

報 文

福島第一原子力発電所事故により 1 号機から放出された放射性粒子の放射光マイクロビーム X 線分析を用いる化学性状の解明

小野 貴大^{*1}, 飯澤 勇信¹, 阿部 善也^{*1}, 中井 泉¹, 寺田 靖子²,
佐藤 志彦³, 末木 啓介⁴, 足立 光司⁵, 五十嵐康人⁵

2011 年 3 月の福島第一原発事故により, 1 号機由来の放射性物質が飛来したと考えられる原発北西地域の土壌から, 強放射性の粒子を 7 点分離した. 分離された粒子は 100 μm 前後の大きさで歪な形状のものが多く, 2 号機から放出されたとされる直径数 μm の球形粒子 (Cs ボール) とは明らかに異なる物理性状を有していた. これらの粒子に対して, 大型放射光施設 SPring-8 において放射光マイクロビーム X 線を用いた蛍光 X 線分析, X 線吸収端近傍構造分析, X 線回折分析を非破壊で適用し, 詳細な化学性状を解明した. 1 号機由来の粒子は Cs ボールに比べて含有する重金属の種類に富み, 特に Sr や Ba といった還元雰囲気揮発性が高くなる元素が特徴的に検出され, 粒子内で明確な元素分布の不均一性が見られた. 粒子本体は Cs ボールと同様にケイ酸塩ガラスであったが, Fe など一部の金属元素が濃集した数 μm 程度の結晶性物質を含有していた. これらの粒子は 3 月 12~13 日に大気中に放出されたものであると考えられ, 核燃料と格納容器との熔融がかなり早い段階で進行していたことが示唆された. さらに放出源の推定において, 放射性物質自体の化学組成情報が放射能比に代わる新たな指標となることが実証された.

1 緒 言

2011 年 3 月 11 日の東日本大震災に伴って発生した福島第一原子力発電所 (FDNPP) 事故により, 大量の放射性物質が環境中に放出され, 東日本を中心に拡散した^{1)~3)}. 事故初期の経緯をまとめると, まず 11 日の夕方に 1 号機の核燃料熔融が始まり, 燃料被覆管のジルコニウムと冷却水が高温で反応し, 発生した水素ガスによって 12 日の 15 時 36 分に最初の水素爆発が起こった²⁾. 翌 13 日には 3 号機の核燃料も熔融し, 14 日 11 時半頃に水素ガス爆発が起こった. 2 号機は 14 日に冷却機能を喪失したが, 1, 3 号機のような水素ガス爆発は起きなかった. しかし, 压力容器や圧力抑制プールが大きく破損したために, 結果的に大量の放射性物質を環境に放出したとされる³⁾. こうして放出された放射性物質は, 事故から 6 年以上が経過した今日においても, 廃炉や汚染土壌など事故に関する話題が途切れることがなく, 事故により根付いた目に見えない「放射能」

に対する懸念は薄れることなく国民の中に残り続けている. そのため事故当時から現在まで, それらが環境中でどのように移行・変化したのかといった理解は, 被汚染地域の将来にとってきわめて重要である.

一般的に環境試料中の放射性物質の検出においては, 放射性核種そのものを分析するのではなく, 壊変により生じる γ 線等の放射線を分析する方法が用いられる. 特に放射性 Cs については, 生成過程の異なる 2 種類の放射性核種 (^{134}Cs と ^{137}Cs) の放射能比が発生源の推定に有効な指標とされる. 福島第一原発事故由来の放射性物質においては, 2011 年 3 月当時に減衰補正した $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比の値が約 1 となることが知られているが, 小森ら⁴⁾はこの値が 1 号機由来のものでは約 0.9 に, 2~3 号機由来のものでは約 1.0 となることを明らかとし, 詳細な発生源の推定が可能であることを示した. さらに佐藤ら⁵⁾は, この値に加えて $^{110\text{m}}\text{Ag}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比を指標に用いることで, 福島第一原発の北西地域で採取された汚染土壌を三つのグループに分類している. しかしながら, こうした放射能分析による評価は, 放射線被ばくの危険性の検証や発生源の推定には有効であるものの, 物理・化学的性状や環境動態を左右する担体を含めた放射性物質そのものの直接的理解には結び付けづらい. また, 一般に環境試料に含まれる放射性物質は非常に微量であるが, 事故から 6 年以上経過したことで現在の ^{134}Cs (半減期: 2.07 年) の放射能濃度は事故当時の

* E-mail: B115651@alumni.tus.ac.jp, y.abe@rs.tus.ac.jp

¹ 東京理科大学理学部: 162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

² JASRI/SPring-8: 679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

³ JAEA 廃炉国際共同研究センター: 319-1195 茨城県那珂郡東海村白方 2-4

⁴ 筑波大学アイソトープ環境動態研究センター: 305-8577 茨城県つくば市天王台 1-1-1

⁵ 気象研究所: 305-0052 茨城県つくば市長峰 1-1

8分の1以下にまで減少し、 γ 線による検出が困難になりつつある。

一方で、事故由来の放射性物質そのものを分析し、性状を明らかにした研究例も近年増加している。Niimuraら⁶⁾は、放射性物質で汚染された土壌や植物に対してイメージングプレート (IP) を用いたオートラジオグラフィ及び溶出実験を行い、放射性Csの動的挙動を解明した。さらにAdachiら⁷⁾は、より直接的な分析によって、事故時代に放出された放射性物質の1形態を解明した。この研究では、茨城県つくば市で事故直後に採取された大気エアロゾルから放射性Csを含む直径数マイクロメートルの球状粒子 (通称Csボール) を分離し、1粒子単位での分析を行った。この研究を皮切りに、Csボールについての多くの研究^{8)~11)}が行われ、核燃料であるUとその核分裂生成物 (FPs: Fission Products) 及び原子炉の構成材料が混合した高酸化数のケイ酸塩ガラスの粒子であることが明らかとなった。このような放射性粒子の存在及び化学性状は、事故当時の炉内事象を理解する上できわめて重要な情報である。これまでに報告されたCsボールの¹³⁴Cs/¹³⁷Cs放射能比はいずれも約1.0であり⁷⁾⁸⁾、また事故当時の状況を踏まえ、現時点でCsボールは福島第一原発の2号機から放出されたものと考えられている。

上述のような1粒子レベルでの詳細な化学性状が報告されているのはCsボールのみであり、津波により最も深刻な影響を受け水素ガス爆発を生じた1号機については、事故によりどのような放射性物質が放出されたのか不明である。そこで本研究では、1号機由来と考えられる放射性粒子を1粒子レベルで分析し、その物理・化学性状を解明することを目的とした。先述の佐藤ら⁵⁾によって原発の北西地域で採取された汚染土壌のうち、¹³⁴Cs/¹³⁷Cs放射能比により1号機由来の放射性物質を含むと推定された土壌から強放射性の粒子を分離した。この1号機由来と考えられる粒子と、2号機由来のCsボールとの間に物理・化学性状の差が見いだせれば、1号機と2号機の放射性物質の生成・放出に至る経緯の違いを化学的に考察することが可能となる。さらに¹³⁴Cs/¹³⁷Cs放射能比に代わる新たな放出源の推定指標として、放射性物質の化学性状が利用できることも期待される。その一方で、こうした事故由来の放射性物質は事故の初期状況を記録した資料でもあり、また多角的な分析を行う必要性からも、分析に伴う試料の破壊は望ましくない。そこで本研究では、大型放射光施設SPring-8におけるマイクロビームX線を用いた複合X線分析⁸⁾に着目した。放射光マイクロビーム蛍光X線分析 (SR- μ -XRF) により粒子の化学組成を、X線吸収端近傍構造分析 (SR- μ -XANES) により粒子中の元素の化学状態を、粉末X線回折分析 (SR- μ -XRD) により粒子の結晶構造を分析し、非破壊で放射性粒子の化学性状の解明を目指した。

