JAEA-Review 2020-046 DOI:10.11484/jaea-review-2020-046



# 放射線・化学・生物的作用の複合効果による 燃料デブリ劣化機構の解明 (委託研究)

- 令和元年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業-

Study on Degradation of Fuel Debris by Combined Effects of Radiological, Chemical and Biological Functions (Contract Research) -FY2019 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project-

> 福島研究開発部門 福島研究開発拠点 廃炉環境国際共同研究センター 東京工業大学

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development Tokyo Institute of Technology

**KRVIRN** 

January 2021

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。 本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。 なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ(<u>https://www.jaea.go.jp</u>) より発信されています。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究連携成果展開部 研究成果管理課 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4 電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency. Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to Institutional Repository Section,

Intellectual Resources Management and R&D Collaboration Department, Japan Atomic Energy Agency.

2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2021

# 放射線・化学・生物的作用の複合効果による燃料デブリ劣化機構の解明 (委託研究)

-令和元年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業-

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 廃炉環境国際共同研究センター

#### 東京工業大学

(2020年10月28日受理)

日本原子力研究開発機構(JAEA)廃炉環境国際共同研究センター(CLADS)では、令和元年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業(以下、「本事業」という)を実施している。

本事業は、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所の廃炉等を始めとした原 子力分野の課題解決に貢献するため、国内外の英知を結集し、様々な分野の知見や経験を、従前 の機関や分野の壁を越えて緊密に融合・連携させた基礎的・基盤的研究及び人材育成を推進する ことを目的としている。平成 30 年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省から JAEA に移行 することで、JAEA とアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成 をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築した。

本研究は、研究課題のうち、「放射線・化学・生物的作用の複合効果による燃料デブリ劣化機構の解明」の令和元年度の研究成果について取りまとめたものである。

本研究は、放射化学、核化学、核物理、燃料材料科学の専門家に環境微生物の専門家を加えた 研究者により、模擬デブリの作製から、照射、化学的作用及び生物作用による溶出試験を行い、 富岡の国際共同研究棟等に原子力機構が有する先端分析機器を駆使してデブリの性状の変化、元 素の溶出挙動を分析し、放射線損傷と酸化環境下における化学的及び生物学的損傷の複合作用に よる燃料デブリの劣化機構を解明することを目的とした。

令和元年度には、放射線・化学・生物的作用の複合効果による燃料デブリ劣化機構の解明のた めの予備的検討、文献調査及び機器の整備を行った。

廃炉環境国際共同研究センター:〒979-1151 福島県双葉郡富岡町大字本岡字王塚 790-1

i

本報告書は、日本原子力研究開発機構の英知事業における委託業務として、東京工業大学が実施した成果を取りまとめたものである。

# Study on Degradation of Fuel Debris by Combined Effects of Radiological, Chemical and Biological Functions

(Contract Research)

- FY2019 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project -

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development Japan Atomic Energy Agency Tomioka-machi, Futaba-gun, Fukushima-ken

Tokyo Institute of Technology

(Received October 28, 2020)

The Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (CLADS), Japan Atomic Energy Agency (JAEA), had been conducting the Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project (hereafter referred to "the Project") in FY2019.

The Project aims to contribute to solving problems in the nuclear energy field represented by the decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station, Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc. (TEPCO). For this purpose, intelligence was collected from all over the world, and basic research and human resource development were promoted by closely integrating/collaborating knowledge and experiences in various fields beyond the barrier of conventional organizations and research fields. The sponsor of the Project was moved from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to JAEA since the newly adopted proposals in FY2018. On this occasion, JAEA constructed a new research system where JAEA-academia collaboration is reinforced and medium-to-long term research/development and human resource development contributing to the decommissioning are stably and consecutively implemented.

Among the adopted proposals in FY2019, this report summarizes the research results of the "Study on Degradation of Fuel Debris by Combined Effects of Radiological, Chemical, and Biological Functions".

In the project, radiochemists, nuclear chemists, nuclear physicists, material scientists, and environmental biologists are teamed to elucidate the mechanism of the degradation of fuel debris by combined effects of radiological, chemical, and biological Functions.

In FY2019, the members of the project team focused on literature survey, preliminary experiments, and installation of experimental devices for the planned research.

Keywords: Fuel Debris, Degradation, Combined Effects, Radiological Function, Chemical Function, Biological Function

This work was performed by Tokyo Institute of Technology under contract with Japan Atomic Energy Agency.

# 目次

1.	英知を結集し	した原子力科	学技術・ノ	人材育成推	進事業の	概要	 	 1
2.	平成 30 年度	採択課題	(継続分)				 	 2
3.	令和元年度	採択課題					 	 5
付	禄 成果報告	·書					 	 9

### Contents

1.	Outline of Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project 1
2.	Accepted Proposal in FY2018 ~Continued~2
3.	Accepted Proposal in FY20195
Ap	pendix Result Report9

This is a blank page.

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要

文部科学省では、「東京電力(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等研究開発の加速プラン(平 成26年6月文部科学省)」等を踏まえ、平成27年度から「英知を結集した原子力科学技術・人材 育成推進事業」(以下、「本事業」という。)を立ち上げ、「戦略的原子力共同研究プログラム」、「廃 炉加速化研究プログラム」及び「廃止措置研究・人材育成等強化プログラム」を推進している。

具体的には、国内外の英知を結集し、国内の原子力分野のみならず様々な分野の知見や経験を、 機関や分野の壁を越え、国際共同研究も含めて緊密に融合・連携させることにより、原子力の課 題解決に資する基礎的・基盤的研究や産学が連携した人材育成の取組を推進している。

一方、日本原子力研究開発機構(以下、「JAEA」という。)では、平成27年に廃炉国際共同研 究センター(以下、「CLADS」という。現:廃炉環境国際共同研究センター)を組織し、「東京電 カホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ」等 を踏まえ、東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所廃炉(以下、「1F廃炉」とい う。)に係る研究開発を進めている。

また、平成 29 年 4 月に CLADS の中核拠点である「国際共同研究棟」の運用を開始したことを 踏まえ、今後は CLADS を中核に、廃炉の現場ニーズを踏まえた国内外の大学、研究機関等との基 礎的・基盤的な研究開発及び人材育成の取組を推進することにより、廃炉研究拠点の形成を目指 すことが期待されている。

このため、本事業では平成30年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省からJAEA に移行 することで、JAEA とアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成 をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築することとし、従来のプログラムを、①共通基盤 型原子力研究プログラム、②課題解決型廃炉研究プログラム、③国際協力型廃炉研究プログラム、 ④研究人材育成型廃炉研究プログラム(令和元年度より新設)に再編した。

- 1 -

## 2. 平成 30 年度 採択課題(継続分)

平成30年度採択課題(継続分)については以下のとおりである。

課題数:19課題

共通基盤型原子力研究プログラム 11 課題

(若手研究6課題、一般研究5課題)

課題解決型廃炉研究プログラム 6課題

国際協力型廃炉研究プログラム 2課題

(日英共同研究)

### 平成 30 年度 採択課題一覧

### 共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
被災地探査や原子力発電所建屋内情報収集のための 半自律ロボットを用いたセマンティックサーベイマ ップ生成システムの開発	河野 仁	東京工芸大学
汚染土壌の減容を目的とした重液分離による放射性 微粒子回収法の高度化	山﨑 信哉	筑波大学
ラドンを代表としたアルファ核種の吸入による内部 被ばくの横断的生体影響	片岡 隆浩	岡山大学
炉心溶融物の粘性及び表面張力同時測定技術の開発	大石 佑治	大阪大学
iPS 細胞由来組織細胞における放射線依存的突然変 異計測系の確立	島田 幹男	東京工業大学
レーザー共鳴イオン化を用いた同位体存在度の低い ストロンチウム 90 の迅速分析技術開発	岩田 圭弘	東京大学

# 共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関	
放射性核種の長期安定化を指向した使用済みゼオラ イト焼結固化技術の開発	新井 剛	芝浦工業大学	
燃料デブリ取り出しを容易にするゲル状充填材の開 発	牟田 浩明	大阪大学	
レーザー蛍光法を用いた燃料デブリ変質相の同定	斉藤 拓巳	東京大学	
過酷炉心放射線環境における線量測定装置の開発	岡本 保	木更津工業 高等専門学校	
レーザー加工により発生する微粒子の解析と核種同 定手法の開発	長谷川 秀一	東京大学	

## 課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
合金相を含む燃料デブリの安定性評価のための基盤 研究	桐島 陽	東北大学
ガンマ線画像スペクトル分光法による高放射線場環 境の画像化による定量的放射能分布解析法	谷森 達	京都大学
燃料デブリ取出し時における放射性核種飛散防止技 術の開発	鈴木 俊一	東京大学
アルファダストの検出を目指した超高位置分解能イ メージング装置の開発	黒澤 俊介	東北大学
ナノ粒子を用いた透明遮へい材の開発研究	渡邉 隆行	九州大学
先端計測技術の融合で実現する高耐放射線燃料デブ リセンサーの研究開発	萩原 雅之	高エネルギー 加速器研究機構

# 国際協力型廃炉研究プログラム(日英共同研究)

課題名	研究代表者	所属機関
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	五十嵐 康人	茨城大学
放射線耐性の高い薄型 SiC 中性子検出器の開発	三澤 毅	京都大学

### 3. 令和元年度 採択課題

令和元年度は、4つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。 公募の概要は以下のとおりである。

・ 公募期間:平成31年4月24日~令和元年6月7日
 令和元年5月30日~令和元年7月18日 ※日露共同研究のみ

· 課題数:19課題

共通基盤型原子力研究プログラム	7 課題
	(若手研究2課題、一般研究5課題)
課題解決型廃炉研究プログラム	4課題
国際協力型廃炉研究プログラム	4課題
	(日英共同研究2課題、日露共同研究2課題)
研究人材育成型廃炉研究プログラム	4 課題

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面接審 査、日英共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定した。その後、PD (プログラムディレクター)・PO(プログラムオフィサー)会議での審議を経て、採択課題を決定 した。

### 令和元年度 採択課題一覧

### 共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
ウラニル錯体化学に基づくテーラーメイド型新規海 水ウラン吸着材開発	鷹尾 康一朗	東京工業大学
動作不能からの復帰を可能とする多連結移動ロボッ トの半自律遠隔操作技術の確立	田中 基康	電気通信大学

# 共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
ー次元光ファイバ放射線センサを用いた原子炉建屋 内放射線源分布計測	瓜谷 章	名古屋大学
低線量・低線量率放射線被ばくによる臓器別酸化ス トレス状態の検討	鈴木 正敏	東北大学
単一微粒子質量分析法に基づくアルファ微粒子オン ラインモニタリングに向けた基礎検討	豊嶋 厚史	大阪大学
幹細胞動態により放射線発がんを特徴付ける新たな 評価系の構築	飯塚 大輔	量子科学技術 研究開発機構
耐放射線性ダイヤモンド半導体撮像素子の開発	梅沢 仁	産業技術総合 研究所

# 課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
Multi-Physics モデリングによる福島 2・3 号機ペデス タル燃料デブリ深さ方向の性状同定	山路 哲史	早稲田大学
燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物のフッ化技 術を用いた分別方法の研究開発	渡邉 大輔	日立 GE ニュークリア・ エナジー
アパタイトセラミックスによる ALPS 沈殿系廃棄物 の安定固化技術の開発	竹下 健二	東京工業大学
拡張型スーパードラゴン多関節ロボットアームによ る圧力容器内燃料デブリ調査への挑戦	高橋 秀治	東京工業大学

## 国際協力型廃炉研究プログラム(日英共同研究)

課題名	研究代表者	所属機関
高い流動性および陰イオン核種保持性を有するアル カリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安全で 効果的な固化	佐藤 努	北海道大学
再臨界前の中性子線増に即応可能な耐放射線 FPGA システムの開発	渡邊 実	静岡大学

### 国際協力型廃炉研究プログラム(日露共同研究)

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取出し臨界安全技術の高度化	小原 徹	東京工業大学
微生物生態系による原子炉内物体の腐食・変質に関 する評価研究	金井 昭夫	慶應義塾大学

# 研究人材育成型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取り出し時における炉内状況把握のため の遠隔技術に関する研究人材育成	淺間 一	東京大学
化学計測技術とインフォマティックスを融合したデ ブリ性状把握手法の開発とタイアップ型人材育成	高貝 慶隆	福島大学
放射線・化学・生物的作用の複合効果による燃料デブ リ劣化機構の解明	大貫 敏彦	東京工業大学
燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発	永井 康介	東北大学

本報告書は、採択課題のうち、研究人材育成型廃炉研究プログラム「放射線・化学・生物的作用の複合効果による燃料デブリ劣化機構の解明」の令和元年度の研究成果について記したものである。

研究成果を取りまとめた成果報告書を付録として添付する。

# 付録

# 成果報告書

This is a blank page.

# 令和元年度

# 日本原子力研究開発機構

英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

# 放射線・化学・生物的作用の複合効果による 燃料デブリ劣化機構の解明

(契約番号 311134)

# 成果報告書

# 令和2年3月 国立大学法人東京工業大学

JAEA-Review 2020-046

本報告書は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構の 「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」に よる委託業務として、国立大学法人東京工業大学が実施し た「放射線・化学・生物的作用の複合効果による燃料デブ リ劣化機構の解明」の令和元年度の研究成果を取りまとめ たものです。

# 目次

概略 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
1. はじめに・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2. 業務計画・       3         2.1 全体計画・       3         2.2 令和元年度の成果の目標及び業務の実施方法       4         2.2.1 放射線利用による劣化機構の解明・       4         2.2.2 化学的作用による劣化機構の解明・       4         2.2.3 生物的作用による劣化機構の解明・       4         2.2.4 燃料デブリ及び含有成分元素の物理化学状態の解明(連携先:原子力機構)       5
<ul> <li>3. 令和元年度の実施内容及び成果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・</li></ul>

### 表一覧

表 3.1-1	粉末 X 線回折の測定条件・・・・・ 7
表 3.1-2	照射条件及び照射の影響(SRIMによる計算結果)のまとめ 7
表 3.1-3	D-SIMS の分析条件 ······ 7
表 3.2-1	25 ℃における[(U0 <sub>2</sub> ) <sub>p</sub> (0 <sub>2</sub> ) <sub>q</sub> (C0 <sub>3</sub> ) <sub>r</sub> ] <sup>2p-2q-2r</sup> 錯体の安定度定数······22
表 3.2-2	マイクロ分析法の比較・・・・・ 27

## 図一覧

図 2.1-1	本業務の全体計画図・・・・・ 3
⊠ 3.1-1	プロトン照射試験に使用した試験用チャンバーの写真・・・・・ 8
⊠ 3.1-2	模擬燃料デブリ試料未照射部の表面 SEI ・・・・・ 9
図 3.1-3	模擬燃料デブリ試料未照射部の表面 BEI ・・・・・ 9
⊠ 3.1-4	模擬燃料デブリ試料未照射部の EDS 元素マッピング・・・・・・ 10
図 3.1.5	蛍光 X 線スペクトル······10
図 3.1-6	元素マッピング・・・・・11
図 3.1-7	LA-ICP-MS により測定した元素の一次元分布 ······ 12
図 3.1-8	Fe 及び Zr のカウントを Ce で規格化した結果 ・・・・・・ 12
図 3.1-9	模擬燃料デブリ試料未照射部の D-SIMS 元素マッピング・・・・・・・・・13
図 3.1-10	模擬燃料デブリ試料照射部の表面 SEI ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 14
図 3.1-11	模擬燃料デブリ試料照射部の表面 BEI ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・14
図 3.1-12	模擬燃料デブリ試料照射部の EDS 元素マッピング・・・・・・・・・・・・・・・15
図 3.1-13	模擬燃料デブリ試料照射部のLA-ICP-MS による一次元元素分布・・・・・・・・16
図 3.1-14	模擬燃料デブリ試料照射部の D-SIMS 元素マッピング・・・・・・ 16
図 3.1-15	照射後の模擬燃料デブリ試料金属部分の SIMS 元素マッピング・・・・・・・・ 17
図 3.2-1	シュトゥット石 (UO <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> )・4H <sub>2</sub> O) の結晶構造・・・・・・ 19
図 3.2-2	これまでに報告されているウラニルー過酸化物錯体分子構造の例・・・・・ 19
図 3.2-3	ウラニルー過酸化物クラスター化合物の分子構造・・・・・・・・・・・・・21
図 3.2-4	単結晶 X 線構造解析装置・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 22
図 3.2-5	マイクロ流路加工工程の概要図・・・・・ 24
図 3.2-6	作製したマイクロ化学チップの設計図・・・・・ 26
図 3.3-1	10 %の NB 寒天培地及び HAY 寒天培地で生育した 4 種の菌株のコロニー・・・・ 35
図 3.3-2	10 %の NB 液体培地を用いてフラスコ内で生育 2 種の菌株 · · · · · · · · · 36
図 3.3-3	グリセロール処理した菌株・・・・・ 36
図 3.3-4	試料採取箇所の写真・・・・・ 37
図 3.3-5	細菌・アーキアの解析結果・・・・・ 39
図 3.3-6	細菌の解析結果・・・・・ 39
図 3.3-7	GW+を用いた中性・好気的条件下における培養41

