

○大平早希, 山口徹治, 邊見光, ローガンバル, 島田亜佐子, 飯田芳久

1 はじめに

- 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ものは中深度処分で隔離
- 中深度処分の対象となる炉内等廃棄物は、図1のような放射性核種を含有し、安全評価期間は10万年以上
- 核種の中でも⁹⁴Nbは半減期が2.03万年と長く、中性・アルカリ性の水溶液中でアニオンの化学種 $Nb(OH)_6^-$, $Nb(OH)_7^{2-}$ が報告されている²⁾
- Nbの溶解・鉱物への収着データは僅か
- Ervanne, H. et al.(2014)³⁾の研究³⁾では、電気的反発により低い収着が予想される高pH条件でもCa共存下では高い収着を示し、実験値と解析値は大きく乖離

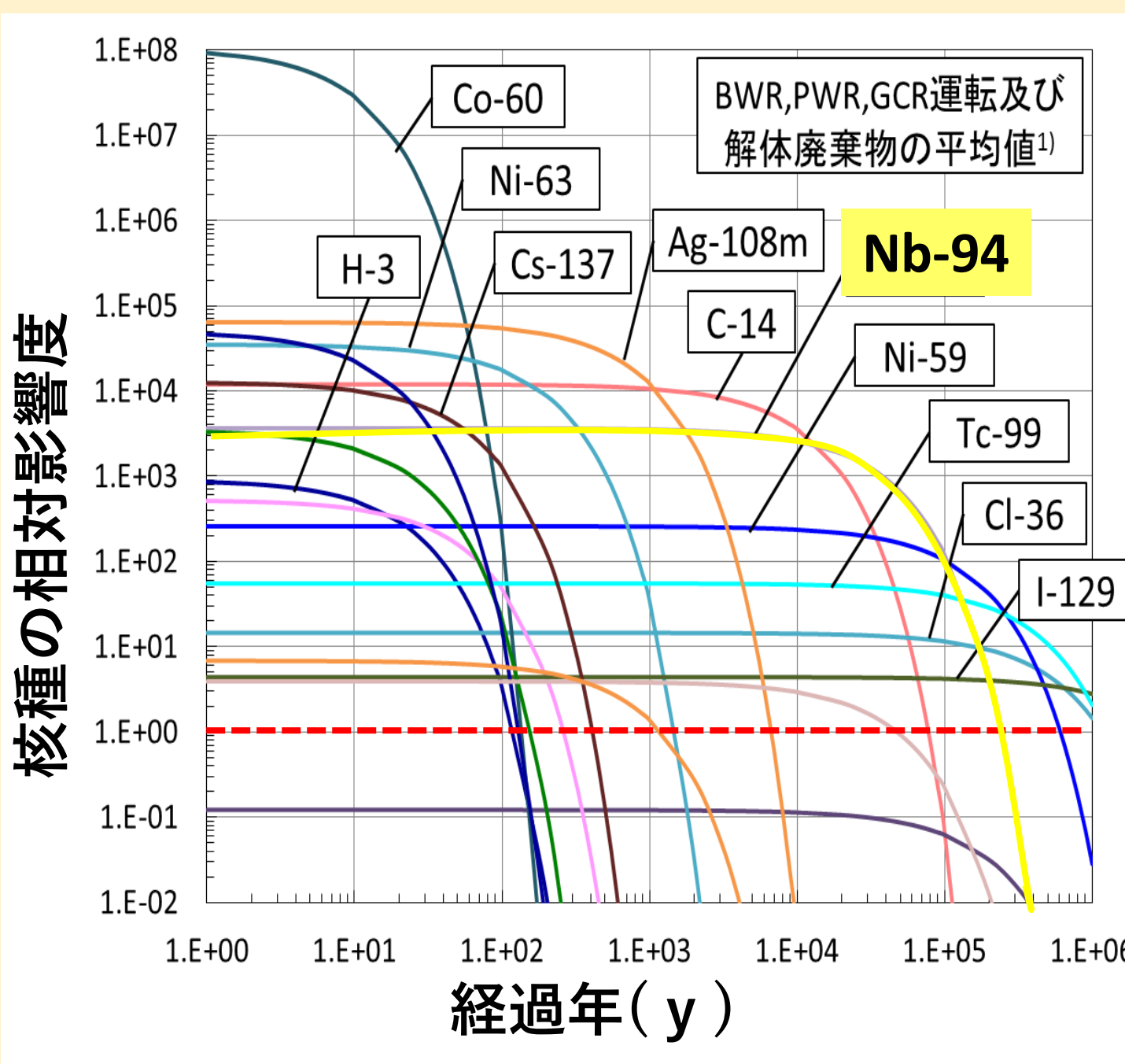


図1 炉内等廃棄物に含まれる核種¹⁾

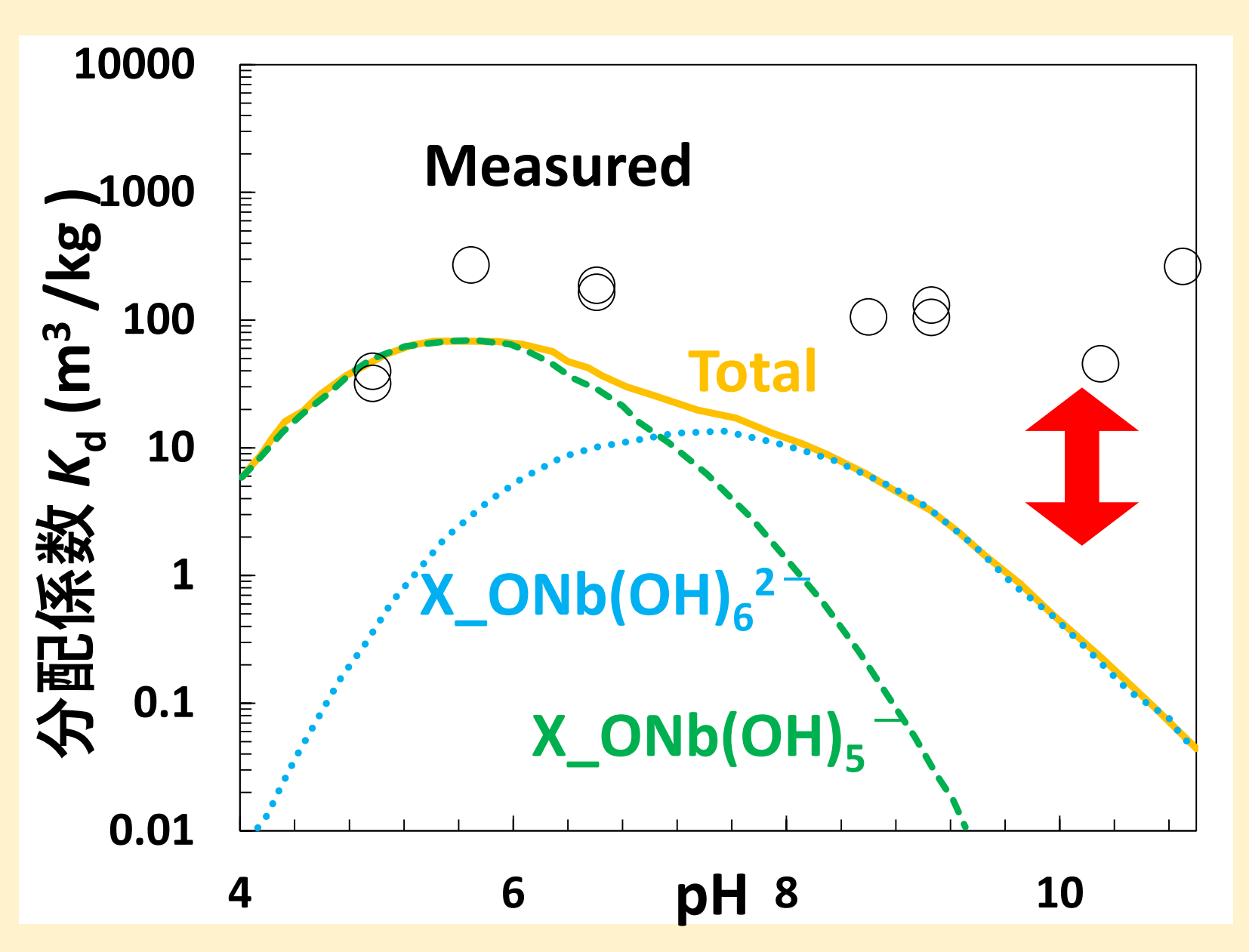


図2 0.1 M $Ca(ClO_4)_2$ 水溶液中でのイライトへのNb分配係数のpH依存性(実験値と解析値)³⁾

2 目的

