

カルシウムイオンや金属鉄がガラス固化体の溶解／変質挙動に及ぼす影響

前田敏克^{*1} 渡辺幸一^{*1} 大森弘幸^{*1} 坂巻景子^{*1} 稲垣八穂広^{*2} 出光一哉^{*2}

地層処分場で使用されるセメント系材料を起源とするカルシウムに富む環境や鉄製オーバーパックの存在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に、模擬ガラス固化体を用いて、 $\text{CaCl}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中や鉄を共存させた条件における静的浸出試験を行った。

pH6 から 11 の $\text{CaCl}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中では、脱イオン水中に比べて、試験期間をとおしてガラス固化体の溶解／変質は抑制された。初期 pH12 に調整した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中では、初期においてはガラス固化体の速い溶解／変質が見られたものの、溶解／変質にともない生成したカルシウムケイ酸塩にガラス固化体表面が覆われることによって溶解／変質速度は低下した。

鉄が共存する条件では、試験期間をとおしてガラス固化体の溶解／変質が促進された。ガラス固化体表面と鉄との境界には鉄とケイ素を含む変質層が形成されており、熱力学的計算によると、浸出液は鉄ケイ酸塩が生成しやすい環境であることがわかった。このことから、鉄共存下では、ガラス固化体の網目構成元素であるケイ素が消費され鉄ケイ酸塩を生成することによって、ガラス固化体の溶解／変質が促進される可能性があると推察された。

Keywords: 地層処分, ガラス固化体, 溶解／変質, 浸出試験, カルシウムイオン, C-S-H, 鉄, 鉄ケイ酸塩

Static leach tests were conducted for simulated high-level waste (HLW) glass in $\text{CaCl}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions to investigate the corrosion behavior of HLW glass under calcium-rich environments induced by cement based materials in geological repositories. Another series of leach tests were conducted in deionized water in the presence of iron to investigate the effects of iron over-pack on the glass corrosion.

In $\text{CaCl}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions, corrosion of the glass was inhibited during the test period compared to that in deionized water at the pH range of 6 - 11, while higher corrosion rate was observed in the initial stage of the test in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution at the initial pH of 12. However, the corrosion rate dropped due to a formation of calcium silicates that covered the surface of the glass.

Under the condition that iron exists in the vicinity of the glass, glass corrosion was enhanced compared to that without iron throughout the testing period. In addition, an alteration layer including iron and silicon was observed at the interface between the glass surface and the iron after the leach tests, and thermodynamic calculation showed that formation of an iron silicate was favored under the chemical compositions of the leachate during the period. The enhancement of the glass corrosion was assumed to be accompanied with transformation of silica, a glass network former, into iron silicates.

Keywords: geological disposal, HLW glass, corrosion, leach test, calcium ion, C-S-H, iron, iron silicate

1 緒言

高レベル放射性廃棄物（ガラス固化体）の地層処分場の閉鎖後において、ガラス固化体には放射性物質の溶出を抑制する人工バリアとしての機能が期待されている[1]。ガラス固化体は、放射性物質を化学的に安定な酸化物のマトリクス中に固溶し固定化した廃棄体であることから、何らかの外力によって損壊した場合でも、放射性物質は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、放射性物質が外部に溶出することはない。これは、地層処分において安全機能が期待される他の人工バリア；例えばガラス固化体を封入する金属製のオーバーパック（OP）や、OP の周りに設置される粘土系の緩衝材などと性質を異にするガラス固化体の特徴である。

ガラス固化体に地下水が接触するとガラス固化体の溶解／変質が生じ、それにともない放射性物質が溶出することが想定されることから、ガラス固化体の溶出抑制機能の性能を評価するためには、処分環境をふまえたガラス固化体の長期的な溶解／変質速度の評価が必要となる。

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（放射性物質）などが取り込まれている。ガラスの溶解挙動は從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.1 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[3]。

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(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、 $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$ と $[\text{H}_4\text{SiO}_4]_{\text{sat}}$ はそれぞれ溶液中およ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(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、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。

Corrosion behavior of simulated high-level waste glass in the presence of calcium ion or metallic iron by Toshikatsu MAEDA (maeda.toshikatsu@jaea.go.jp), Koichi WATANABE, Hiroyuki OHMORI, Keiko SAKAMAKI, Yaohiro INAGAKI, Kazuya IDEMITSU

*1 日本原子力研究開発機構 Japan Atomic Energy Agency

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

*2 九州大学 Kyushu University

〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744

(Received 12 May 2014; accepted 6 August 2014)

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

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ケイ素(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.1)。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(1)においてガラス固化体の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／変質速度は「residual rate」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residual rateはStage Iのマトリクス溶解速度に比べて非常に小さい[3]。

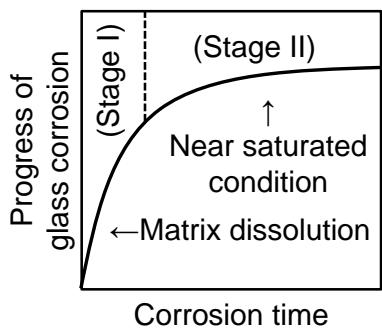


Fig. 1 Schematic drawing of the progress of glass corrosion with corrosion time in a finite quantity of solution. The progress consists of two corrosion stages.

地層処分が計画されている300m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的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、residual rate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も、ある種の溶液条件下においてはStage IIが成立しない可能性があることも指摘されている。例えば、Fig.2に示すように、海水系地下水などに含まれるマグネシウム(Mg)イオン濃度の高い条件では、ガラス固化体のマトリクス溶解が抑制されることなく溶解／変質が進展する可能性があることが知られている[4]。

この理由としては、式(1)のQがKに比べて小さい状態が維持されることが挙げられる。上述したように、ガラス固化体は水溶液中で熱力学的に平衡にはならないことから、

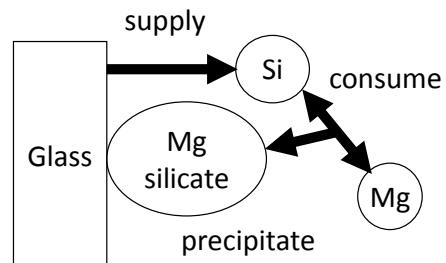


Fig. 2 Schematic drawing of the enhancement of glass corrosion induced by the consumption of dissolved Si as a result of formation of magnesium silicates.

