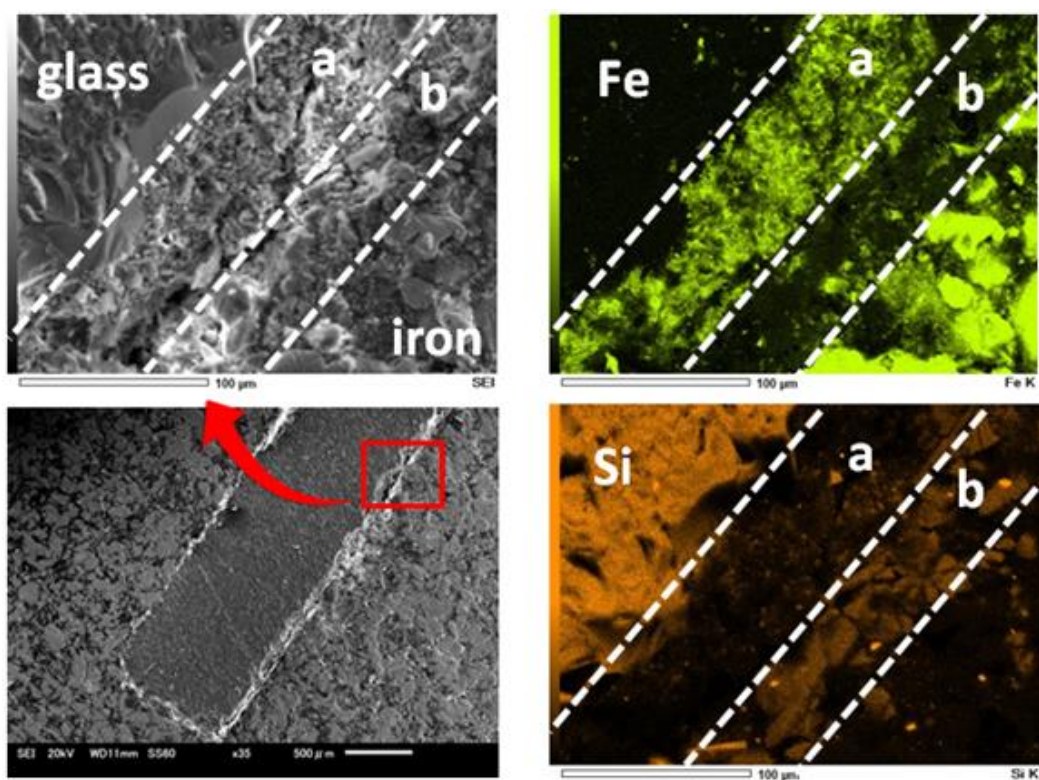


Fig.II-4-6 A SEM image and EDS mapping images for iron and silicon at the interface between the glass surface and the iron after 169 days leach test under reducing condition at 90 °C.

4. 3 熱力学的考察

(1) 及び (2) 項の浸出試験条件における鉄ケイ酸塩の生成可能性について、熱力学的な観点からの検討を行った。

鉄ケイ酸塩など鉄を含む鉱物（以下「鉄鉱物」）には様々なものが存在する。これまでに、処分環境に近い条件で生成する可能性がある鉄ケイ酸塩鉱物として、

- greenalite $(\text{Fe(II),Fe(III)})_{2-3}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
- cronstedtite $(\text{Fe(II)}_2\text{Fe(III)})(\text{SiFe(III)})\text{O}_5(\text{OH})_4$
- berthierine $(\text{Fe(II)}_2\text{Al})(\text{SiAl})\text{O}_5(\text{OH})_4$
- chlorite $(\text{Mg,Fe(II),Al,Fe(III)})_6(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
- Fe-saponite $\text{Na}_{0.35}\text{Fe(II)}_3(\text{Si}_{3.65}\text{Al}_{0.35})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

が報告されているものの²⁹⁻³²⁾、現状では研究例が少なく、定説とはなっていない。そこで本報では、鉄ケイ酸塩の代表としてガラス固化体と鉄の境界において観察されている greenalite²⁹⁾を選定し、もしこれが magnetite (Fe_3O_4)や goethite (FeOOH)などの酸化鉄よりも熱力学的に安定になる場合には、他の鉄ケイ酸塩も安定になる

可能性があると判断することとした。熱力学的計算にあたって選定した鉄鉱物の一覧を Table II-4-1 に示す。

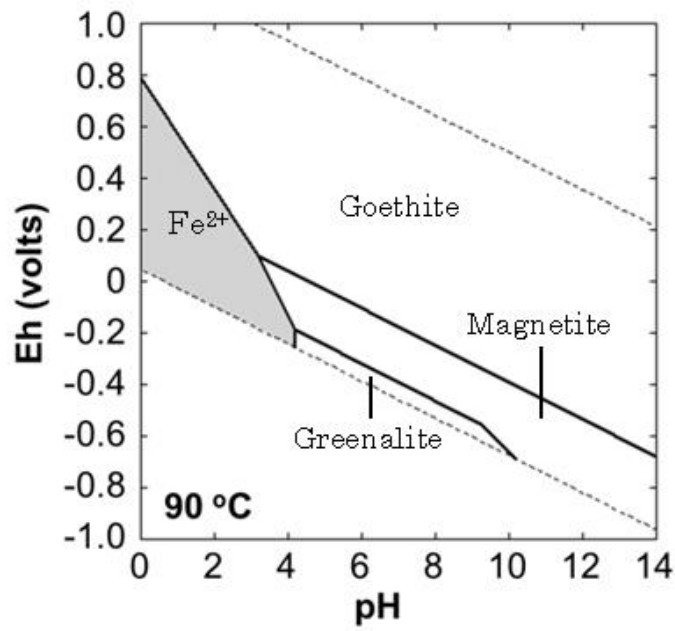
Table II-4-1 Thermodynamic data of iron minerals used in this study.

Minerals	Reaction	logK ⁰	Ref.
Fe(OH) _{2(s)}	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe(OH)}_2 + 2\text{H}^+$	-12.90	33)
Fe ₃ O ₄ (magnetite)	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+$	-10.3	34,35)
FeOOH (goethite)	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{FeOOH} + 3\text{H}^+$	-0.4999	36)
Fe ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (greenalite)	$3\text{Fe}^{2+} + 2\text{SiO}_2(\text{aq}) + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6\text{H}^+$	-22.575	36)

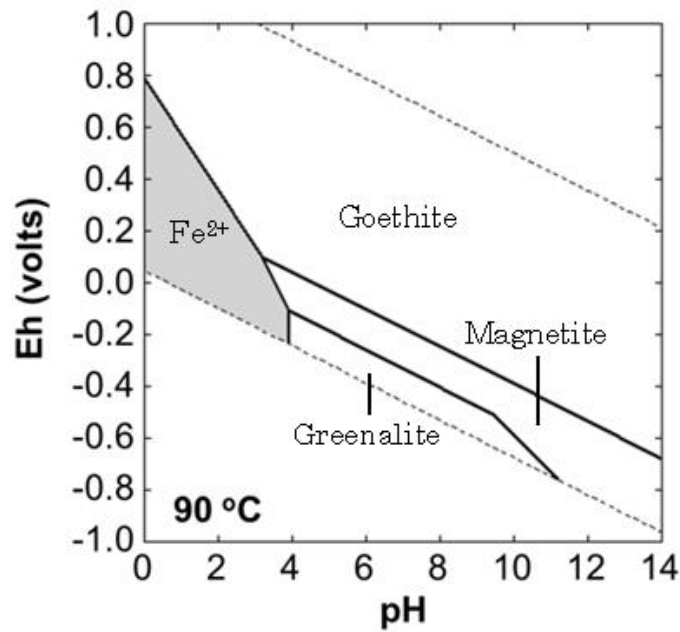
鉄共存系の試験で得られた浸出液中の溶存 Si 濃度は試験期間をとおして 10⁻³~10⁻² mol/l のオーダーであった。そこで、Table II-4-1 の熱力学データを用いて、10⁻⁴ mol/l、10⁻³ mol/l 及び 10⁻² mol/l 相当の Si を溶液に加えた条件における 90℃の水溶液中で安定な固相（鉱物）と pH 及び Eh の関係を調べた。その結果、Fig.II-4-7 に示すように、pH4~11 の広い pH 領域における還元性条件下では、酸化鉄（magnetite）に代わり、鉄ケイ酸塩鉱物である greenalite が安定となることがわかる。ここで、溶存 Si 濃度はシリカの溶解度で制限され、アルカリ条件以外では溶存 Si 濃度が 10⁻² mol/l となることはないため、10⁻³ mol/l と 10⁻² mol/l 相当の Si を溶液に加えた条件における中性域までの greenalite の安定領域はほぼ同じとなっている。

鉄共存系の試験における浸出液 pH は Fig.II-4-3(b)に示すように試験期間をとおして 10 付近で推移していることに加えて、ガラス固化体を覆う鉄粉が還元剤として働くことにより、本試験条件は、熱力学的には鉄ケイ酸塩の生成条件を満たしているものと考えられる。

(a) $[\text{Si}] = 10^{-4} \text{ mol/l}$



(b) $[\text{Si}] = 10^{-3} \text{ mol/l}$



(c) $[\text{Si}] = 10^{-2} \text{ mol/l}$

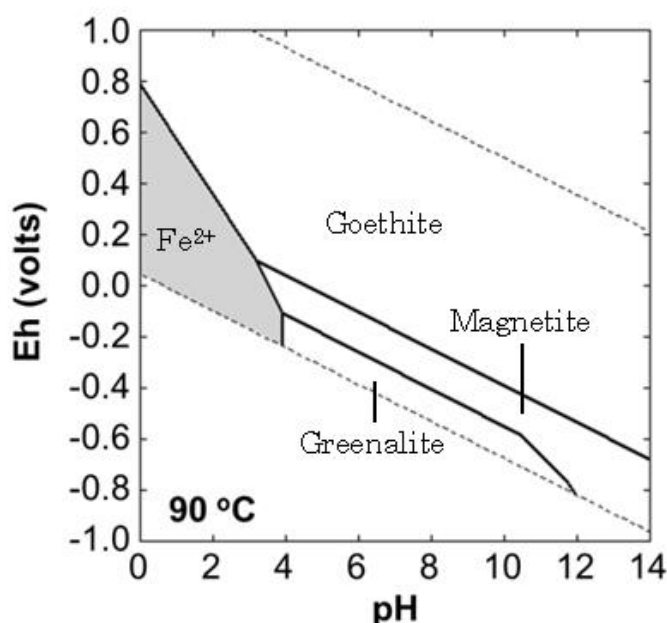


Fig.II-4-7 pH/Eh diagrams of Fe-Si-O-H systems at 90 °C and at total iron concentration of 1.0 mol/l calculated by use of thermodynamic data shown in Table II-4-1.

The total (dissolved and precipitated) concentration of silicon is 10^{-4} mol/l (a), 10^{-3} mol/l (b) and 10^{-2} mol/l (c).

