

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15204

研究課題名（和文）超伝導転移端検出器を用いた高感度XAFS法による環境中の放射性核種の挙動解析

研究課題名（英文）A study on the migration of radionuclide in environment using high-sensitive XAFS

研究代表者

QIN Haibo (Qin, Haibo)

東京大学・大学院理学系研究科（理学部）・特任研究員

研究者番号：60867969

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：放射性廃棄物の地層処分など関係して環境中での挙動が注目される元素として、ウランやセレンがある。これらの元素は、環境中での濃度が低く、また価数が変化することでその挙動が大きく変化するため、XAFS法などを用いた化学種の解明が重要である。特に微量な場合には蛍光XAFS法を用いるのが常套手段であるが、その場合でも他元素との干渉などが生じ、化学種の解明が困難な場合もある。本研究では、超伝導転移端検出器（TES）などを用いることで、蛍光X線を高い分解能で分離し微量元素の化学種を推定することで、その環境挙動を推定することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球温暖化や化石燃料の枯渇などにより、原子力発電への依存は依然として継続している。この発電のボトルネックとしては、放射性廃棄物の地層処分の安全な実施があり、そのための基礎研究として、地層中の放射性核種の挙動は重要な研究対象である。また既に放射性廃棄物は世界的に多量に蓄積されており、その安全な処分にもこの研究は重要である。一方、これらの元素は微量でも健康影響があるため、その挙動予測には微量の化学種分析の確立が重要となる。本研究で開発した高感度なXAFS法の利用は、世界的にも最先端の研究内容であり、上記の放射性廃棄物の挙動評価に加えて、環境化学・資源化学の幅広い分野の発展に大きく貢献する。

研究成果の概要（英文）：Uranium and selenium are elements whose behavior in the environment has attracted attention in relation to geological disposal of radioactive waste. Because the concentrations of these elements in the environment are low and their behavior depends significantly on changes of their oxidation state, it is important to elucidate their chemical species using XAFS and other methods. Fluorescence XAFS is the usual method, especially for trace amounts, but even in such cases, it is sometimes difficult to determine the chemical species due to interference on fluorescence X-ray with other elements. In this study, we have succeeded in estimating the environmental behavior of trace elements by using a superconducting transition edge sensor (TES) detector to separate fluorescent X-rays with high resolution and estimate the chemical species of trace elements.

研究分野：環境化学

キーワード：XAFS TES 環境化学

## 1. 研究開始当初の背景

福島第一原発事故以降、原子力発電の利用は日本では大きな議論になっているものの、国内各地の原発の再稼働は現実に進められている。また日本における相次ぐ大雨災害は、温暖化の影響を示唆し、CO<sub>2</sub>を排出しない原子力発電への期待が新たに高まる可能性もある。中国では、原子力発電所は増加しており(44機稼働中、12機計画中)、東アジアにおける原子力利用はむしろ増加傾向にあり、国内外問わず放射性廃棄物の地層処分について、実際の実施を見据えた研究開発が進められている。さらに国内では、福島第一原発事故で放出された放射性セシウムの挙動解明、福島第一原発の廃炉作業で放出される可能性がある U を含む微小粒子などの物質の挙動把握、廃炉のカギとなる燃料デブリの正体の解明などが大きな課題になっている。このように、原子力工学や環境化学などの幅広い分野で、放射性廃棄物、ウラン燃料、原発事故由来の物質などに含まれる放射性セシウム(Cs)、ウラン(U)とその系列各種(ラジウム(Ra)など)、プルトニウム(Pu)などの超ウラン(TRU)元素、<sup>235</sup>Uの核分裂生成核種(Csなど)、高レベル放射性廃棄物中に高濃度に含まれる易動性の高い元素(セレン(Se)など)などの元素の環境挙動解明が急務である。本研究ではこれらの中心的テーマとして、(i) これら元素の地下環境での挙動解明(→放射性廃棄物の地層処分と密接に関連)と、(ii) 福島第一原発事故で放出された原発事故由来のCs濃集粒子(CsMP)中のCsやUの化学状態解明(→現在の環境でのCsMPの動態のみならず、安全な廃炉作業の推進とも関連)に取り組むことを企図した。

## 2. 研究の目的

本研究では、環境中での放射性核種の挙動の観点から現在大きな注目を集めているウラン鉱床周辺での放射性核種(U、Raなど)の挙動や、放射性廃棄物の地層処分に関連した元素(UやSe)の挙動を、原子分子レベルの元素の化学種解明を基に明らかにする。この研究の基盤となる環境試料中の微量元素の化学種解析のために、非常に高いエネルギー分解能を持つ超伝導転移端検出器(Transition Edge Sensor: TES)を用いたXAFS法の開発を行い、これら元素に適用する。こうして得た原子・分子レベルの情報に基づいて、環境中の放射性核種の挙動という喫緊の課題に取り組む。具体的な研究として、(研究1)天然地下環境でのUやSeの挙動に関する研究(放射性廃棄物地層処分と関連)と、(研究2)CsMP中のCs、U、Puに関する研究(原発事故由来の放射性核種の挙動研究のみならず、安全な廃炉作業の推進とも関連)の2つを推進することを計画したが、最終的には主に(研究1)の研究を行った。この中でも、実際の研究内容は2つに分けることができ、それらは以下の通りの目的を持つ。

