JAEA-Review
2022-066
DOI:10.11484/jaea-review-2022-066

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３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

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

-FY2021 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

March 2023
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

© Japan Atomic Energy Agency, 2023

JAEA-Review 2022-066

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 3 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

（2022 年 11 月 15 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 3 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、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 3 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 3 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、γ線照射下における微生物の模擬燃料デブリ劣化試験、6 価ウランの錯形成能、模擬燃料デブリやマイクロ粒子を計測できるマイクロ流路の構築、Fe 酸化物への収着挙動、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

JAEA-Review 2022-066

Study on Degradation of Fuel Debris by Combined Effects of Radiological, Chemical, and Biological Functions
(Contract Research)
－ FY2021 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 November 15, 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 FY2021.

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 FY2021.

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 2021, the members of the project team have conducted on the microbial degradation of the simulated fuel debris under γ-ray irradiation, complex formation of pentavalent uranium, construction of microchannel system to detect micro-particles and the simulated fuel debris, sorption of tetravalent 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 Degradation, Chemical Degradation, Biological Degradation

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
5. 令和 3 年度 採択課題 10

付録　成果報告書 13

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
5. Accepted Proposal in FY2021 10

Appendix Result Report 13

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 (～R2.3.31) 大曲 新矢 (R2.4.1～)	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 (～R3.6.30) 塚原 剛彦 (R3.7.1～)	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 (～R3.3.31) 岡山大学 (R3.4.1～)

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	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 (～R2.3.31) 竹下 健二 (～R3.6.30) 塚原 剛彦 (R3.7.1～)	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 (～R4.7.31) 村上 健太 (R4.8.1～)	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	渡邉 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

5. 令和 3 年度 採択課題

令和 3 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 3 年 3 月 16 日～令和 3 年 5 月 17 日（課題解決型）
令和 3 年 4 月 13 日～令和 3 年 7 月 1 日（国際協力型 日英共同研究）
令和 3 年 7 月 12 日～令和 3 年 8 月 18 日（国際協力型 日露共同研究）

課題数：12 課題
課題解決型廃炉研究プログラム　8 課題
国際協力型廃炉研究プログラム　2 課題（日英）、2 課題（日露）

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・日露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）会議及びステアリングコミッティでの審議を経て、採択課題を決定した。

令和 3 年度 採択課題一覧

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
建屋応答モニタリングと損傷イメージング技術を活用したハイブリッド型の原子炉建屋長期健全性評価法の開発研究	前田 匡樹	東北大学
燃料デブリ周辺物質の分析結果に基づく模擬デブリの合成による実機デブリ形成メカニズムの解明と事故進展解析結果の検証によるデブリ特性データーベースの高度化	宇埜 正美	福井大学
ジオポリマー等による PCV 下部の止水・補修及び安定化に関する研究	鈴木 俊一	東京大学
世界初の同位体分析装置による少量燃料デブリの性状把握分析手法の確立	坂本 哲夫	工学院大学
アルファ微粒子の実測に向けた単一微粒子質量分析法の高度化	豊嶋 厚史	大阪大学

課題名	研究代表者	所属機関
連携計測による線源探査ロボットシステムの開発研究	人見 啓太朗	東北大学
中赤外レーザー分光によるトリチウム水連続モニタリング手法の開発	安原 亮	自然科学研究機構
福島原子力発電所事故由来の難固定核種の新規ハイブリッド固化への挑戦と合理的な処分概念の構築・安全評価	中瀬 正彦	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
福島第一原子力発電所の廃止措置における放射性エアロゾル制御及び除染に関する研究	Erkan Nejdet (～R4.1.31) 三輪 修一郎 (R4.2.1～)	東京大学
燃料デブリ取り出しのための機械式マニピュレータのナビゲーションおよび制御	淺間 一	東京大学

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
福島第一発電所 2、3 号機の事故進展シナリオに基づく FP・デブリ挙動の不確かさ低減と炉内汚染状況・デブリ性状の把握	小林 能直	東京工業大学
非接触測定法を用いた燃料デブリ臨界解析技術の高度化	小原 徹	東京工業大学

本報告書は、以下の課題の令和 3 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 （～R2.3.31） 竹下 健二 （～R3.6.30） 塚原 剛彦 （R3.7.1～）	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３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　R03I032）

成果報告書

令和４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 3 年度の研究成果を取りまとめたものです。

目次

概略 ix

1. はじめに 1

2. 業務計画 5
2.1 全体計画 5
2.2 実施体制 6
2.3 令和3年度の成果の目標及び業務の実施方法 6
2.3.1 放射線作用による劣化機構の解明（連携先：原子力機構） 6
2.3.2 化学的作用による劣化機構の解明 7
2.3.3 生物的作用による劣化機構の解明 7
2.3.4 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） 7

3. 実施内容及び成果 8
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） 8
3.1.1 令和2年度までの実施内容及び成果（概要） 8
3.1.2 令和3年度実施内容及び成果 8
3.1.3 まとめ 12
3.2 化学的作用による劣化機構の解明 19
3.2.1 令和2年度までの実施内容及び成果（概要） 19
3.2.2 令和3年度実施内容及び成果 19
3.2.3 まとめ 41
3.3 生物的作用による劣化機構の解明 43
3.3.1 令和2年度までの実施内容及び成果（概要） 43
3.3.2 令和3年度実施内容及び成果 44
3.3.3 まとめ 49
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） 50
3.4.1 令和2年度までの実施内容及び成果（概要） 50
3.4.2 令和3年度実施内容及び成果 50
3.4.3 まとめ 58
3.5 人材育成 58
3.5.1 令和2年度までの実施内容及び成果（概要） 58
3.5.2 令和3年度実施内容及び成果 58
3.5.3 まとめ 59
3.6 研究推進 60
3.6.1 令和2年度までの実施内容及び成果（概要） 60
3.6.2 令和3年度実施内容及び成果 60
3.6.3 まとめ 60

4.　結言 61

参考文献 64

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	塚原 剛彦
	准教授	鷹尾 康一朗
	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
連携先　国立研究開発法人日本原子力研究開発機構	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 3.2-1　過酸化水素添加条件下での UO_2^{2+}溶解度データ..... 24
表 3.2-2　Kd 値導出実験時の各酸化物の秤量値 39
表 3.2-3　Kd 値導出実験時の吸着溶液の pH 40
表 3.2-4　ブランク沈殿実験時の水相の pH 41
表 3.2-5　吸着実験により導出した Kd 値..... 41
表 3.4-1　WDX における分光結晶と分析元素の関係 51

図一覧

図 2.1-1　本業務の全体計画図 5
図 2.1-2　実施体制図 6
図 3.1-1　主要なα崩壊核種の放射能の推移 9
図 3.1-2　燃料 1 g 中（酸素等の安定同位体は含まない）のα崩壊の積算回数 10
図 3.1-3　照射試験の模式図 12
図 3.1-4　照射試験後の照射試験棟内の様子 12
図 3.1-5　培養 5 日後の *Bacillus* の近影 13
図 3.1-6　*Bacillus* と混合培養した金属片の外観図 13
図 3.1-7　硫酸還元菌と混合培養した金属片の外観 14
図 3.1-8　放射線非照射下において *Bacillus* と混合培養した金属片の SEI 14
図 3.1-9　放射線照射下において *Bacillus* と混合培養した金属片の SEI 14
図 3.1-10　放射線非照射下において硫酸還元菌と混合培養した金属片の SEI 15
図 3.1-11　放射線非照射下において硫酸還元菌と混合培養した金属片の
BEI と EDX 元素マップ 15
図 3.1-12　放射線照射下において硫酸還元菌と混合培養した金属片の SEI 15
図 3.1-13　放射線照射下において硫酸還元菌と混合培養した金属片の
BEI と EDX 元素マップ 16
図 3.1-14　NB 培地に浸漬した金属片の外観 16
図 3.1-15　NB 培地に浸漬した金属片の SEI 17
図 3.1-16　NB 培地に浸漬した金属片の SEI（照射） 17
図 3.1-17　SRB-B 培地に浸漬した金属片の外観 17
図 3.1-18　SRB-B 培地に浸漬した金属片の SEI 18
図 3.2-1　$[(UO_2(OPMePh_2)_3)_2O_2](ClO_4)_2$ の針状結晶 20
図 3.2-2　単結晶 X 線構造解析により得られた $[(UO_2(OPMePh_2)_3)_2O_2](ClO_4)_2$ の分子構造 .. 21
図 3.2-3　$[(UO_2(OPMePh_2)_3)_2O_2](ClO_4)_2$（実線）及び $OPMePh_2$（点線）の IR スペクトル .. 21
図 3.2-4　$(UO_2(OPEtPh_2)_3)_2O_2(ClO_4)_2$ の針状結晶 22
図 3.2-5　単結晶 X 線構造解析により得られた $[(UO_2(OPEtPh_2)_3)_2O_2]^{2+}$ 錯体の分子構造 ... 22
図 3.2-6　$[(UO_2(OPMePh_2)_3)_2O_2](ClO_4)_2$（実線）及び $OPMePh_2$（点線）の IR スペクトル .. 23
図 3.2-7　模擬燃料ペレット組み込み型マイクロ流路の作製手順 26
図 3.2-8　UO_2 ペレット及び模擬 SNP ペレットのバルク溶解試験による
元素の浸漬時間依存性 27
図 3.2-9　模擬 SNP ペレットのマイクロ溶解試験によるウラン濃度の接触時間依存性 .. 27
図 3.2-10　模擬 SNP ペレットの溶解試験前後の SEI 28
図 3.2-11　UO_2 ペレット及び模擬 SNP ペレットの溶解試験前後のラマンスペクトル 28
図 3.2-12　酸化鉄への元素吸着実験の流れ 29
図 3.2-13　SEM 画像（10000 倍） 30
図 3.2-14　Fe_2O_3 に 4 価金属イオンを吸着させたあとの SEM 画像（3500 倍） 31
図 3.2-15　FeO(OH)に 4 価金属イオンを吸着させたあとの SEM 画像（3500 倍） 31

図 3.2-16　各酸化鉄への Zr 吸着実験時の様子 32
図 3.2-17　各酸化鉄への Ce 吸着実験時の様子 33
図 3.2-18　各酸化鉄への Hf 吸着実験時の様子 34
図 3.2-19　62.5 mg の Fe_2O_3 に Zr、Ce、Hf を吸着させた試料の XRD パターン 35
図 3.2-20　FeO(OH)に Zr、Ce、Hf を吸着させた試料の XRD パターン 35
図 3.2-21　$FeCl_3$ から酸化鉄沈殿を形成させる際に Zr を取り込ませた試料の
XRD パターン 36
図 3.2-22　各酸化物に Zr、Ce、Hf を吸着させた酸化物試料の Fe-K XAFS スペクトル.... 37
図 3.2-23　各酸化物に吸着させた 4 価金属イオンの XAFS 測定結果 38
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 .. 45
図 3.3-2　50 日間微生物（STJ192、STJ136）と接触させたペレット試料、
フィルター及び培地の写真 48
図 3.4-1　WDX により測定した Zr 箔のスペクトルに CeP_5O_{14} 粒子で測定した P の
ピークを加えたスペクトル 52
図 3.4-2　STJ192 と接触した模擬燃料ペレットの EDX 分析で得られた BEI
及び Fe、Zr、Ce 及び酸素の分布 53
図 3.4-3　STJ192 と接触した模擬燃料ペレットの EDX 分析で得られた BEI
及び EDX で測定した元素マッピング結果（図 3.4-2 とは異なる領域） 54
図 3.4-4　WDX で分析した模擬燃料ペレットの SEI 及び BEI 54
図 3.4-5　WDX 分析により得られたスペクトル（全角領域） 55
図 3.4-6　WDX 分析により得られたスペクトル（低角領域） 55
図 3.4-7　WDX で分析した元素マッピング 56
図 3.4-8　STJ192 を粉体 ZrO_2 と 14 日間接触した細胞試料の SIMS 分析結果..... 56
図 3.4-9　ビーム電流を 20 nA に設定して SIMS により分析した元素マッピング 57
図 3.4-10　ビーム電流を 1 nA に設定して SIMS により分析した元素マッピング 57

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）
dpa	:	Displacement per Atom（原子当たりの弾き出し）
EDX	:	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy（エネルギー分散型 X 線分光器）
EPMA	:	Electron Probe Micro Analyzer（電子線マイクロアナライザー）
HAY	:	Medium for Mn oxidizing bacteria（Mn 酸化菌培養培地）
HMDS	:	1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazane
ICP-MS	:	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy（誘導結合プラズマ質量分析器）
ICP-AES	:	Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry（誘導結合プラズマ発光分光分析）
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誘導結合プラズマ質量分析器）
LB	:	Lysogeny Broth（ペプトン、酵母抽出液、NaCl を含む培地）
NB	:	Nutrient Broth（ペプトン、牛肉抽出液、NaCl を含む培地）
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
PXRD	:	Powder X-ray Diffraction（粉末 X 線回折）
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）
SRB-B	:	Sulfate Reducing Broth, Base（硫酸還元菌分離用培地）
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）
WDX	:	Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy（波長分散型 X 線分光器）
XAFS	:	X-ray Absorption Fine Structure（X 線吸収微細構造）

XRD　　：X-ray Diffraction（X 線回折）
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、原子力機構と略記。）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。

放射線作用による劣化機構の解明では、重イオンによる反跳損傷も含め放射線の影響について福島県の現状を反映して、その影響を計算により評価した。さらに、微生物による燃料デブリ劣化へのγ線の影響を調べる実験を行った。具体的には、コールド燃料デブリ模擬試料を作製し、これを用いてγ線照射施設においてγ線照射下での微生物培養試験を行った。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、微生物による劣化へのγ線照射影響を評価した。その結果、α 壊変の回数から原子当たりのはじき出し（Displacement per Atom：以下、dpa と略記。）を推定すると、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。）事故 1 年経過後の dpa は 0.01、10 年後は 0.02、100 年後は 0.2 程度となった。これまで得られた dpa と格子定数の関係、及び硬さとの相関から、10 年以内程度の dpa であれば変化はほとんどないと推測できるが、100 年後の約 0.2 dpa では、1%未満の格子定数の増加、これによる体積膨張、数十%程度の硬さの増加が生じると推測できた。

微生物による劣化へのγ線照射影響を調べた結果、*Bacillus*（セラチア菌：グラム陰性菌の 1 種）の存在は、バイアル瓶内の酸素消費、及びγ線照射により生成する過酸化水素のスキャベンジャとなる可能性が高いために放射線の影響を緩和すると考えられた。硫酸還元菌では、金属片を覆う黒色の硫化鉄を主成分とする被膜の構成元素について、照射の有無で大きな差異は見られなかった。ただ、表面の粒子に関して、照射により粒径の大きな被覆粒子が形成された。

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及び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、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、6 価ウランを対象として錯形成試験を行い、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。そのため、モデル化合物として選定した 6 価ウラン－過酸化物錯体の錯形成試験（合成）及び構造解析を行うとともに、過酸化水素添加条件下での UO_2^{2+}の溶解度データから固相/液相間における分配係数として過酸化ウラニルの溶解度積（log K_{sp}）を求めた。その結果、UO_2^{2+}－過酸化物錯体として$[(UO_2(OPMePh_2)_3)_2O_2]^{2+}$の過塩素酸塩が得られた。log K_{sp} 値の平均及び 95%信頼区間である標準偏差の 2 倍を誤差として取ると、固相/液相間における分配係数としての過酸化ウラニルの溶解度積 log K_{sp} の値として 3.11±0.3 を得た。

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、デブリやマイクロ粒子の溶解液をマイクロ計測するための基盤技術を構築するとともに、模擬燃料デブリを組み込んだマイクロ流路を作製した。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、燃料デブリを模擬したプレート試料として、模擬燃料ペレット（UO_2 及び使用済み燃料）を組み込んだマイクロ流路を作製し、それを用いてマイクロ溶解試験を実施するとともに、溶出するウランの接

触時間依存性を測定することに成功した。その結果、ウランの溶解プロセスは、UO_2 と使用済み燃料では異なることに加え、接触時間領域（短時間か長時間か）に応じて変化する可能性を示唆する結果を得た。

鉄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吸着挙動の明確化を図った。そのため、鉄酸化物への 4 価イオンの吸着試験を行い、分配係数を求めた。さらに、放射光などでの分析により吸着した 4 価イオンの化学状態を明らかにした。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、鉄酸化物への 4 価イオンの吸着試験を行い、分配係数を求めた。さらに、放射光などでの分析により吸着した 4 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 種類の鉄酸化物（Fe さび）である Fe_2O_3 と FeO(OH)、また $FeCl_3$ を水相に溶解させて pH を上昇させることによる酸化鉄（沈殿）形成過程の元素取り込みについて、4 価カチオンとして Zr、Ce、Hf の実験を行った。吸着試料は粉末 X 線回折（Powder X-ray Diffraction：以下、PXRD と略記。）、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscopy：以下、SEM と略記。）、放射光 X 線吸収微細構造（X-ray Absorption Fine Structure：以下、XAFS と略記。）によって分析した。

鉄酸化物に吸着した 4 価イオンの化学形態を評価した結果、いずれも加水分解生成物であると推定された。一方で、X 線回折（X-Ray Diffraction：以下、XRD と略記。）並びに XAFS スペクトルが変化しなかったことから、4 価イオンが化学結合を伴って吸着しているかはさらなる詳細な分析が必要である。原子炉内の液性を考えると、4 価イオンはいずれも沈殿、酸化鉄等に吸着していると考えられる。

モデル微生物による劣化機構の解明研究では、燃料デブリ模擬試料を用いてモデル微生物による劣化試験を行った。令和 3 年度は、α線（He イオン）を照射した燃料デブリ模擬体に加えて Zr 酸化物を含有する燃料デブリ模擬試料の溶解試験を微生物培養条件下で実施した。α線（He イオン）を照射した燃料デブリ模擬体として、ペレット状に成型した $(ZrCe)O_2$、Fe 模擬燃料デブリ試料に He イオンを 1.1×10^{17} cm^{-2} 照射した試料を準備した。Zr 酸化物を含有する燃料デブリ模擬試料として、粉体の $(ZrCe)O_2$、Fe 及び SiO_2 を混合した燃料デブリ模擬試料、及び粉末状の ZrO_2 及び立方体（5×5×5 mm）に成形した ZrO_2 を準備した。それぞれの試料を寒天培地で前培養した微生物細胞上に 25 ℃で 50 日間静置した。回収した試料を SEM-エネルギー分散型 X 線分光器（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy：以下、EDX と略記。）及び二次イオン質量分析（Secondary Ion Mass Spectrometry：以下、SIMS と略記。）で分析した。

その結果、ペレット試料では、$(ZrCe)O_2$ が主成分である領域では、大きな損傷はないことを明らかにした。この結果は、酸素がない場合にはα線が 10^{15} cm^{-2} 照射されても Zr、U(IV)の損傷はほとんどないことを示唆している。一方、Fe が主成分である領域では、化学組成の変化を伴った、すなわちペレット試料から溶解した Fe^{2+} あるいは Fe^{3+} がフィルター上で沈殿したものと考えられる。反射電子像（Backscattered Electron Image：以下、BEI と略記。）で分析した結果、微生物細胞の輝度が Fe を含有する沈殿物のそれと同等であったことから、Fe の溶解沈殿には微生物が関与していることが示された。

ZrO_2 を含有する燃料デブリ模擬試料の溶解試験の結果、粉体の $(ZrCe)O_2$、Fe 及び SiO_2 を混合した燃料デブリ模擬試料の溶解試験で得られた試料の SEM-EDX 分析から $(ZrCe)O_2$ が溶解沈着した可能性、あるいは粒子として細胞周辺に沈着した可能性が示された。CeO_2 及び ZrO_2 の粉体試料の溶解試験の結果、CeO_2 は溶解しないこと、ZrO_2 の一部が溶解沈殿することを明らかにした。立方体

ZrO_2の溶解試験の結果、フィルター上の微生物細胞群の中にZrO_2が検出されたことから、ZrO_2の一部が溶解沈殿したと考えられる。したがって、試験後の燃料デブリ模擬試料の組織及び化学組成の変化を分析し、Feが溶解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では、α線を放射するウランを含む燃料デブリ模擬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模擬試料の表面状態及び化学組成を分析した結果、微生物培養下ではU及びFeの一部が溶出することを明らかにした。さらに、Feが存在することにより、溶解した鉄酸化物あるいは水酸化物形成時にウランが共沈した可能性があることを明らかにした。

燃料デブリ及び含有成分元素の物理化学状態の解明では、試験により得られた燃料デブリ模擬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す。具体的には、燃料デブリ模擬試料の表面状態及びその含有元素の組成を電子顕微鏡及びSIMSを用いて分析した。波長分散型X線分光器（Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy：以下、WDXと略記。）及びEDXを備えた電子線マイクロアナライザー（Electron Probe Micro Analyzer：以下、EPMAと略記。）による分析から、微生物と接触した模擬燃料デブリ中のFeが酸化物あるいは水酸化物に変化したことを明らかにした。さらに、WDXを用いた分析から、ZrをPと区別して検出できることを明らかにした。SIMSを用いた分析から、ビーム電量を変えることにより位置分解能を変化させることが可能であり、微量のZrを検出可能であることを明らかにした。

人材育成では、クロスアポイントメントを中心にした人材育成を行い、学生も参加するワークショップを1回開催した。ワークショップはWeb会議として令和4年3月8日に開催した。また、東京工業大学の担当研究室に在籍した英国、バーミンガム大学博士課程修了学生が原子力機構廃炉環境国際共同研究センター（Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science：以下、CLADSと略記。）の職員として採用され、福島県で活動した。

研究推進のため、研究代表者の下で各研究項目間並びに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。WEB会議や対面による会議を令和3年7月2日、10月26日、12月1日、令和4年3月7日に開催した。

これらの結果、令和4年度に向けた準備が整った。

前年度までの成果報告書：

・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，JAEA-Review 2020-046, https://doi.org/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，JAEA-Review 2022-005, https://doi.org/10.11484/jaea-review-2022-005

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[6]。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（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。西原他の研究[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、ZrO_2 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るマイクロクラックが形成され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。

令和元年度及び令和 2 年度は、様々な試験装置の配備を進めた。放射線による燃料デブリの劣化機構の解明研究では、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）を作製し、原子力機構のタンデム加速器施設で、He イオンを模擬燃料デブリに打ち込む試験を行った。また、照射試料を SEM、レーザーアブレーション誘導結合プラズマ

質量分析（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、分析手法が妥当であることを示した。さらに、He イオンを照射したコールド模擬燃料デブリ試料を用い、イオン交換水による溶出試験を行い、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。これまで、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するとともに、4 価ウラン（Zr 及び Hf を代替使用。）を対象として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。さらに、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。

鉄酸化物への吸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 FeO(OH)と Fe_2O_3 の 2 種類を選定した。さらに、鉄酸化物、Fe_2O_3 並びに FeO(OH)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、PXRD、CLADS の施設内での SEM-EDX、並びに放射光 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、吸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、微生物による劣化試験の準備を行った。Fe 溶解菌及び Fe 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として 2 種類の Fe 溶解菌（STJ136 及び STJ192）を選択した。さらに、モデル微生物による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調べて、寒天培地溶液中の Zr などの濃度は最小検出限界未満であり、試験後の模擬燃料デブリ試料の組成及び化学組成を SEM、SIMS 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、SIMS 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研究では、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、採取された微生物を、牛肉エキス培地、Fe 酸化細菌培地、pH を変化させた培地溶液を用いて培養し、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。検出された細菌・アーキア（古細菌）については、通常、地表付近の土壌からはあま

り分離されることが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。

さらに、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、一般細菌用培地によって実施した結果、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、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。

令和 3 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、重イオンによる反跳損傷も含め放射線の影響について福島県の現状を反映して、その影響を計算により評価した。さらに、微生物による燃料デブリ劣化へのγ線の影響を調べる実験を行った。具体的には、コールド燃料デブリ模擬試料を作製し、これを用いてγ線照射施設においてγ線照射下での微生物培養試験を行った。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、微生物による劣化へのγ線照射影響を評価した。

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、6 価ウランを対象として錯形成試験を行い、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、デブリやマイクロ粒子の溶解液をマイクロ計測するための基盤技術を構築するとともに、模擬燃料デブリを組み込んだマイクロ流路を作製した。

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、鉄酸化物への 4 価イオンの吸着試験を行い、分配係数を求めた。さらに、放射光などでの分析により、吸着した 4 価イオンの化学状態を明らかにした。

生物的作用による劣化機構の解明では、モデル微生物による劣化機構の解明研究のため、燃料デブリ模擬試料を用いてモデル微生物による劣化試験を行った。そのため、α線（He イオン）を照射した燃料デブリ模擬体に加えて、Zr 酸化物を含有する燃料デブリ模擬試料の溶解試験を微生物培養条件下で実施した。試験後の燃料デブリ模擬試料の組織及び化学組成の変化を分析し、Fe が溶解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が確認された微生物群あるいは微生物種を用い、α線を放射するウランを含む燃料デブリ模擬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模擬試料の表面状態及び化学組成を分析した結果、ウランの一部が溶出することを明らかにした。

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、燃料デブリ模擬試料の表面状態及びその含有元素の組成を SEM 及び SIMS を用いて分析した。

