

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4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)

-FY2022 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource
Development Project-

福島廃炉安全工学研究所 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 and Engineering Institute
Tokyo Institute of Technology

October 2024

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 研究開発推進部 科学技術情報課
〒319-1112 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
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 Library, Institutional Repository and INIS Section, Research and Development Promotion Department, Japan Atomic Energy Agency.

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1112, Japan
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)

—令和4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 福島廃炉安全工学研究所
廃炉環境国際共同研究センター

東京工業大学

(2024年4月8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4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 (以下、「1F」という。) 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、令和元年度に採択された研究課題のうち、「放射線・化学・生物的作用の複合効果による燃料デブリ劣化機構の解明」の令和元年度から令和4年度分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4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、Fe と錯形成能を有するシデロフォアである desferrioxamine (DF0) あるいは代替物と Fe、U 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を用いた溶解試験、Fe 酸化物への収着へのシデロフォアなどの影響、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。更に、模擬デブリの劣化を時間の関数として表すモデルを作成し、計算を行った。

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)

– FY2022 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project –

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

Tokyo Institute of Technology

(Received April 8, 2024)

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 FY2022.

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 from FY2019 to FY2022.

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 2022, the members of the project team have conducted on the microbial degradation of the simulated fuel debris under γ -ray irradiation, effects of siderophores on complex formation of Fe and uranium, dissolution experiments of degradation of simulated fuel debris using microchannel system, effects of siderophores on sorption of elements by iron bearing materials, and microbial degradation by model microorganisms and microorganism’s consortia collected in Fukushima. Finally, we have developed the degradation model of simulated fuel debris as a function of time.

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
6. 令和 4 年度 採択課題	12
付録 成果報告書	15

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
6. Accepted Proposal in FY2022.....	12
Appendix Result Report	15

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 (~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号機ペダ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 (~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	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ティアップ型人材育成	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

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 啓太郎	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	浅間 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

6. 令和4年度 採択課題

令和4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4年3月1日～令和4年5月6日（課題解決型）

令和4年4月7日～令和4年6月16日（国際協力型 日英共同研究）

課題数：8 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）

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4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
革新的アルファダスト撮像装置と高線量率場モニタの実用化とその応用	黒澤 俊介	東北大学
3次元線量拡散予測法の確立と γ 線透過率差を利用した構造体内調査法の開発	谷森 達	京都大学
α 汚染可視化ハンドフットクロスモニタの要素技術開発	樋口 幹雄	北海道大学
高放射線耐性の低照度用太陽電池を利用した放射線場マッピング観測システム開発	奥野 泰希	京都大学
障害物等による劣悪環境下でも通信可能なパッシブ無線通信方式の開発	新井 宏之	横浜国立大学

課題名	研究代表者	所属機関
無線 UWB とカメラ画像分析を組合せたリアルタイム 3D 位置測位・組込システムの開発・評価	松下 光次郎	岐阜大学

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
耐放射線プロセッサを用いた組み込みシステムの開発	渡邊 実	岡山大学
マイクロ・ナノテクノロジーを利用したアルファ微粒子の溶解・凝集分散に及ぼすナノ界面現象の探求	塚原 剛彦	東京工業大学

本報告書は、以下の課題の令和元年度から令和 4 年度分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 4 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 R04I015)

成果報告書

令和 5 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」の令和元年度から令和4年度分の研究成果を取りまとめたものである。

目次

概略	vii
1. はじめに	1-1
2. 業務計画	2-1
2.1 全体計画	2-1
2.2 実施体制	2-2
2.3 令和4年度の成果の目標及び業務の実施方法	2-3
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）	2-3
2.3.2 化学的作用による劣化機構の解明	2-3
2.3.3 生物的作用による劣化機構の解明	2-3
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）	2-4
2.3.5 劣化モデルの概念設計（再委託先：VIC）	2-4
2.3.6 人材育成	2-4
2.3.7 研究推進	2-4
3. 実施内容及び成果	3-1
3.1 放射線作用による劣化機構の解明（令和元年度～令和4年度） （連携先：原子力機構）	3-1
3.2 化学的作用による劣化機構の解明（令和元年度～令和4年度）	3-4
3.2.1 錯形成による劣化機構の解明	3-4
3.2.2 マイクロ流路法による劣化機構の解明	3-5
3.2.3 鉄酸化物への吸着挙動解明	3-9
3.3 生物的作用による劣化機構の解明（令和元年度～令和4年度）	3-16
3.3.1 モデル微生物による劣化機構の解明	3-16
3.3.2 1F生息微生物による劣化機構の解明（連携先：原子力機構）	3-20
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（令和元年度～令和4年度）	3-23
3.5 劣化モデルの概念設計（令和4年度）（再委託先：VIC）	3-25
3.6 人材育成（令和元年度～令和4年度）	3-31
3.7 研究推進（令和元年度～令和4年度）	3-33
4. 結言	4-1
参考文献	5-1

執筆者リスト

研究代表者

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
研究員	佐藤 志彦
博士研究員	劉 江

再委託先

株式会社ヴィジブルインフォメーションセンター

代表取締役	黒澤 直弘
安全性解析グループ研究主任	菅野 光大

表一覧

表 3.5-1	フィッティングにより求めたパラメータ	3-29
---------	--------------------	------	------

図一覧

図 2. 1-1	本業務の全体計画図	2-1
図 2. 2-1	実施体制図	2-2
図 3. 1-1	照射試験の模式図	3-3
図 3. 2-1	模擬燃料ペレット組み込み型マイクロデバイスの作製手順	3-9
図 3. 2-2	UO ₂ ²⁺ を吸着させた試料からの UO ₂ ²⁺ 脱離試験の様子	3-14
図 3. 4-1	γ線照射後（非照射含む）の試験片の外観及び HAXPES 測定位置	3-24
図 3. 5-1	Fe 溶解モデルの概念図	3-28
図 3. 5-2	Fe 溶解モデルの解析解と数値解	3-29
図 3. 5-3	Fe 溶解、U 溶解モデルを用いた計算例	3-29

略語一覧

CLADS	: Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science	(廃炉環境国際共同研究センター)
東電	: 東京電力ホールディングス株式会社	
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)
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)
ICP-OES	: Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer	(誘導結合プラズマ発光分光分析装置)
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	(粉末エックス線構造解析)
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	: (SU-8 Developer、KAYAKU Advanced Materials, Inc. 製)	(ネガレジスト現像液)
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。	
XPS	: X-ray Photoelectron Spectroscopy	(X 線光電子分光法)
HAXPES	: Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy	(硬 X 線光電子分光)

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、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。

〔令和元年度〕

放射線による燃料デブリの劣化機構を解明するため、令和元年度は、照射試験に使用するコールド模擬燃料デブリ（Zr、Fe、Ce 酸化物及びコンクリート成分の割合を変えた各種試料）の調製を実施した。また、調製されたコールド模擬燃料デブリ試料に加速器施設においてイオンを模擬燃料デブリに打ち込む試験を行った。さらに、照射試料を電子顕微鏡、LA-ICP-MS（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）及びSIMS（Secondary Ion Mass Spectrometry：二次イオン質量分析）により表面組成を分析し、分析手法が妥当であることを示した。

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

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

化学的作用による燃料デブリの劣化機構の解明研究では、錯形成による劣化機構の解明のため、燃料デブリに含まれる元素の錯形成による劣化機構の明確化を図った。そのため、4価あるいは6価U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Uの錯体に関するこれまでの研究を調査し、錯形成定数等を整理し、錯形成能を調べる試験で用いる無機物及び有機物を選択した。

文献調査の結果、水の放射線分解によって生じた過酸化水素がU6価（ウラニルイオン、 UO_2^{2+} ）と反応することにより生成する錯形成が最も起こりやすいと結論付けられた。この結果から、燃料デブリ劣化機構として、その主成分であるUと水の放射線分解によって生じる過酸化イオンの相互作用によりU-過酸化錯体の生成が主であると考えられる。これまでの報告では、ウラニル-過酸化錯体の構造についての報告は多くあるものの、錯形成平衡は、 $UO_2^{2+}-O_2^{2-}-CO_3^{2-}$ からなる三元系に関するものだけであることが分かった。ウラニル-過酸化錯体の錯形成相互作用について検討するためのモデル化合物となるU-過酸化錯体を既報から数例選定し、令和2年度の検討に向けて合成法を調査した。さらに、錯体構造を解析するための単結晶X線構造解析装置の導入や核燃料管理区域の整備など、本課題における各種試験を開始するための準備を行った。

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

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

鉄酸化物への吸着挙動解明研究では、福島第一原子力発電所（1F）炉内環境などを考慮し、燃料デブリ上の炉内構造物堆積物への元素の吸着挙動の明確化を図ることを目的に、炉内構造物の腐食物と考えられる Fe 酸化物を対象として、Fe 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 Fe 酸化物への吸着について文献等を調査し、試験に適した Fe 酸化物として 2 種類を決定して、FeO(OH)と Fe₂O₃を選定した。さらに、試験のため、化学状態分析のための蛍光・燐光寿命測定装置、粉末試料の UV-vis (Ultraviolet Visible Absorption Spectroscopy：紫外可視分光法) スペクトルを調査するための積分球ユニット及びオートサンプラーを導入・整備した。

モデル微生物による劣化機構の解明研究では、微生物による劣化試験の準備を行った。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、酸化性雰囲気が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 HAY 培地 (Medium for Mn oxidizing bacteria：Mn 酸化菌培養培地) 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。

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

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

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

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

その結果、SEM (Scanning Electron Microscopy : 走査型電子顕微鏡) 及び白色干渉顕微鏡による観察から、模擬燃料デブリ試料では、表面研磨処理により、セラミック相は比較的平滑な表面ができて一方、金属相は表面研磨処理後も数百 nm オーダーの凹凸が試料表面に残っていることが確認された。さらに、元素組成分析では、LA-ICP-MS が Si の測定には不向きであることが分かり、SEM 及び D-SIMS (Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry : 動的二次イオン質量分析) による分析を進めていくことが効率的であることが分かった。

したがって、試料表面の凹凸等の形状変化については、白色干渉顕微鏡を用いることにより数百 nm オーダーで観測が可能なこと、SEM により試料表面組織変化の観察が可能なこと、EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : エネルギー分散型 X 線分光器) 及び D-SIMS で包括的な元素分布分析が可能なこと、LA-ICP-MS は Si の分布を測定するのに不向きであることが明らかになった。以上の結果を踏まえ、令和 2 年度以降の試料分析には白色干渉顕微鏡、SEM/EDX 及び D-SIMS の組み合わせが最適であることを確認した。

研究推進では、研究代表者の下で各研究項目間ならびに廃炉環境国際共同研究センター (Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science : 以下、「CLADS」と略記。) 等との連携を密にして、研究を進めた。令和元年 11 月 18 日 (月) に開催された第 1 回ワークショップ (英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業) に出席し、プロジェク

トの概要を発表するとともに、他の人材育成事業について調査した。研究担当者との交流を通じて今後の協力の可能性を調査した。その結果、有用微生物に関する情報交換を行うことができた。また、研究実施計画を推進するための打ち合わせ会議を令和元年12月20日（金）に開催し、令和元年度の研究目標、実施内容を確認するとともに、将来の実施計画について討議した。

〔令和2年度〕

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、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、電子顕微鏡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U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Uを対象として研究を開始しようとしたところ、4価Uが水溶液中で容易に空気酸化を受けるため、直接4価U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。「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, 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 $[M(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(bet)_{12}(H_2O)_4]^{12+}$ (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U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U吸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U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った。そのため、Fe 酸化物への 3 価イオンの吸着試験を行い、分配係数を求めた。さらに、放射光等での分析により、吸着した 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 の吸着試験を行い、分配比である K_d 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。元素を吸着させた酸化鉄については、粉末 XRD (X-Ray Diffraction : X 線回折)、CLADS の施設内での SEM-EDX ならびに放射光 XAFS (X-ray Absorption Fine Structure : X 線吸収微細構造) による分析を行った。元素吸着による 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、吸着あるいは吸着した 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電子顕微鏡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電子顕微鏡観察により、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電子顕微鏡、LA-ICP-MS 及び SIMS により表面組成を分析し、分析手法の妥当性を確認した。

その結果、電子顕微鏡及び 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、電子顕微鏡による分析から数 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電子顕微鏡及び 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代表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、特研究生が 1 名滞在し、電子顕微鏡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、東京工業大学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。

[令和 3 年度]

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、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* (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ヤ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 Fe 酸化物への吸着及び吸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 U 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 U-過酸化ウラン錯体の錯形成試験（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ンの溶解度積 ($\log K_{sp}$) を求めた。その結果、 UO_2^{2+} -過酸化ウラン錯体として $[(UO_2(OPMePh_2)_3)_2O_2]^{2+}$ 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ンの溶解度積 $\log K_{sp}$ 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 U の接触時間依存性を測定することに成功した。その結果、U 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った。そのため、Fe 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、Fe 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 Fe 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。吸着試料は粉末 XRD、SEM、XAFS によって分析した。

Fe 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 ならびに 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 $(Zr, Ce)O_2$ 、Fe 模擬燃料デブリ試料に He イオンを $1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 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 $(Zr, Ce)O_2$ 、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（ $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}$ ）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°C で 50 日間静置した。回収した試料を SEM-EDX 及び SIMS で分析した。

その結果、ペレット試料では、 $(\text{Zr, Ce})\text{O}_2$ 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 filter 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 $(\text{Zr, Ce})\text{O}_2$ 、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 $(\text{Zr, Ce})\text{O}_2$ 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、Filter 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 U 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 Fe 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。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 EPMA (Electron Probe Micro Analyzer : 電子線マイクロアナライザー) 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、ビーム電流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と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。

[令和4年度]

放射線作用による劣化機構の解明では、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4年度は、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、 γ 線照射施設において γ 線照射下でモデル生物及び福島県で採取した環境試料中に生息する微生物と鉄片の混合培養試験を行った。照射試験前後の試料の表面状態を電子顕微鏡により分析し、健全な試料との溶出挙動の違いを重量変化などから評価した。その結果、鉄溶解菌 (*S. pilosus* NBRC 12807 株) の存在により、 γ 線の非照射下では無菌区よりも鉄片の重量減が10%ほど加速されたが、照射下では1%前後と大きく抑制されることが明らかとなった。環境試料においても放射線照射により微生物量が大きく低減することが示唆されたが、約1 kGyの照射を行っても一定数の生残が確認された。鉄片表面に生成される赤さび・黒さび様の析出物は、微生物の存在により目視による量は多少異なるものの、その組成は線量を問わずあまり差異が見られなかった。また、鉄を腐食せず、耐放射線耐性の高い微生物を用いることで、鉄片の表面保護ができる可能性が示唆された。

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Fe酸化物への吸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、劣化のモデル化に向けて、錯形成と微生物の複合効果の明確化を図った。そのため、模擬デブリを対象として、Feと錯形成能を有するシデロフォアであるdesferrioxamine (DFO) とFe、Uの錯形成能を実験あるいは文献調査により評価した。その結果、 Fe^{3+} と Zr^{4+} はそれぞれDFOと互いに競争的に錯形成することが明らかとなった。そこで、6価U (UO_2^{2+} 、ウラニルイオン) とDFOの錯形成反応について、紫外可視吸収滴定実験により検討を行った。紫外可視スペクトルから、 UO_2^{2+} とDFOが錯体を形成していることが明らかとなり、1:1錯体を仮定した UO_2 (DFO) 錯体の安定度定数 $\log \beta_{11} = 28.60 \pm 0.01$ を得た。

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、模擬燃料デブリペレットを組み込んだマイクロデバイスを作製するとともに、バルクの静的溶解試験及びマイクロ流路制御による動的溶解試験を実施し、ペレット変性及びU溶出に対する反応溶液(純水、硝酸、過酸化水素、DFO水溶液)依存性を評価した。その結果、過酸化水素やDFOは反応初期段階でU溶出を促進する効果があり、純水や硝酸系に比べて約10倍の高速であることが明らかとなった。また、この溶解速度は時間経過とともに減少し、約10日後にはバルクと同レベルの溶解速度に収束することも見出した。