Ca共存下でのNb収着挙動解明のための、多様な地下水組成における粘土鉱物へのNb収着モデルの構築

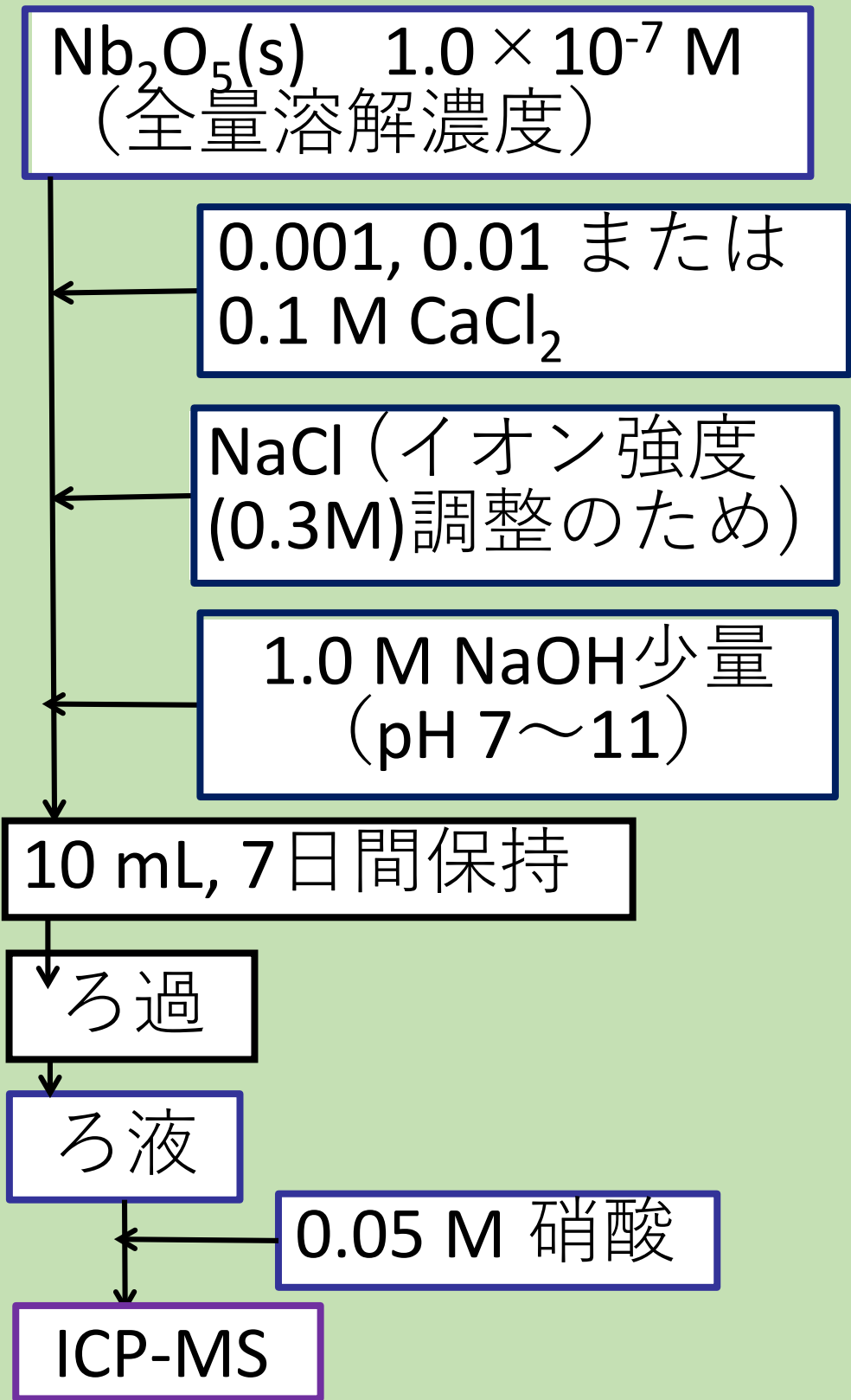
- 本研究の流れ
- 上述の実験値との乖離をCa-Nb-OH表面錯体の起因と想定し、溶解度試験によりCa-Nb-OH溶存錯体及び支配的な溶存錯体を再検討
 - Ca-Nb-OH表面錯体を考慮に入れた収着モデルにより、Ca共存下(Ervanne, H. et al.(2014)³⁾)および多様な地下水組成下(Ervanne, H. et al.(2013)⁴⁾)の実験データを再解析

