特集

最新放射線化学（応用編）

26 シビアアクシデント後対策のための 水の放射線分解研究の展開

永石隆二[†]

日本原子力研究開発機構廃炉国際共同研究センター
319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方2-4

[†]nagaishi.ryuji@jaea.go.jp

冷却水喪失事故を代表とするシビアアクシデント（過酷事故）において水の放射線分解は事故時及びその後の廃止措置、廃棄物処理・処分等で、爆発源となる水素の発生、並びに腐食等の接水材料の劣化の要因となる。さらに、東京電力福島第一原子力発電所（1F）事故では平常時には到底考えられない海水が投入されたことで、これらの現象がより複雑となった。1F事故以降に進めてきた研究について、海水塩分、固体共存、工学的条件をキーワードに紹介する。

Key Words: severe accident, water radiolysis, seawater, adsorbent, liquid flow

1. はじめに

冷却水喪失事故（LOCA: loss of coolant accident）等の炉心溶融に発展するシビアアクシデント（SA, 過酷事故）では水素発生源として、事故直後に高温加熱の条件下で水蒸気と金属との反応（steam-zirconium & steam-steel reactions）及び炉心とコンクリートとの反応（core-concrete reaction）が起き、その後、水等の分解や材料（亜鉛含有塗料、スチール、アルミ）の腐食が起きると考えられる^{1, 2)}。ここで、水の放射線分解は核分裂生成物（FP: fission products）、超ウラン元素（TRU: trans-uranium elements）等からの放射線によって起こるため、数百度以上の高温を必要とせず、原子炉内だけでなく、これらが存在する場所で常時、継続的に水素を発生させることができる。また、水の分解直後から多くの反応や過程を経て水素発生に至るため、水の酸性度（pH）や温度、水中の添加物（ケミカルシム、防食剤等）や懸濁物（破損構造物、燃料デブリ等）の有無、水を含んだ装置

や施設の大きさ（サイズ）等の様々な因子がその促進と抑制に影響を及ぼす。したがって、水の放射線分解はSA後の長期にわたって施設の廃止措置、廃棄物の処理・処分等の現場で主要な水素発生源となり、さらに、水に浸されている、または水に接触する金属の腐食等の材料劣化の間接的な要因ともなる。

また、福島第一原子力発電所（1F）事故では、平常時には到底考えられず、SA時にも想定されなかった海水が建屋内の核燃料の冷却水として直接投入されたことで、その内部で起こる現象がさらに複雑になった。これに伴い、水化学³⁾、放射線化学等の研究分野でこれまでに確立された純水や希薄水溶液の放射線分解の知見だけでは評価できない、複合的な反応の体系並びに過程を、損傷した炉心、放射性汚染水、汚染水や瓦礫の処理後に発生する二次廃棄物等のための対応・対策を講じる上で、考慮しなければならなかった。

このような背景もあって1F事故直後から、学会有志チームによる活動⁴⁾、IRID（技術研究

組国際廃炉研究開発機構)等の国プロジェクトや省庁関連委託事業の下で、『廃止措置等に向けた中長期ロードマップ』を踏まえながら、水の放射線分解に関する研究を進めてきた。

本記事では、SA後の対応・対策を検討する上で特に重要な影響因子として、海水塩分の溶解^{5,6)}、水と固体(吸着材等)の共存^{7,8)}、並びに液体流動等の工学的な条件⁹⁻¹¹⁾をキーワードに、主に水の放射線分解による水素発生について1F事故以降に明らかにした実験事実をもとに紹介する。

2. 水の放射線分解への影響因子

放射線によって水が分解すると、分解直後の初期生成物(primary product)としてラジカル(e_{aq}^- , $H\cdot$, $OH\cdot$)及び分子(H_2 , H_2O_2 , HO_2)が生成する(基礎編「水と水溶液の放射線化学」参照)が、その中で、水素分子(H_2)は水中の溶解度が低い。このため、平常時の炉心内のような高温高压の条件下にある閉鎖系(closed system)では水中に溶存しているが、事故時の損傷した炉心内のような大気と接している開放系(open system)では溶解度を越えた分は大気中に放出されることになる(図1)。したがって、他の生成物とは異なり開放系で H_2 は、分

解で生成した水中(水相)と放出される大気中(気相)の2相間に存在(気液平衡等)するように挙動する性質をもつ。これは基礎科学の研究を志向する放射線化学や平常時に着目して研究を進めてきた水化学の分野ではあまり取り上げられていないが、SA後の研究開発を進めるためには重要な性質で、以下に挙げる影響因子はこの H_2 の挙動に深く関係している。

