

金属廃棄物中の放射化物（炭素14）の 挙動等に関する国内外の情報調査 (別添資料)

金子 昌章、朝野 英一、金子 悟、田辺 博三

平成 16 年 7 月

RWMC-TRJ-04002-2

金属廃棄物中の放射化物(炭素14)の挙動等に関する国内外の情報調査(別添資料)

平成16年7月

(財)原子力環境整備促進・資金管理センター

本別添資料は、(財)原子力環境整備促進・資金管理センターとNagraが共催で実施した「処分場環境におけるC-14の放出および移行に関するワークショップ」のNagra報告書 (INTERNER BERICHT 04-03 ; 添付資料4) をまとめたものである。

目 次

第 1 章	はじめに	1
第 2 章	処分場環境における C-14 の放出および移行に関するワークショップ	
2.1	開催主旨	2
2.1.1	序文	2
2.1.2	討議された主な問題のまとめ	2
2.2	会議内容	6
2.2.1	放射性廃棄物処分の安全評価における C-14 の影響 (日本)	6
2.2.2	オパリナス粘土内の使用済み燃料、高レベル廃棄物 および長寿命中レベル廃棄物処分場の安全評価における C-14 の挙動 (NAGRA)	14
2.2.3	モールスレーベン最終処分場の長期安全評価における C-14 の放出移行の取り扱い (GRS、Colenco)	23
2.2.4	放射化金属から放出される C-14 の化学形態に関する研究 (日本)	35
2.2.5	使用済みイオン交換樹脂における C-14 の測定方法 - 文献調査 - (Lund 大学)	38
2.2.6	使用済み燃料の窒素 (N) および C-14 含有量 (CEA)	60
2.2.7	黒鉛反射材に含まれる C-14 : 有機および無機 C-14 の測定方法の開発と測定 (Lund 大学)	71
2.2.8	光触媒による廃棄体パッケージ内の放射性有機炭素の無機化に関する研究 (日本)	83
2.2.9	照射環境下における C-14 化学形態の基礎研究 (日本)	88
2.2.10	処分場環境における炭素の相互作用 (INE)	94
2.2.11	有機 C-14 の埋設環境下での無機化 (アルカリ加水分解) (日本)	103
2.2.12	放射化金属から放出される C-14 の分配係数に関する研究 (日本)	106
2.2.13	ブーム粘土層内の C-14 ソースタームの特性と C-14 標識をつけた重炭酸塩の移行挙動 (Belgonucleaire)	109
2.2.14	還元アルカリ環境下における放射性廃棄物金属中の C-14 核種の移行 (日本)	119
2.2.15	微生物活動が活発な LLW サイトにおける C-14 の群分離と輸送のモデル化 (BNFL)	126
2.2.16	放射性廃棄物処分における C-14 含有気体のソースタームの開発を目的とした新たな気体生成モデルの適用 (Nirex)	141

添付資料

添付資料 1 : INTERNER BERICHT 04-03, "Proceedings of a workshop on the release and transport of C-14 in repository environments"

添付資料 2 : ワークショップの OHP 集

添付資料 3 : T.Yamaguchi, S.Tanuma, H.Tanabe, et al., "A Study on Chemical Forms and Migration Behavior of Radio nuclides in Hull wastes, "

Radioactive Waste Management and Environmental Remediation
(ICEM 1999), Nagoya, Japan, (1999).

添付資料 4 : S.Kaneko, H.Tanabe, M.sasoh, et al., " A Study on the Chemical Forms
and Migration Behavior of Carbon-14 Leached from the Simulated
Hull Waste in the Underground condition, " Mat. Res. Soc. Symp. Proc.
Vol.757, p.621-p.626, (2003)

目 次

図 2.2.1-1	安全評価に用いられている各廃棄物の C-14 インベントリ	6
図 2.2.1-2	C-14 の浸出率	8
図 2.2.1-3	浸出期間の違いによる被ばく線量結果 - ハル (酸化被膜) -	9
図 2.2.1-4	浸出期間の違いによる被ばく線量結果 - ハル (母材) -	10
図 2.2.1-5	被ばく線量に与える透水係数の影響 - ハル (酸化被膜 + 母材)	11
図 2.2.1-6	分配係数の違いによる被ばく線量結果 - ハル (酸化被膜 + 母材) -	11
図 2.2.2-1	オパリナス粘土内処分場に関するレファレンス・ケースの線量	17
図 2.2.2-2	母岩 (「目の詰まった密封材」) のみを通ずる場合とアクセス坑道システム (「漏出しやすい密封材」) を通ずる場合の気体経路沿いの揮発性 C-14 の放出を考慮したシナリオの概念化に関する最大線量	20
図 2.2.3-1	異なる分解レベルに対応した炭酸塩, メタンおよび有機炭素の比率	24
図 2.2.3-2	全放射線核種の寄与の合計と比較したレファレンス・ケースとバリエーションにおける C-14 による放射線被ばく量	28
図 2.2.3-3	水中のメタン輸送の概念モデル	29
図 2.2.3-4	WSF へのブラインの流入と WSF からの気体の放出に関するモデル	31
図 2.2.3-5	生物圏における C-14 の分布	32
図 2.2.5-1	Aittola and Olsson (1980) における実験装置のレイアウト	42
図 2.2.5-2	C-14 の測定を目的とした酸分離装置	43
図 2.2.5-3	Snellman and Salonen (1981) によるイオン交換樹脂からの C-14 の分離および化学種形成のための試験装置の模式図	45
図 2.2.5-4	酸攪拌による C-14 除去装置	47
図 2.2.5-5	液体および固体サンプルの C-14 分析に使用した装置のレイアウト	50
図 2.2.5-6	樹脂サンプルの C-14 分析に使用した装置のレイアウト	50
図 2.2.5-7	$^{14}\text{CO}_2$ の回収用樹脂の燃焼 / 酸化装置	50
図 2.2.5-8	$^{14}\text{CO}_2$ の回収用樹脂の再生装置	51
図 2.2.5-9	Speranzini and Buckley (1981) が示した排ガス・システムを備えた焼却装置の概略図	55
図 2.2.6-1	DARWIN-CESAR パッケージ	62
図 2.2.6-2	DARWIN-CESAR の適格性確認の状態	64
図 2.2.7-1	燃焼および CO_2 吸収システムの概要	75
図 2.2.8-1	試験概要	84
図 2.2.8-2	メタノール溶液における放射能濃度の変化	84
図 2.2.8-3	想定されるメタノール分解反応	85
図 2.2.8-4	各溶液の有機形 C-14 無機化率および除去率	85
図 2.2.8-5	廃棄体パッケージにおける光触媒材設置方法	86
図 2.2.9-1	分解割合の比較	89
図 2.2.9-2	有機 C-14 の分解効率に及ぼす有機 C-14 濃度の影響	90
図 2.2.9-3	有機 C-14 の分解効率に及ぼす線量率の影響	91
図 2.2.9-4	分解効率に及ぼす有機物形態の影響	91
図 2.2.9-5	分解効率に及ぼす地下水の影響	92

図 2.2.9-6	廃棄体中の有機 C-14 濃度の典型的な計算結果	93
図 2.2.10-1	オートクレーブ実験における炭酸塩形成を示す X 線回折図	98
図 2.2.11-1	処分施設での想定環境条件と炭素とジルコニウムの酸化還元-pH 線図	103
図 2.2.11-2	ホット試験における有機炭素の経時変化と各有機物の存在割合	104
図 2.2.13-1	PWR 燃料集合体における C-14 形成量の計算値：燃料棒内の C-14 の比率	111
図 2.2.13-2	PWR 燃料棒における C-14 形成量：主な形成モードの分析	111
図 2.2.13-3	PWR 燃料棒における C-14 形成量：燃料タイプと不純物含有量の影響	112
図 2.2.13-4	PWR 燃料における C-14 形成：UO ₂ 燃料と MOX 燃料に関する様々な計算結果	113
図 2.2.13-5	PWR 燃料内の C-14 形成量：計算および測定データ	114
図 2.2.13-6	PWR 燃料棒のジルカロイ被覆材内の C-14 形成量：計算値と測定値の比較	114
図 2.2.14-1	腐食試験の試験片材料の概念図	120
図 2.2.14-2	腐食速度データ採取試験 試験装置概念図	120
図 2.2.14-3	分極抵抗法と重量法による腐食速度の比較	121
図 2.2.14-4	各種金属材料の腐食速度	122
図 2.2.14-5	C-14 浸出試験結果と腐食試験結果から計算した C-14 浸出速度との比較	124
図 2.2.15-1	ドリッグ施設のトレンチおよびヴォールトのレイアウト。DRINK 格子を上にかけたもの (BNFL, 2002g)	133
図 2.2.15-2	ドリッグ施設のトレンチの DRINK モデル・セルに関する pH の変動	134
図 2.2.15-3	ドリッグ施設のトレンチの DRINK モデル・セルに関する酸化還元ポテンシャル (pe) の変動	134
図 2.2.15-4	ドリッグ施設のトレンチの DRINK モデル・セルに関する酢酸濃度の変動	135
図 2.2.15-5	ドリッグ施設のトレンチの DRINK モデル・セルに関する方解石 (CaCO ₃ 析出) 濃度の変動	135
図 2.2.15-6	ドリッグ施設のトレンチの DRINK モデル・セルに関する水性種として存在する C-14 の変動	136
図 2.2.15-7	ドリッグ施設のトレンチの DRINK モデル・セルに関する気体種として存在する C-14 の変動	136
図 2.2.15-8	ドリッグ施設のトレンチの DRINK モデル・セルに関する固体種として存在する C-14 の変動	137
図 2.2.15-9	セルロース内の当初形態から生成物の可動相と固定相への C-14 の再分配。トレンチに関する DRINK モデル・セルの例	137
図 2.2.15-10	セルロース内の当初形態から生成物の可動相と固定相への C-14 の再分配。トレンチに関する DRINK モデル・セルの例	138
図 2.2.15-11	同位体分離のないケース (記号) と分離の可能な最大レベルのケース (線) における炭素含有相の C-14 含有量の計算値の比較	138
図 2.2.16-1	2003 年の遮蔽を伴わない中レベル廃棄物インベントリに基づいた、SMOGG と GAMMON の活性気体生成率の比較	149

表 目 次

表 2.2.1-1	パラメータ	7
表 2.2.1-2	解析結果のまとめ	12
表 2.2.3-1	モールスレーベン処分場内の様々な処分区域に存在する C-14 のインベントリ [Bq]	25
表 2.2.3-2	レファレンス・ケースとそのバリエーションにおける C-14 のインベントリ [Bq]	26
表 2.2.3-3	ニアフィールド内の析出相，溶解相および気相中の C-14 (炭酸塩 / CO ₂) の分布 (単位は Bq)	27
表 2.2.3-4	溶存 ¹⁴ CH ₄ を用いた放射線被ばく量の計算に使用されるパラメータ	30
表 2.2.3-5	水中輸送の際に放出される ¹⁴ CH ₄ による放射線被ばく量	30
表 2.2.3-6	経口摂取による比放射能量，消費量および年間線量率	33
表 2.2.4-1	気相及び液相中の有機 / 無機炭素の割合	35
表 2.2.4-2	各試料から放出された液相中の有機炭素化学形態	36
表 2.2.6-1	50GWd/t の燃料における C-14 の形成	66
表 2.2.6-2	AFA-2G 900MWe の集合体に含まれる C-14 の質量	67
表 2.2.6-3	50GWd/t の UO _x 燃料に関するいくつかの重要な IAP の放射能の強さ	68
表 2.2.7-1	黒鉛反射体から採取された 10 点のサンプルの測定に基づく有機および無機 C-14 の分率 - 再現性測定値を含む (バックグラウンド分は差し引かれている)	79
表 2.2.11-1	コールド試験における 14 ヶ月後の液相中の有機炭素比率	104
表 2.2.12-1	実ハル浸出液の分配係数	107
表 2.2.12-2	照射ステンレス浸出液の分配係数	107
表 2.2.12-3	有機 C-14 の各鉱物に対する分配係数	107
表 2.2.14-1	腐食試験条件	119
表 2.2.14-2	C-14 浸出試験条件	123
表 2.2.14-3	浸出試験結果	123
表 2.2.15-1	C-14 / C-12 の分離係数	132
表 2.2.16-1	閉鎖後段階における C-14 を含むメタンの許容可能な生成率	142
表 2.2.16-2	C-14 を含む廃棄物：廃棄物タイプ・カテゴリー別 (1998 年のインベントリ)	145
表 2.2.16-3	処分場の操業と閉鎖の時期および条件	147

第1章 はじめに

本資料は、2003年10月27～28日に、原環センターとNagraの共催により、スイスのヴェッティンゲンのNagra事務所において開催された「処分場環境におけるC-14の放出および移行に関するワークショップ」について、Nagraが発行した報告書（INTERNER BERICHT 04-03）を基に、翻訳したものをまとめた。また、その他資料として、Nagraの報告書、ワークショップに用いたOHP集及び、C-14の関連文献を添付した。

第2章 処分場環境におけるC-14の放出および移行に関するワークショップ

2.1 開催主旨

2.1.1 序

本ワークショップ「処分場環境におけるC-14の放出および移行に関するワークショップ」は、2003年10月27～28日に、原環センターとNagraの共催により、スイスのヴェッティンゲンのNagra事務所において開催されたものである。このワークショップの目的は、様々な廃棄物(使用済み燃料、燃料被覆材、燃料集合体構造材、中性子によって放射化された炉心材料および樹脂)に含まれるC-14の化学状態に関し検討すること、さらには処分場環境におけるC-14の放出、収着および移行評価に関する問題を検討することにあった。

本ワークショップにおいては合計17件の報告がなされたが、この会議録にはそのうちの15件の論文を収録した。これらの論文は本ワークショップによる査読を受けたものではない。このため本報告集は、非公式な形とならざるを得ないが、それでも本ワークショップの会議録を迅速に刊行することには、大いに意義があると考えている。これは本ワークショップで取り扱われているテーマが急速な進展を示している分野にもかかわらず、関連文献が限られているためである。以下に示すのは、我々が討議期間中に作成した議事メモに基づいてまとめた重要点である。もちろん、これらは議論に対する我々の私見を交えたものとならざるを得ないが、これらの要約が本報告書の読者に役に立つものと信じている。これらの要約は、発表された研究の概要を示すことを目的としているのではなく、むしろ討議において参加者が最重要な課題として提起した問題を記録しておくことを目的としたものである。このような指摘が、未だ解決されていない最重要課題の解明に向けてのさらなる取り組みに繋がることを期待する。

2.1.2 討議された主な問題のまとめ

本ワークショップで報告された研究内容は広範な領域にわたり、その中には様々なタイプの廃棄物におけるC-14のインベントリの計算および測定、放出されたC-14の化学形態測定、様々な化学形態で放出されたC-14の収着、処分場の安全評価における液相および気相中のC-14の移行挙動のモデル化などが含まれている。以下にいくつかの重要点を挙げる。

- 様々な廃棄物におけるC-14の濃度の問題に関する議論においては、各種廃棄物におけるC-14のインベントリおよび化学形態を直接的に測定する必要性に加えて、中性子放射化物におけるC-14の生成量の評価における種々の核反応生成経路の慎重な考慮の必要性が論じられた。
- 金属の還元雰囲気での腐食におけるC-14の放出に関する様々な研究報告では、還元雰囲気での放出速度が極めて低いことが明らかにされた。安全評価モデルにおいてこうした低い放出速度を考慮すると、C-14インベントリの大部分は放出が起きる前に崩壊してしまうことが期待できる。したがって、性能評価において過度に保守的な放出速度を用いる代わりに、この放出速度をより詳細に求めることが重要である。
- 様々な放射化金属およびその他中レベル廃棄物から放出されるC-14の化学的な形態の問題に関して最近得られた最も重要な成果の一つは、放射化金属の腐食に伴って放出されるC-14が、無機C-14に比べて有機C-14の比率が高いとされる調査結果が得られたことである。この有機C-14はカルボン酸、アルコールおよびアルデヒドなどの小さな有機分子がほとんどであることも同時に明らかにされた。それに伴って、これらの分子が最終的にどのような化学種をたどるかという問題に関して様々な議論が交わされた。処分場の安全評価モデルの入力情報として、これら化学種のC-14の収着をいかに取り扱うべきか、あるいは、これらの分子は、最終的に微生物によりCO₂に酸化されるのか、CH₄に還元されるのかという問題が、重要な論点であった。

C-14の収着特性に関しては、小さな有機分子は収着性を考慮することにより、C-14の移行期間中においてかなりの崩壊を見込める可能性がある。C-14の化学形については、CO₂に酸化されたC-14はアルカリ環境下で方解石(カルサイト)として沈殿することにより効果的に遅延されると考えられる。しかし、メタンへと還元されたC-14ははるかに速く移行する可能性もある。ただしその場合でも、地表環境下では微生物によるCO₂への酸化が起こることを考慮する必要がある。安全評価において、C-14の移行をより現実に近い形で取り扱うためには、モデルの開発や実証データの取得に向けて更なる努力が必要である。

処分場環境におけるC-14の放出および移行に関するワークショップ

最終プログラム - 日程 -

10月27日、月曜日

08:15 Hotel du Parcにてピックアップ

08:45 参加者の歓迎および紹介 L. Johnson、Nagra

セッションI 性能評価におけるC-14の取り扱い

09:00 放射性廃棄物処分の性能評価におけるC-14の効果 T. Tochiyama、東北大学

09:30 オパリナス粘土セーフティケースにおけるC-14の挙動 L. Johnson、Nagra

10:00 モールスレーベン最終処分場の長期安全評価におけるC-14の放出および移行の取り扱い U. Noseck、GRS
M. Niemeyer、Colenco

10:30 休憩

セッションII 廃棄物におけるC-14の化学的な形態

11:00 放射化金属から放出されたC-14の化学的な形態に関する研究 M. Sasoh、株式会社東芝

11:30 使用済みイオン交換樹脂におけるC-14の測定方法 K. Stenström、Lund大学

12:00 昼食

13:30 使用済み燃料におけるNおよびC-14の含有量 P. Marimbeau、CEA

14:00 スウェーデンの原子炉から取り出した黒鉛反射材における有機および無機C-14の測定 Å. Magnusson、Lund大学

14:30 廃棄物パッケージにおける有機C-14の光触媒による分解の研究 S. Kaneko、RWMC

15:00 休憩

セッションIII ニアフィールドにおけるC-14の挙動および化学状態

15:30 照射条件下におけるC-14の化学形態に関する基礎研究 K. Noshita、株式会社日立製作所

16:00 処分場環境における炭素の相互作用 B. Kienzler、FZK-INE

16:30 有機C-14の埋設環境下での無機化（アルカリ加水分解） M. Sasoh、株式会社東芝

17:00 討議

17:30 解散

19:30 ワークショップ夕食 –レストラン Pavillon

10月28日、火曜日

08:00 Hotel du Parcにてピックアップ

セッションIV C-14の移行

08:30	コンクリート緩衝環境における石灰石によるC-14の炭酸塩への取り込み	I. Pointeau, CEA
09:00	放射化金属から放出されるC-14の分配係数に関する研究	M. Sasoh, 株式会社東芝
09:30	C-14の生成源の評価およびブーム粘土中のC-14標識化重炭酸塩の移行挙動	J. Fernandez Lopez, Belgonucleaire, H. VanHumbeeck, NIRAS
10:00	休憩	
10:30	還元雰囲気アルカリ条件下での放射化金属中のC-14の移行	N. Kogawa, NDC
11:00	微生物が活動するLLWサイトにおけるC-14の分配と移行のモデル化	J. Small, BNFL
11:30	放射性廃棄物処分場におけるC-14含有ガスのソース・タームの開発を目的とした新しいガス生成モデルの適用	S. Vines, NIREX
12:00	討議	
12:30	閉会	

2.2 会議内容

ここでは、Nagra報告書（INTERNER BERICHT 04-03；添付資料1）に記載された論文について、翻訳したものを以降にまとめた。ただし、「2.2.1放射性廃棄物処分の安全評価におけるC-14の影響」は、本報告書のみ記載である。

2.2.1放射性廃棄物処分の安全評価におけるC-14の影響

朽山 修（東北大学） 金子 悟、田辺博三（原環センター）

(1) 背景

日本の放射性廃棄物は、その発生元により、高レベル廃棄物、TRU核種を含む廃棄物、発電所廃棄物（高レベル廃棄物、低レベル廃棄物、極低レベル廃棄物）、ウラン廃棄物、RI研究所等廃棄物等に分類され、含まれる放射能濃度、性状に応じて、浅地中処分（トレンチ処分、コンクリートピット処分）50mから100mの一般的な地下利用に対して余裕のある深度への処分、地層処分などの処分方法が考えられている。

図2.2.1-1は、これらのうちC-14を多く含む廃棄物とそのC-14インベントリを示したものである。特にC-14インベントリの高い廃棄物は、余裕深度処分対象の高レベル廃棄物¹⁾と地層処分対象のTRU廃棄物²⁾でありそのC-14インベントリは、浅地中処分対象の低レベル放射性廃棄物³⁾のC-14インベントリより4桁高い。このことから、高レベル廃棄物及びTRU廃棄物の安全評価を行う上で、C-14の影響は十分に考慮する必要があると考えられる。

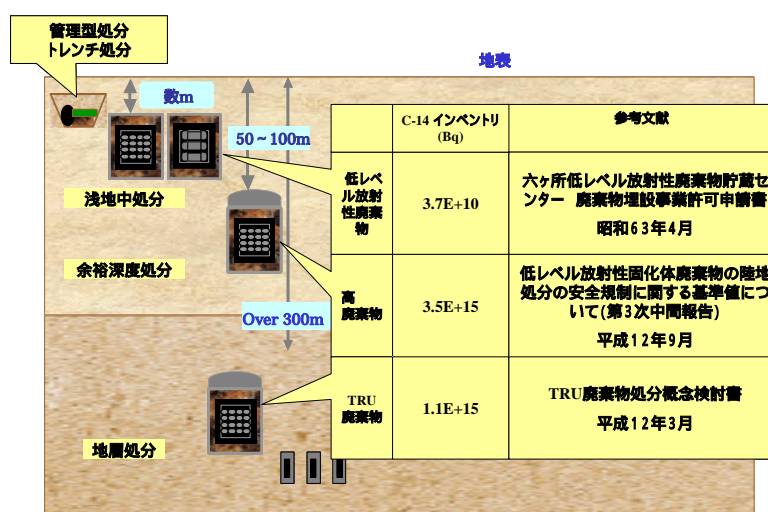


図 2.2.1-1 安全評価に用いられている各廃棄物の C-14 インベントリ

(2) 目的

TRU廃棄物のうち、C-14 を特に多く含むのは、廃ジルカロイ被覆材（ハル）およびSUS やインコネルからなるエンドピースである。本報告では、「TRU廃棄物処分概念検討書」²⁾ に記されているハルのC-14 インベントリを対象として、設定されている解析パラメータ（浸出期間、天然バリアの透水係数、セメントの分配係数）に幅を持たせた場合の被ばく線量を算出し、安全評価におけるC-14 の影響を考察した。

(3) 評価条件の設定

a. 設定パラメータ

TRU 廃棄物の安全評価では、処分場閉鎖後、地下水が浸入し放射性核種が溶出するとされる。この際、ハルおよびエンドピースからの浸出は徐々に起こり、その他の材料からの浸出は瞬時に起こるものと仮定される。この後核種は緩衝材中を拡散により移行した後、掘削影響領域を経て天然バリア中を収着遅延を受けながら移流拡散により移動し、生物圏に至るとするとされる。

C-14 含有ハルの安全評価において検討したパラメータは、廃棄体から C-14 の浸出速度、天然バリアの透水係数、セメントおよび岩に対する C-14 の分配係数で、これらを表 2.2.1-1 に示すように設定した。

表 2.2.1-1 パラメータ

パラメータ		既存の検討 ²⁾	感度解析設定	
C-14 インベントリ	ハル（酸化被膜）	1.3 × 10 ¹⁴ Bq		
	ハル（母材）	4.9 × 10 ¹⁴ Bq		
廃棄体からの 浸出期間			一定放出モデル	1/2 乗則モデル
	ハル(酸化被膜)	瞬時放出	400 年	20 万年
	ハル(母材)	7600 年	22,000 年	6.8 × 10 ⁸ 年
天然バリアの透水係数		10 ⁻⁹ m/s	10 ⁻¹⁰ m/s, 10 ⁻⁸ m/s, 10 ⁻⁷ m/s	
セメント系材料の分配係数(C-14)		0.1ml/g	10ml/g, 100ml/g, 500ml/g	

b. 廃棄体からの浸出率

ハルにおける C-14 のインベントリについては、原子炉中で照射を受け再処理の前処理工程を経たハルは、もはや均一とはみなされないので、酸化被膜と母材より成ると考えそれぞれに対してインベントリを設定した。

廃棄体（酸化被膜と母材）からの浸出期間として既存の検討の欄に示されているのは、「TRU廃棄物処分概念検討書」²⁾で用いられた条件で、酸化被膜からの浸出は瞬時に起こり、残りの母材からの浸出は全てが浸出されるまでに 7600 年かかるというものである。これに対して本検討では、実際に放射化されたハルを用いた C-14 の浸出試験の結果から算出される浸出期間⁴⁾を採用した。設定した浸出期間は、C-14 の浸出試験結果に対する 2 通りのフィッティングから算出したもので、初期の大きな浸出速度を採用した一定放出モデルと、酸化被膜が形成されることによりそこからの浸出挙動が拡散律則となるという考えに基づく 1/2 乗則モデルから得られたものである。

各浸出ケースを用いた際の C-14 の廃棄体からの浸出速度の時間変化を図 2.2.1-2 に示す。

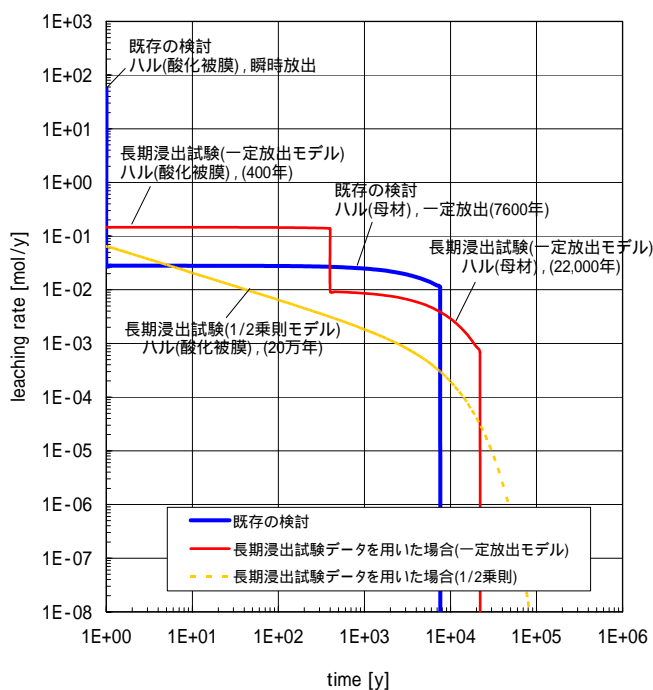


図 2.2.1-2 C-14 の浸出率

既存の検討の場合には、ハル（酸化被膜）からの放出は瞬時に起こるとしているため、時間ゼロのところでハル（酸化被膜）に含まれる C-14 は全て放出され、その後の水平線は C-14 がハル（母材）から 7600 年間にわたって毎年一定量だけ放出されることを示している。一定放出モデルは、ハル（酸化被膜）に含まれる C-14 が 400 年間、毎年一定量放出される。その後ハル（母材）からの C-14 浸出が支配的となり、22000 年まで一定速度で放出されるが、C-14 が半減期 5730 年で射能の減衰するため、浸出率が低下している。1/2 乗則モデルでは、C-14 がハル（酸化被膜）から放出されるが、浸出期間が 200,000 年と非常に長いため、最終的には浸出率は C-14 の放射エネルギーの減衰により支配されている。

(4) 結果

a. 浸出期間の被ばく線量への影響

浸出期間の違いによるハル（酸化被膜）からの被ばく線量評価結果を図 2.2.1-3 に示す。

図は、天然バリアの透水係数を 10^{-9} m/s および 10^{-10} m/s にし、セメントおよび岩への分配係数を 0.1 ml/g とした場合である。

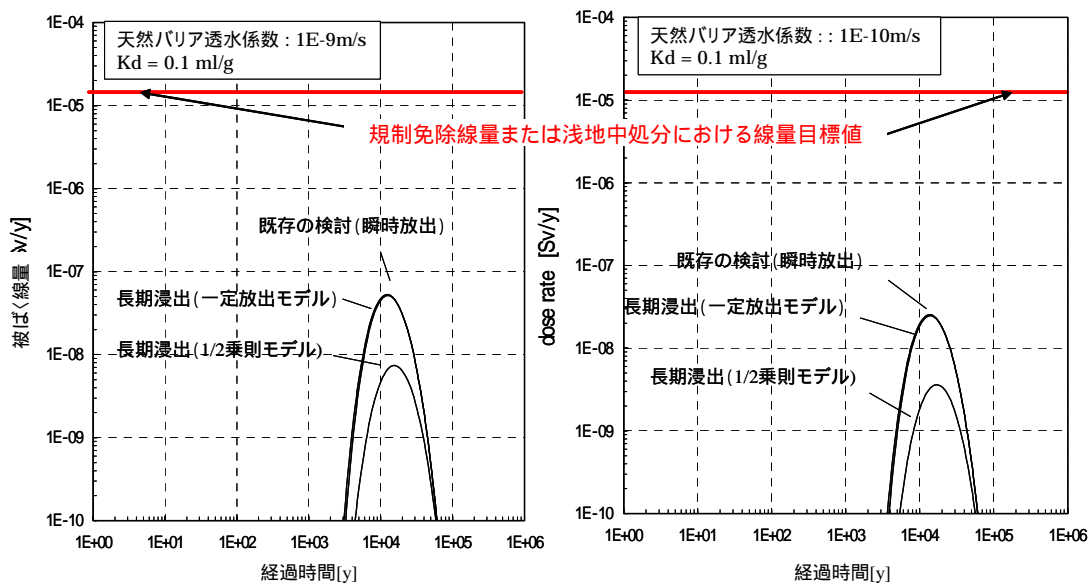


図 2.2.1-3 浸出期間の違いによる被ばく線量結果 - ハル（酸化被膜） -

図から、既存の検討と一定放出モデルの場合での最大被ばく線量には差がなく、1/2 乗則モデルの場合は、それらに比べ低い結果となること、いずれの場合も与える線量は、浅地中処分における線量目標値である $10 \mu\text{Sv/y}$ に比べてはるかに低いことがわかる。

図 2.2.1-4 は同様の条件での、浸出期間の違いによるハル（母材）からの被ばく線量評価結果である。図には、天然バリアの透水係数を 10^{-9} m/s および 10^{-10} m/s にした場合の結果を示している。図から、既存の検討の場合での最大被ばく線量が最も高く、一定放出モデルの場合、1/2 乗則モデルの場合の順に低い結果となることがわかった。すなわち、ハル（母材）からの放出では、放出期間が長期にわたる（一定放出モデルでの C-14 の放出期間は 22,000 年）ことから、C-14 の放射エネルギーの減衰の効果が現れている。

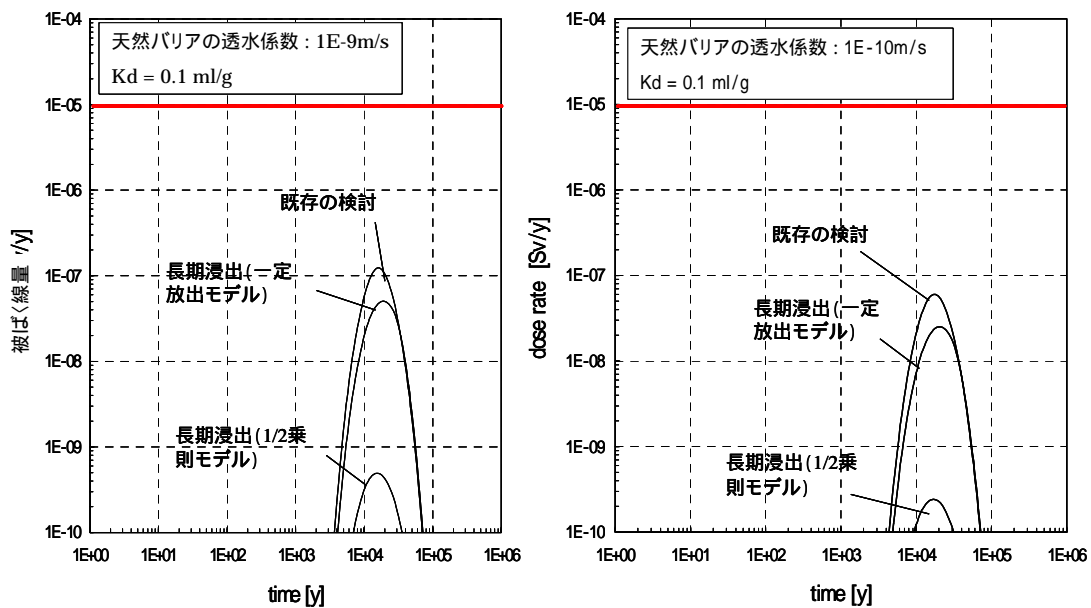


図 2.2.1-4 浸出期間の違いによる被ばく線量結果 - ハル（母材） -

b. 天然バリアの透水係数の被ばく線量への影響

透水係数が高くなるともたらされる被ばく線量は大きく異なる。図 2.2.1-5 は、ハル（酸化被膜 + 母材の両方）からもたらされる被ばく線量を透水係数 10^{-8} m/s の場合および 10^{-7} m/s の場合について評価した結果を示したものである。

図よりわかるように天然バリアの条件が悪く透水係数が 10^{-7} m/s 程度になると、もたらされる線量は、既存の検討の場合や一定放出モデルの場合について $10 \mu\text{Sv/y}$ を超えるものとなる。これは C-14 が初期にハル（酸化被膜）から速やかに放出されるとしているため、これが十分な減衰を受けずに生物圏に運ばれるためである。

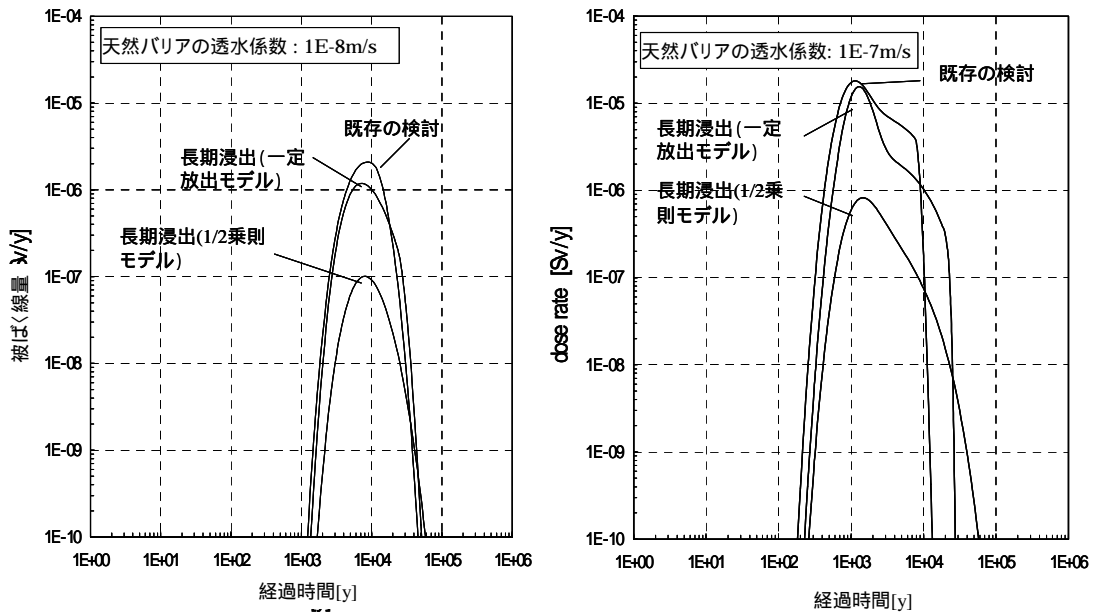


図 2.2.1-5 被ばく線量に与える透水係数の影響 - ハル（酸化被膜 + 母材） -

c. 分配係数の被ばく線量への影響

分配係数の違いによるハル（酸化被膜 + 母材）の被ばく線量評価結果を図 2.2.1-6 に結果を示す。いずれの場合にも分配係数が高いほどもたらされる線量は低くなるので、C-14 の化学種分布をより詳しく求め、化学種に応じて分配係数を与えることにより、より信頼性の高い評価を行うことができることがわかる。

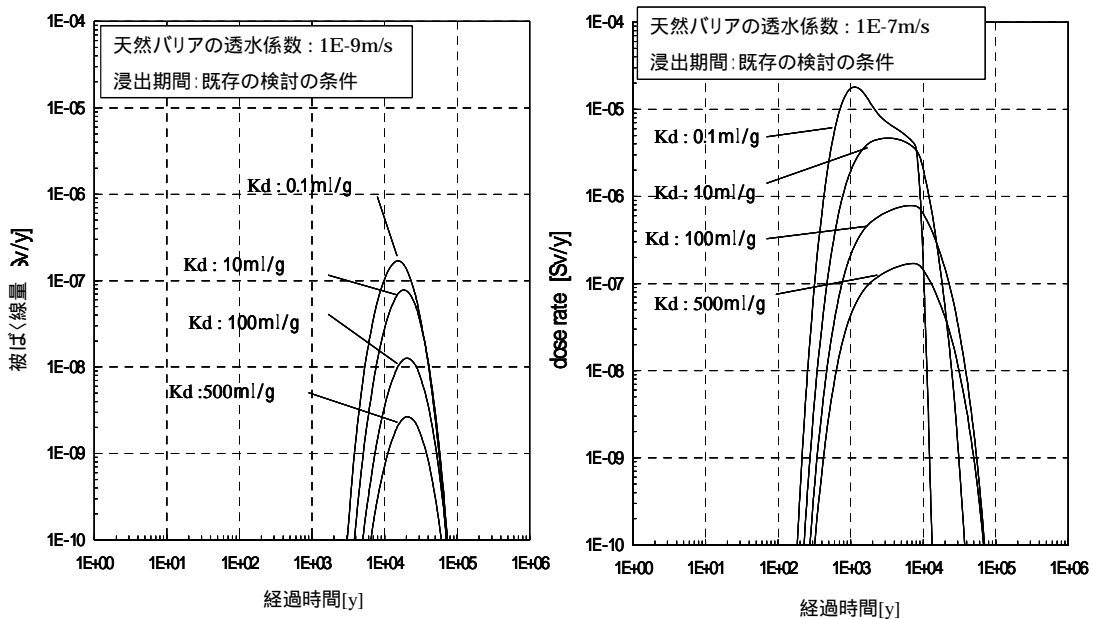


図 2.2.1-6 分配係数の違いによる被ばく線量結果 - ハル（酸化被膜 + 母材） -

(3) まとめ

以上の検討析結果をまとめたのが表 2.2.1-2 である。

表 2.2.1-2 解析結果のまとめ

	天然バリア 透水係数	廃棄体からの浸出率		セメント系材料 の分配係数 (C-14)	C-14 (μS/y)	
		ハル(酸化皮膜)	ハル(母材)			
case01	1E-9m/s	(既存の検討) 瞬時放出	(既存の検討) 一定放出 7,600年	既存の検討 0.1ml/g	1.7E-07	
case02		(長期試験) 一定放出モデル 400年	(長期試験) 一定放出モデル 22,000年		9.2E-08	
case03		(長期試験) 1/2乗則モデル 20万年	(長期試験) 1/2乗則モデル 6.8E+8年		7.9E-09	
case04	1E-7m/s	(既存の検討) 瞬時放出	(既存の検討) 一定放出 7,600年		1.8E-05	
case05		(長期試験) 一定放出モデル 400年	(長期試験) 一定放出モデル 22,000年		1.5E-05	
case06		(長期試験) 1/2乗則モデル 20万年	(長期試験) 1/2乗則モデル 6.8E+8年		8.2E-07	
case07	1E-8m/s	(既存の検討) 瞬時放出	(既存の検討) 一定放出 7,600年		2.1E-06	
case08		(長期試験) 一定放出モデル 400年	(長期試験) 一定放出モデル 22,000年		1.2E-06	
case09		(長期試験) 1/2乗則モデル 20万年	(長期試験) 1/2乗則モデル 6.8E+8年		1.0E-07	
case10	1E-10m/s	(既存の検討) 瞬時放出	(既存の検討) 一定放出 7,600年		8.2E-08	
case11		(長期試験) 一定放出モデル 400年	(長期試験) 一定放出モデル 22,000年		4.5E-08	
case12		(長期試験) 1/2乗則モデル 20万年	(長期試験) 1/2乗則モデル 6.8E+8年		3.8E-09	
case13	1E-9m/s	(既存の検討) 瞬時放出	(既存の検討) 一定放出 7,600年		10ml/g	7.8E-08
case14					100ml/g	1.3E-08
case15					500ml/g	2.7E-09

この結果より、もたらされる最大被ばく線量が、当面の線量目標値 10 $\mu\text{Sv}/\text{y}$ を超えるのは、設定する浸出期間が短く、透水係数が大きく、分配係数が低いという悪条件が重なったときのみであることがわかる。これらの条件はいずれも、浸出機構、天然バリアの透水機構、収着分配機構などについて十分な理解が得られておらず、保守的な仮定を用いていることによりもたらされている。わが国の幅広い地質環境に柔軟に対応するためには、被ばく評価に大きな影響を及ぼす因子（浸出率、分配係数）に着目し、C-14 の浸出挙動、化学種分布、分配挙動等の現象を正確に把握することにより、より信頼性の高い安全評価を行い、さらには行おうとしている処分方法が安全性を十分担保するものであることを示すことができると考えられる。

<参考文献>

- 1) 低レベル放射性固化体廃棄物の陸地処分の安全規制に関する基準値について
(第3次中間報告)平成12年9月
- 2) TRU 廃棄物処分概念検討書 平成12年3月
- 3) 六ヶ所低レベル放射性廃棄物貯蔵センター 廃棄物埋設事業許可申請書
昭和63年4月
- 4) Takashi Yamaguchi, Susumu Tanuma, etc. "A Study on Chemical Forms and Migration Behavior of Radio nuclides in Hull wastes".1999 ICM

2.2.2 オパリナス粘土内の使用済み燃料、高レベル廃棄物および長寿命中レベル廃棄物処分場の安全評価におけるC-14の挙動

L. Johnson and B. Schwyn (Nagra)

(1) 序文

Nagraは過去10年間にわたって、オパリナス粘土層中に、使用済み燃料(SF)、再処理で生じた高レベル廃棄物(HLW)および長寿命中レベル廃棄物(ILW)を收容することを目的とした処分場概念の開発に当たってきた。3つの主要な側面、すなわち(i)地質学的な理解、(ii)処分場の設計、そして(iii)長期的な安全評価を組み込んだ完全な包括的研究がようやく完了したところである。本研究は、詳細サイト調査が実施されたZürcher Weinland地方の特定の母岩を対象とした立地の実現可能性の実証を行うものである。放射線学的影響の計算結果は、選択された処分システムの安全対策説明書を構成するいくつかの論拠の一つとなっており、これによって当該処分場が安全面からみても実現可能であることが示されている(Nagra 2002a)。

性能評価の計算は、Nagra(2002a)に記された方法に従って実施された。本研究では、処分場システムの経時的な変化に関する定性的および定量的な解析に基づき、「レファレンス・シナリオ」と「レファレンス・ケース」が定義され、さらに処分場システムの経時的な変化において生じる可能性のあるその他の経路を調査するための一定の代替ケースが設定される。レファレンス・シナリオは、人工バリアが設計された通りの機能を果たし、オパリナス粘土が、水理地質学的および地球化学的な研究の成果によって示された通りに拡散輸送が支配的な媒体であるという仮定に基づいて、処分場システムに予想される挙動を示すものである。処分場システムの構成要素とは見なされない生物圏は、人間の挙動および食習慣に関する保守的な仮定に従い、おおむね現在の条件に基づいたものとして設定した。レファレンス・ケース(特定の概念的な仮定とパラメータ値を加えてレファレンス・シナリオを実行したもの)におけるSF/HLW向けの炭素鋼キャニスタの寿命は1万年であり、キャニスタが破損した後の地下水および放射性核種の輸送においては、ニアフィールド内では水中拡散が、オパリナス粘土内では水中拡散/移流が支配的になる。

図2.2.2-1に、3つの廃棄物タイプのそれぞれについて、レファレンス・ケースに基づき、時間の関数として計算された年間個人線量を示した。ここから、C-14がレファレンス・ケー

スにおける最も重要な放射性核種の一つであることが見て取れる(ただしその線量は規制限度を数桁下回っている)。この評価におけるC-14の重要性は、放出率、放出の際の種形成、さらには様々な形態の炭素の易動性に関する具体的な仮定に基づくものである。さらに、オパリナス粘土処分システムに関する概念モデルの不確実性評価によって、揮発性のC-14と嫌気性金属腐食によって生じる水素の共輸送を検討する代替評価ケースが生み出される。以下において、基礎となるデータと関連する不確実性に加えて、上述した側面について詳しく検討する。

(2)レファレンス・ケースにおけるC-14の挙動

図1に示されている通り、SFとILWの場合、C-14からの線量はその他の放射性核種からの線量よりも早い段階で発生し、有機C-14に由来するものである。しかしHLWの場合には、C-14による線量寄与は存在しない。以下の部分において、様々な廃棄物におけるC-14インベントリに関する証拠および仮定や、放出および輸送モデルに関する簡略な説明を通じて、こうした結果が得られた理由について検討する。

(3)様々な廃棄物タイプに含まれるC-14のインベントリ

SFおよびSF集合体物質

SFの場合、C-14は燃料マトリクス、ジルカロイ被覆材およびステンレス鋼合金の集合体構成材における照射後に、主として $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ 反応の結果として生じる。また UO_2 燃料マトリクスの場合、 $^{17}\text{O}(n, \alpha)^{14}\text{C}$ 反応からも少量の寄与が生じる。多数の研究によって示されたデータの批判的な検討に基づいて、照射前段階において UO_2 、ジルカロイおよびステンレス鋼内に仮定される窒素不純物レベルはそれぞれ25、80および800 ppmである。これらの物質中でのC-14の化学状態は、確実にわかっているわけではない。SF自体に関しては、公表されている限られた数の放出研究によれば、化学的に見て無機形態のC-14が放出される(すなわち、 CO_3^{2-} として放出される)ものと仮定される(Stroes-Gascoyne et al. 1994を参照)。またジルカロイと鋼鉄合金の場合、照射済みのジルカロイ(Yamaguchi et al. 1999)と照射済みの炭素鋼(Deng et al. 1997)からは、有機C-14が放出されていることが明らかになっている。これは、「窒素から生じたC-14は様々な金属中に炭化物の形で存在している可能性