人材育成として、クロスアポイントメントを中心にした人材育成を行い、学生も参加するワークショップを 1 回開催した。

研究推進では、研究代表者の下で各研究項目間並びに 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。

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。

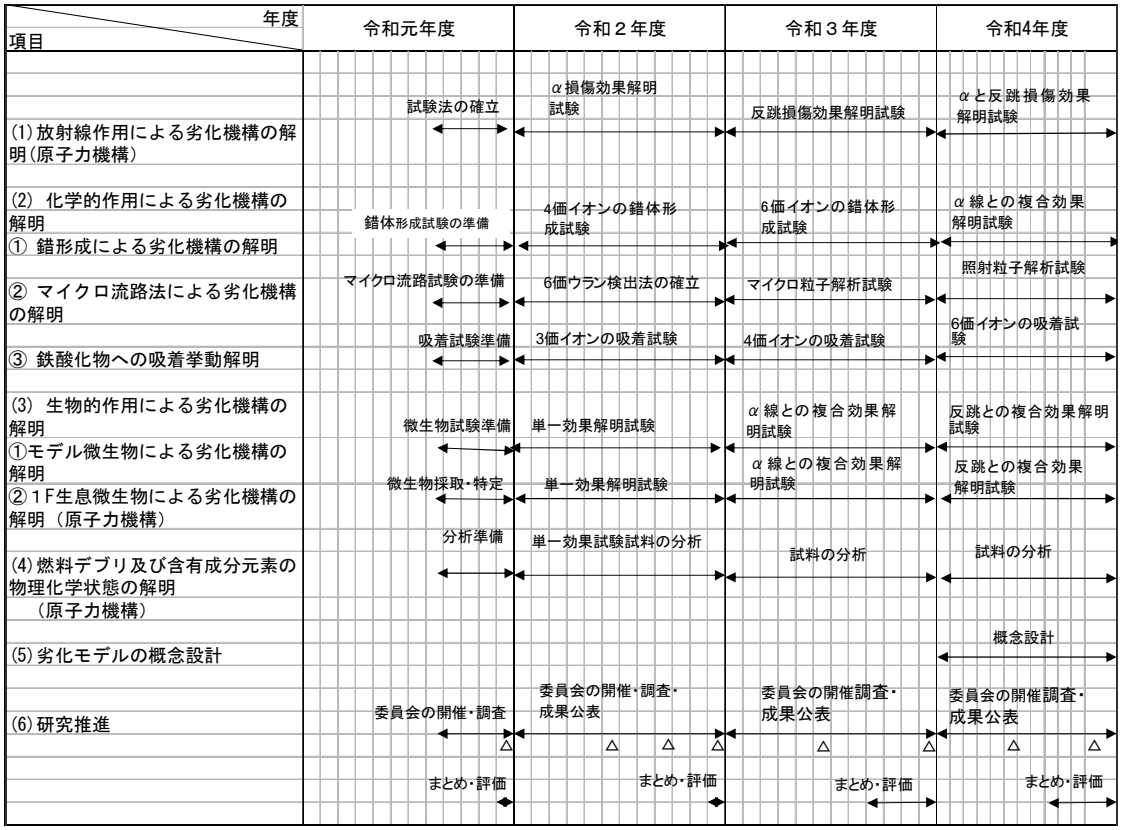

図 2.1-1　本業務の全体計画図

2.2　実施体制

本業務の実施体制を図 2.1-2 に示す。

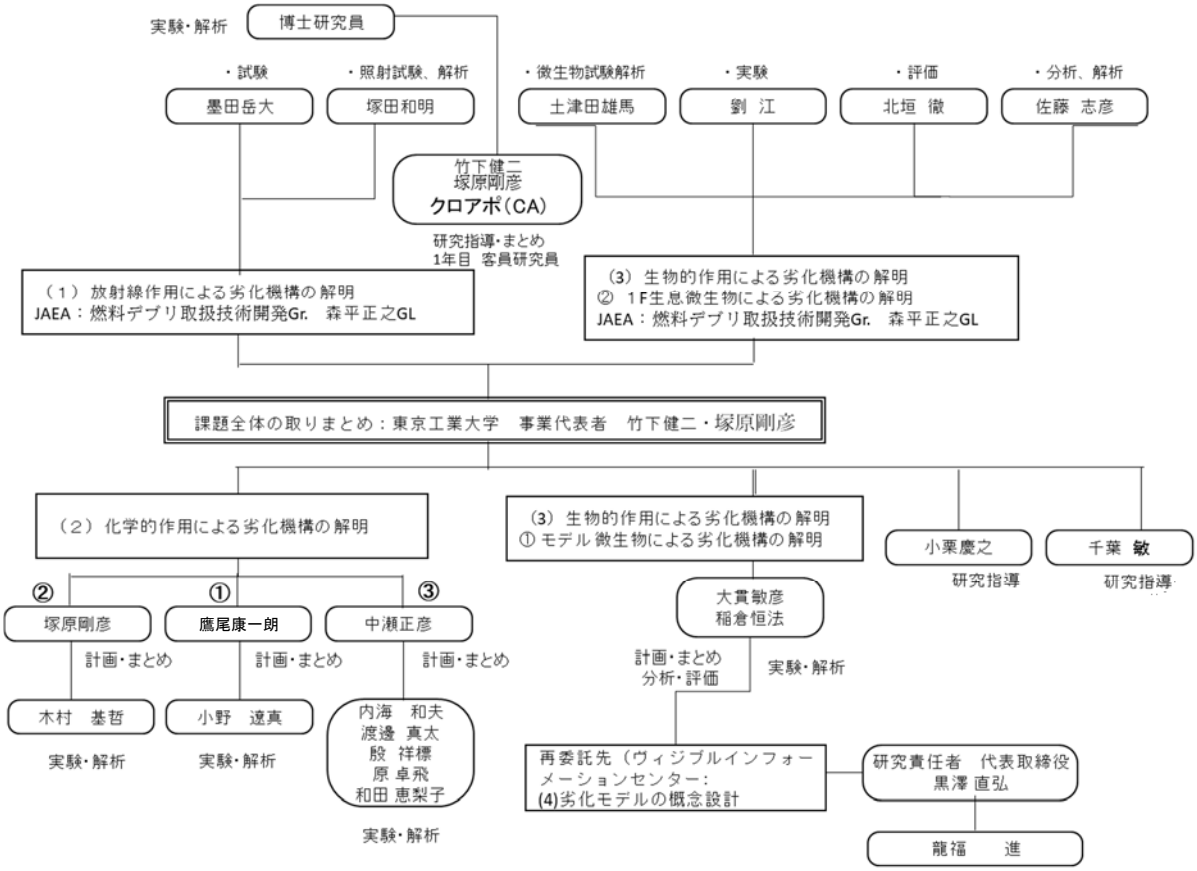

図 2.1-2　実施体制図

2.3　令和 3 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 3 年度の計画の概要は以下の通りである。

2.3.1　放射線作用による劣化機構の解明（連携先：原子力機構）

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 3 年度は、重イオンによる反跳損傷も含め放射線の影響について福島県の現状を反映して、その影響を計算により評価する。

さらに、微生物による燃料デブリ劣化へのγ線の影響を調べる実験を行う。具体的には、コールド燃料デブリ模擬試料を作製し、これを用いてγ線照射施設においてγ線照射下での微生物培養試験を行う。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、微生物による劣化へのγ線照射影響を評価する。

2.3.2　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、6価ウランを対象として錯形成試験を行い、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、デブリやマイクロ粒子の溶解液をマイクロ計測するための基盤技術を構築するとともに、模擬燃料デブリを組み込んだマイクロ流路を作製する。

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、鉄酸化物への4価イオンの吸着試験を行い、分配係数を求める。さらに、放射光などでの分析により吸着した4価イオンの化学状態を明らかにする。

2.3.3　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：原子力機構）

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。

2.3.4　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）

2.3.1、2.3.2及び2.3.3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. 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）

3.1.1 令和２年度までの実施内容及び成果（概要）

1F 事故で発生した燃料デブリの放射線作用環境下における劣化機構解明のため、コールド模擬燃料デブリ試料にイオンを照射し、種々の分析を実施した。

試料の金属部のみを分析視野とした動的二次イオン質量分析（Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry：以下、D-SIMS と略記。）元素マッピングから、金属部は Fe 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、模擬燃料デブリの元素組成の分析では、SEM 及び D-SIMS が有効であることが明らかとなった。

種々の分析の結果、本事業で作製したデブリ模擬体は、(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分かった。また金属部は Fe 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。これら燃料デブリ模擬体の成分は、照射後も維持されていることが確認された。

放射線による燃料デブリの劣化機構の解明を目的とし、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実施した。照射/非照射試料を用いて表面分析及び溶出試験を行い、照射による模擬燃料デブリへの影響を検討した。

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。

3.1.2 令和３年度実施内容及び成果

放射線下における燃料デブリの劣化機構の解明を目的とした。令和３年度は、燃料デブリ中の重イオンによる反跳損傷も含め放射線の影響について 1F の現状を反映し、その影響を計算により評価した。さらに、微生物による燃料デブリ劣化へのγ線の影響を調べる実験を行った。具体的には、コールド燃料デブリ模擬試料を作製し、これを用いてγ線照射施設においてγ線照射下での微生物培養試験を行った。照射試験前後の試料の表面状態を SEM により分析し、微生物による劣化へのγ線照射影響を評価した。

放射線による燃料デブリマトリクスの自己損傷の影響評価として、1F の事故発生直後（2011 年 3 月 11 日）からの放射能や放射性核種重量の推移の解析結果[1]から、燃料 1 g 当たりの α 壊変の回数を推定し、文献値[2]から dpa を推定した。

解析の条件は以下のようにした。

・1F 1 号機を対象とした。
・燃料中には、放射性核種のみ含まれることとした。これより、酸素重量を含めていないため、燃料 1 g 当たりの α 壊変の回数は若干（O_2/UO_2＝約 12%）過剰な見積もりとなる。
・事故時の燃料の溶融による形状変化や、構造材成分の混合は考慮しないこととした。

・α崩壊核種は、事故後 20 年までは Pu-238、Pu-239、Pu-240、Pu-242、Am-241、Am-243、Cm-242、Cm-243、Cm-244 とし、20 年以降はこれに U-232、U-234、U-235、U-238、Np-237、Pu-236、Cm-245、Cm-246 を加えた。なお、これらの核種の放射能はα崩壊由来であるとした。これらの核種の放射能の推移を参考として図 3.1-1 に示す。
・1 g、1 秒当たりの α 壊変の回数は、α 崩壊による放射能を放射性核種重量で除して算出した。

燃料 1 g 当たりの α 壊変の回数の推移を算出した結果を図 3.1-2 に示す。事故から 1 年後までの α 壊変の回数は 3.02×10^{16} 回、10 年後は 8.85×10^{16} 回、100 年後は 5.94×10^{17} 回となった。文献値[2]を参考として α 壊変の回数から dpa を推定すると、1F 事故 1 年経過後の dpa は 0.01、10 年後は 0.02、100 年後は 0.2 程度となった。文献[2]に示される dpa と格子定数や、硬さとの相関から、10 年以内程度の dpa であれば変化はほとんどないと推測できるが、100 年後の約 0.2 dpa では、1%未満の格子定数の増加、これによる体積膨張、数十%程度の硬さの増加が生じると推測する。

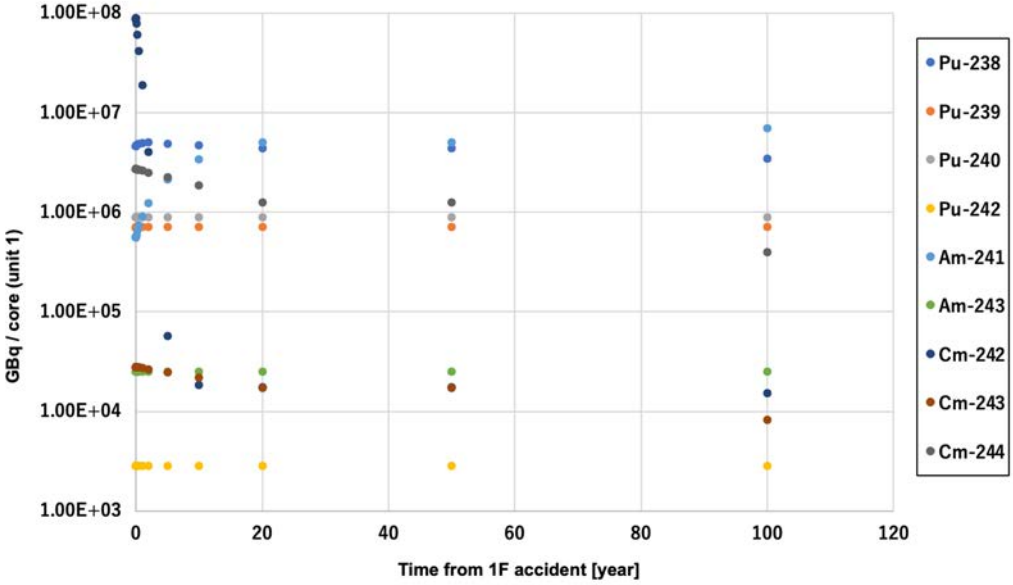

図 3.1-1　主要なα崩壊核種の放射能の推移

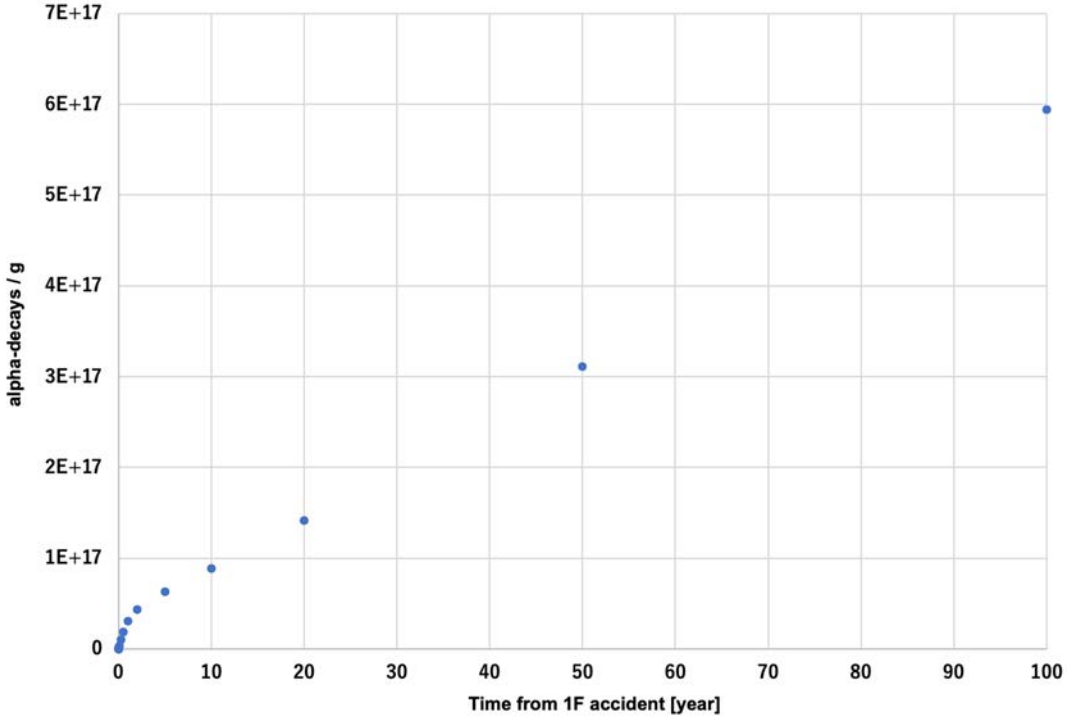

図 3.1-2　燃料 1 g 中（酸素等の安定同位体は含まない）のα崩壊の積算回数

放射線照射下における微生物と鉄片の混合培養試験では、1F 建屋内は燃料デブリや放射性微粒子などの放射性物質が遍在し、循環水、燃料デブリ及び構造材は常に放射線に曝されている。微生物もまた例外ではなく、放射線由来の様々な化学種による影響を受けているものと推察される。これらの影響を調べるため、令和2年度の燃料デブリ模擬体の溶解試験に用いた *Bacillus* sp.（バチルス属：以下、*Bacillus* と略記。）及び金属腐食の原因微生物とされる硫酸還元菌（菌種未同定）の2種の微生物を用いてγ線照射下における金属片の微生物腐食試験を行った。

実験では、*Bacillus* の培地のため Nutrient Broth（8 g/L、Difco, USA）を 50 mL バイアルに 30 ml 分注し、5 mm 角の鉄片を 1 枚添加した。バイアル瓶は気相の置換は行わずブチル栓で密封し、培養開始時は好気的条件とした。硫酸還元菌の培養は、硫酸還元菌用培地（非公開）を 50 mL バイアルに 30 mL 分注し、5 mm 角の炭素鋼を 1 枚添加した。気相を 80% N_2、20% CO_2 で置換し、嫌気的条件とした。

γ線照射は群馬県高崎市内の国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構、高崎量子応用研究所の食品照射棟内で行った。照射試験の模式図を図 3.1-3 に示す。照射施設内での培養の様子を図 3.1-4 に示す。培養条件は 25 ℃で 5 日間の静置培養（n＝3）とし、照射量の斑をなくすため、同心円状に設置した。また、照射を行わない対照群（n＝3）も同様に培養した。加えて、植菌を行わないネガティブコントロール試料（照射/非照射、n＝3）も取得した。

培養終了後、培地から金属片を無菌的にピンセットで取り出し、エタノールで脱水した。その後、SEM 及び EDX を用いて観察した。

培養 5 日間の総照射量は 460～480 Gy だった。また、培養 5 日後の *Bacillus* の培養液の近影を図 3.1-5 に示す。目視観測から、γ線照射を行った照射群では、照射を行わなかった群に比べ微生物量がやや少ないと判断された。一方で、添加した金属片には *Bacillus*、硫酸還元菌のすべての系で目視での差異は認められなかった。

培養液から回収した金属片の外観及び SEM 観察画像を図 3.1-6～図 3.1-11 に示す。*Bacillus* では、目視観察では照射の有無によらず錆の形成はほとんど認められなかった（図 3.1-6、図 3.1-7）。SEM 観察においては、非照射群では平滑な表面が認められた（図 3.1-8）。照射群では表面の剥離が観察された（図 3.1-9）。

硫酸還元菌では、非照射条件下では表面に沈殿物が確認できた（図 3.1-10）。元素マッピングから、Fe が検出できた領域では、S が検出される領域と矢印で示す S 及び酸素が検出されない領域が存在した（図 3.1-11）。この結果は、金属鉄と硫化鉄の存在を示している。したがって、金属鉄の一部が硫化鉄に変化して、金属片全体を覆っているものと判断できた。

γ線照射下で得られた試料では、二次電子像（以下、SEI と略記。）でも低倍率でも表面に沈殿物が確認できた（図 3.1-12）。元素マッピングから、Fe が検出できた領域では、S が検出される領域と矢印で示す S 及び酸素が検出されない領域が存在した（図 3.1-13）。この結果は、非照射条件下でも金属鉄と硫化鉄の存在を示している。したがって、γ線照射下においても金属鉄の一部が硫化鉄に変化して、金属片全体を覆っているものと判断できた。SEI から、照射した試料では低倍率で表面粒子が認められたことから、照射により粒子径が大きな硫化鉄が生成するものと判断できた。これらの照射/非照射による差異の直接的な原因は不明であるが、放射線の照射により培地成分や微生物及びその代謝産物が分解されることで、局所的に pH や有機酸の濃度が変化する間接的な影響が原因と考えられる。

植菌を行わず、培地に浸漬させた金属片の外観及び SEM 観察画像を図 3.1-14、図 3.1-15、図 3.1-16、図 3.1-17 に示す。図 3.1-18 には、Nutrient broth（ペプトン、牛肉抽出液、NaCl を含む培地、以下、NB 培地と略記。）中に浸漬した金属片の SEI を示す。NB 培地では、照射群において金属片表面に無数の孔食が観察された。また、倍率を落とした SEI から、金属片表面の広い範囲で腐食（全面腐食）が起こっている様子が観察された。硫酸還元菌分離用培地（Sulfate Reducing Broth, Base、以下、SRB-B と略記。）では、照射の有無によらず少量の赤褐色の鉄錆及び培地成分由来のリン酸塩などの析出物の付着が見られた（図 3.1-18）。また、照射群では金属片の表面に無数のクラックが入っていることが確認された。

これらの結果から、植菌を行わない場合に確認できた孔食が *Bacillus* の添加によりほとんど認められなかった。この結果は、*Bacillus* の存在は、金属片表面の劣化が抑えられることを示唆している。試験では、ブチル栓で密封したことにより微生物がバイアル瓶内の酸素を消費したものと推察される。γ線照射は過酸化水素を生成することが知られている。過酸化水素による酸化は金属片表面の酸化を促進する。*Bacillus* の存在は、過酸化水素のスキャベンジャとなる可能性が高いために、放射線の影響を緩和したものと考える。一方、微生物が存在する形では、放射線の照射の有無による差異はほとんどなかった。

硫酸還元菌では、金属片を覆う黒色の硫化鉄を主成分とする被膜の構成元素について、照射の有無で大きな差異は見られなかった。ただ、表面の粒子の大きさに違いが見られた。これは、照射により Fe の溶出量が変化する可能性を示唆している。放射線の照射により培地成分や微生物及び代謝産物が分解されることで、局所的に pH や有機酸の濃度が変化し、劣化を促進した可能性がある。

3.1.3　まとめ

放射線作用による劣化機構の解明では、重イオンによる反跳損傷も含め放射線の影響について 1F の現状を反映して、その影響を計算により評価した。さらに、微生物による燃料デブリ劣化へのγ線の影響を調べる実験を行った。具体的には、コールド燃料デブリ模擬試料を作製し、これを用いてγ線照射施設においてγ線照射下での微生物培養試験を行った。照射試験前後の試料の表面状態を、SEM 等を用いて分析し、微生物による劣化へのγ線照射影響を評価した。その結果、α壊変の回数から dpa を推定すると、1F 事故 1 年経過後の dpa は 0.01、10 年後は 0.02、100 年後は 0.2 程度となった。これまで得られた dpa と格子定数の関係、及び硬さとの相関から、10 年以内程度の dpa であれば変化はほとんどないと推測できるが、100 年後の約 0.2　dpa では、1%未満の格子定数の増加、これによる体積膨張、数十%程度の硬さの増加が生じると推測できた。

微生物による劣化へのγ線照射影響を調べた結果、*Bacillus* の存在は、バイアル瓶内の酸素消費及びγ線照射により生成する過酸化水素のスキャベンジャとなる可能性が高いために放射線の影響を緩和すると考えられた。硫酸還元菌では、金属片を覆う黒色の硫化鉄を主成分とする被膜の構成元素について、照射の有無で大きな差異は見られなかった。ただ、表面の粒子に関して、照射により粒径の大きな被服粒子が形成された。

