研究論文

953. 廃棄物ガラスの長期浸出挙動に関する ナチュラルアナログ研究 富士および伊豆大島の火山ガラスの風化変質

湯佐泰久*, 新井隆*†,
亀井玄人*, 高野仁**

(1990年 11月24日 受理)

*Natural Analogue Study on Long-Term Leaching Behavior
of Radioactive Waste Glass*

Weathering Alteration of Volcanic Glasses from Fuji and Izu-Ohshima Volcanoes, Japan

By Yasuhisa YUSA, Takashi ARAI,
Gento KAMEI and Hitoshi TAKANO

Weathering alteration of volcanic glass is regarded as a suitable natural analogue for the long-term leaching behavior of radioactive waste glass under conditions of geological disposal. Specimens of basaltic glasses were collected from the Fuji and the Izu-Ohshima pyroclastic fall deposits (280~2,800 yr), and were studied in detail. The following results were obtained;

(1) Climatological conditions have not varied significantly during at least the last three thousand years. Therefore, the temperature, amount and quality of groundwater, were quantitatively estimated from the present meteorological data. (2) The mass balance between the amounts of elements depleted from the glasses and chemical composition of groundwater was examined on this basis and it was found that the cases studied could be regarded as leaching experiments of the glasses by groundwater. (3) The natural alteration products associated with leaching of the volcanic glasses were closely similar to those of laboratory experiments with simulated waste glasses. (4) Although the groundwater was of $\text{Ca}(\text{Mg})\text{-HCO}_3$ type in the Fuji area, and of Na-Cl type in Izu-Ohshima area, similar values ($2\sim3\ \mu\text{m}/1,000\ \text{yr}$) were obtained for the alteration rates of the glasses, together with similar values of temperature and water supply rate. (5) The alteration rates decreased with increasing silica content in groundwater.

These results illustrate the validity and usefulness of the natural analogue study for estimation of long-term leaching behavior of waste glass.

KEYWORDS: *radioactive waste disposal, geological disposal, natural analogue, durability, waste glass, volcanic glass, basaltic glass, leaching, weathering alteration*

I. はじめに

高レベル廃棄物の地層処分重要な研究テーマとして、地下水による廃棄物ガラスの変質や元素の浸出挙動があり、ナチュラルアナログ研究としても、火山ガラスの研究例がすでに報告されている⁽¹⁾⁽²⁾。火山ガラスの中でも玄武岩質ガラスは、その SiO_2 含有量、変質層構成鉱物、変質層の産状、変質速度(実験値)の点で、廃棄物ガラスに類似しているとされている⁽³⁾⁽⁴⁾。こ

れまでに研究されている玄武岩質ガラスは、主に海底⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾や氷河の下⁽⁷⁾⁽⁸⁾の水中自破砕溶岩**であるが、

* 動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor & Nucl. Fuel Develop. Corp.)

† 現在、電源開発(株) (Electric Power Develop. Co., Ltd.)

** ダイヤコンサルタント(株) (Dia Consultants Co., Ltd.)

*** 水中に噴出し急冷によって破砕された溶岩で、主に火山ガラスで構成されている。

これらの研究で報告されている変質速度は、 $0.001 \sim 30 \mu\text{m}/1,000 \text{ yr}$ と非常に大きな差がある。この変質速度の差は、①温度、②地下水の水質、③その供給量などの環境条件の差によると考えられるが、既存の研究は数万～数100万年前に形成された火山ガラスを調査対象にしているためか、変質に関与している環境条件について明確に述べているものはほとんどない。

本研究ではまず、古気候学などの文献の検討から過去3,000年の間、気候条件はほとんど変化しなかったこと、したがって、現在の気候条件から風化変質に関与した重要な因子である、①温度、②地下水の水質、③その供給量が推定可能であること、を示した。次に研究試料や調査地域の条件を検討した。そして従来の研究例よりかなり若い、数100～約3,000年前の降下火砕堆積物*中の火山ガラスに注目した研究を行なった。その結果、①浸出実験とみなせることを確認した上で、②環境条件の定量的な値と、③ガラスの長期の浸出(変質)挙動、とを把握することができた。これらの成果について報告する。

Ⅱ. 環境条件の推定可能性

現在の気候条件から変質期間中の環境条件を把握するために、まず気候条件が現在と同じとみなせる期間がどの程度かについて検討する。

安田⁹⁾は現在より約3,000年前までの間の長期(数10～数100年オーダー)の平均気温の変化は約1℃であってほとんど変わらないと述べている。より短いオーダーの変化についても前島¹⁰⁾は歴史記録に基づき、17世紀後半から19世紀前半にかけての200年間の気温の平年値(30年間の平均値)の変動幅は約1.5～2.0℃であることを示した。

降水量の過去の変動については、(1)気象観測データや歴史資料の検討から、気温と降水量との間には相関があるとされていること¹¹⁾、また(2)長期的気候変化では、気温1～2℃程度の変動に対して、降水量 $\pm 10 \sim 20\%$ 程度であること¹²⁾より、気温に大きな変化の認められなかった約3,000年前までの期間では降水量にも大きな変化はなかったと推定される。

したがって、変質に関係する主要な環境条件である、①ガラス試料の置かれていた温度、②変質に関与した地下水の供給量、③その水質については、約3,000年前までの期間を対象とする限り、現在の気候条件や測定値から求めることができる。

Ⅲ. 研究の条件

1. 研究試料の条件

火山ガラスの変質についてナチュラルアナログ研究を行う場合、研究試料に必要な条件として、

- (1) 試料の化学組成が廃棄物ガラス(ホウケイ酸ガラス)に類似していることが挙げられる。ガラスの主成分である SiO_2 含有量が廃棄物ガラスに最も類似している天然ガラスとして玄武岩質ガラスが挙げられる。
- (2) 天然における火山ガラスの変質現象を廃棄物ガラスの実験結果と定量的に比較するためには、実験結果に対応する環境条件が可能な限り定量的に把握されなければならない。しかし、天然の現象は古くなればなるほど様々な要因が重複し、その環境条件も複雑でかつ変化することが多くなり、把握できる可能性が低くなる。逆に、若い試料ほどその受けた履歴も単純であって、現在の状況から把握できる可能性が高いといえる。
- (3) 実験期間に相当する変質期間も可能な限り定量的に把握される必要がある。

