

## 廃棄物ガラスと火山ガラスの溶解挙動の比較 —ナチュラルアナログ研究のための室内サポート試験—<sup>†</sup>

三ツ井誠一郎<sup>††</sup> 笹本 広<sup>††</sup> 久保田満<sup>†††</sup> 亀井玄人<sup>††</sup>

性能評価における廃棄物ガラスの長期溶解挙動の予測の妥当性を、火山ガラスのナチュラルアナログ研究によって確認する際に基礎となる知見を得るために、模擬廃棄物ガラス(P 0798)と合成火山ガラスを用いた溶解挙動比較試験を実施した。本研究では、両ガラスのSi飽和濃度を測定し、またSi未飽和条件ならびにSi飽和条件での溶解挙動について検討した。

その結果、模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスのSi飽和濃度はそれぞれ約110 ppm、約20 ppmであった。また、MCC-1タイプ試験により求めた溶解速度定数は、模擬廃棄物ガラスが0.3 g/m<sup>2</sup>/day、合成火山ガラスが0.1 g/m<sup>2</sup>/dayであった。これらの違いは、化学組成に基づく両ガラスの水和自由エネルギーの差に起因する可能性が示された。

Si飽和条件下では、両ガラスとも可溶性元素の選択的溶解が認められ、これらの溶解速度については、ガラスの水和反応における元素拡散で説明できることがわかった。

以上のことから、廃棄物ガラスと火山ガラスの溶解機構は本質的には同一であることが確認できた。これにより、化学組成に起因する差を考慮したナチュラルアナログ研究が進展すれば、廃棄物ガラスの長期溶解挙動の予測の妥当性を評価できることが示された。

Knowledge on the differences in dissolution behavior between nuclear waste glass and natural volcanic glass is indispensable to natural analogue study with natural volcanic glass. In this study, corrosion tests have been conducted to identify the differences in dissolution behavior of both glasses under Si saturated and unsaturated conditions. A simulated nuclear waste glass(P 0798) and a synthesized volcanic glass were used for this purpose.

The solubility of Si of simulated nuclear waste glass and that of synthesized volcanic glass were 110 ppm and 20 ppm, respectively. The dissolution rate constants of the simulated nuclear waste glass and that of the synthesized volcanic glass were 0.3 g/m<sup>2</sup>/day and 0.1 g/m<sup>2</sup>/day, respectively. These discrepancies have correlation with the difference of the free energy of hydration which is a function of chemical composition of glass.

The selective dissolution of soluble elements was observed for both the glasses under Si saturated condition, which suggests that hydration of both the glasses is controlled by diffusion of water.

These results indicate that the dissolution mechanism of both the glasses are essentially the same, and the natural analogue study, which takes account of the differences caused by chemical composition, can be used to assess the estimation of long-term behavior of nuclear waste glass.

### 1.はじめに

高レベル放射性廃棄物であるガラス固化体(以下、廃棄物ガラス)の地下水に対する長期溶解挙動の把握は、地層処分システムの性能評

価を行いうえで、重要な課題である。廃棄物ガラスの長期溶解挙動は室内試験データに基づくモデルにより予測されるが、これを数千年以上のタイムスケールにわたって外挿できるかという疑問が残る。このような長期的予測の妥当性を確認するため、天然環境下で長期的に変質した、火山ガラスを対象としたナチュラルアナログ研究が行われている[1, 2]。しかし、廃棄物ガラスと火山ガラスでは化学組成が異なるので、火山ガラスのナチュラルアナログ研究によ

<sup>†</sup>Comparison of Dissolution Behavior between Nuclear Waste Glass and Natural Volcanic Glass —Laboratory Support Experiments for Natural Analogue Study—, by Seiichiro Mitsui, Hiroshi Sasamoto, Mitsuru Kubota and Gento Kamei

<sup>††</sup>動力炉・核燃料開発事業団東海事業所 Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

<sup>†††</sup>検査開発株式会社 Inspection Development Corporation

って、性能評価モデルによる予測の妥当性を議論するには、両ガラスの溶解機構に差異がないこと、さらには溶解速度にどの程度の差があるかを確認するための、室内サポート試験が不可欠である[3]。廃棄物ガラスと火山ガラスを用いた室内試験は、Adams らをはじめとしていくつか報告例があるが[4-9]、両ガラスの溶解速度の差を化学組成と関連させて検討しているものは非常に少ない。

本研究では、天然火山ガラスの化学組成を模擬して作製した合成火山ガラスと、模擬廃棄物ガラスを用いて室内試験を実施し、まず両ガラスの Si 飽和濃度を測定した。次に、MCC-1 法[10]に準拠した浸出試験(以下、MCC-1 タイプ試験とした。)により両ガラスの溶解速度定数を求め、Si に未飽和な条件での溶解速度を比較した。そして、MCC-3 法[10]に準拠した浸出試験(以下、MCC-3 タイプ試験とした。)により、Si に飽和した条件での両ガラスの溶解速度を比較した。これらの結果、廃棄物ガラスと火山ガラスの溶解機構は本質的には同一であり、溶解速度の差は化学組成に基づいて説明できることがわかった。これらの成果について報告する。

## 2. 模擬廃棄物ガラスと合成火山ガラスの Si 飽和濃度の比較

Grambow のガラス溶解に関する一次反応モデルによると、ガラスは液相の Si の濃度が、 $\text{SiO}_2(\text{am})$  の飽和濃度に達するまで(1)式に示す一次反応により溶解すると考えられている[11]。



しかし、Jantzen はガラスには固有の飽和濃

度があり、化学組成から計算した水和自由エネルギーと相関があることを示した[8]。なお、この水和自由エネルギーは、ガラスの化学組成を酸化物と珪酸塩のモル分率で表現し、それぞれの水和自由エネルギーを合計することにより得られる値である。この水和自由エネルギーとガラスの耐水性との間には負の相関が認められている。本章では、廃棄物ガラスと火山ガラスの Si 飽和濃度について検討した。

### 2.1 試験方法

#### 2.1.1 試料

試験には、動燃事業団で作製した模擬廃棄物ガラス(P 0798)と大阪工業技術研究所で作製した合成火山ガラスを試料として用いた。なお、合成火山ガラスは、表 1 に示した天然火山ガラス[12-14]の化学組成を模擬して作製したものである。また、表 1 の天然火山ガラス試料についても試験に供して比較した。各ガラス試料の化学組成を表 2 に示す。これらのガラスをメノウ乳鉢で指頭にざらつきを感じない程度に粉碎し、試験試料とした。

#### 2.1.2 浸出試験

試料 3 g と脱イオン水 250 ml をポリビンに入れ、恒温槽中にて 90°C の条件で浸漬した。なお、浸出試験は大気雰囲気で行った。

30 日後、試料を恒温槽から取り出し、0.2 μm のメンブランフィルターで浸出液を濾過し、濾液に濃硝酸を液量の 1 vol. % 加えて分析試料とした。

模擬廃棄物ガラスについては、Na、Cs、Al、B、Ca、Fe、Mo、Si を分析した。合成火山ガラ

表 1 天然火山ガラス試料

採取地	試料名	No.	埋没深度(m)	変質期間(y)	文献
富士火山	宝永スコリア	HS-4	0.06	280	[12]
神鍋山	神鍋山スコリア	KS-2	10.0	11,000 ~ 15,000	[13]
高塚山	高塚山スコリア	OH-B	34.0	132,000	[14]

