

# 乏燃料处置的必要性及其处置库环境化学行为

李 腾, 周小毛, 王玲钰, 崔大庆\*

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

**摘要:** 为了确保核燃料循环的安全性, 不宜处理的乏燃料也应该同玻璃固化体一样作为高放废物进行深地质处置。本文综述了一些前期工作, 归纳了空气侵入和水的辐解产生氧化性产物是导致乏燃料  $\text{UO}_2$  基体氧化溶解的主要因素; 核燃料浸出实验结果显示铀和锕系镧系元素每天的浸出量是相应核素总量的  $1/10^7$ , 比裂变产物的浸出速率小一个数量级。铁金属被各国选为高放废物处置容器材料的原因是其低价格、高强度和优秀的还原能力。在最不利的地下水侵入深地质处置库、近场处置容器防腐层破损的情景下, 铁容器材料表面与地下水反应产生氢气, 氢气通过还原反应消耗辐解产生的氧化性自由基和分子, 并能还原乏燃料表面的  $\text{U}(\text{IV})$ , 大幅度减缓乏燃料的腐蚀和溶解; 乏燃料中裂变产物贵金属合金颗粒对氢气有催化作用; 处置容器表面铁金属能还原沉积溶解的多价态核素  $\text{U}(\text{VI})$ 、 $\text{Np}(\text{V})$ 、 $\text{Tc}(\text{VII})$ 、 $\text{Se}(\text{IV})$  和  $\text{Se}(\text{VI})$ 。希望本文对我国确立以铁基金属为处置容器材料的包括乏燃料在内的高放废物深地质处置概念有参考作用。

**关键词:** 乏燃料; 深地质处置; 氢气; 铁容器材料; 浸出速率; 贵金属催化剂; 氧化还原

**中图分类号:** TL942.21 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2020)06-0513-11

**doi:** 10.7538/hhx.2020.YX.2020098

## Spent Fuel Disposal and Chemical Behaviors at Repository Environment

LI Teng, ZHOU Xiao-mao, WANG Ling-yu, CUI Da-qing\*

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(93), Beijing 102413, China

**Abstract:** If not being reprocessed after safe storage period, spent fuel should be disposed as a high-level radioactive waste like vitrified waste. This article reviews some previously work and concludes that air intrusion and water radiolysis produced oxidative products should be the main substances causing oxidative dissolution of spent fuel  $\text{UO}_2$  matrix; nuclear fuel leaching experiment results indicate that uranium and other actinides and lanthanides display leaching rate around  $1/10^7$  of inventory of corresponding element per day which is an order of magnitude lower than the leaching rates of fission products. Iron metal is selected as the main material of high-level waste disposal containers by various countries due to its low price, high strength and high reducing capacity. In the most unfavorable scenario, where groundwater intrudes into deep geological repository near-field and disposal container is damaged, iron metal reacts with groundwater with generating hydrogen. Hydrogen consumes

收稿日期: 2020-10-22; 修订日期: 2020-11-17

作者简介: 李 腾(1990—), 男, 广东汕头人, 博士研究生, 从事放射性废物处理处置研究, E-mail: liteng@ciae.ac.cn

\* 通信联系人: 崔大庆(1959—), 男, 北京人, 研究员, 从事放射性废物处理处置研究, E-mail: daqing.cui@studsvik.com

oxidizing free radicals and molecules produced by radiolysis through redox reaction and reduces the surface of spent fuel to greatly slow down the corrosion and dissolution of spent fuel; the fission product noble metal alloy particles in spent fuel display good catalytic effect on hydrogen; the surface of iron disposal container can reduce and precipitate multivalent nuclides. The authors hope this work is helpful as references in establishing the spent fuel deep geological disposal concept using iron-based metals as disposal container materials.

**Key words:** spent fuel; deep geological disposal; hydrogen; iron container material; leaching rate; precious metal catalyst; redox

全球气候灾害愈演愈烈,大力开发绿色能源以取代化石能源是各国能源政策大趋势。核电以其安全、清洁、低碳、经济和高效性,在能源结构中占有重要地位。近年来,我国核电事业迅速发展,截至2020年8月,我国在运核电机组已有48台,列世界第三;在建核电机组14台,排名世界第一。核电如同大多数工业一样,也会产生废物,包括低、中、高水平放射性废物,高放废物包括乏燃料和乏燃料后处理产生的高放废液玻璃固化体,具有强放射性和潜在的危害性。

我国实行核燃料闭式循环的发展路线,乏燃料后处理产生的高放废液将被玻璃固化,产生的玻璃固化体将被进行地质处置。我国核电反应堆类型多,产生的乏燃料类型复杂,主要有压水堆乏燃料、重水堆乏燃料以及后续将产生的高温气冷堆乏燃料,其中绝大部分为压水堆乏燃料,也是目前乏燃料后处理的对象。有些由于经济或技术上的原因不宜后处理的乏燃料在超过中间贮存期限后,是否也应该作为高放废物处置的对象?这些乏燃料的地质处置有哪些环境化学问题需要进一步研究?本文将就上述问题结合各国相关的前期科研工作初步讨论。

## 1 不宜后处理的乏燃料的地质处置的必要性

因为我国实行核燃料闭式循环的发展路线,在以往的高放废物处置规划中还没有看到有将乏燃料作为高放废物处置的源项的研究计划。作者认为不宜后处理的乏燃料也应该作为高放废物处置对象,其原因可以归纳为以下几个方面:

### 1) 乏燃料所含放射性具有潜在危害

乏燃料中的放射性随时间的衰变示于图1。由图1可看出,前100年乏燃料的放射性以裂变产物的放射性为主,随后以铀系元素为主;在十万年以后乏燃料的放射性才能衰变到可以接受的

UO<sub>2</sub>原料的放射性水平,因此,需要采取可靠的措施确保乏燃料与生物圈环境10万年以上的长期隔离。

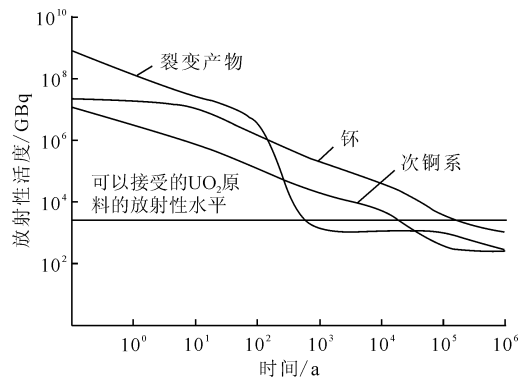


图1 燃耗为38 MW·d/kg(以U计)的乏燃料的放射性活度随时间的变化

Fig. 1 Radioactivity of spent fuel with burnup 38 MW·d/kg U varies with time

### 2) 乏燃料中间贮存有时限性

由于辐射和衰变热会导致乏燃料包壳的蠕变和破损,乏燃料的中间贮存有时间限制。考虑乏燃料包壳完整性的要求,美国核能管理委员会(NRC)明确规定乏燃料离开堆旁贮存池后干法罐装贮存的安全贮存期限为60 a(<https://www.powermag.com/nrcconfident-in-long-term-dry-cask-storage/>)。日本规定乏燃料在后处理之前在临时干法两用金属罐中最多可贮存50 a(IAEA-TECDOC-1878)。超期贮存的乏燃料包壳有可能破损,导致燃料的主体UO<sub>2</sub>会因被氧化成UO<sub>2+x</sub>而膨胀,并从包壳裂口中散落,使倒罐操作十分困难。再加上地质灾害、恐怖袭击和战争的风险,处于中间贮存状态的乏燃料比深地质处置库处置的乏燃料风险更大,运行维护费用更高。目前,我国产生的第一批乏燃料距今已有30 a,工业规模的后处理厂和乏燃料的干法贮存设施还均在计划之

