

# 各国で実施されている人工バリア材、特に 廃棄物ガラスの原位置試験に関する文献調査

1997年10月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

云載,  
た今

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001

◎



各国で実施されている人工バリア材、

特に廃棄物ガラスの原位置試験に関する文献調査

三ツ井 誠一郎\* 青木 里栄子\*\*

### 【要旨】

岩盤地下水中での人工バリア材、特に廃棄物ガラスの耐久性を評価する目的で、各国で原位置試験が実施されている。今回、アメリカ、イギリス、カナダ、スウェーデン、日本、ベルギーにおける原位置試験の現状を把握するため、文献調査を実施し、調査表としてまとめた。アメリカ、イギリス、スウェーデンでは一つの試験孔に異なった種類の材料を入れて試験しているが、この方法では環境条件が非常に複雑になり、材料の変質挙動を評価するのは困難である。原位置試験を行う場合は環境条件の長期安定性、それに加えて環境条件の制御可能な室内試験の重視などを考慮すべきである。

\* 東海事業所 環境技術開発部 地層処分開発室

\*\* 原子力システム

## 目 次

1. はじめに	1
2. 調査対象とした国	1
3. 各国の原位置試験の現状	1
4. 各国の原位置試験に関する評価	21
5. 動燃における原位置試験の基本方針	22
6. まとめ	22
7. 参考文献	23
表-1 アメリカにおける原位置試験の現状	2
表-2 イギリスにおける原位置試験の現状	10
表-3 カナダにおける原位置試験の現状	11
表-4 スウェーデンにおける原位置試験の現状	13
表-5 日本における原位置試験の現状	17
表-6 ベルギーにおける原位置試験の現状	18

## 1. はじめに

地層処分を行うにあたり、処分環境における人工バリア材料の耐久性を評価する必要がある。処分環境を模擬した室内試験により、人工バリア材料の変質挙動が研究されているが、実際の岩盤地下水環境中で、室内試験で確認されているものと同様な挙動を示すかという点については明らかではない。

このような、岩盤地下水水中での人工バリア材料の耐久性を評価する目的で、各国で原位置試験が実施され、その結果が報告されている。本報は、海外で実施されている原位置試験の現状をまとめ、今後の参考資料として作成したものである。なお、本報では廃棄物ガラスに関わる試験に限定する。

## 2. 調査対象とした国

アメリカ、イギリス、カナダ、スウェーデン、日本、ベルギー

## 3. 各国の原位置試験の現状

各国の原位置試験の現状について、表1～6および図1～11にまとめた。なお、分析方法の項目での略号の意味を以下に示す。

AAS	原子吸光分析法
AES	オージェ電子分光分析法
BPMA	X線マイクロアナライザー
ESCA	X線光電子分光分析法
FTIR	フーリエ変換赤外分光分析法
ICP-MS	誘導結合プラズマ発光質量分析法
IR	赤外分光法
OM	光学顕微鏡
RBS	ラザフォード後方散乱分光分析法
SEM/EDXS	走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型X線検出器
SIMS	2次イオン質量分析法
TEM	透過型電子顕微鏡
WAXD	薄膜X線回折法
WM	重量減少量測定

表-1 アメリカにおける原位置試験の現状

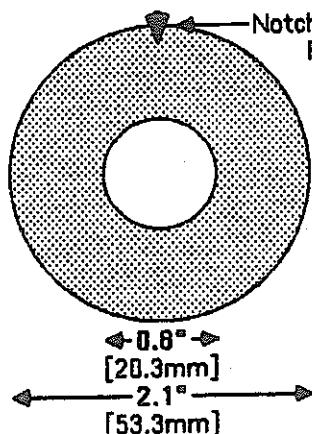
国名	アメリカ
プロジェクト名	M I I T (the Material Interface Interactions Test)
目的	<ul style="list-style-type: none"> <li>・岩塩で予想される環境における、加速条件下でのDWPF廃棄物ガラス組成の性能評価。</li> <li>・同様な処分環境下における、SR廃棄物ガラスと米国、他国のガラスとの性能、挙動の相互の比較</li> <li>・廃棄物ガラスの耐久性に影響する廃棄物容器材料の影響の決定、廃棄物容器の設計に関する潜在的インプットの供給</li> <li>・金属キャニスター、オーバーパック材料、岩塩、塩水との相互作用を含む廃棄物ガラスの浸出に関する標準化された原位置データベースの供給。この原位置データは、他の原位置データや存在する膨大な実験室のデータと関連付けることができる。</li> <li>・表面分析と溶液分析を併用することによる、廃棄物ガラスの挙動理解を目指した機構に関する研究への貢献。この情報は、岩塩中の廃棄物および容器材料の長期的挙動を説明するソースタームデータの発展へも利用できる。</li> <li>・最終的には、特許および法律の認可説明を補助する工学的なデータベースにおいて役立つデータの供給。</li> <li>・全ての試験参加機関によって自由に共有できる原位置試験情報、データ、結果、経験の供給。</li> </ul>
実施主体	サンディア国立研究所 (S N L)
その他の参加国	ドイツ (ハーンマイナー工科大、カールスルーエ原子力研究所 ; KfK), フランス (フランス原子力庁 ; CEA), カナダ (カナダ原子力公社 ; AECL), イギリス (英国原子燃料公社 ; BNFL), ベルギー (ベルギー王立原子力研究センター ; SCK/CEN), 日本 (日本原子力研究所), スウェーデン (カルマーズ工科大)
位置	廃棄物隔離パイロットプラント (W I P P) : ニューメキシコ州カールスバッド
地質	岩塩層
試験期間	1986 ~ 1991年
試験試料	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ガラス (SRL 165/TDS, SRL131/35%TDS, SRL/PNL 165/TDS, AGED 165/TDS, RHO, 76-68, ARM, BASALT, HMI, FR, CAN-AS, CAN-Sp, BEL-TRU, BEL-AVB, J, UK)</li> <li>・金属 (304L SS, TiCode 12, Lead, A216, Inconel 625, 316S, Copper, Grade2-Ti Hastelloy C4, Bel C-Steel, 309S)</li> <li>・その他 70% ベントナイト+30%砂, 硫酸カルシウム, 岩塩</li> </ul>
試験方法	<p>1. 原位置試験</p> <p>50本の試験孔を使って、下に示した2つのタイプの試験を実施した。この内、46本の試験孔の試料は90°Cに加熱された塩水に浸漬されているが、残りの4本の試験孔は乾燥した状態である。試験期間は6ヶ月、1年、2年、5年間である。試料の形状は全てパインップルスライス状であり、棒状のヒーターを通して重ねた形で埋設された(図-1, 2, 3)。</p> <p>・M I I T - M I (Multiple Interactions)</p> <p>様々なガラス/金属/岩塩反応を作りだすように異なるタイプの試料を全てを積み重ね(1つの試験孔に異なる種類のガラスが埋設されている。), ガラスの耐久性におけるパッケージ成分の影響を評価するために設計された。試料の分析は主として表面分析および重量減少量である。</p> <p>・M I I T - S S (Solution/Surface Interactions)</p> <p>溶液データおよび時間依存性もしくは速度論的な情報が得るために設計された。このタイプでは1つの試験孔にガラス/岩塩もしくはガラス/金属/岩塩の組合せが埋設された。また、1つの試験孔には試験期間の異なる試料が同時に埋設され、順次回収された。</p> <p>2. 室内サポート試験</p> <p>複雑な野外でのデータの解釈に役立てるため、次に示すサポート試験が実施された。</p>

表-1 (つづき)

