

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 2 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)

- FY2020 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

June 2022

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Review

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。
本レポートはクリエイティブ・コモンズ 表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。
本レポートの成果（データを含む）に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の
条件で利用してください。（<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja>）
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト（<https://www.jaea.go.jp>）
より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 JAEA イノベーションハブ 研究成果利活用課
〒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.
This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License
(<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en>).
Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under
the same terms and conditions as CC-BY.
For inquiries regarding this report, please contact Institutional Repository and Utilization Section,
JAEA Innovation Hub, 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

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)

ー令和2年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業ー

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

(2022年2月2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2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(1F)の廃炉等をはじ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、令和元年度に採択された「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2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、富岡町の国際共同研究棟等にJAEA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2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Heイオンを照射した模擬燃料デブリのイオン交換水による溶解、4価イオンの錯形成能、マイクロ流路におけるU(VI)の検出法、モデル微生物や1F付近で採取した菌種による模擬燃料デブリの劣化に関する知見を実験により得た。

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。

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

Study on Degradation of Fuel Debris by Combined Effects of
Radiological, Chemical, and Biological Functions
(Contract Research)

— FY2020 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 February 2, 2022)

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 FY2020.

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” conducted in FY2020.

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 fiscal year 2020, the members of the project team have conducted on the degradation of He ions irradiated simulated fuel debris, complex formation of tetravalent elements, uranium (VI) detection in microchannel, sorption of trivalent elements by iron bearing materials, and microbial degradation by model microorganisms and microorganisms consortia collected in Fukushima Daiichi Nuclear Power Station.

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. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要	1
2. 平成 30 年度 採択課題	2
3. 令和元年度 採択課題	5
4. 令和 2 年度 採択課題	8
付録 成果報告書	11

Contents

1. Outline of Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project	1
2. Accepted Proposal in FY2018.....	2
3. Accepted Proposal in FY2019.....	5
4. Accepted Proposal in FY2020.....	8
Appendix Result Report	11

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、「東京電力ホールディングス（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式会社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。

2. 平成 30 年度 採択課題

平成 30 年度採択課題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	山崎 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評価	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	渡邊 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

令和元年度採択課題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 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

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
一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 (令和元年度まで) 大曲 新矢	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	渡邊 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 (令和2年度 まで) 岡山大学

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

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	浅間 一	東京大学
化学計測技術とインフォマティ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 (平成30年度まで) 竹下 健二	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

4. 令和2年度 採択課題

令和2年度は、2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：令和2年3月17日～令和2年5月14日（課題解決型）

令和2年5月13日～令和2年7月15日（国際協力型）

課題数：10 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 8 課題（若手研究 2 課題、一般研究 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）

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2年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査	楊 会龍	東京大学
健全性崩壊をもたらす微生物による視認不可腐食の分子生物・電気化学的診断及び抑制技術の開発	岡本 章玄	物質・材料研究機構

課題解決型廃炉研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
遮蔽不要な臨界近接監視システム用ダイヤモンド中性子検出器の要素技術開発	田中 真伸	高エネルギー加速器研究機構
α / β / γ 線ラジオリシス影響下における格納容器系統内広域防食の実現：ナノバブルを用いた新規防食技術の開発	渡邊 豊	東北大学
β 、 γ 、X 線同時解析による迅速・高感度放射性核種分析法の開発	篠原 宏文	日本分析センター
合理的な処分のための実機環境を考慮した汚染鉄筋コンクリート長期状態変化の定量評価	丸山 一平	東京大学
溶脱による変質を考慮した汚染コンクリート廃棄物の合理的処理・処分の検討	小崎 完	北海道大学
マイクロ波重畳 LIBS によるデブリ組成計測の高度化と同位体の直接計測への挑戦	池田 裕二	アイラボ

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
革新的水質浄化剤の開発による環境問題低減化技術の開拓	浅尾 直樹	信州大学
無人航走体を用いた燃料デブリサンプルリターン技術の研究開発	鎌田 創	海上・港湾・航空技術研究所

本報告書は、以下の課題の令和 2 年度の研究成果を取りまとめたものである。

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
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 (平成 30 年度まで) 竹下 健二	東京工業大学

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 2 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 R02I046)

成果報告書

令和 3 年 3 月

国立大学法人東京工業大学

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 2 年度の成果を取りまとめたものです。

目次

概略	viii
1. はじめに	1
2. 業務計画	3
2.1 全体計画	3
2.1.1 本業務の全体計画図	3
2.1.2 実施体制図	4
2.2 令和2年度の成果の目標及び業務の実施方法	5
2.2.1 放射線作用による劣化機構の解明（連携先：JAEA）	5
2.2.2 化学的作用による劣化機構の解明	5
2.2.3 生物的作用による劣化機構の解明	5
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：JAEA）	6
3. 令和2年度の実施内容及び成果	7
3.1 放射線作用による劣化機構の解明（連携先：JAEA）	7
3.2 化学的作用による劣化機構の解明	14
3.2.1 錯形成による劣化機構の解明	14
3.2.2 マイクロ流路法による劣化機構の解明	21
3.2.3 鉄酸化物への収着挙動解明	26
3.3 生物的作用による劣化機構の解明	38
3.3.1 モデル微生物による劣化機構の解明	38
3.3.2 1F 生息微生物による劣化機構の解明（連携先：JAEA）	53
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：JAEA）	60
3.5 研究推進及び人材育成	65
4. 結言	67

執筆者リスト

事業代表者 国立大学法人東京工業大学

教授	竹下健二
准教授	塚原剛彦
准教授	鷹尾康一郎
助教	中瀬正彦
研究員	大貫敏彦
修士課程	増田歩
博士課程	原卓飛
博士課程	風間裕行

連携先 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

研究主幹	池田篤史
研究副主幹	北垣徹
研究員	墨田岳大
研究員	土津田雄馬
博士研究員	劉江

表一覧

表 3.1-1	溶出試験後の水溶液中元素濃度	14
表 3.2-1	$[\text{M}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\mu\text{-bet})_8(\kappa\text{-bet})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{12+}$ (M = Zr, Hf) 錯体における特徴的な構造パラメータ	19
表 3.2-2	$[\text{M}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\mu\text{-bet})_8(\kappa\text{-bet})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{12+}$ (M = Zr, Hf) 錯体の安定度定数の見積もりに必要なパラメータ	20
表 3.2-3	Fe_2O_3 への La^{3+} 収着の Kd 値	36
表 3.2-4	$\text{FeO}(\text{OH})$ への La^{3+} 収着の Kd 値	36
表 3.2-5	Fe^{3+} からの酸化鉄形成過程での La^{3+} 収着の Kd 値	36
表 3.2-6	Fe_2O_3 への Nd^{3+} 収着の Kd 値	36
表 3.2-7	$\text{FeO}(\text{OH})$ への Nd^{3+} 収着の Kd 値	37
表 3.2-8	Fe^{3+} からの酸化鉄形成過程での Nd^{3+} 収着の Kd 値	37
表 3.2-9	Fe_2O_3 への Eu^{3+} 収着の Kd 値	37
表 3.2-10	$\text{FeO}(\text{OH})$ への Eu^{3+} 収着の Kd 値	37
表 3.2-11	Fe^{3+} からの酸化鉄形成過程での Eu^{3+} 収着の Kd 値	37
表 3.3-1	図 3.3-6 における地点 1 及び 2 の EDX による元素組成	44

図一覧

図 2.1-1	本業務の全体計画図	3
図 2.1-2	実施体制図	4
図 3.1-1	溶液試料調製フロー	8
図 3.1-2	照射後模擬デブリ試料表面 BEI	9
図 3.1-3	照射後模擬デブリ試料 EDX 元素マッピング	9
図 3.1-4	溶出試験前の試料外観	11
図 3.1-5	溶出試験後の試料外観	11
図 3.1-6	未照射試料における溶出試験前の表面 SEI、BEI 及び EDX 元素マッピング	12
図 3.1-7	未照射試料における溶出試験後の表面 SEI、BEI 及び EDX 元素マッピング	12
図 3.1-8	照射試料における溶出試験前の表面 SEI、BEI 及び EDX 元素マッピング	13
図 3.1-9	照射試料における溶出試験後の表面 SEI、BEI 及び EDX 元素マッピング	13
図 3.2-1	本検討で配位子として採用した N,N,N -トリメチルグリシン (bet ; 左) 及びその塩酸塩 (Hbet^+Cl^- ; 右)	15
図 3.2-2	単結晶 X 線回折により得られた $[\text{Zr}_6(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-bet})_8(\kappa\text{-bet})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{12+}$ の分子構造	16
図 3.2-3	単結晶 X 線回折により得られた $[\text{Zr}_6(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-bet})_8(\kappa\text{-bet})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{12+}$ の結晶構造	16
図 3.2-4	単結晶 X 線回折により得られた $[\text{Hf}_6(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-bet})_8(\kappa\text{-bet})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{12+}$ の分子構造	18
図 3.2-5	単結晶 X 線回折により得られた $[\text{Hf}_6(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-bet})_8(\kappa\text{-bet})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{12+}$ の結晶構造	18
図 3.2-6	(a) マイクロダム構造を持つマイクロ化学チップ、(b) UTEVA 樹脂を充填した マイクロ化学チップ、(c) ダム構造部写真	24
図 3.2-7	模擬デブリを内包したマイクロ流路の作製工程	24
図 3.2-8	(a) シリンジポンプ型マイクロ送液法、(b) 空圧制御型マイクロ送液法、 (c) 空圧制御型マイクロ送液法に用いる圧力コントローラー及びユニット	25
図 3.2-9	ウラン計測用マイクロ TLMS 計測ユニット	25
図 3.2-10	酸化鉄への元素収着実験の流れ	26
図 3.2-11	SEM 画像 (10,000 倍) ; (1) Fe_2O_3 、(2) $\text{FeO}(\text{OH})$ 、(3) $\text{Eu}(\text{OH})_3$ 沈殿	28
図 3.2-12	A. 酸化鉄への Eu 収着	28
図 3.2-13	B. 鉄酸化物の形成過程の元素取り込み	29
図 3.2-14	酸化鉄形成過程での Eu^{3+} 取り込み実験、pH 上昇に伴う溶液の変化の様子	29
図 3.2-15	SEM 画像 (10,000 倍) ; (1) Fe_2O_3 -1 mM Eu、(2) $\text{FeO}(\text{OH})$ -1 mM Eu、 (3) $\text{FeCl}_3 + \text{EuCl}_3$ -1 mM Eu	30
図 3.2-16	SEM-EDX 画像 (1,500 倍) ; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Eu}$ 1 mM $\times 1,500$	30
図 3.2-17	SEM-EDX 画像 (1,500 倍) ; $\text{FeO}(\text{OH}) + \text{Eu}$ 1 mM	31
図 3.2-18	SEM-EDX 画像 (1,500 倍) ; $\text{FeCl}_3 + \text{Eu}$ 0.1 mM	31
図 3.2-19	Eu^{3+} を収着させた Fe_2O_3 の粉末 XRD 測定結果	32
図 3.2-20	Eu^{3+} を収着させた Fe_2O_3 の粉末 XRD 測定結果 (拡大)	33
図 3.2-21	Eu^{3+} を収着させた $\text{FeO}(\text{OH})$ の粉末 XRD 測定結果	33

図 3.2-22	Eu ³⁺ を収着させた FeO(OH) の粉末 XRD 測定結果 (拡大)	34
図 3.2-23	酸化物沈殿形成時の Eu の取り込み時の XRD 測定結果	34
図 3.2-24	放射光 XAFS 実験結果 ; (1)Fe-K 吸収端、(2)Eu-K 吸収端	35
図 3.3-1	実験で用いた寒天培地上のフィルター、微生物、ペレットの幾何学的配置	42
図 3.3-2	未反応のペレット試料の SEM 像、及び元素マッピング	42
図 3.3-3	4 日後、8 日後及び 50 日後のコントロール試料の光学写真	43
図 3.3-4	50 日後のコントロール試料写真の白色部の SEM 像	43
図 3.3-5	(Zr, Ce)O ₂ 部の SEM 像及び Fe、O、Zr 及び Ce のマッピング	43
図 3.3-6	粒界に Fe が存在する部分の拡大 SEM 像及び元素マッピング	44
図 3.3-7	(Zr, Ce)O ₂ 部で Fe 粒子が存在している部分の SEM 像及び元素マッピング	44
図 3.3-8	30 μm よりも大きな Fe 粒子 SEM 像及び元素マッピング	45
図 3.3-9	STJ136 及び STJ192 と接触開始後 14 日のペレット試料の光学写真	45
図 3.3-10	STJ192 と接触開始後 50 日のペレット試料の光学写真	46
図 3.3-11	STJ192 と接触 50 日後の試料の (Zr, Ce)O ₂ 部の SEM 像及び元素マッピング	46
図 3.3-12	(Zr, Ce)O ₂ 部の Fe が球状で存在していたと考えられる部分の SEM 像	46
図 3.3-13	図 3.3-12 の拡大 SEM 像	47
図 3.3-14	STJ136 と接触したペレット試料の (Zr, Ce)O ₂ 部の SEM 像及び元素マッピング	47
図 3.3-15	Fe が主たる部分の SEM 像及び元素マッピング	48
図 3.3-16	STJ192 と接触したペレット試料にセットした上部フィルターの SEM 像、BEI 及び地点 1 の EDX スペクトル	48
図 3.3-17	上部フィルターの SEM 像及び同領域の EDX スペクトル	49
図 3.3-18	下部フィルターの SEM 像及び同領域の EDX スペクトル	49
図 3.3-19	STJ136 と接触したペレット試料にセットしたフィルターの SEM 像、BEI 及び地点 1 における EDX スペクトル	50
図 3.3-20	加速電圧を 30 keV として測定した STJ192 と接触した試料の SEM 像及び 元素マッピング	50
図 3.3-21	加速電圧を 30 keV として測定した STJ136 と接触した試料の SEM 像及び 元素マッピング	51
図 3.3-22	未反応ペレット試料の RBS スペクトル及び ERDA スペクトル	51
図 3.3-23	微生物と接触した試料の Fe が卓越した部分における RBS スペクトル及び ERDA スペクトル	51
図 3.3-24	微生物と接触した試料の上部フィルターから採取した沈殿物の SIMS による 分析結果	52
図 3.3-25	環境試料及び各種培地を用いた混合培養試験試料	55
図 3.3-26	培養液中の元素濃度の経時変化	56
図 3.3-27	地下水 培養 30 日目のセラミック相の SEM-EDX 像	57
図 3.3-28	鉄酸化細菌用培地 培養 30 日目の金属相の SEM-EDX 像	57
図 3.3-29	一般細菌用培地 培養 30 日目の金属相の SEM-EDX 像	58
図 3.3-30	培養前後における微生物叢の変化 (細菌・アーキア)	59
図 3.3-31	培養前後における微生物叢の変化 (菌類)	59
図 3.4-1	微生物と接触した模擬デブリペレット試料の低真空条件で測定した BEI 及び元素マッピング	62

図 3. 4-2	図 3. 4-1 に示す像全体の EDX スペクトル	62
図 3. 4-3	微生物と接触した模擬デブリペレット試料の微生物部分における BEI 及び 元素マッピング	63
図 3. 4-4	図 3. 4-3 に示す像全体の EDX スペクトル	63
図 3. 4-5	STJ192 を用いた試験において用いた上部フィルターの SEM 像及び点 1 及び 2 における EDX スペクトル	64
図 3. 4-6	微生物と接触した試料の上部フィルターから採取した沈殿物の SIMS による 面分析結果（図 3. 3-24）の Line A における Zr、P、Fe 及び Ce の分析結果 . .	64
図 3. 4-7	微生物と接触した試料の上部フィルターから採取した沈殿物の SIMS による 面分析結果（図 3. 3-24）の Line B における Zr、P、Fe 及び Ce の分析結果 . .	64
図 3. 4-8	MCCI 生成物を模擬した混合粉末試料表面の LA-ICP-MS で測定した一次元元素 マッピング	65

略語一覧

1F	: 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
16S rDNA	: 16S ribosomal DNA (16S リボソーム核酸)
BEI	: Backscattered Electron Image (反射電子像)
CLADS	: Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (廃炉環境国際共同研究センター)
D-SIMS	: Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry (動的二次イオン質量分析)
EDX	: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (エネルギー分散型 X 線分光器)
ERDA	: Elastic Recoil Detection Analysis (弾性反跳検出分析)
HMDS	: 1, 1, 1, 3, 3, 3-Hexamethyldisilazane
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma- Mass Spectroscopy (ICP 質量分析器)
ICP-OES	: Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectrometer (ICP 発光分光分析器)
JAEA	: Japan Atomic Energy Agency (国立研究開発法人日本原子力研究開発機構)
KMPR-1035	: 化学増幅型ネガレジスト (KMPR-1035、日本化薬株式会社製)
LA-ICP-MS	: Laser 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)
PDMS ゲル	: ポリジメチルシロキサン (Polydimethylsiloxane) ゲル溶液
RBS	: Rutherford Backscattering Spectroscopy (ラザフォード後方散乱分析)
sccm	: standard cubic centimeter minute (標準体積流量)
SEI	: Secondary Electron Image (二次電子像)
SEM	: Scanning Electron Microscopy (走査型電子顕微鏡)
SIMS	: Secondary Ion Mass Spectrometry (二次イオン質量分析)
SRIM	: Stopping and Range of Ions in Matter (材料中照射イオン透過解析コード)
SU-8 developer	: ネガレジスト現像液 (SU-8 developer、KAYAKU Advanced Materials、Inc. 製)
TLM	: Thermal Lens Microscopy (熱レンズ顕微分光法)
XAFS	: X-ray Absorption Fine Structure (X 線吸収微細構造)
XRD	: X-Ray Diffraction (X 線回折法)
ZAF 補正	: 特性 X 線の分光分析において、目的元素の定量に用いる補正法。 試料厚さによる原子番号効果、吸収効果、蛍光励起効果を補正する方 法。

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国立研究開発法人日本原子力研究開発機構（以下、「JAEA」と略記。）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、令和2年度は、調製されたコールド模擬燃料デブリ試料を用い、加速器施設において He イオンを模擬燃料デブリ試料に照射する試験を行った。照射試験前後の試料の表面状態を、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscopy：以下、「SEM」と略記。）等を用いて分析し、He イオン照射による組織や元素分布の変化を明らかにした。さらに、照射前後の模擬燃料デブリ試料の溶出試験を行い、照射の影響による模擬燃料デブリの溶出挙動の違いを明らかにした。

加速器施設における He イオン打ち込みにより、模擬燃料デブリに He イオンを照射した試料を得ることができた。さらに、SEM 等による分析によって表面を分析し、照射による違いがほとんどないことを明らかにした。さらに、試料の溶出試験により溶出した Fe イオンなどを測定した結果、照射による元素溶出への影響はほとんどない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価ウランを対象として4価イオンの錯形成試験を行い、それぞれの錯体の錯形成定数あるいは分配係数を求めた。

本検討開始にあたり、当初4価ウランを対象として研究を開始しようとしたところ、4価ウランが水溶液中で容易に空気酸化を受けるため直接4価ウランについての検討を行うことが困難であることが判明した。このため、同じく4価イオンであり類似した化学的挙動を示すジルコニウム4価（Zr(IV)）及びハフニウム4価（Hf(IV)）を用いて検討することとした。図2.1-1の「項目(3)生物的作用による劣化機構の解明」との関連を意識して、主要な生体関連物質であるアミノ酸を主骨格とする *N,N,N*-トリメチルグリシン（Hbet）を配位子として採用し、水溶液中における Zr(IV)、Hf(IV) と Hbet の錯形成試験を行った。対アニオンとなる過塩素酸イオン存在下で $[M_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(bet)_{12}(H_2O)_4]^{12+}$ （ $M = Zr, Hf$ ）なる組成を持つ4価金属イオンに特徴的な6核クラスター錯体の生成を確認した。Zr(IV)、Hf(IV)はいずれも閉殻構造を持つ無色の金属イオンであるため、その錯形成定数を求めるために紫外可視吸収滴定を用いることができない。4価イオンの化学的性質が類似することに基づき、ここでは既報の $[Np_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(RCOO)_{12}]$ （ $R = H, CH_3$ ）の安定度定数と各カルボン酸（ $RCOOH$ ： $R = H, CH_3$ ）の酸解離定数の相関関係から、今回検討した $[M(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(bet)_{12}(H_2O)_4]^{12+}$ （ $M = Zr, Hf$ ）の安定度定数の対数値を21.7～24.5であると見積もった。

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った。そのため、マイクロ流路試験において燃料デブリから溶出する6価ウランを検出するための検出法を確立した。

デブリ溶出液をマイクロ流路内へ導入する手法として、シリンジポンプ及び空圧引加による送液法を確立するとともに、マイクロ流路導入前の前処理として、マイクロダム構造内に6価ウラ

ン収着性能を有する樹脂を充填する手法を確立した。また、6 価ウランを検出するための手法として熱レンズ顕微分光法（Thermal Lens Microscopy：以下、「TLM」と略記。）を検討し、その検出条件を明らかにした。

鉄酸化物への収着挙動解明研究では、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（以下、「1F」と略記。）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収着挙動の明確化を図った。そのため、鉄酸化物への 3 価イオンの収着試験を行い、分配係数を求めた。さらに、放射光等での分析により、収着した 3 価イオンの化学状態を明らかにした。

令和元年度に選定した 2 種類の酸化鉄、すなわち Fe_2O_3 ならびに FeOOH について、3 価の La、Nd、Eu の収着試験を行い、分配比である Kd 値を導出した。併せて、 FeCl_3 を水に溶解させた状態で 3 価の La、Nd、Eu を添加し、pH を上げることで酸化鉄沈殿を発生させる過程での元素取り込み挙動を調査した。元素を収着させた酸化鉄については、粉末 X 線回折法（X-Ray Diffraction：以下、「XRD」と略記。）、廃炉環境国際共同研究センター（以下、「CLADS」と略記。）の施設内での走査電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光器（Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy：以下、「SEM-EDX」と略記。）、ならびに放射光 X 線吸収微細構造（X-ray Absorption Fine Structure：以下、「XAFS」と略記。）による分析を行った。元素収着による XRD ピークのシフト、SEM では粒子形状と元素相関係、放射光 XAFS では主要元素の価数決定など、収着あるいは収着した 3 価イオンの化学状態を明らかにした。

モデル微生物による劣化機構の解明研究では、模擬燃料デブリ試料を用いてモデル微生物による劣化試験を行った。具体的には、模擬燃料デブリ試料の溶解試験を微生物培養条件下で実施した。溶液中の溶出元素濃度とともに、試験後の模擬燃料デブリ試料の組織及び化学組成の変化を明らかにした。

模擬燃料デブリ試料のモデル微生物による劣化試験を寒天培地法により実施した。その結果、寒天培地溶液中の Zr などの濃度は検出限界以下であった。試験後の模擬燃料デブリ試料の組成及び化学組成を SEM 等により調べた結果、鉄酸化物様の沈殿物が確認された。さらに、二次イオン質量分析（Secondary Ion Mass Spectrometry：以下、「SIMS」と略記。）により、非常に低濃度ではあるものの Zr と Ce が検出されたことから、一部の元素が溶出し沈殿することを明らかにした。

1F 生息微生物による劣化機構の解明のため、1F 周辺または近傍に生育している微生物群を用い、模擬燃料デブリ試料の溶解試験を微生物培養条件下で実施した。溶液中の溶出元素濃度とともに、試験後の模擬デブリ試料の組織及び化学組成の変化を明らかにした。

1F 周辺において採取した微生物群を用いて模擬燃料デブリ試料の劣化・溶解試験を環境水、鉄酸化細菌用培地、一般細菌用培地を用いて実施した結果、溶液中に微量の Fe を検出した。模擬燃料デブリ試料表面の SEM 観察により、ZrCe 酸化物相では培養の前後で大きな変質は認められなかった。一方、Fe 金属相が露出している部分では様々な形の鉄酸化物が生成し、金属相以外の部分も含め、広範囲にわたって酸化物被膜に覆われている様子が観察された。特に、鉄酸化細菌用培地では特徴的な針状の酸化鉄が観察され、それらは微量の有機成分を含んでいた。これらの結果から、微生物群による模擬デブリ試料の劣化は Fe 金属相の溶解・再沈殿を中心に進むことが明らかとなった。

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。具体的には、燃料デブリ試料及び含有元素を電子顕微鏡、レーザーアブレーション ICP 質量分析器（Laser Ablation-Inductively

Coupled Plasma- Mass Spectroscopy：以下、「LA-ICP-MS」と略記。）及びSIMSにより表面組成を分析し、分析手法の妥当性を確認した。

その結果、SEM 及び SIMS により、微生物により劣化した模擬燃料デブリ試料を観察し、SEM による分析から数 μm スケールの Fe を含んだ酸化物の生成を、SIMS による分析から非常に微量ではあるものの Zr 及び Ce の溶解を検出できた。一方、LA-ICP-MS ではコンクリート成分である Si の検出が困難であった。このことから、微生物により劣化した模擬燃料デブリ試料の同定においても SEM 及び SIMS が分析手法として妥当であることを明らかにした。

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。また、研究実施計画を推進するための打ち合わせや会議等を開催した。

関係者による研究推進会議を令和 2 年 8 月 25 日、8 月 31 日、12 月 10 日に開催した。本プロジェクトに関連して微生物関連の研究者によるワークショップを令和 2 年 11 月 25 日に開催した。人材育成の成果としては、特別研究生（以下、「特研生」と略記。）が 1 名滞在し、SEM による分析手法を習得するとともに、国立大学法人東京工業大学（以下、「東工大」と略記。）の担当研究室から 1 名が CLADS の職員として採用され、福島県で活動した。さらに、東工大への海外訪問学生として受け入れた博士課程学生が CLADS 職員採用試験を受験し、令和 3 年度から職員として活動することとなった。このように、連携ラボの活動によりキャリアパスの形成やネットワークの構築が順調に進んだ。

これらの結果、令和 3 年度から進める試験に向けた準備が整った。

1. はじめに

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年以上の経過後となる。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10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、東京電力ホールディングス株式会社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 α 壊変に伴う α 線及び反跳による劣化（鈹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。芹澤等の研究[1-1]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、鈹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、及び限られた鈹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クロクラック生成の関係はほとんど分かっていない。

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はなく、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、 α 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。

したがって、燃料デブリの放射線損傷と他の要因（本研究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、富岡町の国際共同研究棟等にJAEA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2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、調製されたコールド模擬燃料デブリ試料を用い、加速器施設においてHeイオンを模擬燃料デブリ試料に照射する試験を行った。照射試験前後の試料の表面状態を、SEM等を用いて分析し、Heイオン照射による組織や元素分布の変化を明らかにした。さらに、照射前後の模擬燃料デブリ試料の溶出試験を行い、照射の影響による模擬燃料デブリの溶出挙動の違いを明らかにした。

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価ウランを

対象として 4 価イオンの錯形成試験を行い、それぞれの錯体の錯形成定数あるいは分配係数を求めた。

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った。そのため、マイクロ流路試験において燃料デブリから溶出する 6 価ウランを検出するための検出法を確立した。

鉄酸化物への収着挙動解明では、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収着挙動の明確化を図った。そのため、鉄酸化物への 3 価イオンの収着試験を行い、分配係数を求めた。さらに、放射光等での分析により収着した 3 価イオンの化学状態を明らかにした。

モデル微生物による劣化機構の解明研究では、模擬燃料デブリ試料を用いてモデル微生物による劣化試験を行った。具体的には、模擬燃料デブリ試料の溶解試験を微生物培養条件下で実施した。溶液中の溶出元素濃度とともに、試験後の模擬燃料デブリ試料の組織及び化学組成の変化を明らかにした。

1F 生息微生物による劣化機構の解明のため、1F 周辺または近傍に生育している微生物群を用い、模擬燃料デブリ試料の溶解試験を微生物培養条件下で実施した。溶液中の溶出元素濃度とともに、試験後の模擬デブリ試料の組織及び化学組成の変化を明らかにした。

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模擬燃料デブリ試料及びその含有元素の物理状態、化学状態の同定を目指した。具体的には、燃料デブリ試料及び含有元素を SEM、LA-ICP-MS 及び SIMS により表面組成分析し、分析手法の妥当性を確認した。

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。また、研究実施計画を推進するための打ち合わせや会議等を開催した。

関係者による研究推進会議を開催するとともに、本プロジェクトに関連して微生物関連の研究者によるワークショップを開催した。人材育成の成果としては、クロスアポイントメント教員を 1 名配置し、JAEA に滞在した 1 名の特研究生及び博士研究員の指導にあたり、特研究生については SEM による分析手法を習得し、博士研究員については研究成果をまとめ、論文を投稿した。さらに、東工大の担当研究室から 1 名が CLADS の職員として採用され、福島で活動した。

参考文献

- [1-1] 芹澤弘幸他, 酸化物燃料中の He ガス挙動に関する研究 1 ; 析出したヘリウムによる組織化, JAEA-Research 2011-025, 2011, 32p.