上記の条件を考慮した結果、(1)玄武岩質ガラスを含む、(2)若い(数100～約3,000年前の)、(3)降下火砕堆積物を対象とした。降下火砕堆積物を選んだのは、我が国ではその詳細な研究、特に火山灰編年学が盛んで、その豊富なデータが利用できるからである。

これらの条件を満足するものとして、富士火山の噴出物で280年前に噴出した宝永スコリア* (略号: HS) と2,800年前に噴出した砂沢スコリア(ZS)¹³⁾¹⁴⁾、および伊豆大島火山の噴出物で880年前に噴出したN1スコリア(N1)と、1,240年前のN4スコリア(N4)¹⁵⁾¹⁶⁾を選んだ。宝永スコリアは層厚が厚いため深度を変えて4箇所の試料(HS 1～4)を採取した。さらに、HSとはほぼ同時期に同じ場所に堆積した SiO_2 含有量の多い宝永軽石*(HP)についても調べた。

2. 調査地域の条件

調査地域の条件として、

- (1) 「気候学的データが利用できること」が挙げられ

* 火山活動の際に、火口から放出された火山砕屑物が地表に落下して生じた堆積物のことである。また、火山砕屑物のうち、ガラス質・多孔質で、玄武岩質な組成のものはスコリア、同じく流紋岩質なものは軽石と呼ばれている。

る。具体的には測候所近くに試料採取地点が位置することが望ましい。これは第Ⅱ章で示したように、ガラスの変質に関する環境条件のうち、温度や地下水の供給量を見積るのに、試料採取地点付近の気象データが必要であるからである。一方、降雨量等の気候データは局所的な地形の変化によっても変化する。したがって、

- (2) 「試料採取地点の地形が測候所の地形とほぼ同様であること」も必要な条件である。
- (3) 「ガラスの変質に関与した地下水も採取できる」必要がある。
- (4) 調査地点については地層断面が露出し、「対象とするスコリアが識別できること」が必要である。

このような条件を満足する地域として、HSとZSについては静岡県小山町の富士火山の裾野を、N1とN4については伊豆大島火山の西方の裾野を選んだ。

これらの採取地点は単純な地質環境条件、すなわちほとんどすべてが玄武岩質の火山砕屑物から構成されていることが特徴である。

Ⅳ. 調査方法

1. スコリア試料の分析

スコリア中のガラスの組成分析はEPMAで、ガラスの変質層については、偏光顕微鏡、EPMA、エネルギー分散型X線分光分析装置(EDS)を備えた走査型電子顕微鏡(SEM)で観察または分析した。変質層の厚さについては、試料の破断面のSEM写真上で計測した。また、EDSを備えた透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、変質層の構造の観察、制限視野回折法による各部の構成物質の同定などを行なった。

2. 地下水の採取

地下水はスコリアの産状に合わせて次のような方法で採取した。

ZS採取地点の下方約2.5mの位置の富士黒土層上面から湧出する地下水を採取し、現地で採水後、直ちに水温、電気伝導度、pH、Ehを測定した。

湧水が得られないHS採取地点では、多数の孔を開けた塩化ビニールパイプ製の集水器を作成し、HS層中の深度約1mの位置に埋設して、数ヵ月～約半年間放置し、層中を浸透し流下する地下水を採取した。

集水器の設置も困難な大島の試料採取地点については、湿潤状態の試料を水分が蒸発しないように密封して持ち帰り、吸引装置の漏斗に入れ、真空ポンプで減

圧することにより、間隙水を分離した。

Ⅴ. 環境条件の推定

1. 近年の気象データに基づく環境条件の推定

第Ⅱ章で述べたように、試料採取地点近くの測候所の年平均気温と年間降水量に基づいて、変質期間中の温度と地下水の供給量を次のように見積もった。

(1) 変質温度

年平均気温と地下増温率の関係⁽¹⁰⁾より、年平均地中温度は、富士のHSとZSでは約14℃、大島のN1とN4では約16℃と考えられる。

次に温度の変動幅について考察する。地中温度の日変化(日較差)については深度60cm以深でほとんど認められなくなる⁽²⁰⁾ので、今回の試料に関しては、気温の日較差の影響はほとんどないといえる。

年変化(年較差)については深度1mで±8℃、深度2mで±4℃、深度3.5mで±2℃、深度5mで±1℃以下と求められている⁽²⁰⁾。これより、ZS、N4やN1の現在の年較差は±1℃以下、HPで±4℃、HS2で±8℃となる。降下火砕堆積物の火山灰層序学的研究^{(13)~(16)(18)}から求めた火山ガラスの埋没履歴をFig.1に示す。それぞれの深度に埋没していた時期には、上記のような関係に応じた温度の変動(年較差)があったと推定される。

Fig. 1 Burial history of volcanic glasses

(2) 地下水供給量

測候所の記録より、富士および大島の過去50年間の降水量の値をみると、降水量の変動幅は±1,000mm

程度とやや大きく、また降雨は間欠的であることから、堆積したスコリアが一時的に乾燥した環境条件に置かれることが想像される。しかし、現地調査・観察から、スコリアは年間を通じて湿潤状態にあり、その含水比は20～30%程度であることがわかった。したがって、ガラスは乾燥状態に置かれたことはなく、変質期間の大半は常に地下水と接触していたものとみなされる。

調査対象としたガラスの分布する地域は排水性があるので、降雨の表面流出量は無視できる。よって、地下水浸透量は降水量から蒸発散量を差し引くことによって求められる。ガラスがいずれも地下水位面より上に位置していることから、ガラスへの地下水の供給量はこの地下水浸透量に等しいとみなすことができる。

