

# 1号機格納容器底部堆積物分析結果

2024.08.29

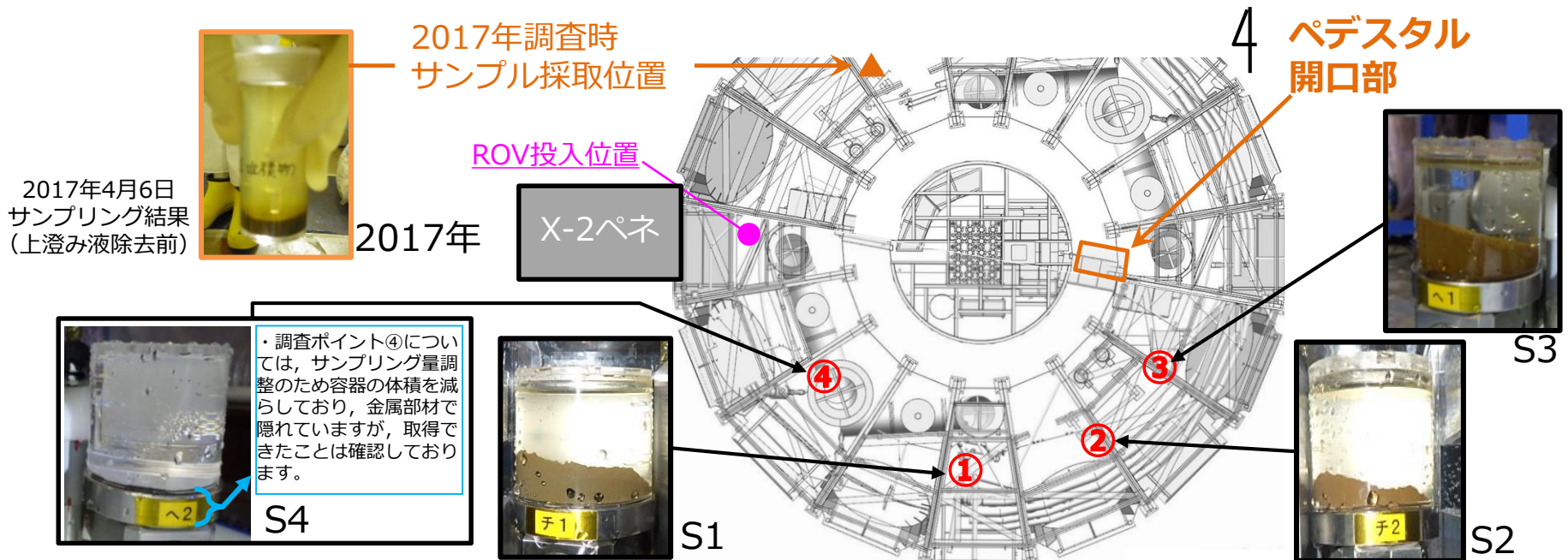
TEPCO

東京電力ホールディングス株式会社

「廃炉・汚染水・処理水対策事業費補助金（燃料デブリの性状把握のための分析・推定技術の開発）」に係る補助事業の成果を含む。

# 1. はじめに

- 2023年1~2月、1号機原子炉格納容器（PCV）内のペDESTAL外周部において底部堆積物の表層を水中ロボット（ROV-E）を用いて採取した。調査ポイントは下図1~4の4か所。
- 堆積物取得箇所の状況把握、堆積物の生成過程検討を行い、その結果をRPV・PCV内の状況把握に活用することを目的に、1F所外の分析機関に輸送し詳細分析を実施した。
- PCV内部調査では、ペDESTALのコンクリートが一部損傷していることが確認されているため、コンクリートが経験した温度など損傷メカニズム解明に関する情報が得られることも期待して分析を実施した。
- 堆積物の組成、含まれるU含有粒子の性状、放射性同位元素の存在比などに関する情報が得られた。



## 2. 分析・評価実施機関と主な項目

- 2023年10月～11月、サンプルを茨城県内の4施設に輸送した。
- 1号機PCV内底部堆積物に関し、計画した分析を全て終了した。



MHI原子力研究開発株式会社

- 光学顕微鏡、SEM/EDS
- XRD
- 質量分析 (ICP-MS)

緑字は2023年12月21日  
チーム会合事務局会議にて  
S3試料について報告済み



日本核燃料開発株式会社

- 光学顕微鏡、SEM/EDS、TEM/EDS/電子線回折
- 局所ナノラマン測定



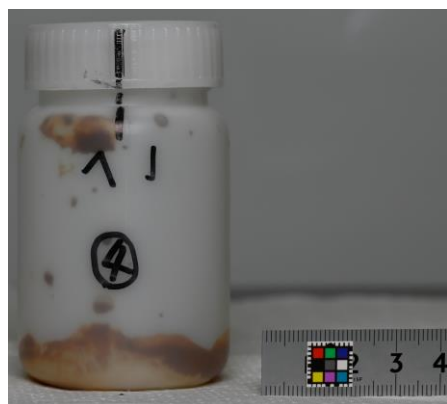
JAEA大洗研究所

- イメージングプレート
- 光学顕微鏡、SEM/WDS、TEM/EDS
- 放射線分析 ( $\alpha$ 、 $\gamma$ )、質量分析 (ICP-MS)

JAEA原子力科学研究所

- 放射線分析 ( $\alpha$ 、 $\gamma$ )、質量分析 (ICP-AES、TIMS)

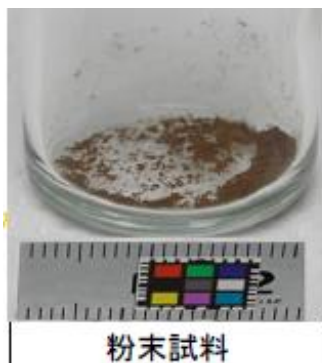
### 3. サンプル受け入れの状況



受け入れ試料



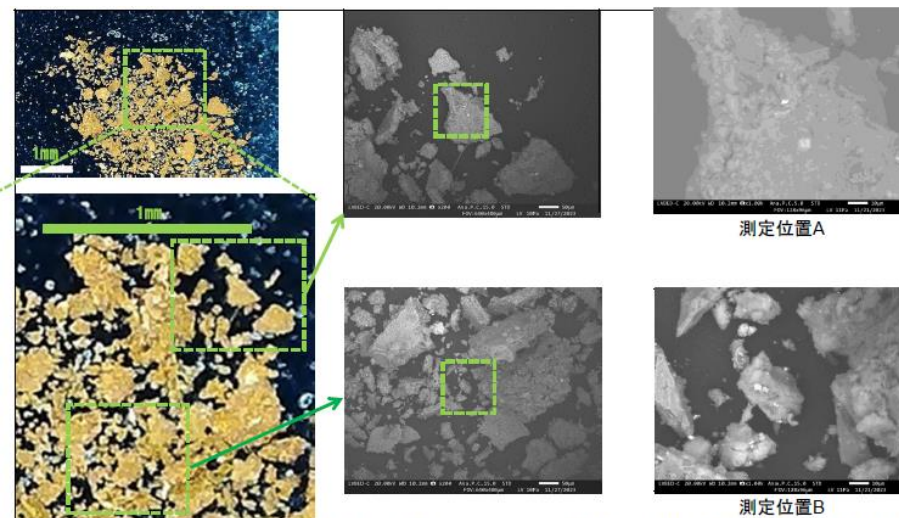
吸引ろ過により  
沈殿物を分離



粉末試料

粉末試料回収

光学顕微鏡、  
SEM/EDS観察



※SEM観察時には電子ビームによる加熱でテープの伸縮が生じるために、光顕像と電子像とは若干形状が変化する

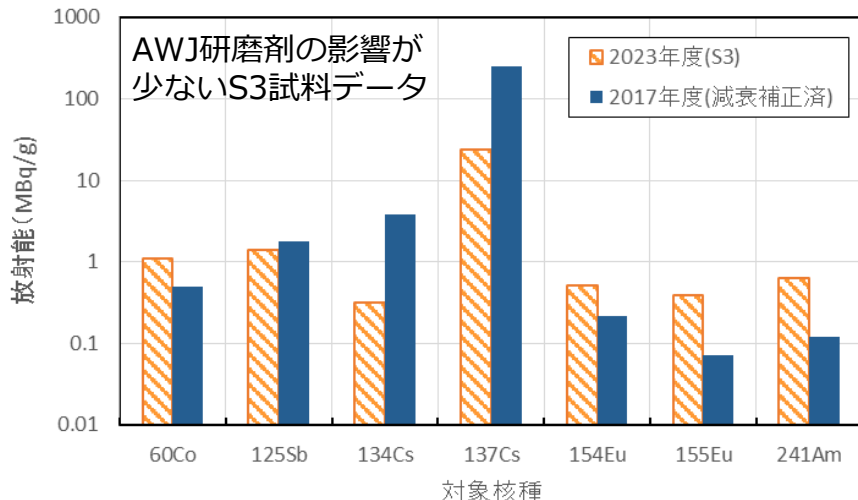
## 4. 放射線測定結果

### ○ 分析結果

- γ線測定結果： $^{60}\text{Co}$ 、 $^{125}\text{Sb}$ 、 $^{134}\text{Cs}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{154}\text{Eu}$ 、 $^{155}\text{Eu}$ 、 $^{241}\text{Am}$ を検出
- α線測定結果： $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$ 、 $^{241}\text{Am} + ^{238}\text{Pu}$ 、 $^{244}\text{Cm} + ^{243}\text{Cm}$ のピークを検出

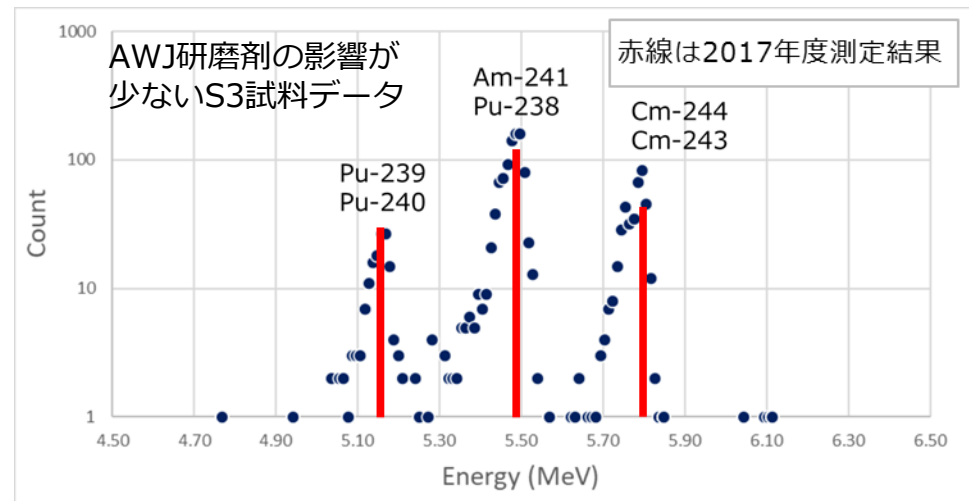
### ○ 評価

- 検出核種、及び放射能濃度の傾向は2017年度とほぼ同等



γ線検出核種 (2017年度採取試料との比較)