4. 4 ガラス固化体の溶解機構

4. 1 節及び 4. 2 節に示した浸出挙動と固相分析結果から、鉄共存系においては、ガラス固化体から浸出した Si が鉄から溶出した Fe イオンと反応することによってガラス固化体表面近傍に鉄ケイ酸塩を生成し、このようなガラス固化体からの Si の供給と鉄ケイ酸塩生成による Si の消費が継続することでガラス固化体の溶解／変質が進行したことが推察される。

また、4. 3 節に示した熱力学計算によると、熱力学的観点からは、鉄ケイ酸塩の一種である鉄鉱物が安定であることが示された。

一方で、4. 2 節の Fig.II-4-6 に示した観察・分析結果から、鉄ケイ酸塩を生成するために必要な Fe イオンは水溶液中で極めて不安定であり、強い還元条件下でなければ酸化鉄等を生成して沈殿することが推察された。

以上を踏まえると、処分環境において、鉄ケイ酸塩の生成が支配的な反応となり、ガラス固化体の溶解／変質を促進するような状況は、ガラス固化体の近傍領域において強い還元条件が維持され続けている場合に限られるものと考えられる。また、処分環境において Fe イオンの供給源となる OP の形状は、本実験で用いたような粉末状ではないため、Fe イオンの供給速度や還元条件の維持能力は、本実験条件に比

べて低くなるものと考ええる。

したがって、ガラス固化体と OP の近傍における鉄ケイ酸塩の生成の可能性は示唆されるものの、鉄ケイ酸塩の生成が支配的となりガラス固化体のマトリクス溶解が長期的に維持される可能性は低いと考えられる。

Ⅲ．マトリクス溶解が抑制された条件でのガラス固化体の溶解速度を律速するプロセス

第Ⅰ章で述べたように、地層処分で想定されるような地下水の流れが非常に遅い条件では、短期的にはガラス固化体は主構成元素である Si の溶出に伴いマトリクス溶解するものの、長期的にはガラス固化体に接触する地下水中の溶存 Si 濃度が高くなることによって Stage II の状態が成立し、マトリクス溶解が抑制され、残存溶解速度で溶解／変質が進行すると考えられている¹⁾。

第Ⅱ章で述べた Mg イオンのように、ケイ酸塩鉱物の生成を伴ってガラス固化体のマトリクス溶解を長期的に維持するような成分を有意に含む地下水環境でなければ、Stage II の状態におけるガラス固化体の溶解速度をふまえた性能評価を行える可能性があるが、そのためには科学的根拠として、Stage II におけるガラス固化体の溶解／変質のメカニズム、特に、残存溶解速度の律速プロセスを明らかにすることが求められる。

ガラス固化体の溶解／変質についてのモデルは、従来から多くの研究者によって提案されている^{例えば 37-43)}。ここ数年においても精力的に検討されており、いくつかの最終報告書やレビューとして取りまとめられている。欧州委員会（EUROPEAN COMMISSION）は、ガラス固化体の性能に関するプロジェクト「A Critical Evaluation of the Dissolution Mechanisms of High-level Waste Glasses in Conditions of Relevance for Geological Disposal (GLAMOR)」及び「Long-term behaviour of glass : Improving the glass source term and substantiating the basic hypotheses (GLASTAB)」を実施し、2007 年に最終報告書を取りまとめた^{44,45)}。このうち GLAMOR では、溶液中 Si 濃度が高く、ガラス固化体と溶液との間の化学親和力が小さい条件、すなわち飽和に近い条件でのガラス固化体の溶解速度が時間とともに減少することに着目し、こうした現象をふまえて作成した溶解／変質モデルと実験結果との比較、課題の抽出等が行われた。一方、GLASTAB では、処分環境におけるより現実的なガラス固化体の溶解／変質挙動のモデル化を行うために必要な周辺環境による影響についての検討等がなされた。

GLAMOR プロジェクト及び GLASTAB プロジェクトでは、ガラス固化体の溶解プロセスを仮定することによって、いくつかのフィッティングパラメータから構成される 2 種類の溶解／変質モデルが提案され、数年間のガラス固化体浸出試験結果による確認や試験結果の再現が行われている。また、2008 年に取りまとめられたガラス固化体の溶解変質に関するレビュー⁴⁶⁾では、既往の研究成果をふまえ、飽和に近い条件におけるガラス固化体の溶解速度を支配する反応として、固化体表面に形成される変質層における物質の拡散を挙げている。しかしながら、メカニズムの解明に関しては、これらプロジェクトやレビューにおいても今後の課題とされている。

一方、残存溶解速度の律速プロセス解明に関しても、これまでに多くの研究者により、粉末状あるいはクーポン状の模擬ガラス固化体試料を用いた、脱イオン水や模擬地下水などの様々な溶液中での浸出試験が行われ、浸出液中の Si 濃度が見かけ上飽和

に達した条件（以下「飽和に近い条件」）、すなわち **Stage II** の状態におけるガラス固化体からの **B** 等の浸出量の経時変化に関するデータや、浸出後のガラス固化体の固相分析結果が得られているものの、律速プロセスの解明には至っていない。

本章では、まず、飽和に近い条件でのガラス固化体の溶解／変質に着目し、既往の研究成果をもとに、現時点で提案されているガラス固化体の残存溶解速度の律速プロセスを含む溶解／変質メカニズムを様々な考察に基づいて整理、評価し、それらの中から可能性が高いと考えられるメカニズムを推定し仮説として挙げた。次に、仮説の妥当性確認のために必要なデータとそれを取得する実験手法を提案した。さらに、提案した手法の一部を用いた浸出試験を実施し、仮説の検証を行った。

1. 既往の研究成果をふまえたガラス固化体の溶解機構の推定

1. 1 ガラス固化体の溶解／変質メカニズムについての仮説

飽和に近い条件においてもガラス固化体からの B や Na の浸出が継続し、かつ可溶性元素である B や Na の浸出速度は時間とともに減少することが知られている。また、いくつかの試験では、これら元素の浸出量が、時間 (t) の平方根 ($\sqrt{t}$) に比例して増加する（すなわち、浸出速度が $\sqrt{t}$ に反比例して減少する）といういわゆる“放物線則”でデータを整理することが可能であり、B 等の浸出速度、すなわち残存溶解速度が何らかの物質の拡散によって支配されている可能性についても言及されている^{37-39,43,44,47-49}。

ガラス固化体の溶解／変質に伴って固化体表面に変質層が形成されることは広く知られており、残存溶解速度を律速するプロセスが物質拡散であるとする、その拡散は変質層内で生じているものと考えられる。Fig.III-1-1 は、脱イオン水中や模擬地下水中に浸漬させたガラス固化体の表面に形成されると考えられている³変質層と析出層についての模式図である。このうち析出層とは、溶液からガラス固化体表面に二次鉱物などが析出して生成するものであり、Fig.II-2-6 に示した Mg ケイ酸塩に加えて、Fig.II-1-8 の変質層中に形成した繊維状物質（スメクタイト）を析出層として分類することもできる。これら析出層を構成する固相はガラス組成とともに溶液組成にも依存する³。

変質層は、Si-O 結合の切断をともなうガラス固化体の溶解の過程でガラス固化体表面に形成される変質領域を指し、「ゲル層」ともよばれる³。Fig.II-1-8 の模式図に示した斑状層もゲル層であり、脱イオン水中で浸出したガラス固化体表面で良く観察される。一方、ガラス固化体表面近傍には「水和層」と呼ばれる変質層が形成されることが提唱されている³。水和層は、ガラスマトリクスへの水分子の拡散にともなう水素イオン（純水または水溶液中の水素イオンは水分子と結合してオキソニウムイオン ($[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$) となって存在していると推定されている⁵⁰。以下「 H_3O^+ 」。）とガラス固化体中の Na イオン等とのイオン交換反応や B-O 結合の切断が生じた領域とされている。ゲル層とは異なり、水和層では Si-O 結合の網目構造はほとんど残ったままで、Na や B 等の可溶性元素が抜け出ているものと考えられている^{38,43}。

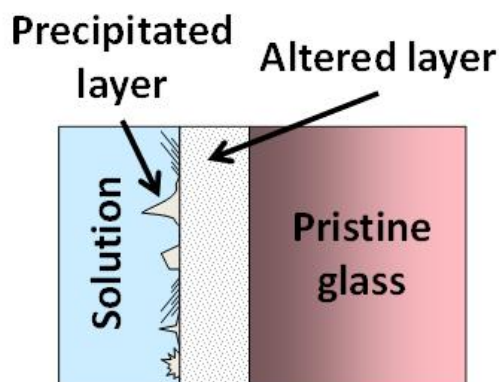


Fig.III-1-1 Schematics of a cross section of corroded glass surface; generally observed at the surface of altered glass leached in deionized water or simulated groundwater.

以上のことから、残存溶解速度が何らかの物質の拡散によって支配されているとすると、拡散障壁となっているのは変質層（ゲル層か水和層、あるいはその両方）と考えられる。

一方で、残存溶解速度を支配しているのは物質の拡散ではなく、 H_3O^+ と Na^+ とのイオン交換反応速度、あるいはガラスネットワーク中の B-O 結合の切断反応の速度である可能性も挙げられている⁵¹⁾。

以上をふまえると、残存溶解速度の律速プロセスとしては以下の 4 つの仮説が挙げられる。

仮説①：拡散障壁となる変質層（以下「拡散層」）中の B や Na^+ そのものの拡散速度が律速プロセスとなり、拡散層の厚さが時間とともに成長することで残存溶解速度が減少

仮説②：ガラスネットワーク中の B-O 結合の切断や Na とのイオン交換を行うために必要な H_3O^+ もしくはその生成源となる水の、拡散層中における拡散速度が律速プロセスとなり、拡散層の厚さが時間とともに成長することで残存溶解速度が減少

仮説③： H_3O^+ と Na^+ とのイオン交換反応速度が律速

仮説④： H_3O^+ による ガラスネットワーク中の B-O 結合の切断反応速度が律速

ここで、仮説③や④において、残存溶解速度が時間とともに減少する理由としては、例えば、変質層中における水の活量低下の可能性が挙げられる。すなわち、固体量に比べて液体量が極端に少ないガラス固化体の変質層中では、水分子が束縛状態に置かれて活量が低下し、変質層の密度が成長するに伴って変質層と未変質ガラスとの境界（変質フロント）における H_3O^+ ないし水の活量が浸出液中に比べて低下することによって、Na のイオン交換や B-O 結合の切断／解離の反応速度が遅くなるといったものである。

1. 2 既往の研究成果による仮説の検証

Mitsui ら⁴⁷⁾は、60℃、75℃及び 90℃の非晶質シリカ飽和溶液を用いた飽和に近い条件下でクーポン状の模擬ガラス固化体の浸出試験を行い、浸出試験後のガラス固化体表面を二次イオン質量分析装置（SIMS）で分析し、ガラス固化体表面からの深さ方向の元素濃度分布を調べている。その結果、浸出後のガラス固化体表面に B や Na 濃度の減少した変質層が形成され、その厚さの時間変化が放物線則で整理可能であることを観察している（90℃、400 日間の浸出試験で変質層は約 4 μm 厚さに成

