

高エネルギー分解能蛍光検出XANESを用いた 実環境試料中元素のスペシエーション研究

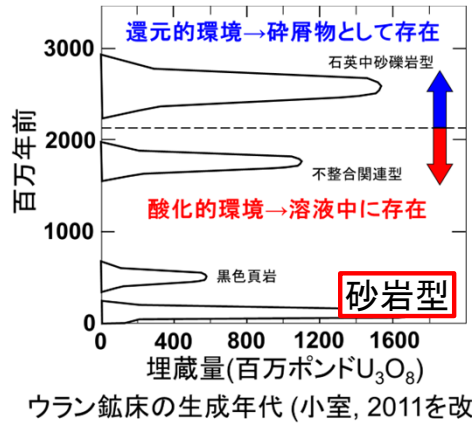
○高橋嘉夫¹, 蓬田 匠^{1,2}

¹東京大学 ²日本原子力研究開発機構

研究対象とするウラン(U)の特徴

-天然に存在する元素で最も重く、放射性(一部核分裂性)のユニークな元素-

46億年前
25億年前
(O₂増加)

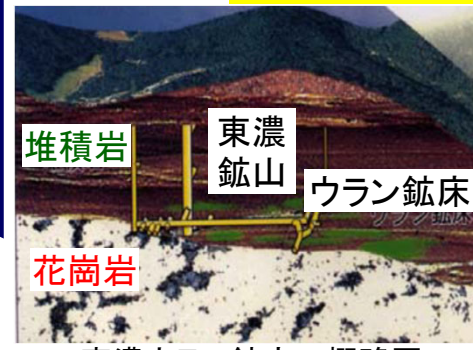


ウラン鉱床の形成

地球史の解析に有効

砂岩型U鉱床(日本: 人形峠、東濃ウラン鉱床)の成因

化学種で移行挙動が異なる



東濃ウラン鉱床の概略図

花崗岩 → 地下水 → 堆積岩

ウランの溶出 (酸化的・6価) UO_2^{2+} (溶ける)

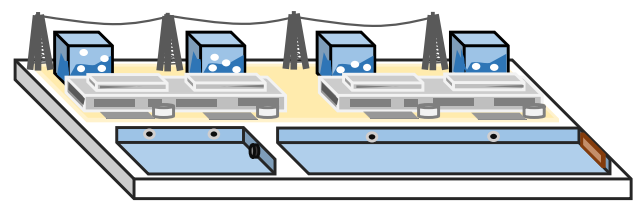
ウランの沈殿 (還元的・4価) UO_2 (溶けない)

Takahashi et al., Chem. Geol. (2002)

濃集過程がU資源利用に重要

現在

1900年代後半～
原子力発電用燃料としての使用

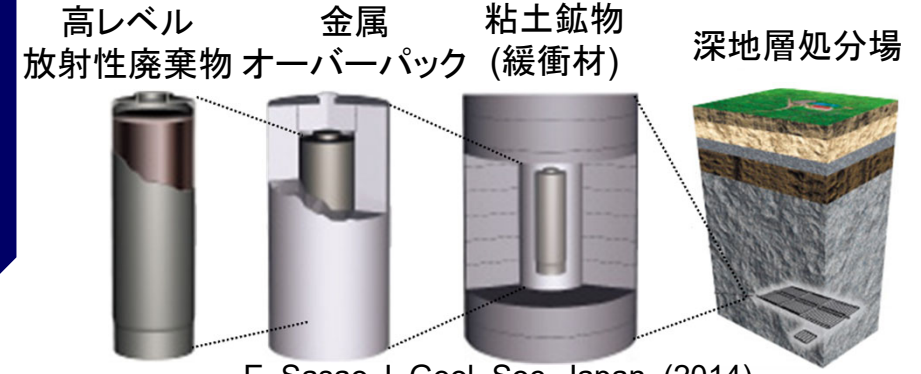


福島第一原子力発電所

21世紀→廃炉の時代

将来

放射性廃棄物の地層処分

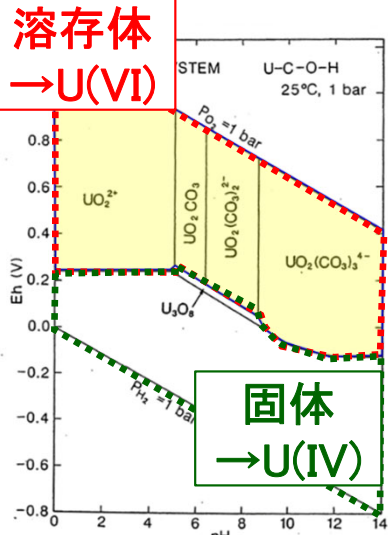


E. Sasao J. Geol. Soc. Japan. (2014)

化学的・放射性元素的な毒性

移行挙動の把握・推定が地球化学・環境化学的に重要な元素

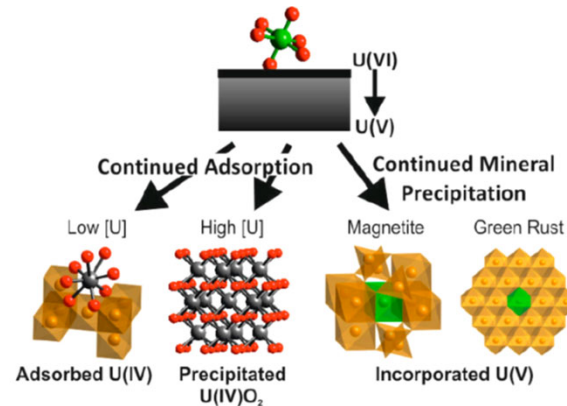
Uのマイナーな化学種U(V)が雲母や鉄酸化物へのUの濃集に寄与



D. G. Brookins, 1988.

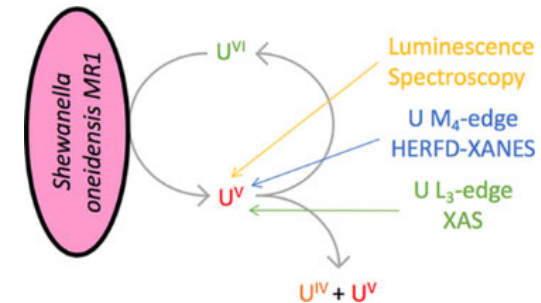
一般的な環境下では、
U(IV)とU(VI)が主に存在

鉄酸化物上のU(V)の安定化



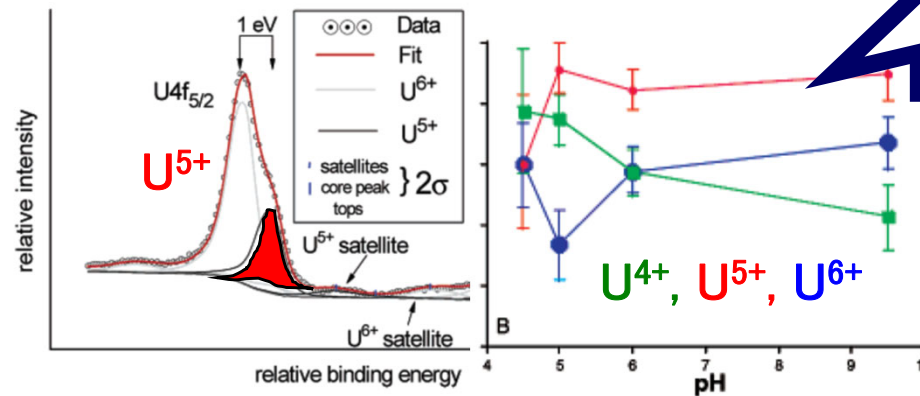
H. E. Roberts et al., Environ. Sci. Technol. Lett. 2017, 4, 421-426.

細菌によるU還元時のU(V)の中間体



G. F. Vettese et al., Environ. Sci. Technol. 2020, 54, 2268-2276.

XPSによる雲母表面へ吸着したUの化学種の推定



E. S. Ilton et al., Inorg. Chem. 2005, 44, 2986-2988

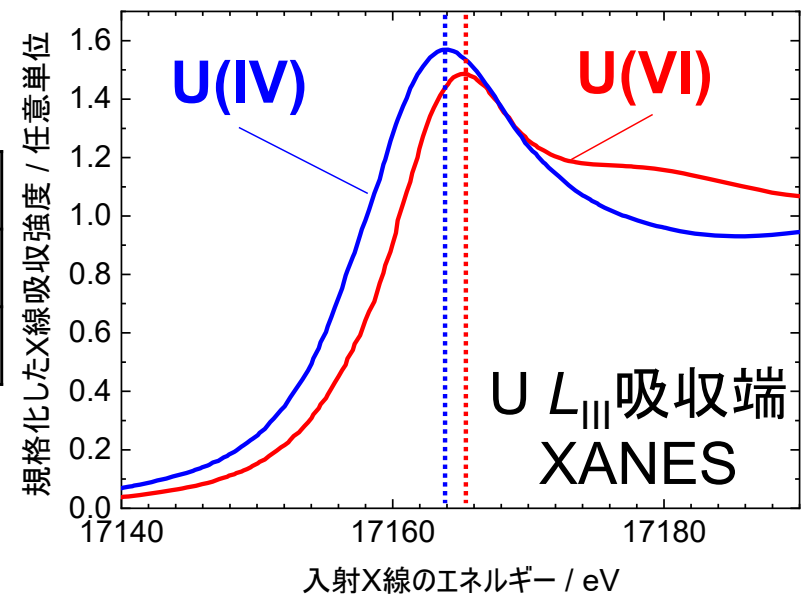
**黒雲母にも
U(V)存在?**

実環境試料中でのUのマイナーな化学種の分析の重要性が高まる

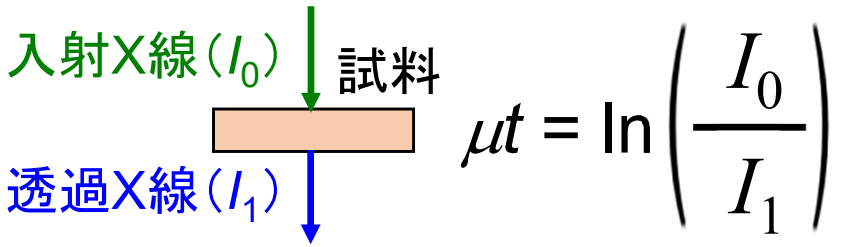
X線吸収端近傍構造分光(XANES)法

元素固有の吸収端に続くX線吸収スペクトルの構造を利用

	溶解度	易動性
U(IV)	低	小
U(VI)	高	大

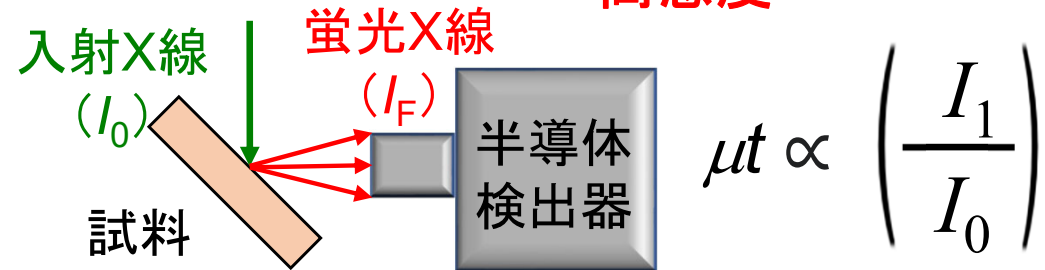


透過法 X線透過量の変化を測定
→ 感度に限界



- ・低濃度試料 (<0.1wt%) の測定困難
- ・吸収端の近い元素が測定妨害

蛍光法 蛍光X線発生量の変化を測定
→ 高感度



- ・低濃度試料 (ppm程度) の測定も可能
- ・蛍光X線の近い元素が測定妨害

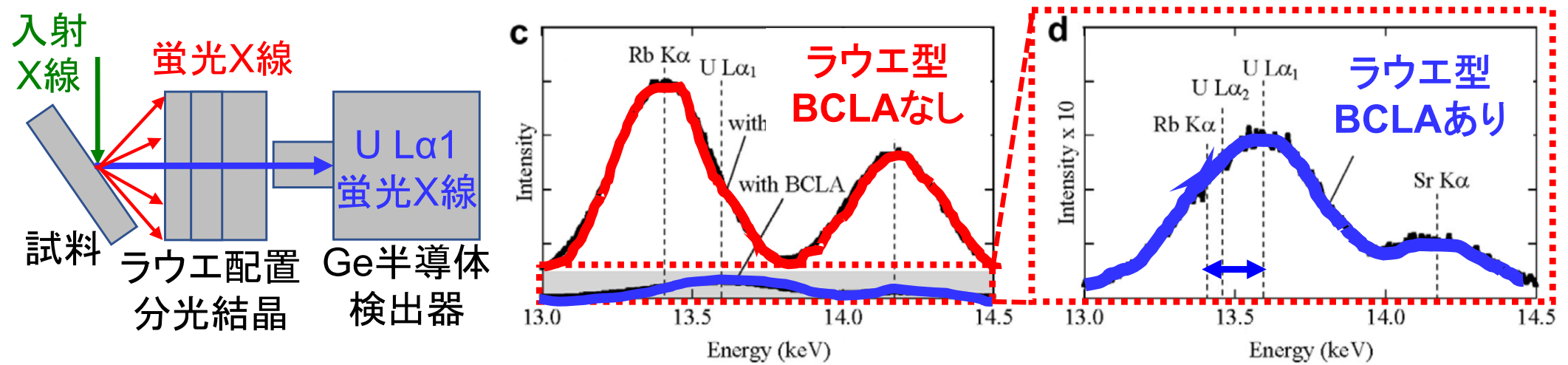
質の良いスペクトルを得るには、
高い信号/雑音(S/N)比、信号/バックグラウンド(S/B)比が重要

環境試料中に含まれるUのスペシエーション法の課題

蛍光XANES法であっても環境試料中の微量Uの検出が困難な場合がある

- 課題1. 風化花崗岩、黒雲母などでは高濃度のRbが共存して干渉 (Rb K α 線 (13.4keV) がU L α_1 線 (13.6keV) と干渉)
- 課題2. U L $_{III}$ 端XANESの構造変化が小さい

ラウエ配置型の湾曲分光結晶(BCLA)を用いた風化花崗岩試料中Uの分析例



Y. Yamamoto et al. Applied Geochemistry 2008, 23, 2452–2461.

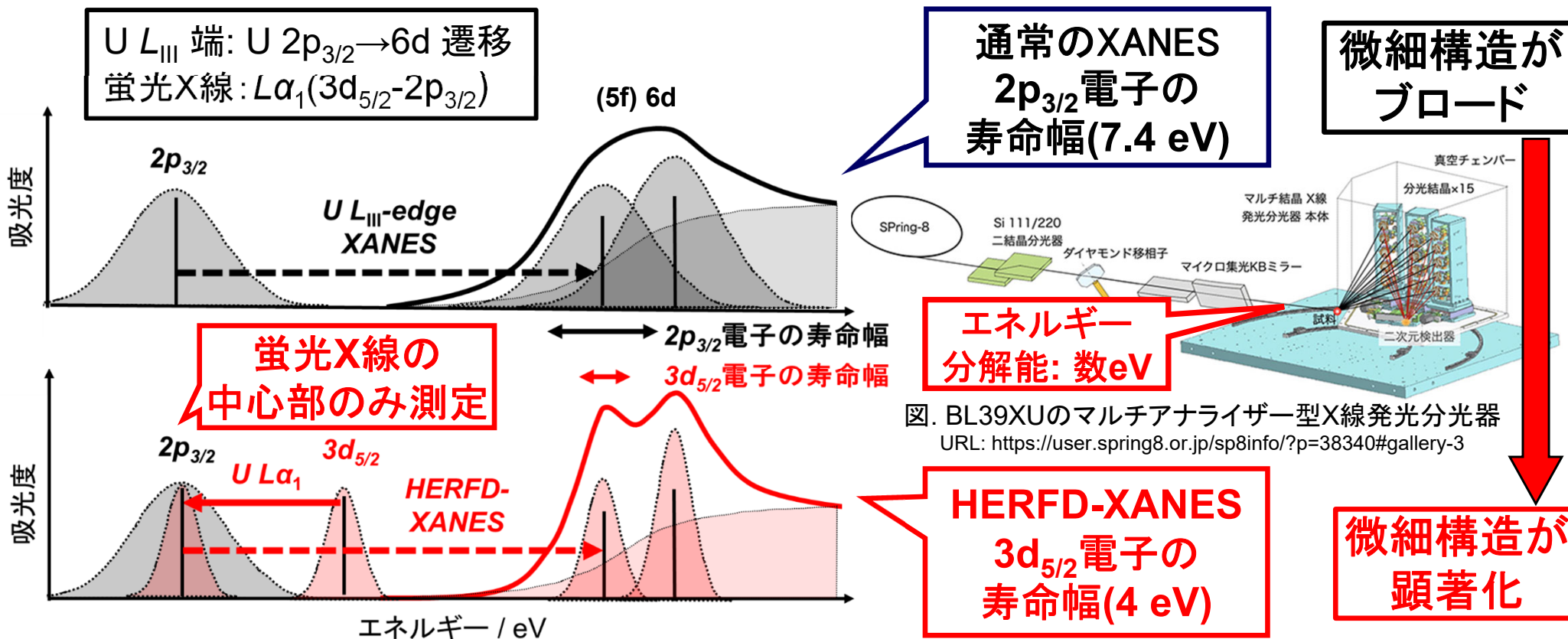
高いエネルギー分解能での蛍光X線の分光により、S/B比を向上させることでRb共存下でのXANES測定が可能



