

地層処分における酸化還元フロントに及ぼす
放射線の影響に関する既往研究調査

Review of the Studies on the Effect of Ionizing Radiation for Redox Front Migration
in HLW Repository

山口 真 油井 三和

Makoto YAMAGUCHI and Mikazu YUI

地層処分研究開発部門
ニアフィールド研究グループ

Near-Field Research Group
Geological Isolation Research and Development Directorate

January 2009

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Review

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)
より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,
Japan Atomic Energy Agency
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2009

地層処分における酸化還元フロントに及ぼす放射線の影響に関する既往研究調査

日本原子力研究開発機構 地層処分研究開発部門
地層処分基盤研究開発ユニット

山口 真, 油井 三和

(2008年8月7日受理)

高レベル放射性廃棄物の地層処分において、廃棄体からの放射線が処分システムの化学的環境に与える影響について検討した既往研究を調査した。地下水の放射線分解で生成した過酸化水素や酸素がニアフィールド中を拡散し、含鉄鉱物と反応し酸化還元フロントを形成する可能性は、1980年代にスウェーデンの Neretnieks により指摘された。1990年代に実施された使用済燃料地層処分の総括的安全性能評価によれば、燃料表面で生成した酸化性化学種の全量が緩衝材に移行するという保守的な仮定では、酸化還元フロントが数百年で岩盤中に達し、酸化還元鋭敏核種の線量当量が数十倍高くなるという結果が得られた。

一方、使用済燃料の溶解試験の結果から、燃料表面での地下水の放射線分解による酸化的溶解は、溶存水素の存在下で著しく抑制されることが明らかとなった。また、貯蔵容器の鉄は還元剤として働くことが期待できるが、その量は放射線分解による酸化性化学種に対して著しく過剰であることから、1990年代後半以降に実施された総括的安全性能評価では、地下水の放射線分解による酸化還元フロントの影響はほとんど考慮されていないことがわかった。

Review of the Studies on the Effect of Ionizing Radiation for Redox Front Migration
in HLW Repository

Makoto YAMAGUCHI and Mikazu YUI

Geological Isolation Research Unit
Geological Isolation Research and Development Directorate
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received August 7, 2008)

Studies on the effect of ionizing radiation for redox front migration in HLW repository were reviewed. The concept of the redox front by groundwater radiolysis around HLW was proposed by Neretnieks in 1982, and it was employed in the performance assessment of spent fuel disposal system executed by Swedish regulatory organization (SKI) in early 90s. With very conservative assumption that all the radiolytic oxidants diffuse into engineered barrier, the redox front reached the bedrock after several hundred years after canister failure, which increased the dose rate of redox-sensitive radioactive elements. However, dissolution tests of spent fuels under various redox conditions indicated that dissolved hydrogen strongly suppress the oxidative dissolution of UO₂ matrix and redox front migration by radiolytic oxidants has not been mentioned in performance assessments since late 90s.

Keywords: Geological Disposal, Redox Front, Groundwater, Radiolysis, Spent Fuel,
Performance Assessment

目 次

1. 調査の背景と内容.....	1
2. 処分場中の核種移行への放射線影響に関する既往研究.....	3
2.1 酸化還元フロントの概念.....	3
2.2 地下水の放射線分解と酸化還元フロント形成に関する検討.....	4
2.2.1 使用済燃料による地下水の放射線分解のシミュレーション.....	4
2.2.2 地下水の放射線分解生成物の移行挙動.....	5
2.2.3 まとめ.....	9
2.3 処分環境下での酸化還元フロントの移行挙動のモデル化に関する既往研究.....	10
2.3.1 使用済燃料の酸化的溶解のモデル化.....	10
2.3.2 使用済燃料の酸化溶解と核種移行モデル.....	10
2.3.3 キャニスター内部での酸化還元反応モデル.....	12
2.3.4 使用済燃料の酸化溶解に対する水素の影響.....	15
2.3.5 溶出した放射性核種による放射線分解の影響.....	17
2.3.6 まとめ.....	18
2.4 使用済燃料の溶解に対する水の α 線分解影響に関する既往文献調査.....	19
2.4.1 初期の研究－溶解速度計算式の提案.....	19
2.4.2 反応機構のモデル化.....	22
2.4.3 還元性雰囲気での溶解速度の再評価.....	26
2.4.4 まとめ.....	30
3. 処分システムの安全評価における放射線影響評価手法に関する調査.....	31
3.1 SKI.....	31
3.1.1 Project-90.....	31
3.1.2 SITE-94.....	33
3.1.3 SR-97のレビュー.....	43
3.1.4 SR-Canのレビュー.....	44
3.2 SKB.....	44
3.2.1 SKB91.....	44
3.2.2 SR-97.....	45
3.2.3 SR-Can.....	46
3.3 その他の機関.....	47
3.3.1 Nagra.....	47
3.3.2 Posiva.....	51
4. まとめ.....	53
謝辞.....	56
参考文献.....	57

Contents

1 . Background and summary	1
2 . Effect of groundwater radiolysis on migration of radioactive nuclides in repository.....	3
2.1 Concept of redox front migration	3
2.2 Groundwater radiolysis and formation of redox front	4
2.2.1 Simulation of groundwater radiolysis by spent fuel.....	4
2.2.2 Migration of radiolytic products in groundwater	5
2.2.3 Summary	9
2.3 Previous studies on modeling of redox front migration in repository	10
2.3.1 Modeling of oxidative dissolution of spent fuel.....	10
2.3.2 Oxidative dissolution of spent fuel and radionuclide migration.....	10
2.3.3 Modeling redox reactions in canister	12
2.3.4 Effect of hydrogen molecule on radiolytic oxidation.....	15
2.3.5 Effect of released radionuclides on groundwater radiolysis	17
2.3.6 Summary	18
2.4 Effect of alpha-radiolysis of groundwater on oxidative dissolution of spent fuel.....	19
2.4.1 Early studies and proposal of dissolution rate equation.....	19
2.4.2 Modeling of reaction mechanism.....	22
2.4.3 Dissolution rate under reductive condition revisited	26
2.4.4 Summary	30
3 . Performance assessments including redox front migration by groundwater radiolysis ..	31
3.1 SKI.....	31
3.1.1 Project-90.....	31
3.1.2 SITE-94.....	33
3.1.3 Review of SR-97.....	43
3.1.4 Review of SR-Can.....	44
3.2 SKB.....	44
3.2.1 SKB91	44
3.2.2 SR-97.....	45
3.2.3 SR-Can.....	46
3.3 Other	47
3.3.1 Nagra	47
3.3.2 Posiva.....	51
4 . Summary.....	53
Acknowledgment.....	56
References	57

1. 調査の背景と内容

放射性廃棄物の地層処分の長期にわたる安全性を評価するためには、ニアフィールド環境の変遷および放射性核種の移行挙動を予測するためモデルを用いた解析評価を行うことが必要である。特に安全性の評価上の鍵となる長半減期の放射性核種には、酸化還元により異なる酸化状態をとりうるものがあるが、これらは多くの場合に酸化数が高い状態でオキシ酸型となり、これに伴い分配係数や溶解度が低下するため、処分バリア中での移行速度が大きくなり、最終的に生物圏における線量当量を上昇させる。したがって、地層処分システムの安全性評価に際しては、処分環境の酸化還元雰囲気の変動を十分な信頼性をもって予測することが重要となる。

地層処分システムにおける酸化還元雰囲気に影響を与える可能性がある要因は多様であるが、廃棄体からの放射線による地下水の分解はそのひとつである。処分場の安全性評価においては、キャニスターやオーバーパックが破損し、地下水が廃棄体と接触して溶解した放射性核種の移行挙動を評価するが、このとき廃棄体からの放射線により、廃棄体に接触した地下水は放射線分解を受けると考えられる。安全評価のシナリオでは、格納容器は 1000 年程度の間は健全性を保つと設定されるが、1000 年後には β 核種の放射能は相当に減衰しており、廃棄体からの放射線は α 線が主と考えられる。

α 線は水中での飛程が 0.03mm 程度と短く、水の放射線分解は廃棄体のごく表面でのみ起こると考えられる。水の放射線分解では、短寿命の水和電子やヒドロキシルラジカルが生成するが、安定な化学種としては水素と過酸化水素、酸素が主な生成物である。このうち水素は反応性が低く、しかも拡散が速いため散逸してしまうと考えられるのに対し、過酸化水素や酸素は拡散が相対的に遅く、しかも酸化剤として反応しうる。ガラス固化体や使用済燃料の表面近傍で生成した過酸化水素や酸素などの酸化性化学種は人工バリア中へと拡散し、ベントナイト中で黄鉄鉱や2価の鉄イオン、有機物などの還元剤と反応して消滅すると考えられる。放射性分解による酸化性化学種は、これらの還元剤を消費しながら拡散し、還元剤が消費された酸化性雰囲気の領域と、還元剤が残っている領域の間に酸化還元フロントが形成され、これが次第に外側へと広がっていくと考えられる。

このような廃棄体表面での地下水の放射線分解に伴う酸化還元フロントの形成と移行という概念は、1982年にスウェーデンの Neretnieks らにより提案された¹⁾。その後、この考え方に基づいた使用済燃料の仮想的処分場に関する安全性評価の演習がスウェーデン原子力発電検査局 (SKI) により Project-90²⁾および SITE-94³⁾として実施された。

一方、我が国においては、核燃料サイクル開発機構が行った地層処分研究開発の第2次取りまとめ（以下、第2次取りまとめ）では、包括的 FEP (Feature, Event, Process) リストの中で地下水の放射線分解の影響について言及されているが、その重要度の評価については、「放射線分解で発生し得る酸化剤の量に比べて、人工バリア中に十分な量の還元物質（オーバーパックやその腐食生成物、緩衝材中の黄鉄鉱、地下水中の還元物質）が存在することにより酸化性雰囲気は緩衝されると考えられる。」として、影響が無視できるほど小さい FEP に分類されている⁴⁾。

その後、原子力委員会新計画策定会議では、現在の原子力政策大綱（平成 17 年 10 月）の策定にあたり、今後の核燃料サイクルの進め方について、使用済燃料の直接処分を含めた4つの基本シナリオを検討した。

検討に際して技術検討小委員会が設置され、基本シナリオの核燃料サイクルコスト比較に関する報告書が平成 16 年 11 月に提出された^{5,6)}。その中で安全性に関する予備的評価が行われたが、核種移行に対する地下水の放射線分解や酸化還元フロント進展の挙動と影響については SITE-94 の評価例が示され、評価においてはその影響がないものと規定し、人工バリアおよび天然バリア

中は還元状態を仮定した。報告書ではコスト評価に際しての技術上の留意事項がまとめられているが、処分概念の成立性に関わる課題の一つとして、放射線分解や酸化還元フロント挙動があげられている。したがって、この課題については現象理解とデータ取得に基づき、我が国の地質条件を反映した安全性評価や不確実性評価を行うことが、信頼性の高いコスト評価のために必要とされている。

検討会議では小委員会の報告に基づき、「安全の確保」についてはいずれのシナリオでも所要の水準の安全確保が達成可能であることを確認し、政策的意義、現実的制約、将来への対応能力の視点から各シナリオを評価した結果、使用済燃料を再処理しプルトニウム、ウラン等を有効利用することが基本方針とされたが、使用済燃料の直接処分については我が国の自然条件に対応した技術的知見の蓄積が必要なこと、長期的には技術の動向、国際情勢等に不確実要素が多々あることから、将来の不確実性に対応するために必要な調査研究を進めていくべきと指摘されている。

以上のように、ガラス固化体や使用済燃料表面での地下水の放射線分解は、溶出した放射性核種の移行挙動を通して地層処分システムの安全性評価に影響を与える要因であり、我が国における地層処分システムの安全性評価において、地質環境条件の特徴を踏まえたモデル化と条件設定を行い、不確実性を考慮した評価手法を確立していくことが求められている。

経済産業省資源エネルギー庁放射性廃棄物等対策室の地層処分技術調査等委託費による委託調査として、「バリアシステム放射線影響評価」が平成16～18年度に実施された⁷⁾。この調査では、処分システムにおける放射線影響の定量的評価を目的として、オーバーパック破損前と破損後に時期を分け、前者についてはオーバーパック腐食に対する影響、後者については核種移行に対する地下水の放射線分解の影響について、放射線分解生成物の人工バリアへの移行量評価と、人工バリア中での移行挙動をそれぞれ実験およびシミュレーションにより評価する手法を検討した。

これらを踏まえ、地層処分におけるバリア性能に対する放射線の影響について、直接処分の視点を含めて地下水の放射線分解の文献調査を行い、地層処分における酸化還元フロントと核種移行に及ぼす放射線の影響評価の現状を把握する。

具体的には、まず地下水の放射線分解による酸化還元フロントの概念と、その背景となる地下水の放射線分解に関する実験結果についてまとめる。また、酸化還元フロントの移行挙動に関する既往研究についてまとめる。

一方、使用済燃料の直接処分の場合、処分場の還元性雰囲気での使用済燃料の二酸化ウランマトリックスの溶解度は非常に小さく、地下水の放射線分解で生成した酸化性化学種による燃料マトリックスの酸化的溶解が寄与したとしても、このプロセスにより放射線分解により生成した酸化性化学種は周囲の還元剤により消費され、ニアフィールドへと拡散する酸化性化学種の量が減少することになる。燃料マトリックスの溶解に対する放射線分解の影響に関しては、使用済燃料の地層処分の安全評価では放射性核種の放出挙動を決定する非常に重要な因子であることから、ヨーロッパ各国を中心に活発に研究が進められており、その内容についてもまとめる。

上述したように、スウェーデンのSKIによる性能評価演習 Project-90 および SITE-94 では、90年代に放射線分解による酸化還元フロント概念に基づく性能評価が行われており、その内容についてまとめる。またスウェーデン核燃料廃棄物管理会社 (SKB)、およびフィンランドやスイスの性能評価での取り扱い方についてもまとめる。

2. 処分場中の核種移行への放射線影響に関する既往研究

2.1 酸化還元フロントの概念

酸化還元フロントの概念は、還元性の雰囲気である地下環境において、何らかの理由で酸化性の物質が内部で発生するか、または外部から流入し、還元剤となりうる鉱物などと反応して消費される際に、酸化性物質の移行と比較して反応が十分に速く起こる場合、還元性物質が消費された領域と、反応がまだ起こっていない還元性雰囲気の領域との間に明瞭な境界が形成され、その境界が酸化性物質の移行に伴い移動するというものである。

このような酸化還元フロントは、地層中に観察され、また処分場においても酸化性の地下水の浸透によっても起こりうるものであるが、処分場の地下水の放射線分解により酸化還元フロントが形成される可能性が Neretnieks により指摘された¹⁾。

処分場においてキャニスターが破損した後、使用済燃料の表面に達した地下水が放射線分解を受け、過酸化水素と水素が生成するが、水素は反応性が低く速やかに拡散する一方、過酸化水素はキャニスターから埋め戻し材中を通して岩盤に拡散し、岩盤中の鉱物に含まれる 2 価の鉄により還元され、酸化還元フロントが形成される。岩盤中の割れ目に拡散した過酸化水素は、割れ目中を地下水の流れとともに移行し、割れ目から岩盤中に拡散して還元されるため、酸化還元フロントも流れ方向に移行するという描像である。このように形成される酸化還元フロントの概念を図 2.1-1 に示す。

Neretnieks は酸化還元フロントの移行挙動を定量的に評価した。図 2.1-2 に概念図を示す。過酸化水素の生成速度は Christensen らの計算結果を用いた⁸⁾。キャニスター 1 基中の使用済燃料 1.4 トンのペレット (表面積 144m²) 表面から 0.03 mm の領域で α 線分解が起きると仮定し、40 ~ 10⁶ 年までの過酸化水素の生成速度を求めた。10⁶ 年での累積生成量は 41400 mol である。

10⁵ ~ 10⁶ 年の過酸化水素の生成速度 0.017 mol year⁻¹、割れ目中の地下水流速 1 m year⁻¹、割れ目開口幅 0.1 mm、割れ目は 1 m 間隔で 5 本 (廃棄体の高さ 5 m)、岩盤中の Fe(II) 濃度は 100 mol m⁻³、埋め戻し材での過酸化水素の分解は考慮せず、割れ目入口での過酸化水素濃度を 0.037 mol dm⁻³ とし、10⁶ 年後にはフロントが 58 m 移動しているという結果が得られた。

ただしこの計算では、過酸化水素の生成量は純水のものと思われる値を用いているが、鉄が存在する場合には、Fe(II)/Fe(III) の酸化還元対が過酸化水素を触媒的に分解するため、過酸化水素の生成量は場合によっては 2 桁低い値が得られている⁸⁾。また報告中では、腐食生成物が燃料表面の間隙に入ることによって水の放射線分解が減少する可能性や、母岩中での Fe(II) 含有率がさらに高い可能性 (ここでは 0.2%)、キャニスター材料による過酸化水素分解により、フロントの移行はさらに遅くなる可能性が指摘されている。

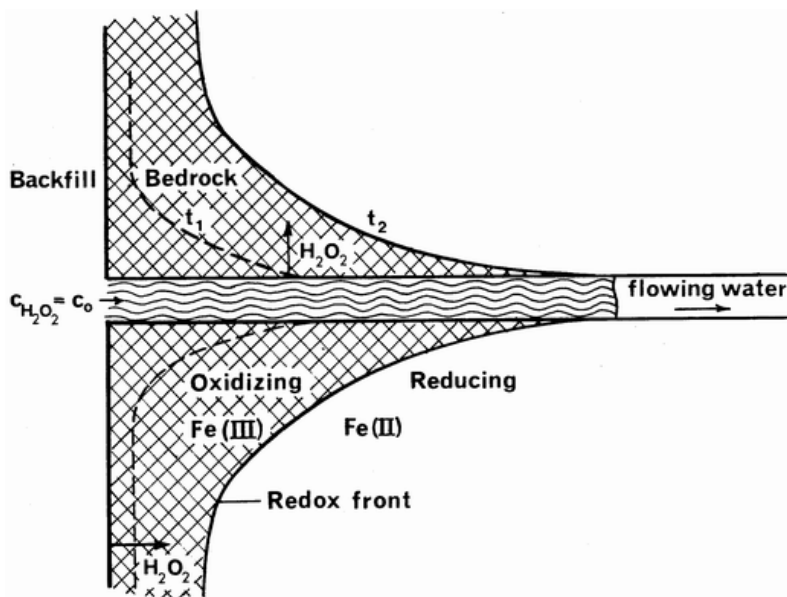


図 2.1-1 岩盤割れ目での酸化還元フロントの概念図¹⁾

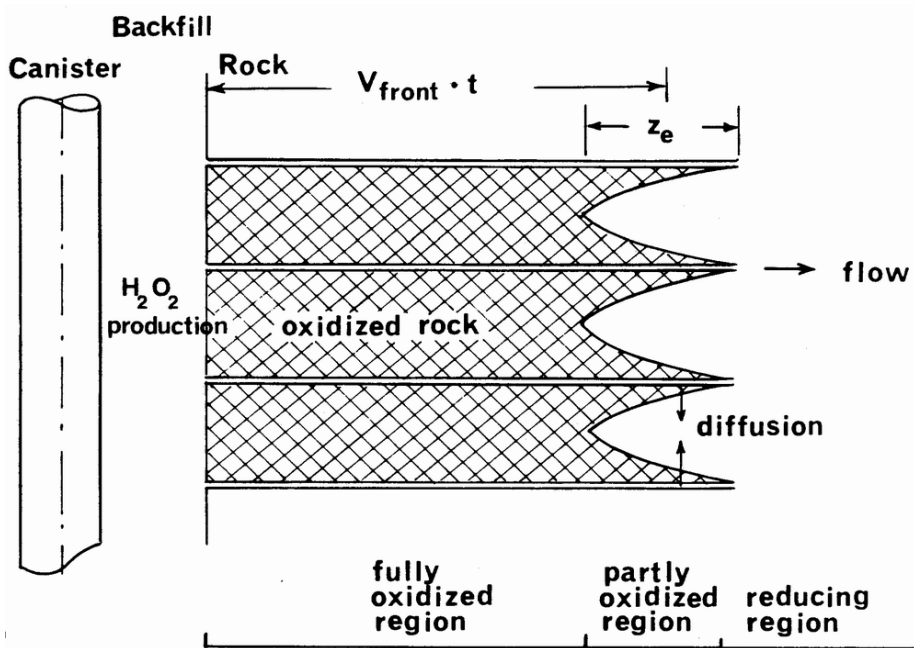


図 2.1-2 キャニスター周囲の岩盤での酸化還元フロントの進展の概念図¹⁾

2.2 地下水の放射線分解と酸化還元フロント形成に関する検討

2.2.1 使用済燃料による地下水の放射線分解のシミュレーション

Christensen と Bjergbakke はキャニスター内での使用済燃料表面の α 線分解の化学反応シミュレーションを行った⁹⁾。水の α 線分解の G 値は既往文献の値を参照し、 α 線分解の領域設定は表面から 0.03mm とした。地下水中の Fe^{2+} の初期濃度を 5ppm ($=8.9 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) とし、生

成する Fe^{3+} は 1ppm 以上の濃度で析出するとした。また、 Fe^{2+} 濃度を初期濃度で一定とした計算も行った。

処分開始から 40～100 万年後の放射線分解を、燃焼度 33MWd t^{-1} の BWR 燃料、および 38MWd t^{-1} の PWR 燃料について計算した結果、 Fe^{2+} は 1 年以内に消費され、その後は水素の G 値は 3 桁減少した。これは Fe^{2+} と Fe^{3+} の酸化還元対が水素と過酸化水素の再結合を促進するためと考えられる。BWR 燃料での水素の累積発生量は 100 万年後でも 143mol となった。一方、 Fe^{2+} 濃度を一定とした場合、100 万年後の水素の累積生産量は 10^4mol に達した。β線の影響も考慮すると水素および酸素の収量はさらに高くなり、100 万年後の累積生成量は 29000mol となった。

以上のように、鉄の存在により水素および過酸化水素の触媒的分解が進行し、これらの収量は低下するが、その程度は鉄の濃度設定により大きく異なるという結果が得られた。

2.2.2 地下水の放射線分解生成物の移行挙動

放射線分解生成物の人工バリア中での移行挙動の実験的検討が 1980 年代に行われた。Eriksen らは、厚さ 14mm の圧縮 MX-80 を人工地下水で飽和後 (密度 2.1kg dm^{-3})、薄い円盤型の Pm-147 線源 (半減期 2.5 年, $E_{\text{max}}=225\text{keV}$, 200mCi) を取り付け、線源の反対側に拡散した水素をガスクロで分析した (図 2.2.2-1) ¹⁰⁾。β線の飛程は 0.12mm で、吸収線量率は 6.11 rad s^{-1} である。試験の結果、図 2.2.2-2 に示すようにβ線源の反対側に水素が破過し、圧縮ベントナイト中の水素の実効拡散係数は $4.1 \times 10^{-11}\text{m}^2\text{ s}^{-1}$ と見積もられた。

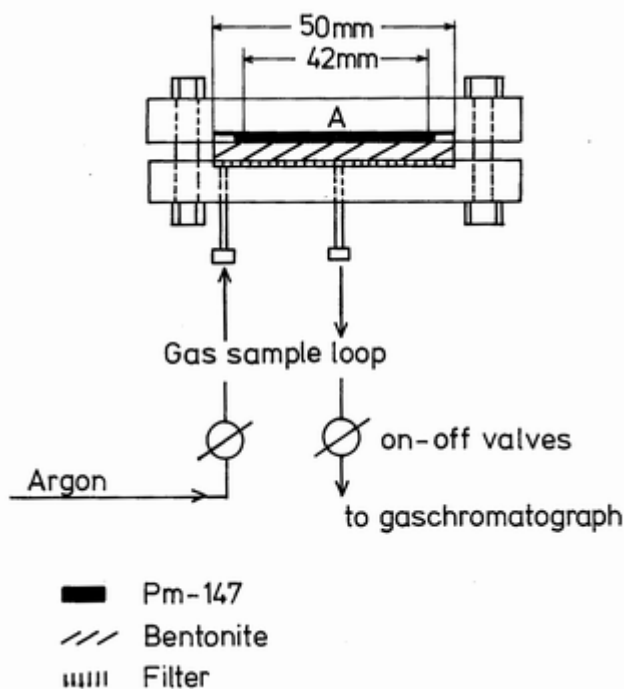


図 2.2.2-1 圧縮ベントナイト β線照射試験装置図 ¹⁰⁾

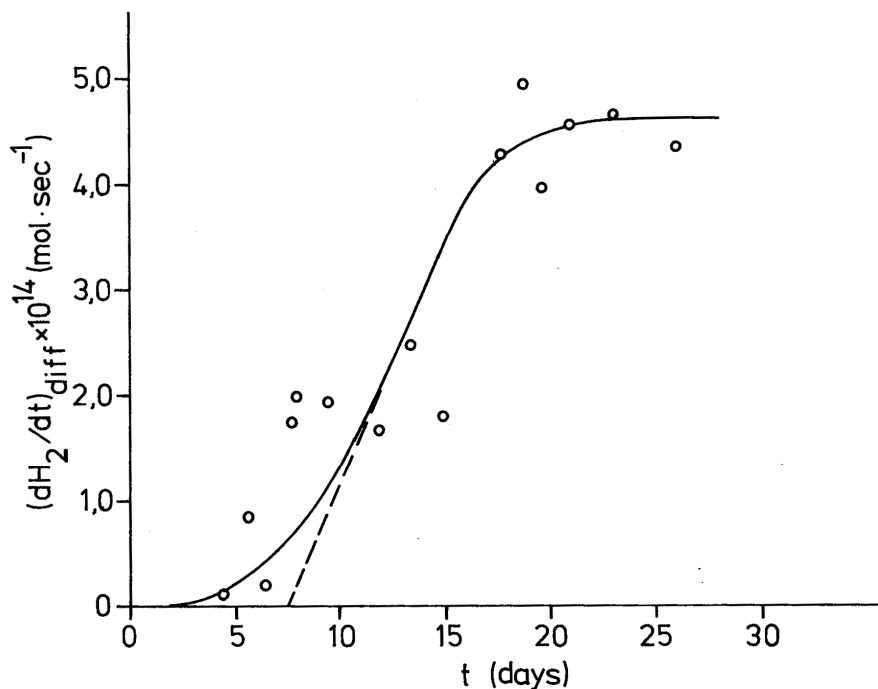


図 2.2.2-2 水素発生速度の経時変化¹⁰⁾

一方、圧縮ベントナイト中の鉄の形態も検討され、pH6.5のベントナイト懸濁液中のFe²⁺濃度の固液比依存性から、溶液内のFe²⁺濃度は溶解度制限と考えられた。ベントナイト中の鉄の全存在量は約3%と報告されており、2価の比率は0.25~0.5である。メスバウアースペクトルの分析から、Fe(II)はFe(OH)₂を含む2つの形態で存在すると帰属された。全Fe(II)量は約1%で、水相中への溶解および酸化を起こすものは最低0.4%と見積もられた。これは2.1kg dm⁻³の圧縮ベントナイト中で0.13mol dm⁻³の濃度に相当する。

Eriksenらは引き続き同様の試験をAm-241のα線源で行った¹¹⁾。厚さ8mmの圧縮Na型MX-80ベントナイトを脱酸素した人工地下水で飽和し(密度2.12g cm⁻³)、片側にAm-241線源を取り付け、その反対側に拡散した水素量をガスクロマトグラフで分析した。試験装置の様子を図2.2.2-3、水素の破過曲線を図2.2.2-4に示す。

線源のα線エネルギーは約4.6MeV、放射能の実測値は35.7MBqであった。α線の飛程は水および圧縮ベントナイト中でそれぞれ37および17μmと見積もられ、吸収線量率は圧縮ベントナイトでは0.94Gy s⁻¹となる。照射領域の容積は8.3×10⁻³cm³、うち水の容積は25%である。一方、α線源の表面に20μmの水の層を仮定すると、照射を受ける水の容積は1.08×10⁻²cm³となる。放射線分解反応は鉄と炭酸イオンを含む反応が考慮された(表2.2.2-1)。間隙水中のFe²⁺濃度を一定とし、Fe³⁺は10⁻⁶mol dm⁻³以上の濃度で沈澱すると仮定された。HCO₃⁻/CO₃²⁻イオン濃度は0~6.5×10⁻⁴mol dm⁻³とした。水素の破過時間から、圧縮ベントナイトの実効拡散係数は6.5×10⁻¹¹m² s⁻¹と計算された。水素透過速度から圧縮ベントナイト間隙水の水素のG値を求めたところ、α線源と圧縮ベントナイトの間に20μmの水の層が存在すると考えた方が妥当であると結論された。

