



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

講演資料集

講演資料等の著作権は各講演者に帰属します。

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
プログラム



京都大学
KYOTO UNIVERSITY

日時：2018年12月21日(金) 9:30 - 17:00

場所：京都大学複合原子力科学研究所 事務棟大会議室

9:30-9:40 開会挨拶（複合研・大槻勤）

・セッション1 「放出された放射性物質の多面的分析」

9:40-10:00 「粒子インベントリー導出のためのIP測定の結果」 張子見 (阪大理)

10:00-10:20 「福島第一原子力発電所事故後の動物生息地の土壌中⁹⁰Sr、¹³⁷Csの状態」 小荒井一真 (東北大院理)

10:20-10:40 「粒子中のSr分析の結果」 五十嵐淳哉 (阪大理)

10:50-11:10 「事故後5年後のコア試料分析」 二宮和彦 (阪大理)

11:10-11:35 「競争吸着理論に基づく土壌混合廃棄物からのCs溶出特性」 米田 稔 (京大工)

11:35-11:55 「核分裂生成物を用いたエアロゾル模擬実験」 高宮幸一 (京大複合研)

11:55-12:20 “Catchment scale distribution of Air Dose and radiocesium in Ogi Dam area, Kawauchi Village, Fukushima” Triyono Basuki (広大院理)

・セッション2 「放射性微粒子研究の動向」

13:30-14:00 「CLADS補助金国際協力型研究 (日英) について」 五十嵐康人 (筑波大)

14:00-14:20 「2種類のケイ酸化合物からなるTypeB粒子に対する組成分析」 松尾一樹 (筑波大数理)

14:20-14:40 「放射性粒子に対するICP-MS/MSによる定量分析」 長谷川涼 (筑波大数理)

・セッション3 「敷地内外の知見の融合」

15:00-15:30 招待講演 「不溶性セシウム粒子タイプAの生成メカニズムに関する現象論的考察」 溝上伸也 (東京電力HD)

15:30-15:45 「Spring-8 JAEA専用ビームラインの実燃料デブリ対応化計画」 佐藤志彦 (JAEA)

15:45-16:15 招待講演 「燃料デブリの状態評価と素材プロセッシング」 佐藤修彰 (東北大学)

・総合討論 1

16:15-17:30 「これまでの実績等」

・総合討論 2

17:30- 「国際協力型研究 (日英) の計画等」

※一部の講演については講演資料を掲載しておりません。

セッション 1

「放出された放射性物質の多面的分析」

粒子インベントリー導出のための IP測定の結果

大阪大学大学院 理学研究科

張 子見

粒子インベントリ一導出のための IP測定の結果

大阪大学大学院 理学研究科

張 子見

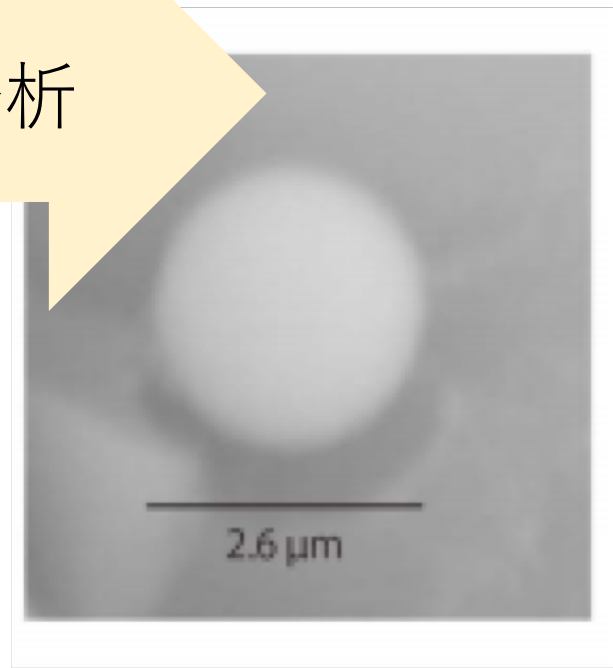
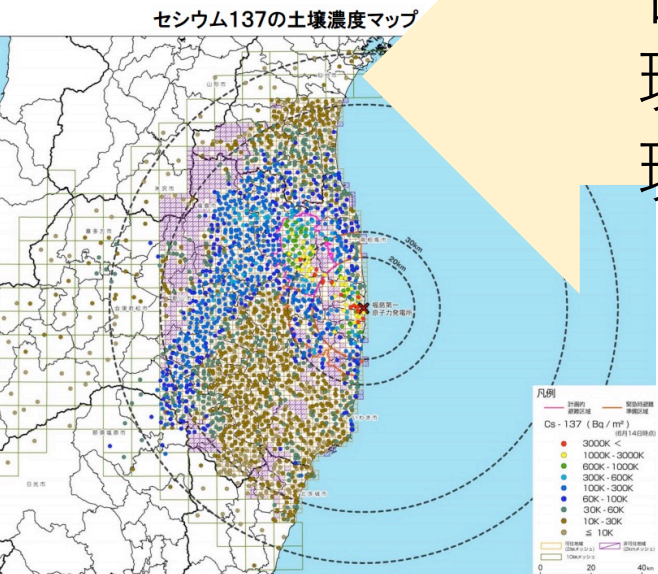
不溶性高放射能粒子分析

巨視的

合計放出量
環境中における分布
環境中での推移
被曝影響

微視的

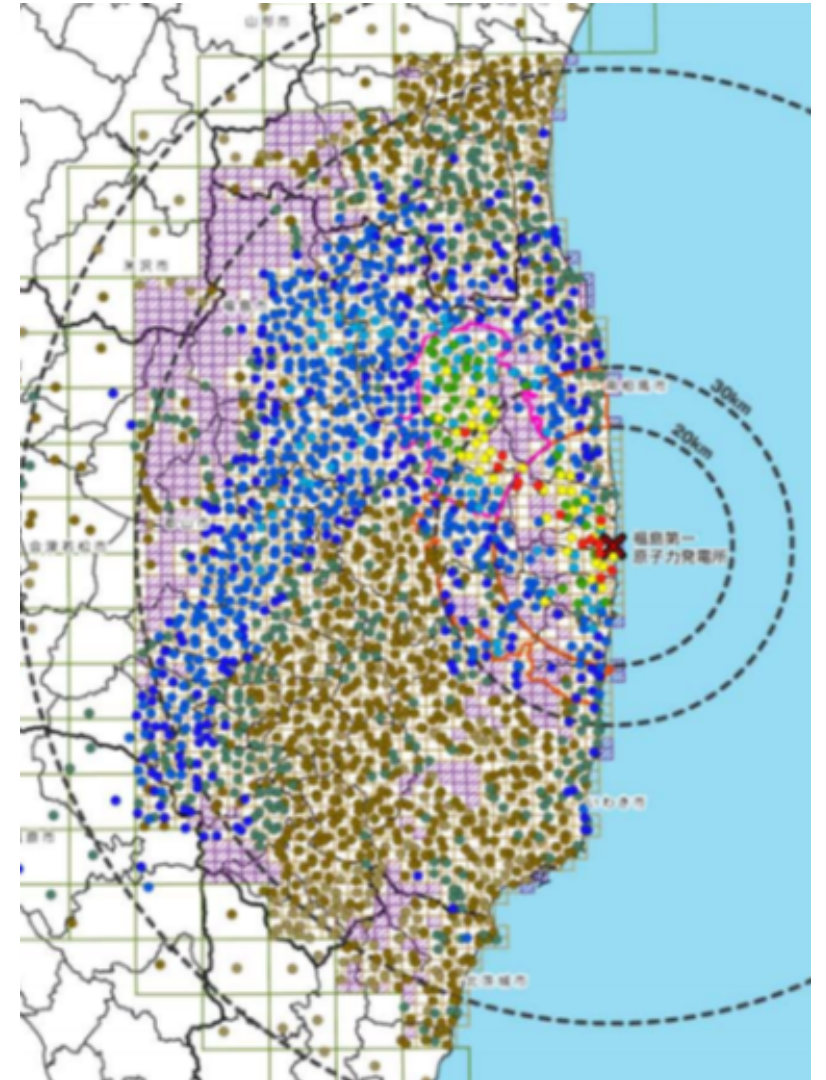
比放射能
微量放射能分析
化学組成分析
細胞影響



不溶性高放射能粒子のインベントリー

- 可溶性だった放射性セシウムとの相関
- 飛距離の粒径依存
- 放出源ごとの放出挙動の差異

FDNPP事故状況・汚染状況の重要な情報
大学・研究機関連合で土壌サンプリング



土壌サンプリング

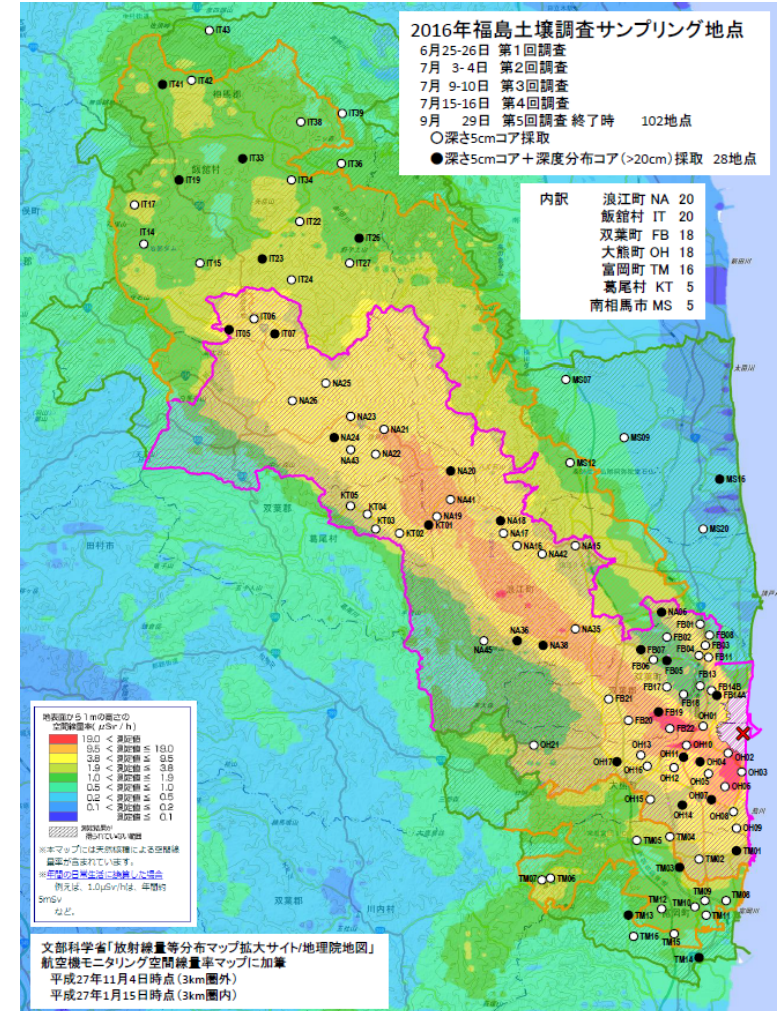
2016.6 – 9月

日本放射化学学会および日本地球惑星科学連合の連携チーム

サンプリング地点：105地点

コア試料採取：29地点

採取サンプル数：
1045個 + コア試料（300程度）



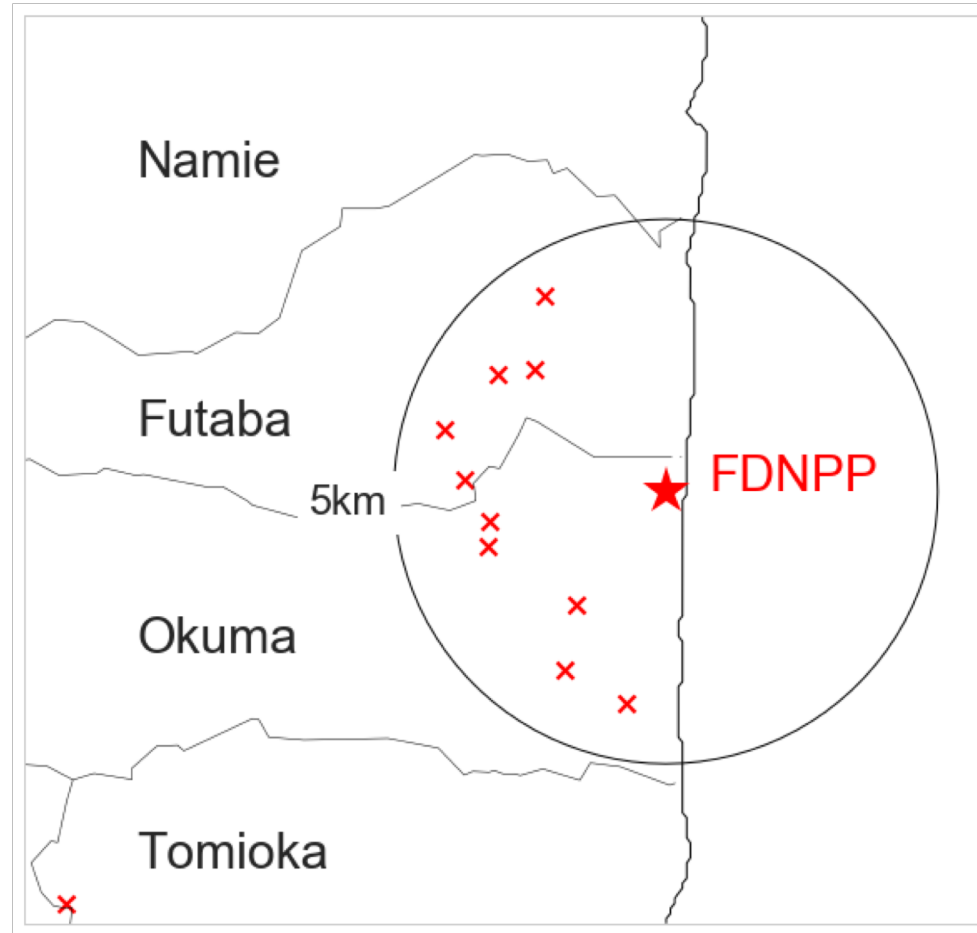
本発表内容

これまで、IP画像データを自動で分析し、標準試料の領域で検量線を作成し、放射能と測定値の直線関係から土壌の領域における高放射能点の数と放射能を検出するソフトウェアを作成した。

- 採取された土壌から代表地点を選択
- イメージングプレートで土壌のオートラジオグラフィ
- 画像データから粒子を自動検出する

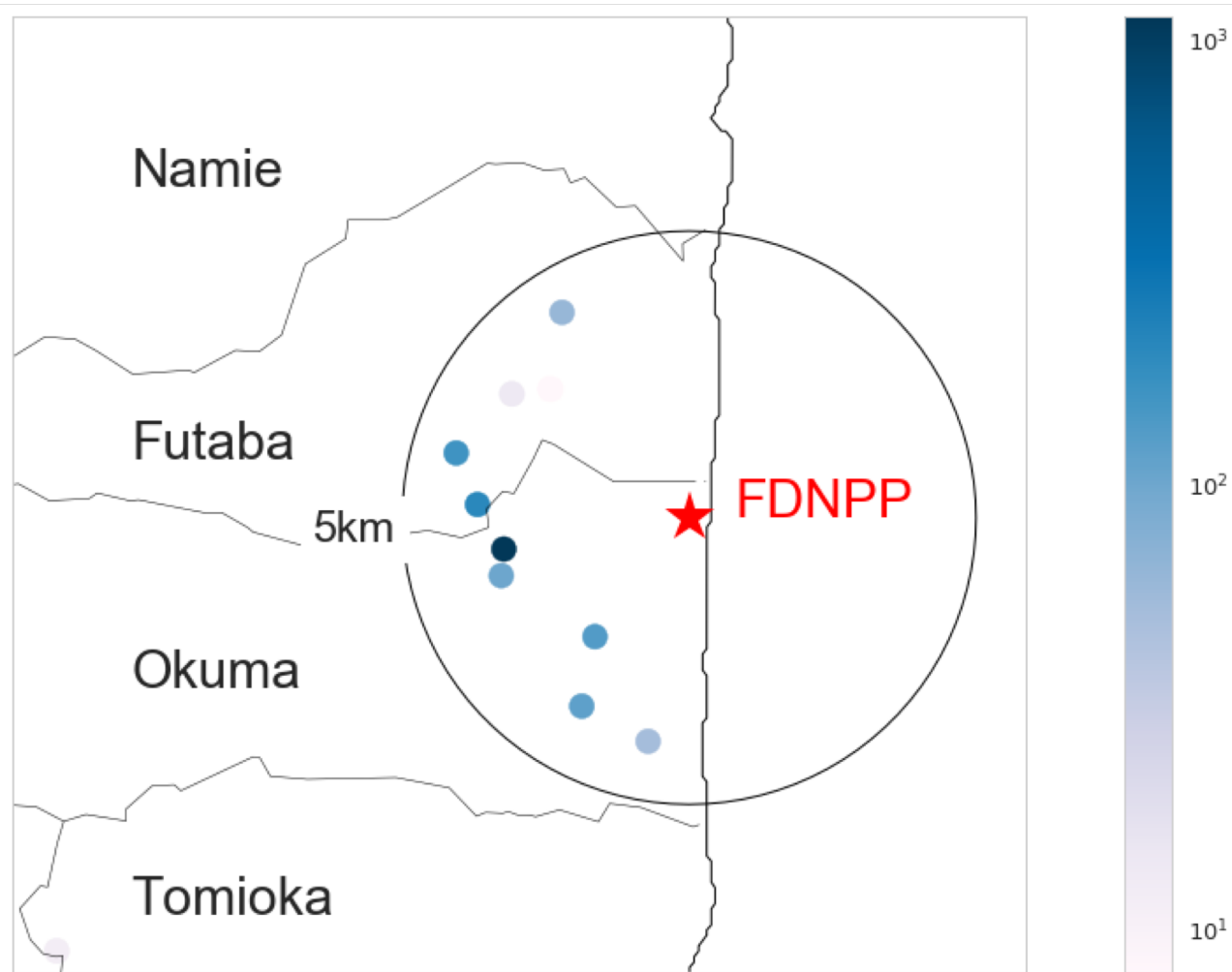
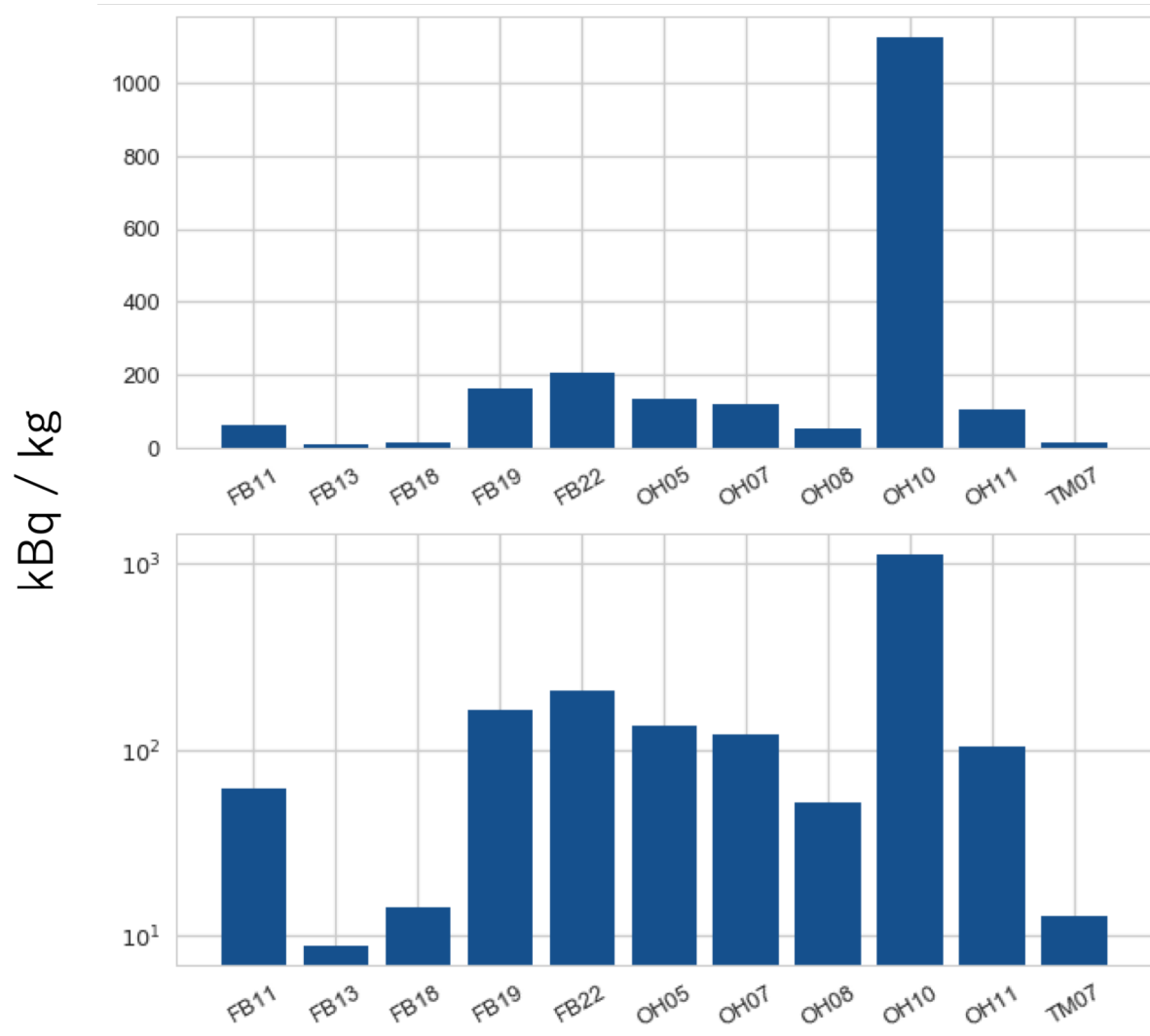
検出された高放射能点の量・分布を報告する

分析した土壌試料の採取地点



FDNPPを囲む5 km 以内の10地点 + 富岡の1地点

各地点における土壌の放射能濃度



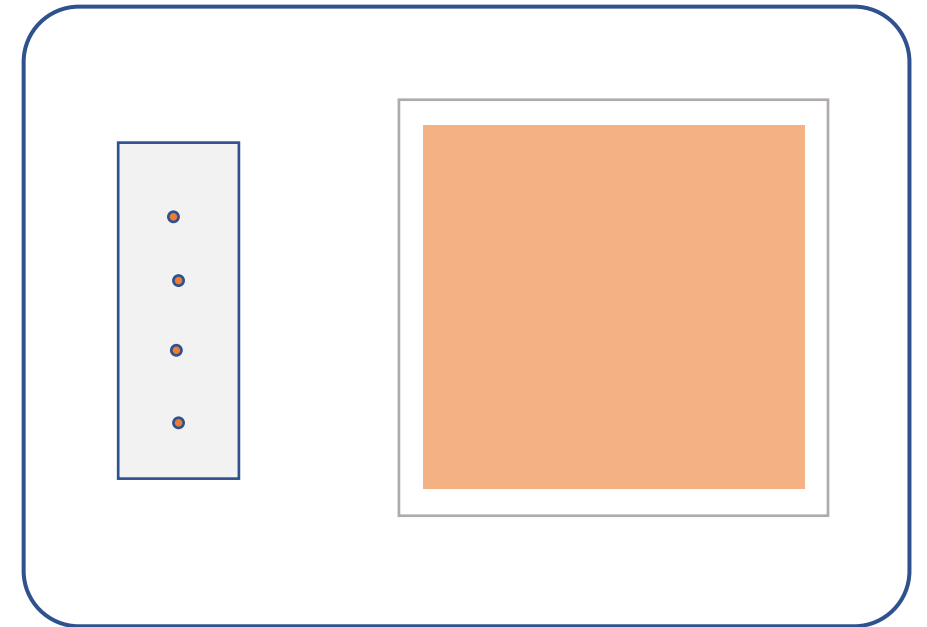
土壤試料の前処理

- 室温で乾燥
- 円錐四分法 × 2回で1/16
- 薬包紙の上に均等に広げる



I P 曝露法

- I P の曝露面を上にして、薬包紙に乗った土を静かに乗せた
- 標準試料を横に置いて、同様に曝露した
- 20分曝露、強放射能試料は10分
- 本で、重し & 遮光



地点ごとに基本2試料、最大4試料、計23測定

標準試料

放射能が異なる実際のCsMPを並べて作成

セット 1	Cs-134 Bq	error	Cs-137 Bq	error2	Cs-134/Cs-137	error3
OH3-01	1.67	0.06	1.89	0.02	0.9	0.03
OH6-02	4.18	0.04	4.64	0.01	0.9	0.03
KR-02	12.2	0.1	12.3	0.1	0.99	0.01
KR-03	22.4	0.1	24.7	0.1	0.99	0.01

セット 3	Cs-134 Bq	error	Cs-137 Bq	error2	Cs-134/Cs-137	error3
OH6-05	2.1	0.1	2.19	0.04	0.95	0.05
OH6-06	2.9	0.01	3.08	0.04	0.95	0.04
OH6-11	18	0.6	18.1	0.2	1	0.03
OH6-04	28.6	0.9	27.4	0.2	1.03	0.03

自動分析の成功率

I P 画像データ 26 枚中 17 枚が、問題なく自動分析された

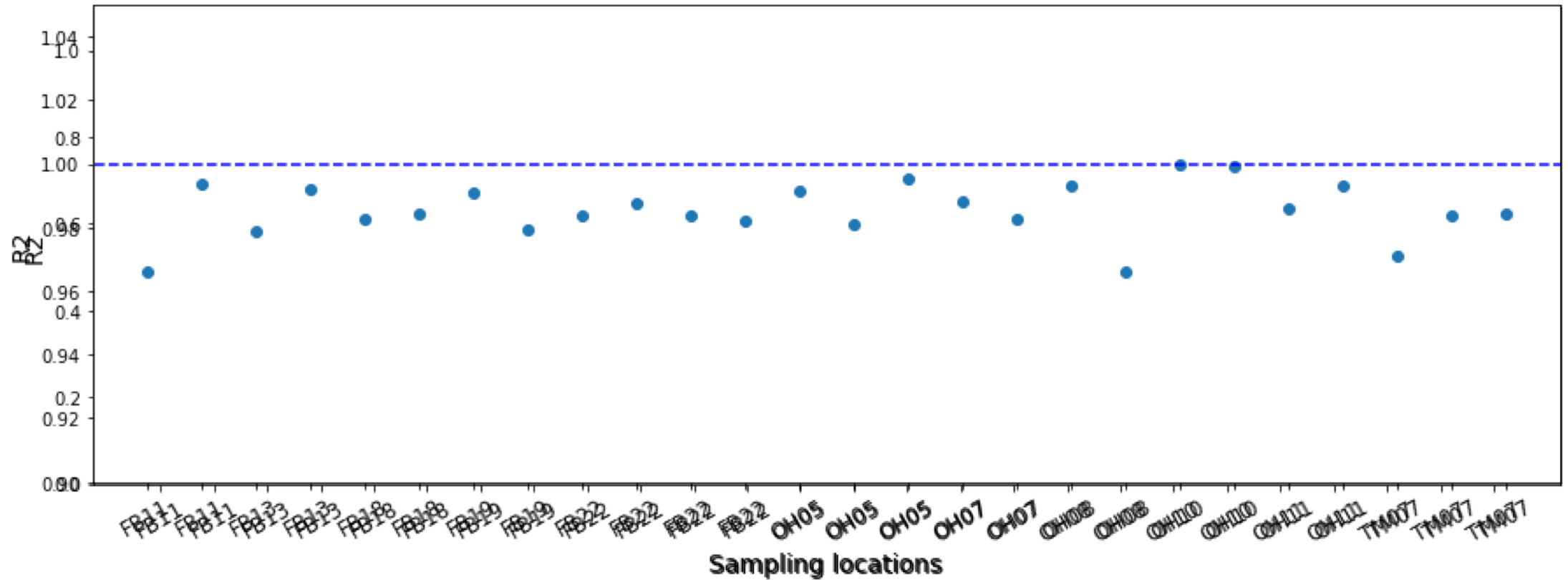
できなかった 9 枚のうち、

2 枚は標準の位置が逆

2 枚が測定器におけるピクセル数の設定間違い

5 枚は、土壌の放射能弱く、土壌領域の検出ができず

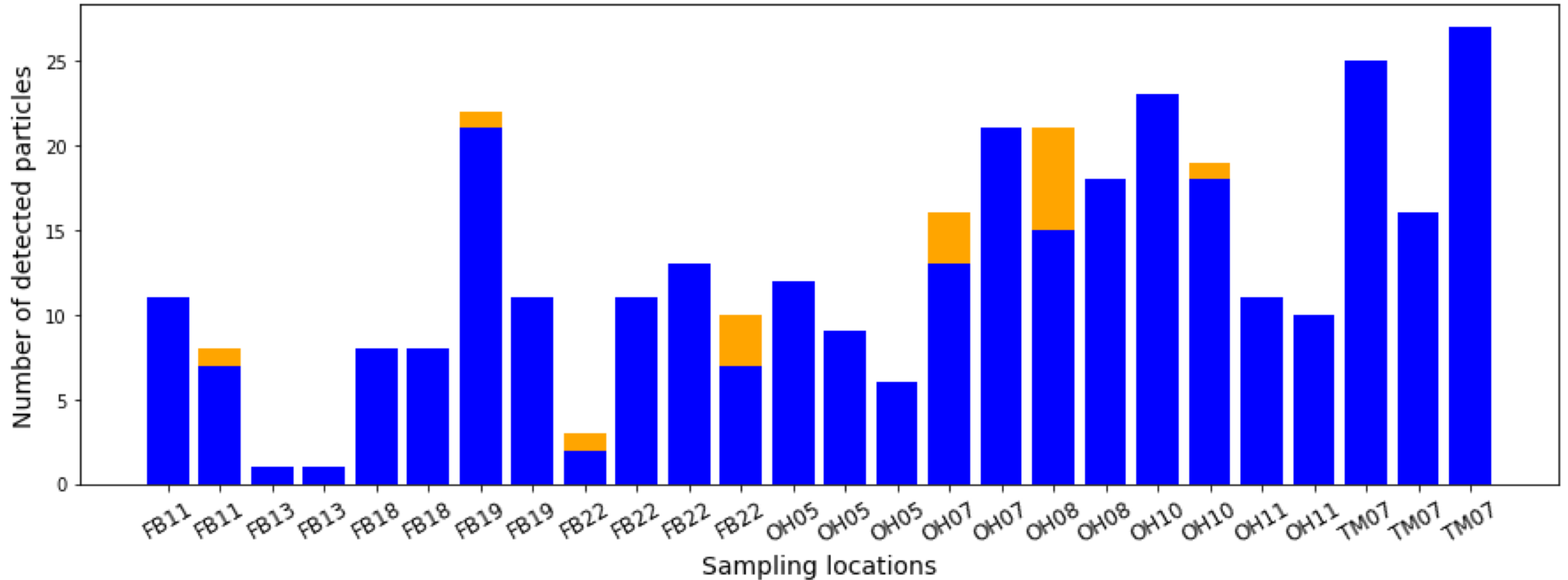
検量線の決定係数



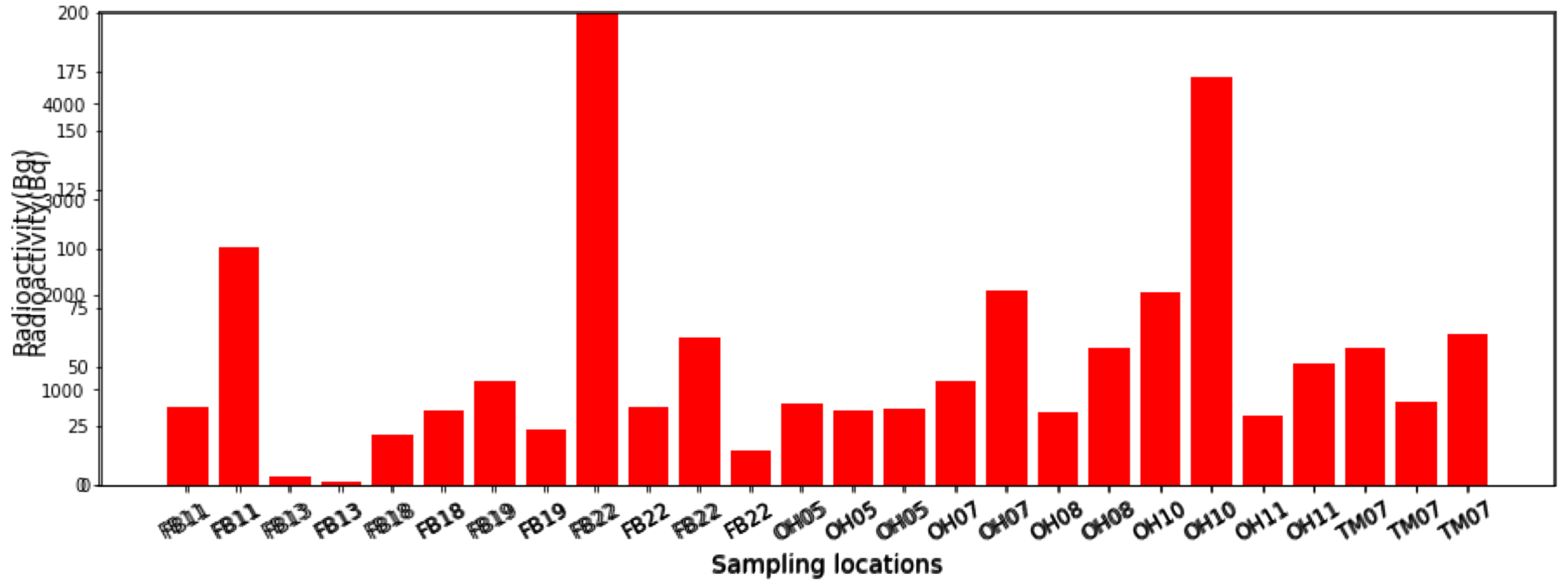
直線性はおおむね良好

検出した粒子数

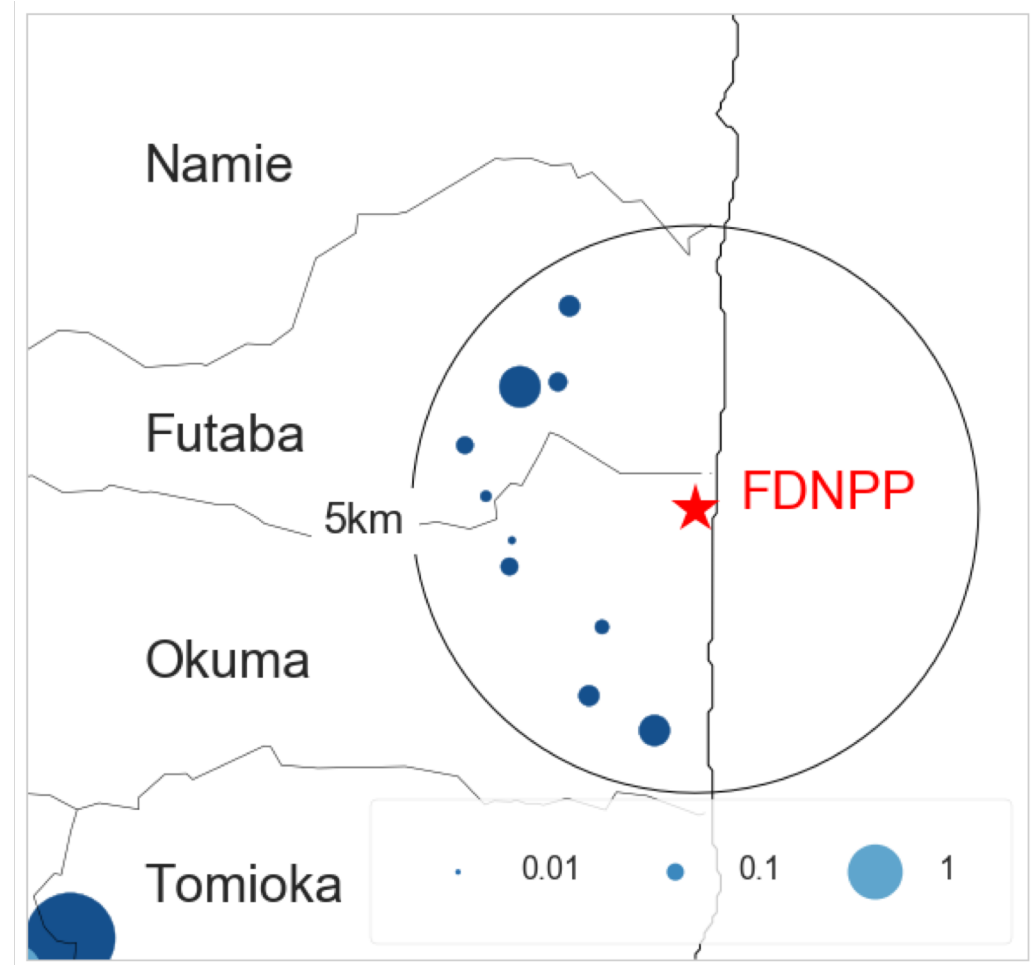
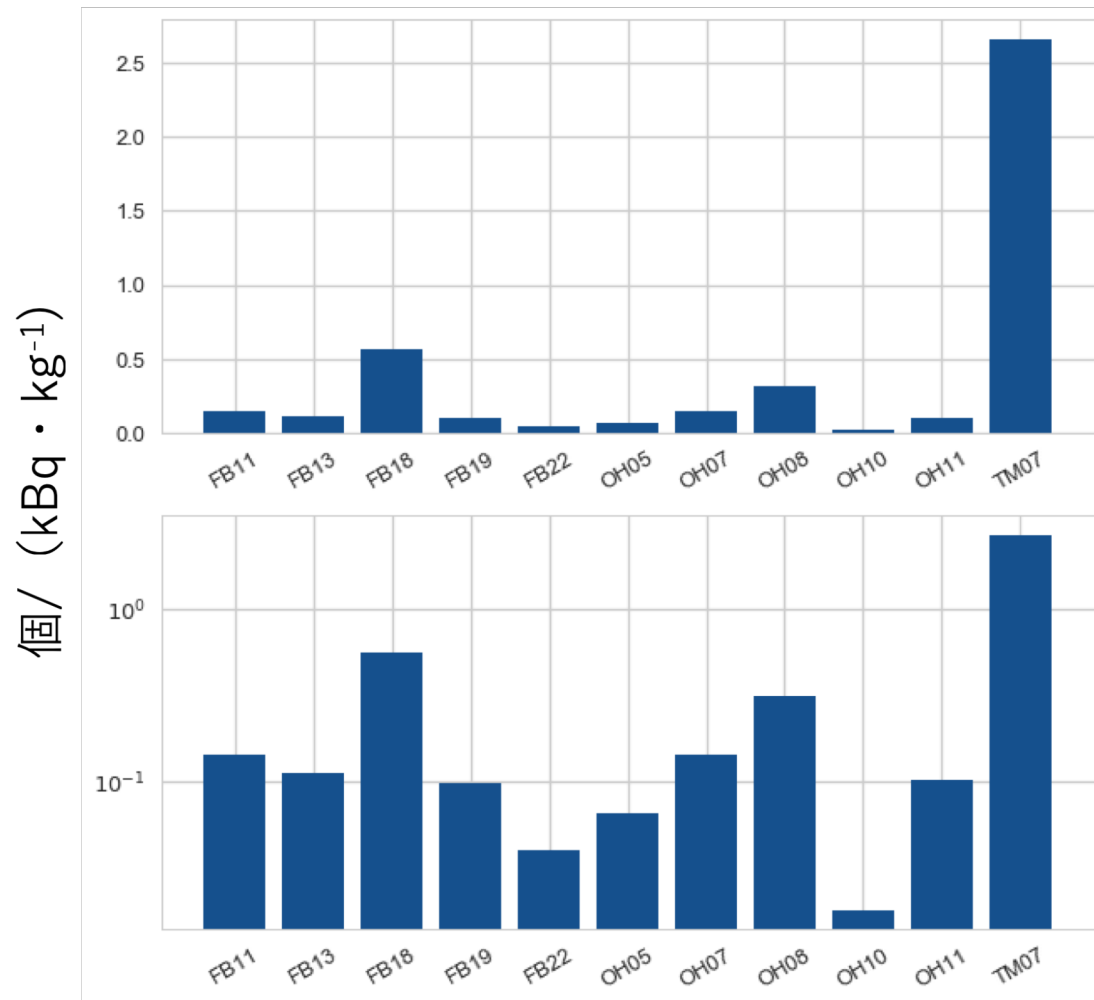
オレンジ：検出された全粒子、青：検量線範囲内の粒子数



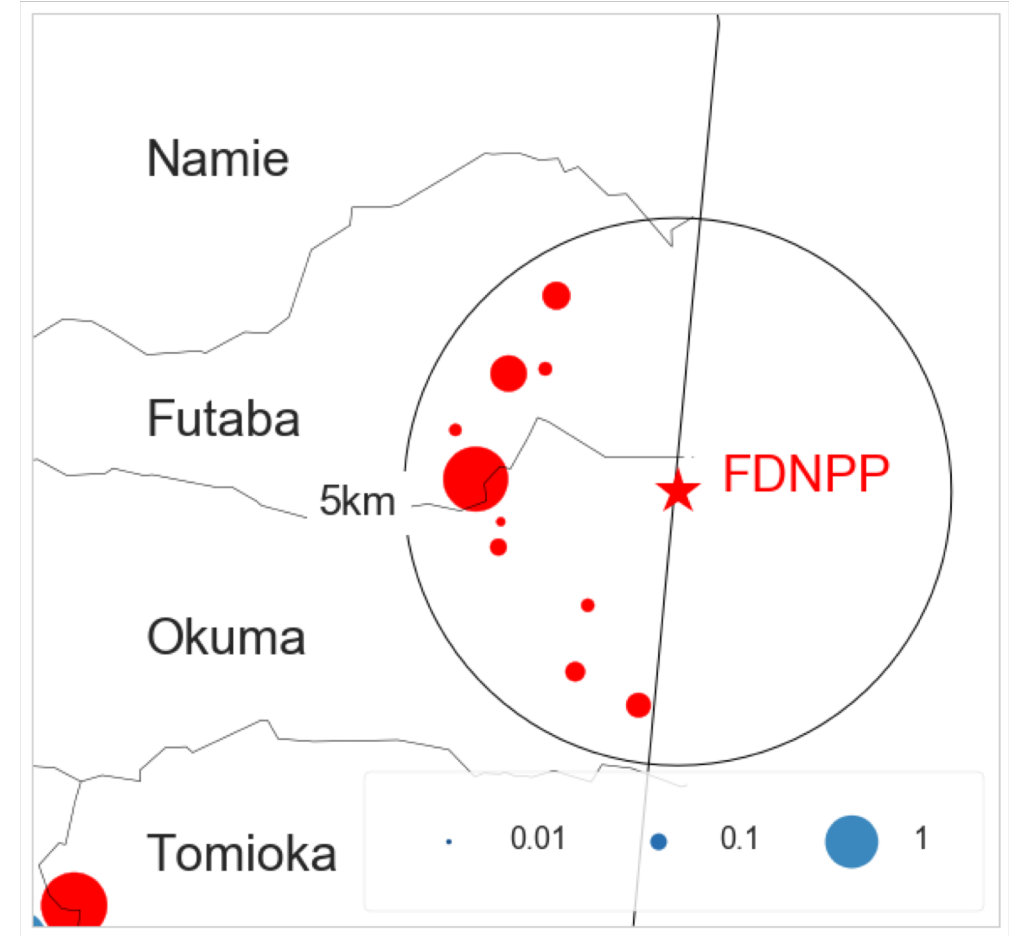
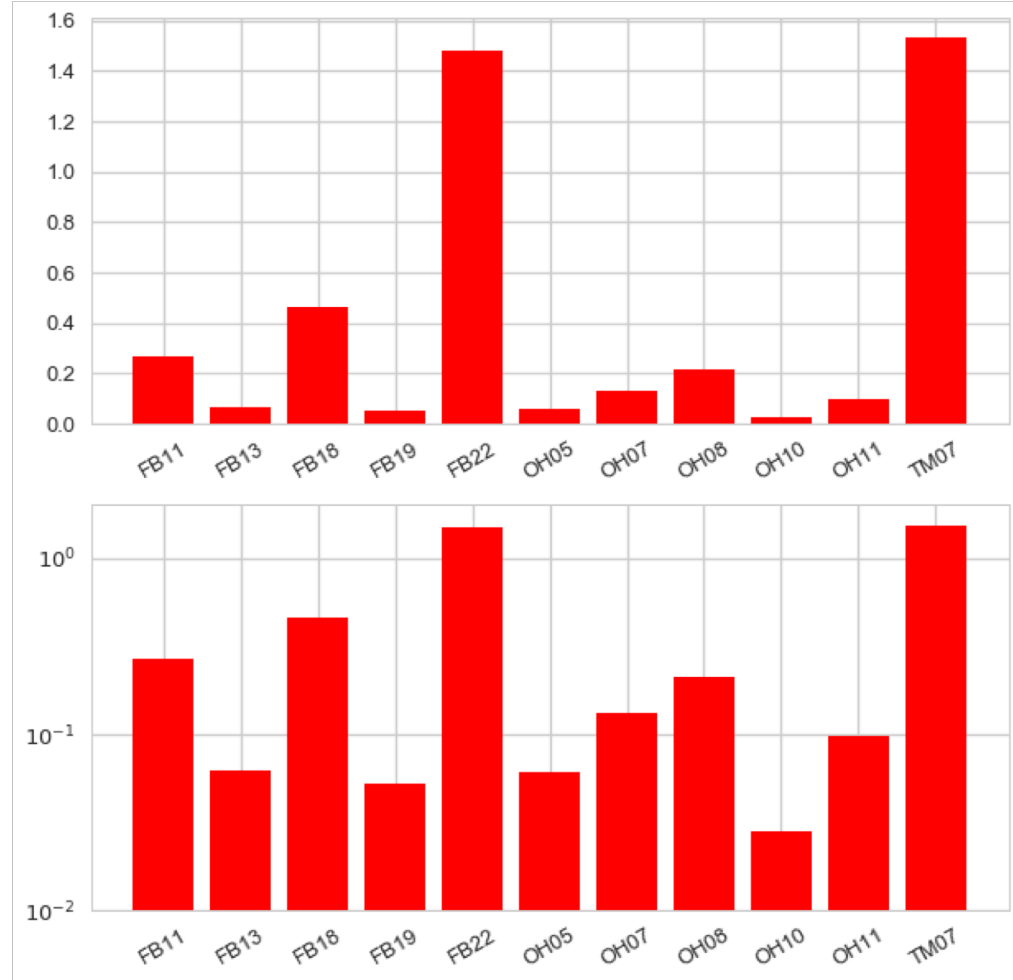
粒子合計放射能



放射能濃度あたりの粒子数



土壤放射能あたりの粒子放射能



※使用土壌量 4 g と仮定

分析に関するまとめ + 実際の印象

- 検量線の直線性は良好で、同地点で比較的安定した分析結果を得ることができた。
- しかし、粒子の合計放射能が土壌放射能を超えたりと、説明できない結果が得られる。
- 地点によって、土壌の放射能あたりの個数に違いがあり、なにかしらの方向性が見出せそう。
- 実際に土壌内の粒子を探索すると、放射能の高い土の粒が見出されるだけだったり、本測定法では高放射能粒子以外を捉えてしまう印象

セッション 1

「放出された放射性物質の多面的分析」

福島第一原子力発電所事故後の
動物生息地の土壌中 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs の状態

東北大学大学院 理学研究科

小荒井 一真



TOHOKU
UNIVERSITY

福島第一原子力発電所事故後の 動物生息地の土壌中 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs の状態

小荒井一真^{*1}

木野康志^{*1}、西山純平^{*1}、金子拓^{*1}、小野拓実^{*1}、岡壽崇^{*1,2}、高橋温^{*3}、
鈴木敏彦^{*4,5}、清水良央^{*4}、千葉美麗^{*4}、小坂健^{*4,5}、佐々木啓一^{*4}、
漆原佑介^{*6}、福田智一^{*7}、磯貝恵美子^{*8}、関根勉^{*1,2}、福本学^{*9}、篠田壽^{*4}

^{*1}東北大院・理、^{*2}東北大・高教機構、^{*3}東北大病院、

^{*4}東北大院・歯、^{*5}東北大・災害研、^{*6}東北大院・医、

^{*7}岩手大・理工、^{*8}東北大院・農、^{*9}東京医大

福島事故後の東北大学での取り組み

放射能測定役割

- 生体中の放射性核種
- 環境中からの移行状況



測定対象の一つ



ウシ

野生化した家畜

2011-2013年採取



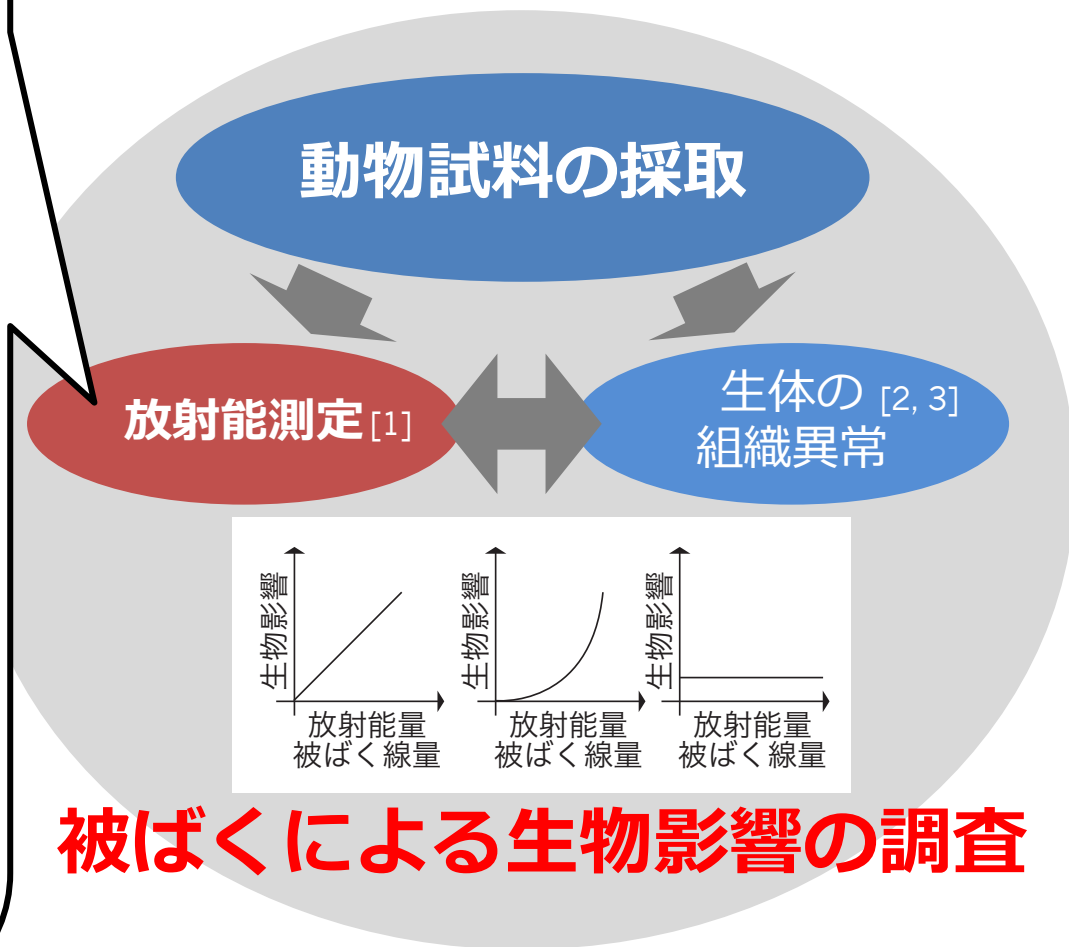
土壌

ウシの採取地点から

表面数 cm : 2011-2013年採取

コア試料 : 2012-2014年採取

「被災動物の包括的線量評価事業」



[1] T. Fukuda et al., *Plos One*, **8**, e54312 (2013).

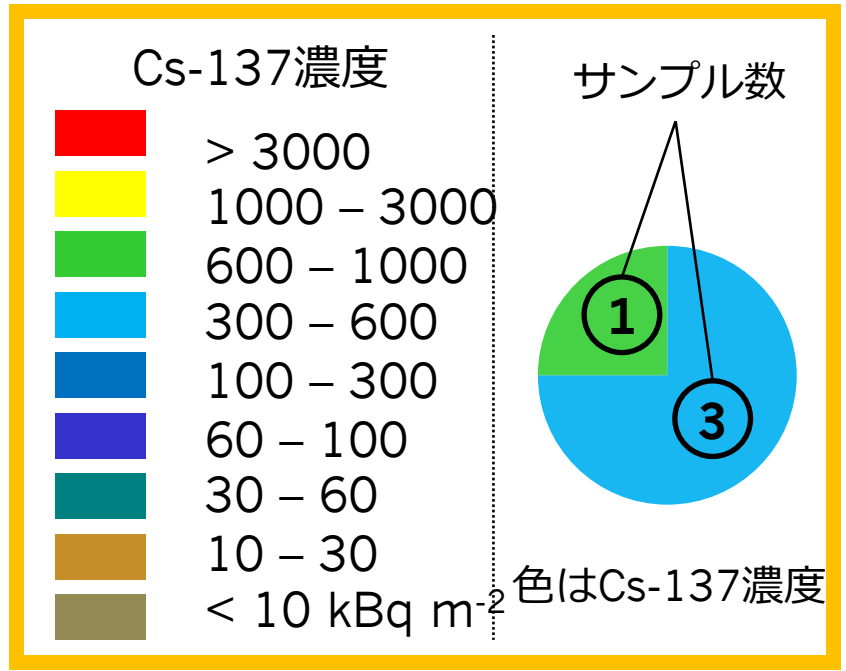
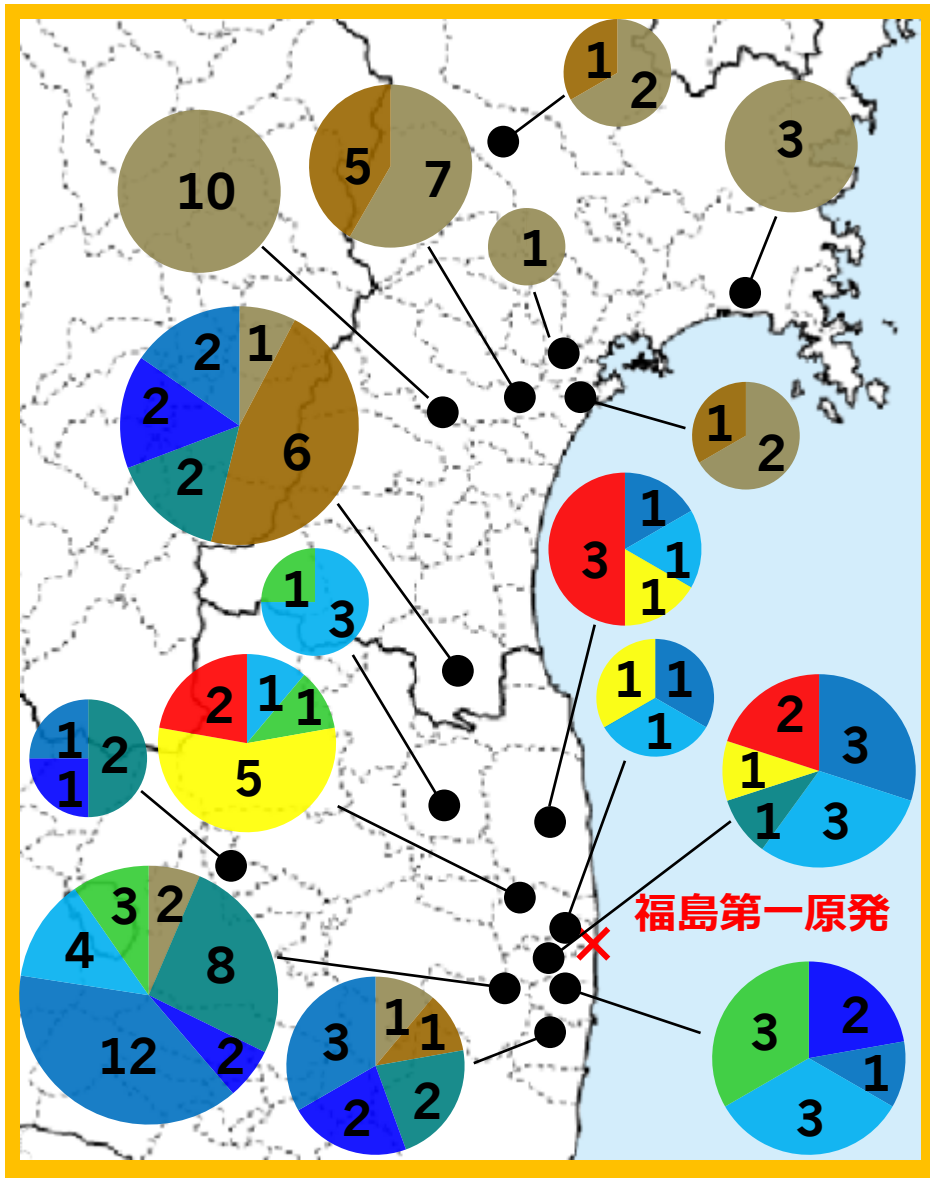
[2] H. Yamashiro et al., *Sci. Rep.*, **3**, 2850 (2013). [3] Y. Urushihara et al., *PLoS ONE*, **11** e0155069 (2016).