ガラス固化体から溶出したSiは熱力学的に安定なケイ酸塩として析出する。Mgイオン濃度の高い条件では、ガラス固化体の溶解にともない、ガラス固化体表面近傍においてマグネシウムケイ酸塩が二次鉱物として速い速度で生成し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(Fig.3)。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当たっては、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／変質速度で評価する必要がある。

一方、処分場においては、支保工などに使用さ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)イオンが、長期にわたってガラス固化体に接触する可能性が想定される。ガラス固化体の溶解／変質に及ぼす溶液中Caイオンの影響についての既往研究例は少ない。これまでに著者らは、4成分からなる単純組成のガラスを用いたアルカリ性溶液中での浸出試験を行い、ガラスから溶出したSiとCaイオンが化合して二次鉱物としてカルシウムケイ酸塩が生成することを確認している[5,6]。また、仏国的研究では、中性溶液中においてCaイオンの存在がガラスの溶解／変質速度を抑制する可能性が指摘されている[7]。しかしながら、処分環境で想定される中性からアルカリ性までのpH条件において、Caイオンがガラス固化体の溶解／変質に及ぼす影響は明らかにされていない。

また、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が、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鉄(Fe)が共存する環境(OPに含まれるFe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])が長期にわたって維持される。したがって、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を速やかに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。

これらをふまえて、本報では、処分環境において長期にわたってガラス固化体に接触する可能性のある共存物質として、処分場の支保工などに使用されるセメント系材料を

起源とする Ca イオンと、OP の主成分である金属鉄に着目し、これらがガラス固化体の溶解／変質挙動に及ぼす影響について検討した。

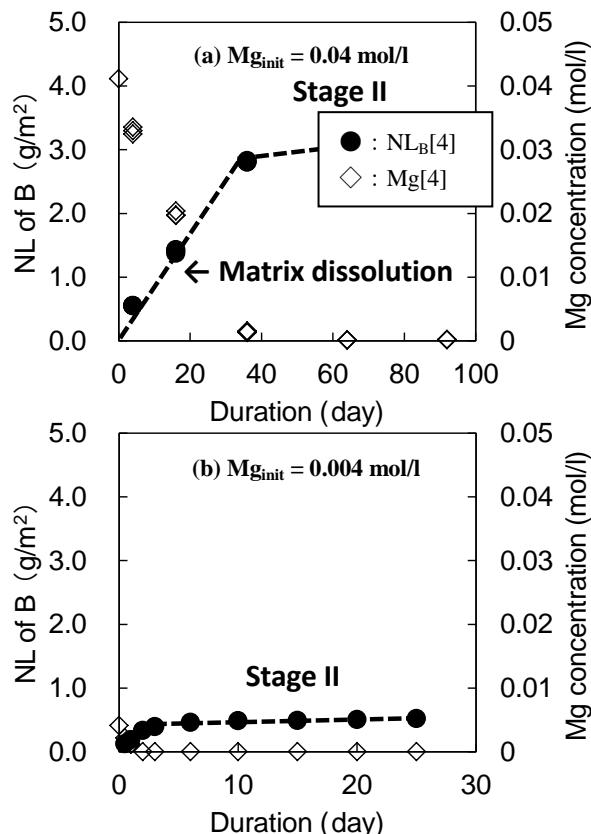


Fig. 3 Normalized elemental mass losses of boron (NL_B) and Mg ion concentrations in the leachates versus corrosion time in $MgCl_2$ solutions at 90 °C. The initial Mg ion concentrations (Mg_{init}) in solutions at (a) and (b) is 0.04 mol/l and 0.004 mol/l, respectively. (a) and (b) show that the concentrations of Mg ion decreased with the progress of glass corrosion represented by NL_B , and that the stage II is observed after depletion of the Mg ion in the leachate.

2 Ca イオンがガラス固化体の溶解挙動に及ぼす影響

初期 pH を調整した Ca イオンを含む溶液中での模擬ガラス固化体の浸出試験を行い、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。

2.1 Ca イオン共存下におけるガラス固化体の浸出試験

わが国の P0798 タイプ模擬ガラス固化体（以下「ガラス固化体」、組成を Table 1 に示す）を粒径 75-150 μm に整粒したものを用いて、Ca 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。

浸出試験の概略図と試験条件を Fig.4 に示す。試験溶液としては、脱イオン水に塩化カルシウム ($CaCl_2$) 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、 $CaCl_2$ 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 および 12 にそれぞれ調整した溶液（以下「Ca-11」および「Ca-12」）の合計 3 種類の Ca 含有溶液を用意した。ここで Ca 濃度は、既往研究[8]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、溶存酸素や炭酸ガス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) 中（酸素濃度は 1 ppm 以下、 CO_2 濃度は約 30 ppm）で 6 時間バブリングしたもの用い、テフロン容器を密封するまでの作業はすべて Ar 雰囲気 GB 内で行った。

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

Oxide	wt%
Al_2O_3	5.00
B_2O_3	14.2
CaO	3.00
CeO_2	3.34
Fe_2O_3	2.04
Li_2O	3.00
MoO_3	1.45
Na_2O	10.0
Nd_2O_3	1.38
SiO_2	46.6
ZnO	3.00
ZrO_2	1.46
Other	5.53
Total	100

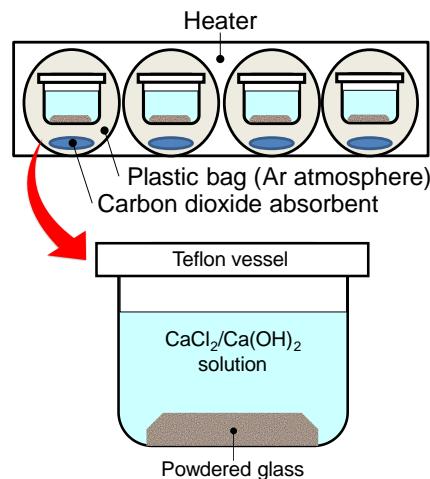


Fig. 4 Schematic drawing of the static leach tests using simulated HLW glass in pH adjusted $CaCl_2$ / $Ca(OH)_2$ solutions under carbon dioxide free atmosphere.