これらの地域の蒸発散量は $0.08 \text{ l/cm}^2/\text{yr}$ ⁽²⁰⁾と推定できるので、この値を用いて富士の年平均降水量

2,800 mm/yr および大島の年平均降水量 2,900 mm/yr から概略の年間地下水供給量を求めると、以下のようになる。

富士火山ガラス： $0.28 - 0.08 = 0.20 (\text{l/cm}^2/\text{yr})$

大島火山ガラス： $0.29 - 0.08 = 0.21 (\text{l/cm}^2/\text{yr})$

2. 変質に関与した地下水の化学的性質

火山ガラスの試料を採取した地点での地下水の分析結果をTable 1とFig. 2に示す。

地下水の水質の季節変動についても調査し、Table 1に夏期と冬期の水質を示す。両者の間にはほとんど有意の差は認められず、季節による水質の変動はほとんどないことがわかった(Osakaら⁽²¹⁾も地表付近の浸透水の組成の年間変動について同様の結果を得ている)。

Table 1 Chemical composition of groundwater

Sample	Chemical Composition (mg/l)										pH	Eh (mV)
	Na	K	Ca	Mg	Fe	HCO ₃	SO ₄	Cl	SiO ₂			
FUJI												
HS 2 Pore Water	4.4	1.7	5.3	1.3	—	24.4	6.5	4.1	34.2	—	—	
HS 2 Percol. Water(av.)	3.1	1.1	8.2	1.1	—	33.0	2.4	1.6	20.6	7.4	—	
{ Sampling :1988. 8.19 Date :1988.12. 9	3.0	1.3	8.1	1.1	—	33.0	2.0	1.7	18.2	7.5	—	
	3.2	0.9	8.2	1.1	—	33.0	2.8	1.4	22.9	7.3	—	
ZS Spring Water(av.)												
5.0	1.4	8.9	6.9	2.9	66.7	4.4	2.6	41.2	7.1	179		
{ Sampling :1987. 8. 7 Date :1988. 6.26 :1988.12.24	4.8	1.3	8.7	6.6	2.9	67.1	4.7	2.8	36.1	7.0	178	
	5.2	1.6	8.9	7.1	—	69.0	3.2	2.4	45.0	7.1	181	
	5.0	1.3	9.0	6.9	—	64.0	5.2	2.7	42.6	7.2	177	
IZU-OHSHIMA												
N1 Pore Water	78.0	2.9	27.0	11.9	3.2	7.6	26.9	176	51.5	(6.0)	—	
N4 Pore Water	86.0	3.7	40.2	15.3	4.0	6.1	26.1	222	47.7	(6.0)	—	
RAIN WATER												
Average in Japan ⁽²²⁾	1.1	0.3	1.0	0.4	0.2	—	4.5	1.1	0.8	—	—	
SEA WATER ⁽²³⁾	10560	400	380	1270	—	140	2650	18980	—	8.0	—	

Percolated Water was sampled using a porous pipe as strainer.
Spring Water was sampled 2.5m below the horizon of ZS scoria.

Fig. 2 Chemical composition of groundwater

(1) 富士と伊豆大島の地下水組成の比較

富士の地下水はCa(Mg)-HCO₃型であるのに対し、伊豆大島の地下水はHCO₃の少ないNa-Cl型の水質である。またNa, Cl以外にも、Ca, MgやSO₄等のイオン濃度は伊豆大島の地下水の方が富士の地下水よりも数倍以上高い値を示す(Fig. 2)。伊豆大島は風送塩(海水中の塩分が飛沫となって風により運ばれたもの)の量が多いため、間隙水中の塩分濃度がより大きいと考えられる。

(2) 深度の増加に伴う水質の変化

富士の地下水の水質分析結果に見られる採取深度の増加に伴う水質変化について考察する。まず地層と接する以前の降水については、富士における分析結果はないが、降水の組成値の変動は小さく、海水の影響の強い海岸部の地点以外では、日本の降水の平均組成⁽²²⁾にはば一致するものと考えられる。この組成と、

深度1 mのHS 2の浸透水、深度約9 mのZS下方からの湧水の化学組成とを比較すると、深度の増加に従って、Na, MgやHCO₃等のイオン濃度およびSiO₂含有量が高い値となっていくことがわかった(Table 1, Fig. 2)。このような水質の変化は、深度の増加に伴ってガラスからの浸出成分が地下水に付加されることにより、溶存成分の濃度が高くなるためと考えられる。

Ⅵ. 試料の性状および変質状態

1. 物理特性と化学組成

HS 2, ZS, N 1, N 4の各スコリアについて、それぞれの湿潤密度、含水比および粒度分布をTable 2に、また各ガラスの化学組成をTable 3に示す。HS 1, HS 3, HS 4はHS 2と一連の噴出物であって、同時期に堆積したものであり⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、中村ら⁽²³⁾の岩石の分析値から

Table 2 Physical properties of scoria beds

S a m p l e	Wet Density (g/cm ³)	Water Content (%)	Grain Size Distribution (wt%)							
			- 0.074	- 0.25	- 0.84	- 2.00	- 4.76	- 9.52	- 19.1(mm)	
F U J I										
HS 2	1.14	19	1.0	0.8	6.3	31.0	44.2	15.3	1.4	
Z S	0.94	30	3.7	6.0	11.9	17.7	26.1	26.0	8.6	
I Z U - O H S H I M A										
N 1	0.88	13	4.7	12.2	16.7	15.8	20.9	21.6	8.1	
N 4	0.80	29	1.3	6.8	13.8	18.9	26.8	26.5	5.9	

Table 3 Chemical composition of glasses

Sample	Oxides (wt%)									
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ *	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	Li ₂ O
F U J I										
HS 2 Glass	58.9	1.0	15.9	6.9	3.8	6.8	2.6	0.6	—	—
ZS Glass	52.8	1.5	14.7	10.2	4.5	8.0	2.9	0.9	—	—
HP Glass	64.2	0.9	13.6	6.9	1.4	3.9	2.8	2.3	—	—
I Z U - O H S H I M A										
N 1 Glass	53.7	1.4	13.0	15.6	3.4	8.8	2.3	0.5	—	—
N 4 Glass	53.0	1.4	13.1	15.3	4.4	8.4	3.9	0.5	—	—
PNC Simulated Waste Glass ⁽²²⁾	46.7	—	5.0	2.0	—	3.0	9.6	—	14.3	3.0