2.1 海水塩分の溶解条件

1F事故時に冷却水として投入された海水にはその塩辛さを生む代表的な塩分として塩化物イオン(Cl^-)と臭化物イオン(Br^-)が溶解していて、これらが金属の腐食に影響することはよく知られている。一方、放射線化学では水の分解生成物の水酸化ラジカル($OH\cdot$)との反応性が高いため、これらが $OH\cdot$ の捕捉剤(scavenger)と考えられ、さらに、この捕捉が OH 同士が対となって生成する過酸化水素(H_2O_2)を抑制することも知られている^{12,13)}。また、諸外国では高レベル放射性廃棄物(HLW)処分の観点から、岩塩との接触等で塩分を含む地下水に接した材料の腐食等に関する研究(汽水や塩水中の放射線誘起反応)が進められている^{14,15)}。

ただし、上記のほとんどが単一のイオンを溶解した水溶液中の研究であるため、濃度の異なる2種類のハロゲン化物イオンが共存した天然の水溶液である海水中で、 H_2O_2 ではなく H_2 がどのように発生するのか、水素爆発が起きた1F事故発生時にはわかっていなかった。このため、事故直後から海水の放射線分解の研究が盛んに進められた。

$^{60}Co\gamma$ 線(平均エネルギー1.25MeV)照射下の純水、海水、及び塩化物や臭化物を海水中と同濃度で溶解した水溶液の放射線分解による H_2 発生(a)並びに H_2O_2 生成(b)の吸収線量依存性(空気飽和)の結果を図2に示す⁵⁾。 H_2O_2 生成を観測した水溶液中には水和電子(e_{aq}^-)との反応を抑制するために、電子捕捉剤を添加

図1 水素分子の水相での生成と気相への放出 (Color online)

図2 塩水溶液中の水素発生と過酸化水素生成⁵⁾ (Col or online)

した。どちらの生成量も試料の線量の増加とともに直線的に増加しているため、直線の傾きからそれぞれ観測収量 (observed yield (G): $P [\text{mol/g}] = G [\text{mol/J}] \times D [\text{J/g}]$) を求めることができる。ここで、 H_2 発生(a)の傾きが(純水) $< (\text{NaCl}) < (\text{KBr}) < (\text{NaCl} + \text{KBr}) \sim (\text{海水})$ の順に増加するのに対して、 H_2O_2 生成(b)はその順(NaCl と KBr は逆)で減少している。これは塩分によって H_2 発生が進んで H_2O_2 生成が抑えられることともに、それら分子生成物に対する2種類のハロゲン化物イオン (X^- : Cl^- , Br^-) の影響の違いが濃度だけでなく種類によっても生じていることを示している。

H_2 の生成と気相放出の様子を模式的に示した図1によると、分解で生成した H_2 ②が気相に向かって水中を拡散する間③に、純水では $\cdot\text{OH}$ によって H_2 の一部または全部が酸化($\text{H}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$, ④)されてしまうが、海水中では X^- が $\cdot\text{OH}$ を捕捉する($\cdot\text{OH} + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{XOH}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{X}$, ④')ため、その酸化が阻害されることで、分解で生成した H_2 のほとんどが気相に放出⑤されることになる。さらに、海水中ではその $\cdot\text{OH}$ 捕捉等⁵⁾に伴い H_2O_2 生成($\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$)が抑制されて、結果として H_2O_2 が顕著に減少することになる。

図3 海水塩の水溶液中の二量体ラジカルイオンの過渡吸収⁶⁾ (100 ns以降が均一反応領域) (Color online)