中,高放废物处置库计划于2050年建成,应适时对中间贮存到期的乏燃料的去向做出规划。

3) 乏燃料的产生量很可能大于乏燃料后处理能力

图2为全球1990—2020年间累积的乏燃料卸载、暂存和后处理的数量。由图2可以看出,1990年以来全球卸载的乏燃料的量为45万吨金属铀,已后处理的乏燃料的量仅约为12万吨<sup>[1]</sup>。可以看出,世界上乏燃料后处理的能力低于卸载乏燃料的量。

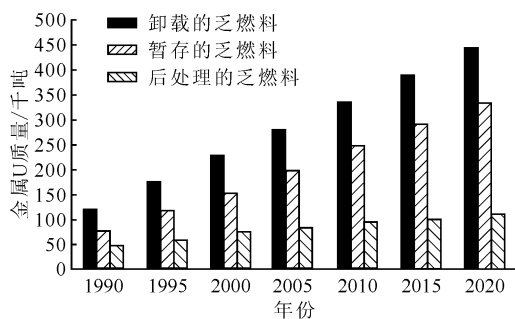


图2 全球1990—2020年间累积的卸载、暂存和后处理的乏燃料数量<sup>[1]</sup>

Fig. 2 Accumulated amount of spent fuel in the world, unloaded, temporarily stored and reprocessed from 1990 to 2020<sup>[1]</sup>

我国核电乏燃料的产生量在2025年约为每年2 025吨,在可预见的将来,我国乏燃料的产生量很可能将大于乏燃料后处理的能力。

4) 闭式核燃料循环也需要进行乏燃料地质处置

后处理的目的是从乏燃料中回收U和Pu,而由于技术和经济方面的原因,特别是<sup>238</sup>Pu、<sup>240</sup>Pu、<sup>241</sup>Pu和<sup>236</sup>U等核素的丰度将随着后处理次数的增加而增加。多次后处理后MOX燃料的放射性会升高,增加了燃料制造中辐射防护的难度;因<sup>240</sup>Pu增多导致自发裂变的比例增加而加大了裂变反应控制的难度,不利于核电反应堆的安全运行,因此,乏燃料后处理的次数不宜多于3次。在后处理工业比较发达的法国,核燃料在经过后处理以后产生的MOX燃料在使用过一次后不再进行后处理。该国MOX燃料和常规核燃料通常按3:7的比例搭配使用。因此后处理和快堆系统能提高核燃料的利用率,减少核燃料的使用量和乏燃料

的产生量,却不能回避乏燃料将作为高放废物处置对象这个问题。

5) 某些堆型的乏燃料不宜后处理

我国现有的高温气冷堆、CANDU重水堆和各种实验研究堆的乏燃料数量较少,后处理缺乏经济性。重水堆中铀燃料的利用率高于压水堆,使用过的燃料中<sup>235</sup>U丰度小于0.13%,且裂变产物少,国内没有对重水堆乏燃料进行后处理的计划<sup>[2]</sup>。在高温气冷堆中,低富集度铀可达到超过80 000 MW·d/t(以U计)的深燃耗,初始铀(<sup>235</sup>U)和产生的可裂变钚的80%~90%能够被利用,再对其乏燃料进行后处理不经济<sup>[3]</sup>。除此以外,实验研究堆的乏燃料因为量小且物理化学特性不同于普通乏燃料而不宜进行后处理。

目前,各国对核燃料循环高放废物的处置可分为两类:(1)“一次通过”,仅仅将卸出的乏燃料经过一段时间的贮存后直接进行地质处置;(2)闭式循环,采用后处理以回收有价值的元素(U、Pu)制造MOX燃料,再将后处理产生的高放废液进行玻璃固化。这些国家无一例外地均同时研究玻璃固化体和乏燃料的安全处置问题。

高放废物地质处置安全研究的最重要内容之一是确定处置对象,即高放废物的种类和数量,并研究其在处置库近场地质、水文和工程屏障条件下的浸出和迁移行为。目前我国高放废物处置计划以玻璃固化体为处置对象,建议主管部门除了关注玻璃固化体以外,也要不失时机地研讨乏燃料处置的必要性。

## 2 乏燃料处置概念

目前广为接受的高放废物处置概念是深地质处置,即将玻璃固化块和乏燃料包装在稳定的以铁金属为主要基体的处置容器中并处置在有粘土回填的位于500米地下的洞穴中。法国、比利时和瑞士首选粘土岩区域为处置库候选场址,瑞典和芬兰选择了花岗岩区域为处置库场址。目前芬兰已经批准了高放废物深地质处置库的建设,瑞典批准了高放废物处置库的选址。

瑞典1977年提出解决后处理产生的玻璃固化体处置KBS-1处置概念。1978年提出直接处置乏燃料的KBS-2处置概念,用外径77 cm/80 cm、充满铅的20 cm厚铜制容器,放置在竖直钻孔中,周围采用高度压实膨润土填充;处置巷道

采用石英和膨润土回填。1983年瑞典提出了新的KBS-3处置概念(图3)<sup>[4]</sup>,将乏燃料装在具有20 t铸铁容器基体和5 cm厚纯铜防腐层的处置容器中,围岩类型、深度、处置洞穴的膨润土填充和巷道土石回填的方式与KBS-2相同。芬兰的处置概念与瑞典相同。法国、瑞士、德国和比利时的处置概念中处置容器也均含有大量的铁基金属材料。我国应该尽快在初步基础科研的基础上确立包括玻璃固化体和不宜后处理的乏燃料的高放废物处置概念,确定首选围岩类型、处置库深度、巷道和处置洞穴挖掘方式、填充和回填材料、处置容器金属成分构造和尺寸等,为今后实验验证和安全评价工作提供依据。本文将重点讨论铁基金属材料对乏燃料及其所含放射性核素在处置库环境中化学行为的重要影响。

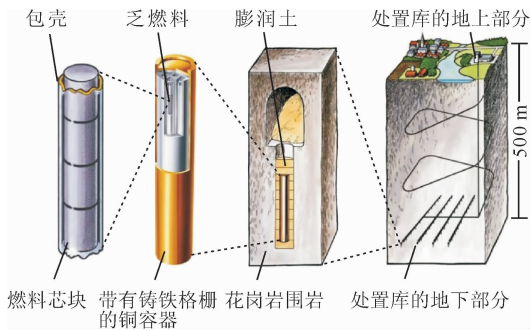


图3 瑞典KBS-3处置概念<sup>[4]</sup>

Fig. 3 Swedish KBS-3 disposal concept<sup>[4]</sup>

### 3 乏燃料处置库环境化学行为

#### 3.1 乏燃料和玻璃固化体在处置环境行为上的差异

高放废物处置库系统的安全与该系统处置的高放废物源项的种类和数量密切相关。以 $\text{UO}_2$ 为基体的乏燃料和玻璃固化体在放射性毒性和处置库环境行为上的差异很大,因此,以往对玻璃固化体的处置安全的研究不能取代对乏燃料处置行为的研究。玻璃固化体在处置库地下水环境中的浸出溶解速率与地下水的盐度和温度密切相关,而与地下水的氧化还原电位关系不大;在“内扩散”和“水解”阶段,溶解速率较大:90℃每天约 $1\ \mu\text{m}$ ,50℃每50天约 $1\ \mu\text{m}$ ;经过一个过渡阶段趋于稳定,降为90℃每50年约 $1\ \mu\text{m}$ ,50℃每170年约 $1\ \mu\text{m}$ <sup>[5]</sup>。