### (i) 世界初のTESを利用した硬X線XAFS分析の推進

本研究の中核をなすTESのXAFS利用は、まだ世界的に報告が無く、本研究は放射光XAFSの基礎研究としても極めて大きなインパクトを持つ。さらに本研究では、SPring-8 BL37XUでのX線マイクロビームの利用とTES検出により、対象試料中のU、Cs、可能であればPuなどのミクロンスケールでの分布状態・局所化学状態などを明らかにできる可能性があり、その独自性や将来への発展性は極めて大きい。

### (ii) Seの環境挙動に関わる化学種や同位体比に基づく研究

申請者はこれまで放射性Csに関する研究を進めると共に、SeやUなどの元素の地球表層での挙動について環境地球化学的立場から研究を進めてきた。これら知見・経験を総動員して、放射性核種の環境挙動の解析を本研究で精力的に進めた。特にSeについては、炭酸塩や粘土鉱物へのSeの分配に関して、XAFS法を用いた化学種の解明や安定同位体比の決定に基づいた研究を進める。このように、化学種や同位体分別などの原子分子レベルの情報からマクロな放射性核種の挙動を解析する点が、本研究の大きな特色である。

## 3. 研究の方法

### (i) 世界初のTESを利用した硬X線XAFS分析の推進とウランへの適用

標準として、二酸化ウラン(UO<sub>2</sub>)、八酸化三ウラン(U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)を用いた。硝酸ウラニル水溶液より、過酸化ウラニル(UO<sub>4</sub>・nH<sub>2</sub>O)、硝酸ウラニル六水和物(UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O)を調製し、参

照試料とした。また、実際の環境試料として、人形峠や金丸鉱山において採取されたコア試料を用いた。試料は、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡(SEM)、X線吸収微細構造分光(XAFS)法などを用いて形態観測、元素分析を行った。TESを用いた実験は、SPring-8のBL37XUで実施した。

#### (ii) セレンの炭酸塩や粘土鉱物への取り込みに関する研究

本研究では、Seの化学形態に基づき、炭酸塩鉱物であるカルサイト( $\text{CaCO}_3$ )の沈殿にSeが取り込まれる共沈反応のメカニズム解明を解明する実験を行った。天然水中のSeの主要な化学形態であるSe(IV)とSe(VI)のオキソアニオン(亜セレン酸、セレン酸)とカルサイトの共沈実験を行った。水相中のSeの化学種は、イオンクロマトグラフィーとICP質量分析計を接続した装置で行い、固相中のSeの化学種はXAFS法で行った。

### 4. 研究成果

#### (i) 世界初のTESを利用した硬X線XAFS分析の推進とウランへの適用

実環境試料にわずかに含まれたUの分析のために、超電導転移端センサー(TES)をX線吸収分光測定時の検出器として用いる方法を検討した。試料は、金丸鉱山から採取され、約5 ppmのUに対して約15~20倍量のルビジウム(Rb)を含む岩石を粉砕し、ペレット化した試料を用いた。通常のXAFS測定に用いられる半導体検出器(SDD)では、エネルギー分解能は100~200 eV程度であり、Rbが多量に含まれる環境試料では、13.612 keVのU  $L\alpha_1$ 線と、13.373 keVのRb  $K\alpha$ 線をピークとして分離するのは困難であった。一方、TESを検出器として用いた場合、13.612 keVのU  $L\alpha$ 線と13.373 keVのRb  $K\alpha$ 線を分離することが可能になった。SDDとTESの検出器をそれぞれ用いて測定を行った場合のXANESスペクトルの比較を、図3に示す。SDDを用いた場合の信号/バックグラウンド(S/B)比は0.059であるのに対し、TESを用いた場合のS/B比は0.512となり、約10倍増加した。これは、TESの高いエネルギー分解能によって、Rbの蛍光X線によるバックグラウンドが下がった結果によるものと考えられる。したがって、Rbが多量に含まれる試料であっても、TESをX線吸収分光測定時の検出器として用いることにより、S/B比の良好なXANESスペクトルを得ることができた。

さらに、環境試料中におけるウランの溶出・再析出挙動を調べるために、人形峠のウラン鉱床直下の泥岩層から、マイクロビームX線マッピング分析によってウラン濃集部を検出した。濃集部より得られたXANESスペクトルを図4に示す。ウラン濃集部のXANESのピークトップは17164 eVであり、U(IV)の $\text{UO}_2$ のピークトップ17163 eVと、U(VI)の硝酸ウラニル六水和物のピークトップ17165 eVの間に位置する。この結果は、ウラン濃集部において、ウランの化学種がU(VI)よりも還元されていることを示唆し、地下水中に存在するU(VI)が還元されて沈着したものと推定された。