2 実 験

2・1 分析試料及び分離方法

分析試料は、佐藤ら⁵⁾の分類による福島県双葉郡浪江町の「赤グループ」の地域 (R-area) で採取された土壌試料から分離した放射性粒子7粒子 (Particle 1~7) である。このグループの土壌試料は佐藤ら⁵⁾によって、¹³⁴Cs/¹³⁷Cs放射能比から福島第一原発1号機由来の放射性物質を含むことが指摘されている。また、同様に¹³⁴Cs/¹³⁷Cs放射能比から2号機または3号機由来の放射性物質が飛来したと指摘されている同「緑グループ」の地域 (G-area) の土壌試料⁵⁾からも、放射性粒子計10粒子を分離し、物理性状及び化学組成の比較に用いた。これら土壌試料より分離された放射性粒子と、先行研究⁸⁾のCsボールの分析結果と比較した。これらのCsボールは、2011年3月14日夜から翌朝にかけて茨城県つくば市の気象研究所にて大気エアロゾルとして採取されたものである。

分離方法は先行研究⁷⁾⁸⁾に準拠し、筑波大学アイソトープ環境動態研究センターにて行った。まずIP上に土壌試料を拡げて密着露光させ、オートラジオグラフィにより放射性粒子の分布を可視化し、強放射性の粒子が存在する範囲を分離した。この分離操作を数回繰り返し行い、1粒子レベルまで絞り込みを行った。アクリル板にカプトンテープ (寺岡製作所 650S #25) を貼り付けたものを用意し、この粘着面に放射性粒子1粒子を貼り付け、測定試料とした。

2・2 分析方法

2・2・1 形態観察及び γ 線スペクトル測定 マルチチャンネルアナライザと結合したGe半導体検出器 (SEIKO EG&G製) を用いて、各試料について1粒子単位で γ 線スペクトル測定を行った。得られた¹³⁴Cs及び¹³⁷Csの放射能濃度について、2011年3月11日当時として減衰補正を行った。積算時間は¹³⁴Csのnetカウント (中心エネルギー604 keV) が30000以上積算できるまでとした。さらに気象研究所に設置された低真空走査型電子顕微鏡 (SEM: 日立ハイテクノロジーズ製 SU 3500) による形態観察と、同装置に接続したエネルギー分散型X線検出器 (EDS: 堀場製作所製 X-max 有効素子面積 50 mm²) による組成分析を行った。SEM-EDS測定に際し、蒸着等の前処理は行わなかった。

2・2・2 放射光X線分析 放射光X線分析は、SPring-8の分光分析ビームラインBL37XU¹²⁾にて行った。このビームラインでは、アンジュレータより発生した硬X線領域の放射光をKirkpatrick-Baez (KB) ミラー集光素子によって縦横約1 μ mまで集光することができ、単色X線マイクロビームをプローブとする複数のX線分析を複合的に行うことができる。試料はアクリルホルダごとX-Yステージに固

Table 1 Decay-corrected activity (as of March 2011) of ^{134}Cs and ^{137}Cs in radioactive particles 1-7 separated from soil collected at R-area located at the area northwest of the FDNPP

	Particle 1	Particle 2	Particle 3	Particle 4	Particle 5	Particle 6	Particle 7
^{134}Cs (Bq)	101 ± 0.47	42.0 ± 0.47	35.0 ± 0.2	30.2 ± 0.2	42.8 ± 1.7	66.6 ± 2.7	35.8 ± 1.4
^{137}Cs (Bq)	109 ± 0.03	45.1 ± 0.03	38.7 ± 0.1	33.3 ± 0.1	46.3 ± 1.9	71.3 ± 2.9	38.8 ± 1.6
$^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$	0.93	0.93	0.90	0.91	0.92	0.93	0.92

定した。測定条件は先行研究⁸⁾に準拠した。本研究で用いる入射 X 線のエネルギーは 7.0 keV から 37.5 keV までと幅広い。測定は高エネルギー用 (17.1 ~ 37.5 keV) と低エネルギー用 (7.0 ~ 15.0 keV) の 2 回のビームタイムに分けて行った。高エネルギー測定においては、入射 X 線のビームサイズは試料位置で横 1.0 μm × 縦 1.2 μm であり、散乱角 90° に設置した Canberra 製 Si(Li) 半導体検出器を用いて SR- μ -XRF 及び SR- μ -XANES を行った。低エネルギー測定時のビームサイズは横 0.6 μm × 縦 0.8 μm であり、散乱角 90° に設置したシリコンドリフト検出器 (Röntec 製 Xflash 2000) を用いた SR- μ -XRF 及び SR- μ -XANES に加え、二次元検出器を用いた SR- μ -XRD を行った。すべての測定は非破壊かつ大気下で行われた。なお、高エネルギー測定と低エネルギー測定で半導体検出器の種類が異なるのは、対象としたエネルギー領域に対する検出感度の違いを考慮し、より適したものを選択したためである。

2・2・3 SR- μ -XRF による化学組成及び元素分布の分析
37.5 keV, 15.0 keV, 7.0 keV に単色化された放射光 X 線を励起光とする SR- μ -XRF により、各粒子の化学組成を分析した。スペクトルは 1 試料あたり 300 秒積算し、トムソン散乱強度により規格化した。またバックグラウンド (BG) として、下地であるカプトンテープ部分でも測定を行った。検出された元素について定量的な考察を行うため、様々な元素を含むガラス製認証標準物質 (NIST 製 SRM 611, SRM 613) を粉砕して同様に分析し、検出された主要な元素について感度係数を算出し、各粒子について含有元素の半定量値を算出した。ここでいう感度係数とは、SRM611 及び 613 の分析で得られた各元素の規格化強度を認証値で割った値のことを指し、本分析法における各元素の励起効率を意味する。さらに、XY ステージ上で試料を縦横に走査して XRF イメージングを行い、各元素の分布を可視化した。イメージングにおけるステップ幅は横 3.0 μm × 縦 3.0 μm とし、1 点あたりの積算時間は 2.0 秒とした。イメージングの際の励起 X 線のエネルギーは基本的には 37.5 keV とし、Cs- K_{α} の分布を測定する際には Ba- K_{α} 線の影響を除くために 36.5 keV に、低エネルギー測定時に粒子の元素分布を把握する際には 15.0 keV に、Cr- K_{α} 線及び Mn- K_{α} 線の分布を測定する際には Fe- K_{α} 線の影響を除くために 7.0 keV に設定した。

