

令和 4 年 5 月 18 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K19954

研究課題名（和文）福島原発事故により放出された放射性微粒子の環境動態解明に向けた溶解特性評価

研究課題名（英文）Evaluation of dissolution characteristics of radiocesium-bearing microparticles released by the Fukushima nuclear accident for the elucidation of their environmental dynamics

研究代表者

奥村 大河 (Okumura, Taiga)

東京大学・大学院理学系研究科（理学部）・助教

研究者番号：90867508

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：2011年3月に発生した東京電力福島第一原子力発電所事故において、放射性セシウムを含む数ミクロン以下の微粒子（CsMP）が破損した原子炉から環境中に放出された。本研究でCsMPを模擬したガラスを人工的に合成することに成功し、これを用いてCsMPの溶解特性を評価した。その結果、このガラスは海水中では純水中に比べてはるかに速く溶解することが明らかとなり、CsMP自身で溶解実験を行った先行研究を支持する結果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでCsMP自身を用いてその溶解特性が調べられてきたが、土壌等の環境試料から微小なCsMPを採取する作業は煩雑であり、CsMPを多量に集めることは困難である。そのため、これまで溶解実験に供されたCsMPの数は限られており、得られた溶解速度には大きな誤差が含まれるという問題があった。本研究で合成した模擬ガラスを用いることで、様々な条件下でのCsMPの溶解特性が精度良く決定でき、環境中でのCsMPの動態をより高い確度で予測することが可能となった。

研究成果の概要（英文）：During the Fukushima nuclear accident in March 2011, radiocesium-bearing microparticles (CsMPs) were released into the environment from the damaged reactor. In this study, we succeeded in artificially synthesizing a glass that simulates CsMPs, and evaluated the dissolution characteristics of CsMPs using this glass. As a result, it was found that the glass dissolved much faster in seawater than in pure water, which supports the previous study.

研究分野：環境動態解析

キーワード：セシウムボール CsMP 珪酸塩ガラス 合成 溶解速度 放射性セシウム 福島原発事故

1. 研究開始当初の背景

2011年3月に発生した東京電力福島第一原子力発電所事故により、原発周辺地域に放射能汚染が広がった。事故から10年以上が経過した現在では、半減期が長く、かつ環境中への放出量が多かった放射性セシウムが汚染の主な原因となっている。放出された放射性セシウムの一部は、珪酸塩ガラスを主成分とする数ミクロン以下の放射性微粒子 (radiocesium-bearing microparticle, 以下 CsMP と略記) に含まれていることが明らかとなった。この微粒子は「セシウムボール」という呼称でメディアでも紹介され、広く世間の注目を集めた。放射能汚染の今後の推移を包括的に理解するためには、CsMP の環境動態を解明することが不可欠である。しかし、CsMP のような微粒子は過去の原発事故では報告例がなく、その組成や物性は未知であった。

これまで我々は、環境中から CsMP を採取して純水や人工海水に浸漬し、CsMP の溶解特性を調べた[1]。その結果、以下3点が明らかとなった。(1) 福島の平均気温 (約 13 °C) において、CsMP は海水中では純水中より1桁程度速く溶解する。(2) CsMP が純水中で溶解した場合、サイズが小さくなるとともに、形態が複雑に変化する。(3) CsMP が海水中で溶解した場合、二次鉱物が析出して周囲に殻を形成し、CsMP はその内部で溶解する。これらの結果は、純水と海水では CsMP の溶解挙動が異なり、海水中では CsMP は約 10 年で完全に溶解して消失することを示唆するものであった。

しかし、別の研究グループからは、純水と海水では CsMP の溶解速度は変わらず、数十年経過しても CsMP は溶け残るという結果が報告された[2]。これは我々の結果とは相反するものであり、CsMP の溶解特性は依然として結論が得られていなかった。このように CsMP の溶解特性について異なった結果が報告された原因として、環境中から CsMP を採取する作業が煩雑であることが挙げられる。CsMP のサイズは数ミクロン以下であり、かつ環境試料には CsMP 以外の放射性粒子 (放射性セシウムを吸着した鉱物等) が多量に存在するため、CsMP のみを分離するのは非常に骨の折れる作業となる。そのため CsMP の溶解特性を正確に決定するのに十分な量を集めることは難しく、溶解実験に供した CsMP の数は限られていた。結果として、得られた溶解速度には大きな誤差が含まれている。こうした誤差を取り除くために、合成した CsMP 模擬ガラスを用いて溶解特性の解明を試みることにした。