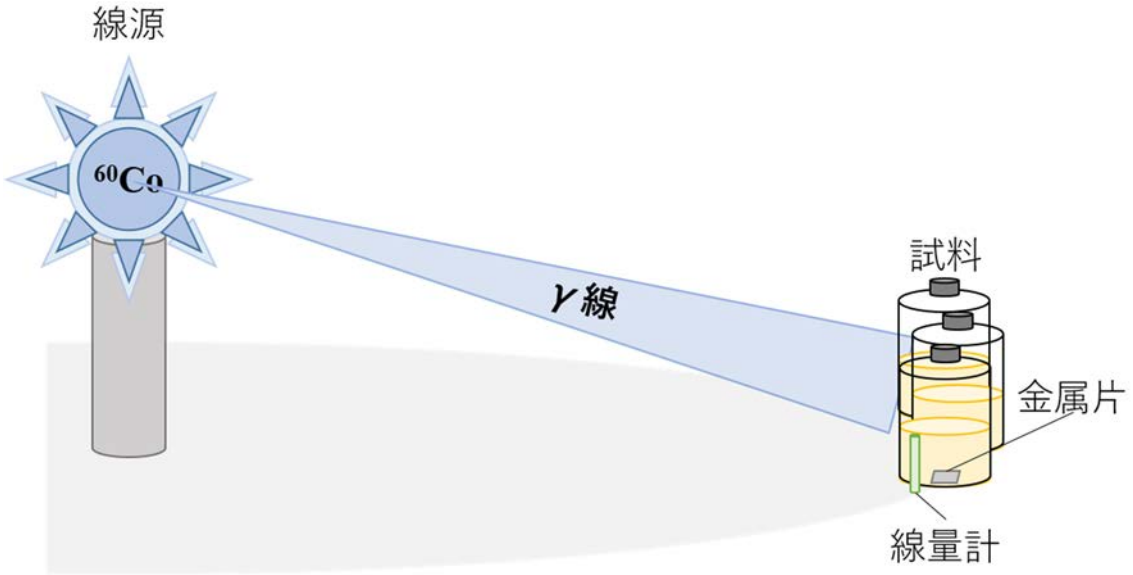

図 3.1-3　照射試験の模式図

図3.1-4　照射試験後の照射試験棟内の様子
左：*Bacillus*等、右：硫酸還元菌等

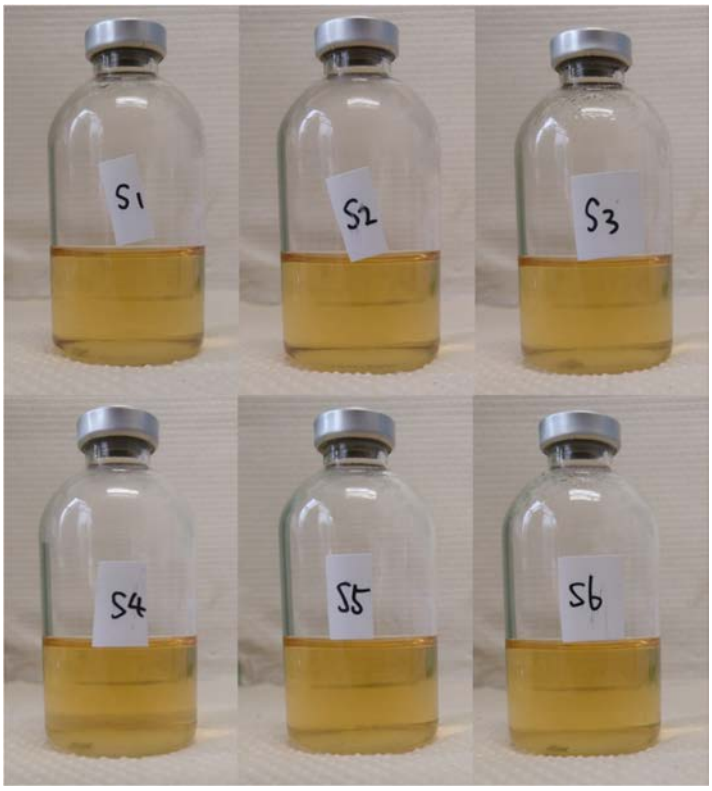

図3.1-5　培養5日後の*Bacillus*の近影
上段：照射群、下段：非照射群

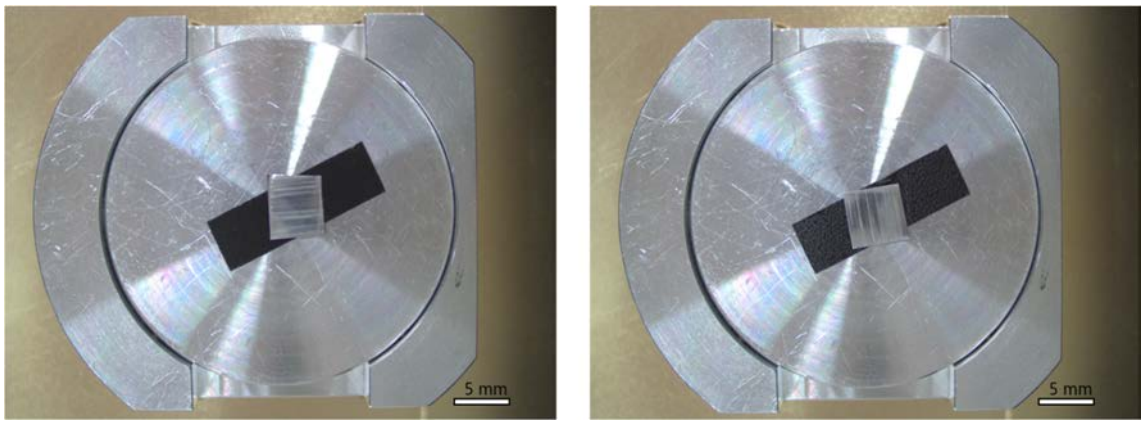

図3.1-6　*Bacillus*と混合培養した金属片の外観図
左：非照射、右：照射

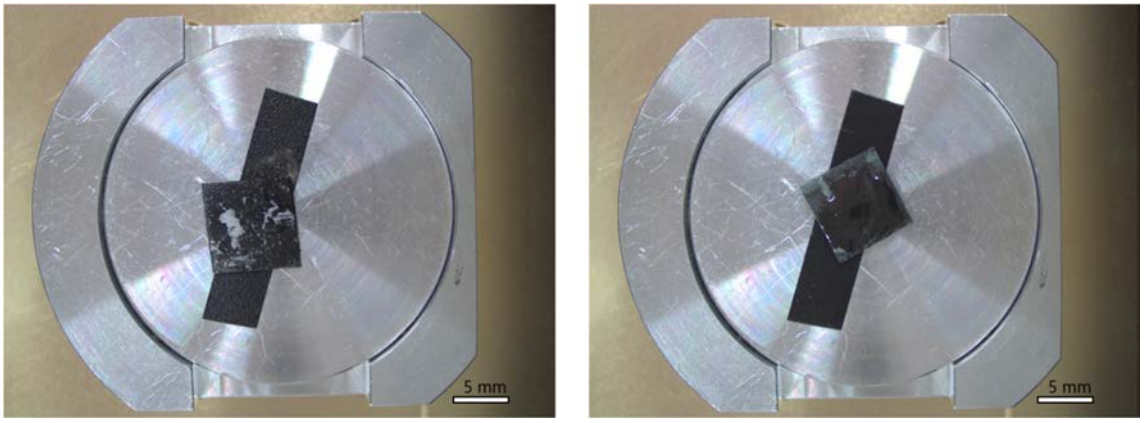

図3.1-7　硫酸還元菌と混合培養した金属片の外観
左：非照射、右：照射

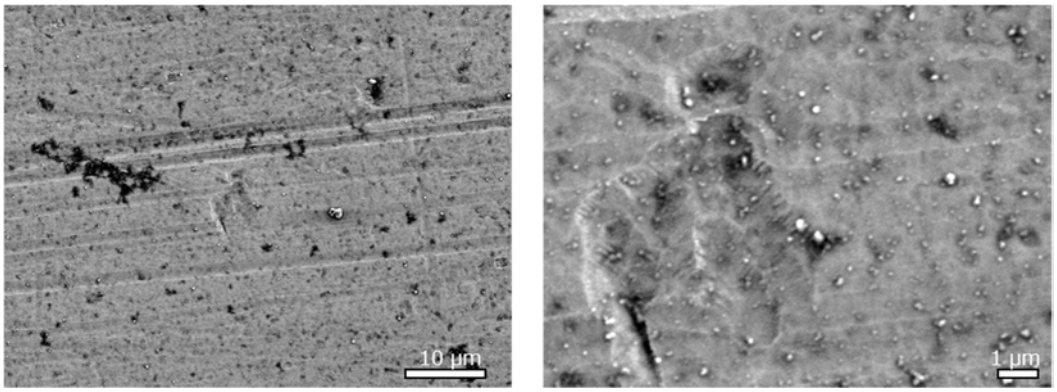

図3.1-8　放射線非照射下において*Bacillus*と混合培養した金属片のSEI

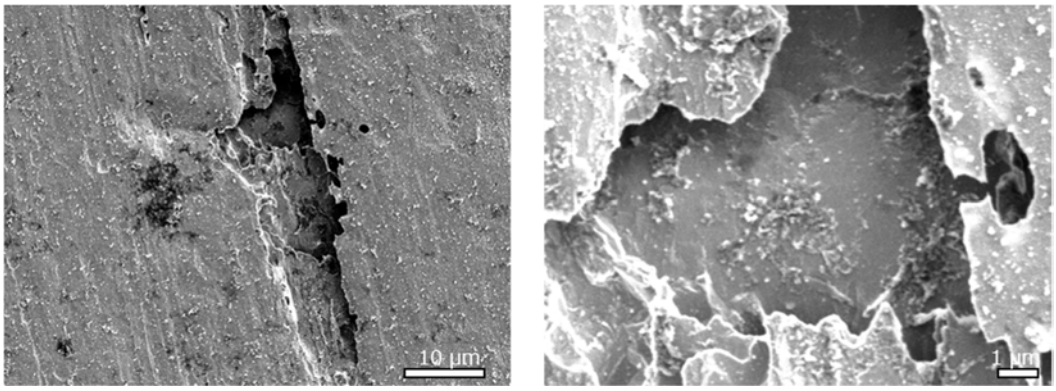

図3.1-9　放射線照射下において*Bacillus*と混合培養した金属片のSEI

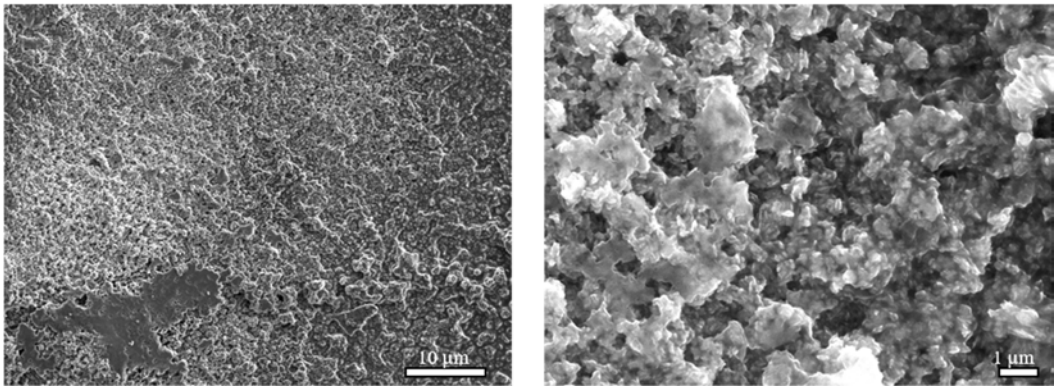

図 3.1-10　放射線非照射下において硫酸還元菌と混合培養した金属片の SEI

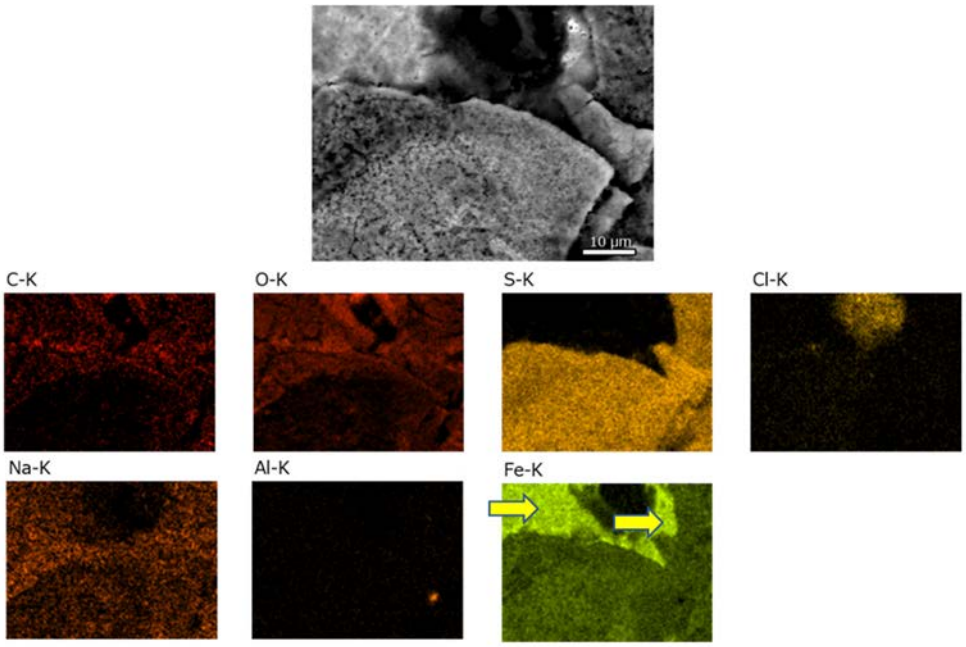

図 3.1-11　放射線非照射下において硫酸還元菌と混合培養した金属片の BEI と EDX 元素マップ

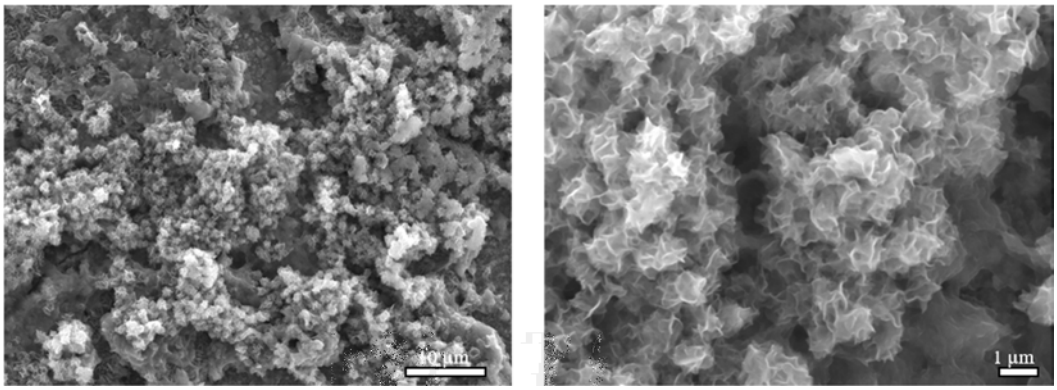

図 3.1-12　放射線照射下において硫酸還元菌と混合培養した金属片の SEI

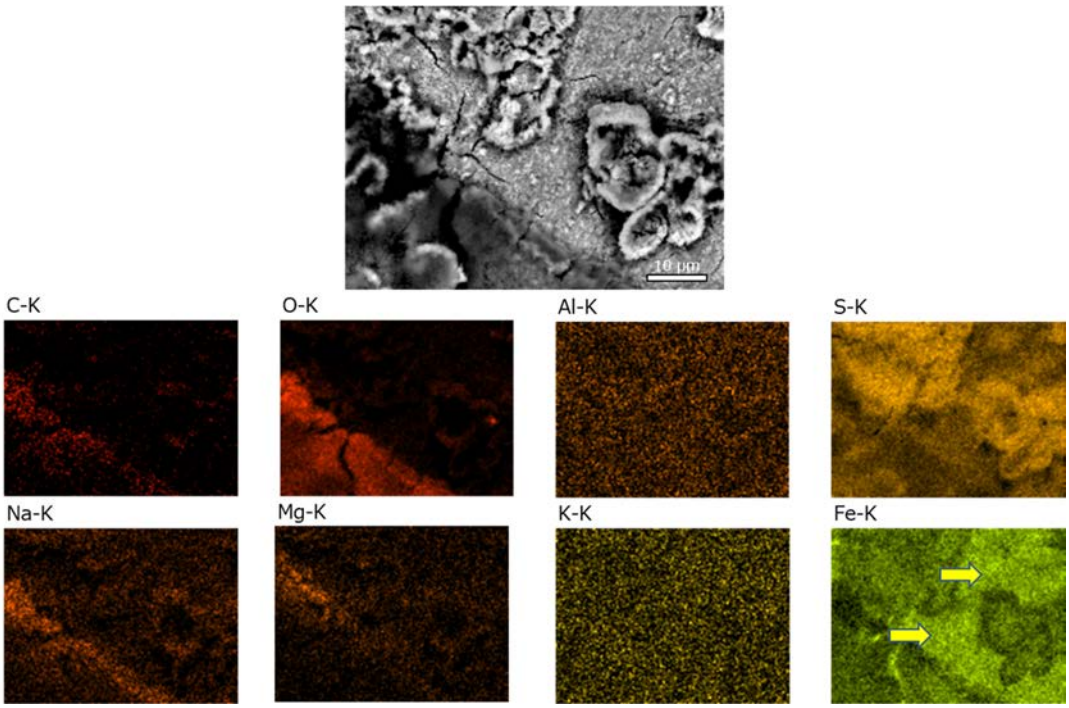

図 3.1-13　放射線照射下において硫酸還元菌と混合培養した金属片の BEI
と EDX 元素マップ

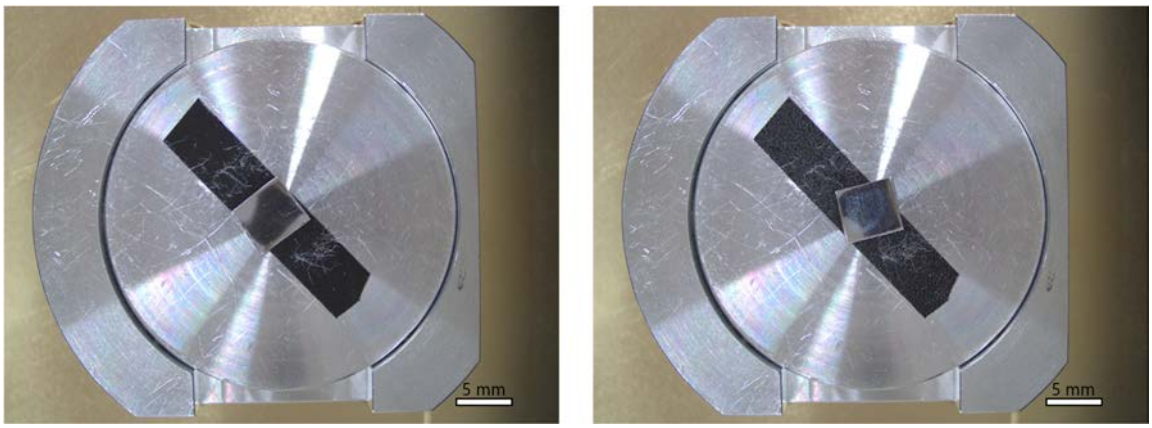

図3.1-14　NB培地に浸漬した金属片の外観
左：非照射、右：照射

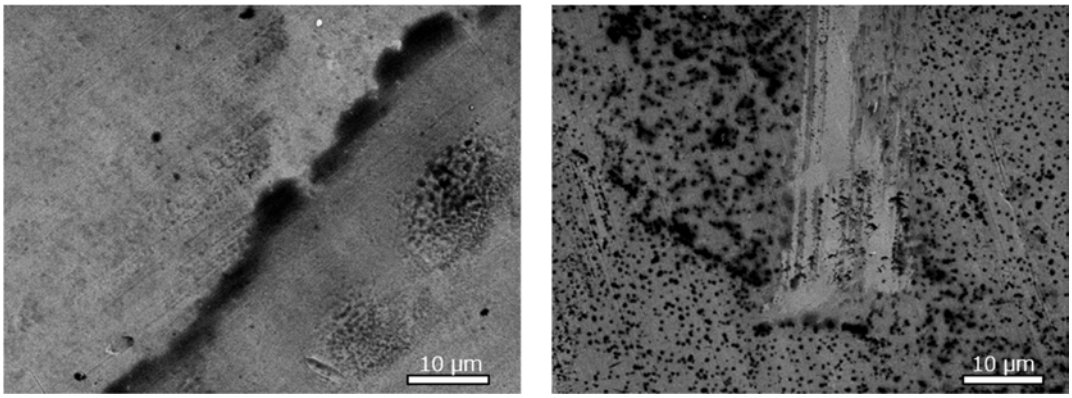

図3.1-15　NB培地に浸漬した金属片のSEI
左：非照射、右：照射

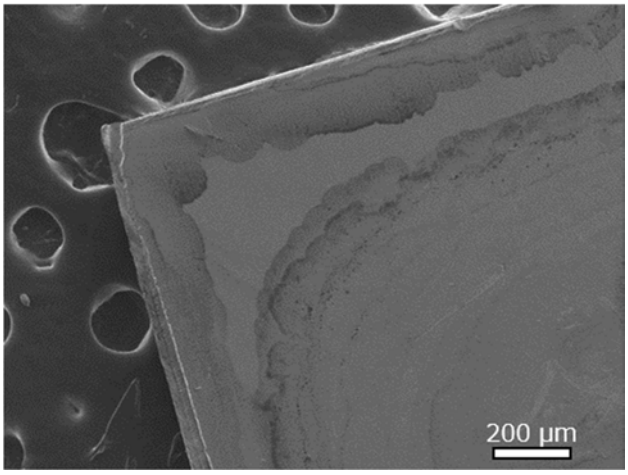

図 3.1-16　NB 培地に浸漬した金属片の SEI（照射）

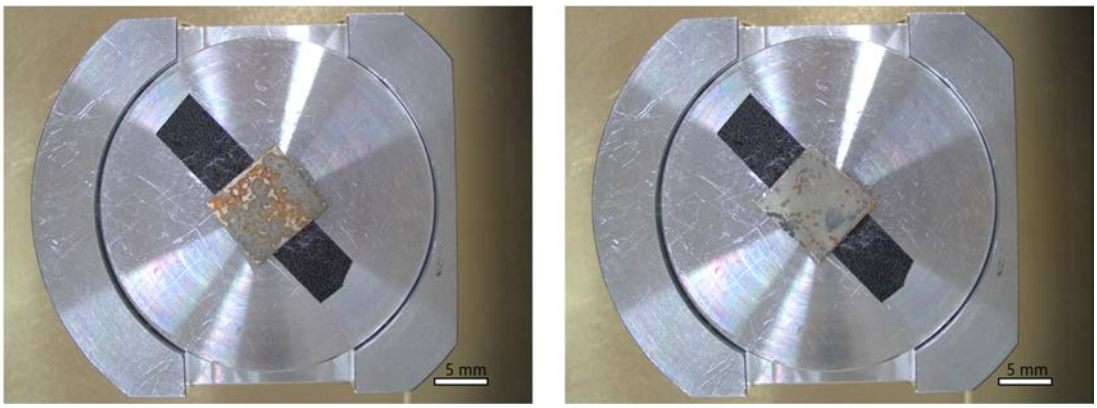

図3.1-17　SRB-B培地に浸漬した金属片の外観
左：非照射、右：照射

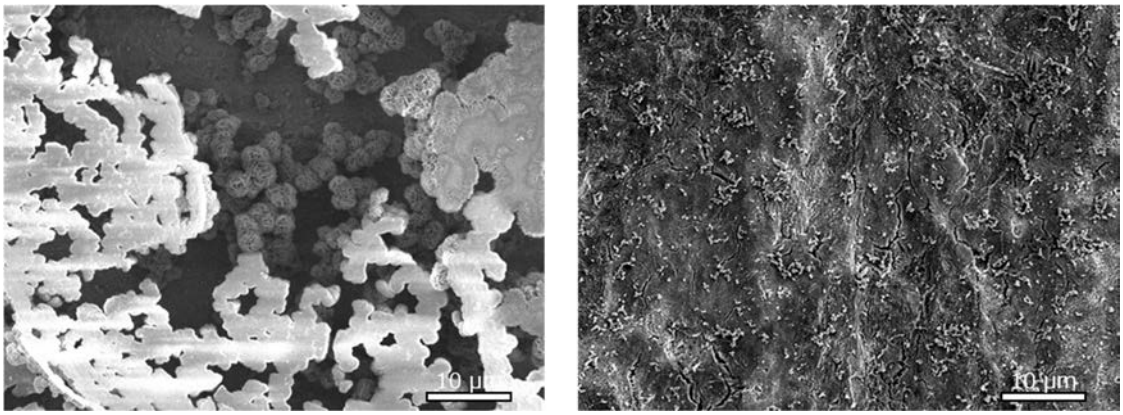

図 3.1-18　SRB-B 培地に浸漬した金属片の SEI

3.2　化学的作用による劣化機構の解明

3.2.1　令和 2 年度までの実施内容及び成果（概要）

①　錯形成による劣化機構の解明

令和元年度は、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。

令和 2 年度は、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るため、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。

②　マイクロ流路法による劣化機構の解明

令和 2 年度までに、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。具体的には、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調べ、TLM の有用性を示すとともに、その最適な検出条件を明らかにした。また、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 価ウラン吸着性能を有する樹脂を充填する手法を確立した。

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ため、令和 3 年度は 6 価ウランを対象として錯形成試験を行い、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。以下にその詳細を述べる。

③　鉄酸化物への吸着挙動解明

令和元年度は、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として酸化物の選定から行った。鉄酸化物への元素吸着に関する文献調査により、本研究で用いる酸化鉄試料を FeO(OH)、Fe_2O_3 または $FeCl_3$ を水に溶解させて pH を上げる過程で生成する酸化鉄を対象として、多様な価数の金属イオン吸着する挙動を調査することとした。また、実験環境の整備を行った。令和 2 年度は、3 価金属イオンとして 3 価の Ce、Nd、Eu を対象として酸化鉄への取り込みについて調査した。これら元素の収着によって、若干の XRD ピーク位置の変化や導出した Kd 値のイオン半径依存性などが確認された。

3.2.2　令和 3 年度実施内容及び成果

①　錯形成による劣化機構の解明

令和 2 年度までの成果に例示した通り、6 価ウラン（UO_2^{2+}、ウラニルイオン）は過酸化物イオンと安定な錯体を形成する。また、UO_2^{2+}は過酸化水素との反応により不溶性の過酸化ウラニルとして水溶液から析出する。過酸化物イオン（O_2^{2-}）は水の放射線分解によって生成する過酸化水素（H_2O_2）に由来することから、6 価ウラン由来のデブリの化学的劣化機構として UO_2^{2+}－過酸化物の化学に対する理解を深めることが重要であると考えられる。したがって、ここではモデル化合物として選定した 6 価ウラン－過酸化物錯体の合成及び構造

解析を行うとともに、過酸化水素添加条件下での UO_2^{2+}の溶解度データから固相/液相間における分配係数として過酸化ウラニルの溶解度積を求めた。

まず、UO_3 0.966 g に対し、2 当量となるように 70%過塩素酸水溶液を 582 μL 添加した。その後、時計皿でふたをしたままドラフト内のホットプレート上で 130 ℃に加熱することにより UO_3 を溶解し、次いで、そのまま加熱を継続することにより溶液を乾固した。残渣として得られた過塩素酸ウラニルを 2 mL の超純水に溶解し、1.04 M UO_2^{2+}ストック溶液を調製した。メチルジフェニルホスフィンオキシドを溶解したエタノール溶液にモル比 1/4 となるように上記 UO_2^{2+}ストック溶液を添加してよく撹拌したのち、空気下でジイソプロピルエーテル蒸気をゆっくり吸収させることにより UO_2^{2+}－過酸化物錯体を析出させた。結果として、図 3.2-1 に示す黄色針状結晶が析出した。単結晶 X 線構造解析を行ったところ、この結晶性化合物は、図 3.2-2 に示す分子構造を持つことが判明した。着目すべきは 1 つの錯体分子中に UO_2^{2+}が 2 つ存在し、その間を過酸化物イオン（O_2^{2-}）が架橋している点であり、これにより UO_2^{2+}－過酸化物錯体として$[UO_2(OPMePh_2)_3)_2O_2]^{2+}$の過塩素酸塩が期待通り得られたことを確認した。$O_2^{2-}$における O–O 間距離は 1.51 Å、U との結合距離は 2.22～2.30 Å であった。また、この UO_2^{2+}－過酸化物錯体の IR スペクトルを測定したところ、$OPMePh_2$ の錯形成に伴う P＝O 伸縮振動の低波数シフト（1150 cm^{-1}→1090 cm^{-1}）及び UO_2^{2+}に特徴的な非対称伸縮振動を 915 cm^{-1}に観測した（図 3.2-3）。

図 3.2-1　$[(UO_2(OPMePh_2)_3)_2O_2](ClO_4)_2$ の針状結晶

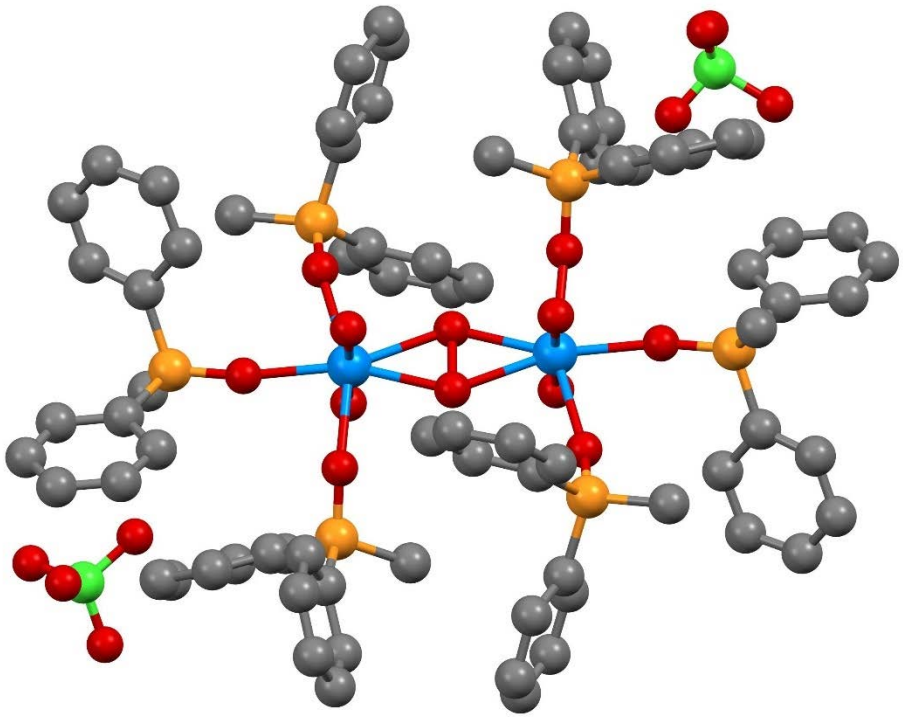

図 3.2-2　単結晶 X 線構造解析により得られた$[(UO_2(OPMePh_2)_3)_2O_2](ClO_4)_2$の分子構造
青：U、赤：O、灰色：C、黄：P、黄緑：Cl

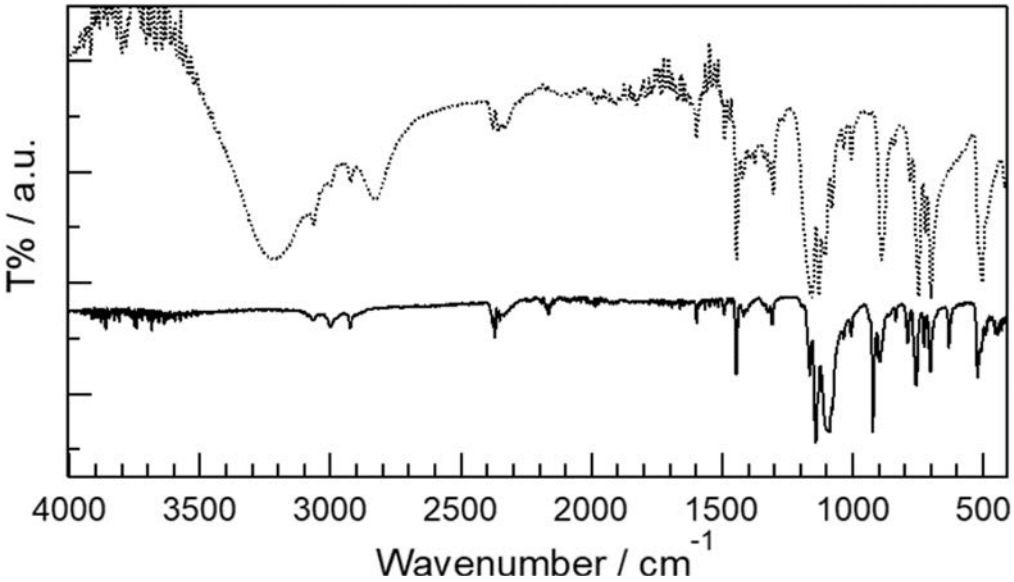

図 3.2-3　$[(UO_2(OPMePh_2)_3)_2O_2](ClO_4)_2$（実線）及び$OPMePh_2$（点線）の
IR スペクトル

$OPMePh_2$ を $OPEtPh_2$ に替えて同様の実験を行ったところ、図 3.2-4 に示す黄色結晶が得られた。単結晶 X 線構造解析を行ったところ、この結晶性化合物は図 3.2-5 に示す分子構造を持つことが判明した。着目すべきは 1 つの錯体分子中に UO_2^{2+}が 2 つ存在し、その間を過酸化物イオン（O_2^{2-}）が架橋している点であり、これにより UO_2^{2+}－過酸化物錯体として $[UO_2(OPMePh_2)_3]_2O_2]^{2+}$の過塩素酸塩が期待通り得られたことを確認した。$O_2^{2-}$における O-O 間距離は 1.50 Å、U との結合距離は 2.32 Å であった。また、この UO_2^{2+}－過酸化物錯体の IR スペクトルを測定したところ、$OPMePh_2$ の錯形成に伴う P＝O 伸縮振動の低波数シフト（1140 cm^{-1}→1060 cm^{-1}）及び UO_2^{2+}に特徴的な非対称伸縮振動を 900 cm^{-1}に観測した（図 3.2-6）。