2・2・4 SR- μ -XANES による化学状態の分析 SR- μ -XRF により検出された元素のうち、Mn, Fe, Zn, Mo の 4 元素について、K 吸収端で蛍光法の SR- μ -XANES を行い、粒子内での化学状態を調べた。これらの元素は化学状態を反映した特徴的な XANES を示し、Fe, Zn, Mo の 3 元素については先行研究⁸⁾においても同様の分析が行われており、また Mn については本研究で対象とする 1 号機由来と考えられる放射性粒子で特徴的に検出されたため、測定元素として選定した。エネルギーのステップ幅は 1 eV とし、吸収端の前後 100 eV の範囲を測定した。1 点あたりの測定時間は、検出された強度に応じて 2 ~ 6 秒で設定した。参照物質として各元素の金属、酸化物、ガラス等を用意した。ガラスに関しては、試薬の Na_2CO_3 , CaCO_3 , SiO_2 を原料とするソーダ石灰ガラスに各金属の酸化物を添加し、電気炉にて酸化雰囲気中で焼成して合成した。測定は原則として各粒子の中心付近で行ったが、特徴的な濃集が見られた元素については、その濃集部分についても測定を行った。

2・2・5 SR- μ -XRD による結晶構造の分析 試料位置から 200 mm 後方に CMOS フラットパネルセンサーを設置し、透過型デバイ・シェラー法の SR- μ -XRD により試料の結晶構造を分析した。入射 X 線のエネルギーは 15.0 keV に単色化し、露光時間を 440 ミリ秒の測定を 100 回積算した。測定位置は SR- μ -XANES と同様である。なお、参照物質として Si 粉末 (NIST SRM 640c) を同条件で測定し、回折パターンから算出された格子面間隔 (d 値) にずれのないことを確かめた。

3 結果と考察

3・1 粒子の放射能及び物理性状

R-area の土壌試料より分離した放射性粒子 7 粒子の ^{134}Cs と ^{137}Cs の各放射能濃度、及び $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比を Table 1 にまとめた。いずれも $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比は約 0.9 となり、この値は先行研究⁴⁾によれば福島第一原発 1 号機より放出された放射性物質に該当するものである。よって、土壌の状態で分析した $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比により 1 号機由来の放射性物質が含まれることが予想されていたが、実際に分離された放射性粒子を個々に分析しても、1 号機由来と判断できる放射能比が示された。

これら 7 粒子のうち、代表的な 4 粒子 (Particle 1 ~ 4)

のSEM像をFig. 1a-dに示す。先行研究⁷⁾によれば、2号機由来とされるCsボールはいずれも直径数 μm の球形粒子であった。これに対し、1号機由来の放射性粒子の形状は様々であり、また大きさも50~250 μm とCsボールより明らかに大きかった。この明確な物理性状の差について、試料自体の由来の違い、すなわち土壌から分離されたか大

気エアロゾルとして捕集されたかという違いが影響している可能性が考えられる。そこでFig. 1e及びfに、G-areaの土壌試料から分離された放射性粒子のSEM像を示す。この土壌は $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比により2号機または3号機由来の放射性物質を含むと判断されたものであるが、実際にこれらの土壌から分離された粒子(Fig. 1e, f)は、大気エアロゾル中から発見された2号機由来のCsボールと同様の物理性状を有していた。このことは、1号機由来の粒子とCsボールとの間の物理性状の違いが、土壌が大気エアロゾルかという違いのみに起因するわけではないことを意味している。ただし、R-areaとG-areaとでは福島第一原発からの距離が異なるため、大きい粒子のみがより原発に近いR-areaに飛来した可能性も否定はできない。1号機由来と判断できる放射性粒子の環境中からの発見例が増えることで、こうした点も明らかになると期待される。

2号機由来とされるCsボールは1粒子あたり1 Bq オーダーの放射性Csを含む⁷⁾⁸⁾。これに対して、今回分析した1号機由来の粒子は1粒子あたり10~100 Bq オーダーの放射性Csを含み(Table 1参照)、1粒子単位での放射能として見た場合には、後者の方が明らかに高い。しかしながら粒子の大きさも考慮して比放射能を比較すると、わずかな数 μm に1 Bqレベルの放射性Csを含むCsボールの方が、比較的粒径の大きい1号機由来粒子よりも、比放射能が高いと言える。

1号機由来とされる7粒子のうち、例としてParticle 1~4のSEM-EDSスペクトルをFig. 2aに示している。EDSスペクトルは縦軸を対数で表記している。ここに示されていない粒子も含め、1号機由来の粒子はすべてSiとOを主成分とすることが明らかとなった。Particle 1及び2について行った、EDSによるSi-K線のマッピング結果をFig. 2b, cに示す。いずれの粒子においても、Siの分布はFig. 1に示すSEM像と対応しており、粒子全体にSiが含まれること

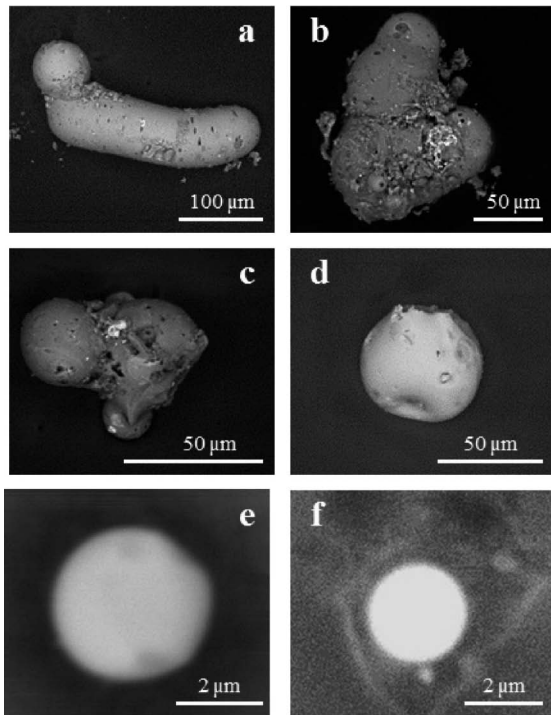


Fig. 1 SEM images of radioactive particles separated from soil samples collected at the area northwest of the FDNPP

(a) Particle 1, (b) Particle 2, (c) Particle 3, (d) Particle 4 separated from soil collected at R-area. (e, f) Radioactive particles separated from soil collected at G-area.

