

令和 2 年 4 月 23 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2019

課題番号：16K12585

研究課題名(和文)最先端電子顕微鏡法を駆使した福島原発由来Cs粒子の生成過程・移行挙動の解明

研究課題名(英文) Application of advanced electron microscopy to elucidate Cs-rich microparticles released from Fukushima Daiichi

研究代表者

宇都宮 聡 (Utsunomiya, Satoshi)

九州大学・理学研究院・准教授

研究者番号：40452792

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では福島第一原発から放出された高濃度放射性セシウム含有微粒子(CsMP)の簡易定量法を福島県内の土壌に適用して、CsMPの個数と放射能寄与率(RF)を示しました。原発付近では個数が多く低RF値で、水溶性セシウムの寄与が大きくなりました。北西方向の汚染地帯にはCsMPと水溶性セシウムの寄与が高く、これは9つの主要なブルームのうちブルーム3と8の軌跡に相当します。一方で南西方向では放射能は低いですが、RF値は80%程度と高くなりました。これはブルーム2の軌跡に相当します。これからCsMPは14日～15日の短い期間に形成され放出されたこと、初期は3号機からCsMPが放出されたと推定されました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の一連の成果では、福島第一原発から放出された高濃度放射性セシウム含有微粒子(CsMP)の内部構造を詳細に分析することによって、ウランを含むデブリの構成元素の存在状態とメルトダウン時の挙動を明らかにすることができました。また、簡易定量法を開発し、福島県内の土壌に適用して、CsMPの個数と放射能寄与率(RF)を示しました。原発付近では個数が多く低RF値で、水溶性セシウムの寄与が大きくなることや、ブルームの軌跡との比較によって、CsMPの形成時期や、流れを推測することができました。これらの結果は、福島第一原発で起きたこと、その環境影響を正しく考察するうえで重要な知見となっています。

研究成果の概要(英文)：We have determined the spatial distribution of the numbers and radioactive fraction (RF) of the CsMPs in surface soil, which is defined as the sum of the CsMP radioactivity (in Bq) divided by the total radioactivity (in Bq) of soil. The number and RF of CsMPs were determined to be 22.1-101 particles/g and 15.4-34.0%, 24.3-64.8 particles/g and 36.7-37.4%, and 0.869-8.00 particles/g and 27.6-80.2%, respectively. These distributions are consistent with the major plume trajectories of released radionuclides on March 14, 2011, in the late afternoon through to the late afternoon of March 15, 2011, indicating that the CsMPs formed only during this short period. It also indicates that Unit 3 is the most plausible source of the CsMPs at the beginning of the release based on an analysis of the sequence of release events. The quantitative map of the distribution of CsMPs provides an important understanding of CsMP dispersion dynamics and can be used to assess risks in inhabited regions

研究分野：環境科学

キーワード：福島第一 セシウム 透過型電子顕微鏡 CsMP 放射能

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

現在の福島の広い地域を汚染している Cs の環境動態は、表層環境の多様な地形、気候、土壌特性などの条件が複雑に絡み合ったプロセスによって支配されている (Yoshida 等 2012)。これまで Cs の放射能濃度、分布が測定され、その値が半減期を超える速度で減少していることから (MEXT, 2012)、表層環境における動態解明は重要な課題であった。Cs は土壌構成成分である微細な粘土鉱物と特に強固な結合をつくり、土壌表層部 ~ 5cm 以内に残留し続けている (Kaneko 等 2015)。土壌の連続的の化学抽出によっても 70-90%以上が不溶性の粘土鉱物結合種として定量されており、その表層水を介した再移行と海洋中での脱離、拡散が重要なプロセスになっている (Yamasaki 等 *submitted*)。Cs の濃度はごく微量 (<ppt レベル) であるため、その検出は主にオートラジオグラフィやガンマ線測定に依存していたが、最近になって Cs に富む粒子 (CsMP) が茨城県つくば市で採集された大気試料中で検出された (Adachi 等 2013)。それら粒子中の Cs 濃度は数 wt% と非常に高く、走査型電子顕微鏡 + エネルギー分散型 X 線分析 (SEM+EDX) で検出から形状観察、組成分析が可能になり、CsMP には Cs、Si の他に多様な核反応容器由来重金属、核分裂核種が存在することが分かってきた (Abe 等 2014)。しかしながら粒子内部の詳細な構造、組成分布の解析に基づく粒子の生成機構、反応場の条件推定までは行われておらず、Molten Core Concrete Interaction (MCCI) 反応の詳細解明に至っていない。これまで当グループにおいても Cs の動態解析を目的としてフィールド調査、分析を進めていく中で、大気試料、土壌試料、河川堆積物試料に特異に強い放射性 CsMP の存在を発見してきた。当グループでは最先端原子分解能透過型電子顕微鏡を駆使した環境試料分析を主軸にしており、これまでも大気中に ppm レベルしか存在しないウランナノ粒子の存在形態を明らかにした経緯から (Utsunomiya 等 2002)、CsMP 内部構造を詳細に分析することでその生成シナリオを構築することが可能であると考えた。これまでに一つの粒子の解析に成功し、図 1 のような特異な内部構造を明らかにしてきた (Imoto 等 *submitted*)。