図 3.3-8	9K を用いた酸性・好気的条件下における培養 · · · · · · · · · · · · 41
🗵 3.3-9	MWMM を用いた中性・微好気的条件下での培養
図 3.3-10	培養により生成した析出物・・・・・・42
図 3.3-11	MB を用いた弱塩基性・微好気的条件下での培養 ・・・・・・・・・・・・ 42
図 3.4-1	白色干渉顕微鏡による模擬燃料デブリ試料(セラミック相)の表面
	状態観察結果 ・・・・・・ 45
⊠ 3.4-2	白色干渉顕微鏡による模擬燃料デブリ試料(金属相)の表面状態観察結果
図 3.4-3	MCCI 生成物を模擬した混合粉末試料表面の SEI 像 45
図 3.4-4	MCCI 生成物を模擬した混合粉末試料表面の EDS 一次元元素マッピング ····· 46
図 3.4-5	MCCI 生成物を模擬した混合粉末試料表面の EDS 二次元元素マッピング ····· 46
図 3.4-6	MCCI 生成物を模擬した混合粉末試料表面の D-SIMS 元素マッピング ······47

## 略語一覧

BEI	:	Backscattered Electron Image(反射電子像)
D-SIMS	:	Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry(二次イオン質量分析装置)
ICP-MS	:	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy (ICP 質量分析器)
EDS	:	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(エネルギー分散型 X 線分光器)
LA-ICP-MS	:	Lase Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy
		(レーザーアブレーション ICP 質量分析器)
ORP	:	Oxidation Reduction Potential(酸化還元電位)
PCR	:	Polymerase Chain Reaction (ポリメラーゼ連鎖反応)
SEM	:	Scanning Electron Microscopy(走査型電子顕微鏡)
SEI	:	Secondary Electron Image(二次電子像)
SRIM	:	The Stopping and Range of Ions in Matter (材料中照射イオン透過解析コード)
16S rDNA	:	16S Ribosomal DNA (16S リボソーム核酸)

### 概略

放射化学、核化学、核物理、燃料材料科学の専門家に環境微生物の専門家を加えた研究者によ り、模擬デブリの作製から、照射、化学的作用及び生物作用による溶出試験を行い、福島県富岡 町の国際共同研究棟等に原子力機構が有する先端分析機器を駆使してデブリの性状の変化、元素 の溶出挙動を分析し、放射線損傷と酸化環境下における化学的及び生物学的損傷の複合作用によ る燃料デブリの劣化機構を解明することを目的とし、酸素が存在する条件での複合作用による劣 化を時間の関数として表すことを最終目標とする。

放射線による燃料デブリの劣化機構を解明するため、本年度は、照射試験に使用するコールド 模擬燃料デブリ(Zr、Fe、Ce酸化物及びコンクリート成分の割合を変えた各種試料)の調製を実 施した。また、調製されたコールド模擬燃料デブリ試料に加速器施設においてイオンを模擬燃料 デブリに打ち込む試験を行った。さらに、照射試料を電子顕微鏡、LA-ICP-MS及びSIMSにより表 面組成を分析し分析手法が妥当であることを示した。

その結果、加速器施設におけるイオン打ち込みにより、燃料デブリにイオンを照射した試料を 得ることができた。さらに、3 種類の装置による分析によって得られた表面の組成データなどの 結果から、電子顕微鏡では表面の形状分析及び元素組成分析が可能であること、LA-ICP-MS によ る分析では、Ce、Zr 及び Fe の一次元分布は良好に得られたものの、Si の分布を測定できないこ とが分かった。さらに、SIMS では元素の二次元分布を良好に得ることができた。

これらの結果から、電子顕微鏡及び SIMS による分析が、Zr、Ce、Fe 及び Si の分析手法として 妥当であることを明らかにした。

化学的作用による燃料デブリの劣化機構の解明研究では、錯形成による劣化機構の解明のため、 燃料デブリに含まれる元素の錯形成による劣化機構の明確化を図った。そのため、4 価あるいは 6 価ウランを対象として錯形成試験を開始するための準備を行った。具体的には、実験装置、器 具等を整備し試験を開始する準備を行うとともに、4 価及び 6 価ウランの錯体に関するこれまで の研究を調査し、錯形成定数等を整理し、錯形成能を調べる試験で用いる無機物及び有機物を選 択した。

文献調査の結果、水の放射線分解によって生じた過酸化水素がウラン6価(ウラニルイオン、 U02<sup>2+</sup>)と反応することにより生成する錯形成が最も起こりやすいと結論付けられた。この結果か ら、燃料デブリ劣化機構として、その主成分であるウランと水の放射線分解によって生じる過酸 化物イオンの相互作用によりウランー過酸化錯体の生成が主であると考えられる。これまでの報 告では、ウラニルー過酸化物錯体の構造についての報告は多くあるものの、錯形成平衡は、 U02<sup>2+</sup>-02<sup>2-</sup>-C03<sup>2-</sup>からなる三元系に関するものだけであることが分かった。ウラニルー過酸化物錯 体の錯形成相互作用について検討するためのモデル化合物となるウランー過酸化物錯体を既報か ら数例選定し、次年度の検討に向けて合成法を調査した。さらに、錯体構造を解析するための単 結晶 X 線構造解析装置の導入や核燃管理区域の整備など、本課題における各種試験を開始するた めの準備を行った。

マイクロ流路法による劣化機構の解明研究では、マイクロ流路法により燃料デブリの劣化機構 を解明する手法の確立を図ることを目的に、マイクロ流路試験に必要な器具やマイクロ化学チッ プなどを揃えて、試験の準備を行った。具体的には、マイクロ流路を用いた計測試験についての 準備をするとともに、吸光や蛍光などの計測法に関するこれまでの成果を整理し、本課題で用い

iv

る系を決定した。

その結果、燃料デブリからの溶出物をマイクロ流路内に導入するための送液法及びマイクロ流 路形状について検討した。研究で目的とするような、複数の金属元素を含む溶液の分離分析操作 が伴う場合、流路の幅・深さの広範な制御が必要になると予測されるため、ウエットエッチング の方が適していると考えられることから、「連続多段の抽出を可能とする油水平行二相流形成」 を目的としたマイクロ化学チップと「安定な油水分離を可能とする油水プラグ流形成」を目的と したマイクロ化学チップを作製した。流体制御法としては、送液の安定性を重視する場合は、空 圧ポンプを用いた流体制御が望ましいことが分かった。マイクロ流路における計測法としては、 マイクロ流路に係る計測法の文献調査を実施した結果、標的とする金属元素に応じて、異なる計 測法を組み合わせた測定系を構築する必要があると結論付けた。

鉄酸化物への吸着挙動解明研究では、福島第一原子力発電所(1F)炉内環境などを考慮し、燃料デブリ上の炉内構造物堆積物への元素の吸着挙動の明確化を図ることを目的に、炉内構造物の 腐食物と考えられる鉄酸化物を対象として、鉄酸化物の種類を決定するなど吸着試験の準備を行った。3 価ランタノイドを用いた鉄酸化物への吸着について文献等を調査し、試験に適した鉄酸 化物としてFe0(0H)とFe203の2種類を選定した。さらに、試験のため、化学状態分析のための蛍 光・燐光寿命測定装置、粉末試料の UV-vis スペクトルを調査するための積分球ユニット、及び オートサンプラーを導入・整備した。

モデル微生物による劣化機構の解明研究では、微生物による劣化試験の準備を行った。鉄溶解 菌及び鉄酸化モデル微生物について調査及び予備培養を行い、培養できるモデル微生物を2種類 選択した。

その結果、これまでの報告などから、酸化性雰囲気でかつ中性付近の水溶液における溶解促進 には貢献する可能性が高いと考えられる1種類のMn酸化微生物(Mn-2)及び8種類の鉄溶解微 生物(STJ136、STJ192、N142、N165、N1101、N3172、T114、T354)を対象として牛肉エキス培地あ るいはHAY 培地により予備培養試験を行った。

予備培養により鉄溶解菌 2 種を含む 4 種類の微生物について 10 %NB 寒天培地あるいは HAY 寒 天培地中で培養に成功した。その中から、培養できるモデル微生物として 2 種類の鉄溶解菌 (STJ136 及び STJ192)を選択した。

1F 生息微生物による劣化機構の解明のため、1F あるいは周辺の地下水等を採取し、微生物の ゲノム解析を行うとともに、牛肉エキス培地、鉄酸化細菌培地、pHを変化させた培地溶液を用い て採取された微生物を培養し、成育した微生物群の菌叢解析を行い、生育する菌種を明らかにし た。また、回収した微生物あるいは微生物群をグリセロール処理し、保存後に復活させて生育す る菌種を調査した。

採取された試料の菌叢解析の結果、細菌・アーキア(archaea:古細菌)については、中性付 近で活動する鉄酸化細菌の Gallionella、活性汚泥中などでよく見られる亜硝酸酸化細菌の Ntrospira、嫌気性微生物の Rhizomicrobium など、嫌気性~微好気性の環境下で生育する細菌が 数多く存在することに加え、メタン生性能を有する好塩性アーキアの Methanosalsum や、アンモ ニアを酸化する Nitrososphaera、硫黄泉に生息する超好熱性の Thermofilum、Pyrolobus などが 存在することが明らかになった。菌類については、土壌や屋内環境において確認されることのあ る Humicola の他、単一種の Tothia fuscellaや、世界中に遍在する Chaetomium と、土壌から頻 繁に検出される微生物が存在することが明らかになった。これらの結果から、検出された細菌・ アーキアについては、通常地表付近の土壌からはあまり分離されることのない微生物群であり、 したがって、これらの微生物群は地下水由来であることが推察される一方、検出された菌類は土 壌から多く確認されるものが多く、菌類は細菌と比較して多様性が低いため、その由来・起源の 断定が難しいことが分かった。また、細菌・アーキアは、メタン酸化細菌とメタン生成アーキア、 硫黄酸化細菌と硫酸還元菌など、地下水採取地点またはその上流となる場所で共生関係を築いて いることが推察される一方、菌類はそれらの共生関係にはあまり関与しておらず、試料採取場所 由来のものが検出されていると考えられる。

培養については、牛肉エキス培地、鉄酸化細菌培地、pHを変化させた培地溶液を用いて採取さ れた微生物の培養により、牛肉エキス培地では鉄の酸化はあまり起こらないこと、鉄酸化細菌培 地、pHを変化させた培地溶液により鉄酸化細菌や鉄を腐食させる微生物が生育することを明らか とした。これらの結果より、1F周辺環境に存在し得る微生物に関し、微生物が生息する環境条件 (地下水の水質)及び当該環境に生息し得る微生物の種類に関する基礎的知見を獲得することが できた。

燃料デブリ及び含有成分元素の物理化学状態の解明研究では、試験により得られた燃料デブリ 試料及び含有元素の物理状態、化学状態の明確化を目指した。そのため、燃料デブリ試料及び含 有元素を電子顕微鏡、LA-ICP-MS 及び SIMS により表面組成を分析し分析手法が妥当であることを 示した。

その結果、SEM 及び白色干渉顕微鏡による観察から、模擬燃料デブリ試料では、表面研磨処理 により、セラミック相は比較的平滑な表面ができている一方、金属相は表面研磨処理後も数百 nm オーダーの凹凸が試料表面に残っていることが確認された。さらに、元素組成分析では、LA-ICP-MS が Si の測定には不向きであることが分かり、SEM 及び D-SIMS による分析を進めていくこ とが効率的であることが分かった。

したがって、試料表面の凹凸等の形状変化については、白色干渉顕微鏡を用いることにより数 百 nm オーダーで観測が可能なこと、SEM により試料表面組織変化の観察が可能なこと、EDS 及び D-SIMS で包括的な元素分布分析が可能なこと、LA-ICP-MS は Si の分布を測定するのに不向きで あることが明らかになった。以上の結果を踏まえ、次年度以降の試料分析には白色干渉顕微鏡、 SEM/EDX 及び D-SIMS の組み合わせが最適であることを確認した。

研究推進では、研究代表者の下で各研究項目間ならびに廃炉国際共同研究センター(CLADS) 等との連携を密にして、研究を進めた。令和元年11月18日に開催された第1回ワークショップ (英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業)に出席し、プロジェクトの概要を発表す るとともに、他の人材育成事業について調査した。研究担当者との交流を通じて今後の協力の可 能性を調査した。その結果、有用微生物に関する情報交換が行えた。また、研究実施計画を推進 するための打合せ会議を令和元年12月20日に開催し、今年度の研究目標、実施内容を確認する とともに、将来の実施計画について討議した。

これらの結果、次年度から開始する試験に向けた準備が整った。

### 1. はじめに

福島第一原子力発電所(1F)の廃炉ではシビアアクシデントを経験した原子炉の廃止措置という極めて特殊な環境下で、燃料デブリを取り出す作業を円滑に進めていかねばならない。燃料デブリの取り出し時期は、令和3年以降と想定されており、燃料デブリ生成後10年経過後となる。 さらに、その後の燃料デブリ取り出しは長期間を要すると予想され、燃料デブリは炉内環境中で 十年以上留まることとなる。

環境中に長期間存在する燃料デブリは、温度変化、地下水のpH、酸素濃度や放射線の影響、及 び微生物活動により一部が損傷し性状が変化する可能性がある。特に酸素を含む雰囲気下では性 状変化の速度が速くなると考えられる。実際、東京電力等により撮影された原子炉内の写真では、 炉内構造物の腐食を示唆する映像が示されている。すなわち、酸化的条件においては、物理的要 因、化学的要因、生物的要因により燃料デブリの性状変化が加速される可能性が高い。一方、放 射線による劣化も考慮する必要がある。特にアルファ壊変に伴うアルファ線及び反跳による劣化 (鉱物分野でのメタミクト化)は、時間の経過とともに蓄積する。参考文献では、MOX 燃料中に 生成する短半減期アクチノイドのα壊変により燃料中にバブルが形成され、燃料が膨張すること が示されている。さらに、ジルコニアなどを用いた放射線損傷研究により、鉱物中に放射線損傷 によりマイクロクラックが形成することが知られている。顕微鏡などの分析に限界があるため、 及び限られた鉱物が対象となっているため、燃料デブリについては放射線量とバブル形成やマイ

さらに、上記要因による燃料デブリの損傷は単独で作用するのでなく、複合的に作用するもの と考えられる。放射線による損傷と酸化的環境による劣化の加速が複合的に生じた場合、燃料デ ブリはこれまでの知見を超えた速度で劣化する可能性が高い。例えば、アルファ線及び反跳によ りマイクロクラックが生成した場合、化学的作用及び生物的作用が加わることで元素の溶出及び 健全性喪失は加速される可能性が高い。また、劣化を予測するためのモデル化を考えた場合、複 合作用が線形か非線形かにより、全く違ったモデルを構築する必要がある。

クロクラック生成の関係はほとんど分かっていない。

したがって、燃料デブリの放射線損傷と他の要因(本提案では酸化的条件における化学的及び 生物的要因を対象とする)の複合作用による劣化機構を明らかにして、劣化の進行が顕著となる 可能性が示された場合には、それらの要因に対する的確な対策を立てて、燃料デブリの性状を一 定範囲内に保つ対策を講じる必要がある。実際、酸素の影響を制限した炉内環境においても構造 物の腐食が見られる現状では、長期間における劣化が進行する可能性が高い。

そこで本研究では、放射化学、核化学、核物理、燃料材料科学の専門家に環境微生物の専門家 を加えた研究者により、模擬デブリの作製から、照射、化学的作用及び生物作用による溶出試験 を行い、富岡の国際共同研究棟等に原子力機構が有する先端分析機器を駆使してデブリの性状の 変化、元素の溶出挙動を分析し、放射線損傷と酸化環境下における化学的及び生物学的損傷の複 合作用による燃料デブリの劣化機構を解明することを目的とし、酸素が存在する条件での複合作 用による劣化を時間の関数として表すことを最終目標とする。

令和元年度は、放射線による燃料デブリの劣化機構を解明するため、照射試験に使用するコー ルド模擬燃料デブリ(Zr、Fe、Ce酸化物及びコンクリート成分の割合を変えた各種試料)の調製 を実施した。また、調製されたコールド模擬燃料デブリ試料に加速器施設においてイオンを模擬 燃料デブリに打ち込む試験を行った。さらに、照射試料を電子顕微鏡、LA-ICP-MS 及び SIMS によ り表面組成を分析し分析手法が妥当であることを示した。

化学的作用による燃料デブリの劣化機構の解明研究では、錯形成による劣化機構の解明のため、 燃料デブリに含まれる元素の錯形成による劣化機構の明確化を図った。そのため、4 価あるいは 6 価ウランを対象として錯形成試験を開始するための準備を行った。具体的には、実験装置、器 具等を整備し試験を開始する準備を行うとともに、4 価及び 6 価ウランの錯体に関するこれまで の研究を調査し、錯形成定数等を整理し、錯形成能を調べる試験で用いる無機物及び有機物を選 択した。

マイクロ流路法による劣化機構の解明研究では、マイクロ流路法により燃料デブリの劣化機構 を解明する手法の確立を図ることを目的に、マイクロ流路試験に必要な器具やマイクロ化学チッ プなどを揃えて、試験の準備を行った。具体的には、マイクロ流路を用いた計測試験についての 準備をするとともに、吸光や蛍光などの計測法に関するこれまでの成果を整理し、本課題で用い る系を決定した。

鉄酸化物への吸着挙動解明では、1F 炉内環境などを考慮し、燃料デブリ上の炉内構造物堆積物 への元素の吸着挙動の明確化を図った。そのため、炉内構造物の腐食物と考えられる鉄酸化物を 対象として、鉄酸化物の種類を決定するなどの吸着試験の準備を行った。3 価ランタノイドを用 いた鉄酸化物への吸着について文献等を調査し、試験に適した鉄酸化物を 2 種類決定した。さら に、試験機器を整備した。