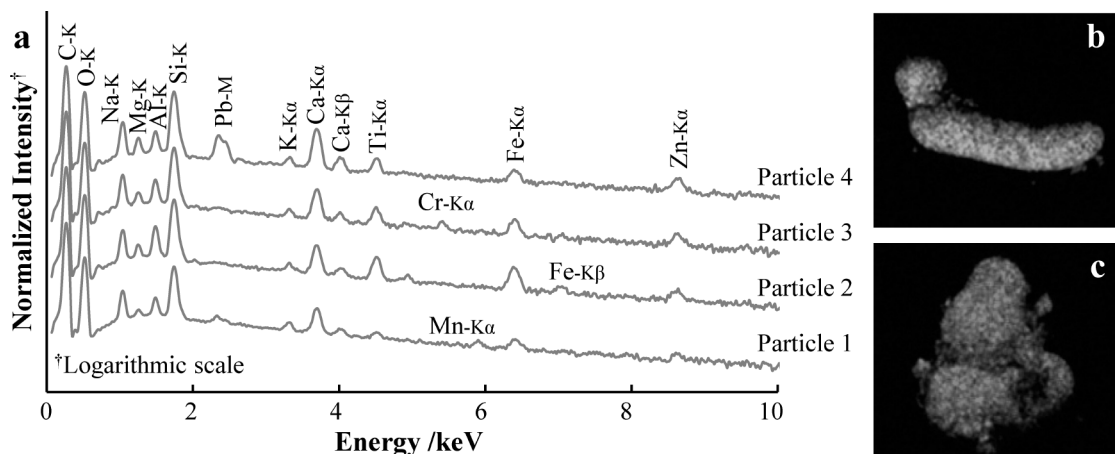


Fig. 2 (a) Comparison of SEM-EDS spectra of the four particles emitted from the FDNPP Reactor 1. Results of SEM-EDS elemental mapping of the Si-K line of (b) Particle 1 and (c) Particle 2

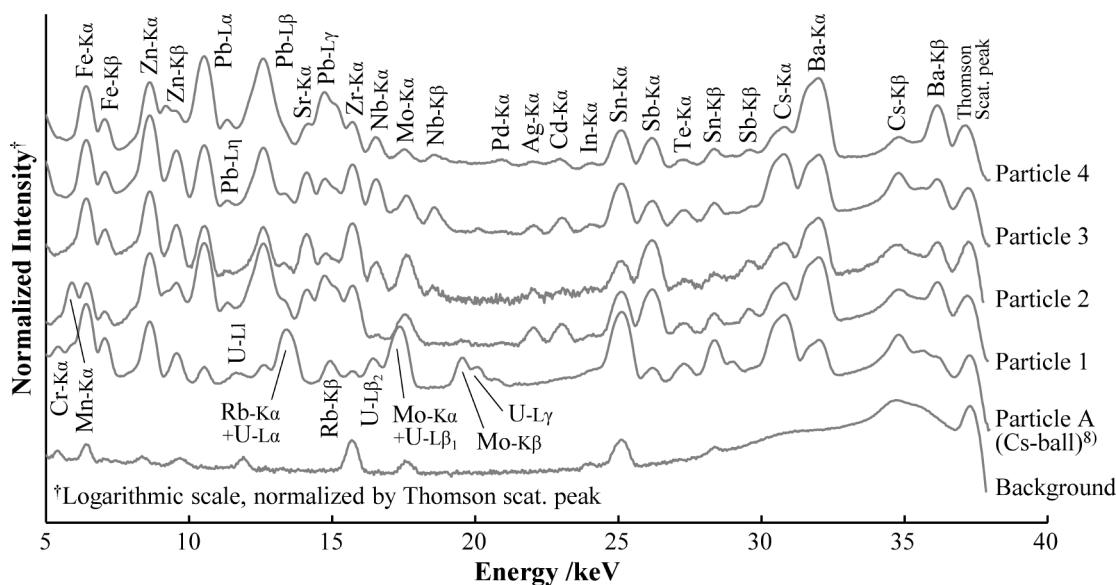


Fig. 3 Comparison of the SR-μ-XRF spectra (excited by 37.5 keV X-rays) of bulk parts of the four radioactive particles emitted from the FDNPP Reactor 1, Particle A (Cs-ball) emitted from the FDNPP reactor 2⁸⁾, and the background part of particles

Table 2 Comparison of 21 elements detected by SR-μ-XRF in radioactive particles emitted from the FDNPP reactor 1 and Cs-balls emitted from the FDNPP reactor 2 (○, detected in common; △, detected from some particles; ×, not detected)

	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn	Rb	Sr	Zr	Nb	Mo	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Cs	Ba	Pb	U
Particles from reactor 1	△	○	○	△	○	△	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	△
Cs-balls	△	○	○	×	○	○	×	○	×	○	×	△	×	△	○	○	○	○	○	△	△

がわかる。これらの結果は、Cs ボール^{9)~11)}と同様に、1号機由来の粒子も Si と O を主成分とする物質であることを示すものである。また EDS スペクトルでは Fe 及び Zn も検出されているが、これも Cs ボールと類似する特徴⁷⁾である。ただし、Cs ボールでは EDS スペクトルにおいても Cs-L 線が検出されたが、1号機由来の粒子においては、EDS による分析では Cs-L 線は検出されなかった。この違いは粒子の Cs の濃度に起因するものであり、先述の比放射能の違いとも対応する。これは1号機と2号機の炉内状況の違い、または粒子の生成・放出過程の違いを反映していると考えられる。

3.2 化学組成と元素分布の解明

1号機由来の7粒子について SR-μ-XRF 分析を行った結果、検出された元素は定性的に類似していた。ここでは検出された元素をすべて網羅できる代表的な4粒子 (Particle 1~4) を例として、37.5 keV 励起で得られた SR-μ-XRF スペクトルを Fig. 3 に示す。これらのスペクトルは縦軸を対数で表記している。なお、後述するようにこれらの粒子に

は局所的な元素の濃集が存在するが、ここで示したスペクトルはいずれもバルク部分で得られたものである。また比較のために、先行研究⁸⁾で分析された3粒子のCs ボールのうち Particle A のスペクトルと、下地であるカプトン部分のスペクトルについても合わせて示してある。Fig. 3 より、1号機由来の粒子からは、γ線スペクトル測定 (Table 1) で検出されていたCs 以外にも、様々な元素が検出された。15.0 keV 及び7.0 keV 励起による結果も合わせ、一連のSR-μ-XRF によって1号機由来の粒子及びCs ボール⁸⁾から検出された21元素を Table 2 にまとめ、化学組成を定性的に比較した。Fig. 3 から読み取れるように、1号機由来の粒子は Sr や Ba など還元雰囲気中で揮発性が高くなる元素¹¹⁾を特徴的に含むのに対し、Cs ボールでは酸化雰囲気中で揮発性が高くなる Rb が多く検出された。他にも、全体的に1号機由来の粒子の方が含有元素の種類に富み、組成的な違いが見いだされた。

続いて SR-μ-XRF イメージングにより、各元素の粒子内での分布を可視化した。例として Particle 1 の末端部分に対して、元素分布の議論に足る十分な強度が得られ、かつ