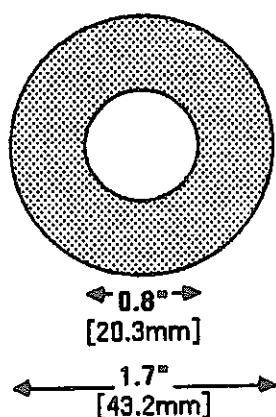
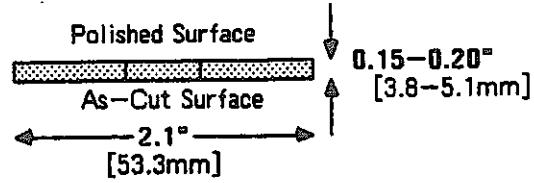
試験方法	<ul style="list-style-type: none"> <li>Rock-cup試験 WIPPの岩塩で作った容器に非放射性のSRPガラスと放射性のガラスを90°Cの条件で浸漬した(図-4)。</li> <li>カラム試験 MIIT試験で使用した組合せを、塩水の入ったパイレックスガラスのカラムに90°Cの条件で浸漬した(図-5)。</li> </ul>
分析方法	AAS, AES, ESCA, FTIRS, ICP-MS, OM, RBS, SEM/EDXS, SIMS, TEM, WAXD, WM, EPMA
概要	<p>模擬廃棄物ガラスおよび候補パッケージ材料を埋設する合衆国による最初の原位置浸出試験は、1986年の7月に開始した。1991年、この5ヵ年計画の試験部分が予定通り終了した。廃棄物、パッケージ金属、地質片のほぼ2000試料がニューメキシコ州のカールスバッド近郊にあるWIPPの岩塩層に埋設された。Material Interface Interactions Test(MIIT)と呼ばれるこの計画は、コンテナーとオーバーパックの様々な候補材料の影響の評価とともに、7ヵ国から供給された15種の廃棄物ガラスと廃棄物成分の地下埋設と埋設後の性能評価から構成される。</p> <p>試料および溶液は5ヵ年試験計画で事前に決められた期間にWIPPから回収された。フランス、ドイツ、ベルギー、カナダ、日本、イギリス、スウェーデン、アメリカの多くの研究所および大学による多面的な研究アプローチにより試料の分析を実施した。この計画は国際的な廃棄物処分共同体において最も大きく、共同の事業である。この計画の構造および共同的な性質により、資産と専門的技術を出し合うことが可能となり、良質の研究からなる計画を有効な価格でつくることができた。</p> <p>現在、全ての試料がWIPPから回収され、分析は進行中であるが、重要な結果が既に得られている。これらの結果は、廃棄物処分共同体に多くの面で有効であり、国家および国際的な廃棄物処分の目標に貢献するであろう。</p>
結果	<p>1. 回収時の問題</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>試料を回収するために、坑道の床を個々に掘らなければならなかった。</li> <li>塩水はほとんどの場合無くなっていた。</li> <li>個々の試料は歯科医用の道具などを使って分離する必要があった。</li> <li>試料表面には岩塩状の沈殿物が生成していた。</li> </ul> <p>2. SEM/EDXSによる試料表面の観察</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>試料断面の分析により、沈殿層(<math>\alpha</math>)と反応層(<math>\beta</math>)を確認した。</li> <li>沈殿層は不均質な構造であり、岩塩からの成分(Mg, Clなど)が主要な組成である。</li> <li>沈殿層の厚さは1 <math>\mu\text{m}</math>未満～数 <math>\mu\text{m}</math>の幅があり、岩塩沈殿物の存在に依存する。</li> <li>反応層はガラス成分からなるが、Mg, Clもいくらか含有される。</li> <li>反応層にMgが浸入している深さは1～6 <math>\mu\text{m}</math>であり、試験期間に依存する。</li> </ul> <p>3. ガラス反応表面のSIMSによる分析</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>分析により沈殿層、反応層に関するより詳細な化学的な情報が得られた(図-6)。</li> <li>沈殿層は岩塩沈殿物からなる<math>\alpha</math>層と、ガラス成分の沈殿物からなる<math>\alpha'</math>層に区分された。</li> <li>反応層は表面側からSi, Bが枯渇している<math>\beta_1</math>層と、アルカリおよびアルカリ土類元素が枯渇している<math>\beta_2</math>層、Liが枯渇している<math>\beta_3</math>層に区分された。</li> </ul> <p>4. 塩水(Brine)の分析</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>LaとEu(ともに塩水に含まれる量は少ない。)を化学トレーサーとして添加したガラスの浸出量を、ICP-MSの分析値(検出されなかったので、検出限界値を使用)から計算した。その結果は、SEM/EDXS, SIMSから見積もった値と良く一致していた。</li> </ul> <p>5. SRL廃棄物ガラスに関する岩塩、花崗岩、石灰岩中の浸出挙動の比較</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>スウェーデンのストリバの花崗岩(90°C), イギリスのバリドンの石灰岩(外界温度)にて試験されたSRL廃棄物ガラスの浸出深さを比較したところ、温度条件が同じストリバの結果と良く一致することがわかった。</li> </ul>
参考文献	<p>Wicks(1985): "WIPP/SRL in situ and Laboratory testing programs- Part I : MIIT overview, Nonradioactive waste glass studies", DP-1706, Savannah River Laboratory, Aiken, SC.</p> <p>Wicks &amp; Molecke(1993): "Overview of the Material Interface Interactions Test [MIIT]; International in-situ testing of the waste forms</p>

表-1 (つづき)

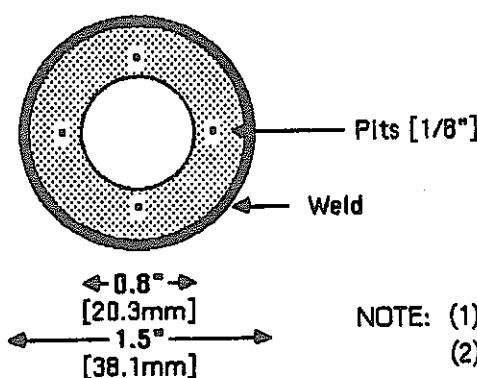
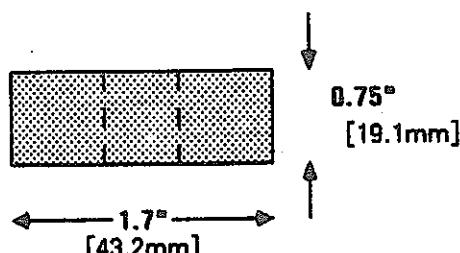
参考文献	<p>and package components T. McMenamin, ed., Proceedings of Workshop, Corsendonk, Belgium.</p> <p>Wicks et al.(1993):"MIIT; Summary of the performance of SRS waste glass buried in salt at WIPP- 1992 Update" T. McMenamin, ed., Proceedings of Workshop, Corsendonk, Belgium.</p> <p>Molecke&amp;Wicks(1993):Materials Interface Interaction Test(MIIT) details and observations on In Situ sample retrievals and test termination" T. McMenamin, ed., Proceedings of Workshop, Corsendonk, Belgium.</p>
コメント	<ul style="list-style-type: none"> <li>• MIタイプの試験では、種類の異なるガラスを同じ試験孔に埋設しており、塩水の分析結果（検出限界値）から算出した浸出量に意味があるかは疑問。また、対象とした元素も溶解度の低いものなので、元素の選定についても問題がある。</li> <li>• 試験中の塩水の蒸発を防ぐために始めの2年間は塩水が補給されていたが、その後は補給を行っていない。そのため、試験開始後3～5年は試料を岩塩状の析出物が取りまいており、塩水との接触はない。この様に条件が変化しているにも係わらず、変質層厚変化などの時間依存性を議論できるのかは疑問。</li> </ul>
特記事項	



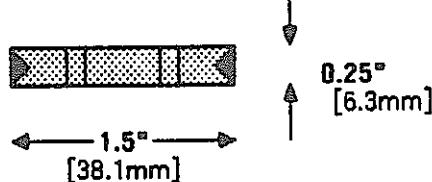
### Glass Slices



### Salt & Bentonite Slices



### Metal Slices



NOTE: (1) Some metals will be 1.7" OD as well as 1.5"  
 (2) 0.25" is metal thickness,  
 with exception of lead, which will be 0.1" thick

### WIPP Pineapple Slices - MIIT Study

図-1 材料接触相互作用試験 (MIIT) における試料の形状 (Wicks, 1985)

上から順にガラス, 岩塩 & ベントナイト, 金属のパイナップル型  
 試験試料. それぞれ左側が試料の平面図で右側が側面図.