ラウエ配置型BCLAのエネルギー分解能(約80 eV)ではU L $_{III}$ 端 XANESの微細構造変化は小さいままで、微量成分の検出が困難

高エネルギー分解能蛍光検出(HERFD)-XANES

蛍光X線の中心部の信号のみを高分解能で検出→XANESの微細構造が顕著化



HERFD-XANESの測定の意義

- (1) 高いエネルギー分解能(2 eV@13.6 keV)によるRb干渉の除去
 → **SSDで困難な高Rb/U比の試料の分析が可能**
- (2) 高分解能化による微細構造の顕在化
 → **XANESで判別困難な化合物種を検出可能**

(1) HERFD-XANESによるバルク試料の分析

一般的に用いられる半導体検出器のエネルギー分解能: 約150 eV
二次元検出器: エネルギー分解能 約1.7 eV @ 13600 eV

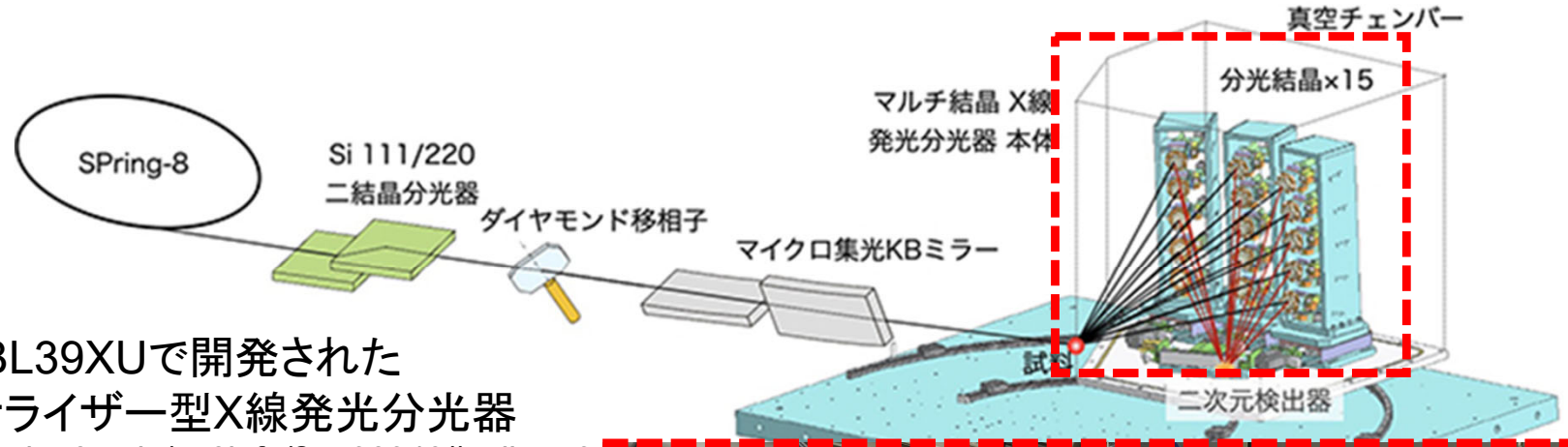
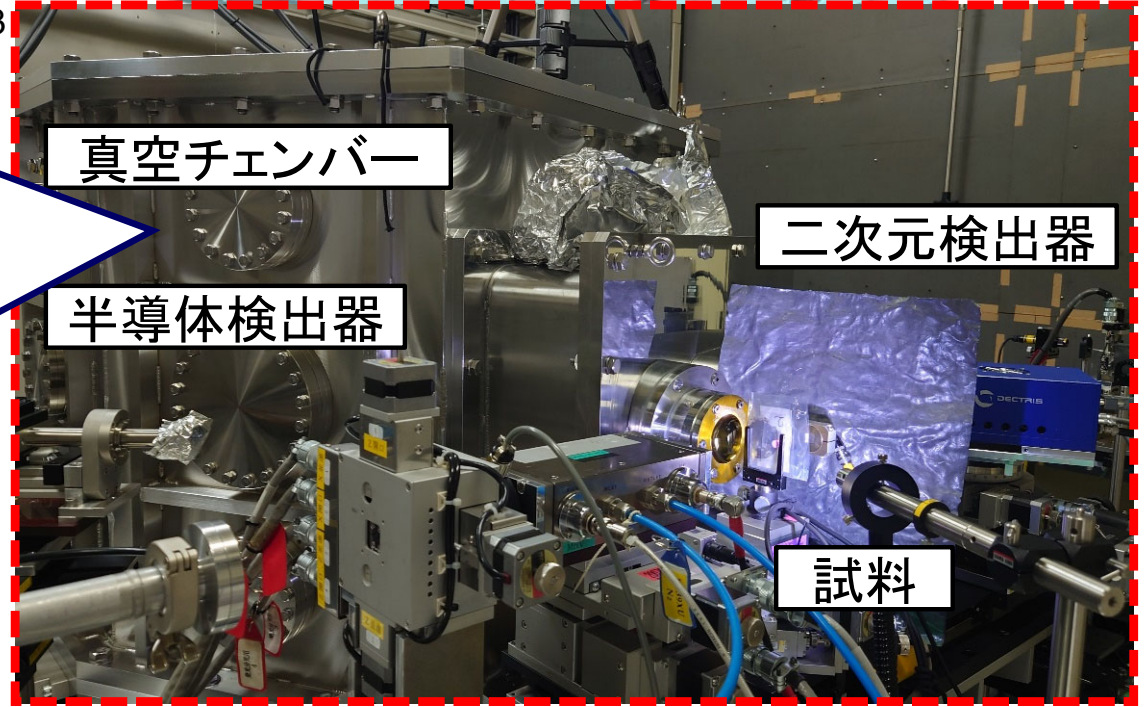
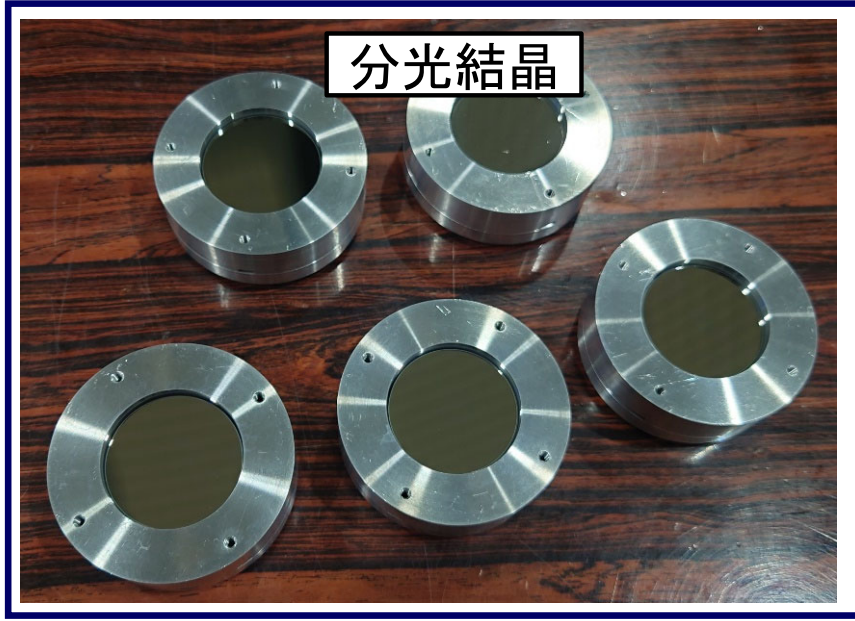


図. BL39XUで開発された マルチアナライザー型X線発光分光器

URL: <https://user.spring8.or.jp/sp8info/?p=38340#gallery-3>



U(V)含有試料でXANESとHERFD-XANESを比較

FeU(V)O₄

- ・U(V)を含む化合物
(X.Guo et.al., 2016)
- ・劣化U弾で環境中で観測
(D.E. Crean et.al., 2016)
- ・福島第一原子力発電所事故
環境下で生成(D.Akiyama et.al., 2019)

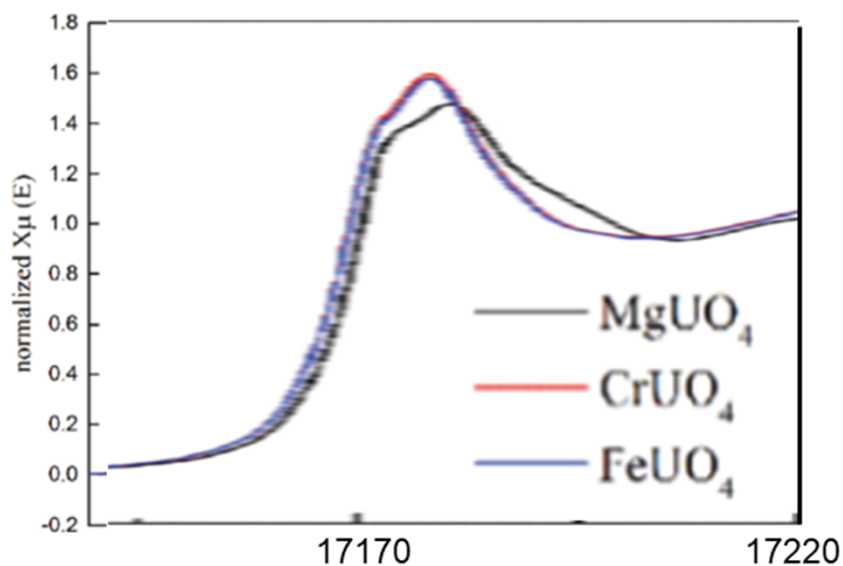


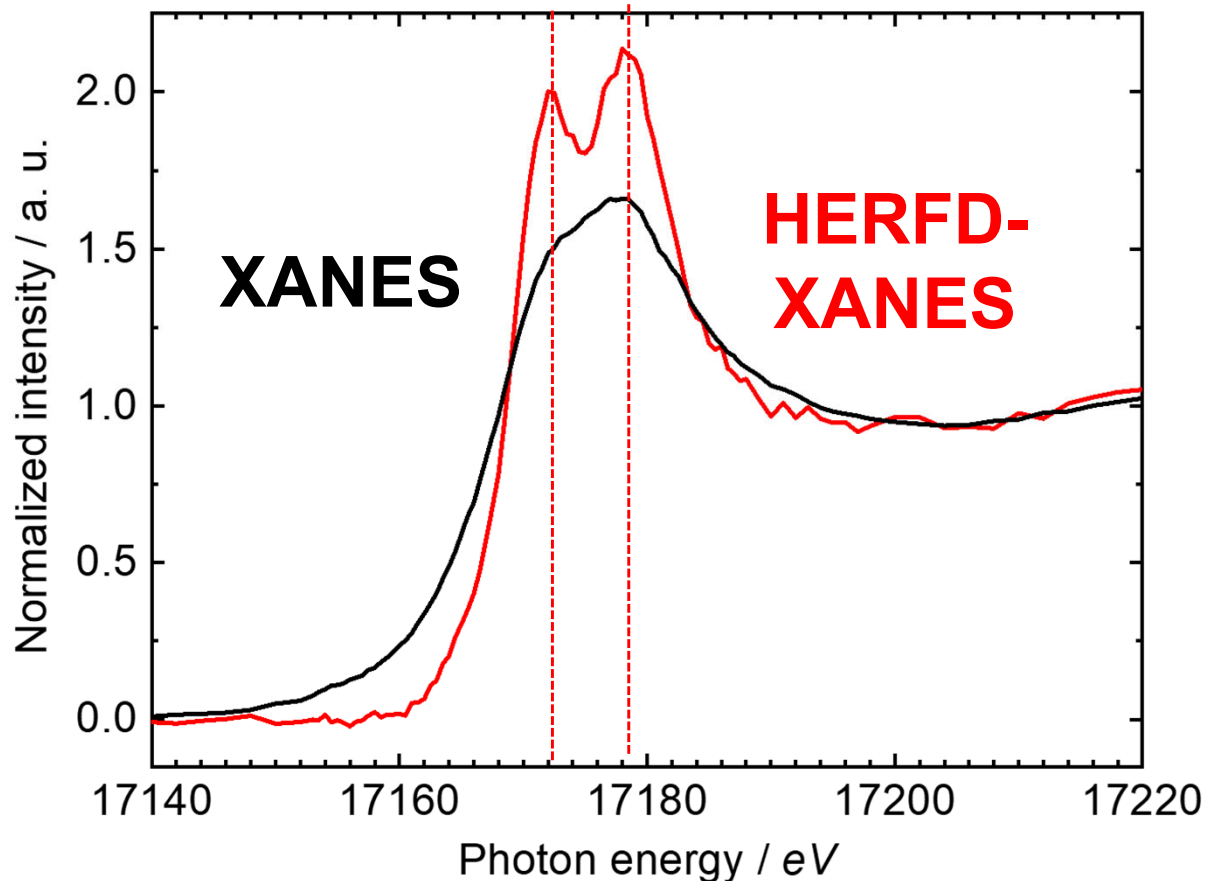
Fig. 3 U L_{III} XANES spectra of the three monouranates.

U(V)FeO₄の通常のXANES

X. Guo et al., *Dalton Trans.*, 2016, 45, 4622

FeU(V)O₄のHERFD-XANESを初測定

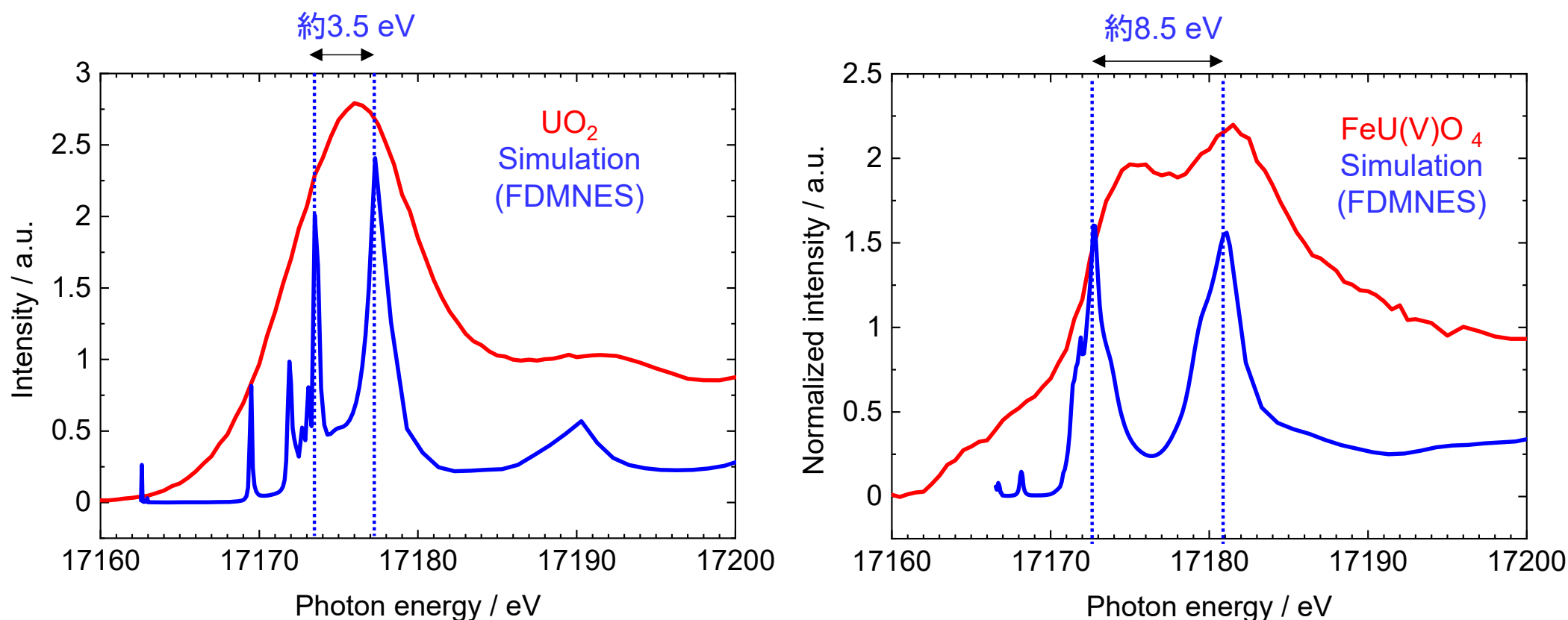
U L_{III} edge: U 2p_{3/2} → 6d transition
 Lα₁: 3d_{5/2}-2p_{3/2} fluorescence line
 Energy resolution: 1.2 eV



通常のXANESでは測定できない
ピーク分裂をHERFD-XANESにより検出

微小差分法(FDMNES)によるXANESシミュレーション (Y. Joly, 2000)
 によって既報の UO_2 と $\text{U } 2p_{3/2} \rightarrow 6d$ 遷移先の電子状態を比較