核电站乏燃料是当今世界上最为复杂的材料

之一。核燃料棒是由几百个 $^{235}\text{U}$ 丰度为3%的 $\text{UO}_2$ 芯块叠在一起装入直径1 cm、长度约4 m、厚度约为1 mm的细长铝合金材料包壳内。经过在反应堆内5~6 a的照射,乏燃料含有大量的放射性元素,包括裂变产物、活化产物和锕系核素,如果不加以妥善处理处置,可能会给环境安全和公众健康造成危害。乏燃料的成分取决于其在反应堆中的停留时间,其中含有约95%(质量分数,下同) $^{238}\text{U}$ 、0.83% $^{235}\text{U}$ 、0.4% $^{236}\text{U}$ 、0.8% $^{239}\text{Pu}$ 和0.2% $^{240}\text{Pu}$ ,约0.1%的次锕系元素(MA)和约3%的裂变产物(FP)。以一台1 000 MW压水堆核电站为例,每年卸出的乏燃料约25 t。目前我国每年产生的乏燃料约1 500 t,人均仅有0.12 g(约1粒米的体积、6粒米的质量),只要采取科学合理的放射性处置方案,乏燃料的地质处置安全是有保障的。

乏燃料的腐蚀溶解速率小于玻璃固化体。文献[6]描述了放射性核素在核燃料基体内分布的不均匀性(图4)及其三类溶解释放机制:

(1) 易扩散到芯块外的裂变产物元素(部分Cs、I从高温芯块中心挥发,冷凝在燃料包壳间隙);

(2) 与乏燃料 $\text{UO}_2$ 基体互溶的元素,如稀土元素、次锕系元素等;在氧化环境, $\text{UO}_2$ 陶瓷体被氧化后,U(IV)转化为易溶解的U(VI)而导致铀、超铀锕系元素和镧系元素的溶解;乏燃料的 $\text{UO}_2$ 基体的氧化溶解与地下水的氧化还原电位相关,而玻璃固化体的溶解与氧化还原电位的關係不大;

(3) 存在于 $\text{UO}_2$ 陶瓷晶粒间的裂变产物元

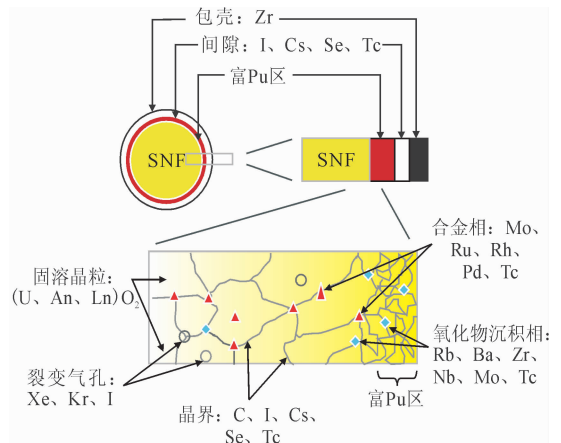


图4 裂变产物、锕系元素在乏燃料(SNF)中的非均匀分布

Fig. 4 Heterogeneous distribution of fission products and actinides in spent nuclear fuel (SNF)

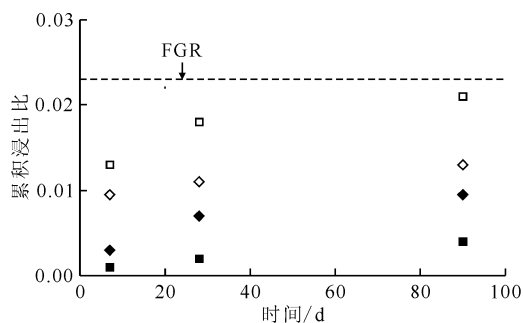
素,如 Mo、Ru、Rh、Pd、Tc 等贵金属以纳米或亚微米合金颗粒的形式存在。

本文下面着重讨论乏燃料在处置库环境中的化学行为。

### 3.2 易挥发放射性核素的快速浸出

在反应堆运行过程中核燃料芯块中心温度可达 1 000 °C,而包壳与冷却水接触,温度大约为 300 °C,一部分燃料芯块中的易挥发裂变产物元素 Cs 和 I 等沉积在芯块与包壳的间隙。地质处置库环境评价需要评估当最不利或重大事故情景下,处置容器破损后地下水与乏燃料直接接触可能导致多少份额的<sup>137</sup>Cs 和<sup>129</sup>I 被快速浸出。

瑞典 Studsvik 和瑞士 PSI 团队<sup>[7]</sup>通过将乏燃料样品与 200 mL 空气饱和的 10 mmol/L NaCl-2 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> 溶液接触 90 d,研究了乏燃料放射性核素的快速浸出,实验结果示于图 5。如图 5 所示,通过在乏燃料棒壳上打孔,真空取样裂变气体并通过气相质谱设备分析测得裂变气体释出量。此实验表明,易挥发核素的快速累积浸出比,即该核素浸出量与其总量之比( $f$ ),与乏燃料的燃耗、运行功率和乏燃料样品与水接触面积(完整柱段或分散颗粒)有关;易挥发裂变核素<sup>137</sup>Cs 和<sup>129</sup>I 90 d 的快速累积浸出比( $f$ )在 0.005~0.025 之间,小于裂变气体释出比(裂变气体释出量与其总量的比值,  $FGR=0.02\sim 0.05$ );压水堆乏燃料中有低于



“柱段”指 20 mm 长的乏燃料柱段;“颗粒”指分散的与乏燃料柱段相邻位置同样质量的乏燃料颗粒加上空包壳;虚线表示裂变气体(Xe 和 Kr)释出比(FGR)

◆——<sup>137</sup>Cs 柱段, ■——<sup>129</sup>I 柱段,  
◇——<sup>137</sup>Cs 颗粒, □——<sup>129</sup>I 颗粒

图 5 Ringhals 压水堆的 4 个燃耗为 61.4 MW·d/kg 的乏燃料样品中<sup>137</sup>Cs 和<sup>129</sup>I 的累积浸出比<sup>[7]</sup>

Fig. 5 Ratio  $f$  of <sup>137</sup>Cs and <sup>129</sup>I accumulated leached from 4 spent fuel samples with 61.4 MW·d/kg burnup from Ringhals PWR<sup>[7]</sup>