発表の目的

これまでの土壌全体の測定データに関する知見
可溶な ^{90}Sr 、 ^{137}Cs の状態
土壌中 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs の関係

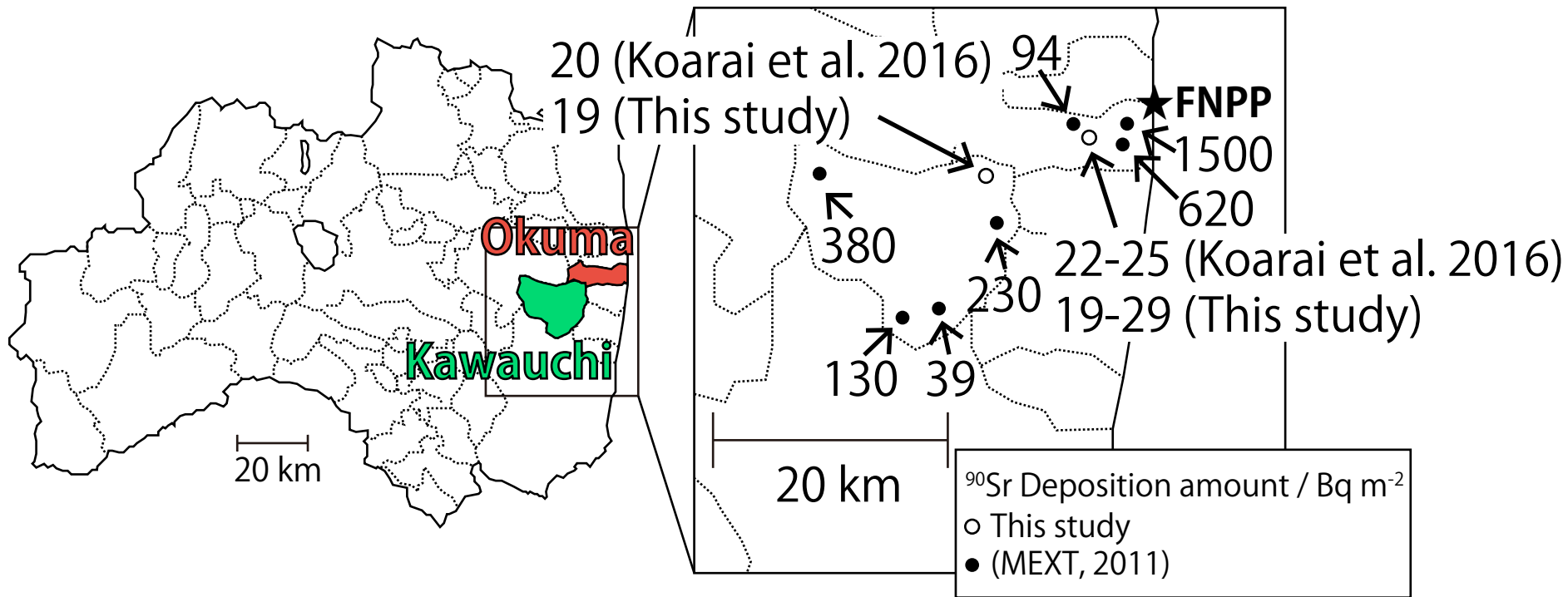
- 福島、宮城での分布
- 放射性Csの深度分布
- 土壌での ^{137}Cs の沈降
- 可溶な ^{90}Sr 、 ^{137}Cs
- ウシ歯と土壌中の関係

土壤汚染マップ (2011~2013年)



- 大部分の地点
2年経過しても大きな変化なし
- 川内村
除染による濃度低下
表面付近で急激な減少

Sr-90の分布



ウシ採取地の ^{90}Sr

傾向：大熊 > 川内
放射性Csと同じ傾向

文科省のデータに比べると低い値

ウシ：採取地以外からでも生息していた
土壌汚染と1対1対応するわけではない

参考

浪江ネズミ捕獲地

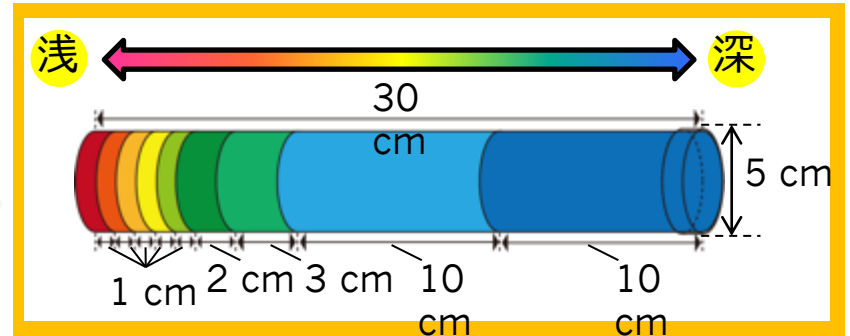
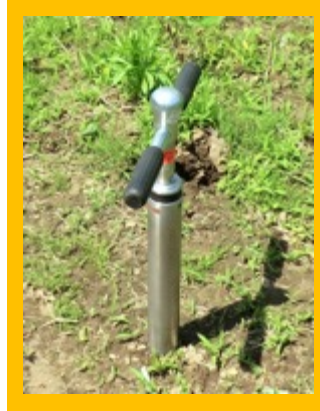
^{90}Sr : 42-3200 Bq m^{-2}

文科省 : 56-4800 Bq m^{-2}

コア試料の採取と測定

土壌の採取

採土器(DIK-110C)を用いて30 cm筒状のコア試料を採取

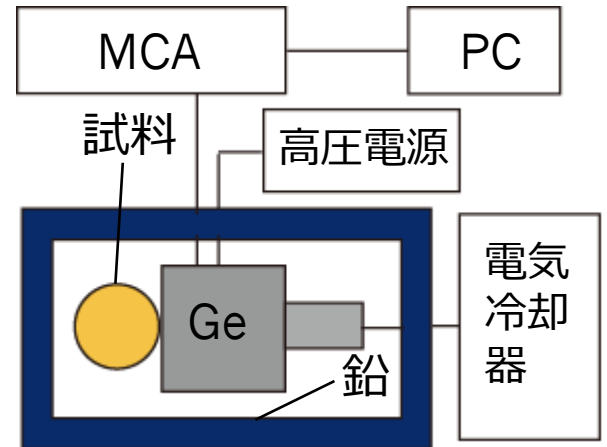
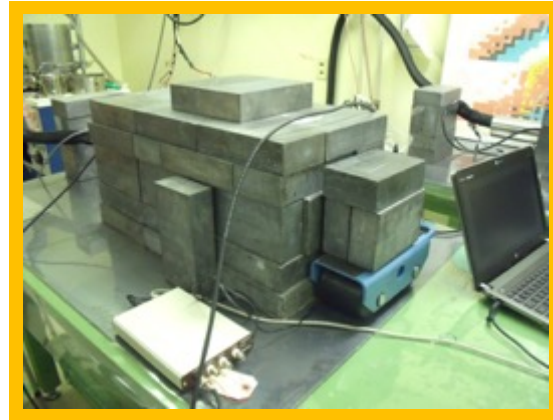


Ge半導体検出器



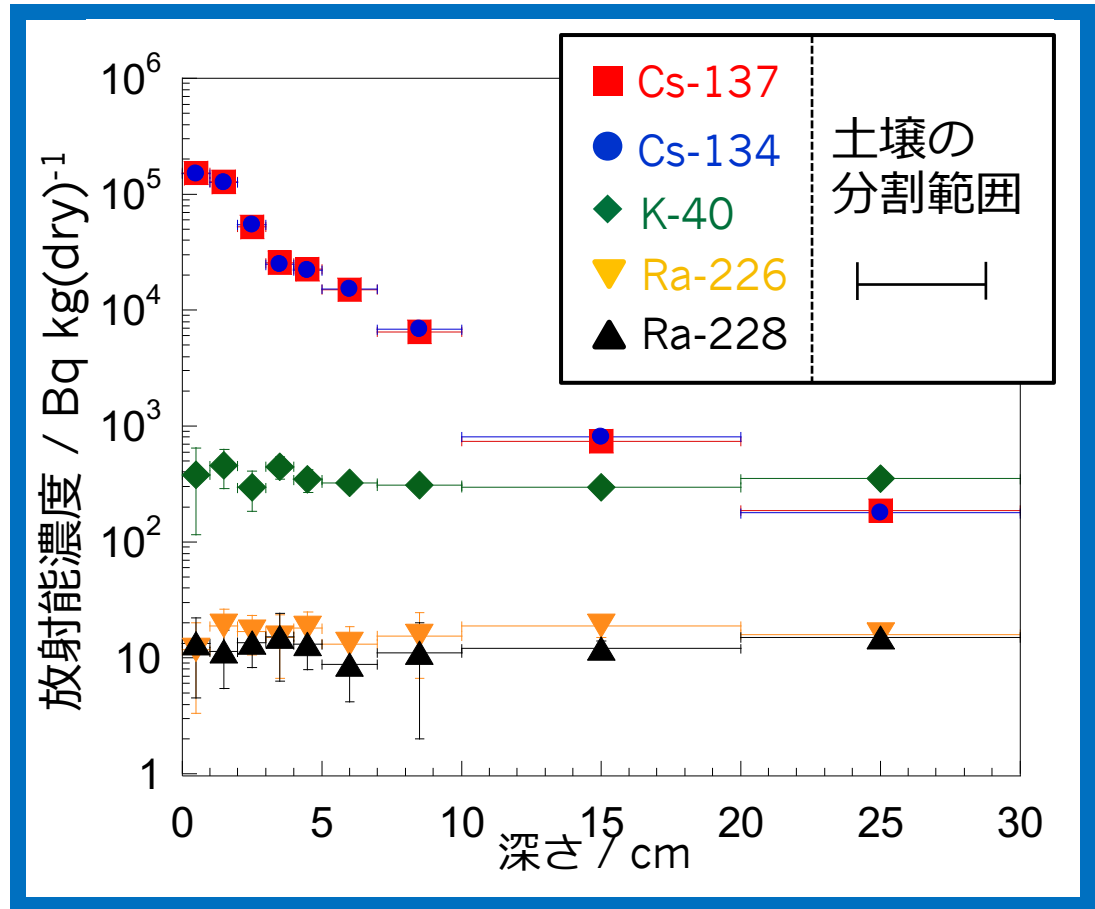
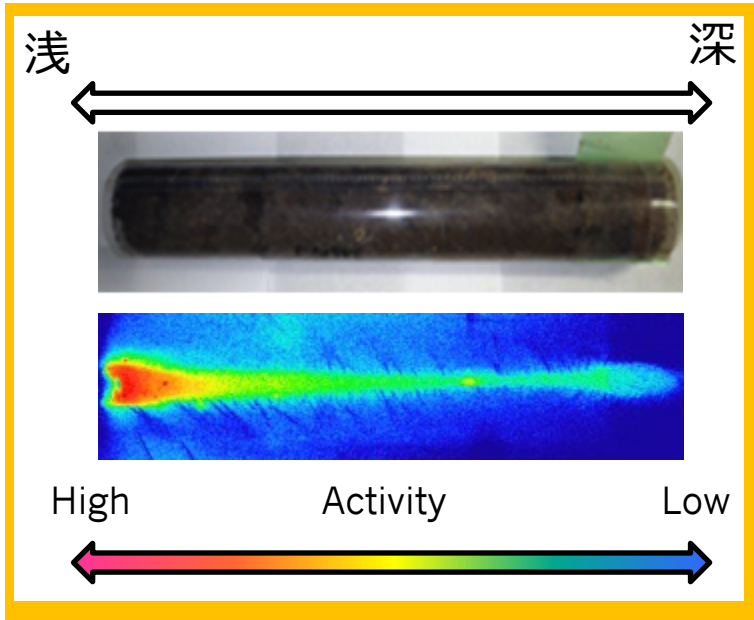
U8容器に詰める

測定



2013年採取土壤の放射性セシウムの深度分布

イメージングプレートを用いた放射性核種の分布の可視化



・ Cs-137, Cs-134

地表付近では指数関数的に減少

地表5 cm以内におよそ90%が存在

分布のおかしなところ（表面が低濃度）：除染済みの地点

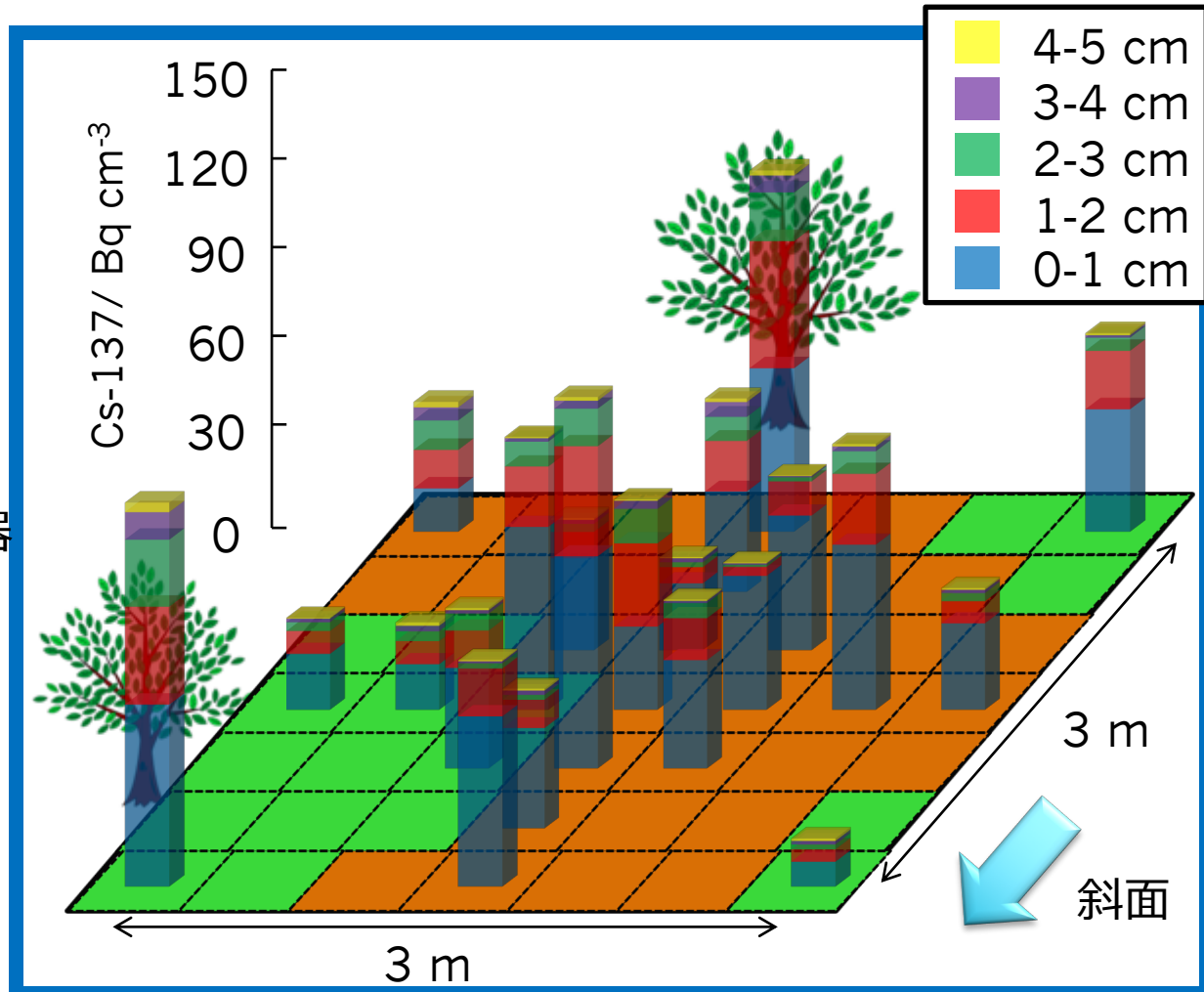
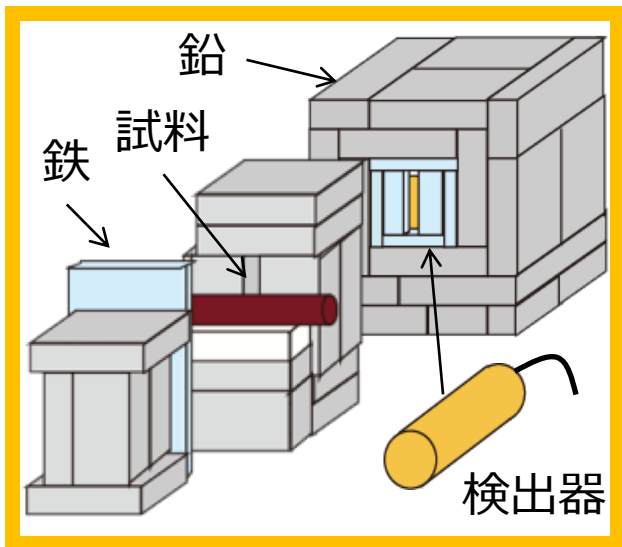
・ 天然の放射性核種(K-40, Ra-226, Ra-228)

深さに関わらず、ほぼ一定

森林中での深度分布



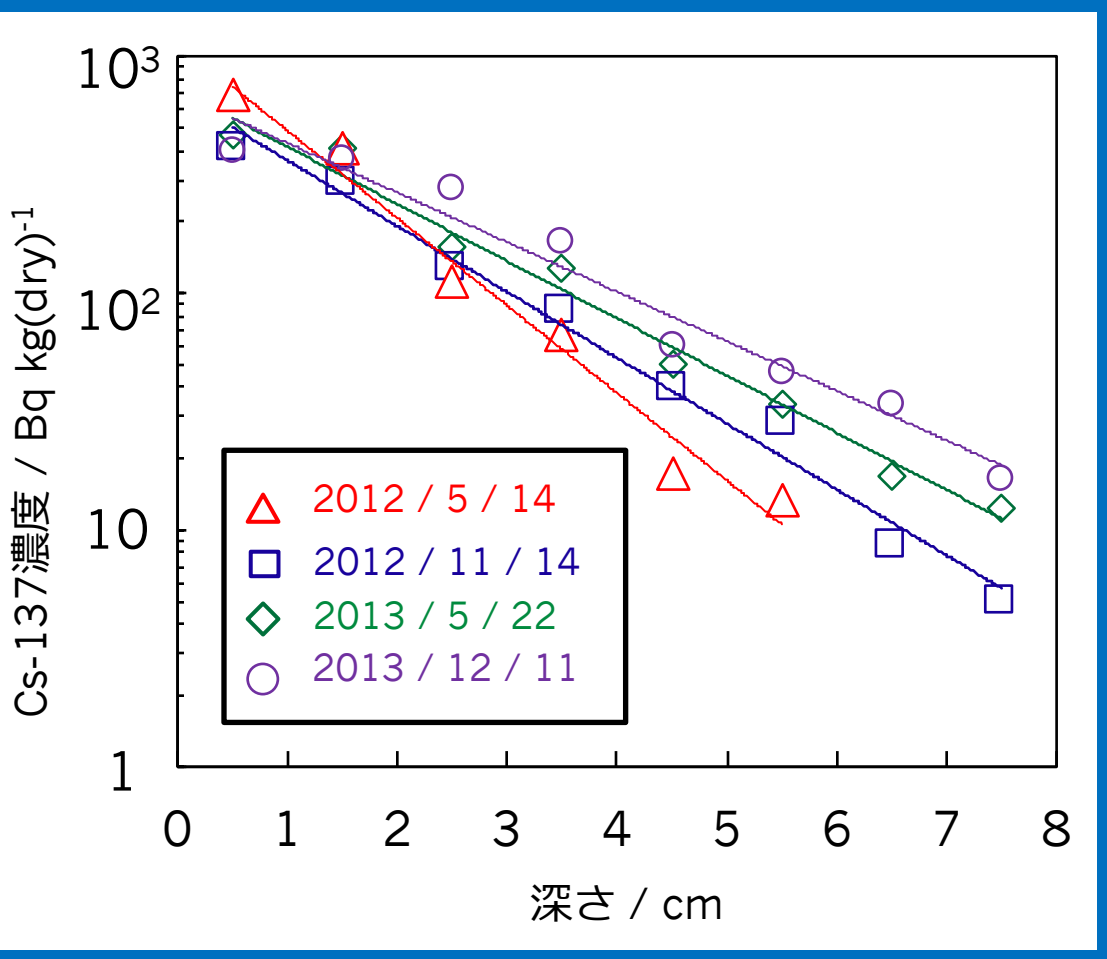
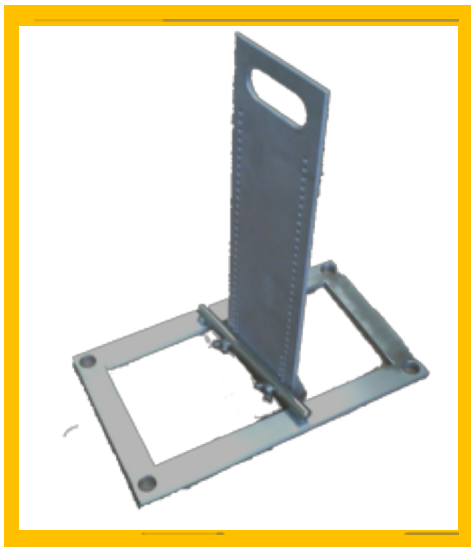
NaIシンチレーション検出器による土壌コア試料の測定



高濃度の場所：木の近く、リターの影響
下草生えていた場所（緑枠）：低濃度の傾向

深度分布の傾きから見た経時変化（東北大学キャンパス内）

スクレーパープレート



Cs-137の深度分布は下記の式で上手く表現できる
1)
$$C(x) = C(0) \cdot e^{-\alpha \cdot x}$$

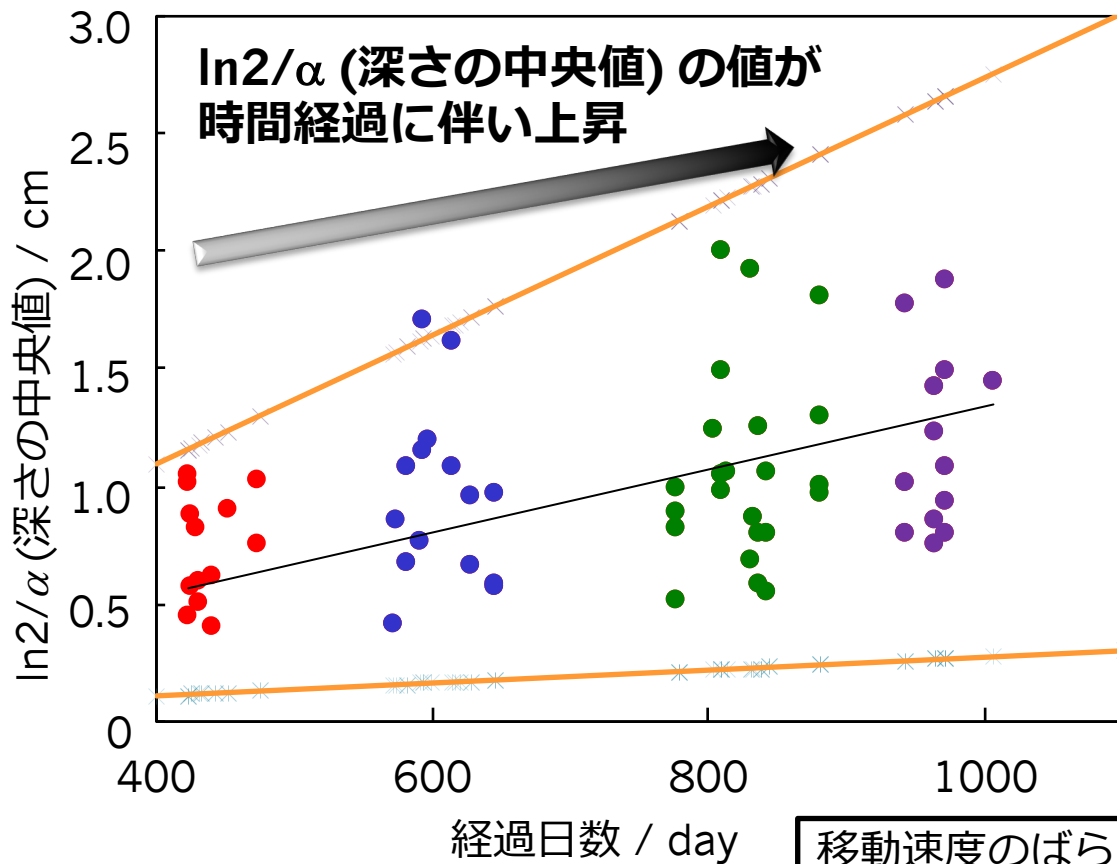
時間変化に伴い、傾き(α)が変化



Cs-137は時間経過とともに地中に移動

1) H. Kato et al., Journal of Environmental Radioactivity, 2012, 111, 59-64.

深さの中央値から見た経時変化



移動速度のばらつき
(チェルノブイリ事故)

中央値の算出

$$f(x) = \alpha \cdot e^{-\alpha \cdot x} \quad \dots(1)$$

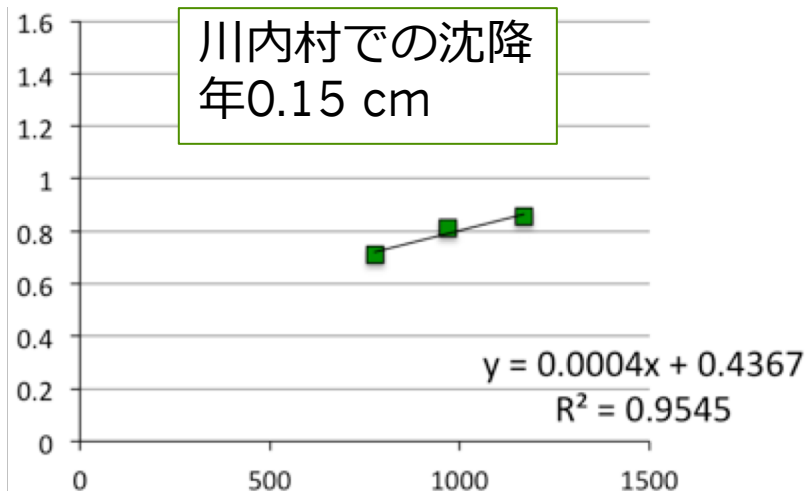
$$\int_0^m f(x) dx = \frac{1}{2} \quad \dots(2)$$

密度関数 $f(x)$ が指数分布に従うとき、中央値 m は $\ln 2 / \alpha$ で表される。

1年間でおよそ0.5 cm地中に移動
チェルノブイリと同様の移動

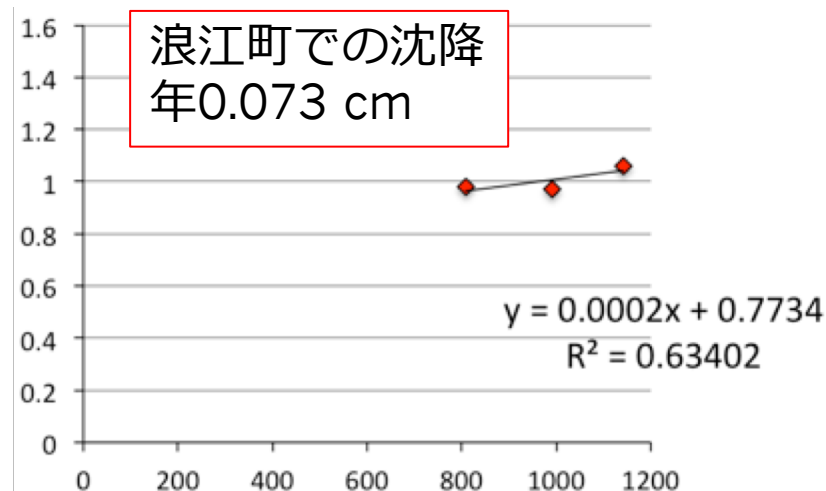
場所ごとに見たCs-137濃度中央値の経時変化（2012-2014年）

深さの中央値 / cm



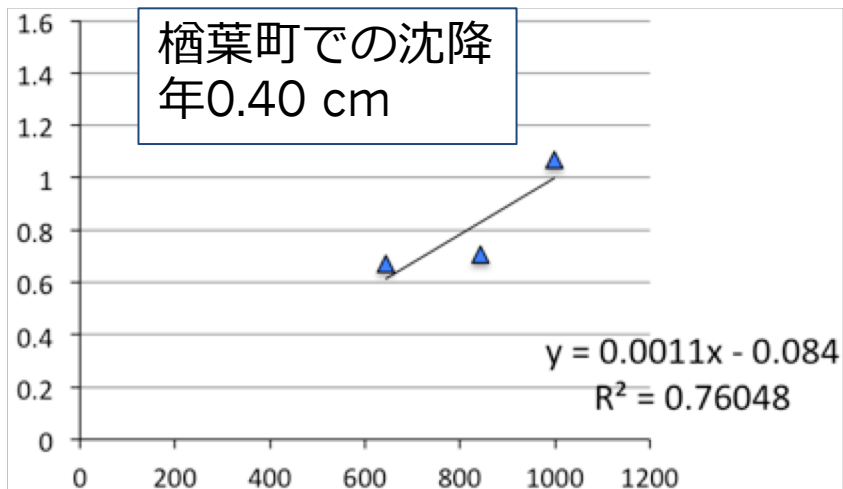
経過日数 / day

深さの中央値 / cm



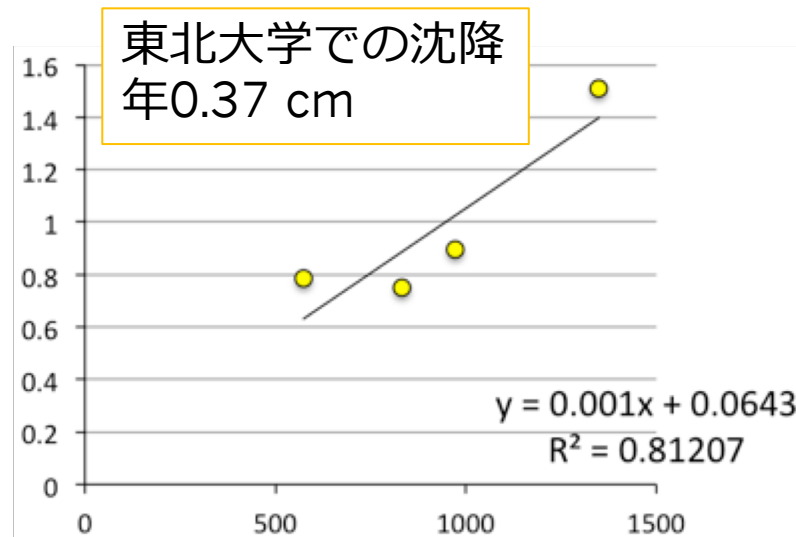
経過日数 / day

深さの中央値 / cm



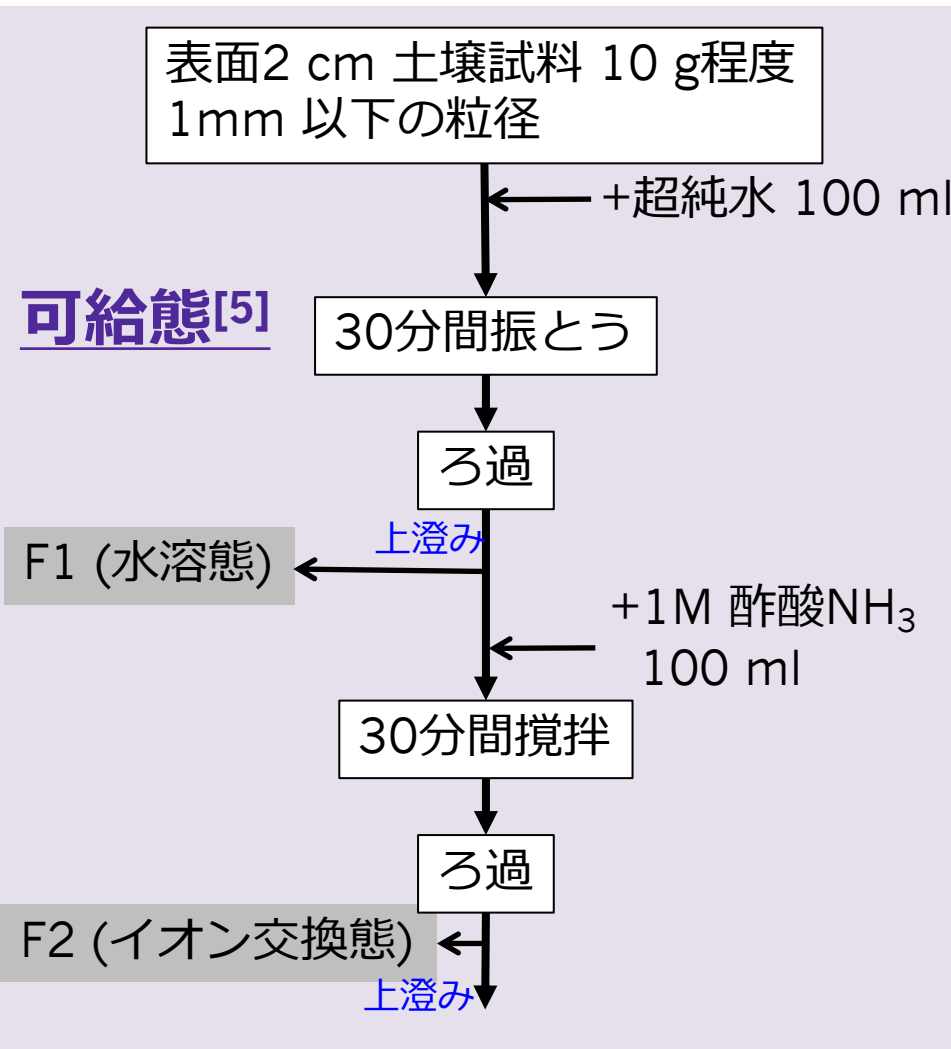
経過日数 / day

深さの中央値 / cm

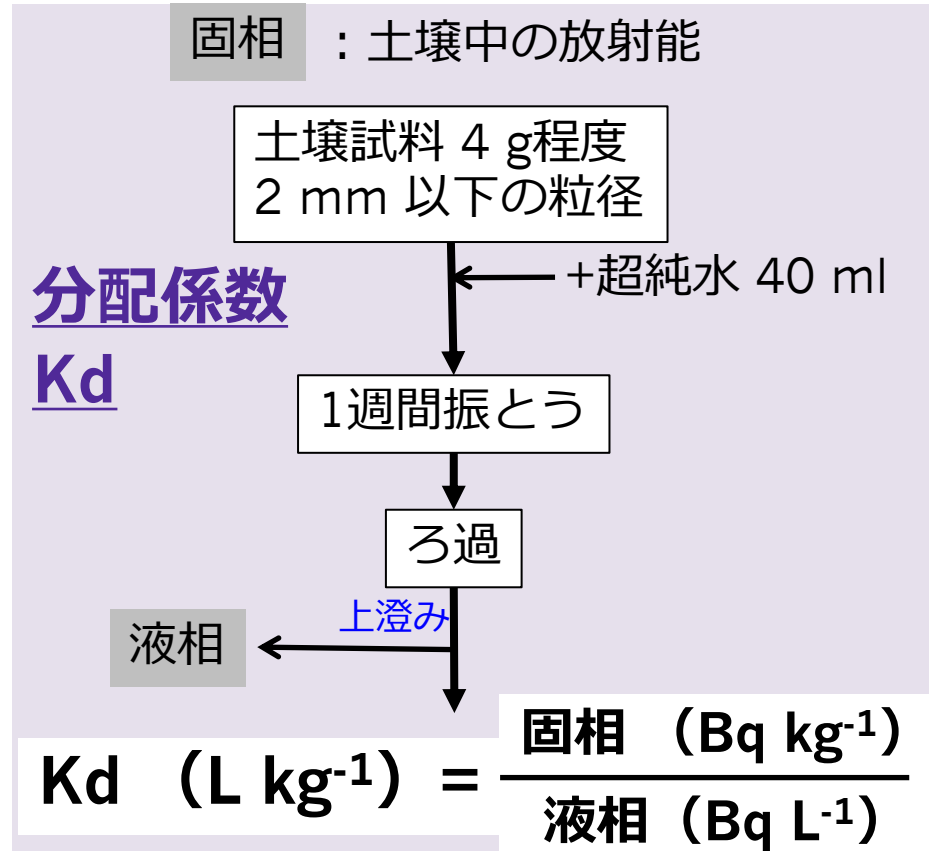


経過日数 / day

土壌中の可溶性成分の抽出



可給態中濃度：F1 + F2の合計
歯、土壌と比較



汚染土壌からのK_dの測定

通常のバッチ法[6, 7]と比較

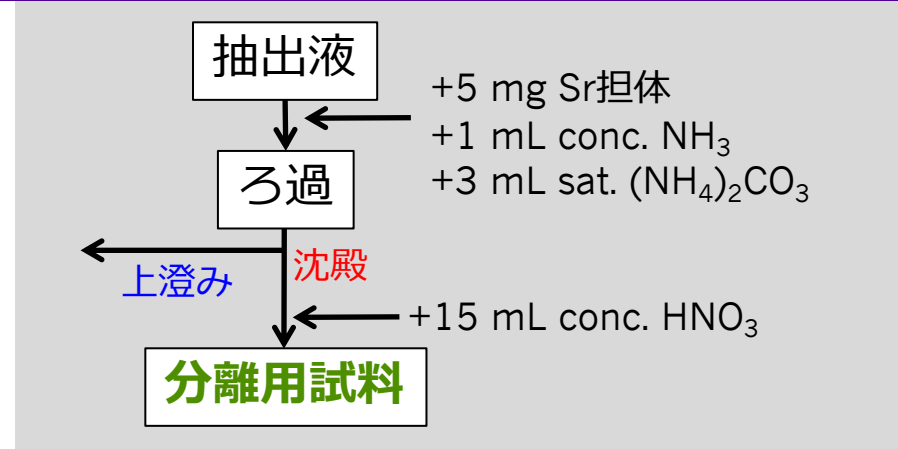
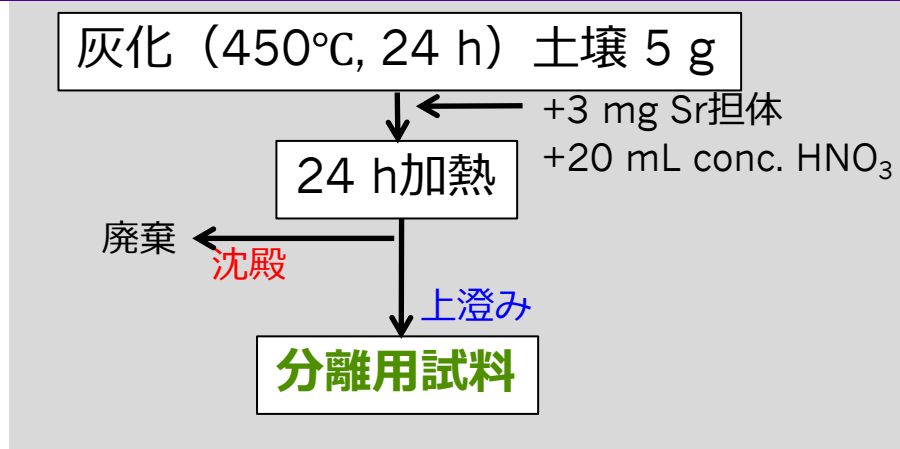
文献：トレーサー溶液を添加

本研究：環境中の核種をトレーサー

[5] S. V. Krouglov et al., *J. Environ. Radioact.* **38**, 59–76 (1998).

[6] IAEA, TRS-472. [7] N. K. Ishikawa et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **277**, 433-439 (2008).

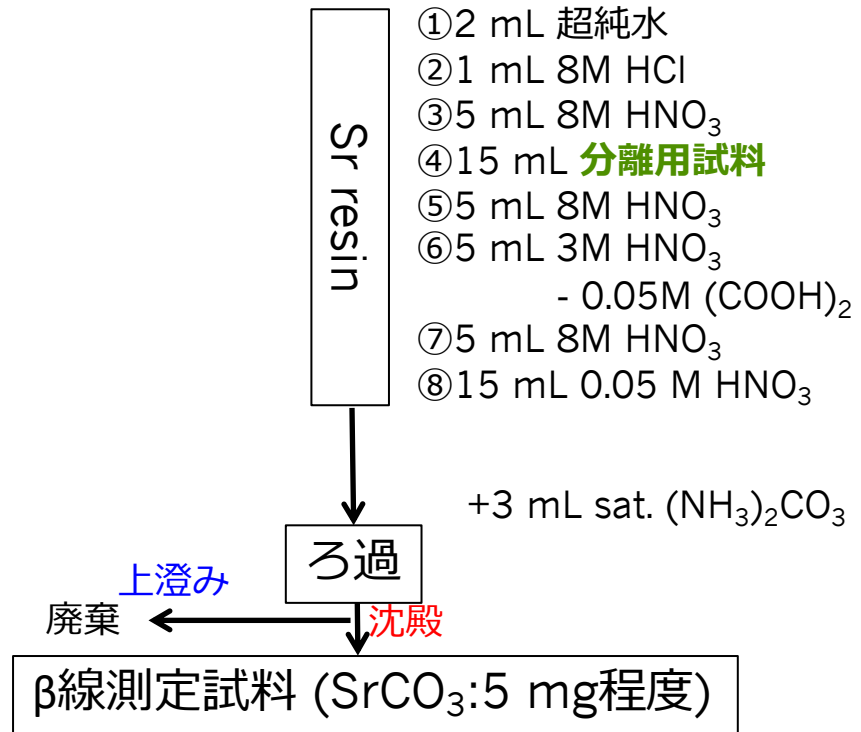
土壌・可溶成分中Srの化学分離[12, 13]



- **Sr resin** (Eichrom社製)
2 mLカートリッジ、真空フロー

- **分離法の改良**
使用試料の減量
カラム繰り返し使用

- **回収率**
50-80 % (土壌、n=26)
60-95 % (可溶成分、n=22)



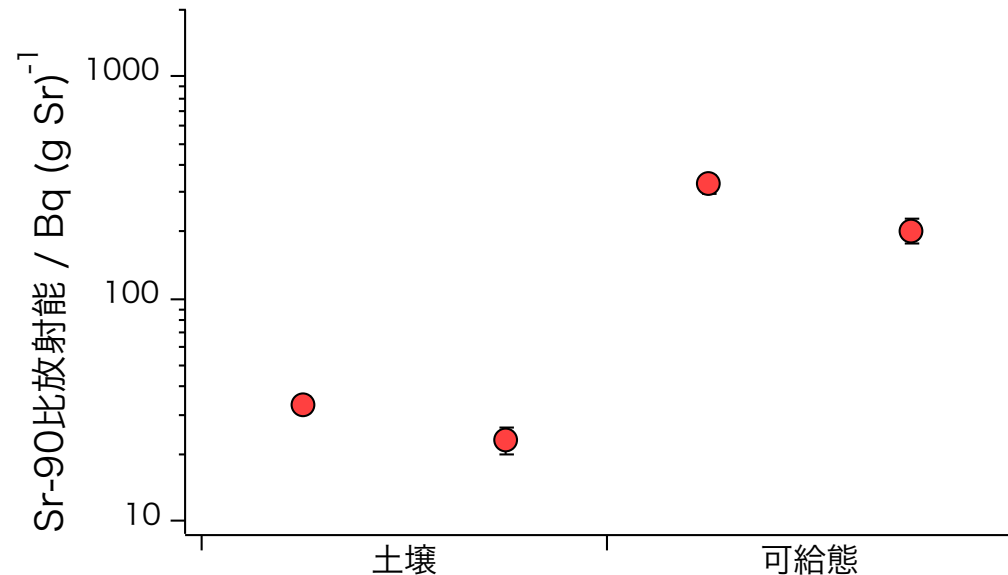
[12] Eichrom Technologies, 2014. Strontium-89 / 90 in Water.

[13] S. L. Maxwell et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **295**, 965-971 (2013).

土壤中の可溶性Sr-90

Kd (L kg⁻¹) の比較

	Sr-90 平均 (最大-最小)	安定Sr 平均 (最大-最小)
大熊 (本研究) (2011-2012)	81 (60-102) 事故由来Sr-90	6500 (4000-9000)
TRS-472 砂質 ^[6]	52 (0.4-6500) トレーサー実験	
日本 畑土 (2007) ^[7]	220 (60-640) トレーサー実験	



大熊町土壤中のSr-90比放射能

- Kd (Sr-90)
 - ・本研究 ≡ 文献 [6, 7]
 - ・Sr-90 < 安定Sr

● 比放射能
可給態 > 土壌

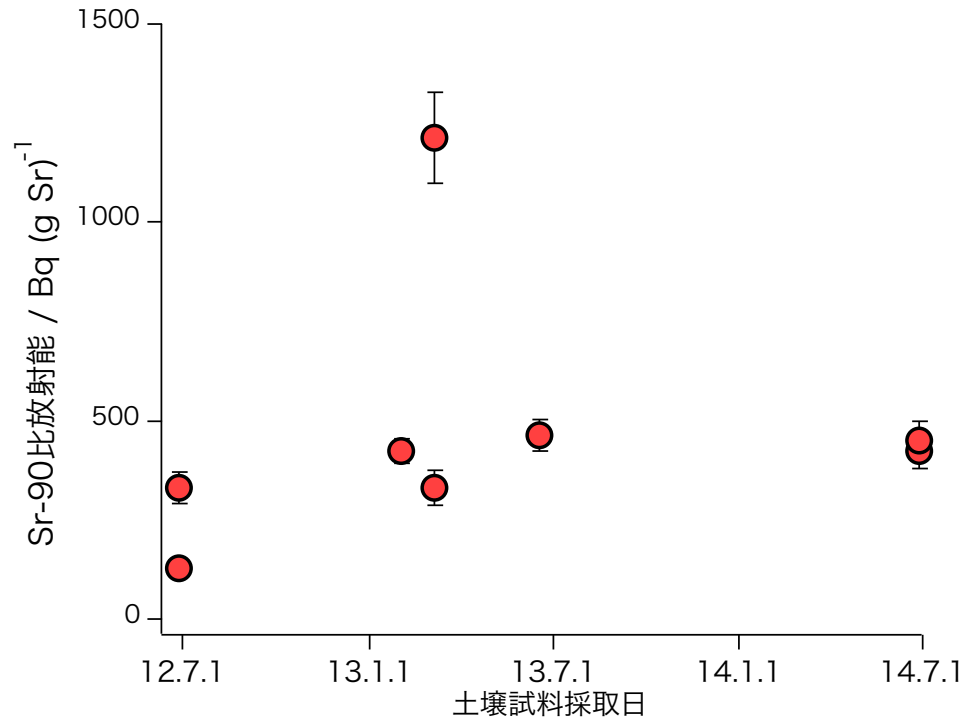
土壌粒子での存在状態

⁹⁰Sr : 表面のみ

安定Sr : 表面 + 内部

可溶成分粒子表面に存在

2012年以降、可給態中Sr-90の時間変化



可給態中Sr-90比放射能の時間変化

- 2012-14でほぼ一定
- 核燃料ほぼ放出なし

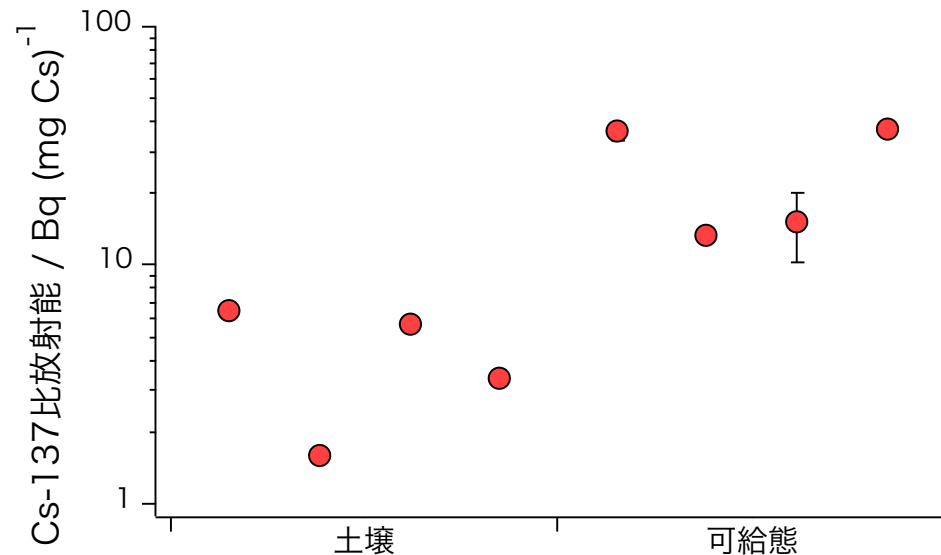


環境中でのSr-90の挙動変化なし

土壌中の可溶性Cs-137

Kd (L kg⁻¹) の比較

	Cs-137 平均 (最大-最小)	安定Cs 平均 (最大-最小)
大熊 (本研究) (2011-2012) 事故由来Cs-137	9200 (7100-13000)	16000 (8000-22000)
TRS-472 砂質 ^[6]	530 (9.6-35000) トレーサー実験	
日本、畑土 (2007) ^[7]	3900 (360-35730) トレーサー実験	



大熊町土壌中のCs-137比放射能

- Kd
 - ・本研究 > 文献 [6, 7]
 - 事故由来Cs-137 **鉱物に吸着**
 - ・Cs-137 < 安定Cs
- 比放射能：**可給態** > 土壌

土壌粒子での存在状態

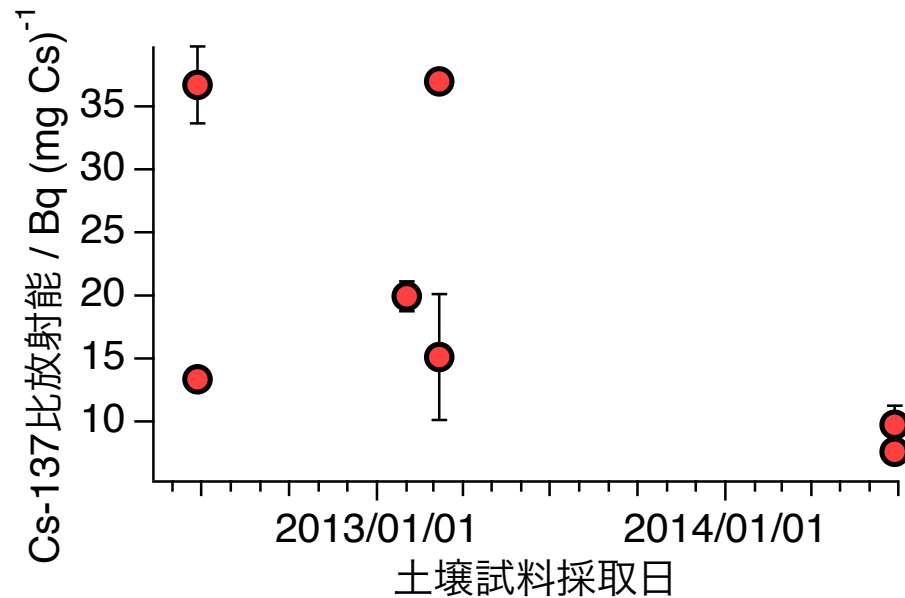
¹³⁷Cs: 表面のみ

安定Cs: 表面 + 内部

可溶成分：粒子表面に存在

[6] IAEA, TRS-472. [7] N. K. Ishikawa et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **277**, 433-439 (2008).

大熊町、可給態中Cs-137の時間変化



可給態中Cs-137比放射能の時間変化

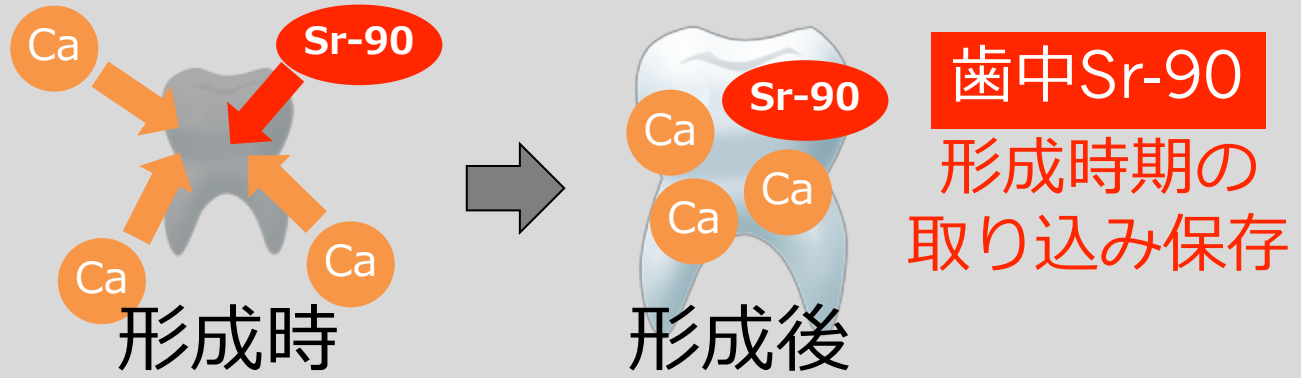
事故から数年で比放射能減少（鉱物への吸着による）



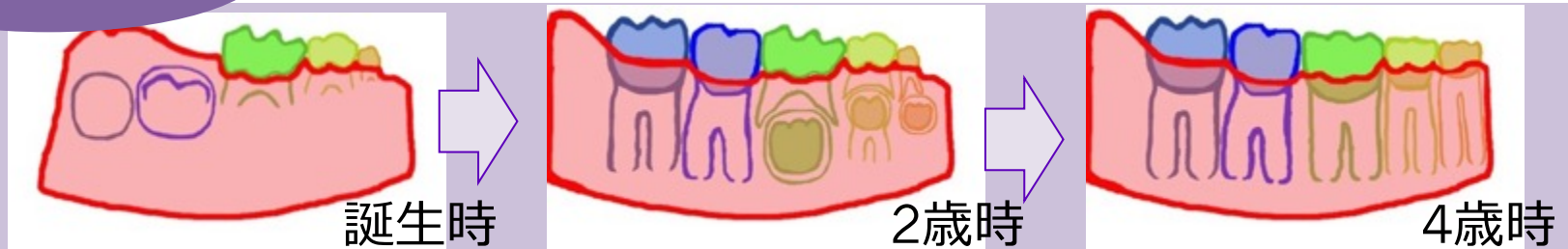
Ca-137の移行：比放射能の変化を考慮すべき

歯ごととSr-90、Cs-137の測定

過去の研究^[3]



東北大の測定



ウシ歯の形成時期^[4] → 歯ごとに異なる形成時期



歯毎に異なるSr-90取り込み

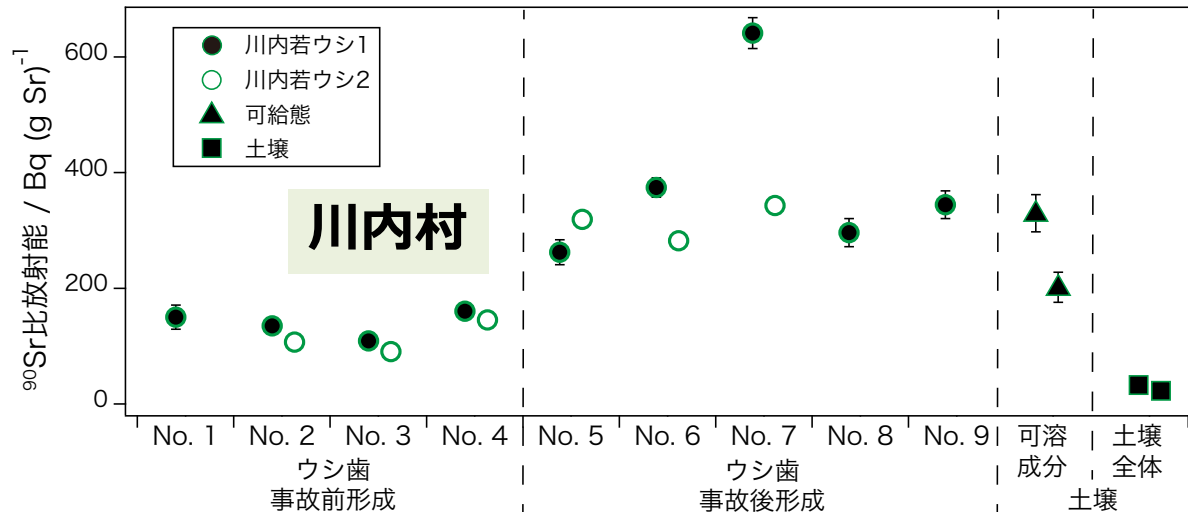
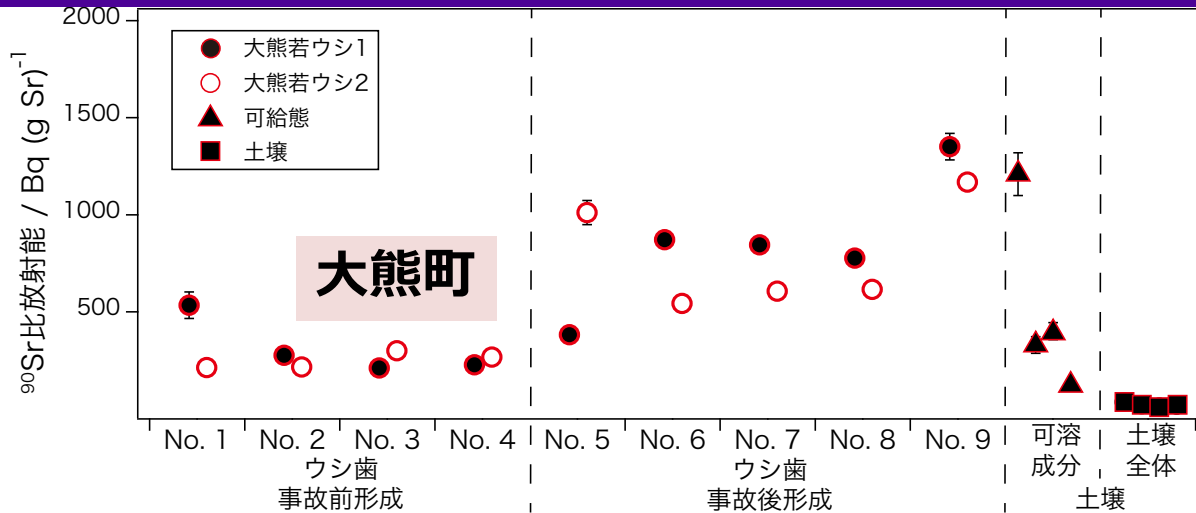
歯1本1本のSr-90の比較
Sr-90取り込みの時間変化^[2]

Cs-137の歯への取り込み
形成時 + 形成後

[2] K. Koarai et al., *Sci. Rep.*, **6**, 24077 (2016).

[3] P. Froidevaux et al., *Sci. Tot. Environ.*, **367**, 596-605 (2006). [4] B.BROWN et al., *Am. J. Vet. Res.*, **21**, 7-34 (1960).

歯と環境中の⁹⁰Sr比放射能の比較



比放射能の比較
可溶成分 > 土

↓

土壌粒子での存在状態
⁹⁰Sr : 表面のみ
 安定Sr : 表面 + 内部

可溶成分
粒子表面に存在

比放射能の比較
歯 (事故後形成)
 ≒ 可溶成分

歯中⁹⁰Sr
 形成時期に取り込み

歯 : 形成時期の⁹⁰Sr取り込み平均化
1本ごとに異なる形成時期

歯 : 形成時期の可溶成分の汚染を平均化

まとめ

- **福島、宮城での分布**

放射性Cs：事故後2年で大きな変化無し
除染された場合は濃度急減

^{90}Sr ：文科省調査と同様な分布

- **深度分布**

放射性Csの**5 cm 以内に9割以上存在**
森林内ではリターの影響あり

- **土壌での ^{137}Cs の沈降**

年間0.5 cm以内で沈んでいた
チェルノブイリと同程度

- **可溶な ^{90}Sr 、 ^{137}Cs**

^{90}Sr ：土壌粒子**表面に分布**、**沈着後の状態に時間変化なし**

^{137}Cs ：土壌粒子**表面に分布**、**次第に鉱物に吸着**

- **ウシ歯と環境中の関係**

^{90}Sr ：形成時期のウシの取り込んだ比放射能を平均
≒可溶性成分を平均

^{137}Cs ：取り込んだ植物の汚染を平均

歯中Srの化学分離

化学分離の順番

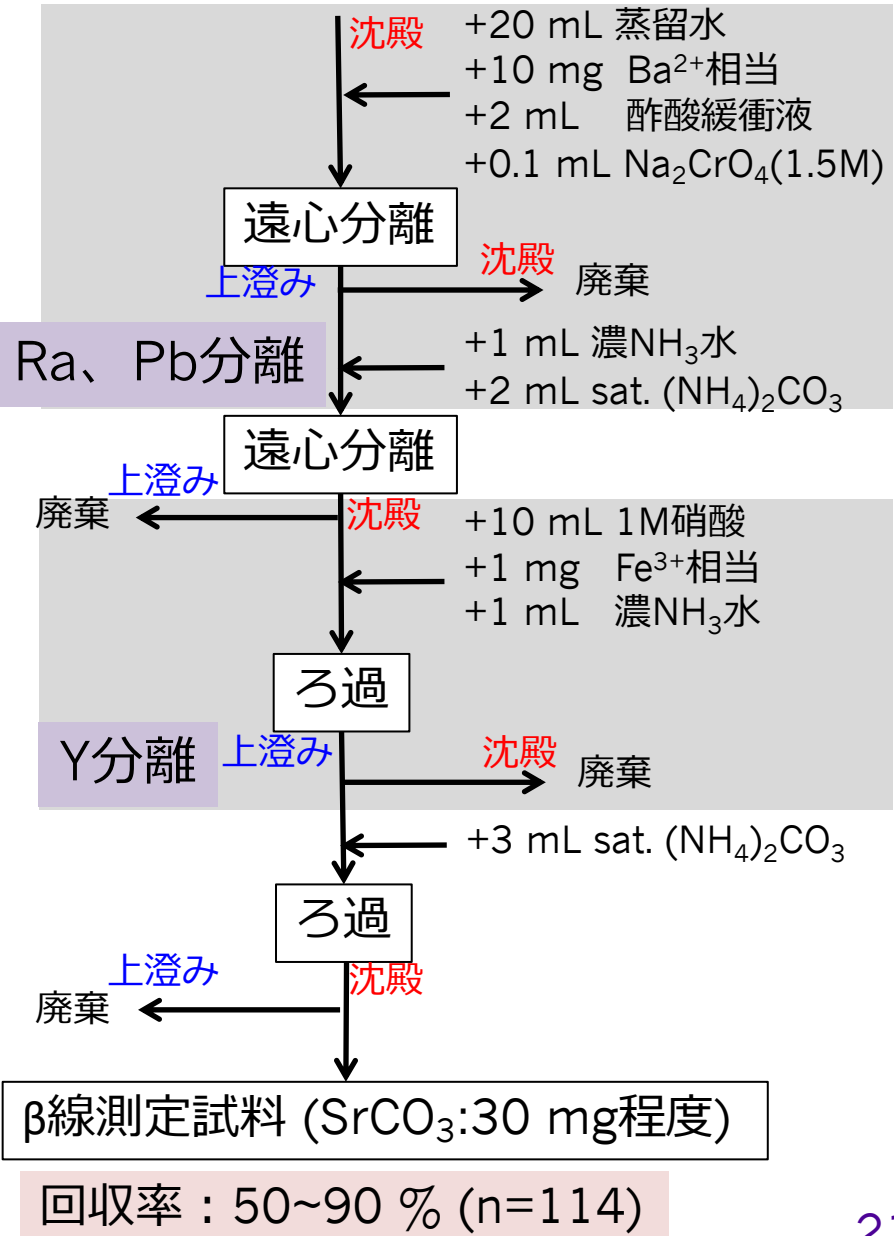
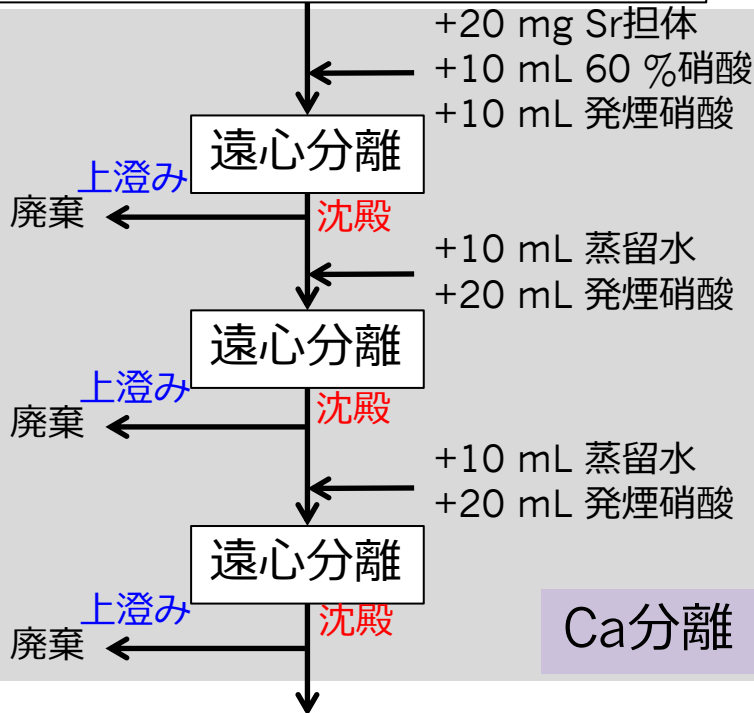
Caの交換量の多い
発煙硝酸法

Ca分離

Ra、Pb分離

Y分離

灰化 (450 °C, 12 h) した歯1~2 g



Sr-90のβ線測定

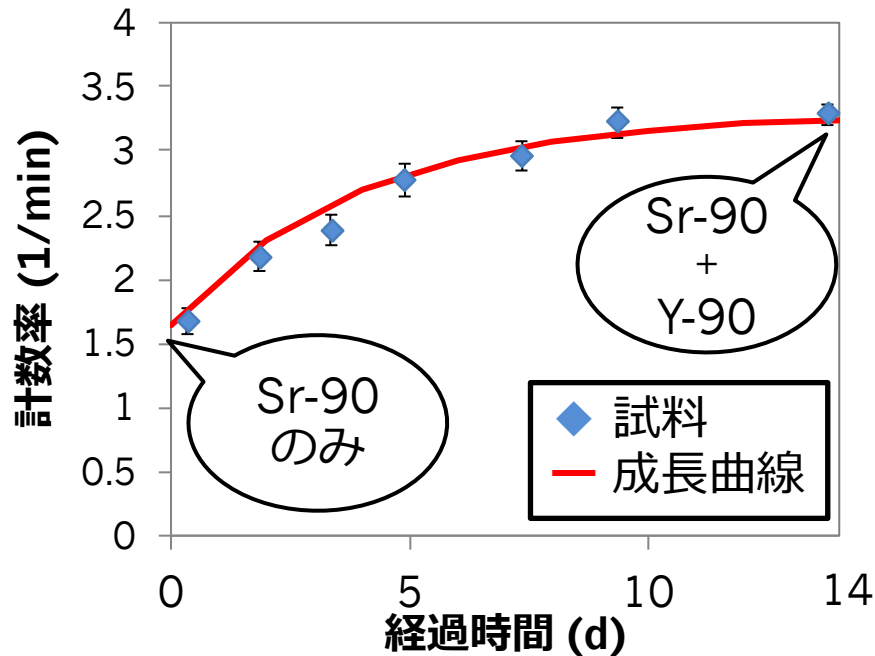


検出器

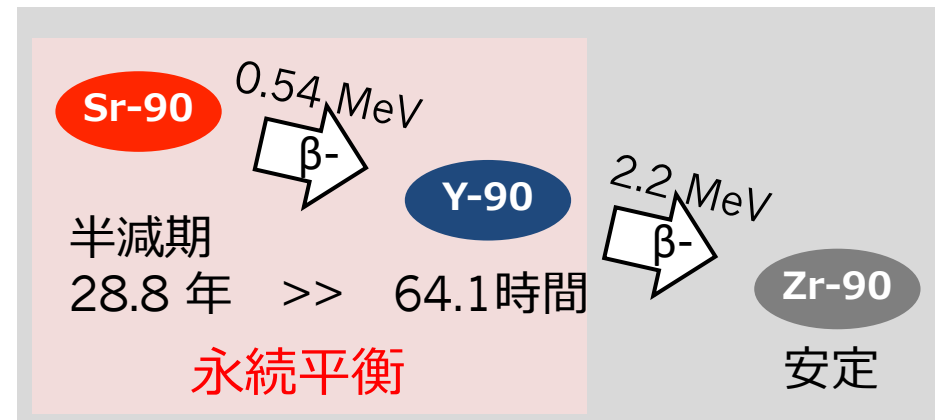
2πガスフロー検出器（低BG）
検出効率：26 %（標準線源50 Bq）

測定

一点の測定：3～12 時間
2 週間繰り返し測定
→Y-90の成長曲線



Y-90の成長の様子

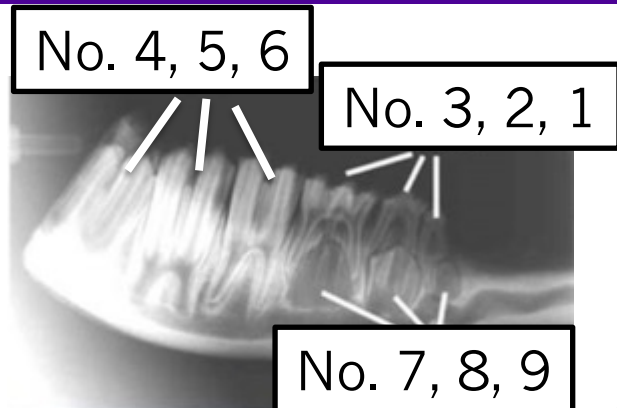


Sr-90の壊変系列

補正

試料中でのβ線の自己吸収

形成時期の異なる歯の比較

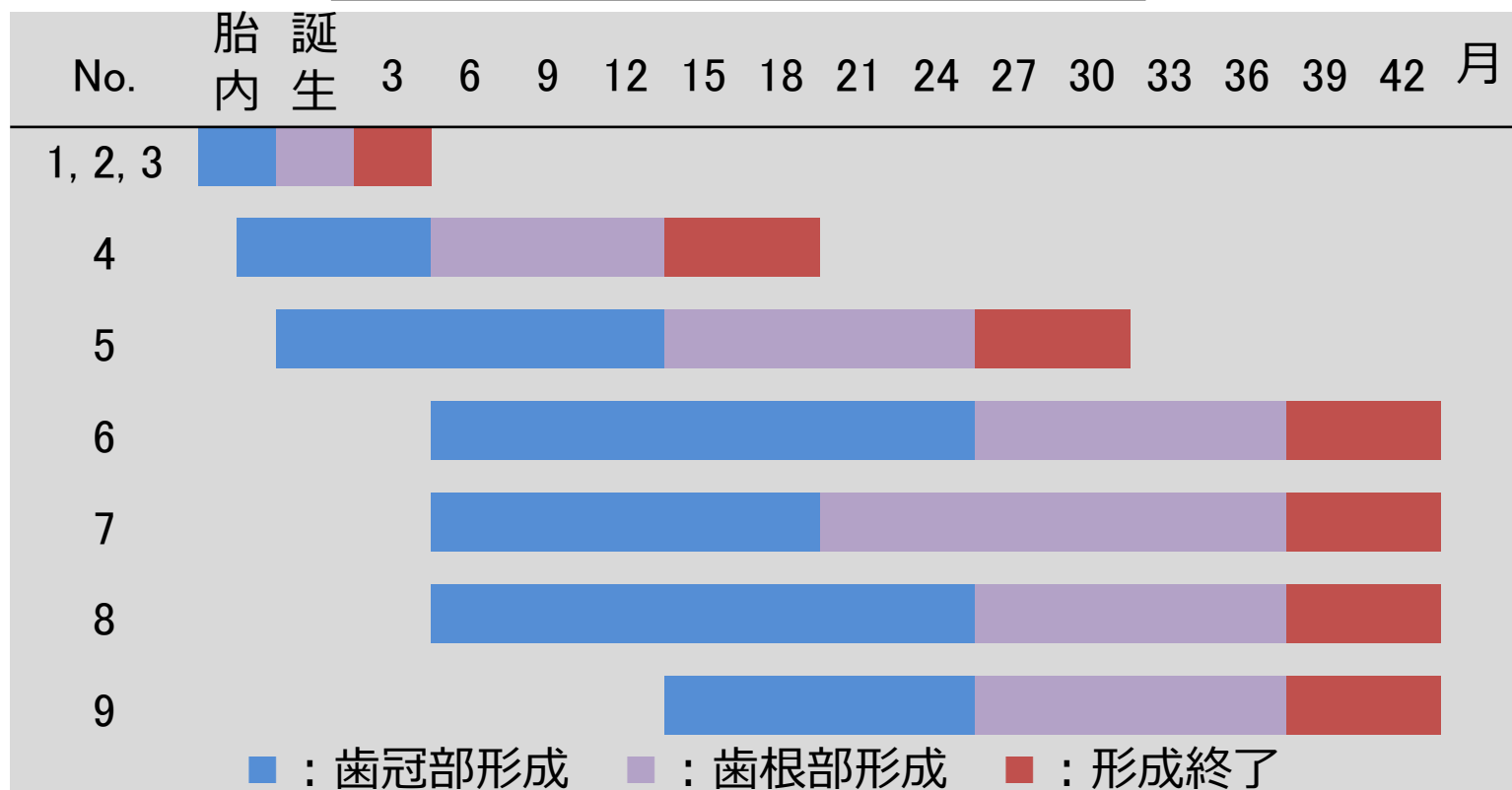


異なる形成時期の歯の測定

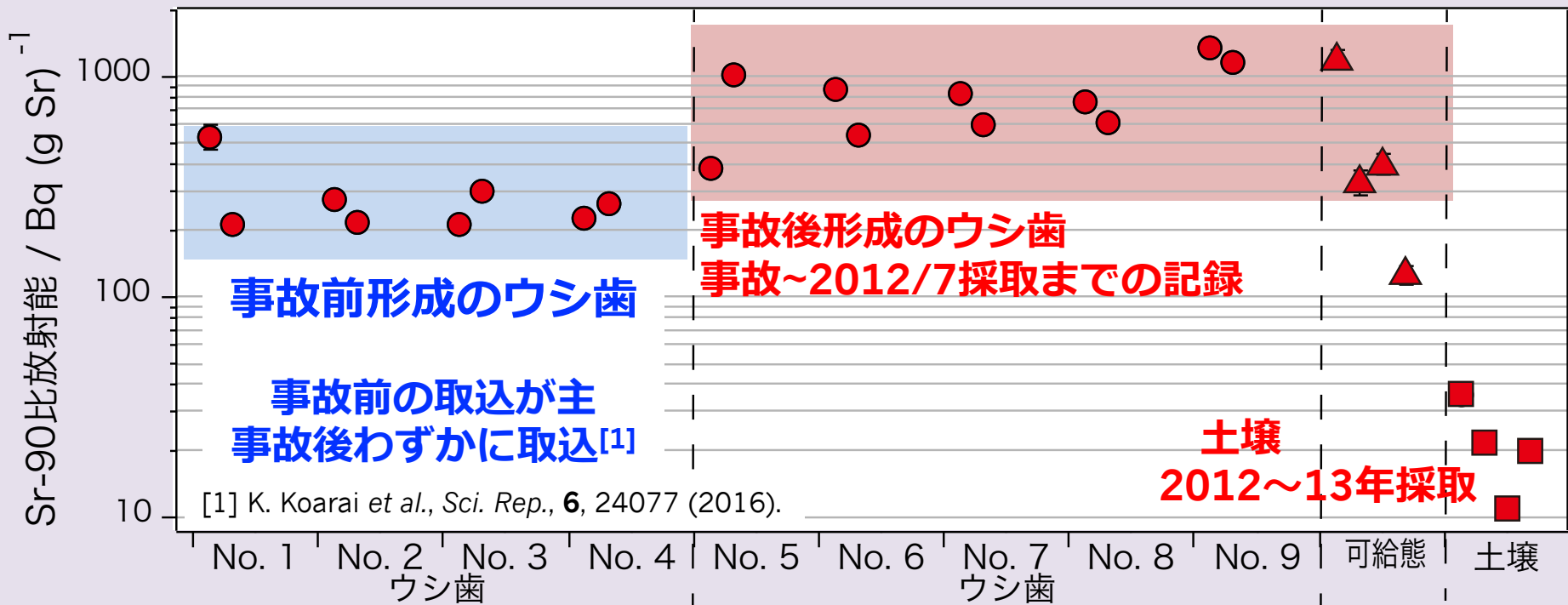


取り込みの時間変化

牛の下顎骨臼歯の形成時期^[6]



[6] B.BROWN et al., *Am. J. Vet. Res.*, **21** (1960), 7-34.



