

PRESS RELEASE (2024/04/03)

世界初、原発から放出された放射性セシウム原子の可視化に成功 福島第一原発炉内に残るデブリの性状把握に繋がる新たな知見

ポイント

- 福島第一原子力発電所から放出された放射性セシウムの動態を詳細に把握することが必要ですが、濃度が非常に低いために放射性セシウム原子の可視化はこれまで困難でした。
- 本研究では、メルトダウン時に原子炉内で生成して放出された高濃度放射性セシウム含有微粒子に含まれるポルサイトというゼオライトの透過型電子顕微鏡観察を行い、世界で初めて環境試料中に含まれる放射性セシウム原子の可視化に成功しました。この放射性ポルサイトは自身の放つ放射線に対して十分な耐久性があり、放射性セシウムを強固に保持し続けると考えられます。
- 原子炉内部にはこのように放射性セシウムが濃縮されたポルサイトが残されている可能性があり、今回の結果はデブリの性状把握、安全な取り出しに役立つと期待されます。

概要

福島第一原子力発電所から放出された放射性セシウム (Cs) の化学形態は完全には解明されておらず、より詳細な原子スケールの観察による化学形態の解明が望まれていました。しかし、放出された放射性 Cs は環境中での濃度が極度に低いために直接観察することが困難です。これまでに高濃度放射性セシウム含有微粒子 (CsMP) という Cs, Si, Fe, Zn を主成分とするガラス状の微粒子を分析して、その内部にポルサイトという高い濃度の Cs を含むゼオライトが存在することを見つけていました。しかしゼオライトは電子顕微鏡で観察する時の電子線照射で損傷しやすく、原子の直接観察は困難でした。

九州大学大学院理学研究院の宇都宮聡准教授、理学府修士1年宮崎加奈子らの研究グループは、ゼオライト構造の電子線耐久性が組成に依存することに注目し、原発近傍の土壌から単離された3つのポルサイト含有 CsMP に対して原子分解能走査透過電子顕微鏡観察を行いました。高角環状暗視野像 (コントラストが原子番号の二乗に比例する) とシミュレーション像 (マルチスライス法) との比較を行うことにより、単位胞を斜めから見た時 ([111]方向) に Cs 原子が一直線に並んで見えることが分かりました。この原子像のコントラストのおよそ9割は Cs 由来であり、福島第一原発由来 Cs の同位体割合から、その半数が放射性の ^{135}Cs と ^{137}Cs に由来します。これは原発事故由来放射性 Cs 原子の可視化に初めて成功したことを意味します。本研究は、Stanford 大、Helsinki 大、Nantes 大、筑波大、東京大、東工大、国立極地研、日本原子力研究開発機構との共同研究で、原発事故由来放射性 Cs の新たな存在形態を原子スケールで明らかにしたものです。ポルサイトの存在はメルトダウン時の部分的な Cs 濃縮を示唆しており、今回の知見が今後のデブリ性状把握、安全な取り出しに役立つと期待されます。

本研究は 2024 年 4 月 2 日に「Journal of Hazardous Materials」に掲載されました。

研究者からひとこと：放射性セシウム原子を直接視るために、長い間苦心しました。ポルサイトのセシウム濃度が高く最も可能性が高かったのですが、それでもセシウム原子を選択的にみるためにどうすればよいか思案しました。ふと構造を斜めから見たときにセシウムだけがきれいに並ぶことに気づいて論文にすることができ、結晶の美しさに再び感嘆しつつ感謝しています。もちろん頑張った学生たちにも感謝しています！

【研究の背景と経緯】

2011年3月に発生した福島第一原子力発電所での事故により、 5.2×10^{17} ベクレル程度（希ガスを除く）の放射性物質が環境中に放出されました。事故から13年経過した現在、放射性セシウムの放射能が環境中放射能のほとんどを占めています。原子力災害時に放出された放射性セシウムの環境中での化学形態はすべて解明されているという訳ではなく、原子スケールでの詳細な分析が試みられてきました。しかし、放出された放射性セシウムの環境中での濃度は非常に低いため（pptレベル）、放射性セシウムの直接観察は困難であり、主に安定同位体を用いて実験的に土壌と反応させた試料の分析が行われてきました。近年、私たちのグループはCsMP中にポルサイトという放射性セシウムを数十重量%含むゼオライトが取り込まれていることを見つけてきました。しかしゼオライトは電子顕微鏡で観察する時に電子線照射で損傷しやすく、これまでの分析で放射性セシウム原子を直接観察することは困難でした。

本研究では、ゼオライトの電子線照射に対する耐久性が組成に依存することに注目して、ポルサイトを含む複数個のCsMPを詳細に観察しました。そして、放射性セシウム原子の直接観察、ポルサイトの結晶化学的特性に基づく生成過程の解明を目的としました。