が高い」という予想と一致している。これらの仮定および燃料の平均燃焼度に基づき、また BOXERコード (McGinnes 2002) を用いて、C-14インベントリの計算を行った。標準的な使用済み燃料集合体の中には、ほぼ同量の有機C-14と無機C-14が存在すると予想される。Nagra (2002a) には、燃料および集合体物質内の有機C-14と無機C-14のインベントリが示されている。

HLW

ガラス固化されたHLW内に存在するC-14は無機質であり、キャニスタ当たりの存在度は使用済み燃料の場合より3桁低いと仮定される。その根拠となるのは、C-14のほとんどすべては再処理作業の際に気化し、気体廃棄物ストリームに合流し、様々な固化ILW生成物中に組み込まれるという考えである。

ILW

Nagra (2002a) に説明されている通り、再処理作業に伴って様々なILW生成物が発生する。無機C-14の主要な発生源はセメント固化された廃棄物に含まれる炭酸バリウムである。また有機C-14は、再処理の際に回収される燃料ハルおよびエンドピースと全面的に結びついている。有機C-14と無機C-14のインベントリは、ほぼ同水準である。

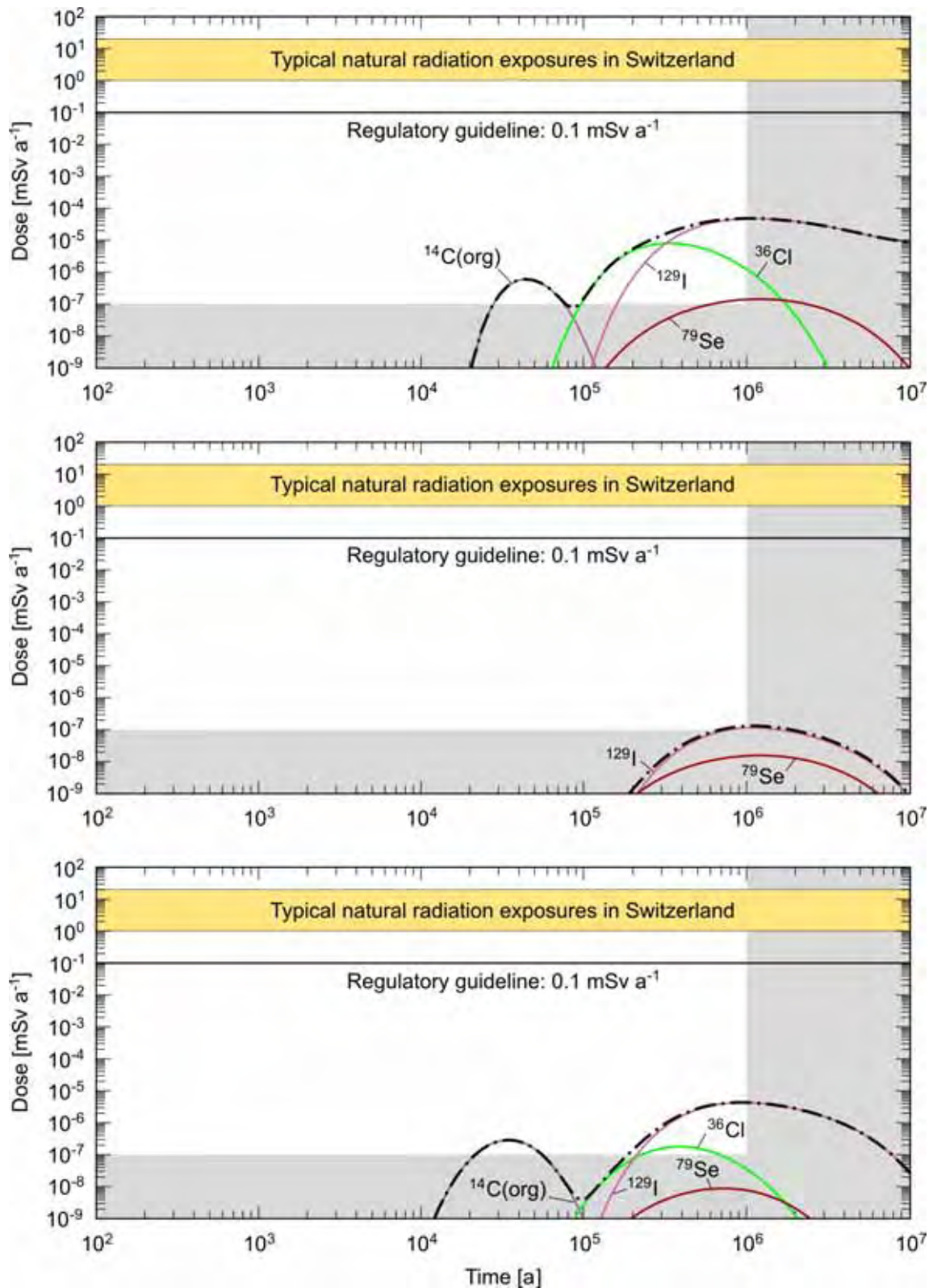


図2.2.2-1：オパリナス粘土内処分場に関するレファレンス・ケースの線量

上図：SF、中図：HLW、下図：ILW

SFおよびILWからの^{C-14}の放出

SFの場合、C-14の10%は、照射の際に酸化物マトリクスから放出されるものと仮定される。この物質は、ジルカロイの封じ込め機能が仮定されていない場合には、SFキャニスタの破損の直後に無機形態で放出されると考えられる (Johnson and McGinnes 2002)。またジルカロイ自体は、Yamaguchi et al. (1999) の調査結果によれば、キャニスタの破損後に、酸化物の膜内の物質と関連した形で、そのC-14インベントリの20%を有機形態で放出すると仮定される。残りのC-14は、腐食の結果として 10nm a^{-1} の比率で、また有機C-14の形でジルカロイからゆっくりと放出されるものと仮定される。

ILWの場合、処分場が閉鎖されてから100年後に、あらゆるILWタイプからすべての放射性核種がセメント質のニアフィールドの間隙水内に放出されるものと仮定される。このことは、ジルカロイ内に存在する(有機形態で放出されると仮定されている)C-14にも当てはまる。ジルカロイから100%の即時放出が生じるという仮定は、ジルカロイの腐食率がきわめて低いことを考えると、明らかに保守的なものである(すなわち、上述のSFのケースで説明したように、腐食に基づいた放出モデルを利用することは正当化されよう)。現在のモデルが採用された理由は、もっぱらニアフィールドのILWのモデル化を単純化することにある。

ニアフィールドおよびオパリナス粘土内での^{C-14}の化学的な保持

SFが定置される坑道のニアフィールド(ベントナイトがSFキャニスタを取り囲んでいる)では、放出されたC-14はベントナイト緩衝材とオパリナス粘土中を拡散輸送される。有機C-14の場合、ベントナイト内でもオパリナス粘土内でも収着は生じないものと仮定される。ジルカロイ被覆材から20%が即時放出されるという先に述べた仮定と組み合わせると、これによって~5万年後には線量のピーク値が得られる(図1)。無機C-14の場合は逆に、ベントナイトとオパリナス粘土内で、ある程度の遅延を受ける。この遅延は、ベントナイトとオパリナス粘土中に存在する方解石の表面近くの炭酸塩による同位体希釈によって生じるものである。安全評価計算において、これらの保持は収着係数(ベントナイトの K_d 値は $2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 、オパリナス粘土の K_d 値は $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)として表される。ベントナイトにおける保持は、どちらかといえば限定的なものであるため、ベントナイト内での輸送の遅延にはほと

んど役に立たないものの、オパリナス粘土の場合、方解石の含有量が高いためにある程度の遅延が生じることから、母岩内での移動期間中に事実上全面的な崩壊が生じることになる。

ILWの場合は、収着は存在しないという仮定により、やはり有機C-14が約5万年後の線量に寄与している。その一方で無機C-14の輸送は著しく遅延される。これも、オパリナス粘土内の方解石による無機C-14の同位体希釈によるものである。ただし、アルカリ性のニアフィールド間隙水中の不活性炭酸塩と無機C-14の共沈によっても、線量への補足的な寄与が生じる（炭酸塩の溶解度は $2 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ）。

代替シナリオにおけるC-14の挙動

C-14を明示的に取り上げた代替シナリオの中には、有機C-14が揮発性の形態（メタンなど）に転換され、炭素鋼キャニスタ（SFの場合）またはILWに含まれる様々な金属の腐食によって生じたH₂と共に輸送されるという仮定に基づくものも含まれている。この種の転換プロセスが存在することを示す証拠はないが、現時点ではこれを除外することもできない。これらのシナリオでは、揮発性のC-14は、ニアフィールドから気体経路を經由してオパリナス粘土（「目の詰まった密封材」）内を輸送されるか、あるいはアクセス坑道システム（「漏出しやすい密封材」）を通過してその上のWedelsandstein累層へと輸送されるものと仮定されている。気体は、ニアフィールド内の間隙空間内に、さらにはオパリナス粘土、アクセス坑道システム、Wedelsandstein累層中に形成される気体経路の内部および周辺に、蓄積される。また揮発性のC-14は、気体で満たされた間隙空間内で、嫌気性金属腐食や微生物分解によって形成された非放射性気体によって希釈される。

最終的に、気体拡散によって、Wedelsandstein累層から透過度の低い上部封じ込め単位を通じ、マルム統帯水層へと至る揮発性C-14の輸送が生じる。この帯水層において、完全な気体溶解が生じると仮定されている。また、マルム統帯水層を通じた放射性核種の生物圏への輸送は、即時的なものと想定される。溶解した放射性の揮発性種は第四系帯水層の流動する地下水で希釈される。悲観的な立場に立ち、揮発性種の脱気は生じないと仮定される。図2.2.2-2において、現行シナリオについて算出された最大線量の総和をレファレンス・ケースの線量と比較した。

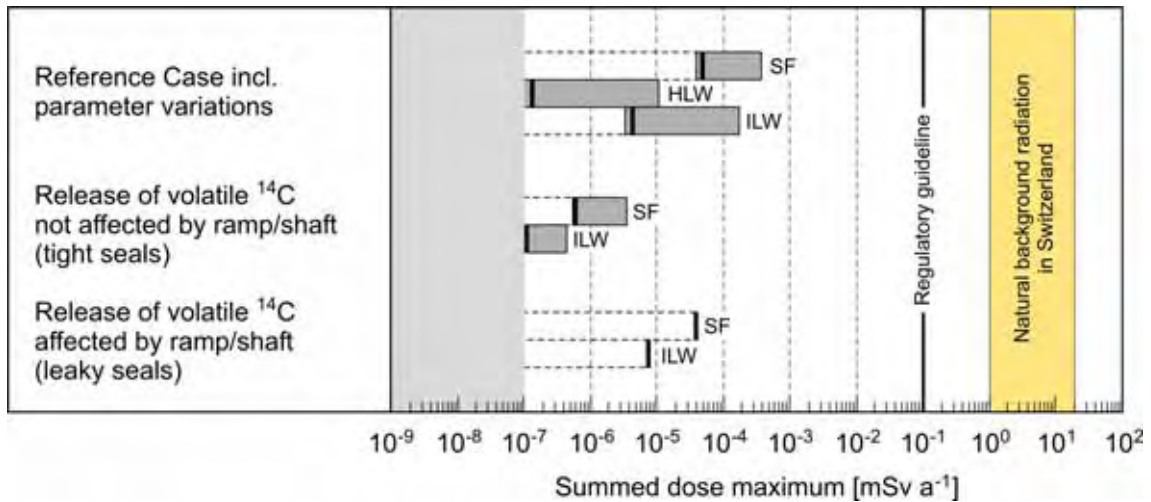


図2.2.2-2：母岩（「目の詰まった密封材」）のみを通過する場合とアクセス坑道システム（「漏出しやすい密封材」）を通過する場合の気体経路沿いの揮発性C-14の放出を考慮したシナリオの概念化に関する最大線量

それ以外の経路による線量への寄与は含まれていない（基本ケースは太線で示されている）。パラメータの変動を含めたレファレンス・ケースの結果も示されている。

「目の詰まった密封材」の場合、Wedelsandstein累層へのゆっくりした破過とそこでの蓄積によってC-14の著しい崩壊が生じるため、線量はレファレンス・ケースよりも低くなる。揮発性C-14の傾斜路/立坑システム（「漏出しやすい密封材」）内での輸送については、線量はレファレンス・ケース内のすべての放射性核種の合計とほぼ同じである。

(4) 揮発性種としてのC-14の母岩内での遅延のない輸送を検討するためのバリエーション

オパリナス粘土の安全対策説明書では、科学的な証拠によって裏づけられた可能性の範囲外と考えられてはいるものの、安全性にとって中心的な特性に想定される混乱に伴う様々な現象に対処する目的で、多様な評価ケースが開発された。これらの「what if(もし~だったら)」ケースの一つにおいて、揮発性種としてのC-14の母岩内での遅延を伴わない輸送が検討されている。この種の気体経路が即時形成されることを科学的に裏付ける証拠はないが、オパリナス粘土の即時的な短絡がかかわるものであることから、安全性にとって中心的な問題に影響を及ぼす可能性がある。この概念化では、「有機C-14は揮発性であり、ニアフィールド内の利用可能な間隙空間が気体で満たされた後に、オパリナス粘土を通じた即時放出につながる連続気体経路が仮想されることによって、その上にあるWedelsandstein累層へと迅

速に漏出する」ともと仮定される。Wedelsandstein累層内での保持は考慮に入れられている。この計算モデルの詳細は、Nagra（2002b）に示されている。

すべての計算において、鋼鉄の腐食率は $1\mu\text{m a}^{-1}$ と仮定されている。オパリナス粘土内の気体透過度は、オパリナス粘土内の輸送特性の不確実性に対応して変動する。これらのケースのすべてで、揮発性のC-14の線量への寄与だけが考慮されている。

またあらゆるケースにおいて、「揮発性種としてのC-14の母岩内での遅延を受けない輸送」という概念化に伴う飲用水の線量の最大値の総和は、SFとILWの両方のケースについて、レファレンス・ケースで計算された線量とほぼ同じである（図1を参照）。ただし線量のピーク値は約1万年早く生じる。

(5)結論

オパリナス粘土内に設置されるSF、HLWおよびILW処分場に関する評価計算によって、算出される線量は線量限度を数桁下回るものの、C-14が線量に著しく寄与することが示されている。無機および有機C-14の種形成や有機C-14の性質の面では、かなり大きな不確実性が残存している。また代替概念化においては、有機C-14の輸送に関するいくつかの悲観的な仮定が立てられた。その例として、人工バリア物質と母岩への収着はないことや、 $^{14}\text{CH}_4$ に完全に転換されることなどが挙げられる。C-14の挙動に関する理解がさらに進めば、将来の評価研究においてこれらの仮定が修正される可能性もある。

参考文献

- Deng, B., T.J. Campbell & D. R. Burris (1997): Hydrocarbon formation in metallic iron / water systems. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1185-1190.
- Johnson, L.H. and D.F. McGinnes (2002): Partitioning of radionuclides in Swiss power reactor fuels. Nagra Technical Report NTB 02-07. Nagra, Wettingen, Switzerland
- McGinnes, D.F. (2002): Model radioactive waste inventory for reprocessing waste and spent fuel. Nagra Technical Report NTB 01-01. Nagra, Wettingen, Switzerland.
- Nagra (2002a): Project Opalinus Clay - Safety Report. Demonstration of disposal feasibility for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate-level waste (Entsorgungsnachweis). Nagra Technical Report NTB 02-05. Nagra, Wettingen, Switzerland.
- Nagra (2002b): Project Opalinus Clay: Models, codes and data for safety assessment. Demonstration of disposal feasibility for spent fuel, vitrified high-level waste and

long-lived intermediate-level waste (Entsorgungsnachweis). Nagra Technical Report NTB 02-06. Nagra, Wettingen, Switzerland.

Stroes-Gascoyne, S., Tait, J.C., Porth, R.J., McConnell, J.L. & Lincoln, W.J. (1994): Release of C-14 from the gap and grain-boundary regions of used CANDU fuels to aqueous solutions. *Waste Management* 14, 385-392.

Yamaguchi, I., Tanuma, S., Yasutomi, I., Nakayama, T., Tanabe, H., Katsurai, K., Kawamura, W., Maeda, K., Katao, H. & Saigusa, M. (1999): A study on chemical forms and migration behaviour of radionuclides in hull wastes. ICEM '99 Conference Proceedings, Nagoya, Japan, Sept. 26-30, 1999, ASME.

2.2.3 モールスレーベン最終処分場の長期安全評価におけるC-14の放出移行の取り扱い

第1部：化学形態と易動性

M. Niemeyer (Colenco)

第2部：溶解度と輸

U. Noseck, D. Becker and A. Rubel (GRS)

J. Wollrath (BfS)

(1)化学形態と易動性

主として短寿命の低/中レベル放射性廃棄物を収容するモールスレーベン放射性廃棄物処分場(ERAM)は、ドイツ北部の古い岩塩・カリ鉱山内に置かれている。現在検討されている閉鎖概念は、最新の技術および安価なコンクリート混合物を用いて岩塩鉱山の大規模な埋め戻しを行うものである。長期的な安全評価に関する中心的なシナリオとして、鉱山の残存開口部へのブラインまたは水の流入が挙げられる。これによって、処分された放射性核種が生物圏へと到達するための輸送媒体が生じる。

鉱山の異なる部分で岩塩が化学的な不均質性を示していることと、様々な物質(主として岩塩、コンクリート混合物、そして不均質な廃棄物)が存在していることによって、廃棄物の周囲の溶液の化学的な状態を予測することが困難になっている。

廃棄物内のC-14の量は膨大である($3.3 \cdot 10^{12}$ Bq, 20g)。このためC-14の易動性と、それがどのような比率で放出されるかを明らかにすることが、安全評価にとって重要である。コンクリート埋め戻し材が存在するために処分場内の Ca^{2+} の総量がきわめて高くなることから、有機C-14に対する $^{14}\text{CO}_3^{2-}$ の比率が高い方が望ましい。この種のケースでは CO_3^{2-} のほとんどは溶解しないで残るため、 $^{14}\text{CO}_3^{2-}$ にも溶解限度が適用される。しかし残念ながら、廃棄物に関しては有機C-14の比率が高いという証拠が存在する。

PWR炉の冷却材に有機化合物が含まれることが確認されているものの、PWR炉から生じる廃棄物中のC-14は主として CO_3^{2-} であると仮定される。しかしC-14の大部分は、生物学およびバイオケミストリーの研究における放射性核種の製造および利用に伴って生じたものである。このため、これらの化合物の多くはきわめて親水性が高く、水に容易に溶解し、

埋め戻し材への吸着はごくわずかしか起こらない。また、窒化アルミナ（AlN）を用いた放射線実験が実施され、 $^{14}\text{CH}_4$ に加水分解しやすいいくつかのC-14炭化物が作りだされている。

すなわち、以下のように3種類の ^{14}C 含有廃棄物が処分されている。

- $^{14}\text{CO}_3^{2-}$
- 容易に水に溶解する有機 ^{14}C
- 水と接触すると $^{14}\text{CH}_4$ を発生させる炭化物としてのC-14

微生物反応が起こる可能性があるため、状況は複雑になる。極端な状況（塩度およびpHが高く、栄養物の量が少ない）にもかかわらず、微生物は生存し、廃棄物を分解する。酸素が存在しないため、嫌気性の分解が優占的であり、最終的には $^{14}\text{CH}_4$ と $^{14}\text{CO}_2$ が生成される。

図2.2.3-1に示したように、分解の程度と有機および無機化合物内で利用可能な酸素の量に応じて、発生する炭酸塩、メタンおよび溶存有機炭素の比率は変動する。

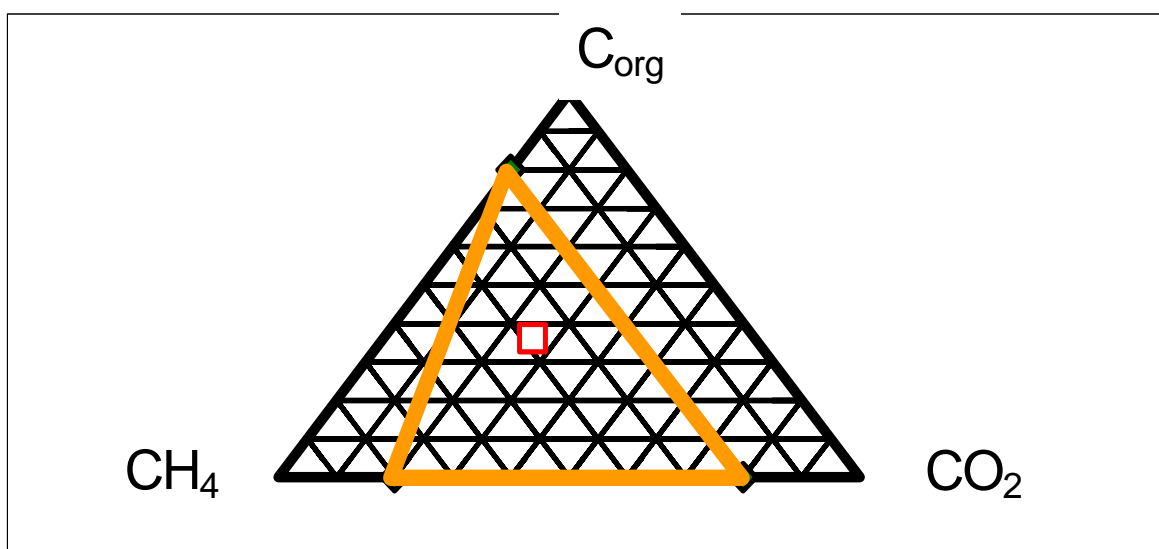


図2.2.3-1：異なる分解レベルに対応した炭酸塩、メタンおよび有機炭素の比率

微生物の活動によって有機炭素の量は減り、発酵の際に利用可能な酸素によって $^{14}\text{CH}_4 / ^{14}\text{CO}_2$ 比が低下する。しかし、照射済みAlNが加水分解やPWR廃棄物と共にある程度の $^{14}\text{CO}_3^{2-}$ が入り込んでいることから、常にある程度の $^{14}\text{CH}_4$ は存続すると考えられる。

有機C-14の大部分は、Carnallititに近い鉱山部分内に置かれている。残りの有機C-14は少量のコンクリートで調整処理されている。このため、これらの区域内で予想されるpHは11未満になり、微生物活動によって有機炭素の分解が生じる可能性がある。溶液内において酸化剤(NO_3^- 、 SO_4^{2-})を用いずに長連鎖脂肪酸化合物を発酵させることにより、 $^{14}\text{CH}_4 / ^{14}\text{CO}_2$ の最高比率である0.75が実現するものと仮定される。

(2)溶解度と輸送

C-14の化学形態はその遅延特性にとってきわめて重要である。C-14のインベントリにおいて、有機、炭化アルミナおよび炭酸塩という3つの異なる形態を区別しなければならない。表2.2.3-1に、モールスレーベン処分場内の様々な区域に存在する異なる化学形態のC-14のインベントリを示した。

表2.2.3-1：モールスレーベン処分場内の様々な処分区域に存在するC-14のインベントリ [Bq]

	有機体	アルミナ炭化物	炭酸塩
南フィールド	1.56×10^{12}	6.40×10^{11}	1.56×10^{11}
西フィールド	6.42×10^{11}		1.23×10^{11}
東フィールド	1.60×10^9		1.20×10^{11}
北フィールド	5.60×10^{10}		3.10×10^9
中央部	1.34×10^9		2.60×10^8

(1)で説明したように、炭素を含む物質は、ブラインと接触すると反応を起こすと考えられる。炭化アルミナは反応してメタンになり、炭酸塩は(部分的に)溶解すると予測される。長期安全評価では、有機形態に関して2つの異なるケースが検討されている。pH値が10を下回る場合(処分場区域のすべてに予想される状況)、微生物分解が生じる可能性がきわめて高い。このためレファレンス・ケースでは、有機C-14を含むすべての廃棄物が微生物結果により CO_2 と CH_4 に転換されると仮定されている。このケースにおいてC-14は、メタンと炭酸塩という2つの化学形態でしか生じない。分解反応生成物における $^{14}\text{CH}_4 / ^{14}\text{CO}_2$ の比率は3になると仮定されている(第1部を参照)。このケースのバリエーションである第2のケースでは、微生物分解がまったく生じないという仮定が立てられている。この場合、メタンと炭酸塩以

外に、有機化合物形態でのC-14の輸送を考慮しなければならない。表2.2.3-2に、レファレンス・ケースとそのバリエーションにおける化学形態のC-14の量をまとめた。

表2.2.3-2：レファレンス・ケースとそのバリエーションにおけるC-14のインベントリ [Bq]

	レファレンス・ケース	バリエーション			
	炭酸塩	メタン	有機体	メタン	炭酸塩
南フィールド	5.46×10^{11}	1.81×10^{12}	1.56×10^{12}	6.40×10^{11}	1.56×10^{11}
西フィールド	2.83×10^{11}	4.82×10^{11}	6.42×10^{11}	-	1.23×10^{11}
東フィールド	1.20×10^{11}	1.20×10^9	1.60×10^9	-	1.20×10^{11}
北フィールド	1.71×10^{10}	4.20×10^{10}	5.60×10^{10}	-	3.10×10^9
中央部	5.95×10^8	1.01×10^9	1.34×10^9	-	2.60×10^8

a. 水中におけるC-14の輸送

(a) 炭酸塩および有機化合物としての輸送

有機炭素化合物は容易に溶解すると予想されることから、これらは完全に溶解し、ニアフィールドとファーフィールド内での輸送に伴う遅延は生じないと仮定される。

炭酸塩 / CO₂形態のC-14の場合、ニアフィールドにおける主要な遅延プロセスはCaおよびMgとの反応によって生じる析出である。処分場の処分区域内の地球化学的な条件は主として以下のものにより決定される。

- セメント固化された廃棄物とフィルタ灰から生じた水酸化カルシウム
- 有機物の微生物分解によって生じた二酸化炭素
- 流入するブラインの化学条件

セメント、フィルタ灰、有機物質およびブラインの量は、処分場区域によって著しく異なってくる。このため、処分区域ごとに個別の地球化学的条件を考慮しなければならない。処分区域内にIP-21ブラインが発生する可能性はきわめて高い。

それぞれの処分区域内の水酸化カルシウム、二酸化炭素およびIP-21ブラインの量に基づいて、析出相、溶解相および気相におけるC-14の比率を定量化する目的で、コー

ドEQ3/6を用いた地球化学計算が行われた。表2.2.3-3に、その結果を示した。ここからわかるように、処分場の南部と中央部に不動のC-14がかなりの比率で存在している。

表2.2.3-3：ニアフィールド内の析出相、溶解相および気相中のC-14（炭酸塩/CO₂）の分布（単位はBq）

	南フィールド	西フィールド	東フィールド	北フィールド	中央部
析出	8.75×10^6	1.06×10^8	1.05×10^7	3.41×10^6	9.63×10^4
溶解	6.10×10^2	1.39×10^6	5.41×10^5	8.31×10^4	1.89×10^2
気相	0	8.77×10^7	2.12×10^7	1.33×10^7	0
易動性の比率	7×10^{-5}	0.46	0.67	0.8	2×10^{-3}

炭酸塩は、ニアフィールド内で不動化される以外にも、ファーフィールドを通過する輸送の際の収着に伴う遅延を受ける。この点について計算では、 $0.01\text{m}^3/\text{kg}$ という分配係数が用いられている。

これらのパラメータを考慮した上で、コンピュータ・コードEMOSを用いて長期安全計算が実施された。図2.2.3-2に、レファレンス・ケースとそのバリエーションにおけるC-14に関する年間放射線被ばく量の計算値を示した。安全評価の他の側面についてはここでは詳細に立ち入らないが、C-14の挙動に影響を及ぼす主要な要素について、以下のように述べることができる。まず、レファレンス・ケースでは、炭酸塩としてのC-14は寄与が小さい。処分場の様々な部分においてその溶解度が限定されること、さらにはファーフィールドにおいて収着による遅延を受けることから、このC-14が生物圏に到達するのは約6万年後である。この時点ではC-14のかなりの部分がすでに崩壊している。有機形態のC-14（バリエーション）の場合、溶解度制限を受けておらず、ファーフィールドにおける遅延を受けない。このため、放射線被ばく量はレファレンス・ケースに比べて数桁高くなる。

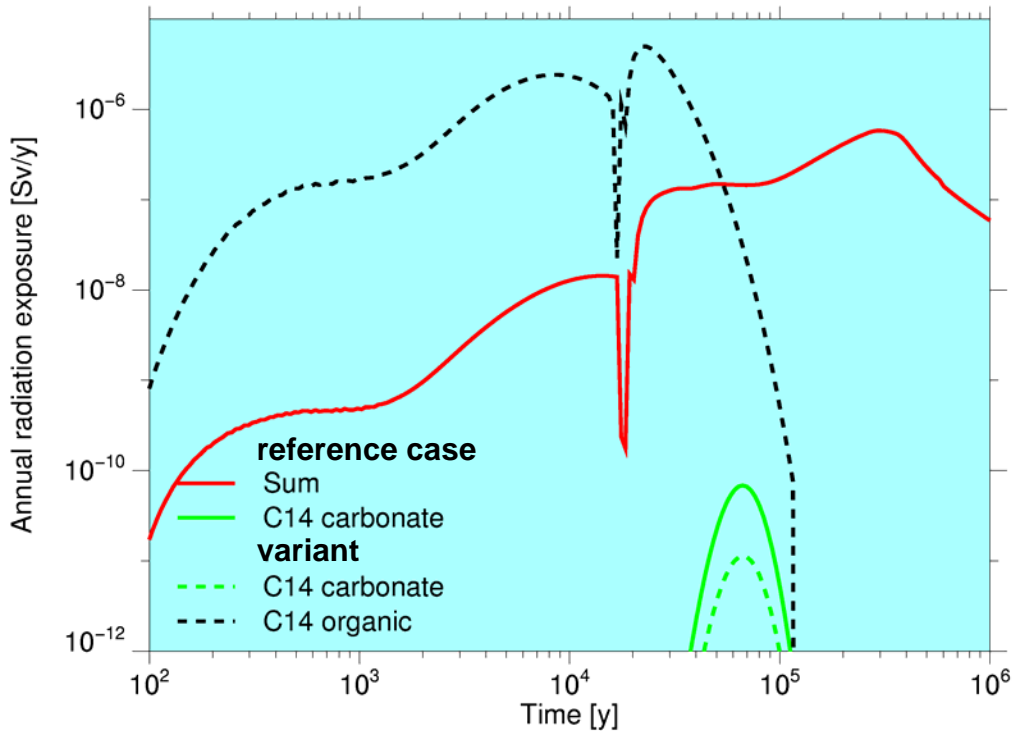


図2.2.3-2：全放射性核種の寄与の合計と比較した
レファレンス・ケースとバリエーションにおけるC-14による放射線被ばく量

(b) メタンとしての輸送

メタンは、気相および液相に分配されると予想される。気相内でのメタンの輸送については2.2節で説明する。現在のニアフィールド・コードには、処分室内での圧力に対応した気体溶解度と、処分場のその他の部分における気体のその後の溶解が組み込まれていないため、ブラインにおける輸送は、有機炭素の場合には、炭酸塩とは異なる形で記述される。

ここで説明する単純なモデルは、処分場の個別の部分を実個別に検討し、各部分における時間に対応した放射線被ばく量を求めるものである。総合的な時間依存モデルは現在作成中であり、将来の論文で紹介する予定である。

処分場内では、メタン、残留空気および H_2 （金属の腐食によって生じる）の混合気体が形成される。ブライン内に溶解するメタンの量は、処分場の特定部分における気相内のメタン分圧に比例している。このため、処分場の各部分におけるメタンの分圧が計算され、それに基づいて、圧力が4.9 MPaの場合のそれぞれの溶解濃度が導出される。

さらに、処分場から漏れ出したブラインは即座に近地表の帯水層へと輸送されるものと仮定される。圧力低下によるブラインの脱気は無視される。図2.2.3-3に概念モデルを示した。

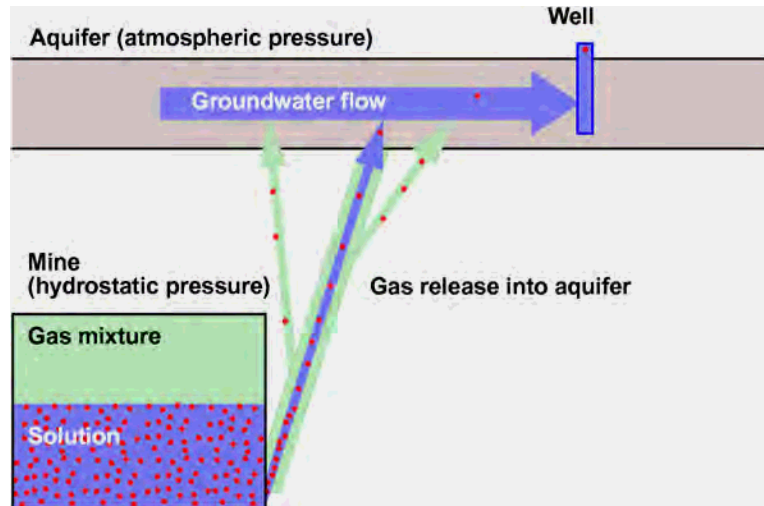


図2.2.3-3：水中のメタン輸送の概念モデル

放射線被ばく量を計算するためには、ブライン中のC-14の濃度が明らかになっていなければならない。この濃度は、ブラインが対象となる処分区域から放出された時点におけるC-14の分圧とメタン q_{C-14} 内の $^{14}C / C$ 比に比例する。 $^{14}C / C$ 比の計算のためには、それぞれの処分区域内の活性メタンと不活性メタンの量を明らかにしなければならない。 $^{14}CH_4$ は迅速に生成される。結果として得られるC-14のインベントリは、表2のレファレンス・ケースの欄に示した。

不活性メタンは、セルロースとポリエチレンの微生物分解によって形成される。密封されていない処分区域、すなわちごく初期にブラインの放出があった北部と中央部（これ以降、「残存部分」と呼ぶ）におけるメタンの $^{14}C / C$ 比を計算する場合には、ポリエチレンの反応は遅いことから、セルロースの分解だけが考慮される。ブラインの放出時期が1万年後以降になるそれ以外の処分区域については、ポリエチレン分解によって生じるメタンも考慮される。

各処分区域の $^{14}C / C$ 比は、処分場を通じた輸送期間中に変化しないものと仮定される。

これらすべての仮定に基づき、放射線被ばく量 D は次のように計算される。

$$D = \frac{c_M \beta_M q_{C-14}}{f} a_{C-14} D_{C-14}$$

ここで、 m は混合気体内のモル分率である。表2.2.3-4に、放射線被ばく量の計算に用いられたすべてのパラメータを列記した。地表に近い帯水層の嫌気性条件下において、 CH_4 は CO_2 に転換されると仮定される。したがってここでは CO_2 の線量換算係数が用いられる。

表2.2.3-4：溶存 $^{14}CH_4$ を用いた放射線被ばく量の計算に使用されるパラメータ

パラメータ	記号	値
4.9 MPaにおけるメタンの最大可溶度 [mol/m ³]	c_M	17.64
帯水層における希釈 (25 000 m ³ /a / 10 m ³ /a)	f	2 500
C-14に関する線量換算係数 [(Sv/y)/(Bq/m ³)]	$DC-14$	1.1×10^{-7}
C-14の比放射能 [Bq/mol]	a_{C-14}	2.3×10^{12}

表2.2.3-5に、この計算の結果を示した。気相内のメタンの比率は4.6～13.2の範囲で変動していることが見て取れる。メタン内の ^{14}C / C比の最高値は処分場の南部と残存部分で生じており、放射線被ばく量の最大値はそれぞれ、 $3.0 \cdot 10^{-6} Sv / 年$ および $1.4 \cdot 10^{-6} Sv / 年$ になる。

表2.2.3-5：水中輸送の際に放出される $^{14}CH_4$ による放射線被ばく量

	南フィールド	西フィールド	東フィールド	残りの部分
気体におけるメタンの比率 β_M [%]	9.4	13.2	9.6	4.6
メタン q_{C-14} でのC-14の比率	1.8×10^{-8}	2.2×10^{-10}	7.6×10^{-14}	1.7×10^{-8}
年間放射線被ばく [Sv/y]	3.0×10^{-6}	5.1×10^{-8}	1.3×10^{-11}	1.4×10^{-6}

b. 気相内のC-14輸送

C-14の気相内での輸送と生物圏への放出は、液相内の輸送と並行した輸送経路としてモデル化されたため、線量率が追加される結果となった。以下では、例として西南部 (WSF)

に関する結果を示す。WSFにはC-14の最大のインベントリが収容されており、計算の結果、すべての処分場区域の中で処分場からの放出率が最大であることがわかった。

WSF内のC-14インベントリは $3.1 \cdot 10^{12}$ Bqである。C-14気相内部分は $^{14}\text{CO}_2$ と $^{14}\text{CH}_4$ で構成されている。気相内での輸送に関する計算では、析出による $^{14}\text{CO}_2$ の保持が考慮されたが、ブライン内での稀釈は保守的な立場に立って無視された。(2)a(a)項に示した計算によれば、WSFにおける気体 ^{14}C のインベントリは $2.4 \cdot 10^{12}$ Bqである。

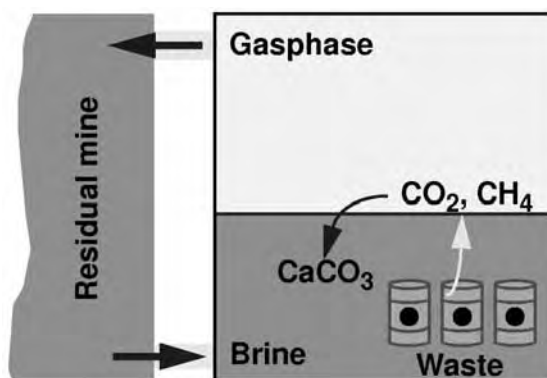


図2.2.3-4 : WSFへのブラインの流入とWSFからの気体の放出に関するモデル

以下で説明するモデル(図2.2.3-4)は、WSFへのブラインの移動とWSFからの気体の放出に関するシナリオをおおまかに記述したものである。まず、ブラインは密封材の底部で静水圧(4.9 MPa)によって駆動される形で、WSFに入り込む。気体の形成と空隙空間の収束によって、気体圧が上昇する。この気体圧の上昇に伴ってブラインの流入が阻害され、流入率が低下する。密封材の頂部で、気体圧が静水圧と気体の流入圧の合計(3.9 MPa)を超えると、気体はWSFから鉱山の残存部分へと放出され始める。このシナリオについてEMOSを用いてモデル化すると、気体の放出が開始されるのは操業後段階の開始時から1万7,700年後のことになる。この時点では、気体の形成はほぼ終了している。一定のブライン流入率のもとで1,200年以内に気体はWSFから完全に外部に移動する。WSFのC-14インベントリは、放射性崩壊によって気体放出の開始時点で $3 \cdot 10^{11}$ Bqに低下している。これは当初のインベントリの11.5%に相当する。その結果、WSFからの放出率は一定になる(約 $2.5 \cdot 10^8 \text{Bq a}^{-1}$)。北部および中央部からの放出率はこれより低く、東部からの気

体放出はほぼゼロである。

鉱山の残存部分と地圏における放出気体の輸送については、詳細な仮定を立てることができない。このため、「気体は放出後、即座に処分場区域から地表に輸送され、同じ放出率 ($2.5 \cdot 10^8 \text{ Bq a}^{-1}$) で点発生源から生物圏に放出される」という保守的な仮定が採用されている。さらに、不飽和ゾーン内の微生物によってメタンは完全に CO_2 に転換されることから、地圏から生物圏に放出されるのは $^{14}\text{CO}_2$ だけになると仮定されている。

生物圏におけるC-14の分布は、「一般管理規則 (Allgemeine Verwaltungsvorschrift)」 [1]に従って計算された。これは、点発生源からの放出とガウス・プルームによる伝播が生じることを意味する。図2.2.3-5に、地上からの高さが1.7mの濃度プロファイルの二次元断面図を示した。

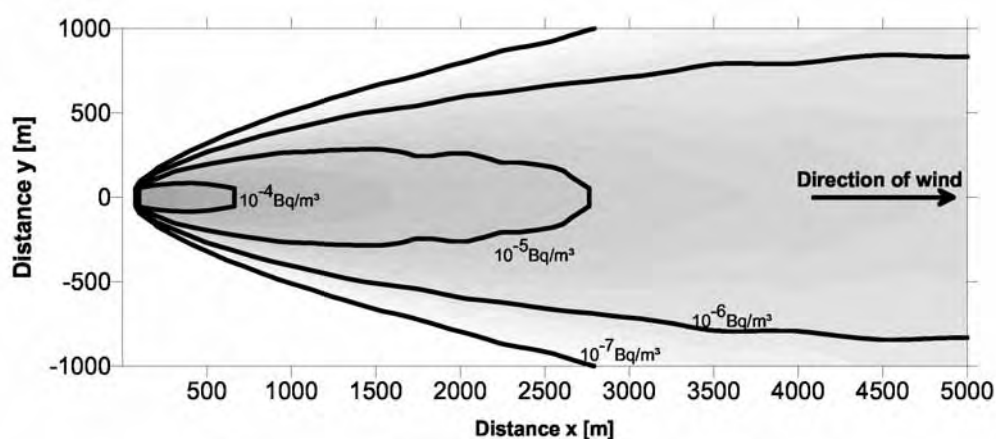


図2.2.3-5：生物圏におけるC-14の分布

決定グループ概念を用いて線量率の計算が行われた。決定グループの定義は、バイオマス・プロジェクト [2] の基準生物圏2Bに従って選択された。このグループは、面積が 22.4 km^2 の区域に居住する300人から1,000人で構成される地域社会である。人々はこの区域の17%に通年にわたって居住しており、食糧もこの区域内で生産される。図5では、耕作地の面積は灰色で示されている。

吸入摂取による線量率の計算には次のようなシナリオが用いられた。すなわち、1人の人物が対象区域内に1年を通じて居住しているほか、地上からの高さ1.7mにおける平均濃

度 ($1.8 \cdot 10^{-5} \text{Bq m}^{-3}$) で汚染された空気を呼吸しており、その結果として $9.0 \cdot 10^{-13} \text{Sv y}^{-1}$ という年間線量率を受ける。

経口摂取については、植物が平均して高さ0.5mの空気中のCO₂を同化吸収する (C-14の平均濃度は $2.1 \cdot 10^{-5} \text{Bq m}^{-3}$)。表2.2.3-6に、その結果として生じる食物の比放射エネルギーと年間線量率を示した。年間線量率は $1.1 \cdot 10^{-8} \text{Sv a}^{-1}$ と計算されており、これは規制限度よりも4桁以上低い。

表2.2.3-6：経口摂取による比放射エネルギー、消費量および年間線量率

	放射エネルギー [Bq/kg]	消費量 [kg/y]	線量率 [Sv/y]
植物	1.1×10^{-2}	610	3.9×10^{-9}
野菜	2.2×10^{-2}	39	5.0×10^{-10}
牛乳	1.4×10^{-2}	390	3.2×10^{-9}
肉	2.9×10^{-2}	180	3.0×10^{-9}
合計			1.1×10^{-8}

またC-14は大気中で自然に形成される。それによって生じるC-14の自然濃度は $4.1 \cdot 10^{-4} \text{Bq / m}^3$ である。ERAMからの放出の結果として計算された高さ1.7mにおけるC-14の平均濃度は、自然濃度よりも1桁以上低い。すなわち、処分場からの気体放出によって大気内のC-14濃度への著しい寄与が生じるとは予想できない。

(3) 結論

モールスレーベン最終処分場に関する長期安全評価において、3つの異なる化学形態のC-14の輸送および放出の評価が行われた。評価の結果は、処分場内の一部の処分区域ではカルシウムおよびマグネシウムとの析出によって、また上部層における輸送時には収着によって、CO₂/炭酸塩形態のC-14が効果的に遅延されることを示している。このケースでは、C-14は総線量の面で重要な役割を果たすことはない。

有機物質の微生物分解が生じないケースについては、有機形態のC-14の輸送を検討する必要がある。輸送の際の溶解度が高く有機物による収着が存在しないと仮定すると、C-14によって高い放射線被ばく量が生じる。これは総線量のかなりの部分を占める。溶液中に溶解

した $^{14}\text{CH}_4$ の輸送を考慮に入れた場合には、放射線被ばく量は同程度の規模のものとなる。

水中でのC-14輸送と並行して、気相内の輸送についても検討された。とくに、最も大きなC-14インベントリを示す処分場区域からの気体 $^{14}\text{CH}_4$ および $^{14}\text{CO}_2$ の放出が調査されている。不飽和ゾーン内の微生物分解によって $^{14}\text{CH}_4$ が $^{14}\text{CO}_2$ に転換され、点発生源から放出されると仮定すると、それに伴う放射線被ばく量は、有機形態のC-14および溶液内を輸送される $^{14}\text{CH}_4$ に起因する放射線被ばく量に比べて、2桁低くなる。

これにより、ニアフィールドにおける化学条件に関する不確実性とそれに伴って生じるC-14の化学形態にかかわらず、処分場は長期的な安全性を確保できることが示されている。

参考文献

- [1] Allgemeine Verwaltungsvorschrift zu § 45 Strahlenschutzverordnung: Ermittlung der Strahlenexposition durch die Abteilung radioaktiver Stoffe aus kerntechnischen Anlagen oder Einrichtungen. Bundesanzeiger, 42. Jg, Nummer 64a, 1990.
- [2] IAEA: BIOMASS Theme 1, Draft Working Document No. 9, Version 2.0, Example Biosphere 2A: Natural Groundwater Release into Agricultural and Semi-Natural Environments. Constant Biosphere, IAEA, Wien 2001.