比放射能の関係

歯（事故後形成） ≒ 可給態 > 土

↑
形成時期に取り込み

↑
植物の移行に関係



歯：形成時期の可給態の汚染指標（植物の汚染も示唆）

比放射能が移行経路で一定と仮定...

歯から植物のSr-90濃度推定

事故後形成歯、比放射能

平均 810 Bq (g Sr)⁻¹

推定

試料量数g
直接測定困難

植物、Sr-90濃度

18 Bq kg⁻¹

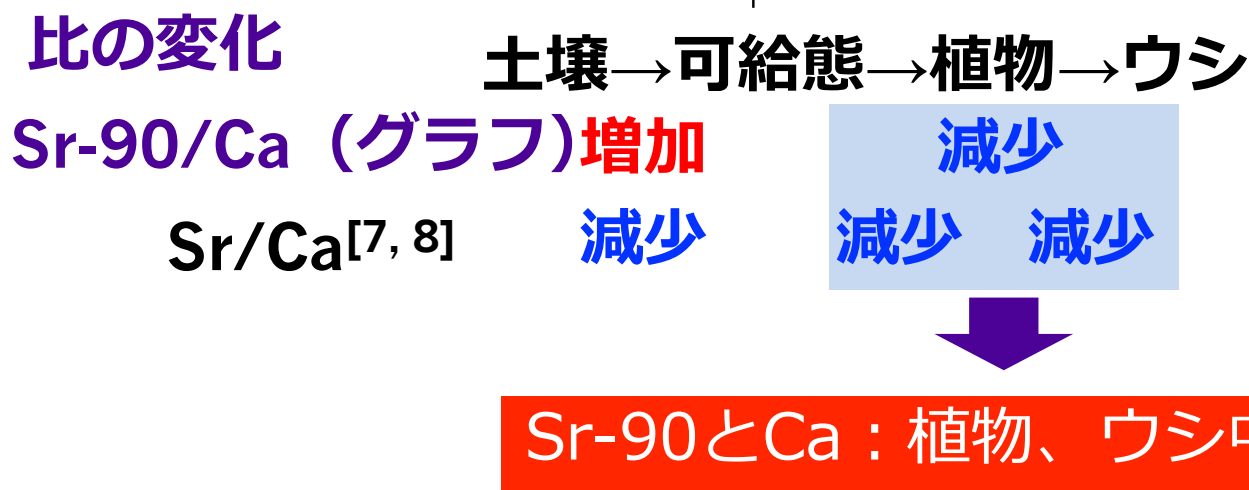
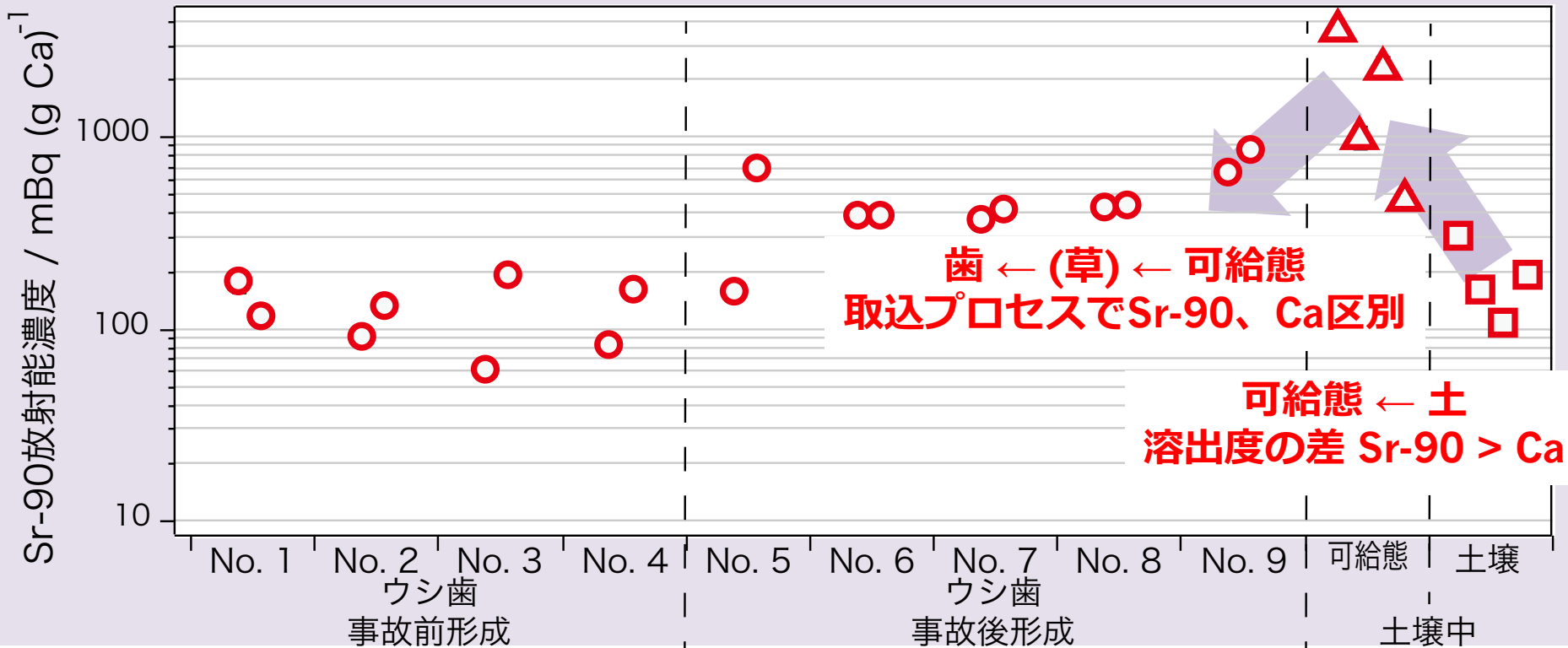
植物、安定Sr濃度

平均 22 ppm

Sr-90のTF（土壌→植物）の比較

大熊、本研究（推定値）	9.4
TRS-472、牧草、砂質 ^[14]	1.1
日本、葉物野菜 ^[16]	0.2-0.5

大熊（2012年） > 文献値（平衡状態）
Sr-90：採取当時は植物に移行しやすかった



[7] K. Koarai et al., *J. Environ. Radioact.*, **183**, 1-6 (2018).
 [8] S. Peek et al., *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **95**, 36-52 (2012).

まとめ

本研究の目的

環境中からウシ歯へのSr-90の移行挙動の解明

★歯ごとの測定

★比放射能 (Sr-90/安定Sr) 、 Sr-90/Caの比較

● ウシのSr-90取込履歴

事故前形成の歯：形成後にわずかに取込

事故後形成の歯：個体ごとの取込履歴 → 環境との比較

● 土壌 → 可給態 (→植物) での挙動

比放射能、Sr-90/Ca：可給態 > 土壌

TF (土壌→植物)：福島 (推定値) > 文献値 (平衡状態)

FNPP事故由来Sr-90は溶出・移行しやすい状態

● 可給態 → ウシ歯 での挙動

比放射能：変化無し → 歯が可給態、植物の汚染指標

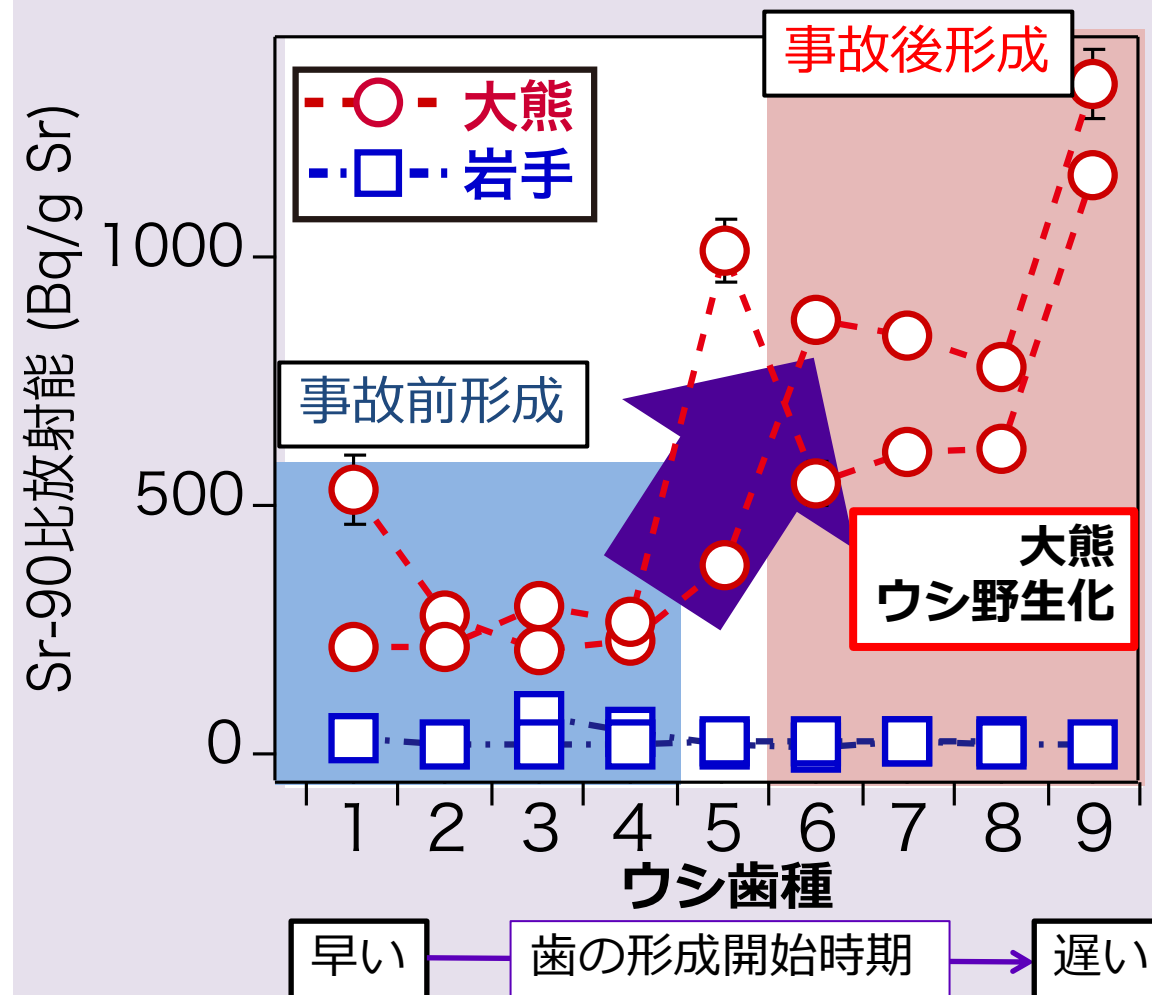
Sr-90/Ca：減少 → Sr-90とCaは生体に区別される

今後：FNPP事故由来Sr-90がいつ平衡状態になるか？

謝辞：ICP-AES測定：東北大巨体分子解析センター 中野 洋子様

ICP-MS測定：東北大工学部技術部 中野 陽子様

形成時期ごとのSr-90の取り込み記録



[1] K. Koarai et al., Sci. Rep., 6, 24077 (2016).

大熊
 事故前形成 (No.1-4)
 → 低比放射能

↓ 事故による汚染

事故後形成 (No.6-9)
 → 高比放射能

↓

事故後汚染の指標？

岩手 (コントロール)
 非汚染地域 → 比放射能一定

チェルノブイリのデータ[6]

TABLE 2

Speciation of Radionuclides in Sod Podzolic Soil in 1987, Mean±SD (% From Total Content in Soil)

Fraction	^{144}Ce	^{137}Cs	^{106}Ru	^{90}Sr
F1	0.03±0.04	0.16±0.03	0.1±0.1	0.8±0.2
F2	0.14±0.04	2.2±0.3	0.4±0.2	12.3±5.2
F3	20.1±4.4	10.2±1.6	3.5±0.6	16.8±5.6
F4	3.6±1.1	59.1±4.4	9.9±1.8	70.1±9.8
F5	87.5±24.8	27.9±2.0	81.6±13.8	
Recovery (%)	111.4	99.6	95.5	

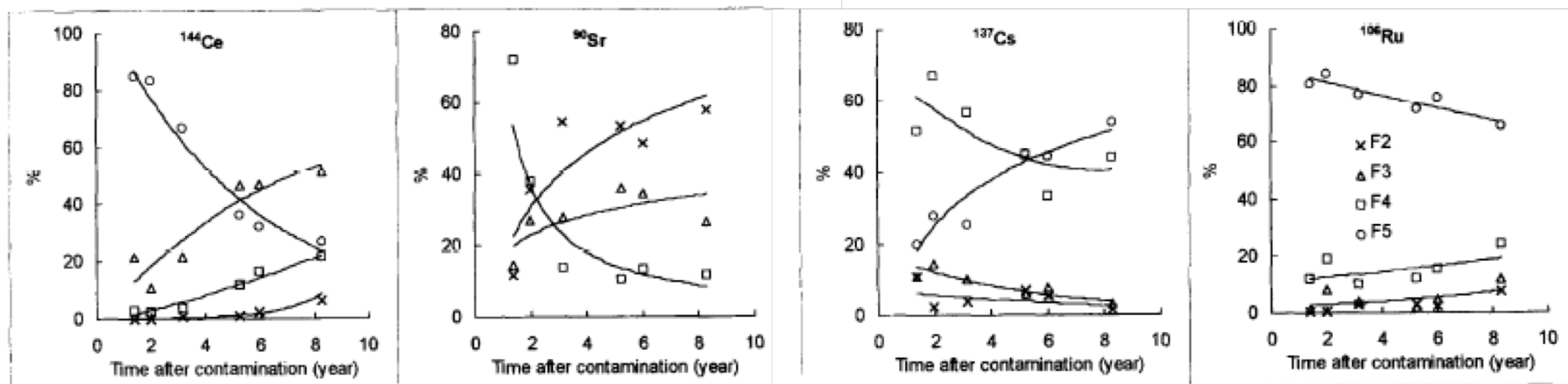
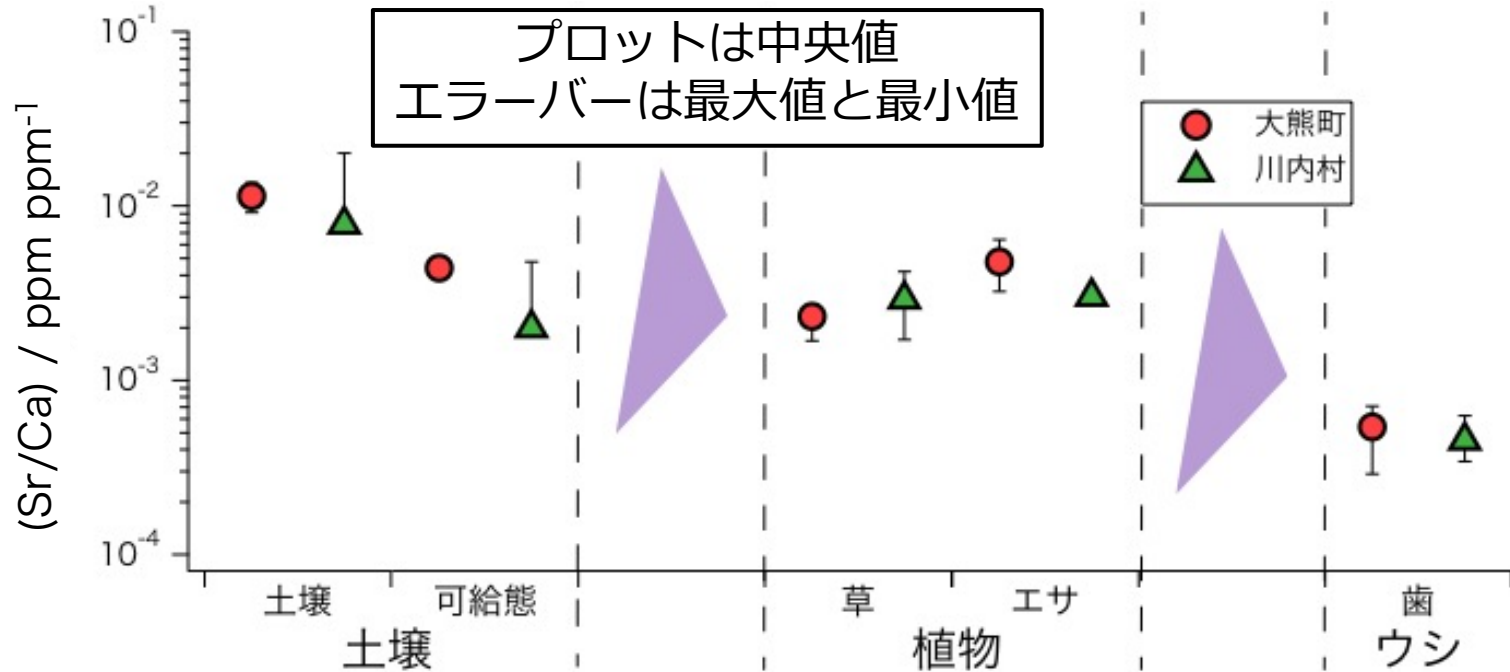


Fig. 2. Changes in the relative importance of various radionuclide fractions as a function of time after soil contamination. Fractions: (F2): exchangeable; (F3): extracted by diluted acid; (F4): removed from soil by strong acid; (F5): residual.

安定SrとCaの変化：土壌 → 植物、植物 → 歯



Sr/Caの変化

「土壌 → 植物」「植物 → 歯」と移行する際に比が減少



Sr-90の環境中での移行
Caと弁別されながら移行

セッション 1

「放出された放射性物質の多面的分析」

粒子中のSr分析の結果

大阪大学大学院 理学研究科

五十嵐 淳哉

粒子中のSr分析の結果

2018年12月21日

専門研究会「福島原発事故で放出された放射性物質の多面的分析」
@京大複合研

研究背景

2011年3月に発生した東京電力福島第一原子力発電所の事故により
環境中に大量の放射性物質が放出
放射性Csを含む不溶性粒子

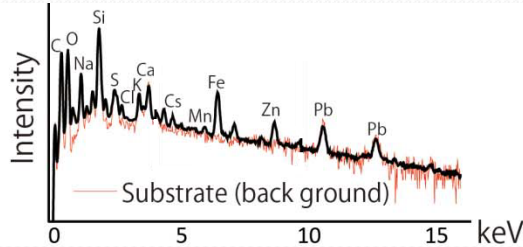
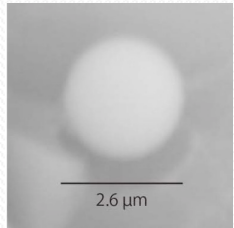
- ・SiO₂を主成分とし、放射性Csが濃集した粒子
- ・原子炉から直接放出
- ・水や酸に不溶であることから事故時の状態を保持

→ 事故時の炉内環境解明へ

これまでに少なくとも2種類のタイプの不溶性粒子の存在が指摘

タイプA

Adachi, K. et al., Sci. Rep. (2013) 3, 2554.

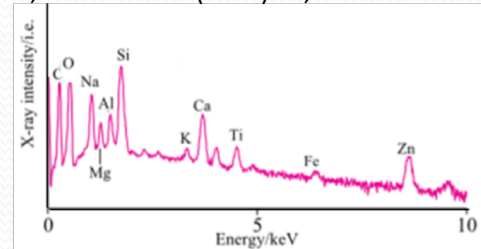
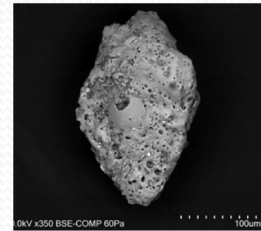


タイプAのSEM像(左)とEDS分析結果(右)

- ・球形状
- ・粒径数 μm
- ・放射性Csが数 Bq含まれる
- ・高比放射能で元素分布は均質
- ・Unit2 or 3由来 ($^{134}\text{Cs} / ^{137}\text{Cs} \cong 1.0$)

タイプB

Y. Satou et al., Geochem. J. (2018) 52, 0514



タイプBのSEM像(左)とEDS分析結果(右)

- ・いびつな形状
- ・粒径数十～数百 μm
- ・放射性Csが数十～数千 Bq含まれる
- ・低比放射能で元素分布は不均質
- ・Unit1由来 ($^{134}\text{Cs} / ^{137}\text{Cs} \cong 0.9$)

研究背景

不溶性粒子の生成過程

原子炉内の SiO_2 源にCsが取り込まれ大気中で固化

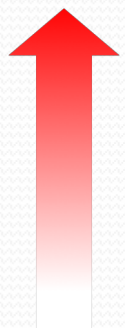
タイプA {
・Zn-Fe酸化物にCsが吸着し、飛沫としてコンクリート中に含まれる SiO_2 に取り込まれる J. Imoto et al., Sci. Rep. (2017) 7, 5409

タイプB {
・Csを含むFPガスが格納容器内の繊維質断熱材に含まれる SiO_2 に取り込まれる P. Martin et al., Front. Energy Res. (2017) 5, 1-9
・粒径が大きく重いことから、水素爆発により放出 Y. Satou et al., Geochem. J. (2018) 52, 0514

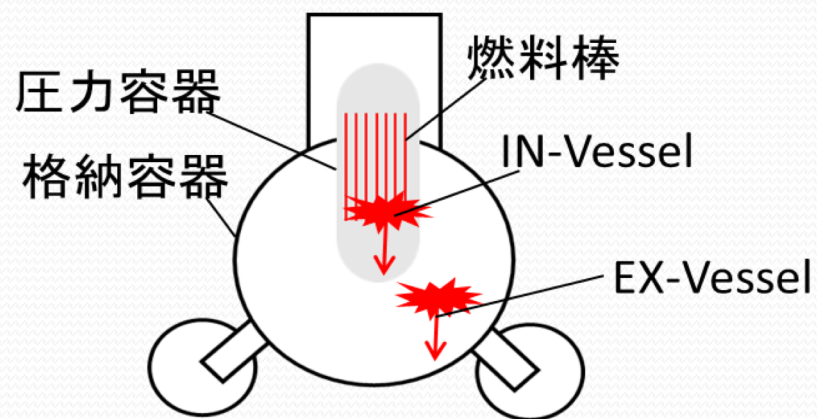
➡ **不溶性粒子の詳細な生成過程は未解明**

原子炉内の事故進展

進展度



- ・EX-Vessel: 溶融した燃料が圧力容器外へ出た後の放出
- ・IN-Vessel: 圧力容器内での燃料溶融に伴う放出



原子炉内構造図

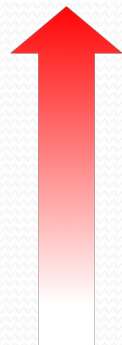
事故進展にはIN-Vessel とEX-Vesselの段階があり、不溶性粒子生成に大きく関与

研究背景

核燃料からの放出核種

核燃料の揮発グループ分け 揮発性:大

FP ガス	Kr, Xe
揮発性FP	Cs, I, Te, Sb
半揮発性FP	Mo, Ba, Pd
不揮発性FP	Sr, Ru, Zr, La
アクチノイド	U, Pu, Np



Y. Pontillon et al., Nuclear Engineering and design. (2010) 249, 1853-1866

核燃料の温度上昇は、放出される放射性核種の種類に影響を与える

格納容器への放出率実験結果

	IN-Vessel	EX-Vessel
Cs	0.11	0.30
Sr	0.01	0.11

L.Soffer et al., Report JAERI-M92-012 (1992) p35-48

Ex-Vesselでは、MCCIに伴う還元雰囲気により不揮発性元素Srの放出率が10倍程度増加する

※MCCI: 圧力容器から落下した溶融燃料と格納容器下のコンクリートの反応

FDNPPの炉内 inventory 大気中への総放出量

	炉内 inventory			総放出量		
	Radio active nuclide (Bq)			Radio active nuclide (Bq)		
	unit1	unit2	unit3	unit1	unit2	unit3
^{137}Cs	2.0×10^{17}	2.6×10^{17}	2.4×10^{17}	5.9×10^{14}	1.4×10^{16}	7.1×10^{14}
^{90}Sr	1.5×10^{17}	1.9×10^{17}	1.8×10^{17}	6.1×10^{12}	4.8×10^{13}	8.5×10^{13}
$^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$	0.75	0.73	0.75	1.0×10^{-2}	3.4×10^{-3}	1.2×10^{-1}

K.Nishihara et al., JAEA-Data/Code 2012-018

原子力安全・保安院. 東京電力株式会社福島第一原子力発電所事故に係る1号機、2号機及び3号機の炉心状態に関する評価について.(2011)

総放出量比(Sr/Cs)は各炉内において、 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ 程度の差が現れる



事故進展の違いを反映

不溶性粒子中におけるSr/Csは各炉内での事故進展や生成過程の違いを反映

粒子中のSr分析

本研究の目的

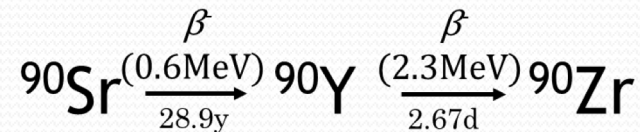
- ・事故時の詳細な炉内環境の解明



不溶性粒子を環境中から採取し、**不揮発性元素Sr**を定量することで、炉内生成過程を検討する

分析手法について

^{90}Sr は純 β 線核種であるため、 ^{134}Cs , ^{137}Cs や ^{210}Pb などの自然放射性核種により β 線 ^{90}Sr 測定が妨害されてしまう。



☆破壊分析による不溶性粒子中のSr定量

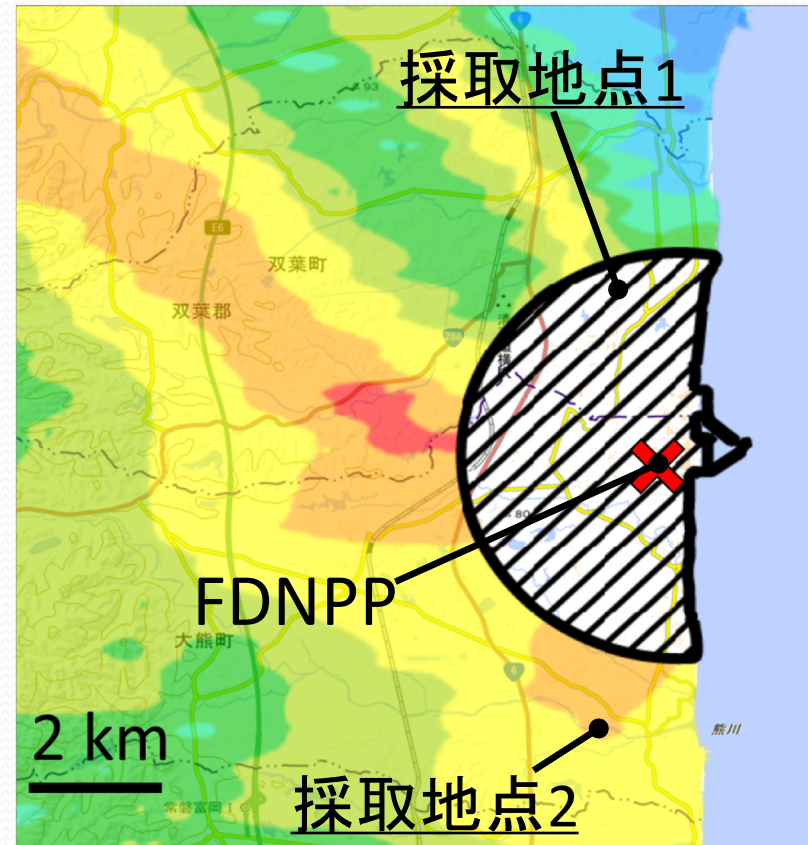
不溶性粒子を溶液化して化学分離によりSrを単離し、 ^{90}Y が放つチェレンコフ光の成長を低バックグランド液体シンチレーションカウンタ(LSC)により観察することで、 ^{90}Sr を定量した

環境試料の採取場所

- ・採取地点1: 福島県双葉郡双葉町
原発から北方向へ3 km

2015年1月
工場跡地のダストを採取
- ・採取地点2: 福島県双葉郡大熊町
原発から南方向へ4 km

2016年6月
表層土壌を採取



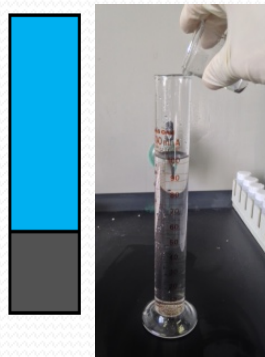
Site for expanding mapping of distribution of radiation dose
[https://ramap.jmc.or.jp/map\(2016.11.4\)](https://ramap.jmc.or.jp/map(2016.11.4))

不溶性粒子の単離

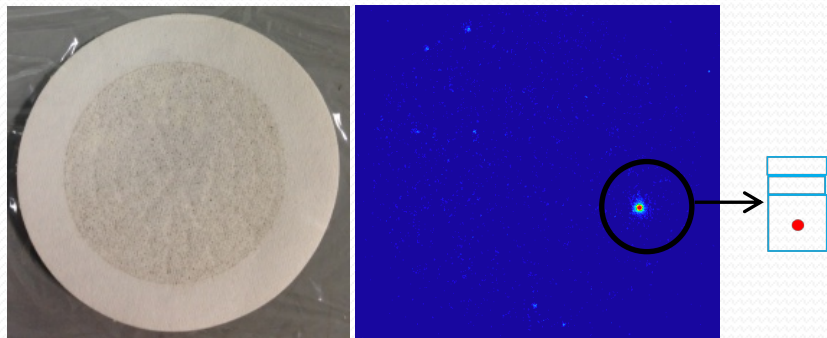
■ 土壌粒子の粒径別分離(沈降法)

①.粒径 数10 μm 以下 →
非沈降粒子

②.粒径 数10 μm 以上 →
沈降粒子

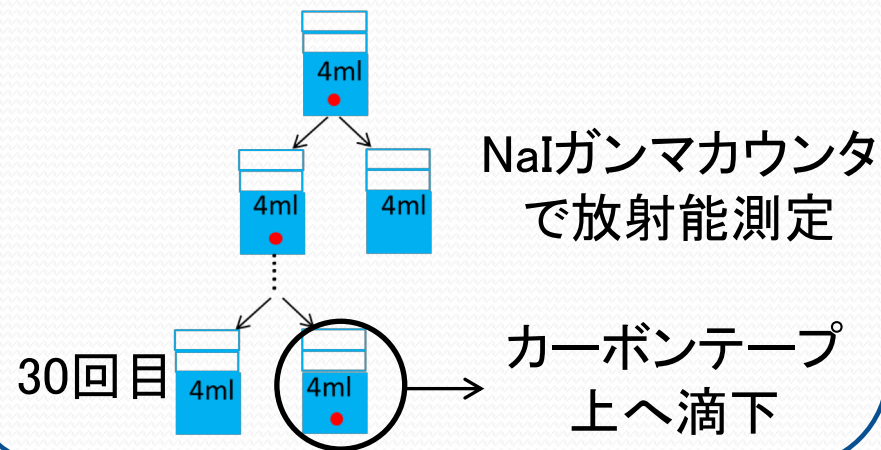


強放射能点を含むフラクション
を分取しバイヤル中へ



湿式分離法によるマトリクス成分低減

Y.Kurihara et al., 2017. Environ. Sci. Technol.Lett.



SEM-EDS分析及び γ 線測定により、
形状観察、主要元素分析
及び放射性Csの放射能を定量

粒子中のSr分析実験

Sample + Sr carrier 1 mg + NaOH 2 ml

アルカリ溶融

3M HNO₃ 90 ml

0.02M EDTA 20 ml

Sr-Rad disk 固相抽出

HNO₃ 0.8 ml

pH5 HCl 10 ml

pH5 2%EDTA 15 ml

3M HCl 15 ml

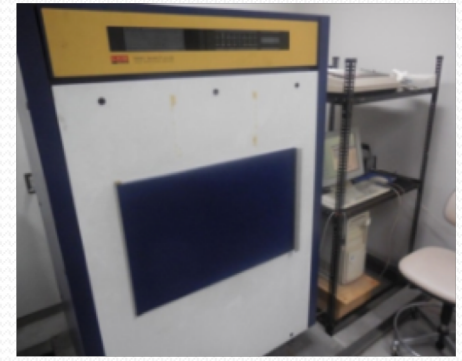
陽イオン交換

⁹⁰Sr 放射能測定 Sample

ICP-MS 収率測定

①.アルカリ溶融により、
不溶性粒子を溶液化

②.Srを固相抽出分離
Z.Zhang,et.al., J. Nucl. Radiochem. Sci. (2016) 16,15



測定に用いたLSC
ParkinElmer社製 1220 Quantulus

③.LSCによる放射能測定

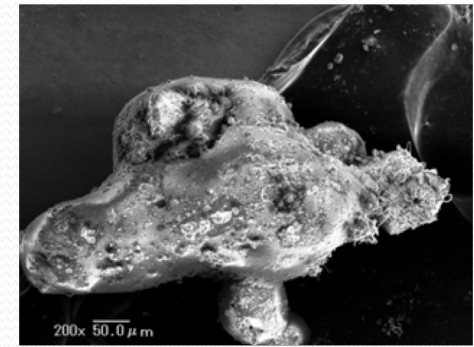
④.化学収率決定

不溶性粒子中のSr 定量スキーム

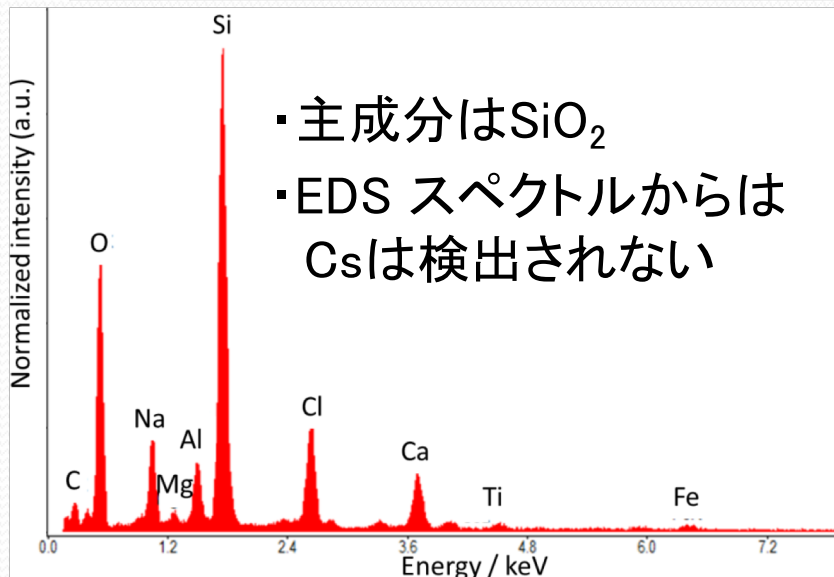
双葉町ダスト試料からの不溶性粒子

双葉町の不溶性粒子: 粒径、放射能 (^{134}Cs , ^{137}Cs)

	Size [μm]	^{134}Cs [Bq]	^{137}Cs [Bq]	$^{134}\text{Cs} / ^{137}\text{Cs}$
FB1	300	270 \pm 9	298 \pm 10	0.905 \pm 0.042
FB2	400	406 \pm 6	451 \pm 6	0.902 \pm 0.018
FB3	400	795 \pm 10	887 \pm 11	0.900 \pm 0.016
FB4	600	1060 \pm 10	1180 \pm 10	0.900 \pm 0.009
FB5	700	1720 \pm 20	1970 \pm 20	0.873 \pm 0.015
FB6	500	3760 \pm 40	4100 \pm 50	0.916 \pm 0.014
FB7	100	214 \pm 2	234 \pm 1	0.917 \pm 0.009



FB5のSEM像



- ・主成分は SiO_2
- ・EDS スペクトルからはCsは検出されない

FB5のEDSスペクトル

双葉町の不溶性粒子の特徴

- ・いびつな形状
- ・粒径: 数百 μm
- ・放射能: 数百～数千 Bq
- ・低比放射能
- ・ $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs} \doteq 0.9 \sim \text{Unit1由来}$

Unit1由来のタイプB粒子である

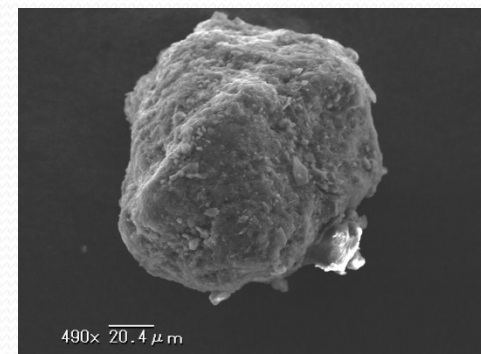
粒径が大きく重いことから、環境中への放出には爆発のような衝撃が必要

➡ 先行研究のタイプBと同様に1号機の水素爆発により放出

大熊町土壌試料からの不溶性粒子

大熊町の不溶性粒子: 粒径、放射能 (^{134}Cs , ^{137}Cs)

	Size [μm]	^{134}Cs [Bq]	^{137}Cs [Bq]	$^{134}\text{Cs} / ^{137}\text{Cs}$
OH1	200	83.7 \pm 0.9	81.5 \pm 0.3	1.03 \pm 0.01
OH2	100	230 \pm 2	224 \pm 1	1.03 \pm 0.01
OH3	200	40.2 \pm 0.9	39.4 \pm 0.3	1.02 \pm 0.02
OH4	70	18.8 \pm 0.5	18.3 \pm 0.2	1.03 \pm 0.03
OH5	150	18.0 \pm 0.6	18.1 \pm 0.2	1.00 \pm 0.03
OH6	200	40.2 \pm 0.9	39.4 \pm 0.3	1.03 \pm 0.03



OH2のSEM像

五十嵐淳哉 他, 第19回「環境放射能」研究会, 2018年3月14日

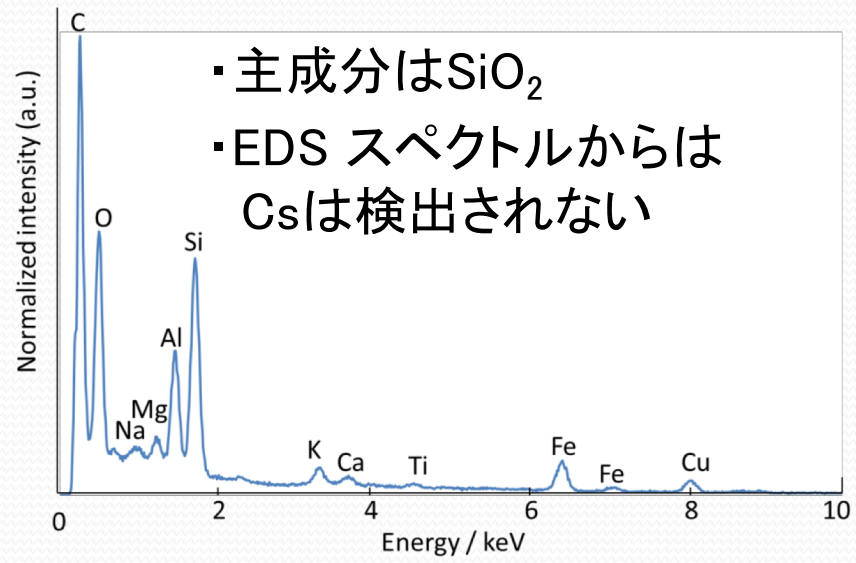
大熊町の不溶性粒子の特徴

- ・いびつな形状
 - ・粒径: 数十～数百 μm
 - ・放射能: 数十～数百 Bq
 - ・低比放射能
- タイプBと類似
タイプBと異なる
- ・ $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs} \doteq 1.0 \sim \text{Unit2or3由来}$

$^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ はタイプAとは同じだが、粒径が大きく、比放射能などの性質が異なる



新しいタイプの粒子の可能性



- ・主成分は SiO_2
- ・EDS スペクトルからはCsは検出されない

OH2のEDSスペクトル

粒径が大きく重いことから、Unit3の水素爆発により放出されたと推測

Srの定量結果

双葉町で発見した不溶性粒子7つ (FB1~7) と
大熊町で発見した不溶性粒子1つ (OH2) の⁹⁰Sr 放射能を定量

破壊分析による⁹⁰Sr放射能定量結果

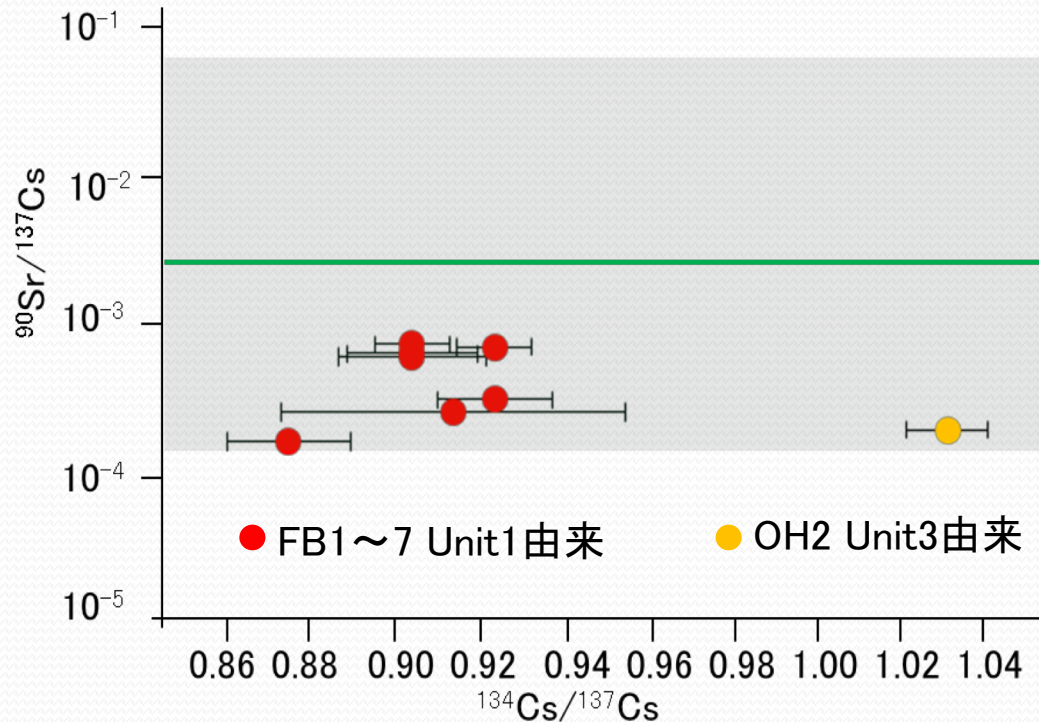
	⁹⁰ Sr [Bq]	¹³⁷ Cs [Bq]	⁹⁰ Sr / ¹³⁷ Cs
FB1	0.0803 ± 0.0007	298 ± 10	(2.69 ± 0.24) × 10 ⁻⁴
FB2	0.284 ± 0.015	451 ± 6	(6.31 ± 0.33) × 10 ⁻⁴
FB3	0.589 ± 0.034	887 ± 11	(6.64 ± 0.39) × 10 ⁻⁴
FB4	0.903 ± 0.053	1180 ± 10	(7.63 ± 0.45) × 10 ⁻⁴
FB5	0.335 ± 0.019	1970 ± 20	(1.71 ± 0.10) × 10 ⁻⁴
FB6	1.33 ± 0.06	4100 ± 50	(3.23 ± 0.17) × 10 ⁻⁴
FB7	0.171 ± 0.010	234 ± 1	(7.33 ± 0.42) × 10 ⁻⁴
OH2	0.0455 ± 0.0004	224 ± 1	(2.03 ± 0.18) × 10 ⁻⁴

不溶性粒子中の⁹⁰Sr/¹³⁷Csは全て10⁻⁴のオーダーであった

考察: Sr / Csの比較①

不溶性粒子中の $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$ の値から、
生成過程の違いや生成時における事故進展を推測

不溶性粒子と土壌中の $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$ の比較



■ 土壌 — 土壌平均値

文部科学省による、プルトニウム、ストロンチウムの核種分析の結果について(2011年9月)

- ・各原子炉による顕著な値の差はない
⇒Unit1と3での粒子の生成過程の違いについて、 $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$ では差が現れない
- ・土壌領域において平均値よりも低く、値が低いところと一致

土壌には全ての原子炉からの様々な汚染が蓄積しているため、
各原子炉の事故進展との直接的な比較ができない

考察: Sr / Csの比較②

原子炉建屋内の $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$

原子炉建屋内空気には、各原子炉における汚染状況が反映されていると期待

原子炉建屋空気の放射能濃度(2011.10)

	^{137}Cs Radioactivity concentration(Bq/m ³)	^{90}Sr Radioactivity concentration(Bq/m ³)	$^{90}\text{Sr} / ^{137}\text{Cs}$
Unit1	290	3	0.01
Unit1	78	5.3	0.06
Unit2	170	0.41	0.002
Unit3	7300	2.5	0.0003
Unit3	110	0.66	0.005

$^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$:
Unit1(10^{-2}) \gg Unit3($10^{-4}\sim 10^{-3}$)



各原子炉での事故進展
の違いを反映

TEPCO, 2011b 事故の収束に向けた道筋の完了http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/outline/pdf/f12np-gaiyou_2.pdf.(Accssed 2017.2.27)

各原子炉における事故進展の推測

MAAP解析から各原子炉において、燃料が炉心から崩落したことが推測

福島第一原子力発電所 1~3号機の炉心状態について (2017)



各原子炉において、Sr/Csが増加するEX-VesselでのMCCIが生じていたと推測

・Unit1: $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$

建屋内空気 (10^{-2}) \gg 土壌平均値 (10^{-3}) EX-VesselでのMCCIの影響: 大

・Unit3: $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$

建屋内空気 ($10^{-4}\sim 10^{-3}$) \leq 土壌平均値 (10^{-3}) EX-VesselでのMCCIの影響: 小

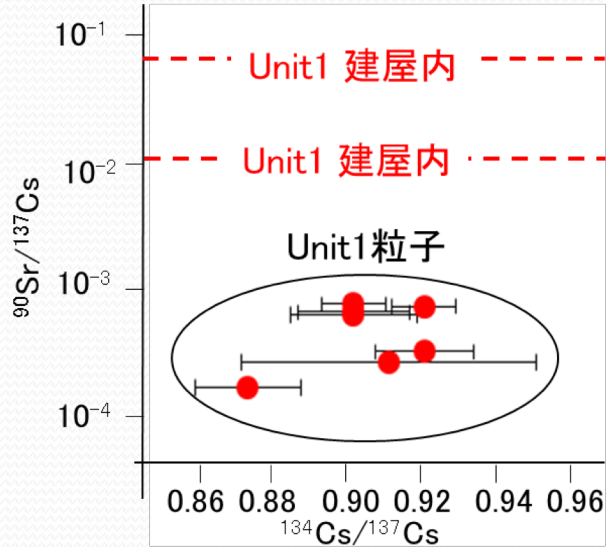
建屋内の $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$ には、EX-VesselでのMCCIの影響が反映されていると推測

考察: Sr / Csの比較③

不溶性粒子と原子炉建屋内の $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$ の比較

EX-VesselでのMCCIの影響が反映されている原子炉建屋内の $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$ との比較で粒子生成時の事故進展を推測

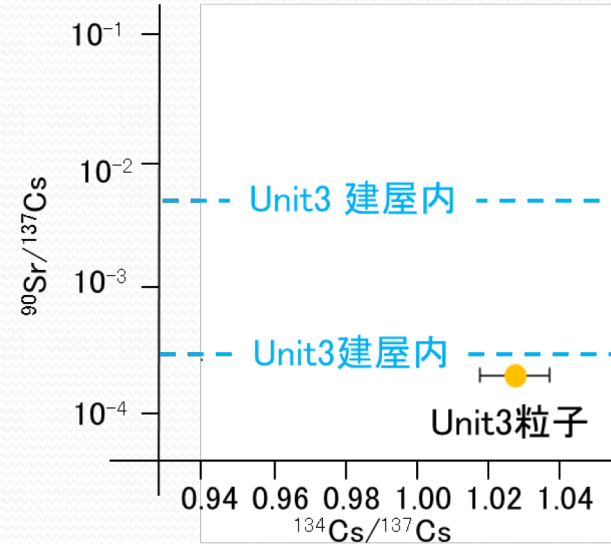
・双葉町粒子 (Unit1)



粒子 ≪ 建屋内

EX-VesselでのMCCIの影響を大きく受けた建屋内の値よりも大幅に小さい

・大熊町粒子 (Unit3)



粒子 < 建屋内

EX-VesselでのMCCIの影響が小さい建屋内の値よりも小さい

双葉町 (Unit1) と大熊町 (Unit3) の不溶性粒子は事故進展初期時におけるIN-Vesselの段階で生成したと推測

まとめ

- ✓ 福島県双葉町のダスト試料と福島県大熊町の土壌試料から採取した不溶性粒子の中に含まれるSrを破壊分析により定量した
- ✓ 破壊分析から粒子の $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$ の値は全て 10^{-4} となり、各原子炉内の不溶性粒子の生成過程において、 $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$ の値に違いが現れないことが推測された
- ✓ 粒子中の $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$ の値は原子炉建屋内の値よりも低かったことから、今回分析した不溶性粒子は事故進展初期時のIN-Vesselの段階で生成したと推測された。

セッション 1

「放出された放射性物質の多面的分析」

核分裂生成物を用いた エアロゾル模擬実験

京都大学 複合原子力科学研究所

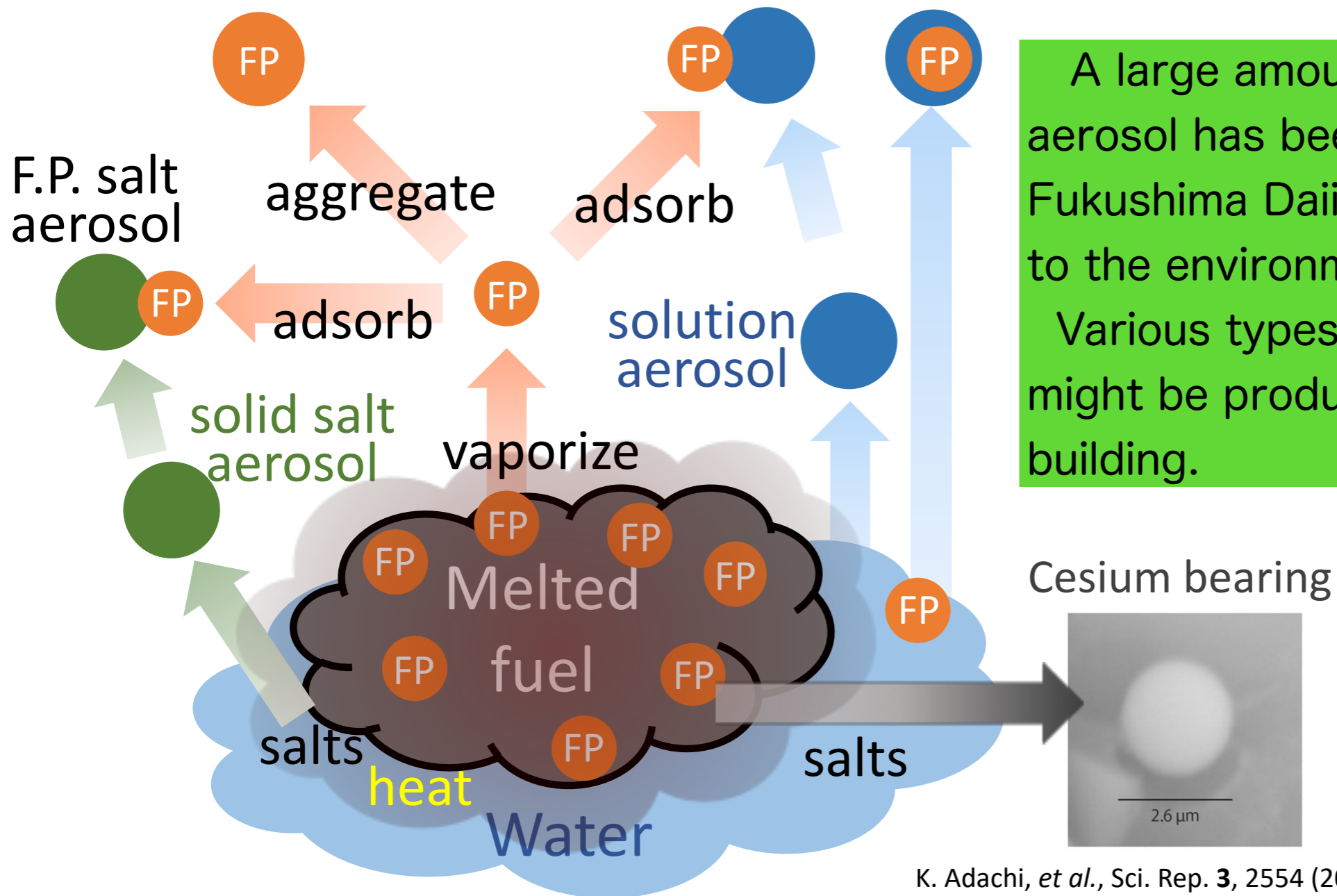
高宮 幸一

核分裂生成物を用いた エアロゾル模擬実験

京都大学複合原子力科学研究所

○ 高宮 幸一、田中徹、西澤佑介、関本俊、沖雄一、大槻勤

Background



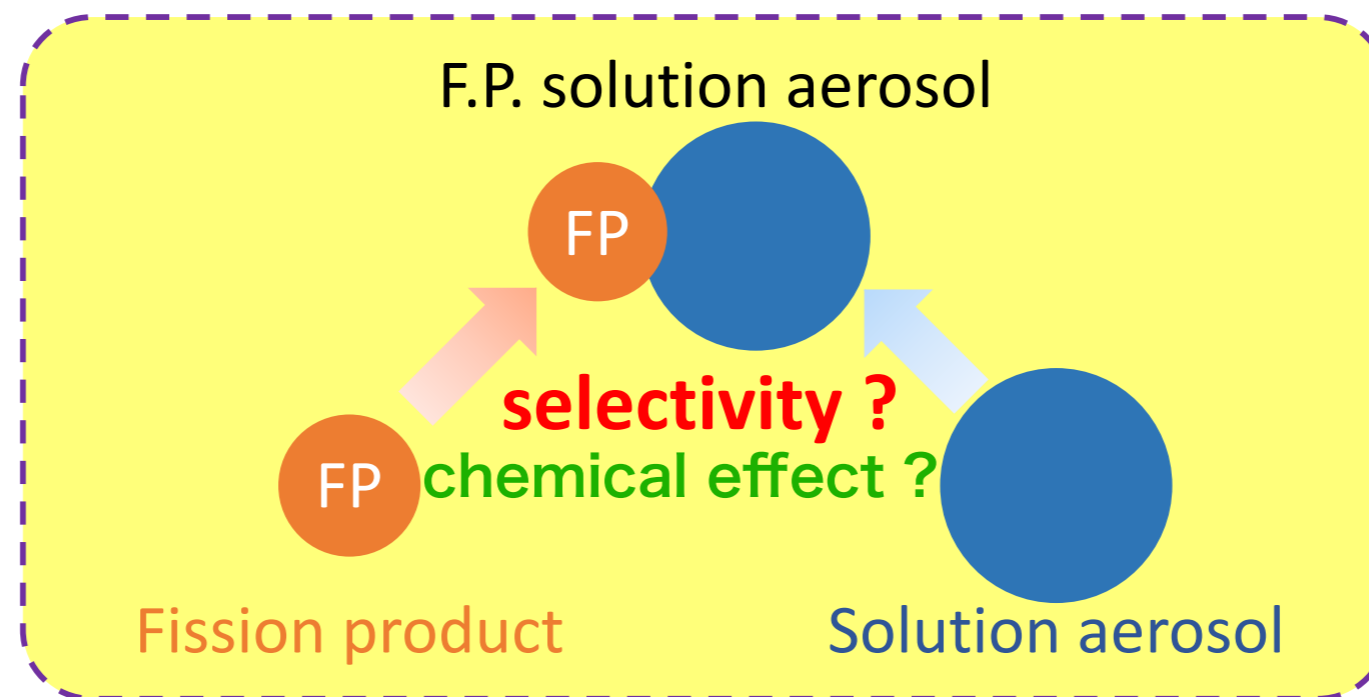
A large amount of radioactive aerosol has been released from Fukushima Daiichi Nuclear Power plant to the environment in 2011. Various types of radioactive aerosol might be produced in the reactor building.

K. Adachi, *et al.*, *Sci. Rep.* **3**, 2554 (2013)

Production scheme of various types of radioactive aerosol containing F.P.

Our goal

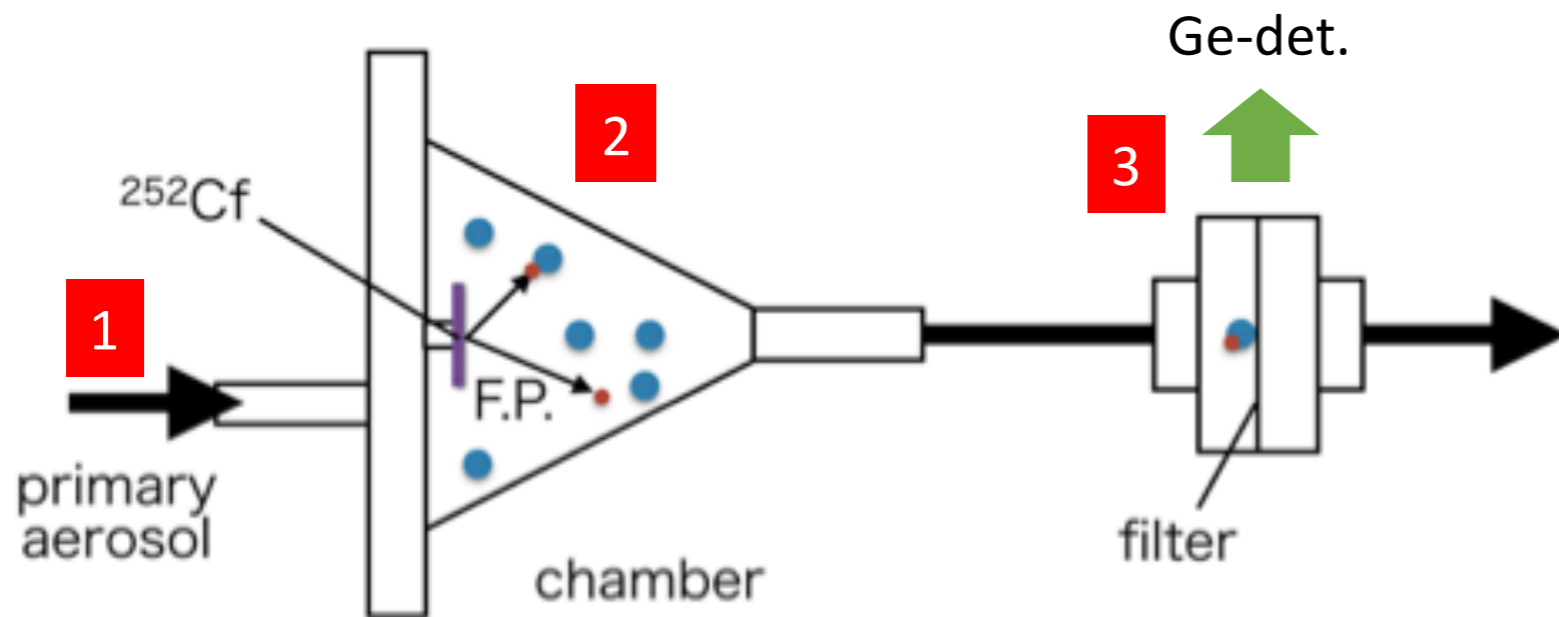
In the present work, chemical effect in the production mechanism of fission product (F.P.) solution aerosol is focused.