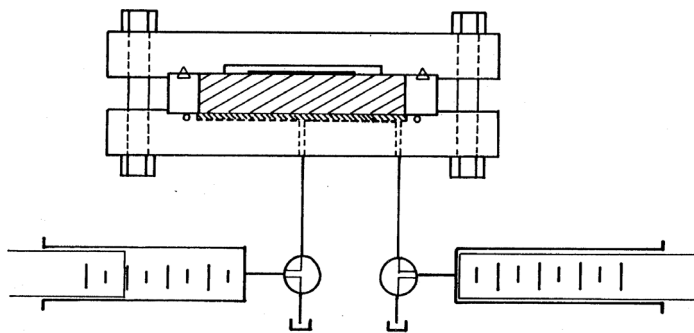


図 2.2.2-3 圧縮ベントナイト α 線照射試験装置図 11)

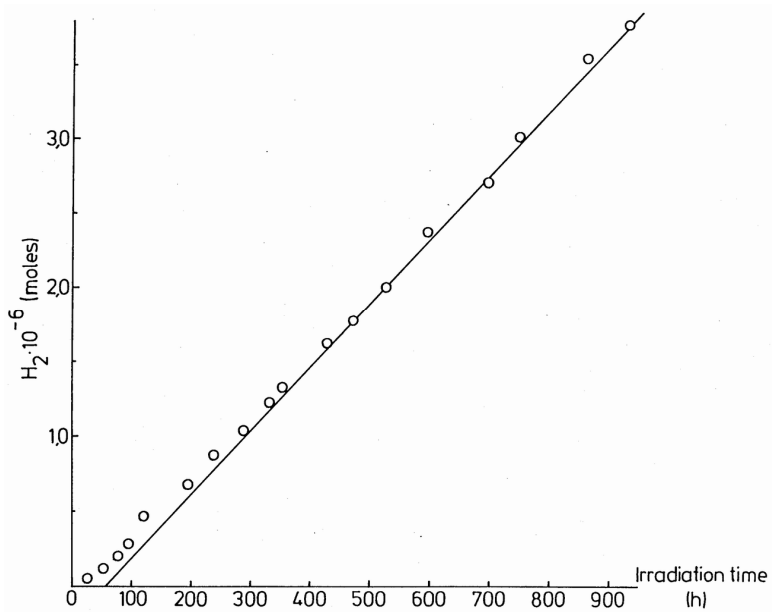


図 2.2.2-4 圧縮ベントナイト α 線照射試験装置図 11)

表 2.2.2-1 考慮された放射線分解化学反応 1)

	Rate constant M ⁻¹ s ⁻¹		Rate constant M ⁻¹ s ⁻¹
RE1:	4 E 9	RE69:	5.735 E 4
RE2:	2 E10	RE73:	2.599 E-5
RE3:	2.5 E10	RE74:	1
RE6:	1 E10	RE76:	1.43 E11
RE9:	2.25 E 7	RE80:	4 E 7
RE12:	4 E 7	RE82:	1.5 E 9
RE19:	5 E 9	RE83:	8 E 5
RE20:	2 E10	RE88:	1 E 6
RE21:	2 E10	RE90:	1 E 2
RE22:	1.2 E10	RE91:	6 E 6
RE23:	1.6 E10	RE92:	1 E 8
RE25:	2.2 E10	RE105:	3.4 E 8
RE26:	2 E10	RE106:	1.2 E 8
RE29:	2 E 1	RE107:	2 E10
RE31:	1 E10	RE108:	1.3 E 7
RE32:	2 E10	RE109:	1 E 8
RE33:	2 E10	RE111:	4 E 8
RE34:	6 E 7	RE112:	4 E 8
RE35:	2 E 7	RE113:	60
RE36:	2 E10	RE115:	1
RE56:	8 E 5	RE116:	1
RE57:	7.5 E 5	RE120:	1 E-7
RE58:	8.5 E 7	RE121:	45.5
RE61:	5 E10	RE122:	1 E 6
RE68:	5 E 8	RE123:	2 E-9
		RE124:	4.8 E-4
		RE125:	4.8 E-4

上記の試験では、Am-241 線源による圧縮ベントナイト間隙水のα線分解で発生した水素を測定したが、酸化還元フロントの形成と緩衝材中での移行が起ることを示すためには、放射線分解により生成した酸化性化学種がたしかに緩衝材中を移動することを確認する必要がある。そこでこの試験では、Am-241 箔の反対側に拡散した過酸化水素濃度を化学発光法により定量した¹²⁾。

試験開始後、過酸化水素の流出速度は一定となり、その値から生成速度は $2.66 \times 10^{-13} \text{ mol s}^{-1}$ と計算された。また Fe²⁺の消費速度は $1.72 \times 10^{-12} \text{ mol s}^{-1}$ となった。Fe²⁺の消費は過酸化水素と酸素の双方で起こると考えられることから、酸素の生成速度は $2.97 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{sec}^{-1}$ と求められた。過酸化水素の G 値は 0.67, Fe²⁺消費の G 値は 3.9 となった。

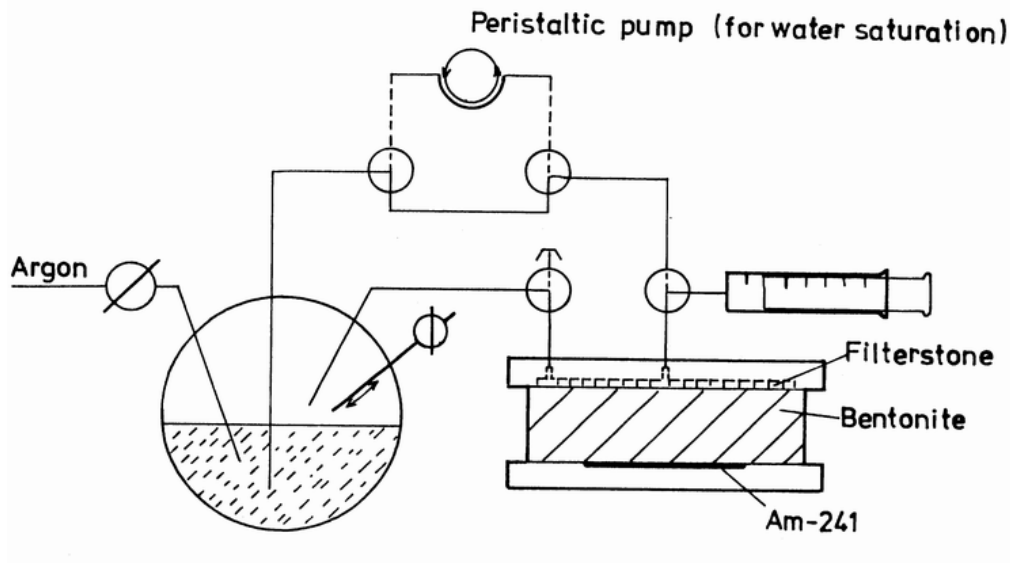


図 2.2.2-5 α線分解試験装置図¹²⁾

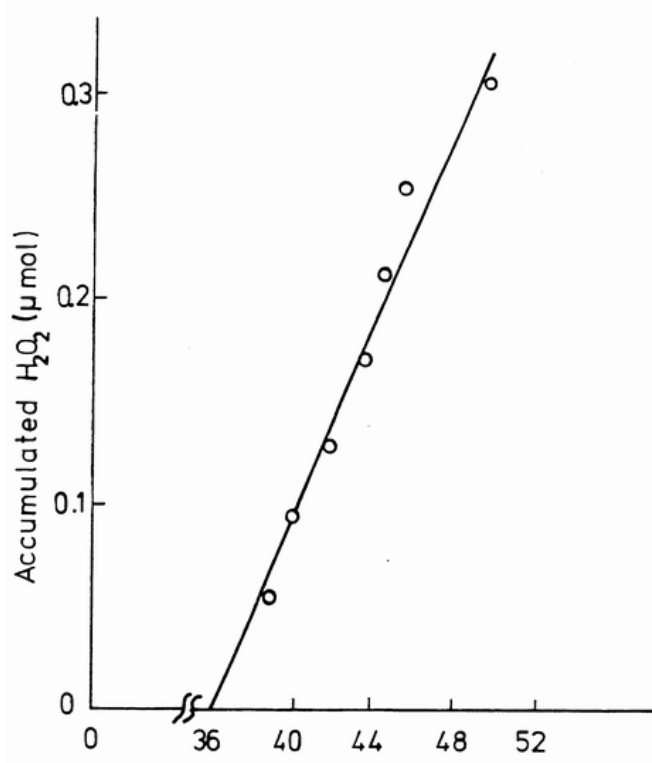


図 2.2.2-6 過酸化水素の累積生成量¹²⁾

2.2.3 まとめ

以上のように、地下水の放射線分解挙動について、放射線分解試験とシミュレーションを組み合わせた解析が行われ、さらにβ線源やα線源を用いた実験により、放射線分解生成物がベントナイト中を拡散し移行することが破過曲線から確認された。この結果は、人工バリア中での酸化還元フロントの形成を間接的ではあるが支持する結果であると考えられ、SKIでの安全評価にお

いて、放射線分解生成物による酸化還元フロント形成が考慮された背景になったと考えられる。

2.3 処分環境下での酸化還元フロントの移行挙動のモデル化に関する既往研究

SITE-94 の報告書が発表された 1996 年以降、使用済燃料処分環境における酸化還元フロントの形成と移行挙動に関するモデルシミュレーションに基づく検討結果が、主にスウェーデンの Neretnieks らにより一連の論文として発表されているが、本節ではその内容をまとめた。

2.3.1 使用済燃料の酸化的溶解のモデル化

1996 年の論文では、1 次元の反応拡散モデルにより放射線分解による酸化還元フロントの移行挙動が検討された¹³⁾。キャニスターの腐食生成物あるいはベントナイト中の Fe(II)と、地下水の α 線分解で生成した酸化性化学種との反応が十分に速い場合、圧縮ベントナイト中に酸化還元フロントが形成され、ゆっくりと移動する。

1000 年後にキャニスターの破損が起こり、キャニスターの領域は圧縮ベントナイトと同じ性質となり、使用済み MOX 燃料 1 トンが地下水と接触すると仮定する。水の放射線分解に寄与する放射線は、使用済燃料の放射線エネルギーの 1%とした。水の分解の G 値は α , β , γ の値を平均して用い、 $3 \times 10^7 \text{eqv J}^{-1}$ とした。これは $2.9 \text{molecules } 100\text{eV}^{-1}$ に相当する。酸化性化学種の生成の G 値はその 1%とした。MOX 燃料のインベントリから計算した減衰曲線に従い、吸収線量率は減少すると仮定した。

放射線分解で生成した酸素と二酸化ウラン (UO_2) の反応は既往文献データを用いた。ベントナイト中の還元剤濃度は 200mol m^{-3} で、これは SITE-94 で設定したベントナイトの還元容量 0.15keq m^{-3} とほぼ対応し、Fe(II)換算で 11kg m^{-3} に相当する。1 トンの使用済み MOX 燃料の場合、酸化される UO_2 および Fe(II)は 700kg , 290kg と計算される。

キャニスターの鉄が全て Fe(II)になった場合、その領域の Fe(II)濃度は 1100kg m^{-3} となり、酸化還元フロントの侵入深さは 1/100 になるが、使用済燃料の溶解量は 50%で、燃料溶解へのキャニスターの有無の影響は小さい。

中性の水での Fe(II)の溶解度は $0.02 \sim 0.1 \text{mol m}^{-3}$ だが、溶解度を 0.1mol m^{-3} とした場合、燃料表面での酸素濃度は Fe(II)との反応がない場合の 1/100 の 0.002mol m^{-3} となり、燃料の溶解速度も非常に遅くなる。酸素と Fe(II)の反応速度は pH が低いほど小さくなり、 UO_2 の溶解速度は大きくなる。

以上のように、酸化還元フロントの移行挙動のモデル化が行われたが、人工バリアおよびオーバーパック腐食生成物による Fe(II)の固相および液相中濃度の設定により、酸化還元フロントの移行および使用済燃料の酸化的溶解挙動が非常に大きく影響を受けることが示された。

2.3.2 使用済燃料の酸化溶解と核種移行モデル

上記の論文では、キャニスターが消滅すると仮定してモデル化が行われたが、キャニスターの溶接部などにキャニスターに孔が開いて地下水が浸入し放射線分解が起こる場合、キャニスターの閉じ込め機能は完全には失われないことから、各領域での輸送抵抗を求め、キャニスターから拡散した酸化性化学種による酸化還元フロントの移行挙動のモデル化が図 2.3.2-1 のように行われた¹⁴⁾。

酸化性生成物がキャニスター内から放出される速度は、酸化性生成物が酸化還元フロントです

べて消費されると仮定して、キャニスターの孔の断面積と、キャニスター内での酸化性生成物の濃度に比例すると設定された。

酸化還元に敏感な核種はすべてペレット近傍では高酸化状態にあり、酸化還元フロントでは低酸化状態にあると仮定された。キャニスターの小さい孔から緩衝材中に酸化性化学種が半球状に広がり、還元反応は瞬間的に起こるとして、酸化還元フロントの移動速度を定式化した。

キャニスターの壁に 5mm^2 の孔が 1000 年後に開くとした基本ケースでは、燃料近傍の酸化性生成物の濃度は、最大値の $8.4 \times 10^{-6} \text{mol dm}^{-3}$ に速やかに到達した後、急速に減少した。これは燃料ペレット表面の酸化が進行することによると考えられる (図 2.3.2-2(a))。

燃料の酸化溶解に伴い、核種は調和的に放出されるが、かなりの割合は再び析出し二次鉱物を形成する。これに伴い、燃料棒の被覆管とペレットの間の空隙率は、40 万年後には 0.006 まで低下した。二次鉱物の生成を考慮した場合、燃料マトリックスの溶解率は 10^7 年後でも 2.1% にすぎず、これは溶解した核種の 76.3% が析出していることになる。析出を考慮しない場合、溶解率は 28.2% に達し、200 万年後に酸化還元フロントが岩石割れ目に到達した (図 2.3.2-2(b)(c))。

感度解析として、キャニスターの欠陥を 2cm^2 に大きくした場合、平均溶解速度は 7 倍、 10^7 年でのキャニスターの外への U の散逸速度は 30 倍に増加し、酸化還元フロントは 4.5 万年で母岩に到達するという結果になった。さらに、二次鉱物の空隙率も影響を受けるが、それが起こるのは 10 万年以後となった。一方、岩石中割れ目の開口幅の影響はほとんどなく、輸送抵抗はキャニスターの欠陥が支配していることが示された。燃料棒内の空隙率を大きくした場合、二次鉱物の析出による空隙の減少が抑制され、放射線分解による酸化的溶解の進行が持続し、 10^7 年での平均溶解速度は基本ケースの 13 倍に達した。キャニスター破損開始時間が遅くなると、酸化性生成物の濃度が数桁小さくなるため酸化的溶解が遅くなり、酸化性生成物および核種がキャニスターから散逸する速度も低下した。

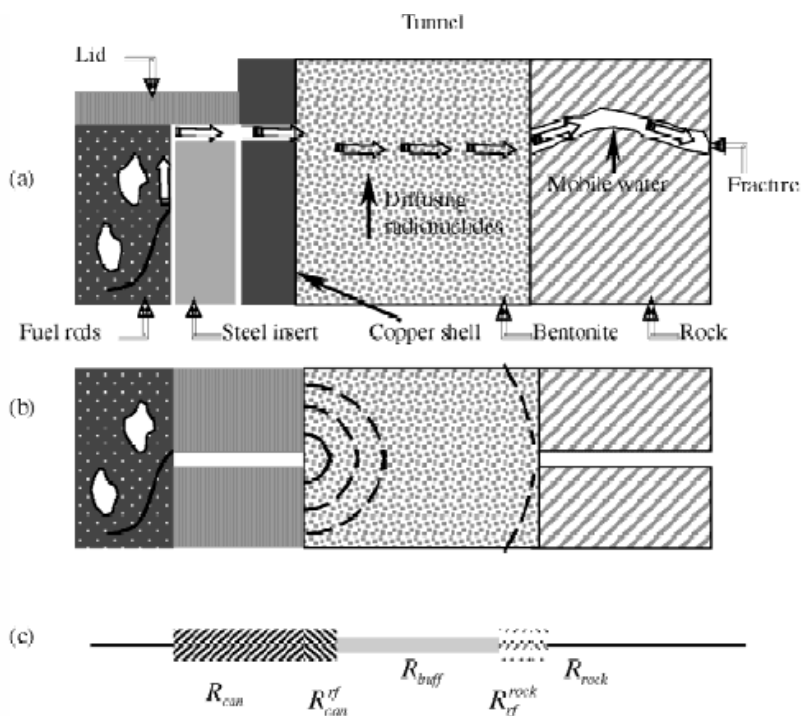


図 2.3.2-1 処分環境のモデル化 (a)参照ケース (b)モデルケース (c)輸送抵抗¹⁴⁾

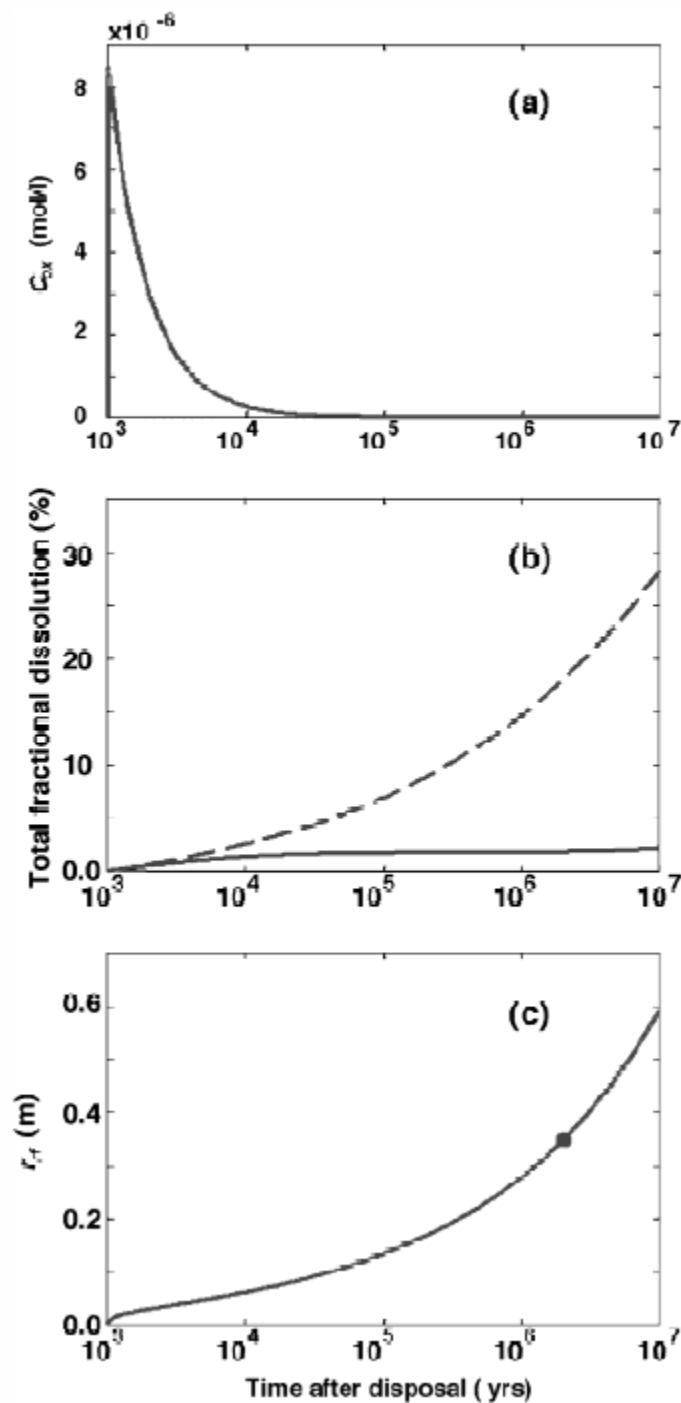


図 2.3.2-2 (a)酸化生成物濃度の時間変化 (b)溶解分率の時間変化
(c)酸化還元フロント位置の時間変化¹⁴⁾

2.3.3 キャニスター内部での酸化還元反応モデル

これまでの検討では、キャニスター内部の構造は詳細には考慮されていないが、実際にはキャニスター内部の構造は複雑である。例えばスウェーデンの KBS-3 タイプの場合には鑄鉄製の内

側容器があり、そこに燃料集合体が収められており、使用済燃料は集合体を構成する燃料ピンの内側に保持されている。このような構造を考慮し、キャニスター内部の各領域での化学反応と物質移動のモデル化を行った¹⁵⁾。

モデルでは3つの領域が設定された(図2.3.3-1)。

燃料棒近傍の領域：放射線分解による酸化性生成物の反応でU(VI)が溶出するが、水素との反応で還元される。U(VI)の析出物は仮定しない。

燃料棒からキャニスターの鋳鉄製内側容器の腐食生成物までの領域：還元性雰囲気での鉄の腐食でFe(II)が溶出するが、これと酸化性生成物の反応は速度論的に取り扱う。U(VI)のFe(II)による還元はないとしている。

腐食被膜：被膜は多孔質で、鉄表面との間の拡散障壁となる。酸化還元反応は、腐食被膜およびFe(II)による酸素の消費と、溶存水素および吸着Fe(II)によるU(VI)である。反応が物質移動よりも十分に速く起こる場合、膜内にはFe(III)/Fe(II)およびU(VI)/U(IV)の酸化還元フロントが形成される。

地下水の影響は炭酸イオンのみ考慮する。被覆管と腐食被膜は多孔質膜として扱い、空隙率と屈曲度を設定した。

モデルは1次元とし、錯形成、溶解析出、吸脱着の反応は十分に速く局所平衡が成立すると仮定する。鉱物-水反応は速度式や表面積がわからないため平衡と仮定するが、均一および不均一系の酸化還元反応は速度論的に扱う。

化学種のうち H^+ 、 CO_3^{2-} 、Fe(II)、Fe(III)、U(VI)、 $UO_2(s)$ 、 O_2 、 H_2 を第一次化学種とし、それ以外を第二次化学種として局所的な平衡関係で関連付けた。さらに酸化性生成物またはU(VI)によるFe(II)の酸化反応、鉄腐食物上のFe(II)または $UO_2(s)$ を触媒とした H_2 によるU(VI)の還元、酸化性生成物の生成と分解反応、水素の生成と消費を考慮した。

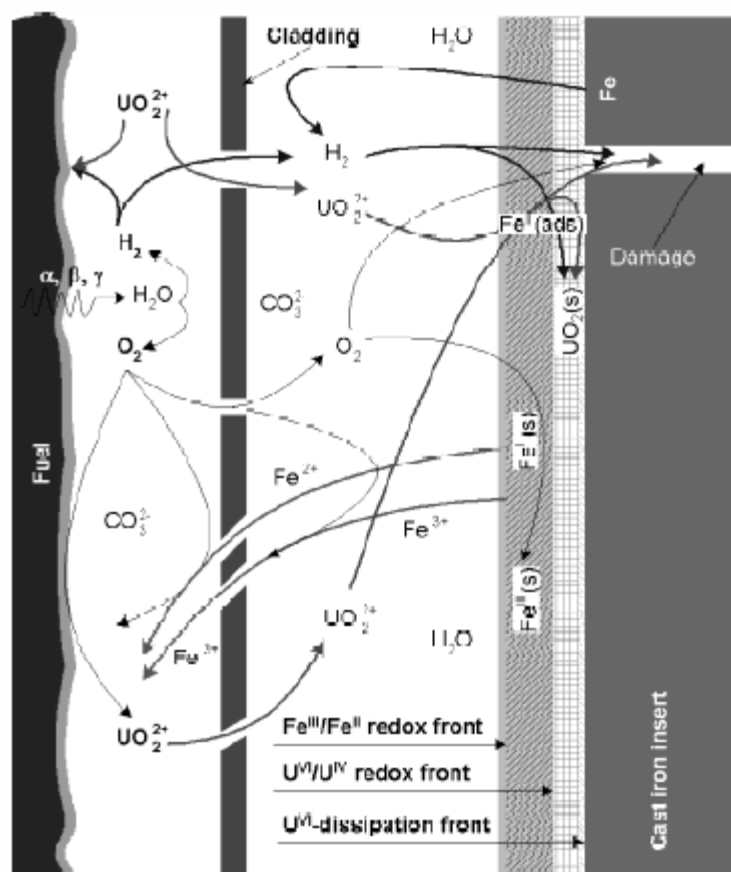


図 2.3.3-1 モデル内で想定するプロセス¹⁵⁾

1000年後にキャニスターが破損し、 $\text{pH}=8$ で $10^{-8} \text{mol dm}^{-3}$ の Fe(II) を含む地下水が接触した場合、嫌気条件での鉄の腐食でキャニスター内の水素濃度は速やかに上昇し、マグネタイトの被膜が $0.1 \mu\text{m y}^{-1}$ の速度で成長するとした場合、地下水接触後 35 年で溶存水素濃度は飽和に達する。したがってキャニスター内は 50bar の水素と常に平衡状態にあると仮定できる。

水溶液は $\text{pH} \sim 8.0$ で E_h は -0.3V という SKB の地下水条件を仮定した。マグネタイトを $1 \mu\text{mol}$ ずつ 50 ステップで添加し、各段階で PHREEQC による化学平衡計算を行った結果、 pH は約 8.2 にまで上昇し、 Fe(II) 濃度は約 10^{-6}M であった。したがって、キャニスター内は 50bar の水素と平衡であり、 pH は 8.2 で一定値となると考えられる。

Fe(II) と酸化性生成物との反応はそれぞれの 1 次で、 OH^- の 2 次となる。境界条件の燃料側は、燃料棒内で生じた放射線分解生成物はクラッドの輸送抵抗なしに燃料棒の外側の水溶液に出てくると仮定する。これにより、腐食被膜近傍の酸化生成物濃度の最大値を見積もることができる。燃料棒内での燃料の溶解に関しては、 Fe(II) の影響を考慮したモデルで取り扱う。

腐食被膜での Fe(II) の溶存濃度を $10^{-5} \text{mol dm}^{-3}$ とし、腐食速度を $0.1 \mu\text{m y}^{-1}$ として、一連の式を $\text{pH}=8$ で解いた。得られた酸素および Fe(II) の空間分布の時間変化、および境界での各濃度の時間変化を図に示す。キャニスターの破損の直後、腐食被膜の近傍での酸化生成物の濃度は、 $1.2 \times 10^{-7} \text{mol dm}^{-3}$ に達した後、酸化生成物の濃度は両端で急速に減少し (図 2.3.3-2)、燃料近傍での Fe(II) 濃度が上昇する。

以上の結果から、地下水の放射線分解による酸化性化学種のキャニスター内の鉄の腐食に対して与える影響は小さく、腐食被膜中の Fe(III)/Fe(II) フロントの移行は無視出来ると考えられる。

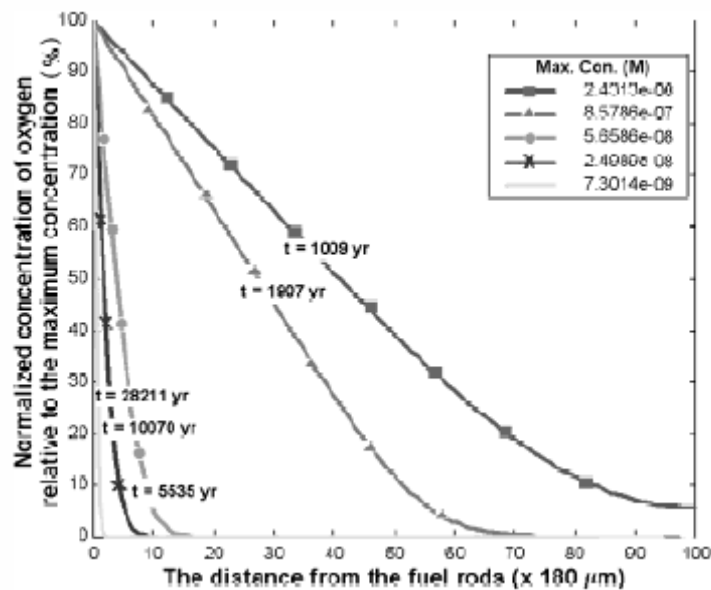


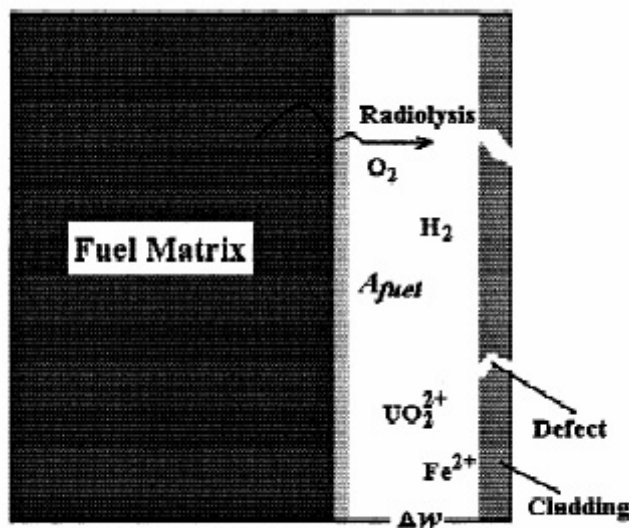
図 2.3.3-2 酸化性生成物の濃度分布の時間変化¹⁵⁾

2.3.4 使用済燃料の酸化溶解に対する水素の影響

使用済燃料のキャニスターが破損し、地下水がキャニスター内に入ると、嫌気性環境での鑄鉄製の内側容器の水との反応により水素と Fe(II) が発生し、還元剤として使用済燃料の溶解に影響を与えると考えられることから、図 2.3.4-1 のように燃料棒の被覆管内側のモデル化を行い影響を評価した¹⁶⁾。