3 溶解度試験

実験手順

実験及び解析の目的

Ca-Nb-OH溶存錯体を検討するとともに、既往の研究³⁾で支配的とされる溶存錯体 $Nb(OH)_6^-$, $Nb(OH)_7^{2-}$ が本当に支配的な溶存錯体かどうか再検討するために実験及び解析を行った



4 実験および解析結果: 溶解度試験

【溶解反応】

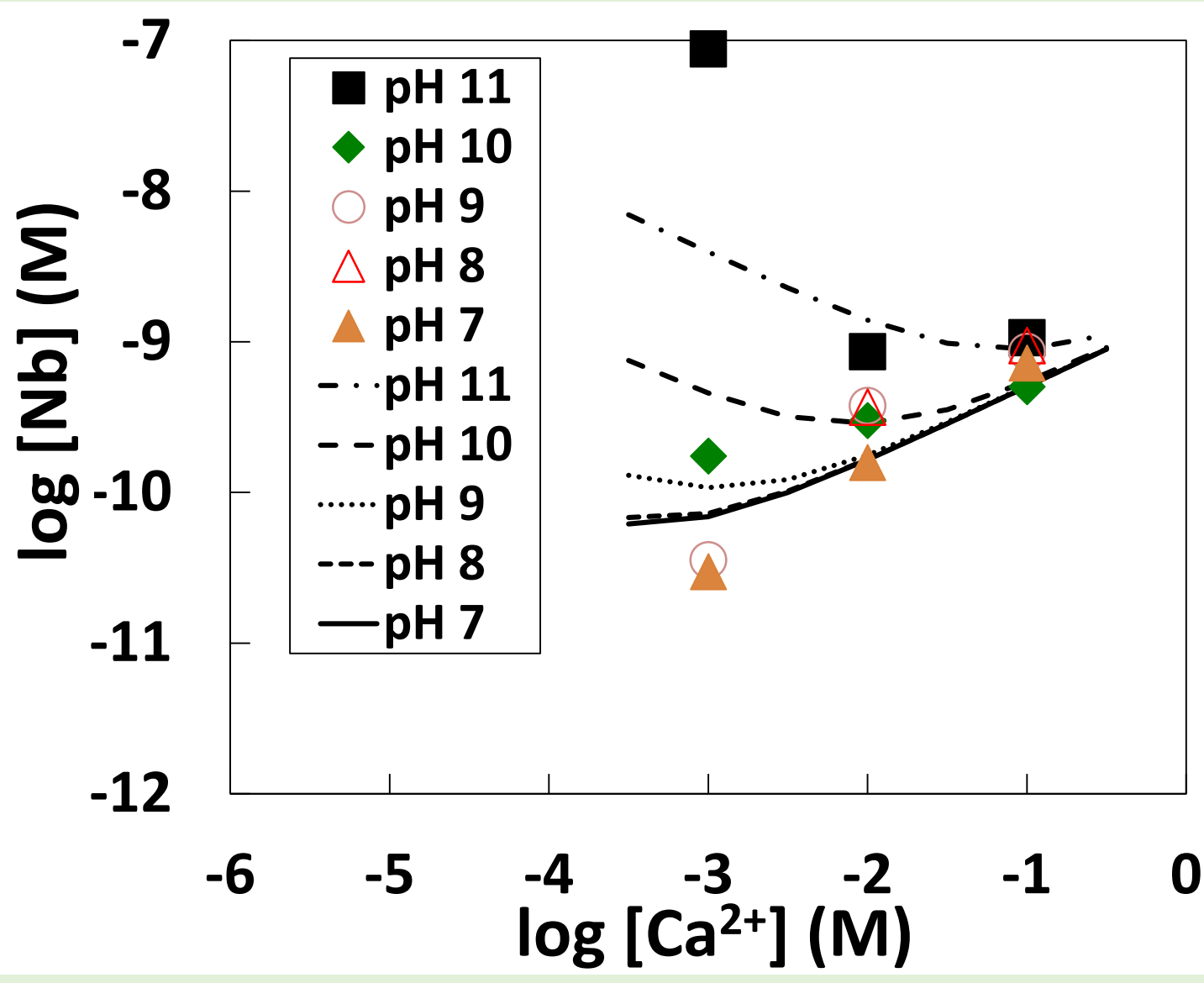
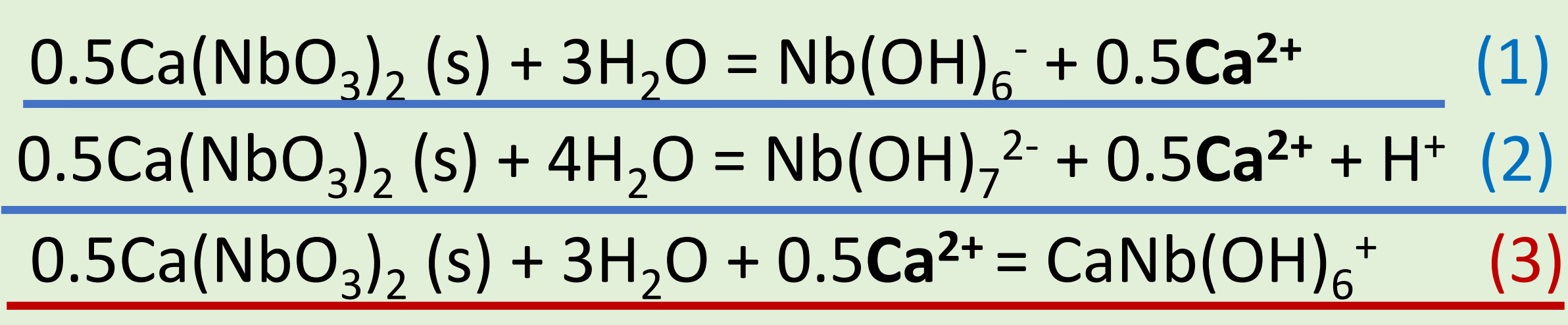