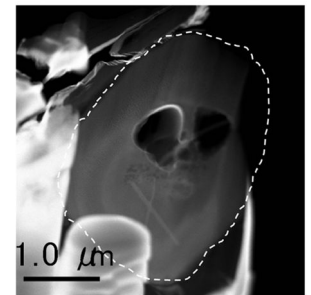


図 1 CsMP の内部構造 (FIB 試料 HAADF-STEM 像)

### 2. 研究の目的

本課題は、福島第一原発近傍のアクチノイド含有 CsMP 分析、広範囲の汚染域 (福島、東京) を網羅した CsMP 分析の二項目を系統的に行い、原子スケールでの CsMP 内部構造解析に基づいて格納容器内で起きた MCCI 反応の機構と CsMP を解明することを目的とした。さらに、含有されているアクチノイドの微細な状態解析から、溶融・固化した燃料デブリについての情報を抽出し、その性状把握に対して貢献することを目標とした。

同様の研究は限られているため、最新の原子分解能分析技術による徹底した CsMP 分析は新規性の高い成果が期待される。また最先端の物質科学的測定技術と放射・環境化学、原子炉工学の知識を結集・融合させて新しい国際的・学際的研究分野を開拓するとともに、ミクロな化学反応場の本質的な理解によって、現在廃炉工程で困難な緊急かつ未解明の課題である溶融デブリの性状把握に資することを目標とした。

### 3. 研究の方法

福島の上層土壌、河口堆積物、東京の大気粒子中に微量に存在する CsMP に対して、オートラジオグラフィによる位置決定 走査電子顕微鏡分析 集束イオンビームによる薄膜化

原子分解能走査透過型電子顕微鏡法の分析スキームを確立する。CsMP 内部の構成元素の分布、定量、相同定を原子スケールで行い、CsMP 生成プロセスを明らかにするとともに、MCCI の反応場を熱力学的考察から明らかにする。また、CsMP 中に微量に含まれる U の存在状態を解明し、燃料デブリに関する情報を抽出する。さらに試料中での CsMP の寄与、CsMP の溶解度、比放射能、放射線密度を正確に定量化することで、表層環境中の放射線量に対する CsMP の有意性、その将来的移行挙動を定量的に評価するとともに、大気浮遊 CsMP の生物圏への影響まで正確に議論する。

#### 4. 研究成果

本研究の一連の成果では、福島第一原発から放出された高濃度放射性セシウム含有微粒子 (CsMP) の内部構造を詳細に分析することによって、ウランを含むデブリの構成元素の存在状態とメルトダウン時の挙動を明らかにすることができた。全てのデブリフラグメントは CsMP とともに存在しており、二種類の性状が見られた。一つは~70 nm の uraninite ( $UO_{2+x}$ ) 粒子がエピタキシャル成長した~400 nm の magnetite ( $Fe_3O_4$ ) の自形結晶に包まれて存在していた (図 2a,b)。Magnetite には U の核分裂生成物である Tc や Mo が共存していた。二つ目は~200 nm の zirconia ( $ZrO_2$ ) と uraninite の等軸晶系の共融混合物で、U と Zr の混合比は 0.14-0.91 と幅広い組成をとっていた (図 2c)。共融混合物には~6 nm の空孔が見られ、揮発・気体成分を取り込んだ可能性を示唆した。