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った。そのため、Fe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Fe酸化物(鉄さび)である Fe_2O_3 と $\text{FeO}(\text{OH})$ 、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XRD、SEM、放射光XAFSによって分析した。Fe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ならびに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。令和4年度は、劣化のモデル化に向けて、錯形成と微生物の複合効果の明確化を図った。そのため、模擬デブリを対象として微生物育成条件下でDF0の代替物としてクエン酸を添加した溶解試験を行った。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明らかにした。その結果、溶解したFeイオンの一部がクエン酸と錯形成して沈殿せずに溶解していた。特に、クエン酸を10 mM添加した場合のFeの培地溶液中の濃度変化から、Fe濃度のクエン酸とSiderophore releasing bacterium (SB)を加えた場合には相乗効果が現れたと考えられる。

SBを添加し、クエン酸を添加しない場合にも、培地溶液中のFe濃度が増加する。この結果は、微生物がクエン酸と同じように Fe^{2+} イオンあるいは Fe^{3+} イオンと錯形成する有機物(OM)を排出する可能性を示している。

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Fe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、微生物培養条件下で放射線照射した鉄片試料等のFeの価数をHAXPES (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy: 硬X線光電子分光)により測定した。その結果、微生物培養の有無、 γ 線照射の有無に関わらず、すべての条件において元々のFe由来のFeの0価と酸化したFeの3価が確認された。また、微生物を培養し、かつ γ 線を照射したサンプルにおいてはFeの2価が僅かに確認されたことから、微生物と γ 線照射の何らかの相互作用が発生し、Feが2価として固定されたと考えられる。

劣化モデルの概念設計のため、模擬デブリの劣化を時間の関数として表すモデルを作成した。作成したモデルと実験により得られたパラメータを用いて計算を行い、劣化を評価した。その結果、SB無添加の系では、Fe沈殿物の生成によりFe(0)の溶解が抑制された。一方、SBを添加することにより、Fe(0)の溶解の制限がなくなり、Fe沈殿生成物の生成が加速された。これらのことから、微生物、SBが存在しない場合には、模擬デブリ中のFeの劣化は制限される。一方、SBの存在により模擬デブリ中のFe(0)が溶解し、Fe沈殿物の生成が加速されるとの興味深い結果が得られた。Uは溶解されてもFe沈殿物への吸着が大きく、溶解した濃度は低く抑えられる可能性を示した。

人材育成では、クロスアポイントメントを中心と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、本プロジェクトの成果をビデオに収めたビデオワークショップを令和5年3月17日～31日に開催した。人材育成の成果としては、博士研究員1名が東京工業大学に滞在してDF0の錯形成能に関する指導を受けた。また、博士研究員の研究指導を行い、国際及び国内会議での発表を行うとともに英文論文1報を発表した。

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。そのため、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は令和4年8月5日、9月8日、10月12日、12月8日、令和5年1月

18日、2月13日、5月22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。

令和3年度までの成果報告書：

JAEA-Review 2020-046 令和元年度

URL : <https://doi.org/10.11484/jaea-review-2020-046>

JAEA-Review 2022-005 令和2年度

URL : <https://doi.org/10.11484/jaea-review-2022-005>

JAEA-Review 2022-066 令和3年度

URL : <https://doi.org/10.11484/jaea-review-2022-066>

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（以下、「東電」と略記。）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（鋳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]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、鋳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鋳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。

令和元年度には、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、令和元年度及び2年度には、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TANDEM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、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、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。

令和3年度には、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。

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。令和元年度及び2年度には、4価及び6価U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U (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。令和3年度には、6価U 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、令和元年度及び2年度には、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U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U吸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U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。令和3年度には、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Fe酸化物を対象として、Fe酸化物の種類を決定するなど吸着試験の準備を行った。令和元年度には、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Fe₂O₃の2種類を選定した。令和2年度には、Fe酸化物、Fe₂O₃ならびにFeO(OH)について、3価のLa、Nd、Euの吸着試験を行い、分配比であるK_d値を導出した。併せて、FeCl₃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。元素を吸着させた酸化鉄については、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。元素吸着による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、吸着あるいは吸着した3価イオンの化学状態を明らかにした。令和3年度には、Fe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。

モデル微生物による劣化機構の解明研究では、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、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、Fe 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。令和 3 年度には、 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。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研究では、令和元年度には、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。令和 2 年度には、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 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。令和 3 年度には、 α 線を放射する U 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、U の一部が溶出することを明らかにした。

人材育成として、クロスアポイントメントを中心とした人材育成を行い、学生も参加するワークショップを開催した。これまで、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開催した。人材育成の成果としては、特研生 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。

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。

令和 4 年度には、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との最終目標を達成するため、以下の項目について検討した。

放射線による燃料デブリの劣化機構の解明では、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線照射下での福島県で採取した地下水中に生息する微生物種の培養試験を行った。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、健全な試料との溶出挙動の違いを明らかにした。

化学的作用による劣化機構の解明では、錯形成による劣化機構の解明のため、模擬デブリを対象として、Feと錯形成能を有するシデロフォアであるDF0あるいは代替物とFe、Uの錯形成能を実験あるいは文献調査により評価した。

マイクロ流路法による劣化機構の解明では、模擬燃料デブリを組み込んだマイクロ流路を用いて溶解試験を実施した。劣化のモデル化に向けて、シデロフォアであるDF0あるいは代替物を添加した溶解試験を行い、溶解促進効果を評価した。

鉄酸化物への吸着挙動解明では、劣化のモデル化に向けて、Fe酸化物へのイオンの吸着に及ぼすシデロフォアであるDF0あるいは代替物の影響を調べる試験を行い、分配係数を求めた。さらに、放射光等での分析により吸着した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のため、モデル微生物による劣化機構の解明では、劣化のモデル化に向けて、錯形成と微生物の複合効果の明確化を図った。そのため、模擬デブリを対象として微生物育成条件下でDF0あるいは代替物を添加した溶解試験を行った。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明らかにした。

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が確認された微生物群あるいは微生物種を用い、Uを含む模擬デブリを対象として微生物育成条件下でDF0あるいは代替物を添加した溶解試験を行った。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では、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により、さらにFeの化学状態をXPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy：X線光電子分光法）により分析した。

劣化モデルの概念設計では、模擬デブリの劣化を時間の関数として表すモデルを作成した。作成したモデルを用いて計算を行い、劣化を評価した。

人材育成では、クロスアポイントメントを中心にして連携ラボの研究者とともに機器等を活用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。

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(原子力機構)		試験法の確立	α損傷効果解明試験	反跳損傷効果解明試験	αと反跳損傷効果解明試験
(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錯体形成による劣化機構の解明					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		マイクロ流路試験の準備	6価ウラン検出法の確立	マイクロ粒子解析試験	
②マイクロ流路法による劣化機構の解明					6価イオンの吸着試験
(2)鉄酸化物への吸着挙動解明		吸着試験準備	3価イオンの吸着試験	4価イオンの吸着試験	
(3)生物的作用による劣化機構の解明		微生物試験準備	単一効果解明試験	α線との複合効果解明試験	反跳との複合効果解明試験
①モデル微生物による劣化機構の解明					反跳との複合効果解明試験
②1F生息微生物による劣化機構の解明(原子力機構)		微生物採取・特定	単一効果解明試験	α線との複合効果解明試験	
(4)燃料デブリ及び含有成分元素の物理化学状態の解明(原子力機構)		分析準備	単一効果試験試料の分析	試料の分析	試料の分析
(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

2.2 実施体制

本業務の実施体制を図 2.2-1 に示す。

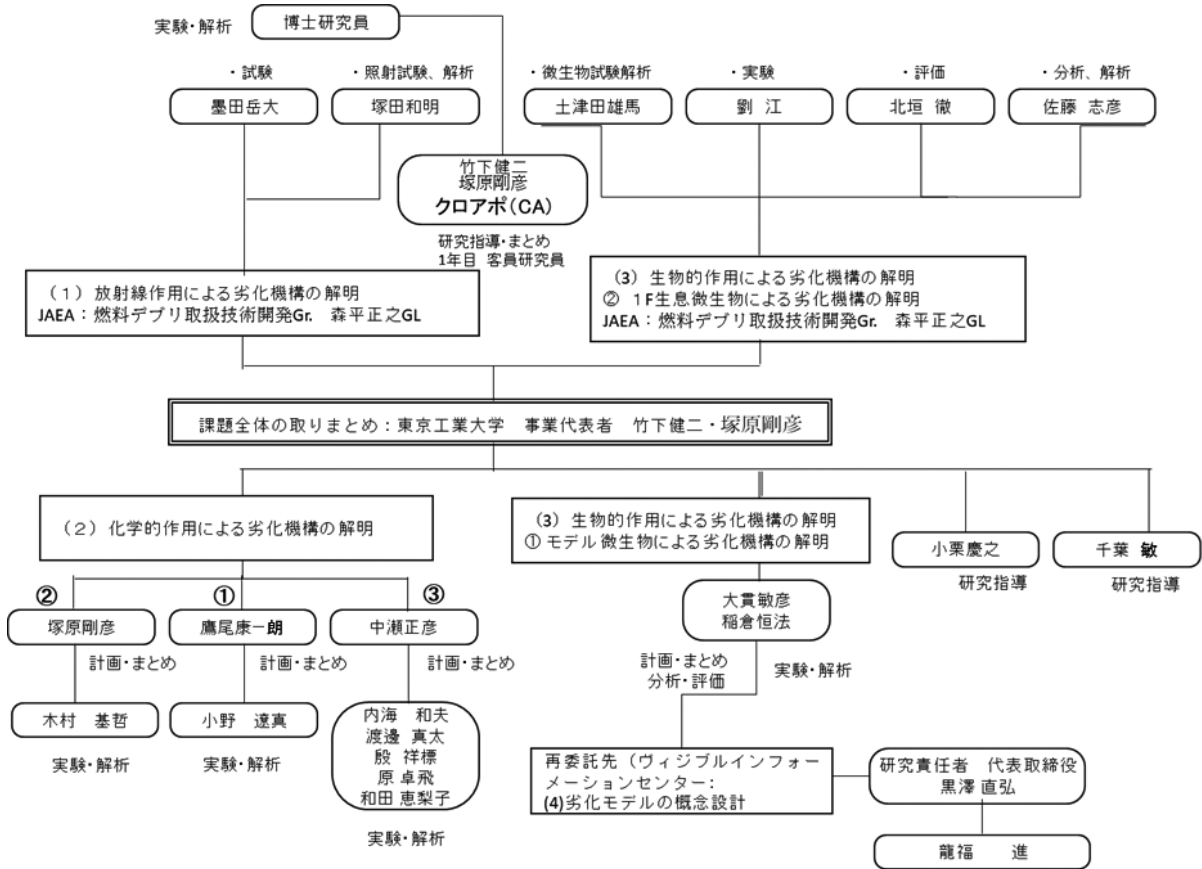


図 2.2-1 実施体制図

2.3 令和4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4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。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4年度は、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 線照射下での福島県で採取した地下水中に生息する微生物種の培養試験を行う。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、健全な試料との溶出挙動の違いを明らかにする。

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

劣化のモデル化に向けて、錯形成と微生物の複合効果の明確化を図る。そのため、模擬デブリを対象として、Feと錯形成能を有するシデロフォアであるDF0あるいは代替物とFe、Uの錯形成能を実験あるいは文献調査により評価する。

(2) マイクロ流路法による劣化機構の解明

マイクロ流路法により燃料デブリの劣化機構を解明する手法の確立を図る。

そのため、模擬燃料デブリを組み込んだマイクロ流路を用いて溶解試験を実施する。劣化のモデル化に向けて、シデロフォアであるDF0あるいは代替物を添加した溶解試験を行い、溶解促進効果を評価する。

(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。劣化のモデル化に向けて、Fe酸化物へのイオンの吸着に及ぼすシデロフォアであるDF0あるいは代替物の影響を調べる試験を行い、分配係数を求める。さらに、放射光等での分析により吸着した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

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う。劣化のモデル化に向けて、錯形成と微生物の複合効果の明確化を図る。そのため、模擬デブリを対象として微生物育成条件下でDF0あるいは代替物を添加した溶解試験を行う。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、Uを含む模擬デブリを対象として微生物育成条件下でDF0あるいは代替物を添加した溶解試験を行う。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により、さらにFeの化学状態をXPSにより分析する。

2.3.5 劣化モデルの概念設計（再委託先：VIC）

2.3.1、2.3.2及び2.3.3の成果に基づき、模擬デブリの劣化を時間の関数として表すモデルを作成する。作成したモデルと2.3.1、2.3.2及び2.3.3により得られたパラメータを用いて計算を行い、劣化を評価する。

2.3.6 人材育成

クロスアポイントメントを中心にして連携ラボの研究者とともに機器等を活用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回開催する。

2.3.7 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびにCLADS等との連携を密にして、研究を進める。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（令和元年度～令和4年度）（連携先：原子力機構）

【令和3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、令和元年度は、コールド模擬燃料デブリ試料に水素イオンを照射し、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 D-SIMS 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。

令和2年度は、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。得られた試料を用いて、SEM 等による分析により表面を分析し、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。

令和3年度は、放射線損傷の影響について 1F の現状を反映し、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。その結果、微生物の添加により、金属片表面の劣化が抑えられることを示唆する結果が得られた。

【令和4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4年度は、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、 γ 線照射施設において γ 線照射下でモデル生物及び福島県で採取した環境試料中に生息する微生物と鉄片の混合培養試験を行った。照射試験前後の試料の表面状態を、電子顕微鏡を用いて分析し、健全な試料との溶出挙動の違いを重量変化などから評価した。

Streptomyces pilosus NBRC 12807 株（独立行政法人製品評価技術基盤機構 バイオテクノロジーセンターより取得、鉄キレート剤であるシデロフォア、DF0 の産生菌）：Trypticase Soy Broth (TSB、30.0 g/L、Difco、USA) を湿熱滅菌 (121 °C、15 min) 後、50 mL バイアル瓶に 30 mL ずつ分注し、5 mm 角の鉄片を 1 枚添加し試験用培地とした。そこへ予め培養しておいた培養液 300 μ L を無菌的に植菌し、密封した。

環境試料：原子力機構国際共同研究棟（福島県富岡町）周辺で採取した地下水を TSB で事前に 10 日間培養し、集積培養を行った。この培養液 300 μ L を 30 mL の試験用培地に同様に植菌した。

放射線照射は群馬県高崎市内の高崎量子応用研究所、Co 第 1 棟で行った。線源は ^{60}Co であり、 γ 線が放出される。照射試験の模式図を図 3.1-1 に示す。培養条件は室温 (25 °C 前後) で、照射試験① *S. pilosus* は約 5.0 Gy/h、2.5 Gy/h 及び 0.0 Gy/h で 6 日間、照射試験② *S. pilosus* ならびに環境試料を約 3.9 Gy/h、1.8 Gy/h 及び 0.0 Gy/h で 12 日間培養した。①、②ともに微生物を摂取していない試験用培地をコントロールとした。

照射試験①の培養液から鉄片を取り出し、表面を70%エタノールで洗浄後、精密天秤で重量を測定し、培養前後の重量差から評価した。照射試験②の培養液から鉄片を取り出し、SEM及びEDXを用いて観察した。

照射後の *S. pilosus* を培養したバイアル瓶の写真及び環境で採取した微生物試料のバイアル瓶の写真から培養液の色の変化は確認できなかった。培養期間中の総照射量は照射試験①は約0.7 kGy、0.35 kGy、0.0 Gy、照射試験②は1.1 kGy、0.5 kGy、0.0 Gyであった。両試験とも、照射線量が増えるにつれて菌体数が減少する傾向が見られた。環境試料は集積培養を行った影響か、これまで同じ場所で採取した環境試料で散見された硫酸還元菌は見られなかった。

照射試験①で得られた鉄片の重量減少率と照射線量の関係から、重量減少率は微生物存在下では、照射をしていない時の減少量が最大で、照射線量を増やすと減少量が低下する傾向が見られた。これは、目視での微生物量と同様の傾向であり、微生物量が鉄片の重量減少に大きく影響することが示唆される。一方、微生物の存在しない条件では、培地成分及び培地成分の放射線分解によると見られる重量減少が見られたが、重量減少率は微生物が存在する時よりも低い、または同等であった。微生物の存在による重量減少の増加率は、非照射時が10.5%、低線量時は1.2%、高線量時は0.7%であった。また、本試験では培養液の一部でコンタミが発生してしまったが、コンタミにより増殖した微生物は高線量にも拘わらず、鉄片の重量減少を大きく抑制したことを参考までに報告しておく。なお、本試験は $n = 4$ で行ったが、培養液の1つがコンタミしてしまったため、その他のデータについても $n = 3$ とした。