2% 的易挥发裂变产物元素 Cs 和 I 可以被快速浸出,大部分易挥发裂变产物元素仍然分布在乏燃料芯块之中。

### 3.3 空气饱和条件下乏燃料的溶解和浸出

核燃料通常采用铀氧化物陶瓷燃料,化学组成为  $UO_{2+x}$  ( $x$  为非化学计量比),多余氧的存在,使陶瓷晶体结构错位增加,提高了氧化物陶瓷的导热性和导电性。在反应堆中经过 5 a 的裂变反应和高温过程,乏燃料的 U/O 比约为 2.01~2.14,与  $UO_2$  近似。乏燃料的环境稳定性很大程度上遵循溶解度( $<10^{-9}$  mol/L)极低的  $UO_2$  陶瓷体的特性。在空气饱和条件下,溶解的氧气可以把  $UO_2$  氧化为溶解度较高的 U(VI)。  $UO_3$  在水中的溶解度为  $10^{-5}$  mol/L,由于地下水中的  $CO_3^{2-}$  对 U(VI) 的络合作用, U(VI) 的溶解度会大幅增加。我国已经选定了深地质处置的处置方案,其主要优点是具有还原性环境,此种环境不利于  $UO_2$  溶解,并可以使得高价态、溶解度高的 Tc(VII)、Se(IV, VI) 和 Np(V) 被铁基容器材料和亚铁矿物表面还原性沉积。乏燃料具有较强的放射性,辐射水解产生的自由基  $OH\cdot$ 、 $H_2O_2$  和  $O_2$  可以加速乏燃料基体  $UO_2$  的溶解<sup>[6]</sup>,  $UO_2$  为基体的乏燃料的腐蚀溶解和氧化还原反应示于图 6。

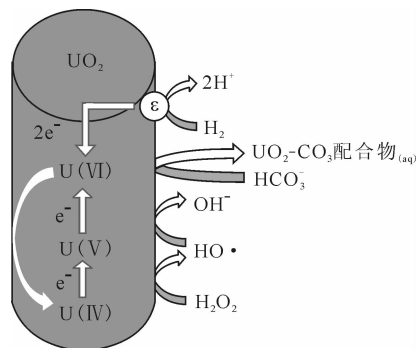


图 6 乏燃料  $UO_2$  基体氧化腐蚀原理图<sup>[2]</sup>

Fig. 6 Schematic diagram of oxidation and corrosion of spent fuel uranium dioxide matrix<sup>[2]</sup>

在假设的最不利的情景下,处置库由还原环境变成氧化环境,乏燃料  $UO_2$  基体的最外层被氧化成  $UO_x$  ( $x \geq 2.33$ ),外层 U(IV) 会溶解到含  $HCO_3^-$  的地下水中。

处置库条件下乏燃料  $UO_2$  晶粒和  $UO_2$  晶界间核素溶解导致的核素浸出速率是评估地质处置

概念安全性的核心问题。Studsvik 团队<sup>[8]</sup>进行了燃料约为  $52 \sim 70 \text{ MW} \cdot \text{d}/\text{kg}$  (以 U 计)、20 mm 长的乏燃料柱段和颗粒在空气饱和的 200 mL、10 mmol/L NaCl+2 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> 溶液中的浸出实验,结果示于图 7。图 7 显示:U 的浸出速率(浸出速率定义为  $f$  除以浸出天数)随时间变缓,在乏燃料柱段样品浸出实验结束时(约 1 900 d),<sup>238</sup>U 的浸出速率趋于稳定在  $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-7}/\text{d}$  之间,相当于 1 000 a 溶解 30 ~ 300 nm,低于上述玻璃固化体的腐蚀溶解速率<sup>[5]</sup>。实验发现<sup>153</sup>Eu、<sup>144</sup>Nd 和 <sup>90</sup>Sr 的浸出速率也随着浸出时间增加而变缓。<sup>90</sup>Sr 的浸出速率比 <sup>238</sup>U 的高出近一个数量级;<sup>153</sup>Eu 和 <sup>144</sup>Nd 的浸出速率大约比 U 的低一个数量级。这两个镧系元素浸出速率低的一个原因是,一些燃料颗粒已经溶解,而镧系核素倾向被容器壁吸收。由于 Eu 和 Nd 不能被氧化成溶解度大的高价态,在 UO<sub>2</sub> 的氧化溶解过程中,U(VI)的释放未必伴随着 Eu 和 Nd 等元素的释放。与 U 一样,在整个实验过程中,<sup>153</sup>Eu、<sup>144</sup>Nd 和 <sup>90</sup>Sr 的浸出速率持续降低。U 和其它元素从分散的乏燃料颗粒中的浸出速率比从乏燃料柱段中的更快,这归因于前者有更大的比表面积暴露于浸出溶液中。

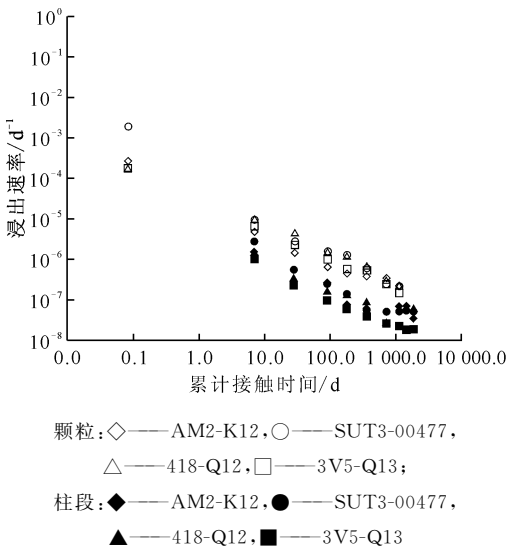


图 7 20 mm 长的 4 种乏燃料柱段和等量乏燃料颗粒加空包壳在 200 mL 10 mmol/L NaCl+2 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> 浸出溶液中<sup>238</sup>U 的浸出速率<sup>[8]</sup>

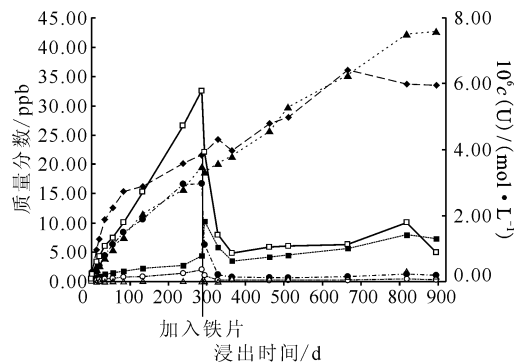
Fig. 7 Leaching rate of <sup>238</sup>U of 4 spent fuel pellets + empty cladding in 200 mL 10 mmol/L NaCl+2 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> leaching solution<sup>[8]</sup>

### 3.4 深地质处置库低氧环境和铁基处置容器材料对乏燃料处置安全的影响

选择深地质处置库处置乏燃料的原因是深地质环境具有的还原性有利于以 UO<sub>2</sub> 为基体的乏燃料的稳定性,而玻璃固化体的溶解速率不受地下水氧化还原电位的影响。最初选择铁金属作为处置容器材料或主要基体材料的原因是其价格低且环境友好。有大量铁金属的处置容器具有较强的机械强度可保护高放废物处置容器免受岩石断裂和错动引起的破损。除此以外,先前的工作证明了在最不利的粘土填充层和防腐层失效的情景下,铁金属可以还原辐解产生的氧化性分子和自由基,并与地下水反应生成还原性氢气从而大幅度减缓乏燃料的腐蚀溶解速度。另一方面,在极端不利条件下从乏燃料和玻璃固化体中浸出的、毒性较大的多价态放射性核素可以被铁基容器基体材料表面还原性沉积。

