

溶解度と収着分配係数

- 原子力施設等から発生する低レベル放射性廃棄物のうち、放射能濃度の比較的高い炉内構造物などの炉内等廃棄物は中深度処分で隔離
- 中深度処分の安全評価では核種の溶解度や鉱物への収着分配係数を用いて核種移行評価

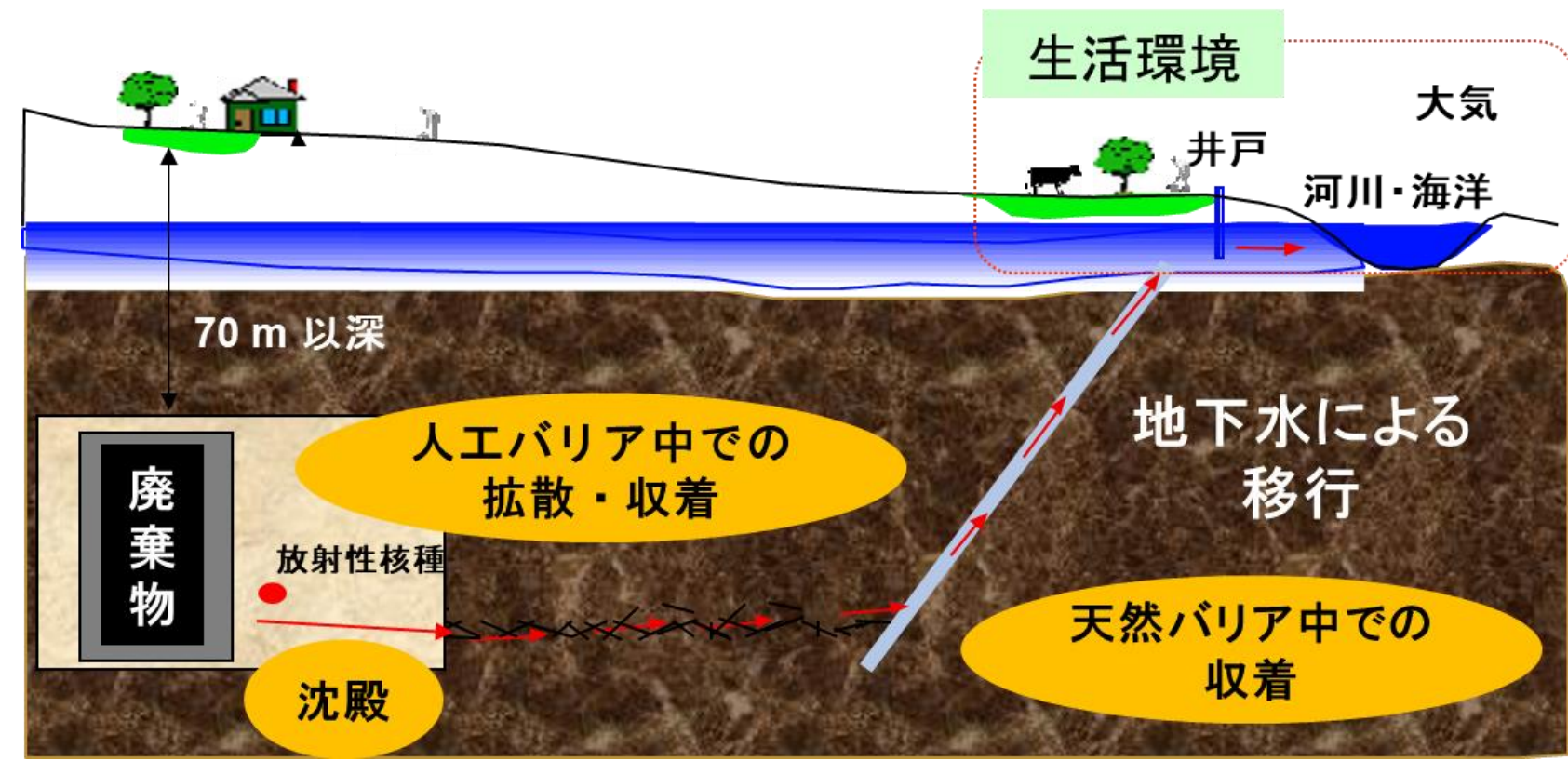


図 核種移行研究の概要

Nb溶解度およびNb収着分配係数の課題と目的

- 炉内等廃棄物に含まれる⁹⁴Nbは半減期が2.03万年と長く、評価上の重要核種の一つ
- 地下水の構成要素の一つであり、埋設施設で使用されるセメントにより高濃度条件が予想されるCa存在下における、Nb溶解度および鉱物へのNb収着挙動は未解明