以上の結果から、炉内での水蒸気による金属構造物の酸化反応が、被覆材 (Zr 合金) だけでなく Fe を含む構造物に対しても部分的に起きていることがわかった。また、生成した酸化物は核燃料の主成分である uraninite と炉内でも共存していると考えられる。フラグメントには空孔や核分裂生成物の吸着が見られたことから、形成したデブリにはナノスケールで放射性物質が含まれる可能性が示唆された。さらに、CsMP によってこれらのデブリフラグメントは様々な内包物とともに運搬され、吸引可能な大きさの粒子として環境中へ飛散することが明らかになった。

また、オートラジオグラフィーによる画像解析に基づく QCP 法を確立した。114  $\mu m$  メッシュ以上の粒子はすべて Cs-clay またはその凝集体と同定され、114  $\mu m$  メッシュ未満の粒子からほぼすべての CsMP が確認された。この画分において、0.06 Bq 以上の放射能を持つ粒子を CsMP と同定し、その値を閾値として設定した。QCP 法によって、福島県内の各表層土壌中における CsMP の放射能寄与率 (RF 値) は 1-78%、土壌 1 g あたり 1-318 個の CsMP が含まれていると算出された。これらの値は、地点によって大きく異なり、原発

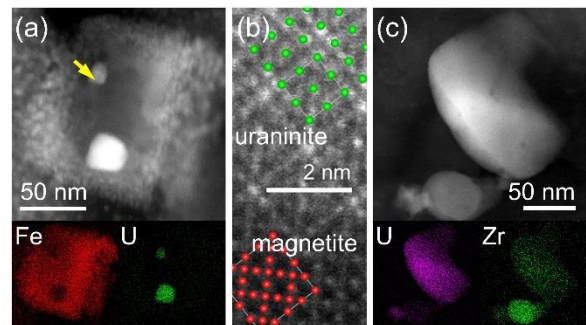


図 2. (a) uraninite と magnetite のデブリフラグメント, (b) a の黄矢印部分の原子分解能像, (c) uraninite と zirconia の熔融混合物。

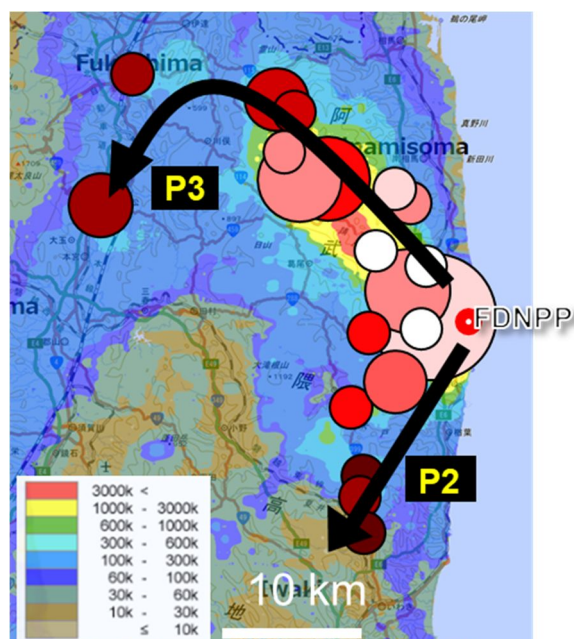


図 3. QCP 法を適用した全 20 土壌サンプルにおける RF 値と CsMP の個数分布

から拡散された合計 9 つのプルームの移行挙動から、CsMP の移行挙動は 3 月 14 日の午後から 15 日の午前にかけて拡散されたプルーム(P2, 3)の動態に関係していることが示唆された(図 3)。