#### (ii) セレンの炭酸塩や粘土鉱物への取り込みに関する研究

天然水中のSeの主要な化学形態であるSe(IV)とSe(VI)のオキソアニオン(亜セレン酸、セレン酸)とカルサイトの共沈実験を行った結果、pH 7でのSe(IV)とSe(VI)の分配係数( $K_d$  ( $\text{L/kg}$ ) =  $[\text{Se}]_{\text{solid}}/[\text{Se}]_{\text{water}}$ )の比は $1.2 \times 10^2$ であり、Se(IV)の方がカルサイトに取り込まれやすいことが明らかとなった。カルサイト中のSeのEXAFS解析からは、Se(IV)は $\text{SeO}_3$ 四面体、Se(VI)は $\text{SeO}_4$ 四面体としてカルサイト中の炭酸イオンサイトを置換したことが分かった。還元的環境である地下水では、ほとんどがカルサイトに取り込まれやすいSe(IV)のオキソアニオンとして存在している。そのため、カルサイトへのSeの取り込みは、 $^{79}\text{Se}$ の移行過程に効果的な遅延効果をもたらすものと考えられる。

セレンのうち $^{79}\text{Se}$ (半減期: 65,000年)は、高レベル放射性廃棄物に含まれる核分裂生成物であることから、埋め立て後の生物圏への移行挙動解析が急務とされている。廃棄物と生物圏を繋ぐ経路の一つである地下水では炭酸イオンが高濃度に溶存するため、炭酸塩鉱物へのSeの収着が、廃棄物からの $^{79}\text{Se}$ 移行に遅延効果をもたらす可能性がある。それ故に、 $^{79}\text{Se}$ 移行に関わる地下水シナリオを想定する場合、地下水中の炭酸塩の形成とそれに伴う $^{79}\text{Se}$ の収着メカニズムを明らかにすることは重要である。本研究の結果から、炭酸塩への固定は、亜酸化環境で生成する亜セレン酸の場合により起きやすいことが本研究から明らかになった(Yokoyama, Qin et al., 2022)。

一方、Fe(II)を含むスメクタイトによるセレン酸の亜セレン酸への還元に関する研究も進め、その過程でのセレン同位体比の研究も含めて論文報告した(Xu, Qin et al., 2021)。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Qin Hai-Bo, Yang Shitong, Tanaka Masato, Sanematsu Kenzo, Arcilla Carlo, Takahashi Yoshio	4. 巻 294
2. 論文標題 Scandium immobilization by goethite: Surface adsorption versus structural incorporation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Geochimica et Cosmochimica Acta	6. 最初と最後の頁 255 ~ 272
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.gca.2020.11.020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Qin Hai-Bo, Zhu Jian-Ming, Tan Decan, Xu Wen-Po, Liang Dong-Xu, Takahashi Yoshio	4. 巻 106
2. 論文標題 Microscale Investigation into Selenium Distribution and Speciation in Se Rich Soils from Enshi, China	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology	6. 最初と最後の頁 40 ~ 43
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00128-020-03090-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Qin Hai-Bo, Yang Shitong, Tanaka Masato, Sanematsu Kenzo, Arcilla Carlo, Takahashi Yoshio	4. 巻 552
2. 論文標題 Chemical speciation of scandium and yttrium in laterites: New insights into the control of their partitioning behaviors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Geology	6. 最初と最後の頁 119771 ~ 119771
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemgeo.2020.119771	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Nagasawa Makoto, Qin Hai-Bo, Yamaguchi Akiko, Takahashi Yoshio	4. 巻 49
2. 論文標題 Local Structure of Rare Earth Elements (REE) in Marine Ferromanganese Oxides by Extended X-ray Absorption Fine Structure and Its Comparison with REE in Ion-adsorption Type Deposits	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 909 ~ 911
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200257	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Yokoyama Yuka, Qin Hai-Bo, Tanaka Masato, Takahashi Yoshio	4. 巻 802
2. 論文標題 The uptake of selenite in calcite revealed by X-ray absorption spectroscopy and quantum chemical calculations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Science of The Total Environment	6. 最初と最後の頁 149221 ~ 149221
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scitotenv.2021.149221	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Xu Wenpo, Qin Hai-Bo, Zhu Jian-Ming, Johnson Thomas M., Tan Decan, Liu Chengshuai, Takahashi Yoshio	4. 巻 211
2. 論文標題 Selenium isotope fractionation during adsorption onto montmorillonite and kaolinite	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Clay Science	6. 最初と最後の頁 106189 ~ 106189
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.clay.2021.106189	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------