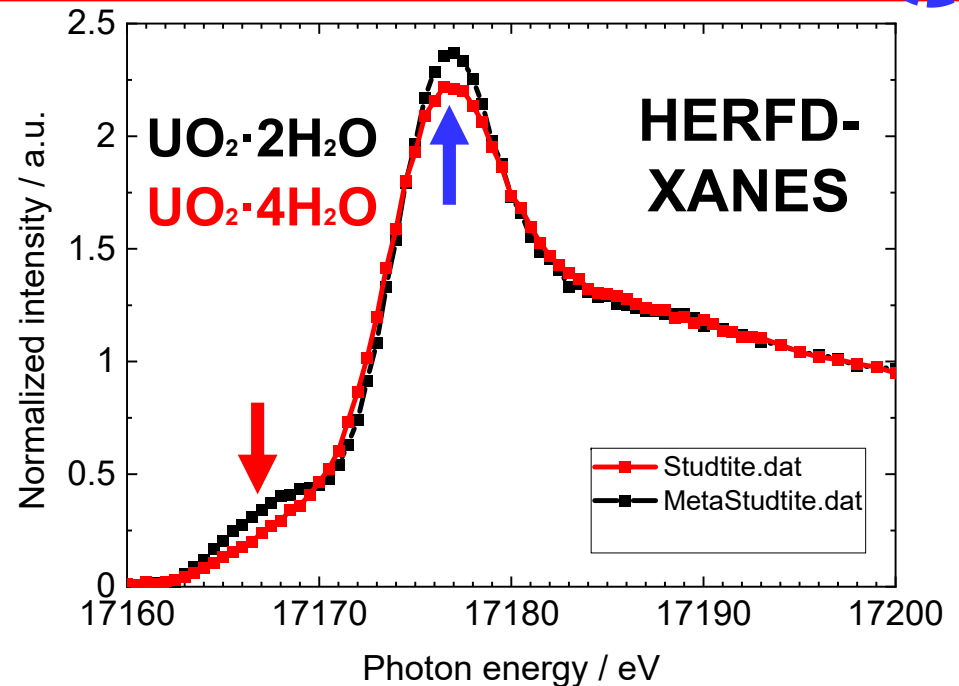
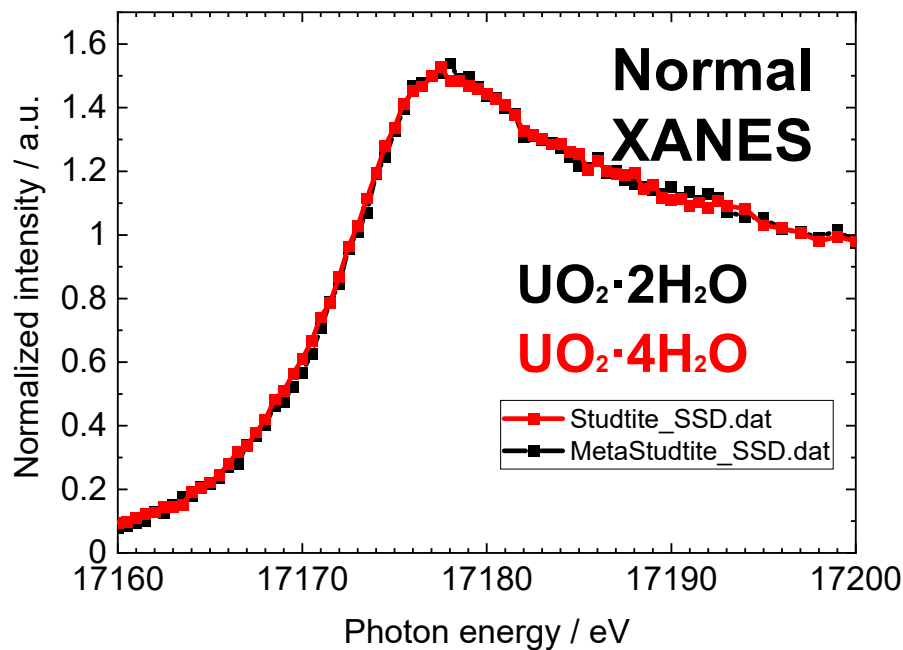
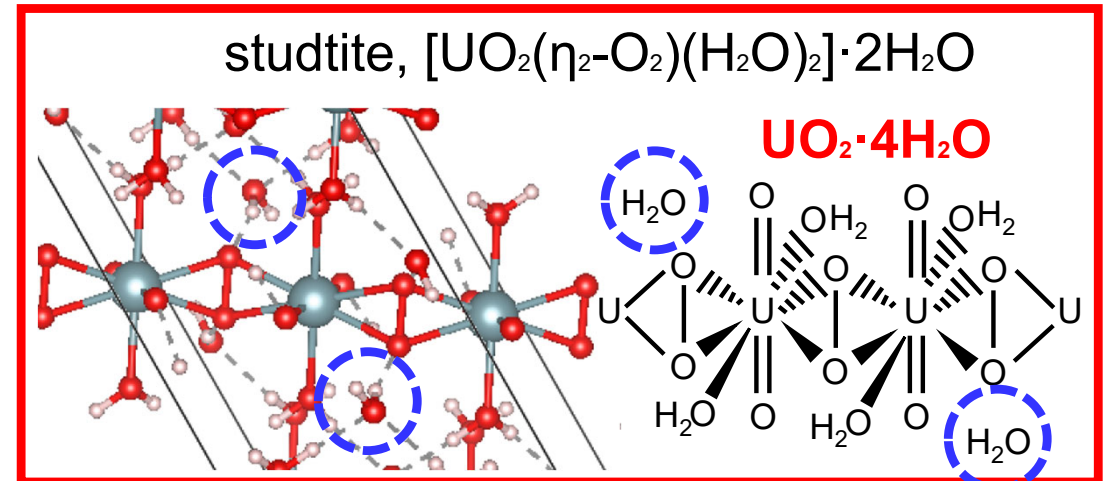
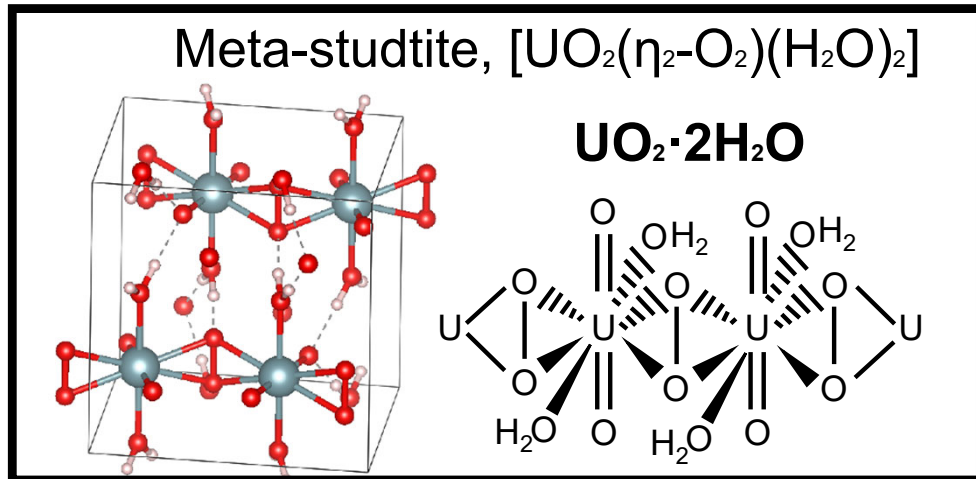
FeU(V)O_4 の方が遷移先の状態密度の分裂幅が大きいことをシミュレーションで再現



微細構造が顕著に観測でき、 U(V) が確認できるため、
 U の化学種の分析にHERFD-XANESが有効であることを実証

6価ウラン標準物質のHERFD-XAENS分析

構造が類似したU(VI)のMeta-studtiteとstudtiteのHERFD-XANESを比較
(通常Meta-studtiteとStudtiteを判別するにはEXAFS領域の分析が必要)



HERFD-XANESによりXANES領域のみの測定で化合物種を判別できる可能性

人形峠U鉱床試料のHERFD-XAENS分析

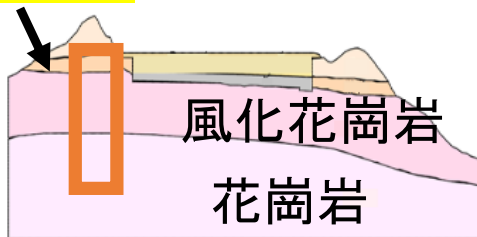
ウラン鉱石を含む泥岩層や砂礫岩層では**測定妨害のRbが共存**

研究サイト:
人形峠旧ウラン鉱床



人形峠地質断面図

砂礫岩



山口, 地球化学会 2018

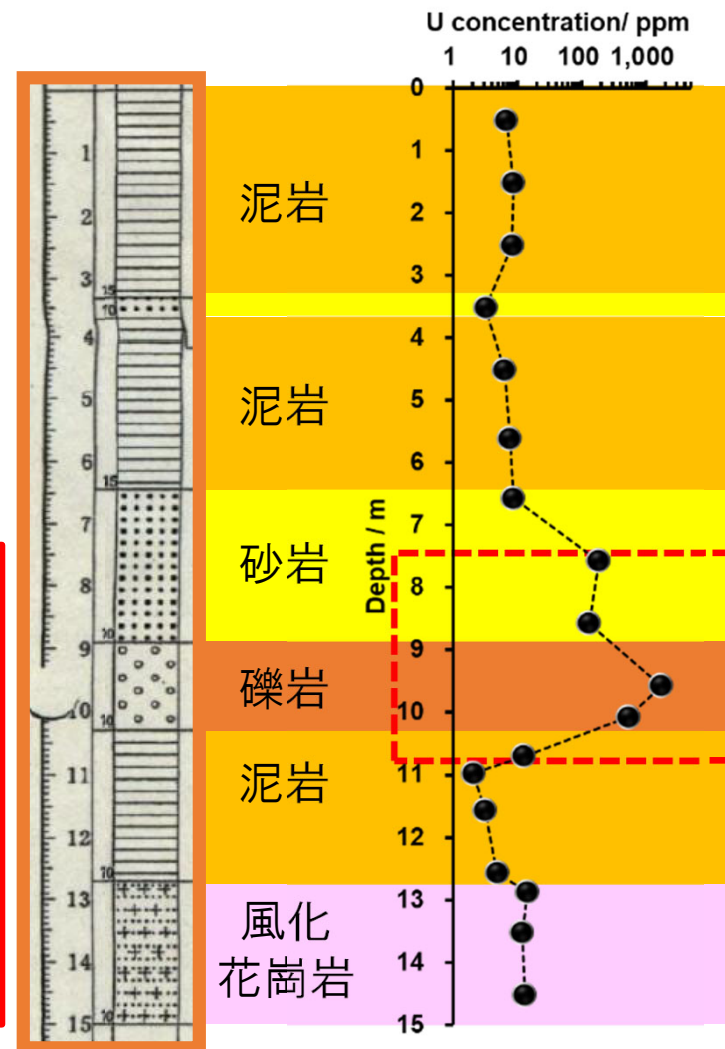
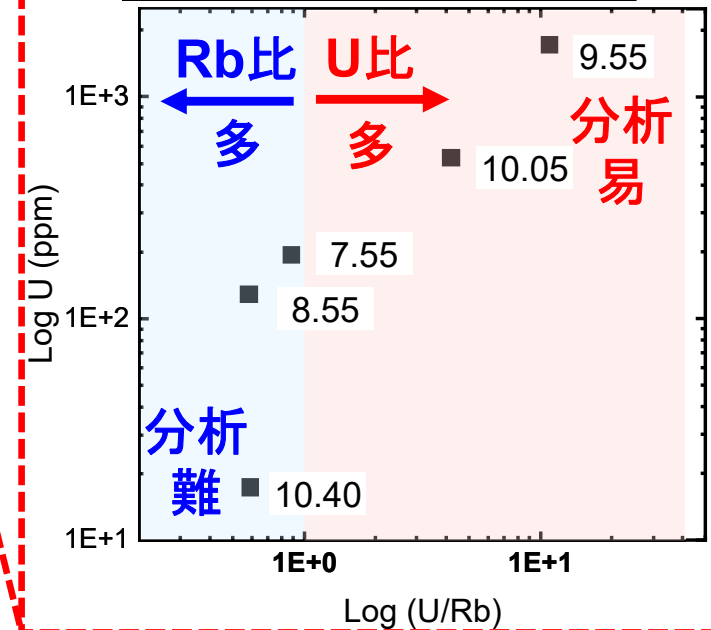


表. 分析したボーリングコア試料の詳細

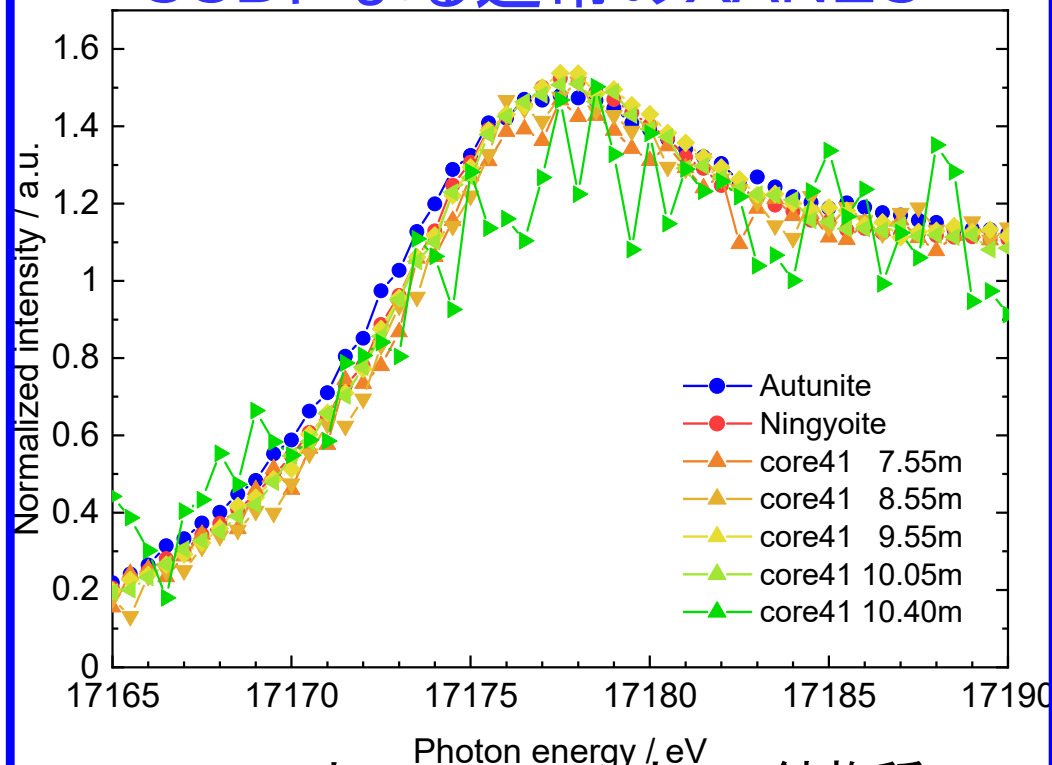
深度[m]	U[ppm]	Rb[ppm]
7.55	184	219
8.55	130	220
9.55	1742	156
10.05	530	127
10.40	12.5	29



Rbが共存する環境試料へ適用し、
XANESとHERFD-XANESによるUのスペシエーションを比較

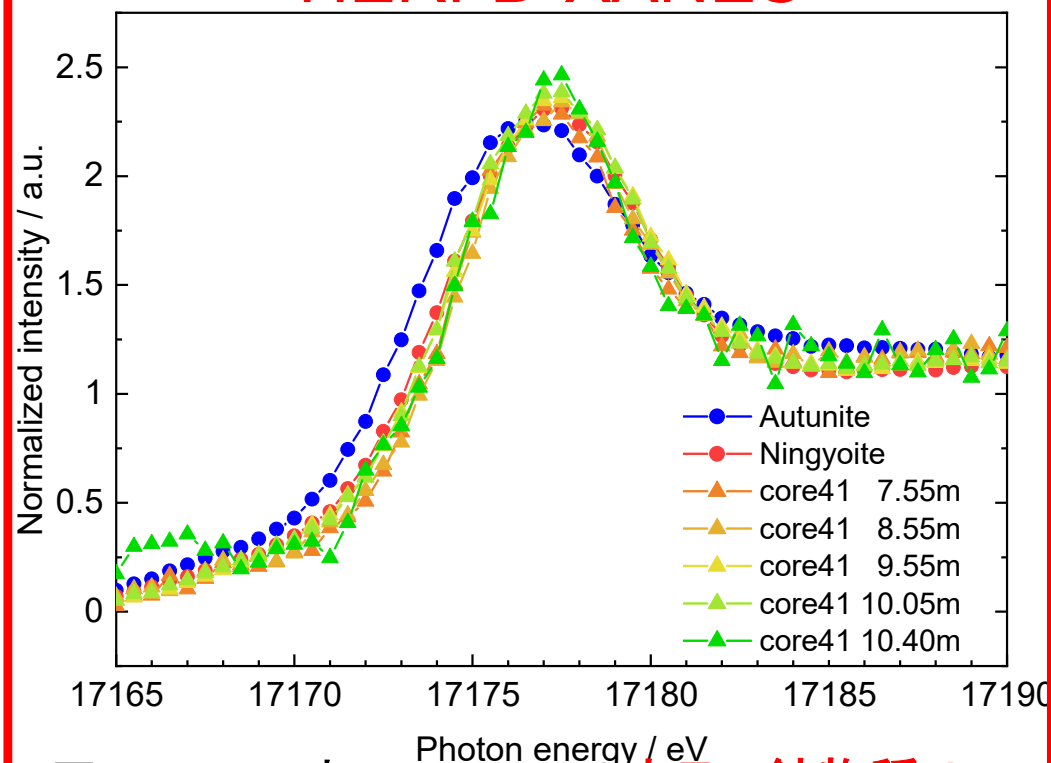
人形峠ボーリングコア試料のXANES分析結果の比較

SSDによる通常のXANES



- AutuniteとNingyoiteのウラン鉱物種の判別は困難
- 高Rb試料(core41 8.55 m, 10.40 m)はS/B比が悪くノイズが多い

HERFD-XANES



- AutuniteとNingyoiteのウラン鉱物種の判別も可能
- 高Rb試料(10.40 m, U: 12ppm, U/Rb= 約0.4)でも低ノイズで測定可能