2. 研究の目的

これまでの研究で、CsMP を構成する珪酸塩ガラスには Cl, K, Fe, Zn, Rb, Sn, Cs といった元素が溶け込んでいることが明らかになった。さらに我々の研究により、CsMP には Na も含まれており、その含有量は他のアルカリ元素 (K, Rb, Cs) よりも多いことがわかった[3]。また Fe はほぼ 2 価として存在しており、CsMP は還元雰囲気中で形成されたことも明らかにした。こうした知見の蓄積により、CsMP を模擬したガラスの合成が期待できるようになった。そこで本研究では、CsMP の組成を模擬したガラスを合成し、その組成や構造を評価することで CsMP と類似のガラスを合成可能な条件を明らかにすることを目指した。また、合成した CsMP 模擬ガラスを用いて純水中および海水中での溶解特性を明らかにし、得られた結果と先行研究を比較することで CsMP の溶解特性についての正しい結論を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) ガラスの合成と評価

アルカリ元素は塩化物 (NaCl, KCl, RbCl, CsCl)、それ以外の元素は酸化物 (SiO₂, FeO, ZnO, SnO) を出発物質とし、これらの分量を生成物が目標組成に近づくよう調製し混合した。混合した出発物質 125 mg を直径約 5 mm のペレット状に成形し、リング状のレニウム製ワイヤー上に載せてガスバーナーで炙って固着させた。これを H₂ と CO₂ の混合ガスによって還元雰囲気にした電気炉にて 1400 °C で 1 時間保持した後、空冷することでガラスを得た。また CsMP には Cs が表面付近に偏在し、中心部にはほとんど含まれない粒子も存在することが知られている[4]。そこで Cs の有無による溶解速度の違いを調べるため、出発物質から CsCl を除いた Cs フリーのガラスを合成した。

得られたガラスを X 線回折装置 (XRD) で分析し、全体が非晶質で構成されているかを確認した。また走査電子顕微鏡 (SEM) に装着したエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) を用いて組成分析を行い、CsMP と同様な組成かどうかを調べた。さらにメスバウアー分光分析を用い、合成したガラスに含まれる Fe の価数を測定した。

(2) 合成ガラスを用いた溶解実験

合成したガラスの研磨断面を作製し、その一部を RTV (room temperature vulcanizing) シリコンゴムで被覆した。これにより、ガラスを溶液に浸漬しても被覆部分には溶液が接触しない。このガラスを 90 °C の純水または人工海水に一定時間浸漬した後回収し、断面を観察できるよ

う研磨した。その際、通常の機械研磨では端部に欠けが生じてしまうため、イオン研磨によって断面を作製した。被覆した部分としていない部分との間に生じた段差(= ガラスの溶解した深さ) を SEM によって測長し、さらにガラスの浸漬時間から溶解速度 ($\mu\text{m}/\text{day}$) を算出した。得られた溶解速度を先行研究で求めた CsMP の溶解速度と比較し、その妥当性を検討した。

4. 研究成果

(1) ガラスの合成と評価

合成ガラスの組成と目標組成との差を調べ、その情報をフィードバックして出発物質として調合する試薬の量を調整し、再度ガラスを合成するという工程を繰り返すことによって、CsMP と同様な組成を持つガラスを合成した(図 1)。合成したガラスを XRD で分析するとブロードなハローパターンのみ観測されたため、全体が非晶質で構成されていることが確認できた(図 2)。SEM-EDS によってその組成を調べた結果、出発物質における割合を増やしてもアルカリ元素や Cl, Zn といった揮発しやすい元素の含有量は減少してしまうが、概ね目標組成に近いガラスと判断した(図 3)。また Cs フリーのガラスについても、Cs 以外の元素についてはほぼ同様な割合で含有されていた。さらに粉碎したガラスをメスbauer分光により測定したところ、 $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe} = 95(2)\%$ となった。すなわち、合成したガラスに含まれる Fe はほぼ 2 価で構成されていた。さらに、先行研究[3]で CsMP を測定した際と同様の条件で合成ガラスを走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) によって測定した結果が図 4a である。このスペクトルから、STXM 測定においても Fe はほぼ 2 価であることが確かめられた。また、CsMP では STXM 測定を繰り返し行うと徐々に Fe が酸化する様子が観測されていたが、合成ガラスも同様な挙動を示し、X 線照射によってガラス中の Fe が酸化することがわかった(図 4b)。以上の結果から、CsMP を模擬するに足るガラスの合成が実現した。