モデル微生物による劣化機構の解明研究では、微生物による劣化試験の準備を行った。鉄溶解 菌及び鉄酸化モデル微生物について調査及び予備培養を行い、培養できるモデル微生物を2種類 選択した。

1F 生息微生物による劣化機構の解明のため、1F あるいは周辺の地下水等を採取し、微生物の ゲノム解析を行うとともに、牛肉エキス培地、鉄酸化細菌培地、pHを変化させた培地溶液を用い て採取された微生物を培養し、成育した微生物群の菌叢解析を行い、生育する菌種を明らかにし た。また、回収した微生物あるいは微生物群をグリセロール処理し、保存後に復活させて生育す る菌種を調査した。

燃料デブリ及び含有成分元素の物理化学状態の解明研究では、試験により得られた燃料デブリ 試料及び含有元素の物理状態、化学状態の明確化を目指した。そのため、燃料デブリ試料及び含 有元素を電子顕微鏡、LA-ICP-MS 及び SIMS により表面組成を分析し分析手法が妥当であることを 示した。

研究推進では、研究代表者の下で各研究項目間ならびに CLADS 等との連携を密にして、研究を 進めた。JAEA などが開催したワークショップに出席し、プロジェクトの概要を発表するとともに、 他の人材育成事業について調査した。また、研究実施計画を推進するための打合せ会議を開催し、 今年度の研究目標、実施内容を確認するとともに、将来の実施計画について討議した。

# 2. 業務計画

# 2.1 全体計画

本業務の全体計画図を図 2.1-1 に示す。

年度項目	令和元年度	令和2年度	令和3年度	令和4年度
<ul><li>(1)放射線作用による劣化機構の解 明(原子力機構)</li></ul>	試験法の確立	α損傷効果解明 試験 ◀	反跳損傷効果解明試験 ◀	αと反跳損傷効果 解明試験 ◀
<ul> <li>(2) 化学的作用による劣化機構の</li> <li>解明</li> <li>① 錯形成による劣化機構の解明</li> </ul>	 錯体形成試験の準備	4価イオンの錯体形 成試験 ◀	6価イオンの錯体形 成試験	α線との複合効果 解明試験
② マイクロ流路法による劣化機構	マイクロ流路試験の準備	6価ウラン検出法の確立	マイクロ粒子解析試験	照射粒子解析試験
の 府 明 ③ 鉄酸化物への吸着挙動解明	吸着試験準備	3価イオンの吸着試験 ◀	4価イオンの吸着試験 ◀	6価イオンの吸着試 験 ◆
(3) 生物的作用による劣化機構の 解明	微生物試験準備	単一効果解明試験	α線との複合効果解 明試験	反跳との複合効果解明 試験
<ol> <li>①モテル 微生物による劣化機構の 解明</li> <li>②1F生息微生物による劣化機構の</li> </ol>	微生物採取・特定	単一効果解明試験	α線との複合効果解 明試験	反跳との複合効果 解明試験
解明(原子力機構) (4) 燃料デブリ及び含有成分元素の 物理化学状態の解明	分析準備	単一効果試験試料の分析	試料の分析 ◆ <b>◆</b> ───	試料の分析 ・◆───
(原子力機構) (5)劣化モデルの概念設計				概念設計
(6)研究推進	委員会の開催・調査	委員会の開催・調査・ 成果公表 ◆ △ △ △	委員会の開催調査・ 成果公表 ▲ <u>△</u> △	委員会の開催調査・ 成果公表 ▲ <u>△</u> △
	まとめ・評価 ◆	まとめ・評価 	まとめ・評価 	まとめ・評価 

図 2.1-1 本業務の全体計画図

### 2.2 令和元年度の成果の目標及び業務の実施方法

放射化学、核化学、核物理、燃料材料科学の専門家に環境微生物の専門家を加えた研究者 により、模擬デブリの作製から、照射、化学的作用及び生物作用による溶出試験を行い、福 島県富岡町の国際共同研究棟等に原子力機構が有する先端分析機器を駆使してデブリの性状 の変化、元素の溶出挙動を分析し、放射線損傷と酸化環境下における化学的及び生物学的損 傷の複合作用による燃料デブリの劣化機構を解明することを目的とし、酸素が存在する条件 での複合作用による劣化を時間の関数として表すことを最終目標とする。

令和元年度の計画の概要は以下の通りである。

### 2.2.1 放射線作用による劣化機構の解明

放射線による燃料デブリの劣化機構の解明を目指す。令和元年度は、照射試験に使用する コールド模擬燃料デブリ(Zr、Fe、Ce酸化物及びコンクリート成分の割合を変えた各種試料) の調製を実施する。また、調製されたコールド模擬燃料デブリ試料に加速器施設においてイ オンを模擬燃料デブリに打ち込む試験を行う。照射試料を電子顕微鏡、LA-ICP-MS 及び SIMS により表面組成を分析し分析手法が妥当であることを示す。

### 2.2.2 化学的作用による劣化機構の解明

①錯形成による劣化機構の解明

燃料デブリに含まれる元素の錯形成による劣化機構の明確化を図る。そのため、4 価ある いは6 価ウランを対象として錯形成試験を開始するための準備を行う。具体的には、実験装 置、器具等を整備し試験を開始する準備を行うとともに、4 価及び6 価ウランの錯体に関す るこれまでの研究を調査し、錯形成定数等を整理し、錯形成能を調べる試験で用いる無機物 及び有機物を選択する。

### ②マイクロ流路法による劣化機構の解明

マイクロ流路法により燃料デブリの劣化機構を解明する手法の確立を図る。そのため、マ イクロ流路試験に必要な器具やマイクロ化学チップなどを揃えて、試験の準備を行う。具体 的には、マイクロ流路を用いた計測試験についての準備をするとともに、吸光や蛍光等の計 測法に関するこれまでの成果を整理し、本課題で用いる系を決定する。

#### ③鉄酸化物への吸着挙動解明

1F 炉内環境などを考慮し、燃料デブリ上の炉内構造物堆積物への元素の吸着挙動の明確化 を図る。そのため、炉内構造物の腐食物と考えられる鉄酸化物を対象として、鉄酸化物の種 類を決定する等吸着試験の準備を行う。3 価ランタノイドを用いた鉄酸化物への吸着につい て文献等を調査し、試験に適した鉄酸化物を2 種類決定する。さらに、試験機器を整備する。

### 2.2.3 生物的作用による劣化機構の解明

①モデル微生物による劣化機構の解明

微生物による劣化試験の準備を行う。鉄溶解菌及び鉄酸化モデル微生物について調査

及び予備培養を行い、培養できるモデル微生物を2種類選択する。

②1F生息微生物による劣化機構の解明

1Fあるいは周辺の地下水等を採取し、微生物のゲノム解析を行うとともに、牛肉エキス 培地、鉄酸化細菌培地、pHを変化させた培地溶液を用いて採取された微生物を培養し、成 育した微生物群の菌叢解析を行い、生育する菌種を明らかにする。また、回収した微生物 或いは微生物群をグリセロール処理し、保存後に復活させて生育する菌種を調査する。

### 2.2.4 燃料デブリ及び含有成分元素の物理化学状態の解明(連携先:原子力機構)

2.2.1、2.2.2及び2.2.3により得られた燃料デブリ試料及び含有元素の物理状態、化 学状態の明確化を目指す。そのため、燃料デブリ試料及び含有元素を電子顕微鏡、LA-IC P-MS及びSIMSにより表面組成を分析し分析手法が妥当であることを示す。

### 3. 令和元年度の実施内容及び成果

### 3.1 放射線作用による劣化機構の解明(連携先:原子力機構)

①目的

放射線による燃料デブリの劣化機構の解明を目指す。令和元年度は、照射試験に使用 するコールド模擬燃料デブリ(Zr、Fe、Ce酸化物及びコンクリート成分の割合を変えた 各種試料)の調製を実施する。また、調製されたコールド模擬燃料デブリ試料に加速器 施設においてイオンを模擬燃料デブリに打ち込む試験を行う。照射試料を電子顕微鏡、 LA-ICP-MS 及び SIMS により表面組成を分析し分析手法が妥当であることを示す。

### ②試験方法

本研究用の模擬燃料デブリ試料の作製にはジルコニア粉末 (NEWMET、99.8 %)、セリ ア粉末 (Mitsuwa Chemicals、99.9 %)、純鉄粉末 (Fe, Kojundo Chemicals Laboratory, 99.9 %)を出発原料として用いた。

CeO<sub>2</sub>は高温では還元され、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>となることが考えられる。この CeO<sub>2</sub>の高温還元を避け るため、初めに CeO<sub>2</sub>と ZrO<sub>2</sub>を混合し、その後焼結することで(Ce, Zr)O<sub>2</sub>固溶体を作製し た。モル比 1:1 となるように秤量したジルコニア粉末及びセリア粉末を、窒化ケイ素乳 鉢によりよく混合し、(ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>)混合粉末試料を作製した。混合粉末試料をダイス(直 径 10 mm)に充填後、一軸加圧することでペレット状に成型した。作製したペレットをア ルミナるつぼに装荷、電気炉均熱部に設置し、大気中 1500 ℃で所定の時間保持すること で焼結した。焼結の進行は、適時、窒化ケイ素乳鉢によりペレット粉砕後、粉末 X 線回 折計(Bruker D8 Advance)を用いて確認した。測定条件を表 3.1-1 に示す。

焼結が完了後、再度窒化ケイ素乳鉢によりペレット粉砕し、純鉄粉末及びコンクリー ト成分として SiO<sub>2</sub>を加えて組成成分の割合を変えたコールド模擬燃料デブリ試料を 3 種 類作製した。作製した 3 種の試料の成分を表 3.1-2 に示す。試料 1 については混合粉末 試料をダイス(直径 10 mm)に充填後、一軸加圧することでペレット状に成型した。作製 したペレットをアーク溶解により溶融、固化させ、ボタン状模擬デブリ試料を作製した。 得られたボタン状模擬デブリ試料をアクリル樹脂で固定後、切断することで板状模擬デ ブリ試料(約5×5×2 mm)を作製した。板状模擬デブリ試料を樹脂埋後、SiC ペーパー (#800~#2000)を用いて機械研磨を施し、試験用・分析用試料とした。

調製されたコールド模擬燃料デブリ試料への加速器施設におけるイオンの打ち込み試 験では、作製した試験模擬燃料デブリ試料を用いて、東京工業大学・先導原子力研究所 の加速器照射施設においてプロトン照射を実施した。ビームエネルギー2.5 MeV のプロト ン(ビームサイズ:5 mm φ)を照射時電流 0.5 nA で 10 分間照射した。図 3.1-1 に照射 試験装置及び照射試験時の試料設置の写真を示す。なお、照射時は温度の制御は行って いない。今回の照射条件で模擬燃料デブリ試料を照射した際の照射結果を計算コード SRIM (http://www.srim.org/)で計算した。結果を表 3.1-2 にまとめる。

照射試験後の模擬燃料デブリ試料の分析では、試料端部を未照射部、試料中央を照射 部として、照射後の模擬燃料デブリ試料の表面観察と元素マッピングを行った。表面観 察には電界放出型走査電子顕微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM) を、元素マッピングにはエネルギー分散型 X 線分光器 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy、 EDS) (JEOL: JSM-7800F)、レーザーアブレーション ICP-質量分析器 (LA-ICP-MS) (Thermo fisher: iCAP Q, LA: エス・ティ・ジャパン、LSX-213)及び二次イオン質量分析装置 (Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry: D-SIMS、CAMECA IMS 7f-Auto)を用いた。D-SIMS による分 析条件を表 3.1-3 に示す。

表 3.1-1 粉末 X 線回折の測定条件

ターゲット	Ni-filtered Cu- $K\alpha$
管電圧	40 kV
管電流	40 mA
走查範囲	20-60 deg.in 2 $\theta$
ステップ幅	0.03 deg.
測定時間	3.0 s/step

表 3.1-2 照射条件及び照射の影響(SRIM による計算結果)のまとめ

	試料 1:CeO <sub>2</sub> :ZrO <sub>2</sub> = 1:1 + 40 wt%-Fe
試料組成	試料 2:CeO <sub>2</sub> :ZrO <sub>2</sub> = 1:1 + 30 wt%-Fe + SiO <sub>2</sub> 25%
	試料 3:CeO <sub>2</sub> :ZrO <sub>2</sub> = 1:1 + 30 wt%-Fe
試料密度*	4.8932 g/cm <sup>3</sup>
試料中における 2.5 MeV プロトンの飛程	$45~\mu\mathrm{m}$
上述飛程の揺らぎ	2.5 μm
ビーム電流	1 nA
照射時間	600 秒
ビームサイズ	$5 \text{ mm}-\phi$
平均注入プロトン密度	7.7 $\times 10^{16}$ cm <sup>-3</sup>
単位重量当たりの平均注入プロトン量	$1.6  imes 10^{16}  ext{ g}^{-1}$

\*: 試料密度はペレット状に成形した試料1のみ測定した。

表 3.1-3 D-SIMS の分析条件

Primary ion	${0_2}^+$
Primary ion energy	10  keV
Primary ion beam diameter	50 mm
Primary ion beam current	5 nA
Vacuum of chamber	6×10 <sup>-6</sup> Pa



図 3.1-1 プロトン照射試験に使用した試験用チャンバーの写真 (左)及び設置された模擬燃料デブリ試料 (右)黒テープが試料

③結果及び考察

図3.1-2~図3.1-4に作製した模擬デブリ試料及びイオン照射後の試料未照射部における二次電子像(Secondary Electron Image, SEI)、反射電子像(Backscattered Electron Image, BEI)、及びEDS元素マッピングを示す。これらの図から、模擬燃料デブリ試料未照射部の表面 SEI 及び BEI から、模擬試料ペレットの表面には、若干の凹凸が観察されること、及び密度が異なる組成が存在することが分かる。さらに、元素マッピングから、(Ce, Zr)酸化物をマトリクスとして金属鉄が分散していることが確認された。



図 3.1-2 模擬燃料デブリ試料未照射部の表面 SEI



図 3.1-3 模擬燃料デブリ試料未照射部の表面 BEI

JAEA-Review 2020-046



図 3.1-4 模擬燃料デブリ試料未照射部の EDS 元素マッピング



図 3.1.5 蛍光 X 線スペクトル



図 3.1-6 元素マッピング

図 3.1-5 及び図 3.1-6 には、~25  $\mu$ m×~25  $\mu$ mにおける蛍光 X 線スペクトル及び元 素マッピングを示す。蛍光 X 線スペクトルから試料には、主に 0、Zr、Ce 及び Fe が含ま れることがわかる。さらに、若干ではあるが Si も含まれる。元素マッピングにおける、 Ce、Zr 及び Fe の分布から、3 つの領域(A、B、C)に分けることができる。領域 A では、 Ce 及び Zr が共存し、領域 B では、Ce と Fe が共存する。さらに、領域 C では主に Fe だけ が存在する。一方、Si の分布については領域 A では外の領域よりも濃度が高いことが分 かり、一様な分布ではないことを示している。

図3.1-7に作製した模擬デブリ試料のイオン照射後の試料未照射部におけるLA-ICP-MS で測定した元素の一元分布を示す。図から、元素が一様には分布していないことが分か る。図では、Siのカウントがほぼ一定であり、SEMによる元素分析で得られた Si 濃度の 分布とは一致しなかった。LA-ICP-MSの測定器の構造上ネブライザーなどのガラス製部分 が多いことから、Si の分布を測定するには適当ではないことが分かった。

Fe 及び Zr のカウントを Ce のそれで規格化した結果を図 3.1-8 に示す。Ce で規格化した結果から、3 つの領域に分割することができる。すなわち、黒色線で示す Ce と Fe の比がほぼ一定である領域、赤色線で示す Fe が Zr よりも高い領域、及び Zr と Ce が共存し、Fe の含有量が少ない領域(緑色線)である。この結果は、SEM で得られた元素分布と調和的である。

JAEA-Review 2020-046



図 3.1-7 LA-ICP-MS により測定した元素の一次元分布



図 3.1-8 Fe 及び Zr のカウントを Ce で規格化した結果
JAEA-Review 2020-046



図 3.1-9 模擬燃料デブリ試料未照射部の D-SIMS 元素マッピング

図 3.1-9 には、D-SIMS により測定し作製した模擬デブリ試料のイオン照射後の試料未 照射部における元素マッピングを示す。(Ce, Zr)酸化物をマトリクスとして金属鉄が分 散していることが確認された。また D-SIMS の元素マッピングから、<sup>16</sup>0 の分布図に矢印で 示す Fe が存在する部分では酸素の含有量が高いことから、一部の金属鉄が酸化している ことが示唆された。



図 3.1-10 模擬燃料デブリ試料照射部の表面 SEI



図 3.1-11 模擬燃料デブリ試料照射部の表面 BEI



図 3.1-12 模擬燃料デブリ試料照射部の EDS 元素マッピング

図 3.1-10~図 3.1-12 に模擬デブリ試料のイオン照射後の試料照射部における二次電子 像、反射電子像、EDS 元素マッピングを示す。これらの図から、未照射試料と同様に、 (Ce, Zr)酸化物をマトリクスとして金属鉄が分散していることが確認されたことから、 SEM により元素のマッピング測定が充分行えることが分かった。

図 3.1-13 には、作製した模擬デブリ試料のイオン照射後の試料の LA-ICP-MS で測定し た元素の一元分布を示す。図から、元素が一様には分布していないことが分かる。さら に、未照射試料と同じように、Si のカウントがほぼ一定であり、SEM による元素分析で 得られた Si 濃度の分布とは一致しなかった。LA-ICP-MS が Si の分布を測定するには適当 ではないことを示している。