使用済燃料の単位表面積あたりの放射線分解による酸化性生成物の生成速度は、空隙率および G 値に比例すると設定した。二次鉍物の析出に伴い、空隙率が減少し、地下水の接触する表面積は次第に減少する。燃料マトリックスの酸化溶解の速度は、表面の酸化速度に制限され、溶解速度は酸素濃度の 1/2 乗に比例する。

溶存水素の影響を考慮するため、水素の生成速度は空隙率に比例し、溶存水素による U(VI) の還元は水素濃度と U(VI) 濃度の双方の 1/2 乗に比例するとした。 Fe(II) と酸化性生成物との反応は Fe(II) 濃度と酸素濃度に比例し、 OH^- イオン濃度の 2 乗に比例する。簡単のため、 Fe(II) の濃度は領域内で一定とした。pH は 8 とした。使用済燃料の燃料棒と被覆管の間隙は $40 \mu\text{m}$ とした。

図 2.3.4-1 燃料棒内のモデル化¹⁶⁾

以上の設定で、酸化性化学種、水素、U(VI)の濃度の時間変化を1次元モデルで計算した。酸化性生成物の濃度は最初に最大値を示して減少し、Fe(II)の濃度は $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ 以下ではほとんど影響がなかった(図 2.3.4-2)。燃料近傍でのFe(II)の濃度は、嫌氣的条件での腐食では $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ 程度と見積もられるが、この条件では、燃料ペレット近傍での酸化性生成物の蓄積は、主に地下水の放射線分解に支配されていると考えられる。Fe(II)による捕捉効果は、放射線の減衰がある程度進むまでは支配的ではないと思われる。

水素の分圧とU(VI)の濃度は、Fe(II)の濃度に大きく影響を受ける。 $10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ のFe(II)は酸化性生成物の1%しか消費しないが、溶存水素濃度は50barでの溶解度限界まで高くなり、Fe(II)が $10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$ でもU(VI)濃度が減少する。以上の結果は、溶存水素によるU(VI)の還元が燃料ペレットにより触媒的に進行し、放射線分解の酸化性生成物による酸化的溶解を抑制することを示している。

さらに、燃料棒内でのU(VI)濃度は最大でも $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ 程度で、溶存水素の影響を考慮することにより、二次鉱物の析出は起こらないことを示している。さらにFe(II)濃度が高くなれば、U(VI)の濃度は低下し、析出は起こりにくくなる。キャニスターが100年後に地下水と接触開始するとしても、燃料棒内のU(VI)濃度の最大値は1000年後破損の場合の10倍程度で、二次鉱物の析出はないと考えられる。

さらにpH、還元反応の速度定数、燃料棒と被覆管の間隙幅の不確定性を考慮し、感度解析を行ったところ、pHおよび間隙幅の増加に伴いU(VI)濃度は減少したが、還元速度定数の低下に伴いU(VI)濃度は上昇した。

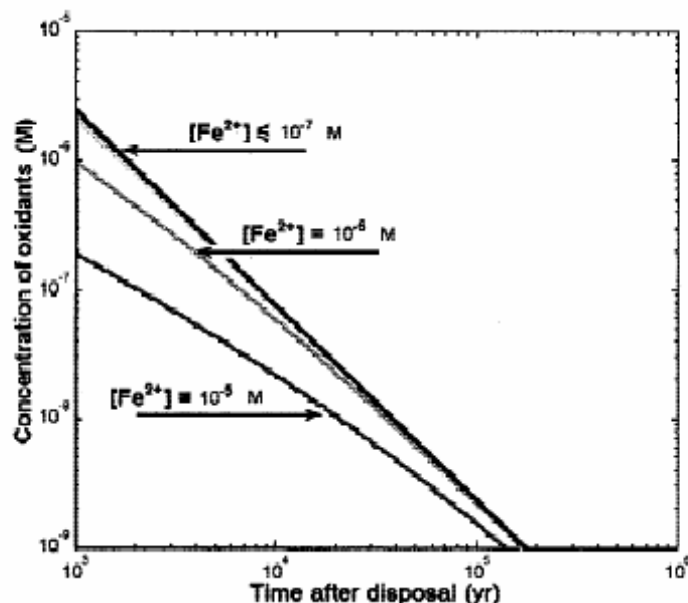


図 2.3.4-2 酸化性生成物の濃度分布に対する Fe(II)の影響¹⁶⁾

2.3.5 溶出した放射性核種による放射線分解の影響

使用済燃料の溶解に伴い、燃料マトリックス中のアクチノイド等の放射性核種が放出される。処分開始から 1000 年以後に主要な α 線源となるのは Pu-239, Pu-240, Am-241 で、これらの核種は二次鉱物として析出するか、緩衝材中に拡散して収着し、周囲の水の放射線分解を起こすと考えられることから、Liu らはその影響についてモデル計算を行い評価した^{17,18)}。

燃料は調和的に溶解し、放射線分解による酸化的溶解は瞬時に起こるとした。したがって、燃料表面から拡散する酸化性化学種は過酸化水素や酸素ではなく U(VI)であると想定されている。燃料の溶解速度の設定はこれまでと同じで、放射線エネルギーの 1%が水に吸収され、G 値の 1%が酸化性化学種の生成に寄与するとした。一方、溶解してベントナイトに収着したアクチノイドによる水の放射線分解で生成する酸化性化学種の生成速度の計算では、放射線エネルギーの 100%が周囲の水に吸収されるとした。

ある時刻での酸化性化学種の生成速度は、使用済燃料からの生成速度と、溶解した核種からの速度の和となる。前者は燃料中の α 崩壊に比例するが、後者はその時刻までの生成速度の積分値に比例する。 α 崩壊が時間の指数関数であるとして、酸化性化学種の生成速度の表式を導出し、これを数値的に解き、その値から使用済燃料の溶解率の $10^3 \sim 10^5$ 年の経時変化を計算した。キャニスターは閉じ込め機能を失い、キャニスターの外側に拡散した酸化性化学種が燃料の酸化的溶解で消費される比率をパラメータとした。

その結果、キャニスターの外側からの戻りがない場合、 10^5 年後の溶解率は 34%だったが、10%が戻る場合には 4 万年後、50%が戻る場合には 5000 年後に全量が溶解すると計算された。この計算はキャニスターの消滅や使用済燃料の重量を一定に設定するなどの極端な仮定を含むが、このような溶解速度の大幅な増加が起こりうることを示している。

さらに、酸化還元フロントの移行挙動に対する溶出したアクチノイドによる放射線分解の影響が検討された。酸化性化学種は酸素と仮定し、キャニスターの生成速度は上述のとおり設定した。キャニスターは消滅するのではなく、小さな孔が開いて地下水が内部に侵入して燃料表面での放射線分解が開始されるとする。放射線分解により酸素が生成し、一部は燃料の酸化で消費される。

この反応は瞬時ではなく、酸素濃度の $1/2$ 乗に比例するとした。燃料から溶出したアクチノイドは、キャニスターの孔を通じてベントナイト中に拡散し、そこで間隙水の α 線分解を起こし、酸素が生成する。キャニスターの内側と外側の濃度勾配に従い、酸素はキャニスターの孔を通じて拡散する。キャニスター内部では酸素の流入と流出および消費の定常状態を仮定する。

溶出したアクチノイドの移行挙動について、2つのケースが検討された。ひとつはウランの二次鉱物がキャニスター内で析出せず、燃料の酸化的溶解速度に比例してアクチノイドがキャニスター外に拡散する場合である。もうひとつのケースは、U およびアクチノイドの二次鉱物がキャニスター内に析出し、それらの溶解度でキャニスター外への放出速度が規定されている場合である。溶出した U(VI) およびキャニスターの内側から生成した酸素、およびアクチノイドがキャニスターの孔から半球状に拡散し、アクチノイドからの α 線による水の分解で生成した酸素とともに、ベントナイト中の還元剤を消費する。半球内での酸素の拡散方程式を解き、キャニスターの孔の境界条件から、孔の内側および外側出口の酸素濃度の関係式を導出し、これらを連立して数値的に解き、還元剤が消費された領域の半径の経時変化を求めた。計算の条件設定はこれまでの文献と同じで、孔の半径は 2.5mm とした。またケース2では Pu および Am の溶解度を 0.107 および $8.61 \times 10^{-6} \text{mol/m}^3$ とした。

その結果、 10^6 年後の溶解率は、いずれのケースでも約70%となった。これはキャニスター内の酸素濃度に差がないためである。一方、キャニスターの孔の出口での酸素濃度はケース1がケース2よりも約2桁高く、酸化された領域の半径は、ケース1では 10^6 年後に7m以上まで拡大したが、ケース2では1m程度であった(図2.3.5-1)。

以上の結果から、キャニスター外へ拡散した核種による水の放射線分解は、燃料の溶解速度には影響しないが、ニアフィールドの酸化には大きく寄与することが示された。

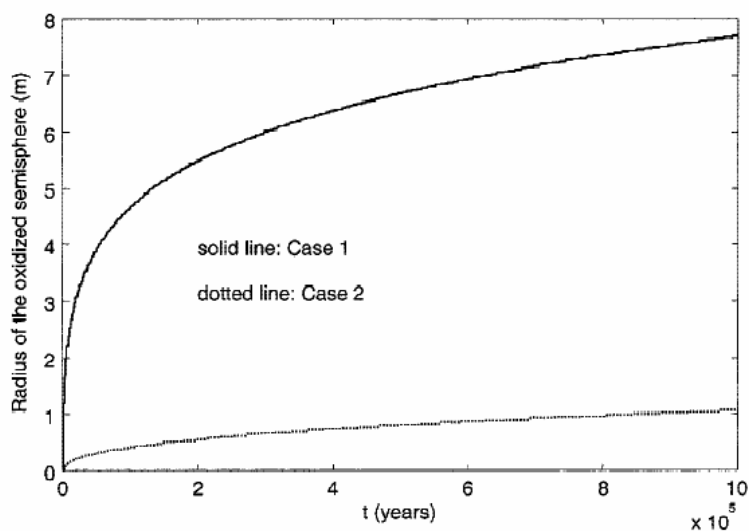


図 2.3.5-1 ベントナイト中の酸化領域の半径の経時変化¹⁸⁾

ケース1 / 2はキャニスター内での二次鉱物の生成を考慮しない / した場合

2.3.6 まとめ

使用済燃料の処分環境における酸化還元フロントの移行挙動に関する Neretnieks らによる論文の内容をまとめた。

ニアフィールドでの酸化還元フロントのモデル化に関するものでは、輸送抵抗の概念を採用す

ることにより、キャニスターが消滅してしまう仮定を導入するのではなく、キャニスターが破損した孔の輸送抵抗を設定することで、酸化還元フロントの移行挙動をシミュレーションにより求められた。このモデル化では、キャニスターの輸送抵抗を仮定することにより、キャニスターの外側への酸化性化学種の移行は抑制されるが、一方でキャニスターの外側から燃料表面への拡散も抑制されるため、外側に拡散した放射性核種による水の放射線分解を考慮した場合、酸化還元フロントの移行距離が著しく大きくなる可能性が指摘された。ただしこの計算では、腐食生成物の影響は考慮していない。

また、キャニスターの内部構造を考慮し、化学反応と物質移動をモデル化したシミュレーションも行われたが、腐食生成物との反応による酸化性生成物の分解を考慮することにより、ニアフィールドでの酸化還元フロントの形成に寄与する酸化性生成物のフラックスは減少する傾向が認められた。

一方、キャニスターから緩衝材中に拡散した放射性核種による水の放射線分解を考慮した場合、酸化還元フロントの進展は大きくなり、緩衝材から岩盤中へ拡散する可能性が示唆された。この結果は、キャニスター内での二次鉱物の析出を考慮しない場合であり、実際には使用済燃料の溶解試験などから、Uの析出が観察されていることから、酸化還元フロントの移行は抑制されると思われるが、キャニスター内の構造や反応を考慮したその他のケースと比較しても酸化還元フロントの移行が著しく、保守的なケースの設定に際し念頭に置くべき事象ではないかと思われる。

2.4 使用済燃料の溶解に対する水の α 線分解影響に関する既往文献調査

使用済燃料の直接処分では、燃料マトリックスの溶解に伴う放射性核種の放出速度の時間変化は、安全評価の出発点となることから、さまざまな条件で溶解試験とモデル化が行われてきている。本調査の観点からは、水の放射線分解による酸化性化学種は燃料マトリックスの酸化で消費され、残った酸化性生成物が人工バリア中に拡散して酸化還元フロントを形成すると考えられることから、溶解試験に関する成果に関して調査を行うことは、放射線分解による酸化還元フロントの形成と移行挙動を検討する際に必要であると考えられる。

以上の観点から、使用済燃料マトリックスの酸化的溶解に関する実験的研究とモデル化に関する既往研究の内容をまとめた。

2.4.1 初期の研究－溶解速度計算式の提案

SKBでは、1977年にKBS-2の一環としてStudsvikで行われた予察試験をもとに、燃料溶解試験が1982年に開始され、当初は以下の点を中心に計画された^{19,20)}。

- ・燃料はBWRのみで、異なるサイトからとり、照射効果をみる。
- ・地下水はAllard groundwaterとする(pH8.2, 炭酸イオン濃度123ppm)。
- ・単純な実験系(250mLフラスコ)とする。
- ・試験後、濾過された固体、遠心濾過後の溶液、および容器洗浄液に分けて分析する。
- ・分析は、U、アクチノイド、Sr-90、 γ 線分析を行う。
- ・温度は室温とする。

高燃焼度(42MDd kgU⁻¹)と低燃焼度(0.5MWd kgU⁻¹)の燃料が用いられ、 α 線の影響が検討された。その後、燃焼度43MWd kgU⁻¹のPWR燃料の溶解試験も行われている。

溶解試験は以下の試験条件で行われた。

- ・酸化条件、溶液を一定期間で交換

- ・酸化条件，初期溶出分を除去後，溶液を交換せず
- ・還元条件（6%水素／アルゴンをバブリング，パラジウム触媒添加）
- ・1.5%ベントナイト溶液，酸化雰囲気
- ・溶出液の20%を交換
- ・低燃焼度燃料の溶解（ α 線分解）
- ・炭酸イオン濃度依存性
- ・PWR 燃料溶解試験
- ・圧縮ベントナイト中試験

1990年にSKBのWermeらはこれまで行われてきた溶解試験の結果をまとめた²¹⁾。溶解試験の結果，溶解したU(VI)の析出が起り液中濃度は速やかに溶解度限界に達するため，溶液中のU(VI)濃度は燃料マトリックス溶解の指標にならないが，例えばSrは燃料マトリックスと調和的に放出されることから，マトリックス変質の上限を与える指標となりうると考えられた。溶出速度は溶出液を一定時間ごとに交換してもしなくても変わらず，Uの溶出量の積算値には依存しない。また脱イオン水にしても溶出速度は変わらない。

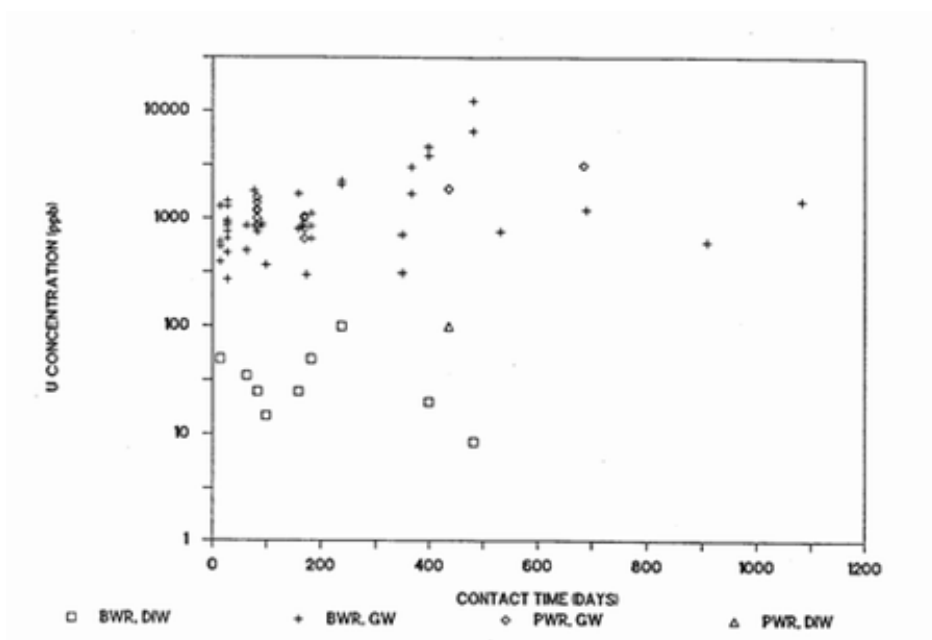


図 2.4.1-1 使用済燃料溶解試験での溶液中 U 濃度の経時変化²¹⁾

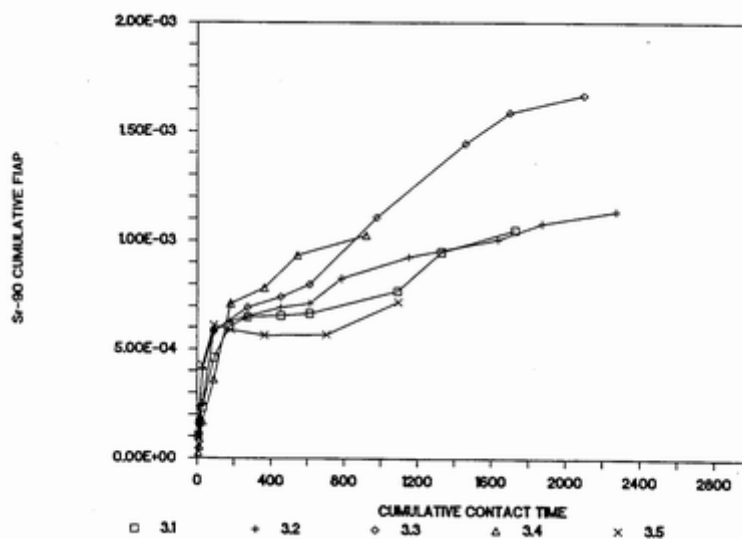


図 2.4.1-2 使用済燃料溶解試験での溶液中 Sr 濃度の経時変化²¹⁾

なお初期の溶出試験は主に大気中で行われ、溶存酸素による燃料表面の酸化が起きていると考えられる。6%水素混合アルゴンガスを吹き込み、パラジウム触媒を加えた還元雰囲気での溶解試験では、U 濃度は酸化性雰囲気の場合より数桁低い、Sr の放出速度は 1/10 程度であった。

実験結果から、還元性雰囲気であっても、燃料表面での水の放射線分解や、微量の溶存酸素による酸化的溶解が起こる可能性があると考えられた。また溶解試験は新しい使用済燃料で行われており、βおよびγ線の寄与が大きいことも注意が必要であることから、高燃焼度 (42MWd kgU⁻¹) と低燃焼度 (0.5MWd kgU⁻¹) の使用済燃料が比較された。

キャニスターが 1000 年後に破損した時点では、βγ核種は減衰しており、水の放射線分解はα線分解が主になると考えられる。処分場の条件で、放射線分解による酸化速度が、実験室における酸素なしの条件で観察された値よりも小さくなる可能性は十分に考えられることから、還元性雰囲気での Sr の溶出速度は、処分場における腐食速度の保守的な上限とみなすことは合理的であると思われる。

33MWd kgU⁻¹ の BWR 燃料の場合、燃料ペレットの外表面での線量率は、40 年後に 0.28Gy s⁻¹、10⁵ 年後に 7.5×10⁻⁴ Gy s⁻¹ と計算され、10⁵ 年までの線量率はアクチノイドのα崩壊曲線から計算された。さらに Fe²⁺ の存在による水素と Fe³⁺ の生成も計算された。Christensen らの計算に基づき、1000 年後の溶解率が 0.9×10⁻⁴ y⁻¹ と設定されたが、この値は 15 年冷却の使用済燃料の溶解試験での Sr の溶出速度から得られた値に相当し、非常に保守的な上限であり、その後の試験では Sr の溶出速度は還元性雰囲気では 1.1×10⁻⁵ y⁻¹ と得られている。

1000 年後の溶解率 0.9×10⁻⁴ y⁻¹ とした場合、全量溶解までに約 100 万年かかる計算になる。一方、燃料溶解の実験値をもとにした変質速度から計算した結果では、100 万年後の溶解率は 30%程度であった。

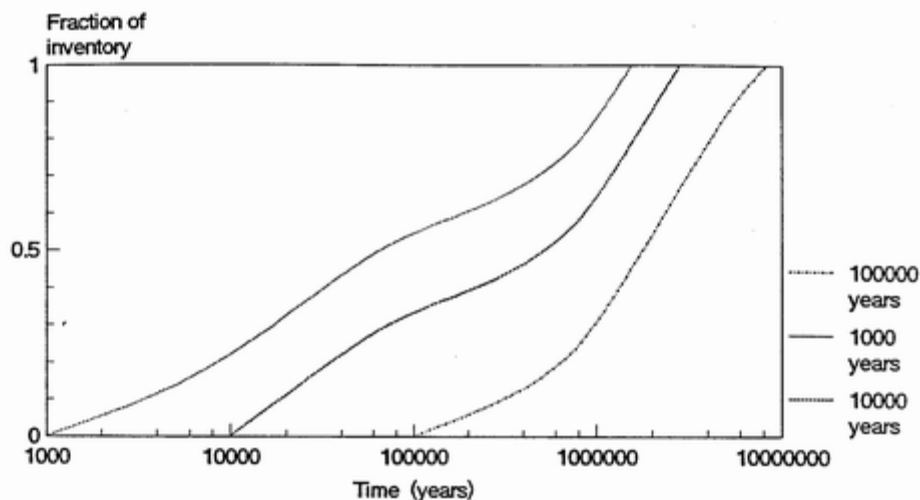


図 2.4.1-3 使用済燃料の溶解率の経時変化²¹⁾

同じく 1990 年に Grambow らは、カナダ、スウェーデン、アメリカで行われた使用済燃料溶解試験の結果を比較し、Sr-90 速度は、燃料の種類、燃焼度、溶出方法の影響を受けず、約 10^{-7} day^{-1} であり、マトリックス溶解の指標となりうることを指摘した²²⁾。

使用済燃料の酸化性雰囲気での変質は、変質に伴う生成物の成長速度、層内での酸素の拡散速度、水の放射線分解による酸化性化学種の生成速度、マトリックスの溶解度制限による溶解速度のいずれかに制限を受けると考えられる。酸化性雰囲気での溶解試験から求められた溶解速度 $3 \times 10^{-7} \text{ day}^{-1}$ の値がすべて放射線分解による酸化的溶解と保守的に仮定し、 α 崩壊の減衰曲線を用いて燃料変質の比率の時間変化が求められた。キャニスターが 1000 年後に破損した場合には 5 万年後に 20% が変質するが、10 万年後に破損した場合には 20% の変質が起きるのに 150 万年かかるという結果が得られた。以上の結果は、燃料マトリックスの変質にかかる時間が、水の放射線分解の速度に大きく依存することを示している。しかし、放射線分解生成物による使用済燃料の酸化の機構はまだよくわかっておらず、信頼できる溶解速度を得るためには還元性雰囲気での溶解試験が必要であるとしている。

以上のように、使用済燃料表面での水の放射線分解により生成した酸化性化学種による燃料マトリックスの酸化的溶解のモデルに基づき、燃料の溶解速度が α 崩壊速度に比例するという計算式が提案され、Project-90 や SITE-94 で採用された。

2.4.2 反応機構のモデル化

(1) 放射線分解による酸化的溶解のモデル化

Christensen らは放射線分解による二酸化ウランの溶解の化学反応モデルを 1987 年に提案した²³⁾。このモデルは H_2O_2 だけでなく OH や HO_2 など水の分解で生じたラジカル種と UO_2 との反応を考慮していることが特徴で、 OH と U(IV) , U(VI) の反応速度定数は既往文献値を用いたが、 HO_2 と UO_2 の反応速度定数は類似の反応から仮定した。 UO_2 との反応は、 UO_2 微粒子の面積を計算して表面の U 原子数を求め、均一系の化学反応モデルで計算した。さらに $\beta\gamma$ 線の影響も考慮し、それぞれの放射線の飛程に基づき反応領域を区切りモデル化し、溶解試験結果のシミュレーションを行った²⁴⁾。

Kelm らは、岩塩中への地層処分環境を想定し、飽和 NaCl 水溶液 (5mol dm^{-3}) 中での放射線分解による使用済燃料の溶解モデルを開発している。水溶液の γ 線および α 線の G 値, Cl⁻, Ni²⁺, Fe²⁺, HCO₃⁻, Br⁻の反応, 速度定数のイオン強度補正や気体発生が考慮された。モデルに基づき、水溶液の放射線分解および UO₂ 溶解速度が計算され、Pu-238 ドープ UO₂ ペレットの溶解試験の結果と一桁以内で一致した²⁵⁾。

Christensen は、 α 核種をドープした UO₂ の溶解速度の計算を試みた。純水および飽和塩水中での反応速度定数は既往文献を引用し、ラジカル種と UO₂ との反応も考慮した。これらの反応速度定数と、放射線分解により生成した化学種の濃度を考慮すると、 α 粒子の吸収線量率を仮定した場合でも、UO₂ との反応速度はラジカル種の方が 2 桁大きいと見積もられた。UO₂ 溶解速度の実験値と計算値をしたが、類似の条件でも実測値のばらつきが大きく、その理由の一つとして、燃料の表面積の設定に問題があることが指摘された²⁶⁾。

上述した Christensen のモデル計算では、 α 線と β 線の飛程の差は考慮されているが、それぞれの飛程内の線量率は均一に設定されている。実際にはいずれの線量率の空間分布も、表面からの距離に伴い減少しており、これに伴い生成物の濃度分布が生じ、濃度勾配による拡散が起こる。Poulesquen らは、UO₂ マトリックス表面での水の α 線分解について、燃料表面の領域を層状に分割し、線量率とエネルギー付与の空間分布および化学種の拡散を考慮したモデル化を行った²⁷⁾。厚さ $10\ \mu\text{m}$ の層を 200 層設定し、ヘリウムイオンの照射試験に対応した条件で計算を行った。放射線分解および UO₂ との化学反応式は Christensen によるもので、Kelm らが用いたものと同じである。各層内での化学反応の計算は Chemsimul コードを用い、次に有限差分法 (陰解法) により層間の拡散過程を解くというステップを繰り返した。時間の刻み幅は化学種の拡散係数と層の厚さにより制限されることから、今回の計算の体系では最大で 1 時間の計算が限度であった。空気飽和の場合、溶液中の U および過酸化水素濃度の計算値は、それぞれ実測値の約 1/3 および 1/30 となったが、嫌気性条件では両者の差はやや減少した。また、水素添加での計算では、溶液中の U および過酸化水素濃度は、嫌気性条件の 1/10 程度の値であり、溶存水素による UO₂ マトリックスの酸化は完全には抑制されていない。この結果は使用済燃料および模擬燃料の溶解試験における溶存水素の効果とは異なっている。

(2) 放射線分解により生成した過酸化水素による酸化的溶解モデル

一方、Eriksen は燃料ペレットの周囲での水の放射線分解のモデル化を行った²⁸⁾。燃料ペレット表面から $100\ \mu\text{m}$ の水の層に α および β 線が吸収され放射線分解反応が起こるが、Christensen のモデルとは異なり UO₂ と反応するのは O₂ および H₂O₂ のみとした。その結果、過酸化水素の反応速度定数が特に重要であることがわかった。また、酸化性化学種の消費速度は時間の経過に伴い急激に低下したが、これは水素の発生に伴いラジカルの再結合反応が抑制されたためと考えられた。

また彼らは 1995 年以降、PWR の使用済燃料の溶解試験を実施してきている。溶解に伴い生成した過酸化水素は発色法、水素および酸素はガスセンサー、元素濃度は ICP-MS を用いて分析している²⁹⁾。初期の研究では、液相および気相中の成分濃度は、燃料ペレット周囲の吸収線量率から計算される濃度よりもかなり低く、燃料マトリックス表面で消費されたものと考えられた³⁰⁾。純水および NaHCO₃ 水溶液での試験結果から、水の放射線分解で生成した酸化剤は、UO₂ マトリックス表面の酸化および U(VI)炭酸錯体の生成で消費されること、 $10^{-2}\ \text{mol dm}^{-3}$ 以下の塩化物イオンは溶解挙動にほとんど影響しないことが示された。また、FP およびアクチニドの溶液中濃度変化から、各元素の溶解挙動が検討され、調和的溶解、酸化的溶解、初期の選択的溶解促進、