微細構造の顕在化によって通常のXANESで判別困難な化合物種を判別可能

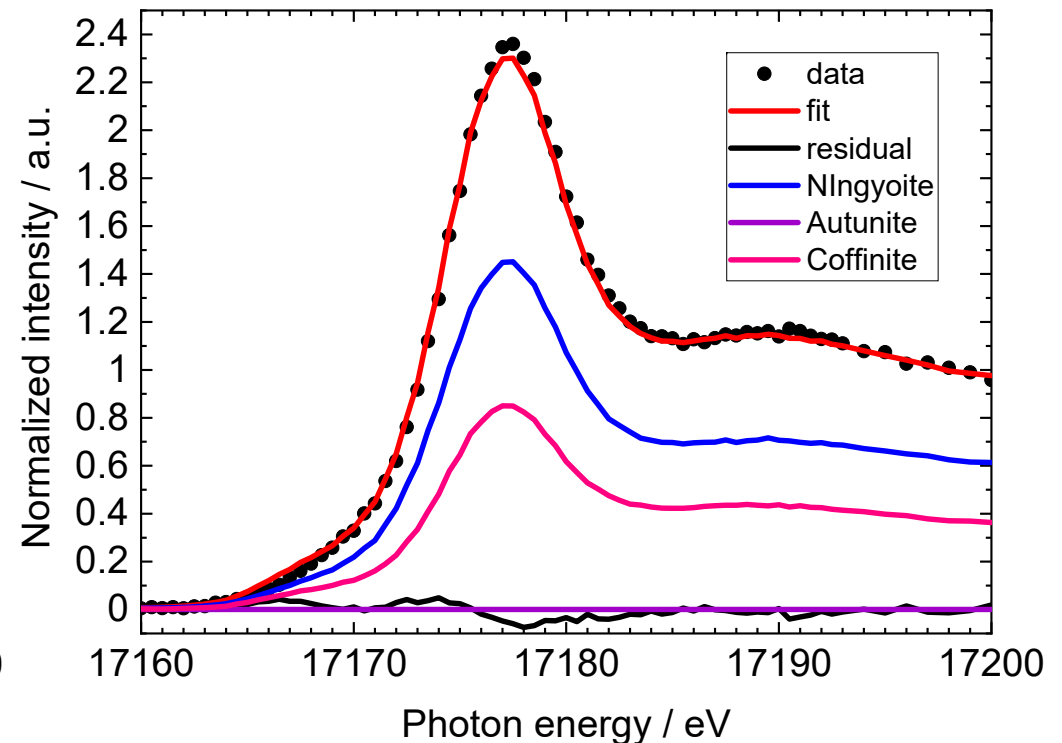
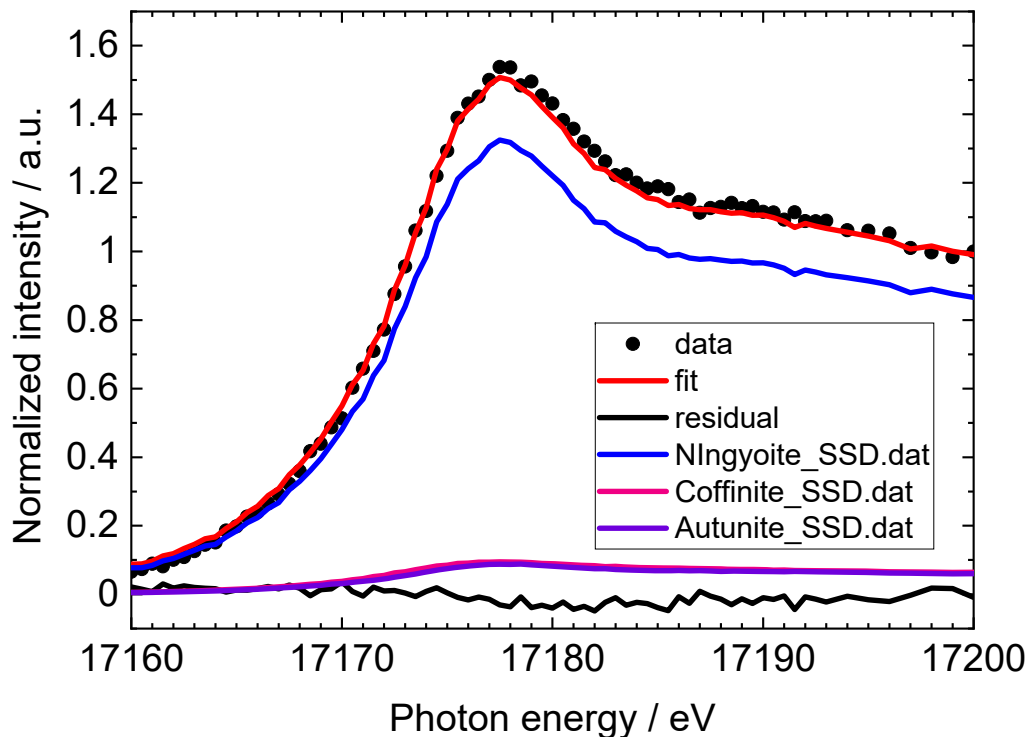


XANESとHERFD-XANESで得られたスペクトルより、各化合物の成分比を導出

人形峠ボーリングコア試料のXANES分析結果の比較

旧U鉱床でAutunite, Coffinite, Ningyoiteが主要なU鉱物として示唆

		Core955_SSD	Core955 HERFD
Autunite	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{-}12\text{H}_2\text{O}$	0.065	0
Coffinite	$\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$	0.060	0.372
Ningyoite	$(\text{U,Ca,Ce})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 1\text{-}2\text{H}_2\text{O}$	0.875	0.628
R-factor		0.0023	0.0016



鉱物試料を標準としてボーリング試料のXANESを線形結合フィッティング

人形峠ボーリングコア試料のXANES分析結果の比較

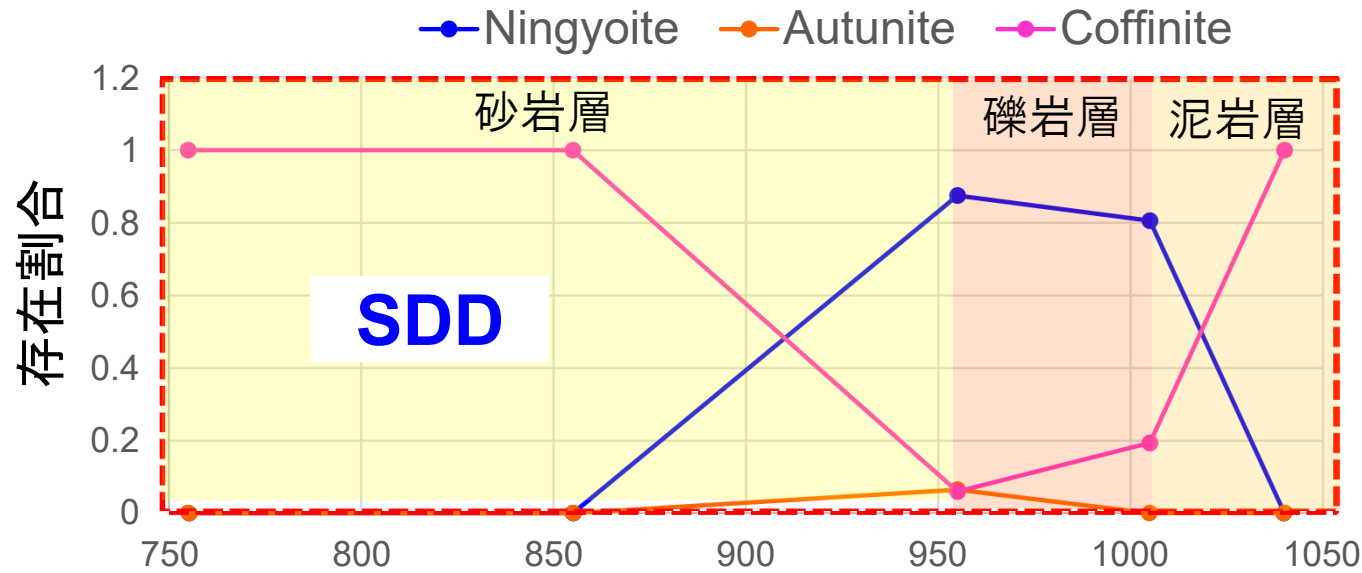
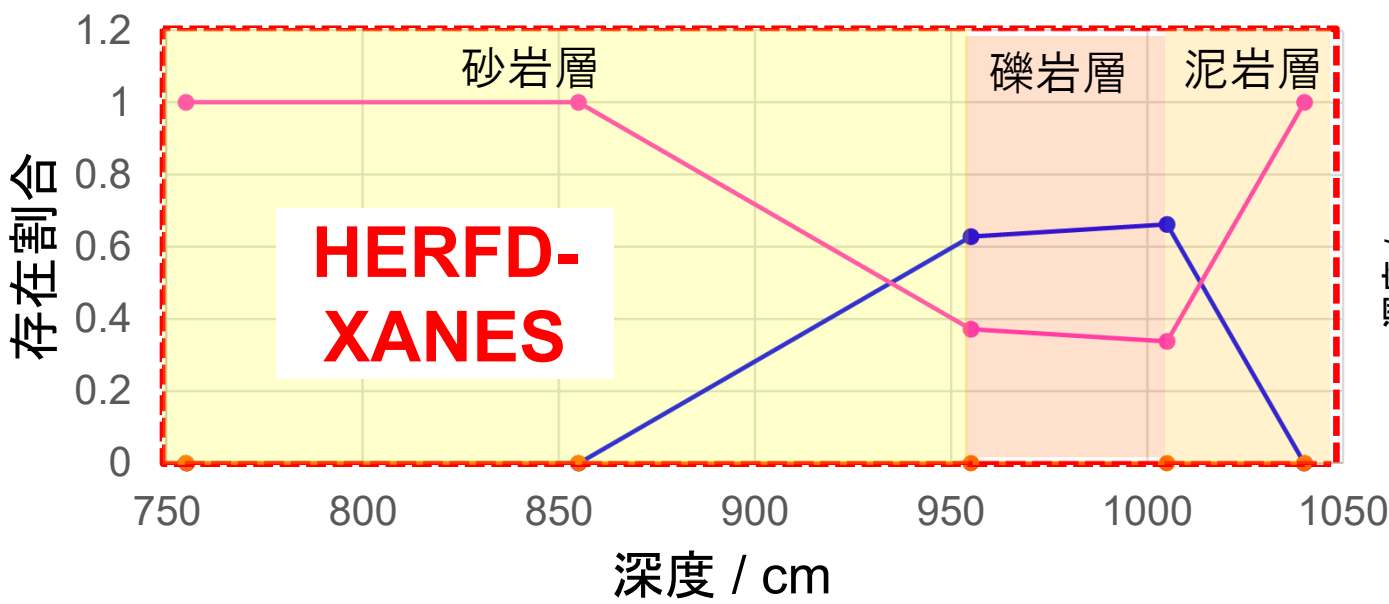


表. 各試料中のU・Rb濃度と濃度比

Depth[m]	U[ppm]	Rb[ppm]	U/Rb
7.55	184	219	0.84
8.55	130	220	0.59
9.55	1742	156	11.17
10.05	530	127	4.17
10.40	12.5	29	0.43



$$*R\text{-factor} = \frac{\sum(\text{Data-Fit})^2}{\sum \text{Data}^2}$$

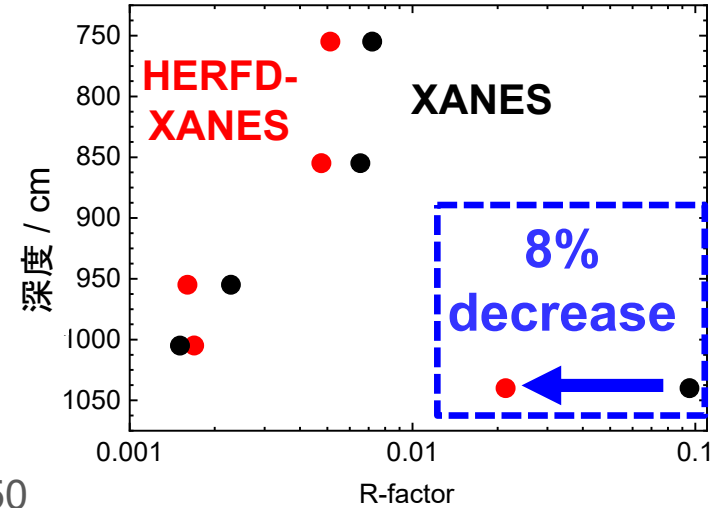


図. フィッティング誤差の比較

高Rb濃度比の試料でのフィッティング誤差が大きく改善
 →HERFD-XANES測定が**高濃度の測定妨害(Rb)が共存する実試料に有効なことを実証**

環境中でのUの挙動: U鉱床の形成

砂岩型U鉱床(日本: 人形峠、東濃)で日本のUの約9割を占める

日本のウラン埋蔵量
(酸化物換算)

○ 人形峠地域
約2000t → 約26%

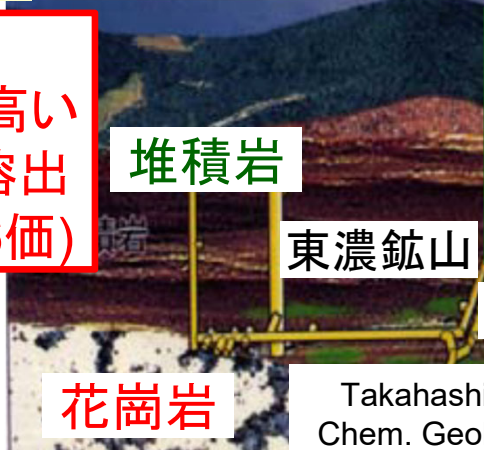


○ 東濃地域:
約4600t → 約60%

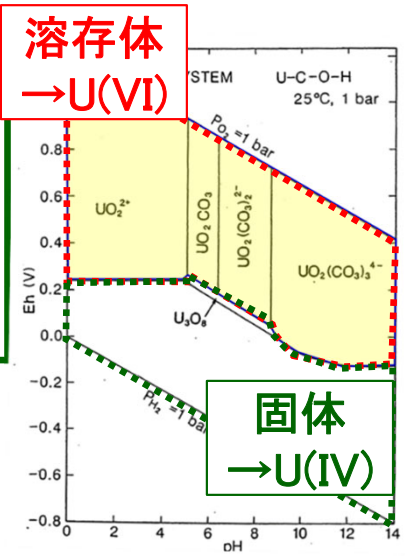
日本のウラン資源(II), JAERI, (1988)

花崗岩 - 地下水による移行 → **堆積岩**

UO_2^{2+}
水溶性の高い
ウランの溶出
(酸化的・6価)



UO_2
ウランの還元による
不溶性U(IV)の沈殿
(還元的・4価)



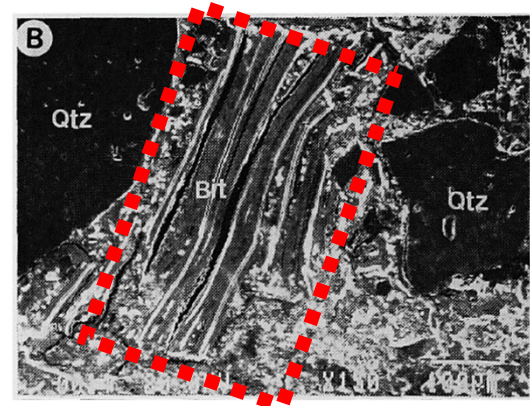
D. G. Brookins, 1988.