2. 業務計画

2.1 全体計画

2.1.1 本業務の全体計画図

本業務の全体計画図を図 2.1-1 に示す。

項目	年度	令和元年度	令和2年度	令和3年度	令和4年度
(1) 放射線作用による劣化機構の解明 (JAEA)		試験法の確立	α 損傷効果解明試験	γ 線—微生物による劣化試験	α と反跳損傷効果解明試験
(2) 化学的作用による劣化機構の解明		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
① 錯形成による劣化機構の解明		マイクロ流路試験の準備	6価ウラン検出法の確立	マイクロ粒子溶解液マイクロ流路試験法の確立	照射粒子解析試験
② マイクロ流路法による劣化機構の解明		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 鉄酸化物への吸着挙動解明		微生物試験準備	単一効果解明試験	He照射試料及びZr含有模擬試料の劣化試験	反跳との複合効果解明試験
(3) 生物的作用による劣化機構の解明		微生物採取・特定	単一効果解明試験	ウラン含有模擬体のモデル微生物による劣化試験	反跳との複合効果解明試験
① モデル微生物による劣化機構の解明		分析準備	単一効果試験試料の分析	試験試料の分析	試験試料の分析
② 1F生息微生物による劣化機構の解明 (JAEA)					
(4) 燃料デブリ及び含有成分元素の物理化学状態の解明 (JAEA)					
(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	委員会の開催・調査・成果公表
		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

2.1.2 実施体制図

本業務の実施体制図を図 2.1-2 に示す。

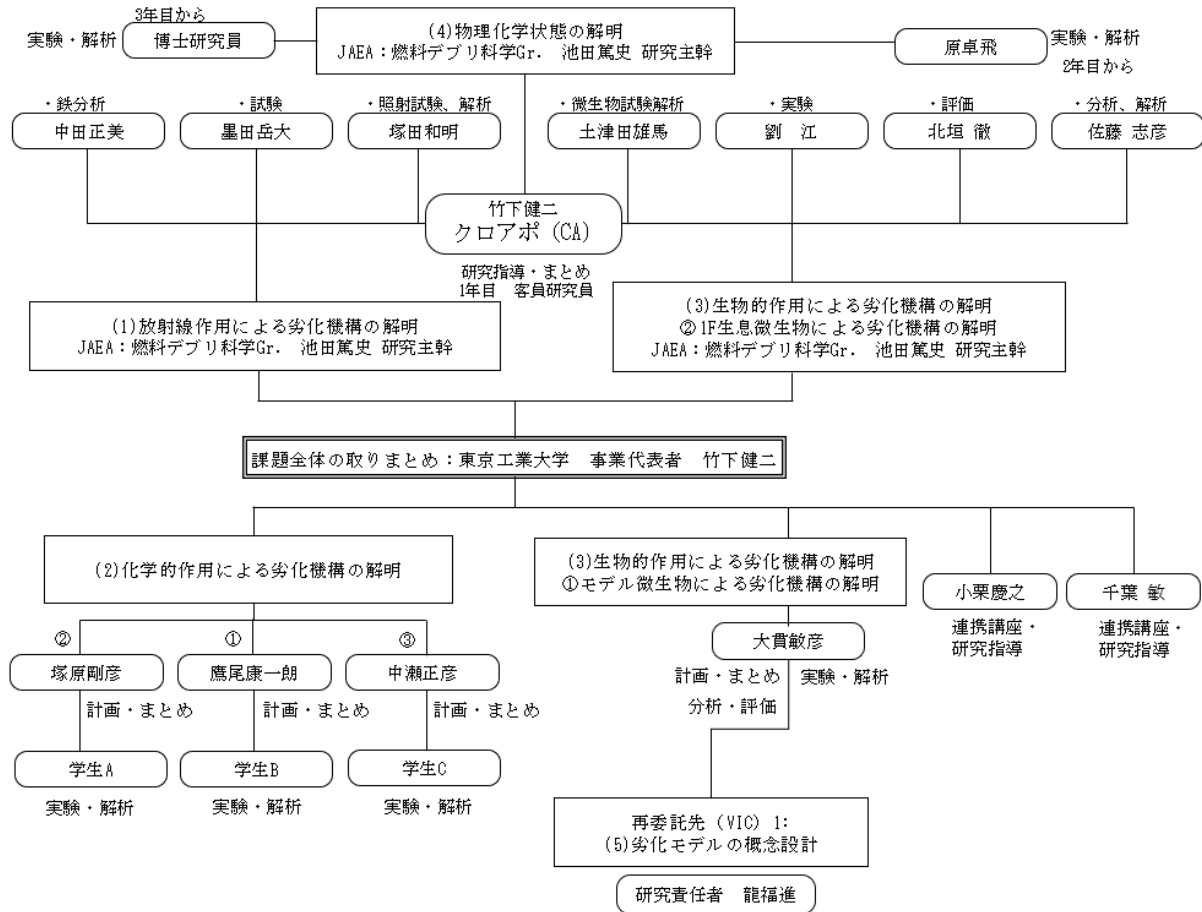


図 2.1-2 実施体制図

2.2 令和2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、富岡町の国際共同研究棟等に JAEA 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2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（連携先：JAEA）

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2年度は、調製されたコールド模擬燃料デブリ試料を用い、加速器施設において He イオンを模擬燃料デブリ試料に照射する試験を行う。照射試験前後の試料の表面状態を、電子顕微鏡等を用いて分析し、He イオン照射による組織や元素分布の変化を明らかにする。さらに、照射前後の模擬燃料デブリ試料の溶出試験を行い、照射の影響による模擬燃料デブリの溶出挙動の違いを明らかにする。

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 価ウランを対象として 4 価イオンの錯形成試験を行い、それぞれの錯体の錯形成定数あるいは分配係数を求める。

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おいて燃料デブリから溶出する 6 価ウランを検出するための検出法を確立する。

③ 鉄酸化物への収着挙動解明

1F 炉内環境等を考慮し、燃料デブリ上の炉内構造物堆積物への元素の収着挙動の明確化を図る。そのため、鉄酸化物への 3 価イオンの収着試験を行い、分配係数を求める。さらに、放射光等での分析により収着した 3 価イオンの化学状態を明らかにする。

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

模擬燃料デブリ試料を用いてモデル微生物による劣化試験を行う。具体的には、模擬燃料デブリ試料の溶解試験を微生物培養条件下で実施する。溶液中の溶出元素濃度とともに、試験後の模擬燃料デブリ試料の組織及び化学組成の変化を明らかにする。

② 1F 生息微生物による劣化機構の解明（連携先：JAEA）

1F 生息微生物による劣化機構の解明では、1F 周辺または近傍に生育している微生物群を用い、模擬燃料デブリ試料の溶解試験を微生物培養条件下で実施する。溶液中の溶出元素濃度とともに、試験後の模擬デブリ試料の組織及び化学組成の変化を明らかにする。

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：JAEA）

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SEM、LA-ICP-MS及びSIMSにより表面組成を分析し、分析手法の妥当性を確認する。

3. 令和2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：JAEA）

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。そのため、調製されたコールド模擬燃料デブリ試料を用い、加速器施設において He イオンを模擬燃料デブリ試料に照射する試験を行う。照射試験前後の試料の表面状態を、電子顕微鏡等を用いて分析し、He イオン照射による組織や元素分布の変化を明らかにする。さらに、照射前後の模擬燃料デブリ試料の溶出試験を行い、照射の影響による模擬燃料デブリの溶出挙動の違いを明らかにする。

② 試験方法

試料作製

本研究用の模擬デブリ試料の作製にはジルコニア粉末 (ZrO_2 、NewMet、99.8 %)、セリア粉末 (CeO_2 、株式会社ミツワ化学、99.9 %)、純鉄粉末 (Fe、株式会社高純度化学研究所、99.9 %) を出発原料として用いた。

CeO_2 は高温では還元され、 Ce_2O_3 となることが考えられるため、はじめに CeO_2 と ZrO_2 を混合、焼結することで $(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_2$ 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、 $(\text{ZrO}_2, \text{CeO}_2)$ 混合粉末試料を作製した。混合粉末試料をダイス ($\phi 10 \text{ mm}$) 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 $1,500^\circ\text{C}$ で 12 時間保持することで焼結した。

焼結が完了後、再度窒化ケイ素乳鉢によりペレットを粉砕し、40 wt.% の純鉄粉末試料を加え、 $((\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_2, \text{Fe})$ 混合粉末試料を作製した。作製した混合粉末試料をダイス ($\phi 10 \text{ mm}$) 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 $5 \times 5 \times 2 \text{ mm}$) 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 ~ #2,000) を用いて機械研磨を施し、試験用・分析用試料とした。一部試料は加速器施設において He イオンを照射し、照射済み模擬デブリ試料とした。

He イオン照射は、JAEA のタンデム加速器で行った。照射条件は、He イオンのエネルギーが 5 MeV、単位面積あたりの積算照射 He イオン粒子数が $1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ であり、室温で照射した。

溶出試験

作製した未照射及び照射後模擬デブリ試料をそれぞれ PFA (パーフルオロアルコキシフッ素樹脂：四フッ化エチレンとパーフルオロアルコキシエチレンとの共重合体) 製容器に設置後イオン交換水を 20 mL 加え、室温で 2 週間静置した。実験後溶出試験に供した水溶液は ICP-OES 及び ICP-MS で元素分析した。

試料表面分析

試料表面の観察には SEM を、表面元素分析にはエネルギー分散型 X 線分光器 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : 以下、「EDX」と略記。) を用いた。

溶液元素分析

溶出試験に供した水溶液の元素分析には ICP-OES 及び ICP-MS を用いた。溶液試料調製フローを図 3.1-1 に示す。溶出試験後の水溶液から 3 mL 溶液を分取後、8,000 rpm で遠心分離し、上澄み液を所定量採取後 10 mL に希釈した。溶液中 Fe 濃度の分析には ICP-OES を、Ce 及び Zr 濃度の分析には ICP-MS を用いた。

さらに、1F における燃料デブリの放射線損傷の可能性について検討した。

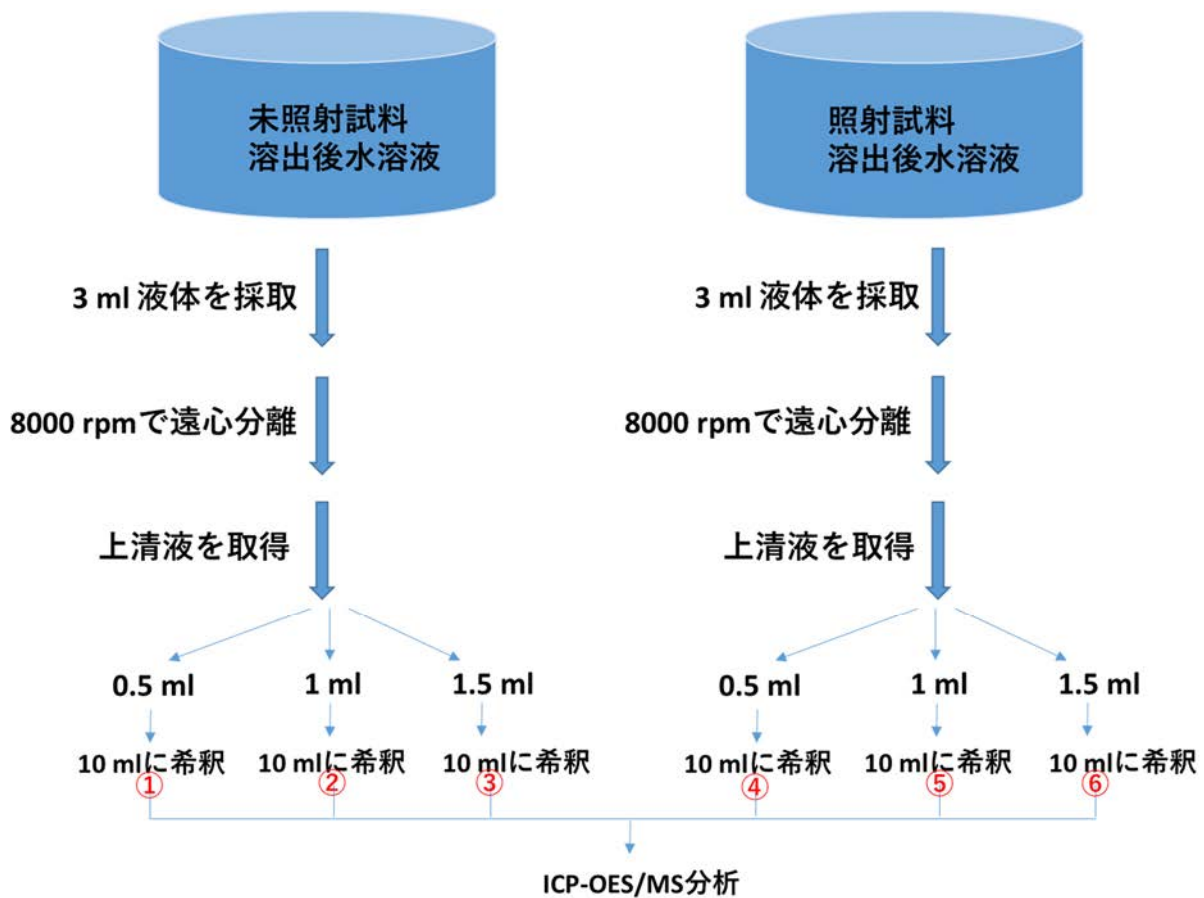


図 3.1-1 溶液試料調製フロー

③ 結果及び考察

He イオンの照射影響

図 3.1-2 に照射後試料における反射電子像 (Backscattered Electron Image : 以下、「BEI」と略記。) を、図 3.1-3 に EDX 元素マッピングを示す。令和元年度に示した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組織を呈しており、照射による組織変化がないことが分かった。

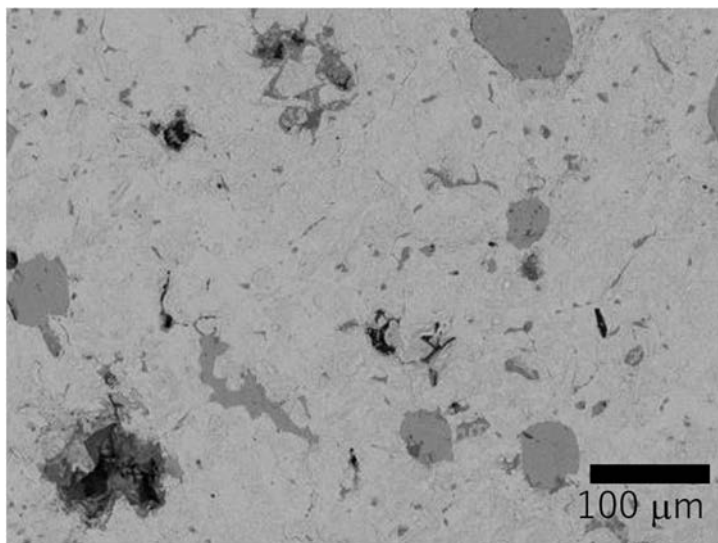


図 3.1-2 照射後模擬デブリ試料表面 BEI

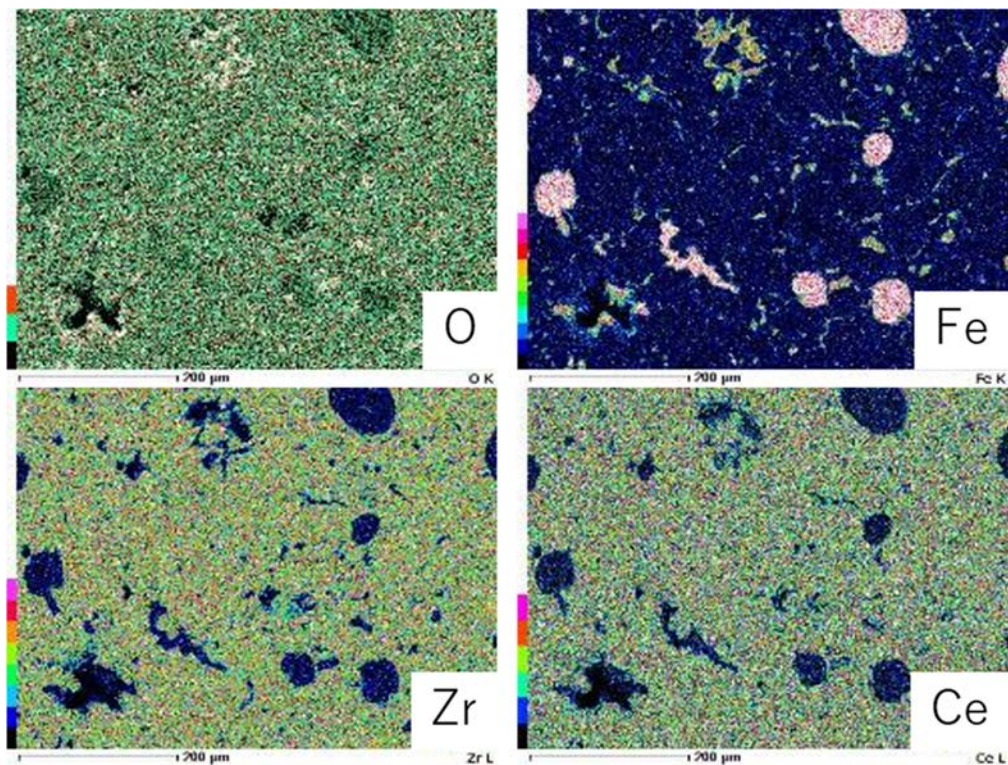


図 3.1-3 照射後模擬デブリ試料 EDX 元素マッピング

溶出挙動

図 3.1-4 及び図 3.1-5 に溶出試験前後の試料外観を示す。未照射試料、照射後試料ともに水による試料の酸化が認められた。図 3.1-6 及び図 3.1-7 に未照射試料における溶出試験前後の表面二次電子像 (Secondary Electron Image: 以下、「SEI」と略記。)、BEI 及び EDX 元素マッピングをそれぞれ示す。また、図 3.1-8 及び図 3.1-9 に照射試料における溶出試験前後の表面 SEI、BEI 及び EDX 元素マッピングをそれぞれ示す。未照射試料、照射後試料ともに溶出試験時の水との反応による表面の酸化が認められた一方で、Ce 及び Zr を含む二次鉱物は検知できなかったことから照射による影響は確認できなかった。表 3.1-1 に溶出試験後の水溶液中 Fe、Ce 及び Zr 濃度を示す。ただし各濃度は希釈前の溶液濃度に換算した。

次に、1F における燃料デブリの放射線損傷の可能性について検討した。

燃料デブリは燃料が溶融して固化したものである。固化する過程で、元素の溶融温度などの要因により分離する。放射線損傷としては、核分裂反応あるいは中性子捕獲により生成する比較的半減期の短い α 壊変核種が問題となることから、 ^{239}Pu をモデル核種として評価した。 ^{239}Pu の半減期は 24,000 年であることから、壊変係数 (λ) は $2.9 \times 10^{-5} \text{ y}^{-1}$ であり、1 mg の燃料デブリ中の Pu の濃集率を P %とした場合、1 年間に生成する α 壊変数 (N) は

$$N = \lambda P \frac{0.001 \times 6.02 \times 10^{23}}{239}$$

と表すことができる。Pu の濃集率(P)を 5 %及び 50 %とした場合、 1×10^{15} 個の α 粒子が生成するためには、それぞれ 275 年及び 27.5 年を要する結果となる。 ^{239}Pu よりも半減期の短い α 壊変核種も存在するものの、元素数は少なくなる。

最近では、燃料デブリの生成試験や 1F において直接デブリ試料を採取するなど、燃料デブリ中の元素の分布も明らかになってきている。それらの結果では、Pu は U とともに存在することから、 ^{239}Pu などが単独で 50 %以上濃集している可能性は低いことが分かってきた。これらの結果から、放射線による結晶レベルでの損傷が燃料デブリの劣化に影響することを明らかにすることは、学術的には価値が高いと考えられるが、1F における燃料取り出し期間において放射線損傷の影響が顕著に現れる可能性は低いと考えられる。

これらのことから、令和 3 年度は照射試料の微生物による劣化試験を行うものの、反跳効果の影響などの試験は行わず、本研究で得られた ZrO_2 の微生物溶解などの新しい知見に関する研究に注力していくこととする。

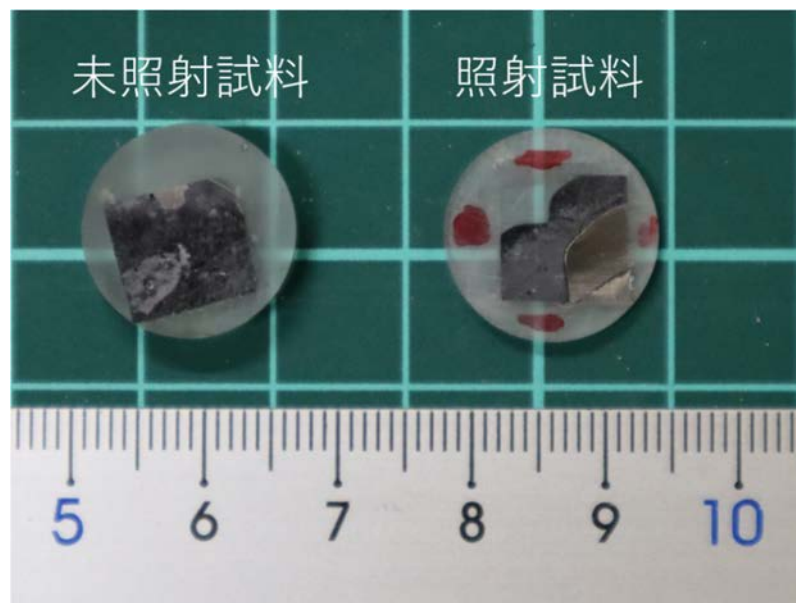


図 3.1-4 溶出試験前の試料外観

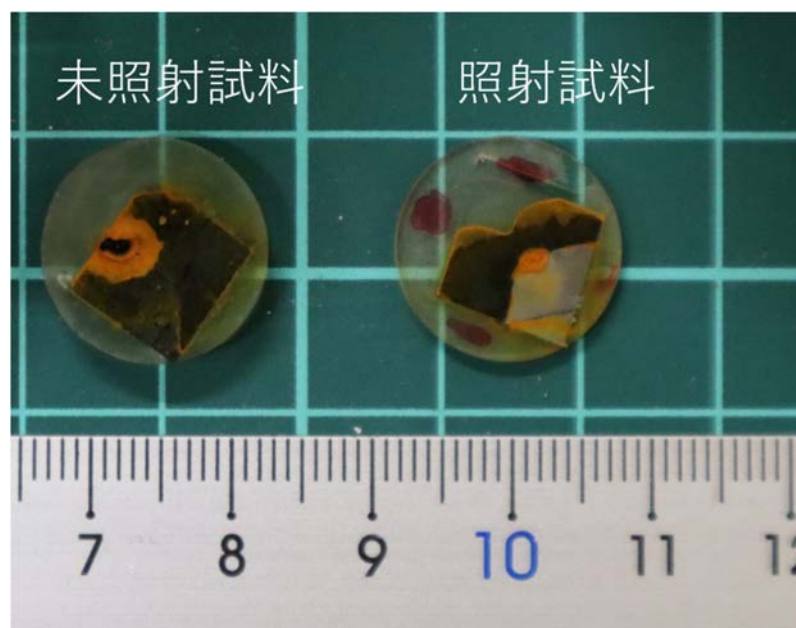


図 3.1-5 溶出試験後の試料外観

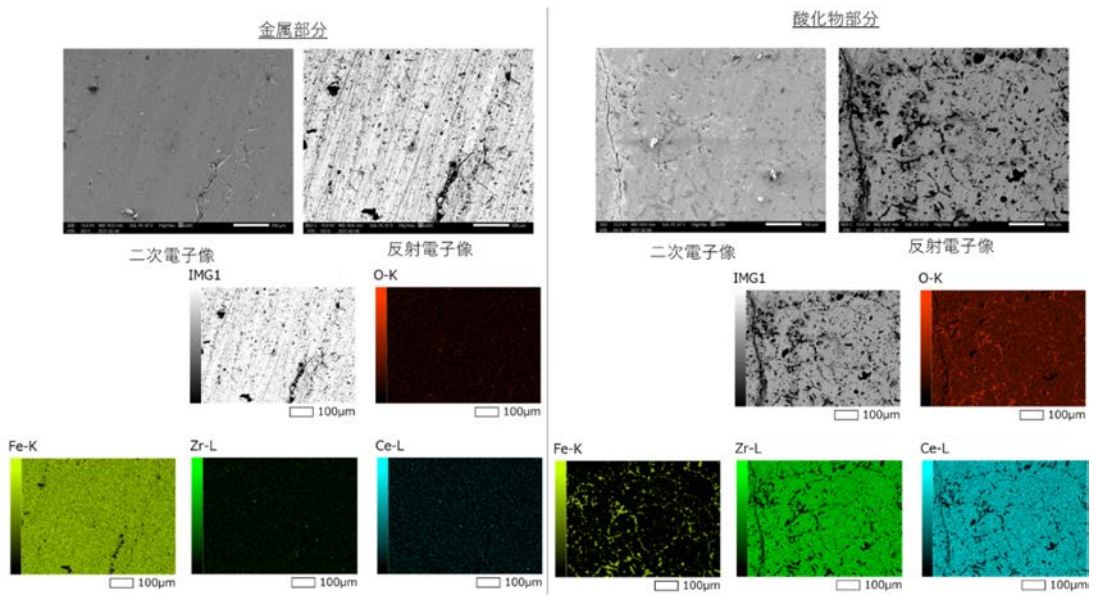


図 3.1-6 未照射試料における溶出試験前の表面 SEI、BEI 及び EDX 元素マッピング

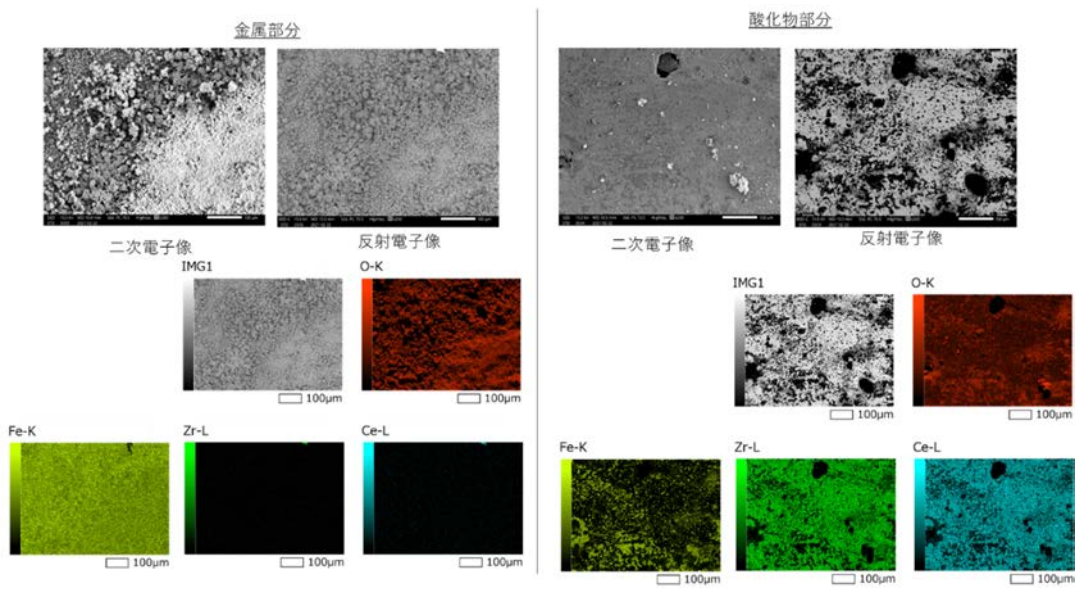


図 3.1-7 未照射試料における溶出試験後の表面 SEI、BEI 及び EDX 元素マッピング

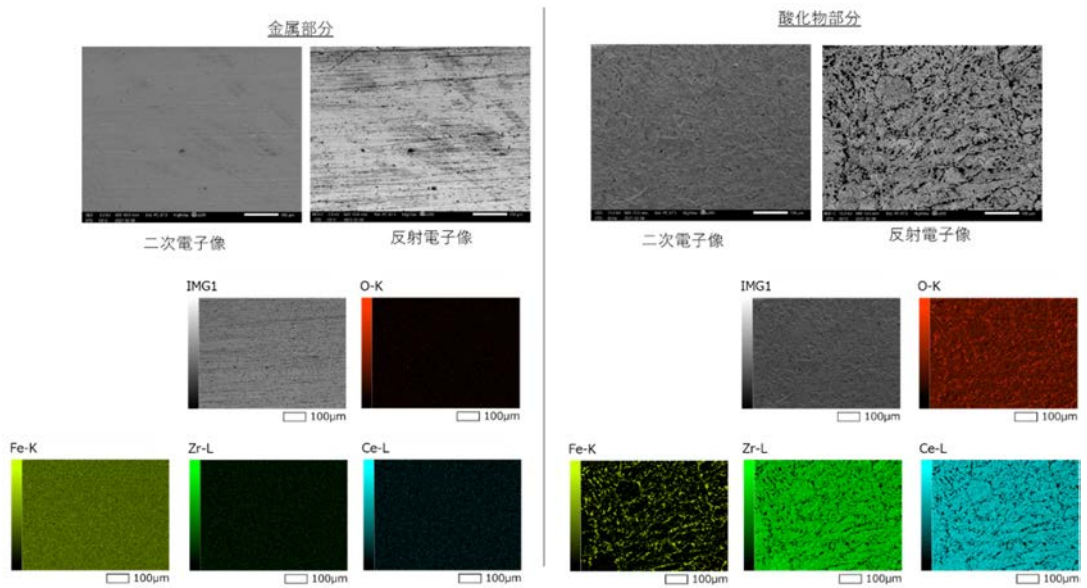


図 3.1-8 照射試料における溶出試験前の表面 SEI、BEI 及び EDX 元素マッピング

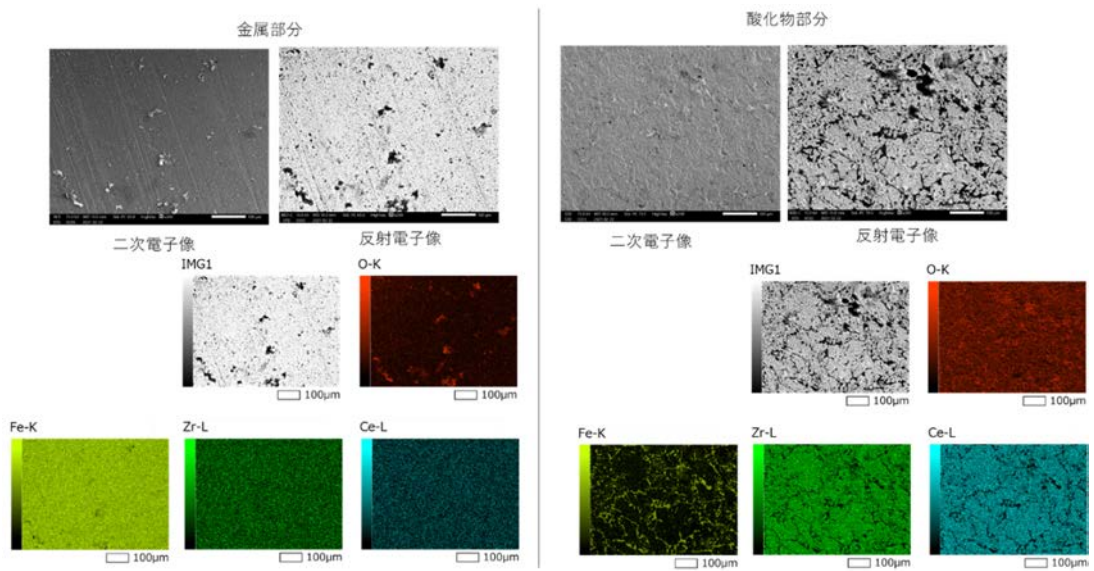


図 3.1-9 照射試料における溶出試験後の表面 SEI、BEI 及び EDX 元素マッピング

表 3.1-1 溶出試験後の水溶液中元素濃度

元素濃度	未照射試料溶出液				照射試料溶出液			
	①	②	③	平均値	④	⑤	⑥	平均値
Fe (ppm)	0.20	0.47	0.57	0.41	0.16	0.84	0.063	0.35
Ce (ppb)	1.4	1.1	0.90	1.1	11	10	10	10
Zr (ppb)	1.0	0.56	0.29	0.62	5.3	2.2	0.94	2.8

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。そのため、調製されたコールド模擬燃料デブリ試料を用い、加速器施設においてHeイオンを模擬燃料デブリ試料に照射する試験を行った。照射試験前後の試料の表面状態を、SEM等を用いて分析し、Heイオン照射による組織や元素分布の変化を明らかにした。さらに、照射前後の模擬燃料デブリ試料の溶出試験を行い、照射の影響による模擬燃料デブリの溶出挙動の違いを明らかにした。

その結果、加速器施設におけるHeイオン打ち込みにより、模擬燃料デブリにHeイオンを照射した試料を得ることができた。さらに、SEM等による分析によって表面を分析し、照射による違いがほとんどないことを明らかにした。さらに、試料の溶出試験により溶出したFeイオンなどを測定した結果、照射による元素溶出への影響はほとんどないことを明らかにした。また、1Fにおける燃料デブリの放射線損傷の可能性について検討した結果、²³⁹Puを仮定した場合、微小領域に50 %以上の濃集が起こる場合に数年で影響を及ぼすことが分かり、放射線損傷が顕著となる可能性が低いことが分かった。

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った。そのため、4 価ウランを対象として 4 価イオンの錯形成試験を行い、それぞれの錯体の錯形成定数あるいは分配係数を求める。

② 4 価イオン錯形成試験及び結果

本検討開始にあたり、4 価ウランを対象として研究を開始しようとしたところ、4 価ウランは水溶液中で空気酸化を受けて 6 価ウラン（ウラニルイオン、 UO_2^{2+} ）という化学形に容易に変わるということが判明した。ヒドラジン等の還元保持剤の添加により 4 価ウランの安定化自体は可能であるものの、また別の課題として溶液を強酸性に保持しないと加水分解により酸化物として沈殿を生成する傾向が非常に強いことも明らかとなった。強酸性条件では今度は錯形成反応の進行が阻害される。このため、本検討では、水溶液中で安定に存在し、かつ 4 価ウランと類似した化学的挙動を示す 4 価イオンである Zr(IV)及び Hf(IV)を用いて検討することとした。また、「3.3 生物的作用による劣化機構の解明」との関連を意識して、日本の地下水中に含まれる腐植物質がアミノ基、カルボキシル基を有することから、アミノ酸を主骨格とする *N,N,N*-トリメチルグリシン（bet；図 3.2-1）を

配位子としてここでは採用し、水溶液中における Zr(IV)、Hf(IV) と Hbet⁺/bet の錯形成試験を行った。

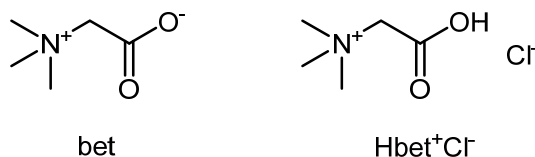


図 3.2-1 本検討で配位子として採用した *N,N,N*-トリメチルグリシン (bet ; 左) 及びその塩酸塩 (Hbet⁺Cl⁻ ; 右)

