

ニアフィールドにおける物質移動に 関する調査研究(VI)

(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書)

1999年3月

財団法人 原子力安全研究協会

245 頁から 246 頁まで「個人情報又は著作権等」に関する該当箇所につき、不開示又は削除としています。

本技術資料は、個人情報、著作権等に係る当該箇所につき、不開示または削除としています。

本資料は、核燃料サイクル開
したがって、その利用は限ら
って下さい。この資料の全部
特別の許可を必要としますの
〒319-1184 茨城県那珂郡東
核燃料サイクル
技術展開部

Inquiries about copyright and rep
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,
Japan

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319 1184

茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

電話: 029-282-1122 (代表)
ファックス : 029-282-7980
電子メール: jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2005

核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
1999

ニアフィールドにおける物質移動に関する調査研究 (VI)
(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書)

佐藤秀治*

要 旨

地層中における核種の移行挙動を把握するため、環境条件によって複雑な挙動を示すとされている TRU 核種を中心とした放射性核種について、溶液化学に関する基礎的な研究等を実施した。

本調査研究の実施に際して、地層処分研究に関連の深い大学の研究者からなる委員会を設置した。各大学における特長を有効に活用すべく各研究者の自由な発想を重視しつつ基礎的な実験研究を計画し、実験研究の実施に当たっては相互に意見交換および討論をしながら行った。さらに、核燃料サイクル開発機構の「地層処分研究開発第 2 次取りまとめ」において各研究者の知見を活かすべく、2 回にわたる検討会を実施した。

実施した研究の項目は下記の通りである。

- (1) 地層中における核種移行に関する研究
 - ① マグネタイトへのウランの吸着挙動
 - ② 圧密モンモリロナイト中のガスの移行挙動
 - ③ 水溶液中における Tc (IV) コロイドの成長過程
 - ④ ニアフィールドにおける界面物質移動
- (2) TRU 核種の溶液化学に関する研究
 - ① 環境中の不均質錯生成物質とアクチノイドの相互作用
 - ② アクチノイドイオンの加水分解定数の解析
および石英に対する陽イオンの吸着メカニズム
 - ③ 溶液化学実験のためのアクチノイドトレーサー調整と
フッ化サマリウム共沈測定法の総合評価
- (3) 核種移行評価のためのデータベースに関するレビュー
核燃料サイクル開発機構の 2 次取りまとめに向けて行っている研究成果のレビューを行い、その信頼性について検討を行った。

本報告書は、(財)原子力安全研究協会が核燃料サイクル開発機構の委託により実施した研究成果に関するものである。

機構担当部課室：2000 レポートチーム研究調整グループ 石川博久

* (財)原子力安全研究協会企画研究部

Study on the Behavior of Radionuclides in the Near-Field(VI)
(Research Report prepared for JNC)

Hideharu Sato *

ABSTRACT

In order to understand and estimate the migration behavior of transuranium, of which behavior is known as very complicated in response to the environmental condition, and other important radionuclides in geological media, basic research works have been performed on their solution chemistry, focusing on their transport properties in geological media.

A committee which consists of HLW related researchers was established and experiments were organized with taking advantage of each researchers expertise. The experiments were planned with discussion and carried out through exchanging views with each others. Additionally, twice of the committee were held to critically discuss the scientific principles which will be applied to the Second Progress Report on Research and Development for the Geological Disposal of HLW in Japan by JNC.

The subjects for this committee are as follows.

(1) Studies for migration in geological structure.

- ① Sorption Behavior of Uranium on the Surface of Magnetite
- ② Migration Behavior of Gas in Compacted Bentonite
- ③ Coagulation Processes of Tc(IV) Colloids in a Solution
- ④ Interface Chemistry of Radionuclides in Near Field

(2) Studies for Solution Chemistry of TRU Species

- ① Interaction of Actinoids with Naturally-Occurring between
Heterogeneous Complexants
- ② Mechanism of Cation Sorption onto Quartz ; Analysis of Hydrolysis
Constants of Actinoid Ions
- ③ Preparation of Actinoid Nuclides for Experiments on Solution Chemistry ;
Samarium Trifluoride Coprecipitation Technique for Actinoid α -spectrometric Assay.

(3) Review of the sorption database for the assessment of radionuclide migration

The research and compilation works on the sorption database being proceeded by JNC for performance assessment were critically reviewed by selected experts.

The work performed by Nuclear Safety Research Association under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison : Hirohisa Ishikawa, Leader of R&D Coordination Gr., Geological Isolation Research Project

* Nuclear Safety Research Association

核種移行調査専門委員会

委 員 構 成

平成11年3月現在

(敬称略・順不同)

委員長	朽山 修	東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻助教授
委 員	佐藤 正知	北海道大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻 助教授
"	関根 勉	東北大学大学院理学研究科化学専攻助教授
"	長崎 晋也	東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻助教授
"	三頭 聰明	東北大学金属材料研究所助教授 (附属材料試験炉利用施設)
"	森山 裕丈	京都大学原子炉実験所バックエンド工学研究部門教授
"	出光 一哉	九州大学工学部環境システム科学研究センター 大学院工学研究科エネルギー量子工学専攻助教授
オブザーバー	石川 博久	核燃料サイクル開発機構2000年レポートチーム 研究調整グループ主幹
"	塩月 正雄	核燃料サイクル開発機構2000年レポートチーム 研究調整グループ副主任研究員
"	佐藤 治夫	核燃料サイクル開発機構東海事業所環境保全研究・開発セ ンター処分研究部放射化学研究グループ・副主任研究員
"	澁谷 朝紀	核燃料サイクル開発機構東海事業所環境保全研究・開発セ ンター処分研究部放射化学研究グループ・副主任研究員

目 次

第1章	地層中における核種移行に関する研究	1
1.1	マグネタイトへのウランの吸着挙動	1
1.2	圧密モンモリロナイト中のガスの移行挙動	1 1
1.3	水溶液中におけるTc(IV)コロイドの成長過程	2 6
1.4	ニアフィールドにおける界面物質移動	3 4
第2章	TRU核種の溶液化学に関する研究	5 6
2.1	環境中の不均質錯生成物質とアクチノイドの相互作用	5 6
2.2	石英に対する陽イオンの吸着メカニズムおよび アクチノイドイオンの加水分解定数の解析	7 3
2.3	溶液化学実験のためのアクチノイドトレーサー調製と フッ化サマリウム共沈測定法の総合評価	8 7
第3章	核種移行評価のためのデータベースに関するレビュー	1 0 0
3.1	はじめに	1 0 0
3.2	第1回熱力学データベースの整備に関する検討 議論内容 付録 核燃料サイクル開発機構説明用資料	1 0 1
3.3	第2回熱力学データベースの整備に関する検討 議論内容 付録 各委員の説明用資料	1 9 3
第4章	ニアフィールドにおける物質移動に関する調査研究:まとめ ー今後の課題と提言ー	2 5 6

1. 地層中における核種移行に関する研究

1. 1 マグネタイトへのウランの吸着挙動

1. 1. 1 はじめに

昨年度まで、高レベル放射性廃棄物に含まれる代表的なアクチニド元素でありその化学的性質も良く知られているウランを用いて、花崗岩中での拡散や吸着実験を行ってきた。花崗岩中のウランの拡散係数は構成鉱物への吸着に大きく影響され、そのpH依存性は主に黒雲母への吸着脱離挙動によって決定されている。黒雲母への吸着実験によって、以下のことが分かっている。

- ①ウランは花崗岩中の黒雲母鉱物に選択的に吸着する。
- ②黒雲母へのウランの吸着は電氣的に中性の水酸化ウラニルと相関がある。
- ③炭酸濃度が高くなっても、黒雲母へのウランの吸着は電氣的に中性の水酸化ウラニルと相関がある。(図 1. 1-1、1. 1-2)

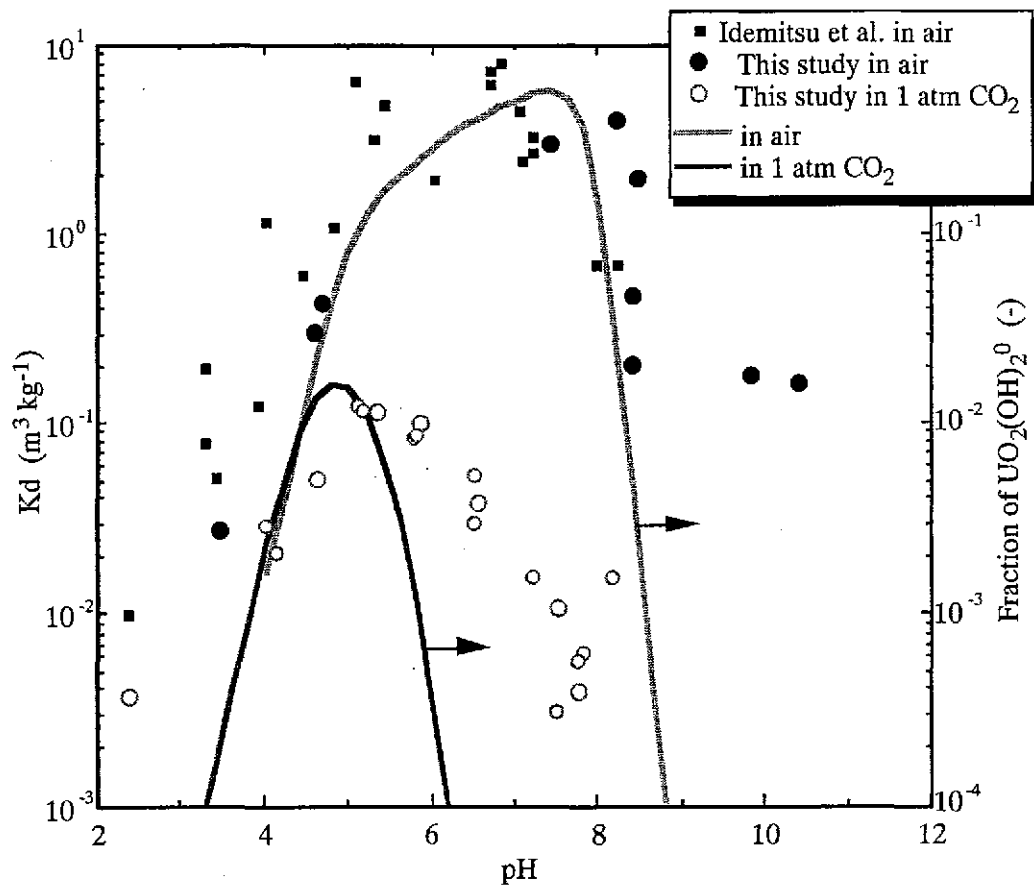


図 1. 1-1 分配係数の pH 依存性、炭酸ガス圧依存性

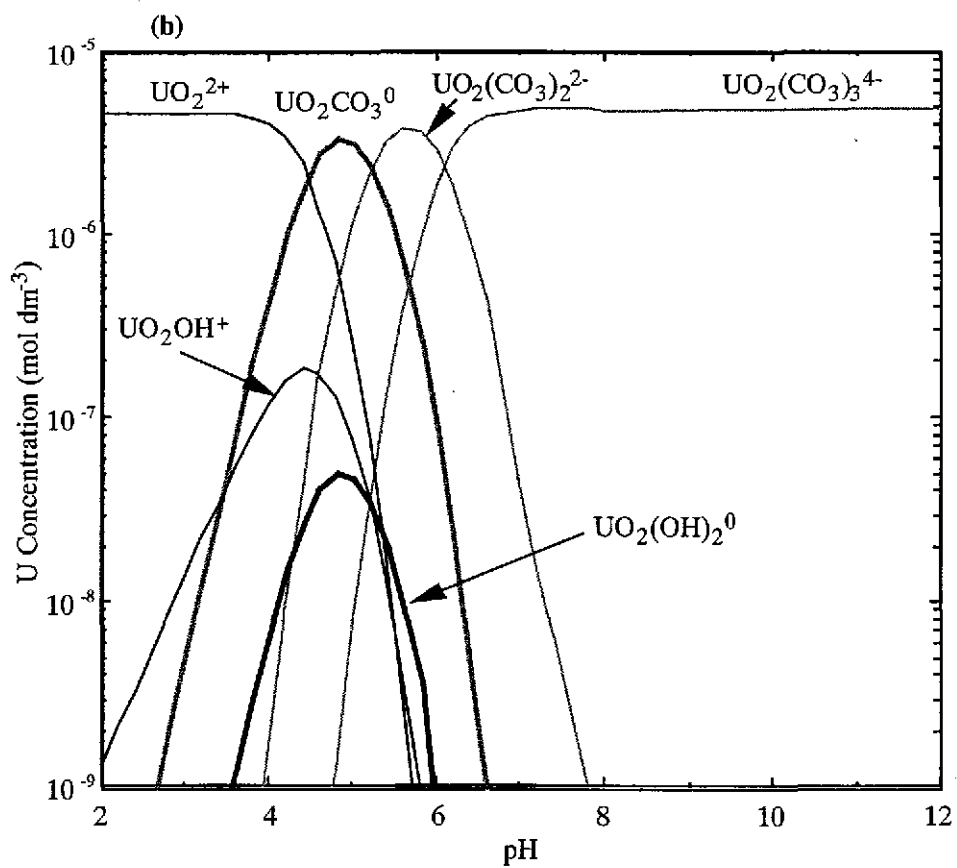
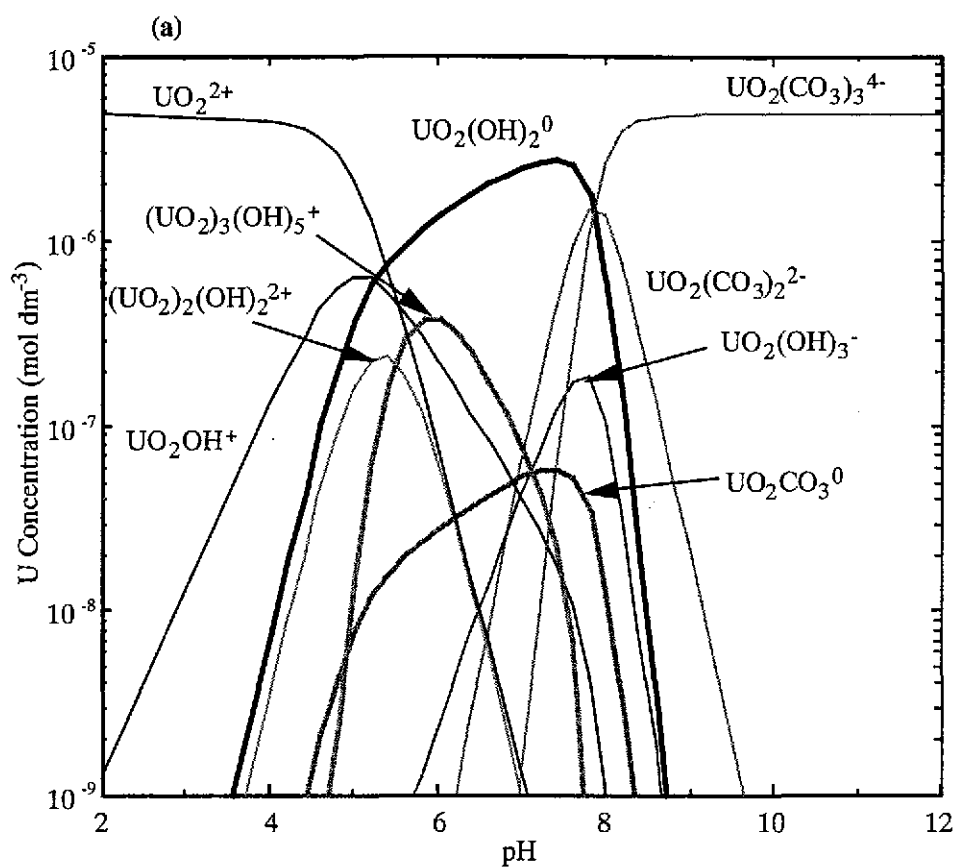


図 1.1-2 ウランの化学形 (a) 大気圧 ($10^{-3.5}$ atm) (b) 炭酸ガス (1 atm)

④黒雲母に吸着したウランの一部のみが KCl によって溶離される。

⑤1N 塩酸や硝酸によっても黒雲母に吸着したウランの半分以上しか脱離できない。

⑥黒雲母の傷や縁の部分に多くのウランが吸着する。

そこで、本年度は、比較のため同様な吸着実験をマグネタイトについて行った。マグネタイトはアルカリ還元雰囲気において安定な鉄腐食生成物のひとつであり、地下に多く存在する鉱物である。マグネタイトには Fe(II)と Fe(III)の両方が存在し、核種を吸着すると共に、還元して固定する可能性もある。また、黒雲母にも鉄が含まれており、その鉄にも Fe(II)と Fe(III)の両方が存在することが知られている。本研究では、マグネタイトへのウランの吸着挙動について実験研究する。

1. 1. 2 実験

(1) マグネタイト試料

マグネタイトには三津和化学薬品製、純度 99.5%の試薬を用いた。窒素による BET 比表面積の測定の結果 7.16m^2 が得られた。本実験ではマグネタイト粉末を純水中で数回洗浄し、 60°C で約 24 時間真空乾燥したものをを用いた。

本マグネタイト試料についてトリチウム交換法によって表面水密度の測定を行った。酸化物は水溶液と接触すると水分子が酸化物表面に吸着する。この吸着水はクーロン結合や水素結合といった強い吸着をしている第 1 層部分（化学吸着水）とファン・デア・ワールス力で吸着している第 2 層以降（物理吸着水）からなる。トリチウム交換法では、化学吸着水の密度を測定できる。実験は以下の様に行った。濃度既知のトリチウムを含む水とマグネタイト試料を室温で 1 週間接触させ、トリチウム水からマグネタイト試料を取出し、真空デシケータ中で 24 時間真空乾燥した。乾燥した試料を純水と 24 時間接触させ、水中のトリチウム量を測定することにより、乾燥マグネタイト表面に化学吸着した水密度を求めた。測定の結果、マグネタイト表面の化学吸着水密度は、 $90 \pm 50 \mu\text{mol/g}$ であった。BET 比表面積から得られたサイト密度は 7site/nm^2 と計算された。

また、酸塩基滴定によってマグネタイト試料の表面電荷の pH 依存性測定を行った。 0.1 または 0.001N の NaNO_3 溶液 100mL を窒素ガスで約 2 時間バブリングし pH を測定した。

上記溶液にマグネタイト試料 4.3g を分散させ、pH を測定した。さらに上記溶液に窒素

ガスでバブリングしながら 0.1N の水酸化ナトリウムを 0.1mL ずつ加え pH を測定した。次に上記溶液に窒素ガスでバブリングしながら 0.1N の硝酸を 0.1mL ずつ加え pH を測定した。滴定時の pH と加えた酸塩基量から下式で表面電荷 σ_0 を算出した。

$$\sigma_0 = F(C_A - C_B + [H^+] - [OH^-]) / A \quad (1)$$

ここで、F はファラデー定数 (96500C/mol)、 C_A 、 C_B は酸、塩基の濃度 (mol/L)、A は溶液単位体積当りの試料の表面積 (m^2/L) である。初期溶液 (0.1 または 0.001N の硝酸ナトリウム溶液) の pH は 7 であった。上記溶液にマグネタイト試料を分散させたところ pH は 8.82 となった。滴定時の表面電荷の変化は図 1.1-3 のようになった。等電点 (PZC) は約 9 となった。ちなみに、黒雲母の PZC は約 5 であり、アルミナで 8~9 [1]、シリカで 1.8~2 [2]、チタニアで 5~6 [2]、ゲーサイトやヘマタイトで 7~8 [1]、マグネタイトの文献値で 6.5~10 (酸化するほど高 pH 側へずれる [3]) であり、この黒雲母試料の表面電荷特性は 3 価の鉄鉱物の寄与が大きいと考えられる。

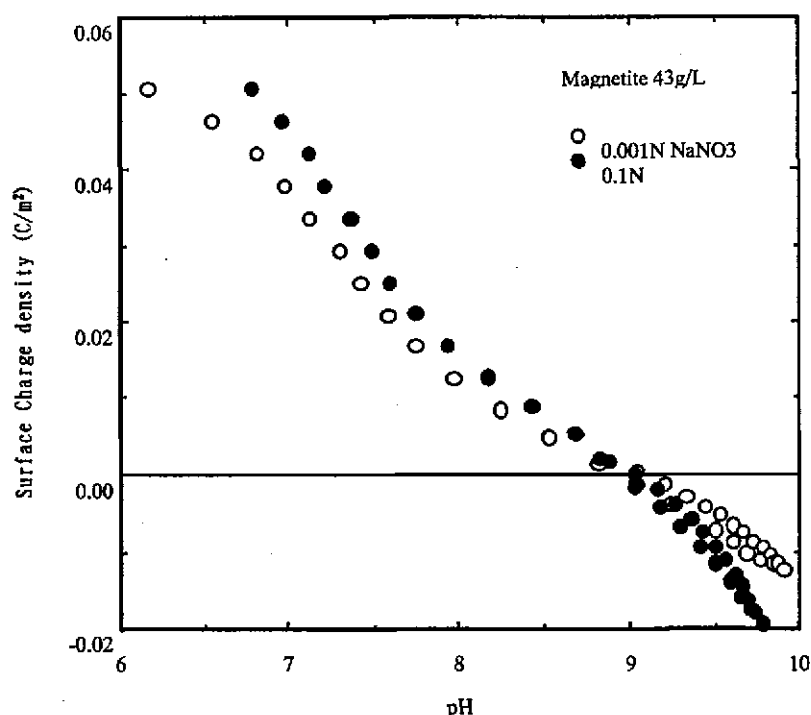


図 1.1-3 マグネタイトの滴定結果

(2) 吸着実験

吸着試験をバッチ法で行った。ウラン溶液には、硝酸ウラニルを脱イオン水に溶解して作成し、0.01Nの硝酸または水酸化ナトリウムを用いてpH調整したものを使用した。溶液のウラン濃度は約5 μ Mで、イオン強度は0.1Mに調整した。試験条件は、吸着試験時のpHおよび炭酸濃度を変化させて行った。溶液の炭酸濃度は、炭酸ナトリウムを加えることにより行った。炭酸濃度は大気平衡、0.3mM、3mM、10mMで行った。

実験では、上述のマグネタイト試料0.1gを、ウラン濃度約5 μ Mの溶液30mLと接触させ、25℃の恒温槽中で24時間静置した。その後、上澄み液をサンプリングし、分画分子量10000の限外ろ過フィルターでろ過した後、溶液中のウラン濃度を測定した。

溶液中のウランの分析にはフルオリメータ（アロカ株式会社製、FMT-4B）を使用した。フルオリメータの分析下限は約4nM（ウランがすべてU-233の時0.2mL当り約0.1Bq）である。

1. 1. 3 実験結果と考察

吸着実験後の溶液中のウランの濃度分析を行った結果、一部の溶液中のウラン濃度はフルオリメータの分析下限を下回っていた。したがって、分配係数 K_d を求めることはできず、結果はウランの吸着率で表わした。得られたウラン吸着率の結果を図1.1-4に示す。

低炭酸濃度（大気雰囲気および0.3mM）での試験では、接触溶液のpHが約4まではマグネタイトへの吸着量はほぼ0で、pH4から6にかけて急激に吸着が起こり、pH6以上では溶液中のウラン濃度は測定限界以下となった。炭酸濃度3mMでの試験では、低炭酸濃度の時と同様に接触溶液のpHが約4まではマグネタイトへの吸着量はほぼ0で、pH4から6にかけて急激に吸着が起こった。しかし、pHが7以上で再び吸着率が低下した。炭酸濃度10mMでの試験では、pH6から7の間のみ高い吸着率を示した。

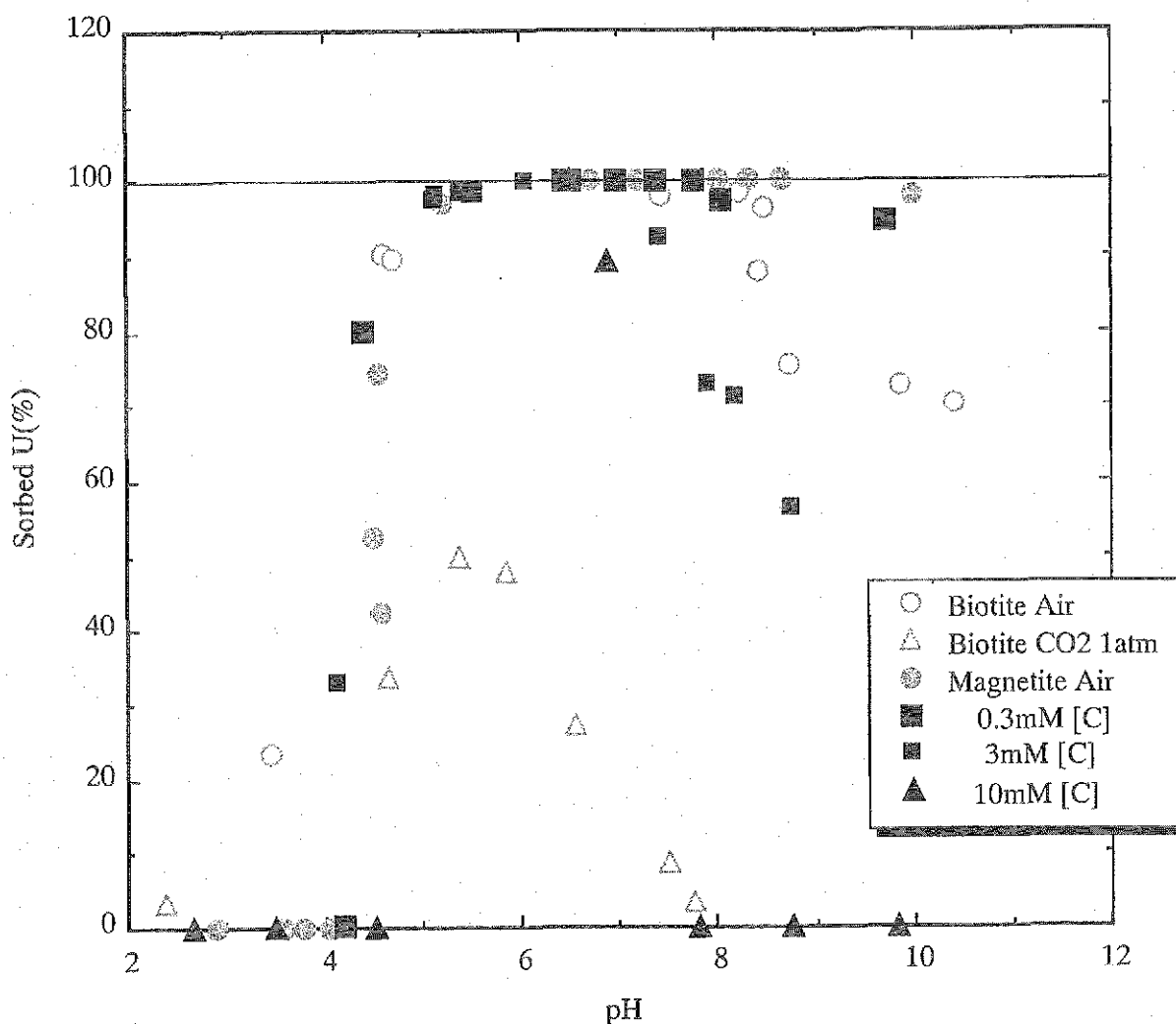


図 1.1-4 マグネタイトへのウランの吸着率

図 1.1-4 には比較のため黒雲母へのウランの吸着率（大気雰囲気および炭酸ガス 1 気圧雰囲気）も示した。低 pH においては黒雲母の方が若干早く吸着が始まるように見える。黒雲母の PZC (pH 5) がマグネタイト (pH 9) に比べ低 pH 側にあるので、その影響かもしれないが、これは固液比の違いによるものかもしれない。実験に用いたマグネタイトと黒雲母を比較すると、粒径はマグネタイトの方が小さいが、比表面積は黒雲母の方が大きい。固液比から換算した溶液当りの試料表面積は、本実験のマグネタイトの場合 $0.02\text{m}^2/\text{mL}$ 、過去の実験の黒雲母の場合 $0.2\text{m}^2/\text{mL}$ であり、黒雲母の場合の方が試料面積が 10 倍大きい。

大気雰囲気では高 pH においては黒雲母の吸着率は低下するが、マグネタイトでは低下しない。これは、本実験の固液の接触期間が 1 日と短く、また容器が密封されているため、炭酸濃度が平衡に達していないためと考えられる。溶液中の炭酸濃度が一定と仮定

した時のウランの化学形分布の計算結果を図 1.1-5 に示す。計算に使用したデータは OECD[4] のデータを基本にしている（表 1.1-1）。

低炭酸濃度におけるウランの吸着率と化学種の存在割合から、マグネタイトへの吸着には電氣的に中性および負電荷の水酸化ウラニルが関与していると考えられる。高炭酸濃度におけるウランの吸着率と化学種の存在割合から、マグネタイトへの吸着には炭酸ウラニルは関与していないと考えられる。炭酸濃度 10mM の実験においては、ウランの吸着率のピークが明確ではないが、水酸化ウラニルの存在率のピークとは若干異なる pH で大きな吸着率を示している。また、黒雲母に比べ少ない固液比であるにもかかわらず、90%以上の吸着率を持ち、マグネタイトのウランに対する吸着能力の高さを示している。

表 1.1-1 ウランの熱力学データ

Reaction	log K
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	-5.20
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-10.30
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-19.20
$2\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3^+ + \text{H}^+$	-2.70
$2\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	-5.62
$3\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+} + 4\text{H}^+$	-11.90
$3\text{UO}_2^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+ + 5\text{H}^+$	-15.55
$3\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7 + 7\text{H}^+$	-31.00
$4\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+ + 7\text{H}^+$	-21.90
$\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2\text{CO}_3$	9.63
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	17.00
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	21.63
$\text{UO}_2^{2+} + \text{Cl}^- = \text{UO}_2\text{Cl}^+$	0.17
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{UO}_2\text{Cl}_2$	-1.10

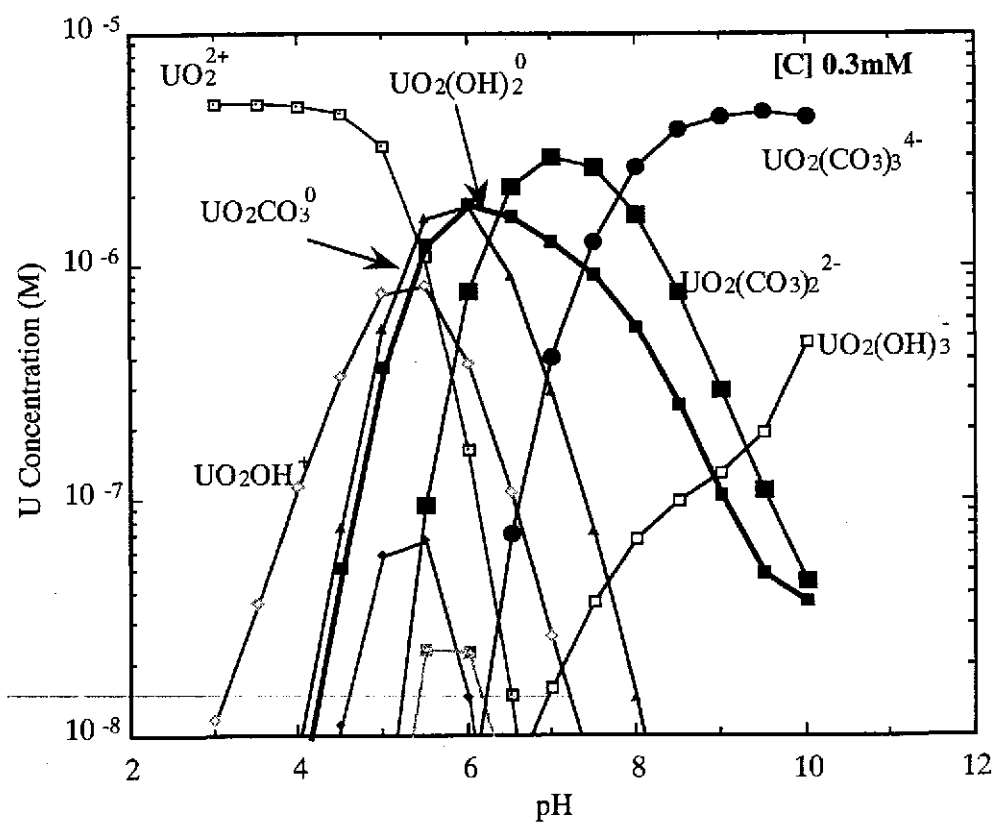
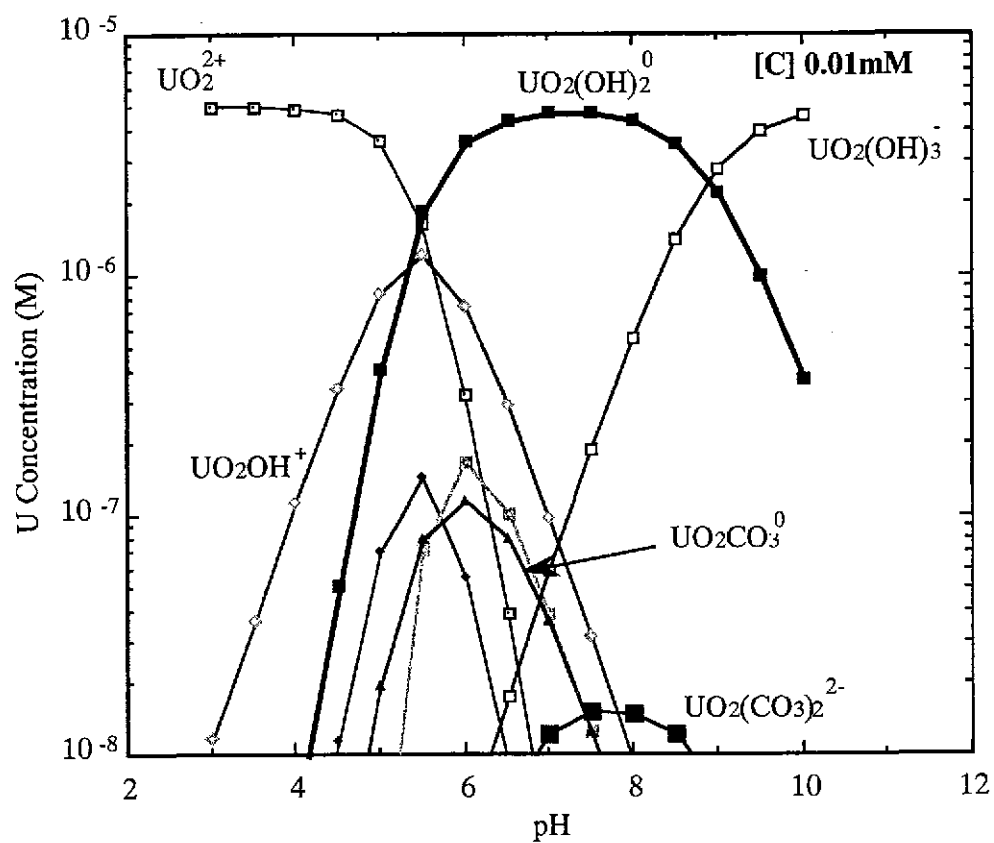


図 1.1-5(1) ウランの化学形

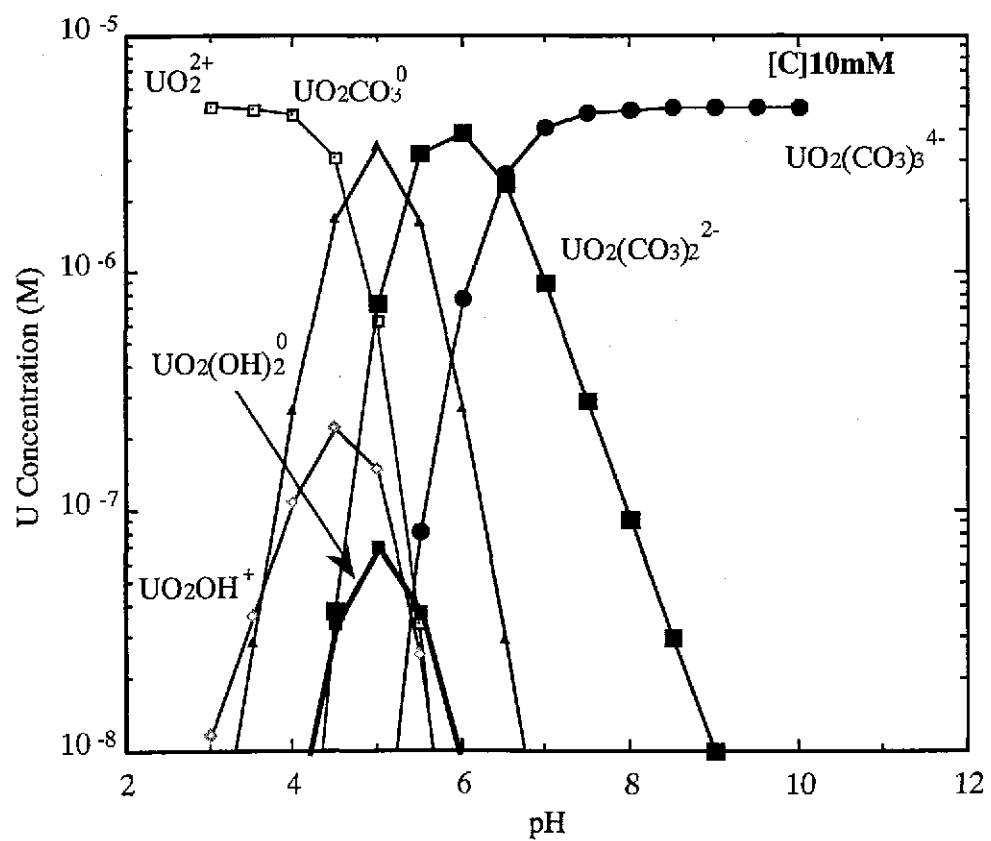
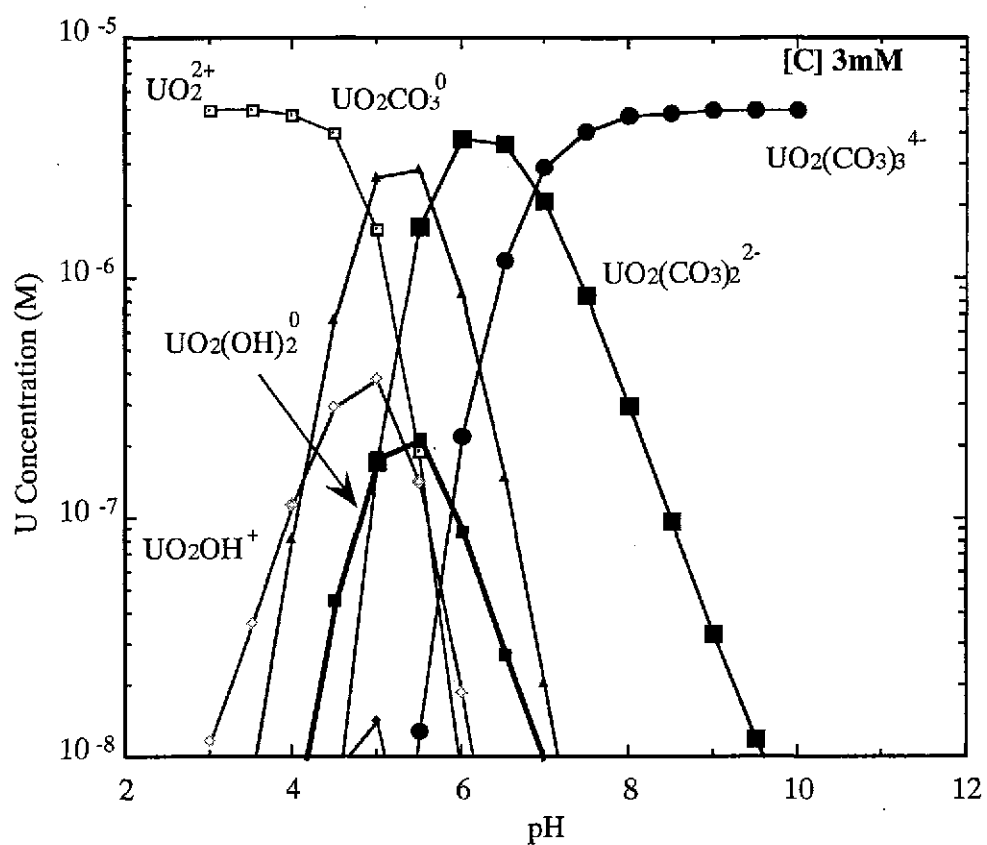


図 1.1-5 (2) ウランの化学形

1. 1. 4 まとめ

マグネタイトへのウランの吸着挙動は、マグネタイトと黒雲母の PZC が大きく異なるにもかかわらず、黒雲母に対するウランの吸着と同様の pH 依存性を持っていた。

ウランの吸着は電氣的に中性および負の水酸化ウラニルの存在率と相関がある。

炭酸濃度の上昇と共に、ウランの吸着率は低下するが、マグネタイトは炭酸濃度 10mM においても pH 6 から 7 付近で 90% 以上の吸着率を有する。マグネタイトは黒雲母よりも大きな吸着能力を持つ。

参考文献

- [1] R.O.James and T.W.Healy, J. Colloid and Interface Sci. vol.40, No.1, pp.42-52 (1972).
- [2] J.A.Davis, R.O.James and J.O.Leckie, J. Colloid and Interface Sci. vol.63, No.3, pp.480-499 (1978).
- [3] R.M.Torres Sanchez, E.M.Curt, C.Volzone, R.C.Mercader and A.L.Cavalieri, Mater. Res.Bull. (USA), vol.25, No.5, pp.553-61 (1990).
- [4] I.Grenthe, J.Fuger, R.J.M.Koning, R.J.Lemire, A.B.Muller, Nguyen-Trung, H.C.Wanner, Chemical Thermodynamics of Uranium (H.Wanner, I.Forest, ed.), North Holland, Amsterdam 1992.

(九州大学工学部 出光一哉)

1. 2 圧密モンモリロナイト中のガスの移行挙動

1. 2. 1 はじめに

地層処分後、緩衝材ベントナイト中の地下水は、徐々にオーバーバックを腐食させる。その結果、腐食生成物とともに H_2 ガスが発生する。緩衝材はガスの透過性が低いため、オーバーバックと緩衝材の境界領域で H_2 ガスの圧力が上昇し、緩衝材の健全性に影響を与える可能性がある。TRU廃棄物処分においても、長期間にわたりセメント固化体の健全性を維持するため、不透水性の圧密ベントナイトの使用が考えられている。セメント固化体中には金属廃材が存在し、ガス発生によるベントナイトの性能劣化の可能性について検討する必要がある。

このようなベントナイトの健全性を評価するには、 H_2 ガスの発生量と緩衝材中における移行挙動に関する知見が重要である。従来、圧力差に応じた水素の破過挙動に関する研究が多く見られる⁽¹⁾。この種の実験データとともに、ベントナイト中での H_2 ガスのみかけの拡散挙動に関する知見が必要である。

ガスの拡散挙動については、従来、Eriksen等⁽²⁾、Neretnieks⁽³⁾、Werme等⁽⁴⁾、Wikramaratna等⁽⁵⁾、Platts等⁽⁶⁾による報告がある。しかし、その基礎となる H_2 ガスの移行に関する実験データの報告は文献(2, 3)以外に知られていない。しかも、その実験は再現性についての吟味が不十分である。

本研究では、緩衝材中での H_2 ガスの移行挙動を解明する一環として、移行中の反応を無視できるため過程が単純で、バックグラウンドが低いため測定の精度が高いHeガスの移行挙動を検討した。

1. 2. 2 実験

(1) 試料の調製とヘリウムの導入

ベントナイト緩衝材の主成分であるNaモンモリロナイト（クニミネ工業製『クニピアF』）を所定の形状に成型し蒸留水と接触させて水で飽和させたものを試料として用いた。表1. 2- 1にその化学組成を示す。あらかじめ、378Kのオープン中でNa-モンモリロナイト粉末を24時間にわたり加熱して吸着水を除去した粉末を直径20 mm 高さ20 mm の円柱状に圧縮成型した。乾燥密度は 0. 8、0. 9、1. 0、1. 2、1. 4、1. 6×10³ kg/m³とした。

表1. 2- 1 クニピアFの化学組成 (wt%)

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
58. 0	0. 2	21. 9	1. 9	0. 2	3. 4	0. 5	3. 0	0. 1	10. 8

この粉末成型体をアクリル樹脂製のセルに入れ、両面に2 μ mの孔径を有するステンレス鋼焼結フィルターを取り付けた。試料中への水の飽和について、次の2つの方法を採用した。1)アクリルセルをビーカーに入れ、真空デシケータ内を減圧にし、試料中に含まれるガスを取り除いた。ついで、デシケータ側面のコックを介してビーカー内に蒸留水を導きアクリルセルを水没させた後、デシケータ内の圧力を大気圧に戻した。この状態で1カ月の間保持し、水で飽和させた。この様子を模式的に図1. 2-1に示す。2)アクリルセルをビーカーに入れ、蒸留水で満たした。このビーカーを真空デシケータ内に置き、減圧にして試料中に含まれるガスを取り除いた。このあと、大気圧に戻し、この状態で1カ月の間保持し、水で飽和させた。1)の場合の方が2)の場合に比べ、あらかじめ存在している試料中のガスが抜けやすい。これらの試料をヘリウムの拡散実験に用いた。

試料の膨潤完了後、298Kに保った恒温槽内にセパラブルフラスコを置き、この中に蒸留水を入れた試料セルを置き、ヘリウムガスを6時間にわたりバブリングすることにより飽和濃度の溶存ガスとして試料に導入した。溶存ガスの濃度が均一になるようにマグネティックスターラーで攪拌した。1)の条件で調製した乾燥密度 0. 8、0. 9、1. 0、1. 2、1. 4、1. 6 $\times 10^3$ kg/m³の試料について、また、2)の条件で調製した1. 0 $\times 10^3$ kg/m³の試料について実験を行った。拡散終了後、治具を用いて厚さ1. 0 mm ずつセクショニングした。この試料片を液体窒素に沈めて急冷しヘリウムを試料片中に閉じ込めた。試料深さ方向にヘリウムの濃度分布を測定し、拡散係数の乾燥密度依存性を測定した。また、乾燥密度1. 0 $\times 10^3$ kg/m³で、1)と2)の条件で調製した試料についてヘリウムの拡散係数を測定し、試料調製条件の違いによる影響を検討した。

(2) ヘリウムガスの分析装置

図1. 2-2に、使用したヘリウム分析装置の概略を示す。これは、左端に示す真空排気系、右端の試料を加熱して内部のヘリウムガスを放出させるガス放出系、検量線作成のためのヘリウムスタンダードリーク、および、ガス分析系からなる。実験では、所定のヘリ

ウム導入時間に試料が吸収したヘリウムの濃度を表面から深さ方向に測定することにより、みかけの拡散係数を決定した。放出ガスの定量にあたりスタンダードガスリークを用いて検量線を作成した。

ヘリウムガスの分析にはANELVA社製のAQA-100MPX型四重極質量分析計(QMS)を用いた。マッススペクトルの測定では感度と分解能が問題になるが、両者は相反した性質を持つので、 H^+ ($m/e=1$)と H_2^+ ($m/e=2$) スペクトルを見て分離できる程度に分解能を調整した。

また、系内の全圧測定には、タイランジェネラル社のCMT-11型キャパシタンスマノメーターを用いた。これは、 $1.3 \times 10^{-4} \sim 1.3 \times 10^3$ Pa (0.001~10Torr)の圧力範囲を測定することができるため、主に試料からのガス放出のモニタリングに用いた。

(3) セクショニングとヘリウム分析の手順

セクショニング片に含まれるヘリウムガスを次のように測定した。

- ①恒温槽からセルを取り出し、適宜解体してセクショニング治具に取り付け、モンモリロナイト試料を1.0 mmずつ切り出し、直ちに液体窒素に入れて急冷することにより、試料中の水を固化しヘリウムを内部に封じ込めた。
- ②試料を図1. 2-2右端のガス放出管に入れ、ただちに放出管の外側を液体窒素で冷却した。
- ③Valve 1とValve 3を開け、放出管内を排気し、Valve 3を閉め、分析装置内を閉じた系とした。
- ④放出管を400Kまで加熱してヘリウムガスを放出させ、放出ガスによる圧力上昇をダイヤフラムゲージでモニターしながら、ガスが試料から完全に放出されるまで、約1時間加熱した。
- ⑤バリアブルリークバルブ(VLV)を少しずつ開放してQMSの分析管に試料ガスを導き、放出曲線を得た。放出曲線の一例を図1. 2-3に示す。

実験では、QMSのイオン化室に試料ガスを導入する際、イオン化部の全圧が約 10^{-3} Pa (10^{-6} Torr)以下におさまるようにVLVで流量を調整している。この真空度におけるヘリウムガスは分子流の条件を十分に満たしている。すなわち、イオン化部におけるガスのイオン化の過程では、ガス分子の導入量とイオン化されるガス分子の量は比例する。したがって、導入されるガス量が等しければマッススペクトルの面積は等しくなる。

検量線の作成とヘリウムガスの定量を次のように行った。Vacuum Technology 社製ヘリ

ウム標準ガスリーク (CL-8-He-4FVCR-SR) を用いた。ヘリウムガスは一定流量 5.9×10^{-13} mol/s (1.1×10^{-8} Torr-L/s) で放出される。放出は10分から8時間の間で行った。このように既知量のヘリウムを放出させ、質量分析計で測定することにより、図1.2-4に示す検量線を作成した。

(4) みかけの拡散係数の決定

一次元のフィックの第2法則は、

$$\left(\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} \right)_x = D_a \left(\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \right)_t$$

$c(x,t)$: 距離 x での拡散物質の濃度 (m^{-3}) x : 拡散距離 (m)

D_a : みかけの拡散係数 (m^2/s) t : 拡散時間 (s)

と記述できる。試料へのガスの導入では、図1.2-5に示すように、蒸留水中でヘリウムガスをバブリングさせることにより、拡散源濃度を一定とした。また、ヘリウムを試料の片面から導入した。したがって、

初期条件: $c(x,0) = 0, x \geq 0$

境界条件: $c(0,t) = c_0, t \geq 0$ (c_0 : 拡散源濃度、蒸留水に飽和したヘリウム)

を満たすフィックの第2法則の解は⁽⁷⁾

$$c = c_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_a t}} \right)$$

と記述できる。 c_0 と D_a を変数として実験データに、この解の値を最適化させ、膨潤した圧密モンモリロナイト中でのヘリウムの見かけの拡散係数を決定した。

1. 2. 3 結果と考察

乾燥密度 1.0×10^3 kg/m³ における試料調製条件が異なる圧密モンモリロナイト試料中のヘリウムの濃度分布を図1.2-6に示す。ガス抜きが1)に比べやや劣る2)の方が、拡散係数がやや大きくなる結果を得た。試料内に、吸着ガスその他のガスが存在し、拡散係数の値の再現性に影響を与えている可能性を否定はできない。その一方で、両者の拡散係数の値は、良く一致しているとも考えられる。試料の調製は再現性を与えるに耐えうるものと考えられる。

乾燥密度 0.8、0.9、1.0、1.2、 1.4×10^3 kg/m³ におけるヘリウムの濃度分布を図1.2

-7に示す。また、拡散係数の乾燥密度依存性を図1.2-8に示す。なお、Eriksen等^(2,3)によって報告されている H_2 および CH_4 の膨潤ベントナイト中での $D_a = 10 \sim 100 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ (乾燥密度 $2.0 \sim 2.1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 298K)である。

さらに比較のために、本実験条件と同じ乾燥密度 $\rho = 1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、303Kにおける各種の陽イオン及び水についての D_a を表1.2-2に示す。

表1.2-2 飽和した圧密モンモリロナイト中でのみかけの拡散係数($\rho = 1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 30K)

移行物質	HTO	Na^+	Cs^+	Sr^{2+}	Cl^-
$D_a \text{ (m}^2/\text{s)}$	2.0×10^{-10}	7.4×10^{-11}	1.0×10^{-11}	1.0×10^{-11}	1.5×10^{-10}
参考文献	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)

粘土構造中の表面電荷の影響を受けないヘリウムの拡散による移動は、トリチウムや塩素イオンの拡散とほぼ同程度になっていることが分かった。図1.2-8を見るとヘリウムの拡散係数の乾燥密度依存性は、トリチウムの値に比べるとやや大きい。これは、自由水中でのヘリウムの拡散係数がトリチウムに比べてやや大きいことによるものと考えられる。乾燥密度依存性が両者できわめて良く対応し変化していることは注目できる。ヘリウムとトリチウムは拡散の経路が類似していることを示すものと考えられる。

1.2.4 まとめ

地層処分安全評価上、深地層中でオーバーバックが腐食することにより発生する H_2 ガスの、ベントナイト緩衝材中での移行挙動に関する知見が重要である。そこで、 H_2 ガスのモデル物質として挙動の単純なヘリウムガスを用い、濃度分布測定実験により水で飽和した圧密ナトリウムモンモリロナイト中での拡散係数の決定を試みた。乾燥密度 $0.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ で見かけの拡散係数 D_a は $6.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ で $3.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $1.4 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ で $2.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。

ヘリウムとトリチウムはみかけの拡散係数の乾燥密度依存性がきわめて良く対応していることは注目できる。ヘリウムとトリチウムは拡散の経路が類似していることを示すものと考えられる。

今後の課題として、吸収率の測定実験を行い、2つの実験手法による結果が一致する

か否か検討する。とともに、長時間に関する拡散挙動が今回の実験結果と同じ過程で進行するかについて確認する。ついで、水素を用いて実験を行い、実際の緩衝材の性能評価に関する知見を得る。

参考文献

- [1] S.T. Horseman, J.F. Harrington and P. Sellin, "Gas Migration in Clay Barriers", in Workshop on Microstructural Modelling of Natural and Artificially Prepared Clay Soils with Special Emphasis on the Use of Clays for Waste Isolation", Lund, Sweden, October 12-14(1998).
- [2] T.E. Eriksen and Jakobsson, "Diffusion of Hydrogen, Hydrogen Sulfide, and Large Molecular Weight Anions in Bentonite, KBS AR 82-28, SKB(1982).
- [3] I. Neretnieks: "Diffusivities of Some Constituents in Compacted Wet Bentonite Clay and the Impact on Radionuclide Migration in the Buffer", Nucl. Technol. 71,458-470 (1985).
- [4] L.O. Werme, J-P. Salo: "Near Field Performance of the Advanced Cold Process Canister", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 212,343-350(1991).
- [5] R.S. Wikramaratna, et al. : " A Preliminary Assessment of Gas Migration from the Copper/Steel Canister" ,SKB Technical Report, 93-31(1993).
- [6] N. Platts, et al.: "Anaerobic Oxidation of Carbon Steel in Granitic Groundwaters: A Review of the Relevant Literature", SKB Technical Report, 94-01(1994).
- [7] J. Crank: "The Mathematics of Diffusion" , 2nd. ed., Oxford(1975).
- [8] (財)原子力安全研究協会: ニアフィールドにおける物質移動に関する調査研究(Ⅲ), 12-31(1994).
- [9] T. Kozaki, A. Fujishima, S.Sato, H. Ohashi, "Self-diffusion of Sodium Ions in Compacted Sodium Montmorillonite",Nucl. Technol. 121,63-69(1998).
- [10] 小崎完他: "圧密したNa型モンモリロナイト中でのCs⁺イオンの移行挙動", 放射性廃棄物研究, 3, 25-31(1996).
- [11] T. Kozaki, et al.: " Effect of Dry Density on Activation Energy for Diffusion of Strontium in Compacted Sodium Montmorillonite" , Mat.Res. Soc. Symp. Proc.,

Dec. 2-6, Boston(1996).

- [12] T. Kozaki, N. Saito, A. Fujishima, S. Sato, H. Ohashi: "Activation Energy for the Diffusion of Chloride ions in Compacted Sodium Montmorillonite", J. Contaminant Hydrology 35,67-75(1998).

(北海道大学大学院工学系研究科 佐藤正知)

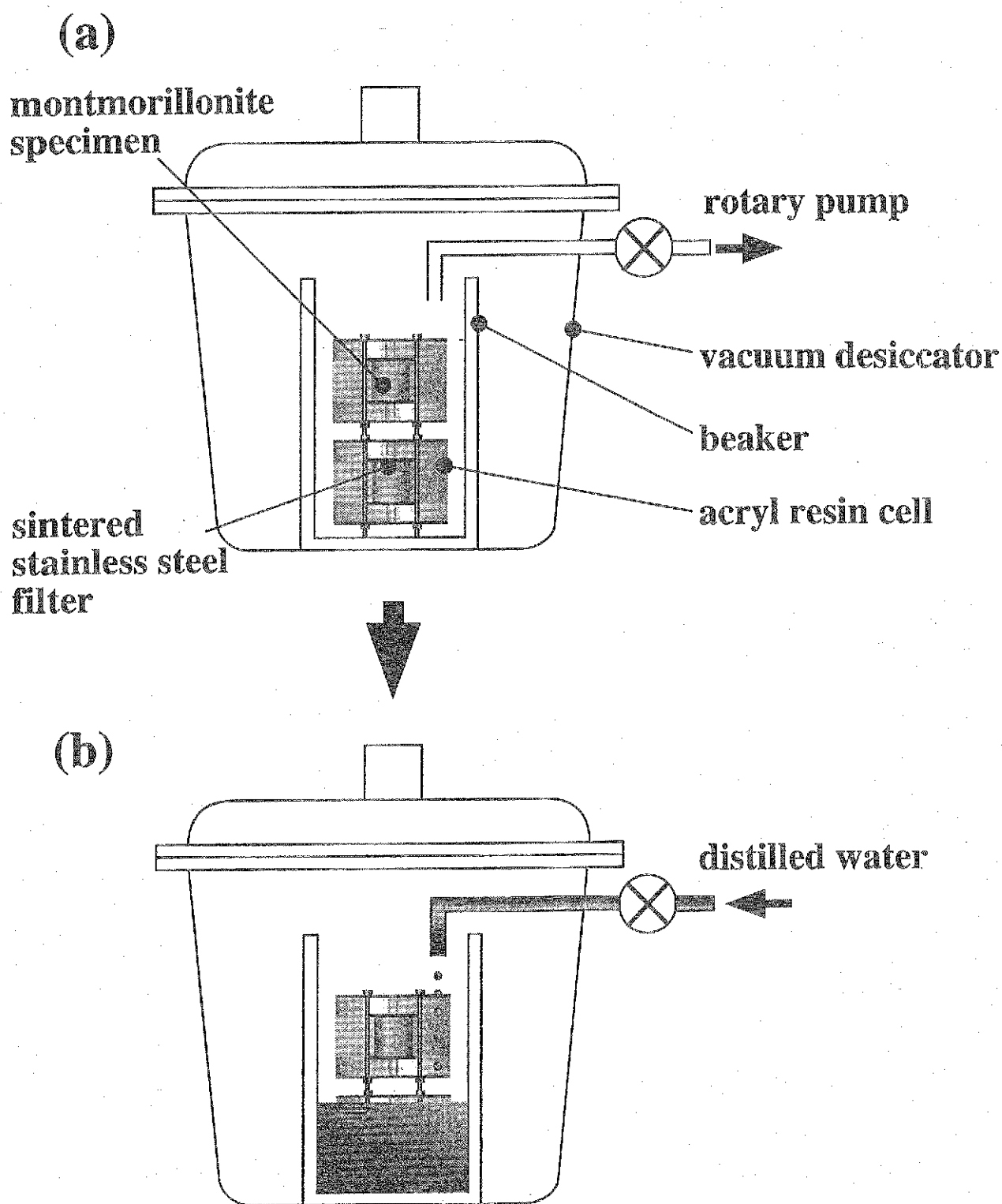


図1.2-1 圧密 モンモリロナイト膨潤前の気体を取り除く前処理

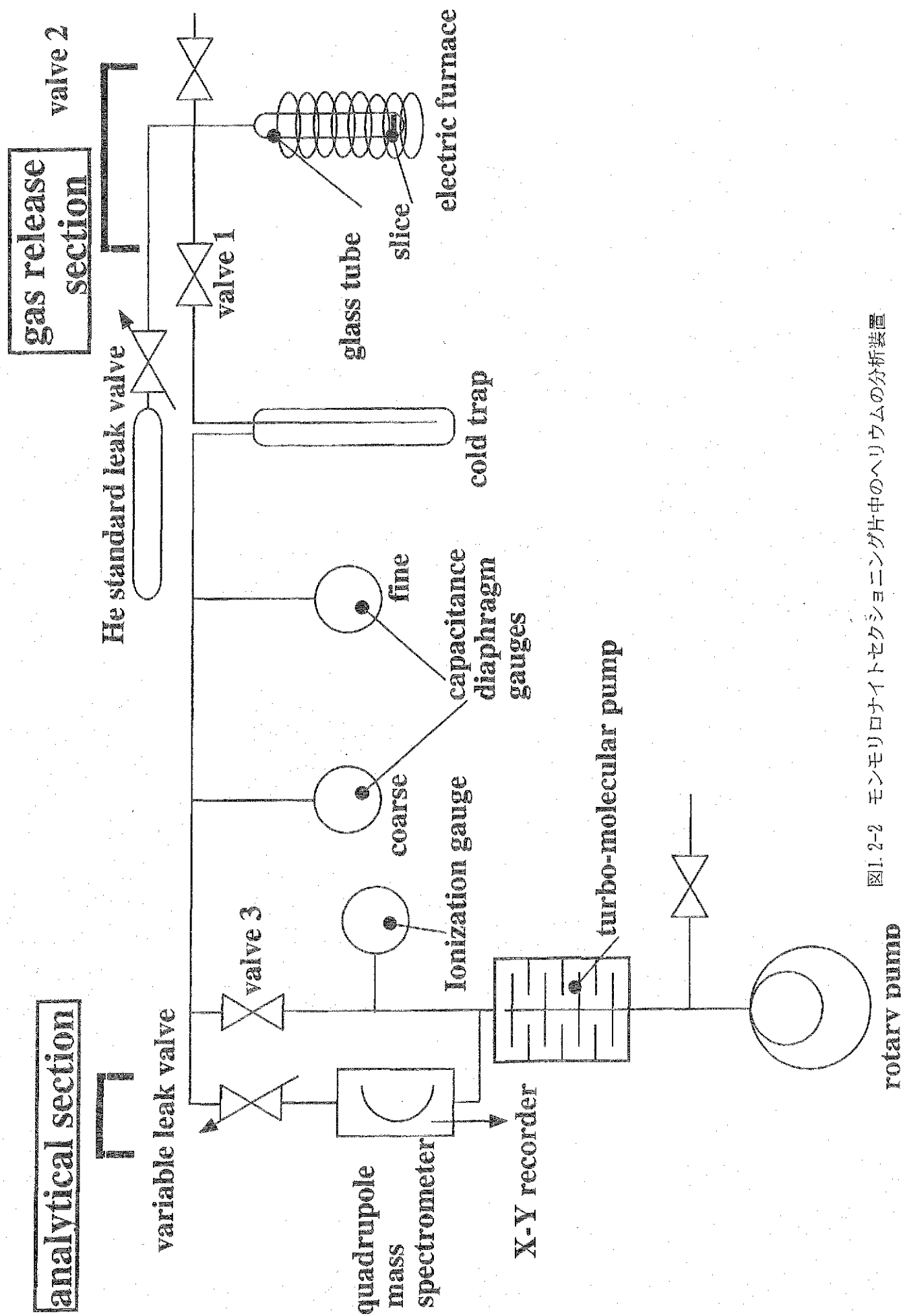


図1.2-2 モンモリロサイトセクション中のヘリウムの分析装置

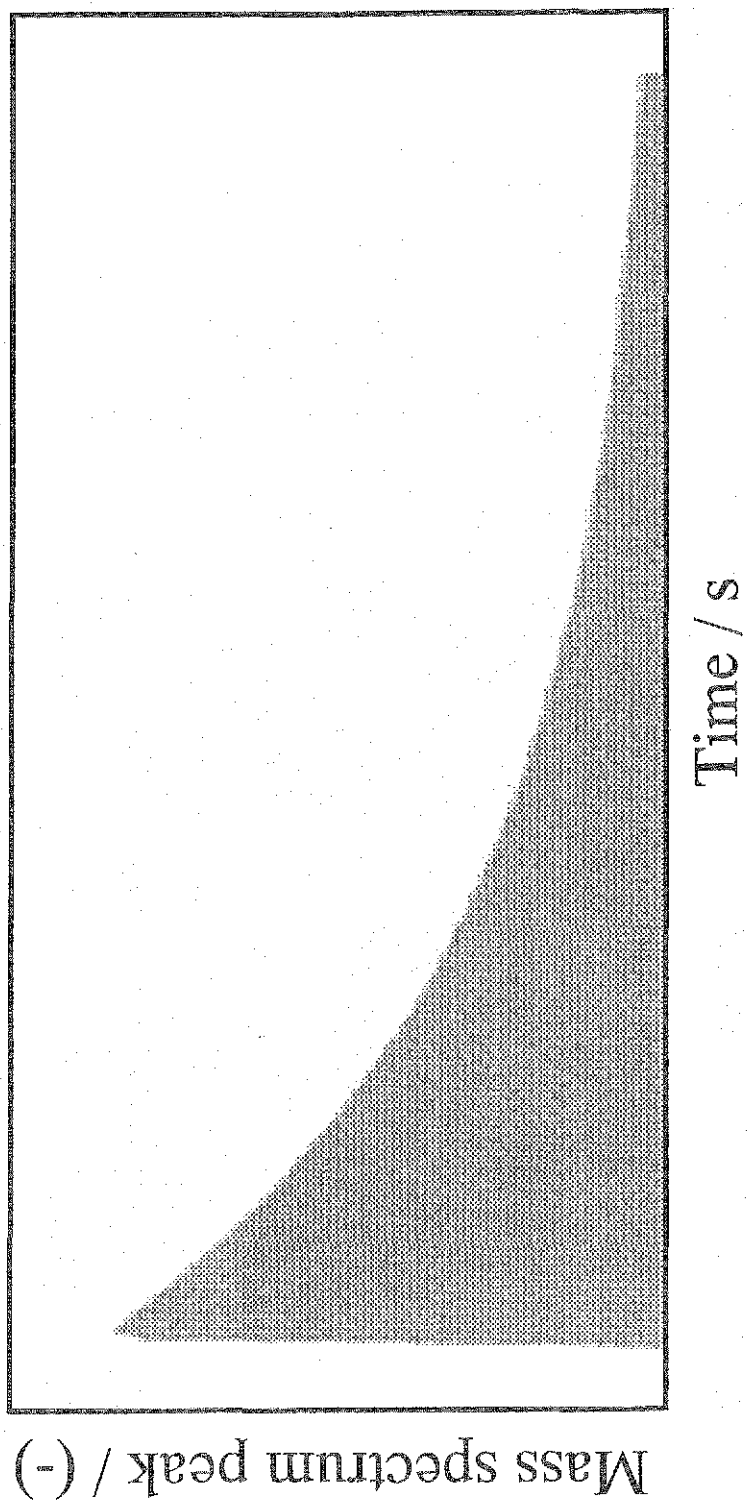


図1.2-3 セクシヨニング片からのヘリウム放出曲線の一例

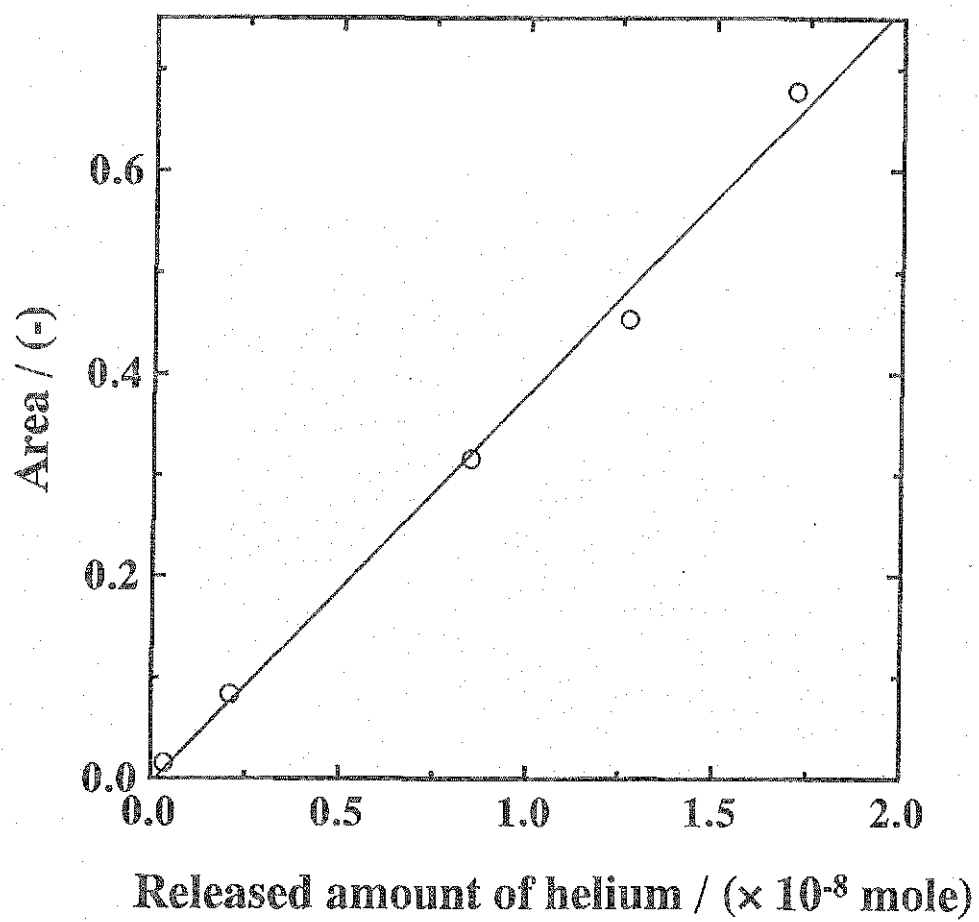


図1. 2-4 スタンダードガスリークを用いた四重極質量分析計の検量線

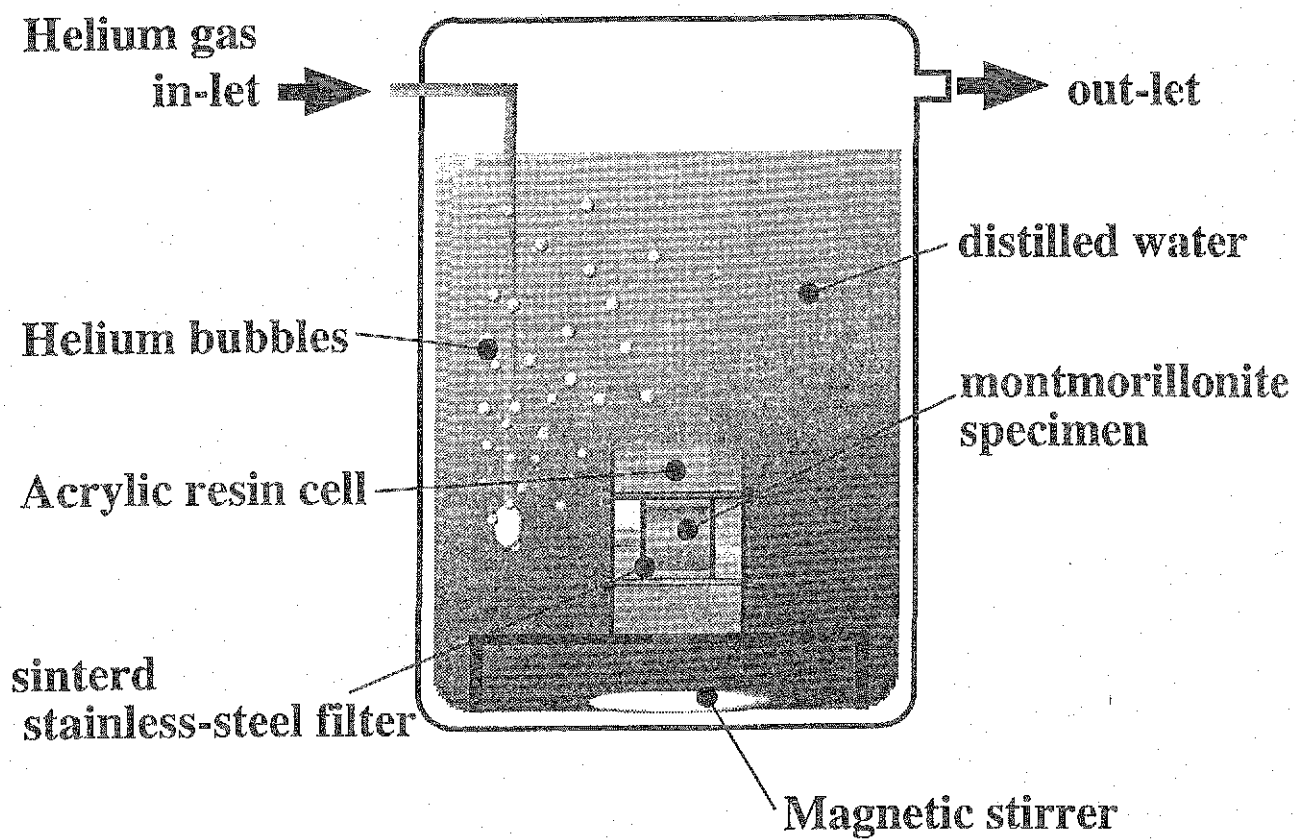


図1. 2-5 水で飽和した圧密ナトリウム型モンモリロナイトにおける
ヘリウムの拡散装置

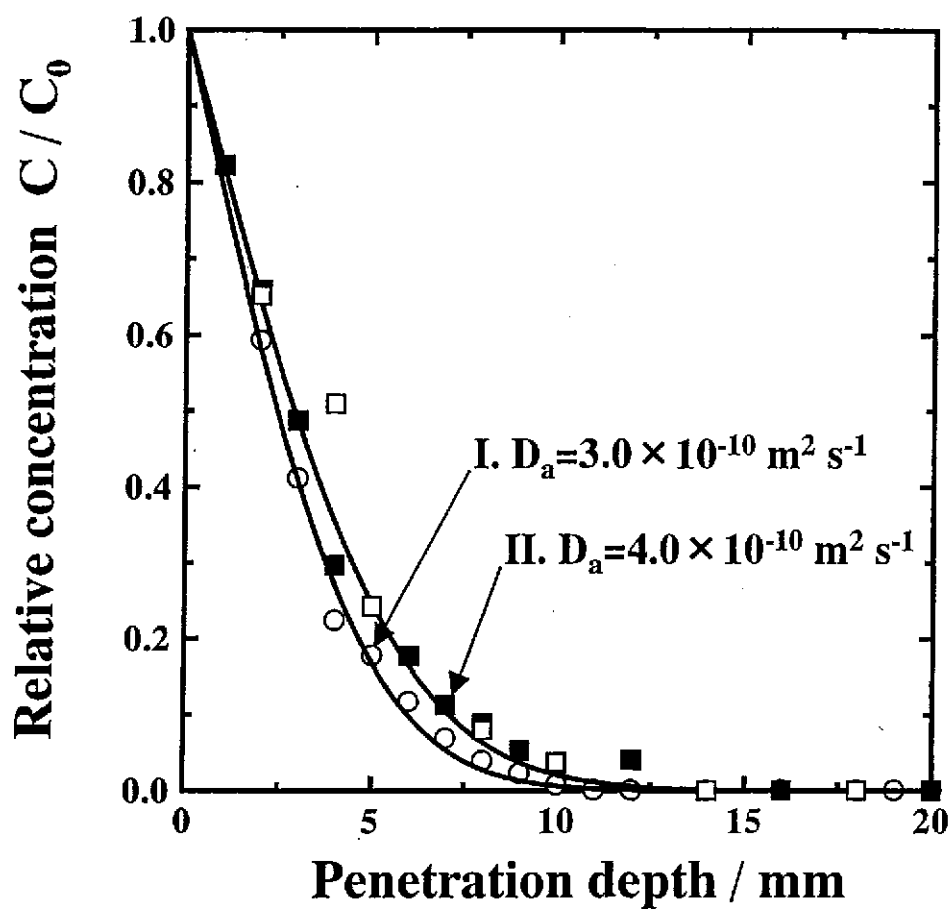


図1. 2-6 水で飽和した圧密ナトリウム型モンモリロナイトにおける
ヘリウムの濃度分布

○ : A 真空にした後の膨潤

□、■ : B 水に浸透漬したものを真空引き膨潤

乾燥密度 : $1.0 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}$; バブリング時間 : 6h ; 水槽温度 298K

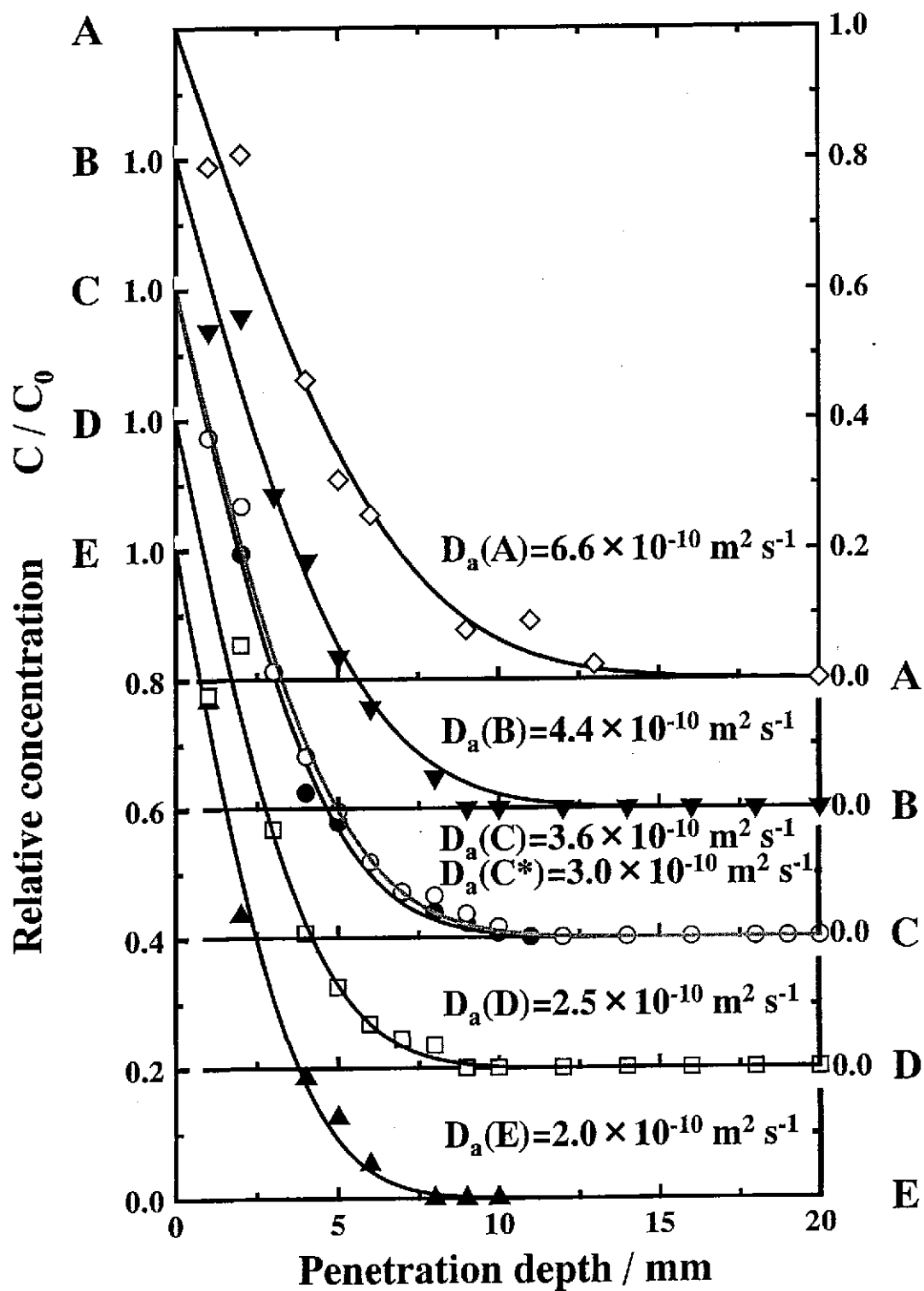


図1. 2-7 水で飽和した圧密ナトリウム型モンモリロナイト中のヘリウムの濃度

乾燥密度 : A:0. 8 ; B:0. 9;C:1. 0;D:1. 2;E:1. 4 $\times 10^3\text{kgm}^{-3}$

バブリング時間 : 6h 水槽温度298K

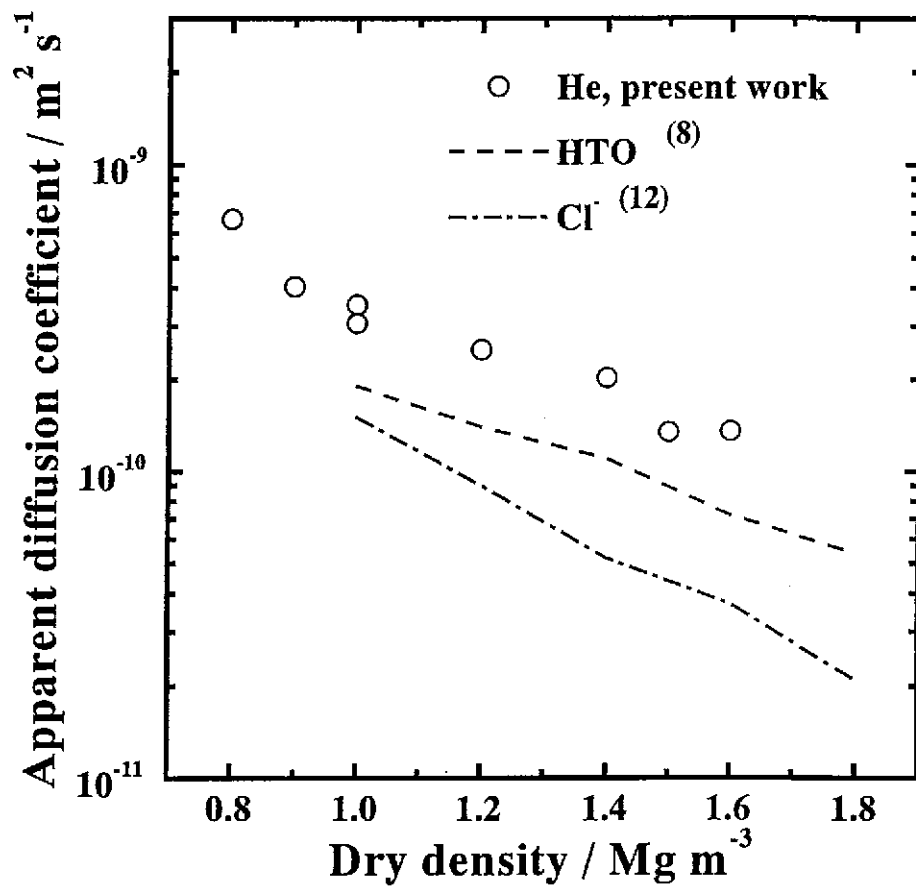


図1. 2-8 水で飽和した圧密ナトリウム型モンモリロナイト中の
ヘリウムの拡散係数：温度298Kにおける乾燥密度依存性

1. 3 水溶液中における Tc(IV)コロイドの成長過程

1. 3. 1 本研究の流れ

^{99}Tc は半減期が 21 万年の核分裂生成核種であり、その生成収率も 6 % と高い。テクネチウムは通常的环境中においては、7 価の過テクネチウム酸イオンとして移動性の高いことが知られているが、地下水中などの還元性雰囲気下においては 4 価の水和二酸化物が生成すると言われている [1]。本研究で注目したのは