試験溶液の調製後、Ar 雰囲気 GB 中で、粒径 75-150 μm に整粒した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（モレキュラーシーブス）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°C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な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, SII SPS7800) を使用した。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 1つであるホウ素 (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[9]。B を始めとする各元素浸出量は、式(2)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。これは、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、ガラス固化体が均一に溶解し、溶液中で再析出等を生じなければ、すべての元素についてこの NL が同じ値となる。

$$NL_i = \frac{m_i}{f_i \cdot SA} \quad (2)$$

NL_i : 元素 i の規格化質量損失 [g/m²]

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 [m²]

また、浸出試験後のガラス固化体試料表面を、走査型電子顕微鏡(SEM, JEOL JSM-6010LA)を用いて観察・分析した。

2.2 結果と考察

60°C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.5 に示す。Fig.5 より、ガラス固化体の表面の大部分が析出層で覆われていることがわかる。

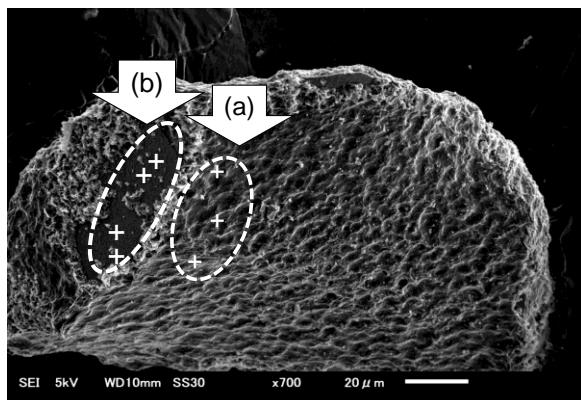


Fig. 5 A SEM image of simulated HLW glass leached in Ca-12 solution at 60 °C for 81 days. The “+” marks show the detecting points of surface elemental analysis using EDS.

一方、60°Cの脱イオン水中、Ca-N 溶液中および 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.6 に示す。Fig.6 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。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.5 に示した Ca-12 溶液中で浸出したガラス固化体表面のような析出物の濃集は認められないことがわかる。

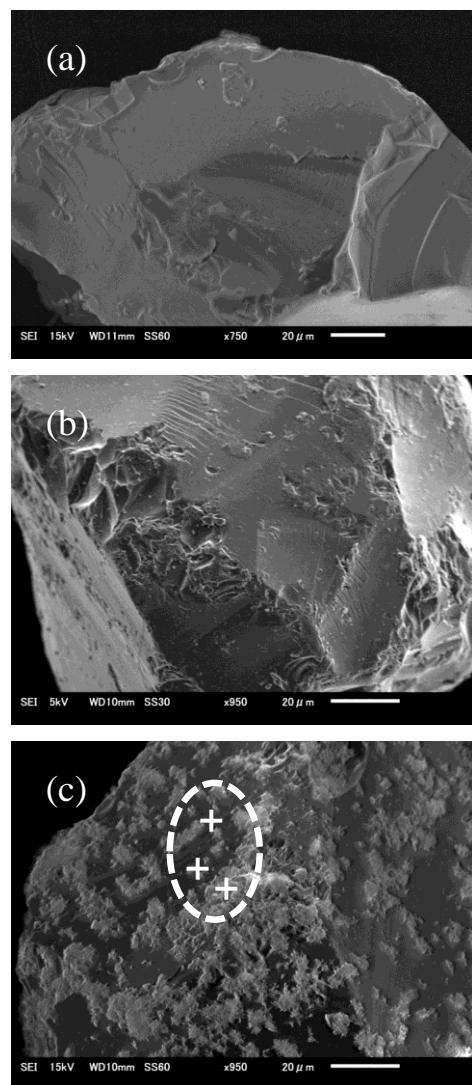


Fig. 6 SEM images of simulated HLW glass leached in (a) deionized water, (b) Ca-N solution and (c) Ca-11 solution at 60 °C for 64 days. The “+” marks in Fig.6(c) show the detecting points of surface elemental analysis using EDS

Fig.5 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.6 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 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 2 に示す。

定量的な議論はできないものの、Table 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。また、Table 2 に示した析出物の元素組成割合と Table 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.6 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.5 に示したガラス固化体表面のように Ca が濃集したものではないことがわかる。

Table 2 Chemical compositions of the glass surface leached in deionized water, Ca-N solution, Ca-11 solution and Ca-12 solution measured by EDS analysis. For C-11 and Ca-12 solutions, average values for the oxides are shown at “+” points in Fig.6(c) and Fig.5(a),(b).

Oxide	DIW (wt%)	Ca-N (wt%)	Ca-11 (wt%)	Ca-12 (a)	Ca-12 (b)
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

ガラス固化体を浸漬した 60°C の脱イオン水中、Ca-N, Ca-11 および Ca-12 溶液中における B の NL (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.7 に示す。Fig.7 から、Ca-N と Ca-11 溶液中では、試験期間をとおして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、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。脱イオン水中および Ca-N 溶液の浸出液 pH は、ガラス固化体中のアルカリ元素 (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。

Ca-12 溶液中の B と Si の NL および Ca 濃度の時間変化を Fig.8 に示す。Fig.8 より、36 日目までのガラス固化体の溶解／変質にともない液中 Ca 濃度が減少している。また、B の NL に比べて Si の NL 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 イオンと化合しカルシウムケイ酸塩を生成して、Fig.5 に示した析出層を形成していることが推察される。また、この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、16 日目以降のガラス固化体の溶解／変質が低下した可能性が考えられる。