図3.1-14には、D-SIMSで測定した元素マッピングを示す。図から、照射後の試料についても D-SIMS により元素のマッピング測定が充分行えることが分かった。さらに、一部の金属鉄が酸化していることが示唆された。図3.1-15 に試料の金属部のみを分析視野とした D-SIMS 元素マッピングを示す。金属部は鉄を母相としており、Ce や Zr はほとんど含まれていないことが分かった。D-SIMS では、SEM による元素マッピングで得られた Si についての分析は行わなかったものの、Si については測定可能であることは確認されていることから、コールド模擬燃料デブリの元素組成の分析では、SEM 及び D-SIMS が有効であり、LA-ICP-MS は不向きであることが明らかとなった。

JAEA-Review 2020-046



図 3.1-13 模擬燃料デブリ試料照射部の LA-ICP-MS による一次元元素分布



図 3.1-14 模擬燃料デブリ試料照射部の D-SIMS 元素マッピング



図 3.1-15 照射後の模擬燃料デブリ試料金属部分の SIMS 元素マッピング

④ まとめ

放射線による燃料デブリの劣化機構の解明を目指すため、本年度は、照射試験に使 用するコールド模擬燃料デブリ(Zr、Fe、Ce酸化物及びコンクリート成分の割合を変 えた各種試料)の調製を実施した。また、調製されたコールド模擬燃料デブリ試料に 加速器施設においてイオンを模擬燃料デブリに打ち込む試験を行った。さらに、照射 試料を電子顕微鏡、LA-ICP-MS及びSIMSにより表面組成を分析し分析手法が妥当であるこ とを示した。

試験では、コールド模擬燃料デブリ試料は、作製した((Ce, Zr)0<sub>2</sub>, Fe) 混合粉末試 料をダイス(直径10 mm)に充填後、一軸加圧することでペレット状に成型した。作製 したペレットをアーク溶解により溶融、固化させ、アクリル樹脂で固定後、切断する ことで板状模擬デブリ試料(約5×5×2 mm)を作製した。得られた板状模擬デブリ試 料を用いて、東京工業大学・先導原子力研究所の加速器照射施設においてプロトン照 射を実施した。照射試料の表面組成分析は、電子顕微鏡、LA-ICP-MS及びSIMSを用いて、 表面の形状分析、元素の一次元及び二次元分布を測定した。

その結果、加速器施設におけるイオン打ち込みにより、燃料デブリにイオンを照射し た試料を得ることができた。さらに、3種類の装置による分析によって得られた表面の組 成データなどの結果から、電子顕微鏡では表面の形状分析及び元素組成分析が可能であ ること、LA-ICP-MSによる分析では、Ce、Zr及びFeの一次元分布は良好に得られたものの、 Siの分布を測定できないことが分かった。さらに、SIMSでは元素の二次元分布を良好に 得ることができた。

これらの結果から、電子顕微鏡及びSIMSによる分析が、Zr、Ce、Fe及びSiの分析手法 として妥当であることを明らかにした。

## 3.2 化学的作用による劣化機構の解明

# 3.2.1 錯形成による劣化機構の解明

①目的

燃料デブリに含まれる元素の錯形成による劣化機構の明確化を図る。そのため、4 価 あるいは6価ウランを対象として錯形成試験を開始するための準備を行う。具体的には、 実験装置、器具等を整備し試験を開始する準備を行うとともに、4 価及び6 価ウランの錯 体に関するこれまでの研究を調査し、錯形成定数等を整理し、錯形成能を調べる試験で 用いる無機物及び有機物を選択する。

### ②調查結果及び試験開始準備

ウラン過酸化物としては、天然鉱物であるシュトゥット石(Studtite)、またいわゆ るイエローケーキの一種としてよく知られる過酸化ウラニル水和物 U0<sub>2</sub>(0<sub>2</sub>)・4H<sub>2</sub>0 が筆頭に 挙げられる[1]。この化合物は、水の放射線分解によって生じた過酸化水素がウラン 6 価 (ウラニルイオン, U0<sub>2</sub><sup>2+</sup>) と反応することにより生成する。図 3.2-1 は X 線回折により得 られた U0<sub>2</sub>(0<sub>2</sub>)・4H<sub>2</sub>0 の結晶構造であり、隣接する U0<sub>2</sub><sup>2+</sup>間を過酸化物イオン(0<sub>2</sub><sup>2-</sup>)が  $\mu$ - $\eta^{2}: \eta^{2}$ -配位という様式で結合した side-on 架橋構造を示すことが報告されている。また、  $0_{2}^{2-}$ の U0<sub>2</sub><sup>2+</sup>に対する  $\mu - \eta^{2}: \eta^{2}$ -配位はウラニルー過酸化物錯体としても度々確認されてお り、例えば図 3.2-2 に示すような、

 $[{UO_2(\text{TPPO})_3}_2(0_2)][\text{ReO}_4]_2$  [2],  $[{UO_2(\text{NO}_3)(\text{ebpyrr})_2}_2(0_2)]$  [3],

 $[\{UO_2(NO_3)(2-pyrrolidone)_2\}_2(O_2)]$  [4],  $[HNEt_3]_2[\{UO_2(pdc)(H_2O)\}_2(O_2)]$  [5]

などが知られている。さらに、2000年代に入ってから多種多様なフラーレン様の構造を 持つウラニルー過酸化物クラスター化合物が報告されており(図 3.2-3)[6]、この種の 化合物の構造バリエーションの多様さを伺うことができる。また、各ウラニルー過酸化 物錯体の合成にあたっては、過酸化水素を意図的に反応系に加える以外にも何らかの機 構で空気中から酸素分子を取り込んだと思われるケースも見られており、今後の検討に おける錯体合成経路の参考となる。以上の検討より、化学的作用による燃料デブリ劣化 機構を解明するためには、これまでに例示してきた一連のウラニルー過酸化物錯体及び 化合物に関する錯体化学・構造化学を明らかにすることが重要であると考えられる。

ウラニルイオン(U02<sup>2+</sup>)と過酸化物イオンの錯形成相互作用を理解するためには、水溶 液中における錯形成平衡について検討する必要がある。ただし、上述したように U02<sup>2+</sup>と 過酸化物イオン(02<sup>2-</sup>)は非常に複雑かつ多岐にわたる錯形成反応を示すためその理解は容 易ではないと思われる。実際、溶液中における金属錯体の熱力学安定性の尺度となる安 定度定数はウラニルー過酸化物錯体の多くについて明らかにされておらず、その困難さ が伺える。このような状況で、調べた限り唯一報告されている水溶液中におけるウラニ ルー過酸化物錯体の錯形成平衡は、Zanonato らによる  $U0_2^{2+}-0_2^{2-}-C0_3^{2-}$ からなる 3 元系に関 するものである。彼らは、電位差滴定とNMR滴定を組み合わせて式 3.2-1の様々なp, q, rの場合について検討することにより表 3.2-1 に示す安定度定数を求めている[7]。

$$pU0_{2^{2^{+}}} + qH_{2}0_{2} + rC0_{3^{2^{-}}} = [(U0_{2})_{p}(0_{2})_{q}(C0_{3})_{r}]^{2p-2q-2r} + 2qH^{+}$$
(3.2-1)

このような解析が可能となるのはあくまで比較的単純な取り扱いが可能な系に限られ るが、今後の検討の参考とすることができる。



図 3.2-1 シュトゥット石 (UO<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)・4H<sub>2</sub>O)の結晶構造[1]



図 3.2-2 これまでに報告されているウラニルー過酸化物錯体分子構造の例[1-5](1/2)



 $[\{UO_2(NO_3)(2-pyrrolidone)_2\}_2(O_2)]$  [4]  $[HNEt_3]_2[\{UO_2(pdc)(H_20)\}_2(O_2)]$  [5]

図 3. 2-2 これまでに報告されているウラニルー過酸化物錯体分子構造の例[1-5](2/2)



図 3.2-3 ウラニルー過酸化物クラスター化合物の分子構造[6]

Chemical model, $p, q, r, -2q$	$\log \beta_{p,q,r,-2q} \pm \sigma_{p,q,r,-2q}$	$\sigma, \chi^2$
2, 1, 4, -2  1, 1, 1, -2  1, 1, 2, -2  2, 1, 2, -2  2, 2, 1, -4  5, 5, 5, -10	$26.32 \pm 0.11$ $4.03 \pm 0.05$ $17.87 \pm 0.13$ $1.87 \pm 0.12$ $17.52 \pm 0.35$	2.20; 161 $\sigma(p[H^+]) = 0.037$

表 3. 2-1 25 ℃における[(U0<sub>2</sub>)<sub>p</sub>(0<sub>2</sub>)<sub>q</sub>(C0<sub>3</sub>)<sub>r</sub>]<sup>2p-2q-2r</sup>錯体の安定度定数[7]

以上をまとめると、まず文献調査を行った結果、無機物及び有機物とウランの錯生成 定数を得ることができた。無機物としては、その主成分であるウランと水の放射線分解 によって生じる過酸化物イオンの相互作用によりウランー過酸化錯体の生成が主である こと、及び、有機物としてはかつて除染などに用いられた ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) やクエン酸などの有機酸が候補であることが分かった。福島の炉内環境を 考えた場合には、溶解はウラニルイオンが主であり、ウラニルイオンとの錯形成能が低 い有機物は、炉内環境での濃度が希薄であることから寄与度が低いことが分かった。し たがって、錯形成による燃料デブリ劣化機構として、その主成分であるウランと水の放 射線分解によって生じる過酸化物イオンの相互作用によりウランー過酸化錯体の生成が 主であると考えられるという結論に至った。この錯形成相互作用について検討するため のモデル化合物となるウラニルー過酸化物錯体を既報から数例選定し、次年度の検討に 向けて合成法を調査した。さらに、錯体構造を解析するための単結晶 X 線構造解析装置 (リガク製、XtaLAB mini II、図 3.2-4) の導入や核燃管理区域の整備など、本課題にお ける各種試験を開始するための準備を行った。



図 3.2-4 単結晶 X 線構造解析装置(リガク製、XtaLAB mini II)

③まとめ

燃料デブリに含まれる元素の錯形成による劣化機構の明確化を図った。そのため、4 価あるいは6価ウランを対象として錯形成試験を開始するための準備を行った。具体的 には、実験装置、器具等を整備し試験を開始する準備を行うとともに、4価及び6価ウ ランの錯体に関するこれまでの研究を調査し、錯形成定数等を整理し、錯形成能を調 べる試験で用いる無機物及び有機物を選択した。

文献調査の結果、無機物としては過酸化水素が、有機物としてはEDTAやクエン 酸などの有機酸が候補となった。福島の炉内環境を考慮すると、水の放射線分解 によって生じた過酸化水素はウラン6価(ウラニルイオン、0<sup>2<sup>2+</sup></sup>)と反応することに より生成する錯形成が最も起こりやすいと結論付けられた。この結果から、燃料デブ リ劣化機構として、その主成分であるウランと水の放射線分解によって生じる過酸化 物イオンの相互作用によりウランー過酸化錯体の生成が主であると考えられる。これ までの報告では、ウラニルー過酸化物錯体の構造についての報告は多くあるものの、 錯形成平衡は、U0<sup>2<sup>2+</sup></sup>-0<sup>2<sup>-</sup></sup>-C0<sup>3<sup>-</sup></sup>からなる三元系に関するものだけであることが分かった。

ウラニルー過酸化物錯体の錯形成相互作用について検討するためのモデル化合物と なるウランー過酸化物錯体を既報から数例選定し、次年度の検討に向けて合成法を調 査した。さらに、錯体構造を解析するための単結晶X線構造解析装置の導入や核燃管理 区域の整備など、本課題における各種試験を開始するための準備を行った。

### 参考文献

- [1] P. C. Burns, K.-A. Hughes, Am. Mineral. 2003, 88, 1165-1168.
- [2] G. H. John, I. May, M. J. Sarsfield, H. M. Steele, D. Collison, M. Helliqell, J. D. McKinney, Dalton Trans. 2004, 5, 734-740.
- [3] K. Takao, Y. Ikeda, Acta Crystallogr. 2010, E66, m539-540.
- [4] G. A. Doyle, D. M. L. Goodgame, A. Sinden, D. J. Williams, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993, 14, 1170-1172.
- [5] B. Masci, P. Thuēry, Polyhedron, 2005, 24, 229-237.
- [6] J. Qiu, P. C. Burns, Chem. Rev. 2013, 113, 1097-1120.
- [7] P. L. Zanonato, P. Di Bernardo, Z. Szabo', I. Grenthe, Dalton Trans. 2012, 41, 11635-11641.

### 3.2.2 マイクロ流路法による劣化機構の解明

①目的

マイクロ流路法により燃料デブリの劣化機構を解明する手法の確立を図る。そのため、 マイクロ流路試験に必要な器具やマイクロ化学チップなどを揃えて、試験の準備を行う。 具体的には、マイクロ流路を用いた計測試験についての準備をするとともに、吸光や蛍 光等の計測法に関するこれまでの成果を整理し、本課題で用いる系を決定する。

②試験準備及び調査結果

マイクロ流路法により燃料デブリ劣化機構の解明を実現するためには、マイクロ流路 に導入した試料溶液の挙動を観察できる必要がある。そこで、①光透過性、②耐薬品性、 ③耐久性が担保されているガラス製マイクロ化学チップを利用することとした。紫外あ るいは可視光から近赤外に至る広範囲の波長領域の光を透過することができるため、外 部からの分光計測も可能になる。

マイクロ化学チップの作製工程は図 3.2-5 に示す通りであり、基本的には、(1)ガラス 前処理、(2)成膜、(3)リソグラフィー、(4)エッチング、(5)接合の 5 工程で構成される。 紫外線(UV)照射であればマスクを用いるが、電子線(EB)等による直接描画であれば マスクは不要である。



図 3.2-5 マイクロ流路加工工程の概要図

ガラス基板を硫酸過水溶液(硫酸:過酸化水素= 3:1)に浸漬させた後、超純水にて 繰り返し洗浄することで、不純物を除去した。この洗浄ガラス基板の損傷を防ぐため、 スパッタリング装置を用いて基板に金(Au)やクロム(Cr)などの金属膜を保護膜とし て成膜した。また、スピンコーターを用いて成膜基板上にレジストをスピンコートした 後、基板をホットプレート上で加熱することで、レジスト内の残留溶媒を除去するとと もに、レジストを基板上に固定化させた。さらに、作製するマイクロ流路パターンが描 かれたフォトマスクをマスクアライナーにセットして UV 光(365 nm)を照射した後、基 板をレジスト現像液に浸漬させてレジストを融解し、マイクロパターンを基板上へ転写 させた。これをフォトリソグラフィーと呼び、EBを使用した場合は EB リソグラフィーと なる。最後に、この基板を Cr 溶解液、Au 溶解液に順次浸漬させることで、マイクロパタ ーンをガラス基板上に露出させた。

ガラスが剥き出しとなったら、そのマイクロパターンをガラス上に掘り込む必要があ る。ガラス基板上に加工できるマイクロ流路の形状は、ウエットエッチングによる半円 型とドライエッチングによる矩形型の 2 つに大別できる。ウエットエッチングは、リソ グラフィー後のガラス基板をフッ酸(HF)水溶液に浸漬させるだけである。ガラスの溶 解は等方的に進行するため、半円状のマイクロ空間が掘り込まれることになる。エッチ ング速度は 10 wt%の HF で 100 nm/min、50 wt%の HF で 10 nm/min 程である。ウエットエ ッチングを採用する場合、隣り合う流路が重なったり潰れたりしないよう、マスクパタ ーン作製の段階からパターンの広がりを考慮しておく必要がある。一方、ドライエッチ ングでは、反応性のフッ素系ガス(C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、CHF<sub>3</sub>等)をプラズマ化させ、生成するイオンや ラジカルでガラス基板をエッチングする。エッチングは異方的に進むので、殆どの場合 加工形状は矩形型となる。ガスの種類や真空度等の様々な要素によってエッチング速度 は異なるが、おおよそ 10~100 nm/min となる。基板やレジストへのダメージが少ないと いう点で利点があるが、深堀に困難が伴うという欠点もある。

エッチング後の基板は、保護膜溶解、硫酸過水、純水への浸漬及びメラミンスポンジ による物理洗浄により、基板表面に付着した不純物を完全に除去した。その後、マイク ロ加工基板と、上板となる未加工ガラス基板とを貼り合わせ、真空炉内で熱融着させる ことで閉鎖系マイクロ流路とした。なお、上板基板には溶液導入用の貫通穴を加工して いるため、熱融着後のマイクロ流路内に溶液を導入することができる。





本研究で目的とするような、複数の金属元素を含む溶液の分離分析操作が伴う場合、流 路の幅・深さの広範な制御が必要になると予測されるため、ウエットエッチングの方が 適していると考えられる。そこで、上記の工程を組み合わせ、「連続多段の抽出を可能 とする油水平行二相流形成」を目的としたマイクロ化学チップと「安定な油水分離を可 能とする油水プラグ流形成」を目的としたマイクロ化学チップを作製した(図3.2-6)。 前者の場合は、フォトリソグラフィー及びウエットエッチングによりガラス基板上に 1 つの半円型マイクロ流路を加工した後、マスクの位置を数 100 µm だけ平行移動させた 位置に再度フォトリソグラフィー及びウエットエッチングを施した。これにより、2つの マイクロ流路が重なり合って、かまぼこ型のマイクロ流路を作製することができる。流 路中心部の浅い位置(ガイド部と呼ぶ)で油水の液液界面が安定する構造のため、通常 の半円型マイクロ流路よりも流体操作がしやすくなると期待できる。一方、後者の場合 は、流路形状は半円型であるが、油水合流部を幅の異なる2つのマイクロ流路によるT字 構造とすることで、メイン流路内にドロップレットを導入することが可能となる。これ により安定な油水プラグ流が形成される。出口部に油水分離膜(セパレーター)を設置 しておくだけで、容易に油水分離回収ができると期待される。ただし、プラグ流は化学 操作が簡便である反面、複雑・多段の抽出操作に不向きであるため、用途に応じて平行 二相流とプラグ流を使い分けることが望ましいと言える。