* Total Fe as Fe₂O₃

推定するとガラスの組成もHS2にほぼ等しいと考えられる。

2. 変質層の形態および構成物質

試料を偏光顕微鏡, SEMおよびTEMで観察・分析した結果 (Photos. 1~5), 未変質のガラスから変質層の表面に向かって,

- (1) Siを主とし, Al, Ca, Fe等を伴う細粒状非晶質物質
- (2) 直径数10 μmの粒状の針鉄鉱(α -FeO·OH)
- (3) フレーク状のス멕タイト

の順に変質鉱物が形成されていることがわかった。

280年前に噴出したHSやHPの変質層は主に(1)の細粒状非晶質物質と(2)の針鉄鉱が, 880年前のN1, およ

び, より年代の古いN4やZSの変質層には(1)や(2)の鉱物に加えて, (3)のフレーク状のス멕タイトが顕著に発達していた。

また, 地下水の組成の異なる環境条件で変質した富士のZSと大島のN1, N4の間には, 特に構成鉱物などの差は認められなかった。

これらの火山ガラスの変質層の形態は, 浸出試験後の廃棄物ガラスの変質層とほぼ同様である^{(24)~(26)} (Photo. 3)。

3. 変質層の厚さおよび変質速度

ガラスの粒子表面に観察される上述の変質層の平均厚さおよびその値と変質期間から求めた変質速度を, 環境条件とともに Table 4 に示す。富士と大島の玄武

Photo. 1 Photomicrographs of alteration layers under optical microscope

岩質火山ガラスの変質速度は同程度($2\sim 3\ \mu\text{m}/1,000\ \text{yr}$)であり、地下水の水質の差は変質速度に大きな影響を与えていないといえる。

なお、HPの変質速度は $0.2\ \mu\text{m}/1,000\ \text{yr}$ 以下と、玄

武岩質ガラスの変質速度より1桁遅くなっている。HSとHPとの環境条件に差は認められないので、このような差は両者の組成が異なっていること、特にHPの SiO_2 含有量がHSより高いことに起因するものと考え

HS4

1 μm

N1

1 μm

HS1

1 μm

N4

1 μm

HP

1 μm

ZS

2 μm

Flaky part is smectite.

Photo. 2 SEM(Scanning Electron Microscope) images of cross section of alteration layer

えられる。

海底で $10^3 \sim 10^6$ yr の変質期間を経た玄武岩質ガラスの研究例⁽²⁸⁾では、その変質速度は埋没深度が浅くて比較的水の接触量が多い(水中の SiO_2 含有量が小さい)場合で $3 \sim 20 \mu\text{m}/1,000 \text{ yr}$ 、埋没深度が深く間隙率が小さい場合で $0.1 \mu\text{m}/1,000 \text{ yr}$ 程度とされている。富士と大島の玄武岩質ガラスの変質速度は前者のデータに近い値となっている(Fig. 3)。

4. 変質層の化学組成

スコリアのうちで変質層が最もよく発達した ZS についての変質層断面の EPMA による分析結果を Fig. 4 に示す。変質層中の各元素濃度はいずれも未変質ガラス部に比べて減少する傾向にあるが、特に Mg, Ca, Na, K のようなアルカリやアルカリ土類元素は、Si, Al, Fe および Ti のような 3 価や 4 価の元素に比べて減少の程度が大きい。

Photo. 3 Surface SEM images of alteration layer of basaltic glass and waste glass

Photo. 4 TEM image of cross section of alteration layer, N 4 scoria

Photo. 5 TEM image of cross section of alteration layer, HS2 scoria

Table 4 Alteration behavior of volcanic glasses and their environmental conditions

(1) MATERIALS STUDIED	FUJI			IZU-OHSHIMA	
	HP	HS 2	ZS	N 1	N 4
(2) GLASS COMPOSITION SiO ₂ wt%	64	< See TABLE 3 > 59	53	54	53
(3) ENVIRONMENTAL CONDITION Temperature (°C) Water Chemistry SiO ₂ Content (mg/ℓ) Water Supply Rate (ℓ/cm ² /y)	14 Ca (Mg) - HCO ₃ type N.D. 21 41 0.20			16 Na-C1 type 52 48 0.21	
(4) PERIOD (y)	280	280	2800	880	1240
(5) RESULTS. ① Alteration Rate (μm/1000y) Alteration Layer Thickness (μm)	< 0.2 < 0.05	1.6 0.44	3.1 8.8	1.7 1.5	1.8 2.2
② Alteration Products • Amorphous Materials • Goethite • Smectite	N.D. N.D. N.D.	○ ○ ×	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○

N. D. : Not Determined, ○ : Present, × : Absent

Fig. 3 Alteration period and thickness of alteration layer

Ⅶ. 考 察

1. 変質層の厚さと地下水の組成の関係

ガラスの変質に伴い浸出した化学成分は地下水の溶存成分になった可能性が高い。すなわち、地下水中の各元素の含有量はガラスから浸出した元素の総量に一致すると考えられる。この点について、砂沢スコリア(ZS)の採取地点での湧水の組成(Table 1)とZSの変質層の組成の分析と厚さの測定値を用いて、以下に定量的検討を行う。

ここでは次の各項を仮定した上で議論を進める。

- (1) ZS採取地点において、ZSの上位に分布するすべての堆積物は同じ変質挙動を示す(単位体積当りの元素の放出量は条件が同じならば同一と考える)。ZS上位の堆積物は、軽石層が約10 cm存在するほかはすべて玄武岩質の火砕堆積物で、ZSと同様な組成および構造を持つ堆積物から構成されている。よって変質挙動もZSとほぼ同様と見なされる。
- (2) 堆積物の堆積速度は一定で、ZS噴出後の2,800年間で680 cmの深度まで埋没していることから、 $680/2,800 = 0.24(\text{cm/yr})$ とする。Fig. 1のZSの埋没履歴に見られるように、実際には段階的に堆積しているが、近似的に堆積速度一定と仮定する。
- (3) ガラスの変質は等体積的な反応と考える⁽²⁸⁾
⁽²⁸⁾。変質前のガラスの表面と変質層形成後の

Ratio of X-ray intensities by EPMA
Fig. 4 Ratio of elemental concentration in alteration part to those in ZS glass