①還元雰囲気下におけるフミン酸との錯生成

②レーザー光音響法を用いたテクネチウム化学種やコロイド粒子の観察

である。

まずテクネチウムの化学研究を行うにあたって ^{99}Tc トレーサーの調製 [2,3,4] を検討した。その結果、 $^{90}\text{Nb}(\alpha, 2n) ^{99}\text{Tc}$ 反応を用い、酸素気流下における加熱昇華により化学的にも純度の高いトレーサーを得ることに成功した。

フミン酸との錯生成研究では、比較的高い濃度における反応を調べるためには ^{99}Tc を用い、またトレーサー濃度 ($\sim 10^{-14}\text{M}$) の場合には ^{99}Tc を用いた。フミン酸存在下におけるスズ還元により、マクロ量の場合にはフミン酸錯体の沈殿生成が認められたほか [5]、トレーサー量の場合にはフミン酸錯体が高い割合で溶液中に見出された [6]。

レーザー光音響法を用いた研究では、過テクネチウム酸イオンを他の測定しやすい化学種へ変換してから光音響法を適用することを試みた [7,8] ほか、過テクネチウム酸イオンとフェロインとのイオン対抽出を併用した分析法へ拡張をはかった [9]。また溶存化学種だけでなく、コロイド粒子の検出やコロイド生成・成長過程に光音響法の適用性を検討するため、金コロイドやポリスチレン粒子からの光音響シグナルの基礎的な情報を整理することに務めた [10,11]。その結果、微粒子からの光音響シグナルは、粒子の光吸収断面積と数密度の積に比例して表されることを明らかにした。この関係が、他の種類のコロイドにも適用できることを現在確認中である。

過テクネチウム酸をスズで還元した際に生成する Tc(IV) コロイドについては、本委員会においては報告していなかったもので、今回は、Tc(IV) コロイドの光音響測定およびコロイド粒子の成長過程について報告する [12]。

1. 3. 2 実験

レーザー光音響装置については前年度報告 [10] と同様であるので省略する。

テクネチウムは、購入した ^{99}Tc をベースに用い、こちらで調製した ^{99}Tc で標識して使用した。 Tc(IV) コロイドの調製は、過テクネチウム酸イオンの水溶液 (5×10^{-3} または $6 \times 10^{-3} \text{ M}$) にスズ(II)溶液の一定量を添加して行った。この際、溶液の pH は酢酸緩衝溶液を用いて一定にし (4.4)、またその濃度を変化させることによりイオン強度を $10^{-4} \sim 10^{-1}$ まで変化させた。生成した Tc(IV) コロイドは限外ろ過 (Advantec TOYO, Ultra Filter UK-10) によって定量した。

今回、生成した Tc(IV) コロイドの平均粒径は、沈降法をもとに推定した。図 1.3-1 に示したように、コロイド溶液を含む試験管を鉛のスリットの前に置き、スリットを通して検知することのできる ^{99}Tc を NaI(Tl) 測定器で測定し続ける。コロイドのサイズが十分大きく、溶液内のブラウン運動に打ち勝てば自然に沈降を始め、NaI(Tl) 測定器の計数率は減少していくはずである。この時の粒子の沈降速度 $V_t(\text{m/s})$ は、

$$V_t = \frac{(\rho_p - \rho_f) g d^2}{18\eta} \quad (1)$$

で与えられ、 g は重力加速度 (9.8 N/kg)、 d は粒子の直径 (m)、 η は媒体の粘性計数 (Ns/m^2)、 ρ_p および ρ_f (kg/m^3) は粒子および媒体の密度である。実験的には、過テクネチウム酸イオンを含む溶液にスズを加えた時点をスタート時刻とし、各経過時間におけるコロイドの沈降速度を測定することによってその大きさを見積もった。また、それと同時に光音響シグナルの測定を行った。

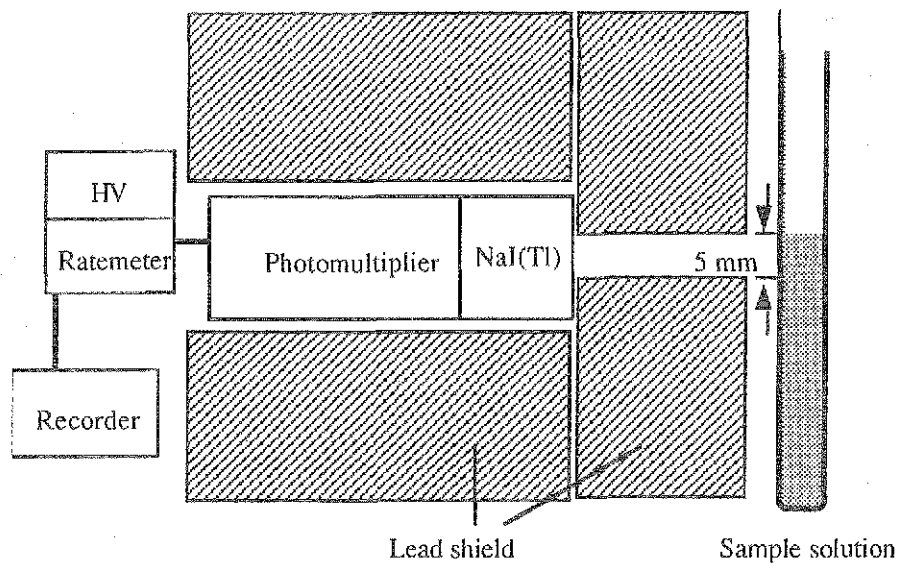


図 1.3-1 Tc(IV) コロイド沈降速度測定装置の概略図。

1. 3. 3 結果と考察

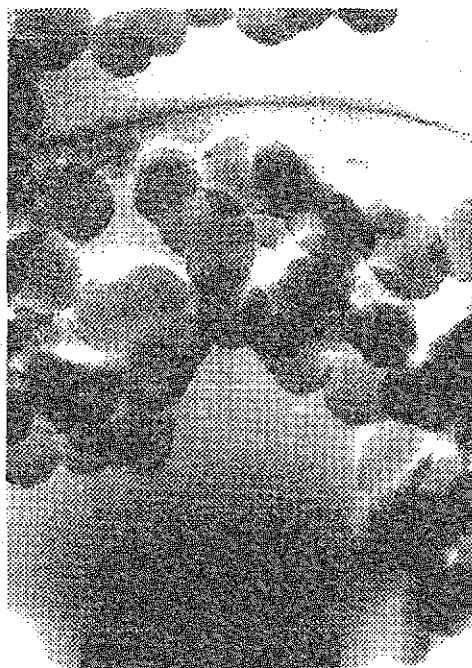


図 1.3-2 Tc(IV) コロイドの TEM 写真

過テクネチウム酸イオンの濃度が $5 \times 10^{-5} \text{M}$ の場合には、図 1.3-1 のような測定装置での計数率の変化は少なくとも2ヶ月間観察されなかった。すなわち、壊変で ^{99}Tc が減っていく以外は沈降が認められなかった。この溶液の一部をとって限外ろ過を行うと、定量的に濾紙にテクネチウムが付いてくることから、テクネチウムは間違いなく Tc(IV) となっている。また、塩化ナトリウム水溶液を加えると徐々に沈降を始めることから、コロイドとしてもともと浮遊していることが示唆された。この濃度領域は、 $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の溶解度レベルであることが報告されているが [13]、どうやら今回の溶液中ではコロイド粒子を形成しているらしい。この溶液に含ま

れるコロイドを TEM 観察したところ、図 1.3-2 のような写真が得られた。この図の中で折り重なるようにみられる粒がコロイド粒子で、1 個の大きさは約 50 nm 程度である。

過テクネチウム酸の濃度が比較的高い場合 ($6 \times 10^{-5} \text{M}$) には、テクネチウムの沈降が観測された。(1) 式より見積もられたコロイド粒子のサイズを経過時間に対してプロットしたのが図 1.3-3 である。イオン強度が 10^{-3}M 以上では粒子の大きさがミクロンオーダーにもなり、沈殿へと成長していく。イオン強度が 10^{-4}M の時は、粒径が 200nm ~ 700nm 程度に徐々に成長している様子がわかる。この時、生成した Tc(IV) コロイドの総量は添加したスズの量に対して定量的であって、また、図 1.3-4 に示されているように放置時間に対してなんら依存性を持たず一定に保たれていることがわかった。すなわち、この場合に見いだされた粒径が大きくなる現象は、溶液中からテクネチウムが粒子上にフィードして進行するのではなく、最初にできた比較的小さな粒子が互いに集まって大きくなっていくことによるものである。

この時の光音響シグナル強度は、時間経過とともに単調に減少していく結果となった(図 1.3-5)。すなわち、1 粒子あたりの光吸収断面積は粒子径の増加にともない大きくなるが、粒子数の減少の方がよりきいてシグナル強度が減少したものと考えられる。図中の実線は、Tc(IV) コロイドの光学定数をそれぞれ $n = 1.6$ 、 $m = 0.8$ としたときの計算値である。こういった関係を利用すれば、溶液中などに分散している粒子の光学定数を光音響法を用いて決定可能であり、物性評価という観点からも有意義である。

さて、溶液中における Tc(IV) コロイドの凝集過程について考察を進める。今、溶液中に粒子半径 a (m)、モル濃度 C (mol m^{-3})、分子量 M 、密度 ρ_p であるコロイドがあるとき、その数密度 N (m^{-3}) は、

$$N = \frac{3CM}{4\pi a^3 \rho_p} \quad (2)$$

と表される。これより dN/dt は

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{9CM}{4\pi a^4 \rho_p} \frac{da}{dt} \quad (3)$$

と与えられる。

粒子間にどのような力が働くかについては、DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)

理論に基づいて検討した。すなわち、クーロンポテンシャルとファンデアワールスポテンシャルの和として与え、粒子凝集のエネルギー障壁 δE を計算した。

粒子の凝集速度については以下のように考える。ある大きさの粒子の質量を m (kg)、速度を v (m s⁻¹) とすると、この粒子は与えられた温度によってボルツマン分布しているから、 δE に相当する速度 v_x を持つ粒子よりもエネルギーの大きな粒子のみが衝突を起こし凝集すると考えることができる。

$$\delta E = \frac{1}{2} m v_x^2 \quad (4)$$

また、 dN/dt は、

$$\frac{dN}{dt} = - \int_{v_x}^{\infty} v_x N \sigma(v) P(v) dv \quad (5)$$

で与えられ、 $P(v)$ はボルツマン分布を表し、 $\sigma(v)$ は凝集断面積、 v_c は二つの粒子の相対速度を表す。凝集断面積は、幾何学的には $\pi (2a)^2$ であるが、衝突係数 b を考慮に入れて、

$$\sigma(V) = \pi b^2 = 4\pi a^2 \left(1 - \frac{\delta E}{E}\right) \quad (6)$$

と与えた。

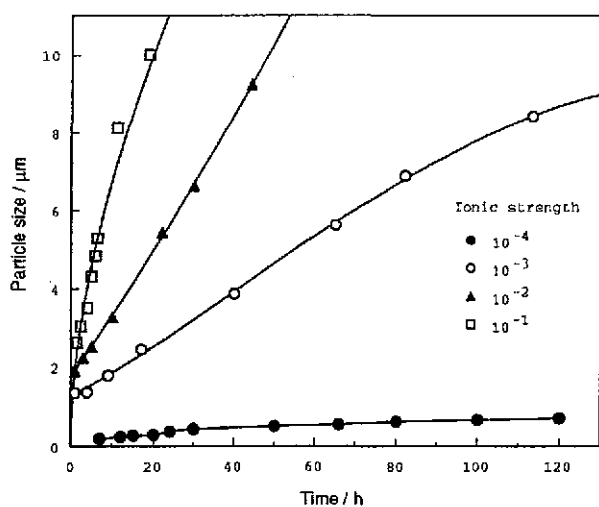


図 1.3-3 Tc(IV) コロイドの粒径変化。

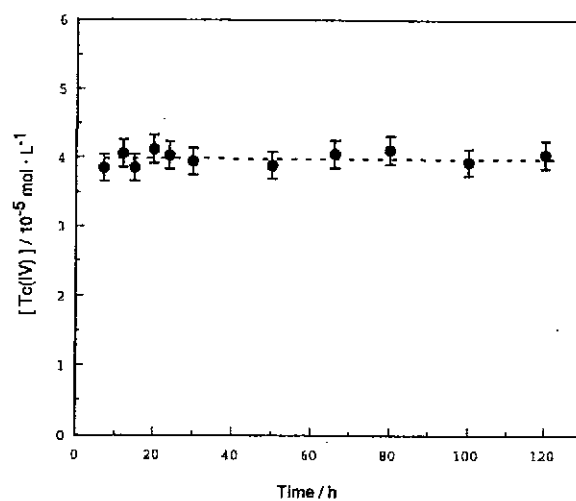


図 1.3-4 Tc(IV) コロイドの生成量
(イオン強度 10^{-4} M の時)。

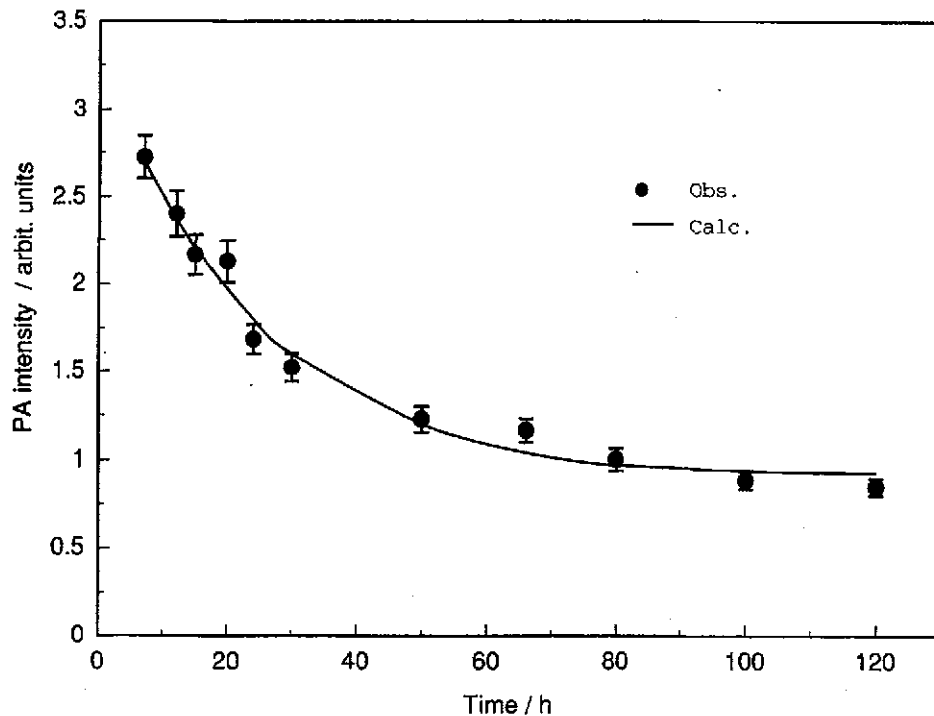


図 1.3-5 Tc(IV) コロイドからの光音響シグナル強度変化。実線は光学定数を仮定した時の計算値。

以上より、時間あたりの粒子半径変化 da/dt は、

$$\frac{da}{dt} = \frac{2\sqrt{3}}{\pi} \frac{CM\sqrt{kT}}{\rho_p^{3/2}} \exp\left(-\frac{\delta E}{kT}\right) a^{-3/2} \quad (7)$$

で表される。この式を用いて Tc(IV) コロイドの成長を説明できるかどうか試した。イオン強度が 10^3 以上の場合にはほとんど沈殿生成に近かったので、比較的緩やかな粒径増加の見られた 10^4 の場合について考察した。結果は図 1.3-6 に見られる通りで、本モデルではほぼ Tc(IV) コロイドの成長の様子を説明できることがわかった。この際、Hamaker 数および Tc(IV) コロイドの表面ポテンシャルはパラメータとしたが、フィッティングにより得られたそれぞれの値は、 1.8×10^{-19} J、24 mV と与えられた。

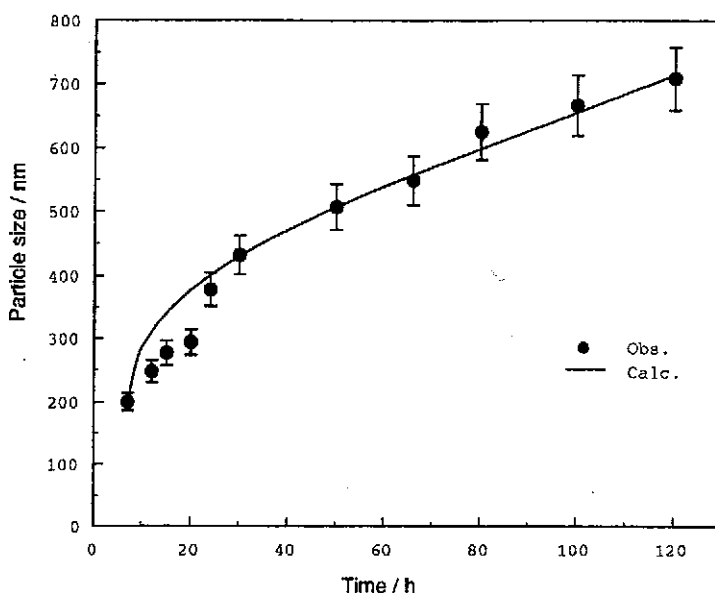


図 1.3-6 Tc(IV) コロイドの成長と衝突モデルによる評価。

1. 3. 4 まとめ

今回、Tc(IV)コロイドを調製し、その測定にレーザー光音響法を適用したところ、コロイド溶液の放置時間とともに光音響シグナルが連続的に変化してくることがわかった。これは、Tc(IV)コロイドが成長してくる様子に相当することがわかり、これを利用すれば種々のコロイド溶液における粒子の成長過程について in situ 情報が与えられることになる。また、光学定数が未知の物質について、コロイド状態のように微粒子が分散しているような試料を対象としても、本法により光学定数を決定することができ、

物性の評価にも適用可能である。

スズ還元により調製した Tc(IV)コロイドでは、還元された直後に生成した微粒子が凝集して成長していくことがモデル的にも理解された。また、低濃度において調製された Tc(IV)コロイドは予想した以上に安定に水溶液中に分散しており、濃度が低い場合には地下水中などに存在する微粒子に吸着して生成する疑似コロイドなどを形成する可能性がある。

参考文献

- [1] In : Technetium in the Environment., eds. G. Demet and and C. Myttenaere, Elsevier, London.New York (1986).
- [2] 関根 勉、平成 7 年度原子力安全研究協会 報告。
- [3] 関根 勉、平成 8 年度原子力安全研究協会 報告。
- [4] T. Sekine et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, (1999) in press.
- [5] T. Sekine et al., Radiochim. Acta, 63 (1993) 87.
- [6] T. Sekine et al., Radiochemsitry, 39 (1997) 309.
- [7] T. Sekine et al., J. Nucl. Sci. Technol., 30 (1993) 1131.
- [8] T. Fujita et al., Radiochim. Acta, 63 (1993) 45.
- [9] S. Naito et al., Proc. Symposioium on Environmental Radioactive Nuclides Impact in Asia, Sep. 6 -8, 1996, Taipei, p. 89.
- [10] 関根 勉、平成 9 年度原子力安全研究協会 報告。
- [11] T.Sekine et al., Radiochim. Acta, 82, 135 (1998).
- [12] S. Naito et al., Radiochim. Acta, 82, 129 (1998).
- [13] R.E. Meyer et al., Radiochim. Acta, 55, 11 (1991).

(東北大学大学院理学研究科 関根勉)

1. 4 ニアフィールドにおける界面物質移動

ニアフィールドにおける核種移行調査研究－ニアフィールドにおける界面物質移行に関する調査研究－では、これまで半経験的分子軌道法の軽元素から構成させる系への適用と非経験的分子軌道法のアクチニドを含む系への適用可能性について研究を行ってきた。

本研究の最後の報告として、本編は2部から構成される。すなわち、1. 4. 1は非経験的分子軌道法をウラニルイオンとサリチル酸イオンとの錯体構造評価に適用した結果を、また1. 4. 2は半経験的分子軌道法をリング状シリカの構造最適化に適用した結果となっている。

1. 4. 1 非経験的分子軌道法によるウラニルイオン－サリチル酸錯体の構造評価

1. 4. 1. 1 序

地下水中に共存する様々な配位子との錯体形成、とくにフミン酸やフロボ酸のような天然有機物系の配位子との錯体形成は、放射性核種の移行挙動に重大な影響を及ぼすことが懸念されている。フミン酸の複雑で不均質な特性ゆえ、フミン酸との錯体形成の安定化定数の評価や構造の決定には困難を伴い、研究者間での報告値に大きなばらつきがみえることとなる。

これまでに、たとえば時間分解型レーザー誘起蛍光分光分析や EXAFS などの分光手法[1-4]を駆使することで、錯体の speciation や構造に関するいくつかの有意義な知見は得られてきてはいるが、それらはまだ十分と言える状況にはない。最近、フミン酸の官能基を模擬するために、単純な構造の有機物がモデル構造体として利用することの有効性に関する報告[1]があった。それを用いることで、speciation や構造に関して理論と実験の両面から有益な情報が得られる可能性がある。

分子軌道法を用いることで、分子の物理化学的特性、生成エネルギー、平衡構造などを理論的に評価することができる。近年の計算機能力の大幅な向上により、分子軌道法をアクチニドのような重金属イオンの speciation や構造評価に適用することが可能になりつつある[5-9]が、有機物とアクチニドとの錯体への適用という観点からの研究はまだ少ない。

高レベル放射性廃棄物やウラン廃棄物の地層処分安全評価を行う際には、地下水中

における U(VI)の化学的挙動を解明する必要がある。本研究では、単純な有機物としてサリチル酸を取り上げ、サリチル酸とウラニルイオン (UO_2^{2+}) との錯体構造評価に非経験的分子軌道法を適用することで、ウラニルイオンの化学的挙動の理解に分子軌道法が有効であるかどうかを検討した。本研究では、IBM 社開発の *ab initio* 計算コード MULLIKEN 2.0 を利用した。

1. 4. 1. 2 計算

本研究では、IBM 6000/590 で稼動する MULLIKEN コードを使用した。ウラニルイオンのような重金属イオンを取り扱い場合に重要な問題は、閉殻電子、つまり結合には関与しない内殻電子をどのように取り扱うかということである。本研究では、よく使われる手法として、内殻電子を実効的な 1 電子電子ポテンシャル (ECP) で置き換える手法を採用した。このポテンシャルは、原子状態での相対論効果を考慮した軌道エネルギーが再現されるように最適化されている。ウラニルイオンの価電子とサリチル酸の全電子を考慮し、Hartree-Fock 法と Post-Hartree-Fock 法を適用した。

本研究では、ウラニルイオン 1 分子とサリチル酸 2 分子間での錯体を考え、ウラニルイオンのウラン原子とサリチル酸のカルボキシル基ならびにフェニル基の酸素原子間の結合距離を評価し、EXAFS により実験的に評価されている実測値との比較を行った。計算では、これらウラン原子と酸素原子との間での結合に関し、3 種類の結合を考えた。つまり (i) 2 つのサリチル酸に存在する 2 つのカルボキシル基がウラニル原子と結合 (2 つのサリチル酸とも単座配位)、(ii) 2 つのカルボキシル基と 1 つのフェニル基がウラン原子と結合 (1 つのサリチル酸は 2 座配位もう 1 方のサリチル酸は単座配位)、(iii) 2 つのカルボキシル基と 2 つのフェニル基がウラン原子と結合 (2 つのサリチル酸とも 2 座配位)、である (図 1.4-1 参照)。本研究では、これら 3 種類の錯体に関して、フロンティア電子密度の評価も行った。

1. 4. 1. 3 結果と考察

ウラン原子と酸素原子との結合距離をパラメータとして、ウラニルイオンとサリチル酸との錯体形成に関する生成自由エネルギーの計算結果を表 1.4-1 に示す。ここで、 L_{car} はカルボキシル基とウラン原子との結合距離を、また L_{ph} はフェニル基とウラン原

子との結合距離を表している。すべてのケースにおいて、ウラニルイオンのウラン原子と酸素原子間の結合距離は 1.77~1.78 Å であった。最適構造は、生成自由エネルギーが最小となる結合距離をもって決定した。したがって、錯体の安定性は、type(i) < type(ii) < type(iii) となり、サリチル酸 2 分子ともが 2 座配位をしている場合であることがわかった。また、それぞれの最適な結合距離は、

$$\text{Bonding form type (1)} \quad L_{\text{car}} = 2.5 \text{ \AA}, \quad L_{\text{ph}} = 2.4 \text{ \AA},$$

$$\text{Bonding form type (2)} \quad L_{\text{car}} = 2.4 \text{ \AA}, \quad L_{\text{ph}} = 2.4 \text{ \AA},$$

$$\text{Bonding form type (3)} \quad L_{\text{car}} = 2.3 \sim 2.5 \text{ \AA}, L_{\text{ph}} = 2.4 \text{ \AA}.$$

となった。一方、Denecke ら[1]によれば、ウラニルイオン中のウラン原子と酸素原子との結合距離ならびにサリチル酸中の酸素原子との結合距離は、それぞれ 1.78 Å、2.32 Å であり、ウラン原子のまわりの酸素原子数は 3.6 である。Denecke らの実験結果と本研究結果から、ウラニルイオン-サリチル酸錯体の結合距離に関する計算結果が実測値とほぼ等しいこと、さらにはほとんどすべての錯体が type(3)の構造を有していると考えられた。これらのことは、分子軌道法がウラニルイオンの化学的挙動を予測する手法として有効であることを示唆していると考えられる。ただし、ここではまだ水和水を計算体系内に取り込んでいない。したがって、将来的には水和水を錯体周囲に配位させることで、より定量的に化学的挙動の予測評価を行うことが重要であり、それによってウラニルイオンに限らず TRU 化学全体への展開が可能となるものと期待される。

図 1.4-2 にウラニルイオン-サリチル酸錯体上のフロンティア電子密度の評価結果を示す。フロンティア電子密度関数 f は下記のように表記される[10]。

ここで ϕ は波動関数、 n_j は軌道 j を占める電子数、 N は全軌道の数、 v は反応に依存した定数で求電子反応では $v = 0$ 、求核反応では $v = 2$ である。 E はエネルギーレベル、 λ は

$$f(x) = \frac{\sum_{j=1}^N n_j \phi_j(x)^2 e^{-\lambda(E_{\text{HOMO}} - E_j)}}{2 \sum_{j=1}^N n_j e^{-\lambda(E_{\text{HOMO}} - E_j)}} + \frac{\sum_{j=1}^N (2-n_j) \phi_j(x)^2 e^{-\lambda(E_{\text{LUMO}} - E_j)}}{2 \sum_{j=1}^N (2-n_j) e^{-\lambda(E_{\text{LUMO}} - E_j)}}$$

定数で通常 $\lambda = 3$ である。

この評価結果から、ウラニルイオンならびにサリチル酸がそれぞれ単独で存在する場合には例えば地層や他の共存イオンと相互作用力を有するが、錯体形成によってフロ

ンティア電子密度の強い局在が見られないことがわかる。このことは、ウラニルイオン-サリチル酸錯体は地下水中の岩石、鉱物、配位子などとの相互作用力が弱く、したがって地層との間での弱い相互作用力のみで容易に移行し得ること、そして凝集や沈降も起こしにくいことを示唆している。以上より、この錯体は構造、電子密度、表面特性が同定されたモデル錯体として研究するのに有効であると考えられる。

1. 4. 1. 4 結論

高レベル放射性廃棄物処分やウラン廃棄物処分の安全評価上重要なウラニルイオンの化学的挙動を理論的に予測する手法として、*ab initio* 計算（非経験的分子軌道法）が有効であることが示された。

ウラニルイオン-サリチル酸錯体の構造評価を行った結果、ウラニルイオンのウラン原子と酸素原子間の結合距離は 1.77~1.78 Å であった。錯体の安定性は、type(i) < type(ii) < type(iii) となり、サリチル酸 2 分子ともが 2 座配位をしている場合であることがわかった。また、それぞれの最適な結合距離は、

$$\text{Bonding form type (1)} \quad L_{\text{car}} = 2.5 \text{ \AA}, \quad L_{\text{ph}} = 2.4 \text{ \AA},$$

$$\text{Bonding form type (2)} \quad L_{\text{car}} = 2.4 \text{ \AA}, \quad L_{\text{ph}} = 2.4 \text{ \AA},$$

$$\text{Bonding form type (3)} \quad L_{\text{car}} = 2.3 \sim 2.5 \text{ \AA}, L_{\text{ph}} = 2.4 \text{ \AA}.$$

となった。これらの値は、実測結果と良い一致を見せた。

フロンティア電子密度を評価した結果、ウラニルイオン-サリチル酸錯体上には局在は見られず、地層中を相互作用をほとんど受けずに移行することが予測された。

1. 4. 2 リング状シリカ構造最適化への半経験的分子軌道法の適用可能性

1. 4. 2. 1 序

放射性廃棄物の地層処分の安全評価を行う上で、シリカは下記の例に示すように重要な鉱物として注目されている。

- ・シリカ微粒子は無機系地下水コロイドの代表的なものであり[11]、シリカ微粒子と放射性核種との相互作用ならびにシリカ微粒子の地層中における移行特性評価は安全評価上重要となる。
- ・シリカは地層を構成する鉱物の中でも主要なものであり、地下水中に溶存し移行す

る放射性核種を地層中のシリカがどの程度吸着し遅延させるかは重要な因子となる。

- ・ 近年その処分方法について議論され始めた TRU 廃棄物はセメントで固化され、また処分システムにおいてはバリア材としてセメント系材料の使用が検討されている。セメント系材料では、 CaO とシリカを構造内に有する C-S-H がその主要な骨格成分となるため、シリカの溶解挙動やシリカへの放射性核種の吸着挙動の解明が重要となる[12]。

- ・ 高レベル放射性廃棄物処分システムにおける緩衝材の有力候補材であるス멕タイトは、基本的にはシリカとアルミナから構成される層状構造を有しており、シリカの特性を理解することはス멕タイトからの微粒子放出挙動やス멕タイト表面における吸着あるいは表面電位特性などの理解につながる可能性がある。

これらのことから、これまでシリカ表面を対象とした核種の吸着や溶解、セメント特性、ス멕タイトへの吸着などが数多く実験的に研究され、また吸着に対しては表面錯体モデルが、溶解については熱力学に基づいたいくつかのモデルが提唱され実験結果との比較検討が行われている[12-20]。しかし、考える全ての対象や系に対して実験を行い、そこから例えば表面錯体形成安定化定数や溶解度積を導出することは不可能ではないが現実的ではない。また放射性廃棄物処分の安全評価が 1000 年を超える時間スケールを対象とすることにも、実験室実験の限界を見ることができる。これに対して、吸着や溶解などの特性をある部分は実験で明らかにし、ある部分は理論で補完する。またある場合には実験と理論の両面から特性を解明し、ある場合には理論によって公表されている数多くの熱力学的データの統合整理を行い最も妥当な値を選択するなど、実験と理論の適切な組み合わせを通して特性を理解することが現実的であろう。そしてこの理論として、原理的には実験に依存しない第一原理的手法としての分子軌道法が注目される。

本研究では、アモルファスシリカを取り上げ、アモルファスシリカの特性に関する実験結果を補完するもの、あるいは実験できない条件でのアモルファスシリカの特性を理解するための手段となる可能性の高い理論的手法としての分子軌道法の有効性を確認することを目的とした。とくにここでは、赤外分光から得られるアモルファスシリカの構造情報に関して、実験結果と分子軌道法による比較を行うこととした。

アモルファスシリカは、放射性廃棄物処分システムが対象とする地下水とシリカとの固液界面において水と接触することで形成され（すなわち、結晶性構造を有していた

シリカ表面が水との化学反応によりアモルファス構造へと変化する), 放射性核種の吸着やシリカの溶解がこのアモルファス相において起こることから結晶相のシリカよりも安全評価研究上重要な相と位置付けられること, ならびに実験室において容易に生成させられることから本研究の対象とした。

分子軌道法によるシリカの構造評価や赤外スペクトル, ラマンスペクトルの予測は非経験的分子軌道法[21-23]や半経験的分子軌道法[24-26]を用いて既に行われており, それまで実測されたスペクトルとの比較もされている。しかし, 非経験的分子軌道法を用いた研究では, それが取り扱うことのできる原子数の制限(計算機能力に依存する)により, 対象としたシリカ分子中に含まれる Si 原子数が 3 個にすぎない。また, 半経験的分子軌道法による研究[24]では, Hartree-Fock-Roothaan 式中に登場する重なり積分の近似, つまり NDDO(Neglect of Diatomic Differential Overlap)近似において van der Waals 距離にある原子間の反発エネルギーを過大評価するとされる MNDO(Modified Neglect of Differential Overlap)を用いていることから実験結果との良い一致がみられていない。同様に, アモルファスシリカフィルム中の Ar 不純物が反射率に及ぼす影響の研究[25]でも MNDO 法が適用されている。本研究では, より精度の高い近似法である PM3 法を採用した MOPAC を用いることで, 上述した既往の研究では取り扱われてこなかった Si 数の多い体系での計算を可能とした。一方, PM3 を用いた研究[26]は, Si 原子 1 個に 1 水分子が吸着する系を取り扱ったもので本研究体系とは異なる。

MOPAC によって評価できる物理的, 化学的諸量の中で, 実験によって容易に比較できるものとして, 本研究では赤外スペクトルを取り上げ, その比較を通して MOPAC の有効性を検討した。

シリカの赤外スペクトルはこれまで多くの測定例が報告されており[27,28 ならびにそれらの引用文献], 本研究ではそれをそのまま流用することもできたが, 本研究では赤外スペクトルの実測も合わせて行った。

本研究は, 赤外スペクトルの実測を研究の焦点にあてたものではなく, 分子軌道法計算が, 将来的に放射性廃棄物地層処分の安全評価研究上重要となるアモルファスシリカに関する実験的研究を補完し, あるいはサポートするのに有効な手法となる可能性があるか否かを, 既存の生成自由エネルギー測定データや実測した赤外スペクトルとの比較を通して検討したものであり, このような比較は精度が向上した PM3 法を用

い、Si 数が 6 個からなるリング状アモルファスシリカに対しては行われたことはない。しかし、後述するように、PM3 法を用いたとはいえ半経験的分子軌道法による各諸量評価結果には必ずしも定量性はないため、ここではあくまで定性的評価にとどまらざるを得なかった。また実際には、半経験的分子軌道法を用いても、分子周辺の水と水分子までをも取り込んだ計算は原子数が多すぎて現実的ではなく、計算アルゴリズムの改良や計算機資源の向上を図る必要があり、決して現状では完全に実験体系を模擬したものとはなっていない。したがって、真に分子軌道法計算だけで特性を予測したり、あるいは完全に補完し得るものであると断言するには、まだ数多くの実験的実証と分子軌道法コードの改良が必要であることは言を待たない。

1. 4. 2. 2 MOPAC

半経験的分子軌道法では、Schrödinger 方程式を Hartree-Fock-Roothaan 法により解くとき、重なり積分行列が単位行列に等しいとの近似を取り、Fock 行列要素中に登場する多くの積分計算を、あらかじめ実際の分子の諸性質を再現できるように定めた経験的なパラメータとして与えることで、計算量の激減と大きな分子に対しても計算できるように工夫されたものである。

MOPAC は、J.J. Stewart によって開発・改良されてきた半経験的分子軌道法であり、若干のアルカリ金属と d 軌道を含む元素を除いたほぼすべての元素を取り扱うことが出来る。他の計算コードと比較して、Eigenvector Following 法の採用などにより構造最適化が強化されるとともに、静電ポテンシャル法による有効正味電荷の計算も可能となっている。

PM3 法とは MNDO-PM3 (Modified Neglect of Diatomic Overlap, Parametric Method 3) 法の略であり、Stewart[29,30]によってパラメータの決定方法と通常の分子 657 個とハイパーバレントな原子を含む分子 106 個に対する性能評価が示されている。PM3 法の開発にあたっては、(1)上記 763 個の分子を相手に 12 個の原子 H, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Br, I についてのパラメータを同時に決め、(2)その際にハイパーバレントな分子も考慮に入れ、パラメータの最適化が行われている。その結果、構造、双極子モーメント、イオン化ポテンシャルの計算精度を落とすことなく生成自由エネルギー（各構成元素から対象分子が生成するに要するエネルギー）の誤差を小さくすることができ、またハイパ

ーバレントな原子を含む分子についても通常の分子と同程度の精度で計算が可能となっている。

MOPAC による Hartree-Fock-Roothaan 式の計算により、以下の物理量、化学量が評価される。

- ・ 1 電子軌道エネルギー、イオン化ポテンシャル、電子親和力、励起エネルギー
- ・ フロントティア電子密度、局在化軌道、電子密度、結合次数、正味電荷、Mulliken Population 解析
- ・ 平衡構造、遷移状態の構造、反応座標の追跡
- ・ 結合エネルギー
- ・ ポテンシャル曲面
- ・ 構造の変形
- ・ 力の定数（結合の強さ）、基準振動（赤外、ラマン）、零点振動エネルギー、エンタルピー、エントロピー、比熱、生成自由エネルギー、分配関数、反応速度定数
- ・ 1 次元高分子の最適化構造、強度、ヤング率、2 次元（層状）・ 3 次元（固体）のバンド構造
- ・ 分極率、静的および周波数依存の超分極率
- ・ Electrostatic Potential 法による有効正味電荷
- ・ 溶媒効果

そして MOPAC による計算精度については、中性分子の生成自由エネルギーに関しては 6-31G を基底関数とした非経験的分子軌道法計算結果に匹敵する精度が得られている。ただし、分光スペクトルなどに対しての絶対的定量性は乏しく、定性的な情報を与えるに過ぎないが、例えば各振動スペクトルピーク位置の波数の相対的な順序などは正しいとされている。また、MOPAC では生成自由エネルギーや力の定数、基準振動数はすべて 25℃での値であって絶対零度ではない。諸量に対する精度ならびに PM3 法の優位性など MOPAC の性能については別書[31-33]に詳細に述べられている。

1. 4. 2. 3 計算体系

本研究では、IBM CAChe システムに導入されている MOPAC を、IBM ワークステーション RISP6000 上で使用した。

アモルファス状シリカはその構造が小さいとき、Si 原子を 2 個から 6 個含有するリング構造を取ることが知られている[25,34]。本研究では、MOPAC による現実的な計算が総原子数 100 個以内（100 個で計算した場合、構造最適化に要する時間は IBM ワークステーションで 70 時間程度である）であることを考慮してリング状アモルファスシリカを取り上げた。Si 数を 2 個から 6 個の範囲とし、リングを構成する Si 原子間を酸素原子で結合させ、また各 Si 原子には OH 基が結合するとして考慮すべきリング構造の設定を行い、MOPAC によって構造の最適化を行った。

MOPAC の計算では、各原子の位置する座標とどの原子とどの原子が結合されるかを設定すると、各原子間の結合距離と結合角度をパラメータとして、まず生成自由エネルギーが最小になるように距離と角度が決定され構造の最適化が行われる。したがって、最初に設定した座標が最終的な最適構造から解離しているほど収束時間を要することになるが、既に単結合から 3 重結合までの代表的な結合に関しては結合距離と結合角の推奨初期設定値が与えられており[31]、それを参考にして配置することになる。構造最適化に際しての生成自由エネルギー評価方法は別書[31-33]に詳しい。その最適構造に基づき、Hessian 行列（系内の全原子対の xyz 座標表現による差分に基づくエネルギーの 2 次微分（すなわち力の定数）行列）が計算され、これを対角化することによって分子の力の定数が得られる。これを原子量で加重すると Fock 行列となり、これから分子の振動数が計算される。双極子モーメントは原子の有する電荷と不対電子対から評価される。これらの計算はすべて MOPAC コードに最初から含まれている FORCE プログラムによって実行、計算され、赤外活性な振動の波数と力の定数、分子内の全原子対における各原子からの結合エネルギーへの寄与率から赤外吸収強度が評価される。赤外吸収ピーク波数とその強度を求めた後、半値幅 50cm^{-1} のガウス分布で各ピークをフィッティングしてその重ね合わせをもって赤外吸収スペクトルとされる。この評価方法やスペクトルフィッティング方法については別書[31-33]にその物理的根拠と数学的取り扱いとともに詳細に記載されている。

1. 4. 2. 4 赤外吸収スペクトル測定

テトラメトキシシランを用いたゾルゲル法[37]により作成したアモルファス状シリカの微粒子を空気中で乾燥させ、その後 200°C 、 1000°C 、 1200°C へと昇温させた。この操

作によってアモルファス状シリカの密度は温度の上昇にともなって増加した（それぞれ 1.2, 1.5, 2.1g/ml）。その後、試料温度を室温まで下げてから KBr 錠剤法により赤外吸収スペクトルを測定した（Shimadzu FTIR-8600PC）。

ゾルゲル法で生成したアモルファスシリカは、それぞれ Si 原子を 2 個から 6 個含有するリング状構造をしているが、温度の上昇にともないリング状構造が成長する（Si 数の増加）とともに全体としてはさらに大きな会合分子となる[27,28]。本研究では、各温度による会合度や分子内の Si 数は測定していないが、Si 数の増加と脱水が起こって密度の増加が起こっていると考えた。

測定された赤外吸収スペクトルの各ピークの振動モードの同定には、Kirk の研究[35]やその他の研究によって報告された研究結果[28,36,37]を用いた。

1. 4. 2. 5 結果と考察

図 1.4-3 に最適化されたリング状アモルファスシリカの構造を示す。また図 1.4-4 には、Si-O-Si 結合の結合角ならびに結合距離の Si 数依存性を示す。本研究の MOPAC による計算結果では、Si-O-Si 結合角は Si 数 4 個の場合に最大 139° となることがわかった。Galeener[25]による既存の分子軌道法計算では、Si-O-Si 結合角は Si 数の増加にともない 70° （Si 数 2）から 190° （Si 数 6）へ単純に増加するとされており、Mozzi and Warren[38]による XRD の実測結果（Si 数の増加に伴い結合角は上昇してその後減少し、最大結合角は 144° とされる）と矛盾が指摘されていた。より精度の高い PM3 法を適用した構造の最適化により、定性的にはあるが XRD の実測結果と一致する結果が得られた。現状の実験では、試料中に含まれるシリカ分子全ての Si 数を単一に制御することには困難が伴うため、XRD での最大結合角が Si 数 4 に対応するか否かは決定できないが、将来的には Si 数を制御した実験結果との比較を通して、より精度の高い分子軌道法計算が可能になることが期待される。

また図 1.4-4 中に示す Si-O-Si 結合距離の Si 数依存性から、Si 数 5 および 6 に比べてその差はわずか $0.01\text{\AA}$ 以下ではあるが、Si 数が 4 のときに最小値を取ることがわかった。結合角度と結合距離の Si 数依存性が正反対の関係にあるが、これは結合距離が増加するにしたがって Si-O-Si リングの酸素原子間の反発力が減少し結合角度が増加することによる。このような結合距離の Si 数依存性に関する計算結果はこれまでには報告

されていない。また、Mozzi and Warren[38]の XRD の結果では、結合距離の平均値は 1.62 Å とされており本計算結果と比較的よい一致を見せている。また、Si-OH 結合の結合距離については、Si 数 2: 1.68 Å, Si 数 3~5: 1.69 Å, Si 数 6: 1.70 Å であった。

単位シリカ当たりの生成自由エネルギー（全生成自由エネルギーを Si 数で割った値）を図 1.4-5 に示す。Si 数が 2 のシリカでは単位シリカ当たりの生成自由エネルギーが 60kJ/mol 以上大きい、Si 数が 3 以上ではその差は小さい。単位シリカ当たりの生成自由エネルギー値が約 1130kJ/mol であるという本計算結果は、アモルファスシリカに対する実測値 1135kJ/mol[27]とよく一致している。

赤外吸収スペクトルの MOPAC による評価結果を図 1.4-6 に、また実測結果を図 1.4-7 に示す。図 1.4-6 中の△は MOPAC によって赤外活性な振動であると判定された振動モードの赤外吸収ピーク位置を示し、実線はそれらのピーク位置を既述したようにガウシアン分布でフィッティングし重ね合わせた結果を示している。

MOPAC による計算結果からは 2 つのピークが、また実測結果からは 3 つのピークが見られる。すなわち、

- ①1080~1150cm⁻¹ : MOPAC の計算結果からも実験結果からも観測される Si-O-Si 非対称伸縮振動。
- ②850~950cm⁻¹ : MOPAC の計算結果からも実験結果からも観測される Si-O⁻ (Si-OH) 伸縮振動。
- ③780cm⁻¹ 付近 : 実験結果からは観測されるが MOPAC の計算では Si 数 3 個の分子においてのみ評価された Si-O-Si 対称伸縮振動。

温度の上昇にともない試料密度が増加し Si 数の多い会合体になるため、そこでは Si-O⁻基が互いに結合しあい Si-O-Si 結合を形成していく。Si-O⁻による吸収ピーク強度が減少し、代わって Si-O-Si 振動によるピーク強度が増加している様子が、実験結果のスペクトルから見て取れる。MOPAC による計算結果では、ピーク強度の Si 数による変化は実験結果とは一致していない。しかし、ピークの波数位置は実験結果とよい一致を見せることがわかった。

例えば、アモルファスシリカの表面におけるシラノール基密度は試料の pH 滴定を実施することで実測が可能である。今後、シラノール基の密度やシリカ会合体粒径と温度との関係、シラノール基上における電荷（吸着現象や表面電位に関係）などを実測し、

その実験結果と整合性のある計算結果が得られるように MOPAC PM3 中の経験的パラメータの再評価を行ったり，さらには実際の系には存在する水と水分子の効果を取り込んだ評価（このためには計算アルゴリズムの検討も要する）を行うことで，半経験的分子軌道法がリング状アモルファスシリカの構造特性や表面シラノール基の構造に関する知見について，実験的研究を補完できるようになる可能性があると考えられる。

1. 4. 2. 6 結論

PM3 法が組み込まれた半経験的分子軌道法 MOPAC を用いてリング状アモルファスシリカの構造（Si-O-Si 結合角度と結合距離，生成自由エネルギー，赤外振動）について評価した結果，考慮した Si 数が少ない非経験的分子軌道法や MNDO 法を用いた半経験的分子軌道法による既存の計算結果よりも実験結果とよく一致したことから，将来的に経験的パラメータの再評価や計算機資源の向上，計算アルゴリズムの検討などを行うことで，リング状アモルファスシリカの構造特性を解明する上で，実験的研究を十分補完する有効な手法となる可能性があることが示唆された。

参考文献

- [1] M.A. Denecke, S. Pompe, H. Moll, K.H. Heise, T. Reich, G. Bernhard and H. Nitsche: *EXAFS Studies on Anhydrous Complexes of Uranyl and Orthosubstituted Benzoic Acid*, Annual Report 1995, Forschungszentrum Rossendorf e.V, 1995, 87pp.
- [2] M.A. Denecke, S. Pompe, T. Reich, H. Moll, M. Bubner, K.H. Heise, R. Nicolai and H. Nitsche: *Radiochim. Acta* **79** (1997) 151.
- [3] S. Pompe, M. Bubner, M.A. Denecke, T. Reich, A. Brachmann, G. Geipel, R. Nicolai, K.H. Heise and H. Nitsche: *Radiochim. Acta* **74** (1996) 135.
- [4] M.A. Denecke, T. Reich, S. Pompe, M. Bubner, K.H. Heise, H. Nitsche, P.G. Allen, J.J. Bucher, N.M. Edelstein and D.K. Shuh: *J. Phys IV France* **7** (1997) C2-637.
- [5] J.S. Craw, M.A. Vincent, I.H. Hillier and A.L. Wallwork: *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 10181.
- [6] P.Pyykkö, J. Li and N. Runeberg: *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 4809.
- [7] P.Pyykkö: *Chem. Rev.* **88** (1988) 563.
- [8] W.R. Wadt: *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6053.

- [9] K. Tatsumi and R. Hoffmann: *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2656.
- [10] K. Fukui, T. Yonezawa and H. Shingu: *J. Chem. Phys.* **20** (1952) 722.
- [11] Kim, J.I.: Actinide colloid generation in groundwater. *Radiochim. Acta* 52/53, 71-81 (1991).
- [12] Atkinson, A., Hearne, J.A., Knights, C.F.: Aqueous chemistry and thermodynamic modelling of CaO-SiO₂-H₂O gels, AERE R 12548, United Kingdom Atomic Energy Authority HARWELL (1987).
- [13] Tanaka, S., Nagasaki, S., Itagaki, H., Yamawaki, M.: Speciation and retardation phenomena of neptunium in underground environments, *Proc. 1989 Joint Inter. Waste Manag. Conf.*, vol.II, Kyoto, Japan, 1988, pp.375-381 (1989).
- [14] Nakayama, S., Arimoto, H., Yamada, N., Moriyama, H., Higashi, K.: Column experiments on migration behaviour of neptunium(V). *Radiochim. Acta* 44/45, 179-182 (1988).
- [15] 安俊弘他: 高レベル放射性廃棄物地層処分における多重バリア性能の定量的評価. 日本原子力学会誌 37, 59-77 (1995).
- [16] Atkinson, A., Hearne, J.A.: An assessment of the long-term durability of concrete in radioactive waste repositories, AERE R 11465, United Kingdom Atomic Energy Authority HARWELL (1984).
- [17] Berner, U.R.: Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in radioactive waste repository environment. *Waste Manag.* 12, 201-219 (1992).
- [18] Nagasaki, S., Tanaka, S., Suzuki, A: Affinity of finely dispersed montmorillonite colloidal particles for americium and lanthanides. *J. Nucl. Mater.* 244, 29-35 (1997).
- [19] 佐藤努: スメクタイトの吸着水の構造と性質. スメクタイト研究会会報 7, 2-13 (1997).
- [20] Ohe, T., Tsukamoto, M.: Geochemical properties of bentonite pore water in high-level-waste repository condition. *Nucl. Technol.* 118, 49-57 (1997).
- [21] Hess, A.C., McMillan, P.F., O'Keeffe, M.: Force fields for SiF₄ and H₄SiO₄: ab initio molecular orbital calculations. *J. Phys. Chem.* 90, 5661-5665 (1986).
- [22] West, J.K., Zhu, B.F., Cheng, Y.C., Hench, L.L.: Quantum chemistry of sol-gel silica clusters. *J. Non-Crystalline Solids* 121, 51-55 (1990).

- [23] West, J.K., Wallen, S.: Interactions of water with trisiloxane rings. II. Theoretical analysis. *J. Non-Crystalline Solids* 152, 109-117 (1982).
- [24] Galeener, F.L.: Planar rings in vitreous silica. *J. Non-Crystalline Solids* 49, 53-62 (1982).
- [25] Takahashi, H., Kataoka, H., Nagata, H.: Influence of impurities on optical refractive index of sputter deposited a-Si films. *J. Mater. Res.* 12, 1722-1726 (1997).
- [26] Zhmud, B.V., House, W.A., Sevastyanova, E.B.: Interaction of flutriafol with the surface of silica and layer silicates. *Colloids Surf. A* 127, 187-199 (1997).
- [27] Iler, R.K.: *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York (1979).
- [28] Bergna, H.E.: *The Colloid Chemistry of Silica*, American Chemical Society, Washington (1994).
- [29] Stewart, J.J.: Optimization of parameters for semiempirical methods I. *J. Comput. Chem.* 10, 209-220 (1989).
- [30] Stewart, J.J.: Optimization of parameters for semiempirical methods II. *J. Comput. Chem.* 10, 221-264 (1989).
- [31] 平野恒夫, 田辺和俊編: 分子軌道法 MOPAC ガイドブック-2 訂版-, 海文堂, 東京 (1994).
- [32] 日本化学プログラム交換機構: MOPAC マニュアル (1991).
- [33] Stewart, J.J.: *MOPAC Manual*, 6th edn. Frank J. Seiler Research Laboratory, United States Air Force Academy (1990).
- [34] Pantelides, S.T.: *The Physics of SiO₂ and its Interface*, Pergamon Press, New York (1978).
- [35] Kirk, C.T.: Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica. *Phys. Rev. B* 38, 1255-1273 (1988).
- [36] Duran, A., Serna, C., Fornes, V., Fernandez Navarro, J.M.: Structure considerations about SiO₂ glasses prepared by sol-gel. *J. Non-Crystalline Solids* 82, 69-77 (1986).
- [37] Almeida, R.M., Guiton, T.A., Pantano, C.G.: Characterization of silica gels by infrared reflection spectroscopy. *J. Non-Crystalline Solids* 121, 193-197 (1990).
- [38] Mozzi, R.L., Warren, B.E.: The structure of vitreous silica. *J. Appl. Cryst.* 2, 164-172 (1969).

(東京大学大学院工学系研究科 長崎晋也)

表 1.4-1 Frontier energy as a function of the bond distance between U and O in salicylic acid.

Unit: hartree

- ☒ 1.4-1 Complex structures of UO_2^{2+} -salicylic acid complex
- ☒ 1.4-2 Frontier electron density profile of UO_2^{2+} -salicylic acid complex
- ☒ 1.4-3 Optimized structure of ringed amorphous silica
- ☒ 1.4-4 Dependence of bond angle and distance on number of tetrahedra
- ☒ 1.4-5 Dependence of heat of formation on number of tetrahedra
- ☒ 1.4-6 IR spectra calculated by MOPAC
- ☒ 1.4-7 Measured IR spectra

表 1 Formation energy as a function of the bond distance (L_{car}) between U and O_{eq} of carboxylic group and the bond distance (L_{ph}) between U and O_{eq} of phenyl group.

Unit: hartree ($=2.626 \times 10^3$ kJ/mol)

(a) bonding form type (i)

L_{ph}	2.1 Å	2.2 Å	2.3 Å	2.4 Å	2.5 Å
L_{car}					
2.1 Å	-214.521	-214.535	-214.544	-214.556	-214.530
2.2 Å	-214.536	-214.557	-214.563	-214.570	-214.555
2.3 Å	-214.541	-214.569	-214.576	-214.588	-214.569
2.4 Å	-214.544	-214.573	-214.589	-214.596	-214.574
2.5 Å	-214.544	-214.577	-214.593	-215.003	-214.586
2.6 Å	-214.530	-214.537	-214.541	-214.548	-214.548

(b) bonding form type (ii)

L_{ph}	2.1 Å	2.2 Å	2.3 Å	2.4 Å	2.5 Å
L_{car}					
2.1 Å	-233.703	-233.721	-233.759	-233.763	-233.744
2.2 Å	-233.711	-233.755	-233.782	-233.787	-233.765
2.3 Å	-233.716	-233.769	-233.789	-233.793	-233.780
2.4 Å	-233.718	-233.779	-233.792	-233.796	-233.788
2.5 Å	-233.692	-233.761	-233.779	-233.791	-233.781
2.6 Å	-233.678	-233.724	-233.748	-233.755	-233.763

(c) bonding form type (iii)

L_{ph}	2.1 Å	2.2 Å	2.3 Å	2.4 Å	2.5 Å
L_{car}					
2.1 Å	-257.180	-257.197	-257.247	-257.251	-257.213
2.2 Å	-257.196	-257.223	-257.274	-257.280	-257.257
2.3 Å	-257.201	-257.234	-257.285	-257.292	-257.280
2.4 Å	-257.196	-257.234	-257.286	-257.292	-257.288
2.5 Å	-257.136	-257.216	-257.265	-257.292	-257.285
2.6 Å	-256.981	-257.099	-257.179	-257.229	-257.258

表 1.4-1 Frontier energy as a function of the bond distance between U and O
in salicylic acid.

Unit: hartree

(a) bonding form type (i)

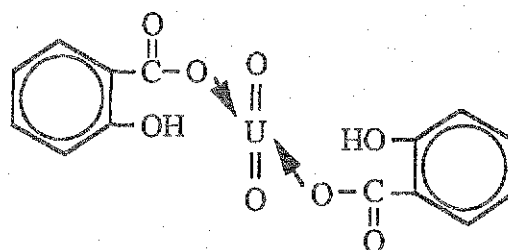
L_{ph}	2.1 Å	2.2 Å	2.3 Å	2.4 Å	2.5 Å
L_{car}					
2.1 Å	-214.521	-214.535	-214.544	-214.556	-214.530
2.2 Å	-214.536	-214.557	-214.563	-214.570	-214.555
2.3 Å	-214.541	-214.569	-214.576	-214.588	-214.569
2.4 Å	-214.544	-214.573	-214.589	-214.596	-214.574
2.5 Å	-214.544	-214.577	-214.593	-215.003	-214.586
2.6 Å	-214.530	-214.537	-214.541	-214.548	-214.548

(b) bonding form type (ii)

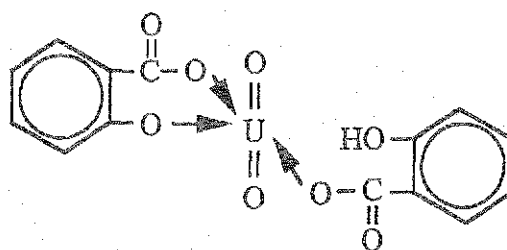
L_{ph}	2.1 Å	2.2 Å	2.3 Å	2.4 Å	2.5 Å
L_{car}					
2.1 Å	-233.703	-233.721	-233.759	-233.763	-233.744
2.2 Å	-233.711	-233.755	-233.782	-233.787	-233.765
2.3 Å	-233.716	-233.769	-233.789	-233.793	-233.780
2.4 Å	-233.718	-233.779	-233.792	-233.796	-233.788
2.5 Å	-233.692	-233.761	-233.779	-233.791	-233.781
2.6 Å	-233.678	-233.724	-233.748	-233.755	-233.763

(c) bonding form type (iii)

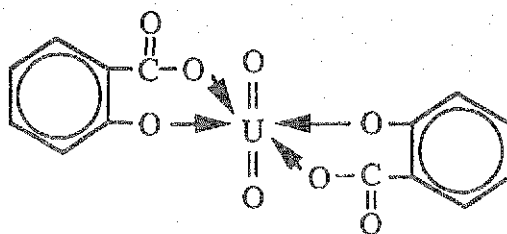
L_{ph}	2.1 Å	2.2 Å	2.3 Å	2.4 Å	2.5 Å
L_{car}					
2.1 Å	-257.180	-257.197	-257.247	-257.251	-257.213
2.2 Å	-257.196	-257.223	-257.274	-257.280	-257.257
2.3 Å	-257.201	-257.234	-257.285	-257.292	-257.280
2.4 Å	-257.196	-257.234	-257.286	-257.292	-257.288
2.5 Å	-257.136	-257.216	-257.265	-257.292	-257.285
2.6 Å	-256.981	-257.099	-257.179	-257.229	-257.258



(1) bonding form (i)

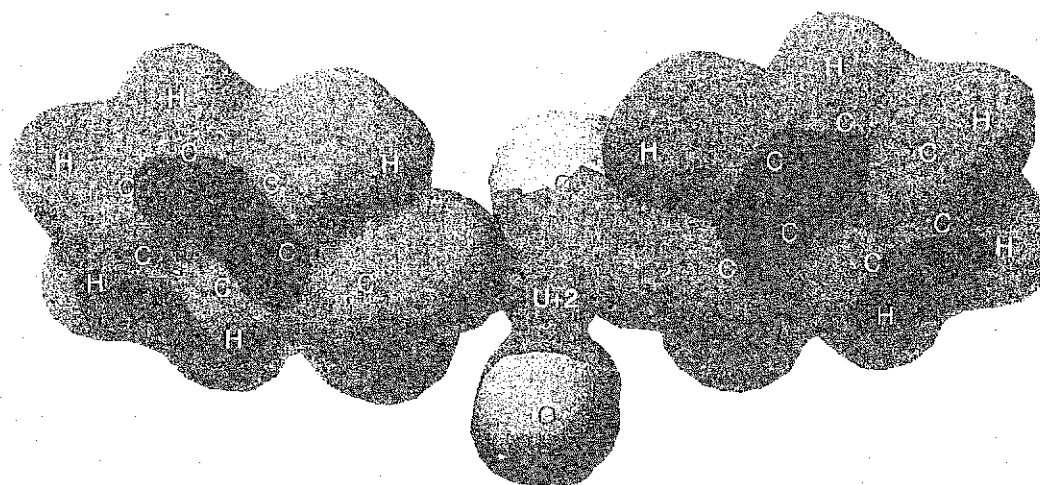
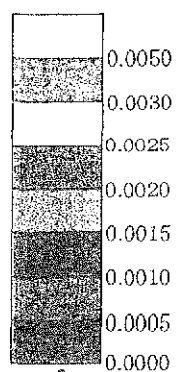


(2) bonding form (ii)

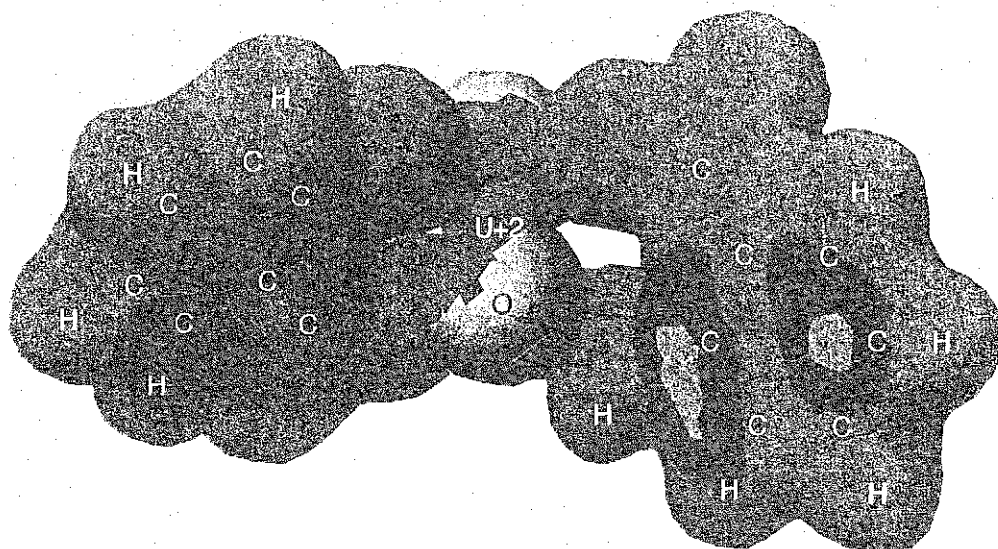


(3) bonding form (iii)

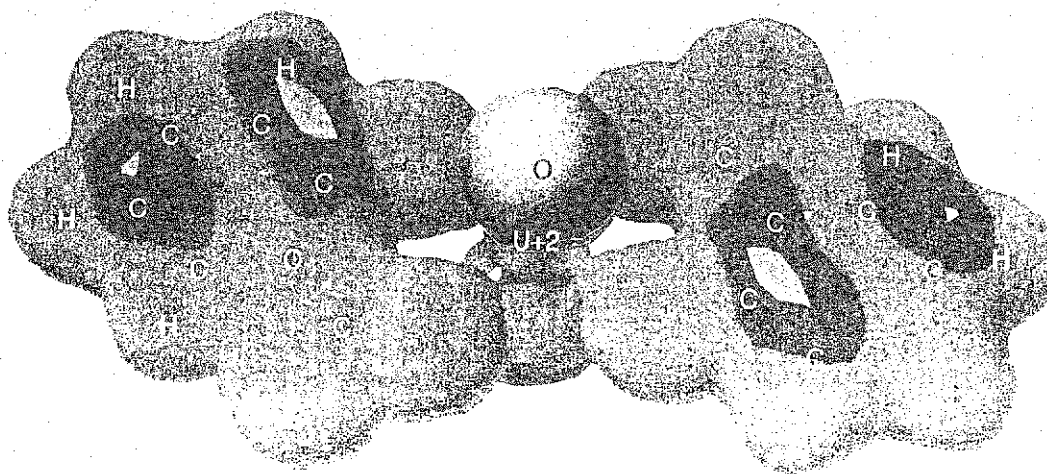
图 1.4-1 UO_2^{2+} -salicylic acid complex



(a) bonding form type (i)



(b) bonding form type (ii)



(c) bonding form type (iii)

图 1.4-2 UO_2^{2+} -salicylic acid complex 的 frontier electron density profile

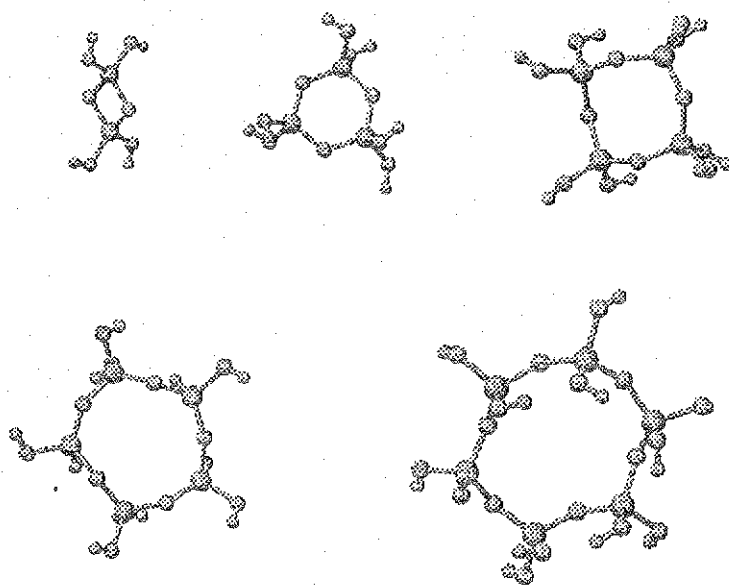


图 1.4-3 Optimized structure of ringed amorphous silica

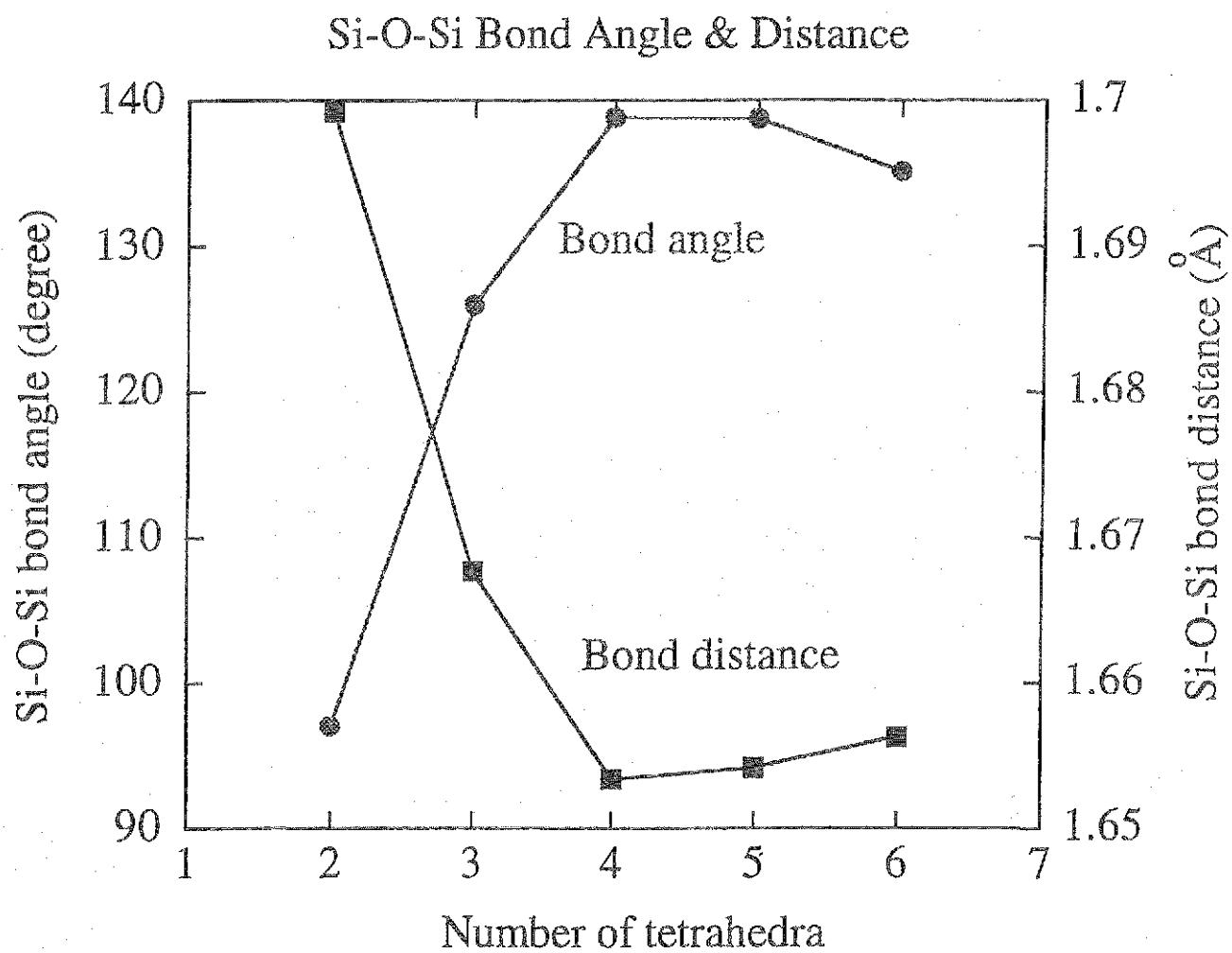


图 1.4-4 Dependence of bond angle and distance on number of tetrahedra

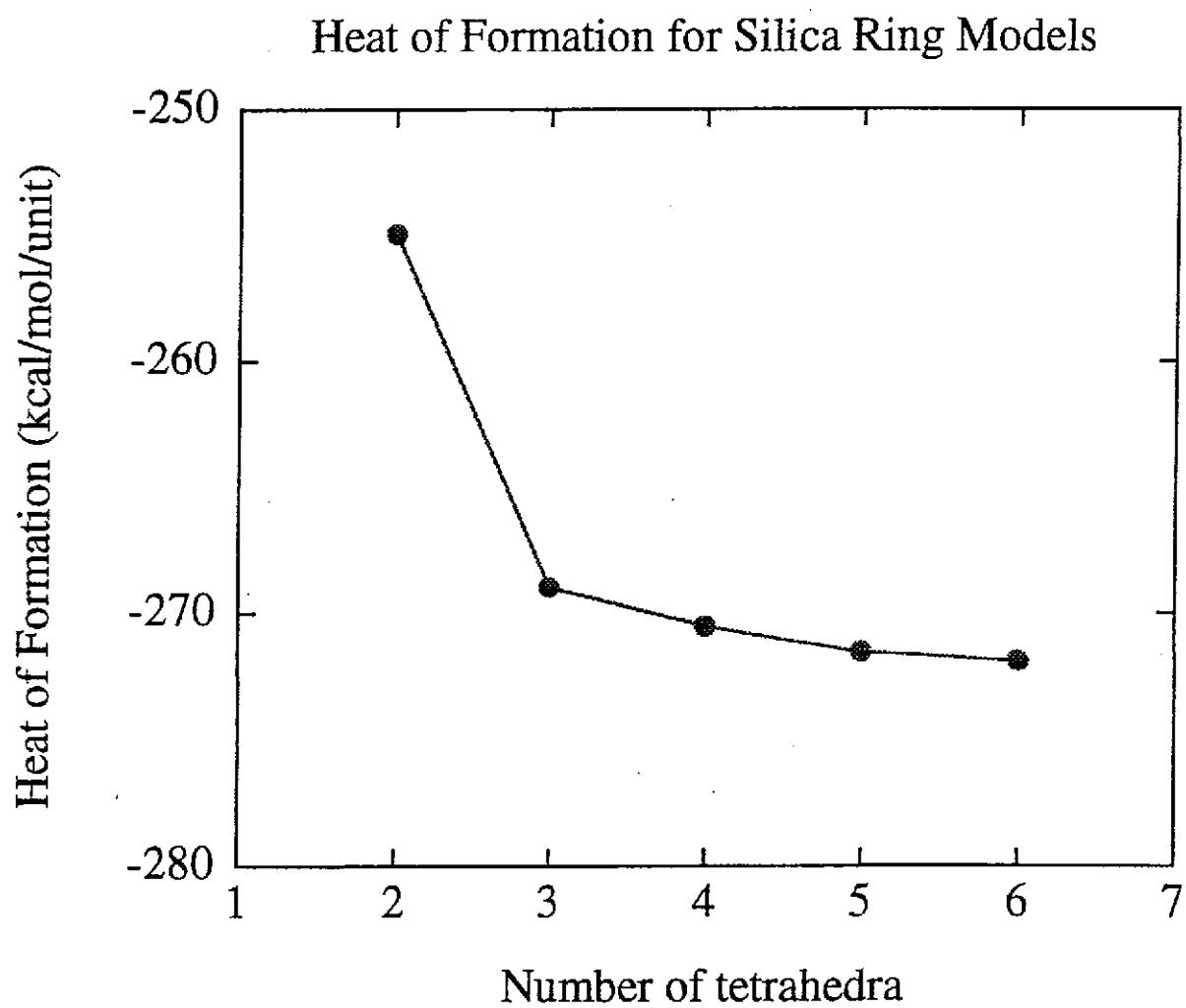
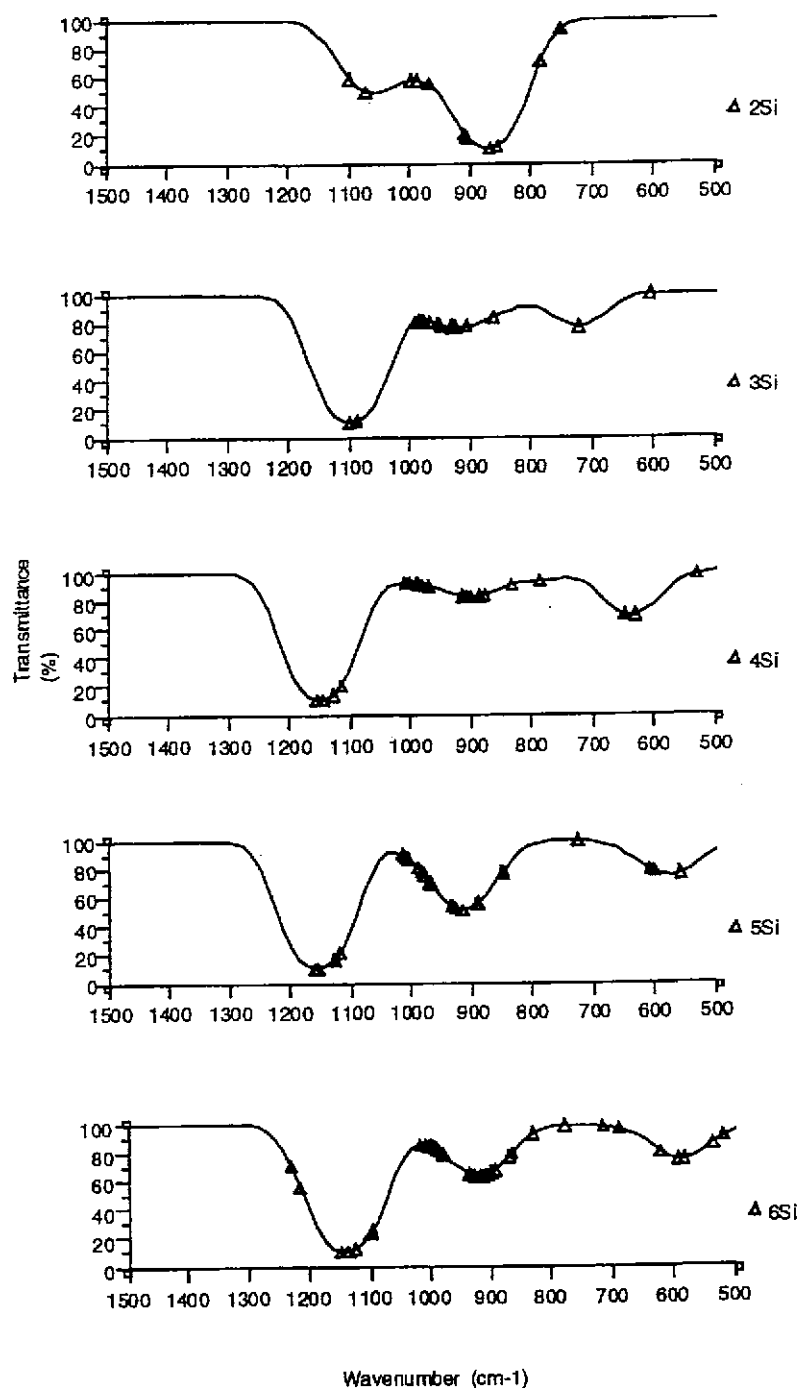
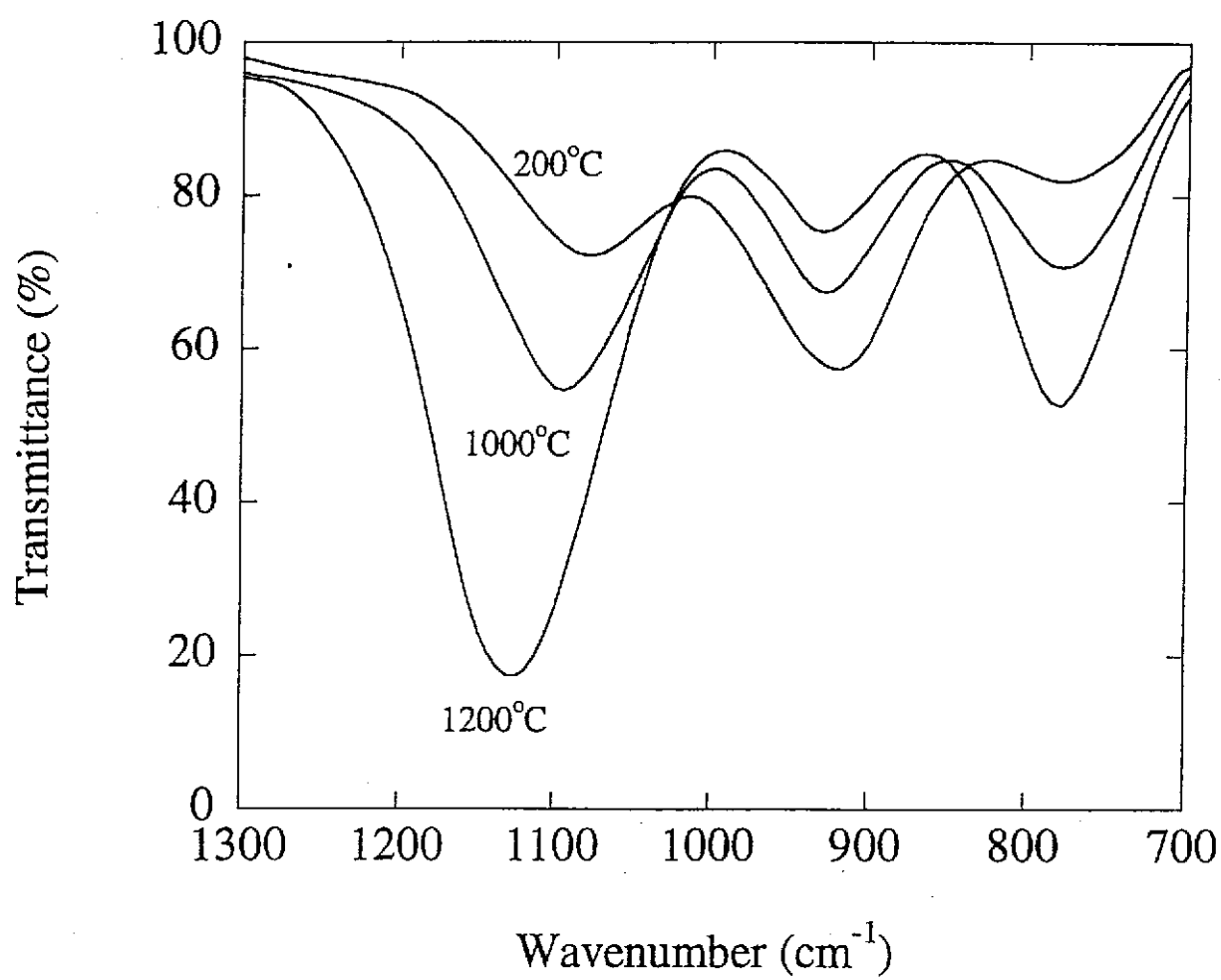