2017年度データ：廃炉・汚染水対策チーム会合／事務局会議 (第65回) 資料3-4-3



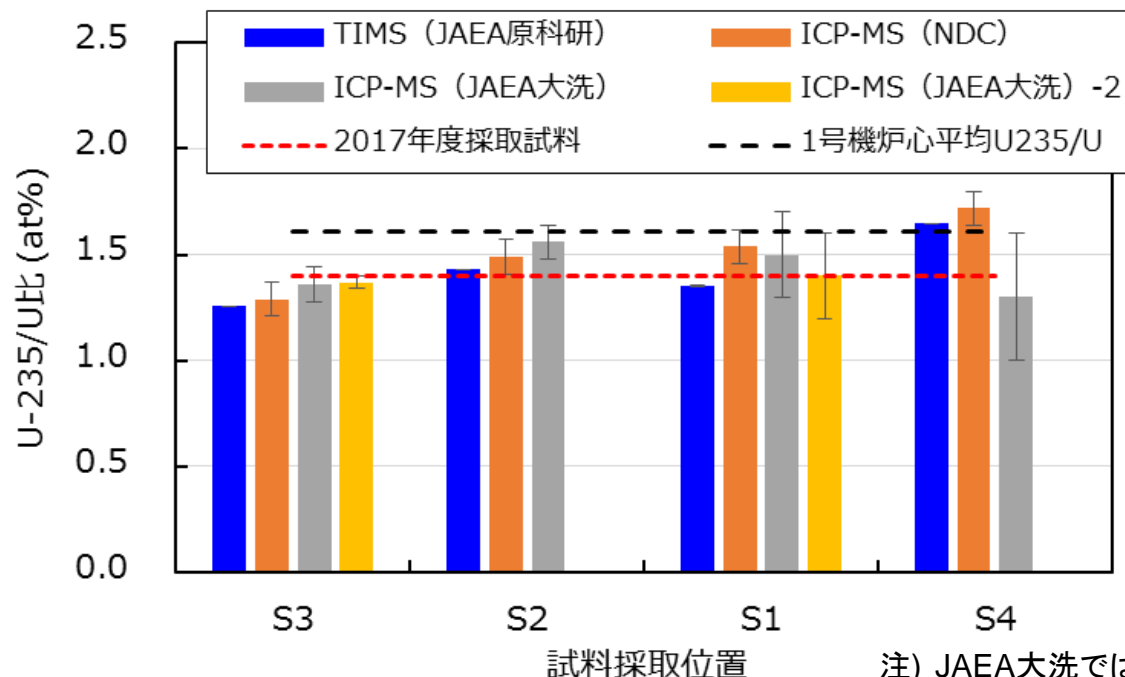
溶解液のα線スペクトル (例)

### ○ 分析結果

- $^{235}\text{U}/\text{U}$ 比は約1.3 ~ 1.7 at%で、2017年度測定結果(1.4 at%)と同等
- 1号機炉心平均の $^{235}\text{U}/\text{U}$ 比(約1.6)近傍でばらついている
- 同一個所から採取した試料に対する分析結果はほぼ同等(S3とS1で実施)

### ○ 評価

- 僅かなばらつきがあることから、炉心全体での組成均一な溶融プール形成ではなく、局所的な溶融体が形成されたものと推定される



試料採取位置  
 $^{235}\text{U}/\text{U}$ 比の測定結果

注) JAEA大洗では、S3並びにS1についてそれぞれ2試料ずつ分析を実施  
2017年度採取試料は $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$

# 6. 堆積物組成、化学形態

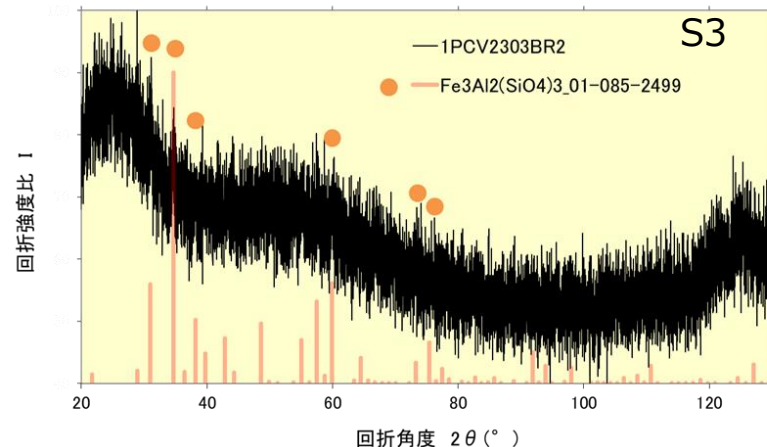
## ○ 分析結果

- 鉄さび ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-FeOOH}$ ) が主成分で、コンクリート等由来元素 (Si, Al, Mg等) も多く含まれる
- X線回折により非晶質成分が多く(右図)、コンクリートの主要成分の一つであるCaは少ない(下図左)
- U含有率はサンプル乾燥重量に対して1%以下で、ラマンスペクトルより $\text{U}_3\text{O}_8$ のような高次の酸化物ではなく**安定な化学形態である蛍石型 $\text{UO}_{2+x}$** として存在 (下図右)

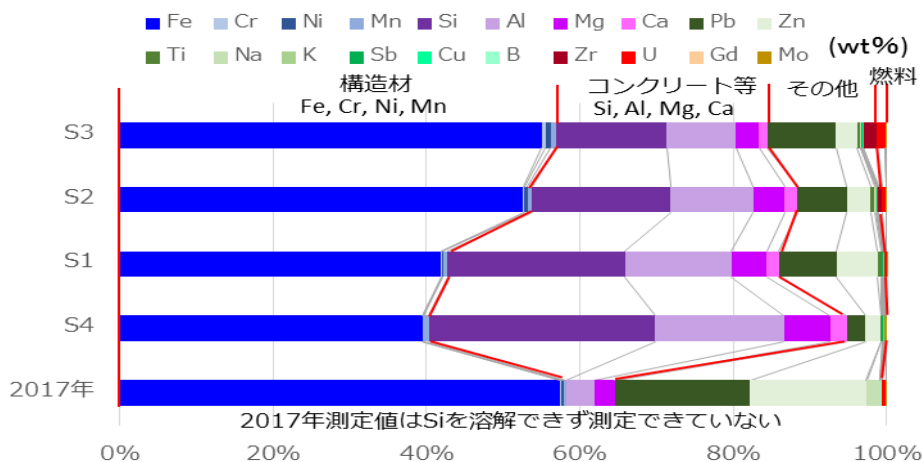
## ○ 評価

- コンクリートの熱による変化や蒸発凝縮物が堆積した可能性が考えられる
- 2017年度測定時から大きな変化はなく、U含有粒子も安定な状態を保っている
- データ評価に際してはアクセスルート形成時(2019年)に使用したAWJ研磨剤(右上図●)の影響に注意が必要

結晶を示すピークが弱く非晶質を示すブロードなパターンが殆ど

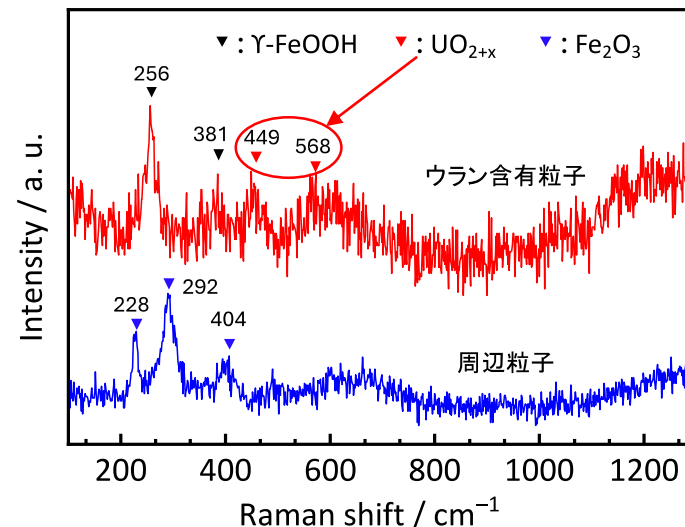


薄膜法XRD(例)  
(詳細はp.19参照)



2017年測定値はSiを溶解できず測定できていない

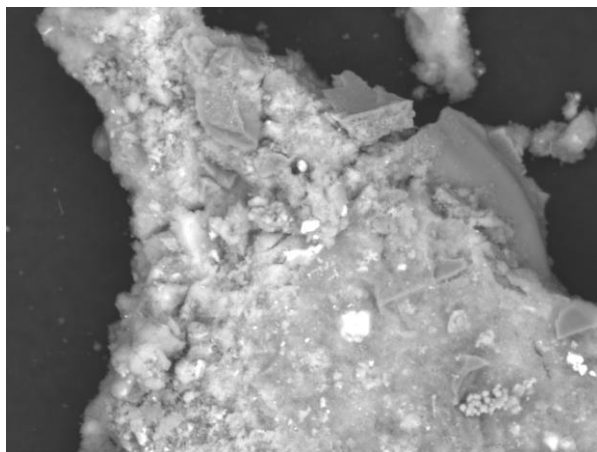
堆積物の組成(表示した元素間の比率)



ラマンスペクトル (例)  
(詳細はp.20参照)

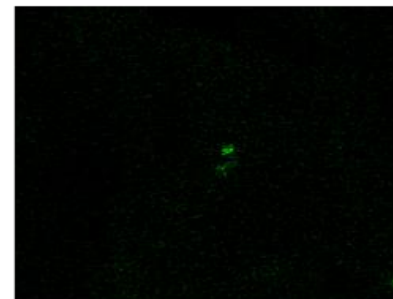
## 【参考】SEM/EDS分析結果（元素マッピング像）

- 粒子全体にFe、Oが存在し、鉄さびが主成分である。
- U、Zrを含有する粒子が点在し、燃料由来と考えられる。
- Si、Al、Mgを含む粒子が点在し、PCVのコンクリート、保温材等に由来する可能性がある。
- 上記の観察結果は2017年採取試料と類似している。