図 3.2-4　$(UO_2(OPEtPh_2)_3)_2O_2(ClO_4)_2$ の針状結晶

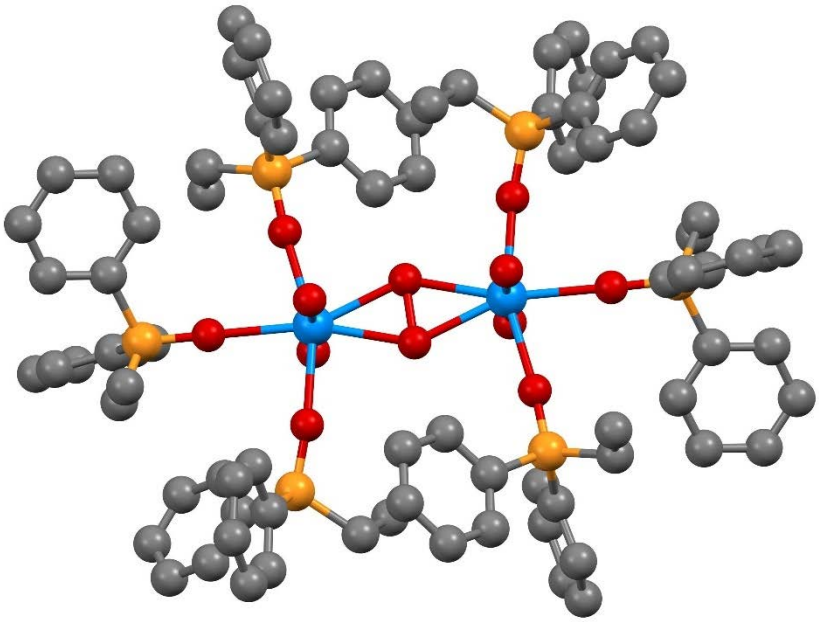

図 3.2-5　単結晶 X 線構造解析により得られた$[UO_2(OPEtPh_2)_3]_2O_2]^{2+}$錯体の分子構造
青：U、赤：O、灰色：C、黄：P

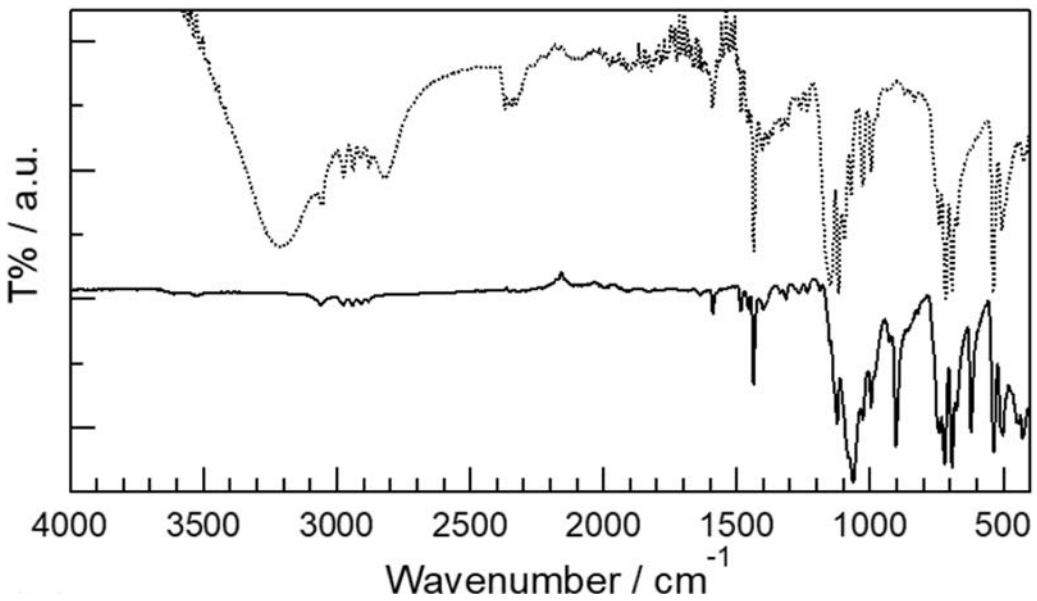

図 3.2-6 $(UO_2(OPMePh_2)_3)_2O_2(ClO_4)_2$（実線）及び $OPMePh_2$（点線）の IR スペクトル

続いて固相/液相間における分配係数として過酸化ウラニルの溶解度積を求めるため、過酸化水素添加条件下での UO_2^{2+}の溶解度について検討した。マイクロチューブ中の 0.106 M の硝酸ウラニルを溶解した水溶液 1.5 mL に、30%過酸化水素水 20 μL（0.129 M に相当）を添加し激しく振とう撹拌すると、イエローケーキの一種でもある過酸化ウラニル（$UO_2(O_2)\cdot 4H_2O$）の淡黄色沈殿が得られた。遠心分離後の上澄み液の pH を測定するとともに、その 10 μL を採取して 0.1 M 硝酸水溶液 10 mL に希釈し、誘導結合プラズマ発光分光分析（Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry：以下、ICP-AES と略記。）測定用試料とした。所定量の 60%濃硝酸（13.1 M）を過酸化ウラニルと上澄み液の混合物へ添加、振とう撹拌、遠心分離を行い、上述の手順と同様に、上澄み液の pH 測定並びに ICP-AES 用の試料採取（10 μL）及び希釈を行うという一連の操作を濃硝酸添加の都度繰り返した。各条件における H^+濃度及び溶液中 UO_2^{2+}濃度を、表 3.2-1 にまとめる。ここで、溶液中の H_2O_2 濃度については、以下の過酸化ウラニル生成反応式（3.2.2-1）に基づいて H_2O_2 初期添加量（0.129 M）、UO_2^{2+}初期濃度（0.106 M）及び各試料上澄み液中の UO_2^{2+}濃度から、計算により求めた。

$$UO_2^{2+} + H_2O_2 = UO_2(O_2)\cdot 4H_2O\ (s) + 2\ H^+ \qquad \text{反応式（3.2.2-1）}$$

$$\log K_{sp} = \log\ [H^+]^2/[UO_2^{2+}][H_2O_2] \qquad \text{式（3.2.2-2）}$$

反応式（3.2.2-1）より、過酸化ウラニルの溶解度積の対数値（log K_{sp}）は式（3.2.2-2）のように表される。UO_2^{2+}は水溶液中で加水分解反応を示すことが知られているが、今回の

酸性度条件下ではほぼ無視できると考えられる。また、過酸化水素の酸解離定数（pK_a）は2.35であることから、H^+濃度0.04 M以上の条件では過酸化水素の酸解離（H_2O_2＝HO_2^-＋H^+）は事実上無視できる。式3.2.2-2に従って求めた各条件下でのlog K_{sp}を表3.2-1に示す。H^+濃度の増加に伴ってlog K_{sp}値に漸増傾向が見られるが、これは強酸性条件下でのpH測定における実験誤差に起因すると思われる。log K_{sp}値の平均及び95%信頼区間である標準偏差の2倍を誤差として取ると、固相/液相間における分配係数としての過酸化ウラニルの溶解度積log K_{sp}の値は3.11±0.32となった。

表3.2-1　過酸化水素添加条件下でのUO_2^{2+}溶解度データ

H^+濃度/M	溶液中UO_2^{2+}濃度/mM	溶液中H_2O_2濃度/mM	log K_{sp}
0.479	9.9	32.9	2.85
0.661	12.7	35.7	2.98
0.851	15.4	38.4	3.09
1.175	21.1	44.1	3.17
1.514	26.0	49.	3.26
1.950	33.3	56.3	3.31

② マイクロ流路法による劣化機構の解明

固体の溶解や変性をバッチ試験で評価する場合、長期間の実験が必要で、結果の統計的ばらつきが大きくなるため、溶出速度や反応機構などの評価が不確かになる惧れがある。一方、マイクロ試験であれば、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ため、溶出速度、反応機構、流れによる影響などを精緻かつ迅速に解析できると期待される。そこで令和3年度には、燃料デブリを模擬した固体試料を組み込んだマイクロ流路を作製し、それを用いたマイクロ溶解試験を実施するとともに、バルク溶解試験と比較した。

模擬燃料ペレット組み込み型マイクロ流路の作製手順は次の通りである（図3.2-7）。シリコン基板上にネガ型レジストSU-8をスピンコートし、ホットプレートで95 ℃、15分間ベイクすることで基板上に厚さ100 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SU-8マイクロパターン上にガラス基板を乗せたのち、シリコン－ガラスの両面から磁石で挟み込み、そこに熱硬化性樹脂であるポリジメチルシロキサン（PDMS）を流し込んだ。80 ℃で90分間PDMSを硬化させ、磁石とガラス基板を剥がしたのち、直径10 mmの模擬燃料ペレットを置いて、さらに全体をPDMSで硬化させた。SU-8とペレットとの間には、必要に応じて透析膜を設置した。冷却後、ペレットを埋め込んだPDMSをシリコン基板から剥離し、表面をアルゴンプラズマ化処理したガラス基板と貼り合わせることで、矩形型マイクロ流路とペレットを持つマイクロ化学チップを作製した。

マイクロ溶解試験の前に、バルク溶解試験を実施した。ペレット試料としてCeO_2、ZrO_2、UO_2と模擬使用済み燃料（模擬SNF；U、Sr、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Ru、Rh、Pd、Zr、Mo、

Ag 含有）を用い、それら 0.1 g ずつを透析膜に入れたのち、100 mL の水溶液（純水、0.01 M HNO_3（pH＝2）、0.01 M $NaHCO_3$（pH＝8））に浸漬させた。水溶液は緩やかに攪拌しながら、数日おきに 0.1 mL ずつピックアップし、各元素の濃度を ICP-AES 及び ICP-MS にて測定した。浸漬は 100 日間行った。その結果を図 3.2-8(a)、(b)に示す。図 3.2-8(a)のウラン濃度の浸漬時間依存性を示すように、UO_2 ペレットにおいては溶液性状に関わらず濃度変化がほとんど生じていないことから、ウランの溶出は起こっていないことが分かった。一方、模擬 SNF ペレットでは、0.01 M HNO_3 に浸漬した場合のみ、50 日まで緩やかに濃度が増加し、その後急激に濃度増加が起こる様子が確認できた。同じ 0.01 M HNO_3 であっても、UO_2 ペレットでは溶出しないことから、使用済み燃料中に存在する他元素がウランの溶出挙動に影響していることが示唆される。また、図 3.2-8(b)に示すように、0.01 M HNO_3 での模擬 SNF からのウラン溶出加速に伴って、ウランよりも 3 桁以上低濃度であるが、他元素の溶出も起こることが分かった。特に、アルカリ土類金属である Sr と Ba、希土類元素である Sm と Nd、オキソ酸イオンである Mo の溶出が見られた。しかし、同じ希土類であっても、軽希土類に属する La、Ce、Pr は溶出しにくいことから、イオン半径も溶出に影響している可能性も考えられる。なお、CeO_2 及び ZrO_2 ペレットでは、0.01 M HNO_3 中の CeO_2 ペレットを除き、溶液性状や浸漬時間（100 日まで）に関わらずほとんど溶出しなかった。0.01 M HNO_3 での CeO_2 は 30 日以降から加速度的に溶出が進行したことから、ペレットの破損と微粒子化が原因と考えられる。

バルク溶解試験の結果を基に、図 3.2-7 で作製したマイクロ流路を用いて、模擬 SNF ペレットのマイクロ溶解試験を実施した。試料溶液（純水及び 0.01 M HNO_3）を含む容器を、キャピラリーチューブを介してマイクロ流路に接続して、シリンジポンプにて所定の流量にて連続的に送液し、回収した溶液中の元素濃度を ICP-AES または ICP-OES（ICP - Optical Emission Spectrometry：ICP 発光分光分析）にて測定した。流速は 10 μL/min にて固定した。ウラン濃度の接触時間依存性を図 3.2-9 に示す。純水の送液では、96 時間送液しても溶出は全く見られなかったが、0.01 M HNO_3 を送液した場合は、6 時間付近から徐々にウラン濃度の明確な増加が現れ始め、その後 60 時間付近までは連続的な増加が生じたあと、96 時間までに徐々に緩やかに変化することが分かった。これは、接触時間が短い領域では「準安定状態の速度論的制御に基づく溶解」が進行するが、接触時間の増加に伴って「安定な熱力学的制御に基づく溶解」に変化したものと推察される。マイクロ溶解試験における溶解は、温度、比表面積、流速など様々なパラメータにも影響されると考えられ、令和 4 年度以降、種々の条件下での測定が必要であると言える。

溶解試験後の UO_2 ペレット及び模擬 SNP ペレットの表面状態を確認するため、SEM 及び顕微ラマン測定を実施した。模擬 SNP ペレットの SEM 画像を図 3.2-10 に示す。試験前のペレット表面は極めて平滑であるが、純水及び HNO_3 水溶液の接触により、クラックや凝集体の形成が生じ、粗い表面状態に変化している様子が観測された。これら試料のラマンスペクトルを測定したところ、図 3.2-11 に示す結果が得られた。UO_2 の T2g mode と 2LO mode に対応するピークが 445 cm^{-1} と 1150 cm^{-1} 付近にそれぞれ現れていることから、溶解処理に関わらず基本骨格に変化はないことが分かる。しかし、0.01 M HNO_3 処理により、300 及び 900 cm^{-1} 付近にブロードなピークが出現していることから、酸化された UO_3 あるいは U_3O_8 が形成され、溶解が進行したと考えられる。

マイクロ溶解試験では、溶解試験後に回収した試料を ICP-AES または ICP-MS にて測定したが、微量試料の分析には、TLM が望ましい。そこで、令和 2 年度に構築した Arsenazo Ⅲ比色剤と TLM とを組み合わせたマイクロ分析法による、溶解液のウラン計測を試みた。マイクロ溶解試験により模擬 SNF から溶出した 6 価ウランを含む水溶液に、pH を 8 に調整した 20 μM の Arsenazo Ⅲ比色剤を含む水溶液を混合し、ウラン Arsenazo Ⅲ錯体を形成させ、650 nm 付近に吸収を持たせることで、TLM 検出（励起波長 650 nm）が可能となる。実際、試料中のウラン存在量に応じて溶液の色が変化し、得られる TLM 信号強度も変化することが確認できた。すなわち、燃料デブリの溶解に伴うウラン濃度変化を、TLM によりリアルタイムモニタリングできる可能性があると期待される。

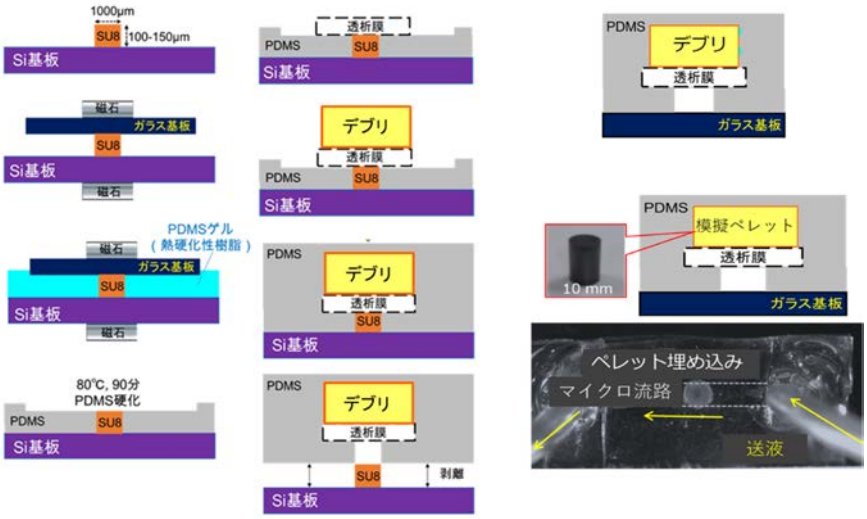

図 3.2-7　模擬燃料ペレット組み込み型マイクロ流路の作製手順

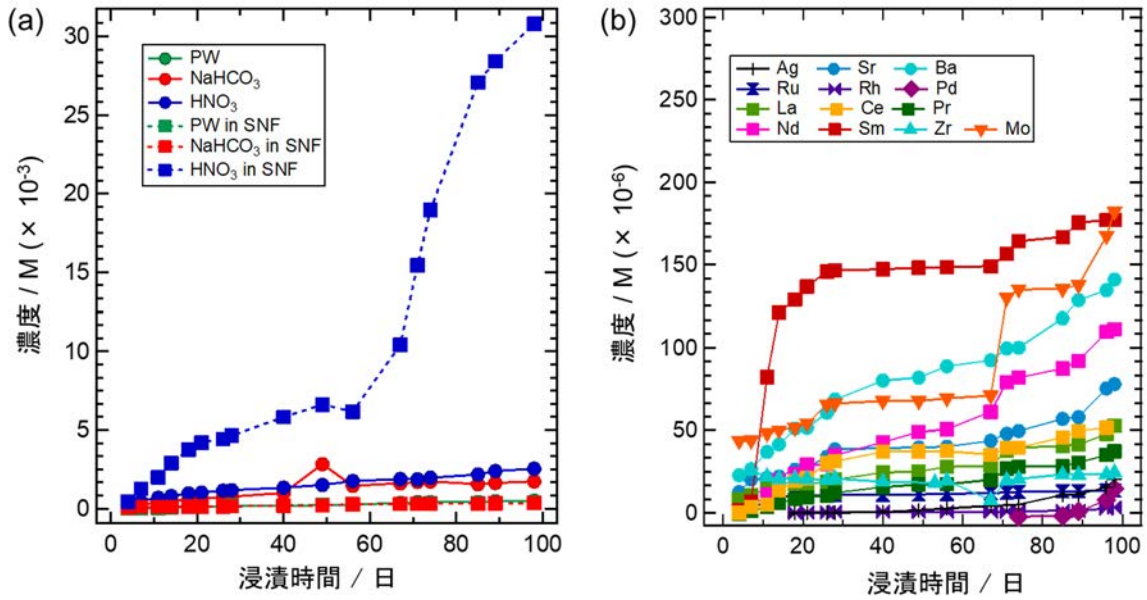

図 3.2-8　UO_2ペレット及び模擬 SNP ペレットのバルク溶解試験による元素の浸漬時間依存性
(a) UO_2ペレット及び模擬 SNP ペレットのバルク溶解試験によるウラン濃度の浸漬時間依存性、
(b) 模擬 SNP ペレットのバルク溶解試験による各種元素の浸漬時間依存性

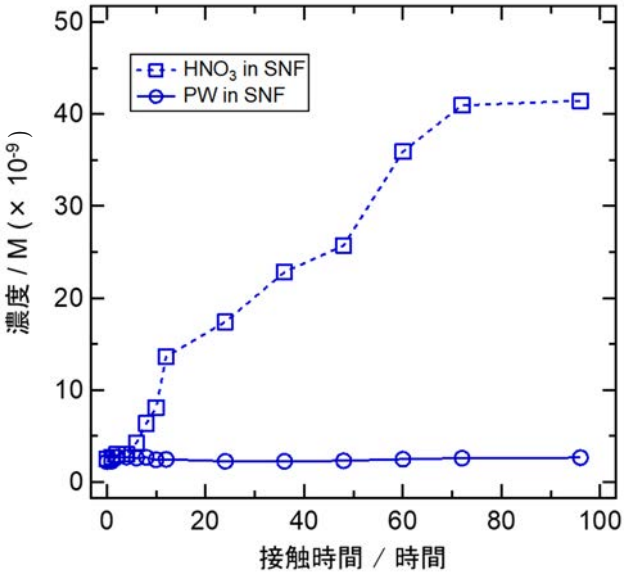

図 3.2-9　模擬 SNP ペレットのマイクロ溶解試験によるウラン濃度の接触時間依存性

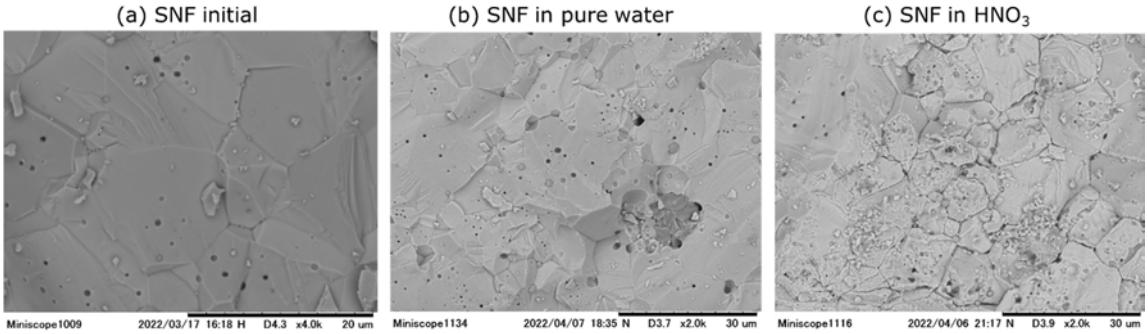

図 3.2-10　模擬 SNP ペレットの溶解試験前後の SEI

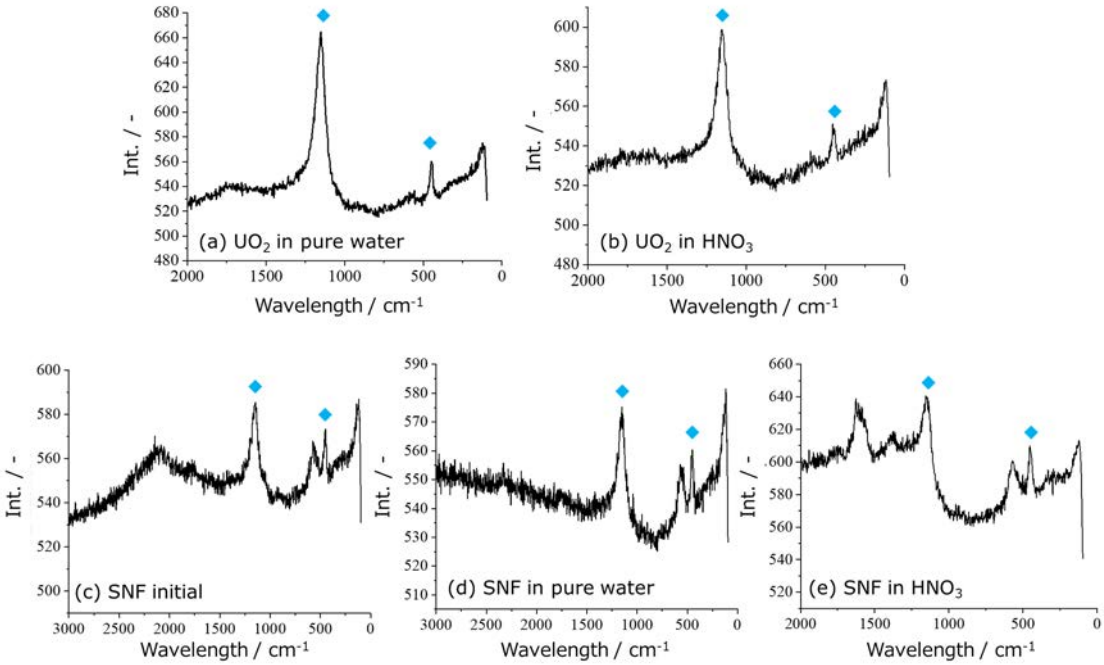

図 3.2-11　UO_2 ペレット及び模擬 SNP ペレットの溶解試験前後のラマンスペクトル

③ 鉄酸化物への吸着挙動解明

令和 3 年度は、1F 炉内環境を考慮して、4 価イオンとしてジルコニウム（Zr）、セリウム（Ce）、ハフニウム（Hf）について 2 種類の鉄酸化物（Fe_2O_3 と FeO(OH)）への吸着挙動と酸化鉄形成過程での元素取り込みを調査した。Ce は 3 価のものも一般的だが 4 価でも安定であり、硝酸二アンモニウムセリウム(Ⅳ)を用いた。これら元素について図 3.2-12 に示すように A.鉄酸化物への元素吸着と、B.酸化鉄が形成される過程での元素吸着試験を行い、分配係数の導出を試みた。各金属イオンを吸着させた鉄酸化物について XRD により結晶構造を、SEM により結晶の外観の観察、放射光 XAFS 等により吸着した 4 価イオンの化学状態を明らかにした。