GC バイアルに塩化酸化ジルコニウム(IV) 8 水和物を溶解した 0.2 M Zr(IV) 水溶液 100 μ L 及び 2 M に調製した *N,N,N*-トリメチルグリシン塩酸塩 (HbetCl) 水溶液 100 μ L を加え、その後飽和過塩素酸水溶液 50 μ L をさらに加えてよく混合した。この反応溶液を自然蒸発により濃縮したところ、無色ブロック状結晶の析出を確認した。この結晶について、単結晶 X 線回折による構造解析を行ったところ、図 3.2-2 に示した通り、得られた結晶中での $[\text{Zr}_6(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-bet})_8(\kappa\text{-bet})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{12+}$ の生成を確認した。この錯体は Zr⁴⁺ を 6 個が bet のカルボキシル基によって *syn-syn* 架橋 ($\mu\text{-bet}$) された八面体形の 6 核クラスター錯体であり、一見非常に複雑な構造ではあるものの 4 価イオンに共通かつ特徴的に見られる錯体構造である。Zr2 $\cdots$ Zr3 間には $\mu\text{-bet}$ による架橋は見られないが、その代わりに水分子 2 個が Zr2 へ、単座配位の bet 配位子 ($\kappa\text{-bet}$) 2 個が Zr3 へそれぞれ結合している。また、この 6 核クラスター錯体の八面体各面を形成する 3 個の Zr⁴⁺ は 3 座架橋 OH⁻ ($\mu_3\text{-OH}$) もしくは O²⁻ ($\mu_3\text{-O}^{2-}$) によって架橋されている。この $\mu_3\text{-OH}$ 及び $\mu_3\text{-O}^{2-}$ は Zr⁴⁺ の加水分解反応に由来するものであり、やはり金属イオン上における電荷密度の非常に高い Zr⁴⁺ をはじめとする 4 価イオンに特有の挙動である。これらの錯形成相互作用の結果、この 6 核クラスター錯体に含まれる各 Zr⁴⁺ イオンはいずれも都合 8 個の酸素原子からの配位を受けており、square antiprism 型の配位構造が形成されている。 $\mu\text{-bet}$ 、 $\kappa\text{-bet}$ いずれも末端にトリメチルアンモニウム基 ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$) を有するが、こちらについては結晶構造中で特異的な相互作用を示すものではないようである。図 3.2-1 に示す通り、bet 配位子は分子内でプラスとマイナスの電荷が分離し、かつ共存する双性イオンであり、配位子全体としての電荷は ± 0 である。したがって、ここで得られた Zr(IV) 6 核クラスター錯体は都合 12+ もの大きな正電荷を有する。この電荷を補償するための過塩素酸イオン (ClO₄⁻) が、得られた化合物中に取り込まれていることが図 3.2-3 に示す結晶構造から分かる。

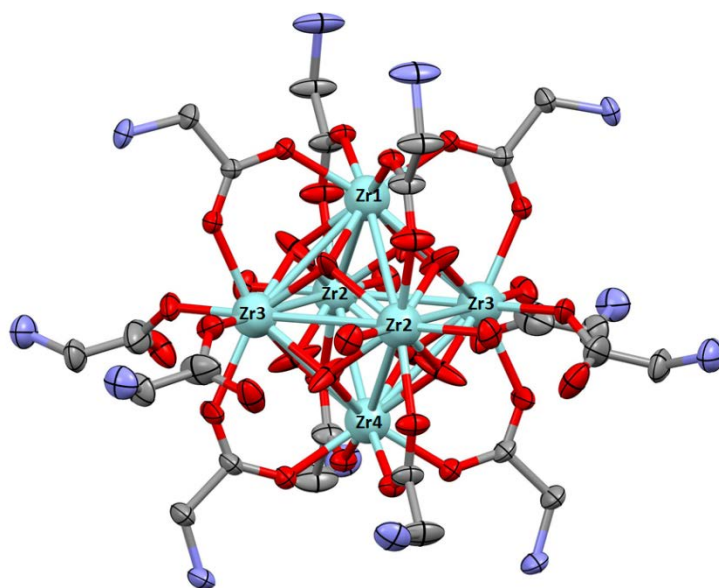


図 3.2-2 単結晶 X 線回折により得られた $[\text{Zr}_6(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-bet})_8(\kappa\text{-bet})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{12+}$ の分子構造

(水色 : Zr、赤 : O、紫 : N、灰色 : C、末端 N 上のメチル基は省略、 $\text{C}_{60}\text{H}_{168}\text{Cl}_{16}\text{N}_{12}\text{O}_{110}\text{Zr}_6$ 、 M_w 3932.58、orthorhombic、 $Pmnm$ (#59)、 $0.15 \times 0.17 \times 0.23 \text{ mm}^3$ 、 $a = 23.2059(6) \text{ \AA}$ 、 $b = 16.4064(4) \text{ \AA}$ 、 $c = 18.7752(5) \text{ \AA}$ 、 $V = 7148.2(3) \text{ \AA}^3$ 、 $Z = 2$ 、 $T = 93 \text{ K}$ 、 $R = 0.0546$ ($I > 2\sigma$)、 $wR = 0.1669$ (all)、 $GOF = 1.032$)

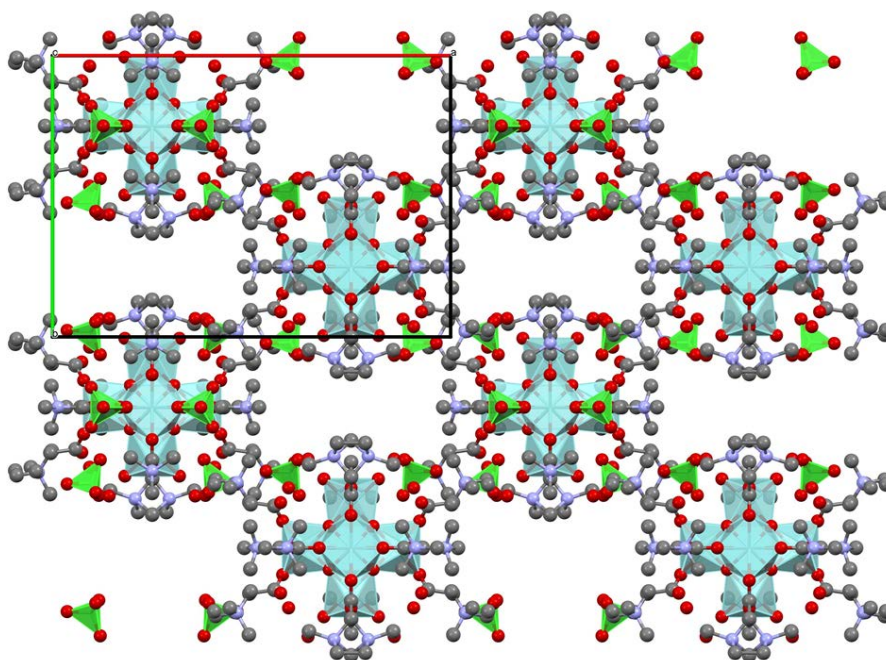


図 3.2-3 単結晶 X 線回折により得られた $[\text{Zr}_6(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-bet})_8(\kappa\text{-bet})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{12+}$ の結晶構造

(水色 : Zr、赤 : O、紫 : N、灰色 : C、緑色 : Cl)

Hf(IV)についても同様の手順に従って錯形成試験を行った。GCバイアル（ガスクロマトグラフィー用バイアル）にトリフルオロメタンスルホン酸ハフニウム(IV)を溶解した 0.2 M Hf(IV)水溶液 100 μ L 及び 2 M に調製した *N,N,N*-トリメチルグリシン塩酸塩 (HbetCl) 水溶液 100 μ L を加え、その後飽和過塩素酸水溶液 50 μ L をさらに加えてよく混合した。この反応溶液を自然蒸発により濃縮したところ、無色ブロック状結晶の析出を確認した。この結晶について、単結晶 X 線回折による構造解析を行ったところ、図 3.2-4 に示した通り、得られた結晶中での $[\text{Hf}_6(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-bet})_8(\kappa\text{-bet})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{12+}$ の生成を確認した。この錯体は Hf^{4+} 6 個が bet のカルボキシル基によって *syn-syn* 架橋 ($\mu\text{-bet}$) された八面体形の 6 核クラスター錯体であり、一見非常に複雑な構造ではあるものの上述の Zr^{4+} 同様 4 価イオンに共通かつ特徴的に見られる錯体構造を示す。Hf2 $\cdots$ Hf3 間には $\mu\text{-bet}$ による架橋は見られないが、その代わりに水分子 2 個が Hf2 へ、単座配位の bet 配位子 ($\kappa\text{-bet}$) 2 個が Hf3 へそれぞれ結合している。また、この 6 核クラスター錯体八面体の各面を形成する 3 個の Hf^{4+} は 3 座架橋 OH^- ($\mu_3\text{-OH}^-$) もしくは O^{2-} ($\mu_3\text{-O}^{2-}$) によって架橋されている。この $\mu_3\text{-OH}^-$ 及び $\mu_3\text{-O}^{2-}$ は Hf^{4+} の加水分解反応に由来するものであり、先の Zr^{4+} やここでの Hf^{4+} を含め、4 価イオンに特有の性質である。これらの錯形成相互作用の結果、この 6 核クラスター錯体に含まれる各 Hf^{4+} イオンはいずれも都合 8 個の酸素原子からの配位を受けており、square antiprism 型の配位構造が形成されている。 $\mu\text{-bet}$ 、 $\kappa\text{-bet}$ いずれも末端にトリメチルアンモニウム基 ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$) を有するが、こちらについては結晶構造中で特異的な相互作用を示すものではないようである。図 3.2-1 に示す通り、bet 配位子は分子内でプラスとマイナスの電荷が分離し、かつ共存する双性イオンであり、配位子全体としての電荷は ± 0 である。したがって、この Hf(IV) 6 核クラスター錯体は全体で 12^+ もの大きな正電荷を有する。この電荷を補償するための過塩素酸イオン (ClO_4^-) が、得られた化合物中に取り込まれていることが図 3.2-5 に示す結晶構造から分かる。

各 $[\text{M}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\mu\text{-bet})_8(\kappa\text{-bet})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{12+}$ (M = Zr, Hf) 錯体の特徴的な構造パラメータを表 3.2-1 に示す。

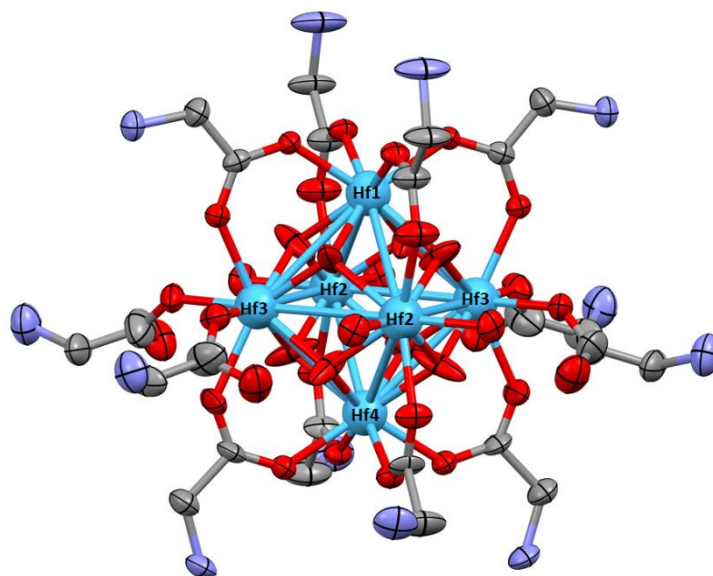


図 3.2-4 単結晶 X 線回折により得られた $[\text{Hf}_6(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-bet})_8(\kappa\text{-bet})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{12+}$ の分子構造

(青 : Hf、赤 : O、紫 : N、灰色 : C、末端 N 上のメチル基は省略、 $\text{C}_{60}\text{H}_{157}\text{Cl}_{13}\text{Hf}_6\text{N}_{12}\text{O}_{94}$ 、 M_w 4456.20、orthorhombic、 $Pmmn$ (#59)、 $0.11 \times 0.13 \times 0.20 \text{ mm}^3$ 、 $a = 23.1062(6) \text{ \AA}$ 、 $b = 16.3920(5) \text{ \AA}$ 、 $c = 18.7475(6) \text{ \AA}$ 、 $V = 7100.8(4) \text{ \AA}^3$ 、 $Z = 2$ 、 $T = 93 \text{ K}$ 、 $R = 0.0510$ ($I > 2\sigma$)、 $wR = 0.1676$ (all)、 $GOF = 1.053$)

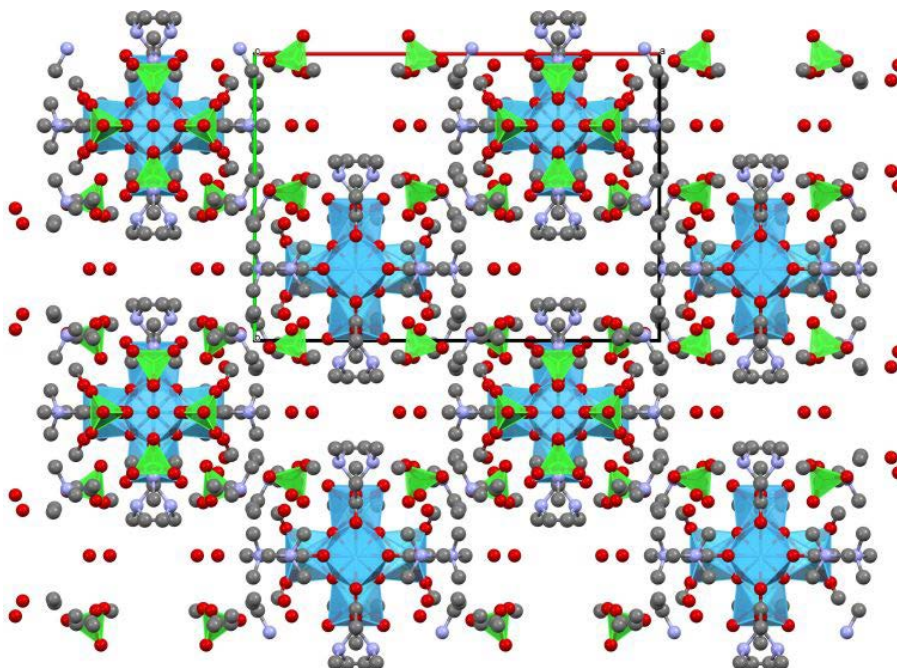


図 3.2-5 単結晶 X 線回折により得られた $[\text{Hf}_6(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-bet})_8(\kappa\text{-bet})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{12+}$ の結晶構造

(青 : Hf、赤 : O、紫 : N、灰色 : C、緑色 : Cl)

表 3. 2-1 $[\text{M}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\mu\text{-bet})_8(\kappa\text{-bet})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{12+}$ (M = Zr, Hf) 錯体における特徴的な構造パラメータ

M =	Zr	Hf
	Distance	Distance
	/Å	/Å
M- $\mu_3\text{-O}$	Zr1-02 2.172(4)	Hf1-02 2.175(6)
O(H) ^a	Zr2-02 2.119(3)	Hf2-02 2.117(6)
	Zr3-02 2.167(4)	Hf3-02 2.146(7)
	Zr2-01 2.149(4)	Hf2-01 2.156(7)
	Zr3-01 2.152(4)	Hf3-01 2.152(6)
	Zr4-01 2.179(4)	Hf4-01 2.177(7)
M···M	Zr1···Zr2	Hf1···Hf2
(adjacent)	3.4775(7)	3.4640(6)
	Zr1···Zr3	Hf1···Hf3
	3.5306(7)	3.5100(6)
	Zr2···Zr3	Hf2···Hf3
	3.5551(5)	3.5349(4)
	Zr4···Zr2	Hf4···Hf2
	3.4949(8)	3.4788(6)
	Zr4···Zr3	Hf4···Hf3
	3.5216(8)	3.5034(6)
M···M	Zr1···Zr4 4.888	Hf1···Hf4 4.869
(diagonal) ^a	Zr2···Zr2 ⁱ 4.972	Hf2···Hf2 ⁱⁱ 4.950
	Zr3···Zr3 ⁱ 5.083	Hf3···Hf3 ⁱⁱⁱ 5.048
M-O _{$\mu\text{-bet}$}	Zr1-08 2.201(4)	Hf1-08 2.182(7)
	Zr1-010 2.194(4)	Hf1-010 2.179(7)
	Zr2-07 2.272(5)	Hf2-07 2.253(9)
	Zr2-04 2.272(4)	Hf2-04 2.266(8)
	Zr3-09 2.286(4)	Hf3-09 2.251(7)
	Zr3-06 2.312(5)	Hf3-06 2.294(9)
	Zr4-03 2.220(4)	Hf4-03 2.206(8)
	Zr4-05 2.196(4)	Hf4-05 2.185(7)
M-O _{$\kappa\text{-bet}$}	Zr3-011 2.134(4)	Hf3-011 2.121(6)
M-O _{water}	Zr2-012 2.207(3)	Hf2-012 2.190(6)
dev.	Zr1-Zr2-Zr3···O2	Hf1-Hf2-Hf3···O2
$\mu_3\text{-O(H)}$	0.707	0.759
from	Zr4-Zr2-Zr3···O1	Hf4-Hf2-Hf3···O1
M ₃ plane ^a	0.724	0.714

^a Symmetry Operation: ⁱ3/2-x, 3/2-y, z, ⁱⁱ3/2-x, 1/2-y, z, ⁱⁱⁱ1/2-x, y, 1/2-z.

続いて、Zr(IV)もしくはHf(IV)とbetの水溶液中での錯形成定数の評価について検討した。これら4価イオンはいずれも軌道が完全に充填された閉殻電子構造を持つため、配位子場遷移等の電子遷移を紫外及び可視光領域に示さない。このため、溶液中での金属錯体の錯形成定数を評価するために最もよく用いられる紫外可視吸収滴定を適用することはできない。その代わりとして、上述の通り4価イオンの化学的性質が類似することに基づき、既報の類似6核クラスター錯体である $[\text{Np}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{RCOO})_{12}]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) について得られている安定度定数及び Hbet^+ の酸解離定数から上記 $[\text{M}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\mu\text{-bet})_8(\kappa\text{-bet})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{12+}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) 錯体の安定度定数を見積もることとした。表3.2-2に評価に必要なパラメータをまとめる。

表 3.2-2 $[\text{M}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\mu\text{-bet})_8(\kappa\text{-bet})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{12+}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) 錯体の安定度定数の見積もりに必要なパラメータ

$I \text{ M}^{4+}$		m RCOO ⁻	$n \text{ H}^+$	complex	stability constant log $\beta_{I,m,n}$
M = Np	6 Np ⁴⁺ +	HCOO ⁻ +	H ⁺ =	HCOOH	3.376 ^a
		12 HCOO ⁻	-12 H	[Np ₆ (HCOO) ₁₂ (μ ₃ -O) ₄ (μ ₃ -OH) ₄]	42.7 ± 1.2 ^a
M = Np	6 Np ⁴⁺ +	AcO ⁻ +	H ⁺ =	AcOH	4.385 ^a
		12 AcO ⁻	-12 H	[Np ₆ (AcO) ₁₂ (μ ₃ -O) ₄ (μ ₃ -OH) ₄]	52.0 ± 0.7 ^a
		bet	H ⁺ =	Hbet ⁺	1.86 ^b
		+			

^a Ref. [3.2.1-1]、^b Ref. [3.2.1-2]

6核クラスター錯体の安定度定数については上記 Np^{4+} 錯体の値のみが既知である。ギ酸イオン(HCOO^-)及び酢酸イオン(AcO^-)によって6核クラスター錯体の安定度定数が一見異なるように見受けられる。この差は対数値にして9.3であり、ギ酸及び酢酸の酸解離定数の差に起因しているように見受けられる。すなわち、6核クラスター錯体自体としての安定性は4価イオンの化学的類似性に基づき、元素によらずほぼ同じであると考えられるため、不確定性は残るものの、配位子となるカルボン酸（ここではギ酸、酢酸、 Hbet^+ ）の酸解離定数の差から $[\text{M}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\mu\text{-bet})_8(\kappa\text{-bet})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{12+}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) 錯体の安定度定数を見積もることは可能である。各6核クラスター錯体には都合12個のカルボン酸配位子が含まれることに基づき、 $[\text{Np}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{RCOO})_{12}]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) の安定度定数からギ酸もしくは酢酸と Hbet^+ の各酸解離定数の差の12倍を差し引くことにより、 $[\text{M}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\mu\text{-bet})_8(\kappa\text{-bet})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{12+}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) 錯体の安定度定数を算出した。その結果、得られた値にある程度の幅はあるものの $[\text{M}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\mu\text{-bet})_8(\kappa\text{-bet})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{12+}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) 錯体の安定度定数の対数値として21.7～24.5を得た。

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価ウランを対象として4価イオンの錯形成試験を行い、それぞれの錯体の錯形成定数あるいは分配係数を求めた。

本検討開始にあたり当初4価ウランを対象として研究を開始しようとしたところ、4価ウランが水溶液中で容易に空気酸化を受けるため直接4価ウランについての検討を行うことが困難であることが判明した。このため、同じく4価イオンであり類似した化学的挙動を示すZr(IV)及びHf(IV)を用いて検討することとした。「項目(3)生物的作用による劣化機構の解明」との関連を意識して、主要な生体関連物質であるアミノ酸を主骨格とする*N,N,N*-トリメチルグリシン (Hbet) を配位子として採用し、水溶液中におけるZr(IV)、Hf(IV)とHbetの錯形成試験を行った。対アニオンとなる過塩素酸イオン存在下で $[\text{M}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{bet})_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]^{12+}$ (M = Zr, Hf) なる組成を持つ4価金属イオンに特徴的な6核クラスター錯体の生成を確認した。Zr(IV)、Hf(IV)はいずれも閉殻構造を持つ無色の金属イオンであるため、その錯形成定数を求めるために紫外可視吸収滴定を用いることができない。4価イオンの化学的性質が類似することに基づき、ここでは既報の $[\text{Np}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{RCOO})_{12}]$ (R = H, CH₃) の安定度定数と各カルボン酸 (RCOOH, R = H, CH₃) の酸解離定数の相関関係から今回検討した $[\text{M}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{bet})_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]^{12+}$ (M = Zr, Hf) の安定度定数の対数値を21.7~24.5であると見積もった。

参考文献

- [3.2.1-1] K. Takao, S. Takao, A. C. Scheinost, G. Bernhard, C. Hennig, Formation of Soluble Hexanuclear Neptunium(IV) Nanoclusters in Aqueous Solution: Growth Termination of Actinide(IV) Hydrous Oxides by Carboxylates, *Inorg. Chem.*, vol. 51, no. 3, 2012, pp. 1336-1344.
- [3.2.1-2] T. Mori, K. Takao, Y. Ikeda, Syntheses and Physical Properties of Novel Betainium-type Ionic Liquids Derived from Amino Acids, *Chem. Lett.*, vol. 45, no. 2, 2016, pp. 164-166.

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おいて燃料デブリから溶出する 6 価ウランを検出するための検出法を確立する。

② 試験方法

これまで行って培ってきたマイクロ抽出に必要な流体操作や TLM 計測の基盤技術に基づき、ターゲット元素がウランであり、かつ、固体の燃料デブリから溶出あるいは溶解したウランを逐次的にマイクロ分析する必要があることから、ウラン分離法としてクロマトグラフィー法を採用し、これをマイクロ化することを目指した。そのため 3.2.1 項では 2 種類のマイクロ流路構造（矩形型構造と半円型構造）を作製した。矩形型マイクロ加工は次の通りである。マイクロ流路構造に石英基板上に疎水修飾剤 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン(HDMS)をスピンコートし、ホットプレートで 110 °C、5 分間ベイクしたのち、ネガ型レジスト KMPR-1035 のスピンコート及びホットプレート 100 °C、20 分間のベイクを経て、基板上に厚さ 60 μm のレジスト膜を固定化した。この基板に UV 照

射 (365 nm、50 W、75 秒) することで、基板上のレジストにマイクロパターンを転写させ、プリベイク後、SU-8 developer による現像と超純水による洗浄を行って、マイクロパターンを作製した。このマイクロパターン基板を $\text{CHF}_3/\text{C}_3\text{F}_8/\text{Ar}$ 混合ガス (10/10/20 sccm) によりプラズマエッチングすることで、石英基板上にマイクロ構造を得た。マイクロダム構造を持つ基板とマイクロ流路構造を持つ基板とをそれぞれ加工し、それらを熱融着 (真空下、1,080 °C、12 時間) することで、矩形型ダム構造を持つマイクロ化学チップを作製した。一方、半円型マイクロ加工は次の通りである。石英基板上に HMDS と KMPR-1035 をスピコート及びベイクしたのち、フォトリソグラフィによりマイクロパターンを転写した。SU-8 developer による現像と超純水による洗浄後、このマイクロパターン基板を HF 水溶液に浸漬することにより、石英のウェットエッチングを進行させ、半円型のマイクロダム構造を得た。加工した基板と、マイクロ流路加工をした基板とを真空炉で熱融着することで、半円型ダム構造を持つマイクロ化学チップを作製した。

③ 試験結果及び考察

作製したマイクロダム構造内に樹脂の充填を試みた。樹脂には UTEVA を用いた。UTEVA はジアミルアミルホスホン酸が含浸された樹脂であり、ウラン収着能を有することが分かっている。UTEVA そのものの粒径は 60 μm 以上あり、マイクロ流路内への導入効率が悪いことから、導入前に粉碎処理を施した。前処理した UTEVA 樹脂を 1 M 硝酸水溶液中に分散させ、この懸濁液をシリンジポンプにて吸引しながらマイクロダム構造内に導入した。その結果、図 3.2-6 に示すように、ダム構造部に充填できることが分かった。そこに $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 濃度が 1×10^{-3} M になるよう調整した 5 M の硝酸水溶液を 200 $\mu\text{L}/\text{min}$ の流量で所定時間送液し、樹脂にウランを収着させるとともに、流路出口から流出した溶液を回収した。その後、5 M の硝酸水溶液を洗浄液として、0.05 M 硝酸をウラン溶離液としてそれぞれ 200 $\mu\text{L}/\text{min}$ にて所定時間送液し、いずれも回収した。回収した試料を蒸発乾固させたのち、3 %硝酸にて希釈し、各試料中のウラン濃度を ICP-MS にて測定した。その結果、矩形型ダム構造においては、収着率と溶離回収率はそれぞれ 50 %と 20 %であり、半円型ダム構造においては、収着率と溶離回収率はそれぞれ 97 %と 95 %となることが分かった。マイクロダム構造内に 6 価ウラン収着性能を有する樹脂を充填する手法を確立できたと言え、マイクロ流路導入前の前処理に成り得ると期待できる。しかし、流路形状がウラン吸脱着効率に影響していることから、流路エッジ部の滞留等が要因として考えられるため、デブリ試験へ適用する場合には、流路形状に留意が必要である。

燃料デブリのような Zr との混合ウラン酸化物は、通常のウラン酸化物に比して溶解性が非常に低いことが明らかとなっている。そのため、燃料デブリの溶出や経年劣化をバッチスケール実験で解明するには、長期間 (場合によっては年単位) の実験操作が必要で、得られる結果の統計的ばらつきが極めて大きくなってしまうという課題がある。一方、フレッシュな溶液を継続的に送液でき、かつ、固体表面の変化や溶出状態をリアルタイムで観測できるマイクロ試験システムを構築できれば、溶出速度や劣化機構などを精緻かつ迅速に解析できる手法に成り得ると期待できる。そこで、デブリから溶出するウランをマイクロ流路内及び計測部へ導入するためのシステム設計を試みた。SU-8 にてマイクロパターンを形成したシリコンウェハとガラス基板とをサンドイッチさせたのち、熱硬化性樹脂であるポリジメチルシロキサン (Polydimethylsiloxane : 以下、「PDMS」と略記。) ゲルを流し込んで 80 °C、90 分硬化させた。ガラス剥離と透析膜及び模擬デ

ブリ（ここではシリカペレットを挟み込み）の静置を経たのち、PDMS で全体を硬化させ、最後に緩やかに Si 基板から剥離した。このデブリ内包 PDMS をガラス基板に接着させることにより、模擬デブリを内包したマイクロ流路を作製することができた（図 3.2-7）。このマイクロ流路内に試料溶液を導入するための手法として、シリンジポンプ法と圧力コントローラーによる空圧制御法を確立した（図 3.2-8）。シリンジポンプ法では、試料溶液を含むシリンジをキャピラリーに接続し、所定の流量にて送液する。一方、空圧制御法では、バイアル瓶内に使用溶液を充填し、そこに圧力コントローラーから空圧を印加することで、溶液をマイクロ流路内に導入することができる。シリンジポンプよりも送液圧力を高くできることに加え、脈流がないことから、安定な送液が可能である。また、前段にフィルター等を設置することが容易である点で、燃料デブリ等への適用性はシリンジポンプ法よりは高いと考えられる。いずれの手法においても、作製した模擬デブリ内包型マイクロ化学チップに送液可能であり、マイクロ流路法による燃料デブリの劣化機構解明のための基盤手法を確立したと言える。

さらに、燃料デブリから溶出する 6 価ウランを検出するための検出法として、TLM を検討した。TLM 計測は U(VI) を極微量で定量できるためマイクロ分析法として非常に有益な手法であるものの、415 nm 付近に最大吸収波長を持つ 6 価ウランをそのまま TLM 計測するには、その吸収帯に合った 405 nm の励起光レーザーを用いる必要がある。また、これまでの我々の研究成果から、6 価ウランに対する検出下限は 10^{-5} M 程であることが分かっており、溶出過程を精緻に評価するには濃度感度を向上させる必要がある。そこで本項では、汎用的な比色剤である ArsenazoIII を用いて、6 価ウラン-ArsenazoIII 水溶性錯体を形成させ、吸収波長を 650 nm 付近にシフトさせるとともに、モル吸光係数を増大させて感度増強を実現することとした。1 μ M の $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に 4 μ M の ArsenazoIII をマイクロ流路内で混合させ、励起波長 658 nm、プローブ光波長 785 nm の TLM 計測を行った（図 3.2-9）。その結果、水溶液の pH が 2~3 の間で最も高強度の TLM 信号が得られる反面、pH = 2 以下及び pH = 5 以上で信号強度が急激に減少することから、ArsenazoIII を用いる場合は使用溶液の pH 調整または確認が必要であることが分かった。また、流速が 0~1,000 μ L/min の範囲であれば、得られる TLM 信号強度は一定であることも分かった。以上、溶出するウランを既存手法よりも高感度に TLM 計測するには、ArsenazoIII 比色、pH = 2~3、流速 0~ 1,000 μ L/min が必要な検出条件であることを明らかにした。

令和 3 年度以降は、これらを組み合わせ、模擬デブリ溶出過程のリアルタイムモニタリングへ展開する予定である。

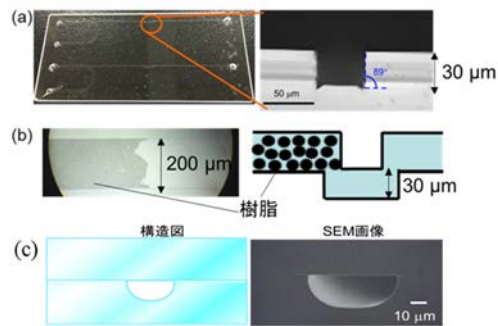


図 3.2-6 (a)マイクロダム構造を持つマイクロ化学チップ、
(b)UTEVA 樹脂を充填したマイクロ化学チップ、(c)ダム構造部写真



図 3.2-7 模擬デブリを内包したマイクロ流路の作製工程

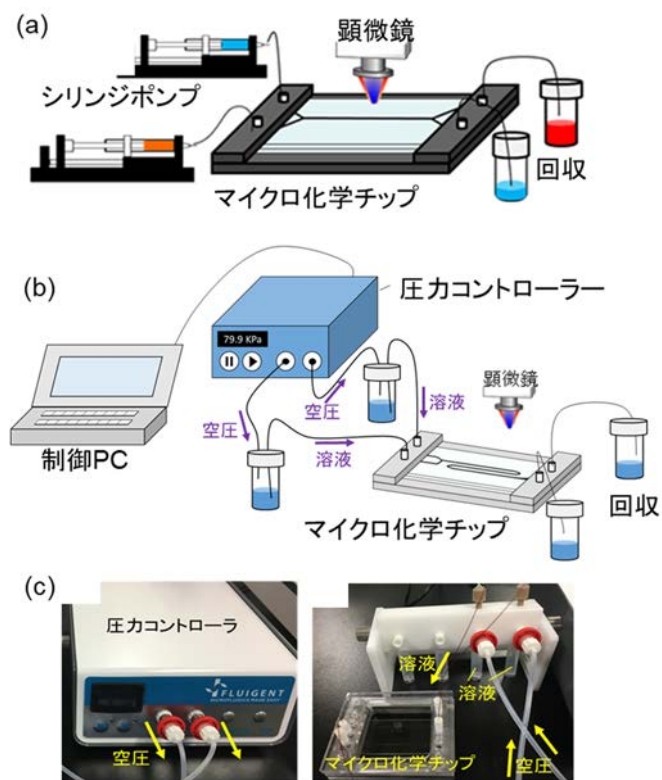


図 3.2-8 (a)シリンジポンプ型マイクロ送液法、(b)空圧制御型マイクロ送液法、
(c)空圧制御型マイクロ送液法に用いる圧力コントローラー及びユニット

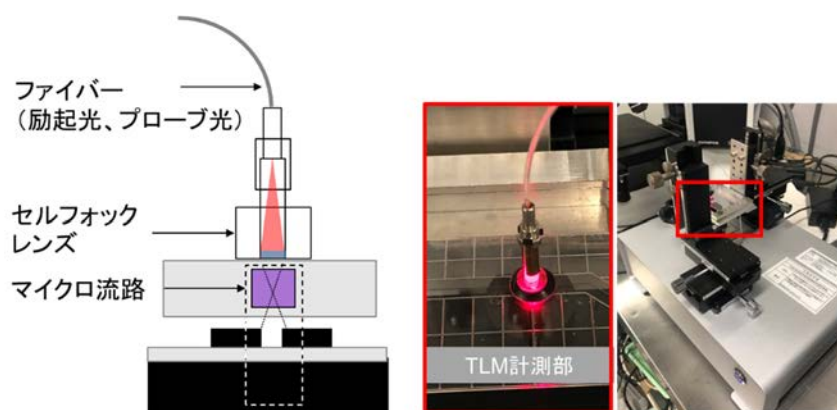


図 3.2-9 ウラン計測用マイクロ TLM 計測ユニット

④ 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った。そのため、マイクロ流路試験において燃料デブリから溶出する6価ウランを検出するための検出法を確立した。