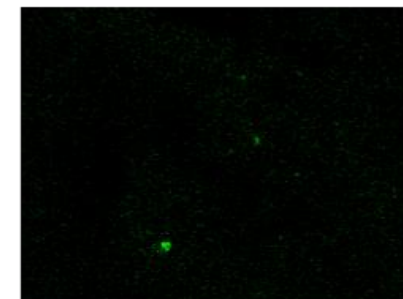


20 μm

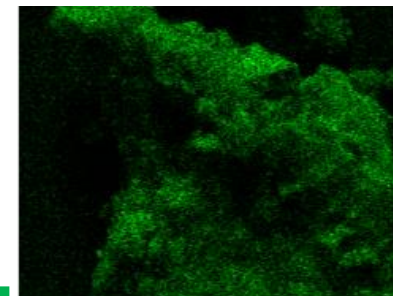
50 μm



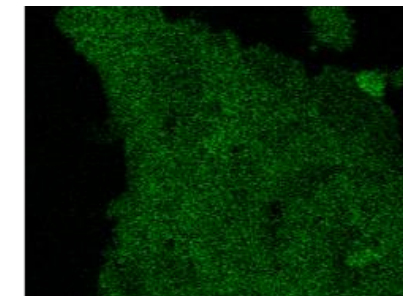
U



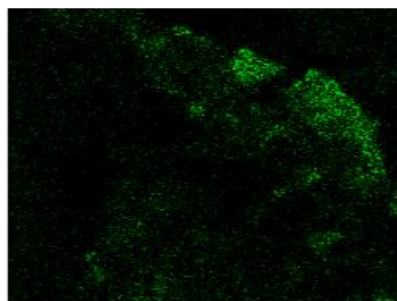
Zr



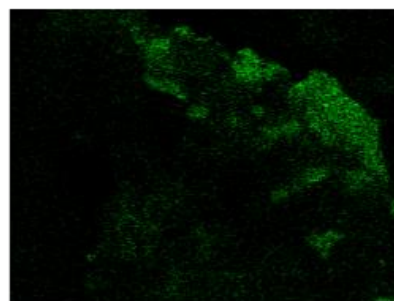
O



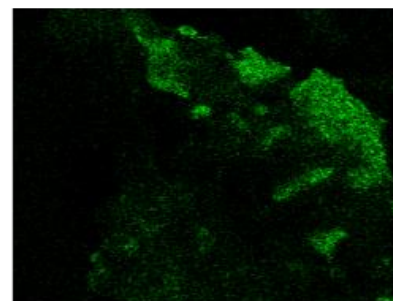
Fe



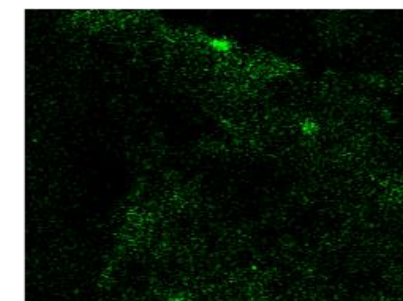
Mg



Al



Si

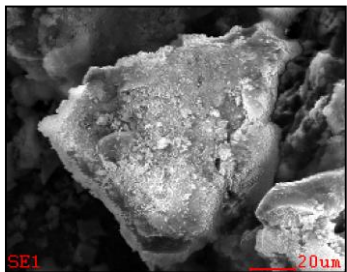
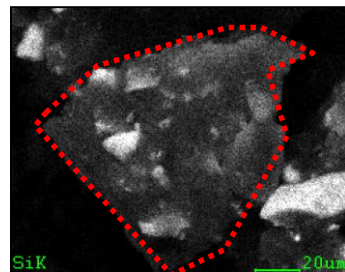
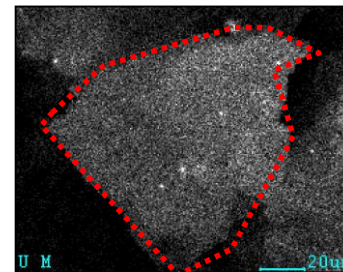
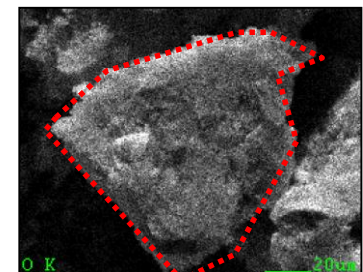


Zn



## 【参考】 Uを含むSi含有領域 (SEM/EDS)

- 多くはないものの、Uを含むSi含有粒子が存在している。
  - Si含有粒子全体に、均一にUが分布している。
  - Uの存在状態（粒子表面にUが付着しているか、粒子内部にもUが存在するか）は不明。
- 溶融燃料（U）がコンクリート、保温材等と反応した場合には、Si含有粒子内部にUが存在すると考えられることから、粒子内でのUの存在状態を知ることは事故進展の把握に役立つ可能性がある。
- 上記のようなU存在状態を知るためには詳細分析が必要
  - 当該粒子または同様の粒子について、TEM/EDS/電子線回折を用いた詳細観察を実施予定。
  - Uの存在状態、Si-O（ケイ素酸化物）の結晶構造が分かれば、粒子が経験した温度域が分かる可能性がある。

SEM像(SEI) 20 $\mu$ mSi  
Siは点線部の粒子全体に存在U  
Uは点線部の粒子全体に存在O  
Oは点線部の粒子全体に存在

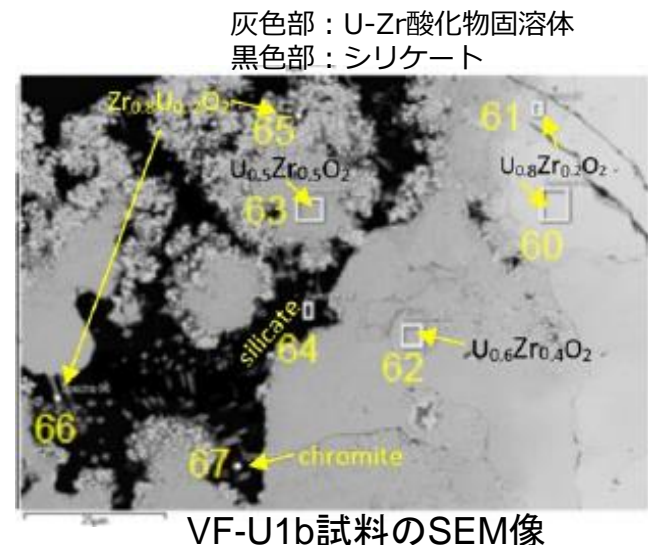
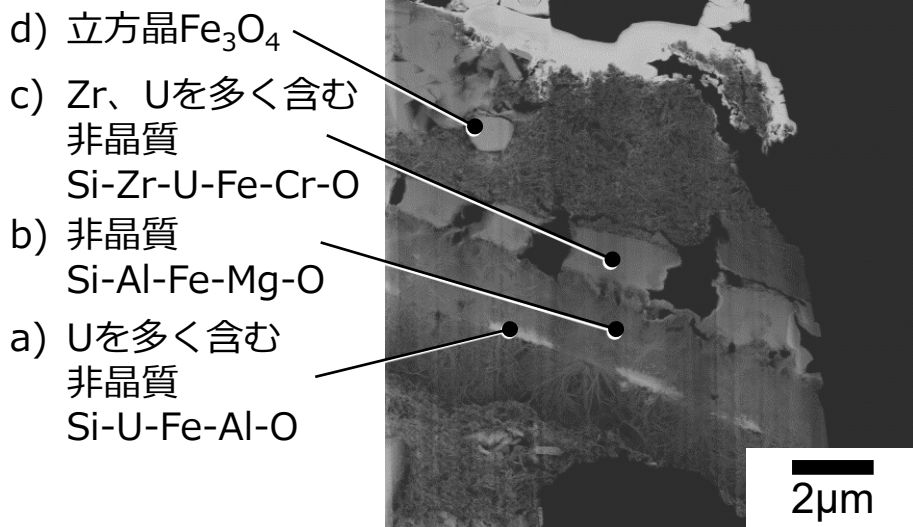
## 7. Uを含むSi含有領域から採取したU含有粒子 (TEM/EDS)

### ○ 分析結果

- SEM/EDSで見られたほぼ均一に僅かなUを含むSi含有粒子について、溶融燃料/コンクリートの溶融凝固過程により形成された可能性をTEM/EDSを用いて調査
- 層状粒子で、a)Uを多く含む非晶質Si-U-Fe-Al-O、b)非晶質Si-Al-Fe-Mg-O、c)Zr-Uを多く含む非晶質Si-Zr-U-Fe-Cr-Oの各層からなる (下図左)
- MCCI模擬試験で見られる溶融凝固過程により形成される組織 (下図右) とは異なる

### ○ 評価

- この粒子は、溶融燃料とコンクリートの溶融凝固過程により形成されたものではない
- 燃料デブリの熱による、複数の蒸発蒸着過程により層を形成した可能性が考えられる
- 蒸着後は結晶成長をする温度は経験していない
- コンクリートの主要成分の一つであるCaをほとんど含まないことから、これに関わるコンクリートは水溶性のCaに変化する600℃以上を経験したものと推定される



## 8. 2種類の異なる組成、結晶構造を持つ粒子

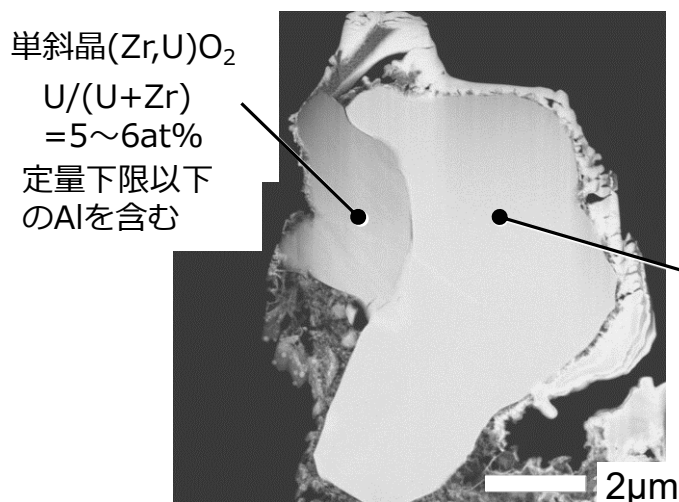
### ○ 分析結果

- 組成・結晶構造の異なる2種の粒子が隣接し、それぞれの結晶内は均一な粒子
- (U,Zr)O<sub>2</sub>中にAlを微量に含む

### ○ 評価

- U-Zr-(Fe-Cr)-O溶融物が冷却過程で相分離※したものと推定される
- 均一な(U,Zr)O<sub>2</sub>固溶体から均一な2相に分離していることから、1300℃程度までの冷却過程で相分離した後、1100℃近傍で相転移した可能性が考えられる
- 1号機から採取されたこれまでの試料が徐冷されたことを示すものが多い結果と整合
- 1号機の燃料デブリは炉停止後、早い段階で、大きな崩壊熱とともにペDESTALに移行したものと推定されており、ペDESTAL内に高温空間が存在した可能性が高いことと整合する