Studsvik 团队<sup>[9]</sup>为研究低氧条件下铁金属对乏燃料溶解浸出的影响,将 20 mm 17.67 g UO<sub>2</sub> 乏燃料柱段浸入 Ar+5% (体积分数,下同) H<sub>2</sub>+0.03% CO<sub>2</sub> 混合气体饱和的 350 mL 浸出溶液 (2 mmol/L NaHCO<sub>3</sub>) 中测量水中各核素浓度,实验结果示于图 8。HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 是地下水中最重要阴离子,通过与 U(VI) 形成 UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> 等配合物。

在第 287 天插入铁金属片之前,水相中放射性核素的累积浸出比 ( $f$ ) 和浸出速率列于表 1。



在第 287 天加入两片 60 mm<sup>2</sup> 铁片后,U、Np 和 Tc 浓度迅速降低; 20 mm 17.67 g UO<sub>2</sub> 乏燃料柱段,Ar+5% H<sub>2</sub>+0.03% CO<sub>2</sub> 混合气体饱和的 350 mL 2 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> 浸出溶液,1 ppb=10<sup>-9</sup>

■——<sup>90</sup>Sr, ●——<sup>99</sup>Tc, ▲——<sup>137</sup>Cs,  
○——<sup>237</sup>Np, △——<sup>239</sup>Pu, ◆——<sup>100</sup>Mo, □——<sup>238</sup>U

图 8 乏燃料浸出实验中放射性核素浓度随时间的变化<sup>[9]</sup>

Fig. 8 Concentration change of radionuclides in spent fuel leaching experiment with time<sup>[9]</sup>

表1 乏燃料柱段中放射性核素的平均浸出速率及累积浸出比( $f$ )Table 1 Average leaching rate and leaching ratio( $f$ ) of radionuclides from spent fuel pellet

核素	287 天累积浸出比( $f$ )	浸出速率/ $d^{-1}$	核素	287 天累积浸出比( $f$ )	浸出速率/ $d^{-1}$
$^{239}\text{Pu}$	$1.45 \times 10^{-7}$	$5.1 \times 10^{-9}$	$^{100}\text{Mo}$	$3.26 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-6}$
$^{238}\text{U}$	$2.92 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-7}$	$^{137}\text{Cs}$	$3.45 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-6}$
$^{237}\text{Np}$	$7.59 \times 10^{-5}$	$2.6 \times 10^{-7}$	$^{90}\text{Sr}$	$1.94 \times 10^{-4}$	$6.7 \times 10^{-7}$
$^{99}\text{Tc}$	$3.24 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-6}$			

注:20 mm 17.67 g  $\text{UO}_2$  乏燃料柱段,  $\text{Ar}+5\% \text{H}_2+0.03\% \text{CO}_2$  混合气体饱和的 350 mL 2 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$  浸出溶液

表1所述结果可以归纳为,在  $\text{Ar}+5\% \text{H}_2+0.03\% \text{CO}_2$  气体饱和的 2 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$  模拟地下水中,裂变产物浸出速率约为  $10^{-6}/d$ ;  $\text{U}$  和  $\text{Np}$  元素浸出速率约为  $10^{-7}/d$ 。乏燃料中  $\text{Pu}$  应该溶解在  $\text{UO}_2$  晶粒中,  $\text{Pu}$  的腐蚀速率也应该接近  $\text{U}$  的数值,但本实验观察到浸出液中  $\text{Pu}$  的浓度较低,估计是由于  $\text{Pu}$  离子在固体表面的吸附所致。实验结果证明,在此实验条件下,即使是在无氧气氛,由于乏燃料放射性辐解产生的氧化性自由基溶解氧和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的氧化作用,乏燃料的氧化性溶解和放射性核素的浸出仍然在进行,但是核素浸出速率稍微低于图7所述的空气饱和条件下同样时间内的浸出速率。

1) 铁基容器材料对长寿命多价态核素的还原性沉积

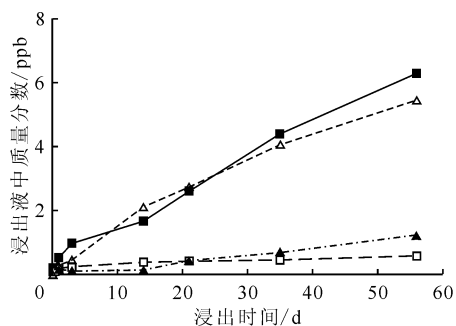
如图8所示,在第287天加入铁片以后,  $\text{U}$ 、 $\text{Tc}$  和  $\text{Np}$  迅速从浸出溶液中消失,可能的解释是高价态  $\text{U}(\text{VI})$ 、 $\text{Tc}(\text{VII})$  和  $\text{Np}(\text{V})$  被铁金属还原为溶解度低的低价态  $\text{UO}_2$ 、 $\text{TcO}_2$  和  $\text{NpO}_2$  沉积在铁金属片表面。这一解释被后来的铁片横截面扫描电镜分析证实,几乎所有从浸出液中消失的  $\text{Tc}$ 、 $\text{Np}$  和  $\text{U}$  均被铁金属片表面还原沉积。同时水溶液中的二价阳离子  $\text{Sr}^{2+}$  也大幅度降低,这可能是由于铁氧化物对  $\text{Sr}^{2+}$  的吸附。此实验证明了铁基容器基体材料对高毒性核素的还原能力。在浸出溶液中加入铁粉后进行了乏燃料颗粒溶解浸出实验。该实验在密闭容器中  $\text{Ar}$  气氛下开始,铁金属与水发生释氢反应,4 a 后在  $\text{Ar}$  气中  $\text{H}_2$  的分压为 2.8 atm ( $1 \text{ atm} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ )<sup>[10-12]</sup>。测试过程中发现  $\text{U}$  浓度的降低,在铁上仍观察到缺氧铁腐蚀产物,如磁铁矿和绿锈<sup>[13-14]</sup>。

2)  $\text{Fe}(\text{III})$  在乏燃料表面沉积对核素浸出的影响

在处置库近场,在最不利的情况下,即处置容

器破损的条件下,铁基容器基体与地下水发生反应,会使得本来就含有  $\text{Fe}^{2+}$  的地下水中的  $\text{Fe}^{2+}$  浓度大幅升高。在具有放射性的乏燃料表面,  $\text{Fe}^{2+}$  可能被辐解产生的氧化性离子、分子和自由基氧化成三价铁而沉淀。  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度梯度会导致  $\text{Fe}^{2+}$  从地下水主体向乏燃料表面持续扩散。乏燃料表面逐渐增加的三价铁沉淀会影响核素从乏燃料溶解扩散的通道并部分屏蔽  $\alpha$  放射性,减少其对水的辐解的贡献。