ここで、海水中の Cl^- 濃度 $[\text{Cl}^-]$ は0.5 mol/L (M)程度と高いため、 Br^- の $\cdot\text{OH}$ 捕捉 (反応時間 $\tau = 1/k [\text{Br}^-] > 90 \text{ ns}$) と違って、 Cl^- の $\cdot\text{OH}$ 捕捉 ($1/k [\text{Cl}^-] > 0.5 \text{ ns}$) が分解直後の局所領域 (スパー) 内の分解生成物同士の反応 (基礎編「水と水溶液の放射線化学」参照、純水では分解後100 ns以内) に関与する。その結果、スパー反応後の生成物量と定義される、海水でのプライマリ収量 (primary yield) は生成物の種類も含めて、純水での値とは大きく異なることが推測される。ただし、 Br^- と違い、 Cl^- の $\cdot\text{OH}$ 捕捉が進行するにはプロトン (H^+) が必要 ($\text{H}^+ + \text{XOH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{X}$) で、そのためには、分解直後のスパーの内部が酸性である必要がある。教科書等¹⁶⁾に記載されている平均的なスパーサイズ、イオン化で水和電子 (e_{aq}^-) と対に生成する H^+ のイニシャル収量 (initial yield) 等からpHを計算すると、酸性であり、スパー内での Cl^- の $\cdot\text{OH}$ 捕捉の進行が示唆される。

他方、上述を実験的に明らかにするとともに、海水中の X^- による $\cdot\text{OH}$ 捕捉の様子を確認するため、パルスラジオリシス (pulse radiolysis) 法を用いて、捕捉後に生成するハロゲン化物の二量体ラジカルイオン ($\cdot\text{X} + \cdot\text{X}^- \rightarrow \text{X}_2^-$) を、海水中と同濃度で塩化物と臭化物が溶解する水溶液中で観測した (図3)⁶⁾。ここで、塩化物 (Cl_2^-)

と臭化物 (Br_2) の二量体ラジカルは主に紫外の波長領域に顕著な吸収をもち、どちらも 340 nm で同じモル吸光係数を有している。時間を追って見ると、100 ns 未満のスパー内①で約半分の $\cdot\text{OH}$ が Cl^- に捕捉されて二量体 Cl_2 に変わり、100 ns 後の均一領域②で残った $\cdot\text{OH}$ が Br^- に捕捉されて二量体 Br_2 に変わることがわかる。また、電子捕捉剤をニトロメタン (CH_3NO_2) ②から一酸化二窒素 (N_2O) ③に変えると、海水では $\cdot\text{OH}$ とほぼ等量の e_{aq}^- が生成していることが確認できる。

以上のことから、海水塩分の溶解はプライマリ収量及び観測収量の決定段階に $\cdot\text{OH}$ 捕捉の反応として直接関与して H_2 発生 の促進と H_2O_2 生成の抑制に寄与する。また、塩分はイオン種 (分解生成物、溶質等) 周囲にイオン雰囲気 (ion atmosphere) を形成して、それらの反応の速度にも間接的な影響を及ぼす⁵⁾。

2・2 吸着材等の固体共存条件

SA 時には炉心や建屋の損傷に伴って、炉水や使用済燃料プール (spent fuel pool) に破損した構造材等が混入していて、さらに、施設内に生じた放射性の汚染水 (contaminated water) をゼオライト等の吸着材を使って処理 (除染) しているため、放射線分解が起きる水中には固体が共存している。一方、近年、主に水素製造等の応用の観点から、酸化物や金属が共存した水溶液系の放射線分解の研究^{17, 18)}が進められており、固体共存による H_2 発生等の促進が見出されている (応用編「微粒子と界面の放射線化学」参照) ため、スリーマイル島の原子力発電所 (TMI-2: Three Mile Island Unit 2) 事故以降に行われてきた共存する固体の影響を考慮しない安全評価¹⁹⁾に限界が見えてきた。このような中で、1F 事故直後から海水と同様に、ゼオライト等の吸着材^{7, 8)}や、燃料被覆管 (cladding tube) である合金 (ジルカロイ) の高温酸化生成物²⁰⁾が共存した水溶液の放射線分解の研究を進めてきた。

図4 ゼオライト (KUR-H) 混合試料中の水素発生⁷⁾及びゼオライト粒子間の空隙 (模式図) (Color online)

1Fでの汚染水処理 (セシウム吸着装置) の吸着材として実際に使用したゼオライト (ハッシュライト²¹⁾, KUR-H) を固体の一例に、図4に $^{60}\text{Co}\gamma$ 線分解による KUR-H と純水または海水との混合物からの H_2 発生 の吸収線量依存性を示す⁷⁾。吸着材が浸水した状態 (細孔内①と粒子間②の両方に水が侵入) では H_2 発生 が海水と純水で異なるが、吸着材に水分が吸着した状態 (細孔内①のみに水が侵入、黒点線は湿度 100%) では吸着材中の塩分の有無で変わらない。また、混合物中の水分が吸収した放射線エネルギーから内挿した放射線分解による H_2 発生 (図中青点線) だけでは、混合物からの H_2 発生を説明できないことから、吸着材によるエネルギー吸収にも起因して水の分解が起きていることが示唆できる。また、総じて吸着材の共存によって H_2 発生 が促進されたとも言える。