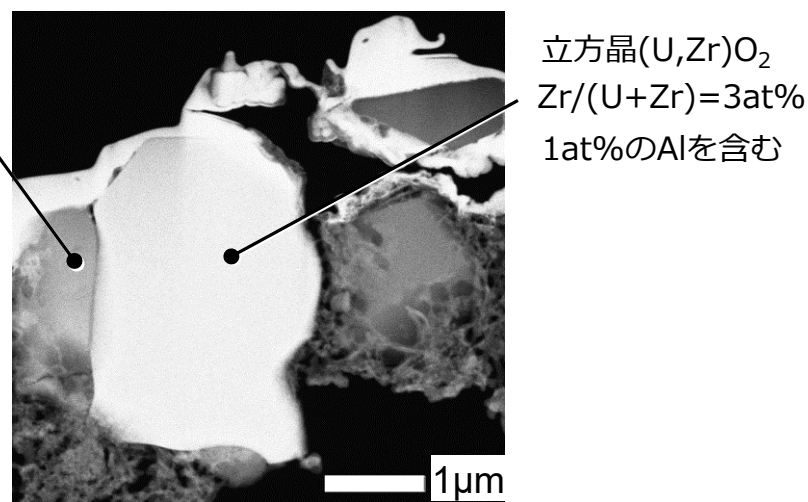
※相分離：単一の相にあった物質が、複数の相に分離すること。



S4:1PCV2304D-1-7

単斜晶(Zr,U)O<sub>2</sub>  
U/(U+Zr)  
=6~9at%  
定量下限以下のAlを含む

立方晶(U,Zr)O<sub>2</sub>  
Zr/(U+Zr)=5at%  
定量下限以下のAlを含む



S2:1PCV2302D-1-12

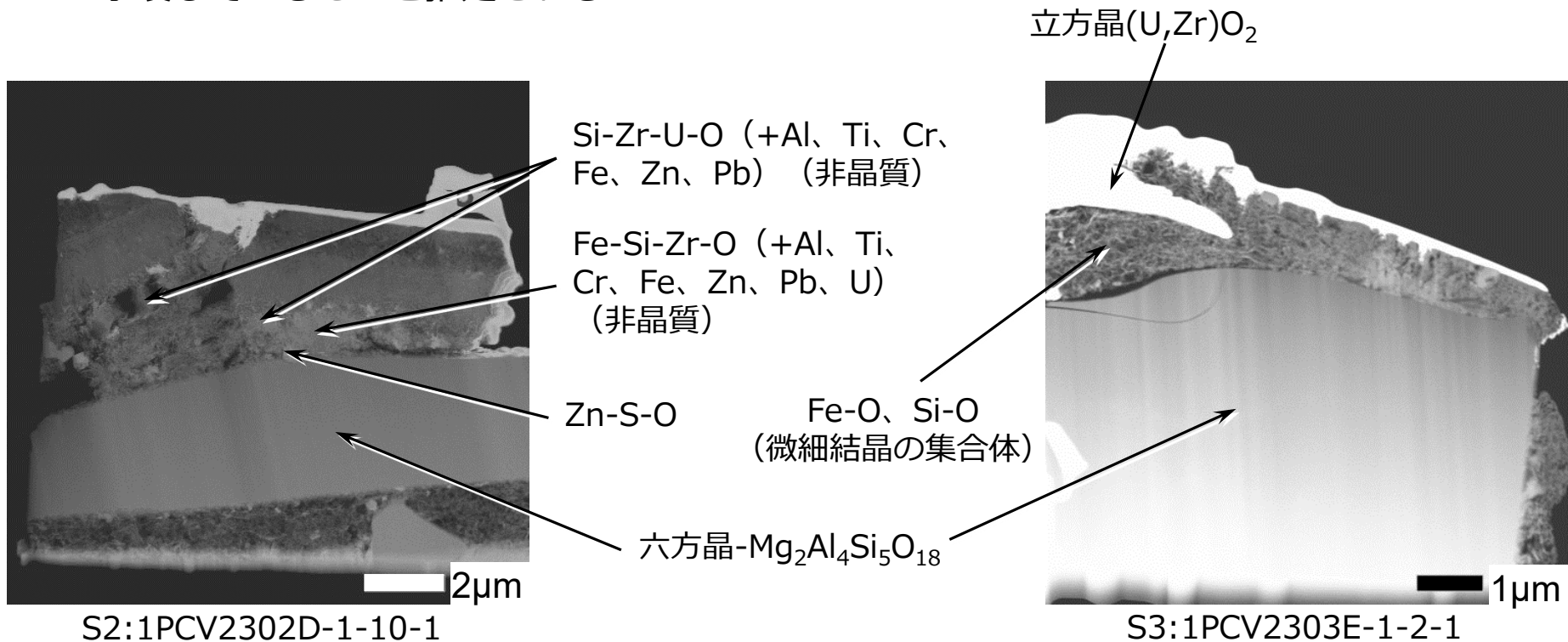
## 9. $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ 結晶を含む粒子

### ○ 分析結果

- コージライト(六方晶- $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ )にU含有領域が隣接している粒子
- コージライトはアクセスルート形成時に使用したAWJ研磨剤(柘榴石粒子)とは異なる

### ○ 評価

- コージライトはコンクリート骨材に使用されていた可能性が考えられる
- 事故時にコンクリートがコージライトの分解温度である約1450℃は超えていないことを示唆しているものと推定される



## ○ 実施内容

- 前は、1 試料について、多くはないものの、僅かにUを含有するSi粒子をSEM/EDSにより確認したことを報告
- 今回は、全ての採取試料の詳細分析結果から、堆積物の性状を整理するとともに、U含有粒子について形成過程を検討し、事故時炉内状況について推定した

## ○ 得られた結論

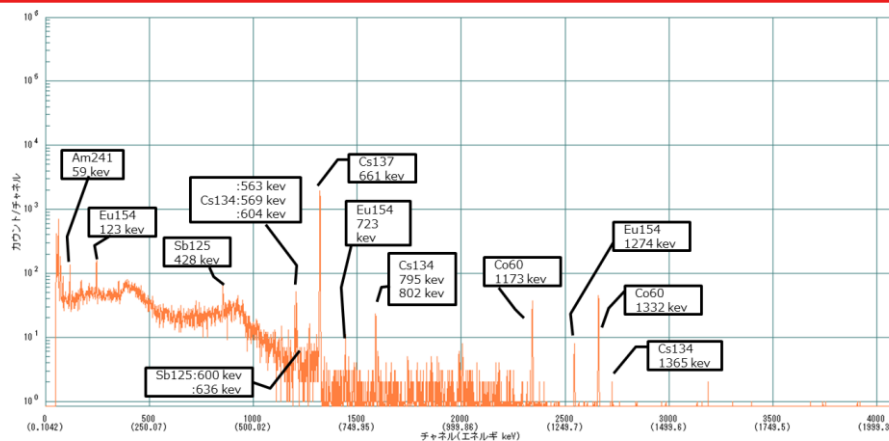
- 堆積物は鉄さびが主成分で、Si、Al、Mg(コンクリート等由来)の割合も多い
- Uの含有率は約1wt%以下で、安定な化学形態の蛍石型 $UO_{2+x}$ として存在
- これらの傾向は、検出核種を含め2017年度採取データと同様であり、この間の経年変化は小さいものと推定される
- 僅かにUを含むSi含有粒子について、TEM/EDSにより分析したところ、燃料デブリ/コンクリートの溶融反応により形成したものではなく、熱による複数の蒸発凝縮・蒸着過程により形成した層状粒子と推定された
- 分析に供された試料に関わるコンクリート温度は、約600℃以上、1450℃以下の領域であると推定された
- 約1100℃以上の気相領域がペDESTAL内に存在した可能性が示唆されており、事故進展シナリオから推定されるペDESTAL内の状況と整合する

以下、参考

# 【参考】堆積物中の主な放射性核種濃度（γ線測定）

- 堆積物溶解液に対するγ線測定結果
  - 全ての試料から  **$^{137}\text{Cs}$** を検出
  - それ以外に、 **$^{60}\text{Co}$** 、 **$^{125}\text{Sb}$** 、 **$^{134}\text{Cs}$** 、 **$^{154}\text{Eu}$** 、 **$^{155}\text{Eu}$** 、 **$^{241}\text{Am}$** を検出
- 検出核種は2017年度と同等

AWJ用研磨剤混入の影響により測定ポイント間の数値の直接比較は適切でないことに注意  
(影響の程度：S4>S1>S2≈S3)



溶解前試料のγ線スペクトル（例）  
(調査ポイント3：1PCV2303C)

## 堆積物サンプル中のγ線放出核種の含有率

単位: MBq/g

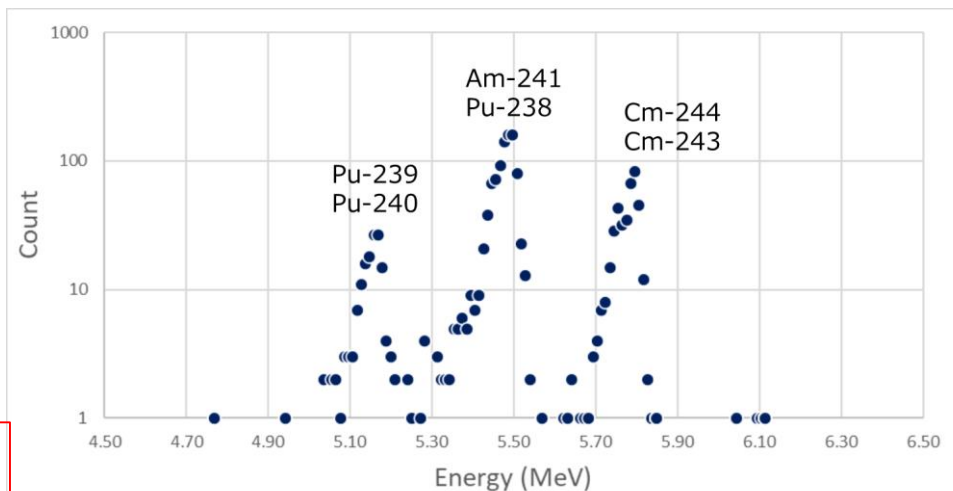
核種	S3		S2	S1		S4	参考: 2017年採取 <sup>※1</sup>
	1PCV2303C	1PCV2303D	1PCV2302C	1PCV2301C	1PCV2301D	1PCV2304C	
$^{60}\text{Co}$	1.1 ± 0.4	1.3 ± 0.7	0.5 ± 0.2	0.21 ± 0.08	0.24 ± 0.09	<LOQ	0.56
$^{125}\text{Sb}$	1.4 ± 0.5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.8 ± 0.3	<LOQ	2.0
$^{134}\text{Cs}$	0.3 ± 0.1	<LOQ	0.6 ± 0.2	1.3 ± 0.3	1.2 ± 0.3	0.46 ± 0.12	4.4
$^{137}\text{Cs}$	24 ± 6	71 ± 19	44 ± 12	76 ± 20	72 ± 19	29 ± 8	$2.9 \times 10^2$
$^{154}\text{Eu}$	0.5 ± 0.2	<LOQ	0.50 ± 0.14	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.25
$^{155}\text{Eu}$	0.4 ± 0.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.08
$^{241}\text{Am}$	0.6 ± 0.2	1.2 ± 0.4	0.4 ± 0.1	<LOQ	0.18 ± 0.05	<LOQ	0.1

※1 2017年に1号機PCV底部（X-100B直下）から採取されたサンプルの分析値を、2024年1月末時点に減衰補正した値。  
データ出典：廃棄物試料の分析結果（1～3号機原子炉建屋内瓦礫）廃炉・汚染水対策チーム会合／事務局会議（第65回）  
誤差値は、計数誤差及び校正に伴う不確かさを合成した値。

■ 堆積物溶解液に対するα線測定

➤  $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$ 、 $^{241}\text{Am} + ^{238}\text{Pu}$ 、 $^{244}\text{Cm} + ^{243}\text{Cm}$ のピークを検出

■ 2017年度検出核種と同等



溶解液のα線スペクトル（例）  
（調査ポイント3：1 PCV2303C）

AWJ用研磨剤混入の影響により測定ポイント間の数値の直接比較は適切でないことに注意  
（影響の程度：S4>S1>S2≈S3）

堆積物サンプル中のα線放出核種の含有率

単位: MBq/g

核種	調査ポイント3		調査ポイント2	調査ポイント1		調査ポイント4	参考: 2017年採取 <sup>※1</sup>
	1PCV2303C	1PCV2303D	1PCV2302C	1PCV2301C	1PCV2301D	1PCV2304C	
$^{239}\text{Pu}$	0.13 ± 0.02	0.23 ± 0.07	0.097 ± 0.013	0.011 ± 0.004	0.029 ± 0.006	<LOQ	0.023
$^{241}\text{Am}$	0.77 ± 0.06	1.1 ± 0.1	0.49 ± 0.03	0.09 ± 0.01	0.16 ± 0.01	<LOQ	0.14
$^{244}\text{Cm}$	0.34 ± 0.04	0.5 ± 0.1	0.21 ± 0.02	0.09 ± 0.01	0.060 ± 0.009	<LOQ	0.15