【研究の内容と成果】

走査型電子顕微鏡（SEM）観察の結果から、3つのCsMPはいずれも凝集体としての特徴を示しました。γスペクトロメトリーを用いて測定された $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比は $> \sim 1$ であり、それらの粒子が2号機または3号機由来であることが分かりました。

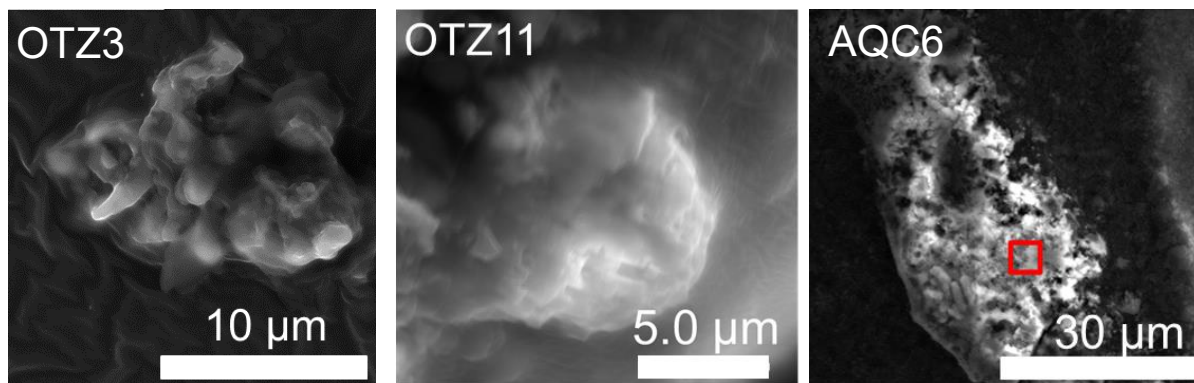


図1. 福島第一原発周辺の土壌から見つかった3つの高濃度放射性セシウム含有微粒子(CsMP)のSEM画像

今回はこの3つの粒子の中から、AQC6に含まれていたポルサイトの原子分解能イメージングに成功しました。そのポルサイトの組成を表1に示します。

表1. AQC6に含まれるポルサイトの組成（重量%）

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	ZnO	Rb ₂ O	ZrO ₂	MoO ₃	Ag ₂ O	SnO ₂	Cs ₂ O	BaO
AQC6 (n = 5)	0.39	2.57	41.99	1.63	0.01	0.88	0.36	7.71	1.84	4.21	4.46	0.48	0.30	0.26	0.26	29.05	3.60
標準偏差	0.02	0.89	2.56	0.25	0.01	0.76	0.18	4.03	0.18	1.16	0.91	0.46	0.23	0.07	0.17	0.78	0.63

まずAQC6の[001]方向から高角環状暗視野走査透過電子顕微鏡像（HAADF-STEM像）の取得を行いました。HAADF-STEM像では、重い原子ほど明るいスポットとして現れます。セシウムはポルサイトを構成している主要元素の中で最も重いので、セシウム原子の場所が明るいスポットとして現れてきます。しかし、[001]方向から見た時、Cs原子だけでなく他の金属元素なども同じ場所に配列しており、HAADF-STEM像で示される明るい点がセシウムに対応しているか、定かではありませんでした。

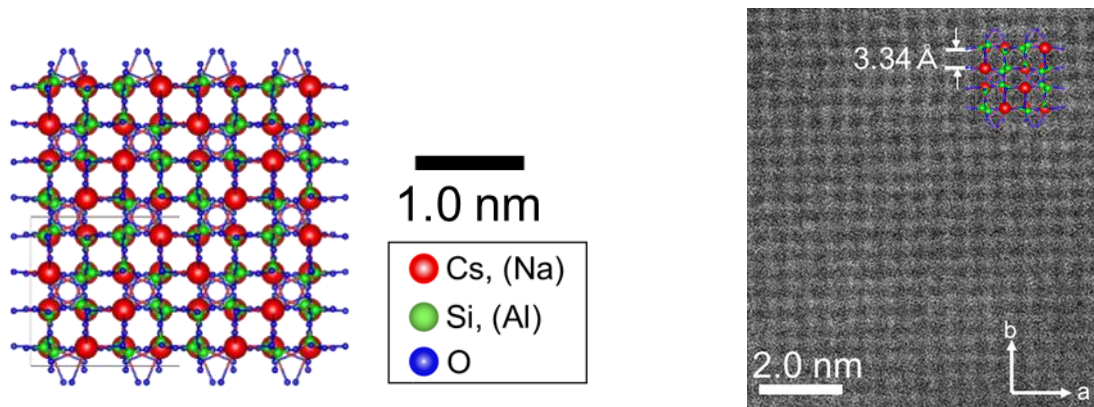


図 2. [001]方向から観察した時のポルサイトの構造モデル図（左）と実際に得られた HAADF-STEM 像

しかし、[111]晶帯軸方向からポルサイト構造を観察すると、きれいな六回対称を示し、赤い丸で示されたセシウムサイトの原子のみが紙面に垂直な方向に並びます。つまり、黄色矢印の位置に明るいコントラストが現れれば、それはセシウム原子由来であることになります。