照射試験②で得られた *S. pilosus* コントロールを用いた試験で得られた鉄片の外観図及び環境で採取した微生物試料で得られた鉄片の外観図から、目視確認では、微生物存在下では照射線量が少ないほど、コントロールでは照射線量が多くなるほど赤褐色または茶褐色の析出物が増加し、表面の金属光沢が失われた。一方、環境で採取した微生物試料では照射線量による外観の変化はあまり見られなかった。SEM-EDXによる観察像から、鉄片表面には培地成分由来と見られるC、N及びSやPなどの元素を含む酸化物が多く見られた。コントロールでは、鉄片表面を覆う被膜の主成分はC・Nを含むリン酸化合物、Oをあまり多く含まないSとFeの化合物、Oを多く含むSとFeの化合物であった。これらのうち、Oをあまり含まないSとFeの化合物は鉄片表面の黒色の析出物周辺で、Oを多く含むSとFeの化合物は赤褐色の析出物周辺で多く見られた。また、鉄片を覆うこれらの化合物の被膜には線量による有意な差は見られなかった。微生物存在下では、鉄片表面を覆う被膜の主成分では同様な傾向が見られ、その他にNを含むPとFeの酸化物が散見された。こちらも同様に、SEM-EDXでは線量による大きな差異は見られなかった。環境試料では、線量が低い時はCやNを含む酸化物層が厚く鉄片を覆っているのが観察され、線量が増えるにつれてこの酸化物層は薄くなる、または見られなくなり、代わりにSとPを含む鉄酸化物の割合が増えていった。本観察では照射試験①で行った表面の被膜の除去を行わなかったため、令和3年度に観察された鉄片表面の損傷などは観察できなかった。

これらの結果から、高線量下では放射線により微生物の代謝が遅くなり、生物学的経年変化は抑制されているものと推察された。また、特定の微生物（コンタミのため本研究では未特定）の存在下では、微生物がいない場合より大幅に鉄の放射線劣化を抑制できる可能性が示唆された。

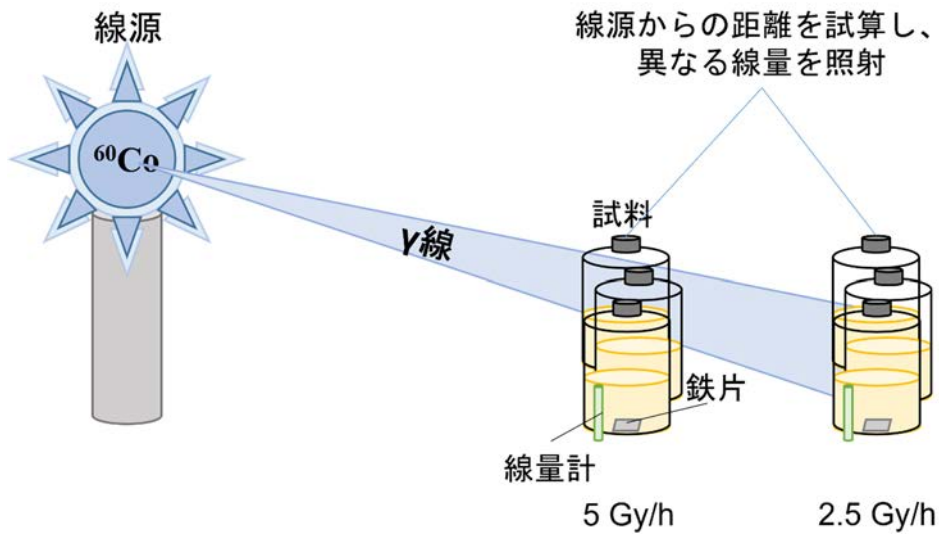


図 3.1-1 照射試験の模式図

※ まとめ

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4年度は、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、 γ 線照射施設において γ 線照射下でモデル生物及び福島県で採取した環境試料中に生息する微生物と鉄片の混合培養試験を行った。照射試験前後の試料の表面状態をSEM-EDXにより分析し、健全な試料との溶出挙動の違いを重量変化などから評価した。その結果、Fe溶解菌(*S. pilosus* NBRC 12807株)の存在により、 γ 線の非照射下では無菌区よりも鉄片の重量減が10%ほど加速されたが、照射下では1%前後と大きく抑制されることが明らかとなった。環境試料においても放射線照射により微生物量が大きく低減することが示唆されたが、約1 kGyの照射を行っても一定数の生残が確認された。鉄片表面に生成される赤さび・黒さび様の析出物は、微生物の存在により目視による量は多少異なるものの、その組成は線量を問わずあまり差異が見られなかった。また、Feを腐食せず、耐放射線耐性の高い微生物を用いることで、鉄片の表面保護ができる可能性が示唆された。

3.2 化学的作用による劣化機構の解明（令和元年度～令和4年度）

3.2.1 錯形成による劣化機構の解明

【令和3年度までの実施内容及び成果（概要）】

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U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U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U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。

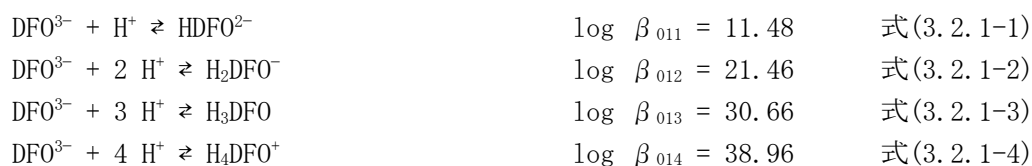
令和3年度は、モデル化合物として選定した6価U-過酸化錯体の錯形成試験（合成）及び構造解析を行うとともに、過酸化水素添加条件下での UO_2^{2+} の溶解度データから固相/液相間における分配係数として過酸化ウラニルの溶解度積（ $\log K_{sp}$ ）を求めた。その結果、 UO_2^{2+} -過酸化錯体として $[UO_2(OPMePh_2)_3]_2O_2^{2+}$ の過塩素酸塩が得られた。 $\log K_{sp}$ 値の平均及び95%信頼区間である標準偏差の2倍を誤差として取ると、固相/液相間における分配係数としての過酸化ウラニルの溶解度積 $\log K_{sp}$ の値として 3.11 ± 0.3 を得た。

【令和4年度実施内容及び成果】

劣化のモデル化に向けて、錯形成と微生物の複合効果の明確化を図る。そのため、模擬デブリを対象として、Feと錯形成能を有するシデロフォアであるDF0とFe、Uの錯形成能を実験あるいは文献調査により評価した。以下にその詳細を述べる。

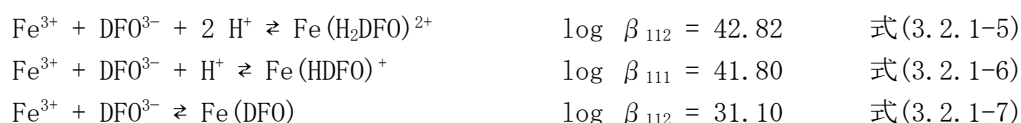
シデロフォアは、微生物や植物が分泌し得るFeイオンに対する良いキレート剤であることが知られている。そのうちdesferrioxamine B (DF0)は、 Fe^{3+} に対して強い錯形成能力を持つ水溶性化合物の一種であり、鉄過剰症や鉄中毒の治療薬としても用いられることから、本研究での検討対象として取り上げた。

水溶液中での錯形成定数を求めるにあたって必要となるDF0の酸解離/会合挙動について文献調査を行った。その結果、DF0の酸会合定数は式3.2.1-1～式3.2.1-4に示す4段階で進行することが判明した[3]。

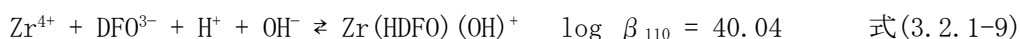
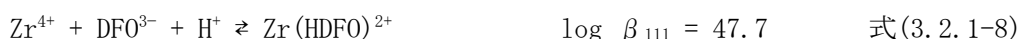


また、 Fe^{3+} 及び Zr^{4+} とDF0の錯形成反応についても文献調査を行った。その結果、 Fe^{3+} と Zr^{4+} のDF0との錯形成反応は式3.2.1-5～式3.2.1-10のように進行することが明らかとなった[4]。

Fe^{3+} -DF0³⁻-H⁺系：



Zr⁴⁺-ДФО³⁻-H⁺系：

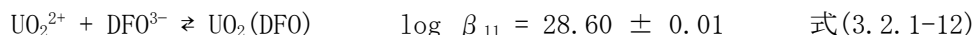


また、この文献では、Fe³⁺と Zr⁴⁺はそれぞれ ДФО と互いに競争的に錯形成することが述べられている。

文献調査を経て得られた以上の結果を踏まえた上で、6 価 U (UO₂²⁺、ウラニルイオン) と ДФО の錯形成反応について、紫外可視吸収滴定により検討を行った。0.10 mM の ДФО を溶解した 0.10 M 2-モルホリノエタンスルホン酸 (MES) 緩衝液 (pH 3.54) に対して 0~0.52 mM の UO₂²⁺ を段階的に添加し、各ステップにおける試料溶液の UV-Vis スペクトルを室温 298 K にて日本分光 V-770 を用いて測定した。UO₂²⁺濃度の増加に伴って各波長の吸光度は増大し、0.46 mM 以上の UO₂²⁺濃度において収束する様子が確認された。ここで出現した 400 nm 及び 500 nm 付近の吸収帯は UO₂²⁺及び ДФО いずれにも由来するものでないことから、ここで確認されたスペクトル変化は式 3.2.1-11 のような UO₂²⁺と ДФО の錯形成が進行したことを示す。



一方、スペクトル群には等吸収点は見られなかった。このため、式 3.2.1-11 の錯形成反応における化学量論比 (*n*) の値は明らかではない。ただし、金属イオンと配位子の錯形成反応は 1 : 1 で始まる場合がごく一般的であり、また、スペクトル変化で見られた吸収帯の吸光度は UO₂²⁺濃度の増加に伴って単調増加の後収束していることから、式 3.2.1-11 における *n* 値は 1、すなわち UO₂²⁺と ДФО が 1 : 1 錯体を形成していると考えるのが妥当である。この仮定に基づいて HypSpec [5] を用いてスペクトル群を解析したところ、UO₂(ДФО) 錯体の安定度定数 $\log \beta_{11} = 28.60 \pm 0.01$ となった(式 3.2.1-12)。



以上の検討を経て、ДФО と Fe³⁺、UO₂²⁺の錯形成能に対する文献調査及び実験による評価をそれぞれ完了した。

3.2.2 マイクロ流路法による劣化機構の解明

【令和 3 年度までの実施内容及び成果 (概要)】

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 U 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 U 吸着性能を有する樹脂を充填する手法を確立した。

令和 3 年度は、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 (UO₂ 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した。また、回収溶液中の U 濃度を測定し、溶出 U の接触時間依存性を評価するための基盤技術を確立することに成功した。その結果、U の溶出プロセスは、ペレット内に共存する他元素の種類や濃度に応じて変化する可能性を示唆する結果を得た。

【令和4年度実施内容及び成果】

模擬燃料デブリ試料として、 UO_2 ペレット、模擬使用済み燃料ペレット (UO_2 と他元素含む) 及び模擬燃料デブリペレット (UO_2 と ZrO_2 の固溶物) を作製した。 UO_2 ペレット及び模擬使用済み燃料ペレット (模擬 SNF : U, Sr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Ru, Rh, Pd, Zr, Mo, Ag 含有) は外部企業において焼結法にて作製されたものをそのまま用いた。模擬燃料デブリペレットは、原子力機構において焼結法にて作製された。具体的には、 U_3O_8 原料粉末を乳鉢にて粉碎した後、Ar 雰囲気グローブボックス内で Mo 製のつぼに入れ、それを C/C コンポジット (Carbon Fiber Reinforced Carbon Composite : 炭素繊維強化炭素複合材料) 加熱炉を用いて Ar/20 % H_2 または Ar/20 % H_2 気流中、850 °C で 2 時間加熱し、 UO_2 粉末に転換した。この UO_2 と ZrO_2 (98 %、高純度化学) 粉末をモル比で 70 : 30 及び 30 : 70 になるように計量した後、メノウ乳鉢で 30 分程度混合し、さらに遊星ボールミルで粉碎混合した。これら混合粉末を直径 10 mm × 厚さ 5 mm のペレットに 1500 MPa の圧力で成型し、Mo 製のつぼに装荷した後、C/C コンポジット雰囲気炉にて、高純度 Ar 気流中 1750 ± 10 °C で 6 時間保持することで、固溶体化と焼結を同時に行った。以上により、 $(U_{0.7}, Zr_{0.3})O_2$ 及び $(U_{0.3}, Zr_{0.7})O_2$ の模擬燃料デブリペレットを合成することができた。

静的条件下におけるペレットの劣化及び U 溶出挙動を明らかにするため、バルク溶解試験を実施した。このペレットを透析膜に入れた後、100 mL の反応溶液に浸漬させた。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、U 濃度を ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry : 誘導結合プラズマ発光分光分析) 及び ICP-MS にて測定した。浸漬は 100 日間行った。反応溶液として、純水、硝酸 (0.01 M ; pH = 2)、過酸化水素 (1.5×10^{-4} M)、DF0 水溶液を選定した。過酸化水素は 1F 炉内の水の放射線分解により生成していることを想定し、DF0 は微生物からの産生物を想定して使用した。なお、DF0 水溶液は、模擬燃料デブリペレットの溶解試験のみに適用した。純水、硝酸及び過酸化水素処理における U 溶出濃度の経時変化から、純水浸漬においては、ペレットの種類に関わらずウラン濃度変化がほとんど起こっておらず、U の溶出は進行していないことが分かった。ただし、全く溶解していないわけではなく、80 日程浸漬すると約 1 mg/L の U 溶出が起こることが確認できた。硝酸水溶液では、模擬 SNF ペレットからの U 溶出濃度が最も高く、浸漬開始から 100 日後までほぼ直線的に濃度が増加し、約 60 mg/L の U が溶出した。模擬デブリペレット ($U_{0.7}, Zr_{0.3})O_2$ も模擬 SNF ペレットと類似した挙動を示し、U 溶出が進行することが分かった。一方、模擬デブリペレット ($U_{0.3}, Zr_{0.7})O_2$ や UO_2 ペレットでは U 溶出は低くなった。一方、過酸化水素の場合、模擬 SNF ペレットからの U 溶出量は極めて大きく、約 300 mg/L にも達しており、硝酸水溶液の 5 倍程になる。また、過酸化水素は、模擬デブリペレットや UO_2 ペレットからも 1~10 mg/L レベルであるものの U 溶出を引き起こした。これらのことから、使用済み燃料中に存在する他元素や、模擬デブリペレット中の Zr が U の溶出挙動に影響していることが示唆される。興味深いことに、DF0 水溶液にも模擬燃料デブリペレットから U 溶出を促進する効果があり、その U 濃度は 50 日後には 200 mg/L 近くに達した。DF0 の場合は反応の初期段階で溶出が速やかに進行して、回収溶液が目視で確認できるほどの淡黄色を呈し、その後緩やかに増加する傾向であった。

これらの静的溶解試験の結果から、U の溶出過程がペレット内の微粒子の外表面から進行して粒径が縮んでいくものと想定し、Shrinking Core モデルを用いて U 溶出のメカニズムについて評価することとした。Shrinking Core モデルに基づけば、溶解の反応過

程は表面反応律速と拡散律速の2段階が考えられ、表面反応は $1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} = kt$ 、拡散は $(1/(1 - x)^{\frac{1}{3}} - 1)^2 = kt$ としてそれぞれ表記できる。ここで、 x はUの溶解率（実験で得られたU濃度の相対変化率）、 k は速度定数、 t は溶解時間である。U₃O₈ペレットに対しこれらの式を適用して得られた結果から、反応溶液が過酸化水素の場合に拡散律速に基づく式に良く一致し、表面反応律速で説明できる純水及び硝酸系とは異なった。すなわち、過酸化水素においては、生成するイオンやラジカルのU微粒子内への拡散がドライビングフォースとなり、ペレットからのU溶出を促進している可能性がある。