表面の位置は変わっていないものと仮定する。

- (4) 玄武岩質ガラスの密度は $2.8(\text{g/cm}^3)$ を用いる⁽³⁰⁾。
- (5) スコリア粒子の比表面積は $10(\text{cm}^2/\text{cm}^3)$ とする(これはスコリア粒子の粒度分布(Table 2)に基づき、立方体の形状の粒子の形を立方体とみなして算出した値である)。
- (6) 1年間の単位面積当りの地下水供給量は、V-1(2)項で述べたように $0.20(\text{l/cm}^2/\text{yr})$ である。
- (7) 降水の組成は、日本の降水の平均組成⁽³⁰⁾を用いる(Table 1)。
- (8) ZS(深度6.8m)の周囲を流下する地下水の組成は、その約2.5m下から採取された湧水の組成(Table 1 ZS(av.))を用いる。
- (1) 地下水によって運び去られた元素の重量

雨水がスコリア粒子の間隙を浸透流下しながらガラスから放出された元素を溶解し湧水として出てくる過程を考えると、1年間に地下水によってその浸透流下区間から運び去られる 1 cm^2 の元素の重量 $C_{tw}(\text{mg/cm}^2/\text{yr})$ は、測定された湧水の化学組成に基づいて以下の式で表わされる。

$$C_{tw} = (C_i - C_r)W \quad (1)$$

ここで、 C_i : 湧水中の元素含有量(mg/l)
 C_r : 雨水中の元素含有量(mg/l)
 W : 1 yr の単位面積当りの地下水流量($\text{l/cm}^2/\text{yr}$)

(2) 変質層の分析に基づく元素の放出量

1 cm^2 当りのZSからの元素の総浸出量 $L(\text{mg/cm}^2)$ は以下の式で表わされる。

$$L = DC_g(1-R)ST_k \quad (2)$$

ここで、 D : ガラスの密度(g/cm^3)

C_0 : ガラス中の各成分の重量含有率
(Fig. 3)

R : 未変質ガラスに対する変質層の
各成分の重量含有量の比率
(Fig. 4)

S : スコリア粒子の比表面積
(cm^2/cm^3)

T_k : 変質層の厚さ(cm)

単位体積当りのZSからのNaの総浸出量(L_{Na})は、未
変質ガラスに対する変質層中のNa含有量の比率(R_{Na})
が0.29(Fig. 4)であるので、次のようになる。

$$\begin{aligned} L_{Na} &= 2.8(\text{g}/\text{cm}^3) \times 0.021 \times (1 - 0.29) \\ &\quad \times 80(\text{cm}^2/\text{cm}^3) \times 8.8 \times 10^{-4}(\text{cm}) \\ &= 2.94(\text{mg}/\text{cm}^3) \end{aligned}$$

ここで、ZSが地表に堆積したのち埋没していく速度
は一定として(すなわち $2,800\text{yr}/680\text{cm} = 4.12(\text{yr}/\text{cm})$
として)、ZSからの元素の総浸出量と湧水中の元素含

有量の関係について検討する。Fig. 5に示すように、
この4.12年間における深度 k から $k-1(\text{cm})$ の地点に
埋没している単位体積のスコリアからの元素の浸出量
を $C_k(\text{mg}/\text{cm}^3)$ とすると、現在の深度に達するまでに
スコリアは、地表からその深度までのすべての深度を
経験していることから、

$$L = \sum_{k=1}^{680} C_k \quad (3)$$

となる。一方、前述の仮定(1)に基づけば、

$$\sum_{k=1}^{680} C_k = C_{tw} \times 4.12 \quad (4)$$

である。したがって(1)、(3)、(4)式より

$$L = C_{tw} \times 4.12 = (C_s - C_r) \times W \times 4.12 \quad (5)$$

よって、 $C_s = L/(4.12 \times W) + C_r$ (6)

という関係が得られる。この式から湧水中のNa含有
量(C_{Na})を計算すると、

$$C_{Na} = 2.94(\text{mg}/\text{cm}^3) / [4.12(\text{yr}/\text{cm})]$$

$C_k(\text{mg}/\text{cm}^3)$: Amount of element leached from unit volume of scoria which is buried
in the point between depth k and $k-1(\text{cm})$ during 4.12 yr

$L(\text{mg}/\text{cm}^3)$: Total amount of element leached from unit volume of Zunazawa scoria

$C_{tw}(\text{mg}/\text{cm}^3/\text{yr})$: Amount of element transported by groundwater per unit area during 1 yr

Fig. 5 Amount of element leached from scoria and of element transported by groundwater

$$\begin{aligned} & \times 0.20 (\text{l}/\text{cm}^2/\text{yr}) + 1.1 (\text{mg}/\text{l}) \\ & = 4.7 (\text{mg}/\text{l}) \end{aligned}$$

となる。この値はTable 1に示されている湧水中のNa含有量の実測値(5.0(mg/l))と比較的良好一致している。同様に変質層の分析結果から、地下水中の各元素含有量を計算した(Fig. 6)。湧水の実測値とは良く一致している。

Fig. 6 Comparison of calculated and measured chemical compositions of ZS spring water

したがって、地下水の組成はガラスの変質に伴い、溶出された元素が地下水中に蓄積されたものであるといえる。

2. ガラス組成の浸出への影響

今回調査した火山ガラスと廃棄物ガラスの主な化学組成はTable 3に示した。ガラスのSiO₂含有量は廃棄物ガラスに近い50%程度の玄武岩質ガラスから65%程度の流紋岩質ガラスまでさまざまである。また、その他の成分の含有量もガラスにより異なる。このようなガラス組成の差が浸出速度に影響を与えるかどうか考察する。

実験室で求められたガラスのSi規格化浸出量(28日間)とガラスの化学組成から計算される水和自由エネルギーの間には、Fig. 7のような直線関係があるとされている⁽³¹⁾。今回調査した火山ガラスの水和自由エネルギーを計算し、この直線関係に基づいて浸出量を推定すると、SiO₂含有量の少ない玄武岩質ガラスの浸出量は動燃の模擬廃棄物ガラス⁽³²⁾と同程度、そして流紋岩質ガラス(HP)の浸出量はその1/10程度となる(Fig. 7)。