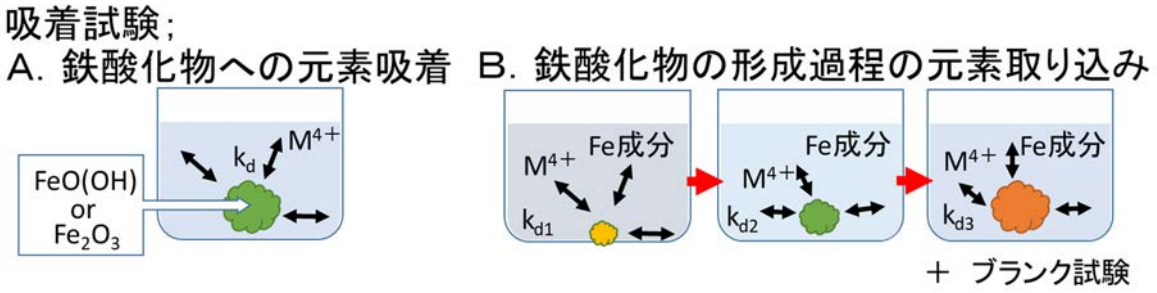

図 3.2-12　酸化鉄への元素吸着実験の流れ（文献[3]より引用）

図 3.2-12 に示すように吸着実験は A、B の 2 種類実施した。pH を原子炉内汚染水と同等の 8 と設定した。酸化鉄は緩衝作用や形態変化に伴う pH 変化が生じることから精密に固定することは困難であるため多少の変動は許容した。酸化物の吸着挙動を調べるため、令和 3 年度は金属イオン濃度を固定して酸化鉄の重量を変化させて実験を行った。分配係数 Kd は次の式(3.2.2-3)で定義した。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} は所定の時間振とう後の水相中の金属イオン濃度、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。ただし塩基溶液添加分の体積変化は無視した。

$$Kd = (C_{ini} - C_{after})\ L/W_{ini} \qquad 式(3.2.2\text{-}3)$$

次に、実験手順を以下のように示す。

A.　鉄酸化物への元素吸着

- Fe_2O_3（富士フイルム和光純薬株式会社）ないしは FeO(OH)（関東化学株式会社）の初期重量（それぞれ 12.5、62.5、625 mg）を測る。
- 金属濃度を 1 mmol/L に調製した $ZrCl_4$（富士フイルム和光純薬株式会社）水溶液、$HfCl_4$（富士フイルム和光純薬株式会社）水溶液、$Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$（東京化成工業株式会社）水溶液を 50 mL 添加する。
- 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。
- 粒子同士の激しい衝突による粉砕がないように、緩やかに振とうする。
- 振とう開始から 1 日後と 8 日後に微量の上澄み液を回収する。
- 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-OES（ICPE-9000、株式会社島津製作所）で分析し、式(3.2.2-3)に従い Kd を導出する。
- 元素吸着した試料の各種分析（XRD、SEM、XAFS）を行う。

B.　鉄酸化物の形成過程の元素取り込み

- 所定量の $FeCl_3$（純正化学株式会社）を秤量する。
- 金属濃度を 1 mmol/L に調製した $ZrCl_4$（富士フイルム和光純薬株式会社）水溶液、$HfCl_4$（富士フイルム和光純薬株式会社）水溶液、$Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$（東京化成工業株式会社）水溶液を 50 mL 添加する。
- NaOH を加えて pH 8 付近に調整する。

・粒子同士の激しい衝突による粉砕が無いように、緩やかに振とうする。
・振とう開始から 1 日後と 8 日後に微量の上澄み液を回収する。
・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-OES（ICPE-9000、株式会社島津製作所）で分析し、式(3.2.2-3)に従い Kd を導出する。
・元素吸着した試料の各種分析（XRD、SEM、XAFS）を行う。

吸着後の試料の PXRD は Brucker 社製 D2 Phaser を用いて行い、SEM-EDX による観察は JEOL 製 JSM-7800F を、加速電圧 20 kV、所定の倍率で行った。XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory の BL27B 並びに大型放射光施設 SPring-8 の BL22XU で実施した。

次に、結果と考察を述べる。図 3.2-13 に元素の吸着前の Fe_2O_3、FeO(OH)の SEM 画像を示した[1]。用いた酸化鉄は令和 2 年度までのものと同一ロットである。Fe_2O_3 は微細な結晶粒が見られたが、FeO(OH)は粗大な粒子と平板上の粒子が観察された。これら酸化鉄に Zr、Ce、Hf を吸着させたあとの SEM 画像を図 3.2-14、図 3.2-15 に示した。Fe_2O_3 では特に Zr の時に広く針状結晶が見られた。Ce、Hf は針状結晶が Zr ほど多くは見られなかった。これは、酸化鉄への吸着以外に、別の構造の結晶が析出していることが示唆される。現状の分析ではこの針状結晶が何かは不明であるが、水酸化物沈殿である可能性が示唆される。FeO(OH)についてはいずれの元素吸着後も針状の結晶が多く見られた。吸着前の図 3.2-13 では針状結晶が見られていないことから、ここでも 4 価カチオンが pH 上昇により結晶質の水酸化物沈殿を形成している可能性がある。うっすらと見える粒径の大きな塊は FeO(OH)であり、令和 2 年度の希土類元素時と同様に酸化鉄自体の状態は今回の実験のタイムスケールでは変化しないものと推察される。次に、図 3.2-16、図 3.2-17、図 3.2-18 に各酸化鉄へのそれぞれ Zr、Ce、Hf 吸着実験時の様子を示した。吸着開始から 1 日後から 8 日後では特に鉄の量が多いロットについては固液界面高さの経時的な低下が見られた。特に $FeCl_3$ から沈殿過程での元素取り込み時の傾向が顕著で、これは酸化鉄の結晶の成長が促進され、粒子サイズが大きくなり沈降が促進していると考えられる。なお、Zr のみを溶液に含み溶液をアルカリ性にして沈殿させた系では、若干の結晶が見られ、Zr に加えて Ce、Hf でも同様に結晶の析出が見られた。

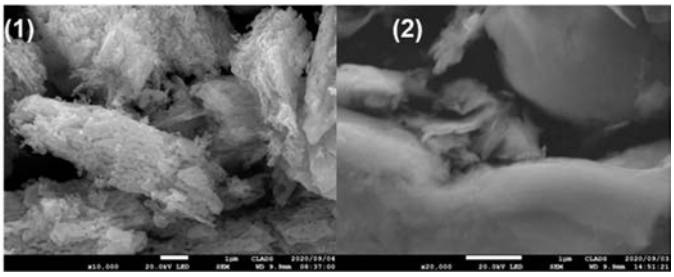

図 3.2-13　SEM 画像（10000 倍）
(1)Fe_2O_3、(2)FeO(OH)[1]

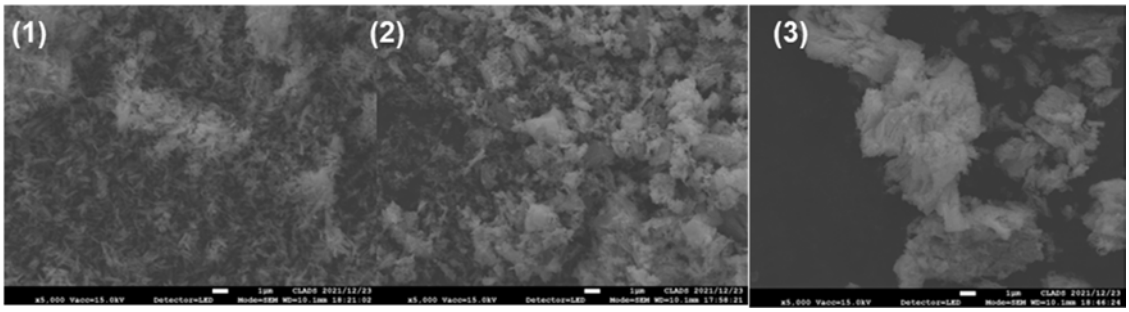

図 3.2-14　Fe_2O_3 に 4 価金属イオンを吸着させたあとの SEM 画像（3500 倍）
(1)Zr、(2)Ce、(3)Hf

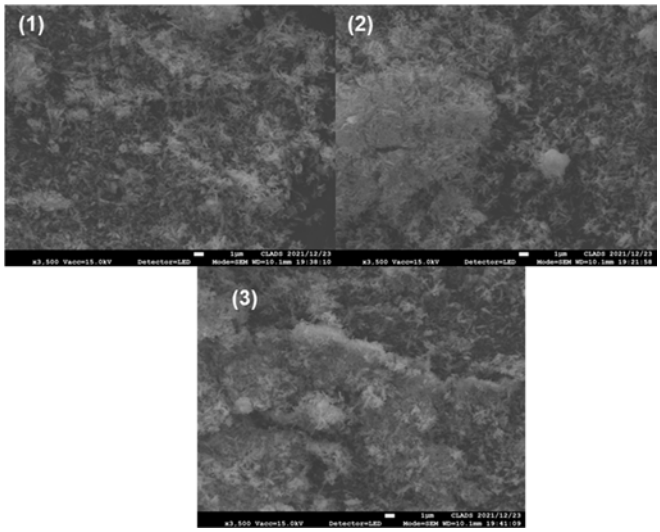

図 3.2-15　FeO(OH)に 4 価金属イオンを吸着させたあとの SEM 画像（3500 倍）
(1)Zr、(2)Ce、(3)Hf

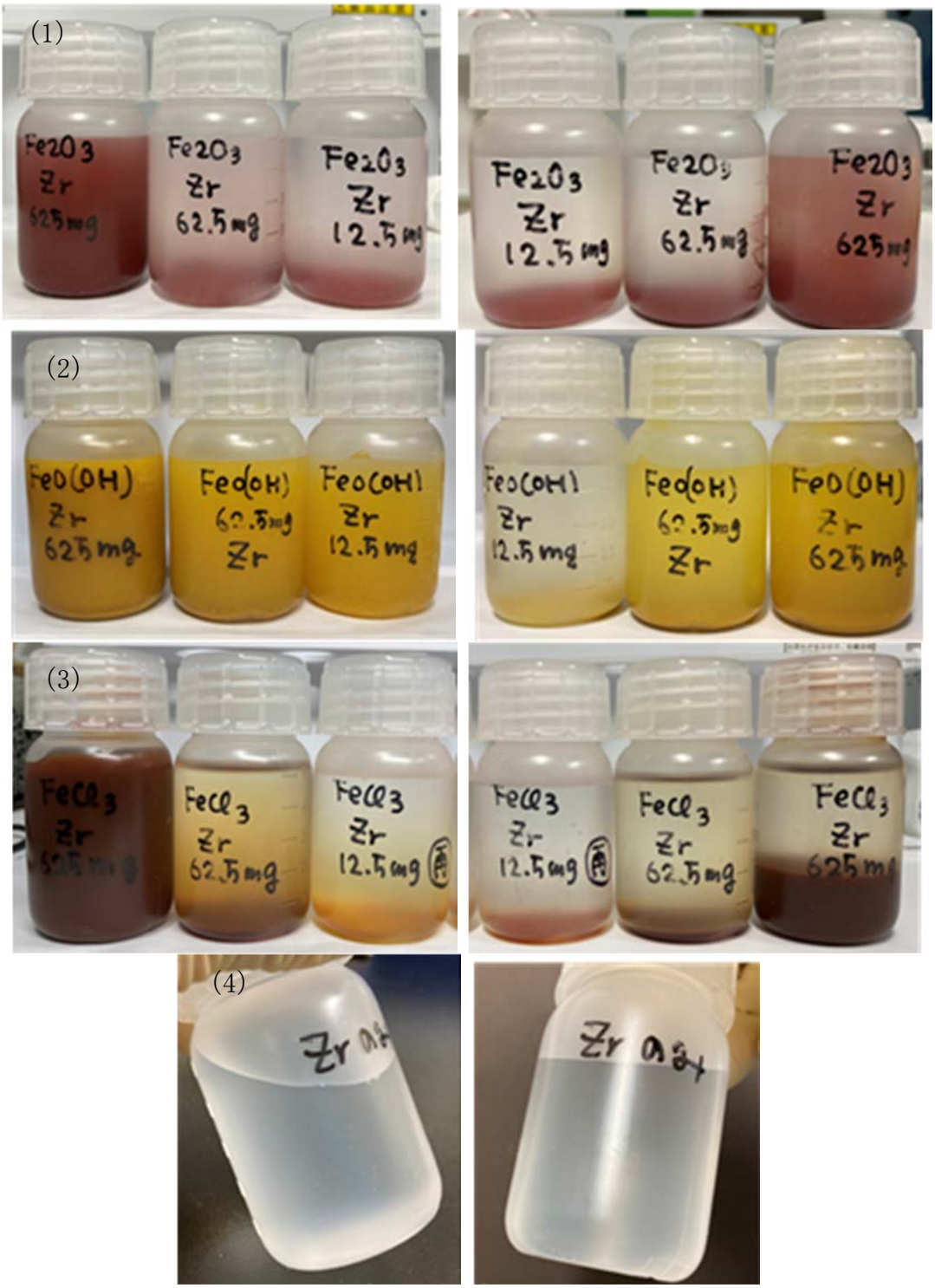

図 3.2-16　各酸化鉄への Zr 吸着実験時の様子（左 1 日後、右 8 日後）
(1)Fe_2O_3、(2)FeO(OH)、(3)$FeCl_3$、(4)Zr のみ

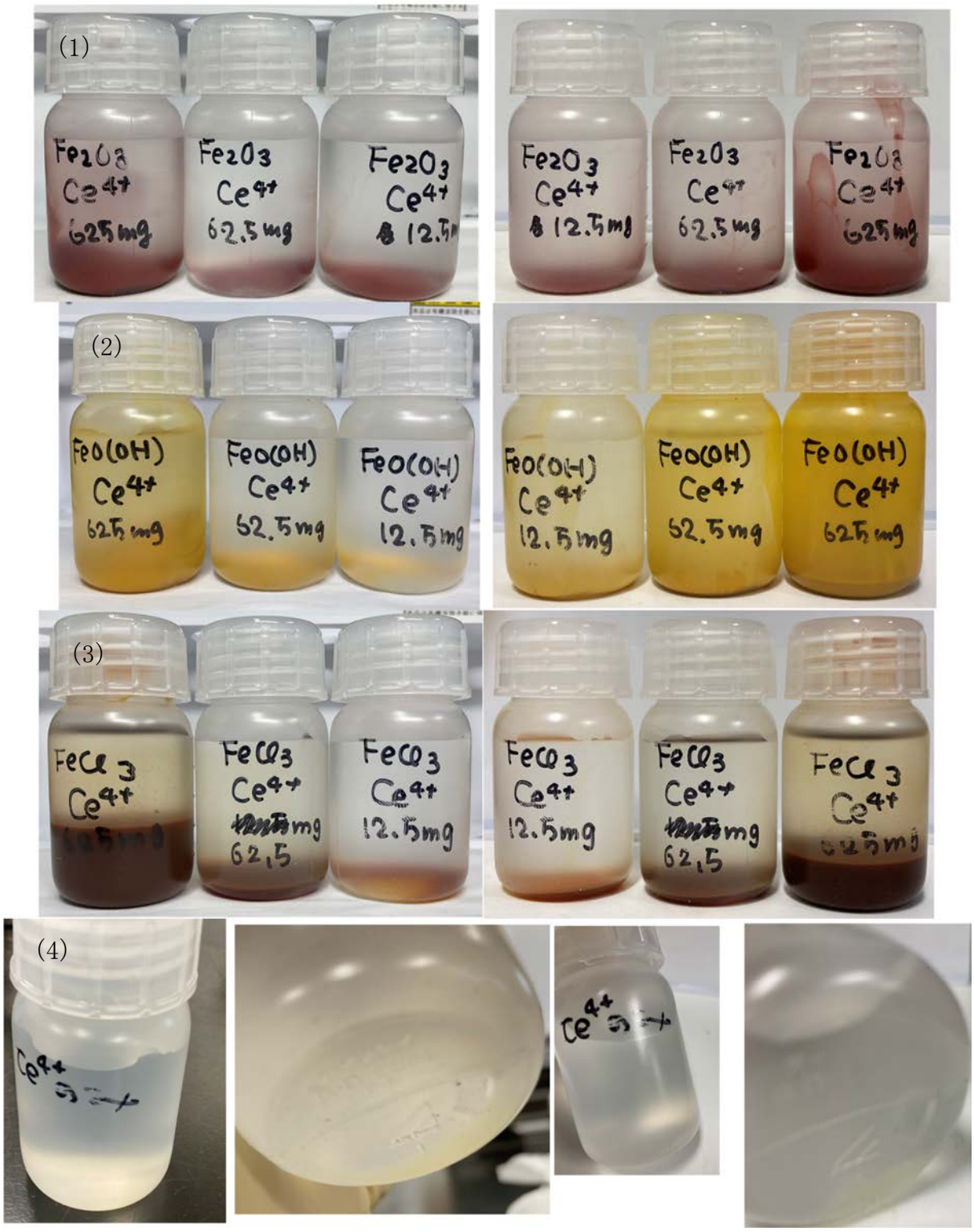

図 3.2-17　各酸化鉄への Ce 吸着実験時の様子（左 1 日後、右 8 日後）
(1) α-Fe_2O_3、(2)FeO(OH)、(3)$FeCl_3$、(4)Ce のみ

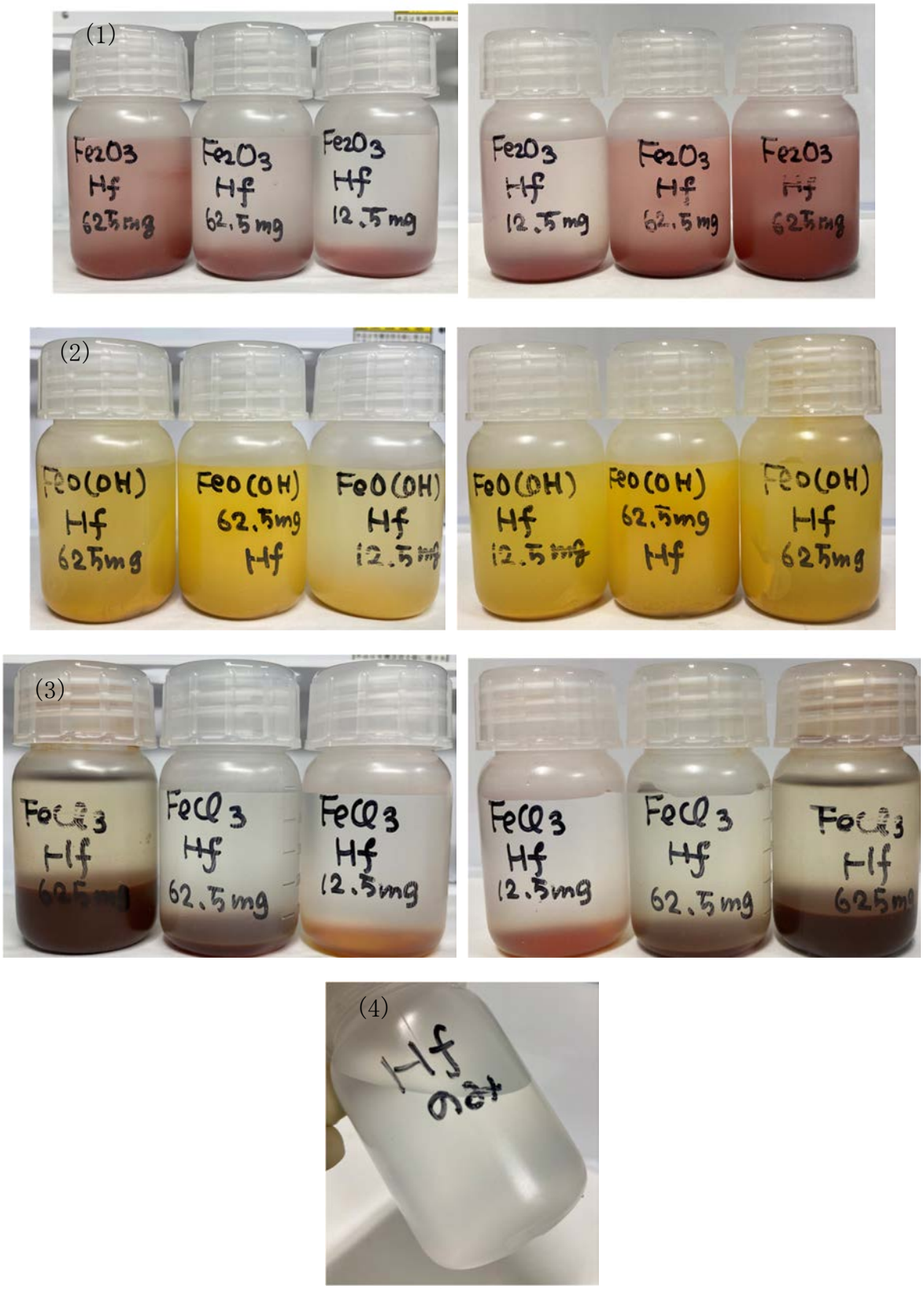

図 3.2-18　各酸化鉄への Hf 吸着実験時の様子（左 1 日後、右 8 日後）
(1) α-Fe_2O_3、(2)FeO(OH)、(3)$FeCl_3$、(4)Hf のみ

図 3.2-19、図 3.2-20 にそれぞれ 62.5 mg の Fe_2O_3、FeO(OH)に 1 mM の金属イオン溶液を用いて Zr、Ce、Hf を吸着させたあとの試料の PXRD 測定結果を示した。Fe_2O_3 はもともと高い結晶性を有し、どの元素を吸着してもピークの半値幅や位置は変化がなかった。また、Fe_2O_3 由来のピーク以外は確認されなかった。水酸化物沈殿が形成されている可能性が示唆されているが、酸化鉄の量が多いため、水酸化物沈殿が形成したとしても量が少ないため変化が見えないと考えられる。図 3.2-21 に、$FeCl_3$ から酸化鉄沈殿が形成する過程で Zr を取り込ませた試料の XRD パターンを示した。$FeCl_3$ 重量が 62.5 mg、625 mg のいずれの場合もアモルファス状の酸化物が形成されていることが分かる。

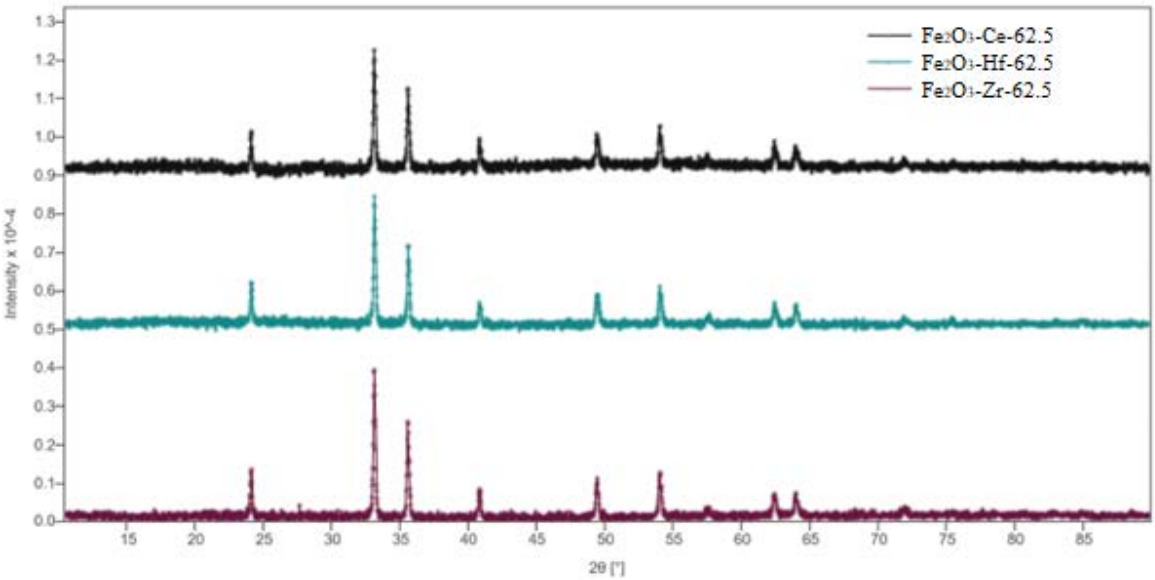

図 3.2-19　62.5 mg の Fe_2O_3 に Zr、Ce、Hf を吸着させた試料の XRD パターン

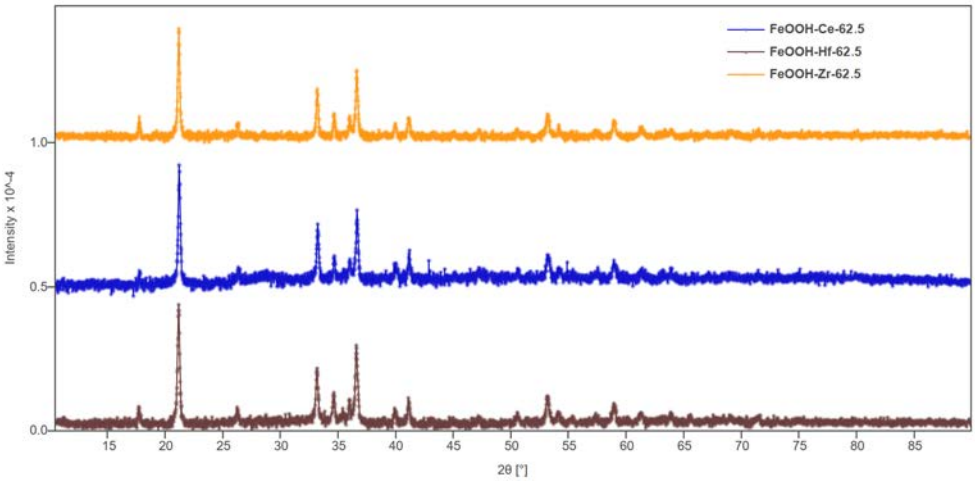

図 3.2-20　FeO(OH)に Zr、Ce、Hf を吸着させた試料の XRD パターン

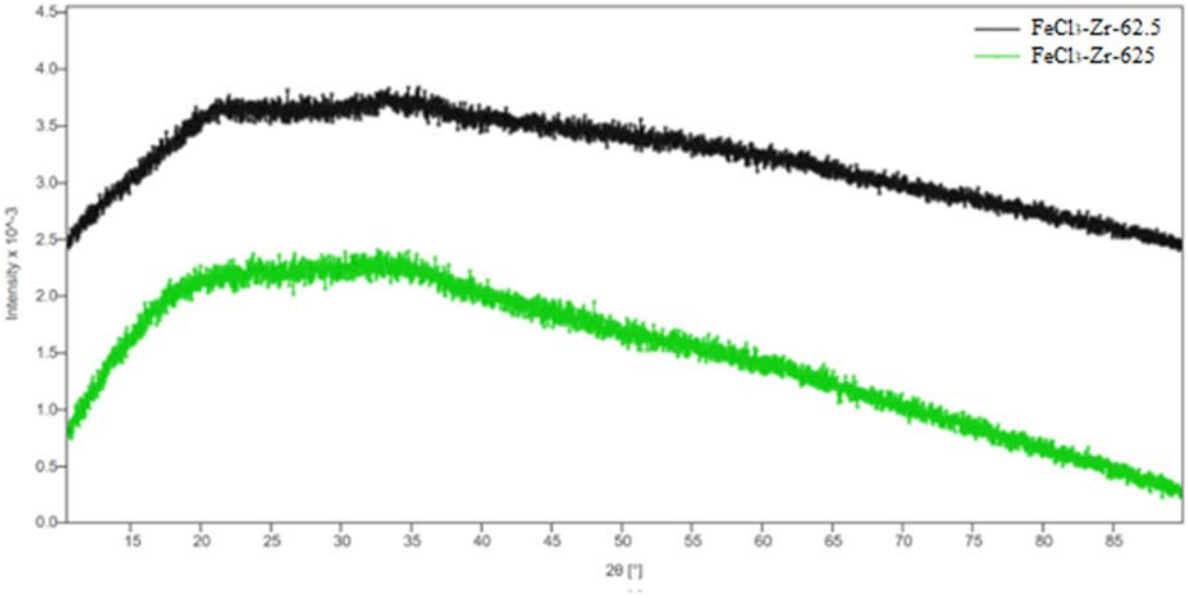

図 3.2-21　$FeCl_3$から酸化鉄沈殿を形成させる際に Zr を取り込ませた試料の XRD パターン
($FeCl_3$が 62.5 mg、625 mg)