また、これら設計したマイクロ流路に合わせ、シリンジポンプを用いた流体制御法と 空圧ポンプを用いた流体制御法について検討した。汎用的なシリンジをそのまま設置で きるマイクロシリンジポンプは、搭載されているパルスモーターにより一定の流量で溶 液を導入できるため、サンプリングできる分析試料が微量の場合は有効な手法であると 考えらえる。しかし、シリンジポンプは、シリンジ内の溶液量が減少するに伴って送液 圧力が徐々に変化してしまう。送液の安定性を重視する場合は、空圧ポンプを用いた流 体制御が望ましい。この手法では、リザーバー内に入れた試料溶液に空気圧を印可する ことで、マイクロ流路内に溶液を導入できる。

	質量分析 (ICP-MS)	電気化学 発光分光	蛍光顕微鏡	熱レンズ顕微鏡	顕微ラマン
分析時間/1 試料	~時間	~ 分	~ 分	~ 秒	~ 分
試料量	10 mL~	mL~	mL~	nL ~ pL	mL~
感度	ppt	ppm ~ ppb	ppm ~ ppb	ppb ~ ppt	ppm ~ ppb
操作性	マイクロとのイン ターフェース必要 だが同位体分析 まで可能	マイクロ特殊 加工や電流・ 電位の精密制 御が必要	測定は容易だ が、発光剤の 添加が必要	極微量で高感 度な計測が可 能だが、レー ザー波長選択 が必要	定量性が無 いが、化学 形態の評価 が可能

表 3.2-2 マイクロ分析法の比較

マイクロ流路における計測法としてはこれまでに表3.2-2に示す手法が検討された実績 がある。調査した文献リストは以下に記載している。マイクロ流路による分離操作を行 った後、分離後の溶液をICP質量分析装置(ICP-MS)に導入する手法は最も実施されてい る計測法である。この手法は標的金属元素の同位体分析まで可能にするが、バルク量の 試料を個別に取り扱うため、前処理を含む多段の分析操作を要し、それに伴う二次廃液 の発生ならびに分析時間の増大などの問題がある。これらを解決する手段として、マイ クロ流路内で分離した試料を、インターフェース部を介してそのまま ICP-MS に導入する 手法も検討されているが、流体操作の難易度が上がってしまうことや、インターフェー ス部で付加的な反応が進行してしまうことなど、課題が残っている。一方、マイクロ電 極を用いた電気化学計測や発光分光計測が検討され、少ない試料量でのオンライン分析 も可能となっている。しかし、検出感度が低い、測定元素が限られる、電流・電位など の精密制御が必要といった点で、燃料デブリからの溶出物の分析にこのまま適用するの は難しいと考えられる。また、我々を含むいくつかのグループではこれまでに、蛍光顕 微鏡、熱レンズ顕微鏡(光熱変換分光に分類される)、顕微ラマンなどのマイクロ流路 内のレーザー分光に基づくその場計測を実現している。外部からの集光による非侵襲で の計測が可能であり、分析感度も ICP-MS に匹敵するほど高くできることが顕微レーザー 分光の最大の利点であるが、多元素による干渉が起きやすいという欠点もある。また、 ラマン分光以外は、化学形の評価が困難である。なお、マイクロ流路で取り扱う試料量 は極微量であるため、汎用的な吸光分光法で計測することは困難であるため、検討対象 からは除外した。以上より、標的とする金属元素に応じて、異なる計測法を組み合わせ た測定系を構築する必要があると結論付け、それぞれの計測試験の準備を行った。

## ③まとめ

マイクロ流路法により燃料デブリの劣化機構を解明する手法の確立を図ることを目的 に、マイクロ流路試験に必要な器具やマイクロ化学チップなどを揃えて、試験の準備を 行った。具体的には、マイクロ流路を用いた計測試験についての準備をするとともに、 吸光や蛍光などの計測法に関するこれまでの成果を整理し、本課題で用いる系を決定し た。

その結果、燃料デブリからの溶出物をマイクロ流路内に導入するための送液法及びマ イクロ流路形状について検討した。研究で目的とするような、複数の金属元素を含む溶 液の分離分析操作が伴う場合、流路の幅・深さの広範な制御が必要になると予測される ため、ウエットエッチングの方が適していると考えられることから、「連続多段の抽出 を可能とする油水平行二相流形成」を目的としたマイクロ化学チップと「安定な油水分 離を可能とする油水プラグ流形成」を目的としたマイクロ化学チップを作製した。流体 制御法としては、送液の安定性を重視する場合は、空圧ポンプを用いた流体制御が望ま しいことが分かった。マイクロ流路における計測法としては、マイクロ流路に係る計測 法の文献調査を実施した結果、標的とする金属元素や条件に応じて、感度なども考慮し て異なる計測法を組み合わせた測定系を構築する必要があると結論付けた。

### 参考文献

- [1] Continuous-Flow Chemical Processing on a Microchip by Combining Microunit Operations and a Multiphase Flow Network, M. Tokeshi, T. Minagawa, K. Uchiyama, A. Hibara, K. Sato, H. Hisamoto, T. Kitamori, Analytical. Chemistry, 2020, 74, 1565-1571.
- [2] Development of the Innovative Nuclide Separation System for High-Level Radioactive Waste Using Microchip -Extraction Behavior of Metal Ions from Aqueous to Organic Phase in Microchannel-, H. Hotokezaka, M. Tokeshi, T. Kitamori, Y. Ikeda, Progress in Nuclear Energy, 2005, 47, 439-447.
- [3] Highly Efficient Electrochemical Valence Control of Uranium in a Microfluidic Chip equipped with Microelectrodes, Takehiko Tsukahara, Hiroyasu Hotokezaka, Masayuki Harada, Yoshikuni Kikutani, Manabu Tokeshi, and Yasuhisa Ikeda,

Microfluid Nanofluid, 2003, 14, 989-994.

- [4] Microflow Systems for Chemical Synthesis and Analysis: Approaches to Full Integration of Chemical Process, Kazuma Mawatari, Yutaka Kazoe, Arata Aota, Takehiko Tsukahara, Kae Sato, and Takehiko Kitamori, Journal of Flow Chemistry, 2011, 1, 3–12.
- [5] Atomic spectrometry update a review of advanced in environmental analysis, O.T. Butter, W.R.L. Cairns, J.M. Cook, and C.M. Davidson, J. Anal. At. Spectrom., 2017, 32, 11-57.
- [6] Plasma source mass spectrometry for radioactive waste characterization in support of nuclear decommissioning: a review, I.W. Croudance, B.C. Russell, and P.W. Warwick, J. Anal. At. Spectrom., 2017, 32, 494–526.
- [7] High Precision Droplet-Based Microfluidic Determination of Americium (III) and Lanthanide (III) solvent Extraction Separation Kinetics, C. A. Launiere, and A. V. Gelis, Ind. Eng. Chem. Res., 2016, 55, 2272-2276.
- [8] Toward Mechanistic Understanding of Nuclear Reprocessing Chemistries by Quantifying Lanthanide Solvent Extraction Kinetics via Microfluidics with Constant Interfacial Area and Rapid Mixing, K/P. Nichols, R.R. Pompano, L. Li, A.V. Gelis, and R.F. Ismagilov, J.Am.Chem.Soc., 2011, 133, 15721-15729.
- [9] MicroRaman Measurements for Nuclear Fuel Reprocessing Applications, A. Casella, A. Lines, G. Nelson, J. Bello, and S. Bryan, Proc. Chem., 2016, 21, 466-472.
- [10]Evaluation of plutonium (IV) extraction rate between nitric acid and tri-nbutylphosphate solution using a glass chip microchannel, M. Yamamoto, S. Taguchi, S. Sato, and N. Surugaya, J. Sep. Sci., 2015, 38, 1807-1812.

# 3.2.3 鉄酸化物への吸着挙動解明

①目的

1F 炉内環境などを考慮し、燃料デブリ上の炉内構造物堆積物への元素の吸着挙動の明確化を図る。そのため、炉内構造物の腐食物と考えられる鉄酸化物を対象として、鉄酸化物の種類を決定するなどの吸着試験の準備を行う。3 価ランタノイドを用いた鉄酸化物への吸着について文献等を調査し、試験に適した鉄酸化物を2 種類決定する。さらに、試験機器を整備する。

②試験準備及び調査結果

現在事故を起こした炉心は安定に冷却され、廃炉技術開発とともに炉内堆積物の取り 出しの試みも行われつつある。例えば1号機 PCV 底部堆積物(浮遊物)のサンプルが採取 され、化学分析が行われた。その結果、蛍光 X線分析では構造材料の他にもUが、γ核種 分析ではCs-134、Cs-137、Co-60、Sb-125等が確認されている。堆積物全体としては鉄さ び上にU含有粒子が観察され、また ICP-MS 分析によって Fe、A1、Cu、Zn、Pb、U なども観 察された。制御棒由来と考えられる B、海水由来と考えられる Na、Mg、Ca などに加えて Mn、Ti、Sc、Sr、Y、Mo、Ag、Cd、Sn、Te 等も ICP-MS により検出されている。また SEM-EDS による観察では U 含有粒子には立方晶 (U, Zr) 02, Zr リッチな (Zr, U) 02 や、Cr、Ni と いった構造材由来の元素が確認されている。幌延深地層研究センターや海外施設におい ても構造物の酸化腐食物質、特に鉄酸化物の発生が知られているが、炉内堆積物の分析 によって直接的に実際に炉内構造物由来の鉄酸化物の堆積が確認されており、これがデ ブリの中長期的な挙動に対して影響を及ぼすかどうか検討が必要である。鉄酸化物はコ ロイド状となって様々な共存元素を取り込みながら沈殿したり、鉱物様の結晶質となっ て析出したりすると考えられる。この過程では直接的に燃料デブリに影響を及ぼす可能 性は高くないかもしれないが、デブリ自身の成分が放射線、生物的、化学的な影響を受 けて再溶解し、接触している鉄酸化物系浮遊物に取り込まれ、これにより表面での平衡 状態が変化して中長期的なデブリ物性に影響を及ぼす可能性が考えられる。したがって、 炉内堆積物である鉄酸化物への元素取り込みについてもデブリへの理解を深めることと ともに重要と考える。デブリ由来の元素取り込み以外にも鉄酸化物が形成する過程で Co、 Sb、Te といった元素を取り込み、この取り込みに起因して鉄酸化物の物性(かさ、カイ ネティクスなど)が変化する可能性も考えられる。したがって、本研究では鉄酸化物へ の吸着挙動は以下の2点のように整理して調査を行うこととした;

- i) 鉄酸化物形成、結晶化や共沈過程による元素の取り込み、形成後の金属イオン収着 と排出
- ii) デブリの再溶解に起因する元素の鉄酸化物への取り込み

以上の2点は、実際は本研究の目的にもあるように、放射線、微生物、化学的作用によって挙動が変化する可能性がある。例えば生物学的効果のサブテーマで微生物による4価 ウランの6価ウランへの酸化が溶解を加速する可能性が考えられ、この時に鉄とともに共 沈化合物を形成したり、鉄酸化物に取り込まれる挙動は、デブリの経年変化に影響を与 える可能性が考えられる。

収着元素の設定のため、本年度は実験環境準備、実験条件の選定のための文献調査を 行った。本研究では、本年度は収着させる鉄酸化物試料の選定と、収着元素の設定を行 い、令和2年度は3価、令和3年度は4価、令和4年度は6価のカチオンの吸着挙動とそ の化学形態について検討する計画である。この方針により、吸着挙動を調査する元素は イオンの価数ごとに以下のように設定した。ただし収着試験、他のサブテーマ研究での 検討に合わせて増減し得る。

3 価; Ln<sup>3+</sup>(それ自身の挙動と、Am<sup>3+</sup>といった 3 価 MA の模擬として)、A1<sup>3+、</sup>Cr<sup>3+</sup>など

4価;Zr<sup>4+</sup>,Ce<sup>4+</sup>(価数調整が必要)

6価;U02<sup>2+</sup>

さらに 2 価カチオンもデブリ上の堆積物に含まれている分析結果が報告されているこ と、また鉄酸化物が 2 価のカチオンをよく吸着することから、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Sn^{2+}$ 、 $Pd^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Te^{2+}$ 、 $Sb^{2+}$ といった元素についても収着挙動を調査する。特 に  $Co^{2+}$ や $Sb^{2+}$ は鉄酸化物系沈殿に取り込まれると、デブリ取り出し時の被ばく線量・廃棄 物管理の観点からも重要と考えられる。

水酸化鉄への金属収着に関する既往研究と実験方針策定のため、令和2年度からまずは

3価のイオンから収着試験を開始するのに先立ち、鉄酸化物への3価ランタノイド、アク チノイドの収着に関する情報を収集した。鉄酸化物系としてはFe0、Fe<sub>2</sub>0、Fe<sub>3</sub>04、オキシ 水酸化物としてはFe0(OH)、また水酸化物としてFe(OH)<sub>2</sub>やFe(OH)<sub>3</sub>や、組成は同じでも 結晶系の異なるものが報告されている[1]。例えばFe0(OH)は様々な元素を取り込んで共 沈することが知られており、希土類元素も共沈する[2]。しかし、反応過程の化学、溶液 中での錯形成などへの理解はまだ不十分である。また、一連のランタノイドを収着させ ると、溶媒抽出時と同様に4f電子の反発エネルギーに起因するテトラド効果を示す場合 もある。また、pH、酸化還元電位、イオン強度、共存するカチオン種といった化学環境 の変化で特性が変化するため物性の把握は困難な点がある。鉄酸化物の固体そのものも 各種元素を収着し得るが、水中であることからコロイド状態の鉄酸化物についても検討 することが必要である。水酸化鉄はその鉄の価数によって水酸化鉄(II)と水酸化鉄(III) に分類されるが、これらの性質、元素収着やその化学については環境分野でも詳しい成 書が多数ある[3]。水酸化鉄(III)はその構造は酸化水酸化鉄(III)であり、Fe0(OH)構造 を有していることが知られている。水酸化鉄はウラニルと強く相互作用するため、燃料 デブリから再溶解したウラニル錯体が鉄酸化物に取り込まれる可能性は考えられる。

また、鉄イオンはコロイドを形成することが知られている。鉄コロイドについては原 子力バックエンド領域において核種移行に関する研究として多数報告されており、その 中でアクチノイドや希土類元素のコロイドへの吸着も報告されている[4, 5]。コロイド は無機コロイド、有機コロイド、微生物コロイドなどに分類され、鉄酸化物系は無機コ ロイドに分類される。鉄コロイド以外にも Si、Al といった元素のコロイドが報告されて いるが、炉内環境、炉心の構造物を考えると、鉄酸化物が主たる沈殿の構成成分である と考えられる。溶液中に分散したコロイド、微粒子同士が凝集して表面積が減少するこ とで、表面電荷に対して分散する力が弱まると、様々なイオンを巻き込んで沈殿するが、 この現象は共沈と呼ばれる。現在福島で稼働中の汚染水処理システムである ALPS では、 第一段階として鉄共沈を利用してウランといったアクチノイドの除染がなされる。ここ ではスラリー状の鉄系凝集沈殿が得られるが、炉心内でも類似した鉄酸化物系の構造が 堆積している可能性はある。鉄コロイドは通常、様々な成分を含む水溶液に塩化鉄を加 えて、水酸化ナトリウム等を加えて pH を高めることで形成される。したがって、これら 多様な鉄酸化物の形態に対する元素吸着について、令和2年度は系統的にデータを取得す る計画とする。

鉄酸化物による元素吸着は、地層処分時の核種移行や安全性に関する領域で精力的に 研究が進められてきた[6]。一方、マンガン/鉄酸化物による元素吸着に関する研究は環 境動態分野においても多く報告されている[7]。土壌中にはマンガン(Mn)や鉄(Fe)は 比較的多量に存在して重金属の動態に大きく関与している。例えばゲータイト(Fe0(OH)) は Pb<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Co<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup> > Mn<sup>2+</sup>、ヘマタイト(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は Cu<sup>2+</sup> > Pb<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Co<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup> > Mn<sup>2+</sup>の順に吸着しやすいことが報告されている[6]。強い pH 依存性を示すため、 炉心内の水環境に合わせた吸着試験条件設定が必要である。こういった鉱物への収着挙 動は、マイグレーションや汚染土壌浄化、地球科学的分野での研究報告が盛んである。 これらの知見をデブリの堆積物への元素吸着に拡張して、デブリの経年変化に及ぼす化

31

学的作用としての整理を目指す。海水成分が希土類元素の鉄酸化物への取り込みに大き な影響を受けることも報告されている[7]。1Fには初期に海水を投入した影響で海水成分 が存在すると考えられ、こういった条件も考慮して試験を行う必要がある。また、炭酸 錯体の影響が大きいことも述べられている。