## WIPP MIIT SAMPLE ASSEMBLY

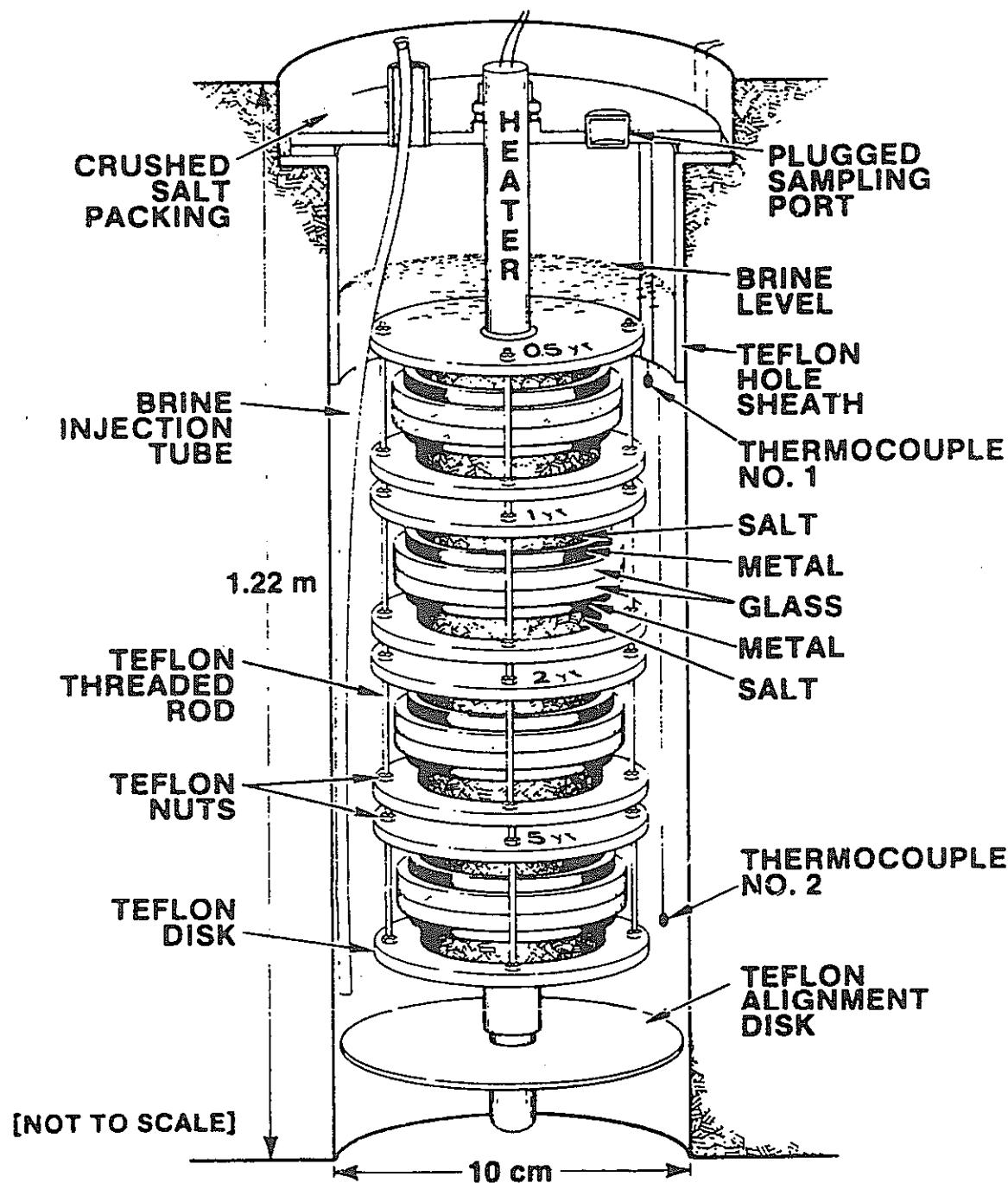
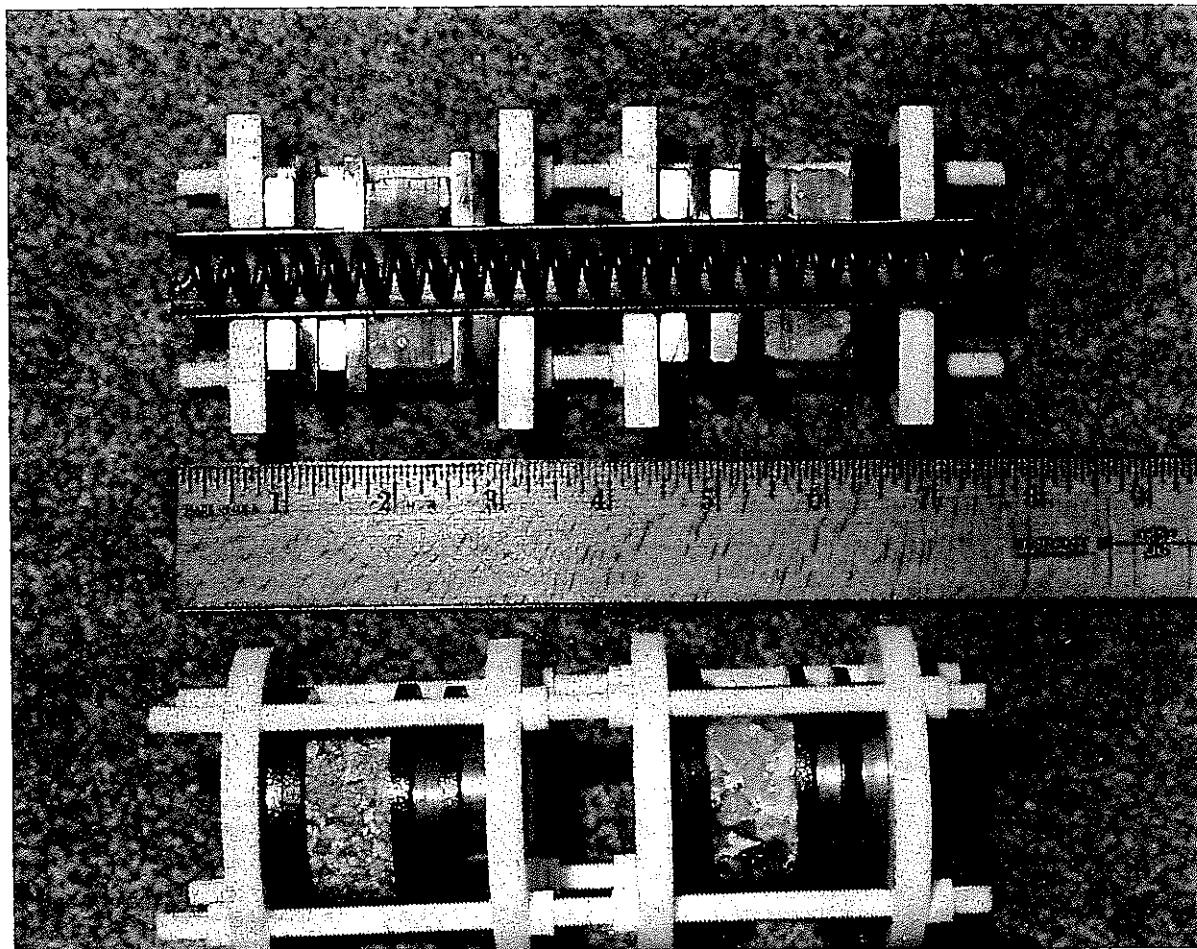


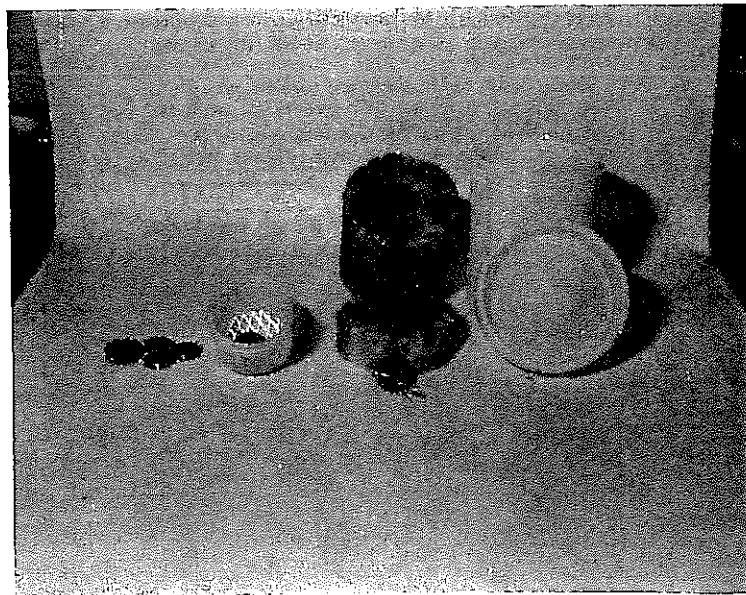
図-2 廃棄物隔離パイロットプラント (WIIP) におけるMIIT試験試料の埋設状態 (Molecke, 1989)

