

原子分解能顕微鏡で解き明かす福島第一原発 メルトダウン時の放射性 Cs 含有微粒子形成過程

○井元純平¹, 古木元気¹, 落合朝須美¹, 山崎信哉², 難波謙二³,
大貫敏彦⁴, Bernd Grambow⁵, Rodney C. Ewing⁶, 宇都宮聡¹
(¹九大, ²筑波大, ³福島大, ⁴東工大, ⁵ナント大, ⁶スタンフォード大)

1. 緒言

福島第一原発から放出された放射性 Cs の化学形態や存在状態は未解明な部分が多い。近年発見された高濃度の Cs を含有する粒子(Cs-rich micro-particles : CsMPs)は Si を主成分として炉内構成物や核分裂生成物から構成されており、原子炉内で起こった化学反応に関する有用な情報を保持していると考えられる。したがって CsMPs を高分解で詳細分析することで、初期段階の Cs 化学種や反応プロセス、炉内環境の解明が可能になる。本研究では最先端電子顕微鏡技術を用いて CsMPs の内部構造、構成元素、元素分布を解析し、CsMPs の生成過程と炉内で起きた反応を解明することを目的とした。

2. 実験

本研究では CsMPs を東京都で採取した大気フィルターと福島県で採取した土壌から単離した。各試料のオートラジオグラフィを行い、放射能を放つ箇所をカーボンテープで分離した。そのカーボンテープを細分化して走査型電子顕微鏡とエネルギー分散型 X 線分光装置により粒子を検出した。ゲルマニウム半導体検出器を用いた放射能測定後に集束イオンビームにより粒子を 200 nm 以下まで薄片化した。その超薄切片を透過型電子顕微鏡(TEM)により詳細に分析した。

3. 結果および考察

TEM-EDX の結果より CsMPs は主に O、Si、Fe、Zn、Cs、Sn、K、Rb、Cl、Mn、Pb の元素から構成され、粒子内部ですべての元素がほぼ均一に分布していた。しかし Cs は部分的に不均一に分布していた。また高分解観察の結果から、マトリックスは SiO₂ で構成され非晶質であったがその内部に多数の結晶性を有する Fe-Zn 酸化物ナノ粒子が SiO₂ に溶解せずに取り込まれていることがわかった。また、Fe-Zn 酸化物ナノ粒子には Cs、Sn、Cl が吸着し、U もそれらの粒子に吸着する形で粒子内に存在することが明らかになった。さらに粒子内部には Ag_xTe_y などの核分裂生成物により構成されるナノ粒子の内包物が同定された。それらの中には CsCl と考えられる粒子が存在し、炉内における Cs の化学形態の同定に成功した。以上の結果から CsMPs が形成される前に Fe-Zn 酸化物および核分裂生成物ナノ粒子が炉内で生成し、熔融燃料とコンクリートが接触した際に生じる SiO ガスがそれらを取り込み凝縮することで粒子形成が起こったことが示唆された。

CsMPs は福島第一原発から~230 km 離れた東京都まで運ばれ、また福島土壌で検出された CsMP で U が検出されたことから、CsMP は揮発性、低揮発性の放射性核種を環境中へ放出する重要な媒体になっていると考えられる。

Formation processes of radioactive Cs-rich micro-particles during melt-downs in the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant unraveled by atomic-resolution electron microscopy

*Junpei Imoto¹, Genki Furuki¹, Asumi Ochiai¹, Shinya Yamasaki², Kenji Nanba³, Toshihiko Ohonuki⁴, Bernd Grambow⁵, Rodney C. Ewing⁶ and Satoshi Utsunomiya¹(¹Kyushu Univ., ²Tsukuba Univ., ³Fukushima Univ., ⁴Tokyo Inst. Tech., ⁵Nantes Univ., ⁶Stanford Univ.,)

1D09

福島表層環境中に存在する高濃度放射性セシウム含有 微粒子のナノスケール解析とその移行挙動

○古木元気¹、井元純平¹、落合朝須美¹、山崎信哉²、難波謙二³、
大貫敏彦⁴、Bernd Grambow⁵、Rodney C. Ewing⁶、宇都宮聡¹

(¹九州大、²筑波大、³福島大、⁴ナント大、⁵スタンフォード大)

福島原発由来の放射性 Cs は土壌中の層状ケイ酸塩鉱物に吸着し、環境中を移行していると考えられてきた。そうした中で高濃度放射性 Cs 含有微粒子(CsMPs)は、環境中における放射性 Cs の移行に関して、これまでとは異なる重要な要素であると考えられる。しかし CsMPs の詳細な内部構造や移行形態は明らかになっていないため、本研究では熊川河口堆積物、河川流域表層土壌から CsMPs を検出し、電子顕微鏡技術を用いたナノスケール分析により、CsMPs の内部構造、構成元素、元素分布を明らかにすることで、環境中における放射性 Cs の化学形態と移行挙動を解明することを目的とした。