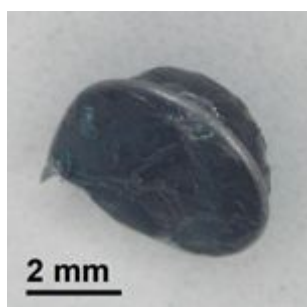


図 1. 合成したガラス

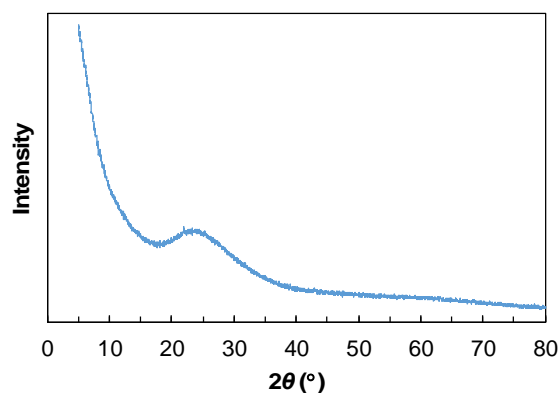


図 2. 合成したガラスの XRD パターン

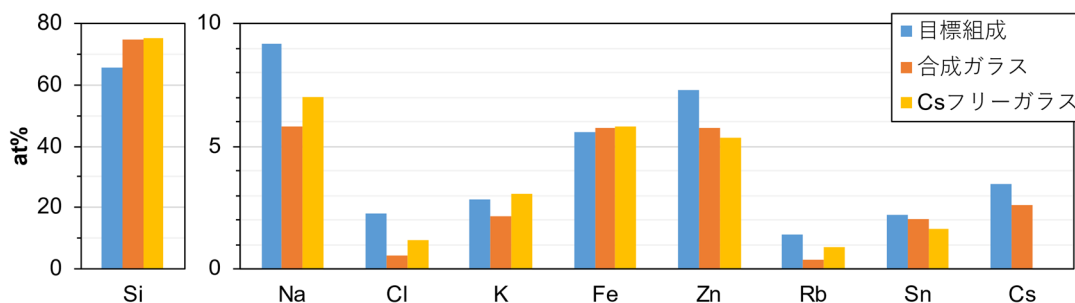


図 3. CsMP 模擬ガラスと Cs フリーガラスの組成

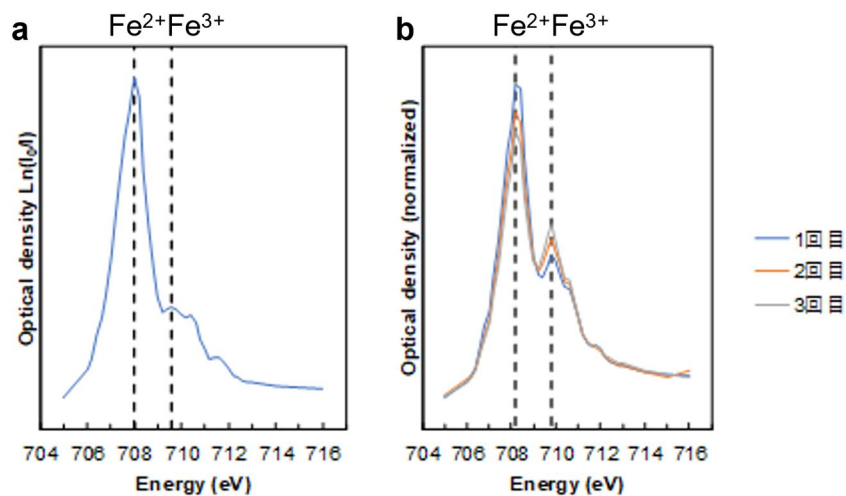


図 4 . 合成ガラスの STXM 測定結果(a)と繰り返し測定の結果(b)