図3 Nb濃度のCa濃度及びpH依存性

- プロットはNb濃度の実験値、曲線は溶解反応(1),(2),(3)によるNb濃度の計算結果
- pH7~10の実験値はCa濃度に正の依存性



Reaction	log K	Ref
$Nb(OH)_5(aq) + H_2O = Nb(OH)_6^- + H^+$	-5.08	3)
$Nb(OH)_6^- + H_2O = Nb(OH)_7^{2-} + H^+$	-8.88	3)
$Nb(OH)_6^- + Ca^{2+} = CaNb(OH)_6^+$	4.02	This study
$Ca(NbO_3)_2 (s) + 6H_2O = Nb(OH)_6^- + Ca^{2+}$	-25.36	This study

Ca-Nb-OHの溶存錯体 $CaNb(OH)_6^+$ 文献³⁾実験条件下で**支配的な溶存錯体**

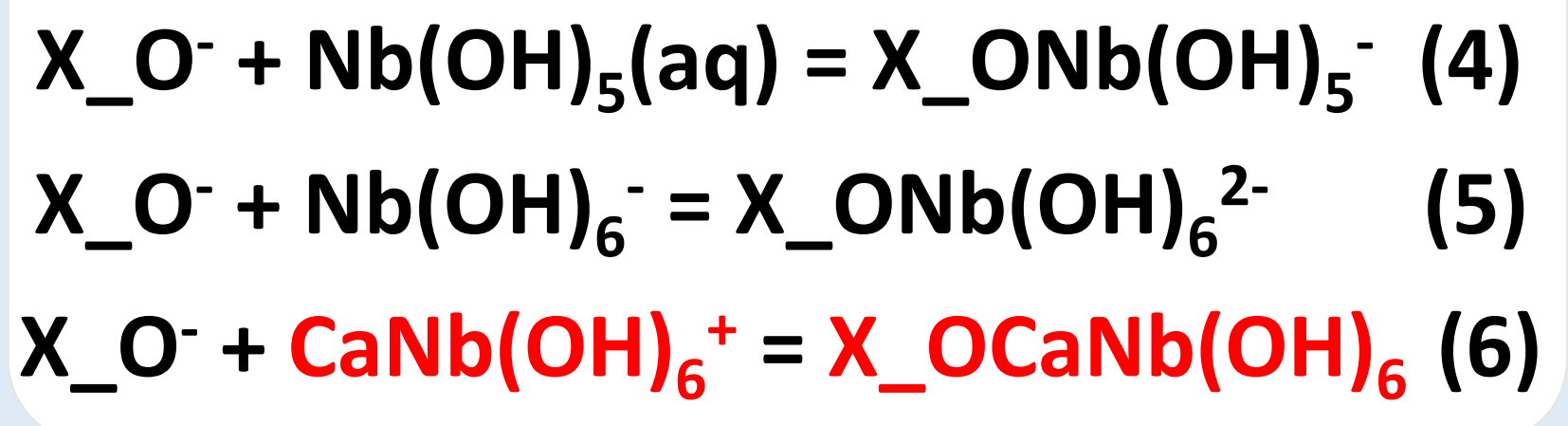
5 収着挙動の再解析方法

6 収着挙動の再解析結果: 粘土鉱物へのNb収着モデルの検討

Ervanne³⁾らが用いた表面錯体に加え、溶解度試験により得られた表面錯体 $X_{OCaNb(OH)_6}$ を含む収着モデルにより、Phreeqcを用いて、再解析

Ca-Nb-OH表面錯体を考慮に入れたNb収着モデル

【収着反応】



Reaction	log K	Ref
式(4)	9.4	3)
式(5)	7.42	3)
式(6)	8.27 ± 0.47	This study

Ca-Nb-OH表面錯体を考慮に入れた収着モデルを、僅かなNb収着の既往研究であるCa共存下(Ervanne, H. et al.(2014)³⁾)および多様な地下水組成下(Ervanne, H. et al.(2013)⁴⁾)の実験条件に適用