表. 非酸化帯での人形峠ウラン鉱石のウラン鉱物の種類

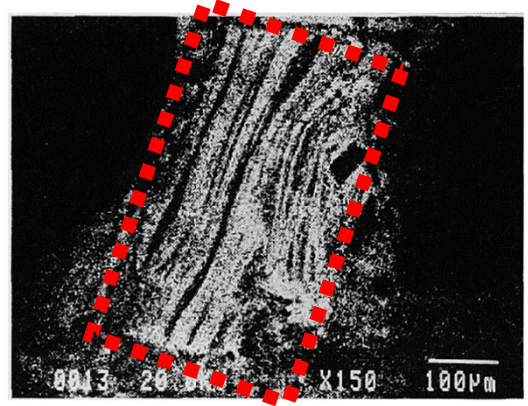
鉱物品	化学式	母相
閃ウラン鉱	UO_2	れき岩、砂岩
コフィン石	$(USiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$	
ニンギョウ石	$Ca_{1.0}U_{0.8}R.E._{0.2}$	れき岩、砂岩
含ウラン黒雲母		れき岩
ウラン・フミン酸塩		れき岩

G. Sato et al., J. Atom. Ener. Soc. Jpn, 1963, 79, 531-536.

東濃鉱山のBiotite



Uの分布

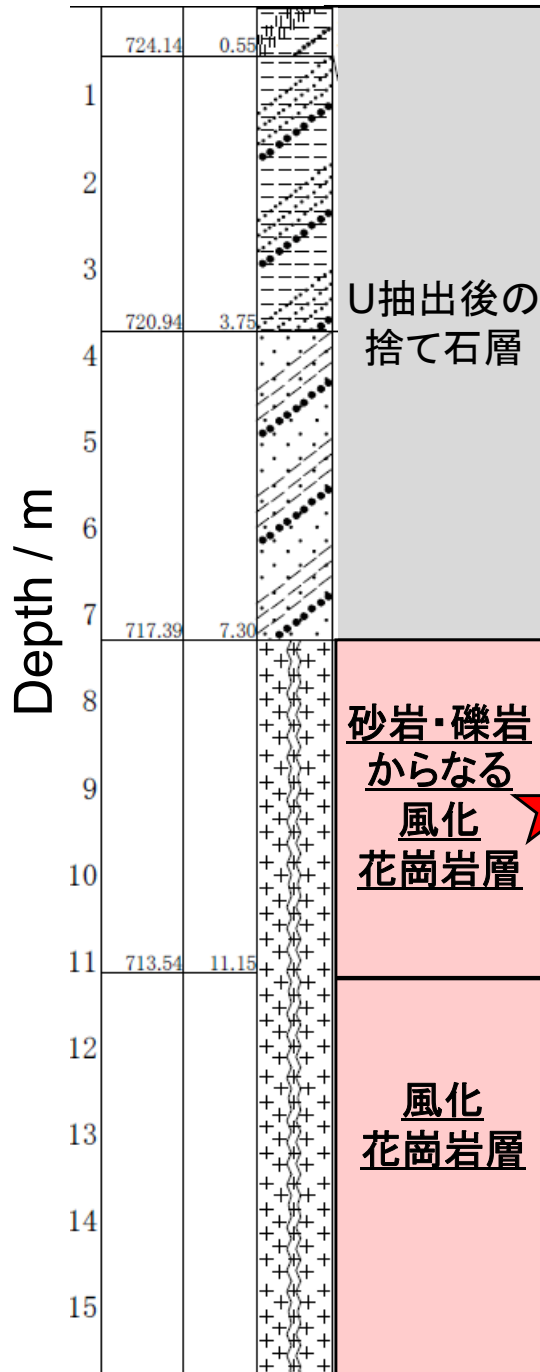


H. Yoshida, J. Nucl. Sci. Technol. (1994).

ウランの還元・濃集と還元剤

1. 有機物周辺でのウランの濃集 (U鉱物) → 還元剤は有機物
2. 黒雲母中での濃集 → 層状ケイ酸塩中Fe(II)で還元?

旧U鉱床ボーリングコアより黒雲母を採取して分析

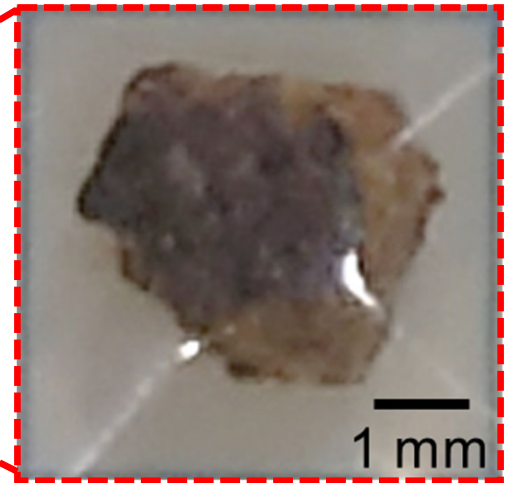
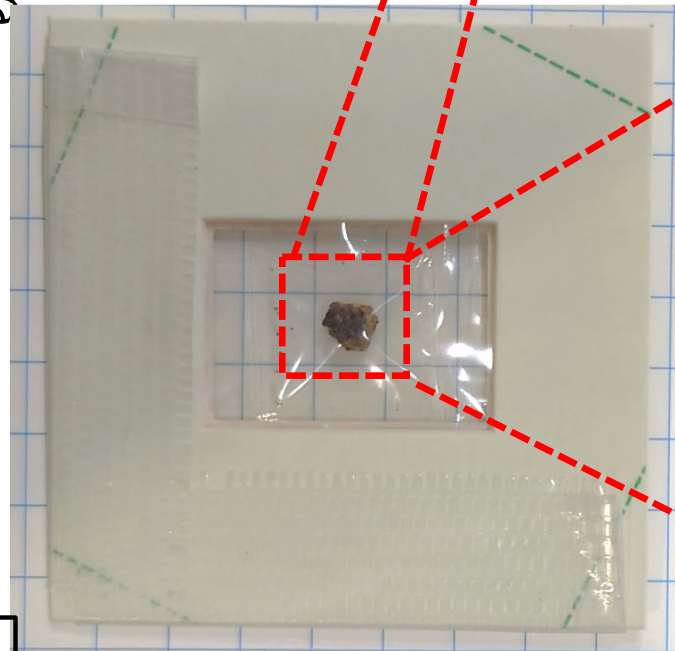
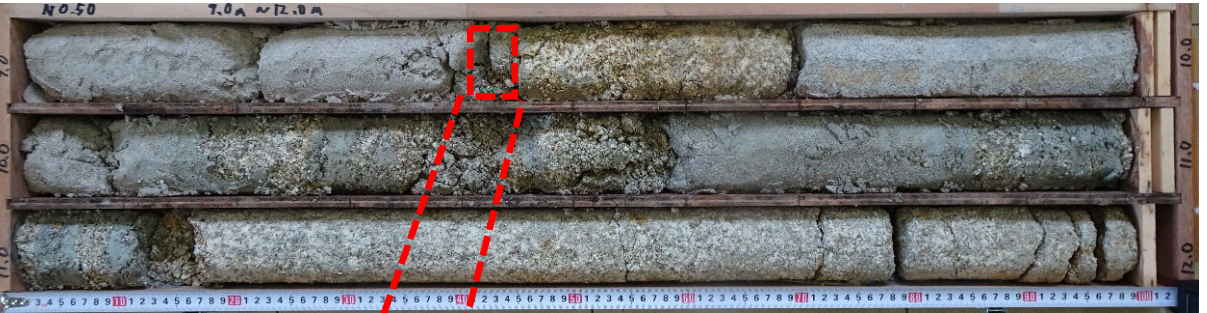


地下水による
Uの溶出



★ Uの固定化

黒雲母



パッキング (ISO; 酸素吸収材 (A-500HS, AP-1522))

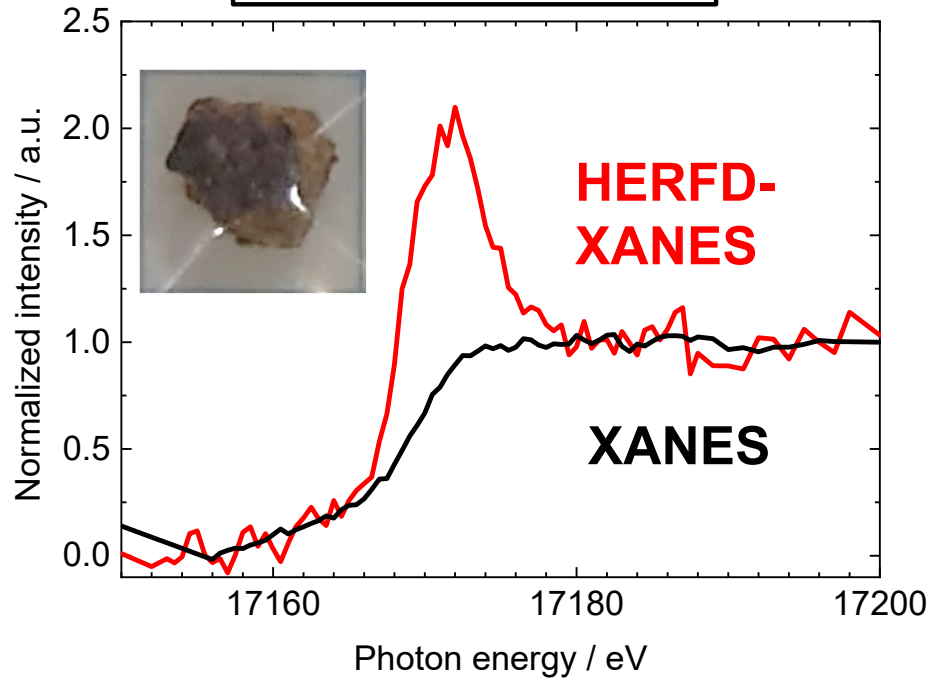
HERFD-XANES測定 @ BL39XU SPring-8

U鉱床ボーリングコアより採取した黒雲母の分析結果

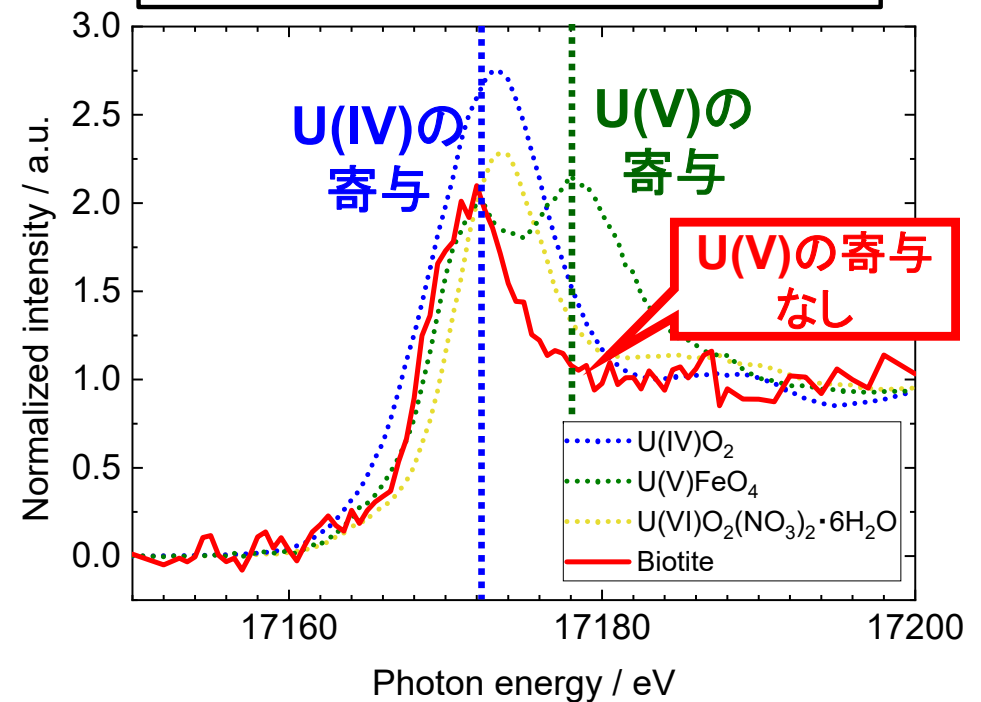
通常のXANES→Rb干渉によりピーク位置評価が困難

HERFD-XANES→Rbの影響なくXANES測定可能

従来のXANESとの比較



U標準とのHERFD-XANESの比較



HERFD-XANESの測定結果よりU鉱床より採取した黒雲母中で
UはU(IV)の還元種で存在することが示唆



黒雲母を風化処理してUの吸着実験を行う

風化処理による人工風化黒雲母試料の調製

NaTPBによる層間のK⁺を抽出する方法(R. Kitayama et al., 2020)で黒雲母を風化処理

黒雲母(インド産; Nellore, Andhra, Pradesh)
 $(K_{0.85}Na_{0.04}Mg_{0.19})(Mg_{0.32}Fe^{2+}_{1.61}Al_{0.71})(Si_{2.74}Al_{1.22}Fe^{3+}_{0.05})O_{10}(OH)_2$

風化処理

R. Kitayama et al.,
Eur J Soil Sci. 2020.

← 1.7 M NaCl + 0.01 M エチレンジアミン4酢酸ナトリウム(EDTA)
 ← テトラフェニルホウ酸ナトリウム (NaTPB)
 50°C, 風化処理時間: 3日間~3週間

ろ過

洗浄

風乾

← 洗浄液
(アセトン: 超純水 = 1:1)

(室温: グローブボックス内)

黒雲母 (風化処理無し、有り)

← U: 0.05 mM, pH: 4, 6, 反応時間: 24時間

← 洗浄液 (超純水)

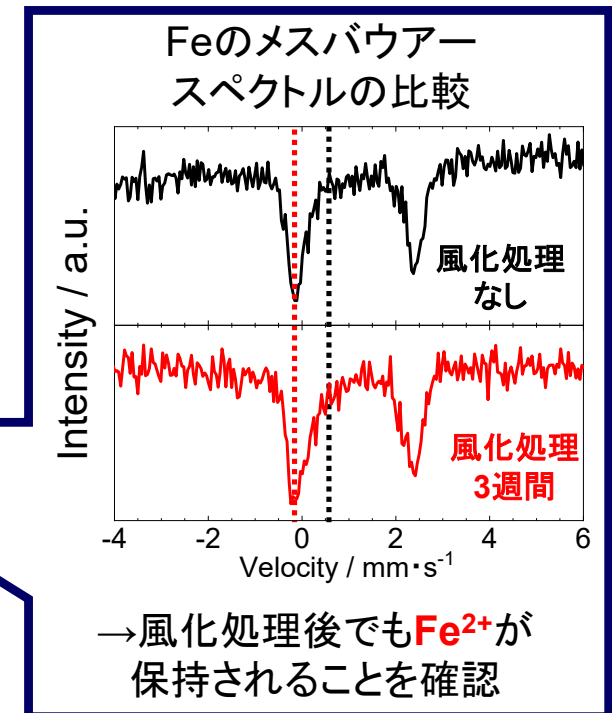
U吸着黒雲母

粉末化した黒雲母
によるU吸着試験



HERFD-XANES測定@ BL39XU SPring-8

グローブボックス内
嫌気雰囲気下
(O₂ < 5ppm, H₂: 0~5%)



U吸着実験

(U吸着条件)

E. S. Ilton et al., Geochim.
Cosmochim. Acta, 2004.

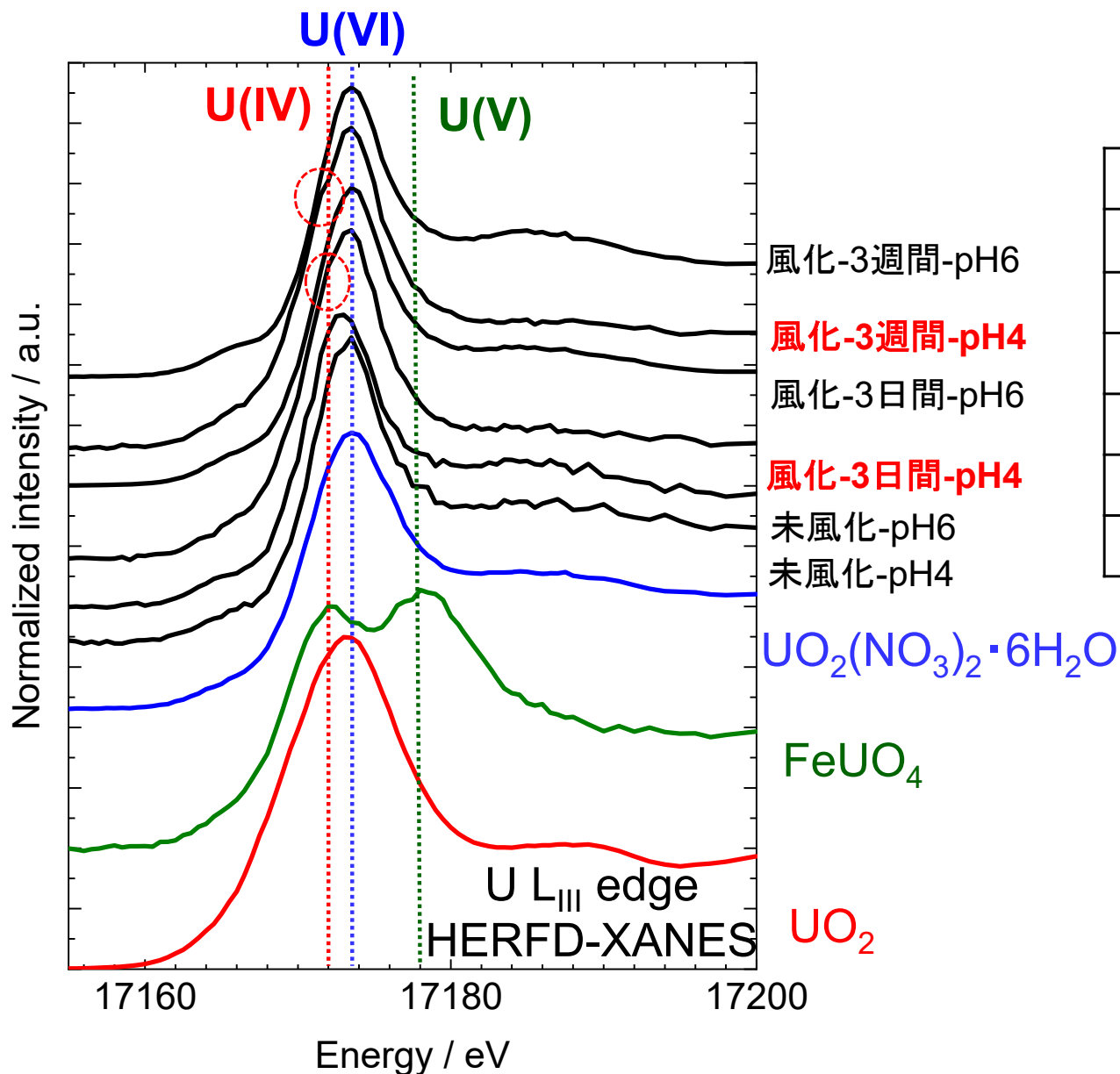


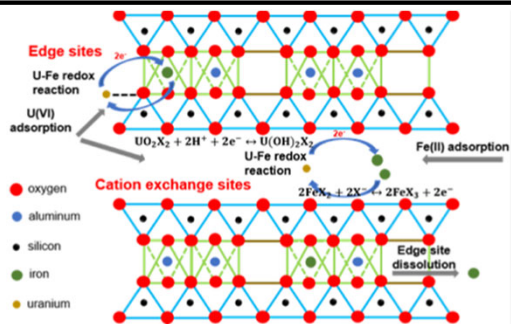
表. U試料調製条件

試料	風化処理	pH
未風化黒雲母	-	6
未風化黒雲母	-	4
風化黒雲母	3日間	6
風化黒雲母	3日間	4
風化黒雲母	3週間	6
風化黒雲母	3週間	4

黒雲母や風化処理した黒雲母にUを吸着させた結果、U(V)の存在は確認されず、黒雲母中ではU(IV)とU(VI)が共存すると考えられる
→実際のU鉱床より採取したUの分析結果とも整合的

黒雲母(2:1型層状ケイ酸塩鉱物)によるU(VI)の還元メカニズム

スメクタイト(モンモリロナイト)中の構造中Fe(II)によるU(VI)の還元



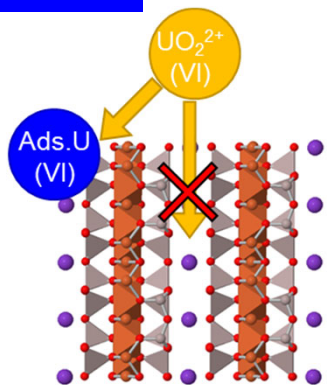
Step1: 亜ジチオン酸還元処理(構造中Fe(III)がFe(II)へ還元)
 Step2: 還元力の高いFe(II)がU(VI)をU(IV)に還元
 (還元処理をしない場合はU(VI)のまま)

還元力の高い構造中Fe(II)による層間での還元を提唱

A.Satpathy et al., Environ. Sci. Technol. 2022.