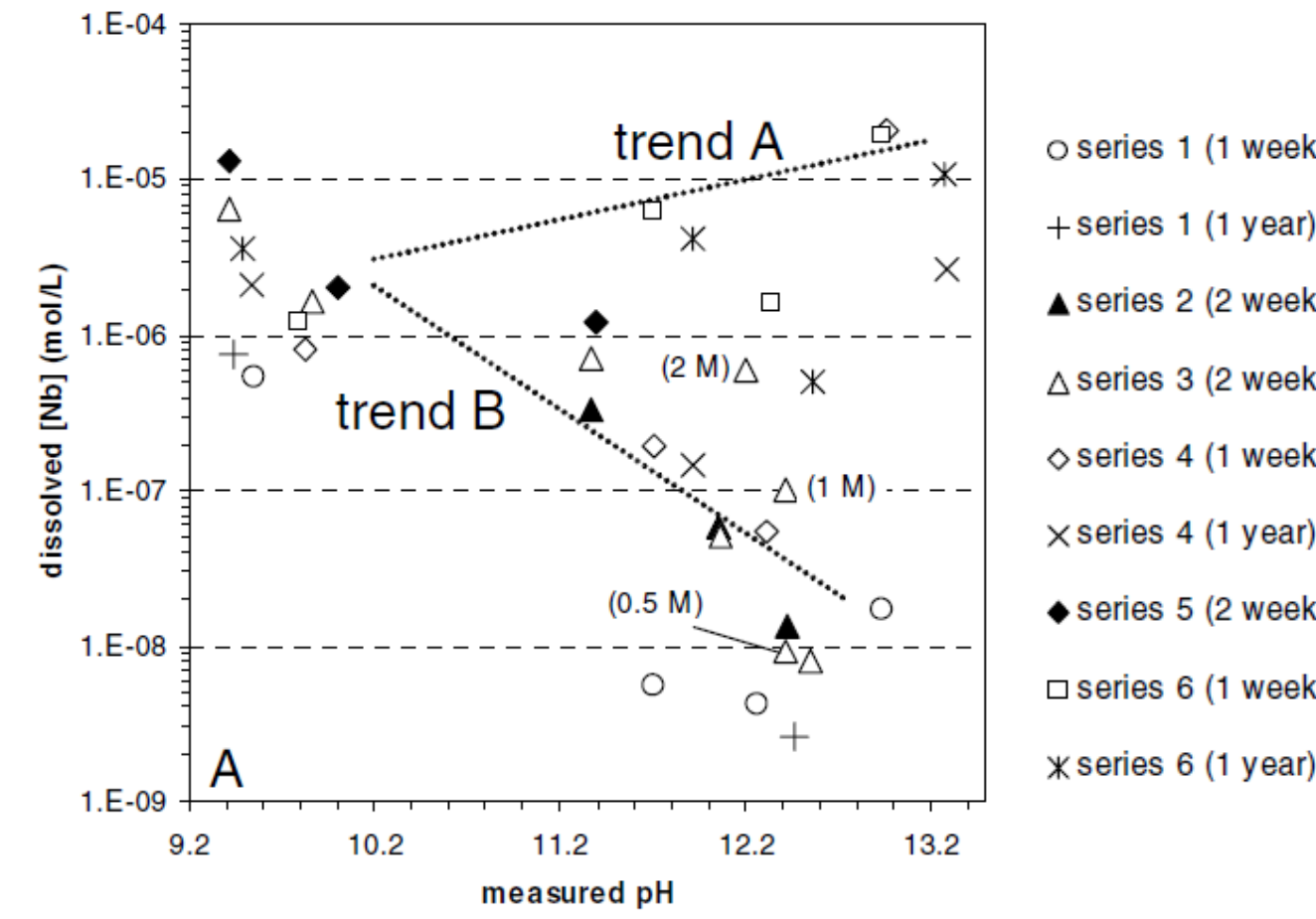


図 先行研究のNb溶解濃度(M)のpH依存性³⁾

▶ 本研究の目的

- Ca存在下におけるNb溶解挙動の解明
- Ca存在下における粘土鉱物へのNb収着挙動の解明

Ca存在下におけるNb溶解度試験 : Nb溶解度のCa濃度およびpH依存性について検討

試験方法

- 過飽和側からのNb溶解度試験をCa濃度0.001-0.1 Mにおいて、実験期間1-8週間で実施後、0.45μmメンブレンフィルター、限外ろ過後、ろ液のNb濃度をICP-MSで測定