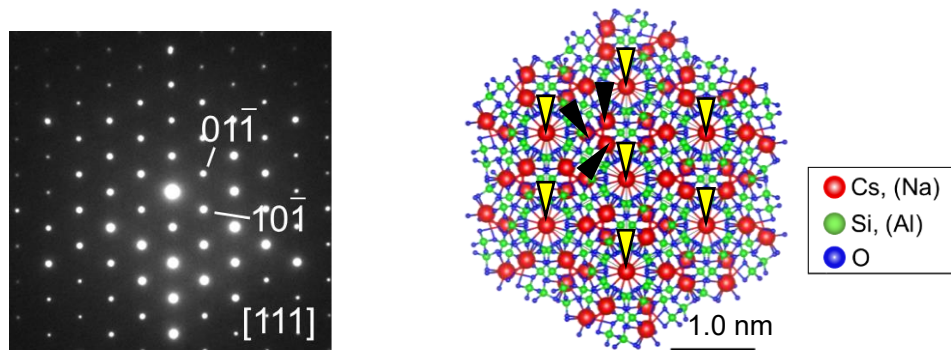


図 3. AQC6 に含まれていたポルサイトの[111]方向から取得した制限視野電子回折像(左)と、理想組成をもつポルサイトの構造モデル(右)

図 4 に実際に[111]方向から取得した HAADF-STEM 像を示します。六回対称の明るい点の配列がみえています。

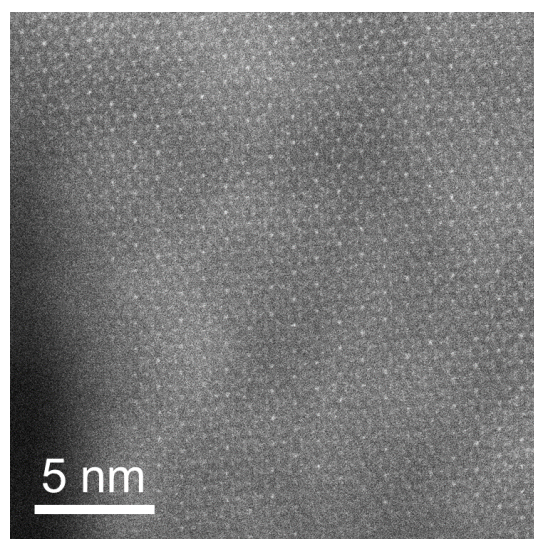


図 4. [111]晶帯軸から取得された AQC6 ポルサイトの HAADF-STEM 像

さらに、マルチスライス法を用いた HAADF-STEM イメージシミュレーションをおこなった結果、セシウムサイトの配列と、シミュレーション像における明るい点の配列が一致していることがわかり

ます。実際に得られた HAADF-STEM 像の最も明るい点の配列も完全に一致しており、HAADF-STEM 像のコントラストがセシウム原子を捉えていることが分かります。また、図 3 の右図で示した黒い矢印の位置には、黄色い矢印で示したセシウムよりも数が少ないですが、セシウムだけが並んだ弱いコントラストの点が三対称をもつ配列として現れています。

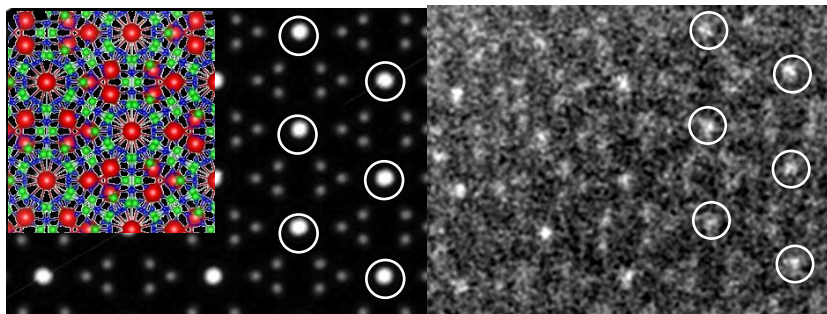


図 5. [111]方向から観察した時の理想組成ポルサイトの HAADF-STEM シミュレーション像 (左)と、実際に観察された HAADF-STEM 像 (図 4 の拡大図)