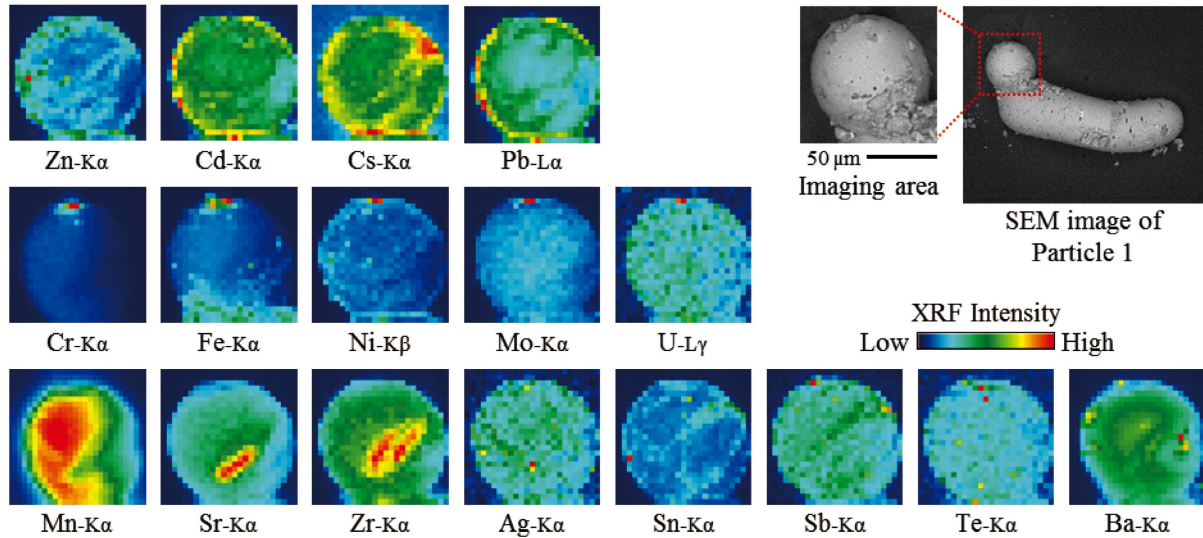


Fig. 4 Distributions of 17 representative elements in Particle 1 obtained by SR- μ -XRF imaging with SEM images corresponding to the imaging area

他の元素との顕著なピークの重複がなかった 17 元素について、イメージングの結果を Fig. 4 に示す。Cs ボールにおける元素分布は、粒子内に nm オーダーで一部元素の濃集が存在することが指摘されているものの⁹⁾、本研究と同じ SR- μ -XRF イメージングでは粒子内での顕著な組成的偏在は見られず⁸⁾、比較的均一な組成を有していると考えられる。これに対し 1 号機由来の粒子においては、粒子内で元素が不均一に分布していることが明らかとなった (Fig. 4 参照)。分析した範囲内では、Zn, Cd, Cs, Pb の 4 元素は比較的類似した分布を示し、粒子の外縁部で強度が高いため、表面に多く存在するものと考えられる。Cs ボールにおいても、Cs が粒子表面に多く存在する可能性が指摘されており⁹⁾¹⁰⁾、関連性に興味を持たれる。さらに Cr, Fe, Ni, Mo については粒子末端の数 μm の領域に濃集していることが明らかとなり、この点からは U の L 線も検出された。Mn は粒子全体に分布していたが、その他の元素はそれぞれ独自の分布を示し、一部元素では数 μm の濃集点も見られた。

次に SR- μ -XRF により 1 号機由来の放射性粒子から検出された 21 元素 (Table 2) について、Cs ボールに関する先行研究⁸⁾を基に、その起源を推定した。U は核燃料に由来すると考えられ、14 種類の重元素 (Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba) については核燃料の FPs に含まれる元素である。ただし Zr と Sn については、燃料被覆管の Zr-Sn 合金に由来する可能性も考えられる。なお、ここで SR- μ -XRF により検出された Ag に関連して、1 号機由来の放射性物質を含む R-area の土壌からは ^{110m}Ag が検出されている⁵⁾。Pb は格納容器内側の Pb 板に由来すると考えられ、金属 Pb は融点が 327.5 $^{\circ}\text{C}$ と極めて低いため、容易に熔融したと予想される。Cr, Mn, Fe, Ni,

Zn については、原子炉の構成材料に由来するものと考えられる。特に Cr, Fe, Ni は一般的なステンレス鋼に含まれており、これに Mo を加えた SUS316 及び SUS316L は耐腐食性に優れ、福島第一原発 1 号機炉内でも使用されていた可能性が高い。先述の通り、これらの 4 元素は同一点に濃集しており、Mo を含むステンレス鋼がこの濃集点の生成に深く関係していると推定される。また Mn, Ni と Mo については、圧力容器の Mo-Mn-Ni 鋼に由来する可能性もある。Zn については、先行研究⁸⁾では一次冷却水の添加材としているが、上記の構成材料に含まれるか、鍍金として利用されていた可能性も考えられる。これらの元素のほか、EDS スペクトル (Fig. 2a) では、Si を主成分として C から Ca までの様々な元素が検出されており、断熱材またはコンクリートに由来するものと推定されるが、具体的な起源を特定するには、実際に炉内で使用されていた物質との直接比較が不可欠である。

3.3 化学状態と結晶構造の解明

Particle 1~3 の Mn-K 吸収端の SR- μ -XANES スペクトルについて、参照物質と合わせて Fig. 5a に示す。先述の SR- μ -XRF と同様に、今回分析した 7 粒子について同様のスペクトルが得られているため、ここでは例として 3 粒子の結果を示している。3 粒子のスペクトルは粒子中央付近で得られたものであり、粒子本体の化学状態を見るために、元素濃集等がないバルク部分を選んでいいる。ここに示されていない 4 粒子も含め、1 号機由来の粒子のスペクトルはすべて類似した形状となり、細かな構造を示さない滑らかなスペクトルであったことから、ガラス中にイオンとして存在する状態であると考えられる。また酸化数の異なる参照物質とスペクトルのホワイトラインのエネルギーを比較

