

XAFS による天然黄鉄鉱中での Se の固定状態の調査

仁谷浩明¹、本田裕祐¹、中川貴¹、小野貴弘¹、山本孝夫¹、水田敏夫²、
和田隆太郎³、中山武典³
(阪大院工¹、秋田大工資²、(株)神戸製鋼所³)
h-nitani@mit.eng.osaka-u.ac.jp

【はじめに】 近年、エネルギー需要の増加に伴い世界各地で原子力発電施設の建設が予定されている。しかし、使用済み燃料の再処理に伴って生じる高レベル放射性廃棄物の最終処分については、具体的な日程が未だに不明瞭である。現在のところ最終処分方法として地層処分法が有力である。その安全評価においては、数千、数万年といった長期間経過後には人工バリアが変質して、封入されていた放射性核種が天然バリア中に移行することを想定して、それがどの程度であるかを正確に評価することが重要であり、適切な評価法の完成が急務である。地層中での移行を考える際に、これまで行われてきた分配モデルにだけ依存した核種移行評価だけでなく、鉱物中への核種の固定化を考慮に入れる考え方がある。この考えはより自然環境を模擬しているはずであり、処分施設の仕様を決定する際に重要な役割を果たすであろう。この評価法の完成には、天然鉱物中の放射性核種がどんな化学状態で存在しているかを明らかにし、また、人工的にその状態を再現できるかを検討しなければならない。しかし、想定すべき天然鉱物中の放射性核種の濃度は非常に低く、また多種多様な他元素を含むため、一般的な構造解析手法では解析できず、これらの化学状態の報告例は極めて少ない。今回、人工バリアとして炭素鋼のオーバーパックを想定し、長半減期であり、処分時に問題となる Se が鉄を含有する鉱物中に固定されるかどうかを検討するため、天然鉱物中の Se の局所構造を XAFS によって調査した。

【実験】 天然鉱物中の Se と人工試料中の Se 周囲の局所構造を調査するために以下の 2 種類の試料を準備した。天然試料:オマーンで採取された Se を含んだ黄鉄鉱。人工試料:含浸法を用いて鉄粉に Se を導入した。5 mM Na₂SeO₃ 水溶液に希硫酸を加えて pH 5.0 に調整した溶液に還元鉄粉を 25 日間浸漬させて作成した。どちらの試料も粉末状で、結晶状態を XRD で、組成を ICP で調べた。XAFS 測定は SPring-8 のビームライン BL01B1 において Se の K 端測定を行った。適量の粉碎した試料をカプトンテープ上に均一塗布することにより測定用試料を準備し、測定は室温・大気中で蛍光法を用いて行った。X 線単色化用のモノクロメータには 2 結晶 Si(111)面を使用し、高次光は Rh コートミラーを用いて除去した。入射 X 線の強度は電離箱で測定し、電離箱の雰囲気ガスには N₂(85%)+Ar(15%)を使用した。蛍光 X 線の強度は 19 素子 Ge-SSD を用いて Se の K_α線(11222 eV)を測定した。ビームラインのエネルギー校正として、Se(0 価)の K 端立ち上がりの変曲点を 12664 eV にセットした。また、標準試料として Se、SeO₂(4 価)、H₂SeO₄(6 価)の XAFS スペクトルも測定した。

【結果】 XRD 測定の結果、天然試料であるオマーン産黄鉄鉱では FeS₂ が主相であることが確認できた。人工試料では金属鉄と酸化鉄のピークが観測された。しかし、どちらの試料においても Se に由来するピークは有意には観測されなかった。ICP による元素分析の結果、天然試料では 320 ppm、人工試料では 1125 ppm の Se が含まれていることがわかった。試料に含有されている Se の濃度は非常に低いものであったが、X 線吸収スペクトルを得ることに成功した。XAFS 測定によって得られたデータのうち、XANES 領