图 1.4-5 Dependence of heat of formation on number of tetrahedra



☒ 1.4-6 IR spectra calculated by MOPAC



☒ 1.4-7 Measured IR spectra

2. TRU 核種の溶液化学に関する研究

2. 1 環境中の不均質錯生成物質とアクチノイドの相互作用

2. 1. 1 序論

地層中に処分された高レベル廃棄物や TRU 廃棄物から、遠い将来、長半減期の放射性核種であるアクチノイドが溶出して生態圏へ移行するプロセスとしては、地下水を媒体とする移行が最も可能性が高いと考えられる。このような移行プロセスにおいて、アクチノイドの挙動を評価する際の基礎となるのは、アクチノイドと岩石の構成成分や地下水中の溶存成分との種々の相互作用（分配や錯生成）である。なかでもフミン物質と総称される高分子有機物は、土壌や強風化帯のみならず、高レベル廃棄物や TRU を含む廃棄物の処分場所の候補と考えられている地下数百メートルにおいても、かなりの量が、地下水中の溶存物、コロイドや分散微粒子、固体表面への吸着物等様々な形態で存在し、種々の金属イオンと強く相互作用し、その移行挙動に大きな影響を与えることが近年明らかになりつつある[1-4]。

金属イオンとフミン物質の相互作用を考える上で重要な基礎となるのは、フミン物質の分子量分布、官能基の種類と密度や分布、骨格構造等であるが、フミン物質は、生物活動に由来する有機物（カルボキシル基、水酸基、アミノ基を含む化合物）が、バクテリアや温度圧力の影響により、分解や縮合を繰り返して生成した難分解性の高分子化合物の集合体（混合物）であるので、その全てを特定することはできない。金属イオンとフミン物質の相互作用は、錯生成官能基が高分子骨格に固定されていることによる影響（高分子電解質効果）と組成（骨格構造、分子量、官能基の種類、分子組成）の不均一性による影響の両方を受けるため、pH、金属イオン濃度、イオン強度（共存イオン濃度）等に対して通常の単純配位子による錯生成とは違った依存性を示す[5, 6]。このため、金属イオンとフミン物質の相互作用を表すために、多くのモデルが提唱されているが、その異同優劣については議論が分かれており、それぞれのモデルで計算される見かけの錯生成定数の pH、イオン強度、金属イオン濃度に対する依存性についても、多くの相反する意見がある[7-14]。

一般的に、金属イオンとフミン物質の相互作用を記述する際には、酢酸、シュウ酸といった単純な低分子配位子による金属イオンの錯生成の考え方を、フミン物質にも近似

的に適用している。金属イオンの単純な低分子配位子による錯体の熱力学的生成定数は次のように定義される（以下電荷を省略する）。

$$*\beta = \frac{\{ML\}}{\{M\}\{L\}} = \frac{\gamma_{ML}[ML]}{\gamma_M[M]\gamma_L[L]} \quad (1)$$

$\{M\}$ 、 $\{L\}$ 、 $\{ML\}$ はそれぞれ、平衡において溶液中にある遊離の金属イオン、配位子、金属錯体の活量であり、 $[M]$ 、 $[L]$ 、 $[ML]$ は平衡濃度である。濃度商

$$\beta = \frac{[ML]}{[M][L]} = \frac{\gamma_M\gamma_L}{\gamma_{ML}}*\beta \quad (2)$$

は、それぞれの活量係数が一定のときには一定となる。実験的に β を求める際には、配位子の存在下での $[M]$ または $[ML]$ が測定され、残りの変量は次のような物質収支の関係から計算される。

$$C_M = [M] + [ML] \quad (3)$$

$$C_L = [L] + [ML] \quad (4)$$

C_M 、 C_L は金属イオンおよび配位子の総濃度であり、溶液の調製時に加えられた量から求めることができる。すなわち、低分子配位子の場合には、配位子 L の化学種は、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ （ HC_2O_4^- は錯体を作らない）等のようにはっきりわかっており、それぞれの配位子が金属イオンにどのように配位するか（配位数、たとえば CH_3COO^- においては1個のカルボキシル基が、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ においては2個のカルボキシル基が金属イオンに配位する）という化学量論的關係も知ることができるので、 C_M 、 C_L および $[M]$ または $[ML]$ がわかれば残りの化学種の平衡濃度を(3)、(4)の關係から計算できる。一方、フミン物質については、どのような官能基がいくつ金属イオンと相互作用するのか（Lが幾つの官能基から成るのか）については知ることが難しく、 C_L やMLの形成により消費される配位子濃度が計算できない。このため、相互作用を記述するいわゆる“見かけの錯生成定数”は、次に述べるようにフミン物質の質量濃度、プロトン交換総容量、解離官能基濃度、金属イオンに対する錯生成容量または負荷容量など異なる量を用いて定義されている。

金属イオンとフミン物質の相互作用の最も直接的な表し方は、フミン物質の質量濃度 $(\text{HuA})_T$ を用いて見かけの錯生成定数を定義するものである[6]。

$$^w\beta = \frac{[ML]}{[M](HuA)_T} \quad (5)$$

[M]は遊離の金属イオンの濃度、[ML]は何らかの形でフミン物質に結合している金属イオンの濃度を表しており、 $(HuA)_T$ はフミン物質の総濃度を表している。[M]と[ML]はモル濃度 ($M=\text{mol/dm}^3$) の単位で表されるが、 $(HuA)_T$ は単位体積中の質量 (g/dm^3) の単位を用いて表される ([] は $M=\text{mol/dm}^3$ で表した濃度に用い、() は g/dm^3 で表した濃度に用いるものとする)。 (2)式と比較すると、この定義による見かけの錯生成定数 $^w\beta$ は、フミン物質が大過剰に存在し、遊離の配位子濃度[L]と $(HuA)_T$ が何らかの比例関係にある場合には一定の値となる。しかし、フミン物質の単位質量当たりどれだけの配位子が含まれているか、金属錯体当たりどれだけのフミン物質が含まれているかは不明であるので、遊離配位子濃度[L]に対応する遊離のフミン物質の質量濃度 $(HuA)_f$ を求めることはできないし、どのような条件でフミン物質が大過剰になるかも不明である。すなわち $^w\beta$ は pH、イオン強度、フミン物質濃度、金属イオン濃度等の条件が与えられたときの相互作用の程度を記述する係数であり、どの条件で一定となるかは、必要な条件でその値を求めて確かめるしか知る方法はない。

このため、多くのモデルのアプローチではできるだけ(2)式の定義に近い見かけの相互作用定数を与えるように、 $(HuA)_T$ が金属イオンと錯生成する容量を考えている。フミン物質に含まれる官能基は、主としてカルボキシル基であり、これにフェノール性水酸基が加わる。また、これらの官能基の近傍にある窒素や酸素は、その官能基と協力して強い配位サイトを形成すると考えられる。金属イオンとの相互作用では、これらの官能基が 1 個または複数個金属イオンに配位して錯生成すると考えられるので、これに基づいて配位子濃度を推定しようというのがこれらのモデルの考え方である。

この配位子の濃度の定義の仕方の一つは、高分子上の酸解離性官能基 (主としてカルボキシル基) がそれぞれ金属陽イオンと相互作用するというもので、それぞれの解離官能基を R で表すと $L = R$ とする考え方である[15-19]。単位質量のフミン物質に含まれる酸解離可能な官能基の量すなわちプロトン交換容量 (PEC、単位は mol/g) は酸塩基滴定により求めることができるので、その総濃度は次式で計算できる。

$$C_R = (HuA)_T \cdot PEC \quad (6)$$

この C_R をそのまま配位子の総濃度とすると、見かけの錯生成定数は次のように表され

る。

$$\beta_{app} = \frac{[ML]}{[M][L]} = \frac{[MR]}{[M][R]} = \frac{[MR]}{[M](C_R - [MR])} \quad (7)$$

しかし、実際にはフミン物質中の酸解離性官能基は、非解離形 HR および解離形 R として存在しており、その割合は pH 等により変化する。したがって、解離官能基濃度を [R] とすると、

$$\alpha = \frac{[R]}{[HR] + [R]} \quad (8)$$

$$C_R = [R] + [HR] + [MR] \quad (9)$$

という関係がある (α は官能基の解離度)。金属イオンと錯生成相互作用するのはこのうち解離形 R のみであるので、これを考慮した金属イオンとの見かけの錯生成定数 β_α は次のようになる[20]。

$$\beta_\alpha = \frac{[MR]}{[M][R]} = \frac{[MR]}{[M](C_R - [MR])\alpha} \quad (10)$$

すなわちこの考え方が正しく、(10)式の β_α が一定になるとすれば、(7)式の $\beta_{app} = \beta_\alpha \alpha$ はそれぞれの解離度において決まるいわゆる条件付き生成定数となる。(7)、(10)式の定義の仕方は、酸塩基滴定により C_R と α を求めることができるという点で有利であるが、複数の官能基が 1 個の金属イオンに配位する多座配位の効果を無視している。多座配位が起こっており、 m 個の官能基が 1 個の金属イオンに対して配位する ($L = R_m$) とすると、配位子の全濃度は

$$C_L = C_R / m \quad (11)$$

となり、配位子あるいは解離官能基に関する収支式は次のようになる。

$$C_R = [HR] + [R] + m[MR_m] \quad (12)$$

したがって、フミン物質が大過剰にあるとき ($C_R \gg m[MR_m]$ のとき) は、

$$[L] = [R_m] = \frac{[R]}{m} = \frac{(C_R - m[MR_m])\alpha}{m} \approx \frac{C_R \alpha}{m} \quad (13)$$

という比例関係が成立し、

$$\beta = \frac{[ML]}{[M][L]} = \frac{[MR_m]}{[M]([R]/m)} = \frac{[MR_m]}{[M]C_R \alpha / m} = m\beta_\alpha \quad (14)$$

より β_α は一定となるが、 $[\text{MR}_m]$ が C_R に対して無視できない場合には一定とはならない。また、解離度が変化すると解離官能基間の距離も変化し、フミン物質における多座配位度 m もこれに応じて変わると予想される。またこの定義における C_R や α は、フミン物質に含まれる全ての官能基が等価であることを暗黙理に仮定しているが、フミン物質の組成は不均一であり、含まれる官能基の酸解離特性および錯生成特性は一樣ではない。このため配位子濃度は α に比例して変化するとは限らず、(10)式の β_α は解離度 α によって変化する見かけの定数となる。したがって、(10)式の β_α は α をある特定の値に固定したときにのみ一定となる見かけの定数であるので、右辺に含まれている α は変数ではない。すなわち、 C_R (フミン物質の濃度) の変化と α (フミン物質中の解離官能基の割合) の変化は共に解離官能基の総濃度 $[\text{R}]$ を増加させるが、両者の変化は等価ではない。ただし、解離度 α はフミン物質中の解離性官能基の状態を一義的に決めるので、 β_α は α のみの関数となる。これらのことより、 β_{app} や β_α の定義は、 $C_R \gg m[\text{MR}_m]$ の条件のもとで有効であり、これらの見かけの生成定数が解離度 α に対してどのように変化するかを調べることにより、フミン物質の組成の不均一性や多座配位性等に関する知見を得ることができると考えられる。

配位子の濃度の定義の仕方のもう一つは、注目している金属イオンに種々の量のフミン物質を加えるか、あるいはフミン物質に種々の量の金属イオンを加えるかして錯生成した金属イオンの量を求め、単位質量のフミン物質と結合する金属イオンの最大量 SCC (Site Complexation Capacity, 単位は mol/g) を求めるという方法で、このようにして得られるフミン物質の金属イオンに対する有効配位子濃度は、負荷容量 (loading capacity, LC) [8, 9, 21-23]、錯生成容量 (complexation capacity) [10, 24, 25]、金属結合容量 (metal-binding capacity) [6]などと呼ばれている。

$$[\text{L}]_T = (\text{H}u\text{A})_T \cdot SCC \quad (15)$$

PEC はフミン物質が与えられれば一義的に決まる値であるのに対して、 SCC および $[\text{L}]_T$ は pH、イオン強度その他の条件により変化する量である。負荷容量 (Loading Capacity, LC) は、プロトン交換総容量に対する錯生成容量の比として定義されている。

$$LC = \frac{SCC}{PEC} = \frac{[\text{L}]_T}{C_R} \quad (16)$$

この場合の相互作用定数 β_{LC} は次のように定義される。

$$\beta_{LC} = \frac{[ML]}{[M]([L]_T - [ML])} = \frac{[ML]}{[M](C_R LC - [ML])} = \frac{[ML]}{(C_M - [ML])(C_R LC - [ML])} \quad (17)$$

(5)～(10)式に基づくモデルでは、 C_R や α を酸塩基滴定により独立に求めることができるが、金属イオンとの結合に 2 個以上の官能基が関与している場合には、金属錯体の生成ごとに費やされる官能基の濃度は $[MR]$ では表されず、生成する金属錯体の濃度が C_R に対して無視できない条件では $[R] = (C_R - [MR])\alpha$ と遊離の配位子濃度との食い違いが無視できなくなる（これは例えばシュウ酸イオンの錯生成についてあてはめれば、有効配位子濃度を $[HC_2O_4^-] + 2[C_2O_4^{2-}]$ として計算することに相当している）。たとえば、相互作用が、主としてフミン物質中で隣接する解離カルボキシル基が二座配位することにより起こっているとすると、隣接して対をつくっている解離カルボキシル基の分率は 1 よりかなり小さくなると予想される。(15)～(17)式に基づくモデルでは、与えられた条件で配位子として有効に働く解離官能基の分率を負荷容量 LC として用いている。(17)式において、 β_{LC} と LC を定数と仮定すると、 $C_R LC$ と $[ML]$ が近くなるような条件で、種々の C_M と C_L に対して $[ML]$ を求めれば、それらの関係より β_{LC} と LC を求めることができる。このモデルは吸着容量 $C_R LC$ であるような媒体に対する Langmuir の吸着の考え方と等価であると解釈でき、 SCC あるいは LC は、金属イオンの種類ごとに、各 pH やイオン強度でその値を求めるべき条件付き定数となる。ただし、フミン物質に最大量の金属イオンが結合しているような条件では、コロイドの電荷が失われ凝集が起こるため、そのような条件で得られる SCC や LC を、大過剰のフミン物質が存在するときの低濃度金属イオンの錯生成についても適用できるかどうか不明であるという問題もある。

解離度による定義 β_α および負荷容量による定義 β_{LC} のいずれの定義も、配位子は全て同じものであり、溶液中にばらばらに分散する単分子イオンと等価であると考えているが、実際には金属イオンと結合するサイト L は高分子骨格に固定されており、組成の不均一性を反映して性質が異なる。これらの定義のいずれがより有効であるか、あるいはこれらの定義をどのように修正すればよいかは、フミン物質における高分子電解質効果と組成不均一性の効果を正しく評価して初めて判断可能になると考えられる。そこで本検討では、長半減期でその毒性が問題となる ^{237}Np を与えるネプツニウム (Np(V)) について、フミン酸（フミン物質のうちアルカリに溶けて酸に不溶のフラクション）お

よび均一な高分子弱酸であるポリアクリル酸 ($[-CH_2CH(COOH)-]_n$) との見かけの錯生成定数を、pH、金属イオン濃度、イオン強度を変えて求め、その値と変化の仕方を比較することにより、錯生成相互作用において、高分子電解質性と組成の不均一性が及ぼす影響を評価した。

2. 1. 2 実験

検討は、Aldrich 社より得たフミン酸を精製したもの、およびポリサイエンス社より得たポリアクリル酸 (平均分子量 90,000) について行った。各 pH における[R]は、酸塩基滴定により求めた。滴定は、滴定容器にフミン酸 0.075 g またはポリアクリル酸 0.05 g を採り、そこに 0.1 M NaOH 8ml を加え溶かした。次に 0.1 M $HClO_4$ 8ml を加え、そこにイオン強度調整のために 0.12 M $NaClO_4$ 80ml を加えた。この溶液を 0.1 M NaOH でアルカリ滴定し、その後 0.1 M $HClO_4$ で酸滴定した。滴定中は $25 \pm 0.2^\circ C$ に保ち、窒素ガスを通気してマグネチックスターラで攪拌した。pH の測定においては、液絡における $KClO_4$ の沈殿生成を避けるため、内部液として NaCl 溶液を満たした参照電極を用い、0.10M または 1.0 M $NaClO_4$ 溶液中で 0.01 M の $HClO_4$ 、 CH_3COOH 、NaOH を 0.01 M の NaOH、 NH_4OH 、 $HClO_4$ で滴定することにより較正を行った。すなわち、 $pK_w = 13.78$ ($I = 0.1$ M)、13.79 (1.0)； $pK_a(NH_4^+) = 9.29$ (0.1)、9.40 (1.0)； $pK_a(CH_3COOH) = 4.56$ (0.1)、4.57 (1.0)[26]を用いて計算される $pC_H (= -\log[H^+], [H^+]$ は水素イオン濃度) を電極の読み (pH) に対して求め、これを較正曲線として用いた。

Np(V)とフミン酸およびポリアクリル酸との相互作用は、TTA-フェナントロリンによる協同効果抽出系において、Np(V)の有機相 (イソアミルアルコール) への分配が、錯生成の進行と共に低下することを利用して調べた[27-32]。検討は、Aldrich 社より得たフミン酸を精製したもの、およびポリサイエンス社より得たポリアクリル酸について、いくつかの pH、イオン強度において行った。また、フミン酸のように官能基の種類と分布が不均質である場合には、強く相互作用する官能基サイトから順に Np(V)による占有が起これと考えられるので、低濃度およびマクロ濃度のネプツニウムについて検討した。

低濃度の Np(V)についての実験では、 ^{243}Am よりミルキング[33, 34]して得たトレーサー濃度 (約 10^{-12} M) の ^{239}Np を用いて東北大学工学部 RI 実験室にて検討を行った。

分配実験には、TTA と phen を含む有機相と、フミン酸またはポリアクリル酸を含む水相(イオン強度:NaClO₄, Buffer:0.025 M MES+THAM)との間の Np(V)の分配比を求める協同効果抽出系を用いた。各相 4 ml を遠沈管に入れ 3 時間振とう後、遠心分離し各相 1 ml の γ 放射能を NaI シンチレーションカウンタで測定して分配比を求め、残りの水相を用いて pH を測定した。また 10⁻⁶ M 以下の濃度に対しては、予めシリカゲルカラムに通じて娘核種の ²³³Pa を除いた ²³⁷Np[35]により Np(V)の総濃度を整え、これに ²³⁹Np を加えてその γ 放射能を測定した。

マクロ濃度の Np(V)についての実験では、(6~8)×10⁻⁵ M の ²³⁷Np を用いて東北大学金属材料研究所附属材料試験炉利用施設において検討を行った。実験は、有機相と水相各 1ml を用いてトレーサー濃度のときと同様に振とう、遠心分離した後各相 50 μ l を取り、Packard 社製のシンチゾル (ULTIMA GOLD AB) 1ml で乳化して、液体シンチレーションカウンタ (PERALS SPECTROMETER, ORDELLA MODEL8100AB) を用いて ²³⁷Np の α 放射能を測定し、残りの水相を用いて pH を測定した。²³⁷Np には非常に近いエネルギーの γ 線を放出する娘核種の ²³³Pa (β^- , $t_{1/2}$ =27d) が随伴するため γ 放射能測定法は不適當である。本検討で用いた ²³⁷Np の α 線の液体シンチレーション計測においては、²³³Pa の β 線は、上記シンチゾルを用いることにより、パルスの減衰時間の違いにより弁別が可能であることを確認した[36]。

2. 1. 3 結果と考察

本実験においては、常に Np(V)に対して大過剰のフミン酸あるいはポリアクリル酸を用いるので、(10)式の解離官能基濃度による見かけの錯生成定数

$$\beta_a = \frac{[MR]}{[M][R]} = \frac{[MR]}{[M](C_R - [MR])\alpha} \approx \frac{[MR]}{[M]C_R\alpha} \quad (18)$$

を用いる。M は NpO₂⁺、[R]はポリアクリル酸やフミン酸中の解離カルボキシル基の濃度である。フミン酸やポリアクリル酸が大過剰にある場合には、 β_a と β_{LC} の比は一定であるので、互いの換算が可能である。

図 2.1-1 は、各 pC_H (= -log[H⁺], [H⁺]は水素イオン濃度)における[R]を求めるために、0.1 M および 1.0 M NaClO₄ 溶液中で酸塩基滴定を行った結果である。ポリアクリル酸、フミン酸のいずれの場合についても滴定曲線は、通常の低分子酸とは違って、

当量点の前で pC_H がだだらと増加する傾向を示している（高分子電解質効果）。また、フミン酸では、当量点近傍での変化の仕方がポリアクリル酸と比べて不明瞭であり、フミン酸の不均一性の影響が出ているものと考えられる。当量値はそれぞれ 12.88 meq/g (MW=90,000)、4.78 meq/g でイオン強度による違いは見られないが、当量点の前の pC_H は、ポリアクリル酸ではイオン強度の影響を大きく受けるのに対して、フミン酸ではその影響は小さいという顕著な違いが見られる。これは両者における官能基の密度およびその分布の仕方の違いを反映しているものと考えられる。

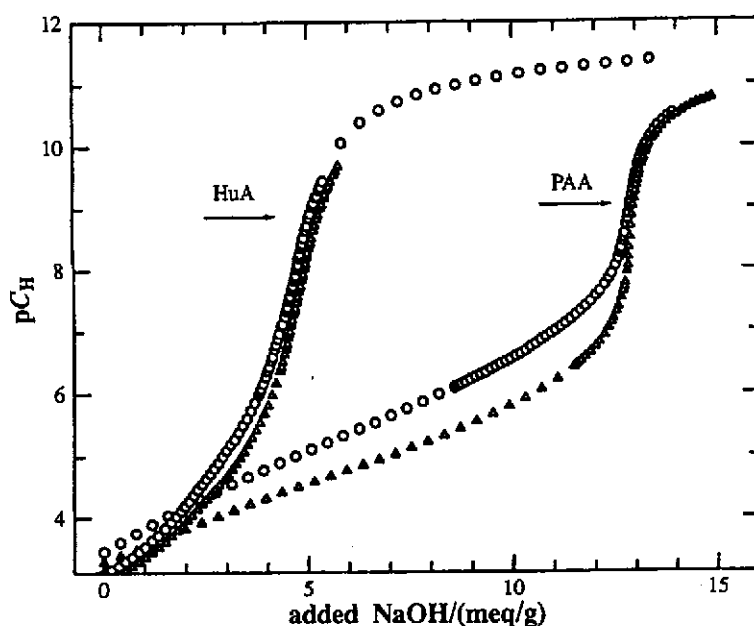


図 2.1-1 フミン酸 (HuA) およびポリアクリル酸 (PAA) の滴定曲線
○ : 0.1 M $NaClO_4$ 、△ : 1.0 M $NaClO_4$

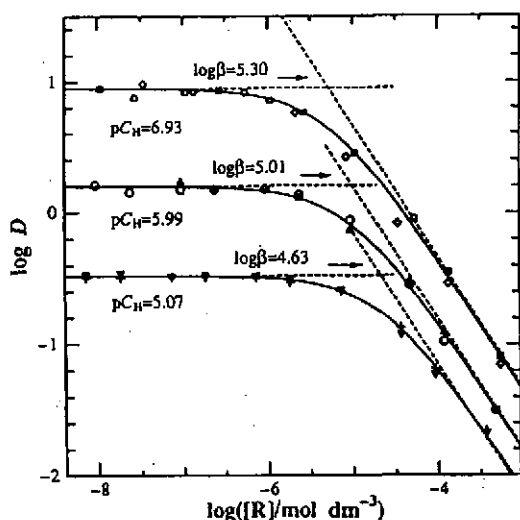


図 2.1-2 Np(V)とフミン酸の相互作用
 $C_M \approx 10^{-12} \text{ M}$, $I = 0.1 \text{ M}$
 TTA: $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, phen: $2 \times 10^{-2} \text{ M}$

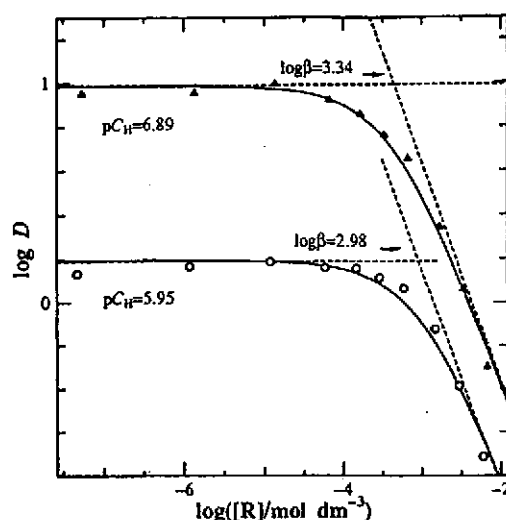


図 2.1-3 Np(V)とフミン酸の相互作用
 $C_M = 6.8 \times 10^{-5} \text{ M}$, $I = 0.1 \text{ M}$
 TTA: $5 \times 10^{-4} \text{ M}$, phen: $4 \times 10^{-3} \text{ M}$

図 2.1-2,3 に見かけの錯生成定数決定実験の例として、トレーサー量およびマクロ量の Np(V)のフミン酸との錯生成を調べた結果を示す (C_M は Np(V)の総濃度)。log D (D は Np(V)の分配比) は次式で表される。

$$\log D = \log \frac{[\text{MTB}]_0}{[\text{M}] + [\text{ML}]} = \log D_0 - \log(1 + \beta_\alpha [\text{R}]) \quad (19)$$

ここで $[\text{MTB}]_0$ は有機相に分配している Np(V)の濃度で、 D_0 はフミン酸の存在しない場合の Np(V)の分配比である。図の log D はこの式に従って、log $[\text{R}]$ に対して勾配が 0 の部分 ($\log D = \log D_0$) と勾配 -1 で減少する部分とから成り、水相中で Np(V)とフミン酸が相互作用していることを示している。この結果を最小二乗解析すると、錯生成定数 $\log \beta_\alpha$ が勾配 0 と -1 の直線の交点における $-\log[\text{R}]$ として得られる。このようにして得られた、ポリアクリル酸およびフミン酸に対する、各 pC_H 、解離度 α 、イオン強度 I での錯生成定数を表 2.1-1,2 にまとめた。

表 2.1-1 : Np(V)のポリアクリル酸 (MW=90,000) 錯体の見かけの生成定数

I/M (NaClO ₄)	C_M/M	pC_H	α	$\log\beta_\alpha^a)$
0.1	Tracer($\sim 10^{-12}$)	5.10	0.37	1.81 (4)
		6.00	0.63	2.20 (2)
		6.93	0.83	2.78 (2)
		7.85	0.93	3.03 (4)
	7.8×10^{-5}	6.16	0.67	2.23 (3)
		7.14	0.86	2.73 (3)
1.0	Tracer($\sim 10^{-12}$)	5.36	0.65	1.97 (2)
		6.15	0.84	2.40 (2)
		7.13	0.95	2.73 (3)
		8.25	0.99	2.80 (2)

a) ()内は最後の数字に対する推定標準偏差 (σ)

表 2.1-2 : Np(V)のフミン酸錯体の見かけの生成定数

I/M (NaClO ₄)	C_M/M	pC_H	α	$\log\beta_\alpha^a)$	
0.1	Tracer($\sim 10^{-12}$)	5.99	0.88	5.01 (2)	
		8.1×10^{-9}	6.00	0.80	4.74 (5)
		7.9×10^{-7}	5.99	0.80	3.92 (5)
		6.8×10^{-5}	5.95	0.80	2.98 (5)
	Tracer($\sim 10^{-12}$)	6.93	0.96	5.30 (2)	
		4.5×10^{-9}	6.96	0.91	5.06 (6)
		9.3×10^{-7}	6.89	0.90	4.29 (5)
		6.8×10^{-5}	6.89	0.90	3.34 (4)
	1.0	Tracer($\sim 10^{-12}$)	6.23	0.88	4.72 (1)
			5.2×10^{-9}	6.06	0.86
8.5×10^{-7}			6.24	0.89	3.78 (3)
6.8×10^{-5}			6.17	0.87	2.84 (4)
tracer($\sim 10^{-12}$)		7.18	0.95	5.06 (2)	
		3.9×10^{-9}	7.03	0.95	4.87 (4)
		8.0×10^{-7}	7.00	0.95	4.02 (2)
		6.8×10^{-5}	7.14	0.95	3.26 (4)

a) ()内は最後の数字に対する推定標準偏差 (σ)

フミン酸およびポリアクリル酸と Np(V)の錯生成定数 $\log\beta_\alpha$ は、トレーサー量、マクロ量いずれの場合も解離度 α に依存して変化している。これは低分子モノカルボン酸では見られない現象で、解離度の違いにより高分子上の解離カルボキシル基の隣接距離が変化することに伴ない、1つの金属イオンに結合する解離カルボキシル基の数が増える効果(高分子電解質効果)が生じていると考えられる。

イオン強度の影響は、ポリアクリル酸についてはイオン強度が高いと見かけの錯生成

定数が小さくなる傾向が見られる。これは Na^+ イオンが解離カルボキシル基による密集電荷にひきつけられることにより、 NpO_2^+ と弱い競争をするために起こっていると考えられる。一方、フミン酸についてはこのような傾向は見られない。これは、フミン酸中の官能基の密度 (4.78 meq/g) がポリアクリル酸 (12.88 meq/g) に比べて小さく、それだけ生じる電荷密度も低く、対イオンをひきつける効果が小さいためと考えられる。

またトレーサー量とマクロ量で得られた見かけの錯生成定数は、ポリアクリル酸では差が見られないのに対して、フミン酸では大きく異なっている。これは、ポリアクリル酸はカルボキシル基が直鎖状の炭化水素に均一に結合している化合物であるのに対して、フミン酸では含まれている官能基の特性が一樣ではなく、強く錯生成する部分と弱く錯生成する部分が存在しているためと考えられる。フミン酸に対してトレーサー濃度で得られた値は、シュウ酸塩 ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) 錯体 ($\log\beta_1 = 3.71$) やマロン酸塩 ($-\text{OOCCH}_2\text{COO}-$) 錯体 ($\log\beta_1 = 2.62$) の生成定数よりもかなり大きい。このことはフミン酸中で強く錯生成する部分は、単にカルボキシル基が近接しているのみではなく、他の元素あるいは官能基 (窒素の存在やアミノ基、水酸基の補助) が何らかの役割を果たしていることを示唆している。すなわち、 Np(V) の総濃度 C_M による $\log\beta_\alpha$ の違いは、フミン酸中の官能基が Np(V) によって占有される割合によって変化すると考えられる。いま 1 個の NpO_2^+ あたり m 個の解離官能基が錯生成に関与すると仮定すると、官能基の Np(V) による占有度 θ は次のように表される。

$$\theta = \frac{m[\text{MR}_m]}{[\text{R}] + m[\text{MR}_m]} \approx \frac{m[\text{MR}_m]}{[\text{R}]} \approx \frac{m[\text{MR}_m]}{C_R \alpha} \quad (20)$$

すなわち、図 2.1-1,2 に示した形の解析では、この占有度 θ がほぼ一定であるとしてそれぞれの C_M における $\log\beta_\alpha$ を求めたが、より厳密には $\log\beta_\alpha$ は占有度 θ によって変化すると考えられる。各測定値に対して、分配比 $\log D$ は(19)式で表され、

$$[\text{M}] + [\text{ML}] = \frac{C_M}{1 + D} \quad (21)$$

であるので、それぞれの測定値について、 $\log\beta_\alpha$ および $[\text{ML}]/[\text{R}] \propto \theta$ が計算できる。図 2.1-4~7 は $\log D$ が $\log D_0$ から有意に減少している測定値について $\log\beta_\alpha$ を $\log([\text{ML}]/[\text{R}])$ に対してプロットしたものである。いずれの pC_H 、イオン強度においても $\log([\text{ML}]/[\text{R}])$ が -5 より大きくなると $\log\beta_\alpha$ は単調に減少しジカルボン酸錯体の生成定数に近い値に向

かっていることが分かる。

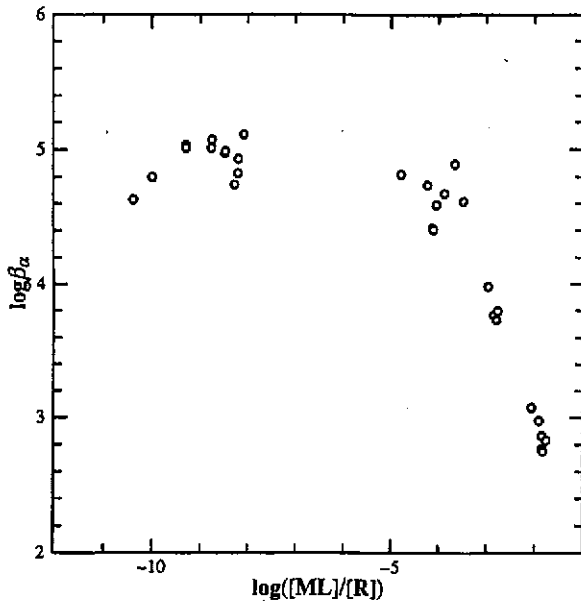


図 2.1-4 $\log([ML]/[R])$ に対する $\log\beta_\alpha$ の変化
[NaClO₄]=0.1 M, $pC_H = 6.0 \pm 0.1$

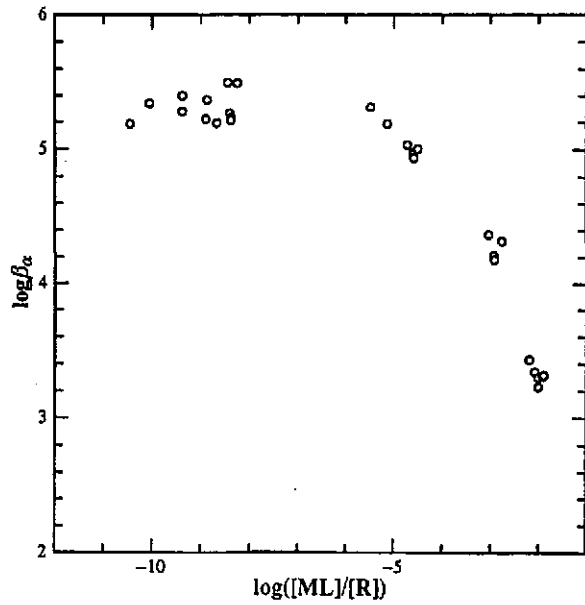


図 2.1-5 $\log([ML]/[R])$ に対する $\log\beta_\alpha$ の変化
[NaClO₄]=0.1 M, $pC_H = 7.0 \pm 0.1$

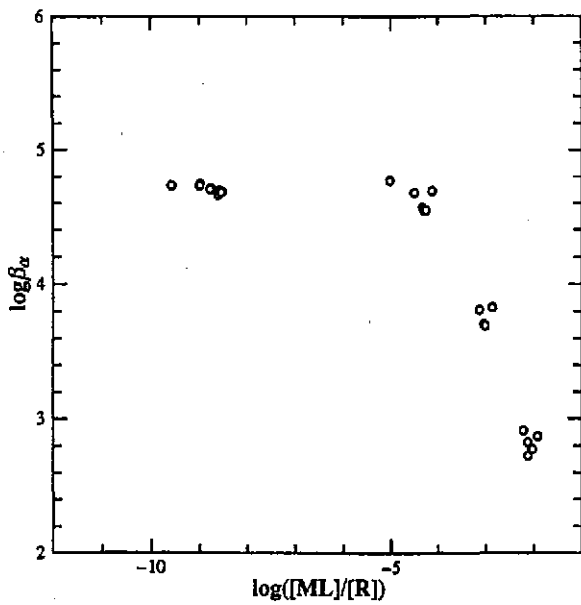


図 2.1-6 $\log([ML]/[R])$ に対する $\log\beta_\alpha$ の変化
[NaClO₄]=1.0 M, $pC_H = 6.15 \pm 0.1$

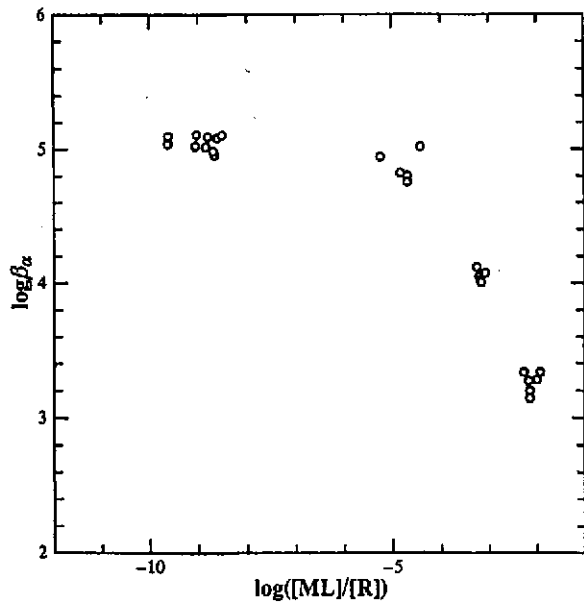


図 2.1-7 $\log([ML]/[R])$ に対する $\log\beta_\alpha$ の変化
[NaClO₄]=1.0 M, $pC_H = 7.1 \pm 0.1$

2. 1. 4 まとめ

トレーサー濃度の ^{239}Np およびマクロ濃度の ^{237}Np を併用し、溶媒抽出法により、 Np(V) とフミン酸およびポリアクリル酸の、種々の pC_H 、イオン強度における錯生成相互作用を、種々の Np(V) 濃度において調べた。フミン酸およびポリアクリル酸に対する結果を比較することにより、高分子電解質効果が解離度の関数として現れること、フミン酸における組成の不均一性の影響が、ネプツニウムの濃度の違いにより顕著に現れることを明らかにした。

<参考文献>

1. Kim, J.I., Buckau, G., Zhuang, W.: Mat. Res. Symp. Proc., 84, 747 (1987).
2. Stumm, W., Morgan, J.J.: *Aquatic Chemistry - Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters - Third Edition*, John Wiley & Sons, INC., New York 1995.
3. Stevenson, F.J. : *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, 2nd ed*, John Wiley & Sons, INC., New York 1994.
4. Kim, J.I.: Actinide Colloid Generation in Groundwater. *Radiochim. Acta*, 52/53, 71 (1991).
5. Buffle, J.: *Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach*, Ellis Horwood, New York 1990.
6. Hummel, W.: Binding Models for Humic Substances. In: *Modelling in Aquatic Chemistry* (I. Grenthe., I. Puigdomenech eds.). p.153, OECD Publications, Paris 1997.
7. Rao, L., Choppin, G.R.: Thermodynamic Study of the Complexation of Neptunium(V) with Humic Acids. *Radiochim. Acta*, 69, 87 (1995).
8. Kim, J.I., Czerwinski, K. R.: Complexation of Metal Ions with Humic Acid: Metal Ion Charge Neutralization Model. *Radiochim. Acta*, 73, 5 (1996).
9. Marquardt, C., Kim, J.I.: Complexation of Np(V) with Humic Acid: Intercomparison of Results from Different Laboratories. *Radiochim. Acta*, 80, 129 (1998).
10. Moulin, V., Robouch, P., Vitorge, P.: Spectrophotometric Study of the Interaction

- between Americium(III) and Humic Materials. *Inorg. Chim. Acta*, 140, 303 (1987).
11. Tipping, E., Hurley, M.A.: A Unifying model of cation binding by Humic Substances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 3627 (1992).
 12. Higgo, J.J.W., Kinniburgh, D., Smith, B., Tipping, E.: Complexation of Co^{2+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+} and Ca^{2+} by Humic Substances in Groundwaters. *Radiochim. Acta*, 61, 91 (1993).
 13. Warwick, P., Hall, A., Read, D.: A Comparative Study Employing Three Different Models to Investigate the Complexation Properties of Humic and Fulvic Acids. *Radiochim. Acta*, 66/67, 133 (1994).
 14. Warwick, P., Hall, T., Read, D.: A Comparative Evaluation of Metal Humic and Fulvic Acid Predictive Models. *Radiochim. Acta*, 73, 11 (1996).
 15. Minai, Y., Choppin, G.R.: Humic Material in Well Water from the Nevada Test Site. *Radiochim. Acta*, 56, 195 (1992).
 16. Bertha, E.L., Choppin, G.R.: Interaction of Humic and Fulvic Acids with Eu(III) and Am(III). *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 655 (1978).
 17. Nash, K.L., Choppin, G.R.: Interaction of Humic and Fulvic Acids with Th(IV). *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 1045 (1980).
 18. Shanbhag, P.M., Choppin, G.R.: Binding of Uranyl by Humic Acid. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 3369 (1981).
 19. Torres, R.A., Choppin, G.R.: Europium(III) and Americium(III) Stability Constants with Humic Acid. *Radiochim. Acta*, 35, 143 (1984).
 20. Rao, L., Choppin, G.R., Clark, S.B.: A Study of Metal-Humate Interactions Using Cation Exchange. *Radiochim. Acta*, 66/67, 141 (1994).
 21. Czerwinski, K. R., Kim, J.I., Rhee, D.S., Buckau, G.: Complexation of Trivalent Actinide Ions (Am^{3+} , Cm^{3+}) with Humic Acid: The Effect of Ionic Strength. *Radiochim. Acta*, 72, 179 (1996).
 22. Kim, J.I., Buckau, G., Bryant, E., Klenze, R.: Complexation of Americium(III) with Humic Acid. *Radiochim. Acta*, 48, 135 (1989).

23. Kim, J.I., Sekine, T.: Complexation of Neptunium(V) with Humic Acid. *Radiochim. Acta*, **55**, 187 (1991).
24. Moulin, V., Tits, J., Ouzounian, G.: Actinide Speciation in the Presence of Humic Substances in Natural Water Conditions. *Radiochim. Acta*, **58/59**, 179 (1992).
25. Moulin, V., Tits, J., Moulin, C., Decambox, P., Mauchien, P., de Ruty, O.: Complexation Behaviour of Humic Substances towards Actinides and Lanthanides - Studies by Time-Resolved Laser-Induced Spectrofluorometry. *Radiochim. Acta*, **58/59**, 121 (1992).
26. Smith, R.M., Martell, A.E. : *Critical Stability Constants*, Plenum Press, New York 1977.
27. Inoue, Y., Tochiyama, O.: Studies of the Complexes of Np(V) with Inorganic Ligands by Solvent Extraction with Thenoyltrifluoroacetone and 1,10-phenanthroline. I. Carbonato Complexes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 588 (1985).
28. Inoue, Y., Tochiyama, O.: Studies of the Complexes of Np(V) with Inorganic Ligands by Solvent Extraction with Thenoyltrifluoroacetone and 1,10-phenanthroline. II. Fluoro, Sulfato, and Phosphonato Complexes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2228 (1985).
29. Inoue, Y., Tochiyama, O.: Solvent Extraction of Neptunium(V) by Thenoyltrifluoroacetone and 1,10-Phenanthroline or Tri-n-Octylphosphine Oxide. *Radiochim. Acta*, **31**, 193 (1982).
30. Tochiyama, O., Inoue, Y., Narita, S.: Complex Formation of Np(V) with Various Carboxylates. *Radiochim. Acta*, **58/59**, 129 (1992).
31. Tochiyama, O., Siregar, C., Inoue, Y.: Complex Formation of Np(V) with Nitrogen-Containing Carboxylates. *Radiochim. Acta*, **66/67**, 103 (1994).
32. Kubota, T., Tochiyama, O., Yoshino, H., Tanaka, K., Niibori, Y.: A Study of the Interaction of Neptunium(V) with Polyacrylic Acid by Solvent Extraction. *Radiochim. Acta*, in press (1998).
33. Sill, C.W.: Preparation of Neptunium-239 Tracer. *Anal. Chem.*, **38**, 802 (1966).

34. Inoue, Y., Tochiyama, O.: Determination of the Oxidation States of Neptunium at Tracer Concentrations by Adsorption on Silica Gel and Barium Sulfate. J. Inorg. Nucl. Chem., **39**, 1443 (1977).
35. Inoue, Y., Tochiyama, O., Hamashima, S.: Removal of ^{233}Pa from ^{237}Np using Manganese Dioxide or Silica Gel. Intern. J. Appl. Rad. Isotopes, **29**, 561 (1978).
36. McDowell, W.J., McDowell, B.L.: *Liquid Scintillation Alpha Spectrometry*, CRC Press, Inc., Boca Raton 1994.

(東北大学大学院工学研究科 朽山 修)

2. 2 石英に対する陽イオンの吸着メカニズムおよびアクチノイドイオンの加水分解定数の解析

2. 2. 1 はじめに

使用済燃料の再処理から発生する高レベル放射性廃棄物には、ネプツニウム(Np)をはじめとするいわゆる超ウラン元素が少なからず含まれている。このため、地層処分の安全性を評価するにあたっては、長寿命で放射線学的毒性の高い超ウラン元素の地球環境中での挙動を理解し、そして予測することが不可欠となっている。しかしながら、これらの元素はその特性から一般に地球環境中で非常に複雑な挙動を示し、その解明は容易な作業ではない。その要因をいくつか挙げてみると、例えば、次のようである。

- ①アクチニド元素、特に軽アクチニド元素は、5 f 電子の特性から酸化還元反応を起こしやすく、それぞれの元素はさまざまな原子価状態で溶存する。原子価状態が異なると化学的な挙動が著しく異なることになる。
- ②アクチノイドイオンは通常多価のイオンであり、中性付近の水溶液中で加水分解反応を起こしやすい。このため、溶解度は低く、またコロイド的な挙動を示しやすい（真性コロイドの生成）。
- ③多価イオンであるため、錯生成反応を起こしやすい。環境水溶液中では、例えば、炭酸イオンや有機酸イオンとの錯生成反応が重要であると言われている。錯生成反応は加水分解反応と競争して起こり、ある場合には溶解度を高め、またある場合には疑似コロイド生成の原因となる。
- ④アクチノイドイオンは、やはり多価イオンであるため、地層構成成分との反応を起こしやすい。多くの岩石試料について、岩石への分配係数(K_d)の高いことが報告されている。

これらの要因はそれぞれアクチニド元素の溶液化学などの基礎化学に密接に関連している。従って、超ウラン元素の地球化学的な挙動を理解し予測するためには、基礎化学的な観点からの理解が不可欠ということになる。本研究においては、これらの要因のうち、特に吸着反応と加水分解反応について基礎化学の観点から検討した。

2. 2. 2 石英に対する陽イオンの吸着メカニズム

(1) 目的

放射性廃棄物の地層処分の安全性を評価するために、放射性核種の地中移行挙動を解明し、またその予測を行うことが求められてきている。このうち、岩石に対する放射性核種の吸着挙動については多くの研究が行われてきており、その多くは吸着の程度を分配係数を用いて評価している。しかし、分配係数は水溶液の pH やイオン強度などの諸条件に大きく依存するため、未知の条件における吸着挙動の予測を行うことはできない。

このため、諸条件に依存しない熱力学的な値を得ることが望まれている。

これらのことを踏まえ、本研究においては、これまでに石英に対する Cs^+ の分配係数の測定および表面電荷測定法を用いた石英に対する Na^+ の吸着量測定を行い、その pH およびイオン強度依存性を電気二重層モデルで解析することにより、諸条件に依存しない熱力学的な平衡定数などを得てきた[1]。本年度は、この結果に加えて石英に対する Eu^{3+} および Am^{3+} の分配係数の測定、および表面電荷測定法を用いた Sr^{2+} および Ba^{2+} の吸着量測定を行い、電気二重層モデルで解析を行った。解析で得られた吸着の平衡定数などのパラメータより、石英に対する陽イオンの吸着メカニズムについて考察し、また吸着挙動予測の可能性について検討した[2]。

(2) 実験

表面電荷測定については滴定法を用いて行った。250 ml のポリプロピレン製ビーカーに石英粉末 (32-60 mesh、BET 法で測定した比表面積は $0.51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 10 g と 0.1 M もしくは 1 M の SrCl_2 もしくは BaCl_2 水溶液 200 ml を混合し攪拌した。滴定試薬としては、 SrCl_2 水溶液に対して 0.01 M $\text{Sr}(\text{OH})_2$ および 0.01 M HCl を、 BaCl_2 水溶液に対して 0.01 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$ および 0.01 M HCl を用いた。滴定試薬を 0.1 ml ずつ滴下するごとに pH を測定し、そのときの表面電荷の値は加えた OH^- 量から算出した。実験は炭酸ガスの影響を排除するために、Ar 雰囲気グローブボックス中で行い、また温度は 24°C に制御した。

石英に対する Eu^{3+} および Am^{3+} の分配係数測定は、バッチ法を用いて行った。10 ml のポリプロピレン製試験管に、同じ石英粉末 0.5 g と過塩素酸ナトリウム水溶液でイオン強度を調整した水溶液を 4 ml 入れて混合し、さらに ^{152}Eu をトレーサーとして含む $2.6 \times 10^{-6} \text{ M}$ の Eu^{3+} もしくは $2.0 \times 10^{-10} \text{ M}$ の Am^{3+} (^{241}Am) を加えた。この試験管を 24°C にて約 1 週間振とうしたのちに水溶液の pH を測定し、液相中の ^{152}Eu もしくは ^{241}Am の γ 線を測定した。

実験は炭酸ガスの影響を排除するために Ar 雰囲気グローブボックス中で行った。

(3) 結果

本研究における表面電荷 σ_s ($C\ m^{-1}$) および分配係数 K_d ($ml\ g^{-1}$) は、それぞれ(1)式および(2)式のように表される。

$$\sigma_s = -10^{-3} F A / S_0 \quad (1)$$

$$K_d = (A_0 - A_f) V / (A_f W) \quad (2)$$

ここで、 F はファラデー定数、 A は石英 1 g 中の表面にある水酸基の数、 S_0 は石英の比表面積、 A_0 および A_f はそれぞれ初期状態および平衡到達後の放射能、 V は液相の体積、 W は固相重量を示す。図 2.2-1 から図 2.2-4 に得られた実験結果を示す。いずれの実験においても、得られた表面電荷もしくは分配係数の値が pH やイオン強度に依存していることがわかる。

得られた実験結果を電気二重層モデルで解析した。このモデルは固液の界面現象に着目したものであり、界面で起こる吸着媒 ($\equiv SiOH$) の電離および陽イオンの吸着は(3) (5) 式のように表される。



ここで、添字の s は表面を、 β は吸着イオンがもっとも固相に近づいたときの電荷中心の位置 (これを Helmholtz 面という) を示す。(3)式から(5)式の平衡定数をそれぞれ K_{a2}^{int} , K_{Na}^{int} , K_M^{int} とし、Davis の示した電気三重層についての式[3, 4]と併せると以下の式が成り立つ。

$$K_{a2}^{int} = [\equiv SiO^-][H^+]_{\beta} \exp[(-ze\psi_s)/kT] / [\equiv SiOH] \quad (6)$$

$$K_{Na}^{int} = [\equiv SiO^-Na^+] \exp[(ze\psi_{\beta})/kT] / ([\equiv SiOH][Na^+]_b) \quad (7)$$

$$K_M^{int} = [\equiv SiO^-M^{z+}] \exp[(ze\psi_{\beta})/kT] / ([\equiv SiOH][M^{z+}]_b) \quad (8)$$

$$[X]_i = [X]_b \exp (-ze\psi_i / kT) \quad (i=s, \beta \text{ or } d) \quad (9)$$

$$N_s = B ([\equiv\text{SiOH}] + [\equiv\text{SiO}^-] + [\equiv\text{SiO}^-\text{Na}^+] + [\equiv\text{SiO}^-\text{M}^{z+}]) \quad (10)$$

$$\sigma_s = -B ([\equiv\text{SiO}^-] + [\equiv\text{SiO}^-\text{Na}^+] + [\equiv\text{SiO}^-\text{M}^{z+}]) \quad (11)$$

$$\sigma_\beta = B ([\equiv\text{SiO}^-\text{Na}^+] + z[\equiv\text{SiO}^-\text{M}^{z+}]) \quad (12)$$

$$\sigma_d = -0.1174 \, c^{1/2} \sinh (ze\psi_d / 2kT) \quad (13)$$

$$\sigma_s + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad (14)$$

$$\psi_s - \psi_\beta = \sigma_s / C_1 \quad (15)$$

$$\psi_\beta - \psi_d = -\sigma_d / C_2 \quad (16)$$

$$B = 10^{-3} \, F \, V / S_0 \, W \quad (17)$$

$$K_d = 10^3 \, S_0 (B[\equiv\text{SiO}^-\text{M}^{z+}] + \sigma_d/z) / (N_A \, e \, [M^{z+}]_b) \quad (18)$$

ここで、 ψ は各層における電位、 z は電荷数、 e は素電荷、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 N_s は吸着媒の密度、添字の b と d はそれぞれ拡散層および電位の影響を受けない溶液における値、 c は電解質濃度、 C_1 および C_2 はそれぞれ固相表面-Helmholtz 面、Helmholtz 面-拡散層間の静電容量、 B は単位換算のための係数、 N_A はアボガドロ定数を示す。このとき C_1 、 K_{a2}^{int} 、 K_{Na}^{int} 、 K_M^{int} をパラメータとして(6) (17)式を連立して解くと、各層における表面電荷の値が求められる。また、分配係数は(18)式から求められる。解析で得られた値を図 2.2-1 から図 2.2-4 の実線で、得られたパラメータを表 2.2-1 に示す。ここで、 χ^2 は実験値と計算値の分散を表す。

(4) 考察

解析で得られたパラメータのうち、 C_1 および K_M^{int} について考察した。単位面積あたりの静電容量 C_1 は、真空の誘電率 ϵ_0 および比誘電率 ϵ_1 、固相表面-Helmholtz 面間の距離 d_1 を用いて(19)式のように表される。

$$C_1 = \epsilon_0 \, \epsilon_1 / d_1, \quad (19)$$

ここで d_1 として近似的に Stokes 半径を用いると、比誘電率 ϵ_1 が求められる。この ϵ_1 と d_1 の関係を図 2.2-5 に示す。なお、ここではこれまでに報告されている表面電荷および分配係数の解析結果[2]を併せて載せている。点線は Grahame の示した水分子のイオン間距

離と比誘電率の関係[5]であり、イオン間距離が短くなると誘電飽和によって比誘電率の値が小さくなることを示している。図 2.2-5 から、表面電荷の解析で得られる ϵ_1 と d_1 の関係は、おおむね Grahame の示した曲線とよく似た傾向を示していることがわかる。このことから、表面電荷測定実験においては、陽イオンは水和した状態で石英に吸着していることが予想される。一方、分配係数の解析で得られる ϵ_1 は、 d_1 に関係なく非常に小さな値をとっていることがわかる。この理由としては、分配係数測定においては吸着イオンの濃度が非常に低いために、固相の微細な構造が観測されたものだとということが考えられる。この点については吸着イオンの濃度依存性などについて、現在も検討を行っている。

また、吸着の平衡定数 K_M^{int} について、クーロン相互作用のみを考慮した静電電位差 ΔE_c との関係を調べる。この電位差 ΔE_c は(20)式のように表される。

$$\begin{aligned}\Delta E_c &= a Z_M / \epsilon_0 \epsilon_1 d_1 - a Z_M / \epsilon_0 \epsilon' d' \\ &= a Z_M / C_1 d_1^2 - a Z_M / C' d'^2\end{aligned}\quad (20)$$

ここで、 a は定数、 Z_M は吸着イオンの電荷数を表す。 C' と d' は固相表面-拡散層始点間の静電容量および距離を示し、(21) (23)式に示すように Helmholtz 面-拡散層始点間の静電容量 C_2 および比誘電率 ϵ_2 から求められる。なお、 C_2 の値には過去に多く報告されている 0.20 F m^{-1} を、 ϵ_2 には水の比誘電率(78.5)を用いた。

$$1 / C' = 1 / C_1 + 1 / C_2 \quad (21)$$

$$d' = d_1 + d_2 \quad (22)$$

$$d_2 = \epsilon_0 \epsilon_2 / C_2, \quad (23)$$

このようにして得られる ΔE_c と $\log K_M^{int}$ の関係を図 2.2-6 に示す。 NpO_2^+ を除く各イオンについて、両者の間により直線関係が得られていることがわかる。 NpO_2^+ について直線から大きくはずれたのは、イオンの等方性の問題が関係しているものと考えられる。この直線関係から未知の陽イオンについて、その吸着の平衡定数を予想することが可能と考えられる。

2. 2. 3 アクチニドイオンの加水分解定数の解析

(1) 目的

地層処分安全性評価においては、放射性核種の溶解挙動に関する知見、特に固相・液相における様々な化学種についての熱力学データなどが必要とされる。しかしながら、これまでの研究において十分な実験データが得られていない場合や、実験データがあったとしてもその信頼性が十分に検討されていない場合もある。このような場合には、化学的に類似した元素の熱力学データを用いて当該元素の溶解挙動を予測することがしばしば行われる。従って、化学的相似則の適用条件を検討しておくことがきわめて重要である。

本研究では、最外殻電子の配置が類似していて一般に化学的相似則が良く成立すると考えられているアクチニド元素の場合を例として、加水分解定数の解析を行い、化学的相似則の適用条件などを検討した。

(2) 加水分解定数の系統性

従来の研究で報告されているアクチニドイオンの第1加水分解定数 β_1 を図2.2-7.a及び7.bに示す[6]。これらの図で、白抜きの値はこれまでの報告値の平均、黒塗りの値はOECD/NEAによる評価値[7, 8]を示している。図から明らかなように、 An^{3+} の場合は、原子番号の増加に伴い、 β_1 の値が大きくなる。このことは、従来から良く指摘されているように、原子番号の増加に伴ってイオン半径が減少し（アクチニド収縮）、そのために静電相互作用が強くなるということに対応していると考えられる[9]。一方、 An^{4+} 、 AnO_2^+ 、 AnO_2^{2+} の場合は、原子番号の増加に伴い、 β_1 の値が小さくなる。 AnO_2^{2+} については、Choppinら[10]によって、アクチニルイオンの構造の関係でイオンの有効電荷が原子番号の増加に伴って減少すると説明されている。 AnO_2^+ の場合は AnO_2^{2+} と同様に説明が可能であるが、 An^{4+} については、イオンの構造による説明は困難である。

これらのことは、アクチニドイオンの場合は、通常の静電相互作用に加えて、混成軌道の形成などのf電子特有の相互作用が働く可能性があることを示唆している。そこで、加水分解定数の解析のための剛体球モデルに有効電荷の概念を導入して、加水分解定数の報告値から、各イオンの有効電荷を推定し、有効電荷とf電子の軌道半径等との関係を検討した[6]。

(3) 剛体球モデルによるアクチニドイオンの有効電荷の算出

剛体球モデル[11]においては、中心イオンとしてのアクチニドイオンの周囲に、水分子、OH⁻イオン等が配位し、正八面体構造を形成するものとする。AnO₂⁺及び AnO₂²⁺の場合は、O²⁻イオンが中心イオンを挟んで対角線上の2つの頂点を占めることになる。

各剛体球の半径 r と電荷 Z および誘電率 ϵ を与えると、(24) 式から、それぞれのイオン種についての静電ポテンシャル E' が得られる。

$$E' = \sum_{i \neq j} Z_i Z_j / (\epsilon d_{ij}) \quad (24)$$

ここに $d_{ij} (= r_i + r_j)$ は剛体球間の距離である。従って、 β_n の値は、第 n 加水分解種のポテンシャルと6個の水分子の配位したイオン種のポテンシャルとの差 $\Delta E'$ から(25)式で算出される。

$$\beta_n = \exp (-\Delta E' / RT) \quad (25)$$

今回は、(24) 式及び(25)式を用いて、 β_n の報告値から中心イオンの有効電荷を求めた。使用したパラメータの値を表 2. 2-2、決定された中心イオンの有効電荷の値を表 2. 2-3 に示す。ただし、An³⁺については、 β_1 の値の系統性が静電相互作用のみで良く説明できることを考慮して有効電荷を全て3価と仮定した。

表 2. 2-3 に示すように、An⁴⁺、AnO₂⁺、AnO₂²⁺の場合は、有効電荷として、それぞれの正味の電荷、即ち4価、1価、2価より大きい値が得られた。このことから、これらのイオンについては、通常の静電相互作用に加えて、何らかの相互作用が過剰に働くと考えられる。過剰の相互作用としては、混成軌道形成などの f 電子特有の相互作用の可能性を検討した。一般に f 電子の軌道半径 $\langle r \rangle$ はイオン半径 r_c より常に大きいので、 f 電子が混成軌道形成に関与する程度を示す指標として $\langle r \rangle / r_c$ の値を採用し、有効電荷の過剰分を $\langle r \rangle / r_c$ の値に対して図 2. 2-8 にプロットした。この図から、 $\langle r \rangle / r_c$ の値が大きいほど、即ち f 電子が混成軌道形成に関与する程度が大きいと考えられるほど有効電荷の過剰分が大きくなることが明らかである。

以上のことから明らかなように、化学的相似則の適用にあたっては、次の点に留意する必要があると考えられる。即ち、通常の静電相互作用についてはイオン半径の差を考慮すれば十分であるが、混成軌道形成などが起こる場合は、過剰の相互作用を考慮することが必要である。過剰の相互作用が働く場合は、例えば液相の化学種の β_0 の値が化学的相似則から予測されるものより大きくなるので、それに伴って溶解度が高くなることも懸念される。しかしながら、過剰の相互作用は固相の化学種についても働くので、過剰の相互作用があるからといって、即、溶解度が異なるというものでもない。従って、精度の高い実験データを集積することによって、過剰の相互作用の影響を明確にすることが必要である。また、f 電子の混成軌道形成に関する理論的な観点からの検討を深めて、化学的相似則の信頼性を高めることが必要である。

参考文献

- [1] A. Kitamura et al., J. Nucl. Sci. Technol. 33, 840 (1996).
- [2] A. Kitamura et al., J. Nucl. Sci. Technol., submitted.
- [3] J. A. Davis et al., J. Colloid Interface Sci. 63, 480 (1978).
- [4] J. A. Davis et al., J. Colloid Interface Sci. 67, 90 (1978).
- [5] D.C. Grahame, J. Chem. Phys., 18, 903 (1950).
- [8] 北村ほか, 日本原子力学会 1998 年秋の大会, J56 (1998).
- [7] I. Grenthe et al., Chemical Thermodynamics of Uranium, North-Holland, Amsterdam (1992).
- [8] R. J. Silva et al., Chemical Thermodynamics of Americium, North-Holland, Amsterdam (1995).
- [9] J. J. Katz, G. T. Seaborg, L. R. Morss, The Chemistry of the Actinide Elements, 2nd ed., Vol. 1, Chapman and Hall, London, p. 788 (1986).
- [10] G. R. Choppin, L. F. Rao, Radiochim. Acta 52/53, 143 (1984).
- [11] H. Moriyama et al., Radiochim. Acta 66/67, 73 (1994).

(京都大学原子炉実験所 森山裕丈)

表 2. 2-1 解析によって得られたパラメータ [2].

吸着イオン	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Eu ³⁺	Am ³⁺
C ₁ (F m ⁻²)	2. 37±0. 29	2. 40 ¹⁾	(5. 3±3. 5)×10 ⁻²	(6. 2±2. 7)×10 ⁻²
log K _{a2} ^{int}	-6. 57 ²⁾	-6. 57 ²⁾	-6. 57 ²⁾	-6. 57 ²⁾
log K _{Na} ^{int}			1. 84±0. 30	1. 00±0. 61
log K _M ^{int}	-1. 23±0. 24	-0. 97±0. 07	4. 55±0. 08	5. 07±0. 07
χ ²	0. 265	0. 037	0. 636	0. 852

1) 水の比誘電率(78. 5)から得られる上限値.

2) NaCl 水溶液を用いた表面電荷測定 of 解析から得られた値. 文献[1] 参照.

表 2. 2-2 解析に用いた分子もしくはイオンの半径 (×10⁻¹⁰ m)* [8].

価数	III	IV	V	VI
Th		0. 932		
Pa		0. 906	0. 78	
U		0. 889		0. 73
Np	1. 011	0. 874	0. 76	0. 72
Pu	0. 995	0. 859	0. 75	0. 71
Am	0. 980		0. 74	
Cm	0. 970			
Bk	0. 955			
Cf	0. 945			
Es	0. 934			
Fm	0. 922			

*アクチノイドイオンのイオン半径は 6 配位のもの、OH⁻、H₂O、O²⁻の半径は 1. 4×10⁻¹⁰ m とした.

表 2. 2-3 アクチノイドイオンの有効電荷* [8].

価数	III	IV	V	VI
Th		4		
Pa		4. 80±0. 15	3. 27±0. 36	
U		4. 60±0. 13		3. 04±0. 09
Np	3	4. 48±0. 13	1. 86±0. 23	2. 89±0. 11
Pu	3	4. 38±0. 12	2. 08±0. 38	2. 93±0. 12
Am	3		1. 44±0. 41	
Cm	3			
Bk	3			
Cf	3			
Es	3			
Fm	3			

*ただし、誘電率 ε = 16. 3±3. 4、水分子の有効電荷 = -0. 34±0. 07.

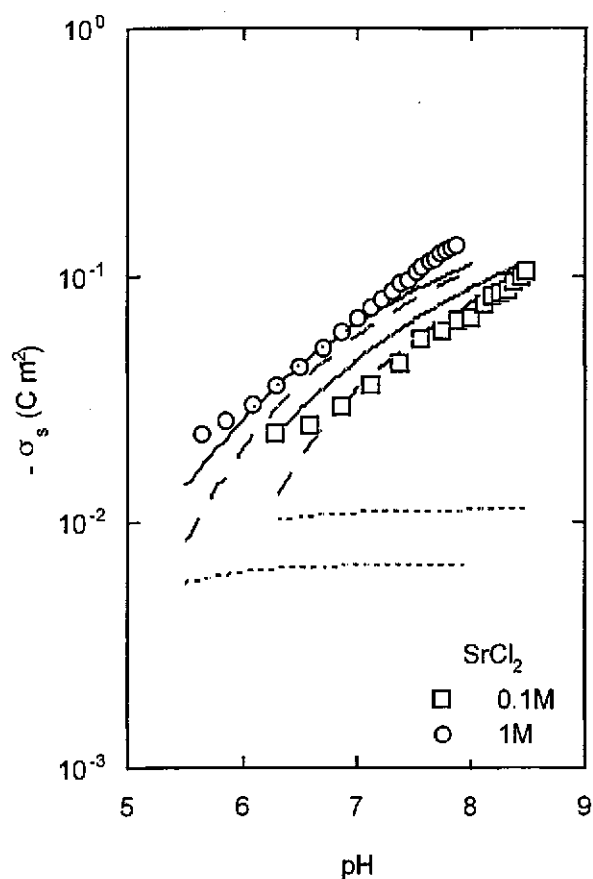


図 2. 2-1 SrCl_2 水溶液中における石英の表面電荷[2]。○および□は実験値で実線は解析結果を示す。破線は計算値のうち Helmholtz 面における吸着への寄与、点線は拡散層における吸着への寄与を示す。

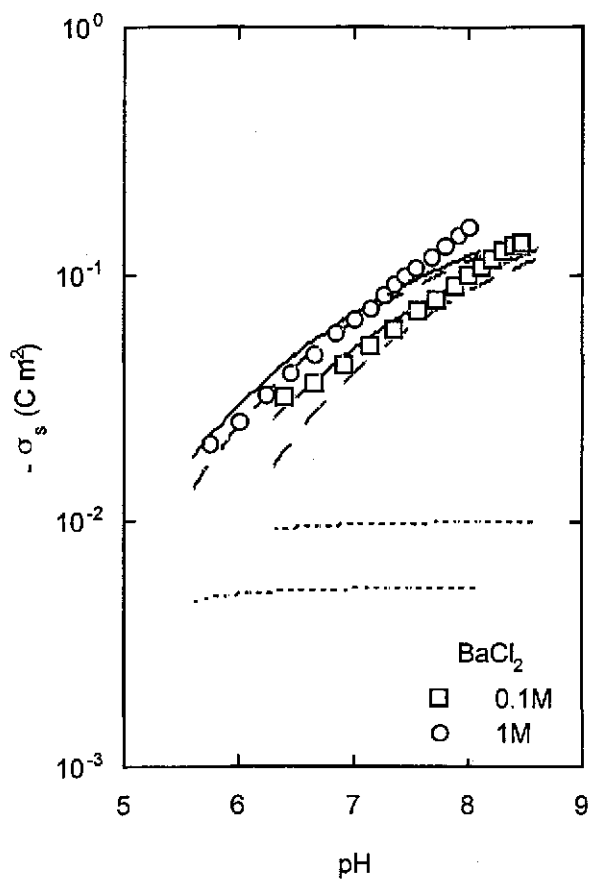


図 2. 2-2 BaCl_2 水溶液中における石英の表面電荷[2]。各記号については図 1 の脚注を参照。

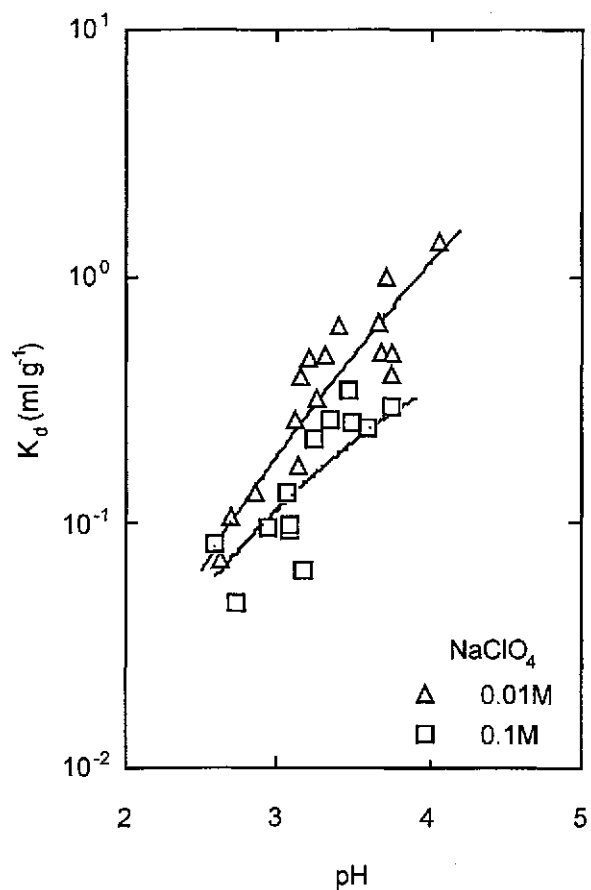


図 2.2-3 石英に対する Eu^{3+} の分配係数[2].
△および□は実験値を、実線は計算値を示す.

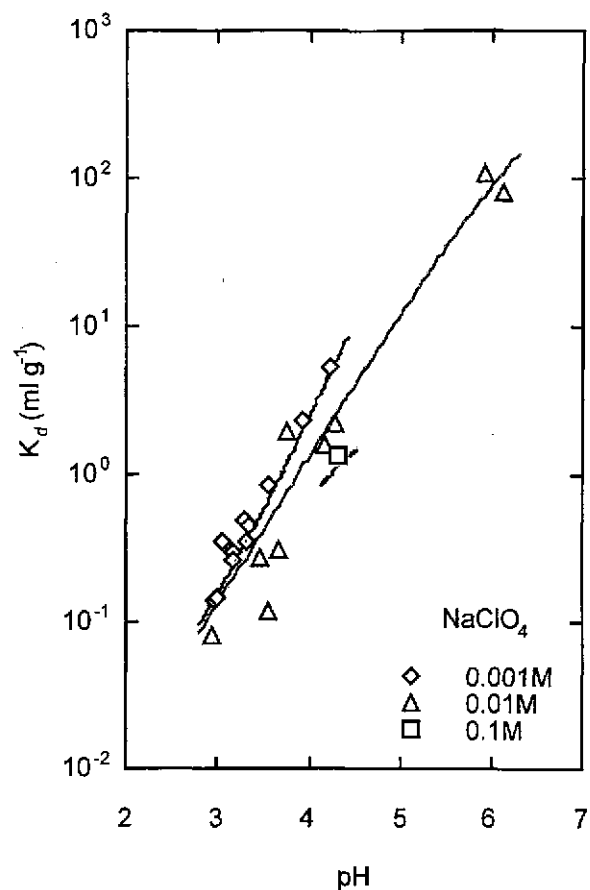


図 2.2-4 石英に対する Am^{3+} の分配係数[2].
△および□は実験値を、実線は計算値を示す.

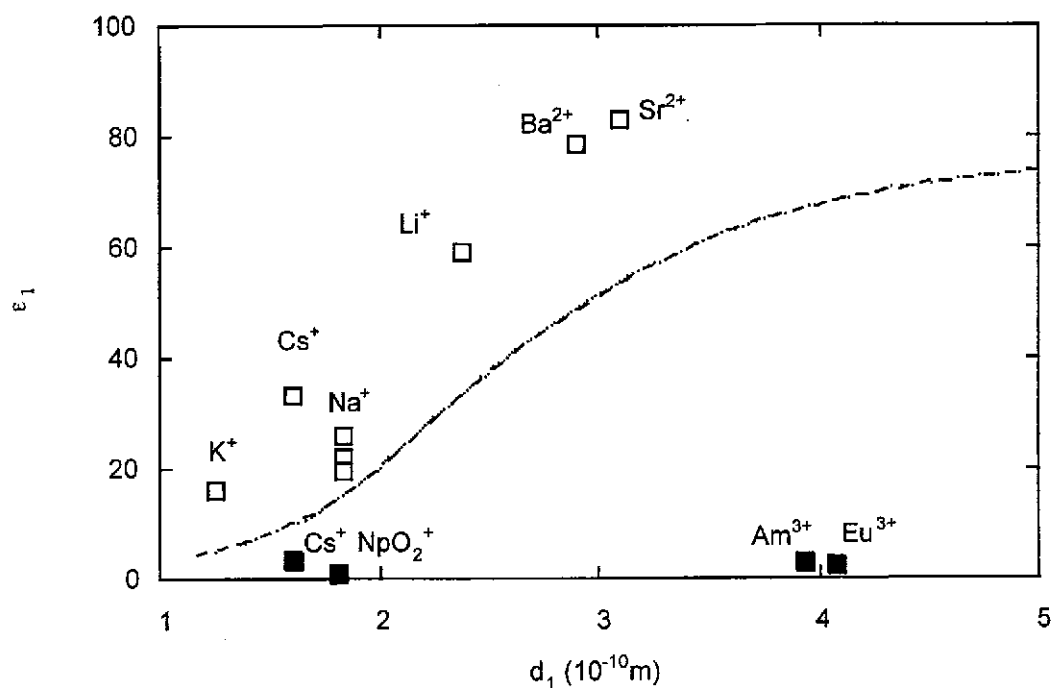


図 2.2-5 比誘電率 ϵ_1 と距離 d_1 の関係[2]. $\triangle$ は表面電荷の解析で得られた結果であり、 $\blacktriangle$ は分配係数の解析で得られた結果を示す. 点線は Grahame が示した、水分子の比誘電率とイオン間距離の関係を示す[5].

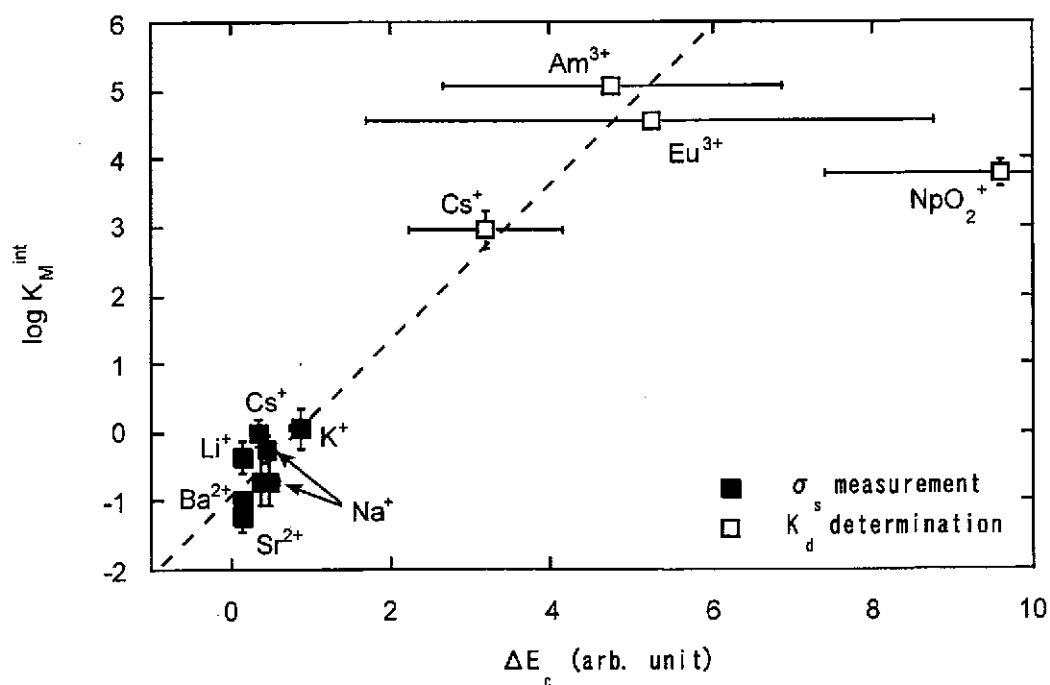


図 2.2-6 吸着の平衡定数の対数 $\log K_M^{int}$ と静電電位差 ΔE_c との関係[2].

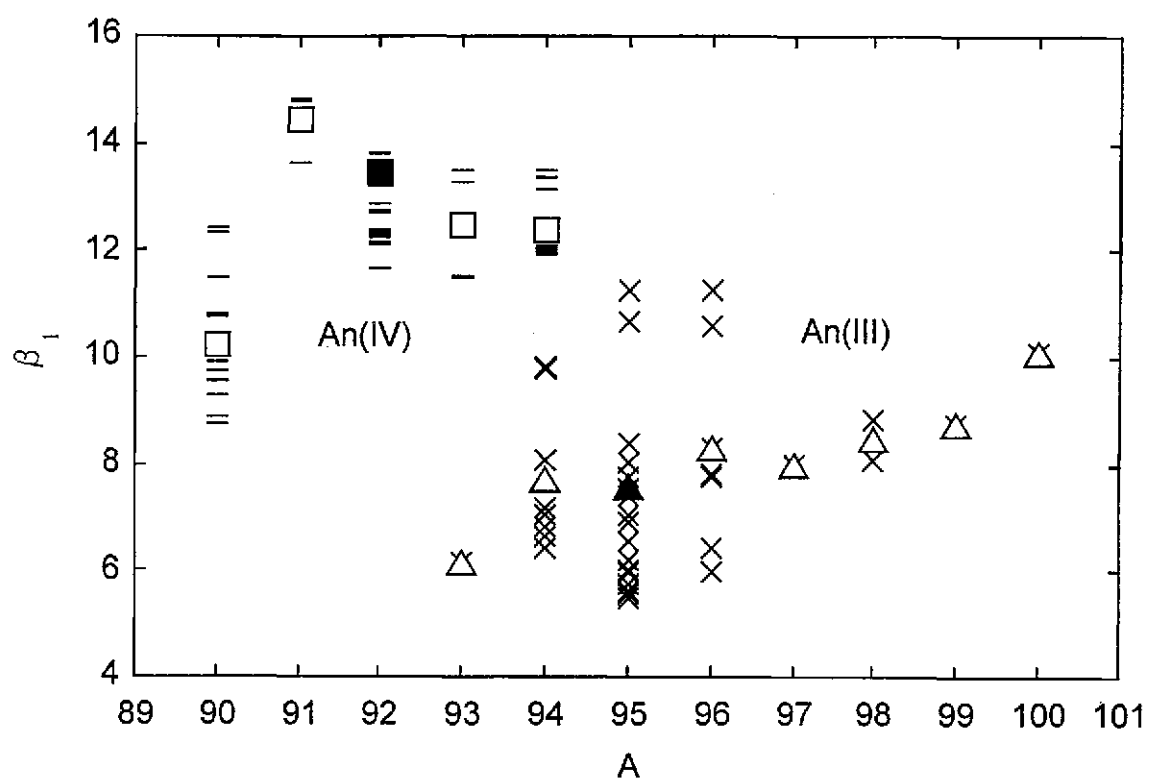


図 2. 2-7. a An(III)、An(IV)の第1加水分解定数（白抜き：平均値、黒塗り：OECD/NEA）[8].

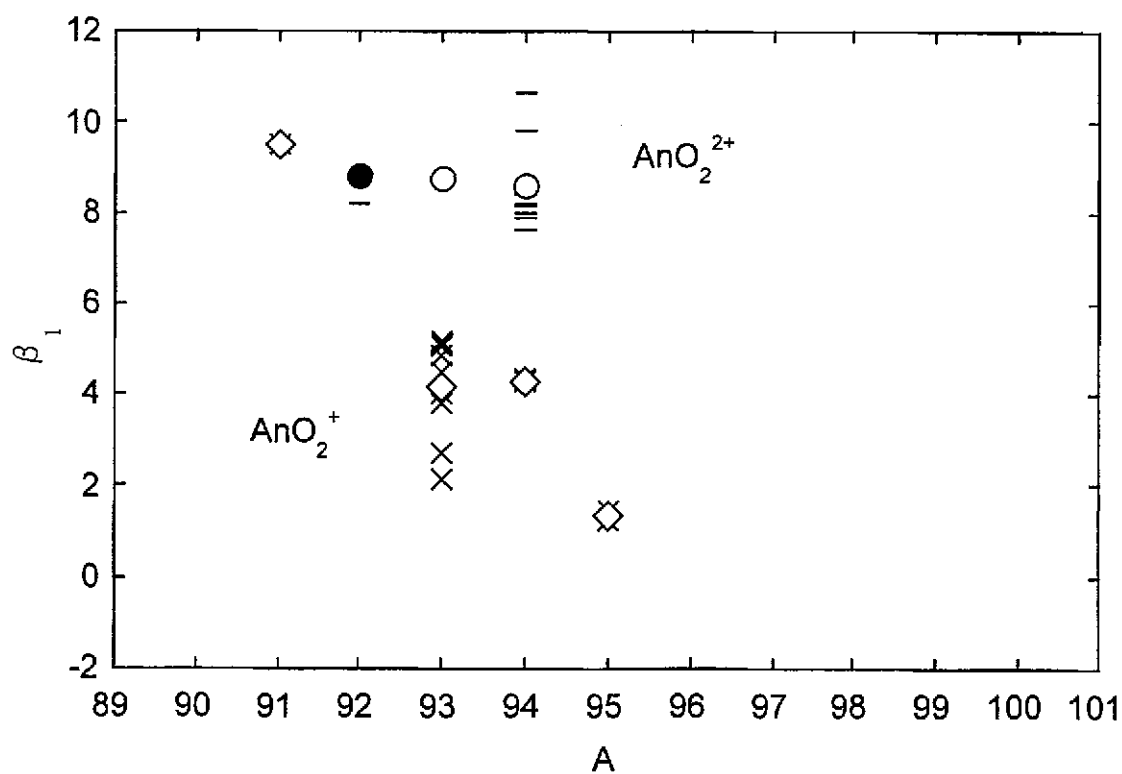


図 2. 2-7. b An(V)、An(VI)の第1加水分解定数（白抜き：平均値、黒塗り：OECD/NEA）[8].