長)。また、変質層中における Si 濃度は未変質ガラス固化体と同程度であり、B や Na のように減少していないことも確認している。

この観察結果は仮説①や②と整合する。すなわち、拡散層が形成することによって物質移行が妨げられ、その拡散層の厚さが時間とともに成長するというものである。さらに、拡散係数の異なる複数の拡散層が形成し、それぞれが拡散障壁となっている可能性も考えられる。その一例として、Frugier らは、物質の拡散障壁となりうる変質層として、未変質ガラスに近い側から、水の拡散が生じる Hydration layer、アルカリイオンと水素イオンとがイオン交換する Alkali interdiffusion layer、B や Na、水などが拡散する PRI が形成されることを想定し、浸出試験データをふまえて各層の厚さや拡散係数を予測している⁴⁶⁾。

前述の Mitsui らの浸出試験⁴⁷⁾で得られた B と Na の浸出量はいずれも放物線則で整理することが可能であり、かつ B と Na の NL がほぼ同等となっている。また、GLAMOR⁴⁴⁾では、110℃の飽和に近い条件でのガラス固化体の浸出試験が行われ、B に加えて、ガラス固化体の網目構造を修飾する可溶性元素の一つであるリチウム (Li) の浸出量がいずれも放物線則で整理可能で、かつ両者の NL もほぼ同等となることが報告されている。さらに、同 GLAMOR では、90℃の溶液中で 2 種類のガラス固化体を用いた最長 13 年間の浸出試験を実施し、飽和に近い条件において B と Li の NL がほぼ同等となる結果を得ている。

一方、Grambow ら⁴³⁾は、pH を 2.5 から 11 の範囲で一定に調整した Si 濃度の高い溶液中において、粉末状の模擬ガラス固化体を用いた浸出試験を行っている。その結果、pH2.5 から 9.0 の範囲では、B 浸出量が溶液 pH の増加とともに減少することが観察されたことから、ガラス固化体と水との反応速度、もしくは水の拡散速度が最も大きいのが pH2.5 の条件であり、反応速度は pH の増大にともなって減少するとしている。また、pH10 を超えると、B の浸出量は増加するが、これはガラス固化体と水の反応、もしくは水の拡散の影響ではなく、マトリクス溶解が卓越したためと考察している。

この pH 依存性については、仮説①のように B や Na の拡散速度が律速しているとすれば B 浸出速度への pH 影響が生じることは考えにくい。溶液中の水素イオン濃度、すなわち H_3O^+ 濃度が高い低 pH 条件では、Na のイオン交換や B-O 結合の切断／解離の頻度が高くなることによって、変質フロントにおける B や Na の濃度が高くなり、その結果として拡散層中における B や Na の濃度勾配が高くなると考えると、説明可能である。一方、仮説②においては、低 pH 条件では H_3O^+ の拡散量が多くなり、その分ガラス固化体の溶解／変質が進行することから、仮説と実験結果は整合する。さらに仮説②は、B や Na、Li の NL が同等となる上述の結果とも整合する。

以上の考察により、現状において可能性の高いと考えるガラス固化体の溶解メカニズムは、仮説①もしくは②に基づいたメカニズムである。上述の、B や Na 等の浸出量が放物線則に沿う観察結果等と仮説③、④とは矛盾はしないものの、これらの仮説は観察結果を直接的に説明しうる根拠となるものではない。また、仮説③、④

の確からしさについても、2 節及びで述べる著者らの提案する研究の進展にともなって間接的に明らかになっていくものと考える。

仮説①、②に基づいた溶解／変質メカニズムにおけるガラス固化体表面で想定される元素等の分布イメージと、想定されるガラス固化体表面での元素挙動と律速反応及び観察される結果を Table III-1-1 に示す。

Table III-1-1 Image of two corrosion mechanisms of glass based on the hypotheses.

	仮説①	仮説②
元素分布のイメージ*	濃度 (リニアスケール) 未変質 ガラス 拡散層 液相もしくは拡散障壁でない変質層 B, Na, H₃O⁺ or 水	濃度 (リニアスケール) 未変質 ガラス 拡散層 液相もしくは拡散障壁でない変質層 B, Na, H₃O⁺ or 水
元素挙動	・ H₃O⁺もしくは水が変質層中を拡散し、H₃O⁺による Na とのイオン交換や B-O 結合の切断／解離が生じる。 ・ H₃O⁺とのイオン交換反応等で生じた B や Na⁺は変質層中を拡散によって移動。	
律速反応	・ B や Na ⁺ の変質層中拡散速度	・ H ₃ O ⁺ もしくは水の変質層中拡散速度
観察される結果	・ 変質層の厚さは時間と共に成長し、変質層中における B や Na⁺の濃度勾配が時間とともに小さくなるので、B や Na⁺の浸出速度は時間とともに低下。 ・ 変質層の厚さや B や Na⁺の浸出速度は、それぞれの拡散速度に応じて、いずれも放物線則に沿う（厚さは$\sqrt{t}$に比例して増加、速度は$\sqrt{t}$に反比例して減少）。	・ 変質層の厚さは時間と共に成長し、変質層中における H₃O⁺もしくは水の濃度勾配が時間とともに小さくなるので、Na とのイオン交換や B-O 結合の切断／解離の頻度が低下。そのため、B や Na⁺の浸出速度は時間とともに低下。 ・ 変質層の厚さや B や Na⁺の浸出速度は、いずれも同じ速度で放物線則に沿う。

*実際は未変質ガラスと変質層の境界は連続的と考えられる

2. 実験的手法による仮説の妥当性確認

第1節の Table III-1-1 に示した飽和に近い条件での溶解／変質メカニズムは、同節で引用した既往の測定・観察結果を良く説明できるが、必ずしもその妥当性を十分に評価できているとは言えない。

例えば、時間経過に伴う残存溶解速度の低下については、ガラス固化体のマトリクス溶解が抑制された後にガラス固化体表面に観察される変質層が関係していることや、変質層中の何らかの物質の拡散により律速されることが推定されているものの、これまで、ガラス固化体表面のどこを何が拡散することが残存溶解速度を律速しているか、すなわち大きな濃度勾配がある“拡散層”の場所はどこで、それは何の濃度勾配で、拡散量（溶出フラックス）と濃度勾配は比例関係かどうかといったことは確認されていない。また、変質層中において推定される H_3O^+ や水、B や Na の拡散速度については、通常の拡散試験による直接的な測定に関する報告例もない。

さらに、Table III-1-1 の仮説①、②に示したように、マトリクス溶解が抑制された条件においては、ガラス固化体中の可溶性元素が H_3O^+ と置き換わりながら溶出するとの仮説が有力であり、残存溶解速度は pH の影響を受けると推察されるが、ガラス固化体が溶解すると溶液 pH が変化するために残存溶解速度も変化してしまうなどの実験的困難さがあり、pH を一定に保った条件での正確な残存溶解速度や変質層形成との関連については明らかにされていなかった。

そこで本節では、Table III-1-1 に示した飽和に近い条件におけるガラス固化体の溶解／変質メカニズムの妥当性を確認するための浸出試験を行った。

試験にあたっては、数多くの酸と塩基の組み合わせの中から比較試験を試み、ガラス固化体の溶解／変質に対して pH 緩衝効果以外の副次的影響を及ぼさず、かつガラス固化体が溶解／変質しても pH を一定に保てる緩衝剤を選定した。さらに、非晶質シリカの飽和溶液を用いて Si 濃度を制御し、試験初期からマトリクス溶解を抑制させた試験環境を設定した。これにより、試験期間をとおして pH 一定条件で残存溶解速度を顕在化させることを可能とした。

2. 1. 実験方法

10 mm×10 mm×1.0 mm に成型し、表面を鏡面研磨したガラス固化体試料を用いて、pH を調整した $\text{SiO}_2(\text{am})$ 飽和溶液（以下「Si 飽和溶液」）中での浸出試験を実施した。

関東化学製の $\text{SiO}_2(\text{am})$ 粉末を過飽和になるように脱イオン水中に添加し、90℃で数日攪拌した後、室温まで放冷した。Si 飽和溶液の pH は 6.0 であった。この Si 飽和溶液に pH 緩衝剤 $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{LiOH}$ 、tris / HCl 及び glycine / LiOH を添加し、pH をそれぞれ 4.1、8.1 及び 9.5 に調整した。選定した pH 緩衝剤はいずれも、ガラス固化体の溶解／変質に対して pH 緩衝効果以外の副次的影響を及ぼさないことをあらかじめ予備試験で確認した。

これら pH 調整した Si 飽和溶液（以下「Si-4」、「Si-8」及び「Si-10」）と pH 調整

しない Si 飽和溶液（以下「Si-N」）中の Si 濃度は $120 - 150 \text{ mg/dm}^3$ であった。また、いずれの溶液中においても、ガラス固化体成分である B や Na 濃度は無視できるほど低いことを確認した。

Fig.III-2-1 に示すように、テフロン製の試験容器にガラス固化体試料 1 枚と 24 ml の Si-4、Si-8、Si-10 及び Si-N 溶液をそれぞれ入れた。各溶液条件について、ガラス固化体試料と試験溶液をテフロン製の試験容器に入れ密封したものを複数個用意し、 60°C に調整した恒温器中に静置し、サンプリング日毎に一つずつ取り出す方式とした。テフロン容器は MCC 法⁸⁾にしたがって洗浄したものを使用した。

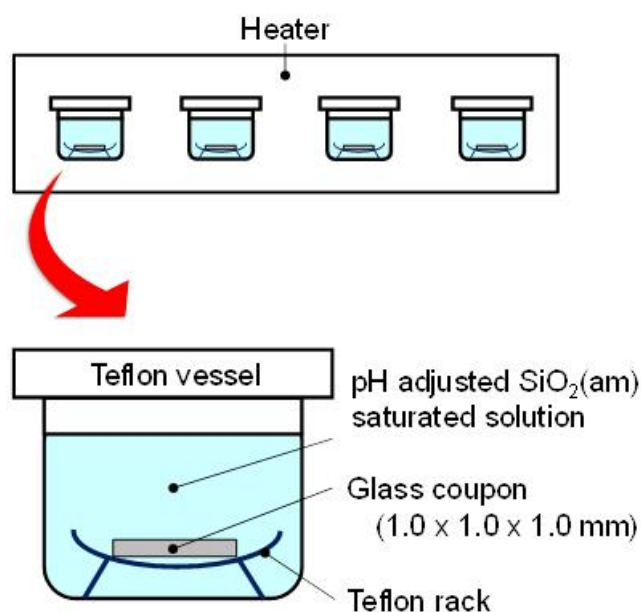


Fig.III-2-1 Schematic drawing of the static leach tests using simulated HLW glass in pH adjusted $\text{SiO}_2(\text{am})$ saturated solutions at atmosphere.