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 のすべてが液中の Ca イオンと化合して、ある一種類のカルシウムケイ酸塩を生成していると仮定すると、液中 Ca 量の減少分と、B と Si の NL の差から、カルシウムケイ酸塩の Ca/Si モル比 (以下「C/S 比」) を計算する

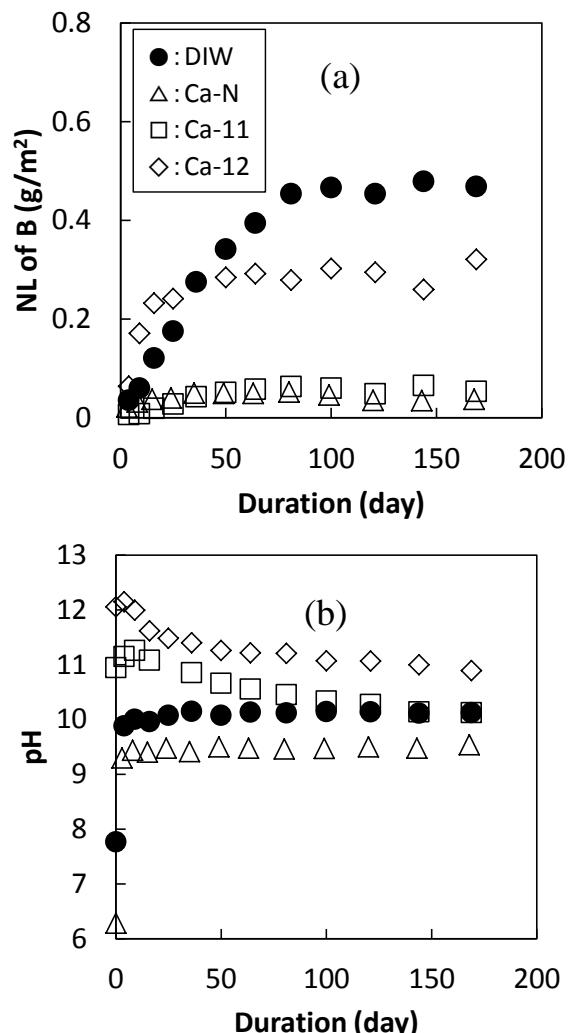


Fig. 7 (a) Normalized elemental mass losses of boron (NL_B) versus corrosion time in deionized water (DIW) and in solutions with a calcium concentration of 0.1 mol/l at 60 °C. (b) pH's of the leachates versus corrosion time in DIW, Ca-N, Ca-11 and Ca-12 solutions at 60 °C.

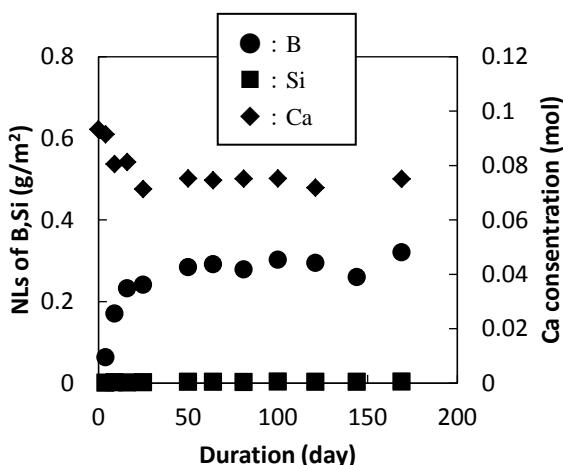


Fig. 8 Normalized elemental mass losses of boron (NL_B) and silicon (NL_{Si}) and calcium concentrations in the leachate versus corrosion time in Ca-12 solution at 60 °C.

ことができる。計算結果を Fig.9 に示す。Fig.9 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.8 の B の NL 参照) の C/S 比は 1.7~1.8 であることがわかる。この値は、ケイ酸カルシウム水和物 (CSH-II) がとり得る C/S 比の範囲であり、C/S 比 1.5 以上のものは CSH(II) と分類される[10]。脱イオン水中で CSH(II) が平衡状態となつた際の溶液 pH は 12~13、液中 Ca 濃度および Si 濃度はそれぞれ 5×10^{-3} ~ 2×10^{-2} mol/l, 10^{-6} ~ 10^{-4} mol/l とされている[11]。

一方、Fig.8 および Fig.9 より、Ca-12 溶液中における 16 日目以降の溶液 pH および液中 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[10] が脱イオン水中で平衡に達した際の溶液組成に近い[11]。

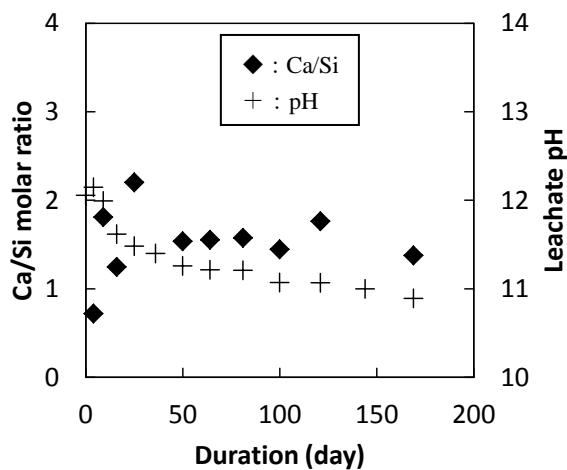


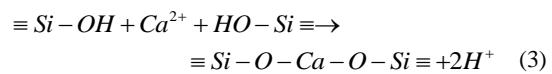
Fig.9 Calculated molar ratio of calcium and silicon (Ca/Si) and pH's in the leachate versus corrosion time in Ca-12 solution at 60 °C.