2.2.4 放射化金属から放出される C-14 の化学形態に関する研究

三倉通孝（株式会社東芝）

(1) 背景

再処理施設及びMOX燃料加工施設の燃料サイクル施設から発生する超ウラン（TRU）核種を含む放射性廃棄物処分については、平成12年3月の核燃料サイクル開発機構及び電気事業連合会の「TRU廃棄物処分概念検討書」の安全評価において、ハルエンドピース等の放射化金属中のC-14は、公衆に対する被ばく線量への寄与が、I-129について大きいことが示されている。これは、廃棄物から浸出したC-14の化学形態等に関する知見が不十分なことから、バリア材への吸着性を低い有機形態と設定し保守的に評価していることに起因している。

(2) 目的

上記の背景から、本研究ではコールド(及び一部ホット金属)サンプルを用いて溶出炭素の化学形態を測定し、埋設対象の放射化金属（ハルを含む）より溶出するC-14の化学形態を検討した。

(3) 試験方法及び条件

ハル廃棄物等の模擬物として炭素鋼切り粉(炭素含有量 0.12%)、ジルコニウム粉末(炭素含有量 0.02%)、ZrC、Fe₃C、パーライト、マルテンサイト、照射ステンレスを使用して、還元性雰囲気を維持したグローブボックス内にてpHを8～12.5に調整した溶液に浸漬させ、一定期間毎に溶液サンプリングを行い、有機体炭素（TOC）自動計測器にて全炭素、有機炭素、無機炭素の濃度を測定し経時変化を測定した。照射ステンレスに対しては化学的手法を用いて有機炭素と無機炭素のC-14をそれぞれ回収し、液体シンレーション検出器での測定結果から、それぞれの濃度評価を行った。また、溶液サンプルを高速液体クロマトグラフィ(HPLC)により測定し、有機炭素化合物の同定を試みた。なお、一部の試

表 2.2.4-1 気相及び液相中の有機/無機炭素の割合

炭素		浸漬物				
		照射ステンレス	炭素鋼	ジルコニウム	Fe ₃ C	ZrC
気相		測定せず	～0.01%	～0.01%	測定せず	測定せず
液相	有機	66～75%	70～85%	55～85%	55～65%	88～90%
	無機	25～34%	15～30%	15～45%	35～45%	10～12%

料に関しては気相の分析も実施した。

(4) 試験結果

液相の有機炭素/無機炭素の比率と気相の炭素の比率を表 2.2.4-1 に示す(気相は炭素鋼とジルコニウムのみ測定)。金属から放出される液相中の有機炭素の比率は 55 ~ 90%程度であり、いずれの場合も無機炭素が検出されている(比率は 10 ~ 45%)。気相中の炭素は、低分子のアルカン及びアルケンが検出されており、その比率は 0.01%程度と低い。また、金属から放出される有機炭素は低分子のカルボン酸が主体であり、その他に低分子のアルコール類やアルデヒド類が検出された。(表 2.2.4-2)

表 2.2.4-2 各試料から放出された液相中の有機炭素化学形態

材質	浸漬液pH	浸漬液有機炭素化学形態比率 (%)							Unknown
		ギ酸	酢酸	アセトアルデヒド	ホルムアルデヒド	メタノール	エタノール	プロパノール	
Fe ₃ C	8	51	49	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	-
	12.5	52	48	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	-
高炭素含有パーライト	10	23	77	D	D	D	D	N.D	-
炭素鋼	8	36	45	N.D	12	N.D	7	N.D	-
	12.5	20	71	N.D	6	N.D	3	N.D	-
照射ステンレス	10	10	43	N.D	9	10	6	N.D	22
高炭素含有マルテンサイト	10	14	26	9	N.D	12	33	6	-
ZrC	8	3	97	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	-
	12.5	6	94	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	-
Zr	8	17	33	N.D	20	N.D	30	N.D	-
	12.5	9	56	N.D	16	3	16	N.D	-

(5) 考察

上記の試験結果から気相への炭素移行量は非常に少ないことが明らかとなった。また、気相の有機炭素として低分子のアルカン類(メタン, エタン, プロパン)及び二重結合を有するアルケン類(エチレン, プロピレン)が測定された。この結果は炭素含有量が異なる鉄の浸漬を行った Baolin Dengらの試験結果と類似している。

一方、液相の無機有機比率は、無機 10 ~ 45%程度、有機 90 ~ 55%程度であり、いずれの場合も両者が混在することを確認した。有機形態としては、炭化物及び金属試料の試験結果から、固溶炭素比率が多くなるにつれて、カルボン酸だけでなくアルコール類も発生すると推定される。また、浸漬液 pH により浸漬有機炭素化学形態比率が変化することが明らかとなった。但し本試験結果からは、材質による有機炭素の種類及び比率について明確な差異は確認できなかったが、その存在状態(炭化物もしくは固溶した状態の炭素)によって異なる化学形態を生成すると推定される。

(6) まとめ

放射化金属から放出される C-14 は、気相への移行は非常に少なく、液相中では無機形態が 10～45%程度、有機形態が 90～55%程度であることを確認した。

炭化金属から放出される炭素の液相中の有機形態としてはカルボン酸類が多く、固溶炭素からはカルボン酸類だけではなくアルコール類も生じると推定している。

コールドサンプルとホットサンプルから溶出される液相の有機炭素化学形態に大きな差異は確認されなかった。

金属より溶出する C-14 の化学形態のメカニズムを究明するため、さらに非照射ステンレス鋼や照射 Zr による試験等が必要と考えられる。

参考文献

- 1) Baolin Deng, et. al., Environ. Sci. Technol., 31, 1185(1997)

2.2.5 使用済みイオン交換樹脂におけるC-14の測定方法 - 文献調査 -

K. Stenström and Å. Magnusson (Lund大学)

(1) 概要

本文書では、イオン交換樹脂におけるC-14の測定に使用される方法に関する文献調査を取り扱う。主に使用されているのは、「酸分離法」と「燃焼法」という2つの方法である。廃棄物中の無機C-14の割合のみを測定することを目的とした方法のほか、C-14の総量や有機炭化水素やCOからCO₂を分離することを目的とした方法もある。今回の文献調査の成果は、スウェーデンの原子力発電所から取り出された使用済みイオン交換樹脂の有機および無機C-14を測定する方法を設定する上での基礎として用いられることになる。

(2) 序

イオン交換樹脂は、原子力施設内の多くの液体プロセスおよび廃棄物工程において放射性汚染物質を除去するために使用されている。使用済みイオン交換樹脂の適切な最終処理および処分を行うためには、その放射性核種の含有量を明らかにする必要がある。C-14は、半減期が長く、潜在的な濃度および環境内での移動度が高いため、定量化に関して特別な関心が持たれている放射性核種の一つである($T_{1/2} = 5730$ 年)。処分された放射性廃棄物に含まれるC-14の環境内での挙動は、その化学形態に大きく依存する。したがって、C-14の総放射エネルギーだけでなく、その化学種形成に対しても高い関心が寄せられている。

軽水炉(LWR)の場合、C-14は例えば燃料、構造材および一次冷却材において発生する。一次冷却材で生成されたC-14の一部分は、排ガス系を通じて排出される。また一部分は、水浄化システムに使用される樹脂に捕捉される。

本論の目的は、原子力発電所における様々な水の浄化に使用されたイオン交換樹脂に含まれるC-14を測定する方法に関する文献調査の結果を明らかにすることである。この調査では特に、有機C-14の化学種形成(例えば炭化水素)および無機C-14(例えば炭酸塩)に、注意が払われた。調査した文献の一部には、原子力発電所で使用されたイオン交換樹脂の測定結果が含まれている。しかし本論では、測定手法だけを取り扱うものとする。最初に、一次冷却材およびイオン交換樹脂に含まれるC-14の化学形態についての調査結果を簡単に示す。

(3) 化学種の形成

a. 一次冷却材に含まれるC-14の化学形態

一次冷却材に含まれるC-14の化学形態は、原子炉のタイプおよび運転方法によって大きく異なる。BWR(沸騰水型原子炉)の場合、C-14の大部分はCO₂の形態をとる。PWR(加圧水型軽水炉)における様々な条件がきわめて還元性の高いものであることから、C-14のかなりの部分が炭化水素またはCOとして生じ、CO₂または炭酸塩として生じるものは少ない。空气中へのC-14の放出(主に冷却材におけるC-14の発生に伴うもの)に関する直接的な測定に関する報告が、例えば、Bleier(1983)、Hertelendiら(1989)、Kunz(1985)、Salonen and Snellman(1985)、Uchirinら(1992)およびStenströmら(1995)によって示されている。これら文献のうちの一部では、空气中への放出におけるC-14の化学種形成を、主としてC-14の総放出量に対する¹⁴CO₂量の比率を明らかにすることによって解明している。また、原子炉で使用される水のC-14の測定に関する報告も見られる。(その例として、Bleier, 1983、Kunz, 1985、Knowles, 1979、Soman, 1984が挙げられる)。

一部の著者は、冷却材におけるC-14の化学種形成に関してさらに詳細に記載している。例えばRosset et al.(1994)は、高温および還元条件(300 °CおよびpH 7.1のメタンおよびメタノール)の原子炉冷却水に含まれるC-14が取り得る化学形態について記述している。また原子炉が比較的低温になった場合についてこのRosset et al.は、原子炉の冷却時にメタンが大気中に漏出し、C-14はメタノール、炭酸水素塩、炭酸塩およびギ酸エステル¹の形態をとると述べている。Matsumoto et al.(1995)は、日本のPWRの冷却材に含まれる有機C-14が主としてアセトアルデヒド、メタノール、エタノール、アセトンおよび酢酸によって構成されるものと推定している。またLundgren et al.(2002)は、BWRにおけるC-14の化学形態について検討した上で、「比較的高い温度における炭素の化学的な性質に関する正確なデータが不足しているほか、高強度放射線によって高温水において生じる放射線分解の正確な測定値に関する報告が不足していることから、C-14の化学的な性質に関する定量的な評価を行うことができない」と指摘している。しかしこのLundgren et al.(2002)は、還元性条件下では、メタン、さらにホルムアルデヒドおよびギ酸の形成の可能性が予想されると結論付けている。またLundgren et al.は酸化性条件下での炭素の酸化形態として、主として二酸化炭素および重炭酸塩の可能

性を予測している。

b. 一次冷却材イオン交換樹脂におけるC-14の化学形態

イオン交換樹脂に残留する様々な炭素種に関しては、文献において多様な見解が見られる。Kunz (1985) は2基のPWR (主に有機C-14を含む) において、浄化脱塩装置を通過する前後の一次冷却材中のC-14の測定を行ったが、C-14の除去は検出できなかった。さらにBWR (主に $^{14}\text{CO}_2$ を含む) については、Kunz (1985) は、浄化および復水を行う脱塩装置を通過する前後に採取した2セットの冷却材サンプルに関する報告を行っている。この調査の結果として、復水脱塩装置に関しては、C-14の除去は検出されなかった。浄化脱塩装置の場合、最初のサンプルにおいて約7という除染係数が示されたが、2番目のサンプルでは除染係数は得られなかった。Martin (1986) は、PWRまたはBWRにおける水の浄化に使用される混合イオン交換樹脂に炭化水素が存在することはほとんどあり得ないという判断を示している。その代わりにMartinは、混合樹脂内のC-14は炭酸塩の形態を取る可能性が極めて高いと判断している。Hesbol et al. (1990) によると、有機炭素は、イオン交換システム内に残留しないとされている。

しかしVance et al. (1995) によれば、ほとんどのPWRおよび一部のBWRにおける使用済み一次冷却材脱塩装置の樹脂内に存在するC-14の大部分が主に有機形であることが知られている。Vance et al.はさらに、樹脂に対するC-14のこれらの有機種の結合方法は明らかになっていないものの、おそらくは古典的なイオン交換メカニズムではなく、いくつかのタイプの吸着プロセスによって起こっている可能性が高いと主張している。Vance et al.はさらに、一部の一次冷却材フィルター・カートリッジで測定されたC-14の濃度が比較的高いことが報告されているように、有機C-14種は原子炉冷却水中の微粒子と結合する可能性もあると述べている。Torstenfelt (1996) によると、BWRの脱塩装置にはC-14はほとんど、あるいは全く取り込まれないが(非凝縮性ガスが蒸気と共に原子炉冷却材から除去され、排ガス系を通じて放出されるため)、PWR脱塩装置の場合にはかなりの量が取り込まれることを示した。また、Torstenfeltはそのまとめにおいて、PWRの場合、有機および無機炭素の両方が脱塩装置によって取り込まれ、一般的には有機の比率の方が大きい、ごく少数の例において無機炭素の方が多かった、と指摘している。こうしたばらつきは、主として原子炉冷却材における水素ガスの分圧に依存するものである。Nott (1982) は、有機および無機形態の両方の ^{14}C が樹脂に存

在する可能性がある」と指摘している。Ruokola (1981) では、PWRからの新しい樹脂には主に ^{14}C および炭化水素が含まれているが、PWRから取り出された使用済みの樹脂では $^{14}\text{CO}_2$ が完全に支配的であった、と述べている。このことからRuokolaは、 CO_2 と比較して炭化水素および CO が極めて容易に樹脂から放出される、と結論づけている。

Gruhlke et al. (1986) では、ホルムアルデヒド、ギ酸および酢酸などの化合物がPWR廃棄物内で少量発生する可能性があることが示唆されている。前節で言及したように、Matsumoto et al. (1995) は、日本のPWRの冷却材に含まれているC-14が40%のアセトアルデヒド、20%のメタノール、30%のエタノールおよびアセトン、そして2%の酢酸によって構成されている、と見積もっている。Matsumoto et al.はさらに、アルコールまたはアセトンとして排出されるC-14の大部分は、揮発性が高いため、廃棄物の収納工程において排ガスを通じて放出されてしまうと仮定される、と述べている。したがって、Matsumoto et al.は、低レベル廃棄物に含まれるC-14が、主として炭酸塩、アセトアルデヒドおよび酢酸であると考えている。Lundgren et al. (2002) は、還元条件下では、一部のギ酸エステルが最終的に原子炉水浄化用のイオン交換樹脂に到達する可能性があるものの、ギ酸は鋼材の腐食と共に主としてギ酸エステル塩を形成することが予想され、それがおそらく復水浄化装置内に捕捉される、と考えている。また酸化性条件においては、Lundgren et al.は、重炭酸塩が原子炉冷却水浄化装置で捕捉される可能性があると考えている。

結論として、イオン交換装置に捕捉されるC-14の割合とその化学組成に関しては、まだ不確実性が残っている。例えば、Smith et al. (2002) は、良好なデータをもたらす技術的な測定例は比較的少数に限られ、その結果を他の環境に安易に外挿することはできない、と指摘している。

c. イオン交換樹脂に存在するC-14の測定方法の検討

以下において、原子力発電所から生じる使用済みのイオン交換樹脂のC-14を測定するいくつかの方法について示す。特に、これらの方法の性能が評価されているかどうかに対して、注意を払った。C-14の総放射エネルギーや無機物の割合のみの測定方法だけでなく、C-14の化学種形成の測定方法についても調査を行う。文献に記載された樹脂C-14の測定方法は、重水炉(HWR)と同様に、軽水炉にも適用されている。主な測定方法は、酸分離法と燃焼法の2種類である。

(4) 酸分離法

Aittola and Olsson (1980)

Aittola and Olsson(1980)は、無機炭素の割合を測定するために、酸分離法を用いた。図2.2.5-1に、この実験装置の概略を示す。フラスコには、樹脂サンプルに加えて、1 mg/ml のホルムアルデヒドを含む0.05M Na_2CO_3 4 mlと、水20 mlが入っている。また、二酸化炭素を発生させるために30 mlの濃縮HClが樹脂サンプルに加えられ、発生した二酸化炭素は供給される空気によってNaOHフラスコに運ばれ、そこで可溶性の Na_2CO_3 として吸収された。図1中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を含むフラスコの目的は、全ての CO_2 がNaOHに吸収されたことを視覚的に確認することであり、未吸収の CO_2 が存在する場合には CaCO_3 の析出物が形成される。空気供給を停止させた後に、 CO_2 を吸収したNaOHフラスコに BaCl_2 を添加し、固体の BaCO_3 を析出させた。こうして得られた析出物を洗浄し、LSC分析のため適当な媒体で溶解した。

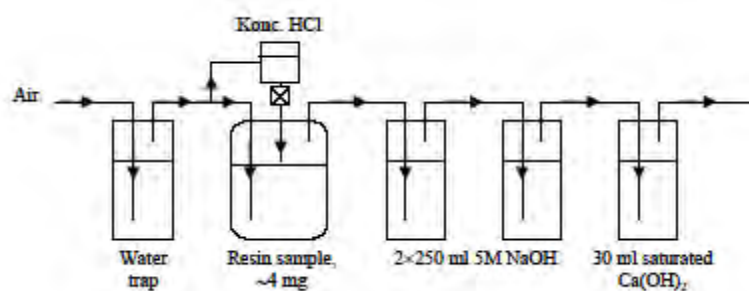


図2.2.5-1 Aittola and Olsson (1980)における実験装置のレイアウト

このプロセスの回収率を確認するために、 ^{14}C 標準試薬（詳細不明）を非放射性的の樹脂サンプルに加え、2回の試験が行われた。こうして得られた回収率はそれぞれ49%および33%であった。Aittola and Olssonはさらに、NaOHの代わりにエタノールアミン-メタノールを用いた試験を行ったが、 C-14 標準を用いた2回のテストにおける回収率はさらに低く、34%および35%であった。これを受けて回収率を改善するために、いくつかの改良が実施された。約4 gの樹脂サンプルを1 mlの10%のNaOH、場合によっては C-14 標準試薬や0.100 gの NaHCO_3 と混合した。 CO_2 を吸収するために、250 mlの5M NaOHを使用

した。HClを添加する際にサンプルを50 ℃まで加熱した。またBaCO₃を析出させるために、NaOHを50 ℃まで加熱し、NH₄Cl 100 mlと1 M BaCl₂ 40 mlを加えた。こうして得られた溶液を70 ℃まで加熱し、暖かいまま濾過した。析出物は水およびアセトンで洗浄し、105 ℃で2時間乾燥させた。この試験手順の結果として得られた回収率は85%であった(1回の試験による数値)。この方法の再現性および記憶効果に関する情報は示されていない。

Nott (1982)

Nott (1982) には、CANDU原子炉の使用済みイオン交換樹脂から無機C-14を除去する方法が記載されている。装置(図2.2.5-2)はほとんど全てがガラス製であり、超音波プローブ(¹⁴CO₂の放出を強化する)付きの樹脂分離カラム、酸循環ポンプおよび酸溶液槽、NaOHのCO₂吸収トラップによって構成されている。装置の大部分は、系外への¹⁴CO₂の漏出を防ぐために、軽度の負圧に保たれている。LSC分析のために、全てのサンプルのNaOH濃度が、0.1 mmol NaOH / mlの試薬と同レベルに調整されている(NaOH濃度に依存するLSC計数効率の変動を避けるため)。それぞれの試験後には、酸溶液についてもNaOHにて中和した後に¹⁴C計測を実施した。

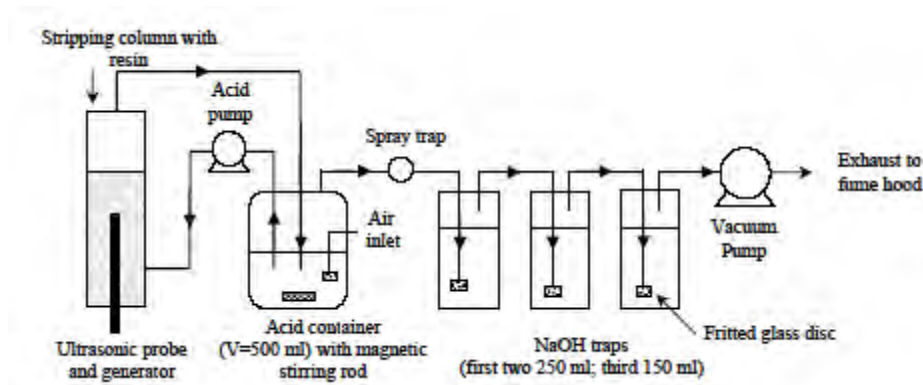


図2.2.5-2 C-14の測定を目的とした酸分離装置 (Nott, 1982)。

この測定方法は、実験室内で既知量の¹⁴C重炭酸塩 (NaH¹⁴CO₃溶液、56 MBq) を添加することによって模擬した使用済みイオン交換樹脂 (Amberlite IRN-150、30ml) を用いて試験を実施した。実験変数(その範囲を括弧内に示した)は、以下の通りであった。酸濃度 (HCl、2.0 ~ 3.0 mol / l)、酸溶液量 (360 ~ 480 ml)、酸循環流量 (50 ~ 90 ml / 分)、

試験時間 (45 ~ 90分)、最大超音波出力 (20 ~ 40W)、超音波オン / オフ・サイクル (5 / 55 ~ 10 / 50 s) およびNaOH濃度 (0.5 ~ 2.0 mol / l)、吸収トラップおよび分離後の酸溶液槽 (通常はきわめて少量) で検出されたC-14を、分離前の樹脂中のC-14と比較した。

結果として得られた回収率は、91.8% ~ 102.1%の間であった。平均回収率は97.4%で、標準偏差は3.6%であった。試験の範囲においては、回収率に対して標準偏差を大きく上回るような影響を与える実験変数はなかった。したがって、この著者は、個々のパラメータの影響を明らかにするためにさらに実験を行う必要がある、と述べている。Nottは、NaOHトラップに吸収された放射性核種の干渉の問題があった可能性についても認めている。この測定方法の記憶効果に関する情報は提示されていない。

Salonen/Snellman (1981, 1982, 1985)

Salonen/Snellman (1981, 1982, 1985) は、CO₂あるいは炭化水素およびCOの形態のC-14同時定量手法を用いて、使用済みイオン交換樹脂の分析を行った。装置の模式図を図2.2.5-3に示す。はじめに、CO₂形態でのC-14の放出を防ぐために樹脂サンプルをアルカリ性にした。既知量のイオン交換樹脂を、図2.2.5-3に示したサンプル・ガラス瓶に移した。このガラス瓶には、すでに200 mlの2 M NaOH溶液、約100 mgのNaHCO₃担体および指示薬となる数滴のメチル・オレンジが入れられ、電磁攪拌器が装着されている。さらにこのサンプル・ガラス瓶を閉栓し、分離装置に接続した。両方の吸収装置を100 mlの2M NaOHで満たした。

はじめに、分離装置内の圧力を0.8 ~ 1 l / 分の流量の真空ポンプにより減圧した。数分後に、指示薬の色がオレンジ-黄色から赤に変わるまで、6M HClをサンプル・ガラス瓶に加えた (¹⁴CO₂を放出させるため)。さらに数分後に、0.2 ~ 0.3 l / 分の空気 (モレキュラーシーブによってCO₂を除去) を供給し、これによって1.5時間にわたり、放出されたガスを吸収側のNaOH溶液に流した。系内の過圧を防ぐため、送風量は真空ポンプの流量よりも低く設定した。

触媒 (酸化銅、800) を挟んだ2つの吸収装置を使用することで、異なる化学形態を分離することができた。この構成においてCO₂は最初の吸収装置に吸収されるが、炭化水素およびCOは通過し、触媒により酸化され、2段目の吸収装置に吸収された。収集が完了し

た後、吸収されたCO₂はBaCO₃として析出させ、濾過、洗浄、乾燥させた後、計量し、硬質ジェル内でLSC計測を行った。

既知量のNaH¹⁴CO₃を用いた3回のテストにおいて、2段目の吸収装置で検出されたC-14はわずか0.2%であった。平均回収率は93%であり、ばらつきは小さかった。C-14標識の炭化水素またはCOを用いた回収率の測定は実施されなかった。しかしながら、炭化水素もCOも、1段目の吸収装置では捕捉されなかった。このことは、使用済みイオン交換カラムからのサンプルを用いて立証されており、このサンプルは最初に、CO₂を固定するためにアルカリ性にされている。炭酸バリウム析出物に基づいて回収率を決定することはできなかつた。これは、実際の析出物の重さが、添加されたNaHCO₃担体の量からの計算値よりも常に大きかつたためである。過剰な析出物の起源を特定することはできなかつた。

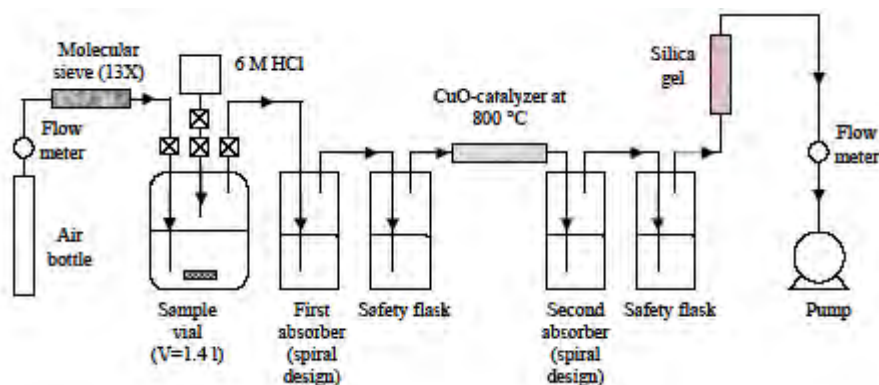


図2.2.5-3 Snellman and Salonen(1981)によるイオン交換樹脂からのC-14の分離および化学種形成のための試験装置の模式図

この測定装置では、記憶効果は認められなかつた。BaCO₃の放射化学的純度は、全てのサンプルを対象としたスペクトロメトリーと、一部のサンプルを対象としたLSC スペクトル解析によって調整されている。いかなる汚染も観察されなかつた。触媒の効率については、報告されていない。

また、より長期間にわたる樹脂とHCO₃⁻またはCO₃²⁻イオンとの接触によって、より多くの放射能が放出されるかどうかを調査するための試験が実施された。2回目のC-14の分離を実施した。樹脂サンプルを再びアルカリ性にして、NaHCO₃担体を加え、サンプルを数日間保持した。Salonen and Snellmanは、この試験期間中に当初イオン交換反応を通じて樹脂内に保持されたはずのC-14が再度交換され溶液内に戻る可能性がある、という推

論を示している。2回目の分離期間中にはごく少量しか放出されないため(1回目の分離量の0.3%~9.0%)、Salonen and Snellmanは、サンプルの燃焼は不要であったと結論付けている。

Salonen and Snellman (1985) では、これ以外の試験が報告されている。樹脂サンプルにC-14標識炭酸塩が吸収された後、1ヵ月またはそれ以上の期間にわたって保持された。これらの樹脂の平均C-14含有量は樹脂に吸着したものより15%低かった。Salonen and Snellmanは、この量のC-14が依然として樹脂に吸収される可能性があるか、吸着あるいはサンプルを別のガラス瓶に移す際に失われた可能性がある、という結論を示している。

使用済み樹脂の実際のサンプルについては、控えのサンプルの測定が実施された。こうした控えのサンプルでは、CO / 炭化水素の測定結果の変動が、CO₂の測定結果の変動よりも大きかった。Salonen and Snellmanは、その原因として、サンプルのアルカリ化によって固定されるCO₂に比べて、CO / 炭化水素の方がサンプリングの際やサンプルの取り扱いの際に容易に喪失し易いことを挙げている。サンプルの調整および計数統計によって生じた誤差は、5~10%であると見積もられている。しかしC-14が結合するCO₂の測定結果の相違は、控えのサンプルの方が大きかった。その理由はおそらく、NaOH溶液に対する樹脂の比率が同じサブサンプルを取得するのが困難なことにある。また、2回目の分離結果の方が1回目の結果よりも低いことも確認されており、樹脂を研究所に搬送するときに使用したガラス瓶を開栓した際に、ある程度の損失の起きたことを示している。樹脂に保持された炭化水素またはCOの量は低水準であり、その部分は樹脂の保管期間中および最終管理の際だけでなく、サンプリングおよびサンプル調製の際にも容易に失われることになる。

Salonen and Snellman (1985) では、樹脂を乾燥させる際に、樹脂の塊からC-14が揮発することを示した。「模擬使用済み」樹脂を使用した試験では、初期サンプルの97%という高い比率のC-14放射エネルギーが150 °Cでの乾燥の際に喪失した。その他複数の実験でも、乾燥時に96~99%が喪失した。

Chang et al. (1989)

Chang et al. (1989) は、無機C-14の量を測定するために、模擬使用済み樹脂について

酸分離法を用いて広範な実験室試験を実施した。実験装置の概略を図2.2.5-4に示す。C-14 (1.8 TBq / m³) を含む30 mlの樹脂を、電磁攪拌子を入れたガラスフラスコ内で、分離溶液(HCl、NaCl、Na₂CO₃またはNaOH)と混合した。発生したCO₂を取り除くためと、系内の廃ガスを移動させるために、溶液内の通気(135~150 ml / 分)を行った。系内の廃ガスを排出すると同時に、C-14の漏出を防止するために、真空ポンプを使用して系内をわずかな負圧に維持した。またウォーター・トラップは5%のHClで酸性化し、CO₂は2M NaOHに吸収させた。

さらに酸流動カラムを使用した実験も実施した。ここでは、樹脂を流動化するために、酸と空気をカラム底部から供給した。これらの実験では、電磁攪拌は実施しなかった。

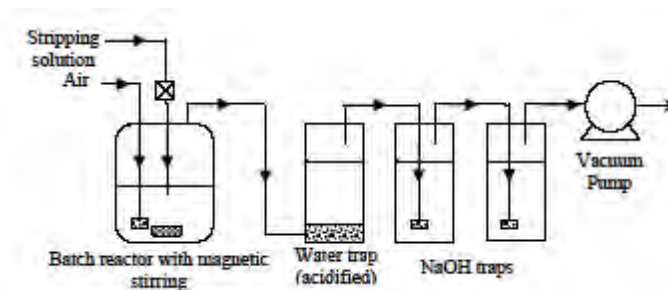


図2.2.5-4 酸攪拌によるC-14除去装置 (Chang et al., 1989)

この測定方法のテストのために、実験室で既知量のC-14標識NaHCO₃またはNa₂CO₃水溶液を加えた模擬樹脂を使用した。通気したHCl溶液内で樹脂を攪拌した場合に最も期待できる結果が得られ、この場合の回収率は92~99%であった。通気と機械的な攪拌の複合効果により高い回収効率が得られたものと考えられた。

著者の説明によれば、通気なしの酸流動化で回収率がわずかに低くなった理由は、発生したCO₂が拡散のみによって除去されるためである。通気した場合、気泡が樹脂粒子に付着する傾向があるほか、共に浮遊することになるため、回収効率はさらに低下した。これによって樹脂粒子と酸との反応が阻害されるためである。さらにHCl内で通気および攪拌する試験を10回実施し、98.5~100%という回収率が得られた(それぞれの試験で、1.8 TBq / m³のC-14と30 mlの樹脂IRN 150を使用した)。あらかじめ7.4 TBq / m³を加えた樹脂を用いた5回の試験でも、同様の結果が得られた(試験1回当たりの樹脂量は30ml、酸溶液

濃度は0.5～6 M、酸溶液量は58～125 ml、通気量は100～135 ml/分、反応時間は45～225分である)。ほとんどすべての放射能が1段目の吸収装置で検出された(2段目の吸収装置での検出量は<0.1%であり、使用後の酸および分離後の樹脂ではさらに低いレベルであった)。

また酸分離法を、様々な発生源からの使用済み樹脂15サンプルを使用して評価した。そのうちの4つのサンプルにおいて、放射能濃度を約7.4 TBq/m³にまで引き上げるためNa₂¹⁴CO₃を添加した(CANDU炉減速材の使用済み樹脂において測定されたC-14の最高レベル)。すべての試験において、99%以上の¹⁴C除去率が得られた。しかし、当然ながら樹脂の初期の放射エネルギーが不明である点に注意する必要がある。その代わりに、様々な溶液内(使用後酸溶液、ウォーター・トラップおよび吸収装置)および実験後の処理済み樹脂表面の残留放射エネルギーを合計することによって総放射エネルギーを算出した。したがって放射エネルギーの収支は保たれているものと仮定した。

少量の残存¹⁴C(総C-14量の<0.5%)が、処理後の使用済み樹脂表面で検出された。Chang et al.は、この残存C-14がおそらくHClと反応しない有機形態であったと考えている。また強力な酸化剤である過硫酸カリウム(K₂S₂O₈)を添加することによって、この残存¹⁴Cはすべて除去されることがわかった。

その他の放射性核種もまた酸分離法によって樹脂から除去された。樹脂および様々な溶液のスペクトロメトリーによって、放出体のかなりの部分が酸溶液中で、わずかながらウォーター・トラップ中で検出されることがわかった。一方、アルカリ吸収装置では検出下限以下であった。

(5) 酸分離および燃焼法

Martin (1986)

Martin (1986) は、様々なタイプのサンプルに使用された燃焼法と酸分離法を紹介している。Martin (1986) が用いた燃焼法の概略を図2.2.5-5に示す。サンプル(液体または固体)を酸化してCO₂とするため、600～700 の管状炉を用いた。固体サンプルは、金属箔を敷いたサンプル容器内に置き、700 で1時間燃焼させた。燃焼後、残留炭酸塩を放出させるために、数滴のHClを添加した。C-14の化学形態の特定は実施されていない。サンプルから揮発した炭素は酸化銅を充填したセラミック管に通し、全ての炭素種をCO₂に

転換させた。このガスをドライアライトで乾燥させた後、CO₂を捕捉するための Oxyfluor-CO₂を充填した2本の気泡管を通過させた。

図2.2.5-6に示した酸分離法は、樹脂再生手順に基づくものである。初めに樹脂サンプルの入ったフラスコに3 mlのKOH (25%)を添加し、続いて4 mlのHCl (37%)を添加した。発生したガスは、ドライアライトを充填したガス乾燥管内を通し、Oxyfluor-CO₂で満たされた2段の小型気泡管に導いた。

液体または固体サンプルについては試験後に、装置の記憶効果の確認を実施した。重大な装置内への残留物は認められなかった。標準液(化学形態は不明)を用いた場合の同システムの回収率は93%であった。樹脂サンプルの分離効率のほか、気泡管における吸収や記憶効果の可能性についても確認されていない。

Martin et al. (1993)

Martin et al. (1993)は、炭酸塩形態のC-14の回収および分析のために、燃焼/酸化法と樹脂再生法の2つの手法についても試験を実施した。陰イオン/陽イオン混合タイプの樹脂(Epicor EP-II、ダウ・ケミカル社)を使用した。炭酸塩形態のC-14を50 kBq含む溶液を、4時間にわたり50 gの樹脂サンプルに加えた。サンプルを真空濾過処理し、使用済みの溶液を取り除いた。樹脂処理前後の溶液のLSC測定によってC-14の99.8%が樹脂粒子に移行したことが確認され、また、気体の¹⁴CO₂の放出は認められなかった。燃焼/酸化法と樹脂再生法との比較のため、使用後の樹脂を計量し、処理した。

燃焼/酸化手法(図2.2.5-7に概略を示す)の場合、サンプル(0.5 g)をニッケル容器に入れ、電気管状炉内で、740±6 で30分間燃焼させた。25 mmの融解石英管の片端に、混合触媒(CuOワイヤーおよびプラチナ被覆アルミナ・ビーズ)を充填した。真空ポンプにより系内の空気を200 ml/分で吸引し、氷浴(2段トラップ)および乾燥器を通じて排ガス中の水を除去した後、LSCカクテルを満たした2段の気泡管により酸化された炭素を回収した。

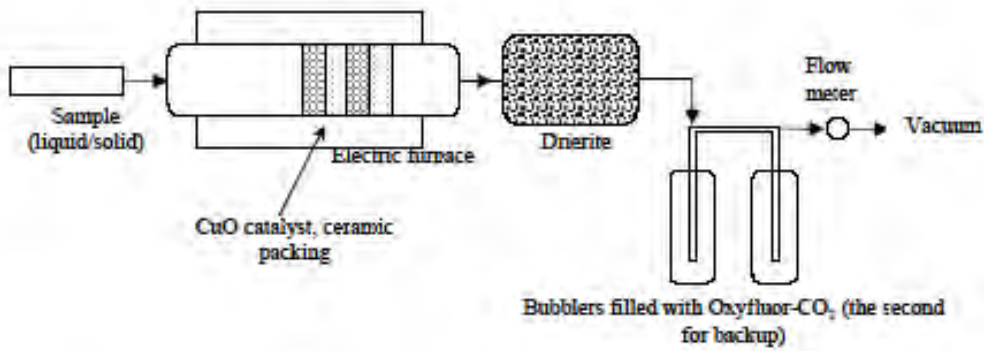


図2.2.5-5 液体および固体サンプルのC-14分析に使用した装置のレイアウト (Martin, 1986)

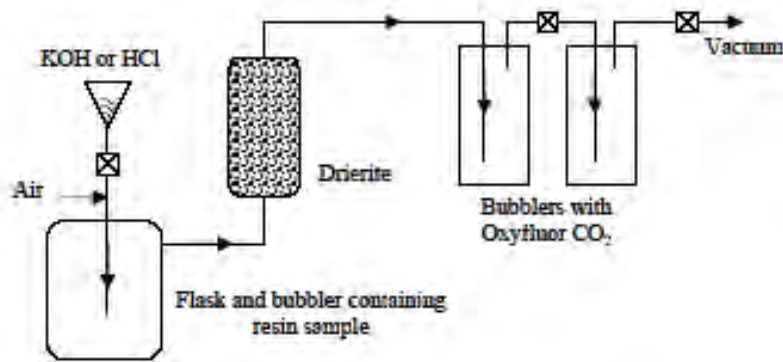


図2.2.5-6 樹脂サンプルのC-14分析に使用した装置のレイアウト (Martin, 1986)

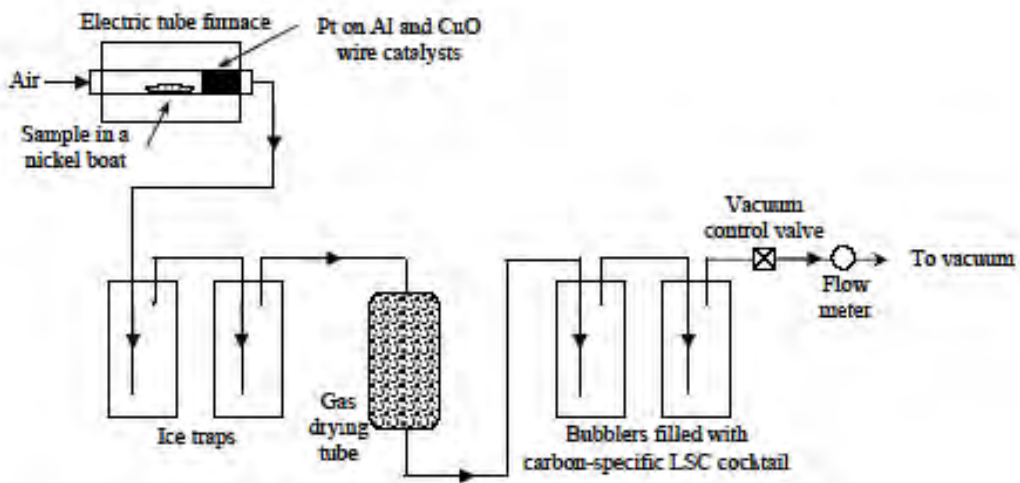


図2.2.5-7 ¹⁴CO₂の回収用樹脂の燃焼 / 酸化装置 (Martin et al., 1993)

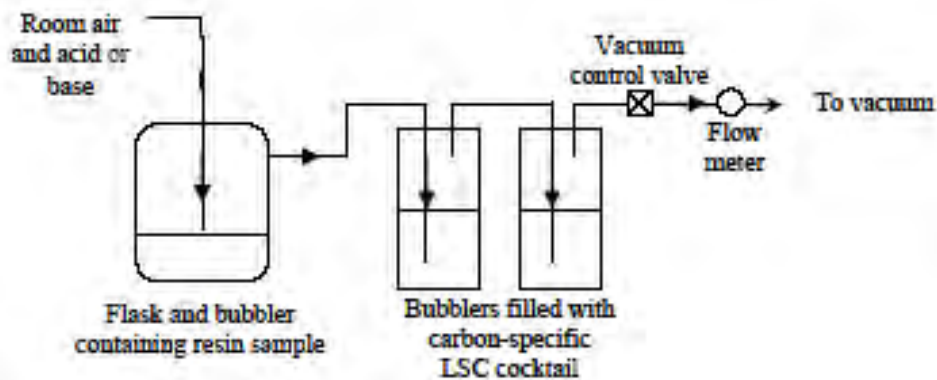


図2.2.5-8 $^{14}\text{CO}_2$ の回収用樹脂の再生装置 (Martin et al., 1993)

樹脂再生法 (図2.2.5-8に模式図を示す) は、以下の方法によってテストした。約0.5 mgの樹脂サンプルを30 mlの反応容器 (小型気泡管) の中に入れ再生した。排ガスは、2段の15 mlのLSCカクテル入り気泡管を通じて真空吸引した。吸引速度は200 ml/分であった。10 mlの6M HClをピペットにより反応容器に添加し、時折回転させた。この流量で30分間保持した。

HClの前にKOHを用いて、酸 / 塩基分離による二重再生をテストした。LSC測定においてその他の放射性核種の干渉の可能性を明らかにするために、一つの試料には ^{60}Co を二重に装填した。

その結果、燃焼 / 酸化手順の平均回収率は $63 \pm 9\%$ であり、これに対して樹脂再生手順の平均回収率は $85 \pm 7\%$ であった。しかしこれらの手順がどの程度まで最適化されたのか (例えば、燃焼温度および触媒の効率など) は明らかにされていない。

HClの前にKOHを使用した酸 / 塩基分離による二重再生法でも、HClだけを使用した場合と同じ回収率が得られた。このことは、テストした樹脂が炭酸塩だけを含んでいることから、驚くべきことではない。 ^{60}Co を使用したテストによって、再生手順が炭素に対して選択的であることがわかった。

Moir et al. (1994)

Moir et al. (1994) は、カナダのCANDU原子炉 (Bruce原子力発電所-A) から取り出

した2点の減速材使用済みイオン交換樹脂の分析を行った。混床は砂糖溶液を用いて陰イオン部分と陽イオン部分に分け、そのそれぞれに含まれる¹⁴Cを定量した。酸分離法およびParrボンベ燃焼法を用いて比較を行った。また、樹脂に含まれるその他の放射性核種についても、スペクトロメトリーを使用して調査した。

C-14の分布だけでなく、陽イオンまたは陰イオン床上の他の放射性核種も含めて、樹脂の詳細特性を明らかにすることを目的として、分析方案が計画された。まず、移送時に樹脂が入っていた液体を別容器に移して濾過し、フィルターおよび濾液を、スペクトロメトリーで測定した。また、¹⁴C調査のためにLSCにより濾液の分析を行った。

それぞれ10 mlの樹脂サンプルについて、2段階の超音波洗浄（水およびメタノール）を実施した。溶液を濾過し、濾液だけでなくフィルターについても、スペクトロメトリー測定を行った。C-14の測定のために、濾液のLSCを実施した。質量平衡を確認するため、段階の洗浄後に樹脂の、スペクトロメトリー分析を実施した。

それぞれ10 mlの樹脂サンプルを砂糖溶液に溶解し、得られた陽イオン部分と陰イオン部分を5～10 mlの蒸留イオン交換水で洗浄し、それぞれの重量計測を行った。この分離工程で生じた砂糖溶液および洗浄溶液を濾過し、フィルター、濾液および樹脂の、-スペクトロメトリー測定を実施した。さらに濾液に対しては、LSCによるC-14分析を実施した。

分離した陽イオンおよび陰イオンの場合と同様に、未分離サンプルは0.2～0.25 mlのサブサンプルに分割した。この再分割の後、未分離樹脂サンプル2点と、それぞれの樹脂タイプの再分離した陰イオンおよび陽イオン部分をParrボンベでの燃焼試験に使用した。このボンベはガス捕集ラインに接続されている。このラインは、酸トラップ（100 mlの2M HCl）、さらには後続の凝結トラップ（メタノールおよびドライアイス）および2段の塩基トラップ（それぞれ100 mlの2M NaOH）によって構成されている。燃焼に先立って、系内に窒素ガスを流した状態で、ヒートガンを用いてボンベ内のサンプルを乾燥させた。乾燥の後、ボンベをガス捕集ラインから取り外し、酸素により2.5 MPaにまで加圧し、燃焼を実施した（サンプルは特殊な燃料とともに溶融石英るつぼ内に設置され、ボンベのヒューズには白金線が使用された）。燃焼の後、Parrボンベにガス捕集ラインを取り付け、発生したガスを収集ラインに放出させた。ボンベ内のガスを放出させた後、窒素ガスによりボンベ内を10分間洗浄した。乾燥および減圧過程において、³HおよびC-14が排ガスとして収集され、それぞれHClおよびNaOH溶液内にトラップされた。ボンベの内部は蒸留

イオン交換水によって洗浄した。LSCを用いたC-14の測定のために、トラップ溶液だけでなく、1 mlのポンベの洗浄液についても、InstagelまたはHionic-Flourカクテルを用いて調製した。

未分離樹脂サンプル(0.2~0.25 ml) とそれぞれの樹脂タイプの陽イオン部分と陰イオン部分を対象として、HClを用いた酸分離を実施した。サンプルを反応容器内に入れ、50 mlの2M HClトラップおよび2段の50 mlの2M NaOHトラップで構成されるガス捕集ラインに接続した。8M HCl 5 mlを反応容器に添加し、樹脂サンプルから放出させた³HおよびC-14を、それぞれHClおよびNaOHトラップに捕集した。LSCを用いたC-14の測定のために、それぞれのトラップ溶液1 mlと酸分離溶液100 μlを、InstagelまたはHionic-Flourカクテルを用いて調製した。その他の放射性核種が分離過程で樹脂から除去されたかどうかを確認するために、酸分離溶液のスペクトロメトリー測定を実施した。未分離樹脂サンプルと分離された陰イオン部分および陽イオン部分について、酸分離実施後、Parrポンベ燃焼を実施した。

酸分離およびParrポンベ燃焼分析におけるC-14の収率を測定にするため、比較サンプル(C-14標識炭酸塩溶液でスパイクした0.2~0.25 gの不活性の未分離樹脂)を調製した。回収率は、酸分離の場合で(93±5) %、Parrポンベ燃焼の場合で(100±10) %であった。8件の樹脂サンプルの分析ごとに、対照サンプルの分析をそれぞれの方法で実施した。全てのサンプル(未分離、陰イオンまたは陽イオン)は両方の方法で分析した。サンプル同士の相互汚染が生じていないことを確認するために、ブランク試験として不活性の未分離樹脂の分析を定期的実施した。

樹脂移送時の溶液にはC-14は検出されなかった。また、超音波洗浄過程の蒸留イオン交換水またはメタノール濾液および樹脂分離に使用された砂糖溶液の濾液についてもC-14は検出されなかった。したがって、Moir et al.は単純な洗浄過程ではC-14は容易に除去されない、と結論している。

未分離樹脂サンプルについては、2つの方法においてサブサンプル間で相違が認められ、これによってバルク樹脂(おそらくは陽イオンおよび陰イオン樹脂)に何らかの異質性が認められることが示唆されている。分離された陰イオンおよび陽イオン樹脂の結果によれば、C-14の>99%がそれぞれの樹脂の陰イオン成分と結び付いていることが明らかになった。Moir et al.は、陽イオン樹脂上に少量のC-14しか存在しないことは、C-14を含む有機

化合物、あるいは金属イオンと直接結びついた炭酸塩の存在を示唆している、あるいは陰イオンおよび陽イオン樹脂の分離が不完全だったことを示唆している可能性がある」と主張している。

陰イオンおよび陽イオン樹脂、さらには酸分離後にParrボンベ燃焼させた未分離樹脂のC-14の濃度分析結果によれば、酸分離によって樹脂からほとんどすべてのC-14が除去されると考えられた。残りのごくわずかな部分は、有機的に結合された化学種形態であると推定された。