黒雲母中の構造鉄Fe(II)によるU(VI)の還元

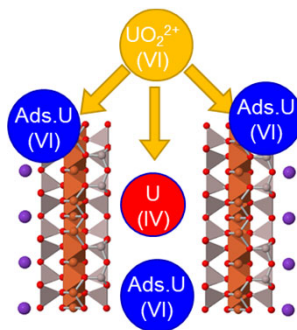
未風化



構造鉄Fe(II)はあるが
層間は反応に寄与しない



風化処理



Kの除去で
層間が反応に寄与可能

Kの除去(風化)による膨潤で 層間における構造中Fe(II)による還元

- ・中性領域で黒雲母のUの吸着量最大 (Edge-siteの寄与大)

S. Y. Lee et al., Appl. Clay Sci. 2009.

- ・低pHでは層間へのUO₂²⁺の侵入

W. Zhou et al., Chemosphere, 2020.

- ・風化黒雲母(K抽出)でUの還元種の割合増加

→UはRbが抜けた(風化)部位へ吸着し、還元が示唆(本研究)

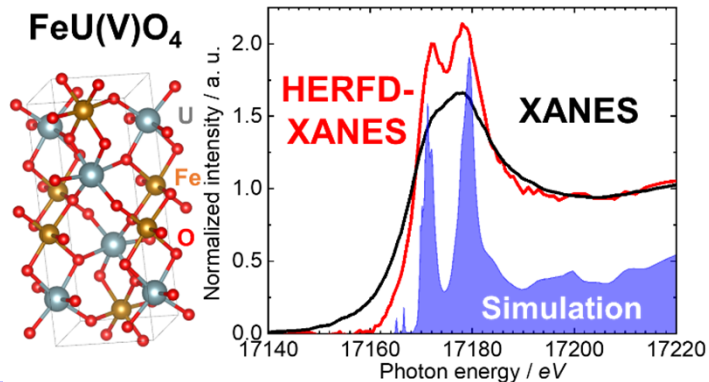
U(VI)の還元が風化の進行に伴い膨潤した風化雲母層間で生じることを見出した
 →黒雲母の風化はUの固定化に寄与→地層処分を安全側に評価可能

まとめ: HERFD-XANESによるUのスペシエーションの研究

ウラン標準物質のHERFD-XAENS分析

・U(V)標準試料(UFeO_4)への適用

→これまで観測できなかったU(V)のピーク分裂を観測 (報告例なし)



T. Yomogida et al., 2022,
Inorg. Chem., under review.

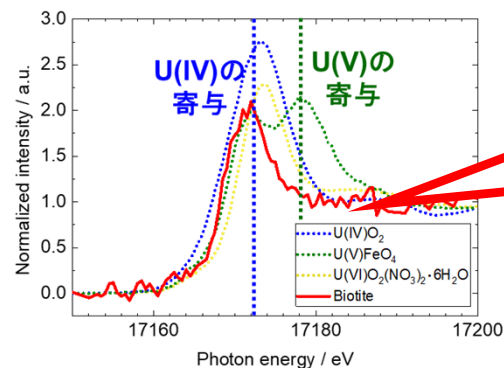
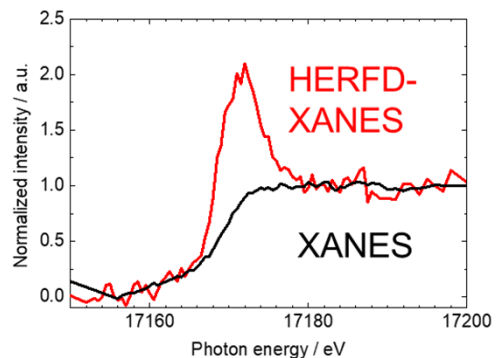
より微量の
精密化学種分析

実環境中黒雲母試料とその模擬試料中のUのHERFD-XANES分析

・Rbが共存する風化花崗岩試料中のUの存在形態の分析

→ Rb共存下でUの化学種を精密に分析

・黒雲母(人工風化処理と人形峠)からはU(V)は観測されず、還元種はU(IV)



U(V)の寄与なし

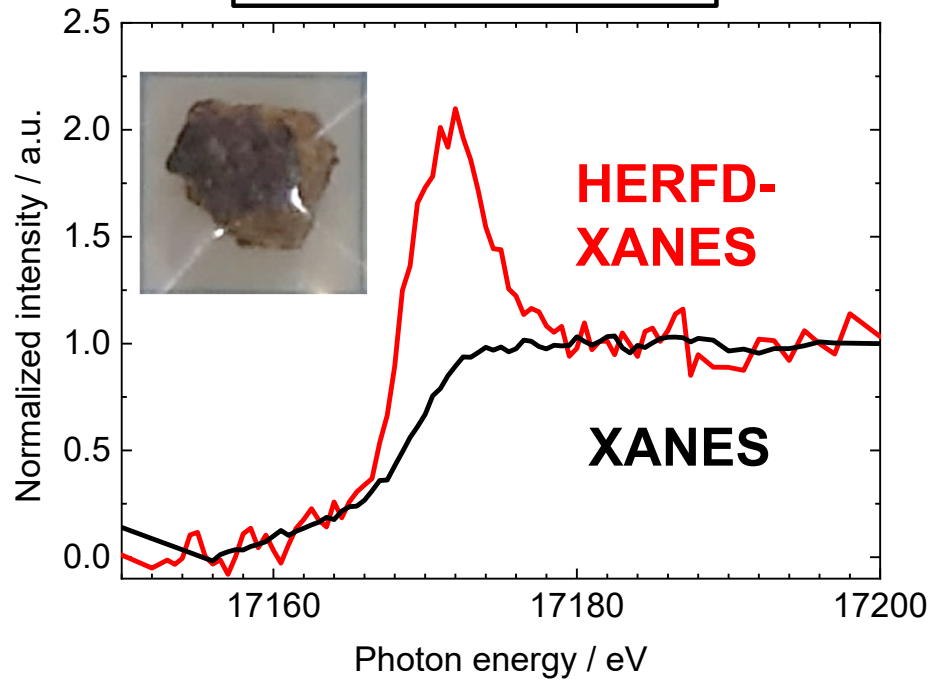
↓
還元種はU(IV)

種々の環境試料に対しHERFD-XANESによるUスペシエーションの有効性を実証

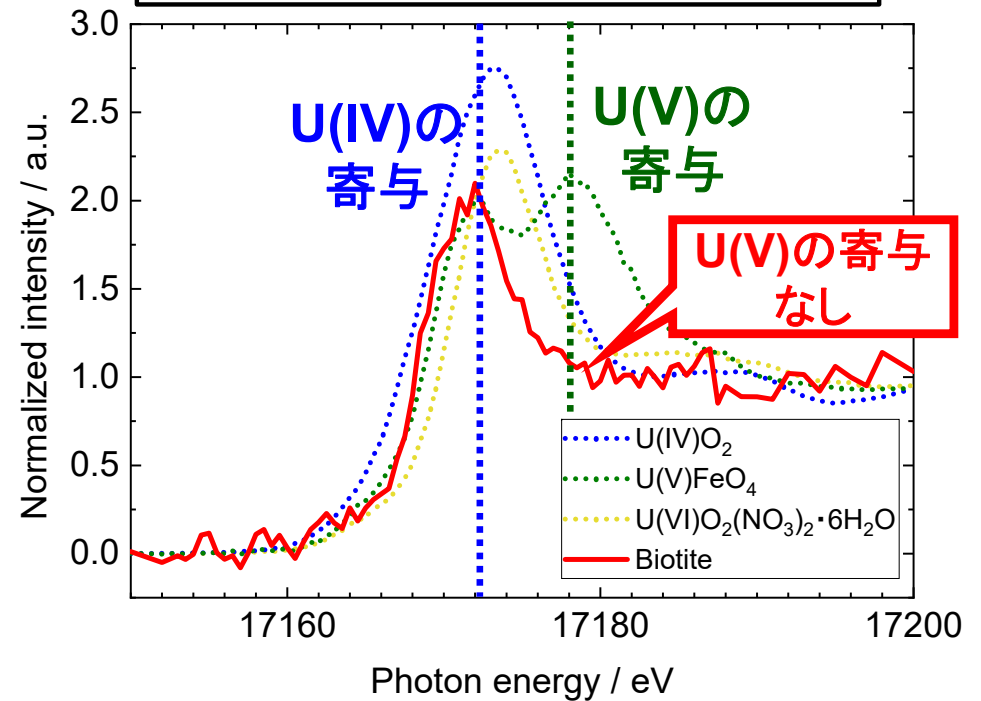
以下參考資料

HERFD-
XANES

従来のXANESとの比較

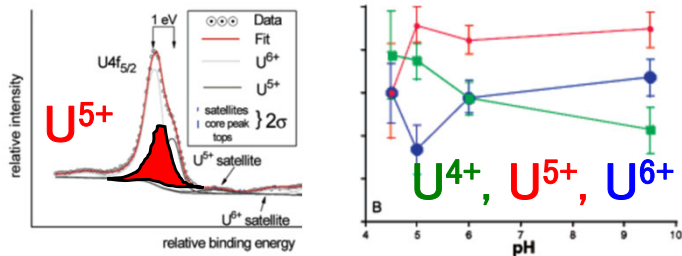


U標準とのHERFD-XANESの比較



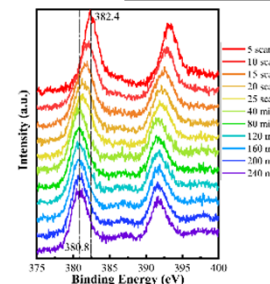
人形峠コア試料より黒雲母のHERFD-XANESではU(V)の存在は確認できなかった
 →XPSを用いた先行研究のU(V)同定は難あり

XPSによる雲母表面へ吸着したU化学種の推定



E. S. Ilton et al., Inorg. Chem. 2005, 44, 2986-2988

XPS測定におけるUの還元

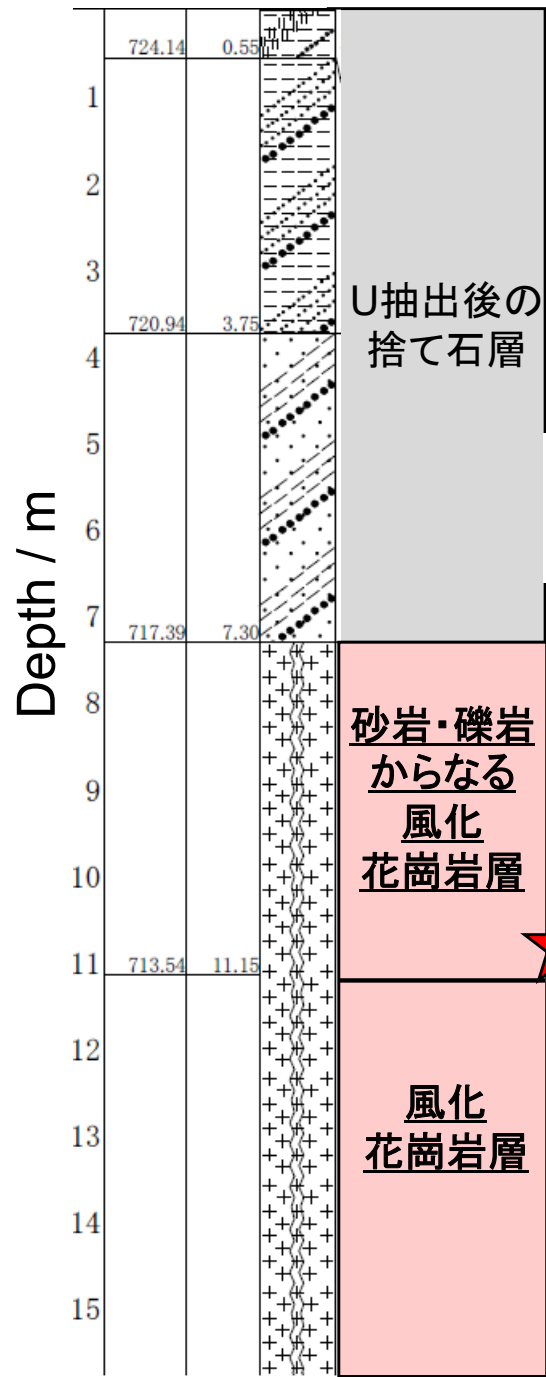


・SiO₂上でのU(VI)の還元
 ↓
 繰り返し測定のダメージで
 低エネルギー側成分が増加

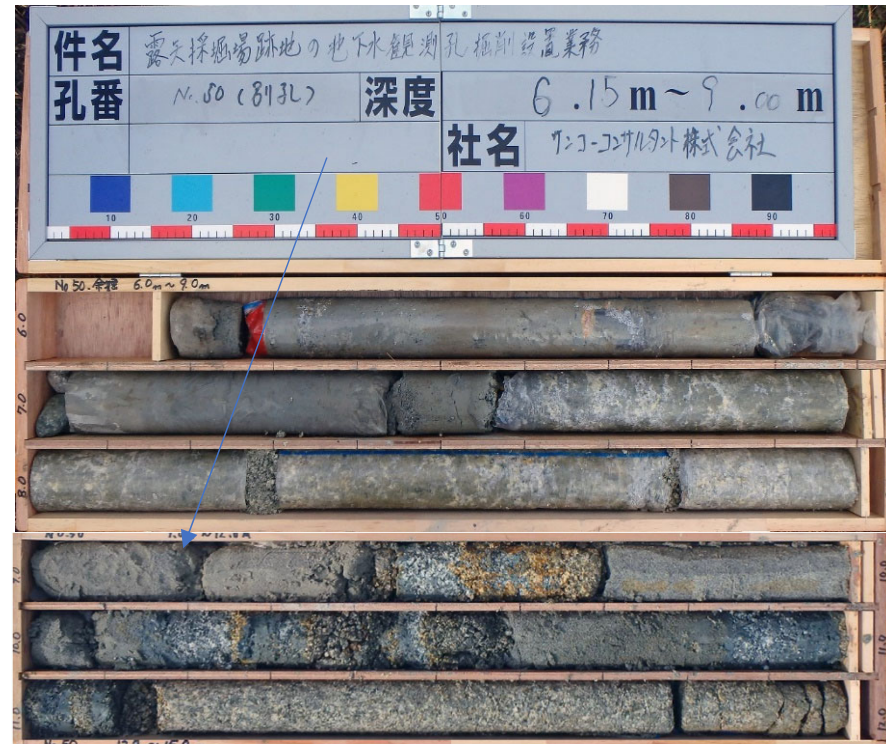
liang et al., Appl. Surf. Sci., 2022, 576, 151886.