(2) 合成ガラスを用いた溶解実験

模擬ガラスを 90 °C の人工海水に 3, 6, 7, 14 日間浸漬すると、それぞれ 1.13, 1.61, 1.75, 2.48 μm の段差が形成され (図 5) 徐々に溶解が進行することが確認された。これより、その溶解速度は 0.38, 0.27, 0.25, 0.18 $\mu\text{m}/\text{day}$ と徐々に溶解が遅くなることがわかった。先行研究で報告した CsMP 自身を用いた実験での 90 °C の人工海水における溶解速度は 0.98 $\mu\text{m}/\text{day}$ だったので[1]、オーダーが一致したことから本実験は先行研究を支持する結果と言える。また 90 °C の純水に 6 日間浸漬した場合は段差が認められず、ほとんど溶解が進行していなかった。先行研究で CsMP の純水での溶解速度は非常に遅いことがわかっており、今回の結果と矛盾しない。以上から、模擬ガラスの溶解実験で得られた結果は先行研究を支持するものと言え、これまで我々が明らかにした CsMP の溶解特性の妥当性が示された。さらに、Cs フリーのガラスを 90 °C の人工海水に 7 日間浸漬すると、1.69 μm の段差が観察され、Cs を含有するガラスの溶解速度とほとんど変わらなかった。すなわち、CsMP 中の Cs の有無はガラスの溶解速度に影響しないことが明らかとなった。

さらに、溶液に浸漬することによるガラス表面の変質について調べた。図 6 は 90 °C の純水に 20 日間浸漬した模擬ガラスの表面付近から約 0.1 μm 毎に 7 か所のエリアで STXM による Fe の価数の測定を行った結果である。エリア 7 (内側) からエリア 1 (表面側) にかけて Fe^{2+} 成分が減少し、 Fe^{3+} が増加していた。つまり、純水に浸漬したことで表面近傍の Fe が酸化された。先行研究で表面付近の Fe だけ酸化された CsMP が観察されたが[3]、今回の結果からこの CsMP は採集前に環境中で雨水等にさらされて表面が変質していた可能性が示唆された。

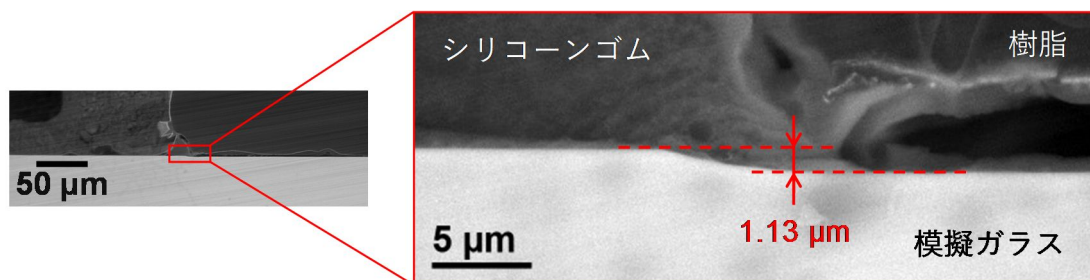


図 5 . 90 °C の人工海水に 3 日間浸漬した模擬ガラスの断面 SEM 像

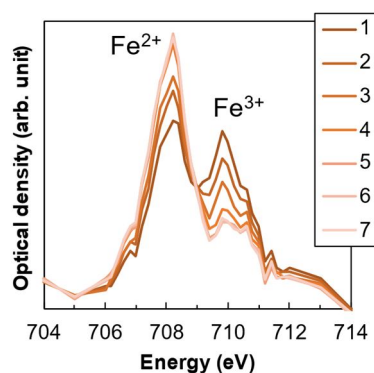


図6 . 90 °C の純水に 20 日間浸漬した模擬ガラスから STXM で得られたスペクトル (1 が表面側)