バルク溶解試験後のペレットの表面状態を評価するため、SEM測定を実施した。反応溶液（純水、過酸化水素、硝酸）に浸漬後のU₃O₈ペレット、模擬SNFペレット及び模擬燃料デブリペレット表面のSEM画像から、いずれのペレットも純水浸漬では初期状態とほとんど変化がなく平滑であり、溶解試験の結果と同様、表面の変性やUの溶出がほとんど起こらないことが確認できた。硝酸浸漬の場合は、初期状態に比べて表面のラフネスが悪化している様子が確認された。これは、硝酸によりUの溶出が均質に進行したためと考えられる。一方、過酸化水素浸漬では、いずれのペレットにおいても、細かなピンホールが観測された。特に、模擬SNFペレット表面のピンホールは非常に多く、溶解試験において最もU溶出量が多かったことも鑑みると、過酸化水素処理によってUは微粒子として脱離して溶解したものと考えられる。この微粒子脱離のプロセスは、前述したShrinking Coreモデルでの拡散律速の結果とも一致しており、過酸化水素特有の現象であると考えられる。そこで、反応溶液（純水、過酸化水素、硝酸）に浸漬後のU₃O₈ペレット、模擬SNFペレット及び模擬燃料デブリペレット表面の化学構造変化を調べるため、顕微ラマン測定を実施した。得られたラマンスペクトルから、いずれのペレットにおいても、過酸化水素処理によって、U₃O₈の一部がU₃O₇に変化していることが分かった。U₃O₈の4価Uの一部が6価に酸化したことを示している。溶解試験やSEM測定の結果と併せて考えると、過酸化水素がU表面を酸化し、微粒子としての脱離・溶解を促進しているものと考えられる。ただし、模擬燃料デブリペレットにおいては初期状態からU₃O₈のピークが検出されていることから、ペレット合成時のU₃O₈からU₃O₇への転換が完全ではなかったものと想定される。

バルクでは静的な溶解挙動しか評価できないが、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るため、動的な溶解挙動を評価することができる。そこで、模擬燃料デブリ試料を組み込んだマイクロ流路を図3.2-1に示す手順で作製した。本マイクロデバイスは、反応溶媒との接触に伴う各ペレットからのUの溶出挙動を精緻に測定できるように、また、加工を容易にできるようにするため、令和3年度の透析膜をペレット直下に置く設計から改良してある。ガラス基板（30 mm × 70 mm、厚さ0.7 mm）上に、ポリイミドテープ（幅5 mm、厚さ60 μm、長さ3 cm）を貼り付け、周囲をセロハンフィルムテープで囲んだ後、ポリイミドテープの中心に模擬燃料デブリ試料（ペレット）を置いた。そこにポリジメチルシロキサン（polydimethylsiloxane：以下、「PDMS」と略記。）の主剤と架橋剤を10：1の量比で投入し、ホットプレート上で80℃、90分間静置した。これによりPDMSは熱硬化し、ペレット内包型のPDMS基板が作製できた。また、セロハンフィルムテープで囲んだ別のガラス基板上に溶液導入用のチューブユニット2本を押し当て、そこにPDMSの主剤と架橋剤を10：1の量比で投入し、ホットプレート上で硬化させた。このチューブユニットは、キャピラリーチューブをPEEK（Poly Ether Ether Ketone：ポリエーテルエーテルケトン）及びテフロン製のチューブで補強した構

造を取っており、キャピラリーチューブの反対側を HPLC (High Performance Liquid Chromatography : 高速液体クロマトグラフィー) ポンプに接続できるようになっている。ペレット内包型 PDMS 基板と溶液導入用 PDMS 基板のいずれもガラス基板から剥離した後、その表面に PDMS 溶液 (主剤と架橋剤) を滴下し、2 枚の PDMS 基板を貼り合わせた。貼り合わせ後、再度、80 °C、90 分間静置することで、2 枚の PDMS 基板は完全に接合し、ペレットを組み込んだマイクロデバイスとして利用することができる。

バルク溶解試験の結果を基に、作製したマイクロデバイスを用いて、模擬デブリペレット ($U_{0.7}, Zr_{0.3}$) O_2 のマイクロ流路制御による動的溶解試験を実施し、バルクの静的溶解試験の結果と比較した。送液時のマイクロデバイスの様子から、反応溶液として、純水、硝酸 (0.01 M)、過酸化水素 (1.5×10^{-4} M)、DF0 水溶液を選定した。これらの反応溶液をそれぞれ HPLC ポンプにて 1 mL/min の流速でマイクロ流路内に導入した。HPLC ポンプとマイクロデバイスはキャピラリーチューブによって接続されているため、マイクロ流路を通る反応溶液は模擬デブリペレット試料の表面に接触し続け、出口側に設置したバイアル瓶内に回収される。回収量は 1 日で 1.44 mL となり、これを毎日回収し続け、溶液中の U 濃度を ICP-AES または ICP-MS にて測定した。測定した U の相対濃度変化を時間に対してプロットした結果及び比較のため、バルクによる静的溶解試験の結果を相対濃度変化としてプロットしたグラフから、純水及び硝酸処理では、接触時間の経過に伴って U 濃度は緩やかに直線的に増加し、25 日間の送液により初日の濃度から約 12 倍に増加した。一方、過酸化水素処理では、送液開始後早々に U が溶出し始めて急激に濃度が増加し、10 日後には約 100 倍の濃度に到達するが、その後、U 濃度変化が一定になる傾向が観測された。同様の傾向は DF0 水溶液にも観測されたが、DF0 の方が反応初期段階での相対濃度の変化量は大きく、約 5 日後には 100 倍を超える濃度に到達し、変化量がほぼ一定になった。先に述べた静的溶解試験においては、U 相対濃度変化は硝酸処理が最も大きく、100 日後で約 20 倍の U 濃度増加であり、マイクロの動的溶解試験とは傾向が異なっている。すなわち、マイクロデバイス測定であれば、バルクでは観測できない溶解の初期過程を選択的に検出可能であることを示している。

そこで、デブリペレット ($U_{0.7}, Zr_{0.3}$) O_2 のバルク及びマイクロ試験の結果を基に、単位時間・単位面積当たりの U 溶出速度を求め、その経時変化を調べた。ここで、バルク及びマイクロにおける U 溶出速度 (R) 算出にあたっては、それぞれ $R = \Delta m / t \cdot S$ 及び $R = r \cdot c / S$ の関係式を利用した。 Δm は溶解した U 量 (mg)、 t は反応時間 (hour)、 r は流速 (mL/h)、 c は U 濃度、 S は比界面積である。なお、バルク試料の比界面積は SEM 画像から測定し、 50 mm^2 とした。マイクロ試料の比界面積はペレット表面と流路サイズから 47.83 mm^2 とした。その結果から、過酸化水素のマイクロ試験においてのみ、送液後 24 時間で大きな U の溶解速度 (約 $7.5 \times 10^{-3} \text{ mg/mm}^2 \cdot \text{h}$) が得られ、送液時間の経過とともに溶出速度は減少することが分かった。約 300 時間後には、他の溶液系 (純水及び硝酸) 及びバルクでの溶出速度と同様の $1 \times 10^{-3} \text{ mg/mm}^2 \cdot \text{h}$ レベルに収束した。この事実は、過酸化水素とデブリペレット ($U_{0.7}, Zr_{0.3}$) O_2 とが接触する初期段階で最表面からの U 溶出が進行し、その後、溶出速度は一定になることを示唆している。バルク溶解試験結果で示した通り、過酸化水素処理においては U 微粒子としてペレットから脱離・溶解する可能性がある。マイクロ流路内へフレッシュな過酸化水素を連続送液した結果、U 微粒子の脱離・溶解挙動が顕在化され、速い溶出速度として得られたものと考えられる。

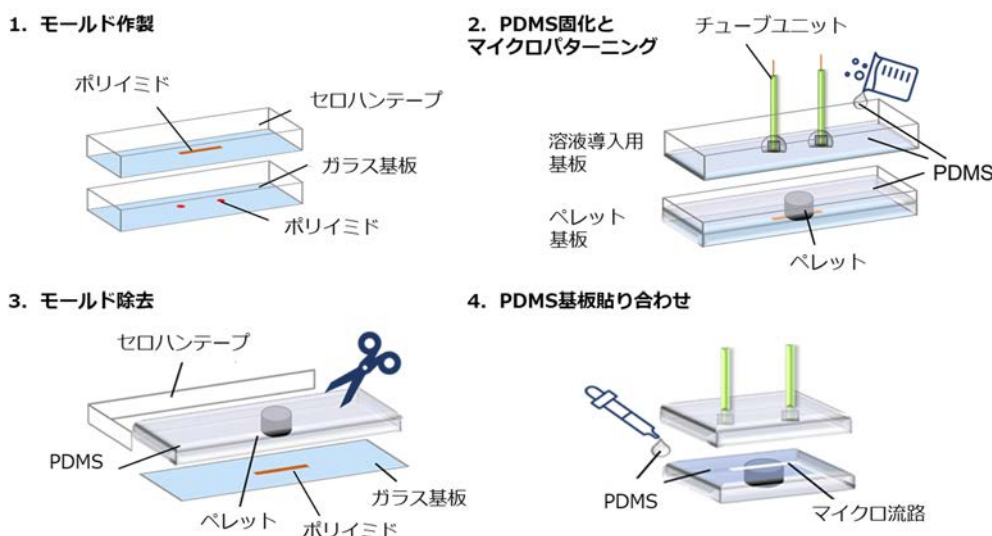


図 3.2-1 模擬燃料ペレット組み込み型マイクロデバイスの作製手順

3.2.3 鉄酸化物への吸着挙動解明

【令和3年度までの実施内容及び成果（概要）】

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。Fe 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 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 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、令和元年度は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。これらの元素の吸着によって若干の XRD ピーク位置の変化や導出した K_d 値のイオン半径依存性などが確認された。

令和3年度は、令和元年度に選定した 2 種類の Fe 酸化物（鉄さび）である Fe_2O_3 と $\text{FeO}(\text{OH})$ または 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 XRD、SEM、放射光 XAFS によって分析した。Fe 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。

【令和4年度実施内容及び成果】

最終年度である令和4年度は 6 価イオンとして UO_2^{2+} について 2 種類の Fe 酸化物（ Fe_2O_3 と $\text{FeO}(\text{OH})$ ）への元素吸着挙動を調査した。また、微生物代謝で発生する DFO が多様な元素の吸着に及ぼす影響を追加の検討課題として実施した。DFO は Fe のキレート剤として利用されており、極めて強く Fe と錯形成する。Fe 以外にも多様な元素、アクチノイドなども錯形成することが知られている。吸着実験は 2 種類行った。1 つ目は令和3年度までと同様に K_d 値を求めるための元素吸着実験で、 UO_2^{2+} を対象に実験を行った。 UO_2^{2+} は炭酸イオンと強く錯形成することが知られており、炭酸イオンが UO_2^{2+} の酸化鉄への吸着に及ぼす影響も調査することとした。2 つ目の吸着実験として DFO の効果を検証するための吸着実験を行った。一旦酸化鉄に UO_2^{2+} を吸着させたものを準備し、DFO を含有する水相に

接触させて吸着元素が溶出する挙動を調べた。UO₂²⁺ならびに希土類元素などを対象とした。併せて、UO₂²⁺吸着時に DF0 が水相に存在する際の吸着挙動を調べた。

分配係数 K_d は次の式(3.2.3-1)で定義した。ここで、 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 (g)、 L は溶液量 (mL) である。ただし、塩基溶液添加分の体積変化は無視した。この定義では、単位は mL/g となる。

$$K_d = [(C_{ini} - C_{after}) / C_{after}]L / W_{ini} \quad \text{式(3.2.3-1)}$$

◇UO₂²⁺吸着実験

吸着実験にあたり、CO₂²⁻濃度は Na₂CO₃ により変化させた。UO₂²⁺は CO₂²⁻と強く錯形成し、吸着に影響を及ぼすことが知られている。なお、令和 3 年度までと同様に、加水分解沈殿と、実際に酸化鉄に吸着されたものを正確に分けることは困難であるため、定性的な議論を主たる目的とし、得られる K_d は参考値とする。1 つ目の UO₂²⁺吸着実験手順を以下に示す。

- ・ Fe₂O₃ (富士フィルム和光純薬) あるいは FeOOH (関東化学) の初期重量 (約 37.5 mg) を秤量する。
- ・ 金属濃度 1800 ppm のストック UO₂²⁺硝酸溶液を準備し、炉内環境を想定して、180 ppm に希釈する際に水酸化ナトリウムを用いて pH を 8 付近に調整する。炭酸イオン濃度が所定の濃度となるように炭酸ナトリウムを添加する。
- ・ 粒子同士の激しい衝突による粉砕がないよう、緩やかに所定の時間振とうする。
- ・ 回収した上澄み液を希釈し、フィルターに通液した後に ICP-OES (ICPE-9000、島津製作所) で分析し、式(3.2.3-1)に従い K_d を導出する。

◇UO₂²⁺脱離実験

- ・ 一旦元素吸着させた酸化鉄 50 mg を秤量する。
- ・ DF0 あり、DF0 なしの水相を 100 mL 加え、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。
- ・ 所定の時間ごとに水相を 3 mL ずつ回収し、遠心分離後に ICP-AES で各元素の濃度を定量する。振とう時間は最大 3 時間とした。

◇3 価と 4 価元素の脱離実験

- ・ 令和 2 年度に実施した 3 価希土類元素を吸着させた酸化鉄試料、令和 3 年度に実施した 4 価のカチオンとして Zr を吸着させた酸化鉄試料を準備した[1][2]。
- ・ 上記の酸化鉄試料を所定の重量分だけ秤量し、DF0 あり、DF0 なしの条件の水相を加えた。
- ・ 脱離操作後、遠心分離による固液分離の後に、水相中の元素濃度を ICP-AES で定量した。

以下、結果について述べる。

◇UO₂²⁺吸着実験結果

UO₂²⁺吸着に及ぼす Na₂CO₃ 濃度の依存性を調べる実験の様子から、吸着実験後に肉眼による溶液の色変化は見られなかった。吸着実験結果から、炭酸濃度が高いほど、溶液中に UO₂²⁺が多く残留し、酸化鉄に吸着されにくくなることが分かった。

◇UO₂²⁺脱離実験結果

元素吸着時は先に述べたように粒子同士の激しい衝突による微粒化などの影響を避けるため、ゆっくり振とうした（ストローク幅は約 10 cm、振とう速度 180 rpm）。吸着操作後は、濾紙で固液分離し、固体を一晩 60 °C のオーブンで乾燥させたのちに、バイアルに取り分けた。脱離させる際の溶液条件は、NaNO₃ 80 mM、DF0 10 mM（ないしは、なしの条件（0 mM））、pH 6、MES（2-Morpholinoethanesulfonic acid）を 1 M とした。令和 3 年度までの検討で酸化鉄と水を接触させただけでも pH 変化することを確認していたが、pH 緩衝材の MES を添加することで pH が安定した。

①、②、④、⑤は脱離時の DF0 の影響、⑦、⑧、⑩、⑪（いずれもバイアルに記載の番号：図 3.2-2 参照）は吸着過程での DF0 の効果を検証するための条件とした。いずれも振とう時間は 24 時間とした。

- ① Fe₂O₃ に吸着させた UO₂²⁺ の脱離時において、DF0 を含まない水相を用いる場合
- ② FeOOH に吸着させた UO₂²⁺ の脱離時において、DF0 を含まない水相を用いる場合
- ④ Fe₂O₃ に吸着させた UO₂²⁺ の脱離時において、DF0 を含む水相を用いる場合
- ⑤ FeOOH に吸着させた UO₂²⁺ の脱離時において、DF0 を含む水相を用いる場合
- ⑦ Fe₂O₃ への UO₂²⁺ 吸着過程で DF0 を含まない水相を用いる場合
- ⑧ FeOOH への UO₂²⁺ 吸着過程で DF0 を含まない水相を用いる場合
- ⑩ Fe₂O₃ への UO₂²⁺ 吸着過程で DF0 を含む水相を用いる場合
- ⑪ FeOOH への UO₂²⁺ 吸着過程で DF0 を含む水相を用いる場合

