

令和 2 年 6 月 19 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K19086

研究課題名(和文)放射性核種を含有する人為起源エアロゾルの新規生成機構の解明

研究課題名(英文) Study of generation mechanism of anthropogenetic radionuclides containing microparticles

研究代表者

大貫 敏彦 (Ohnuki, Toshihiko)

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

研究者番号：20354904

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：核燃料の溶融時においてCs及びIを含むマイクロ粒子を実験により生成し、その生成機構を明らかにすることを目的として、マイクロ粒子の生成の条件とその構造、組成、化学的な性質を解明した。その結果、模擬燃料が溶解する過程で蒸発物質が生成し、Cs及びIを含むことを明らかにした。さらに、SEM及びXANES解析から、ヨウ素はCsIと同じ化学状態で存在し、イオン交換水により溶出することを明らかにした。一方、CsはCsIと同じ化学状態及びCsIとは異なる化学状態で存在することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

福島第一原子力発電所事故により生成した放射性Csを含むマイクロ粒子の生成機構を解明するため、Cs及びIを含むマイクロ粒子を実験により合成したことは初めての試みである。さらに、マイクロ粒子中のCs及びIの化学状態を明らかにした点は、放射性Cs及び放射性Iの環境中の挙動及び人体への被曝の評価に対しても重要である。

研究成果の概要(英文)：Highly radioactive cesium-rich microparticles (CsMPs) were released from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant to the surrounding environments at the early stage of the nuclear disaster. These CsMPs should involve not only Cs, but also I. However, the characteristics of Cs and I in the CsMPs are still unknown. We analyzed characteristics of Cs and I in the simulated CsMPs. The simulated CsMPs are analyzed elemental compositions by SEM and chemical forms by XANES. SEM analyses showed that many round particles of different diameters between ~2 micro-m and several tens micro-m are present in the simulated CsMP samples. EDX analyses indicate that simulated CsMP contained Cs and I. XANES analyses indicated that the simulated CsMPs contain Cs possessing different chemical species from CsI, which is insoluble with deionized water. Almost all I are present as the chemical species of CsI in the simulated CsMP, and are dissolved with deionized water.

研究分野：放射化学

キーワード：福島原子力発電所事故 マイクロ粒子 化学状態

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所事故により放射性核種が環境中に放出された。地表に沈着した放射性 Cs の中には Cs が電子顕微鏡で検出できるほど高濃度の粒子状物質、いわゆる Cs マイクロ粒子が発見された。申請者らは、東京都での採取したフィルターや福島県内の土壌を採取し、オートラジオグラフィ分析や電子顕微鏡で解析した結果、フィルターに捕捉された放射性 Cs の約 80% がマイクロ粒子であったこと、及びセシウム他にシリカなどのコンクリート起源物質が含まれていることを明らかにした。これらの結果から、Cs マイクロ粒子は、熔融した核燃料に含まれるセシウムが、熔融燃料により蒸発したコンクリート構成物との反応により生成した人為起源のエアロゾルであるとの推論に至った。さらに、事故直後に存在したヨウ素-131 についてもマイクロ粒子に取り込まれる可能性があり、人為起源エアロゾルとして振る舞った可能性がある。一方、核燃料の熔融時のコンクリートとの反応については多くの研究はなされているものの、コンクリート上に生成した燃料を含む固化物のみでの分析で、蒸散などにより生成するマイクロ粒子については、全く注意が払われてこなかった。

Takano(2014)らは原子炉の核燃料の熔融を明らかにするための実験として、ベルギー内でウランと Zr の混合物を集光ビームにより熔融させて、ベルギー下部に形成された燃料熔融物の組成分析を行っている。そこで、微量のセシウムを添加した模擬燃料及びコンクリート塊を準備し、ベルギー内で熔融反応を起こすことにより、コンクリート成分及びセシウムを含むマイクロ粒子が生成されるのでは、との着想を得た。さらに、ヨウ素を添加する（例えば CsI の化学形で）ことにより、Cs とヨウ素を含むマイクロ粒子の生成の可能性もあり、東京都で検出されたヨウ素 (^{131}I) のマイクロ粒子として拡散した可能性及び、ヨウ素マイクロ粒子の生成機構の解明に迫れると考えた。マイクロ粒子の生成の可能性については、国内外で行われた模擬燃料熔融物のコンクリートへの流下実験で、容器上部に“すす”のようなものが生成するとの報告もなされた（2016年、秋の原子力学会）。これらの結果から、模擬燃料を用いたマイクロ粒子の発生実験を行い、その構造を詳細に解析し、環境中で採取されたセシウムマイクロ粒子の分析結果と合わせることで、発生機構から環境中における挙動まで包括的に解明できると考えた。