デブリ溶出液をマイクロ流路内へ導入する手法として、シリンジポンプ及び空圧引加による送液法を確立するとともに、マイクロ流路導入前の前処理として、マイクロダム構造内に6価ウラン収着性能を有する樹脂を充填する手法を確立した。また、6価ウランを検出するための手法としてTLMを検討し、その検出条件を明らかにした。

3.2.3 鉄酸化物への収着挙動解明

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として令和元年度に選定した2種類の鉄酸化物 (Fe_2O_3 と FeOOH) への元素の収着挙動の明確化を図る。令和2年度は3価イオンとしてランタノイド元素の La、Nd、Eu について収着挙動を調査した。これは Am といった3価のアクチノイドと化学的性質が似ていること、また軽希土類は核分裂生成物の中でも収率が大きいためである。これら元素について図 3.2-10 に示すように A. 鉄酸化物への元素収着と、B. 酸化鉄が形成される過程での元素収着試験を行い、分配係数を求める。ランタノイドを収着させた鉄酸化物については XRD により結晶構造を、SEM-EDX により結晶の外観の観察と元素マッピング、放射光 XAFS 等により収着した3価イオンの化学状態を明らかにする。

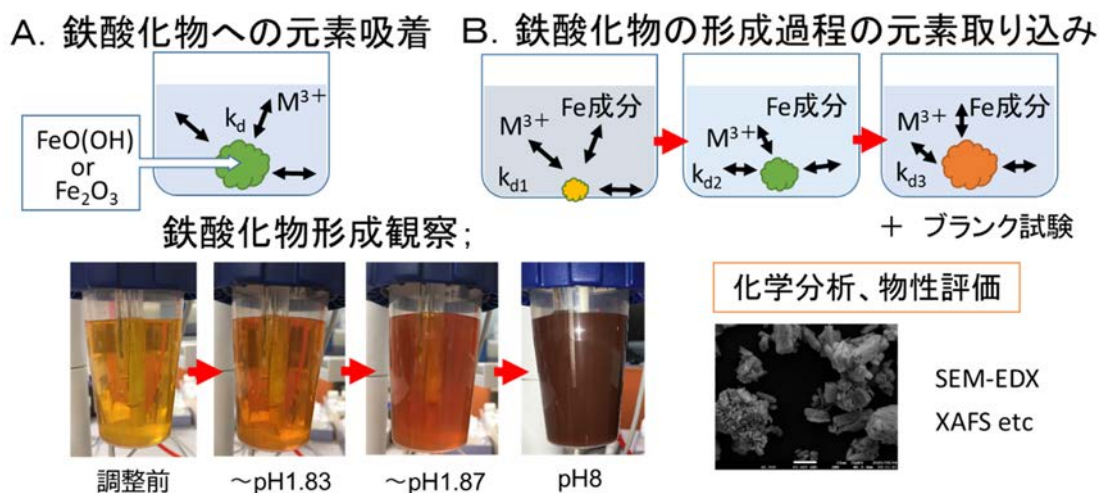


図 3.2-10 酸化鉄への元素収着実験の流れ

② 実験条件

図 3.2-10 に示すように収着実験は A、B の2種類実施した。pH を原子炉内汚染水と同等を想定するため、pH 10 に設定した。実際は、酸化鉄は緩衝作用や形態変化に伴う pH 変化があるため精密に合わせるのは困難である。酸化物の収着挙動を調べるため、1. 酸

化物重量は固定してランタノイドイオン濃度を変化させた場合、2. ランタノイドイオン濃度を固定して酸化鉄の濃度を変化させた場合で実験を行った。分配係数 K_d は次の式で表す定義を用いた。ただし C_{ini} は水相中の初期ランタノイドイオン濃度、 C_{after} は所定時間振とう後の水相中のランタノイドイオン濃度、 W_{ini} は初期酸化物重量ないしは $FeCl_3$ 重量、 L は溶液量である。

$$K_d = (C_{ini} - C_{after}) / W_{ini} / L \quad \text{式(1)}$$

<実験手順>

A. 鉄酸化物への元素収着

- ・ Fe_2O_3 ないしは $FeOOH$ の初期重量を計る。
- ・ ランタノイド塩化物水和物を秤量して塩化鉄に加え、100 mL の蒸留水を加える。
- ・ 炉内環境を想定して、水酸化ナトリウムを用いて pH を 8 付近に調整する。
- ・ 緩やかに振とうを行う。
- ・ 30 分ないしは 1 時間ごとに微量の上澄み液を回収する。
- ・ 1 時間後まで経時変化を調べたのちに、数日間など長期間緩やかに振とうする。
- ・ 回収した上澄み液を希釈し、フィルターに通液したのちに ICP-MS で分析し、 K_d を導出する。
- ・ 試料の XRD、SEM-EDX、XAFS 測定を行う。

B. 鉄酸化物の形成過程の元素取り込み

- ・ 所定量の $FeCl_3$ を 20 mL の蒸留水に、所定量の $EuCl_3$ 水和物を 80 mL の蒸留水に溶解させたのちに両者を混合し、NaOH を加えて pH 8 付近に調整する。
- ・ 緩やかに振とうを行う。
- ・ 30 分ないしは 1 時間ごとに微量の上澄み液を回収する。
- ・ 1 時間後まで経時変化を調べたのちに、数日間など長期間緩やかに振とうする。
- ・ 回収した上澄み液を希釈し、フィルターに通液したのちに ICP-MS で分析し、 K_d を導出する。
- ・ 試料の XRD、SEM-EDX、XAFS 測定を行う。

収着後の試料の粉末 XRD は Brucker 社製 D2 Phaser を用いて行い、SEM-EDX による観察は、CLADS（富岡町）において日本電子株式会社製 JSM-7800F を用いて、加速電圧 20 kV、所定の倍率で行った。いくつかの試料については放射光を用いた XAFS 測定を実施した。XAFS は高エネルギー加速器研究機構 放射光実験施設の BL-27B ならびに大型放射光施設 SPring-8 の BL22XU で実施した。試薬の酸化鉄は富士フイルム和光純薬株式会社製、塩化鉄無水物は純正化学株式会社、ランタノイド塩化物水和物は東京化成工業株式会社のもを用いた。

③ 結果と考察

図 3. 2-11 にランタノイド元素の収着前の Fe_2O_3 、 $FeO(OH)$ ならびに参照のために $EuCl_3$ を水に溶解させたのちに pH を水酸化ナトリウムで 8 まで上昇させて沈殿させた $Eu(OH)_3$ の SEM 画像を示した。 Fe_2O_3 では微細な結晶粒が見られたが、 $FeO(OH)$ では粗大な粒子と平板上の粒子が観察された。 $Eu(OH)_3$ では針状の微粒子が寄り集まった状態の結晶が観察された。 Fe_2O_3 ならびに $FeO(OH)$ に Eu^{3+} を収着させたあとの写真を図 3. 2-12、図 3. 2-13 に示し

た。元素収着しても元々の酸化鉄の色は変化しなかった。 FeCl_3 から酸化鉄を形成させる場合は、図 3.2-14 に示すように pH 調整直後はサスペンション状態となるが、時間経過とともに沈殿し、固液界面高さの経時的な低下が見られた。また、いずれの場合も pH 調整後に徐々に pH が低下する様子が確認された。そのような場合は幾分かの Eu は水酸化物として沈降する可能性が予期されたが、SEM 画像ではブロック状の粒子が形成され、微細な $\text{Eu}(\text{OH})_3$ 結晶は見られなかった。次に 1 mM の Eu^{3+} を用いて収着しないしは酸化鉄形成過程で取り込ませた酸化物の SEM 画像を図 3.2-15 に示す。図 3.2-11 と外形は大きく変化していないことが分かる。図 3.2-16、図 3.2-17 及び図 3.2-18 に Fe_2O_3 、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 及び FeCl_3 に 1 mM の Eu^{3+} を収着させたもの、また Fe 酸化物形成過程で 1 mM の Eu^{3+} を取り込ませた試料について、元素マッピング結果を示した。それぞれの元素相関を見ると、均一に Eu が収着していることが分かる。いずれの場合も図 3.2-11 (3) のような $\text{Eu}(\text{OH})_3$ の針状微結晶は見られなかった。したがって、基本的には 1 mM Eu^{3+} では大部分が $\text{Eu}(\text{OH})_3$ 以外の形態で酸化鉄の表面に収着しているものと考えられる。

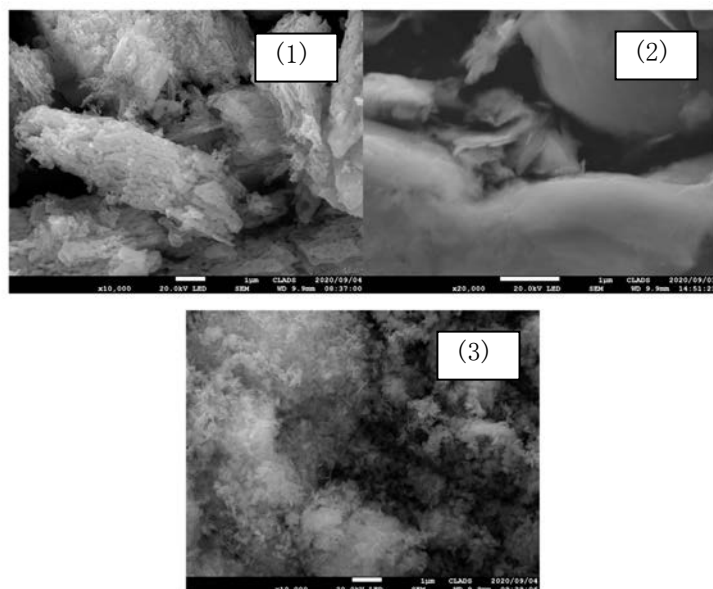


図 3.2-11 SEM 画像 (10,000 倍) ; (1) Fe_2O_3 、(2) $\text{FeO}(\text{OH})$ 、(3) $\text{Eu}(\text{OH})_3$ 沈殿

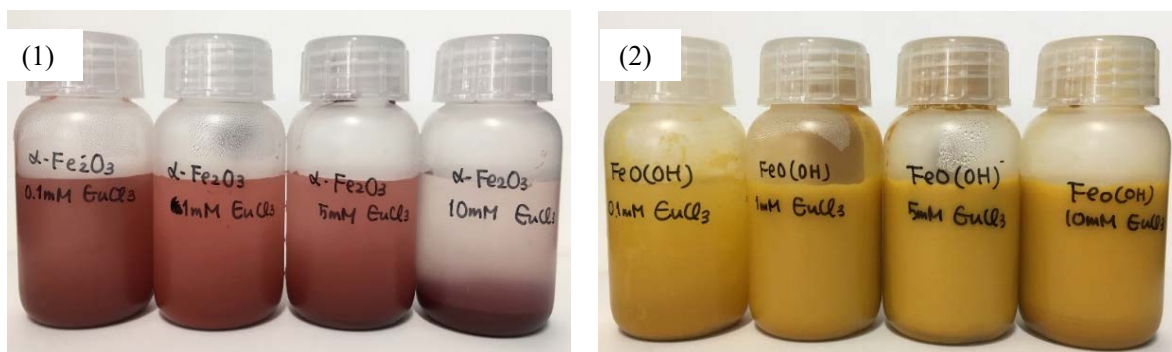


図 3.2-12 A. 酸化鉄への Eu 収着

(1) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1 日振とう後、(2) $\text{FeO}(\text{OH})$ 1 日振とう後

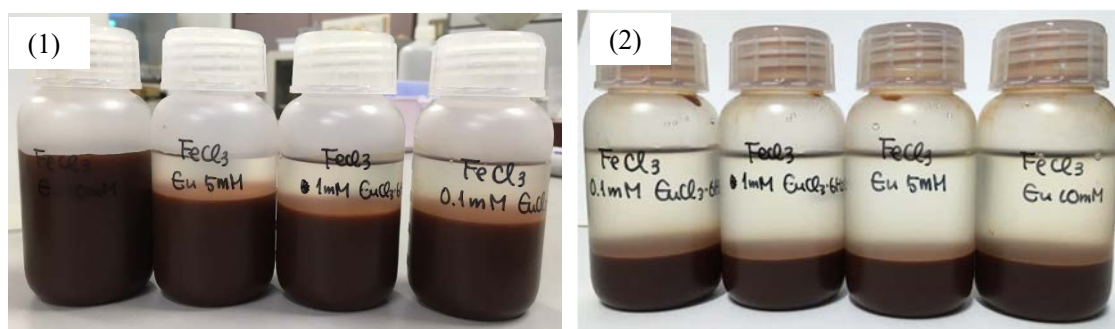


図 3.2-13 B. 鉄酸化物の形成過程の元素取り込み

pH 8 に調整後、

- (1) 左から Eu 10 mM で 1 分、5 mM で 35 分、1 mM で 1 時間、0.1 mM で 2 時間静置、
(2) 5 日間振とう後に静置

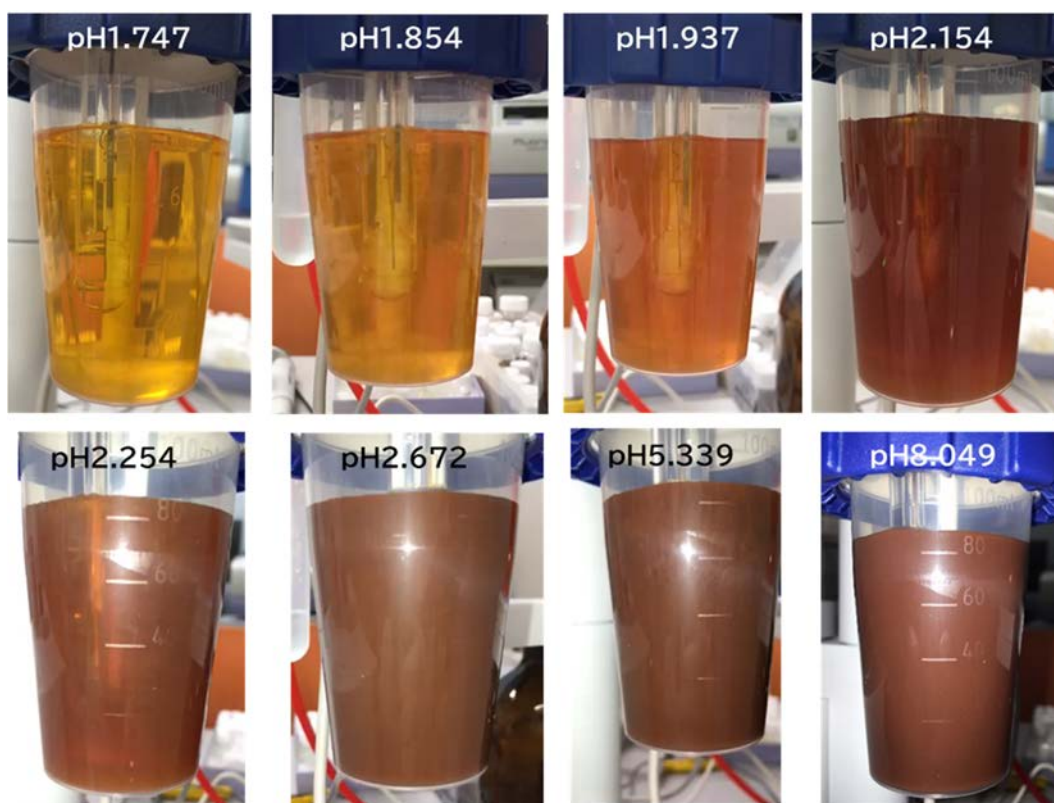


図 3.2-14 酸化鉄形成過程での Eu^{3+} 取り込み実験、pH 上昇に伴う溶液の変化の様子

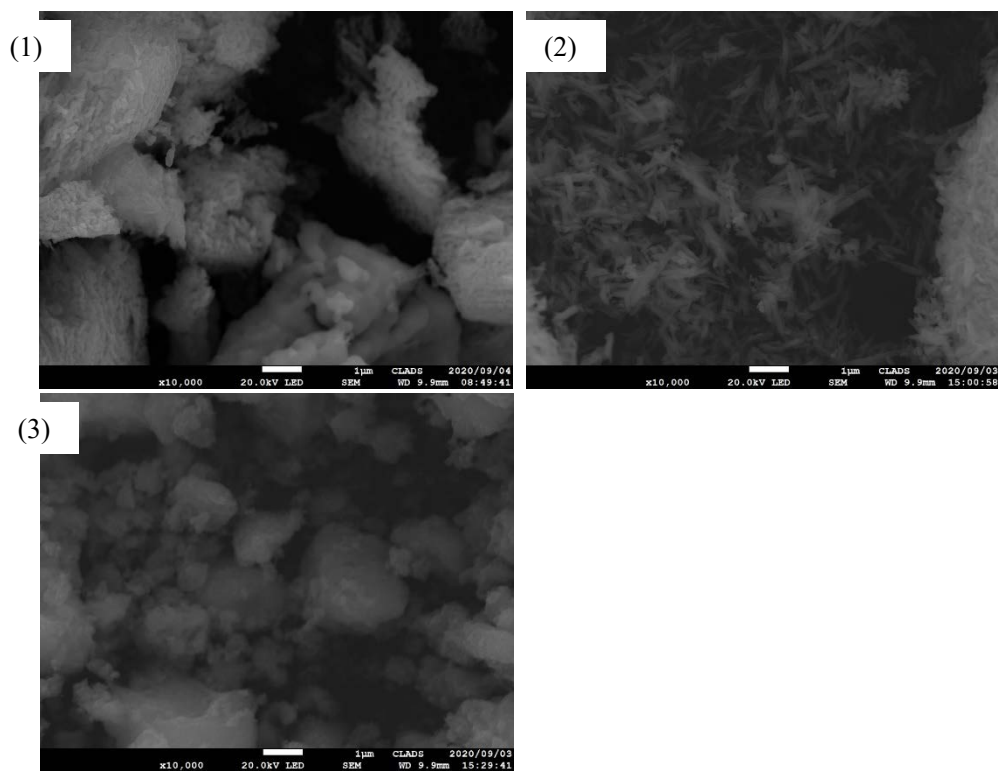


図 3.2-15 SEM画像 (10,000 倍) ;

(1) Fe₂O₃-1 mM Eu、(2) FeO(OH)-1 mM Eu、(3) FeCl₃+EuCl₃-1 mM Eu

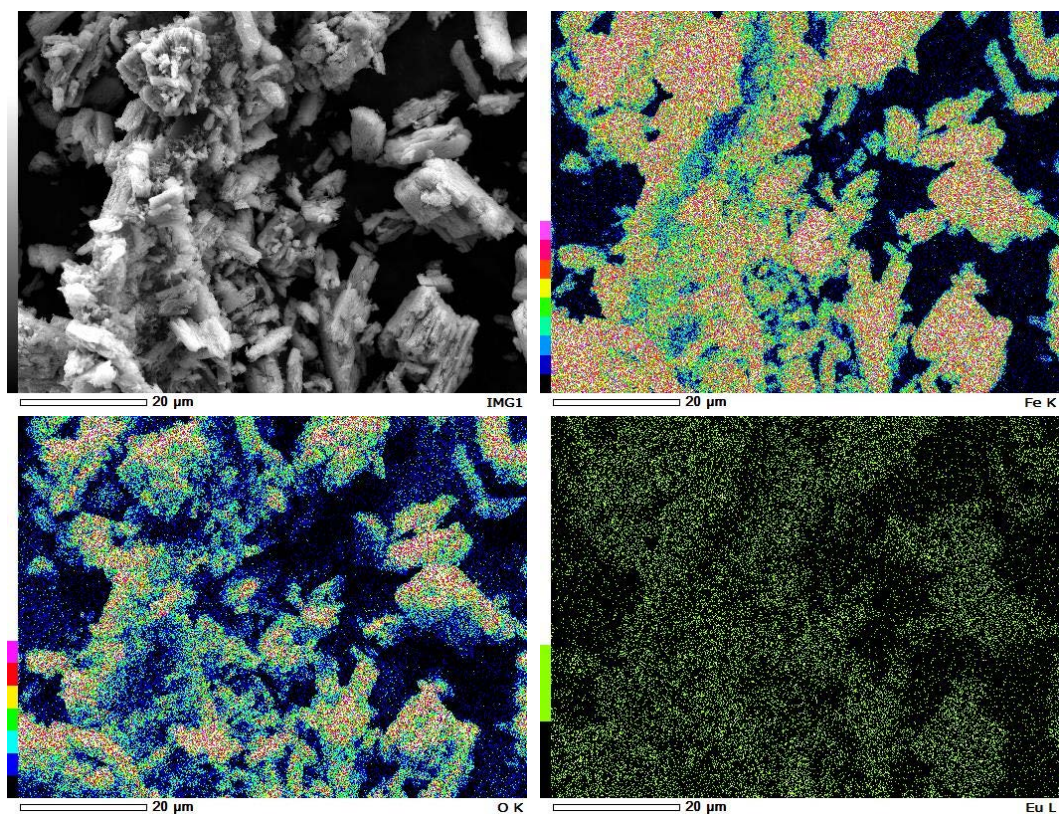


図 3.2-16 SEM-EDX 画像 (1,500 倍) ; Fe₂O₃+Eu 1 mM×1,500

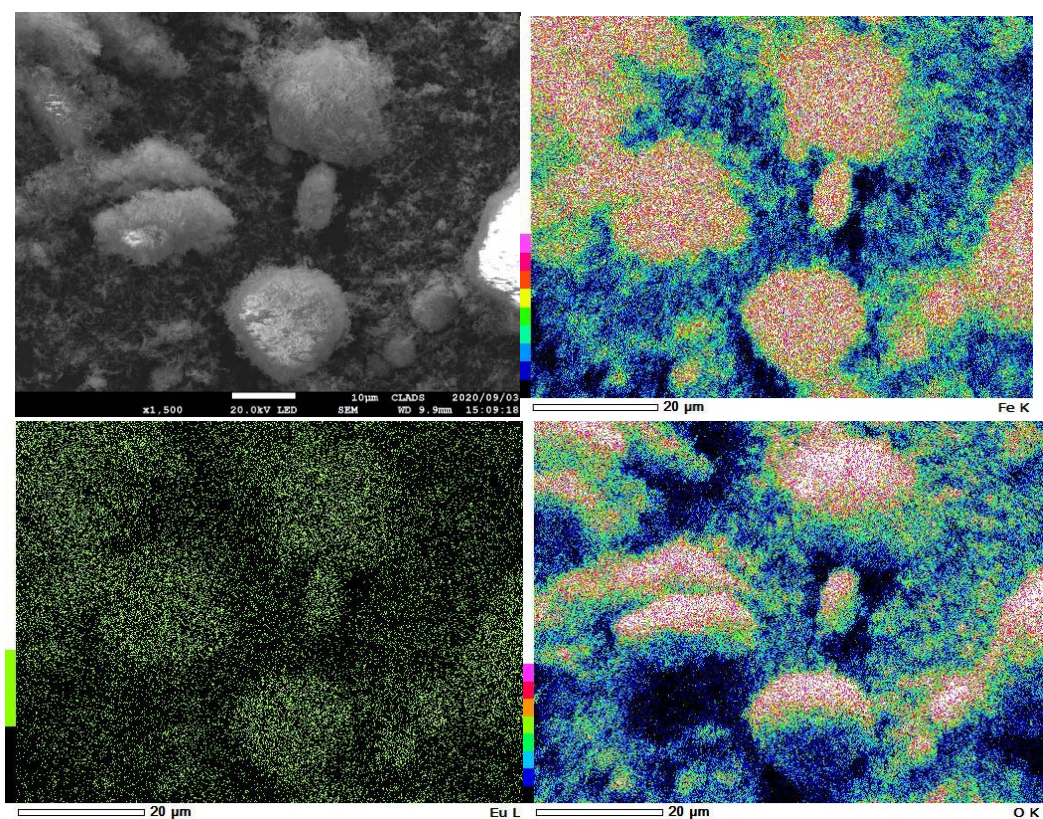


図 3.2-17 SEM-EDX 画像 (1,500 倍) ; $\text{FeO(OH)} + \text{Eu } 1 \text{ mM}$

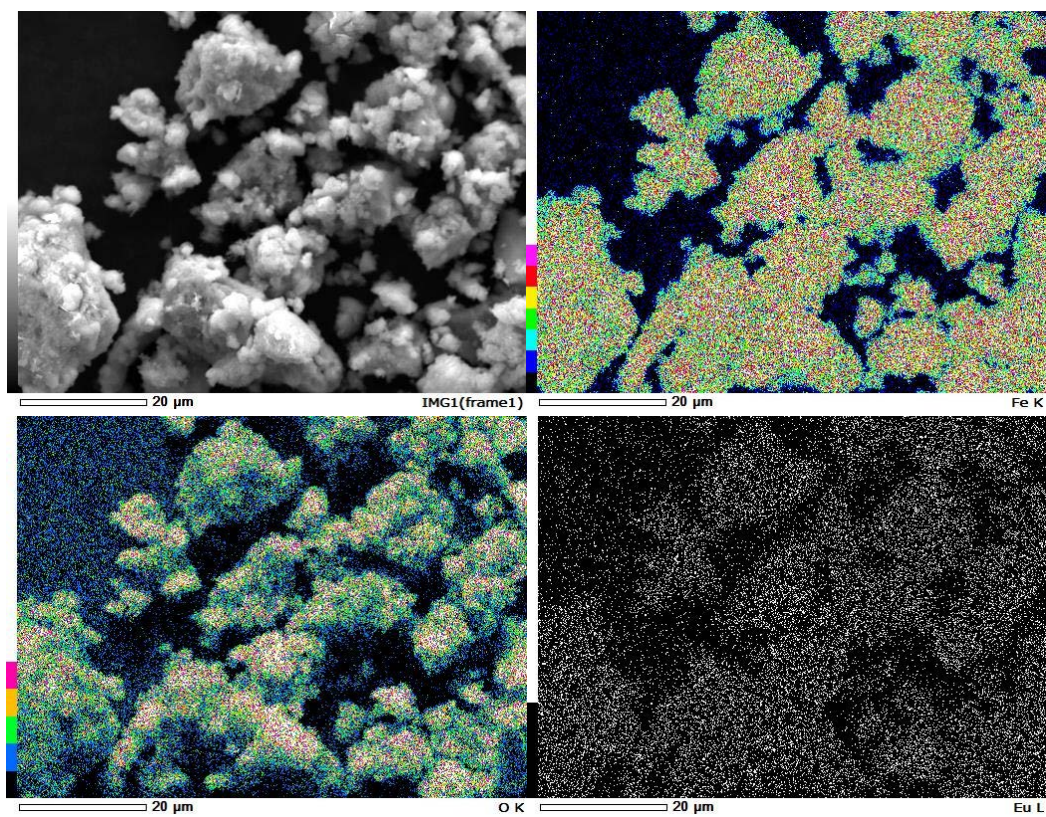


図 3.2-18 SEM-EDX 画像 (1,500 倍) ; $\text{FeCl}_3 + \text{Eu } 0.1 \text{ mM}$

次に、図 3. 2-19、図 3. 2-20、図 3. 2-21 及び図 3. 2-22 にそれぞれ Fe_2O_3 ならびに $\text{FeO}(\text{OH})$ に 0.1～10 mM までの Eu^{3+} を収着させた試料、ならびに 0.1～10 mM までの Eu^{3+} の存在下で Fe 酸化物を形成させた試料の粉末 XRD 測定結果を示した。図 3. 2-19 のように、 Fe_2O_3 は元々高い結晶性を有し、収着後も反射の鋭さは変化がなかった。一方で図 3. 2. 3-20 に示すように特徴的なピークに注目すると、収着量増加とともにピークが広角側にシフトする様子が観察された。これは Eu がおそらく表面で化学結合を形成ないしは固溶していることを示唆する。図 3. 2. 3-21 の $\text{FeO}(\text{OH})$ については Fe_2O_3 よりもバックグラウンドが高く S/N 比も悪いことから結晶性が低いことが示唆される。 $\text{FeO}(\text{OH})$ でも Eu 収着により特徴的なピークが、若干だが低角側にシフトする様子が観察された。一方で図 3. 2-23 に示すように Fe 酸化物形成過程で Eu^{3+} を取り込ませた試料については非晶質で明瞭なピークが見られなかった。SEM では明瞭な形状が観察されるものの、実際は非晶質であり、これは非晶質の $\text{FeO}(\text{OH})$ が形成されていると考えられる。長い時間をかけて結晶性が向上してピークが立ち上がり、やがては Fe_2O_3 に変化すると考えられる。令和 2 年度の検討では各分析手法で変化が見えるように実際想定される濃度よりもランタノイドイオンを多く添加している。ミクロ量での議論は別途検証が必要である。