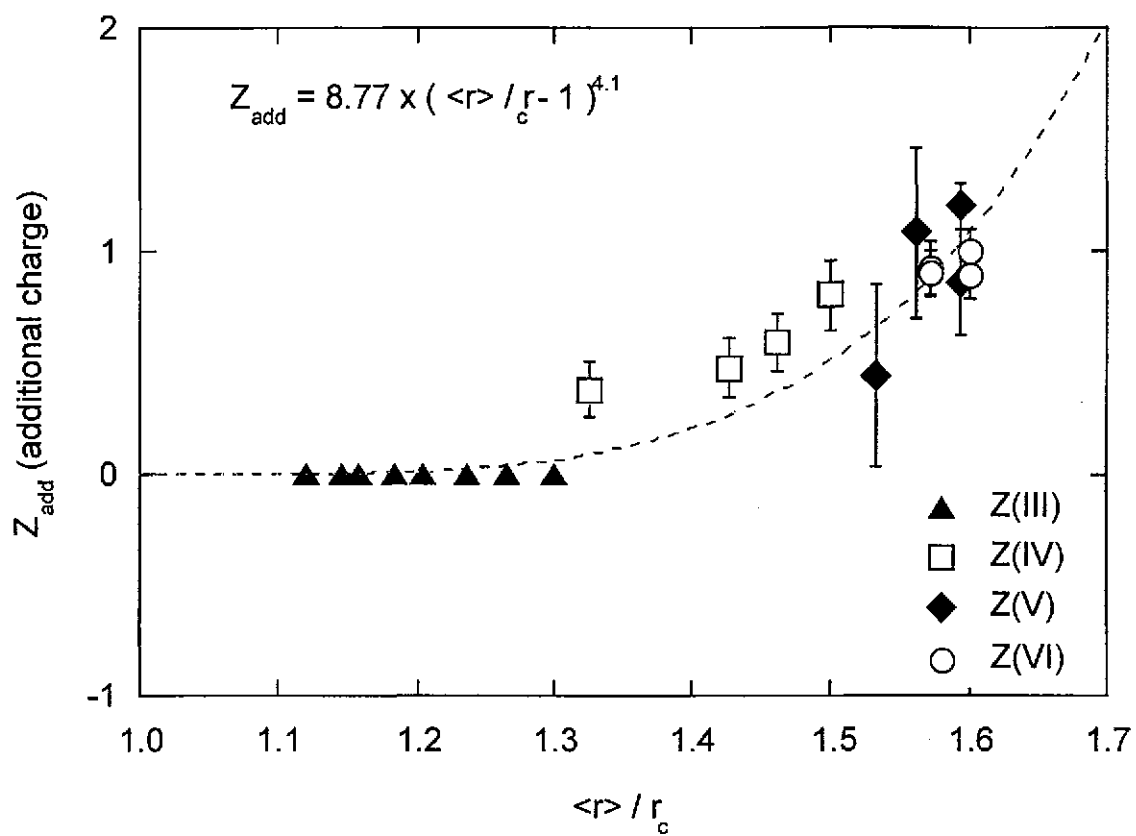


図 2. 2-8 アクチノイドイオンの有効電荷過剰分と 5f 電子半径の関係 [8].

2. 3 溶液化学実験のためのアクチノイドトレーサー調製とフッ化サマリウム共沈測定法の総合評価

2. 3. 1 はじめに

表 2. 3-1 アクチノイドのトレーサー（半減期 10 日以上）

元素	核種	半減期	調製法等	測定法
Ac	^{227}Ac	21.8y	^{231}Pa から分離	娘核種の α 、 γ
	^{225}Ac	10.0d	^{229}Th から分離	α 、娘核種の γ
Th	^{234}Th	24.1d	天然 U から分離	γ
	^{229}Th	7340y	^{233}U から分離	α 、 γ （娘核種）
	^{228}Th	1.913y	$^{228}\text{Ra} (^{232}\text{Th})$ から分離	α 、 γ （娘核種）
	^{227}Th	18.72d	^{227}Ac から分離	α 、 γ （娘核種）
Pa	^{233}Pa	27.0d	^{237}Np から分離 $^{232}\text{Th}+\text{n}$	γ
	^{231}Pa	32500y	U 鉱石から分離	α 、 γ （娘核種の妨害が大きい）
U	^{233}U	159000y	$^{232}\text{Th}+\text{n}$	α 、 γ
	^{232}U	71.7y	$^{231}\text{Pa}+\text{n}$	α 、 γ
	^{230}U	20.8d	$^{231}\text{Pa}+\gamma$	α 、 γ
Np	^{237}Np	$2.14 \times 10^6 \text{y}$	$^{235}\text{U}+\text{n}$	α 、 γ
	^{235}Np	396d	$^{235}\text{U}+\text{d}(\text{or p})$	γ , X
Pu	^{239}Pu	24390y	$^{238}\text{U}+\text{n}$	α
	^{238}Pu	87.75y	$^{237}\text{Np}+\text{n}$, $^{241}\text{Am}+\text{n}$	α 、 γ X
	^{237}Pu	45.6d	$^{235}\text{U}+\alpha$, $^{237}\text{Np}+\text{d}(\text{or p})$	γ X
	^{236}Pu	2.85y	$^{237}\text{Np}+\gamma$	α
Am	^{243}Am	7650y	$^{242}\text{Pu}+\text{n}$	α 、 γ
	^{241}Am	433y	^{241}Pu から分離	α 、 γ
Cm	^{244}Cm	18.099y	$^{243}\text{Am}+\text{n}$	α
	^{243}Cm	30y	$^{243}\text{Am}+\text{p}$	α 、 γ
	^{242}Cm	163d	$^{241}\text{Am}+\text{n}$	α

アクチノイドの溶液化学実験には、表 2. 3-1 のような核種が利用される。これらの核種のうち ^{237}Np , ^{241}Am , ^{243}Am , ^{244}Cm と天然ウラン、トリウムは市販品として比較的容易に購入可能である。 ^{231}Pa , ^{229}Th , ^{233}U , ^{238}Pu , ^{239}Pu (^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu を含む照射生成物) 等も不可能ではないが、非常に高価であったり核物質としての規制が厳しい等のために、

商業的な手段で購入するには相当な困難が伴う。従って、必要とする核種を得るためには、それぞれの施設で所有しているアクチノイド核種から出発して、表 2.3-1 第 4 列に示したような方法で製造・分離が行われる。幸いに東北大学の大洗施設では、表 2.3-1 に太字で示した天然 U、Th, ^{229}Th , ^{231}Pa , ^{233}U , ^{237}Np , ^{243}Am , ^{241}Am , ^{244}Cm を保有しており、JMTR による熱中性子照射、東北大学の電子ライナックによる制動放射照射等を利用することにより、 ^{230}U , ^{235}Np , ^{237}Pu と ^{243}Cm を除いて表 2.3-1 の核種全てを殆ど常時利用できる状況にある。

今年度は、これまでこの専門委員会で報告してきた ^{237}Np の制動放射照射による ^{236}Pu 製造法、 ^{241}Am の熱中性子照射による ^{242}Cm 製造法について、照射試料製造、照射済試料の溶解分離のマニュアルを完成させ、更に、核種移行に関して今後実験研究が予定されている ^{231}Pa の利用にあたっての留意点を整理する。また、これまで検討してきたフッ化サマリウム共沈 α 線スペクトル測定法が Ra と全てのアクチノイド核種に有効であることが明らかとなったので、それについて証拠の一端を紹介する。

2. 3. 2 ^{237}Np の制動放射照射による ^{236}Pu 製造

(1) ^{237}Np の精製と Pu の分離

^{237}Np は、溶液又は酸化物粉末として容易に購入できるが、十分な品質管理を受けおらず娘核種の ^{233}Pa , ^{233}U の他に僅かではあるが ^{238}Pu , ^{241}Am 及び鉄等の不純物が含まれている。特に ^{238}Pu の含有量については ppb 以下にする必要があり、制動放射照射のためのターゲットを作るに先立ってこれらの不純物を除去しなくてはならない。 ^{237}Np の精製と Pu 不純物の除去には、IV 価と III 価の陰イオン交換樹脂への吸着性の違いを利用した。これは照射後の ^{236}Pu の分離と ^{237}Np の回収にも共通に適用できる方法である。

①酸化物の溶解：

約 40mg(1.08MBq)の ^{237}Np の酸化物粉末（又は、照射後のターゲット）を、ガラスビーカー内で硝酸に溶解する。

②Np(IV)、Pu(IV)の 6M 硝酸溶液（着点液）の調製：

硝酸溶解液をホットプレート上で硝酸塩析出物が完全に乾かない程度に殆ど乾固させた後、2M 塩酸・10% $\text{NH}_4\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 溶液に溶解させ、再びホットプレートを用い

て析出物が完全に乾かない程度に乾固させる。この析出物を 6M 硝酸約 5ml に溶解する。

③不純部 Am, Fe, ^{233}Pa , ^{233}U (及び核分裂生成物) の除去:

6M 硝酸でコンディショニングした陰イオン交換カラム (Dowex 1x8 200~400mesh 直径 10mm、長さ 100mm) に着点した後、カラムを 6M 硝酸 400ml で洗浄して Am, Fe, ^{233}Pa と ^{233}U を除去する。

④Pu の還元と溶離・回収:

濃塩酸(11.6M)15ml を流してカラム内の樹脂を Cl^- 型に変換した後、11.6M 塩酸・0.1M NH_4I 約 60ml で Pu を III 価に還元してカラムから流出させる。

⑤Np(IV)の溶離・回収:

カラムに 1M 塩酸約 50ml を流して IV 価の ^{237}Np を回収する。

(2) 照射ターゲットの作製

制動放射照射のためのターゲットは、酸化物の焼成または電着 (モレキュラープレATING、以下 MP 法と記す) によって作製する。

a.酸化物焼成法

①シュウ酸塩沈殿の作製・濾別:

1M 塩酸溶液として精製した ^{237}Np (40mg)を約 5ml 迄濃縮・減容後、小過剰のシュウ酸を加えて、室温で約 1 時間熟成してシュウ酸塩沈殿を生成させる。沈殿は、孔径 $0.1\mu\text{m}$ のポリカーボネートフィルターで濾過する。

②酸化物の焼成:

フィルターと沈殿を、照射用の石英容器 (外形 10mm、長さ 25mm) 下部に入れ、石英ウールでフィルターを固定してデシケータ中で真空乾燥、80℃で約 1 時間乾燥した後、徐々に昇温し 800℃で 3 時間焼成する。焼成後、石英容器に石英製の蓋をする。

③ターゲットの封入 (真空封入) :

上記の石英容器を外形 12mm の石英容器に入れ、真空封入する。

b.MP 法

酸化物焼成法で作製するターゲットは大量の ^{237}Np を照射するには適しているが、ビームに対してジオメトリーを一定にできない欠点がある。MP 法では面積と厚さ

一定のターゲットが作製できることが長所である。MP 法では硝酸塩のイソプロピルアルコール溶液を用いる。

①電着用のイソプロピル溶液の調製：

精製した ^{237}Np 溶液を硝酸溶液に調製後、 100°C 以下で濃縮・減容、乾燥後、イソプロピルアルコール約 10ml に溶解させる。（イソプロピルアルコール溶液は約 75°C で一旦乾固させ過剰の硝酸を除いた後に、再調製することが望ましい。）

②電着：

^{237}Np のイソプロピルアルコール溶液を、水冷ジャケット付きのホウ珪酸ガラス製の電着セル（内径 5～8mm、ビーム条件による）に入れ、長さ 10mm のアルミニウム製のロッドを陰極、白金スパイラル電極を陽極として、アルミニウムロッドの端面に 350～450V、 $50\mu\text{A}$ 以下で約 1 時間電着する。（電着収率 95% 以上）

電着にアルミニウムロッド電極を用いるのは照射中の冷却効果を高めるためで、電着する端面側円柱約 1/3 に密封のための蓋を被せられるようテーパーを加工し、テーパー部にシリコンゴムチューブを装着して、電解セルに取り付けた。

^{237}Np 酸化物を電着したロッド電極は蓋を被せて密封した後、石英容器に真空封入して照射した。

(3) 照射及び ^{236}Pu の製造結果

東北大学理学研究科原子核理学研究施設の電子ライナックの 50MeV 電子線を利用し、最大電子電流 $150\mu\text{A}$ で、厚さ 2mm の白金コンバーターから約 15mm の位置にターゲットを置いて水冷しながら約 10 時照射した。図 2.3-1 に、照射後の ^{237}Np ターゲット（ドット表示）とそれから分離した ^{236}Pu （ライン表示）の α 線スペクトルを示した。 ^{236}Pu の生成量は、上記の照射条件で最大 5kBq/mgNp である。制動放射照射では、 (γ, n) 反応で生じた中性子による副反応としての中性子捕獲反応が避けられず、水冷下ではその影響が大きい。 ^{237}Np の (γ, n) 反応は ^{238}Pu を生成する反応である。照射直後には図 2.3-1 に示すように ^{238}Pu の α 線は殆ど観測されない。半減期の短い ^{236}Pu が減衰した後に測定したスペクトルより、照射直後に換算した $^{238}\text{Pu}/^{236}\text{Pu}$ の放射能強度比は $10^{-4}\sim 10^{-3}$ であった。これは濃度換算で、0.3～3% の ^{238}Pu に相当する。照射製造後に長い時間経過した ^{236}Pu を溶解度実験等を使用する場合には、実験後の試料を充分減衰させた後に ^{238}Pu 含有量を測定する必要がある。

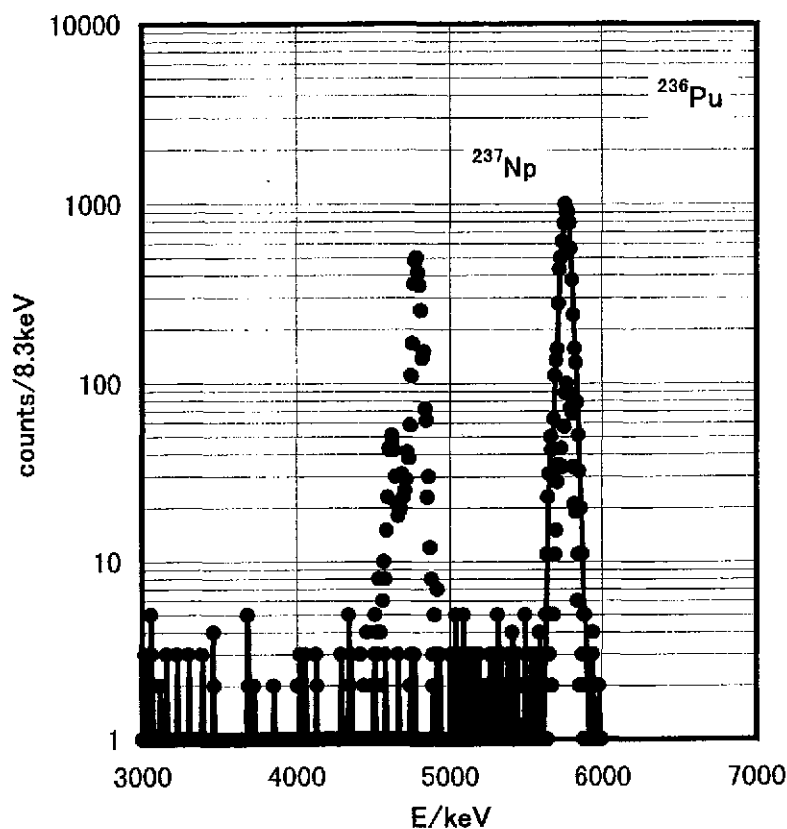
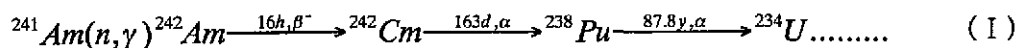


図 2. 3-1 制動放射照射後の ^{237}Np と分離した ^{236}Pu の α スペクトル

2. 3. 3 熱中性子照射による ^{241}Am から ^{242}Cm の製造

^{241}Am の熱中性子照射では、



の反応によって、半減期 163 日の ^{242}Cm と半減期 87.8 年の ^{238}Pu を製造することができる。これらの核種は、キュリウムとプルトニウムの同位体のなかでも極低濃度のトレーサー実験に最も適した崩壊特性を示す。表-2 にはこの反応・崩壊連鎖に関連する核種の核データを示した。

表 2.3-2 ^{241}Am の原子炉中性子照射に伴う核変換連鎖に関する核データ

核種	半減期	崩壊形式	中性子捕獲断面積(barns)		核分裂断面積(barns)	
			σ_{th}	Σ	σ_{th}	Σ
^{241}Am	433y	α	533 (to ^{242}Am) 54 (to ^{242m}Am)	1230 (to ^{242}Am) 195 (to ^{242m}Am)	3.20	14.4
^{242}Am	16h	β 82.87% EC 17.3%	?	?	2100	?
^{242m}Am	152y	IT 99+% α 0.45%	2000	?	6950	1800
^{243}Am	7650y	α	78.9	1900	0.198	9
^{242}Cm	163d	α	16	110	<5	?
^{243}Cm	32y	α	130	215	617	1570
^{238}Pu	87.8y	α	540	162	17.9	33

表 2.3-2 に示したように、これらの核種の核反応断面積は非常に大きいので、長期照射を行わないでも ^{242m}Am 、 ^{238}Pu 等の半減期の長い核種の製造が可能である。又、殆どの核種の共鳴積分が非常に大きいことも ^{241}Am の原子炉照射核変換連鎖の特徴である。J M T R の中性子スペクトルは、共鳴中性子の寄与が大きいことも特徴である。これらのことは、J M T R による ^{241}Am からの超ウラン核種製造が非常に有効であることを示すものである。以上の事実を踏まえて、 ^{241}Am の J M T R 照射によって ^{242}Cm と ^{238}Pu を製造するための、照射条件、照射 ^{241}Am からの ^{242}Cm と ^{238}Pu の分離条件について検討した。

Am と Cm はⅢ価が安定であるのに対して、Pu は高酸性溶液ではⅣ価が安定でありⅢ価とⅣ価の酸化還元反応速度も早いのでⅣ価に選択的な分離系では殆どⅣ価としての挙動だけが観測される。従って、照射試料中の $^{241,242,242m}\text{Am}$ 、 ^{242}Cm 群と ^{238}Pu の分離には Np と Pu の分離に適用したと同様の塩酸溶液または硝酸溶液からの陰イオン交換法が適用できる。

照射後の試料から Am と Cm を迅速に分離する方法として、Am をリン酸ピスマス(V)で酸化する方法を提案し検討を行った。その結果、Cm を含まない Am を 60%以上の収

率で回収できることは確認できたが、Cm を純粋に分離できず、本試験研究中に十分な成果を得るには至らなかった。

(1) JMTR 照射による ^{242m}Am , ^{242}Cm , ^{238}Pu の製造条件

JMTR 水カラビット照射孔の中性子には、熱中性子束の約 5 % 程度の共鳴中性子が含まれている。図 2.3-2 と表 2.3-3 $10\mu\text{g}(130\text{MBq}, 35\mu\text{Ci})$ の ^{241}Am を照射した時に生成される超ウラン核種の放射能強度と照射日数の関係の計算結果を示した。

照射終了時には、 ^{242}Cm の放射能強度が最も大きく、照射日数 5 日でターゲット核種 ^{241}Am の 5 倍以上に達する。 ^{238}Pu , ^{243}Cm , ^{244}Cm 等の放射能は非常に弱いと言える。従って、照射終了後 ^{242}Cm の放射能が強い約 2 年間は、Am と Cm の良好な混合トレーサーとして使用できる。注目すべき事柄は、照射後に ^{242}Cm の壊変で成長する ^{238}Pu の放射能の増加である。2 年後には、照射で生成した ^{242}Cm の約 95% が ^{238}Pu に核変換し、 ^{238}Pu の放射能強度は数 10KBq に達する。これは、十分にトレーサー実験に使用できる強さである。

表 2.3-3 $^{241}\text{Am } 10\mu\text{g}$ の JMTR 照射試料中の超ウラン核種の放射能

熱中性子束 $1 \times 10^{14} \text{n/cm}^2/\text{sec}$, 5% resonance flux

核種	半減期	2 日照射	5 日照射	7 日照射	10 日照射
Am-241	433 年	1.24MBq	1.21MBq	1.19MBq	1.15MBq
Am-242m	150 年	9.57KBq	21.1KBq	27.5KBq	34.5KBq
Am-243	7650 年	3. Bq	19.5Bq	36.4Bq	69.0Bq
Cm-242	163 日	1.81MBq	6.51MBq	9.72MBq	14.4MBq
Cm-242(照射 2 年後)	163 日	88KBq	303KBq	447KBq	660KBq
Cm-243	30 年	4.9Bq	48.7Bq	105Bq	230Bq
Cm-244	18.099 年	1.4Bq	22Bq	59Bq	165Bq
Pu-238	87.75 年	29.1Bq	290Bq	633Bq	1.39KBq
Pu-238(照射 2 年後)	87.75 年	8.7KBq	31.3KBq	46.7KBq	69.2KBq

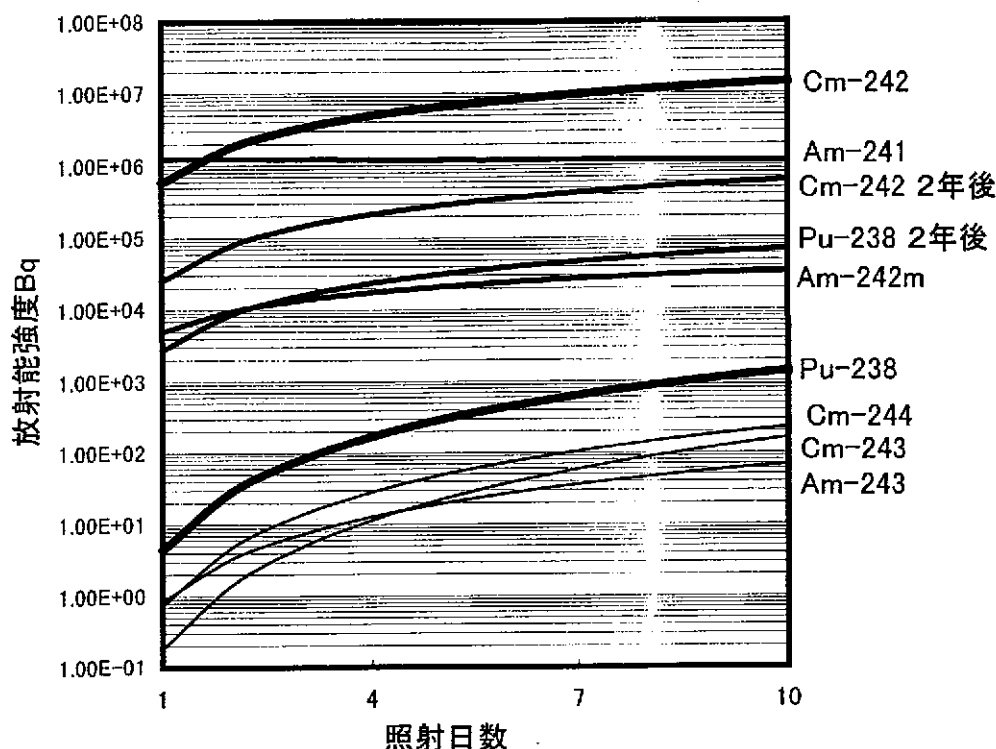


図 2.3-2 ^{241}Am 0.01mg の JMTR 照射試料中の放射能

また、 $^{242\text{m}}\text{Am}$ は放射性壊変で ^{242}Cm に変換するが、その放射能強度も数 10KBq に達するので、この照射 ^{241}Am は半永久的に ^{242}Cm のミルキングに使用できる。即ち、僅か 10 μg の ^{241}Am の、5 日程度の JMTR 照射で、トレーサー実験に必要な ^{242}Cm 、 ^{238}Pu を確保できる。

(2) 照射製造の結果

照射ターゲットとしては、煙感知器用線源として市販されている ^{241}Am 密封線源 (1.3MBq) を用いた。この線源は銀のフォイル上に密封されたもので、照射後の分離では、核分裂生成物に加えて $^{110\text{m}}\text{Ag}$ の分離が必要である。照射試料は、上記の線源をアルミニウム容器に入れた後、石英キャプセルに He 置換封入して作成した。照射試料から ^{241}Am と ^{242}Cm を混合状態で分離する方法は以下の通りである。

①ターゲットの溶解：

ターゲットを 300ml のガラスピーカー中で王水約 10ml に溶解する。

②^{110m}Ag の分離：

王水溶解液に純粋約 30ml を加えて希釈した後、約 20mg 相当の Fe^{3+} 担体を加え 10% アンモニア水を過剰に加えて水酸化鉄の沈殿を生成させる。その後、過剰に苛性ソーダ溶液を加えて充分アルカリ性にし、沈殿を加熱熟成させ、遠心分離して上澄み液 (^{110m}Ag, ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ¹⁴⁰Ba 等のアルカリ、アルカリ土類の核分裂生成物を含む) を廃棄する。

(除染効果を高めるために、水酸化鉄の溶解、沈殿操作を 3 回繰り返す。)

③鉄及び陰イオン性核分裂生成物の分離：

^{110m}Ag, ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ¹⁴⁰Ba 等の除去された水酸化鉄沈殿を 6M 塩酸 10ml に溶解し、陰イオン交換カラム(Dowex 1x8 200-400mesh 直径 7mm 長さ 50mm)に流して Fe^{3+} 、Mo(VI)等の陰イオン性の塩化物錯体を作る元素及び、 I^{-} 等の陰イオン性の核分裂生成物を吸着除去する。²⁴¹Am、²⁴²Cm は 6M 塩酸 20ml で溶出する。

④ソルトフリー ²⁴¹Am、²⁴²Cm の調製：

上記のように得られた ²⁴¹Am、²⁴²Cm 塩酸溶液を充分濃縮・減容後、約 3ml の pH 1~3 の溶液とし、 NH_4^{+} 型に調製した陽イオン交換樹脂カラム (Dowex 50Wx8 200~400mesh, 直径 7mm 長さ 50mm)に通して ²⁴¹Am、²⁴²Cm をカラムに吸着させる。カラムを 0.5M 塩酸 80ml で洗浄し Na^{+} 、 NH_4^{+} 等のソルト成分を除去し、最後に ²⁴¹Am、²⁴²Cm を 8M 硝酸 10ml で溶出させる。

このように調製した ²⁴¹Am、²⁴²Cm の保存溶液中には、²⁴²Cm の崩壊で ²³⁸Pu が成長する。²³⁸Pu の α 線エネルギーは ²⁴¹Am のそれに非常に近く、Si 検出器では弁別できない。使用の直前に 30% H_2O_2 2ml を加えて Pu を IV 価に調製し、硝酸型の陰イオン交換カラムを利用して ²³⁸Pu を吸着除去する必要がある。

2. 3. 4 フッ化サマリウム共沈 α 線スペクトル測定法

フッ化サマリウム共沈 α 線スペクトル測定法は、III, IV 価のアクチノイドが 3M 以下の濃度の塩酸または硝酸溶液からフッ化サマリウムの沈殿に選択的に捕集され共沈することを利用して、沈殿を表面捕集型のフィルター上に捕集し、線源にマウントして沈殿試料で直接 α 線スペクトルを測定する方法である。この測定法を妨害するのは、フッ化物陰イオンのマスキング剤の Al, B 及びフッ化物の溶解度が小さい Ca 及び他の希土類

元素等である。これらが共存する試料については、陽イオン交換法、陰イオン交換法等を適用して除去する必要があるが、その他のアルカリ金属元素、鉄等の遷移金属元素の共存は、殆ど妨害しない。

(1) フッ化サマリウム共沈 α 線スペクトル測定法の手順

表 2.3-4 サマリウム沈澱膜厚とエネルギー分解能

膜厚 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	FWHM keV
25	40~60
50	50~70
100	50~80
150	80~140
200	~500

フッ化サマリウムへの定量的な捕集条件は、図 2.3-3 に示すように酸濃度 3M 以下では、溶液量に対する Sm 担体添加量で決定され $20\mu\text{g}/\text{ml}$ 以上の Sm が必要である。その条件に対して、良好な分解能でスペクトルを得るためには、表 2.3-4 に示すように約 $50\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度の厚さに沈澱を捕集しなくてはならない。その二つの相反する条件を満足する実条件的な条件として、

①溶液量 50ml 以下、

②Sm 添加料 1mg 以下、

③沈澱を捕集するフィルターの直径 45mm 以上

が決定される。更に、後に説明するように、ごく低濃度の Pa, U, Np, Pu の全てを IV, III 価に還元する方法として Cr(II)を利用する還元法が推奨されるので、その調製と両立させるには硫酸、塩酸または過塩素酸溶液からの沈澱生成が望ましく、硝酸溶液に適用する場合は酸化性がそれほど強くならに 1M 以下の濃度でなくてはならない。

その測定法の骨子は、

①Cr(II)によるアクチノイドの IV, III 価への還元：

Cr(II)は、約 100mg 相当の Cr(III)溶液を添加した 6M 塩酸又は硫酸溶液に Zn サンドを加えて H_2 の発泡が終わる迄待つことによって調整される。その Cr(II)溶液を、酸濃度 3M 以下、液量 50ml 以下になるようにポリプロピレン容器に入れた試料溶液に添加し、約 30 分放置して Pa, U, Np, Pu を還元する。Ac, Th 及び Am 以降の

超ウラン元素にはこの還元操作を行う必要はない。

②フッ化サマリウム沈殿の作製：

サマリウム 1mg 相当の標準溶液を添加し、良く攪拌した後、攪拌しながら 48% フッ化水素酸溶液 2ml を加え、30 分放置する。

③沈殿の捕集：

沈殿をポリエチレン製の直径 47mm の Fuji ミクロフィルター ($0.1\mu\text{m}$) 上に吸引濾過して捕集し、純水 3ml で 3 回以上洗浄する。十分な洗浄を確認するために、濾過前の溶液にメチルレッド等で着色させることが望ましい。

④線源の作製と乾燥：

沈殿を捕集したフィルターを両面粘着テープを利用して 50mmx50mm、厚さ 1mm のポリエチレン板に貼り付けた後、真空乾燥する。(加熱乾燥は不可)

上記のように作製した線源は、非剥離性であり、取扱いは非常に容易である。

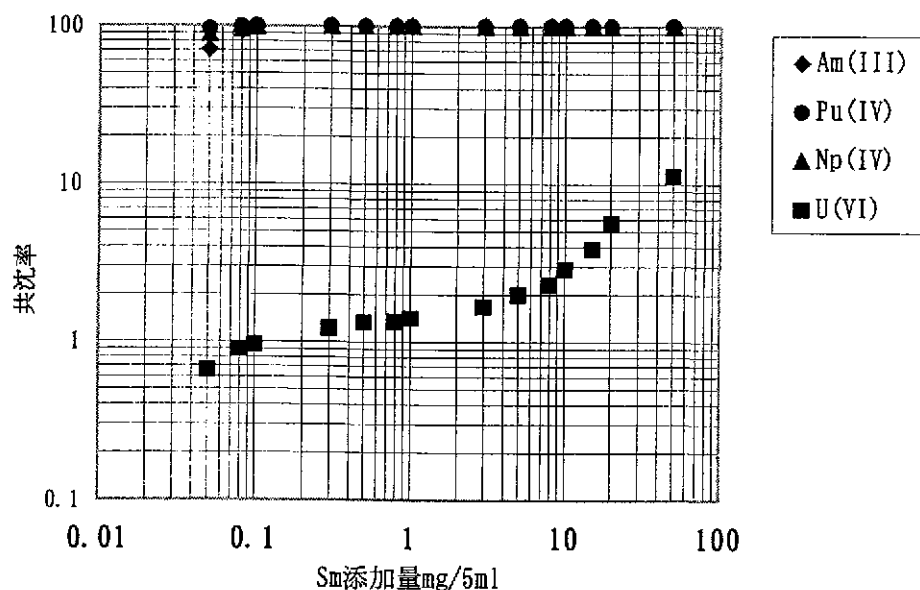


図 2.3-3 サマリウム担体添加量と共沈率

(2) フッ化サマリウム共沈試料の α 線スペクトル

図 2.3-1 に示した照射ネプツニウムに関する α 線スペクトルもフッ化サマリウム法 (還元剤はヨウ化アンモニウム) によるものである。図 2.3-4 に天然ウランの、図 2.3-5 に ^{231}Pa のフッ化サマリウム法によるスペクトルの例を示す。

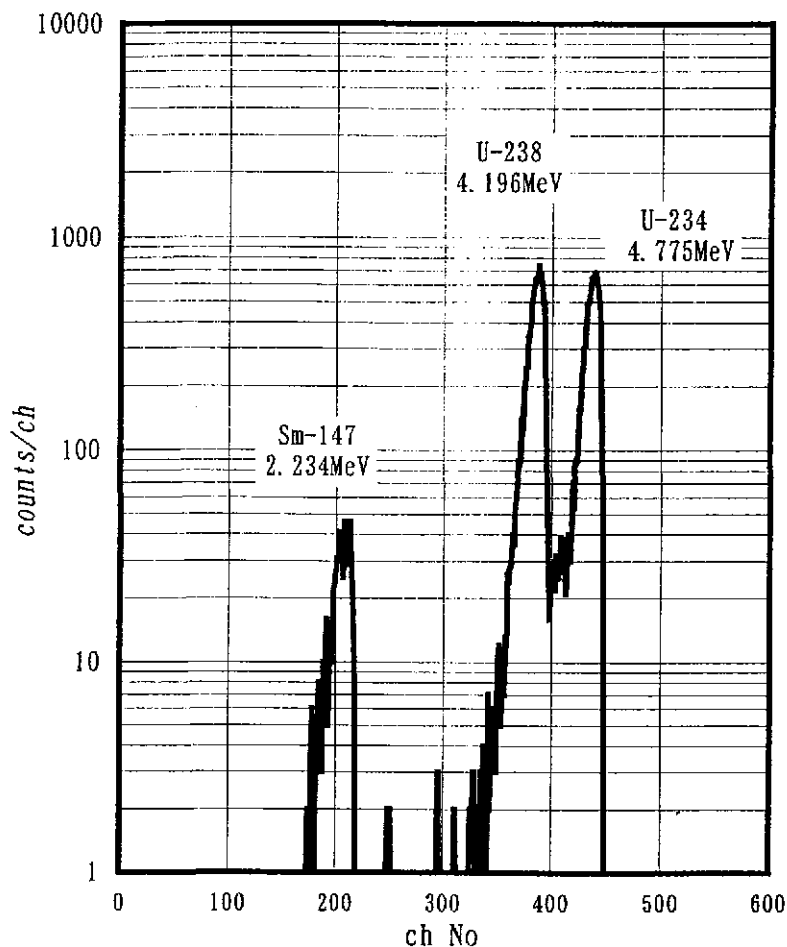


図 2. 3-4 天然ウランフッ化サマリウム共沈試料の α 線スペクトル還元剤 Cr(II)

図 2. 3-5 の測定には精製後約 10 年が経過した ^{231}Pa を用いた。この α 線スペクトルに ^{147}Sm のピークが見えないのは、 ^{231}Pa の添加量が約 100kBq (約 $50\mu\text{g}$) と多量であり、スペクトル収集時間が短いためである。図のスペクトルは、共沈操作直後（フッ化水素酸添加後 3 時間）に測定を開始したものである。このような多量の ^{231}Pa を用いたのは系列娘核種の共沈挙動を見るためである。図 2. 3-5 には、半減期の短い ^{219}Rn , ^{215}Po , ^{211}Bi の α 線のピークが明瞭に観察される。このことは、これらの核種の親核種の ^{223}Ra (半減期 11 日) がこの測定試料中に存在し、部分的な放射平衡にあることを示している。注目に値するのは、その強度が殆ど時間的に変化しないことである。 ^{223}Ra の親核種の ^{227}Th はフッ化サマリウムに定量的に共沈することは明らかであるが、Ra の共沈挙動は充分には明らかでない。もし仮に Ra の共沈率が明確に Th より小さく共

沈操作で ^{223}Ra が分離されるならば、共沈直後にはこれらの娘核種の検出されないか、あるいは非常に弱いと考えなくてはならない。別に共沈率を検討する実験では、還元操作なしにアクチノイド III, IV と同じ条件で定量的にフッ化サマリウムに Ra が共沈することが確かめられた。

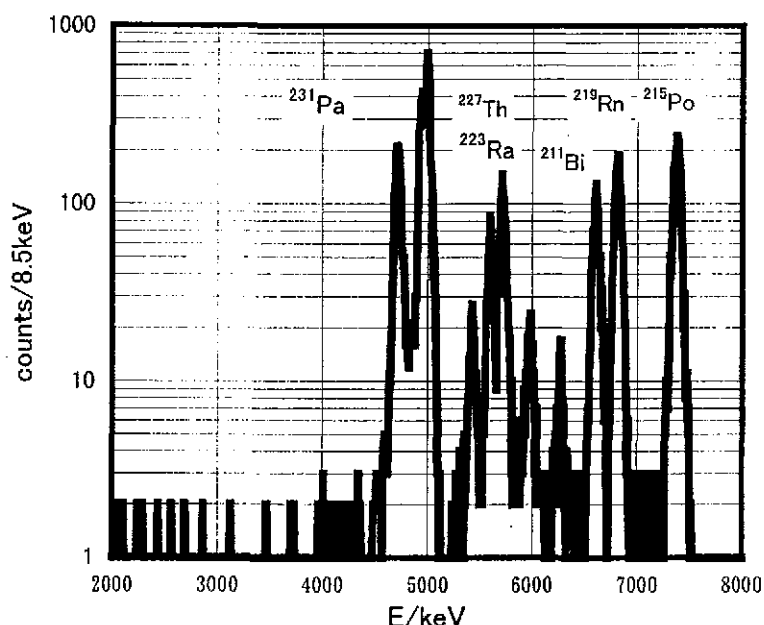


図 2. 3-5 ^{231}Pa (精製前、娘核種を含む) フッ化サマリウム共沈試料の α 線スペクトル
還元剤 Cr(II)

このように Ra が定量的に共沈することはフッ化サマリウム共沈 α 線スペクトル測定法の長所であり、殆ど全ての α 放射体の測定が可能であることをしめすものであるが、それを崩壊系列のアクチノイド核種に適用する時の問題点をも暗示するものである。周知のように、ウラン系列とトリウム系列における α 線は偶遇核の崩壊に伴うものであり、そのスペクトルは単純で系列核種が共存しても個々の核種をフッ化サマリウム法でも充分に識別できる。しかし、アクチニウム系列では、図 2. 3-5 の ^{227}Th と ^{223}Ra に顕著に見られるようにスペクトルが非常に複雑で、Si 検出器では完全に識別することが困難である。 ^{231}Pa のピークは明瞭に識別できるが、他のアクチノイド核種と混在する時には、別に分離法を考慮するなどの工夫が必要である。

(東北大学金属材料研究所 三頭聡明)

3. 核種移行評価のためのデータベースに関するレビュー

3. 1 はじめに

地層処分の安全性を評価するために、すべてのデータを実際の実験による得ることは現実的ではない。そこで、複雑な現象の理解を促進し、地層処分システムにおける核種移行評価の信頼性向上のために、その基礎となる放射性元素の溶解度やスペシエーションを計算するための熱力学データを整備し活用することが望まれる。

熱力学データベースの課題としては、動力炉・核燃料開発事業団の「高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書－平成3年度－」においても固相や水溶性化学種の同定、定量、還元雰囲気でのデータの充実、温度依存性、コロイドや有機物の影響、溶解度制限固相の速度論的研究、活量係数の補正の方法など様々な観点から取り組むべきことが指摘されており、核燃料サイクル開発機構では第2次取りまとめに向けて、その充実のために努力を続けているところである。

原安協の当委員会では、各研究者の知見を核燃料サイクル開発機構のこうした活動に活かすべく、シンポジウム形式の会合を2回にわたり開催した。まず、第一回目は、核燃料サイクル開発機構における熱力学データベースの整備の現状と課題を理解するために、核燃料サイクル開発機構の各研究者から、それぞれの研究の内容の進捗状況と課題を紹介した。第二回めの会合では、これを受けて、各研究者からそれぞれの観点から各テーマに関する内容を、核燃料サイクル開発機構に対するコメント含めて発表した。

それぞれの発表に関して、核燃料サイクル開発機構側、各委員側で忌憚のない意見交換を行うことができ、第2次取りまとめに反映されることが期待された。

なお、主な議論と意見交換の内容については、議事メモとして記録した。その内容は以下に示す通りである。また、紹介する際に使用したOHP資料については、記録を残す意味で縮小して本報告書に付録として添付することとした。

3. 2 第1回「熱力学データベースの整備に関する検討」

(1) 日時および場所

開催日時 平成10年10月13日(火) 10:30～17:00

開催場所 (財)原子力安全研究協会 3階会議室

(2) 参加者(敬称略、五十音順)

委員長 朽山 修 (東北大学工学部量子エネルギー工学科助教授)

委員 出光 一哉 (九州大学工学部環境システム科学研究センター大学院工学研究
科エネルギー工学専攻助教授)

〃 佐藤 正知 (北海道大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻助教授)

〃 関根 勉 (東北大学大学院理学研究科化学専攻助教授)

〃 長崎 晋也 (東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻助教授)

〃 三頭 聡明 (東北大学金属材料研究所付属材料試験炉利用施設助教授)

〃 森山 裕丈 (京都大学原子炉実験所バックエンド工学研究部門教授)

出席依頼 山口 徹治 (日本原子力研究所環境安全研究部地質環境研究室)

サカ機構 石川 博久 (2000年レポートチーム研究調整グループリーダー)

塩月 正雄 (2000年レポートチーム研究調整グループ)

矢島 達哉 (2000年レポートチーム研究調整グループ)

油井 三和 (東海事業所 環境保全・研究開発センター処分研究部
バリア性能研究グループ グループリーダー)

柴田 雅博 (東海事業所 環境保全・研究開発センター処分研究部
バリア性能研究グループ データベース開発チームリーダー)

東 侍朗 (東海事業所 環境保全・研究開発センター処分研究部
バリア性能研究グループ)

芦田 敬 (東海事業所 環境保全・研究開発センター処分研究部
放射化学研究グループ)

澁谷 朝紀 (東海事業所 環境保全・研究開発センター処分研究部
放射化学研究グループ)

佐藤 治夫 (東海事業所 環境保全・研究開発センター処分研究部)

放射化学研究グループ)

館 幸男 (東海事業所 環境保全・研究開発センター処分研究部

放射化学研究グループ; 2000 年レポートチーム兼務)

能登屋 信 (東海事業所 環境保全・研究開発センター処分研究部

放射化学研究グループ)

(3) プログラム

1. 背景説明 (朽山委員長)

1.1 本会合の目的と範囲

1.2 議論の進め方について

2. JNC-TDB と溶解度設定の現状と考え方

3. 熱力学データ整備および溶解度計算における活量係数補正手法

3.1 活量係数補正手法の現状と問題点 (澁谷)

3.2 Pitzer Model と Davies 式を用いた A_m , T_h の溶解度評価例 (能登屋)

— 昼 食 —

4. 溶解度制限固相の変遷に関する知見の現状 (油井)

5. 熱力学データ整備における化学アナログの現状と問題点

5.1 JNC-TDB における類似元素間のデータの比較 (澁谷)

5.2 JNC-TDB 整備および溶解度の設定における化学アナログの考え方 (東)

6. 熱力学データ整備におけるその他の話題

6.1 Pu の酸化還元状態に関する現状の知見の整理とその問題点 (能登屋)

6.2 ベントナイト中の拡散試験からの溶解度の推定 (館)

— 休 憩 —

7. ナチュラルアナログ研究による熱力学データの妥当性検討 (油井)

8. QUALITY 計画 (芦田)

(4) 議事メモ

4-1) 背景説明

朽山委員長より、本委員会開催の目的と議論の進め方について説明があった。

4-2) JNC-TDB と溶解度設定の現状と考え方について

柴田氏より、サイクル機構における溶解度設定の現状と考え方、熱力学データベース整備の手順と方法、および今後のスケジュールについて説明があり、検討を行った。

[主なコメント・質疑応答]

佐藤正：

ベントナイトには水が吸着する。水の活量の変化によっては溶解度の値は大きく変化する可能性もある。この点をどう考えるか。

柴田：

概念的には水の活量は純水に比べて下がるので、溶解度は低くなると予想される。したがって純水で実験を行えば、保守側になると言われているが、2000 年までにこの影響をどのように取込んで評価できるのかはポイントになるところである。

佐藤正：

その考え方で評価をするのは妥当だと思うが、色々な人が色々な事を言い出した時にこのようなアプローチの正当性も説明ができることが必要。

朽山：

現在のアプローチは純粋な固相の溶解度を基礎にしているが、実際には他物質の共存や速度的な問題からこの考え方と違うことが起こるかもしれない。それでも安全側であると言える論理を整備しておくことが必要。

油井：

Am や Pu についてはそう言うことができるのではないかと考えている。今後は site specific な調査に移していく予定。

森山：

TDB 整備と溶解度設定の手順として、「データベースの信頼性の確認」という項目と「性能評価上の保守性確認」という項目があるが、具体的にはどのようなことを行うのか。

柴田：

「データベースの信頼性の確認」は、1) 個別に評価してデータベースに取り込んだ値が、相互に矛盾無く説明可能かどうかを整備したデータベースを用いて実験系の計算を行い確認する、2) 整備した値の順列等が一般的な知見/法則と矛盾しないことを

確認する、等の作業を行うことである。「保守性の確認」は、設定する値を用いて計算される溶解度等が、ベントナイト等の現実的条件で測定されたデータに対して妥当あるいは安全側であるかどうかの確認である。

森山 :

やろうとしていることはわかるが、比較すべき報告、実験結果、比較基準が十分あるのか。

柴田 :

おっしゃる通りで、合わなかった時にどうするかが悩み所。

朽山 :

溶解度制限固相の考え方が、現実に行くと予想される事柄に対して十分保守的であると考える根拠を、報告書のいずれかの箇所できちんと示しておく必要がある。

森山 :

実験がおかしい場合もあるので、必ずしも、性能評価に則した条件で行われた測定結果を優先できるとは限らない。保守性を重んじるのであれば、変なファクターは入れない方が良いのではないか。

三頭 :

H3 レポートでは、自己照射効果に対する溶解度制限固相の安定性、非晶質と結晶質の遷移の有無等の議論は行われていなかったが、今後はどのようにするつもりか。

油井 :

半減期が短く崩壊熱等の影響のある核種を含む元素については、溶解度制限固相が変化する可能性があると考えて検討しているが、それ以上のことはあまり検討していない。

三頭 :

アルファの反跳を受けた核種の溶解度は高くなるというのは良く言われることだが、それをどのように評価するのか。2000 年までには無理にしても、将来は考えなければならぬのではないか。

油井 :

現在は単純固相で評価するつもり。いずれは、非晶質なのか結晶質なのか、speciation は変わるのか等の評価も行うが、溶解度制限固相がどうなるかが重要で、放射線分解

の影響は大きくないと考えている。

山口 :

JNC-TDB では、複数の信頼できる報告値から、最確値を求めてデータベースを整備されていると思うが、今後はデータベースとして整備された値の不確かさを評価して示しておくことが大事である。

出光 :

溶解度の決定では、コロイドを含んでいる場合には値がずれるという事があるが、ポリマーやダイマー系についてはどうしているのか。また、コロイドの影響を考慮して高い値はふるい落とす作業も必要ではないか。

柴田 :

データ選定において、実験的にコロイドの混入が懸念される報告については、データ選定の段階でろ過条件等までチェックし、排除している。コロイドが除去されている液相中でのデータを収集することとしているが、コロイドより小さなダイマー等については解析するのは難しい。

油井 :

固液分離は大事な所。限外ろ過をした際に通過したものを水溶性化学種としている。ポリマーかオリゴマーかの検討はしていない。

朽山 :

このデータベースは溶解度を決める所だけに使うのか。

油井 :

溶解度と speciation と sorption の参考データと考えている。

朽山 :

TRU 廃棄物にも用いられるのか。

油井 :

できるだけ同じデータベースでやりたいと思っている。

朽山 :

保守性を考慮して値を設定する場合には、値が正しいか否かという以外の基準が入ってくる。TDB としてどのような値を選択するか、どのような範囲の溶液条件に TDB の値を利用するのかによって、TDB 整備の基本方針が左右されるので、何に使うのか

を明確に示しておくべき。

塩月 :

TRU もこの TDB は参考にしている。天然バリアのデータについては、データは統一化しているが、TRU 特有の個別事象で対処しなければならない項目もある。また、FRHP については共有化している。個別の考慮事項については、解析的や実験的に求められた値に組み込んでそれぞれ評価している。

朽山 :

データベースとしての値の選択は、熱力学的に正しい値かどうかで行われるべきであり、性能評価に用いる値の選択は、実条件での妥当性や保守性の観点から行われるべきものである。これらを混同しないようにしなければならない。

佐藤正:

Nagra レビューの結果はどうだったか。

油井 :

元素間の整合性についての意見はあったが、TDB でそれをそろえるのは困難。評価のアプローチについての妥当性は認めている。

4-3) 熱力学データ整備および溶解度計算における活量係数補正手法

渋谷氏より、「活量係数補正手法の現状と問題点」について、また能登屋氏より「Pitzer Model と Davies 式を用いた A_m , T_h の溶解度評価例」について説明があり、検討を行った。

[主なコメント・質疑応答]

山口 :

TDB に取り入れているデータのイオン強度は、それぞれ実験した時と違うと思うが、データ選定の基準には、イオン強度の補正まで記述されているものまでを含めているのか。

渋谷 :

$I=0$ でないものも補正して TDB に取り入れているが、誰がどう補正したかトレースできるようにしている。

朽山 :

JNC-TDB は、 $I=0$ のデータセットを整備しているが、種々のイオン強度で求めら

れた値から、 $I=0$ の値に外挿するのにどのようなモデルを用いたらいいのかが問題となる。

森山：

$I=0.3$ 以上は Davies の式に合わないといって、 0.6 以上の値を 0.3 に固定して用いる方法は理解しがたい。それでもいいという例を説明してくれたけど、Logic が苦しい。説明を聞いている範囲では理解できるが、もっと一般にわかるようなストレートな説明はできないのか。いつもこんなに丁寧に説明できるとは限らない。

油井：

Davies の式は $I<0.3$ での活量係数の予測にはある程度適用できるが、これよりイオン強度の高い条件では、活量係数の増大を過大評価する。実際には、 $1:1$ の塩などでは $0.3<I<1.0$ の範囲では、活量係数は大きく変化しない場合が多い。そこで、変なことをやるよりは、 0.3 における活量係数の値で固定したほうが良いのではないかと考えている。

朽山：

その理屈付けが必要。また、3 種類の補正手法の内、何故 Davies なのか。PHREEQE で使いやすいからか。

渋谷：

SIT および Pitzer のモデルでは、溶液中に存在するイオンの対ごとにパラメータを必要とする。現状では、22 元素すべてについてこれらのパラメータが整備されているわけではなく、その整備も容易ではない。また高レベル廃棄物の地層処分において必要とされるイオン強度条件はたかだか $I=0.6$ 程度である。さらに現在利用している地球化学コード PHREEQE は検証されており、これらのうち Davies の補正のみが容易に行える。これらを勘案して Davies の補正式を用いることとした。

森山：

Davies モデルでは 0.6 以上のものを 0.3 で固定しているが、Pitzer モデルではどうなのか。

能登屋：

Pitzer では 0.6 , 1.2 , 3.0 それぞれで違いを調べている。

朽山：

Davies の式は、イオンの相互作用パラメータとしてイオンの電荷ごとに全て同じ値を用いるという近似を行っていることにあたる。SIT や Pitzer ではイオンの対ごとに相互作用パラメータを設定しており、SIT ではパラメータがイオン強度の変化に対して一定としているのに対し、Pitzer のモデルではこのパラメータがイオン強度により変化するとしている。したがってこれらのパラメータが得られていれば、SIT や Pitzer のモデルは、イオン強度の高い条件での活量係数をよりよく表現できることになる。

現在の TDB の整備の仕方としては、色々なイオン強度の条件でのデータを収集してこれに対していずれかの活量係数補正法を用いて $I=0$ の値を求めて TDB としている。性能評価計算においては、このようにして整備された $I=0$ の値から、いずれかの活量係数補正法を用いて目的の条件での活量係数を計算している。

朽山 :

SIT のパラメータは、イオンの電荷によって、ほとんどのパラメータが同じにならないか？

渋谷 :

ほとんど同じ値。SIT ではパラメータがイオン強度の変化に対して一定としているのに対し、Pitzer のモデルではこのパラメータがイオン強度により変化するとしている。SIT の場合は中間計算のコードを持っていないが、Pitzer はある。

朽山 :

SIT は電荷によってパラメータを固定できるなら、軽微な計算コードの修正で使えるのではないかな。

佐藤正 :

ベントナイトのイオン強度はどのくらいなのか。

渋谷 :

計算で求めた値のみ。

佐藤正 :

違った手法でチェックすることも考えた方が良く、基本的には水の蒸気圧からイオン強度を求めることが可能であると思う。

朽山 :

ベントナイト中の水のイオン強度や、ガラスの溶解がある部分でのイオン強度につ

いては不明の部分が多い。この TDB ではどこまでをねらっているのか。

また、 Pu^{4+} の第一加水分解反応について SIT モデルを適用し、イオン相互作用パラメータを用いて求めた $\log K$ と、複数データの SIT 直線関係へのあてはめから求めた $\log K$ を比較して、両者は一致していないとしているが、実験により得られた各イオン強度での値の信頼性（誤差）、イオン相互作用パラメータの信頼性をきちんと評価すればこれは差があるというよりは、無いという結論になるのではないか。

三頭：

この差が安全評価の信頼性にどのように効いてくるのか。

渋谷：

あまり影響はないと考えられる。

長崎：

この TDB で安全だと言うわけではないが、安全評価をするのか学問的追究をするのか立場を明確にすることが必要。間違ったことを言わなければいいと考える。

佐藤正：

様々な議論が出てきたときに、生き残っていくものは結局シンプルなもの。

三頭：

保守的だからこのアプローチを選んだという説明はしない方がいい。

油井：

性能評価を行う上では、ベースである TDB がきちっとしていないとだめ。Pitzer でやろうとすると限界がある。

朽山：

$I=0$ の値を設定する際に、データがある 1 点のイオン強度での値しかない場合、どのモデルをつかって $I=0$ の値を求めるかという問題がある。得られているデータが $I<0.3$ のものであれば Davies を使ってもいいが、それ以上の時にどうするか。これは TDB を用いる対象が最終的にどれだけのイオン強度の幅にあるのかによって左右される。

佐藤治：

どのモデルが正しいかを言うことは難しい。open question に対する理由付けがポイント。

4-4) 溶解度制限固相の変遷に関する知見の現状（油井）

油井氏より、「溶解度制限固相の変遷に関する知見の現状」について説明があり、検討を行った。

[主なコメント・質疑応答]

油井：

二酸化ウランは非晶質になる場合と結晶質の場合とで、溶解度が5～6桁も差が出る場合がある。2次レポートでは主として非晶質固相を溶解度制限固相と考えて溶解度評価をしているが、時間の経過に伴ない結晶質への変化が起こるのではないかと思っている。

また、Seについては議論のある元素である。Seは天然バリア中ではヨウ素と同様にほとんど吸着しない元素であり、安全評価上大きな問題となる。kristallin Iでは、Seの溶解度制限固相は

FeSe_2 としていたが、実験データに基づくSeも存在している。Seの専門家と議論をしたいが、世界でもそのような専門家はいない。

森山：

ThO_2 の溶解度に関する室温と90℃での実験結果と、 UO_2 の溶解度実験の結果から得られたTemporary Conclusionの内容は、合っていないのではないか。温度が変わると平衡定数が変わってくる。また、温度があがれば固相は変わるという結論は安易。

油井：

UO_2 の溶解度測定については、ウランの一部が6価へ酸化されている可能性もあるとの指摘を受けている。この指摘が正しければ、このTemporary Conclusionは間違っていることになる。

森山：

補正で合わせていたThの計算と合わなくならないか。

朽山：

アモルファスが制限固相であれば問題ない。

油井：

2次とりまとめはgenericに保守的にやっているので非現実的な値になることもある。

朽山 :

アモルファスはなぜ溶解度が高いのか。

佐藤正 :

固相の活量が高いからでしょう。

朽山 :

それでは、アモルファス相の溶解度が高いという現象は、単に速度論的に結晶相の溶解度に到っていないということなのか。それとも、非常に小さい微粒子等の表面張力などにより溶解度が高くなるということはないのか。実験的に非晶質と結晶質の違いを確認するのは X 線回折や SEM 等によると考えられるが、結晶質固相の表面にごく薄い非晶質相ができる場合もある。

油井 :

表面に非晶質相があれば、溶解度として観測される実験データは非晶質のものになる

三頭 :

ThO_2 の溶解度測定で 90 °C での結果では、何故時間が経過したものの溶解度があがっているのか。結晶化が進むと溶解度は下がるのではないのか。また、 $^{232}\text{ThO}_2(\text{am})$ はどのようにつくるのか。

油井 :

90 °C の白抜きデータは過飽和側からのデータであり、 $\text{ThO}_2(\text{c})$ のデータは結晶を用いて得た未飽和側からのデータであると思われる。非晶質固相は、沈殿を得て測定したところ非晶質だったということ。

長崎 :

温度を変えた時には pH の定義は変わるはずではないのか。pH は基本的に 25 °C の時の値なので、比較するときに 25 °C の時に換算しなければならないのではないのか。

朽山 :

水の解離定数が温度により変わるのをどうするかということだと思うが、この実験でも、その点は考慮しているだろう。

山口 :

元素によってはクリスタルしかないものがあるが、それはどうするのか。

油井 :

原則的には、水が飽和した状態で測定している。

朽山 :

何故ある元素は結晶質となり、あるものは非晶質になるのかははっきりわからない。

原則的には am のデータを使用すべき。cr が確認されているものは cr のデータ、cr と am が混在するものは am でいくべきであろう。

山口 :

UO₂(am)の溶解度の測定値と計算値を比較している図で、破線と実線に差があるがこれは4価の中に6価が共存しているのではないのか。

長崎 :

示されている H₂ の分圧に対応する Eh で化学種分布を計算したということだろう。

油井 :

計算には U (IV) のみならず U (VI) 等も入れているので、redox 状態が変わっているものもある。その影響だと思うが差は小さい。

三頭 :

FeSe₂ を溶解度制限固相として考えているが、オーバーパックの Fe の存在と Se の関係を考慮すると、実際に何が Se を支配する固相となるかについては、さらに考察が必要ではないか？

佐藤正 :

FeSe₂はこのような比で決まる組成の化合物があるというよりは、非化学量論的な化合物で Se の多少にしたがって、化合物中に Se の割合は変化すると考えられる。したがって、この割合に応じて溶解度も変化すると考えられる。FeSe は無いのか。

山口 :

FeSe というのはあるはず。

油井 :

実験によっては出てくる。バッチ実験でもX線回折で確認されている。

4-5) 熱力学データ整備における化学アナログの現状と問題点

渋谷氏より「ランタニド元素及びアクチニド元素における熱力学データの化学的類似性に関する検討」、東氏より「JNC-TDB 整備および溶解度の設定における化学アナログの考え方」について説明があり、検討を行った。

[主なコメント・質疑応答]

山口 :

Po を Zr のアナログと考えているが両者は化学的に似ていない。むしろ同じ 16 族(酸素族)の Se のアナログとして考えてはどうか。

東 :

おっしゃる通り Po を Zr のアナログと考えるには問題があるようである。この時の Po の化学種は、FRHP で PoO_3^2 となるが、Se は HSe^- と異なる。Nagra のレビューでは、Th の方がまだましと言われた。Se で +4 価のデータがあればいいのだが。

朽山 :

Po は結構金属性のある元素で Se と似ているとは言い難い。16 族であっても周期表の下の方にあるため、金属性を帯びてきている。

三頭 :

化学的類似性の根拠として、単原子気体の電子配置と電気陰性度を用いているが、比較するのはイオンとしての性質であるので、表面 chemical potential, イオンの電子配置やイオン半径有効電荷(電荷密度)などを用いるべきではないか。

朽山 :

化学的類似性の根拠としては、等電子配置のイオン半径および d 電子殻に電子がどれだけ残っているか、である。単原子気体のイオン化エネルギー(電子の離れやすさ)や電気陰性度(電子の取り込みやすさ)といった酸化還元に関する性質ではなく、イオンとなった状態での電子の配置で判断すべきであろう。

長崎 :

アクチニド 4 価だけでなく、3 価についてもヒドロキソ炭酸錯体はあるという人と、無いという人がいるが、その結論はできているのか。

朽山 :

このような混合配位子錯体ができるかどうかは、立体障害の問題で、 CO_3^{2-} が込み

合っている状態で、それ以上 CO_3^{2-} は立体的に配位できないが、 OH^- だったら立体的に入り込めるということではないか。また沈殿固相ができる時には電荷中和される組成が優先されるので混合錯体ができると思うが、すべての場合にできるというわけではなく、むしろ例外的なものであると思う。

朽山：

Pu は 4 価が優先的だと思っていたが、3,6 価も評価しているのか。

渋谷：

PHREEQE の計算によると、高 pH 地下水では 4 価が支配的ではあるものの、低 pH 地下水では 3 価が支配的となるケースがある。

朽山：

4 価で水酸化物または酸化物となるならば溶解度はきわめて低いので安全上問題ないが、3 価になったら動きやすくなるので注意が必要。

山口：

Pu では化学アナログにより各原子価のデータを整備しているようだが、Np の 6 価、4 価のデータの整備にはアナログは用いていないのか。

渋谷：

Np については 4 価と 5 価を中心にデータを整備している。自然界の条件では 6 価ができることはほとんど無いと考えているので、あまり検討していない。Np の 4 価についてのデータは、アナログを使わなくてもそろっている。

長崎：

Pu は自然界の条件で 5 価で存在する可能性があるのか。

朽山：

中性付近の pH で、過酸化水素の電位の近傍の狭い領域に 5 価の安定領域がある。

森山：

化学アナログを根拠にするならば、例えば Table 2.5 の実測データで 4 価の場合のずれが大きくなるがそれをどう説明するのか。

朽山：

元素間の類似を論じる際に $\log \beta$ の値そのものがどれだけ違うという評価をするのはどうかと思う。 β_1 は配位子濃度に 1 次の依存をしており、 β_4 は配位子濃度に 4

次の依存をしているので、 $\log \beta_4$ で 4 単位違うというのは $\log \beta_1$ で 1 単位違うことに相当している。

朽山：

Po の評価は必要ないと思う。Po-208 や Po-210 は半減期も短いので、娘核種として性能評価上問題になるだけで、移行上は親核種の性質と一緒に考えればいい。

4-6) 熱力学データ整備におけるその他の話題

能登屋氏より「Pu の酸化還元状態状態について」、および舘氏より「圧縮ベントナイト間隙水中のアクチニド元素の溶解度評価」について説明があり、検討を行った。

[主なコメント・質疑応答]

朽山：

酸化状態は電位による。酸化数が異なった Pu が混在するのはおかしいことではない。

三頭：

このフロー図は何を意図したものなのか。

能登屋：

炭酸溶存下での Pu の大気中での溶解度試験における Pu の原子価の検定。

三頭：

3 価の分離で KBrO_3 を用いるのは妥当なのか。

能登屋：

KBrO_3 で酸化すると 5, 6 価まで進まないという文献があった。4 → 5 価への反応は遅いので、15 分以内であれば大丈夫と記述されていた。

朽山：

Pu(III) の酸化の過程で、 KBrO_3 を添加するのは止めた方がよい。3, 4 価の分離は、アミン系（イオン会合系）のキレート抽出剤でやったらうまくいくのではないかと。また、5, 6 価の抽出に関しては、この抽出系は平衡に達するのが速いので接触は 1, 2 分で十分である試料の振とうに 10 分もかけると、硝酸がプルトニウムを酸化してしまう可能性がある。

三頭：

Pu (V) → Pu (VI) になっている可能性がある。自分で 3, 4, 5, 6 価を調整して、この検定法が有効であることを確認すべきである。

朽山 :

Pu の濃度を濃くすれば、分光光度計で各原子価の吸収スペクトルを測定することができる。硝酸溶液での報告はあまりないが、過塩素酸でのスペクトルは報告がある。単純系で $10^{-4} \sim 10^{-3}$ M の濃度なら OK。

油井 :

アクチノイドの酸化還元電位の報告値には疑問がある。これらの電位を用いて計算すると、中性付近などで納得のいかない原子価状態が安定に存在する領域が出現したりする。酸化還元電位についても専門家が見直すべきではないか。

朽山 :

酸化還元電位の報告値は、酸性溶液中での電位の測定に基づいており、この溶液中で酸化還元対が他のイオンの影響を一切受けていないことが前提となっている。したがって、他の pH 条件ではこの値が使えないこともある。実際、pH が非常に高い所での酸化還元電位は非常に異なるので、多くの場合、酸性溶液中とアルカリ性溶液中の酸化還元電位を並べて示している。また、Pu の 5 価のように、酸性条件では元々不安定な状態に対しては、その条件で信頼性の高い値が得られているとは考えにくい。

出光 :

バッチ試験で取得された分配係数を使用しているが、圧縮ベントナイトの分配係数は違うと思うが。

館 :

参考としてバッチのデータを、どの位違うのかを確認するために与えてみただけ。その結果、NEA のデータの幅には入っていた。

朽山 :

これは全て大気中でやられているわけだから、実際の処分環境とは違うということですね。

館 :

手法の確認を目的としている。

長崎 :

この溶解度データの使い道としては、例えば Am が崩壊して Np になってガラスの上に沈殿した時に使用するものか。

佐藤治：

ガラス固化体から溶出してきた時を考えている。

柴田：

現在の溶解度計算では、ガラスから緩衝材外側までの空間分布は考慮しておらず、ベントナイトおよび腐食生成物を一緒にして平衡と考え、その時の水に対する溶解度を計算している。

朽山：

固相と液相の質量や体積の関係や溶液のイオン強度や pH などの条件が不明瞭である

森山：

Np, Pu, Am の溶解度の傾向は、計算結果や分配係数などから求めた値とよく合っているが、何故このようにきれいに合っているのか。また、この方法の信頼性はどのように確認するのか。

佐藤治：

合っている理由は特にはない。NEA の sorption data も幅がある。check がまだ完璧ではない。信頼性については焦点を絞った実験を行って検証していかなければいけない。

佐藤正：

Da や De から Kd が決まるものだが、バッチ法で得られた Kd との差が溶解度のデータに反映しているという認識で良いのか。

柴田：

バッチ法で得られた Kd は全然違うところからもってきているもの。本当に同じ条件同じ固相で得たバッチ法のデータで比較できればいいのだが、ここではそうではない

三頭：

計算と合わない原因は何なのか。どうやって確認するのか。

館：

原因は特定できていない。大江先生の所で検討されている溶液構造論を併せて今後

やっていきたい。

渋谷 :

比較的 U のデータはあってきている。Np の溶解度も実験的には信頼性が結構ある。

Pu、Am はあまりあっていない。

4-7) ナチュラルアナログ研究による熱力学データの妥当性検討 (油井)

油井氏より、「ナチュラルアナログ研究による熱力学データの妥当性検討」について説明があり、検討を行った。

[主なコメント・質疑応答]

佐藤正 :

有機物が存在すると思うが、どの位か。

油井 :

東濃の地下水で、1ppm 程度。

佐藤正 :

1ppm は随分高いと思う。有機物の岩石への吸着などは、溶解度にかなり影響を及ぼさないか。今までの laboratory experiment ですべて説明することはできないだろう。

出光 :

溶液の濃度分布のデータに、鉄が無いのは何故か。また、鉛についても評価した方が良い。

油井 :

そう思うが、その点は不明。あまりナチュラルアナログの研究は進んでいないのが現状。世界的にも、ナチュラルアナログで U や Th の挙動を証明できたという例はない。H3 レポートの時には、ナチュラルアナログで TDB をよく説明できていたのだが、やればやるほど合わなくなっている。

出光 :

同位体の評価も少し考えられた方がよいと思う。U の移動については、ナチュラルアナログ研究から得られているだろうから記述した方がよい。例えば、東海の吉田さんが調べていると思う。

佐藤 :

比較的平衡分布を調べている。その分布と時間、岩相等から移動した過程はある程度推定されると思う。

佐藤正：

昔はガラス固化体のナチュラルアナログ評価をしていたが、最近は話題に上らないがどのようになっているのか。

油井：

現在でも評価はしている。ただ、現状ではなかなかいいサイトが見つかっていない。

適切なサイトがあればガラスの評価もしたいが、本当にそのサイトに水がずっと接触していたかどうかははっきりわからないと意味がない。

朽山：

実際に自然界で観察された事柄（ブラジルの地下水に対する U の溶解度）が溶解度や分配などの考え方でうまく説明できないということは、地層処分の性能評価の考え方が不十分であることを意味するので、実測値よりも予測の方が保守的に推定されるからいいというものではなくナチュラルアナログについてはさらに努力してほしい。

4-8) QUALITY 計画

芦田氏より、現在建設中の「地層処分放射化学研究施設」の概要とそこで行われる研究計画について説明があり、検討を行った。

〔主なコメント・質疑応答〕

森山：

施設はいつから使用するのか。

芦田：

来年の秋以降を予定している。

三頭：

現在の申請使用量に基づく計算では、濃度限度のどの位までになっているのか。

芦田：

作業室内の濃度限度のファクターで 0.9 くらい。

三頭：

これまでは核燃料と RI それぞれについて 1 を超えなければ良いということだった

が、今は合計して1を超えてはいけないというのに変わっているのです、このままでは核燃料はほとんど使用申請できない。

森山 :

この施設では固相をやらないと意味がないが、RIの使用許可量が非常に少ないので、このままでは計画通りのことはできないと思う（固相の分析ができない）。この許可量の計算は、グローブボックスからもれる割合を仮定してこれが使用室の体積で希釈されるのを想定して行われている。使用量を増やすためには、ヘパフィルターを重ねるのではなく、一部をもう1ランク上のウルトラヘパフィルターにして、グローブボックスからもれるとしている数値(%)を変えなければだめ。

三頭 :

Np-237があつて、Pa-233が無いのは何故か。また、Cs-135やSr-90、Na-22、Nb-94、Ca-45、Fe-59等のポピュラーな核種も使えた方がいいと思う。

朽山 :

親があればいいということではないか。

三頭 :

名前だけはどんどん挙げておいた方がいい。22核種では少ない。

森山 :

決めてしまう前に、教えて欲しかった。核燃料の申請の際に使用量および使用核種の増加も行うべきである。

三頭 :

有機廃液はどうするのか。

芦田 :

ためておく一方。

森山 :

リサイクルしながら捨てる方法も検討しないとだめ。回収できるものはたくさんあるはず。

以 上

PNC-TDBと溶解度設定の現状と考え方

動力炉・核燃料開発事業団

油井 三和, 澁谷 早苗, 澁谷 朝紀, 東 侍郎, 柴田 雅博 他



98.10.13 原子力安全研究協会核種移行調査専門委員会分科会

原子力安全研究協会核種移行調査専門委員会分科会への期待

- ・ JNC-TDB整備の現状認識の共有化
(現在までの作業, 現状の問題点, 目的に対する有効性)
- ・ TDBの state-of-the-art に対する理解の共有化



- ・ 第2次とりまとめに向けて
 - TDBフリーズに対するレビュー
 - データフリーズ以降, 第2次とりまとめ完了までに確認すべき事項
- ・ post 2000年に向けた課題の抽出と整理



なぜTDBか？

与えられた環境条件に対応した溶解度、溶存化学種を推定するための有効かつ現実的に利用可能な道具である。

Questions

実験による実測値の利用

- - 与えられた環境条件に対応するに十分なデータが存在しない。
- JNC-TDB Project においても、実験値は、TDBの妥当性評価、溶解度設定において参照されている。

ベントナイト空隙への適応可能性

- - 圧縮ベントナイト中の拡散試験からの溶解度の見積り (by JNC)
- ベントナイト中の水の熱力学状態に対する実験的／理論的考察 (by Academic Society)
- 可能な限り参照／言及する。ただし、全面的に採用し溶解度評価の実施が可能な状態ではないという認識。



JNC-TDBの目的

地層処分研究開発の第2次とりまとめにおける性能評価における溶解度評価、溶存化学種の評価に用いる。

第2次とりまとめ以降においても、さらに信頼性の高いデータベースを継続して整備する。

JNC-TDBの目標

H3 報告書で用いたPNC-TDBの課題解決。

最新の科学的知見の取り込み。

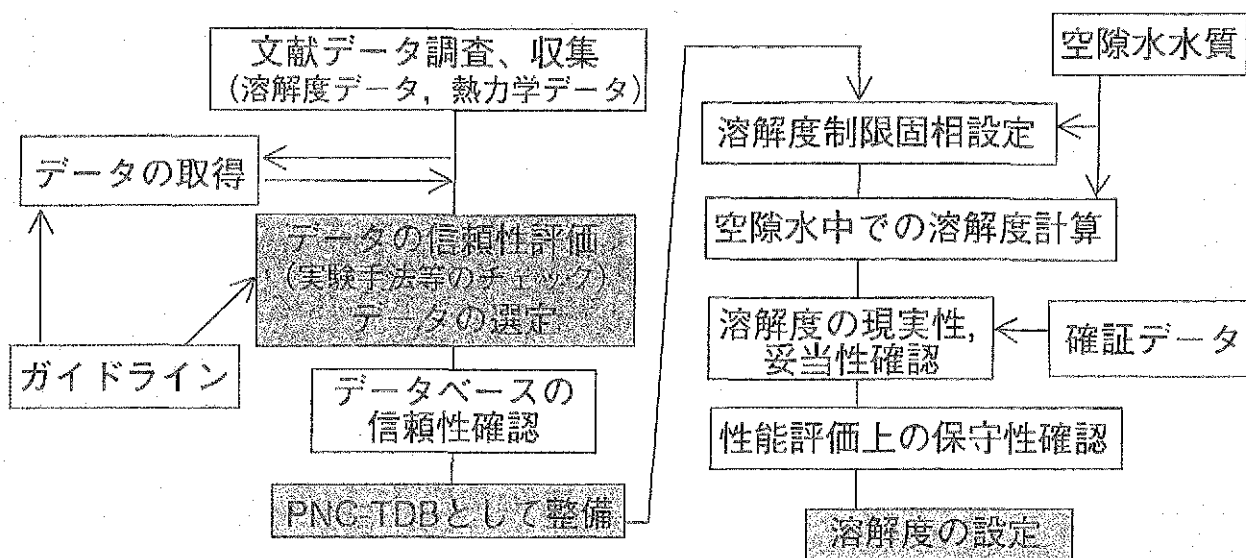


H3 PNC-TDBにおける課題

1. 信頼性未評価データの評価
2. 既存データにおける問題点の再評価
 - 酸化還元状態, 炭酸制御
 - 固相/液中化学種の同定
 - 固液分離方法 etc.
3. データの不足
4. アクチニドの炭酸系データの信頼性向上
5. 溶解度制限固相の安定性, 遷移速度
6. 活量補正モデルの妥当性
7. 熱力学データの温度依存性
8. 自己照射効果
9. 圧縮ベントナイト系への熱力学の適応可能性
10. 熱力学データへの理論的な裏付け

98.10.13 原子力安全研究協会核種移行調査専門委員会分科会

熱力学データベース(TDB)の整備と溶解度設定の手順

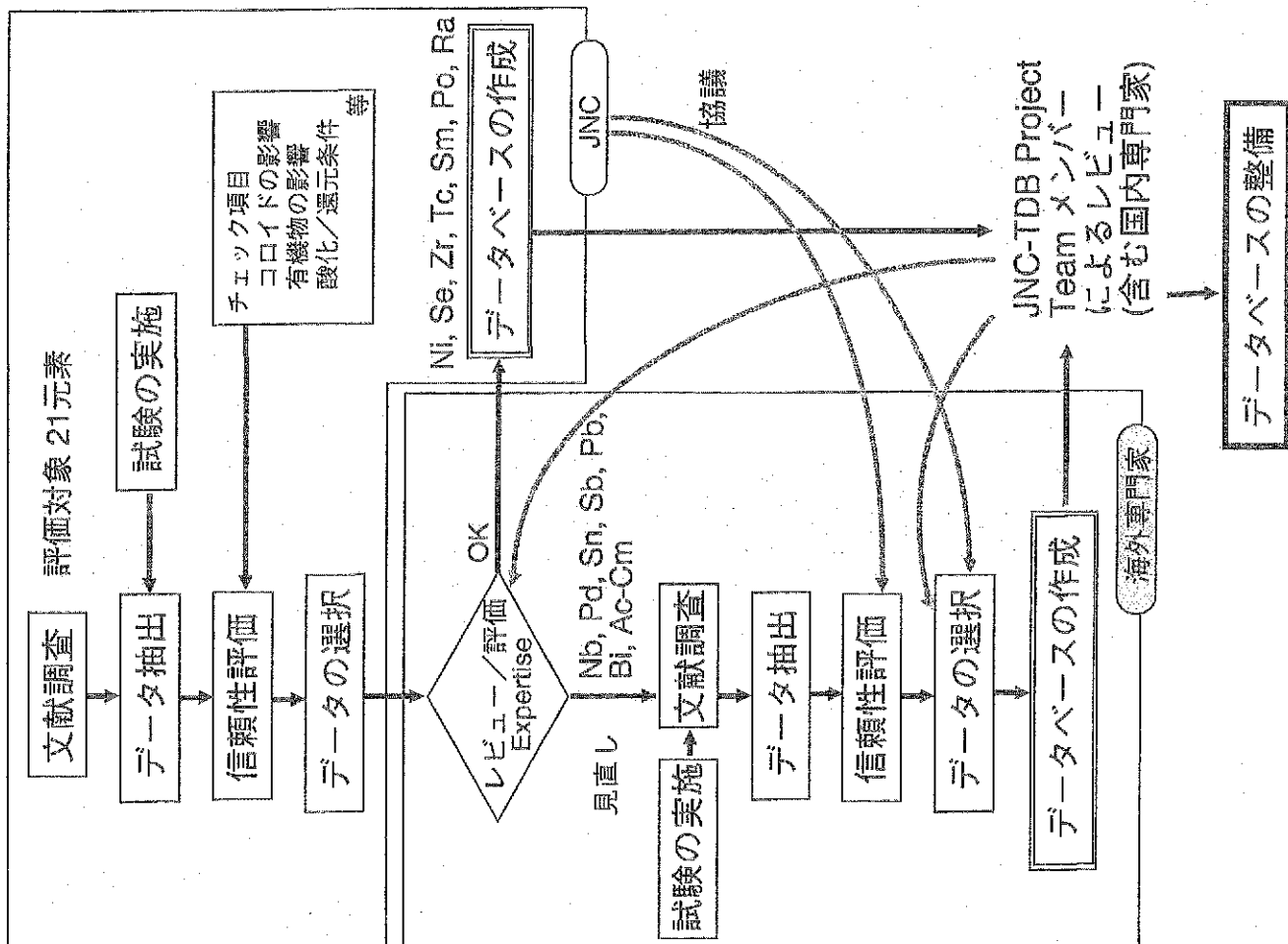


JNC-TDB整備の進め方

1. JNCが各元素毎に既存文献のレビュー等によりデータの選定を実施
2. 国内外の専門からなる JNC-TDB Project teamを構成
3. 一部元素については、海外専門家に作業を委託

組織等	元素	手法等
BMG社 (Dr. Ochs, Dr. Wanner)	Nb, Pd, Sn, Sb, Pb, Bi,	文献調査による複数データの選定 → SITプロットによる平均値
BPNNL(Dr. Rai) Florida州立大 (Prof. Choppin)	Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm	文献調査によるbestデータの選定 → Pitzer モデルに活量補正

4. JNCによる最終的なデータベースの整備
5. Project teamによるレビュー



熱力学データベース整備の手順と役割

アクチニド元素の整備の現状

Dr. Raiらの推奨値はAn(III)はAm, An(IV)はThを中心とした, 化学アナログに基づくもの。→ PNC独自の調査で各元素に対する報告値で整備可能なものは取り込んだ。

元素名	データベース整備の現状とその出典
Ac	Harwell(H3のまま), (Raiのout put なし) → Smのアナログ
Th	Rai
Pa	PNC, (Raiのout put なし)
U	OECD-NEA, PNC(-OH系,固相), Rai (-CO系)
Np	PNC, Rai (-CO系)
Pu	PNC, Rai (-CO系),
Am	OECD-NEA, PNC(-OHCO ₃ 固相), (Raiの推奨値もNEAに一致)
Cm	PNC → ただし, 溶解度計算等は Amのアナログ



第二次とりまとめに向けたスケジュール

(TDB関連)

- '98.04. スイスNagraによるレビュー
- '98.05-08 データベースの見直しと第1ドラフト向けデータ設定
- '98.09.02. 第1ドラフト公開
- '98.10.13 原安協 核種移行調査専門委員会分科会 レビュー
- '98.10.末 第2ドラフト向けデータセットのフリーズ
 ・5地下水に対する溶解度 (best estimate) (予定)
 ・レファレンス地下水 (FRHP) に対する変動幅
- '98.11-12 核種移行解析実施
- '98.11.18 JNC-TDB Project 国際会議
 (JNC-TDB最終フリーズ - 確認)
- '98.12.末 第2ドラフト草稿作成
- '99.04- OECD-NEAによる第2ドラフトの国際レビュー



性能評価計算に用いる熱力学データ及び地球化学コード における活量係数補正手法

1. 活量係数補正手法の現状と問題点

核燃料サイクル開発機構 東海事業所 環境保全研究開発センター
処分研究部 放射化学研究グループ

澁谷朝紀、能登屋 信、柴田 雅博、油井 三和



JNC

Japan Nuclear Cycle Development Institute, Tokai Works,
Waste Management and Fuel Cycle Research Center,
Waste Isolation Research Division, Radiochemistry Group.



