Si 同位体を用いたガラス固化体溶解速度の溶存シリカ濃度依存性評価：pH の影響

Evaluation of HLW glass dissolution as a function of dissolved silica concentration under various pH conditions

*来海寿宏 [1]、稲垣八穂広 [1]、出光一哉 [1]、有馬立身 [1]
[1] 九州大学工学府

高レベルガラス固化体の溶解挙動は pH、地下水組成等の環境条件によって複雑に変化する。本研究では、国際標準模擬ガラス固化体（ISG）について、反応溶液に Si−29 濃縮シリカ溶液を用いたマイクロチャネル流水試験を行い、様々な pH 条件におけるガラス溶解速度の溶存シリカ濃度依存性を測定・評価した。

キーワード：高レベルガラス固化体、溶解速度、pH 依存性、シリカ濃度依存性、マイクロチャネル流水試験

1.緒言

高レベルガラス固化体は処分後数千年経過すると地下水と接触し、溶解・変質によって放射性核種がゆっくりと溶出することが想定される。ガラスの溶解・変質挙動は様々な環境条件（温度, pH, 地下水組成等）によって複雑に変化するため、その溶解挙動はまだ十分に理解されていない。本研究では、国際標準模擬ガラス固化体（ISG）についてマイクロチャネル流水試験法を用いた液性一定条件での溶解試験を行い、溶存 Si 濃度および pH をパラメータとしてその溶解速度を測定し、ガラス表面変質層の分析と合わせて評価を行った。

2.実験

ガラス試料はクーポン状の ISG ガラス、反応溶液は Si-29 濃縮シリカ溶液とし、マイクロチャネル流水試験法を用いて液性一定条件、温度 70℃でガラス試料と反応溶液を接触させた。溶液 pH は 4, 7, 9 とし、反応溶液の溶存 Si 濃度は別途静的溶解試験で得られた各 pH における飽和濃度を基に 0ppm～各飽和濃度の範囲に設定した。反応後溶液は ICP-MS を用いてガラスから溶出した Si-28 および他元素の濃度を測定し、ガラス溶解速度を算出した。反応後ガラスは SEM-EDX と XRD を用いてガラス表面の観察分析を行った。

3.結果・まとめ

pH4 と pH9 におけるガラス溶解速度（Si 溶解速度）の溶存 Si 濃度依存性を右図に示す。図にはこれまでの SiO_2(am)の一次溶解則を基にした溶解速度式も示す（点線）。

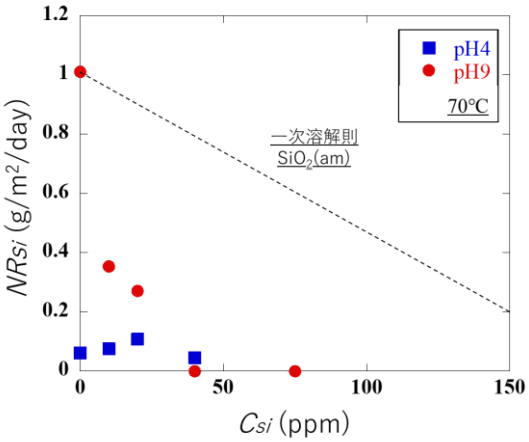
$$r \sim r_0(\mathrm{pH,T})[1-(C_{si}/C_{sat})]+r_{residual}$$

r_0：初期溶解速度，　$r_{residual}$：残存溶解速度

C_{si}：溶存 Si 濃度，　C_{sat}：飽和 Si 濃度

pH9 では溶存 Si 濃度の増加とともにガラス溶解速度が低下するが、SiO_2(am)の一次溶解則には従わず、溶解速度は溶存 Si 濃度の僅かな増加により急激に低下することから、SiO_2(am)の単純な溶解・析出反応に支配されないことが分かった。ここで、ガラスからの Al の溶解量が他元素に比べて大幅に少なかったことから、Si の一部がアルミノ珪酸塩としてガラス表面に析出しガラス溶解を抑制する保護膜として働くことが考えられる。

一方、pH4 ではガラス溶解速度は明確な溶存 Si 濃度依存性を示さず、酸性条件では SiO_2(am)の溶解・析出に依存しない反応律速機構（例えば、ガラス中の可溶性元素と溶液中の H3O+のイオン交換過程）でガラス溶解が進行することが示唆される。



ガラス溶解速度の溶存シリカ濃度依存性
(ISG ガラス, 70℃, pH4, pH7)

*Toshihiro Kimachi[1], Yaohiro Inagaki[1], Tatsumi Arima[1], Kazuya Idemitsu[1]：[1]Kyushu University,