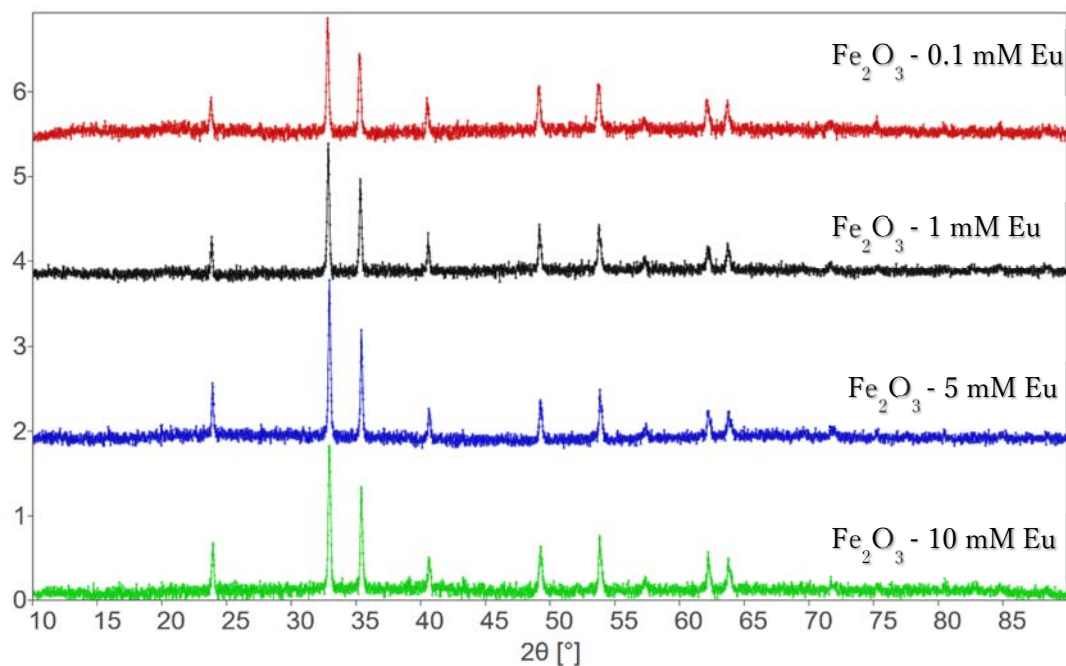


図 3. 2-19 Eu^{3+} を収着させた Fe_2O_3 の粉末 XRD 測定結果

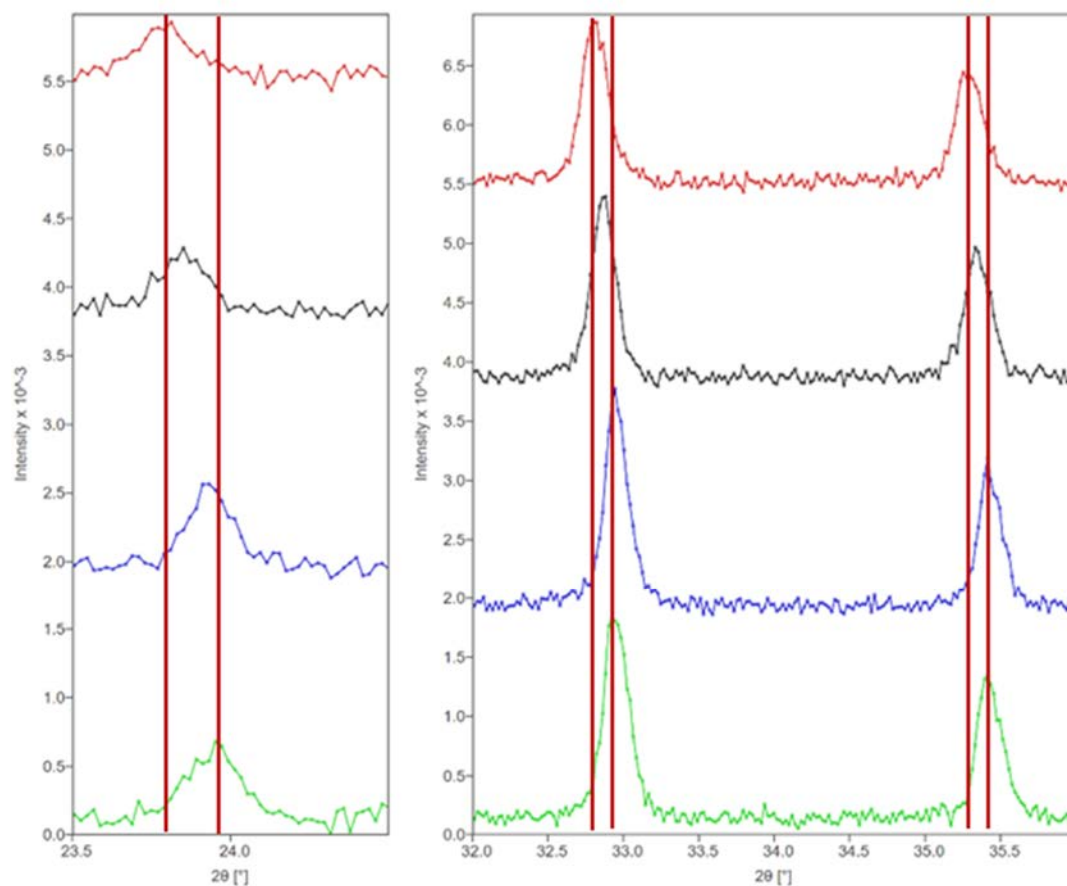


図 3.2-20 Eu^{3+} を収着させた Fe_2O_3 の粉末 XRD 測定結果（拡大）

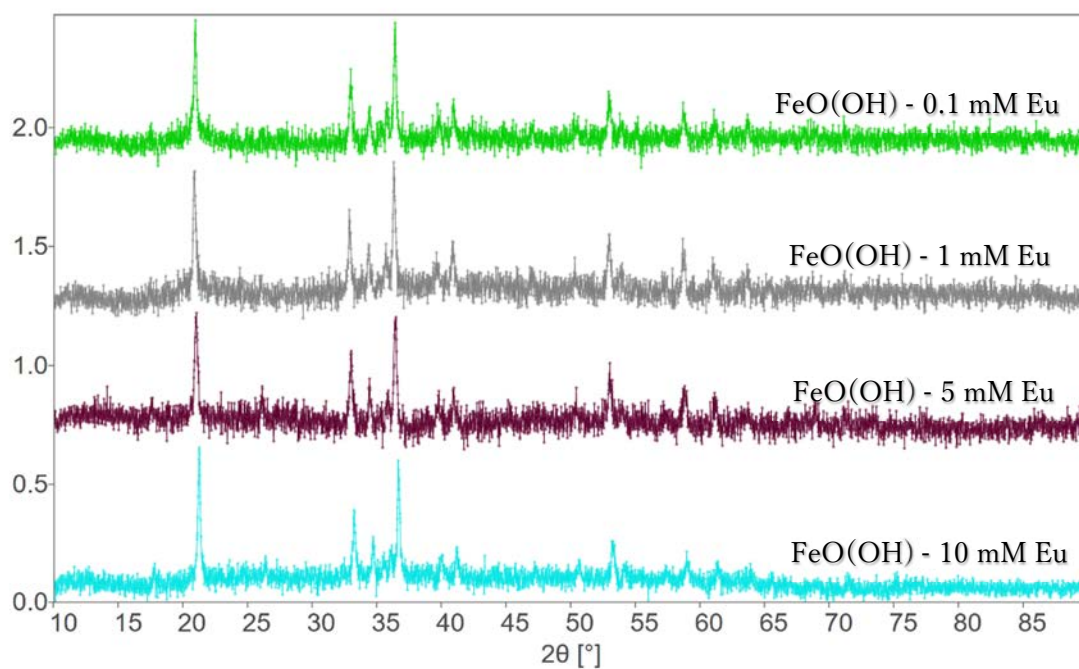


図 3.2-21 Eu^{3+} を収着させた $\text{FeO}(\text{OH})$ の粉末 XRD 測定結果

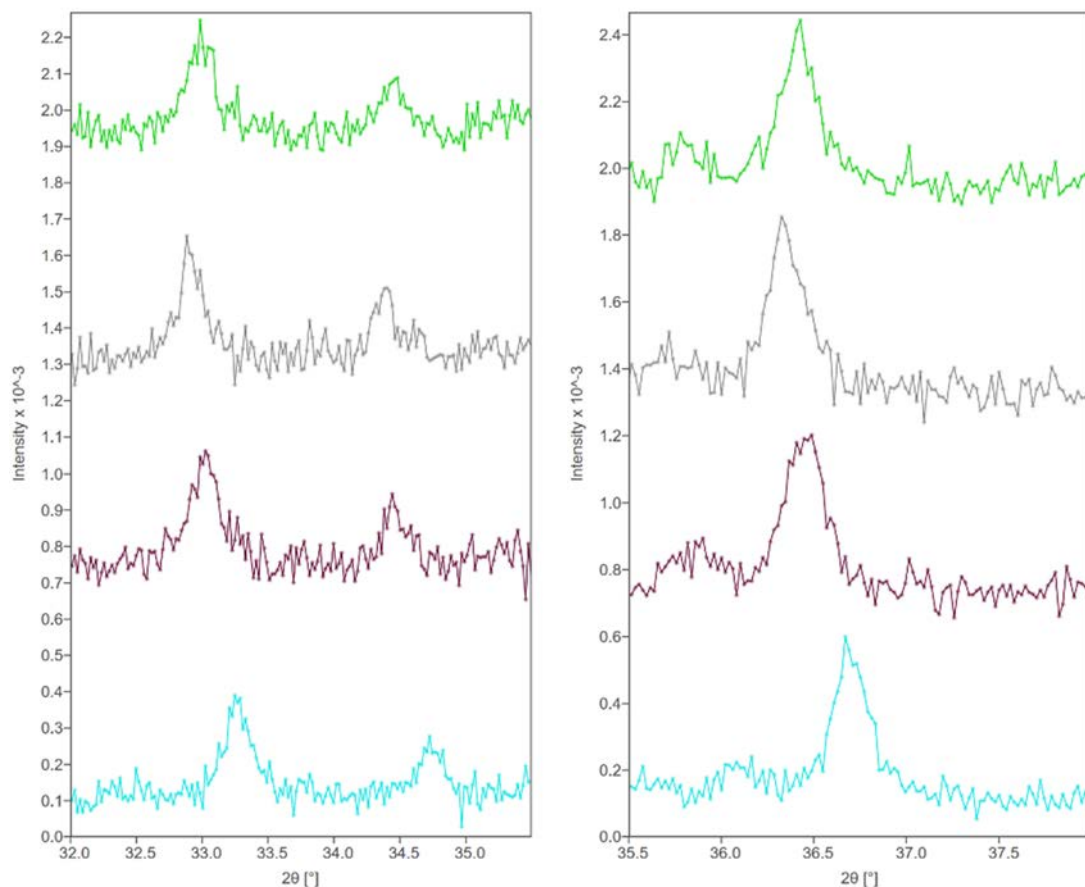


図 3.2-22 Eu^{3+} を収着させた $\text{FeO}(\text{OH})$ の粉末 XRD 測定結果 (拡大)

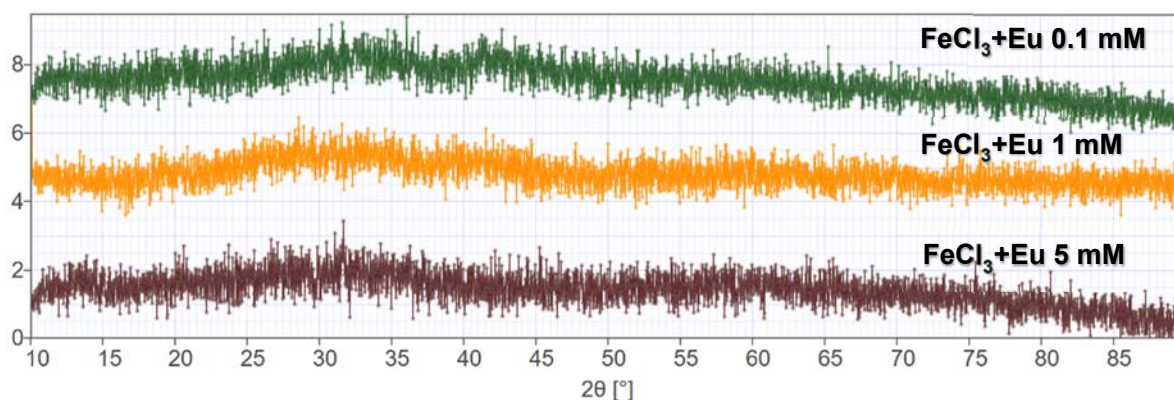


図 3.2-23 酸化物沈殿形成時の Eu の取り込み時の XRD 測定結果

次に、放射光 XAFS による酸化鉄の Fe 、ならびに収着させた Eu の化学状態の調査を行った。 Fe の XAFS は高エネルギー加速器研究機構 放射光実験施設の BL-27B において K 吸収端を用いて測定した(課題番号 2020G558)。 Eu の XAFS は SPring-8 の BL22XU において K 吸収端を用いて測定した(課題番号 2020A-E09 (2020A3738 A-20-AE-0009))。図 3.2.3-24(1)、(2)に Fe ならびに Eu の K 吸収端を用いた XAFS 測定結果を示す。図 3.2-24

(1) の Fe では吸収端直後に立ち上がっているピークトップ（ホワイトライン）、図 3.2-24(2) の Eu では 2 つ目のピークトップで 1 に規格化することで異なる濃度の固体サンプルを比較できるようにしている。Fe については吸収端の位置は Eu 収着の有無にかかわらず $\text{FeO(OH)} < \text{Fe}_2\text{O}_3 \approx \text{FeCl}_3$ からの酸化鉄沈殿 という順序となったが、ほぼ同一のエネルギーであることから、いずれも 3 価の鉄であると判断された。ホワイトラインより高エネルギー側の XAFS 領域については Fe_2O_3 と FeO(OH) で明瞭に異なり、 FeCl_3 からの酸化鉄沈殿はちょうど Fe_2O_3 と FeO(OH) を足し合わせたような形状をしており、 Fe_2O_3 と FeO(OH) がある程度の割合で混ざっている可能性が考えられる。Eu について XAFS 測定を行った結果、Eu 濃度が薄いため Eu 収着させたサンプルは S/N 比は高くないが、いずれも吸収端位置はほぼ同一で、Eu は 3 価であることが分かった。またリファレンスとして計測した Eu(OH)_3 とは異なる XAFS 振動であることから、水酸化物沈殿状態ではない形態で Fe に収着していることが分かった。S/N 比が十分高くはないが、市販の Eu_2O_3 と定性的に一致しており、酸化物形態で収着している可能性が高いと判断される。

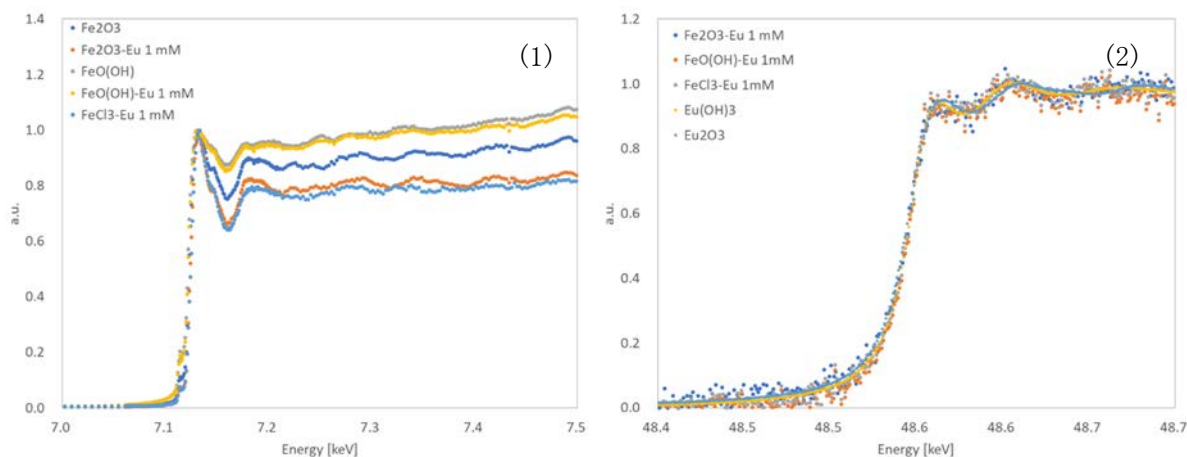


図 3.2-24 放射光 XAFS 実験結果；(1)Fe-K 吸収端、(2)Eu-K 吸収端

分配係数 (K_d) の導出

先に定義した定義式(1)に従って K_d を導出し、表 3.2-3～表 3.2-11 に示した。 K_d を酸化物形態で比較したところ、定性的には FeCl_3 からの酸化鉄形成過程での取り込み $>> \text{FeO(OH)} > \text{Fe}_2\text{O}_3$ となった。酸化物形成過程での元素収着が多いのは、いわゆる鉄共沈現象として知られるように、ランタノイドに限らず多様なカチオンが酸化鉄に巻き込まれて沈殿するためと考えられる。元素間で比較したところ、酸化鉄への収着では定性的には $\text{La}^{3+} < \text{Nd}^{3+} < \text{Eu}^{3+}$ となることが分かった。イオン半径は軽希土類から重希土類に元素番号が大きくなるにつれて小さくなるが、イオン半径が小さく表面電化密度が大きい方が収着しやすいことが分かった。したがって、実際の原子炉内の酸化物を回収して表面ならびにバルクの状態での元素組成を調べることにより、鉄さびがどのように形成されたかが理解できる可能性が示唆される。

表 3.2-3 Fe_2O_3 への La^{3+} 収着の Kd 値

Fe_2O_3	La^{3+}			[L/kg]
初期重量[mg]	625	62.5	12.5	6.25
1 時間後	1.28E+05	1.96E+05	2.67E+05	3.09E+05
1 日後	1.26E+05	2.40E+05	7.44E+05	9.58E+05
1 週間後	1.25E+05	2.18E+05	4.53E+05	1.13E+06

表 3.2-4 FeO(OH) への La^{3+} 収着の Kd 値

FeO(OH)	La^{3+}			[L/kg]
初期重量[mg]	625	62.5	12.5	6.25
1 時間後	1.96E+05	1.55E+05	1.74E+05	1.53E+05
1 日後	1.86E+05	2.63E+05	5.40E+05	7.91E+05
1 週間後	1.68E+05	2.86E+05	5.40E+05	7.91E+05

表 3.2-5 Fe^{3+} からの酸化鉄形成過程での La^{3+} 収着の Kd 値

FeCl_3	La^{3+}			[L/kg]
初期重量[mg]	625	62.5	12.5	6.25
1 時間後	1.65E+09	7.14E+07	0.00E+00	0.00E+00
1 日後	3.34E+09	6.20E+07	8.03E+04	1.47E+05
1 週間後	1.38E+09	4.59E+07	1.62E+05	7.61E+05

表 3.2-6 Fe_2O_3 への Nd^{3+} 収着の Kd 値

Fe_2O_3	Nd^{3+}			[L/kg]
初期重量[mg]	625	62.5	12.5	6.25
1 時間後	2.97E+05	1.47E+05	2.51E+05	5.09E+05
1 日後	3.55E+05	3.37E+05	7.89E+05	8.61E+05
1 週間後	4.46E+05	5.07E+05	1.93E+06	2.19E+06

表 3.2-7 FeO(OH) への Nd³⁺収着の Kd 値

FeO(OH)	Nd ³⁺			[L/kg]
初期重量[mg]	625	62.5	12.5	6.25
1 時間後	1.68E+06	2.52E+05	3.75E+05	6.19E+05
1 日後	1.85E+06	4.12E+05	4.73E+05	9.43E+05
1 週間後	1.59E+06	9.16E+05	1.66E+06	1.98E+06

表 3.2-8 Fe³⁺からの酸化鉄形成過程での Nd³⁺収着の Kd 値

FeCl ₃	Nd ³⁺			[L/kg]
初期重量[mg]	625	62.5	12.5	6.25
1 時間後	2.68E+07	2.63E+08	-7.10E+04	-1.72E+05
1 日後	2.44E+07	2.15E+08	0.00E+00	-1.72E+05

表 3.2-9 Fe₂O₃ への Eu³⁺収着の Kd 値

Fe ₂ O ₃	Eu ³⁺			[L/kg]
初期重量[mg]	625	62.5	12.5	6.25
1 時間後	2.78E+05	1.84E+05	2.52E+05	2.75E+05
1 日後	2.97E+05	2.24E+05	5.16E+05	1.15E+06
1 週間後	3.61E+05	3.53E+05	1.59E+06	1.15E+06

表 3.2-10 FeO(OH) への Eu³⁺収着の Kd 値

FeO(OH)	Eu ³⁺			[L/kg]
初期重量[mg]	625	62.5	12.5	6.25
1 時間後	5.90E+06	2.62E+05	4.76E+05	7.99E+05
1 日後	4.78E+06	6.47E+05	1.66E+06	1.48E+06
1 週間後	3.43E+06	6.19E+05	1.43E+06	2.03E+06

表 3.2-11 Fe³⁺からの酸化鉄形成過程での Eu³⁺収着の Kd 値

FeCl ₃	Eu ³⁺			[L/mg]
初期重量[mg]	625	62.5	12.5	6.25
1 時間後	3.25E+07	2.91E+08	4.26E+05	1.01E+06
1 日後	3.10E+07	2.72E+08	5.16E+05	1.19E+06
1 週間後	3.28E+07	2.29E+08	6.98E+05	1.19E+06

④ まとめ

1F 炉内環境等を考慮し、燃料デブリ上の炉内構造物堆積物への元素の収着挙動の明確化を図った。そのため、鉄酸化物への3価イオンの収着試験を行い、分配係数を求めた。さらに、放射光等での分析により収着した3価イオンの化学状態を明らかにした。

令和元年度に選定した2種類の酸化鉄、すなわち Fe_2O_3 ならびに FeOOH について、3価の La、Nd、Eu の収着試験を行い、分配比である Kd 値を導出した。併せて、 FeCl_3 を水に溶解させた状態で3価の La、Nd、Eu を添加し、pH を上げることで酸化鉄沈殿を発生させる過程での元素取り込み（収着）挙動を調査した。元素を収着させた酸化鉄は粉末 XRD、CLADS の施設内での SEM-EDX、ならびに放射光 XAFS による分析を行った。元素収着による XRD ピークのシフト、SEM では粒子形状と元素相関関係、放射光 XAFS では主要元素の価数決定など、収着あるいは収着した3価イオンの化学状態を明らかにした。SEM-EDX では $\text{Eu}(\text{OH})_3$ の微結晶は酸化鉄への Eu^{3+} 収着試料には見られず、ランタノイド収着とともに XRD の特徴的なピークは若干高角度側にシフトしたことから化学結合を伴って収着していることが示唆された。放射光 XAFS では Fe はいずれも3価であるが、酸化鉄形成過程の試料は Fe_2O_3 と $\text{FeO}(\text{OH})$ が混在していることが示唆された。収着試験では酸化鉄形成過程のランタノイド取り込みが大きく、共沈現象が示唆された。 Fe_2O_3 と $\text{FeO}(\text{OH})$ へのランタノイド収着はいずれも定性的に $\text{La}^{3+} < \text{Nd}^{3+} < \text{Eu}^{3+}$ となり、イオン半径が小さいほど多く収着されることが分かった。

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

模擬燃料デブリ試料を用いてモデル微生物による劣化試験を行う。具体的には、模擬燃料デブリ試料の溶解試験を微生物培養条件下で実施する。溶液中の溶出元素濃度とともに、試験後の模擬燃料デブリ試料の組織及び化学組成の変化を明らかにする。

② 試験方法

模擬燃料デブリ試料のモデル微生物による劣化試験を行うためのモデル微生物種は、令和元年度に選択した STJ136 (*Pseudomonas species*) 及び STJ192 (*Bacillus species*) である。

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 (株式会社ミツワ化学、99.9 %)、純鉄粉末 (Fe、株式会社高純度化学研究所、99.9 %) を出発原料として用いた。 CeO_2 は高温では還元され、 Ce_2O_3 となることが考えられる。この CeO_2 の高温還元を避けるため、はじめに CeO_2 と ZrO_2 を混合し、その後焼結することで $(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_2$ 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、窒化ケイ素乳鉢を用いてよく混合し、 $(\text{ZrO}_2, \text{CeO}_2)$ 混合粉末試料を作製した。混合粉末試料をダイス ($\phi 10 \text{ mm}$) 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 $1,500^\circ\text{C}$ で12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碎後、粉末 X 線回折計 (Bruker、D8 ADVANCE) を用いて確認した。

焼結完了後、再度窒化ケイ素乳鉢によりペレットを粉碎し、再度窒化ケイ素乳鉢によ

りペレット粉碎し、40 wt.%の純鉄粉末試料を加え、 $((\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_2, \text{Fe})$ 混合粉末試料を作製した。作製した混合粉末試料をダイス ($\phi 10 \text{ mm}$) 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 $5 \times 5 \times 2 \text{ mm}$ 、密度 4.89 g/cm^3) 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～#2,000) を用いて機械研磨を施し、試験用・分析用試料とした。

模擬燃料デブリ試料のモデル微生物による劣化試験では、1/10 濃度の LB 培地 (酵母エキス ; 5 g/L 、ペプトン ; 5 g/L 、NaCl ; 10 g/L) に寒天 (10 g/L) を加えてオートクレーブにより滅菌したのちシャーレに入れたものである。寒天培地を冷蔵庫で固化したのち、培地の上面にオートクレーブで滅菌した $0.22 \text{ }\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターを敷いた。STJ136 菌においては 1 枚、STJ192 では 2 枚を敷いたのち、それぞれの菌をフィルター上に添加して $30 \text{ }^\circ\text{C}$ に制御した恒温槽に置いて 2 日間、前培養した。また、比較のため寒天培地にメンブレンフィルターを敷いて菌を添加しないコントロールも準備した。

前培養した培地及びコントロール培地にエタノールで滅菌した模擬燃料デブリペレット試料 (以下、「ペレット試料」と略記。) を微生物が繁殖したコロニー付近に静置した。寒天培地上のフィルター、微生物、ペレットの幾何学的配置を図 3.3-1 に示す。ペレット試料を寒天培地に長期間静置するために、培地に滅菌したイオン交換水を 2 ml 添加した。ペレット試料を置いた培地を室温で静置した。14 日後に光学写真を撮影したのち、50 日間静置した。その後、シャーレを開けてペレット試料を取り出した。取り出したペレット試料及びフィルターの光学写真を撮影したのち、SEM で観察した。フィルター上の沈殿物についても光学写真を撮影するとともに、SEM で観察し、さらに SIMS により Zr 及び Ce の分析を行った。また、ペレット試料について未接触の試料及び STJ192 と接触した試料についてラザフォード後方散乱分析 (Rutherford Backscattering Spectroscopy : 以下、「RBS」と略記。) 及び弾性反跳検出分析 (Elastic Recoil Detection Analysis : 以下、「ERDA」と略記。) により深さ方向の元素分布及び水素分布を測定した。

分析に用いた SEM は、日本電子株式会社製 JSM-7800F であり、加速電圧 15 kV あるいは 30 kV で SEI または BEI を検出した。さらに、付属の EDX により元素分析を行った。SIMS は CAMECA IMS-7f である。これらの装置は、福島県富岡町の JAEA/CLADS に設置された装置である。RBS 及び ERDA は長岡技術科学大学 極限エネルギー密度工学研究センターに設置されたタンデム型静電加速器を用いた。

③ 結果及び考察

図 3.3-2 は、未反応のペレット試料の SEM 像、及び元素マッピング (Fe、O、Zr 及び Ce の分布) を示す。元素の分布から、Zr が卓越した部分、Ce と Fe が共存している部分、Fe だけの部分の 3 つの部分が存在していることが分かる。

図 3.3-3 は、4 日後、8 日後及び 50 日後のコントロール試料の光学写真である。4 日後及び 8 日後の写真では、シャーレの底から撮影しているため、ややぼけているものの赤茶色の色素部分が存在していることが分かる。50 日後の写真から分かるように、茶色の部分がはっきり認識できる。一方、白色の部分は金属色であり、金属 Fe の部分である。白色部の SEM 像を図 3.3-4 に示す。Fe のマッピングから Fe が一様に分布していることが

分り、図 3.3-3 の 50 日後の光学写真から分かるように大部分が健全であると判断される。

(Zr, Ce) O_2 部の SEM 像及び Fe、O、Zr 及び Ce のマッピングを図 3.3-5 に示す。図から、(Zr, Ce) O_2 部は数十 μm サイズの固溶体粒子により構成され、粒界には Fe が存在するものの一部が欠落している。粒界に Fe が存在する部分の拡大 SEM 像及び元素マッピング（図 3.3-6）から、粒界には Fe が残っている部分と Fe が欠落している部分があることが分かる。固溶体粒子の粒界付近において Fe が残っている部分及び (Zr, Ce) O_2 部の EDX による元素組成分析の結果（表 3.3-1）から、Fe と (Zr, Ce) O_2 が分離して固化したことを反映している。

(Zr, Ce) O_2 部において、Fe 粒子が存在している部分の SEM 像及び元素マッピングを図 3.3-7 に示す。Zr 及び Ce は検出されるものの、Fe がほとんど検出されていない。このことは、(Zr, Ce) O_2 部における 10 μm 程度の大きさの Fe 粒子はコントロールの条件では欠落する可能性が高いと考えられる。一方、30 μm よりも大きな Fe 粒子は (Zr, Ce) O_2 部においても欠落していない部分がある（図 3.3-8）。図 3.3-3 に示すように、非常に大きな Fe は金属様の光沢を呈していることから、Fe 粒子の安定度は粒子の粒径に依存し、大きな粒子は安定である。

微生物と接触させたペレット試料については、接触開始後 14 日の試料の光学写真（図 3.3-9）から Fe の一部が酸化していることが分かる。Fe の酸化は、STJ136 及び STJ192 においてともに観察された。50 日後に採取した試料では、Fe の酸化物がペレット試料の中でいくつも観察された（図 3.3-10）。STJ192 と接触させた試料では、フィルターを 2 枚セットした。上部にセットしたフィルターの写真から、ペレットの黒色部（(Zr, Ce) O_2 部）の中で穴状の部分に対応して茶色の沈殿物が観察された。このことは、ペレット試料から Fe が溶出して、沈殿したことを示している。下部にセットしたフィルターにおいても Fe の沈殿物と考えられる沈殿物が観察された。一方、寒天に添加した水を採取し、Fe、Ce 及び Zr の濃度を測定したが、検出限界以下であった。水の採取位置がペレットをセットしたフィルターから離れた位置であったことから、ペレット試料から溶出した Fe などが試料付近で沈殿したためと考えられる。STJ136 についてもほぼ同様の結果が得られた。

STJ192 と接触 50 日後の試料の (Zr, Ce) O_2 部の SEM 像及び元素マッピングを図 3.3-11 に示す。写真から、(Zr, Ce) O_2 部では、大きな損傷や表面への Fe 酸化物の沈殿物は観察されなかった。元素のマッピングからは、Fe と Zr 及び Ce が分離して存在していること、及び Fe の粒子などは観察されていないことから、SEM によって判別できるレベルでは微生物による (Zr, Ce) O_2 部の損傷はないと考えられる。

(Zr, Ce) O_2 部の Fe が球状で存在していたと考えられる部分の SEM 像（図 3.3-12）から、図 3.3-11 と同様に、大きな損傷は見られない。Fe が存在している部分では、拡大した SEM 像と Fe のマッピングから Fe を含む二次鉱物が形成していた。さらに、拡大した SEM 像（図 3.3-13）から、矢印で示すように、微生物細胞と細胞付近に短冊状の Fe を含む沈殿物が確認できた。このような、短冊状の Fe 鉱物は微生物が関与して生成していることを示すことから、Fe が酸化条件により溶解し、微生物が関与して Fe(III)の酸化物として沈殿した可能性が高い。

STJ136 と接触したペレット試料でもほぼ同様の結果が得られている。図 3.3-14 に示す (Zr, Ce) O_2 部では、大きな損傷や表面への Fe 酸化物の沈殿物は観察されなかった。元素のマッピングから、Fe と Zr 及び Ce が分離して存在している。Fe の粒子などは観察されていない。Fe が主たる部分では、微生物が関与したと考えられる Fe を含む沈殿物が観察

された（図 3.3-15）。STJ192 と接触したペレット試料にセットした 2 枚のフィルターの上部フィルターの SEM 像及び BEI を図 3.3-16 に示す。さらに、SEM 像に示す 1 の位置において測定した EDX スペクトルも併せて示す。SEM 像及び BEI から微生物細胞が認められるとともに 1 に示す沈殿物も検出された。EDX スペクトルから主な元素は Fe であり、P も検出された。BEI の白色強度が微生物細胞と沈殿物でほぼ同じレベルであることから、微生物細胞にも Fe が取り込まれていることが分かる。球状の沈殿物も観察され（図 3.3-17）、EDX スペクトルから微生物の必須元素や NaCl 以外の主な含有元素は Fe であることが分かる。

下部フィルターの SEM 像及び同領域の EDX スペクトルを図 3.3-18 に示す。SEM 像から下部フィルターでも微生物が検出されるとともに、沈殿物も検出された。光学写真で示したように Fe 起源と考えられる沈殿物はペレット試料の Fe 部の真下で検出されていることから、ペレットから漏出した Fe が上部フィルターを透過して下部フィルター上の微生物にトラップされた可能性が高い。EDX スペクトルからは主成分は Fe であることから、Fe 酸化物であると考えられる。

STJ136 と接触したペレット試料にセットしたフィルターの SEM 像及び BEI（図 3.3-19）及び SEM 像に示す 1 の位置において測定した EDX スペクトルから、微生物細胞及び沈殿物も検出された。EDX スペクトルからは主な元素は Fe であることから STJ136 においても STJ192 と同じように、ペレットから漏出した Fe が上部フィルター上で微生物細胞において沈殿した可能性が高い。