これらの結果は、福島第一原発で起きたこと、その環境影響を正しく考察するうえで重要な知見となっている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 7件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Ochiai Asumi, Imoto Junpei, Suetake Mizuki, Komiya Tatsuki, Furuki Genki, Ikehara Ryohei, Yamasaki Shinya, Law Gareth T. W., Ohnuki Toshihiko, Grambow Bernd, Ewing Rodney C., Utsunomiya Satoshi	4. 巻 52
2. 論文標題 Uranium Dioxides and Debris Fragments Released to the Environment with Cesium-Rich Microparticles from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Environmental Science & Technology	6. 最初と最後の頁 2586 ~ 2594
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.est.7b06309	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 該当する

1. 著者名 Ikehara Ryohei, Suetake Mizuki, Komiya Tatsuki, Furuki Genki, Ochiai Asumi, Yamasaki Shinya, Bower William R., Law Gareth T. W., Ohnuki Toshihiko, Grambow Bernd, Ewing Rodney C., Utsunomiya Satoshi	4. 巻 52
2. 論文標題 Novel Method of Quantifying Radioactive Cesium-Rich Microparticles (CsMPs) in the Environment from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Environmental Science & Technology	6. 最初と最後の頁 6390 ~ 6398
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.est.7b06693	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 Imoto J, Furuki G, Ochiai A, Yamasaki S, Nanba K, Ohnuki T, Grambow B, Ewing R, Utsunomiya S	4. 巻 srp42118
2. 論文標題 Caesium fallout in Tokyo on 15th March, 2011 is dominated by highly radioactive, caesium-rich microparticles	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 srp42118
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/srep42118	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 該当する

1. 著者名 Furuki Genki, Imoto Junpei, Ochiai Asumi, Yamasaki Shinya, Nanba Kenji, Ohnuki Toshihiko, Grambow Bernd, Ewing Rodney C., Utsunomiya Satoshi	4. 巻 7
2. 論文標題 Caesium-rich micro-particles: A window into the meltdown events at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 42731-42731
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/srep42731	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 該当する

1. 著者名 Yin XZhang L0chiai AUtsunomiya STakahashi HOhnuki TTakeshita K	4. 巻 46
2. 論文標題 Effect of temperature on K <sup>+</sup> and Mg <sup>2+</sup> extracted desorption of Cs from vermiculitized biotite	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1350-1352
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.170551	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 該当する