2. 研究の目的

人為起源エアロゾルは、ばいじんや石油製品の燃焼により凝縮過程を経て生成されるものが多い。大気中に排出されたエアロゾル粒子は、風により輸送・拡散され、他の物質と物理・化学的に反応し変質するとともに、乾性沈着または湿性沈着により地上に降下する。

福島第一原子力発電所事故においても、環境中に放出された放射性 Cs の一部（東京都で採取したフィルターに補足された放射性 Cs では約 80%）は、Cs が電子顕微鏡で検出できるほど高濃度で含まれる大きさが数百 nm-数 μm のエアロゾル粒子状物質、いわゆる Cs マイクロ粒子として発見されている。申請者らは、東京都で採取した大気フィルターや福島県内の土壌を採取し、Cs マイクロ粒子を分離して電子顕微鏡で解析した結果、セシウム他にシリカなどのコンクリート起源物質が含まれていることを明らかにした。

これらの結果から、Cs マイクロ粒子は、熔融した核燃料に含まれるセシウムが、熔融燃料により蒸発したコンクリート構成物と反応により生成した人為起源のエアロゾルであるとの推論に至った。さらに、事故直後に存在したヨウ素-131 についてもマイクロ粒子に取り込まれる可能性があり、人為起源エアロゾルとして振る舞った可能性がある。しかしながら、Cs マイクロ粒子の生成機構及び I マイクロ粒子の生成の可能性については全く分かっていない。我々の仮説が正しければ、Cs マイクロ粒子あるいは I マイクロ粒子の生成機構は、放射性核種を含む人

為起源エアロゾルとしては全く新しい機構であると考えられる。

一方、核燃料の熔融時のコンクリートとの反応については多くの研究はなされているものの、コンクリート上に生成した燃料を含む固形化物のみの分析で、蒸散などにより生成するマイクロ粒子については、ほとんど注意が払われてこなかった。

したがって、本研究は、核燃料の熔融時において Cs 及び I を含むマイクロ粒子を実験により生成し、その生成機構を明らかにすることを目的として、マイクロ粒子の生成の条件とその構造、組成、化学的な性質を解明する。

3. 研究の方法

模擬 CsMP の作製

原子炉内の材料の溶解・蒸発により生成する CsMP を模擬するため、3 種類の模擬燃料を用いた。1 つは、CsI、ZrO₂ と SUS316 を出発物質とする、組成 A であり、2 つ目は CsI に ZrO₂, Zn, Fe₂O₃, B₄C を添加して SUS316 を加えた組成 B である。3 つ目は、組成 B にコンクリートを添加した組成 C である。それぞれの組成は、Table 1 に示す。コンクリートは、ポルトランドセメント、川砂、川砂利を 1 : 2 : 3 で混合させたものである。コンクリートの組成を SEM-EDS で測定したところ、Si (53.3% in atomic ratio), Ca (20.7%), Al (11.5%), Fe (5.0%), Na (3.6%), K (3.2%), Mg (1.5%), Ti (1.2%), 及び Mn (1.2%) であった。

それぞれの組成のペレットを円柱状のコンクリート台 (直径 25mm) の上にのせて、キセノンランプを用いた集光加熱により溶解した。溶解試験では、シリカガラス製のベルジャー内でアルゴンガスフロー条件で行った。集光加熱を終了した後に、コンクリート台上には溶解したペレットの再固化物が確認できた。

加熱試験終了後に、ベルジャーの内側に沈着したすす状の物質を回収し、それぞれ蒸発組成 A、蒸発組成 B、蒸発組成 C とした。なお、組成 B については、一度の集光加熱によりすべての組成が溶解しなかったため、再度溶解した。未溶解時に回収した資料を組成 B 蒸発試料、2 回目の加熱時に回収した試料を組成 B 蒸発試料' と呼ぶ。

回収したそれぞれの蒸発試料を電子顕微鏡 (FESEM) 及び放射光において X 線吸収端微細構造解析 (XANES) により分析した。

蒸発試料の水による溶解試験

おおよそ 10mg の試料をカーボンテープ上において、200ml のイオン交換水と 1 分間接触させた。イオン交換水をピペッティングにより除去した。この操作を 3 回繰り返した。水処理した蒸発試料を FESEM 及び XANES により分析した。

FESEM 解析

得られた蒸発試料をカーボンテープ上にセットして、カーボンコーターによりカーボンを蒸着した。FESEM 分析では、電子顕微鏡 JEOL; JSM-7000F, Shimadzu, SS550 and Hitachi, SU6600 を用いた。解析では、二次イオンモードによる撮影を行うと共に、元素分析を付属の EDS により行った。