▶ 論点

- 1) 第二次取りまとめにおける地球化学計算では、**Davies**の式を用いて活量係数の補正を行っている。ただし、 $I > 0.3m$ （海水系地下水）では、活量係数が実際の値と大きくずれることから、 $I = 0.3m$ に固定して計算を行っている。
- 2) PNC-TDBで用いる熱力学データは、様々な手法で $I = 0$ へ補正した値が用いられており、その手法は、個々の研究者の考え方に従っている。

▶ 代表的な活量補正手法

- ・ 拡張 *Debye-Hückel* の式 (*Debye-Hückel* の理論式)

$$\log \gamma = \frac{-Az^2\sqrt{I}}{1+B_a\sqrt{I}}$$



静電ポテンシャルのみを考慮

- ・ 半経験的 *Debye-Hückel* の式

$$\log \gamma = \frac{-Az^2\sqrt{I}}{1+B_a\sqrt{I}} + CI$$



静電ポテンシャル及びイオン相互作用の項を経験的に加味

- ・ *Davies* の式

$$\log \gamma = -Az^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + CI \right)$$



静電ポテンシャル及びイオン相互作用の項を経験的に加味

核燃料サイクル開発機構

▶ 高イオン強度下での活量係数補正手法

- ・ *Brønsted-Guggenheim-Scatchard Model*
(*SIT*; *Specific Ion Interaction Theory*)

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2\sqrt{I}}{1+B_a\sqrt{I}} + \sum_k \epsilon(i,k)m_k$$

- ・ *Pitzer Model*

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{DH} + \sum_j B_j(I)m_j + \sum_j \sum_i C_{ij}m_jm_i + \dots$$

イオンの配置を動径分布関数で記述、近接イオンとの相互作用を剛体球ポテンシャルで、遠隔イオンとの相互作用を静電ポテンシャルで記述

核燃料サイクル開発機構



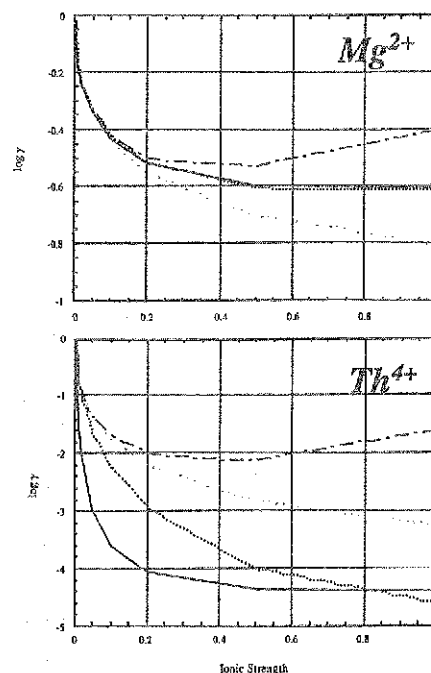
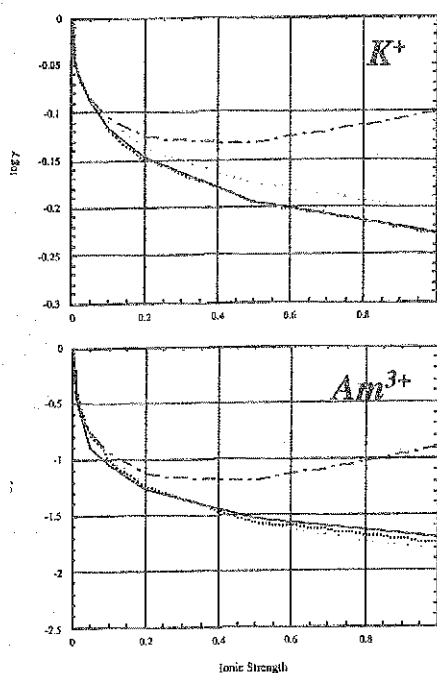
活量係数補正手法の特徴

	拡張 <i>Debye-Hückel</i>	<i>Davies</i>	半経験的 <i>Debye-Hückel</i>	<i>SIT</i>	<i>Pitzer</i>
未知の パラメータ	I	I	A, B, C, I	$I, \epsilon(i, k)$	$I, \beta_0, \beta_1, \beta_2, C, \Theta, \Psi, \lambda, \xi$
利点	簡易	簡易	広範囲の I で 適用可能	$I < 3$ まで 適用可能	$I < 6$ まで 適用可能
既存の地球化学コードで計算可能					
欠点	$I > 0.01$ では 使えない	$I > 0.3$ では 使えない	未知のパラメータが多い		
					複雑

核燃料サイクル開発機構



各モデルにおける活量係数の比較



— *Pitzer Model*

- - - 半経験的
Debye-Hückel
(パラメータはPitzer Model
から推定)

... *Davies*

- · - 拡張*Debye-Hückel*

核燃料サイクル開発機構

▶ 地球化学計算での活量係数の取扱い

モデルの簡便性、イオン相互作用パラメータの整備状況を考慮して、低イオン強度領域においてはDaviesの式を用いる

高イオン強度側($I=0.6$)では、各電荷ごとの活量係数を感度解析的に評価した結果、Daviesの式を用いてもPitzer Modelと比べ、最大0.5桁程度非保守的に評価されるにすぎない(+4, -4価の場合は最大2桁程度異なるが、処分場の環境条件ではこれらのような高い電荷のイオンは現実的には推定されない)。

- 現実的な評価を行うために、 $I>0.3$ の領域では $I=0.3$ としてDaviesの式を用いて活量係数を計算
- Daviesの式およびPitzer Modelでの溶解度の違いを、Pitzerパラメータの整備されているTh, Amの熱力学データを用いて確認

核燃料サイクル開発機構

▶ 実験値に対する活量補正法

実験から得られた活量補正のなされていない
平衡定数をDavies式およびSITにより活量補正 ⇒ JNC

SITにより活量補正をおこなった平衡定数が
イオン強度に対して一次の関係となる性質を
利用してゼロイオン強度を外挿 ⇒ BMG

高イオン強度下で行われた実験により得られた
平衡定数をPitzerモデルを用いて活量補正 ⇒ Battelle

核燃料サイクル開発機構

▶ SITを用いたlogKの計算

PuOH^{3+} の反応定数($\text{Pu}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuOH}^{3+} + \text{H}^+$)

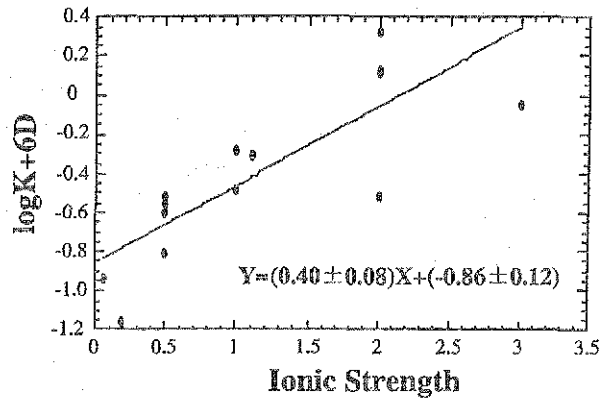
- 1) 1点のデータ及びイオン相互作用定数を用いて計算した結果

$\varepsilon(\text{Pu}^{4+}, \text{ClO}_4^-) = 1.03 \text{ kg/mol}$
 $\varepsilon(\text{PuOH}^{3+}, \text{ClO}_4^-) = 0.48 \text{ kg/mol}$
 $\varepsilon(\text{Na}^+, \text{OH}^-) = 0.04 \text{ kg/mol}$
 $\log \beta(1 \text{ M NaClO}_4) = 12.30$

→ $\log K = -0.67$

- 2) 複数のデータからフィッティングで計算した結果

→ $\log K = -0.86$



$$\log \beta_{q,m,n} - \Delta z^2 D - n \log a_{\text{H}_2\text{O}} = \log \beta_{q,m,n}^0 - \Delta \varepsilon I_m$$

核燃料サイクル開発機構

▶ 信頼性を取るか、網羅性を重視するか？

U(IV)加水分解種の熱力学データの例

OECD/NEAが選定したU(IV)加水分解種の熱力学データ

→ UOH^{3+} , U(OH)_5^-



U(OH)_{4aq}の熱力学データをどうするか？

- 1) 他の実験データから推定
→ ただし、信頼性が低い可能性もある
- 2) 性能評価上用いない
- 3) 他のアクチニド(IV)の値を用いる
→ ただし、他の元素についても信頼性の高いデータは得られていない
→ 仮に信頼性の高いデータが存在した場合、U(OH)_{4aq}の熱力学データだけをアナログで用いるか、logβ1~logβ5すべてをアナログで用いるか

核燃料サイクル開発機構

▶ まとめ

- 1) 第二次取りまとめにおける地球化学計算では、*Davies*の式を用いて活量係数の補正を行う。ただし、 $I > 0.3m$ （海水系地下水）では、活量係数が実際の値と大きくずれることから、 $I = 0.3m$ に固定して計算を行う。
- 2) PNC-TDBで用いる熱力学データは、様々な手法で $I = 0$ へ補正した値が用いられており、その手法は、個々の研究者の考え方に従うこととする。

核燃料サイクル開発機構

▶ logK算出の際の問題点

実験から得られる各イオン強度下での見かけの平衡定数から $I = 0$ における平衡定数を計算する際に、その手法によっては、値が異なることがある。



実験条件、データ数等を考慮すると、全ての値について統一的な活量係数補正手法を適用することは現段階では困難



logKの計算については、各研究者が選択した計算方法を採用（ただし、信頼性を示す指標を示すことは必要）

核燃料サイクル開発機構

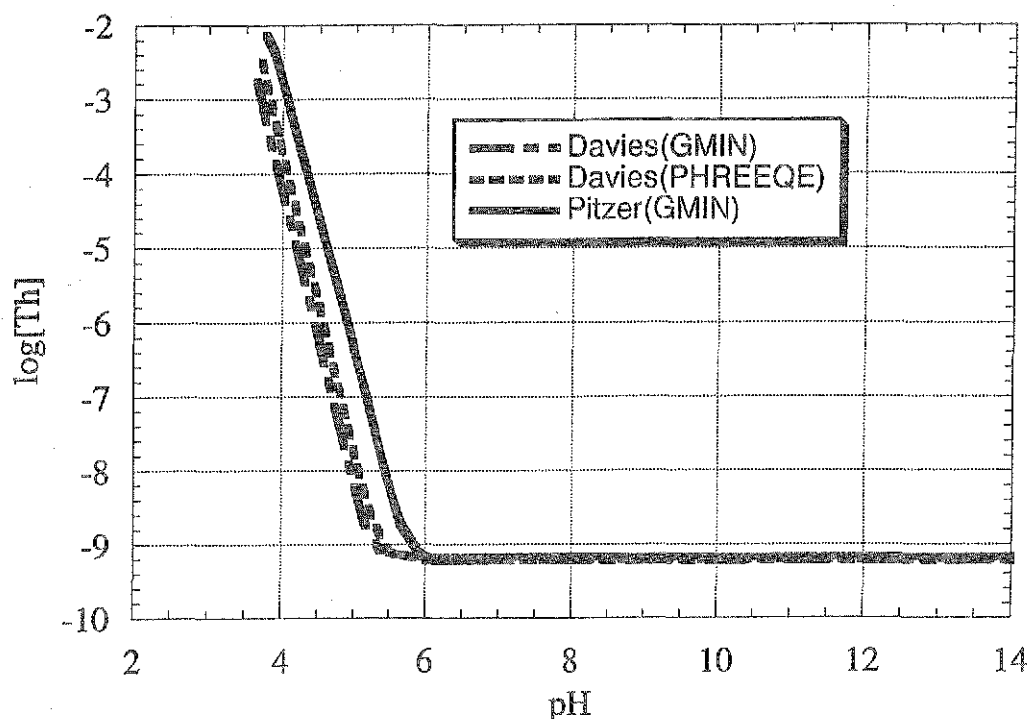


図 0.1M NaCl存在下における $\text{ThO}_2(\text{am})$ の溶解度
計算結果（雰囲気制御下）

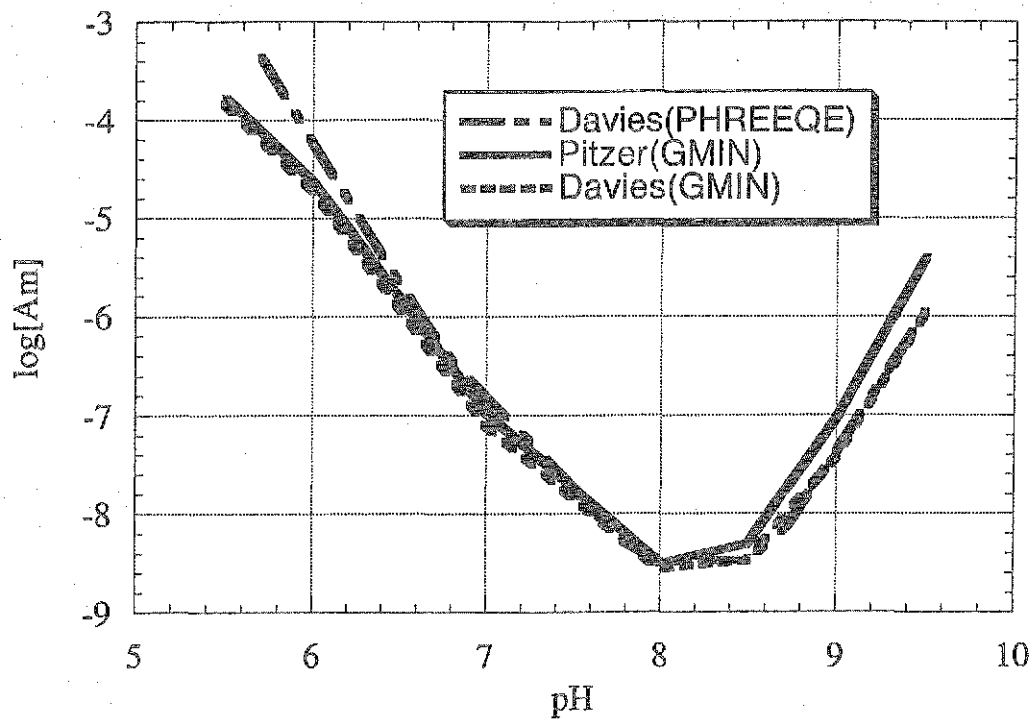


図 0.1M NaCl溶液中, $P_{\text{CO}_2}=0.1$ における $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$ の溶解度

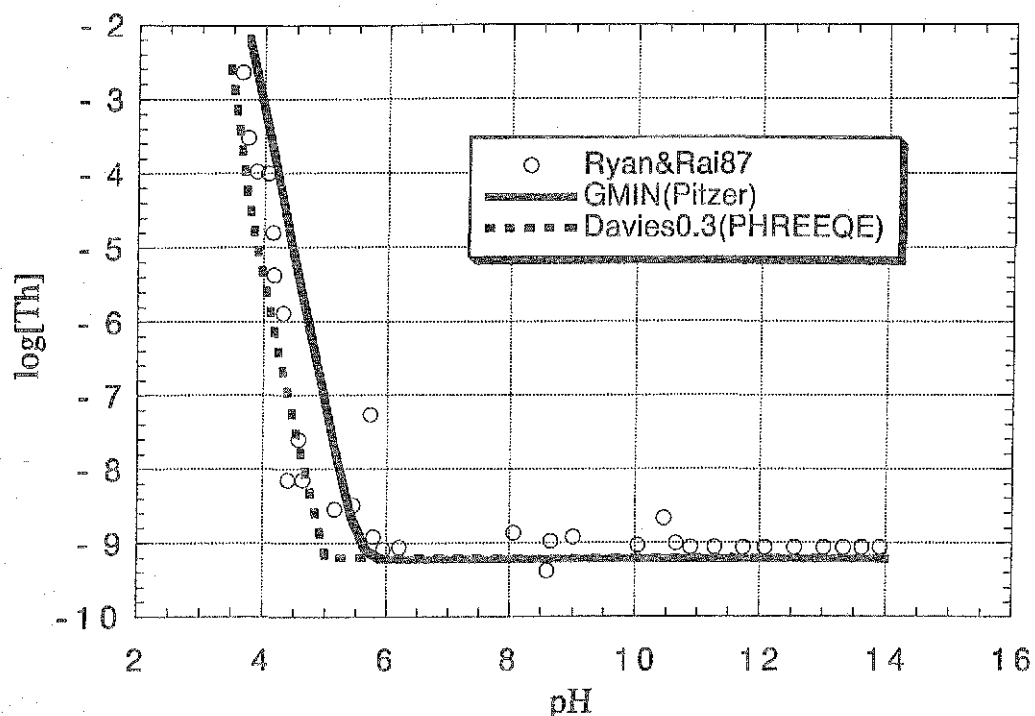


図 Ryan and Rai (1987)により行われた0.1M NaClO₄溶液中のThO₂(am)溶解度試験結果と解析結果

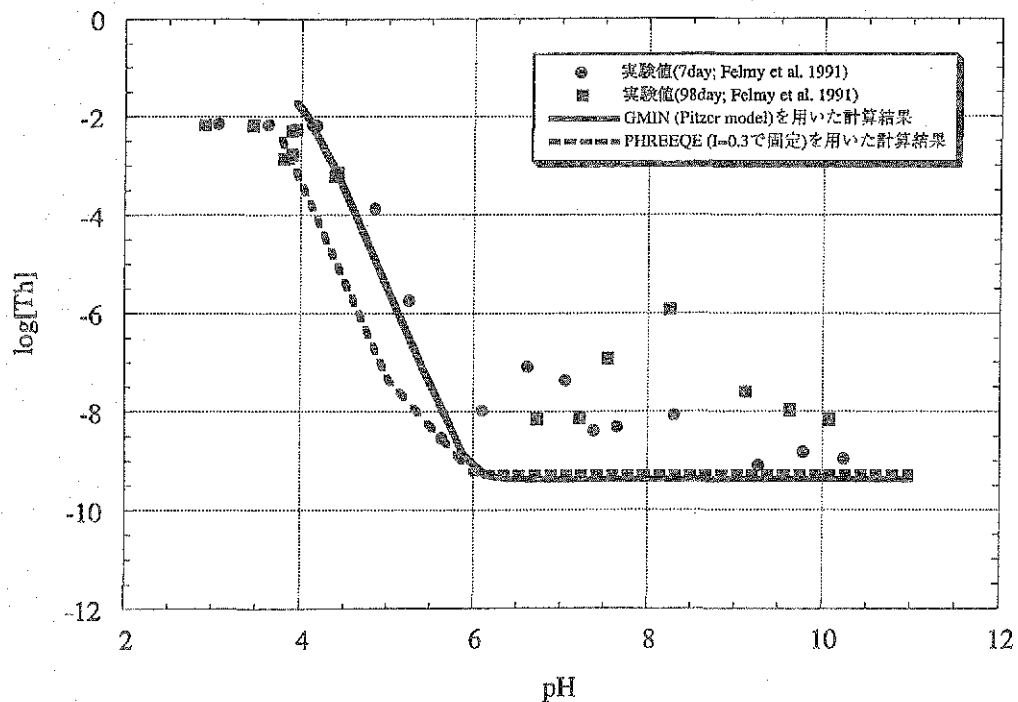


図 0.6M NaCl中でのThO₂(am)の溶解度およびPitzer Model(GMIN), Davies(PHREEQE)を用いた解析結果

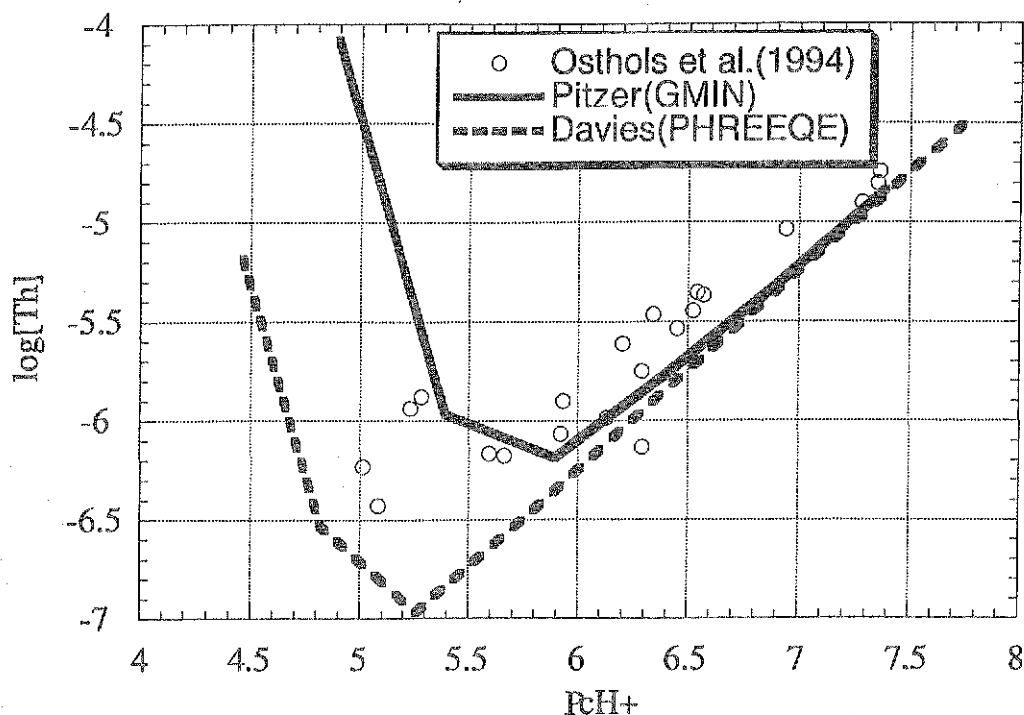


図 E. Östholts et al (1994) により行われた $p\text{CO}_2$ 0.1 atm、0.5M NaClO_4 溶液中での $\text{ThO}_2(\text{act})$ の溶解度試験結果と、PHREEQE 及び GMIN による計算結果

表 計算に用いた模擬間隙水組成

FRHP-PW Species	PHREEQE ID	pH	8.837	[H+]	1.45546E-09
			C(mmol/L)	GMIN_ID	C(mol/L)
Ca+2	4	2.773E-02	20000	2.7730E-05	
Mg+2	5	4.731E-03	12000	4.7310E-06	
Na+	6	1.590E-01	11000	1.5900E-04	
K+	7	9.529E-02	19000	9.5290E-05	
Fe+2	8	2.614E-07		2.6140E-10	
Mn+2	9	3.205E-03		3.2050E-06	
Al+3	10	3.391E-04		3.3910E-07	
H4SiO4(aq)	13	3.623E-01		3.6230E-04	
Cl-	14	3.967E-02	170	3.9670E-05	
CO3-2	15	9.619E+00	60	9.6190E-03	
SO4-2	16	1.195E-01	160	1.1950E-04	
NO3-	17	6.544E-02	13070	6.5440E-05	
B(OH)3(aq)	18	2.071E-01	50	2.0710E-04	
PO4-3	19	2.912E-03	13040	2.9120E-06	
F-	20	7.734E-02	13050	7.7340E-05	
Br-	22	6.253E-03		6.2530E-06	

FRHP-PW Species	PHREEQE ID	pH	7.561	[H+]	2.74789E-08
			C(mmol/L)	GMIN_ID	C(mol/L)
Ca+2	4	1.645E-01	20000	1.6450E-04	
Mg+2	5	2.787E-02	12000	2.7870E-05	
Na+	6	3.661E+01	11000	3.6610E-02	
K+	7	2.209E-01	19000	2.2090E-04	
Fe+2	8	2.674E-04		2.6740E-07	
Al+3	10	3.709E-05		3.7090E-08	
H4SiO4(aq)	13	3.222E-01		3.2220E-04	
Cl-	14	5.922E-02	170	5.9220E-05	
CO3-2	15	5.233E+01	60	5.2330E-02	
SO4-2	16	2.248E-06	160	2.2480E-09	
NO3-	17	2.305E-02	13070	2.3050E-05	
B(OH)3(aq)	18	2.837E-01	50	2.8370E-04	
PO4-3	19	2.867E-03	13040	2.8670E-06	
F-	20	5.412E-02	13050	5.4120E-05	

SRHP-PW Species	PHREEQE ID	pH	8.757	[H+]	1.74985E-09
			C(mmol/L)	GMIN_ID	C(mol/L)
Ca+2	4	2.385E+01	20000	2.3850E-02	
Mg+2	5	4.694E+00	12000	4.6940E-03	
Na+	6	5.648E+02	11000	5.6480E-01	
K+	7	5.213E+00	19000	5.2130E-03	
Fe+2	8	6.313E-06		6.3130E-09	
Al+3	10	3.390E-06		3.3900E-09	
H4SiO4(aq)	13	3.051E-01		3.0510E-04	
Cl-	14	6.110E+02	170	6.1100E-01	
CO3-2	15	2.372E+01	60	2.3720E-02	
SO4-2	16	9.205E-05	160	9.2050E-08	
NO3-	17	5.359E+00	13070	5.3590E-03	
B(OH)3(aq)	18	1.779E+00	50	1.7790E-03	
PO4-3	19	2.737E-04	13040	2.7370E-07	
F-	20	1.061E-01	13050	1.0610E-04	
Br-	22	5.474E-01		5.4740E-04	
I-	23	2.060E-01		2.0600E-04	

SRHP-PW Species	PHREEQE ID	pH	5.961	[H+]	1.09396E-06
			C(mmol/L)	GMIN_ID	C(mol/L)
Ca+2	4	3.326E+01	20000	3.3260E-02	
Mg+2	5	9.668E+00	12000	9.6680E-03	
Na+	6	5.301E+02	11000	5.3010E-01	
K+	7	5.117E+00	19000	5.1170E-03	
Fe+2	8	6.435E-01		6.4350E-04	
Al+3	10	3.196E-05		3.1960E-08	
H4SiO4(aq)	13	2.661E-01		2.6610E-04	
Cl-	14	6.115E+02	170	6.1150E-01	
CO3-2	15	3.949E+01	60	3.9490E-02	
SO4-2	16	2.861E-07	160	2.8610E-10	
NO3-	17	5.356E+00	13070	5.3560E-03	
B(OH)3(aq)	18	1.778E+00	50	1.7780E-03	
PO4-3	19	2.735E-04	13040	2.7350E-07	
F-	20	1.061E-01	13050	1.0610E-04	
Br-	22	5.470E-01		5.4700E-04	
I-	23	2.059E-01		2.0590E-04	

変形Davies式 (I=0.3) およびPitzerモデルを用いた模擬間隙水中のThの溶解度評価

・ Th (溶解度制限固相: $\text{ThO}_2(\text{am})$)

	降水系高pH型	降水系低pH型	海水系高pH型	海水系低pH型
(mol/L)	FRHP	FRLP	SRHP	SRLP
変形Davies式	2.3e-6	9.7e-6	7.6e-9	3.9e-6
Pitzerモデル	2.5e-6	9.4e-6	6.3e-9	5.7e-6
pH	8.84	7.56	8.76	5.96
イオン強度	0.01	0.04	0.65	0.67
支配化学種 (値はPitzer)	$\text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ 2.5e-6	$\text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ 9.4e-6	$\text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ 5.7e-9 $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{aq})$ 5.9e-10	$\text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ 4.8e-6 $\text{Th}(\text{CO})_5^{6-}$ 7.2e-7 ThF_3^+ 1.3e-7

核燃料サイクル開発機構

変形Davies式 (I=0.3) およびPitzerモデルを用いた模擬間隙水中のAmの溶解度評価

・ Am (溶解度制限固相: $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$)

	降水系高pH型	降水系低pH型	海水系高pH型	海水系低pH型
(mol/L)	FRHP	FRLP	SRHP	SRLP
変形Davies式	4.5e-9	1.6e-8	4.6e-8	3.9e-7
Pitzerモデル	4.7e-9	1.7e-8	1.4e-7	5.0e-7
pH	8.84	7.56	8.76	5.96
イオン強度	0.01	0.04	0.65	0.67
支配化学種 (値はPitzer)	$\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ 2.6e-9 $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ 1.9e-9	$\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ 9.8e-9 $\text{Am}(\text{CO}_3)^+$ 3.4e-9 $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ 3.3e-9	$\text{Am}(\text{OH})_2^+$ 9.2e-8 $\text{Am}(\text{OH})^{2+}$ 5.2e-8	Am^{3+} 2.3e-7 $\text{Am}(\text{CO}_3)^+$ 2.1e-7 $\text{Am}(\text{OH})^{2+}$ 3.9e-8 $\text{Am}(\text{OH})^{2+}$ 1.7e-8

核燃料サイクル開発機構

▶ 実験値に対する活量補正のまとめ

- ・ 模擬間隙水の溶液条件においては、変形Davies式およびPitzerモデルを用いたTh, Amの溶解度評価結果が双方でほぼ同じ値となった。

⇒ 変形Davies式の使用はほぼ妥当

- ・ Pitzerモデルによると、溶液のイオン強度が高いほど、また、高電荷のイオンほど大きな活量補正が必要である。

⇒ 支配化学種に高電荷（4価以上）のイオンが存在する場合やSRHP等の高イオン強度条件下の計算では、Pitzerモデル等による値の検討も必要

Pitzer model について

Pitzer model では、浸透係数(ϕ)、陽イオンに対する活量係数(γ_+)、陰イオンに対する活量係数(γ_-)、中性イオンに対する活量係数(γ_0)は、それぞれ以下のようなになる。

$$(\phi - 1) = \frac{2}{\left(\sum_i m_i\right)} \left[\frac{A^2 I^{3/2}}{1 + bI^{1/2}} + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca}^0 + ZC_{ca}) \right. \\ \left. + \sum_c \sum_c m_c m_c (\Phi_{cc}^0 + \sum_a m_a \Psi_{cca}) \right. \\ \left. + \sum_{a < c} \sum_a m_a m_c (\Phi_{ac}^0 + \sum_c m_c \Psi_{acc}) + \sum_c \sum_c m_c m_c \lambda_{cc} \right. \\ \left. + \sum_a \sum_a m_a m_a \lambda_{aa} + \sum_c \sum_c \sum_a m_c m_a m_a \tilde{\epsilon}_{caa} \right]$$

$$\ln \gamma_+ = z_+^2 F + \sum_a m_a (2B_{a+} + ZC_{a+}) \\ + \sum_c m_c (2\Phi_{+c} + \sum_a m_a \Psi_{+ca}) + \sum_c \sum_c m_c m_c \Phi_{++cc} \\ + \{z_+ \sum_c \sum_c m_c m_c C_{ca} + \sum_c m_c (2\lambda_{+c}) + \sum_a \sum_a m_a m_a \tilde{\epsilon}_{caa}\}$$

$$\ln \gamma_- = z_-^2 F + \sum_c m_c (2B_{-c} + ZC_{-c}) \\ + \sum_a m_a (2\Phi_{-a} + \sum_c m_c \Psi_{-ac}) + \sum_c \sum_c m_c m_c \Phi_{--cc} \\ + \{z_- \sum_c \sum_c m_c m_c C_{ca} + \sum_a m_a (2\lambda_{-a}) + \sum_c \sum_c m_c m_c \tilde{\epsilon}_{caa}\}$$

$$\ln \gamma_0 = \sum_c m_c (2\lambda_{-c}) + \sum_a m_a (2\lambda_{+a}) + \sum_c \sum_c m_c m_c \tilde{\epsilon}_{caa}$$

where

$$F = -A^2 \left[\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] + \sum_c \sum_c m_c m_c F_{cc} \\ + \sum_c \sum_c m_c m_c \Phi_{cc}^0 + \sum_a \sum_a m_a m_a \Phi_{aa}^0$$

$$C_{Mz} = \frac{C_{Mz}^0}{2|z_+ z_-|^{1/2}} \\ Z = \sum_i |z_i| m_i$$

表 解析に用いた $\text{ThO}_2(\text{am})$ および $\text{Th}(\text{OH})_3(\text{aq})$ の $\log K$

$\text{ThO}_2(\text{am}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Th}^{4+} + 4\text{OH}^-$	Felmy et al. (1991)
$\log K = -45.5$	
$\text{Th}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Th}(\text{OH})_4(\text{aq}) + 4\text{H}^+$	Ryan and Rai (1987)
$\log K = -19.7$	Grantham and Lagerman (1991)
$\log K = -16.65$	Bruno et al. (1987)
$\log K = -15.7$	
$\text{ThO}_2(\text{am}) + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$	Östhalms et al. (1994)
$\log K = 6.78$	
$\text{ThO}_2(\text{am}) + 4\text{H}^+ + 5\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Th}(\text{CO}_3)_5 + \text{H}_2\text{O}$	
$\log K = 37.6$	Felmy et al. (1997)

表 計算に用いた化学種の熱力学データ (COMP DAT)

ID	species	charge	$\frac{1}{RT} \ln \gamma$	components	reference
000080	OH^-	-1	-63.435	1 1.0 8	1.0 Harvie et al. (1984)
000060	CO_3^{2-}	-2	-212.944	8 3.0 6	1.0 Harvie et al. (1984)
000061	HCO_3^-	-1	-236.751	1 1.0 8	3.0 6 1.0 Harvie et al. (1984)
000062	$\text{CO}_2(\text{aq})$	0	-155.680	6 1.0 8	2.0 Harvie et al. (1984)
000170	Cl^-	-1	-52.9550	17 1.0	Harvie et al. (1984)
000171	ClO_4^-	-1	-73.805	17 1.0 8	4.0 J. D. Cox et al. (1987)
001000	H^+	1	-000.000	1 1.0	Harvie et al. (1984)
011000	Na^+	1	-105.651	11 1.0	Harvie et al. (1984)
090000	Th^{4+}	4	-284.227	90 1.0	Fuger and Oetting (1976)
900000	$\text{ThO}_2(\text{am})$	0	-451.408	90 1.0 8	2.0 Felmy et al. (1991)
090010	$\text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$	-1	-775.630	90 1.0 13 0 6 1.0 8	6.0 Felmy et al. (1997)
090020	$\text{Th}(\text{CO}_3)_5$	-6	-1411.390	90 1.0 6 5.0 8	15.0 Felmy et al. (1997)
090090	$\text{Th}(\text{OH})_4(\text{aq})$	0	-621.520	90 1.0 8 4.0 1	4.0 Ryan and Rai (1987)

ここで、 A^* は定数 (Debye-Hückel limiting slope) で、25℃で 0.39 (通常用いる値は 0.509) である。b は Debye-Hückel 項の分母に与える定数で、1.2 (Pitzer 1973) であるとされているが、近年の研究で 1.5 (Scahward et al. 1976, Ciavatta et al. 1980) が OECD/NEA によって現実的であるとされ、他にも 1.0 (Guggenheim et al. 1935) 等がある。

下付の c と a は、陽イオンと陰イオンを表している。第二トリアル係数 B_{MX} は、以下のようイオン強度の関数として表せる。

$$B_{MX}^0 = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} e^{-\alpha_1 \sqrt{I}} + \beta_{MX}^{(2)} e^{-\alpha_2 \sqrt{I}}$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(-\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} g(-\alpha_2 \sqrt{I})$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} \frac{g(-\alpha_1 \sqrt{I})}{I} + \beta_{MX}^{(2)} \frac{g(-\alpha_2 \sqrt{I})}{I}$$

ここで、 g と g' は以下のように定義される。

$$g(X) = 2 \frac{[1 - (1 + X)e^{-X}]}{X^2}$$

$$g'(X) = -2 \frac{[1 - (1 + X + \frac{X^2}{2})e^{-X}]}{X^3}$$

陽イオン M または陰イオン X が一価であるとき、 $\alpha_1=2.0$ である。2.2 より高い電荷のペアでは $\alpha_1=1.4$ である。すべての電解質について $\alpha_2=12$ である。 α_1 と α_2 の単位は $\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$ である。イオン強度に依存する第二トリアル係数 ϕ は次のような式で表せる。

$$\Phi_{ij}^0 = \Theta_{ij}^0 + \Theta_{ij}^1(I) + I^2 \Theta_{ij}^2(I)$$

$$\Phi_{ij}^0 = \Theta_{ij}^0 + I^2 \Theta_{ij}^2(I)$$

$$\Phi_{ij}^1 = I^2 \Theta_{ij}^2(I)$$

$\Theta_{ij}^0(I)$ と $\Theta_{ij}^1(I)$ はイオン強度と電解質ペアのタイプのみの関数である。第二、第三トリアル係数の λ_{ij} と Θ_{ij}^1 はイオンと中性化学種との間の相互作用を示し、定数と仮定される。第三トリアル係数の ϕ_{MX}^0 と ϕ_{MX}^1 はイオン強度とは独立であると仮定される。

表 ニイオン成分間でのイオン相互作用定数 (BINARYP.DAT)

ID	Species	$\beta(0)$	$\beta(1)$	$\beta(2)$	C*	reference
011000	Na ⁺ - Cl ⁻	.9765	.2664	.000	.00127	Harvie et al. (1984)
011000	Na ⁺ - OH ⁻	.0864	.253	.000	.0044	Harvie et al. (1984)
011000	Na ⁺ - ClO ₄ ⁻	.0554	.2755	.000	-.00118	Pitzer (1991)
011000	Na ⁺ - HCO ₃ ⁻	.0277	.0411	.000	.0000	Harvie et al. (1984)
011000	Na ⁺ - CO ₃ ²⁻	.0399	1.339	.000	.00440	Harvie et al. (1984)
011000	Na ⁺ - Th(CO ₃) ₅ ⁶⁻	1.3100	30.000	.000	.000	Felmy and Rai (1997)
000170	H ⁺ - Cl ⁻	.1775	.2945	.000	.0008	Harvie et al. (1984)
000170	H ⁺ - ClO ₄ ⁻	.1747	.2931	.000	.00819	Pitzer (1991)
090000	Th ⁴⁺ - Cl ⁻	1.0920	13.700	-160.0	-.112	Roy et al. (1992)

表 三イオン成分間でのイオン相互作用定数 (TERNARYP.DAT)

ID	Species	Ternary parameter	Reference
011000	Na ⁺ - H ⁺	.036	Harvie et al. (1984)
000170	Cl ⁻	-.004	Harvie et al. (1984)
000171	ClO ₄ ⁻	-.016	Pitzer (1991)
000080	Cl ⁻ - OH ⁻	-.05	Harvie et al. (1984)
011000	Na ⁺	-.006	Harvie et al. (1984)
000080	Cl ⁻ - CO ₃ ²⁻	-.0280	Harvie et al. (1984)
011000	Na ⁺	.0085	Harvie et al. (1984)
000080	OH ⁻ - CO ₃ ²⁻	.100	Harvie et al. (1984)
011000	Na ⁺	-.0170	Harvie et al. (1984)
000061	HCO ₃ ⁻ - CO ₃ ²⁻	-.0400	Harvie et al. (1984)
011000	Na ⁺	.00200	Harvie et al. (1984)
000000	H ⁺ - Th ⁴⁺	.6000	Felmy and Rai (1992)
000170	Cl ⁻	.08000	Felmy and Rai (1992)
011000	Na ⁺ - Th ⁴⁺	.4200	Felmy and Rai (1992)
000170	Cl ⁻	.21000	Felmy and Rai (1992)
000171	ClO ₄ ⁻ - Th(CO ₃) ₅ ⁶⁻	5.5	Felmy and Rai (1997)

表 イオン-中性化学種間相互作用因子 (LAMDA.DAT)

ID	Species	λ	Reference
000062	CO ₂ (aq) - Na ⁺	.100	Harvie et al. (1984)
000062	CO ₂ (aq) - Cl ⁻	-.0050	Harvie et al. (1984)
090090	Th(OH) ₄ - Cl ⁻	.29	

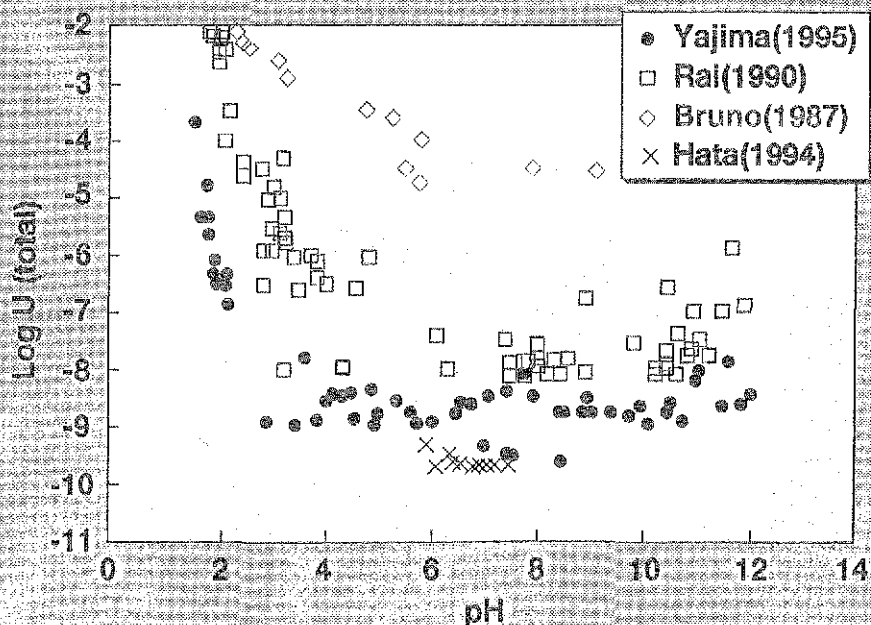
Thermodynamic Stability/Kinetics of Solubility Limiting Solid Phase

- Thermodynamic Stability Indicates
Crystalline Phase ($\text{UO}_2(\text{cr})$, $\text{ThO}_2(\text{cr})$, . . .).
 - Solubility Measurements Indicate
Amorphous/Hydroxide Phase
($\text{UO}_2(\text{am})$, $\text{ThO}_2(\text{am})$, . . .).
 - Solubility Difference between Them
Is Several Orders of Magnitude.
- Kinetic Studies at Higher Temperatures Are Needed.

RADIOACTIVE WASTE
MANAGEMENT PROJECT

PNL

► Solubility Data of UO_2 Solid



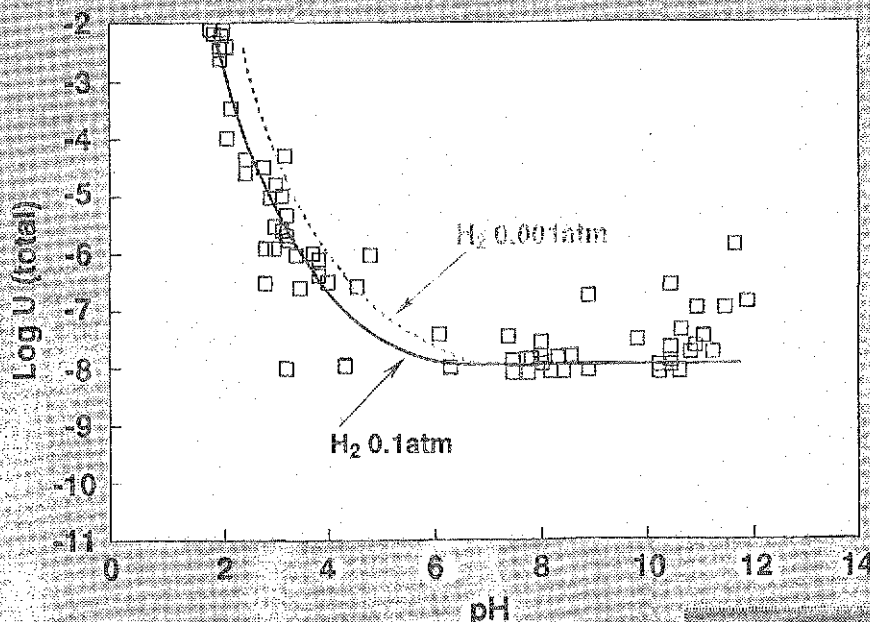
RADIOACTIVE WASTE
MANAGEMENT PROJECT

► Crystalline and Amorphous Uranium Oxides - Recent Three Studies -

author	method	atmo- sphere	reducing agent	period	temp.	filtration	pH	I. S.	analytical technique
Hata et al (1994)	over-sat. ($\text{UO}_2(\text{am})$)	Ar	Fe	30days	25°C	10,000 MWCO	6 ~ 8	0.01 M	ICP-MS
Rai et al (1990)	over- and under-sat. ($\text{UO}_2(\text{am})$)	N_2	Fe Eu	0.02~ 8days	21°C $\pm 2^\circ\text{C}$	25,000 MWCO	2 ~ 12	0.05 M	ICP, ICP-MS, LIF
Yajima et al (1995)	over-sat. ($\text{UO}_2(\text{am})$) under-sat. ($\text{UO}_2(\text{cr})$)	Ar	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	28days	25°C	10,000 MWCO	2 ~ 12	0.1 M	ICP-MS, TBP ext.

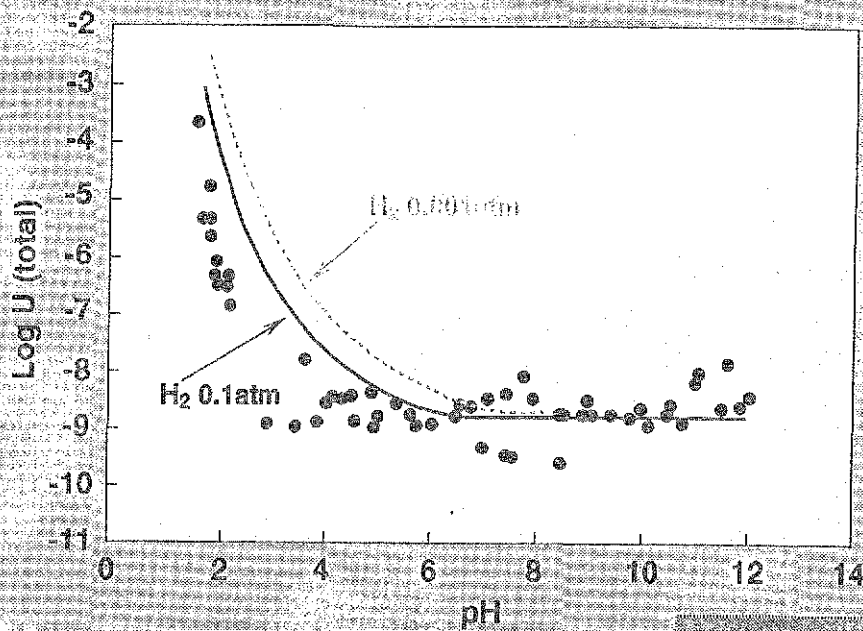
RADIOACTIVE WASTE
MANAGEMENT PROJECT

► Comparison of $\text{UO}_2(\text{am})$ Solubility between Measured and Predicted Values Using Modified PNC-TDB



RADIOACTIVE WASTE
MANAGEMENT PROJECT

Comparison of $\text{UO}_2(\text{s})$ Solubility between Measured and Predicted Values Using Modified PNC-TDB



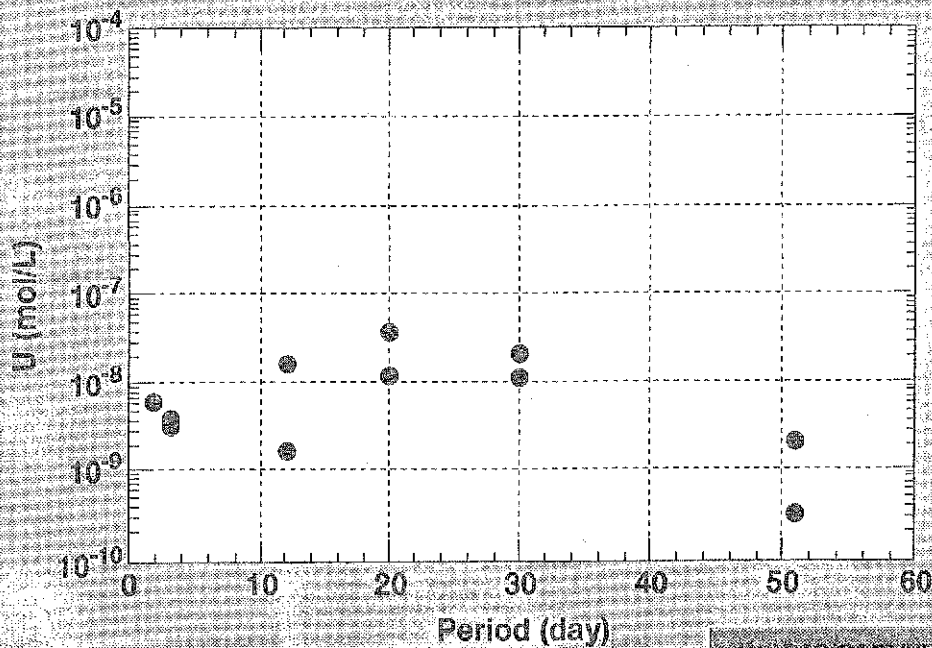
RADIOACTIVE WASTE
MANAGEMENT PROJECT

Experimental Condition for Acceleration(II)

UO_2 solid	$\text{UO}_2(\text{am})$
Temperature, Pressure	250°C , $\sim 40\text{kg/cm}^3$, encapsulated
ionic medium, reducing Agent	0.1M KCl, Fe powder
atmospheric	argon
solid/liquid ratio	1 : 250 (0.4/100ml)
experimental period	3day, 10day, 20day, 30day, 50day
repeatability	2

RADIOACTIVE WASTE
MANAGEMENT PROJECT

Acceleration of Crystallization ($\text{UO}_2(\text{cr})$) from Amorphous ($\text{UO}_2(\text{am})$) at 250 °C



● RADIOACTIVE WASTE
MANAGEMENT PROJECT

Temporary Conclusion

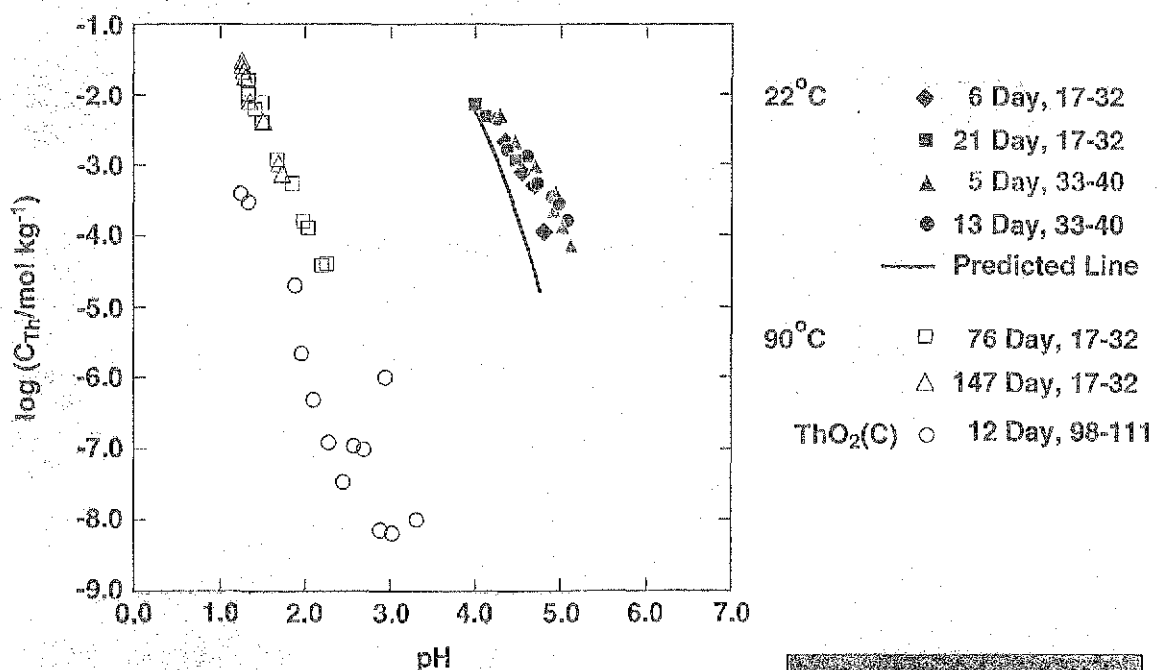
- The acceleration of crystallization of $\text{UO}_2(\text{am})$ resulted in almost 100% in 50 days at 250 °C.
- The difference in U(IV) concentration is little between in 1 day at 25 °C and in 50 day at 250 °C.
The range of U(IV) solubility is $10^{-8} \sim 10^{-9}$ M.
- Even if bulk of UO_2 solid is transformed to $\text{UO}_2(\text{cr})$, solubility of UO_2 solid is controlled by $\text{UO}_2(\text{am})$ which would exist at the surface of UO_2 solid.

Important Solids of Thorium

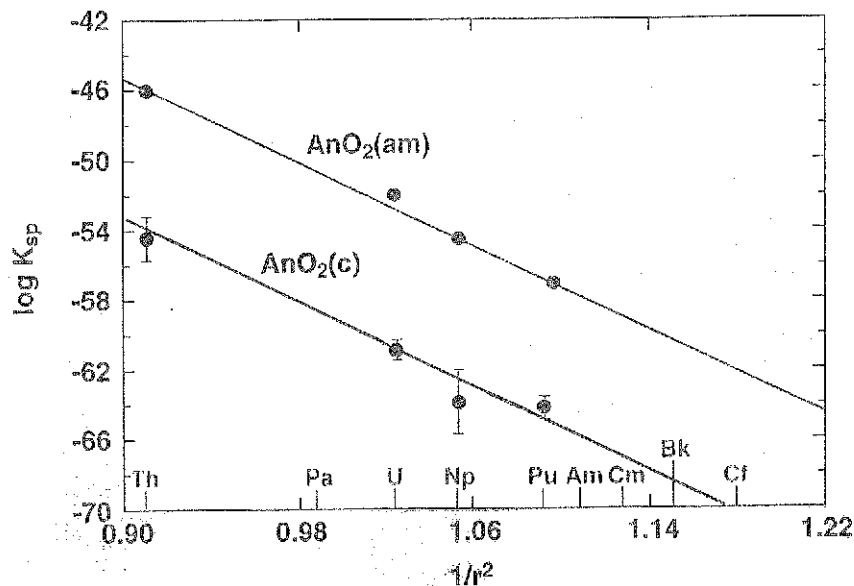
- $\text{ThO}_2(\text{am})$
- $\text{ThO}_2(\text{c})$
- ThSiO_4



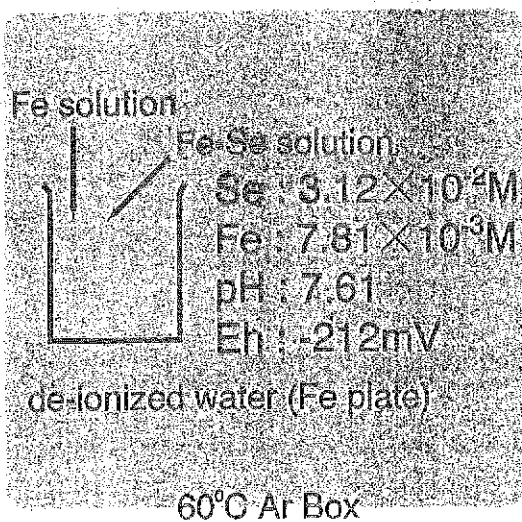
Effect of Heating $^{232}\text{ThO}_2(\text{am})$ at 90°C



Variation of Solubility Products of Actinide Dioxides (Rai et al., 1987)

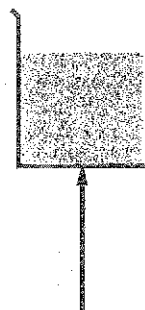


RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT PROJECT



30 days

Se : $3.98 \times 10^{-4} M$
Fe : $< 2.3 \times 10^{-5} M$
pH : 10.47
Eh : -462mV



precipitation

Se, FeSe₂, α -FeO(OH), NaCl(XRD)

RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT PROJECT

ランタニド元素及びアクチニド元素における熱力学データの 化学的類似性に関する検討

核燃料サイクル開発機構 東海事業所 環境保全研究開発センター
処分研究部 放射化学研究グループ

澁谷朝紀、能登屋 信、柴田 雅博、油井 三和



JNC

Japan Nuclear Cycle Development Institute, Tokai Works,
Waste Management and Fuel Cycle Research Center,
Waste Isolation Research Division, Radiochemistry Group.



本調査の目的

化学的な性質が類似していると考えられるアクチニド(III)・ランタニド(III)およびアクチニド(IV)の熱力学データを比較し、熱力学データの類似性の有無を検討する

- ・ Ln(III), An(III)加水分解種および炭酸錯体の $\log\beta$ の比較
- ・ An(IV)加水分解種および炭酸錯体の $\log\beta$ の比較
- ・ Ln(III), An(III)水酸化物の $\log K_{sp}$ の比較
- ・ An(IV)水酸化物の $\log K_{sp}$ の比較
- ・ An(IV)の水酸化炭酸錯体に関する熱力学データについて

▶ Ln(III), An(III)加水分解種のlogβ

Ln(III), An(III)加水分解種のlogβ

	logβ1	logβ2	logβ3	logβ4	References
Pu(III)	6.5	11.5	15.5	19.0	Allard (1982)
Am(III)	7.6	13.9	16.3		Silva et al. (1995)
Nd(III)	6.4	13.7	<17.1		牧野他(1993)
Sm(III)	6.8	<13.0	17.1		澁谷・油井(1998)

核燃料サイクル開発機構

▶ Ln(III), An(III)炭酸錯体のlogβ

Ln(III), An(III)炭酸錯体のlogβ

	logβ1	logβ2	logβ3	References
Pu(III)	9.6	12.9	16.2	Jansen (1982)
Pu(III)	6.5	11.0	14.5	Allard (1982)
Pu(III)	7.5	12.4		Cantrell (1988)
Am(III)	7.8	12.3	15.2	Silva et al. (1995)
Am(III)	7.3	12.3	15.2	Felmy et al. (1990)
Nd(III)	7.5	12.5		牧野他(1993)
Sm(III)	8.6	13.4		澁谷・油井(1998)

核燃料サイクル開発機構

▶ Ln(III), An(III)水酸化物のlogKsp



	logKsp	References
Pu(III)	15.80	Felmy et al. (1989)
Pu(III)	19.70	Busey and Cowan (1950)
Pu(III)	22.00	Lemire and Tremaine (1980)
Am(III)	17.50	Rai et al. (1983)
Am(III)	15.20	Silva et al. (1995)
Nd(III)	16.00	牧野他(1993)
Sm(III)	16.40	澁谷・油井(1998)

核燃料サイクル開発機構

▶ An(IV)水酸化物のlogKsp



	logKsp	References
Pu(IV)	-56.85	Rai (1984)
U(IV)	-53.45	Rai et al. (1997)
Th(IV)	-45.50	Felmy et al. (1991)
Np(IV)	-54.50	Rai et al. (1987)

核燃料サイクル開発機構

▶ An(IV)炭酸錯体のlogβ

An(IV)炭酸錯体のlogβ

	logβ1	logβ2	logβ3	logβ4	logβ5	References
Pu(IV)	12.3	23.4	30.0	32.8	33.9	Nitsche and Silva (1996)
					34.3	Rai et al. (1998)
U(IV)				32.88	34.0	Grenthe et al. (1992)
U(IV)					31.29	Rai et al. (1998c)
Th(IV)					27.1	Felmy et al. (1997, 1991)
Th(IV)					27.1	Östholes et al. (1994)
Np(IV)					32.3	Rai et al. (1998)

核燃料サイクル開発機構

▶ An(IV)加水分解種のlogβ

An(IV)加水分解種のlogβ



	logβ1	logβ2	logβ3	logβ4	References
Pu(IV)	-0.67	-1.57	-4.30	-9.80	Lierse and Kim (1986)*
U(IV)	-0.54				Grenthe et al. (1992)
U(IV)	-0.50	-4.0	-8.0	-12.0	Yajima et al. (1994)
Th(IV)	-3.27			-14.3	Grenthe et al. (1989)
Th(IV)				<-19.7	Rai et al. (1989)
Np(IV)	0.37	-0.91			Duplessis and Guillaumont (1977)

核燃料サイクル開発機構

▶ An(IV)水酸化炭酸錯体のlogβ

An(IV)水酸化炭酸錯体のlogβ

	logβ	References
$U^{4+} + 2CO_3^{2-} + 2OH^- \rightleftharpoons U(OH)_2(CO_3)_2^{2-}$	41.33	Rai et al. (1998c)
$Np^{4+} + 2CO_3^{2-} + 2OH^- \rightleftharpoons Np(OH)_2(CO_3)_2^{2-}$	42.30	Rai et al. (1998)
$Pu^{4+} + 2CO_3^{2-} + 2OH^- \rightleftharpoons Pu(OH)_2(CO_3)_2^{2-}$	44.70	Rai et al. (1998)
$UO_2(am) + 2HCO_3^- \rightleftharpoons U(OH)_2(CO_3)_2^{2-}$	-4.8	Rai et al. (1998c)
$Np(OH)_4(am) + 2HCO_3^- \rightleftharpoons Np(OH)_2(CO_3)_2^{2-} + 2H_2O$	-0.35 (I=0.3)	Pratopo et al. (1990)
$PuO_2 \cdot xH_2O + 2HCO_3^- \rightleftharpoons Pu(OH)_2(CO_3)_2^{2-} + xH_2O$	-2.7 (I=0.1)	Yamaguchi et al. (1994)
$Np(OH)_4(am) + 2CO_3^{2-} \rightleftharpoons Np(OH)_4(CO_3)_2^{4-}$	-1.43 (I=0.3)	Pratopo et al. (1990)
$PuO_2 \cdot xH_2O + 2CO_3^{2-} \rightleftharpoons Pu(OH)_4(CO_3)_2^{4-} + (x-2)H_2O$	-4.98 (I=0.1)	Yamaguchi et al. (1994)
$ThO_2(am) + H^+ + H_2O + CO_3^{2-} \rightleftharpoons Th(OH)_3CO_3^-$	6.78	Östholes et al. (1994)

核燃料サイクル開発機構

▶ まとめ

ランタニド(III), アクチニド(III)の加水分解種、炭酸錯体及び水酸化物のlogβは、アクチニド(IV)の値と比較すると、2オーダー内で類似した値を示した。

アクチニド(IV)の水酸化物のlogKspは、元素によって大きく異なる傾向を示した。

アクチニド(IV)の炭酸錯体では、高炭酸濃度領域で $An(CO_3)_5^{6-}$ が確認されているが、logβは元素によって異なり、最大で約5オーダー異なっている。

アクチニド(IV)では、水酸化炭酸錯体の存在が推定されており、logβは元素によって3オーダー程度異なる。

核燃料サイクル開発機構

PNC-TDB 整備及び溶解度の設定における 化学アナログの現状

核燃料サイクル開発機構 東 侍郎

1. 熱力学データ整備の現状
2. プルトニウム(III,IV,及び VI)
3. PNC-TDB を用いた溶解度計算での化学アナログ
アクチニド III 価元素(Ac, Cm)
4. ポロニウム(IV)
5. 問題点, 今後の課題

1

1. 熱力学データ整備の現状

(1)PNC- TDB データ整備対象元素 (21 元素, 溶解度計算用)

Ni, Se, Zr, Nb, Tc, Pd, Sn, Sb, Sm, Pb, Bi, Po*, Ra, Ac*, Th,
Pa, U, Np, Pu, Am, 及び Cm*

基本的に実測データに基づき熱力学データを整備

(*: 溶解度評価時に化学アナログを採用している。)

(2) 化学アナログによる熱力学データ整備条件

- ①対象元素の実測データが非常に少なく, 現状では溶解度評価が難しい。
- ②化学的性質(取りうる原子価, 電気陰性度)が類似している元素について
PNC-TDB にデータがある。

2

(3)化学アナログにより熱力学データを整備した元素

①プルトニウム（一部の化合物，水溶性化学種に適応）

②アクチニウム（溶解度計算時にサマリウムの熱力学データを使用）

③キュリウム（溶解度計算時にアメリシウムの熱力学データを使用）

2. プルトニウム

Table 2.1 ウラニウム，プルトニウム及びアメリシウムの比較

	U	Pu	Am
電子配置	$[\text{Rn}]5f^36d^17s^2$	$[\text{Rn}]5f^67s^2$	$[\text{Rn}]5f^77s^2$
電気陰性度	1.36	1.28	1.3
原子価	IV, V, VI	III, IV, V, VI	III, IV, V, VI

Pu(III): Am(III)の熱力学データ(OECD/NEA)

Pu(IV and VI):U(IV and VI)の熱力学データ(OECD/NEA)

Table 2.2 Pu(III) (Am(III))の熱力学データ, OECD/NEA, 1995)

compound or species	reaction	log K
$\text{PuOHCO}_3(\text{s})$	$\text{PuOHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$	-25.69
$\text{PuH}_2\text{PO}_4^{2+}$	$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{PuH}_2\text{PO}_4^{2+}$	40.252
$\text{PuPO}_4(\text{am})$	$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{PuPO}_4$	-24.79
PuNO_3^{2+}	$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{PuNO}_3^{2+}$	19.02
PuF^{2+}	$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{PuF}^{2+}$	21.09
PuF_2^+	$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{PuF}_2^+$	23.49
PuCl^{2+}	$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PuCl}^{2+}$	1.05

5

Table 2.3 Pu(IV) (U(IV))の熱力学データ, OECD/NEA, 1992)

compound or species	reaction	log K
$\text{Pu}(\text{OH})_2\text{SO}_4(\text{cr})$	$\text{Pu}(\text{OH})_2\text{SO}_4(\text{cr}) \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} - 2\text{H}^+$	-3.17
$\text{Pu}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{Pu}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr}) \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}^+$	-46.63
PuF^{3+}	$\text{Pu}^{4+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{PuF}^{3+}$	9.28
PuF_2^{2+}	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{PuF}_2^{2+}$	16.23
PuF_3^+	$\text{Pu}^{4+} + 3\text{F}^- \rightleftharpoons \text{PuF}_3^+$	21.6
$\text{PuF}_4(\text{aq})$	$\text{Pu}^{4+} + 4\text{F}^- \rightleftharpoons \text{PuF}_4(\text{aq})$	25.6
PuF_5^-	$\text{Pu}^{4+} + 5\text{F}^- \rightleftharpoons \text{PuF}_5^-$	27.1
PuF_6^{2-}	$\text{Pu}^{4+} + 6\text{F}^- \rightleftharpoons \text{PuF}_6^{2-}$	29.8

6

Table 2.4 Pu(VI) (U(VI)の熱力学データ, OECD/NEA, 1992)

compound or species	reaction	log K
$\text{PuO}_2\text{SO}_4 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O} (\text{cr})$	$\text{PuO}_2\text{SO}_4(\text{cr}) \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + 4.5\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^-$	33.17
$\text{PuO}_2\text{SO}_4 \cdot 3.5 \text{H}_2\text{O} (\text{cr})$	$\text{PuO}_2\text{SO}_4(\text{cr}) \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + 5.5\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^-$	33.17
$\text{PuO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{PuO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr}) \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + 6\text{H}_2\text{O} + \text{PO}_4^{3-} - 3\text{H}^+ - 2\text{e}^-$	10.81
$\text{PuO}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	-31.61
$\text{PuO}_2(\text{SO}_4)^2$	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_4^{2-} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{SO}_4)^2$	-30.62
$\text{PuO}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{PO}_4^{3-} - 3\text{H}^+ - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$	-15.17
$\text{PuO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{PO}_4^{3-} - 2\text{H}^+ - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$	-11.94
$(\text{PuO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$(\text{PuO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr}) \rightleftharpoons 3\text{Pu}^{4+} + 10\text{H}_2\text{O} + 2\text{PO}_4^{3-} - 12\text{H}^+ - 6\text{e}^-$	54.92
$\text{PuO}_2\text{NO}_3^+$	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3^- - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{NO}_3^+$	-34.46

7

Table 2.5 PNC-TDB のウラン(IV)とプルトニウム(IV)との実測データ比較

	log K, U(IV)	log K, Pu(IV)
MOH^{3+}	-0.5 (Yui and Makino, 1996)	-0.67 (Nitsche and Silva, 1996)
$\text{M}(\text{OH})_2^{2+}$	-4.0 (Yui and Makino, 1996)	-1.57 (Nitsche and Silva, 1996)
$\text{M}(\text{OH})_3^+$	-8.0 (Yui and Makino, 1996)	-4.30 (Nitsche and Silva, 1996)
$\text{M}(\text{OH})_4(\text{aq})$	-12.0 (Yui and Makino, 1996)	-9.84 (Nitsche and Silva, 1996)
$\text{M}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	31.29 (Rai et al., 1998)	33.9 (Rai et al., 1998)

8

Table 2.6 PNC-TDB のウラン(VI)とプルトニウム(VI)との実測データ比較

	log K, U(VI) _(OECD/NEA)	log K, Pu(VI)
MO ₂ OH ⁺	-	-5.27 _(Lierse and Kim, 1986)
MO ₂ (OH) ₂	-	-12.46 _(Lierse and Kim, 1986)
MO ₂ (OH) ₃ ⁻	-19.201	-24.46 _(Lierse and Kim, 1986)
MO ₂ CO ₃ (aq)	9.680	9.56 _(Pashaliddis et al., 1997)
MO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	16.940	15.00 _(Pashaliddis et al., 1997)
MO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	21.601	17.53 _(Pashaliddis et al., 1997)
MO ₂ (CO ₃) ₄ ⁶⁻	8.890	-

親化学種：MO₂⁺

3. PNC-TDB を用いた溶解度計算での化学アナログ

Table 3.1 ランタニド・アクチニドⅢ価元素

	La	Nd	Sm	Ac	Am	Cm
電子配置	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Rn]6d ¹ 7s ²	[Rn]5f ⁷ 7s ²	[Rn]5f ⁷ 6d ¹ 7s ²
電気陰性度	1.10	1.14	1.17	1.1	1.3	1.3
原子価	III	III	III, II	III	III, IV, V, VI	III

Ac: Sm との化学アナログ (La が望ましいが熱力学データ整備なし。)

Cm: Am との化学アナログ

Table 3.2 PNC-TDB におけるランタニド・アクチニド III 価の熱力学データ比較

	log K, Nd	log K, Sm	log K, Ac	log K, Pu	log K, Am	log K, Cm
$M(OH)_3(cr)$	16.0	16.4	21.1	(15.8)*	15.2	-
$M(OH)_3(am)$	-	-	-	-	17.0	17.5
$MOHCO_3(cr)$	-7.89	-8.69	-	Am analogue	-8.5	-7.03
MOH^{2+}	-7.6	-7.2	-10.4	-7.00	-6.4	-7.56
$M(OH)_2^+$	-14.3	-15.0	-	-17.00	-14.1	-15.7
$M(OH)_3(aq)$	-24.9	-24.9	-	-25.88	-25.7	-28.5
MCO_3^+	7.50	8.64	-	6.5	7.6	5.34
$M(CO_3)_2^-$	12.53	13.2	-	11.00	12.3	-
$M(CO_3)_3^{3-}$	-	-	-	14.50	15.23	-
$M(OH)_3(cr) \rightarrow MOH^{2+}$	8.4	9.2	10.7	(8.8)	8.8	-

*:固相の同定において、結晶か非晶質か判定していない。

4. ポロニウム(^{208}Po : 2.898[y], ^{210}Po : 138.376 [d])

現在、溶解度評価において Zr(IV) との類推を採用

Table 4.1 16 族元素(Se, Te 及び Po)

	Se	Te	Po
電子配置	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^2p^4$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^2p^4$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2p^4$
電気陰性度	2.55	2.1	2.0
原子価	-II, IV, VI	-II, IV, VI	IV, VI

Table 4.2 PNC-TDB での IV 価元素

	Zr	Po	Th
電子配置	[Kr]4d ² 5s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² p ⁴	[Rn]6d ³ 7s ²
電気陰性度	1.33	2.0	2.0
原子価	IV	IV, VI	IV
ベントナイト間隙水で の溶解度[mol/l] (pH= 8.84, pe=-5.25)	1×10 ⁻⁶ (実測値) [1×10 ⁻⁸]*	1×10 ⁻⁶ * (Zr 実測値) [1×10 ⁻¹⁵]*	3×10 ⁻⁶ *

*:PNC-TDB による計算値

5. 問題点・今後の課題

— 第2次とりまとめに向けて (PNC-TDB のフリーズ) —

- ①化学アナログの妥当性評価 (類似性の度合により分類化)
電子配置, 電気陰性度, 原子価, 既知の熱力学データ比較
- ②ポロニウムのトリウムとの化学アナログにより溶解度評価

— 第2次とりまとめ以降 —
実測データの整備

- ①アクチニウム
- ②キュリウム (炭酸錯体)
- ③プルトニウム(III),(IV)及び(VI)
- ④ポロニウム

PNC-TDB 整備及び溶解度の設定における化学アナログの現状

核燃料サイクル開発機構 (JNC) 東 侍郎

1. 化学アナログを行った元素

PNC-TDB 整備においては、基本的に化学アナログによる熱力学データ整備を行わないこととして作業を進めてきている。しかし、必要とする化学種の熱力学データが不十分である場合はあくまでも暫定的な処置として化学アナログを用いて間隙水・地下水の溶解度評価を行っている。化学アナログを行う条件は以下の 2 つである。

- (1) 対象元素の実測データが少なく、現状では溶解度評価が難しい。
- (2) 化学的性質 (取りうる原子価、電気陰性度など) が類似している元素について PNC-TDB にデータがある。

PNC-TDB 整備において、化学アナログにより熱力学データを整備している元素は現状ではプルトニウムのみである。また、化学アナログによりペントナイト間隙水での溶解度評価を行っている元素はポロニウム (ジルコニウム IV 価)、アクチニウム (サマリウム III 価) 及びキュリウム (アメリカニウム III 価) である。ポロニウムについては、ジルコニウムのペントナイト溶液での溶解度実測値を採用しており、ジルコニウムの熱力学データは用いられていない。アクチニウム及びキュリウムについては、それぞれサマリウム及びアメリカニウムの PNC-TDB 熱力学データを全面的に用いている。

2. プルトニウム

PNC-TDB におけるプルトニウム(Pu)に関する熱力学データの一部に化学アナログによる他元素のデータが適用されている。プルトニウムの熱力学データは IV 価の水酸化物・酸化物・炭酸錯体などを中心に整備されている。地層処分性能評価で考慮している地下水及びペントナイト間隙水では、炭酸以外にも、塩化物、フッ化物なども考慮する必要がある。そういう水溶性化学種についての熱力学データも必要となる。Table 2.2 に示されるプルトニウム(III)の固相及水溶性化学種については、OECD/NEA の発行したアメリカニウム(III)のデータを用いている。Table 2.3 及び Table 2.4 に示されるプルトニウム(IV)及び(VI)の固相及び水溶性化学種については、OECD/NEA の発行したウラニウム(IV)及び(VI)のデータを用いている。

プルトニウム(III)のアメリカニウム(III)との化学アナログは電子配置、電気陰性度、原子価及び実測値に基づくデータの比較 (Table 3.2 参照) から判断すれば、妥当な類推である。

プルトニウム(IV)のウラニウム(IV)との実測値に基づく熱力学データの比較を Table 2.5 に示す。Table 2.5 からわかるように、錯体形成での水酸化物の数が増えると log K は数値的にかなり異なる。

プルトニウム(VI)について実測値に基づく熱力学データを比較した場合、log K は数値的にかなり近い値となっている。しかしながら、錯体形成する炭酸イオン・水酸化物イオンの個数が増えるに連れて、平衡定数の差は大きくなる。(Table

2.6 参照)。

プルトニウムに関するペントナイト間隙水及び地下水での溶解度計算において、溶解度支配化学種としてプルトニウム III 価が含まれており、アメリシウム(III)との類推により得られた化学種(PuCl^{2+})も現われている。今後、化学アナログにより得られたデータの確証が必要である。現状では、プルトニウム(IV)及び(VI)について、化学アナログにより得られた化学種は地層処分性能評価上問題となるものではないが、プルトニウム(III)同様にデータの確証が必要がある。

3. アクチニド III 価 (Ac, Cm) の化学アナログ

PNC-TDB におけるアクチニウム(Ac)及びキュリウム(Cm)に関する熱力学データはサマリウム(Sm)及びアメリシウム(Am)に比べて少ない。そのために、特にアクチニウムに関しては、そのままのデータを用いて地下水・ペントナイト間隙水での溶解度計算によって評価することは難しい。

アクチニウムについてはランタニドのサマリウム(III)の熱力学データをキュリウムについてはアメリシウム(III)の熱力学データを用いて、溶解度計算を実施している。

アクチニウムについては、Table 3.1 に示されるように電子配置、原子価、電気陰性度からランタニウム(La)との化学アナログが最も望ましいが、現在 PNC-TDB 整備においては、ランタニウムの熱力学データを整備していない。PNC-TDB で整備されている III 価元素 (Nd, Sm もしくは Am) を用いることになるが、現状で得られている熱力学データ(Table 3.2) を比較すると、アクチニウムのデー

タは他の元素とは数値的に異なっている。アクチニウム(III)はラドン(Rn)と同じ安定な電子配置となることから、他のランタニド(III)・アクチニド(III)とは M^{4+} を親化学種とするとは異なる傾向を示すと考えられる。しかし、現状のペントナイト間隙水でのランタニド(III)・アクチニド(III)の溶解度計算では炭酸錯体が支配化学種となるので、III 価イオンの寄与は少ないと思われる。反応に寄与する平衡定数はこれらのデータの差もしくは和によって決まる。例えば、 $M(\text{OH})_3(\text{cr})$ から MOH_2^{+} への反応を考慮すると、サマリウムの場合 $16.47.2=9.2$ 、アクチニウムの場合 $21.1-10.4=10.7$ と比較的近い値を得る。(ここで、M:ランタニドもしくはアクチニド(III)である。)現状では詳細な検討はできないが、サマリウムとの化学アナログは妥当であると思われる。

しかしながら、今後、熱力学データを確実にしていくためにも、実験によるデータ整備が強く求められる。

キュリウムについては、Table 3.1 に示すように電子配置、電気陰性度、原子価の比較及び Table 3.2 に示す熱力学データの比較からアメリシウムとの化学アナログは妥当であると考ええる。

4. ポロニウム

実験によるポロニウムに関する熱力学データ整備はほとんど行われておらず、現状では $\text{Po}(\text{OH})_4(\text{s})$ の解離定数のみである。ペントナイト間隙水及び地下水での溶解度評価はジルコニウム(IV)との化学アナログにより行われている。(ただし、ジルコニウムの溶解度はペントナイト溶液での実測値を採用している。)

ポロニウムは周期律表では 16(VI)族元素ではあるが、他の 16 族元素と比較しても、電子配置の違い、取りうる原子価の違いなど化学的性質は異なる (Table 4.1 参照)。ポロニウムについて、現状では PNC-TDB において整備されている IV 価の元素との化学アナログを考慮せざるを得ないところである。IV 価元素としてはジルコニウム及びトリウムなどが PNC-TDB に整備されているところであるが、その電子配置はかなり異なっている (Table 4.2 参照)。Table 4.2 に示すペンタナイト間隙水での溶解度評価値の比較から、保守的にはジルコニウムではなくトリウムとの化学アナログが妥当であると考ええる。

5. 問題点・今後の課題

全般的に化学アナログによる熱力学データの妥当性がまちまちであり、これらを化学アナログという言葉で一つにまとめることは好ましくない。第 2 次と第 1 次とに向けて PNC-TDB のフリーズにおいて、電子配置、電気陰性度、原子価、既知の化学種のデータの条件の何がクリアで何がクリアではないかにより、化学アナログの妥当性をランク分けする必要がある。ペンタナイト間隙水での溶解度評価のための化学アナログについても同様である。

基本的に PNC-TDB 整備での化学アナログはあくまでも暫定的な処置であるので、今後、(QUALITY 施設の来年度以降の始動も考慮して、) 実験データの整備を行っていく必要がある。個別元素については以下のとおりである。

ポロニウムについては半減期から考えて、他の PNC-TDB 対象元素に比べて地層処分性能評価上の重要性は低いと思われる。しかし、化学的な観点から

の熱力学データ整備は重要であり、できる限りデータ整備を行っていくべきである。

アクチニウムについて、サマリウムとの化学アナログの妥当性はあまり確実ではないと思われる。今後、実験によるデータ整備が強く求められる。

プルトニウムについては、特に III 価のデータについては、ペンタナイト間隙水及び地下水での溶解度計算に効いてくることから、今後、実験によるデータ整備が必要である。

キュリウムについては、他の III 価のアクチニド・ランタニド元素と比べてもデータはそれほど少なくない。他に比べて足りない炭酸錯体などの熱力学データを実験により整備する必要がある。

JNC-TDB レビューミーティングの結果報告

核燃料サイクル機構 東 侍郎

1. ミーティングの目的
2. レビューミーティングの推奨基準
3. レビュー結果
4. 今後の課題

1

1. ミーティングの目的

- (1) 第2次とりまとめに向けて JNC-TDB プロジェクトの最終フリーズをする。
- (2) JNC-TDB の各対象元素のデータセットの信頼性を確認し、どの元素を推奨するかどうかを決める。
- (3) JNC-TDB プロジェクトの現状を整理し、今後の課題の抽出を行う。

2

JNC-TDB Review Meeting
November 18-20, 1998

- Meeting Members -

Chairperson
Dr. H. Wanner (HSK)

Prof. G. R. Choppin (Florida State Univ.)
Prof. H. Moriyama (Kyoto Univ.)
Prof. O. Tochiyama (Tohoku Univ.)
Dr. D. Rai (BPNNL)
Dr. M. U. Ochs (BMG)
Dr. S. Nakayama (JAERI)
Dr. T. Yamaguchi (JAERI)

- JNC Staff -

Mr. M. Yui (GL)
Mr. M. Shibata (TL)
Mr. T. Shibutani
Mr. J. Azuma

核燃料サイクル開発機構 処分研究部

2. レビューミーティングの推奨基準

- (1) 熱力学データ取得方法が熱力学的あるいは化学的アプローチにより行われているか？
- (2) 他の TDB から引用する場合、そのデータはレビューを受けているか？受けていない場合、元文献に遡って信頼性を確認しているか？
- (3) 実験的に自ら熱力学データを取得した場合、その実験は十分精度の高いものか？（その論文はレフェリー付投稿誌に載せられうるものか？）

3. レビュー結果

アクチニドでない元素

元素	作業 分担	共通認識
Ni	JNC	水酸化物反応について Pitzer model を使用した DR の新しいデータセットがあり、未公開（公開予定あり）であるが、現在の TDB に併せて検討する。
Se	JNC	沈殿反応について考慮されていない反応がある。データセットの一貫性がとれていない。DR がデータを有しているため、これを現在の TDB に併せて検討する。
Zr	JNC	追跡性のある裏付け資料を作成する。
Nb	BMG	フリーズする。
Tc	JNC	OECD/NEA が 6 ヶ月以内に TDB を公開する。現時点で

4

		は未公開であるが、これを JNC のルートで入手し JNC-TDB に活用する。
Pd	BMG	酸化還元データに修正を加える。
Sn	BMG	酸化還元データに修正を加える。
Sb	BMG	フリーズする。
Sm	JNC	JNC 自前のデータを含む緻密なレビューを行った上で、アナログ性のある Am(III) のデータをそのまま使う。
Pb	BMG	酸化還元データに修正を加える。
Bi	BMG	酸化還元データに修正を加える。
Po	JNC	フリーズする。
Ra	JNC	フリーズする。

5

アクチニド元素

元素	III 価(An^{3+})	IV 価(An^{4+})	V 価(AnO_2^+)	VI 価(AnO_2^{2+})
Ac	Am(III) のアナログとする。	—	—	—
Th	—	BPNNL 提示値を使用する。	—	—
Pa	—	JNC 提示値を使用する。	JNC 提示値を使用する。	—
U	想定環境では生成しないので不要とする。	BPNNL 提示値を使用する。	1) 酸化還元反応については DR 提示値を利用する。 2) 錯イオンは生成しない。 3) 沈殿固相は生成しない。	NEA-TDB を使用する。
Np	想定環境では生成しないので不要とする。	BPNNL 提示値を使用する。	1) FSU 提示値を使用する。	想定環境では生成しないので不要とする。

6

			2) JNC 提示値を追加する。	
Pu	Am(III) のアナログとする。	BPNNL 提示値を使用する。	FSU 提示値を使用する。	1) FSU 提示値を使用する。 2) JNC 値を追加する。
Am	BPNNL 提示値を使用する。	—	—	—
Cm	Am(III) のアナログとする。	—	—	—

7

4. 今後の課題

- ・ 現在の地層処分性能評価用 TDB は 25℃データのみ
ニアフィールド環境を考えるとより高温のデータが必要
- ・ 固相が複数混合している状態,
固溶体が制限固相であるようなケースについての知見
- ・ 調査対象とする元素と反応の絞り込み
- ・ データの不確実性についての詳細な検討

プルトニウムの酸化還元状態について

TDB整備での現状と実験的研究の限界点

核燃料サイクル開発機構 東海事業所 環境保全研究開発センター
処分研究部 放射化学研究グループ



JNC

Japan Nuclear Cycle Development Institute, Tokai Works,
Waste Management and Fuel Cycle Research Center,
Waste Isolation Research Division, Radiochemistry Group.