表2 試験に供したガラスの化学組成 (wt.%)

No.	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	ZnO	F.P.
P0798	46.6	-	5.0	2.0	-	3.0	10.0	-	14.2	3.0	3.0	13.2
SV glass	56.0	1.5	15.5	11.0	4.5	8.5	2.5	0.5	-	-	-	-
HS-4	58.9	1.0	15.9	6.9	3.8	6.8	2.6	0.6	-	-	-	-
KS-2	50.9	2.2	16.6	10.3	6.0	8.0	4.3	1.4	-	-	-	-
OH-B	52.3	1.9	12.6	14.8	4.5	8.3	1.7	1.1	-	-	-	-

注) P0798は模擬廃棄物ガラス、SV glassは合成火山ガラスである。

表3 ガラス浸漬液分析結果 (ppm)

No.	pH	Na	Cs	K	Al	B	Ca	Fe	Mo	Mg	Si	Ti
P0798	9.11	100	1.8	-	0.6	68	0.4	n.d.	14	-	110	-
SV glass	8.35	3.6	-	0.4	4.1	-	4.0	n.d.	-	0.1	18	n.d.
HS-4	8.20	5.7	-	1.5	3.1	-	2.8	n.d.	-	0.9	19	n.d.
KS-2	8.28	4.6	-	1.6	0.7	-	1.8	n.d.	-	0.2	41	n.d.
OH-B	8.25	2.7	-	1.2	1.3	-	2.5	n.d.	-	0.2	31	n.d.

注) n. d. : 検出下限値以下

スおよび天然火山ガラスについては、Na、K、Al、Ca、Fe、Mg、Si、Tiを分析した。Na、Cs、Kを原子吸光法、その他の元素をICP発光分光分析法で分析した。

## 2.2 試験結果

浸出液の分析結果を表3に示した。各ガラスの浸出液中のSi濃度を比較すると、模擬廃棄物ガラス(P0798)が110 ppmでSiO<sub>2</sub>(am)のSi飽和濃度(約150 ppm: 90°C) [15]に近い値であるのに対し、合成火山ガラスおよび天然火山ガラスは20~40 ppm程度でSiO<sub>2</sub>(quartz)のSi飽和濃度(約25 ppm: 90°C) [16]に近い値であった。

## 2.3 考察

図1は、この試験での模擬廃棄物ガラスと合成火山ガラスのSi濃度と、後述するMCC-1タイプ試験およびMCC-3タイプ試験におけるSi濃度をまとめたものである。なお、本試験の結果については、ガラス試料の平均粒径を2

μmと仮定し、SA/V = 10000としてプロットした。この図で、SA/V × 時間が10<sup>4</sup>より大きくなると、両ガラスのSi濃度はほぼ定常な状態に達している。よって、この試験における定常状態での浸出液のSi濃度を、各ガラスのSi飽和濃度とする。

Jantzenは種々のガラスの浸出試験を実施し、ガラスの水和自由エネルギーとSi飽和濃度に負の相関があることを示した[8]。今回の結果について、Jantzenの方法に従いガラスの化学組成から計算した水和自由エネルギーとSi飽和濃度の関係をJantzenのデータと併せて、図2にプロットした。この図から明らかのように、各ガラスの水和自由エネルギーと、Si飽和濃度にはJantzenの結果と同様な相関が認められる。よって、廃棄物ガラスと火山ガラスのSi飽和濃度の違いは、化学組成に基づくガラスの水和自由エネルギーの差に起因すると考えられる。

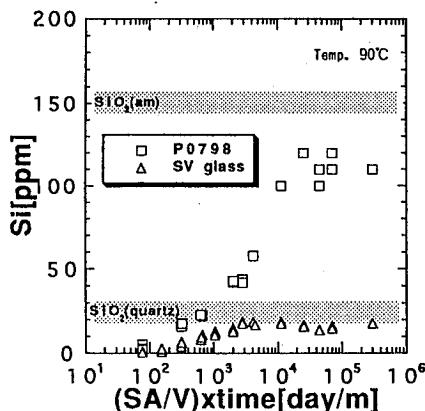


図1 模擬廃棄物ガラス(P0798)と合成火山ガラス(SV glass)のSi濃度変化とSA/V×時間の関係

### 3.Si未飽和条件における模擬廃棄物ガラスと合成火山ガラスの溶解速度の比較

Grambowが示した一次反応モデルによると、ガラスの溶解速度( $J_G$ )は(2)式のように表される[11]。ここで、ガラスの溶解は、Siの溶解に対してコングルエントな溶解(調和溶解)として進行すると仮定する。

$$J_G = \frac{dC_{Si}}{dt} \times \frac{V}{SA \times f_{Si}} = k_G^+ \times \left(1 - \frac{C_{Si}}{C_{Si}^*}\right) \quad (2)$$

ここで、

$J_G$ : ガラスの溶解速度 ( $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ )

$C_{Si}$ : 液相の Si 濃度 ( $\text{g}/\text{m}^3$ )

$C_{Si}^*$ : ガラス固有の Si 飽和濃度 ( $\text{g}/\text{m}^3$ )

$V$ : 浸出液の体積 ( $\text{m}^3$ )

$SA$ : ガラスの表面積 ( $\text{m}^2$ )

$t$ : 時間 (day)

$f_{Si}$ : ガラス中の Si の存在比

$k_G^+$ : 溶解速度定数 ( $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ )

本章では、この一次反応モデルに基づく、模擬廃棄物ガラスと合成火山ガラスの溶解速度定数を求め、Si未飽和条件でのそれぞれの溶解速度を比較した。

### 3.1 試験方法

#### 3.1.1 試料

模擬廃棄物ガラスと合成火山ガラスを約  $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}$  の立方体として切り出し、鏡面

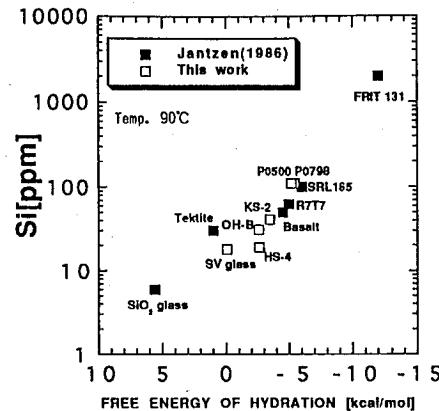


図2 ガラス水和自由エネルギーと Si 飽和濃度の関係

研磨仕上げした後、エタノール中にて超音波洗浄し、真空乾燥させたものを試験試料とした。

#### 3.1.2 浸出試験

脱イオン水に模擬廃棄物ガラスと合成火山ガラスを浸漬し、MCC-1 タイプ試験を行った。試料1個と脱イオン水 60 ml をテフロン容器に入れ、恒温槽中にて 90°C の条件で最長 364 日間の浸出試験を行った。試験におけるガラス試料表面積(SA)と浸出液体積(V)の比(SA/V)は、約  $10 \text{ m}^{-1}$  であった。なお、浸出試験は大気雰囲気で行った。

試験終了後、試料を恒温槽から取り出し、浸出液に濃硝酸を液量の 1 vol.% 加え、2章に準じて元素分析を行った。

### 3.2 試験結果

模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスの規格化浸出量および重量減少量(WL)の経時変化を図3～6に示し、pHの経時変化を図7に示した。