他方、ゼオライトは多孔性粒子であり、細孔内表面と外表面で放射線分解する水分の吸着挙動は異なり、ひいては細孔内①と粒子間②で水の分解による H_2 発生 が異なる。図5に KUR-H 表面の水分吸着挙動 (乾燥条件の異なる2種類の室温での吸着等温線 (a), (b) 及びそれらの差吸着等温線 (a-b)) を示す。ここで、横軸の相

図5 ゼオライト (KUR-H) の水分吸着挙動⁷⁾ (Color online)

対圧 P/P_0 は相対湿度 (RH) を示している。自然乾燥で水分を容易に除去できる物理的吸着サイト (b) と、高温で加熱 ($>100^\circ\text{C}$) しないと除去できない水分子と強く結合する化学的吸着サイト (a-b) が KUR-H 表面にあり、化学的サイトは細孔内に多く存在していることがわかる。また、 $P/P_0 < 0.1$ の領域の吸着量の急激な増加から、細孔は 2 nm 未満のマイクロ孔であることがわかるが、この内部①は平均的なスパーサイズ (2.3 nm 程度¹⁶⁾) よりも小さいため、粒子間②の隙間 (バルク) とは異なる水の分解過程による H_2 発生が示唆される。また、この吸着材の場合、海水の塩分等が粒子間から細孔内に侵入できないことが実験的に確認されているため、海水塩分を溶解した水溶液に浸されても細孔の内部の水は純水に近いと考えられる。

以上のバイアルサイズの試料の小規模実験、並びに H_2 発生率の混合物試料の高さ依存性 (いわゆる液深効果⁷⁾) の結果から、メーターサイズの実機の吸着塔内の H_2 発生率を評価することができる。1F と同様な事例の TMI-2 事故時の汚染水処理への適用 (再現) 例として、図 6 に使用済み吸着塔 (SDS ベッセル) 内部のゼオライト充填層 (zeolite packed bed) のエネルギー吸収率及び H_2 発生率の水分量依存性の評価結果を示す⁸⁾。エネルギー吸収率 (a) は水分量の増加とともに上昇して、完全に浸水した条件 (38.6 wt%) では充填層に吸着した放射性物質 (^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{90}Y) の崩壊熱 (decay heat) の 84% に達する。これをもとに評価した H_2 発生率 (b) では浸水部の発生率が水分量とともに増加するが、充填層全てからは減少する。これが充填層の大きさの影響を表している。TMI-2 事故時には吸着塔内で発生したガス (混合) をモニターしていた²²⁾ が、処理直後の浸水条件での測定値 (図中 $\times$) が今回の評価値とよく一致している。このため、放射性物質の吸着量が実測できれば、小規模実験の結果から吸着塔内のエネルギー吸収や H_2 発生を予測できることが確かめられた。

図6 吸着塔内のエネルギー吸収率と水素発生率の評価 (崩壊熱 225 W, 核種分布有, 室温)⁸⁾ (Color online)

エネルギー吸収率及び H_2 発生率の水分量依存性の評価結果を示す⁸⁾。エネルギー吸収率 (a) は水分量の増加とともに上昇して、完全に浸水した条件 (38.6 wt%) では充填層に吸着した放射性物質 (^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{90}Y) の崩壊熱 (decay heat) の 84% に達する。これをもとに評価した H_2 発生率 (b) では浸水部の発生率が水分量とともに増加するが、充填層全てからは減少する。これが充填層の大きさの影響を表している。TMI-2 事故時には吸着塔内で発生したガス (混合) をモニターしていた²²⁾ が、処理直後の浸水条件での測定値 (図中 $\times$) が今回の評価値とよく一致している。このため、放射性物質の吸着量が実測できれば、小規模実験の結果から吸着塔内のエネルギー吸収や H_2 発生を予測できることが確かめられた。

2.3 液体流動等の工学的条件

原子力発電所をはじめ実際の原子力施設では、放射性物質は一般に水や固体材料の被照射物の内部に非密封で存在する (内部照射系) ため、放射性物質からの放射線とそのエネルギーは物質の近傍から不均一に被照射物中に与えられる (図 7)。このため、加速器や密封線源を