以上の文献調査により、デブリの挙動に及ぼす化学的影響を調べる試験に適したデブ リへの堆積物の主要な構成物である鉄酸化物として、オキシ水酸化物である Fe0(OH)、ま た構造材の腐食生成物(鉄さび)の主成分である Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とすることとした。本年度、次年 度から検討に必要な鉄系試料(試薬として販売されている Fe0(0H)や Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>、α、β、γ といった様々な結晶系が存在)、吸着質元素などを購入した。鉄酸化物系試料への元素 吸着のみならず、鉄酸化物系の堆積物が形成される過程での元素取り込みの理解も重要 であることから、これを調べる実験も併せて実施する計画とした。デブリ上に堆積する 鉄酸化物系の物質は様々な元素を吸着すると考えられるが、これが実際デブリに相互作 用をして化学的作用を及ぼしているかは報告が見られない。鉄酸化物系堆積物がデブリ の経年変化に及ぼす影響を考えてみると、例えばデブリから溶出した元素を鉄酸化物系 堆積物が取り込むことでデブリ表面での平衡状態が変化し、経年劣化挙動を変化させる 可能性が考えられる。また、鉄酸化物の形成過程での元素の取り込みにより堆積物の物 性が変化すれば、デブリとの相互作用も変化し得る。このような基礎的な知見を得るた めに、吸着した元素の化学形態についても理解する必要がある。また、放射線、微生物 的、化学的作用によって再溶解した元素が鉄酸化物系炉内堆積物に再吸着し得るか、ま たそういった炉内堆積物によってデブリ表面での化学平衡が変化し得るかなど、サブグ ループでの検討をまたいだ検討についても必要となる。次年度以降、初年度での文献調 査結果を反映させて吸着実験を開始する。

実験機器の整備では、令和2年度に3価のカチオンの吸着挙動を調査するにあたり、例 えばアルファ核種でデブリや鉄酸化物系の堆積物の物性に影響を及ぼすと考えられる Am の模擬、また希土類元素の代表として Eu の化学状態を調査するために蛍光・燐光寿命測 定装置(HORIBA、FluoroMax-4P-TCSPC-TTN)を導入・整備した。また、粉末試料の UVvis スペクトルを調査するための積分球ユニット(JASCO、ISV-922)、収着実験を効率的 に行うために ICP-MS にオートサンプラー(島津製作所、ICPMS-2030 用、AS-10)を設置 するなどの準備を行った。

③まとめ

IF 炉内環境などを考慮し、燃料デブリ上の炉内構造物堆積物への元素の吸着挙動の明 確化を図ることを目的に、炉内構造物の腐食物と考えられる鉄酸化物を対象として、鉄 酸化物の種類を決定するなど吸着試験の準備を行った。3 価ランタノイドを用いた鉄酸化 物への吸着について文献等を調査し、試験に適した鉄酸化物として 2 種類、すなわち Fe0(OH)と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を選定した。さらに、試験のため、化学状態分析のための蛍光・燐光寿 命測定装置、粉末試料の UV-vis スペクトルを調査するための積分球ユニット、及びオー トサンプラーを導入・整備した。

### 参考文献

- [1] 鈴木茂、鉄さびの形成過程と構造変化、Zairyo-to-Kankyo, 2008, 57, 66-69.
- [2] 太田充恒、鉄水酸化物・マンガン酸化物と海水間の希土類元素の分配に関する実験的・ 理論的研究、地球化学、2006, 40, 13-30.
- [3] D. A. Dzombak and F. M. M. Morel, Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide, Wiley, 1990, ISBN: 978-0-471-63731-8.
- [4] N. Morelova et al., Sorption of americium / europium onto magnetite under saline conditions: Batch experiments, surface complexation modelling and X-ray absorption spectroscopy study, J. Colloid. Interf. Sci, 2020, 561, 708-718.
- [5] D. Li and D. I. Kaplan, Sorption coefficients and molecular mechanisms of Pu, U, Np, Am and Tc to Fe(hydr)oxides: A review, J. Hazard. Mater., 2012, 243, 1-18.
- [6] 須田碧海、牧野知之、土壌における Mn/Fe 酸化物と重金属との関係、日本土壌肥料学雑誌、2015, 86(4), 324-331.
- [7] McKenzie, R. M. Adsorption of lead and other heavy-metals on oxides of manganese and iron. Aust. J. Soil Res., 1980, 18(1), 61-73.

## 3.3 生物的作用による劣化機構の解明

# 3.3.1 モデル微生物による劣化機構の解明

①目的

微生物による劣化試験の準備を行った。鉄溶解菌及び鉄酸化モデル微生物について調 査及び予備培養を行い、培養できるモデル微生物を2種類選択する。

### ②試験方法

鉄溶解菌及び鉄酸化モデル微生物について調査及び予備培養を行い、培養できるモデル微生物を2種類選択するため調査を行った。対象微生物としては、金属腐食に関与する微生物、鉄を酸化する微生物、Mn酸化微生物及び鉄溶解微生物とした。

培養できるモデル微生物を 2 種類選択するための予備培養で用いた微生物は、STJ136、 STJ192、N142、N165、N1101、N3172、T114、T354(以上、鉄溶解菌)及び Mn-2(Mn 酸化 菌)である。微生物の培養では、牛肉エキス培地(Beef extract: 0.3 g/L、ペプトン: 0.5 g/L)に寒天を添加した NB 寒天培地、及び HAY 寒天培地(CH<sub>3</sub>COONa: 246mg、MgSO<sub>4</sub>・ 7H20: 49.3 mg、CaCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O: 7.4 mg、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>: 5 mg、FeCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O: 2 mg、ZnSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O: 0.86 mg、Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O: 0.58 mg、CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O: 0.01 mg、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>: 5 mg、MnSO<sub>4</sub>・4H<sub>2</sub>O: 223 mg、 Mn: 1mM=55mg/L、Yeast Extract: 100 mg、HEPES: 4.76 g、Agar: 20 g)を用いた。

微生物の培養では、上記の寒天培地を充填したシャーレに種菌を無菌操作で植菌した 後、恒温槽内において 25 ℃で1週間培養した。培養語、寒天培地の上に生育したコロニ ーを写真撮影し、生育性を評価した。

選択した 2 種の微生物を長期保存するため、及び同じ活動度の菌を実験に供する目的 で、凍結保存した。凍結保存では、20 %グリセロール溶液中に選択した菌を添加して小 型超低温槽中に -80 ℃で保存した。

③結果及び考察

鉄溶解菌及び鉄酸化モデル微生物について調査した。金属腐食に関与する微生物とし ては、硫酸還元菌が知られている。硫酸還元菌は有機物の分解により得た電子を用いて 硫酸を還元してエネルギーを得る。このため、主に還元的環境で活動する。鉄を酸化す る微生物としては鉄酸化菌及びイオウ酸化細菌等がよく知られている。鉄酸化細菌、イ オウ酸化細菌は酸性水溶液で活動する。これらの微生物は、今回の研究対象である酸化 性雰囲気でかつ中性付近の水溶液における溶解促進には貢献する可能性が低いと考えら れる。そのため、これらの菌は対象外とした。

Mn 酸化微生物及び鉄溶解微生物では、Yamaji 等[1]は、福島において放射性 Cs を濃集 することで知られるコシアブラ(*Eleutherococcus sciadophylloides*)を採取し、内生 菌を分離した結果、鉄を溶解するシデロフォアを排出する菌種が放射性 Cs の溶解を促進 させることを明らかにした。これらの鉄溶解菌が活動する pH 領域は~5 から~7 であっ た。さらに、Mn 酸化菌は中性から弱アルカリ水溶液で、酸化的雰囲気で Mn(II)を酸化す る。これらの結果から、燃料デブリの溶解促進の可能性があると考えられる。そこで、 本研究では、鉄溶解菌及び鉄酸化モデル微生物の候補として、鉄溶解菌及び Mn 酸化菌が 適当であると判断した。

まず候補として9種の菌株をNB 寒天培地あるいはHAY 寒天培地中で培養した。その結果から、生育良好の菌株から3種の鉄溶解菌株及び1株のMn酸化菌株について、10%のNB 寒天培地及び HAY 寒天培地で培養した。生育した4種の菌株のコロニーの写真を図3.3-1に示す。

図から、それぞれの菌種は10 %NB 寒天培地あるいは HAY 寒天培地中で生育することが 分かる。Mn-2 では生育に Mn が必要なことから、模擬デブリの組成に新たに金属イオンを 加える必要があることから、NB 寒天培地で生育する鉄溶解菌種が良いと判断した。次に、 3 種の鉄溶解菌株から生育の良好な2 種である、*Pseudomonas* である STJ136 株及び *Bacillus* である STJ192 株を選択した。

STJ136 株及び STJ192 株を、NB 液体培地を用いてフラスコ内で生育した。生育した菌の写真を図 3.3-2 に示す。図から、両菌株は液体培地中で生育することが確認できた。

菌株を 20 %グリセロール溶液に添加して、凍結保存試料を作製し(図 3.3-3)、小型 超低温槽中に保存した。

④まとめ

微生物による劣化試験の準備を行った。鉄溶解菌及び鉄酸化モデル微生物について 調査及び予備培養を行い、培養できるモデル微生物を2種類選択した。

その結果、これまでの報告などから、酸化性雰囲気でかつ中性付近の水溶液におけ る溶解促進には貢献する可能性が高いと考えられる1種類のMn酸化微生物及び8種類の 鉄溶解微生物を対象として予備培養試験を行った。 予備培養により鉄溶解菌2種を含む4種類の微生物について10 %NB寒天培地あるいは HAY寒天培地中で培養に成功した。その中から、培養できるモデル微生物として2種類 の鉄溶解菌(STJ136及びSTJ192)を選択した。



図 3.3-1 10 %の NB 寒天培地及び HAY 寒天培地で生育した 4 種の菌株のコロニー



図 3.3-2 10%の NB 液体培地を用いてフラスコ内で生育 2 種の菌株



図 3.3-3 グリセロール処理した菌株

# 3.3.2 1F 生息微生物による劣化機構の解明(連携先:原子力機構)

①目的

1F あるいは周辺の地下水等を採取し、微生物のゲノム解析を行うとともに、牛肉エキ ス培地、鉄酸化細菌培地、pH を変化させた培地溶液を用いて採取された微生物を培養し、 成育した微生物群の菌叢解析を行い、生育する菌種を明らかにする。また、回収した微 生物あるいは微生物群をグリセロール処理し、保存後に復活させて生育する菌種を調査 する。

②試験方法

環境試料として地下水及び堆積物(一部土壌を含む)を、JAEA/CLADS 国際共同研究棟 (福島県富岡町)周辺で採取した。試料の種類及び採取箇所の写真を図 3.3-4 に示す。



図 3.3-4 試料採取箇所の写真

試料の成分を明らかにするため、採取位置のパイプ内地下水の pH、ORP 及び溶存元素 濃度を測定した。溶存元素濃度の測定では ICP-OES (Agilent Technologies 700 Series) を使用し、測定対象は地下水中に多く含まれることが想定される A1、Ca、u、Fe、K、Mg、 Mn、Na、Zn、P 及び Si とした。

試料中の微生物の次世代シーケンシングによる菌叢解析では、採取した試料について DNA の抽出及び PCR (Polymerase Chain Reaction) 増幅を行い、次世代シーケンサーに より解析した。解析では、細菌・アーキア(古細菌)を対象とした 16S rDNA 及び菌類を 対象とした ITS2 の配列を増幅対象とし、MiSeq (Illumina、U.S.A.)を用いたアンプリ コンシーケンス解析 (PCR で増幅した特定のゲノム領域をシーケンスとして解析する手法) を行った。

採取した微生物の培養では、環境試料中に存在する生育可能な状態の微生物に栄養源 を供給することで、以降の試験で使用可能な状態とすることを目的とした。6種の環境試 料のうち、堆積物を含む試料を滅菌生理食塩水で約 10 倍(w/v) に希釈し、大きな粒子 が沈殿するまで静置し、上清を回収した。

50 mLの地下水培地(GW:地下水1000 mL、Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.08 g/L、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.02 g/L、FeSO<sub>4</sub> 0.03 g/L、pH 6.8) に6種の環境試料をそれぞれ1 mL ずつ植菌した。静置培養(30 ℃、5日)を行い、初代培養液として、以下の培養に用いた。

培養に用いた培地では、牛肉エキス培地(NB、pH 7、BD Difco, U.S.A.) に金属鉄(Fe) 0.5 g/L を添加した培地を使用し、初代培養液 6 種をそれぞれ 1 %植菌し、振盪培養 (30 ℃、120 rpm、7 日)した。環境試料中に存在する鉄酸化細菌のうち、中性かつ好気 的条件下で増殖するものを選択的に増殖させることを目的とした鉄酸化菌用培地として、 強化地下水培地(GW+:地下水 1000 mL、Glucose 0.5 g/L、Peptone 0.5 g/L、Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 0.2 g/L、CaCl<sub>2</sub> 0.05 g/L、MgSO<sub>4</sub> 0.05 g/L、Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.1 g/L、FeSO<sub>4</sub> 0.28 g/L、PIPES 1.5 g/L、pH 7) に Fe<sup>0</sup> 1.0 g/L を添加した培地を使用し、初代培養液 6 種をそれぞれ 1 % 植菌し、振盪培養(30 ℃、120 rpm、15 日)した。酸性溶液を対象として pH を変えた培 地として、改変 9K 培地(9K:純水 700 mL、Glucose 0.1 g/L、Peptone 0.1 g/L、 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.05 g/L、MgSO<sub>4</sub> 0.5 g/L、KC1 0.1 g/L、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3.0 g/L、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.5 g/L、 pH 6.0 + 純水 300 mL、50 g/L、pH 1.5、フィルター濾過、混釈後 pH 3)使用し、初代 培養液 6 種をそれぞれ 1 %植菌し、振盪培養(30 ℃、120 rpm、15 日)した。

さらに、環境試料中に存在する鉄酸化細菌のうち、中性かつ微好気的条件下で増殖す るものを選択的に増殖させることを目的として、改変 Modified Wolfe's Minimal Medium (MWMM:地下水100 mL、純水 900 mL、NH<sub>4</sub>Cl 0.1 g/L、MgSO<sub>4</sub> 0.1 g/L、FeSO<sub>4</sub> 0.1 g/L、CaCl<sub>2</sub> 0.1 g/L、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.1 g/L、NaHCO<sub>3</sub> 0.168 g/L、pH 7) に FeS 0.1 g/L 及び Fe<sup>0</sup> 0.4 g/L を添加した培地を使用し、初代培養液 6 種をそれぞれ 1 %植菌し、静置培養 (30 ℃、15 日) した。培養には、気層を減らすために 50 mL 遠沈管 (Corning、U.S.A.) を使用した。

環境試料中に存在する鉄酸化細菌のうち、弱塩基性かつ微好気的条件下で増殖するものを選択的に増殖させることを目的として、Marine Broth 2216 (MB、pH 8、BD Difco, U.S.A.) に金属 Fe 0.5 g/L を添加した培地を使用し、初代培養液6種をそれぞれ1 %植 菌し、静置培養(30 ℃、15 日)した。培養には、気層を減らすために 50 mL 遠沈管 (Corning, U.S.A.)を使用した。

### ③結果及び考察

環境試料①パイプ内地下水の組成などを測定した結果、pH 6.42、ORP 117.9 mV、元素 濃度は Ca 28 ppm、Fe 11 ppm、K 12 ppm、Mg 11 ppm、Mn 1.5 ppm、Si 9 ppm であった。 A1、Cu、Na、Zn 及び P は検出限界以下であった。本試料は ORP (Oxidation Reduction Potential) が低く、溶存元素の中に Fe が含まれることから、大気の接触時間が少ない 地下水であると考えられる。また、pH が 6.4 と中性よりもやや酸性よりであるため、Fe の自然酸化速度が緩慢になり、中性付近で活動する鉄酸化細菌にとって良い環境に保た れていることが示唆される。その一方で、微生物の代謝に欠かせない P が枯渇している ことから、微生物相の増殖は、現状では極めて抑制されていることが推察される。何ら かの原因で水中の P 濃度が増加すると、地下水中に存在する微生物の代謝が活発になり、 微生物自体またはその生成物により、配管などの目詰まりが促進することが考えられる。

試料中の微生物の次世代シーケンシングによる菌叢解析では、属レベルの細菌・アー キア及び菌類の解析結果を図 3.3-5 及び図 3.3-6 に示す。Rejected hit が特に細菌・ア ーキアで高い割合で検出されているが、これは現時点において同定されていない微生物 の配列を含むもので、今後のデータベースの拡充により判別が可能になるものも含まれ ており、必ずしもネガティブな要素ではない。



図 3.3-5 細菌・アーキアの解析結果



図 3.3-6 細菌の解析結果

解析結果について、細菌・アーキアでは、細菌 24108 に対し、アーキア 240 と、少な いながらもアーキアが検出された。検出数上位から、中性付近で活動する鉄酸化細菌の *Gallionella*、活性汚泥中などでよく見られる亜硝酸酸化細菌の *Ntrospira、*嫌気性微生 物の *Rhizomicrobium* など、嫌気性~微好気性の環境下で生育する細菌が数多く検出され た。また、検出数は多くないものの、メタン酸化細菌や硫黄酸化細菌及び硫酸還元菌な ど、配管などの劣化に関与し得る細菌も散見された。アーキアについては、メタン生性 能を有する好塩性の Methanosalsum が最も多く、検出されたアーキアのおよそ 8 割を占 めた。この他、アンモニアを酸化する Nitrososphaera や、硫黄泉に生息する超好熱性の Thermofilum、同じく超好熱性の Pyrolobus などが検出された。これらの微生物は通常地 表付近の土壌からはあまり分離されることのない微生物群であり、これらの微生物は地 下水由来であることが推察される。