表 1 に示されたポルサイトの組成比から、HAADF-STEM 像の明るい点として示される原子は大部分がセシウムであることが分かります。さらに、観察時（放出から約 10 年経過）のセシウム同位体比を見ると（表 2）、セシウムのうち約半分を放射性セシウムである ^{135}Cs と ^{137}Cs が占めており、明るく示される原子の半数は放射性セシウム原子であることが分かりました。

表 2. 放出から 10 年経過時のセシウム同位体存在比（初期組成として 3 号機由来セシウムの同位体組成を用いた）

セシウム同位体	^{132}Cs	^{133}Cs	^{134}Cs	$^{134\text{m}}\text{Cs}$	^{135}Cs	$^{135\text{m}}\text{Cs}$	^{136}Cs	^{137}Cs	^{138}Cs	^{139}Cs
存在比 (%)	0	46.6	0.116	0	16.4	0	0	36.9	0	0

今回観察されたポルサイトの構造は放射性セシウムを強固に保持する能力を持っていますが、放射性セシウムから放出される放射線によって結晶構造が影響を受ける可能性があります。そのため、形成されてから 10 年間で、ポルサイト中の放射性セシウムから放出される β 線によってどの程度損傷を受けるか算出したところ、吸収線量は 10^6 - 10^7 グレイ (Gy) 程度となり、先行研究で報告されたゼオライトの非晶質化線量よりも 10^4 程度低く見積もられました。期間を 1000 年後に延ばした計算でも吸収線量は 4 倍程度と大きく変わらないことから、ポルサイトの構造は今後も非晶質化せずに長期間にわたって構造中にセシウムを保持すると考えられます。一方で、原子炉内部にもポルサイトが残留していると考えられますが、その場合は周囲から受ける様々な種類の放射線から損傷を受ける可能性があります。

表 3. 構造中に保持される放射性セシウムによるポルサイトの吸収線量（10 年経過時）

ポルサイト	吸収線量 (グレイ, Gy)
OTZ11 CsMP	7.823×10^7
OTZ3 CsMP	2.402×10^7
AQC6 CsMP	7.242×10^6

また、今回観察されたポルサイトを含む CsMP がメルトダウン時に原子炉内部で形成されたことから、溶け落ちた燃料とコンクリートの高温での反応 (MCCI 反応) で CsMP が形成された時に、高濃

度のセシウムが流入したことが示唆されます。このような放射性セシウムの濃集過程は、現在も残る燃料デブリの不均質な組成、放射能に大きく影響を与えると考えられます。今回の結果は、デブリの性状把握と安全な取り出しのために、より詳細な物質科学的分析が必要であることを強く示しています。

【今後の展開】

本研究で追究した放射性セシウム原子の可視化は、放射化学の研究領域の拡大につながる第一歩だと思います。今後は技術が進歩するにつれて放射性核種を原子スケールで分析、解析する研究が増えて放射性核種の環境動態に関してより精密な議論ができるようになると考えられます。また、これまでに蓄積されてきたデブリに関する一連の研究成果と本研究の成果を総合的に検討することで、福島第一原発でこれから実施されるデブリの取り出しに有益な情報になると期待されます。

【用語解説】

(※1) 高濃度放射性セシウム含有微粒子 (Cesium-rich microparticle, CsMP)

ケイ素、鉄、亜鉛、セシウム、酸素を主成分にもつ直径がサブミクロンから数ミクロン程度のガラス状微粒子。放射能は1ベクレル未満から数十ベクレル以上になるものもある。

【謝辞】

本研究の一部は、放射能環境動態・影響評価ネットワーク共同研究拠点(ERAN)の助成を受けたものです (P23-15)。

【論文情報】

掲載誌：Journal of Hazardous Materials

タイトル："Invisible" radioactive cesium atoms revealed: Pollucite inclusion in cesium-rich microparticles (CsMPs) from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant

著者名：Kanakan Miyazaki, Masato Takehara, Kenta Minomo, Kenji Horie, Mami Takehara, Shinya Yamasaki, Takumi Saito, Toshihiko Ohnuki, Masahide Takano, Hiroyuki Shiotsu, Hajime Iwata, Gianni F. Vettese, Mirkka P. Sarparanta, Gareth, T. W. Law, Bernd Grambow, Rodney C. Ewing, and Satoshi Utsunomiya

D O I : 10.1016/j.jhazmat.2024.134104

50 日間無料の論文 URL : <https://authors.elsevier.com/a/1isMj15DSIVSQq>

【お問合せ先】

<研究に関すること>

九州大学大学院 理学研究院 准教授 宇都宮 聡 (ウツノミヤ サトシ)

TEL : 092-802-4168 FAX : 092-802-4168

Mail : utsunomiya.satoshi.998@m.kyushu-u.ac.jp

<報道に関すること>

九州大学 広報課

TEL : 092-802-2130 FAX : 092-802-2139

Mail : koho@jimu.kyushu-u.ac.jp