放射光による分析

蒸発試料中の Cs 及び I の化学状態を明らかにするため、Cs 及び I の LIII 吸収端 XANES 解析を行った。XANES スペクトルの測定は、高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリー

BL9A 及び BL12C において行った。シリコン (111) のモノクロメーターを用いて調整した入射光を用いた。

測定では、標準試料は透過光測定モードにより、試験試料は蛍光 X 線測定モードで行った。入射光と透過光の測定はイオンチェンバーにより行った。蛍光 X 線の測定は 19 素子の GeSSD を用いた。

CsI を用いて Cs 及び I の標準スペクトルを得た。すべての試料はポリエチレン製の袋に封入し、測定に供した。得られた X 線スペクトルの解析は理学の REX2000 を用いて行った。

4. 研究成果

蒸発試料の SEM 写真を図 1 に示す。図から、蒸発試料中には数 μm サイズの粒子 (マイクロ粒子) が存在することが分かる。各組成条件においても、マイクロ粒子が生成していることから、模擬燃料の溶解反応中に一部が蒸発してマイクロ粒子を生成することが明らかとなった。

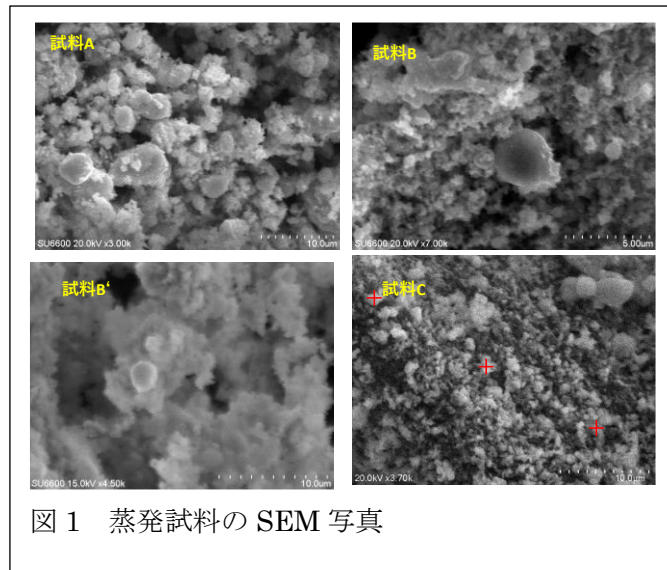


図 1 蒸発試料の SEM 写真

図 2 には組成 C の蒸発試料の EDX 分析による特性 X 線スペクトルを示す。図 2A 及び 2B から、マイクロ粒子には Cs 及び I が含有されることが分かる。図 2A, 2B から Cs 及び I の割合はほぼ 1:1 であると考えられる。さらに、図 2A から Cs 及び I 以外の元素 (Si, Zr, Cl, Cr, Fe, Ni, Zn) も含んでいることが分かる。

図 3 には組成 A の蒸発試料の Cs 及び I の LIII 吸収端の XANES スペクトルを示す。図には、Cs 標準試料のスペクトルを示すと共に、試料スペクトルに標準試料のスペクトルを重ねて赤線で示す。Cs の XANES スペクトルは 5013eV 付近にホワイトピークが現れる。蒸発試

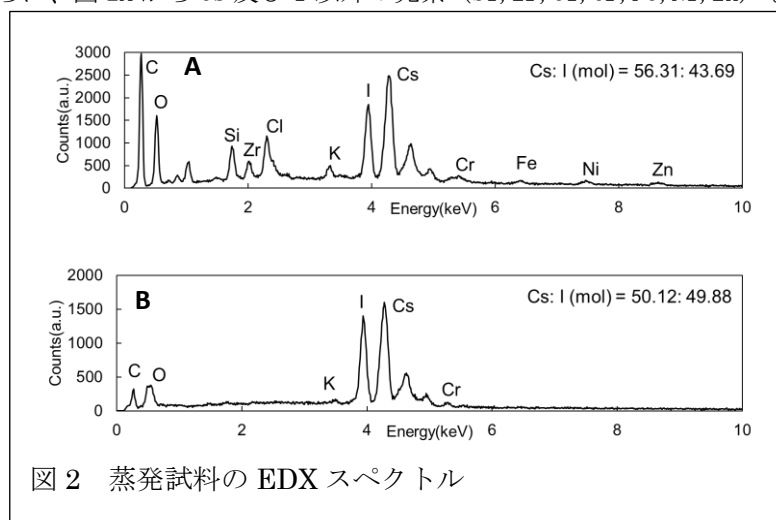


図 2 蒸発試料の EDX スペクトル

料のスペクトルにおいてもホワイトピークが検出され、さらに、重ねて示す標準試料のスペクトルはほぼ同じである。一方、I の XANES スペクトルでは、4550 e V 付近にプリエッジがあり、4560eV 付近にホワイトピークが現れている。蒸発試料の I のスペクトルにおいてもホワイトピークが検出され、さらに、重ねて示す標準試料のスペクトルとほぼ同じである。