いずれも DF0 を添加したものについては、若干溶液に色が付いた。これは、Fe 表面が溶解して生じた Fe³⁺ の呈色である可能性が示唆される。また、酸化鉄試料は肉眼では処理前後の変化が確認できず、吸着脱離過程で析出物は見られなかった。なお、吸着前後の水相中の U 濃度定量により、ほぼ全量の U が定量的に酸化鉄に吸着する結果を得ている。

DF0 により吸着した UO₂²⁺ の脱離試験結果から、FeOOH と Fe₂O₃ も、3 時間という短時間での脱離実験ではあるが、DF0 が存在するといずれの試料でも徐々に U が水相側に浸出して来ることが確かめられた。比較参照のために実施した DF0 が含まれない水相を用いた脱離試験では、いずれの酸化物においても UO₂²⁺ の溶出は DF0 ありの時に比べて少なかった。脱離のメカニズムとしては、DF0 と UO₂²⁺ との錯形成や、酸化鉄を構成する Fe との錯形成、単に酸化鉄表面に物理吸着していたものが水相に移行した可能性等が考えられる。したがって、炉内酸化物に元素が吸着している場合、炉内での DF0 を生成する微生物が存在すれば、元素吸着に影響を及ぼす可能性があると言える。次に、より長時間浸出を行った際の酸化鉄への UO₂²⁺ 吸着に及ぼす DF0 の影響と、吸着時の DF0 の効果を調査した。UO₂²⁺ の酸化鉄からの脱離に及ぼす DF0 の影響を調べた結果、Fe₂O₃、FeOOH いずれについても、水だけでも少量の溶出が見られるが、これは表面に物理的に吸着していたものである可能性がある。いずれの酸化物でも、DF0 の添加により、優位に脱離が加速されることが確かめられた。実際は酸化鉄に吸着した UO₂²⁺ は長期間をかけて形態変化し、これに伴い脱離挙動も変化する可能性があるため、今後、より長期間での吸着、脱離の検討が必要である。さらに、UO₂²⁺ の酸化鉄への吸着過程での DF0 の影響は、吸着時に DF0 が存在すると、DF0 が UO₂²⁺ と錯形成する平衡関係により、Fe 酸化物への UO₂²⁺ 吸着が抑制されることが明らかとなった。このことから、炉内の DF0 を生成する微生物の状況を理解

し、適切に化学的影響と、生物学的影響を知ることが長期的な酸化鉄への元素吸着、ひいては炉内状況の推察には重要であることが確かめられた。なお、ブランク試験として UO_2^{2+} のみで、同じく pH を 6 付近まで上昇させても固体析出物が見られなかったため、 UO_2^{2+} については加水分解種の沈殿はないものと想定される。

◇3 価と 4 価元素の脱離実験結果

次に 3 価の希土類元素 (La, Nd, Eu) と 4 価の Zr についても同様の UO_2^{2+} 脱離実験を行った、なお、希土類が吸着した試料は、本研究における令和 2 年度時に作製したものを使用しており、令和 4 年度の U 吸着とは異なり、より高い pH 8 で吸着させて作製したものである。また、U 吸着時は 180 ppm、希土類元素吸着は令和 2 年度に 1 mM で実施したものである [2]。脱離実験の結果、DF0 の有無に関わらず、微量の Fe の溶出が確認された。また、若干だが DF0 の存在によっていずれの試料でも Fe の溶出が増加した。これは DF0 が Fe との錯形成により表面の溶解が促進されていることを示唆する。一方、希土類元素でも DF0 を添加しなくても脱離が見られたが、同様に DF0 添加により吸着元素の脱離が促進されることが確かめられた。希土類元素は概ね pH 5 程度で加水分解することが知られている。したがって、希土類吸着実験時は炉内環境を想定して pH 8 近傍で行っているが、この時には酸化鉄には化学的吸着、加水分解種の沈殿、物理的吸着などが同時に起こっている可能性が考えられる。令和 2 年度時の酸化鉄への希土類元素吸着では、若干の酸化鉄とは異なる形状の微結晶が SEM 観察により見られていることから、今回の脱離試験結果は、加水分解種として表面吸着していた希土類元素の溶解、溶離も考えられる。実際の原子炉内環境では、 $FeOOH$ が徐々に Fe_2O_3 に変化する過程で希土類元素が酸化鉄に取り込まれる平衡関係も存在する可能性がある。炉内環境の模擬は難しいが、いずれにしても、今回の実験のような短い時間スケールでの実験ではなく、長期間をかけての平衡関係の調査が必要である。実際の原子炉内においても DF0 の存在により元素の溶出が促進される可能性がある。炉内での燃料デブリ、また、表面に堆積していると考えられる酸化鉄の取り出しと分析が望まれる。Zr についても同様に脱離が見られ、DF0 を添加した系の方が、若干脱離が促進されていることが確認された。

◇酸化鉄ならびに吸着元素の構造と電子状態解析結果

前項で行った吸着、脱離実験時の試料について、XRD、SEM、XAFS 測定を行った。吸着後の試料の粉末エックス線構造解析 (Powder X-ray Diffraction: 以下、「PXRD」と略記。) は RIGAKU 製 MiniFlex2、SEM-EDX による観察は主に JEOL 製 JSM-7800F を、加速電圧 20~30 kV、所定の倍率で行った。XAFS 測定は大型放射光施設 SPring-8 の BL22XU で L_3 吸収端を用いた蛍光法で実施した (2022B-E09 (2022B3738、JPMXP1222AE0007))。

元素の吸着前の Fe_2O_3 、 $FeOOH$ の SEM 画像から、 Fe_2O_3 は微細な結晶粒が見られたが、 $FeOOH$ は粗大な粒子と平板上の粒子が観察された。これらの酸化鉄に 180 ppm の U 溶液を接触させて吸着させた試料の SEM 画像から、 Fe_2O_3 については、米粒状の酸化鉄に加えて、針状結晶も多く見られた。両者の違いを SEM-EDS での元素分析で特定することを試みた。微結晶であり、十分な確度を持った同定はできなかったが、酸化鉄とは異なる結晶構造であるため、何らかの塩、ないしは有機金属錯体である可能性がある。 $FeOOH$ については、平板上の結晶は同様に見られたが、細かく分散した。これは、SEM 試料をカーボンテープに載せる際の擦り付け具合や、観察している視野にたまたま微粒子が見られる部分を拾った可能性も考えられるが、水相との接触によって粒子が離れ、一次粒子化

した可能性が考えられる。次に、酸化鉄から UO_2^{2+} を脱離処理後の SEM 画像から、脱離時に DF0 を添加していない水相と、DF0 を添加している水相で接触させた後の Fe_2O_3 と $FeOOH$ はいずれも一次粒子化しているが、今回の実験程度の短時間では DF0 を作用させても肉眼では DF0 添加による違いは見られなかった。次に UO_2^{2+} を吸着させた Fe_2O_3 、 UO_2^{2+} を脱離させた後の XRD パターン及び UO_2^{2+} を吸着させた $FeOOH$ と、 UO_2^{2+} を脱離させた後の XRD パターンから、いずれも XRD データはほとんど変化せず、DF0 が結晶構造に及ぼす影響は今回の濃度域や実験条件では検出できない程度であった。詳細な違いを観察する場合には、表面分析の手法が必要である。なお、 Fe_2O_3 の DF0 なしでの脱離実験後の XRD パターンの 60° より広角側のギャップは、測定途中で試料がホルダーから動いたことによる影響であり、 60° より高角側は参考データとする。

次に、放射光 XAFS により吸着した U の電子状態の解析を行った。XAFS スペクトルは SPring-8 の 22BL22XU において、U の L_3 吸収端を用いた蛍光法にて取得した。U 試料は、東北大学金属材料研究所 α 放射体実験室で調整したものを SPring-8 に仕出し、測定後東北大学に返送した。 UO_2^{2+} 、 U^{4+} 標準溶液と、実験に用いた UO_2^{2+} 吸着溶液の XAFS スペクトルから、6 価 U の吸収端エネルギーが 4 価 U よりも高い結果が得られ、吸収端位置はその元素の価数を反映することが知られているが、価数が高いほど吸収端エネルギーは高くなり、整合性のある結果である。これに対して吸着液は 180 ppm と希薄であり、測定データの S/N 比は標準試料より悪化している。規格化の後に比較すると、その吸収端エネルギーから UO_2^{2+} の 6 価の状態であることが確かめられた。次に、 UO_2^{2+} を吸着させた Fe_2O_3 、 $FeOOH$ に対し、DF0 なし、DF0 ありの条件で脱離処理後の U-XAFS スペクトルから、いずれも 6 価の状態であることが明らかとなった。これらの比較から、DF0 の有無により U の電子状態は 6 価でほとんど変化しないことが明らかとなった。蛍光法では入射エネルギーや試料の状態にもよるが、100 μm 程度までの深さの U の情報の平均値が反映されているため、脱離に関与している再表面の U の状態だけを選択的に取得できているわけではない。したがって、脱離に関与する最表面の U の状態は、DF0 の有無によって変化している可能性は残されている。これを調査するためには、L 吸収端を用いた蛍光法ではなく M 吸収端など軟 X 線領域の光を用いた全電子収量法による XAFS や XPS などが効果的と考えられる。また、酸化鉄に吸着した元素の化学状態は、酸化鉄の経時変化に伴い変化していく可能性も考えられる。さらに DF0 等の影響を受けて複雑な経時変化を示すと考えられ、今後は実試料の分析結果に合わせて吸着データの高精度化や、表面分析による吸着と構造、電子相関との相関といった情報の取得により本研究における長期挙動の推算モデルが高度化可能であると考えられる。

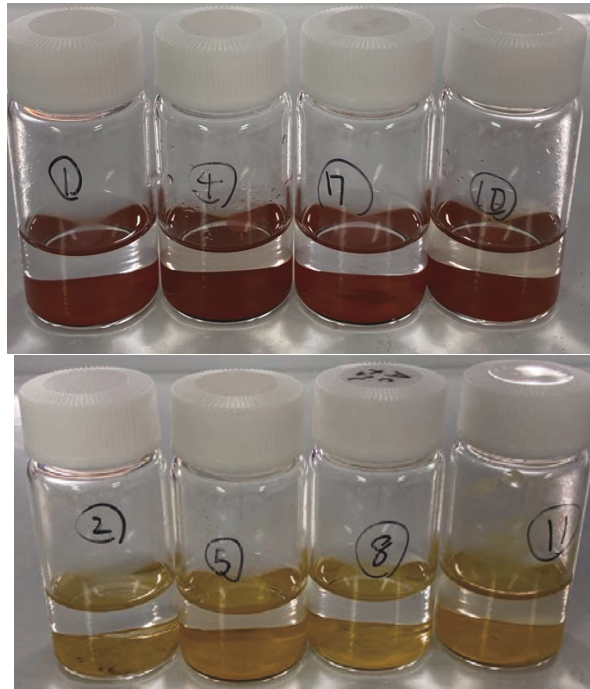


図 3.2-2 UO_2^{2+} を吸着させた試料からの UO_2^{2+} 脱離試験の様子

※ 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。また、劣化のモデル化に向けて、錯形成と微生物の複合効果の明確化を図った。模擬デブリを対象として、Fe と錯形成能を有するシデロフォアである DFO と Fe、U の錯形成能を実験あるいは文献調査により評価した。その結果、 Fe^{3+} と Zr^{4+} はそれぞれ DFO と互いに競争的に錯形成することが明らかとなった。そこで、6 価 U (UO_2^{2+} , ウラニルイオン) と DFO の錯形成反応について、UV-Vis 吸収滴定実験により検討を行った。UV-Vis スペクトルから、 UO_2^{2+} と DFO が錯体を形成していることが明らかとなり、1:1 錯体を仮定した $\text{UO}_2(\text{DFO})$ 錯体の安定度定数 $\log \beta_{11} = 28.60 \pm 0.01$ 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、模擬燃料デブリペレットを組み込んだマイクロデバイスを作製するとともに、バルクの静的溶解試験及びマイクロ流路制御による動的溶解試験を実施し、ペレット変性及び U 溶出に対する反応溶液（純水、硝酸、過酸化水素、DFO 水溶液）依存性を評価した。その結果、過酸化水素や DFO は反応初期段階で U 溶出を促進する効果があり、純水や硝酸系に比べて約 10 倍高速であることが明らかとなった。また、この溶解速度は時間経過とともに減少し、約 10 日後にはバルクと同レベルの溶解速度に収束することも見出した。

(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 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、または 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 XRD、SEM、放射光 XAFS によって分析した。Fe 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 ならびに 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（令和元年度～令和4年度）

3.3.1 モデル微生物による劣化機構の解明

【令和3年度までの実施内容及び成果（概要）】

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、酸化性雰囲気が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（HAY培地）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（Nutrient Broth：ペプトン、牛肉抽出液、NaClを含む培地）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には、Fe金属相とZr酸化物相及びCe酸化物相との境界の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などの濃度は最小検出限界未満であった。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Fe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、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て沈殿することを明らかにした。

令和3年度には、 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。照射した燃料デブリ模擬体ペレット試料では、 $(Zr, Ce)O_2$ 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。Zr O_2 を含有する燃料デブリ模擬試料の溶解試験の結果、SEM-EDX分析から $(Zr, Ce)O_2$ 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。

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したところ、微生物の添加によりFeの腐食溶解の促進が見られた。Zr O_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。

【令和4年度実施内容及び成果】

錯形成と微生物の複合効果の明確化を図るため、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STJ192（*Bacillus species*）である。実験に用いた模擬デブリ粉末試料は、Fe（60 wt%）、Ce O_2 （20 wt%）及びZr O_2 （20 wt%）の割合で混合したものである。それぞれの粉末は2 mm以下であり、粉末試料とSBを1/10 LB（Lysogeny Broth：ペプトン、酵母抽出液、NaClを含む培地）培地溶液 50 mLを充填した100 mLのアーレンマイヤーフラスコに添加した。

培地溶液には、濃度の異なるクエン酸-Na (0、1、10、100 mmol/L) を加えた。微生物及び粉末試料を添加直後 (0 日) 及び 8 及び 21 日後に培地溶液の写真を撮り、溶液を 5 mL 採取した。採取した培地溶液の pH を測定するとともに、微生物の成長を調べるため、波長 600 nm の吸光度 (OD_{600}) を測定した。さらに、溶解試験として培地溶液中の Fe、Ce 及び Zr 濃度を ICP-OES により測定した。

21 日後に沈殿物を回収し、イオン交換水で洗浄した後、カーボンテープに添加して乾燥した。乾燥した試料を SEM 分析のため、カーボンで蒸着した。

模擬デブリ粉末試料及び 0、1、10 及び 100 mM クエン酸を加えた 1/10 LB 培地溶液に SB を添加後の OD_{600} の経時変化の結果から、 OD_{600} はクエン酸を添加しない場合には SB を添加後、最初の 8 日間で 0.41 程度まで増加し、21 日後には約 0.32 となった。この結果から、クエン酸を添加しない場合には SB の菌体数が増加し、その後緩やかに減少する。クエン酸を 1 mM 添加した場合には、最初の 8 日後に 0.12 程度となり、21 日後には約 0.20 に達した。クエン酸 1 mM を加えた場合には、菌体数が徐々に増加した。クエン酸を 10 mM 添加した場合には、最初の 8 日間で 0.20 程度となり、21 日後でも約 0.20 であった。クエン酸を 10 mM 添加した場合には、菌体数の変化はクエン酸を無添加の場合と同じ程度に増幅、減少すると考えられる。さらに、クエン酸を 100 mM 添加した場合には、 OD_{600} はほとんど変化しなかった。この結果、クエン酸 100 mM を添加した場合には、SB の活性の影響ほとんどないと考えられる。