密封した試験容器の重量を測定した後、 60°C に調整した恒温器内で最大 100 日間静置した。所定の期間ごとに恒温器から取り出した試験容器を密封したまま室温まで自然放冷した。放冷後、試験容器の重量を測定して、浸出液の漏れや蒸発による有意な重量減が無いことを確認した後に、試験容器の蓋を開け、浸出液の pH を pH メータによって測定した。その後、浸出液を公称孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のフィルタでろ過し、ろ液を 1.0 % 硝酸溶液に調整して元素濃度測定用試料とした。

浸出液中元素濃度の定量には、ICP-AES を使用した。ガラス固化体の溶解／変質量は、第 II 章 1. 2 節に示したように、ガラスマトリクスの構成元素の一つである B の浸出量を指標とし、B を始めとする各元素浸出量は規格化質量損失 (NL) によって整理した。

また、浸出試験後のガラス固化体試料表面深さ方向の元素分布を二次イオン質量分析法 (Secondary Ion-microprobe Mass Spectrometry ; SIMS) によって分析した。

2. 2 実験結果および考察

浸出液 pH の時間変化を Fig.III-2-2 に示す。pH 緩衝剤を用いた Si-4、Si-8 及び Si-10 の浸出液 pH はそれぞれ 100 日間を通してほぼ一定の値で推移している。一方、pH 調整しない Si-N については、試験開始後 25 日目で pH 約 7 に達し、その後は試験期間を通してほぼ一定の値で推移している。

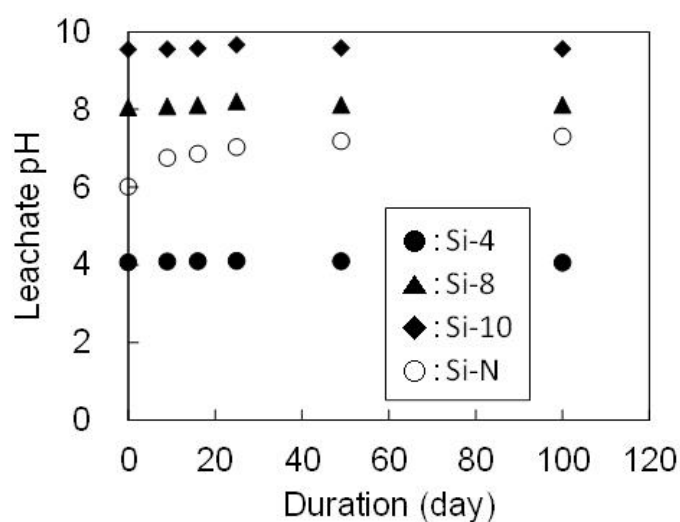


Fig.III-2-2 pH's of the leachates versus time for pH adjusted SiO₂(am) saturated solution tests. The open circles represent the pH of the leachate without pH buffer.

60℃の Si-4、Si-8、Si-10 及び Si-N 溶液中でのガラス固化体の溶解／変質量（式 II-2-1 によって算出した B の NL）と $\sqrt{t}$ との関係を Fig.III-2-3 に示す。Fig.III-2-3 より、試験期間中溶液 pH を一定に保った Si-4、Si-8 及び Si-10 溶液中におけるガラス固化体の溶解／変質量は $\sqrt{t}$ に比例して増加しており放物線則で整理可能である。これは、ガラス固化体の溶出フラックスと $1/\sqrt{t}$ が比例関係にあることを意味し、残存溶解速度が何らかの物質の拡散によって律速されていることを示している。

また、Fig.III-2-3 より、H₃O⁺（もしくはプロトン）濃度が約 5 桁異なる Si-4 と Si-10 の条件でのガラス固化体の溶解／変質量の差が約 1 桁以内であることから、溶液中の H₃O⁺濃度とガラス固化体の変質フロント付近での H₃O⁺濃度が同等であると仮定すると、残存溶解速度を律速しているのは H₃O⁺もしくはプロトンの拡散ではないことがわかる。

Si-4、Si-8、Si-10 及び Si-N 溶液中において、ガラス固化体から B 等の可溶性元素のみが浸出して B 等が抜け出した領域が変質層として残存し、この変質層全体がガラス固化体の溶解速度を律速するいわゆる“拡散層”として働いていると仮定すると、Fig.III-2-3 に示した溶解／変質量から算出される拡散層の拡散係数は、それぞれ 7.3×10^{-20} , 7.1×10^{-21} , 2.4×10^{-21} 及び 9.3×10^{-21} m²/s であった。このうち Si-N

の値は、Mitsui らにより示された 60℃ の Si 飽和溶液中における hydration rate (水和速度) の値 $1.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ ⁴⁷⁾ とほぼ同様であった。さらに、本試験で得られた溶解速度は、仏国の模擬ガラス固化体 SON68 を用いた pH4.8 の条件で得られた 50℃ と 90℃ における水の拡散係数の値 (2.5×10^{-21} 及び $6 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ と同じもしくは近いオーダーであった⁴⁵⁾。

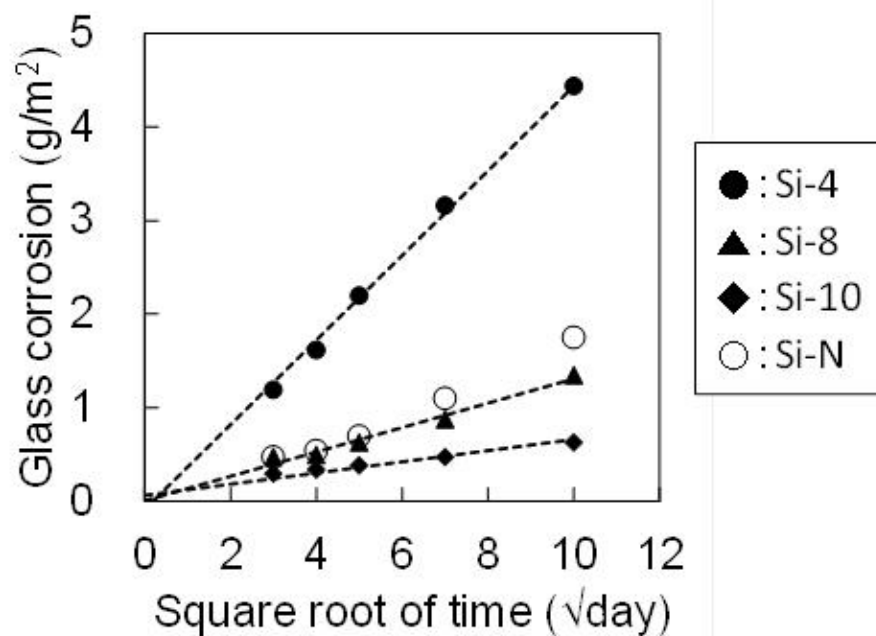


Fig.III-2-3 Corrosion amount of the glass calculated based on the NL_B leached in Si-4, Si-8, Si-10 and Si-N for 9, 16, 25, 49 and 100 days at 60 °C.

60℃ の Si-4 溶液中において 9、16、25、49、100 日間浸出したガラス固化体試料の表面について、SIMS で分析した深さ方向の B、Na、Si 及び Al の分布を Fig.III-2-4 に示す。ここで、未変質ガラス領域と変質したガラス領域とでは、SIMS による信号の強さが異なっている可能性があるため、各元素の SIMS 信号強度は、ジルコニウム (Zr) の信号強度を基準に補正した。ガラス固化体に含まれる ZrO_2 相は、酸からアルカリにわたる広い pH 条件においてほとんど溶解せず、変質層中に残存することが知られており、SIMS 信号強度の基準として適していると考ええる。

Fig.III-2-4 より、ガラス固化体試料の表面に B や Na をほとんど含まない変質層が形成され、時間とともに厚く成長している。また、変質層と未変質ガラス領域を比較すると、変質層にはガラスの網目構成元素である Si や Al の大部分が残存していることがわかる。

一方、Si-8、Si-10 及び Si-N 溶液系についても同様の変質層が形成され、時間とともに成長していることが確認された。

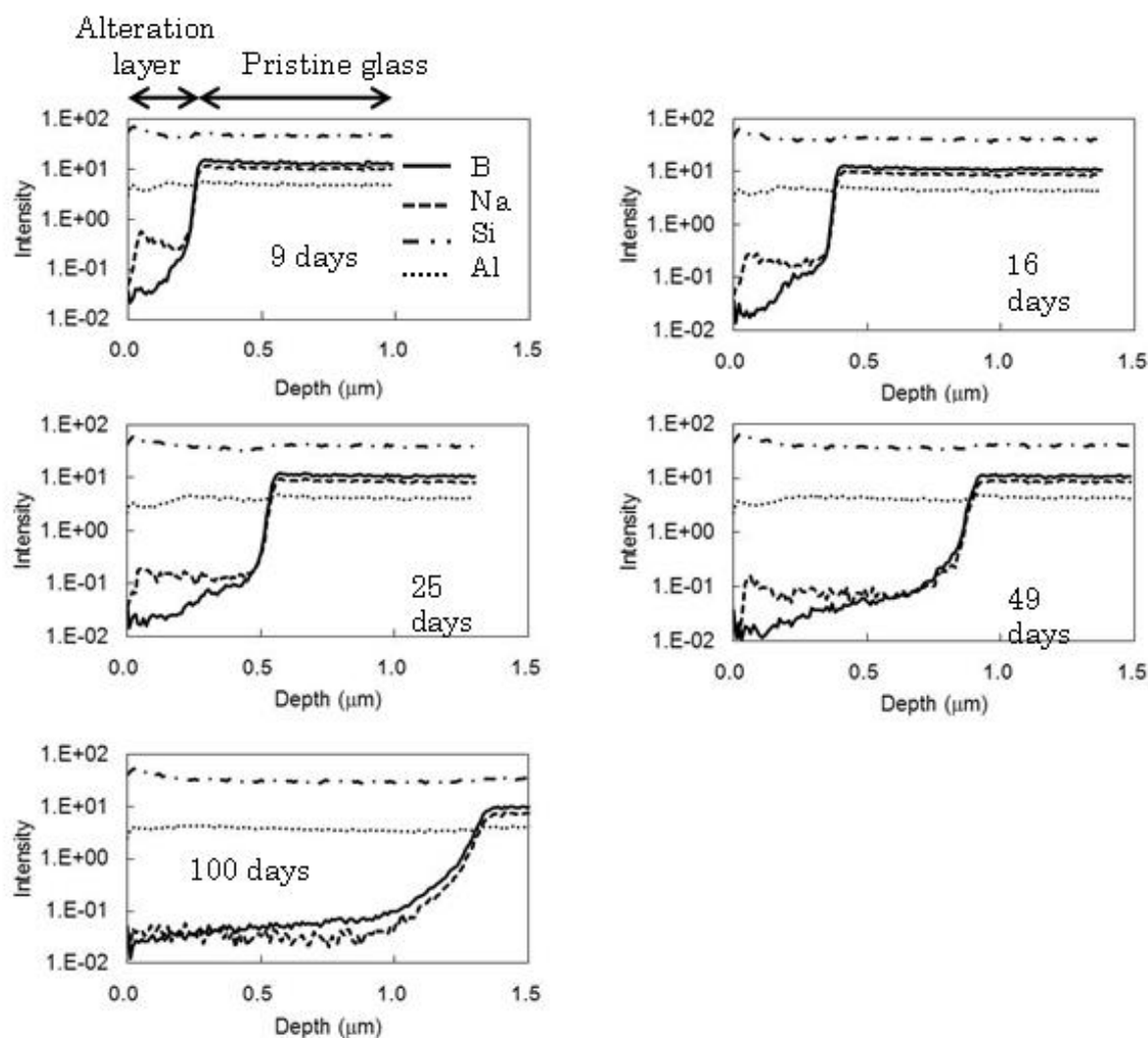


Fig.III-2-4 SIMS elemental depth profiles at the surface of the glass leached in $\text{SiO}_2(\text{am})$ saturated solutions Si-4 for 9, 16, 25, 49 and 100 days at 60°C .