溶解度制限などの様子が認められた³¹⁾。

以上の試験は最大 1000 時間程度で行われたが、1.5～3 年の長期試験の結果はこれと整合的であり、水素、酸素、過酸化水素の濃度変化は、放射線分解による生成反応と溶液中の可逆反応により説明された³²⁾。

Jonsson は、使用済燃料の溶解機構に関する研究成果を近年精力的に発表している³³⁾。放射線分解による酸化的溶解のプロセスはかなり遅いが、重炭酸イオンの存在下では U(VI)の錯体形成により溶解速度は増加するため、 $10^{-3}\text{mol dm}^{-3}$ 以上の重炭酸イオン濃度では、溶解速度は重炭酸イオン濃度によらず一定となる。このため、処分場の地下水組成では、使用済燃料の溶解速度は燃料表面の酸化速度に比例すると考えられる。各種の酸化剤による UO_2 の酸化過程を調べ、酸化剤の消費速度の対数が酸化剤の一電子還元電位に比例するという結果から、一電子酸化過程が UO_2 酸化の律速段階であると結論した³⁴⁾。燃料表面ではさまざまな酸化剤が生成するが、燃料表面の酸化速度は、これらの酸化剤の寄与の総和となる。 UO_2 の酸化的溶解に対する放射線分解で生成した分子状生成物とラジカル種の寄与度を γ 線照射試験とシミュレーションから検討した。その結果、 α 線分解による燃料マトリックス溶解に対しては、過酸化水素の寄与が 99.9%以上と圧倒的に大きく、他のラジカル種などの寄与は無視できると結論している。この結果は、上述の Eriksen のモデルの妥当性を示すものといえる³⁵⁾。

彼らはさらに、使用済燃料のインベントリ計算結果³⁶⁾を用いて、燃料表面近傍の水の吸収線量率を計算した³⁷⁾。吸収線量率は燃料表面から遠ざかるにしたがい減少している。この領域での過酸化水素の生成速度を求め、これが UO_2 表面に拡散し反応により消費されるとすると、過酸化水素濃度は定常状態濃度に非常に速く到達し、燃料表面の過酸化水素濃度を定常状態濃度で近似することが妥当であると結論した³⁸⁻⁴⁰⁾。

このモデルに基づき、炭酸水素ナトリウム水溶液の液相中の放射線化学反応と、過酸化水素による UO_2 マトリックスの酸化、および気液相間の水素および酸素の移行を考慮し、上記の使用済燃料溶解試験結果の再現が試みられた。その結果、水素および酸素の濃度変化は計算により非常によく再現されたが、過酸化水素濃度についてはほぼ一定濃度に到達する傾向が再現されなかった。溶液中の U(VI)濃度は、燃料マトリックス表面の H_2O_2 による酸化的溶解と、溶存水素による還元を考慮した簡単な定常状態モデルにより再現された⁴¹⁾。

(3) 電気化学モデル

Shoesmith らは、広い範囲で変化する酸化還元条件に対応して溶解速度を求め、溶解機構を検討する手法として、電気化学的測定を行っており、それに基づき燃料溶解の電気化学モデルの構築を進めている^{42,43)}。

地下水の酸化還元電位 ($E_{\text{Red/Ox}}$, 通常は E_h) が燃料溶解の酸化還元電位 ($E_{\text{UO}_2/\text{UO}_2^{2+}}$) よりも正の値をとるとき、電位差 $E_{\text{Red/Ox}} - E_{\text{UO}_2/\text{UO}_2^{2+}}$ が駆動力となり酸化が進行する。このとき燃料の陽極酸化 ($\text{UO}_2 \rightarrow \text{UO}_2^{2+} + 2e^-$) と酸化剤の還元反応 ($\text{Ox} + 2e^- \rightarrow \text{Red}$) の 2 つの半反応が起こり、腐食電位 E_{corr} で両者の速度が等しくなる。腐食速度は半反応のうち遅い方の速度で決まる。燃料表面の酸化電位は、表面の酸化に伴いプラス側にシフトする。電位が -0.1V 以上で表面は U_3O_7 まで酸化され、 UO_2^{2+} が溶出するようになる。

Shoesmith らは溶液の組成を変えて腐食電位を測定し、酸化剤の影響や溶解の機構を検討した。Po-210 の α 線源を UO_2 表面から $30\ \mu\text{m}$ 以内まで近づけると 20 時間後に電位が 75mV まで上昇したが、間隔を $750\ \mu\text{m}$ まで広げると電位は -40mV まで低下し、線源と UO_2 表面との間隙中への酸化性化学種が蓄積で電位が上昇すると考えられた³¹⁾。ただし試験後の UO_2 表面は U_3O_7 しか

観察されず、 α 線分解による酸化溶解の程度は非常に小さいと予測された。

Sunderらは γ 線の吸収線量率を1~300Gy/hで変えて UO_2 電極の腐食電位を測定した^{44,45)}。 γ 線照射に伴う腐食電位の急速な上昇の速度は酸素飽和の方がアルゴン飽和より大きい。また、 γ 線照射時の腐食電位は過酸化水素添加時の腐食電位よりも大きいこと、過酸化水素を添加して腐食電位が定常値に達した後に γ 線照射を行うと、計算では過酸化水素濃度が減少するにもかかわらず腐食電位がさらに上昇することから、水の放射線分解で生成したラジカル種が H_2O_2 よりも UO_2 の酸化に有効であることが示唆された。

UO_2 の表面の $\text{U(VI)}/\text{U(IV)}$ 比は電位が-400~-100mVの範囲で直線的に増加し、-100mV以上では被膜の成長に伴い比は急速に大きくなることから、放射線照射下で UO_2 の表面が U(IV) から U(VI) に酸化されて被膜が成長し、溶解が進行すると考えられる。

(4)マトリックス変質モデル

使用済燃料のマトリックス溶解は、以下のような過程を経るものと考えられる。

ステップ1：水の放射線分解による酸化性化学種の生成

ステップ2：酸化剤による燃料の酸化：過酸化水素および酸素による燃料表面の酸化

ステップ3：酸化された燃料の溶解：水や炭酸イオンなどによる錯形成と溶解

ステップ4：二次鉱物相の析出

このうち、ステップ2~3の機構を検討するため、dePabloらは流通式反応装置を用いて酸素を添加して UO_2 の溶解試験を行い、溶解速度のpHや炭酸イオン濃度依存性を検討し、一般的な速度式を導出した^{46,47)}。またMerinoらは過酸化水素添加の溶解試験を行い、過酸化水素の表面反応でOHラジカルが生成し、表面および炭酸イオンと反応する機構を考慮し、さらに溶出した U(VI) と HO_2 の反応をアルカリ領域で考慮し、実験結果をよく再現する結果を得た⁴⁸⁾。

以上の検討に基づき、ステップ1および4の影響を考慮することで、燃料溶解の長期的挙動を予測するマトリックス変質モデル(Matrix Alteration Model: MAM)が構築された⁴⁹⁾。

ステップ1については、水の放射線分解による酸化性化学種の生成に関するモデル化が行われた。ステップ2については、酸素および過酸化水素濃度をパラメータとした溶解試験の結果から、 UO_3 生成を仮定して反応速度定数が求められた。ステップ3については、 U(VI) は錯形成し溶離するものとした。構築したモデルに対して、溶解速度の過酸化水素濃度依存性やpH、炭酸イオン濃度依存性の実験結果により確認を行った。

以上の結果にもとづき、基本ケースとして花崗岩、粘土の地下水系と、 5 mol dm^{-3} のNaCl水溶液の条件が設定された。1000~50万年後までの α 崩壊の時間変化および地下水中の化学種の時間変化を与え、それぞれの液性でのG値に基づき放射線分解の計算を行い、生成した酸化性化学種によるマトリックス変質率を計算した。水素の分圧は3気圧で一定とした計算では、花崗岩地下水中の過酸化水素の濃度は1000年後の時点で既に $8 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ と非常に低く、100万年後には $9 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$ まで低下し、一方で酸素濃度が一方で上昇した。

塩水条件に関してはChristensenのモデルが用いられ、 UO_2 と Cl_2 との反応を考慮して速度定数を調整することで、溶解試験の結果との一致が改善した。塩水環境へのマトリックス変質モデルの適用には、Cl含有化合物と UO_2 との反応機構の解明が必要である。

粘土間隙水での溶解試験は、Opalinus Clayの間隙水組成で行われた。pHは7.24、イオン強度は 2.28×10^{-1} で、炭酸イオンは $2.70 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 、Cl⁻イオンは $1.6 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ である。水素濃度を3barとしたとき、過酸化水素の濃度は1000年後の $4.5 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ から100万年後の $4.4 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$ まで低下した。一方で酸素濃度はほとんど変化しなかった。

以上のように、マトリックス変質モデルを用いて、基本ケースでのマトリックス変質速度の時間変化が計算された。地下水の放射線分解による酸化性化学種の生成、燃料表面の酸化、錯形成による溶解、二次鉱物の析出の過程がモデルでは考慮されたが、水素の影響は液相中での放射線分解しか考慮されていない。また、放射線の強度がしきい値以下になった場合、還元性環境では放射線分解の影響はもはやなくなると考えられているが、モデルでは考慮されていない。

CEA では性能評価のためのマトリックス変質モデルを開発した⁵⁰⁾。このモデルでは、水の放射線分解のモデル化では溶質の影響を無視し、水の分解で生成した酸化性化学種 (H_2O_2 , OH , HO_2) は全量が UO_2 の酸化に消費されるという保守的な仮定を行い、 UO_2 マトリックスの酸化速度を求めた。酸化速度は α 崩壊速度に比例し大きくなるが、計算結果は実測値よりも約一桁大きくなった。この結果は、上記の保守的な仮定とは整合的である。

2.4.3 還元性雰囲気での溶解速度の再評価

バッチ法での溶解試験では、溶解した U の析出が燃料マトリックスの溶解速度に影響する可能性が懸念されることから、Studsvik の Röllin らは流通法による溶解試験を行った⁵¹⁾。長さ 30mm、内径 4.6mm のカラムに、0.25mm~0.5mm にふるい分けた使用済燃料粒子を充填し、流速 0.02~0.3ml min⁻¹ で給液し、流出液中の核種を ICP-MS で定量した。

供給液が酸化性雰囲気で炭酸水素イオンを含む場合、U, Np, Ba, Cs, Tc, Sr はほぼ調和的な溶解挙動を示した。溶解速度は pH および炭酸イオン濃度に依存し、pH>6 では pH によらず約 3mg m⁻² day⁻¹ で、pH<6 では pH の減少に伴い次第に増加し、フィッティングより夫々の 0.6 乗に比例する結果が得られた。

嫌気性条件として溶液をアルゴンで飽和した場合、酸素濃度を 0.01ppm としても溶存酸素濃度は 10⁻⁹~10⁻¹¹ mol dm⁻³ となり、酸化還元電位は pH=8 で約 600mV までしか低下せず、溶解速度も酸化性雰囲気と変わらなかった。

一方、供給液を水素で飽和した場合、溶解速度は pH~3 では約 4 桁低下し、pH>6 では約 0.003mg m⁻² day⁻¹ で、いくつかの核種は検出限界に近い値となった。定常状態では U, Am, Pu, Cs はほぼ調和的な溶解を示した。水素は室温では反応活性は低いことから、酸化還元を起こす核種の溶解度が数桁も変化するという事は、使用済燃料表面が水素に対して触媒的活性を示すためと考えられる。溶解速度は pH が 4 以上ではほぼ一定で、U(IV)の最大濃度に比例すると考えられる。

SKB の Spahiu らはステンレス製のオートクレーブを用い、水素の圧力を 5MPa として使用済燃料のバッチ式溶解試験を行ったところ、溶出した U 濃度は非常に低く、他の放射性核種の濃度も溶解試験の間でほとんど変化しなかったことから、水素濃度が高い場合には燃料の溶解がほとんど起きていないと結論した⁵²⁾。彼らは石英ガラスの内部容器を入れたオートクレーブを用いて再試験を行い、水素 0.5MPa での使用済燃料の溶解試験では、U の液相中濃度は 5×10⁻¹⁰ mol dm⁻³ 程度でほぼ一定であり、前回の試験結果とほぼ同じで $\text{UO}_2(\text{s})$ の溶解度にほぼ対応していた。356 日後にオートクレーブ中の気相を分析したところ、酸素濃度は測定限界以下であった。嫌気性雰囲気での溶解試験では、400 日後には液相中の酸素濃度は 10⁻⁵ mol dm⁻³ まで達していることから、放射線分解で生成した酸化性化学種は水素により消費されてしまい、燃料の酸化的溶解は起きていないと推測された⁵³⁾。

γ 線分解による酸化性化学種の生成に対する水素の抑制作用は、OH ラジカルと水素が反応し、生成した水素原子が過酸化水素と反応して OH ラジカルを再生するという反応サイクルで説明されている。一方、 α 線分解の場合に相当する 5MeV の He イオンビームによる水の照射では、過

酸化水素濃度は水素添加の有無でほとんど変化しなかった⁵⁴⁾。水素を含んだ水溶液中の U(VI)濃度が $\text{UO}_2(\text{s})$ を加えると液相中の U(VI)濃度は次第に低下したことから、 $\text{UO}_2(\text{s})$ 表面での反応により液相中の U(VI)が還元されることが示唆された⁵⁵⁾。

このように、使用済燃料の溶解速度は、キャニスター内で想定されるような水素が飽和した条件では非常に小さく、酸化的溶解はほとんど起こっておらず、液相の U 濃度は UO_2 の溶解度でほぼ制限されている状況となっていることが指摘された。

このような知見を受けて、SKB では安全評価 SR-Can で用いる核種放出モデルの検討にあたり、各国で行われてきた研究のレビューを行い、使用済燃料のマトリックス溶解に関する成果として重要な点を以下のように指摘した⁵⁶⁾。

- ・アモルファスの UO_2 の溶解度は $6.3 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$ (0.15ppb) で、これ以上の濃度の U 溶液は U(VI)を含む。

- ・Fe(II)や水素などの還元剤の共存は UO_2 および使用済燃料の溶解を制限するが、水素の方が有効である。

- ・試料調製に伴う初期変動が収束した後の長期にわたる溶解試験の結果からは、処分環境で想定される α 崩壊の程度で溶液中の U 濃度が上昇するという証拠はない。

- ・酸素がもっとも有効に除去されていると考えられる試験条件での U 濃度では、溶解速度を直接に測定することはできず、長期試験後の溶解量から求めるしかないが、水素共存下での試験では溶解速度は長期的には低下するので、この方法では長期的な溶解速度を過大評価することになる。

これまでの試験結果のうち、水素共存下で還元性雰囲気 が保たれていると考えられる VTT の Ollila による UO_2 (U-233 ドープあり/なし) 溶解試験結果⁵⁷⁾、およびカールスルーエの Loida らによる使用済燃料の溶解試験結果⁵⁸⁾から、燃料溶解時間を最短で 1300 万年および 270 万年と見積もった。また King と Shoemith は電気化学的モデルから、溶解率として $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ year}^{-1}$ としている⁵⁹⁾。以上の整理にもとづき、SR-Can での核種放出モデルとして、 $10^{-7} \text{ year}^{-1}$ に極大値を持つ $10^{-6} \sim 10^{-8} \text{ year}^{-1}$ の対数三角分布が提案された⁶⁰⁾。

溶解試験に用いられる使用済燃料は $\beta \gamma$ 核種が残っているが、処分環境で使用済燃料表面に地下水が接触するのはおよそ 1000 年後と想定されており、この時点では $\beta \gamma$ 核種の線量率は α 核種の 1/1000 程度まで減衰している。したがって、実際の処分環境での使用済燃料を模擬する試験のひとつの手法として、Pu-238, U-233, Ac-225 の α 核種をドープした UO_2 の溶解試験が EU のプロジェクト SFS で行われた^{61,62)}。U-233 を 10%ドープした試料では溶解速度の増加が認められたことから、放射線分解による溶解加速のしきい値は $3 \times 10^6 \sim 3 \times 10^7 \text{ Bq g}^{-1}$ 付近にあると見積もられた。その他の試験も含め溶解速度を単位重量当たりの崩壊数に対してプロットすると、放射能が高いほど溶解速度が大きくなる全体的な傾向が認められた。また嫌気性条件では、放射線分解による溶解の促進が起こるしきい値は、 $3.5 \sim 33 \text{ MBq g}^{-1}$ (UO_2)と見積もられたが、より制御された嫌気性雰囲気ではそれ以下になる可能性もあり、また酸化剤が混入すれば 300 MBq g^{-1} 以上になる可能性もあることが指摘された。

また、放射線分解による溶解に対する溶存水素の影響が検討された。U-233 をドープした UO_2 の静的溶解試験およびオートクレーブ試験では、ドープなしおよび 10%ドープのいずれも U の溶解は起こらなかった。また高燃焼度の使用済燃料の 5MNaCl 中での溶解試験でも、U およびその他の酸化還元鋭敏核種の濃度は $10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ 程度と非常に低かった。53bar の水素下での MOX 燃料溶解試験では、 α 線の線量率が 13 Gy s^{-1} に達すると見積もられたが、U 濃度は $5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ から $3 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$ まで低下した。以上の結果から、比較的低濃度の溶存水素でも α 核種をドープした UO_2 の酸化的溶解が阻害されることが示された。高濃度の NaCl 水溶液中での使用済燃料からの核種放出速度は、0.1~1 bar の水素の存在下で 10^{-9} day^{-1} まで低下した。こ

のとき溶存酸素濃度は $2.7 \times 10^{-5} \sim 2.7 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ と見積もられ、水素が活性化されて放射線分解生成物と反応すると考えられた。

以上の試験結果および文献データから、燃料マトリックスの変質/溶解速度として $10^{-6} \text{ year}^{-1} \sim 10^{-8} \text{ year}^{-1}$ 、推奨値として $4 \times 10^{-7} \text{ year}^{-1}$ の値が、水素濃度が $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上で Fe(II) が存在する条件での値として示された。

溶液中の U 濃度が $10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ で、放射線による表面の酸化が起こらないと考えられることから、生成した酸化性化学種と水素との反応に UO_2 の表面での分子の活性化が寄与していると考えられる。γ線の場合、酸化物で吸収されたエネルギーにより表面で水の分解が起こり、水素および OH ラジカルが生成し、これが反応に寄与する。α線の場合、反跳原子により生成した酸素欠陥で水の分解が同様に起こると考えられる。

以上のように、使用済燃料の溶解試験、特に還元性環境での試験では、燃料からのα線による放射線分解による酸化的溶解が起こることが明瞭には示されていないことから、α線による酸化的溶解が起こり得ることを示すため、ヘリウムイオンビームを用いた試験がフランスで行われている。

ひとつの方法は、 UO_2 コロイド水溶液のイオンビーム照射である⁶³⁾。電気化学的方法で調整した UO_2 コロイド溶液をテフロン製の電気化学セルに無酸素雰囲気に移し、ヘリウムイオンビームを照射した。粒子線のフラックスは $1.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ で、入射エネルギーが 5~6MeV となるように減速した。入射深さは約 45 μm で、照射領域は溶液全体の約 1/20000 である。照射中は溶液を攪拌した。照射時間は 45~90 分である。

溶液の Eh は約 300mV から照射に伴い増加した。開始時の液相中の U 濃度は $10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ で、[U]および $[\text{H}_2\text{O}_2]$ は照射に伴い増加し、[U]は $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ に達した。 UO_2 の添加量増加に伴い $[\text{H}_2\text{O}_2]$ は次第に低下した。照射前後の[U]の値から求めたみかけの溶解速度は $0.01 \sim 26 \text{ mgm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ で、固液比の増加に伴い減少した。一方、 UO_2 表面での H_2O_2 の分解速度は $2 \sim 63 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ で、溶解速度よりもはるかに大きい。

同様の試験で溶解速度に対する炭酸イオンの影響が検討された⁶⁴⁾。炭酸イオンを最大 40 mmol dm^{-3} まで添加した場合、 UO_2 の溶解速度は H_2O_2 の分解速度にほぼ一致し、燃料表面で酸化された U が炭酸ウラニル錯体として溶解するためと考えられた。一方、炭酸イオンは過酸化水素の生成分解速度には影響しなかった。炭酸イオン濃度が低い場合、酸化速度よりも溶解速度が小さくなるが、炭酸イオン濃度が高い場合、溶解速度が高くなるため酸化速度が律速となると考えられ、提案されているマトリックス変質モデルと整合的である。

もうひとつの方法は、ディスク状の UO_2 を用いるものである⁶⁵⁾。ディスクの片側を水と接触させ、反対側からヘリウムイオンを照射し、ディスクを通過し水に入射したイオンビームによる放射線分解の影響を調べる。二酸化ウランの単体に対して試験を行うため、放射線分解の影響のみを見ることが可能となるうえ、同一の試料で繰り返し試験を行い、フラックスの影響などを検討できるメリットがある。

ウランのディスクは直径 8.2mm、厚さ 300 μm 以下で、水と接触する面を研磨し、水素混合アルゴンガス中 1400 $^{\circ}\text{C}$ でアニールし、量論値に調整した。照射は CERI-CNRS のサイクロトロンを用いた。ヘリウムの入射エネルギーは 45MeV で、ディスク透過後に約 5MeV のエネルギーとなるようにした。水中への入射深さは 37 μm である。α線フラックスは 3.3×10^{10} および $3.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ とした。 UO_2 ディスクはテフロン製の浸出試験セルに固定され、空気飽和した脱イオン水 (pH=6) を導入し 1 時間接触させた。液中の U 濃度を時間分解蛍光で求め、照射前後の UO_2 表面をラザフォード後方散乱を含む各種手法で分析した。

ヘリウムイオンのフラックスが $3.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ での浸出速度は $2280 \mu\text{g}^{-1}$ であった。照射後の

溶液中の過酸化水素濃度は $3.5 \times 10^{-3} \text{M}$ 、pH は平均で 3.8 であった。フラックスの増加に伴い、浸出速度および H_2O_2 濃度の増加と pH の減少が認められた。浸出試験後の UO_2 ディスク表面は黄色の円筒状結晶で覆われ、metastudtite ($\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) に帰属された。ラザフォード後方散乱スペクトルから、変質層の厚さは 280nm、O/U 比は 5.6 と見積もられた。

この試験では UO_2 近傍で生成した H_2O_2 の反応で水和過酸化物が生成すると考えられるが、今回の試験では燃焼度 45MWd の軽水炉燃料の 15 年の冷却期間での α 線吸収線量を 1 時間で与えており、実際の使用済燃料の表面に生成する二次鉱物は schoepite であることから、今回の試験での過酸化物の生成には短時間の高線量率照射の影響があると考えられる。

ヘリウムイオンビームによる UO_2 の変質の機構解明を目的として、さらに以下の内容で試験が行われた⁶⁶⁾。ディスクは厚さ 0.2mm で、イオンビームはディスク通過後 20MeV、入射深さが 500 μm になるように設定した。照射に伴い浸出速度は約 $900 \mu\text{g l}^{-1} \text{h}^{-1}$ に達し、連続試験の間ではほぼ一定の浸出速度を示した。数ヶ月にわたる照射試験でも照射後の浸出速度はほぼゼロで、照射欠陥は浸出速度の増加には寄与しない。溶液中の pH は 5 から 3.6 で、溶液中の U 濃度が高いほど pH が低下した。照射中の浸出液の H_2O_2 濃度は $2 \sim 3 \times 10^{-3} \text{mol dm}^{-3}$ であった。

α 線照射時の濃度に相当する $10^{-3} \text{mol dm}^{-3}$ 過酸化水素と過塩素酸を含む水溶液で浸出試験を行ったところ、浸出速度は α 線照射時よりも低く、繰り返しにより浸出速度が大きく低下するなど、 α 線照射試験とは異なる挙動を示したことから、 α 線による水の放射線分解では UO_2 との界面で生成したラジカル種がウランの溶出に寄与している可能性がある。

さらに、生成した studtite の膜厚をラザフォード後方散乱により測定し、過酸化水素添加時の皮膜成長速度の過酸化水素依存性、および He^{2+} イオンビーム照射時の成長速度の照射に伴う変化を求め、成長速度が照射に伴い減少する傾向が認められた⁶⁷⁾。

なお、これまでの試験は空気飽和条件で行われているが、過酸化水素の生成と反応に対する溶液内の化学種、特に金属や嫌気性条件で U と錯形成する化学種の影響について、現在検討中というところである。

上述のように、還元性条件での水素の存在により燃料マトリックスの溶解が抑制されることは、実験的には示されてきているが、その機構に関しては、例えば Spahiu らは UO_2 表面の触媒的効果を指摘しているものの、まだ解明されていない。Carbol らは、 α 核種ドープ UO_2 の場合も、水素添加により溶液中の U 濃度は大幅に低下し、U(VI)ではなく U(IV)固相の溶解度から予測される値とよく一致したこと、また XPS による UO_2 表面観察では U(VI)が検出されなかったことから、水素による U(VI)および酸化性化学種の還元が UO_2 表面で起こるとしている。

使用済燃料中の核分裂生成物の白金族元素 (Pd、Mo、Ru、Tc、Rh) は、 ϵ 粒子と呼ばれるナノメートルサイズの金属粒子を形成する。Broczkowski らは、模擬使用済燃料 (SIMFUEL) が ϵ 粒子を含む場合、雰囲気ガス中に水素を加えると腐食電位が低下することを報告している⁶⁸⁾。Jonsson らは、Pd 微粒子による過酸化水素の分解速度は、水素存在下での使用済燃料の溶解速度を説明するには小さすぎることから、使用済燃料表面では過酸化水素による UO_2 マトリックスの酸化と、 ϵ 粒子上での水素の酸化が起こり、 ϵ 粒子からの電子が燃料マトリックス中に生じた U(VI)を還元し、燃料の酸化的溶解が抑制されるという機構を提案した³³⁾。この機構によれば、燃料マトリックスの溶解速度は、過酸化水素による酸化的溶解速度と、 ϵ 粒子上での水素の分解反応速度の差として非常に簡潔に定義され、水素分圧の影響が検討可能である。酸化的溶解速度は α 崩壊速度から計算する従来の方法で求めた。その結果、燃焼度 38MWd kgU^{-1} の使用済燃料の場合、燃料の表面積に対する ϵ 粒子の比率を 1%とすると、処分開始後 1000 年以降の溶解速度の計算値からは、水素分圧が 0.01bar 以上で酸化的溶解がほぼ停止すると見積もられた。

Muzeau らは、 $^{238/239}\text{Pu}$ ドープ UO_2 の調製条件等を注意深く検討し、酸化的溶解速度の測定を

行った⁶⁹⁾。ドープ試料を用いたこれまでの測定では、ドープの程度、試験条件、試料の履歴などにより、しばしば対立する結果が得られており、ドープ試料の表面状態の制御が重要と強調されている。この試験では、燃焼度 47GWd t^{-1} の使用済燃料の 50 年後および 10000 年後を想定した α 崩壊に相当する 0.06% および 0.001wt% の ^{238}Pu をドープした UO_2 を作成した。このとき ^{239}Pu を添加し、Pu 含有量をいずれも 0.22wt% とした。試験期間は最大 30 日程度である。XPS の U4f ピークから、空气中貯蔵時の表面の酸化は α 崩壊により促進された。10000 年後模擬の場合、溶液中 U 濃度は溶解度制限と考えられたが、その濃度は表面の酸化状態に依存した。一方、50 年後模擬では、放射線分解による酸化的溶解が起こると考えられ、溶解速度は $12.5\text{mg m}^{-1}\text{ day}^{-1}$ に達した。いずれの場合も、U の放出機構は表面の酸化層の有無では変化しないことがわかった。また、放射線分解が溶解速度に影響を与えなくなる線量率の閾値が存在することが示唆され、嫌気性環境で炭酸イオン濃度が低い場合 ($10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$ 以下)、閾値は $18\sim 33\text{MBq gUO}_2^{-1}$ と見積もられた。溶存水素存在下での溶解試験では、50 年後模擬の溶液中 U 濃度は 10000 年後模擬とほぼ同じとなり、1 気圧の溶存水素での α 線分解の影響のしきい値は 385MBq gUO_2^{-1} 以上と見積もられた。水素による抑制機構については、 UO_2 表面で生成した U(V) による触媒効果の可能性を指摘している。

