

人形峠地域における環境研究
(3) 人形峠ウラン鉱物の安定性評価

New environmental research program in Ningyo-toge area
(3) Evaluation of stability of uranium minerals in Ningyo-toge

*鈴木 知史, 逢坂 正彦, 中桐 俊男
日本原子力研究開発機構

人形峠におけるウラン移行挙動評価に資するため、主成分である人形石や燐灰ウラン石等のウラン鉱物の安定性評価を DFT 計算により進めている。本報では、安定性評価に必要な人形石の構造について、DFT 計算を用いて検討した結果を報告する。

キーワード：人形石、燐灰ウラン石、DFT 計算

1. 緒言

人形峠周辺にはウラン鉱床が多く存在しており、主要なウラン鉱物として、酸化帯では燐灰ウラン石(二次鉱物)等、非酸化帯では人形石(一次鉱物)等がある[1]。燐灰ウラン石等のリン酸化合物の生成挙動に関する知見や関連する熱力学的データ(溶解度等)は十分でなく、現在でも研究が継続されている。これらのウラン鉱物の生成挙動は、埋設処分されたウラン化合物の長期移行挙動に影響するため、人形石や燐灰ウラン石の生成メカニズムの解明は重要である。このメカニズムの解明の一環として、人形石や燐灰ウラン石の安定性の評価を行う。安定性評価の第一段階として、結晶構造の詳細が明らかでない人形石の構造を検討した。

2. 解析手法及び結果

燐灰ウラン石の構造については結晶構造が報告されている。一方、人形石は格子定数が報告されている[2]が、結晶構造の詳細は明らかではない。そこで、人形石の結晶構造の検討を DFT 計算により行った。計算コードは、Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [2]を用いた。人形石の構造の詳細は明らかでないため、 $Mg_4(SO_4)_3(OH)_2 \cdot H_2O$ を基にして、人形石の組成である $UCa(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ となるように、初期構造のモデルとして $U_2Ca_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ で構成される単位格子を作成して計算を実施した。計算はスピン軌道相互作用を考慮して GGA+U 法により計算を行い、ウランの f 軌道について $U=4.5$ eV, $J=0.5$ eV とした。人形石について既報値[2]と本モデルにより計算した結晶格子を表 1 に示す。格子定数は±10 %程度の差であり、体積は 2 %程度の差であった。一方、既報の結晶格子は直方晶に対して計算結果は三斜晶であった。

3. 考察

既報値と計算結果を比較すると、格子定数はやや大きな差があったが、体積の差は小さく、単位格子の構成は $U_2Ca_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ であると考えられる。一方、計算により得られた構造に関して理論 X 線回折(XRD)パターンを評価したところ、既報値[4]と異なっていた。そこで、これらの計算で得られた結晶構造を参考に、格子定数と XRD パターンが既報値と適合するように計算モデルの改良を進めていく。

表 1 人形石の結晶格子		
	計算結果	報告値
a	0.622 nm	0.678 nm
b	1.347 nm	1.21 nm
c	0.583 nm	0.638nm
α	82°	90°
β	93°	90°
γ	87°	90°
体積	0.512 nm ³	0.523 nm ³

参考文献

[1] 佐藤源郎, 東郷文雄, 野沢和久, 日本鉱業会誌, 79 巻, 1963 年, 13 頁.
[2] <https://www.mindat.org/min-2906.html>.
[3] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B 47 (1993) 558.
[4] T. Muto, Mineralog. J. 3 (1962) 306.

* Chikashi Suzuki, Toshio Nakagiri and Masahiko Osaka
Japan Atomic Energy Agency