60°C の Si-4、Si-8、Si-10 及び Si-N 溶液系において 49 日間浸出したガラス固化体試料表面の SIMS 分析結果を Fig.III-2-5 に示す。Fig.III-2-5 より、変質層の厚さは pH が低いほど厚くなっている。また、変質層中における元素プロファイルはいずれの pH 条件でも同様に、B や Na をほとんど含まず Si や Al の大部分が残存していることから、 60°C 、 $\text{pH}4.1\sim9.5$ の飽和に近い条件においては、同じメカニズムでガラス固化体の溶解／変質が進行していると考えられる。

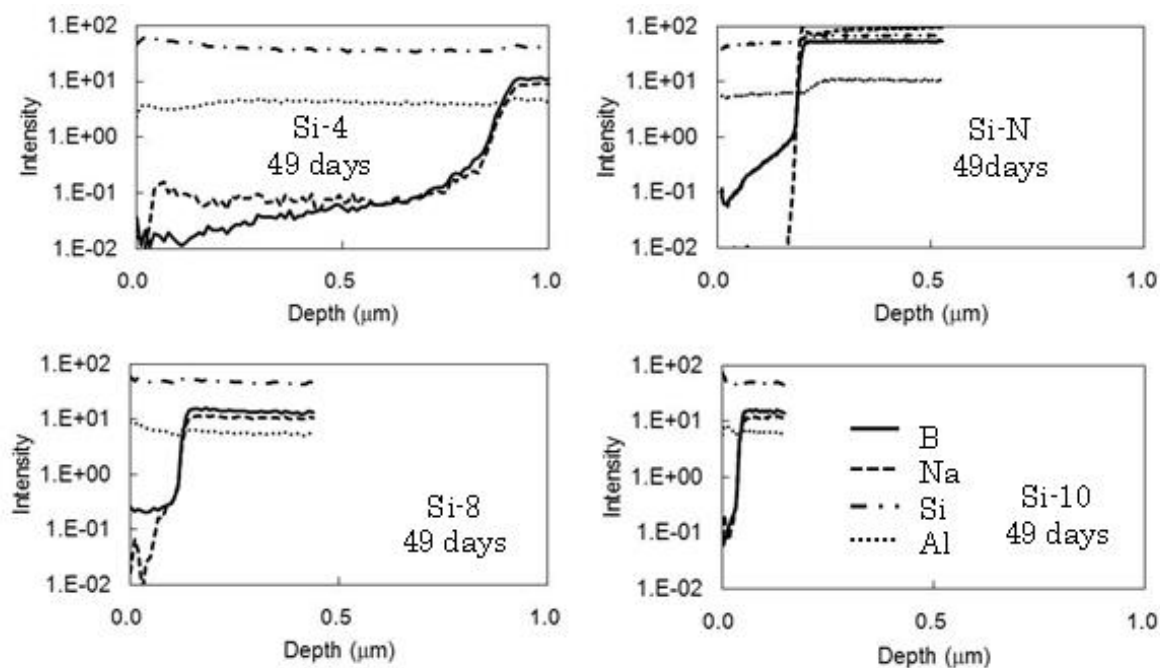


Fig.III-2-5 SIMS elemental depth profiles at the surface of the glass leached in $\text{SiO}_2(\text{am})$ saturated solutions Si-4, Si-8, Si-10 and Si-N for 49 days at 60 °C.

本節の始めに述べたように、残存溶解速度を律速する“拡散層”では、何らかの物質（拡散種）の大きな濃度勾配があるはずである。

拡散層中におけるある物質の拡散が溶出速度を律速する場合の単純な拡散モデルの模式図を Fig.III-2-6 に示す。Fig.III-2-6 における高濃度領域と低濃度領域は、それぞれ未変質ガラスと、低濃度領域が拡散障壁として働かない変質層部分や液相に相当する。

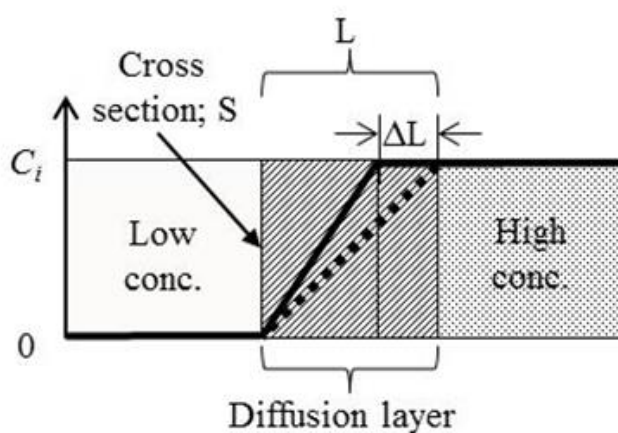


Fig.III-2-6 A scheme of a simple diffusion model. The solid line and dashed line represent the concentration of the diffusive at time; t and $t+\Delta t$, respectively. Either of the x and y axis is linear scale.

Fig.III-2-6 の初期条件／境界条件として、拡散層を挟んだ高濃度側と低濃度側の濃度差は常に一定 (C_i) とし、期間 Δt におけるガラス固化体の溶解／変質に伴い、拡散層の厚さが ΔL 成長する。

式(III-2-1)に示すように、高濃度側から失われた元素 i の量は、拡散層中を拡散係数 D で拡散した元素 i の量に等しい。

$$\left(\frac{C_i}{2} \cdot C_i \cdot S \Delta L \right) - \frac{C_i}{2} \cdot S(L + \Delta L) = D \cdot \frac{(C_i - 0)}{L} \cdot S \Delta t \quad (\text{III-2-1})$$

式(III-2-1)を整理して変数分離すると式(III-2-2)が得られる。

$$L \Delta L = 2D \Delta t \quad (\text{III-2-2})$$

式(III-2-2)の両辺を $L=0$ から $L=L$ 、 $t=0$ から $t=t$ まで積分すると式(III-2-3)が得られる。

$$\frac{L^2}{2} = 2Dt \quad (\text{III-2-3})$$

したがって、式(III-2-4)に示すように拡散層の厚さ L は $\sqrt{t}$ の平方根に比例して成長する。

$$L = 2\sqrt{Dt} \quad (\text{III-2-4})$$

第 1 節の Table III-1-1 の仮説①、②に示したように、可能性のある拡散種としては、 B や Na などの可溶性元素及び H_3O^+ もしくは水であるが、上述したように、 H_3O^+ の拡散については残存溶解速度の pH 依存性の程度が比較的小さい。また、Fig.III-2-7(a)に示す $Si-4$ 溶液中で 100 日間浸出したガラス固化体試料表面の SIMS 分析結果のように、変質層中における水素 (H) の濃度はほぼ一定であり、濃度勾配が認められない。これらのことから、 H_3O^+ や水の拡散が残存溶解速度を律速するものではないと考えられる。

一方、Fig.III-2-6 の拡散モデルの模式図をふまえて、Fig.III-2-4 及び Fig.III-2-5 に示した浸出試験後のガラス固化体試料表面の SIMS 分析結果を見ると、変質層では B や Na が抜け落ちており、変質層の大部分はこれら可溶性元素の拡散障壁としては働いていないことがわかる。しかし、Fig.III-2-7(a),(b)に示すように、変質層と未変質ガラスとの境界付近に B や Na の直線的かつ大きな濃度勾配をもつ“微小領域（領域 L ）”が存在していることが観察できる。

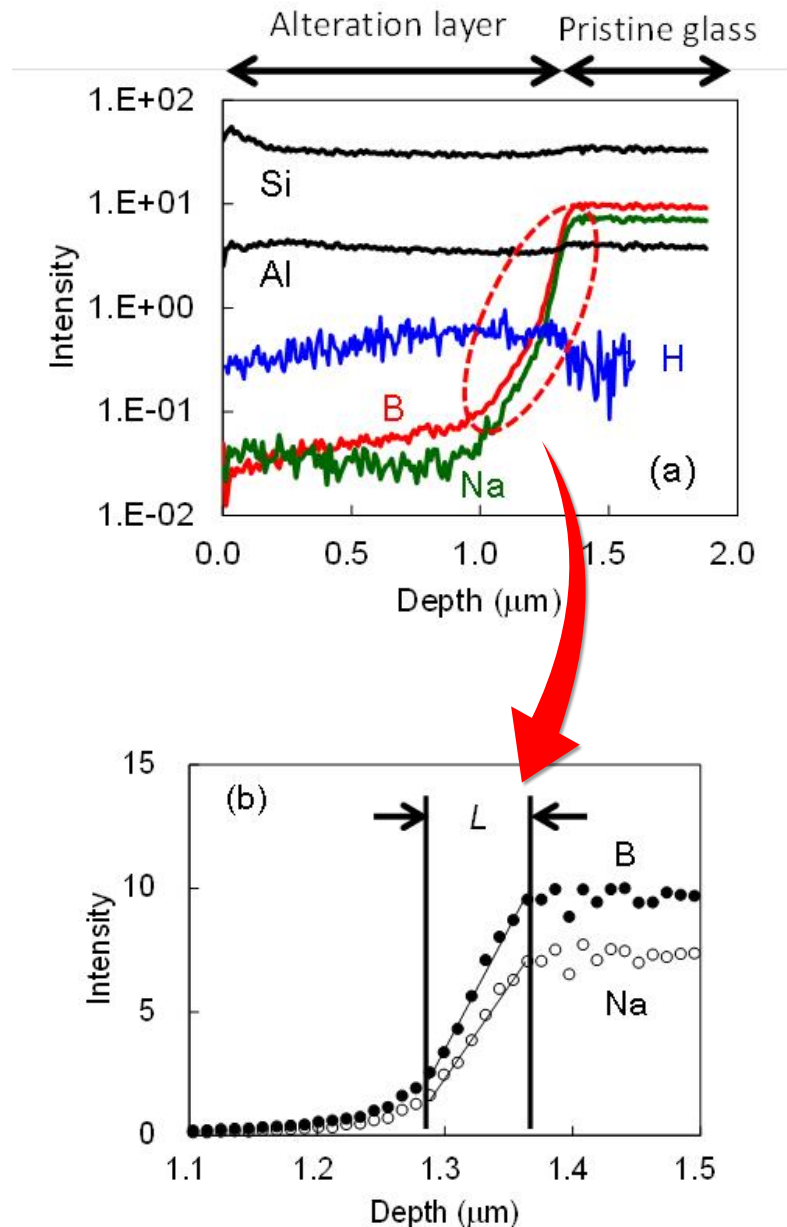


Fig.III-2-7 (a) SIMS elemental depth profiles at the surface of the glass leached in $\text{SiO}_2(\text{am})$ saturated solution Si-4 for 100 days at 60 °C.
 (b) SIMS depth profiles of B and Na at near the boundary between pristine glass and alteration layer of the glass leached at pH 4.1 for 100 days.