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.6 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 および 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／変質量が抑えられたが、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つた (Fig.6 参照)。また、Fig.10 に示すように、Ca-N と Ca-11 溶液中の Si 濃度は脱イオン水中よりも約 1 衍低くなっていることから、ガラス固化体にとって、脱イオン水中よりも Ca-N や Ca-11 溶液中の方が飽和から遠く化学親和力が大きい条件、すなわち第 1 章で示した式(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／変質量や速度はいずれも脱イオン水中を下回っている。

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 et al. 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 et al. 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(3)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[7]。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(3)に示したネットワーク構造の安定性についての知見は得られていない。また、PRI の存在は、ガラス固化体の溶解／変質量速度が低下する要因としての 1 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／変質量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。



いずれにしても、第 1 章で述べた Mg イオンがガラス固化体の溶解／変質に及ぼす影響とは逆に、Ca イオンが共存する条件では、ガラス固化体の溶解／変質が抑制されることがわかった。

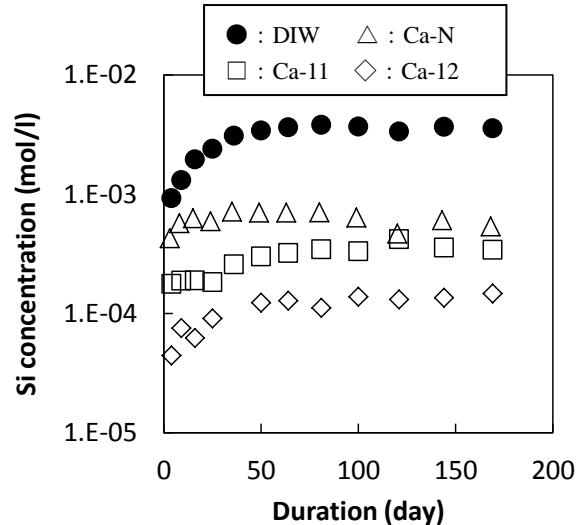


Fig.10 Silicon concentrations versus corrosion time in deionized water (DIW), Ca-N, Ca-11 and Ca-12 solutions at 60 °C.

3 金属鉄の共存がガラス固化体の溶解／変質挙動に及ぼす影響

OP を模擬した鉄を共存させた条件における模擬ガラス固化体の浸出試験を行い、鉄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 鉄共存下におけるガラス固化体の浸出試験

2.1 節と同様の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.11 に示す。Fig.11 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 5.50 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（以下「ガラスクーポン」）を埋設した（鉄粉の Fe のモル数とガラスクーポンに含まれる 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、小型テフロン容器から鉄粉がこぼれたり、鉄粉に埋設したガラスクーポン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で複数個用意した。ガラスクーポンの表面積 ($2.4 \times 10^{-4} \text{ m}^2$) 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クーポン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 粉末（以下「マグネタイト粉末」）を 5.50 g 充填したバッチも同数用意した。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 Ar 霧囲気 GB 中（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用い、テフロン容器を密封するまでの作業はすべて Ar 霧囲気 GB 内で行った。鉄粉を共存させた試験では、ガラスクーポン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、ガラスクーポンと鉄粉の境界部は還元条件が保持されるものと考える。

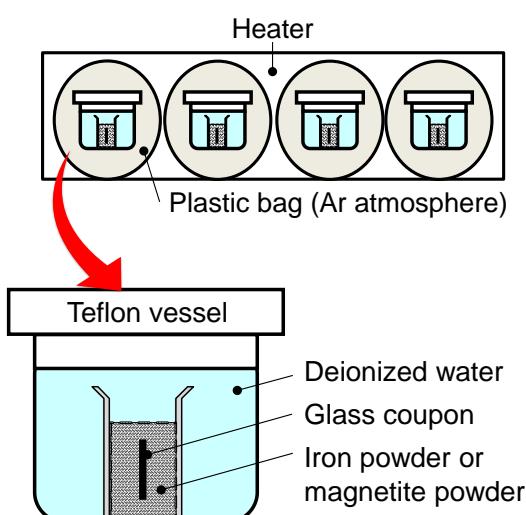


Fig. 11 Schematic drawing of the static leach tests using simulated HLW glass in deionized water in the presence of iron powder or magnetite powder under deoxidized condition.

密封した試験容器の重量を測定した後に、Ar 霧囲気 GB 内で炭酸ガス吸収剤（モレキュラーシーブ）とともにビニー

ルパックに封入し、GB から取出した後、90°C に調整した恒温器内で最大 203 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な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。

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器からガラスクーポンを回収し、内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°C 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 および酸溶出液 2 中における B および 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、ガラスクーポンと鉄粉等を含む内容器中にポリエチレングリコールを加え、鉄粉等の間隙をポリエチレングリコールに置換した後、ガラスクーポンを鉄粉等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等に樹脂を浸透・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に 3 日間静置し、さらに、-0.1 MPa に減圧して 17 日間静置した。

ガラスクーポンを埋め込んだ鉄粉（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 霧囲気 GB 中で、ガラス／鉄粉試料の切断面を #120 番および #400 番研磨紙を用いて研磨した。ガラス／鉄粉試料の調製の概略を Fig.12 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。

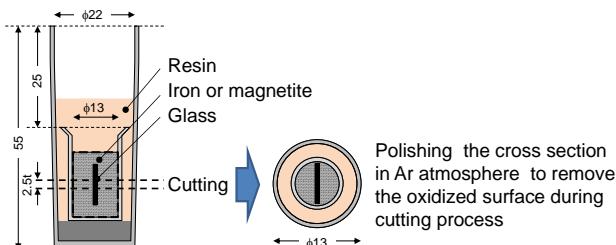


Fig.12 Schematic drawing of the preparation of the samples for electron microscope observation after static leach test using simulated HLW glass in deionized water in the presence of iron powder under deoxidized condition.