人形峠旧U鉱床より採取した黒雲母の分析

Core 50



人形峠旧U鉱床ボーリングコアより黒雲母を採取して分析



地下水による
Uの溶出



Uの固定化

風化花崗岩層より採取した黒雲母



3.1 HERFD-XANESによるUのスペシエーション法の高度化

高分解能蛍光検出(HERFD-)XANES:

蛍光法による高感度かつ元素選択的な測定だけでなく、XANESの微細構造が顕著化

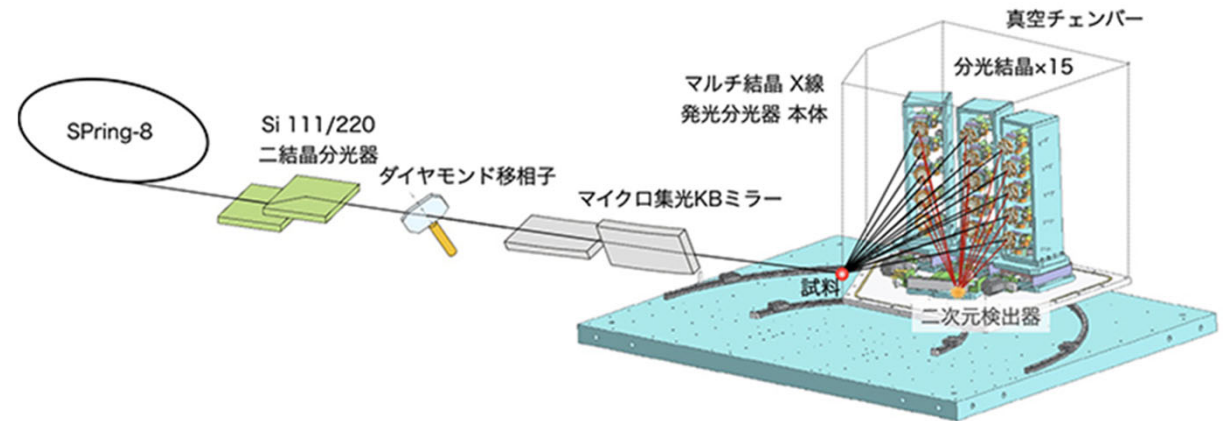
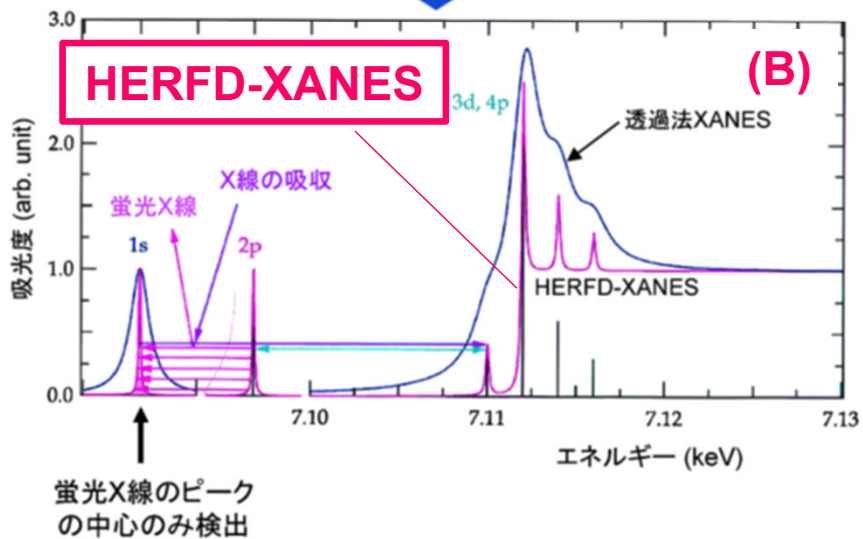
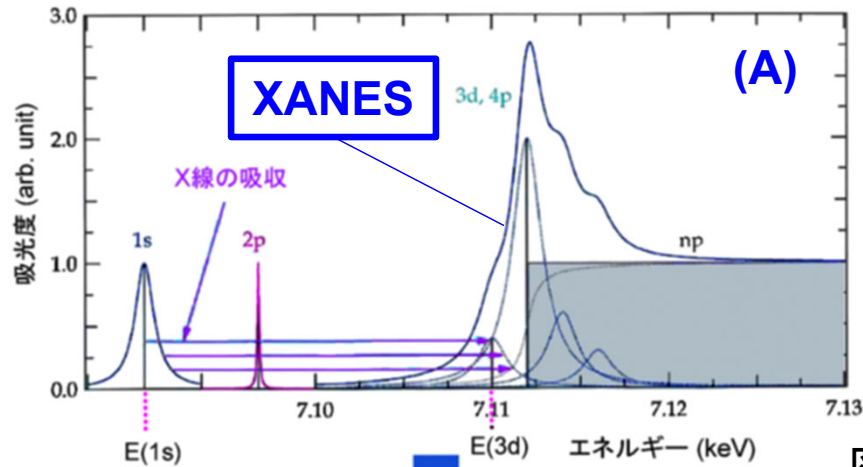


図. BL39XUで開発されたマルチアナライザー型X線蛍光分光器
URL: <https://user.spring8.or.jp/sp8info/?p=38340#gallery-3>

HERFD-XANESの測定の意義

- (1) 高いエネルギー分解能(2 eV@13.6 keV)による Rb K α と U L α 1の完全なピーク分離の実現
→ **SSDで困難な高Rb/U比の試料の分析が可能**
- (2) 高分解能化による微細構造の顕在化
→ **通常のXANESで判別困難な化合物種を検出可能**

Fe K-edgeのXANES測定時において

(A)透過法を用いたXANESと

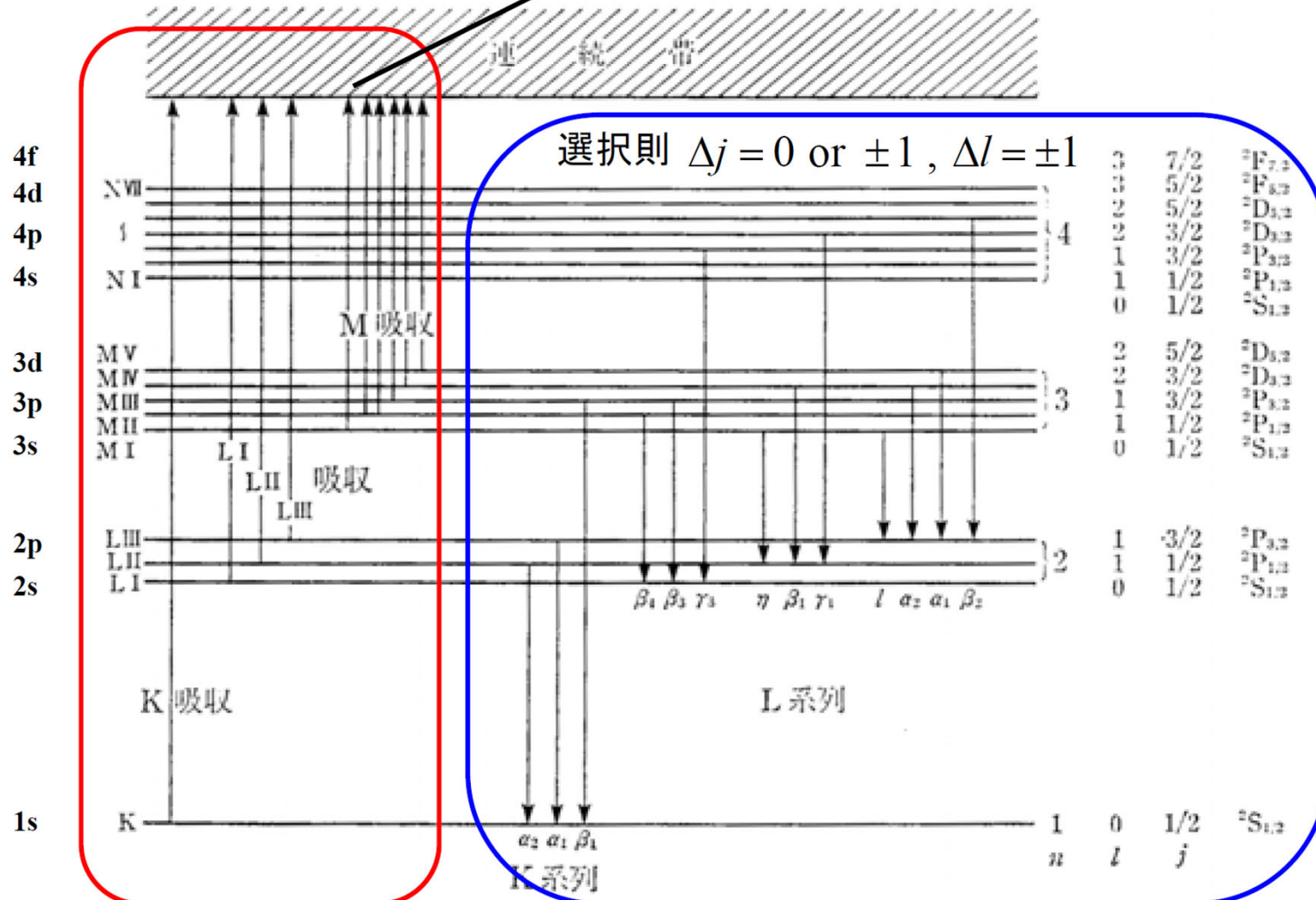
(B)HERFD-XANESの比較(河村直己,私信)

高橋嘉夫, ぶんせき 2021, 第10号, p545

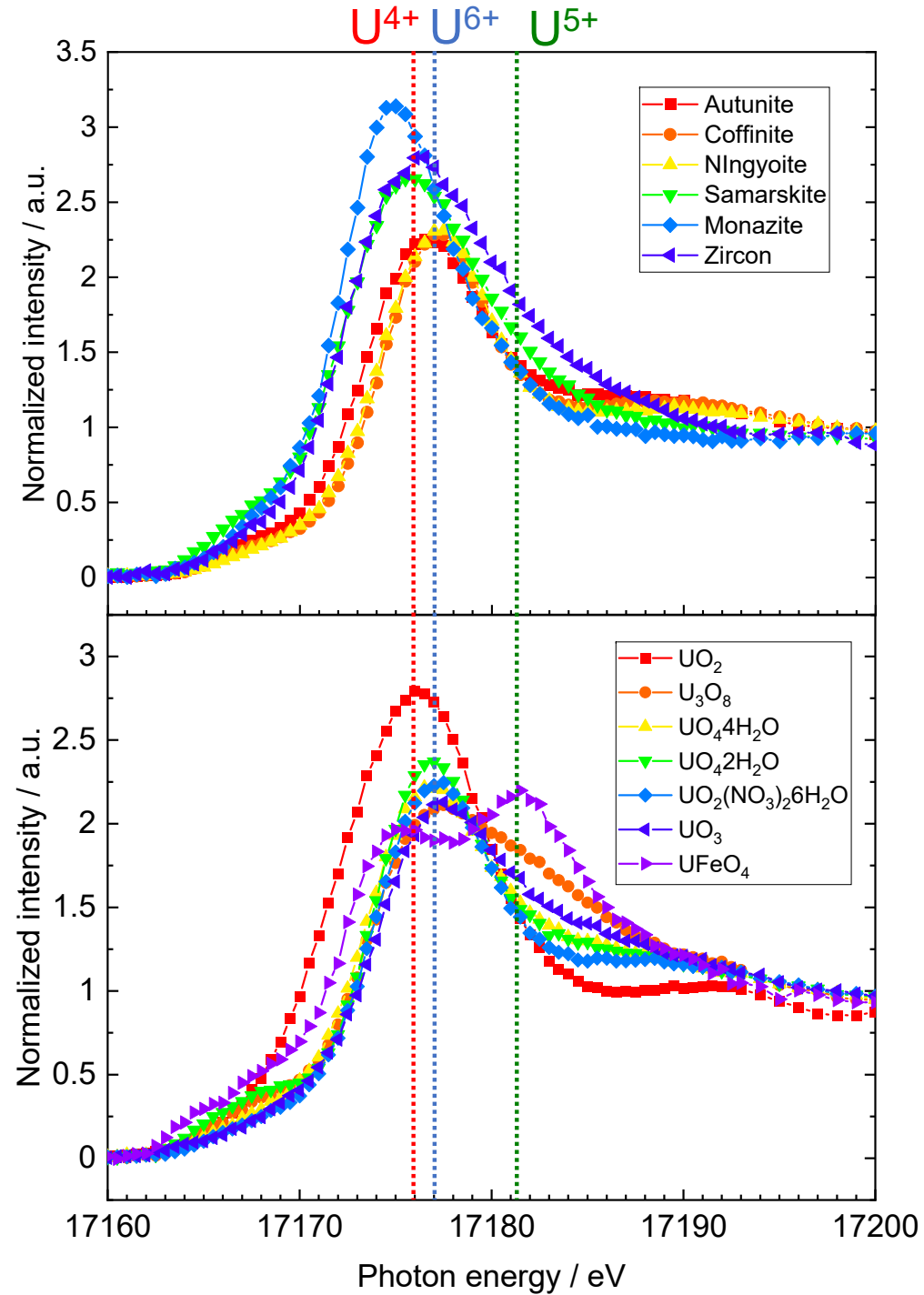
X線吸収端近傍構造分光(XANES)法

X線による電子遷移

X線を吸収して内殻に空孔を生じるが、その寿命は非常に短く、原子中の高いエネルギー準位の電子が内殻に落ち、その差分のエネルギーを放出する

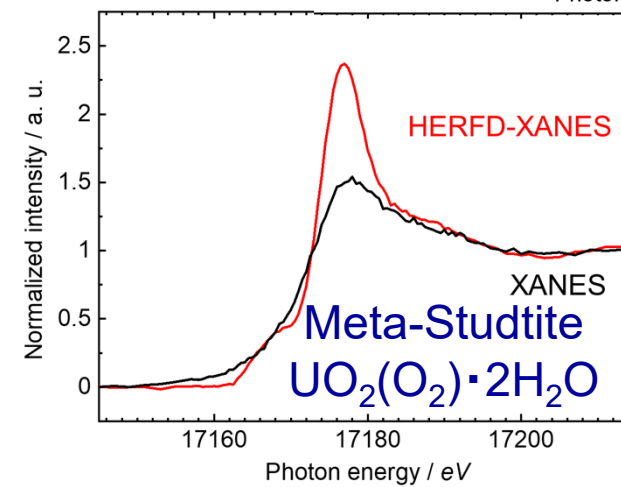
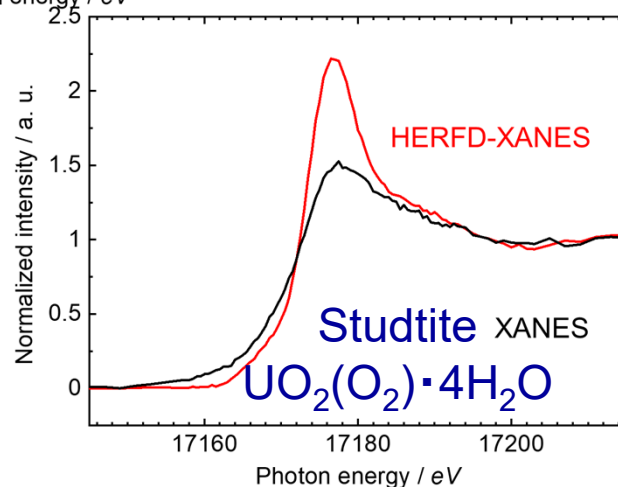
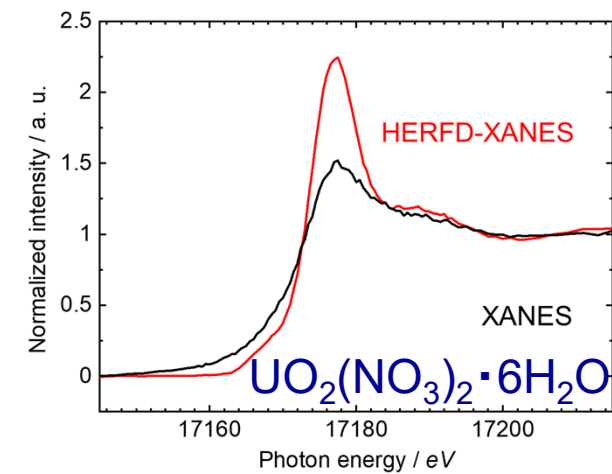
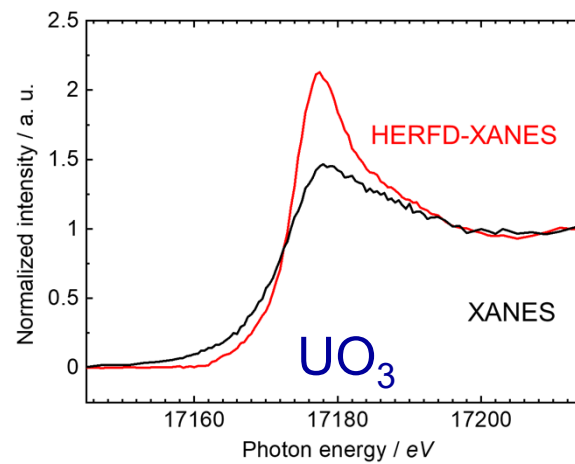
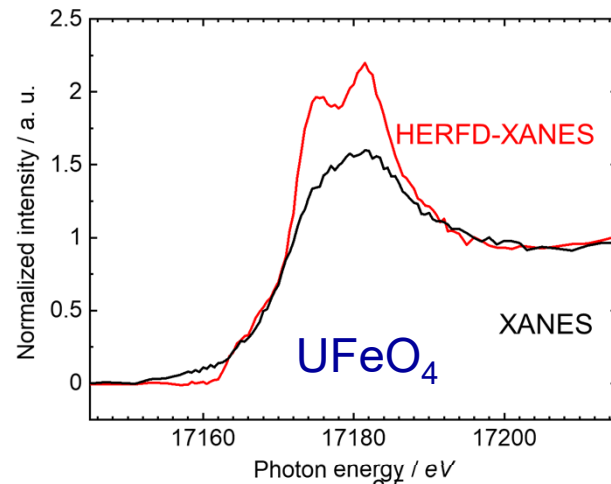
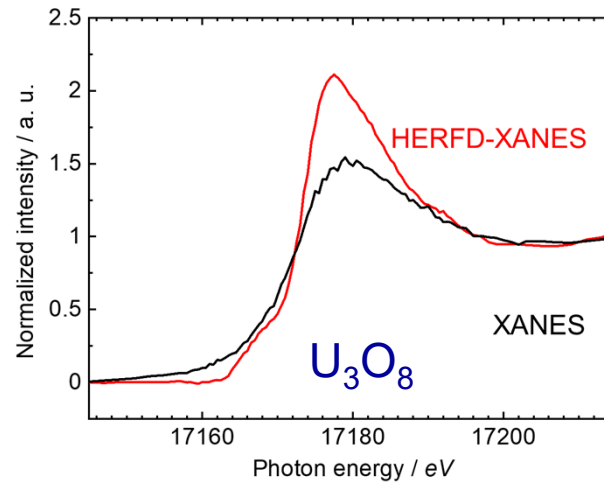
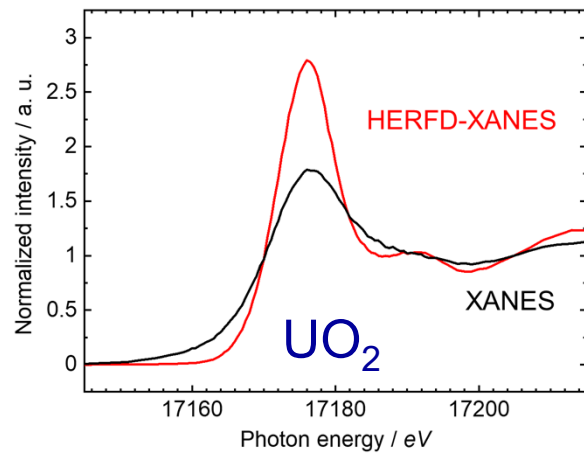