364日後の模擬廃棄物ガラスのSi濃度は約 60 ppm であり、2章で示した Si 飽和濃度のおよそ 1/2 であった。図3に示したように、Na、B の規格化浸出量は、56日までは Si とほとんど同じ値であるが、182日以降は 1.5 から 2 倍程度高い値であった。一方、Al、Ca の規格化浸出量は Si の 1/2 から 1/10 以下程度であった。

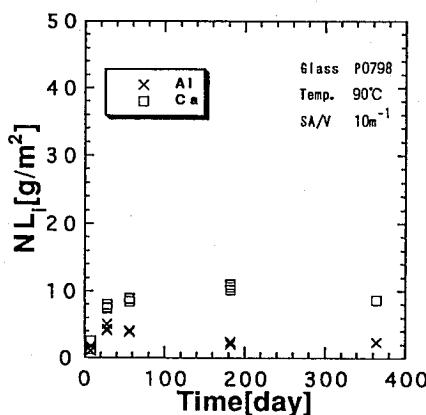


図3 脱イオン水中での模擬廃棄物ガラスの規格化浸出量の経時変化(1)

(破線は一次反応モデルによる計算結果、WLは重量減少量)

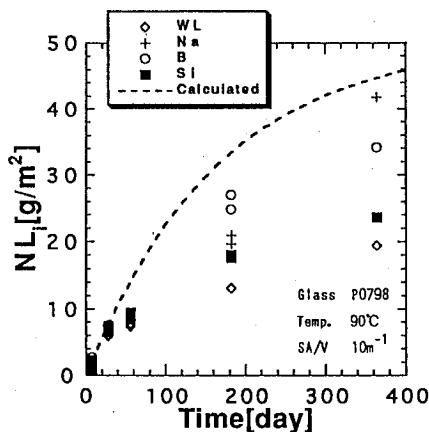


図4 脱イオン水中での模擬廃棄物ガラスの規格化浸出量の経時変化(2)

(図4)。また、重量減少量は Si よりやや低い値を示した(図3)。pH は 28 日までに 9 に達し、それ以降は大きな変化が認められなかった(図7)。

合成火山ガラスの Si 濃度は、364 日後には約 20 ppm となり、ほぼ Si 飽和濃度に達した。図5 に示したように、Na の規格化浸出量は、56 日から Si よりやや高い値であった。一方、Al、Ca、Mg の規格化浸出量ならびに重量減少量は Si よりやや低い値であった(図6)。また、Al および Ca を除く各元素の規格化浸出量は、模擬廃棄物ガラスの 1/3 程度である。pH は 56 日まで

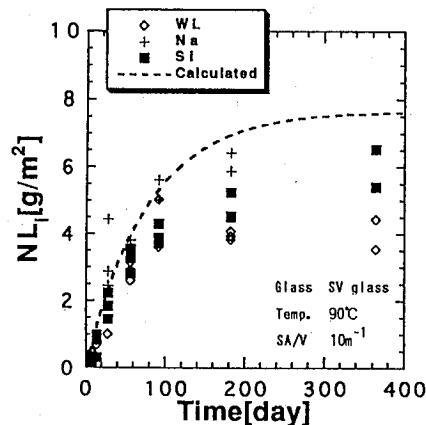


図5 脱イオン水中での合成火山ガラスの規格化浸出量の経時変化(1)

(破線は一次反応モデルによる計算結果、WL は重量減少量)

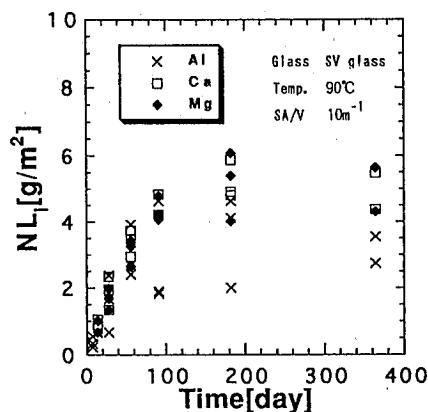


図6 脱イオン水中での合成火山ガラスの規格化浸出量の経時変化(2)

に 8 に達し、それ以降はやや低くなる傾向が認められた(図7)。

### 3.3 考察

一次反応モデルに基づく、ガラスの溶解速度定数 ( $k_G^+$ ) は、(2)式を積分した反応速度式(3)を用いて浸出試験データをプロットし(図8)、その直線の傾きとして算出することができる。

$$\frac{V \times C_{Si}^*}{SA \times f_{Si}} \times \ln \frac{C_{Si}^*}{C_{Si}^* - C_{Si}} = k_G^+ \times t \quad (3)$$

最小二乗法によって図8の直線の傾きを求め

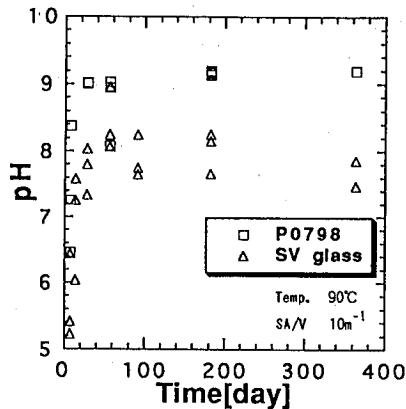


図7 模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスのpHの経時変化

た結果、模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスの溶解速度定数は、それぞれ  $0.3 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 、 $0.1 \text{ g/m}^2/\text{day}$  となった

このようなガラスの溶解速度の違いについて、Plodinec らは  $90^\circ\text{C}$ 、28日間の MCC-1 タイプ試験における種々のガラスの Si の規格化浸出量が水和自由エネルギーに対して負の相関を示すことから、化学組成に起因すると考えた [9]。図9には、(3)式で計算した28日後のSiの規格化浸出量を、Plodinec らのデータと併せてプロットした。なお、計算には上記の溶解速度定数および2章で求めた両ガラスの Si 飽和濃度を用いた。この図で明らかかなように、いずれのガラスについても Plodinec らの傾向と一致した。よって、廃棄物ガラスと火山ガラスの溶解速度定数の違いについても、化学組成に基づくガラスの水和自由エネルギーの差に起因するものと考える。

図3および図5の破線は、それぞれのガラスの Si の規格化浸出量の経時変化を、(3)式で計算した結果である。なお、計算には上記の溶解速度定数および2章で求めた両ガラスの Si 飽和濃度を用いた。計算結果と試験結果を比較すると、模擬廃棄物ガラスについては、Si の規格化浸出量が計算結果の約  $1/2$  であり、Na、B といった可溶性元素が計算結果に比較的近い。合成火山ガラスの Si の規格化浸出量は、計算結果よりやや低い傾向であった。このような試験結

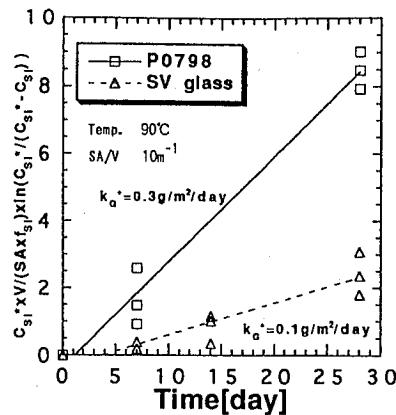


図8 積分型一次反応式によって示したガラス溶解量の経時変化

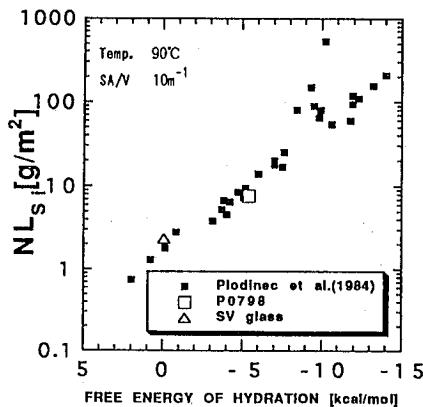


図9 ガラス水和自由エネルギーと Si の規格化浸出量の関係（模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスの規格化浸出量は、一次反応モデルによって計算した値である）