为验证此假说, Studsvik 团队<sup>[9]</sup>将上述 20 mm 乏燃料柱段放入  $\text{Ar}+10\% \text{H}_2+0.03\% \text{CO}_2$  饱和的  $\text{NaHCO}_3$  溶液中,测量核素在水溶液中的浓度。第一次浸出实验结束后,乏燃料放置于含有 2 g  $\text{FeCO}_3$  和 2 g 粒径 1 mm 铁金属颗粒的溶液中 600 d,然后重新再次进行相同的浸出实验。两次实验的结果示于图9。图9实验结果证明,  $\text{FeCO}_3$  浸泡 600 d 后,裂变乏燃料的浸出速率大幅降低。比较浸出实验结束后,将乏燃料柱段从中线位置切割成两半,对乏燃料外部和裂隙内的表面进行 SEM-EDS 元素分布分析,发现氧化铁沉淀。此



$\text{FeCO}_3$  溶液浸泡前: ■—— $^{99}\text{Tc}$ , △—— $^{137}\text{Cs}$ ;

$\text{FeCO}_3$  饱和溶液浸泡 600 d 后: □—— $^{99}\text{Tc}$ -Ar, ▲—— $^{137}\text{Cs}$ -Ar

图9 乏燃料柱段浸出比较实验<sup>[9]</sup>

Fig. 9 Spent fuel pellet leaching comparison experiments<sup>[9]</sup>



实验验证了乏燃料表面 Fe(III) 沉积对乏燃料的进一步浸出有明显的阻碍作用。

### 3) H<sub>2</sub> 对乏燃料溶解的影响及其可能的机制

在最不利的情景下,膨润土和容器防腐层破损失效,侵入 500 m 深处置库的地下水与铁基容器基体材料发生反应产生 50 atm 的氢气。在过去的二十年中,分别使用掺有 α 核素的 UO<sub>2</sub> (模拟处置 1 000 年或 10 000 年后的乏燃料) 和新产生的乏燃料与不同浓度的溶解氢进行了许多实验。本文下面总结有关 H<sub>2</sub> 对乏燃料溶解影响的实验证据,介绍 H<sub>2</sub> 与辐射性氧化剂或氧化态的表面相互作用,通过消耗具有氧化性的辐解产物和还原乏燃料表面的 U(IV) 降低放射性核素从乏燃料中的浸出。

在使用出堆冷却 10 a 的乏燃料进行浸出实验时,乏燃料表面附近 30~40 μm 的水层有较高的 α 辐射场(剂量率约为 1 500 Gy/h)、β 辐射场(在水中最多 1 mm)和 γ 辐射场会影响浸出溶液的氧化还原电位。溶解的 H<sub>2</sub> 可以清除辐射产生的氧化性 OH· 自由基,在均质溶液中产生大量的自由基(低 LET):



这种相互作用将强烈氧化性的 OH· 自由基转化为 H<sub>2</sub>O 和还原性的 H· 自由基(原子氢),从而使氧化自由基浓度普遍降低。尽管 α 辐射分解在乏燃料表面附近生成的所有 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和分子氧的一部分会扩散掉,但通过强 α 场连续生产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 仍会导致氧化剂浓度随时间增加。在 0.8~43 mmol/L 溶解 H<sub>2</sub> 的情况下,在乏燃料浸出实验中直接测量 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 显示其浓度低于检测限(小于 10<sup>-8</sup>~10<sup>-7</sup> mol/L)。极低水平的氧化剂(O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 相对应的是浸出实验中较低的接近 UO<sub>2</sub>(s) 溶解度的 U 浓度(低于 10<sup>-8.5</sup> mol/L)。UO<sub>2</sub> 仅在极低的 O<sub>2</sub> 浓度下才稳定<sup>[15]</sup>。通常认为 H<sub>2</sub> 在室温下不会与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 反应,因此可以推断在该实验体系中存在某种氢催化剂,这个问题将在后面讨论。

根据乏燃料在 H<sub>2</sub> 饱和条件下溶解的模型<sup>[16]</sup>,可以解释在 H<sub>2</sub> 饱和的乏燃料浸出实验中<sup>[17]</sup>,溶解氢通过还原乏燃料 UO<sub>2</sub> 表面被氧化的 U(VI),使浸出溶液中 U 浓度的增加非常缓慢。在氢饱和溶液的乏燃料浸出实验<sup>[18]</sup>中,在容器冲洗液中发现了极低水平的放射性核素,因此 U 和其他对氧化还原敏感的核素似乎沉积在乏

燃料表面,超过 99% 的 U 沉积在乏燃料的表面。

以上讨论考虑了较高浓度的溶解 H<sub>2</sub> (≥ 0.8 mmol/L, 即 H<sub>2</sub> 浓度 ≥ 1 atm 下 H<sub>2</sub> 饱和溶液中的 H<sub>2</sub> 浓度), 即比辐解产生的氧化分子自由基或氧化性核素的浓度高出几个数量级的氢浓度对乏燃料溶解的影响。这意味着溶解氢中只有极少的一部分参与这些反应,而 U 的沉积率似乎很大程度上取决于乏燃料的表面积和温度,而与溶解氢的过剩关系不大<sup>[19]</sup>。在室温下, U 和其它多价态放射性核素的浓度在数百天后降低到相应于其低价氧化物溶解度的水平<sup>[10, 19]</sup>。

从开始到 0.5 MPa H<sub>2</sub> 下乏燃料浸出过程中观察到 Cs 和 Sr 的初始浸出率较高<sup>[10, 19-20]</sup>, 主要是由于实验前乏燃料样品氧化外层的溶解。在随后的 H<sub>2</sub> 气氛浸出实验的一年中, Cs 和 Sr 的浸出率迅速减少了超过 2 个数量级。

在一年多的浸出实验中释放的 <sup>90</sup>Sr 总量少于理论计算的单 UO<sub>2</sub> 层乏燃料样品中的 <sup>90</sup>Sr 含量<sup>[10, 20]</sup>。0.5 MPa H<sub>2</sub> 下在石英衬里高压釜中进行乏燃料浸出实验<sup>[10]</sup>, 浸出 1 a 以后, 多次轻度抽真空(以避免石英衬里中的溶液沸腾), 然后用 0.5 MPa Ar 加压, 浸出实验在 Ar 气氛下继续进行。各种放射性核素的浓度变化示于图 10。

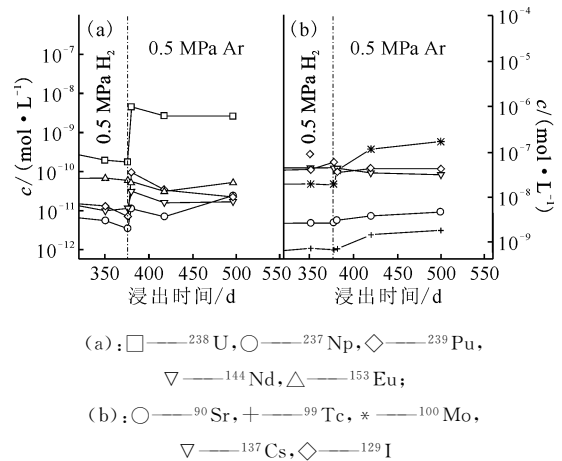


图 10 从 0.5 MPa H<sub>2</sub> 变为 0.5 MPa Ar 气后锕系元素或镧系元素(a)和裂变产物(b)的浓度变化<sup>[10]</sup>  
Fig. 10 Actinide or lanthanide element(a) and fission product(b) concentration change after the atmosphere is changed from 0.5 MPa H<sub>2</sub> to 0.5 MPa Ar<sup>[10]</sup>