砂糖を分離した陰イオン樹脂のサンプルのうち、分析前に数ヶ月間保存されていたサンプルには、酸分離あるいはParrボンベを用いた燃焼処理後、ほとんどあるいは全くC-14が存在していないことが確認された。サンプル調製装置には、いかなる漏出も認められなかった。C-14が最終的にどうなるのかを明らかにするための試験が実施された。10 mlの樹脂サンプルを新たに陰イオンおよび陽イオン部分に分離し、その上で陰イオン部分のサンプルを採集した。これらの0.2 ~ 0.25 mlのサンプルに対して、C-14濃度が時間の経過と共に減少するのかどうかを明らかにするために、5ヶ月にわたって定期的な酸分離処理を実施した。その結果によれば、実際にC-14濃度が時間の経過と共に減少し、総減少率は4.5に相当することがわかった。このC-14濃度の減少の原因として、サンプル異質性、保存期間中のサンプルpHの変化、または砂糖溶液に起因する微生物の活動など、いくつかの仮説が出された。試験結果によれば、3番目に挙げた説明が最も可能性が高いことが示唆された。未分離樹脂サンプルの場合には、こうした時間の経過に伴う¹⁴C放射能の低下は認められなかった。

Vance et al. (1995)

Vance et al. (1995) は、軽水炉におけるC-14の生成量とその化学種形成および環境挙動の特性を調査した。原子炉冷却水および一次冷却材脱塩樹脂における無機および有機形C-14の生成が確認された。

原子力発電所の清浄化-脱塩装置の縮小版を模擬して、2つの混床テスト樹脂-サンプリング装置が設計された。これらの装置をいくつかのPWRおよびBWRに設置し、原子炉冷却材の浄化を模擬して、小規模化した流量および操業期間で運転した。

燃焼法（およびそれに続く精製および液体シンチレーション計測）を用いて総¹⁴C含有量を測定した。また、樹脂のC-14の無機比率の測定にはKnowles（1979）の方法の改良版を用いた。これらの樹脂サンプルを噴霧装置付きフラスコに入れ、¹⁴CO₂を放出させるために6 MのH₂SO₄を使用した。この¹⁴CO₂は、CO₂を含まない空気によって、酸清精製トラップを経て、飽和Ca(OH)₂/メタノールトラップに運ばれ、そこで吸収される。生成したCaCO₃の析出物がさらに精製される。総C-14から無機比率を差し引くことによって有機形C-14の比率を評価した。

この方法に関する試験の報告はない。

(6) 燃焼法

Speranzini and Buckley (1981)

Speranzini and Buckley（1981）により、CANDU原子炉から取り出された使用済み樹脂の様々な処理方法について報告されている。

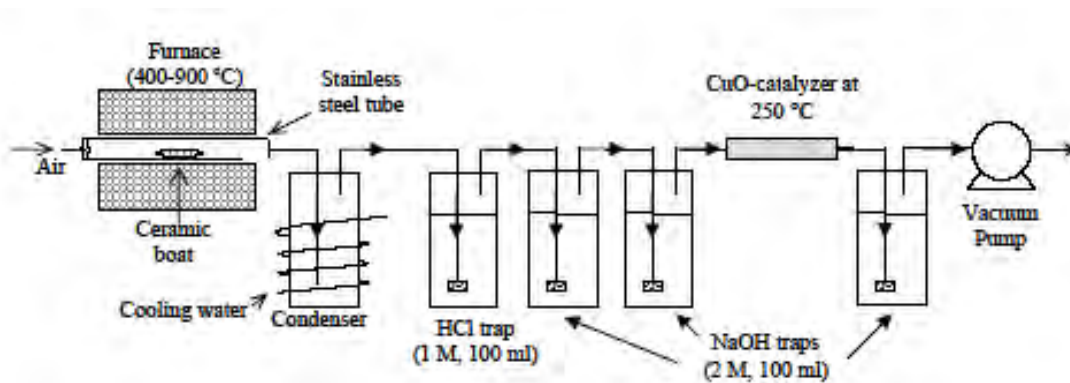


図2.2.5-9 Speranzini and Buckley（1981）が示した排ガス・システムを備えた焼却装置の概略図

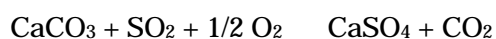
処分との関連として、著者らは、樹脂が燃やされる際に気体として放出されるC-14の特徴を明らかにするために、様々な方法の中でも樹脂焼却法の評価を実施している。特に、

500 未満の温度（樹脂の燃焼温度）でC-14を放出させるために適用可能な前処理方法について報告している。この方法を用いることで、樹脂のC-14を定量することも可能である。

報告された実験では、C-14をトレーサとするIRN-150樹脂および原子炉内で汚染された樹脂が使用された。排ガス調査のために、図2.2.5-9に示した実験装置が使用された。燃焼室に空気を吸引するため、流量0.4 l / 分の真空ポンプを使用した。燃焼室から出た排ガスは、洗浄集塵装置に吸引される。この装置は、復水器、HCl洗浄集塵装置（核分裂生成物を捕捉するため）、2段のNaOH洗浄集塵装置、有機C-14（CH₄、C₂H₆）を酸化するためのCuO触媒（250 ℃）そして酸化された有機物を捕捉するための3段目のNaOHフラスコによって構成される。

アンバーライトIRN-150混床樹脂（1200 MBq / lの炭酸塩C-14を1～2 gトレーサとする）のサンプルを過剰空気下で、1.5時間にわたり、440 ℃～850 ℃の範囲の温度で加熱した。その結果により、イオン交換された炭酸塩が熱的に安定していないことが示された（CaCO₃の分解温度は900 ℃、BaCO₃は1430 ℃である）。イオン交換された炭酸塩の15%が440 ℃で燃焼し、初期C-14の90%は温度が850 ℃を超えた時点で燃焼した。また、これよりも長い燃焼時間としたテストも実施され、440 ℃での燃焼時間が4時間に延長した場合、洗浄集塵装置で回収されるC-14の量は15%から45%に増加した。そして440 ℃および580 ℃で燃焼した樹脂の残灰を1.5時間にわたり850 ℃に再加熱した場合、総回収率は93%から98%となった。

CaCl₂およびBaCl₂を加えることによってイオン交換後の炭酸塩を熱的に安定した炭酸カルシウムまたは炭酸バリウムに変化させるという試みは、失敗に終わった。使用済み樹脂を過剰空気下で1.5時間にわたり440 ℃から800 ℃で加熱した。CaCl₂によって前処理した樹脂の場合、C-14の放出量は440 ℃から740 ℃の温度範囲で80%から99%であった。BaCl₂によって前処理した樹脂の場合、C-14の放出量は440 ℃から850 ℃の温度範囲で45%から99%であった。Speranzini and Buckleyは、この点に関し一つの説明を示している。それによると、その分解温度を下回る温度におけるCaCO₃とBaCO₃からの¹⁴CO₂の放出は、300 ℃のイオン交換樹脂内におけるスルホン酸基の熱分解（これによってSO₂が発生し、さらにCaCO₃と化学反応する：下式）と関係している可能性がある。



この反応速度は、CaCl₂が存在する場合に著しく上昇する (van Houte et al., 1981)。

Bleier (1983)

Bleier(1983)は、ドイツの3カ所のPWRから排出されたイオン交換樹脂を対象に、C-14の総量に関する分析を、燃焼法を用いて実施した。

陽イオンまたは陰イオン樹脂で構成されるサンプルを、PbO₂ (触媒として使用) と共に酸素流入下で1200 の温度で燃焼させた。排ガスはNaOH内に捕集し、C-14はBaCO₃として析出させた。干渉を起こす可能性のある放射性核種を取り除くために、沈殿物を酸性化し、NaOHにおいて再吸収させた。その上で、最終的な析出物について比例計数管を用いて分析した。

この装置に関する試験については論文中に報告はない。また誤差評価や試験方法に関する記述もない。

(7) その他の方法

燃焼および酸分離法以外にも、C-14の含有量の測定に適用可能な方法がいくつかある。Dias and Krasznai (1996) は、臨界超過二酸化炭素を使用してイオン交換樹脂から無機C-14を除去する方法を紹介している。また、乾燥した有機廃棄物 (樹脂廃棄物を含む) からC-14を取り除くもう一つの方法が、フィンランドのLoviisa原子力発電所のパイロット・プラントにおいてテストされた (Tusa, 1989)。この微生物を用いたプロセスは、約7日以内に放射性樹脂廃棄物を完全に分解することが可能であり、主としてCO₂およびCH₄が生成された。

(8) 検討

本報告書において調査した文献に示された情報に基づき、我々は有機および無機¹⁴Cを測定するために、酸分離装置に加えて燃焼装置を設計しテストする計画を立てている。その終了後に、この2つの方法の相対的な利点の比較を実施する予定である。酸分離装置は、Salonen and Snellmanの装置を改造したものとなる。燃焼装置には、Speranzini and Buckleyの原理を採用する。各部品および全ての部品が正常に機能することを確認するため、本装置を使用して、様々なC-14標識化合物を用いた広範なテストを実施する。

その上で、最適化された一つ（あるいは両方）のシステムが、スウェーデンの原子力発電所から出る使用済みイオン交換樹脂の調査に採用される予定である。

(9) 謝辞

この作業は、SKBの委託を受けて実施されたものである。

参考文献

- Aittola, J.-P. and Olsson, A.-L. 1980 "Bestämning av C-14 i jonbytarmassa" Studsvik Arbetsrapport – Technical Report K1/4-80/86, NKA/A0(81)3.
- Bleier, A. 1983 "Bildung, Verhalten und Emissions-überwachung von radioaktivem Kohlenstoff-14 an Leichtwasserreaktoren" Siemens Forsch.- und Entwickl.-Ber. Bd. 12, Nr 6., Springer-Verlag.
- Chang, F.H., Nott, B.R., Garamszeghy, M. and Krochmalneck, L.S. 1989 "C-14 removal from spent ion exchange resin wastes" In Proceedings of the 11th Annual LLW Conference Report, U.S. Department of Energy, Pittsburgh.
- Diaz, S.A. and Krasznai, J.P. 1996 "Selective removal of carbon-14 from ion exchange resins using supercritical carbon dioxide" In Proceedings of the international topical meeting on nuclear and hazardous waste management spectrum '96, p. 2040-2046.
- Gruhlke, J.M., Neiheisel, J. and Battist, L. 1986 "Estimates on the quantities, form, and transport of carbon-14 in lowlevel radioactive waste" EPA-520/1-86-019.
- Hertelendi, E., Uchrin, G., and Ormai P. 1989 "14C release in various chemical forms with gaseous effluents from the Paks nuclear power plant" Radiocarbon 31:3, 754-761.
- Hesböl, R., Puigdomenech, I. and Evans, S. 1990 "Source terms, isolation and radiological consequences of carbon-14 waste in the Swedish SFR repository" SKB TR 90-02.
- Knowles, G.K. 1979 "Carbon-14 in reactor plant water" In Proceedings of the conference on analytical chemistry in energy technology, Gatlinburg, TN, October 9, CONF-791049-13, 87-92.
- Kunz, C. 1985 "Carbon-14 discharge at three light-water reactors" Health Phys. 49:1, 25-350.
- Martin, J.E., Cook, S.K. and Grahn, K.F. 1993 "Relative determination of 14C on spent ion-exchange resins by resin regeneration and sample combustion" Appl. Radiat. Isot. 44:4, 701-705.
- Martin, J.E. 1986 "Carbon-14 in low-level radioactive wastes from two nuclear power plants" Health Phys. 50, 57-64.
- Matsumoto, J., Banda, T. and Muraoka, S. 1995 "Adsorption of carbon-14 on mortar" In Scientific basis for nuclear waste management XVIII, Eds T. Murakami and R.C. Ewing, Materials research society symposium proceedings 353, p 1029-1035.
- Moir, D.L., Ross, K.J., Chen, J.D., Tarr, A.W., Bialas, E.L., Boivin, W.A Doern, D.C, Hoffman, D.L. and Ross, J.P.M. 1994 "Determination of 14C in spent ion-exchange resin from Bruce Nuclear Generating Station A" J.Radioanal. Nucl. Chem. 185:1, 69-81.
- Nott, B.R. 1982 "Determination of carbon-14 in spent ion exchange resins", Appl. Radiat. Isot. 33:7, 584-585.

- Ruokola, E. 1981 "Nuclide content in reactor waste" Nordic Liaison Committee for Atomic Energy, NKA/A0(81)8.
- Rosset, R., Desbarres, J., Lantes, B. and Noel, D. 1994 "Redox properties of ¹⁴C and ¹²⁹I in relation of radioactive wastes storage" In Proceedings of the international conference Chemistry in Water Reactors: Operating experience and new developments, p 144-147.
- Salonen, L. and Snellman, M 1981 "Carbon-14 in ion exchange resins from Finnish nuclear power plants" Nordic Liaison Committee for Atomic Energy, NKA/AO (81)2.
- Salonen, L. and Snellman, M. 1985 "Carbon-14 releases from Finnish nuclear power plants", Final Report of Research Agreement no 3065/R2/CF. Part of the IAEA coordinated program "On carbon-14 from nuclear power plants", Final report.
- Smith, G., Merino, J. and Kerrigan, E. 2002 "Review of C-14 inventory for the SFR facility" SSI Report 2002:14.
- Snellman, M. and Salonen, L. 1982 "Carbon-14 in ion exchange resins from Finnish nuclear power plants" In Proceedings of the International Conference on Radioactive Waste Management, Winnipeg, Manitoba, Canada. Canadian Nuclear Society.
- Soman, S.D., Krishnamoorthy, T.M., Doshi, G.R., Sadarangani, S.H., Jochi, M.L., Vaze, P.K. and Ramamrithan, B. 1984 "¹⁴C releases from nuclear facilities" IAEA Research Coordination meeting on Carbon-14 from Nuclear Facilities, Bombay, India, 10-14 December, RC/2904/R-Z/INDIA.
- Speranzini, R.A. and Buckley, L.P. 1981 "Treatment of spent ion-exchange resins for disposal" Atomic Energy of Canada Ltd, Report No. AECL-7411, presented at the second IAEA research co-ordination meeting in treatment of spent ion-exchange resins, Ontario Hydro, Head Office, Toronto, Canada (September 21-25, 1981).
- Stenström, K., Erlandsson, B., Hellborg, R., Wiebert, A., Skog, G., Vesanen R., Alpsten, M. and Bjurman, B. 1995 "A one-year study of the total airborne ¹⁴C effluents from two Swedish light-water reactors, one boiling water- and one pressurized water reactor" J. Radioanal. Nucl. Chem. 198(1), 203-213.
- Torstenfelt, B. 1996 "Reducering av ¹⁴C-utsläpp från kärnkraftverk" SSI P 877.95.
- Tusa, E.H. 1989 "Microbial treatment of radioactive waste at Loviisa NPP", In Waste Management '89 Proceedings of the Symposium on waste management, Tucson, Arizona, February 26-March 2, pp. 485-488.
- Uchirin, G., Csaba, E., Hertelendi, E., Ormai P. and Barnabas I. 1992 "¹⁴C release from a Soviet-designed pressurized water reactor nuclear power plant" Health Phys. 63:6, 651-655.
- Vance, J.N., Cline, J.E. and Robertson, D.E. 1995 "Characterization of Carbon-14 generated by the nuclear power industry", EPRI TR-105715, EPRI, Palo Alto.
- Van Houte, G., Rodrique, L., Genet, M. and Delmon, B. 1981 "Kinetics of the reaction of calcium sulfite and calcium carbonate with sulfur dioxide and oxygen in the presence of calcium chloride" Environmental Science & Technology 15:3, 327-332.

2.2.6 使用済み燃料の窒素 (N) およびC-14含有量

P. Marimbeau¹、E. Esbelin²

(1 : CEA/DEN/カダラッシュ) (2 : CEA/DEN/マルクール)

(1) 序

PRECCIプログラム (Programme de Recherche sur l'Evolution a long-terme des Colis de Combustibles Irradies : 使用済み燃料パッケージの長期間にわたる長期変遷に関する研究計画) は、使用済み燃料の長期的な挙動に関してフランス原子力庁 (CEA) の行う全てのプロジェクトを統合するものである。このPRECCIプログラムは、フランス産業界のパートナー (EDF、FRAMATOME-ANP、COGEMAおよびANDRA) によって支えられている。

このPRECCIプログラム[1,2]は、安全な条件下での長期貯蔵または処分された使用済み燃料の挙動を評価する上で必要な技術および操業面でのデータを取得することを目的とした研究開発計画である。そしてこの計画によって間もなく、使用済み燃料パッケージの特性調査を行い、これらの貯蔵または処分に関連した長期的な挙動を予測し、おそらく使用済み燃料容器によって課される様々な要件に合わせて貯蔵概念を修正する際に適用可能な関連技術指標が提供されるものと考えられている。

この調査研究は、特定のテーマを取り扱ういくつかのサブプログラムに分けられている。例えば「サブプログラム1」(SP1) は、その他のPRECCIサブプログラムのために、使用済み燃料に固有の「参照データ」およびソースタームを用意するものである。このテーマとのかかわりにおいて、計算された物理量 (インベントリ、放射能、その他) 特にPRECCIにおいて関心の高い同位体に関する見積もりなどが適切なものであり、それに伴う不確実性が正当化され得るレベルのものでなければならないのは、言うまでもない。そのためには、実験的な分析結果のデータベースが事前に用意されていることだけでなく、場合によっては必要に応じて新しい同位体を含む形で拡張されることが必要である。

ここで取り扱われる同位体の選択は様々な調査に基づいて行われるものであり、その中には特別なワーキング・グループによって実行される放射性核種の優先順位の設

定作業などが含まれる。まず、異なるカテゴリーである容器、使用済み燃料、再処理によって生じたガラス固化体およびハルを区別する必要がある。将来の100万年までのいくつかの異なる時間尺度を採用すること、さらに容器の劣化および様々な元素の化学種の移行に関して保守的な仮定を設定することにより、一定数の同位体がある特定の時点においてとくに重要なものとしてクローズアップされる。この主要核種の中にアクチノイドおよびいくつかの長寿命核分裂生成物が含まれるのは明らかであるが、その他にもいくつかの放射化生成物（その一部は不純物の放射化によって生じる）が含まれる。

(2) DARWIN - CESARを用いたソースタームの計算

パッケージの説明

DARWIN (Development Applied to Recycling, Verified and Validated for Nuclear facilities - Installation in French) は、燃料サイクルのためのフランスの基準容器である [3,4]。この容器は、燃料サイクル (図2.2.6-1) に関して必要とされるパラメータを提供するために設計されており、「基礎原子力データのJEF2.2評価」に基づいたものである [5]。また中性子計算は、APOLLO-2によって実行されている。このAPOLLO-2は、軽水炉における中性子に関する参照計算システムであり、この計算には、同じくJEF2.2から作成されたCEA93マルチグループ・ライブラリが使用されている。これによって、原子炉内での滞留期間中に変化する対象物（燃料棒、燃料集合体、その他）の断面積および中性子スペクトル特性が明らかになる。その次に「PEPIN-2経時変化モジュール」に対してこれらの中性子データや断面積および核定数のライブラリが提供される。その目的は、選択された同族体系列に応じて、APOLLO-2の断面積および/または同位体に関する情報を入手することにある。したがってJEF2.2は、放射化生成物に関するEAF99評価を使用することにより完了する。

提供された履歴に従った経時変化において、PEPIN-2コードは濃度計算を行う。その次に、演繹された様々な物理量（インベントリ、放射能の強さ、残留出力、中性子の放射、 n および放出スペクトル、毒性およびその他）にアクセスするために、後処理モジュールが使用される。DARWINにおける同族体系列は完全なものであることに注意する必要がある。すなわち、その中には全ての同位体、したがって基本的な原子力データが存在する全ての同位体が含まれている。

DARWINで使用される中性子計算方法においても、中性子システムの適格性確認のために開発された最適化された計算モデルが使用される。特に、MO_x燃料を30%使用した複合炉心で照射を受けたMO_x燃料集合体を処理するためには、それを取り囲むUO₂集合体の影響を考慮に入れる必要がある[6,7]。

PEPIN-2を用いた計算方法には、COGEMAの協力によって産業用途向けに開発されたCESAR経時変化コードを利用するバリエーションが存在する。CESARのために編集されたBBLの構成モジュールには、APOLLO-2によってもたらされる断面積およびスペクトルが提供される。これはPEPIN-2の場合と同様であるが、断面積の適合化が最初に燃焼度に従ってなされる点では異なる。CESARにおける減損計算はPEPIN-2における計算より迅速であるが、対象となる同位体の数は（実際面で有益なものに）限定され、同族体系列は固定されている。また、いずれも処理終了後に入手される物理パラメータは同じである。基本データおよび同族体系列の一貫性が確認され、この2つのコードで得られた結果の比較がなされた後であれば、DARWINの適格性確認を直接CESARへ移転することもできる。

CESARは、一連の代表的なUO_xおよびMO_x燃料管理体制下におかれた使用済み燃料に関して、「PRECCI固有データ・リファレンス・ベース」を構成するために使用されるコードである。

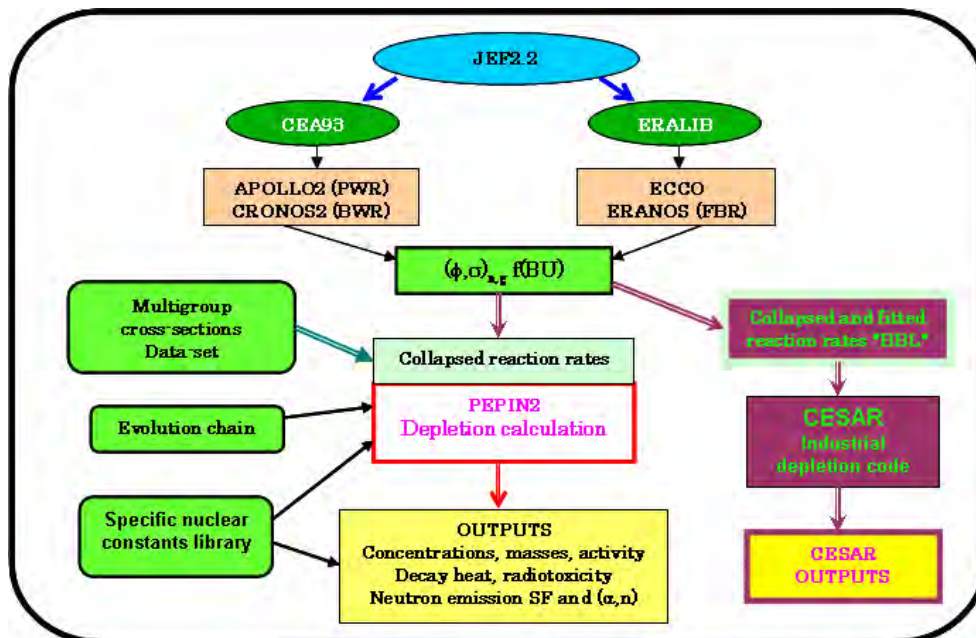


図2.2.6-1 : DARWIN-CESARパッケージ

(3) DARWINパッケージの適格性確認

DARWINの適格性確認は、発電炉(主として17×17 PWR)から取り出された使用済み燃料棒部品を対象に実施される広範な同位体分析に基づくものである。これらの分析は、フランス国内の我々の産業界のパートナーであるEDFおよびFRAMATOME-ANPの協力によって、また主として質量分析法を使用して実行されている。

適格性確認領域は、次に挙げるものをカバーする[8]。

- UO_x燃料：燃焼度は60 GWd/tまで。

分析されたアクチノイドは、次のものである。

ウラン、234～238

プルトニウム、238～242

ネプツニウム237、

アメリカシウム、241～243

キュリウム、243～247

分析された核分裂生成物は、次のものである。

セシウム、133～137

ネオジウム、143～150

「クレジット燃焼度核分裂生成物」:

¹⁴⁹Sm、¹⁰³Rh、¹⁴³Nd、¹³³Cs、¹⁵⁵Gd、

¹⁵¹Sm、¹⁵²Sm、⁹⁹Tc、¹⁴⁵Nd、¹⁵³Eu、⁹⁵Mo、

¹⁴⁷Sm、¹⁵⁰Sm、¹⁰⁹Agおよび¹⁰¹Ru。

金属核分裂生成物によって一定の不溶性の成分が発生する可能性があり、したがって(溶解微粒子を対象として)完全な溶解をはかる必要がある。我々は現在この処理を進めているところである。

- MO_x燃料の燃焼度は、45 GWd/tまで。同じ同位体が分析され、条件は「クレジット燃焼度核分裂生成物」の場合と同じである。

図2.2.6-2に、UO_xおよびMO_x燃料に関する計算結果と実験結果の不一致について示す。

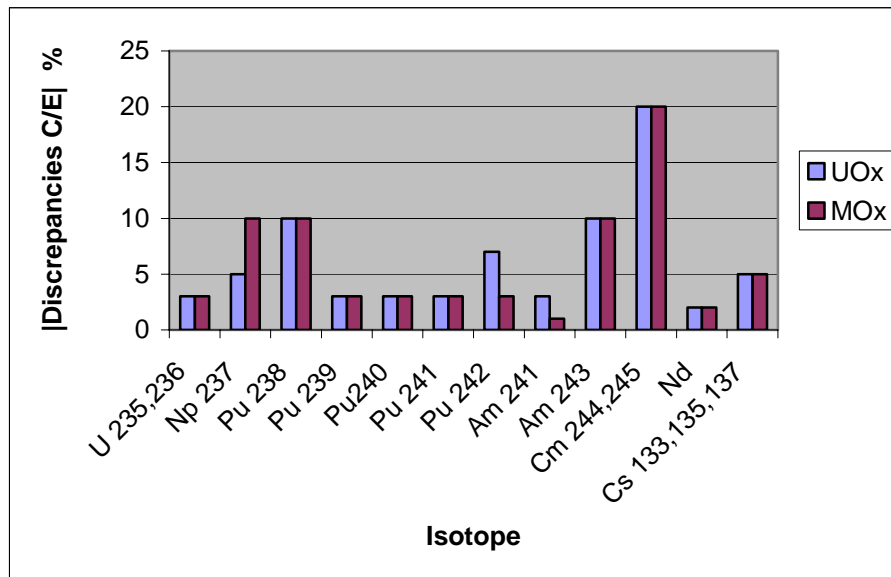


図2.2.6-2：DARWIN-CESARの適格性確認の状態

PRECCIにおいて、特定の重要な同位体に関する適格性確認が実施されていないことが明らかになったため（とくにすべての不純物放射化生成物（IAP）に関して）、固有の分析プログラムが作成されることになった。高燃焼度燃料に関する確立された分析プログラム（HTCやMALIBUなど）が並行して進められた。

それに加えて、特定のIAPに従って認定された重要性に基づいて、初期の不純物含有量に関するよりすぐれたデータの確立を目的とした研究が正当化された。これに伴って、酸化物燃料および構造材が製造された時点での分析に関する統計調査が開始されることになった。この点で、いくつかのIAP量の測定値に関する解釈するためには、発生源となる元素の初期の含有量が十分な精度で既知である必要があることには、留意する必要がある。

PRECCI分析プログラムは、2つの燃焼度、すなわち一つは大きい値で、もう一つは中間的な値（それぞれ60および35 GWd/t）のUO_xおよびMO_x燃料に含まれる長寿命放射性核種の3つのグループの存在量を測定するよう設計されている。

- 長寿命核分裂生成物：⁷⁹Se、⁹⁰Sr、⁹³Zr、¹⁰⁷Pdおよび¹²⁶Sn（¹³⁵Csおよび⁹⁹Tcは他で測定されている）。
- 酸化物の不純物の放射化生成物：⁵⁹Ni、⁹³Moおよび⁹⁴Nb。
- 気体あるいは揮発性の生成物：¹⁴C、³⁶Clおよび¹²⁹I。

現在、測定手法の不良箇所の点検および修正が実施された後で、最初の結果が得られた

ところである。唯一の例外は、まだ研究開発段階にある³⁶Clである。

(4) C-14の形成

C-14は、廃棄物管理にとってきわめて重要な同位体である。その半減期が5,730年であることは、10,000年以上経過した後でもC-14がまだ重要な影響力を備えていることを意味する。またC-14は特別な環境親和性を有する。

形成過程

C-14は、基本的に酸素および窒素の放射化によって生成される放射化生成物であり、同時に、三体核分裂生成物でもある。炭素の自然同位体 (¹²Cおよび¹³C) の捕獲断面積はきわめて低く (mbの水準)、このことは炭素からの¹⁴Cの生成が、炭化物またはHTRタイプの燃料を除いて、無視できる程度であることを意味する。

主な生成過程は、次の通りである。

- $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$: ¹⁴Nは、実質的に全ての窒素 (99.63%) の発生原因となる。
- $^{17}\text{O}(n, \)^{14}\text{C}$: ¹⁷Oは、酸素 (4×10^{-4}) の発生原因となる。
- $^{16}\text{O}(n, ^3\text{He})^{14}\text{C}$: ¹⁶Oは、実質的に全ての酸素 (99.76%) の発生原因となる。
- $^{18}\text{O}(n, n \)^{14}\text{C}$: ¹⁸Oは、酸素の0.20%の発生原因となる。
- 三体核分裂(核分裂収率は 10^{-6} 程度)

最初の2つの断面積 (主な同族の発生原因となる) の範囲はエネルギー・スペクトル全体であり、最も高い反応率を生み出す。他の2つは、高エネルギー中性子に限定されるしきい値反応である。

表2.2.6-1に、50 GWd / tの酸化物燃料 (UO_xおよびMO_x) がC-14の生成において果たす役割について示した。主な寄与は、酸素によるものである。しかし酸素が酸化物燃料において重要な成分の一つであるものの、窒素は不純物の一種類に過ぎない (< 10ppm)。酸素を伴わない燃料または構造材においては、窒素不純物が¹⁴Cの主要な発生源となる。

表2.2.6-1：50 GWd / tの燃料におけるC-14の形成

同族	寄与 (%)	
	UO _x	MO _x
17O (n, α) ¹⁴ C	59.6	63.5
14N (n, p) ¹⁴ C	35.6	27.9
三体核分裂→ ¹⁴ C	4.1	7.8
16O (n, 3He) ¹⁴ C	0.23	0.35
16O (n, α) 17O (n, α) ¹⁴ C	0.22	0.19
18O (n, nα) ¹⁴ C	0.14	0.20

生成過程を明らかな場合、形成されるC-14の存在量はほぼ燃焼度（またはフルエンズに）に比例すると考えることができる。MO_x燃料の場合、²³⁵UよりもPuの方が核分裂収率は高いため、分裂による生成もわずかに大きくなっている。しかし、この強化されたMO_xスペクトルの場合、生成全体がおよそ10%低減する。

(5) C-14の推定存在量

900 MWeタイプのAFA-2G - PWR 17×17集合体（FRAMATOME-ANP）の場合、含まれる物質の質量は次のようになる。

- 一つのUO_x集合体に関して、UO₂が521 kg、または重金属（ウラン）が460 kg。
- 一つのMO_x集合体に関して、酸化物が514 kg、または重金属が453 kg。
- ジルカロイ4が、125.6 kg。
- インコネル718が、2.14kg。
- 鋼鉄304が、16.37 kg。

表2.2.6-2に、900 MWe燃料集合体に存在するC-14の質量の計算値を示す（単位はグラム）。この計算で想定された冷却期間は、10年～10,000年までとなっている。

表2.2.6-2：AFA-2G 900MWeの集合体に含まれるC-14の質量（単位：グラム）

右に示す冷却期間に対応する燃料集合体内の ¹⁴ Cの質量	10年	300年	3,000年	10,000年
UO _x 燃料 - 33 GWd/t	4.09×10^{-2}	3.95×10^{-2}	2.85×10^{-2}	1.222×10^{-2}
MO _x 燃料 - 37 GWd/t	3.67×10^{-2}	3.54×10^{-2}	2.55×10^{-2}	1.095×10^{-2}
UO _x 燃料 - 50 GWd/t	5.72×10^{-2}	5.52×10^{-2}	3.98×10^{-2}	1.707×10^{-2}
50 GWd/tのUO _x 集合体構造物	10年	300年	3,000年	10,000年
ジルカロイ4	2.51×10^{-2}	2.42×10^{-2}	1.747×10^{-2}	7.49×10^{-3}
インコネル718	3.15×10^{-4}	3.05×10^{-4}	2.20×10^{-4}	9.42×10^{-5}
鋼鉄304	1.28×10^{-2}	1.23×10^{-2}	8.91×10^{-3}	3.82×10^{-3}

構造物の変化後の組成を明らかにするために、集合体を7つの軸ゾーンに分割した形で取り扱う計算が実行されている。これは、流束およびスペクトルの分布を最適な形で再現するための措置である。また、構造物からのC-14の寄与は、燃料からのその約2/3を占めている。

(6) 不純物含有量の研究

最近になって、メーカーの仕様に示された初期含有量に基づいて、不純物放射化生成物（IAP）の計算が実行された。このアプローチによって得られた値が、高い方に偏ったものとなっているのは明らかである。しかし今後ともこうした過大な申告に対する管理を行わない場合には、過度の保守的であることが判明する可能性がある。

このため、PRECCIの目的との関連において、商業生産された成分の様々なバッチを対象とし、メーカー側の分析の統計調査を開始することが決定された。この調査は相当量の物質を対象としたものであり、これによって製造された全ての品目に関する代表値が入手された。この作業はプロジェクトの産業界側のパートナー（すなわち、EDF、FRAMATOME-ANPおよびCOGEMA）の協力の下で実施されたものであり、これによって我々は、主要な物質に関する一連の勧告値を編集することができた（これらの値はまだ、PRECCIのパートナー組織以外が利用できるようにはなっていない）。

燃料の酸化物に関して、この編集の結果は（使用された測定手法の検出限界が原因となって）しばしば不備のあるものとなっており、UO_xおよびMO_x燃料に関する窒素検出限界は8 ppmである。こうした制限にもかかわらず、初期仕様に対する改善はしばしば係数にして10程度となっている。

表2.2.6-3に、これらの勧告を用いて、いくつかのIAPに関して見積もられた放射能の強さを、50 GWd / t_{HM}で照射されたUO_x燃料に関する「初期の重金属グラム」を単位として示した。

表2.2.6-3：50 GWd / tのUO_x燃料に関するいくつかの重要なIAPの放射能の強さ
(単位は、Bq / g_{HM})

右に示す冷却期間に対応するUO _x の放射能の強さ	10年	300年	10,000年
³ H (FPおよびIAP)	1.500×10 ⁷	1.246	0.0
¹⁴ C (IAPおよびFP)	2.05×10 ⁴	1.978×10 ⁴	6.12×10 ³
³⁶ Cl	5.37×10 ²	5.37×10 ²	5.25×10 ²
⁴¹ Ca	7.60×10 ¹	7.59×10 ¹	7.11×10 ¹
⁵⁹ Ni	1.387×10 ²	1.383×10 ²	1.265×10 ²
⁶³ Ni	1.984×10 ⁴	2.66×10 ³	0.0
⁹³ Mo	2.28×10 ²	2.15×10 ²	3.15×10 ¹

(7) 経時的变化コードに関する国際的なベンチマーク

実験の結果は、それが入手されるのに応じて、DARWINを用いて解釈される。不確実性が含まれている場合、計算結果と実験の結果の不一致に関する分析がなされ、照合が実施される。またそれによって明らかになった傾向が、基本データの評価に活用される。

PRECCIの主要目的の一つは、使用済み燃料の特性調査に役立つよう、可能な限りの最良の適格性を備えた基礎を形成することである。このためPRECCIプロジェクトでは、燃料サイクルに適用される経時的变化コードに関する国際的なベンチマークを開始することが決定された。このイニシアティブは、OECDの「プルトニウム・リサイクルに関する専門調査委員会」(WPPR)によって受け入れられ、実際にいくつかのチームが関心を表明している。

こうした活動は、何よりもまずインベントリに関連するものである。これは、これらのインベントリに基づいてその他の物理パラメータが導き出されるためである。またこの活動では、それぞれの参加者が結果を提供する際にそれぞれ独自のツールを使用するように仕向けられている（それぞれコード、計算方法および基礎原子力データなど）。このベンチマークは、燃料サイクルおよびこの燃料サイクルのバックエンドに、さらには少なくともPWR燃料に関しては初期段階（ UO_x および MO_x ）に焦点を当てたものである。現在、仕様起草を作成する作業が進められている。

(8) PRECCIにおけるC-14の測定

C-14の測定プロセスの開発は、マルクールにあるE. ESBELINのATALANTEチームの責任下に置かれている。

いくつかの要素、すなわち、炭素が燃料内にいくつかの化学形態で存在すること、C-14の存在量がきわめて少ないこと、さらには定量的な測定を行うためにはあらゆる微量元素が含まれなければならないことを受けて、今後解決すべき主な技術的な問題として、次のものが挙げられる。

- 燃料に存在する全ての炭素を酸化させること。
- 形成される全ての CO_2 を捕捉すること。
- 液体シンチレーションを用いたC-14の測定を満足のゆく精度で行うために、十分効率的な洗浄を確実に実行すること。

実際に、溶解したC-14を計測する直接的な方法は存在しないため（定量的な測定を行うにあたってペレットに対して二次イオン質量分光分析（SIMS）を使用する際には、十分な慎重さが要求される）さらに我々は使用済み燃料に関する基準値を有していないことから、C-14の酸化および脱着プロセスに関する比較テストを用いて作業を進める必要がある。いかなる基準値も存在しない場合にも、2つのプロセスが独立しており、それぞれにおいて同じ最大（かつ再現可能な）値が得られるのであれば、その結果は定量的に許容可能なものだと判断することができよう。

C-14の選択的な捕捉を実施する目的は、分析の期間中に干渉を引き起こす同位体（とくに ^{129}I 、 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs および ^{106}Ru ）を排除することにある。このことは、浄化されたサンプルを対象としたXおよびスペクトロメトリーによって確認される。

いくつかのテストを行った上で、我々が選択した方法の確証がなされたものと判断された。我々が得た精度は、 $\pm 10\%$ 程度である。こうした初期の結果は、CESAR評価における第一近似として一貫性のあるものである。

PRECCIプログラムの最初のサンプルに関する結果が間もなく入手されるところである。この結果の全面的な解釈が終了すれば、我々はC-14に関して算出された見積もりの質的な評価を行うことができる。

参考文献

- C. POINSSOT et al., "Synthesis on the Long-term Behavior of the Spent Nuclear Fuel", Rapport CEA -R 5958 (2001).
- C. POINSSOT, P. TOULHOAT, J.M. GRAS, P. VITORGE, "Long term Evolution of spent fuel in long term Storage and geological Disposal. Status of the French research program PRECCI", Actinides 2001, Japan (2001).
- P. MARIMBEAU et al., "The DARWIN Fuel Cycle Package. Procedures for Material Balance Calculation and Qualification", ENC'98, Nice, France, October 25-28 1998.
- A. TSILANIZARA et al., "DARWIN: an Evolution Code System for a large Range of Applications", ICRS-9, Tsukuba, Japan, October 1999.
- JEFF Report 17, "The JEF2.2 Nuclear Data Library", May 2000.
- C. CHABERT, A. SANTAMARINA, P. BIOUX, "Elaboration and experimental Validation of the APOLLO2 depletion transport route for PWR Pu Recycling", PHYSOR 2000, Pittsburg, USA, 2000.
- C. CHABERT, A. SANTAMARINA, P. BIOUX, "Trends in nuclear data derived from integral experiments in thermal and epithermal reactors", Proc. Int. Conf. on Nuclear Data, Tsukuba, Japan, September 2001.
- B. ROQUE et al., "Experimental Validation of the code system DARWIN for spent fuel isotopic predictions in Fuel Cycle Applications", Proc. Int. Conf. PHYSOR 2002, Seoul, Korea, October 7-10 2002.

2.2.7 黒鉛反射材に含まれるC-14：有機および無機C-14の測定方法の開発と測定

Å. Magnusson、K. Stenström、M. Faarinen、R. Hellborg、P. PerssonおよびG. Skog

(Lund大学)

(1) 概要

スウェーデンの研究炉で実際に使用されていた黒鉛反射体から採取された10点のサンプルにおいて、有機C-14および無機C-14の分率を測定した。この目的のために、燃焼およびCO₂吸収システムが構築され、最適化された。こうして最適化されたシステムは、完全な酸化およびCO₂の吸収に関して優れた性能を発揮した。10点のサンプルにおける有機C-14および無機C-14の平均値は、それぞれ519 Bq/gおよび1,033 Bq/gであった。燃焼および測定手順に伴って発生する誤差は全体で、得られた結果の3~20%となっている。

(2) 序

原子力施設から生じる廃棄物を分類する際には、様々な放射性核種の含有量が知られていなければならない。C-14の場合、有機C-14と無機C-14の分率がとくに重要となる。有機および無機炭素化合物の間の（処分問題を取り扱う際の）相違は、無機体炭素が保持メカニズム（例えば収着および析出）に影響を受けるのに対し、有機体炭素はそうでないこと点にある。したがって有機C-14の分率は、その易動度のために、処分後のC-14の水による輸送だけでなく、将来の空気を介した放出および移行に関するモデル化や予測にとって、きわめて重要なパラメータの一つである。

スウェーデン核燃料・廃棄物管理会社（SKB）によって委託された本プロジェクトの目的は、黒鉛反射材から採取した有機および無機C-14の分率の測定に使用する適切な方法を開発することにあった。対象となる反射体は、1955年から1970までの期間にわたり運転されていたスウェーデンの初期の研究炉で使用されていたものである。この研究炉は減速材および冷却材として重水を、また燃料として天然ウランを使用していた。研究炉の認可出力は、その運転期間中に0.1 MW_tから1 MW_tへと強化されている（Lundgren and Ingemansson, 2001）。反射体の厚さは0.9 mであり、黒鉛ボールダー（巨礫状の形態のもの）で構成され、総重量は52トンで、空気冷却されていた。この原子炉は1980年代の初めに解体され、現在は

最終処分前の分類を待っている段階にある。この原子炉の解体にあたって黒鉛ボールダーは小さく切断されており、貯蔵のために95個の鋼鉄製のボックスに収容されていた。

黒鉛反射材に存在するC-14の多くは、 $^{14}\text{N}(\text{n},\text{p})^{14}\text{C}$ 反応によって作り出されたものである。また第2の発生源として、 $^{13}\text{C}(\text{n}, \)^{14}\text{C}$ 反応も挙げられる。黒鉛に含まれる窒素は、黒鉛の製造過程で発生した不純物（取り込まれた空気や原材料に含まれる不純物など）に由来するものであり、その他にも反射体を冷却するために用いられた空気からの窒素の吸着を通じて補足的な汚染が生じることになる。 $^{14}\text{N}(\text{n},\text{p})^{14}\text{C}$ 反応によって作り出されたC-14原子は、当初の窒素不純物の所在に応じて複雑な分布を取る可能性がある。一般的にC-14は、窒素が表面および間隙に吸着され、全体として構造内に結合している場所に存在する（Marsden et al. 2002）。また原子炉で使用される黒鉛の様々なサンプルを調査したTakahashi et al.（1999）によると、窒素含有量は黒鉛の表面において最大であり、内部に入るにつれて急速に低減する（調査されたのは、30nmのレベルである）。C-13の原子は黒鉛構造内に無作為に分布するため、C-13との反応によって形成される ^{14}C 原子も同様の分布をとることになる（Marsden et al. 2002）。

黒鉛内におけるC-14の化学形態についてはごくわずかなことしか明らかになっておらず、文献を調査してもこのテーマに関する言及は数えるほどしかない。Marsden et al.（2002）によると、黒鉛内で形成されるC-14の原子の一部は、水素、窒素または酸素原子との化合を起こしている可能性がある。またカナダのCANDU炉発電所（減速材として重水が使用されている）における経験から、窒素環状ガスの照射によってC-14が生じることが、そしてこのC-14が化学的に窒素、酸素および水素と結合していること、さらには当初に形成されたC-14原子が迅速に単純な炭化水素または炭素-窒素化合物に転換されることが、知られている（Greening, 1989）。またこれらの化合物が、圧力管のステンレス鋼部品上に付着していることも確認されている。Marsden et al.（2002）によると、金属炭化物の形のC-14が黒鉛内で発見される可能性はほとんどない。これは、金属炭化物が形成されるためには高い温度が必要なためである。

これまで、減速材および反射材に使用されている黒鉛の総C-14量を対象とした測定は、例えばBisplinghoff et al.（1999）、Bushuev et al.（1999）およびBushuev et al.（1992）によって実施されている。

本研究では、上述した10個の異なる貯蔵ボックスから採取された黒鉛サンプルを対象に、

分析を実施した。一つのサンプルの総物質量は500～1,700 mgと見積もられている。これらのボックスおよび対応するサンプルが反射体のどの部位に存在していたものであるかを示すデータは存在していない。必要な測定を実施するために、燃焼およびCO₂吸収システムが構築され、最適化された。このシステムは、それぞれ有機部分と無機部分とよばれる2つの部分に分けられる。その分離には、そのそれぞれの熱安定性が異なることが利用された。本論において、有機部分とは600 未満で酸化された化合物として、また無機部分とは600 ～ 900 の間で酸化された化合物（主に炭酸塩）として定義される。

それぞれの燃焼サンプルから取り出されて吸収されたCO₂のC-14の放射能の強さは、液体シンチレーション・カウンタを用いて測定した。黒鉛には、C-14だけでなく、¹⁵²Euおよび¹⁵⁴Euも含まれている。したがって液体のシンチレーション分析における干渉を防止する目的で、これらの核種を吸収システムに到達する前に排除しなければならない。

本論では、燃焼および吸収システムの概要を、システム効率と共に示すことにする。またいくつかの測定結果を提示するだけでなく、その質の面での検討を行う。

(3) 材料および方法

土壌における有機および無機C-14の含有量を分析するために使用される既存の方法については、Milton and Brown(1993)に報告されている。我々は今回の開発の出発点として、10%未満の有機物を含む土壌の分析に使用される手法を利用した。この方法ではサンプルが、第二銅の酸化物触媒と共に、酸素が流動(0.3 L/分)する管状炉において燃焼させられる。それに伴って発生するCO₂は、4 M NaOHに吸収される。有機部分と無機部分の燃焼設定温度は、それぞれ600 および900 である。吸収の後に、炭酸塩として析出させられるか、シンチレーション・カクテル内に直接放出される。

Bisplinghoff et al. (1999) は、反射材から採取された黒鉛サンプルに含まれる総C-14放射エネルギーを、酸素供給量が0.002 L/分、温度が800 という条件の下で明らかにした。これらのパラメータを使用した場合、1グラムの黒鉛を完全に燃焼し尽くすのに2時間が必要であった。

熱手法は、エアロゾル内の有機体炭素(OC)および元素炭素(EC)を決定するために多用される方法である。こうした分離は、それぞれ異なった熱安定性を備えるという特性を利用して行うこともできる。しかしEC部分は、黒鉛炭素と同じものではないものの、400 未

満での酸化に耐える特性を備えている。エアロゾル内の有機体炭素（OC）および元素炭素（EC）を明らかにするためにSchmid et al.（2001）が再検討した方法の中には、流動する酸素および340 の温度を用いてOCを酸化する方法や、650 ~ 800 の温度におけるECの酸化などが含まれている。Petzold et al.（1997）によると、650 で酸化するのはCaCO₃の1%だけである。