果と計算結果の差については、ガラス表面変質層による保護効果等の可能性があるが、さらなる検討が必要である。

また、合成火山ガラスは、試験結果と一次反応モデルによる計算結果のいずれについても、模擬廃棄物ガラスに較べて早期に飽和の傾向を示しており、これは溶解速度定数の違いに比べて、Si 飽和濃度の違いが大きいことが要因であると考える。

#### 4. Si飽和条件における模擬廃棄物ガラスと合成火山ガラスの溶解速度の比較

Grambow や Ohe は、地下水が Si 成分に飽

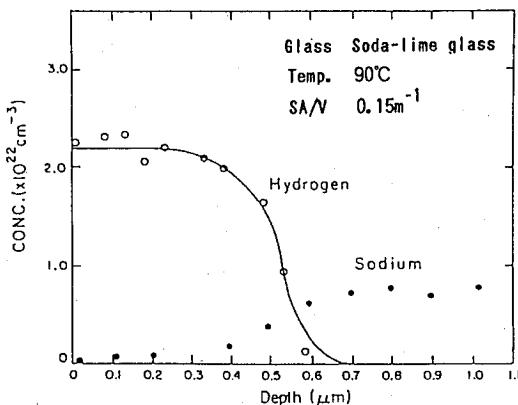


図 10 核反応分析法(NRA)で分析されたソーダ石灰ガラス表面におけるHおよびNaの濃度分布 [21]

和した条件での、ガラスからのNa, Bなどの可溶性元素の溶解は、熱力学的に不安定な固相であるガラスがより安定な固相へ変化する反応が律速していると考え、その溶解速度を残存溶解速度( $k_r$ )と定義した[11, 17]。しかし、Si飽和条件での可溶性元素濃度の経時変化が、時間の平方根に比例することから、この条件下での可溶性元素の溶解が、拡散に律速されている可能性が示されている[18-20]。このような、ガラスからの可溶性元素の溶解について、Doremusはガラスの水和反応、つまりガラス内の可溶性元素と水素イオンのイオン交換反応による相互拡散が律速しているというモデルを提案した[21]。この提案は、Lanfordらが行った、蒸留水浸漬後のソーダ石灰ガラスの核反応分析法(NRA)による表面分析結果から支持されている(図10)[22]。また、Lanfordらは図10のプロファイルで、ガラス中のNaの濃度に対して、侵入したHの濃度が3倍であったことから、水素イオンがヒドロニウムイオン( $\text{H}_3\text{O}^+$ )として、ガラスへ侵入していると考えた。同様な分析は、Si飽和溶液に浸漬したガラスについても行われており、ガラス表面におけるNa, Hの拡散プロファイルが得られている[23, 24]。以上のことから、Si飽和条件における可溶性元素の溶解は、ガラスの水和反応における、可溶性元素と水素イオン( $\text{H}^+$ もしくは $\text{H}_3\text{O}^+$ )との

相互拡散が律速している可能性が考えられる。

本章では、このようなSi飽和条件における模擬廃棄物ガラスと合成火山ガラスの溶解挙動について検討した。なお、この試験では、初期のガラスマトリックスの溶解の影響を除去するため、脱イオン水だけでなく、 $\text{SiO}_2(\text{am})$ 飽和溶液を調整して試験溶液として用いた。

#### 4.1 試験方法

##### 4.1.1 試料

模擬廃棄物ガラスと合成火山ガラスをステンレス製の乳鉢およびメノウ乳鉢で粉碎し、ステンレス製のふるいによって75から105 μmの粉末試料とした。この粉末試料をエタノール中に超音波洗浄し、真空乾燥させたものを試験試料とした。なお、これらのガラス粒子の平均粒径は、走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果、約100 μmであった。

##### 4.1.2 浸出試験

脱イオン水および $\text{SiO}_2(\text{am})$ 飽和溶液(以下 $\text{SiO}_2$ 溶液とした)に、模擬廃棄物ガラスと合成火山ガラスを浸漬し、MCC-3タイプ試験を行った。なお、浸出試験は大気雰囲気で行った。また、90°Cにおける $\text{SiO}_2$ 溶液のSiの濃度は約150 ppmであり、これはFournier & Roweが $\text{SiO}_2(\text{am})$ の飽和濃度として報告している値に一致している[15]。

試験試料1gと試験液30 mlをテフロン容器に入れ、恒温槽中にて90°Cの条件で最長100日の浸出試験を行った。試験におけるガラス試料表面積(SA)と浸出液の体積(V)との比(SA/V)は、約700 m<sup>-1</sup>であった。

試験終了後、試料を恒温槽から取り出し、0.2 μmのメンブランフィルターで浸出液を濾過し、濾液に濃硝酸を液量の1 vol.%加え、2章に準じて元素分析を行った。また、ガラス試料についてはエタノールで洗浄し、真空乾燥した後、透過型電子顕微鏡(日本電子㈱製JEM-2000 EX)を用いて、表面変質状態の観察を行った。

## 4.2 試験結果

### 4.2.1 浸出液分析結果

模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスの規格化浸出量の経時変化を浸出液ごとに図11～14に示し、pHの経時変化を図15に示した。

模擬廃棄物ガラスについて、脱イオン水を用いた試験でのSi濃度は、36日で飽和濃度に達した。図11に示したように、Na、B、MoはSi濃度が飽和した後も増加し、それぞれの規格化

浸出量は、Siの2から3倍程度高い値で、選択的溶解の傾向であった。同様に、 $\text{SiO}_2$ 溶液を用いた試験でも、Na、Bの規格化浸出量の増加が認められた(図12)。ただし、Moの規格化浸出量については、脱イオン水での結果と異なり、Siに比べて低い値であった。脱イオン水を用いた試験でのpHは、 $\text{SiO}_2$ 溶液でのpHと比べてやや高い値であるが、16日以降は大きな変化がなく、いずれも9から9.5の範囲であった(図15)。合成火山ガラスについて、脱イオン水を用いた試験でのSi濃度は、4日後に飽和濃度に達