培地溶液中の Fe 濃度の経時変化については、SB を添加しない場合の結果から、SB を添加しない系では、クエン酸無添加の場合には添加後から 8 日までに Fe 濃度は約 10 ppm まで上昇する。21 日後においても Fe 濃度は 10 ppm 程度である。このことは、Fe の溶解はある一定の濃度で飽和あるいは定常な状態になると考えられる。クエン酸を 1 mM 添加した場合には、Fe 濃度は 8 日後においては無添加と同じく約 10 ppm まで増加し、その後も接触期間の増加に伴い 21 日目では、約 20 ppm まで増加した。クエン酸を 10 mM 添加した場合には、Fe 濃度は 8 日まではクエン酸を無添加の場合と同じ程度 (約 10 ppm) に増加した。その後は、Fe 濃度の増加が観察され、21 日後には約 40 ppm まで増加した。なお、クエン酸を 100 mM 添加した場合には 8 日後に約 460 ppm まで上昇した。

SB を添加した場合には、クエン酸を添加しない系では、8 日までに Fe 濃度は約 15 ppm まで上昇する。21 日後には Fe 濃度は 8 ppm 程度であった。このことは、クエン酸を無添加の場合には、微生物を添加しない場合と同じように、Fe の溶解はある一定の濃度で飽和あるいは定常な状態になると考えられる。クエン酸を 1 mM 添加した場合には、8 日までに Fe 濃度は約 15 ppm まで上昇した。21 日後における Fe 濃度は 7 ppm 程度であった。微生物を無添加の場合には接触期間内では Fe 濃度が増加したが、微生物を添加した場合には、Fe の溶解はある一定の濃度で飽和あるいは定常な状態になったことが分かる。クエン酸を 10 mM 添加した場合は、8 日までに Fe 濃度は約 30 ppm まで上昇し、21 日後には約 220 ppm と大幅に増加した。微生物を無添加の場合には、接触期間内では Fe 濃度が 40 ppm まで増加したが、微生物を添加した場合には、無添加に比べて 5 倍以上の Fe 濃度となった。

21 日後の Fe 濃度をクエン酸濃度で整理した結果から、クエン酸濃度が 0 及び 1 mM では、SB の添加に関わらず Fe 濃度は低い。10 mM では SB を添加しない場合にはクエン酸濃度 0 及び 1 mM と比較してそれほど大きな増加はない。一方、SB を添加した場合には、培養液中の Fe 濃度は SB 無添加に比べて 5 倍以上高くなった。クエン酸を 100 mM 添加した場合には Fe 濃度は最も高くなり、SB の添加の有無による違いはほとんどなかった。

クエン酸を 10 mM 添加した場合の Fe の培地溶液中の濃度変化から、SB を添加した系と無添加の系では、8 日までに Fe 濃度はほぼ同じであった。この傾向は SB を添加しクエン酸を無添加の場合と同じである。一方、21 日後における Fe 濃度は、クエン酸と SB を添加した系では約 220 ppm と大幅に増加し、クエン酸だけ、あるいは微生物だけを加えた系に比べて 5 倍以上の濃度となった。この結果は、クエン酸と SB を加えた場合には相乗効果が現れたと考えられる。

クエン酸及び SB を添加していない場合の 21 日後の固相の SEM 像から、沈殿物粒子表面には二次鉱物用の沈殿が観察されない。SB 及びクエン酸を添加しない場合の 21 日後の固相中の Fe、O、Zr 及び Ce の分布から、Ce、Zr が両方とも高く、O も高く Fe が低い領域 (A で示す領域) 及び Fe が高く O は低く、Ce、Zr も低い領域 (B で示す領域) が存在する。Fe が高く検出される部分では、O 濃度が Ce、Zr 酸化物領域における濃度よりも低いことから、この領域の Fe は金属鉄のまま存在する可能性が高い。別の領域の Fe、O、Zr 及び Ce の分布から、Fe 濃度が高く、Ce、Zr は少なく、O は高い領域が検出された (A で示す領域)。この領域では、Fe の一部が酸化物に変化していると考えられる。

クエン酸を 1 mM 及び 10 mM 添加した場合の固相の SEM 像から、固相表面に顕著な変化は認められなかった。クエン酸を 10 mM 添加した場合の 21 日後の固相中の Fe、O、Zr 及び Ce の分布から、Fe の濃度が他の Fe 含有粒子領域よりも低く、Ce、Zr 濃度は低く、O 濃度が高い領域が認められた (A で示す領域)。この領域では、Fe の一部が酸化物に変化している可能性が高い。この結果から、Fe を含むほとんどの領域では酸化されずに Fe 金属粒子で存在するものの、一部の領域では Fe 酸化物として存在する。

クエン酸を 100 mM 添加した場合の固相の SEM 像から、固相表面に顕著な変化は認められなかったものの、細粒子が認められた (A で示す領域)。クエン酸を 100 mM 添加した場合の 21 日後の固相中の Fe、O、Zr 及び Ce の分布から、Fe の濃度が高く、Ce、Zr 濃度は低く、O 濃度は低い領域が認められた (A で示す領域)。Ce、Zr 濃度が高く O 濃度も高く、Fe 濃度が低い領域が認められた (B で示す領域)。さらに、細粒子には Ce、Zr が含まれている (C で示す領域)。Fe 濃度が高く検出される部分では、O 濃度が Ce、Zr 酸化物領域における O 濃度よりも低いことから、Fe は金属鉄のまま存在する可能性が高い。さらに、Ce、Zr 酸化物相も健全であるものの、一部が細粒化していることが分かる。

SB を添加した系では、クエン酸を無添加の場合の 21 日後の固相の SEM 像及び拡大した SEM 像から、SB を添加しない場合の SEM 像とは異なり、表面に沈殿物が形成していた。さらに、表面には微生物細胞が認められた。21 日後の固相中の Fe、O、Zr 及び Ce の分布から、固相全体に Fe の濃度が高く、Ce と Zr 濃度が高い領域も認められた。Fe 濃度が高い領域では、O 濃度も高い (→で示す)。この結果から、Fe は酸化されて酸化物として沈殿していることが分かる。

SB を添加して、クエン酸を 1 mM 添加した場合の 21 日後の固相の SEM 像から、クエン酸を添加しない場合の SEM 像と同じように、表面に沈殿物が認められた。さらに、表面には微生物細胞様の固相が認められた。21 日後の固相中の Fe、O、Zr 及び Ce の分布から、固相全体に Fe の濃度が高く、Ce と Zr 濃度が高い領域も認められた。Fe 濃度が高い領域では、O 濃度も高い (→で示す)。この結果から、Fe はクエン酸を添加しない場合と同じように酸化されて酸化物として沈殿していることが分かる。

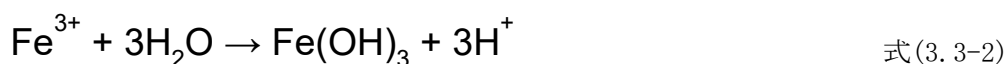
SB を添加して、クエン酸を 10 mM 添加した場合の 21 日後の固相の SEM 像から、クエン酸を添加しない場合及びクエン酸を 1 mM 添加した場合とは異なり、表面に明確な沈殿物が認められない領域が存在する。さらに、細粒化した粒子が認められた。細粒化した粒子の領域の一部を拡大した SEM 像と BEI 像から、細粒化した粒子の輝度は細粒化していない粒子よりも低いことが分かる。さらに、細粒化した部分には輝度が最も低い領域（矢印で示す領域）が認められた。これらの粒子には、(Ce、Zr) 酸化物、Fe 酸化物及び SB が含まれるため、最も輝度が低い領域には微生物、すなわち SB が存在する。21 日後の固相中の Fe、O、Zr 及び Ce の分布から、健全な粒子は Ce、Zr 及び O が検出された。一方、細粒化した粒子は Fe と O が検出された。これらの結果から、(Zr、Ce) 酸化物は健全であり、Fe 金属相が Fe 酸化物として細粒化した。前述したように、細粒子中には微生物が認められたことから、Fe 酸化物領域に SB が生育していると考えられる。

クエン酸を 100 mM 添加し、SB を添加した場合の 21 日後の固相の SEM 像から、径が大きな粒子及び細粒子が存在することが分かった。21 日後の固相中の Fe、O、Zr 及び Ce の分布から、健全な粒子は Ce、Zr 及び O が検出された。一方、細粒化した粒子でも Zr、Ce 及び O が検出された。これらの結果から、(Zr、Ce) 酸化物には健全な粒子と、細粒化した領域が存在することが分かった。SB を添加せずにクエン酸を 100 mM 加えた場合でも細粒子が検出された。したがって、細粒化はクエン酸の添加によるものと考えられる。

培地溶液中の元素濃度の経時変化から、クエン酸あるいは SB を添加しない場合でも Fe が溶解した。この結果から、Fe 金属が酸化により Fe²⁺あるいは Fe³⁺イオンとして溶解すると考えられる。ここでは、Fe³⁺イオンとして溶解すると仮定すると、反応式は以下で表せる。



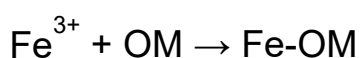
SEM 像から、酸化された Fe³⁺イオンは酸化物あるいは水酸化物として沈殿する。



クエン酸 (Cit) を添加した場合には Fe³⁺イオンはクエン酸と錯体を形成すると考えられる。



クエン酸を添加した場合には、Fe 酸化物の形成は、クエン酸無添加の場合に比べて少ないことが SEM、EDX 分析から明らかとなった。クエン酸と錯形成した Fe イオンは沈殿せずに溶解していると考えられる。SB を添加し、クエン酸を添加しない場合にも、培地溶液中の Fe 濃度が増加する。この結果は、微生物がクエン酸と同じように Fe²⁺イオンあるいは Fe³⁺イオンと錯形成する有機物 (OM) を排出する可能性を示している。



SB を添加し、クエン酸を添加しない場合では、SEM-EDX 分析により、Fe 酸化物が沈殿した。この結果は、微生物が排出する有機物はクエン酸ほど安定な Fe 錯体を形成しない可能性が高い。クエン酸及び SB を添加した系ではクエン酸だけ、あるいは微生物だけを加えた系に比べて 5 倍以上の濃度となったことから、溶解した Fe^{2+} イオンあるいは Fe^{3+} イオンが微生物の排出有機物と錯形成するのではなく、クエン酸と錯体を形成したために培地溶液中に安定に存在したものと考えられる。

3.3.2 1F 生息微生物による劣化機構の解明（連携先：原子力機構）

【令和 3 年度までの実施内容及び成果（概要）】

1F 生息微生物による劣化機構の解明のため、令和 2 年度までは、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った。その結果、土壌から頻りに検出される *Bacillus* 種の他に、鉄酸化細菌の *Gallionella*、活性汚泥中などでよく見られる亜硝酸酸化細菌の *Nitrospira*、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、Zr、Ce 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。

令和 3 年度は、 α 線を放射する U 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 U の溶解の増加が確認できた。さらに、Fe が存在することにより、溶解した Fe 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。

【令和 4 年度実施内容及び成果】

1F 生息微生物による劣化機構の解明のため、U を含む模擬デブリを対象として微生物育成条件下で DF0 あるいは代替物を添加した溶解試験を行った。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の変化を明らかにした。

U を含む模擬デブリとして、核燃料として用いられる UO_2 を選定し、 UO_2 の焼結ペレットを溶解試験に用いることとした。 U_3O_8 粉末を Ar-20 % H_2 雰囲気下で 3 時間加熱し、還元された UO_2 粉末を原料粉末として用いた。その後、遊星ボールミルを用いて UO_2 粉末を粉碎後、タンガロイ製ダイスを用いて $\phi 10$ mm、厚さ約 2 mm に圧縮成型し、高純度 Ar 雰囲気下で 6 時間焼結処理した。焼結後の UO_2 ペレットの直径は 8.808 mm、厚さ 2.004 mm、重さ 1.22433 g（密度 91.4 %）であった。

焼結したUO₂ペレットを光硬化樹脂で固定後、表面の鏡面研磨を行った後、精密切断機を用いて4分割に切断した。また、画像解析により分割切断後のそれぞれのUO₂表面の面積を解析した結果から表面積は0.107~0.207 cm²であった。

微生物の培養では、1Fの近傍に生育が確認された微生物種として、シデロフォア産生菌である*Bacillus sp.*を選定した。10倍希釈したTrypticase Soy Broth (3.0 g/L、TSB、Difco、USA)を湿熱滅菌(121℃、15 min)した液体培地中を調整し、これに-80℃で凍結乾燥された個体を添加して増殖させた。

溶解試験では、容量100 mLの三角フラスコを4本用意し、それぞれに10倍希釈したTSB液体培地50 mLを入れ、シリコン栓で蓋をした後、オートクレーブを用いて121℃で20分間加熱滅菌した。本試験は以下の4条件とし、微生物の有無やDF0-Bの添加の有無によるUO₂の溶解への影響を評価した。

Sample 1 : 液体培地中に4分割したUO₂ペレットを浸漬

Sample 2 : 液体培地中のDF0-B濃度を100 μMとなるように調整し、4分割したUO₂ペレットを浸漬

Sample 3 : 液体培地中に集積培養した*Bacillus sp.*を500 μL滴下し、4分割したUO₂ペレットを浸漬

Sample 4 : 液体培地中のDF0-B濃度を100 μMとなるように調整し、集積培養した*Bacillus sp.*を500 μL滴下後、4分割したUO₂ペレットを浸漬

以上のサンプルを恒温槽内に設置し、30℃で静置培養した。経時的(培養1、3、7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1%硝酸により100倍に希釈し、U濃度分析用試料とした。培養開始直後の様子及び培養を終了した7日経過後の様子から、時間の経過により培養液が懸濁していた。

元素濃度測定では、サンプルはICP-MS (Agilent Technologies, Inc.)を用いて解析用試料のU元素濃度を測定した。模擬燃料デブリの表面状態及び化学組成の分析では、培養7日目の培養液より模擬燃料デブリ試料を取り出し、表面の水分を拭き取り、解析用試料とした。試料表面の状態及び化学組成をSEM-EDS (JEOL, JSM-IT200)を用いて解析した。

サンプル中のU濃度測定から算出したU溶解量の経時変化から、条件間での違いは少なく、同一条件では1サンプルのみの結果であるため、誤差の範囲内であるとも考えられるが、微生物を添加していないSample 1、Sample 2は他の2条件に比べて溶液中のU濃度が高くなっていることが確認できる。

溶解試験後の各サンプル表面のSEM像より、微生物やDF0-Bを添加していないSample 1では、溶解試験前後において変化は少ないと考えられるが、その他の条件においては、試料作製時に形成されたと考えられる気孔よりも大きな凹みが数多く観察された。特にSample 3においては非常に多くの凹みが観察され、これは*Bacillus sp.*から産出されたシデロフォアによるものか、または別の機構により形成されたものと考えられる。微生物を添加したSample 3、Sample 4は表面の凹みの増大から明らかにSample 1よりも溶解が進んだものと考えられるが、サンプル中のU濃度測定から算出したU溶解量の経時変化から、溶液中のU濃度はSample 1よりも低いため、溶解したUが微生物に吸着して沈殿し、見かけ上の溶解量が少なくなったものと思われる。溶解したUの微生物への吸着については、培養液が懸濁度から、微生物を添加していないSample 1においても外

部から微生物が混入したものと考えられる若干の濁りが確認できるが、これにより 7 日経過後の U 濃度が減少したものと考えられることから示唆される。

また、各サンプル表面の元素組成を EDS により確認したが、 UO_2 からの明確な変化は確認されなかった。例えば、Sample 4 表面の元素マッピング像から元素濃度に明確な変化は確認できない。

※ 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。劣化のモデル化に向けて、錯形成と微生物の複合効果の明確化を図った。そのため、模擬デブリを対象として微生物育成条件下で DF0 の代替物としてクエン酸を添加した溶解試験を行った。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明らかにした。その結果、溶解した Fe イオンの一部がクエン酸と錯形成して沈殿せずに溶解していた。特に、クエン酸を 10 mM 添加した場合の Fe の培地溶液中の濃度変化から、Fe 濃度のクエン酸と SB を加えた場合には相乗効果が現れたと考えられる。