Fig. 7 Free energy of hydration and normalized mass loss of Si

今回得られた火山ガラスの天然における変質速度と水和自由エネルギーとの関係をFig. 8に示す。水和自由エネルギーが少ないほど変質速度が速くなる傾向が全体として認められ、実験室で得られた関係とはほぼ同様な傾向が天然における長期の変質現象においても確認できた。

3. 地下水組成と変質速度

Fig. 8をよく見ると、全体の傾向を示す直線からの変質速度のズレは、HS2やN4のほうがZSやN1より大きい。この原因は地下水組成の差に起因する可能性がある。ガラスの浸出速度は浸出液中のSiO₂含有量に依存することが実験的に示されているが、先にV-2節で述べたように、浸出液に相当する地下水のSiO₂含有量は深度とともに増加するため、火山ガラスがどのよ

Fig. 8 Free energy of hydration and alteration rate of volcanic glasses

うな深度で変質したかが変質速度に大きく影響することが予想される。各火山ガラスの埋没深度と時間の関係はFig. 1に示す通りで、HS 2が比較的浅部のSiO₂含有量の低い環境条件、N4が比較的深部のSiO₂含有量の高い環境条件で変質したことがわかる。このような埋没深度の差が浸出速度に影響し、Fig. 8における全体の傾向からのズレを生じているものと考えられる。

この点をさらに明確にするために、280年前に噴出した厚い宝永スコリア(HS)層を対象に、深度6~165 cmの4箇所から試料を採取し、変質層の厚さと深度の関係を調べた。HSは全体が1回の噴火により極めて短期間に堆積したもので、これらは化学組成、変質期間、土中温度などの条件はほぼ同じで、地下水組成だけが少しずつ異なった環境条件に置かれていた一連の試料とみなされる。

測定結果を整理するとFig. 9の通りで、深度の増加に伴って変質層の厚さが減少する傾向が認められた。なお、変質層には特に形態上の差は認められなかった。すでに述べたように、深度の浅い部分は深い部分に比べ地下水中のSiO₂含有量が低くなっており、このため浅所では変質速度が速く、厚い変質層が形成されているものと考えられる。

The dashed line indicates calculated value from first-order reaction model of silica activity.

Fig. 9 Burial depth, thickness of alteration layer of Houei Scoria and silica concentration in groundwater

ガラスの浸出反応を律速するのはガラスの主成分であるSiの溶解反応($\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$)であり、その反応速度は以下に示す1次反応式で示される⁽³³⁾。

$$r_m = K^+(1 - \text{IAP}/K^*) \quad (7)$$

ここで、 r_m : 反応速度(g/d)

K^+ : 反応速度定数(g/m²·d)

IAP: H_4SiO_4 の活量(mol/l)

K^* : 反応の安定度定数

HS 1~4の変質速度の差がこのモデルでうまく説明できるかを調べるために、以下の仮定に基づいて検討を行なった。

- (1) r_m を変質層形成速度と考える。
- (2) K^+ および K^* は温度、pH等により変化するが、HS 1~4に関して条件はほぼ同じなので、これらの値は一定とする。
- (3) SiO₂の溶解度は60 mg/lとする。この値は $\text{SiO}_2(\text{glass}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ の溶解反応を考慮して、Tardyら⁽³⁴⁾およびDrever⁽³⁵⁾の(25°C, 1 atmの)データを用いて算出した。なお、このガラスの溶解度の値は、 $\text{SiO}_2(\text{glass})$ と $\text{SiO}_2(\text{amorphous})$ の溶解度の中間の値である。
- (4) K^+ はHS 2の変質速度から逆算した値を用いる(したがって r_m は絶対値ではなくHS 2を基準とした相対値である)。
- (5) IAPは地下水の分析値から推定されたFig. 9のSiO₂含有量の曲線*から求める。

この結果、HS 2の変質速度を1とすると、HS 1は0.9、HS 4は1.4となり、Fig. 9の*印で示したような深度と変質層の厚さとの関係が得られた。この関係は実際に測定された変質層の厚さが示す傾向にはほぼ一致しており、このモデルでHSの変質挙動を説明することができる。

なお、地表付近では、地中温度の(年較差などの)変動幅も大きくなっているものと考えられ、HS 4の変質層が特に厚くなっているのはこの影響も重複していると考えられる。

4. 変質層構成鉱物と地下水組成との関係

これまでの考察は変質速度を中心として述べてきたが、廃棄物ガラスの浸出挙動を考える上では、①変質層に形成される物質により、周囲の地下水のpHや組成が変化し、ガラスの浸出速度や核種の溶解度が影響を受ける、②核種の収着・鉱物化等が起きる、といった可能性があり、変質層にどのような物質が形成されるかといった点も重要なテーマである。

変質層の構成鉱物には、Ⅶ-2節で述べたようにHS 1~4とZS-N 1・N 4の間に顕著な差が認められ、後者のグループにはス멕タイトが形成されている。両グループの代表としてHS 2の浸透水とZSの湧水の組成をCaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O系の平衡図(25°C)⁽³⁶⁾にプロッ

* この曲線は降水およびHS 2とZS、3点の地下水のSiO₂含有量と深度との関係より求めたものである。

トしたものがFig. 10である。HS2の浸透水の組成はカオリナイトの安定領域に入り、ZSの湧水の組成はCaスメクタイト(バイデライト)の安定領域に入っている。なお、これらの地下水の組成に対しては、(同様に安定関係と地下水組成を検討すると)Naスメクタイト(モンモリロナイト)やMgスメクタイト(サボナイト)に比較してCaスメクタイトが最も形成されやすい。この結果はHS2の変質層にカオリナイトが認められない点で問題があるが、これはこの平衡図の中では、HS2の変質層に見られるようなAlとSiから成る非晶質物質が考慮されていないためと考えられる。

Fig. 10 Stability field of Ca-smectite and groundwater composition

一方、スメクタイトの安定性に関しては、この図は今回の調査で得られた次のような結果、すなわち、①ZSの変質層表面のフレーク状部(スメクタイトから成る)にはCaが多く、②ZSの湧水とHS2の浸透水との間で成分の増加量を比べると、Caはほとんど増加していない(Table 1)、といったCaの沈殿を示唆する事実と対応している。