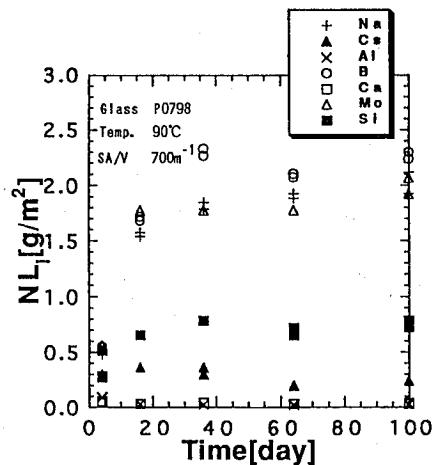


図11 脱イオン水中での模擬廃棄物ガラスの規格化浸出量の経時変化

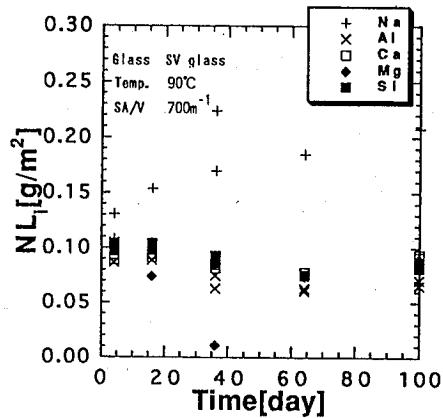


図13 脱イオン水中での合成火山ガラスの規格化浸出量の経時変化

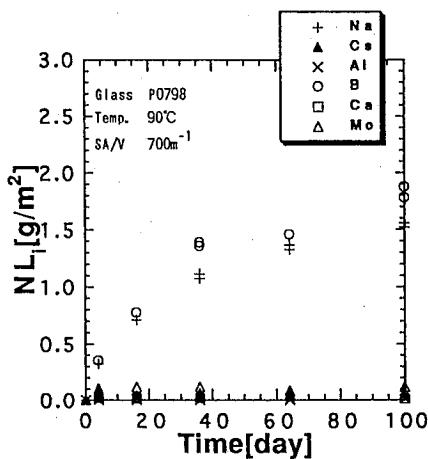


図12  $\text{SiO}_2$ 溶液中での模擬廃棄物ガラスの規格化浸出量の経時変化

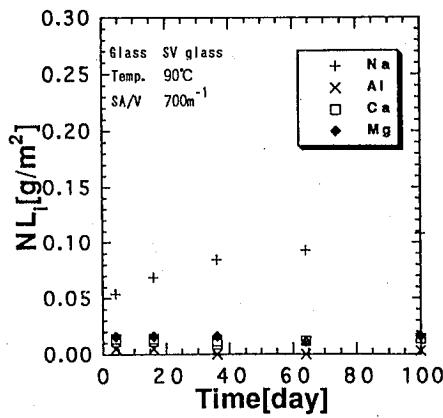


図14  $\text{SiO}_2$ 溶液中での合成火山ガラスの規格化浸出量の経時変化

した。図 13 に示したように、合成火山ガラスの Na の規格化浸出量は、Si の 2 倍程度高い値であり、模擬廃棄物ガラスと同様な傾向であった。SiO<sub>2</sub>溶液を用いた試験でも、同様に Na の規格化浸出量の増加が認められた(図 14)。脱イオン水を用いた試験での pH はほぼ 1 術のばらつきがあり、これは SiO<sub>2</sub>溶液での pH と比べて 0.5

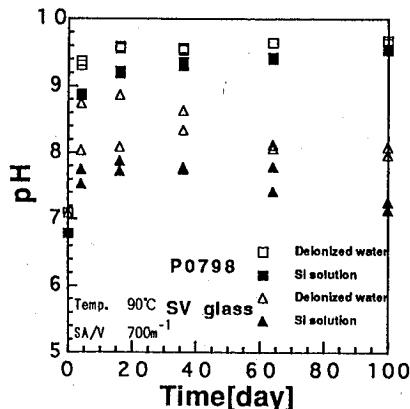


図 15 模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスの pH の経時変化

から 1 度高い値であった。いずれの溶液でも、pH は 16 日で最も大きな値を示し、36 日以降は低くなる傾向であった(図 15)。

#### 4.2.2 透過型電子顕微鏡によるガラス表面変質状態の観察

試験期間が 100 日のガラス試料について、透過型電子顕微鏡写真(TEM)を図 16~19 に示した。また、それぞれのガラス表面における元素濃度の変化を、エネルギー分散型 X 線分析装置(EDX)の分析結果から算出し表 4 に示した。

脱イオン水に浸漬した模擬廃棄物ガラスは、表面に纖維状物質とゲル状物質が観察された(図 16)。一方、SiO<sub>2</sub>溶液に浸漬した模擬廃棄物ガラスの表面には、纖維状物質が観察されたが、ゲル状物質は認められなかった(図 17)。これらの纖維状物質は約 15 Å の格子像が観察されることから、緑泥石またはスマクタイトと考えられる。また、この纖維状物質は EDX を用いた分析により、Si、Al、Fe、Zn が検出されている。

合成火山ガラスのうち、脱イオン水に浸漬し

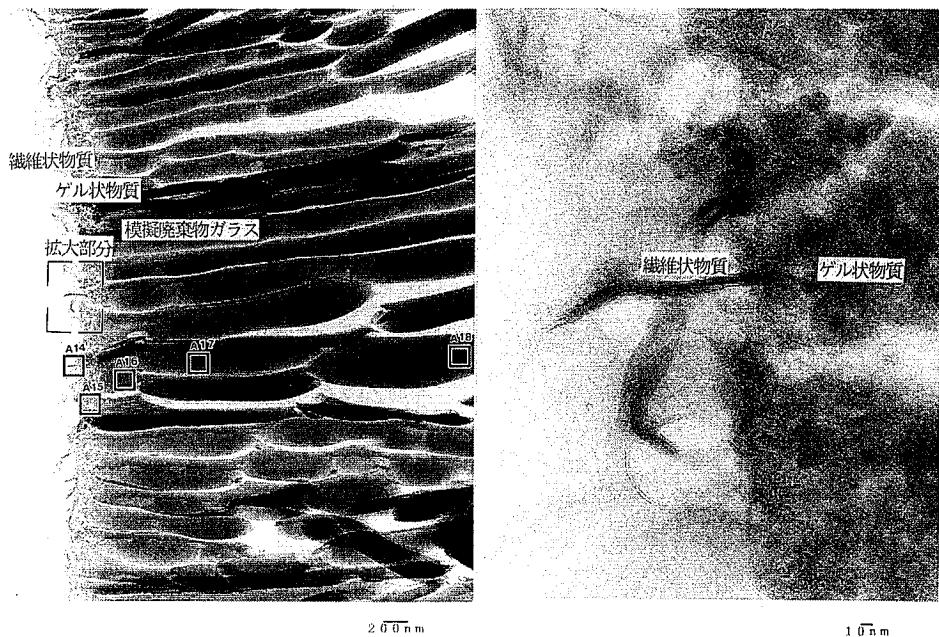


図 16 模擬廃棄物ガラスの表面変質状態の TEM 写真(1)  
(脱イオン水、90°C、100 日 : A14-18 は分析点)

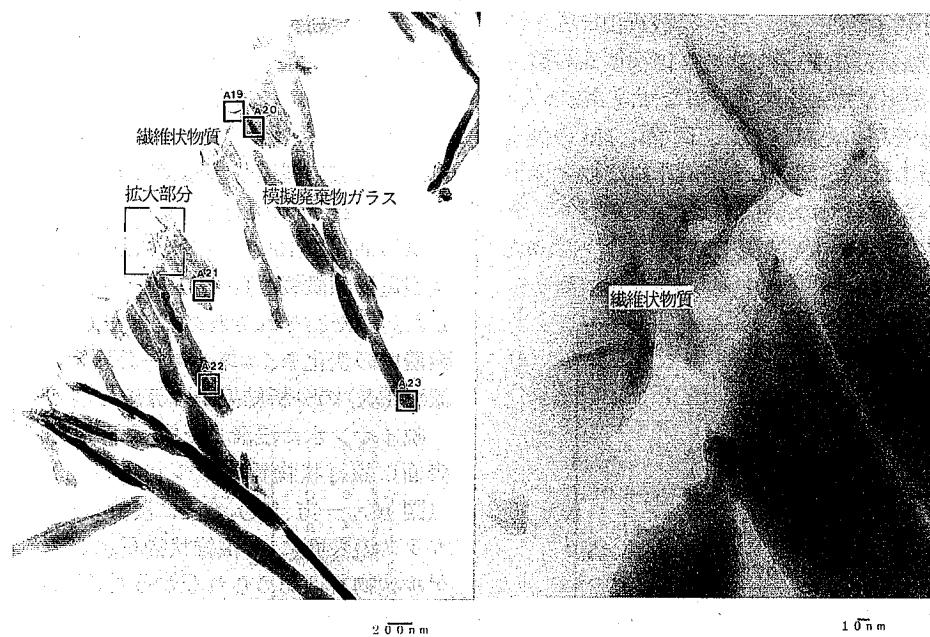


図 17 模擬廃棄物ガラスの表面変質状態の TEM 写真(2)  
( $\text{SiO}_2$ 溶液、90°C、100日：A19-23は分析点)