(4) 燃焼およびCO₂吸収システム

図2.2.7-1に、最適化された我々のシステムについて、図式的に示した。このシステムは、2つの管状炉によって構成されている。一つはサンプルの燃焼に使用され、もう一つに完全な酸化を確保するための触媒が装備されている。この触媒が別の炉に装着された理由は、黒鉛サンプル内の異なる炭素化合物の燃焼温度が広範にわたると推定されたことにある。これは、この触媒がサンプルと同じ炉内に置かれた場合にはきわめて広い範囲の温度で作動しなければならないためである。しかし触媒のために別の炉を用意することにより、最適の作業条件を常に維持することができる。使用された触媒は、酸化銅ワイヤー（0.65 mm × 3 mm）を混ぜ合わせられたアルミナ・ビーズ（3.2 mmのペレット）上のプラチナである。触媒が設置された管状炉を経た後には、ユウロピウムを用いて化合物を濃縮するために、氷に取り囲まれた空の洗浄瓶が配置されている。このアイス・トラップの後に、二方弁および4つのガス洗浄瓶が続く。これらの洗浄瓶は、C-14の有機部分と無機部分からCO₂を吸収するために、2列に配置されている。システム・パラメーターを調節する際には、それぞれの列の最初の洗浄瓶においてCO₂が完全に吸収されるようにするため、十分な注意が払われた。このことは、第2の洗浄瓶を吸収プロセスの監視および安全マージンの拡大に利用できることを意味する。

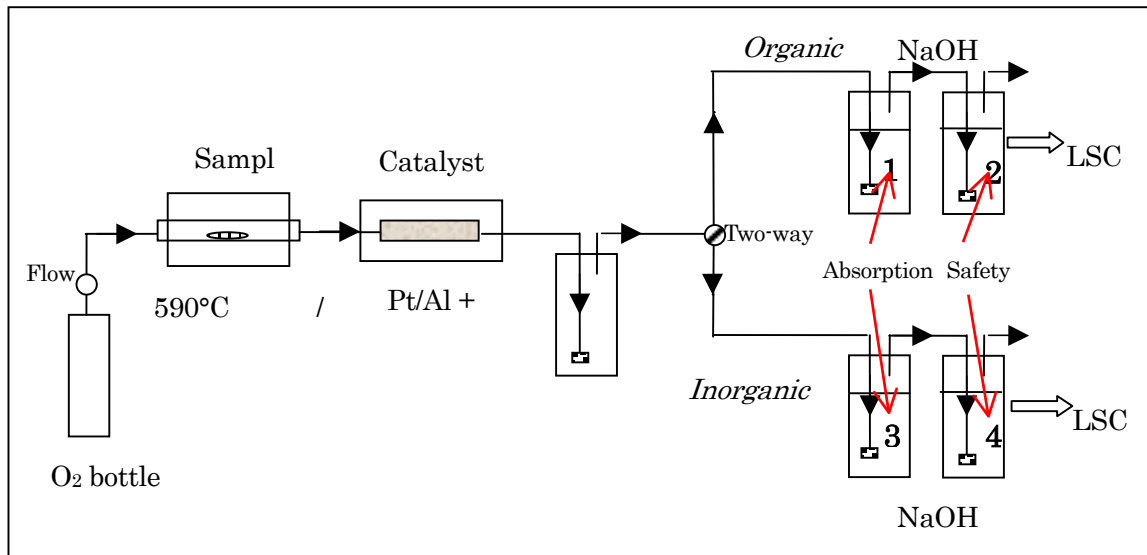


図2.2.7-1： 燃焼およびCO₂吸収システムの概要

システムを運用する際には、約100 mgのサンプル物質が燃焼ボートに置かれ、サンプル炉の中心に挿入される。4つの洗浄瓶には、150 mlの4M NaOHが満たされ、触媒管状炉は750の温度に設定される。このシステムを通じた燃焼ガスの流れを作り出すために、酸素の流量は約0.2 L / 分に設定される。C-14の有機部分は25分にたわり、 590 ± 5 で燃焼される（この温度に到達するためには、約10分間かかる）。その後で二方弁が、流れがガス洗浄瓶3および4に向かうように切り替えられる。無機部分は、10分間にわたり、 890 ± 5 で燃焼される（この温度に到達するためには、約7分間かかる）。

このシステムに関する詳細な情報については、Magnusson (2002) を参照のこと。

(4) 液体のシンチレーション分析

使用された液体シンチレーション・カウンタ(LKB Wallac-Model 1217 Rackbeta)には、サンプルクエンチの判断に用いられる「外部標準」が装備されている。このサンプルクエンチは「外部標準率」(ESR)に基づいて明らかにされる。このESRは、以前に得られた一つのクエンチ曲線に従って、一定の効率に対応するものである。クエンチ曲線は、10件のクエンチ標準を用いて入手されたものである(Packard Instrument Co.社)。

液体シンチレーション計数(LSC)に関しては、それぞれの2 mlのサンプル2点が洗浄瓶から採取され、ガラス・バイアルにおいて、18 mlのシンチレーション・カクテル(Hionic-Fluor: Packard Instrument Co.社の製品名)と混合された。それと同時に、それ

ぞれ2 mlの2点のサンプルが未使用のNaOH溶液から取り出され、バックグラウンド・サンプルとしてシンチレーション・カクテルと混合された。このバイアルは、計数を実施する前に少なくとも12時間にわたって休ませられた。その上でそれぞれのサンプルを対象に、9000秒間の計数が実施された。この際に生じた統計誤差は、1.4～1.9%の範囲である(後者はバックグラウンド・サンプルに関するもの)。

(5) システム効率

燃焼およびCO₂吸収システム

最適化されたシステムによって完全な酸化を達成されたかどうかを調べるために、システム末端部の残留ガスがサンプル燃焼期間中に集められ、フーリエ変換赤外線 (FTIR) 分光計で分析された(例えば、Hollas, 1996を参照)。得られたスペクトルによって、COの存在を示す兆候は確認されなかった。同様に、これまで燃焼ポートにおいて残留サンプル材料の存在を示す兆候は見出されていない。このことは、サンプルの燃焼および酸化が完全なものであったと考えられることを意味する。また触媒の性能に関するテストが、最適化手順の際に、2種類の異なった炭素化合物 (COおよびCH₄) を用いて実施された。その結果、この両方の化合物が完全に酸化することが明らかになっている。

CO₂の完全な吸収を保証するために、入手されたFTIRスペクトルを対象に、CO₂の存在を示す兆候があるかどうかを調査された。サンプルの燃焼が実施されるごとに洗浄瓶2および4 (安全性トラップ) から集められたサンプルに対するLSC測定によって、バックグラウンド・レベルを超える放射能は(一つの例外を除いて)示されていない。こうした事実は、燃焼で発生する全てのCO₂が最初の洗浄瓶(すなわち1および3)において完全に吸収されていることを明確に示すものである。そしてこのことは、いかなる放射能も環境内に漏出しなかったことを意味する。

この方法が再現可能なものであること、さらには燃焼の際にいかなる間違いまたは取り違えも起こらなかったことを確認する目的で、サンプルのうちの2つから取られた物質の燃焼および測定が2度にわたり (R1-108およびR1-093)、また別のサンプルから取られた物質については3度にわたり (R1-058) 実施された。このサンプルR1-093に関する2回の測定については、きわめて良好な一致が確認されている(表2.2.7-1を参照)。しかしR1-058に関しては、有機C-14の分率に関して得られた最高値と最低値の間に19%の開きがあり、無機C-14

の分率についても11%の開きがあった。C-14の合計の変動幅は、最高で8%となっている。また、R1-108に関するC-14の合計の変動幅は5%であり、有機C-14に関しては18%、無機C-14に関しては12%であった。黒鉛ボールダーから採取されたそれぞれのサンプルが約500 mg ~ 1,700 mgの物質を含むものであることから、分析のために作成されたサブサンプル(100 mg)が、当該サンプル全体を代表するものではない可能性がある(とくに主サンプルにおけるC-14の分布が不均一なものである場合)。したがって上述したような変動はおそらく、サンプル全体を見た場合に¹⁴Cの濃度のばらつきが存在することによって生じたものと考えることができる。さらにもう一つの原因として、燃焼および測定手順の際に生じる誤差が挙げられよう(下記の「不確実性」の項目を参照)。

相互汚染の発生は、サンプルの燃焼が行われるたびに汚染除去を注意深く実施することによって回避されている。また汚染の度合いが、通常の黒鉛燃焼の後でブランク・サンプルの燃焼を実行することにより、テストされた。その結果によって、洗浄瓶から取り出されたいずれのサンプルについても、バックグラウンド・レベルを上回る放射能を示す兆候は存在しないことが明らかになった。

このシステムのC-14回収率はほぼ100%であると見積もられる。このことは、最も放射能レベルの高いサンプル(R1-058)の4回目の燃焼を行った後でブランク・サンプルを燃焼させるものの、汚染除去は省略する方法によって確認されている。その結果として得られたブランク・サンプル(洗浄瓶から採取された)において、残留C-14の存在を示す兆候は何も示されなかった。このことは、CO₂の吸収が完全なものであることと、さらにはこれまでに残留サンプル材料の存在を示す兆候が何も見出されていないことと相まって、C-14の回収に関する見積もりの根拠となっている。しかしブランク・サンプルからの得られたスペクトルでは汚染の存在が示されており、その汚染源が³Hであることが確認されている。この汚染物質はまた、R1-058の4回目の燃焼で得られたLSCサンプルにも存在し、総放射能の40~50%を占めている。この汚染は、回収テストの前には当該システムに存在しなかったものである。すなわち、汚染が表れたのは黒鉛サンプル測定後のことである。このためこの汚染は、この実験が行われた(放射性物質を取り扱う)研究室の周囲環境に由来するものと考えられている。またこの点については、通常の測定の実施と回収テストの実施の間の4週間にわたり、このシステムが開かれたまま維持されていたことも指摘されている。

ガス洗浄瓶1および3から採取された3つの異なるサンプルの線スペクトロメトリーにお

いてはEuの存在を示すいかなる兆候も示されておらず、これは入手されたサンプル・スペクトルの場合も同様である。このことは、Euを含む化合物がEuトラップで凝縮されたと考えられることを意味する。

液体シンチレーション計数

既知の放射能を伴うサンプルの測定が、LSC法の信頼性と使用されたクエンチ曲線の確認を目的として実施された。ラベル付けされたC-14標準（Packard Instrument Co.社の製品）および尿サンプルの測定が行われた。尿サンプルについては事前に、加速器質量分析（AMS）による測定が実施されていた（例えば、Stenström, 1995を参照）。尿サンプルに関する4回の独立したLSC測定値の平均値は、AMS法およびLSC法の誤差限度の範囲内であることが示されている（AMSの結果 = 7.6 ± 0.4 Bq/ml、LSCの結果 = 7.55 ± 0.19 Bq/ml）。4件の結果によって、7.7%という内部相違が示された。またこの結果においては、化学ルミネセンスまたは静電気（分析にとっての混乱要因となる）の兆候は全く示されていない。ラベル付けされたクエンチされていないC-14標準に関する測定は、3度にわたり実施された。実際の結果とこうして得られた結果の相違は、1%未満であった。

(6) 結果

表2.2.7-1に、黒鉛反射体から採取された10点のサンプルにおける有機C-14および無機C-14の分率の測定結果を示した。この表を見て分かるように、ガス洗浄瓶2および4からの結果は示されていない。これは、これらの瓶ではバックグラウンド・レベルを上回る放射能は発見されなかったためである（一つの例外を除く）。無機C-14の含有量は、有機C-14の約2倍となっている。同じガス洗浄瓶から採取された2つのサンプルの放射能の強さは、 $\leq 4.4\%$ 程度（平均値で1.6%）異なっている。これらの10点のサンプルから得られる平均値に基づいて計算した場合、52トンの黒鉛に含まれる有機および無機C-14の総量は、それぞれ27 GBqおよび54 GBqに達することになる。

表2.2.7-1 黒鉛反射体から採取された10点のサンプルの測定に基づく有機および無機C-14の分率 - 再現性測定値を含む（バックグラウンド分は差し引かれている）。

Sample	Weight g	Organic ¹⁴ C Bq/ml		Inorganic ¹⁴ C Bq/ml		Organic ¹⁴ C Bq/g (mean value)	Inorganic ¹⁴ C Bq/g (mean value)
		Gas washing bottle 1	Gas washing bottle 2	Gas washing bottle 3	Gas washing bottle 4		
R1-020	0.100	0.30	0.30	0.67	0.68	443	1011
R1-030	0.107	0.10	0.09	0.27	0.26	131	371
R1-045	0.118	0.28	0.27	0.87	0.86	346	1104
R1-055	0.095	0.46	0.48	0.86	0.87	596	1099
R1-058	0.100	1.13	1.12	1.71	1.72	1685	2573
R1-058	0.094	0.88	0.89	1.88	1.85	1370	2800
R1-058	0.110	1.16	1.17	2.12	2.14	1629	2907
R1-088	0.097	0.38	0.35	0.16	0.15	570	238
R1-093	0.111	0.06	0.06	0.28	0.28	77	376
R1-093	0.103	0.06	0.05	0.26	0.26	76	377
R1-108	0.106	0.22	0.18	0.74	0.71	278	1026
R1-108	0.105	0.23	0.23	0.58	0.62	337	901
R1-109	0.107	0.52	0.48	1.31	1.34	737	1855
R1-113	0.102	0.19	0.18	0.54	0.55	272	800
Mean value						519	1033

2つのサンプル（2×2 ml）が、それぞれのガス洗浄瓶から採取されている。この示した値は、バックグラウンド・レベルを上回る少なくとも3件の標準偏差である（R1-109に関して、洗浄瓶2から得られたサンプルのうちの0.03 Bq / mlという値を示した1点は除く）。

不確実性

燃焼および測定手順に伴って生じる誤差を合計することによって、総誤差が、上述した結果の3～20%に相当するものであることが明らかになった（単位はBq / g）。入手された最も高い値である2,907 Bq / gに関する総誤差は± 88 Bq / g（3%に対応）であり、最も低い値である77 Bq / gに関する総誤差は± 15 Bq / gである（20%に対応）。

バルク・サンプル（500～1,700 mg）内の物質が完全に均質ではない可能性があるため、サブサンプルに基づいて入手された上記の結果は、それぞれのバルク・サンプルに関する真の平均値の見積もりでしかない。R1-058に関する3件の異なった燃焼および測定によって入手された結果は、同じサンプル内の様々なバリエーションのおおまかな見積もりとして使用することができよう。これに基づいた場合、有機C-14および無機C-14の分率に関する誤差は、それぞれ19%および11%となる。

(7) 検討

最適化されたシステムは、完全な酸化および完全なCO₂吸収を実現する上で良好な性能を

備えていることを立証した。このシステムのC-14の回収率も満足のゆくものと思われる。しかし、より徹底した調査を実行することが望ましい。その場合には、既知の放射能を伴う黒鉛サンプルを燃焼させた上でLSC測定を実行する必要がある。

サンプルR1-058の3回の測定の結果から得られる結論は、これらのサンプルがそれぞれ不均一なものだと考えられる、というものであった。参照基準がないため、この仮説を検証することはできない。

この実験手順において、バックグラウンド・サンプルの測定の妥当性がきわめて重要であることが証明されている。この期間中に、バックグラウンド・レベル（すなわち、NaOHで構成されるバックグラウンド・サンプルに関するLSCの結果）は、約11%増加している。そしておそらくその原因は、液体シンチレーション・カウンタの電子機器に起因するものと思われる。

調査によって、何らかの汚染物質を発見する上で、スペクトルの連続的なモニタリングが重要であることが示されている。また、実験が行われている研究所で取り扱われているその他の放射性核種が潜在的な汚染源となる可能性についても、認識しておく必要がある。

燃焼および測定手順において生じる誤差の総和によって、ガス洗浄瓶における放射能の濃度を上昇させる方が有益であることが示されている。このことは、比較的大きなサンプルを使用することによって、あるいは吸収されたCO₂を炭酸塩として析出させ、分析に先立って析出物の濾過および洗浄を行うことによって、達成される。炭酸塩の析出によっても、その他の放射性核種の汚染に伴う問題が低減されることになる。

この方法を使用した場合、黒鉛中の有機および無機C-14を含む化合物の完全な分離は非現実的である可能性がある。その理由としては、本論の序の部分で行った有機および無機部分の定義に加えて、C-14化合物の正確な化学成分が明らかになっていないという事実が挙げられる。当該サンプルが反射体のどの位置から採取されたものであるかが明らかになっていないことも、不確実性の発生原因となっている。これは、測定されたサンプルが対象となった黒鉛を代表するものではない可能性があるためである。その結果、この方法を用いて入手されたデータは、黒鉛内の有機および無機C-14成分の真の分率の近似値の一つということになる。したがってサンプル燃焼に基づく方法の方が、総C-14含有量の測定にとってより適切である可能性がある。また、今回使用された方法が、C-14でラベル付けされた有機および無機

化合物を燃焼させることによってさらに最適化された可能性がある。しかし、対象となる部分の完全な分離を目指す場合には、その他のアプローチも検討してゆかなければならない。一つのアプローチとして、無機部分を決定するためにサンプルの酸ストリッピングを行い、その上で総C-14含有量を明らかにする目的で燃焼を実施するやり方が挙げられよう(例えば、Stenström et al. 2003を参照)。この場合、有機部分は減算によって決定されることになる。

(8) 謝辞

本プロジェクト資金提供は、SKBによって提供された。

参考文献

- Bisplinghoff B, Lochny M, Fachinger J, Brücher H. Radiochemical characterization of graphite from Jülich experimental reactor (AVR). Proc. IAEA Technical Committee Meeting on "Nuclear Graphite Waste Management", 18-20 October 1999, Manchester, UK. TCM-Manchester99. IAEA, 1999.
- Bushuev A V et al. Radionuclide characterization of graphite stacks from plutonium production reactors of the Siberian group of chemical enterprises. Proc. IAEA Technical Committee Meeting on "Nuclear Graphite Waste Management", 18-20 October 1999, Manchester, UK. TCM-Manchester99. IAEA, 1999.
- Bushuev et al. Quantitative determination of the amount of ^3H and ^{14}C in reactor graphite. Atomic Energy 73(6):959- 962, 1992.
- Greening F R. The characterization of carbon-14 rich deposits formed in the nitrogen annulus gas systems of 500 MWe CANDU reactors. Radiochimica Acta 47:209-217, 1989.
- Hollas J M. Modern spectroscopy. 3rd edition. John Wiley & Sons Ltd, 1996.
- Magnusson Å. Measurement of the distribution of organic and inorganic ^{14}C in a graphite reflector from a Swedish nuclear reactor. Master thesis. Lund University, NFFR-5016, 2000.
- Marsden B J, Hopkinson K L, Wickham A J. The chemical form of carbon-14 within graphite. Report produced for NIREX. SA/RJCB/RD03612001/R01, Issue 4, 2002.
- Milton G M, Brown R M. A review of analytical techniques for the determination of carbon-14 in environmental samples. AECL-10803. Atomic Energy of Canada limited, 1993.
- Petzold A, Kopp C, Niessner R. The dependence of the specific attenuation cross-section on black carbon mass fraction and particle size. Atmospheric Environment 31(5):661-672, 1997.
- Schmid H et al. Results of the "carbon conference" international aerosol carbon round robin test stage I. Atmospheric Environment 35:2111-2121, 2001.
- Stenström K, Magnusson Å. Methods of measuring ^{14}C on spent ion exchange resins from nuclear power plants – a literature survey. Internal report, LUNFD6/(NFFR-3090)/1-50(2003), Lund University, 2003.
- Stenström K. New applications of ^{14}C measurements at the Lund AMS facility. Doctoral dissertation.

Lund University, 1995.

Takahashi R, Toyahara M, Maruki S, Ueda H, Yamamoto T. Investigation of morphology and impurity of nuclear grade graphite, and leaching mechanism of carbon-14. Proc. IAEA Technical Committee Meeting on "Nuclear Graphite Waste Management", 18-20 October 1999, Manchester, UK. TCM-Manchester99. IAEA, 1999.

2.2.8 光触媒による廃棄体パッケージ内の放射性有機炭素の無機化に関する研究

金子 悟、朝野 英一 (原環センター) 中西 智明 (神戸製鋼所)

(1) 背景

放射性金属廃棄物から浸出する有機物対策の一つとして、光触媒による有機物の分解に着目した。既に実用化されている光触媒による有機物の分解は、半導体である酸化チタン (TiO_2) に紫外線が当たると表面の電子が励起されることで酸化分解力を発揮するものであり、半導体のバンドギャップに相当する光エネルギー (TiO_2 の場合は波長約388nm以下の紫外線) が必要になるそこで、放射性物質C-14 が持つ γ 線を利用して光触媒反応を生起させることで。地下の放射性廃棄物処分場において紫外線の利用は困難であるが、放射性廃棄物からの放射線を利用できる可能性がある。放射性金属廃棄物から浸出する有機物の分解、無機化が可能であるかどうかを確認することとした。

(2) 目的

光触媒である酸化チタン (TiO_2) を利用して、C-14 の自己 γ 線による想定される有機物の分解の可能性について、その原理の確認を目的とする。

(3) 試験方法

光触媒材としては、図 2.2.8-1 に示す円筒状のアナターゼ型酸化チタン光触媒材 (神戸製鋼所製) を使用した。放射性廃棄物から浸出する有機物の形態は、別途実施された浸出率、化学形態に関する研究結果によると、酢酸、ギ酸、ホルムアルデヒド、メタノール、エタノールであることから、本研究では最も単純なC1化合物であるメタノール (ICN biomedical, No. 17342)、ホルムアルデヒド (ICN biomedical, No.17237)、ギ酸 (Amerivan Radiolabeled Chemicals, No.163B) を選び、C-14 標識試薬をイオン交換水で希釈して試験溶液とした。なお、1 万年後の処分場を想定し、溶液濃度を $1.2 \sim 1.4 \times 10^{-5}$ mol/liter (25 kBq/ml) に調整した。また、処分場のセメント系材料によるアルカリ環境を考慮してpHを 11 に調整した。ガラス容器に試験溶液と光触媒材を設置し、密封後に鉛製遮光容器内に保管し、有機化合物の自己 γ 線照射を行った。試験は室温で行い、所定期間保持した後、試験溶液のサンプリングを行った。溶液 (有機形+無機形C-14) と溶液中の分解生成物 (炭酸イオン) である無機C-14 を沈殿分離法により分離し、分離後のろ液 (有機形C-14) の放射能濃度の測定を行った。試験終了時には沈殿物 (無機形C-14) の放射能についても測定を行い、有機形C-14 の無機化を評価した。

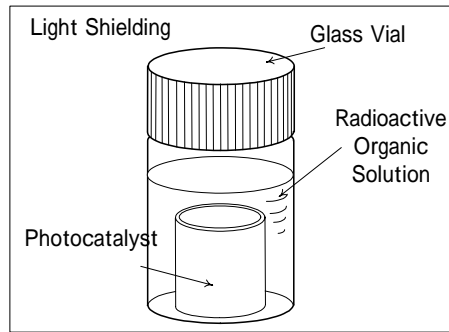


図 2.2.8-1 試験概要

(4) 結果

メタノール溶液について、試験期間に対する溶液と沈殿分離後のろ液と沈殿物の放射能濃度の計測結果を図 2.2.8-2 に示す。試験開始時にはほとんど検出されなかった沈殿物（無機形 C-14）の放射能濃度が試験期間の経過とともに上昇し、メタノールが無機化されることが確認された。初期溶液の放射能濃度に対し、80 日後の沈殿物の放射能濃度から求めたメタノールの無機化率は約 20%であった。また、試験溶液から無機 C-14 を沈殿分離したろ液（有機形 C-14）の放射能濃度は、試験期間 20 日目以降に急激に低下した。60 日以降ではろ液（有機形 C-14）の放射能濃度が 90%以上低下しており、沈殿物（無機形 C-14）の生成量に比べて大きく、無機化量以上の有機形 C-14 が溶液から除去される結果となった。光触媒を含まないメタノール単体溶液の放射能濃度はほとんど変化が見られないことから、揮発等による放射能濃度の低下はないものと考えられる。したがって、無機 C-14 生成量に比べて有機形 C-14 濃度の低下量が大きい理由としては、光触媒への吸着等による可能性が考えられる。

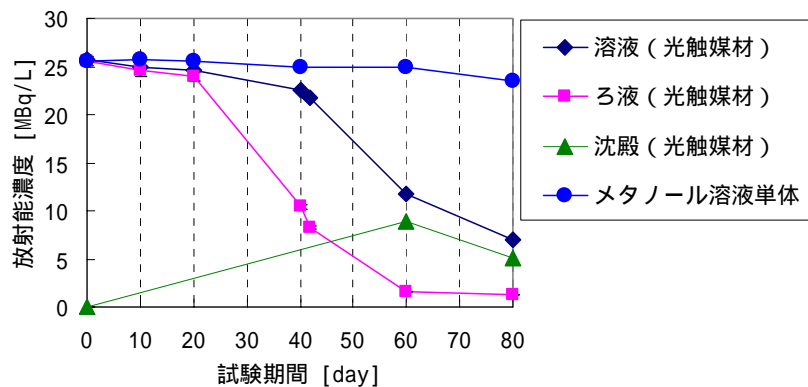


図 2.2.8-2 メタノール溶液における放射能濃度の変化

(5) 考察

上記のように実験で得られた有機形C-14 除去率には光触媒への吸着分も含まれている可能性が考えられた。ここで、Yamagataら¹⁾によれば、光触媒によるメタノール分解反応は酸化チタン光触媒表面に吸着した状態で進行し、最終的な分解生成物であるCO₂として脱着するとしている。想定されるメタノールの分解反応を図 2.2.8-3 に示す。

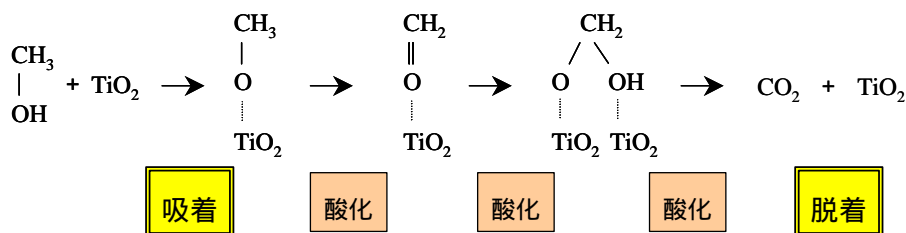


図 2.2.8-3 想定されるメタノール分解反応

メタノールの分解反応がこの反応経路に従うとすれば、光触媒への吸着分についても最終的に無機化に至ると考えられる。

メタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸について、試験終了時の各有機物の分解率を図 2.2.8-4 に示す。75 日以上経過した後の沈殿物の放射能濃度から求めた分解率は 7～67% となり、いずれの有機物についても線励起光触媒により無機化されることが確認された。

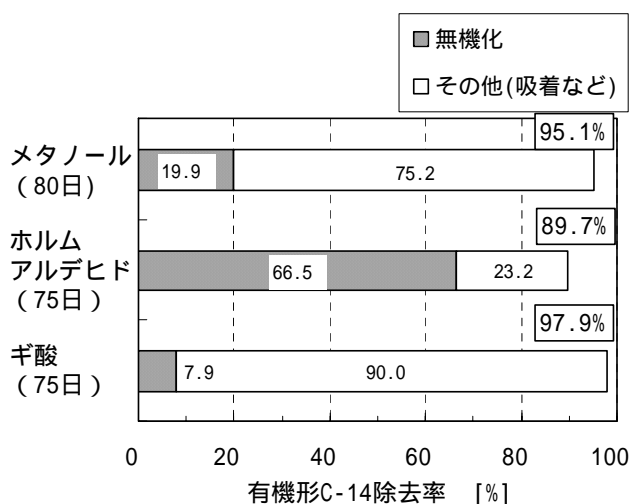


図 2.2.8-4 各溶液の有機形 C-14 無機化率および除去率

(6) 廃棄体パッケージへの適用例の検討

本研究により 線励起光触媒により溶液中の有機形C-14 を分解することができることがわかった。そこで、光触媒材を廃棄体パッケージ中に配置することで、放射性廃棄物中から浸出する有機形C-14 の環境中への放出を低減することができると考えられる。上述のように、光触媒によるC-14 の分解反応において、有機化合物の酸化チタン表面への吸着が起点となることがわかった。光触媒作用によるC-14 の除去性能ならびに無機化性能を高めるためには、光触媒の表面積を大きくすることが有効と考えられる。ここでは、廃棄体パッケージ中に粒状の光触媒材料を内部充填材として利用する方法について検討した。図 2.2.8-5 に示すように、廃棄体パッケージ内に 9 本のキャニスタを収容し、粒状の光触媒材を充填するとした場合を考える。この廃棄体パッケージ内に地下水が流入したとすると、その容積約 0.4 m³に対し、光触媒総表面積は約 1800 m²となる。この液表面積比は上記試験の場合の約 35 倍であり、このときの廃棄体パッケージ内を試験系と同様の静水環境であると見なした場合、さらに短期間で有機形C-14 を除去することが可能であると考えられる。

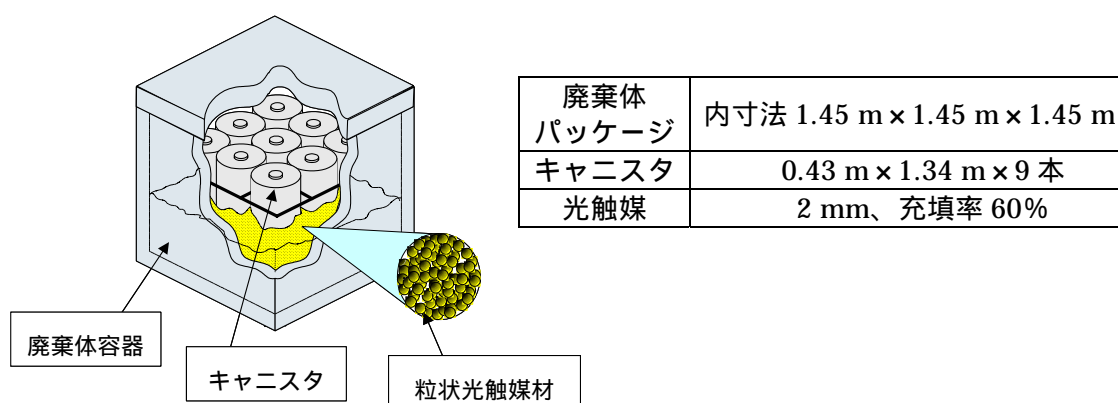


図 2.2.8-5 廃棄体パッケージにおける光触媒材設置方法

(7) 結言

C-14 標識化合物の自己 線を利用した酸化チタン光触媒による有機化合物の無機化効果について、メタノール、ホルムアルデヒドおよびギ酸を用いた試験を行い、その効果を確認した。有機炭素の分解による無機炭素の生成について、無機化率と除去率の尺度を導入して整理した結果、無機化率は 8% ~ 67%程度の値を得た。さらに光触媒材を廃棄体パッケージ内に設置することにより、浸出する有機形 C-14 を短期間で除去・分

解できる可能性が示された。

今後は、吸着を含めた光触媒の分解メカニズムを検証するとともに、地下処分場を想定した還元性環境における分解性能や地下水組成による影響について評価する必要がある。また、有機形 C-14 の浸出が廃棄体パッケージ内への地下水浸入後であることから、光触媒の長期性能等についても確認していく必要がある。さらに、光触媒反応による水分解反応によるガス発生、容器母材や金属廃棄物の腐食への影響についても検討が必要であると考えられる。

本報告は、経済産業省からの委託による「地層処分技術調査等」の成果の一部である。

<参考文献>

- 1) Sadamu Yamagata, Ryo Baba, Akira Fujishima, "Photocatalytic Decomposition of 2-Ethoxyethanol on Titanium Dioxide", Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol.62, No.4, pp.1004-1010 (1989).

2.2.9 照射環境下における C-14 化学形態の基礎研究

野下健司 ((株) 日立製作所)

(1) 序

最近の研究によって、ジルコニウム合金や合金鋼などの放射化金属が腐食に伴い低分子の有機 C-14 を生成することが確認されている。有機 C-14 は人工バリアや天然バリアへの収着性能が小さく安全評価上の支配核種となるため、有機 C-14 の長期安定性を評価することは非常に重要な課題となる。

一般に、処分環境(pH=12.5, Eh=-600mV)においては、C-14 は熱力学的には無機形態の方が安定と評価される。しかしながら、有機物が分解されるためには高いエネルギーが必要とされる。本研究では無機化するためのエネルギーとして放射化金属から放出される放射線の影響を考慮し、C-14 の化学形態の評価を行った。

(2) 目的

実処分環境では、長期に亘る γ 線源としては Nb-94 が期待できる。本研究では、Nb-94 による放射線分解を考慮して、C-14 の化学形態に関する検討を行った。

(3) 実験

照射実験では、有機C-14 を模擬するために、様々な化学形態のC-14 同位体(メタノール、ギ酸、ホルムアルデヒド、エタノール、酢酸)を用いた。また、溶液組成を模擬するために、pH=10 のアルカリ溶液と実地下水を用いた。それぞれの試験溶液中の有機物濃度は 10^{-7} mol/L から 10^{-4} mol/L に調整した。これらのサンプルは 3%水素ガスの不活性雰囲気中で Co-60 の γ 線源により 0.2 ~ 100Gy/h の範囲で照射を行った。

照射終了後、以下の式に示すように分解割合と分解効率を求めるため、全 C-14 量と有機 C-14 量を測定した。

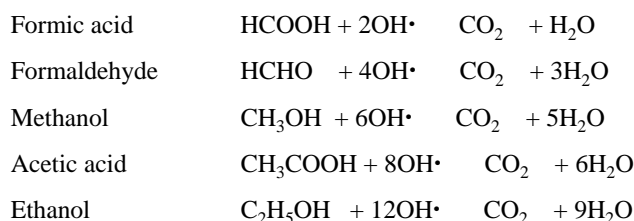
$$\text{分解割合(\%)} = 100 \times (C_{\text{total}} - C_{\text{organic}}) / C_{\text{total}}$$

$$\text{分解効率(\%)} = \text{分解割合} / \text{照射線量倍率}$$

ここで、 C_{total} は全 C-14 濃度を、 C_{organic} は有機 C-14 濃度を、照射線量倍率はそれぞれの有機 C-14 を 100% 分解するために理論的に必要な線量を 1 とした場合の倍率を示す。

(4) 結果および考察

有機 C-14 は放射線により直接的に分解、または OH ラジカルによって間接的に分解される。但し、有機 C-14 の濃度が低い場合には、間接的な分解が支配的になると考えられる。この際、有機 C-14 の分解は以下の式で表される。



最初に、試験溶液に有機 C-14 を添加した単純な体系で照射試験を行い、このモデルの妥当性を検討した。図 2.2.9-1 に実験結果と計算結果を示すが、実験結果は、吸収エネルギーと OH ラジカルの G 値から計算される結果とほぼ一致した。これは、間接分解モデルが基本的には妥当であることを示す。

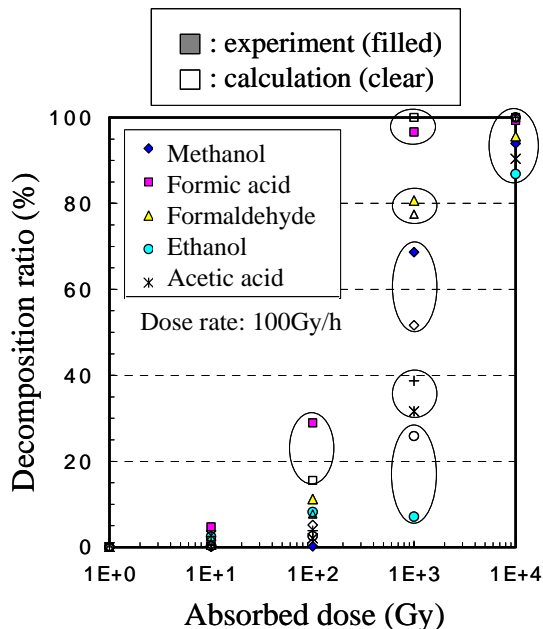


図 2.2.9-1 分解割合の比較

次に、実処分環境を模擬した体系での照射試験を実施した。実処分環境では、有機 C-14 の濃度は放射化金属中の C-14 濃度、腐食速度、表面積、有機形態割合、廃棄体中の間隙

などの様々な要因によって決まる。照射条件は線量率、廃棄体中の水の量、G値によって決まる。これらの要因を考慮し、廃棄体中における有機C-14の浸出速度を 6.6×10^{-9} mol/L/年と評価した。また、理論的に分解可能な最大の有機物濃度は 5.9×10^{-7} mol/L/年と評価された。これらの値を比較すると放射線によって生成するOHラジカルの1%が有機C-14の分解に消費されれば、有機C-14のほとんど無機化されることになる。

分解効率に対する有機C-14濃度と線量率の影響を調べるために、照射試験を実施した。図2.2.9-2には分解効率に及ぼす有機C-14濃度の影響を示す。また、図2.2.9-3には分解効率に及ぼす線量率の影響を示す。これらの結果から、分解効率は有機C-14濃度に比例して増加することがわかった。また、線量率への依存性は本研究でパラメータとした範囲では見られなかった。

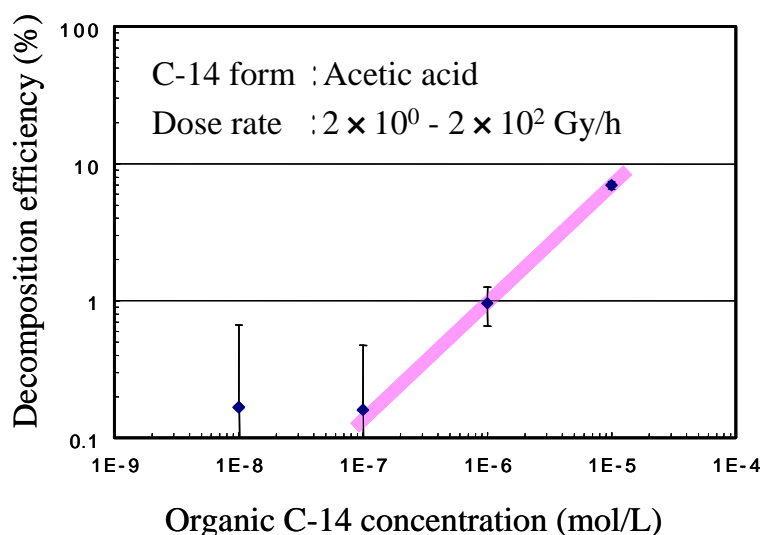


図 2.2.9-2 有機 C-14 の分解効率に及ぼす有機 C-14 濃度の影響

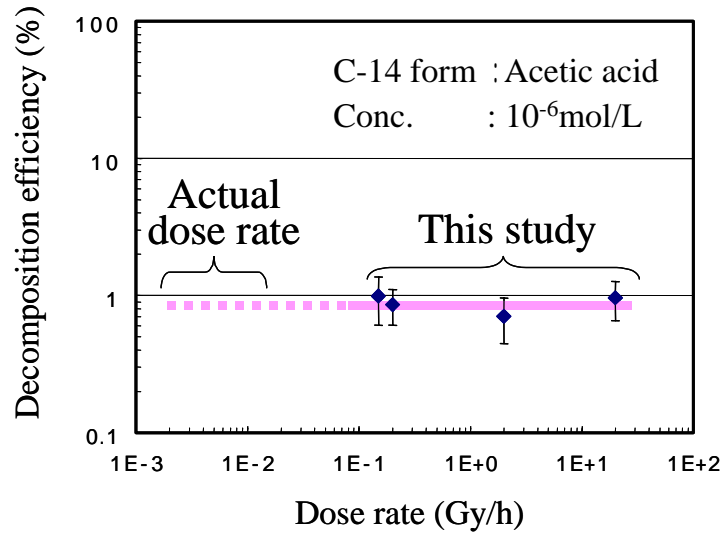


図 2.2.9-3 有機 C-14 の分解効率に及ぼす線量率に影響

次に、有機物形態の影響と地下水の影響について調べた。図 2.2.9-4 には分解効率に及ぼす有機物形態の影響を、図 2.2.9-5 には分解効率に及ぼす地下水の影響を示す。これらの結果から、有機 C-14 の化学形態と地下水の影響は非常に小さいことがわかった。

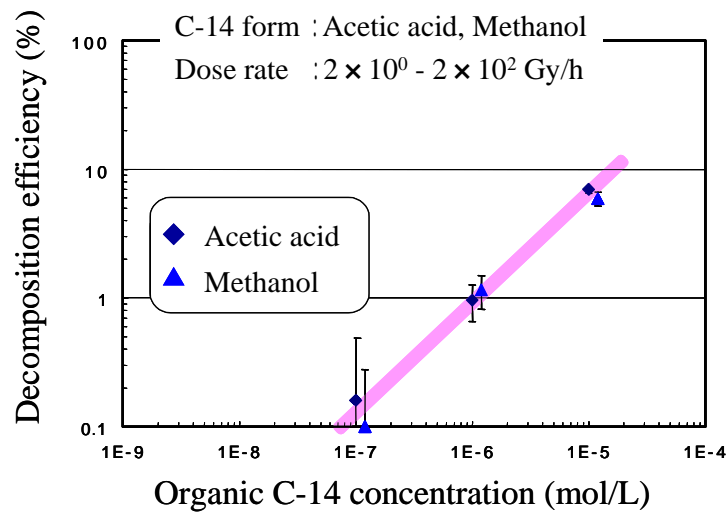


図 2.2.9-4 分解効率に及ぼす有機物形態の影響

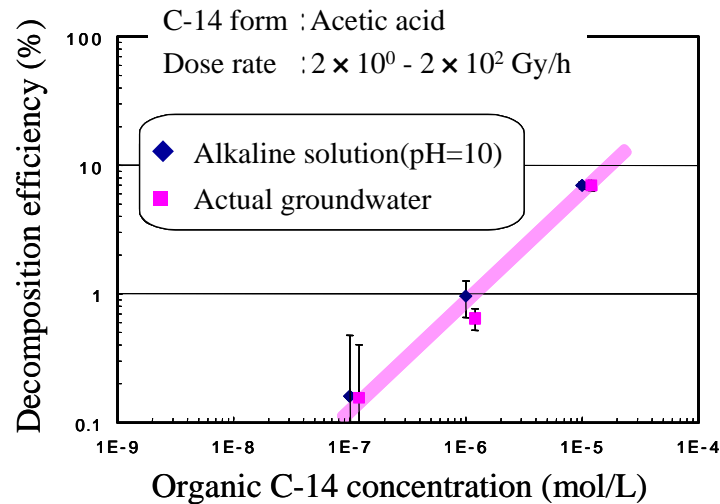


図 2.2.9-5 分解効率に及ぼす地下水の影響

これらの検討結果から、有機 C-14 の分解効率は有機 C-14 濃度に依存することがわかった。この傾向は OH ラジカルが他の反応にも消費されていることを示す。すなわち、分解効率は溶液中の競争反応によって決まることを示す。この競争反応モデルは、分解効率が有機 C-14 濃度に依存し、線量率には依存しないことを示唆する。

照射影響を評価するために、廃棄体中の有機 C-14 濃度を廃棄体中の水の入れ替えモデルにより計算した。この水入れ替えモデルでは廃棄体中の C-14 滞留時間を仮定した。図 2.2.9-6 に廃棄体中の有機 C-14 濃度の典型的な条件における計算結果を示す。その結果、照射による影響を考慮することにより有機 C-14 の最大濃度は 1/10 に低減される可能性があることが示された。

以上の検討の結果、実処分環境において放射線の影響は C-14 の化学形態を評価する上で非常に重要であることがわかった。

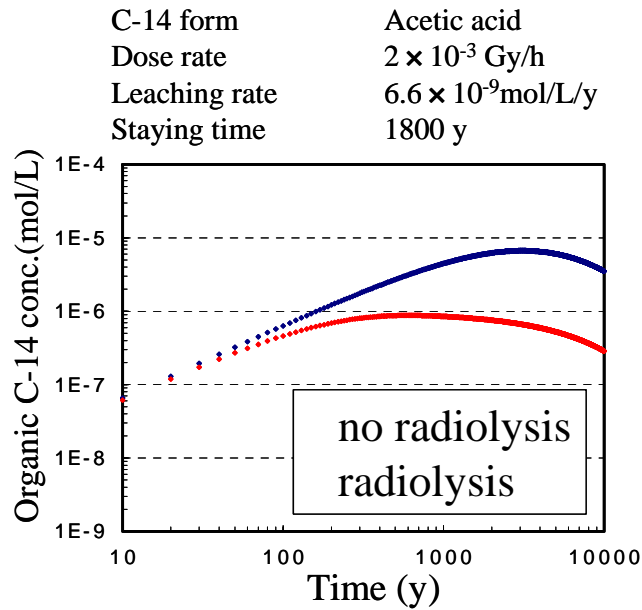


図 2.2.9-6 廃棄体中の有機 C-14 濃度の典型的な計算結果

(5) まとめ

有機 C-14 は水の放射線分解で生成する OH ラジカルによって分解する。この分解効率は有機 C-14 濃度に比例して増加した。分解効率の線量率への依存性は観察されなかった。また、有機 C-14 の化学形態と地下水の影響は非常に小さかった。分解効率は溶液中で生成する OH ラジカルを消費する競争反応によって決まる。この競争反応モデルは分解効率が有機 C-14 濃度に依存し、線量率に依存しないことを示唆する。照射の影響を考慮することで有機 C-14 の最大濃度は 1/10 に低減する。

今後の研究では、競合物質と低線量率の影響や、廃棄体の設計を考慮した廃棄体中への C-14 滞留時間の評価を行っていく必要がある。

2.2.10 処分場環境における炭素の相互作用

B. Kienzler¹, V. Metz¹, M. Kelm¹, C. Nebelung², L. Baraniak²

¹ Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Entsorgung (INE)

² Forschungszentrum Rossendorf, Institut für Radiochemie

(1) 序

過去において、C-14の生成、必要とされる分析方法、再処理の間の処理、廃棄体、易動度、輸送および収着などの問題を再検討する論文がいくつか発表されている (Bush, 1983, Dayal and Reardon, 1994a, Dayal and Reardon, 1994b)。またスウェーデンの低-中レベル廃棄物を対象とした地下処分場に関するソースターム、隔離能力およびC-14による長期的な放射線被ばくの評価も実施されている (Hesboel et al., 1990)。使用済みイオン交換樹脂が、C-14の優占的な発生源となる。バクテリアによるイオン交換樹脂の分解に伴うCO₂およびCH₄の生成が、生物圏への放出量に一定の寄与を行う可能性がある。ユッカマウンテンの場合にも、C-14ソースタームおよび放出の影響が明らかになっている (van-Konynenburg, 1987)。