- 固相沈殿試験をCa濃度0.01 Mで実施し、生成した固相をXRDおよびSEM-EDSで分析

各条件

初期Nb濃度 : 2.5×10^{-6} M, 4.5×10^{-4} M
 イオン強度 : 0.3 M
 pH : 8-12, 11.5
 Arグローブボックス内で実施

結果・考察

- 過飽和側からのNb溶解度試験の結果、Nb溶解反応は5週間以上で平衡であり、Nb溶解度はCa濃度およびpHに対して負の依存性を示唆
 - 固相沈殿試験で生成した沈殿固相の分析の結果、XRDからアモルファス、SEM-EDSからCa/Nb比が0.66であることが示唆
- ⇒ Ca/Nb比:0.66のCa-Nb固相 ($\text{Ca}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ (am)) と溶存種 $\text{Nb}(\text{OH})_6^-$ でNb溶解度の傾向を再現可能

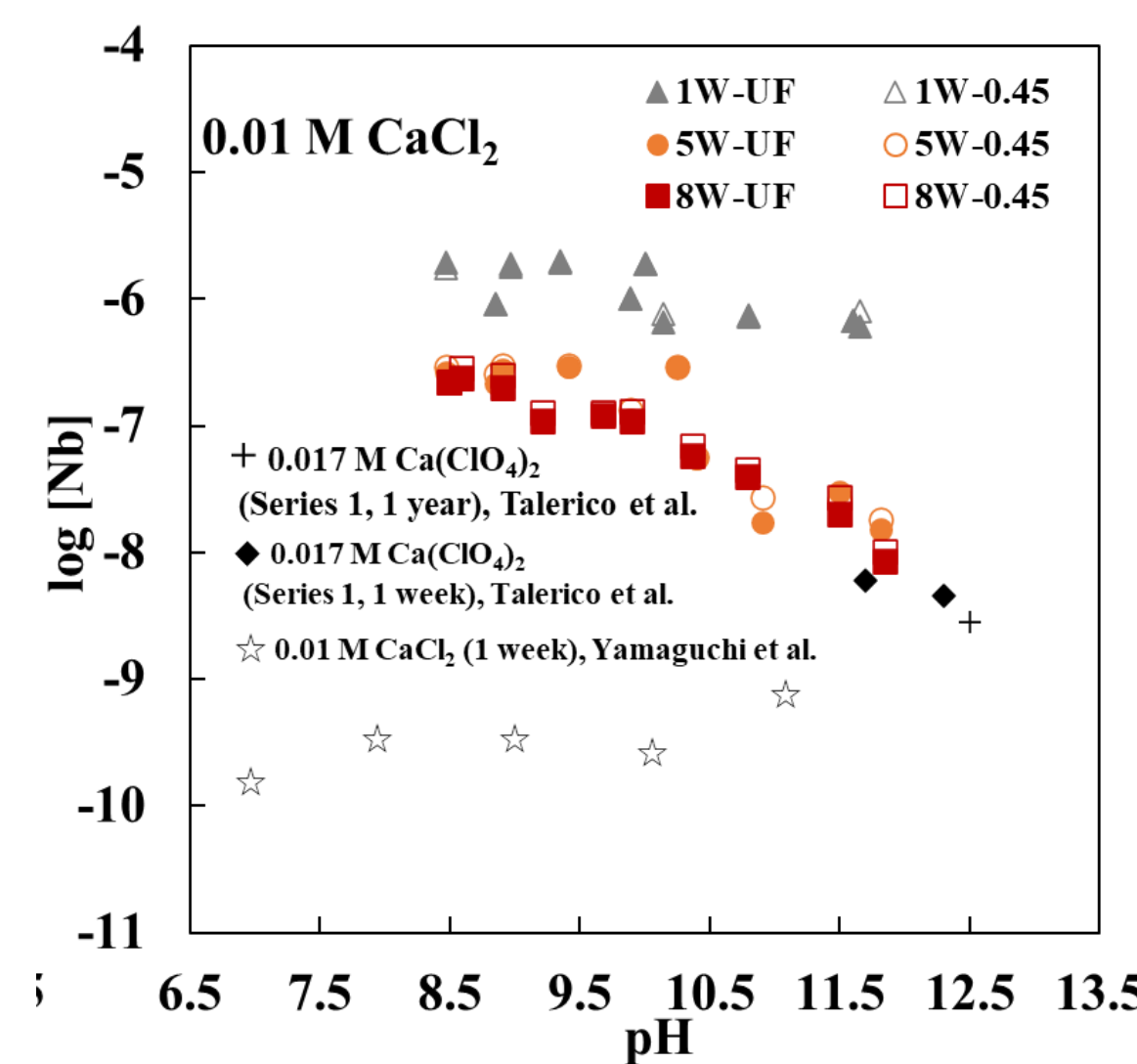
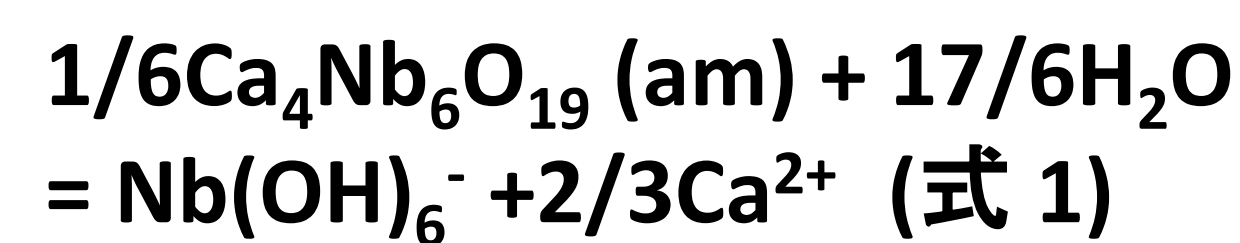