3.2 結果と考察

3.2.1 液相と固相の分析結果と考察

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BのNL (NL_B) の時間変化と浸出液pHの時間変化をFig.13に示す。参考のため、Fig.13(a)には共存物質がない条件において90°C, SA/V=10 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 [12]も併記している。Fig.13(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／変質量が多くなっており、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.13(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。

鉄共存系とマグネタイト共存系および脱イオン水中[12]における NL_B と Si の NL (NL_{Si}) の時間変化を Fig.14 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對し、鉄共存系およ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2.2節で述べたCaイオン共存系の場合と同様に、鉄共存系およ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、鉄粉等に吸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。

浸出期間144日および169日のマグネタイト共存系およ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鉄粉等に吸着しているものおよび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.15に示す。ここで、②は3.1節で示した酸溶出液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.15(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吸着しており、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.15(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吸着量はほとんど増加していないことがわかる。

マグネタイト共存系については、これまでにInagaki et al.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[13]。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

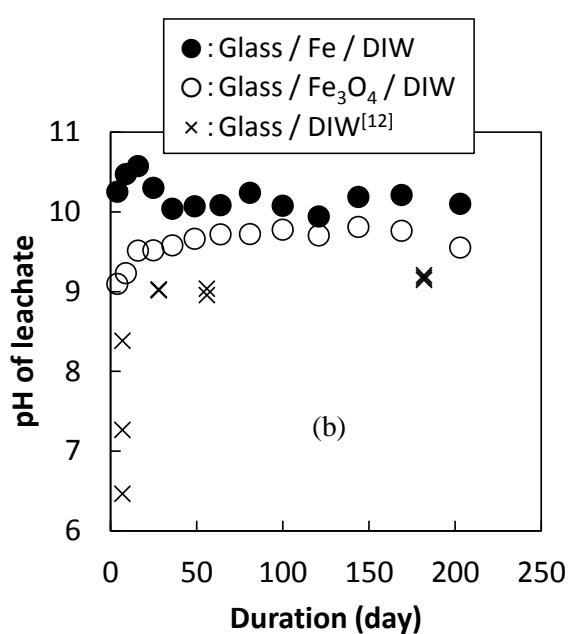
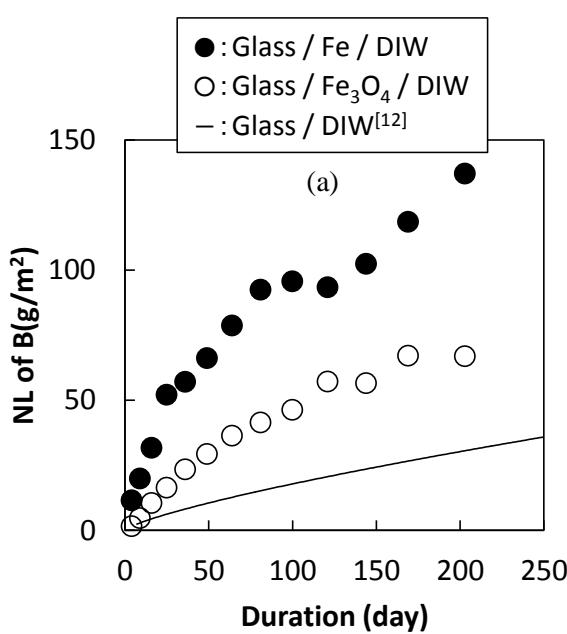


Fig.13 (a) Normalized elemental mass losses of boron (NL_B) versus corrosion time at 90 °C. (b) pH's of the leachates versus corrosion time at 90 °C.

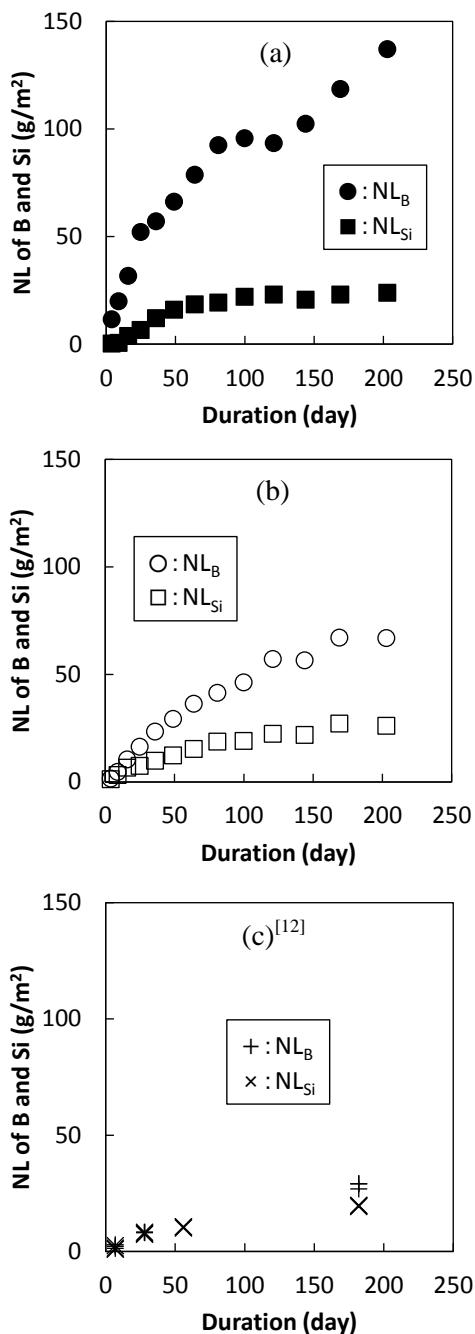


Fig. 14 Normalized elemental mass losses of boron (NL_B) and silicon (NL_{Si}) versus corrosion time at 90 °C with the presence of (a) iron and (b) magnetite, and (c) in deionized water [11].

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.13 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／変質速度 (NL_B の時間変化) は約 6 倍であるが、その後の溶解／変質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.15(a)に