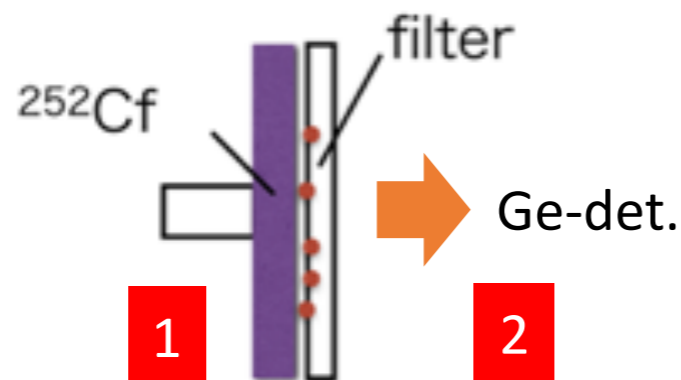
Our goal

Investigating the existence of the chemical effect in the production process of F.P. solution aerosols experimentally.
(If there is the chemical effect in the production process)
Elucidate a mechanism of the chemical effect.

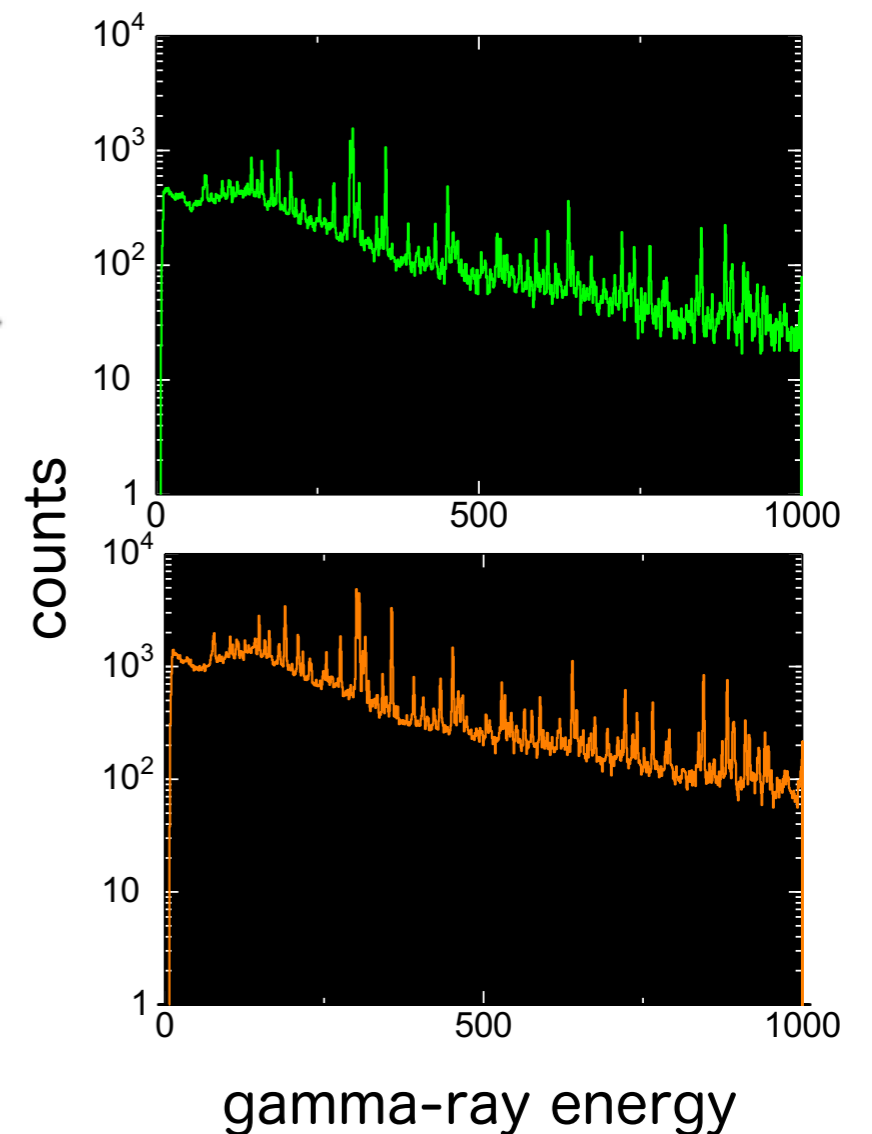
Concept of experiments



1. Generate size-classified solution aerosol.
2. Attach F.P.'s emitted from ^{252}Cf to the aerosol particles.
3. Measure gamma-ray spectrum for collected F.P. aerosol.



1. Collect F.P.'s emitted from the ^{252}Cf on a filter.
2. Measure gamma-ray spectrum for collected F.P. .

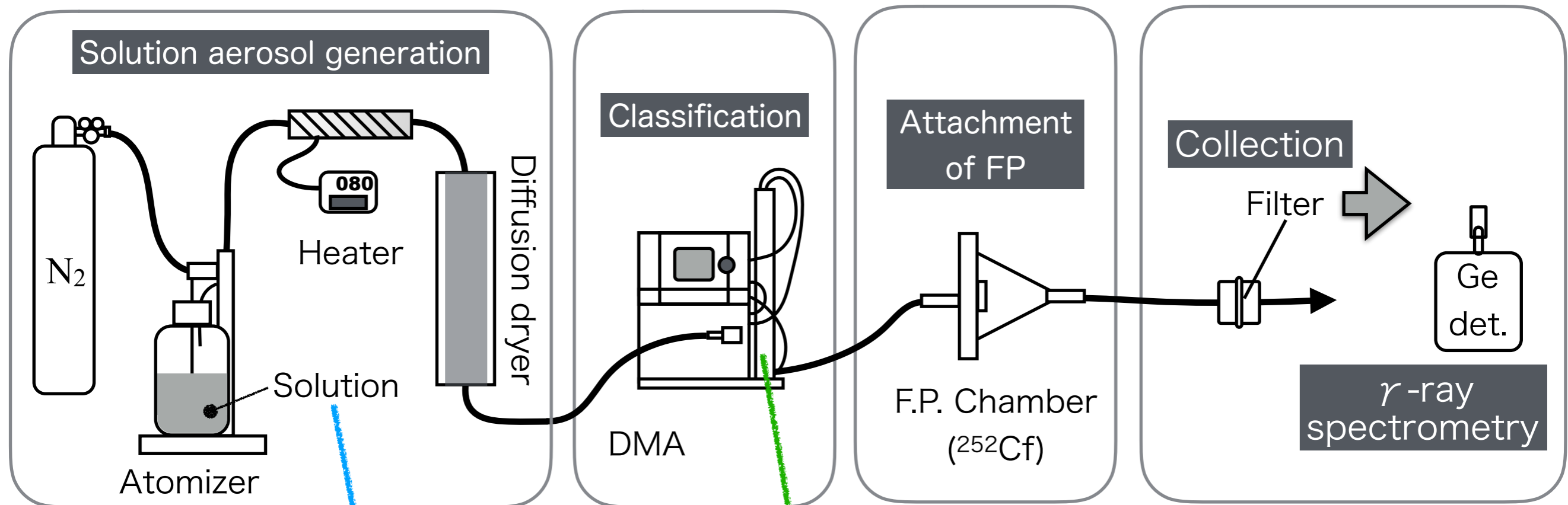


Peak-area ratio of F.P.



Attachment ratio of F.P.

Overview of experiments



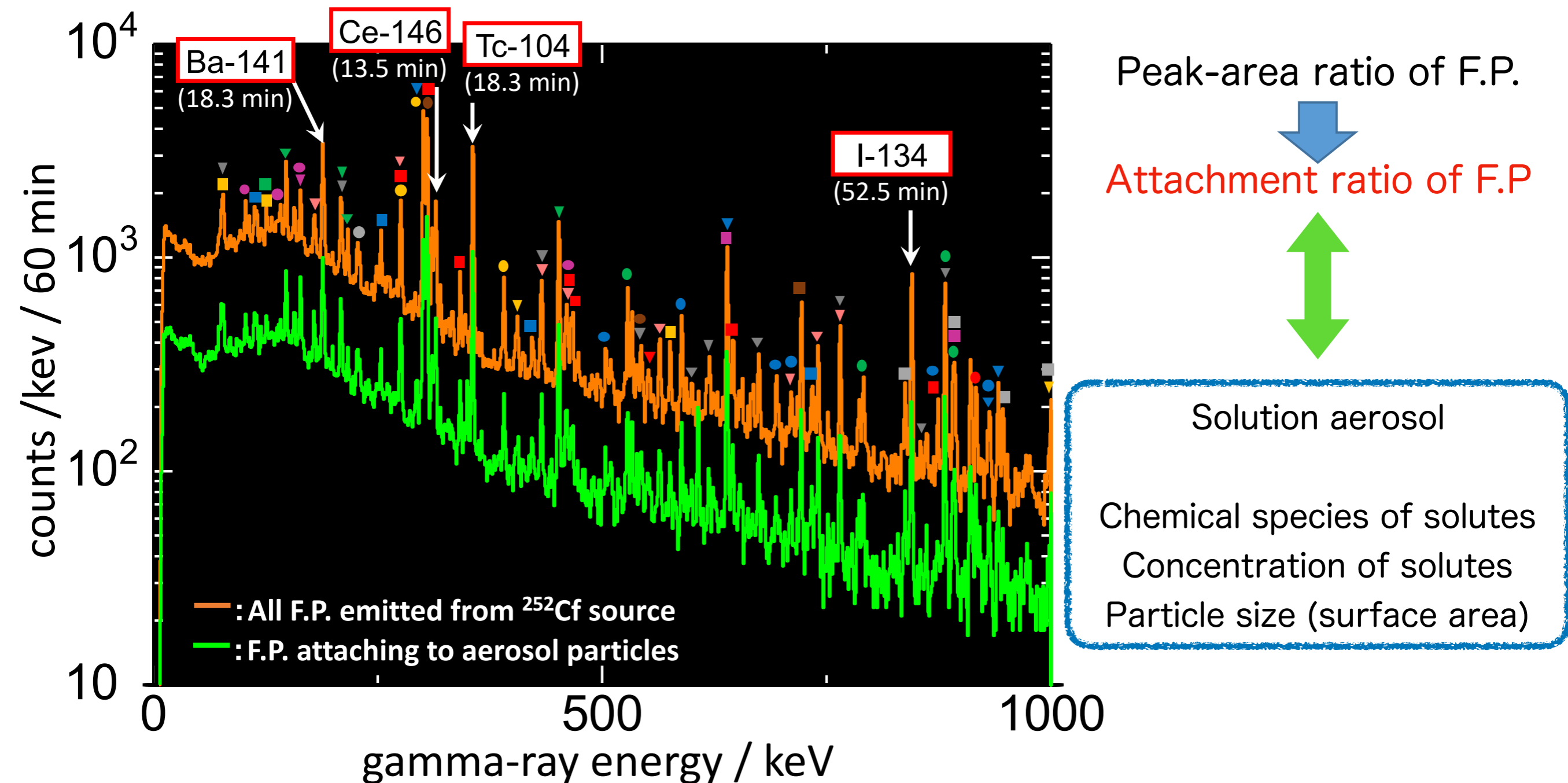
alkali halides

NaCl, KCl, RbCl,
NaBr, KBr, RbBr,
NaI, KI, RbI

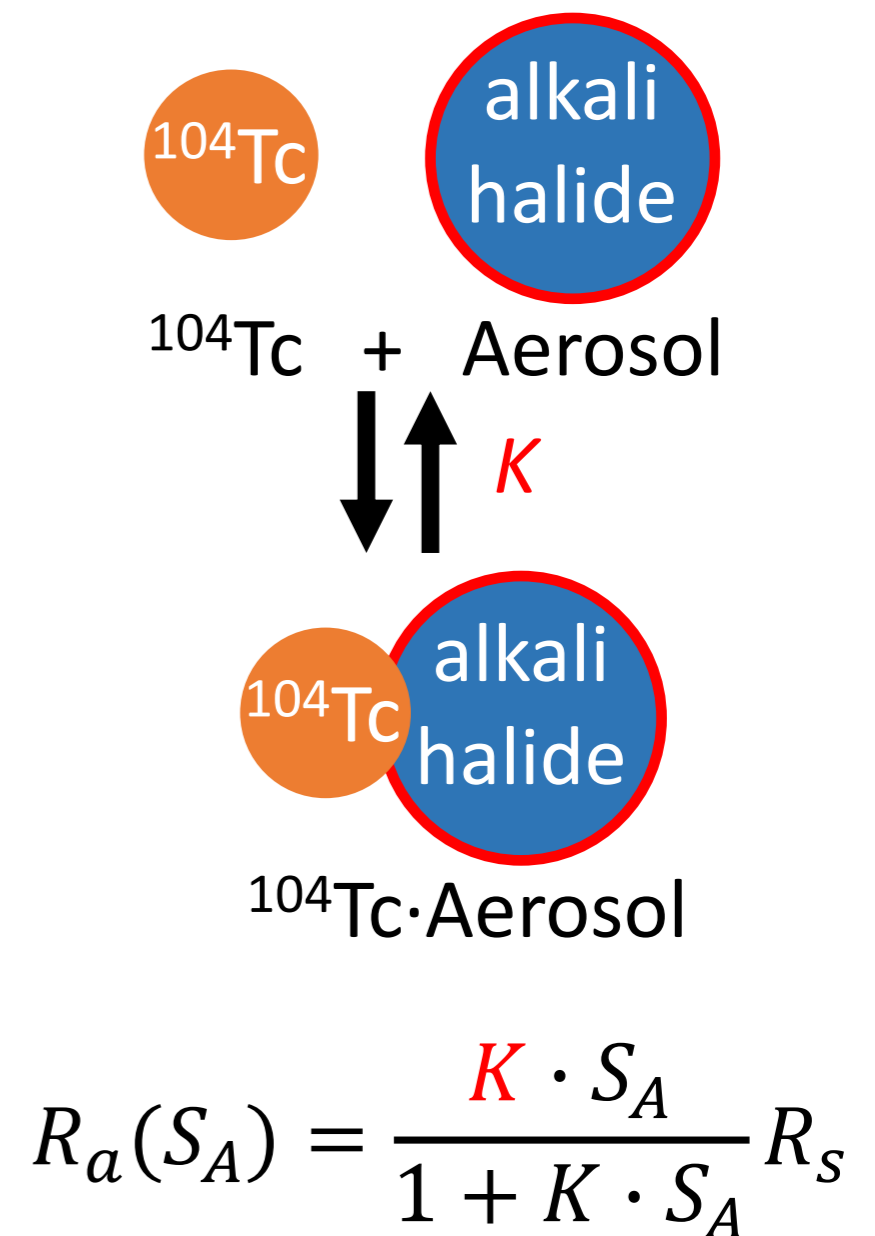
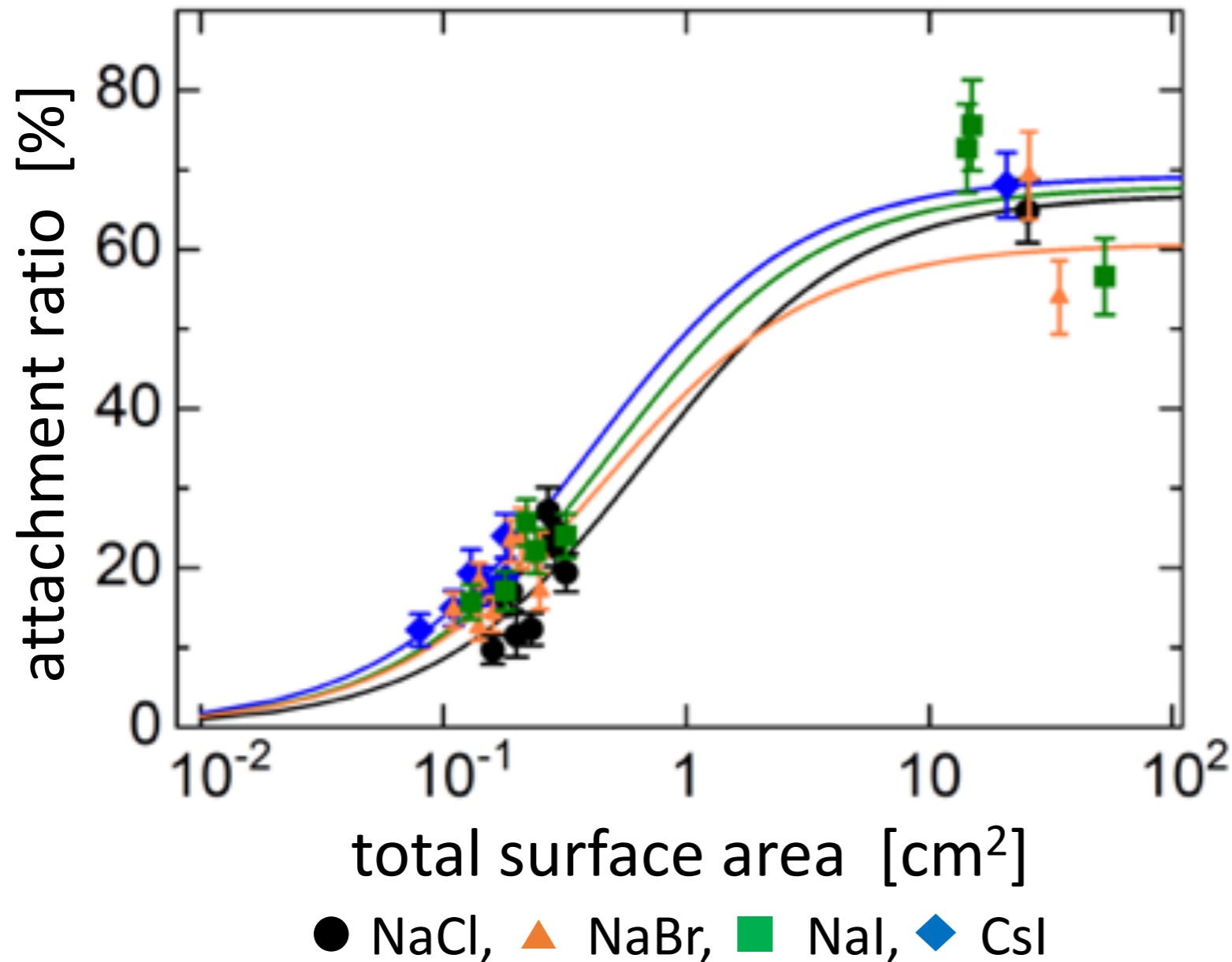
particle size

50 - 90 nm

Attachment ratio



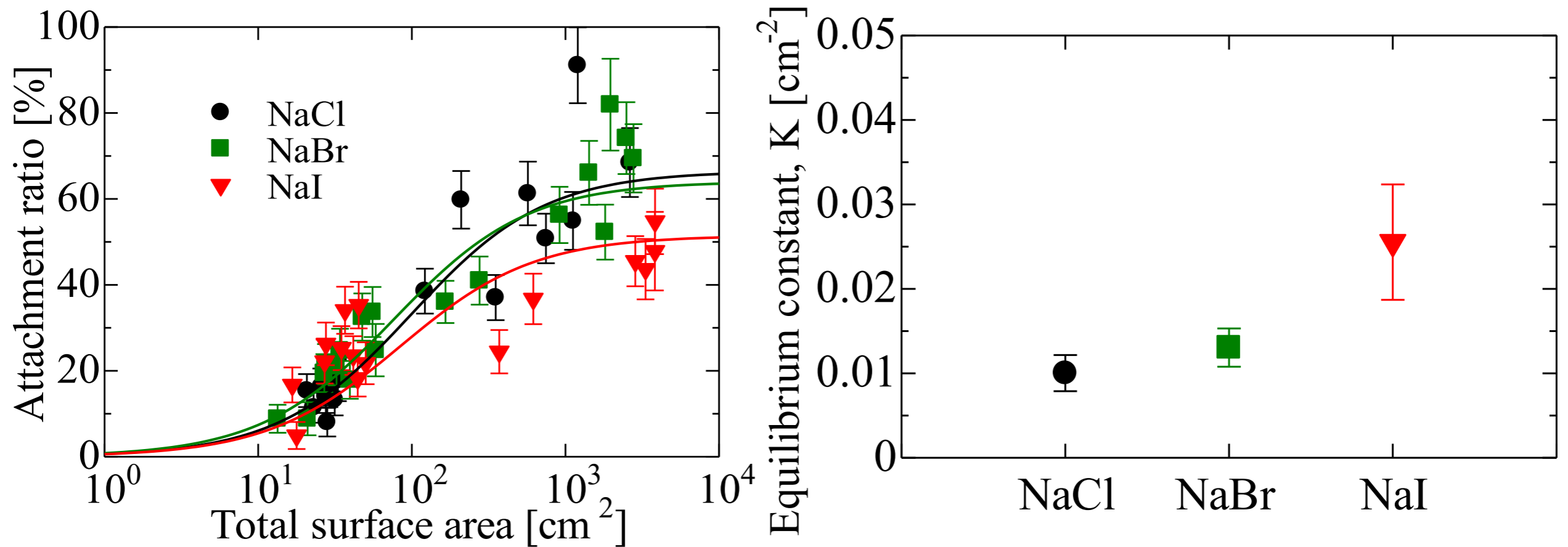
Attachment ratio vs. Surface area of aerosol particles



R_a : attachment ratio, S_A : total surface area of aerosol particles
 K : adsorption equilibrium constant, R_s : saturated attachment ratio

Dependence on solutes

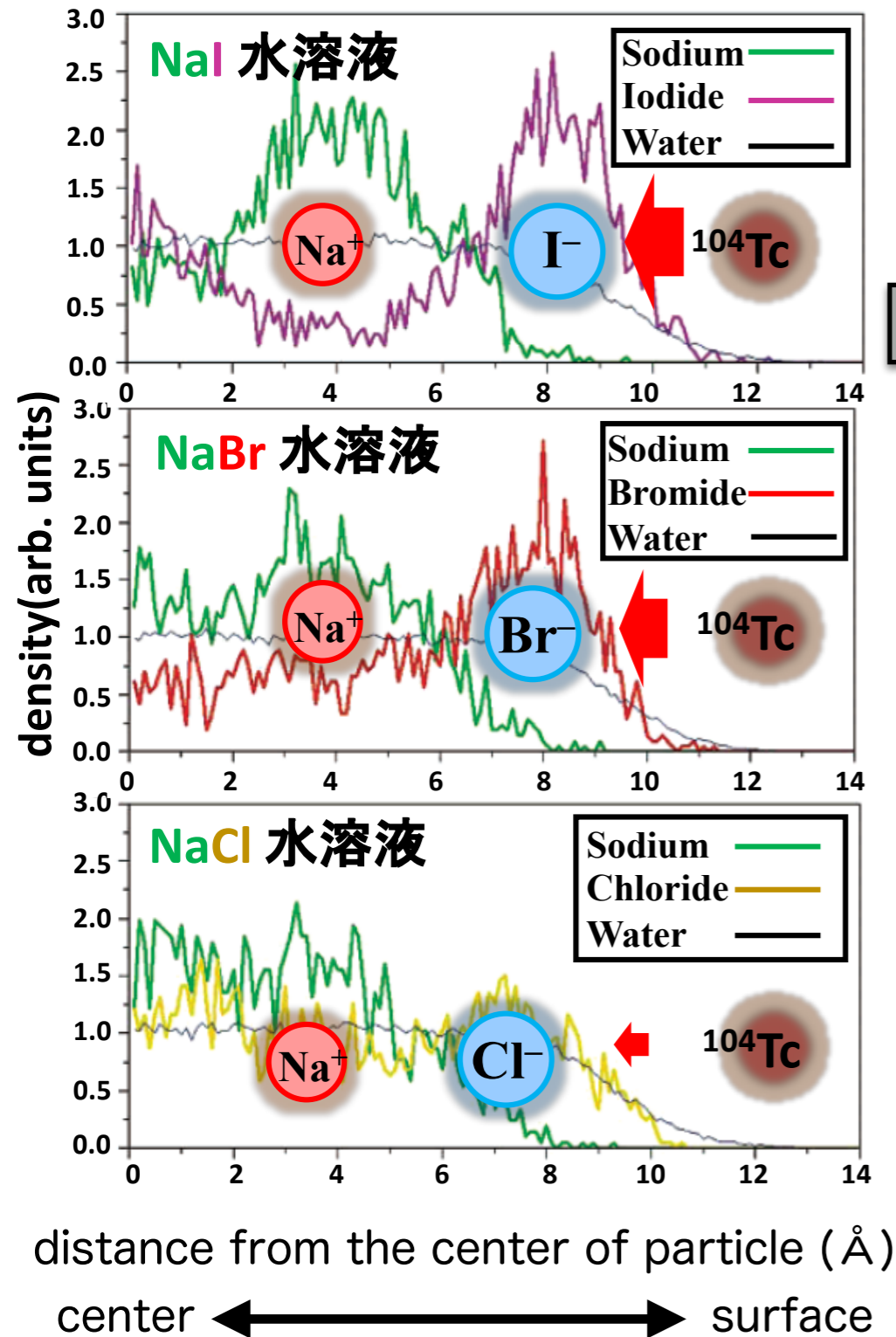
Sodium (Na) halides (0.01 M)



Kd: NaCl \leq NaBr < NaI

Variation was found in Kd values.

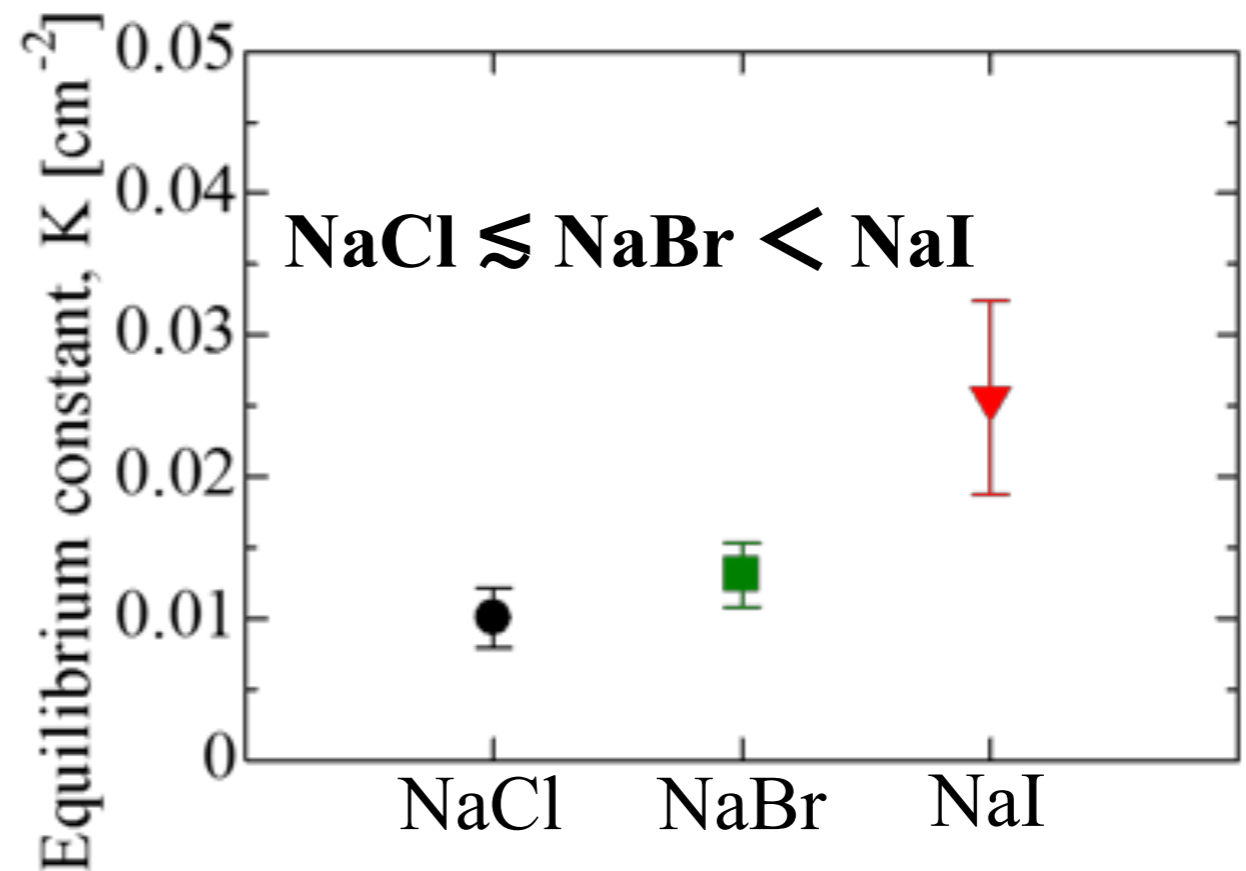
Mechanism of K_d -variation



同属元素で原子番号の大きいハロゲン化物イオンほど、
液滴粒子の界面近傍により多く存在(分布)する

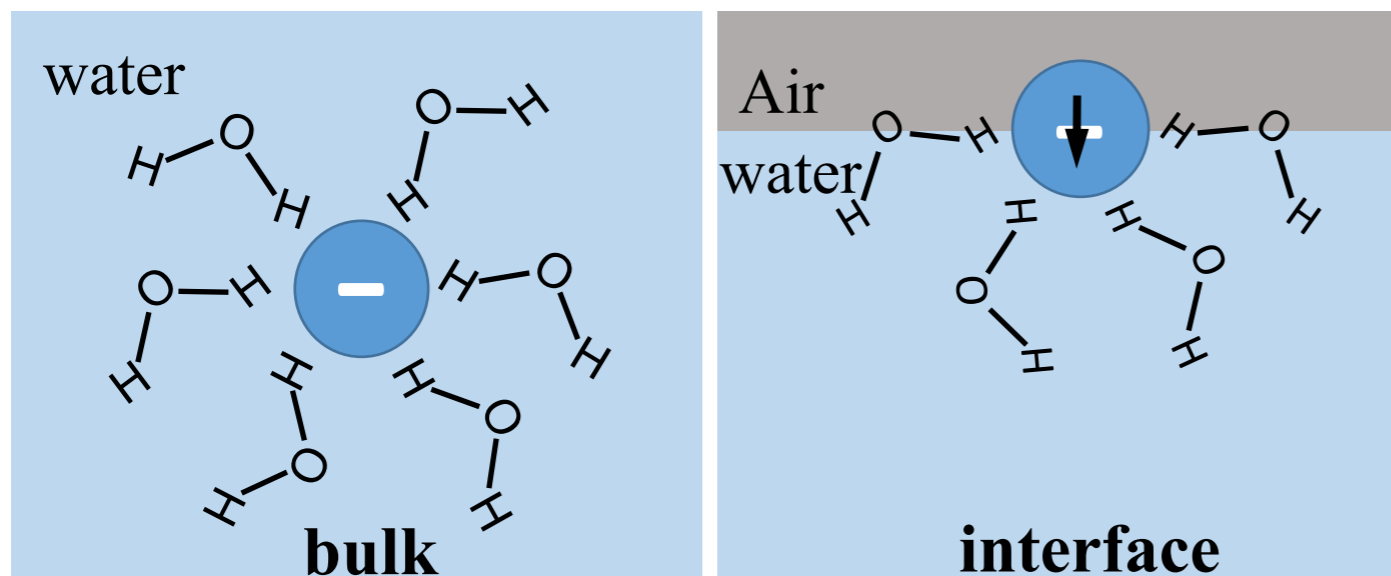
静電的相互作用

陽イオンとして存在するFPを取り込みやすくなる



Ion distribution and polarizability

陰イオンの表面配向性



bulk

水分子が対称に水和
→双極子モーメント0

interface

水和の非対称に水和
→双極子モーメントによる電場が発生
→アニオンが表面付近で安定化

各イオンのサイズと水中での分極率

陰イオンの表面配向性

- ・分極率
- ・イオンサイズ
- ・極性

Ion	r_{bare}	Polarizability (\AA^3)
Na^+	1.17	0.279
K^+	1.49	0.873
Rb^+	1.63	1.571
Cl^-	1.64	3.253
Br^-	1.8	4.748
I^-	2.05	7.197

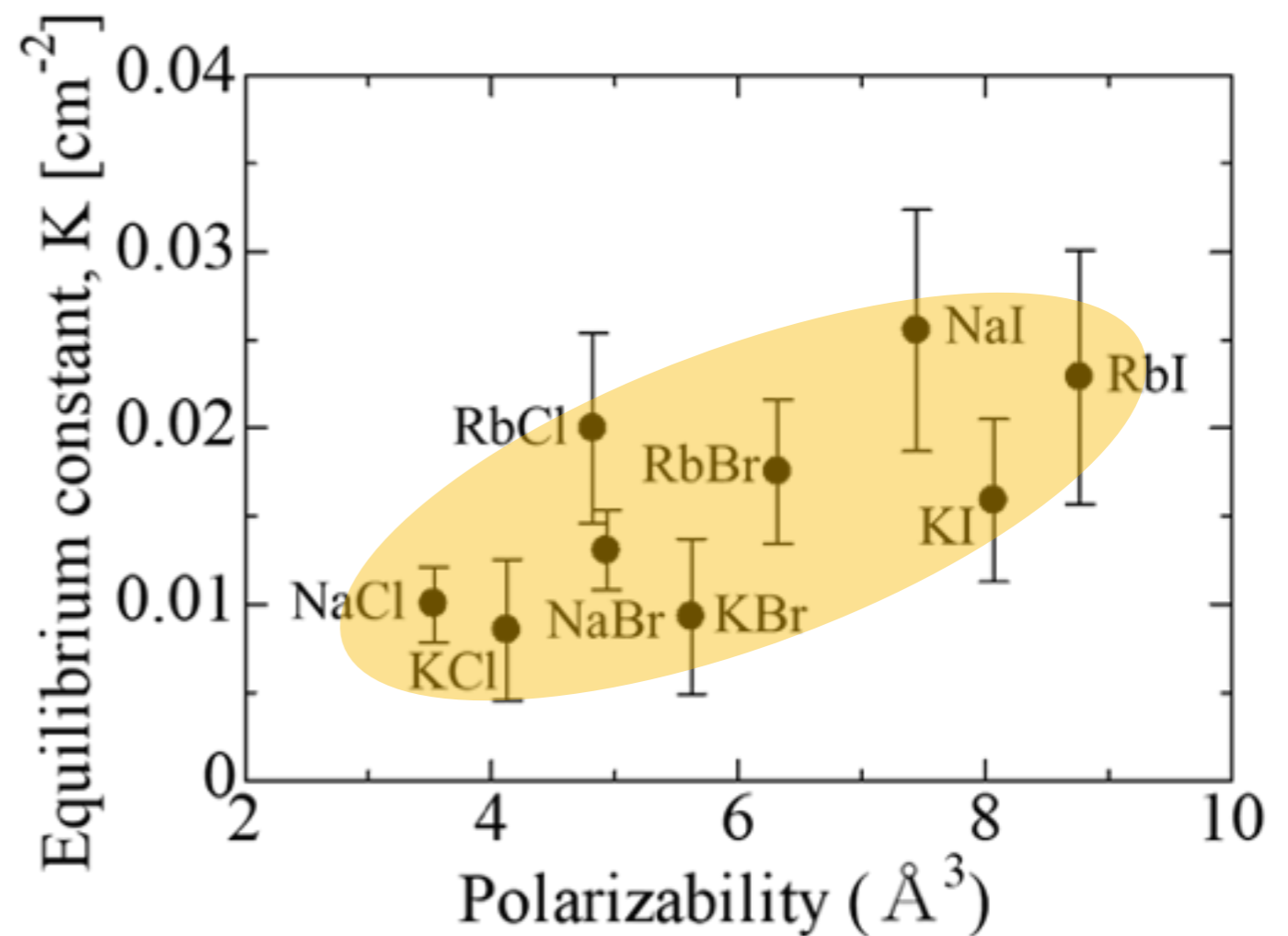
Vibka L. et al., *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. **9** (2004) 67–73,

Li M. et al., *J. Phys. Chem. B* 121 (2017) 6416-6424.

Kd values and Polarizability

各溶質の水溶液中での分極率

Solute	Polarizability (\AA^3)
NaCl	3.532
KCl	4.126
RbCl	4.824
NaBr	4.935
KBr	5.621
RbBr	6.319
NaI	7.447
KI	8.07
RbI	8.768

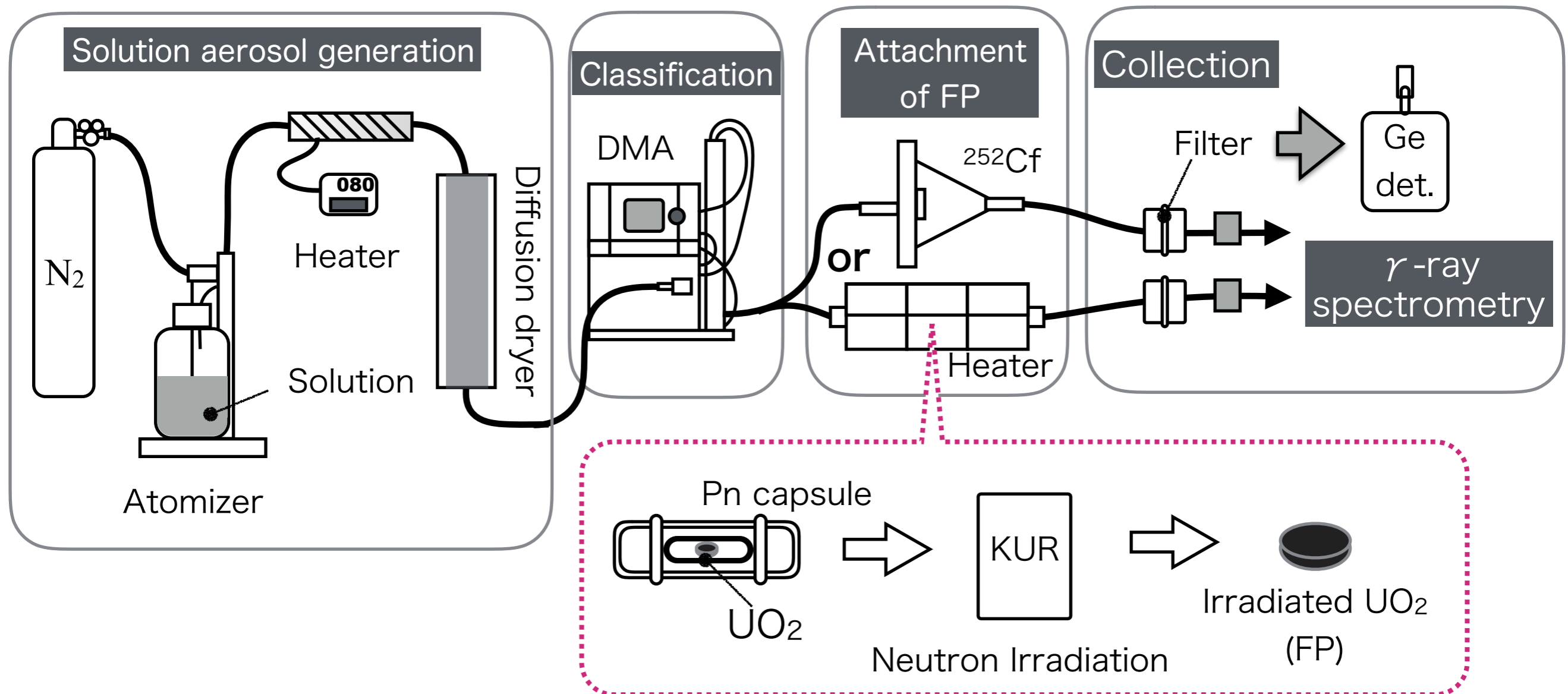


溶質の分極率に対する付着平衡定数の相関

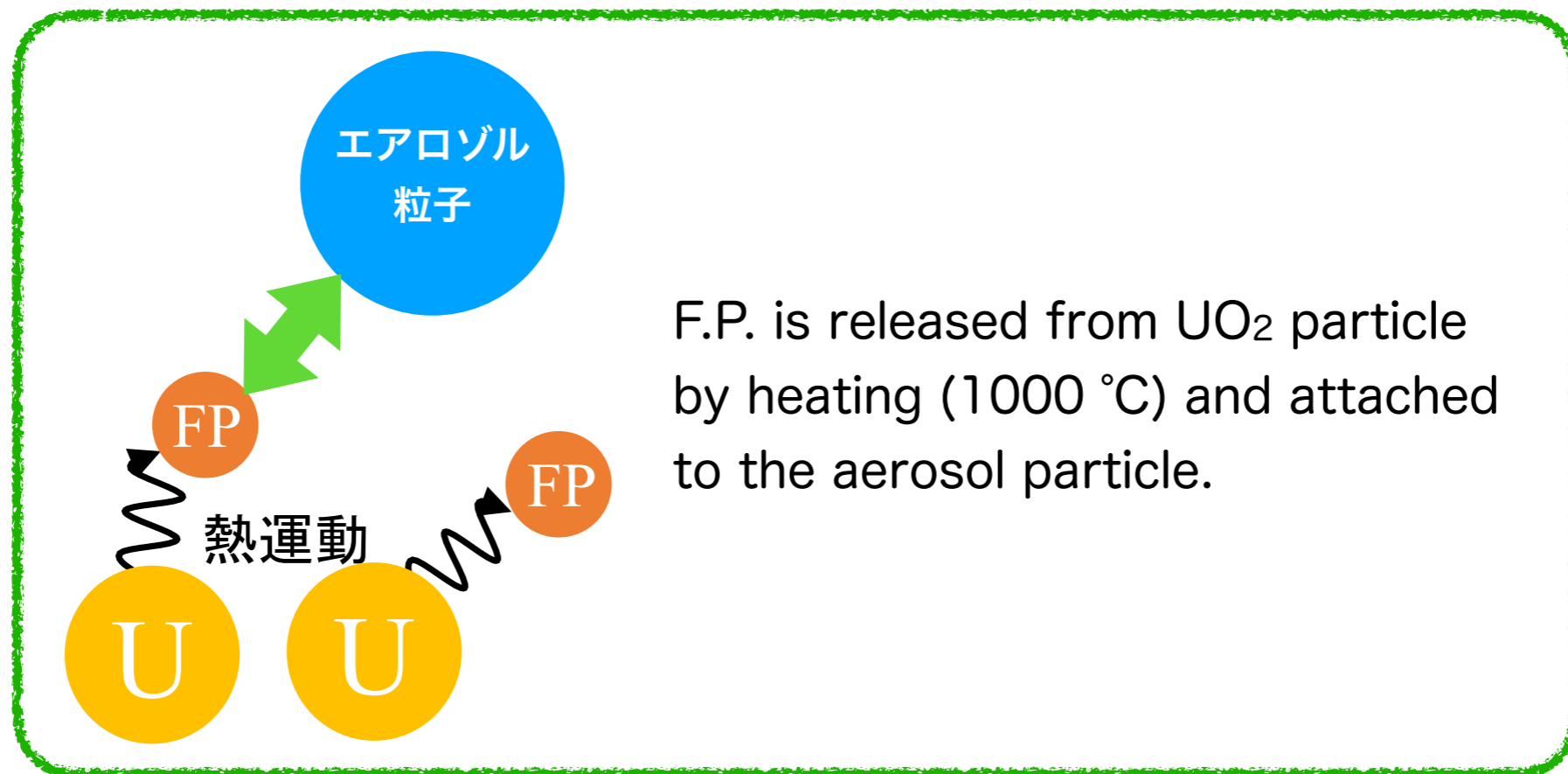
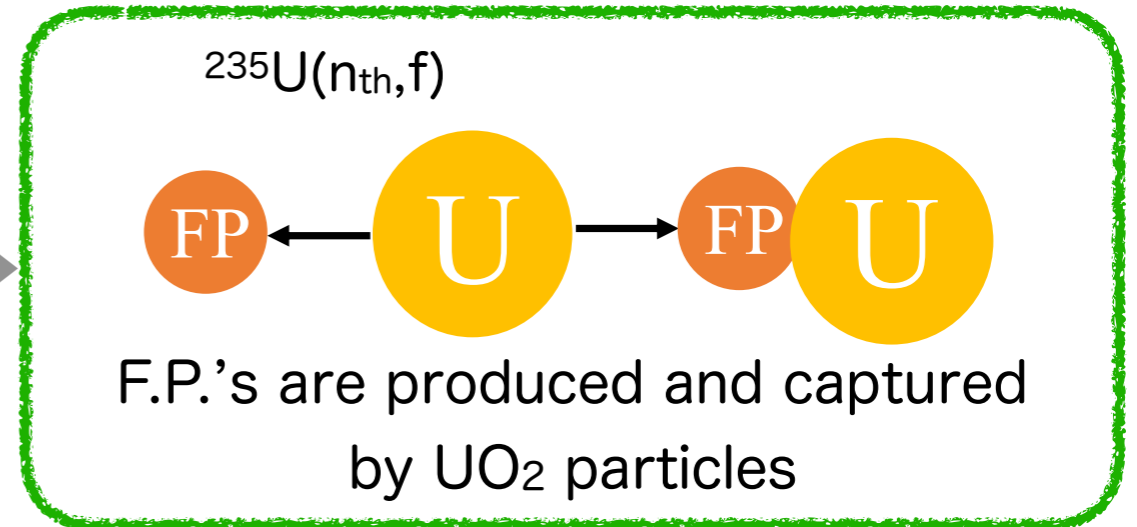
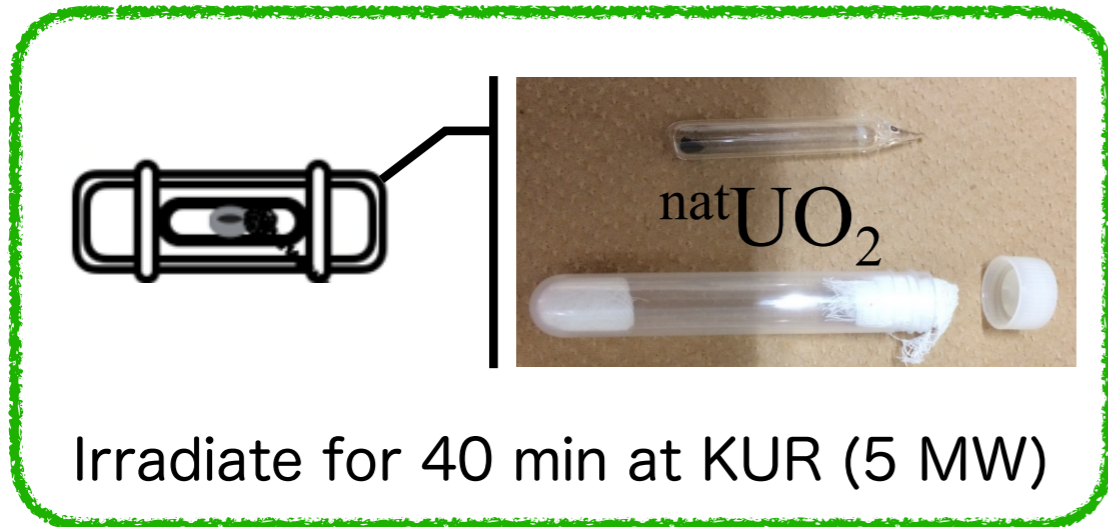
分極率を指標とすることで放射性エアロゾルの生成率の予測につながる

Solution aerosol experiments
using
Neutron Irradiated Uranium

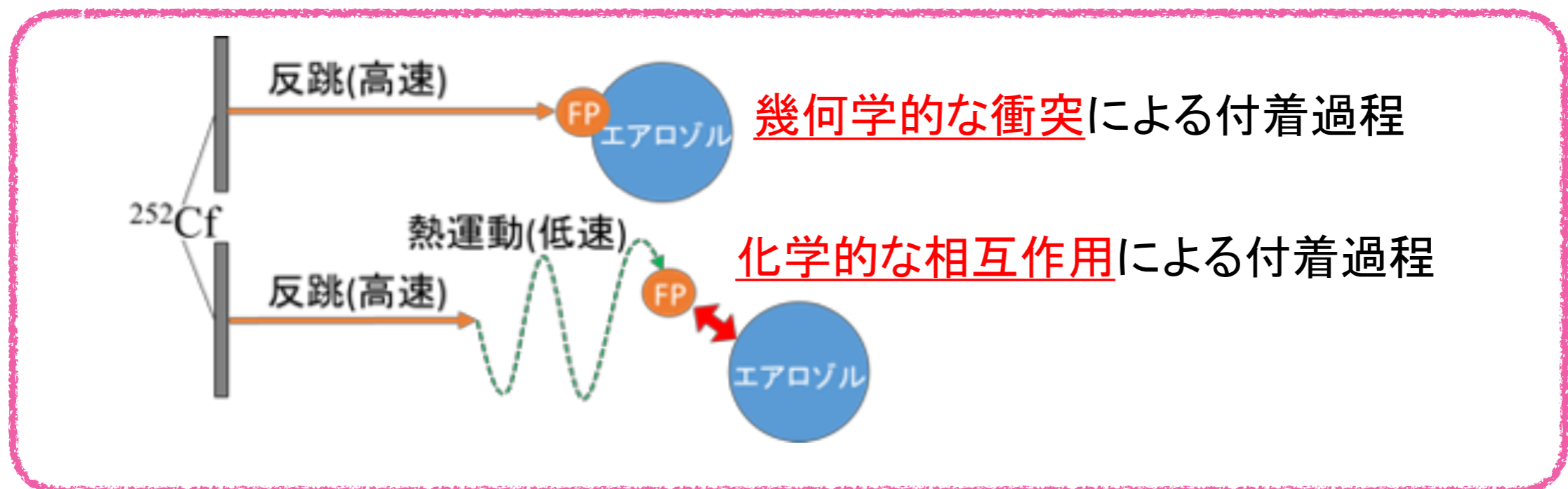
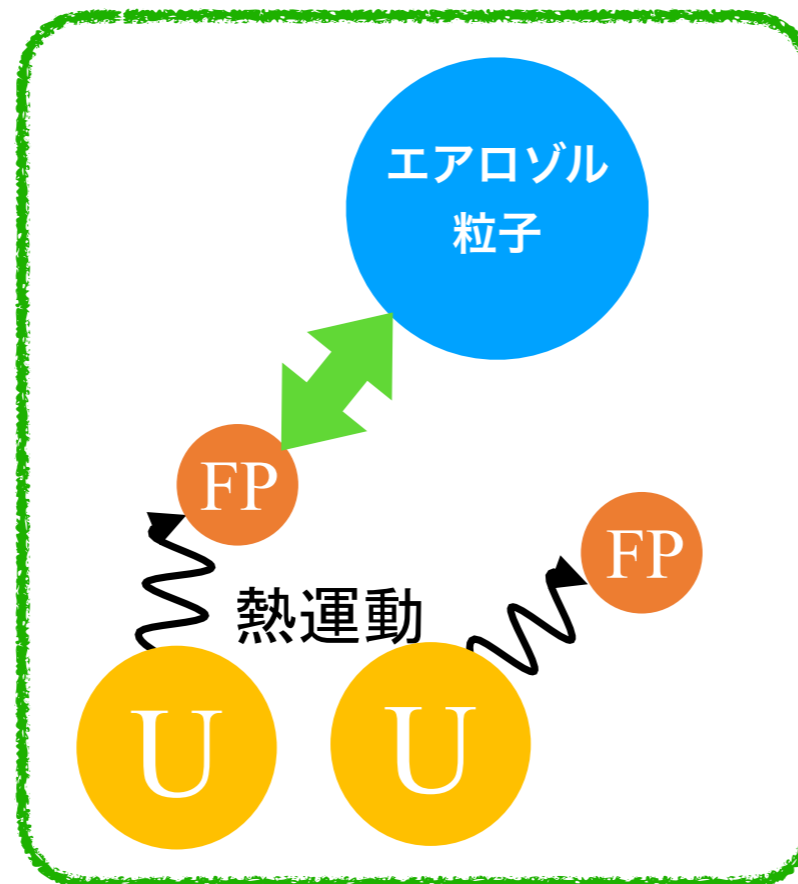
Overview of experiments



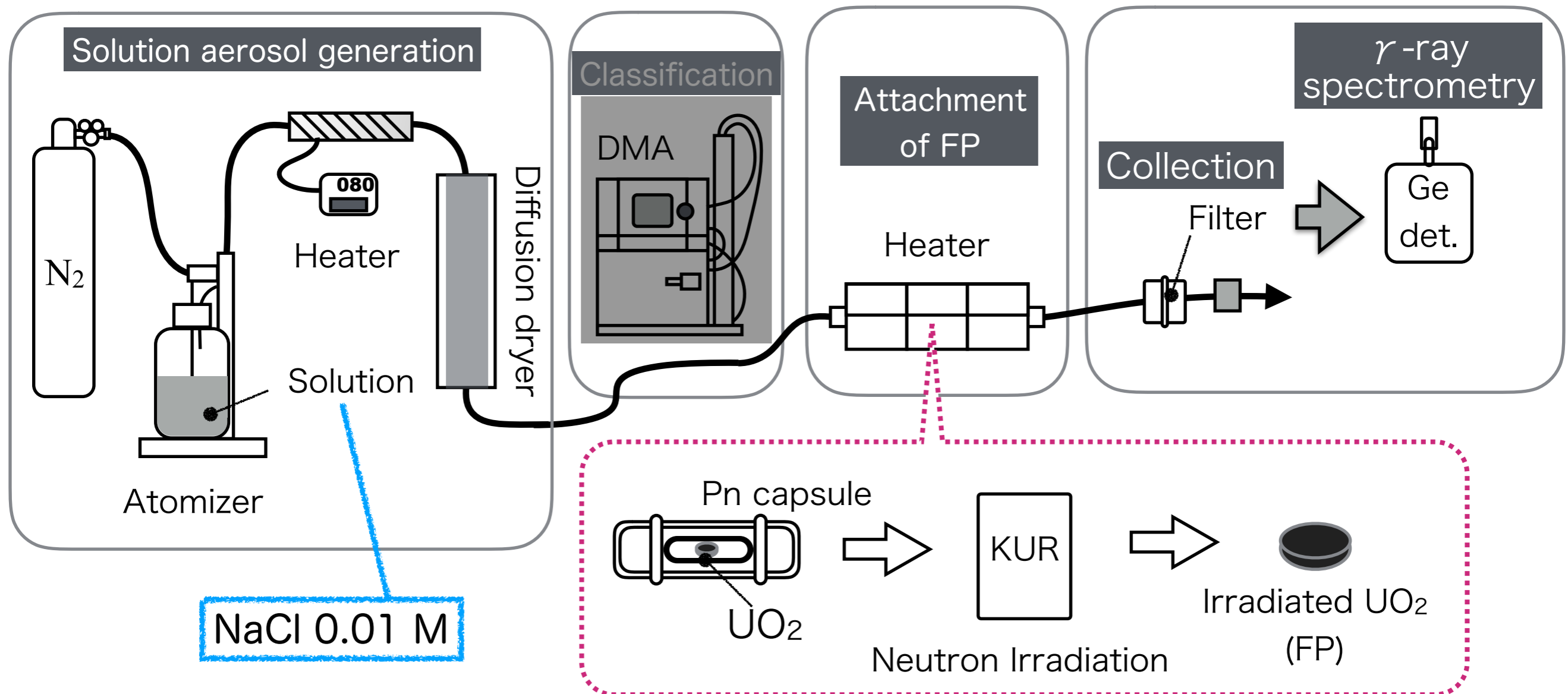
Source of FP



Difference of attachment behavior of FP



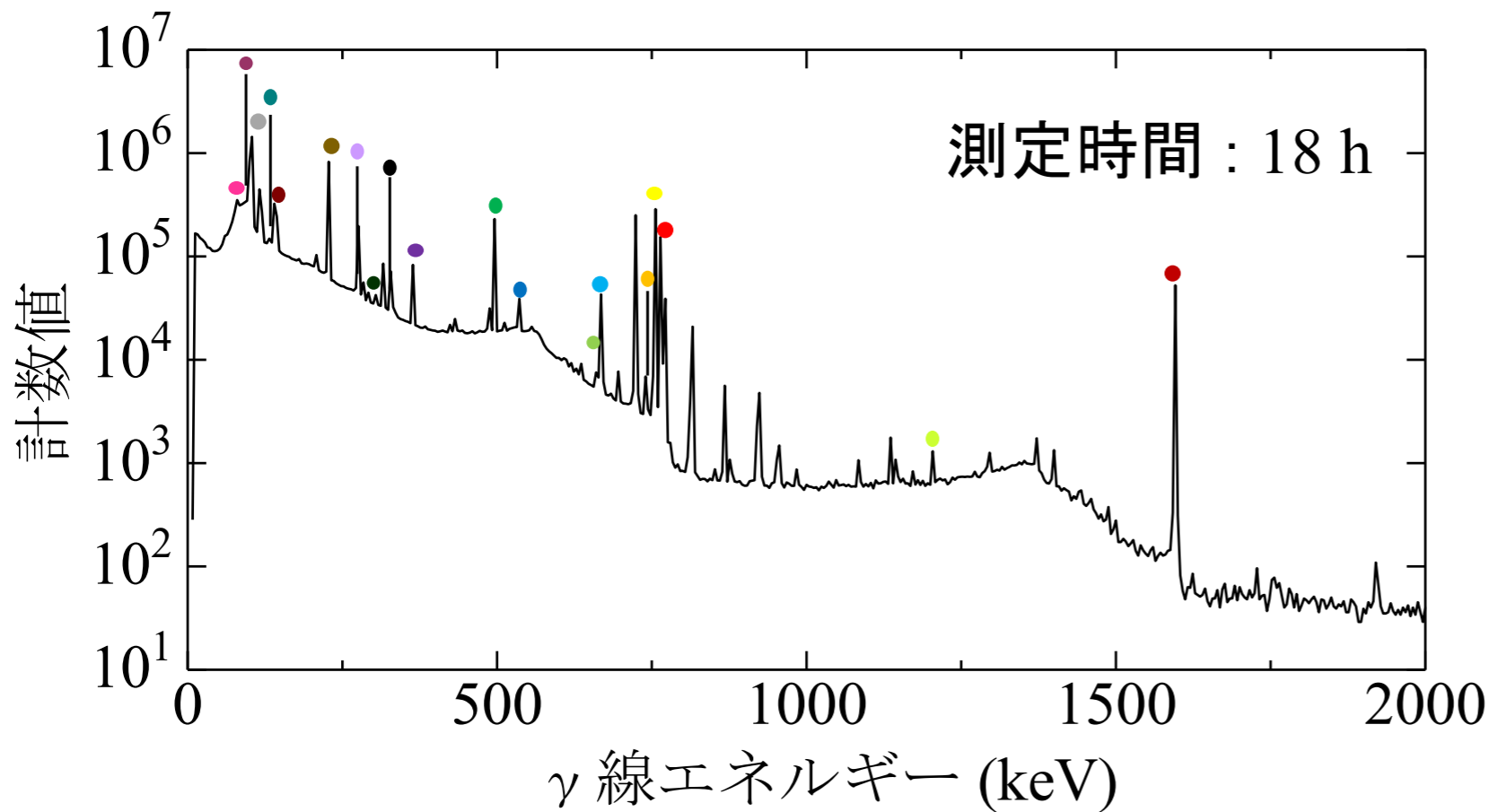
Overview of experiments



Observed FP's

観測されたFPの半減期、融点、沸点

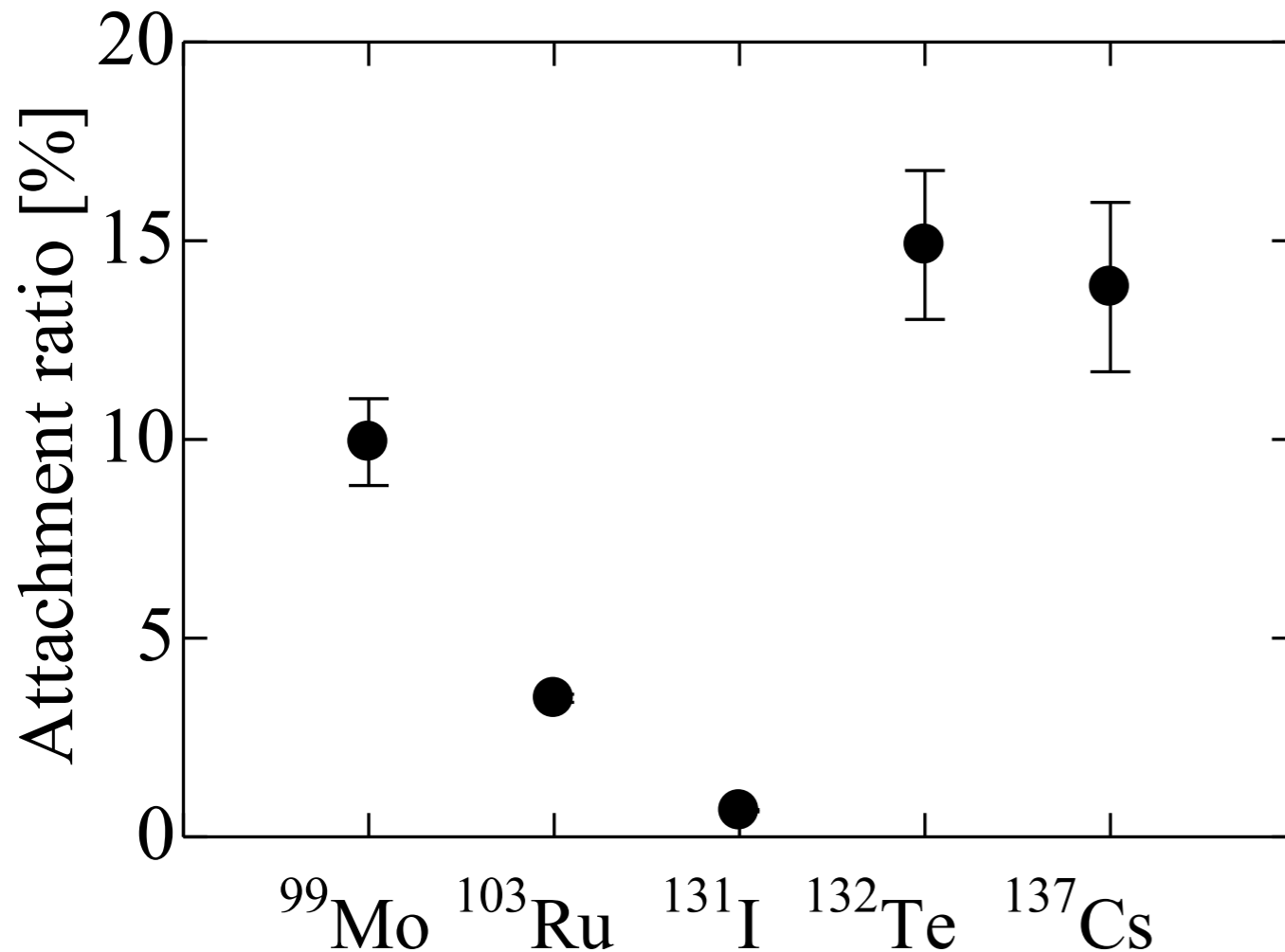
核種	半減期 ¹	融点(°C) ²	沸点(°C) ²
● Y-91	58.51 d	1522	3340
● Y-93	10.18 h	1522	3340
● Zr-95	64.032 d	1852	4380
● Nb-95	34.991 d	2468	4930
● Mo-99	65.976 h	2620	4610
● Ru-103	39.210 d	2310	3900
● Rh-105	35.357 d	1963	3700
● Te-132	76.3 h	449.5	989.8
● I-131	8.0252 d	113.6	184.4
● I-132	2.295 h	113.6	184.4
● Xe-133	5.2475 d	-111.9	-108.1
● Cs-137	30.08 y	28.5	668.4
● Ba-140	12.75 d	725	1640
● La-140	40.272 h	921	3460
● Ce-141	32.511 d	799	3430
● Ce-143	33.039 h	799	3430
● Ce-144	284.8 d	799	3430
● Nd-147	10.98 d	1021	3070
● Np-239	2.356 d	639	3900



照射済み^{nat}UO₂ (FP付着実験前) のγ線スペクトル

溶液エアロゾルとして捕集されたFP

Attachment ratio of FP's



1時間のFP付着実験における核種ごとの付着率

付着率 : 加熱により照射済み $^{\text{nat}}\text{UO}_2$ から放出されたFPのうち溶液エアロゾルに付着した割合

核種	半減期	融点 (°C)	沸点 (°C)
Mo-99	65.976 h	2620	4610
Ru-103	39.210 d	2310	3900
I-131	8.0252 d	113.6	184.4
Te-132	76.3 h	449.5	989.8
Cs-137	30.08 y	28.5	668.4

核種による付着率の違いを確認

- $^{131}\text{I}^*$ → 陰イオンとして存在
→ エアロゾル表面の陰イオンと斥力
 - $^{99}\text{Mo}^*$, ^{103}Ru → 酸化物として揮発
 - $^{132}\text{Te}^*$, $^{137}\text{Cs}^*$ → 単体 or 酸化物で揮発
- * 大気浮遊塵中で検出
→ 放射性エアロゾルとして放出

まとめ

- ・核分裂生成物(FP)を含んだ放射性溶液エアロゾルを生成させ、その生成機構の解明を試みた。
- ・溶液エアロゾル粒子にFPが付着して放射性エアロゾルが生成する過程において、化学的な効果が存在することを明確にした。
- ・溶液エアロゾル粒子とFPとの間に吸着平衡が成立すると考えると、その吸着平衡定数が溶液エアロゾルの溶質の分極率と強い相関を持つことがわかった。
- ・KURで照射したウランを用いて放射性溶液エアロゾルを生成する実験を行なった。
- ・FPの種類によって、放射性エアロゾルの生成率が異なることがわかった。

今後の展開

- ・照射ウランを用いた実験で、エアロゾル粒子の表面積との相関を得る。
- ・FPとエアロゾルとの混合時間を変化させて、反応機構について考察を深める。
- ・照射ウランを用いて不溶性放射性微粒子を模擬生成し、生成機構の解明を試みる。

本研究はJSPS科研費 241110005および 26286076 の助成を受けたものです。

セッション 1

「放出された放射性物質の多面的分析」

Catchment scale distribution of
 ^{137}Cs and Air dose in Ogi Dam area,
Kawauchi Village, Fukushima

広島大学大学院 理学研究科

Triyono Basuki

Catchment scale distribution of ^{137}Cs and Air dose in Ogi Dam area, Kawauchi Village, Fukushima

Triyono Basuki^{1,2)}, Wiseman Bekelesi^{1,2)}, Masaya Tsujimoto^{1,2)}, Satoru Nakashima^{1,2,3)}

¹ *Radioactivity Environmental Protection Course, Phoenix Leader Education Program, Hiroshima University, 1-1-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739-8524, Japan*

² *Department of Chemistry, Graduate School of Science, Hiroshima University, 1-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739-8526, Japan*

³ *Natural Science Center for Basic Research and Development, Hiroshima University, 1-4-2 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739-8526, Japan*

Introduction

Long-term presence and movement of radiocesium as major released radionuclide has been widely investigated. So far, the available data of air dose and radionuclide concentration in environmental media especially soil and sediment have revealed that the radiocesium is less migrated. Un-disturbed zone such as forest remains highly contaminated and the level of contamination is relatively dependent on different factors such as physical and chemical condition of the soil, land-use type, elevation etc. (Atarashi-Andoh, et. al., 2015). Our previous study also showed the importance of slope in radiocesium horizontal migration from catchment to lake (Basuki, et. al., 2018). However, stronger evidence is still needed to deeply understand the radiocesium migration behavior in the environment by conducting continuous environmental monitoring and considering more detail important factors in radiocesium migration.