如图 10 所示, H<sub>2</sub> 换成 Ar 气后, 包括 U 在内的几个氧化还原敏感核素的浓度略微增加, 其原因是由于少量空气侵入了高压釜, 正如气



相质谱分析发现少量氮气所证实的。对 Cs 和 Sr 释放的分析数据显示,第一次采样后 Sr 含量有所增加,这可能是由于 H<sub>2</sub> 下 Sr 与无定形 UO<sub>2</sub> 共沉淀了一部分所致,但此后 Sr 释放明显减少。如前面快速释放部分所述,<sup>137</sup>Cs 总存量的 98% 以上存在于乏燃料基体中,在 Ar 气氛浸出实验阶段仍未检测到<sup>137</sup>Cs 的释放,说明此阶段乏燃料基体没有被溶解。

在 0.5 MPa H<sub>2</sub> 实验气氛换成 0.5 MPa Ar 气氛以后的一年期间,测得的氢质量分数逐渐增加到 8 500 ppm(1 ppm=1×10<sup>-6</sup>),该现象被称为“氢记忆效应”。从曾经与 0.5 MPa H<sub>2</sub> 接触的金属高压釜材料中释放的 H<sub>2</sub> 量很高,这是即使在将 H<sub>2</sub> 气氛变为 Ar 后仍能抑制乏燃料腐蚀的可能原因之一。在 Ar 气氛下,乏燃料浸出行为的另一个解释可能是:在 H<sub>2</sub> 下经过一年多的实验后,乏燃料表面处于 UO<sub>2</sub> 的还原状态,如 Shoosmith<sup>[6]</sup> 所述,UO<sub>2</sub> 表面只有在被氧化成 O/U 比达到 2.33 以上时才会发生氧化性溶解。在另一次 50 atm H<sub>2</sub> 下进行的 SNF 浸出测试之后<sup>[21]</sup>,以及在 50 atm H<sub>2</sub> 和 γ 辐射下的 UO<sub>2</sub> 电极进行电化学测试期间<sup>[22-23]</sup>,在 Ar 下的浸出实验也观察到了类似的结果。在 H<sub>2</sub> 下长期浸出后乏燃料表面的 X 射线光电子能谱(XPS)分析<sup>[19]</sup>和在 0.1 MPa H<sub>2</sub> 下用 α 源辐射的 UO<sub>2</sub> 颗粒的 XPS 分析也显示 UO<sub>2</sub> 的表面被从 UO<sub>2+x</sub> 还原为 UO<sub>2</sub><sup>[24]</sup>。

在另一个实验<sup>[25]</sup>中观察到,经过高温 H<sub>2</sub> 气氛还原的 UO<sub>2</sub> 粉末在无氧气氛 2 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> 溶液中 U 的浸出速率极低,当加入少量 U(VI) 以后溶液中 U 浓度会迅速降低,但加入超过一定量的 U(VI) 以后,溶液中 U 的浓度会相应增加。此实验证明了 UO<sub>2</sub> 表面可以与 U(VI) 反应生成 UO<sub>2+x</sub>;只有当 x 值大于 0.33 时,氧化铀表面才开始溶解。

4) 裂变产物贵金属颗粒在乏燃料腐蚀中的作用和氢效应的机理

在乏燃料 UO<sub>2</sub> 晶界之间存在约占乏燃料总质量 0.3% 的裂变产物贵金属颗粒(Mo-Ru-Tc-Pd-Rh)。据报道,在相对较低的 H<sub>2</sub> 分压(0.002~0.014 MPa)下,沿着乏燃料或模拟乏燃料(SIM-FUEL)中的 UO<sub>2</sub> 晶粒边界存在的裂变产物贵金属颗粒,对水中溶解的氢分子具有催化作用,从而可抑制乏燃料和 SIMFUEL 氧化腐蚀作

用<sup>[23,26-28]</sup>。其催化作用取决于贵金属颗粒大小和分布,主要通过贵金属上的 H<sub>2</sub>/2H<sup>+</sup> 的催化过程,利用金属粒子与表面其余部分之间的电耦合来抑制整个 UO<sub>2</sub> 表面的电势。类似的结果表明,UO<sub>2</sub> 中包含的 Pd 颗粒上的 H<sub>2</sub> 催化了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的消耗,或燃料溶解模型中的贵金属颗粒也消耗了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[29-31]</sup>。

Studsvik 团队<sup>[32]</sup>等通过 UO<sub>2</sub> 模拟乏燃料的非氧化溶解,从中提取了贵金属颗粒。表征分析结果表明,它们具有分散的纳米颗粒分布特性,这与贵金属颗粒是由裂变产生的独立原子形成有关。接近冷却水的核燃料芯块边缘处的贵金属颗粒粒度较小,纳米催化效应更加明显。由于 Pu 在核燃料边缘处含量较高,<sup>239</sup>Pu 的裂变产物中 Pd 的含量较<sup>235</sup>U 中的高;真实乏燃料边缘靠近冷却水部分的贵金属颗粒比高温下产生的 SIMFUEL 中的贵金属颗粒小的多。Pd 在乏燃料中不同部位贵金属颗粒中的分布不均匀性和贵金属颗粒粒度的不均匀分布,使得真实乏燃料中的贵金属比模拟乏燃料中的具有更好的氢催化性能。在 Ar 和 Ar+10% H<sub>2</sub> 下乏燃料浸出实验的结果表明,乏燃料中的贵金属颗粒是非常活泼的 H<sub>2</sub> 催化剂<sup>[32-33]</sup>。

## 4 结 论

我国实行核燃料后处理政策,但也需要将不宜后处理的乏燃料同玻璃固化一样作为我国高放废物处置的对象。为了给确立针对乏燃料的处置概念提供参考依据,本文综述了一些前期工作,归纳了空气侵入和水的辐解产生氧化性产物是导致乏燃料 UO<sub>2</sub> 基体氧化的主要原因;在最不利情景下,可以快速从乏燃料中释放的核素<sup>137</sup>Cs 和<sup>129</sup>I 的量小于其在乏燃料中总量的 2%;核燃料浸出实验结果显示裂变产物的浸出速率比铀和锕系元素元素的浸出速率小一个数量级。铁金属被各国选为高放废物处置容器的主要材料,在最不利的情景下,处置容器防腐层破损,地下水侵入深地质处置库近场,铁金属将与地下水反应,产生约每 10 m 深度 1 atm 的 H<sub>2</sub>。H<sub>2</sub> 通过还原反应消耗辐解产生的氧化性自由基和分子并还原乏燃料表面的 UO<sub>2+x</sub> 到 UO<sub>2</sub>,大幅度减缓乏燃料的腐蚀和溶解;铁处置容器表面能还原沉积从高放废物释出的长寿命多价态核素<sup>238</sup>U、<sup>237</sup>Np、<sup>99</sup>Tc 和<sup>79</sup>Se。乏燃料中含有约 0.3%(质量分数)的裂变产物贵金