STJ192 及び STJ136 においてフィルター試料の EDX スペクトルで 2 keV 付近にピークが検出された。P の K X 線のエネルギー（2.01 keV）と Zr L 線のエネルギー（2.04 keV）が非常に近いことから、加速電圧を 30 keV として SEM 像観察及び元素マッピングを行った結果を図 3.3-20 及び図 3.3-21 に示す。図では、EDX スペクトルも併せて示す。両図から Zr の K 線のエネルギー（15.8 keV）はほとんど検出されない。この結果から、SEM-EDX で検出されるほどの Zr は溶出していないことが分かった。

加速器を用いた He イオンの RBS の分析で得られた未反応ペレット試料の RBS スペクトル及び ERDA スペクトル（図 3.3-22）から、RBS スペクトルでは、試料表面から Ce、Zr 及び Fe のプラトーが検出された。なお、赤線は RBS、ERDA 解析ソフト（SIMNRA 7.02）を用いて Ce、Zr 及び Fe 組成を仮定して求めたものである。一方、ERDA スペクトルにおいて反跳された H が検出されていないことから、試料中には水素は存在しないことが確認できた。微生物と接触した試料の Fe が卓越した部分における RBS スペクトル及び ERDA スペクトルを図 3.3-23 に示す。RBS から Ce、Zr 及び Fe のプラトーが検出された。粗い解析ではあるが、元素組成は Fe : Zr : Ce = 3 : 4.3 : 2.7 であった。一方、ERDA スペクトルから H が検出された。H の含有量はおよそ 60～70 %であった。これらの結果は、ペレット試料の表面に Fe 酸化物あるいは水酸化物が生成していることを示している。

さらに、STJ192 と接触したペレット試料の上部フィルターから沈殿物を採取し、SIMS により分析した結果を図 3.3-24 に示す。SIMS により Fe だけでなく Zr 及び Ce が検出された。この結果は、非常に低濃度ではあるものの Zr と Ce がペレット試料から溶出していることを示している。Zr と Ce が同一位置に存在しないことから、Zr 及び Ce は $(\text{Zr}, \text{Ce})\text{O}_2$ の固溶体がそのままペレット試料から脱落してフィルターにトラップされたのではないことを示している。すなわち、非常に微量ではあるものの Zr 及び Ce の溶解を検出できた。

④ まとめ

模擬燃料デブリ試料を用いてモデル微生物による劣化試験を行った。具体的には、模擬燃料デブリ試料の溶解試験を微生物培養条件下で実施した。溶液中の溶出元素濃度とともに、試験後の模擬燃料デブリ試料の組織及び化学組成の変化を明らかにした。

模擬燃料デブリ試料のモデル微生物による劣化試験を寒天培地法により実施した。その結果、寒天培地溶液中にはZrなどの濃度は検出限界以下であった。試験後の模擬燃料デブリ試料の組成及び化学組成をSEM等により調べた結果、Fe酸化物様の沈殿物が確認された。さらに、SIMS分析により、非常に低濃度ではあるもののZrとCeが検出されたことから、一部の元素が溶出して沈殿することを明らかにした。

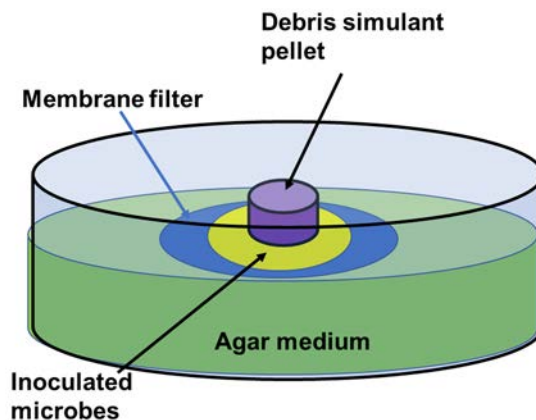


図 3.3-1 実験で用いた寒天培地上のフィルター、微生物、ペレットの幾何学的配置

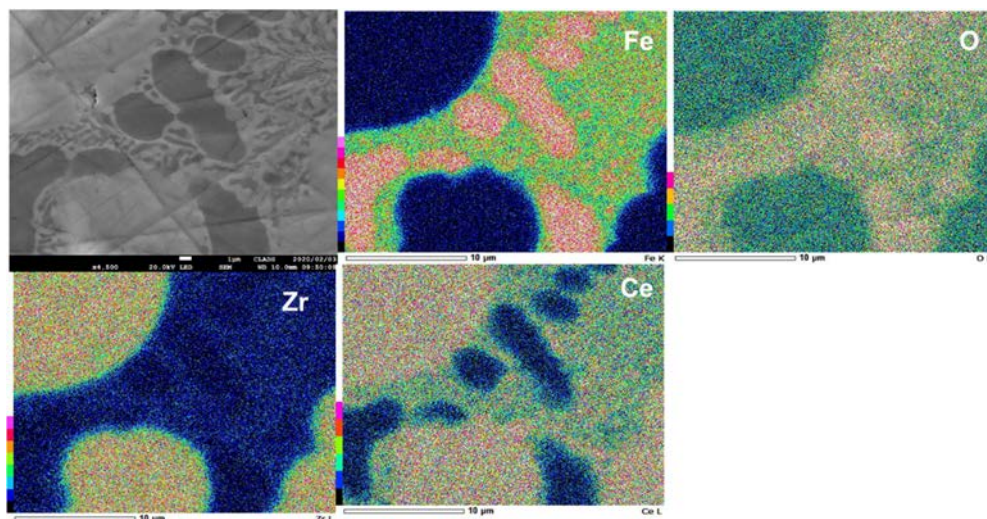


図 3.3-2 未反応のペレット試料のSEM像、及び元素マッピング

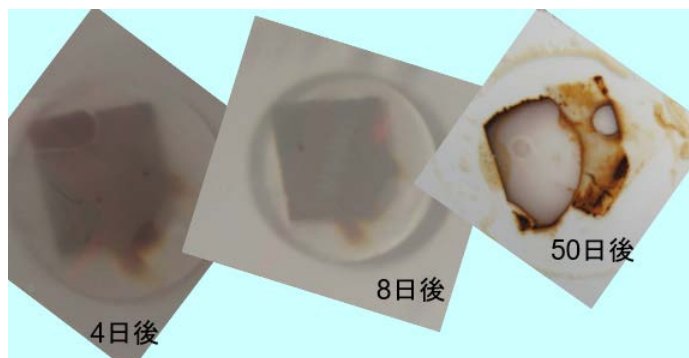


図 3.3-3 4 日後、8 日後及び 50 日後のコントロール試料の光学写真

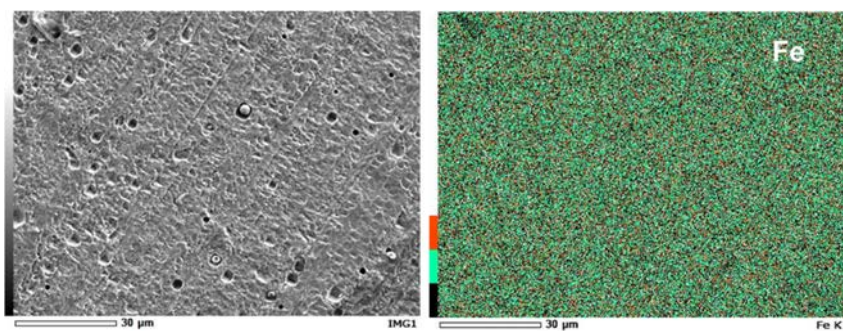


図 3.3-4 50 日後のコントロール試料写真の白色部の SEM 像

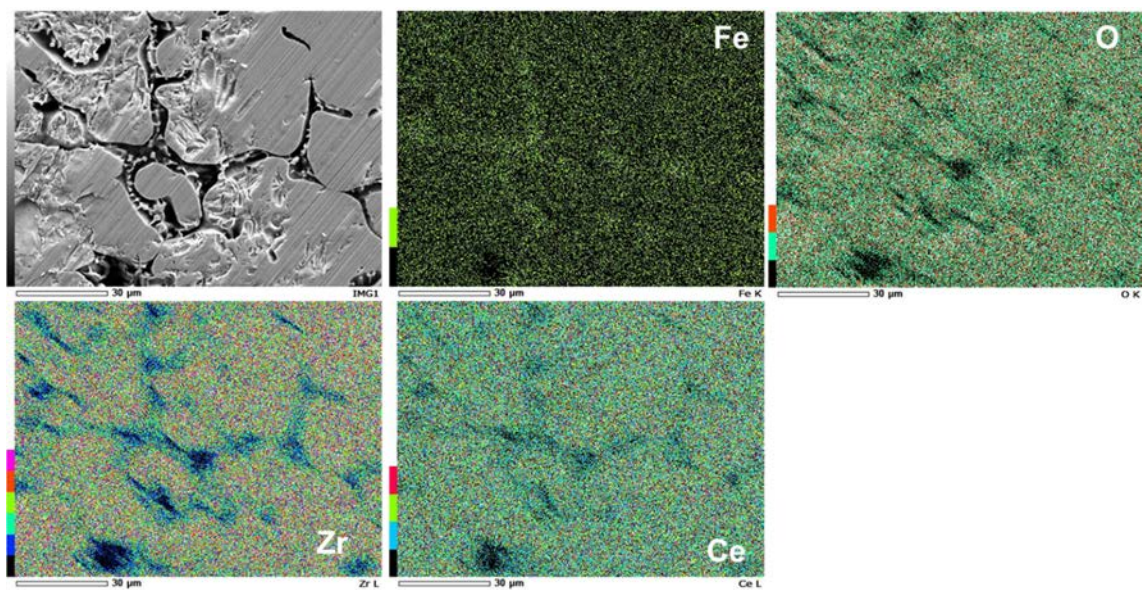


図 3.3-5 $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$ 部の SEM 像及び Fe、O、Zr 及び Ce のマッピング

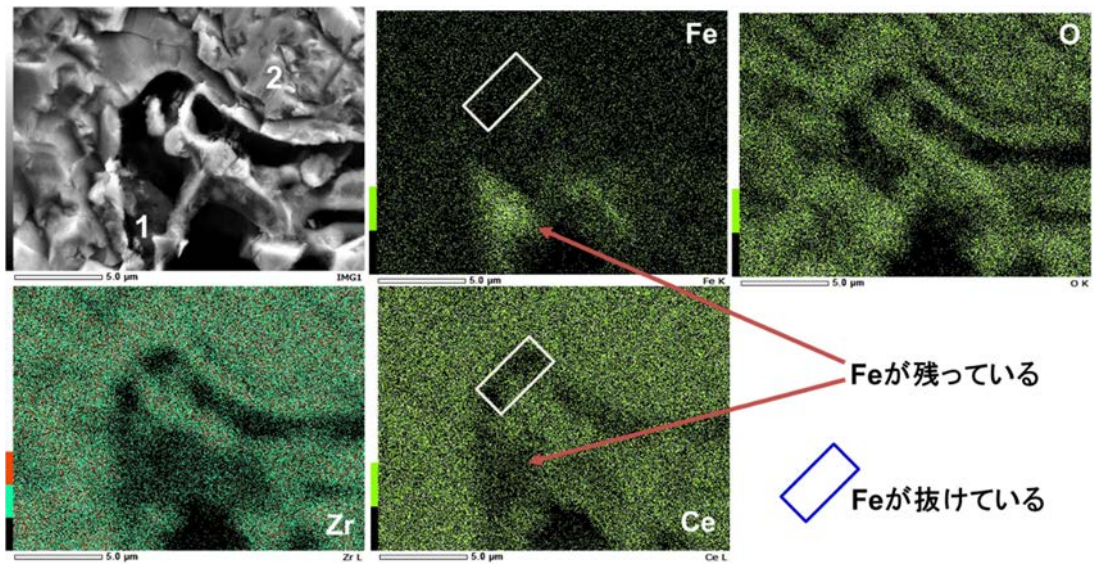


図 3.3-6 粒界に Fe が存在する部分の拡大 SEM 像及び元素マッピング

表 3.3-1 図 3.3-6 における地点 1 及び 2 の EDX による元素組成
(原子%、ZAF 補正)

Point	Fe	Ce	Zr	O
1	34.7	5.4	2.8	57.1
2	1.0	18.2	15.8	65.0

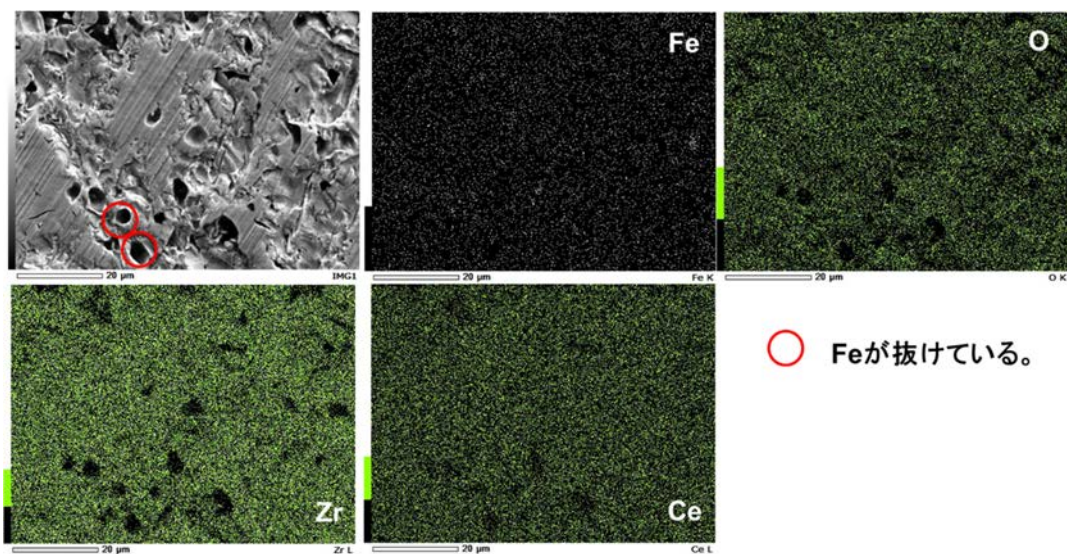


図 3.3-7 (Zr, Ce)O₂ 部で Fe 粒子が存在している部分の SEM 像及び元素マッピング

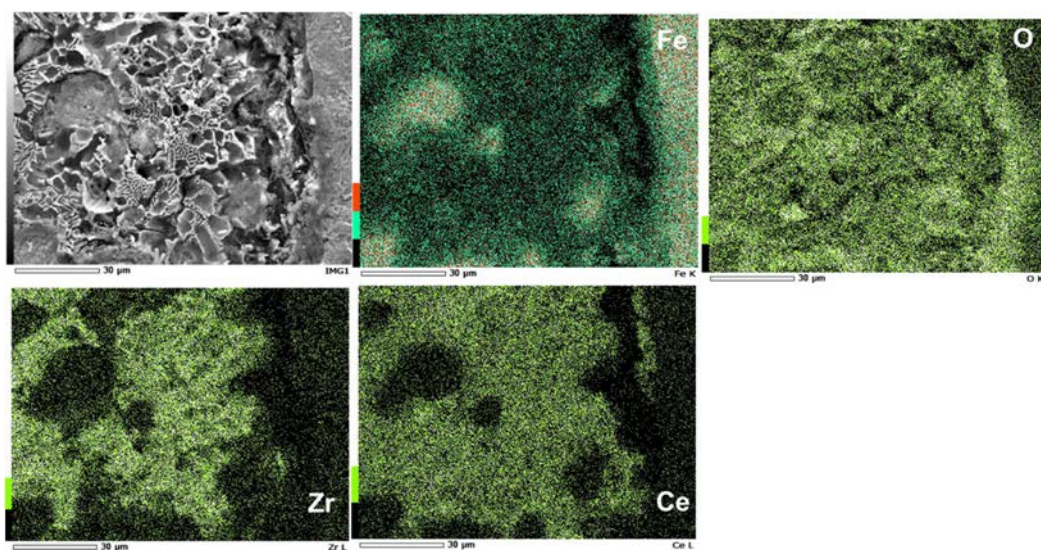
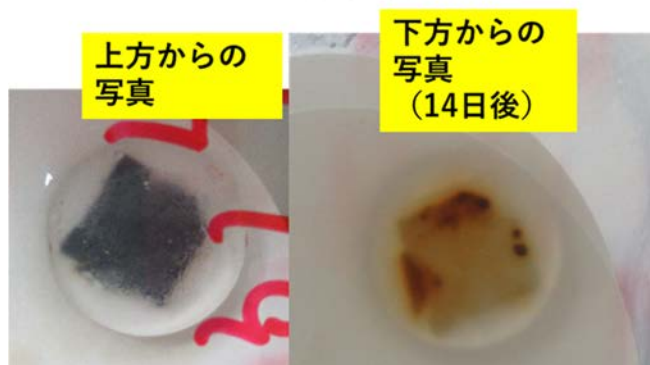


図 3.3-8 30 μm よりも大きな Fe 粒子 SEM 像及び元素マッピング



STJ136



STJ192

図 3.3-9 STJ136 及び STJ192 と接触開始後 14 日のペレット試料の光学写真

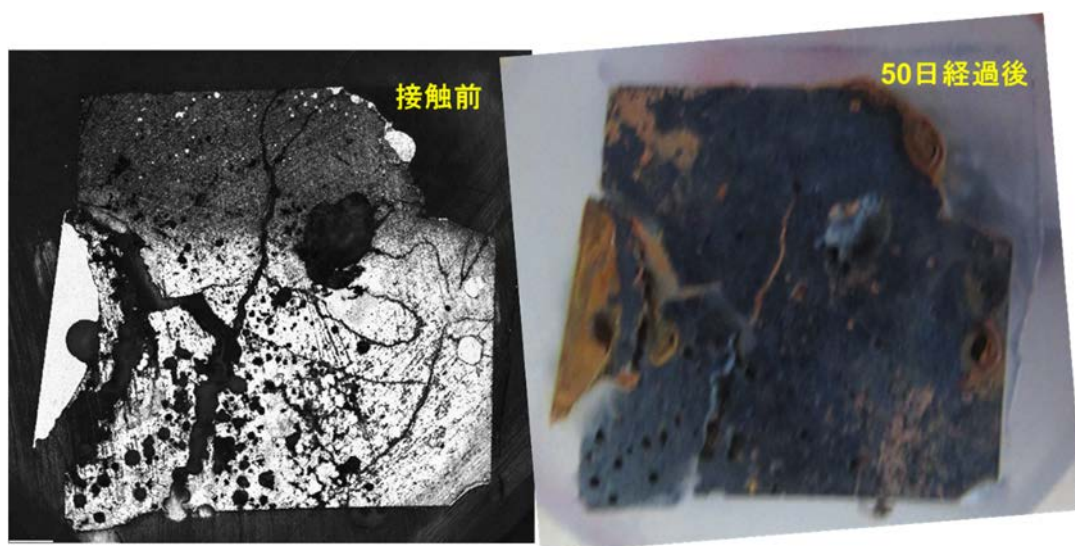


図 3.3-10 STJ192 と接触開始後 50 日のペレット試料の光学写真

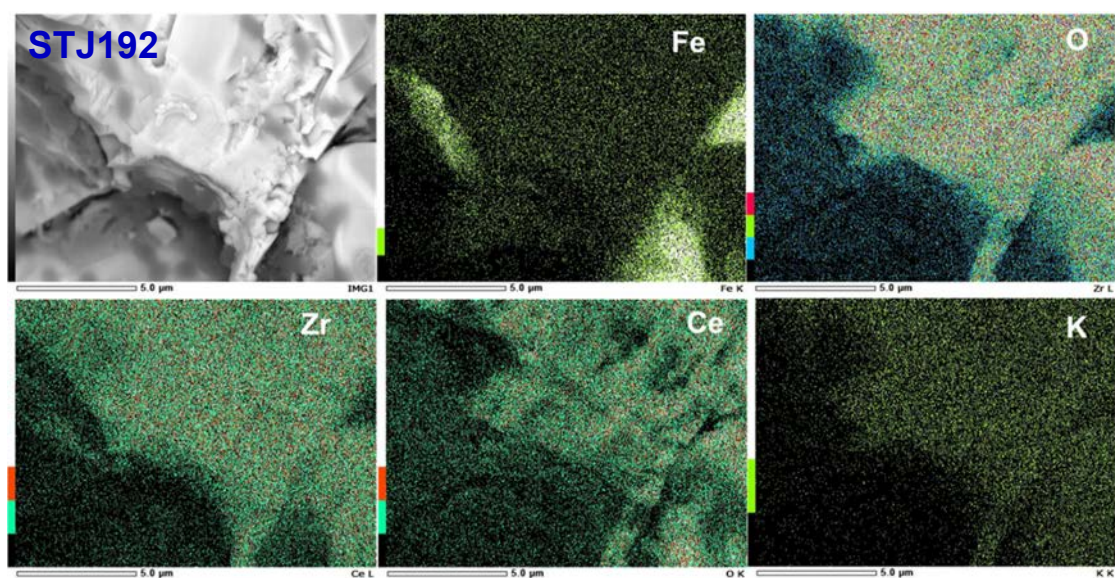


図 3.3-11 STJ192 と接触 50 日後の試料の $(\text{Zr}, \text{Ce})\text{O}_2$ 部の SEM 像及び元素マッピング

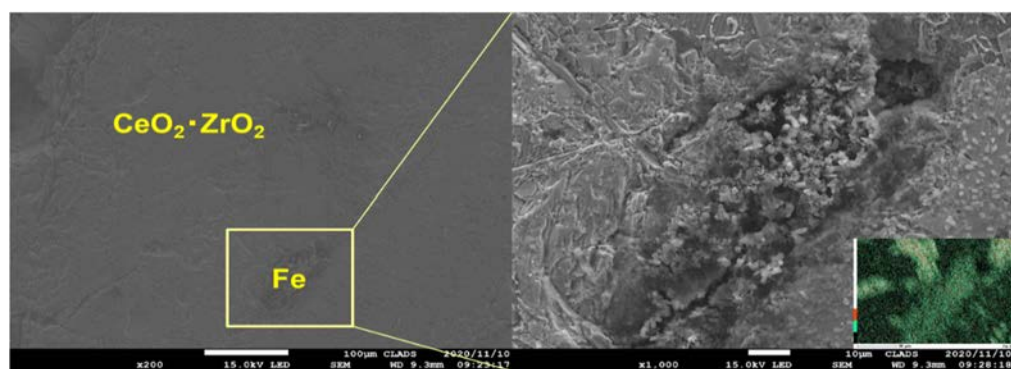


図 3.3-12 $(\text{Zr}, \text{Ce})\text{O}_2$ 部の Fe が球状で存在していたと考えられる部分の SEM 像

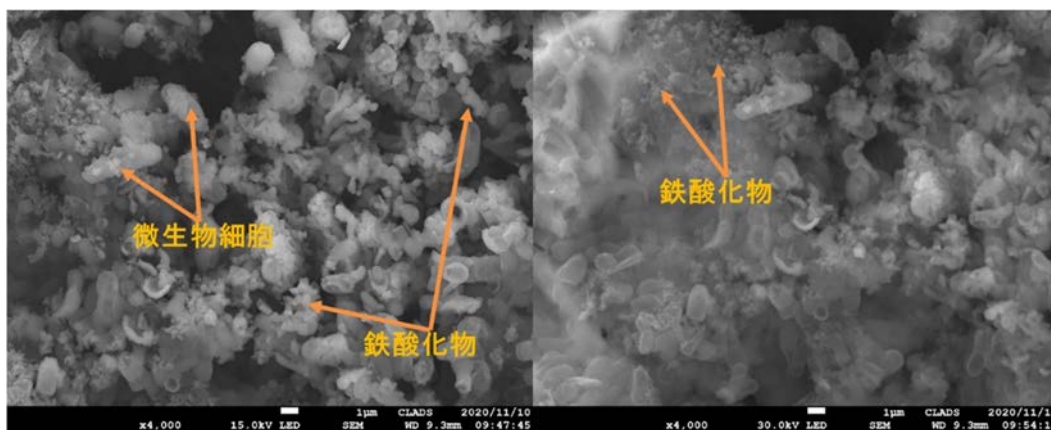


図 3.3-13 図 3.3-12 の拡大 SEM 像

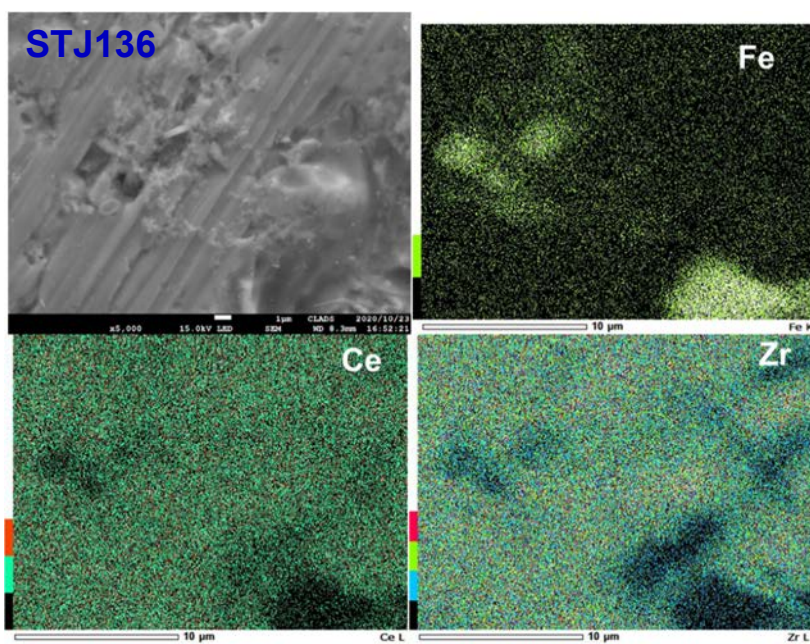


図 3.3-14 STJ136 と接触したペレット試料の $(\text{Zr}, \text{Ce})\text{O}_2$ 部の SEM 像及び元素マッピング