それぞれのパインアップルスライス型試料を重ね、中央にヒーターを通して埋設された。



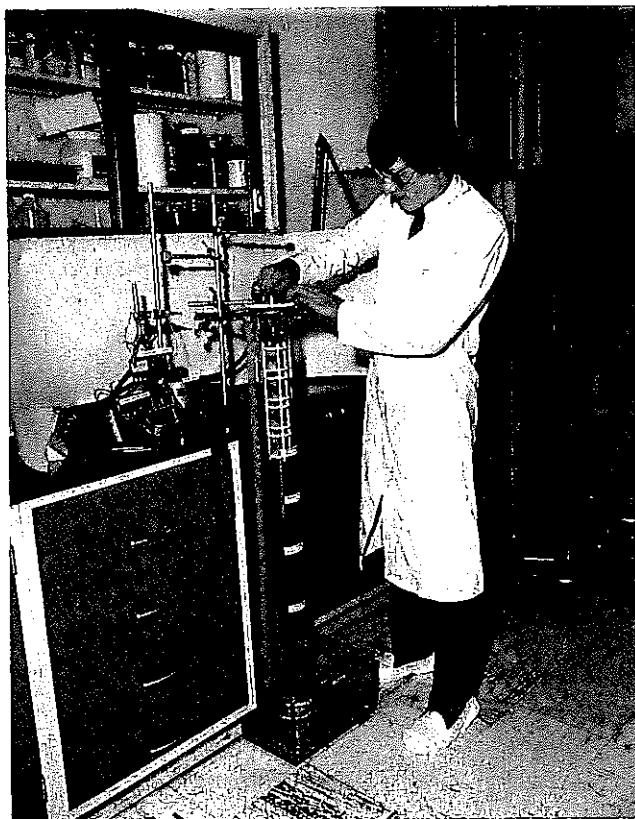
Cross-Section and Overview of 2-Unit MIIT Assemblies

図-3 MIIT試料の断面（上図）と外観（下図）（Wicks, 1985）  
2組の試料を組合せ、中央にヒーターを通してある。



MCC-1 Type Leaching Test (left) and WIIP Salt Rock-Cup Test (right)

図-4 室内でのMCC-1 の浸出試験（左）とWIIPにおける岩塩のRock-Cup 試験（右）（Wicks, 1985）



Column Test

図-5 室内におけるカラム試験（Wicks, 1985）

温度コントローラー、熱電対を使ってMIIT試験を行った。

# SCHEMATIC REPRESENTATION OF PRECIPITATED and LEACHED LAYERS; MIIT WASTE GLASSES

[SRL 165/TDS Waste Glass Buried in WIPP]

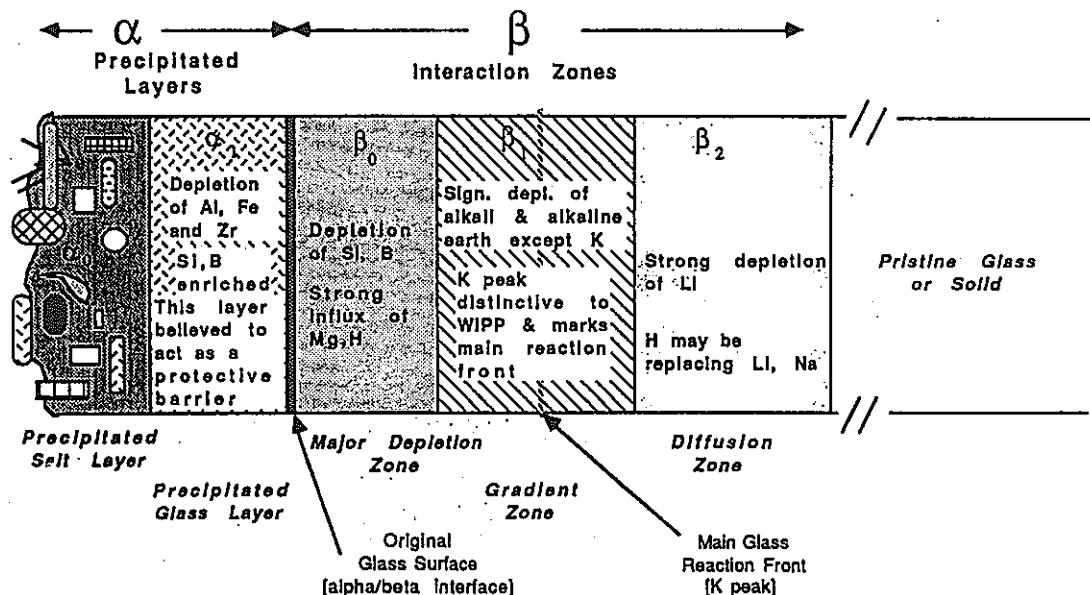


図-6 MIITにおける廃棄物ガラスの表面変質層の模式的構造 (Wicks et al., 1993)

SIMS分析によって表面変質層は5層に分けられた。

#### $\alpha$ (沈殿層)

$\alpha_0$  : Mg, B, Cl, Ca, Na, S, Si, H, Cなどが含まれる不均質な沈殿層。

アモルファスと結晶構造を持つ塩化沈殿物で構成される。

$\alpha_1$  :  $\alpha_0$  より均質。塩水起源の Cl, Mg, H, Si, Bに富み, Al, Zr,

Feが特徴的に含まれる。

#### $\beta$ (反応層)

$\beta_0$  : 元のガラスに相当。網目形成元素・修飾元素を含むガラスの主要な構成要素は溶解し, HやMgが浸入する。

$\beta_1$  : 塩水がガラスと反応する前面を示している。ガラスを構成するアルカリやアルカリ土類の浸出と塩水による豊富なMgで特徴付けられる。

$\beta_2$  : ガラスからLiが浸出し, 塩水のHが付加する。この層はガラスの腐食始めに特徴的なゲル層と類似している。

表-2 イギリスにおける原位置試験の現状

国名	イギリス
プロジェクト名	不明
目的	石灰岩環境におけるSRSガラスの溶解挙動を評価する。
実施主体	シェフィールド大学
その他の参加国	アメリカ(サバンナリバー研究所; SRL)
位置	バリドン
地質	石灰岩
試験期間	1986年~(継続中)
試験試料	SRS165/TDS, SRS131/35%TDS, ARM-1, ナチュラルアナログガラス
試験方法	パイナップルスライス型のガラス試料を、石灰岩の1mの深さに埋設した。試験温度は、0.7~18.9°C(外界温度)である。試験期間は1, 2, 5, 16年間である。
分析方法	FTIR, SEM/EDX, SIMS, WAXD
概要	様々な条件下における廃棄物ガラスの挙動を、評価および理解するためのマルチフェイズの実験的計画は10年以上にわたるサバンナリバー研究所(SRL)で進行中である。この実験的な試みの重要なポイントは、実野外試験環境と同様に、コントロールされた室内試験の両方におけるサバンナリバーサイトガラス(SRS)の性能における処分条件の影響を評価することである。室内試験において、模擬もしくは多くの場合放射性のSRSガラスは、岩塩、玄武岩、頁岩、花崗岩、粘土および凝灰岩の環境で試験してきた。野外環境において、花崗岩、石灰岩、粘土、岩塩に地質環境でのSRS模擬ガラス埋設試験の4ヶ国際共同計画が実施されつつある。この野外試験の一つがイギリスのバリドンの石灰岩で実施されている。これは、1986年から始まったシェフィールド大とSRLの共同計画であり、ナチュラルアナログのガラスと同様に、模擬SRS廃棄物ガラスを埋設している。
結果	<ul style="list-style-type: none"> <li>1年および2年間石灰岩中に浸漬したSRSガラスの表面分析の結果、沈殿層(<math>\alpha</math>)と反応層(<math>\beta</math>)の2種類の変質層を確認した。</li> <li>沈殿層は数<math>\mu\text{m}</math>の厚さがあり、石灰岩の影響を受けている。WAXDにより、試験期間が2年の試料表面にMg, Mn, Fe珪酸塩水酸化物, <math>\text{SiO}_2</math>, 炭酸カルシウムを同定した。</li> <li>反応層の厚さは1<math>\mu\text{m}</math>未満であり、SrおよびCsの富化を確認した。</li> <li>SIMSによって測定された4種類のガラス表面の反応層の厚さは、ガラス組成から計算した水和自由エネルギーの和と負の相関を持つ。</li> </ul>
参考文献	Namboodri Jr. et al. (1991) : "Surface analysis of SRS waste glass buried for up to two years in limestone in the united kingdom Nuclear Waste Management IV, 653-661. Plodinec & Wicks (1994) : "Applications of hydration thermodynamics to in-situ test results", Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 333, 145-157
コメント	<ul style="list-style-type: none"> <li>一般のX線回折法では困難なガラス表面の生成物の同定がWAXDによって行われており、有効な手段として検討する必要がある。</li> <li>表面層内にSrおよびCsが富化が観察されており、<math>^{88}\text{Sr}</math>, <math>^{137}\text{Cs}</math>などの核種がガラス表面に保持される可能性があることを示唆する。</li> <li>これまで浸出量と水和自由エネルギーの和に相関性があることは知られていたが、反応層の厚さとの相関は新しい知見である。同様な結果がストリバ原位置試験やMIT原位置試験のガラスについても得られている。</li> </ul>
特記事項	