This work is devoted to providing data of horizontal distribution of air dose rate and ^{137}Cs inventory and vertical distribution of ^{137}Cs in soil 7 years after the accident. In this research, the status of ^{137}Cs contamination under different elevation and land-use type was evaluated and used to re-explain to what extent the migration behavior of radiocesium may be influenced by factors such as land-use type and elevation.

Methodology

The study area was in Ogi Dam area, Kawauchi village that is an area within 20 km zone from Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. It was one of the areas that passed by the radioactive plum, thus it received a significant amount of radioactive material. In detail, study areas included (1) catchment A that is just adjacent to the Ogi Dam, and (2) catchment B that is adjacent to the river that connected to the Dam, see Fig 1.

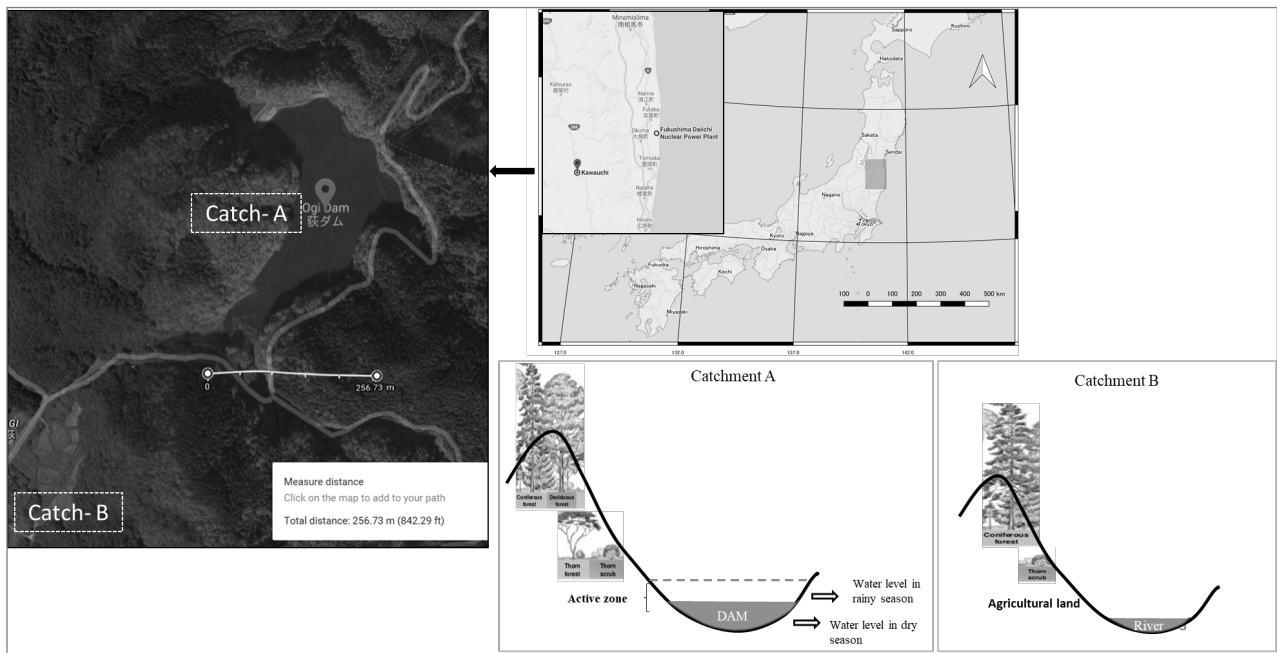


Fig 1. Details of the study area, Kawauchi Village, Fukushima.

Results and Discussion

The data of air dose rate of two sampling areas show that it is still some folds magnitude higher than the reference dose. The air dose rate was mainly contributed by gamma energy of ^{137}Cs . The mean value of air dose and ^{137}Cs inventory of catchment area A are $1.27 \pm 0.51 \mu\text{Sv/h}$ ($n: 22$) and $530 \pm 250 \text{KBq/m}^2$ ($n: 10$); and catchment B are $0.82 \pm 0.2 \mu\text{Sv/h}$ ($n: 8$) and $280 \pm 180 \text{KBq/m}^2$ ($n: 6$).

The large variation of air dose rate and surface activity is found in the sampling area that is different from previous research that reported a strong elevation area dependence of radiocesium horizontal distribution (Atarashi-Andoh, et. al., 2015). It probably shows the evidence of horizontal movement of radiocesium in the catchment. Moreover, it was revealed that land used type was a stronger factor than the area elevation in radiocesium retention in the catchment. Forest area showed a higher radiocesium retention than more open area.

In general, the vertical migration was slow in all samples. However, the radiocesium in forest floor migrated downward faster and deeper, which probably provided a protection for radiocesium from horizontal movement. We revealed the contribution of the radiocesium vertical migration to the radiocesium retention in forest type catchment.

References

- M. Atarashi-Andoh, et. al. J. Env. Rad. 147 (2015) 1-7
 T. Basuki et. al. J. Radioanal. Nucl. Chem. 316 (2018) 1039-1046.

CLADS 補助金国際協力型研究 (日英) について

筑波大学 アイソトープ環境動態研究センター
五十嵐 康人

「CLADS 補助金国際協力型研究(日英)について」

放射性微粒子の基礎物性解明による廃炉作業リスク低減への貢献

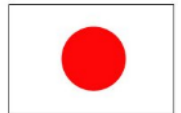
英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業(国際協力型廃炉研究プログラム(日英原子力共同研究)) 応募課題



五十嵐康人, 北和之, 奥田知明, 阿部善也, 篠原厚,
末木啓介, 大槻勤, 佐藤志彦

プレゼン概要

- 提案の背景、これまでの知見
- 提案の目的、「廃炉」への貢献
- 研究体制・連携
- 個別分担内容の紹介
- 予備的な結果の一部紹介
- 英国側パートナーの紹介



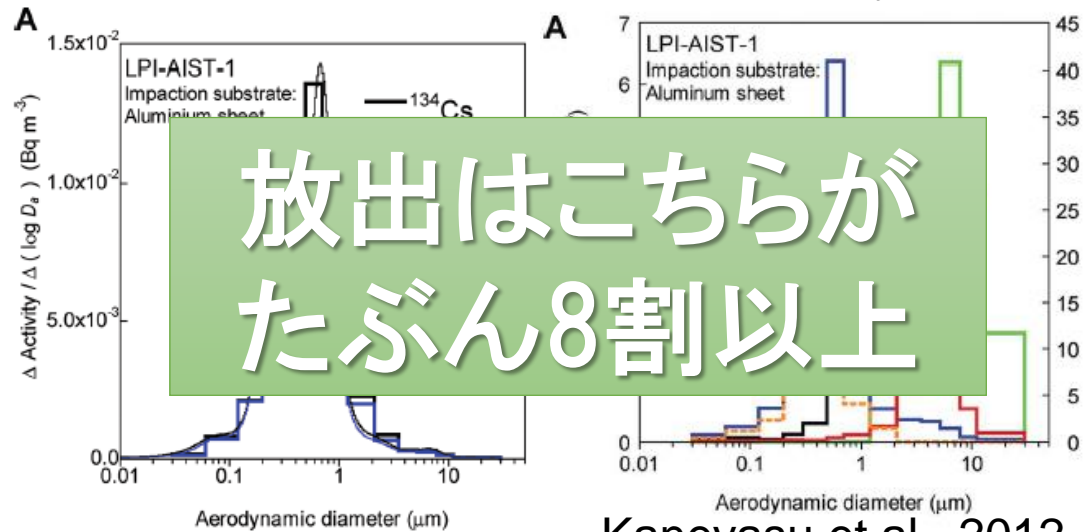
UNIVERSITY OF
OXFORD

一次放出粒子の物理・化学性状 セシウム

福島第一原発事故

- サルフェート
- ✓ サブミクロン
- ✓ 水溶性
- ✓ 比放射能 数十Bq/数 μg
 $\approx 10^7 \text{Bq/g}$

April 28 - May12, 2011



Kaneyasu et al., 2012

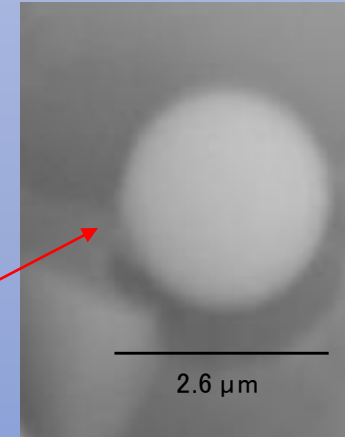
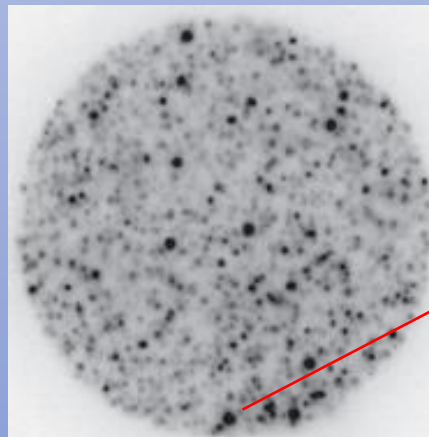
× 不溶性固体微粒子

✓ スーパーミクロン
~PM_{2.5}

✓ 比放射能 ~ 10^{11}Bq/g

✓ 不溶性 Fe, Zn, Cs, O, Si

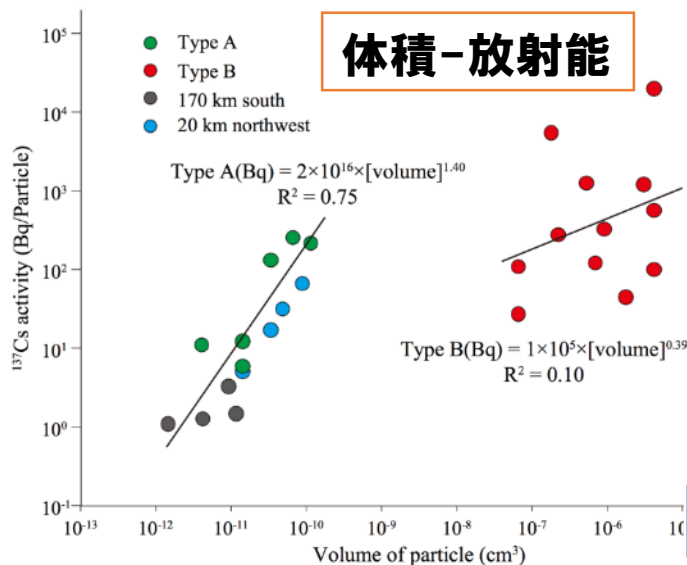
✓ 非結晶 → ガラス状



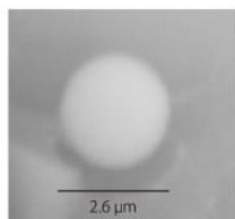
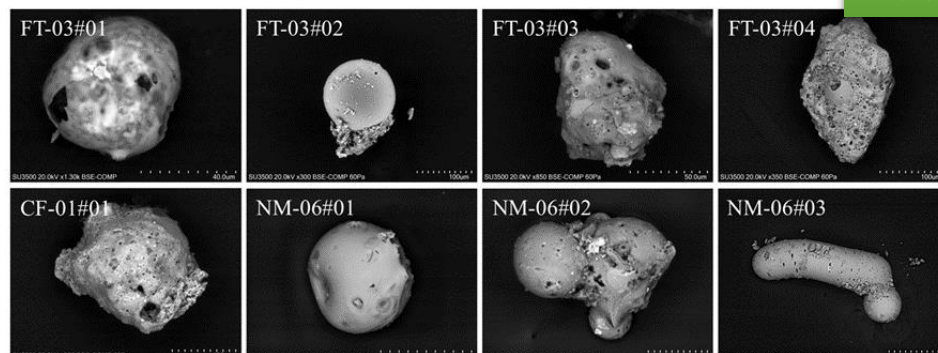
Adachi et al., 2013; Abe et al., 2014 ほか



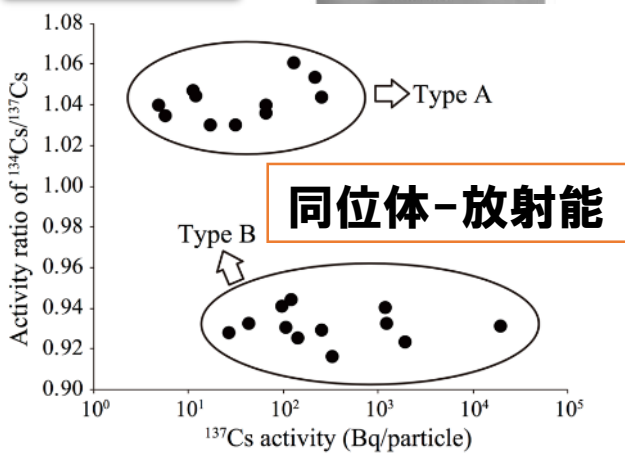
放射性微粒子 に関する従来知見



Type B



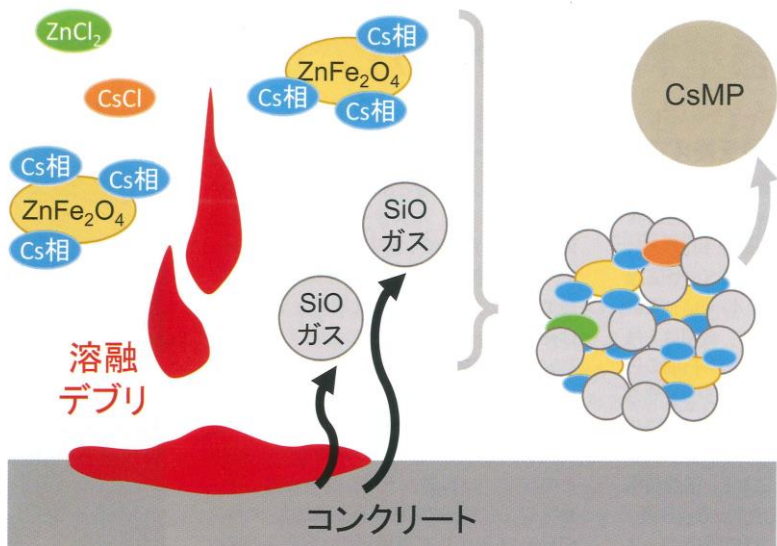
Type A



粒子タイプ	Type A	Type B
粒径範囲	1-10 μm	70-400 μm
$^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 同位体比	1.04	0.93
地域分布	広範囲	限定的(北西)
放出日	3月15日	3月12日
発生源	2号炉または3号炉	1号炉
比放射能	高い 10^{11} Bq/g	低い 10^8 Bq/g
特徴的含有元素	Fe, Sn, Cl, Cs	Na, Mg, Ca, Ba
共通する元素	Si, O, Zn	Si, O, Zn

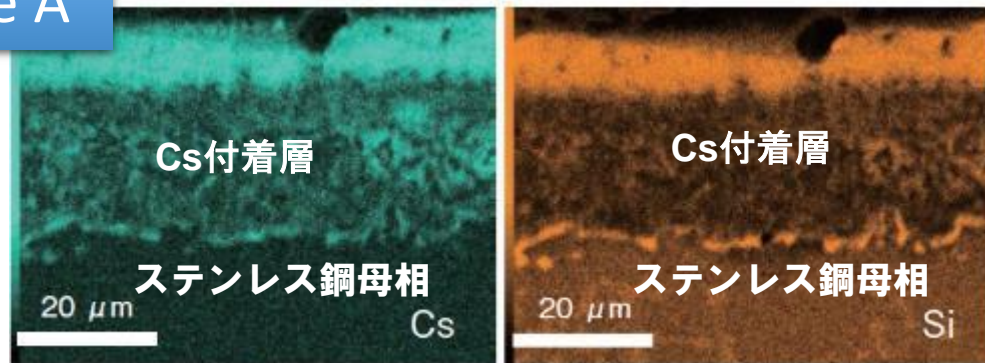
放射性微粒子生成プロセス—仮説

○ 溶融コア・コンクリート反応 (MCCI)



Type A

○ 鋼材不純物-Siとの反応



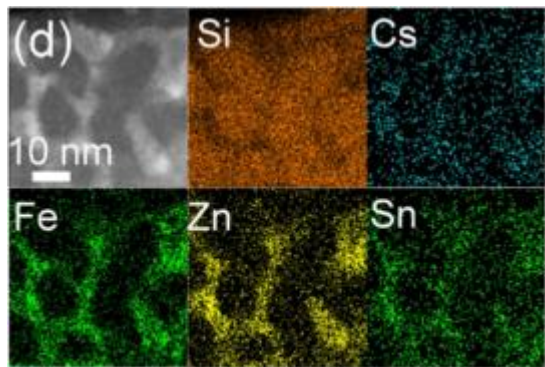
Csの特性X線像

Siの特性X線像

- 非水溶性のCs-Si-O化合物形成— CsFeSiO_4
- 比較的高温($\sim 1000\text{K}$)で生じる

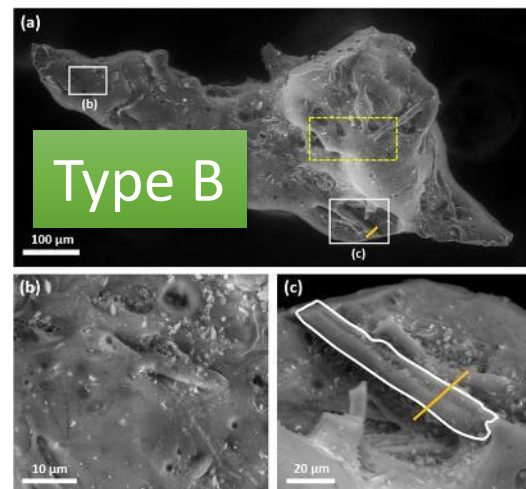
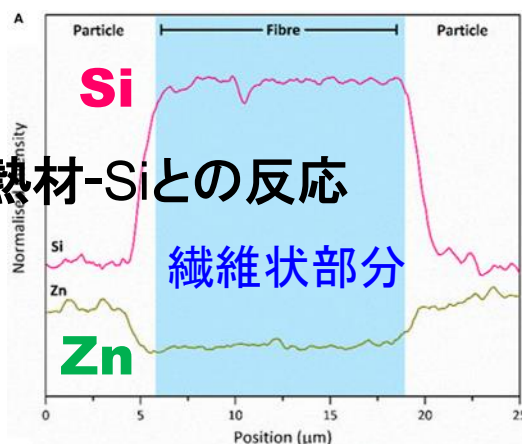
https://rdreview.jaea.go.jp/fukyu/review_jp/2016/pdf_high/1-5.pdf

宇都宮, JpGUニュースレター, 2017



Furuki et al., Sci. Rep. 2017

○ 断熱材-Siとの反応

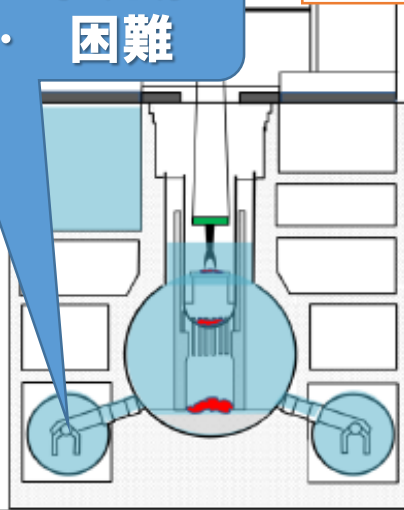


Martin et al., 2017

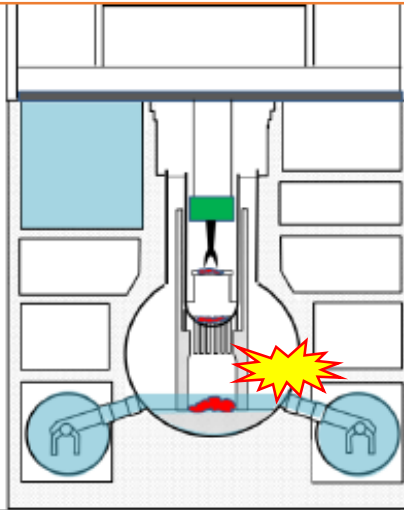
放射性微粒子の基本物性解明による 廃炉作業リスク低減への貢献

廃炉のための技術戦略プラン2016ーデブリ取出

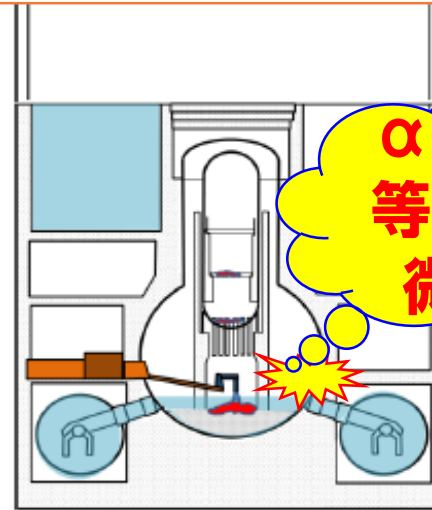
ベストだが
… 困難



冠水・上アクセス



気中・上アクセス




気中・横アクセス



寄与

- 放射性微粒子の性状把握 理学的アプローチ
→現場(工学)へフィードバック
- 効果的な放射性微粒子の分離方法の検討

- 効果的な放射性微粒子検出・回収、飛散・付着防止
- 廃棄物の圧縮減容 

リスク低減－環境汚染防止

環境放出があれば、 廃炉作業進捗への影響は甚大

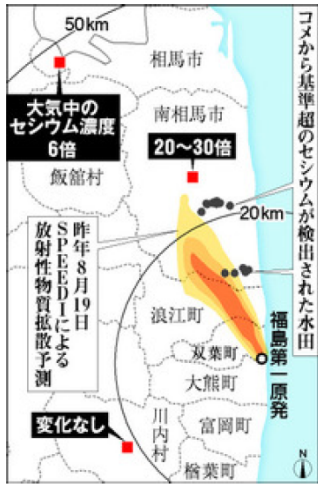
朝日新聞デジタル > 記事

社会

50キロ先、住宅地にも粉じん 福島第一原発がれき撤去

青木美希 2014年7月16日07時33分

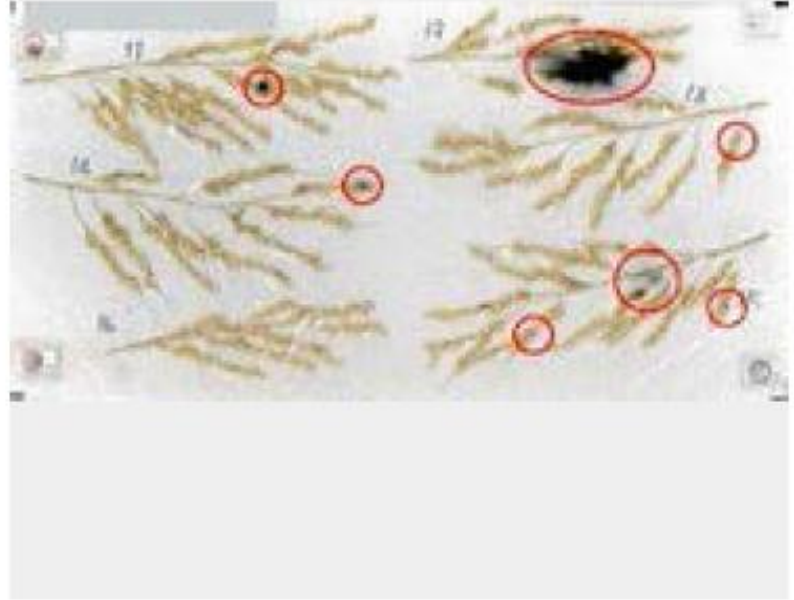
印刷 | メール



東京電力が昨年8月に福島第一原発で実施したがれき撤去作業で放射性的な粉じんが20キロ以上離れた避難区域外の水田に飛散した可能性が指摘されている問題で、この時の放射性的な粉じんがさらに50キロ付近まで飛んでいた可能性が高いことが京大研究グループの調査で分かった。今後も実施していくがれき撤去作業による汚染が広範囲に及ぶ恐れを示すものだ。

がれき撤去で飛散、コメ汚染 福島第一の20キロ先 →

2013年8月の南相馬市における稲穂のセシウムによる汚染(朝日新聞記事)



南相馬市で昨秋収穫された稲穂。
黒い部分が放射性物質＝農水省提供

寄与

効果的な飛散防止法

放射性微粒子の基礎物性解明による 廃炉作業リスク低減への貢献

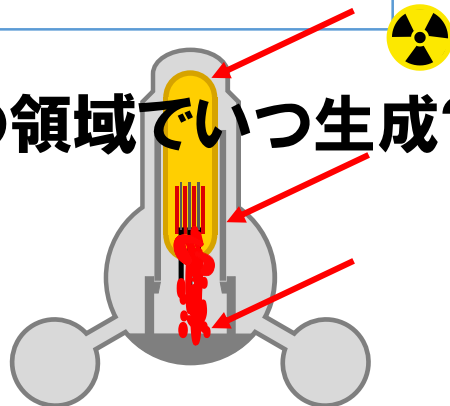
- 放射性微粒子の性状把握
- 効果的な放射性微粒子の分離方法の検討

寄与

「事故進展の解明」

どの領域でいつ生成?

号炉による違い?



従来、

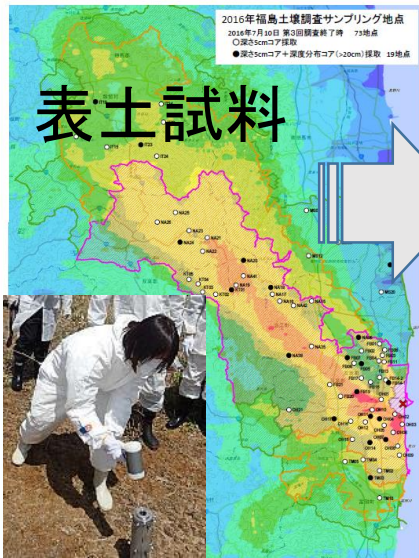
- 日本学術会議 総合工学委員会 原子力事故対応分科会

議論をさらに深め廃炉
作業に活かす

研究体制ー連携と分担



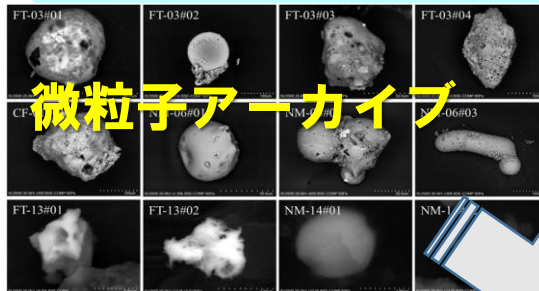
大気試料



表土試料

・放射性微粒子の性状把握

- ・放射性微粒子の単離・分析：茨大、阪大、筑波大、京大
- ・高機能SEMによる分析、高精度同位体分析
→ 系統的分類：JAEA/CLADS



微粒子アーカイブ

- ・難分析核種(α 核種含む)分析：阪大
- ・微量元素分析：筑波大
- ・放射光による化学・物理性状分析：東理大

- ・静電特性分析：慶応大、茨大
- ・蛍光特性分析：東京理科大、茨大

- ・放射性微粒子の再現実験：京大

・効果的な放射性微粒子の分離方法の検討

- ・大気試料からの効率的な分離法検討：茨城大学、理科大
- ・ガンマカウンタの適用：筑波大学
- ・迅速粒子探索法の開発：阪大

放射性微粒子の基礎物性解明による廃炉リスク低減への貢献

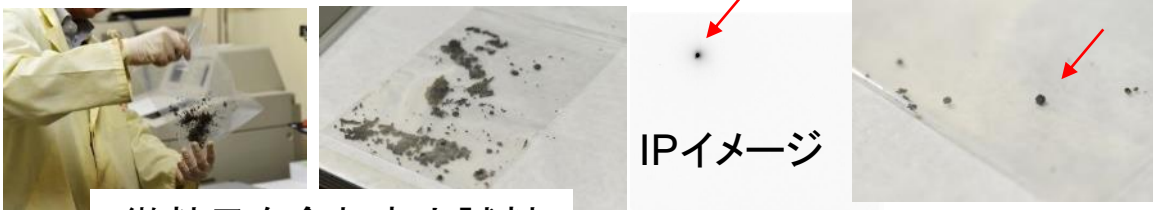


理工学研究科量子線科学専攻・環境放射能科学コース

理工学研究科理学専攻・地球環境科学コース

TEPCO福島第一原発事故により環境中に放出された放射性核種の環境動態に関する研究

日本放射化学会－日本地球惑星科学連合連携チームによる**大気**・**土壌**サンプリングを主導

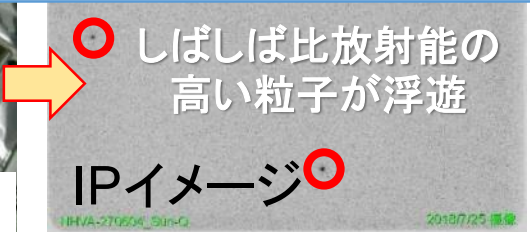


微粒子を含む表土試料

PD雇用⇒人材育成



大気粒子採取フィルタ



本事業での研究・寄与

- **全体の取り纏め**
- **放射性微粒子の分離作業**
 - ⇒ 当面、従来法での粒子分離手法を用いて、**多数の粒子を分離し分析に供する。**
- **現在もしばしば大気中に浮遊する高比放射能粒子の物性等の理解**
 - ⇒ 空気中に**浮遊しやすい粒子**を特定、その**リスク軽減法の開発に寄与。**
- **飛散した放射性粒子の準リアルタイム検出法の検討**
 - ⇒ 廃炉作業等で、万一高放射能粒子が飛散したときに**迅速に検出することで、リスクを軽減。**

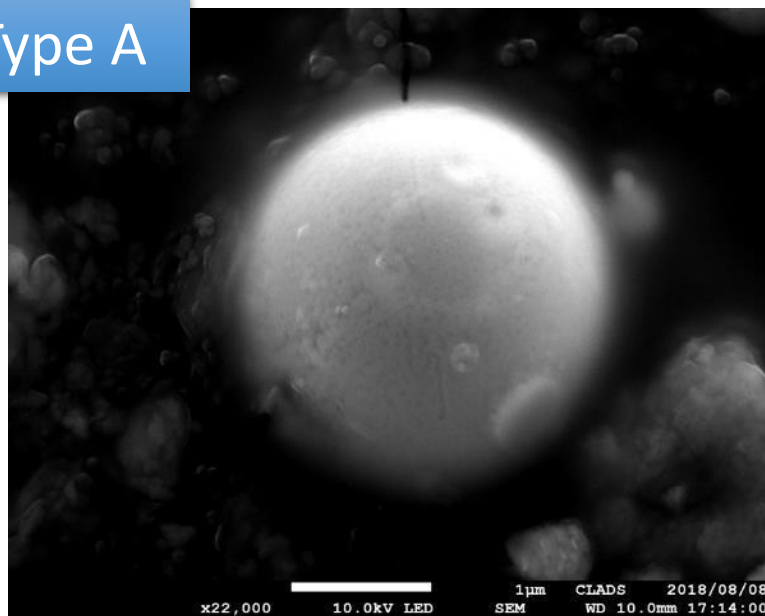
高精度分析

放射性粒子のキャラクタリゼーション・分類

放射性微粒子をCLADS国際共同研究棟(富岡)に設置されている装置【JAEA】佐藤
置を使用し、各機関が実験に利用する前後でキャラクタリゼーションを
行い、何号機から何時のイベントで放出したか、**系統的に分類**する。

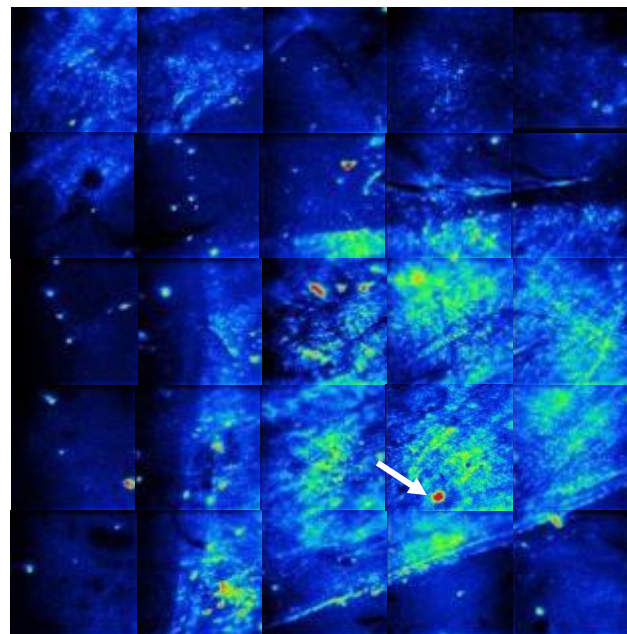
走査型電子顕微鏡(SEM)

Type A



FE-SEMによる像

二次イオン質量分析装置(SIMS)



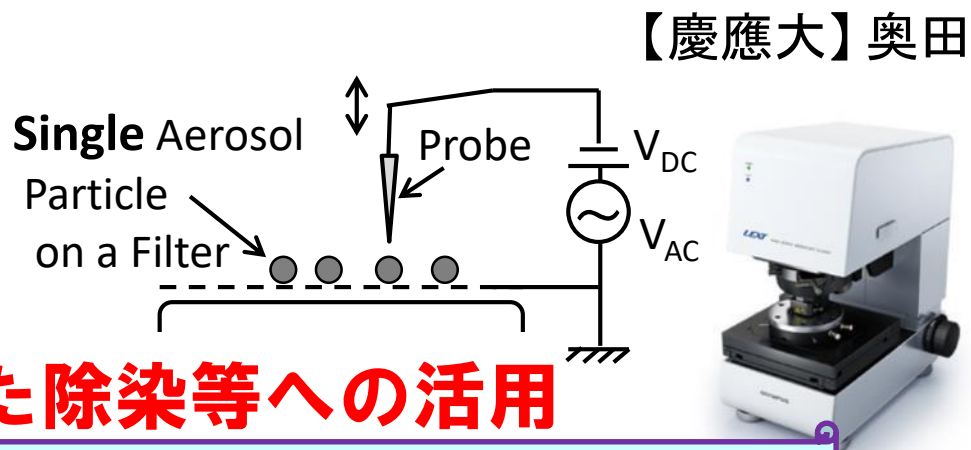
粒子の迅速検出・同位体比測定

何号機の何時のイベント由来か明確にし課題解決に貢献

放射性粒子の帯電および表面状態の分析

Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM) 法により探針と粒子間の静電気力を検出

→ 静電気による放射性粒子の作業着等への付着リスク解明

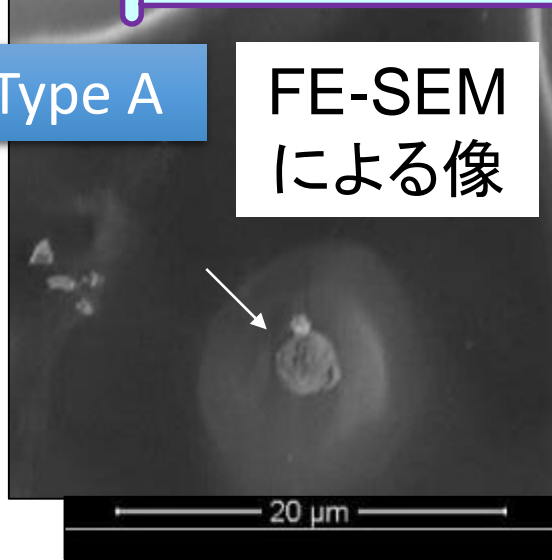


帯電を利用した除染等への活用

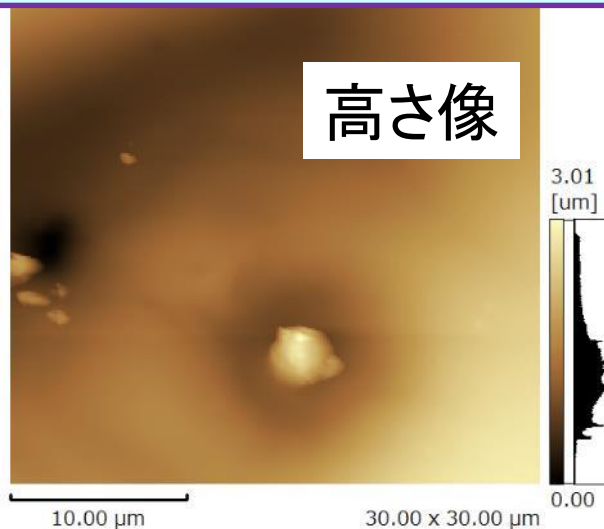
【予備実験結果】奥田・阿部・五十嵐(未公表)

Type A

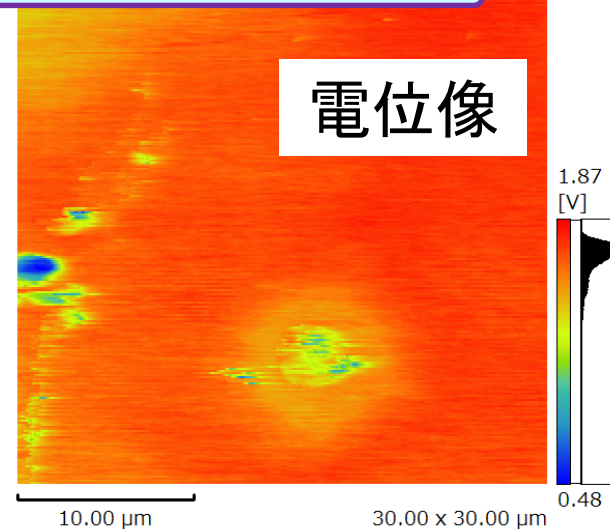
FE-SEM
による像



高さ像



電位像



放射性粒子は他の大気粒子と帯電状態が異なる可能性

放射光マイクロビームX線複合分析

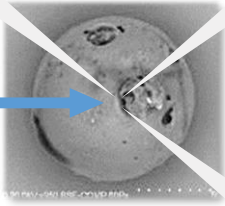
【東理大】阿部

大型放射光施設SPring-8において1粒子レベルでの化学組成・状態を非破壊で解明

元素組成・分布
蛍光X線分析 (XRF)

金属元素の化学状態
X線吸収端近傍構造
分析 (XANES)

マイクロビームX線



放射性粒子

結晶構造
X線回折分析 (XRD)



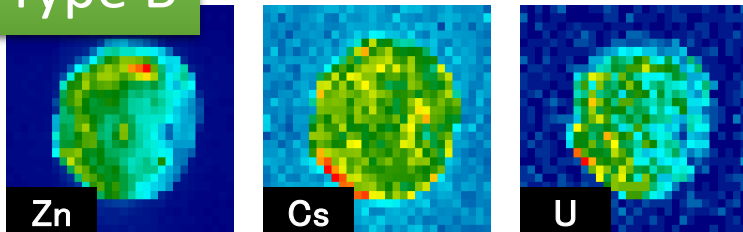
効率的なバルク分離を目指した物性評価

粒子の持つ放射能や蛍光物性を利用し、フローサイトメトリーなどの**効率的な粒子分離法**を開発

試験的な測定結果

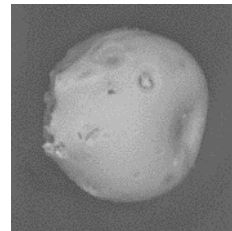
- 紫外光 (360 ± 40 nm) 励起で**緑色の蛍光**を示す ⇒ 粒子に含まれる金属元素に由来 (UやMnなど)
- 放射能に伴う「自家蛍光」は観測されず** ⇒ 減圧・低温などの条件下で観測を目指す

Type B

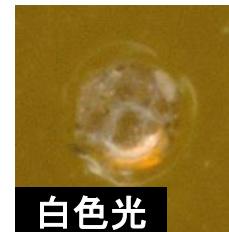


放射光XRFイメージングによる元素分布

50 μm



SEMによる観察



白色光



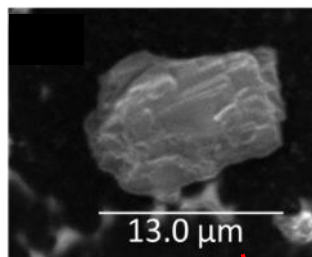
紫外光



光なし

光学顕微鏡による蛍光物性の評価

放射性粒子中の微量核種 (α 核種を含む) は放出源の特定、生成過程の解明に重要



不溶性粒子の
取り出し

放射性粒子ごとに
微量放射性核種を
分析、分布を評価

研究のアウトプット

放射性粒子のインベントリ
生成過程の解明
分布解明によるプルーム解析
 α 核種による人体影響

Pu, Sr分析
放射化学的
手法を駆使
(妨害元素を除去)



人材育成

IP像の取得



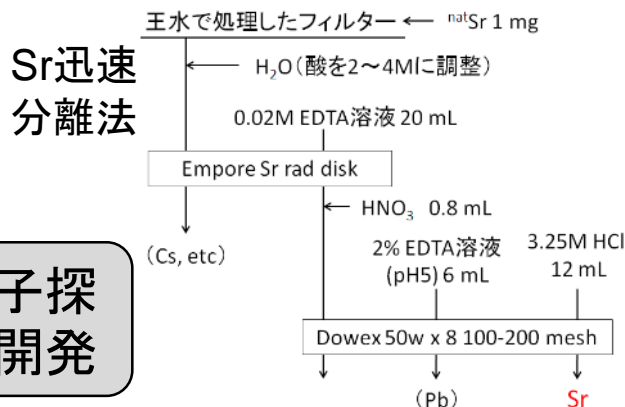
(Sr分析)
超低バックグラ
ウンドLSC



(Pu分析)
ICP-質量分析器
 α 線測定



迅速粒子探
査法の開発



土壤試料採取

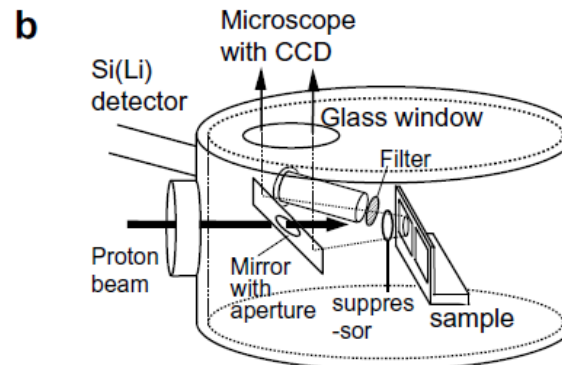
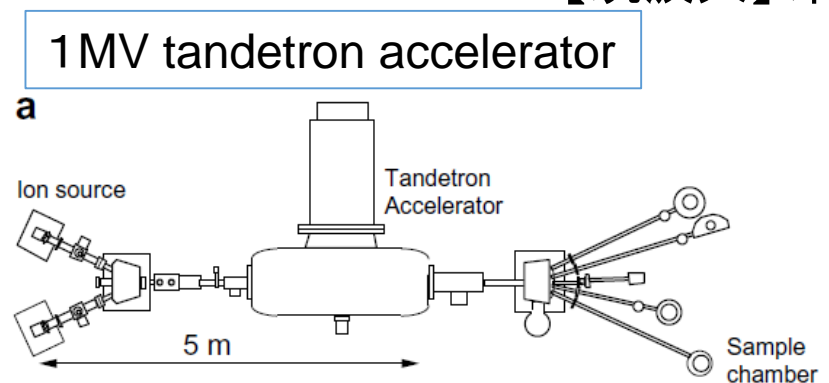
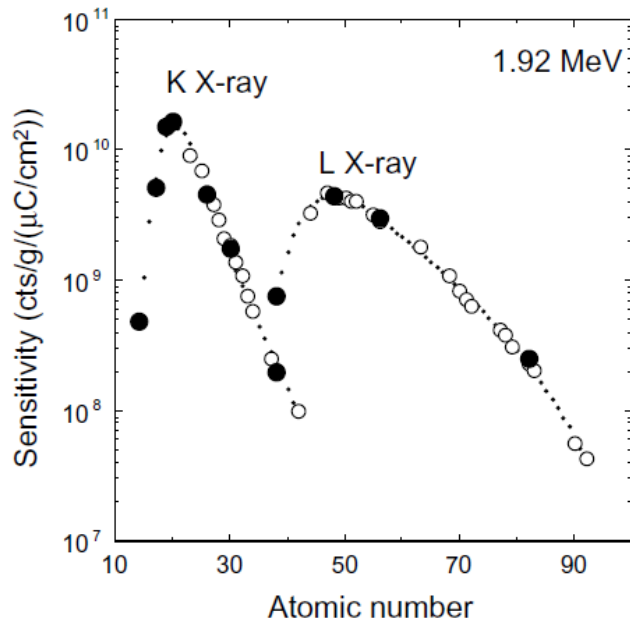


放射性粒子のPIXE分析

【筑波大】末木

Particle Induced X-ray
Emission (PIXE) 法により表面
周辺の元素分析を行う

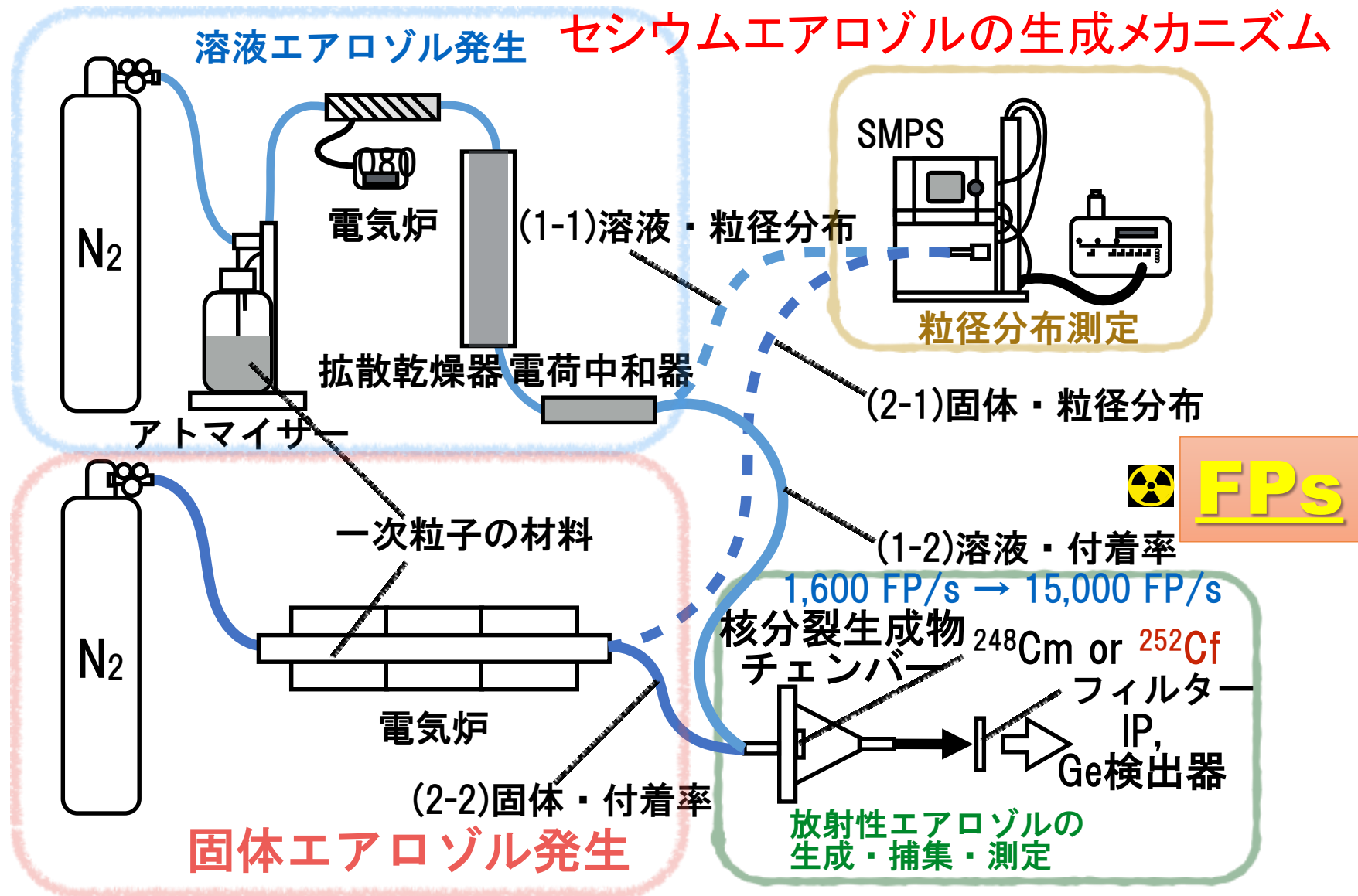
→ 原子番号の大きな元素につ
いても高感度で定量分析



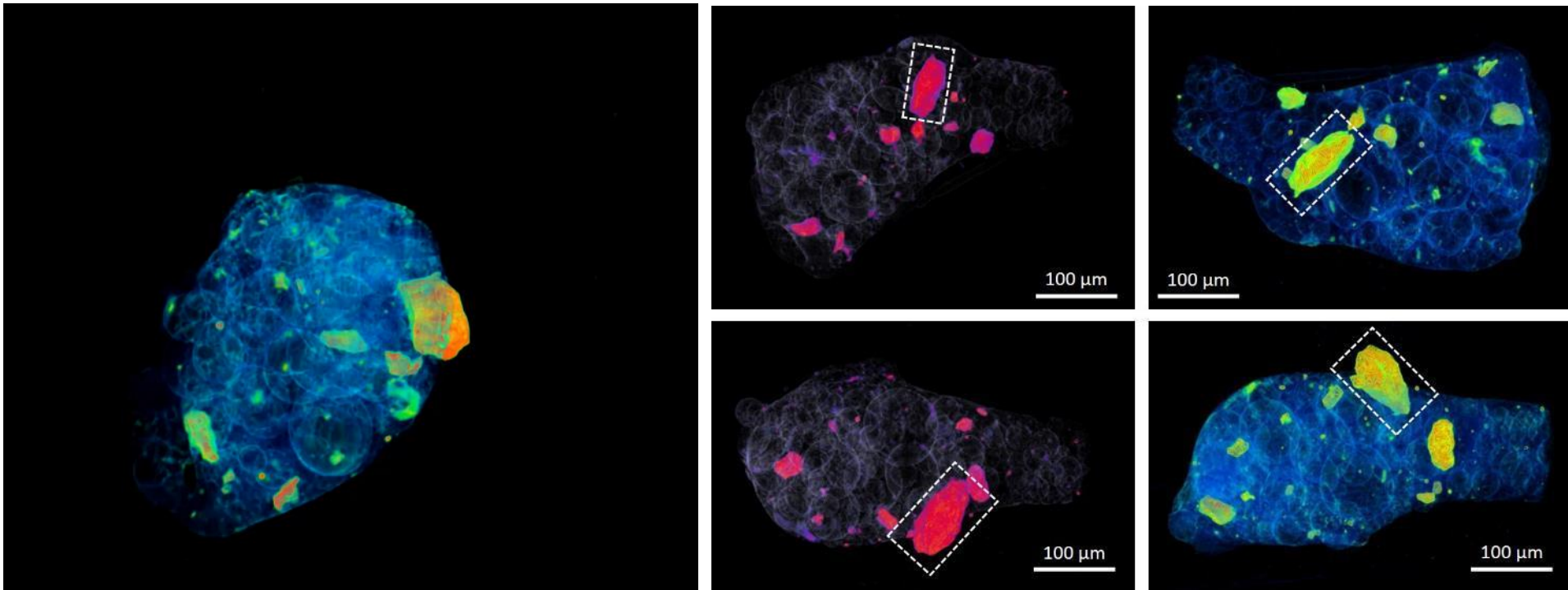
試料は剥片として、粒子の内部方
向にも情報を得る。

Type Bの生成過程にかかわる元素組成の情報を得る

放射性エアロゾル生成の模擬試験

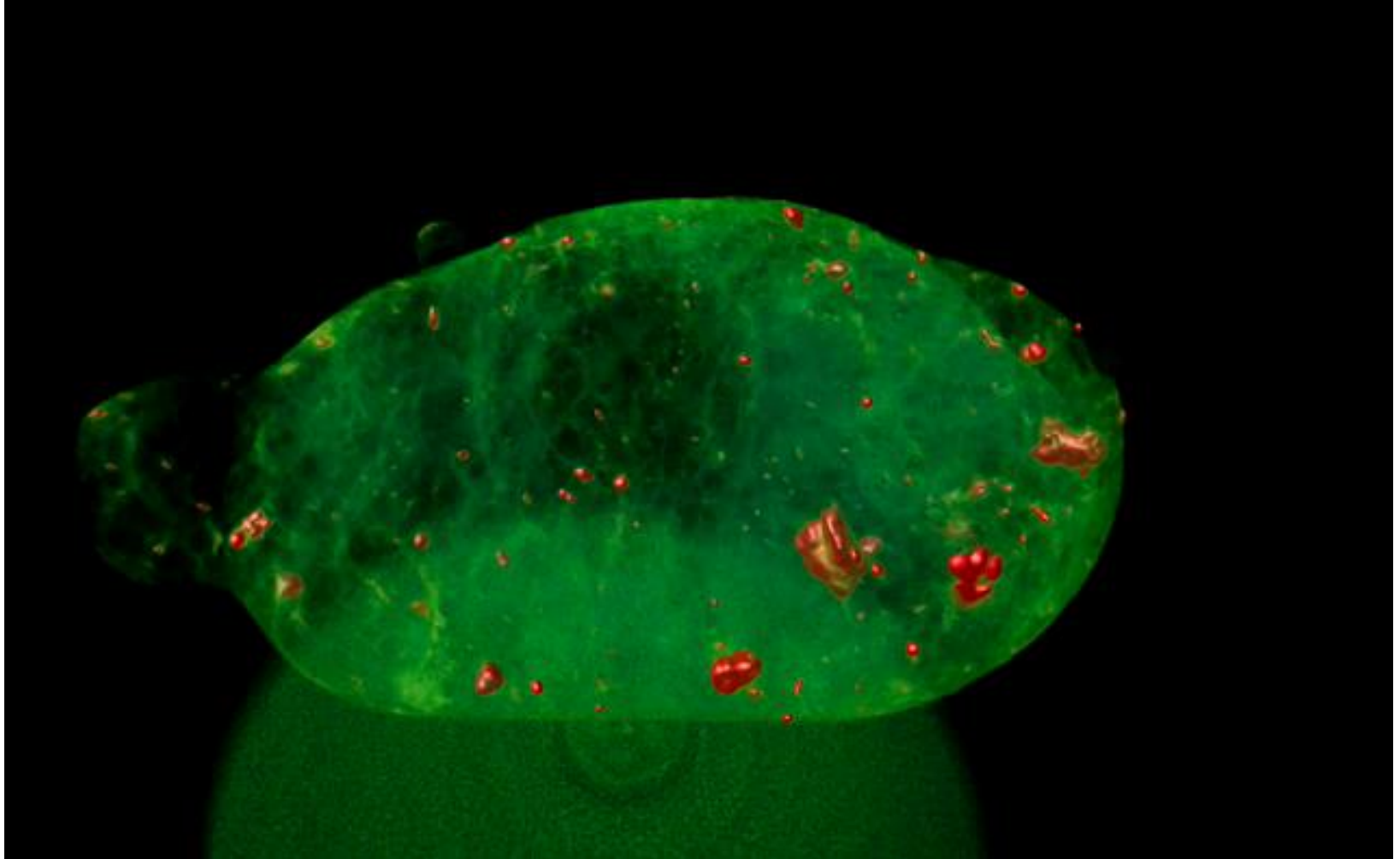


X-ray Tomography of large ejecta



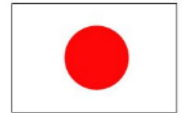
Feasibility measurements of larger ejecta particles (from close to FDNPP collected by JAEA) contain a low-density, highly-porous matrix with complex surface texture. There are also smaller balls of volatilised Cs and UO.

Within the large ejecta you can see fragments of heavier material – steel, concrete, fuel.



まとめ

- 提案の背景、放射性微粒子に関する従来知見の整理
- 提案の目的、「廃炉」への貢献＝安全確保および事故進展シナリオ深化への寄与
- 研究体制＝粒子の基礎物性把握+効果的な分離法の検討
- 個別分担内容の紹介＝研究能力
- 予備的な結果紹介－静電特性、蛍光特性
- 英国側パートナーの紹介－日英のシナジー



2種類のケイ酸化合物からなる TypeB 粒子に対する組成分析

筑波大学 数理物質科学研究科

松尾 一樹

2種類のケイ酸化合物 からなる**TypeB**粒子に 対する組成分析

筑波大学

数理物質科学研究科

M2 松尾一樹

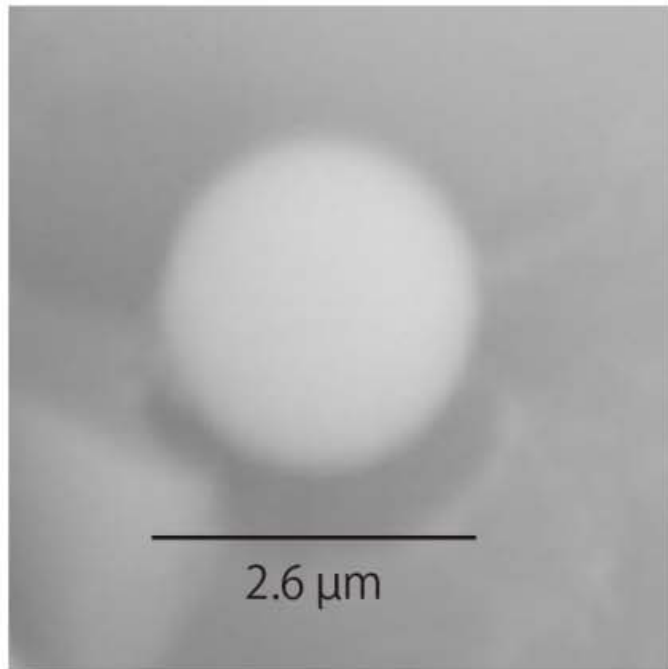
目次

1. 緒言
2. 研究内容と結果
3. 考察
4. 仮説
5. 結論

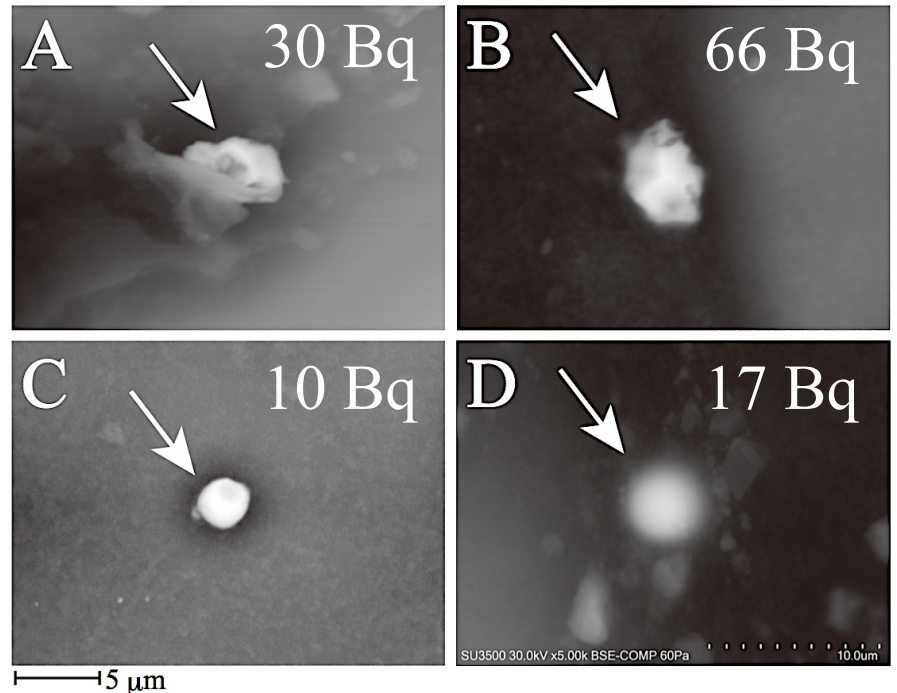
目次

1. 緒言
2. 研究内容と結果
3. 考察
4. 仮説
5. 結論

放射性粒子が発見



大気浮遊塵中(つくば)^[2]



土壤中(原発から20 km)^[3]

放射性Csの比放射能が大きい**不溶性粒子状物質**が発見

[2] K. Adachi et al., *Sci. Rep.* 2013

[3] Y. Satou et al., *Anthropocene* 2016

放射性粒子の概要1

<すべての粒子に共通の性質>

- 放射線源は、**放射性Csが主体**^[2]
- 母体は**ケイ酸ガラス質**のものが多い^[4]

<由来による性質の違い>

- Cs-134 / Cs-137 (放射能比) が**由来炉で異なる**^[5]

TypeA (2,3号機) : ~1.04 TypeB (1号機) : ~0.93

[2] K. Adachi et al., *Sci. Rep.* 2013

[4] Yamaguchi, N. et al. *Sci. Rep.* 2016

[5] Y. Satou et al., *Geochem. J.* 2018

放射性粒子の概要2

TypeA (2, 3号機)

- 粒径が小さい^[5]
数 μm \sim 数 $10 \mu\text{m}$
- 形状は主に球形^{[2][5][7]}
- 元素分布が一様^{[3][7]}

TypeB (1号機)

- 粒径分布が広い^{[5][6]}
数 μm \sim 1 mm 弱
- 形状は不定^{[5][9]}
- 元素分布が不均一^{[5][8]}

[2] K. Adachi et al., *Sci. Rep.* 2013

[5] Y. Satou et al., *Geochem. J.* 2018

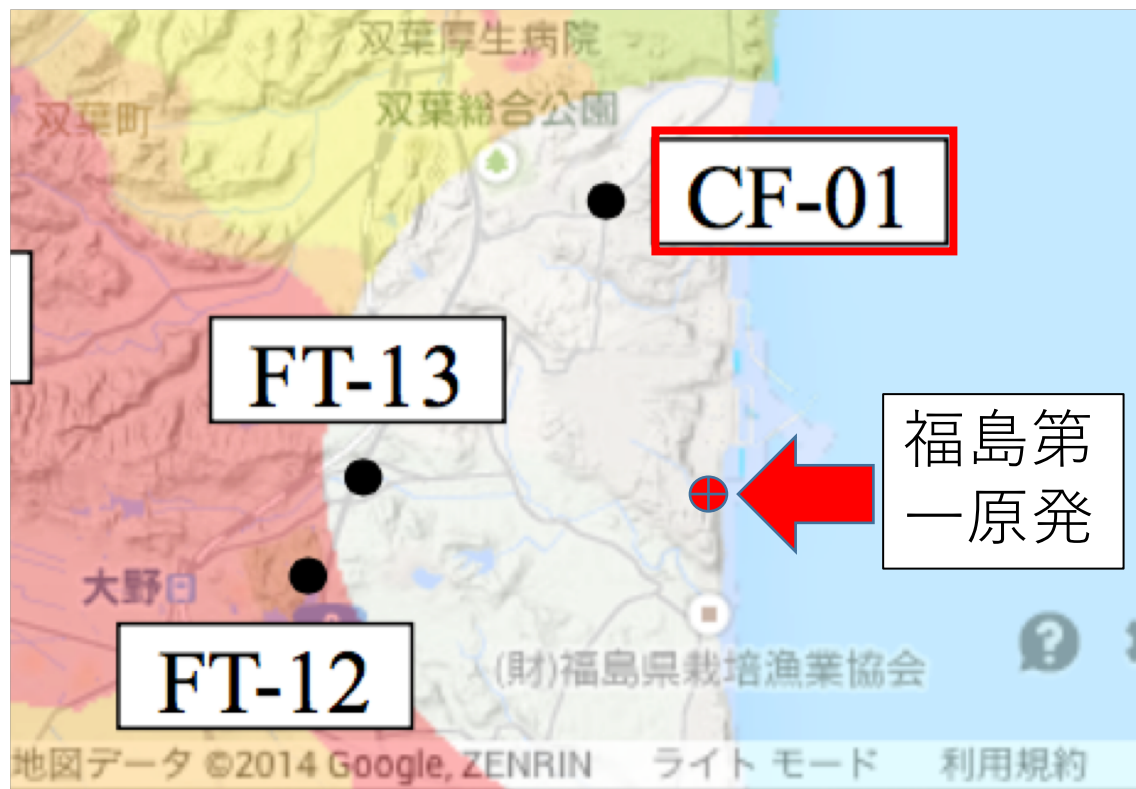
[6] 小野崎., 第53回X線分析討論会. 2018

[7] Y. Abe et al., *Anal. Chem.* 2014

[8] T. Ono et al., *BUNSEKI KAGAKU.* 2017.