なお、変質層の構成鉱物としては針鉄鉱も認められているが、このような鉱物はガラスからの溶出成分の少ない溶液中(地表近くの地下水中)で最初に形成され、ガラスからの溶出成分の増加の結果、スメクタイトが生成されるようになって安定に存在し続けることが地球化学コードを用いた計算により示されており⁽⁸⁸⁾、今回の調査結果はこの計算結果と矛盾しない。

5. 廃棄物ガラスの浸出率との比較

(1) ガラスの組成の差

玄武岩質ガラスは廃棄物ガラスの組成と比較すると、Table 3に示したように、SiO₂含有量は類似しているが、B₂O₃やNa₂O等の含有量はかなり異なっている。しかし、その化学組成から計算した水和自由エネルギー(Fig. 7)は、廃棄物ガラスのそれと大きな差はないので、両者の浸出率の差も大きくないと考えられる。また、玄武岩質ガラスの浸出率は実験的に測定された例があり⁽³⁶⁾、廃棄物ガラスの浸出率とはほぼ同程度の値が報告されている。したがって、両者の浸出率に大きな差はないとみなすことができる。

動燃の模擬廃棄物ガラスと Crovisier ら⁽³⁶⁾の玄武岩質ガラスの浸出試験の結果をアレニウス図にプロットするとFig. 11のようになり、見掛けの活性化エネルギーは廃棄物ガラスで60 kJ/mol⁽³⁷⁾、玄武岩質ガラスで65 kJ/mol⁽³⁸⁾とほぼ等しいので、両者の浸出率は温度変化についてもほぼ同様の傾向を持つと考えることができる。

Fig. 11 Relationship between normalized leach rate and temperature, comparison between basaltic glass and waste glass

以上のことから、玄武岩質ガラスの長期の浸出のデータに基づいて、温度も考慮した、廃棄物ガラスの長

期も浸出に関する議論が可能となる。

(2) 玄武岩質ガラスの浸出率

玄武岩質ガラスの規格化浸出率について、ここでは変質層が最も厚く変質層中の元素分布が求められているZSを例にして、廃棄物ガラスの室内試験結果との対比を行う。

火山ガラスを構成する元素Aの規格化浸出率は以下の式から求められる。

$$NL_A = \frac{DC_{gA}(1-R_A)T_K}{C_{gA}T} = \frac{D(1-R_A)T_K}{T} \quad (8)$$

ここで、 NL_A : 元素Aの規格化浸出率 ($\text{g}/\text{cm}^2/\text{d}$)

D : ガラスの密度 (g/cm^3)

C_{gA} : ガラス中の重量元素含有率 (Table 3)

R_A : 未変質ガラスに対する変質層の重量元素含有率 (Fig. 4)

T : 変質時間 (d)

T_K : 変質層の厚さ (cm)

火山ガラスを構成する元素の中からガラスの骨格を構成する主要元素であるSiと、ガラスからの浸出後には比較的固相として沈殿しにくい元素であるNaとについて、規格化浸出率を求めると以下のようになる。

(1) Siの規格化浸出率

$$NL_{Si} = \frac{2.80 \times (1-0.48) \times 8.8 \times 10^{-4}}{2.800 \times 365} = 1.2 \times 10^{-9} (\text{g}/\text{cm}^2/\text{d}),$$

(2) Naの規格化浸出率

$$NL_{Na} = \frac{2.80 \times (1-0.29) \times 8.8 \times 10^{-4}}{2.800 \times 365} = 1.7 \times 10^{-9} (\text{g}/\text{cm}^2/\text{d}),$$

これらの値と廃棄物ガラスの規格化浸出量との関係をFig. 11に示した。実験室で求められている玄武岩質ガラスの活性化エネルギーが天然の場合にもあてはまるとすると(図中の破線)、今回の調査結果から求められた玄武岩質ガラスの浸出率は、実験室で求められた廃棄物ガラスの長期の浸出率に近いといえる。

実験室で形成される廃棄物ガラスの変質層と天然の玄武岩質ガラスの変質層の性状および浸出率が類似していることから、実験室で研究されている廃棄物ガラスの浸出現象は、長期においてもほぼ同じメカニズム・反応速度で進行するものであり、実験室のデータに基づいて予測可能な現象であると考えられる。

VIII. 結 論

廃棄物ガラスの超長期の浸出挙動を評価するための

ナチュラアナログ研究を行う場合、その対象とする試料の条件として、①化学組成の類似した玄武岩質ガラス、②環境条件の履歴が単純明快、③タイムスケールが明確、といった点が挙げられる。これを満足するものとして、富士火山および伊豆大島火山の降下火砕堆積物中の玄武岩質ガラスの280~2,800年にわたる風化変質事例を研究対象として選定した。

また調査地域の条件として、①気候学的データがあり、②地形的変化があまりなく、③地下水の採取が可能な点、を考慮して試料採取地点を選定した。

研究の結果、以下のことがわかった。

- (1) 変質温度・地下水供給量: 古気候学の文献調査から、過去3,000年間の気温と降水量は現在とほぼ同一と見なすことができた。これより、温度、関与した水の量や水質といった(実験条件ともいうべき)環境条件が定量的に把握できた。
- (2) 地下水の水質と変質層との関係: ガラスの変質層の分析結果から計算した地下水中の各元素の含有量の計算値は実測値とよく一致していた。したがって、この現象は雨水と火山ガラスとの相互作用として説明できた。

上記の(1)と(2)は、今回の火山ガラスの風化変質事例は、廃棄物ガラスの室内浸出実験と対比可能な、自然の行なった長期の浸出実験とみなしてよいことを実証するものである。