表-3 カナダにおける原位置試験の現状

国名	カナダ
プロジェクト名	不明
目的	アルミニノ珪酸塩ガラスマトリクスに固定化したUO <sub>2</sub> 燃料リサイクル廃棄物の浸出の研究
実施主体	カナダ原子力公社 (A E C L)
その他の参加国	なし
位置	チョークリバー研究所 (C R N L)
地質	花崗岩質砂質土壌
試験期間	1958～1978年
試験試料	ネフェリンサイアナイト質のアルミニノ珪酸塩ガラス半球体
試験方法	第1試験：2 kgのネフェリンサイアナイト質のアルミニノ珪酸塩ガラス(90MBq/g)半球体ブロックを25個を砂質土壌の帶水層に埋設；温度は約6℃；試験期間20年 第2試験：2 kgのネフェリンサイアナイト質のアルミニノ珪酸塩ガラス(260MBq/g)半球体ブロックを25個を砂質土壌の帶水層に埋設；温度は約6℃；試験期間18年 事前浸出試験：室内試験(flow-through tank法)；蒸留水に浸漬；室温 回収後浸出試験：室内試験(IAEA法)；脱イオン蒸留水に浸漬；25～33℃
分析方法	ESCA, OM, SEM/EDX, SIMS, ヤースペクトロメトリー, β-カウンティング
概要	1958年および1960年にAECLのチョークリバー研究所の砂質土壌帶水層に、核分裂生成物( <sup>137</sup> Cs, <sup>90</sup> Sr, <sup>141</sup> Ce, <sup>106</sup> Ru)を含む50個のネフェリンサイアナイト質のガラスの半球体を埋設した。これらの埋設条件におけるガラスの浸出歴を推測するために、土壌と地下水中の <sup>137</sup> Cs及び <sup>90</sup> Srの濃度を測定し、非平衡移行モデルによって解釈した。野外のデータから得られた浸出歴は、1978年に回収したガラス半球体から取った試料の室内浸出試験結果と比較した。
結果	<ul style="list-style-type: none"> <li>埋設試験体の浸出速度の時間依存性は、保護表面層の形成により浸出が抑えられることを示唆する。</li> <li>核分裂生成物と砂質土壌の相互作用による速度論的な制限の効果について、20年以上のタイムスケールにおける<sup>137</sup>Cs及び<sup>90</sup>Srの移行によって議論した。</li> <li>平衡論的なイオン交換反応でなく、鉄酸化水酸化物による速度論的に制限された収着が<sup>90</sup>Srの長期的な移行を支配すると結論された。</li> <li>Csは初期にすばやく砂に含まれる雲母質粒子に収着されるが、微粒子による<sup>137</sup>Csのゆっくりとした再移動が観察された。これはバクテリア反応に関係すると推定された。</li> <li>土壌の下流に放出された<sup>90</sup>Srと<sup>137</sup>Csの全量から計算した浸出速度は、室内試験で得られた結果よりかなり低い。</li> <li>室内試験との浸出速度の差は、埋設サイトの方が室内試験に較べて低温であることがいくらか影響しており、またブロックの表面に放射性核種の放出を抑制するような鉱物化した層の形成を示唆する。</li> <li>ガラス表面のSIMS分析により、表面から10nmの範囲でCa, Na, Cr, Feの枯渇、Si, Mg, Thの富化が示された。</li> <li>Mgの富化は地下水中的MgからのMg珪酸塩鉱物の形成に一致している。</li> <li>Thの富化から、20年の埋設試験の間に溶出した物質の厚さを、初期表面から400nmであると見積もった。この結果は、<sup>90</sup>Srの放出量からの予測と比較して、1桁大きい。</li> <li>SIMS分析と<sup>90</sup>Srの放出量により、核種の放出を抑制する表面層の存在が確認された。</li> <li>ガラスブロックから30cm離れた土壌中には、アクチニドは検出されなかった。</li> </ul>
参考文献	Melnyk et al. (1984)：“High-level waste glass field burial test:Leaching and migration of fission products”, Nuclear and chemical

表-3 (つづき)

参考文献	waste management, vol. 5, pp. 49-62. Tait et al. (1986): "Field burial results and SIMS analysis of the Chalk River glass blocks", Advances in Ceramics, Vol. 20, pp. 559-565.
コメント	<ul style="list-style-type: none"> <li>ホウ珪酸ガラスではないが、実ガラス固化体を使用した唯一の野外試験であり、20年間におよぶ最も長期の試験である。</li> <li>ガラスから溶出した地下水中の放射性核種として<sup>90</sup>Sr, <sup>137</sup>Cs を分析し、地層中の核種の挙動について検討が成されている。原位置試験としては唯一意味のある地下水分析が成されている点が評価できる。</li> <li>収着などの影響がない可溶性のトレーサーを使用すれば、ガラスの溶解量を見積もることが可能と思われる。</li> </ul>
特記事項	

表-4 スウェーデンにおける原位置試験の現状

国 名	スウェーデン
プロジェクト名	高レベル廃棄物ガラスに対するストリパ原位置試験プログラム
目的	室内試験を補足し、スウェーデンの廃棄物処分システムにおける様々な成分による廃棄物ガラスの溶解への影響を把握する長期試験として役立たせる。
実施主体	スウェーデン原子燃料廃棄物管理会社 (SKB)
その他の参加国	アメリカ (フロリダ大学、サバンナリバー研究所; SRL)
位置	スウェーデンのストリパ鉱山
地質	花崗岩
試験期間	1982～1990年
試験試料	・スウェーデン製模擬廃棄物ガラス(ABS39, ABS41, ABS118) SRL模擬廃棄物ガラス(SRL131/29.8%TDS, SRL165/29.8%TDS, SRL131/35%TDS) ・圧縮ベントナイト, 金属 (Cu, Ti, Pb), 花崗岩
試験方法	1. 原位置試験 試料の形状はパイナップルスライス型 (図-7, 8) およびミニキャニスター型 (図-9, 10) の2種類であり、いずれも棒状のヒータに通して重ねた形で埋設された。試験温度はパイナップルスライス型が85°Cと8～10°C(外界温度)である。試験期間は2, 7カ月間, 1, 4, 8年間である。 2. 室内試験 花崗岩から作製した容器とストリパの地下水を用いて、静的浸出試験および動的浸出試験を実施した。試験のSA/V(ガラス試料表面積と浸出液体積の比)は100m <sup>-1</sup> で、温度は90°Cである。試験期間は1, 3および6カ月である。共存物として、少量のステンレス鋼(316L)を入れた。
分析方法	FTIR, OM, SEM/EDXS, SIMS, WAXD
概要	1982～1990年の間、スウェーデン原子燃料廃棄物管理会社(SKB), フロリダ大学およびサバンナリバー研究所の共同による、スウェーデンのストリパ鉱山における花崗岩岩盤中の原位置試験が実施された。この試験の目的は、様々なバリア材料によるガラス溶解への影響を知ることである。試験試料は”ミニキャニスター型試料”と”パイナップルスライス型試料”的2タイプの組合せで埋設された。試験後の表面分析が容易であることから試験結果のほとんどが”パイナップルスライス型試料”的の分析から得られている。また、”パイナップルスライス型試料”的の組合せにより、様々な材料を接触させた試験が可能となった。さらに、この試験ではSIMSが効果的に使用され、ガラス表面変質層における20以上の元素についての濃度分布を分析し、同時に変質層の厚さと特徴についても記録することができた。
結果	・圧縮ベントナイトが膨潤し、試料組合せの表面に沿って噴出したため、試験孔との間に固い栓を形成した。そこで、試料組合せを回収する際に水圧ジャッキをしたが、いくつかの試料が破壊された。 ・ストリパにおける8年間の試験において、ABS118ガラスは主に選択的溶解により浸出している。表面層には、アルカリ元素とホウ素の強い枯渇と水素の浸入が認められる。またガラス-ガラス接触面における珪素の枯渇は弱い。 ・陽イオンの枯渇の程度は、ほぼ時間の平方根に比例している。8年の試料のガラス-ガラス接触面での枯渇層の平均厚さは約3μmである。 ・浸出の程度はベントナイトの存在に強く影響を受ける。ガラス-ベントナイト接触面での浸出は、ガラス-ガラス接触面と比較して4倍程度速く、珪素の枯渇も大きい。 ・ストリパにおけるその他のスウェーデン製ならびにSRL製ガラスの溶解挙動は、質的にABS118と同じである。それらの浸出速度は、骨格元素／修飾元素比が低いものほど大きい