C-14の生成は主として、¹⁴Nからの(n,p)反応(LWR中性子スペクトルに関して、核反応断面積 = 1.48バーン)さらには比率としては低いものの、¹⁷O(n,)¹⁴C(断面積 = 0.183バーン)によるものである (Bush, 1983)。C-14の重要な発生源としては、ジルカロイ合金被覆 (ASTM標準に従ってN:最大65 ppm) および使用済み燃料 (N汚染および¹⁷Oの含有量0.038%) が挙げられる。その上、冷却材または減速材の放射化も、ある程度までC-14の生成に寄与する。LWRに関するC-14の生成量の見積もりが、文献 (Bleier et al., 1987) に示されている。調査されたPWRおよびBWRの燃料要素のガス・プリナムで確認されたC-14の濃度は無視できる程度のものであった。BWR廃棄物の場合、使用済み燃料 (22000 MWd / t) のC-14濃度は、7000 Bq / g UO₂であった。また燃料被覆のC-14濃度は、22600 Bq / g ジルカロイであった。さらに30000 MWd / tのPWR使用済み燃料の場合、9300 Bq / g UO₂というC-14濃度が明らかになっている。PWR燃料被覆は調査されなかった。燃焼度とC-14発生量の相互関係は、370 ~ 390 GBq C-14 / (GWe・年)であることが明らかになっている。再処理および濃縮されたHNO₃における使用済み燃料の溶解の後で、C-14の99.0%以上が¹⁴CO₂において見出されている。残りのC-14は、様々な合成物 (例えば¹⁴CO、¹⁴CH₄) などと結びついている。

ドイツの場合には、C-14マーカールを含む有機物、炭化物としてのC-14を含む金属、さらには炭酸塩または灰にC-14が含まれているその他の低レベル廃棄物が、重要なC-14の発生源となっている。黒鉛マトリックスが使用されているHTR¹ペブルベッド炉の使用済み燃料要素も、相対的な重要度は低いものの、C-14の全体量に寄与している（Rainer and Fachinger, 1998）。

(2) C-14を含む廃棄物の処理および挙動

ドイツにおけるHTRの操業に伴って、合計で 5×10^{12} Bqという総C-14インベントリが発生し、これが675000個の燃料スフィアに取り込まれている。使用済みHTR燃料とブラインとの相互作用の調査によって、これらの燃料要素に使用されている黒鉛中のC-14がほぼ不動であることが示されている。中間貯蔵の期間において、黒鉛は線および空気との接触によってある程度まで酸化される可能性があり、これに伴って¹⁴CO₂の放出が起こる。そしてそれぞれ950個の燃料要素が収容される貯蔵キャニスタ内の酸素が完全に消費された後は、C-14インベントリの2%未満しか酸化されることはできない（Niephaus et al., 1997、Rainer and Fachinger, 1998）。

LWR燃料のジルカロイ・ハルからのC-14の放出については、Kanekoによって調査されている（Kaneko et al., 2002）。浸出液として水を使用した場合、有機種と無機種の両方が見出されている。放出されたC-14の比率は、時間およびpHの増加に伴って拡大する。またこのテストは、関連するメカニズムについての理解を高めるために、ZrCおよびFe₃C、さらには金属と炭素の混合物を使用して実施されている。有機種（カルボン酸、ホルムアルデヒド、メタノールおよびエタノール）は、炭化物の場合においてのみ見出された。炭化物から浸出した有機炭素（DOC）の濃度は、溶存無機炭素（DIC）からのその2倍であった。これらの調査結果の比較によって、C-14が主に、照射されたジルカロイ内の炭化物に存在することが示されている。

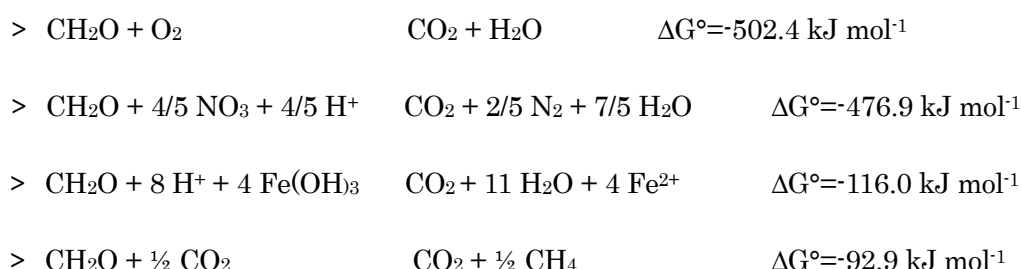
またその他の廃棄物も、多種多様な無機種および有機種を通じてC-14を放出する可能性がある。C-14の発生に伴って生じる無機廃棄物（主にAl-炭化物）は、モールスレーベン処分場（ERAM、ドイツ）において処分される（その量は明らかにされていない）。炭化物と水/ブラインとの反応によって、メタンまたはアセチレン・ガスが生じる可能性がある。さら

¹ 高温原子炉。

にC-14を伴う有機廃棄物は、微生物反応を通じて気体の $^{14}\text{CO}_2$ および $^{14}\text{CH}_4$ に転換される可能性がある。

有機C-14を伴う廃棄物の調整処理は、きわめて重要である。Forschungszentrum Rossendorf (FZR) では、C-14でラベル付けされたきわめて多様な有機物質²の安全な処分のために、一つのプロセスおよびそれに対応する装置が開発および使用されている。光触媒酸化ステップにおいて、C-14でラベル付けされた化合物が、 TiO_2 およびUV照射によって分解される。その結果として得られる $^{14}\text{CO}_2$ は NaOH に溶解し、さらに BaCl_2 と化学反応を起こして、低水準の可溶性を伴う炭酸バリウム(BaCO_3)を形成する(FZR, Annual Reports 1998 and 1999)。

長期的に見て、処分場では有機物質の生物学的分解が起こる可能性がある。未処理の有機C-14を含有する材料も、同じ反応を経ることになる。pHに応じて、さらには異なる電子受容体(O_2 、 NO_3^- 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 、 CO_2)の利用可能性に応じて、異なった反応が起こる可能性がある(Jones and Atkins, 1991)(ここで CH_2O は、セルロース分子の一つの単位を表している)。



両方の硝酸塩が存在する場合、セルロースなどの有機物の分解が主として脱窒素法によって起こるものと予想しなければならない。最終生成物は、 CO_2 、 HCO_3^- および CO_3^{2-} であり、実際の地球化学的条件に一致する形で平衡状態にある。したがって、C-14の放出および移行は、処分場内の無機態および有機態の炭素廃棄物成分の大部分から独立した形で処理することはできない。

(3) 廃棄物からのC-14の放出に関する実験調査

廃棄物隔離パイロット・プラント(WIPP)においては、固体の炭酸塩相の形成を通じて

² プロセスのテストのために、4-ヒドロキシ安息香酸および酢酸が適用された。

$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ の濃度を最低限に保つために、Mgを伴う埋め戻し材（ペリクレーヌ、MgO）が廃棄物に添加されている（Brush et al., 2002）。溶液内の（重）炭酸塩の濃度を制限することにより、とくに高いpHにおいて、アクチノイドの可溶性が低下する。FZK-INEおよびFZRでは、様々な実験的および理論的な調査が、C-14の放出量を定量化するために実行されている。この実験は、濃縮した塩溶液中で実施されている。

アッセ岩塩鉱山に関しては、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ベースの埋め戻し材が、FZK-INEによって提案されている（Schuessler et al., 2001）。この材料は、主としてブルサイト（ $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{cr})$ ）およびMg-酸塩化物タイプの固体（ $\text{Mg}_{2x}(\text{OH})_{(2x-1)}\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ）によって構成されている（Metz et al., 2003）。主要成分に関する熱力学的なデータベースを強化するために、 $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{cr})$ および純粋なMg-酸塩化物 $\text{Mg}(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ の固-液平衡が、Mg-Na-OH-Cl- H_2O 系において特定されている（Altmaier et al., 2003）。様々な実験調査およびモデル化調査が、関連する塩水における $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ベースの物質の安定性、二次相の形成、さらには塩水に炭酸塩が入れられた場合にこの種の物質がアクチノイドの溶解性に与える影響を明らかにする目的で、実施された。5ヵ月間にわたり埋め戻し材がオートクレーブ内で CO_2 ガスにさらされた後で、マグネサイトおよびマグネシウム-ヒドロキソ-炭酸塩の形成が特定されている（図 2.2.10-1）。

ERAMシステムの場合、ソルト・コンクリート、ソーレル・コンクリートおよび「Grauer Salztouren」（岩塩および粘土相の天然集塊）に対する $^{14}\text{CO}_3^{2-}$ の収着が調査されている。実験は、ソーベン（sorben）と平衡状態にあるNaCl塩水（ソーレル物質に関してはpH 9、ソルト・コンクリートに関してはpH 10.6）さらにはソーベンと平衡状態にある MgCl_2 の豊富な塩水（pH 6~6.7）において実施された。 BaCO_3 （ 1×10^{-2} mol/l）を含むC-14が存在する場合の ^{14}C 種の溶解度は、 MgCl_2 の豊富な塩水の場合には 6×10^{-3} mol/L ~ 1×10^{-2} mol/Lの範囲であり、NaCl塩水の場合には 3×10^{-5} mol/L ~ 9×10^{-4} mol/Lの範囲である。

調査対象となったすべての物質に関して、収着は際立った時間依存性を示している。NaCl溶液の場合には、 $^{14}\text{CO}_3^{2-}$ の強い収着が、ソーレル・コンクリート（ $R_s \sim 3000$ mL/g）およびソルト・コンクリート（ $R_s \sim 600$ mL/g）に対して、また MgCl_2 の豊富なブラインにおいてはソーレル・コンクリート（ $R_s \sim 1200$ mL/g）に対して、認められている。ソルト・コンクリートに対するほとんど無視できるレベルの炭酸塩の収着が、 MgCl_2 の豊富な塩水において確認されている（ $R_s = 2.6$ mL/g ~ 2.9 mL/g）。またすべての塩水において「Grauer

Salzton」に対し、ほとんど無視できるレベルの炭酸塩の収着が認められている ($R_s = 2.5 \text{ mL/g} \sim 8.2 \text{ mL/g}$)。この実験に使用された調整された溶液に含まれる溶存炭酸塩は、 MgCl_2 の豊富なブラインにおいては $1.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \sim 7.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の範囲であることが、また NaCl 塩水の場合には $6.1 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \sim 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の範囲であることが明らかになっている。こうした収着データは、溶存 C-14 炭酸塩と不活性炭酸塩の間に同位体交換を想定することによって説明することができる。 NaCl 系で観察された保持係数は、ポルトランド・セメントに関して公表されたデータと良く一致している。その例に関しては、文献 (Dayal and Reardon, 1994b) や文献 (Noshita et al., 1996) を参照のこと。

コンラッド固有の系に関する C-14 の収着調査も実行されている (Zhang, 1993)。これらの系は、下部白亜系の母岩とセメント固化された廃棄体をカバーするものである。無機体および有機体の炭素 (サッカロース) の間の分配係数は、 $1 \sim 8 \times 10^3 \text{ mL/g}$ の範囲として測定されている。

コンラッド、アッセおよびゴアレーベン of フェーフィールド系における収着も調査されている。分配係数は、塩水を含むアッセおよびゴアレーベン系において $0.06 \sim 0.2 \text{ mL/g}$ の範囲で、結合力がある岩石の場合には $0.7 \sim 2.0 \text{ mL/g}$ の範囲であることが明らかになっている (Bode and Wolfrum, 1989、Wolfrum et al., 1988)。

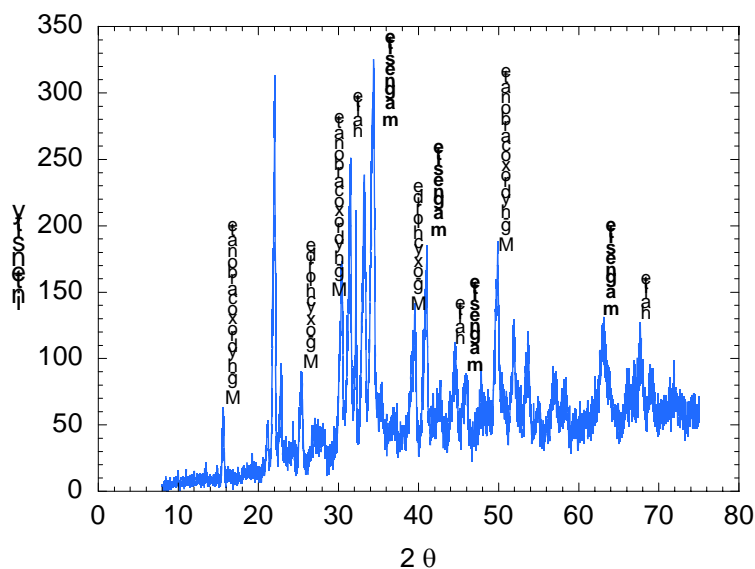


図2.2.10-1：オートクレーブ実験における炭酸塩形成を示すX線回析図

(4) ニアフィールド条件におけるメタンの収着

希ガス (Ar) (スラリー成分と化学反応を起こさないもの) との混合物内の気体CH₄の濃度を監視するテストが実行された。埋め戻し材 (MgCl₂の豊富なブライン : ソーレル系) へのメタン (CH₄) の収着は、ブライン / 埋め戻し材スラリーとこのガスとを接触させることによって調査された。最初に、サンプルが均質にされた。その上で、テスト容器 (ガス量は 200 ml、固体 / 塩水系は 50 ml) が、滞留する空気を交換および除去するためにアルゴンによってフラッシュされた。二重排出の後で、メタン / Ar混合物 (Prüfgas Methan Ar 55.3/44.7) が添加された (300および450 hpa)。ガス混合気の組成は、ガス収着 / 溶解プロセスによるガス組成の変更が起こらないように選択された。1週間にわたって容器が保管され、振動が加えられた。サンプリングは、空にされたサンプリング・システムで実行された。

この実験結果の分析によって、CH₄ / Arの比率が偏差5%の範囲内で一定水準にとどまることが示された。したがって、調査された埋め戻し材における総メタン収着量は、0.2 mmol CH₄ / kg固体未満にとどまっている。

(5) モデル化の実行

アッセ岩塩鉱山において、低-中レベル放射性廃棄物が1967年から1978年にかけて地下約 750 mおよび511mの深度で定置された。埋め戻し概念は、i) 塩水の侵入が起こった場合にも長期的な地球化学的安定性と、ii) pH、EhおよびpCO₂面での溶液の地球化学的な緩衝の2点が確保されるようなものでなければならない。このモデル化手順については文献 (Metz et al., 2003) において記述されている。このモデル化を行うためには、様々な廃棄物成分と同様に、廃棄物マトリクス材および埋め戻し材のインベントリを、浸透してくるQ-ブラインの量 (1kg H₂O当たりの量) に関して正規化しなければならない。こうして正規化されたインベントリに関して、反応経路モデル化が、熱力学的平衡コードEQ3NR / EQ6を用いて実施された (Wolery, 1992)。溶存種の熱力学的な活動および相互作用は、Pitzerの公式 (Pitzer, 1979) および拡張後のPitzer-Harvie-Mphiller-Weareデータベース (Harvie et al., 1984) を使用して計算された。またセメント系のモデル化のために、補足的な固相だけでなく、ケイ酸塩およびアルミン酸塩種がデータベースに取り込まれている。

このモデル化によって、緩衝材が存在しない状態で定置室に塩水が侵入した場合、地球化学的な環境が主にポルトランド・セメントの腐食および有機物の分解によって制御されることが示されている。「有機廃棄物」は、様々な形態 (例えば、セルロース、プラスチック物質および研究所廃棄物など) として定置室に存在する。廃棄体には硝酸塩が高い比率で含ま

れるという事実に基づき、有機炭素インベントリの相当量が好塩性バクテリアによってCO₂に分解される可能性を排除することはできない。したがって、無機炭素への有機炭素インベントリの完全な転換が、性能評価において一つの極端なケースの一つとして想定される。無機炭素種は溶存カチオン、溶液成分および放射性核種と化学反応を起こし、溶存種および固体種を形成する。定置室の一部では、セメント・インベントリに対して相対的に高い炭素インベントリが定置されていた。この場合、DICおよびCO₂(g)への全面的な転換に伴う酸性化(pH < 4)が予想される。

ポルトランド・セメントまたは破碎岩塩による定置室の「埋め戻し」によって、それぞれのセメント/塩水比の増加が起こる。好ましいpH範囲に塩水-固体系を緩衝し、定置室における炭酸塩濃度を低く保つためには、Mg(OH)₂ベースの埋め戻し材を使用すべきである。熱力学的な計算によって、今回の調査対象となっている埋め戻し材が存在する場合、CO₃²⁻濃度は、(Ca,Mg)-炭酸塩の析出によって、10⁻⁶ mol (kg H₂O)⁻¹未満の値に制限されることが示されている。またMg(OH)₂ベースの物質が十分供給されるケースでは、セメント/塩水比が比較的高い場合であっても、pHは8.5程度の値に緩衝されることになる。

(6) 概要および結論

- 処分場に存在するC-14は主として、照射を受けた材料、使用済み燃料および有機トレーサによるものである。
- THTR使用済み燃料の貯蔵期間中のC-14の放出に影響を与える要素として、空気との接触およびCO₂を発生させる線が挙げられる。
- 岩塩処分場の場合、溶存炭酸塩種は、同位体交換によって固体を含む炭酸塩に吸着される。
- セメントが優占的な系では、DICとDOCの間に比較的高い分配係数が観察される (> 1000 mL/g)。
- 埋め戻し材/緩衝材物質に含まれるマグネシウムとCO₂ガスとの相互作用によって、マグネサイトおよびマグネシウム-ヒドロキソ-炭酸塩が形成されることが観察される。
- MgCl₂を豊富に含む塩水では、ソルト・コンクリートにおける¹⁴CO₃²⁻の弱い収着が起こる。ソーレル相は、溶存¹⁴C濃度を1年の期間で2桁以上も低下させている。

- 固体へのメタンの収着は確認することができなかった。

今回の実験調査結果は、モデル予測と一致するものである。同位体交換を考慮に入れた場合、気体C-14および溶存C-14の濃度は、固体の析出によって制御されることになる。

(7) 謝辞

今回の作業仕事の様々な部分で、連邦放射線防護庁(BfS)およびForschungsbergwerk Asse社の財政的な支援を受けた。

<参考文献>

- Altmaier, M., Metz, V., Neck, V., Müller, R. and Fanghänel, T., 2003. Solid-liquid equilibria of $Mg(OH)_2(cr)$ and $Mg_2(OH)_3Cl_4H_2O(cr)$ in the system Mg-Na-H-OH-Cl-H₂O at 25 °C, pp. 21.
- Bleier, A., Kroebel, R., Neeb, K.H. and Wiese, H.W., 1987. Kohlenstoff-14 in LWR-Brennstäben und dessen Verhalten beim Wiederaufarbeitungsprozess, Jahrestagung Kerntechnik '87. Kerntechnische Gesellschaft e.V., Karlsruhe, pp. 417-420.
- Bode, W. and Wolfrum, C., 1989. Retardation of dissolved radionuclides in consolidated sedimentary rocks. The influence of $MgCl_2$ brine, Water-Rock Interaction, Miles.
- Brush, L.H., Snider, A.C., Bryan, C.R. and Wang, Y., 2002. The use of magnesium oxide as an engineered barrier in the WIPP, Trans. 6 Int. Workshop on Design and Construction of the Final Repositories: Backfilling in Radioactive Waste Disposal, Brussels.
- Bush, R.P., 1983. Carbon-14 Waste Management. A review, International Conference on Radioactive Waste Management. IAEA, Seattle.
- Dayal, R. and Reardon, E.J., 1994a. Carbon-14 behaviour in a cement-dominated environment: Impacts for spent Candu resin waste disposal. Waste Management, 14(5): 457-466.
- Dayal, R. and Reardon, E.J., 1994b. Cement-based engineered barriers for carbon-14 isolation. Waste Management, 12: 189-200.
- Harvie, C.E., Moller, N. and Weare, J.H., 1984. The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-KMg- Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25 °C. Geochimica and Cosmochimica Acta, 48: 723-751.
- Hesboel, R., Puigdomenech, I. and Evans, S., 1990. Source terms; isolation and radiological consequences of carbon- 14 waste in the Swedish SFR repository. SKB TR--90-02, Stockholm.
- Jones, M.A. and Atkins, W.S., 1991. Gas generation in deep radioactive waste repositories: A review of processes, controls and models. DOE-HMIP-RR 90/0986.
- Kaneko, S. et al., 2002. A Study on the Chemical Forms and Migration Behavior of Carbon-14 Leached from the Simulated Hull Waste in the Underground Condition, Scientific Basis of Nuclear Waste Management, Boston.
- Metz, V., Schüßler, W., Vejmelka, P., Lützenkirchen, J. and Kienzler, B., 2003. Radionuclide source term for the Asse salt mine – geochemical assessment for the use of magnesium(II) based backfill material, The 9th International Conference on Radioactive Waste Management and

Environmental Remediation, Oxford, UK.

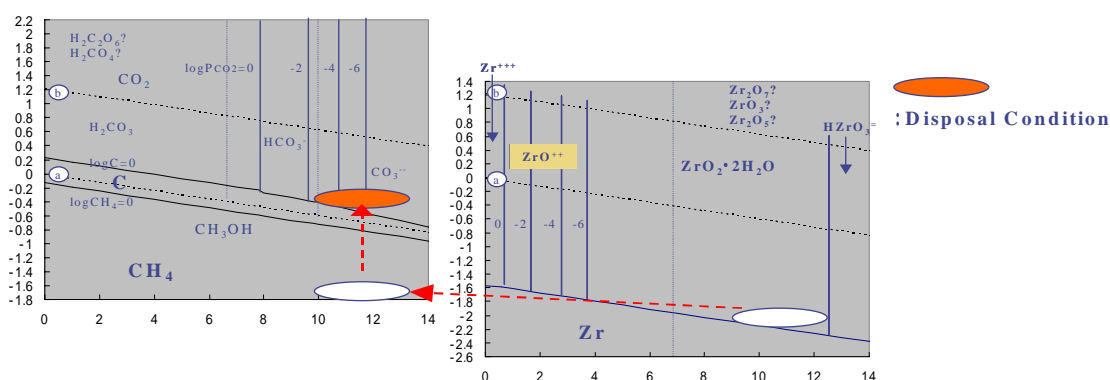
- Niephaus, D., Storch, S. and Halaszovich, S., 1997. Experience with the interim storage of spent HTR fuel elements and a view to necessary measures for the final disposal. IAEA-TECDOC--1043, IAEA, Vienna.
- Noshita, K., Nishi, T., Matsuda, M. and Izumida, T., 1996. Sorption of carbon-14 by hardened cement paste, *Mat.Res. Soc. Proc.*, pp. 435-442.
- Pitzer, K.S., 1979. Theory: Ion interaction Approach. In: R.M. Pytkowicz (Editor), *Activity coefficients in electrolyte solutions*. CRC Press, INC. Boca Raton FL., pp. 157-208.
- Rainer, H. and Fachinger, J., 1998. Studies on the long-term behaviour of HTR fuel elements in highly concentrated repository-relevant brines. *Radiochimica Acta*, 80: 139-145.
- Schuessler, W., Kienzler, B., Wilhelm, S., Neck, V. and Kim, J.I., 2001. Modelling of near field actinide concentrations in radioactive waste repositories in salt formations: Effect of buffer materials. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*, 663: 791-798.
- van-Konynenburg, R.A.S., C.F.; Culham, H.W.; Smith, H.D., 1987. Carbon-14 in waste packages for spent fuel in a tuff repository., *Scientific basis for Nuclear Waste Management X. . Materials Research Society.*, Pittsburgh, PA (USA). pp. p. 185-196.
- Wolery, T.J., 1992. EQ3NR, A computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical Manual, User's guide and related documentation (Version 7.0), UCRL-MA-110662 PT III.
- Wolfrum, C., Klotz, D. and Bode, W., 1988. Bestimmung des Sorptions-/Desorptions-verhaltens aus gewählter Radionuklide an Sedimentgesteinsproben des Asse-Deckgebirges. *GSF-Bericht 25/88*, GSF.
- Zhang, Z.X., 1993. Study for establishing proof of the long-term safety of ultimate disposal of spent HTR fuel elements in an underground repository embedded in rock strata. Juel-2796, Forschungszentrum Juelich GmbH (Germany). Inst. fuer Chemische Technologie.

2.2.11 有機 C-14 の埋設環境下での無機化(アルカリ加水分解)

三倉通孝 (株式会社東芝)

(1) 背景

放射化金属から放出される C-14 の形態には有機物が存在することが確認されている。この原因として、炭化物として C-14 が金属中に存在している可能性があることや金属腐食による金属表面での酸化還元電位の低下が考えられる。但し、処分環境では、図 2.2.11-1 に示すように長期的には炭酸イオンへと酸化する可能性がある。



放射化金属の金属腐食に伴う表面近傍での電位は低い

放出される C-14 は有機形態が安定

処分環境下では C-14 は無機形態が安定

図 2.2.11-1 処分施設での想定環境条件と炭素とジルコニウムの酸化還元-pH 線図

(2) 目的

上記の背景から、本研究ではセメント系材料を用いた処分施設環境下（アルカリ性、還元雰囲気）での放射化金属から放出される C-14 のうち、低分子有機物の形態変化を把握することを目的とする。

(3) 試験方法及び条件

コールド試験に関しては、ギ酸、酢酸、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、メタノール、エタノールを NaOH 溶液で pH を調整した試料を還元雰囲気グローブボックス内で室温に静置させ、溶液中の全有機炭素量の経時変化を全有機炭素計で測定した。

ホット試験では照射ステンレスを還元環境雰囲気下でアルカリ溶液(CSH ゲル浸出溶

液)に1ヶ月浸出させた溶液を用いて試験を実施した。なおこの溶液に関しては放射線による分解防止のため、陽イオン交換樹脂でCo-60を除去する前処理を実施した。これらの試験では化学的手法を用いて溶液中の有機炭素と無機炭素のC-14をそれぞれ回収し、液体シンチレーション検出器での測定結果から、それぞれの濃度評価を行った。また、溶液サンプルを高速液体クロマトグラフィ(HPLC)により測定し、有機炭素化合物の濃度変化の確認も行った。

(4) 試験結果

コールド試験における14ヵ月後の液相の有機比率を表2.2.11-1に示す。いずれの場合でもpHが高いほうが分解率も高い結果となっている。

ホット試験における有機C-14比率の経時変化と各有機炭素の存在比の経時変化を図2.2.11-2に示す。コールド試験と同様溶液中の有機炭素は徐々に無機化する傾向を示している。酢酸の存在割合が徐々に低下している傾向を示している。

表 2.2.11-1 コールド試験における14ヵ月後の液相中の有機炭素比率

有機炭素種類		有機炭素の残存率(保管期間:14ヶ月)	
		浸漬液(NaOH溶液) pH:8.0	浸漬液(NaOH溶液) pH:12.5
カルボン酸類	辛酸	88%	71%
	酢酸	91%	84%
アルデヒド類	ホルムアルデヒド	90%	80%
	アセトアルデヒド	90%	77%
アルコール類	メタノール	90%	73%
	エタノール	88%	72%

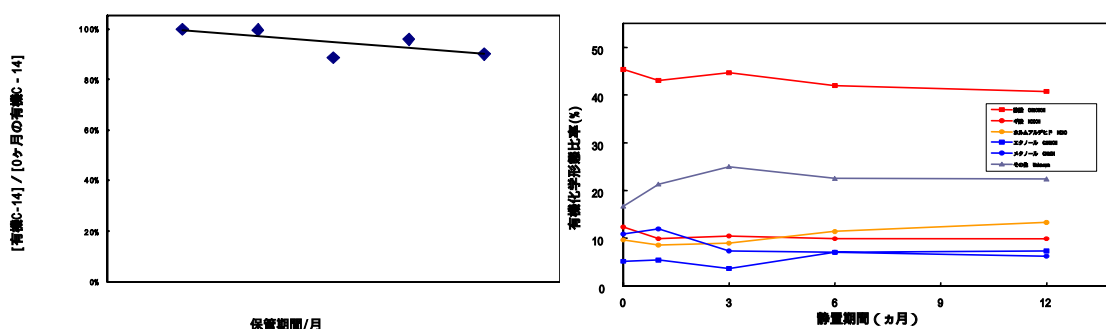


図 2.2.11-2 ホット試験における有機炭素の経時変化と各有機物の存在割合

(5) 考察

低分子有機 C-14 は、コールド及びホット試験の結果から埋設施設環境化（アルカリ、還元雰囲気）で徐々に無機化する傾向を確認した。また、pHが高いほど無機化していることより、この無機化はアルカリ加水分解によるものと推定できる。ホット試験の結果、溶液中に存在する有機 C-14 の化学形態比率は酢酸が若干低下傾向にあったものの、経時的に大きな変化は確認されていない。

(6) まとめ

以上の結果から、埋設処分環境における低分子有機 C-14 はアルカリ加水分解する可能性のあることが確認された。有機 C-14 が無機化することが実証できれば、埋設施設の大幅な合理化が期待できる。今後、アルカリ加水分解の化学形態毎の分解速度等を測定し、アルカリ加水分解のメカニズムを検討する必要がある。

2.2.12 放射化金属から放出される C-14 の分配係数に関する研究

三倉通孝 (株式会社東芝)

(1) 背景

再処理施設及び MOX 燃料加工施設の燃料サイクル施設から発生する超ウラン(TRU)核種を含む放射性廃棄物処分については、平成 12 年 3 月の核燃料サイクル開発機構及び電気事業連合会の「TRU 廃棄物処分概念検討書」の安全評価において、ハルエンドピース等の放射化金属中の C-14 は、公衆に対する被ばく線量への寄与が、I-129 について大きいことが示されている。これは、廃棄物から浸出した C-14 の化学形態等に関する知見が不十分なことから、C-14 についてはバリア材への吸着性を低い有機炭素の分配係数を設定し保守的に評価していることに起因している。

(2) 目的

上記の背景から、本研究ではホットサンプルを用いて実放射化金属より放出される C-14 の分配係数を測定(するとともに、溶出炭素の化学形態等の検討結果を参考に人工バリア材に適用することが考えられる鉱物を用いて有機 C-14 の分配係数測定試験を実施)した。

(3) 試験方法及び条件

実放射化金属溶出 C-14 については実ハル(酸化皮膜付きハル及び酸化皮膜を除去したハル)と(照射ステンレス)を還元雰囲気下のアルカリ性溶液中に浸漬させて調整を行った。この溶液を用いて普通ポルトランドセメント等の硬化物を粉碎し、分配係数を還元雰囲気下で取得した。

(鉱物の有機 C-14 の分配係数については、カルボン酸を中心に数種類の鉱物の分配係数を取得した。なお、鉱物相の分配係数測定時の溶液には、CSH ゲル(Ca/Si 比 = 0.65)の飽和溶液を用いた。いずれの場合にも)分配係数取得時の液固比は 10ml/g とした。液相中の C-14 の測定には液体シンレーション検出器を用いた。

(4) 試験結果

表 2.2.12-1 に実ハルより浸出した溶液を用いた場合の C-14 の分配係数を示す。(また表 2.2.12-2 には照射ステンレスより浸出した溶液を用いた場合の C-14 の分配係数を記載した。照射ステンレスの場合は溶液中から陽イオン交換法により Co-60 を除去した溶液を用いた試験も実施した。)

いずれの場合でも分配係数は炭酸イオンと比較して2桁程度小さい値を示した。

(表 2.2.12-3 に各鉱物相の分配係数を示す。なお、照射ステンレス浸出液を用いた分配係数測定結果も合わせて記載した。イライトを除く鉱物ではカルボン酸が比較的高い分配係数を示した。照射ステンレス浸出液を用いた試験では合成ハロイサイトが OPC の分配係数よりも高い値を示した)

表 2.2.12-1 実ハル浸出液の分配係数 (単位 ml/g)

セメントの種類	RUN No.	酸化被膜付ハル	酸化被膜除去ハル	平均
OPC	1	1.9	5.8	-
	2	4.6	2.5	-
	平均	3.3	4.2	3.7
1/9セメント	1	3.6	3.6	-
	2	2.7	8.8	-
	平均	3.2	6.2	4.7

表 2.2.12-2 照射ステンレス浸出液の分配係数 (単位 ml/g)

項目		RUNA	RUNB						総平均	
浸漬期間		11ヶ月	1ヶ月						-	
静置期間		0ヶ月	0ヶ月	1ヶ月	3ヶ月	6ヶ月	12ヶ月	平均	-	
有機比率		37%	74.9%	74.6%	66.2%	71.6%	67.3%	-	-	
セメントの種類	OPC	無機	580	245	486	1060	873	870	707	686
		有機	7.5	9.3	5.8	3.5	5.9	2.9	5.5	5.8
		計	35	15	11	10	12	9.1	11.4	15.4
	1/9セメント	無機	90	-	-	-	-	-	-	-
		有機	12	-	-	-	-	-	-	-
		計	33	-	-	-	-	-	-	-

表 2.2.12-3 有機 C-14 の各鉱物に対する分配係数 (単位 ml/g)

鉱物種類	有機炭素の種類				
	酢酸	ギ酸	ホルムアルデヒド	メタノール	エタノール
エトリンガイト	7.3	16	6	0.4	
ハイドロタルサイト	14	21	7	0.4	
イライト	5.9	0.1	3.8	1.2	8.4
酸性白土	39	7	3.2	0.5	13
合成ハロイサイト	65	15	3.8	0.3	12
備長炭	20	11	43	2.5	17

(5) 考察

放射化金属から浸出した C-14 の分配係数については、OPC と 1/9 セメントの材料による差異がほとんど無いことが明らかとなった。OPC と 1/9 セメントの硬化物中では、前者が Ca/Si 比の高い CSH ゲル(Ca/Si 比 1.8)と水酸化カルシウムが存在することに対して、後者は Ca/Si 比の低い CSH ゲル(Ca/Si 比 0.9)が存在することが主な違いと考えられる。有機 C-14 の分配係数はほとんど差がないことは、これらの鉱物の違いで分配係数は大きく違いが無いと推定される。一方鉱物相分配係数の取得では有機 C-14 の分配係数が高い鉱物として合成ハロイサイトが確認できたが、埋施設への適用性評価が必要である。なお、これらの試験結果ではコールド試験結果（標識化合物による）とホット試験（実上部格子板浸漬液による）の分配係数に相関が得られなかった。この原因は究明中であるが、C-14 濃度の相違や共存有機物濃度の相違（ホット試験では C-14 と比べ数桁高い有機物が共存）、共存金属イオンの相違（ホット試験ではホットサンプルより金属イオンが溶出）等が考えられる。

(6) まとめ

上記の試験の結果から、ジルカロイ及びステンレス鋼の照射物等の実放射化金属より生じる C-14 の分配係数が取得できた。但し、化学形態の測定結果に基づく、コールド試験結果とホット試験結果の分配係数に差異が確認されており、有機 C-14 の分配係数を設定するためには差異の生じた原因を究明する必要がある。

2.2.13 ブーム粘土層内のC-14ソースタームの特性とC-14標識をつけた重炭酸塩の移行挙動

D. Boulanger (Belgonucleaire社)

R. Gens, A. DierckxおよびH. Van Humbeeck (Ondraf / Niras)

P. De Cannière (SCK·CEN)

(1) 序

LWR作業中に生じるC-14の量は少量であり、その放射能収支の面ではさほど重要ではないが、使用済み燃料の最終処分の中ではきわめて重要である。

使用済み燃料に対する性能評価研究の第一段階として、照射済み燃料集合体、中でも燃料棒におけるC-14のインベントリと化学的な状態を評価することが重要である。これが本論の目的である。

(2) C-14の形成

燃料集合体の照射時に起こるC-14の発生は、主として次に示す主要な核反応によるものである。

- $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ (天然窒素内の ^{14}N の存在度は99.63%である)
- $^{17}\text{O}(n, \gamma)^{14}\text{C}$ (天然酸素内の ^{17}O の存在度は0.038%である)
- 三体核分裂生成物

含有量が少なく、存在する同位体が少ないため、C-13中性子捕獲によるLWR内でのC-14の総形成量への寄与は、無視できるレベルである。

窒素(N)および酸素(O)は成形加工されたばかりの燃料棒の組成に含まれており、それらの含有量は次のように定義される。

(3) 窒素

成形加工済みの UO_2 およびMOX燃料ペレットにおける標準的な窒素含有量は、数wt.ppmである(最大で数十wt.ppmの値が測定されている[1])。

ANSI / ASTM規格仕様C776では、焼結された UO_2 ペレット内のN濃度が75 wt.ppmまでに制限されている。

同様に燃料棒のジルカロイ被覆材については、成形加工された時点で測定される標準的な含有量は数wt.ppm～数十wt.ppmの範囲にある。

さらにANSI / ASTM規格仕様B353では、原子炉で利用されるジルコニウム合金配管におけるN濃度が80 wt.ppmまでに制限されている。

燃料棒のプレナム内にあるステンレス鋼製のバネについては、最大許容含有量に関する仕様は、0.1 wt.%程度である（ASME規格SA-240では、304ステンレス鋼については0.1 wt.%と規定されている）。

(4) 酸素

当然ながら、酸化物燃料が燃料棒における主な酸素発生源である（化学量論的なUO₂の酸素含有量は11.8%である）。

測定によって示されたジルカロイ被覆材に含まれる酸素は、一般的に1,500 wt.ppm未満である。

ベルギーのPWR炉に装荷された標準的なUO₂およびMOX燃料集合体の放射化された部分とそうではない部分の両方について、C-14形成に関する計算が行われている[2]。

この計算で入力データとして用いられた窒素含有量は、以下のように設定された。

- 燃料の場合、30または75 wt.ppm。
- ジルカロイの場合、80 wt.ppm。
- ステンレス鋼の場合、800または1,000 wt.ppm。

これらは関連する成形加工の仕様限度に対応している。

上述のとおり、製造時の燃料ペレットと被覆材配管を対象とした窒素含有量の測定によって、真の含有量は仕様限度と同じ桁レベルにあることが確認されている。

また、C-14の量が計算されている（照射終了時の含有量）。

- 放射化された部分に対しては、アセンブリ・コードCASMOによって作成された燃焼度依存ライブラリにより、ORIGEN-2を用いて計算。
- 放射化されていない部分に対しては、モンテカルロ・コードMCBENDを用いて計算。

図2.2.13-1に、燃料棒内で形成されたC-14量を集合体全体の形成量と比較する形で示した。

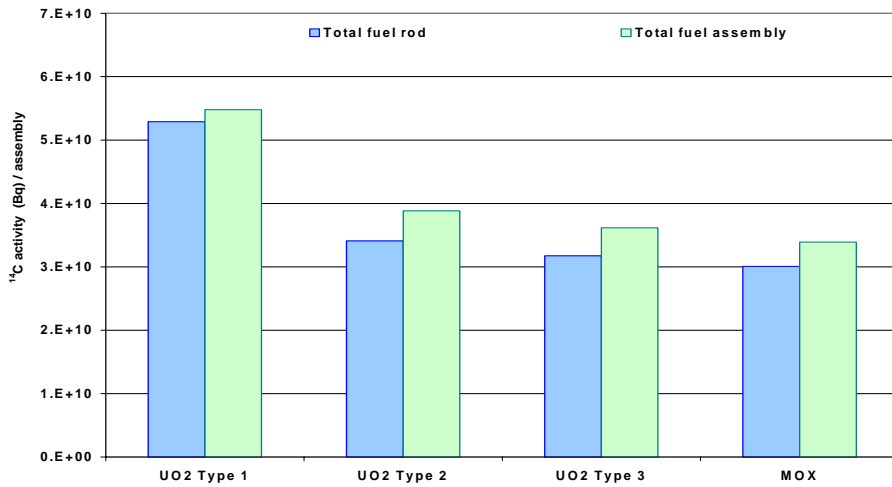


図2.2.13-1 PWR燃料集合体におけるC-14形成量の計算値：燃料棒内のC-14の比率

燃料棒は、おおまかに見て、80 wt%の燃料棒と、20 wt%のジルカロイで構成されている（ステンレス鋼製のバネは、燃料棒の1 wt%未満である）。

図2.2.13-2に、幾何学的な形状、組成および発電履歴の異なる4つのPWR集合体タイプ（3種類のUO₂、1種類のMOX）の燃料棒におけるC-14の形成量の計算値を示した。

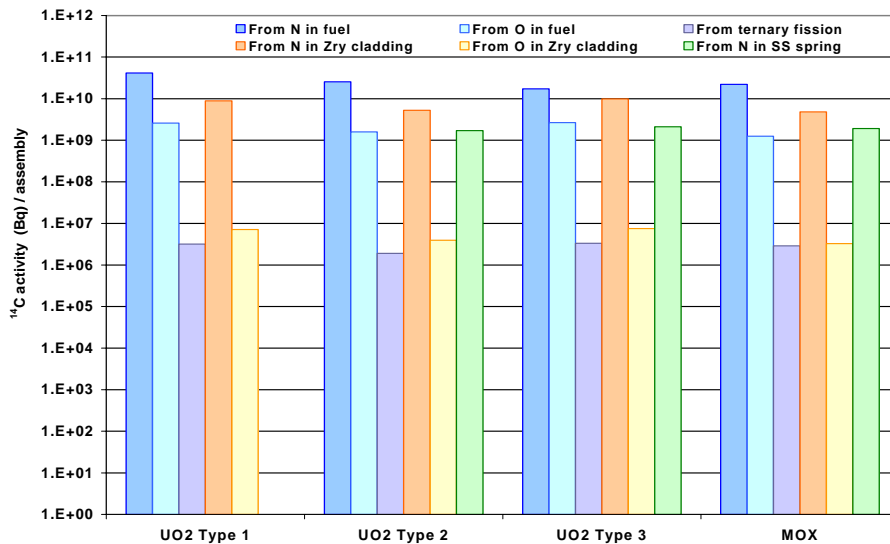


図2.2.13-2 PWR燃料棒におけるC-14形成量：主な形成モードの分析

図2.2.13-3に、集合体内の燃料棒の総質量に対する主な形成量の詳細を、燃焼度および不

純物に関する入力データの関数として示した。

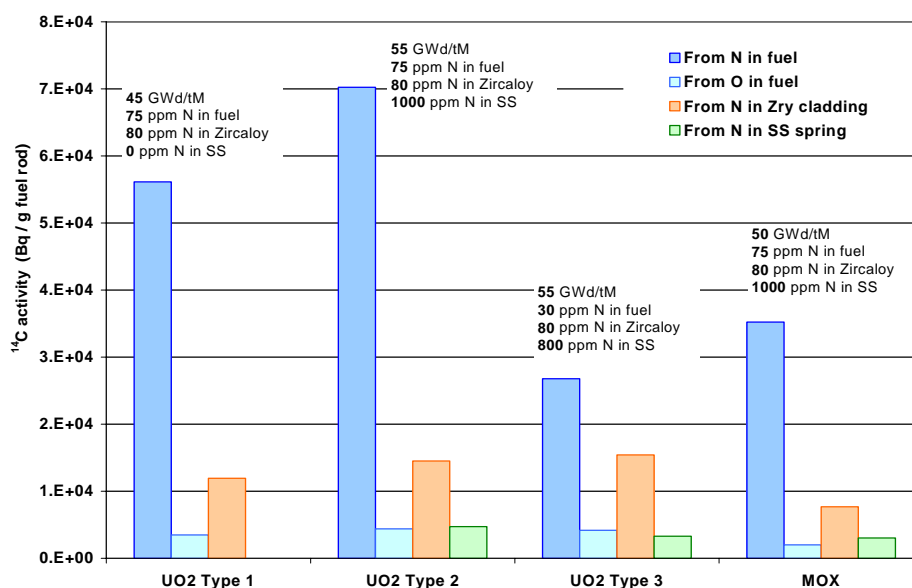


図2.2.13-3 PWR燃料棒におけるC-14形成量：燃料タイプと不純物含有量の影響

図2.2.13-1 ~ 2.2.13-3から、主として次のような点を観察できよう。

- 総形成量の約90%が燃料棒（燃料、被覆材、バネ）に関連している。したがってそれ以外の構造部分（ノズル、グリッドなど）は残りの10%を占めることになる。
- C-14の形成において、最も重要なのは燃料および被覆における窒素不純物の含有量である(三体核分裂やジルカロイ内の酸素不純物による形成は、C-14の総放射エネルギーの0.1%未満にしか対応しない)。
- 燃焼度と窒素不純物の含有量が似通ったものである場合、MOX燃料におけるC-14の形成はUO₂燃料内でのその約半分である。

図2.2.13-4に、PWRを対象とした燃料(上述の作業も含む)におけるC-14形成に関する様々な計算の比較を示した。可能な場合には、本論で考慮された成形加工されたばかりの燃料の窒素不純物含有量も付記した[3 ~ 6]。

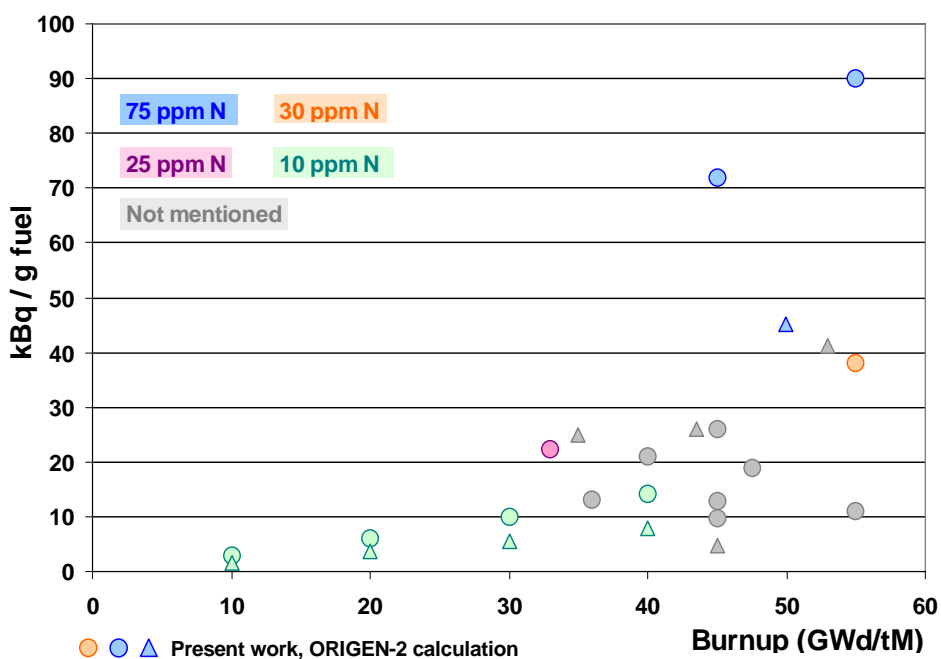


図2.2.13-4 PWR燃料におけるC-14形成：UO₂燃料とMOX燃料に関する様々な計算結果

これらの計算データのすべてが、良好な一致を示していることが指摘されよう。またMOXのC-14形成量がUO₂ PWR燃料よりも低いことも確認されている（当初の窒素含有量を10 wt.ppmとして計算した場合[3]）。