- 5.1 MeV、5.4 MeV及び5.7 MeVのピークをそれぞれPu-239、Am-241及びCm-244と仮定し、スペクトルから定量した時の値である。
- 5.1 MeV及び5.4 MeVのピークは、それぞれPu-239+Pu-240及びPu-238+Am-241の混合ピークであり、燃焼燃料に含まれる核種毎の放射能の計算結果（西原ら、2012）から、混合ピークを構成する核種間では放射エネルギーに大きな差はない。そのため、α線核種の含有量を過少評価しないために、比放射能が小さいPu-239及びAm-241で定量を実施した。5.7 MeVのピークはCm-243+Cm-244の混合ピークであるが同計算結果（西原ら、2012）から、Cm-244の放射エネルギーがCm-243の放射能よりも2桁大きいことから、5.7 MeVのピークはCm-244で定量を実施した。



## 【参考】 $\gamma$ 核種および $\alpha$ 核種の $^{238}\text{U}$ に対する比

- $^{154}\text{Eu}/^{238}\text{U}$ 比、および $^{244}\text{Cm}/^{238}\text{U}$ 比は異なる採取位置の試料でほぼ同程度のオーダーを示し、2017年測定値から換算した値と同等
  - **Eu、Cmは $\text{UO}_2$ から顕著に蒸発、溶出していないことを示唆**

放射能（ $\gamma$ 核種及び $\alpha$ 核種）と $^{238}\text{U}$ との比率

単位: Bq/ng

核種	調査ポイント3		調査ポイント2	調査ポイント1		調査ポイント4	参考: 2017年採取 <sup>※1</sup>	
	1PCV2303C	1PCV2303D	1PCV2302C	1PCV2301C	1PCV2301D	1PCV2304C		
$\gamma$ 核種	$^{60}\text{Co}/^{238}\text{U}$	0.14 ± 0.05	0.11 ± 0.06	0.09 ± 0.03	0.18 ± 0.08	0.12 ± 0.05	<LOQ	0.18
	$^{125}\text{Sb}/^{238}\text{U}$	0.19 ± 0.06	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.4 ± 0.1	<LOQ	0.66
	$^{134}\text{Cs}/^{238}\text{U}$	0.040 ± 0.015	<LOQ	0.12 ± 0.04	1.1 ± 0.3	0.6 ± 0.2	11 ± 12	1.41
	$^{137}\text{Cs}/^{238}\text{U}$	3.1 ± 0.9	6 ± 2	9 ± 2	66 ± 20	35 ± 10	$(7 \pm 8) \times 10^2$	92.1
	$^{154}\text{Eu}/^{238}\text{U}$	0.07 ± 0.02	<LOQ	0.10 ± 0.03	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.082
	$^{155}\text{Eu}/^{238}\text{U}$	0.05 ± 0.02	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.026
$\alpha$ 核種	$^{239}\text{Pu}/^{238}\text{U}$	0.016 ± 0.003	0.021 ± 0.008	0.019 ± 0.003	0.010 ± 0.004	0.014 ± 0.003	<LOQ	0.0074
	$^{241}\text{Am}/^{238}\text{U}$	0.10 ± 0.01	0.10 ± 0.03	0.095 ± 0.009	0.074 ± 0.015	0.08 ± 0.01	<LOQ	0.045
	$^{244}\text{Cm}/^{238}\text{U}$	0.044 ± 0.006	0.047 ± 0.014	0.041 ± 0.005	0.079 ± 0.016	0.029 ± 0.005	<LOQ	0.048

※1 2017年に1号機PCV底部（X-100B直下）から採取されたサンプルの分析値を、2024年1月末時点に減衰補正した値。  
データ出典：廃棄物試料の分析結果（1～3号機原子炉建屋内瓦礫）廃炉・汚染水対策チーム会合／事務局会議（第65回）

# 【参考】U同位体測定結果

		at%			
		$^{234}\text{U}/\text{U}$	$^{235}\text{U}/\text{U}$	$^{236}\text{U}/\text{U}$	$^{238}\text{U}/\text{U}$
JAEA原科研 (TIMS)	S3	0.0237 ± 0.0003	1.2575 ± 0.0001	0.4210 ± 0.0002	98.2978 ± 0.0003
	S2	0.0245 ± 0.0003	1.4308 ± 0.0005	0.3914 ± 0.0004	98.1534 ± 0.0008
	S1	0.0242 ± 0.0001	1.3524 ± 0.0003	0.4061 ± 0.0002	98.2173 ± 0.0002
	S4	0.0251 ± 0.0007	1.6462 ± 0.0002	0.3674 ± 0.0003	97.9613 ± 0.0007
NDC (ICP-MS)	S3	0.024 ± 0.002	1.29 ± 0.08	0.43 ± 0.03	98.25 ± 0.08
	S2	0.025 ± 0.002	1.49 ± 0.08	0.39 ± 0.02	98.09 ± 0.09
	S1	0.0253 ± 0.0014	1.54 ± 0.08	0.39 ± 0.02	98.04 ± 0.09
	S4	0.026 ± 0.002	1.72 ± 0.08	0.37 ± 0.02	97.89 ± 0.09
JAEA大洗 ICP-MS)	S3-1	0.02 ± 0.01	1.36 ± 0.08	0.43 ± 0.07	98 ± 2
	S3-2	0.04 ± 0.01	1.37 ± 0.03	0.42 ± 0.05	98 ± 2
	S2	0.03 ± 0.01	1.56 ± 0.08	0.32 ± 0.02	98.1 ± 0.4
	S3-1	<LOQ	1.5 ± 0.2	0.35 ± 0.08	98 ± 1
	S3-2	0.03 ± 0.01	1.4 ± 0.2	0.38 ± 0.06	98.2 ± 0.8
	S4	<LOQ	1.3 ± 0.3	0.5 ± 0.4	98 ± 7

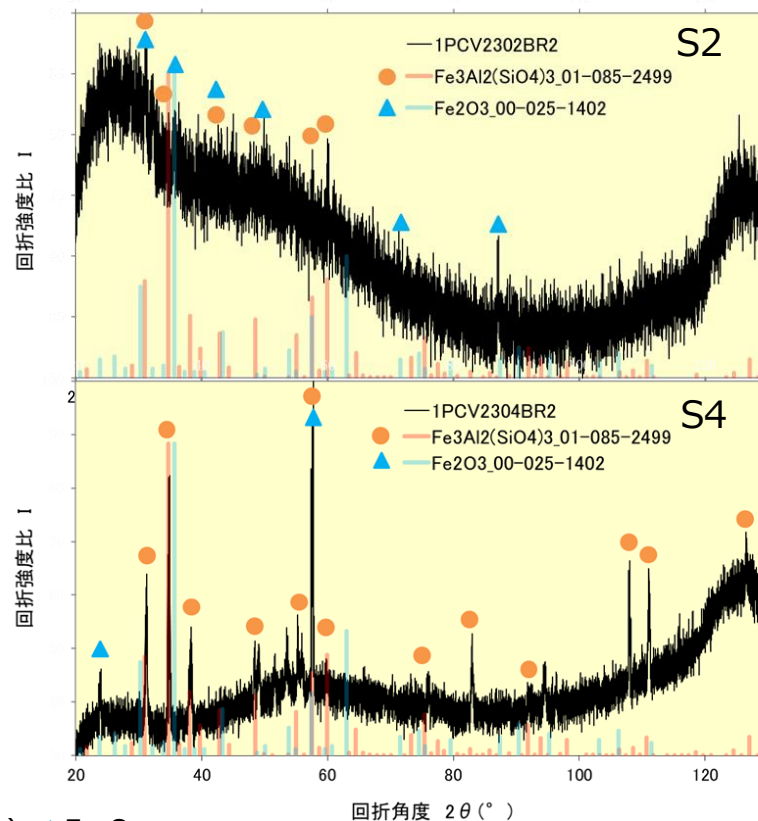
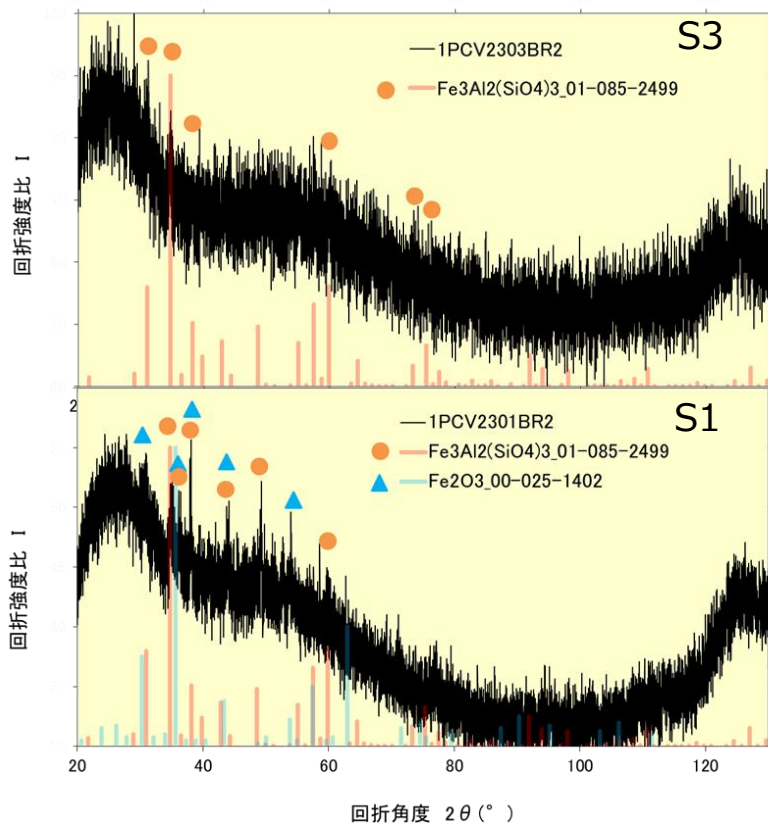
# 【参考】堆積物の主な組成