元素濃度分析と溶液の系

生成定数や解離定数を決定するために主に用いられている
元素濃度分析法

目的の元素、イオンの濃度を直接測定する。

⇒溶液の系を乱さない

- ・吸光光度法、発光分光分析など
- ・電気分析（ポーラログラフ分析など）
- ・質量分析など

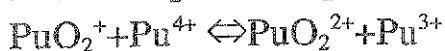
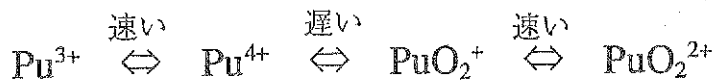
目的の元素、イオンを溶液から分離して測定する。

⇒系において失った元素、イオン濃度を補うべく系の平衡が移動する

- ・分離分析（放射能分析における溶媒抽出やイオン交換、ガスクロマトグラフ分析など）

▶ Puの溶液中の性質

- ・溶液中で考えられているPuの反応。



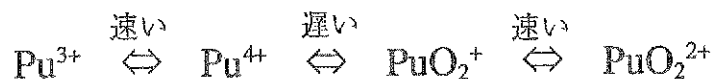
Choppin, G. R. (1995)
Redox couple (V)

	pH	III/IV	IV/V	V/VI	IV/VI
Pu	0	0.98	1.17	0.92	1.04
	8	-0.39	0.71	0.60	0.65

核燃料サイクル開発機構

▶ 論点 I

- ・実験により得られた平衡定数の信頼性はどこまでであるのか？
 - ⇒溶媒抽出やイオン交換を経た実験系では正しい平衡状態を示さない可能性がある。
 - ⇒反応速度の速い反応(III)⇌(IV), (V)⇌(VI)は、溶媒抽出では厳密な分離は困難である。
 - ⇒LPAS等の分光学的に測定された報告はほとんどない。



核燃料サイクル開発機構

・酸化数の混在した系は存在しえるのか？

⇒Puのみに見られる特異的な現象か？

JNC-TDBによる他のアクチニドの解析では
類似の現象はみられない。

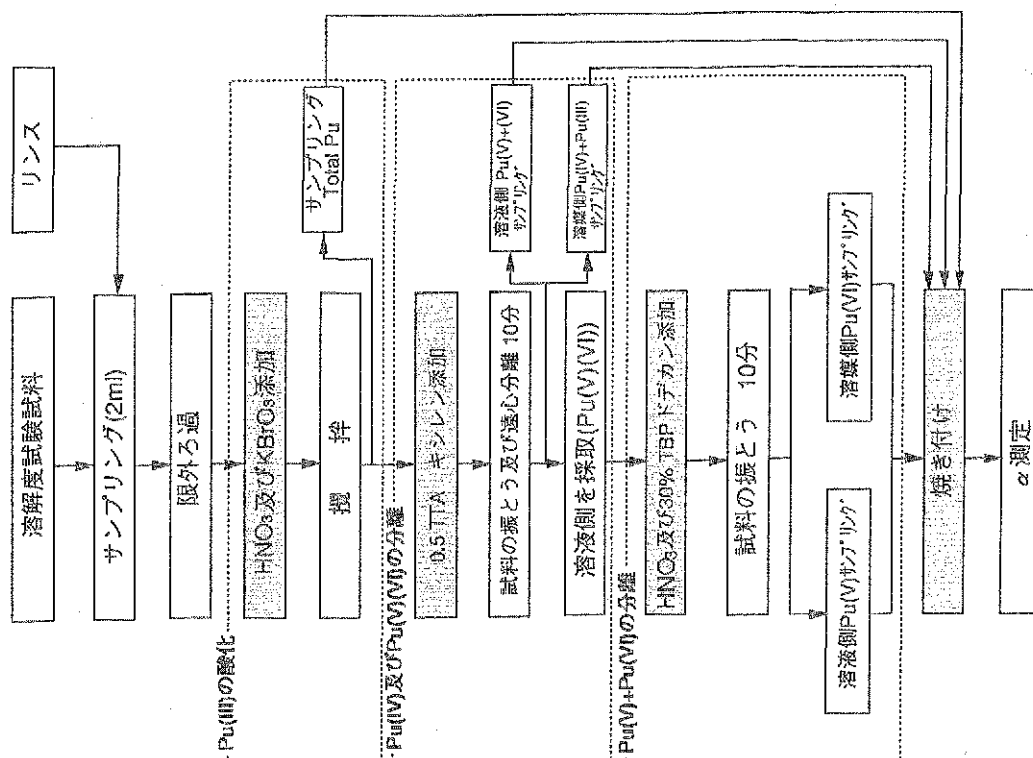
⇒還元条件下における混在の報告はほとんどない。

Nitsche, H. (1992)やRai, D. (1983)の報告はいずれも
酸化条件下 ($pe \geq 0$)

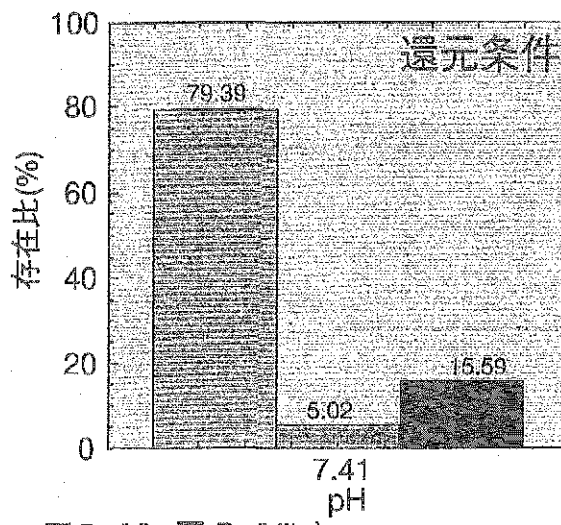
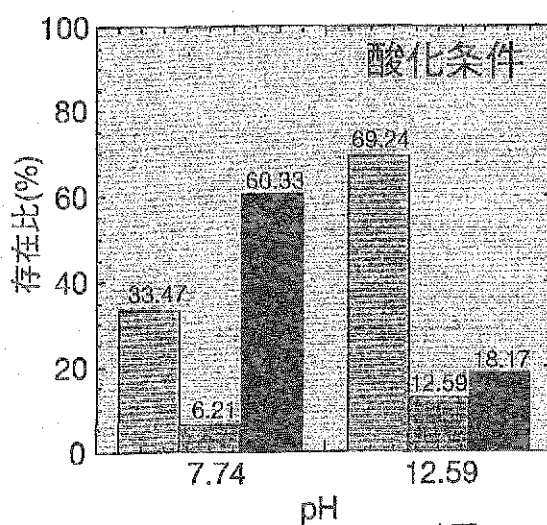
表 模擬空隙水中の Pu 溶解度計算結果 (PHREEQE)

	FRHP	SRHP	FRLP	SRLP
溶解度 制限固相	$Pu(OH)_4(am)$	$Pu(OH)_4(am)$	$Pu(OH)_4(am)$	$Pu(OH)_4(am)$
溶解度 [mol/l]	2×10^{-7}	6×10^{-10}	5×10^{-6}	1×10^{-3}
支配 化学種	$Pu^{(IV)}(OH)_2(CO_3)_2^{2-}$	$Pu^{(III)}OH^{2+}$ 3×10^{-10} $Pu^{(IV)}(OH)_4(aq)$ 9×10^{-11} $Pu^{(III)}Cl^{2+}$ 3×10^{-11} Pu^{3+} 3×10^{-11}	$Pu^{(IV)}(OH)_2(CO_3)_2^{2-}$ 3×10^{-6} $Pu^{(III)}(CO_3)_2^-$ 5×10^{-7} $Pu^{(III)}CO_3^+$ 3×10^{-7} $Pu^{(III)}(CO_3)_3^{3-}$ 3×10^{-7}	$Pu^{(III)}Cl^{2+}$ Pu^{3+} $Pu^{(III)}CO_3^+$ $Pu^{(III)}F^2$ $Pu^{(III)}OH^{2+}$

溶媒抽出フロー図



TTA抽出法によって得られたPuの酸化状態(雰囲気制御下)



(□ Pu(III+IV)、▨ Pu(V)、■ Pu(VI))

還元下ではPu(III+IV)が支配的に存在

▶ まとめ

JNC-TDBの信頼性を高めるために以下の問題点を考慮した実験による確証を検討，実施する必要がある。

- ・アクチニド(III)，(IV)の最も信頼性の高い弁別法はどのようなものか。
- ・還元性地下水（空隙水）条件下で酸化数の混在するのはPuに独特な特徴なのか。

圧縮ベントナイト間隙水中の アクチニド元素の溶解度評価

核燃料サイクル開発機構

舘 幸男, 澁谷 朝紀, 油井 三和

Japan Nuclear Cycle Development Institute



背景

性能評価上重要なパラメータである溶解度の評価

||

熱力学データを用いた平衡計算

- 希薄溶液中には適用可能
- 元素によっては熱力学データに問題



圧縮ベントナイト間隙水の溶解度を評価する上での問題点



- ・圧縮ベントナイト間隙水の化学の設定
- ・熱力学モデルの適用性
- ・高イオン強度、固液界面相互作用の評価



目的

圧縮ベントナイト間隙水中の溶解度評価

- 現状では従来の熱力学データを用いた平衡計算による評価
- 圧縮系への適用性の問題点を考慮した評価方法の検討

評価方法の確証

- ・溶解度試験のほとんどは単純系
- ・圧縮系での溶解度を直接的に測定するのは困難

圧縮系での溶解度の拡散試験からの間接的な推定
従来の方法による溶解度計算との比較と保守性の評価

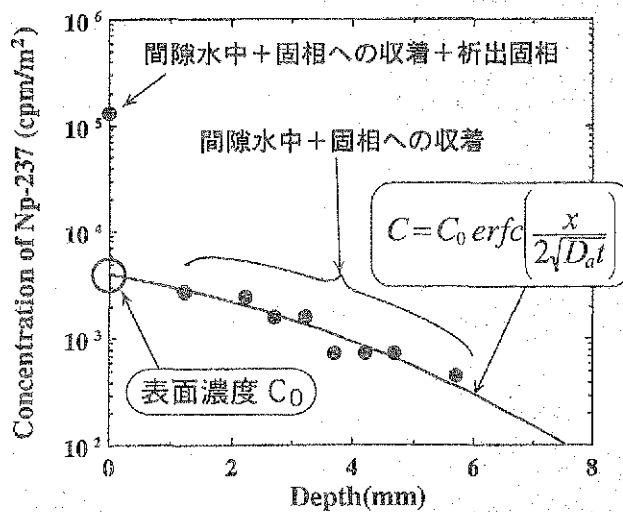
評価対象

In-diffusion法拡散試験

元素	トレーサー 及び濃度 (mol/l)	ベントナイト 種類及び形状	乾燥密度 (kg/m ³)	試験期間 (日)	データ出典
U	²³³ U 4.0×10 ⁻⁴	クニゲルV1 φ10×10mm	1000, 1200, 1400 1600, 1800, 2000	29~64	Idemitsu et al. 1996
Np	²³⁷ Np 1.5×10 ⁻⁴	クニゲルV1 φ20×20mm	400, 800 1400, 2000	2~261	Sato et al. 1993
Pu	²³⁹ + ²⁴⁰ Pu 1.0×10 ⁻⁴	クニピアF φ20×20mm	200, 400, 600	330~605	園部ほか 1992
Am	²⁴¹ Am 1.5×10 ⁻⁷	クニゲルV1 φ20×20mm	1400	613~614	Sato et al. 1993

すべて大気下、蒸留水系、室温での試験

In-diffusion法拡散試験の濃度プロファイル



*Sato et al.(1993)

濃度プロファイルの解析モデル

(1) 全量拡散モデル

(2) 濃度一定の拡散源からの拡散モデル



・トレーサー濃度が間隙水中の溶解度より高く表面で固相が析出

・表面での間隙水中の濃度は試験期間中固相が制限する溶解度で一定

・表面付近には固相の析出を示す異常に高濃度の点が存在



評価方法

表面濃度 C_0

→ 間隙水中に溶解度で存在する核種とその溶解度に対してベントナイト固相に収着した核種の和

$$C_0 = \left(\varepsilon + \rho K_d \right) C_p$$

空隙率 密度 (kg/m³) 分配係数 (m³/kg)

表面濃度 (mol/m³)

間隙水中濃度=溶解度 (mol/m³)

フィッティングカーブ上の表面濃度 C_0^* から、検出効率、回収効率等を考慮した真の表面濃度 C_0 を求め、分配係数を与えることにより、圧縮ベントナイト間隙水中の溶解度を推定



評価上の仮定（問題点）

(1) フィッティングカーブ上の表面濃度の信頼性

- 固相の析出の影響が明確な表面付近のプロットを除いた全プロットに対してフィッティング

(2) 真の表面濃度の求め方

- 検出効率、回収効率等の実験条件が不十分
→ 塗布したトレーサーの全量が測定したスライス片中に含まれると仮定

(3) 分配係数の与え方

- 圧縮系での分配係数についても直接的な測定は困難
→ 拡散試験から得られる見かけの分配係数、バッチ法による分配係数を集めたNEA-SDBの幅を与えることにより評価



分配係数の与え方

見かけの分配係数

- In-diffusion法拡散試験から間接的に得られる圧縮系での分配係数
→ 収れん度の計算は間隙水化学、熱力学データに依存

$$D_a = \frac{D_e}{\varepsilon + \rho K_d} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + \rho K_d} \frac{\delta}{\tau^2} D_0$$

自由水中の拡散係数

- Nernstの式
(UO_2^{2+} の実測値)

$$K_d = \frac{\varepsilon}{\rho} \left(\frac{D_0}{D_a} \frac{\delta}{\tau^2} - 1 \right)$$

見かけの拡散係数

- In-diffusion法拡散試験

収れん度

- 電気二重層モデルにより算出

屈曲度

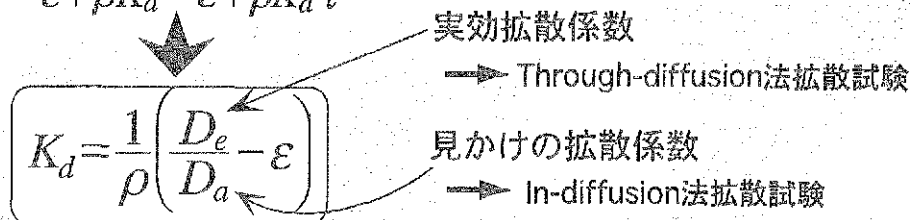
- トリチウム水のIn-diffusion法
拡散試験より算出



Da及びDeから得られる見かけの分配係数

- In-diffusion法拡散試験から得られる見かけの拡散係数Da、Through-diffusion法拡散試験から得られる実効拡散係数Deより算出
- U, Np の一部の密度においてのみ両方の実測データが存在
(U; Da: Idemitsu et al., 1996, De: 佐藤ほか, 1994)
(Np; Da: Sato et al., 1993, De: 佐藤ほか, 1994)
- 間隙水化学の設定、熱力学データに依存しない

$$D_a = \frac{D_e}{\varepsilon + \rho K_d} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + \rho K_d} \frac{\delta}{\tau^2} D_0$$



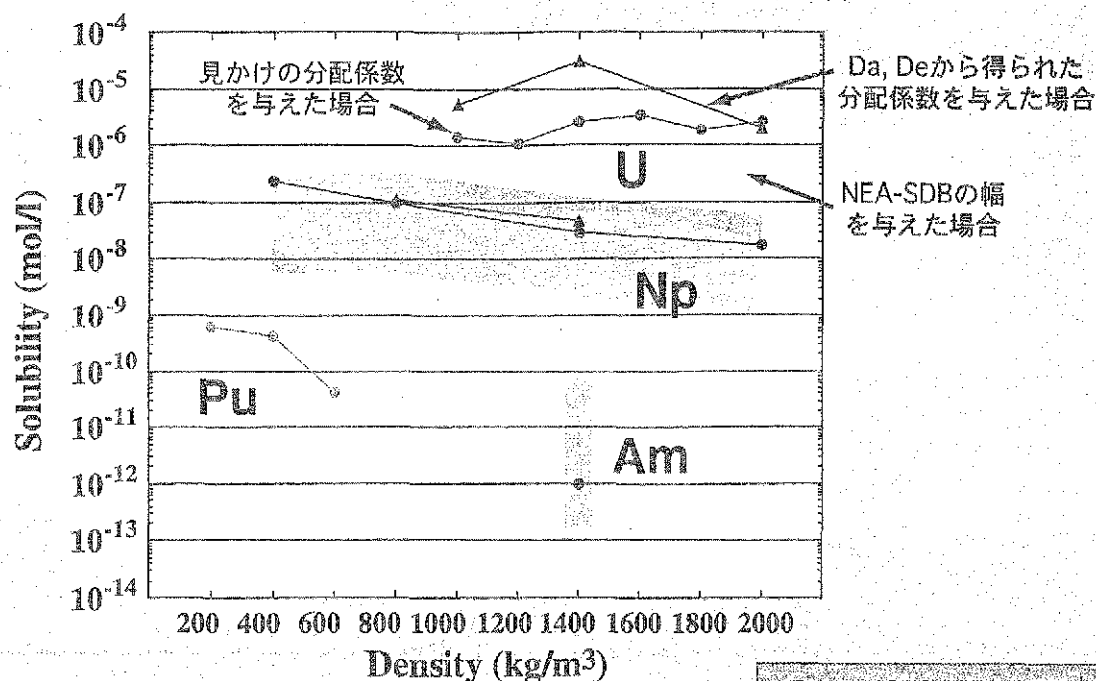
分配係数の与え方(2)

NEA-SDBの幅

- バッチ法による分配係数を集めたOECD/NEA Sorption Data Baseに基づき設定された分配係数の幅 (澁谷ほか, 1992)
- 一部新規データ (クニゲルV1のデータ) についても考慮

元素	分配係数(m ³ /kg)	主な出典
Pu	0.44 ~ 20	Ames(1983)
Am	0.208 ~ 14.6	Morgan et al.(1987)
Np	0.006 ~ 0.163	Relyea et al.(1978)
U	0.0013 ~ 0.63	Relyea et al.(1980)

拡散試験結果から推定した溶解度



溶解度計算方法 (1)

Wanner model(1986)に基づくモデル (Sasaki et al, 1995)
 PHREEQEにより計算

スメクタイトイオン交換反応

$Z^- + Na^+ = ZNa$	$\log K = 20.0$
$Z^- + K^+ = ZK$	$\log K = 20.6$
$2Z^- + Ca^{2+} = Z_2Ca$	$\log K = 40.2$
$2Z^- + Mg^{2+} = Z_2Mg$	$\log K = 41.8$

スメクタイト層間陽イオン量

Na	1.079 meq/g
K	0.012 meq/g
Ca	0.031 meq/g
Mg	0.183 meq/g

鉱物溶解・沈殿反応

$CaCO_3 + H_2O = Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^-$
$FeS_2 + 15/4 O_2 + 1/2 H_2O = Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + H^+$ *
$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+$
$H_2O + CO_2(g) = H^+ + HCO_3^-$

*クニゲルV1の場合含有する黄鉄鉱の全量酸化を仮定

計算条件

pe	4.0 (Eh=240mV)
P _{CO2}	10 ^{-3.5} atm
温度	25°C
活量補正	Davies の式*

*I>0.3の場合イオン強度固定

溶解度計算方法 (2)

Extended Wanner model(Wieland, 1994)に基づくモデル (Oda et al., 1998)
PHREEQC (表面錯体計算機能) により計算

スメクタイトイオン交換反応 → 平衡定数, 層間陽イオン量等(1)に同じ

表面酸・塩基解離反応

表面錯体反応としてGeneralized two layer model(Dzombak and Morel, 1989)によりモデル化

表面サイト酸・塩基解離反応平衡定数; $\equiv\text{SOH}_2^+ \rightleftharpoons \equiv\text{SOH} + \text{H}^+$ $\log K = -5.4$

$\equiv\text{SOH} \rightleftharpoons \equiv\text{SO}^- + \text{H}^+$ $\log K = -6.7$

表面サイト数; 2.8×10^{-5} mol/g

表面サイト有効比表面積; 3×10^{-2} m²/g

計算条件

pe	固定せず
P CO ₂	$10^{-3.5}$ atm
P O ₂	$10^{-0.7}$ atm
温度	25℃
活量補正	Daviesの式

溶解・沈殿鉱物, 可溶性不純物

calcite, chalcedony, pyrite*, Fe(OH)₃

可溶性不純物としてNaCl, KCl, CaSO₄を考慮

* クニゲルV1の場合含有するpyriteの溶解反応は, クニゲルV1の浸漬試験データ及び可溶性不純物量から推定される条件で考慮



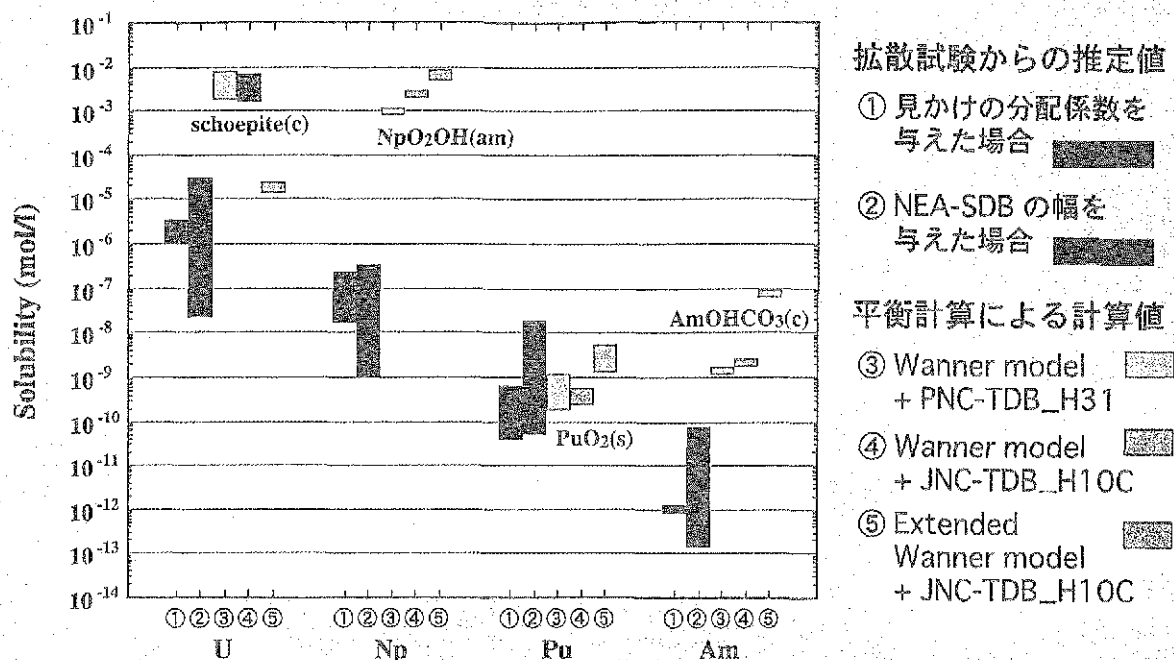
熱力学データの出典及び溶解度制限固相の設定

→ 熱力学データに基づくEh-pH線図より、間隙水化学、
主要な水溶性化学種、固相の熱力学を考慮して設定

元素	熱力学データ出典		溶解度制限固相
	PNC-TDB_H31	JNC-TDB_H10C	
U	NEA (Grenthe et al., 1990)	油井他, 1996	schoepite(c)
Np	Harwell R12324 (Cross et al., 1987)	澁谷早苗他, 1998	NpO ₂ OH(am)
Pu	Harwell R12324 (Cross et al., 1987)	澁谷早苗他, 1997	PuO ₂ (s)
Am	Rai et al., 1983 Felmy et al., 1990	澁谷朝紀他, 1996	AmOHCO ₃ (c)



拡散試験からの推定値と平衡計算による計算値との比較



まとめ

- (1) In-diffusion法拡散試験の濃度プロファイルから、圧縮ベントナイト間隙水中のPu, Am, Np, Uの溶解度を推定した。
見かけの分配係数を与えた場合の間隙水中の溶解度は、
Pu: $10^{-10} \sim 10^{-11}$ M, Am: 10^{-12} M, Np: $10^{-6} \sim 10^{-7}$ M,
U: 10^{-6} Mと推定された。
- (2) 拡散試験から推定した溶解度は、熱力学データを用いた平衡計算により得られた溶解度よりも低くなる傾向となり、現状の評価方法は保守的と言えることがわかった。しかし、全体的に推定値と計算値とのずれが大きく、今後、より現実的な評価を行うためには、間隙水化学の設定、熱力学データの信頼性、溶解度制限固相の設定、溶解度の計算手法について改善していく必要がある。



► Review of Literatures and Validation Studies - Natural Analogue Studies -

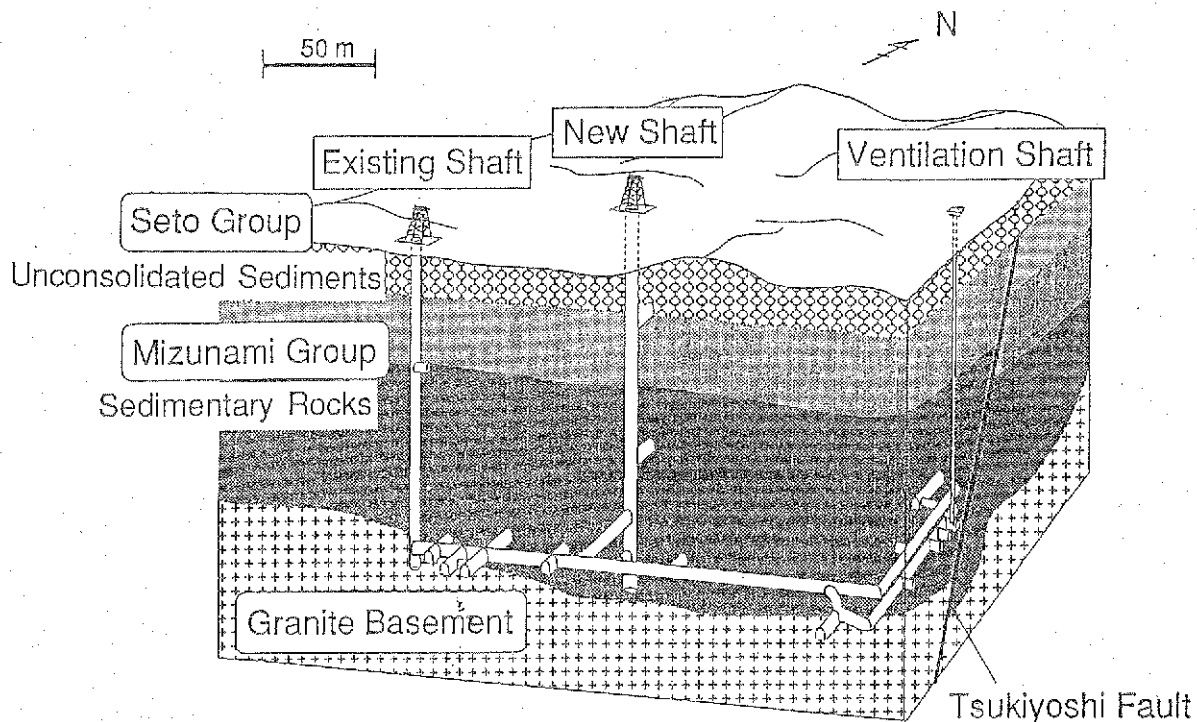
- Check of Availability and Conservatism

- * Tono Uranium Deposit
- * Alligator River, Poços de Caldas etc.

- Elements to Be Checked

U, Th, Ra, Pd, Sn, Ni, Se, Sm

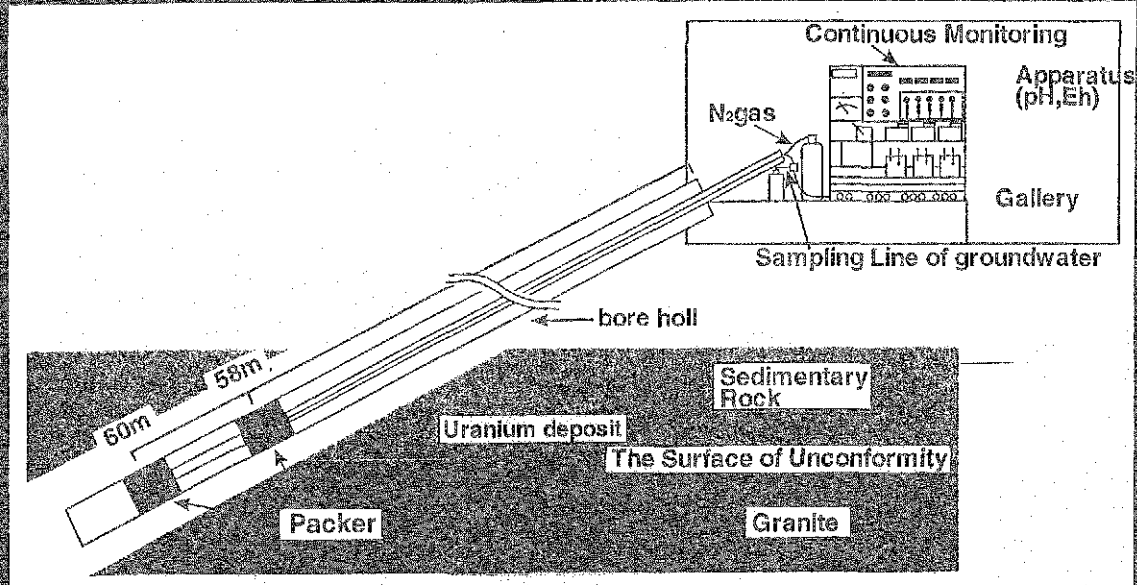
RADIOACTIVE WASTE
MANAGEMENT PROJECT



Schematic Figure of Geology in the Tono Research Field

PNC

In-situ Continuous Monitoring for pH, Eh of Groundwater



RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT PROJECT

Analyzed Data of Groundwater Samples in TOKI Group (ppm)

Sample Elements	TOKI Group (over U-deposit)	U-deposit
pH	8.6	8.56±0.17
Eh(mV)	~300	
HCO ₃	90	80.02±6.87
CO ₃		10.46±3.33
Cl	1	0.97±0.06
SO ₄	1	0.26±0.07
F	3	4.55±0.09
Na	35	39.64±0.59
K	0.3	0.35±0.11
Ca	5	2.78±0.06
Mg	0.1	0.05±0.01
Fe	0.1	Fe ²⁺ <0.05 Fe ³⁺ <0.05
Si		8.05±0.09
U(ppb)	0.1~1.0	0.39±0.29

RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT PROJECT

Uranium Solubility of Observed Minerals in Toki Groundwater



★.....Sampling point of water.
+.....usually observable
—.....not usually observable but common

**► Groundwater Chemistry of Tono (Tsukiyoshi) Uranium Deposit
by Yoshida et al (1994)**

• Sampling Point	: -153 ~ -155m (G.L.)	• Dissolved Oxygen	: 0.0ppb		
• Temperature	: 18.5℃	• Electric Conductivity	: 168 μ S/cm		
• Eh	: -300mV				
• pH	: 9.1~9.2				
Ion	Conc. (ppm)	Ion	Conc. (ppm)	Ion	Conc. (ppm)
Σ Si	8.7	Ca^{2+}	3.3	F^-	3.7
Al	<0.02	Na^+	39	Cl^-	1.01
Fe^{2+}	<0.02	K^+	0.24	SO_4^{2-}	0.71
Fe^{3+}	<0.02			HCO_3^-	95
Mn^{2+}	<0.01	U	0.10 (ppb)	CO_3^{2-}	7
Mg^{2+}	0.05	Ra	0.02 (ppb)		
		Rn	193 (Bq/L)		

 RADIOACTIVE WASTE
MANAGEMENT PROJECT

**► Saturation Index of Uranium Minerals
in Groundwater Chemistry in Tono
Uranium Deposit**

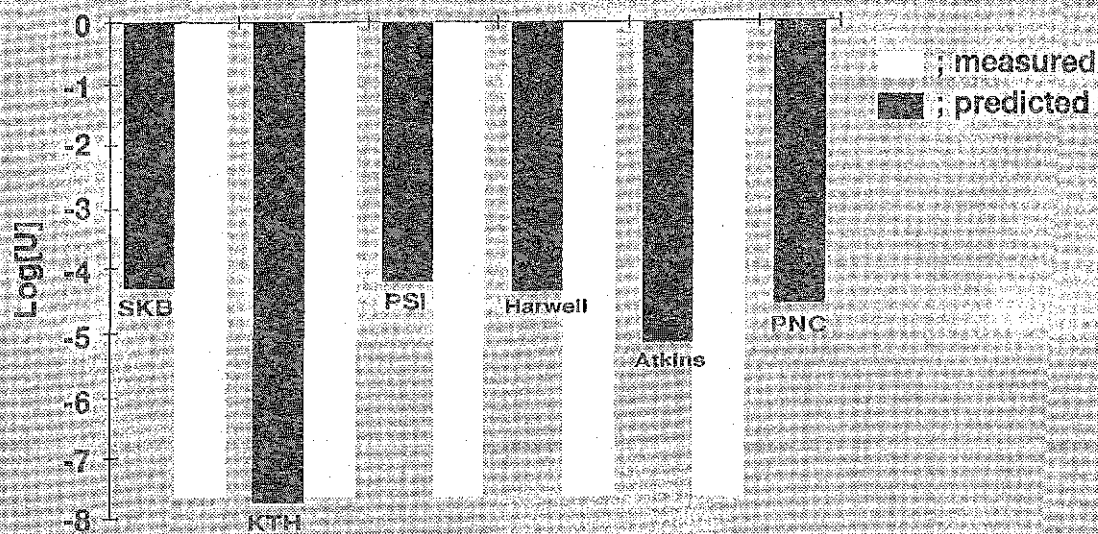
- Saturation index are

UO_2 (am) : -3.6
 UO_2 (s) : -2.8
uraninite : 5.0
(observed)
coffinite : 3.9
(observed)

- Solubilities of UO_2 (am) and UO_2 (s) are conservative.

 RADIOACTIVE WASTE
MANAGEMENT PROJECT

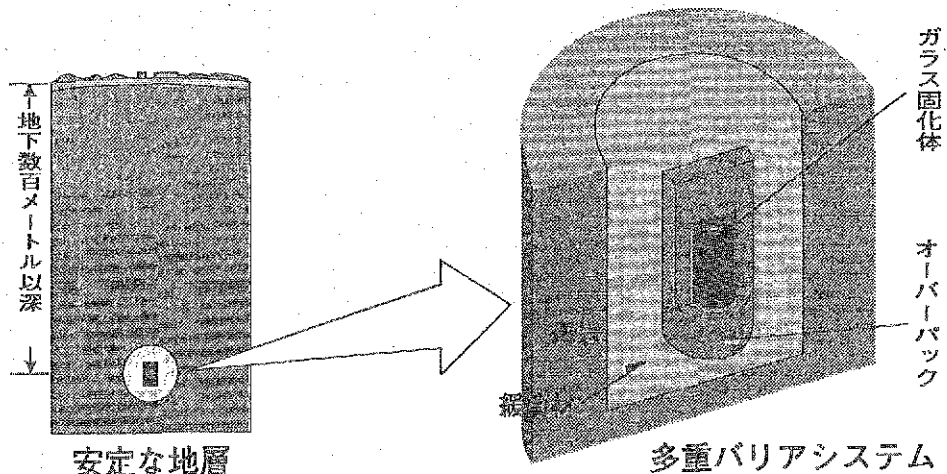
Comparison of $U_3O_8(\alpha)$ Solubility in Groundwater F1



自然水中セレン濃度の比較(24/9/98)

水	セレン濃度	出典
東濃 花崗岩地下水	< 0.2 [ppb/groundwater 2L]	PNC Tono
東濃 堆積岩地下水	< 0.2 [ppb/groundwater 2L]	PNC Tono
dilute oxygenated groundwater at pH 7	$1.2 \times 10^{-9} \sim 1.2 \times 10^{-8}$	Edmunds et al. (1989)
Cigar Lake groundwater	< 3.8×10^{-7} [mol/l]	Cramer et al. (1994)
海水	$2.0 \times 10^{-10} \sim 2.4 \times 10^{-9}$ [mol/l]	Whitfield and Turner (1987)
河川水 (world-wide)	$2.0 \times 10^{-10} \sim 9.0 \times 10^{-9}$ [mol/l]	Cutter (1989)
河川水 (Sierra Nevada, California and Nevada)	$3.0 \times 10^{-10} \sim 1.6 \times 10^{-8}$ [mol/l]	Doyle et al. (1995)

クオリティーの概要

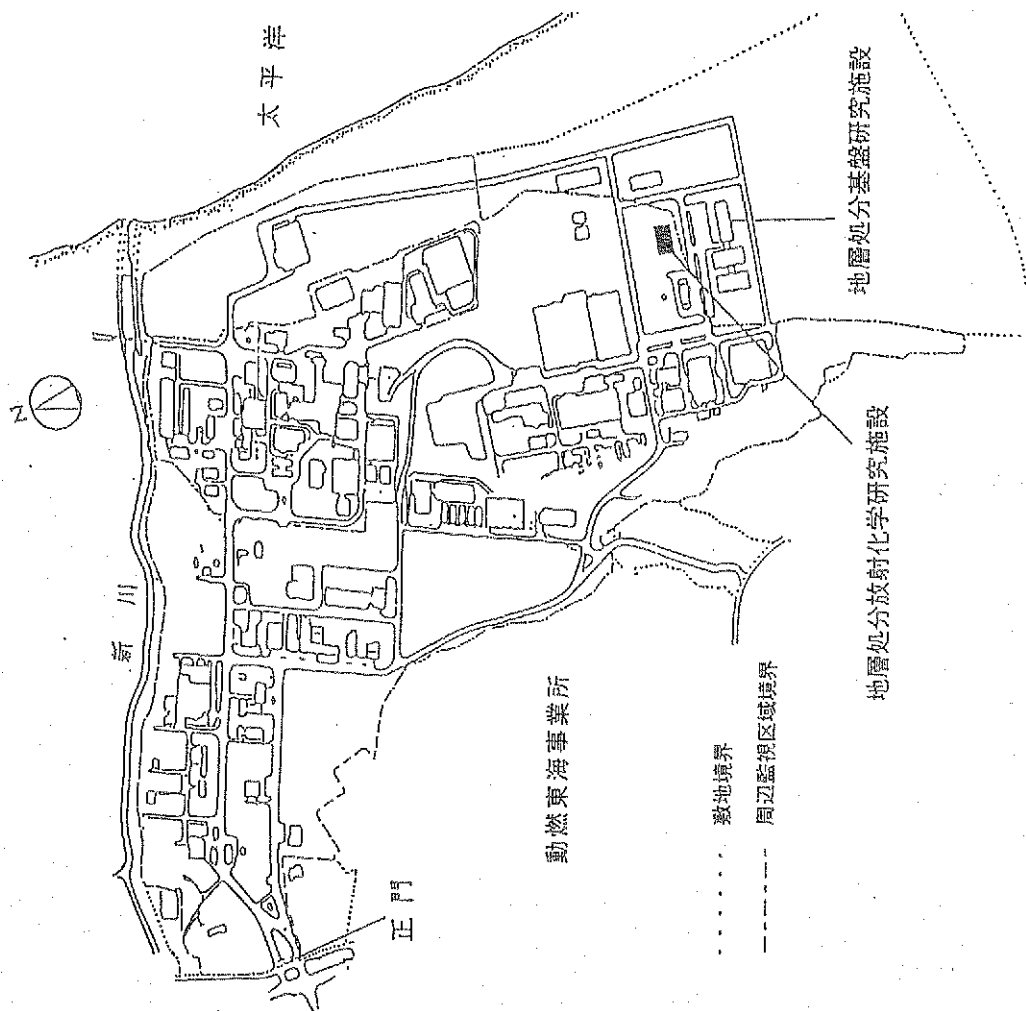


ガラス固化体自体が、直接
人間に影響を及ぼさない
ようにする

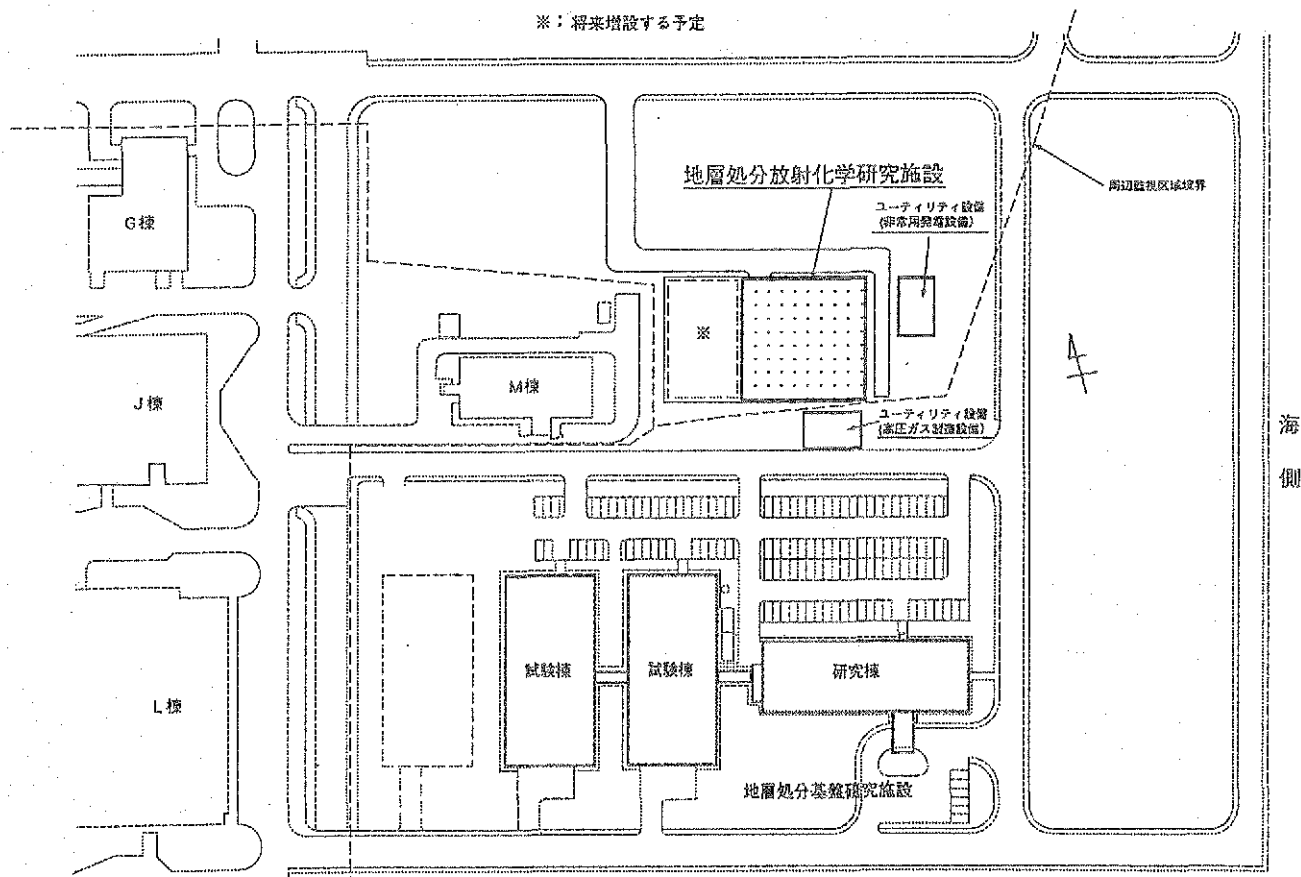
ガラス固化体中の放射性核種
が地下水を介して人間に影響
を及ぼさないようにする

安全確保の三要件		
地下水接触の抑制	溶出・移動の抑制	環境安全の確認

第1図 地層処分の基本概念

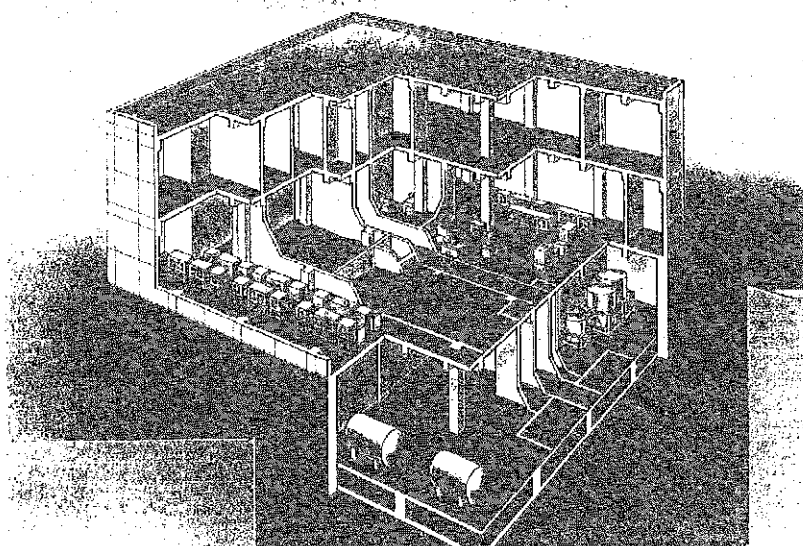
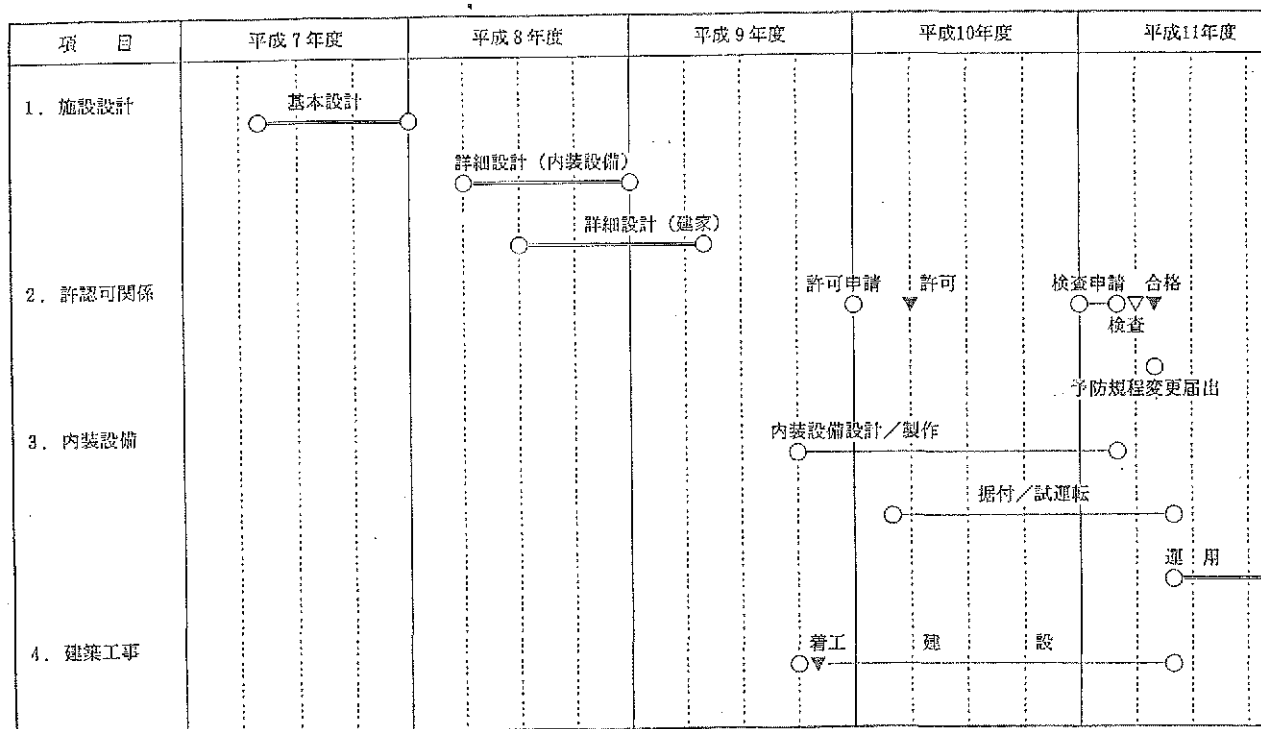


※：将来増設する予定



地層処分放射化学研究施設の敷地配置図（予定）

地層処分放射化学研究施設の建設スケジュール（予定）



地層処分放射化学研究施設の断面図

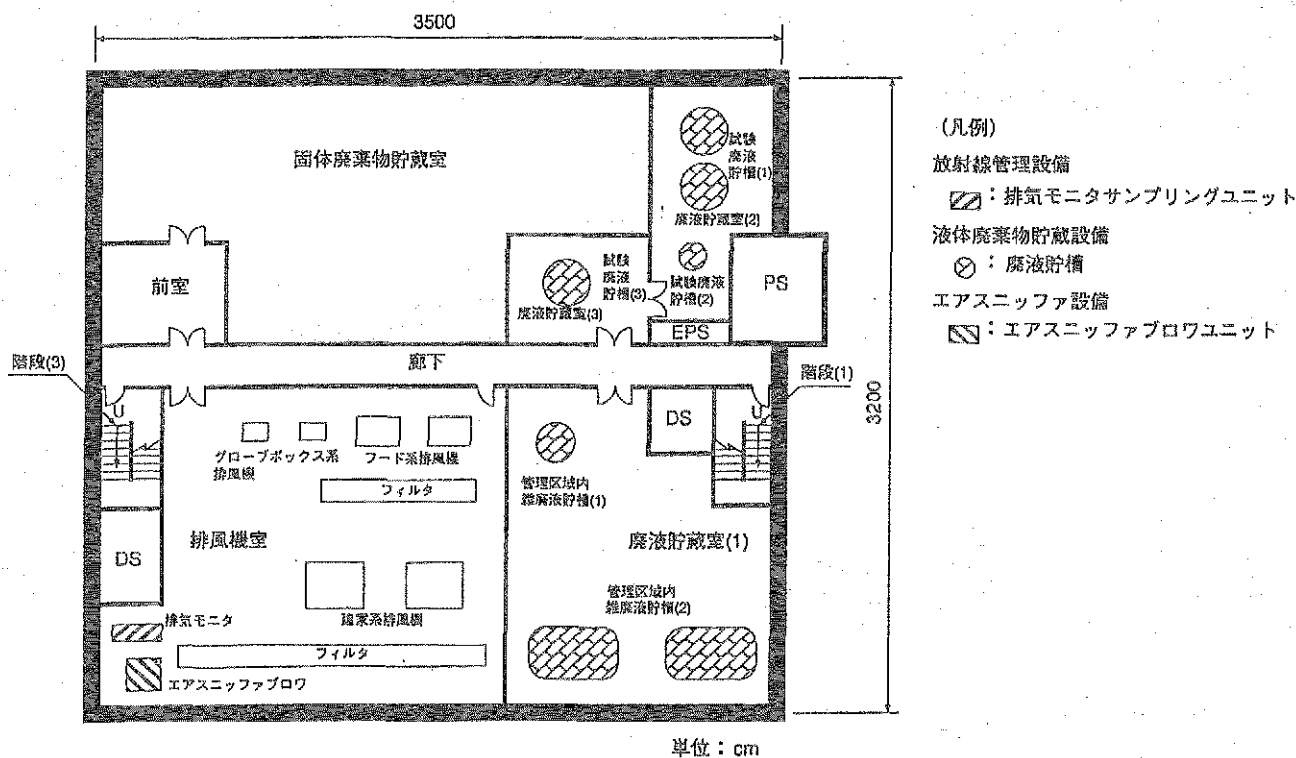
地層処分放射化学研究施設（I期施設）の内装設備

1. 雰囲気制御グローブボックス（GB）：12基

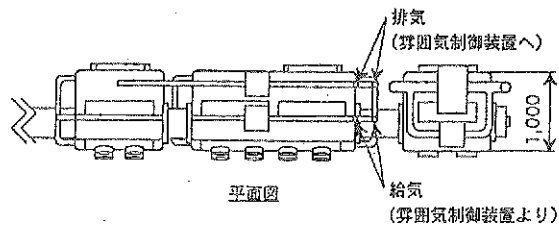
- ・炭酸ガス制御かつ酸素濃度制御 GB：3 基
- ・酸素濃度制御 GB：9 基

2. 大気 GB：4 基（分析用、廃液処理用）

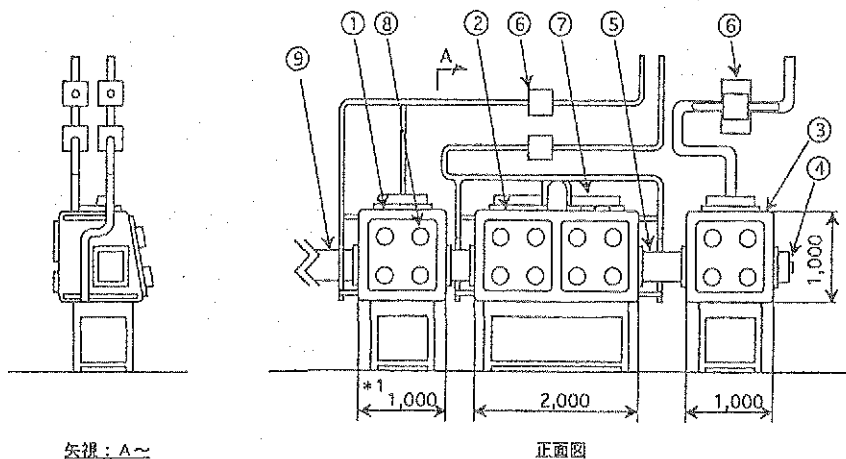
フード：3 基（分析前処理用）



機器配置図（地下1階）

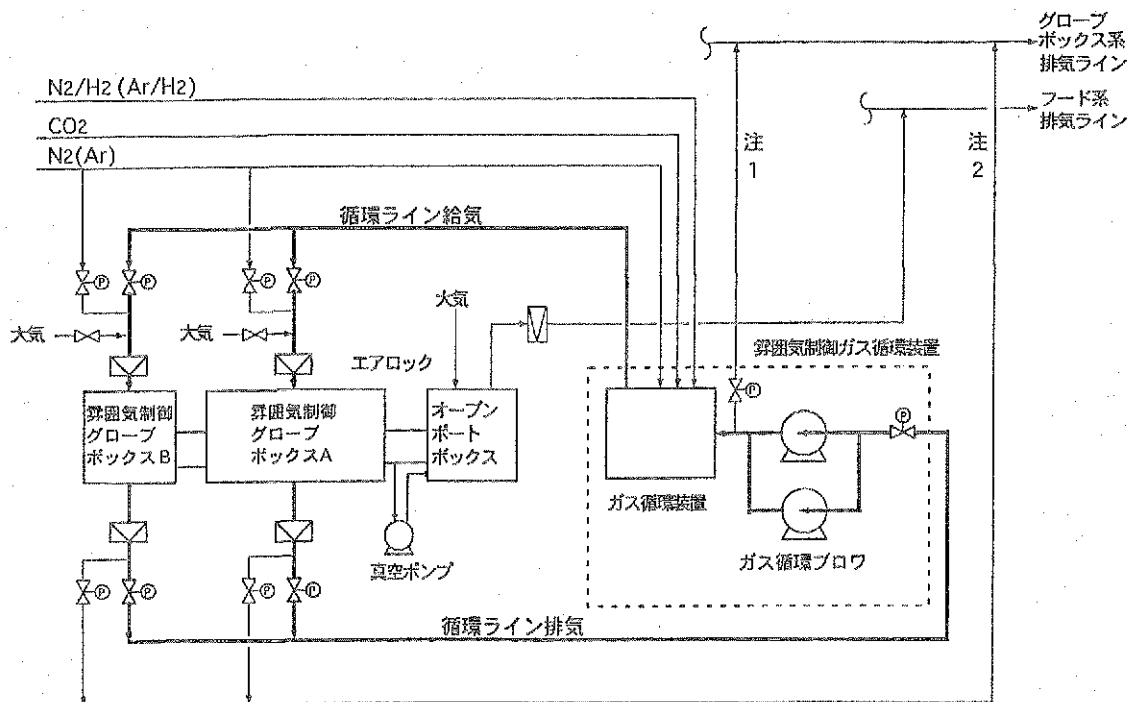


1	雰囲気制御グローブボックスA*2
2	雰囲気制御グローブボックスB
3	オープンポートボックス*3
4	バッグポート
5	エアロック
6	フィルタ
7	蛍光灯
8	グローブポート
9	トランスファーポート*4



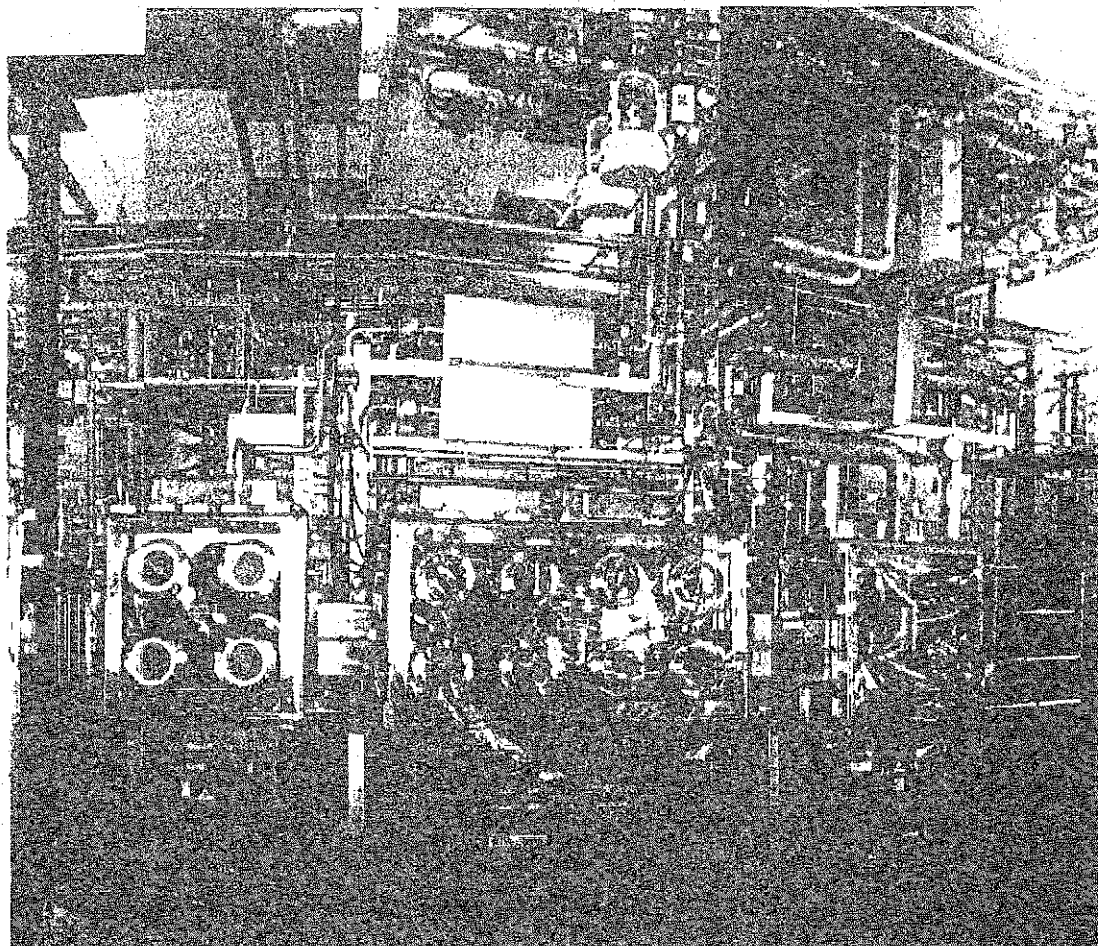
- *1 一部 2,000 グローブポート 8 個
 *2 一部オープンポートボックス
 *3 一部雰囲気制御グローブボックスA
 *4 一部なし
 (単位: mm)

雰囲気制御グローブボックス概略図



雰囲気制御グローブボックス概略系統図

- 注1: 通常時排気
 注2: 保守時及び異常時排気
 (凡例) : 高性能エアフィルタ
 : 自動弁



1. 試験全体の概要 (1)

〔試験の目的〕

試 験 項 目	目 的
核種の化学形態・溶解度試験	核種の溶解度を取得し、安全評価パラメータ設定の基礎情報とする。
核種の吸着（人工バリア中）試験	人工バリア材料への核種の吸着挙動を観察し、安全評価で用いる分配係数の妥当性を確認する。
核種の吸着（天然バリア中）試験	天然バリア材料への核種の吸着挙動として分配係数をもとめ、現象解析モデルの妥当性を確認する。
核種の拡散（人工バリア中）試験	人工バリア材料中での核種の拡散挙動を観察し、安全評価データを整備する。
核種の拡散（天然バリア中）試験	核種の吸着（天然バリア中）試験の解析モデルの検証に資するために実効拡散係数及び分配係数を取得する。
放射線照射の影響試験	地下水の酸化還元環境変化を把握し、人工バリア中の Redox Front の挙動を確認する。
コロイドに関する試験	コロイドの生成に関して検討し、コロイドによる核種移行挙動を観察して、コロイドの特性把握を行う。
微生物活動の影響評価試験	核種移行挙動に対する微生物の影響を評価する。
有機物に対する核種移行影響評価試験	核種移行挙動に対する有機物の影響を評価する。

1. 試験全体の概要 (2)

〔取得データ〕

試験項目	取得データ
核種の化学形態・溶解度試験	核種の溶解反応の平衡定数
核種の吸着（人工バリア中）試験	分配係数、イオン交換の平衡定数、表面錯体定数
核種の吸着（天然バリア中）試験	分配係数、拡散係数、表面錯体定数
核種の拡散（人工バリア中）試験	実効拡散係数、見かけの拡散係数
核種の拡散（天然バリア中）試験	分配係数、実効拡散係数
放射線照射の影響試験	酸化剤生成のG値、Redox Frontの移動速度
コロイドに関する試験	コロイドの濃度、粒径分布、表面電位、分配係数
微生物活動の影響評価試験	核種と微生物の相互作用の有無、分配係数
有機物に対する核種移行影響評価試験	核種と有機物の相互作用の有無、分配係数



クオリティーでの試験計画

平成 11 年（1999 年）8 月～平成 11 年（1999 年）12 月

1. 溶解度試験

(1) データ確認試験 核種： ^{244}Cm , ^{237}Np , ^{99}Tc 、温度：2 点、pH：8 点、イオン強度：2 点、N 数：3 点 288 件

(2) 固相変化確認試験 核種： ^{226}Ra , ^{237}Np , ^{75}Se 、温度：2 点、pH：8 点、イオン強度：2 点、期間：2 点、N 数：3 点 576 件

2. 吸着試験

(1) データ確認試験 核種： ^{244}Cm , ^{237}Np , ^{99}Tc 、温度：2 点、pH：5 点、地下水：海水系、イオン強度：2 点、N 数：3 点、固相：ベントナイト、玄武岩、泥岩、砂岩 720 件

3. 拡散試験

(1) データ確認試験 核種： ^{210}Pb 、温度：2 点、地下水：海水系、N 数：3 点、固相：ベントナイト、ケイ砂混合ベントナイト、花崗岩、砂岩 24 件

合計 1608 件



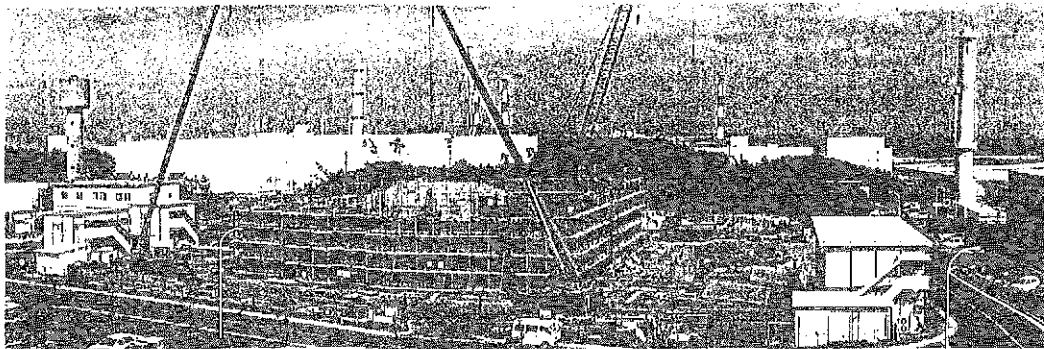
第3表 放射性同位元素の予定使用量

群 別	核 種	1日最大 使用数量 (MBq)	群別1日最大 使用数量 (MBq)	3ヵ月 使用数量 (MBq)	年間使用数量 (MBq)
1	PO-208	2	10 フ-10は0.1	100	400
	PO-226	1		50	200
	AC-227	2		100	400
	PA-231	8		400	1600
	NP-237	1		500	2000
	AM-241	10		100	400
	AM-243	2		50	200
	CM-244	1		50	200
	CM-244	300		15000	60000
	CM-244	300		15000	60000
2	CI-36	2	3	100	400
	NI-63	2		100	400
	SE-75	2		100	400
	SE-79	2		100	400
	ZR-95	1		50	200
	NB-95	1		50	200
	PD-107	3		150	600
	SN-113	2		100	400
	SB-125	1		50	200
	I-129	0.2		10	40
	CS-137	1		50	200
	SM-151	2		100	400
	BI-207	0.6		30	120
	PB-210	2		100	400
	TC-99	100		5000	20000
4	H-3	40	40	2000	8000
	C-14	40		2000	8000

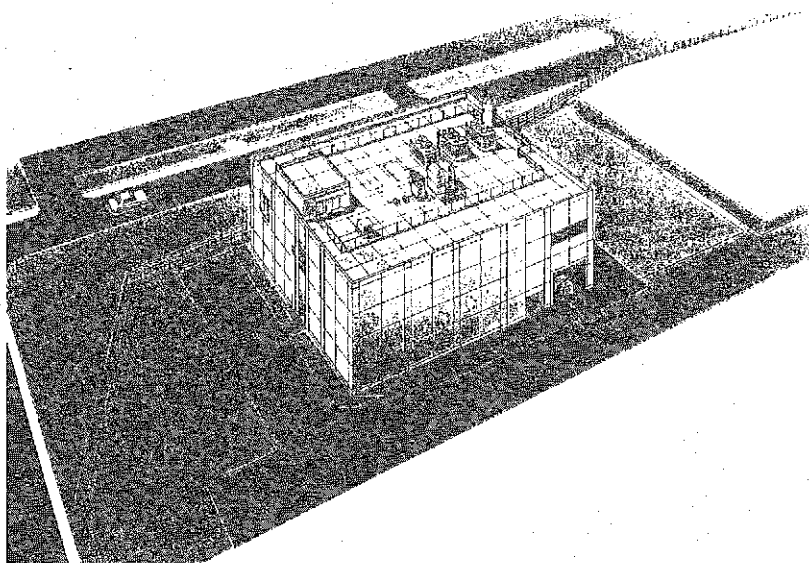


主な分析装置

- ・ 温湿度機能付き X 線回折装置
- ・ フーリエ変換赤外吸光光度計
- ・ Ge 半導体 γ スペクトロメトリー
- ・ プレーナシリコン (PIPS) 検出器
- ・ 2π 薄窓ガスフローカウンタ
- ・ 液体シンチレーション検出器
- ・ 誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS)
- ・ レーザ誘起化学種分析装置 (LPAS)
- ・ レーザ回折式粒度分布測定装置
- ・ 全有機炭素分析装置 (TOC)
- ・ X 線マイクロアナライザー (EPMA)
- ・ 高・低真空型走査型電子顕微鏡 (wet-SEM)
- ・ イオンクロマトグラフ
- ・ 原子吸光分析装置 (AAS)
- ・ 高性能分光光度計



平成10年10月12日撮影



地層処分放射化学研究施設の完成予想図

3. 3 第2回「熱力学データベースの整備に関する検討」

(1) 日時および場所

開催日時 平成10年12月11日(金) 10:30~17:30

開催場所 (財)原子力安全研究協会 地下会議室

(2) 参加者(敬称略、五十音順)

委員長 朽山 修 (東北大学工学部量子エネルギー工学科助教授)

委員 出光 一哉 (九州大学工学部環境システム科学研究センター大学院工学研究
科エネルギー工学専攻助教授)

” 佐藤 正知 (北海道大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻助教授)

” 関根 勉 (東北大学大学院理学研究科化学専攻助教授)

” 長崎 晋也 (東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻助教授)

” 三頭 聰明 (東北大学金属材料研究所附属材料試験炉利用施設助教授)

出席依頼 山口 徹治 (日本原子力研究所環境安全研究部地質環境研究室)

サカシ機構 塩月 正雄 (2000年レポートチーム研究調整グループ)

矢島 達哉 (2000年レポートチーム研究調整グループ)

館 幸男 (2000年レポートチーム研究調整グループ)

油井 三和 (東海事業所 環境保全・研究開発センター処分研究部
バリア性能研究グループ グループリーダー)

澁谷 朝紀 (東海事業所 環境保全・研究開発センター処分研究部
放射化学研究グループ)

佐藤 治夫 (東海事業所 環境保全・研究開発センター処分研究部
放射化学研究グループ)

柴田 雅博 (東海事業所 環境保全・研究開発センター処分研究部
バリア性能研究グループ データベース開発チームリーダー)

東 侍朗 (東海事業所 環境保全・研究開発センター処分研究部
バリア性能研究グループ)

斎藤 好彦 (東海事業所 環境保全・研究開発センター処分研究部
放射化学研究グループ)

（３）プログラム

１．本会合の位置づけと進め方の確認（朽山委員長）

２．活量係数の補正（朽山委員長）

SIT や Pitzer 他モデルのいずれを採用すべきか。問題点は何か。

３．定数の取得法（測定法）と信頼性の関係（関根委員）

電位差法，分光光度法，溶解度法，分配法等

－ 昼 食 －

４．驗的問題点（長崎委員）

溶解度，雰囲気制御と酸化還元状態，電極の補正他

５．溶解度制限固相（佐藤委員）

－ 休 憩 －

６．Chemical Analog，相互作用モデルの有効性と限界（森山委員）

７．Natural Analog の適用法、考え方（出光委員）

８．QUALITY 計画へのコメント（三頭委員）

（４）議事メモ

４－１）はじめに

前回の「熱力学データベースの整備に関する検討」（核燃料サイクル機構殿より研究の現状と問題点の紹介があり、それに基づき議論を実施した）を受けて、各委員からテーマ毎に意見、コメントを発表するとともに、質疑応答を行った。

（１）熱力学データベースにおける活量係数の補正について

配付資料に基づき、朽山委員長より説明があり質疑応答をした。

[主なコメント・質疑応答]（敬称略）

関根：

活量係数は、種々の測定（蒸気圧、浸透圧、凝固点降下等の束一的性質や起電力測定など）によって求められるということだが、その求められた数値の信憑性、信頼性はどのくらいあるか。

朽山：

たとえば、Pitzer モデルでは高濃度では実測値と予測値の間のズレが無視できなくなるので、実際に観測された活量係数により、データに合うようにして係数を決めている。

佐藤正：

活量係数の説明で最初に挙げられている（２）式には、希釈によるエントロピーが入っていないようだが。

朽山：

第３項の $RT \ln m_x$ は溶液中の溶質の自由エネルギーは濃度が高いほど大きくなる効果を表しているものであり、希釈については、ここに入っている。

佐藤正：

Debye-Huckel の頃と比較して、現在では高性能のパソコンが容易に使えるなど計算手法がどんどん進化しているので、進んだ計算手法を取り入れることにより、よりよい方法が考えられるのではないか。

朽山：

Huckel の方法においては、陽イオンと陰イオンはできるだけ分散した状態が成り立つという仮定に基づくことになっており、＋（プラス）と－（マイナス）の影響によってイオンが並ぶことにより、バラバラである状態よりも安定することになる。また、最新の計算手法を使ってもっといい方法が可能となるかどうかは分からない。

PitzerモデルはSITモデルに比べて静電項も非静電項も絶対値が大きいのが特徴。

ここでは、エントロピーの項と分離はできておらず、活量係数については判断できない。つまり、濃度が次第に高くなっていく状態を考えると、確率的に隣に存在するのがあるいは錯体で存在しているのか分からなくなる。

JNCでは Davies のモデルを使っていると聞いているが、（このモデルでは電荷の大きい対象イオンについて高い濃度で用いることは難しいので）最終的にはもっと洗練された方法を使うことを勧めたい。

佐藤治：

イオン強度を非常に広い範囲で考えた場合には、誤差は 20 ～ 30 % の範囲に収

まると考えてよいか。

朽山：

そう考えてよいでしょう。イオン強度を $\pm 0.2\text{m}$ とすると20～30%となる。しかし、パラメータが分からないとすると濃度をかけ算することになる。IV価のイオンに関してはデータが正しいのかどうか判断することはできない。

(2) 定数の取得法(測定法)と信頼性の関係 —Np(V)とフミン酸の錯生成におけるいくつかの論文・報告をふりかえって— について

配付資料に基づき、関根委員より説明があり質疑応答をした。

[主なコメント・質疑応答]

佐藤治：

フミン酸と金属イオンとの錯生成定数の取得が試みられて来ているが、フミン酸が単一な化合物ではなく極めて複雑な構造をもっていることから、実験条件等を考慮しなければ、これまでに報告されているデータをそのまま使うことは適当ではないということだが、実験をする際に同じフミン酸を使用したら同じデータが出てくるか。

関根：

報告をしている人たちは、「自分たちの考えでいくと同じデータになる。」といっているが、本当かどうか分からない。データの取り扱いをどうすればよいかが問題だ。

報告されているデータの内、濃度の高いところでSpectroscopyで取得されたものは再現性がよいが、濃度の低いところで別の方法を用いた場合には大きな生成定数が得られる傾向にある。また、みかけの生成定数をどう判断すべきかについては、実験条件が分からないと何も言えない。フミン酸などを使った実験ではカーボネートを除去して低濃度状態を保つことが必要であり、たとえば、実験を空気中で行ったのでは何を測っているのか分からなくなる。

測定法としては、① ^{237}Np の定量、②イオンの調製、③水の選定などが実験条件として難しいと思っている。

佐藤治：

グローブボックスを使って実験している人の報告によると、数10 ppm 程度のフミン酸を使った実験では、炭酸共存下における溶解度は、フミン酸の影響か炭酸の影響か判定できない結果が得られている研究例がある。フミン酸の濃度が上昇すれば溶解度も増加するが、その溶解度が炭酸存在下での溶解度とほぼ同じになってしまうため、炭酸の影響も重要であると思う。

空气中で実験をした場合に炭酸イオンの濃度はどうなっているかについて、どのように考えればいいか。

関根：

計算に用いる場合には、大体でいいのではないかな。割り切りが必要と思う。

朽山：

pH 8～9 程度になって、カルボキシル基がなくなっても、まだ錯生成が進んでいるということもデータで出てきている。

関根：

いづれにしても、濃度の高いところのデータと低いところのデータについては、重み付けをするなどの整理が必要と思われる。

朽山：

たとえば、データについて（本来は対数で考えるべきところであっても）狭い範囲で考えてみると直線であるかのように考えられるが、広い範囲でみた場合にはやはり合わないということがある。何が正しいか言うのは容易でない。

（３）実験的問題点について

配付資料に基づき、長崎委員より説明があり質疑応答をした。

〔主なコメント・質疑応答〕

油井：

実験をするに際して、酸化還元雰囲気制御は大きな問題であると考えている。制御の仕方が実験をする人によってまちまちであるのは困るので、何か基本パターンのようなものを大学の先生方がマニュアルとして示してくれるとありがたいのだが。

長崎：

酸化還元をどのように制御するかは、何を目的とした実験かによって変わってくるものである。たとえば、安全評価を目的としてデータをとりたいのか、あるいは Science としての興味からある一つのテーマに注目してデータを取りたいのかによって、自ずと手法も変わってくるので、一つのマニュアルは考えられない。おさえたいものをおさえれば良いのだと思う。

油井：

還元剤を使ったとしても、はやり測定しないと実際に還元雰囲気になっているかどうか信用できないとすべきか。

朽山：

安全評価として考えた場合に、実際はどうかということを考える必要があるが、地下深いところでの酸化還元雰囲気はどうか分かっていないので、本当はどういう条件が実際に近いのか判断することはできない。

ある目的があって、ある条件を模擬したいのであれば、それに合った実験をするようにするのがいいだろう。

油井：

リスク評価と安全評価とは別のことか疑問である。結局両者は、同じことを言っているのではないか。

長崎：

建築基準法を例にとつて考えてみると、建物を造る側からすると土壌とか材料とか様々な値を測って、これで安全な建物を建てられるという評価をするのがリスク評価であるとする、これに対して、建築基準法に定められる値というのは、また別の違ったやり方によって、普遍的な適用が可能なデータの取り方をして評価されるものと思われる。これが、安全評価に相当すると考えてよいであろう。リスク評価は実施主体が行うものであるが、安全評価はそれを判断するために、考え方、実験もデータの取得は、別に策定されるべきであると思う。

佐藤正：

そうということが行われるべきであるのに、まだそのための方法論が確立されていない段階にあると言うべき。

朽山：

私の経験からしても、評価をする人とデータを取る人はよく communicate する必要があると思われる。データを取っている人に、ふと疑問を感じたので、「この核種は、評価対象核種に含めなくてもいいのではないか」と試しに聞いて見たところ、以外にも「そうですね。」という返事が返ってきて驚いたことがある。評価する側の人、データを取る人がやっていることを無批判に受け入れるのではなく、なるべく連絡を取って進めていけることが望ましい。

佐藤正：

実験側としては、最初からしっかりとデータを作り上げようと意気込みすぎないで、評価の側と相談したり、一緒に検討したりしながら、間違いに気づいたり修正をすることを重ねて、徐々に作り上げていけるのが現実的にベストな方法だと思う。

油井：

我々サイクル機構としては、やっていることが評価か予測か時々分からなくなる。時々、「あなたのやっているのは予測ですか。」など聞かれることがあるが、予測をするつもりはなく、評価をしている筈であるが、メカニズムのところに踏み込んでいくといつの間にか予測のようなことになっていることがある。

朽山：

評価をするためには、予測も必要であるから、やっていることをよく把握しながら進めることが必要でしょう。

澁谷：

たくさんのデータがあって、評価をする者がその中から一つのデータを選ぶ際に、何を考えるべきか、サジェスションをお願いしたい。

長崎：

そうした際には、哲学が必要である。並べられたデータがすべて正しいと思われ、その中から選択をするという場合に、保守的な観点から選ぶということも一つの方法ではあるが、保守的ばかりでやっていられない場合もあるはずだから、哲学が必要になる。

つまり、たとえばどういう処分場を作りたいかを先ず最初に決めて、そのためにデータを用いて説明していくという考え方があるだろう。正しいと思われるデータ

を用いて首尾一貫した説明をしていけば、理解されると思う。逆に、ある時は鉄に注目して、別のところでは鉄以外のものに注目して評価するなどの態度では、「保守的にやってみました。」と言ってみても済まされないので、首尾一貫した説明をしていくため、ある一つの哲学に基づいたデータの選択ということを考えることが重要である。

関根：

今までに取得されているデータには、非常に濃い濃度の条件で取ったものがあり、また、薄い濃度のものもあるが、朽山先生から説明のあった熱力学データベースの活量係数の補正の研究が進んで、いつかはこうした様々な条件下で取得されたバラバラのデータを統合することができるようになることを期待したいものだ。ただ、どの条件で知りたいのか、もう少し整理した方がよいと思う。

朽山：

データが保守的と言った場合に、Aということに対しては保守的であってもBに対しては保守的とは言えないこともあるので注意が必要である。保守的であることは、あくまでもモデルに依存するものであることを認識しなければならない。

三頭：

もんじゅのナトリウム漏れやアスファルト固化施設の火災を考えてみても、予測していなかったところで起きている。つまり、予測されるところや最初から危ないと思われるところはしっかりやるからほとんど問題は起きないが、困ったことは往々にして予測しないところで起きるものであろう。安全評価のためのデータを予測される範囲で集めるのだったら、たぶん、実際的には意味がないので、予測されるより広い範囲でデータを集めなければいけないだろう。