表-4 (つづき)

結 果	<p>傾向が認められた。浸出速度と水和自由エネルギーの相関も確認されている。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 165/29.8%TDSの浸出速度についてMIITとストリバの結果を比較すると、MIITの方が2倍程度大きい。</li> <li>• SIMSによる濃度分布の比較から、室内試験と原位置試験では同様な浸出挙動であると考えられた。ただし、室内試験の方がSA/Vが小さいため、浸出は速い。</li> </ul>
参 考 文 献	<p>Welme et al.(1993): "A Swedish nuclear waste glass after eight years of leaching in the Stripa Mine"; Proceedings of Workshop, Corsendonk, Belgium.</p> <p>Zoits et al.(1989): "Correlation of laboratory and Stripa field leaching studies" Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 127. p.145-151.</p> <p>Plodinec &amp; Wicks (1994) : "Applications of hydration thermodynamics to in-situ test results", Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 333, 145-157</p>
コ メ ン ト	<p>・”パイナップルスライス”型の試料はストリバ原位置試験で初めて使用されたものである。この形状の試料の使用により様々な材料の接触が可能となるが、1つの試験孔内で、多くの材料が共存することによる地下水水質に対する影響は考慮されていない。</p> <p>・ガラス-ベントナイト接触面の方がガラス-ガラス接触面と比較して浸出速度が大きいという結果は興味深い。</p>
特 記 事 項	

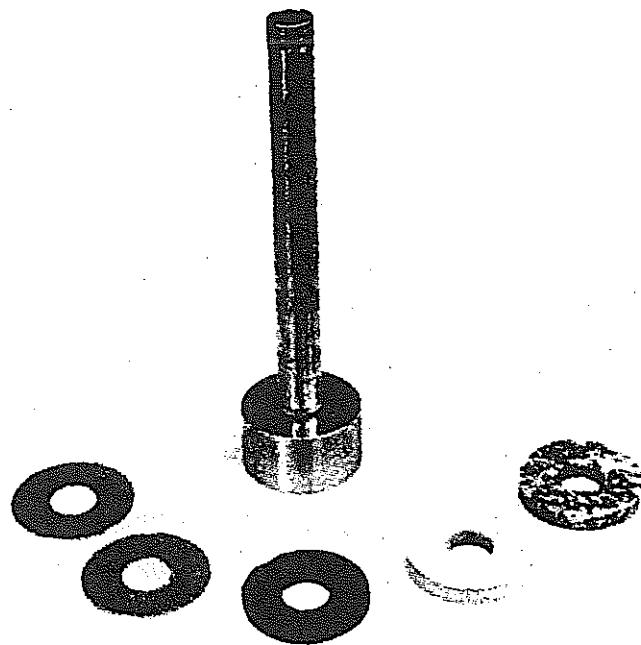


図-7 パイナップルスライス型試験試料 (Welme et al., 1982)

ガラス、花崗岩、ペントナイト、オーバーパック材料の金属で出来たパイナップルスライス型試料をヒーターの通った棒に通す。

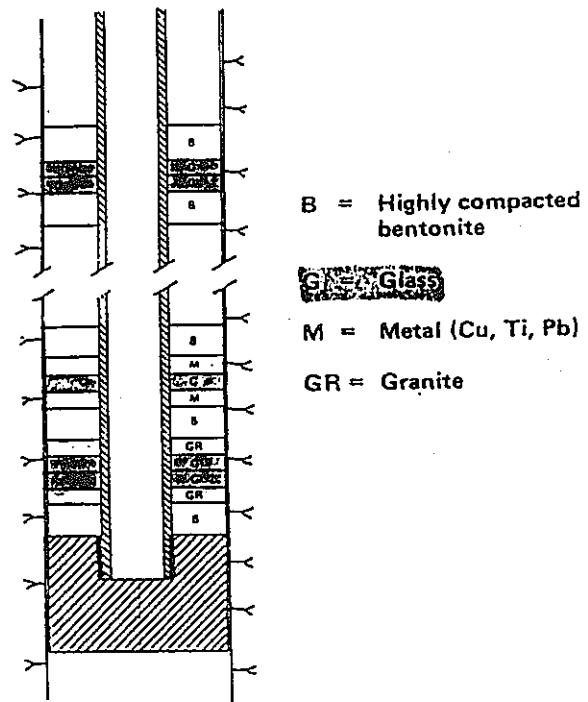


図-8 試験試料の埋設形態 (Hench et al., 1982)

パイナップルスライス型試料を積み重ねて埋設した状態の断面図

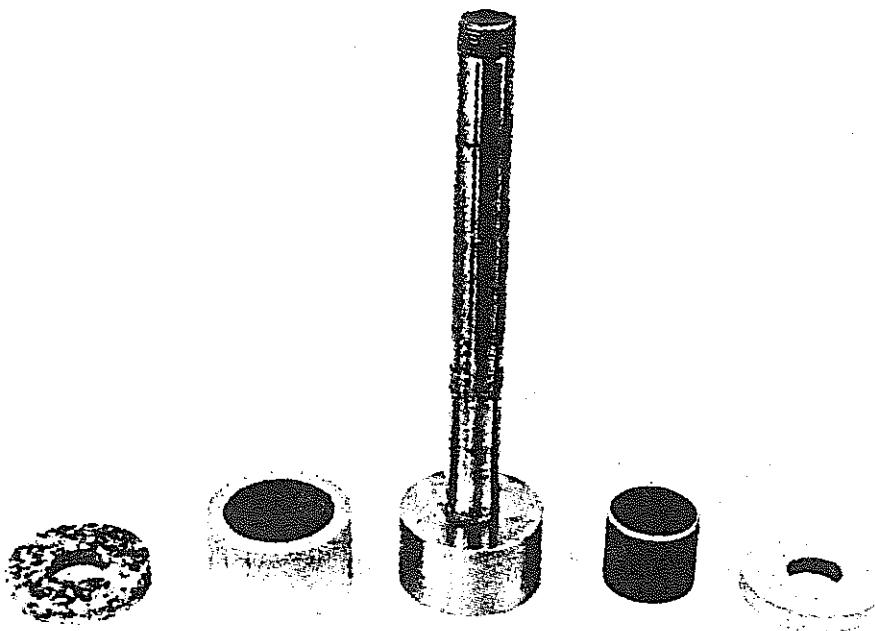


図-9 ミニキャニスター型試験試料 (Welme et al., 1982)

地層処分を模擬した試験を行うための試料。花崗岩、ペントナイト、ガラスの試料をヒーターを通してホルダーに通す。

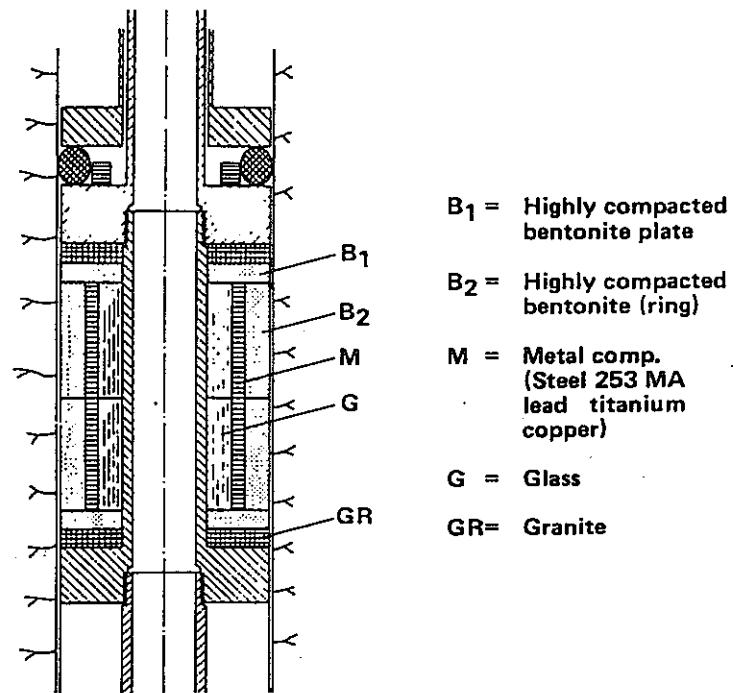


図-10 試験試料の埋設形態 (Welme et al., 1982)