一方菌類では、土壌や屋内環境において分離されることのある Humicola が最も多く検 出され、続いて単一種の Tothia fuscella、世界中に広く分布する Chaetomium と、土壌 からよく分離される微生物が多く確認された。加えて、菌類は細菌と比較して多様性が 低く、一般的なものが多いことから、地下水由来のものであるとは断言し難い。

これらの結果から、細菌・アーキアは、メタン酸化細菌とメタン生成アーキア、硫黄 酸化細菌と硫酸還元菌など、地下水採取地点またはその上流となる場所で共生関係を築 いていることが推察された。一方で、菌類はそれらの共生関係にはあまり与しておらず、 試料採取場所由来のものが検出されていると考えられる。

各種培地溶液による培養では、GW を用いた初代培養では、微生物の増殖が目視でかろうじて確認できたが、濁度が大きく上昇するほどではなかった。

NB を用いた栄養要求の厳しくない微生物の培養では、微生物の増殖による濁度の上昇 が見られたものの、添加した金属 Fe は植菌をしていないコントロールと比較しても変化 がないまたは非常に小さかった。

GW+を用いた中性・好気的条件下における培養(F1)では、環境試料①パイプ内地下水、 ②パイプ内堆積物、③地表露出部の地下水及び⑤農業用(流水)においてコントロール と比較して pH の下降や金属 Fe の代謝が見られた。この F1 を同様の条件で継代培養(培 養容器内で増殖させた微生物を、新しい容器に移し替えて継続培養を実施すること)し た F2 を図 3.3-7 に示す。環境試料①および③では、培地由来の鉄系の沈殿物の明確な減 少が観察された。培養液の外観からは、①では菌類が多く増殖しているように見える一 方で、③は比較的濁度が低く、細菌が中心となっているように見えた。また、⑤は継代 培養後も pH 5 前後まで pH が低下しており、酸性物質の生成を行う微生物の存在が示唆 された。それらの一方で、継代培養により②はコントロールとの差が見られなくなって しまった。

9 Kを用いた酸性・好気的条件下における培養では、環境試料③地表露出部の地下水に おいて強い鉄の酸化が見られた。これを、代表的な鉄酸化細菌である *Cidithiobacillus ferrooxidans*と比較したものを図 3.3-8 に示す。図の時点では F1 であり、継代培養した ものも同様の結果が得られたため、F2 を鉄酸化細菌叢としてグリセロール処理を行い-80 ℃で冷凍保存した。グリセロールストックを再度 9 K 培地に植菌し培養したところ、 培養 2 日目に培養液が茶褐色に変色し、3 日目以降徐々に黄土色の析出物が増えていっ た。このことから、凍結・再溶解による鉄酸化細菌の鉄酸化能に変化は見られないと判 断した。



図 3.3-7 GW+を用いた中性・好気的条件下における培養



図 3.3-8 9 K を用いた酸性・好気的条件下における培養 A. ferrooxidansの培養液(右)との比較



図 3.3-9 MWMM を用いた中性・微好気的条件下での培養



図 3.3-10 培養により生成した析出物 環境試料(図 3.3-4 ②及び③)の析出物



図 3.3-11 MBを用いた弱塩基性・微好気的条件下での培養

MWMM を用いた中性・微好気的条件下での培養では、環境試料①パイプ内地下水、②パ イプ内堆積物、③地表露出部の地下水及び⑥農業用水(溜水)において培養前と比べて 鉄系の沈殿の増加が観察された。この F1 を同様の条件で継代培養した F2 を図 3.3-9 に 示す。また、特に沈殿の多かった②及びチューブ内面が全体的に析出物で覆われている ③の様子を図 3.3-10 に示す。これらの析出物の生成され方の差は、それぞれが採取され た環境条件に大きく左右されていることが推察される。前者は大気にあまり暴露されて いない①と同じ場所から採取された試料であることから、より酸素要求の低い鉄酸化細 菌が優占種になっていると考えられる。他方で、後者は大気条件下で採取された試料の ため、酸素に強く、チューブ内の気層付近まで微生物が増殖できたのではないかと推察 する。

MB を用いた弱塩基性・微好気的条件下での培養では、培地にもともと存在する黄土色の沈殿が黒く変色し、培養液が白濁し、加えて、弱い刺激臭も感じられたことから、硫酸還元菌の存在が示唆された。F3 まで継代培養したものを図 3.3-11 に示す。硫酸還元菌存在下では硫化水素が生じることから、鉄系化合物は腐食され、硫化鉄に変性することが知られている。MB は大気条件下で保存していたため、通常であれば硫酸還元菌は単独では生息できないはずである。つまり、本培養液中における硫酸還元菌は、好気性または微好気性微生物と共存している可能性が高いと考えられる。

### ④まとめ

1Fあるいは周辺の地下水等を採取し、微生物のゲノム解析を行うとともに、牛肉エキス培地、鉄酸化細菌培地、pHを変化させた培地溶液を用いて採取された微生物を培養し、成育した微生物群の菌叢解析を行い、生育する菌種を明らかにした。また、回収した微生物或いは微生物群をグリセロール処理し、保存後に復活させて生育する菌種を調査した。

その結果、1F周辺の地下水を採取し、微生物の菌叢解析などにより地下水細菌・アー キアでは、細菌24108に対し、アーキア240と、少ないながらもアーキアが検出された。 細菌・アーキアは、メタン酸化細菌とメタン生成アーキア、硫黄酸化細菌と硫酸還元 菌など、地下水採取地点またはその上流となる場所で共生関係を築いていることが推 察された。一方で、菌類はそれらの共生関係にはあまり与しておらず、試料採取場所 由来のものが検出されていると考えられる。牛肉エキス培地、鉄酸化細菌培地、pHを 変化させた培地溶液を用いて採取された微生物の培養により、牛肉エキス培地では鉄 の酸化はあまり起こらないこと、鉄酸化細菌培地、pHを変化させた培地溶液により鉄 酸化細菌や鉄を腐食させる微生物が生育することを明らかとした。

## 3.4 燃料デブリ及び含有成分元素の物理化学状態の解明(連携先:原子力機構)

①目的

試験により得られた燃料デブリ試料及び含有元素の物理状態、化学状態の明確化を目指す。そのため、燃料デブリ試料及び含有元素を電子顕微鏡、LA-ICP-MS 及び SIMS により表面組成を分析し分析手法が妥当であることを示す。

### ②試験方法

3.1における手法と同じ手法により作製した模擬燃料デブリ試料に加え、模擬燃料デブ リ試料粉末とコンクリート粉末を混合し、MCCI 生成物を模擬した粉末試料を追加作製し た。模擬燃料デブリ試料はアクリル樹脂で固定・表面を研磨した後、走査型白色干渉顕 微鏡 (Bruker Contour GT-K) による表面観察を、粉末試料はカーボンテープ上に固定し、 電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM、加速電圧 5 kV) による表面観察及びエネルギー分 散型 X 線分光器(EDS) (JEOL JSM-7800F)、レーザーアブレーション ICP-質量分析器 (LA-ICP-MS) (Thermo fisher: iCAP Q, LA: エス・ティ・ジャパン、LSX-213) 及び二 次イオン質量分析 (D-SIMS、CAMECA IMS 7f-Auto) による元素分析を試みた。

# ③結果及び考察

白色干渉顕微鏡による、模擬燃料デブリの酸化物(セラミック)相の表面状態観察の 結果を図 3.4-1 に、金属相の表面観察結果を図 3.4-2 に示す。表面研磨処理により、セ ラミック相は比較的平滑な表面ができている一方、金属相は表面研磨処理後も数百 nm オ ーダーの凹凸が試料表面に残っていることが確認された。これは、各相の化合物の靭性 に起因するものと考えられる。また、当該結果から、白色干渉顕微鏡を用いることで、 試料表面の状態を数百 nm オーダーで観察可能なことが確認された。

MCCI 生成物を模擬した混合粉末試料の電子顕微鏡観察結果(SEI)を図 3.4-3 に示す。 明瞭な像が得られ、粉末片の形態や混合状態を高精度で観察可能なことが確認できた。 また、試料に導電性があるため、スパッタ等の導電性処理なしに観察できることも確認 した。

図 3.4-4 に LA-ICP-MS で測定した模擬デブリ試料の元素の一元分布を示す。図から、 元素が一様には分布していないことが分かる。図では、Si のカウントがほぼ一定であり、 SEM による元素分析で得られた Si 濃度の分布とは一致しなかった。LA-ICP-MS の測定器 の構造上ネブライザーなどのガラス製部分が多いことから、Si の分布を測定するには適 当ではないことが分かった。

図 3.4-5 に EDS 元素マッピングを、図 3.4-6 に D-SIMS 元素マッピングを示す。模擬燃 料デブリ成分((Ce, Zr)0<sub>2</sub>)とコンクリート成分が異なる分布をしていることが確認され た。これにより、本分析手法を用いることで、複数相が混在している試料に対して元素 マッピングが可能なことが分かった。



図 3.4-1 白色干渉顕微鏡による模擬燃料デブリ試料(セラミック相)の表面状態観察結果



図 3.4-2 白色干渉顕微鏡による模擬燃料デブリ試料(金属相)の表面状態観察結果



図 3.4-3 MCCI 生成物を模擬した混合粉末試料表面の SEI 像



図 3.4-4 MCCI 生成物を模擬した混合粉末試料表面の EDS 一次元元素マッピング



図 3.4-5 MCCI 生成物を模擬した混合粉末試料表面の EDS 二次元元素マッピング



図 3.4-6 MCCI 生成物を模擬した混合粉末試料表面の D-SIMS 元素マッピング

④まとめ

試験により得られた燃料デブリ試料及び含有元素の物理状態、化学状態の明確化を 目指した。そのため、燃料デブリ試料及び含有元素を電子顕微鏡、LA-ICP-MS及びSIMS により表面組成を分析し分析手法が妥当であることを示した。

その結果、SEM及び白色干渉顕微鏡による観察から、模擬燃料デブリ試料では、表面 研磨処理により、セラミック相は比較的平滑な表面ができている一方、金属相は表面 研磨処理後も数百nmオーダーの凹凸が試料表面に残っていることが確認された。さら に、元素組成分析では、LA-ICP-MSがSiの測定には不向きであることが分かり、SEM及 びD-SIMSによる分析を進めていくことが効率的であることが分かった。

したがって、3種類の装置による分析によって得られた表面の組成データから、電子 顕微鏡及びSIMSによる分析が、分析手法として最も妥当であることを明らかにした。

# 3.5 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびにCLADS等との連携を密にして、研究を進めた。 令和元年11月18日に開催された第1回ワークショップ(英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業)に出席し、プロジェクトの概要を発表するとともに、他の人 材育成事業について調査した。研究担当者との交流を通じて今後の協力の可能性を調 査した。その結果、有用微生物に関する情報交換が行えた。また、研究実施計画を推 進するための打合せ会議を令和元年12月20日に開催し、今年度の研究目標、実施内容 を確認するとともに、将来の実施計画について討議した。人材育成に関しては、特研 生あるいは博士研究員をJAEAに次年度には滞在できるようにすることを確認した。

## 4. 結言

放射線作用による劣化機構の解明では、放射線による燃料デブリの劣化機構の解明 を目指すため、本年度は、照射試験に使用するコールド模擬燃料デブリ(Zr、Fe、Ce 酸化物及びコンクリート成分の割合を変えた各種試料)の調製を実施した。また、調 製されたコールド模擬燃料デブリ試料に加速器施設においてイオンを模擬燃料デブリ に打ち込む試験を行った。さらに、照射試料を電子顕微鏡、LA-ICP-MS及びSIMSにより 表面組成を分析し分析手法が妥当であることを示した。

試験では、コールド模擬燃料デブリ試料は、作製した((Ce, Zr)0<sub>2</sub>, Fe) 混合粉末試 料をダイス(直径10 mm)に充填後、一軸加圧することでペレット状に成型した。作製 したペレットをアーク溶解により溶融、固化させ、アクリル樹脂で固定後、切断する ことで板状模擬デブリ試料(約5×5×2 mm)を作製した。得られた板状模擬デブリ試 料を用いて、東京工業大学・先導原子力研究所の加速器照射施設においてプロトン照 射を実施した。照射試料の表面組成分析は、電子顕微鏡、LA-ICP-MS及びSIMSを用いて、 表面の形状分析、元素の一次元及び二次元分布を測定した。

その結果、加速器施設におけるイオン打ち込みにより、燃料デブリにイオンを照射し た試料を得ることができた。さらに、3種類の装置による分析によって得られた表面の組 成データなどの結果から、電子顕微鏡では表面の形状分析及び元素組成分析が可能であ ること、LA-ICP-MSによる分析では、Ce、Zr及びFeの一次元分布は良好に得られたものの、 Siの分布を測定できないことが分かった。さらに、SIMSでは元素の二次元分布を良好に 得ることができた。

これらの結果から、電子顕微鏡及びSIMSによる分析が、Zr、Ce、Fe及びSiの分析手法 として妥当であることを明らかにした。

化学的作用による劣化機構の解明のため、錯形成による劣化機構の解明、マイクロ 流路法による劣化機構の解明、及び鉄酸化物への吸着挙動解明に関する研究を進めた。

錯形成による劣化機構の解明では、燃料デブリに含まれる元素の錯形成による劣化
機構の明確化を図った。そのため、4価あるいは6価ウランを対象として錯形成試験を
開始するための準備を行った。具体的には、実験装置、器具等を整備し試験を開始す
る準備を行うとともに、4価及び6価ウランの錯体に関するこれまでの研究を調査し、
錯形成定数等を整理し、錯形成能を調べる試験で用いる無機物及び有機物を選択した。

文献調査の結果、水の放射線分解によって生じた過酸化水素がウラン6価(ウラニル イオン, U02<sup>2+</sup>)と反応することにより生成する錯形成が最も起こりやすいと結論付け られた。この結果から、燃料デブリ劣化機構として、その主成分であるウランと水の 放射線分解によって生じる過酸化物イオンの相互作用によりウランー過酸化錯体の生 成が主であると考えられる。これまでの報告では、ウラニルー過酸化物錯体の構造に ついての報告は多くあるものの、錯形成平衡は、U02<sup>2+</sup>-02<sup>2-</sup>-C03<sup>2-</sup>からなる三元系に関す るものだけであることが分かった。
ウラニルー過酸化物錯体の錯形成相互作用について検討するためのモデル化合物と なるウランー過酸化物錯体を既報から数例選定し、次年度の検討に向けて合成法を調 査した。さらに、錯体構造を解析するための単結晶X線構造解析装置の導入や核燃管理 区域の整備など、本課題における各種試験を開始するための準備を行った。

マイクロ流路法による劣化機構の解明では、マイクロ流路法により燃料デブリの劣化 機構を解明する手法の確立を図ることを目的に、マイクロ流路試験に必要な器具やマイ クロ化学チップなどを揃えて、試験の準備を行った。具体的には、マイクロ流路を用い た計測試験についての準備をするとともに、吸光や蛍光などの計測法に関するこれまで の成果を整理し、本課題で用いる系を決定した。

その結果、燃料デブリからの溶出物をマイクロ流路内に導入するための送液法及びマ イクロ流路形状について検討した。研究で目的とするような、複数の金属元素を含む溶 液の分離分析操作が伴う場合、流路の幅・深さの広範な制御が必要になると予測される ため、ウエットエッチングの方が適していると考えられることから、「連続多段の抽出 を可能とする油水平行二相流形成」を目的としたマイクロ化学チップと「安定な油水分 離を可能とする油水プラグ流形成」を目的としたマイクロ化学チップを作製した。流体 制御法としては、送液の安定性を重視する場合は、空圧ポンプを用いた流体制御が望ま しいことが分かった。マイクロ流路における計測法としては、マイクロ流路に係る計測 法の文献調査を実施した結果、標的とする金属元素に応じて、異なる計測法を組み合わ せた測定系を構築する必要があると結論付けた。

鉄酸化物への吸着挙動解明では、1F 炉内環境などを考慮し、燃料デブリ上の炉内構造 物堆積物への元素の吸着挙動の明確化を図った。そのため、炉内構造物の腐食物と考え られる鉄酸化物を対象として、鉄酸化物の種類を決定するなどの吸着試験の準備を行っ た。3 価ランタノイドを用いた鉄酸化物への吸着について文献等を調査し、試験に適した 鉄酸化物を2種類決定した。さらに、試験機器を整備した。

その結果、鉄酸化物形成、結晶化や共沈過程による元素の取り込み、形成後の金属イ オン収着と排出、及びデブリの再溶解に起因する元素の鉄酸化物への取り込みについて 文献調査を行い、鉄酸化物系としては Fe0、Fe<sub>2</sub>0、Fe<sub>3</sub>04、オキシ水酸化物としては Fe0(OH)、また水酸化物としてFe(OH)2やFe(OH)3など、組成は同じでも結晶系の異なる鉄 鉱物への吸着を調べる必要があることが分かった。その中で、鉄腐食物に多く含まれる 試験に適した鉄酸化物として2種類、Fe0(OH)とFe<sub>2</sub>03を選定した。さらに、試験のため、 化学状態分析のための蛍光・燐光寿命測定装置、粉末試料の UV-vis スペクトルを調査す るための積分球ユニット、及びオートサンプラーを導入・整備した。