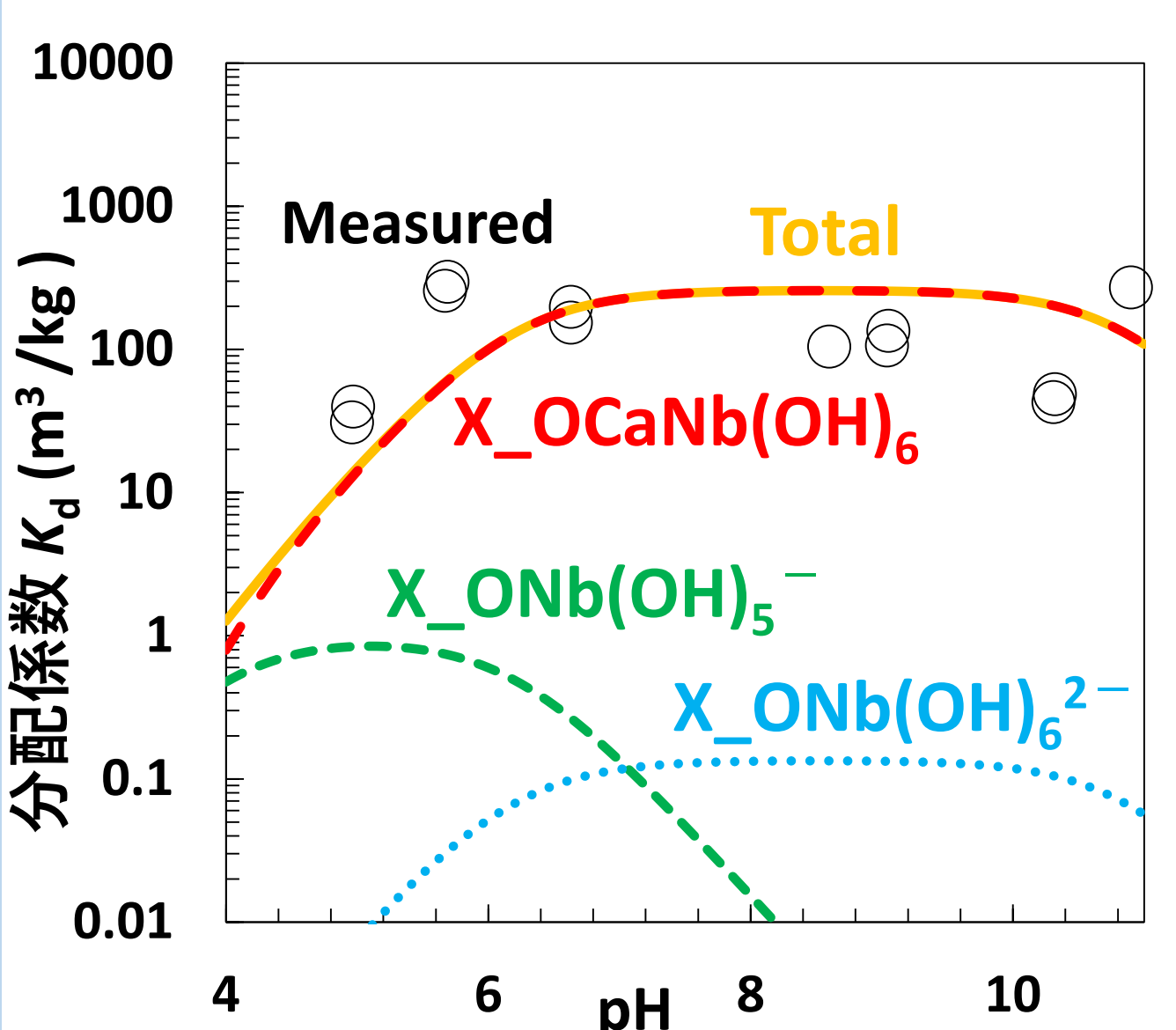


図4 0.1 M $Ca(ClO_4)_2$ 水溶液中でのイライトへの K_d の実験値³⁾とモデルを用いた解析結果

Ca共存下でのイライトへの高いNb収着分配係数を再現可能

Ervanneらが用いた地下水の組成⁴⁾

(mM)	OLSR	OLGA	ALLMR	OLBA
Na ⁺	208.8	76.0	2.3	0.03
K ⁺	0.54	17.8	0.10	0.015
Ca ²⁺	100	0.70	0.13	0.01
Mg ²⁺	2.3	6.2	0.03	0.01
Sr ²⁺	0.40	0.01	-	-
B ³⁺	0.08	0.06	-	-
NH ₄ ⁺	-	0.018	-	-
SiO ₂	-	0.07	0.03	0.002
HCO ₃ ⁻	-	1.6	1.1	-
Cl ⁻	412.7	78.9	1.4	0.086
F ⁻	0.0063	0.016	-	-
Br ⁻	1.31	0.163	-	-
I ⁻	0.007	-	-	-
SO ₄ ²⁻	0.044	4.7	0.10	-
pH _{cal}	8.3	7.6	8.8	5.8