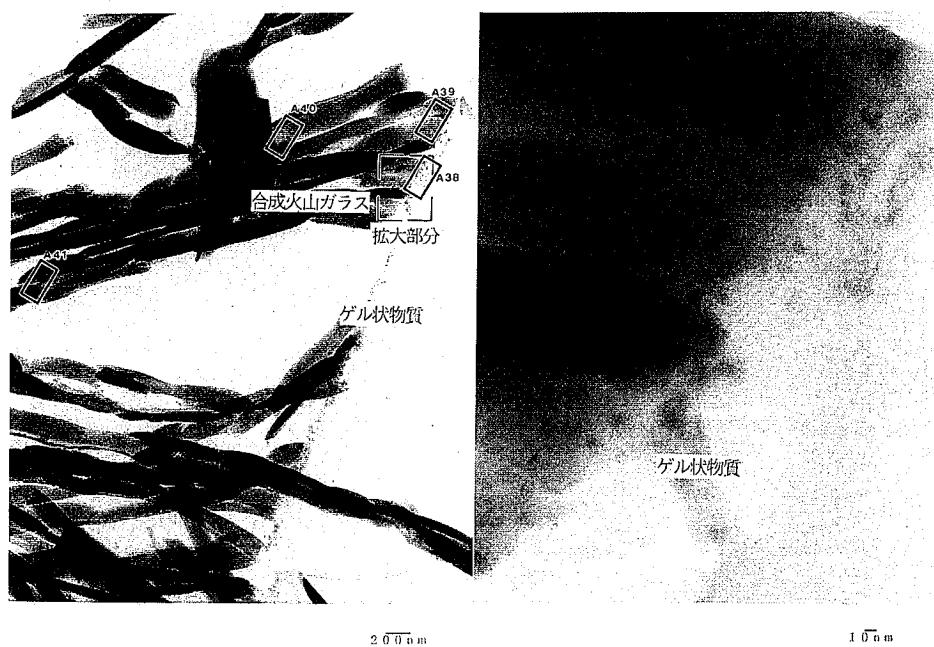


図 18 合成火山ガラスの表面変質状態の TEM 写真  
(脱イオン水、90°C、100日：A38-41は分析点)



図 19 合成火山ガラスの表面変質状態の TEM 写真  
( $\text{SiO}_2$ 溶液、90°C、100 日 : A42-44 は分析点)

表 4 EDX 分析結果から算出したガラス表面における各元素の濃度変化

No.	分析点No.	試験溶液	表面からの距離 ( $\mu\text{m}$ )	Na	Al	Ca	Fe	Zn	Mg
P0798	A 1 4	脱イオン水	0.0	n. d.	0.4	n. d.	2.6	1.0	—
	A 1 5	脱イオン水	0.1	0.5	0.6	0.6	1.4	n. d.	—
	A 1 6	脱イオン水	0.4	0.5	0.4	0.8	1.6	0.7	—
	A 1 7	脱イオン水	1.0	1.0	0.9	1.0	1.2	1.0	—
	A 1 8	脱イオン水	3.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—
SV glass	A 1 9	$\text{SiO}_2$ 溶液	0.0	n. d.	0.6	n. d.	1.1	3.2	—
	A 2 0	$\text{SiO}_2$ 溶液	0.1	n. d.	0.7	0.9	0.4	n. d.	—
	A 2 1	$\text{SiO}_2$ 溶液	0.5	n. d.	0.7	0.7	0.7	n. d.	—
	A 2 2	$\text{SiO}_2$ 溶液	0.9	0.5	0.7	0.9	1.1	1.0	—
	A 2 3	$\text{SiO}_2$ 溶液	2.4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—
	A 3 8	脱イオン水	0.0	n. d.	0.3	0.2	0.4	—	0.3
	A 3 9	脱イオン水	0.1	n. d.	0.8	0.9	1.0	—	1.3
	A 4 0	脱イオン水	1.4	n. d.	0.9	1.1	1.2	—	1.0
	A 4 1	脱イオン水	3.0	n. d.	1.0	1.0	1.0	—	1.0
	A 4 2	$\text{SiO}_2$ 溶液	0.1	n. d.	1.2	0.8	1.0	—	1.1
	A 4 3	$\text{SiO}_2$ 溶液	1.0	n. d.	1.1	0.9	1.0	—	1.1
	A 4 4	$\text{SiO}_2$ 溶液	2.2	n. d.	1.0	1.0	1.0	—	1.0

注) 各元素の値はSiを1とした場合の濃度を、未試験ガラスの濃度で除した値である。

た試料の表面にはゲル状物質は観察されたが、纖維状物質は観察されなかった。また、 $\text{SiO}_2$ 溶液に浸漬した試料の表面には纖維状物質とゲル状物質のいずれも観察されなかった(図18、19)。

#### 4.3 考察

上述したように、いずれのガラスについても、 $\text{Si}$ が飽和した条件で、 $\text{Na}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Mo}$ などの可溶性元素の溶解が認められた。模擬廃棄物ガラスを用いて同様な試験を行った Inagaki ら [20] は、 $\text{Na}$ などの可溶性元素の規格化浸出量から  $\text{Si}$ の規格化浸出量を差し引いた値が、時間の平方根に比例することから、これらの元素の選択的溶解には、水和反応における元素の拡散が影響していると考えた(図20)。そこで彼らは、ガラスマトリックスの溶解による調和溶解と水和反応における元素の拡散を結合した“Diffusion-combined Model”を提案し、可溶性元素の選択的溶解挙動を説明した(図21)。

模擬廃棄物ガラスについて、時間の平方根に対する脱イオン水中での可溶性元素の規格化浸出量から、 $\text{Si}$ の規格化浸出量を差し引いた値(本研究では  $d$  値とする。)と、 $\text{SiO}_2$ 溶液中での可溶性元素の規格化浸出量を図22~24に示した。合成火山ガラスについても同様な方法で、図25に示した。これらの図で、脱イオン水を用いた試験での  $\text{Na}$ 、 $\text{B}$  の  $d$  値と、 $\text{SiO}_2$ 溶液を用いた試験での各元素の規格化浸出量はほぼ一致した。また、Inagaki らの結果と同様に、可溶性元素の増加が時間の平方根に対してほぼ比例していることから、ガラスからの可溶性元素の溶解は拡散が律速していると考える。図に示した破線で可溶性元素の溶解挙動を代表させ、Inagaki らの方法に従って算出した拡散係数を以下に示す。なお、ガラス粒子は半径 50  $\mu\text{m}$  の球体と仮定した。

$$\text{模擬廃棄物ガラス} \quad D_i = 2.5 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\text{合成火山ガラス} \quad D_i = 1.5 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$$