本研究では、福島県で採取した土壌と河川堆積物から CsMPs を単離した。各々の試料のオートラジオグラフィ測定を行い、放射能の強いスポットをカーボンテープで分取した。そのカーボンテープを細分化して走査型電子顕微鏡とエネルギー分散型 X 線分光装置により粒子を検出した。ゲルマニウム半導体検出器を用いて放射能を測定した後、集束イオンビームにより粒子を 200 nm 以下まで薄片化した。その超薄切片を透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて詳細に分析した。

γ 線測定の結果から、CsMPs の単位質量当たりの放射能が福島環境土壌に比べて 10^{7-8} 倍であることが分かった。TEM-EDX の分析結果から CsMPs の主な構成元素として O, Si, Fe, Zn, Cs, Sn, Rb, Cl, Mn が検出され、これらの元素は粒子内部に不均質に分布していた。また高分解能 TEM 観察により、CsMPs のマトリックスは非晶質な SiO_2 で構成されており、その内部には Fe, Zn からなる結晶性を持つナノ粒子が取り込まれていることが明らかになった。さらに EDX 分析により Si - Fe+Zn に逆相関関係が見られ、 SiO_2 マトリックスと Fe,Zn のナノ粒子が主な構成を占めていることがわかった。さらに粒子内部において CsCl および CsOH の内包物が同定された。以上の結果から、環境中の CsMPs 内部における Cs の化学状態が明らかになった。またこれらの粒子は同様の元素由来、形成過程を経ていると考えられ、環境中における CsMPs の土壌から河川への移行プロセスとその後の海洋への流出が示唆された。

Migration in environment and atomic scale properties of the particle
containing high concentration of radioactive cesium present in Fukushima

*G. Furuki¹, J. Imoto¹, A. Ochiai¹, S. Yamasaki², K. Nanba³, T. Ohnuki⁴, B. Grambow⁵, R. C. Ewing⁶ and S. Utsunomiya¹ (¹Kyushu Univ., ²Tsukuba Univ., ³Fukushima Univ., ⁴Tokyo Inst. Tech., ⁵Nantes Univ., ⁶Stanford Univ.)

1D10

放射性セシウムの河川から海水への移行に伴う 懸濁粒子からの溶脱に関する GAM モデルからの考察

○三浦輝¹、Fan Qiaohui²、栗原雄一¹、坂口綾³、桧垣正吾⁴、
石丸隆⁵、神田穰太⁵、高橋嘉夫¹

(¹東大院理、²中国科学院、³筑波大、⁴東大 RIC、⁵東京海洋大)

【はじめに】セシウム (Cs) は層状ケイ酸塩に対して、異なる吸着力をもつ複数のサイトに吸着すると考えられている。福島第一原発 (FDNPP) 事故で放出された放射性セシウムは、主に懸濁粒子に吸着された状態で河川中に存在するが、河川から海洋へと移行する過程で塩濃度や Cs 濃度の増加に伴い、懸濁粒子から溶脱されると考えられる。本研究では、層状ケイ酸塩への Cs の吸脱着反応に影響を与える因子として塩濃度と天然有機物に注目し、異なる塩濃度と有機物濃度で吸脱着実験を行い、その吸脱着反応への影響を調べた。また、EXAFS 法による構造解析やイオン交換モデル (GAM) によるイオン交換反応のモデル化も行った。最終的には、これらの結果に基づき陸域から持ち込まれた懸濁粒子から海水中へと溶け出す Cs の割合を求めることが目標である。

【実験】試料には福島沖で採取した沈降粒子、海洋表層の懸濁粒子、河川の懸濁粒子や浮遊砂を用いた。過酸化水素による有機物除去を行い、除去前後での有機炭素濃度を測定した。有機物除去前後の粒子に対して、河川水や海水の塩濃度条件で ¹³⁷Cs トレーサーを添加し固液分配係数 K_d を求めた。これらの粒子中の Cs の L3 吸収端 EXAFS を Photon Factory BL-9A 或いは BL-12C で測定した。粒子に吸着されていた FDNPP 由来の ¹³⁷Cs に対しても、有機物の分解前後で河川水・海水による脱着実験を行い、¹³⁷Cs の脱着量を調べた。GAM による計算を行い、異なる塩濃度や有機物濃度での K_d を求めた。