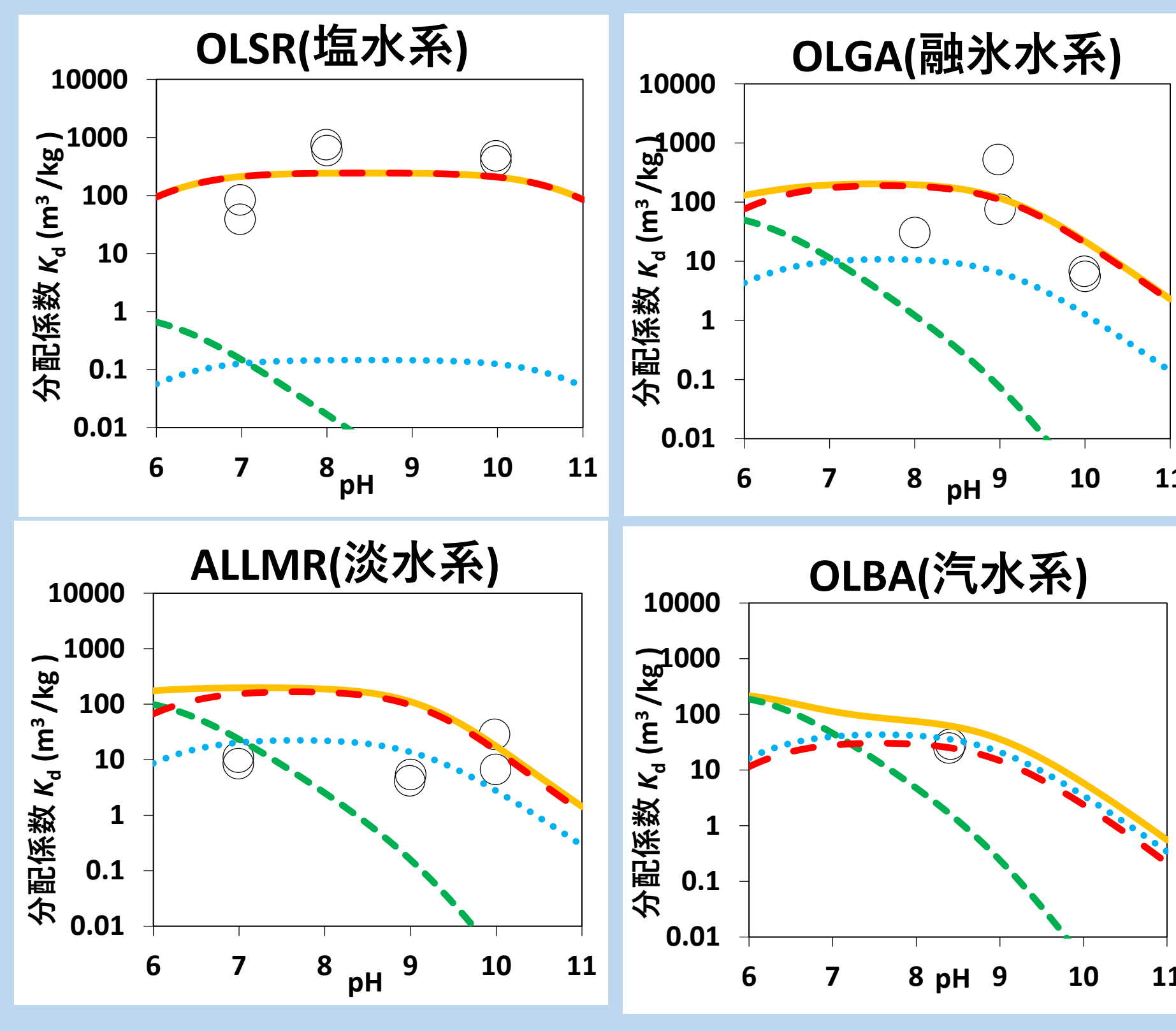


図5 各地下水中のイライトへの K_d の実験値⁴⁾とモデルを用いた解析結果

多様な地下水組成に適用可能なイライトへのNb収着モデルを構築

7 結言

Ca-Nb-OHの溶存錯体 $CaNb(OH)_6^+$ が支配的な溶存錯体であると示唆され、Ca-Nb-OHの表面錯体を考慮に入れた収着モデルにより、多様な地下水組成下でのNb収着を再現可能

8 今後の検討

～鉱物へのNb収着の検討～

中深度処分の安全評価で重要な鉱物について、種々の表面特性および溶液組成を考慮して、分配係数データを取得し、収着モデルを構築する

➡ 得られたデータをもとに現象を理解し、安全評価に必要な知見の整備を進める

～参考文献～

- 1) BWR, PWR, GCRの運転及び解体廃棄物の平均放射能濃度(電気事業連合会「余裕深度処分対象廃棄物に関する基本データ集(一部改訂)」(平成28年8月23日)より作図)
- 2) Lothenbach, B., Ochs, M., Wanner, H., Yui, M, JNC TN8400 99-011 (1999).
- 3) Ervanne, H., Hakanen, M., Lehto, J, *Radiochim. Acta* **102**, 839-847 (2014).
- 4) Ervanne, H., Esa, P., Hakanen, M., Working Report 2013-31.