模擬廃棄物ガラスの拡散係数は、Inagaki らの結果( $D_i = 5.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$  [20])と比較してやや小さな値となった。また、模擬廃棄物ガラ

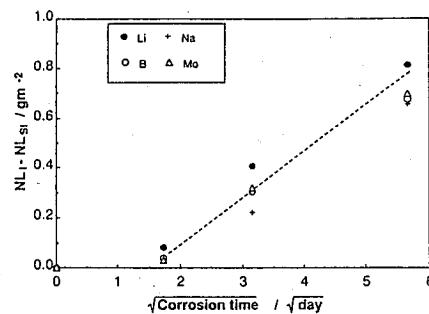


図 20 Inagaki らによる可溶性元素と  $\text{Si}$  の規格化浸出量の差の経時変化:  $\sqrt{\text{時間}}$  [20]

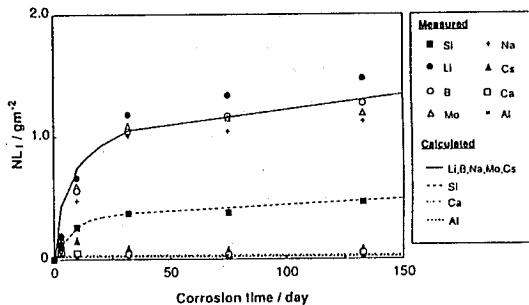


図 21 Inagaki らによる脱イオン水中での模擬廃棄物ガラスの規格化浸出量の経時変化と“Diffusion-combined Model”的比較 [20]

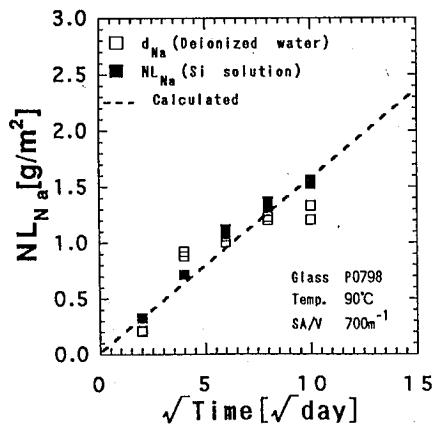


図 22 模擬廃棄物ガラスの  $d_{\text{Na}}$  値(脱イオン水)と  $NL_{\text{Na}}$  値( $\text{SiO}_2$ 溶液)の比較

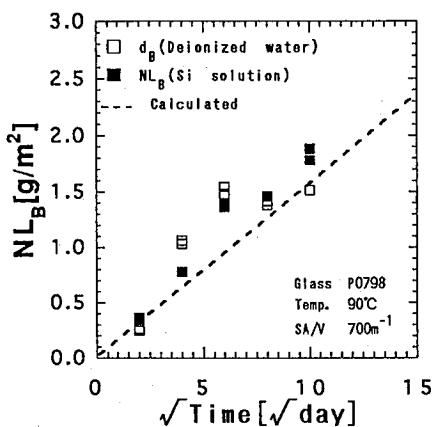


図23 模擬廃棄物ガラスの  $d_B$  値（脱イオン水）と  $NL_B$  値 ( $\text{SiO}_2$ 溶液) の比較

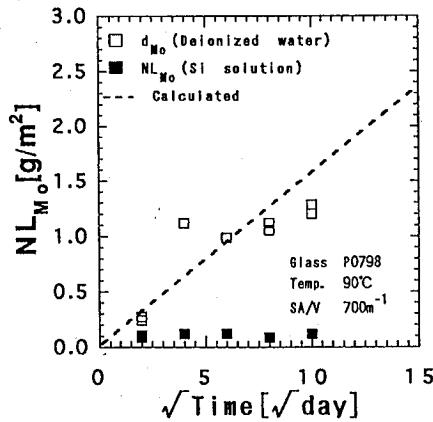


図24 模擬廃棄物ガラスの  $d_{Mo}$  値（脱イオン水）と  $NL_{Mo}$  値 ( $\text{SiO}_2$ 溶液) の比較

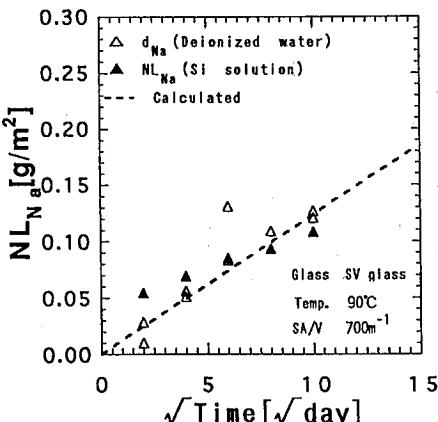


図25 合成火山ガラスの  $d_{Na}$  値（脱イオン水）と  $NL_{Na}$  値 ( $\text{SiO}_2$ 溶液) の比較

スと合成火山ガラスの拡散係数を比べると、合成火山ガラスの方が二桁低い値である。寺井は、化学組成の異なるガラスが、それぞれ異なるNaおよび水の拡散係数を持つことを示しており[25]、これを考慮すると、上述した両ガラスの拡散係数の違いについても化学組成と関係している可能性がある。

次に、浸出液中での可溶性元素の濃度変化から算出した拡散係数を用いて、模擬廃棄物ガラス表面近傍のNaの濃度分布の検討を行った。寺井は、ガラス中のNaの拡散係数が、ガラスの水分濃度に依存することを示しているが[25]、本研究ではこの濃度依存性については無視した。また、試験で使用したガラス試料は、不定形の粒子であるが、ガラス表面部分のみを対象としたので、一次元についてのFickの第2法則に基づいた拡散方程式を用いた。境界濃度一定とした場合の、初期条件、境界条件ならびに解析解は次のように与えられている[26]。

初期条件

$$C(t, x) = C_0, t = 0, x > 0$$

境界条件

$$C(t, x) = C_1, t > 0, x = 0$$

解析解

$$\frac{C(t, x) - C_1}{C_0 - C_1} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{app}}t}\right) \quad (4)$$

ここで、

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\eta^2) d\eta$$

(4)式による100日での模擬廃棄物ガラス表面近傍のNaの濃度分布の計算結果と、 $\text{SiO}_2$ 溶液中に100日間浸漬した模擬廃棄物ガラスの表面近傍のNa濃度(表4)を、併せて図26に示した。なお、計算では、ガラスに含有されるNaの初期濃度を $C_0 = 1$ 、ガラス/浸出液界面におけるNaの濃度を $C_1 = 0$ とした。また、ガラスの水和反応におけるNaの見かけの拡散係数( $D_{app}$ )は、本研究で算出した値を用いた。この図26で、EDXによるNa濃度分布は、計算による分布とほぼ一致した。このことから、今回得られた拡散係数はおおむね妥当な値であると