SB を添加し、クエン酸を添加しない場合にも、培地溶液中の Fe 濃度が増加する。この結果は、微生物がクエン酸と同じように Fe^{2+} イオンあるいは Fe^{3+} イオンと錯形成する有機物 (OM) を排出する可能性を示している。

(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 U 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 U の溶解の増加が確認できた。さらに、Fe が存在することにより、溶解した Fe 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（令和元年度～令和4年度）

【令和3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 SEM、LA-ICP-MS（令和元年度）、SIMS（令和2年度）及び WDX を備えた EPMA（令和3年度）分析手法により、試料の分析を行った。

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なった。さらに、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。

【令和4年度実施内容及び成果】

3.1 節、3.2 節及び 3.3 節の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、表面状態及びその含有元素の組成を電子顕微鏡により分析した。さらに、微生物培養条件下で放射線照射した鉄片試料（模擬燃料デブリ試料）の Fe の価数の変化を、放射光による硬 X 線を用いた XPS（HAXPES）により明らかにした。

HAXPES 測定では、大型放射光施設 SPring-8 の原子力機構専用ビームライン BL22XU を用いて測定を行った。BL22XU は硬 X 線アンジュレータビームラインであり、HAXPES では、この高エネルギー X 線によって材料を励起させ、通常の XPS よりも数倍から 10 倍程度の深さ（50 nm 程度まで）の化学結合の状態評価を行った。

●微生物培養条件下で γ 線照射した鉄片試料

3.1 節にて実施した微生物培養の有無、 γ 線照射なし、2.5 Gy/h で γ 線照射、5.0 Gy/h で γ 線照射した以下の鉄片試料を準備し、HAXPES 測定に用いた。試験片の外観を図 3.4-1 に示し、HAXPES 測定の実施位置をそれぞれの試験片上に赤丸で示した。

- No. 1 微生物あり、5 Gy/h で γ 線照射
- No. 3 微生物あり、2.5 Gy/h で γ 線照射
- No. 9 微生物あり、 γ 線非照射
- No. 13 微生物なし、5 Gy/h で γ 線照射
- No. 17 微生物なし、2.5 Gy/h で γ 線照射
- No. 21 微生物なし、 γ 線非照射

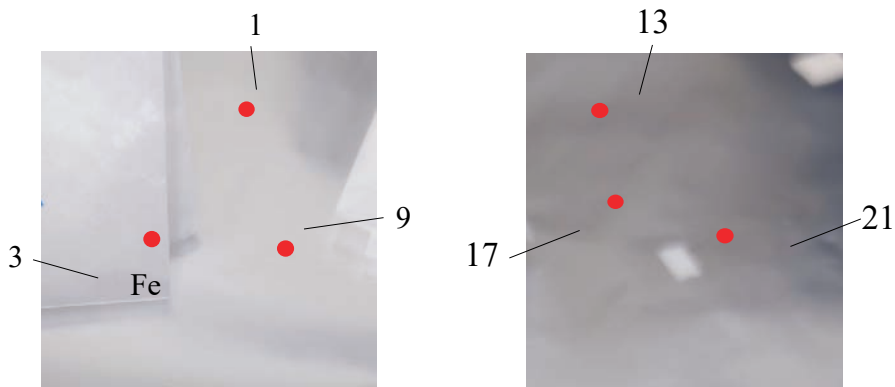


図 3.4-1 γ 線照射後（非照射含む）の試験片の外観及びHAXPES測定位置

HAXPESによるFe $2P$ 結合エネルギー領域の測定結果及び同測定結果において、Fe $2p^{3/2}$ 領域のみを拡大したスペクトルから、すべての条件において元々のFe由来のFeの0価及び酸化後のFeの3価が確認された。また、微生物を培養し、かつ γ 線を照射したNo.1及びNo.3のサンプルにおいてはFeの2価が僅かに生成していることが確認された。 γ 線を照射していないサンプル、または微生物を培養していないサンプルにおいてはFeの2価はほとんど確認されないことから、微生物と γ 線照射の何らかの相互作用が発生し、Feが2価として固定されたと考えられる。

※ まとめ

微生物培養条件下で放射線照射した鉄片試料等のFeの価数をHAXPESにより測定した。その結果、微生物培養の有無、 γ 線照射の有無に関わらず、すべての条件において元々のFe由来のFeの0価と酸化したFeの3価が確認された。また、微生物を培養し、かつ γ 線を照射したサンプルにおいてはFeの2価が僅かに確認されたことから、微生物と γ 線照射の何らかの相互作用が発生し、Feが2価として固定されたと考えられる。

3.5 劣化モデルの概念設計（令和4年度）（再委託先：VIC）

【令和4年度実施内容及び成果】

劣化モデルの概念設計のため、3.1節、3.2節、3.3節及び3.4節の成果に基づき、模擬デブリの劣化を時間の関数として表すモデルを作成した。微生物が存在する場合における Fe^0 の溶解モデルの概念図を図3.5-1に示す。 Fe^0 が速度 $k_{1,2}$ で酸化し、 Fe^{2+} イオンを経て Fe^{3+} イオンとして溶液中に溶解する。 Fe^{3+} イオンは速度 $k_{3,4}$ でFe水酸化物を形成する一方、微生物が排出する有機物（OM）と錯形成する。これらの反応を表す連立微分方程式は、以下のようになる。

$$\frac{d}{dt}M_1 = -k_{1,2}M_1 \quad \text{式(3.5-1)}$$

$$\frac{d}{dt}M_2 = k_{1,2}M_1 - k_{2,3}M_2 \quad \text{式(3.5-2)}$$

$$\frac{d}{dt}M_3 = k_{2,3}M_2 - (k_{3,4} + k_{3,5})M_3 + k_{5,3}M_5 \quad \text{式(3.5-3)}$$

$$\frac{d}{dt}M_4 = k_{3,4}M_3 \quad \text{式(3.5-4)}$$

$$\frac{d}{dt}M_5 = k_{3,5}M_3 - k_{5,3}M_5 \quad \text{式(3.5-5)}$$

ここで、

- M_1 : Fe(0)のモル数 [mol]
- M_2 : Fe(II)のモル数 [mol]
- M_3 : Fe(III)のモル数 [mol]
- M_4 : Fe(OH)₃のモル数 [mol]
- M_5 : Fe 錯体のモル数 [mol]
- $k_{1,2}$: Fe(0)→Fe(II)の反応速度係数 [s⁻¹]
- $k_{2,3}$: Fe(II)→Fe(III)の反応速度係数 [s⁻¹]
- $k_{3,4}$: Fe(III)→Fe(OH)₃の反応速度係数 [s⁻¹]
- $k_{3,5}$: Fe(III)→Fe 錯体の反応速度係数 [s⁻¹]
- $k_{5,3}$: Fe 錯体→Fe(III)の反応速度係数 [s⁻¹]

である。

さらに、Fe(OH)₃及びFe 錯体の生成量に上限があると仮定し、 M_4 及び M_5 へ向かう反応の反応速度係数が M_4 及び M_5 に近づくほど、移行速度が遅くなるとした。また、 $k_{3,5}$ と $k_{5,3}$ の比が一定($K_{3,5}$)であるとして、時間変化する $k_{3,5}$ から $k_{5,3}$ を求めることとした。

$$k_{3,4} = k_{3,4}^{ini} \left(1 - \frac{M_4}{M_{4,max}}\right) \quad \text{式(3.5-6)}$$

$$k_{3,5} = k_{3,5}^{ini} \left(1 - \frac{M_5}{M_{5,max}}\right) \quad \text{式(3.5-7)}$$

$$k_{5,3} = \frac{k_{3,5}}{K_{3,5}} \quad \text{式(3.5-8)}$$

ここで、

$k_{3,4}^{ini}$: Fe(III)→Fe(OH)₃の反応速度係数の初期値 ($M_4 = 0$) の時の値 [s⁻¹]

$k_{3,5}^{ini}$: Fe(III)→Fe 錯体の反応速度係数の初期値 ($M_5 = 0$) の時の値 [s⁻¹]

$M_{4,max}$: Fe(OH)₃のモル数の上限 [mol]

$M_{5,max}$: Fe 錯体のモル数の上限 [mol]

$K_{3,5}$: $k_{5,3}$ の $k_{3,5}$ に対する比 [-]

である。

連立微分方程式の数値解を得た。時間に関する解法では、ルンゲ=クッタ=フェールベルグ法により時間刻み幅の自動制御を行った。

●モデルバリデーション

連立微分方程式の数値解により得た解の正しさを検討するため、解析解との比較を行った。解析解を求めるため、Fe³⁺イオン-OM 錯形成が平衡に達していると仮定した。

パラメータ ($k_{1,2}$ 及び $k_{2,3}$) は以下のように定義する。

$$k'_3 \equiv \frac{k_{3,4}}{1 + K_1} \quad \text{式(3.5-9)}$$

$$k'_2 \equiv \frac{k_{2,3}}{1 + K_1} \quad \text{式(3.5-10)}$$

ここで、 K_1 は Fe³⁺イオン-OM 錯形成の平衡定数とする。FeO の初期値を $M_{1,ini}$ とすると、微分方程式の解は以下の通りとなる。

$$M_1 = M_{1,ini}e^{-k_1t} \quad \text{式(3.5-11)}$$

$$M_2 = k_1M_{1,ini} \left(\frac{1}{k_2 - k_1} e^{-k_1t} + \frac{1}{k_1 - k_2} e^{-k_2t} \right) \quad \text{式(3.5-12)}$$

$$M_3 = k_1k'_2M_{1,ini} \left\{ \frac{1}{(k_2 - k_1)(k'_3 - k_1)} e^{-k_1t} + \frac{1}{(k_1 - k_2)(k'_3 - k_2)} e^{-k_2t} + \frac{1}{(k_1 - k'_3)(k_2 - k'_3)} e^{-k'_3t} \right\} \quad \text{式(3.5-13)}$$

$$M_4 = k_1k'_2k_3M_{1,ini} \left\{ \frac{1}{k_1k_2k'_3} - \frac{1}{k_1(k_2 - k_1)(k'_3 - k_1)} e^{-k_1t} - \frac{1}{k_2(k_1 - k_2)(k'_3 - k_2)} e^{-k_2t} - \frac{1}{k'_3(k_1 - k'_3)(k_2 - k'_3)} e^{-k'_3t} \right\} \quad \text{式(3.5-14)}$$

なお、式中では $k_{1,2}$ 、 $k_{2,3}$ 、 $k_{3,4}$ を k_1 、 k_2 、 k_3 と表記した。

バリデーション計算において、解析解による計算に用いたパラメータ及び数値解による計算に用いたパラメータを示す。図 3.5-2 に解析解と数値解による結果をそれぞれ示す。数値解で求めた各相の濃度の経時変化は解析解で得たそれらとよく一致する。このことから、数値解モデルによる計算の妥当性が証明された。

Fe⁰ の溶解を予測するためのパラメータを求める実験を行った。実験では、滅菌した金属 Fe 粉末試料（平均粒径 40 μm）0.050 g と SB を、1/10 LB 培地溶液 50 mL を充填した 100 mL のアーレンマイヤーフラスコに添加した。培地溶液には、濃度の異なるクエン酸-Na（0、1、10、100 mmol/L）を加えた。微生物（SB）及び粉末試料を添加直後（0 日）及び 8 及び 21 日後に培地溶液の写真を撮り、溶液を 5 mL 採取した。採取した培地溶液の pH を測定するとともに、SB の成長を調べるため、CFU（Colony Forming Unit）法によりコロニー数をカウントした。すなわち、24、72、120 及び 288 時間後に培地溶液を採取し、1000 倍あるいは 10 万倍に希釈したのち寒天培地に添加して、成長したコロニーをカウントした。さらに、培地溶液中の Fe、Ce 及び Zr 濃度を ICP-OES により測定した。

沈殿した Fe 酸化物中の Fe 濃度を求めるため、24、72、130 及び 288 時間後に培地溶液と固相を回収した。回収後、遠心分離を行い、固相を分離回収した。固相中の Fe 濃度の測定のため、固相を純水で洗浄後、1 mol/L のアスコルビン酸ナトリウム水溶液 50 mL を添加して 4 時間接触させ、溶解した Fe 濃度を測定した。

CFU 法により微生物の成長を調べた結果から、24 時間後には菌体数がおおよそ 2×10^7 個/ml まで増加し、120 時間後には 6×10^7 個/ml となった。その後は、菌体数が減少して 288 時間後には 4×10^3 個/ml となった。この結果は、微生物は金属 Fe 粉末を添加した培地溶液中で成長し、その後は死滅していく。一方、微生物が死滅しても有機物は培地溶液中に残ると考えられるため、本研究では、微生物細胞数の変化については考慮に入れずにパラメータを算出した。

培地溶液中の Fe 重量及びアスコルビン酸ナトリウム溶液により溶出した Fe 重量（以下、酸化物中 Fe 重量とする。）の経時変化を求めた結果から、培地溶液中に溶解した Fe 重量は 72 時間後に 0.0015 g で、その後減少して 288 時間後には約 0.0005 g となった。一方、アスコルビン酸により溶解した Fe 重量は時間の経過とともに上昇し、288 時間後には約 0.0008 g となった。

BS を添加した系における培地溶液中の Fe 重量は時間の経過とともに増加し、288 時間後には約 0.002 g となった。この値は、SB 無添加の系と比較して若干大きい。アスコルビン酸により溶解した Fe 重量は時間の経過とともに上昇し、72 時間後には 0.0002 g であったが、130 及び 288 時間後にはそれぞれ約 0.004 g 及び約 0.008 g となった。この値は、SB 無添加の系に比べて約 10 倍である。

数値モデルと 3.1 節、3.2 節、3.3 節及び 3.4 節より得られたパラメータを用いて各パラメータを仮定し、実験データについてフィッティングした。SB 無添加の系においてフィッティングにより求めた溶液中の Fe 重量及び沈殿した Fe 重量の経時変化から、フィッティングにより得られた Fe 重量の経時変化は実験値をよく再現している。得られたパラメータを表 3.5-1 (No SB) に示す。計算では、Fe(0)の量を 0.05 g とした。一方、SB を添加した系においてフィッティングにより得られたパラメータを表 3.5-1 (With SB) に示す。両者を比較することにより、 $k_{1,2}$ はほぼ同じであり、 $k_{2,3}$ は SB 無添加の系が一桁大きく、 $k_{3,4}$ は SB 添加が大きい。 $M_{4,max}$ は SB 無添加の場合には SB 添加の系に比べて小さな値となった。 $M_{4,max}$ を大きくした場合には沈殿した Fe 量を過大評価する結果となったことから、SB 無添加の場合には Fe 沈殿物が Fe 金属相を覆うことにより Fe(0)の溶解が抑制されると考えられる。一方、SB を添加した場合には、 $M_{4,max}$ にはほぼ制限がなく、SB 無添加の系のように Fe 酸化物の形成による Fe(0)の溶解の抑制がないものと考えられる。

$k_{2,3}$ は $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ の速度は微生物に関係ないはずである。 $k_{2,3}$ を SB 添加と同じにした場合には溶解した Fe 重量が非常に小さな値となった。そこで、培地溶液においても Fe-OM が存在すると仮定して、フィッティングを試みた。得られたパラメータ（表 3.5-1, No SB Fe-OM）から、SB 添加あるいは無添加において $k_{2,3}$ の値を同じにしても、フィッティングは可能であった。この結果から、SB 無添加においても Fe-OM として Fe が溶解している可能性が高い。

Fe(0) が溶解沈殿する仮定における U の溶解、吸着をモデルにより、パラメータを仮に定めて計算した。図 3.5-3 に示す結果から、Fe(0) 溶解による Fe 沈殿物の生成及び U の溶解と沈殿は本プロジェクトで開発したモデルにより計算できた。なお、入力パラメータは仮に定めたものであり、Fe 濃度及び U 濃度の値について大きな意味はない。ただ、Fe(0) の溶解により生成する Fe 沈殿物への U の吸着により溶解した U 濃度は非常に低いことが予想される。

したがって、SB 無添加の系では、Fe 沈殿物の生成により Fe(0) の溶解が抑制された。一方、SB を添加することにより、Fe(0) の溶解の制限がなくなり、Fe 沈殿生成物の生成が加速された。これらのことから、微生物、SB が存在しない場合には、模擬デブリ中の Fe の劣化は制限される。一方、SB の存在により模擬デブリ中の Fe(0) が溶解し、Fe 沈殿物の生成が加速されるとの興味深い結果が得られた。