Fig.III-2-8 は、Si-4 及び Si-8 溶液系におけるガラス固化体試料表面の微小領域の厚さと $\sqrt{t}$ との関係を示している。Fig.III-2-8 より、いずれの pH 条件においても微小領域の厚さ L は時間とともに成長し、放物線則で整理可能であることがわかる。このことから、微小領域が模式図 Fig.III-2-6 に示した拡散層であることがわかる。

Si-4 及び Si-8 溶液系における拡散層中での B と Na の拡散係数は、それぞれ $2.8 \times$

$10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$ と $4.1 \times 10^{-23} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。

Nonaka らは、ガラス固化体中における核種の拡散係数を求めるため、未変質の模擬ガラス固化体の表面に ^{22}Na や ^{137}Cs を蒸着し、約 $150\sim 300^\circ\text{C}$ にて一定期間静置した後、イオンビームによるスパッタリング法を用いて、ガラス固化体表面から深さ方向についての核種の濃度プロファイルを測定し、Na について $10^{-20}\sim 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ のオーダーの拡散係数の値を報告している⁵²⁾。Fig.III-2-9 に示したアレニウスプロットから、本試験で得られた Na の拡散係数は、Nonaka らの値と大きな不整合は見られない。

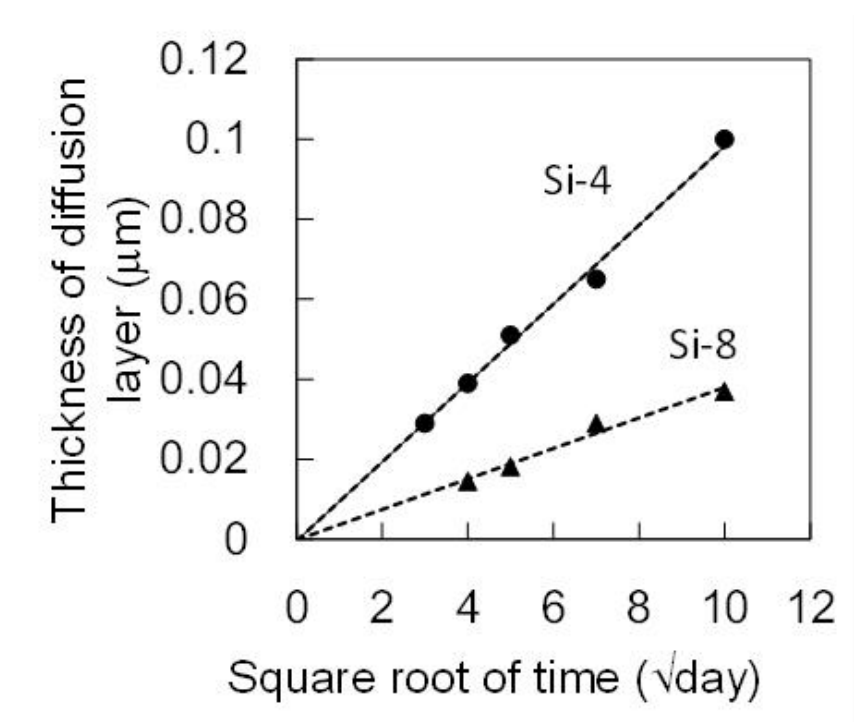


Fig.III-2-8 Thicknesses of the diffusion layers as a function of square root of time for Si-4 and Si-8 solutions at 60°C .

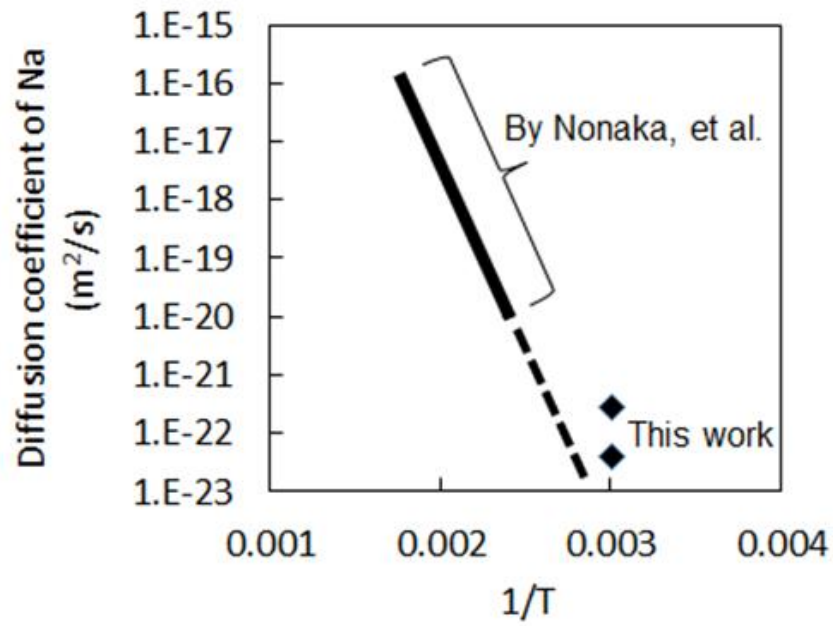


Fig.III-2-9 Diffusion coefficients of Na in glass and diffusion layer.

以上のように、試験期間をとおして pH 一定条件で残存溶解速度を顕在化させた上で、正確なガラス固化体の溶解／変質量を実験的に測定するとともに、ガラス固化体表面の変質フロント近傍に形成される拡散層を確認し、拡散層における可溶性元素の拡散が残存溶解速度を律速している可能性が示唆された。

IV. まとめ

地層処分の閉鎖後の安全性を判断するための地下水移行シナリオ評価や、人工バリアとしての溶出抑制機能の性能を行う上で重要なパラメータであるガラス固化体の溶解速度について、その設定の妥当性を判断するにあたって考慮すべき以下の①、②を明らかにするための実験・解析を行った。

- 処分環境におけるケイ酸塩の生成が長期的にマトリクス溶解を維持する可能性
：地下水の流れが非常に遅い地層処分環境であっても、ガラス固化体から溶出した Si がケイ酸塩を生成して沈殿し溶液中から取り除かれると、ガラス固化体の地下水に対する化学親和力の大きい状態が維持され、マトリクス溶解が抑制されない可能性がある。マトリクス溶解速度は残存溶解速度に比べて著しく大きいため、このような状態が長期的に維持されるか否かによって性能評価結果は大きく異なる。
- マトリクス溶解が抑制された条件でのガラス固化体の溶解速度を律速するプロセス
：上述のケイ酸塩生成の可能性を考慮し、マトリクス溶解が維持されないことが明らかな場合は、**Stage II** の状態における残存溶解速度をふまえた性能評価を行うことが可能となるが、数千年あるいは数万年といった長期の性能評価に用いるためには、その科学的根拠として、残存溶解速度の律速プロセスを含めた **Stage II** におけるガラス固化体の溶解／変質のメカニズムを明らかにすることが求められる。

本章では、様々な処分環境におけるガラス固化体の溶解／変質の体系的評価の現状と、今後さらに評価の信頼性を向上させるために必要な検討事項について述べる。

1. 様々な処分環境におけるガラス固化体の溶解／変質の体系的評価の現状

第Ⅱ章では、地下水が **Mg** イオンに富む場合や、**OP** を起源とする鉄が共存する場合にガラス固化体の溶解／変質が促進することや、**Ca** イオンがガラス固化体の溶解／変質を抑制することを示した。具体的には、Table IV-1-1 に示したように、ガラス固化体の溶解／変質に伴うケイ酸塩の生成が必ずしも溶解／変質の促進を引き起こすわけではないものの、**Mg** イオンが共存する条件下においては、**Mg** ケイ酸塩の生成により **Si** が消費されるため、ガラス固化体のマトリクス溶解が維持され、ガラス固化体の溶出抑制機能に影響を及ぼす可能性があることが確認された。

また、第Ⅲ章では、マトリクス溶解が抑制された **Stage II** の条件での正確なガラス固化体溶解／変質量を測定し、液相とガラス固化体表面の分析結果を総合的に解釈・解析することにより、これまで明確にされていなかった残存溶解速度の律速プロセスを解明した。

Table IV-1-1 Potential effects of coexisting materials in groundwater and repository on glass corrosion as a result of formation of silicates.

主な起因物質	溶液条件 (pH)	ケイ酸塩		マトリクス 溶解維持の 可能性
		種類	処分環境での 生成可能性	
—	5～10	スメクタイト	Yes	No
Mg イオン (海水成分など)	7～8	Mg ケイ酸塩	Yes	Yes
Ca イオン (セメント系材料)	6～11.5	—	—	No
	11.5～12.5	C-S-H	Yes	おそらく No
Fe イオン (OP)	—	鉄ケイ酸塩	おそらく稀	おそらく稀

第Ⅱ章第 1 節で確認されたスメクタイト系鉱物のようなケイ酸塩が生成してもガラス固化体の溶解／変質が促進せず、**Mg** ケイ酸塩の場合に促進した理由としては、**Mg** ケイ酸塩の生成（析出）速度が速いことや、生成した **Mg** ケイ酸塩が保護的に働かなかったことが考えられる。

二次鉱物の析出による保護的な効果の例としては、第Ⅱ章第 3 節 3-2 項の Fig.II-3-10 で示したような **C-S-H** によるガラス固化体の被覆が挙げられる。Fig.II-3-10 の **C-S-H** のように、析出した **Mg** ケイ酸塩がガラス固化体を覆うことによって長期的には保護的に働く可能性は否定できないが、保護的な効果を有する **Mg** ケイ酸塩の生成条件や、保護的な効果が長期的に維持されるかどうかについての知見は得られていない。したがって、現時点においては、**Mg** イオンが共存する条件で

は、第Ⅱ章の Fig.II-1 に示したように、Mg ケイ酸塩生成を伴う Si 消費によってガラス固化体のマトリクス溶解が維持されるものとして評価すべきと考える。

第Ⅱ章の第 4 節に示したように、こうした Si の消費プロセスは鉄が共存する条件においても否定できないものと考えられる。ただし、第Ⅰ章の Fig.I-1 に示したような多重バリアシステムを考慮すると、地下水を介してガラス固化体と鉄 (OP) が共存するのは、緩衝材に地下水が染み込み、OP が腐食して貫通口が空いた後である。この状態での OP の内側表面積とガラス固化体表面積との比 (F/G 比) は、第Ⅱ章第 4 節の Fig.II-4-2 の試験条件における F/G 比よりも著しく小さいことから、ガラス固化体からの Si の溶出と鉄ケイ酸塩の生成を引き起こす Fe イオン (Fe(II)) の供給速度も本試験条件に比べて小さいものと考えられる。さらに、OP の内側表面が腐食し、酸化鉄や炭酸鉄、鉄ケイ酸塩に変質すると、OP からの Fe イオンの供給速度は低下するため、Si の消費プロセスが長期的には持続しない可能性も推察される。