図 0.01 M CaCl₂溶液におけるNb溶解度のpH依存性³⁾⁴⁾



式1を用いて8週間後のNb溶解度データに最小二乗法により平衡定数を算出

$$\log K = -5.4 \pm 0.1$$

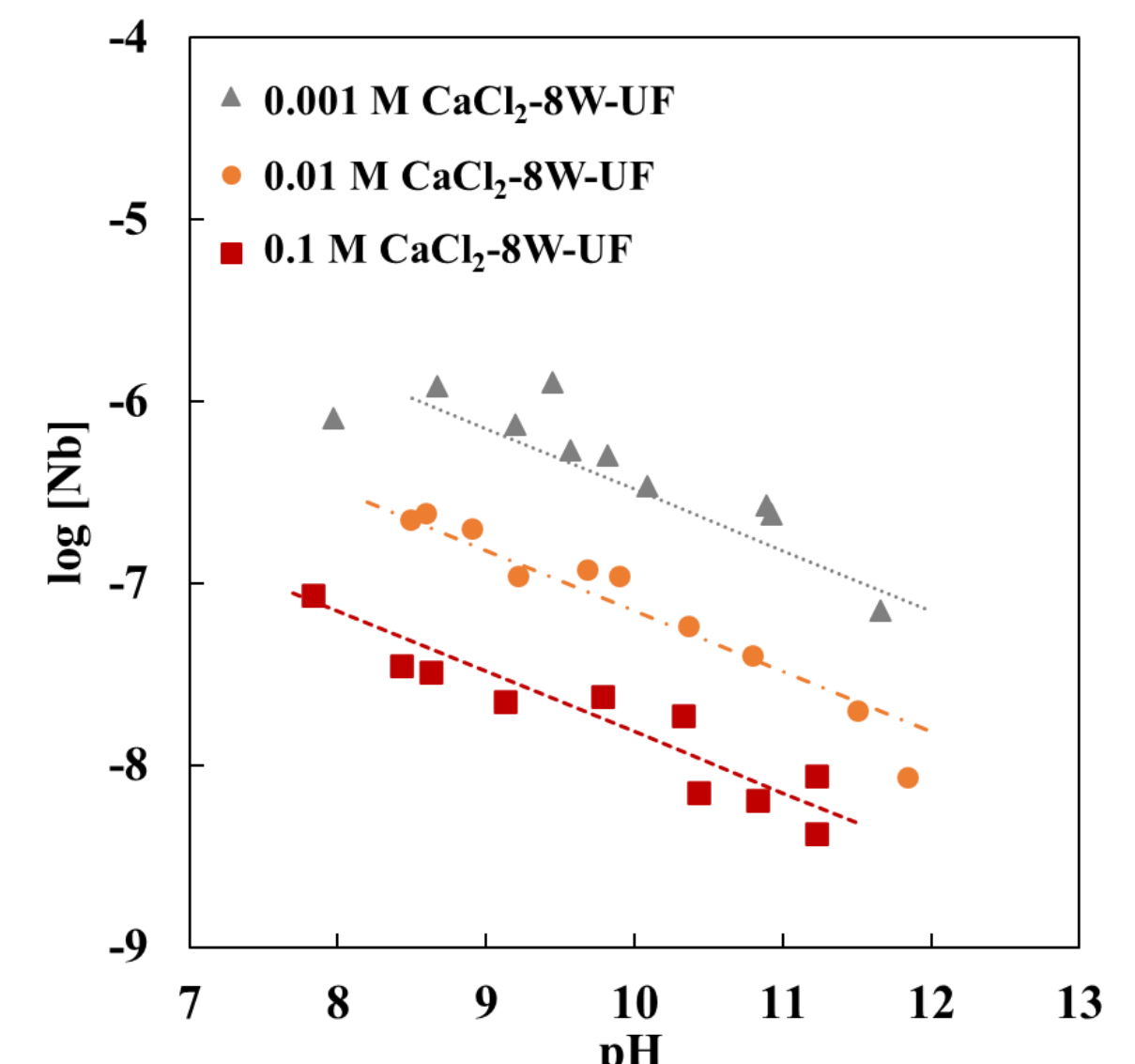


図 Nb溶解度データと式1による計算値

Ca存在下における粘土鉱物へのNb収着試験 : Nb収着のCa濃度およびpH依存性について検討

試験方法

- バリア材を構成する鉱物のうち比表面積の大きさから高い吸着性を有する粘土鉱物の一種であるイライトおよびモンモリロナイトを収着試験で使用
- Ca濃度0.001, 0.01, 0.1MおよびNa濃度0.3M (Caなし) 溶液に、初期Nb濃度が溶解度以下になるよう調整した溶液で収着試験および空白テストを実施し、3週間後、限外ろ過ろ液のNb濃度をICP-MSで測定

各条件

粘土鉱物 : Na型イライト、Na型モンモリロナイト
 初期Nb濃度 : 3.0×10^{-9} M ~ 3.4×10^{-8} M
 イオン強度 : 0.3 M
 pH : 7.4~11.49
 Arグローブボックス内で実施

結果・考察

- 空白テストの結果、Nb濃度に変化がなく、沈殿生成がないことが示唆
 - 収着試験の結果、Ca存在下および非存在下で収着分配係数 (K_d) は同様の値を示し、イライトおよびモンモリロナイトへのNb収着はCa濃度に依存しない
- ⇒ 鉱物表面での錯形成による収着を仮定した収着モデルにおいて、Nb水酸化物の表面錯体 $\text{XO}_2\text{Nb}(\text{OH})_4$ 、 $\text{XO}_2\text{Nb}(\text{OH})_5^-$ により得られたデータの傾向を再現可能