これらの結果から、蒸発試料 A 中の Cs 及び I は CsI ちゅうの Cs 及び I とほぼ同じ化学状態であると考えられる。さらに、SEM 分析から、Cs と I の割合がほぼ 1:1 であることから、蒸発試料中の Cs 及び I は CsI の可能性が高いことが分かった。

溶解試験後の蒸発試料 A のスペクトルから、I のピークが検出されていない。一方、Cs のピークは非常に小さいことがわかる。この結果から、I のほとんどと Cs の大部分がイオン交換水に

より溶出することが分かった。他の成分はほとんどのこっていることから、CsI だけが溶出したものと考えられる。

一方、他の蒸発試料の解析から、蒸発試料中には CsI 以外の化学状態で存在する Cs が検出された。この Cs はイオン交換摺では交換されずに、蒸発試料中に残存していた。この結果から、蒸発試料中の Cs は

2 つ以上の異なる化学状態で存在することが明らかとなった。

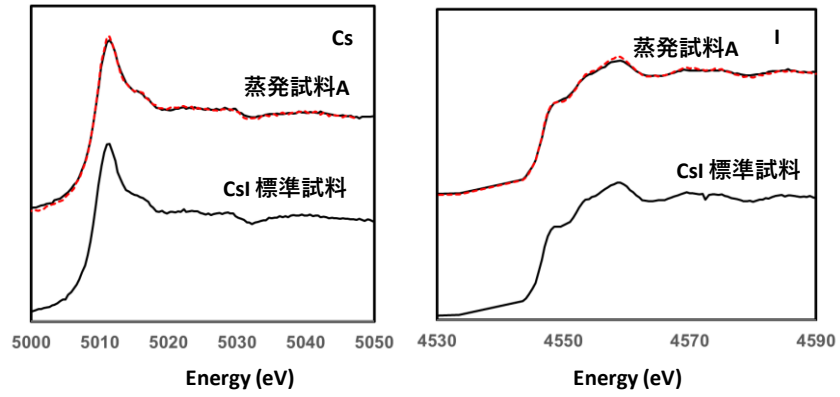


図 3 蒸発試料中の Cs 及び I の XANES スペクトル

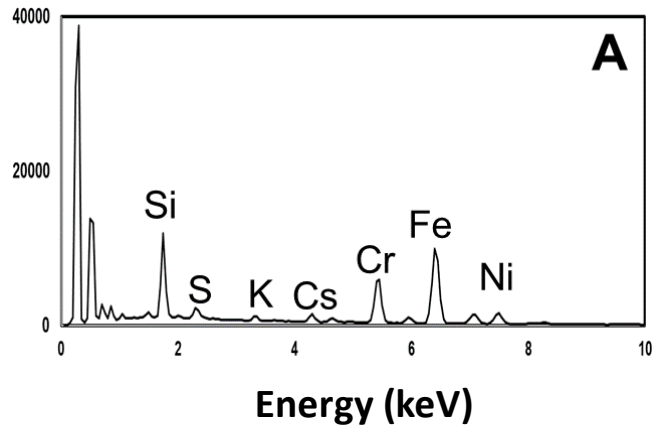


図 4 イオン交換水で処理したのちの蒸発試料 A の EDX スペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|--------------------|
| 1. 著者名 Ohnuki Toshihiko, Satou Yukihiro, Utsunomiya Satoshi | 4. 巻 56 |
| 2. 論文標題 Formation of radioactive cesium microparticles originating from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident: characteristics and perspectives | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Nuclear Science and Technology | 6. 最初と最後の頁 1~11 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/00223131.2019.1595767 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 加藤 友彰, 大貫 敏彦, Yu Qianqian |
| 2. 発表標題 MnO4-/微生物混合系における液相中からのSr除去機構の解明 |
| 3. 学会等名 日本原子力学会2018春の年会 |
| 4. 発表年 2018年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|---|--|----|
| 研究分担者 | 宇都宮 聡 (Utsunomiya Satoshi) (40452792) | 九州大学・理学研究院・准教授 (17102) | |
| 研究分担者 | 高野 公秀 (Takano Masahide) (40501367) | 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究センター・リーダー (82110) | |
| 研究分担者 | 香西 直文 (Kozai Naofumi) (80354877) | 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・研究主席 (82110) | |