次に、放射光 XAFS により Zr、Ce、Hf の各元素を Fe_2O_3, FeO(OH)に吸着させたもの、$FeCl_3$から酸化鉄沈殿を形成させる際に各元素を取り込ませた試料の吸着元素の状態を調査した。Zr、Hf の XAFS スペクトルは 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））。Ce の XAFS スペクトルは高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー（PF）の BL27B において K 吸収端を用いて測定した（課題番号 2020G558）。

各元素を吸着させた酸化鉄の Fe の XAFS スペクトルを図 3.2-22 に示す。Hf についてはマシンタイムの関係で Fe_2O_3 に吸着させた試料のみ測定した。今回用いた酸化鉄試料について、どの酸化鉄でも吸収端のエネルギーは変化しなかった。これは、いずれも 3 価であり整合性ある結果である。吸収端近傍のプレエッジの微妙な違いは、酸化鉄の種類が異なることから、電子状態が異なるためである。これらの結果から、Zr、Ce、Hf が吸着してもバルクの酸化鉄の状態は変化しないことが分かる。図 3.2-22(2)の Ce 吸着試料のプレエッジの高さは図 3.2-22(1)の Zr と図 3.2-22(3)の Hf より低く、Zr と Hf のプレエッジの高さが近いのは、化学的に Zr と Hf が 4 価の Ce よりも近いことに由来していると考えられる。次に、各酸化鉄に吸着させた元素の吸収端を用いた XAFS 測定を行った結果を図 3.2-23 に示す。Zr については標準スペクトルとして同じ価数の $ZrCl_4$や ZrO_2 も併せて示した。各酸化鉄に吸着させた試料も含めて吸収端の立ち上がりのエネルギーは同一であり、これによりいずれも 4 価であることが確かめられた。また、$ZrCl_4$、ZrO_2 は異なったスペクトル形状を示すのに対して、酸化鉄に吸着させた Zr はいずれもスペクトルが類似しており、同一の構造が形成されている可能性が示唆される。酸化鉄の構造が異なるにも拘わらず吸着している Ce の電子状態が類似していることから、酸化鉄に吸着させた Zr はおそらく加水分解によって沈殿し

て表面に収着している可能性が示唆される。同様に Ce、Hf でも電子状態を反映する吸収端付近の XANES 領域、局所構造を反映する吸収端以降の EXAFS 領域についても吸着させる酸化鉄依存性が見られなかったため、いずれも同一の化学形態、電子状態で沈殿ないしは吸着していることが示唆される。加水分解による沈殿による寄与と実際に酸化鉄との相互作用により吸着する寄与を理解する必要があるが、現状の手法ではその分別が困難である。一般的に 4 価カチオンの方が、水酸化物沈殿が形成されやすいことが知られており、令和 2 年度の 3 価のランタノイドイオン吸着よりも、4 価カチオンの場合は水酸化物沈殿による寄与がさらに大きいことが示唆された。したがって、以下で計算した Kd 値は、単に吸着している効果以外の効果が含まれていることに留意が必要である。

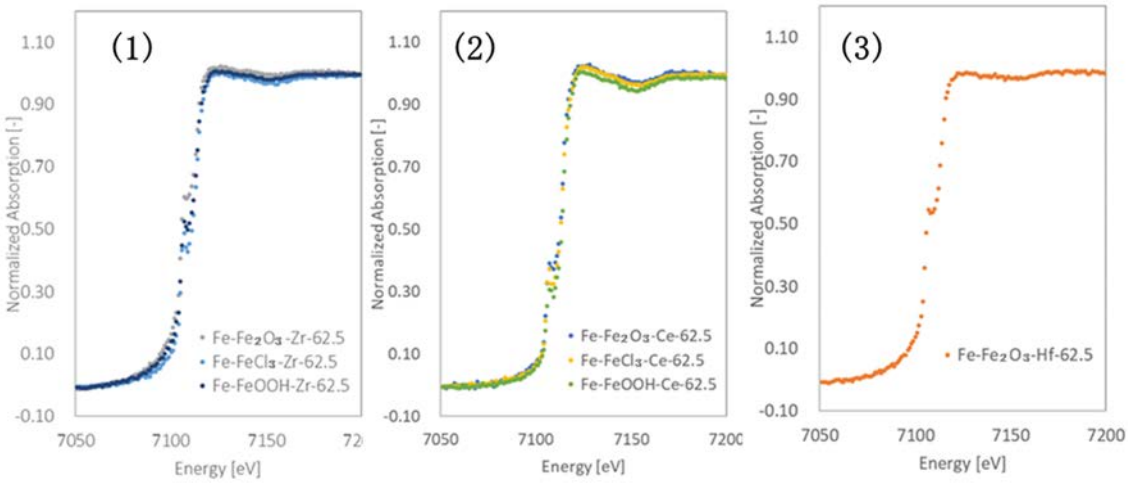

図 3.2-22　各酸化物に Zr、Ce、Hf を吸着させた酸化物試料の Fe-K XAFS スペクトル

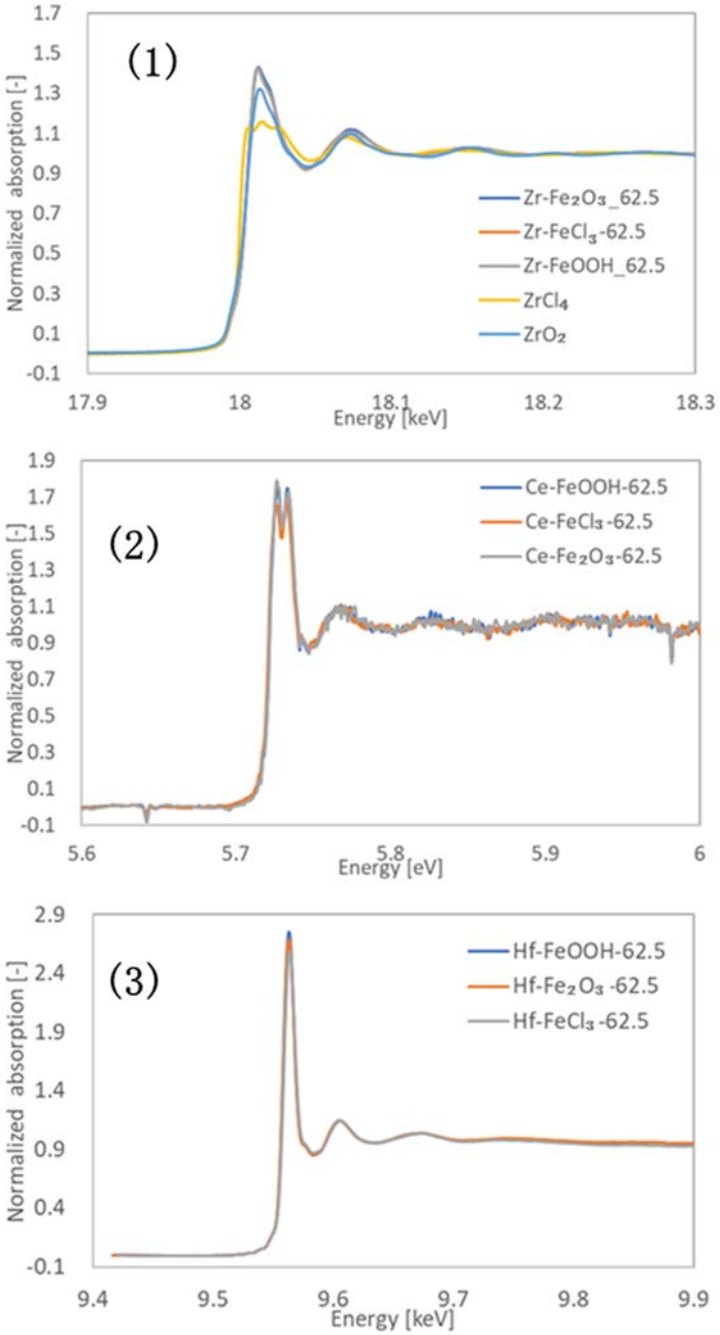

図 3.2-23　各酸化物に吸着させた 4 価金属イオンの XAFS 測定結果
(1)Zr-L_3 吸収端、(2)Ce-L_3 吸収端、(3)Hf-L_3 吸収端

次に、定義式(3.2.2-3)に従って Kd を導出した。実験時の各酸化物の秤量値、pH 変化、ブランク実験時の pH 変化、導出した Kd 値を表 3.2-2、表 3.2-3、表 3.2-4、表 3.2-5 に示した。pH は吸着開始時より若干酸性側に変化する傾向が見られた。Kd は、概ね FeO(OH)＞$FeCl_3$ からの酸化鉄形成過程での取り込み＞Fe_2O_3 の序列となった。FeO(OH)では吸着実験後元素の吸着・沈殿が顕著で ICP-MS 定量下限を下回り、定量できなかった。なお、本測定時の定量下限は Hf と Ce が 0.1 ppm、Zr が 0.01 ppm であった。Kd を元素間で比較したところ、Kd を導出できた試料の値については今回の実験、分析精度では顕著な元素依存性は見られなかった。令和 2 年度の検討では、3 価のランタノイドイオンについて Kd 値のイオン半径依存性が見られたが、4 価金属イオンについては、定量的には示すことができていないが、加水分解の寄与が 3 価ランタノイド時より大きいことが想定され、炉内状況を考えると 4 価カチオンはそのほとんどが加水分解して沈殿している可能性が示唆される。加水分解により沈殿しているのか、それとも酸化鉄との化学的相互作用により吸着しているかはさらに詳細な検討が必要である。

表 3.2-2　Kd 値導出実験時の各酸化物の秤量値

	初期重量［mg］	625 mg	62.5 mg	12.5 mg
	Fe_2O_3	627.5	62.5	12.7
Zr	FeO (OH)	625.4	63.5	12.8
	$FeCl_3$	624.4	62.2	13.1
	Fe_2O_3	625	63	13.1
Ce	FeO (OH)	626.1	62.7	13.3
	$FeCl_3$	624.5	62.6	13
	Fe_2O_3	625.6	63.2	13.3
Hf	FeO (OH)	626.5	63.5	13.3
	$FeCl_3$	625.5	62.5	12.9

表 3.2-3　Kd 値導出実験時の吸着溶液の pH

		初期重量［mg］	625 mg	62.5 mg	12.5 mg
		調整時	8.15	8.13	8.05
	Zr	1 日後	7.02	6.91	7.12
		8 日後	7.26	7.29	7.49
		調整時	8.01	8.14	7.94
Fe_2O_3	Ce	1 日後	7.58	7.41	7.36
		8 日後	7.7	7.52	7.44
		調整時	7.96	7.96	8.08
	Hf	1 日後	7.36	7.32	7.34
		8 日後	7.37	7.44	7.58
		調整時	8.09	8.32	8.16
	Zr	1 日後	7.46	7.26	7.14
		8 日後	7.63	7.45	7.28
		調整時	8	8.03	8.01
FeO(OH)	Ce	1 日後	7.42	7.31	7.27
		8 日後	7.61	7.54	7.46
		調整時	8.13	7.92	8.28
	Hf	1 日後	7.39	7.45	7.45
		8 日後	7.53	7.59	7.51
		調整時	8.05	7.96	8.05
	Zr	1 日後	6.57	5.88	6.83
		8 日後	6.59	6.06	7.2
		調整時	8.02	8.08	8.31
$FeCl_3$	Ce	1 日後	6.21	6.39	6.18
		8 日後	6.47	6.6	6.9
		調整時	8.1	8.07	8.06
	Hf	1 日後	6.14	6.02	6.43
		8 日後	6.21	6.27	6.63

表 3.2-4　ブランク沈殿実験時の水相の pH

初期重量［mg］	Zr	Ce	Hf
調整時	7.98	8.14	7.81
1 日後	6.85	7.29	6.82
8 日後	7.17	7.78	6.95

表 3.2-5　吸着実験により導出した Kd 値

		初期重量［mg］	625 mg	62.5 mg	12.5 mg
Fe_2O_3	Zr	1 日後	4.625E+04	4.565E+04	4.333E+04
		8 日後	4.623E+04	4.551E+04	4.239E+04
	Ce	1 日後	4.624E+04	4.553E+04	4.242E+04
		8 日後	4.619E+04	4.552E+04	4.239E+04
	Hf	1 日後	ND	4.458E+04	4.349E+04
		8 日後	ND	ND	ND
FeO(OH)	Zr	1 日後	ND	ND	ND
		8 日後	ND	ND	ND
	Ce	1 日後	ND	ND	ND
		8 日後	ND	ND	ND
	Hf	1 日後	ND	ND	ND
		8 日後	ND	ND	ND
$FeCl_3$	Zr	1 日後	ND	4.874E+04	4.599E+04
		8 日後	ND	4.862E+04	4.564E+04
	Ce	1 日後	ND	4.875E+04	4.601E+04
		8 日後	ND	4.861E+04	4.564E+04
	Hf	1 日後	ND	4.860E+04	4.561E+04
		8 日後	ND	ND	ND

3.2.3　まとめ

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った。そのため、モデル化合物として選定した 6 価ウラン－過酸化物錯体の錯形成試験（合成）及び構造解析を行うとともに、過酸化水素添加条件下での UO_2^{2+}の溶解度データから固相/液相間における分配係数として過酸化ウラニルの溶解度積（log K_{sp}）を求めた。その結果、UO_2^{2+}－過酸化物錯体として$[UO_2(OPMePh_2)_3)_2O_2]^{2+}$の過塩素酸塩が得られた。log K_{sp}値の平均及び 95%信頼区間である標準偏差の 2 倍を誤差として取ると、固相/液相間における分配係数としての過酸化ウラニルの溶解度積 log K_{sp}の値として 3.11±0.3 を得た。

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った。

そのため、デブリやマイクロ粒子の溶解液をマイクロ計測するための基盤技術を構築するとともに、模擬燃料デブリを組み込んだマイクロ流路を作製した。

燃料デブリを模擬したプレート試料として、模擬燃料ペレット（UO_2 及び使用済み燃料）を組み込んだマイクロ流路を作製し、それを用いてマイクロ溶解試験を実施するとともに、溶出するウランの接触時間依存性を測定することに成功した。その結果、ウランの溶解プロセスは、UO_2 と使用済み燃料では異なることに加え、接触時間領域（短時間か長時間か）に応じて変化する可能性を示唆する結果を得た。

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った。そのため、鉄酸化物への 4 価イオンの吸着試験を行い、分配係数を求めた。さらに、放射光などでの分析により吸着した 4 価イオンの化学状態を明らかにした。

そのため、令和元年度に選定した 2 種類の鉄酸化物（鉄さび）である Fe_2O_3 と FeO(OH)、また $FeCl_3$ を水相に溶解させて pH を上昇させることによる酸化鉄（沈殿）形成過程の元素取り込みについて、4 価カチオンとして Zr、Ce、Hf の実験を行った。吸着試料は PXRD、SEM、放射光 XAFS によって分析した。鉄酸化物に吸着した 4 価イオンの化学形態を評価した結果、いずれも加水分解生成物であると推定された。一方で、XRD 並びに XAFS スペクトルが変化しなかったことから、4 価イオンが化学結合を伴って吸着しているかはさらなる詳細な分析が必要である。原子炉内の液性を考えると、4 価イオンはいずれも沈殿、酸化鉄等に吸着していると考えられる。

3.3　生物的作用による劣化機構の解明

3.3.1　令和２年度までの実施内容及び成果

① モデル微生物による劣化機構の解明

令和元年度には、微生物による劣化試験の準備を行った。Fe 溶解菌及び Fe 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 Fe 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 Mn 酸化菌培養培地（Medium for Mn oxidizing bacteria:以下、HAY 培地と略記。）により予備培養試験を行った。

予備培養により Fe 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 Fe 溶解菌（STJ136 及び STJ192）を選択した。

令和２年度には、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劣化試験を寒天培地法により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。

その結果、モデル微生物を添加しない場合では、Fe 金属相と Zr、Ce 酸化物相の境界の Fe 金属相が腐食したことが確認された。モデル微生物を添加した場合には、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、Fe 金属相において鉄酸化物様の沈殿物が確認されるとともに、一部がデブリ試料より溶出したことが確認された[4]。さらに、2 次イオン質量分析（Secondary Ion Mass Spectrometry）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。

② 1F 生息微生物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った。その結果、土壌から頻繁に検出される *Bacillus* 種の他に、Fe 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を明らかにした。さらに、1F 周辺において採取した地表水、地下水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、一般細菌用培地によって実施した結果、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、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。

3.3.2　令和3年度実施内容及び成果

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 Fe 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 $(Ce,Zr)O_2$ 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、(ZrO_2,CeO_2）混合粉末試料を作製した。混合粉末試料をダイス（φ10　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 ℃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砕後、PXRD 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砕し、再度窒化ケイ素乳鉢によりペレット粉砕し、40　wt%の純 Fe 粉末試料を加え、($(Ce,Zr)O_2$,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（φ10　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、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。

Zr 酸化物を含有する燃料デブリ模擬試料として、粉体の$(ZrCe)O_2$、Fe 及び SiO_2 を混合した燃料デブリ模擬試料及び粉末状のジルコニア及び立方体（5×5×5　mm）に成形した ZrO_2 を準備した。試験に用いた ZrO_2 は、立方体（株式会社高純度化学研究所、純度は 98%）と粉体（ジルコニア粉末（NewMet、純度99.8%））である。

He イオン照射は、原子力機構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 1.1×10^{17} cm^{-2} であり、室温で照射した。

He を照射した模擬燃料デブリ試料及び ZrO_2 のモデル微生物培養条件下での劣化試験としての溶解試験では、1/10濃度の Lysogeny Broth（以下、LB培地と略記。）（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寒天培地を用いた。寒天培地を添加したシャーレ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 μm のメンブレンフィルターを1枚敷いた。それぞれの菌をフィルター上に添加して30 ℃に制御した恒温槽に置いて2日間、前培養した。

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。）、立方体 ZrO_2 及び粉末混合試料（$(ZrCe)O_2$、Fe、SiO_2；重量比35:35:30)、ZrO_2、及び CeO_2 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。なお、粉末 ZrO_2 については、14日後にも取り出した。取り出したペレット試料、立方

体 ZrO_2 及び粉末 ZrO_2、及びフィルターの光学写真を撮影した後、SEM で観察した。フィルター上の沈殿物についても SEM で観察し、さらに SIMS により Zr 及び Ce の分析を行った。

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 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。分析では、EPMA（JXA-8530F、日本電子株式会社）も用いて、形態及び元素分析を行った。SIMS は CAMECA IMS-7f である。これらの装置は、福島県三春町及び富岡町の原子力機構/CLADS に設置された装置である。

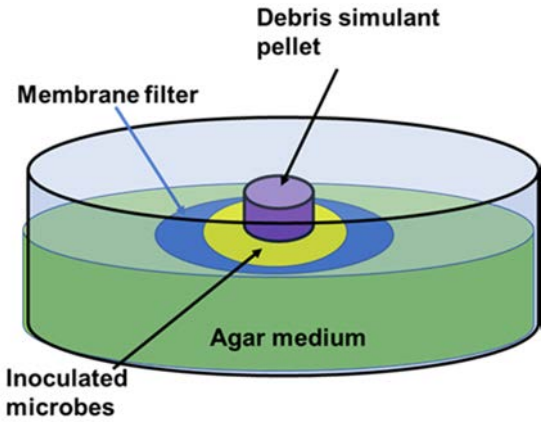

図 3.3-1　実験で用いた寒天培地上のフィルター、微生物、ペレットの幾何学的配置
（文献[3]より引用）

50 日間微生物（STJ192、STJ136）と接触させたペレット試料、フィルター及び培地の写真を図 3.3-2 に示す。図中赤丸で示した部分が He イオンを照射した地点である。図から、STJ192 及び STJ136 と接触したペレット試料の真下のフィルター部分及びフィルターの下部の培地領域に茶色の沈殿物が検出された。これらの結果は、ペレット試料から茶色の沈殿物を生成する元素が溶出した可能性を示している。STJ136 を接触した培地には 2 つの沈殿物が示されているが、小さい沈殿物は大きな沈殿物からはく離したものである。

ペレット試料を STJ192 と 50 日間接触させた試料を SEM で分析した結果から平滑度が低い領域、平滑度が高い領域が存在した。BEI 及び元素のマッピング結果から、平滑度によらず Fe が主たる構成元素であることが分かった。酸素の分布から、平滑度が低い領域では酸素濃度が高く、平滑度が高い領域では酸素濃度が低い。これらの結果から、平滑度が高い領域では、金属鉄が主であり、平滑度が低い領域では鉄酸化物あるいは水酸化物が主であることが分かった。一方、輝度が高く、元素マッピングから Ce 及び Zr 濃度が高い領域も認められた。Ce 及び Zr は Fe に比べて重元素であることから、BEI 像では輝度が高いこととも一致する。SEI から平滑度が高い領域における元素マッピングでは、Zr は Lα X 線（2.042 keV）を検出しているが、P の Kα X 線のエネルギー（2.01 keV）と非常に近い。ペレット試料では Ce が含まれるため、Ce の影響が小さい場合には、BEI 像と元素マッピングを併用することから P と Zr を分離して測定できることを示している。

ペレット試料で、He イオンを照射した領域の SEI 分析から、主に$(ZrCe)O_2$が主の領域では大きな損傷はなかった。この結果から、酸素がない場合にはα線が$10^{15}/cm^2$照射されても Zr、U(IV)の損傷はほとんど無いと考えられる。

ペレット試料の他の領域における BEI 分析から、輝度が低い Fe が主たる元素である領域では、微生物細胞とともに、粒子サイズが 1 μm より小さい Fe を含む沈殿物が検出された。BEI 像から、Fe 沈殿物と微生物細胞の輝度はほぼ同じであることから、微生物細胞にも Fe が濃集していることを示された。$(ZrCe)O_2$領域における Fe を含む cave の SEI と BEI から、$(ZrCe)O_2$領域は健全であるが、Fe を含む cave では Fe が検出された。

フィルター上の沈殿物を電子顕微鏡で分析した結果から、フィルター上の沈殿物は平坦さが一様ではなく、起伏があった。さらに、BEI 像からほぼ単一の組成であることが分かった。観察領域を絞って拡大したところ、沈着物には微生物細胞を確認できなかった。一方、他の領域を観察したところ、微生物細胞が確認された。BEI 像では、Fe 沈殿物の輝度が微生物細胞とほぼ同じであることが確認できた。これらの結果から、Fe が溶解して細胞付近に沈殿物を形成したと推察できる。沈殿物の輝度が微生物細胞とほぼ同じであることから、溶解、沈殿物形成には微生物が関与していると考えられる。

BEI 分析によりフィルター上の沈殿物を観察した結果、輝度の高い 2 μm 程度の大きさの粒子を検出した。EDX スペクトルから、Ce 及び Zr が含まれていた。この結果は、高輝度の粒子は模擬デブリペレットから脱離したと考えられる。

ペレット試料を STJ136 と 50 日間接触させた試料の SEM 及び BEI 像から、他の領域よりも輝度が高く、平滑度も高い領域が検出された。元素のマッピング結果から、元素マッピングから輝度が高い領域では、Ce 及び Zr 濃度が高く、CeZr 酸化物が主であることが分かった。輝度が低い領域では、Fe が主たる構成元素であった。酸素の分布から、Fe が検出された領域で輝度が低い領域では酸素濃度が低く、その領域よりも輝度が高い領域では酸素濃度が高い。これらの結果から、金属鉄が主である領域と、鉄酸化物あるいは水酸化物が形成された領域が存在する。この結果は、Fe を含有する領域において化学組成が変化していることが分かる。

ペレット試料で、He イオンを照射した領域の SEI から、$(ZrCe)O_2$の領域では、STJ192 と接触したペレット試料と同様に大きな損傷はなかった。この結果は、STJ136 も酸素がない場合にはα線が $10^{15}/cm^2$ 照射されたペレット試料では Zr、U(IV)の損傷はほとんど無いことを示している。

Fe が主成分の領域においては、微生物細胞が検出された。この結果は、STJ136 においても STJ192 と同様に微生物が Fe の溶解・沈殿に関わっていることを示している。

フィルター上の沈殿物を電子顕微鏡で分析した SEI から、フィルター上には微生物細胞と沈殿物が検出された。BEI 像から輝度はすべての領域で一定であることから、ほぼ単一組成であると考えられる。元素マッピングから、沈殿物の構成元素は Fe 及び酸素であった。これらの結果は、Fe 領域では化学組成の変化を伴った、すなわちペレット試料から溶解した Fe^{2+}あるいはFe^{3+}がフィルター上で沈殿したものと考えられる。

寒天培地上の沈殿物の BEI から、ほぼ同じ輝度の沈殿物が検出された。EDX 分析から沈殿物は Fe 及び酸素により構成されていた。この結果は、Fe^{2+}あるいはFe^{3+}がフィルターを通過して培地上で鉄酸化物あるいは水酸化物として沈殿したことを示している。

ZrO_2 を含有する燃料デブリ模擬試料の微生物培養条件下での溶解試験のため、粉体の $(ZrCe)O_2$、Fe 及び SiO_2 を混合した燃料デブリ模擬試料を STJ192 培養条件下で 50 日間接触させた試料の SEI 及び Zr 及び Ce のマッピングから、2,000 倍では Zr 及び Ce を含む粉体と認識できる粒子が存在することが認められた。倍率を 5,000 倍に上げた場合には、微生物細胞及び Zr 及び Ce を含む粉体粒子が認められた。SEI から粒子が細胞周辺に存在していることを確認できた。さらに、拡大（×20,000）して微生物細胞を観察すると細胞周辺に Zr 及び Ce を含む粒子が沈着していることが認められた。これらの結果は、$(ZrCe)O_2$ が溶解沈着した可能性、あるいは粒子として細胞周辺に沈着した可能性を示している。

CeO_2 を STJ192 培養条件下で 50 日間接触した試料の SEI から、CeO_2 は表面が平滑であると認識できた。この結果から、CeO_2 が微生物と接触しても本実験の期間である 50 日ではほとんど溶解しないと考えられる。

STJ192 培養条件下で 50 日間接触した ZrO_2 試料の SEI を微生物と接触していない未接触試料の SEI と比較することから、接触した ZrO_2 試料の SEI では、ほとんどの領域において粒子は未接触試料とほぼ同じ形状を呈していた。ただ、接触した ZrO_2 試料の SEI で、数 μm の大きさの粒子周辺にナノサイズの微細な粒子が形成していた。STJ192 と接触した試料の 10,000 倍及び 30,000 倍の高倍率の SEI から、100 nm 程度の粒子の存在が認められた。他の領域の SEI 及び Zr 及び酸素のマッピングから、100 nm 程度の粒子は Zr と酸素を含むことが明らかである。これらの結果は ZrO_2 粒子の一部が溶解して、沈殿した可能性が高いことを示している。

STJ192 培養条件下で 14 日間接触した ZrO_2 試料の SEI 及び BEI から、14 日間の接触で ZrO_2 粒子の一部が溶解して沈殿物を形成している可能性が高い。