以上のように、模擬ガラスを用いた実験により CsMP の詳細な物性把握が可能となることが明らかとなった。今回合成した模擬ガラスを用いることで、様々な条件下での CsMP の溶解特性が精度良く決定でき、環境中での CsMP の動態をより高い確度で予測することが可能となる。

<参考文献>

- [1] Okumura T, Yamaguchi N, Dohi T, et al (2019) Dissolution behaviour of radiocaesium-bearing microparticles released from the Fukushima nuclear plant. *Sci Rep* 9:3520
- [2] Suetake M, Nakano Y, Furuki G, et al (2019) Dissolution of radioactive, cesium-rich microparticles released from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant in simulated lung fluid, pure-water, and seawater. *Chemosphere* 233:633–644
- [3] Okumura T, Yamaguchi N, Suga H, et al (2020) Reactor environment during the Fukushima nuclear accident inferred from radiocaesium-bearing microparticles. *Sci Rep* 10:1352
- [4] Kogure T, Yamaguchi N, Segawa H, et al (2016) Constituent elements and their distribution in the radioactive Cs-bearing silicate glass microparticles released from Fukushima nuclear plant. *Microscopy* 65:451–459

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Okumura Taiga, Yamaguchi Noriko, Kogure Toshihiro	4. 巻 49
2. 論文標題 Distinction between Radiocesium (RCs)-bearing Microparticles and RCs-sorbing Minerals Derived from the Fukushima Nuclear Accident Using Acid Treatment	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1294 ~ 1297
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200374	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 -

1. 著者名 奥村 大河	4. 巻 55
2. 論文標題 福島第一原発事故により放出された放射性セシウム含有微粒子の内部構造と物理化学的性質	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 地球化学	6. 最初と最後の頁 31 ~ 40
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.14934/chi.kyukagaku.55.31	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 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 奥村 大河、山口 紀子、三河内 岳、酒井 陽一、高山 努、小暮 敏博
2. 発表標題 放射性Cs含有微粒子の物理化学的性質とそれに基づく模擬ガラスの合成
3. 学会等名 京都大学複合原子力科学研究所「福島原発事故で放出された放射性物質の多面的分析」専門研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小暮 敏博、奥村 大河、山口 紀子
2. 発表標題 環境試料中の放射性Cs含有微粒子定量法の提案
3. 学会等名 京都大学複合原子力科学研究所「福島原発事故で放出された放射性物質の多面的分析」専門研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 奥村 大河、山口 紀子、小暮 敏博
2. 発表標題 汚染土壌中の放射性ガラス微粒子 (CsMP) インベントリ推定法の開発
3. 学会等名 第10回環境放射能除染学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 奥村 大河、山口 紀子、三河内 岳、小暮 敏博
2. 発表標題 福島原発事故で飛散した放射性ガラス微粒子 (CsMP) の溶解特性
3. 学会等名 日本放射化学会第65回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 奥村 大河、山口 紀子、小暮 敏博
2. 発表標題 模擬ガラスを用いた放射性セシウム含有微粒子の溶解特性評価
3. 学会等名 第23回「環境放射能」研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 奥村 大河、山口 紀子、小暮 敏博
2. 発表標題 微細構造解析によって明らかになった放射性セシウム含有微粒子 (CsMP) の正体
3. 学会等名 第82回分析化学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 奥村 大河、山口 紀子、小暮 敏博
2. 発表標題 福島原発事故に由来する放射性セシウム担体物質の新しい判別法
3. 学会等名 日本原子力学会 2020年秋の大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 奥村 大河、三河内 岳、小暮 敏博、酒井 陽一、高山 努
2. 発表標題 放射性セシウム含有微粒子 (CsMP) を模した珪酸塩ガラスの合成とその性質
3. 学会等名 第22回「環境放射能」研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小暮 敏博、奥村 大河、山口 紀子
2. 発表標題 環境試料中の放射性セシウム含有微粒子 (CsMP) 定量法の提案
3. 学会等名 第22回「環境放射能」研究会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻小暮研究室ホームページ
<http://www-gbs.eps.s.u-tokyo.ac.jp/kogure/>

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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------