図2.2.13-5は、当初の窒素含有量が判明している場合の計算値を、照射済み燃料サンプル内の様々な測定C-14含有量[3、7～11]と比較したものである。実験値は燃料1 g当たり3～35 kBqの範囲にある。これは計算データときわめて近いものであり、少なくともC-14形成量のうちのかなりの部分が燃料内で保持されていることを示していると思われる。

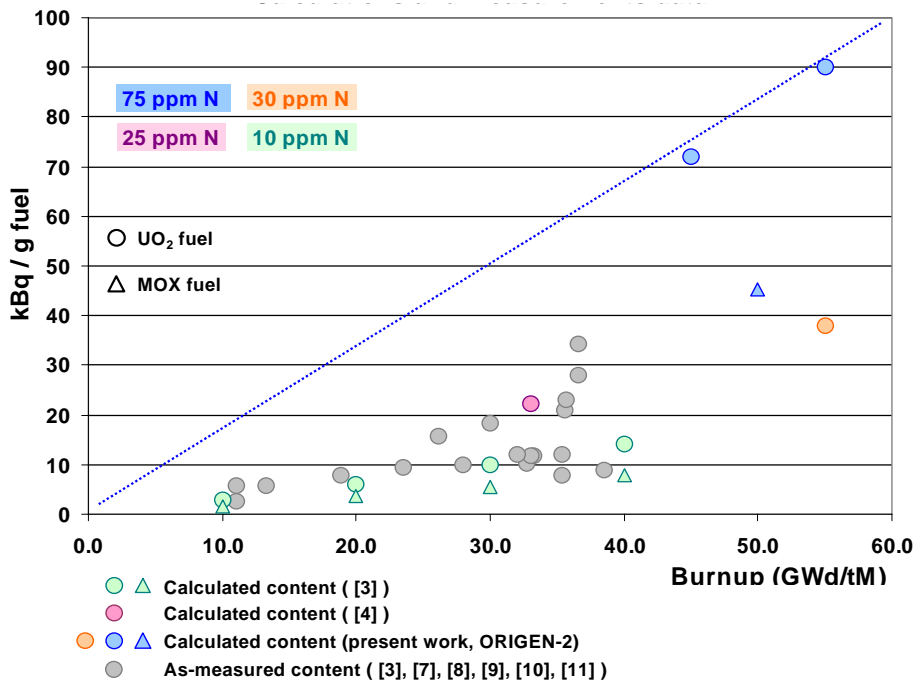


図2.2.13-5 PWR燃料内のC-14形成量：計算および測定データ

図2.2.13-6に、ジルカロイ被覆材（上記の作業を含む）内のC-14の様々な計算と測定の結果を示した。また本論で考慮された、被覆材が成形加工されたばかりの窒素不純物含有量の計算[3、7、10、11]についても付記した。

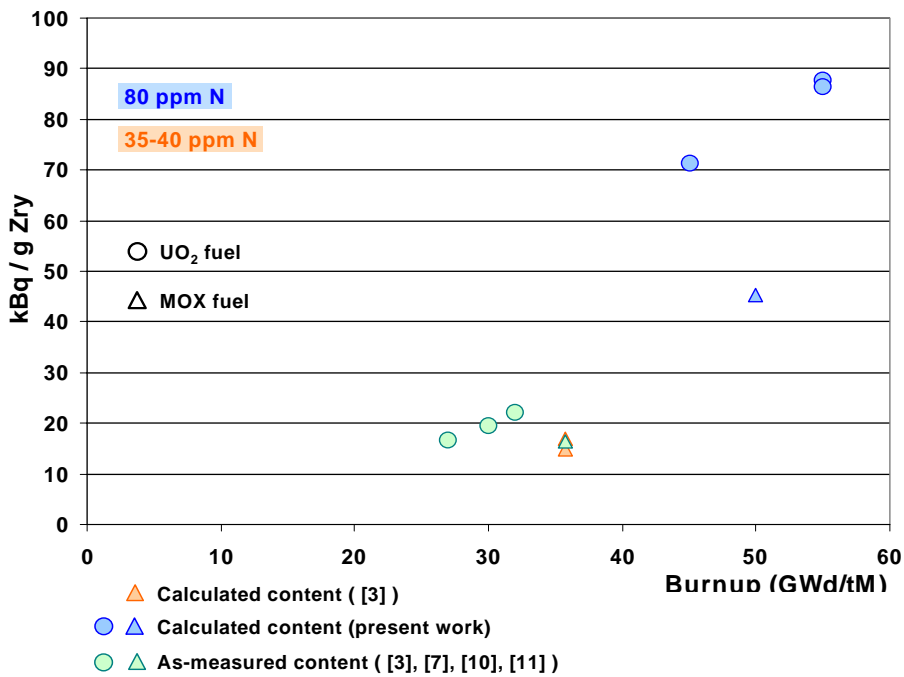


図2.2.13-6 PWR燃料棒のジルカロイ被覆材内のC-14形成量：計算値と測定値の比較

(5) 燃料棒におけるC-14の分布および化学形態

成形加工されたばかりの UO_2 燃料とMOX燃料には、主として UO_2 粉末の成形加工プロセスの結果として、窒素不純物が含まれている。

1950年代に米国で開発され、広範に利用されている最初の工業プロセスは、 UF_6 を硝酸ウラニルに転換した後に重ウラン酸アンモニウムとして沈殿させ（ADUプロセス）、次にそれを分解して UO_3 にした上で、還元して UO_2 にするものである。

1960年代にドイツにおいて、これよりも大規模かつ単純な代替方法が開発された。炭酸ウラニルアンモニウムを調製（AUCプロセス）した上でこれを分解して UO_3 にし、さらに還元して UO_2 にするものである。

現在産業規模で利用されている3番目の、そして最新のプロセスは、1970年代に英国で開発されたものであり、 UF_6 を UO_2 に転換するものである（総合乾式法、IDRプロセス）。このプロセスには窒素化合物は含まれない。

粉末成形加工プロセス（ADUまたはAUC）以外でも、燃料ペレットの成形加工時にいくつかの添加剤が混合される可能性があり、また特定のペレット焼結雰囲気（分解アンモニアなど）によって燃料内に窒素が入り込む可能性もある。

成形加工されたばかりの燃料に含まれる窒素は、窒化ウランとして存在すると報告されている[12]。

成形加工されたばかりの被覆材の場合、その溶解度特性を考えると、窒素は固溶体内に存在すると予想される[13]。

照射済み燃料内に存在する ^{14}C が取り得る化学形態については、文献[7]において、炭化物、オキシ炭化物および元素炭素が挙げられているが、実験による確認がなされているわけではない。

文献[16]が行った研究において、その化学的活性が濃度に依存していないため、少なくとも燃料に含まれている炭素のかなりの部分が元素形態をとるはずであり、したがって UO_2 には固溶していないはずである、という指摘がなされている。

燃料棒被覆材内では、照射の際に窒素から形成された ^{14}C は準定常状態にあると考えることができる[17、18、19]。またC-14は、ゆっくりと偏析炭化物に拡散してゆくと考えられて

いる。

照射の際には、窒素前駆物質がC-14自体のいずれか一方が、燃料ペレット内部、 UO_2 の粒子、さらには燃料と被覆の間の隙間へと移行する。したがって、貯蔵された燃料棒の健全性が失われた時点で起こる放射性核種の即時放出に寄与する傾向がある。

照射が進むにつれ、核分裂生成物が生成され、酸素原子が遊離する。文献[14]によれば、照射済み燃料内で遊離した酸素は、 CO / CO_2 の気相熱移行によって、亀裂および開いた間隙を通り、形成されたC-14だけでなくC不純物をも用いて再分配される可能性がある。

その一方で、文献[12、15]は余剰酸素が存在することで、燃料からの窒素前駆物質の不可逆的な放出が生じると報告している。

しかしLWR燃料の場合、燃料棒内に酸素を消費する様々な元素が存在しているため、実際には照射期間中に燃料の全体的な化学量がわずかに変化する。その主な原因は次の通りである。

- 被覆材のジルコニウム（内部表面で酸化作用を起こすため）
- モリブデン核分裂生成物（かなりの核分裂収率を伴うものであり、照射期間中の燃料使用条件下で支配的な酸素ポテンシャルにきわめて近いポテンシャルで Mo / MoO_2 が熱力学平衡に達するため。すなわちMoは酸素ポテンシャルに対して緩衝作用を及ぼす）

上記の2つの移行プロセスによって、燃料棒の開放容積において重要なC-14の蓄積が生じるとは予想されない。

文献[3]および文献[10]において報告された分析によると、燃料棒の充填気体内のC-14の比率は（燃料棒に関して測定された総含有量と100%とすると）0.1%未満である。

移行後に最終的に燃料被覆材の内部表面において析出したC-14は、炭化ジルコニウムまたはシアノ硝酸ジルコニウムの形をとるものと予想される[20]。またジルカロイ内の窒素と炭素は、拡散が遅いという特性を備えていることから[18、19]、表面近くにだけ存在するものと予想される。

放射性核種の即時放出にC-14がどの程度寄与するのかを評価するために、照射済み燃料サンプルを対象とした浸出実験がいくつも行われている（その中でもとくに、PWR燃料については文献[21]および[22]が、またCANDU燃料については文献[23]が挙げられよう）。

この寄与は、保守的な立場に立って、燃料棒の開放容積（燃料被覆材の隙間以外に、燃料の開放間隙および亀裂だけを含めたもの）に含まれるC-14の寄与よりも大きく、さらにすべての粒界インベントリにかかわるものと仮定されている。

被覆材を伴わない破碎された燃料を対象とした上述の様々な浸出実験の結果によれば、C-14に想定される最大限の寄与は、通常運転されたLWR燃料に関して、また燃料内の総形成量を100%とした場合に、10%未満にとどまると仮定することができよう。

(6) 結論

PWR燃料に関する計算および実験結果、さらにはこれらの結果の比較に基づいて、C-14ソースターム評価における入力データとして、UO₂ペレットの窒素含有量に関するASTM仕様を利用することは、合理的な範囲で保守的なものと言うことができよう。

燃料棒の充填気体内には無視できるレベルのC-14気体しか存在していない。

燃料棒内で形成されたC-14の多くは、燃料マトリクスおよびジルカロイ被覆材にとどまっております。放射性核種の即時放出に關与することはない。

広範な実験結果に基づき、最大限となった場合でも燃料内で形成されたC-14の10%しか、使用済み燃料が地下水と接触した場合に生じる放射性核種の迅速な放出に關与しないと判断することができる。

<参考文献>

- [1] BELGONUCLEAIRE, in plant measurements for quality control. FBFC, in plant measurements for quality control.
- [2] de Wouters R., Characterisation of Irradiated Fuel Assemblies : Radionuclide Inventory in Spent Fuel Elements. BELGATOM report 0204246/221, June 2003.
- [3] Bleier A., Neeb K.H., Kroebel R.H., Wiese H.W., Carbon-14 Inventories and behaviour in LWR-Spent Fuel Rods During Reprocessing. RECOD 87, Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management.
- [4] Croff A.G., Alexander C.W., Oak Ridge National Laboratory Report ORNL/TM-7431. Oak Ridge, TN, 1980.
- [5] Murphy B.D., Characteristics of Spent Fuel from Plutonium Disposition Reactors. Vol. 3: A Westinghouse Pressurized-Water Reactor Design. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL/TM-13170/V3. Oak Ridge, TN, 1997.
- [6] Baudoin P., Gay D., Certes C., Serres C., Alonso J., Lührmann L., Martens K-H., Dodd D., Marivoet

- J., T. Vieno, Spent Fuel Disposal Performance Assessment: the SPA Project. European Commission Report EUR 19132 EN, 2000.
- [7] Van Konynenburg R.A., Smith C.F., Culham H.W., Smith D.H., Carbon-14 in Waste Packages for Spent Fuel in a Tuff Repository. Material Research Society Symposium Proceeding Vol. 84, 1987.
- [8] Campbell D.O., Light Water Reactor Nuclear Fuel Cycle. Edited by Wymer R.G., Vondra B.L., Jr. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1981.
- [9] Stone J.A., Johnson D.R., Proceedings of the 15th D.O.E. Nuclear Air Cleaning Conference. Boston, MA, August 7-10, 1978.
- [10] Barner J.O., Pacific Northwest Laboratory Report PNL-5109 Rev.1. Richland, WA, 1985.
- [11] Wilson C.N., Hanford Engineering Development Laboratory Report HEDL-TME 85-22 Richland, WA, 1986.
- [12] Ferrari H. M., Report WCAP 2098, Westinghouse Atomic Power Division, Pittsburg, PA, 1961.
- [13] Hansen M., Anderko K., Constitution of Binary Alloys. McGraw-Hill, New-York, 1958.
- [14] Rand M.H., Roberts L.E.J, Thermodynamics, Proceedings of the Symposium on Thermodynamics with Emphasis on Nuclear Materials and Atomic Transport in Solids. Vienna, July 22-27, 1965.
- [15] Ferrari H.M., Nuclear Science and Engineering 17, 503. 1963.
- [16] Adamson M.G., Journal of Nuclear Materials 38, 213, 1971.
- [17] Agarwala R.P., Paul A.R., Journal of Nuclear Materials 58, 25, 1975.
- [18] Perkins R.A., Carlson P.T., Met. Trans. 5, 1511, 1974.
- [19] Anttila A., Räisänen J., Keinonen J., Journal of Less-Common Metals 96, 257, 1984.
- [20] Blumenthal W.B., The Chemical behavior of Zirconium. Van Nostrand, Princetown, N.J., 1958.
- [21] Neal W.L., Rawson S.A., Murphy W.M., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 112, 505, 1988.
- [22] Wilson C.N., Pacific Northwest Laboratory Reports PNL-7169 and 7171. Richland, WA, 1990.
- [23] Stroes-Gascoyne S., Tait J.C., Porth R.J., McConnell J.L., Lincoln W.J., Release of ¹⁴C from the gap and grain boundary regions of used CANDU fuels to aqueous solutions. Waste Management Vol.14, N°5, 385, 1994.

2.2.14 還元アルカリ環境下における放射性廃棄物金属中の C-14 核種の移行

甲川憲隆 (NDC)

(1) 緒言

原子力発電所で使用された放射化金属は地下埋設処分が考えられている。核種移行挙動の安全評価については、過度に保守的ではなく、現実的に評価を行う必要がある。C-14 は埋設施設安全評価上、最も重要な核種の 1 つである。しかしながら、放射化金属中の C-14 の浸出に関するデータは少ない。

本試験では、C-14 の浸出モデル構築に資するために、浸出量及び腐食速度の両面から C-14 の浸出挙動に関する調査を実施した。

(2) 腐食試験

a. 試験装置

試験片材料は、C-14 浸出試験（後述参照）と同じ材料、但し放射化していない材料であるジルコニウム合金、ステンレス鋼及びニッケル合金を使用した。全ての材料は旗上に切断し、研磨を行った（図 2.2.14-1）。腐食テストは、埋設環境を模擬した還元性アルカリ環境にて実施した（表 2.2.14-1 参照）。

表2.2.14-1 腐食試験条件

Material of Specimen	- Zirconium Alloy - Stainless Steel - Nickel Alloy
Shape of Specimen	- Plate as Flag (Show Fig.2.2.14-1)
Surface on Specimen	- Elimination of Oxide-Film by Polishing
Environment of Test	- Anaerobic Alkaline Condition
Method of Measurement	- Polarization Resistance Measurement & Best-fit Curve Calculation

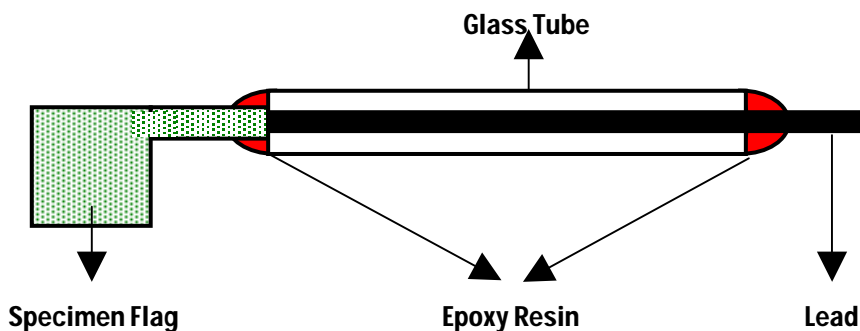


図 2.2.14-1 腐食試験の試験片材料の概念図

試験装置を図 2.2.14-2 に示す。腐食電流（腐食速度）を測定するために、分極抵抗測定法を用いた。腐食電流は、マンズフィールドの曲線最適合法により計算を行った¹⁾²⁾。分極抵抗測定法は長期間にわたり微小腐食電流の測定が可能な方法である。また、曲線最適合法は分極曲線を図形解析することにより、腐食パラメータを得ることが出来るものである。

測定では、2 個の試験片電極を、1 個は参照極、もう 1 個は試験極として用いる。試験装置を単純化することにより、長期間試験環境を維持することが可能である。

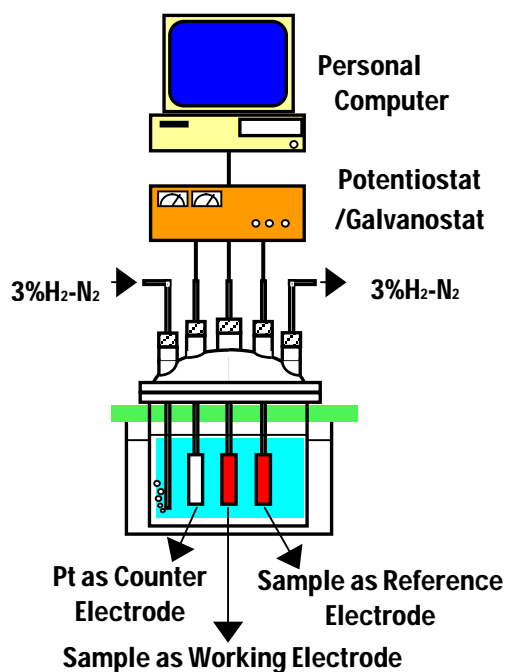


図 2.2.14-2 腐食速度データ採取試験 試験装置概念図

図 2.2.14-3 に、銀合金及びステンレス鋼の腐食深さを、分極抵抗測定法による腐

食電流から、または腐食生成物の化学分析から求めたものを示す。図が示すように、両者は良い一致を示した。

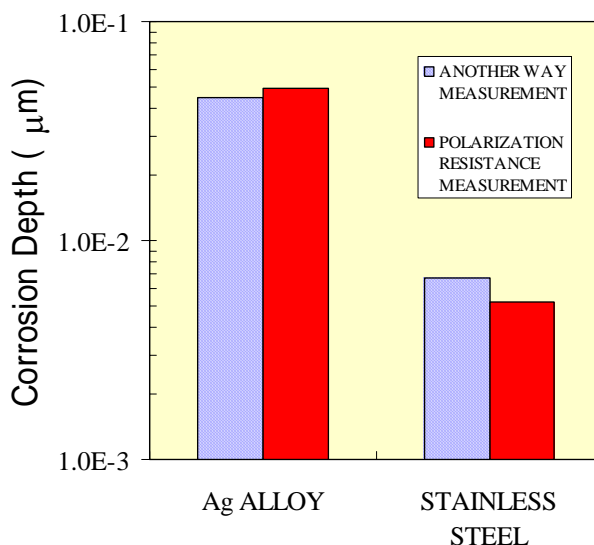


図 2.2.14-3 分極抵抗法と重量法による腐食速度の比較

b. 試験結果

腐食速度の経時変化を図 2.2.14-4 に示す。腐食速度は浸漬直後に急激に減少し、以後、小さな値で安定した。その値は以下の傾向を示す。

ジルコニウム合金 < ニッケル合金 < ステンレス鋼

試験後、試験片表面に腐食生成物は観察されなかった。酸化挙動を評価するために、試験片表面について X 線光電子分光装置 (XPS) を用いて分析を行った。XPS の結果、ステンレス鋼及びニッケル合金の表面にクロムの濃縮が観察された。

c. 考察

図 2.2.14-4 の種々の材料中の腐食速度から、材料及びその腐食生成物の定性的特性が示される。

ステンレス鋼とニッケル合金は還元環境アルカリ溶液に浸漬した際、表面にクロム水和物を主成分とした腐食生成物を形成する。これらは耐食性を持つために腐食を抑制し、腐食速度が低下する。さらに、ニッケルはステンレス鋼の主成分である鉄よりも貴である。したがって、ニッケル合金の腐食速度はステンレス鋼のものよりも小さい。

ジルコニウムは水中では活性なため、ジルコニウムは浸漬直後に腐食し、腐食生成物を形成する。ジルコニウム酸化物は安定な不動態であることから、その

耐食性は優れているので、腐食速度は微小となる。

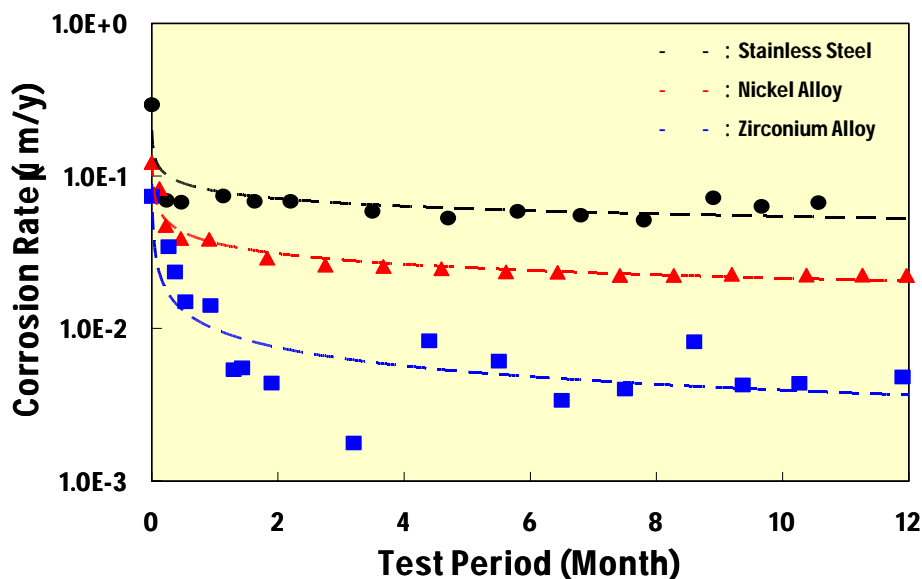


図 2.2.14-4 各種金属材料の腐食速度

(3) C-14 浸出試験

a. 試験条件及び方法

本研究では 3 種類の金属材料、放射化ジルコニウム合金、放射化ステンレス鋼、放射化ニッケル合金を使用した。これらは、原子カプラントで使用されていたものである。

放射化ジルコニウム合金は再処理プラントでの操作と同様の処理後、短い管に切断した。放射化ステンレス鋼及びニッケル合金は板状に切断した。全ての試験片は表面を研磨し、酸化被膜を除去した。浸出試験は埋設環境を模擬した還元アルカリ環境にて実施した（表 2.2.14-2 参照）

試験片は、地下水を模擬した試験溶液に一定期間浸漬した。その後、試験溶液中の C-14 量の測定を行った。測定においては、試験溶液に無機酸を添加し、二酸化炭素として放出されたものを無機炭素として測定した。次に、試験用液に酸化剤を添加し、二酸化炭素として放出されたものを有機炭素として測定した。

表2.2.14-2 C-14浸出試験条件

Material of Specimen	- Activated Zirconium Alloy - Activated Stainless Steel - Activated Nickel Alloy
Shape of Specimen	- Zirconium Alloy Tube - Stainless Steel / Nickel Alloy Plate
Surface on Specimen	- Elimination of Oxide-Film by Polishing
Environment of Test	- Anaerobic Alkaline Condition

b. 試験結果

表 2.2.14-3 に浸出試験結果を示す。放射性金属から放出され、浸漬液中の存在した C-14 の殆どは有機形態であった。

表2.2.14-3 浸出試験結果

Activated Zirconium Alloy				Bq/Unit
Test Period (Month)	5.5	9	11.5	
-	1.1×10^1	1.5×10^1	1.6×10^1	

Activated		Stainless		Steel
Bq/Unit				
Test Period (Month)	1	3	6	
High Irradiated	8.7×10^{-1}	7.9×10^{-1}	1.9×10^0	
Low Irradiated	4.3×10^{-1}	2.0×10^0	ND	

Activated Nickel Alloy				Bq/Unit
Test Period (Month)	1	3	6	11
High Irradiated	ND	ND	ND	2.9×10^{-1}

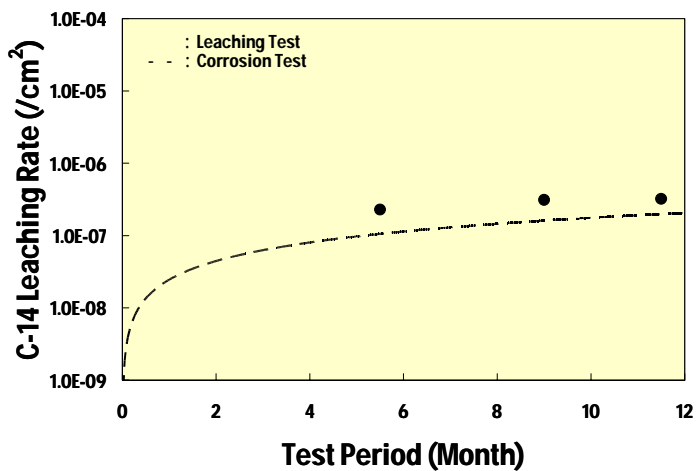
c. 考察

C-14 浸出試験結果における C-14 浸出速度と腐食試験結果から計算した C-14 浸出速度との比較を図 2.2.14-5 に示す。図より以下の事象が示された。

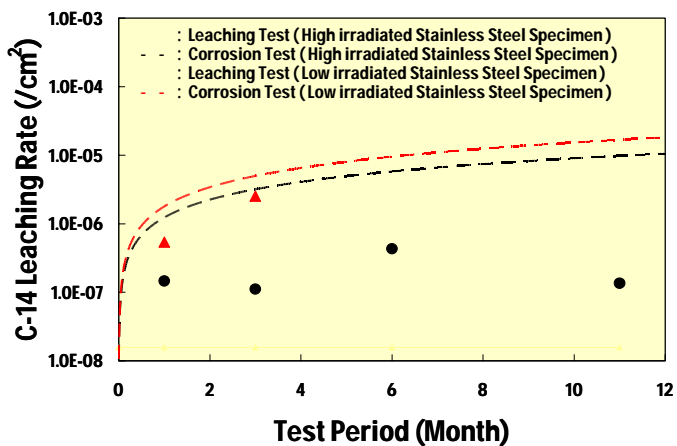
C-14浸出速度は、腐食試験結果から計算した浸出速度と良い一致を示した。

高照射ステンレス鋼のC-14浸出速度は低照射ステンレス鋼のものよりも低い値を示した。高照射ステンレス鋼では、研磨直後に酸化被膜の形成が観察された。したがって、この酸化被膜が保護被膜として機能し浸出速度を下げ、腐食

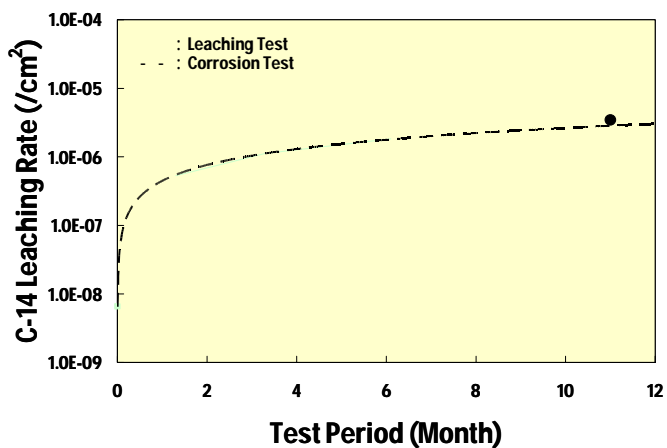
量が減少したものと考えられる。



(a) Zirconium Alloy



(b) Stainless Steel



(c) Nickel Alloy

図2.2.14-5 C-14浸出試験結果と腐食試験結果から計算したC-14浸出速度との比較

(4) まとめ及び今後の展開

C-14移行機構のモデル化に資するために、腐食試験とC-14浸出試験を実施した。概要を以下に記す。

- ・ C-14の浸出試験結果は腐食試験より計算した浸出速度と一致した。

今後の展開を以下に記す。

- ・ C-14移行挙動に係る埋設環境条件の変動の影響評価

<参考文献>

- 1) K. B. Oldham and F. Mansfeld. Corrosion, 27, 437 (1971).
- 2) F. Mansfeld. Corrosion, 29, 397 (1973).

2.2.15 微生物活動が活発なLLWサイトにおけるC-14の群分離と輸送のモデル化

J. Small (BNFL)

(1) 序

ドリッグ・サイトは、英国の固体低レベル放射性廃棄物 (LLW) の浅地中処分を行う操業中の施設である。このサイトはイングランド北西部にあり、英国原子燃料会社 (BNFL) が所有および運営している。ここでの処分は、英国環境庁から与えられた認可に基づいて実行されている。この認可は定期的に公式の規制審査の対象になっており、2002年9月にBNFLは『閉鎖後安全対策説明書』(PCSC)(BNFL, 2002a)を環境庁に提出した。またこのPCSCは、『閉鎖後放射線安全性評価』(PCRSA)(BNFL, 2002 b,c,d,e)により補足されている。この評価では、地下水や気体が関連する放射線経路だけでなく、将来の人間の行動や破壊的な事象によって生じる放射線経路も検討されている。

ドリッグ・サイトには、2つの処分システムが存在する(図2.2.15-1)。1959年から1988年まで操業していた当初のシステムは、氷河粘土層内に平行に掘削されたトレンチ列で構成されており、LLWを収容した後、仮設耐水キャップで蓋をされている。現在行われている処分方法は、鋼鉄製のISO貨物コンテナに圧密済みの廃棄物を収容し、残った空隙に流動性の高いセメントをベースにしたグラウトを充填する方式である。これらのコンテナは開放式のコンクリート・ヴォールト列に処分される。PCRSA (BNFL 2002f) が検討したドリッグ施設の放射性核種インベントリは、C-14が合計で13.1 TBqである。そのうちの0.35 TBqがトレンチに処分されており、残りは、セメント質ヴォールトに処分されることになっている現存および将来に発生するLLWである。LLWインベントリに含まれるC-14の形態の特性は十分に解明されておらず、また英国の国家インベントリに含まれる様々な廃棄物ストリームによって構成される (Electrowatt-Ekono, 1999) C-14の大半は放射化生成物として鋼鉄、コンクリートおよび黒鉛中に存在している可能性が高い。

ドリッグ施設に収容されるLLWには、廃棄鋼鉄およびその他の金属に加えて、有機セルロースを中心とした廃棄物がかなりの比率で含まれている。ヴォールトに収容される廃棄体を構成するそれ以外の反応物質としては、空隙の充填に利用されるセメント質物質や鋼鉄製のISO貨物コンテナが挙げられる。LLWと廃棄体のこれらの反応性成分はすべて、微生物プ

ロセスを含む多種多様なバイオケミカル・プロセスおよび相互作用を通じて、炭素が関与する化学反応に影響を及ぼす可能性がある。ドリッグ施設のLLWに存在するC-14の放出と輸送は、処分場内に存在するはるかに多量の安定炭素(C-12、C-13)が関係する廃棄物の劣化プロセスに依存するものである。

BNFLは、ドリッグ施設のニアフィールドに関連した様々なプロセスの複雑な相互作用を理解する目的で、化学反応を起こす放射性核種の放出および輸送に影響を及ぼす可能性のある「特徴・事象・プロセス」(FEP)を対象とする力学的なモデルを開発した。このモデルには、C-14の群分離を考慮する特定のルーチン(地下水および気体へのC-14放出に関する現実的なソースタームを入手するためのもの)も含まれている。本論の目的は、モデル化方法の概要を示すだけでなく、Drigg 2002 PCRSAソースターム計算の結果を例を挙げて示すことにある。さらに、初期FEPスクリーニング・プロセスで特定された同位体分離の影響の重要性を評価するための検討と、さらなる計算も示す。このFEPスクリーニング・プロセスは、PCRSAの方法論で用いられた組織的な取り組みの一部をなすものである。

(2) DRINKソースターム・モデル

DRINK(ドリッグ施設ニアフィールド反応速度論)モデルは、BNFLのバイオケミカル反応に関する「汎用処分場モデル」(GRM)(Manton et al, 1995、Humphreys et al, 1995、Small et al, 2000, 2003)を用いて、ドリッグ施設のトレンチおよびヴォールトの地球化学的性質の経時的变化のシミュレーションを行うものである。このGRMでは、反応速度論的に制御された鋼鉄腐食と微生物誘導セルロース分解プロセスが考慮される。これらのプロセスに伴って形成される反応生成物を用いて、さらには生成物種、地下水中の種(SO₄など)および土壌中の鉱物(Fe(OH)₃など)の間に見られる反応速度論的に制御され、微生物が介在する酸化還元反応を考慮した上で、経時的に変化する酸化還元条件を明らかにする。最も酸化性の強い一対を考慮した上で、標準質量作用方程式(Stumm and Morgan, 1981)に基づき、酸化還元ポテンシャル(pe)が計算される。そしてこれによって得られたpeを、PHREEQE(Parkhurst et al, 1980)に基づくルーチンによる平衡種形成と鉱物平衡の計算に関する制約として用いる。このルーチンは、pHだけでなく、溶解度によって制御される放射性核種を含めた主な種の濃度を明らかにするものである。またGRMは、飽和ゾーン内の二次元・横方向の地下水流動を有限差分法を用いて記述する。図1に、DRINKモデルで用いられている有限差分格子の離散化を示した。鉛直方向の流動はそれぞれのセルごとに考慮

され、不飽和ゾーンから飽和ゾーンへの放射性核種の放出のシミュレーションに用いられる。DRINKでは、収着がモデル化される。その際には、シミュレートされた地球化学モデルとドリッグ施設のトレンチおよびヴォールトで実現する収着のタイプを考慮した上で選択された分配係数 (K_d) が使用される。放射性崩壊は、溶存相、収着相、析出相、そして不飽和ゾーンに関して、セルごとに考慮される。

(3) C-14の群分離のモデル化

GRMコードには、炭素が関与する様々な微生物および化学種形成反応を通じてC-14を追跡する特定のルーチンが含まれている。最初にC-14インベントリは、様々な物質、すなわち、C-14を反応速度論的な関数(セルロースの加水分解と関連づけられたものなど)として、あるいは溶解度によって制御されている鉱物相の一部として(CaCO_3 など)放出する物質に、割り当てることができる。ドリッグ施設のインベントリに含まれるC-14の化学的な性質が十分確定されていないため、PCRSAの主シミュレーションでは、C-14は最も反応度の高い相、すなわちセルロース内に存在すると仮定されている。このやり方は、地下水および気体で構成される放射線学的な経路から見て、保守的なものである。

このモデルにおいてC-14は、「化学種内に存在する炭素の総モル数」に対する「化学種内に存在するC-14のモル」の比率に応じて移動する。モデル計算セルごとに、またそれぞれの時間段階別に、化学種形成反応または微生物プロセスの生成物種に含まれるC-14の比率が、「生成物種は均質な炭素同位体組成を備えている」という仮定に従って再計算される。このようにして、セルロースから放出されたC-14が生成物の水相、気相および固相内に再分配される。そしてこれによって、評価計算におけるC-14のソースタームの一つがもたらされる。

(4) DRINKモデルの化学的結果

DRINKモデルによって、化学種と微生物生成物の濃度が出力される。これらは、PCRSAにとって重要なFEPの相互作用の概念的理解の裏づけとなるものである。図2.2.15-2～2.2.15-5に、いくつかの出力例を示した。この図では、トレンチとヴォールト(図2.2.15-1)を表すDRINKモデル・セルごとに濃度がグラフ化されている。セル間のパラメータの変動は、ドリッグ施設のトレンチおよびヴォールトのインベントリの非均質性と、セルの位置効果、さらには地下水の境界条件の影響を反映したものである。ドリッグ施設のトレンチの場合、このモデルにおいて、数千年間にわたって酸性条件と還元条件が進展する状況のシミュ

レーションが行われる（図2.2.15-2および2.2.15-3）。このシミュレーションは、トレンチ内部の化学条件の特性と、廃棄物劣化に関する実験研究（BNFL, 2002g）と整合性が取れた形で実施される。酸性条件および還元条件は、発生した有機分解および腐食プロセスから生じるものである。最終的に、廃棄物の劣化プロセスのペースが遅くなった後に、pHおよび酸化還元ポテンシャル（pe）は局所的な地下水のそれに復帰する。pHに関しては、高いpHが地下水のそれを上回るまで上昇するヒステリシス（履歴現象）が起こるが、これはアルカリ性を生み出す継続的な腐食プロセスの影響の一つである。それより前の時点では、CO₂と酸性有機物を通して酸性を生み出す有機分解プロセスが支配的である。図2.2.15-4に、有機分解と関連して変化する酢酸塩の濃度を示した。酢酸塩は、C-14の潜在的な輸送ベクトルを表しているため、当然ながら注目に値する。

ドリッグ施設のヴォールト内の化学条件は、pHへの緩衝作用（pH10～11前後）を及ぼすセメント質物質の存在にも影響される。発達したアルカリ条件、有機物質の分解によって生じたCO₂、さらには地下水からのカルシウム流入の影響によって、炭酸塩の析出が起こる（図2.2.15-5）。こうした炭酸塩の析出によって、シミュレートされたヴォールトの化学条件においてC-14の固定化が起こる可能性がある。

(5) C-14の群分離とドリッグ施設のニアフィールドからの放出

図2.2.15-6～2.2.15-8に、ドリッグ施設のトレンチを表すDRINK計算セルから得られたC-14データ出力の例を示した。水性C-14（図2.2.15-6）は、水性炭酸塩種と酢酸塩種内に存在するC-14の濃度を合計したものである。気体C-14（図2.2.15-7）は、DRINKセルと関連した頂部の気体溜まりに存在するCO₂とCH₄のモル数を合計したものである。また固体C-14（図2.2.15-8）は、微生物バイオマスおよび二次炭酸塩鉱物内に、当初は発生源であるセルロースの形態で存在している。水性種と気体種のC-14に見られる変動は、様々な化学プロセスと微生物学プロセスの効果の結果として生じる。水性C-14のピーク水性濃度は、有機分解が活発な最初の1,000年間に生じるものである。気相内のC-14の増加は、この分解期の後に生じる。そしてこの分解期は、炭酸鉄の腐食生成物内に固定化されたC-14を放出する酸化還元プロセスと結びついたものである。この3つの相すべてにおいて、5,000年後にC-14の減少が見られることから、放射性崩壊の効果は明らかである。

図2.2.15-9および図2.2.15-10に、このモデルによるシミュレーションの際に、トレンチおよびヴォールト内の個別のセルに存在するC-14インベントリがいかんにして可動相と固定相

に群分離されるかを示した。トレンチの場合(図2.2.15-9) C-14の大部分は水相内輸送によってセルから放出される(放出されたC-14曲線)。C-14の約10%が、再循環した有機物質を表すバイオマス内に固定化されている。またごく少量(約1%)が、二次炭酸塩固相の形で固定化されている。

その一方でヴォールトの場合(図2.2.15-10) C-14はセメント質グラウト廃棄物によるアルカリ条件下で形成された二次炭酸塩の形で固定化される。この場合、C-14インベントリの約半分がモデル・セルから地下水内に放出され、残りは固定化される。

(6) 炭素同位体分離

より豊富に存在する安定炭素同位体によるC-14の分離によって、異なる炭素同位体が選択的に取り込まれた結果としてC-14の可動相と固定相の両方が濃縮される可能性がある。その結果、同位体分離がC-14のソースタームに影響を及ぼす可能性がある。異なる同位体種が関与する化学結合強度にわずかな相違があることから、化学反応と相変化の際に、炭素の微量同位体(C-14およびC-13)の同位体分離が生じる。重い同位体を含んだ分子は、より大きな解離エネルギーを備えているため、軽い同位体を含んだ分子よりも安定している。気体、流体、鉱物および有機物内の安定同位体分布に関する検討によって、生物地球化学的な反応プロセスを理解および定量化する上できわめて有益なツールの一つがもたらされる(O'Neill, 1986, Grossman, 1997, Plummer et al., 1994, Kendall and Caldwell, 1998, Zyakun, 1995, 1996)。同位体分離は、一つの平衡プロセスまたは反応速度論的なプロセスとして記述することができる(O'Neill, 1986)。水中の酸素と水素の液体蒸気分離は通常、順方向と逆方向の交換率が等しい平衡プロセスとして言及される。鉱物の分解および析出も、平衡同位体交換の結果であるとしばしば考えられている。多くの生物学的プロセスによって反応速度論的な同位体分離が生じる。この場合、化学結合を破壊するために必要なエネルギーが少なくすむため、有機物はより軽い同位体を選択的に利用する(Grossman, 1997)。その結果、より軽い同位体がより速い比率で選択的に利用される。このため、生物学的な介在を受けて生じた生成物は、より軽い同位体内で濃縮される。例えば2つの相AとB間の同位体分離の規模は、分離係数()によって決定される。すなわち：

$$\alpha_{A-B} = \frac{{}^{13}C_A / {}^{12}C_A}{{}^{13}C_B / {}^{12}C_B}$$

C-14の分離は、すでに広範な研究がなされているC-13 / C-12の分離に類似しているものと仮定される。C-14は安定同位体であるC-13に比べてはるかに存在度が小さく、C-14 / C-12の分離は自然生物地球化学的なプロセスの研究において一般的に利用されていない。しかしC-14は放射線年代決定に広範に用いられており、この面では、C-14の年代の補正に利用するために、C-14の分離を定量化する必要がある。この分離を見積もる際のC-14放射線年代決定の標準的な方法は、「C-14 / C-12の分離に関する分離係数()がC-13 / C-12の分離の係数の2倍になる」という仮定を利用するものである(Plummer et al.,1994)。ただし、C-14 / C-12の分離はC-13 / C-12の分離の最大で2.3倍になる可能性があるという証拠が存在している(Plummer et al., 1994)。地下水、鉱物、有機物および生物相間のC-13 / C-12の分離を対象とした多くの考察を利用することができるほか、それらに基づいて適切なC-14 / C-12の分離係数を見積もることができる。Grossman (1997)は、無機分離と微生物分離の両方を考慮した上で、C-13 / C-12の分離に影響を及ぼす様々なプロセスに対して、とくに有益な検討を行っている。

(7) C-14 / C-12の分離の効果のモデル化

DRINKモデルによってシミュレートされた様々な種および相を含む炭素の物質移動を考慮することで、C-14が鉱物と水性炭酸塩内に濃縮される規模を定量化することができる。DRINKは、鉱物相、水相、有機相(微生物基質 / 生成物)のそれぞれの概要出力を、出力時間段階ごとに、DRINKモデル内の質量合計として提示する。この出力データを用いて、各相内の炭素のモル数を(サイトの全インベントリを対象とし、単純化された形で)計算することができるため、炭素の物質移動の追跡が可能になる。このDRINK出力に基づき、反応の際に放出されたC-14の質量を分離係数()に応じて種系列間に再分配することにより、同位体分離の効果を組み込むことができた。

このようにC-14分離モデルには、考慮された相と基準相(CO₂気体)との間の分離係数の入力データが必要である。表1に、C-13の分離に関する文献の見直しに基づいて選択され、計算に利用された様々な相(種)および 値のリストを示した。表2.2.15-1に示した分離係数は、C-14 / C-12の分離の最大レベルを考慮するために選ばれたものであり、C-13に関して観察された最大分離の約2倍であることを示している。

表2.2.15-1 C-14 / C-12の分離係数

相	分離係数 ()
CO ₂ 気体 (基準)	1.0
溶存炭酸塩	1.1
酢酸	0.8
微生物バイオマス	0.9
炭酸塩鉱物	1.2

図2.2.15-11に、DRINKモデルの出力結果（同位体分離の効果を除く）と様々な同位体分離の効果を計算した代替計算との比較を示す。この比較は、分離の効果が小さいことを示している。様々な可動相と固定相のC-14の含有量は、わずかな影響しか受けていない。この影響は、LLWインベントリ内のC-14の化学形態といった、その他の不確実性によって生じた影響より小さい。分離の効果を組み込むことによって、サイト全体を通じて支配的なC-14含有相である固定化された鉱物（炭酸塩）相のC-14の含有量が拡大する。このように、地下水と気体による放射線学的な経路の面から見た場合、同位体分離の効果を無視することは保守的であるといえる。

(8) まとめと結論

地表処分環境におけるLLWの劣化と地下水との相互作用に関連した生物地球化学プロセスの力学モデルを開発した。このモデルを用いて、また炭素が関与する化学プロセスと微生物プロセスの複雑な連鎖を考慮した上で、ニアフィールドからのC-14の放出と輸送に関する慎重かつ現実的な評価が行われた。このモデルによって、性能評価計算で利用された水相、気相および固相内で時間の経過と共に変動するC-14のソースタームを入手することができる。

このモデルによって、C-14が、ドリッグ施設のセメント質ヴォールト処分システム内に形成されたCaCO₃に組み込まれて固定化されることが示された。このシステムは現在使用されるものであり、将来の処分でも利用される計画である。全体として、ヴォールトに割り当てられたC-14の約80%が固定化される。収容しているC-14インベントリが少ないドリッグ施設の古い方の処分システムの場合、このモデルによって、C-14が保持されず、数千年間にわた

り主として地下水を通して放出されることが示されている。

C-13 / C-12の体系に関する文献の見直しと、ある程度の補足的なモデル計算によって、C-14の再分配への影響に対する同位体分離の効果、さらにはC-14のソースタームが調査された。分離の効果は、その他の不確実性に比べて小さいものであること、さらにはC-14の濃縮が生じるのは固定化された炭酸塩相であることが明らかになっている。