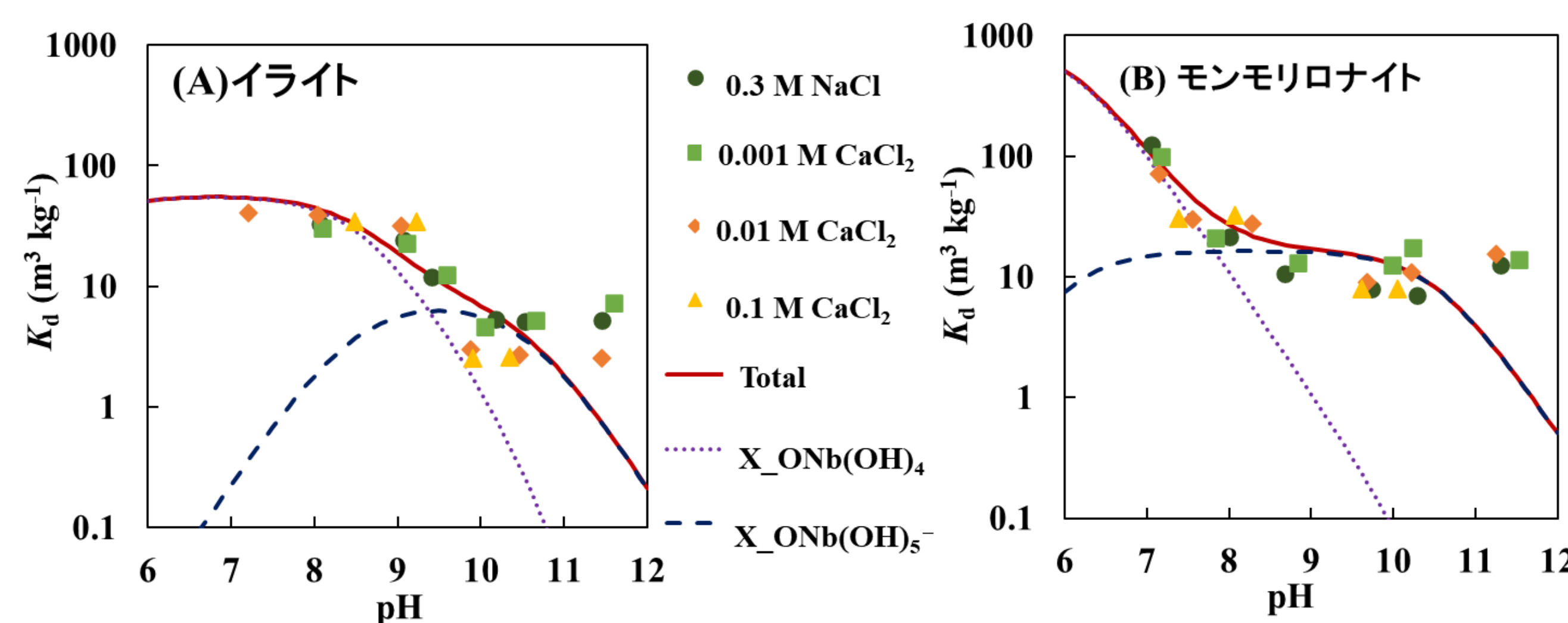


図 イライトとモンモリロナイトへのNb収着分配係数のpH依存性¹⁾ (プロット: 実験値、曲線: 解析値)

表 イライトとモンモリロナイトの表面錯体反応の平衡定数

| 表面錯体反応 | Log K | |
|--|-------|----------|
| | イライト | モンモリロナイト |
| $\text{X}_2\text{OH} + \text{Nb}(\text{OH})_5(\text{aq}) = \text{X}_2\text{ONb}(\text{OH})_4 + \text{H}_2\text{O}$ | 6.1 | 4.8 |
| $\text{X}_2\text{OH} + \text{Nb}(\text{OH})_6^- = \text{X}_2\text{ONb}(\text{OH})_5^- + \text{H}_2\text{O}$ | 1.8 | 2.1 |

- まとめ**
- Ca存在下におけるNb溶解度をCa-Nb固相 ($\text{Ca}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ (am)) と溶存種 $\text{Nb}(\text{OH})_6^-$ により再現可能なことが示唆
 - Ca存在下におけるNb収着分配係数をNb水酸化物の表面錯体 $\text{XO}_2\text{Nb}(\text{OH})_4$ 、 $\text{XO}_2\text{Nb}(\text{OH})_5^-$ により再現可能なことが示唆
- ⇒ 中深度処分の審査における⁹⁴Nbの溶解度および収着性能の妥当性判断の科学的知見として整備

~参考文献~

- 1) Ohira S. et al., Journal of Radiochimica Acta, 111 (7) pp.525 – 531 (2023).
 2) Ohira S. et al., Proceedings of Waste Management Symposia 2023, 10 Pages (2023).
 3) Talerico C. et al., Proceedings of Material Research Society Symposia, 443 (2004).
 4) Yamaguchi T. et al., Journal of Radiochimica Acta, 108 (11) pp. 873 - 877 (2020).