mg/100mg

	point	B	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Sb
NDC (ICP-AES+ICP-AES+SEM/EDS; 残渣補正済み)	S3	0.0173 ± 0.0014	0.1176 ± 0.0501	2.6090 ± 0.2650	7.9225 ± 0.8108	12.7057 ± 1.3836	ND	0.9556 ± 0.0959	0.3309 ± 0.0656	0.4006 ± 0.7136	0.1072 ± 0.0112
	S2	0.0243 ± 0.0005	0.1271 ± 0.0169	2.9788 ± 0.1498	7.8530 ± 0.3908	13.1656 ± 1.0094	0.1007 ± 0.0097	1.2327 ± 0.0601	0.3272 ± 0.4098	0.0899 ± 0.0707	0.0659 ± 0.0033
	S1	0.0084 ± 0.0002	0.0571 ± 0.0021	3.1252 ± 0.0719	9.5047 ± 0.3377	15.9224 ± 0.6194	0.0357 ± 0.0035	1.1361 ± 0.0255	0.3168 ± 0.0631	0.0471 ± 0.0187	0.0751 ± 0.0017
	S4	0.0020 ± 0.0001	0.0274 ± 0.0051	3.6062 ± 0.2286	9.9684 ± 0.5367	17.4547 ± 7.1881	0.0174 ± 0.0014	1.2753 ± 0.1807	0.0863 ± 0.0128	0.0551 ± 0.0398	0.0905 ± 0.0014
JAEA原 科研 (ICP-AES)	S3	–	–	1.6±0.1	4.1±0.3	6.9±0.3	–	0.7±0.1	0.35±0.03	–	–
	S2	–	–	2±0.1	4.9±0.2	8.9±0.3	–	0.92±0.12	0.23±0.02	–	–
	S1	–	–	2.7±0.1	6.4±0.2	11±0.4	–	0.91±0.12	0.23±0.02	–	–
	S4	–	–	3.8±0.1	9.6±0.5	16±0.6	–	1.4±0.2	0.15±0.01	–	0.11±0.01
	point	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Zr	Mo	Gd	Pb	U
NDC (ICP-AES+ICP-AES+SEM/EDS; 残渣補正済み)	S3	0.5397 ± 0.0564	48.2102 ± 4.8542	0.6245 ± 0.0657	0.1951 ± 0.0199	2.3908 ± 0.2428	1.5095 ± 1.5925	0.1513 ± 0.0158	0.0022 ± 0.0002	7.8845 ± 0.7857	0.9680 ± 0.1063
	S2	0.4348 ± 0.0210	38.2864 ± 2.0244	0.2821 ± 0.0150	0.1138 ± 0.0063	2.2477 ± 0.1111	0.3256 ± 0.3129	0.0501 ± 0.0270	0.0019 ± 0.0001	4.6841 ± 0.2817	0.3997 ± 0.0259
	S1	0.3658 ± 0.0091	28.7614 ± 0.7637	0.1189 ± 0.0033	0.1015 ± 0.0062	3.6523 ± 0.0915	0.0646 ± 0.0129	0.0165 ± 0.0004	0.0019 ± 0.0001	5.1574 ± 0.1288	0.1462 ± 0.0073
	S4	0.4536 ± 0.0218	23.3727 ± 1.3763	0.0355 ± 0.0206	0.0603 ± 0.0091	1.1544 ± 0.0282	0.0109 ± 0.0193	0.1723 ± 0.0861	0.0018 ± 0.0001	1.4417 ± 0.0541	0.0124 ± 0.0145
JAEA原 科研 (ICP-AES)	S3	0.2±0.01	26±1	–	–	2.3±0.2	–	–	–	4.3±0.2	0.43±0.08
	S2	0.12±0.01	21±1	–	–	2.6±0.22	–	–	–	22±0.7	0.28±0.06
	S1	0.2±0.01	26±1	–	–	5.4±0.5	–	–	–	5.1±0.2	0.19±0.05
	S4	0.47±0.089	24±1	–	–	1.4±0.1	–	–	–	1.4±0.04	0.018±0.014

AWJ用研磨剤混入の影響により測定ポイント間の数値の直接比較は適切でないことに注意（影響の程度：S4>S1>S2≈S3）

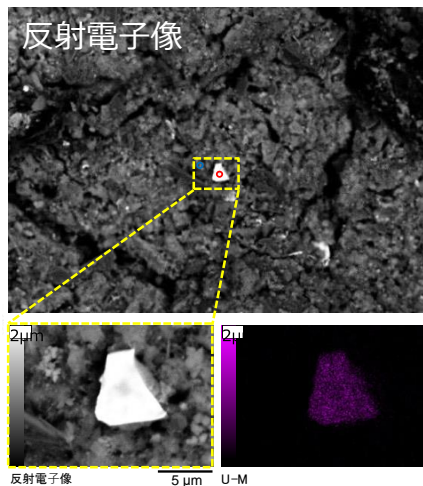
- 全体的に結晶性が悪い
  - 非晶質、微結晶集合体が主成分
  - 蒸発蒸着や溶融体の急冷の可能性が考えられる
- アクセス口から遠ざかる程（S3→S2→S1→S4）柘榴石を示すピーク(●)強度が増加
  - 柘榴石はアクセスルート形成時に使用した AWJ研磨剤の可能性が高い
  - 破碎したAWJ研磨剤が比較的広範囲に浮遊・沈着した可能性が考えられる
  - **廃炉作業に伴う情報の混入に注意が必要**であることを示している



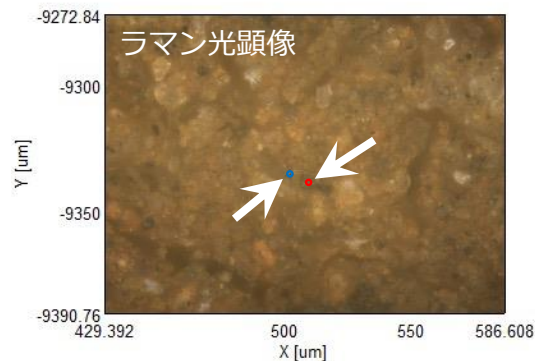
●  $A_3B_2(SiO_4)_3$  ▲  $Fe_2O_3$   
柘榴石

堆積物サンプルのX線回折パターン(例)<sup>19</sup>

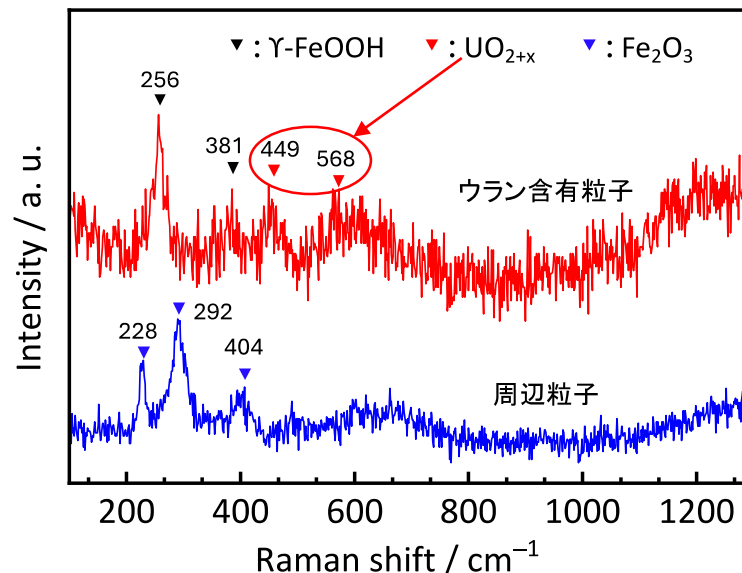
- 約 5 ~ 10 $\mu\text{m}$ のU含有粒子を検出
- 周囲には、Feが多く存在
- U含有粒子は、**化学的に安定な蛍石型の $\text{UO}_{2+x}$** 
  - $\text{U}_3\text{O}_8$ 等の高次の酸化物ではないことを確認
  - 2017年度の状態(TEMによる電子線回折結果)と同様
- 周辺のFeは、測定点により **$\gamma\text{-FeOOH}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$** として存在
  - 鉄さびの形成・進行には注意が必要



(a) U含有粒子(例)



(b) ラマンスペクトル測定点(例)

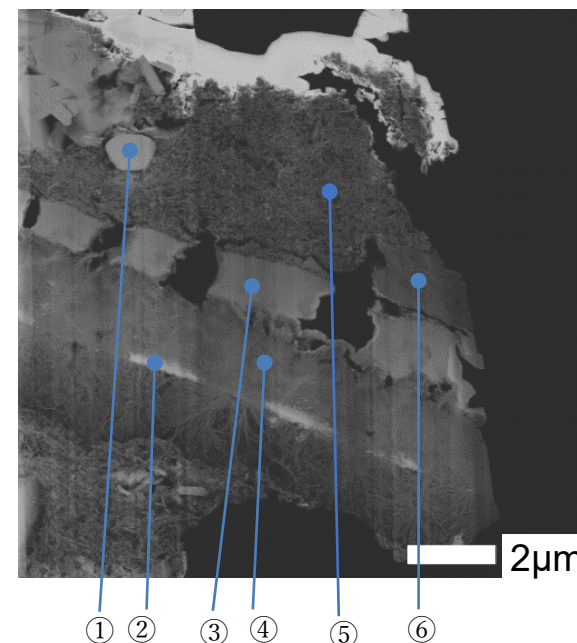


(c) ラマンスペクトル (例)

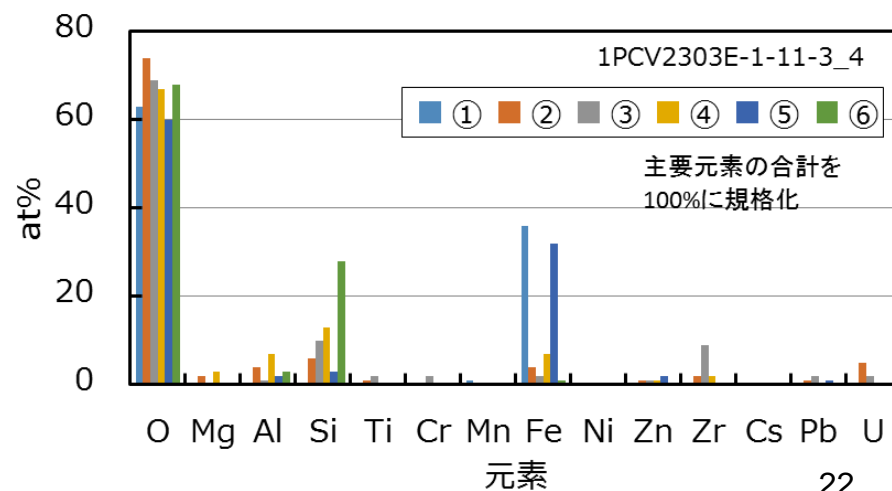
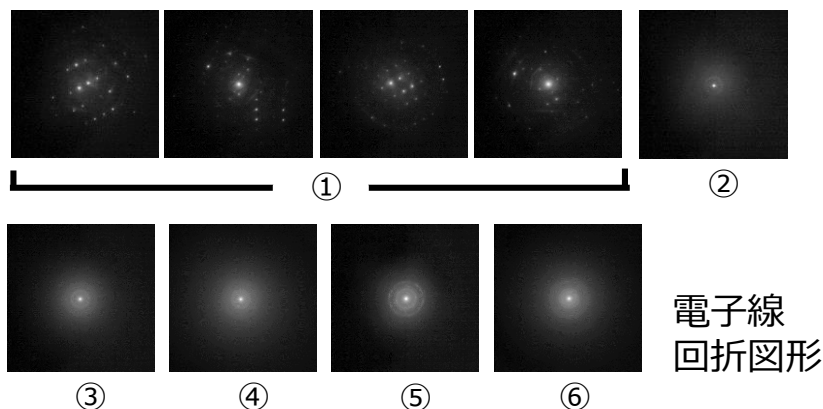
S1 : 1PCV2301A (例)



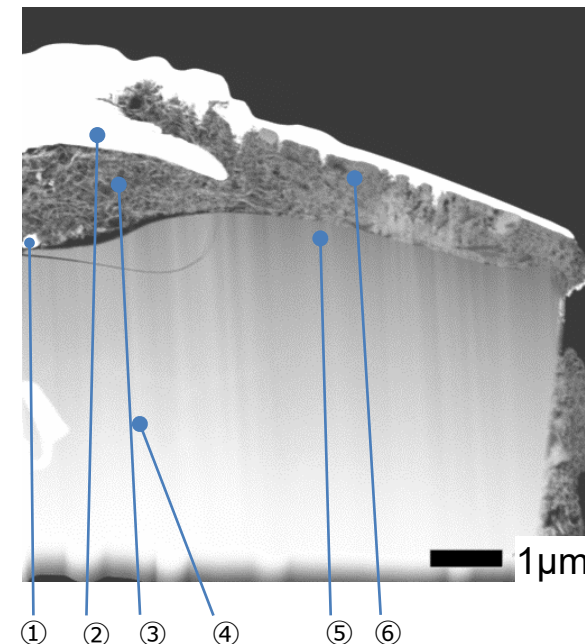
- Si-Fe-Al-Oを主成分とし、U含有層、Zr-U含有層を含む層状の粒子
- 全体的に非晶質或いは微細結晶の集合体
- 一部に立方晶 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の微粒子 (①) が存在
- コンクリートの主成分の一つであるCaは殆ど存在せず