特性X線のエネルギーは原子番号の順に高くなる(モーズレー)



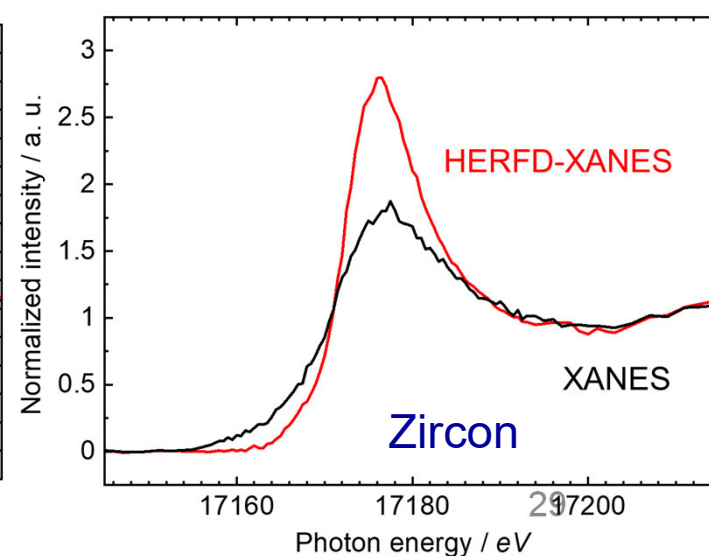
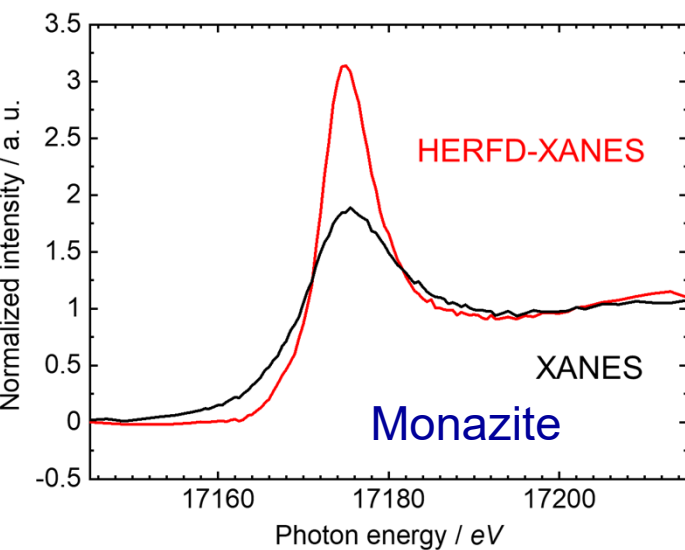
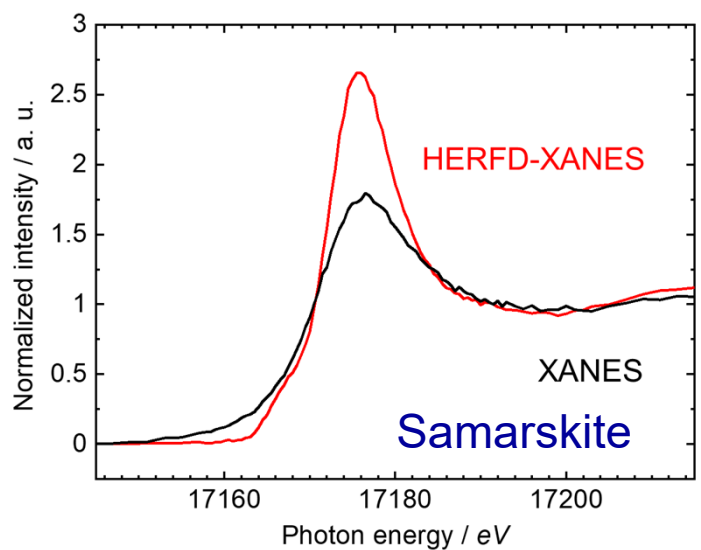
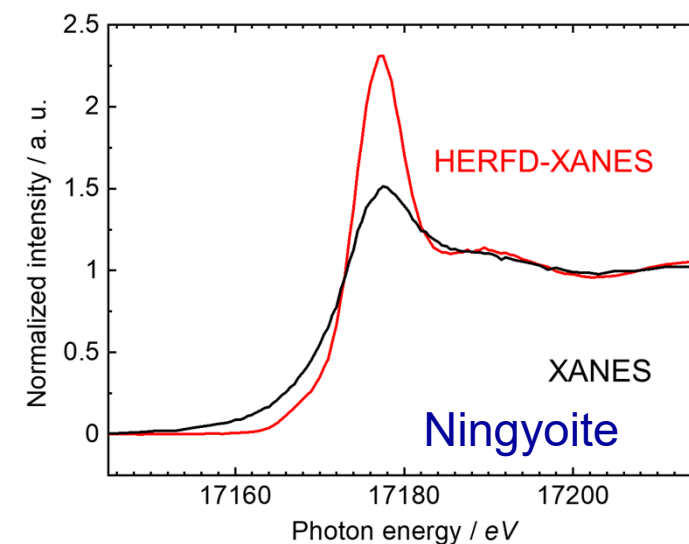
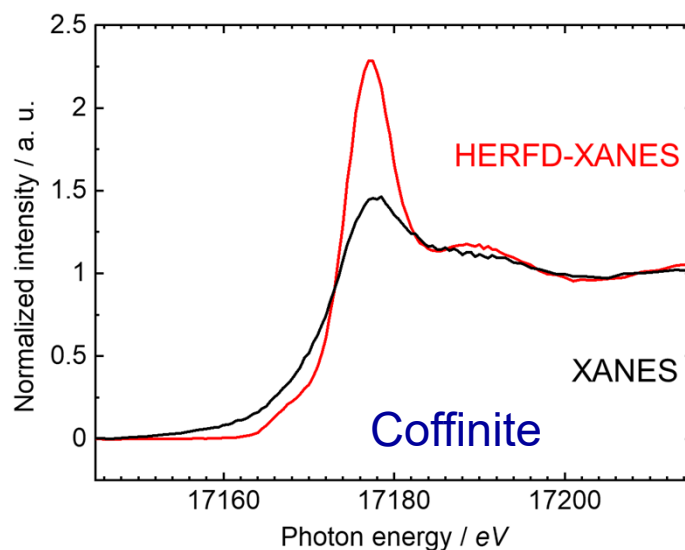
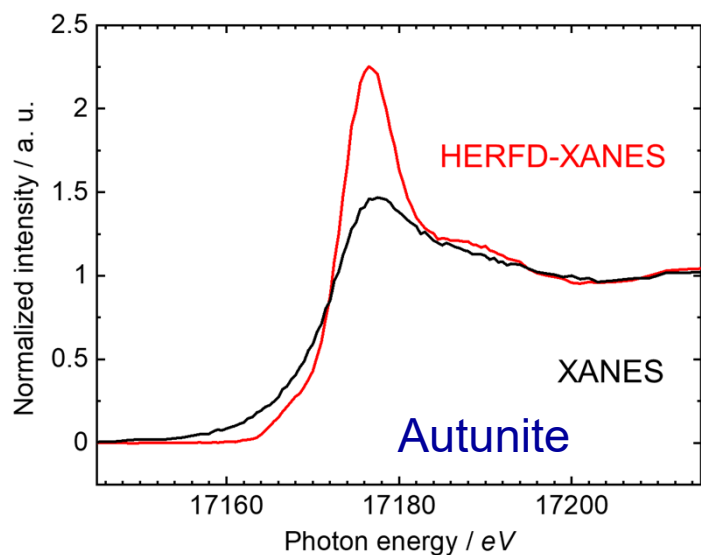
種々のU標準のHERFD-XANES

Sample	Oxidation state
UO_2	U(IV)
U_3O_8	2U(V)+U(VI)
FeUO_4	U(V)
$\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Meta-Studtite)	U(VI)
$\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Studtite)	U(VI)
UO_3	U(VI)
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	U(VI)

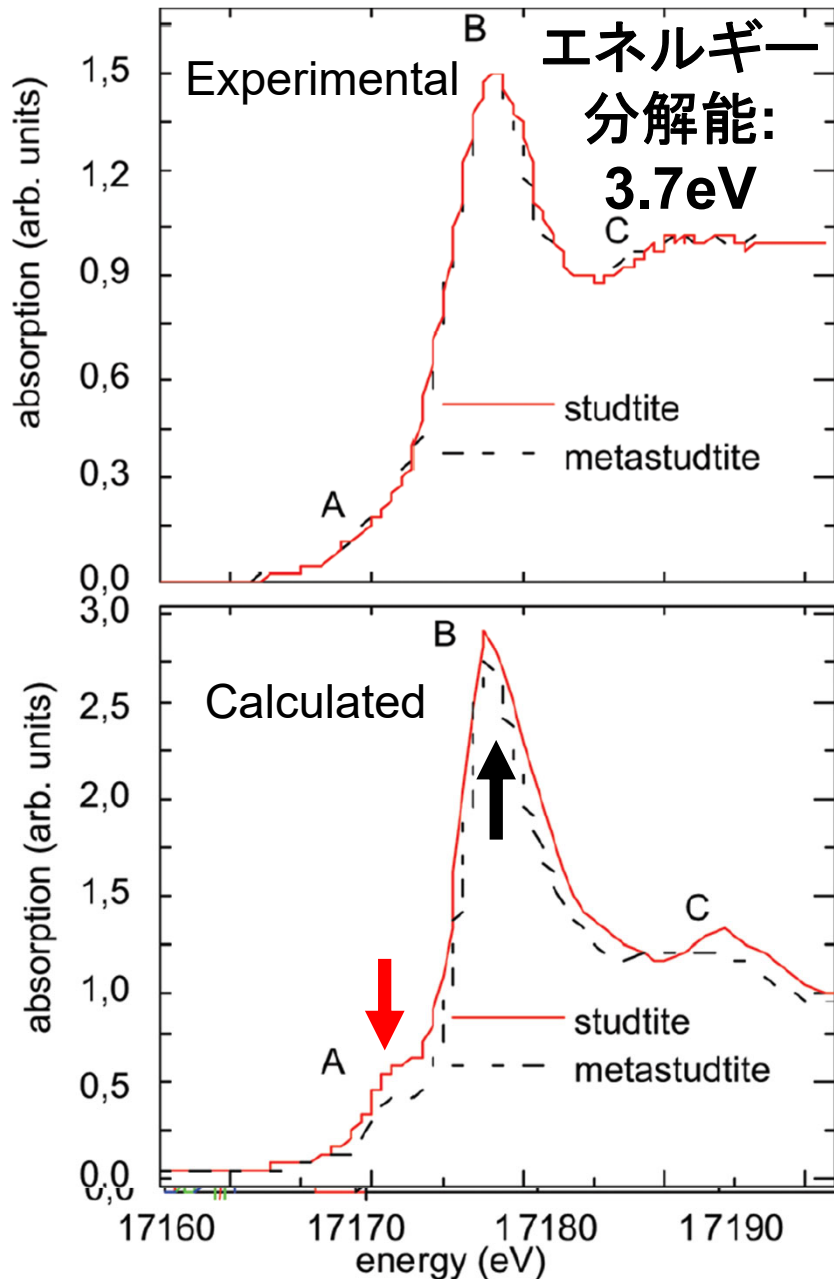


種々のU標準のHERFD-XANES

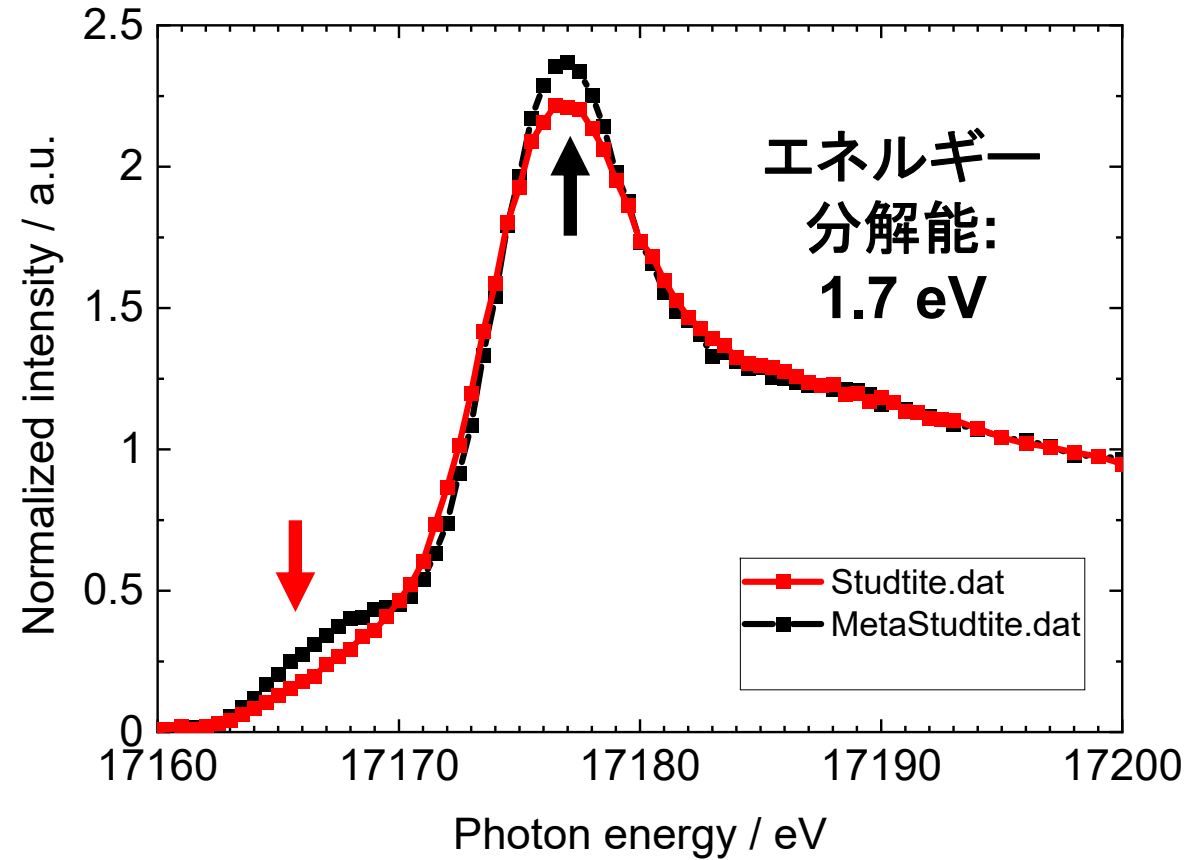
Name	Sample	Name	Sample
Autunite	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{-}12\text{H}_2\text{O}$	Samarskite	$(\text{Y}, \text{Fe}^{3+}, \text{U})(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$
Coffinite	$\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$	Monazite	CePO_4
Ningyoite	$(\text{U}, \text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 1\text{-}2\text{H}_2\text{O}$	Zircon	ZrSiO_4



先行研究



SPring-8 BL39XU



本研究では従来の分析(3.7 eV)よりも高いエネルギー分解能(1.7 eV)での分析によってより詳細なHERFD-XANESを得られることを実証。