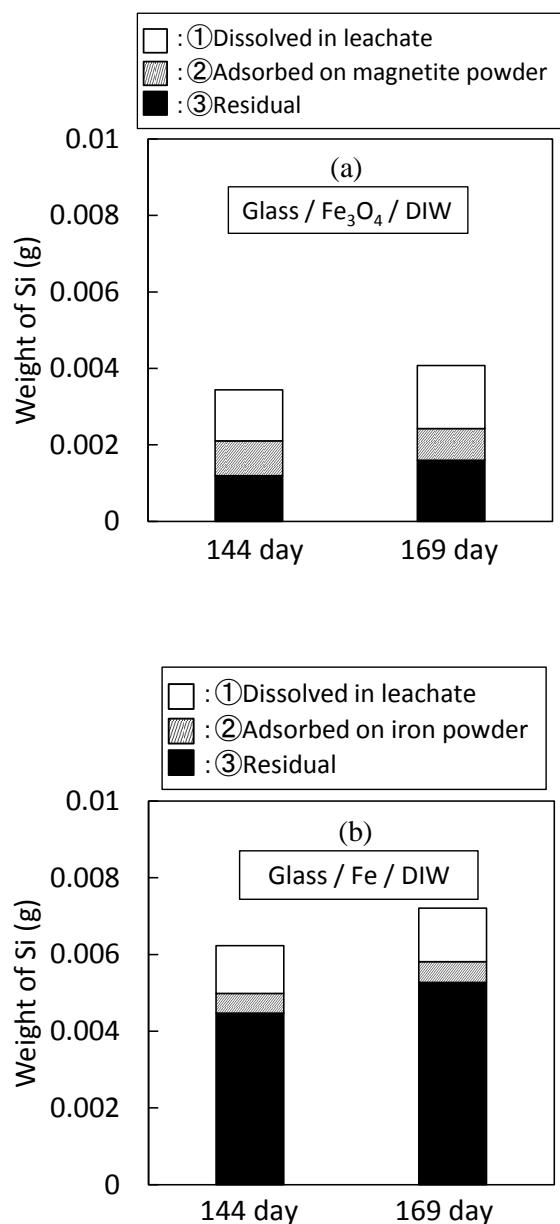


Fig. 15 Distribution of silicon after the test periods of 144 and 169 days with the presence of (a) magnetite powder and (b) iron powder at 90 °C; ①in leachate as dissolved species, ②on magnetite or iron powder as adsorbate dissolved by nitric acids and ③residual.

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／変質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.15 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、鉄粉等に收

着している Si の量は 144 日目と 169 日目で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鉄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。

浸出期間 169 日のガラスクーポン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.16 に示す。Fig.16 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。このうち層(a)は、Fe を多く含む物質で形成されていることから、酸化鉄を主成分とする析出層と推察される。一方、層(b)は Si と Fe を含むことから、鉄ケイ酸塩が形成されている可能性がある。

Fig.15 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.16 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 は鉄粉には収着せず、鉄粉から溶出した Fe イオンとともにガラス／鉄粉境界で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.13 に示した鉄共存系での溶解／変質の促進が生じている可能性が推察される。ただし、層(b)は酸化鉄と鉄を含まないケイ酸塩の混合物から形成されている可能性もある。また、3.2.2 項に後述する熱力学計算では鉄鉱物が安定であることが示されたものの、層(b)では Fe の存在が稀な領域も示されており、これについては今後、より詳細な分析による確認が必要である。

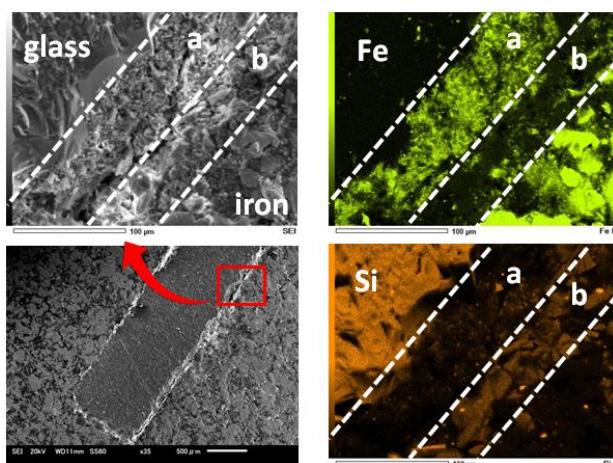


Fig. 16 A SEM image and EDS mapping images for iron and silicon at the interface between the glass surface and the iron after 169-day leach test under reducing condition at 90 °C.

3.2.2 热力学的考察

3.1 節の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」）にはさまざまなものが存在する。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 $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
- cronstedtite $(\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{III}))(\text{SiFe}(\text{III}))\text{O}_5(\text{OH})_4$
- berthierine $(\text{Fe}_2\text{Al})(\text{SiAl})\text{O}_5(\text{OH})_4$
- chlorite $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_6(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
- Fe-saponite $\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_3(\text{Si}_{3.65}\text{Al}_{0.35})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

が報告されているものの[14-17]、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 greenalite[14]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。熱力学的計算に当たって選定した鉄鉱物の一覧を Table 3 に示す。

Table 3 Thermodynamic data of iron minerals used in this study.

Minerals	Reaction	$\log K^0$	Ref.
$\text{Fe(OH)}_{2(s)}$	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-12.90	[18]
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	[19, 20]
goethite	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{FeOOH} + 3\text{H}^+$	-0.4999	[21]
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	[21]

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 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ mol/l のオーダーであった。そこで、Table 3 の熱力学データを用いて、 10^{-4} mol/l, 10^{-3} mol/l および 10^{-2} mol/l 相当の Si を溶液中に加えた条件における 90°C の水溶液中で安定な固相（鉱物）と pH および Eh の関係を調べた。その結果、Fig.17 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（マグнетイト）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 を溶液中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.13 に示すように試験期間をとおして約 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

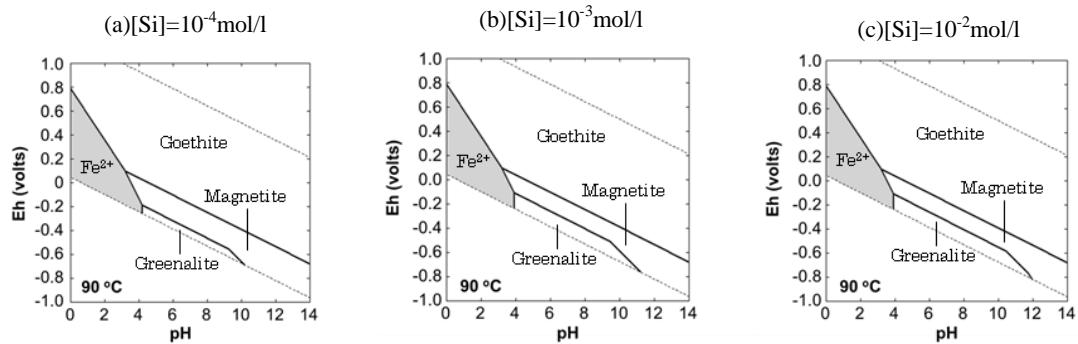


Fig. 17 pH/Eh diagrams of Fe-Si-O-H systems at 90 °C and at total iron concentration of 1.0 mol/l calculated by use of thermodynamic data shown in Table 3. The total (dissolved and precipitated) concentration of silicon is 10^{-4} mol/l (a), 10^{-3} mol/l (b) and 10^{-2} mol/l (c).