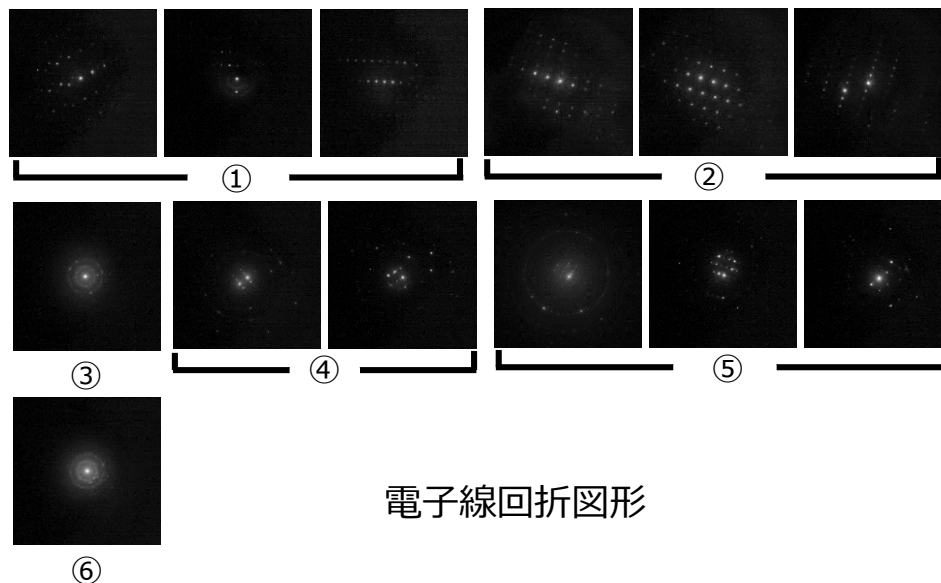
位置	分析結果
①	立方晶 $\text{Fe}_3\text{O}_4$
②	非晶質Si-U-Fe-Al-O
③	非晶質Si-Zr-U-Fe-O
④	非晶質Si-Al-Fe-O
⑤	Fe-Si-Al-Oの微細結晶の集合体
⑥	非晶質Si-Al-O



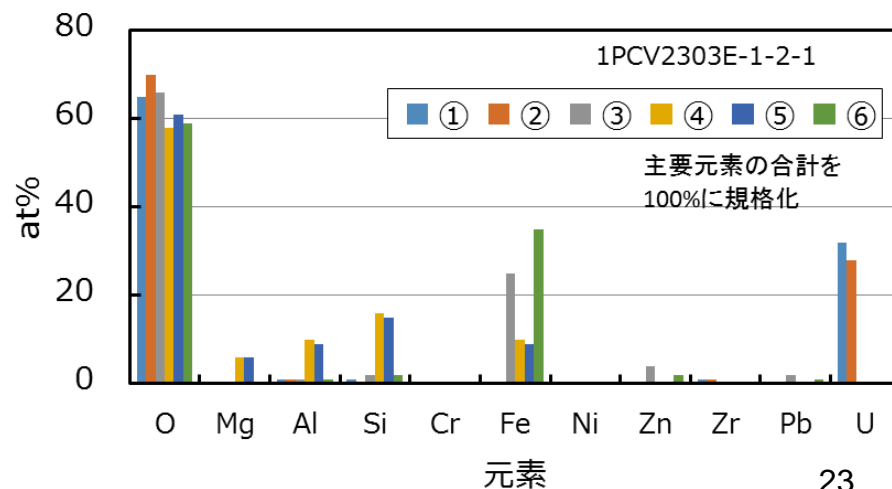
- Mg、Al、Si、Oを主成分とするコージライト(六方晶  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ )にFe-O、Si-Oの微細結晶の集合体を介して立方晶の  $(U,Zr)O_2$  が付着した粒子
- コージライトとU含有部との直接反応は無いと判断される
- コージライトはコンクリート骨材として使用されたものと推定され、別途検出されたアクセスルート形成時に使用したAWJ研磨剤の柘榴石(ガーネット)とは異なると判断した



位置	分析結果	位置	分析結果
①	立方晶 $(U,Zr)O_2$ Zr/(U+Zr) $\approx$ 3 at%	④	六方晶 $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$
②	立方晶 $(U,Zr)O_2$ Zr/(U+Zr) $\approx$ 3 at%	⑤	六方晶 $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$
③	Fe-O、Si-Oの微細結晶の集合体	⑥	Fe-O、Si-Oの微細結晶集合体

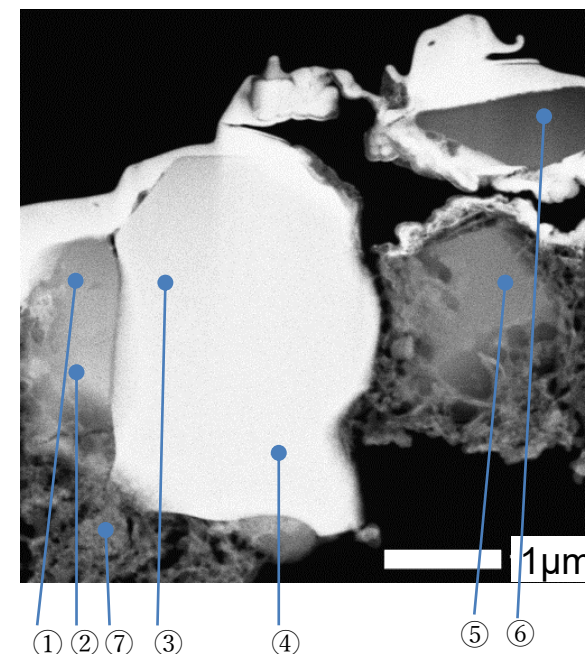


電子線回折図形

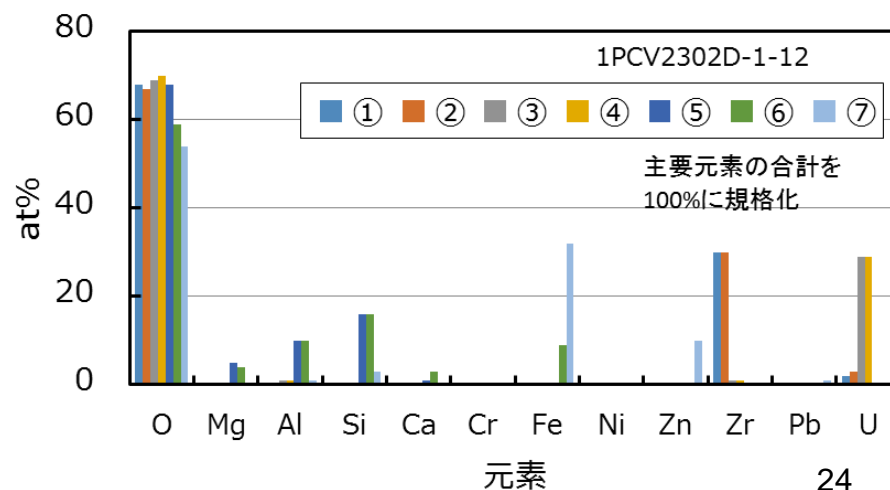
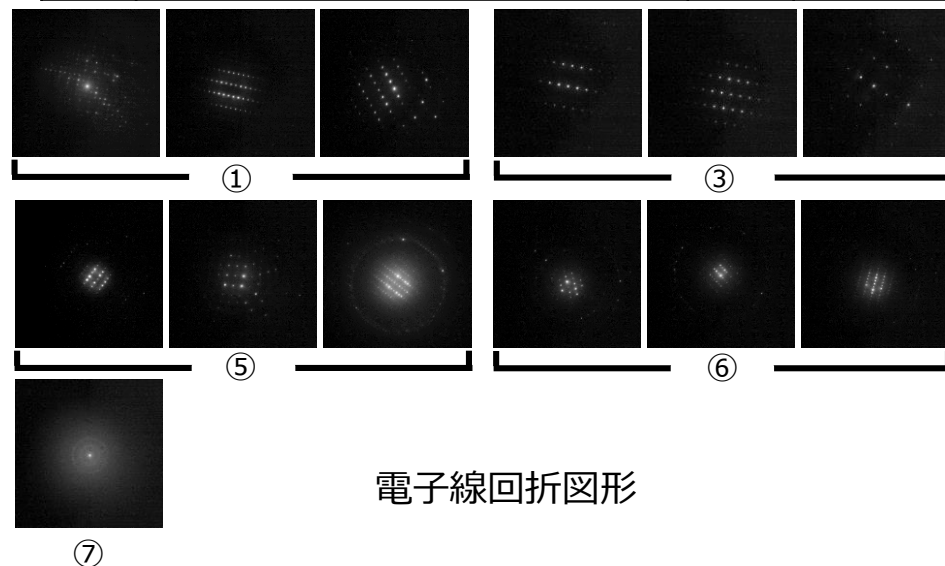




- 単斜晶( $Zr,U$ ) $O_2$  [ $U/(U+r) \approx 6 \sim 9 \text{ at\%}$ ]と立方晶( $U,Zr$ ) $O_2$  [ $Zr/(U+Zr) \approx 3 \text{ at\%}$ ]が隣接した粒子で、僅かなAlを含む
- これら両相はU-Zr-O固溶体から相分離したものと推定され、約1100℃の平衡組成・結晶構造に近い
- 但し、平衡状態図によると単斜晶はUを固溶しないので、比較的広いU固溶限を持つ正方晶から相変態したものと推定される
- 測定位置⑤、⑥の微粒子はSi-Al-Fe-Mg-Oを主成分とする化合物で、測定位置⑦の微粒子はFe-Zn-Si-Oの微細結晶の集合体