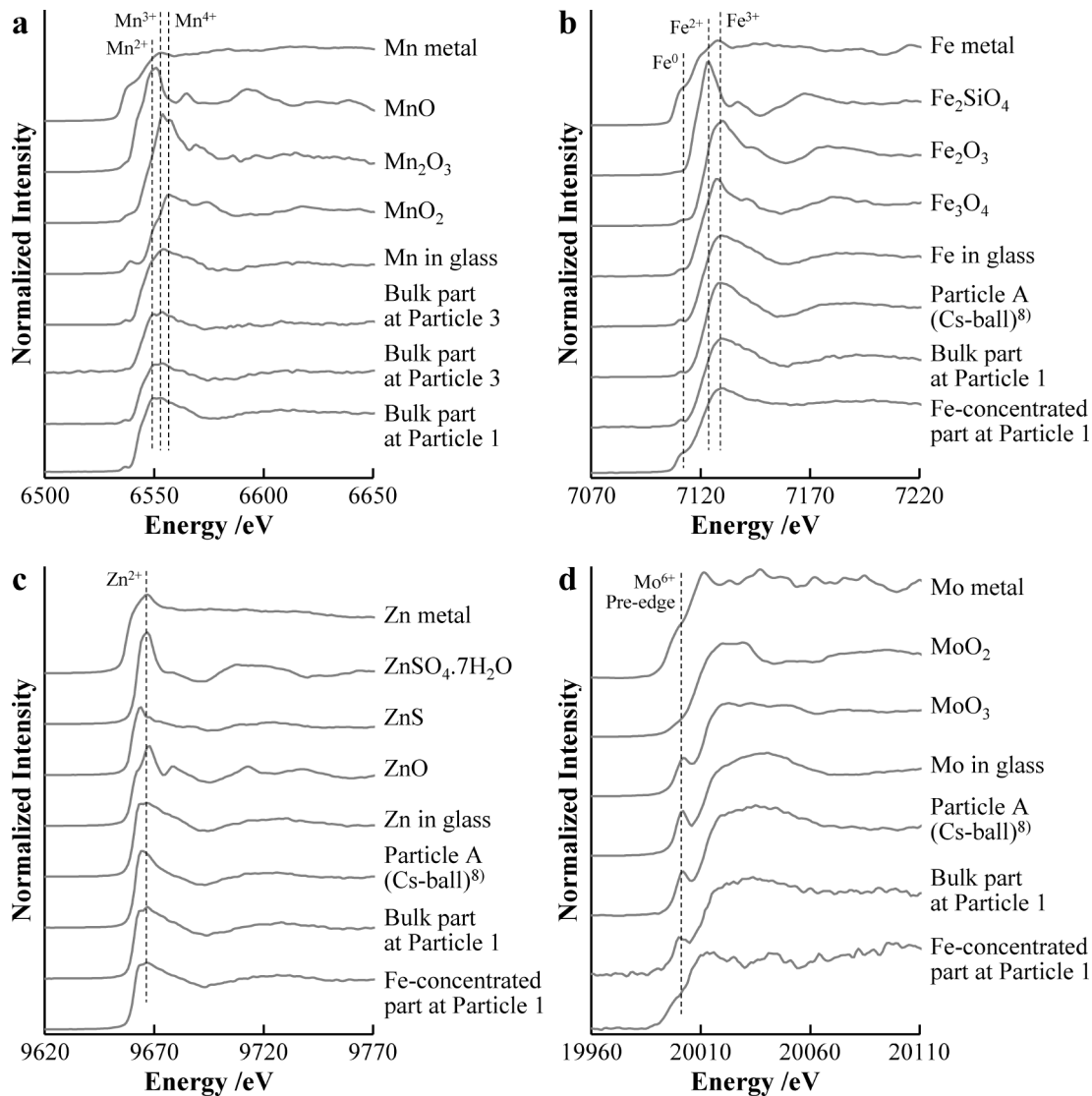


Fig. 5 Results of SR-μ-XANES analyses

Comparison of the (a) Mn-K edge, (b) Fe-K edge, (c) Zn-K edge and (d) Mo-K edge SR-μ-XANES spectra of the radioactive particles and the reference materials.

した結果, Mn^{2+} 及び Mn^{3+} に対応しており, 比較的低い酸化数で存在していることが示された.

続いて Particle 1 に着目して, 粒子本体部分と, Fig. 4 で見られる Fe 等の濃集点の 2 か所について, Fe, Zn, Mo の K 吸収端 SR-μ-XANES スペクトルを Fig. 5b-d に示す. また比較として, 先行研究⁸⁾より Cs ボールの Particle A と, 各元素の参照物質のスペクトルも示した. まず Particle 1 の粒子本体部分については, Fe, Zn, Mo の 3 元素とも, ガラス中に存在する場合のスペクトルと形状が一致した. 特に Mo-K 吸収端 (Fig. 5d) の結果を見ると, Mo^{6+} に特徴的なプリエッジピークが検出されており, 高酸化数の状態で存在しているものと考えられる. また Fe についても, スペクトルのホワイトラインのエネルギーから, Fe^{3+} が主体であると考えられる. これら 3 元素の SR-μ-XANES による高

酸化数でガラス状態という結果は, 先行研究⁸⁾の Cs ボールのものとも類似していた. さらに, Particle 1 の本体部分について SR-μ-XRD を行ったが, 回折ピークは検出されず, ガラス状態であるとする SR-μ-XANES の結果を支持した. 先述の SEM-EDS 分析の結果と合わせ, Cs ボールと同様に, 1 号機由来の粒子についてもケイ酸塩ガラスが主成分であると考えられる. ケイ酸塩ガラスは環境中で比較的高い安定性を持つため, 水溶性の放射性物質とは異なり, この粒子に含まれる放射性核種が環境中に溶脱・拡散していく危険性は低いと考えられる. 同時にこの結果は, これらの放射性粒子が環境中で長期的な影響力を持つことを示唆している.

続いて, Particle 1 における Fe 等の濃集点 (Fig. 4 参照) について得られた SR-μ-XANES スペクトルを見てみると,

Table 3 Lattice spacing (d -value/Å) of Fe-concentrated part on radioactive particles 1-7 detected by the SR- μ -XRD

Particle No.							α -Fe ₂ O ₃ ¹⁴⁾
1	2	3	4	5	6	7	d/hkl
1.81	1.79	1.85	—	—	—	—	1.841/024
1.91	—	—	—	—	—	—	—
2.10	2.11	—	2.03	2.09	2.09	—	—
—	2.22	2.22	—	—	—	—	2.207/113
—	2.32	2.33	—	—	—	2.35	—
—	2.53	2.53	2.60	2.51	2.53	—	2.519/110
2.70	2.71	2.72	—	—	—	—	2.700/104
—	—	—	—	2.95	2.95	—	—
3.20	—	—	—	—	—	—	—
3.34	—	3.35	3.35	—	—	—	—
—	3.70	3.70	—	—	—	—	3.684/012
4.20	—	—	—	—	—	—	—

濃集と無関係な Zn (Fig. 5c) では本体部分との明確な差は見いだせなかったが, Fe (Fig. 5b) 及び Mo (Fig. 5d) については, 本体部分と濃集点とで異なるスペクトル形状となった. Mo については Mo⁶⁺ に特徴的なブリエッジピークが検出されず, Fe についても低酸化数の化合物または金属の状態にある可能性が示された. この濃集点について SR- μ -XRD を行ったところ, 本体部分では見られなかった明瞭な回折ピークが多数検出され, 結晶性物質の存在が明らかとなった. 同様の Fe の局所的な濃集は他の 6 粒子にも存在し, いずれからも SR- μ -XRD により回折ピークが検出された. 7 粒子の Fe 濃集点で得られた回折パターンから算出した d 値を Table 3 にまとめた. 異なる粒子間で共通する d 値の回折線も検出されており, あるいは類似した結晶性物質が複数の粒子に含有されている可能性もある. 特に d 値が 3.7, 2.7, 2.5, 2.2, 1.8 Å のものについては, それぞれ α -Fe₂O₃¹⁴⁾ の 012 面 ($d=3.684$ Å, 相対強度 30), 104 面 ($d=2.700$ Å, 相対強度 100), 110 面 ($d=2.519$ Å, 相対強度 70), 113 面 ($d=2.207$ Å, 相対強度 20), 024 面 ($d=1.841$ Å, 相対強度 40) に対応するものと考えられる. すなわち, 1 粒子内でガラスの基部と数 μ m オーダーの結晶性物質が混在しており, 化学状態が不均一であるという興味深い結果が示された.