1. 著者名 Imoto Junpei, Ochiai Asumi, Furuki Genki, Suetake Mizuki, Ikehara Ryohei, Horie Kenji, Takehara Mami, Yamasaki Shinya, Nanba Kenji, Ohnuki Toshihiko, Law Gareth T. W., Grambow Bernd, Ewing Rodney C., Utsunomiya Satoshi	4. 巻 7
2. 論文標題 Isotopic signature and nano-texture of cesium-rich micro-particles: Release of uranium and fission products from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 5409
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-017-05910-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Genki Furuki1,*, Junpei Imoto1,*, Asumi Ochiai1, Shinya Yamasaki2, Kenji Nanba3, Toshihiko Ohnuki4, Bernd Grambow5, Rodney C. Ewing6 & Satoshi Utsunomiya1	4. 巻 7
2. 論文標題 Caesium-rich micro-particles: A window into the meltdown events at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 42731
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/srep42731	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Junpei Imoto1, Genki Furuki1, Asumi Ochiai1, Shinya Yamasaki2, Kenji Nanba3, Toshihiko Ohnuki4, Bernd Grambow5, Rodney C. Ewing6 & Satoshi Utsunomiya1	4. 巻 7
2. 論文標題 Caesium fallout in Tokyo on 15th March, 2011 is dominated by highly radioactive, caesium-rich microparticles	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 42118
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/srep42118	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 J. Imoto, A. Ochiai, G. Furuki, R. Ikehara, M. Suetake, K. Horie, M. Takehara, S. Yamasaki, K. Nanba, T. Ohnuki, G. T. W. Law, B. Grambow, R. C. Ewing, and S. Utsunomiya
2. 発表標題 Isotopic Signature and Nano-texture of Cesium-rich Micro-particles:Release of Uranium and Fission Products from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant
3. 学会等名 Goldschmidt conference ( 国際学会 )
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Asumi Ochiai, Junpei Imoto, Genki Furuki, Ryohei Ikehara, Mizuki Suetake, Shinya Yamasaki, Kenji Nanba, Toshihiko Ohnuki, Bernd Grambow, Rodney C. Ewing, and Satoshi Utsunomiya
2. 発表標題 Nuclear Fuel Fragments Released from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant
3. 学会等名 Goldschmidt Conference ( 国際学会 )
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 G. Furuki, R. Ikehara, M. Suetake, A. Ochiai, J. Imoto S. Yamasaki, K. Nanba, T. Ohnuki, S. Utsunomiya
2. 発表標題 Migration of Cs-rich Microparticles Released from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant in the Surface Environments of Fukushima
3. 学会等名 Goldschmidt conference ( 国際学会 )
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 宇都宮聡 井元純平、落合朝須美、古木元気、池原遼平、末武瑞樹、山崎信哉、堀江憲治、竹原真美、大貫敏彦、難波謙二、Law Gareth、Grambow Bernd、Ewing Rodney
2. 発表標題 高濃度放射性セシウム含有微粒子 (Cesium-rich microparticle, CsMP) の本質的解明に基づく炉内の情報と環境影響(1) セシウム含有微粒子の同位体特性とナノ組織 - 福島第一原発からのウランと核分裂核種の放出 -
3. 学会等名 原子力学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 池原 遼平 <sup>1</sup> , 古木 元気 <sup>1</sup> , 末武 瑞樹 <sup>1</sup> , 山崎 信哉 <sup>2</sup> , 難波 謙二 <sup>3</sup> , 大貫 敏彦 <sup>4</sup> , Bernd Grambow <sup>5</sup> , Gareth T.W. Law <sup>6</sup> , Rodney C. Ewing <sup>7</sup> , 宇都宮 聡 <sup>1</sup>
2. 発表標題 高濃度放射性セシウム含有微粒子 (Cesium-rich microparticle, CsMP) の本質的解明に基づく炉内の情報と環境影響 (4) 福島表層土壌における 高濃度放射性セシウム含有微粒子の 放射能寄与率定量法開発
3. 学会等名 原子力学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Satoshi Utsunomiya
2. 発表標題 Cesium-rich micro-particles: A window into the meltdown events at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant
3. 学会等名 American Chemical Society (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 古木 元気 <sup>1</sup> , 井元 純平 <sup>1</sup> , 宇都宮 聡 <sup>1</sup> , 落合 朝須美 <sup>1</sup> , 大貫 敏彦 <sup>2</sup>
2. 発表標題 福島表層環境に存在する高濃度セシウム含有微粒子の原子スケール特性と その環境動態
3. 学会等名 原子力学会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 宇都宮 聡
2. 発表標題 Plenary: Challenging Radionuclides in Environment at the Atomic Scale: Issues in Waste Disposal and Fukushima
3. 学会等名 Goldschmidt Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年



1. 発表者名 古木元気、井元純平、落合朝須美、山崎信也、難波謙二、大貫敏彦、Bernd Grambow, Rodney C. Ewing, 宇都宮聡
2. 発表標題 福島表層環境に存在する高濃度セシウム含有微粒子のナノスケール解析と その移行挙動
3. 学会等名 地球化学会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 井元純平 <sup>1</sup> 、古木元気 <sup>1</sup> 、落合朝須美 <sup>1</sup> 、山崎信哉 <sup>2</sup> 、難波謙二 <sup>3</sup> 、大貫敏彦 <sup>4</sup> 、Bernd Grambow <sup>5</sup> 、Rodney C. Ewing <sup>6</sup> 、宇都宮聡 <sup>1</sup>
2. 発表標題 島第一原発から放出された高濃度放射性セシウム 含有粒子の存在状態と粒子形成
3. 学会等名 地球化学会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 * 井元 純平 <sup>1</sup> 、古木 元気 <sup>1</sup> 、落合 朝須美 <sup>1</sup> 、大貫 敏彦 <sup>2</sup> 、宇都宮 聡 <sup>1</sup>
2. 発表標題 福島第一原発から放出された高濃度放射性セシウム含有粒子の生成過程
3. 学会等名 原子力学会
4. 発表年 2016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	大貫 敏彦  (Ohnuki Toshihiko)  (20354904)	東京工業大学・科学技術創成研究院・教授   (12608)	