[9] 松尾., 学士論文. 2017

採取場所について



福島第一原発から北北西に2 kmの位置にある工場敷地で採取されたダストの中から抽出した粒子 $^{134}\text{Cs} / ^{137}\text{Cs}$ （放射能比）よりTypeBと推定

本研究の動機・概要

< 本研究の動機 >

研究途上の**TypeB**粒子を多角的に分析し、
生成過程や**生成環境**を推定し、事故当時の
炉内環境を推察すること

< 本研究の概要 >

TypeB粒子の中で、元素分布等に**顕著な特徴**を
持つものを対象に多角的な分析を行い
生成に関する情報を得る

目次

1. 緒言

2. 研究内容と結果

3. 考察

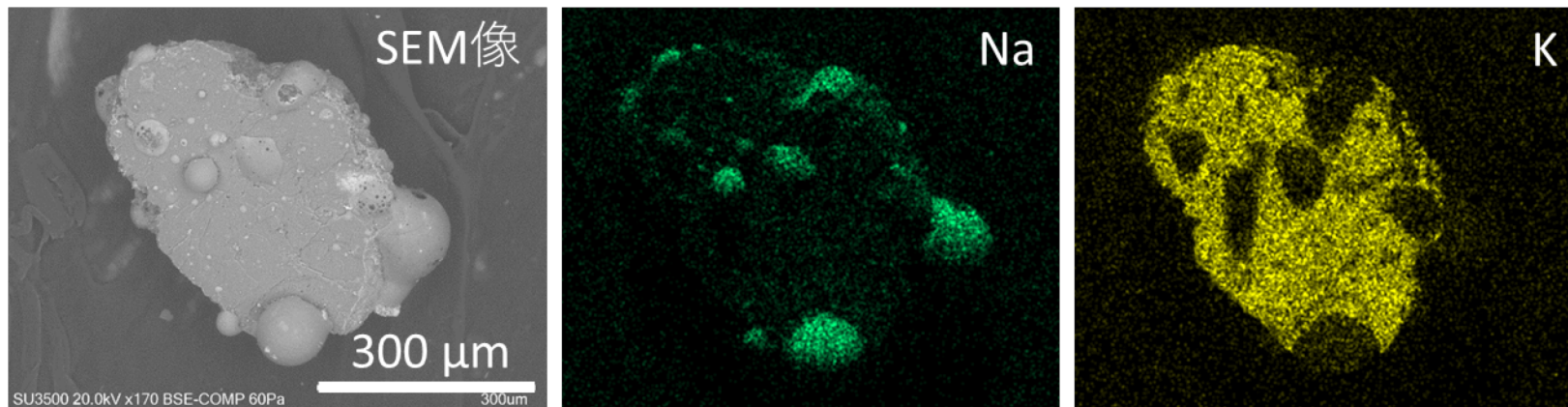
4. 仮説

5. 結論

主として対象にした粒子

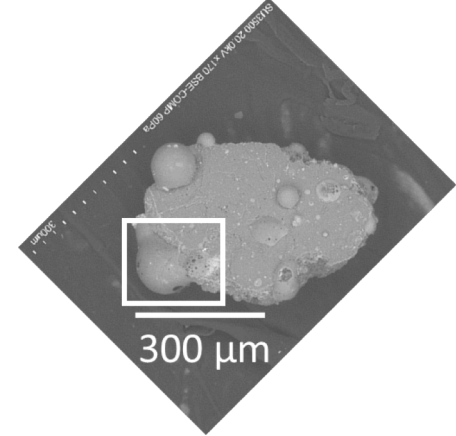
< NaとKが分別した粒子 >

- SEM-EDSによる表面分析で**NaとKの間に相補的な関係**が存在していることが判明
- ※多くのTypeB粒子では、Na, Kともに一様に分布
- 像より**液滴のNa側がK側に癒着**して生成か



CF-01M04のSEM像と元素マッピング

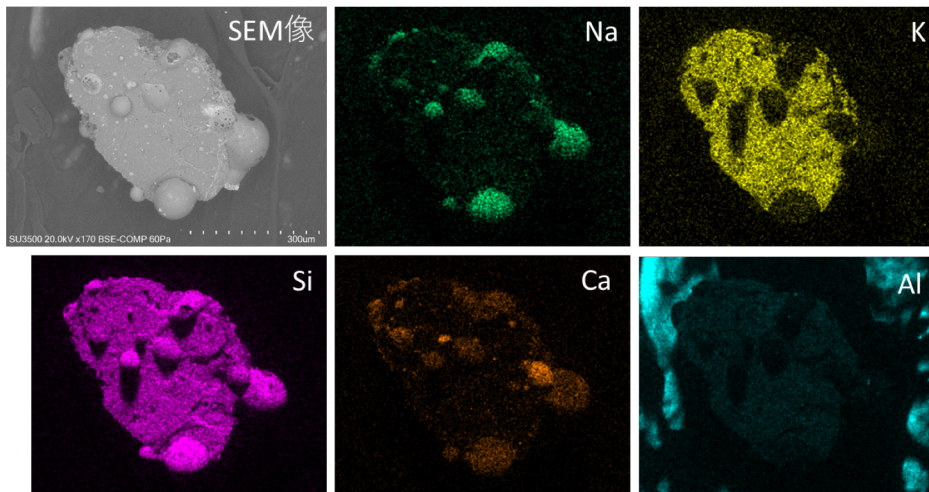
蛍光X線分析1^[9]



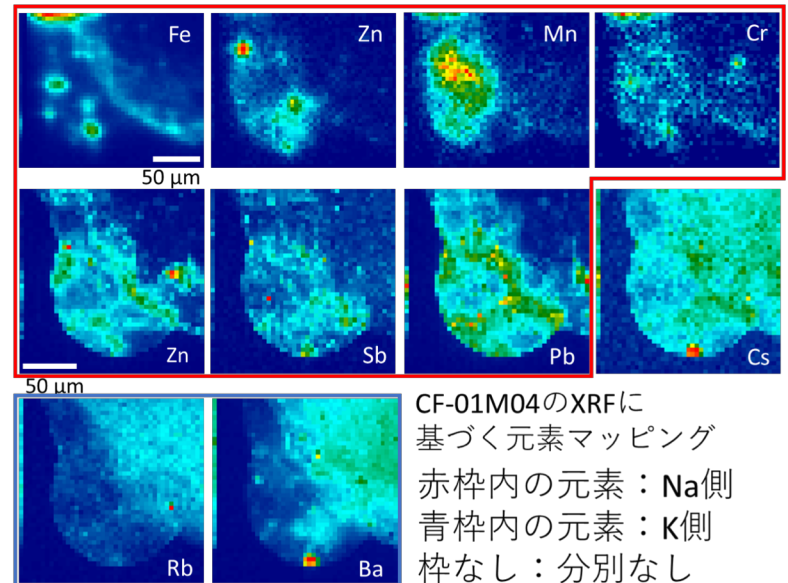
- SEM-EDSやSPring-8 BL37XUを利用して、
蛍光X線に基づく元素分析

→ Na, K以外の元素でも、相補的関係が存在

Na側 : Ca, Fe, Zn, Mn, Cr, Sb, Pb ; K側 : Rb, Ba



CF-01M04のSEM像と元素マッピング

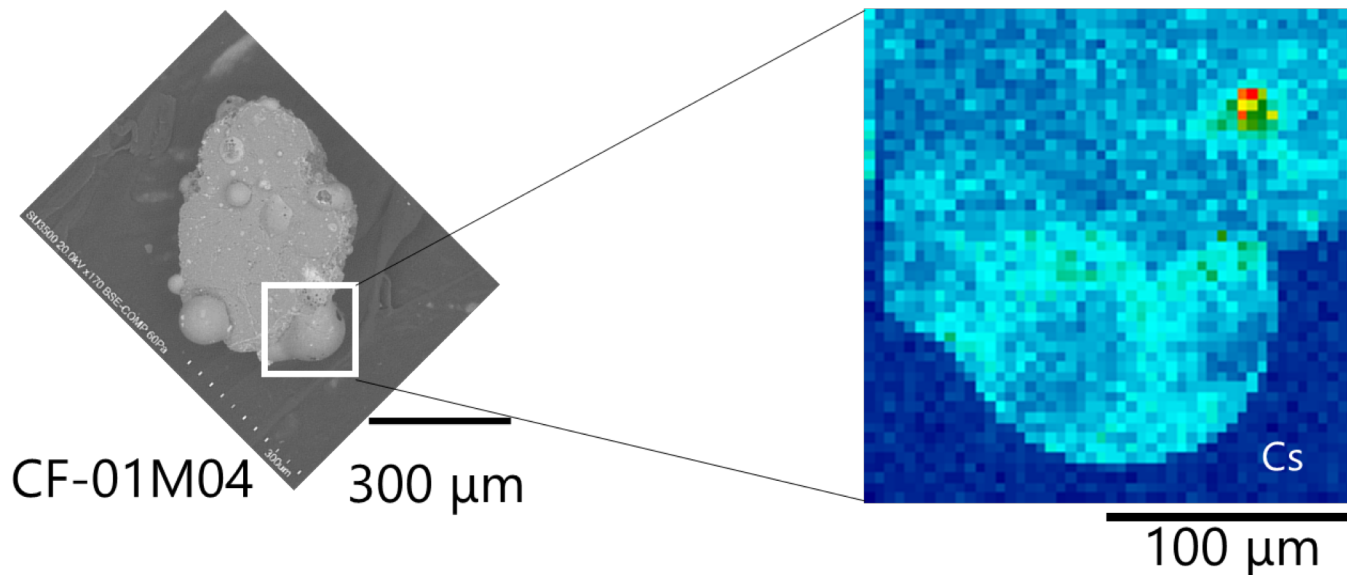


CF-01M04のXRFに基づく元素マッピング
赤枠内の元素 : Na側
青枠内の元素 : K側
枠なし : 分別なし

[9] Y. Terada *et al.*, *Nucl. Instrum. Meth. Phys.* 2010.

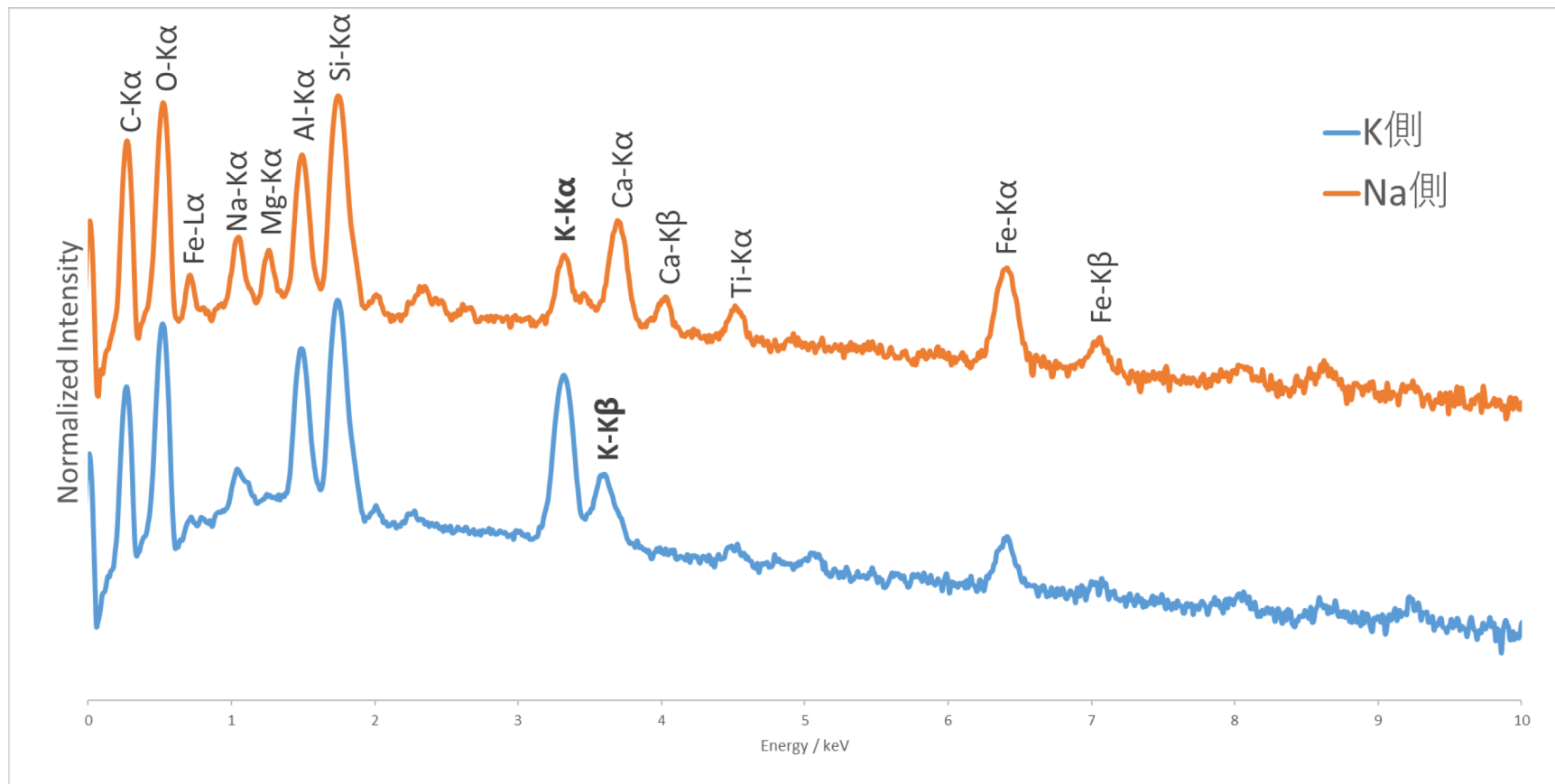
蛍光X線分析2^[9]

- 励起エネルギーを下げて、Baの影響が無い状態でCsのマッピング
- Csでは、相補的關係は存在せず、ほぼ一様
また、試料の厚みも反映されず



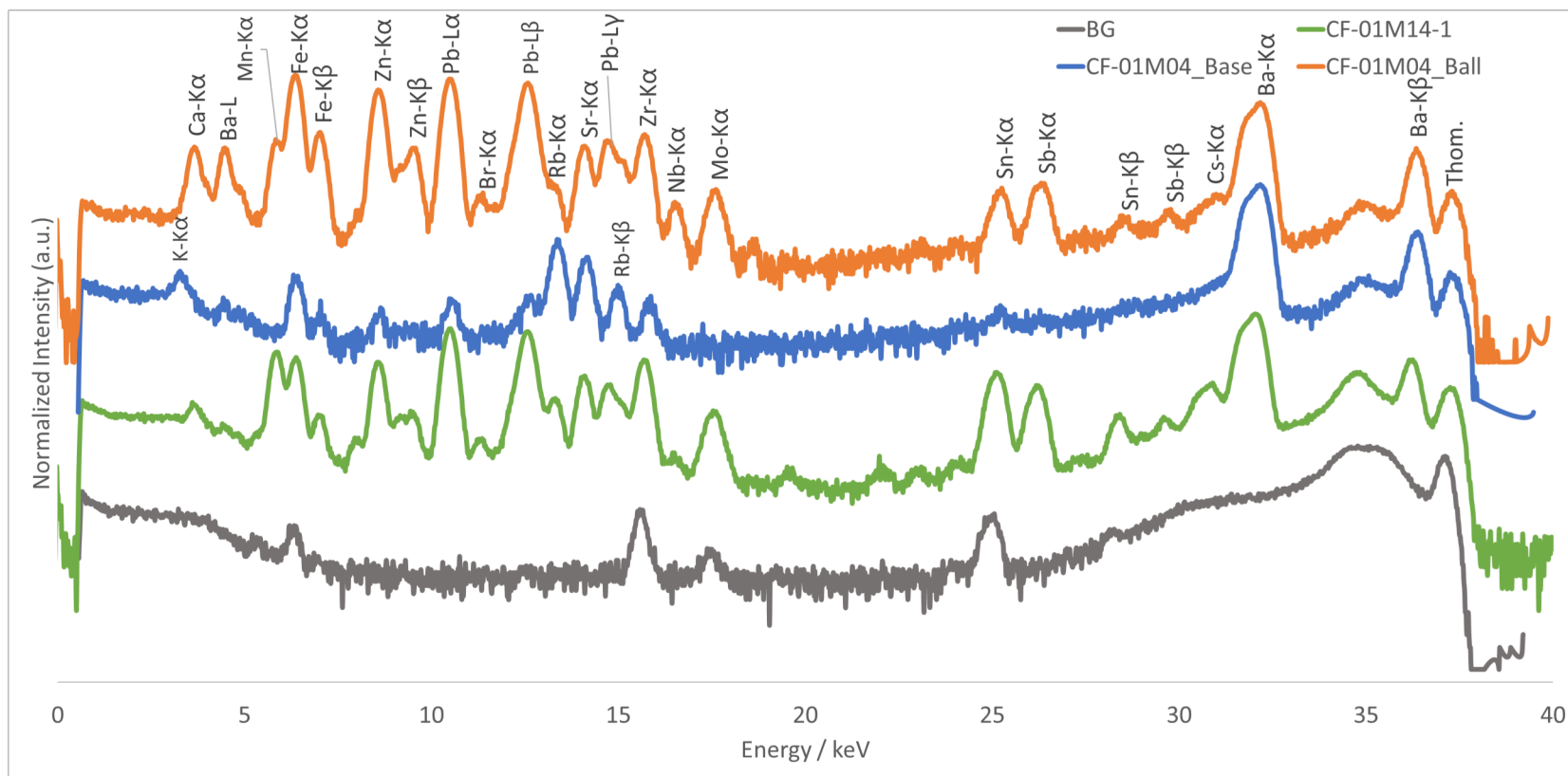
36.5 keV時のCsの分布

EDSスペクトル



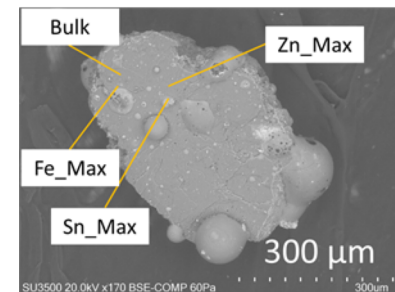
- K側では、**KのKβ線のピークが明らかに観測**
- K側では、観測される元素が少ない

XRF スペクトル ～ BL37XU 37.5 keV ～



- K側は構成元素が少ない
- K側では特徴的にK, Rbのピークが存在

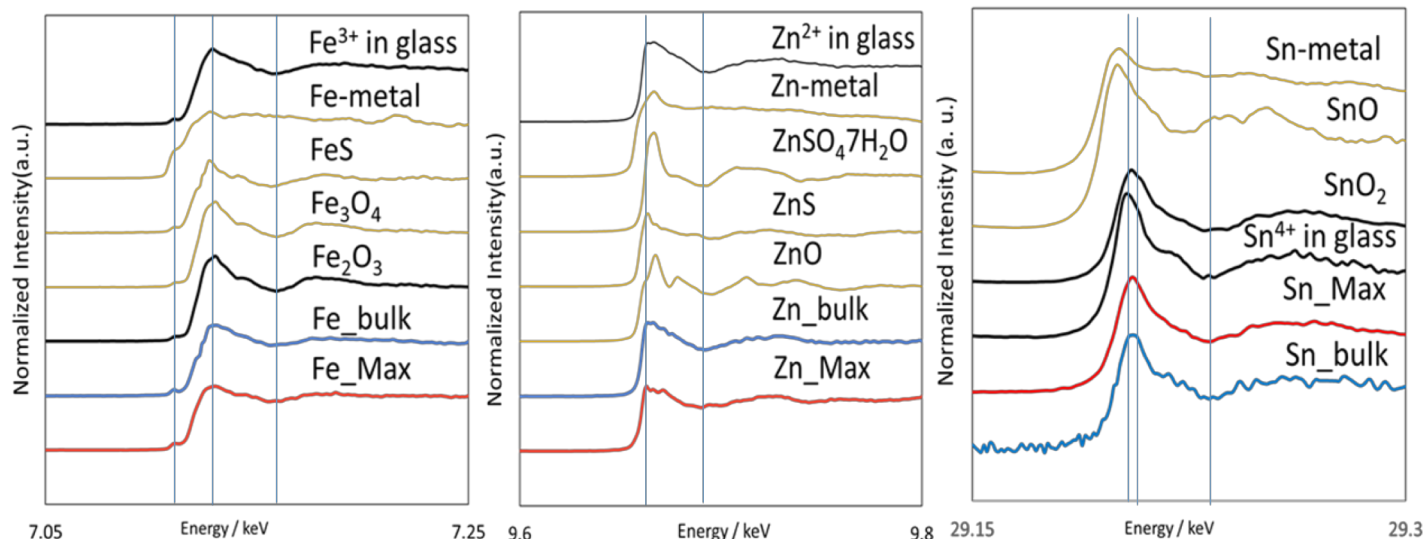
XANES と XRD^[9]



- BL37XUでXANESとXRDの分析

→XANES：Na側とK側のいずれも **ケイ酸ガラス**

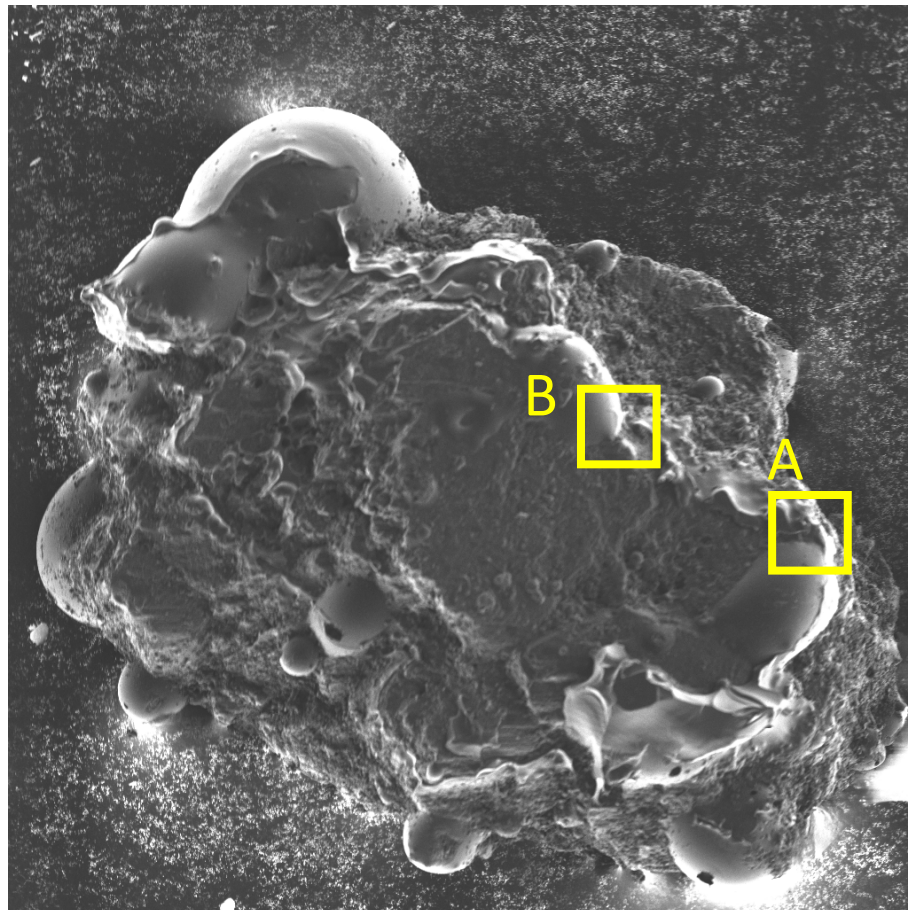
XRD：基本的には、いずれも **アモルファス**



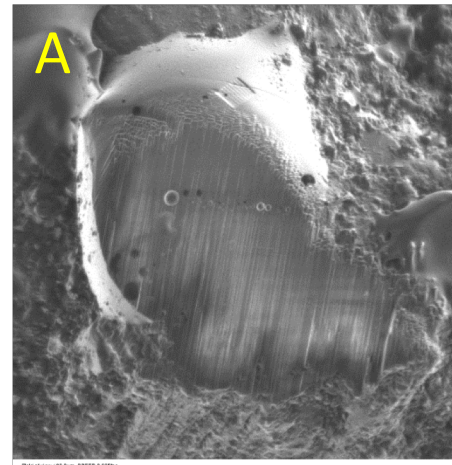
CF-01M04のXANESスペクトル

[9] Y. Terada *et al.*, *Nucl. Instrum. Meth. Phys.* 2010.

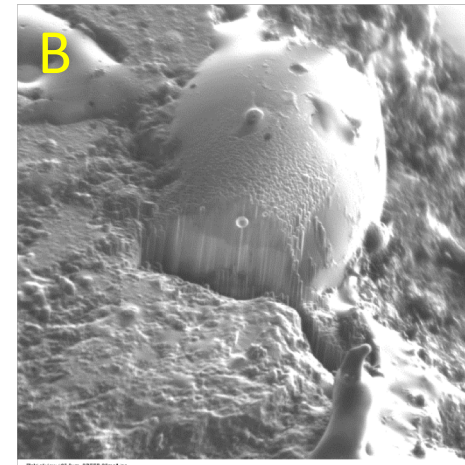
FIB-TOF-SIMS 1^[10]



200 μm
CF-01M04のSIM像



50 μm



50 μm

各場所における掘削後のSIM像

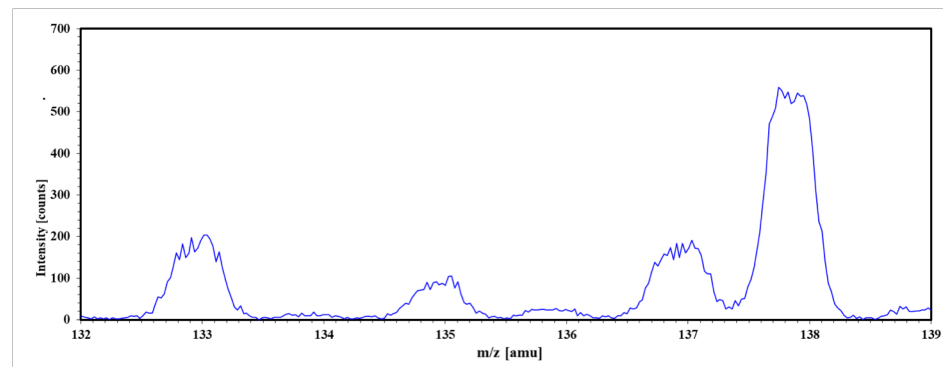
- 図中の2か所に対してFIBによる掘削を行いTOF-SIMSによる分析

FIB-TOF-SIMS 2^[10]

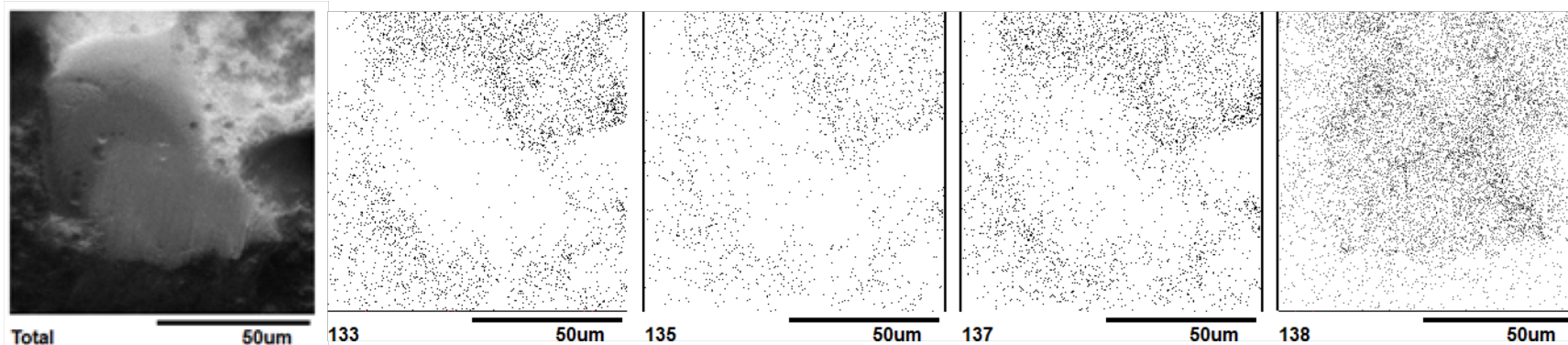
- Csは、**粒子表面に多く存在**

※137/133 (ネット面積比)
~0.61 (Baの影響を除く)

→多くは、FP由来か

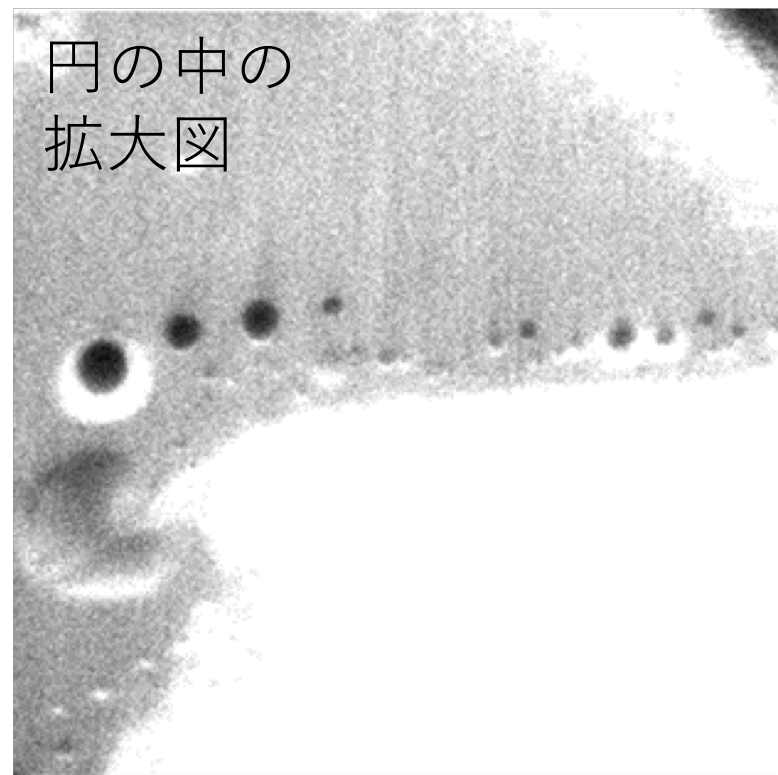
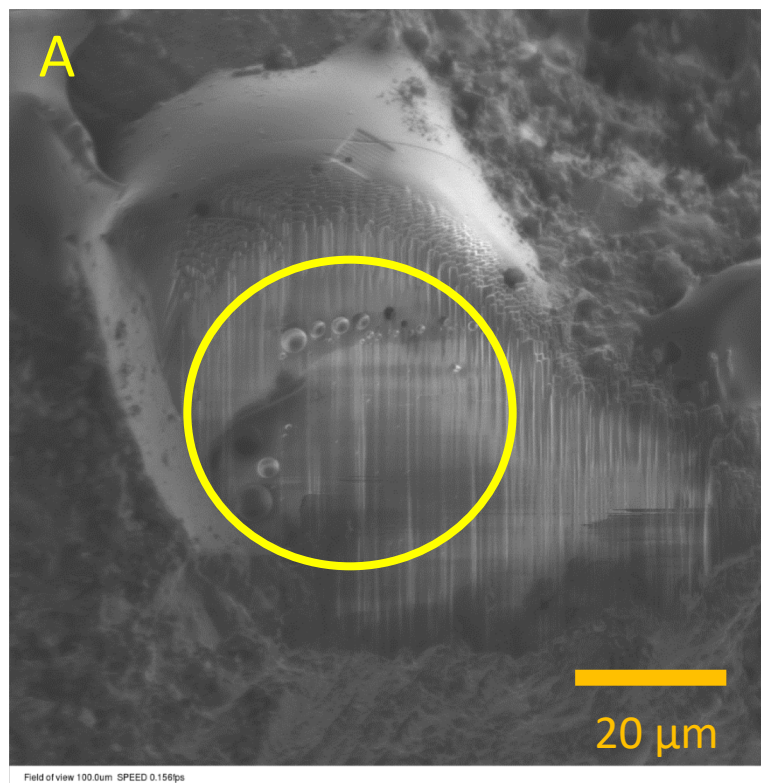


断面Aの質量スペクトル



断面AのSIM像とM = 133, 135, 137, 138のイメージング

FIB-TOF-SIMS 3^[10]



- 2成分の境界は隙間なく物質が存在
- 断面Aでは、境界から少し離れた部分に
気泡が並んでいた

目次

1. 緒言
2. 研究内容と結果
- 3. 考察**
4. 仮説
5. 結論

考察1

◎粒子の基本組成

- ・ 構成**元素が異なるNaリッチ**な部分と**Kリッチ**な部分が存在
- ・ どちらも**ケイ酸ガラス質**

◎Csが多数存在する場所

- ・ 粒子全体：**表面**
- 2成分が**癒着後沈着**した可能性

考察2

◎粒子の構造と生成

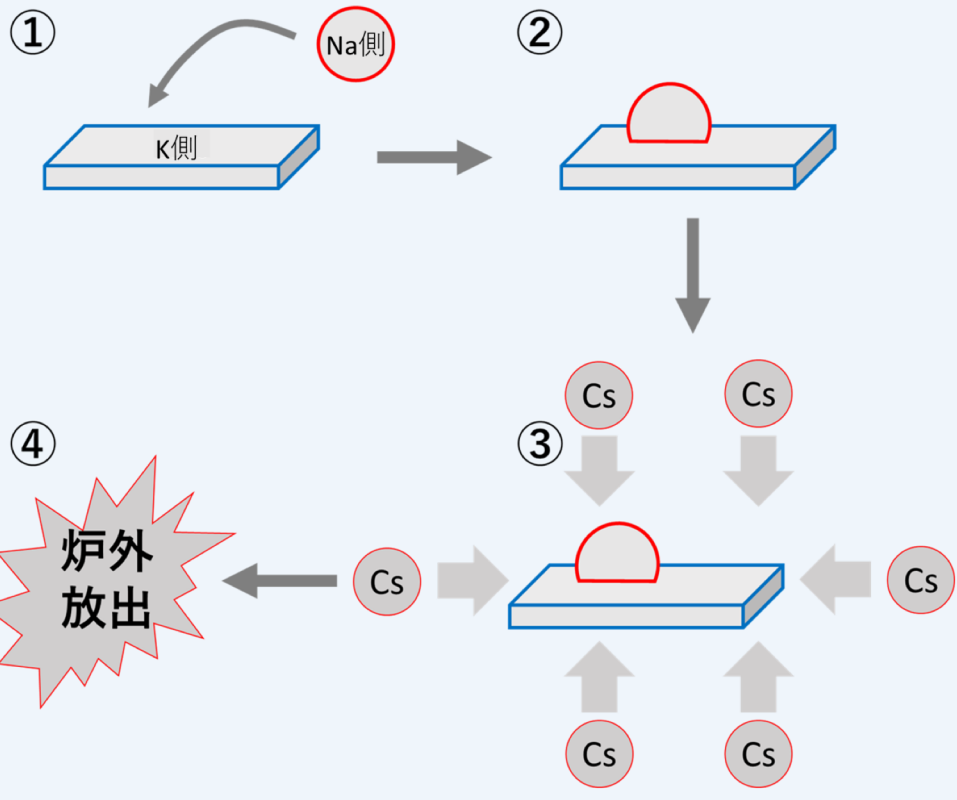
- ・ Na側とK側は**完全に癒着**
- ・ **高温のNa側が**K側に**癒着**し生成か
- ・ 境界付近のNa側に気泡
→急冷で**真空の“泡”が発生**か^[11]

目次

1. 緒言
2. 研究内容と結果
3. 考察
- 4. 仮説**
5. 結論

粒子生成仮説

◎粒子生成仮説



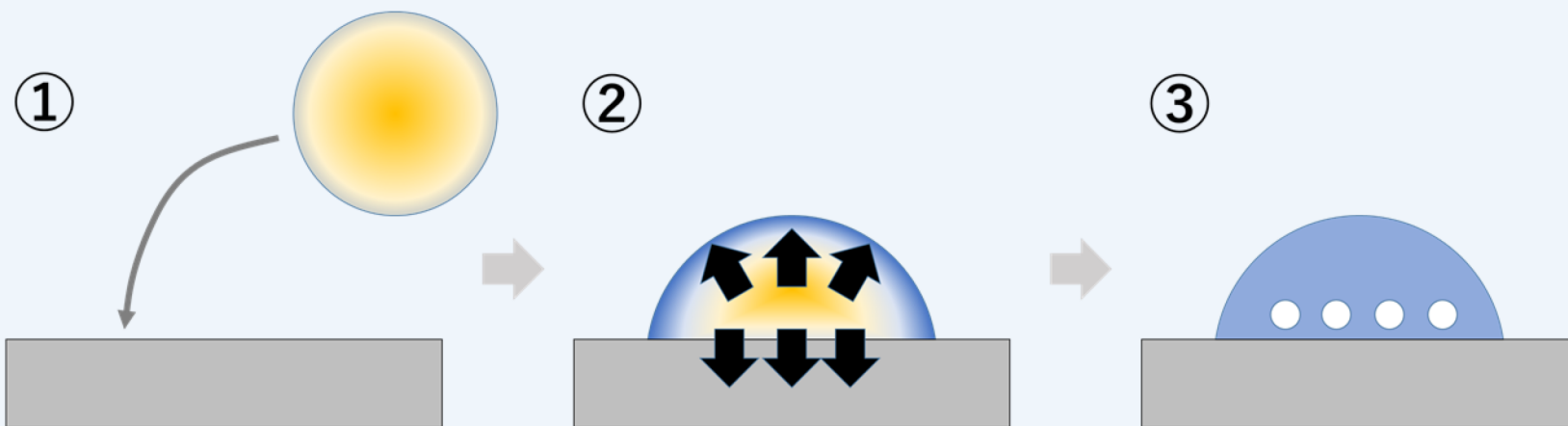
粒子生成仮説概念図

- ①** 液化した**Na側が**、
固体状の**K側に接近**
 - ②** Na側がK側の上に乗る、
Na側の温度低下に伴い
2成分が癒着
 - ③** FPの**放射性Csなどが**
周囲の温度低下で
粒子表面に沈着
 - ④** 水素爆発が発生し、
炉外に放出
- ※ ③、④はほぼ同時に発生した可能性

気泡生成仮説

- ① **高温のNa側がK側に癒着**
- ② Na側が冷えた際、外側が先に固化した一方で、総体積が減少し続けたため、**柔らかい部分に引っ張る力が発生**
- ③ 耐えられなくなり、**空間が発生**

◎ 気泡生成仮説



気泡生成仮説概念図

目次

1. 緒言
2. 研究内容と結果
3. 考察
4. 仮説
5. 結論

結論

- **成分の異なるケイ酸ガラス**からなる放射性粒子の存在
- 本粒子中に**多様な特徴が存在し、複雑な過程を経て生成**したと推定



- ◆ この粒子の**成因を推定**することで、**生成環境等の情報**を得られる可能性
- ◆ 粒子の**構成成分から組成**を推定し、粒子の**原料を特定**できる可能性

ご清聴ありがとうございました

謝辞

本研究に用いました塵埃は、JAEA 吉川英樹様、並びに慈恵医大 箕輪はるか様のご協力で採取されました。

また、本研究の放射光実験は、高輝度光科学研究センター SPring-8の一般利用課題として
行われました（課題番号:2016B1811, 2017A1719）。

FIB-TOF-SIMSによる分析はJST先端計測分析技術・機器開発プログラム（チームリーダー：坂本哲夫）の
一環として行われました。

この場にて、ご協力いただいた皆様に感謝申し上げます。

放射性粒子に対する
ICP-MS/MSによる定量分析

筑波大学 数理物質科学研究科

長谷川 涼

放射性粒子に対する ICP-MS/MSによる定量分析

2018/12/21

筑波大学数理物質科学研究科 化学専攻

末木研究室

長谷川 涼

●放射性粒子を分析するモチベーション

放射性粒子

- ・ 炉内から直接放出したと考えられる → 炉内の状況を保存している
 - ・ 粒子の生成過程から **事故当時の状況を推定** することが可能
-
- ・ 放射性粒子の先行研究：
SEM-EDS, TEMなどの元素分析や、SIMSなど部分的な分析が主 [1-7]

→ 粒子全体の質量分析を試みた
-
- ・ 本研究では、**Type-Bの放射性粒子**を分解し、
ICP-QQQ-MS（トリプル四重極型誘導結合プラズマ質量分析法）
により分析を行った。

[1] K. Adachi, et al. *Sci. Rep.* 2013, **3**, 2554.

[2] Y. Abe, et al. *Anal. Chem.* 2014, **86**, 8521-8525.

[3] N. Yamaguchi, et al. *Sci. Rep.* 2016, **6**, 20548. [4] G. Furuki, et al. *Sci. Rep.* 2017, **7**, 42731.

[5] T. Ono, et al. *Bunseki Kagaku*. 2017, **66**, 4, 251-261. [6] J. Imoto, et al. *Sci. Rep.* 2017, **7**, 5409.

[7] S. Higaki, et al. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2017, **177**, 65-70.

● ICP-MSとは

- ・ 誘導結合プラズマ質量分析法
(Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometryの略)
- ・ **プラズマにより試料中の原子をイオン化して、質量分析**を行う分析法
- ・ ほとんどの元素について測定が可能



● ICP-QQQ-MSとは

・ “QQQ” = “triple quadrupole”

(質量分離部 2か所 + コリジョン・リアクションセル)

・ **四重極の質量分離部が2か所**設置してある

→余分なイオンを減少させる、ピークテイルを減少させる効果

→さらに正確な測定が可能



● 放射性粒子をICP-MSで分析する利点

● ICP-QQQ-MSで放射性粒子を分析することの利点

① 粒子全体について分析が可能

- ・ 空間分解能を失う破壊分析であるものの、**粒子全体の分析**が可能

② 同位体分析が可能

- ・ 同位体比や元素量から**各元素が燃料由来か、天然由来かを推定**
→**質量分析だからこそ得られる**情報

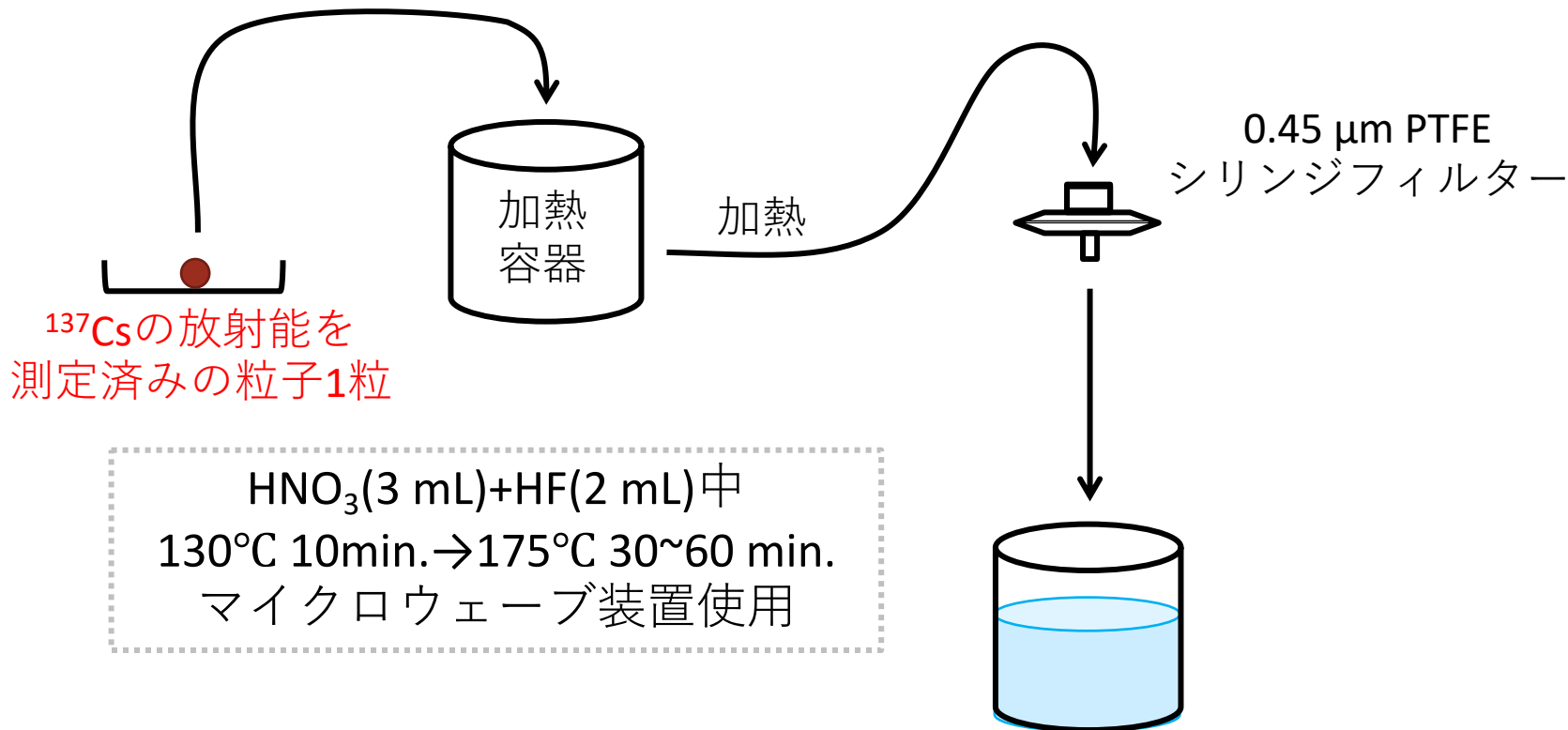
③ 定量性ある測定が多元素にわたって可能

- ・ X線測定/SIMSでは定量性確保は難しい
- ・ ダイナミックレンジが大きい(ppm~pptオーダー)
- ・ 多元素一斉分析が短時間で可能
- ・ **各元素の構成比など貴重な情報**が得られる可能性

→**事故当時の原子炉内の状況を推定する鍵**になる？

● 放射性粒子の分解方法

目的...放射性粒子を溶かす方法の検討 ([10,11]を参考に検討した)



→ ^{137}Cs の γ 線をGe半導体検出器で測定

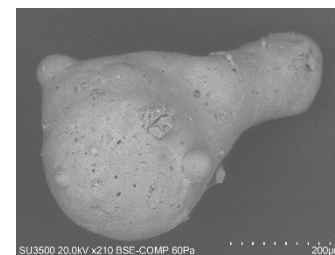
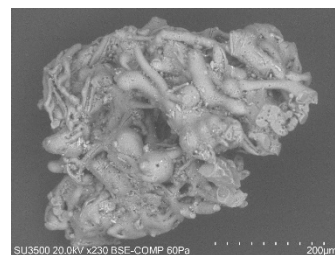
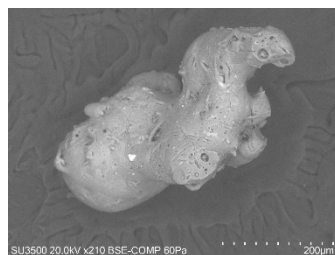
[10] Y.Suzuki, et al. “誘導結合プラズマ質量分析法による自動車用フロントガラス中の微量不純物の定量”. *Bunseki kagaku*. 1997, **46**, 10, 825-830.

[11] Speedwave4(R)取扱説明書 1.2.1. アクタック株式会社.

● 放射性粒子の分解方法

目的...放射性粒子を溶かす方法の検討

粒子名	CF-01-T02	CF-01-T20	CF-01-T22
分解 前 の ^{137}Cs 放射能[Bq]	679 ± 23	162 ± 6	170 ± 6
分解 後 の溶液の ^{137}Cs 放射能[Bq]	695 ± 35	164 ± 8	154 ± 8
収率	$102.4 \pm 6.2 \%$	$101.1 \pm 6.1 \%$	$91.2 \pm 5.5 \%$

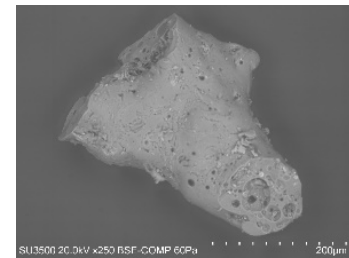
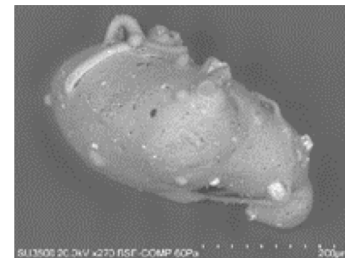
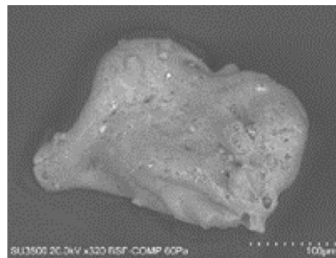
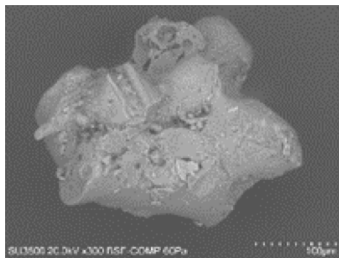


※粒子の放射能は2011/3/11の値に補正している。

➤ 実験内容...放射性粒子の分解

- ・放射性粒子をHNO₃-HF系で分解した。

粒子名	CF-01T40	CF-01T08	CF-01R017	CF-01R002A
分解 前 の ¹³⁷ Csの放射能[Bq]	919 ± 14	221 ± 8	423 ± 14	382 ± 13
分解 後 の溶液の ¹³⁷ Cs放射能[Bq]	851 ± 42	148 ± 7	366 ± 18	408 ± 20
収率	92.7 ± 5.6 %	67.0 ± 4.1 %	86.4 ± 5.2 %	86.4 ± 5.2 %

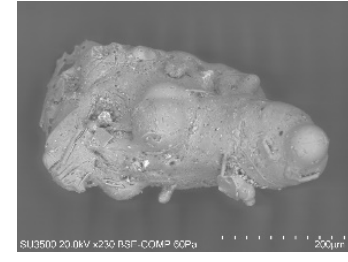
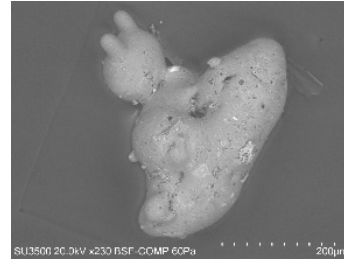
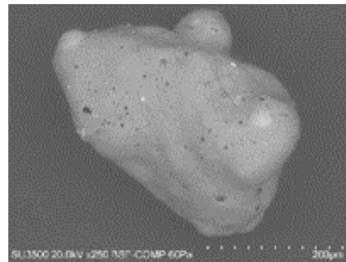


- ・ CF-01T08はサンプルをピンセットで砕いてから分解した。
- ・ CF-01R002Aは、サンプルを分解容器内でPTFE棒を用いて砕き分解した。

➤ 実験内容...放射性粒子の分解

- ・放射性粒子をHNO₃-HF系で分解した。

粒子名	CF-01T46	CF-01T25	CF-01R003
分解 前 の ¹³⁷ Csの放射能[Bq]	511 ± 17	161 ± 5	679 ± 23
分解 後 の溶液の ¹³⁷ Cs放射能[Bq]	408 ± 20	133 ± 6	666 ± 33
収率	79.8 ± 4.8 %	82.6 ± 5.0 %	98.1 ± 5.9 %

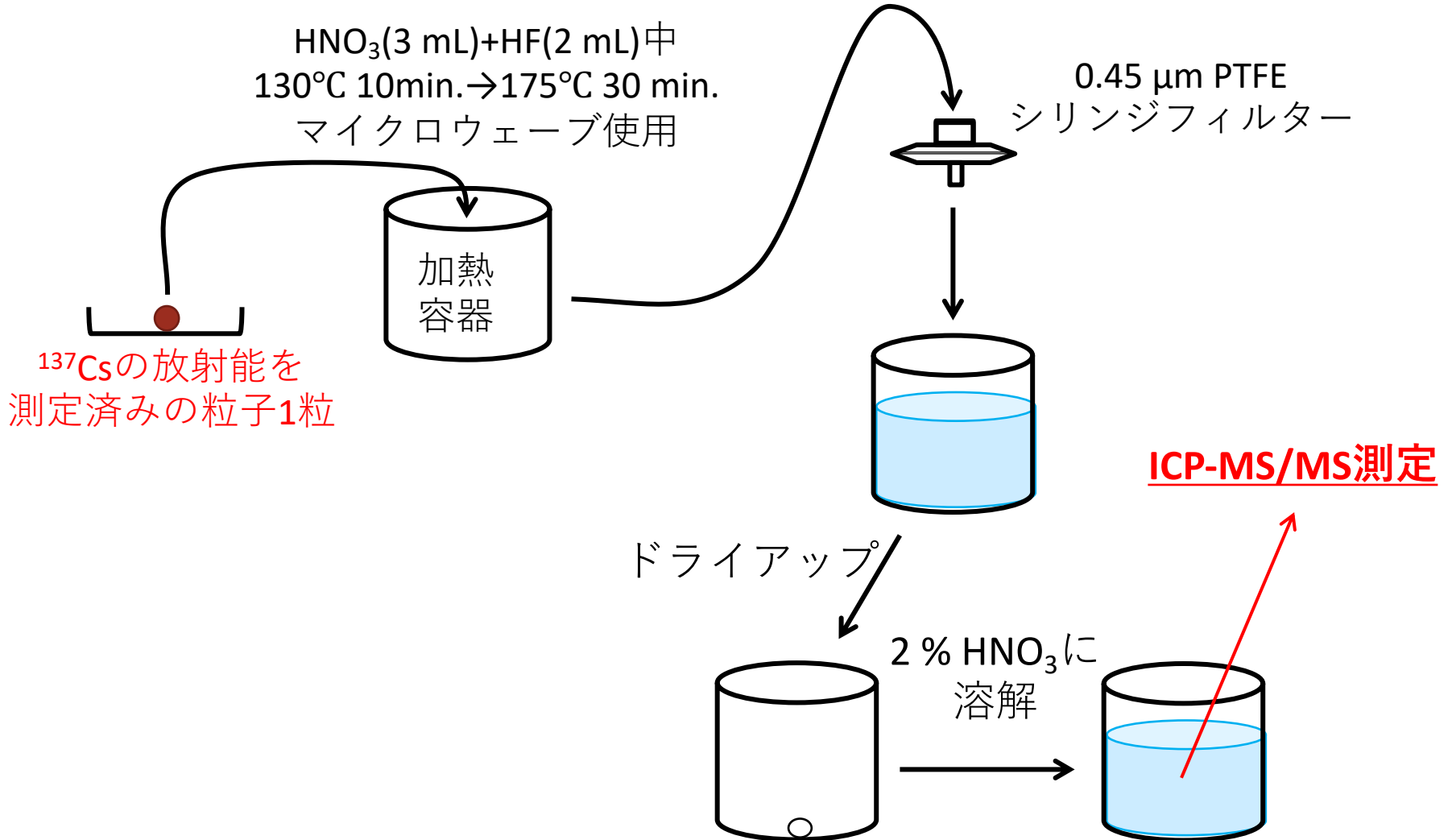


- ・CF-01T46はサンプルをピンセットで砕いてから分解した。

- ・粒子の大きさによって収率が異なる？
- ・砕くことで、粒子の一部が砕いた器具に付着してロスが出ている
→**砕く器具に工夫の余地がある**

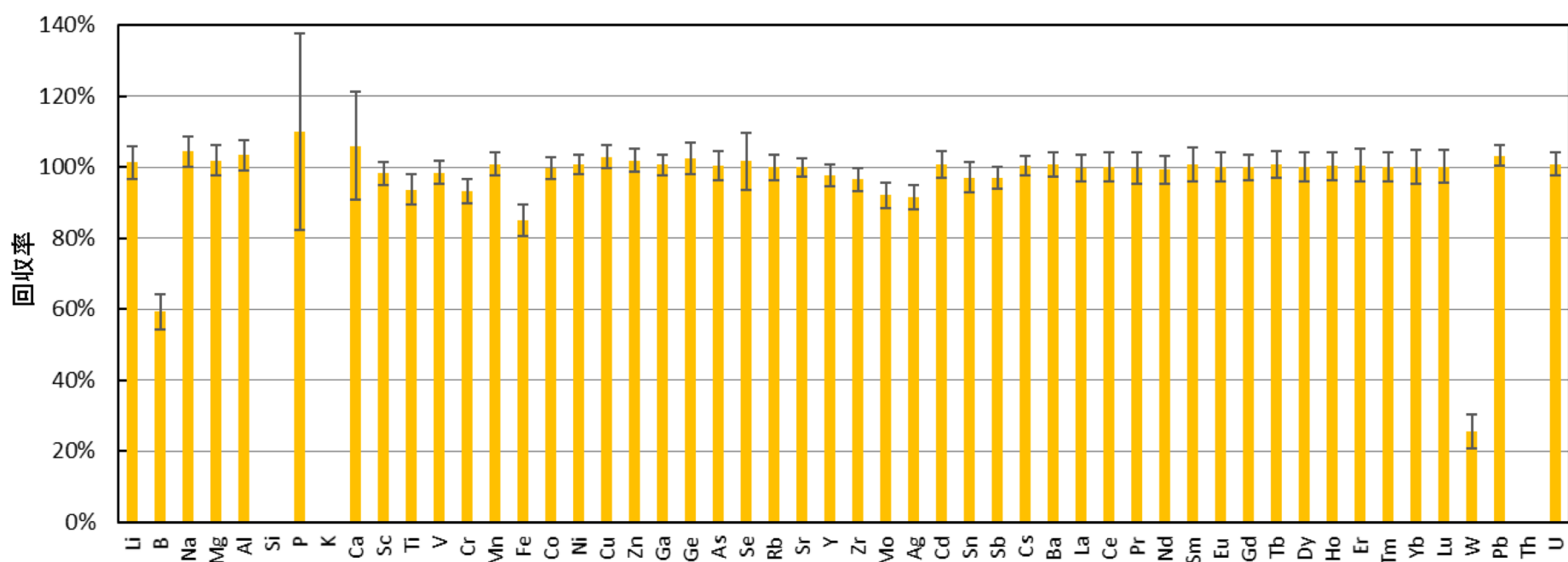
●放射性粒子の分解方法

目的...放射性粒子を化学分離する方法の検討（粒子の成分確認）



● 放射性粒子の分解方法

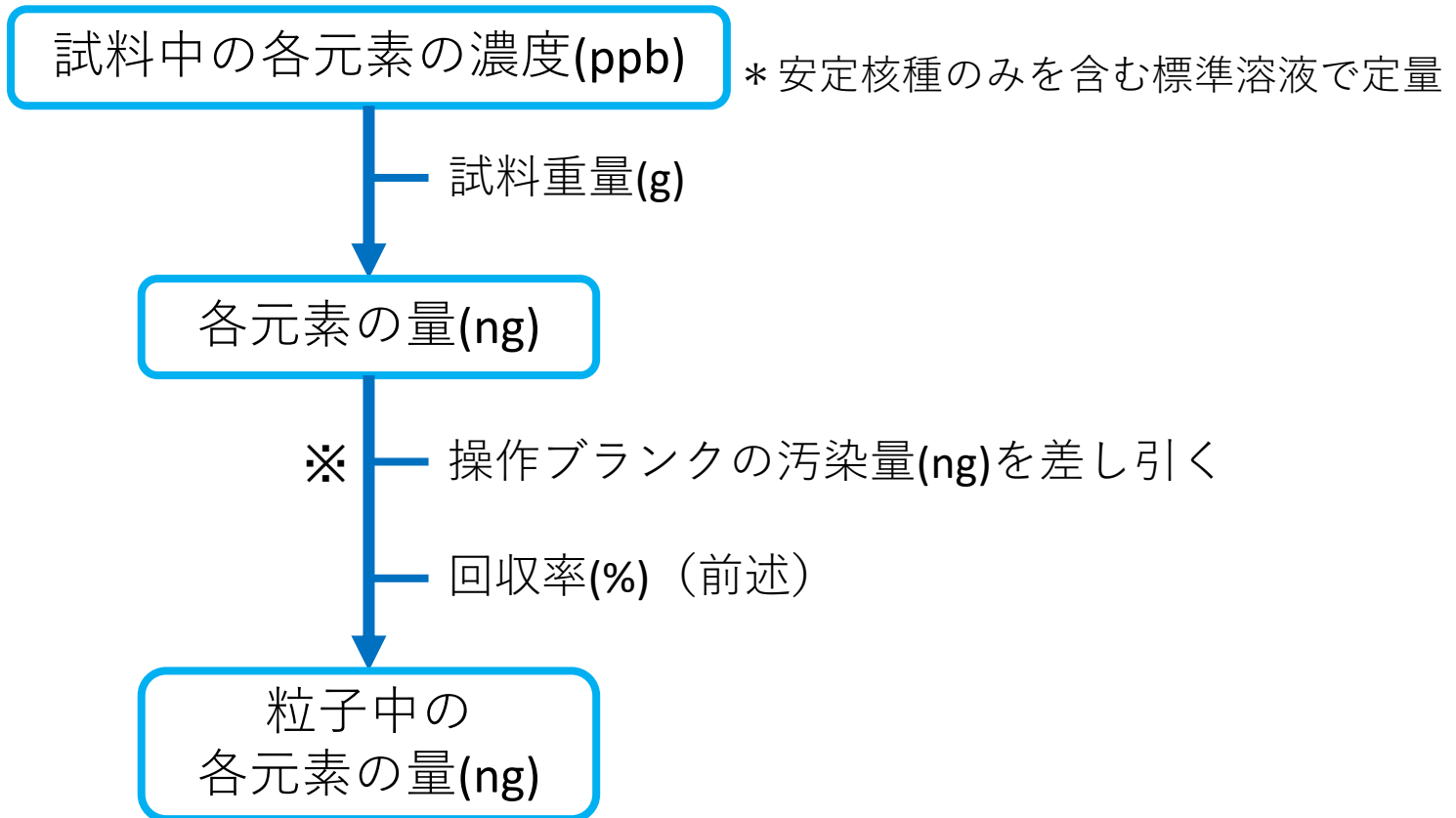
- ・ 粒子分解時の回収率のチェックを行った。



- ・ 多くの元素はMicrowave→ドライアップでも回収率がほぼ100%
- ・ しかし、**6族元素とBは回収率が低い**
- ・ **Th**はSTDの正確な濃度が不明なために、まだ定量できていないが90%以上の値が得られている模様
- ・ **Si**は検出下限を下回り、ほぼすべてが失われている