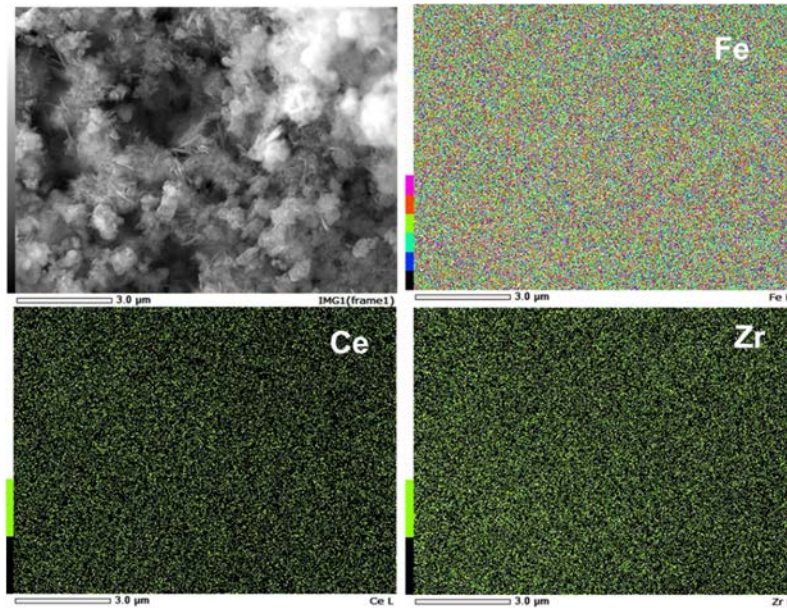


図 3.3-15 Fe が主たる部分の SEM 像及び元素マッピング

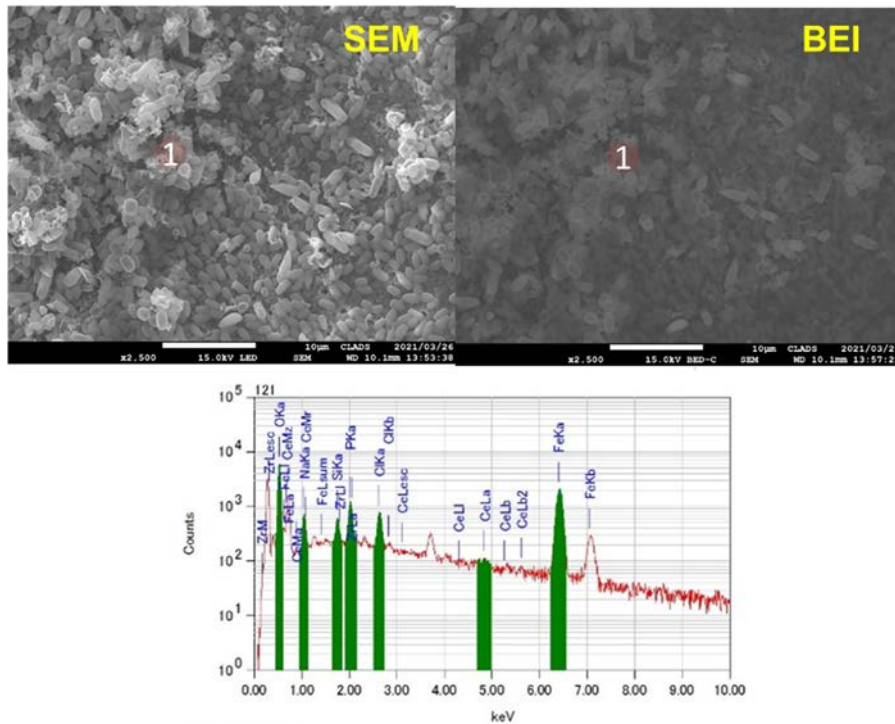


図 3.3-16 STJ192 と接触したペレット試料にセットした上部フィルターの SEM 像、BEI 及び地点 1 の EDX スペクトル

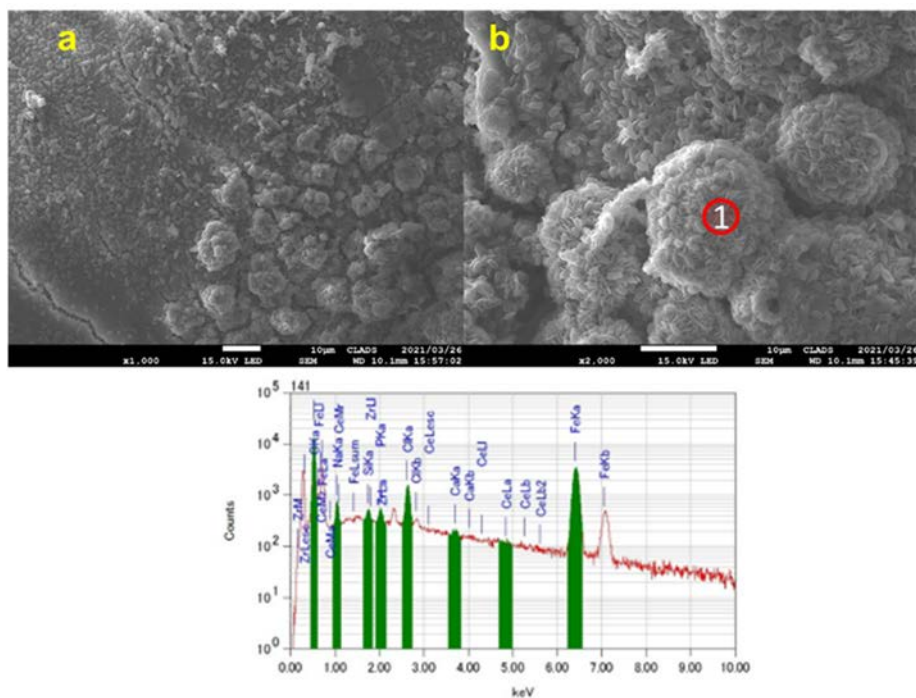


図 3.3-17 上部フィルターの SEM 像及び同領域の EDX スペクトル

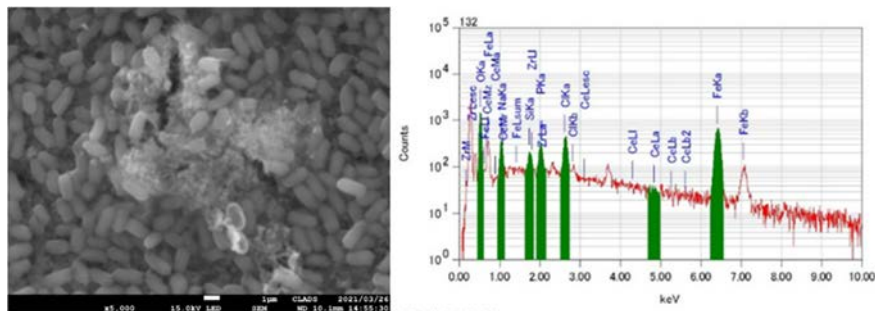


図 3.3-18 下部フィルターの SEM 像及び同領域の EDX スペクトル

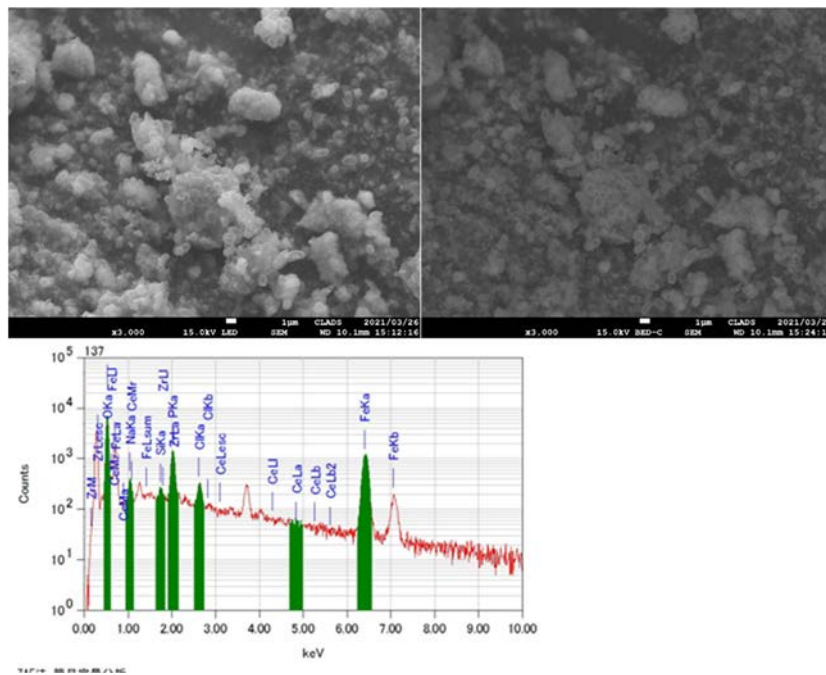


図 3.3-19 STJ136 と接触したペレット試料にセットしたフィルターの SEM 像、BEI 及び地点 1 における EDX スペクトル

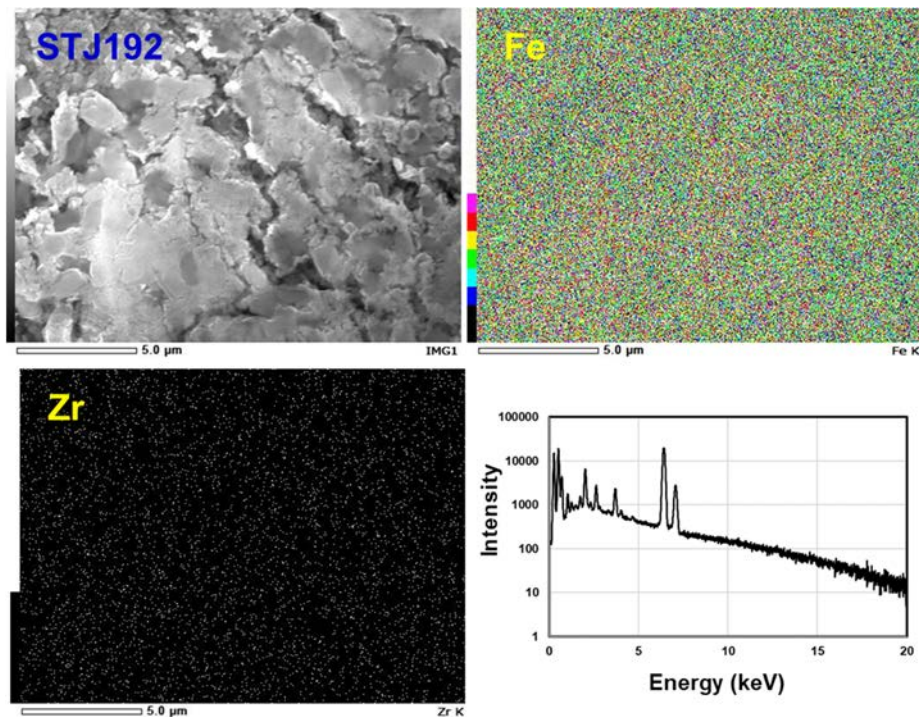


図 3.3-20 加速電圧を 30 keV として測定した STJ192 と接触した試料の SEM 像及び元素マッピング

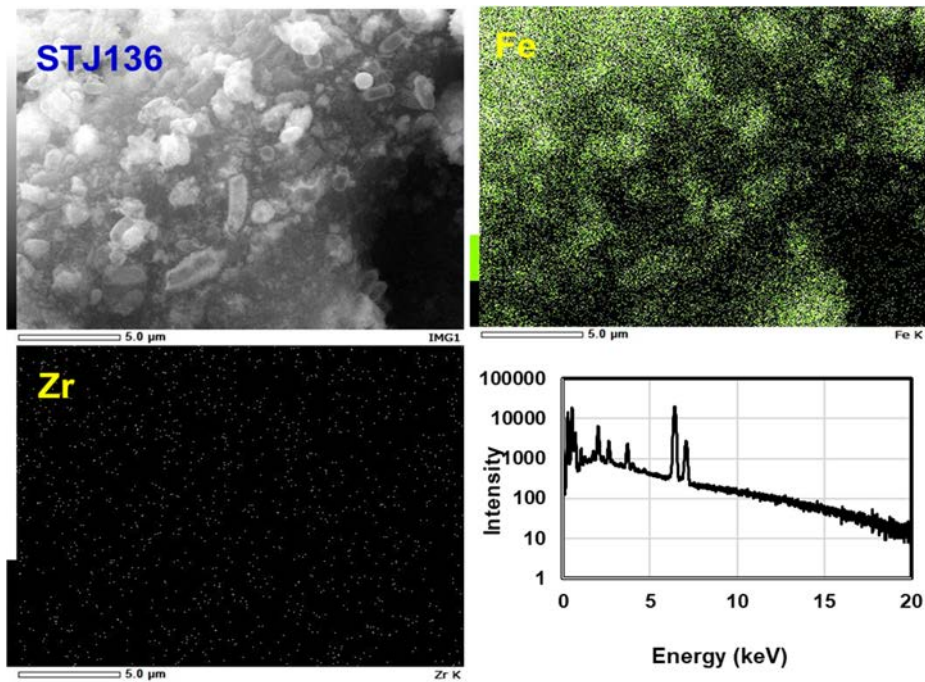


図 3.3-21 加速電圧を 30 keV として測定した STJ136 と接触した試料の SEM 像
及び元素マッピング

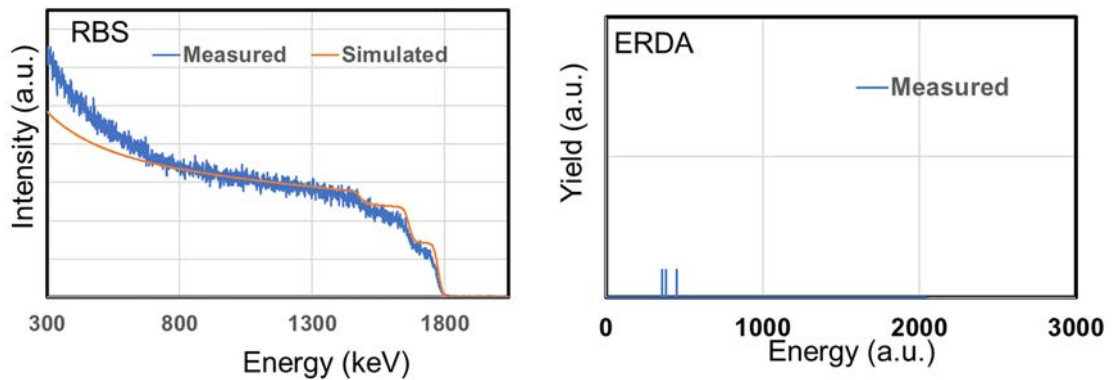


図 3.3-22 未反応ペレット試料の RBS スペクトル及び ERDA スペクトル

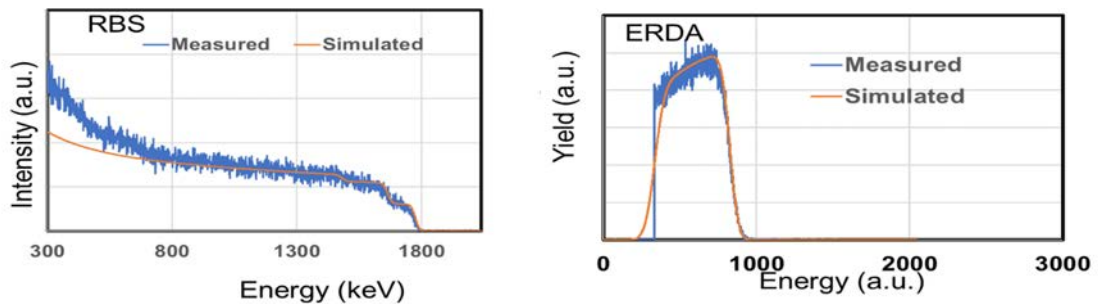


図 3.3-23 微生物と接触した試料の Fe が卓越した部分における RBS スペクトル
及び ERDA スペクトル

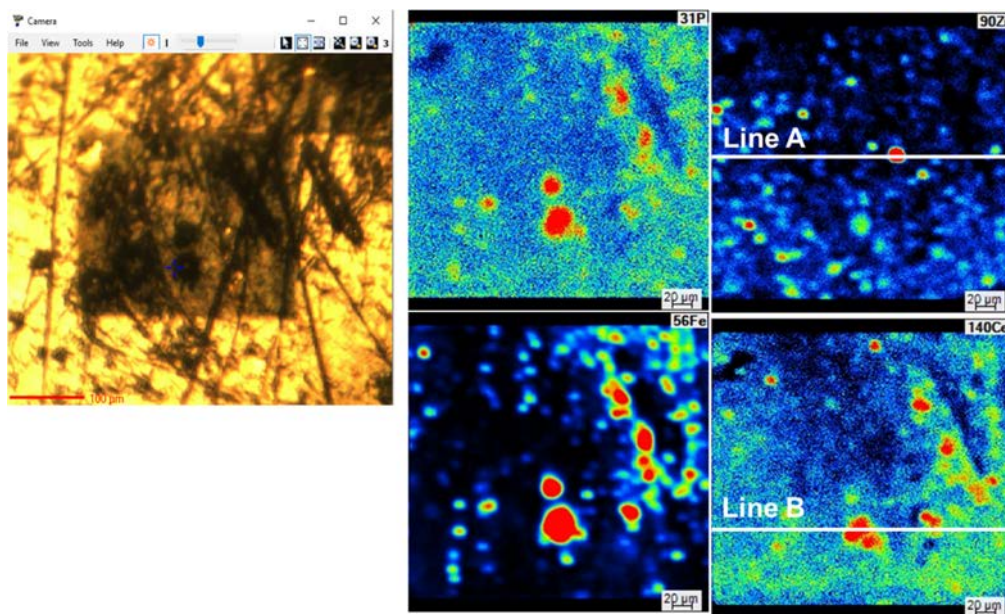


図 3.3-24 微生物と接触した試料の上部フィルターから採取した沈殿物の SIMS による分析結果

3.3.2 1F 生息微生物による劣化機構の解明（連携先：JAEA）

① 目的

1F 生息微生物による劣化機構の解明では、1F 周辺または近傍に生育している微生物群を用い、模擬燃料デブリ試料の溶解試験を微生物培養条件下で実施する。溶液中の溶出元素濃度とともに、試験後の模擬デブリ試料の組織及び化学組成の変化を明らかにする。

② 試験方法

JAEA/CLADS 国際共同研究棟（福島県富岡町）周辺で採取した地下水 1.0 L を 0.2 μm のメンブレンフィルターで濾過して微生物を集積し、混合培養試験の植菌に用いた。

- ・環境試料との反応：環境試料と燃料デブリの反応を推測するため、実際の環境水を用いた混合培養試験を行った。

フィルター滅菌した地下水 500 mL に集積した微生物及び 3.3.1 のペレット試料と同じ Fe（金属相 1 g）及び (Ce, Zr)O₂（セラミック相 2 g）を組成とする燃料デブリ模擬粉体を添加し、30 °C で 30 日間静置培養した。本試験では、1F で冷却水との接触に近い条件として、3.3.1 で採用した寒天培地法とは異なり、液体培地法を採用した。

- ・Fe 酸化細菌の培養：金属腐食の原因微生物には Fe 酸化細菌や硫酸還元菌などが知られており、本研究では O₂ 存在下における劣化機構について検討するため、Fe 酸化細菌を選定した。

Modified Wolfe's Mineral Medium: NH₄Cl 1.0 g/L、MgSO₄・7H₂O 0.4 g/L、CaCl₂・2H₂O 0.1 g/L、NaHCO₃ 1.68 g/L、Na₂SiO₃ 0.05 g/L、K₂HPO₄ 0.05 g/L、KH₂PO₄ 0.05 g/L（pH6.5）をフィルター滅菌し、Fe 酸化細菌用培地とした。500 mL の培地に集積した微生物及び燃料デブリ模擬粉体（金属相 1 g、セラミック相 2 g）を添加し、30 °C で 30 日間静置培養した。

- ・一般細菌の培養：栄養要求の厳しくない市販の合成培地中かつ貧栄養で増殖可能な微生物群を一般細菌とし、燃料デブリ模擬粉体との混合培養を行った。

10 倍希釈した Trypticase Soy Broth (3.0 g/L、TSB、Difco、USA) を湿熱滅菌 (121 °C、15 min) し、一般細菌用培地とした。500 mL の培地に集積した微生物及び燃料デブリ模擬粉体の破片（金属相 1 g、セラミック相 2 g）を添加し、30 °C で 30 日間静置培養した。

- ・溶解解析用試料の調製

経時的（培養 0、3、7、10、15、22、30 日目）に採取した培養液を無菌条件下で 0.2 μm フィルターで濾過し、得られた濾液を解析用試料とした。解析用試料は測定まで密封し、4 °C で冷蔵保存した。

- ・元素濃度測定

ICP-OES (Agilent Technologies, Inc.、700 Series) を用いて解析用試料の元素濃度を測定した。測定元素は燃料デブリ模擬粉体の組成から、Ce、Fe 及び Zr とした。

- ・解析模擬デブリ試料の分析

培養 30 日目の培養液より燃料デブリ模擬粉体の金属相及びセラミック相を無菌的に取り出して表面の水分を拭き取り、解析用試料とした。解析用試料は観察時までそれぞれ 50 mL 遠沈管に入れ、無菌的に保管した。

SEM-EDX（日本電子株式会社、JSM-IT200）を用いて解析用試料の組織の観察及び元素マッピングによる化学組成の分析を行った。

混合培養前後における微生物叢の変化を調べるため、環境試料 500 mL 及び培養 30 日目の各種培地それぞれ 500 mL を分析用サンプルとし、株式会社テクノスルガ・ラボへ送付した。送付した試料は規定法に従い DNA の抽出及び PCR 増幅が行われ、次世代シーケンサーにより解析された。本試験では、細菌・アーキアを対象とした 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, Inc., U. S. A.) を用いたアンプリコンシーケンス解析を行った。

③ 結果及び考察

環境試料及び各種培地を用いた混合培養試験中の培養液の視覚的变化を図 3. 3-25 に示す。地下水の培養液では培養 3 日目までに微生物を集積したフィルター及び燃料デブリ模擬粉体の金属相が赤褐色に変色し、その後は変化が見られなかった。金属相の赤褐色化は寒天培地法と同様であった。本研究で使用している地下水は、令和元年度に報告した通り、生物の代謝に必要なリンが非常に少なく、Fe 酸化細菌が優占種となっている。そのため、培養初期において残存していた溶存態 Fe が Fe 酸化細菌及び大気暴露により急速に酸化が進み、赤褐色の沈殿が生成され、その後は溶存 Fe 及び/または栄養源の枯渇により変化が見られなくなったと推察される。

Fe 酸化細菌用培地では、培養 3 日目までに燃料デブリ模擬粉体の金属片の赤褐色化及び金属相への白い靄状の付着物の生成が観察された。また、その後培養 30 日目にかけて金属相の周辺での酸化鉄様の沈殿の生成が緩やかに進んだ。Fe 酸化細菌は微生物種特有の鞘状の Fe 酸化物の被殻を作ることが知られており、また、金属相の表面に被膜のように増殖するため、白い靄状の生成物は Fe 酸化細菌の代謝産物を利用した他の従属栄養生物の増殖によるものと推察される。

一般細菌用の培地では、培養 3 日目にかけて培養液の白濁が進み、7 日目にかけてやや暗緑色に変色し、10 日目にかけて黒く変色し、黒色の沈殿が生成された。また、強い刺激臭が認められ、培養液の液面では白い析出物及び酸化被膜様の金属光沢のある薄い膜の形成が観察された。15 日目以降は培地内で生成された黒色沈殿が徐々に大きくなるとともに、培地上部はやや透明度が増した。燃料デブリ模擬粉体は 10 日目以降目視することができなくなってしまったが、30 日目の取り出し時点において、金属相の表面は他の 2 系統の培養とは異なり金属光沢を多く残していた。この培地の視覚的变化は、培養 3 日目にかけて多くの微生物が繁茂し、それに伴い培地中の酸素が消費され嫌気的条件となったため、硫酸塩還元菌を含む嫌気性微生物が増殖したものだと考えられる。硫酸塩還元菌は金属腐食の原因となることが知られており、それらの微生物の代謝により溶出した鉄分が培養液の液面で大気暴露により自然酸化され、広範囲にわたって酸化物被膜に覆われたと推察される。

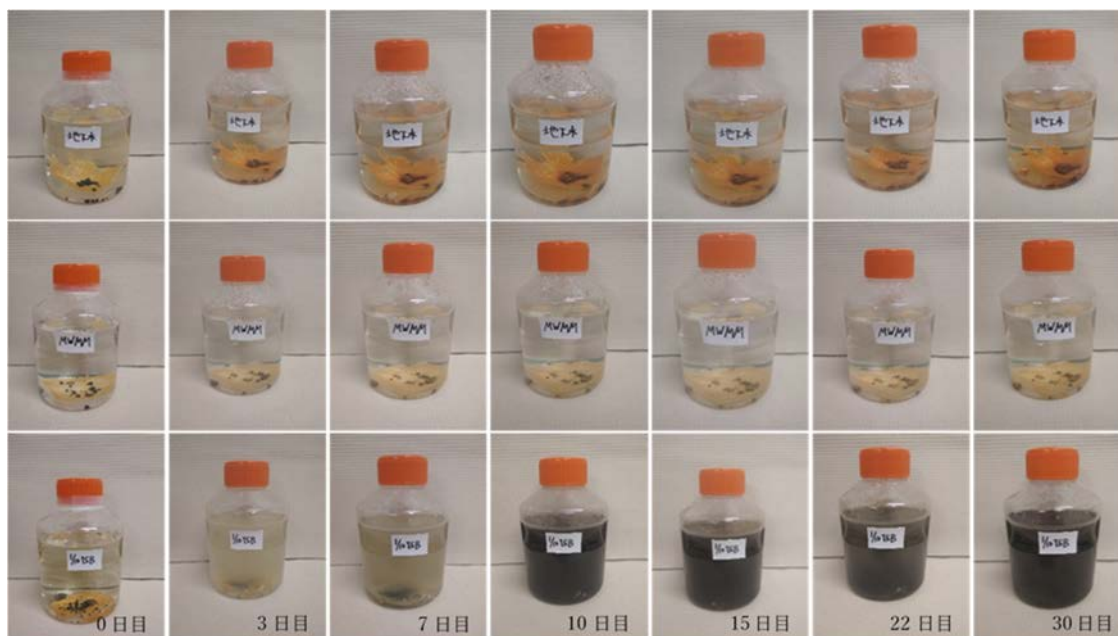


図 3.3-25 環境試料及び各種培地を用いた混合培養試験試料
 上段：地下水、中段：鉄酸化細菌用培地、下段：一般細菌用培地
 左から培養期間 0、3、7、10、15、22、30 日

培養液中の元素濃度の経時変化を図 3.3-26 に示す。本検討ではすべての培地において Ce 及び Zr の溶出は確認されなかった。

Fe について、地下水及び Fe 酸化細菌用培地では培養 0 日目以外の全期間で検出されなかった。一方、一般細菌用培地では培養 3 日目から 10 日目にかけて濃度が増加した。その後、15 日目から 22 日目にかけてやや減少したものの、30 日目には再び増加に転じた。

地下水及び Fe 酸化細菌用培地で Fe の溶出が見られなかったのは、これらの微生物が培養初期に燃料デブリ模擬粉体に取り付き、表面を Fe 酸化物の薄い酸化被膜で覆ったため、それ以上の代謝がされにくくなったのではないかと推察される。Fe 酸化細菌用培地ではその後も非常に緩やかな酸化鉄様の沈殿の生成が見られていたが、“微生物の Fe の使用量 > 金属相からの溶出量”となり、検出下限値を上回らなかったのではないかと推察される。

一般細菌用培地では、後述（図 3.3-30 及び図 3.3-31）する遺伝子解析結果が 30 日目のものしかないため、3 日目にかけての Fe の溶出については考察が難しい。その後については硫酸塩還元細菌を中心とした微生物群が増殖したために Fe の溶出が促進されたものと推察される。15 日目以降の落ち込みについては、サンプリングを行う上でボトルの蓋を開ける必要があり、気層が新鮮な大気と入れ替わってしまったことが微生物の代謝へ影響を与えた可能性が考えられる。また、その様子が図 3.3-25 の培養 22 日目の一般細菌用培地の培養液の色が 15 及び 30 日後に比べてやや薄いことから示唆される。

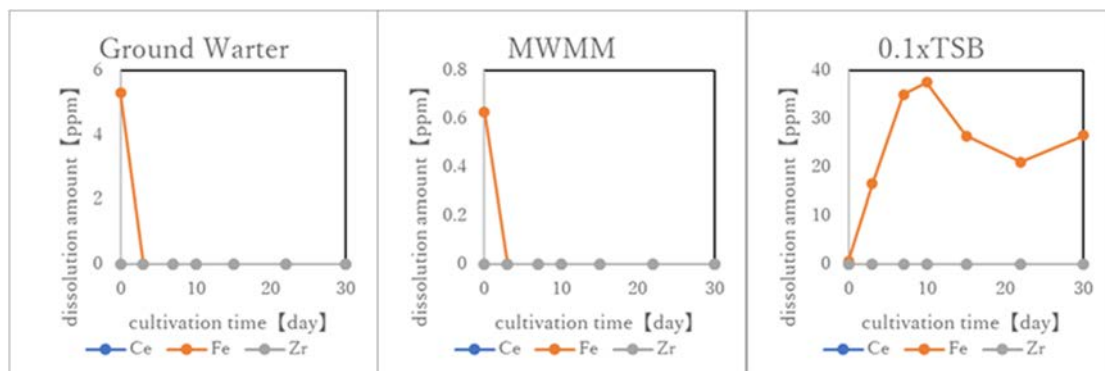


図 3.3-26 培養液中の元素濃度の経時変化

左；地下水、中央；Fe 酸化細菌用培地、右；一般細菌用培地

SEM-EDX で観察している際に見られた像のうち、特徴的だったものを図 3.3-27～図 3.3-29 に示す。

地下水では、セラミック相（ZrCe 酸化物層）の破片の表面に酸化鉄様の沈殿物の付着が観察された。これは、上述したように、培養初期に地下水由来の溶存態 Fe が広い範囲にわたり析出したものであり、ZrCe 酸化物自体には培養の前後で大きな変化がなかったことが示唆される。

鉄酸化細菌用培地では、最表面では地下水と同様な酸化鉄様の沈殿が観察され、その酸化被膜が剥がれ落ちた場所では Fe、Si、Ca、Mg 及び P から成る樹状構造の沈殿が観察された。Fe 酸化細菌の生成する細胞外ポリマーは、触媒のような働きを持ち、それらを核に水酸化鉄が凝集されるという報告[3.3.2-1]がある。本検討でも球形の Fe 酸化物の付着が認められたことから、培養初期に Fe 酸化細菌の増殖が起こり、鞘状の沈殿が生成され、そののちに自然酸化による水酸化鉄等の凝集が生成されたものと考えられる。同時に観察された Si 及び P も Fe 酸化細菌の生成する Fe 酸化物に取り込まれることが知られており、本観察結果と矛盾しない。一方、Ca や Mg が検出されているが、これらの元素は水酸化鉄が凝集される際に培地成分が共沈したのではないかと推察される。

一般細菌用培地では、図 3.3-29 に示すように、金属相の表面に有機物に覆われた球状及び針状等の様々な形状の酸化物の沈殿の生成が観察された。その種類は多岐にわたり、様々な微生物が存在したことが示唆される。図 3.3-25 において一般細菌用培地では Fe の溶出が認められていたが、Fe 酸化物は白い球形状の顆粒が散見される程度だった。

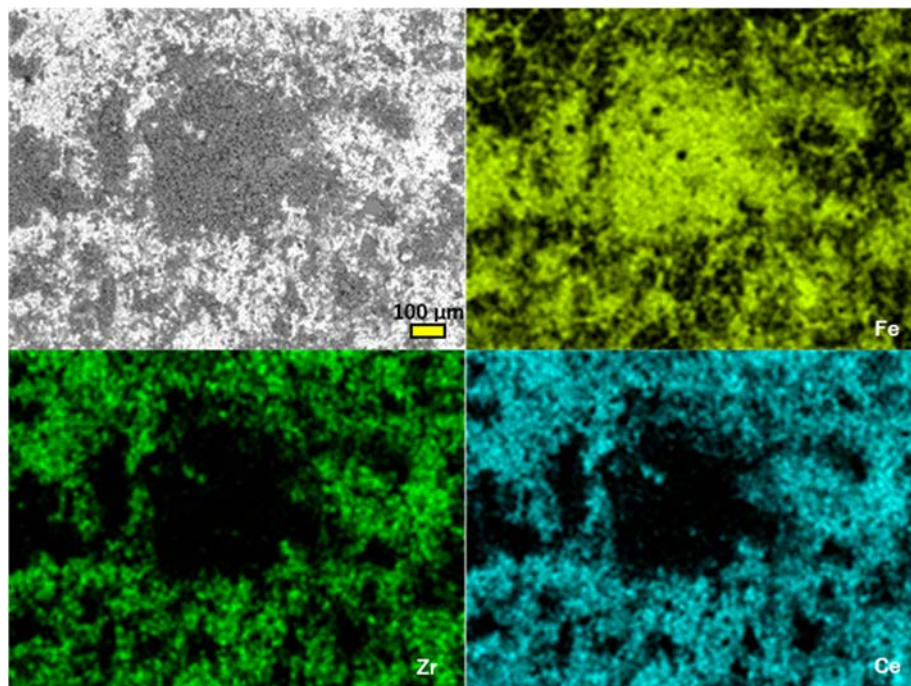


図 3.3-27 地下水 培養 30 日目のセラミック相の SEM-EDX 像

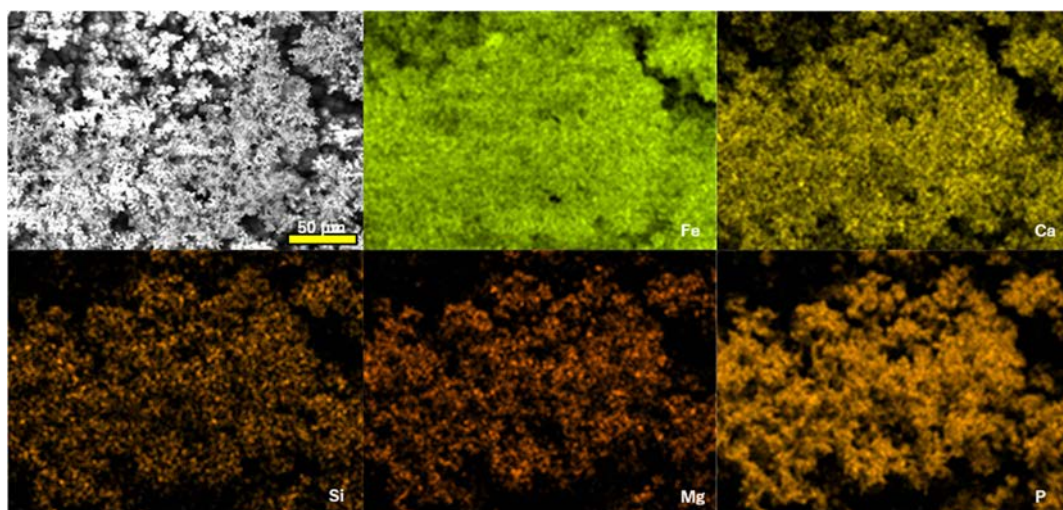


図 3.3-28 鉄酸化細菌用培地 培養 30 日目の金属相の SEM-EDX 像

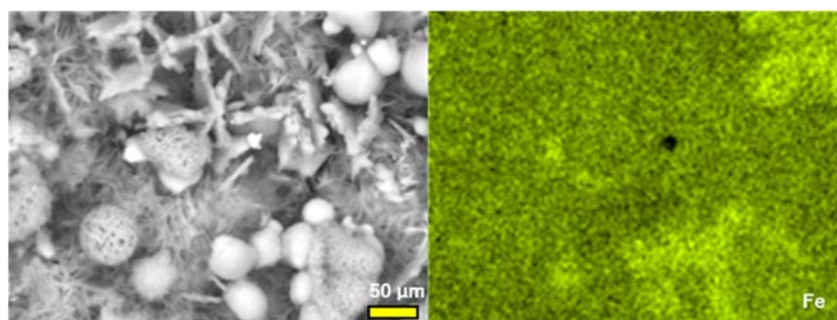


図 3.3-29 一般細菌用培地 培養 30 日目の金属相の SEM-EDX 像

混合培養前後における微生物叢の変化を調べた結果では、属レベルの解析結果について、細菌・アーキアを図 3.3-30、菌類を図 3.3-31 に示す。令和元年度同様、今回もフィルタリングの際に同定できなかったことを表す Rejected hit が高い頻度で検出されていたが、今回はそれらの情報を除いた上でデータ整理を行った。今回使用した地下水と令和元年度に解析した地下水の微生物叢は概ね同様の傾向が見られた。

それぞれの結果を見ていくと、地下水では好気性微生物が多く存在し、Fe 酸化細菌の *Gallionella* 属、*Sideroxydans* 属及び *Ferritrophicum* 属などが多く検出された。また、Others の割合が高いことから多様性も高い。培養後の地下水では、地下水で優先していた Fe 酸化細菌は確認されず、水圏から分離されるグラム陰性細菌が多く検出された。Fe 酸化細菌用培地では、Fe 酸化細菌が検出されなかった一方で、C 源を有機物に依存する従属栄養微生物の増殖が確認された。一般細菌用培地では、*Clostridium* 属、*Yersinia* 属及び *Desulfovibrio* 属などの腸内細菌科に分類される微生物が多く検出された。

今回の培養試験ではいずれの培地からも優占種として Fe 酸化細菌が検出されることがなかった。この理由としては、地下水の培養結果から推察すると、Fe 酸化細菌は溶存態の Fe が豊富にある環境下でないと速やかに死滅してしまう可能性が考えられる。

Fe 酸化細菌用培地では有機物に依存する Fe 酸化細菌である *Leptothrix* 属及びその他の従属栄養微生物が検出されたことから、独立栄養生物である Fe 酸化細菌が培養初期に炭酸固定を行い、有機物を生成したのではないかと推察される。また、Fe 酸化細菌で見られたように金属相などの表面に付着する形で酸化鉄の殻を生成することから、培養で使用するボトルの壁面に付着した鉄錆を回収することで検出されるようになる可能性がある。

一般細菌用培地では、培養液が培養 7 日目以降暗緑色～黒色に変色していたが、これについては *Desulfovibrio* 属等の腸内細菌科の微生物により有機物が分解されて硫化水素が発生し、溶出した Fe と反応することで硫化鉄が生成されていた可能性が高い。

菌類では、いずれも土壤中で広く見られる微生物種が優占した。地下水及び Fe 酸化細菌用培地では、存在比に違いは見られるものの、菌叢が変化するほどの大きな変化は見られなかった。有機物を多く含む一般細菌用培地でのみ *Trametes* 属や *Aspergillus* 属の増殖が確認された。