現時点でこれらの結晶性物質について十分な相同定がなされたとは言えず, また Particle 1 のように Mo や U 等の特徴的な重元素を含まない場合には, Fe 濃集点は土壌からの付着物である可能性も考えられる. 顕微ラマン分光分析法等の微小物質の同定に優れた手法の導入, あるいは破壊分析になってしまうものの, 結晶部分のみをピックアップしてガンドルフィーカメラを用いた XRD を行うことで, これらの結晶性物質の正体が解明されるものと期待される.

3・4 事故当時の炉内状況の推定

上記の通り, 1 号機由来と考えられる放射性粒子に関して, 2 号機由来とされる Cs ボールとは異なる物理・化学性状を有することが明らかとなった. 以下ではその性状の違いに基づき, 事故当時の 1 号機と 2 号機の炉内状況の違いと, 粒子の生成・放出過程を考察する.

化学組成における重要な違いは, 先述した通り 1 号機由来の粒子が Sr や Ba といった還元雰囲気下で揮発性が高くなる元素を特徴的に含む点である. これは粒子の生成段階で 1 号機と 2 号機の炉内雰囲気に差があったことを示唆する重要な知見である. 続いて SR- μ -XANES の結果を見ると, 低酸化数であるとする結果 (Mn 及び濃集点での Mo) と, 高酸化数であるとする結果 (Fe 及び本体部分の Mo) の双方が示された. 粒子の生成後に金属元素の還元反応が進行するとは考えづらいため, 1 号機由来の粒子は還元雰囲気下で生成し, 高温のまま大気中に放出されたことで, 一部の元素が酸化したものと考えられる. 1 号機由来の粒子と Cs ボールの双方とも, Si や Cr, Mn, Fe, Zn といった炉の構成材料に由来する元素を多く含むことから, どちらの炉においても粒子の生成過程で燃料周辺のみならず炉自体も一部熔融していたことがわかる. また, 放出までの熔融の進行状況, または 1 号機と 2 号機で使用されていた炉材の違いが, これらの元素の含有量の違いに現れていると考えられる.

特定の時間に捕集された大気エアロゾルと異なり, 土壌試料の場合には時間分解能を持たないため, 本来は今回の粒子がいつ福島第一原発から放出されたものであるかは判断できない. ただし今回発見された 1 号機由来とされる粒子について, 2011 年 3 月 12~13 日のベントや水素爆発などにより放出された放射性物質が原発から北側に輸送されたとする鶴田ら¹⁵⁾の結果を踏まえると, これらの粒子は 3 月 12~13 日に放出された可能性が高いと推察される. この場合, 11 日 14 時 46 分に発生した地震からわずか 1 日の

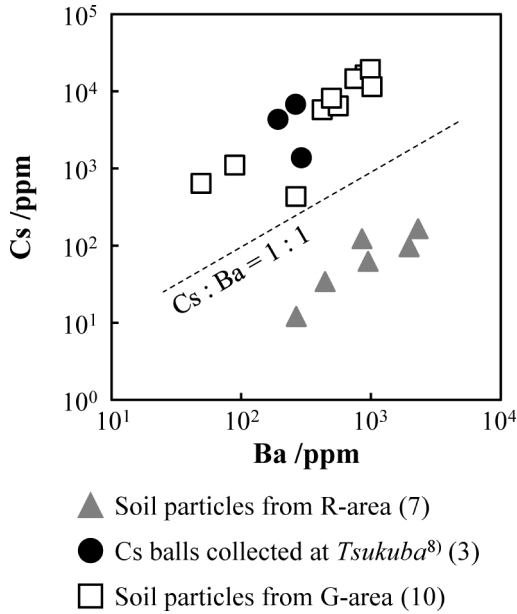


Fig. 6 Plot of semi-quantitative values of Cs and Ba in the radioactive particles separated from soil collected at R-area ($n=7$), the Cs-balls collected at Tsukuba ($n=3$)⁸⁾ and the radioactive particles separated from soils collected at G-area ($n=10$).

間に、1号機炉内で核燃料と周辺炉材の熔融反応が進行したことになる。先述のように、これらの粒子の生成当時に炉内が還元雰囲気であったとする分析結果が示されているが、12日の時点で1号機炉内には水素ガスが充満していたと考えられ、推定された炉内状況と対応している。また、これらの粒子の化学組成及び化学状態の不均一性は、事故発生から放出までの時間が短かったとする推察とも合致する。12日の水素爆発は炉心ではなく原子炉建屋で発生したものであるため、今回の放射性粒子の生成過程に水素爆発が直接的に関係しているとは判断できない。ただし、これらの粒子が比較的大きく、また歪な形状を持つ点を踏まえると、水素爆発がその主要な放出過程の一つであった可能性は高く、格納容器の破損及びベント（容器内圧力を下げたための蒸気の放出作業）に伴い2号機より放出されたCsボールとは異なる放出過程であったと考えられる。

3.5 化学組成を用いた発生源の分類

冒頭に述べた通り、福島第一原発の1号機と2～3号機では放射性物質の $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比に差が見られるが、事故後6年以上が経過したことにより、 ^{134}Cs の検出が困難になりつつある。そこで1号機由来の放射性物質と2～3号機由来の放射性物質の新しい判別基準として、化学組成による分類を提案する。ここまで述べてきた通り、1号機由来の放射性物質と2号機由来のCsボールには化学組成に差が見られる。そこで、R-areaの1号機由来の放射性粒

子7粒子と、G-areaの土壌から分離した放射性粒子10粒子、先行研究⁸⁾で分析されたCsボール3粒子を対象に、SR- μ -XRFにより検出された15元素（Table 2）について、トムソン散乱線で強度を規格化した蛍光X線強度と、標準物質より算出した感度係数を用いて、半定量値を算出した。得られた半定量値のうち、BaとCsについてプロットを作成した（Fig. 6）。この図から1号機由来の粒子とCsボールには、明確な組成の差があることが見てとれる。ここでG-areaの土壌より分離された10粒子を見てみると、Csボールと同様の組成的特徴を有していた。G-areaには2～3号機由来の放射性物質が飛来していた可能性が指摘されていることから⁵⁾、土壌の分析結果と粒子の分析結果が矛盾なく対応した。現時点でこれらの数値は半定量値であり、本法の定量精度については検証・改良の余地があるものの、ここまで明確な組成差があれば十分に分類することが可能であると言えよう。よって環境試料から分離された放射性物質に対しては、 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比に代わる新たな分類指標として化学組成が有効であることが本研究により実証された。