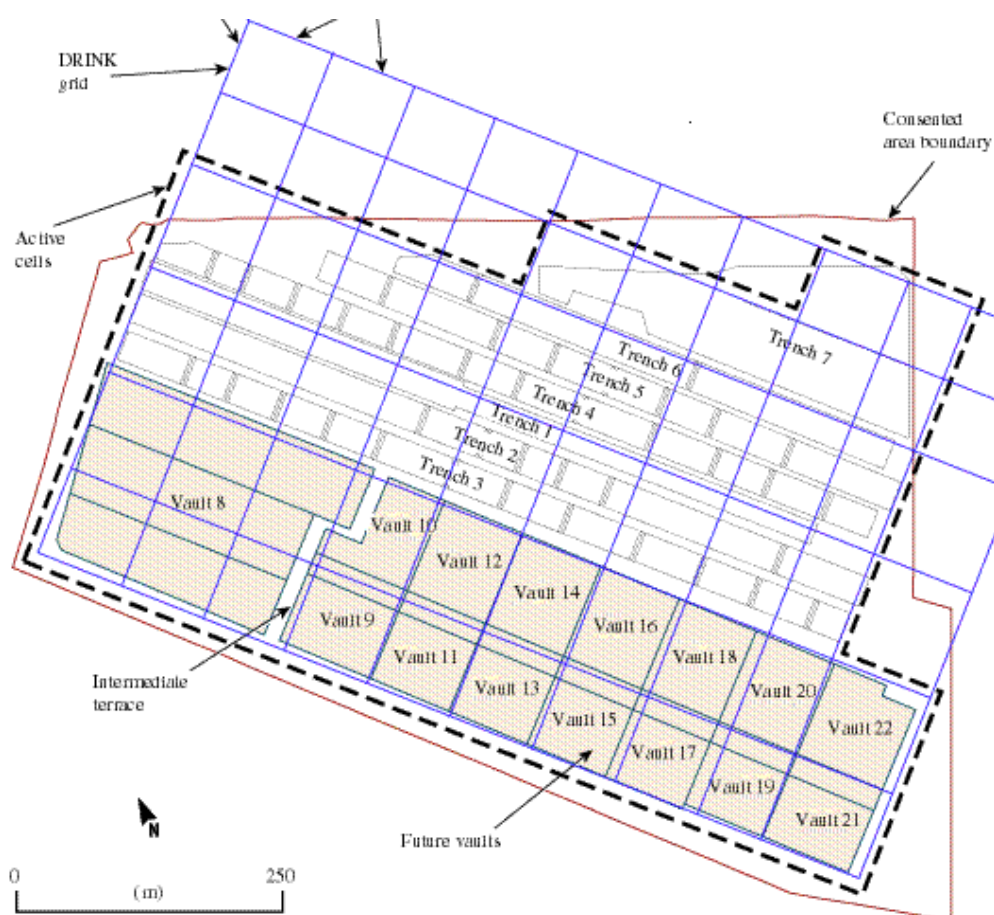


図2.2.15-1 ドリッグ施設のトレンチおよびヴォールトのレイアウト。

DRINK格子を上にかけたもの (BNFL, 2002g)

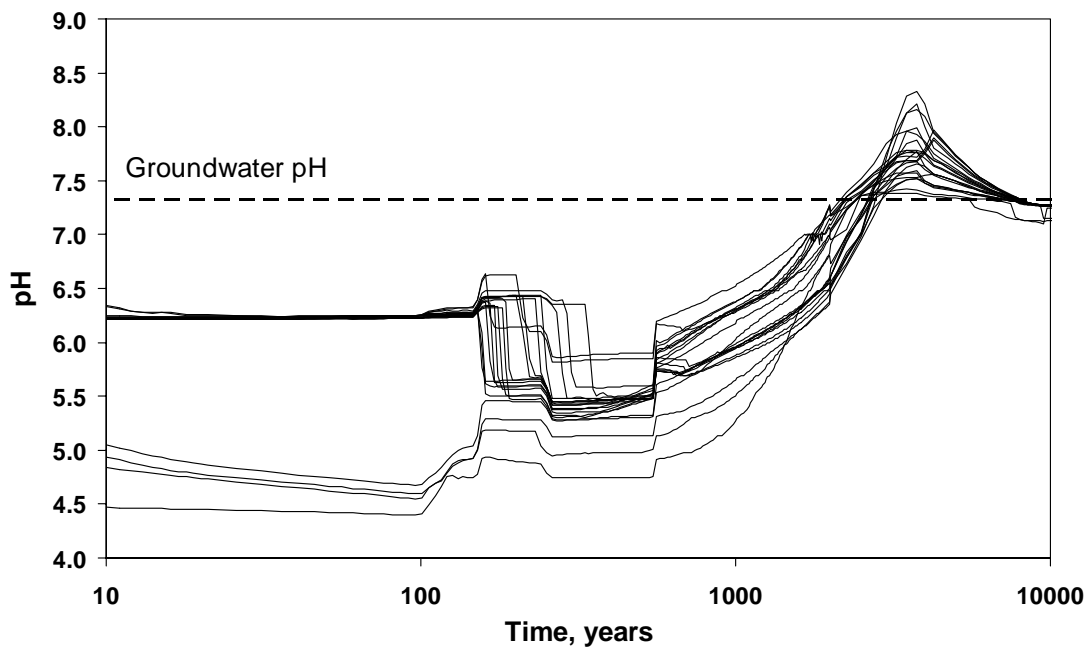


図2.2.15-2 ドリッグ施設のトレンチのDRINKモデル・セルに関するpHの変動

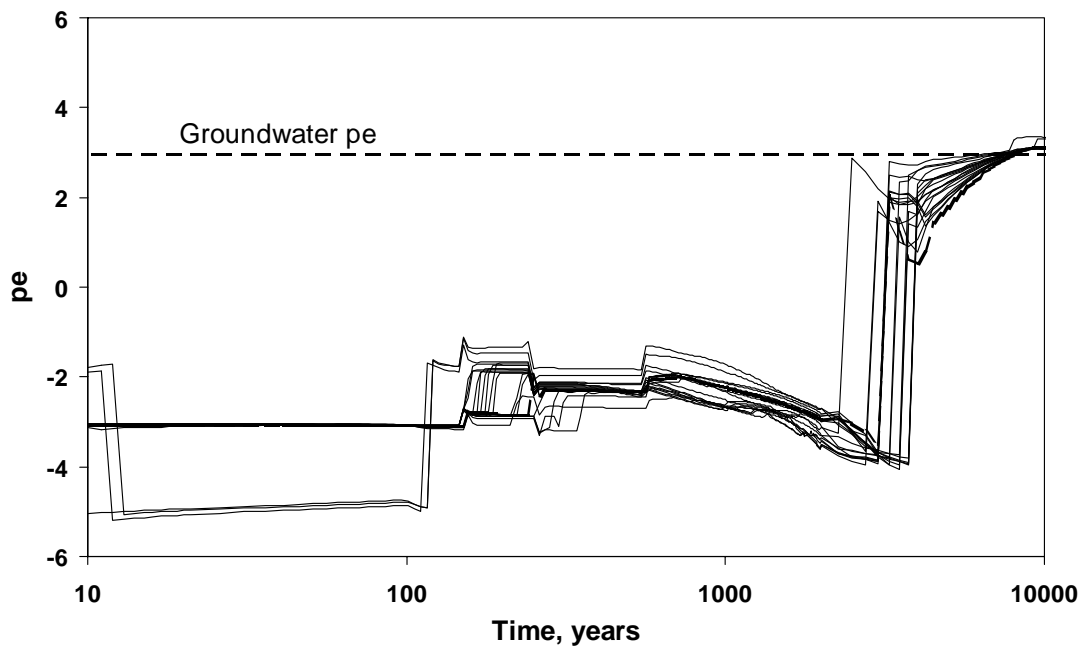


図2.2.15-3 ドリッグ施設のトレンチのDRINKモデル・セルに関する酸化還元ポテンシャル (pe) の変動

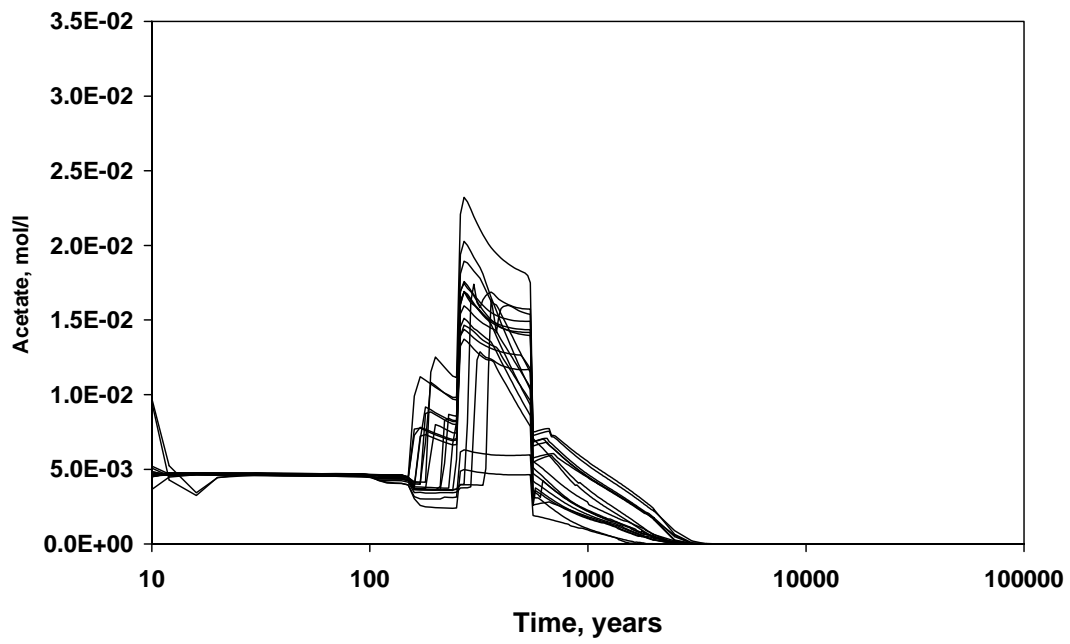


図2.2.15-4 ドリッグ施設のトレンチのDRINKモデル・セルに関する酢酸濃度の変動

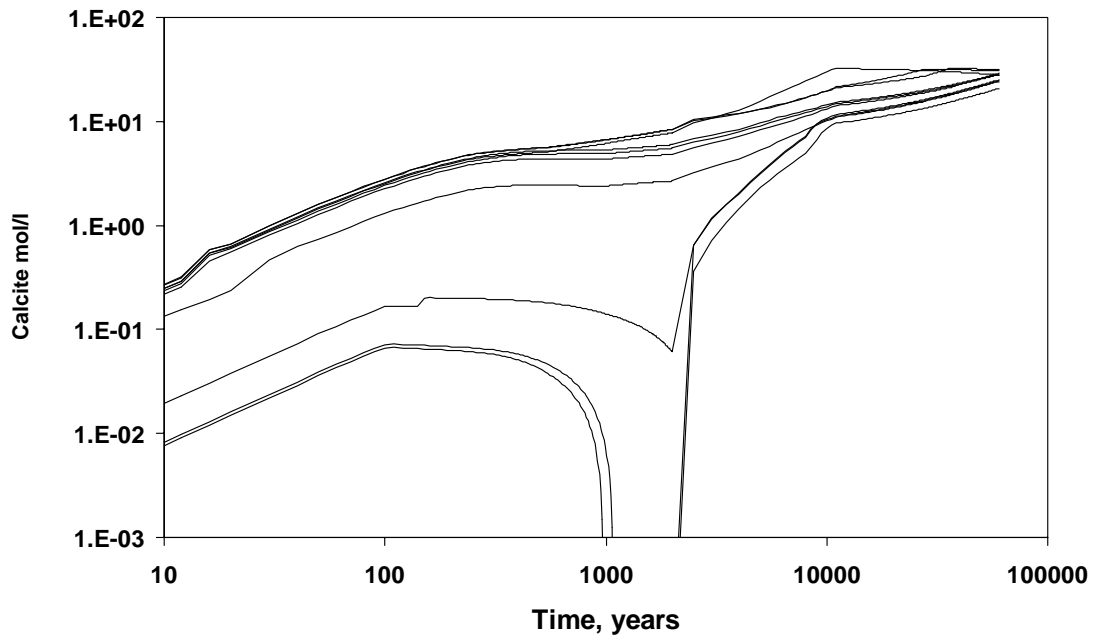


図2.2.15-5 ドリッグ施設のトレンチのDRINKモデル・セルに関する方解石 (CaCO₃析出) 濃度の変動

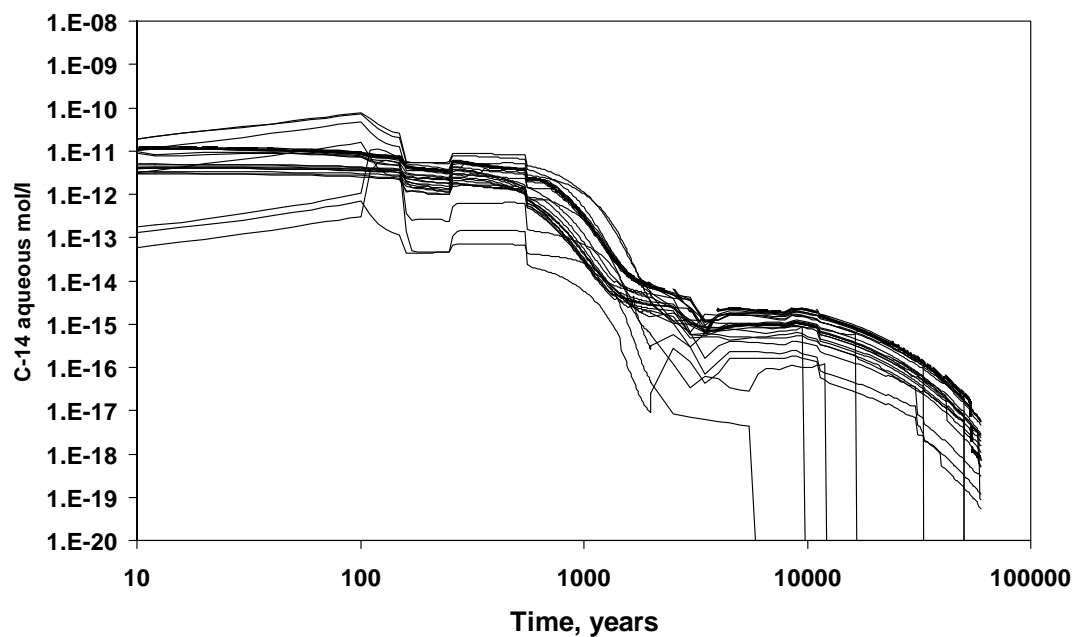


図2.2.15-6 ドリッグ施設のトレンチのDRINKモデル・セルに関する水性種として存在する
C-14の変動

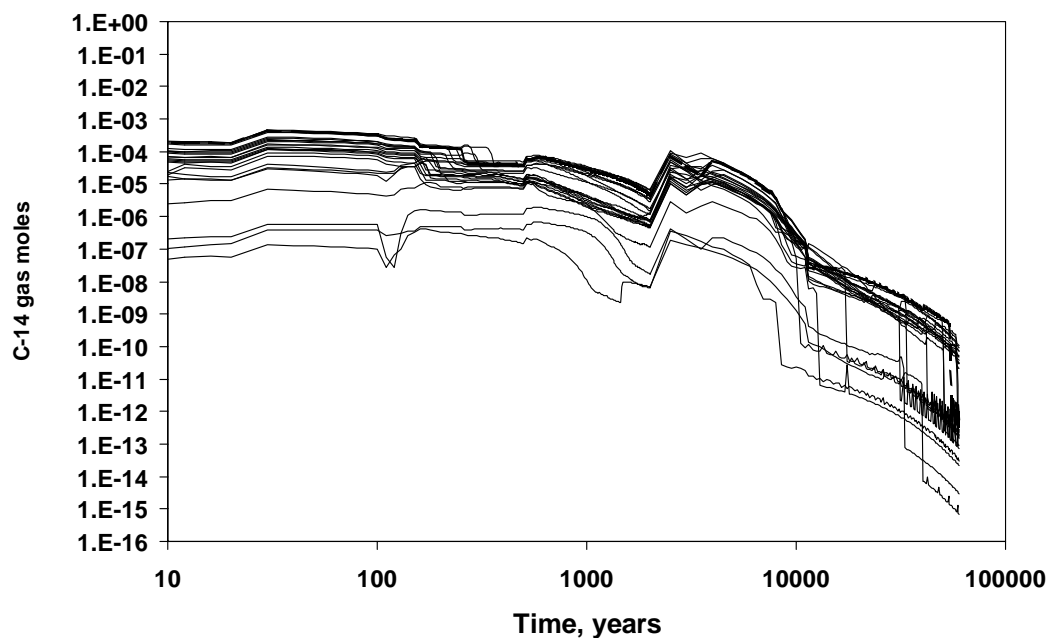


図2.2.15-7 ドリッグ施設のトレンチのDRINKモデル・セルに関する気体種として存在する
C-14の変動

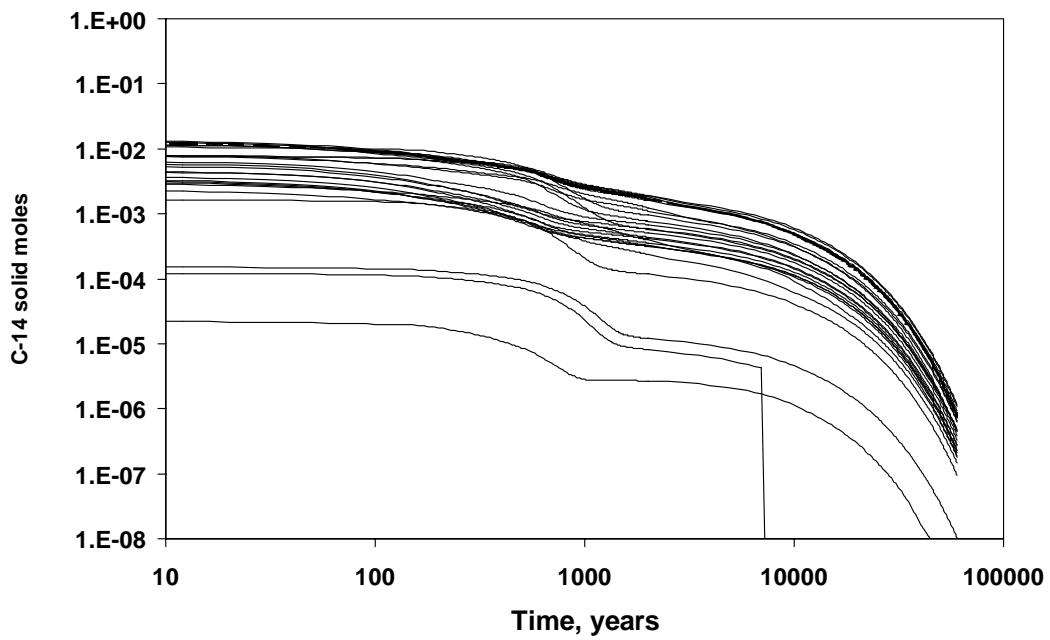


図2.2.15-8 ドリッグ施設のトレンチのDRINKモデル・セルに関する固体種として存在する
C-14の変動

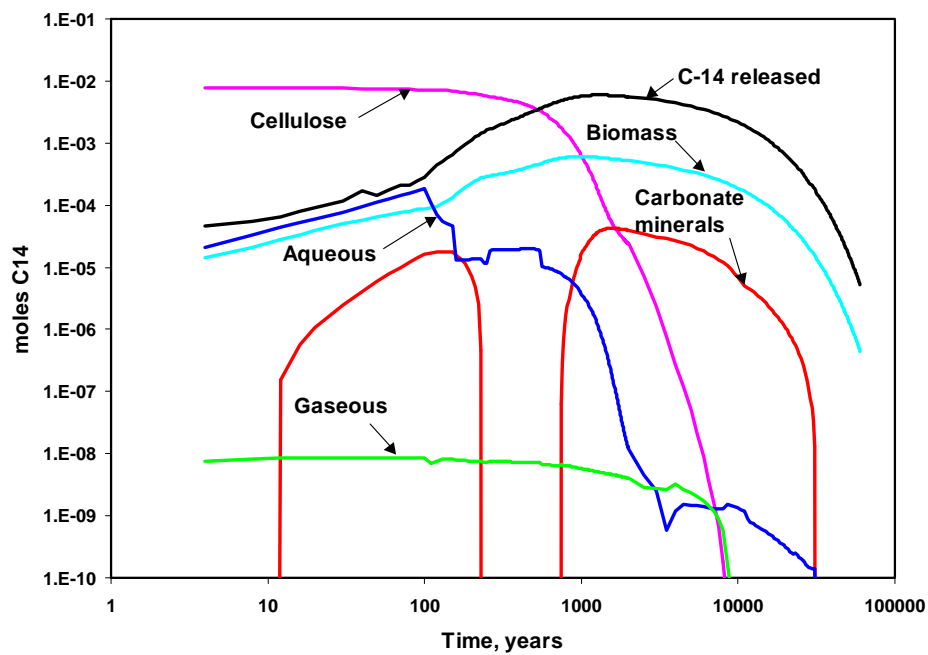


図2.2.15-9 セルロース内の当初形態から生成物の可動相と固定相へのC-14の再分配。
トレンチに関するDRINKモデル・セルの例。

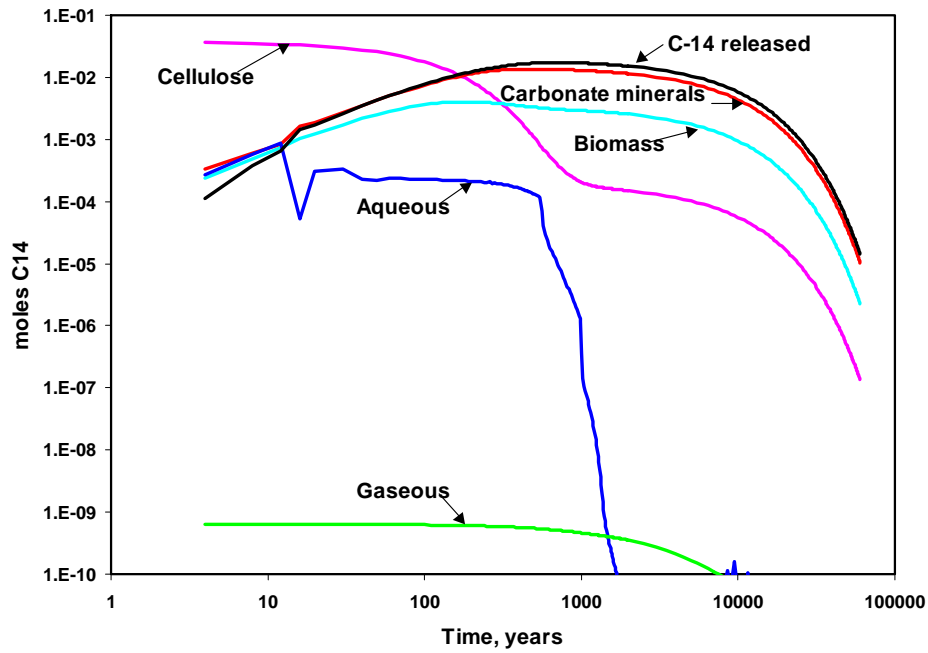


図2.2.15-10 セルロース内の当初形態から生成物の可動相と固定相へのC-14の再分配。
トレンチに関するDRINKモデル・セルの例。

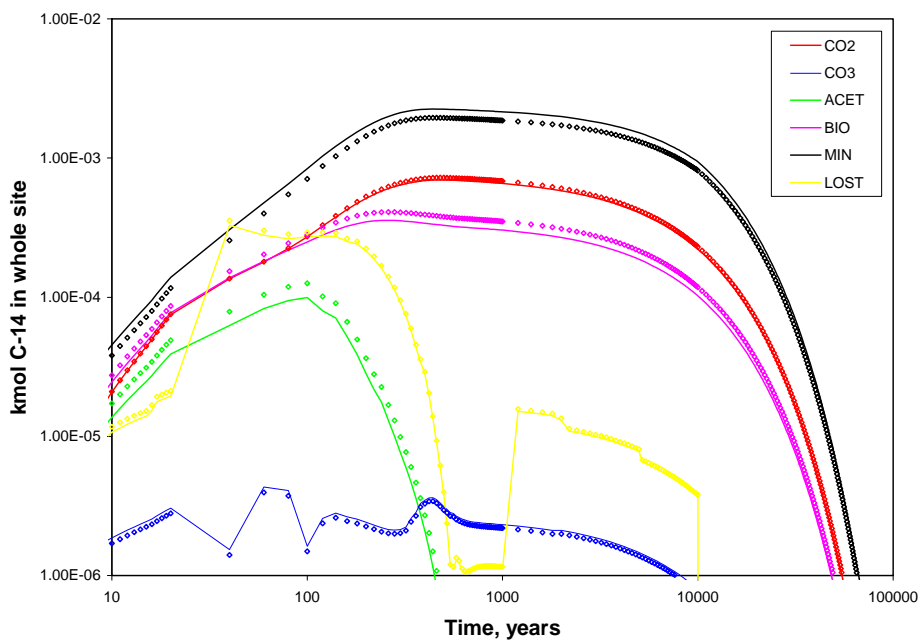


図2.2.15-11 同位体分離のないケース（記号）と分離の可能な最大レベルのケース（線）における炭素含有相のC-14含有量の計算値の比較

< 参考文献 >

- BNFL, 2002a. Drigg Post-Closure Safety Case: Overview report.
- BNFL, 2002b. Drigg Post-Closure Safety Case: PCRSA Approach.
- BNFL, 2002c. Drigg Post-Closure Safety Case: PCRSA Scenarios and Calculation Cases.
- BNFL, 2002d. Drigg Post-Closure Safety Case: PCRSA Process System Analysis.
- BNFL, 2002e. Drigg Post-Closure Safety Case: PCRSA Results.
- BNFL, 2002f. Drigg Post-Closure Safety Case: Inventory of Past and Potential Future Disposals.
- BNFL, 2002g. Drigg Post-Closure Safety Case: Near-Field Biogeochemistry.
- Electrowatt-Ekono, 1999. The 1998 United Kingdom radioactive waste inventory. DETR/RAS/99.009, Nirex Report N3/99/01 (and associated reports DETR/RAS/99.003 - 008, N3/99/02 - 07).
- Grossman, E.L., 1997. Stable Carbon Isotopes as Indicators of Microbial Activity in Aquifers. In: *Manual of Environmental Microbiology*, Hurst, C.J., Knudsen, G.R., McInerney, M.J., Stetzenbach, L.D. and Walter, M.V. American Society For Microbiology. p565-576.
- Humphreys, P. N., Johnstone, T., Trivedi, D. and Hoffmann, A., 1995. in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII*, edited by T. Murakami and R.C Ewing. Mat. Res. Soc. Proc., **353**, 211-218.
- Kendall, C, and Caldwell, E.A., 1998. Fundamentals of Isotope Geochemistry. In: *Isotope Tracers in Catchment Hydrology* Eds C.Kendall and J.J.McDonnell. Elsevier Science B.V, Amsterdam. p51-86.
- Manton, S., Johnstone, T., Trivedi, D. P., Hoffmann, A. and Humphreys, P. N., 1995. *Radiochimica Acta*, **68**, 75-79.
- O'Neil, J.R., 1986. Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation. In: *Stable Isotopes*. (Ed. J.W. Valley, H.P. Taylor and J.R. O'Neil), Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy*, **16**, p1-40.
- Parkhurst, D.L., Thorsteson, D.C. and Plummer, L.N., 1980. PHREEQE – A computer program for geochemical calculations, USGS Water Resour. Invest., 80-96.
- Plummer, L.N., Prestemon, E.C. and Parkhurst, D.L., 1994. An interactive code (NETPATH) for modeling NET geochemical reactions along a flow PATH, Version 2.0. *United States Geological Survey Water-Resources Investigations Report 94-4169*.
- Small, J.S., Humphreys, P.N., Johnstone, T.L. Plant, R. Randall, M.G. and Trivedi, D.P., 2000. Results of an aqueous source term model for a radiological risk assessment of the Drigg LLW site, UK. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXII*, Materials Research Society.
- Small, J.S., 2003. A comparison of site characterisation data and modelling results from a radiological assessment of the Drigg low level radioactive waste disposal site. *Materials Research Society Symposium, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVII, Kalmar Sweden, June 2003*. (In press).
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1981. *Aquatic Chemistry*. 2nd Ed.. Wiley, New York, p449.
- Zyakun, A.M., 1995. Stable carbon isotope discrimination by heterotrophic microorganisms (review) *Applied Biochemistry and Microbiology*, **32**, p153-159.

Zyakun, A.M., Bondar, V.A., Namsearaev, B.B., 1996. Fractionation of methane carbon isotopes by methane oxidizing bacteria. *Freib. Forsch.* **360** p19-27.

2.2.16 放射性廃棄物処分におけるC-14含有気体のソースタームの開発を目的とした新たな気体生成モデルの適用

S. Vines, S. Norris and A. Harris (Nirex)

(1) 序

Nirexは英国の廃棄物管理組織であり、放射性物質の長期的管理のために、安全で、環境面でも健全であり、公衆に受け入れられるオプションを提供することを目指している。この種のオプションの一つが、中レベル廃棄物と一部の低レベル廃棄物を対象とした段階的な深地処分である。このNirexの段階的な処分概念^[1]では、以下の事項が考慮されている。

- 廃棄物の固定化およびパッケージング。
- 中間地表貯蔵。
- 処分場への輸送。
- 地下深部の適切な地層環境内に掘削されたヴォールトへの定置。
- モニタリング期間。この期間中、廃棄物は比較的単純な形で回収できる状態に維持される。
- 将来の世代が決定した時点で行われる処分場の埋め戻し。
- 処分場の密封および閉鎖。

C-14は、気体として放出される可能性があることから、放射性廃棄物管理における鍵となる放射性核種の一つである。Nirexは、以下のような目的で、英国の放射性廃棄物インベントリに含まれるすでにパッケージングされた廃棄物からの気体生成に関する評価を行っている。

- 廃棄物発生者にパッケージングに関する助言を提供する。
- 処分場の操業期間のモデル化を行う。
- この種の処分場の閉鎖後期間のモデル化を実行する。

地下水経路と人間の侵入による経路を対象とした過去および現在の評価では、インベントリに申告されている廃棄物のすべてのC-14含有量が検討されている^[2]。しかし気体経路の評価については、C-14でラベル付けされた有機廃棄物の分解に伴うC-14を含む気体の発生に関

連したリスクに限定されている。本論では、現在行われている様々な気体評価で取り扱われたC-14からの放射線学的な影響についてまとめ、英国の廃棄物に含まれるそれ以外のC-14発生源の特定を目的とした最近の活動について説明した上で、この種の廃棄物からのC-14を含む気体の放出の可能性を単純化された気体生成モデルに組み込むことにする。

(2) 放射線学的な影響

ソフトウェアGAMMONを用いた気体経路に関する現在のNirexの評価では、C-14でラベル付けされた有機廃棄物の分解によるC-14を含む気体の発生に伴うリスクだけが考慮されている。C-14は二酸化炭素またはメタンの形で気体として存在することが可能である。現在のNirex基準ケース・モデルでは、「C-14を含む二酸化炭素はすべて、廃棄物コンテナ内部のセメント質グラウトまたはセメント・ベースの埋め戻し材と反応することから、この気体から生じる放射線学的な危険性は低水準のものである」と仮定されている。そしてこのアプローチは、以前のNirex活動でとられたアプローチと整合している（Nirex 97 [3]など）。

閉鎖後性能評価では、「建屋内部への放出」と「室外環境への放出」の2つのシナリオを対象とした放出計算が実施された。C-14を含むメタンからの放射線学的リスクの計算値は、「土壌内の微生物によってC-14を含むメタンが消費される」という仮定の影響を受ける。最終的にはこれが人間の食物連鎖におけるC-14の取り込みに影響を及ぼすためである（メタン内のC-14の地表への放出によって生じる可能性のある主要な放射線被害は、植物が活性気体を取り込むことに伴って生じる経口摂取経路から生じるものである。建屋内での吸入摂取によるリスクは、土壌への排出に伴って生じるリスクと比べて大幅に低い）。

指定された表面積に直接排出されるという仮定を採用することにより、閉鎖後段階の処分場から生じるC-14を含むメタンの許容可能な生成率（英国の規制目標値である 10^{-6} /年と一致したもの）を計算することができる（処分場から地表への気体の移動時間は、C-14の半減期に比べれば無視できるほど小さいと仮定される）。表2.2.16-1に、1万 m^2 の面積への放出を基準として計算された許容可能な生成率を示した。この面積は段階的な処分概念で採用された処分場の予定面積より小さいことから、気体流動の集中が起きていることになる。

表2.2.16-1 閉鎖後段階におけるC-14を含むメタンの許容可能な生成率

気体	許容可能な気体発生率 (TBq / 年)	
	建屋内部への放出	室外環境への放出
14-CH ₄	8.13	2.38×10 ⁻³

上述のように、気体経路に関する現在の評価では、C-14でラベル付けされた有機廃棄物の分解が考慮されている。Nirexは、英国廃棄物内のそれ以外のC-14発生源を特定し、この種の廃棄物からのC-14を含む気体の放出の可能性を単純化された気体生成モデルに組み込むための活動を実施した。

(3) 英国廃棄物に含まれるC-14の発生源

以下の部分において、英国インベントリに含まれるC-14の発生源と、この種の廃棄物からC-14が気体として放出される可能性についてまとめる^[4]。

照射を受けた鋼鉄

C-14は、元素炭素の形態または一定の炭化物として、照射を受けた鋼鉄中に存在する可能性がある。元素としての炭素が鋼鉄の腐食後に固体形態として残存しているケースが考えられるが、鉄、クロム及びニッケルの炭化物の水による加水分解に伴い、炭化水素が形成される。

照射を受けたジルカロイ

ジルカロイ内のC-14は、安定した炭化ジルコニウムの形態をとっている可能性がある。ジルカロイ燃料被覆材に対する浸出テストによって、液相内に低い濃度で有機形態のC-14が形成されることが示されている。

照射を受けたマグノックス

C-14は、マグノックス金属の中に、炭化マグネシウムとして存在している可能性がある。処分場内でのマグノックス金属の腐食によって、炭化物の曝露が生じ、それに伴ってアセチレンまたはエチレンが形成される。

照射を受けたウラン金属

廃棄物内の照射を受けたウラン金属には、炭化ウランとしてC-14が含まれている可能性がある。炭化ウランは加水分解を通じてメタン、アセチレン、その他の炭化水素を形成する可能性がある。

照射を受けたアルミニウム

アルミニウム内のC-14は、炭化アルミニウムの形で存在し、水中で分解されてメタンを形成する可能性がある。

照射を受けた黒鉛

限定的なデータではあるが、炭素と水中の溶存酸素との反応により、C-14が低い比率で黒鉛から放出される可能性が示唆されている。これに伴って二酸化炭素が形成される。二酸化炭素は、ニアフィールド条件がアルカリ性の場合、炭酸カルシウムとして溶解または沈殿する。

炭酸バリウム

炭酸バリウム廃棄物からC-14を含む気体が生成される可能性はあり得ないものと考えられている。

有機廃棄物

英国のインベントリには、C-14でラベル付けされた単純な有機分子の混合廃棄物ストリームが含まれている。これらの廃棄物の微生物分解によって、気体が形成される。有酸素条件下では二酸化炭素が形成される。無酸素条件下では、廃棄物中の硫酸塩と硝酸などの存在に応じて、二酸化炭素とメタンの混合物が生成される。

表2.2.16-2に、『1998年英国放射性廃棄物インベントリ』に基づいて、C-14インベントリ全体に対するこれらの発生源の相対的な比率を示した(現在では2001年のインベントリがすでに利用可能になっているが、まだこの形での分析は実施されていない)。ここで検討した「インベントリ内のC-14の合計量」に対する「有機廃棄物からのC-14」の比率は、比較的低いことが示されている。

表2.2.16-2 C-14を含む廃棄物：廃棄物タイプ・カテゴリ別（1998年のインベントリ）

廃棄物タイプ・カテゴリ	放射エネルギー (TBq)	1998年インベントリに 対する放射エネルギーの比率
ステンレス鋼	1.2×10^3	26.56%
軟鋼	5.0×10^2	11.21%
ジルカロイ	2.1×10^1	0.47%
マグノックス	2.9×10^1	0.66%
ウラン	4.7×10^0	0.11%
その他の金属	7.7×10^0	0.18%
固体黒鉛	1.8×10^3	39.60%
黒鉛粉塵	4.5×10^1	1.02%
炭酸バリウム	2.1×10^2	4.65%
有機物	6.7×10^2	15.12%
汚染した樹脂	2.9×10^0	0.07%
コンクリート	1.6×10^1	0.36%
水酸化第二鉄綿状の塊	4.3×10^{-1}	0.01%

(4) 新しい「単純化された気体生成モデル」(SMOGG)

Nirexは最近、放射性廃棄物からの気体生成率を計算するためのモデルを（Serco Assuranceと共同で）開発した。このモデルは「単純化された気体生成モデル」(SMOGG) [5]と呼ばれ、Nirex全体で、放射性廃棄物処分の輸送段階、操業段階および閉鎖後段階における気体生成評価のために用いられている。このモデルは、これまでNirexが閉鎖後評価やその他のいくつかの評価で用いてきたGAMMON気体生成モデルに比べて単純化されており、GAMMONの後継機種ではなく、それを補完するものとして構想されたものである。より単純なモデルが必要な理由としては、基本的に、GAMMONの検証を実行する必要があることに加えて、GAMMON内に存在する有機物質の微生物分解に伴う気体生成を取り扱うどころかといえば複雑なモデルで必要とされる膨大な数の入力パラメータに正当化された値を提示することが困難であることが挙げられる。

このSMOGGには、照射を受けた金属の腐食、有機廃棄物の微生物分解、さらには放射化された黒鉛の浸出によるC-14を含む気体の放出をモデル化する能力が、組み込まれている。

廃棄物からの気体生成は、様々な環境条件、中でも水と酸素の利用可能性と温度によって決定される。モデルに不必要な複雑さを導入することなく水と酸素の消費量を適切に処理するために、様々な気体生成プロセス間の結合が適切な形で組み込まれた。このモデルでは、

「パッケージ内には最初から所定量の水が存在しており、気体生成プロセスによる消費に利用される」という仮定が採用されている。またこの水が消費された後も、一定の比率で追加される水を利用することが可能である（コンテナへの水の拡散または再飽和を表す）。コンテナが再飽和された後も、水は無制限に存在すると想定されている。輸送および貯蔵期間中は、廃棄物コンテナ内部環境は有酸素状態であると仮定される。閉鎖後には、閉鎖時にヴォールト内に残った酸素が消費し尽くされた後で、無酸素条件が成立するはずである。

放射化された金属の腐食によるC-14の放出

照射を受けた金属に含まれるC-14は金属炭化物として存在しており、炭化物が水と接触した時にメタンに転換されるものと仮定される。このモデルのユーザーは、廃棄物金属に存在するC-14の量および当初の分布を指定することができる。腐食モデルは、腐食が急激に起こる場合と長期的に起こる場合の有酸素および無酸素腐食反応を取り扱うことができる。またユーザーは、当初の腐食率を指定することも、温度依存性を指定することもできる。C-14の放出率は、廃棄物金属が当初は指定された半径を備えた球形であるという仮定（表面積計算の便宜のため）に基づいて、腐食率から計算される。

有機廃棄物の微生物分解

微生物が介在した気体形成については、セルロースと小型の可溶性有機分子という2つのクラスの基質が考慮される。セルロースは当初小型の有機分子へと加水分解された後、当初から存在するこの種の分子と同じ方法で分解され、二酸化炭素およびメタンを発生させる。メタンは、無酸素条件下で硝酸と硫酸が存在しない場合にしか形成されないことから、モデルにもこれらの条件が組み込まれている。

セルロースが2つの明瞭に異なる経路によって加水分解される可能性が考慮されている。第1は中性または酸性条件下でグルコース等のモノマーを経るものであり、第2はアルカリ条件下で小型分子（ISAが主な成分である）を経るものである。いずれの経路もモデルに組み込まれている。またこのモデルには、放射線分解による有機物の分解も組み込まれている。

C-14は、形成された気体において、気体の発生源となる小型有機分子プール中のC-12に対するC-14の比率に応じた形で含有されることになる。

照射を受けた黒鉛の浸出によるC-14の放出

単純な経験的モデルを用いて、存在する黒鉛の質量、黒鉛内の当初のC-14の放射能量、そして当初の放出率に関する比率定数に基づき、黒鉛からのC-14の放出を計算する。C-14は二酸化炭素として放出されるものと仮定されている。

炭酸化作用

ユーザは、形成された二酸化炭素がグラウトまたはセメント埋め戻し材と反応する比率を指定することができる。二酸化炭素を形成し、炭酸化作用によってセメントと反応したC-14は、生物圏には到達しないものと仮定されている。

(5) SMOGGとGAMMONの実際の気体生成の比較

Nirexのジェネリック文書シリーズの2003年更新版における気体経路の評価では、気体生成モデルGAMMONが使用されている。このGAMMONでは、セルロースの微生物分解に関して微生物反応の明示的な表示が含まれており、その出力を実験データと照合して確認することは困難である。比較のため、SMOGGを、遮蔽のない中レベル廃棄物インベントリに関する2003年のジェネリック文書更新版で用いられたデータを用いてパラメータ化した。図2.2.16-1に、その結果を示した。ここでは微生物分解によって生じたC-14だけが考慮されているため、照射を受けた金属や黒鉛からのC-14のソースタームへの寄与は生じない。また二酸化炭素は処分場のセメント質物質と反応し、生物圏には放出されないものと仮定されている。表2.2.16-3に、図2.2.16-1の基礎となっている処分場の操業と閉鎖の詳細を示した。詳細については文献[6]を参照のこと。

表2.2.16-3 処分場の操業と閉鎖の時期および条件

段階	年	温度 ()	水の存在 (影響)	酸素の存在 (影響)
定置	2040～2090年	35	当初から水で満たされているコンテナ内の間隙空間	有酸素
管理・保守	2090～2140年	35	継続	有酸素
埋め戻し・閉鎖	2140～2150	5年間は80、 5年間で50	継続	有酸素
閉鎖後	2150年～	100年間は50、 その後は35	すべての間隙空間が再飽和される	閉鎖時に存在していた酸素が消費される

図2.2.16-1に示したように、トリチウムの生成率とラドン222の生成率の比較は満足できるものである。C-14を含む気体を対象としたSMOGGとGAMMONの生成率を比較すると、この種の気体の生成に対してコード内で採用された方式の違いを反映する形で、両者間には顕著な違いが見られる。適切な実験データが存在しないことから、今の段階でどちらの計算がより「現実的」なのか判断することはできない。参考のために説明すると、凡例にはSMOGGで考慮された活性気体のすべてが実際に記されている。点線で示されているものは、図1の基礎となる計算では考慮されていないものである。

(5) まとめ

英国の放射性廃棄物インベントリには、C-14を含む気体として放出される可能性のある多数の潜在的なC-14発生源が存在する。再検討の結果、現在Nirexの評価研究で考慮されている微生物分解プロセスから生じるC-14に加えて、照射を受けた金属に金属炭化物の形で存在しているC-14が気体のアセチレンまたはメタンに転換される可能性があることが示された。また黒鉛からC-14を含む気体が生じる可能性も考えられるものの、初期の研究では、その可能性はきわめて低いものと見られている。

新たに「単純化された気体生成モデル」が開発された（SMOGG）。このモデルには、照射を受けた金属の腐食、有機廃棄物の微生物分解、さらには放射化された黒鉛の浸出によるC-14を含む気体の放出をモデル化する能力が組み込まれている。その上でこの新モデルを、現在Nirexの評価研究において微生物分解によって生成されるC-14に関して用いられている代替気体生成モデルGAMMONと比較した。金属炭化物と黒鉛からのC-14気体生成によって生じ得る影響を評価するために、SMOGGを用いて今後いっそうの研究が行われる予定である。

レファレンス・モデルではこれまで、二酸化炭素として放出されるいかなるC-14もドラム缶内のセメント質グラウトおよび/またはセメント埋め戻し材との反応によって消費される、と仮定されていた。しかしこの炭化作用反応の速度は遅いため、二酸化炭素除去の効率を証明する必要がある。

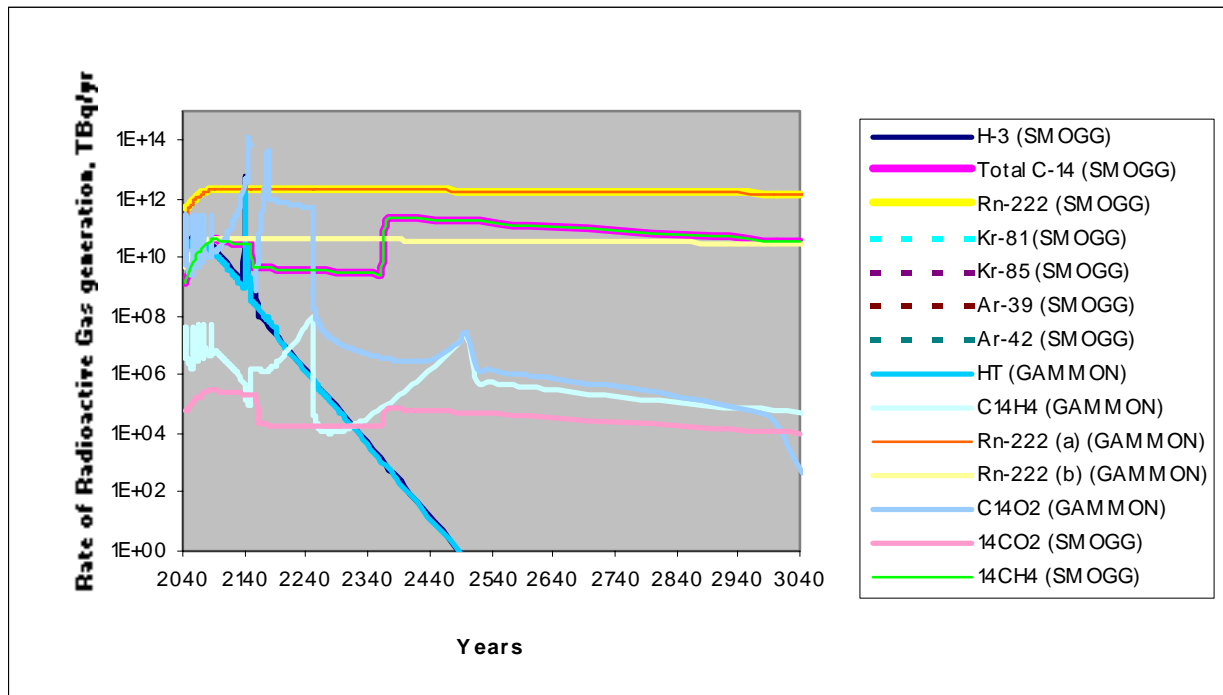


図2.2.16-1 2003年の遮蔽を伴わない中レベル廃棄物インベントリに基づいた、
SMOGGとGAMMONの活性気体生成率の比較

< 参考文献 >

- [1] Nirex, Generic Repository Studies, The Nirex Phased Disposal Concept, Nirex Report N/074, 2003.
- [2] Nirex, Generic Repository Studies, Generic Post-Closure Performance Assessment, Nirex Report N/080, 2003.
- [3] Nirex, Nirex 97: An Assessment of the Post-closure Performance of a Deep Waste Repository at Sellafield, Nirex Science Report S/97/012, 1997.
- [4] T.W. Hicks, MB Crawford & DG Bennett, Carbon-14 in Radioactive Wastes and Mechanisms for its Release from a Repository as Gas, Galson Sciences Ltd Report 0142-1, 2003.
- [5] WR Rodwell, Specification of a Simplified Model of Gas Generation from Radioactive Wastes, Serco Assurance Report SERCO/ERRA-0452 Version 3, 2003.
- [6] A.R. Hoch & W.R. Rodwell, Gas Generation Calculations for Generic Documents Update, 2003, Serco Assurance Report SA/ENV-0514 Version 2, 2003.