図7 内部照射系の例：水中の放射性物質（模式図）⁹⁾
(Color online)

図8 照射下の攪拌による液体流動の模擬（模式図）
と純水中の水素発生攪拌速度依存性⁹⁾ (Color online)

用いた外部照射による均一な照射、攪拌なし、温度一定等の基礎科学（放射線化学）的な条件とは異なる条件下で、実際は水の放射線分解等が起きていることになる。これを加味して評価することは、施設安全対策の高度化を進める上で極めて重要である。ここでは、工学的な条件例として液体の流動性を取り上げ、水の放射線分解に及ぼす影響例2件を紹介する。

まず、 H_2 発生に対する（強制）対流の影響を、スターラーと攪拌子（バイアル底部）を用いて

図9 炭酸塩スラリー中の水素発生試料高さ依存性と照射後のバイアル中の水素分布（模式図）¹¹⁾
(Color online)

攪拌速度（目盛り）と試料高さ（液深）を変えて調べた。図8に純水中の H_2 発生攪拌速度依存性（液深8cm）を示す⁹⁾。ここで、対流速度は攪拌速度に応じて評価され、静置時の濃度拡散の100倍以上であった。照射中に攪拌しながらの H_2 発生観測収量（直線の傾き）は攪拌速度とともに増加して、液深が8cmでは静置時の5倍となり、浅くするとともにプライマリ収量に近づいた。これは沸騰時と同様に、水中で生成した H_2 の気相到達時間が対流で短くなり、反応を逃れる H_2 が増えたことを示している。この現象は放射線分解の反応系を複数の層に上下に分割した均一反応解析（計算）によって忠実に再現できる。

次に、水の放射線分解に対する液体（流体）の粘度の影響を、1F多核種除去設備（ALPS）で生じたスラリー廃棄物^{10, 11)}と地層処分緩衝材であるベントナイトの懸濁水²³⁾を対象に調べた。図9に炭酸塩スラリーの H_2 発生試料高さ依存性を示す（懸濁物（SS: suspended solid）濃度95g/L、粘度157mPa·s¹¹⁾）。ここで、試料は高粘度であるために、照射後に試料を静置したままで気相に一部放出された H_2 を測定した観測収量（ G_{stat} ）①と、試料を攪拌しすべて放出させて測定した全観測収量（ G_{total} ）②で

H₂発生を示す。 G_{total} は純水のプライマリ収量に近く試料高さに依存しないが、 G_{stat} は試料高さとともに減少して、100 cm（容器（HIC）中の廃棄物高さ¹⁰⁾と同等）では G_{total} の2%未満になると推定される。これは溶存種として生成したH₂が気泡（バブル）となって、水の100倍以上の粘度をもつスラリー中に反応等で消失せずに保持されていることを示す。この実験の積算線量の範囲（<20 kGy）では気泡形成に伴う試料体積の増加は2%未満であるが、長期に照射状態で保管すると、スラリーの体積が明らかに増加（膨張）して、スラリー上部に上澄み水があると容器から溢れる可能性があり、事実、2015年4月に1Fの現場で実際に発生した¹⁰⁾。

3. まとめと今後の課題

1F事故直後から進めてきた水の放射線分解に関する研究の一端を、SA後の対策で重要な3種類の影響因子をキーワードに紹介した。廃止措置等に向けた中長期ロードマップ等を踏まえながら、本記事には記載していない課題（ニーズ）も含めて、今後もより高精度な解析及び評価を目指して研究を進めていき、それと同時に基礎的な課題（シーズ）も新たに創出していく。