ミニキャニスター型試験試料をそれぞれ廃棄物ガラス、オーバーパック、緩衝材、母岩として埋設した状態の断面図

表-5 日本における原位置試験の現状

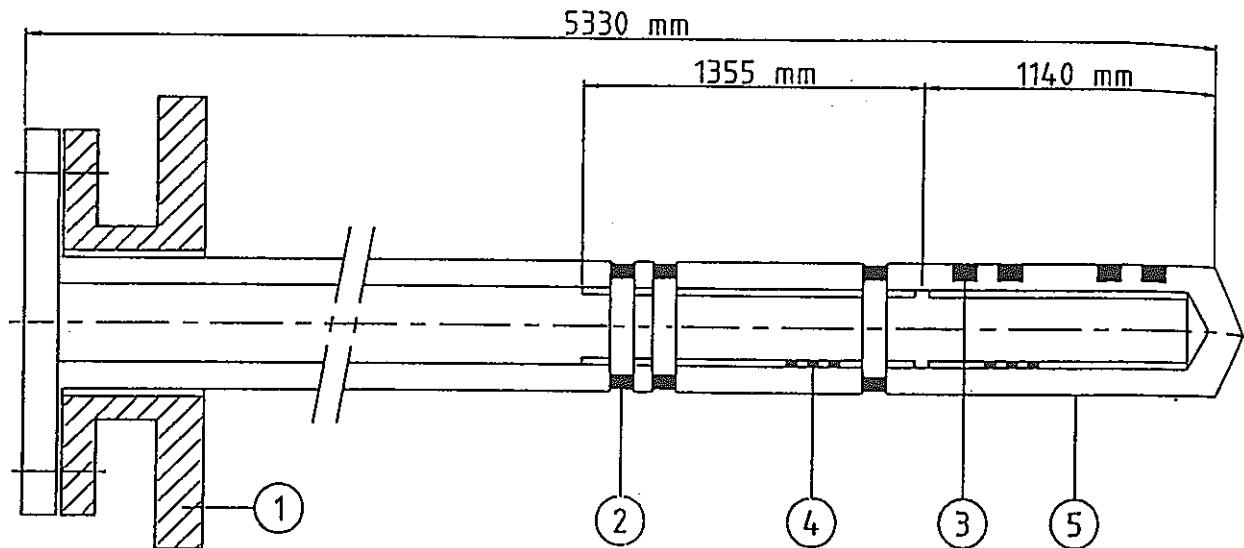
国名	日本
プロジェクト名	明延鉱山における原位置試験（人工バリア材特性試験）
目的	日本の実地下水水中における模擬廃棄物ガラスの浸出挙動を調査する。
実施主体	日本原子力研究所
その他の参加国	なし
位置	兵庫県明延鉱山
地質	玄武岩質輝緑凝灰岩
試験期間	1979～1983年
試験試料	模擬ガラス固化体JW-D（原研ガラス、 $1 \times 1 \times 1\text{cm}$ ）
試験方法	ケース1：原位置埋設試験；明延鉱山において実地下水に浸漬；温度は約14°C；試験期間は6ヶ月、1年 ケース2：静的浸出試験；合成地下水に浸漬；室温（20°C ± 5 °C）；試験期間は1年 ケース3：静的浸出試験；脱イオン水に浸漬；室温（20°C ± 5 °C）；試験期間は3、6ヶ月、1年
分析方法	AAS, IR, SEM/EDXS
概要	この試験の目的は、日本の実地下水水中における模擬廃棄物ガラスの浸出挙動を調査することである。この目的の第1段階において、兵庫県の明延鉱山で玄武岩質輝緑凝灰岩から湧出する地下水中に試料を浸漬することにより、原位置埋設試験が実施された。その結果を合成地下水および脱イオン水を用いて行われた室内試験の結果と比較した。
結果	・SEM/EDXS分析により、実地下水、合成地下水に浸漬したガラス表面の溝(grooves)を確認した。 ・SEM/EDXS分析により、脱イオン水に浸漬したガラス表面のNaの枯渇は、実地下水、合成地下水に浸漬したガラスに較べて大きいことを確認した。 ・AAS分析により、脱イオン水に浸漬したガラスの規格化浸出量は、合成地下水に浸漬したガラスに較べて少ないことを確認した。 ・IR分析により、脱イオン水に1年間浸漬したガラス表面からアルカリ元素が溶脱していることを確認した。
参考文献	Kamizono(1985): "Leaching behavior of simulated high-level waste glass in ground water", Journal of Nuclear Materials, 127, 242-246.
コメント	・地下水、脱イオン水の浸出挙動が異なる点について 地下水に浸漬したガラスは表面に溝が認められること、表面のNaが枯渇していないことを考慮すると、マトリクス溶解が支配的であると推定される。一方、脱イオン水に浸漬したガラス表面のNaが枯渇していることを考慮すると、リーチング反応が支配的であると推定される。試験時の溶液組成の変化（特にpH）を比較する必要がある。
特記事項	

表-6 ベルギーにおける原位置試験の現状

国名	ベルギー
プロジェクト名	H A D E S プログラム
目的	<ul style="list-style-type: none"> <li>・処分環境における様々な試料の溶解を判定する。</li> <li>・室内試験から得られた結果を確証する。</li> <li>・原位置における技術および実験設備を試験する。</li> <li>・試験周辺の原位置の粘土の性質を明らかにする。</li> </ul>
実施主体	ベルギー王立原子力研究センター (S C K / C E N)
その他の参加国	なし
位置	H A D E S 地下研究施設 (モル原子力研究所)
地質	粘土層
試験期間	1985年～(継続中)
試験試料	<ul style="list-style-type: none"> <li>・金属 (C-steel, Hastelloy C4, Ti/0.2Pd, IMI 115, UHB 904L, 1803 MoT, AISI 316, Inconel 625, AISI 309, AISI 430, DIN 1-4571)</li> <li>・ガラス (SON68, SON58, SON64, SAN60, SM58, SM513, SM527, UK-209, BEL15, SRL131, SRL165, FLK 77)</li> <li>・その他 セラミック (C31.3EC, Synroc-C), コンクリート (CPA55)</li> </ul>
試験方法	<p>1. 原位置試験      原位置試験は廃棄物およびコンテナー材料を粘土層に直接浸漬するタイプ1, 粘土雰囲気に浸漬するタイプ2, コンクリートと平衡な粘土雰囲気に浸漬するタイプ3の3種で実施した。試験方法については、タイプ1についてのみ記述する。      試料の形状は廃棄物が40×15×5mmの平板状であり、オーバーパック、キャニスター材料が直径10cmのリングである。これらの試料を装填したステンレス管(図-11)4本を、水平な状態で粘土層に直接浸漬した。試験温度は170℃, 90℃と約16℃(外界温度)である。試験期間は2, 5, 7年間である。</p> <p>2. 室内試験      原位置の条件を模擬して、還元雰囲気でガラス試料を粘土に浸漬させた。試験温度は90℃, 170℃である。試験期間は7, 70, 180, 720と1750日である。</p>
分析方法	EPMA, SEM/EDXS, SIMS, WM
概要	1985年からベルギーのモル原子力研究所のブームクレイ粘土層中で、処分環境における廃棄物材料の変質挙動を調べるための原位置試験が開始された。試料の埋設形態は3タイプあり、その内の1つでは試料が粘土に直接接触する状態で埋設された。同時に埋設環境を模擬した室内試験も実施された。回収されたガラス試料は、SIMSなどの表面分析に供され、変質層の厚さや表面変質層内の元素濃度分布などのデータが取得された。
結果	<ul style="list-style-type: none"> <li>・原位置試験における廃棄物ガラス試料の重量減少量には温度の影響が認められた。</li> <li>・SEM/EDXS, EPMAおよびSIMSにより、加熱条件下での試料表面に厚い変質層(20～数百μm)の存在を確認したが、外界温度での試料表面の変質層は薄いものであった。</li> <li>・MIITの結果と同様に、SIMSの分析によりガラス表面変質層が沈殿層(α層)および反応層(β層)からなることが確認された。</li> <li>・原位置試験および室内試験後のガラス試料表面のSIMS分析をまとめると、ガラスの溶解は一般に選択的溶解と調和的溶解の組合せで起こると考えられた。選択的溶解は初期に卓越し、調和的溶解は反応の進行とともに卓越する。</li> </ul>
参考文献	Lodding et al.(1993) "Belgian HLW glasses after burial in Boom clay; Elemental trends in leaching"; T. McMenamin, ed., Proceedings

表 - 6 (つづき)