2.4.4 まとめ

使用済燃料の溶解とそれに伴う放射性核種の放出は、直接処分の性能評価の出発点となる情報であることから、非常に精力的な研究が行われている。初期には酸化性雰囲気で行われ、溶液中の U 濃度は速やかに定常値に達する一方、核分裂生成物の溶液中濃度は上昇を続けることから、Sr-90 の溶液中濃度が燃料マトリックスの溶解の指標となりうると指摘された。またキャニスターの鋳鉄製内側容器の腐食で発生する水素および Fe(II) による還元性条件での溶解挙動を調べる必要が指摘され、還元性雰囲気でも使用済燃料の溶解が起こることから、燃料表面での水の放射線分解により生成した酸化性化学種により燃料マトリックスの酸化的溶解が起こるものと考えられた。この機構にもとづき、処分環境で地下水が使用済燃料と接触し溶解が起こる時点では、 $\beta\gamma$ 核種は崩壊して α 線分解が主となると考えられることから、燃料マトリックスの酸化的溶解速度が α 崩壊に比例するとして、 mol dm^{-3} 崩壊の時間変化の計算値から燃料マトリックスの溶解速度の経時変化が計算された。

その後、水素雰囲気での溶解試験が行われた結果、燃料マトリックスの溶解速度は非常に小さく、液相中の U 濃度は UO_2 の溶解度で制限される値に相当する程度であることから、しきい値以下の線量率では還元性雰囲気では放射線分解の影響が抑制され、燃料マトリックスの溶解が UO_2 の溶解度に支配される可能性が指摘された。

一方、溶解のモデル化については、酸化剤や配位子濃度、pH などに対する溶解速度の依存性に関する実験結果から、マトリックス変質モデルが開発され、処分環境を考慮したモデルの高度化が図られた。水素の影響に関しても、 ϵ 粒子での水素の分解が燃料の酸化を抑制するモデルが提案されているが、各国および EU でのプロジェクトで引き続き試験およびモデル化検討が行われている。

3. 処分システムの安全評価における放射線影響評価手法に関する調査

第2章にまとめたように、地下水の放射線分解により生成した酸化性化学種のニアフィールドでの移行による酸化還元フロント形成は、酸化性雰囲気では放射性核種の溶解度や収着が大きく変化し、核種の移行を速め、処分システムの性能に影響を与える可能性があることから、1990年代に実施された安全評価のいくつかのケースでは、酸化還元フロントの影響が検討された。

本章では、処分システムの性能評価において酸化還元フロントの影響が考慮されたケースを中心にまとめる。また第2章にまとめたように、還元性雰囲気での使用済燃料溶解試験の結果から、燃料表面での放射線分解の影響が検討されているため、安全評価における燃料溶解に対する放射線分解の影響とモデル化に関してもまとめる。

3.1 SKI

SKI は、地層処分の実施主体である SKB が行う処分の提案を規制当局としてレビューできるように、能力とツールをさらに発展させることを目的として、仮想的処分場に関する総括的性能評価の演習を行っている。最初に行われたのが Project-90 で、これを発展させて SITE-94 が実施された。これらのレビューでは、酸化還元フロントの放射線影響がモデル化されていることから、本節ではまず SKI による安全評価の内容についてまとめる。さらに SKI は SKB による性能評価 SR-97 および SR-Can のレビューも行っており、それらの内容についてもまとめる。

3.1.1 Project-90

Project-90 では、キャニスターが破損して水が燃料表面に達した後の α 線分解を対象とし、キャニスターの破損前の影響は γ 線がキャニスターで減衰されるため無視できるとしている²⁾。燃料表面での放射線分解は主に α 線分解で、 β 線の共存により OH ラジカルが生成し水素の収量は減少する。さらに鉄の 2 価/3 価の酸化還元対が低濃度で一定値となる場合には水素の収量は 95% 低下し、このケースが最も起こりうると思われたが、Project-90 での計算では、鉄を含まない場合の値が用いられた。

使用済燃料表面の α および β 線の線量率は、Lundgren による 40 年および 10 万年後の計算値をもとに求められた⁷⁰⁾。 α 線エネルギーの平均エネルギーは 5.4MeV で、40 年から 1000 万年までの間に標準偏差が 0.2MeV しか変化しないことから、酸化性化学種の生成速度が全 α 崩壊速度に比例すると設定できる。すなわち、

$$G_{ox}(t) = k_{ox} A_a(t)$$

$A(t)$ は α 崩壊速度、 $G_{ox}(t)$ は酸化性化学種の生成速度、 k_{ox} は速度定数である。燃料マトリックス中 UO_2 の 3 mol を U_3O_8 へ酸化するには、過酸化水素の 4 当量が必要である。キャニスター中のペレットの表面積から計算したキャニスターあたり過酸化水素の生成速度を $4.9 \text{ mol year}^{-1}$ として、この全量が二酸化ウランの酸化で消費されるとすると、 $2 \times 4.9 \times 3/4 = 7.35 \text{ mol year}^{-1}$ または 4.79 g d^{-1} の酸化速度になる。キャニスターあたりの U の全量を 1.4 トンとすると、1 日あたりの酸化率は 3.4×10^{-6} であるが、嫌気性条件で測定されたマトリックスからの U の放出速度は、これより一桁小さい。一方、 α 線分解が起きる表面積は、溶解に伴う微粒子の生成で 100 倍以上大きくなる可能性もある。もうひとつの不確実性は、溶出した α 核種が溶解度制限により燃料表面に残り、燃料表面の吸収線量率が増加する可能性である。

KBS-3 以来実施された使用済燃料の浸出に関する研究から、放射性核種の放出は以下の機構で進むと考えられる。

- ・クラックや燃料と被覆管のギャップに存在する可溶性元素の速い放出（例：Cs, I）
- ・燃料マトリックス中のウランの酸化的溶解と調和的な放出
- ・粒界からの放出（Cs, I, Sb, Mo, Tc, および Sr）など中程度の速度の放出

水の α 線分解により酸化されるウランの最大量は、キャニスターが破損による放射線分解の開始時点による。 α 放出核種の崩壊で酸化速度は次第に減少する。キャニスターが処分開始直後に破損し、放射線分解による酸化性化学種がすべて使用済燃料の酸化的溶解に寄与したと仮定すると、内部のウランがわずか 2500 年で全て酸化される（地下水の放射線分解の速度として純水の α β 線分解の結果を用いた場合）。一方、キャニスターの破損が 10 万年後に起きた場合、同じ仮定で燃料の全量が溶解するのに 25 万年を要する。1 万年後のキャニスター破損では、燃料の酸化は 5 万年で起きる。

酸化還元条件により、安定な酸化状態が決定される。酸化性化学種の生成が遅い場合、 U_4O_9 または U_3O_7 が安定である可能性がある。 U_4O_9 が安定な場合、酸化物保護膜が形成されることにより酸化は停止し、マトリックス放出は U_4O_9 の溶解度により決まるウランの輸送速度が内側の境界条件となる。

酸化性化学種の生成速度が大きい場合、 U_3O_8 が生成しマトリックス構造が破損するため、酸化が U_3O_8 の層を通じて進展し、その速度は腐食表面での酸化性化学種の供給に依存する。最も高い酸化状態では、ウランはおそらく schoepite を形成する ($UO_3 \cdot 2H_2O$ または $UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$)。

Grambow らは、全酸化速度は嫌気性条件での使用済燃料浸出試験での実測値を上回らないと仮定した²²⁾。酸化速度の指標として Sr の部分的放出速度 ($3 \times 10^{-7} \text{ day}^{-1}$) が用いられ、 α 崩壊の速度の関数としての燃料酸化速度の校正に用いられた。

Project-90 では、この仮定は十分に保守的とはいえないと判断され、もっとも厳しい仮定として、放射線分解で生成したすべての酸化性化学種が燃料を酸化するとされた。

酸化還元フロントの形成に関しては、酸化性化学種のソースタームの不確実性が非常に大きい。また、キャニスター材料の量は、酸化性化学種の生成速度が最大の場合でも、その全量を還元するのに十分であるが、腐食生成物が保護層となり腐食の進展を抑制することは起こりうる。不確実性が非常に大きいことから、キャニスターによる還元は無視し、酸化性化学種の全量がキャニスターの外側に出ると仮定された。

ベントナイトと母岩の還元容量の設定も難しい。還元剤は主には鉄鉱物として存在する Fe(II) で、シデライト、黒雲母、黄鉄鉱、磁鉄鉱である。これらの Fe(II) のうち利用可能なものが還元容量として設定される必要がある。Project-90 で還元容量として用いられた値は、花崗岩については Torstenfelt らの値で、ベントナイトについては Eriksen らの値である¹⁰⁾。

地下水中の Fe(II) は酸化性化学種とただちに反応しうるので、処分孔への Fe(II) の全輸送は、酸化性化学種の生成とバランスする可能性があるが、Project-90 では岩盤割れ目中の Fe(II) のみ考慮され、緩衝材の間隙水中の Fe(II) の輸送の可能性については考慮しない。ひとつは常に還元的なケースで、もうひとつは処分孔の近くでは酸化性というケースである。どのケースが支配的になるかどうかは、地下水からの還元剤の供給と、廃棄体からの酸化性化学種の供給のバランスで決定される。酸化性化学種の供給は時間とともに減少する。前者のケースでは、酸化還元フロントは岩盤マトリックス内でのみ進展するが、このケースが Project-90 では仮定された。後者は KBS-3 で仮定されたケースで、酸化性化学種は割れ目に沿って輸送される。したがって、Project-90 と KBS-3 では酸化還元フロントの記述について大きな違いがある。さらに KBS-3 の最終的な解析では、酸化還元フロントは処分場の水平面積全体に広がると仮定された。反対に

Project-90 のコンセプトは、より現実的なフロントの進展を得ようという試みであり、計算結果によればフロントはわずか 1 m 程度しか岩石中に侵入しない。しかしこれらの結果は、どちらのケースが支配的かはまったく不確実で、Project-90 では将来の解析では双方のケースを研究すべきであるとしている。

以上のように、Project-90 では、それまでに実施された SKB での地下水の放射線分解などの研究成果に基づき、評価の手法が構築された。そのポイントは以下の点である。

- ・放射線分解速度は、 α 崩壊速度と比例関係にあると仮定され、 α 崩壊の減衰に伴い速度は低下する。
- ・地下水の放射線分解による水素および酸化性化学種の収量は、鉄を含まない場合の値が採用された。
- ・酸化性化学種の全量が、燃料の酸化と酸化還元フロントの両方に利用可能であると仮定された。
- ・酸化還元フロントの移行に際しては、割れ目は還元性を維持し、酸化還元フロントは岩石マトリックス中で進行するものとされた。

以上のモデル化は、SITE-94 に基本的に継承されており、SITE-94 では酸化還元フロントの扱いとして、Project-90 での扱いに相当するケースを含めて 4 ケースを比較している。

3.1.2 SITE-94

SITE-94 レポートは、SKI によって 1992 年 8 月から 1995 年まで実施された、使用済燃料の仮想的処分場に関する総括的性能評価の演習であり、1997 年 2 月に公開された³⁾。SITE-94 は、地層処分の実施主体である SKB が行う処分の提案を、規制当局である SKI がレビューできるように、SKI の能力とツールをさらに発展させることが目的である。SITE-94 は Project-90 で発展した方法の上に築き上げたものであり、サイトに特有なデータの取り扱いや、システム・シナリオ分析に関して Project-90 以降の発展を反映している。

SITE-94 プロジェクトは、サイト選定段階を対象としている。この段階では、地質学的情報を性能評価に取り込み、不確実性の評価を行うことに重きがおかれ、サイト選定にかかわる問題全体を扱うものではない。

SITE-94 報告書では、第 11 章「ニアフィールド」の第 6 節が「放射線分解」となっており、ここで放射線分解の取り扱いについて述べられている。

キャニスターが破損した時点で地下水がキャニスター内に入り、水の放射線分解が開始し、水素と酸化性生成物（主に過酸化水素と酸素）が生成する。なお SITE-94 ではキャニスターを透過した γ 線の影響については詳細には検討しない。

地下水の α 線分解による酸化性生成物の発生については、酸化性生成物の生成速度 $G_{ox}(t)$ が α 線の線量 $A(t)$ に直接に比例するという、Project-90 で採用されたモデルが用いられた。

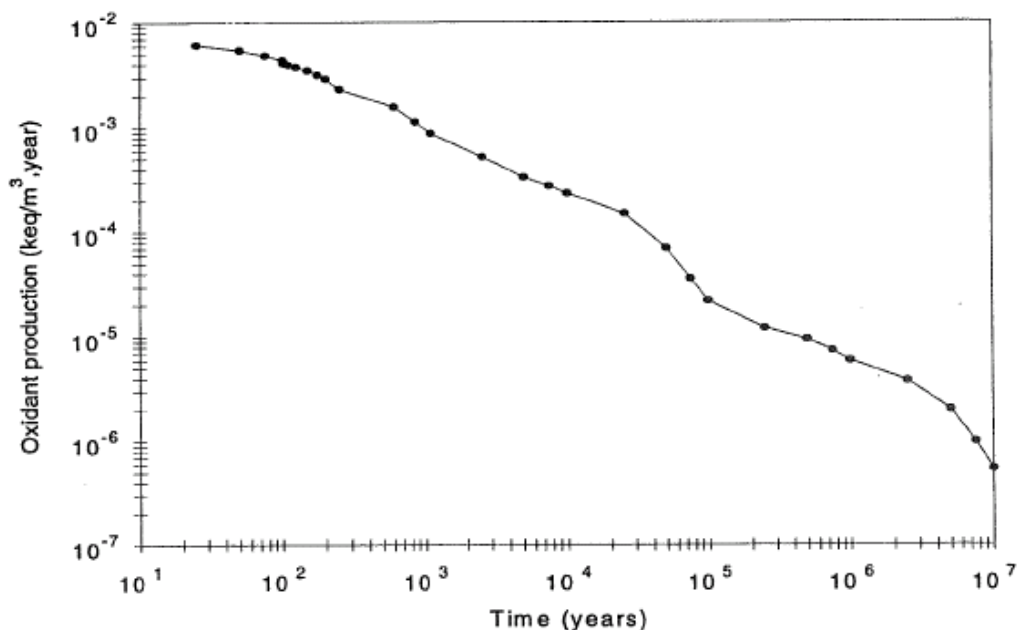


図 3.1.2-1 放射線分解による酸化性生成物の生成速度の経時変化³⁾

比例定数 k_{ox} は燃料表面の鉄の有無などの化学的環境と、燃料の比表面積に依存する。SITE-94 では、Project-90 での k_{ox} の値が用いられた。 α 崩壊の時間変化は Project-90 の一環で計算されており、その結果をキャニスター内の燃料の量に対する補正をした上で SITE-94 では用いている。引き続き第 11 章の第 7 節では、酸化還元状態の影響に関して考察している。

いくつかの放射性核種 (Tc, Np, Se) は、異なる酸化状態が化学的に全く異なる挙動を示すため、核種移行経路における酸化状態を決定することが重要である。酸化還元状態は、バリアの初期状態と、固体の酸化還元状態に変化を起こす酸化還元反応に支配される。地下水の酸化還元容量も、割れ目に沿った流れにより輸送される酸化性生成物に対して作用する。

処分場の酸化還元状態は、鉄含有鉱物（磁鉄鉱，黒雲母，黄鉄鉱）の存在量に大きく支配される。地下水中の Fe(II)濃度は低い。酸化還元電位の測定値は-0.30V で、還元容量は 0.04 keq m^{-3} である。還元容量は、Fe(II)の岩石マトリクス中の濃度のみでなく、次の 2 つの因子も考慮した。

- Fe(II)の化学形態：速度論および熱力学的考察から利用可能か判断
- Fe(II)の分布および鉱物形状：接触時間から利用可能な容量を判断

したがって、有効な還元容量は、岩石中の Fe(II)の全量の数%程度になってしまう。測定値は $0.03 \sim 1 \text{ keq m}^{-3}$ である。Äspö サイトからのサンプルの測定値は 0.036 および 0.056 keq m^{-3} で、通常よりも低い値であった。この結果は、Äspö サイトの地下水中の Fe(II)イオン濃度が異常に低いことを考えると興味深い。Andersson は 0.04 keq m^{-3} という還元容量を推奨したが、これは他のサイトと比較すると、低い側に設定されている可能性がある (SITE-94 報告書 7.4.2.2 参照)。

ベントナイト MX-80 中の微量の黄鉄鉱や有機炭素は還元剤として作用しうる。ベントナイトの間隙水がキャニスターの腐食生成物、そして使用済燃料と続いて平衡状態となる。ベントナイト間隙水の平衡組成は EQ3/6 で計算された。スメクタイトは 69mol%が Na, 23%が Ca, 6%が Mg, 1%が K 型のモンモリロナイトで、初期の間隙率は 30%である。温度は 15°C および 80°C 、酸化還元状態については、 α 線分解の影響を考慮し、酸素分圧 0.2bar の条件での計算も行われた。7 つの概念モデルが定義され、核種の溶解度と平衡溶液組成が求められた。

その結果、ベントナイトと地下水の相互作用は、放射性核種のスペシエーションおよび溶解度

を支配する水溶液のパラメータに対して緩衝的に作用した。例えば、Eh と pH は、地下水の初期値の値と比較して、アルカリ領域かつ還元的な値となる (pH: 7.7 から 9.3, Eh: -0.25 から -0.33V) と計算された。黄鉄鉱の酸化は、酸化性条件での pH を 3.5 まで低下させるが、pH の低下によるスメクタイトと炭酸カルシウムの溶解により、pH は最終的に弱アルカリ性となる。放射性核種と錯形成するアニオンの濃度もまたベントナイトと地下水の相互作用に支配される。硫酸イオン濃度は酸化性条件での黄鉄鉱の溶解で数桁上昇する。

ベントナイトの還元容量は、Project-90 では Eriksen の文献に基づいて 0.15 keq m^{-3} が用いられたが、SITE-94 でも同じ値が用いられた。

鉄は嫌気性条件で水と反応し腐食する。ベントナイト間隙水が接触した状態での計算では、磁鉄鉱の腐食被膜の生成と Fe(II)イオン濃度の上昇により腐食速度は低下し定常値となった。金属鉄が完全に腐食した後は、キャニスターと接触する地下水の組成は、磁鉄鉱と平衡にあると考えられる。磁鉄鉱は中性付近で Fe(III)酸化物、水酸化物、シリカ化合物 (粘土鉱物を含む) を形成する。類似の地質条件の研究からは、準安定な Fe(III)固相としてアモルファスの水酸化鉄 (Fe(OH)₃) がまず生成し、地質学的時間をかけて、さらに安定なゲーサイト (α -FeOOH)、ヘマタイト (α -Fe₂O₃) へと転換するという結果が得られた。

SITE-94 では、キャニスター内でヘマタイトが生成しない条件で放射性核種のスペシエーション/溶解度計算が行われた。その結果、磁鉄鉱とベントナイト間隙水の反応は溶液化学にほとんど影響しないが、キャニスター内の液相のアルミニウム濃度はベントナイト間隙水よりも大幅に低下し、鉄濃度がやや増加する。pH および Eh はほとんど変化しない。この結果は、還元性条件でベントナイト間隙水は磁鉄鉱と平衡状態にあり、酸化性条件では磁鉄鉱からの変質相と平衡状態にあるためと考えられた。酸化性の強い条件では磁鉄鉱は不安定で、完全に溶解しゲーサイトおよびノントロナイト (スメクタイトの一種) となる。水溶液の酸化還元ポテンシャルは、この条件では鉄含有変質相にはよらない。

十分な時間および温度でヘマタイト生成が起こりうるとした場合、水溶液の組成はマグネタイト+パイライト+ヘマタイトとの反応に支配され、溶液は強い還元性 (-0.5V 以下) かつ強アルカリ性 (pH12 以上) となるため、いくつかの核種では溶解度が数桁変化する。

燃料表面での水の放射線分解による酸化性生成物の生成速度および移行距離は不確実性が大きいことから、SITE-94 では4つのケースを設定した。

- ・ ゼロケース：燃料表面以外全ての領域で還元性
- ・ 全ての領域で酸化性のケース
- ・ 酸化還元フロントの移行を計算するケース
- ・ 酸化還元フロントがニアフィールド外側境界よりわずかに内側に位置したケース

モデルでは、キャニスターが破損し、酸化性生成物がキャニスターと緩衝材を通り、岩盤中割れ目に到達する。キャニスター中の酸化性生成物の生成速度と、廃棄体、緩衝材、岩盤の還元容量が指定されて計算が行われた。

核種移行計算は、溶解度限界と遅延特性を調整し、酸化還元電位の計算値を考慮した。酸化還元フロントのモデル化では、岩盤中割れ目は還元性雰囲気と仮定され、酸化還元フロントは岩石中で進行する。

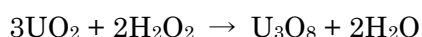
廃棄体 (燃料、被覆管、充填物、キャニスター) の還元容量は保守的にゼロと設定された。さらに、生成した酸化性生成物の全量がキャニスターから外に出るが、酸化性生成物の全量が同時に燃料の酸化にも使われると仮定された。これらの仮定は Project-90 の仮定を踏襲している。

酸化還元フロントのモデル化の結果、キャニスター破損は処分開始から 1000 年後と設定した場合、ベントナイト緩衝材全体が酸化性生成物の拡散により酸化性雰囲気に変化するのに 400 年

しかかからず、100 万年後には岩盤中の酸化還元フロントは約 1m に到達した。

水の α 線分解は二酸化ウランの酸化を引き起こすが、酸化性生成物の生成速度の不確実性は大きく、また酸化される二酸化ウランの最大量は、キャニスターの破損時点に依存する。燃料表面近傍での水溶液中での酸化還元条件のモデル化は実験室条件でも難しい。全ての酸化性生成物が燃料の酸化に用いられるという仮定が SITE-94 では Project-90 と同様に採用された。

燃料マトリックスの溶解が二酸化ウランから U₃O₈ への転換で起こるとして、生成した酸化性生成物を過酸化水素とすると、2モルの酸化性生成物が3モルの UO₂を酸化する。



酸化性生成物の生成量累計の時間変化から、上述の溶解式と燃料のインベントリをもとに計算した使用済燃料の全量溶解に要する時間は、キャニスターが 1000 年後に破損した場合 1 万 5000 年となった。

表 3.1.2-1 酸化性生成物の生成速度と燃料溶解の継続期間³⁾

Canister failure time (years)	Oxidant production rate (moles/canister, year)	Duration of fuel matrix dissolution (years)
0	0.60	7 500
10 ³	0.30	15 000
10 ⁴	0.12	37 000
10 ⁵	0.012	360 000

ニアフィールドの酸化還元モデルの第一段階では、キャニスター内での酸化的生成物の生成速度と、廃棄体、ベントナイト、岩石マトリックスの還元容量を入力として、酸化性生成物の輸送をモデル化し、各セルが酸化的雰囲気に変化する時間を計算する。酸化性生成物と還元剤との反応は瞬時に起こり、酸化還元フロントが形成される。ニアフィールドの岩盤中の割れ目は還元的雰囲気を保持すると仮定するが、酸化性に設定することも可能である。酸化性生成物の生成速度は別のコードで計算しておき、時間系列の入力データとして与える必要がある。また計算を省略し、各セルが酸化性雰囲気に変化する時刻を設定することや、酸化還元フロントの位置を固定することも可能である。

第二段階は核種輸送の計算で、その時点での酸化還元状態に対応して、セル内での溶解度および収着特性が設定される。酸化還元条件の変化に伴い、溶解度限界と収着特性も非常に大きく変化する。酸化還元フロントが移動する場合、最近接のセルが完全に酸化性雰囲気に変化した時点で、そのセルの特性が変化し始めるように設定することが可能である。これによって、酸化還元フロントの移動速度により、時間ステップとともにセルが還元性から酸化性に次第に変化するよう設定することができる。

SITE-94 でのニアフィールドとファーフィールドのシミュレーションでは、パラメータ変化に伴う不確実性と変動の影響を探索するための合理的かつ保守的な出発点として、一連のパラメータの組を選択する。このパラメータ値の初期セットはゼロ変動と呼ばれ、その値から変更されたパラメータの一組を変動と呼ぶ。従って変動は、シナリオや概念モデル、パラメータの不確実性と変化を一組のパラメータとして表現したものである。

実際の計算ではさまざまな変動が組み合わされるが、それぞれを計算ケースと呼ぶ。一連の変

動と計算ケースは不確実性と変動を反映すべきであるが、一方でパラメータ間の正当な関連性を含めるべきで、さらに変動および計算ケースの数を取り扱い可能な程度に制限する必要がある。

ニアフィールドの酸化還元条件については、以下の4つの変動を設定する。

- ・ ゼロ変動：全域にわたり還元性条件が保持される
- ・ 全域にわたり酸化性条件が保持されるケース
- ・ 酸化還元フロントの展開を計算するケース
- ・ 酸化還元フロントが岩盤中に数 m 侵入し、その内側は酸化性条件となっているケース

ゼロ変動では燃料表面以外はすべて還元性となっているが、処分場およびニアフィールドの酸化還元条件から、妥当なものと考えられる。

系全体が酸化性という変動は、レファレンスケースの極端な仮定として考慮された。

酸化還元フロントの展開を計算する変動は、酸化還元フロントが形成されて廃棄体から離れていくという仮定に伴う不確実性を反映する。計算では、放射線分解で生じた酸化性生成物の全量が酸化還元フロントの移行に寄与すると仮定している。

第4の変動は、ニアフィールドの外側境界近くに酸化還元フロントがあるというもので、これは酸化還元フロントの移動の不確実性を考慮することが目的である。

放射性核種のインベントリ、燃料劣化および放射性核種放出の機構と速度に関しては、SITE-94では不確実性または値の変化を解析しないとしている。ただし酸化性生成物キャニスター外への放出速度はキャニスター破損時間に依存する。

検討の結果、25のニアフィールド水理変動、17のファーフィールド水理変動、7の地球化学変動、4のキャニスター変動が残った。解析は14の放射性核種と4のアクチニド系列に対して行われるので、すべての変動の組み合わせで20万以上の計算が必要になる。

計算ケースは以下のように設定された。

E1：全領域が酸化性のケース

E2：酸化還元フロントが移動するケース

これらのケースでは、溶解度および分配係数ともに酸化性条件下で値が変化する。

E3：温度が上昇したケース、溶解度が影響を受ける。

E4：酸化還元フロントがニアフィールドの外側境界近くに位置するケース

F1：低収着ケースで、分配係数のみゼロ変動ケースの1/3とする。

D1：ベントナイト劣化ケースで、岩盤と同じ物性となったケースである。

D2：ベントナイト劣化ケースで、岩盤の性能がさらに悪くなったケースである。

B1：キャニスター破損時間ケースで、1万年後に破損が起きる。

B2：キャニスター破損時間ケースで、10万年後に破損が起きる。

B3：キャニスター破損時間ケースで、処分直後にキャニスターにピンホールが開き、1000年後にはキャニスターが完全に破損したケースで、燃料溶解の継続期間は短くなっている。

表 3.1.2-2 ニアフィールドの計算ケース（地球化学およびキャニスター変動）³⁾

Calculation Case	Hydrogeology				Geochemistry			Canister		Bentonite
	Darcy velocity (m/year)	Fracture spacing (m)	Fracture aperture (m)	Flow-wetted surface (1/m)	Conditions	Solubilities	K _d -values	Time for failure (years)	Duration matrix rel. (years)	
<i>Low flux</i>										
A22	<u>6.00×10⁻⁶</u>	<u>8.00</u>	6.50×10 ⁻⁴	<u>0.01</u>	reducing	Tab. 15.2.6	Tab. 15.2.7	1000	15 000	
A23	<u>6.00×10⁻⁶</u>	<u>8.00</u>	6.50×10 ⁻⁴	<u>1.00</u>						
A24	<u>8.00×10⁻³</u>	2.50	6.50×10 ⁻⁴	<u>0.01</u>						
A25	<u>8.00×10⁻³</u>	2.50	6.50×10 ⁻⁴	<u>1.00</u>						
Geochemistry										
E1	1.50×10 ⁻³	2.50	6.50×10 ⁻⁴	0.10	oxidising	Tab. 15.2.6	Tab. 15.2.7	1000	15 000	
E2	1.50×10 ⁻³	2.50	6.50×10 ⁻⁴	0.10	moving front	Tab. 15.2.6	Tab. 15.2.7	1000	15 000	
E3	1.50×10 ⁻³	2.50	6.50×10 ⁻⁴	0.10	Incr. temp, reducing	Tab. 15.2.6	Tab. 15.2.7	1000	15 000	
E4	1.50×10 ⁻³	2.50	6.50×10 ⁻⁴	0.10	front at NF border	Tab. 15.2.6	Tab. 15.2.7	1000	15 000	
F1	1.50×10 ⁻³	2.50	6.50×10 ⁻⁴	0.10	low sorp, reducing	Tab. 15.2.6	①	1000	15 000	
D1	1.50×10 ⁻³	2.50	6.50×10 ⁻⁴	0.10	reducing	Tab. 15.2.6	Tab. 15.2.7	1000	15 000	②
D2	<u>1.20×10⁻¹</u>	<u>0.80</u>	<u>1.00×10⁻³</u>	0.10				1000	15 000	②
Canister										
B1	1.50×10 ⁻³	2.50	6.50×10 ⁻⁴	0.10	reducing	Tab. 15.2.6	Tab. 15.2.7	<u>10 000</u>	<u>37 000</u>	
B2	1.50×10 ⁻³	2.50	6.50×10 ⁻⁴	0.10				<u>100 000</u>	<u>360 000</u>	
B3	1.50×10 ⁻³	2.50	6.50×10 ⁻⁴	0.10				pinhole ②	7 500	

- 1) Factor 3 lower than in Zero Variant case.
 2) Pinhole, 5 mm² 0-1000 years, thereafter canister failure.
 3) Highly degraded bentonite with the same properties as the rock.
 - Underlined area indicates input values different from the Zero Variant case.