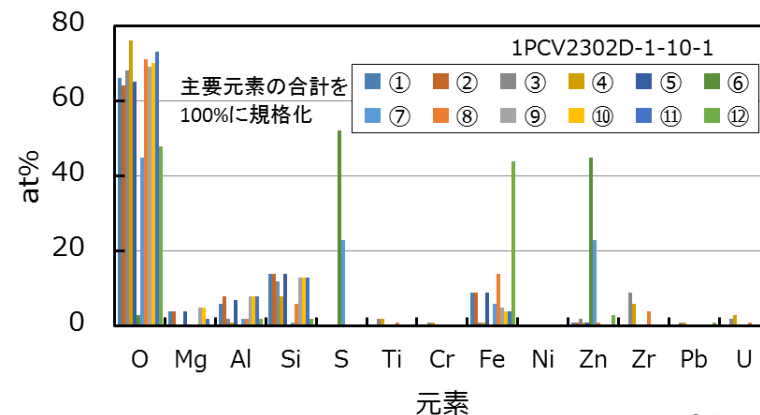
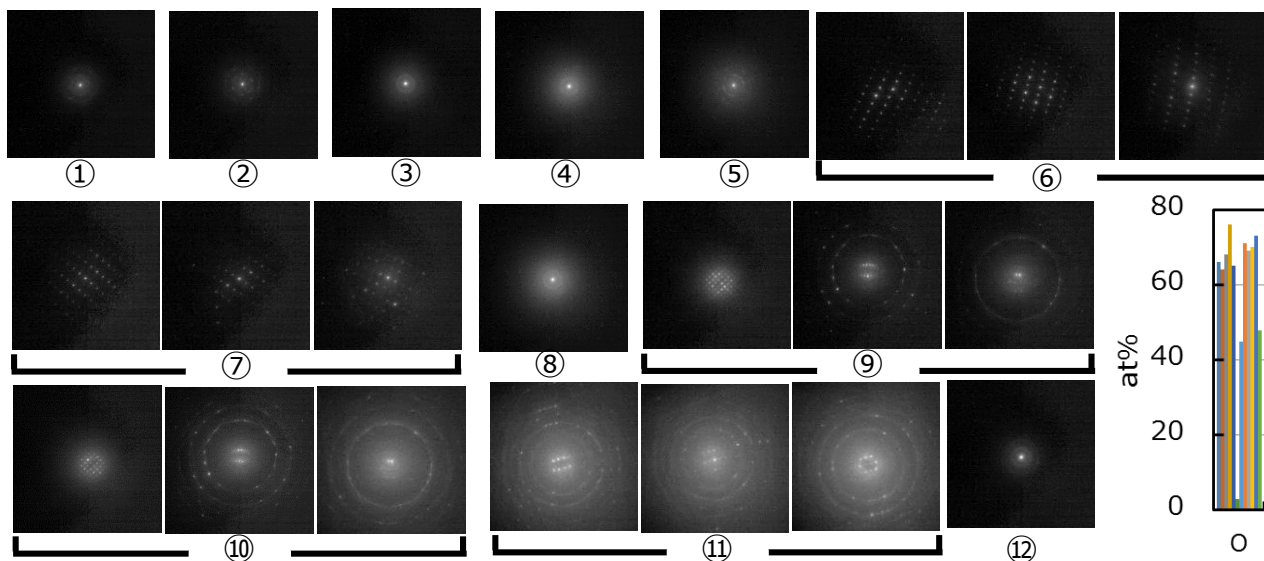
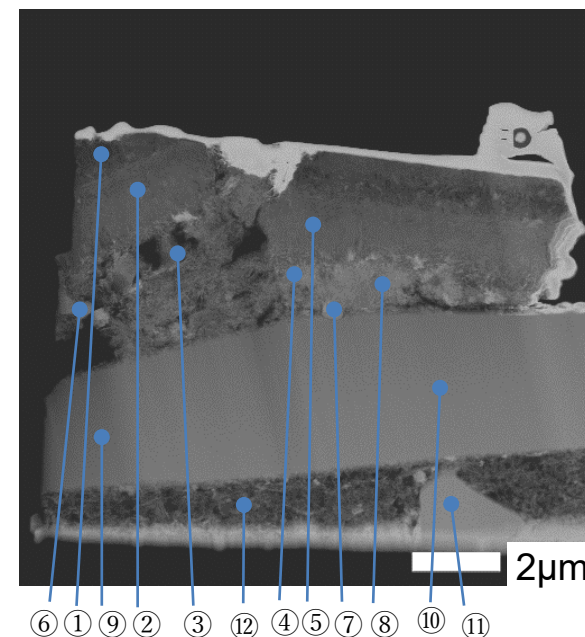


位置	分析結果	位置	分析結果
①	単斜晶( $Zr,U$ ) $O_2$ $U/(U+Zr)=6 \text{ at\%}$	⑥	Si-Al-Fe-Mg-Oの化合物
③	立方晶( $U,Zr$ ) $O_2$ $Zr/(U+Zr)=3 \text{ at\%}$	⑦	Fe-Zn-Si-Oの微細結晶集合体
⑤	Si-Al-Fe-Mg-Oの化合物		



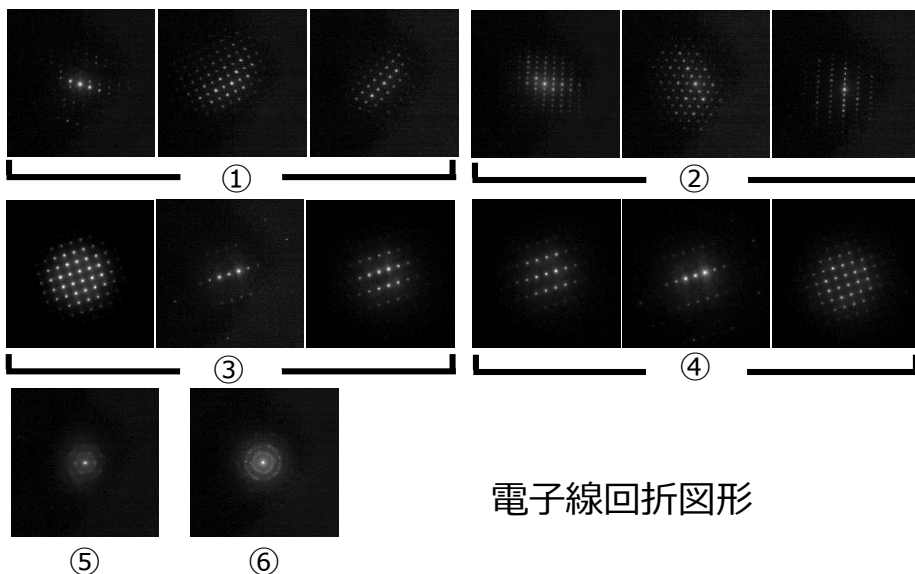
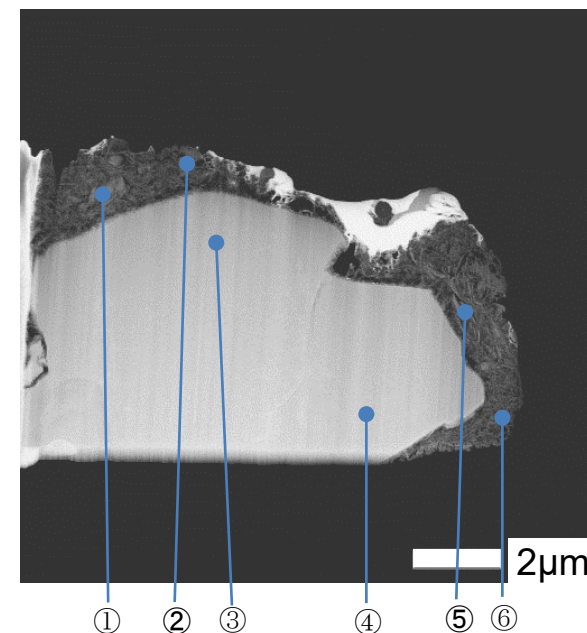
- コージライト上に非晶質のSi-Zr-U-O、Fe-Si-Zr-O、Fe-Zn-Oや多結晶体のSi-Al-O粒子が付着した粒子
- コージライトの起源はコンクリート骨材と考えられる
- 測定位置①、②、⑤で層状構造が見られるが、組成、組織にほとんど差はなく、密度の違いと考えられる

位置	分析結果	位置	分析結果
①②⑤	Si-Fe-Al-Mg-Oの微細結晶の集合体	⑧	非晶質Fe-Si-Zr-O
③④	非晶質Si-Zr-U-O	⑨⑩	六方晶Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>
⑥	Zn-S	⑪	Si-Al-Oの多結晶体
⑦	Zn-S-Oの化合物	⑫	非晶質Fe-Zn-O

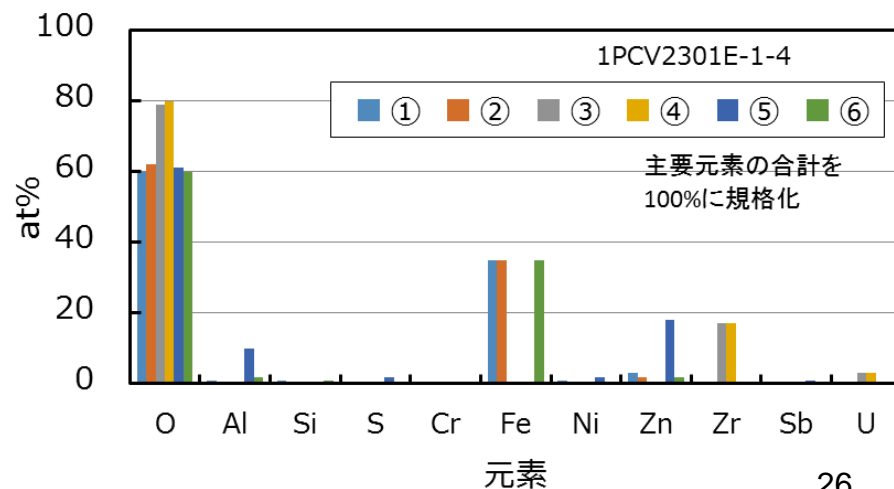


- Uを15 at%含む正方晶の $(Zr,U)O_2$ の粒子に立方晶 $Fe_3O_4$ 粒子やZn-O、Al-O、Fe-Oの微細結晶の集合体が付着した粒子
- この組成の正方晶の $(Zr,U)O_2$ は約1400℃以上で安定に存在
- 正方晶中には殆どFeを含まない

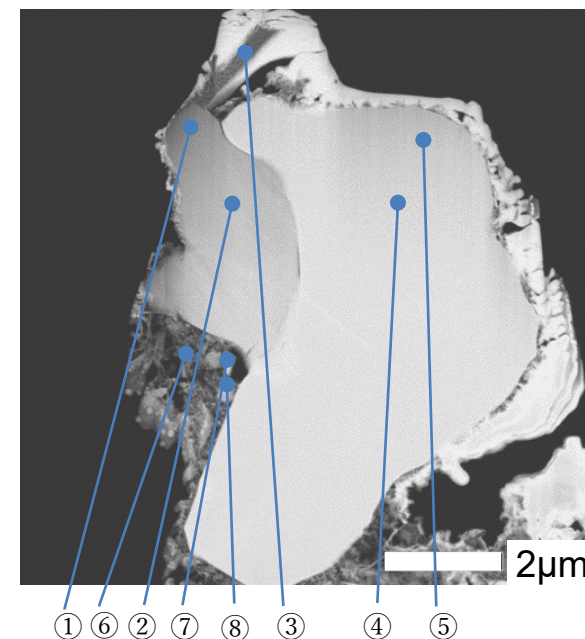
位置	分析結果	位置	分析結果
①	立方晶 $Fe_3O_4$	④	正方晶 $(Zr,U)O_2$ U/(U+Zr)≈15 at%
②	立方晶 $Fe_3O_4$	⑤	Zn-O、Al-O、Fe-Oの微細結晶の集合体
③	正方晶 $(Zr,U)O_2$ U/(U+Zr)≈15 at%	⑥	Fe-O、Zn-Oの微細結晶の集合体



電子線回折図形



- 単斜晶 $(Zr,U)O_2$  [ $U/(U+Zr) \approx 5 \sim 6 \text{ at\%}$ ]と立方晶 $(U,Zr)O_2$  [ $Zr/(U+Zr) \approx 5 \text{ at\%}$ ]が隣接している粒子で僅かなAlを含む
- これら両相はU-Zr-O固溶体から相分離したものと推定され、約1100℃の平衡組成・結晶構造に近い
- 但し、平衡状態図によると単斜晶はUを固溶しないので、比較的広いU固溶限を持つ正方晶から相変態したものと推定される
- 近傍に立方晶 $Fe_3O_4$ が見られる



位置	分析結果
②	単斜晶 $(Zr,U)O_2$ $U/(U+Zr) \approx 6 \text{ at\%}$
③	立方晶 $Fe_3O_4$
④	立方晶 $(U,Zr)O_2$ $Zr/(U+Zr) \approx 5 \text{ at\%}$