● 放射性粒子の分析

- ・ 各元素の含有量の補正方法

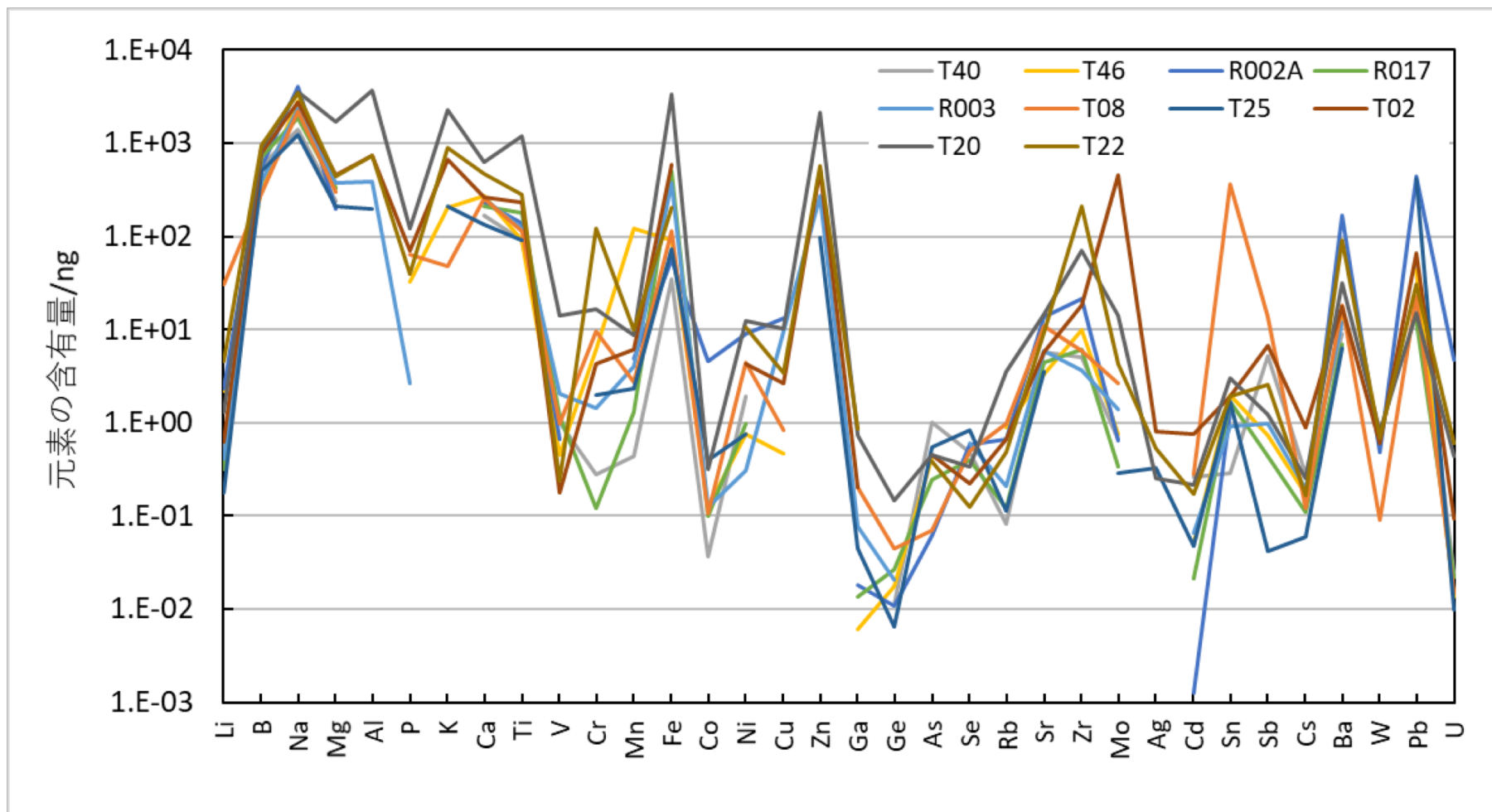


10個のType-Bの放射性粒子に対して分析を行った。

※この段階で値が負になった場合は、定量不能とした。

● 放射性粒子の分析

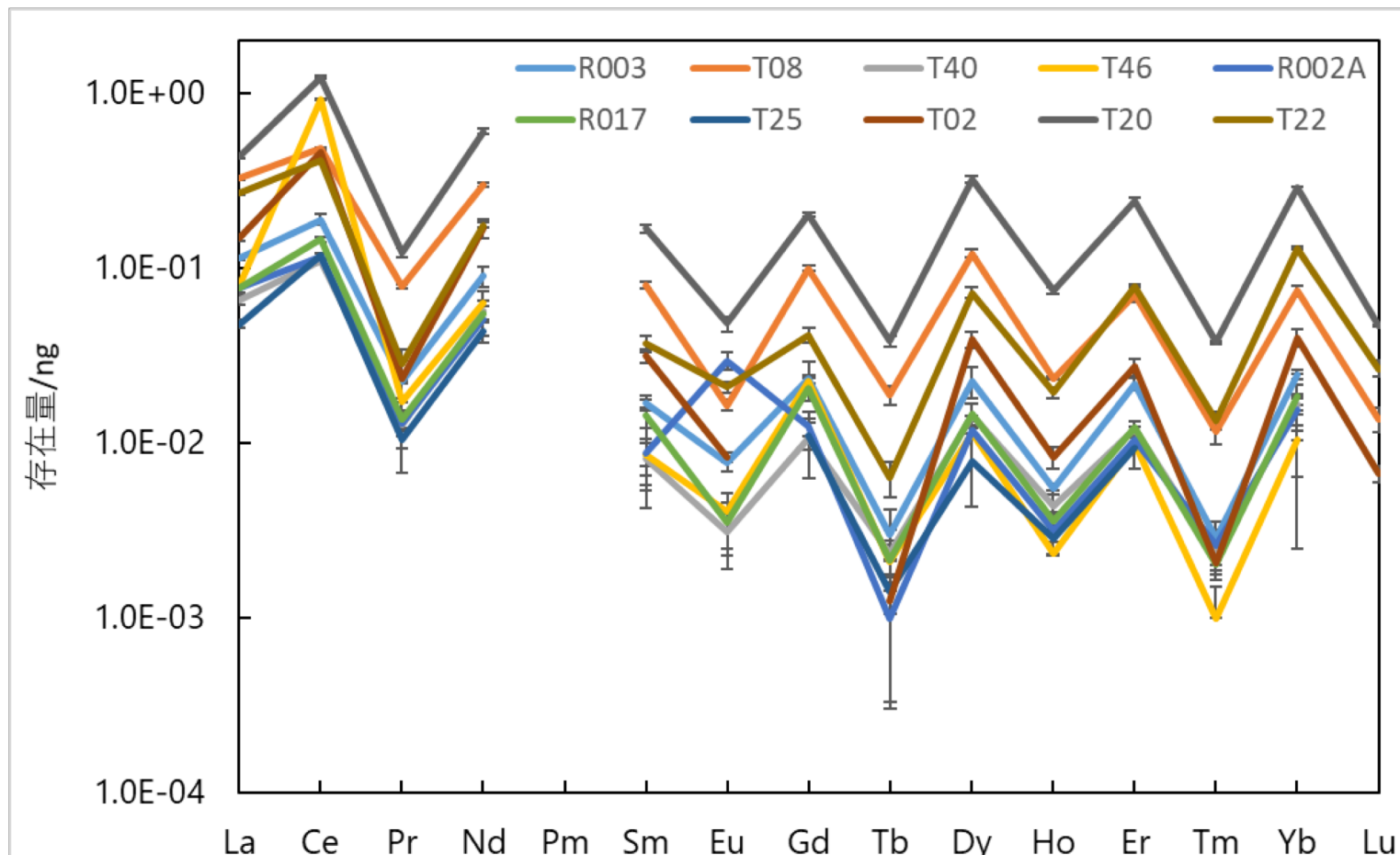
・ 各元素の含有量



- ・ 軽元素ほど含有量が多く、重元素ほど少ない傾向 → **天然物が主原料**
- ・ 粒子ごとのばらつきが大きい = **粒子の不均一性**

● 放射性粒子の分析

- ・ 各元素の含有量（ランタノイド）



- ・ 宇宙での希土類元素の存在度にみられる、原子番号が偶数の元素が隣の奇数の原子番号の元素よりも多い現象が見られた→**天然由来？**

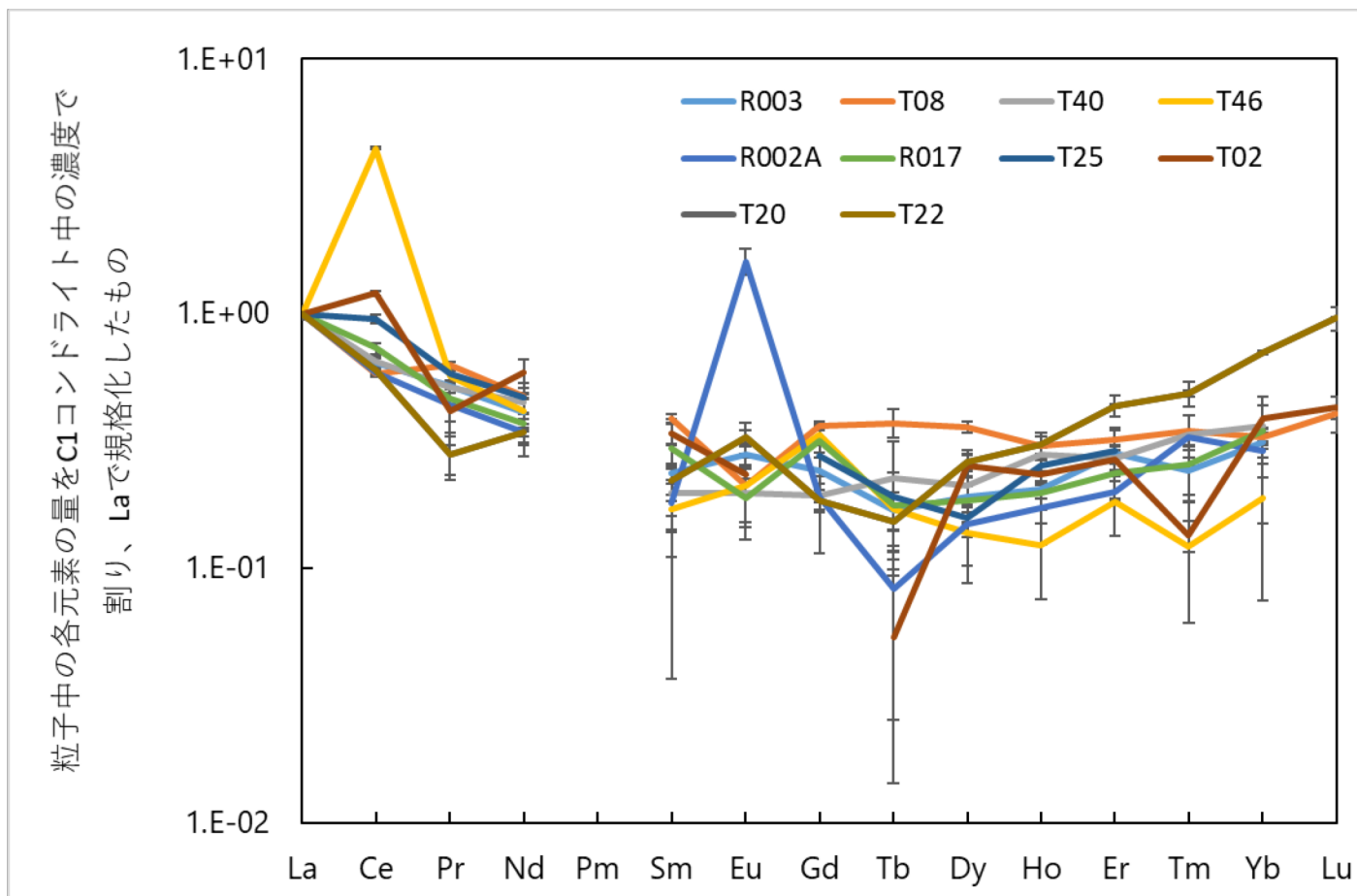
● 放射性粒子の分析

・ C1コンドライト（隕石）の元素濃度で規格化

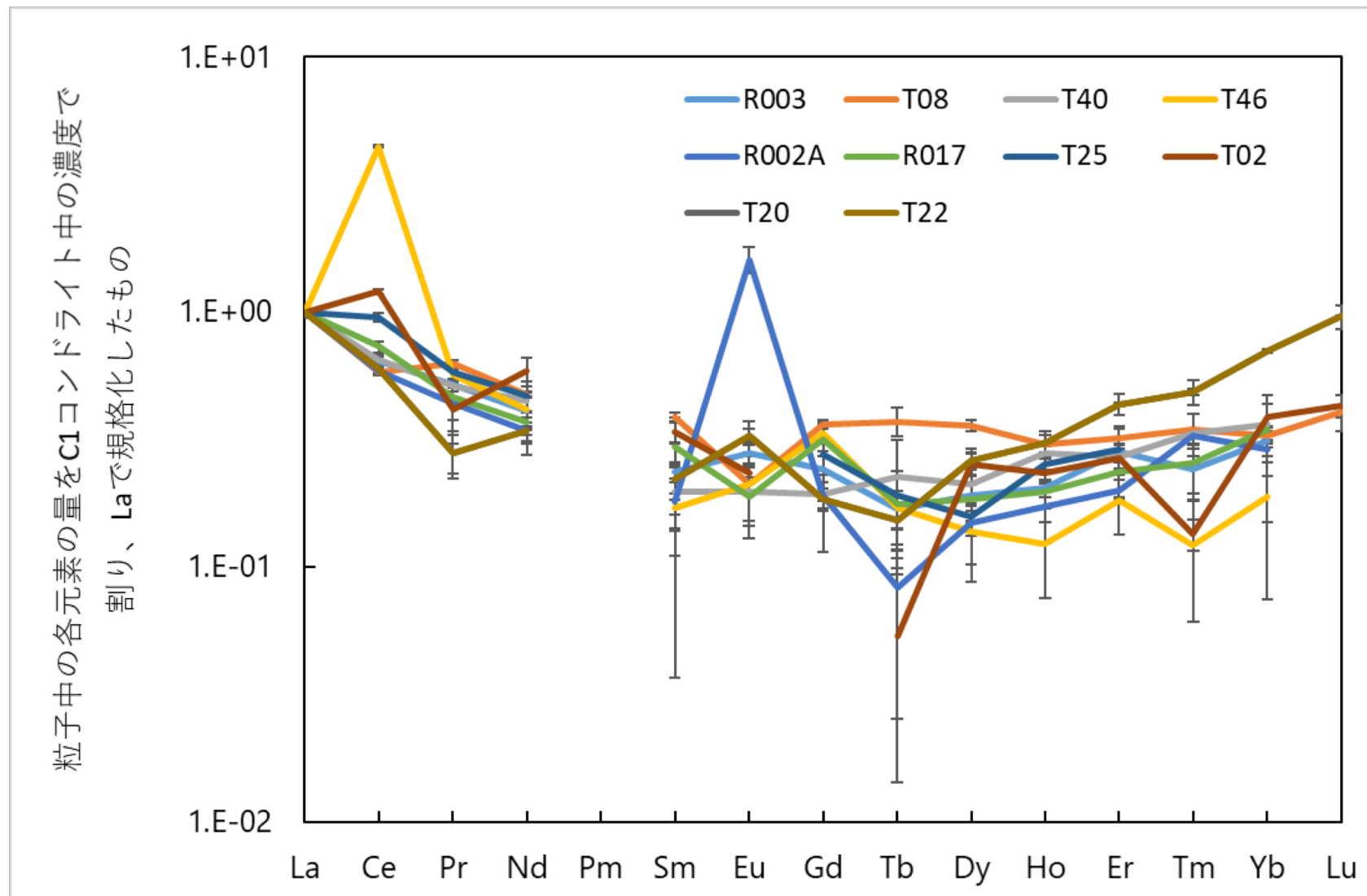
各粒子中の元素の量(ng)

C1コンドライト中の濃度(ppb)

についてすべての粒子でLaが1となるよう規格化



● 放射性粒子の分析



- ・ 希土類パターンが粒子ごとに異なる
→ 粒子の原料が不均一または、炉内での生成過程が異なる可能性

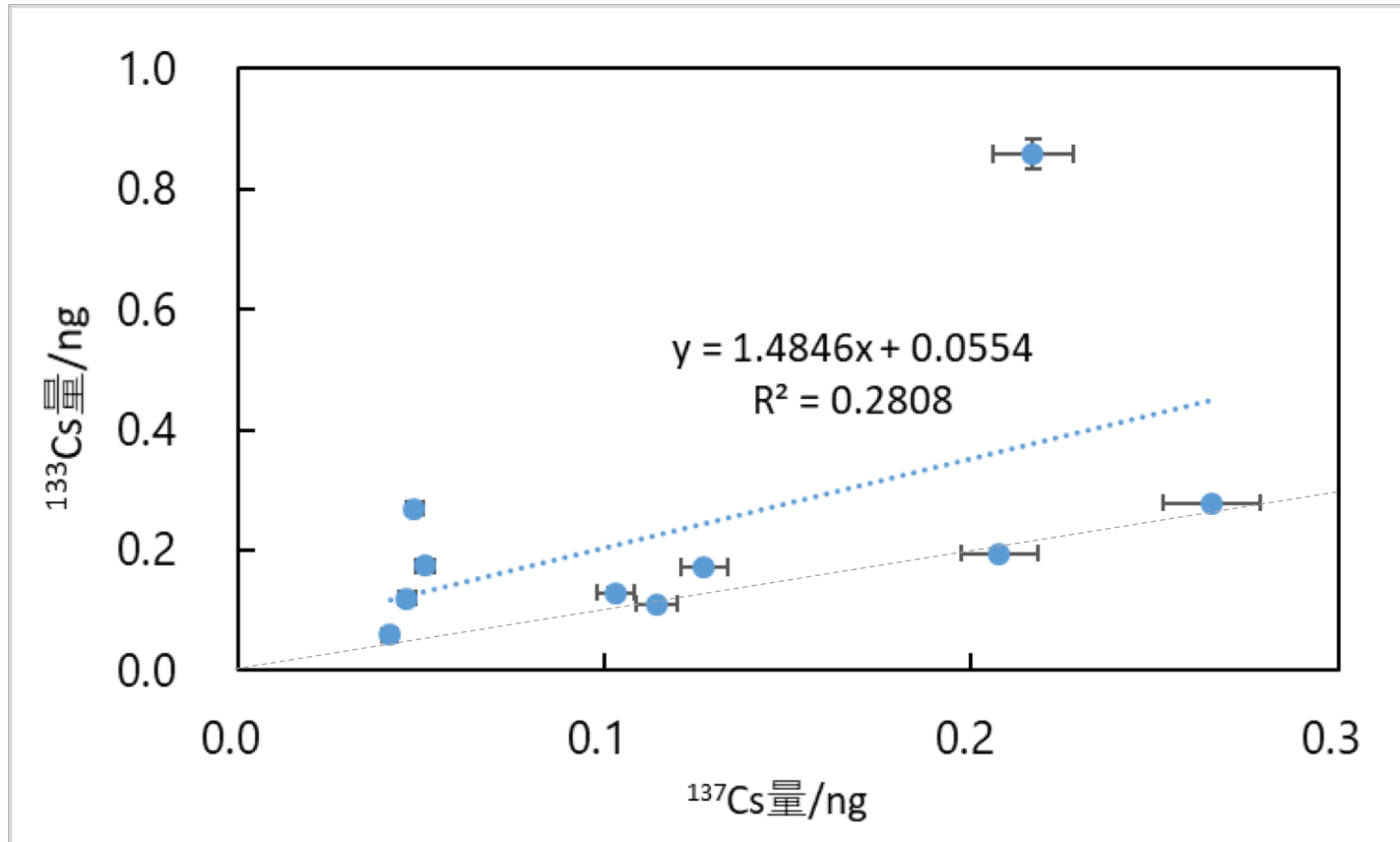
● ICP-QQQ-MSによる放射性粒子の分析

- 各元素の量や、 ^{137}Cs との相関などから**各元素の由来を推定**

Cs * ^{137}Cs はガンマ線スペクトロメトリーによって、 ^{133}Cs はICP-MS/MSにより定量

• $^{137}\text{Cs}/^{133}\text{Cs}$ 同位体比：**0.19~1.06***

- ^{235}U の核分裂生成比はほぼ1：1 → ^{137}Cs よりも ^{133}Cs が多い傾向・ばらつき大
→ **ほとんどがFP由来のCsが含まれる試料がある**と考えられる



● ICP-QQQ-MSによる放射性粒子の分析

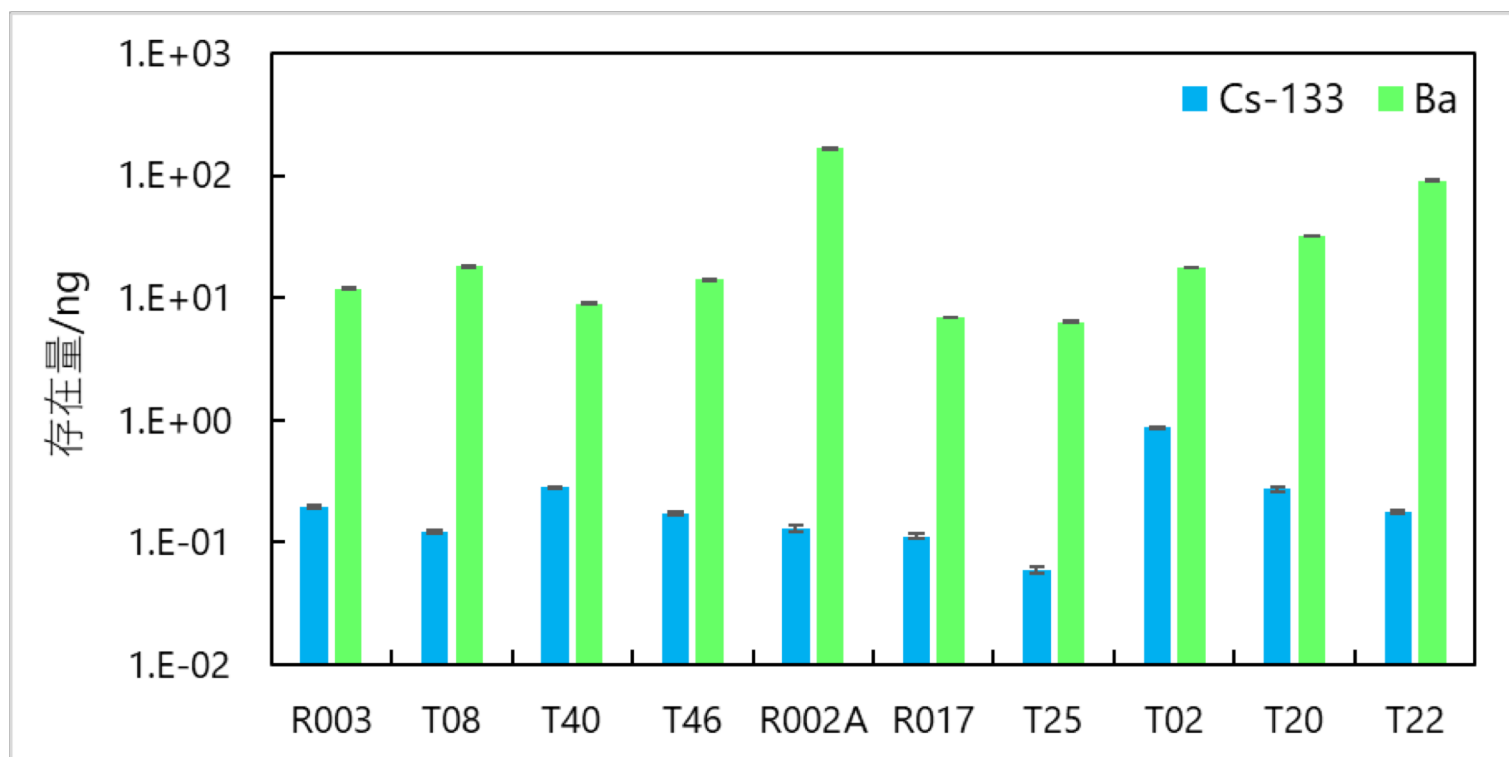
- 各元素の量や、 ^{137}Cs との相関などから**各元素の由来を推定**

Ba

- $^{135}\text{Ba}/^{137}\text{Ba}$ 同位体比：0.554~0.605 (天然：0.587)

※Blankによる寄与が少ない(<3%)試料について、標準試料が天然存在比であると仮定して算出

- Csに比べて1~2桁程度多く含まれる → **ほとんどがFP由来ではない**可能性



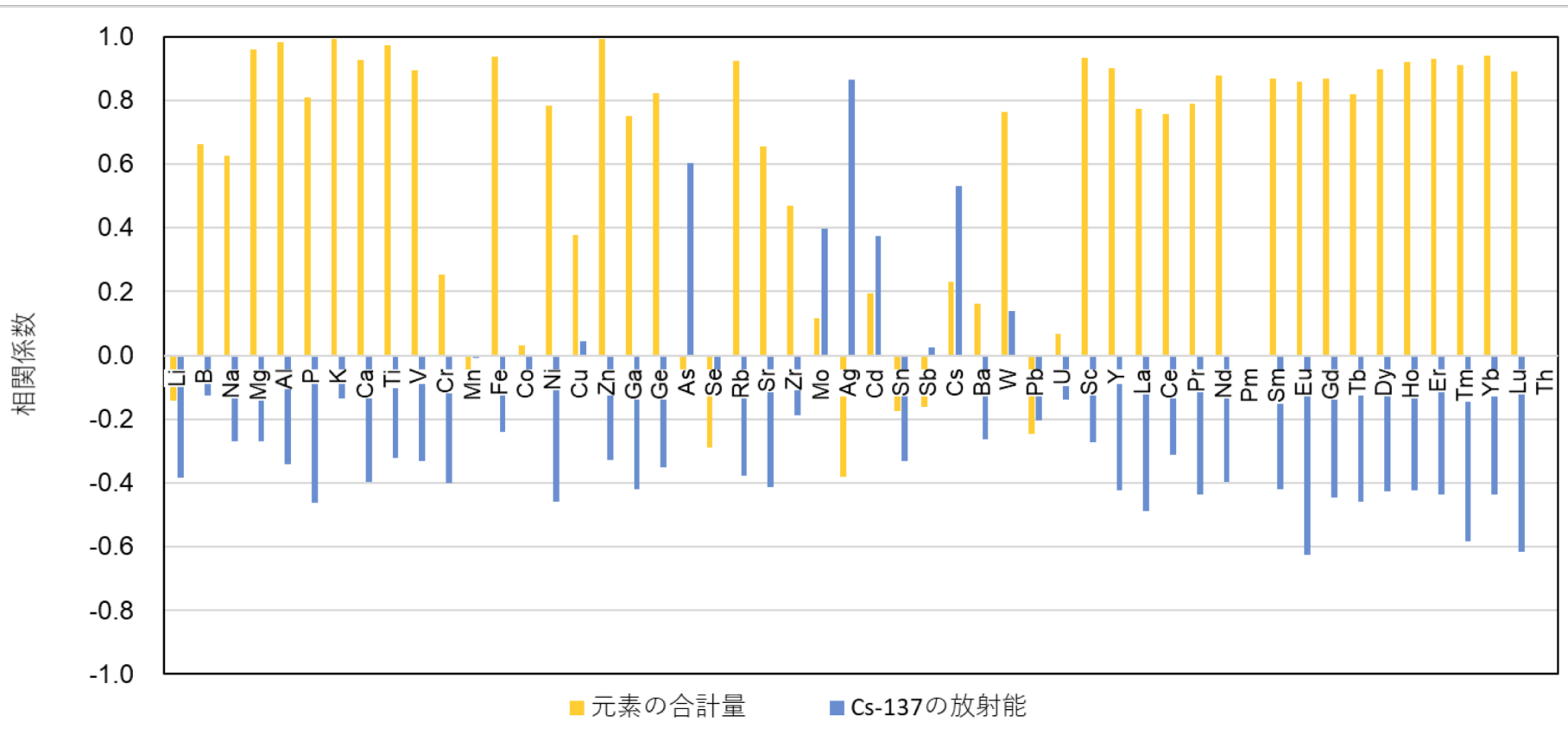
● 放射性粒子の分析

- 各元素と測定した49元素の合計量の相関係数

↳ 粒子の大きさと比例？

(※ただし定量できない元素を除く)

- 各元素と ^{137}Cs の放射能との相関係数



● ^{137}Cs の放射能との相関はほとんどの元素で見られず

※Agは定量不可能になったサンプルが多かったため、高い相関が見られた

● 放射性粒子の分析

- ・ 各元素と測定した49元素の合計量の相関係数
↳ 粒子の大きさと比例？
(※ただし定量できない元素を除く)
- ・ 各元素と ^{137}Cs の放射能との相関係数

・ 測定元素の合計量と ^{133}Cs , ^{137}Cs の相関はほとんど見られない
→ **粒子本体の原料にCsが均一に混ざってできたわけではないと考えられる**

- ・ 測定元素の合計量と ^{133}Cs の相関係数 : 0.201
- ・ 測定元素の合計量と ^{137}Cs 放射能の相関係数 : -0.322

※ただし、blankでカリウムが汚染していたことが多かったため、合計量の値が正しいか検討が必要
今後の検討課題の一つは汚染の少ない処理方法である。

● まとめ

分解方法について

- ・ 一部改善の余地はあるものの、放射性粒子の分解ができている

Csについて

- ・ **FP由来のCsを含む粒子**もあると考えられる

相関について

- ・ 多くの元素において測定元素の合計量との強い相関が見られた
→ **原料はFP由来ではない**と考えられる
- ・ Mo, Ag, Cd, Asがほかの元素に比べて ^{137}Cs の放射能との相関が強い
→ **揮発性の元素が同様の挙動**を示している？

今後の展望

- ・ 表面部分について
→ ICP-MSによって各元素の定量を試みる / ^{137}Cs の分布を検討
Type-B粒子の生成過程の解明に寄与していく

不溶性セシウム粒子タイプAの
生成メカニズムに関する現象論的考察

東京電力ホールディングス 福島第一廃炉推進カンパニー
溝上 伸也

不溶性セシウム粒子タイプAの生成メカニズム に関する現象論的考察

TEPCO

2018年12月21日

福島原発事故で放出された放射性物質の多面的分析（京大複合研）
○溝上伸也^{1, 4, 5}, 鈴木晶大², 大石佑治³, 中森文博³, 曳田史朗¹,
野崎謙一郎¹, 本多 剛¹, 伊東賢一¹
(1. 東京電力HD, 2. NFD, 3. 大阪大学, 4. JAEA(当時), 5. IRID(当時))

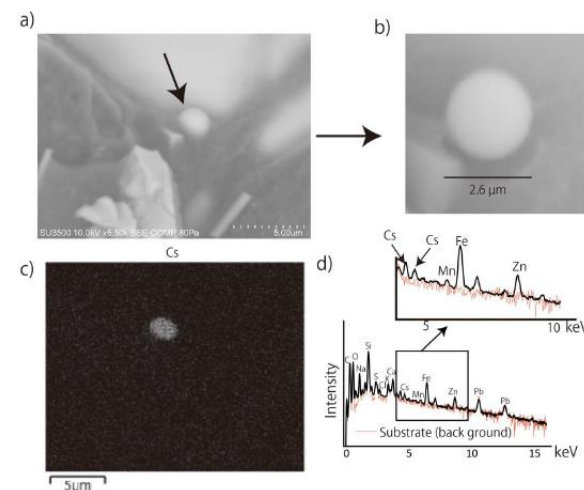
本研究は、経済産業省「平成27年度補正予算廃炉・汚染水対策事業費補助金(総合的な炉内状況把握の高度化)」の研究の一部を含む。



福島第一原子力発電所事故によって環境に放出された不溶性セシウム粒子(タイプA:球状のミクロン粒子)はAdachi らによって発見され、その後、環境化学分野の研究者によって詳細な分析結果が報告されている。

詳細分析結果の報告例:

1. Y. Abe et al., Anal. Chem. 86, 8521, 2014
2. N. Yamaguchi et al., Sci. Rep. DOI: 10.1038/srep20548, 2016
3. T. Kogure et al., Microscopy, doi: 10.1093/jmicro/dfw030, 2016
4. G. Furuki et al., Sci. Rep. DOI: 10.1038/srep42731, 2017



不溶性セシウム粒子 (Type A)
discovered by Adachi et al.,
2013

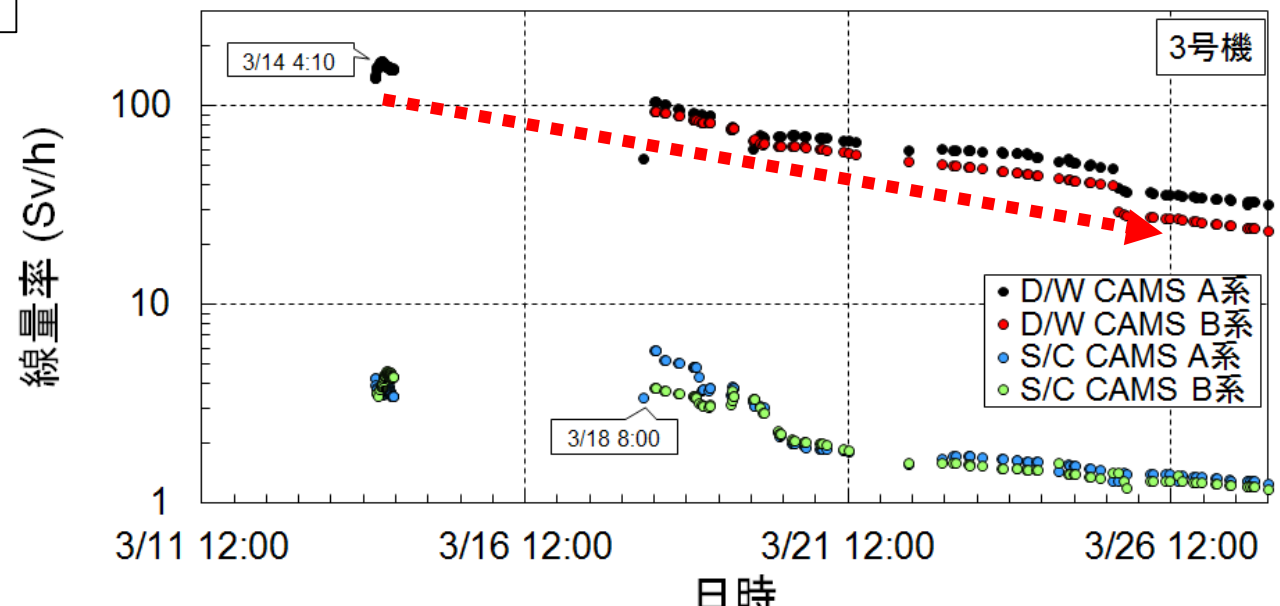
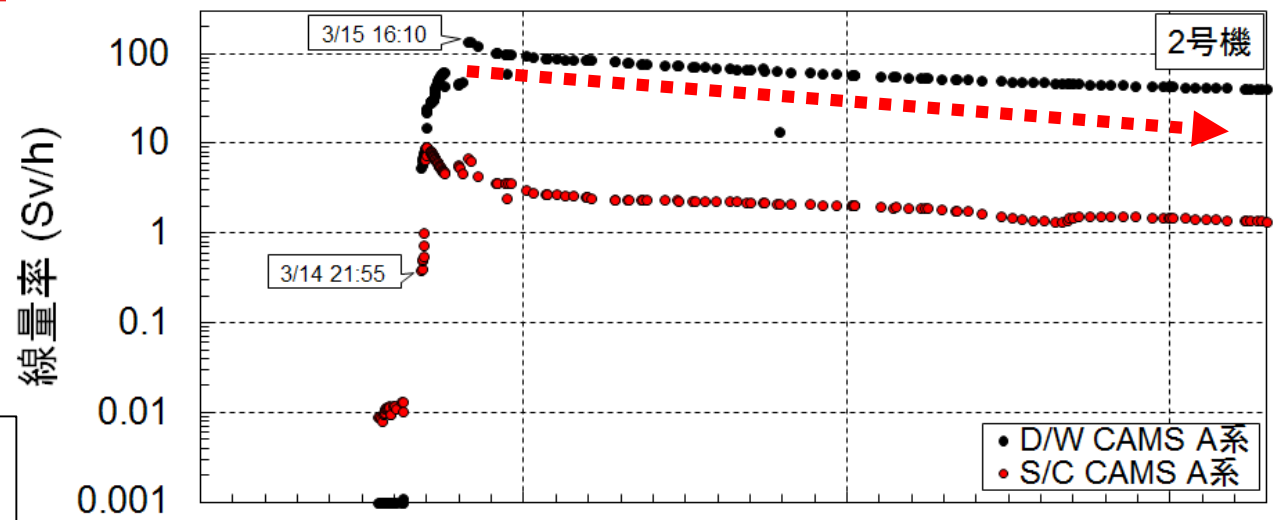
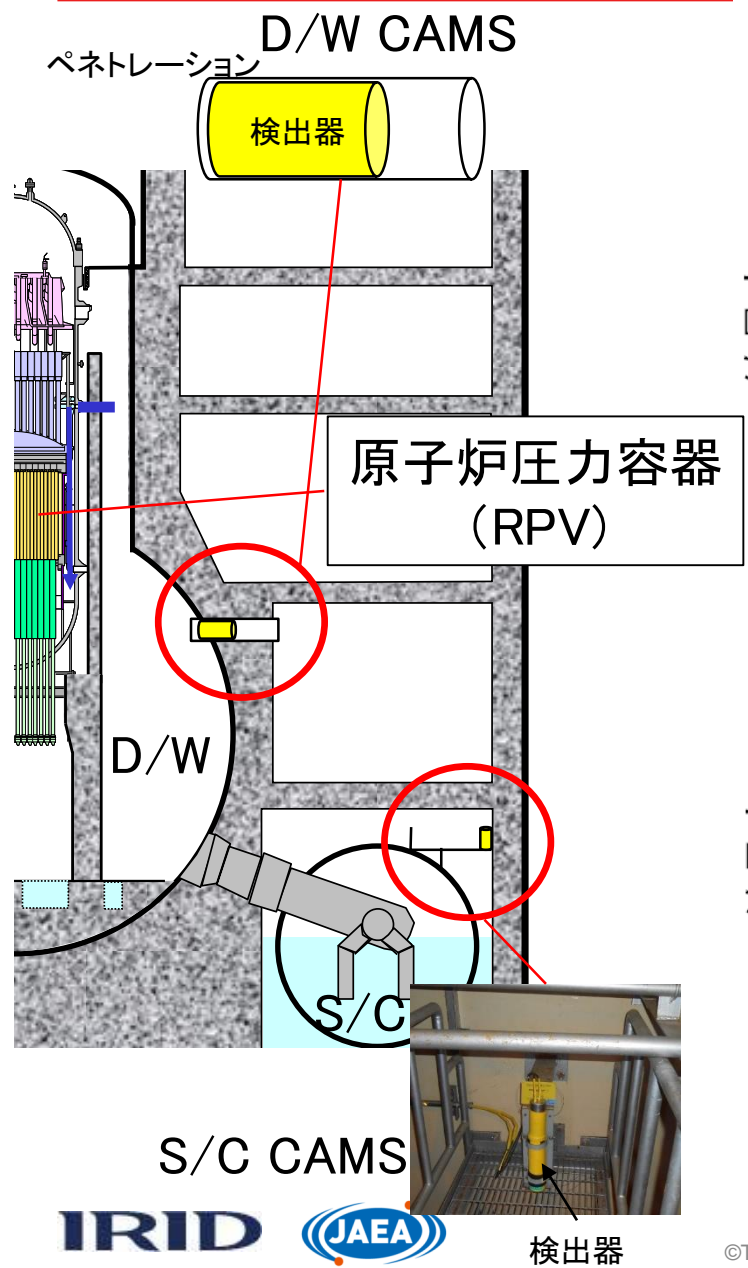
不溶性セシウム粒子の生成メカニズムに関し、以下が論じられている。

- 原子炉圧力容器内で生成: シリカ起源は炉心部の鋼材(Ogawa et al., ACS meeting, 2015, Oral)
- MCCIIによって生成: シリカ起源はペDESTALコンクリート(Furuki et al., Scientific Reports, 2017)
- MCCII起源ならAI廃除の理由が不可解との指摘(Kogure et al., Microscopy, 2016)
- 同位体分析から、タイプA粒子は2号機もしくは3号機由来である(Satou et al., Geochemical journal, 2018)

2. 想定メカニズムと組成・組織に関する不可解

環境研究で得られた 主要な知見		想定メカニズム (材料化学に関する不可解)	
		高温気相反応 (2号機RPV)	溶融燃料-コンクリート反応 (3号機MCCI)
粒子の観測状況		首都圏での捕獲時刻 (3/15, 7:00-16:00) は2号機3/14夜の放出事象と対応	「3号機オペフロダストフィルター調査でCs含有粒子を確認 (不溶性Cs粒子かどうかは未確認) (プレス2015/5/12)」
組成および組織の特徴	主成分はシリカ (SiO ₂ ~70wt%)	<ul style="list-style-type: none"> シリカの起源は鋼材添加元素? 鋼材融点での蒸気圧は低い 	<ul style="list-style-type: none"> シリカの起源はコンクリート? Al, Ca排除の説明性
	高濃度Zn含有 (ZnO~10wt%)	<ul style="list-style-type: none"> 冷却水への亜鉛注入は不実施 亜鉛塗料の可能性 	<ul style="list-style-type: none"> グレーチング溶融亜鉛メッキの可能性
	Fe含有、Cr不在 (Fe ₂ O ₃ ~10wt%)	<ul style="list-style-type: none"> 腐食生成物(クラッド)の可能性 	<ul style="list-style-type: none"> グレーチング母材(炭素鋼)の可能性
	FP構成 (Cs/Rb>>Ba/Mo)	<ul style="list-style-type: none"> FP構成の説明性 	<ul style="list-style-type: none"> 同左
	特異成分含有 (K, Cl)	<ul style="list-style-type: none"> 海水成分由来ならNaは? 	<ul style="list-style-type: none"> 同左
	ボロンの不在?	<ul style="list-style-type: none"> B₄C制御材挙動の説明性 	<ul style="list-style-type: none"> 同左
	多成分球形ガラス	<ul style="list-style-type: none"> RPV高温下での蒸発凝固 	<ul style="list-style-type: none"> MCCIによる高温下での蒸発凝固
	ZnFe ₂ O ₄ 相分離	<ul style="list-style-type: none"> 相分離抑制に急冷却が必要? 急冷却のタイミングはS/C移行時 	<ul style="list-style-type: none"> ZnFe₂O₄ナノ結晶の成因は?

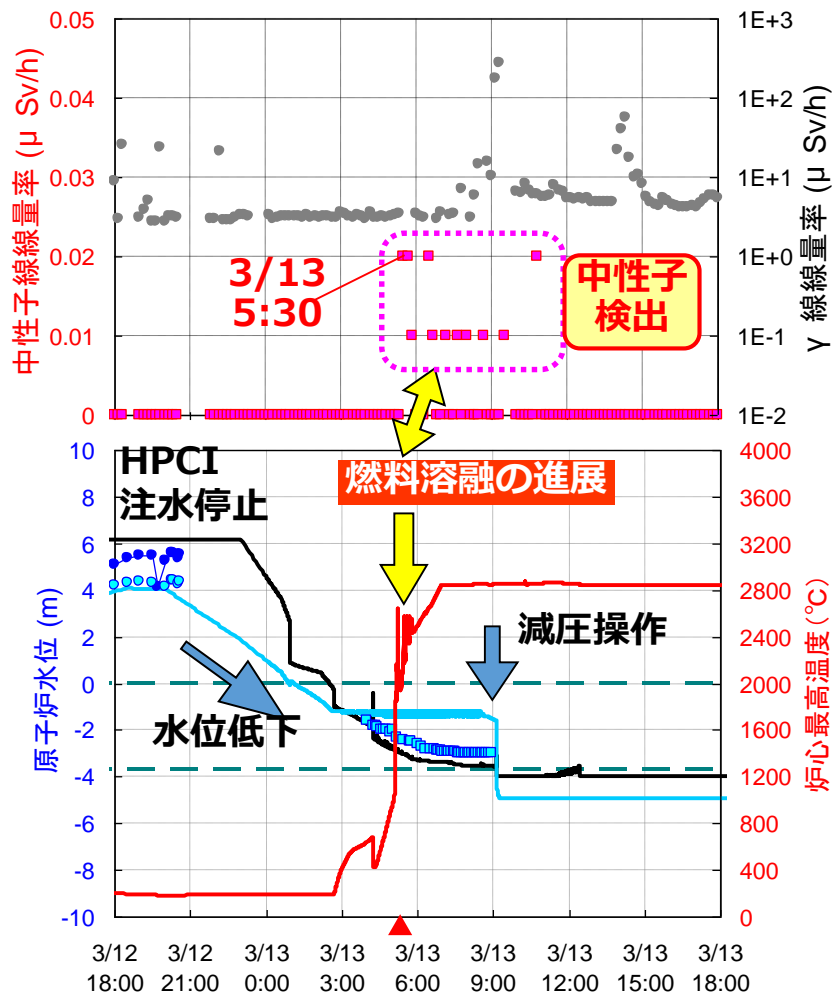
4. 格納容器内の線量率の変化



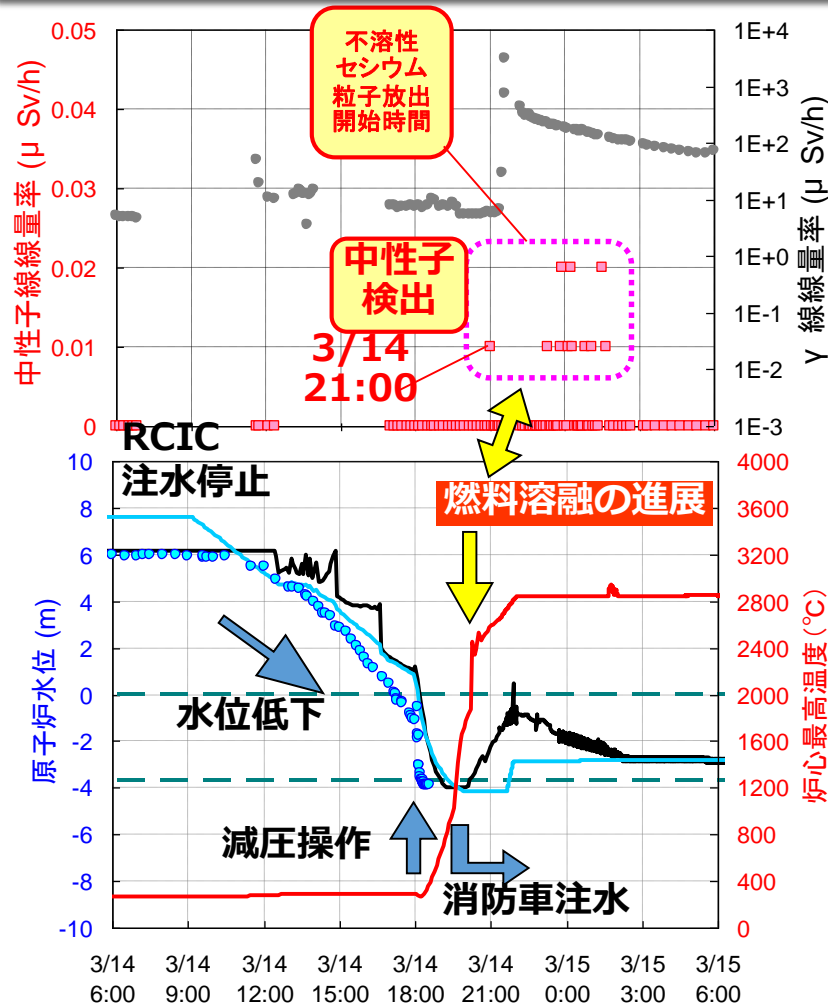
日時
 最大値を取った後は、大きな状況変化はないと考えられる
 → 3号機は3/14 4:10の時点で燃料は格納容器に落下か？

3. 燃料溶融と中性子検出のタイミングについて

3月13日午前の
中性子検出のタイミングは
3号機の炉心部高温化のタイミングと一致



3月14日深夜の
2号機の炉心部高温化のタイミングは
不溶性セシウム粒子放出のタイミングと一致

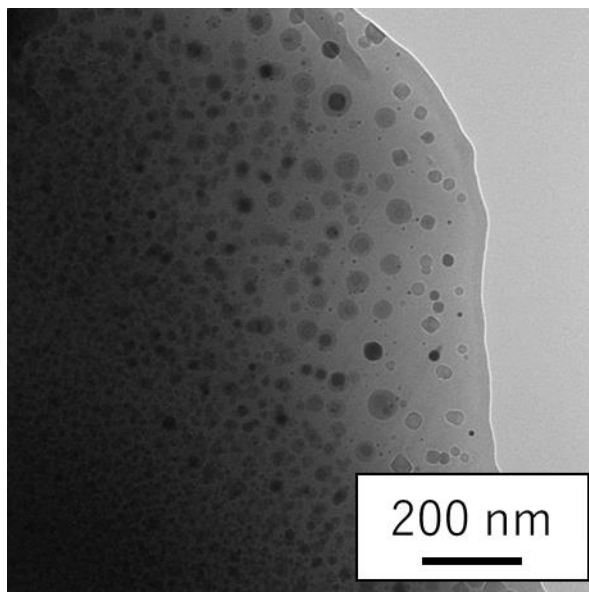
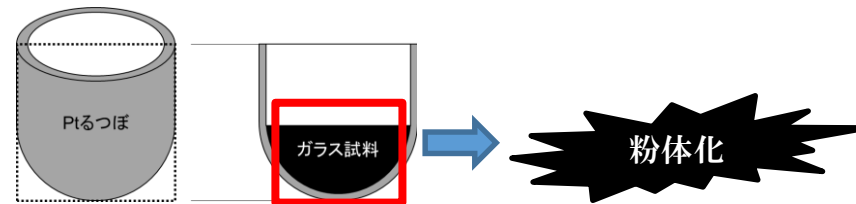


- フランクリナイト (ZnFe₂O₄スピネル) の析出挙動
タイプA粒子の微細組織を模擬するには高温からの急冷が必要
→原子炉圧力容器 (RPV)で生成し、圧力抑制プール (S/C)で冷却
- 塗膜成分の関与
S/C内面の無機亜鉛塗膜が塗膜成分が関与する可能性
→RCIC運転時に水源がCSTからS/Cに切り替わったのは2号機のみ
- 気相中反応凝固試験
ケイ酸カルシウムを蒸発させてCaフリーの粒子を模擬するのは困難
→コンクリートや断熱材はタイプA粒子のシリカ源ではない
ケイ素があっても、Moの存在下ではケイ素はCsと共存しない
→ケイ素があるがMoが存在しない状況でのみタイプA粒子が生成する

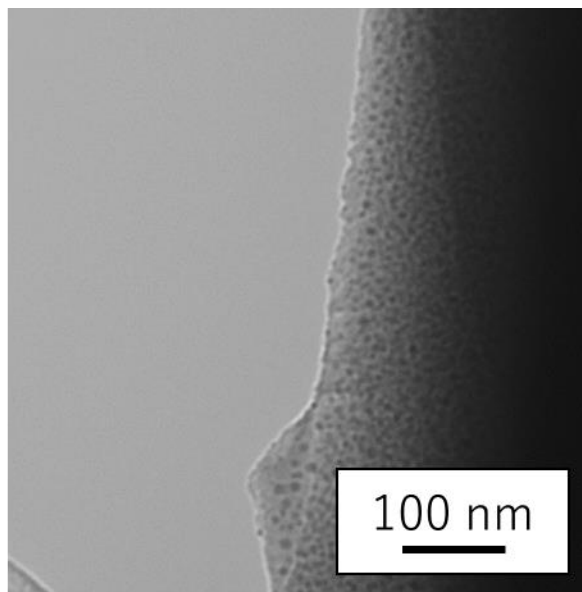
- フランクリナイト (ZnFe₂O₄スピネル) の析出挙動
タイプA粒子の微細組織を模擬するには高温からの急冷が必要
→原子炉圧力容器 (RPV)で生成し、圧力抑制プール (S/C)で冷却
- 塗膜成分の関与
S/C内面の無機亜鉛塗膜が塗膜成分が関与する可能性
→RCIC運転時に水源がCSTからS/Cに切り替わったのは2号機のみ
- 気相中反応凝固試験
ケイ酸カルシウムを蒸発させてCaフリーの粒子を模擬するのは困難
→コンクリートや断熱材はタイプA粒子のシリカ源ではない
ケイ素があっても、Moの存在下ではケイ素はCsと共存しない
→ケイ素があるがMoが存在しない状況でのみタイプA粒子が生成する

7. フランクリナイト($ZnFe_2O_4$ スピネル)の析出挙動確認試験

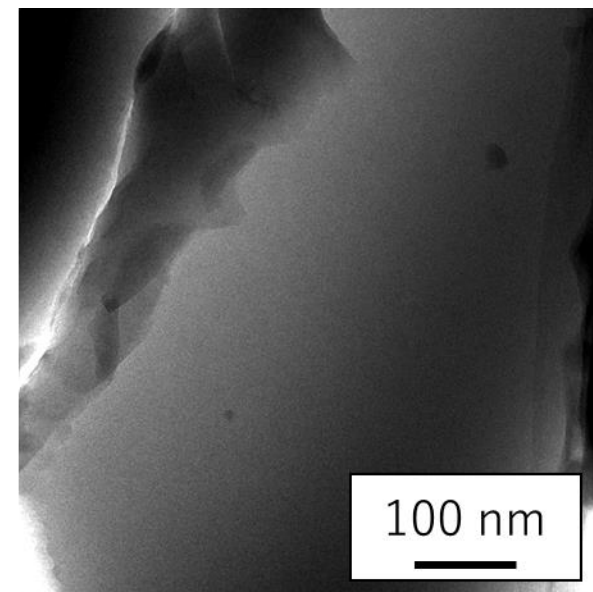
- 不溶性Cs粒子材料を模擬した試料を溶融させ、Ptるつぼごと水冷し全体を粉体化
→ 採取した粉末をTEM観察



Piece A



Piece B



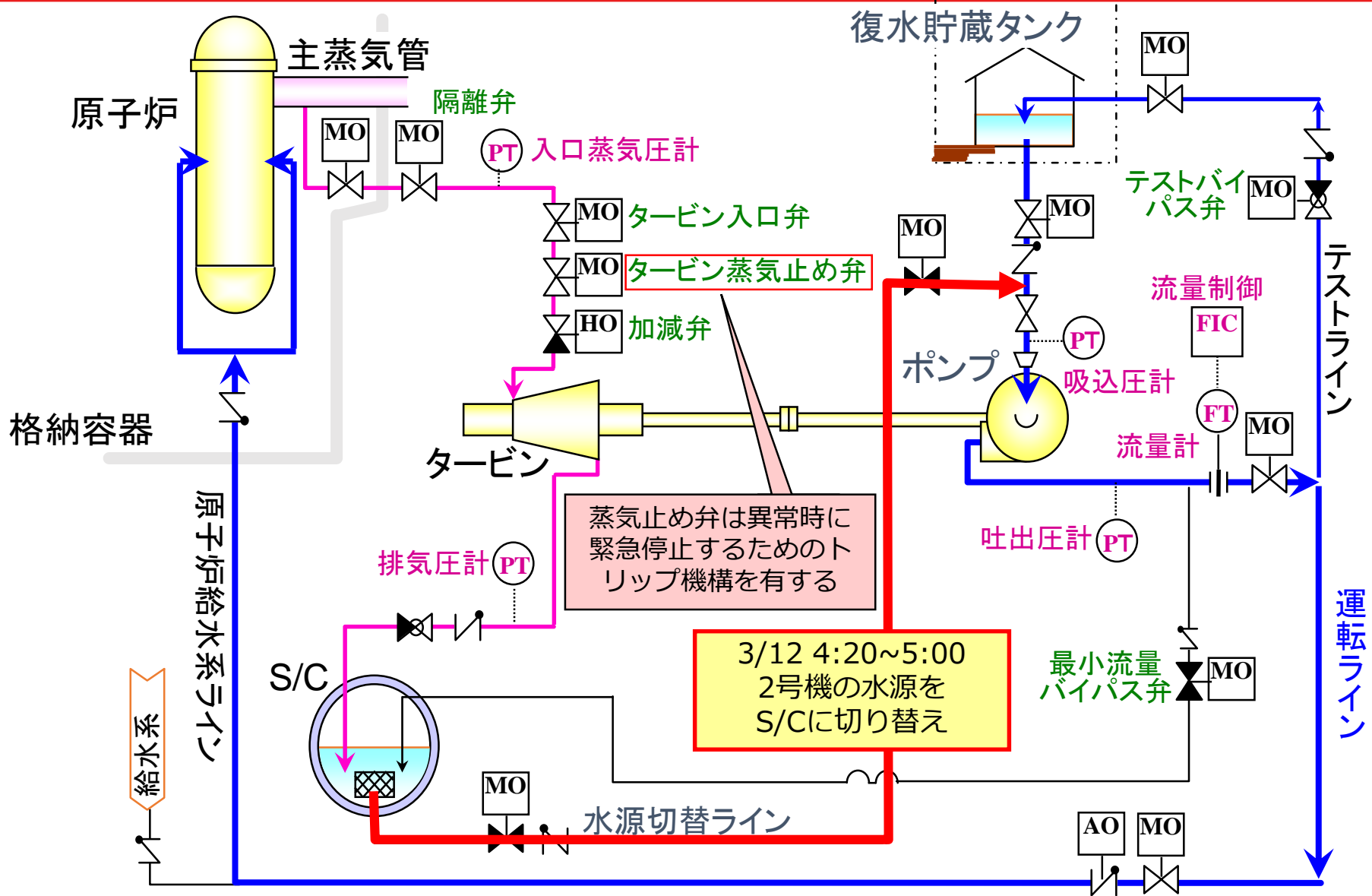
Piece C

- ① Piece A および Bからナノサイズの粒子が観察された
- ② ナノサイズの粒子の粒径 Piece A: 10–50 nm Piece B: 1–10 nm
- ③ Piece Cでは粒子は観察されず

冷却速度は、Piece A < Piece B < Piece C (500K/s程度かそれ以上と推定)の順番

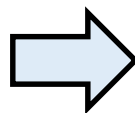
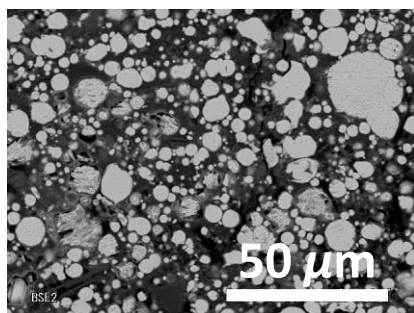
- フランクリナイト (ZnFe₂O₄スピネル) の析出挙動
タイプA粒子の微細組織を模擬するには高温からの急冷が必要
→原子炉圧力容器 (RPV)で生成し、圧力抑制プール (S/C)で冷却
- 塗膜成分の関与
S/C内面の無機亜鉛塗膜が塗膜成分が関与する可能性
→RCIC運転時に水源がCSTからS/Cに切り替わったのは2号機のみ
- 気相中反応凝固試験
ケイ酸カルシウムを蒸発させてCaフリーの粒子を模擬するのは困難
→コンクリートや断熱材はタイプA粒子のシリカ源ではない
ケイ素があっても、Moの存在下ではケイ素はCsと共存しない
→ケイ素があるがMoが存在しない状況でのみタイプA粒子が生成する

9. タービン駆動注水ポンプ運転時の水源について



□ 無機Zn系塗料の分析

① SEM-EDSにより塗料を定性分析



定性分析結果								
O	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Zn

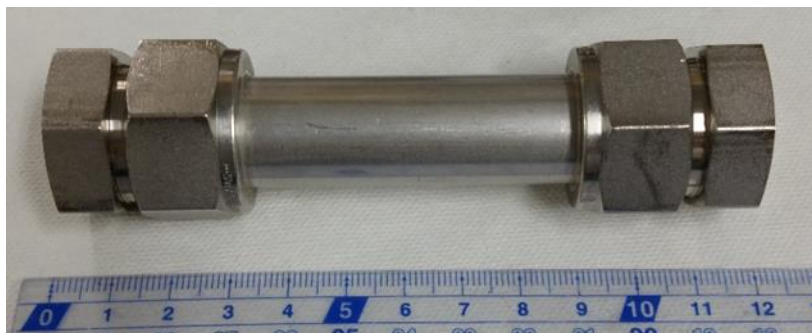
② 化学分析(ICPおよびIC)により比較的スペクトルの高い元素を定量分析

⇒ 無機Zn系塗料は、主に下表に示す割合の元素から構成されている

No.		Zn	Si	K	Mg	Ti	Al	Cl	Balance
mass%									
①	Before	79	4.3	0.13	0.03	0.06	1.4	0.17	14.91
②	Before	78	4.0	0.16	0.03	0.07	1.6	0.13	16.01

□ 実験方法

1. 封じ切り圧力容器(SUS316, Swagelok)内に試料を挿入
 - ・ 試料は炭素鋼に無機Zn系塗料を実際の厚さで塗装したものを用意
2. 実験条件
 - ・ 精製水(28 ml)
 - ・ 140 °C, 30時間(事故解析結果より)
3. 分析方法
 - ・ ICP、 Ion chromatography



圧力容器 (SUS316, <20 MPa)
・水蒸気圧 0.36 MPa@140°C



容器中の試料

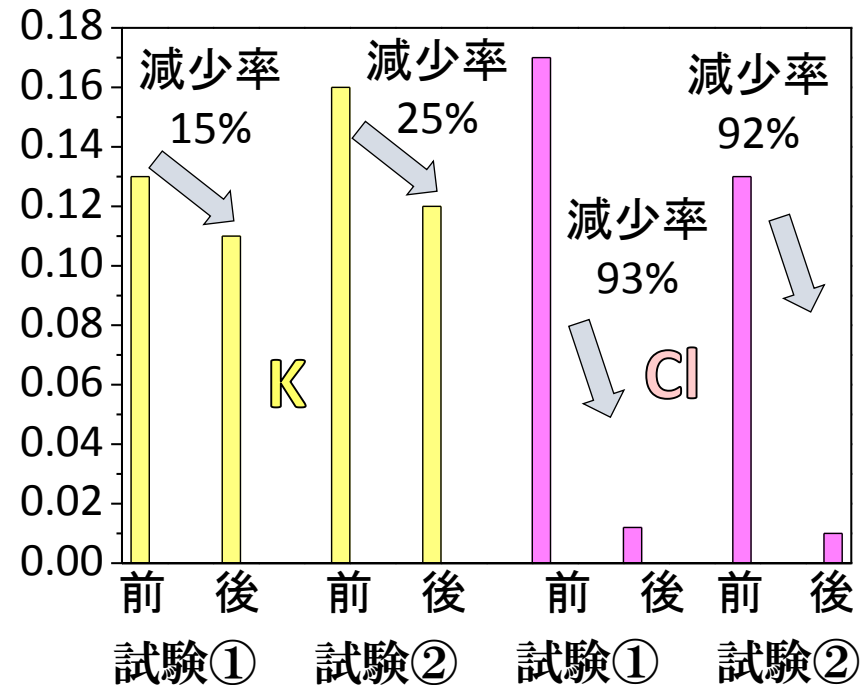
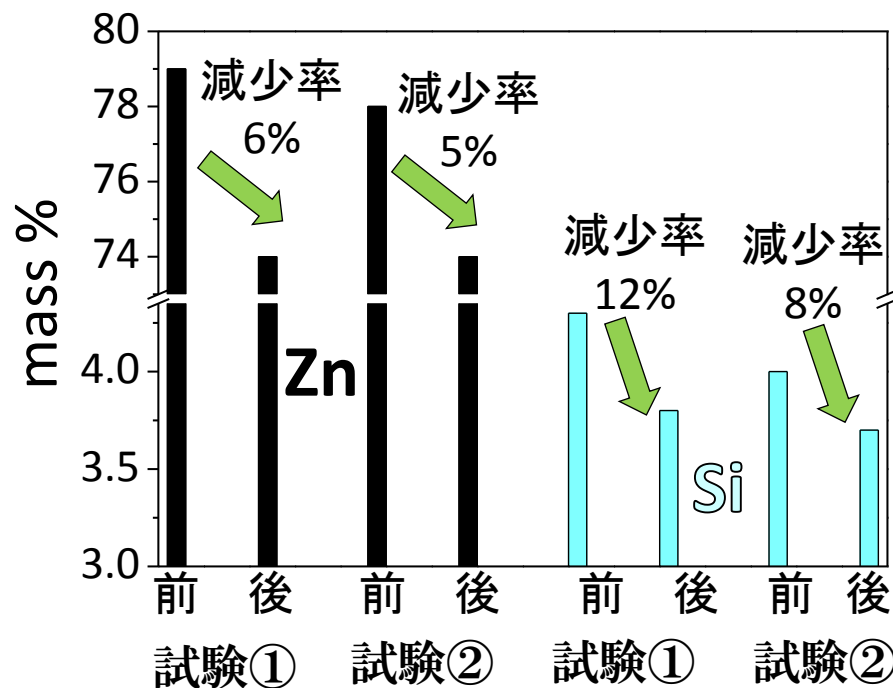