域のスペクトルを図1に示す。標準試料の XANES スペクトルとの形状比較を行ったところ、人工試料である含 Se 鉄粉は Se 単体(0 価)のものと同様にピーク位置、形状とも一致しており、人工試料中では Se が単体で存在していると考えられる。一方、天然試料であるオマーン黄鉄鉱の XANES スペクトルはメインピークの位置が Se 単体のものに比べて 2 eV ほど高エネルギー側にシフトしている。このスペクトルの特徴は今回測定したどの試料とも一致しないため、これらの混合状態か、今回は測定していない 2 価もしくは -2 価の Se が存在していると考えられる。いずれにしても人工試料と違い、天然試料中では Se は単体では存在していないことが示された。オマーン黄鉄鉱の EXAFS スペクトルはノイズが多く EXAFS 解析が不可能であったが、人工試料については十分解析可能な EXAFS スペクトルが得られた。測定で得られた Se-K 端 EXAFS 振動 $\chi(k)$ において、 $k = 2.6 \sim 14.5 [\text{\AA}^{-1}]$ の範囲でフーリエ変換を行い、動径分布関数(RDF)を得た。得られた RDF を図2に示す。RDF をみると明らかに含 Se 鉄粉は Se 単体と同じ位置にピークを持ち、酸素との結合がないことがわかる。含 Se 鉄粉と Se 単体の RDF については、 $r = 1.46 \sim 2.66 [\text{\AA}]$ の範囲について逆フーリエ変換を行い、理論 EXAFS 解析を行った。カーブフィッティングには FEFF7.02 から求めた理論モデルを使用し、解析プログラム Artemis を用いて Se-Se の 1 シェルで最適パラメータを決定した。最適化したパラメータは Se-Se 結合の原子間距離 r と配位数 N 、吸収端の補正值 ΔE_0 、デバイワラー因子 σ^2 である。得られた最適パラメータとカーブフィッティングの R -factor を表1に示す。この結果から両者のパラメータは誤差の範囲内で一致しており、含セレン鉄粉中の Se 周囲の局所構造は Se 単体と同じであると考えられる。つまり、含セレン鉄粉中の Se は鉄や酸素と結合せず単体で存在していると言える。

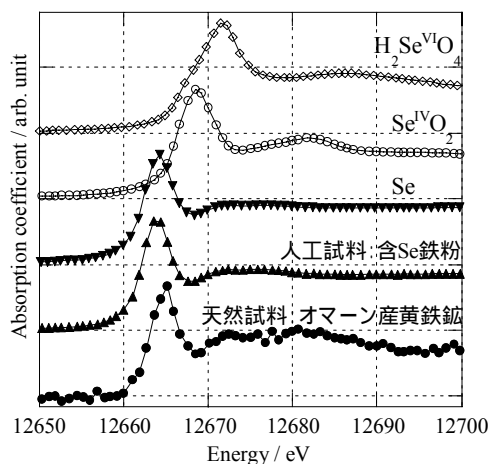


図1. 測定によって得られた各試料の Se-K 端 XANES スペクトル

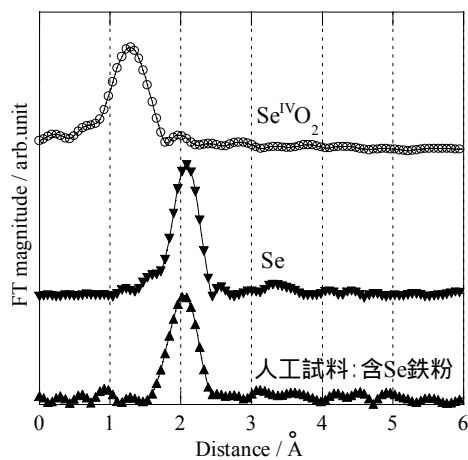


図2. EXAFS 振動のフーリエ変換によって得られた各試料の RDF

表1. EXAFS カーブフィッティングによって決定したパラメータの最適値

	$r_{\text{Se-Se}} [\text{\AA}]$	$N_{\text{Se-Se}}$	$\Delta E_0 [\text{eV}]$	$\sigma^2 [\text{\AA}^2]$	R -factor
Se 単体	2.376 ± 0.003	2.1 ± 0.1	7.61	0.0040	0.0028
含 Se 鉄粉	2.362 ± 0.016	2.8 ± 0.8	7.33	0.0072	0.0202

【謝辞】情報のご提供、計画策定および結果の評価に有益なご指導を賜りました東京大学・田中知教授、長崎晋也教授、サイクル機構・亀井玄人氏に感謝いたします。