朽山：

起こりそうなことを全て網羅しているかどうか、また、それを十分予測しているかどうかを考えてみないといけないでしょう。

地下については分からないことが多いのだから、全て網羅していることはないでしょうから、より近い条件を集めたりすることが重要となる。

塩月：

その通りで、地層処分の大きな特徴は、他のプラント施設と違って原型炉、実証

炉を使った段階的な安全性の確認ができないということで、加えて、自然についてどこまで分かるかということもまた大きな課題となっている。ここで、得られたデータの適用限界を明らかにする、安全評価の裕度高くするということを考える必要がある。

還元剤を使うとしても、還元剤の相互作用ということも考えなければならないでしょうし、また、モデルをいかに実験と合わせていくかが重要と考えている。さらに、地層処分では、時間が超長期であり不確実である部分の説明には、安全性の確認の中でナチュラルアナログの手法をうまく使って説明していくなどの工夫も重要であるとする。

朽山：

地層処分は時間が長いことを評価するので、確かに実験で確かめられない側面があるが、たとえば宇宙については科学的にかなりなことが分かっているが、それらは全て実験で確かめた訳ではない。つまり、科学とはすべて実験で確かめる必要のあるものではない。予測についてもどれ程の説得力をもたせるかは、単に実験による証明だけによるものではないと考える。

塩月：

最近サンディア研究所の研究者とディスカスする機会があったが、かれらは実験に関する品質管理を非常に重視してよくやっていた。実験に関する情報をよく整理して残しているが、そうしたことも重要だと考えている。

(4) 溶解度制限固相について

配付資料に基づき、佐藤委員より説明があり質疑応答をした。

[主なコメント・質疑応答]

関根：

共沈のアプローチには何を思い浮かべているか。

佐藤正：

現実の状況を把握することは極めて難しい。非常にわずかしき溶け込んでいないと思われるものも把握することが難しいが、共沈した結果固相を作っている場合もあるなど、様々な状況が考えられるので、実際的な固相を考えてはどうかと思う。

また、共沈については、速い速度で共沈すると考えた場合と、非常に時間をかけて共沈する場合とでは現象が異なるかも知れないということもある。

現在、モンモリロナイト中へのフミン酸の浸入試験を密度0.8と1.2g/cm³に対して1年くらい行っているが、中を分析してみないとよくは分からないが、今のところ色が変わっていないので、入っていないようだ。

油井：

データの取り方に不整合がある点が気に掛かっている。つまり、K_dのデータを取得する際には、(検討が進んでいてコメントもたくさんあるので)現実的な状態として拘束された水の状態までも気に掛けながらデータを考えている。例えば、圧密ベントナイト中に対しては、バッチ実験からのK_dは利用できないので、D_a(見かけの拡散係数)から算出しているのに対して、ガラスの浸出試験などではバッチ試験で free water の状態でデータを取っている。

佐藤正：

普通の状態の水でデータを取ったからと言って、大変まずいことになるとは考えられない。たとえば粘土中の水が拘束された状態だと分かってから、そのことを解釈の中に取り込んでいけばいいのであって、次第により現実に近くより正確なものになっていけばいいと思う。

油井：

圧縮ベントナイト中の溶解度というものは、一体何なのか。濃度のことを考えると溶解度の解釈は大変難しい。

朽山：

飽和する前に拡散して流れていってしまうとすると何も関係ないとしてよい。

また、すべてが時間と関係している。

佐藤正：

難しい条件でもデータを取っていく努力は大切で、イザという時に全くデータがないということがあっては困る。

(5) ナチュラル・アナログの適用法と考え方について

配付資料に基づき、出光委員より説明があり質疑応答をした。

[主なコメント・質疑応答]

油井：

3. 1のガラス固化体については、「重要なプロセスはガラス変質相への放射性核種の取り込みとそれによる溶解度の制限であるとか、初期のアモルファス相は少しは核種放出の遅延に寄与」などの説明があるが、これは誰かがまとめた出典があるのか。

出光：

Chapman など大御所がまとめた本があり、これらの記述はその本に基づいているので、およそここにあるように考えても異論は少ないと考えている。

油井：

核種移行（コロイド）のところで、Cigar Lake と Posos de Caldas の結果が同じとあるがどういうことか説明してほしい。

出光：

Posos de Caldas の方は亀裂での移行評価であり、Cigar Lake とは環境が異なっていたが、両者ともコロイドは移行しにくいということで結果は一致している。おそらく、フィルトレーション効果のせいだろうと考えられる。ちなみに、オーストラリアのクンガラでもコロイド移行実験が実施されているが、結果としては測定できなかったと聞いている。

佐藤治：

クンガラ鉱床で採取した地下水中のコロイドの粒径分布をフィルターが目開きを変えて調べた例が、数年前に原子力学会で核燃料サイクル開発機構の瀬尾氏によって発表されている。

出光：

粒径分布までは調べられているが、安定コロイドかどうかまでの実験は行われていないと思う。

油井：

Blind test は、規制側が行ったテストか。

出光：

そういう訳ではない。、このようなテストは、性能評価を実地でやることになる

から説得力はある。濃度か何かを隠して Blind test をやることは1つのアプローチとなり得ると思う。

油井：

ナチュラル・アナログは規制に取り込まれるだろうという人が多いが、実際にそうしたことはできるか。

出光：

MRSでも試みた例はあったが、活発に行われている訳ではない。

朽山：

ナチュラル・アナログの利用を試みる話はよく聞くが、結果が出たという話は聞いたことがない。何にどのように利用するためにナチュラル・アナログをやるのか目的を明確にすべきである。

出光：

その通りで、ナチュラル・アナログが注目された初期の段階で、これは万能薬であるかのように期待されてしまった。ナチュラル・アナログの研究を行うに際して、それが実際に何に利用できるのかよく検討することが必要である。

佐藤治：

3. 4 ベントナイトに関して、ベントナイトの流出についての研究はあるか。実験室での研究では、模擬した亀裂中にベントナイトが入っていくのが観察・測定されているが、実際の場合、観察された例があるか。水分拡散については、月布鉾山で観察・測定され、実験室のデータとよく一致したという例はある。

出光：

実験室レベルではあるが、ナチュラルアナログの例はない。亀裂にベントナイトを入れる実験は Pusch 氏が行った例がある。

(6) QUALITY 計画へのコメント

配付資料に基づき、三頭委員より説明があり質疑応答をした。

[主なコメント・質疑応答]

油井：

アイソトープ協会は、核燃料廃棄物と混じったRI廃棄物については受け取らな

いが、サイクル機構としては今後、R I 廃棄物と核燃料廃棄物を同時に扱う際に、合体させてしまうと両者の取り扱いの考え方（除去率など）が異なるので、どのようにすべきか考えているところであるが、東北大学金属材料研究所ではどのようにしているか、参考に教えてほしい。

三頭：

核燃料とR I とは分けているが、アイソトープ協会は受け取らないから日本原子力研究所の処分場に持って行っている。ただし、原研とは、核燃料とR I 廃棄物を分ける約束はしていない。

余りに保守側に施設を作ると、安全の面から考える分にはいいが、会計検査の目でみた場合に適切ではなくなることを考える必要がある。

油井：

学生や見学を受け入れることについては、大賛成であるが、どのような方法を取るべきかよく分からない。大学で実施している例を紹介してほしい。

三頭：

すでに大学ではどこでもやっていることだが、ポスターと E-mail を使って学生を誘っている。ただし、法律によって未成年者は無理となっている。

（7）核燃料サイクル開発機構における熱力学データベースの整備の現状について

各委員からの意見発表の後、核燃料サイクル開発機構の東氏から、核燃料サイクル開発機構における熱力学データベースの整備の現状について紹介があり、討論を終えた。

1. 活量係数の概念

溶液中で、ある化学種が単位濃度（重量モル濃度の場合には $m^0 = 1 \text{ mol/kg}$ 溶液）あたり持っているギブズ自由エネルギーは、その組成の溶液に着目化学種を微小量加えたときの溶液のギブズ自由エネルギー変化より、

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j(j \neq i)} \quad (1)$$

のように定義され、次のように表される。

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \gamma_X + RT \ln m_X \quad (2)$$

右辺の第 1 項の μ^0 は標準状態における化学種の化学ポテンシャルである。すなわち、一般に気体イオンを水溶液に移すとイオンはその電荷密度に応じて非常に大きな水との安定化を受ける（図 1、2）。 μ^0 はイオンが図 1 に示すように十分な量の水に取り囲まれたまま、他の溶質と何の相互作用もしないで単位濃度の状態にあるときの化学種の化学ポテンシャルである。第 3 項の $RT \ln m_X$ はこの化学種の持つエネルギーがその濃度の高低によって変わる効果、すなわち、気体における圧力の高低と同様、溶液中の溶質の自由エネルギー（仕事をする能力）は、濃度が高いほど大きくなる効果を表している。したがって、 $\mu^0 + RT \ln m_X$ は、化学種が理想的に希薄な状態にあるときの化学ポテンシャルを表している。実際にはこの化学種は溶液中にある他の溶質（自分自身を含む）との相互作用により、エネルギーの安定化や不安定化の効果を受ける。この効果を変ずるのが右辺第 2 項の $RT \ln \gamma_X$ で、 γ_X は活量係数と呼ばれる。活量係数は、溶液の性質の理想性からのずれを表しているもので、種々の測定から求めることが出来るが、典型的には、東一的性質（蒸気圧、浸透圧、凝固点降下等）の測定や、起電力測定等から求められる。

図 3、図 4 は文献[1]に表として示されている一般的な強電解質塩の平均イオン活量係数を示したものである。強電解質溶液のエネルギーの安定化や不安定化は、陽イオンと陰イオンとの相互作用に基づいて起こるので、陽イオンの安定化や不安定化あるいは陰イオンの安定化や不安定化がどれだけのかを独立に示すことはできない。そこで、 v_+ 個の陽イオン（電荷 z_+ ）と v_- 個の陰イオン（電荷 z_- ）から成る塩については、陽イオン、陰イオンの活量係数は

$$v \ln \gamma_{\pm} = v_+ \ln \gamma_+ + v_- \ln \gamma_- \quad v = v_+ + v_-$$

のように平均イオン活量係数 $\gamma_{\pm}$ と関係付けられると考える。実際に測定可能なのは $\gamma_{\pm}$ で

ある。

2. 静電効果の評価：Debye-Hückel のモデル

図 3、図 4 を見ると分かるように、全ての強電解質塩の活量係数は濃度が高くなるにつれて、最初は減少するが、さらに高くなるとこの減少の程度は小さくなり塩によっては増加する傾向を示す。 $\log \gamma$ が 1 より小さい場合には、その化学種は、溶質が何の相互作用ももたないと考えたときに比べて何らかの安定化を受けていることを表している。したがって、強電解質塩溶液は、濃度が希薄な状態からある程度の濃度になるまでは、濃度の上昇に応じて増大するエネルギーの安定化を受けるが、濃度がある程度以上高くなると、これに反する不安定化の効果を受けることが分かる。このような活量係数の変化は、強電解質に特有のもので、塩の構成イオンが電荷を持っていることに起因している。このことは図 3 と図 4 の縦軸を比べて、 $+2$ のイオンを構成イオンとして持つ塩の方が、活量係数の変化がはるかに大きいことから理解できる。

希薄な状態からある程度の濃度になるまでに起こるエネルギーの安定化は、正負のイオンが比較的に遠くに離れていても起こる効果で、長距離においても働くクーロンの相互作用に基づいている。(2)式の第 3 項の $RT \ln m_X$ より分かるように、溶液中のイオンは、熱運動によって、できる限り互いに離れた状態になる（希薄な状態のため、異符号の電荷のイオンは安定な状態である）。しかし、イオンは電荷を持っているため、異符号の電荷のイオンの間には安定化、同符号の電荷のイオンの間には不安定化のクーロン相互作用が生じる。このため最も極端な場合、イオンは、図 6 に示すように異符号の電荷のイオンが互いに隣り合うような位置を占める（時間平均として）。これはちょうど、与えられた体積にできるだけ僅（イオン間の距離）の大きな正負のイオンの球を最密充填してできるイオン結晶（図 6）に対応しているもので、その格子安定化エネルギーを計算すると全く同様に、溶液中の受ける安定化エネルギーを計算することが出来る。電荷 z_+ の陽イオンと電荷 z_- の陰イオンから成る 1 : 1 の場合には、

$$\Delta G^{\infty} = 2RT \ln \gamma_{\pm} = - \frac{AN_A z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r d} \quad (3)$$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ ion pairs/mol, Avogadro 数}$$

$$e = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ C, 電子の素電荷}$$

$$\epsilon_0 = 8.854185 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}, \text{ 真空の誘電率}$$

$$\epsilon_r = 78.54, \text{ 水の比誘電率}$$

塩が NaCl 構造をとっている場合には

$$A = 1.74756, \text{ Madelung 定数}$$

$$d = \left(\frac{1}{2v_+ N_A} \right)^{1/3}, \quad \sigma : \text{モル濃度}$$

であるので、

$$\log \gamma_{\pm} = 0.28z_{\pm} z_{\pm} c^{1/2} \quad (4)$$

が得られる。 $z_{\pm}$ は負なので(4)式の右辺は負となり、電解質溶液で陽イオンと陰イオンが完全に整列すると、濃度の 1/3 乗に比例したクーロンの安定化エネルギーが生ずると考えられることができる。

ところが希薄溶液の測定では、活量係数はむしろ濃度の平方根に比例して変化することが観測されていた。そこで、Debye と Hückel は、実際には熱運動があるので、イオンは図 6 に示すような平均配置をとるわけではなく、並進運動により各イオンは格子位置からずれ、格子位置にあるイオンも図 7 に示すように他の電荷のイオンと入れ替わると考えた。すなわちイオンは溶液内に連続的に分布し、ある位置をイオンが占める確率は、Boltzmann の分布により表されると考えた[1-5]。

$$n_i = n_0 \exp\left(-\frac{ze_i\psi}{kT}\right) \quad (5)$$

ここで ψ はイオンの分布により決まるその位置の電位で、イオンによる電荷密度 ρ と次の Poisson の式によって関係づけられる。

$$\nabla^2\psi = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad \epsilon \text{ は媒体の誘電率 } (\epsilon = \epsilon_0\epsilon_r) \quad (6)$$

ここからの誘導については文献[1-5]に詳しい。これによればイオン i の活量係数は、次の Debye-Hückel の拡張式により表される。

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I_m}}{1 + Ba_i\sqrt{I_m}} \quad (7)$$

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (8)$$

$$A = \frac{1}{\ln 10} \left(\frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 kT}} \right)^3 \sqrt{2\pi N_A \rho_s} = 0.509 \text{ (mol/kg)}^{-1/2} \quad (9)$$

$$B = \left(\frac{2\rho_s e^2 N_A}{\epsilon kT} \right)^{1/2} = 3.29 \times 10^8 \text{ m}^{-1} \quad (10)$$

$$\rho_s = 997 \text{ kg m}^{-3} \text{ (水の密度)} \quad (11)$$

a_i は互いのイオン半径の和より小さい距離には剛体球反架のためイオンは互いに近寄れないとする最近接イオン間距離と呼ばれるパラメータで、各イオンの有効イオン半径の和として与えられるが、すべてのイオンが等しい直径 a の球であると暗黙裡に仮定されており、経験的に $Ba = 1$ ($a = 3 \times 10^{-8} \text{ m}$) という値が良く用いられる (この値のときの(7)式は

Guntelberg の式と呼ばれる)。図 8 に Ba を 0, 1, 1.5 としたときの(7)式の値を、格子モデルによる計算値と比較して示す。また、後で述べるように Pitzer はその取り扱いにおいて(7)式を修正した静電力による安定化の効果の式を示しているのも、これも示す。

3. 非静電項の評価(1): Davies のモデル

図 9 は(7)式を 1:1 の電解質の実測値と比較したものである。Debye-Hückel の拡張式は比較的低いイオン強度 ($I < 0.1 \text{ m}$) においてのみ有効である。 $Ba = 0$ の時のずれ、すなわち濃度の増加に伴う活量係数の低下の鈍り方は、塩の構成イオンごとに異なっている。そこで Kielland はイオンごとにパラメータ a を変え、その値を与える表を与えた[6]。これはある程度の濃度以上では活量係数は変化しなくなるというモデルであり、図 3, 4 を見てわかるようにより高濃度での活量係数を考えるには限界がある。

Debye-Hückel の拡張式は約 0.1 m のイオン強度以上で実験値をうまく記述できない。これは、このモデルでは静電的な引力のみを考慮して、イオン間に働く反発力を、剛体球としてのもの以外無視しているためと考えられる。実際には、溶液中のイオンの濃度が高くなると、イオンが図 5 のような配置をとるためには、図 1 に示した水和殻の水分子を追い出す必要が生じてくる。すなわち濃度が高くなりイオン間の距離が小さくなると、その距離に応じてだんだん反発力が強くなり、究極的には最近接イオン間距離 a で表される剛体球反発となると考えられる。このような効果を取り込むために、Guggenheim は次のような多項式による経験式を提唱した[4,6,7]。

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I_m}}{1 + \sqrt{I_m}} + bI + cI^2 + dI^3 + \dots \quad (12)$$

この式は実験値を記述するのには有効であるが、理論的根拠を持たないという欠点がある。Davies はこの式の最初の係数 b の値を多くの 1-1, 1-2 電解質について検討して、次式を提案した[6,7]。

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I_m}}{1 + \sqrt{I_m}} - 0.3I \right) \quad (13)$$

図 9 には(13)式による活量係数の値の予測も示してある。また上式中の Debye-Hückel の項を

$$D = -\frac{A\sqrt{I_m}}{1 + \sqrt{I_m}} \quad (14)$$

とおき、それぞれの電解質の $\log \gamma_{\pm} + |z_{\pm} z_{\pm}| D$ をプロットして、Davies 式の予測値

0.34 $\epsilon_{\pm}$ と比較したのが図 10, 11 である。実測値のプロットはおおむね正の方向に直線的に変化しており、イオンの活量係数の変化は、Debye-Hückel の静電的安定化と、電解質の濃度（またはイオン強度）に比例して大きくなる反応による不安定化の総和として起こっていることがわかる。Davies 式は、イオン間の反応により生じるエネルギーの不安定化はイオンの電荷のみにより決まると考え、個々のイオンの違いを考慮せず、平均として図の点線で表した程度になると考えている。しかし、イオンの水和の程度（強弱）は、その電荷のみではなくサイズや電子配置にも関係している。このため、Davies 式による活量係数の予測と実測値の差は、イオン強度が高くなると大きくなる。 $I = 1$ (1:2 電解質では $m = 0.33$) での $\log \gamma$ のずれは 1:1 電解質では 0.1~0.2、1:2 電解質では 1 程度になる場合もある ($\log \gamma$ の ± 1 のずれは活量予測に 1 桁 (10 倍) の違いをもたらす)。また補正項は z^2 (平均イオン活量係数については $|z_+z_-|$) とイオン強度の積に比例していると考えているためそのずれは、注目イオンの電荷が高いほど大きくなる。

4. 非静電項の評価(2): SIT モデル

このように、濃度が高くなったときの活量係数を、個々のイオンの違いを考慮せずに予測することは難しい。SIT モデル (Specific Ion Interaction Theory, Brønsted-Guggenheim-Saatchard model) [7]では、図 10, 11 の変化を直線と近似して、その勾配は陽イオンと陰イオンの“相互作用”により決まると考えている。ただし、この際このプロットが多くの電解質で直線となるように、Debye-Hückel 項の分母の Ba として 1.5 を用いている。

$$\begin{aligned}\log \gamma_i &= -\frac{Az_i^2\sqrt{I_m}}{1 + 1.5\sqrt{I_m}} + \sum_k \epsilon(4, k)m_k \\ &= -z_i^2 D + \sum_k \epsilon(4, k)m_k\end{aligned}\quad (15)$$

$\epsilon(4, k)$ は注目イオン i とこれを取り囲むイオン k との相互作用のパラメータである。この値は濃度によって変化するが近似的に一定 (すなわち $\log \gamma_i + z_i^2 D$ の変化は直線的) と考えている。また、電解質濃度では注目イオン i を取り囲むのは、大部分がこれとは異符号の電荷を持つイオンと考えられるので、注目イオン i に働く非静電的相互作用 (反発力) としては、溶液中にある i とは異符号の全てのイオンとの相互作用を考えればよい。すなわち $\epsilon(4, k)$ と m_k との積を全ての k について加え合わせればよい。 $\epsilon(4, k)$ は種々の組み合わせについて測定された活量係数から最適値が選ばれ、多くのイオンについての値の表が与えられている [7-9]。これによる予測と実測値の比較を図 12, 13 に示す (それぞれの直線は低濃度で一致を示しているイオン-カーの塩に対するものである)。SIT モデルによる予測値は $1 < 6$ (1:2 電解質では $m < 2$ mol/kg) でおよそ 0.2 以下の範囲で実測値と一致して

おり、パラメータ $\epsilon(4, k)$ が得られていれば、この精度の範囲で活量係数予測が行えることを示している。問題は多くの錯生成反応に現れる化学種について $\epsilon(4, k)$ が求められていない点である。Grenthe ら [7] は SIT モデルの適用性について詳しく論じており、このパラメータの推定についても述べている。図 14, 15 [7] は $M^{2+}-Cl^-$ 系、 $M^{2+}-ClO_4^-$ 系の $\epsilon(4, k)$ を M^{2+} のイオンポテンシャル Zf (f は結晶イオン半径) に対して整理したものである。明らかにこれらの間には相関がある。既に述べたように、このパラメータは主として電荷の異なるイオン間に働く非静電的相互作用 (反発力) であり、脱水和のためのエネルギーと関連していると考えればこの相関は妥当なものである。このことより、大まかには同じ電荷のイオンについては同じ値を用いても ± 0.1 程度の精度で $\epsilon(4, k)$ を推定できる (これによる活量係数の誤差は $\Delta \epsilon \times m$) ことがわかる。

5. 非静電項の解法(3): Pitzer のモデル

図 12, 13 では SIT モデルを用いても、より高濃度では実測値と予測値の間のずれが無視できなくなる。SIT モデルでは、静電力により隣同士に配列し合う陽イオンと陰イオンの間の相互作用を考えているが、より濃度が高くなると、溶液全体として、それぞれのイオンが図 1 のような水和構造をとるに十分な水が不足してくる。すなわちいわゆる塩析効果が見えるようになる。このような効果は電荷が同じイオン同士でも起こるもので、それぞれのイオン間での水和のための水分子の取り合いと考えることが出来る。

Pitzer はより高濃度の電解質の活量係数を予測するために、さらに精緻なモデルを考え [4, 7, 10]。このモデルでは、 n_w kg の溶液中に $n_1, n_2, \dots, n_k$ mol の溶質 $i, j, \dots$ を含む溶液の持っている過剰のギブズ自由エネルギーは次のように表されると考えた。

$$\begin{aligned}\frac{G_{ex}}{RT} &= n_w f(T) + \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(T)m_i m_j + n_w \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_i m_j m_k \\ &= n_w f(T) + \frac{1}{n_w} \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(T)m_i n_j + \frac{1}{n_w} \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} n_i n_j n_k\end{aligned}\quad (17)$$

ここで $f(T)$ は長距離で作用する静電力を表すイオン強度 (および温度と溶媒の性質) の関数であり、 $\lambda_{ij}(T)$ は近距離で化学種 i と j の間で作用する力を表しており、イオン強度の関数と考える。 μ_{ijk} はさらに高い濃度で 3 つの化学種の間で働く相互作用を表す係数であるが、イオン強度により変化しないと仮定する。 λ および μ は対称的 ($\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ 等) と仮定する。この式と、化学ポテンシャルと活量係数の定義

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j, j \neq i} \quad (1)$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \gamma_i + RT \ln m_i \quad (2)$$

より、化学種 i の活量係数は、

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \frac{\partial G_{MX}}{\partial n_i} \quad (18)$$

$$= \frac{z_i^2}{2} e^2 \sum_j \lambda_{ij} m_j + \frac{z_i^2}{2} \sum_j \lambda_{ij}^* m_j m_i + 3 \sum_j \sum_k \lambda_{ijk} m_j m_k$$

$f^i = \partial f / \partial I$, $\lambda_{ij} = \partial \lambda_{ij} / \partial I$ である。これを陽イオン M、陰イオン X から成る単純な塩について、同符合の 3 つのイオンの相互作用を無視して計算し整理すると次式が得られる。

$$\ln \gamma_{MX} = \left[\frac{z_M z_X}{v} f^i + m \left[\frac{2z_M^2 v_X}{v} B_{MX}^i + m^2 \left[\frac{2z_M^2 v_X^2}{v} C_{MX}^i \right] \right] \right] C_{MX}^i \quad (19)$$

($v = v_M + v_X$)。ここで

$$f^i = 0/2f^i \quad (20)$$

$$B_{MX}^i = 2\lambda_{MX} + I\lambda_{MX}^* + \frac{v_M}{2v_X} (2\lambda_{MX} + I\lambda_{MX}^*) + \frac{v_X}{2v_M} (2\lambda_{XX} + I\lambda_{XX}^*) \quad (21)$$

$$C_{MX}^i = \frac{9}{2\sqrt{v_M v_X}} (v_M^2 \mu_{MX} + v_X^2 \mu_{MX}) \quad (22)$$

この f^i , B_{MX}^i , C_{MX}^i に対して次の式が実験値を最も良く再現するものとして選ばれた。

$$f^i = -A \left(\frac{\sqrt{I_m}}{1 + b\sqrt{I_m}} + \frac{2}{b} \ln \left(1 + b\sqrt{I_m} \right) \right), \quad b = 1.2 \quad (23)$$

$$A = \frac{\ln(10)}{3} A = 0.509, \quad (9) \text{ 式の Debye-Hückel 定数} \quad (24)$$

$$B_{MX}^i = 2\beta_{MX}^{(0)} + \frac{2\beta_{MX}^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left\{ 1 - (1 + \alpha_1 \sqrt{I} - \frac{1}{2} \alpha_1^2 I) e^{-\alpha_1 \sqrt{I}} \right\} + \frac{2\beta_{MX}^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left\{ 1 - (1 + \alpha_2 \sqrt{I} - \frac{1}{2} \alpha_2^2 I) e^{-\alpha_2 \sqrt{I}} \right\} \quad (25)$$

$$C_{MX}^i = \frac{3}{2} C_{MX}^{\dagger} \quad (26)$$

ここで 1-1, 2-1, 1-2, 3-1, 4-1, 5-1 電解質については

$$\alpha_1 = 2.0, \quad \alpha_2 = 0$$

2-2 電解質については

$$\alpha_1 = 1.4, \quad \alpha_2 = 12$$

である。すなわち、単純な塩の平均イオン活量係数は、次の 3 つのパラメータにより表される。

$\beta_{MX}^{(0)}$: M と X の 2 体相互作用のうちイオン強度に依存しない部分

$\beta_{MX}^{(1)}$: M と X の 2 体相互作用のうちイオン強度に依存する部分

$C_{MX}^{\dagger}$: MMX および MXX の 3 体相互作用

Pitzer[10]は多くの塩について、これらのパラメータを、(19)式の係数を含んだ形、 $(2v_M v_X / v) \beta_{MX}^{(0)}$, $(2v_M v_X / v) \beta_{MX}^{(1)}$, $(2v_M v_X^2 / v^2) \beta_{MX}^{(2)}$ として表して与えているので、それらの塩の活量係数を容易に計算できる。混合物中では相互作用の組み合わせが多くなるので複雑となるが、各イオンの活量係数は次のように与えられる。

$$\ln \gamma_M = z_M^2 f^i + \sum_j m_j (2B_{Mj} + (\sum_m m_m) C_{Mj}) + \frac{1}{2} \sum_j \sum_k m_j m_k \psi_{Mjk} \quad (31)$$

$$\ln \gamma_X = z_X^2 f^i + \sum_j m_j (2B_{Xj} + (\sum_m m_m) C_{Xj}) + \frac{1}{2} \sum_j \sum_k m_j m_k \psi_{Xjk} + \sum_j \sum_k m_j m_k (z_X^2 B_{jk} + (\sum_m m_m) C_{jk}) + \frac{1}{2} \sum_j \sum_k m_j m_k \psi_{Xjk} \quad (32)$$

c, a は陽イオン、陰イオンで、 f^i は(23)式で与えられる。また

$$B_{ij} = \beta_{ij}^{(0)} + \frac{2\beta_{ij}^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left\{ 1 - \left(1 + \alpha_1 \sqrt{I} - \frac{1}{2} \alpha_1^2 I \right) e^{-\alpha_1 \sqrt{I}} \right\} + \frac{2\beta_{ij}^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left\{ 1 - \left(1 + \alpha_2 \sqrt{I} - \frac{1}{2} \alpha_2^2 I \right) e^{-\alpha_2 \sqrt{I}} \right\} \quad (33)$$

$$B_{ij}^i = \frac{2\beta_{ij}^{(0)}}{\alpha_1^2 I^2} \left\{ -1 + \left(1 + \alpha_1 \sqrt{I} + \frac{1}{2} \alpha_1^2 I \right) e^{-\alpha_1 \sqrt{I}} \right\} + \frac{2\beta_{ij}^{(2)}}{\alpha_2^2 I^2} \left\{ -1 + \left(1 + \alpha_2 \sqrt{I} + \frac{1}{2} \alpha_2^2 I \right) e^{-\alpha_2 \sqrt{I}} \right\} \quad (34)$$

で、 α , β , C は前と同様である。 θ は Me や Xa など同符号の電荷のイオン間での相互作用、 ψ は Mea, Xac などの 3 体の相互作用に関するパラメータであり、種々の組み合わせについての値が Pitzer により与えられている[10]。

図 16, 17 は Pitzer のモデルと SIT のモデルで NaCl および CaCl₂ の平均イオン活量係数を計算して、実験値と比較したものである。SIT の予測がはじめる $I = 6$ 以上でも Pitzer のモデルは実験値をよく再現していることがわかる。Zemaitis ら[4]は、多くの塩について、種々の活量係数モデル（ここでとりあげたもの以外も含む）による予測値と実験値（実験値を(12)式で当てはめてあらわしたもの）とを比較しているが、温度変化に対する予測を除いて Pitzer のモデルは最も良い適合を示している。

Pitzer のモデルにおける(23)式の静電項は、図 8 より分かるように、Debye-Hückel のもとの形に比べて濃度の 1/2 乗への依存性から濃度の 1/3 乗への依存性への変化を滑らかに

に表している。この結果、図 16、17 におけるように、Pitzer のモデルの予測は、大きな静電項と大きな非静電項の差として実現されている。これに対して SIT のモデルは経験的に直線で近似するために、両方の項を小さく見積もり、差を取る際に生じる誤差が小さくなるようにしている。したがって、Pitzer モデルでは各パラメータが正しく得られていれば高濃度まで精度に予測が出来るが、パラメータに不備がある場合には、差をとることによる誤差が大きくなる危険性がある。

6. モデルの比較

地層処分における熱力学データの整備のためには、多くの錯生成や溶解沈殿反応について平衡定数を求める必要がある。地下水条件は、日本の高レベル廃棄物処分に対してはそれほど高いイオン強度にならず、 $I < 0.6$ 程度と考えられ、Davies のモデルも候補として考えられる。しかし、図 9~11 に示したように本モデルによる予測のずれは一般に大きく、 $I \sim 0.6$ でも 1.2 電解質でその誤差は 0.5 程度に及ぶ可能性がある。Davies モデルでは非静電項に対する電荷依存性を高く見積もりすぎているので、電荷の大きい対象イオンについてこれ以上の濃度で用いる場合には致命的となる。TRU 廃棄物等のように地下水条件が処分地の人工的条件等により変わる場合についても同じ TDB を用いようとするならば、Davies のモデルの使用は勧められない。

また、地層処分に対象として調べようとする反応には、これまでパラメータの得られない化学種が関与するケースが多い。Pitzer のモデルについてのパラメータを求めるためには、広い濃度範囲にわたる実験を行う必要があり多大の労力を必要とする。一方、SIT のモデルではパラメータの数は少なく、パラメータが未知の化学種について近似的に値を設定したとしても、ある程度の精度で予測を行うことが出来る。この精度は他の目的には不十分かもしれないが、地層処分における反応の予測には十分であると考えられる。

参考文献

- [1] Robinson, R. A., Stokes, R. H.: *Electrolyte Solutions*, 2nd ed., Butterworths and Co., London, 1970.
- [2] Pitzer, K. S., Brewer, L.: *Thermodynamics*, 2nd ed., McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1961.
- [3] Harned, H. S., Owen, B. B.: *The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*, 3rd ed., Reinhold Publishing Corp., New York, 1958.
- [4] Zemanitis, Jr., J., Clark, D. M., Rafal, M., Schriver, N. C.: *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*, American Institute of Chemical Engineers, New York, 1986.

- [5] 日本化学会編「化学の原典—2 電解質の化学」5: 電解質理論 (玉虫伸太郎), 学会出版センター, 1984.
- [6] Butler, J. N., Cogley, D. R.: *Ionic Equilibrium—Solubility and pH Calculations*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998.
- [7] Grenthe, I., Plyasunov, A. V., Spahiu, K.: *Estimation of Medium Effects on Thermodynamic Data*, In: *Modelling in Aquatic Chemistry*, OECD/NEA, 1997.
- [8] Wanner, H., Forest, I. (eds.): *Chemical Thermodynamics of Uranium*, OECD/NEA, 1992.
- [9] Silva, R. J., Bidoglio, G., Rand, M. H., Robouch, P. R., Wanner, H., Puigdomenech, I.: *Chemical Thermodynamics of Americium*, OECD/NEA, 1995.
- [10] Pitzer, K. S.: *Theory: Ion Interaction Approach*, In: *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, Vol. 1* (Pyrkowitz ed.), CRC Press Inc., Boca Raton, 1979.

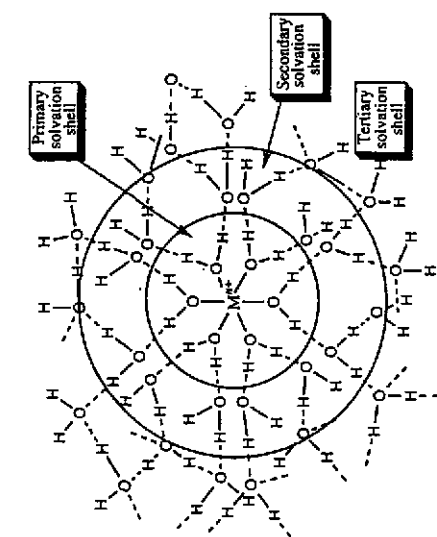


図 1 水溶液中の水和金属陽イオンの局所的構造[6]

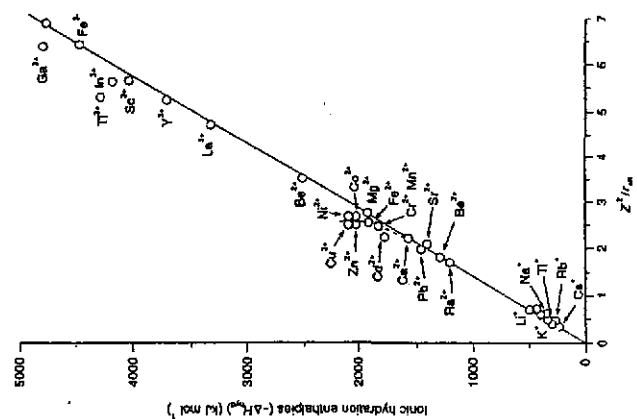


図 2 陽イオンのサイズと電荷の関数として表した水合エンタルピー

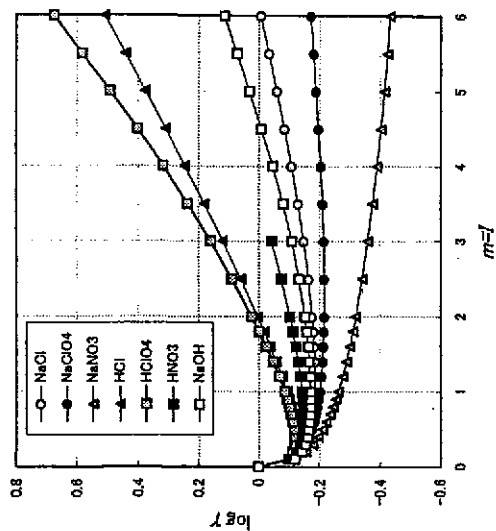


図 3 1:1 強電解質の平均イオン活量係数

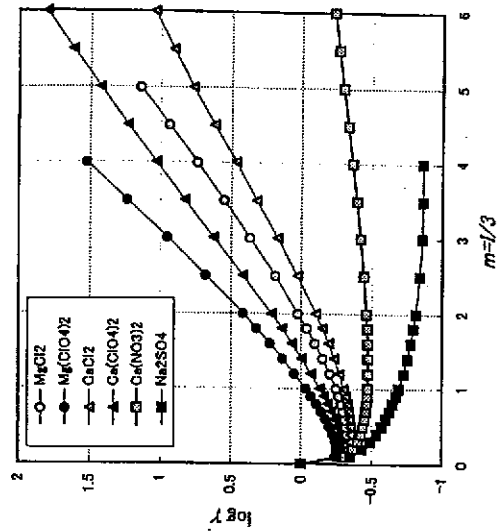


図 4 1:2 強電解質の平均イオン活量係数

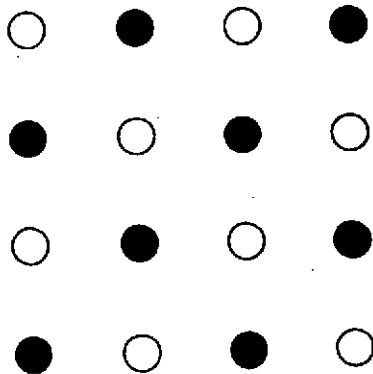


図 5 完全な長距離秩序を持つ陽イオンと陰イオンの配置

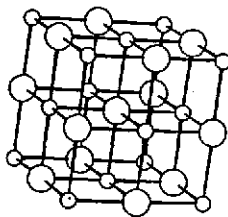


図 6 塩化ナトリウムの結晶構造

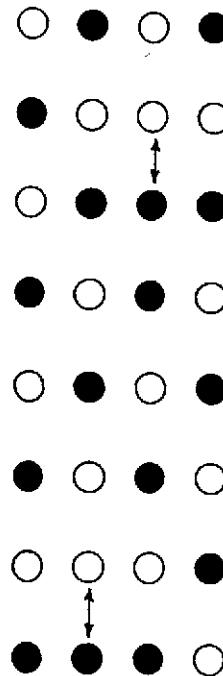


図 7 部分的に秩序の乱れたイオン配置 (矢印は配置の入れ替わったイオン)

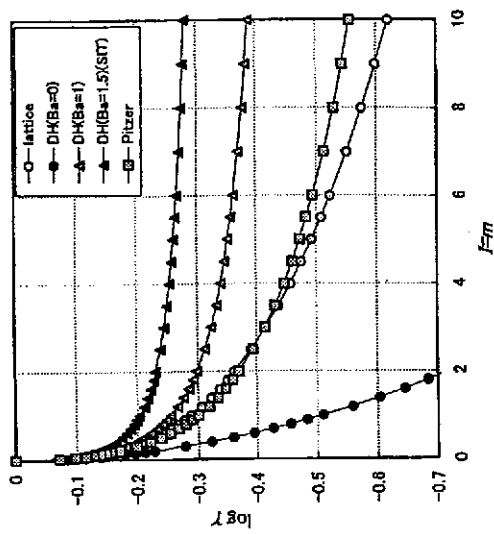


図 8 格子モデル、Debye-Hückel モデル、Pitzer モデルにおける静電項

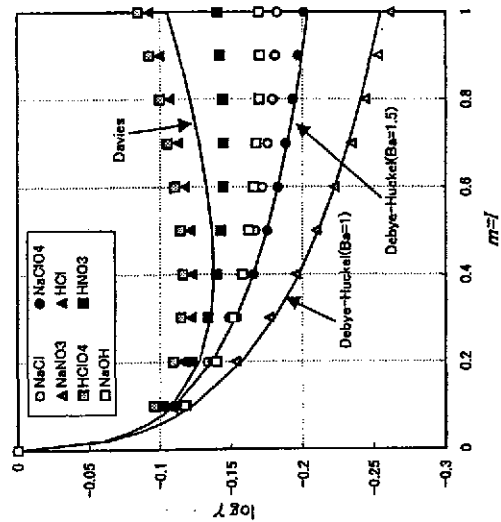


図 9 活量係数の実測値と Debye-Hückel モデル、Davies モデルによる予測

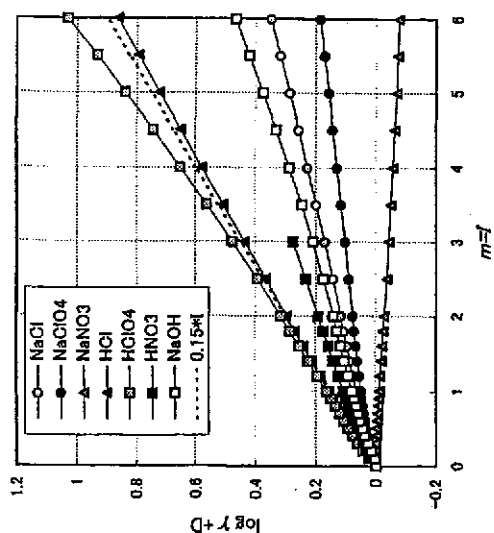


図 10. Davies モデルの予測値と実測値の比較 (1:1 電解質)

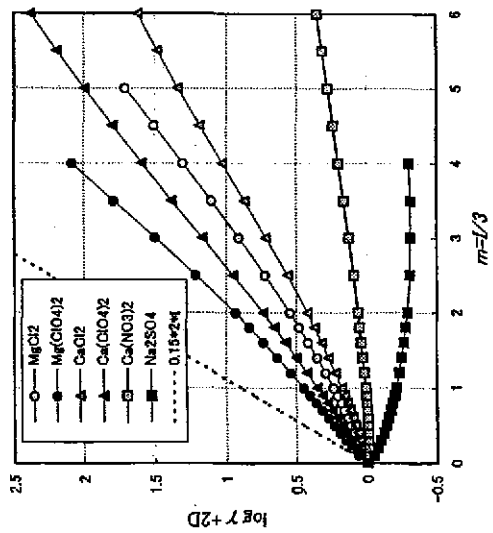


図 11. Davies モデルの予測値と実測値の比較 (1:2 電解質)

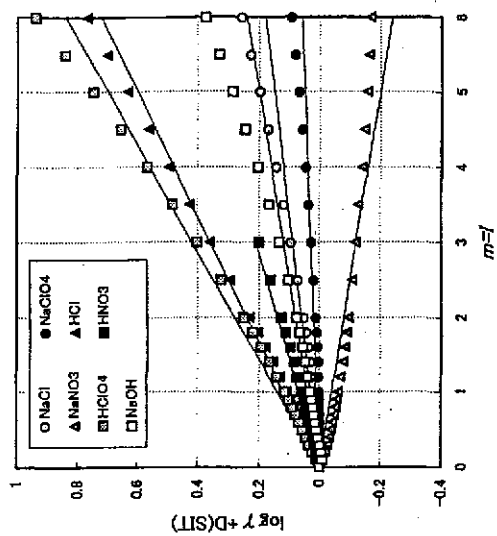


図 12. SIT モデルの予測値と実測値の比較 (1:1 電解質)

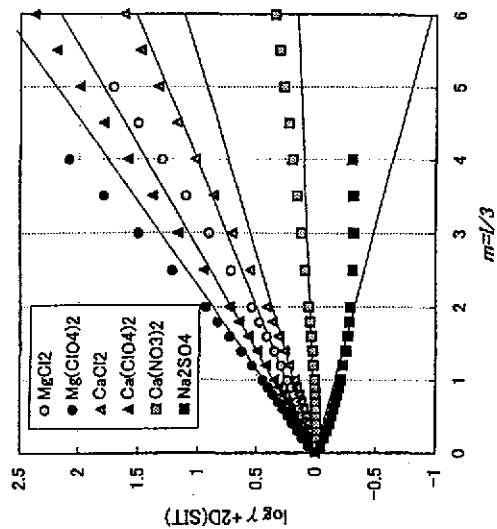


図 13. SIT モデルの予測値と実測値の比較 (1:2 電解質)

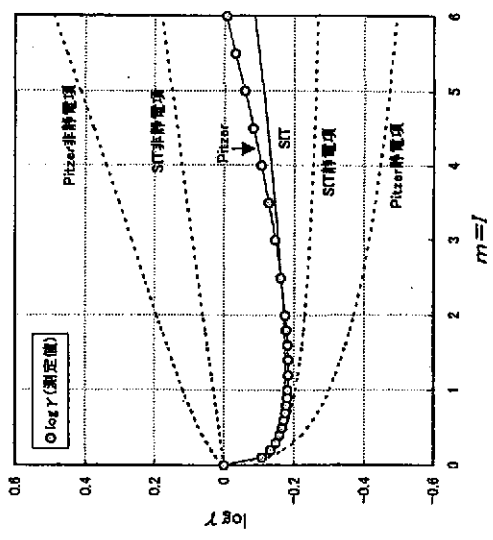


図 16 NaCl の平均イオン活量係数に対する Pitzer モデル、SIT モデルによる予測の比較

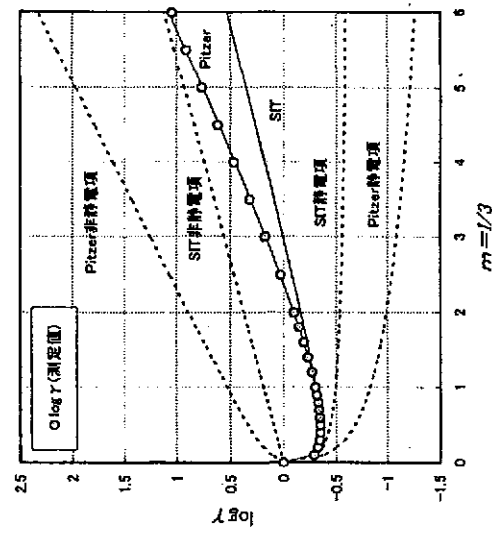


図 17 CaCl_2 の平均イオン活量係数に対する Pitzer モデル、SIT モデルによる予測の比較

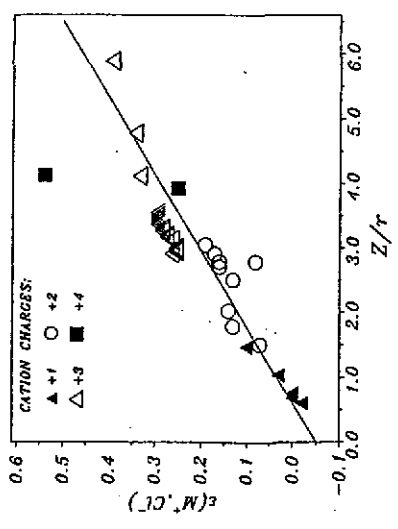


図 14 $\text{M}^+ - \text{Cl}^-$ 系における SIT 相互作用パラメータとイオンポテンシャルの相関[7]

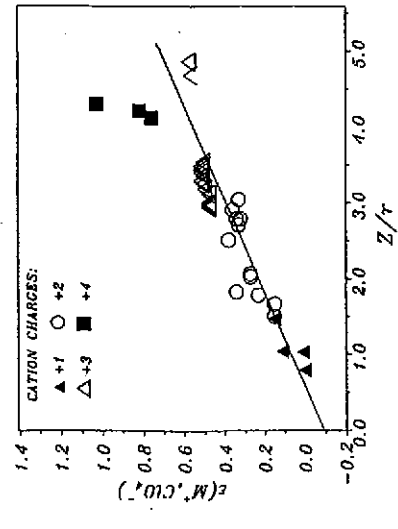


図 15 $\text{M}^+ - \text{ClO}_4^-$ 系における SIT 相互作用パラメータとイオンポテンシャルの相関[7]

平成10年12月11日

定数の取得法 (測定法) と信頼性の関係

— Np(V) とフミン酸の錯生成におけるいくつかの論文・報告をふりかえって —

東北大学大学院理学研究科

関根 勉

はじめに

天然に存在する有機ボリ酸の代表であるフミン酸と金属イオンとの錯生成定数の取得は、核廃棄物の地層処分後の放射性元素の移行挙動を評価するうえで大変重要である。今までアクチノイド元素を主な対象として数々の研究者が錯生成定数の取得を試み、またそれが報告されてきたが、手法や解釈の違いによってその数値にしばしば大きな食い違いが見られていた。

フミン酸は、それ自体が複雑な構造を持ち、また純粋な単一化合物ではないことが知られているが、それに加え地層特性を有するなど、一定の錯生成定数を与えるための対象としては不利な条件が多い。また、手法による錯生成定数の違いなどが報告されることから、数値のみを比較している場合には疑心暗鬼にさえ思えてくる。したがって、報告された錯生成定数を何らかの評価・計算に用いる際には、それが与えられた実験条件等を知る必要がある、その適用範囲を限定すべきであらうと思われる。また、学問的情報を得るためにはフミン酸自身の特性を詳細に調べる必要があるほか、系統的なデータ取得・蓄積が重要と考えられる。

私は、9年前にNp(V)とフミン酸の反応を検討する機会をミューンヘン工科大学にて得、約半年間実質的に関わらせていただいた。これを軸として、その前後にわたる同研究テーマに関わるいくつかの論文あるいは報告(参考文献)を紹介し、本日のテーマに答える一助としたい。

概要

Np(V)イオンは水溶液中において981 nm付近に鋭い吸収ピーク(モル吸光係数 ~ 400)を示すことが知られており、炭酸イオンや、カルボニル基を官能基としてもつ配位子の配位により、長波長側にそのピークがシフトすることが知られている。一般に、フミン酸に含まれる主な官能基はカルボキシル基であることが知られており、フミン酸がNp(V)に配位すれば同様なピークシフトの観測が期待される。吸光度法による錯生成定数取得には、この吸収スペクトルの変化を明らかにし、その解析を行うことにより行われる。吸収スペクトルの変化を具体的に報告したのは、Nashら[1]で、彼らはmMオーダーのNp(V)を用いて、フミン酸存在下における吸収スペクトルのpH依存性を示した。

KimとSekine [2]はこれをさらに詳細に検討した。彼らはアルゴン雰囲気下で、Np(V)およびフミン酸濃度を変えて実験を行い、スペクトル変化のpH依存性(pH 6 $\sim$ 9)を調べた。この時利用したフミン酸はゴアレベン(ドイツ)の地下水から採取・精製されたGohy-573 IIと呼ばれるものである。

想定した反応は、



のように表され、みかけの錯生成定数は

$$\beta_{\text{app}} = \frac{[\text{Np(V)-HA}]}{[\text{Np(V)}]_t [\text{HA}]_t} \quad (2)$$

で与えられる。ここで[Np(V)-HA]はネプツニウム-フミン酸錯体の濃度、[Np(V)]および[HA]は平衡時のフリーのNp(V)およびフミン酸の濃度である。検討の結果、みかけの錯生成定数はpHが上昇するに従って大きくなること(pH 6: $\log \beta_{\text{app}} = 2.28$, pH 7: 2.45, pH 8: 2.71, pH 9: 3.10)がわかり、フミン酸へのネプツニルイオンの負荷量を考慮に入れた補正を行うこと(Loading Capacity, LC)によってpHに無関係な錯生成定数 β の導出を行っている。この時の β は次のように表される。

$$\beta = \frac{[\text{Np(V)-HA}]}{[\text{Np(V)}]_t ([\text{HA}]_0 \times \text{LC} - [\text{Np(V)-HA}]_t)} \quad (3)$$

[HA]₀は用いたフミン酸の総濃度で、Loading capacity (LC)はpH依存である。これによって得られた $\log \beta$ の値は3.66と与えられた。

異なるフミン酸に対し、Sakamotoら[6]は吸光度法を用いて実験・考察を行っており、ほぼ同じ値を報告している。彼らは、LCの導入により、異なるフミン酸に対する錯生成定数の共通的な取扱いができることを述べている。

また、RaoとChoppin [7]はLBHA(Lake Bradford産のフミン酸)に対して、やはり吸光度法を用いて、そのスペクトル変化からみかけの錯生成定数 β_{app} (pH 4.5: $\log \beta_{\text{app}} = 2.01$, pH 6: 2.24, pH 7.5: 2.49)を与えている。錯生成定数 β を求めるにあたっては、フミン酸の酸解離度 α を導入しており、次式のように与えられる。

$$\beta = \frac{[\text{Np(V)-HA}]}{[\text{Np(V)}]_t ([\text{HA}]_t \times \alpha)} \quad (4)$$

(4)式によって計算された $\log \beta$ の値は2.44となり、Kimらの値よりも小さくなった。

また、Moulinら[5]も吸光度法によりそのスペクトル変化から $\log \beta$ を求めており、彼らは4.6と報告している。

これらの論文で実験事実として共通して報告されていることは、mM $\sim$ sub mMという比較的高いNp(V)濃度で吸収スペクトルを測定した場合には、フミン酸存在下において

はその濃度および pH に依存してきれいなスペクトルの変化が観察されていることがあげられる。すなわち、一定の Np(V) 濃度および pH においてフミン酸の濃度を高くしていくと、993 nm 付近に Np(V)-HA 錯体の吸収ピークが立ち上がり、987 nm 付近に等吸収点が見られる。また、Np(V) とフミン酸が 1:1 の錯生成をしているであろうこともそれぞれ観測されている。さらに、みかけの錯生成定数 $\log \beta_{\text{sp}}$ の値については、pH 4~9 という範囲にわたって 1.8 ~ 3.1 の範囲で大きく変わっていることがあげられる。真の錯生成定数を評価するには、上記のようにそれぞれの著者の取扱いが異なるために必ずしも一定の値を示すにはいたっていない。しかしながら、核種移行の観点で移行評価を行う時には、みかけの錯生成定数を用いている限りその評価はあまりずれないと考えられる。これも条件付きであって、吸光度法による β_{sp} 取得においては、そのイオンのモル吸光係数によって観察可能な濃度範囲が限られるため、Np(V) が mM~ μ M という比較的高い濃度のもとで得られた値であることを忘れてはならない。

Np(V) 濃度が低い場合については、Marquardt ら [3,4] が、電気泳動法およびイオン交換法を用いて実験・考察している。彼らは、 ^{237}Np を用いて 10^{-9} M という低い濃度で実験を行い、Np(V) とフミン酸が 1:1 で錯形成していることを報告しているほか、みかけの錯生成定数 $\log \beta_{\text{sp}}$ が pH 5~9 の範囲で 3.98 ~ 5.50 と変化していること ($\text{pH } 5: \log \beta_{\text{sp}} = 3.98, \text{pH } 6: 4.36, \text{pH } 7: 4.60, \text{pH } 8: 5.03, \text{pH } 9: 5.50$) を示した。これらの値は、報告されている中でも最も大きな値として位置づけられ、Np(V) が低濃度の場合には、フミン酸の特定部位と錯形成していることを想像させる。さらに、本核種移行調査委員会の枋山氏の研究報告によると、Np(V) がトレーサー量の時の錯生成定数の対数値としては、たとえばイオン強度 0.1、pH 6 では、5.01 であるのに対して、マクロ量の Np(V) の場合は 2.98 であり、やはり低濃度の時の値が大きくなるという傾向を示している。枋山氏は、フミン酸の官能基の特性に偏りがあることを指摘している。

以上、いくつかの論文をサマリーしてみた結果、Np(V) とフミン酸の反応については、ほぼ 1:1 の錯形成が起こり、吸光度法で与えられたみかけの錯生成定数には報告者間による大きな違いはないと判断される。ただし、他の手法によって得られたデータも考慮すると、濃度が極端に異なる場合に得られた錯生成定数には開きが有って、低濃度で得られた値の方が大きいことがわかってきた。今後、この濃度ギャップによる効果がどのような要因によるものなのか、明らかにされていくことが期待される。

測定法としての吸光度法は、その溶液内の化学種の情報を直接与えていることには間違いないが、その濃度が比較的高い範囲に設定されることには注意しなければならない。逆に、ミクロ量を取り扱っている場合にはよい化学分離法に恵まれたいと何をやっているかわからないことにもなる。これらは相補的なものであって、金属イオンとフミン酸との錯生成定数取得および学問的な理解のためには両面からの系統的な検討が不可欠である。

参考文献

- [1] K.Nash, S.Fried, A.M.Friedman and J.C.Sullivan, Environ. Sci. Technol., 15, 834 (1981).
- [2] Complexation of Neptunium(V) with Humic Acid
J.I.Kim and T.Sekine, Radiachim. Acta, 55, 187 (1991) or TUM report RCM 01091 (1991).
- [3] Humic Acid Complexation and Detection of Neptunium Studied at Very Low Concentrations
C.Marquardt, J.Riegel, P.Sattelberger, G.Herrmann and N.Trautmann, TUM report RCM 00392 (1992).
- [4] Further Investigations of the Humate Complexation of Very Low Concentrations of Neptunium(V)
C.Marquardt, G.Herrmann and N.Trautmann, TUM report RCM 01192 (1992).
- [5] Complexation of Lanthanides and Actinides with Humic Acids
V.Moulin, J.Tits, P.Decambox and C.Moulin, TUM report RCM 00593 (1993).
- [6] Influence of Humic Acid on Sorption of Neptunium(V) onto Soil
Y.Sakamoto, S.Nagao, T.Ohnuki, M.Senoo, A.Ohashi, S.Sato and H.Ohashi, Mat. Res. Soc. Symp., Proc. Vol. 353, 997 (1995).
- [7] Thermodynamic Study of the Complexation of Neptunium(V) with Humic Acids
L.Rao and G.R.Choppin, Radiachim. Acta, 69, 87 (1995).

Table 5: Complexation constants (log β) for Am(III) with Gohy-573 humic acid.

pH	ionic strength (M)	log β (L/mol)
3.0	0.1	6.10 $\pm$ 0.12
4.0	"	6.02 $\pm$ 0.20
5.0	"	6.40 $\pm$ 0.24
6.0	"	6.33 $\pm$ 0.14
6.0	1.0	6.05 $\pm$ 0.11
6.0	3.0	6.17 $\pm$ 0.08

Table 6: Complexation constants (log β) for Am(III) with different humic and fulvic acids. For comparison of experimental methods results from single publications are not only given for individual humic substances but also separately for the experimental method used. Results by TRLFS refer to Cm(III) instead of Am(III). Published results interpreted by other reaction mechanisms than one metal ion reacting with one ligand site (e.g. [9, 21-23]) cannot be compared with the shown data and therefore are not included in the table.

Humic substance	pH	ionic strength	Method	log β	Ref.
Humic acids:					
Gohy-573(HA)	3-6	0.1-3.0	UV	6.18 $\pm$ 0.15	(this work)
	4.5	0.1	UV	6.13 $\pm$ 0.13	[14]
	5	0.1	TRLFS	6.07 $\pm$ 0.06	[14]
	6	0.1	TRLFS	6.22 $\pm$ 0.07	[17]
	6	0.1	TRLFS	6.29 $\pm$ 0.2	[18]
Aldrich(HA)	4.5	0.1	TRLFS	8.40 $\pm$ 0.5	[10]
	4.65	0.1	UV	7.5	[20]
	6	0.1	UV	6.39 $\pm$ 0.14	[19]
	6	0.1	LPAS	6.27 $\pm$ 0.04	[12]
	4.65	0.1	UV	7.0 $\pm$ 0.3	[20]
Bradford(HA)	5-6	0.1/1.0	UV	6.36 $\pm$ 0.14	[16]
	6	0.1	UV	6.4 $\pm$ 0.3	[16]
	9.0	0.11	LEX	13.2 $\pm$ 0.3	[18]
Boon-Clay(HA)	4.65	0.1	UV	7.0 $\pm$ 0.3	[20]
Fulvic acids:					
Gohy-573(FA)	6.0	0.1	UV	5.78 $\pm$ 0.07	[14]
	6.0	0.1	TRLFS	5.90 $\pm$ 0.11	[14]
Faney-Augerres(FA)	3/5	0.1	TRLFS	7.3/7.8	[19]
Bersbo(FA)	4.65	0.1	UV	6.0 $\pm$ 0.2	[20]
Fellweden(FA)	4.65	0.1	UV	6.2 $\pm$ 0.2	[20]

UV: UV/Vis-spectroscopy; TRLFS: time-resolved laser fluorescence spectroscopy; Uf: ultrafiltration; LEX: laser-induced photoluminescence spectroscopy

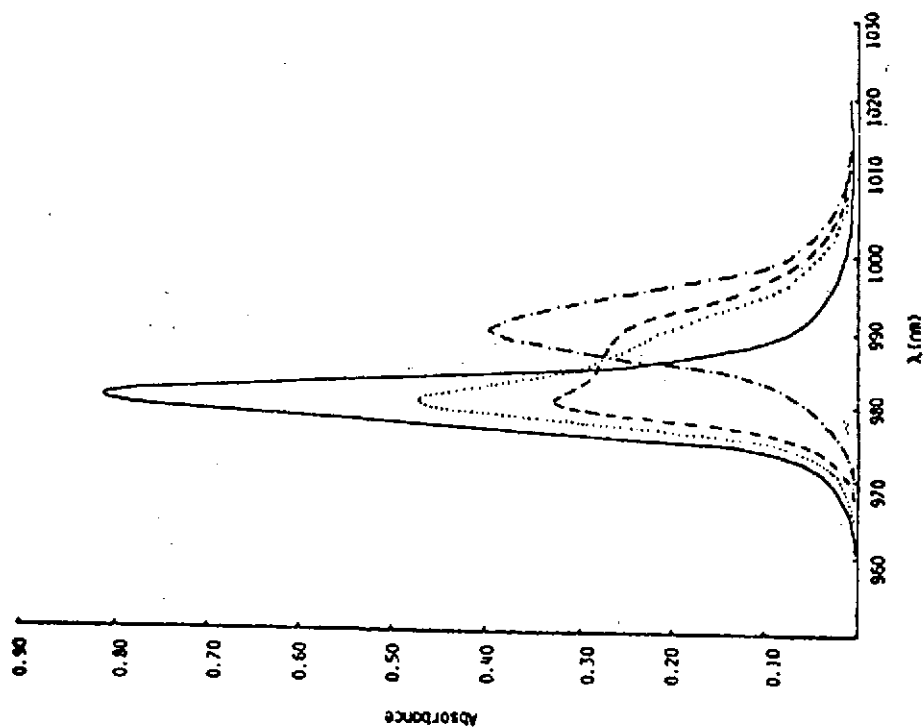


Figure 2: Near-IR spectra of neptunyl(V) complexes with humic acid: $[\text{NpO}_2^+] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{humic acid}] = 0.5 \text{ g/L}$, path length = 2 cm, $T = 25^\circ \text{C}$; (—) pH 3.40, (···) pH 6.44, (---) pH 7.42, (- - -) pH 9.47.

K. Nash, S. Fried, A.M. Friedman and J.C. Sullivan
Environ. Sci. Technol., 15 (1981) 834.

J.I. Kim, R. Klejpe, V. Neck, T. Sekine, B. Kienelakopoulos,
TUM Report, RCM 01091 (1991)

Experimental

^{237}Np : 2.14×10^6 y
HA : Gohy-573 charge II (5.38 meq/g)

1) Constant concentration of Np

$[\text{Np}]_t = 0.2 \text{ mM}$
 $[\text{HA}]_0 = 0.0037 - 1 \text{ g/L}$
(0.02 - 5.38 meq/L)
0.1 M NaClO_4
pH 6, 7, 8, 9

2) Constant concentration of HA

$[\text{Np}]_t = 0.01 - 0.2 \text{ mM}$
 $[\text{HA}]_0 = 0.186 \text{ g/L (1 meq/L)}$
0.1 M NaClO_4
pH 7, 9

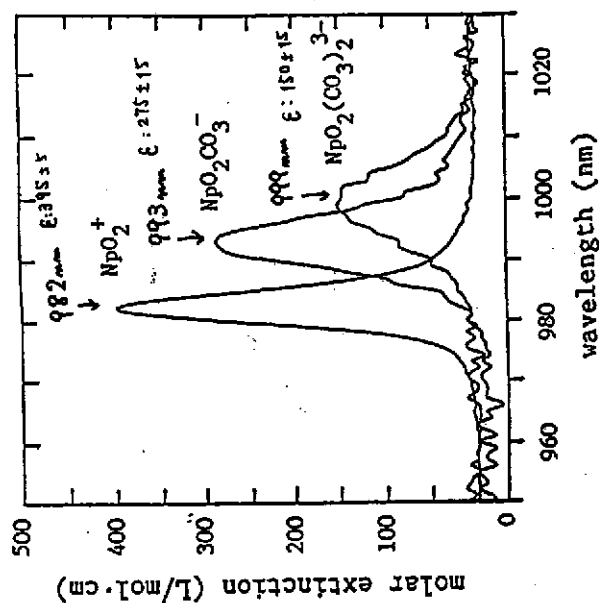


Abb. 14: Charakteristische Absorptionsspektren der Np(V) -Spezies in Carbonatlösung

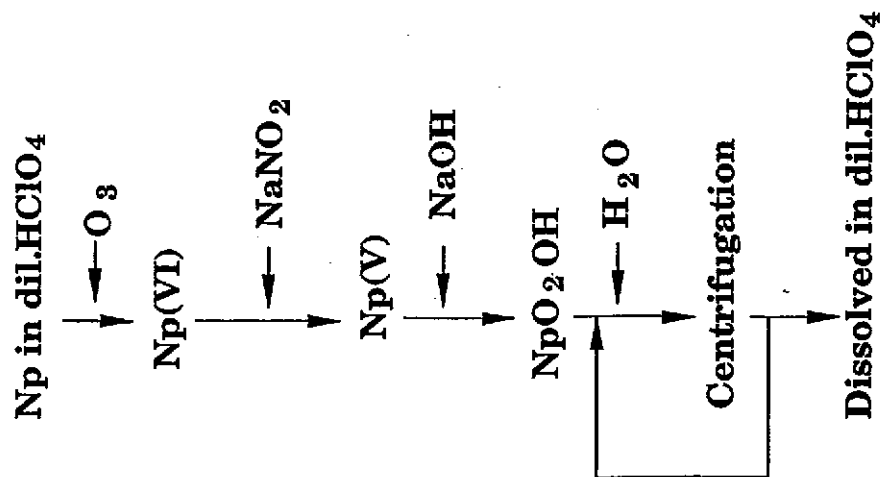
Die Absorptionseigenschaften der verschiedenen Spezies sind in Tabelle 8 zusammengefaßt. Die charakteristische Absorptionsbande des NpO_2^+ -Ions erfährt in den beiden ersten Carbonatkomplexen eine Verschiebung zu höherer Wellenlänge, die gleichzeitig mit einer Bandenverbreiterung und einer Abnahme des molaren Extinktionskoeffizienten

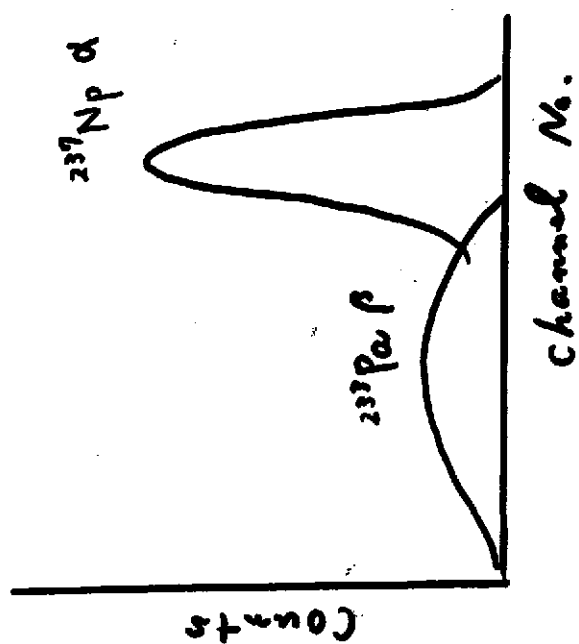
実験条件の設定

- 。 ^{237}Np の定量 測定法
- 。 NpO_2^+ の調製
- 。 用いる水や試薬の吟味
- 。 *inert gas box* の吟味及び維持・管理

スペクトル解析及び錯生成定数の導出

- 。 吸収スペクトルの解析
 - ・ BKGD の評価
 - ・ 吸収係数の決定
- 。 錯生成定数の導出・考証



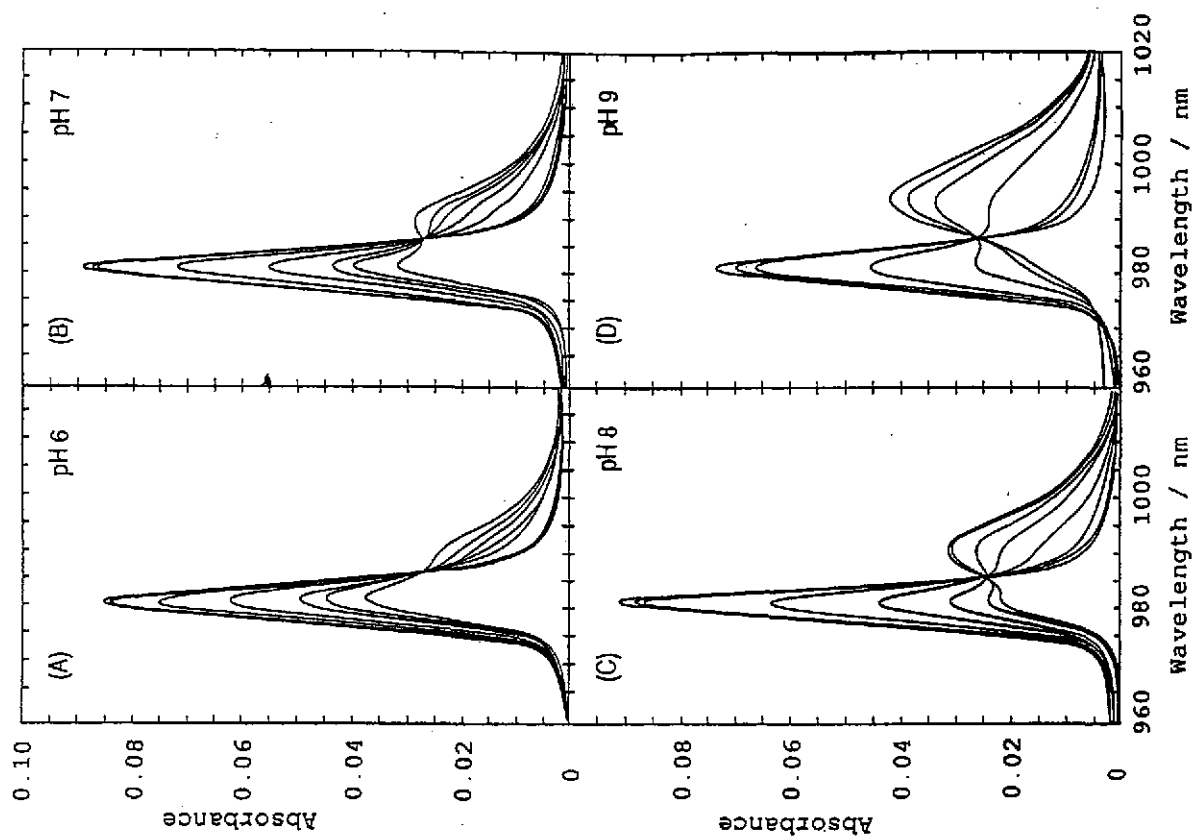


α spectrum given for the ^{237}Np solution
with a liquid Scintillation Counter.

Molar extinction coefficient of NpO_2^+ at 981 nm

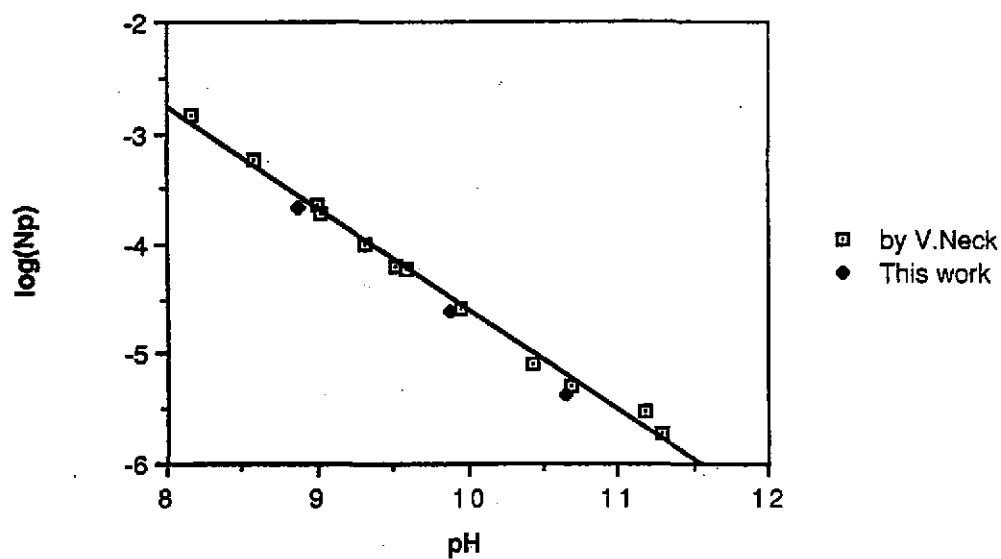
Np(mM)	Abs 981 nm	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
1.158	0.461	398
1.615	0.609	377
1.020	0.389	381
0.940	0.389	414
0.214	0.084	391
0.210	0.080	381
0.024	0.009	375
0.022	0.009	409

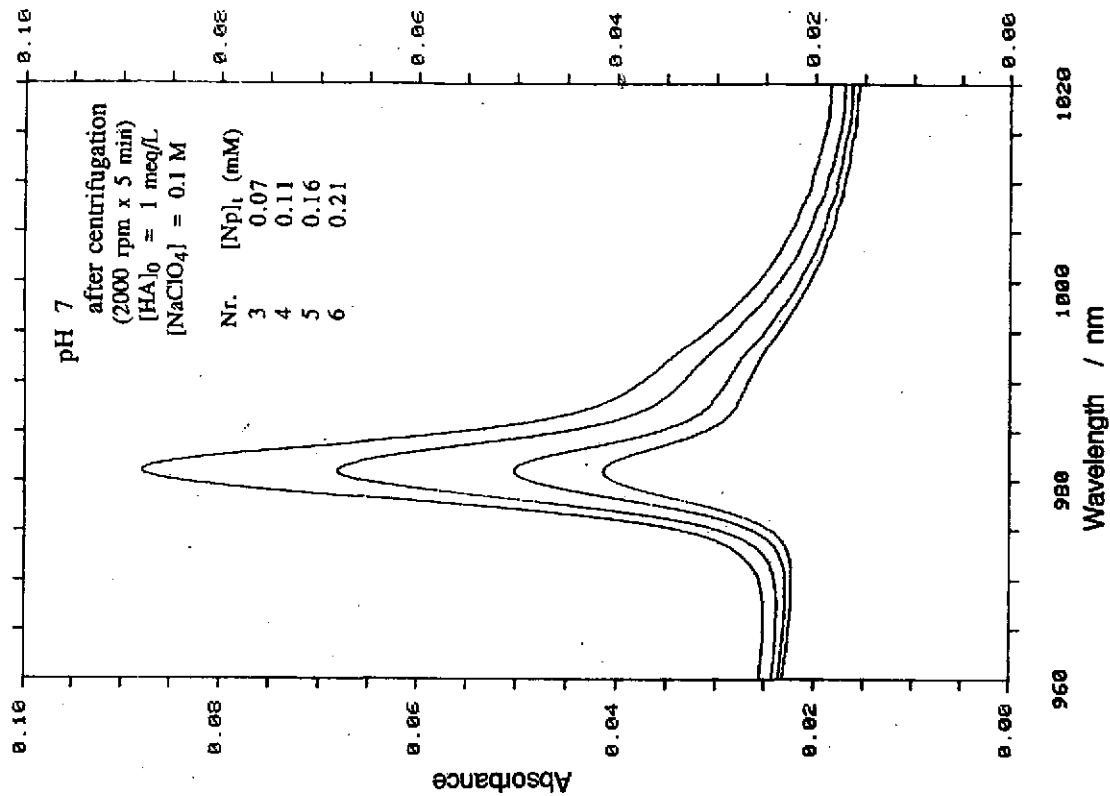
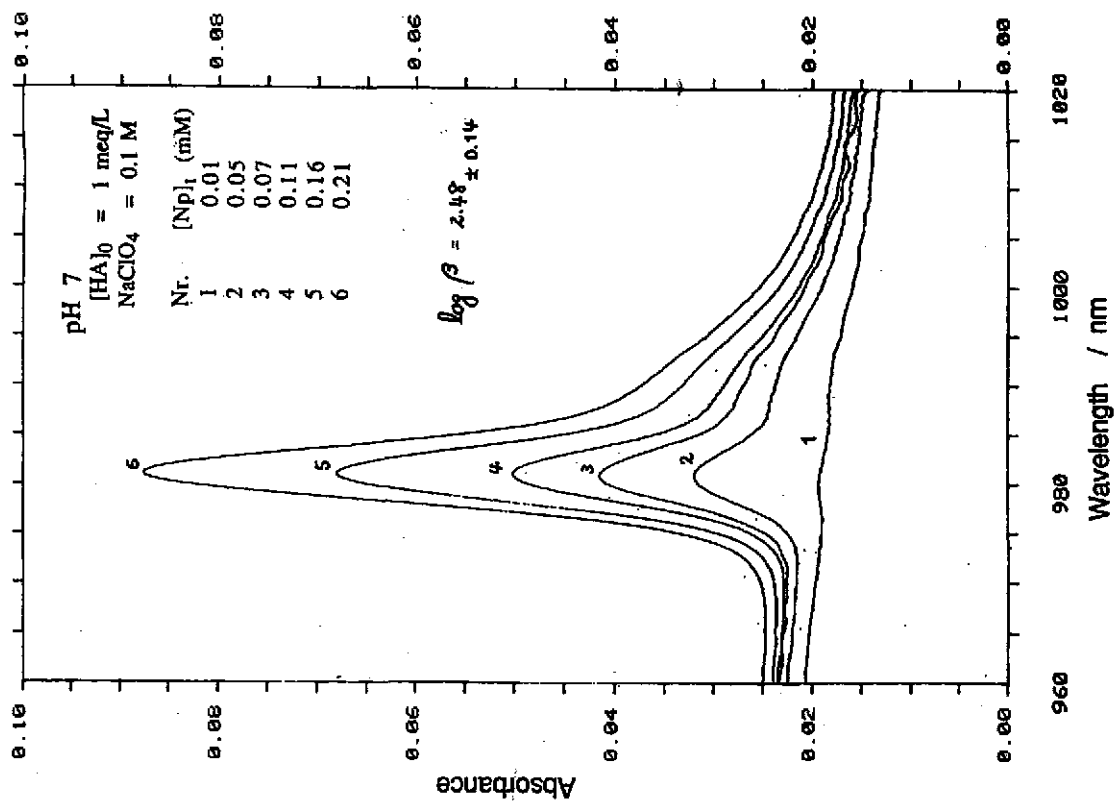
average: 390.7 ± 8.1



Absorption spectrum change depending on the concentration of HA.