表 3.1.2-3 溶解度限界³⁾

Element	Solubility limit (mol/litre)								
	Waste-form			Bentonite			Rock		
	reducing (Zero Variant)	oxidising	increased temp (80°C)	reducing (Zero Variant)	oxidising	increased temp (80°C)	reducing (Zero Variant)	oxidising	increased temp (80°C)
C, Cl, Cs, I	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble
Ni	2×10 ⁻³	7×10 ⁻²	2×10 ⁻⁴	2×10 ⁻³	7×10 ⁻²	2×10 ⁻⁴	6×10 ⁻³	6×10 ⁻³	5×10 ⁻⁶
Sr	1×10 ⁻⁵	2×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁵	9×10 ⁻⁶	2×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁵	2×10 ⁻⁴	2×10 ⁻⁴	1×10 ⁻⁴
Zr	6×10 ⁻¹⁰	6×10 ⁻¹⁰	1×10 ⁻⁹	6×10 ⁻¹⁰	6×10 ⁻¹⁰	1×10 ⁻⁹	6×10 ⁻¹⁰	6×10 ⁻¹⁰	1×10 ⁻⁹
Nb	1×10 ⁻⁸	1×10 ⁻⁸	-	1×10 ⁻⁸	1×10 ⁻⁸	-	1×10 ⁻⁸	1×10 ⁻⁸	-
Tc	3×10 ⁻⁸	soluble	3×10 ⁻⁸	3×10 ⁻⁸	soluble	3×10 ⁻⁸	3×10 ⁻⁸	soluble	4×10 ⁻⁶
Pd	1×10 ⁻⁶	1×10 ⁻⁶	-	1×10 ⁻⁶	1×10 ⁻⁶	-	1×10 ⁻⁶	1×10 ⁻⁶	-
Sn	2×10 ⁻⁸	2×10 ⁻⁸	1×10 ⁻⁷	2×10 ⁻⁸	2×10 ⁻⁸	1×10 ⁻⁷	2×10 ⁻⁸	2×10 ⁻⁸	1×10 ⁻⁷
Se	2×10 ⁻⁸	soluble	1×10 ⁻⁶	4×10 ⁻⁸	soluble	2×10 ⁻⁶	5×10 ⁻⁸	soluble	9×10 ⁻⁸
Ra	5×10 ⁻⁸	4×10 ⁻⁹	9×10 ⁻⁷	5×10 ⁻⁸	4×10 ⁻⁹	9×10 ⁻⁷	8×10 ⁻⁸	8×10 ⁻⁸	2×10 ⁻⁶
Th	4×10 ⁻⁶	4×10 ⁻⁶	4×10 ⁻⁴	4×10 ⁻⁶	4×10 ⁻⁶	3×10 ⁻³	4×10 ⁻⁶	4×10 ⁻⁶	3×10 ⁻³
Pa	2×10 ⁻⁸	2×10 ⁻⁸	2×10 ⁻⁸	2×10 ⁻⁸	2×10 ⁻⁸	2×10 ⁻⁸	2×10 ⁻⁸	2×10 ⁻⁸	2×10 ⁻⁸
U	1×10 ⁻⁵	1×10 ⁻³	1×10 ⁻³	1×10 ⁻⁵	1×10 ⁻³	8×10 ⁻³	1×10 ⁻⁵	3×10 ⁻⁵	8×10 ⁻³
Np	2×10 ⁻⁹	6×10 ⁻⁶	5×10 ⁻⁹	2×10 ⁻⁹	6×10 ⁻⁶	5×10 ⁻⁹	2×10 ⁻⁹	1×10 ⁻⁴	5×10 ⁻⁹
Pu	2×10 ⁻⁹	1×10 ⁻⁹	5×10 ⁻⁸	2×10 ⁻⁹	1×10 ⁻⁹	5×10 ⁻⁸	7×10 ⁻⁹	1×10 ⁻⁹	5×10 ⁻⁸
Am, Cm	7×10 ⁻⁹	3×10 ⁻⁸	5×10 ⁻⁸	6×10 ⁻⁹	3×10 ⁻⁸	5×10 ⁻⁸	1×10 ⁻⁸	1×10 ⁻⁸	2×10 ⁻⁸

表 3.1.2-4 分配係数³⁾

Element	Sorption coefficient K_d (m^3/kg)				
	Waste- form	Bentonite		Near-field and Far-field rock	
		reducing (Zero Variant)	oxidising	reducing (Zero Variant)	oxidising
C	0	0.01	0.01	0.001	0.001
Cl	0	0	0	0	0
Ni	0	1	1	0.5	0.5
Cs	0	0.01	0.01	0.1	0.1
Sr	0	0.02	0.02	0.005	0.005
Zr	0	1	1	4	4
Nb	0	0.5	0.5	2	2
Tc	0	0.05	0	0.01	0
Pd	0	0.1	0.1	0.1	0.1
Sn	0	0.2	0.2	0.1	0.1
I	0	0.001	0.001	0.0005	0.001
Se	0	0.01	0.002	0.01	0.002
Ra	0	0.1	0.1	0.5	0.5
Th	0	1	1	1	1
Pa	0	1	1	0.5	0.5
U	0	5	0.1	5	0.1
Np	0	1	0.1	1	0.005
Pu	0	5	1	5	1
Am	0	2	2	5	5
Cm	0	2	2	5	5

表 3.1.2-5 ニアフィールドの入力パラメータ³⁾

Parameter	Value	Unit
Radionuclide inventory (year 2100)	see Table 3.3.1	
Stable isotopes	see Table 3.3.2	
Canister, radius	0.4	m
Canister, length	4.5	m
Deposition hole, radius	0.75	m
Grid length for near-field	4 m	m
Effective diffusivity (D_e), waste-form	2×10^{-9}	m^2/s
Effective diffusivity (D_e), bentonite	4×10^{-11}	m^2/s
Effective diffusivity (D_e), near-field rock	3×10^{-14}	m^2/s
Effective diffusivity (D_e), fracture	2×10^{-9}	m^2/s
Porosity, waste-form	0.12	-
Porosity, bentonite	0.36	-
Porosity, near-field rock	0.001	-
Density, waste-form	6.2×10^3	kg/m^3
Density, bentonite	2.05×10^3	kg/m^3
Density, near-field rock	2.7×10^3	kg/m^3
Thickness of rock layer for surface sorption	0	m
Channel-connection-length (CCL)	0.1	m
Duration of release from fuel and metal parts		years
Matrix release	see Table 11.8.1	
Grain boundary release	2.7×10^4	
Gap release	instant	
Release from cladding	10 000	
Release from structural parts	1 000	
Dose conversion (biosphere) factors	see Table 14.3.1	

Parameter	Value	Unit
Fracture spacing	1	m
Penetration depth into matrix	5.0×10^{-2}	m
Diffusion coefficient in the pore water of the rock matrix	9.5×10^{-4}	m^2/y
Rock matrix porosity	1.0×10^{-3}	-
Density of the rock	2700	kg/m^3
Migration distance	500	m

ニアフィールドの結果は、中間吸収線量率ポテンシャル (IDPs) として表現される。IDP (Sv/年, キャニスター) は、ニアフィールドから生物圏へ直接に核種が放出されると仮定した場合の線量当量である。計算結果のうち、酸化還元条件、温度、吸着性の変動ケースについて図 3.1.2-2 に示す。ここでは酸化還元条件の変動ケースの結果についてのみまとめる。

ニアフィールド全体が酸化性条件とされた場合 (E1)、多くの元素の溶解度および吸着特性が変化する。Se, Tc, U, Pu, Np の分配係数は、ゼロ変動ケースと比較して減少する。Tc と Se は酸化性条件では溶解する。Np と U の溶解度も大きくなるが、廃棄体およびベントナイト中で

の Ni, Sr, Am, Cm の溶解度は大きくなるものの、岩石中では変化しない。Pu の溶解度は全バリアで少し低下し、Ra の溶解度は廃棄体およびベントナイトで減少する。

ゼロ変動ケースと比較して ^{99}Tc の最大放出速度は 4 桁以上も大きくなり、 ^{79}Se の最大放出速度はおよそ 3 桁大きくなるが、その他の放射性核種の放出はほとんど影響を受けない。 ^{237}Np の最大放出速度は 3 桁以上大きくなる。ウラニウムの最大放出速度は 7~27 倍に達している。変化の原因が 10 倍以下となっている原因は溶解度と収着の変化で、それ以上の変化は母核種の移動度の変化と破過が早くなることによる。短寿命の Pu 同位体 (239 および 240) の最大放出速度は、破過が早くなることによるが、溶解度は減少している。 ^{242}Pu の最大放出速度は、溶解度の減少に伴い減少する。Pu 同位体の濃度は、廃棄体およびベントナイト中で溶解度限界に達している。自然崩壊系列の放射性核種の放出に対する影響は、酸化還元条件で性質が変化しない元素 (Th, Pa) や、溶解度限界に達しない元素 (Ra, Cm) では、母核種の移動度の変化による。

IDP は ^{129}I と ^{99}Tc 、自然崩壊系列からの放射性核種に支配される。この計算ケースは、 ^{129}I と ^{226}Ra 以外の放射性核種も、ある条件では高い線量率を与えることを示している。

ニアフィールド岩盤中に酸化還元フロントが進行しているケース (E4) では、酸化性条件がニアフィールド全体で支配的となり、岩盤の外側の 0.1m のみが還元性条件で残っている。ニアフィールドからの放出は、完全に酸化性条件の場合と似ている。 ^{99}Tc は酸化還元フロントで析出するため、全体が酸化性条件の場合よりも放出が少なくなる。Np も酸化還元フロントで析出するため、娘核種 (^{233}U と ^{229}Th) の放出が増え、最大放出速度は ^{233}U が 3000 倍、 ^{229}Th が 10 倍になる。

酸化還元フロントが移動する場合 (E2)、1000 年後にキャニスターが破損し、酸化還元フロントはベントナイトを通過し、1400 年後には岩石中に入る。ニアフィールドの岩盤中を酸化還元フロントが 1m 進むのには 100 万年以上かかる。酸化還元フロントで Np, Tc, Se は析出し、 ^{79}Se の最大放出速度はゼロ変動ケースの 50 倍で、 ^{99}Tc は 30 倍、 ^{237}Np は 4 倍であり、酸化還元フロントがニアフィールドの外側境界付近にある場合と比べると低い。 ^{237}Np の析出により娘核種 (^{233}U および ^{229}Th) の最大放出速度は増加する。

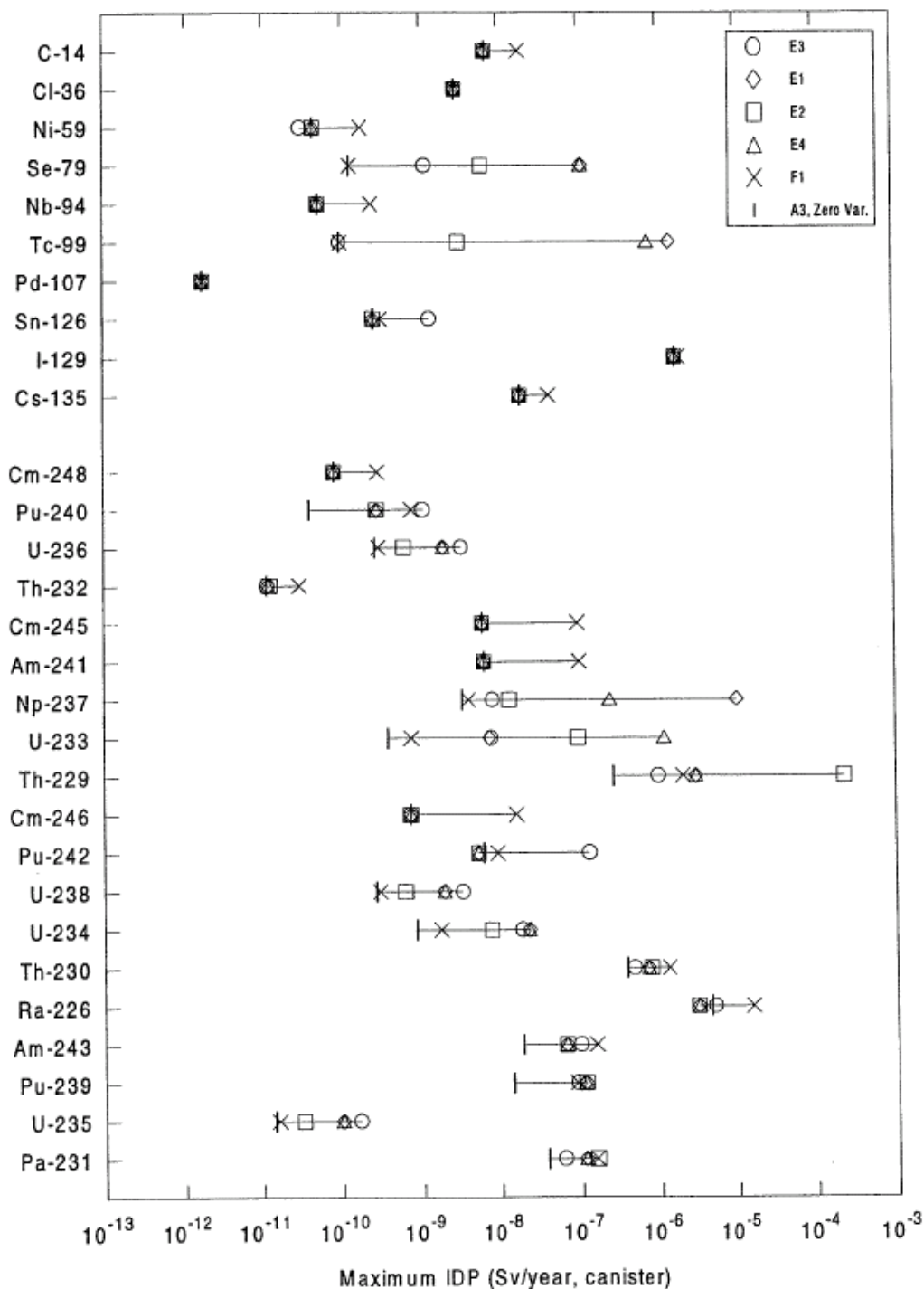


図 3.1.2-2 ニアフィールドからの IDP の値：酸化還元・温度・収着条件変更ケース³⁾

以上のように、酸化還元条件の変化に伴い溶解度および収着が変化するが、酸化還元フロントが存在する場合、還元性条件で沈殿が生じ、放出は大幅に抑制され、アクチノイドでは娘核種の最大放出速度が増加する。レファレンスケースとしては、領域全体が酸化性となることは考えにくい。さらに、キャニスター内に鉄が存在することから、酸化性雰囲気が起こる仮定は非現実的である。

SITE-94 における放射性核種移行挙動評価に対する酸化還元フロントの影響検討について、報

告書をもとにその内容をまとめた。

燃料表面での放射線分解による酸化性化学種の生成速度は α 線の線量に比例し、使用済燃料の燃料マトリックスは酸化性化学種により酸化的に溶解されるモデルが採用された。このモデルは燃料溶解試験の結果から提案され、Project-90から採用されている。その後の溶解試験の結果からは、溶存水素の存在下で燃料マトリックスの溶解速度が低下し、酸化的溶解が起きていない可能性が指摘されているが、この機構は現在も研究およびモデル化が進行中である。また、限られた時間での溶解試験から得られた溶解率を長期的な溶解挙動の予測に用いることの是非もあることから、酸化的溶解という機構と、長期的な予測が計算により可能な α 崩壊挙動に基づいて長期的な溶解挙動を予測することは、妥当であると思われる。ただし問題は速度定数の設定で、この中にさまざまな影響が含まれることから、この設定方法を明確にすることが必要である。ひとつの方法は、 α 線による過酸化水素のG値を用いることであるが、現実的には地下水中の水素やFe(II)による影響を考慮することが必要である。

生成した酸化性生成物は、酸化還元フロントの移行を仮定したシミュレーションでは、全量がニアフィールド中に拡散すると仮定された。酸化性化学種は、燃料の酸化や、鉄の腐食生成物との反応で消費されるため、実際に燃料近傍からニアフィールド中に拡散するのはその一部であるが、SITE-94のシミュレーションでは、酸化性生成物の全量が燃料酸化と酸化還元フロントの形成の両方に寄与すると仮定されている。これは保守的な仮定ではあるが、酸化性化学種の寄与を二重に計上するのは過剰に保守的な設定になっているのではないかとと思われる。

破損したキャニスターは拡散抵抗として寄与しないとされたが、キャニスターが腐食し消滅することや、多数の亀裂や開口部が発生することは考えがたく、キャニスターがニアフィールドへの酸化性化学種および放射性核種の拡散抵抗となりうると予想されることから、破損したキャニスターが拡散抵抗として寄与しないとこの設定は保守的であるといえる。一方、溶解した放射性核種からの放射線分解が緩衝材中で起こるとした場合、生成した酸化性化学種が逆に燃料表面に拡散する場合の抵抗がないことにもなる。

酸化性化学種はニアフィールド中に拡散し還元剤と反応するが、還元剤は動かないと仮定し、反応は瞬時とされた。ベントナイト中のパイライトは2価の鉄を含むことから、還元剤として作用しうると考えられる。反応機構は複雑であるが、ベントナイト中での拡散が遅いことを考えると、還元剤は動かず瞬時に反応するという仮定は妥当であると考えられる。

還元容量は、人工バリアおよび岩石中の鉄含有鉱物の組成比から、還元反応の化学式を仮定することにより計算できるが、本調査で実験値から設定された値はこの方法での計算した値よりも小さく、反応速度を考慮した保守的な設定となっていると考えられる。

3.1.3 SR-97のレビュー

SKBはスウェーデン政府からの要請に基づきサイト調査前の安全評価としてSR-97を実施したが⁷¹⁾、SKIでは政府の決定に基づきこの報告のレビューを外部のコンサルタントに依頼して実施した⁷²⁾。その報告書では、使用済燃料の挙動に関するレビューをGrambowが行い、特に放射線影響について詳細に論じている。

SR-97では、Eriksenのレポートをもとに放射線分解による燃料の酸化的溶解をモデル化しているが、水の放射線分解の化学反応データセットがChristensenのモデルと異なることから、Grambowは両者のデータセットを比較し、Christensenのデータセットでは α 線分解の溶解率が $10^{-3}/\text{年 y}^{-1}$ で1000年までほぼ一定であったのに対し、Eriksenのデータセットでは1年後に 10^{-8} y^{-1} まで低下し、両者で非常に大きな違いが生じた。また反応機構を検討した結果、

Christensen のデータセットでは HO_2 ラジカルの寄与が大きく、Eriksen のデータセットでは水素原子の濃度が非常に高く、 OH ラジカルおよび H_2O_2 が分解され溶解速度が低下していた。

この結果から、SR-97 で設定された 10^{-8} y^{-1} という燃料溶解速度に理論的裏付けがないと Grambow は批判しており、過度に保守的ではない値の設定として、長期的な溶解速度は 10^{-9} ~ 10^{-5} y^{-1} の間となるだろうとしている。

3.1.4 SR-Can のレビュー

SKI では、2009 年に予定されている SKB の使用済燃料地層処分のライセンス申請に対するレビューの準備を進めており、その一環として、人工バリアシステムと使用済燃料の重要な点に関して技術的な検討を行うワークショップを開催し、その成果を報告書として公開している⁷³⁾。2006 年には、安全評価における使用済燃料の溶解とソースタームのモデリングに関するワークショップが開催され、その中で使用済燃料の溶解に対する放射線分解の影響についても検討された。

ワークショップでは、SKB の Spahiu が SKB の最近の実験的研究の結果について報告した。水素および鉄の存在下では、溶解速度は酸化性雰囲気と比べて 3~4 桁低くなり、酸化性化学種の濃度は検出限界以下であった。また U-233 をドープした試料の溶解速度はほとんど増加しなかった。SKB ではそのほかに飽和塩水中での溶解速度および電気化学モデルに基づく溶解速度から、SR-Can の安全評価での溶解速度として、 10^{-7} y^{-1} を中心値として、 10^{-6} ~ 10^{-8} y^{-1} に対数三角分布する溶解速度を設定した。

外部専門家としてワークショップに参加した Jegou は、この設定範囲は合理的で現実的であるとしたが、ワークショップでの議論は、長期的な挙動を定式化するモデルがまだないことに集中した。水素の圧力を高く保つことが溶解速度を低くすることに有効なことから、水素の移行挙動の理解、また腐食に伴う水素の発生の評価が必要なことが指摘された。

3.2 SKB

3.2.1 SKB91

SKB では、1990 年に開始される最終処分場のシステムおよびサイト選定にあたり、処分場の長期的安全性がサイトの地質環境にどのように影響を受けるか、すなわち岩盤が放射性核種の環境中放出に対してバリア性能を示すかについて検証するための安全評価として、SKB91 を実施した⁶⁰⁾。

地下水の放射線分解に関する影響については、まず燃料の溶解に対する影響についての既往研究が 3.1.2 でまとめられ、主に Shoesmith らによる文献が引用されている。燃料の酸化的溶解には酸素濃度と酸化還元電位が大きく影響し、酸素濃度の低下に比例して溶解速度も低下する。また酸化還元電位が水素基準で -100mV 以下では UO_2 は安定であり、それ以上では U_4O_9 や U_3O_7 が生ずるが、これらは UO_2 と同じ構造なので、溶解は促進されないと考えられる。

上記の考察および溶解試験結果に基づき、燃料の放射線分解による溶解のモデルが 3.1.3 で述べられている。まず UO_2 の酸化速度は吸収線量率に比例すると仮定された。次に比例係数の設定が検討された。 UO_2 表面の酸化反応速度は、溶液中の Fe^{2+} イオンの酸化反応速度よりも遅いと考えられる。この速度定数を用いると、溶解速度は酸化性条件の数倍、また還元性条件の数十倍に達することから、この値は保守的な上限を与えており、還元性条件での実験室での溶解試験結果が最も現実的な値を与えると考えられる。以上の検討の結果から、酸化性条件での溶解試験結果

から得られた比例係数がレファレンスモデルとして設定され、燃料の酸化が完了するまでに 1100 万年かかると計算された。なお、SKB91 でのニアフィールドの解析を行った Widen らのレポートでは、 α 分解による酸化的溶解の G 値が 2.5×10^{-5} と設定されている⁷⁵⁾。

酸化還元フロントの影響に関しては、9.5 のレファレンスケースに関する輸送および線量計算のなかで、極端な保守的ケースとして検討されている。レファレンスケースでは地下水は $Eh=-200eV$ で $pH=7$ と設定された。ニアフィールドでの酸化還元フロントがキャニスター表面近傍に位置し、酸化還元電位が空気飽和の値の $650mV$ であり、それに伴い溶解度が変化するとした。初期に破損したキャニスター 1 本からの最大年間線量を地下水の移動速度の関数として計算した結果、最大年間線量はレファレンスケースとほとんど同じであり、酸化還元鋭敏核種の破過は起こらず、酸化還元フロントの影響は認められなかった。

3.2.2 SR-97

SR-97 (Safety Report 97) は、スウェーデンの規制当局が示した $10^{-6} y^{-1}$ 年というリスクを越えないことを体系的な解析により示すことを目的として実施された⁷¹⁾。3 つのサイトの地質データが用いられ、処分場としては KBS-3 型が採用され、使用済燃料は 30~40 年の中間貯蔵後に地下 500m の花崗岩中に埋設されるとした。

解析では 5 つのシナリオが想定され、キャニスターが破損した場合でも核種移行を遅延する性能が 100 万年後まで保持されることを示す目的で、処分場に対する熱、水、力学、化学的影響が評価された。一方、緩衝材の間隙水の放射線分解については、影響が小さいため基本シナリオでは考慮しないとされた。

キャニスター欠陥シナリオでは、処分場の閉鎖時点ですでにいくつかのキャニスターの閉じ込め機能が失われていると仮定している。欠陥のサイズについては、製品検査で見落とされる程度サイズであるとして、面積 $1mm^2$ の孔、または同じ面積のふたと容器との溶接不良が仮定された。

この欠陥からキャニスター内に入った地下水の放射線分解で生成した酸化剤による燃料溶解への影響が検討された。Eriksen らによるモデルが採用され、以下の計算が可能となった。

- ・燃料被覆管と燃料の間の水の放射線分解プロセス
- ・放射線分解生成物間、および分解生成物と鉄の腐食で生成した溶存水素との反応
- ・放射線分解生成物と二酸化ウランの反応

放射線は α 線と β 線が考慮され、処分開始時点での線量率は $685Gy h^{-1}$ である。放射線分解は燃料ペレット表面から $100 \mu m$ の範囲で起こり、その中は濃度勾配はなしとした。液相中の反応は約 40 の放射線化学反応が考慮された。過酸化水素と酸素による二酸化ウランの酸化は一次反応で、反応速度は実験値から導出された。

計算の結果、U の溶液中濃度は速やかに定常値に到達した。キャニスター内で想定される水素分圧条件 ($5MPa$) での溶解率は $10^{-8} y^{-1}$ と計算された。溶存水素は OH ラジカルを捕捉し、生成した水素原子は過酸化水素および酸素を還元すると考えられた。

線量率が $1/100$ になると、溶解速度は $1/10$ になる。また溶解速度は過酸化水素と二酸化ウランの反応に比例するが、酸素との反応はほとんど影響しない。過酸化水素と二酸化ウランの反応速度定数はほとんど報告がなく、実験値は過酸化水素が高濃度での値であり、これを低濃度の条件に外挿できるかどうか問題がある。また燃料被覆管とペレットの間隙も、溶解したウランの析出により充てんされる可能性がある。

一方、二酸化ウランの溶解度制限の条件下で見積もられる溶解速度は $10^{-11} \sim 10^{-13} y^{-1}$ である。また SKB91 でのモデルでは、100 万年後の溶解率は 45% と見積もられた。

以上の考察の結果から、溶解率として 10^{-8} y^{-1} が設定された。

一方、核種移行挙動への影響は、緩衝材とキャニスター内の大量の鉄の存在により、緩衝材中での酸化性雰囲気形成が抑制されるとしており、地下水の放射線分解による酸化還元フロントの形成は考慮されていない。

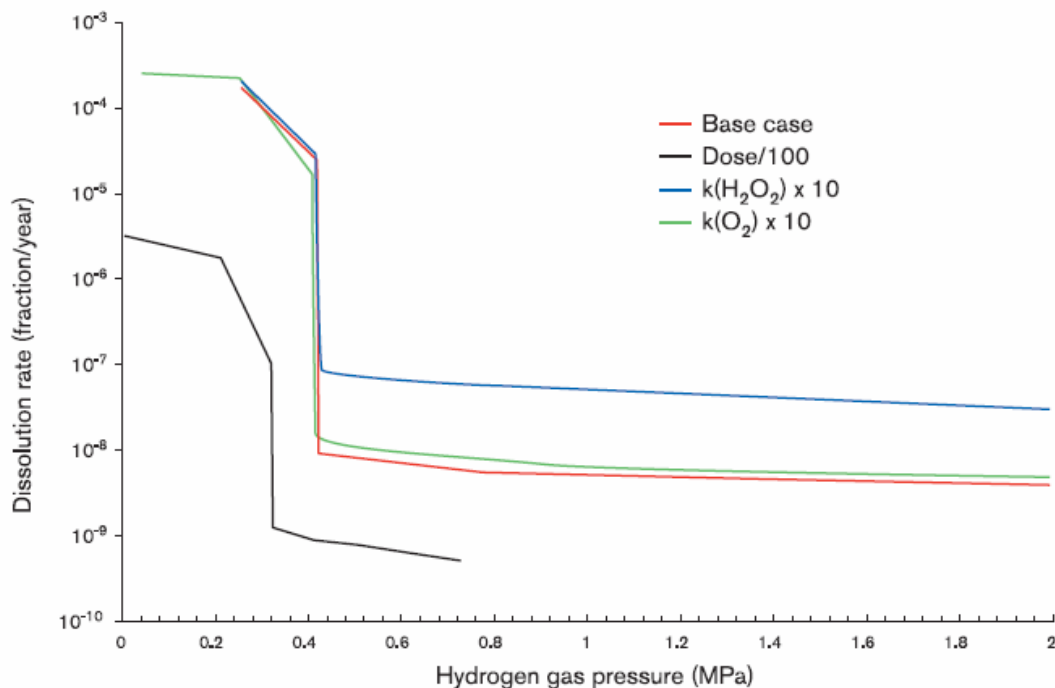


図 3.2.2-1 溶解率の計算結果⁷¹⁾

3.2.3 SR-Can

SR-Can プロジェクトはサイトアセスメントの予備段階で、以下の目的で実施された⁶⁰⁾。

- Forksmark と Laxemar における KBS-3 型処分場の最初の安全性評価を行う
- 設計, SKB の研究開発, サイト探査, 安全性評価へのフィードバック
- SR-Site プロジェクトの予備として, 安全規制機関との対話を醸成する