を満たしているものと考えられる。

3.2.1 項および3.2.2 項の結果をふまえると、鉄共存系においては、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鉄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。

4 まとめ

4.1 結論

処分環境において長期にわたってガラス固化体に接触する可能性のある共存物質として、処分場の支保工などに使用されるセメント系材料を起源とする Ca イオンと、OP の主成分である金属鉄に着目し、これらがガラス固化体の溶解／変質挙動に及ぼす影響について検討した。

その結果、初期 pH を 6 および 11 に調整した Ca イオンを含む溶液中では、脱イオン水中に比べてガラス固化体の溶解／変質が抑制される傾向が観察された。一方、初期 pH を 12 に調整した Ca イオン溶液中におけるガラス固化体の溶解／変質速度は、初期においては脱イオン水中よりも大きいものの、その後の溶解／変質速度は著しく抑制された。これは、C-S-H と推察される二次鉱物が析出層として生成し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結果と考えられる。

また、鉄が共存する条件では、共存物質がない条件やマグネタイトが共存する条件に比べてガラス固化体の溶解／変質量が多くなった。さらに、浸出試験後のガラス固化体と鉄粉の境界において、鉄ケイ酸塩が形成している可能性が示唆された。これらのことから、鉄共存下では、条件によっては、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鉄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により、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た可能性があると推察された。

4.2 今後の課題

Ca イオンや金属鉄が共存する複合系において、本試験で確認されたようなガラス固化体の溶解／変質の抑制効果や促進効果が、どのように現れるかについての検討や、こうした効果が長期にわたって維持される可能性の有無についての検討を行うことが必要である。

一方、鉄共存による影響については、本試験で観察されたようなガラス固化体の溶解／変質の促進現象が長期的に維持される可能性について検討することが重要である。そのためには、鉄共存下でガラス固化体表面に形成・成長する変質層の保護的な機能の有無とその長期安定性についての検討が必要である。

さらに、マグネタイト共存系の試験で観察されたような Si の吸着によるガラス固化体の溶解／変質量の増加量は、Si の吸着サイトを有する OP の腐食生成物の種類や量に依存すると考えられることから、ガラス固化体の溶解／変質に及ぼす影響の程度を判断するためには、処分場で想定される OP の腐食生成物の種類や量を評価することが必要である。

このように、環境条件と生成する二次鉱物の種類およびその特性に関して総合的な評価を行うことが重要と考える。

※本研究は、原子力規制委員会原子力規制庁「平成 24 年度地層処分の安全審査に向けた評価手法等の整備」および「平成 25 年度地層処分の安全審査に向けた評価手法等の整備（安全審査に向けた評価手法の整備）」として実施した。

謝辞

本報告を取りまとめるに当たって、数多くの貴重なご助言をいただいた日本原子力研究開発機構の山口徹治氏および三ツ井誠一郎氏、試験の実施に当たってご協力いただいた日本原子力研究開発機構の照沼直広氏、九州大学大学院の湯原勝氏に感謝いたします。

参考文献

- [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).
- [2] Grambow, B.: A general rate equation for nuclear waste glass corrosion, *Mater. 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).
- [4] Maeda, T. et al.: Corrosion behavior of simulated HLW glass in the presence of magnesium ion, *International Journal of Corrosion*, 2011, 796457 (2011).
- [5] 前田ら, セメント共存下でのスラグの溶解挙動, 日本原子力学会和文論文誌, Vol.4, 242-247 (2005).
- [6] 前田ら, セメント平衡水中におけるスラグの溶解挙動, 廃棄物学会論文誌, 17, 271-280 (2006).
- [7] Chave, T. et al.: Glass-water interface reactivity with calcium rich solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 4125-4139 (2011).
- [8] 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).
- [9] Lutze, W., Ewing, R. C.: Radioactive waste forms for the future, North-Holland, p96 (1988).
- [10] 荒井康夫, セメントの材料化学, 大日本図書, p140 (1984).
- [11] Sugiyama, D., Fujita, T.: A thermodynamic model of dissolution and precipitation of calcium silicate hydrate, *Cement and Concrete Research*, **36**, 227-237 (2006).
- [12] Mitsui, S. 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).
- [13] Inagaki, Y. et al.: Effects of redox condition on waste glass corrosion in the presence of magnetite, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **412**, 257-264 (1995).
- [14] Combarieu, G. D. et al.: Glass-iron-clay interactions in a radioactive waste geological disposal: An integrated laboratory-scale experiment, *Applied Geochemistry*, **26**, p65-79 (2011).
- [15] Savage, D. et al.: Modelling iron-bentonite interactions, *Appl. Clay Sci.*, **47**, 8 (2010).
- [16] Wilson, J. et al.: The effect of iron on montmorillonite stability (I) Background and thermodynamic considerations, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**, 306-322 (2006).
- [17] Lantenois, S. et al.: Hydrothermal synthesis and characterization of dioctahedral smectites: A montmorillonites series, *Applied Clay Science*, **38**, 165-178 (2008).
- [18] Parker, V. B., Khodakovskii, I. L. 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).
- [19] OECD Nuclear Energy Agency: Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium, Issy-les-Moulineaux, France (2001).
- [20] Preis, W., Gamsjager, H.: Critical evaluation of solubility data : enthalpy of formation of siderite, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, **4**, 4014-4019 (2002).
- [21] The Geochemist's Workbench® Release 9.0.