【結果と考察】¹³⁷Cs トレーサーの添加実験では、有機物の除去後で K_d は上昇した。これは、有機物によって粒子への Cs の吸着が阻害されていることを示唆している。また、塩濃度の増加により K_d は低下した。これは、カリウムなどの陽イオンと Cs とのイオン交換により吸着量が減少することを示唆している。EXAFS 測定によって、有機物の除去後では内圏錯体として吸着される Cs の割合が増えることがわかった。これは、Cs の層間への吸着を有機物が阻害しているためと考えられ、添加実験の結果と整合的である。また有機物の除去よりも、河川と海洋での塩濃度の変化のほうが、 K_d に与える影響が大きいことが分かった。実際に河川、河口、海洋で観測されている K_d と GAM により計算された K_d はほぼ同様の結果を示しており、 K_d の水質への依存性や懸濁粒子の特性を GAM が反映しており、これに基づき海水に溶脱する放射性セシウムの割合を推定できることが示唆された。

Evaluation of desorption of radioactive cesium from suspended particles during its transport from river water to seawater by General Adsorption Model (GAM) ; *H. Miura¹, Q. H. Fan², Y. Kurihara¹, A. Sakaguchi³, S. Higaki¹, T. Ishimaru⁴, J. Kanada⁴, and Y. Takahashi¹ (¹Univ. of Tokyo, ²Chinese Academy of Sciences, ³Univ. of Tsukuba, ⁴Tokyo Univ. Marine Sci. Technol.)

はじめに

福島第一原発事故やグローバルフォールアウトに由来する放射性セシウムの環境動態について多くの研究報告がされている。一方で、土壌や堆積物など環境試料中に元々含まれている安定セシウムに関しては、放射性セシウムに比べて研究報告例が少ない。安定及び放射性セシウムは、セシウム同位体として環境中において類似した挙動を示すことが予想される。したがって、環境中における両者の関係を明らかにすることで、非汚染地域における安定セシウムの分布から将来的な放射性セシウム移行挙動を評価できる可能性がある。そこで本研究では、河床堆積物中に含まれる安定セシウムと福島第一原発事故由来の放射性セシウムの関係を明らかにすることを目的とした。

試料・分析

口太川（福島県川俣町山木屋）及び阿武隈川（福島市黒岩）において河床堆積物を採取した。山木屋堆積物は母岩（阿武隈花崗岩）近傍で採取しており、母岩の化学組成（鉱物組成）をほぼそのまま反映していると考えられる。黒岩は阿武隈川中流域に位置し、出水時に上流域から運搬されたとみられる土砂が堆積していた。採取した試料はシルトから砂にかけて9個にサイズ分画した。各画分の鉱物組成を XRD にて分析した。分画したそれぞれの堆積物試料を HF-HClO₄ で2回分解した後、主成分元素濃度を ICP-OES、Rb 及び ¹³³Cs 濃度を ICP-MS を用いてそれぞれ測定した。¹³⁷Cs 濃度はゲルマニウム半導体検出器にて測定した。

結果・考察

山木屋堆積物中の安定セシウム濃度は粒径が小さくなるほど高い傾向を示した。細粒な画分ほど CIA (Chemical index of alteration) が高く、化学風化が進行していた。また、細粒な画分には粘土鉱物が含まれており、鉱物組成からみても化学風化が進行していることが示された。細粒な画分における高い安定セシウム濃度は、風化の過程で粘土鉱物に濃集していくためであると考えられる。こうした粒径分布は放射性セシウムにおいても同様の傾向であり、細粒な画分ほど濃度が高かった。一方、カリウム及びルビジウムは風化とともに堆積物粒子から溶脱している傾向にあり、同じアルカリ元素においても異なる挙動を示すことが明らかとなった。黒岩で採取した堆積物中の安定セシウムの粒径分布は山木屋堆積物とは対照的であった。シルトから細粒砂画分にかけて安定セシウム濃度が低下していくものの粗粒砂画分ではシルトサイズと同等もしくはそれ以上の濃度を示した。粗粒砂画分には多数の黒雲母粒子が肉眼で確認でき、XRD パターンにも黒雲母に由来する大きなピークが認められた。こうした粗粒砂における高い安定セシウム濃度は黒雲母に由来していると考えられる。同様に、放射性セシウムの粒径分布においても粗粒砂画分において高い濃度が見られた。

以上のように河床堆積物中の安定セシウムと放射性セシウムの分布が類似していることが明らかとなった。これは両者が同じセシウムという元素の同位体であることを考えれば妥当な結果である。

Relationship of stable Cs and radiocesium in riverbed sediments

*K. Tanaka¹ and S. Yamasaki² (¹JAEA, ASRC, ²Univ. of Tsukuba, CRiED)