- (3) 廃棄物ガラスとの類似性: 自然条件下における長期の変質によって形成された火山ガラスの変質層(その形態・鉱物組成)は、室内浸出実験による廃棄物ガラスの変質層に類似しており、火山ガラスの変質現象は廃棄物ガラスの長期浸出挙動のナチュラアナログとみなすことができた。
- (4) 変質層の性状: 変質期間の増加に伴い変質層の厚さは増加することがわかった。また、地下水中の SiO_2 含有量が増加すると変質層表面にはスメクタイトが形成されることがわかった。
- (5) ガラスの組成の浸出への影響: (組成から算出した)水和自由エネルギーが少ないほど変質速度が速くなる傾向が認められた。このことは実験室で得られた関係⁽¹¹⁾と同様の傾向が天然の長期の変質現象においても確認できたことを意味する。
- (6) 地下水組成の浸出への影響: 富士の地下水は $\text{Ca}(\text{Mg})\text{-HCO}_3$ 型であるが、伊豆大島の地下水は Na-Cl 型でしかも塩分濃度が高い。しかし、

これらの試料の変質速度や変質層の形態、構成物質には明瞭な差は認められなかった。

- (7) ガラスの変質速度と埋設深度との関係：スコリアの埋設深度が増加すると、変質速度が低下することがわかった。これはガラスの変質速度を律する地下水中の SiO_2 含有量が増加するためと考えられる。

- (8) 浸出試験結果との比較：玄武岩質火山ガラスの変質速度(変質層の平均形成速度)は数 $\mu\text{m}/1,000 \text{ yr}$ であり、この値は温度の影響等を考慮すると、廃棄物ガラスの室内での長期の浸出試験結果とほぼ一致することがわかった。

以上の成果は、廃棄物ガラスの長期浸出挙動を評価するうえで、今回のようなナチュラルアナログ研究のアプローチが極めて有効であることを立証するものである。

今後は、(1)玄武岩質ガラスと廃棄物ガラスとの室内浸出試験による比較、(2)環境条件の異なった試料や、より年代の古い火山ガラスについての調査、(3)地球化学コードを用いた変質層の構成物質や地下水組成についての検討、といった研究が必要である。

本研究を行うに当たり、東京都立大学理学部の町田洋教授や元伊豆大島測候所の田沢堅太郎氏には調査地点の詳しい情報を教えて頂いた。現地調査については㈱ダイヤコンサルタントの桜本勇治氏に協力して頂いた。名古屋大学理学部の鈴木和博助教授からはEPMA標準試料を頂いた。以上の方々に心から感謝いたします。

— 参考文献 —

- (1) EWING, R.C., et al.: *Sci. Basis Nucl. Waste Manage.*, 10, 67 (1987).
- (2) LUTZE, W., et al.: "Natural Analogues in Radioactive Waste Disposal", (Ed. COME B., CHAPMAN, N.A.), 142, 252 (1985).
- (3) ALLEN, C.C.: *Sci. Basis Nucl. Waste Manage.*, 5, 37 (1982).
- (4) LUTZE, W., et al.: *Nature*, 314, 252 (1985).
- (5) HEKINIAN, H., HOFFERT, M.: *Mar. Geol.*, 19, 91 (1975).
- (6) BRYAN, W.B., MOORE, J.G.: *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 88, 556 (1977).
- (7) GRAMBOW, B., et al.: *Sci. Basis Nucl. Waste Manage.*, 9, 263 (1986).
- (8) JERCINOVIC, M.J., EWING, R.C.: *JSS Project Tech. Rep.* 88-01, 21 (1988).
- (9) 安田喜憲: "環境考古学事始め", (1980), 日本放送出版協会.
- (10) 前島郁雄: 地学雑誌, 93, 413 (1984).
- (11) 山本武夫: 天気, 27, 77 (1980).
- (12) 根本順吉: "図説気象学", 120 (1982), 朝倉書店.
- (13) 宮地直道: 地質学雑誌, 64, 433 (1988).
- (14) 町田 洋: 地学雑誌, 73, 23 (1964).
- (15) NAKAMURA, K.: *Sci. Rep. Coll., General. Educ., Univ. Tokyo*, 10, 125 (1960).
- (16) idem.: *Bull. Earthq. Res. Inst., Univ. Tokyo*, 42, 649 (1964).
- (17) 田沢堅太郎: 火山第2集, 25, 137 (1980).
- (18) 一色直記: 大島地域の地質, 地域地質調査研報, (1984), 地質調査所.
- (19) 大和田道夫: 地理学評論, 42, 329 (1969).
- (20) 福岡正巳, 他: "地下水ハンドブック", (1979), 建設産業調査会.
- (21) OSAKA, J., et al.: *Nendo Kagaku*, 24, 116 (1984).
- (22) SUGAWARA, S.: *Chem. Earth's Crust*, 2, 501 (1967).
- (23) 中村利広, 他: 火山, 31, 253 (1986).
- (24) FLINTOFF, J.F., HARKER, J.B.: *Sci. Basis Nucl. Waste Manage.*, 8, 47 (1985).
- (25) NOGUES, J.L., et al.: *ibid.*, 8, 89 (1985).
- (26) GRAMBOW, B., et al.: *ibid.*, 263.
- (27) 広瀬郁郎: 未発表資料.
- (28) JERCINOVIC, M.J. EWING, R.C.: *JSS Project Tech. Rep.* 88-01, 21 (1988).
- (29) COWAN, R., EWING, R.C.: "Microbeam Analysis-1986", (Ed. ROMING, A.D. Jr., CHAMBERS, W.F.), 131 (1986), San Francisco Press.
- (30) 小野寺 透, 他: "岩の工学的性質と設計・施工への応用", (1974), 土質工学会.
- (31) PLODINEC, M.J., et al.: *Nucl. Waste Manage., Adv. Ceram.*, 8, 491 (1984).
- (32) KAWAMURA, K., et al.: Characterization of high level waste glass, *Proc. of 4th Int. Symp. on Ceramics in Nucl. Waste. Manage.*, 469 (1989).
- (33) GRAMBOW, B., et al.: *Sci. Basis Nucl. Waste Manage.*, 9, 187 (1985).
- (34) TARDY, Y.: "Soil Mineral Weathering", (Ed. J.A. KITTRICK), 212 (1986). Van Nostrand Reinhold.
- (35) DREVER, J.I.: "The Geochemistry of Natural Waters", (1988), Prentice-Hall.
- (36) CROVISIER, J.L., et al.: *Sci. Basis Nucl. Waste Manage.*, 8, 273 (1985).
- (37) 園部一志: 未発表資料.