STJ192 と 50 日間接触した立方体 ZrO_2 試料の SEI から、500 倍の像では表面が平滑に見えているものの、5,000 倍の像では表面は平滑ではないことが認められた。同様の傾向は STJ136 と 50 日間接触した立方体 ZrO_2 の SEI でも認められた。

コロジオン膜が塗布された Cu メッシュ上に回収したフィルター上の STJ192 細胞試料の SEI 及び BEI から、STJ136 細胞が確認できるとともにマイクロサイズの粒子が検出される。フィルター上の STJ192 細胞試料の SEM 像及び BEI、及び Zr、C 及び酸素マッピングの結果から、マイクロサイズの粒子は ZrO_2 であることが認められた。さらに、ZrO_2 の拡大 SEI から、ZrO_2 の表面には粉末 ZrO_2 で認められたナノサイズの粒子が存在することが認められた。この結果は、立方体 ZrO_2 の一部が脱離して溶解したことを示している。

STJ192 細胞の SEI、BEI 及び元素マッピングから、Zr 及び P がほぼ同じ位置に検出された。一方、P と C の分布が一致していない。

STJ192 及び STJ136 細胞を In 版に回収して SIMS で元素を分析した結果から、STJ192 と接触した試料及び STJ136 と接触した試料において、Zr が検出された。SIMS により分析した STJ192 試料の SEI 及び EDX スペクトルから、円状の細胞欠損が認められ、SEI から SIMS により細胞周辺を分析できたことが確認できた。したがって、立方体 ZrO_2 から微量ではあるものの Zr が微生物細胞上に溶脱したことを示している。

この結果は、令和２年度に実施した、粉末 ZrO_2 試料を用いたコントロール（微生物無添加）試験の結果、すなわち ZrO_2 試料はほとんど変化しなかった結果とは異なる。微生物の添加により、μm スケールの粒子の生成が認められた。

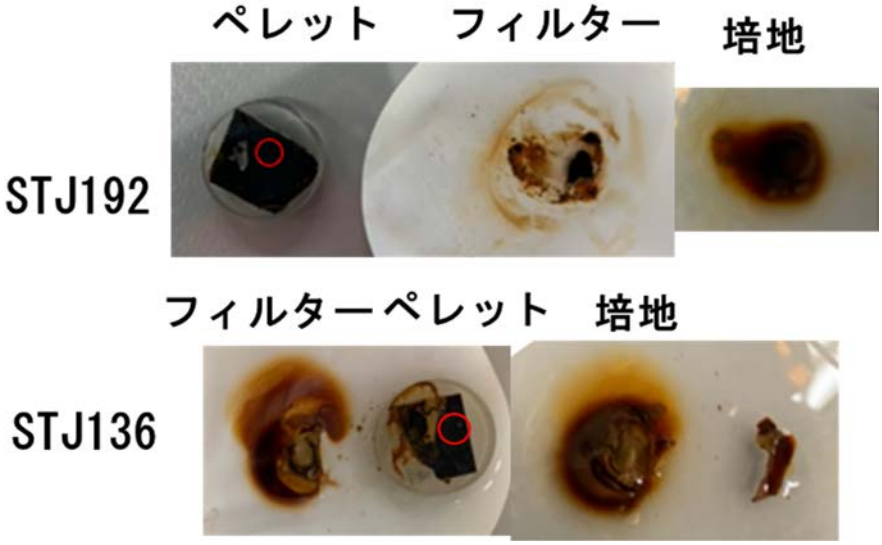

図 3.3-2　50 日間微生物（STJ192、STJ136）と接触させたペレット試料、
フィルター及び培地の写真

② 1F 生息微生物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のため、1F 周辺又は近傍に生育が確認された微生物種として *Bacillus* 種の一種である *B. subtilis*（IAM 1069）を用いてα線を放射するウランを含む燃料デブリ模擬試料の溶解試験を微生物培養条件下で実施した。実験では、*B. subtilis* を Luria-Bertani（LB）培地溶液中で、前培養した。前培養した *B. subtilis* を培養液から遠心分離（8000 rpm、5 分間）により分離した後、イオン交換水で 2 回、最小培地溶液（10 g/L of glucose、1.0 g/L of $(NH_4)_2SO_4$、0.2 g/L of KCl、0.2 g/L of $MgSO_4$、0.1 g/L of K_2HPO_4）で 2 回洗浄した。洗浄後に遠心分離により微生物細胞を沈殿させて回収して、次の洗浄液により洗浄した。前培養液は、洗浄後の沈殿物を回収して最小培地を加えたものである。

ウランを含む燃料デブリ模擬試料として UO_2 粉末（0.06 mg）と Fe 粉末（0.013 mg）の混合物を用いた。燃料デブリ模擬試料を加えた最小培地溶液 50ml 中に前培養液を 0 ml（試験名：UF-0M）、1 ml（試験名：UF-1M）を添加して、微生物による劣化試験を行った。劣化実験は、30 ℃で 30 日間行った。

劣化試験では、溶液を採取して遠心分離後上澄み用液中の U 濃度を ICP-MS（NexION 300X、PerkinElmer, Inc. USA）測定するとともに、pH もモニターした。さらに、Fe 濃度を ICP-OES により測定した。36 日経過後、遠心分離により沈殿物を回収し、PXRD（D8 Advance、Bruker, USA、40 kV 40 mA）で固相を分析するとともに、SEM-EDX（SEM、VE-8800、株式会社キーエンス、INCA Penta FET×3、Oxford Instruments, Co. UK）により分析した。

劣化試験開始 1 日後、5 日後、19 日後及び 30 日後の培地溶液の写真から、5 日後の溶液の色は 1 日後とほぼ同じであるものの、19 日後及び 30 日後では茶色に変化していることが認められた。この結果は、Fe の一部が酸化されて鉄酸化物あるいは水酸化物を形成したことを示している。

溶液中のU濃度のを測定した結果から、微生物を添加しないUF-0Mでは、試験期間において10 ppb以下であった。微生物を添加したUF-1Mでは14日後に～200 ppbとなり、その後時間の経過とともに～100 ppbまで減少した。溶液中のFe濃度の変化から、微生物を加えないUF-0MではFe濃度は2 ppm以下であった。微生物を添加したUF-1Mでは20日後に～18ppmとなり、その後30日まではほぼ一定であった。

これらの結果は、U及びFeは微生物を添加しない場合にはほとんど溶出しないこと、微生物を加えた場合には一部のU及びFeが溶出することを示している。

沈殿物のXRDスペクトルからUO_2のピークが認められたものの、他のピークは認められなかった。この結果から、沈殿物の主たる構成鉱物であるウラニナイト以外には結晶性鉱物は生成していない。沈殿物のSEIとEDXスペクトルから、沈殿物は10 μm程度の粒子の集合体であること、EDXスペクトルから主たる元素はUであり、Feが含まれることが分かった。UピークとFeピークの強度比からUから構成される粒子にFe含有物が付着した可能性が高い。培養液の色の変化から、溶液中ではFeの酸化物あるいは水酸化物が形成されたことから、UO_2粉末上に鉄酸化物あるいは水酸化物が沈着した可能性が高い。鉄酸化物あるいは水酸化物は沈殿を形成中にUを取り込むことはよく知られている[5]。これらの結果から、UO_2から溶解したUの一部が鉄酸化物あるいは水酸化物と共沈した可能性が高い。

3.3.3 まとめ

① モデル微生物による劣化機構の解明

燃料デブリ模擬試料を用いてモデル微生物による劣化試験を行った。令和3年度は、α線（Heイオン）を照射した燃料デブリ模擬体に加えてZr酸化物を含有する燃料デブリ模擬試料の溶解試験を微生物培養条件下で実施した。α線（Heイオン）を照射した燃料デブリ模擬体としてペレット状に成型した$(ZrCe)O_2$、Fe模擬燃料デブリ試料にHeイオンを1.1×10^{17} cm^{-2}照射した試料を準備した。Zr酸化物を含有する燃料デブリ模擬試料として、粉体の$(ZrCe)O_2$、Fe及びSiO_2を混合した燃料デブリ模擬試料及び粉末状のジルコニア及び立方体（5×5×5 mm）に成形したZr02を準備した。それぞれの試料を寒天培地で前培養した微生物細胞上に25 ℃で50日間静置した。回収した試料をSEM-EDS及びSIMSで分析した。

その結果、ペレット試料では、$(ZrCe)O_2$が主成分である領域では、大きな損傷はないことを明らかにした。この結果は、酸素がない場合にはα線が$10^{15}/cm^2$照射されてもZr、U(IV)の損傷はほとんど無いことを示唆している。一方、Feが主成分である領域では、化学組成の変化を伴った、すなわちペレット試料から溶解したFe^{2+}あるいはFe^{3+}がフィルター上で沈殿したものと考えられる。BEIで分析した結果、微生物細胞の輝度がFeを含有する沈殿物のそれと同等であったことから、Feの溶解沈殿には微生物が関与していることが示された。

ZrO_2を含有する燃料デブリ模擬試料の溶解試験の結果、粉体の$(ZrCe)O_2$、Fe及びSiO_2を混合した燃料デブリ模擬試料の溶解試験で得られた試料のSEM-EDS分析から$(ZrCe)O_2$が溶解沈着した可能性、あるいは粒子として細胞周辺に沈着した可能性が示された。CeO_2及びZrO_2の粉体試料の溶解試験の結果、CeO_2は溶解しないこと、ZrO_2の一部が溶解沈殿することを明らかにした。立方体ZrO_2の溶解試験の結果、フィルター上の微生物細胞群の中にZrO_2が検出されたことから、ZrO_2の一部が溶解沈殿したと考えられる。

これらの結果を令和2年度に実施したα線無照射ペレットにモデル微生物を添加しない場合の結果と比較することから、微生物の添加によりFeの腐食溶解が促進された。ZrO_2につ

いても微生物を添加しない場合には溶解しなかったことから、微生物の添加による溶解であると考えられた。

したがって、試験後の燃料デブリ模擬試料の組織及び化学組成の変化を分析し、Fe が溶解して沈殿することを明らかにした。

② 1F 生息微生物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では、α線を放射するウランを含む燃料デブリ模擬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模擬試料の表面状態及び化学組成を分析した結果、微生物培養下では U 及び Fe の一部が溶出することを明らかにした。さらに、微生物を添加しない場合に比べて、微生物の添加によるウランの溶解の増加が確認できた。また、Fe が存在することにより、溶解した鉄酸化物あるいは水酸化物形成時に U が共沈した可能性があることを明らかにした。

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）

3.4.1 令和 2 年度までの実施内容及び成果（概要）

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-ICPMS 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 などによる観察から、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 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。SIMS による分析では SEM-EDX では検出できなかった Zr 及び Ce を検出したことから、燃料デブリ模擬試料からの微量の元素の溶出を検出するのに有効であることが明らかとした。

3.4.2 令和 3 年度実施内容及び成果

試験により得られた燃料デブリ模擬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す。具体的には、燃料デブリ模擬試料の表面状態及びその含有元素の組成を電子顕微鏡及び SIMS を用いて分析した。

燃料デブリ模擬試料及びその含有元素の物理状態、化学状態の同定のため、微生物と接触した燃料デブリ模擬試料、及び粉体 ZrO_2 及び立方体 ZrO_2 と接触した生物細胞を電子顕微鏡及び SIMS を用いて分析した。電子顕微鏡の分析では、Zr と P の検出の可能性を調べるため、原子力機構/CLADS（三春町）に設置された WDX 及び EDX を備えた EPMA による分析を試みた。WDX における分光結晶と分析元素の関係を表 3.4-1 に示す。それぞれの結晶は、TAP（thallium acid phthalate、（100）面間隔：2.6 nm）、STE（stearate、面間隔：10 nm）、PET（pentaerythritol、（002）面間隔：0.87 nm）、LiF（lithium fluoride、（200）面間隔：0.4 nm）である。SIMS の分析では、ビーム電流の強度を変えることにより、位置の分解能を変えた分析を試みた。ビーム電流の強度を 20 nA と 1 nA の 2 種類とした。位置分解能は 1 nA の方が 20 nA よりも高いものの、測定時間が長くなる。

WDX による Zr と P の分離の可能性を調べるため、Zr 箔と CeP_5O_{14} 粒子を標準試料としてスペクトルを測定した。結果（図 3.4-1）では、Zr 箔の測定結果に P のスペクトルを加えた。図から、WDX により Zr と P を分離して測定できることが分かる。

STJ192 と接触した模擬燃料ペレットを EDX による分析で得られた BEI（図では COMPO と表示）と Fe、Zr、Ce 及び酸素の分布を図 3.4-2 に示す。BEI から輝度の高い領域（矢印 1、Zr 及び Ce が主成分）と輝度の低い領域（矢印 2、Fe が主成分）が確認できる。輝度の低い領域では、酸素の濃度が輝度が低い領域よりも高いことから、Fe は酸化物あるいは水酸化物を形成していることが分かる。

図 3.4-3 に示す図 3.4-2 とは異なる領域の BEI 及び EDX で測定した元素マッピング結果から、矢印で示す Fe が確認でき、Fe の一部の領域において酸素が検出された。この結果は、Fe の一部が鉄酸化物あるいは水酸化物に化学状態を変化させたことを示す。一方、$(ZrCe)O_2$ については、接触前後でも酸化物の化学状態である。

試料の WDX による分析で得られた SEI（図では SEM、と表記）及び BEI を図 3.4-4 に示す。図中の黄色の円で示す領域を WDX で分析した結果を図 3.4-5 及び図 3.4-6 に示す。図 3.4-5 では全角領域の分析結果を示す。図 3.4-6 では、図 3.4-5 の低角側におけるスペクトルを、横軸をエネルギーに変換して示す。図 3.4-5 の PET 及び図 3.4-6 の TAP において Zr が検出された。図 3.4-5 と同じ領域を WDX で分析した結果、得られたスペクトルを図 3.4-7 に示す。図 3.4-7 には元素名とともに分光結晶も併せて示す。Zr の分布と P の分布を比較すると、PET で検出される P の位置は、Zr を TAP 及び PET で検出した場合と異なる。一方、TAP で検出された P は Zr とほとんど同じ位置である。これらの結果は、WDX を用いることにより、標準試料を用いて示したように、模擬燃料ペレットにおいても Zr を P と区別して検出できることを示している。

STJ192 を粉体 ZrO_2 と 14 日間接触した細胞試料を SIMS で分析した結果を図 3.4-8 に示す。図から、Zr と P は区別して検出できた。立方体 ZrO_2 を STJ192 と 50 日間接触させたフィルター上の微生物を In 板上に塗布した試料の元素マッピングを SIMS（ビーム電流：20 nA）で分析した結果を図 3.4-9 に示す。ビーム電流を 1 nA に設定して、図 3.4-9 とは異なる領域を分析した結果を図 3.4-10 に示す。図 3.4-10 と図 3.4-9 を比較すると、図 3.4-10 の Zr が検出される粒子の大きさが図 3.4-9 よりも小さいことが分かる。図 3.4-9 と図 3.4-10 では分析した場所が異なるものの、電流を下げることから位置分解能が高くなる。粒子径の異なる Zr を含む粒子を検出している可能性はあるが、Fe についても同様の結果であることから、位置分解能が高いことが、ビーム電流を下げた方が小さな粒子径となる原因である。

表 3.4-1　WDX における分光結晶と分析元素の関係

分光結晶	元素（K線）	元素（L線）	元素（M線）
TAP	O - P	Cr -Nb	La - Hg
STE	B - O	Ca - Cr	
PET	Si - Ti	Pb - La	Ta - U
LiF	Ca - Rb	Sn - U	

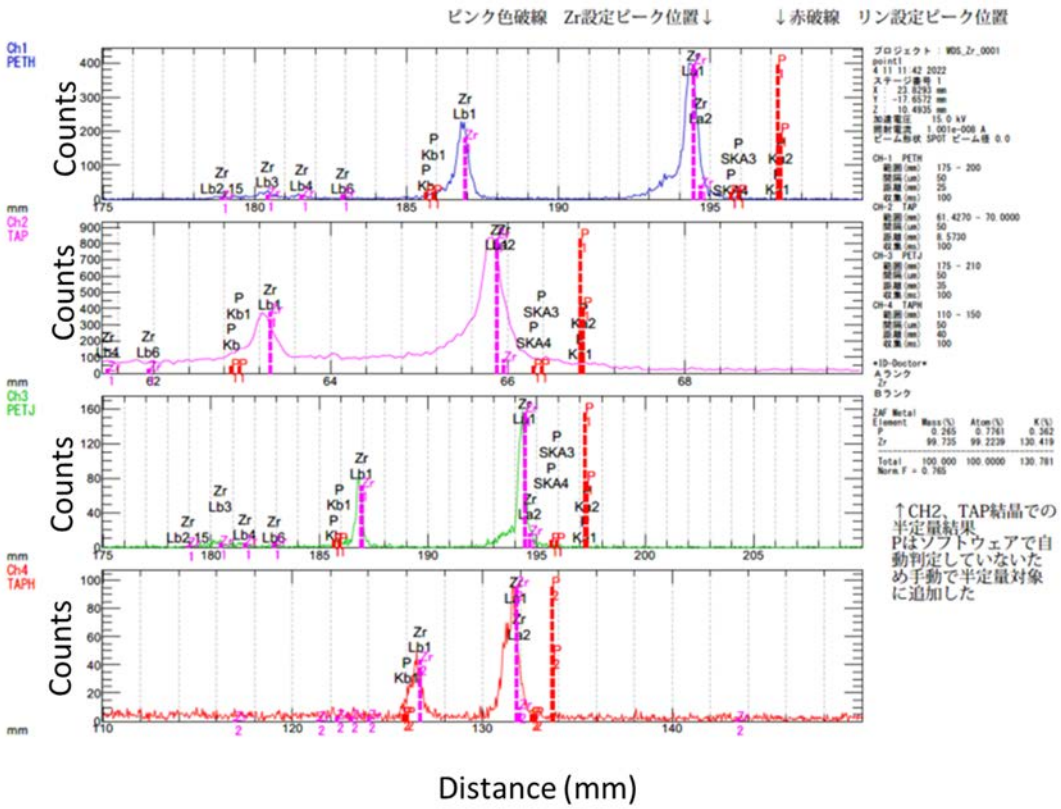

図 3.4-1　WDX により測定した Zr 箔のスペクトルに CeP_5O_{14} 粒子で測定した P のピークを加えたスペクトル

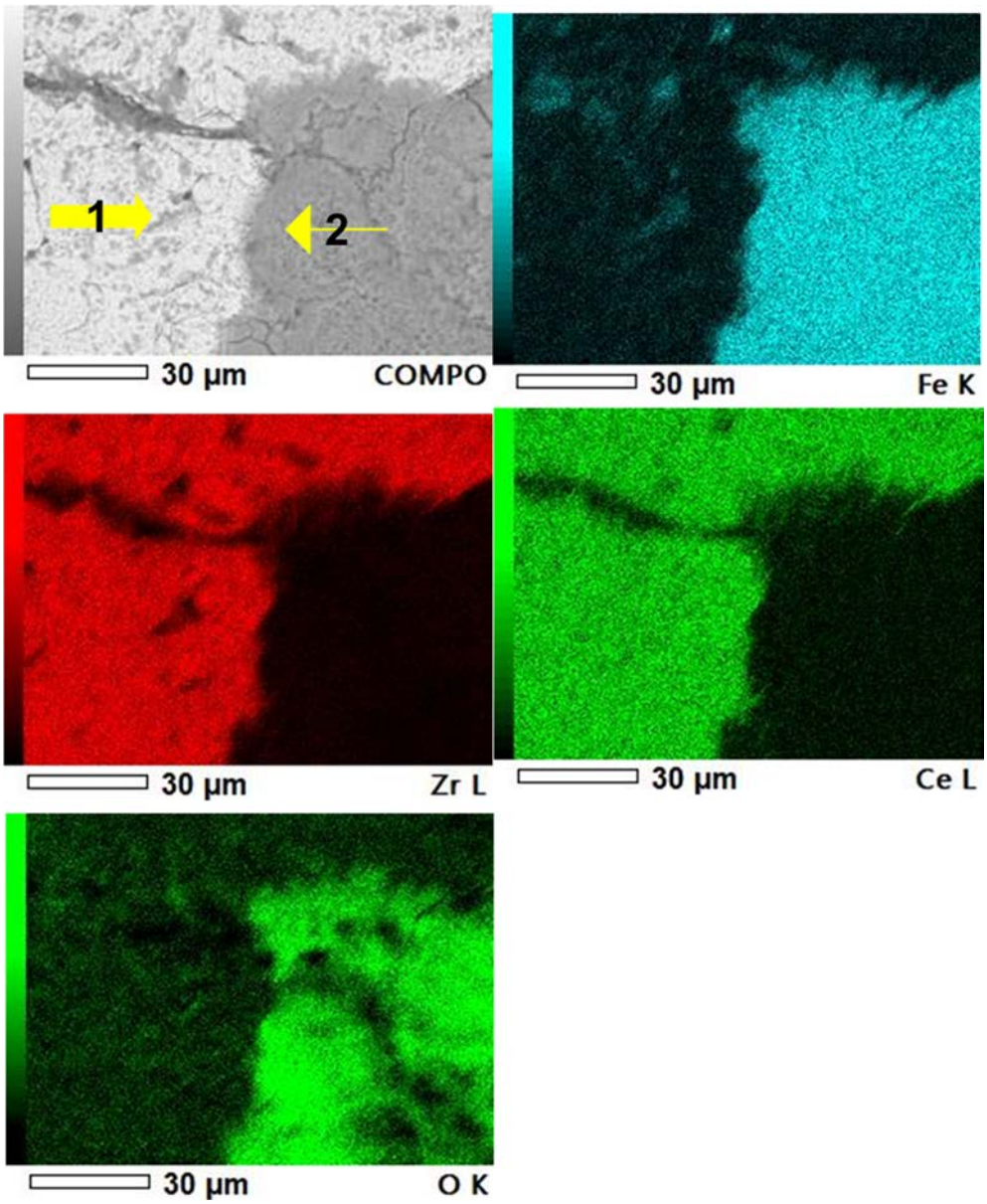

図 3.4-2　STJ192 と接触した模擬燃料ペレットの EDX 分析で得られた BEI
（図では COMPO と表示）と Fe、Zr、Ce 及び酸素の分布

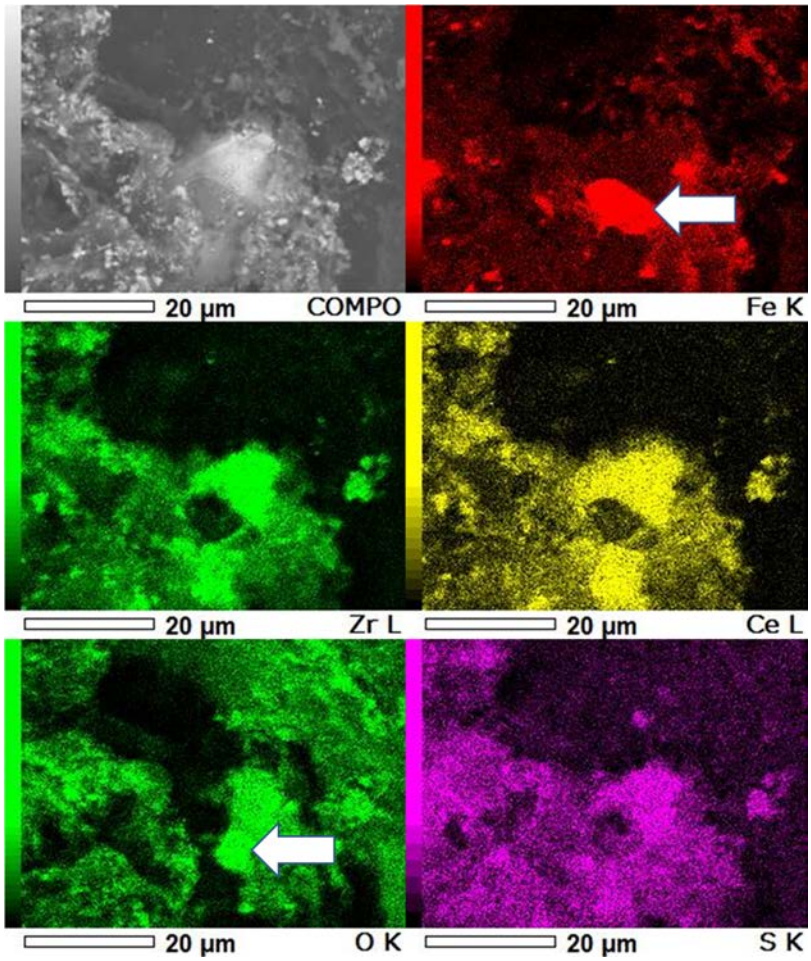

図 3.4-3　STJ192 と接触した模擬燃料ペレットの EDX 分析で得られた BEI 及び EDX で測定した元素マッピング結果（図 3.4-2 とは異なる領域）