プロジェクトでは KBS-3 の処分概念が適用され, Forsmark と Laxemar サイトのデータが評価に用いられた。アセスメントは処分場閉鎖後 100 万年を対象とした。

SR-Can では 10 ステップで評価を実施した。この第 4 段階で、各領域でのプロセスの整理が行われ、プロセス表のかたちにとまとめられている。

水の放射線分解は、 α 線分解については最近の実験結果を参照し、燃料溶解への影響が検討された。Ollila らは、U-233 をドーピングした UO_2 の溶解試験では、溶解の促進は認められなかったとしている⁵⁷⁾。水素加圧下のオートクレーブ中での U-233 ドーピングした UO_2 の溶解試験でも同様の結果が得られている。これらの結果をもとに、キャニスター内で高酸化状態にある放射性核種の酸化還元フロントが形成されるという証拠はないと結論された。

使用済燃料の溶解に関する実験的研究は、さまざまな酸化還元条件で行われているが、Werme らは最近行われた溶存水素や鉄イオンを含む還元雰囲気での溶解試験の結果をまとめ、SR-Can で用いられる燃料溶解速度を提案した⁵⁶⁾。最近の実験結果によれば、酸化還元フロントの形成、または溶解した U(VI) が還元され鉄表面に析出するプロセスは起こらないだろうとしている。彼

らのレビューでは、実験結果に重点を置いて、燃料溶解速度として 10^{-7} y^{-1} で極大となり 10^{-6} ～ 10^{-8} y^{-1} に分布した対数三角分布を用いるべきと結論している。この結論に基づき、使用済燃料の寿命として 1000 万年（100 万～1 億年に分布）を得ている。なお King と Shoemith とも電気化学的モデルに基づき水素存在下での溶解速度を 10^{-7} ～ 10^{-8} y^{-1} と結論している⁵⁹⁾。

3.3 その他の機関

3.3.1 Nagra

スイスの Nagra による高レベルガラス固化体の地層処分安全評価 Krystallin-I では、未処理の使用済燃料のオプションとして、再処理と直接処分の双方を検討した⁷⁶⁾。この検討では特にニアフィールドのモデル化が重点的に行われた。概念モデルの主な特徴は以下のとおりである。

- ・キャニスターの閉じ込め機能は 1 万年後に喪失する。
- ・閉じ込め機能喪失後のキャニスターの還元容量および輸送抵抗は考慮しない。
- ・アクチノイドと大部分の核分裂生成物は燃料マトリックス中に均一に分散している。レファレンスケースのインベントリは TVO-92 の解析の値を用いた（キャニスターあたり 1.6 トン HM の燃料、燃焼度 36GWd/tHM）。ただしキャニスターの数は 80GWa のシナリオに基づき 1620 体と設定した。MOX 燃料（燃焼度 55GWd tHM⁻¹）も考慮され、キャニスターあたり 0.55tHM、キャニスターは 3085 体と設定された。
- ・キャニスター破損後、被覆管とのギャップおよび粒界からの放出が瞬間的に起こる。構造材の溶解により放射化生成物が溶解する。溶解速度は $3 \times 10^{-6} \text{ y}^{-1}$ とする。燃料マトリックスの溶解は酸化還元状態に影響を受け、10 万年までは $5 \times 10^{-6} \text{ y}^{-1}$ 、100 万年までは $4 \times 10^{-7} \text{ y}^{-1}$ 、それ以降は $2 \times 10^{-7} \text{ y}^{-1}$ とする。MOX 燃料では溶解率は 5 倍とする。
- ・放射性核種がベントナイトから岩石中に拡散する。元素によっては低濃度で飽和に達し、同位体組成は溶解度で支配される。拡散輸送は収着により遅延される。溶解度および収着は、元素によっては酸化還元状態の影響を受ける。

計算では、酸化還元フロントの位置を固定した 4 ケースが検討された。

- ・ケース 1：ニアフィールド全体が還元性（燃料表面を含む）
- ・ケース 2：酸化還元フロントがベントナイト中にわずかに侵入した状態。収着および溶解度は還元性条件
- ・ケース 3：酸化還元フロントはベントナイトの外側境界近くに位置。収着は酸化性、溶解度は還元性条件
- ・ケース 4：酸化還元フロントが岩盤内に達する。収着、溶解度ともに酸化性条件。

酸化還元状態が変化する放射性核種が酸化還元フロントを通過するとき、還元された析出物はコロイドとなる。ベントナイト中にフロントが位置する場合、コロイドの移行は抑制される。酸化還元フロントが岩盤中の場合、コロイドは割れ目中を移行し、マトリックスによる遅延効果が起こらない可能性がある。このようなコロイドとなった核種の岩盤中での移行距離は非常に不確実性が大きいため、ケース 4 は以下の 2 つの場合について検討された。

- ・ケース 4 a：コロイドは生成しないか、割れ目中ですぐ不安定化するため、岩盤中では溶質のみ考慮する。
- ・ケース 4 b：コロイドはフィルトレーションおよび遅延なしに割れ目中を移行する。これをモデル化するため、コロイドは生物圏に瞬時に輸送されるとする。

実際の計算はケース 1 を除き、二酸化ウランについてはケース 2～4 で行われた。また MOX

燃料は最も起こりうると考えられるケース2で計算された。その結果、最も線量が大きくなるケース4bでも、スイスの規制値である 0.1mSv y^{-1} を超えないこと、レファレンスケース（ケース2）では最大でも規制値より2桁小さいこと、MOX燃料でも線量はほとんど変わらない、という結果が得られた。

(1) Project Opalinus Clay

スイスの Nagra では、Project Opalinus Clay の一環として安全性評価が実施され、使用済燃料、高レベルガラス固化体、長寿命中レベル廃棄物の処分の技術的可能性が検討された⁷⁷⁾。

ニアフィールドの間隙水化学を扱った第 5.3.4 節で、ニアフィールドの酸化還元条件の推移が検討されているが、キャニスター破損後に使用済燃料表面で起こる地下水の放射線分解と、ウランを含む酸化還元反応の影響が考察されている。放射線による燃料の酸化を水素が非常に効果的に抑制するという既往研究の結果から、溶液中のウランは U(IV) が主であるとしているが、U(VI) の存在も可能ではあり、これらはキャニスター表面のマグネタイトやベントナイト表面で還元されるとしている。

酸化性化学種がキャニスターの外に拡散する可能性は、完全には否定できないが、マグネタイトの不活性化が起こった場合に限定され、使用済燃料の溶解速度が大きい場合でも考えにくく、酸化還元フロントがベントナイトを通過する可能性は除外しようとしている。

使用済燃料の溶解は、 α 線分解で生成した過酸化水素による酸化的溶解を想定している。ただし溶解は Fe(II)、マグネタイト、溶存水素で抑制され、ニアフィールドでの水素分圧が高く保たれている間（おそらく 10 万年程度）は、燃料溶解速度は非常に小さいと推測された。

NAGRA の安全評価に対しては、OECD-NEA による国際的なレビューが行われている⁷⁸⁾。 α 線分解による酸化性化学種の生成の取り扱いにも言及しており、燃料溶解速度が α 崩壊に比例するとして、過酸化水素の実効 G 値を 0.01 と設定し、すべての酸化剤が燃料溶解で消費されると保守的に仮定した。このモデルから、溶解率は 100 年後の $2 \times 10^{-6} \text{ y}^{-1}$ から、100 万年後には $2 \times 10^{-8} \text{ y}^{-1}$ まで減少するという結果が得られた。このようにレファレンスケースとして保守的な設定がなされているが、水素の存在下では放射線分解による酸化的溶解は起こらないことを報告書では強調しているため、読者の混乱を招きかねないとレビューでは指摘している。

(2) 放射線分解の核種移行影響

Opalinus Clay Project における放射線影響の取り扱いの論拠となった Johnson らの報告では、地下水の放射線分解生成物による酸化還元フロントの挙動に影響を与える因子として、下記のプロセスが検討された⁷⁹⁾。

- ・放射線分解生成物の生成速度（再結合の効果を含む）
- ・酸化性化学種（過酸化水素、U(VI)）のキャニスター腐食生成物による消費
- ・パイライトやシデライトなどベントナイト中鉱物による酸化性化学種の消費

既往研究を参照して酸化性化学種の実効 G 値を求め、嫌気性条件でのキャニスター腐食のモデル化を行い、酸化還元フロントの緩衝剤中での移動を腐食生成物および鉱物による還元を考慮して計算した。

α 線分解による過酸化水素の G 値は約 1 であるが、この値では二酸化ウランの溶解速度が実測値よりも数桁大きくなる。過酸化水素は Fe(II)/Fe(III) で触媒的に分解され、Christensen らは過酸化水素の G 値を 0.001 と求めた。また水素分子と OH ラジカルの反応で生成した水素原子が過酸化水素を分解するため、水素存在下での G 値も 0.001 程度となると期待される。Johnson らは溶解速度の実測値やモデル計算から得られた実効 G 値を整理し、0.01 でも性能評価上は十分に保

守的な設定であるとしている。得られた実効 G 値を用い、燃焼度を変えた二酸化ウランおよび MOX 燃料の α 崩壊の経時変化から、燃料マトリックスの溶解率の経時変化を求めた。

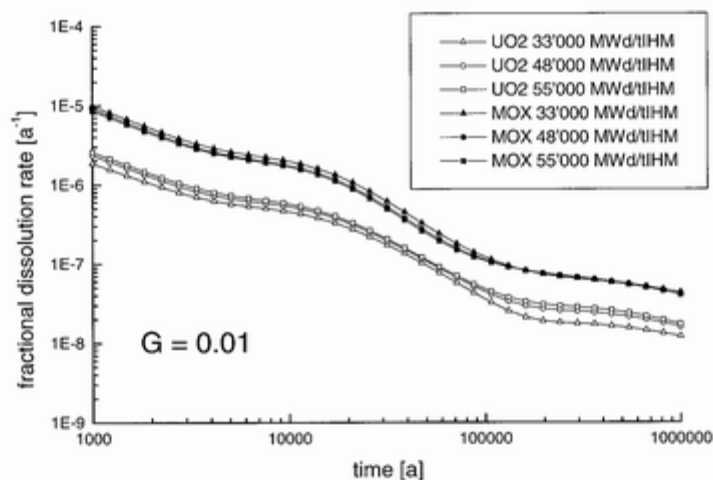


図 3.3.1-1 過酸化水素の G 値を 0.01 としたときの溶解率の時間変化⁷⁷⁾

また、キャニスターによる還元容量の酸化還元フロントの移行遅延への影響が検討された。炭素鋼の腐食ではマグネタイトが生成し、酸素の存在下では水酸化鉄 ($\text{Fe}(\text{OH})_2$)、レピドクロサイト ($\gamma\text{-FeOOH}$)、マゲマイト ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、ゲーサイト ($\alpha\text{-FeOOH}$)、ヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) が生成しうるが、これらが生成するほど処分環境が酸化性雰囲気になるかどうかは未解明である。

生成した水素は緩衝材により閉じ込められ、キャニスター表面での水素の圧力は 10MPa 以上に達すると推測される。その場合、 $\text{Fe}(\text{III})$ はマグネタイト表面で還元され、また酸化性化学種はマグネタイトにより還元されるため、酸化還元フロントの移行は起こらないことになる。

マグネタイトのみが生成する場合、水中の Fe^{2+} 濃度は $10^{-5} \text{mol dm}^{-3}$ 程度になる。マグネタイトの多孔質皮膜を通じて地下水がキャニスター表面に達すると腐食反応が継続するため、マグネタイト皮膜の形状評価も重要であるが、25~100°C の嫌気性環境で生成したマグネタイトの表面積に関するデータはない。皮膜は薄い付着層と、その上にゆるく付着した結晶の 2 層から構成される。

マグネタイトの酸化で $\text{Fe}(\text{III})$ 酸化物が生成する場合、水中への Fe^{2+} の放出が抑制される。生成する $\text{Fe}(\text{III})$ は加水分解されて沈殿となるので、 $\text{Fe}(\text{III})$ 酸化物は多孔質で、マグネタイトが完全に不活性化することは考えにくい。ただし嫌気性環境でマグネタイトから Fe^{2+} が選択的に溶出してマゲマイトが生成する場合、マグネタイトのモルフォロジーが保持され、均一な皮膜が形成され、 Fe^{2+} の放出が抑制される可能性がある。マグネタイトは半導体なので、ガルバニックな腐食が炭素鋼との間で起こるが、皮膜が厚くなり表面から離れることで、この作用は低減する可能性がある。Johnson らはこのような設定がもっとも現実的かつ保守的であるとしている。

マゲマイト層の生成速度から、マグネタイトからの Fe^{2+} のフラックスを求め、一方でマグネタイトの比表面積を腐食速度から求め、キャニスター内の構造を考慮し、最終的にキャニスター内への Fe^{2+} の放出速度の時間変化を求めた。時間とともに酸化性化学種の生成速度が低下し、2 万年後には $\text{Fe}(\text{II})$ の生成速度を下回った。

酸化還元フロントの移行挙動評価に際しては、上記のモデルで得られたキャニスター内の Fe^{2+} の量と、燃料溶解のモデルから求められた $\text{U}(\text{VI})$ の量を比較し、後者が上回る場合には、酸化性化学種がベントナイト中に拡散するとした。酸化性化学種は緩衝材中で還元されるが、これによ

り緩衝材中の還元剤は次第に消費され、酸化還元フロントが形成される。1000年後にキャニスターが破損したケースについて計算した結果、放射線分解による酸化性化学種の量は、 $10^4 \sim 10^5$ 年の間はキャニスター中の Fe^{2+} の存在量を上回っており、 U(VI) がベントナイト中に拡散する可能性が考えられる。

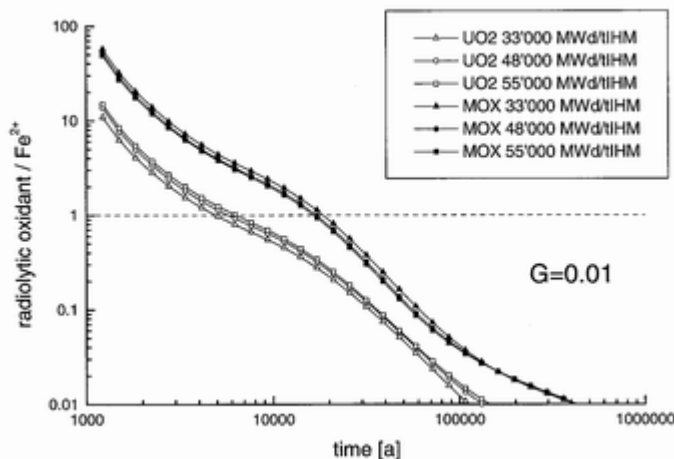


図 3.3.1-2 放射線による酸化性化学種の生成と Fe(II) 放出の速度比⁷⁷⁾

酸化還元フロント移行モデル計算では、キャニスターの破損は1箇所、小さい孔または外周に沿った割れ目が生ずるとした。後者の方が現実的で、この場合は水がキャニスター内に速やかに入るが、還元反応に寄与する緩衝材の量も多くなる。緩衝材中の還元剤は移動せずに十分速く反応するとした場合、酸化還元フロントが形成される。さらに以下の仮定がなされた。

- ・燃料表面への水の供給は制約されない
- ・輸送プロセスは酸化還元フロントの移行よりも十分に速い
- ・ U(VI) とマグネタイトとの直接の反応はマゲマイト層により起こらない
- ・水中への Fe^{2+} の供給速度はマゲマイト層中の拡散律速である

MX-80 ベントナイト中のシデライトおよびパイライトの存在量から、還元容量は 742 mol m^{-3} と設定された。

α 崩壊の減衰に伴い、酸化性化学種の生成速度が低下する。1000年後にキャニスターが破損した場合の U(VI) の生成速度は、二酸化ウランでは4000～5000年後、MOX燃料では20000年後にキャニスター内への Fe^{2+} の生成速度を下回り、酸化還元フロントは停止すると考えられる。

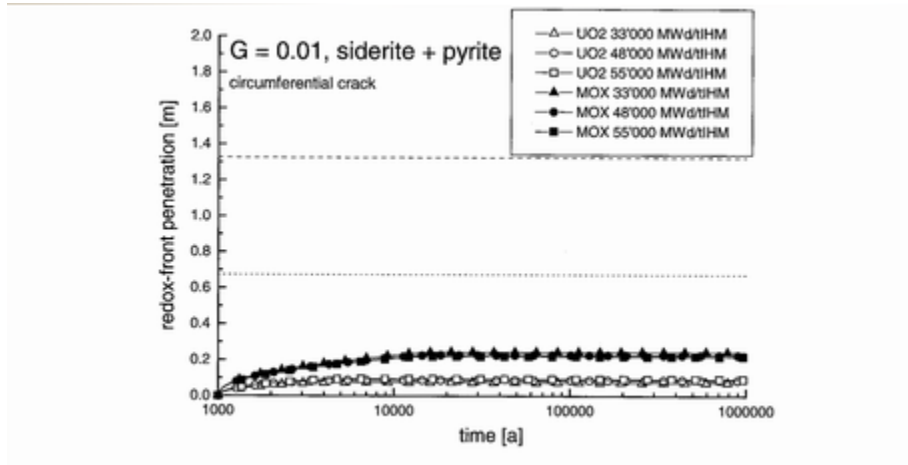


図 3.3.1-3 酸化還元フロントの移行挙動 77)

燃料の形式、ベントナイト中の還元剤の化学形態、キャニスター寿命を変えた場合の 100 万年後の酸化還元フロントの位置が比較された。破損が 1000 年後に起こり、Fe(II)がシデライトとして存在する場合、還元速度が遅くなり、酸化還元フロントの移行距離は大きくなっている。一方、キャニスター寿命を 10 万年とすると、酸化還元フロントはベントナイト中に出てこない。破損の形状では、単一の孔が開いたケースの方がフロントの移動距離が大きくなったが、これは還元を利用可能なベントナイトの容積が小さくなるためである。

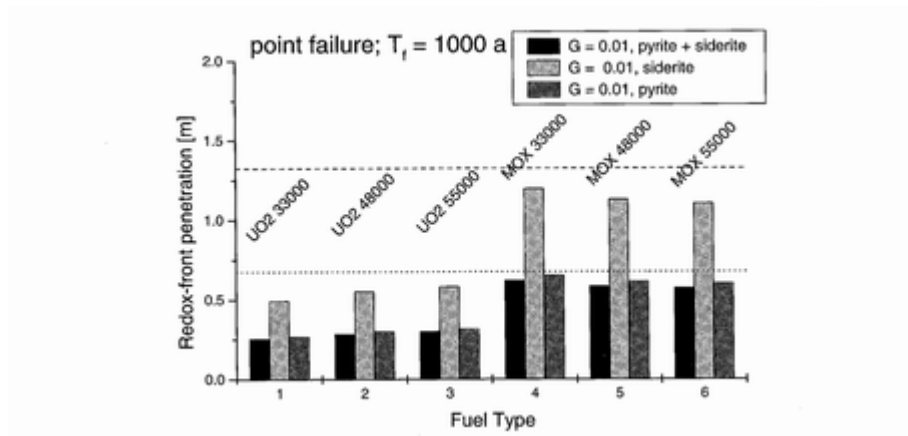


図 3.3.1-4 酸化還元フロントの最大到達距離 77)

なお緩衝材へと拡散する酸化性化学種の形態は特に指定されていないが、キャニスターの孔またはクラックを通して移行することを考えると、過酸化水素や酸素は炭素鋼と速やかに反応するので、これらが緩衝材の外に拡散するとは考えにくく、酸化性化学種は U(VI)と仮定すべきとしている。

3.3.2 Posiva

(1) TVO-92

TVO-92 の安全評価では、レファレンスシナリオの解析で燃料からの核種放出を評価する際に

放射線による影響を考慮している⁸⁰⁾。

報告書では、 α 線分解による溶解促進が起こる線量率のしきい値があるという Shoemith らの結果を引用し、45MWd/kgU の PWR 燃料の場合、 α 崩壊の線量率が 500～30000 年にしきい値を下回ると見積もっている。

また、鉄の腐食で発生した水素は、キャニスターの周囲に数千年にわたり 8～14MPa で保持され、放射線分解を抑制し、燃料表面を還元雰囲気維持していると考えられると引用している。

しかしながら安全評価では、これらの事象はとりこまず、燃料の変質速度が α 崩壊に比例するという Project-90 等で採用された方法が採られている。保守的な設定として、酸化性雰囲気を得られた使用済燃料の溶出速度から求めた速度定数が用いられた。

核種移行に対する酸化還元雰囲気の影響は、各元素の溶解度について、レファレンスケース（還元性非塩水）、還元性塩水、酸化性非塩水、還元性で高溶解度の 4 ケースを設定した。ベントナイト中の分配係数とみかけの拡散係数、および岩盤中での分配係数は、レファレンスケース（還元性非塩水の保守的ケース）、還元性非塩水の現実的ケース、還元性塩水、酸化性非塩水の 4 ケースを設定した。シナリオとしては、ニアフィールド全域が酸化性の場合（ニアフィールドとファーフィールドの間に酸化還元フロントが設定されたことに相当する）と、ニアフィールドとファーフィールドの双方が酸化性の場合が検討された。その結果、線量率の最大値はレファレンスケースの $6 \times 10^{-7} \text{Sv y}^{-1}$ から、それぞれ 1×10^{-6} および $2 \times 10^{-6} \text{Sv y}^{-1}$ に上昇した。

(2) TILA-99

TILA-99 の安全評価では、TVO-92 に引き続き、燃料の溶解速度が α 崩壊に比例するモデルが採用された⁸¹⁾。30 年冷却後に使用済燃料の溶解率が 10^{-4}y^{-1} として、速度定数は $2.65 \times 10^{-10} \text{y}^{-1} \text{tU}^{-1} \text{GBq}^{-1}$ と求められた。また溶解速度は二次鉱物の析出などの不確実性要因を考慮し、 10^{-6}y^{-1} を下限値として設定した。この値は AECL や SKB が設定した長期的な溶解速度の値よりも大きい。Olkiluoto の使用済燃料の α 崩壊から計算すると、溶解速度は 51000 年後に下限値に達し、全量溶解には 855000 年かかる。一方、TVO-92 および TILA-96 では溶解速度の下限値を設定しなかったため、全量溶解に 1300 万年かかる計算結果になっている。

核種移行に対する酸化還元雰囲気の影響に関しては、TVO-92 と同様に感度解析を行っている。溶解度に関しては、還元性および酸化性の非塩水と塩水、および超保守的ケースの 5 ケースが設定された。また緩衝材および埋め戻し材の分配係数とみかけの拡散係数、および岩盤中での分配係数については、非塩水の場合のみ酸化性条件も検討された。シナリオとしては、ニアフィールドの全域が放射線分解により酸化性となったケースが検討された。酸化性条件では分配係数およびみかけの拡散係数が影響を受けるが、全線量率は最大でもレファレンスケースの数倍程度である。

4. まとめ

使用済燃料の直接処分における酸化還元フロントの形成に及ぼす放射線の影響について、既往文献調査を行った。

処分場における地下水の放射線分解により形成される酸化還元フロントの概念は Neretnieks により提案された。これは岩盤割れ目中で酸化性化学種の移行に焦点を当てたものであったが、その後、ベントナイトの放射線分解実験およびシミュレーションや、還元容量の測定結果から、線源近傍での放射線分解で生成した酸化性化学種がベントナイト内で酸化還元フロントを形成することが示された。

酸化還元フロントのモデル計算に基づく検討では、まずキャニスターが消滅したケースの1次元反応拡散モデルによる解析が行われた。その後、キャニスターが破損し地下水の放射線分解が開始したケースについて、破損した孔を含む各領域の輸送抵抗を定式化したモデル化による酸化還元フロントの移行挙動解析や、使用済燃料の構造のモデル化、水素の影響を考慮したモデル化などが行われているが、これらのモデル化では、輸送抵抗や酸化性生成物の分解が考慮されることにより、酸化還元フロントの形成および移行が抑制される方向となっている。一方、溶解し緩衝材中に拡散した放射性核種による放射線分解を考慮した場合は、二次鉱物の析出を無視し、キャニスターに孔が開いたケースでは、酸化性化学種の燃料表面での分解が抑制されるため、酸化還元フロントの移行が大きくなる結果が得られた。

燃料近傍での放射線分解による酸化性生成物は、燃料の二酸化ウランの酸化的溶解により消費され、燃料表面から拡散した一部のみが最終的に酸化還元フロントの形成に寄与しうするため、酸化性生成物と燃料表面との反応について検討しておくことは、酸化還元フロントの移行挙動の定量的な評価のために必要である。使用済燃料の溶解に関しては非常に多くの研究が行われている。初期の試験は主に大気中で行われたが、燃料マトリックスから溶解した U からは固相が析出し、溶液中濃度はほぼ一定の値になってしまうことから、燃料マトリックスと調和的に溶解して溶液中にとどまると考えられる Sr の濃度が、燃料マトリックス溶解の進行を表す指標となりうることを示された。

その後、処分環境での嫌気性条件でも燃料マトリックスの酸化的溶解が進行することから、燃料表面での放射線分解による酸化性化学種が酸化的溶解を起こし、使用済燃料の α 崩壊の速度に燃料の溶解速度が比例するモデルが提案され、長期的な燃料溶解挙動が計算された。このモデルは、のちに Project-90 および SITE-94 での燃料溶解速度を設定する際に用いられた。

さらに処分環境ではキャニスターの鋳鉄製内部容器の腐食に伴い Fe(II)と水素が発生することから、これらの影響を考慮した還元性条件での溶解試験が行われた結果、溶解速度は非常に小さく、 UO_2 の溶解度制限の値に近くなっており、酸化的溶解が抑制されている可能性が示唆された。このことから、地下水の放射線分解による酸化的溶解が起こるための線量率のしきい値が存在する可能性が指摘されたが、存在の有無はまだ確定されていない。また水素の影響に関して、純水の He イオンビーム照射試験では添加効果がないことから、使用済燃料中に析出した金属微粒子による触媒作用が提案されているが、今後の解明が必要である。

放射線分解による酸化的溶解の放射線化学反応モデルでは、 UO_2 との反応について、ラジカル種の反応を考慮したモデルと、過酸化水素と酸素の反応のみを考慮したモデルが提案されている。一方、He イオンビーム照射による溶解試験では、生成した濃度の過酸化水素を添加した場合よりも溶解速度が大きくなることから、ラジカル種の反応の寄与が示唆されたが、この点については今後の検討が必要である。

酸化還元フロントの提案および 1980 年代に主にスウェーデンで行われた実験結果に基づき、

SKI が実施した処分場の総括的性能評価演習においては、地下水の放射線分解による酸化還元フロントの影響が考慮された。キャニスター破損後に燃料表面に接触した地下水の α 線分解を考慮し、酸化性化学種の生成速度は α 崩壊の程度に比例し、生成した酸化性化学種の全量が燃料を化学量論的に酸化し溶解させると同時に、全量がニアフィールド中にも拡散するとし、その際には破損したキャニスターによる還元や拡散抵抗はないものとした。

SITE-94 では、ニアフィールドの酸化還元条件が核種移行に与える影響について、全体が還元性の場合をゼロ変動ケースとして、全体が酸化性、酸化性生成物による酸化還元フロントの移動、および酸化還元フロントがニアフィールドの外側境界近くに位置するという変動ケースが検討された。酸化性条件では溶解度が增大した核種のニアフィールドからのフラックスが数桁大きくなるものの、還元条件で溶解度が低下する核種では、酸化還元フロントの形成により、フラックスは全領域が酸化性の場合ほど大きくならないことが示された。

一方、SKB が実施した SR-97 および SR-Can では、還元性雰囲気で行われた使用済燃料の溶解に関する実験結果をもとに、はるかに低い溶解速度が採用された。

