高カルシウム濃度、アルカリ条件でのニオブの溶解度

Solubility of Niobium under high Calcium concentration and alkaline conditions

大平 早希[1]，阿部 健康[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

高カルシウム（Ca）濃度、アルカリ条件下におけるニオブ（Nb）溶解度試験を実施し、液相中の Nb 濃度を測定するとともに、沈殿固相の分析を行った。その結果、Nb 溶解度は Ca 濃度および pH に負の依存性を示し、$Nb(OH)_6^-$が支配的な溶存種であること、$Ca_4Nb_6O_{19}$(am)が溶解制限固相であることが推定された。

キーワード：Nb　Ca 溶解度 アルカリ条件

1. 緒言

^{94}Nb（半減期 2.03 万年）の溶解度は、中深度処分の安全評価において重要なパラメータの一つである。処分場に用いられるセメントの影響により、廃棄体周辺の地下水は高 Ca 濃度、アルカリ条件となることが想定されるが、このような条件下での Nb 溶解度に関する知見は非常に少ない。既往の報告[1, 2]では、Nb 溶解度の pH や Ca 濃度依存性の傾向は得られているものの、Ca 存在下での Nb 溶解度を支配する溶解度制限固相や溶存種を特定できていない。そこで、高 Ca 濃度、アルカリ条件で Nb 溶解度試験を行うとともに、沈殿固相について分析を行った。

2. 溶解度試験および沈殿固相分析

塩化ニオブ（$NbCl_5$(s)）試薬を 0.1 M NaOH で溶解させて母液を作製した。$CaCl_2$ 溶液を用いて Ca 濃度 0.001, 0.01, 0.1 M とし、NaCl 溶液を用いてイオン強度 0.3 に調製した溶液に Nb 母液を添加し、初期 Nb 濃度 2.5×10^{-6} M の条件で過飽和側からの溶解度試験を実施した。試験溶液の pH は、NaOH および HCl 溶液を用いて 8～12 に調製した。1、5、8 週間後、試験溶液の pH を測定し、0.45 μm メンブレンフィルターまたは限外ろ過フィルター（10 kDa）でろ過を行い、ろ液中の Nb 濃度を ICP-MS により測定した。沈殿固相分析では、Nb 母液、HCl、NaCl、NaOH 溶液を用いて pH 11.5 に調整した溶液に、$CaCl_2$ 溶液を添加して、沈殿固相を生成させ、洗浄、凍結乾燥後、SEM-EDX および粉末 X 線回折（XRD）により分析を行った。分析を除き、試験は全て Ar 雰囲気グローブボックス内で実施した。

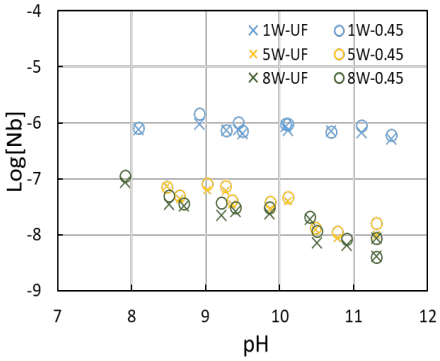

図 1　1, 5, 8 週間後の Ca 濃度 0.1 M における Nb 濃度の pH 依存性（UF：限外ろ過フィルター（10 kDa）、0.45：0.45 μm メンブレンフィルター）

3. 結果

Ca 濃度 0.1 M 条件での試験結果を図 1 に示す。1 週間と 5 週間の比較では経過時間とともに Nb 濃度の低下が見られたものの、5 週間と 8 週間の比較では有意な Nb 濃度の低下は見られなかった。また、図 2 に示すように、Nb 溶解度は pH および Ca 濃度に対して、負の依存性を示した。また沈殿固相の SEM-EDX 分析の結果から Ca/Nb のモル比の平均値は 0.66 (n=14)であったこと、XRD 分析の結果から固相がアモルファスであったことから、沈殿固相は $Ca_4Nb_6O_{19}$(am)と推定された。推定した固相と、Nb 溶解度の Ca 濃度依存性と pH 依存性に基づき、下記の溶解反応式(1)が得られ、支配的な溶存化学形として $Nb(OH)_6^-$(aq)を推定した。Nb 溶解反応式

$$1/6Ca_4Nb_6O_{19}(am)+17/6H_2O+1/3H^+ = Nb(OH)_6^-+2/3Ca^{2+} \quad 式(1)$$

としてフィッティングにより求めた平衡定数は logK = -5.4 であった。

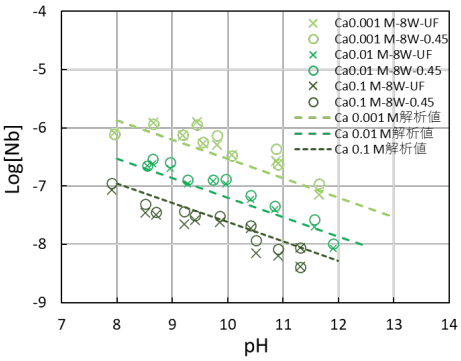

図 2　8 週間後の各 Ca 濃度における Nb 溶解度の pH 依存性と溶解反応式(1)を用いた解析結果

参考文献

[1] C. Talerico et al., *MRS,* **824**, CC8.31.1- CC8.31.6 (2004).　[2] T. Yamaguchi et al., *Radiochim. Acta*, **108**(11), 873–877 (2020).

*Saki Ohira[1], Takeyasu Abe[1], Yoshihisa Iida[1]
[1]Japan Atomic Energy Agency.