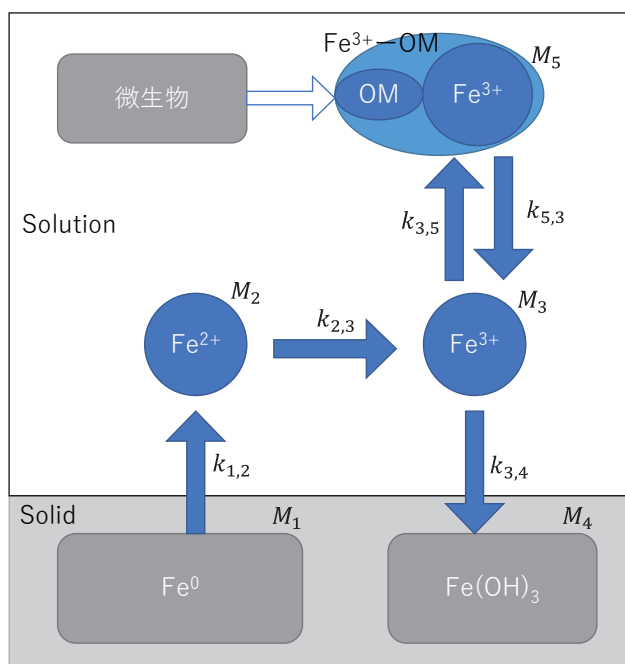


図 3.5-1 Fe 溶解モデルの概念図

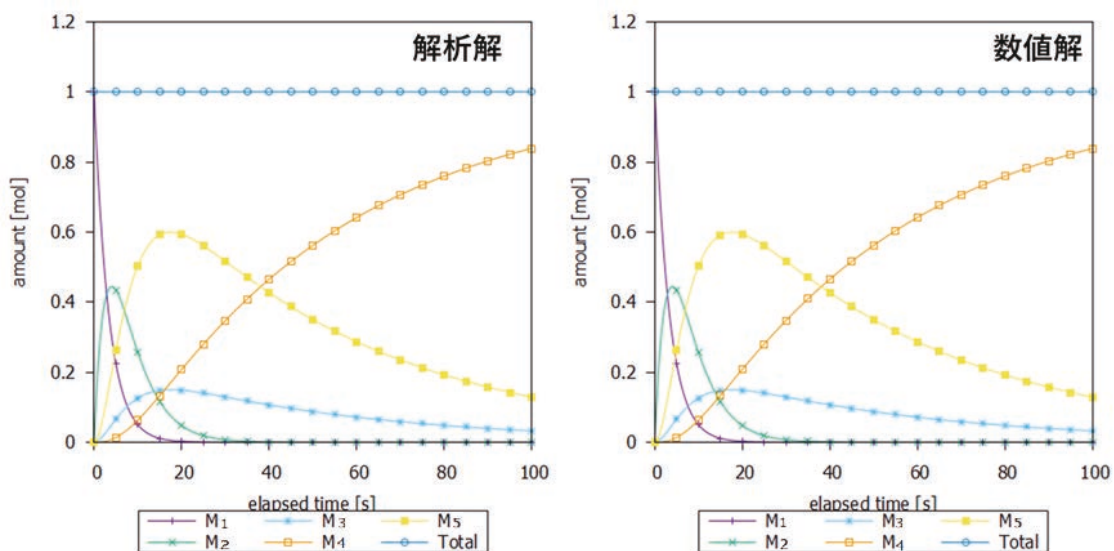


図 3.5-2 Fe 溶解モデルの解析解と数値解

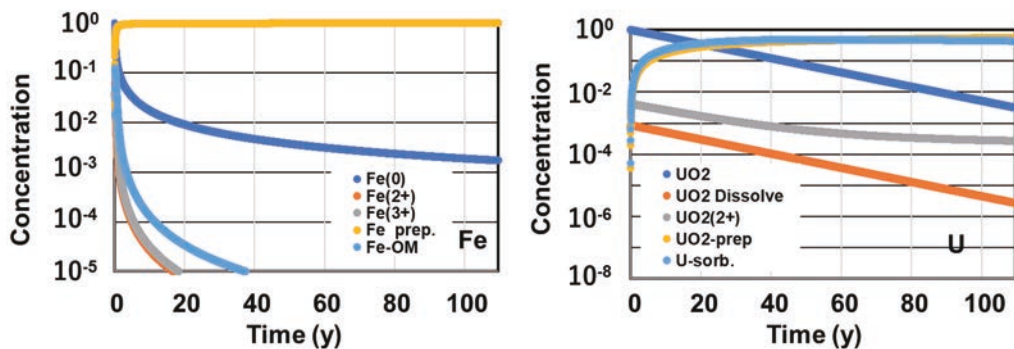


図 3.5-3 Fe 溶解、U 溶解モデルを用いた計算例

表 3.5-1 フィッティングにより求めたパラメータ

	No SB	No SB Fe-OM	With SB
$k_{1,2}$ (h)	0.0006	0.0008	0.0008
$k_{2,3}$ (h)	0.007	0.07	0.07
$k_{3,4}$ (h)	0.006	0.01	1.00
$k_{3,5}$ (h)	0	0.03	0.50
$k_{5,3}$ (h)	0	0.0003	0.005
$M_{4,max}$	0.00006	0.0002	0.60

※ まとめ

模擬デブリの劣化を時間の関数として表すモデルを作成した。作成したモデルと実験により得られたパラメータを用いて計算を行い、劣化を評価した。その結果、SB無添加の系では、Fe沈殿物の生成によりFe(0)の溶解が抑制された。一方、SBを添加することにより、Fe(0)の溶解の制限がなくなり、Fe沈殿生成物の生成が加速された。これらのことから、微生物、SBが存在しない場合には、模擬デブリ中のFeの劣化は制限される。一方、SBの存在により模擬デブリ中のFe(0)が溶解し、Fe沈殿物の生成が加速されるとの興味深い結果が得られた。Uは溶解されてもFe沈殿物への吸着が大きく、溶解した濃度は低く抑えられる可能性を示した。

3.6 人材育成（令和元年度～令和4年度）

【令和3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。

【令和4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、原子力機構 CLADS に月平均2回直接赴き、また、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。博士研究員に対して、福島廃炉国際会議、放射化学会年会における研究成果の発表についての指導、Uの微生物溶解に関する論文作成の指導、DF0の錯形成能に関する指導を行い、研究立案、実験とともに、成果をまとめるという観点から人材育成を行うことができた。その結果、国際会議で2報、国内会議で3報発表し、英文論文を1報発表した。

学生も参加するワークショップをWeb上においてビデオ会議として令和5年3月17日（金）～31日（金）に開催した。成果がまとまったのが年度末であることから3月の開催となったため、参加者の日程の都合が難しかったことから、11日間（平日）のビデオワークショップとした。ワークショップでは、本プロジェクトの各担当者が録画した発表資料をWebに公開した。各担当者がそれぞれの成果を詳しく解説した。ワークショップのプログラムを以下に示す。

会場：ビデオ会議

期日 3月17日（金）～3月31日（金）

時間は録画資料の長さ

ビデオ会議内容 word ファイル

第一部 放射線作用による劣化機構の解明 30分

- ・放射線作用による劣化気候の解明 北垣 徹（原子力機構）

第二部 化学的作用による劣化機構の解明 90分

- ・錯形成による劣化機構の解明 鷹尾 康一郎（東京工業大学）
- ・マイクロ流路法による劣化機構の解明 塚原 剛彦（東京工業大学）
- ・鉄酸化物への元素吸着 中瀬 正彦（東京工業大学）

第三部 生物的作用による劣化機構の解明 60分

- ・モデル微生物による劣化機構の解明 大貫 敏彦（東京工業大学）
- ・1F生息微生物による劣化機構の解明 土津田 雄馬（原子力機構）

第四部 劣化モデルの概念設計 30分

- ・劣化モデル 大貫 敏彦（東京工業大学）

※ 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、本プロジェクトの成果をビデオに収めたビデオワークショップを令和5年3月17日（金）～31日（金）に開催した。人材育成の成果としては、博士研究員1名が東京工業大学に滞在してDF0の錯形成能に関する指導を受けた。博士研究員の研究指導を行い、国際及び国内会議での発表を行うとともに英文論文1報を発表した。

3.7 研究推進（令和元年度～令和4年度）

【令和3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ち合わ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。

【令和4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ち合わ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4年8月5日、9月8日、10月12日、12月8日、令和5年1月18日、2月13日、3月22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。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。

※ 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ち合わせや会議等を令和4年8月5日、9月8日、10月12日、12月8日、令和5年1月18日、2月13日、3月22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4年目の業務を実施した。

(1) 放射線作用による劣化機構の解明では、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4年度は、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、 γ 線照射施設において γ 線照射下でモデル生物及び福島県で採取した環境試料中に生息する微生物と鉄片の混合培養試験を行った。照射試験前後の試料の表面状態を電子顕微鏡により分析し、健全な試料との溶出挙動の違いを重量変化などから評価した。その結果、Fe溶解菌 (*S. pilosus* NBRC 12807株) の存在により、 γ 線の非照射下では無菌区よりも鉄片の重量減が10%ほど加速されたが、照射下では1%前後と大きく抑制されることが明らかとなった。環境試料においても放射線照射により微生物量が大きく低減することが示唆されたが、約1 kGyの照射を行っても一定数の生残が確認された。鉄片表面に生成される赤さび・黒さび様の析出物は、微生物の存在により目視による量は多少異なるものの、その組成は線量を問わずあまり差異が見られなかった。また、Feを腐食せず、耐放射線耐性の高い微生物を用いることで、鉄片の表面保護ができる可能性が示唆された。

これらの結果から、微生物の存在により、1F原子炉内部における燃料デブリだけでなく、建屋構造物のFeの腐食に対して放射線の影響を緩和する作用が期待される。

(2) 化学的作用による劣化機構の解明のため、①錯形成による劣化機構の解明、②マイクロ流路法による劣化機構の解明及び③鉄酸化物への吸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、劣化のモデル化に向けて、錯形成と微生物の複合効果の明確化を図った。そのため、①模擬デブリを対象として、Feと錯形成能を有するシデロフォアであるDF0とFe、Uの錯形成能を実験あるいは文献調査により評価した。その結果、 Fe^{3+} と Zr^{4+} はそれぞれDF0と互いに競争的に錯形成することが明らかとなった。そこで、6価U (UO_2^{2+} , ウラニルイオン) とDF0の錯形成反応について、UV-Vis吸収滴定実験により検討を行った。UV-Visスペクトルから、 UO_2^{2+} とDF0が錯体を形成していることが明らかとなり、1:1錯体を仮定した $\text{UO}_2(\text{DF0})$ 錯体の安定度定数 $\log \beta_{11} = 28.60 \pm 0.01$ を得た。

② マイクロ流路法による劣化機構の解明では、マイクロ流路法により燃料デブリの劣化機構を解明する手法の確立を図った。

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Uの接触時間依存性を測定することに成功した。その結果、U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、Fe 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 Fe 酸化物（鉄さび）である Fe_2O_3 と $\text{FeO}(\text{OH})$ 、または 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 XRD、SEM、放射光 XAFS によって分析した。Fe 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 ならびに 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。

これらの結果から、燃料デブリからマイクロ粒子を採取することにより、マイクロ流路を用いて溶解試験を行える準備が整った。さらに、4 価 U が構造物などの腐食酸化物に吸着し、炉外への流出を防止している可能性を期待できる。DF0 が 4 価 U だけでなく 6 価 U に対しても錯体形成能を有することから、回収した燃料デブリの DF0 等の有機酸を用いる溶解回収法の開発の可能性が示された。

(3) 生物的作用による劣化機構の解明として、①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。令和 4 年度は、劣化のモデル化に向けて、錯形成と微生物の複合効果の明確化を図った。そのため、模擬デブリを対象として微生物育成条件下で DF0 の代替物としてクエン酸を添加した溶解試験を行った。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明らかにした。その結果、溶解した Fe イオンの一部がクエン酸と錯形成して沈殿せずに溶解していた。特に、クエン酸を 10 mM 添加した場合の Fe の培地溶液中の濃度変化から、Fe 濃度のクエン酸と SB を加えた場合には相乗効果が現れたと考えられる。

SB を添加し、クエン酸を添加しない場合にも、培地溶液中の Fe 濃度が増加する。この結果は、微生物がクエン酸と同じように Fe^{2+} イオンあるいは Fe^{3+} イオンと錯形成する有機物 (OM) を排出する可能性を示している。

②1F 生息微生物による劣化機構の解明では、 α 線を放射する U 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 Fe 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。

これらの結果から、微生物と有機酸を用いることにより、回収した燃料デブリから U 及び Fe 組織の選択的溶解の可能性が示され、燃料デブリのバイオ処理法の可能性が示された。

(4) 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、微生物培養条件下で放射線照射した鉄片試料等の Fe の価数を HAXPES により測定した。その結果、微生物培養の有無、 γ 線照射の有無に関わらず、すべての条件において元々の Fe 由来の Fe の 0 価と酸化した Fe の 3 価が確認された。また、微生物を培養し、かつ γ 線を照射したサンプルにおいては Fe の 2 価が

僅かに確認されたことから、微生物と γ 線照射の何らかの相互作用が発生し、Feが2価として固定されたと考えられる。

これらの結果から、原子炉内の堆積物中のFeの化学状態としてFe(0)あるいはFe(III)である可能性が高いことを明らかにした。回収した燃料デブリの処理法を検討する上で重要な情報を提供できた。

(5) 劣化モデルの概念設計のため、模擬デブリの劣化を時間の関数として表すモデルを作成した。作成したモデルと実験により得られたパラメータを用いて計算を行い、劣化を評価した。その結果、SB無添加の系では、Fe沈殿物の生成によりFe(0)の溶解が抑制された。一方、SBを添加することにより、Fe(0)の溶解の制限がなくなり、Fe沈殿生成物の生成が加速された。これらのことから、微生物、SBが存在しない場合には、模擬デブリ中のFeの劣化は制限される。一方、SBの存在により模擬デブリ中のFe(0)が溶解し、Fe沈殿物の生成が加速されるとの興味深い結果が得られた。Uは溶解されてもFe沈殿物への吸着が大きく、溶解した濃度は低く抑えられる可能性を示した。

これらの結果から、原子炉内のFe(0)含有構造体の劣化に関して、入力パラメータを求めることから、経時変化を予測することが可能となった。

(6) 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として、本プロジェクトの成果をビデオに収めたビデオワークショップを令和5年3月17日(金)～31日(金)に開催した。人材育成の成果としては、博士研究員1名が東京工業大学に滞在してDF0の錯形成能に関する指導を受けた。博士研究員の研究指導を行い、国際及び国内会議での発表を行うとともに英文論文1報を発表した。

(7) 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。そのため、研究実施計画を推進するための打ち合わせや会議等を令和4年8月5日、9月8日、10月12日、12月8日、令和5年1月18日、2月13日、3月22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。

以上、4ヵ年計画の4年目である令和4年度の業務を実施し、所期の目標を達成した。これらの結果、4ヵ年の研究の当初の目的が達成できた。

参考文献

- [1] Serizawa, H. et al., Formation and Growth of Image Crystals by Helium Precipitation, *Cryst. Growth Des.* vol.13, no.7, 2013, pp.2815-2823.
- [2] 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, 令和2年度報告書, 廃炉環境国際共同研究センター, 東京工業大学, 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.
- [3] Martell, A. E.; Smith, R. M., Motekaitis, R. J., NIST Critically Selected Stability Constants, Standard Reference Data program, vol.46, version 8.0, 2004.
- [4] Toporivska, Y.; Gumienna-Kontecka E., The solution thermodynamic stability of desferrioxamine B (DFO) with Zr (IV), *J. Inorg. Biochem.* vol.198, 2019, 110753.
- [5] Sabatini, A.; Vacca, A.; Gans, P., Mathematical algorithms and computer programs for the determination of equilibrium constants from potentiometric and spectrophotometric measurements, *Coord. Chem. Rev.* vol.120, 1992, pp.389-405.