以上の文献調査の結果から、SITE-94 における酸化還元フロントの移行挙動に対する放射線分解の影響は、十分に保守的な設定となっているが、例えば使用済燃料の溶解速度に関しては、その後の還元性条件での溶解試験の結果と比較して数桁大きい設定になっており、過度に保守的な設定となっているのではないと思われる。しかしながら、還元性条件での溶解試験も、水素など還元剤の影響のモデル化が進行中であり、冷却期間の短い使用済燃料での限られた時間での溶解試験の結果から得られた溶解率を外挿することには問題がある。特に安全評価の場合、合理的とは思われるが物理的根拠が明瞭でない経験的モデルに基づくよりも、物理的な根拠が明瞭なモデルに基づき数値的な予測をすることが、評価の透明性を確保するうえでは適切であると考えられることから、使用済燃料の溶解に関するモデル化に関して、還元性条件での溶解挙動を説明するモデルの構築が必要である。

SITE-94 では、モデル化が難しい問題として、破損したキャニスターの与える影響については、全く考慮しておらず、またキャニスターの腐食生成物による酸化性生成物の分解反応についても考慮していない。これらの点については、特に鉄化合物の処分環境での存在形態は、酸化還元状態や pH、温度などで変化し、複雑な挙動をとることから、定量的な検討が難しい問題であるが、酸化還元フロントの移行挙動をさらに現実的なモデル化に基づいて評価する場合には、実験データの取得を含めて実施する計画を検討する必要があると思われる。

以上の結果から、燃料表面での地下水の放射線分解による酸化性化学種が人工バリア中へ拡散し、酸化還元フロントを形成する可能性に関しては、還元性条件における使用済燃料の溶解に関する近年の研究成果を踏まえ、酸化性化学種のニアフィールドでの移行挙動を検討するよりも、まずガラス固化体や使用済燃料表面での酸化性化学種が人工バリア中へ拡散するまでの過程に関して、特に以下の点について考慮したうえで定量的な評価を行うことが必要であると思われる。

- (1) 固化体または使用済燃料表面での放射線分解に対する水素、Fe(II)などの抑制効果とその発現機構の実験的検討とモデル化。
- (2) 酸化性化学種と酸化還元で鋭敏な核種の溶液内の反応機構の検討
- (3) 鉄腐食生成物表面での反応：酸化性生成物の分解、高酸化状態の化学種の還元反応、鉄酸化物の形態の影響など。

一方、キャニスターから緩衝材中に放射性核種が拡散した場合、それらの核種がもたらす地下水の放射線分解により酸化性化学種が生成し、酸化還元フロントが著しく進展する可能性が Liu らにより指摘されていることから、このシナリオが実現される可能性について検討しておく必要があると思われる。このシナリオが現実のものとなるためには、

- ・ 固化体および使用済燃料から溶出した元素の二次鉱物への収着
- ・ 特に α 線の場合、自ら放出する放射線による自動酸化

前者については、特にガラス固化体の場合は、固化体からの元素溶出モデル、および溶出したガラス成分による二次鉱物の析出のモデル化と結合することが必要となる。また後者に関しては、水溶液中での自動酸化に関する既往研究に関する文献調査を踏まえることが必要である。

地下水の放射線分解による酸化還元フロントの移行挙動の評価は、最終的には酸化還元鋭敏核種の移行挙動の評価に反映される必要がある。この観点からは、放射線分解以外の要因によるニアフィールドにおける酸化還元雰囲気の変化に関して、キャニスターやオーバーパックの腐食生成物や、ニアフィールドの地下水条件、ベントナイトの間隙水化学などを考慮し、長期的な変化を予測したうえで、放射線分解による酸化性化学種が拡散してきた場合の影響を評価する必要がある。その評価の結果として、放射線分解による酸化還元雰囲気への影響の重要性が確認された場合には、地下水の放射線分解による酸化還元フロントの進展を記述するモデルおよび重要なデータベースを構築し、性能評価の不確実性に対する定量化を行うことにより、処分システムの性能評価の信頼性向上につながることを期待される。

謝辞

本調査は経済産業省資源エネルギー庁放射性廃棄物等対策室の平成 19 年度公募事業「処分システム化学影響評価高度化開発」、および平成 18 年度委託事業「バリアシステム放射線影響評価」（委託先：(財) 産業創造研究所）の成果の一部を整理したものである。

参考文献

- 1) I.Neretnieks : “The movement of a redox front downstream from a repository for nuclear waste”, SKBF/KBS Teknisk rapport 82-16 (1982); Nucl. Technol. 62, pp.110-115 (1983).
- 2) Swedish Nuclear Power Inspectorate : “SKI Project-90, SKI TR 91:23 (1991).
- 3) Swedish Nuclear Power Inspectorate : “Deep Repository Performance Assessment Project”, SKI Report 96:36(1996).
- 4) 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次とりまとめ－分冊2 地層処分の工学技術”, JNC TN1400 99-022 (1999).
- 5) 原子力委員会 : “核燃料サイクル政策についての中間取りまとめ”, 新計画策定会議第13回参考資料1 (2004).
- 6) 原子力委員会 : “基本シナリオの核燃料サイクルコスト比較に関する報告書”, 新計画策定会議第13回参考資料2 (2004).
- 7) 産業創造研究所 : “地層処分技術調査等 (バリアシステム放射線影響評価) 成果報告書”, (2005-2007).
- 8) H.Christensen and E.Bjergbakke : “Radiolysis of groundwater from HLW stored in copper canisters”, SKBF/KBS Teknisk rapport 82-02 (1982).
- 9) H.Christensen and E.Bjergbakke : “Radiolysis of ground water from spent fuel”, SKBF/KBS Teknisk rapport 82-18 (1982).
- 10) T.Eriksen and A.Jacobsson : “Radiation effects on the chemical environment in a radioactive waste repository”, SKBF/KBS Technical Report 83-27 (1983).
- 11) T.E.Eriksen, H.Christensen and E.Bjergbakke : “Hydrogen production in α -irradiated bentonite”, SKB Technical Report 86-04 (1986) ; *J. Radioanal.Nucl.Chem.* 116, pp.13-25 (1987).
- 12) T.E.Eriksen and P.Ndalamba : “On the formation of a moving redox-front by alpha-radiolysis of compacted water saturated bentonite”, SKB Technical Report 88-27 (1988).
- 13) I.Neretnieks : “Modelling oxidative dissolution of spent fuel”, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX, Boston, Massachusetts, December 2-6, 1996, p.573, Materials Research Society (1996).
- 14) L.Liu and I.Neretnieks : “A coupled model for oxidative dissolution of spent fuel and transport of radionuclides from an initially defective canister”, *Nucl.Technol.* 135, pp.273-285 (2001).
- 15) L.Liu and I.Neretnieks : “A reactive transport model for oxidative dissolution of spent fuel and release of nuclides within a defective canister”, *Nucl.Technol.* 137, pp.228-240 (2002).
- 16) L.Liu and I.Neretnieks : “The effect of hydrogen on oxidative dissolution of spent fuel”, *Nucl.Technol.* 138, pp.69-78 (2002).
- 17) J.Liu and I.Neretnieks : “Effect of water radiolysis caused by dispersed radionuclides on oxidative dissolution of spent fuel in a final repository”, *Nucl.Technol.* 135, pp.154-161 (2001).
- 18) J.Liu, I.Neretnieks and B.H.E.Strömberg : “Study of the consequences of secondary water

- radiolysis surrounding a defective canister”, SKI report 00:50(2000) ; *Nucl. Technol.* 142, pp.294-305 (2003).
- 19) R.S.Forsyth, L.O.Werme and J.Bruno : “The corrosion of spent UO₂ fuel in synthetic groundwater”, SKB TR-85-16 (1985).
 - 20) L.O.Werme and R.S.Forsyth, “The SKB spent fuel corrosion programme. Status report 1988”, SKB TR-89-14 (1988).
 - 21) L.Werme, P.Sellin and R.Forsyth, “Radiolytically induced oxidative dissolution of spent nuclear fuel”, SKB TR-90-08 (1990).
 - 22) B.Grambow, L.O.Werme, R.S.Forsyth and J.Bruno : “Constraints by experimental data for modeling of radionuclide release from spent fuel”, *Mat.Res.Symp.Proc.*, 176, pp.465-474 (1990).
 - 23) H.Christensen and E.Bjergbakke : “Radiation induced dissolution of UO₂”, *Mat.Res.Symp.Proc.*, 84, pp.115-122 (1987).
 - 24) H.Christensen : “Calculations simulating spent-fuel leaching experiments”, *Nucl. Technol.* 124, pp. 165-174 (1998).
 - 25) M.Kelm and E.Bohnert : “A kinetic model for the radiolysis of chloride brine, its sensitivity against model parameters and a comparison with experiments”, FZKA-6977 (2004).
 - 26) H.Christensen : “Calculation of corrosion rates of alpha-doped UO₂”, *Nucl. Technol.* 155, pp.358-364 (2006).
 - 27) A.Poulesquen and C.Jégou : “Influence of alpha radiolysis of water on UO₂ matrix alteration: Chemical/transport model”, *Nucl. Technol.* 160, pp.337-345 (2007).
 - 28) T.Eriksen : “Radiolysis of water within a ruptured fuel elements”, SKB-PR-U-96-29 (1996).
 - 29) T.Eriksen, U.-B.Eklund, L.Werme and J.Bruno : “Dissolution of irradiated fuel: a radiolytic mass balance study”, *J.Nucl.Mater.* 227, pp.76-82 (2003).
 - 30) J.Bruno, E.Cera, M.Grivé, U.-B.Eklund and T.Eriksen : “Experimental determination and chemical modeling of radiolytic processes at the spent fuel/water interface”, SKB-TR-99-26 (1999).
 - 31) J.Bruno, E.Cera, M.Grivé, L.Duro and T.Eriksen : “Experimental determination and chemical modeling of radiolytic processes at the spent fuel/water interface: Experiments accied out in carbonate solutions in absence and presence of chloride”, SKB-TR-03-03 (2003).
 - 32) E.Cera, J.Bruno, L.Duro and T.Eriksen : “Experimental determination and chemical modeling of radiolytic processes at the spent fuel/water interface: Long contact time experiments”, SKB-TR-06-07 (2006).
 - 33) M.Jonsson, F.Nielsen, O.Roth, E.Ekeroth, S.Nilsson and M.M.Hossain : “Radiation induced spent nuclear fuel dissolution under deep repository conditions”, *Environ. Sci. Technol.*, 41, pp.7087-7093 (2007).
 - 34) E.Ekeroth, O.Roth and M.Jonsson : “Oxidation of UO₂ by radiolytic oxidants”, *J.Nucl.Mater.* 322, pp.242-248 (2003).
 - 35) E.Ekeroth, O.Roth and M.Jonsson : “The relative impact of radiolysis products in radiation induced oxidative dissolution of UO₂”, *J.Nucl.Mater.* 355, pp.38-46 (2006).

- 36) R.Håkansson : “Beräkning av nuklidinnehåll, resteffekt, aktivitet samt doshastighet för utbränt kärnbränsle”, SKB-R-99-74 (2000).
- 37) F.Nielsen and M.Jonsson : “Geometrical α - and β -dose distributions and production rates of radiolysis products in water in contact with spent nuclear fuel”, *J. Nucl. Mater.*, 359, pp.1-7 (2006).
- 38) F.Nielsen, K.Lundahl and M.Jonsson : “Simulations of H₂O₂ concentration profiles in the water surrounding spent nuclear fuel”, *J. Nucl. Mater.*, 372, pp.32-35 (2008).
- 39) F.Nielsen and M.Jonsson : “Simulations of H₂O₂ concentration profiles in the water surrounding spent nuclear fuel taking mixed radiation fields and bulk reactions into account”, *J. Nucl. Mater.*, 374, pp.281-285 (2008).
- 40) F.Nielsen, E.Ekeröth, T.E.Eriksen and M.Jonsson : “Simulation of radiation induced dissolution of spent nuclear fuel using the steady-state approach. A comparison to experimental data”, *J. Nucl. Mater.*, 374, pp.286-289 (2008).
- 41) T.E.Eriksen, M.Jonsson and J.Merino : “Modelling of time resolved and long contact time dissolution studies of spent nuclear fuel in 10mM carbonate solution – A comparison between two different models and experimental data”, *J.Nucl.Mater.* 375, pp.331-339 (2008).
- 42) D.W.Shoesmith : “Fuel corrosion processes under waste disposal conditions”, *J.Nucl.Mater.* 282, pp.1-31 (2000).
- 43) D.W.Shoesmith : “Used fuel and uranium dioxide dissolution studies – a review”, NWMO TR-2007-03 (2007).
- 44) S.Sunder, D.W.Shoesmith, L.H.Johnson, G.J.Wallace, M.G.Bailey and A.P.Snaglewski : “Oxidation of CANDU fuel by the products of the alpha radiolysis of groundwater”, *Mat.Res.Symp.Proc.*, 87, 103 (1987).
- 45) H.Christensen and S.Sunder : “Current state of knowledge of water radiolysis effects on spent nuclear fuel corrosion”, *Nucl. Technol.* 131, pp.102-123 (2000).
- 46) J.de Pablo, I.Casas, J.Giménez, M.Molera, M.Rovira, L.Duro and J.Bruno : “The oxidative dissolution mechanism of uranium dioxide. I. The effect of temperature in hydrogen carbonate medium”, *Geochim.Cosmochim.Acta*, 63, pp.3097-3103 (1999).
- 47) J. de Pablo, I.Casas, J.Giménez, F.Clarens, L. Duro and J.Bruno : “The Oxidative Dissolution Mechanism of Uranium Dioxide. The Effect of pH and Oxygen Partial Pressure”, *Mat.Res.Symp.Proc.*, 807, pp.83-88 (2004).
- 48) J.Merino, E.Cera, J.Bruno, J.Quiñones, I.Casas, F.Clarens, J.Giménez, J.de Pablo, M.Rovira and A.Martínez-Esparza : “Radiolytic modelling of spent fuel oxidative dissolution mechanism. Calibration against UO₂ dynamic leaching experiments”, *J.Nucl.Mater.*, 346, pp.40-47 (2005).
- 49) A.Martinez Esparza, M.A.Cunado, J.A.Gago, J.Quinones, E.Iglesias, J.Cobos, A.Gonzalez de la Huebra, E.Cera, J.Merino, J.Bruno, J. de Pablo, I.Casas, F.Clarens and J.Gimenez : “Development of a matrix alteration model (MAM)”, Enresa publication tecnica 01/2005.
- 50) C.Poinsot, C.Ferry, P.Lovera, C.Jegou and J.-M.Gras : “Spent fuel radionuclide source term model for assessing spent fuel performance in geological disposal. Part II: Matrix alteration model and global performance”, *J.Nucl.Mater.*, 346, pp.66-77 (2005).
- 51) S.Röllin, K.Spahiu and U.-B.Eklund : “Determination of dissolution rates of spent fuel in

- carbonate solutions under different redox conditions with a flow-through experiment”, *J.Nucl.Mater.*, 297, pp.231-243 (2001).
- 52) K. Spahiu, L. Werme and U.-B.Eklund : “The influence of near field hydrogen on actinide solubilities and spent fuel leaching”, *Radiochim. Acta*, 88, pp.507-512 (2000).
- 53) K.Spahiu, D.Cui and M.Lundström : “The fate of radiolytic oxidants during spent fuel leaching in the presence of dissolved near field hydrogen”, *Radiochim. Acta*, 92, pp.625-630 (2004).
- 54) B.Pastina and J.A.LaVerne “Effect of Molecular Hydrogen on Hydrogen Peroxide in Water Radiolysis”, *J.Phys.Chem. A*,105, pp.9316-9322 (2001).
- 55) K. Spahiu, J.Devoy, D. Cui and M. Lundström : “The reduction of U(VI) by near field hydrogen in the presence of UO₂(s)”, *Radiochim. Acta*, 92, pp.597-602 (2004).
- 56) L.O.Werme, L.H.Johnson, V.M.Oversby, F.King, K.Spahiu, B.Grambow and D.W.Shoesmith : “Spent fuel performance under repository conditions: A model for use in SR-Can”, SKB TR-04-19 (2004).
- 57) K.Ollila, Y.Albinsson, V.Oversby and M.Cowper : “Dissolution rates of unirradiated UO₂, UO₂ doped with ²³³U, and spent fuel under normal atmospheric conditions and under reducing conditions using an isotope dilution method”, SKB TR-03-13 (2003).
- 58) A.Loida, V.Metz, B.Kienzler and H.Geckeis : “Radionuclide release from high burnup spent fuel during corrosion in salt brine in the presence of hydrogen overpressure”, *J.Nucl.Mater.*, 346, pp.24-31 (2005).
- 59) F.King and D.W.Shoesmith : “Electrochemical studies of the effect of H₂ on UO₂ dissolution”, SKB TR-04-20 (2004).
- 60) Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Corporation : “Fuel and canister process report for the safety assessment SR-Can”, SKB TR-06-22 (2006).
- 61) “Spent Fuel Stability under Repository Conditions” FIKW-CT-2001-00192
ftp://ftp.cordis.europa.eu/pub/fp5-euratom/docs/fp5-euratom_sfs_projrep_en.pdf
- 62) P.Carbol, J.Cobos-Sabate, J.-P.Glatz, C.Ronchi, V.Rondinella, D.H.Wegen, T.Wiss, A.Loida, V.Metz, B.Kienzler, K.Spahiu, B.Grambow and J.Quiñones : “The effect of dissolved hydrogen on the dissolution of ²³³U doped UO₂(s), high burn-up spent fuel and MOX fuel”, SKB-TR-05-09 (2005).
- 63) T.Mennecart, B.Grambow, M.Fattahi, G.Blondiaux and Z.Andriambololona : “Effect of alpha radiolysis on UO₂ dissolution under reducing conditions”, *Materials Research Society Symp. Proc.* 807 pp.403-408 (2004).
- 64) T.Suzuki, A.Abdelouas, B.Grambow, T.Mennecart, G.Blondiaux : “Oxidation and dissolution rates of UO₂(s) in carbonate-rich solutions under external alpha irradiation and initially reducing conditions”, *Radiochim.Acta*, 94, pp.567-574 (2006).
- 65) G.Sattonnay, C.Ardois, C.Corbel, J.F.Lucchini, M.-F.Barthe, F.Garrido and D.Gosset : “Alpha-radiolysis effects on UO₂ alteration in water”, *J. Nucl. Mater.* 288, pp.11-19 (2001).
- 66) C.Corbel, G.Sattonnay, J.-F.Lucchini, C.Ardois, M.-F.Barthe, F.Huet, P.Dehaut, B.Hickel, C.Jegou : “Increase of the uranium release at an UO₂/H₂O interface under He²⁺ ion beam irradiation”, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B* 179, pp.225-229 (2001).
- 67) C.Corbel, G.Sattonnay, S.Guilbert, F.Garrido, M.-F.Barthe, C.Jégou : “Addition versus radiolytic production effects of hydrogen peroxide on aqueous corrosion of UO₂”, *J. Nucl.*

- Mater.* 348, pp.1-17 (2006).
- 68) M.E.Broczkowski, J.J.Noël and D.W.Shoesmith : “The inhibiting effects of hydrogen on the corrosion of uranium dioxide under nuclear waste disposal conditions”, *J. Nucl. Mater.*, 346, pp.16-23 (2006).
- 69) B.Muzeau, C.Jégou, F.Delaunay, V.Broudic, A.Brevet, H.Catalette, E.Simoni and C.Corbel : “Radiolytic oxidation of UO₂ pellets doped with alpha-emitters (^{238/239}Pu)”, *J. Alloy and Compounds*, Article in Press (2008).
- 70) K.Lundgren : “Radiation levels and adsorbed doses around copper canisters containing spent LWR fuel”, SKB-TR-82-11 (1982).
- 71) Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Corporation : “Deep repository for spent nuclear fuel. SR 97 – Post-closure safety”, SKB TR-99-06 (1999).
- 72) Swedish Nuclear Power Inspectorate : “Opinions on SKB’s safety assessments SR97 and SFL 3-5”, SKI report 2000:47 (2000).
- 73) Swedish Nuclear Power Inspectorate : “Spent fuel dissolution and source term modelling in safety assessment”, SKI report 2007:17 (2007).
- 74) Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Corporation : “SKB91 - Final disposal of spent nuclear fuel. Importance of the bedrock for safety”, SKB-TR-92-20 (1992).
- 75) H.Widen, A.Bengtsson and B.Grundfelt : “Near field studies within the SKB91 Project”, SKB-TR-91-31 (1991).
- 76) J.Schnider, P.Zuidema, P.Smith, P.Gribi and M.Niemeyer : “Preliminary calculations of radionuclide release and transport from a repository for spent nuclear fuel in Switzerland”, Proceedings of WM97, Session 12 (1997).
- 77) NAGRA, “Project opalinus clay – safety report”, Nagra NTB 02-05 (2002).
- 78) OECD/NEA, “Safety of disposal of spent fuel, HLW and long-lived ILW in Switzerland. An international peer review of the post-closure radiological safety assessment for disposal in the Opalinus Clay of the Zürcher Weinland”, OECD NEA No.5568 (2004).
<http://www.nea.fr/html/rwm/reports/2004/nea5568-nagra.pdf>
- 79) L.H.Johnson and P.A.Smith : “The interaction of radiolysis products and canister corrosion products and the implications for spent fuel dissolution and radionuclide transport in a repository for spent fuel”, Nagra NTB 00-04 (2000).
- 80) T.Vieno, A.Häutojarvi, L.Koskinen and H.Nordman : “TVO-92 safety analysis of spent fuel disposal”, Report YJT 92-33E (1993).
- 81) T.Vieno and H.Nordman : “Safety assessment of spent fuel disposal in Hästholmen, Kivetty, Olkiluoto and Romuvaara : TILA-99”, POSIVA 99-07 (1999).

This is a blank page.

国際単位系 (SI)

表1. SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質の量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m ²
体積	立方メートル	m ³
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s ²
波数	毎メートル	m ⁻¹
密度 (質量密度)	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
質量体積 (比体積)	立法メートル毎キログラム	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m ²
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
(物質量の)濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈折率	(数の) 1	1

表5. SI 接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 ²⁴	ヨタ	Y	10 ⁻¹	デシ	d
10 ²¹	ゼタ	Z	10 ⁻²	センチ	c
10 ¹⁸	エクサ	E	10 ⁻³	ミリ	m
10 ¹⁵	ペタ	P	10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ¹²	テラ	T	10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁹	ギガ	G	10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁶	メガ	M	10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ³	キロ	k	10 ⁻¹⁸	アト	a
10 ²	ヘクタ	h	10 ⁻²¹	ゼプト	z
10 ¹	デカ	da	10 ⁻²⁴	ヨクト	y

表3. 固有の名称とその独自の記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位			
	名称	記号	他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン ^(a)	rad		m・m ⁻¹ =1 ^(b)
立体角	ステラジアン ^(a)	sr ^(c)		m ² ・m ⁻² =1 ^(b)
周波数	ヘルツ	Hz		s ⁻¹
力	ニュートン	N		m・kg・s ⁻²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²	m ⁻¹ ・kg・s ⁻²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N・m	m ² ・kg・s ⁻²
工率, 放射束	ワット	W	J/s	m ² ・kg・s ⁻³
電荷, 電気量	クーロン	C		s・A
電位差 (電圧), 起電力	ボルト	V	W/A	m ² ・kg・s ⁻³ ・A ⁻¹
静電容量	ファラド	F	C/V	m ⁻² ・kg ⁻¹ ・s ⁴ ・A ²
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	m ² ・kg・s ⁻³ ・A ⁻²
コンダクタンス	ジーメン	S	A/V	m ⁻² ・kg ⁻¹ ・s ³ ・A ²
磁束	ウェーバ	Wb	V・s	m ² ・kg・s ⁻² ・A ⁻¹
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²	kg・s ⁻² ・A ⁻¹
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m ² ・kg・s ⁻² ・A ⁻²
セルシウス温度	セルシウス度 ^(d)	°C		K
光照射度	ルーメン毎平方メートル	lm/m ²	cd・sr ^(c)	m ² ・m ⁻² ・cd=cd
(放射性核種の)放射能	ベクレル	Bq		m ² ・m ⁻⁴ ・cd=m ⁻² ・cd
吸収線量, 質量エネルギー一分与, カーマ線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量, 組織線量当量	グレイ	Gy	J/kg	m ² ・s ⁻²
	シーベルト	Sv	J/kg	m ² ・s ⁻²

- (a) ラジアン及びステラジアンの使用は、同じ次元であっても異なった性質をもった量を区別するときの組立単位の表し方として利点がある。組立単位を形作る際のいくつかの用例は表4に示されている。
- (b) 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号“1”は明示されない。
- (c) 測光学では、ステラジアンの名称と記号srを単位の表し方の中にそのまま維持している。
- (d) この単位は、例としてミリセルシウス度m°CのようにSI接頭語を伴って用いても良い。

表4. 単位の中に固有の名称とその独自の記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘着力のモーメント	ニュートンメートル	N・m	m ² ・kg・s ⁻²
表面張力	ニュートン毎メートル	N/m	kg・s ⁻²
表角速度	ラジアン毎秒	rad/s	m・m ⁻¹ ・s ⁻¹ =s ⁻¹
角加速度	ラジアン毎平方秒	rad/s ²	m・m ⁻¹ ・s ⁻² =s ⁻²
熱流密度, 放射照度	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg・s ⁻³
熱容量, エントロピー	ジュール毎キログラム	J/kg	m ² ・kg ⁻¹ ・s ⁻² ・K ⁻¹
質量熱容量 (比熱容量), 質量エントロピー	ジュール毎キログラム	J/(kg・K)	m ² ・s ⁻² ・K ⁻¹
質量エネルギー (比エネルギー)	ジュール毎キログラム	J/kg	m ² ・s ⁻² ・K ⁻¹
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m・K)	m・kg・s ⁻³ ・K ⁻¹
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ ・kg・s ⁻²
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m・kg・s ⁻³ ・A ⁻¹
体積電荷	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ ・s・A
電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² ・s・A
誘電率	ファラド毎メートル	F/m	m ⁻³ ・kg ⁻¹ ・s ⁴ ・A ²
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m	m ² ・kg・s ⁻² ・A ⁻²
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	m ² ・kg・s ⁻² ・mol ⁻¹
モルエントロピー	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol・K)	m ² ・kg・s ⁻² ・K ⁻¹ ・mol ⁻¹
モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol・K)	m ² ・kg・s ⁻² ・K ⁻¹ ・mol ⁻¹
照射線量 (X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ ・s・A
吸収線量	グレイ毎秒	Gy/s	m ² ・s ⁻³
放射強度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m ⁴ ・m ⁻² ・kg・s ⁻³ =m ² ・kg・s ⁻³
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m ² ・sr)	m ² ・m ⁻² ・kg・s ⁻³ =kg・s ⁻³

表6. 国際単位系と併用されるが国際単位系に属さない単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1 h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	'	1'=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648000) rad
リットル	l, L	1 l=1 dm ³ =10 ⁻³ m ³
トン	t	1 t=10 ³ kg
ネーパ	Np	1 Np=1
ベル	B	1 B=(1/2) ln10 (Np)

表7. 国際単位系と併用されこれに属さない単位でSI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
電子ボルト	eV	1 eV=1.60217733(49)×10 ⁻¹⁹ J
統一原子質量単位	u	1 u=1.6605402(10)×10 ⁻²⁷ kg
天文単位	ua	1 ua=1.49597870691(30)×10 ¹¹ m

表8. 国際単位系に属さないが国際単位系と併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
海里	海里	1 海里=1852m
ノット	ノット	1 ノット=1 海里毎時=(1852/3600)m/s
アール	a	1 a=1 dam ² =10 ² m ²
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm ² =10 ⁴ m ²
バール	bar	1 bar=0.1MPa=100kPa=1000hPa=10 ⁵ Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=10 ⁻¹⁰ m
バイン	b	1 b=100fm ² =10 ⁻²⁸ m ²

表9. 固有の名称を含むCGS組立単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
エルグ	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N
ポアズ	P	1 P=1 dyn・s/cm ² =0.1Pa・s
ストークス	St	1 St =1cm ² /s=10 ⁻⁴ m ² /s
ガウス	G	1 G ≅10 ⁴ T
エルステッド	Oe	1 Oe ≅(1000/4π) A/m
マクスウェル	Mx	1 Mx ≅10 ⁻⁸ Wb
スチルプ	sb	1 sb =1cd/cm ² =10 ⁴ cd/m ²
ホト	ph	1 ph=10 ⁴ lx
ガリ	Gal	1 Gal =1cm/s ² =10 ⁻² m/s ²

表10. 国際単位に属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
レントゲン	R	1 R = 2.58×10 ⁻⁴ C/kg
ラド	rad	1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
X線単位	X	1 X unit=1.002×10 ⁻⁴ nm
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 ⁻⁹ T
ジャンスキー	Jy	1 Jy=10 ⁻²⁶ W・m ⁻² ・Hz ⁻¹
フェルミ	fm	1 fermi=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット		1 metric carat = 200 mg = 2×10 ⁻⁴ kg
トル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
カロリ	cal	
マイクロン	μ	1 μ = 1μm=10 ⁻⁶ m