4 結 論

本研究は、福島第一原発1号機より放出された放射性粒子の化学性状を非破壊の放射光X線分析により解明し、2号機由来とされるCsボールとは異なることを実証した。1号機由来の粒子はCsボールに比べて明らかに大型で歪な形状なものが多かったが、比放射能はCsボールに比べて低かった。SR- μ -XRFにより、1号機由来の粒子はCsボールに比べて含有する重金属の種類に富み、特にSrやBaといった還元雰囲気揮発性が高くなる元素を特徴的に含むことが明らかとなった。また粒子内で元素が不均一に分布しており、Csを含む一部の元素は表面に多く存在していたのに対し、FeやU等、一部の元素が数 μm の範囲に濃集している点も見られた。粒子本体はSi及びOを主成分としており、SR- μ -XANES及びSR- μ -XRDからも、この粒子がケイ酸塩ガラスであることが示された。ただしFe等の元素が濃集していた点では、X線回折データにより酸化物等の結晶性物質が存在しており、粒子内で化学状態にも不均一性が見られた。これらの粒子は2011年3月12～13日に放出されたと考えられ、あるいは12日の水素ガス爆発がその主要な放出要因であった可能性が示唆された。この結果は、1号機炉内において、きわめて早い段階で燃料と周辺の構成物の熔融が進行していたことを示すものである。さらに、放射性粒子の化学組成が放出源を推定の指標として有効であることが示された。

こうした環境中より分離された放射性粒子の化学性状の理解は、事故事象を読み解くための情報を与えるだけでなく、人体及び環境への影響の評価、さらには環境中からの

効率的な除去法の開発へもつながる重要な知見である。福島第一原発の解体作業が進行することで、本研究で扱ったような粒子と、実際に炉内に残されていた物質との直接的な比較が可能になると期待される。

謝 辞

本研究をご理解いただき、ご協力くださった福島県双葉郡浪江町自治体に厚く御礼申し上げます。

本研究の一部は、科研費新学術領域「福島原発事故により放出された放射性核種の環境動態に関する学際的研究(領域代表恩田裕一筑波大学教授)」の一環として、研究費補助金(公募研究, 課題番号: 25110510, 15H00978/計画研究, 課題番号: 24110003)の支援により実施されました。並びに、「平成28年度放射性物質環境動態・環境および生物への影響に関する学際共同研究(重点共同研究A)」による支援を受けました。

本研究の放射光実験は高輝度光科学研究センターSPring-8一般利用課題(課題番号: 2014A1403, 2014B1493, 2015A1895, 2015B1828, 2016A1705)として行われました。ここに謝意を表します。

(平成27年9月9日, 平成28年9月14日, 日本分析化学会第64, 65年会及び平成28年1月11日, 第29回日本放射光学会において, 一部発表)

文 献

- 1) MEXT: Japanese Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, <<http://www.mext.go.jp/>>, (accessed 2016-10-11).
- 2) NAIIC: The National Diet of Japan Fukushima Nuclear Accident Independent Commission,

- <<http://warp.da.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/3856371/naiic.go.jp/report/>>, (accessed 2016-10-11).
- 3) TEPCO: Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc., <<http://www.tepco.co.jp/index-j.html>>, (accessed 2016-10-11).
 - 4) 小森昌史, 小豆川勝見, 野川 憲, 松尾基之: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **62**, 475 (2013).
 - 5) 佐藤志彦, 末木啓介, 笹 公和, 松中哲也, 柴山尚大, 高橋 努, 木下哲一: 放射化学, **31**, 28 (2015).
 - 6) N. Niimura, K. Kikuchi, N. D. Tuyen, M. Komatsuzaki, Y. Motohashi: *J. Environ. Radioactiv.*, **139**, 234 (2014).
 - 7) K. Adachi, M. Kajino, Y. Zaizen, Y. Igarashi: *Sci. Rep.*, **3**, 2554 (2013).
 - 8) Y. Abe, Y. Iizawa, Y. Terada, K. Adachi, Y. Igarashi, I. Nakai: *Anal. Chem.*, **86**, 8521 (2014).
 - 9) N. Yamaguchi, M. Mitome, K. Akiyama-Hasegawa, M. Asano, K. Adachi, T. Kogure: *Sci. Rep.*, **6**, 20548 (2016).
 - 10) T. Kogure, N. Yamaguchi, H. Segawa, H. Mukai, S. Motai, K. Akiyama-Hasegawa, M. Mitome, T. Hara, T. Yaita: *Microsc.*, doi:10.1093/jmicro/dfw030, (2016).
 - 11) Y. Satou, K. Sueki, K. Sasa, K. Adachi, Y. Igarashi: *Anthr.*, **14**, 71 (2016).
 - 12) Y. Terada, H. Yumoto, A. Takeuchi, Y. Suzuki, K. Yamauchi, T. Uruga: *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, **616**, 270 (2010).
 - 13) 三輪周平, 天谷政樹, 田中康介, 逢坂正彦, 永瀬文久: JAEA-Review, 2013-034 (2013).
 - 14) ICDD: The Powder Diffraction File, PDF. International Centre for Diffraction Data, (2006).
 - 15) 鶴田治雄, 中島映至: 地球化学, **46**, 99 (2012).

Investigation of the Chemical Characteristics of Individual Radioactive Microparticles Emitted from Reactor 1 by the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident by Using Multiple Synchrotron Radiation X-ray Analyses

Takahiro ONO^{*1}, Yushin IIZAWA¹, Yoshinari ABE^{*1}, Izumi NAKAI¹, Yasuko TERADA²,
Yukihiko SATOU³, Keisuke SUEKI⁴, Kouji ADACHI⁵ and Yasuhito IGARASHI⁵

* E-mail : B115651@alumni.tus.ac.jp, y.abe@rs.tus.ac.jp

¹ Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601

² Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), SPring-8, 1-1-1, Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148

³ Japan Atomic Energy Agency, 2-4, Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195

⁴ Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, 1-1-1, Tennodai, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8577

⁵ Meteorological Research Institute, 1-1, Nagamine, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0052

(Received October 14, 2016; Accepted February 15, 2017)

Seven radioactive particles were separated from a soil sample collected at the Northwest region of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (FDNPP). It has been pointed out that the soil is contaminated by radioactive materials emitted from reactor 1 of the FDNPP by the accident that occurred in March, 2011. The physical characteristics of these radioactive particles with $\sim 100 \mu\text{m}$ in diameter and non-uniform shape are clearly different from those of spherical microparticles, known as Cesium-balls, thought to be emitted from the FDNPP reactor 2. Three kinds of synchrotron radiation-based X-ray analyses (X-ray fluorescence analysis, X-ray absorption near edge structure analysis and X-ray diffraction analysis) were nondestructively applied to radioactive particles using a micro-focused X-ray beam at the SPring-8 to investigate their detailed chemical properties. Various elements related to fission products of nuclear fuel and components of the reactor were detected from the particles emitted from the FDNPP reactor 1 with an obvious heterogeneous elemental distribution. In particular, the chemical compositional feature of these particles was characterized by several elements (Sr, Ba *etc.*), which were easily volatilized in a reducing atmosphere. Although a main component of the particles was identified as silicate glass similar to the Cesium-balls, some crystalline materials were also found in microscopic regions containing Fe and other metallic elements. We concluded that these radioactive particles were emitted from reactor 1 to the atmosphere during 12th to 13th March, 2011. Our results suggest the fact that the nuclear fuel and the reactor vessels around the fuel were melted together at a very early stage of the accident. In addition, it was demonstrated that chemical compositional information of individual radioactive materials can be a new indicator as an alternative to the radioactive ratio to estimate the source of emissions.

Keywords: Fukushima Daiichi Nuclear Accident; radioactive material; synchrotron radiation X-ray analysis; micro-XANES; radioactive microparticles.