

XAFS 法による天然鉱物中ウランの固定化状態の調査

XAFS study on immobilization of uranium in natural mineral

阪大(工) ○仁谷 浩明 本田 裕祐 小野 貴弘 中川 貴 山本 孝夫

Hiroaki NITANI Yusuke HONDA Takahiro ONO Takashi NAKAGAWA Takao YAMAMOTO

熊本大(理) 磯部 博志 (株)神戸製鋼所 和田 隆太郎 中山 武典

Hiroshi ISOBE

Ryutaro WADA Takenori NAKAYAMA

高レベル放射性廃棄物の地層処分において重要な元素の一つであるウランに着目し、天然鉱物中におけるウランの固定状態を XAFS 法によって調査した。解析の結果、天然鉱物中のウランは硝酸ウラニル、八酸化三ウランとは異なる固定状態であることが示された。

キーワード : XAFS, 高レベル廃棄物, 地層処分, ウラン, ナチュラルアナログ

1. 緒言 高レベル放射性廃棄物の最終処理方法として、地層処分が有力視されている。しかし、数千年のオーダーの経年劣化により人工バリアが劣化した場合、拡散移行した核種が処分場周囲の環境に影響をおよぼす可能性がある。よって、超寿命核種の拡散移行量の正確な評価ができれば安全管理の面ではもちろんのこと、処分施設建設のコストを抑えることも可能である。これまで地層処分における超寿命核種の地層中への拡散を評価する際には、分配モデルにだけに依存した核種移行評価法が用いられてきたが、これに加え、核種の周囲の鉱物中への固定化を考慮に入れる方法が提案されている。この評価法はより自然環境を模していると考えられ、この考えを正しく取り入れた場合の地層処分施設に求められる仕様がどうなるかは検討に値するであろう。今回、研究の第一段階として天然鉱物中でウラン元素がどのような固定化状態で存在しているのかを目的元素周囲の構造情報を得ることのできるXAFS (X-ray Absorption Fine Structure)法によって調べた。

2. 実験 天然鉱物試料として、オーストラリアのクンガラ鉱床で採取された含ウラン鉱物を 5 種類用意した。鉱石は粉碎し、元素分析をICP測定で、相同定をXRD測定で行った。XAFSスペクトル測定はSPRing-8 のビームラインBLO1B1においてシンクロトロン放射光を用いて行った。測定はウランの L_{III} 端XAFSスペクトル測定を蛍光法により室温・大気中で行った。入射X線強度を電離箱で、蛍光X線強度を 19 素子SSDで測定した。また、標準試料として硝酸ウラニル(VI価)、八酸化三ウラン(IV, VI価)も同様に測定した。

3. 結果・考察 ICPによる元素分析の結果、今回使用した鉱物試料は 370～10500 ppmのウランを含有していることが分かった。XRDによる相同定の結果は鉱物の主相が SiO_2 であることを示すものであったが、相が決定できるほど大きなウラン起因の回折ピークは観測されなかった。図は測定で得られたXAFSスペクトルからバックグラウンドを引き、規格化したスペクトルの吸収端付近を示している。測定対象であるウランが低濃度であったが解析可能なデータを得ることに成功した。一般にこのスペクトル領域はXANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)領域と呼ばれ、X線吸収元素の電子状態を反映している。よって、スペクトルの形状を比較することで存在状態が推測できる。今回測定した 5 つの鉱物試料のスペクトルはどれも一致しており、すべての試料中でウランは同様の固定状態にあると考えられる。しかし、標準試料の硝酸ウラニルや八酸化三ウランのXANESスペクトルとは形状が完全には一致していないため、鉱物中のウランは少なくとも硝酸ウラニルや八酸化三ウランと同様の電子状態では存在していないと言える。また、高エネルギー側のスペクトルから得られるEXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)振動の解析からウラン元素周囲の原子構造を決定した。ウラン最近接の酸素原子との結合距離は 5 つの鉱物試料はともに 1.81 Åであったのに対し、硝酸ウラニルでは 1.76 Å、八酸化三ウランでは 2.20 Åであり、XANES解析の結果と同じく鉱物中のウランは今回用意した硝酸ウラニル、八酸化三ウランとは異なる化学状態で固定されていることを明らかにした。

謝辞 東京大学・田中知教授、長崎晋也教授、サイクル機構・亀井玄人氏には、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頂きました。ここに深く感謝いたします。

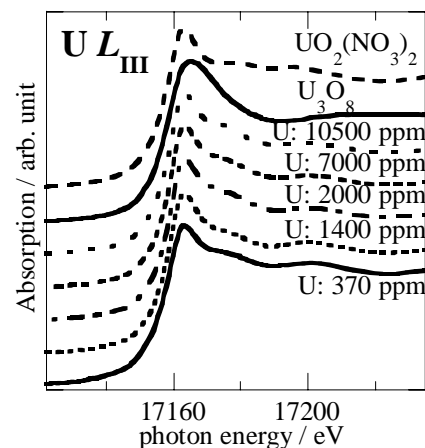


図. ウラン含有試料の XANES スペクトル