菌類は令和元年度同様に未分類のものが非常に多く、考察は難しい。

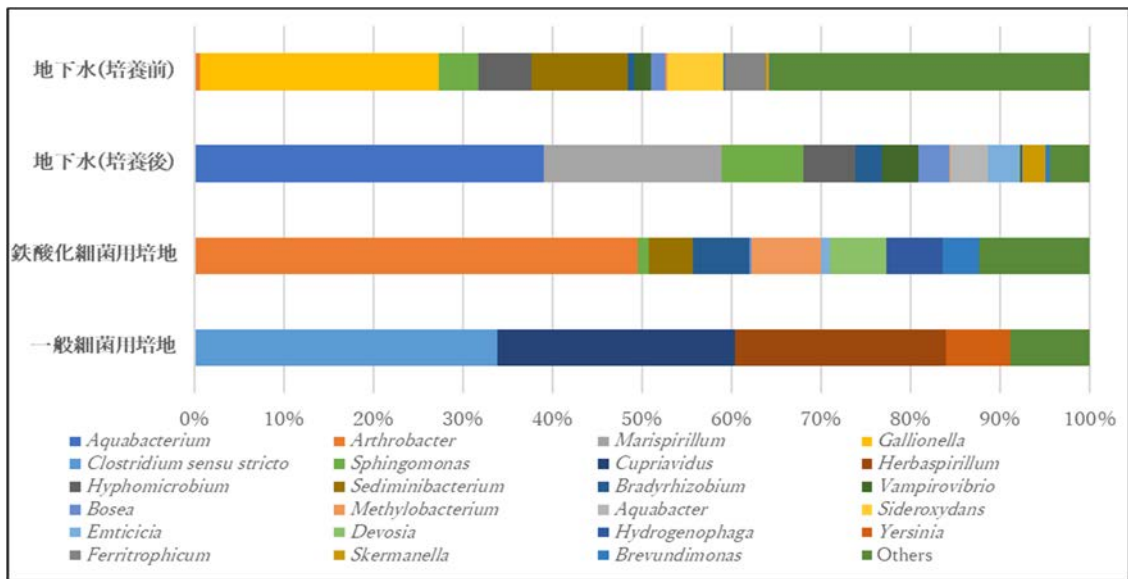


図 3.3-30 培養前後における微生物叢の変化（細菌・アーキア）

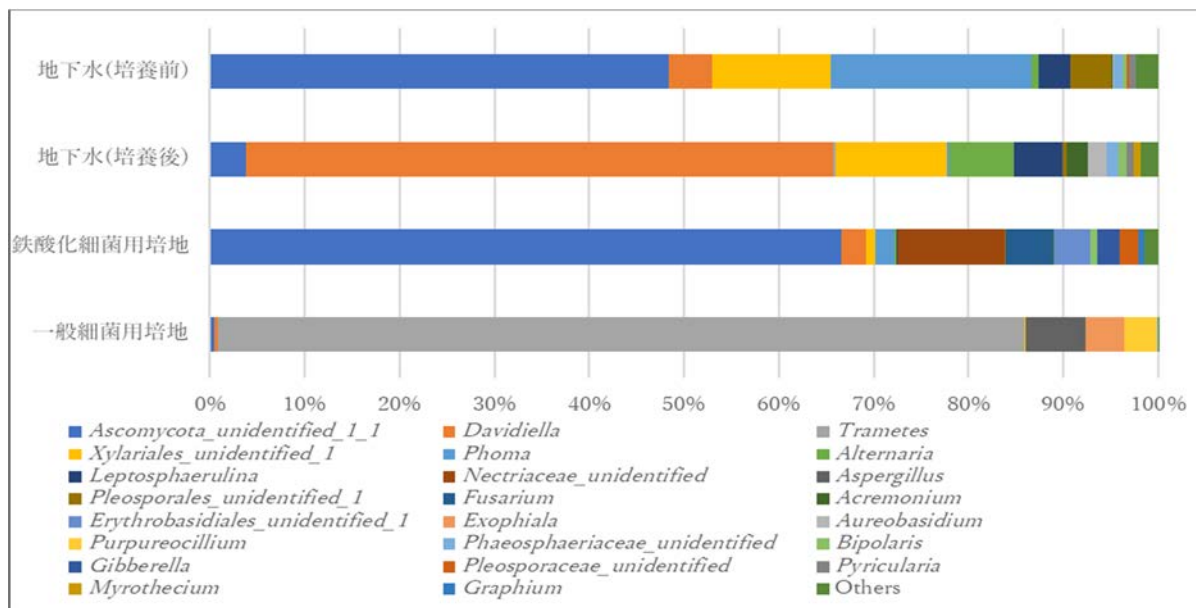


図 3.3-31 培養前後における微生物叢の変化（菌類）

④ まとめ

1F生息微生物による劣化機構の解明では、1F周辺または近傍に生育している微生物群を用い、模擬燃料デブリ試料の溶解試験を微生物培養条件下で実施した。溶液中の溶出元素濃度とともに、試験後の模擬デブリ試料の組織及び化学組成の変化を明らかにした。

1F周辺において採取した微生物群を用いて模擬燃料デブリ試料の劣化・溶解試験を環境水、Fe酸化細菌用培地、一般細菌用培地を用いて実施した結果、溶液中に微量のFeを検出した。模擬燃料デブリ試料表面のSEM観察により、ZrCe酸化物相では培養の前後で大きな変質は認められなかった。一方、Fe金属相が露出している部分では様々な形のFe酸

化物が生成し、金属相以外の部分も含め、広範囲にわたって酸化物被膜に覆われている様子が観察された。特に、Fe酸化細菌用培地では特徴的な針状の酸化鉄が観察され、それらは微量の有機成分を含んでいた。これらの結果から、微生物群による模擬デブリ試料の劣化はFe金属相の溶解・再沈殿を中心に進むことが明らかとなった。

参考文献

- [3.3.2-1] 八木正一，鉄バクテリアを利用した除鉄，除マンガン処理について，環境技術，vol. 30, no. 12, 2001, pp. 907-911.

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：JAEA）

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した。具体的には、燃料デブリ試料及び含有元素を SEM、LA-ICP-MS 及び SIMS により表面組成を分析し、分析手法の妥当性を確認した。特に、SEM-EDX 分析で行った加速電圧 15 kV では、P K_{α} と Zr L_{α} の分離ができなかった。そこで、加速電圧を 30 kV にすることで Zr K_{α} の検出を試みた。さらに、SIMS を用いることで Zr を P と分けて検出できることを試みた。

その結果、SEM 及び SIMS により、微生物により劣化した模擬燃料デブリ試料を観察し、SEM による分析から Zr を P と区別して検出することができた。さらに、SIMS による分析から非常に微量ではあるものの Zr 及び Ce の溶解を検出でき、それらが明らかに個別に存在することを明らかにした。一方、LA-ICP-MS ではコンクリート成分である Si の検出が困難であった。このことから、微生物により劣化した模擬燃料デブリ試料の同定においても SEM 及び SIMS が分析手法として妥当であることを明らかにした。

② 試験方法

3.3.1における実験法で述べたように、寒天培地法により模擬燃料デブリペレット試料の劣化試験を実施した。得られたペレット試料中の元素分析として、電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM：加速電圧 30 kV）による表面観察及び EDX（日本電子株式会社、JSM-7800F）による元素分析を、低真空状態で測定した。さらに、LA-ICP-MS（Thermo Fisher Scientific Inc.、iCAP Q, LA、株式会社エス・ティ・ジャパン、LSX-213）及び D-SIMS（CAMECA、IMS 7f-Auto）による元素分析を試みた。

③ 結果及び考察

微生物（STJ192）と接触したペレット試料を低真空条件で観察し、BEI 観察及び元素のマッピングを行った結果を図 3.4-1 に示す。BEI 及び元素マッピングから、BEI において輝度が高い部分は Ce 及び Zr により構成されていることから、(Zr, Ce) O_2 の固溶体であることが分かる。BEI において輝度の低い部分には、微生物細胞と判断できる楕円形が観察され、元素マッピングから Fe が濃集していることが分かる。図 3.4-2 には図 3.4-1 に示す像全体の EDX スペクトルを示す。スペクトルから Zr の K X 線のピークがはっきりと確認できる。これらのことから、電子顕微鏡システムが低真空状態で微生物試料を観察で

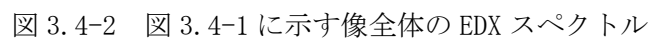
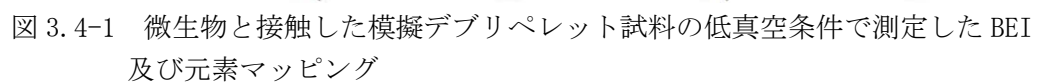
きること、及び加速電圧を 30 keV にすることで Zr と P を区別して測定することが可能であることを確認できた。

図 3.4-3 に示す微生物細胞部分の BEI と元素マッピングから、微生物に Fe が濃集していることが分かる。元素マッピングからは Zr の存在は確認されない。一方、EDX スペクトル（図 3.4-4）から、Fe のピーク、Ce のピークとともに数十カウントではあるが Zr K 線が観察されることが分かる。

図 3.4-5 には STJ192 を用いた試験において使用した上部フィルターの SEM 像及び点 1 及び 2 における EDX スペクトルを示す。SEM 像から数 μm スケールの粒子が認められ、EDX スペクトルから Fe を含む。これらの結果から、数 μm スケールの Fe を含んだ酸化物が生成したことが確認できた。

さらに、STJ192 と接触したペレット試料の上部フィルターから沈殿物を採取し、SIMS により分析した結果（図 3.3-23）において Zr の強度が最も高い部分を含む Line A における Zr、P、Fe 及び Ce の分析結果を図 3.4-6 に示す。図では、横軸を Line A の端からの距離で表している。図から、Zr は Fe の分布と一致しない。一方、Ce の強度が最も高い部分を含む Line B における Zr、P、Fe 及び Ce の分布（図 4.6-7）から、Fe のピークが最大の約 130 μm 付近では、P のピークが認められたが、45 μm 及び 190 μm の位置では P のピークは認められない。Zr については、130 μm 付近及び 190 μm 付近では検出できたものの、Fe のピーク形状と同じではないことから、Fe を含む粒子に取り込まれている可能性は低い。これらの結果は、Zr は Fe とともに粒子状でペレット試料から脱落してフィルターにトラップされたのではないこと、及び $(\text{Zr}, \text{Ce})\text{O}_2$ の固溶体があるままペレット試料から脱落してフィルターにトラップされたのではないことを示している。すなわち、非常に微量ではあるものの Zr 及び Ce が溶解して沈殿した可能性が高い。

また、LA-ICP-MS で測定した模擬デブリ試料の元素分布（図 3.4-8）から、元素が一樣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。



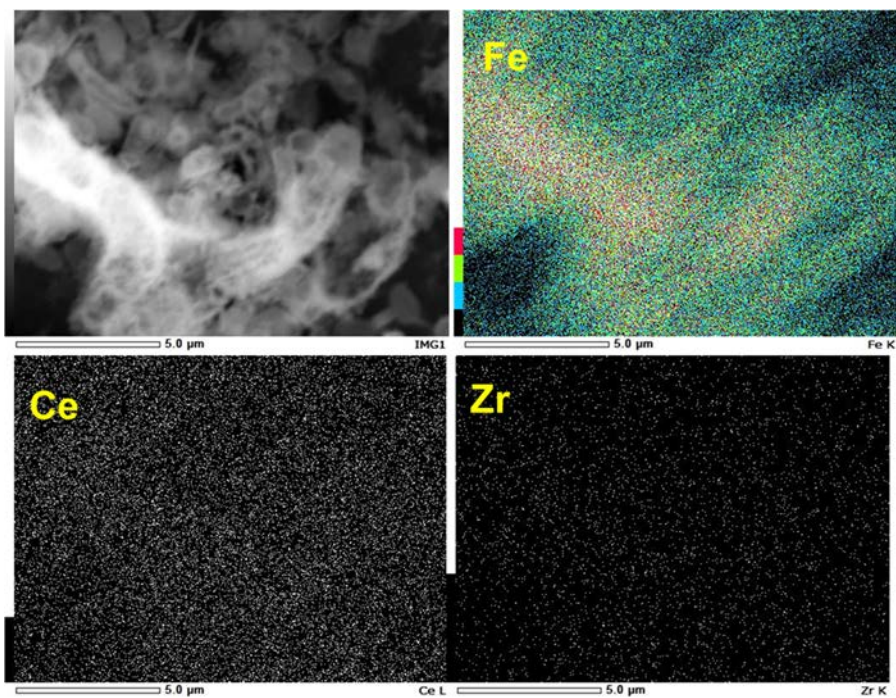


図 3.4-3 微生物と接触した模擬デブリペレット試料の微生物部分における BEI 及び元素マッピング

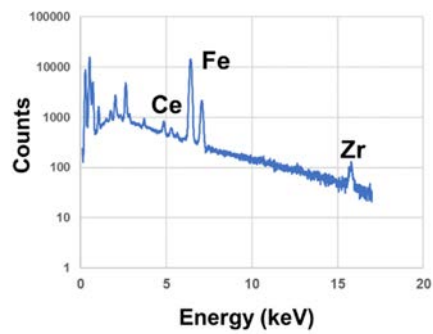


図 3.4-4 図 3.4-3 に示す像全体の EDX スペクトル

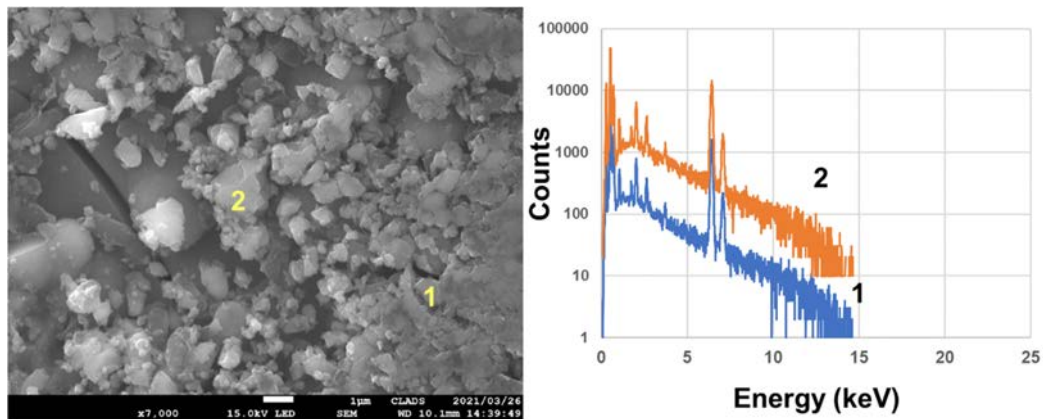


図 3.4-5 STJ192 を用いた試験において用いた上部フィルターの SEM 像及び点 1 及び 2 における EDX スペクトル

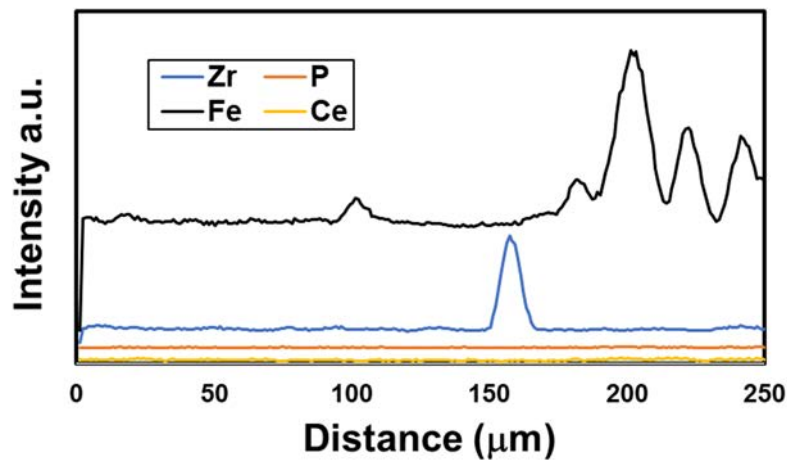


図 3.4-6 微生物と接触した試料の上部フィルターから採取した沈殿物の SIMS による面分析結果（図 3.3-24）の Line A における Zr、P、Fe 及び Ce の分析結果

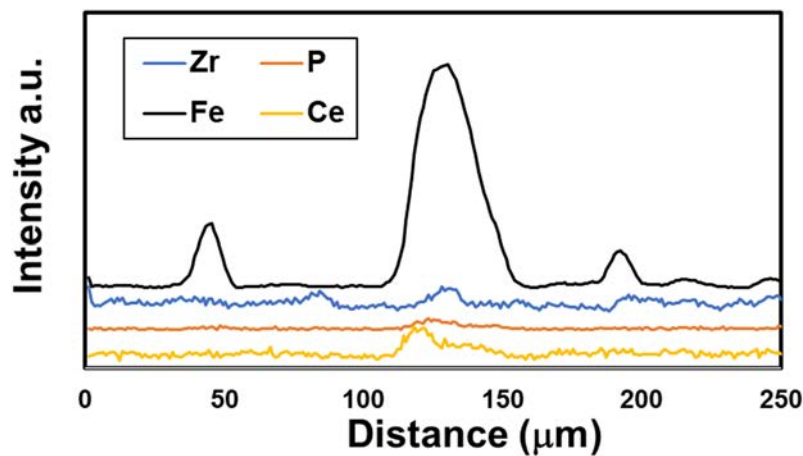


図 3.4-7 微生物と接触した試料の上部フィルターから採取した沈殿物の SIMS による面分析結果（図 3.3-24）の Line B における Zr、P、Fe 及び Ce の分析結果

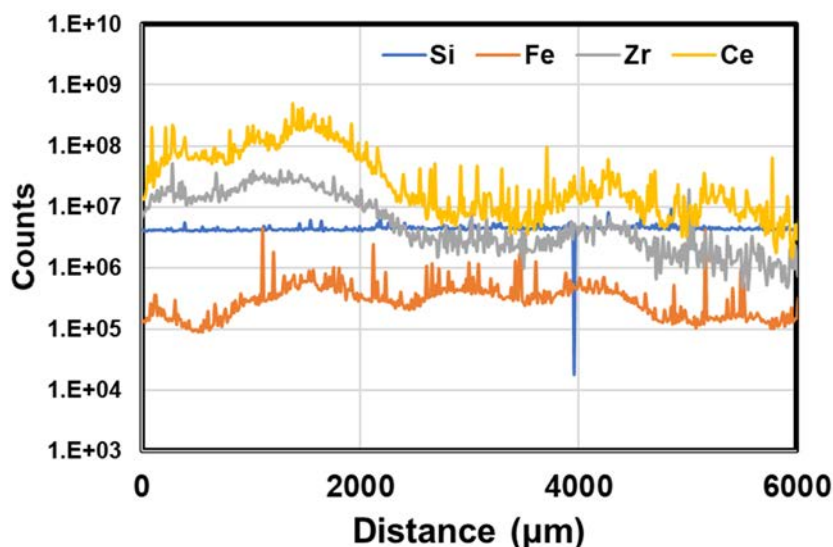


図 3.4-8 MCCI 生成物を模擬した混合粉末試料表面の LA-ICP-MS で測定した一次元元素マッピング

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SEM、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。さらに、SEM-EDXにおいてZrをPと区別して検出することを試みた。

その結果、SEM及びSIMSにより、微生物により劣化した模擬燃料デブリ試料を観察し、SEMによる分析から数 μm スケールのFeを含んだ酸化物の生成を確認するとともに、加速電圧を30 kVにした場合及びSIMSによる分析から、ZrをPと区別して検出することができた。さらに、非常に微量ではあるもののZr及びCeの燃料デブリ模擬体からの溶解を検出できた。一方、LA-ICP-MSではコンクリート成分であるSiの検出が困難であった。このことから、微生物により劣化した模擬燃料デブリ試料の同定においてもSEM及びSIMSが分析手法として妥当であることを明らかにした。

3.5 研究推進及び人材育成

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。また、研究実施計画を推進するための打ち合わせや会議等を開催した。

関係者による研究推進会議を令和2年8月25日、8月31日、12月10日に開催した。本プロジェクトに関連して微生物関連の研究者によるワークショップを令和2年11月25日に開催した。

人材育成に係る連携ラボの活動概要としては、クロスアポイントメント教員（教授）を1名配置した。クロスアポイントメント教員の活動としては、コロナ禍のためCLADSに直接赴くことはなかったが、メールやWEB会議を活用して活動した。その中で、主に放射線作用による劣化機構の解明、1F生息微生物による劣化機構の解明及び燃料デブリ及び含有成分元素の物理化学状態の解明の課題を中心に指導を行った。WEB会議及びメールなどにより、JAEA側の研究者に東工大の教員も加えて、計画立案、実施状況の把握、成果に対する討議を行った。本テーマに直接関わる特研究生1名がCLADSに3ヶ月間

滞在して、微生物による燃料デブリの溶解試験を実施し、溶液試料及び固体試料の分析を行った。特に、固体試料の分析では富岡町の施設に設置されたSEM及びSIMSによる分析手法を習得した。

東工大に在籍する学生に対して1F廃止措置等に興味を持つような取り組みとして、学生に対して関連する先生方がクロスアポイントメント教員を中心にJAEAで実施している研究・開発を紹介した。その結果、JAEAが募集した特研究生及び夏期実習生に応募し、特研究生に2名、夏期実習生に5名が採用された。具体的には、特研究生として2名が廃棄物処理処分関連のテーマで採用され、JAEAに滞在して博士論文に係る研究を進めた。さらに、夏期実習生として、3名が本プロジェクトに関連した微少スケールの測定技術やクロマト技術に関係するテーマを実習した。さらに、2名が廃棄物処理処分に係るテーマを実習した。

連携ラボの活動成果としては、1F廃炉に関する最新の情報を共有するとともに、研究打ち合わせや研究討議を行った。JAEAに滞在する学生に対して、原子力研究の現場を体験させるなどの活動を実施した。これらの結果は、1F廃炉研究に興味を示す学生の創出につながった。JAEAでの直接的な研究活動は、大学では得ることが難しい核データなどへの直接的なアクセスを可能にして、燃焼度などから生成する核分裂生成核種やアクチノイドの量など、廃棄物処分だけでなく1F廃炉において有用な情報を得ることができた。さらに、博士研究員の実験計画及び試験結果について、クロスアポイントメント教員などが加わり討議を行い、教員の指導を得て論文としてまとめ、Journalに投稿した。

また、JAEAに滞在経験がある学生に対するフォローアップとして、東工大及びJAEAの関係者が関連学生に対してプロジェクトの概要、研究計画などを紹介し、討議した。また、東工大におけるゼミなどにおいて学生が本プロジェクトに係る研究成果の発表を行い、討議した。

令和2年度には、1Fに係る研究プロジェクトを実施している大学・研究機関の研究者が集い、1Fにおける微生物研究に関する情報交換会を開催した。

令和3年度には、クロスアポイントメント教員を中心として放射線・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に係るワークショップを開催する予定である。

キャリアパスの構築及びネットワーク構築に向けた活動成果としては、JAEAに滞在経験を有する学生について、JAEAの現場体験や1F廃炉研究の進展を直接体験など人材育成に対する取り組みの結果、東工大の担当研究室から博士課程学生1名が学位取得後にCLADSの職員として採用された。令和2年度は、本プロジェクトに関してデータ分析などにおいてサポートを受けた。さらに、博士課程学生1名がCLADSの博士研究員として採用されて、令和3年度から英知を結集した原子力科学技術・人事育成推進事業に参画する予定である。また、イギリス、バーミンガム大学から東工大への海外訪問学生として受け入れた博士課程学生がCLADSへの研究に関心を持ち、職員に応募し、内定を得て、令和3年度から職員として活動することとなった。このようにキャリアパスの形成については、クロスアポイントメント教員などを中心に今後も積極的に実施していく予定である。

ネットワークの構築については、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研究に重点を置きながら、1F廃炉に係る微生物の研究者との連携を図りつつ、良好なネットワークの構築を今後も続けていく。

4. 結言

放射線作用による劣化機構の解明では、令和2年度は、調製されたコールド模擬燃料デブリ試料を用い、加速器施設においてHeイオンを模擬燃料デブリ試料に照射する試験を行った。照射試験前後の試料の表面状態を、SEM等を用いて分析し、Heイオン照射による組織や元素分布の変化を明らかにした。さらに、照射前後の模擬燃料デブリ試料の溶出試験を行い、照射の影響による模擬燃料デブリの溶出挙動の違いを明らかにした。

その結果、加速器施設におけるHeイオン打ち込みにより、模擬燃料デブリにHeイオンを照射した試料を得ることができた。さらに、SEM等による分析によって表面を分析し、照射による違いがほとんどないことを明らかにした。さらに、試料の溶出試験により溶出したFeイオンなどを測定した結果、照射による元素溶出への影響はほとんどないことを明らかにした。また、1Fにおける燃料デブリの放射線損傷の可能性について検討した結果、 ^{239}Pu を仮定した場合、微小領域に50 %以上の濃集が起こる場合に数年で影響を及ぼすことが分かり、放射線損傷が顕著となる可能性が低いことが分かった。

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Fe酸化物への収着挙動解明に関する研究を進めた。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価ウランを対象として4価イオンの錯形成試験を行い、それぞれの錯体の錯形成定数あるいは分配係数を求めた。

本検討開始にあたり当初4価ウランを対象として研究を開始しようとしたところ、4価ウランが水溶液中で容易に空気酸化を受けるため直接4価ウランについての検討を行うことが困難であることが判明した。このため、同じく4価イオンであり類似した化学的挙動を示すZr(IV)及びHf(IV)を用いて検討することとした。「項目(3)生物的作用による劣化機構の解明」との関連を意識して、主要な生体関連物質であるアミノ酸を主骨格とする*N,N,N*-トリメチルグリシン(Hbet)を配位子として採用し、水溶液中におけるZr(IV)、Hf(IV)とHbetの錯形成試験を行った。対アニオンとなる過塩素酸イオン存在下で $[\text{M}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{bet})_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]^{12+}$ (M = Zr, Hf) なる組成を持つ4価金属イオンに特徴的な6核クラスター錯体の生成を確認した。Zr(IV)、Hf(IV)はいずれも閉殻構造を持つ無色の金属イオンであるため、その錯形成定数を求めるために紫外可視吸収滴定を用いることができない。4価イオンの化学的性質が類似することに基づき、ここでは既報の $[\text{Np}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{RCOO})_{12}]$ (R = H, CH_3) の安定度定数と各カルボン酸(RCOOH : R = H, CH_3) の酸解離定数の相関関係から今回検討した $[\text{M}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{bet})_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]^{12+}$ (M = Zr, Hf) の安定度定数の対数値を21.7~24.5であると見積もった。

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った。そのため、マイクロ流路試験において燃料デブリから溶出する6価ウランを検出するための検出法を確立した。

デブリ溶出液をマイクロ流路内へ導入する手法として、シリンジポンプ及び空圧印加による送液法を確立するとともに、マイクロ流路導入前の前処理として、マイクロダム構造内に6価ウラン収着性能を有する樹脂を充填する手法を確立した。また、6価ウランを検出するための手法としてTLMを検討し、その検出条件を明らかにした。

Fe酸化物への収着挙動解明研究では、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収着挙動の明確化を図った。そのため、Fe酸化物への3価イオンの収着試験を行い、分配係数を求めた。さらに、放射光等での分析により収着した3価イオンの化学状態を明らかにした。

令和元年度に選定した2種類の酸化鉄、すなわち Fe_2O_3 ならびに FeOOH について、3価のLa、Nd、Euの収着試験を行い、分配比であるKd値を導出した。併せて、 FeCl_3 を水に溶解させた状態で3価のLa、Nd、Euを添加し、pHを上げることで酸化鉄沈殿を発生させる過程での元素取り込み（収着）挙動を調査した。元素を収着させた酸化鉄は粉末XRD、CLADSの施設内でのSEM-EDX、ならびに放射光XAFSによる分析を行った。元素収着によるXRDピークのシフト、SEMでは粒子形状と元素相関関係、放射光XAFSでは主要元素の価数決定など、収着あるいは収着した3価イオンの化学状態を明らかにした。SEM-EDXでは $\text{Eu}(\text{OH})_3$ の微結晶は酸化鉄への Eu^{3+} 収着試料には見られず、ランタノイド収着とともにXRDの特徴的なピークは若干高角度側にシフトしたことから化学結合を伴って収着していることが示唆された。放射光XAFSではFeはいずれも3価であるが、酸化鉄形成過程の試料は Fe_2O_3 と $\text{FeO}(\text{OH})$ が混在していることが示唆された。収着試験では酸化鉄形成過程のランタノイド取り込みが大きく、共沈現象が示唆された。 Fe_2O_3 と $\text{FeO}(\text{OH})$ へのランタノイド収着はいずれも定性的に $\text{La}^{3+} < \text{Nd}^{3+} < \text{Eu}^{3+}$ となり、イオン半径が小さいほど多く収着されることが分かった。

モデル微生物による劣化機構の解明研究では、模擬燃料デブリ試料を用いてモデル微生物による劣化試験を行った。具体的には、模擬燃料デブリ試料の溶解試験を微生物培養条件下で実施した。溶液中の溶出元素濃度とともに、試験後の模擬燃料デブリ試料の組織及び化学組成の変化を明らかにした。

模擬燃料デブリ試料のモデル微生物による劣化試験を寒天培地法により実施した。その結果、寒天培地溶液中にはZrなどの濃度は検出限界以下であった。試験後の模擬燃料デブリ試料の組成及び化学組成をSEM等により調べた結果、Fe酸化物様の沈殿物が確認された。さらに、SIMS分析により、非常に低濃度ではあるもののZrとCeが検出されたことから、一部の元素が溶出して沈殿することを明らかにした。

1F生息微生物による劣化機構の解明のため、1F周辺または近傍に生育している微生物群を用い、模擬燃料デブリ試料の溶解試験を微生物培養条件下で実施した。溶液中の溶出元素濃度とともに、試験後の模擬デブリ試料の組織及び化学組成の変化を明らかにした。

1F周辺において採取した微生物群を用いて模擬燃料デブリ試料の劣化・溶解試験を環境水、Fe酸化細菌用培地、一般細菌用培地を用いて実施した結果、溶液中に微量のFeを検出した。模擬燃料デブリ試料表面のSEM観察により、ZrCe酸化物相では培養の前後で大きな変質は認められなかった。一方、Fe金属相が露出している部分では様々な形のFe酸化物が生成し、金属相以外の部分も含め、広範囲にわたって酸化物被膜に覆われている様子が観察された。特に、Fe酸化細菌用培地では特徴的な針状の酸化鉄が観察され、それらは微量の有機成分を含んでいた。これらの結果から、微生物群による模擬デブリ試料の劣化はFe金属相の溶解・再沈殿を中心に進むことが明らかとなった。

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。具体的には、燃料デブリ試料及び含有元素をSEM、LA-ICP-MS及びSIMSにより表面組成を分析し、分析手法の妥当性を確認した。

その結果、SEM及びSIMSにより、微生物により劣化した模擬燃料デブリ試料を観察し、SEMによる分析から数 μm スケールのFeを含んだ酸化物の生成を、SIMSによる分析から非常に微量ではあるもののZr及びCeの溶解を検出できた。一方、LA-ICP-MSではコンクリート成分であるSiの検出が困難であった。このことから、微生物により劣化した模擬燃料デブリ試料の同定においてもSEM及びSIMSが分析手法として妥当であることを明らかにした。

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。また、研究実施計画を推進するための打ち合わせや会議等を開催した。

関係者による研究推進会議を令和2年8月25日、8月31日、12月10日に開催した。本プロジェクトに関連して微生物関連の研究者によるワークショップを令和2年11月25日に開催した。人材育成の成果としては、特研究生1名がCLADSに滞在し、SEMによる分析手法を習得するとともに、東工大の担当研究室から1名がCLADSの職員として採用され、福島で活動した。さらに、東工大への海外訪問学生として受け入れた博士課程学生がCLADSを受験し、採用内諾を得た。また、博士課程学生が英知を結集した原子力科学技術・人事育成推進事業の博士研究員として採用された。両名とも令和3年度から職員あるいは博士研究員として活動することとなった。このように、連携ラボの活動によりキャリアパスの形成やネットワークの構築が順調に進んだ。

これらの結果、令和3年度から進める試験に向けた準備が整った。

This is a blank page.