参考文献	<p>of Workshop, Corsendonk, Belgium. "</p> <p>Van Iseghem et al. (1993) "In-situ tests on waste package materials in clay-concept and performance"; T. McMenamin, ed., Proceedings of Workshop, Corsendonk, Belgium. "</p> <p>Van Iseghem (1994) "In situ testing of waste glass in clay" Mat. Res. Symp. Proc. Vol. 333. pp. 133-144.</p>
コメント	・ストリバ, MIIT, バリドンの各原位置試験では, ガラスの溶解が主として選択的溶解で進行するという結果が得られており, モルにおける結果と異なっている。
特記事項	



Schematic view of the corrosion tube for tests in direct contact with clay (Type I)

- (1) gallery
- (2) container samples
- (3) waste form samples
- (4) heating elements
- (5) outer steel tube

図-11 直接粘土層に浸漬させる試験試料埋設管の模式図（タイプI）

(Van Iseghem et al., 1993)

②にオーバーパック、キャニスター材料の直径10cmのリング、③に  
ガラス、コンクリートの試料を装填し、水平に浸漬させる。

#### 4. 各国の原位置試験に関する評価

今回調査した中で、アメリカ（原位置試験の母岩：岩塩）、イギリス（同：石灰岩）、スウェーデン（同：花崗岩）の3カ国がパピナップルスライス型の試料を重ねる方式を採用している。この方式が採用されている理由を以下に示す。

①各種材料を重ねることにより、材料間の相互作用を調べることが可能である。

②一つの試験孔に多数の試料を入れることが可能である。

Wicks and Molecke(1993)は、この方法によって220万ドルもの費用を削減することができたと考えている。しかし、一つの試験孔に様々な材料（ガラス、岩塩、緩衝材、金属など）を共存させることにより、環境条件（地下水の水質など）が非常に複雑になるという弊害がある。よって試験後の表面分析等で得られたガラスの溶解や金属の腐食などの情報を、実際の処分環境での人工バリアの耐久性評価に適用することは困難である。このことは、この方式による試料の分析結果に関する論文からも明らかであり、性能評価モデル等との比較や確証を行っている論文は皆無である。これらの論文で述べられているのは、ガラス変質層の厚さとその経時変化、ガラス変質内の元素分布に関する情報のみである。特にアメリカの試験では、岩塩地下水中で、5年間加熱試験を実施したとしているが、実際に地下水が存在したのは最初の2年間で、その後は地下水の蒸発乾固により試験試料の周辺に岩塩が析出している。このような環境条件の変化を無視して変質層厚の経時変化を議論してもあまり意味がない。

また、アメリカの試験では試験孔内の地下水を採取分析することにより、溶液側からもガラスの溶解量を把握する試みがなされた。しかし、この試みは環境側（岩塩岩盤）への放出量が把握されていないことや、分析された元素がガラス表面層に残存しやすいと報告のあるZrであったことから、ガラスの溶解量を把握できたかは疑問である。

同様に地下水を分析した例がカナダ（花崗岩質砂層）で実施された試験である。この試験はこれまでのところ、唯一放射性ガラスを用いたものであり、また環境側への放出量からガラスの溶解だけでなく、放射性核種の移行も論じており評価できる。

ベルギーでは、粘土層に直接試料を埋設するという方式を採用し、試験後の試料の表面分析を実施している。この試験に関する論文も表面分析結果による変質層の性状を論じているだけであり、モデルとの対応は行われていない。同様に、原研が実施した凝灰岩地下水への浸漬試験でも、モデルとの対応は行われていない。

以上のことから、これまでに報告されている原位置試験において、カナダを除いて廃棄物ガラ

スの溶解に関する情報は表面変質層の表面分析結果に限られており、これだけで試験結果を性能評価へ反映することは困難であることがわかる。

## 5. 動燃における原位置試験の基本方針

前述の評価を踏まえて、今後動燃事業団における原位置試験の基本方針を検討する。廃棄物ガラスに関して、オーバーパック材料もしくは緩衝材が共存する系での溶解挙動はまだ明らかにされていない点が多いので、処分環境を模擬した原位置試験を実施したとしても、それだけではデータの解釈ができず、性能評価へ反映できる情報を得ることは難しいであろう。また、ガラス単独系で試験を実施しても、環境側への放出量を把握することが困難であることから、得られるデータはガラス表面変質層の情報に限られる可能性が高い。

以上のことから、原位置試験を実施するにあたっては、

- ①できる限り環境条件が長期にわたって安定しているとみなされる場所を選定すること。
- ②環境条件が十分制御可能な室内試験を重視し、この結果を原位置試験結果の解釈に反映させること。

といったことが重要であろう。

## 6. まとめ

岩盤地下水中での人工バリア材、特に廃棄物ガラスの耐久性を評価する目的で、各国で原位置試験が実施されている。今回、アメリカ、イギリス、カナダ、スウェーデン、日本、ベルギーにおける原位置試験の現状を把握するため、文献調査を実施し調査表としてまとめた。アメリカ、イギリス、スウェーデンでは一つの試験孔にパイナップルスライス型の異なった種類の材料を入れて試験をしているが、環境条件が非常に複雑になるため、この方式による試験結果から実際の人工バリアの挙動を予測するのは困難である。また環境側への放出量を把握する必要性からアメリカ、カナダでは溶液の分析を実施しているが、ガラス単独系でも放出量を把握するのは難しく、複合系の試験から放出量を把握しガラスの溶解量まで求めるのは難しいであろう。したがって原位置試験を行う場合は環境条件の長期安定性、それに加えて環境条件の制御可能な室内試験の重視と原位置試験結果の解釈への反映が求められる。

## 7. 参考文献

- Kamizono H. (1985): "Leaching behavior of simulated high - level waste glass in ground-water", Journal of Nuclear Materials, 127, pp. 242-246.
- Lodding A. R., Odelius H. and Van Iseghem P. (1993): "Belgian HLW Glasses after Burial in Boom clay; Elemental Trends in Leaching", T. McMenamin, ed., Proceedings of Workshop, Corsendonk, Belgium, 1992.
- Melnyk T. W., Walton F. B., and Johnson L. H. (1984): "High-level waste glass field burial of fission products", Nuclear and chemical waste management, Vol. 5, pp. 49-62.
- Molecke M. A. (1989): "Technical Operations and Data. Collection Details of the In Situ WIPP Material Interface Interactive Test", T. McMenamin, ed., Proceedings of Workshop, Cadarache, France, 1988, pp. 67-77.
- Molecke M. A. and Wicks G. G. (1993): "Materials Interface Interaction Test (MIIT) details and observations on In Situ sample retrievals and test termination", T. McMenamin, ed., Proceedings of Workshop, Corsendonk, Belgium, 1992.
- Namboodri Jr. C. G., Namboodri S. L., Wicks G. G., Lodding A. R., Hench L. L., Clark D. E., and Newton R. G.: "Surface analysis of SRS waste glass buried for up to two years in limestone in the United Kingdom", Nuclear Waste Management IV, pp. 653-662.
- Plodinec M. J. and Wicks G. G. (1994): "Applications of hydration thermodynamics to in-situ test results", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 333, pp. 145-157.
- Tait J. C., Hocking W. H., Betteridge J. S. and Bart G.: "Field burial results and SIMS analysis of the Chalk River glass blocks", Nuclear Waste Management II, Advances in Ceramics, Vol. 20, pp. 559-565.
- Van Iseghem P. and Chen H. (1993): "In-situ tests on waste package materials in clay-concept performance", T. McMenamin, ed., Proceedings of Workshop, Corsendonk, Belgium, 1992.
- Van Iseghem P. (1994): "In situ testing of waste glass in clay", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 333, pp. 133-144.
- Werme L. O., Odelius H. and Lodding A. R. (1993): "A Swedish nuclear waste glass after eight years of leaching in the Stripa Mine", Proceedings of Workshop, Corsendonk, Belgium, 1992.

Wicks G. G. (1985): "WIPP/SRL in situ and Laboratory testing programs-Part I : MIIT overview, Nonradioactive Waste glass studies", DP - 1706, Savannah River Laboratory, Aiken, SC.

Wicks G. G. and Molecke M. A. (1993):"Overview of the Material Interface Interactions Test [MIIT] International in-situ testing of the waste forms and package components", T. McMenamin, ed., Proceedings of Workshop, Corsendok, Belgium, 1992.

Wicks G. G., Lodding A. R., Macedo P. B. and Clark D. E. (1993):"MIIT:Summary of the performance of SRS waste glass buried in salt at WIPP-1992 Update", T. McMenamin, ed., Proceedings of Workshop, Corsendonk, Belgium, 1992.

Zoits B. K., Clark D. E., Lodding A. R. and Wicks G. G. (1989):"Correlation of laboratory and Stripa field leaching studies", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 127, pp. 145-151.