生物的作用による劣化機構の解明研究では、モデル微生物による劣化機構の解明及び1F生息微生物による劣化機構の解明研究を進めた。

モデル微生物による劣化機構の解明では、微生物による劣化試験の準備を行った。 鉄溶解菌及び鉄酸化モデル微生物について調査及び予備培養を行い、培養できるモデ ル微生物を2種類選択した。 その結果、これまでの報告などから、酸化性雰囲気でかつ中性付近の水溶液における 溶解促進には貢献する可能性が高いと考えられる1種類のMn酸化微生物(Mn-2)及び8 種類の鉄溶解微生物(STJ136、STJ192、N142、N165、N1101、N3172、T114、T354)を対象 として牛肉エキス培地あるいはHAY培地により予備培養試験を行った。

予備培養により鉄溶解菌2種を含む4種類の微生物について10 %NB寒天培地あるいは HAY寒天培地中で培養に成功した。その中から、培養できるモデル微生物として2種類 の鉄溶解菌(STJ136及びSTJ192)を選択した。

1F生息微生物による劣化機構の解明では、1Fあるいは周辺の地下水等を採取し、微 生物のゲノム解析を行うとともに、牛肉エキス培地、鉄酸化細菌培地、pHを変化させ た培地溶液を用いて採取された微生物を培養し、成育した微生物群の菌叢解析を行い、 生育する菌種を明らかにした。また、回収した微生物或いは微生物群をグリセロール 処理し、保存後に復活させて生育する菌種を調査した。

環境試料の水質分析の結果から、1F周辺環境水の水質条件としては中性付近で酸化 条件(ORP > 100 mV)であること、Ca、Fe、K、Mg、Siといった元素が主成分であるこ と、微生物の代謝に必要なP成分は非常に少ないことが明らかになった。また、これら の結果を踏まえ、溶存Feが比較的高濃度(11 ppm)で検出されていることから、当該 試料(地下水)は大気接触の時間が比較的短い(溶存Feが大気により酸化・沈殿して いない)ものであること、多量の降雨等で追加の成分が流入しない限り、微生物の増 殖には向かない(P濃度の低い)可能性があることなどが推察された。

また、採取された試料の菌叢解析の結果、細菌・アーキアについては、中性付近で 活動する鉄酸化細菌のGallionella、活性汚泥中などでよく見られる亜硝酸酸化細菌の Ntrospira、嫌気性微生物のRhizomicrobiumなど、嫌気性~微好気性の環境下で生育す る細菌が数多く存在することに加え、メタン生性能を有する好塩性アーキアのMethano salsumや、アンモニアを酸化するNitrososphaera、硫黄泉に生息する超好熱性のTherm ofilum、Pyrolobusなどが存在することが明らかになった。菌類については、土壌や屋 内環境において確認されることのあるHumicolaの他、単一種のTothia fuscellaや、世 界中に遍在するChaetomiumと、土壌から頻繁に検出される微生物が存在することが明 らかになった。これらの結果から、検出された細菌・アーキアについては、通常地表 付近の土壌からはあまり分離されることのない微生物群であり、したがって、これら の微生物群は地下水由来であることが推察される一方、検出された菌類は土壌から多 く確認されるものが多く、また菌類は細菌と比較して多様性が低いため、その由来・ 起源の断定が難しいことが分かった。また、細菌・アーキアは、メタン酸化細菌とメ タン生成アーキア、硫黄酸化細菌と硫酸還元菌など、地下水採取地点またはその上流 となる場所で共生関係を築いていることが推察される一方、菌類はそれらの共生関係 にはあまり関与しておらず、試料採取場所由来のものが検出されていると考えられる。 培養については、牛肉エキス培地、鉄酸化細菌培地、pHを変化させた培地溶液を用いて採取された微生物の培養により、牛肉エキス培地では鉄の酸化はあまり起こらないこと、鉄酸化細菌培地、pHを変化させた培地溶液により鉄酸化細菌や鉄を腐食させる微生物が生育することを明らかとした。

これらの結果より、1F周辺環境に存在し得る微生物に関し、微生物が生息する環境 条件(地下水の水質)及び当該環境に生息し得る微生物の種類に関する基礎的知見を 獲得することができた。

燃料デブリ及び含有成分元素の物理化学状態の解明では、試験により得られた燃料 デブリ試料及び含有元素の物理状態、化学状態の明確化を目指した。そのため、燃料 デブリ試料及び含有元素を電子顕微鏡、LA-ICP-MS及びSIMSにより表面組成を分析し分 析手法が妥当であることを示した。

その結果、SEM及び白色干渉顕微鏡による観察から、模擬燃料デブリ試料では、表面 研磨処理により、セラミック相は比較的平滑な表面ができている一方、金属相は表面 研磨処理後も数百nmオーダーの凹凸が試料表面に残っていることが確認された。さら に、元素組成分析では、LA-ICP-MSがSiの測定には不向きであることが分かり、SEM及 びD-SIMSによる分析を進めていくことが効率的であることが分かった。

したがって、試料表面の凹凸等の形状変化については、白色干渉顕微鏡を用いるこ とにより数百nmオーダーで観測が可能なこと、SEMにより試料表面組織変化の観察が可 能なこと、EDS及びD-SIMSで包括的な元素分布分析が可能なこと、LA-ICP-MSはSiの分 布を測定するのに不向きであることが明らかになった。

以上の結果を踏まえ、次年度以降の試料分析には白色干渉顕微鏡、SEM/EDX及びD-SI MSの組み合わせが最適であることを確認した。

研究推進では、研究代表者の下で各研究項目間ならびにCLADS等との連携を密にして、 研究を進めた。令和元年11月18日に開催された第1回ワークショップ(英知を結集した 原子力科学技術・人材育成推進事業)に出席し、プロジェクトの概要を発表するとと もに、他の人材育成事業について調査した。研究担当者との交流を通じて今後の協力 の可能性を調査した。その結果、有用微生物に関する情報交換が行えた。また、研究 実施計画を推進するための打合せ会議を令和元年12月20日に開催し、今年度の研究目 標、実施内容を確認するとともに、将来の実施計画について討議した。 This is a blank page.

\_

表 1. SI 基本単位					
甘大昌	SI 基本単位				
本平里	名称	記号			
長さ	メートル	m			
質 量	キログラム	kg			
時 間	秒	s			
電 流	アンペア	Α			
熱力学温度	ケルビン	Κ			
物質量	モル	mol			
光度	カンデラ	cd			

表 2. 基本単位を用いて表されるSI組立単	位の例				
AI 立 是 SI 組 立 単位	SI 組立単位				
名称	記号				
面 積 平方メートル	m <sup>2</sup>				
体 積 立方メートル	m <sup>3</sup>				
速 さ , 速 度 メートル毎秒	m/s				
加 速 度メートル毎秒毎秒	$m/s^2$				
波 数 毎メートル	m <sup>-1</sup>				
密度,質量密度キログラム毎立方メートル	kg/m <sup>3</sup>				
面 積 密 度 キログラム毎平方メートル	kg/m <sup>2</sup>				
比体積 立方メートル毎キログラム	m <sup>3</sup> /kg				
電 流 密 度 アンペア毎平方メートル	A/m <sup>2</sup>				
磁 界 の 強 さ アンペア毎メートル	A/m				
量 濃 度 <sup>(a)</sup> , 濃 度 モル毎立方メートル	mol/m <sup>8</sup>				
質量濃度 キログラム毎立方メートル	kg/m <sup>3</sup>				
輝 度 カンデラ毎平方メートル	cd/m <sup>2</sup>				
屈 折 率 <sup>(b)</sup> (数字の) 1	1				
比 透 磁 率 (b) (数字の) 1	1				
(a) 量濃度(amount concentration)は臨床化学の分野では物質濃度					

(substance concentration)ともよばれる。
 (b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

## 表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

			SI 租立单位	
組立量	名称	記号	他のSI単位による 表し方	SI基本単位による 表し方
平 面 角	ラジアン <sup>(b)</sup>	rad	1 <sup>(b)</sup>	m/m
立体鱼	ステラジアン <sup>(b)</sup>	$sr^{(c)}$	1 (b)	$m^2/m^2$
周 波 数	ヘルツ <sup>(d)</sup>	Hz	-	s <sup>-1</sup>
力	ニュートン	Ν		m kg s <sup>-2</sup>
E 力 , 応 力	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>	$m^{-1} kg s^{-2}$
エネルギー,仕事,熱量	ジュール	J	N m	$m^2 kg s^2$
仕 事 率 , 工 率 , 放 射 束	ワット	W	J/s	m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup>
電 荷 , 電 気 量	クーロン	С		s A
電位差(電圧),起電力	ボルト	V	W/A	$m^2 kg s^{\cdot 3} A^{\cdot 1}$
静電容量	ファラド	F	C/V	$m^{-2} kg^{-1} s^4 A^2$
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	$m^2 kg s^{-3} A^{-2}$
コンダクタンス	ジーメンス	s	A/V	$m^{2} kg^{1} s^{3} A^{2}$
磁東	ウエーバ	Wb	Vs	$m^2 kg s^2 A^{-1}$
磁束密度	テスラ	Т	Wb/m <sup>2</sup>	$kg s^{-2} A^{-1}$
インダクタンス	ヘンリー	Н	Wb/A	$m^2 kg s^2 A^2$
セルシウス温度	セルシウス度 <sup>(e)</sup>	°C		K
光東	ルーメン	lm	cd sr <sup>(c)</sup>	cd
照度	ルクス	lx	lm/m <sup>2</sup>	m <sup>-2</sup> cd
放射性核種の放射能 <sup>(f)</sup>	ベクレル <sup>(d)</sup>	Bq		s <sup>-1</sup>
吸収線量, 比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	$m^2 s^2$
線量当量,周辺線量当量, 方向性線量当量,個人線量当量	シーベルト <sup>(g)</sup>	Sv	J/kg	$m^2 s^{-2}$
酸素活性	カタール	kat		s <sup>-1</sup> mol

酸素活性(1) ダール kat [s<sup>1</sup> mol]
 (w)SH接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはや コヒーレントではない。
 (h)ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明 示されない。
 (a)測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
 (d)へルツは周期現象についてのみ、ペラレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。 セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。それシウス度とケルビンの
 (a)やレシウス度はケルビンの特別な名称で、温度器や温度開隔を表す整備はどもらの単位で表しても同じである。
 (b)放射性核種の放射能(activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
 (g)単位シーベルト(PV,2002,70,205) についてはCIPM物告2(CI-2002)を参照。

### 表4.単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

	S	[ 組立単位	
組立量	名称	記号	SI 基本単位による 表し方
粘度	パスカル秒	Pa s	m <sup>-1</sup> kg s <sup>-1</sup>
カのモーメント	ニュートンメートル	N m	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup>
表 面 張 九	リニュートン毎メートル	N/m	kg s <sup>-2</sup>
角 速 度	ラジアン毎秒	rad/s	m m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> =s <sup>-1</sup>
角 加 速 度	ラジアン毎秒毎秒	$rad/s^2$	$m m^{-1} s^{-2} = s^{-2}$
熱流密度,放射照度	ワット毎平方メートル	$W/m^2$	kg s <sup>-3</sup>
熱容量、エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	$m^2 kg s^{2} K^{1}$
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	$m^{2} s^{2} K^{1}$
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg	$m^2 s^2$
熱伝導率	「ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m <sup>3</sup>	m <sup>-1</sup> kg s <sup>-2</sup>
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m kg s <sup>-3</sup> A <sup>-1</sup>
電 荷 密 度	クーロン毎立方メートル	C/m <sup>3</sup>	m <sup>-3</sup> s A
表面電荷	「クーロン毎平方メートル	C/m <sup>2</sup>	m <sup>-2</sup> s A
電東密度, 電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m <sup>2</sup>	m <sup>2</sup> s A
誘 電 卒	コアラド毎メートル	F/m	$m^{-3} kg^{-1} s^4 A^2$
透 磁 率	ペンリー毎メートル	H/m	m kg s <sup>-2</sup> A <sup>-2</sup>
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	$m^2 kg s^2 mol^1$
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	$m^2 kg s^{-2} K^{-1} mol^{-1}$
照射線量(X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg <sup>-1</sup> s A
吸収線量率	ダレイ毎秒	Gy/s	$m^{2} s^{3}$
放 射 強 度	ワット毎ステラジアン	W/sr	$m^4 m^{-2} kg s^{-3} = m^2 kg s^{-3}$
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	$W/(m^2 sr)$	m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup> kg s <sup>-3</sup> =kg s <sup>-3</sup>
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m <sup>3</sup>	$m^{-3} s^{-1} mol$

表 5. SI 接頭語							
乗数	名称	記号	乗数	名称	記号		
$10^{24}$	<b>э</b> 9	Y	10 <sup>-1</sup>	デシ	d		
$10^{21}$	ゼタ	Z	$10^{-2}$	センチ	с		
$10^{18}$	エクサ	E	$10^{-3}$	ミリ	m		
$10^{15}$	ペタ	Р	$10^{-6}$	マイクロ	μ		
$10^{12}$	テラ	Т	$10^{-9}$	ナノ	n		
$10^{9}$	ギガ	G	$10^{-12}$	ピコ	р		
$10^{6}$	メガ	М	$10^{-15}$	フェムト	f		
$10^3$	+ 1	k	$10^{-18}$	アト	а		
$10^{2}$	ヘクト	h	$10^{-21}$	ゼプト	z		
$10^{1}$	デカ	da	$10^{-24}$	ヨクト	v		

表6.SIに属さないが、SIと併用される単位				
名称	記号	SI 単位による値		
分	min	1 min=60 s		
時	h	1 h =60 min=3600 s		
日	d	1 d=24 h=86 400 s		
度	۰	1°=(π/180) rad		
分	,	1'=(1/60)°=(π/10 800) rad		
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648 000) rad		
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm <sup>2</sup> =10 <sup>4</sup> m <sup>2</sup>		
リットル	L, 1	1 L=1 l=1 dm <sup>3</sup> =10 <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> =10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup>		
トン	t	$1 t=10^3 kg$		

# 表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で

表される数値が実験的に得られるもの					
名称			記号	SI 単位で表される数値	
電子	ボル	ŀ	eV	1 eV=1.602 176 53(14)×10 <sup>-19</sup> J	
ダル	- F	$\sim$	Da	1 Da=1.660 538 86(28)×10 <sup>-27</sup> kg	
統一原	子質量単	単位	u	1 u=1 Da	
天 文	単	位	ua	1 ua=1.495 978 706 91(6)×10 <sup>11</sup> m	

## 表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1MPa=100 kPa=10 <sup>5</sup> Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1 mmHg≈133.322Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10 <sup>-10</sup> m
海 里	Μ	1 M=1852m
バーン	b	$1 \text{ b}=100 \text{ fm}^2=(10^{-12} \text{ cm})^2=10^{-28} \text{m}^2$
ノット	kn	1 kn=(1852/3600)m/s
ネーパ	Np	SI単位しの粉結的な朋友け
ベル	В	対数量の定義に依存。
デシベル	dB -	

#### 表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI 単位で表される数値		
エルグ	erg	1 erg=10 <sup>-7</sup> J		
ダイン	dyn	1 dyn=10 <sup>-5</sup> N		
ポアズ	Р	1 P=1 dyn s cm <sup>-2</sup> =0.1Pa s		
ストークス	St	$1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{\cdot 1} = 10^{\cdot 4} \text{ m}^2 \text{ s}^{\cdot 1}$		
スチルブ	$^{\mathrm{sb}}$	$1 \text{ sb} = 1 \text{ cd cm}^{-2} = 10^4 \text{ cd m}^{-2}$		
フォト	ph	1 ph=1cd sr cm <sup>-2</sup> =10 <sup>4</sup> lx		
ガ ル	Gal	1 Gal =1cm s <sup>-2</sup> =10 <sup>-2</sup> ms <sup>-2</sup>		
マクスウエル	Mx	$1 \text{ Mx} = 1 \text{G cm}^2 = 10^{-8} \text{Wb}$		
ガウス	G	1 G =1Mx cm <sup>-2</sup> =10 <sup>-4</sup> T		
エルステッド <sup>(a)</sup>	Oe	1 Oe ≙ (10 <sup>3</sup> /4 π)A m <sup>-1</sup>		
(a) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「 ▲ 」				

は対応関係を示すものである。

			表	10.	SIに 尾	<b>属さないその他の単位の例</b>
	-	名利	5		記号	SI 単位で表される数値
キ	ユ		IJ	ſ	Ci	1 Ci=3.7×10 <sup>10</sup> Bq
$\scriptstyle  u$	$\sim$	ŀ	ゲ	$\sim$	R	$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{C/kg}$
ラ				K	rad	1 rad=1cGy=10 <sup>-2</sup> Gy
$\scriptstyle  u$				Д	rem	1 rem=1 cSv=10 <sup>-2</sup> Sv
ガ		$\boldsymbol{\mathcal{V}}$		7	γ	$1 \gamma = 1 \text{ nT} = 10^{-9} \text{T}$
フ	T.		N	"		1フェルミ=1 fm=10 <sup>-15</sup> m
メー	ートル	采	カラゞ	ット		1 メートル系カラット= 0.2 g = 2×10 <sup>-4</sup> kg
ŀ				ル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標	準	大	気	圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
+1	ы		11	_		1 cal=4.1858J(「15℃」カロリー), 4.1868J
15	Ц		9		cal	(「IT」カロリー), 4.184J(「熱化学」カロリー)
3	ク			~	u	$1 \mu = 1 \mu m = 10^{-6} m$