文 献

- 1) Camp, A. L., et al., Light water reactor H₂ manual, NUREG-CR-2726, NRC (1983)
- 2) U.S. NRC, Regulatory Guide, Control of combustible gas concentrations in containment following a LOCA (1978)
- 3) 永石隆二, VII. 原子力と放射化学「120水化学 (Water chemistry)」, 放射化学の事典, 朝倉書店 (2015)
- 4) 日本原子力学会バックエンド部会, 福島第一原子力発電所内汚染水処理技術のための基礎データ収集: 永石隆二, 特集記事「ゼオライトによる放射性汚染水処理での放射線効果の検討」, 放射線化学, **92**, 15–22, 日本放射線化学会 (2011)
- 5) Nagaishi, R. et al., Consideration of radiolytic behavior in diluted and concentrated systems of seawater for computational simulation of hydrogen generation, NPC 2014, Sapporo, Japan, 29 October 2014
- 6) 永石隆二ら, 水の分解ラジカルの反応の塩効果の解明と評価, 平成27年度物質・デバイス領域共同研究拠点 ボトムアップ型共同研究課題成果報告書, 451 (2016)
- 7) Yamagishi, I., Nagaishi, R., Kato, C., Morita, K., Terada, A., Kamiji, Y., Hino, R., Sato, H., Nishihara, K., Tsubata, Y., Tashiro, S., Saito, R., Satoh, T., Nakano, J., Ji, W., Fukushima, H., Sato, S. and Denton, M., Characterization and storage of radioactive zeolite waste, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **51**, 1044–1053 (2014)
- 8) Nagaishi, R. et al., Revaluation of hydrogen generation by water radiolysis in SDS vessels at TMI-2 accident, NPC 2014, Sapporo, Japan, 27 October 2014 [JOPSS]
- 9) Nagaishi, R. et al., Experimental studies on effects of liquid flow and inhomogeneous irradiation on hydrogen generation by water radiolysis, ICON23, ICON23-1348, Chiba, Japan, 20 May 2015
- 10) 東京電力, HIC上のたまり水発生の原因と対策の検討・実施状況, 第35回特定原子力施設監視・評価検討会 (2015) <http://www.nsr.go.jp/disclosure/committee/youshikisya/tokutei_kanshi/00000006.html>
- 11) Nagaishi, R., Motooka, T. and Yamagishi, I., Irradiation experiments of simulated carbonate slurry, EF-COG Nuclear and Facility Safety Workshop, ANL, Illinois, USA, 9 August 2016 [JOPSS]
- 12) Sworski, T. J., Yields of hydrogen peroxide in the decomposition of water by cobalt γ -radiation: II. Effect of chloride ion, *Radiat. Res.*, **2**, 26–32 (1955)
- 13) Pucheault, J., Ferradini, C., Julien, R., Deysine, A., Gilles, L. and Moreau, M., Radiolysis of concentrated solutions. 1. Pulse and γ -radiolysis studies of direct and indirect effects in LiCl solutions, *J. Phys. Chem.*, **83**, 330–336 (1979)
- 14) Kelm, M. and Bohnert, E., A kinetic model for the radiolysis of chloride brine, its sensitivity against model parameters and a comparison with experiments, FZKA 6977, Forschungszentrum Karlsruhe (2004)
- 15) Wren, J.C., Studies on hydrogen production and corrosion induced by water radiolysis in Western University, Technical Seminar on Safety Research for Radioactive Waste Storage, Iwaki, Fukushima, Japan, 8 November 2016
- 16) Schwartz, H. A., Applications of the spur diffusion model to the radiation chemistry of aqueous solutions, *J. Phys. Chem.*, **73**, 1928–1937 (1969)

- Farhataziz and Rodgers, M.A.J., *Radiation Chemistry—Principles & Applications*, VCH Publishers, Inc. (1987)
- 17) LaVerne, J. A., H₂ formation from the radiolysis of liquid water with zirconia, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 5395–5397 (2005)
- 18) Yamada, R., et al., Hydrogen production in the γ -radiolysis of aqueous sulfuric acid solutions containing Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ or ZrO₂ fine particles, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 929–936 (2008)
- 19) For example: DOE/WIPP, Appendix 3.6.8 Radiolytic G values for waste materials in safety analysis report for the TRUPACT-II shipping package (SARP) (1994)
- 20) Matsumoto, Y., Do, T.M.D., Inoue, M., Nagaishi, R. and Ogawa, T., Hydrogen generation by water radiolysis with immersion of oxidation products of zircaloy-4, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **52**, 1303–1307 (2015)
- 21) 松原 聰, 沸石の種類, 岩石鉱物科学, **31**(5), 261–267 (2002)
Coombs, D. S., et al., *Can. Mineral.*, **35**, 1571–1606 (1997)
- 22) Quinn, G. J., et al., Submerged demineralizer system (SDS) vessel shipment report, GEND-035, EG&G

Idaho, Inc. (1984)

- 23) 永石隆二, 第IV分冊第3章放射線利用・研究炉「3.1.6原子力工学と放射線効果:再処理及び地層処分における放射線効果」, 原子力・量子・核融合事典, IV-106–IV-107, 丸善出版 (2014)

Abstract

Modern Radiation Chemistry (Applications)

26 Evolution of Water Radiolysis Studies for Measures against Post-Severe Accidents

Ryuji NAGAISHI[†]: Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science, Japan Atomic Energy Agency, 2–4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki Pref. 319–1195, Japan, [†]nagaishi.ryuji@jaea.go.jp

Water radiolysis becomes a significant factor in explosive hydrogen generation and degradation of structural materials in decommissioning and waste management after nuclear severe accident such as loss of coolant accident (LOCA). Seawater used as coolant in Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant (1F) Accident made the phenomena complicated. Advanced studies on water radiolysis for the 1F accident were described briefly in terms of seawater salts, coexistence of solids and engineering conditions.