以上のことから、第Ⅰ章の Fig.I-1 に示したような多重バリアシステムにおいては、ガラス固化体に接触する地下水の流れは非常に遅いことが想定されることから、基本的な地下水移行シナリオとしては、長期的にはガラス固化体に接触する地下水中の溶存ケイ酸濃度が高くなることによって Stage II の状態が成立し、マトリクス溶解が抑制され、残存溶解速度でガラス固化体の溶解／変質が進行するとして評価することが適当と考える。一方、Mg イオンが共存する条件においては、マトリクス溶解が維持される Stage I として評価する必要がある。

残存溶解速度が放物線則に沿って時間と共に減少することについては、その科学的根拠、すなわち律速プロセスを第Ⅲ章で概ね明らかにしたものの、数千年や数万年の時間スケールの評価に適用するためには、そのような期間において、拡散障壁としての変質層が物理的・化学的に安定であることについての科学的根拠も必要となる。したがって、現時点では、変質層の物理的・化学的安定性が確認できる数年間の試験によって得られた溶解速度をサイクリックに一定速度として外挿することが考えられる。こうした設定は一見、既往の溶解速度設定¹⁾と同じに受け止められるかもしれないが、その設定が保守的であると説得力をもって判断できるか否かという点で大きく異なると考える。

Mg イオンの影響を考慮した溶解速度モデル

Mg イオン共存下においてガラス固化体のマトリクス溶解が維持される理由としては、第Ⅰ章の式(I-1)に基づく、ガラス固化体表面に接触している溶液中の Si が消費され、 Q が K に比べて低く維持されることによるものと考えられる。

しかしながら、第Ⅱ章第 2 節の Fig.II-2-7 に示したように、液中 Mg イオン濃度が高くマトリクス溶解が生じている期間と、液中 Mg イオンが枯渇しマトリクス溶解が抑制された後の期間のいずれにおいても、液中 Si 濃度は低いままとなっている。

したがって、ガラス固化体のマトリクス溶解が生じるかどうかは、液中 Si 濃度が飽和濃度に近いか否かではなく Mg ケイ酸塩が生成する条件かどうかで決まり、ガラス固化体表面に供給される Mg イオン量に応じた分のマトリクス溶解が生じるも

のとして評価することが適当と考える。

より確からしい評価を行うためには、Mg ケイ酸塩による保護的効果の有無や長期的信頼性の確認、Mg ケイ酸塩の種類・特性と生成条件（pH 等）及び生成速度の把握、さらに緩衝材中における Mg イオンの移行データの拡充などが必要である

2. 今後の課題

第 1 節では、ガラス固化体の性能評価における重要なパラメータの一つである溶解速度に関して、様々な処分環境における体系的評価の現状について述べた。本節では、その信頼性向上のための科学的な裏付けに役立つと考えられる検討内容に加えて、人工バリアとしてのガラス固化体の性能評価における溶解速度以外の重要なパラメータ設定に係る課題を示す。

（1）変質層の性状や構造の評価

第Ⅲ章第 2 節では、SIMS によって得られた元素プロファイルから、変質層中の一部の領域が物質の拡散障壁となっていることを示したが、より高い信頼性をもって変質層の働きを調べるためには、変質層の構造を明らかにすることが必要と考える。例えば、フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）や X 線光電子分光分析装置（XPS）などを用いて変質層における Si-O の化学結合状態を分析することや、NMR を用いた B の配位数変化から構造変化についての情報を得ることなどによって、飽和に近い条件やマトリクス溶解条件で形成した変質層及び Mg イオンや Ca イオン共存下のようにガラス固化体を覆うケイ酸塩鉱物の構造を調べることが挙げられる。こうした分析においては、原子核スピンを有する Si の安定同位体（Si-29）をドーピングしたガラス固化体試料を用いることも有効と考えられる。

また、第Ⅲ章第 2 節で示した拡散層のように、変質層が均質ではなく密度の異なる複数の層から成っている場合は、例えば、X 線反射率法（XRR）を用いた変質層の厚さ、密度及び層間の界面状態の解析が有効と考えられる。

また、Inagaki ら⁴⁹⁾は、60℃から 120℃までの溶液中にて粉末状模擬ガラス固化体の浸出試験を行い、浸出液中 Si 濃度が飽和した後の B 浸出量を観察している。その結果、60℃の条件では、B 浸出量は約 200 日間の試験期間をとおして放物線則で整理できるが、80℃、100℃及び 120℃の条件では、約 90 日目を境に増加が抑制されている。この結果をふまえると、温度によっては、変質層の性状や拡散層としての特性が変化する可能性も考えられることから、飽和に近い条件で形成される変質層の構造と温度との関係を調べることも重要である。こうした検討は、飽和に近い条件での溶解／変質メカニズムの適用条件・範囲を把握する上でも、第Ⅱ章で述べたようなケイ酸塩鉱物の生成条件や生成したケイ酸塩鉱物による物質移行特性を把握する上でも重要である。

さらに、ガラスの溶解機構についての最近の研究では、ガラスの溶解／変質が、

変質フロントにおける物質拡散のみではなく、溶解析出反応（interfacial dissolution – precipitation）によって律速されている可能性もあることが報告されている^{例えば 53}）。こうした可能性についても併せて検討を行うことが重要と考える。

（２）変質層の安定性

第Ⅲ章に示したような時間と共に速度が減少する残存溶解速度を数千年や数万年の時間スケールの評価に適用するためには、そのような期間において、拡散障壁としての変質層が物理的・化学的に安定であることについての科学的根拠が必要となる。

試験的に達成可能な時間スケールをはるかに超える数百年や数千年といった長期における変質層の安定性についての科学的な裏付けを与える研究としては、ナチュラルアナログが挙げられる。初期条件や飽和の程度といった環境条件及び反応期間などの履歴を高い信頼性をもって把握できる天然のガラス等を用いたナチュラルアナログ試料は、有効な傍証となり得ると考える。特に、微細な幅の亀裂表面では、固液比が大きく飽和に近い条件が維持されやすいため、こうした領域に着目した観察が有効と考える。

また、天然のガラスの変質フロント近傍において、Ⅲ．２節で観察されたような拡散層が存在しているかどうかを確認することも有効と考える。

（３）ガラス固化体の表面積の評価

ガラス固化体の溶解／変質は、溶液と接触した表面で生じることから、ガラス固化体全体の性能評価を行うためには、溶解／変質に寄与するガラス固化体表面積を考慮する必要がある。ガラス固化体の表面積は割れによって増大し、割れが生じる可能性としては、ガラス固化体製作時の冷却によって発生するものと、処分場閉鎖後における OP の腐食膨張等によって生じた応力によって発生するもの（以下「長期割れ」）が考えられる。

このうち、後者の長期割れについて信頼性の高い評価を行うことは極めて困難であると考えられる。しかしながら、性能評価を行うべき時間スケールにおいて、こうした事象の発生とその影響を否定あるいは無視できないのであれば、何らかの評価が必要である。この際、科学的根拠を示さずに表面積を例えば 10 倍あるいは 100 倍と設定することによって保守性を判断することは難しい。したがって、長期割れが想定される時期を人工バリアとしてのガラス固化体の寿命と評価することも含めて、OP の腐食膨張挙動と発生する応力による割れの増加量についての検討が必要であると考えられる。

一方、ガラス固化体の割れ方の違いが溶解速度に及ぼす影響についても研究されている。例えば Verney-Carron らは、1800 年間安定な環境条件が維持されていたと想定される海水中に浸っていた考古学的ガラスブロックを観察し、ガラス製造時に生じた微細な割れ目部分に生じた変質層の量から、割れの幅によって表面積あたりの変質量が異なることを示している⁵⁴）。これは、割れにより生じた表面積が等しくガラス固化体の溶解に寄与する表面積にはなり得ないことを意味する。Verney-Carron

らの観察したガラスが保持された海水環境における Si 濃度は示されていないが、こうした割れの幅による単位表面積あたりの溶解速度の違いが、飽和に近い条件でのガラス固化体の溶解／変質においても生じる可能性について検討することは有用と考える。

(4) 実ガラス固化体と模擬ガラス固化体との違いと品質保証

溶解／変質挙動の検討とは直接関係しないものの、ガラス固化体の性能評価においては品質保証についても留意する必要がある。すなわち、本研究も含めて、これまで多くの研究者が試験に用いてきたガラス固化体は模擬ガラス固化体試料であり、再処理施設で実際に作製され、保管・冷却された後に処分に供されるガラス固化体（以下「実ガラス固化体」）とは同一ではない。したがって、既往研究で得られた溶解／変質モデルやデータを性能評価に適用するにあたっては、溶解／変質モデル等が前提としているガラス固化体と実ガラス固化体が、性能に係る点で同等のものであることを、実ガラス固化体の分析等をふまえて確認していくことが必要と考える。

また、材料、寸法、据付等の確認が可能な他の人工バリアと異なり、実ガラス固化体は再処理施設において金属製の容器（キャニスタ）に封入されることから、処分場で実ガラス固化体を受け取る際に直接中身を確認することは困難である。したがって、ガラス固化体の性状や放射性物質のインベントリといった、ガラス固化体の性能評価に必要な事項については、主として再処理施設における工程履歴などの書類による確認が行われ、その品質保証が極めて重要となるものと考え

3. おわりに

地層処分において、ガラス固化体は放射性核種移行の源であり、天然バリアへの放射性核種の漏出抑制を担う重要な人工バリアの一つであることに加え、その溶解／変質挙動は、特に安全評価上の重要核種とされている Cs-135¹⁾等の人工バリアからのフラックスに直接影響を与えることから、ガラス固化体の性能については信頼性の高い評価が求められる。本研究成果は、処分環境におけるケイ酸塩の生成によって、いわゆる Stage II が成り立たなくなる可能性のある条件を示すとともに、Stage II におけるガラス固化体の溶解／変質挙動を機構論的に提示するものであり、地層処分の安全評価の信頼性向上に加えて、処分場の立地にあたってあらかじめ調査しておくべき地下水成分等の提示、ならびに今後段階的に行われる可能性のある予備的な安全評価とそのレビューにも貢献するものである。

さらに、本研究で解明したガラス固化体の緩慢な変化を律速する物質拡散を重要な視点として、OP や緩衝材のようなガラス固化体以外の多様なバリア材の数千年、数万年にわたる変遷の理解へと展開することが可能であり、地層処分システムの安全評価上重要かつ不確実性の大きい現象について機構論的な知見を提供することができる。