属合金颗粒,其作为催化剂能大幅增加溶解氢的反应活性,阻滞乏燃料的氧化性溶解。了解乏燃料在处置环境下的化学行为,对我国确立以铁基金属为处置容器材料的包括乏燃料在内的高放废物深地质处置概念有参考作用。

### 参考文献:

- [1] Spent fuel reprocessing options, IAEA-TECDOC-1587[R]. Vienna: IAEA, 2008.
- [2] 陈思喆. 主要核电国家乏燃料贮存政策与体系[J]. 国外核新闻, 2017(9): 29-31.
- [3] 唐春和, 肖宏伶. 高温气冷堆乏燃料元件的最终处置[J]. 高技术通讯, 2000, 10(6): 83-86.
- [4] KBS3, final storage of spent nuclear fuel[R]. Sweden; Swedish Nuclear Fuel Supply Co. Stockholm, 1983.
- [5] Gin S, Abdelouas A, Criscenti L J, et al. An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass[J]. *Materials Today*, 2013, 16(6): 243-248.
- [6] Shoesmith D W. Fuel corrosion processes under waste disposal conditions[J]. *J Nucl Mater*, 2000, 282(1): 1-31.
- [7] Johnson L, Günther-Leopold I, Waldis J K, et al. Rapid aqueous release of fission products from high burn-up LWR fuel: experimental results and correlations with fission gas release[J]. *J Nucl Mater*, 2012, 420(1-3): 54-62.
- [8] Roth O, Cui D, Askeljung C, et al. Leaching of spent nuclear fuels in aerated conditions: influences of sample preparation on radionuclide release patterns[J]. *J Nucl Mater*, 2019, 527: 151789.
- [9] Cui D, Low J, Spahiu K. Environmental behaviors of spent nuclear fuel and canister materials[J]. *Energ Environ Sci*, 2011, 4(7): 2537-2545.
- [10] Spahiu K, Cui D, Lundström M. The fate of radiolytic oxidants during spent fuel leaching in the presence of dissolved near field hydrogen[J]. *Radiochim Acta*, 2004, 92: 625-629.
- [11] Grambow B, Loida A, Dressler P, et al. Long-term safety of radioactive waste disposal: chemical reaction of fabricated and high burnup spent  $\text{UO}_2$  fuel with saline brines; FZKA S702[R]. Germany: Forschungszentrum Karlsruhe, 1996.
- [12] Grambow B, Loida A, Martinez-Esparza A, et al. Source term for performance assessment of spent fuel as a waste form; EUR19140EN[R]. European Commission, 2000.
- [13] Farrell J, Bostick W D, Jarabek R J, et al. Uranium removal from ground water using zero valent iron media[J]. *Groundwater*, 2010, 37(4): 618-624.
- [14] Cui D, Spahiu K. The reduction of  $\text{U(VI)}$  on corroded iron under anoxic conditions[J]. *Radiochim Acta*, 2002, 90: 623-628.
- [15] Rai D, Felmy A R, Ryan J L. Uranium(V) hydrolysis constants and solubility product of  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O(am)}$ [J]. *Inorg Chem*, 1990, 29: 260-264.
- [16] Jonsson M, Nielsen F, Ekeröth E, et al. Radiation induced spent nuclear fuel dissolution under deep repository conditions[J]. *Mat Res Soc Symp*, 2003: 807385-807390.
- [17] Albinsson Y, Jensen A, Oversby V, et al. Leaching of spent fuel under anaerobic and reducing conditions[J]. *Mat Res Soc Symp*, 2003: 757407-757413.
- [18] Ollila K, Albinsson Y, Oversby V, et al. Dissolution rates of unirradiated  $\text{UO}_2$ ,  $\text{UO}_2$  doped with  $^{233}\text{U}$ , and spent fuel under normal atmospheric conditions and under reducing conditions using an isotope dilution method; TR-03-13[R]. Stockholm: SKB, 2003.
- [19] Carbol P, Cobos-Sabate J, Glatz J P, et al. The effect of dissolved hydrogen on the dissolution of  $^{233}\text{U}$  doped  $\text{UO}_2(s)$ , high burn-up spent fuel and MOX fuel; TR-05-09[R]. Stockholm: SKB, 2005: 139.
- [20] Schmidt K H. Measurement of the activation energy for the reaction of the hydroxyl radical with hydrogen in aqueous solution[J]. *J Phys Chem*, 1977, 81: 1257-1263.
- [21] Spahiu K, Eklund U B, Cui D, et al. The influence of near field redox conditions on spent fuel leaching[J]. *Mat Res Soc Symp*, 2002, 71: 3633-3638.
- [22] King F, Quinnand M J, Miller H H, et al. The effect of hydrogen and gamma radiation on the oxidation of  $\text{UO}_2$  in  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaCl solution; TR-99-27[R]. Stockholm: SKB, 1999.
- [23] Shoesmith D W. Chemistry/electrochemistry of spent fuel as a wasteform; TR-2007-03[R]. Toronto: NWMO, 2007.
- [24] Sunder S, Boyer G D, Miller N H. XPS studies of  $\text{UO}_2$  oxidation by alpha radiolysis of water at  $100^\circ\text{C}$ [J]. *J Nucl Mater*, 1990, 175(3): 163-169.
- [25] Cui D, Spahiu K. On the interaction between uranyl carbonate and  $\text{UO}_2(s)$  in spent fuel under anoxic

- groundwater conditions[J]. *J Nucl Sci Technol*, 2001, 3(Suppl): 500-503.
- [26] Broczkowski M E, Noeland J J, Shoesmith D W. The inhibiting effects of hydrogen on the corrosion of uranium dioxide under nuclear waste disposal conditions[J]. *J Nucl Mater*, 2005, 346(1): 16-23.
- [27] King F, Shoesmith D. Spent fuel performance under repository conditions; a model for use in SR-Can: TR-04-19[R]. Stockholm: SKB, 2004.
- [28] Broczkowski M E, Goldik J, Santos B, et al. Corrosion of nuclear fuel inside a failed copper nuclear waste container[J]. *Mat Res Soc Symp Proc*, 2007, 985: 3-14.
- [29] Nilsson S, Jonsson M. On the catalytic effects of  $\text{UO}_2(\text{s})$  and  $\text{Pd}(\text{s})$  on the reaction between  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{H}_2$  in aqueous solution[J]. *J Nucl Mater*, 2008, 372(2-3): 160-163.
- [30] Trummer M, Nilsson S, Jonsson M. On the effects of fission product noble metal inclusions on the kinetics of radiation induced dissolution of spent nuclear fuel[J]. *J Nucl Mater*, 2008, 378(1): 55-59.
- [31] Jonsson M, Nielsen F, Roth O, et al. Radiation induced spent nuclear fuel dissolution under deep repository conditions[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(20): 7087-7093.
- [32] Cui D, Low J, Sjöstedt C J, et al. On Mo-Ru-Tc-Pd-Rh-Te alloy particles extracted from spent fuel and their leaching behavior under Ar and  $\text{H}_2$  atmospheres[J]. *Radiochim Acta*, 2004, 92: 551-555.
- [33] Cui D, Rondinella V V, Low J, et al. Hydrogen catalytic effects of nanostructured alloy particles in spent fuel on radionuclide immobilization[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2010, 94(1-2): 173-178.