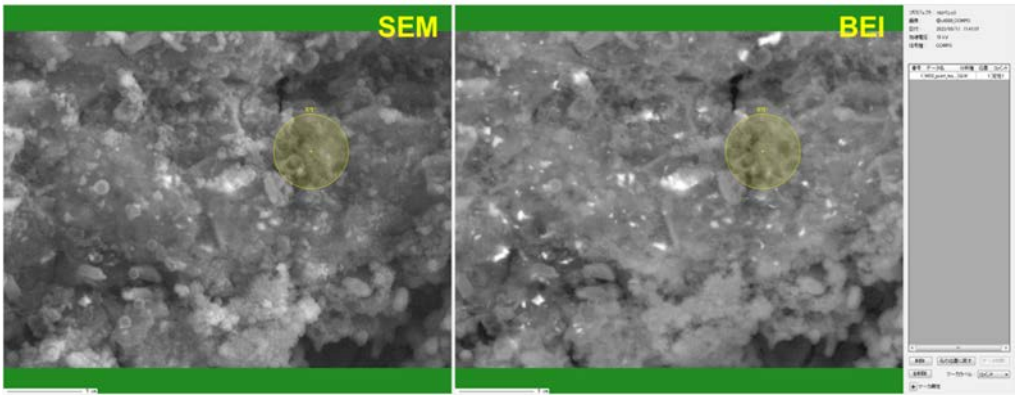

図 3.4-4　WDX で分析した模擬燃料ペレットの SEI（図では SEM と表記）及び BEI

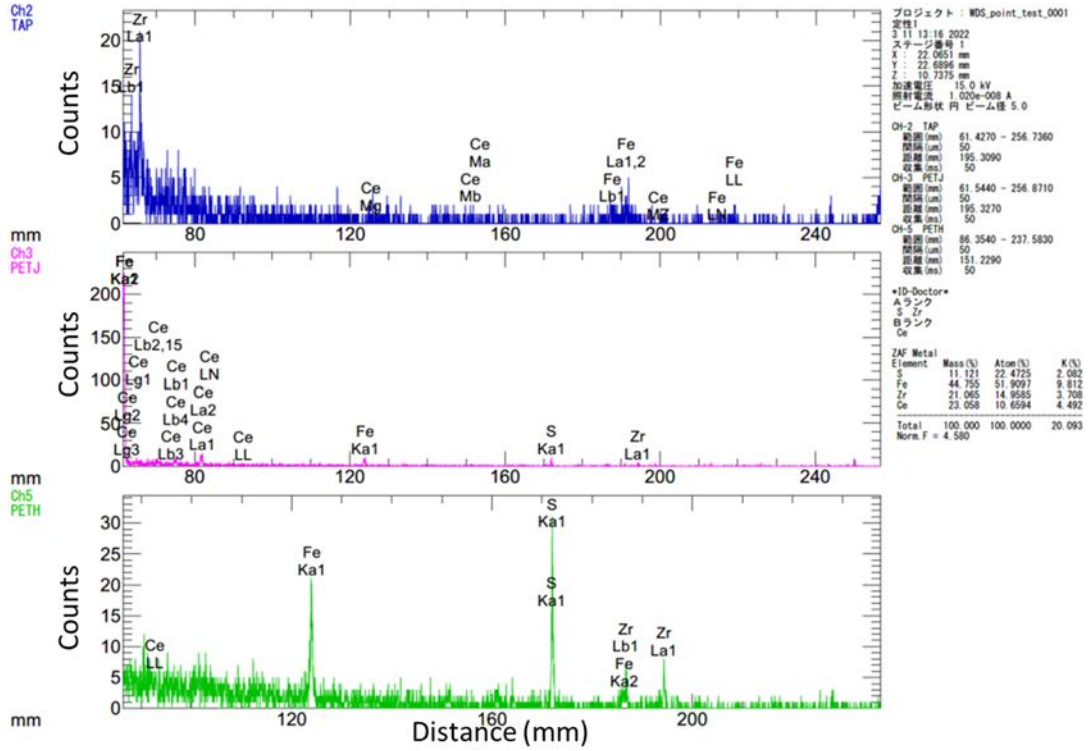

図 3.4-5　WDX 分析により得られたスペクトル（全角領域）

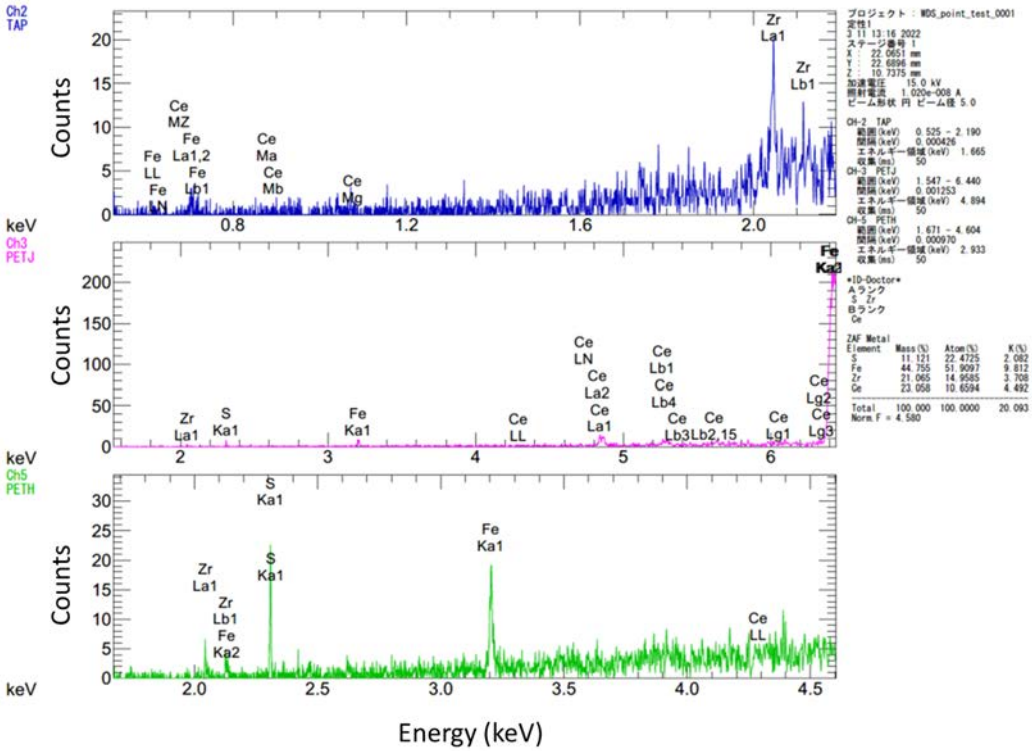

図 3.4-6　WDX 分析により得られたスペクトル（低角領域）

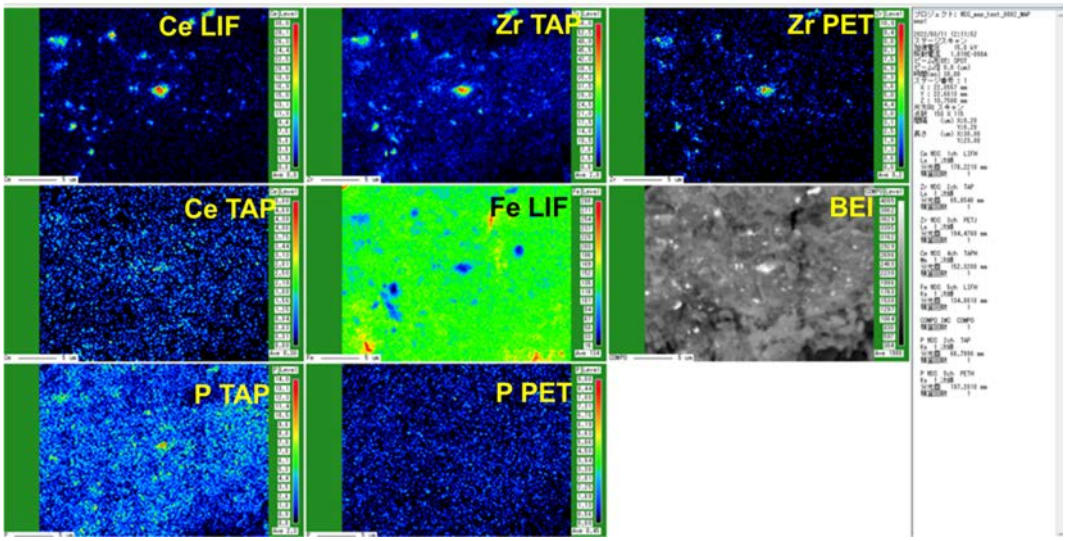

図 3.4-7　WDX で分析した元素マッピング

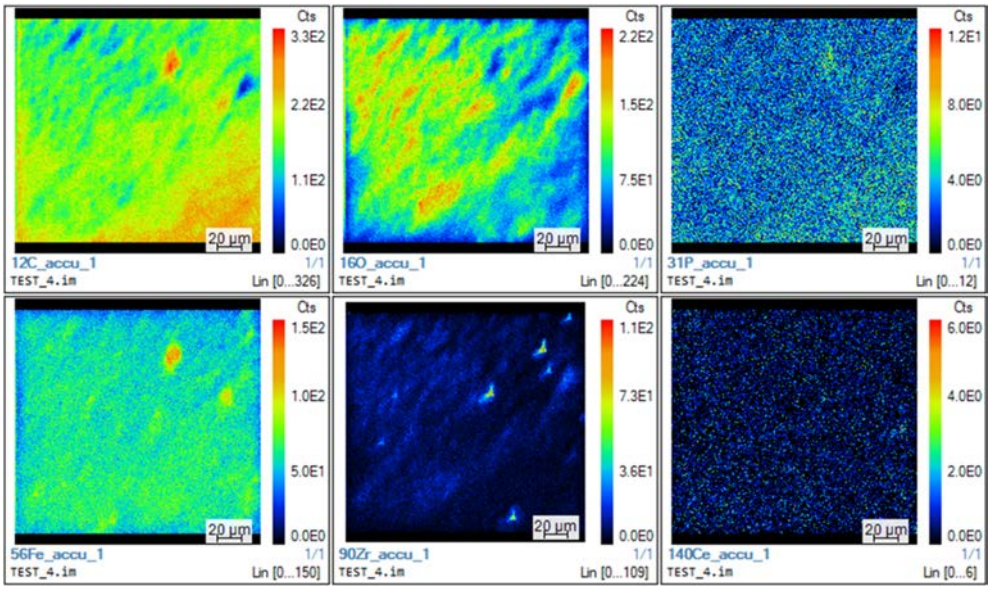

図 3.4-8　STJ192 を粉体 ZrO_2 と 14 日間接触した細胞試料の SIMS 分析結果

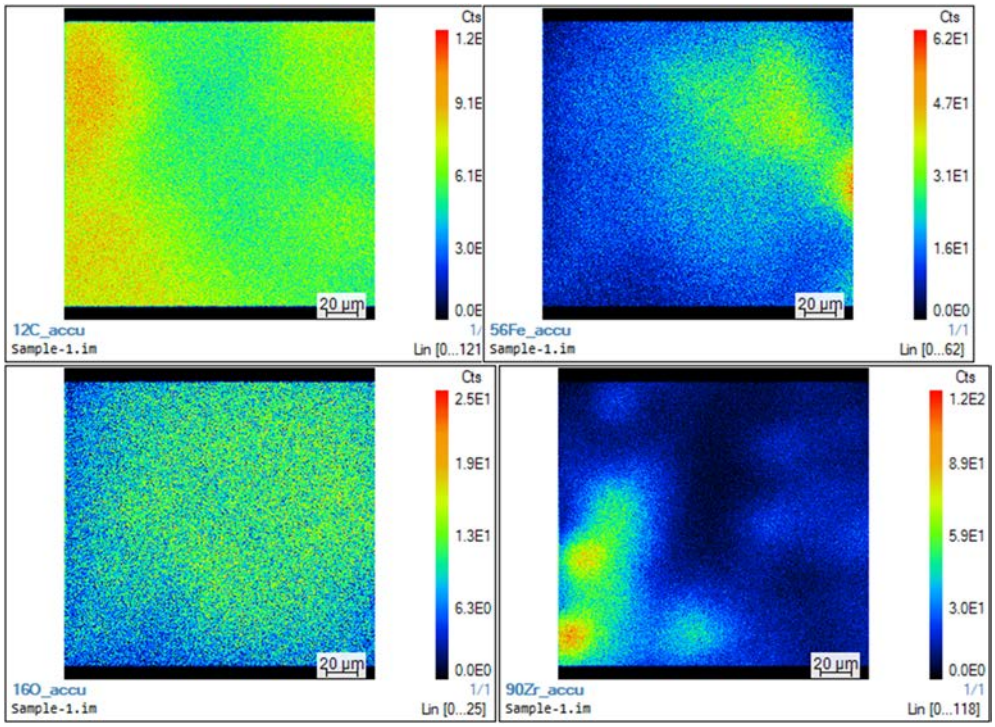

図 3.4-9　ビーム電流を 20 nA に設定して SIMS により分析した元素マッピング

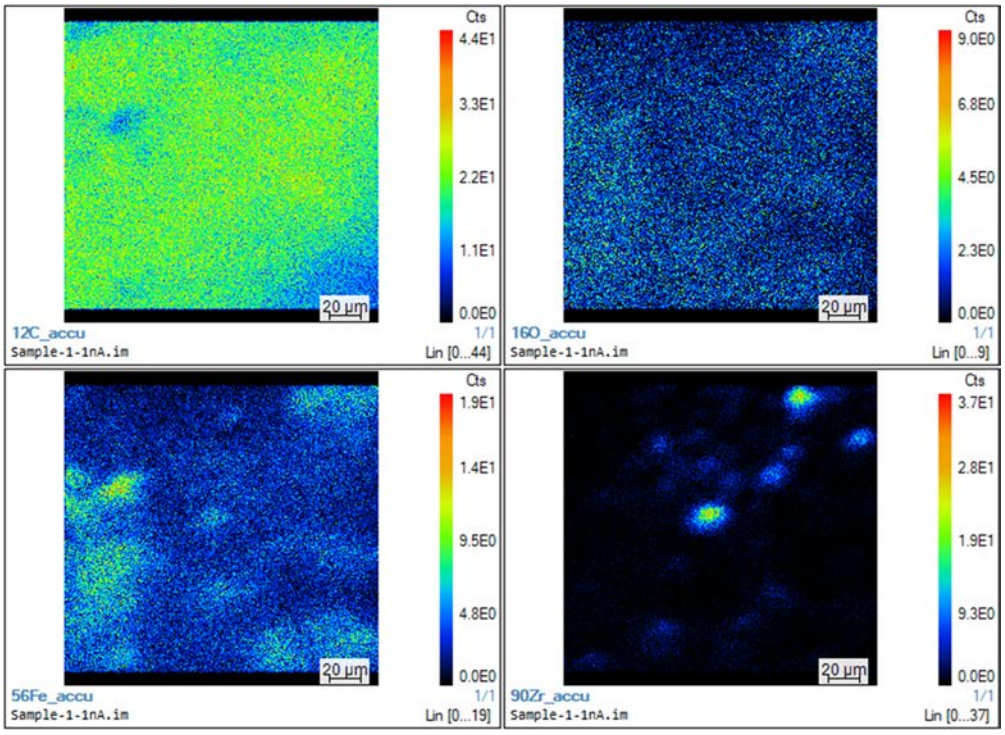

図 3.4-10　ビーム電流を 1 nA に設定して SIMS により分析した元素マッピング

3.4.3　まとめ

試験により得られた燃料デブリ模擬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す。具体的には、燃料デブリ模擬試料の表面状態及びその含有元素の組成を電子顕微鏡及び SIMS を用いて分析した。WDS 及び EDX を備えた EPMA による分析及び、EDS による分析から、微生物と接触した模擬燃料デブリ中の Fe が酸化物あるいは水酸化物に変化したことを明らかにした。WDX を用いた分析から、Zr を P と区別して検出できることを明らかにした。SIMS を用いた分析から、ビーム電量を変えることにより位置分解能を変化させることが可能であり、微量の Zr を検出可能であることを明らかにした。

3.5　人材育成

3.5.1　令和 2 年度までの実施内容及び成果（概要）

人材育成として、クロスアポイントメントを中心にした人材育成を行い、学生も参加するワークショップなどを通して学生及び若手研究者の育成を図った。

3.5.2　令和 3 年度の実施内容及び成果

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、コロナ禍のため原子力機構/CLADS に直接赴くことは少なかったが、メールや WEB 会議を活用して活動した。その中で、主にマイクロ流路法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。博士研究員を一名採用したが、コロナによる入国制限のため、赴任が 1 年遅れた。また、原子力機構の博士研究員の研究成果をまとめることを指導した。その結果、論文として 1 報投稿するとともに、さらにもう 1 報を準備している。

学生も参加するワークショップを Web 会議として令和 4 年 3 月 8 日に開催した。ワークショップでは、環境微生物、特殊菌の専門家や、微生物解析やデブリへの影響を研究している専門家により、1F 原子炉と特殊菌などについて詳しく解説するとともに最近の成果が紹介された。ワークショップのプログラムを以下に示す。

会場：WEB
期日　令和 4 年 3 月 8 日　13：00～17：30
ワークショップの紹介 13:00～13:10
第一部 環境と特殊菌　13:10～15:10
・放射線耐性菌と廃炉　鳴海一成（東洋大学）
・微生物－特殊菌と廃炉　東端啓貴（東洋大学）
・金属腐食菌と廃炉　岡本章玄（国立研究開発法人物質・材料研究機構）
休憩
第二部 燃料デブリなど微生物影響　15:25～17:25
・福島第一原子力発電所 2 号機トーラス室に由来する汚染水の微生物叢解析
金井昭夫（慶應義塾大学）
・1F 周辺地下水中生息微生物菌叢とデブリの影響　土津田雄馬（原子力機構）
・UO_2 溶解への微生物影響　劉江（原子力機構）
・燃料デブリ劣化への微生物の影響　大貫敏彦（東京工業大学）

ワークショップには、東京工業大学だけでなく慶應義塾大学、東洋大学、及び島根大学の学生も含む 35 名が参加した。

また、原子力機構に滞在経験がある学生に対するフォローアップとして、東京工業大学及び原子力機構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、東京工業大学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。

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、原子力機構への滞在経験を有する学生について、原子力機構の現場体験や 1F 廃炉研究の進展を直接体験させるなど、人材育成に対する取り組みの結果、東京工業大学の研究室から、学生が東京電力ホールディングス株式会社（福島県）、日本原燃株式会社に就職した。また、東京工業大学の担当研究室に在籍した英国、バーミンガム大学博士課程修了学生が CLADS の職員として採用され、福島県で活動した。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。

3.5.3　まとめ

クロスアポイントメントを中心にした人材育成を行い、学生も参加するワークショップとして、本プロジェクトに関連して微生物関連の研究代表者によるワークショップを令和 4 年 3 月 8 日に開催した。人材育成の成果としては、特別研究生 1 名が原子力機構/CLADS に滞在し、SEM による分析手法を習得するとともに、東京工業大学の担当研究室に在籍した英国、バーミンガム大学博士課程修了学生が CLADS の職員として採用され、福島県で活動した。

3.6　研究推進

3.6.1　令和 2 年度までの実施内容及び成果（概要）

研究推進のため、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合せや会議等を開催した。そのため、関係者による研究推進会議を ZOOM 会議などで開催し、原子力機構側の研究者に東京工業大学の教員も加えて、計画立案、実施状況の把握、成果に対する討議を行った。

3.6.2　令和 3 年度の実施内容及び成果

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合せや会議等を開催した。そのため、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、原子力機構側の研究者に東京工業大学の教員も加えて、計画立案、実施状況の把握、成果に対する討議を行った。

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。原子力機構に滞在する学生に対して、原子力研究の現場を体験す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。原子力機構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。

3.6.3　まとめ

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。そのため、研究実施計画を推進するための打合せや会議等を令和 2 年 8 月 25 日、8 月 31 日、12 月 10 日に開催した。連携ラボの活動を推進するため、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。

その結果、1F 廃炉研究に興味を示す学生の創出につながった。原子力機構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。

4. 結言

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など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した4ヵ年計画の3年目を実施した。

放射線作用による劣化機構の解明では、令和3年度は、重イオンによる反跳損傷も含め放射線の影響について福島県の現状を反映してその影響を計算により評価した。さらに、微生物による燃料デブリ劣化へのγ線の影響を調べる実験を行った。具体的には、コールド燃料デブリ模擬試料を作製し、これを用いてγ線照射施設においてγ線照射下での微生物培養試験を行った。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、微生物による劣化へのγ線照射影響を評価した。

その結果、α壊変の回数からdpaを推定すると、1F事故1年経過後のdpaは0.01、10年後は0.02、100年後は0.2程度となった。これまで得られたdpaと格子定数の関係、及び硬さとの相関から、10年以内程度のdpaであれば変化はほとんどないと推測できるが、100年後の約0.2 dpaでは、1%未満の格子定数の増加、これによる体積膨張、数十%程度の硬さの増加が生じると推測できた。

微生物による劣化へのγ線照射影響を調べた結果、*Bacillus*の存在は、バイアル瓶内の酸素を消費及びγ線照射により生成する過酸化水素のスキャベンジャとなる可能性が高いために放射線の影響を緩和すると考えられた。硫酸還元菌では、金属片を覆う黒色の硫化鉄を主成分とする被膜の構成元素について、照射の有無で大きな差異は見られなかった。ただ、表面の粒子に関して、照射により粒径の大きな被服粒子が形成された。

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、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、6価ウランを対象として錯形成試験を行い、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。そのため、モデル化合物として選定した6価ウラン－過酸化物錯体の錯形成試験（合成）及び構造解析を行うとともに、過酸化水素添加条件下でのUO_2^{2+}の溶解度データから固相/液相間における分配係数として過酸化ウラニルの溶解度積（log K_{sp}）を求めた。その結果、UO_2^{2+}－過酸化物錯体として$[UO_2(OPMePh_2)_3)_2O_2]^{2+}$の過塩素酸塩が得られた。log K_{sp}値の平均及び95%信頼区間である標準偏差の2倍を誤差として取ると、固相/液相間における分配係数としての過酸化ウラニルの溶解度積log K_{sp}の値として3.11±0.3を得た。

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、デブリやマイクロ粒子の溶解液をマイクロ計測するための基盤技術を構築するとともに、模擬燃料デブリを組み込

んだマイクロ流路を作製した。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、燃料デブリを模擬したプレート試料として、模擬燃料ペレット（UO_2及び使用済燃料）を組み込んだマイクロ流路を作製し、それを用いてマイクロ溶解試験を実施するとともに、溶出するウランの接触時間依存性を測定することに成功した。その結果、ウランの溶解プロセスは、UO_2と使用済燃料では異なることに加え、接触時間領域（短時間か長時間か）に応じて変化する可能性を示唆する結果を得た。

鉄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吸着挙動の明確化を図った。そのため、鉄酸化物への4価イオンの吸着試験を行い、分配係数を求めた。さらに、放射光などでの分析により吸着した4価イオンの化学状態を明らかにした。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、鉄酸化物への4価イオンの吸着試験を行い、分配係数を求めた。さらに、放射光などでの分析により吸着した4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種類の鉄酸化物（Feさび）であるFe_2O_3と$FeO(OH)$、また、$FeCl_3$を水相に溶解させてpHを上昇させることによる酸化鉄（沈殿）形成過程の元素取り込みについて、4価カチオンとしてZr、Ce、Hfの実験を行った。吸着試料はPXRD、SEM、放射光XAFSによって分析した。

鉄酸化物に吸着した4価イオンの化学形態を評価した結果、いずれも加水分解生成物であると推定された。一方でXRD並びにXAFSスペクトルが変化しなかったことから、4価イオンが化学結合を伴って吸着しているかはさらなる詳細な分析が必要である。原子炉内の液性を考えると、4価イオンはいずれも沈殿、酸化鉄等に吸着していると考えられる。

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、燃料デブリ模擬試料を用いてモデル微生物による劣化試験を行った。令和3年度は、α線（Heイオン）を照射した燃料デブリ模擬体に加えてZr酸化物を含有する燃料デブリ模擬試料の溶解試験を微生物培養条件下で実施した。α線（Heイオン）を照射した燃料デブリ模擬体としてペレット状に成型した$(ZrCe)O_2$、Fe模擬燃料デブリ試料にHeイオンを1.1×10^{17} cm^{-2}照射した試料を準備した。Zr酸化物を含有する燃料デブリ模擬試料として、粉体の$(ZrCe)O_2$、Fe及びSiO_2を混合した燃料デブリ模擬試料及び粉末状のジルコニア及び立方体（5×5×5 mm）に成形したZrO_2を準備した。それぞれの試料を寒天培地で前培養した微生物細胞上に25 ℃で50日間静置した。回収した試料をSEM-EDS及びSIMSで分析した。

その結果、ペレット試料では、$(ZrCe)O_2$が主成分である領域では、大きな損傷はないことを明らかにした。この結果は、酸素がない場合にはα線が $10^{15}/cm^2$ 照射されても Zr、U(IV)の損傷はほとんど無いことを示唆している。一方、Feが主成分である領域では、化学組成の変化を伴った、すなわちペレット試料から溶解した Fe^{2+}あるいは Fe^{3+}がフィルター上で沈殿したものと考えられる。BEI で分析した結果、微生物細胞の輝度がFeを含有する沈殿物のそれと同等であったことから、Feの溶解沈殿には微生物が関与していることが示された。

ZrO_2を含有する燃料デブリ模擬試料の溶解試験の結果、粉体の$(ZrCe)O_2$、Fe及びSiO_2を混合した燃料デブリ模擬試料の溶解試験で得られた試料のSEM-EDS分析から$(ZrCe)O_2$が溶解沈着した可能性、あるいは粒子として細胞周辺に沈着した可能性が示された。CeO_2及びZrO_2の粉体試料の溶解試験の結果、CeO_2は溶解しないこと、ZrO_2の一部が溶解沈殿することを明らかにした。立方体ZrO_2の溶解試験の結果、フィルター上の微生物細胞群の中にZrO_2が検出されたことから、ZrO_2の一部が溶解沈殿したと考えられる。

したがって、試験後の燃料デブリ模擬試料の組織及び化学組成の変化を分析し、Feが溶解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では、α線を放射するウランを含む燃料デブリ模擬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模擬試料の表面状態及び化学組成を分析した結果、微生物培養下ではU及びFeの一部が溶出することを明らかにした。さらに、Feが存在することにより、溶解した鉄酸化物あるいは水酸化物形成時にUが共沈した可能性があることを明らかにした。

燃料デブリ及び含有成分元素の物理化学状態の解明では、試験により得られた燃料デブリ模擬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す。具体的には、燃料デブリ模擬試料の表面状態及びその含有元素の組成を電子顕微鏡及びSIMSを用いて分析した。WDS及びEDXを備えたEPMAによる分析及び、EDSによる分析から、微生物と接触した模擬燃料デブリ中のFeが酸化物あるいは水酸化物に変化したことを明らかにした。WDXを用いた分析から、ZrをPと区別して検出できることを明らかにした。SIMSを用いた分析から、ビーム電量を変えることにより位置分解能を変化させることが可能であり、微量のZrを検出可能であることを明らかにした。

研究推進及び人材育成では、クロスアポイントメントを中心にした人材育成を行い、学生も参加するワークショップを1回開催した。ワークショップはWeb会議として令和4年3月8日に開催した。また、東京工業大学の担当研究室に在籍した英国、バーミンガム大学博士課程修了学生がCLADSの職員として採用され、福島県で活動した。

研究推進のため、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合せや会議等を開催した。WEB会議や対面による会議を7月2日、10月26日、12月1日、令和4年3月7日に開催した。

これらの結果、令和4年度に向けた準備が整った。

参考文献

[1] 西原健司他，福島第一原子力発電所の燃料組成評価，JAEA-Data/Code 2012-018，2012，190p.
[2] Wiss T. et al., Evolution of Spent Nuclear Fuel in Dry Storage Conditions for Millennia and beyond, J. Nucl. Mat., vol.451, no.1-3, 2014, pp.198-206, https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.03.055.
[3] 廃炉環境国際共同研究センター，東京工業大学，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（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，JAEA-Review 2022-005，2022，93p，https://doi.org/10.11484/jaea-review-2022-005.
[4] J. Liu, Y. Dotsuta, T. Sumita, T. Kitagaki, T. Ohnuki, N. Kozai. Potential Bacterial Alteration of Nuclear Fuel Debris: A Preliminary Study Using Simulants in Powder and Pellet Forms, J. Radioanal. Nucl. Chem., vol.331, 2022, pp.2785-2794, https://doi.org/10.1007/s10967-022-08324-y.
[5] T. Ohnuki, H. Isobe, N. Yanase, T. Nagano, Y. Sakamoto, K. Sekine, Change in Sorption Characteristics of Uranium during Crystallization of Amorphous Iron Minerals, J. Nucl. Sci. Tech., vol.34, no.12, pp.1153-1158, 1997, https://doi.org/10.3327/jnst.34.1153.
[6] 東京電力ホールディングス，1～3 号機原子炉格納容器内部調査関連サンプル等の分析結果，2018，16p.，http://irid.or.jp/wp-content/uploads/2018/07/20180726_02.pdf（参照：2022.3.31）.

This is a blank page.