References

- 1) 核燃料サイクル開発機構, わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性－地層処分研究開発第2次取りまとめ－, JNC-TN1400 (1999), [in Japanese, English translation is available as JAEA-Review 2007-010].
- 2) B.Grambow, A general rate equation for nuclear waste glass corrosion, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, 44, 15-27 (1985).
- 3) 稲垣ら, 高レベルガラス固化体の性能評価に関する研究－現状と信頼性向上にむけて－, 原子力バックエンド研究, Vol.10, pp.69-83 (2004), [in Japanese].
- 4) C.M.Jantzen, D.I.Kaplan, N.E.Bibler, D.K.Peeler, M.J.Plodinec, *J. Nucl. Mat.*, Vol.378, 244-256 (2008).
- 5) D.M.Strachan, *J. Nucl. Mat.*, 298, 69-77 (2001).
- 6) Inagaki
- 7) P.Frugier, S.Gin, Y.Minet, T.Chave, B.Bonin, N.Godon, J.E.Lartigue, P.Jpllivet, A.Ayral, L.D.Windt, G.Santarini, *J. Nucl. Mat.*, 380, 8-21 (2008).
- 8) Materials Characterization Center, Nuclear Waste Materials Handbook. DOE/TIC-11400, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington (1985).
- 9) G. Ehert, J. Crovisier, J. P. Eberhart, A new method for studying leached glasses: analytical electron microscopy on ultramicrotomic thin sections, *J. Non-Cryst. Solids*, 86, 72-79 (1986).
- 10) C. R. Bradley, N. L. Dietz, J .K. Bates, Shaping particles for ultramicrotomy, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 254, 279-284 (1992).
- 11) W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman, An introduction to the rock-forming minerals, Longman Science and Technical, England, 355 (1992).
- 12) T. Banba, T. Murakami, H. Isobe, Growth rate of alteration layer and elemental mass losses during leaching of borosilicate nuclear waste glass, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 176, 363-370 (1990).
- 13) H. Sirozu, Introduction to clay mineralogy, Asakura-shoten, Japan, 38 (1988).
- 14) T. Murakami, T. Banba, M. J. Jercinovic, R. C. Ewing, Formation and evolution of alteration layers on borosilicate and basalt glasses: Initial stage, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 127, 65-72 (1989).
- 15) W.Lutze, R.C.Ewing, Radioactive waste forms for the future, North-Holland, p96 (1988).
- 16) D. Savage, C. Hughes, A. Milodowski, K. Bateman, J. Pearse, E. Rae, C. Rochelle, The evaluation of chemical mass transfer in the disturbed zone of a deep geological disposal facility for radioactive wastes. I. Reaction of silicates with calcium hydroxide fluids. UK Nirex Ltd Report NSS/R244 (1990).
- 17) 加藤大生, 佐藤光吉, 大和田仁, 三原守弘, 大井貴夫, セメント系材料の浸出液の地質媒体への影響評価－大型カラム試験設備を用いた項 pH プルームの岩盤への

- 影響試験－, JNC TN8430 2000-008 (2000).
- 18) D.Sugiyama, T.Fujita, A thermodynamic model of dissolution and precipitation of calcium silicate hydrate, *Cement and Concrete Research*, 36, 227-237 (2006).
 - 19) A. Atkinson, N. M. Everit, R. M. Guppy, Evolution of pH in a radwaste repository : Experimental simulation of cement leaching, AERER 12594, United Kingdom Atomic Energy Authority (1987).
 - 20) S. A. Greenberg, T. N. Chang, Investigation of the colloidal hydrated calcium silicates. II. Solubility relationships in the calcium oxide-silica-water system at 25 °C, *J. Physical Chemistry*, 69, 182-188 (1965).
 - 21) M. H. Bradbury, F. A. Sarott, Sorption database for the cementitious near-field of a L/ILW repository for performance assessment, PSI report, PSI Bericht Nr.95-06 (1995).
 - 22) 核燃料サイクル開発機構, 電気事業連合会, TRU廃棄物処分概念検討書, 第4章,, p56 (2000).
 - 23) Y.Arai, *Cement no zairo kagaku*, Dainippon tosho, p140 (1984), [in Japanese].
 - 24) M. Atkins, F. P. Glasser, L. P. Moroni, The long-term properties of cement and concrete, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 212, 373-386 (1991).
 - 25) 日本原子力研究開発機構, 平成 23 年度地層処分の安全審査に向けた評価手法等の整備 報告書, 平成 24 年 3 月 (2012).
 - 26) T.Chave, P.Frugier, S.Gin et al., Glass-water interface reactivity with calcium rich solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 4125-4139 (2011).
 - 27) S.Mitsui, H.Sasamoto, M.Kubota et al., Comparison of dissolution behavior between nuclear waste glass and natural volcanic glass - Laboratory support experiments for natural analogue study -, *Radioactive Waste Research*, 2, 105-119 (1996).
 - 28) Y.Inagaki, A.Ogata, H.Furuya et al., Effects of redox condition on waste glass corrosion in the presence of magnetite, *Mat. Res. Soc. Proc.*, Vol.412, 257-264 (1995).
 - 29) G.D.Combarieu, M.L.Schlegel, D.Neff et al., Glass-iron-clay interactions in a radioactive waste geological disposal: An integrated laboratory-scale experiment, *Applied Geochemistry*, vol.26, p65-79 (2011).
 - 30) D.Savage, C.Watson, S.Benbow et al., Modelling iron-bentonite interactions, *Appl. Clay Sci.* 47, 8 (2010).
 - 31) J.Wilson, D.Savage, J.Cuadros et al., The effect of iron on montmorillonite stability (I) Background and thermodynamic considerations, *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 306-322 (2006).
 - 32) S.Lantenois, R.Champallier, J.M.Beny et al., Hydrothermal synthesis and

- characterization of dioctahedral smectites: A montmorillonites series, *Applied Clay Science* 38, 165-178 (2008).
- 33) V.B.Parker, I.L.Khodakovskii et al., Thermodynamic properties of the aqueous ions (2+ and 3+) of iron and key compounds of iron, *J. Physical and Chemical Reference Data*, 24, 1699-1745 (1995).
 - 34) W.Preis, H.Gamsjager, Critical evaluation of solubility data : enthalpy of formation of siderite, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 4, 4014-4019 (2002).
 - 35) OECD Nuclear Energy Agency, Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium, Issy-les-Moulineaux , France (2001).
 - 36) The Geochemist's Workbench® Release 9.0.
 - 37) T.Ohe, M.Tsukamoto, M.Kinoshita, T.Inoue, Analysis of High-level Waste Glass Performance by the Physical and Geochemical Simulation Code STRAG4, *Waste Management*, Vol.11, 191-203 (1991).
 - 38) K.Lemmens, P.V.Iseghem : *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* 257, 49-56 (1992).
 - 39) Y. Inagaki, H. Furuya, K. Idemitsu, S. Yonezawa, Corrosion behavior of a powdered simulated nuclear waste glass: A corrosion model including diffusion process, *J.Nucl.Maters*, Vol.208, 27-34 (1994).
 - 40) C. Jégou, S. Gin, F. Larché, Alteration kinetics of a simplified nuclear glass in an aqueous medium: effects of solution chemistry and of protective gel properties on diminishing the alteration rate, *J.Nucl.Maters*, Vol.280, 216-229 (2000).
 - 41) S.Gin, J.P.Mestre, SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5, *J.Nucl.Maters*, Vol.295, 83-96 (2001).
 - 42) E. Vernaz, S. Gin, C. Jégou, I. Ribet, Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modeling, *J.Nucl.Maters*, Vol.298, 27-36 (2001).
 - 43) B.Grambow, R.Muller, First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment, *J.Nucl.Maters*, Vol.298, 112-124 (2001).
 - 44) P. Van Iseghem¹, M.Aertsens, S.Gin, D. Deneele, B.Grambow, P.McGrail, D.Strachan, G.Wicks, A Critical Evaluation of the Dissolution Mechanisms of High-level Waste Glasses in Conditions of Relevance for Geological Disposal (GLAMOR), (2007).
 - 45) I.Ribet, S.Gin, N.Godon, et al., Long-term behavior of glass : Improving the glass source term and substantiating the basic hypotheses (GLASTAB), (2007).
 - 46) P. Frugier, S. Gin, Y. Minet, et al., SON68 nuclear glass dissolution kinetics : Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model, *J.Nucl.Maters*, Vol.380, 8-21 (2008).
 - 47) S.Mitsui, R.Aoki, Effect of a siliceous additive on aqueous alteration of waste

- glass with engineered barrier materials, *J.Nucl.Maters*, Vol.298, 184-192 (2001).
- 48) B.Grambow, W.Lutze, R.Muller, Empirical dissolution rate law for the glass R7T7 contacting halite- and silica-saturated brines, *Mat. Res. Soc. Symp, Proc*, vol.257, 143-150 (1992).
- 49) Y.Inagaki, T.Saruwatari, K.Idemitsu, T.Arima, A.Shinkai, Temperature dependence of long-term alteration rate for aqueous alteration of P0798 simulated waste glass under smectite forming conditions, *Mat. Res. Soc. Symp, Proc*, vol.932, 321-328 (2006).
- 50) 岩波書店, 岩波 理化学事典 第5版, 187 (1998).
- 51) B.P.McGrail, J.P.Icenhower, et al., The structure of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass : impact on sodium ion exchange in H_2O and D_2O , *J. Non-Cryst. Solids*, vol.296, 10-26 (2001).
- 52) K.Nonaka, H.Nakajima, S.Mitsui, J.Echigoya, Self-Diffusion of ^{22}Na and ^{137}Cs Simulated Nuclear Waste Glass, *Mat.Trans*, Vol.43, 654-659 (2002).
- 53) R.Hellmann, et al., Nanometre-scale evidence for interfacial dissolution-precipitation control of silicate glass corrosion, *Nature Materials*, Vol.14(3), 307-311, (2015).
- 54) A.Verney-Carron, S.Gin, G.Libourel, A fractured Roman glass altered for 1800 years in seawater: Analogy with nuclear waste glass in a deep geological repository. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.72, 5372-5385 (2008).

謝辞

本論文を取りまとめるにあたって、数多くの貴重なご助言・ご協力をいただいた九州大学大学院工学研究院エネルギー量子工学部門の出光一哉教授と稲垣八穂広准教授、ならびに日本原子力研究開発機構の三ツ井誠一郎氏、山口徹治氏、田中忠夫氏、中山真一氏、坂巻景子氏に感謝いたします。

九州大学大学院工学研究院エネルギー量子工学部門の原一広教授、応用化学部門の今任稔彦教授には、学位審査の副査をお引き受けいただき、論文取りまとめにつき貴重なご意見をいただきました。厚く御礼申し上げます。

また、私の学位取得に対して貴重なご助言を頂くと共に、学位論文の作成に必要な学術誌への投稿論文の執筆に対しても懇切丁寧なるご指導、ご助言を頂きました九州大学名誉教授の古屋廣高教授に心から感謝を申し上げます。

ガラス固化体の浸出試験や分析作業に多大なご協力をいただいた堀田克敏氏、大森弘幸氏、渡辺幸一氏、光本義文氏に感謝いたします。

地層処分の安全確保の考え方について、多くのご助言をいただいた原子力規制庁の阿部清治氏に感謝いたします。

最後に、ガラス固化体を用いた実験や論文作成にあたって、学生時代からの永きにわたり研究の師として、また良き友人としてご指導、お付き合いいただいた馬場恒孝氏に深く感謝いたします。