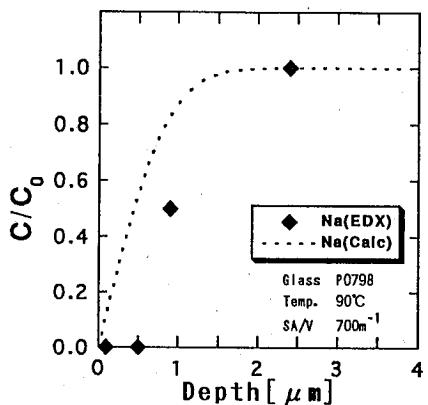


図 26 EDX による模擬廃棄物ガラス表面における Na 濃度分布と拡散モデルによる計算結果との比較

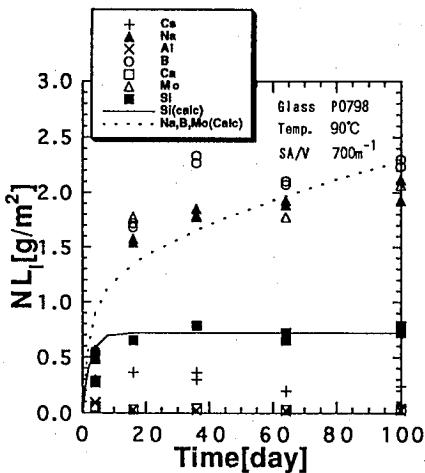


図 27 脱イオン水中での模擬廃棄物ガラスの規格化浸出量の経時変化と "Diffusion-combined Model" による計算結果との比較

考える。

脱イオン水を用いた試験における、各元素の規格化浸出量について、実測値と Inagaki らが提案した "Diffusion-combined Model" による計算結果を、図 27, 28 で比較した。これらの図で、両ガラスの可溶性元素の規格化浸出量は、ともに計算結果に一致した。以上のことから、Si 飽和条件における可溶性元素の溶解は、いずれのガラスについても水和反応における元素拡散が律速していると考える。

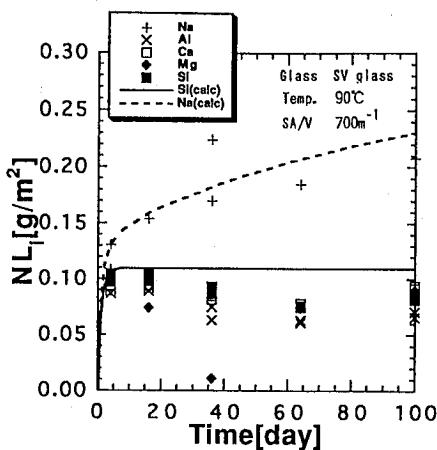


図 28 脱イオン水中での合成火山ガラスの規格化浸出量の経時変化と "Diffusion-combined Model" による計算結果との比較

## 5.まとめ

性能評価における廃棄物ガラスの長期溶解挙動の妥当性を、火山ガラスのナチュラルアナログ研究によって確認する際に基礎となる知見を得るために、模擬廃棄物ガラスと合成火山ガラスを用いた溶解挙動比較試験を実施した。本研究では、両ガラスの Si 飽和濃度、Si 未飽和条件ならびに Si 飽和条件での溶解挙動について検討した。本研究の主な結果を以下にまとめた。

### 5.1 ガラスの Si 飽和濃度

模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスの Si 飽和濃度はそれぞれ約 110 ppm、約 20 ppm であった。この違いは、化学組成に基づくガラスの水和自由エネルギーの差に起因するものと考えた。

### 5.2 Si 未飽和条件での溶解挙動

MCC-1 タイプ試験により求めた溶解速度定数は、模擬廃棄物ガラスが  $0.3 \text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ 、合成火山ガラスが  $0.1 \text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$  であった。この違いについても、化学組成に基づくガラスの水和自由エネルギーの差に起因するものと考えた。

### 5.3 Si 飽和条件での溶解挙動

脱イオン水および  $\text{SiO}_2$  溶液を用いた MCC-3 タイプ試験で、両ガラスとも可溶性元素の選択的溶解が認められた。また、浸出液中の可溶性元素の濃度変化から算出したガラス内の可溶性元素の拡散係数は、模擬廃棄物ガラスが  $2.5 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ 、合成火山ガラスが  $1.5 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$  であった。この違いについても、化学組成と関係している可能性が高い。また、Si 飽和条件下では両ガラスとも可溶性元素の選択的溶解が認められ、これについてはガラスの水和反応における元素拡散で説明できた。

以上のことから、廃棄物ガラスと火山ガラスの溶解機構は本質的には同一であることが確認できた。これにより、化学組成に起因する溶解挙動の差を考慮したナチュラルアナログ研究が進展すれば、廃棄物ガラスの長期溶解挙動の予測の妥当性を評価できることが示された。

### 6. 謝辞

本研究を進めるに当たり、大阪工業技術研究所の山中裕博士には合成火山ガラスの作製でお世話になり、また貴重な助言をいただいた。ダイヤコンサルタント(株)の桜本勇治氏と二口克人氏には天然火山ガラスの調査で協力していただけた。動燃事業団の湯佐泰久博士、査読者である日本原子力研究所の馬場恒孝博士および九州大学の稻垣八穂広博士には粗稿に対して貴重な助言をいただいた。また、同事業団の佐藤治夫氏には、データの解析に当たってご教示いただいた。これらの方々に、感謝の意を表します。

### 7. 参考文献

- [1] Ewing, R.C. et al.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **84**, 67 (1987).
- [2] 湯佐泰久他: 原子力誌, **33**, 890 (1991).
- [3] Yusa, Y. et al.: *CEC Nuclear Science and Technology Report*, EUR 13014, 215 (1991).
- [4] Adams, P.B.: *Ceramics in Nuclear Waste Management*, CONF-790420, 233 (1979).
- [5] Byers, C.D. et al.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **44**, 583 (1985).
- [6] Lutze, W. et al.: *Nature*, **314**, 252 (1985).
- [7] Zhou, Z.H. et al.: *CEC Radioactive Waste Management Series*, EUR 11037, 153 (1987).
- [8] Jantzen, C.M.: *Advances in Ceramics*, **20**, 703 (1986).
- [9] Plodinec, M. et al.: *ibid.*, **8**, 491 (1984).
- [10] Mellinger, G.B.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **84**, 483 (1985).
- [11] Grambow, B.: *ibid.*, **44**, 15 (1985).
- [12] 町田洋、新井房夫: 火山灰アトラス、pp 276、東京大学出版会 (1992).
- [13] 古山勝彦他: 地球科学, **47**, 377 (1993).
- [14] 小山真人他: 火山, **40**, 191, (1995).
- [15] Fournier, R. and Rowe, J.: *American Mineralogist*, **62**, 1052 (1977).
- [16] Iler, R.: *The Chemistry of Silica*, pp 866, Wiley-Interscience, New York (1979).
- [17] Ohe, T. et al.: *Waste Management*, **11**, 191 (1991).
- [18] Lemmens, K. and Van Isegem, P.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **257**, 49 (1992).
- [19] Grambow, B. et al.: *ibid.*, **257**, 143 (1992).
- [20] Inagaki, Y. et al.: *J. Nucl. Mater.*, **208**, 27 (1994).
- [21] Doremus, R.H.: *J. Non-Crystalline Solids*, **19**, 137 (1975).
- [22] Lanford, W.A.: *ibid.*, **33**, 249 (1979).
- [23] Dran, J. et al.: *Physics and Chemistry of Glasses*, **29**, 248 (1988).
- [24] Lanza, F. et al.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **112**, 685 (1988).
- [25] 寺井良平: *New Glass Technology*, **4**, 21 (1985).
- [26] Crank, J.: *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., pp 414, Pergamon Press, Oxford (1975).