

Ca 共存下での粘土鉱物への Nb 収着モデルの検討

Consideration on modeling of Nb sorption onto clay minerals in the presence of Ca

山口 徹治¹, 邊見 光¹, ローガン バール¹, 島田 亜佐子¹, *大平 早希¹, 飯田 芳久¹

¹ 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

Ca-Nb-OH 表面錯体を追加した Nb 収着モデルを構築し、Ervanne et al. (文献[1]) のデータを再解析するとともに、Ca-Nb-OH 溶存錯体について検討した。その結果、Ca-Nb-OH 溶存錯体の存在が示唆され、Ca-Nb-OH 表面錯体を考慮した収着モデルにより、文献[1]で報告されている Ca 共存下における高い Nb 収着を再現可能なことが分かった。

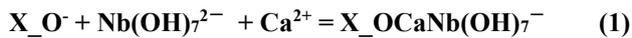
キーワード : Nb、Ca、イライト、収着モデル、溶解度

1. 緒言

⁹⁴Nb (半減期 2.03 万年) の収着分配係数 (Kd) は、中深度処分の安全評価において重要な要素の一つである。Nb は中性、アルカリ性の pH でアニオン (Nb(OH)₆⁻, Nb(OH)₇²⁻) [1],[2] を形成し、収着性が低いと予想されるが、Ca 存在下では粘土鉱物の 1 種であるイライトへの高い収着が報告[1]されている。ただし、Ca 共存下での Kd のモデル化は成功していない[1]。そこで、Ca-Nb-OH の表面錯体を追加した収着モデルを構築し、文献[1]の Kd データを再解析するとともに、Ca-Nb-OH 溶存錯体について検討した。

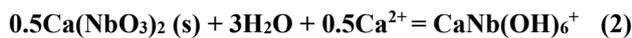
2. 収着モデルの構築

Ca 共存下での高い Kd を再現するため、文献[1]で考慮されている表面錯体 (X_ONb(OH)₅⁻, X_ONb(OH)₆²⁻) に加えて、Ca-Nb-OH 表面錯体の存在を仮定したモデルを構築した。まず pH 8.5 以上の領域で Nb(OH)₇²⁻ が安定な溶存錯体と考えられること、Kd に pH 依存性がないことから、以下の収着反応式(1)を推測した。

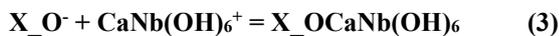


この表面錯体 X_OC aNb(OH)₇⁻ を文献[1] で考慮されている表面錯体に追加し (Model 1)、PHREEQC を用いて解析した結果、図 1 のように実験値を再現した。フィッティングにより式(1)の平衡定数を推定した(表 1)。

Model 1 で Ca-Nb-OH の表面錯体を考慮したことから、Ca-Nb-OH 溶存錯体の存在可能性についても検討した。Ca 濃度及び pH を変化させ、Nb の溶解度実験を行った。実験結果から、Ca 系での Nb の溶解反応として以下の式(2)を推測した。



この推測に基づけば、文献[1]の実験条件においては Nb(OH)₇²⁻ ではなく CaNb(OH)₆⁺ が支配的な溶存種であることが示唆される。そのため、収着反応として式(1)に代わる式(3)を推測した。



Model 1 の式(1)を式(3)に代えたモデルを Model 2 として、PHREEQC を用いて解析した結果、図 1 のように実験値を再現可能なことが分かった。フィッティングにより式(3)の平衡定数を推定した(表 1)。

3. 結論

文献[1]で考慮された Nb-OH 表面錯体に加えて Ca-Nb-OH 表面錯体を考慮した収着モデルにより、実験値を再現することができた。

参考文献

[1] Ervanne, H., Hakanen, M., Lehto, J., *Radiochim. Acta* **102**, 839-847 (2014).

[2] Lothenbach, B., Ochs, M., Wanner, H., Yui, M. *JNC TN8400* 99-011 (1999).

Tetsuji Yamaguchi¹, Ko Henmi¹, Logan Barr¹, Asako Shimada¹, *Saki Ohira¹, Yoshihisa Iida¹

¹Japan Atomic Energy Agency.

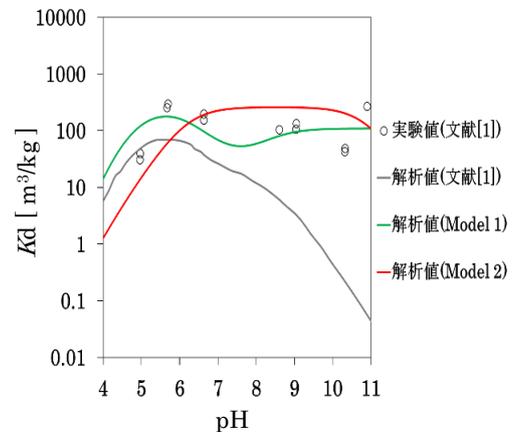


図 1 0.1 M Ca(ClO₄)₂ 水溶液中でのイライトへの Kd の実験値^[1]と解析結果 (文献値[1], Model 1, 2)

表 1 Model 1, 2 で用いた収着反応及び平衡定数

Reaction	Model	log K	Ref
$X_O^- + Nb(OH)_5(aq) = X_ONb(OH)_5^-$	1, 2	9.4	[1]
$X_O^- + Nb(OH)_6^- = X_ONb(OH)_6^{2-}$	1, 2	7.42	[1]
$X_O^- + Nb(OH)_7^{2-} + Ca^{2+} = X_OCa Nb(OH)_7^-$	1	9.94 ± 0.31	This study
$X_O^- + CaNb(OH)_6^+ = X_OCa Nb(OH)_6$	2	8.27 ± 0.47	This study