オイルバス
・圧力容器を加熱

12. 溶出試験による塗膜からの元素溶出評価

○溶出試験前後の塗料の化学分析結果

- 試験後の塗料を削り取って分析 → 不溶性Cs粒子構成元素に着目



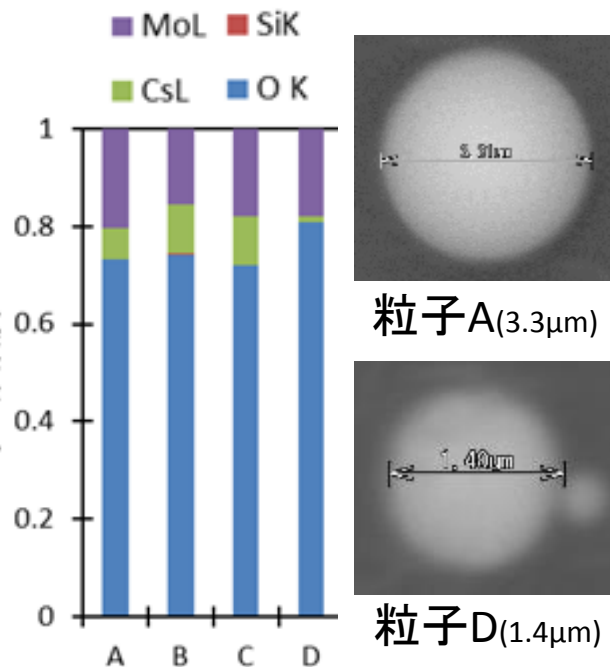
- Zn源は塗膜からの溶出であり、塗膜構成元素がタイプA粒子の不純物元素となっている。 → Zn: 5-6%、Si: 8-12%、K: 15-25%減少

- フランクリナイト (ZnFe₂O₄スピネル) の析出挙動
タイプA粒子の微細組織を模擬するには高温からの急冷が必要
→原子炉圧力容器 (RPV)で生成し、圧力抑制プール (S/C)で冷却
- 塗膜成分の関与
S/C内面の無機亜鉛塗膜が塗膜成分が関与する可能性
→RCIC運転時に水源がCSTからS/Cに切り替わったのは2号機のみ
- 気相中反応凝固試験
ケイ酸カルシウムを蒸発させてCaフリーの粒子を模擬するのは困難
→コンクリートや断熱材はタイプA粒子のシリカ源ではない
ケイ素があっても、Moの存在下ではケイ素はCsと共存しない
→ケイ素があるがMoが存在しない状況でのみタイプA粒子が生成する

14. 不純物によるSi-Cs-O粒子の変化

基準条件にMo金属粉末を加えた場合

(装荷原子数Mo/Cs=2.0、1350°C)

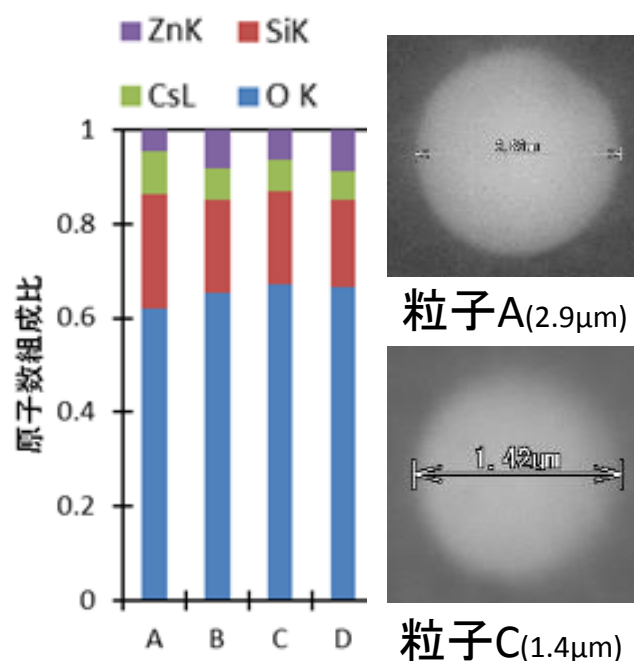


Mo-Cs-O球形粒子が生成

(観察した12個中12個)

基準条件にZn含有塗膜片を加えた場合

(装荷原子数Zn/Cs=1/3、1400°C)



Si-Zn-Cs-O球形粒子が生成

(観察した12個中5個)

基準条件にCa含有ガラスを加えた場合

	at%		
	Si	Cs	Ca
粒子A	73.7	26.3	0.0
粒子B	53.7	45.9	0.4
粒子C	72.9	26.3	0.8
粒子D	64.2	35.2	0.4

(CaCO₃装荷量Ca/Cs=1/2, 1350°C)

	at%				
	Si	Cs	Na	Al	Ca
粒子A	45.4	42.8	3.5	3.3	5.1
粒子B	39.7	42.9	10.1	4.6	2.7
粒子C	50.7	37.9	5.2	3.0	3.1
粒子D	47.3	44.4	3.8	1.8	2.7

(Ca含有ソーダガラス0.6g, 1400°C)

高融点CaOがガラス質に取り込まれた状態から蒸発すると、Caを含有する。

VERCORSプロジェクトによるFP蒸発特性の4分類

1. 高揮発性: Xe, Kr, Cs, I, Te, Sb, Ag, Cd, Rb
2. 低揮発性: Ba, Mo, Tc, Rh, Pd
3. 難揮発性: Ru, Ce, Sr, Y, Eu, Nb, La,
4. 不揮発性: Zr, Nd, Pr

- 高揮発性FP (Cs等) の放出は約1500°C以上 (右図)
- 低揮発性 FP (Ba、Mo等) の放出が顕在化するのはおよそ2300°C (下図)。

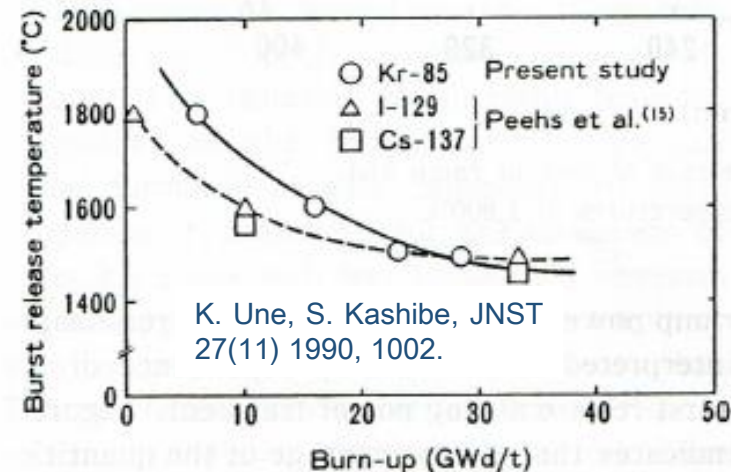


Fig. 5 Burn-up dependence of critical temperature for onset of burst release

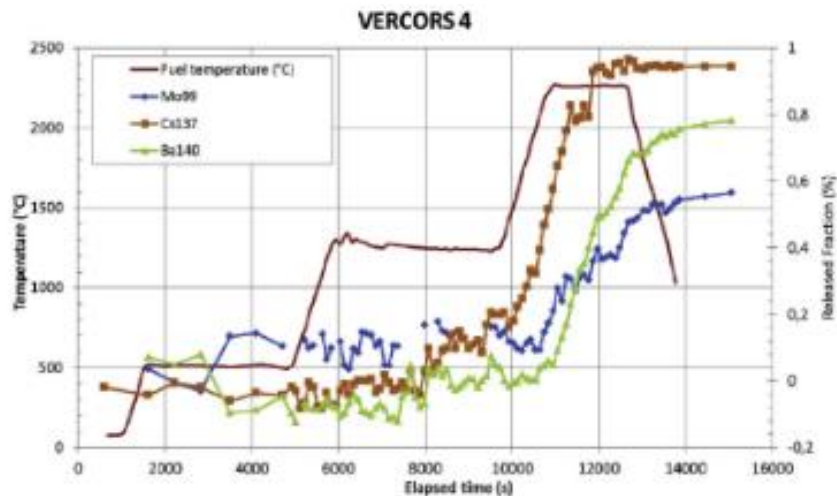
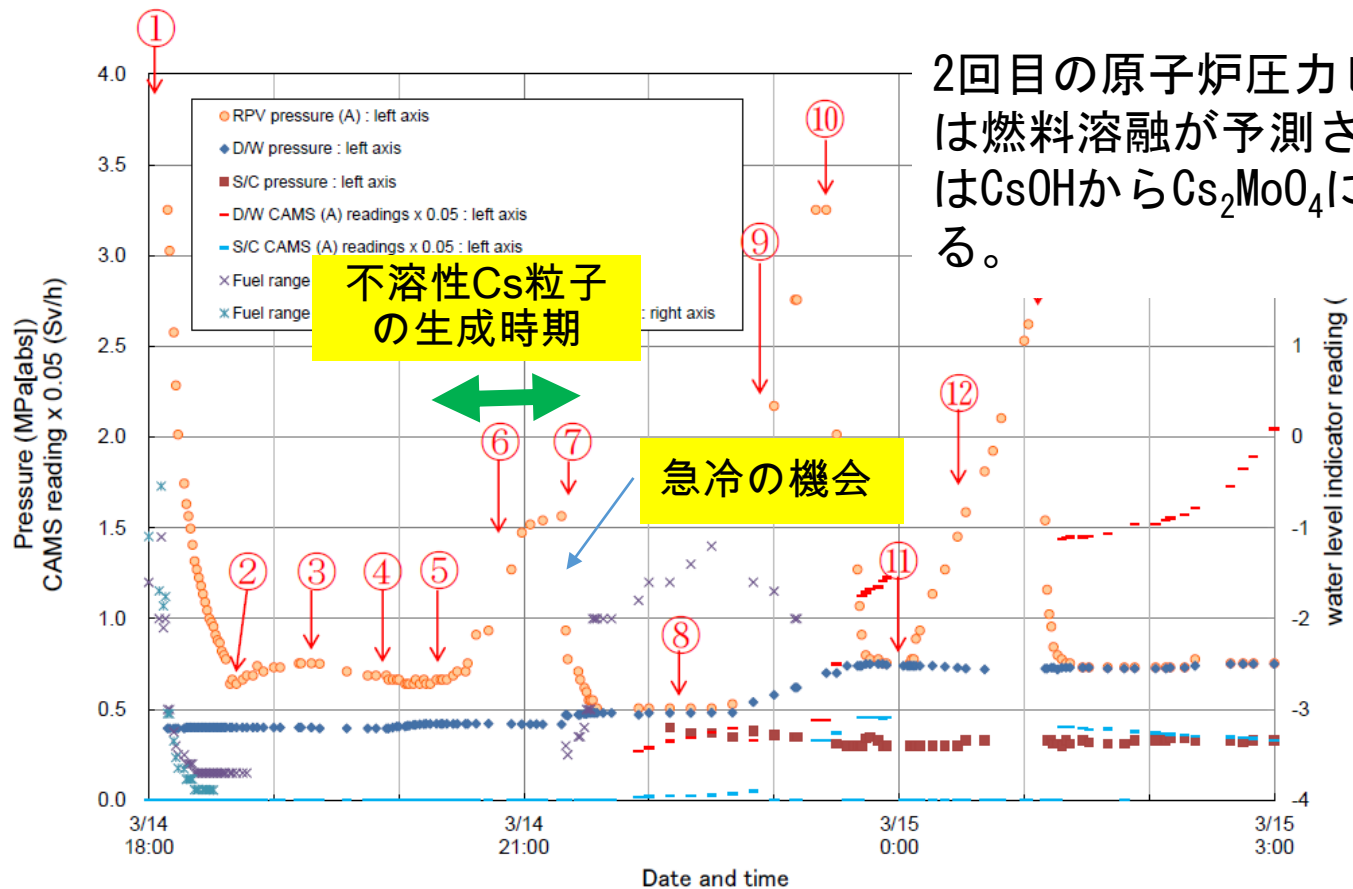


Fig. 1. Mo⁹⁹, Cs¹³⁷ and Ba¹⁴⁰ release kinetics during VERCORS 4 test.

Y.Pontillon et al., Nucl.Eng.Des.240(2010)1853

燃料温度が約1500–2300°Cの範囲でCsOHリッチな環境が過渡的に存在する。モリブデン酸がリッチ環境に移行すると、ケイ酸セシウム生成は抑制されることが考えられる。

強制減圧後の炉心加熱から原子炉圧力の最初のピークまでの間(図⑤~⑦)が燃料温度1500-2300°Cの条件(Cs>>M0)を満足する。この期間に不溶性Cs粒子が生成し、直後の逃がし安全弁開(3/14 21:20頃)によってS/Cプールにガスが放出し、急冷されたと考えられる。



2回目の原子炉圧力ピーク(図⑨⑩)では燃料溶融が予測される。主たる化学種はCsOHからCs₂MoO₄に変化すると考えられる。

Figure 2.1 Measured data after Unit-2 forced depressurization

- フランクリナイト (ZnFe₂O₄スピネル) の析出挙動
タイプA粒子の微細組織を模擬するには高温からの急冷が必要
→圧力容器 (RPV)で生成し、圧力抑制プール (S/C)で冷却
- 塗膜成分の関与
S/C内面の無機亜鉛塗膜が塗膜成分が関与する可能性
→RCIC運転時に水源がCSTからS/Cに切り替わったのは2号機のみ
- 気相中反応凝固試験
ケイ酸カルシウムを蒸発させてCaフリーの粒子を模擬するのは困難
→コンクリートや断熱材はタイプA粒子のシリカ源ではない
ケイ素があっても、Moの存在下ではケイ素はCsと共存しない
→ケイ素があるがMoが存在しない状況でのみタイプA粒子が生成する

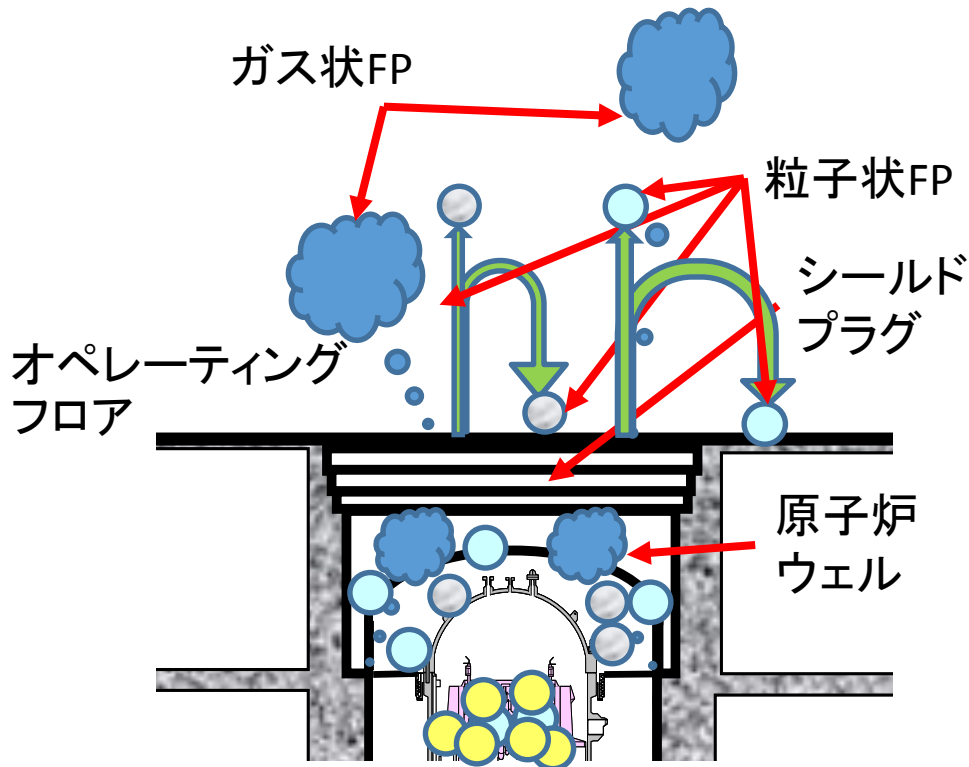
不溶性Cs粒子タイプAは、高温からの急冷を必要とする組織上の特徴、および、S/C内面塗膜成分の関与から、特定の時間帯において、2号機原子炉内で生成し、S/Cプールで急冷されたものと推定した。

19. 不溶性セシウム粒子生成量の概算

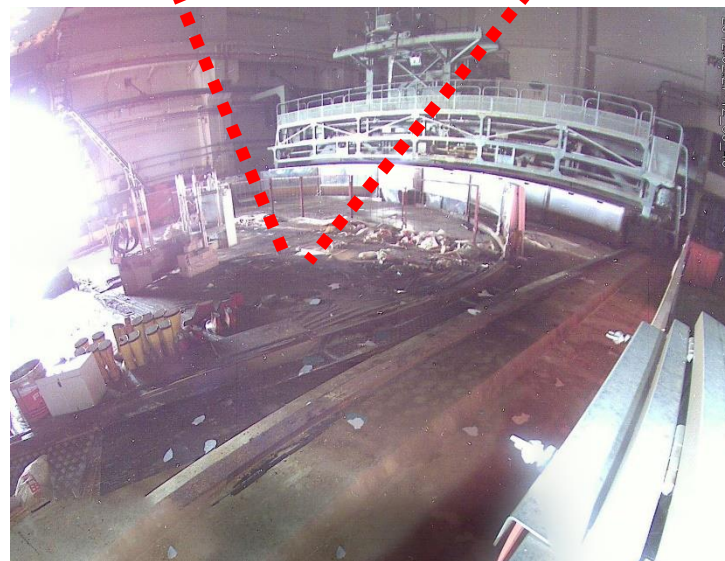
1. 2号機S/C塗装修理工事記録から、無機亜鉛塗膜重量を評価
2. ICP分析結果(塗膜に含まれるK濃度)を用いての K_2O の全量を推定
3. 高温水(140°C)への溶解率の実験値から、S/Cプール水への K_2O 溶解量を推定
4. 蒸発水量割合(500m³/3000m³=1/6)がRPV内で蒸発乾固すると仮定して、持ち込み量を推定
5. PRPV持ち込み量の全てが不溶性Cs粒子の生成に使われたとして、生成可能量を概算

項目	評価値	評価方法
1. 亜鉛塗膜重量	2600kg	塗装面積(8566m ²) × 平滑部割合(0.8) × 膜厚(100μm) × 理論塗膜密度(3.8g/cm ²)
2. K(K_2O)の含有量	3.12kgK(3.76kg K_2O)	2600kg × ICP分析(0.12wt%K)/100
3. K_2O の溶解量	0.752kg K_2O	3.76kg K_2O × 溶解率(0.2)
4. RPV持ち込み量	0.125kg K_2O	溶解量 × 蒸発水量/全水量(500m ³ /3000m ³)
5. Cs粒子生成可能量	12.5kg	0.125kg K_2O /0.01

- カリウム供給可能量から不溶性Cs粒子生成量は10数kg程度と推定。
ただし、Csの重量はこのうち10%程度の1kgオーダー(Csの炉心内蔵量は約200kg)
- このときのシリカ必要量は約8kg。無機亜鉛塗膜からの供給能力(約2-4kg)では不足。
- 鋼材からのシリカ供給(2-6kg)が示唆される。



養生シートサンプル



2号機オペレーティングフロア

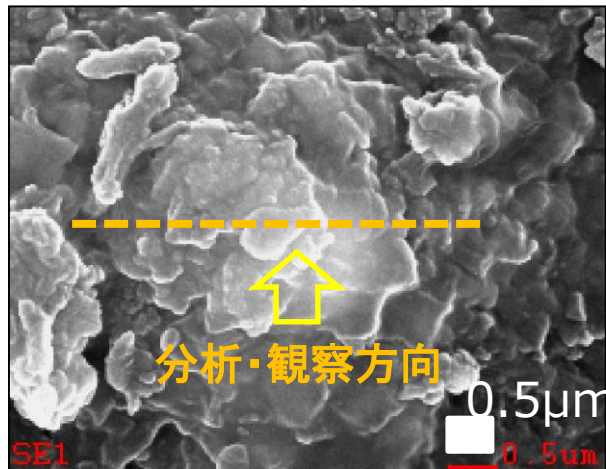
このような状況であったとすれば、オペレーティングフロア上に、なんらかの粒子が存在している可能性

全体的な分析

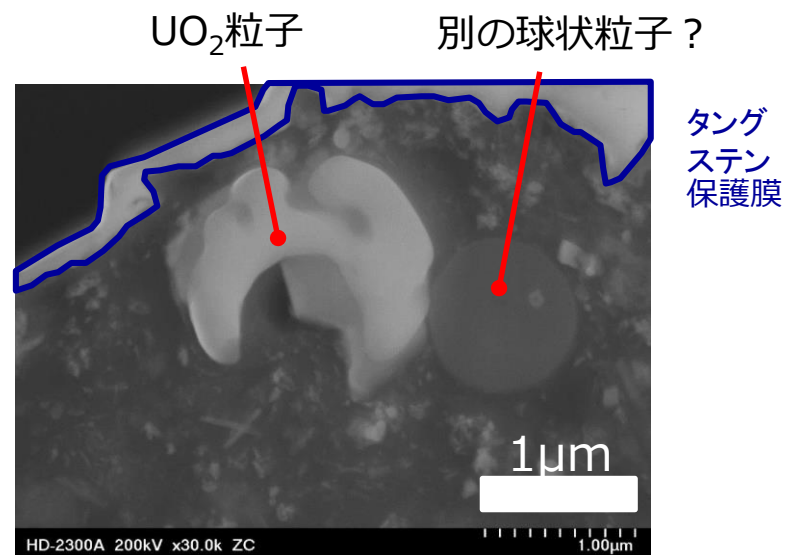
ICP-MSの結果、海水成分 (Na、Mg) の他、Fe、Alが多く検出された。

U含有粒子の観察結果

- SEM/EDSで養生シートに埋没したU含有粒子を確認。単離しTEM分析を実施。
- U含有粒子はUリッチな立方晶(U,Zr)O₂、立方晶UO₂を確認。

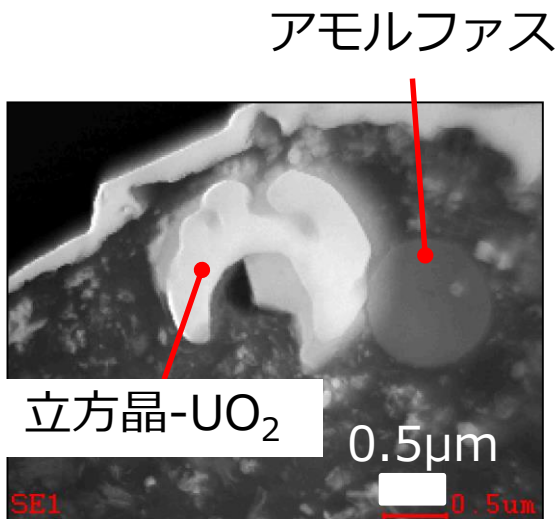


SEM分析結果
(点線の断面をTEM分析)

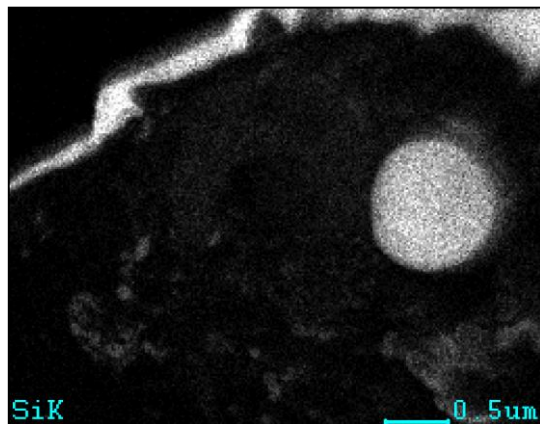


TEM分析結果
(Zコントラスト(原子番号コントラスト))

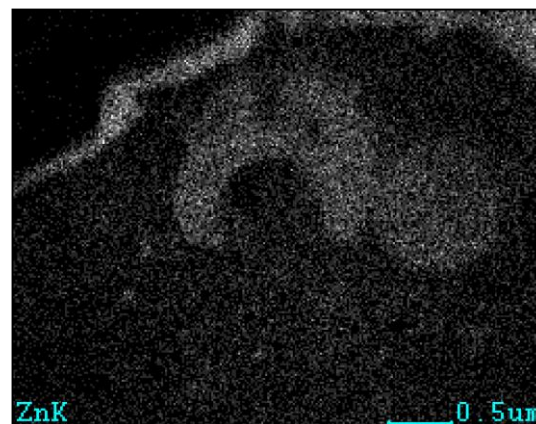
無断複製・転載禁止 東京電力ホールディングス株式会社



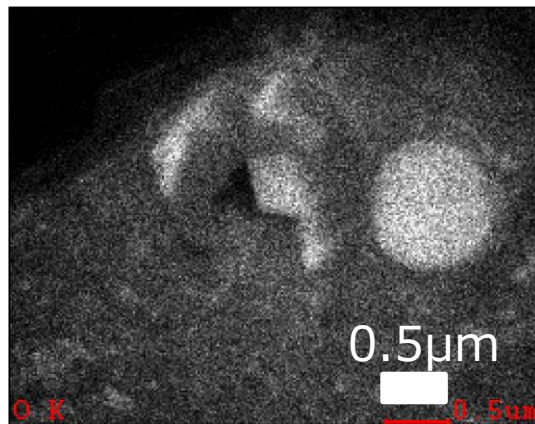
SE (二次電子像)



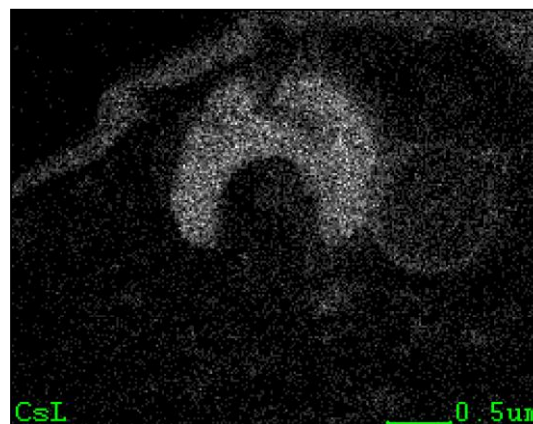
Si分布



Zn分布



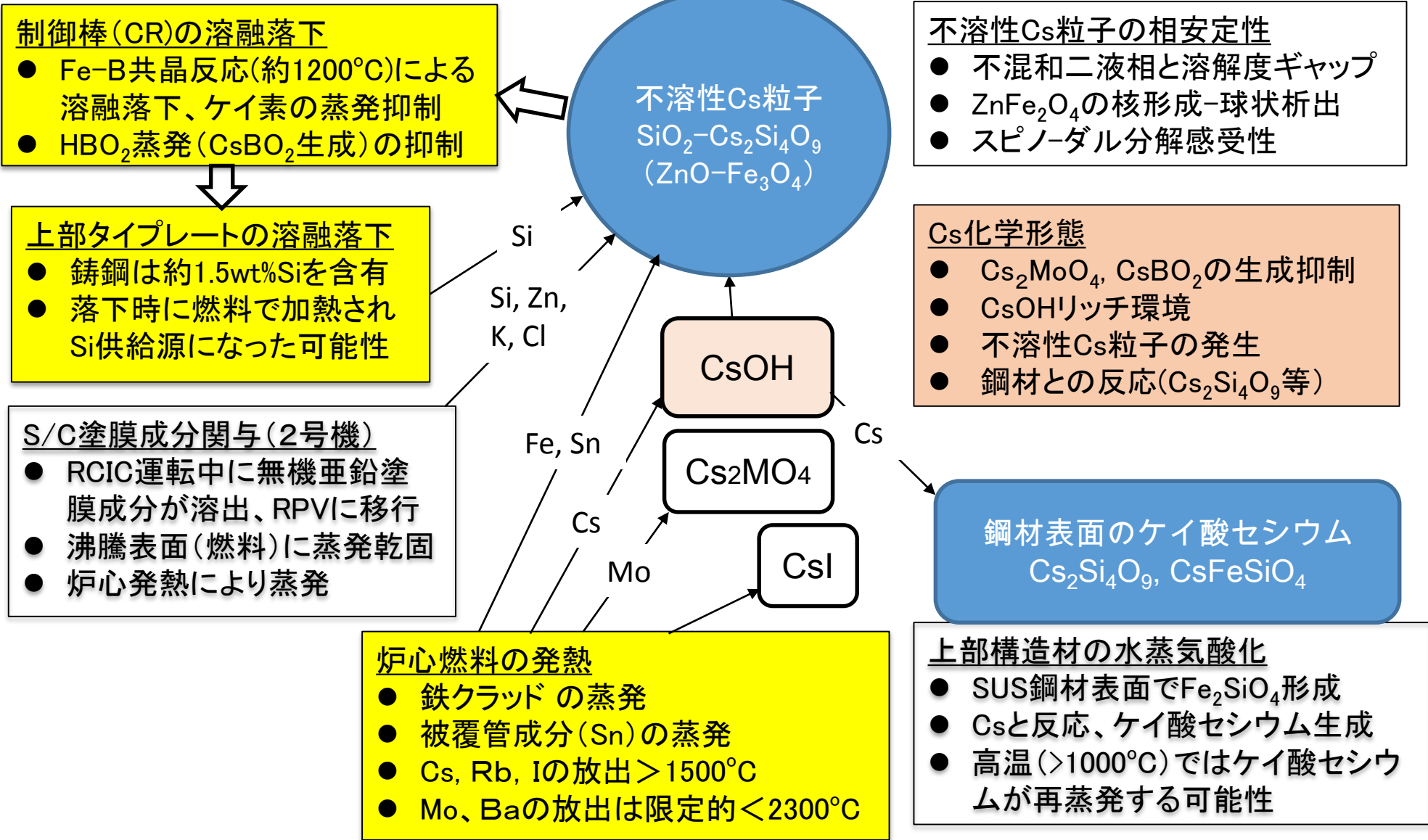
O分布



Cs分布

- ✓ U粒子の近傍に、Siのアモルファスが確認された。
- ✓ 環境で観測される典型的な不溶性Cs粒子に比べると、Cs,Zn,Feが低いものの、同様のメカニズムで生成したと推定。

- 福島第一原子力発電所事故で環境に放出され、福島県や首都圏の広い地域で観測された不溶性Cs粒子タイプAは、S/C内面塗膜成分の関与および高温からの急冷を必要とする組織上の特徴から、2号機原子炉内で生成し、S/Cプールで急冷されたものと考えられる。
- FP構成(Cs,Rb>>Ba,Mo)から、不溶性Cs粒子タイプAは、燃料温度が1500–2300°C程度の期間に生成したと推定される。2号機圧力測定結果と関係づけると、3月14日の21時頃に生成し、その直後(21:20分頃)の逃がし安全弁開のタイミングでS/Cプールへの移行したと考えられる。
- 塗膜成分からのK₂Oの供給可能量から、不溶性Cs粒子タイプAの生成量は10kgのオーダーと概算される。
- 不溶性Cs粒子タイプA中のCs重量は10%程度であるから、生成した不溶性Cs粒子タイプA中のCsは約1kgのオーダーであると考えられる。これは2号機のCsの炉心内蔵量約200kgの1%未満であり、不溶性Cs粒子タイプAの存在がCs放出全体の挙動に与える影響は限定的と考えられる。



18. 不溶性セシウム粒子に関与する材料プロセスの時系列(2号機)

時系列	生成プロセス
通常運転時	<ul style="list-style-type: none"> • Csの大半はペレットに残留、一部は結晶粒界に析出した状態 • Moは主に結晶粒内に金属間化合物として析出
地震(3/11 14:46), 津波, 交流電源喪失(3/11 15:40-15:41), RCIC水源切り替え(CST→S/C)	
RCIC 運転時	<ul style="list-style-type: none"> • S/C 水温上昇 → 塗膜耐熱温度超過 → 塗膜成分溶出 → RCIC水流による塗膜成分 (Si, Zn, K, Cl) の移行 → RPV内沸騰表面への蒸発乾固
RCIC 停止 (3/14 9時頃), RPV 強制減圧 (3/14 18:00), 水位低下, 炉心加熱開始	
炉心加熱	<ul style="list-style-type: none"> • 燃料被覆管の破損 • 燃料被覆管表面に付着したFeクラッド、塗膜成分 (Zn, Si, K) の蒸発 • ジルカロイ合金成分 (Sn) 蒸発 • 制御棒溶融落下 (Fe-B共晶を形成して溶融落下、B関与せず) • 上部タイプレート溶融落下時の燃料による加熱、Siの酸化・蒸発 • ペレット粒界連結に伴うCs放出 (>1500°C) • Cs₂SiO₄-SiO₂系の液相→凝縮相の緻密化、球形化
RPVから放出	<ul style="list-style-type: none"> • 逃がし安全弁開 (3/14 21:20) に伴い、大量の水蒸気や非凝縮性ガスとともに球状Cs粒子がRPVから急放出 → 急冷 (ZnFe₂O₄の球状析出の抑制) → 不溶性Cs粒子タイプA • 大半の粒子はS/Cプール等に捕獲。一部が環境に放出。
つくば気象研など、首都圏の環境モニタリング施設で観測 (3/15 8:00-15:00)	

関与する材料プロセスは事故の時系列と整合する

Spring-8 JAEA専用ビームラインの 実燃料デブリ対応化計画

日本原子力研究開発機構 福島研究開発部門

佐藤 志彦



SPring-8 JAEA専用ビームラインの 実燃料デブリ対応化計画

日本原子力研究開発機構
福島研究開発部門・福島研究開発拠点
廃炉国際共同研究センター

佐藤志彦

1F炉内外に存在する微粒子について

〔 瓦礫粉碎物、建屋由来微粒子、高線量粒子 (Csボール、 α パーティクル)、土壌 (粘土鉱物)、燃料由来物質など 〕

- 微粒子発生メカニズムの解明
- 微粒子中のアクチノイドやセシウムの存在状態 (可溶性など) の解明、長期的にどのような影響が想定されるのか？
- 炉内状況の推定



放射光 SPring-8 の微少領域分析、その場観察、イメージング技術の高度化

本研究はNDFの6課題のうち、次の2課題に関連する：

- ① 「燃料デブリの経年変化プロセス等の解明」
- ④ 「廃炉工程で発生する放射性飛散微粒子挙動の解明 (α ダスト対策含む)」



廃炉への貢献

- 廃炉作業の被ばく低減による安全確保 ⇒ 廃炉作業の加速
- 廃炉における科学的知見の蓄積、廃炉科学における世界的分析拠点のCOE形成



SPring-8で唯一国際規制物資、密封RI に対する実験が可能(国内でも2カ所のみ)H31年度後半の運用を目指し、少量核燃料使用施設への許認可として更新予定



大型放射光施設 SPring-8



RI実験棟

第一種管理区域を想定し設計された施設であり、負圧管理、排水施設などは既に整備済み

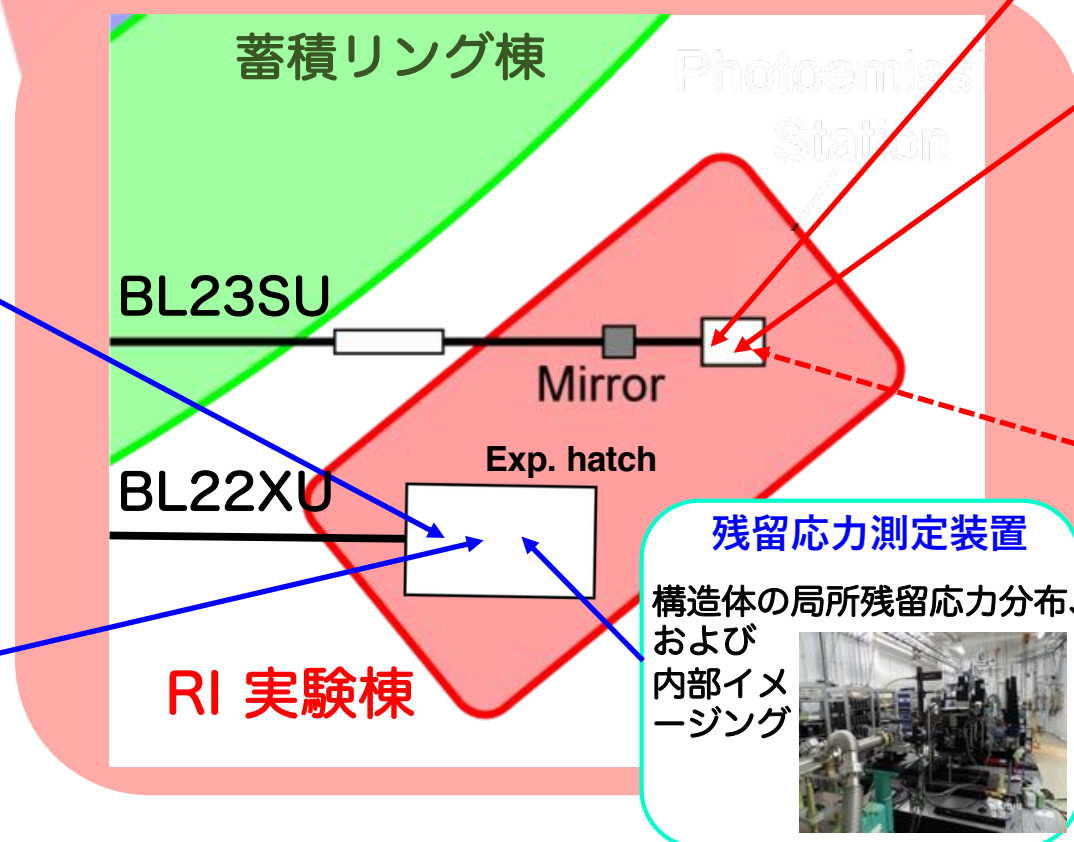
X線磁気円二色性分光装置 (XMCD)
 元素・軌道選択的磁気状態観測

角度分解光電子分光装置 (ARPES)
 電子のエネルギー/運動量分布観測

走査型X線顕微鏡 (STXM) : 整備中
 ナノレベルの空間分解能で電子状態・化学状態を分析

硬X線光電子分光装置 (HAXPES)
 非破壊電子状態・化学状態分析

クイックXAFS装置
 錯体等の局所構造や電子状態を短時間で測定



残留応力測定装置
 構造体の局所残留応力分布、および内部イメージング

放射光メスバウアー分光装置 (量)

XAFS測定装置 (原)

共鳴非弾性X線散乱分光装置 (RIXS) (量)

表面X線回折計 (量)

BL11XU

撤収

高温高圧発生プレス装置 (量)

エネルギー分散型XAFS装置 (原)

κ 型多軸回折計 (原)

BL14B1

検討中

新規二結晶分光器 (原) 設置完了調整中

高温高圧その場観察用回折計 (量)

ダイヤモンドアンビルセル用X線回折装置 (量)

RI実験棟

KBミラーシステム H31年8月設置予定

硬X線光電子分光装置 (HAXPES) (原) 常設化計画

残留応力測定装置 (原) 移設中

汎用X線多軸回折計 (HUBER) (量) 移設計画

検討中

BL22XU

表面反応リアルタイム光電子分光ステーション (原)

生物物理分光ステーション (量)

角度分解光電子分光装置 (ARPES) (原)

X線磁気円二色性測定装置 (XMCD) (原)

走査型X線顕微鏡 (STXM) 開発中 (原)

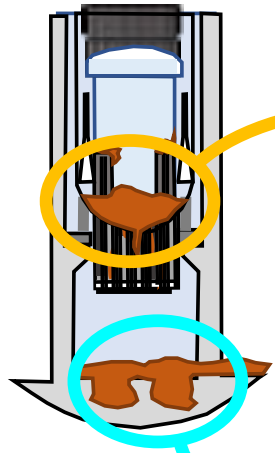
BL23SU

～ 世界にも例を見ない海に隣接した原発事故分析および安全な燃料処理に向けて ～

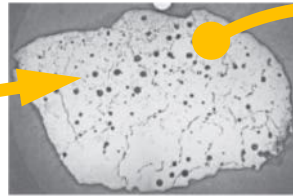
JAEA東海

JAEA播磨/SPring-8

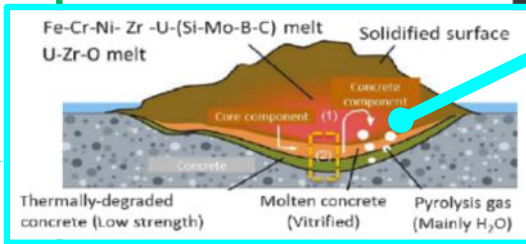
1F原子炉



燃料デブリ (燃料+被覆管)



MCCI生成物 (燃料+被覆管+コンクリート+構造材)



- ・過酷事故における燃料の挙動
- ・事故進展把握
- ・燃料の経年変化の把握

- ・安全な作業手順の確立
- ・燃料の保管、処分に関する知見
- ・極限条件での燃料のサイエンス

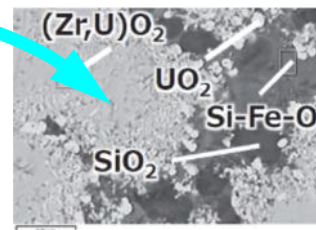


JAEAホットラボ

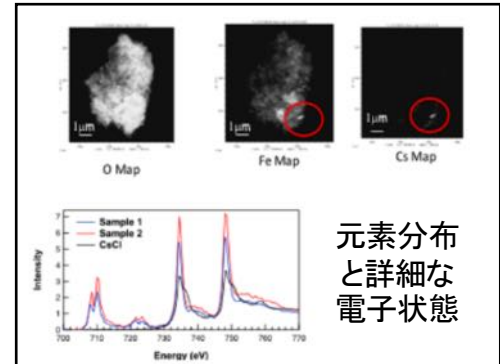
超重元素、核燃料物質の試料調製、マクロ情報を得るラボ

マクロ情報

マイクロ情報

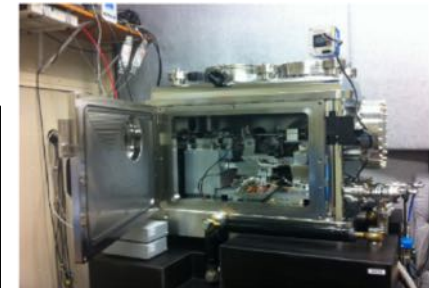


μ-XAFS, μ-HAXPES
CT, STXM



元素分布
と詳細な
電子状態

STXM測定例



STXM
(2019年オペレーション開始)



RI実験棟

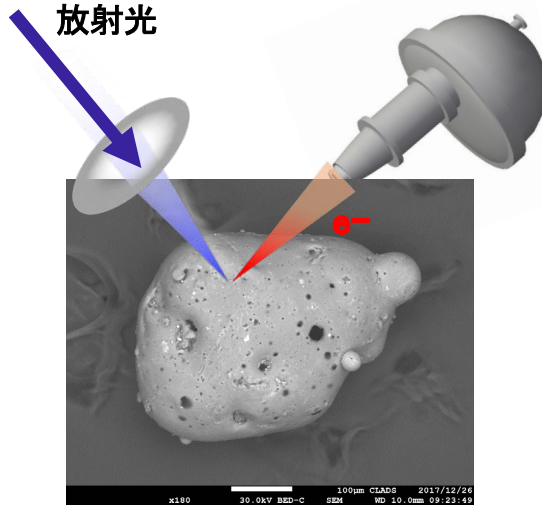
超重元素、核燃料物質を測定できる放射光実験施設
電子状態など、マイクロ情報を得るラボ

(1) 微粒子の分析 (HAXPES)

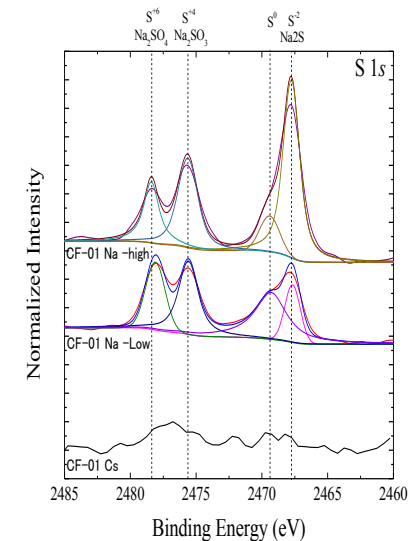
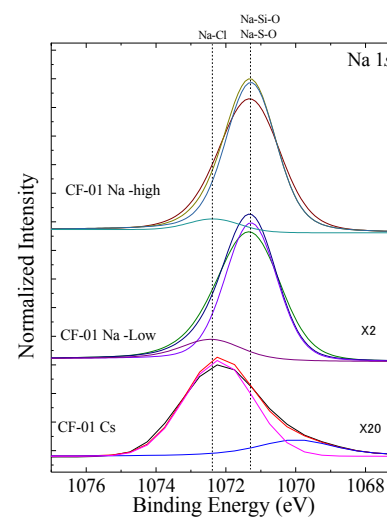
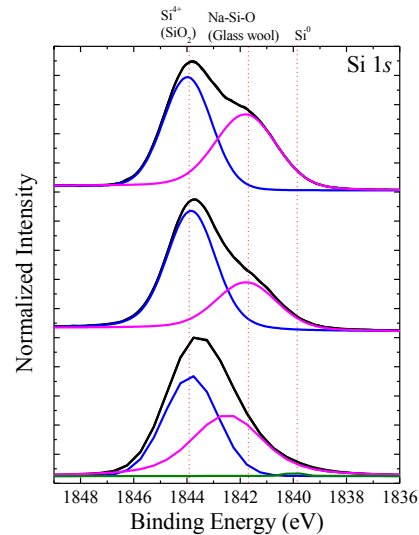
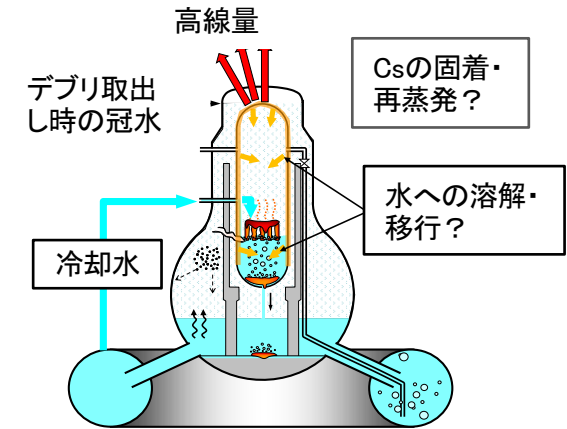
HAXPES @BL22SU



- ・ミューメタルチャンバー
- ・真空ポンプ



- ・試料中に不均一に存在する物質の化学結合状態の空間分布を明らかにする。
- ・X線侵入深さ数十nm (表面情報)
- ・化学反応を支配する表面状態を知る。

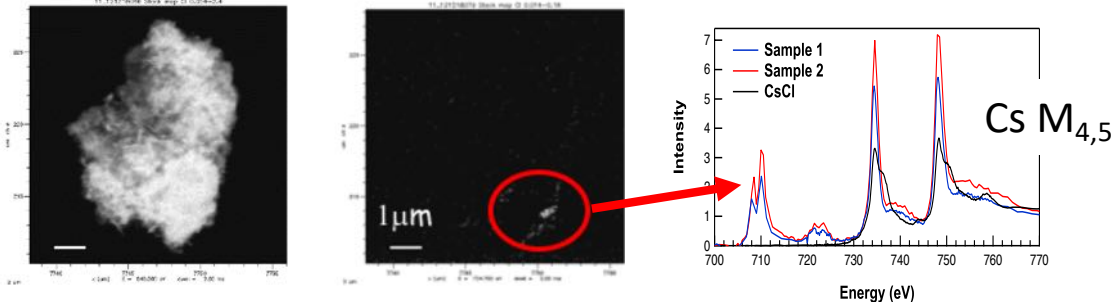


レーザー切断処理等により、局所的に温度が800°Cを越える条件では、Cs化合物の化学的安定性が変化し、Csの再蒸発が懸念されることを示した。

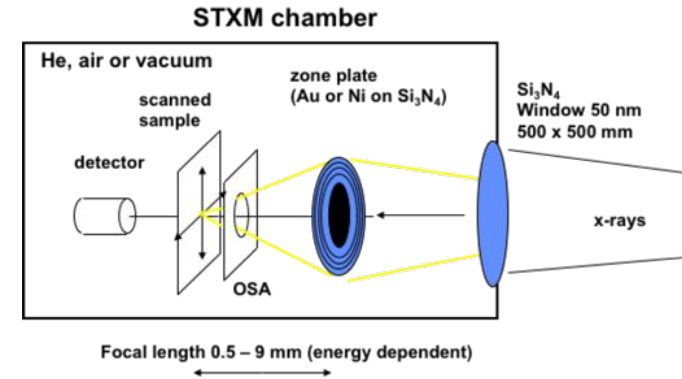


廃炉作業時の二次汚染・飛散対策に有用な情報

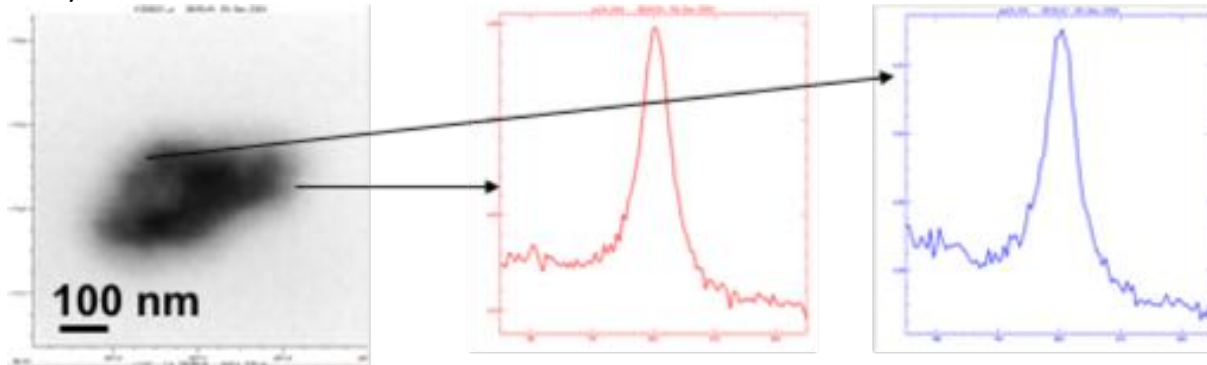
Cs-137 3p_{3/2,5/2} Edges from Clay minerals



S. Suzuki, T. Tyliczszak, D. K. Shuh, and T.Yaita



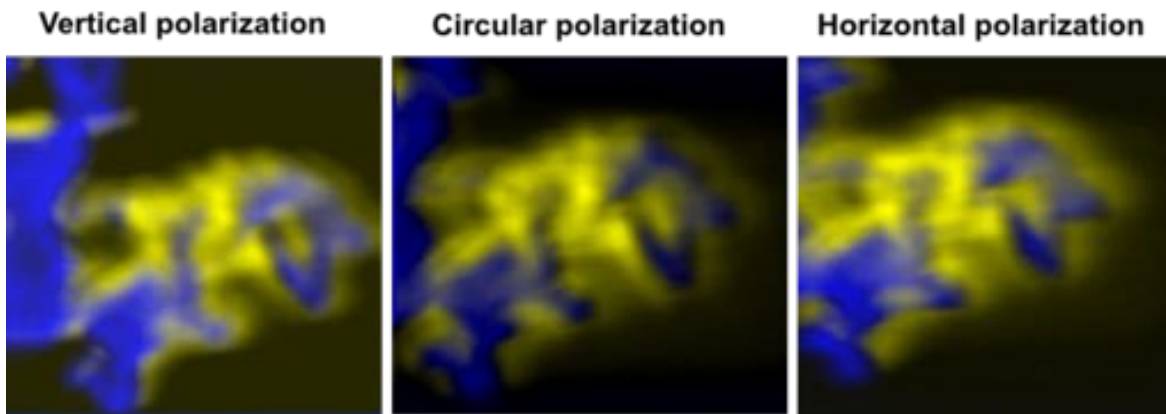
Pu 4d_{5/2} Edges from High-fired PuO₂ Particles



極微量でも毒性のある
Puの可溶性の評価など
が可能！

T. Tyliczszak H.J. Nilsson, and D. K. Shuh

UO₃ Oxygen K-edge Maps with Photon Polarization



円偏光特性等の利用で、微
粒子中にウランの三次元構
造に関する知見も取得可能

Blue - UO₃

Yellow - UO₂ like

Image size 2 x 2 μm

T. Tyliczszak, D. K. Shuh, and T.Yaita

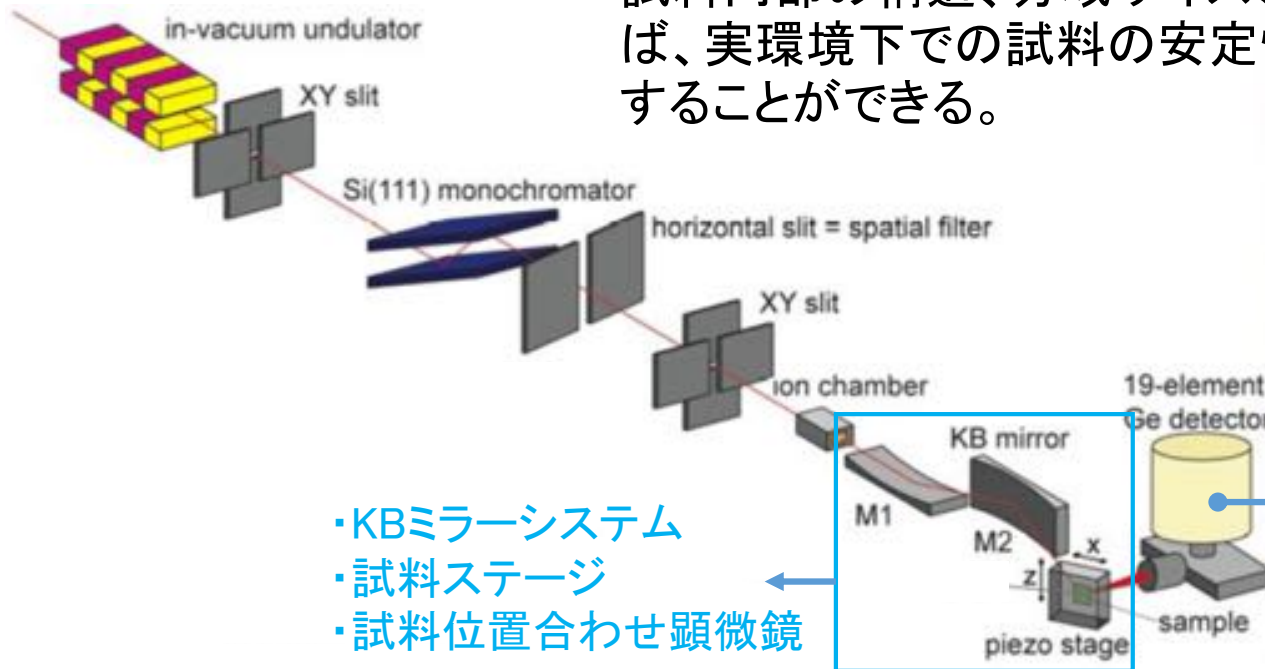
- 実環境における**不均一試料**
組成、元素の分布、電子状態、構造の観察
⇒ 微粒子の**発生メカニズム**、**炉内状況**の推定
⇒ 材料の**化学的安定性**、**再臨界の可能性**等の検討

- 再現した実環境下での**均一材料**の材料変化
温度、湿度、雰囲気制御を行い、**XAFS**を実施する
 - ・ 模擬デブリ試料の還元雰囲気下での**Co-60**による照射
 - ・ **還元**→**酸化雰囲気**への切り替え⇒ 1F炉内より、**デブリ取り出し時の状態変化**の模擬に相当

- 後半の展開
 - ・ レーザー等による加工、取り出し、保管等の条件下での状態
 - ・ μ -ビームを利用した、実環境下、不均一系の材料変化へ展開

(3-1) μ -XAFSの開発

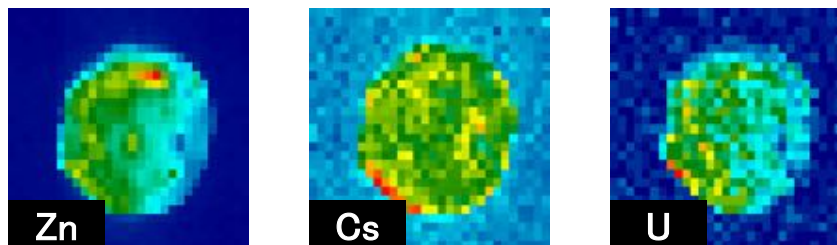
- ・KBミラーシステムを製作し、2Dの空間分解能0.1-1 μ mで、試料の局所構造と電子状態(価数)の空間分布を測定する。
- ・X線侵入深さ10-100 μ m(バルク情報)
- ・試料内部の構造、分域サイズ、電子状態等の分布を知れば、実環境下での試料の安定性、反応性等の挙動を推測することができる。



- ・KBミラーシステム
- ・試料ステージ
- ・試料位置合わせ顕微鏡

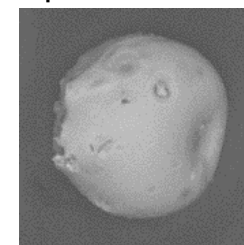
・不良モジュールの交換

測定例: Csボール (@BL37XU)

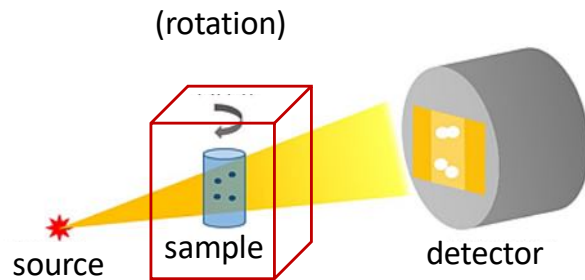


μ -XAFSにより求められた元素分布

50 μ m

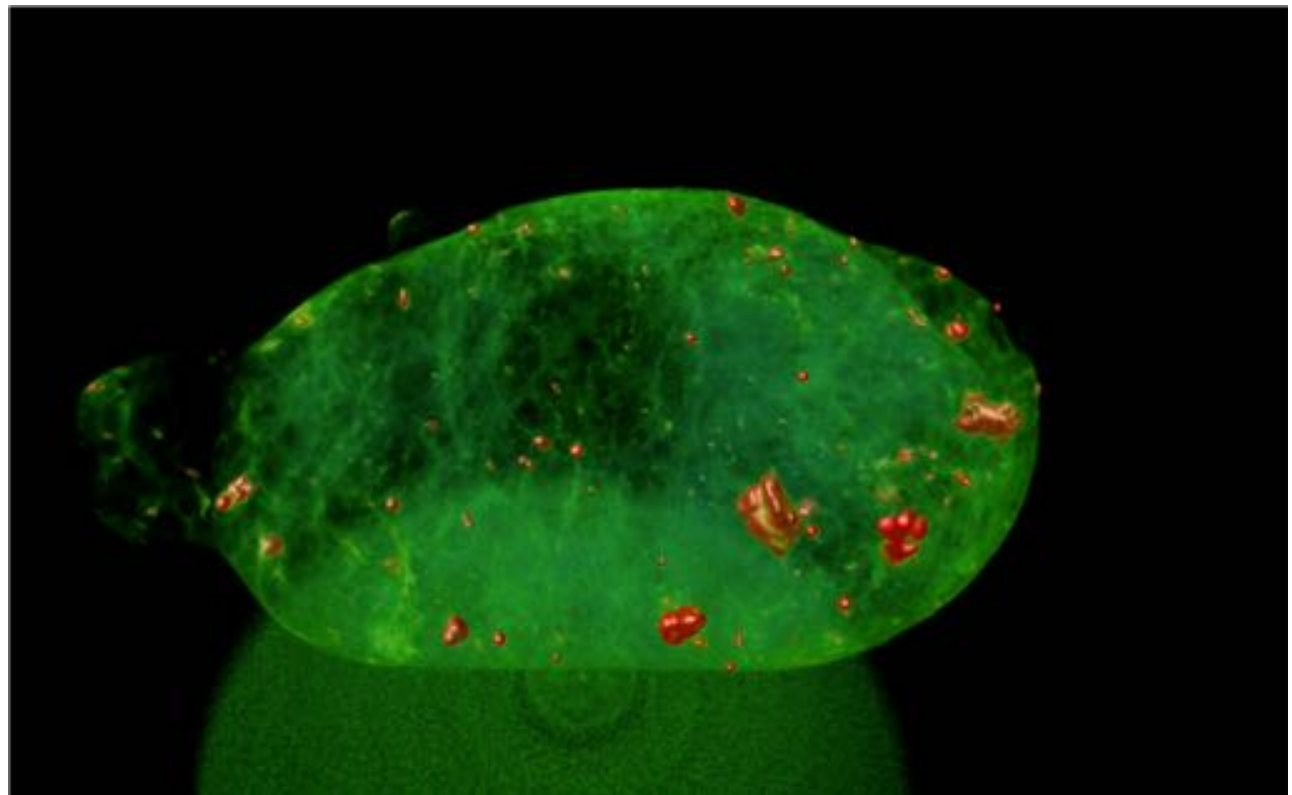


SEM



- ・CT測定ステージ
- ・CT解析システム
- ・核燃試料容器
- ・ κ 回折計移設
- ・可視光変換器

- ・X線CT技術により、3Dのイメージング情報を得る。
- ・マイクロビームを利用して蛍光法により、イメージング XAFSを行う。
- ・3次元構造情報を知ることにより、より正確な試料の性状把握が可能である。



イメージ動画

実施項目 \ 年度	2018	2019	2020
(1) 微粒子の分析 ・XRD, XAFSによる構造解析	測定・解析	測定・解析	測定・解析 (μ -XAFS)
	SSD整備		
・HAXPESによる電子状態分析	測定・解析	測定・解析	測定・解析 (μ -HAXPES)
		チャンバー製作	
(2) 模擬デブリ性状変化の その場観察	雰囲気制御試料 セル製作	大気暴露	レーザー切断
(3) 装置・施設の高度化 (3-1) μ -ビーム技術	KBミラー製作	ミラー調整	
(3-2) イメージング技術		CT装置整備 (核燃試料容器製作)	測定・解析
		K回折計 移設	
(3-3) 安全対策	安全計画	許認可申請(大洗の申請に倣う)	
(4) 放射性微粒子の準備及び 基礎評価(筑波大)	準備・評価	準備・評価	準備・評価

RI実験棟@SPring-8での**イメージング技術の高度化**により、1F廃炉推進に着実に貢献するための科学的知見を提出する。

- STXM@BL23SU
- μ -XAFS + HAXPES @BL22XU (2Dイメージング)
- CT + μ -XAFS@BL22XU (3Dイメージング)



材料の組成、元素の分布、電子・構造情報により、放射性微粒子の特性を得る。

- 炉内状況の推定
- **実環境**(条件の変化)における振舞を予測



安全な**作業工程**の立案に知見を与える。



1F廃炉作業加速

オフサイトの知見をオンサイトの分析に生かす時がまもなくやってくる