補足：放射性物質からの放射線

水の分解生成物のプライマリ収量は放射線の線質によって異なる値となる。この線質は放射線の種類とそのエネルギーによって特徴づけられるが、一般に、媒質中の単位長さを与えるエネルギーを表す線エネルギー付与（LET: linear energy transfer）がその指標とされている。このため、その収量の線質依存性のことを線質効果あるいはLET効果と呼ぶ（基礎編「水と水溶液の放射線化学」参照）。

放射線研究を行うにあたって、どんな放射線による照射であるかを想定（設定）することは重要である。本記事の研究例では、SA後の汚染水中や二次廃棄物中で主要な放射性物質（発熱性核種： ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{90}Y ）からの γ 線

図10 β 壊変により放出される β 線（電子）の連続エネルギー分布⁸⁾ (Color online)

及び β 線（表1）を放射線とし、2・3に記述のように被照射物内部からの照射系を想定している⁵⁻¹¹⁾。

β 線は連続エネルギーをもって放出される（図10）が、そのエネルギー領域全体に対して求めたLETの平均値が平均エネルギー（ E_{av} ）に対して求めたLETと同等であるため、単一の E_{av} をもった電子を β 線の代表と考えても差し支えない⁸⁾。一方、 γ 線（光子）は単一のエネルギーで放出されるが、主に媒質との相互作用で放出された二次電子（secondary electron）によって光子のエネルギーが媒質中に与えられる。相互作用がコンプトン散乱（Compton scattering）の場合、その電子は光子の散乱角に応じた連続エネルギーで放出される（表1）ことは、 γ 線計測でもよく知られている。ここで、この電子エネルギー最大は光子の散乱角180度のコンプトンエッジ（Compton edge）の場合である。

これらの γ 線と β 線は低LET放射線と分類できるが、放射線化学の教科書¹⁶⁾では、さらに広いエネルギー範囲で「0.1–20 MeVのエネルギーをもつ光子と電子線に対する水の分解生成物のプライマリ収量は同じ」としている。これは低LET範囲として0.18–2.0 eV/nm（水中）に相当している。

特に、実験で非密封線源を利用しない場合、以上のことを踏まえて、加速器や密封線源を用いた外部照射を検討すべきである。例えば、2・3後半の炭酸塩スラリー中の放射線分解では、実際は廃棄物中の ^{90}Sr と ^{90}Y からの β 線に

表1 福島第1原発の汚染水中や二次廃棄物中で主要な γ 線・ β 線放出核種

Radioactive nuclide		Cs-137		Cs-134		Sr-90	Y-90	Co-60
Radiation (quality)		γ -ray	β -ray	γ -ray	β -ray	β -ray	β -ray	γ -ray
Radiation energy (keV)	Maximum	662	514 ^{*1}	698	658 ^{*1}	546	2,280	1,250
	Average		188		157		934	
Emitted energy fraction (%) ^{*2}		75.0	25.0	90.8	9.2	100	100	96.3
Recoiled electron (keV)	Maximum ^{*3}	478	-	511	-	-	-	1,038
	Average ^{*4}	253		272				588

*1 主要な β 線。*2 参考文献 8。*3 コンプトン散乱光子の最小エネルギー（コンプトンエッジ）から算出。

*4 コンプトン散乱光子の平均エネルギーから算出。

よる内部照射¹⁰⁾が想定されたが、 ^{60}Co からの γ 線による外部照射で実験を行った。ここで、 ^{60}Co γ 線から放出された電子の E_{av} は0.588 MeV (表1)であり、永続平衡にある ^{90}Sr と ^{90}Y からの

両 β 線の E_{av} にほぼ等しい。また、同じエネルギーをもつ加速電子線に比べて、 γ 線は透過性に優れているため、スラリーへの均一照射を再現できるという利点も有している。