Solubility of Np(V) ($I = 0.1 \text{ M}$)







$$\beta = \frac{[\text{NpO}_2\text{HA}]}{[\text{NpO}_2^{+}][\text{HA}]}$$

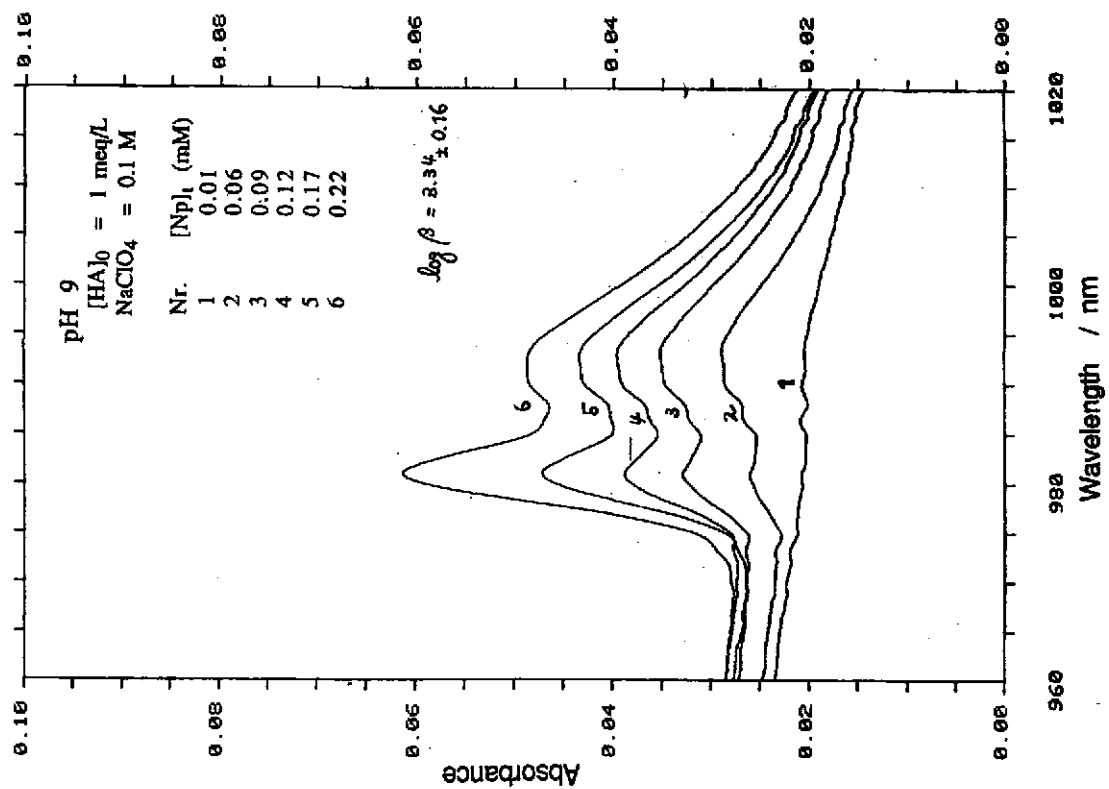
$$\begin{aligned} \log([\text{NpO}_2\text{HA}] / [\text{NpO}_2^{+}]) &= \log \beta + \log [\text{HA}]_f \\ &= \log \beta + \log ([\text{HA}]_0 - [\text{NpO}_2\text{HA}]) \end{aligned}$$

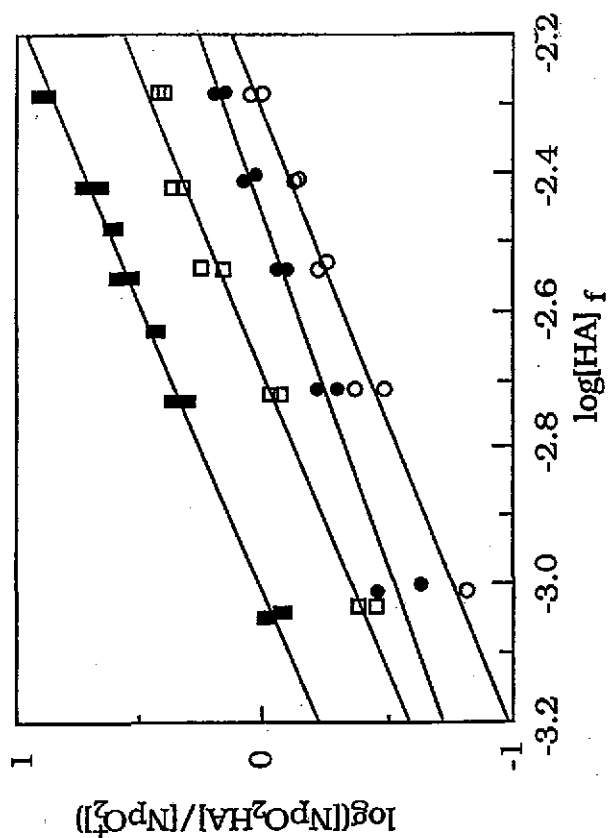
$$\text{Since } [\text{NpO}_2\text{HA}] = [\text{Np}]_t - [\text{NpO}_2^{+}] (= [\text{dNp}])$$

then

$$\log ([\text{dNp}] / [\text{NpO}_2^{+}]) = \log \beta + \log ([\text{HA}]_0 - [\text{dNp}])$$

- $[\text{Np}]_t$: Total concentration of Np
 $[\text{HA}]_0$: Initial concentration of humic acid
 $[\text{NpO}_2^{+}]$: NpO_2^{+} concentration determined by spectrophotometry
 $[\text{NpO}_2\text{HA}]$: Np humate concentration determined by spectrophotometry
 $[\text{HA}]_f$: Humic acid concentration available for complexation





Molar extinction coefficient of NpO_2HA

Sample	$[\text{Np}]_t(\text{mM})$	Abs981nm	$[\text{NpO}_2^+](\text{M})$	$[\text{Np}]_t - [\text{NpO}_2^+](\text{M})$	Abs993nm	$\epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$
A20	0.234	0.010	0.26×10^{-4}	2.08×10^{-4}	0.0426	205
A21	0.230	0.0143	0.37	1.93	0.0418	217
A22	0.224	0.0173	0.44	1.80	0.0403	224
A23	0.197	0.0171	0.44	1.53	0.0345	225
A24	0.232	0.0243	0.62	1.70	0.0374	220
A25	0.222	0.0277	0.71	1.51	0.0341	226
A26	0.217	0.0444	1.14	1.03	0.0249	242

average 227.1 ± 11.1

$$L = m [M^{m+}] / C_H$$

$[M^{m+}]$: the maximum M^{m+} concentration to be exchanged
 C_H : proton exchange capacity
 m : the charge number of the metal ion

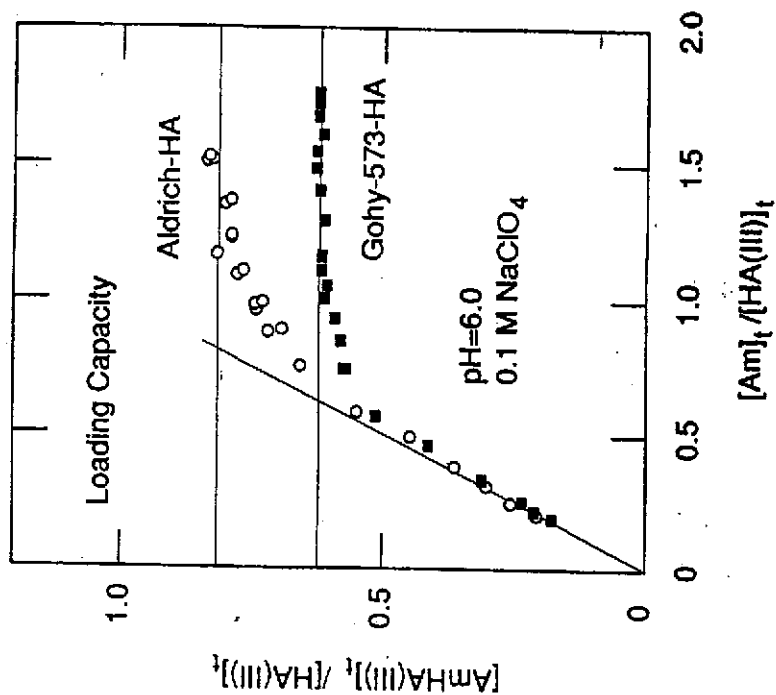


Fig. 6: An illustration of the loading capacity determination: the generation process of Am humate is shown as a function of the total concentration ratio of Am(III) to humic acid. The horizontal lines indicate loading capacities of each humic acid.



$$\beta = \frac{[NpO_2HA]}{[NpO_2^{+}][HA]_f}$$

$$= \frac{[NpO_2HA]}{([Np]_t - [NpO_2HA]) ([HA]_0 - L - [NpO_2HA])}$$

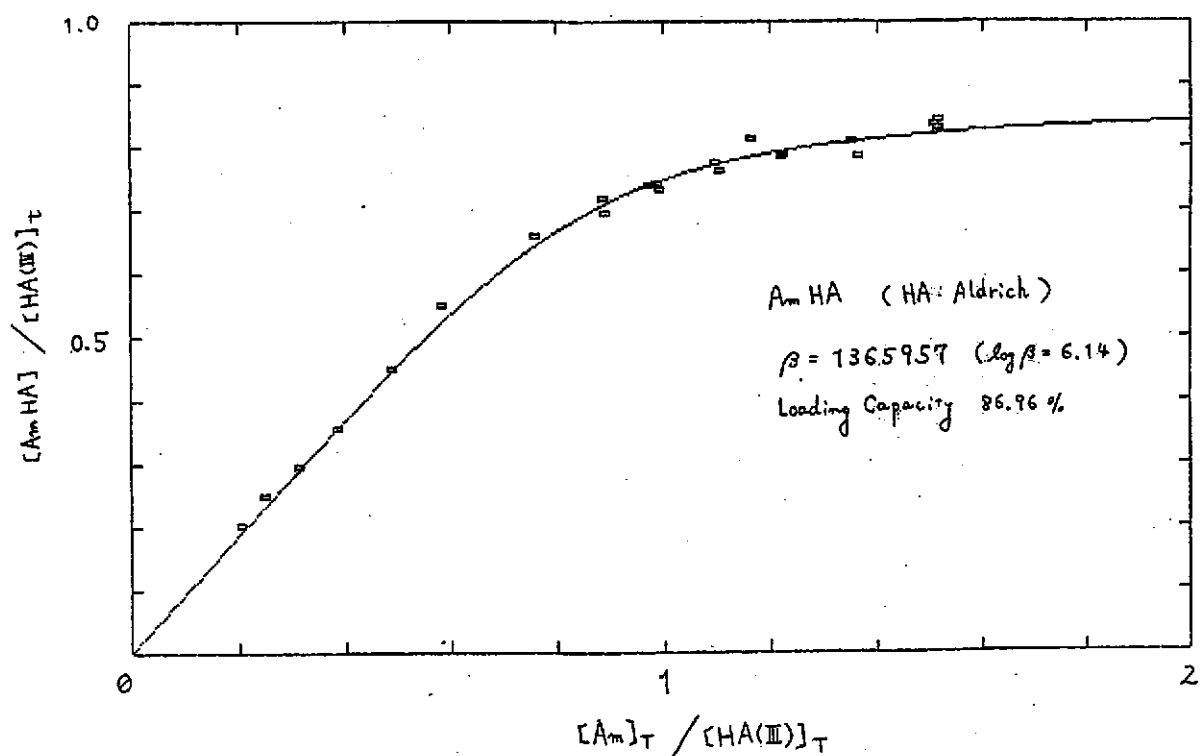
$$[NpO_2HA] / [HA]_0 = v, \quad [Np]_t / [HA]_0 = u$$

$$v = 1/2 \left((1 + 1/(\beta [Np]_t)) u + L \right.$$

$$\left. - \left((1 + 1/(\beta [Np]_t)) u + L \right)^2 - 4 L u \right)^{1/2}$$

$[Np]_t$: Total concentration of Np
 $[HA]_0$: Initial concentration of humic acid
 $[NpO_2^{+}]$: NpO_2^{+} concentration determined by spectrophotometry
 $[NpO_2HA]$: Np humate concentration determined by spectrophotometry
 $[HA]_f$: Humic acid concentration available for complexation
 L : Loading capacity

$\log \beta$ 3.66 $\pm$ 0.014
 L (pH 6) 6.82 $\pm$ 0.12 %
 L (pH 7) 9.93 $\pm$ 0.20 %
 L (pH 8) 14.91 $\pm$ 0.33 %
 L (pH 9) 30.49 $\pm$ 0.61 %



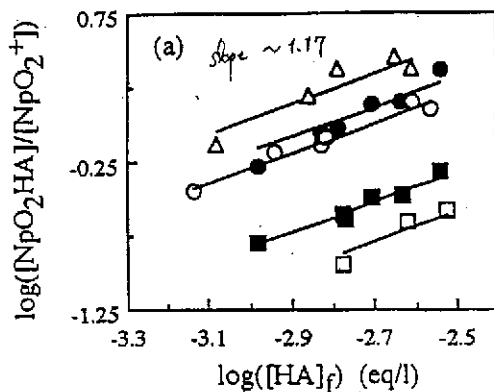


Fig.1 Relationship between $[\text{NpO}_2(\text{HA})_n]/[\text{NpO}_2^+]$ ratio and concentration of uncomplexed functional group of humic acid.

Δ pH 8.7; $\bullet$ pH 7.9; $\circ$ pH 7.3; $\blacksquare$ pH 6.2; $\square$ pH 5.3

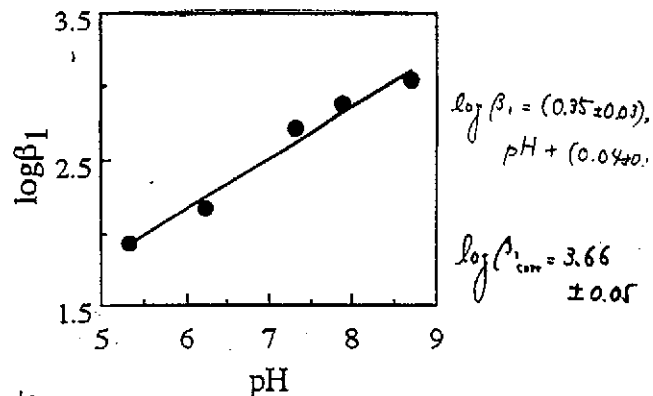


Fig.2 pH dependence of stability constant of Np(V)-humate.

$[\text{NpO}_2^+]_{\text{Total}} = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

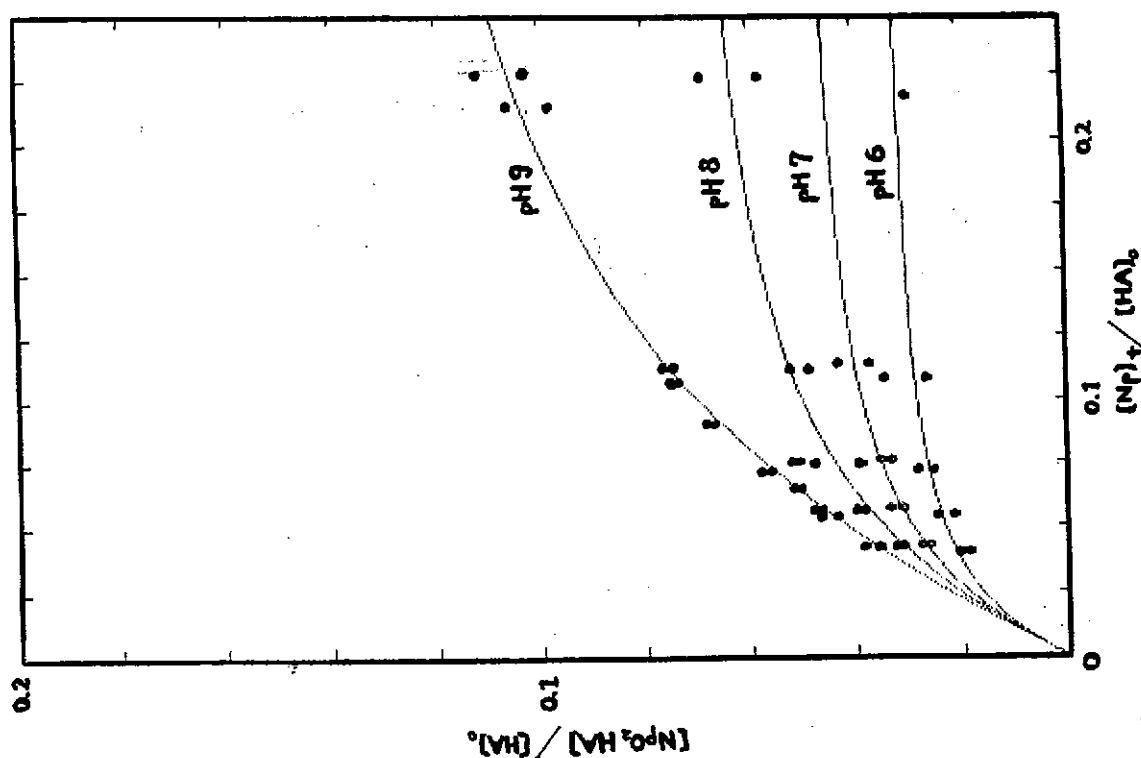
$[\text{HA}]_{\text{Total}} = 80 \sim 600 \text{ mg/l}$

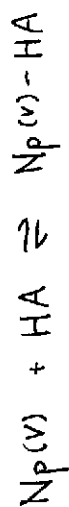
Spectrophotometry

Y. Sakamoto, S. Nagao, T. Ohnuki,

M. Senoo, A. Ohashi, S. Sato, H. Ohashi,

Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 353, 997 (1995)





$$\beta_{\text{off}} = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}]_f [\text{L}]_f} \quad f: \text{free}$$

Rao, Choppin

$$\beta_{\text{corr}} = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}]_f (\alpha [\text{L}]_f)}$$

α : the degree of ionization

Kim

$$\beta_{\text{corr}} = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}]_f (\text{LC} [\text{L}]_f - [\text{ML}])}$$

LC: Loading capacity

τ : Total

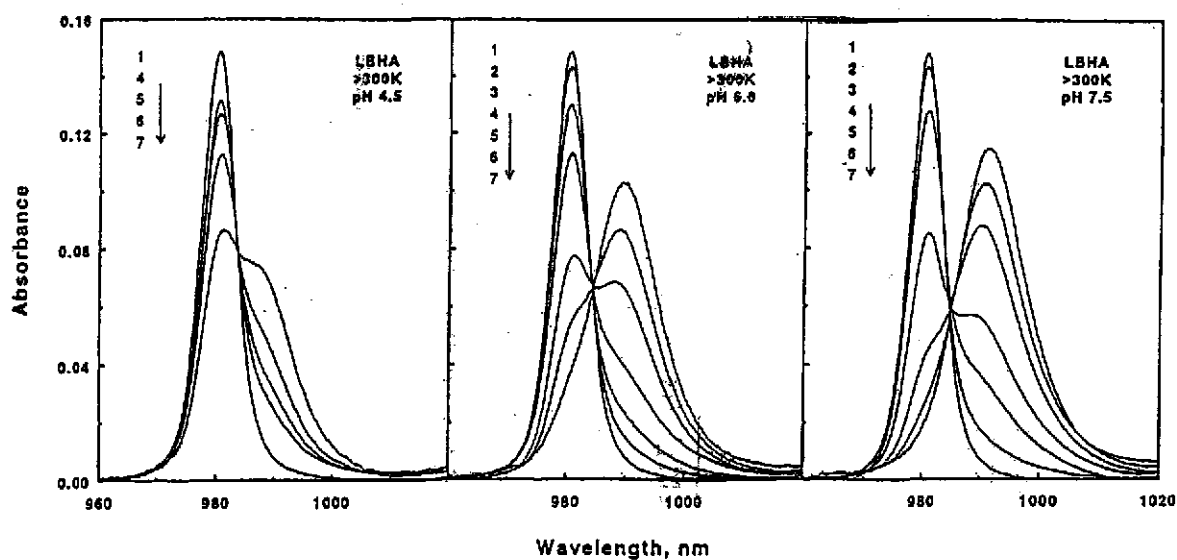


Fig. 4. Representative absorption spectra of Np(V) - LBHA (>300 K) solutions. $[\text{Np(V)}]_T = 3.76 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{HA}]_T$: (1) 0 M, (2) $7.31 \times 10^{-4} \text{ M}$, (3) $1.46 \times 10^{-3} \text{ M}$, (4) $2.92 \times 10^{-3} \text{ M}$, (5) $6.82 \times 10^{-3} \text{ M}$, (6) $1.27 \times 10^{-2} \text{ M}$, (7) $2.44 \times 10^{-2} \text{ M}$.

L. Rao, G.R. Choppin, *Radiochim. Acta*, 69, 87 (1995)

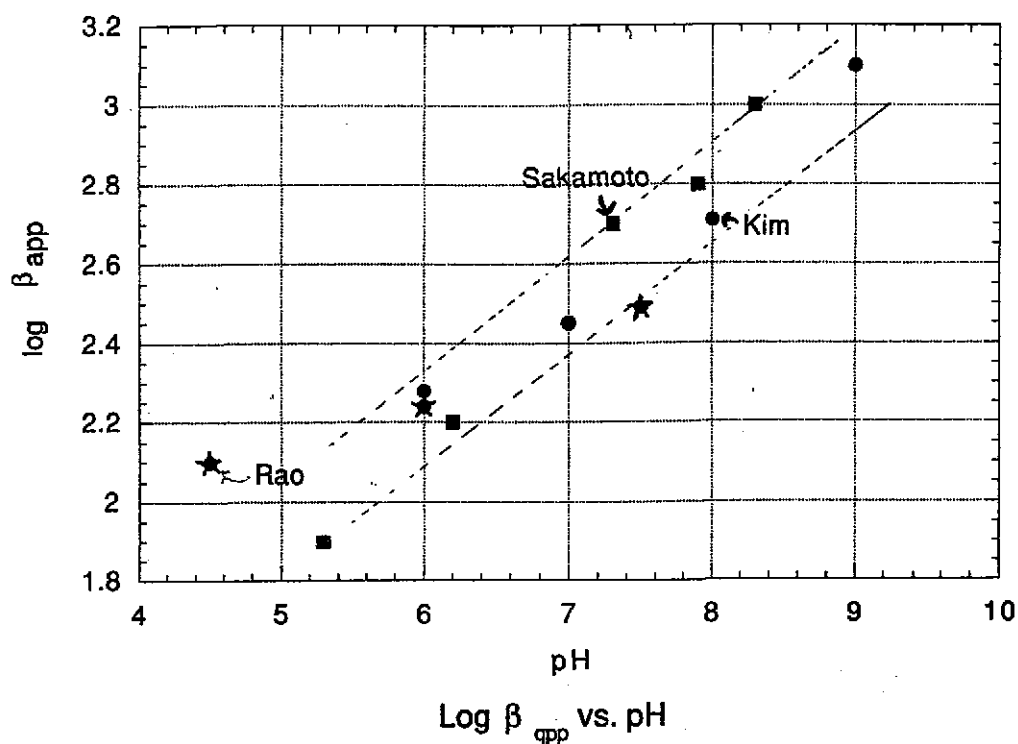


Table 4. Comparison of different correction approaches ($N_p(v)$ - HA)

Humic Acid	pH	$\log \beta_{app}$	α	LC	$\log \beta_{corr}$	Average	Ref.
LBHA	4.5	2.01	0.37		2.44		
	6.0	2.24	0.72		2.38	2.44	Rao
	7.5	2.49	0.97		2.50		
Gohy-573	6	2.28		0.068	3.64		
	7	2.45		0.099	3.65	3.66	Kim
	8	2.71		0.149	3.68		
	9	3.10		0.305	3.67		

L. Rao, G. R. Choppin, Radiachim. Acta, 69, 87 (1995)

HUMIC ACID COMPLEXATION AND DETECTION OF NEPTUNIUM STUDIED AT VERY LOW CONCENTRATIONS

C. Marquardt, J. Riegel, P. Sattelberger, G. Herrmann, N. Trautmann
Institut für Kernchemie, Universität Mainz,
D-6500 Mainz, Fed. Rep. of Germany

Abstract

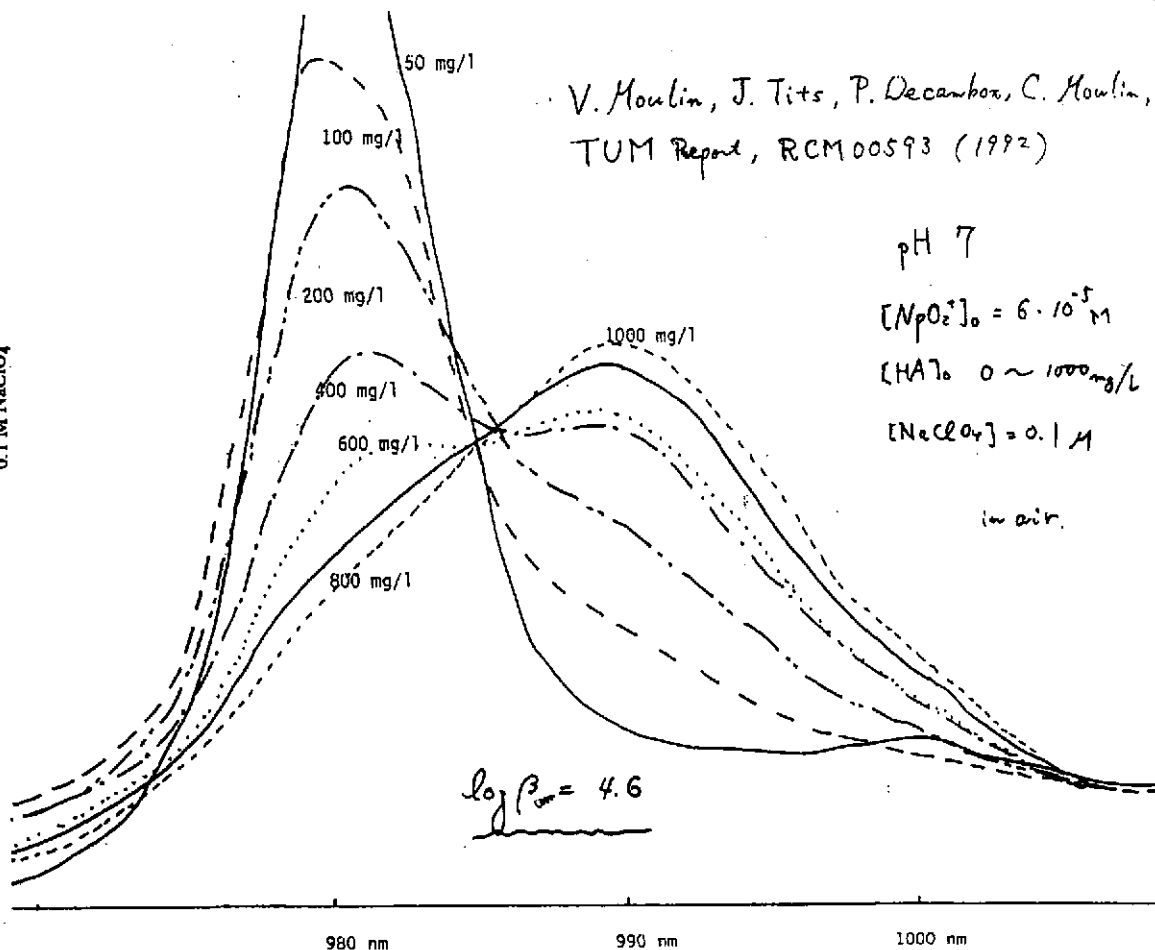
Separation of neptunium in the 5+ state and of its complexes formed with humic acid at very low metallic concentrations is achieved with continuous electrophoretic ion focusing in 0.01 M sodium perchlorate solutions. The complexation of Np(V) at concentrations of about 10^{-14} mol·L⁻¹ depends on the pH and the humic acid concentration in the solution. At pH 3 less than 10 percent and at pH 7 more than 90 percent of the total neptunium are complexed. For trace analysis of neptunium laser resonance ionization mass spectroscopy can be applied. With a three-step photoionization process and by populating autoionizing states an overall efficiency of 10^{-8} was obtained, corresponding to a detection limit of 10^6 atoms of Np-237.

1. Introduction

Large amounts of the lighter actinides, Np-237, Pu-239-241 and Am-241, must be stored in nuclear waste repositories because of their long half-life. These actinides are environmental contaminants if they are released in geologic formations. For this reason the understanding of the chemical and migration behaviour of the actinides in environmental aquatic systems is important. The behaviour depends on many geochemical factors, e.g., pH-value and redox potential of the solution, temperature and content of organic and inorganic complexing agents. The predominant organic species in groundwater are humic and fulvic acid. In ground water the actinides are expected to be present in very low concentrations below 10^{-16} mol·L⁻¹ due to a large dilution effect. A direct speciation with spectroscopic methods is not possible under such conditions. Therefore chemical treatments are required

Figure 2 : Absorbance spectra of neptunium in the presence of increasing humic acid concentrations.

[Np] $6 \cdot 10^{-5}$ M, [humic acids] 0 to 1000 mg/l, pH 7, ionic strength 0.1 M NaClO₄



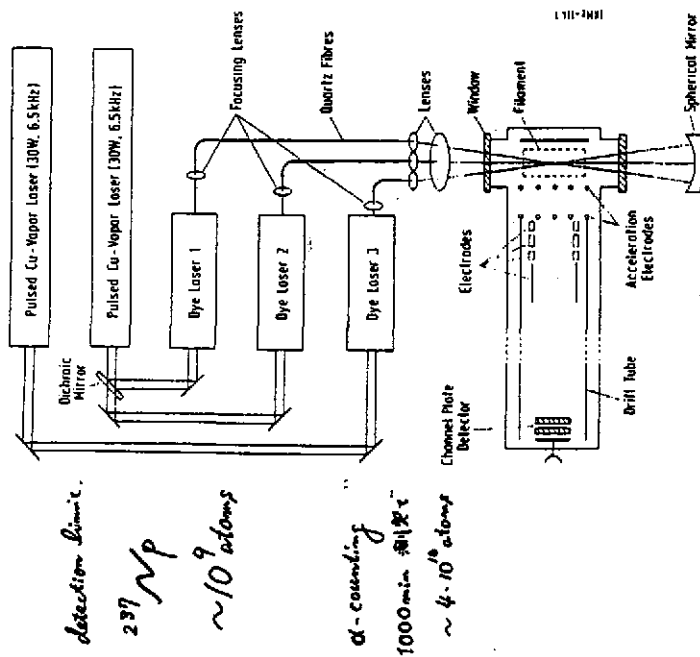


Figure 2: Experimental set-up for resonance ionization mass spectroscopy [4].

2.2 Resonance ionization mass spectrometer

Fig. 2 shows the experimental set-up for laser resonance ionization mass spectroscopy of neptunium. The major components of the apparatus are: three tunable dye lasers pumped simultaneously by two copper vapor lasers, quartz fibres and a lens system for focusing the laser light into the interaction zone, the interaction zone with the atomic beam and a 2 m time-of-flight spectrometer with a channel plate detector. The copper vapor lasers emit light at 510.6 and 578.2 nm with an average output power of 30 W at a pulse repetition rate of 6.5 kHz. The spectral band width of the dye laser beams varies between 2.5 and 10 GHz depending on the used dye. The laser beams are coupled into three quartz fibres with a diameter of 200 μm to achieve spatial overlap. By means of lenses the laser beams are focused into the interaction zone with the atomic beam. The laser light in the ionization region is increased by reflection with a spherical mirror behind the exit window. Atomic beams of neptunium have been produced by evaporation from a sandwich filament. On a rhenium backing of 25 μm thickness, neptunium was deposited by electrolysis in a 2 mm

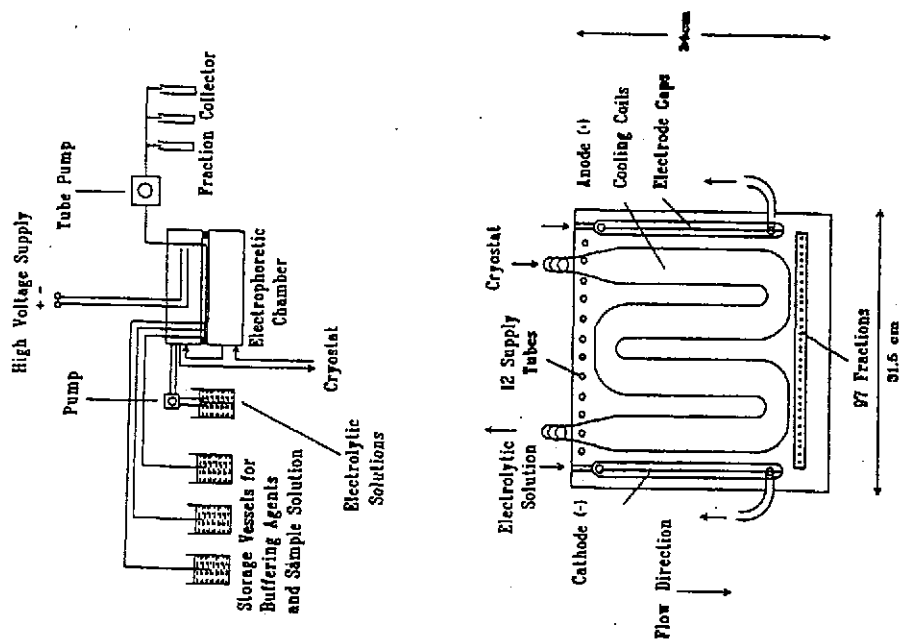


Figure 1: Experimental set-up for continuous electrophoretic ion focusing (top) and electrophoretic chamber (bottom).

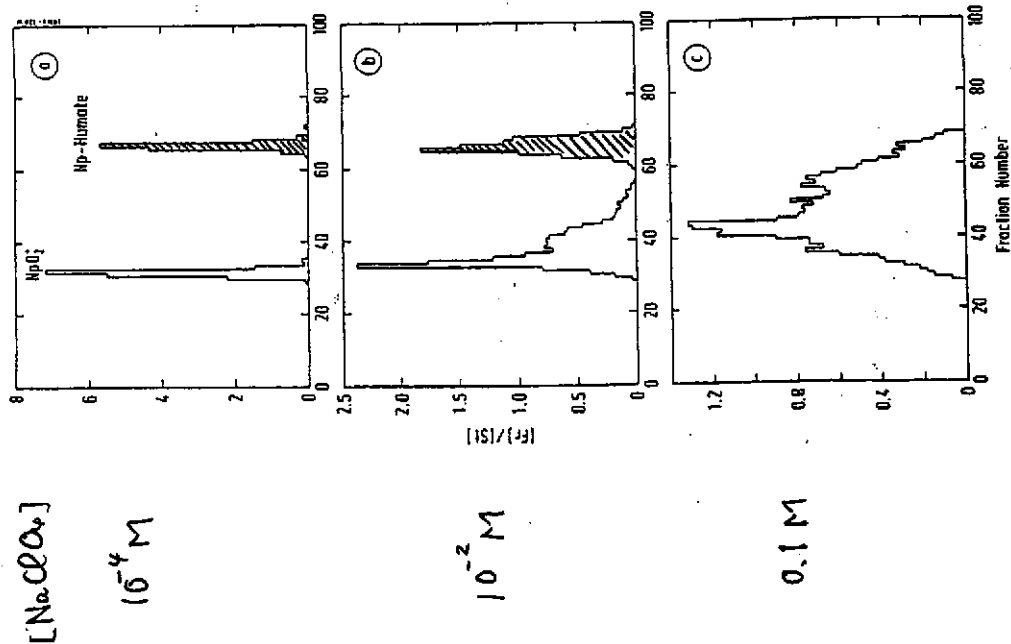


Figure 3: Neptunium concentrations profiles after ion focusing of Np(V) and Np-humate at various ionic strength. a) $1 \cdot 10^{-4}$ M NaClO₄, b) 0.01 M NaClO₄, c) 0.1 M NaClO₄, pH 6, flow rate: 170 ml h⁻¹, voltage: 600 V.

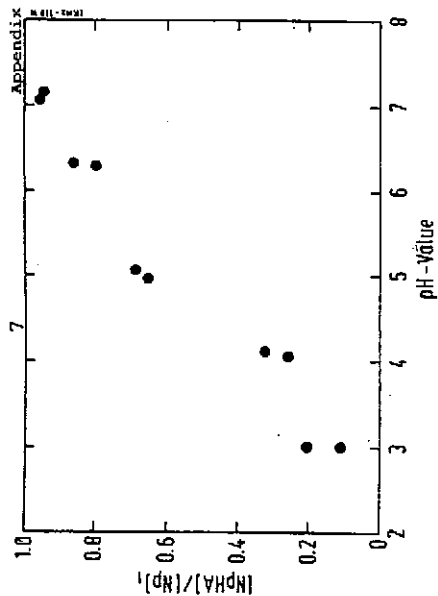


Figure 4: Neptunium (V) complexation by humic acid: fraction of the total neptunium present as complex versus pH-value. Data are obtained by continuous electrophoretic ion focusing.

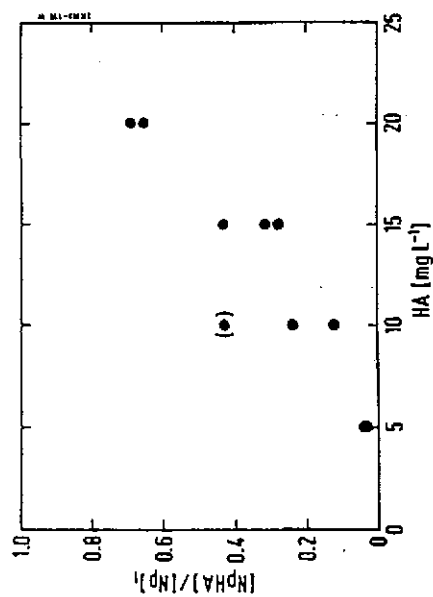


Figure 5: Ion focusing data for Np(V) complexation in different humic acid concentrations at pH-value 5.

Evaluation of the interaction constant for the humate complexation of $Np(V)$. ($[HA]_T = 20 \sim 50 \text{ mg/l}$)

	I	$\log \beta$ LC = 5%	LC = 100%
Sephadex A-25	0.01 M	5.26 ± 0.05	3.96 ± 0.05
Ion focusing	"	5.18 ± 0.08	3.88 ± 0.05
Sephadex A-25	0.1 M	5.0 ± 0.16	3.7 ± 0.16

C. Marquardt, G. Herrmann, N. Trantmann, TUM Report RCM 01192 (1992)

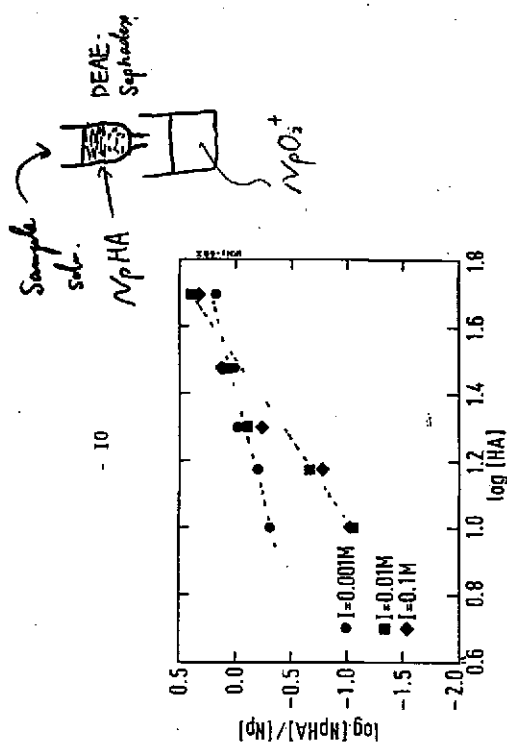


Figure 3: Comparison of DEAE-Sephadex A25 data at different ionic strengths for humate complexation of $Np(V)$ at pH 5. The humic acid concentration was varied from 5 to 50 mg/l.

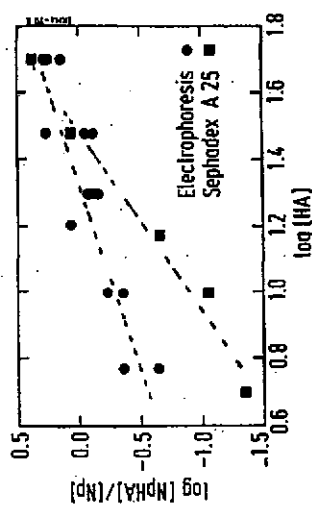


Figure 4: Comparison of ion focusing data with data obtained by the DEAE-Sephadex A25 technique. pH 5 and $I = 0.01 \text{ M}$.

$$\frac{[NpHA]}{[Np]} = \beta \cdot [HA]_{\text{total}} \cdot (LC)$$

complexation, especially at the higher pH-values, the solutions were stored under argon atmosphere. The results are presented in figure 1.

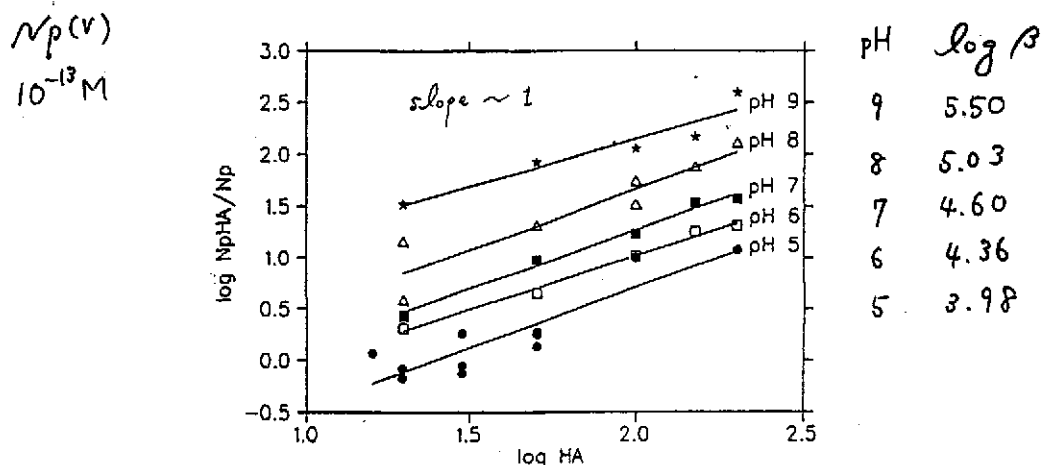


Figure 1: Ion focusing data for the humate complexation of $10^{-13} M$ Np(V) in $0.01 M$ $NaClO_4$ at pH 5 to 9 and 20 to $200 mg L^{-1}$ humic acid (HA).

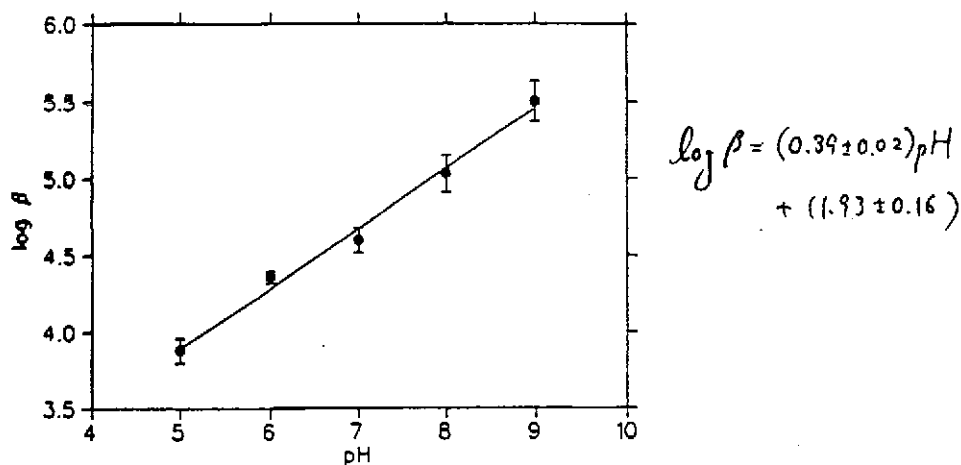


Figure 2: Humate complex stability constant B of Np(V) as a function of pH. Neptunium concentration $10^{-13} M$, ionic strength $0.01 M$.

In further ion focusing experiments the complexation of neptunium with an original Gorleben humic acid - Gohy(H^+) 583 II - was studied. The dependence on the humic acid concentration at pH 6 was investigated with concentrations between 20 to $200 mg L^{-1}$ humic acid. Figure 3 gives the obtained data. Because

平成10年12月11日

第19 回核種移行調査専門委員会

TDB整備に関する検討資料

実験的問題点

長崎晋也

東京大学

実験をする立場から見れば：

(例) 溶解度測定

- ・ 容器の種類（壁面への吸着など）
- ・ 過飽和と未飽和
- ・ 溶解平衡（pH、濃度の時間変化）
- ・ 温度制御
- ・ 固液分離方法とマスバラの確認
- ・ 固相の確認（結晶性、組成など）
- ・

→ 留意していて当然

しかし、. . .
なぜか、. . .

実験側の一貫
した立場



評価側の一貫
した立場

- ・適用範囲の明確化と
その科学的合理性
- ・理論的、モデル上の
妥当性
- ・保守性
- ・フィールド観測やN.A.
との整合性



Long-term Prediction
に耐えられる

など

Realistic ← → Conservative

↑
実験精度
実験手法の妥当性

たとえば ● 平衡とは？

溶解度
Speciation → Kineticsとの関係は？
コロイドなど

(例) 固相の同定

時間変化するのか。
結晶性／アモルファス性
そもそも溶解とは何か？

● 雰囲気制御

O_2 濃度、 CO_2 濃度制御 → 本当は何を制御すべきか。
 Fe 粉、 $Na_2S_2O_4$ → 相互作用はないのか。

● 酸化還元

液中反応と固相表面反応

Puのように多数の酸化状態を有するもの。
実験中の酸化 ($U(IV) \rightarrow U(VI)$)。
初期条件としての他酸化数の混在による誤差。
コロイド形成。
吸着と沈殿・共沈との区別。
低濃度測定手法。
中性からアルカリ性でのデータの信頼性。
...

平成 10 年 12 月 11 日

実験的問題点に関するメモ

東京大学大学院工学系研究科
システム工学専攻
長崎 晋也

熱力学的データの整備を進めていくにあたっては、そのデータがどのような実験条件で取得されたのかに留意し、適切な条件でのデータを集集し、その中からさらに最も信頼性の高いデータの絞り込みをすることになる。しかし、実験を行う研究者として自らを振り返ったとき、容器への吸着、平衡条件の達成、温度制御などは当然留意して実験を行い、またそのデータを公表するにあたってはこれらを明確に記述している当然であると考えられる。しかし実際には、なぜかこのような実験条件の説明のないデータも多く公表されているのも事実である。

そのような中で、どのようにして熱力学的データの整備を進めていくべきであるのか。その1つの方向(あくまで1つであって、全てではない)は、整備し利用しようという立場は何かを明確にすることであろう。

実験を行う研究者として、例えば現状の溶解度測定研究を見るに、毎年のように同じ研究機関から同じ固相の溶解度積が発表されている。この動きには終わりはないのではない。おそらく何十年か経ってもまだ測定が継続されているであろう、分析技術の向上などによって。

したがって、性能評価を行うための立場とあくまで科学的真理を探究する立場との明確な区別が必要になるのではない。適用範囲が明確にされ、理論的にも妥当なものであれば長期予測性能は保証される。例えば、「溶解度はこの値以下であることははっきりしているが、いくらかはわからない」としたら、性能評価を行うものはこの値で良い。実験研究者は飽くなき探求心からいくらかがいくらかを何年かかってでも探すであろう。

性能評価を行うという立場から、何がどこまでの精度で必要なのかを自分たちで整理しておく必要がある。有効数字が何桁もある精度の高い実験値でなければ困るのか、上限値で良いのか(当然ここには安全裕度に伴う経済原理も動くべきであるが)、現象を理解するためのデータなのか、安全評価のためのデータなのか。熱力学データを整備する立場での哲学をしっかりと持ち、説明する勇気が求められている。

そのためにはどうすれば良いのか。大学には基礎研究や学問的体系化、研究者育成などのミッションを持つが、核燃料サイクル開発機構、日本原子力研究所、その他の研究機関にも、それぞれのミッションや国民の付託がある。それらを有機的に統合するマネジメントを通して、問題解決にあたる必要がある。

実測の優先順位は？

アクチニド

IV III
VI V

モデル



核分裂生成物

理想系と現実系

何が重要？ Se・・・

知りたいのは？

Chemicalな実験値なのか
現象の解明・予測なのか
リスク評価なのか
安全評価のためのデータなのか

どうする？

大学：基礎、体系化、研究者育成・・・
JNC：
原研：

マネジメント？

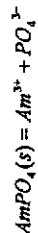
溶解度制限固相

固相 ✓ (1) どのような固相が生成した場合、溶解度は増加するか……Conditional stability constant approach
日本の地下水中、
に対しては、
必ずしも可能
のあり得る
存在する

= to find most likely solubility limiting phases
(2) co-precipitation approach
to calculate realistic solubility
limit for minor radionuclides such
as Ra, Am, Cm etc.

Determination of radionuclide solubility limits to be used in SR 97...uncertainties associated to calculated solubilities, J. Bruno et al. SKB TR 97-33 (1997).

液相 ✓ (1) ベントナイト間隙水の溶液化学的特性について
(2) 活量係数…溶液化学的には重要であるにしても
評価上は保守的に扱うことに問題は
生じないのか (ベントナイト同様の水の扱い
は別途)
✓ (3) スメクタイト／間隙水平衡条件と H_4SiO_4 の活量
✓ (4) フミン酸は圧密ベントナイト中を移動しない。
✓ (5) 天然障壁中での3元錯体生成の影響



$$K = \frac{[Am^{3+}][PO_4^{3-}]}{[AmPO_4(s)]}$$

conditional constant

$$\log K_{\infty} = \log K + \log \alpha_{Am} + \log \alpha_{PO_4}$$

$$K'_{50} = \frac{[Am^{3+}][PO_4^{3-}][\Sigma Am][\Sigma PO_4^{3-}]}{[AmPO_4(s)][Am^{3+}][PO_4^{3-}]}$$

$$= \frac{[\Sigma Am][\Sigma PO_4^{3-}]}{[AmPO_4(s)]}$$

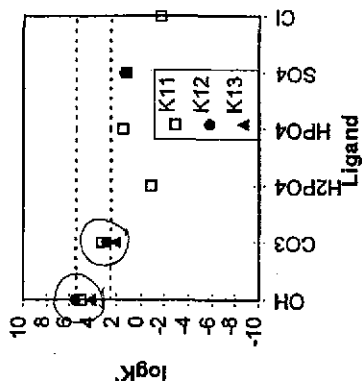
$$\alpha_{Am} = \frac{[Am^{3+}] + [AmOH^{2+}] + [Am(OH)_2^{+}] + [Am(OH)_3(aq)] + [AmCl^{2+}] + [AmSO_4^{+}] + [Am(SO_4)_2] + [Am(CO_3)_2] + [Am(CO_3)_3] + [AmH_2PO_4^{+}]}{[AmHPO_4^{+}]/[Am^{3+}]}$$

$$\alpha_{PO_4} = \frac{[PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^{-}] + [H_3PO_4] + [MgPO_4] + [MgHPO_4] + [MgH_2PO_4^{+}]/[PO_4^{3-}]}$$

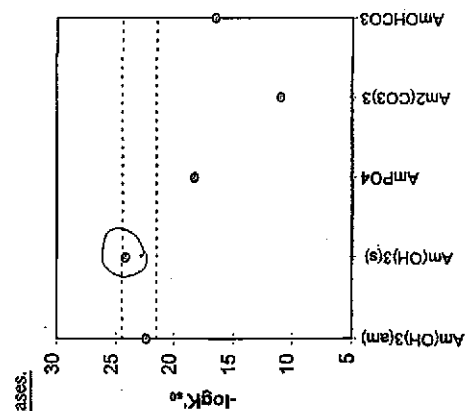
3.15

AMERICIUM

Aqueous speciation.



Solid phases.



Am(III)-hydroxide and carbonate aqueous complexes and Am(III)-hydroxide solid phases dominate in this system within the present groundwater composition. However, the similarity between calculated aqueous conditional constants would imply that Am(III) speciation is sensitive to groundwater compositional changes.



$$K = \frac{[\text{AmCO}_3^+]}{[\text{Am}^{3+}][\text{CO}_3^{2-}]}$$

We can write its conditional constant (K') as:

$$\log K' = \log K - \log \alpha_{\text{Am}} - \log \alpha_{\text{CO}_3}$$

$$K' = \frac{[\text{AmCO}_3^+]}{[\Sigma \text{Am}][\Sigma \text{CO}_3^{2-}]}$$

where:

$$\alpha_{\text{Am}} = \frac{[\text{Am}^{3+}] + [\text{AmOH}^{2+}] + [\text{Am(OH)}_2^+] + [\text{Am(OH)}_3(\text{aq})] + [\text{AmCl}^{2+}] + [\text{AmSO}_4^+] + [\text{Am(SO}_4)_2] + [\text{Am(CO}_3)_2] + [\text{Am(CO}_3)_3] + [\text{AmH}_2\text{PO}_4^+] + [\text{AmHPO}_4^+]}{[\text{Am}^{3+}]}$$

and

$$\alpha_{\text{CO}_3} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CaCO}_3] + [\text{CaHCO}_3] + [\text{MgCO}_3] + [\text{MgHCO}_3]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF WATER IN COMPACTED SODIUM MONTMORILLONITE

YUJI TORIKAI, SEICHI SATO, and HIROSHI OHASHI
Hokkaido University, Department of Nuclear Engineering
Faculty of Engineering, Sapporo, 060 Japan

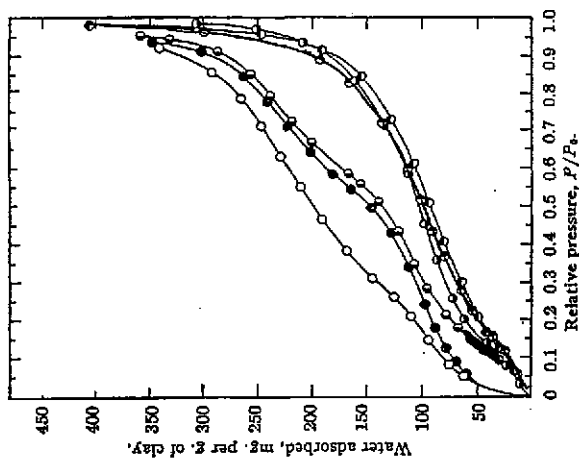


Fig. 1.—The desorption of water on monovalent montmorillonites at 20°C: O, H; •, Li; ○, Na; ○, K; ○, Rb; ○, Cs.

(*) C. S. Bear, W. Courchesne, A. G. Keenan and L. A. Wood, to be published.

J. Am. Chem. Soc., 74, 1371-1374 (1952).

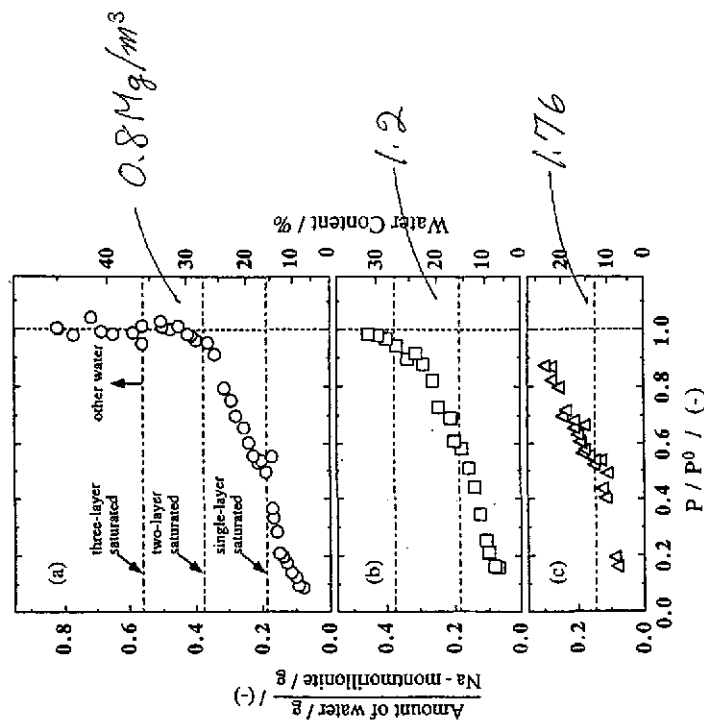


Fig. 9. Adsorption isotherm of water in 1.0 g of compacted Na-montmorillonite at 298.15 K [(a) 0.80×10^3 kg/m³ = ○; (b) 1.20×10^3 kg/m³ = □; (c) 1.76×10^3 kg/m³ = Δ].

Nucl. Technol., 115, 73-80 (1996).

James I. Drever
University of Wyoming

FIGURE 12-6 Some possible theoretical paths of solution composition as K-feldspar reacts with water. The numerical scale on the vertical axis has been deliberately omitted because details of the diagram are highly sensitive to assumed free-energy values, and there is no overwhelming reason for choosing one particular set. Solid line A-F is the path discussed in the text, but paths A'-F' and A''-F'' would both be within the uncertainty of existing free-energy data.

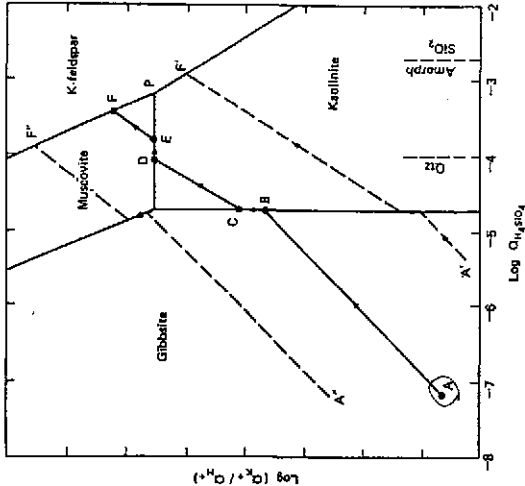


FIGURE 12-7 Predicted path of solution composition as albite reacts with water at 25°C (after Helgeson et al., 1969). Other zeolites are probably more stable than analcime at high silica activities, but free-energy data are lacking.

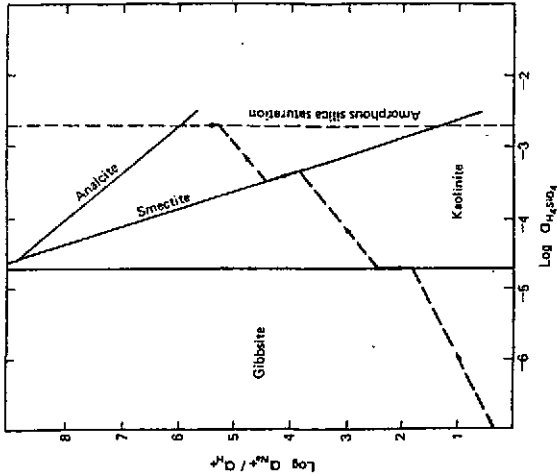
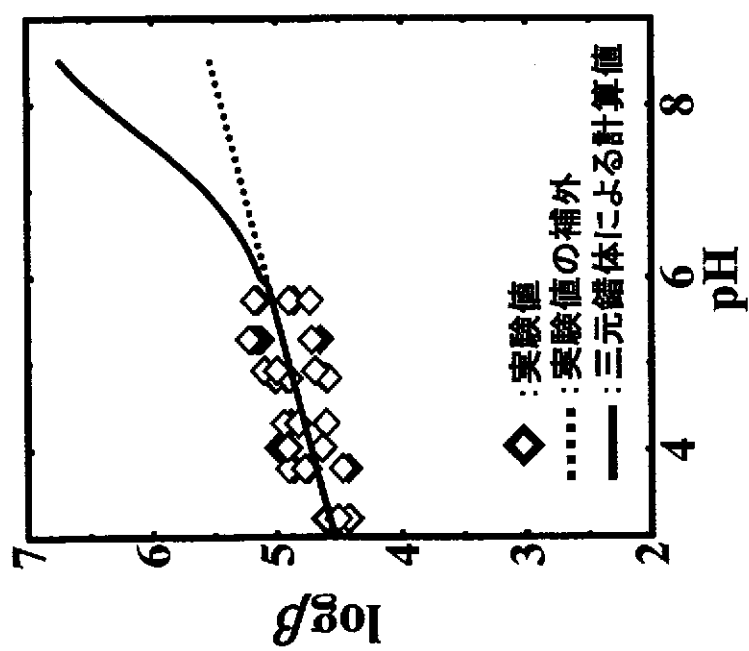


TABLE I
Vapor Pressure and Activity of Water in Saturated Sodium Montmorillonite, NaOH Solution, Seawater, and Saturated NaCl at 298.15 K

	Vapor Pressure (kPa)	Activity of Water
Pure water	3.148	1.000
Sodium Montmorillonite		
Dry Density (10 ³ kg/m ³)	Saturated Water Content (wt%)	
0.80	45.0	1.000
1.00	36.7	0.993
1.20	31.2	0.983
1.40	27.1	0.957
1.60	22.9	0.873
1.76	20.5	0.856
1.80	19.2	0.827
2.00	19.1	0.787
Seawater (salinity: 23‰ Red Sea)		0.987 (Ref. 16)
Saturated NaCl		0.978 (Ref. 16)
0.1 M NaOH		0.996 (Ref. 17)



透析法による Am(III) および Cm(III) の
フミン酸錯体の安定度定数 β と
下式による $\text{pH}6$ 以上における
見かけの安定度定数 β の評価



$$\beta = \frac{[\text{An(III)HA}]}{[\text{An(III)}][\text{HA}]}$$

$$\beta_{\text{app}}^{\text{An(III)HA}} = \frac{1 + K^{\text{An(OH)HA}} [\text{OH}^-]}{1 + \beta_1^{\text{OH}} [\text{OH}^-]} \cdot \beta_{\text{pH}6}^{\text{An}^{3+}\text{HA}}$$

1. ナチュラル・アナログの役割
2. ナチュラル・アナログ研究の認識
3. ナチュラル・アナログ研究事例
4. JNCにおけるナチュラル・アナログ研究
5. まとめ

1

1. ナチュラル・アナログの役割 (1)

性能評価に存在する不確実性(uncertainties)

- ・どんなプロセスが有効でどのように始まるか?
- ・どのプロセスが長期的に支配的か?
- ・決定的なプロセス間の相互作用は何か?
- ・プロセスの進行速度は?
- ・プロセスを説明するための最も適切なモデルは?
- ・モデルに使用されるパラメータ値?

→ これらの不確実性を減少させるため使用される

自然現象&考古学品

ナチュラル・アナログ

2

1. ナチュラル・アナログの役割 (2)

性能評価に用いられる

- ・プロセスモデルが相補的で現実的かどうかのテスト
- ・長期にわたるメカニズムやその効果を (評価者が) 理解していることのデモンストレーション

★サイト特性調査でも処分場の安全性を証明するものでもない。

限界

- ☆処分システムを丸ごと表現できるナチュラル・アナログは無い。
- ☆非常に多くのパラメータを含んでいる。
- ☆境界条件等が不確かな場合が多い。

3

2. ナチュラル・アナログ研究の認識 (1)

ガイドライン (Chapman 1984)

- ・含まれるプロセスが明確であること (他のプロセスを除外できる)
- ・化学的相似性がよいこと
- ・種々のパラメータの大きさが (できれば独立に) 決定でき、それが処分場に予想される値と大きく異ならないこと
- ・系の境界が確認できること (開放系か閉鎖系か)
- ・プロセスのタイムスケールが測定可能であること

4

2. ナチュラル・アナログ研究の認識 (2)

NAWG(Natural Analogue Working Group, CEC, '86, '89, '91, '93)

- ・自然の実験 (ラボ実験の延長; 時間的&空間的) モデルで考慮されているプロセスを含んでいること
- ・特別なパラメータ値の幅を決定するため データ源がモデルと関連している必要はない。分散したデータには統計的取扱いがなされる。(熱ガデータ)
- ・着目する現象が起きている事を示す指標 YES, No または 長期プロセスの方向を示すもの
- ・経験的にあるサイトでの多くのプロセスの結果を集積するため 途中のプロセス間の関係は問わず、最後の結果のみ重要

5

3. 1 ガラス固化体

- ・自然ガラスとホウ珪酸ガラスは化学的に異なる。
- ・重要なプロセスは、ガラス変質相への放射性核種の取込(incorporation)、それによる溶解度の制限。
- ・初期のアモルファス相 : 少しは核種放出の遅延に寄与ゼオライトを含む結晶セメント相 : 大きな遅延効果
ただし表面への吸着の寄与小
- ・処分環境では自然ガラスの溶解は非常に遅い。
ただし、放射線の効果は研究されていない。
- ・考古学ガラスは不飽和の場合に適用できる可能性がある。

7

3. 2 使用済燃料、MOX

- ・処分環境でのウラニナイト(UO_2)の溶解は非常に遅い。
(酸化反応で U_3O_8 にならない限り。)
- ・ただし、放射線の効果は研究されていない。
- ・ラボ試験ではウラニル層の不動態皮膜の形成が示唆されている。
- ・異なるモデル (浸出、酸化溶解) のテストに利用できる。
溶解挙動、腐食生成物の性質、反応性の理解が重要
- ・ウラニナイト(UO_2)の溶解研究は有用である。
- ・MOXの溶解に関してナチュラル・アナログ研究は行われていない。

8

3. ナチュラル・アナログ研究事例

- ・ガラス固化体
- ・使用済燃料、MOX
- ・キヤニスター (Cu, Fe)
- ・ベントナイト
- ・セメント
- ・地球化学コードについて
- ・核種移行 (遅延、マトリックス拡散、コロイド)

6

3. 3. 1 キヤニスター (Cu)

- ・天然銅の存在は、処分環境で銅が安定であることを示す。
- ・天然銅および考古品の均一腐食速度は $0.03\text{--}1\mu\text{m/y}$ 。
- ・弱い酸化条件下での応力腐食割れやピッチイングの研究が必要。
- ・局部腐食 (ピッチイング) は考古学品で確認された。
ピッチングファクターは3、天然銅では2.6。
KBS-3では5-25、SKB-91では2。
- ・処分環境での腐食生成物の性質が重要。
今まで処分環境と同じ場所に天然銅、考古学品の発見なし。

9

3. 3. 2 キヤニスター (Fe)

- ・天然鉄の存在は希。
少ない天然鉄は、小さな腐食速度を示す。
母岩中の FeO による還元環境、低い透水性、永久凍土。
- ・考古学品の研究では、NAGRAの環境で25cmの鉄の寿命は一万年。
- ・鉄の局部腐食に関する定量的ナチュラル・アナログは殆どない。
非定量的な局部腐食の考古学品: Inchuthil, Scotlandの釘 (35cm)
- ・2次鉄鉱物の収着性能
レドシックスフロントやゲャーサイトの研究から
- ・コンクリート内の鉄筋の調査
中・低レベル処分場のアルカリ環境での腐食に役に立つ。

10

3. 4 ベントナイト

- ・イライト化は高レベル処分場環境では遅い。
温度 (150°C 以上)、Kの輸送。
- ・セメント化については更に研究が必要。
自己シール性の劣化、亀裂による移流の可能性
- ・キャニスターの沈下についてのナチュラル・アナログはない。
- ・キャニスターからの陽イオンとのイオン交換について未研究。
- ・他のバリア材、母岩との相互作用についてこれから研究。
鉱物変化 (ゼオライト化)
- ・有機物についての研究は進んでいない。(考古学的理由)
- ・ベントナイト空隙水化学、岩との接合 (シール) につき研究必要

11

3. 5 セメント

- ・ポルトランドセメントの安定性は2000年以上
- ・天然CSH化合物の安定性は変質した火成岩中で数百万年。
ただし、これは物理的に孤立した系である。
- ・セメント-岩石-地下水の相互作用について更に調査が必要。
アルカリプルームの広がり。
- ・セメント上への収着は殆ど注意が向けられていない。
- ・ガス透過率についても古い耐水コンクリートの研究が期待される。
- ・結合力について古いコンクリートの研究がはまだ行われていない。

その他 アスファルト、セルロース、ポリマー、樹脂

12

3. 7. 2 核種移行 (マトリックス拡散)

- ・亀裂性岩盤へのマトリックス拡散はよく調査されている。
これ以上の作業は不要にみえる。
- ・サイト依存の研究や堆積岩での研究は必要。
- ・マトリックス拡散の深さは100-200mmと仮定されている。
ナチュラル・アナログではもっと深いものもある。
評価上は10mmでも十分な遅延効果がある。
- ・地球化学的、石油物理的特性調査
亀裂の変質層での移行を高める領域を明らかにする
- ・マトリックス拡散はレドックス条件の緩衝にも寄与する。
- ・レドックス反応によるコロイドは岩石マトリックスに捕獲される。

15

3. 7. 3 核種移行 (コロイド)

- ・コロイドの分布、移行への影響についての研究は少ない。
コロイド密度が測定不能なほど少ないため
- ・もしコロイドが安定で収着が不可逆ならば移行に影響の可能性有
Cigar LakeとPosos de Caldasの結果 (両者ともコロイド密度高い)
環境は異なるが結果は同じ。コロイドは移行しにくい。
フィルトレーションのため
- ・コロイドの特性調査は必要 (Oklo)
- ・地下水の不均質性 (塩水・淡水境界) とコロイドの移行調査必要
Far-fieldにおける移行
- ・超アルカリ条件でのコロイドの挙動評価必要

16

3. 6 地球化学コードについて

- ・溶解度と化学形の推定のための地球化学コードのテスト
元素挙動予測のために必要なデータの誤差や範囲の明確化
- ・'blind modelling'テストの必要
ある化学条件の地下水におけるあるトレーサの飽和度の推定
コードとデータベースの矛盾を明確化する
有効になるであろう情報の近似と性能評価練習手法
- ・一般的なシミュレーション
モデルの構築、コード、データベースのキャリブレーション
- ・現在の地球化学コードの問題点
固溶体、共沈現象を扱っていない。

13

3. 7. 1 核種移行 (遅延)

- ・亀裂表面への核種の取込が頻繁に観察される。
主な相は、FeOOH、有機物、粘土。
- ・収着と析出プロセスの区別は非常に困難である。
- ・ナチュラル・アナログは大きな全体的な定量的実例を示す。
- ・固まっていない堆積物中の拡散移行中の遅延が確認されている。
- ・長期の不可逆な収着はナチュラル・アナログでのみ解決される。
- ・硬石膏や蒸発岩中の移行についてはほとんど研究がない。
- ・地圏・生物圏での挙動：地下核実験やチェルノブイルで研究
- ・その場Kd測定が望まれる (技術的に困難で不明瞭さを持つ)。

14

3. 8 その他

- ・アスファルト
- ・セルロース
- ・ポリマー、樹脂
- ...

4. JNCにおけるナチュラル・アナログ研究

- ・火山ガラスの浸出
- ・イライト化
- ・銅鐸の腐食
- ...

17

5. まとめ

ナチュラル・アナログ研究の目的

- ・不確実性の低減
- ・モデル・プロセスの確認 (Kd? 鉱物化)
- ・パラメータ範囲の決定 (熱力データ)
- ・評価手法が適切であることの確認 (Blind tests)

避けるべきこと

- ・不明瞭な目的
- ・処分に関係のあるプロセスを含まない
- ・評価モデルの誤解とそのN.A.への不適切な応用

18

QUALITY計画へのコメント (1998 12/11)

はじめに

表 1 QUALITY における非密封 RI の使用数量

核種	半減期	1 日最大使用数量		最大貯蔵数量
		GB	フード	
^{210}Po	2.898y	2MBq	(5kBq)	450MBq
^{226}Ra	1600y	1MBq(27 μg)	50kBq(1.3 μg)	250MBq(6.7mg)
^{227}Ac	21.8y	2MBq	(5kBq)	450MBq
^{231}Pa	32500y	8MBq(4.4mg)	50kBq(28 μg)	1.65GBq(900mg)
^{237}Np	2140000y	8MBq(303mg)	50kBq(1.9mg)	1.7GBq(84g)
^{241}Am	433y	10MBq(78 μg)	50kBq(390mg)	2.05GBq(16mg)
^{243}Am	7400y	2MBq(270 μg)	50kBq(6.7 μg)	400MBq(54mg)
^{246}Cm	8532y	1MBq(156 μg)	50kBq(7.8 μg)	200MBq(31mg)
^{244}Cm	18y	300MBq(98 μg)	50kBq(16mg)	60.1GBq(20mg)
^{238}Pu	300000y	2MBq(1.6mg)	2MBq	400MBq(32mg)
^{239}Pu	100y	2MBq	2MBq	450MBq
^{240}Pu	120d	2MBq	2MBq	450MBq
^{238}Pu	65000y	2MBq(767 μg)	2MBq	400MBq(153mg)
^{232}Th	64d	1MBq	1MBq	250MBq
^{235}U	35.5d	1MBq	1MBq	250MBq
^{107}Pd	6500000y	3MBq(156mg)	3MBq	650MBq(33.8g)
^{113}Sn	115.1d	2MBq	2MBq	450MBq
^{125}Sb	2.77y	1MBq	1MBq	250MBq
^{129}I	$1.57 \times 10^7\text{y}$	0.2MBq(30mg)	0.2MBq	45MBq(6.7g)
^{137}Cs	30.1y	1MBq	1MBq	1.05GBq
^{151}Sm	93y	2MBq	2MBq	450MBq
^{207}Bi	31.55y	0.6MBq	0.6MBq	170MBq
^{210}Pb	22.3y	2MBq	2MBq	450MBq
^{210}Po	138.38d	10MBq(155mg)	100MBq	20.1GBq(31g)
^3H	12.346y	40MBq	40MBq	86Bq
^{14}C	5730y	40MBq	40MBq	86Bq

放射化学実験施設(QUALITY)は、地層処分条件を模擬して、溶解度測定、吸着・拡散試験等を行う我国唯一の RI 実験施設である。ここでは、主としてグローブボックス

スを用いて、上記の試験を行うために表 1 の核種を使用するとして障害防止法の許可を取得している。QUALITY では、当面 JNC メンバーによる第二次取り纏めに向けて重要度の大きな核種について溶解度測定、吸着分配係数測定、拡散試験が実施される予定である。ここでは、当面の実験計画もさることながら、我が国におけるに唯一の地層処分 RI 実験施設として相当の期間機能することを期待して、大学研究者の立場から(かなり強い)注文を述べてみる。

1、許認可条件について

RI 実験施設として多様な研究活動を保障するには、使用許可を取得するにあたっての制限が少ないことが望ましい。その点において、共通規格の雰囲気制御グローブボックス 12 式、大気グローブボックス 5 基を設備してその中で主たる試験を行うとしていることを除いて、実験設備・測定設備等に特別の制限がないことは大きな利点である。当面予定されている実験については、溶解度試験装置、吸着分配係数測定試験装置、拡散試験装置(及び、試験片切り出し装置)等を規格化することによって比較的容易に効率的なデータ取得が期待できる。

しかし、許可取得の前提となる RI の種類・数量と安全評価の計算にはいくつかの疑問点がある。表 1 の許可数量に基づく安全評価で、評価値の大きなものは次の 4 箇所である。

グローブボックス作業による被曝: $768 \mu\text{ Sv/w}$ (0.768)
管理区域境界(保管室外壁面): $157 \mu\text{ Sv/w}$ (0.523)
作業室内での内部被曝: $79.91 \mu\text{ Sv/w}$ (0.07991)
排気中濃度の濃度限度に対する比: 0.305

1、1 核種料との複合使用について

最近、東海・大浜地区の事業所にたいして水戸原子力事務所より、「RI と核種料を複合して使用する事業所においては、RI と核種料を複合評価して安全基準を満たすように」との指導が行われている。これは、異なった法規制体系のものを合算するという点で、法規制のありかたとしては極めて異例であるので異議を唱えることはできるが、科学的には合理的であるだけに指導に従わざるを得ないと判断される。

上記の安全評価によるならば、QUALITY において核種料の許可申請を申請する程度が殆どないことになる。また、ICRP1990 年勧告が国内法令に取入れられると被曝限度が 1/3 に厳しくなる。従って、QUALITY の安全評価は、見直して安全裕度を大きくする必要がある。

その具体策は、

- 1、使用数量の見直し
- 2、線量評価モデルの変更

が、鉄等のトレーサー利用は必要ではなかろうか。 ^{51}Cr 、 ^{54}Mn 、 ^{59}Fe 、 ^{60}Co 、 ^{106}Ru 、 ^{152}Eu 等FrontでのRedox反応に関与する元素のトレーサーをリストアップすることが望まれる。

1. 3 γ 線による外部被曝

γ 線による外部被曝は、ORIGEN-2内蔵のフォトリソグラフィによって核種別に線量当量率を評価しているがいくつかの問題がある。

1. ORIGEN-2内蔵のフォトリソグラフィでは、半減期の短い核種を評価していない。従って、 ^{241}Am (^{241}Np)、 ^{237}Ac (^{237}Th , ^{232}Ra 等)、 ^{226}Ra (^{226}Th , ^{210}Pb 等)等の強い γ 線放射体を核種別に持つ核種は明らかに過小評価されている恐れがある。(申請書では全く触れられていない。使用核種のリストにない核種の評価は行っていないと推定される。)

2. グローブボックスの外部線量は、遮蔽機能なしの貯蔵箱を設置する GC-12~21, 25, 30の12基のボックスのどれか一つで詳細1日最大使用量を一度に全て被曝して使用するとして外部表面で評価されているが過大評価である。実験廃棄物の処理を考えるとGCを少なくとも α 用と β γ 用に区分した方が良く、GCの配置を考慮すると2, 3群の γ 線放射体と中性子との合算を行わなくても良く、GCの配置を考慮して外部被曝をかなり低減できる。また、 γ 線被曝の大きい ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、 ^{90}Nb 等を使用するGCは限定して、遮蔽機能を持たせることも考慮に値する対策である。

1. 4 貯蔵数量について

現在RIの使用許可申請では、一般的に200日程度の年間使用量を基準に貯蔵量を決定するように指導が行われており、QUALITYでもそれに従っていると推察できる。しかし、この一般的な基準では1日最大使用量の200倍以上の貯蔵能力をもたなくてはならないこととなるので、長寿命核種については常識的に考えられないほどの貯蔵量を決定することになる。因みに表1では、長寿命核種についての重量を計算して示したが、 ^{231}Pa 、 ^{237}Np 等の貯蔵量はQUALITYでの試験を考えると明らかに過剰と思われる。3ヶ月使用量、年間使用量は、放出管理の評価には要当であるが、実験を行うには貯蔵量は1日最大使用量の数倍で充分である。少なくとも貯蔵量は3ヶ月使用量程度に評価することを考慮しても良いと思われる。

1. 5 分析装置について

分析装置は一応もれなくリストとされているが、随時充実されるものと期待する。原子レベルでの観察装置 (TEMと常圧での原子間力顕微鏡) は、コロイドの生成過程観察、微生物との相互作用の研究には必須であるので、できるだけ早く整備されることが望ましい。

3. 設備の改善 (グローブボックスの速報)

1. 2 使用核種のリストについて

実験に使用する核種のみで使用許可が取得されており、観測系列が考慮されていない。 ^{241}Am (^{241}Np)、 ^{237}Ac (^{237}Th , ^{232}Ra 等)、 ^{226}Ra (^{226}Th , ^{210}Pb 等)、 ^{210}Pb (^{210}Bi , ^{210}Po)は始核種の使用許可を取得しなければならぬ。これらの核種の追加は早急に行う必要があり、 ^{226}Ra による排気への負荷、 ^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{210}Pb 等による作業被曝評価を見直す必要がある。

また、使用核種のリストは、平成3年のPNC TN 1410 92-081等で評価されているガラス固化体中の放射性核種リストに基づいて行われたものと思われるが、今後の廃棄物処分研究活動と考えると、ガラス固化体に限ることが適当かどうかの疑問が残る。JNCとして「高レベルガラス固化体の処分研究RI施設はあるが、他の廃棄物には対応出来ないで別の施設が必要である」との主張は許されないのではなかろうか。

表2 原子力利用によって発生する長寿命核種

核種	半減期	発生要因等
^{90}Sr	$1.6 \times 10^4 \text{y}$	反射体の放射化
^{90}Y	$7.16 \times 10^4 \text{y}$	キャプセル、被覆材の放射化
^{137}Cs	$1.3 \times 10^4 \text{y}$	炉構造物の放射化
^{90}Nb	$7.5 \times 10^4 \text{y}$	キャプセル、被覆材の放射化
^{90}Zr	$2 \times 10^4 \text{y}$	キャプセル、被覆材の放射化
^{90}Mo	$3.5 \times 10^4 \text{y}$	キャプセル、被覆材の放射化

その観点に立つと、原子力利用開発に伴い発生する表2のような長寿命核種の廃棄物処分も将来の課題として取り上げる必要がある。また、 ^{90}Sr (10.76y)、 ^{90}Y ($2.1 \times 10^4 \text{y}$)のような核分裂生成物を直接使用しての実験研究も欠くことができない課題である。

QUALITYでの試験研究では、アクチノイドの系統性の研究は重要であり、その類似元素としてランタノイドの研究は欠くことのできない研究課題である。その意味において、ランタノイド核種が ^{151}Sm だけの使用許可では余りに不十分である。核燃料の使用許可を取得して核分裂生成物としてガラス固化体を利用できるが、その対応だけではランタノイドのトレーサー利用ができないので、放射能測定標準物質の作製すら不可能である。主要なランタノイドのトレーサー利用ができるよう追加申請が望ましい。

Redox Frontでの酸化還元挙動の研究は重要な課題としてリストアップされている

また、放射線測定設備には低バックグラウンド対応のものと通常のものとが必要である。

研究対象核種に²³⁹Pa, ²³⁷Ac, ²²⁶Raが挙げられているが、これらの核種のαスペクトル測定ではα反跳による汚染が避けられないので、線源作製法と測定装置の両面で対策をとる必要がある。測定装置での対策としては、真空度を制御して反跳核種の飛程を小さくする装置が開発されているが、筆者にも使用経験がなく効果についてははっきりとは言えない。筆者の実験室では、真空チャンバー内面を塗装し定期的に塗り替えることと、検出器は消耗品として適宜交換することで対応している。

ICPマスは非常に強力な測定装置として威力を発揮する使用出来る装置の選定が望ましい。

1、6 RIの確保と品質の保証

実験に使用するRIの多くは購入することとなるが、キャリヤフリーと公称されているRIの多くが真にキャリヤフリーではないことは放射化学者にはよく知られている事実である。従って、購入RIに添付の仕様にのみ依拠して、キャリヤ濃度と不純物量を評価することは望ましいことではない。購入したRIのキャリヤ濃度を知るには、自前の同位体比測定手段を持つことが必要であり、ICPマスの活用が期待される。同じ意味で、長寿命核種については崩壊生成核種の除去を行って初めて実験に使用できるものが多いことを意識する必要がある。実験用に確保した核種については、自前の測定評価によって、キャリヤ量、不純物量とその検定年月日を品質保証書として添付することを考えるべきである。

2、試験項目

前回のTDBミーティングでは、QUALITYでの試験項目として表3の項目が挙げられ、平成11年8月よりいくつかのターゲット核種を用いて前半5項目の試験が行われるとの説明を受けた。当面、焦点を絞って試験を行うことは妥当な判断であり、第2次取り纏めにも寄与することが期待される。その際、溶解度試験法、吸着分配係数測定法、拡散試験(In diffusion, Through diffusion)法等をQUALITYとして規格化して効率的なデータ取得を図ることが望まれる。

前回の説明では充分議論出来なかったが、オーバーバックの崩壊生成物の影響、亀裂充填物の影響、錯形成の影響、H₂, He発生の影響、α反跳の影響等にどのような取り組むかは、未だ不明確である。

この中で腐蝕生成物、亀裂充填物の問題は、ENRETYでの研究と深く関連するので、その研究成果をレビューした後に適切な取り組みを図るべきである。特に亀裂充填物については、その存在しない岩体は考えられず、従来考えられている遅延効

果だけでなく、次に述べるα放射体の影響を含めて化学的に活性な鉱物からのシリケート、リン酸イオン、ヘテロポリ酸等の溶出による負の影響も考えられるので非常に重要である。

表3 QUALITYにおける試験項目

試験項目	試験の目的	取得データ
1、溶解度試験	安全評価のためのパラメータ一般	溶解区応速度定数 溶解度、制限固相同等
2、吸着試験 (人工バリアー)	安全評価に用いる吸着分配係数の評価	吸着分配係数、イオン交換定数、表面積体定数
3、吸着試験 (天然バリアー)	安全評価に用いる吸着分配係数の評価	吸着分配係数、イオン交換定数、表面積体定数
4、拡散試験 (人工バリアー)	安全評価に用いる吸着分配モデルの評価	実効拡散係数
5、拡散試験 (天然バリアー)	安全評価に用いる吸着分配モデルの評価	実効拡散係数
6、放射線影響	酸化還元環境変化の把握と Redox Front の反応観察	酸化剤生成のG値、Redox Front の移動速度
7、コロイド	コロイドの影響把握	コロイド生成機構、粒径分布等
8、微生物影響	微生物の影響把握	微生物との相互作用
9、有機物の影響	フミン物質等の有機物の影響評価	有機物との相互作用、錯生成定数等

α放射体の影響については、主として水への放射線照射の影響が議論されているが、He 発生の問題と吸着媒体中でのα反跳の影響等についてより広範な取り組みが必要である。

- 1、実験室においてα放射体を保管したガラス容器等の内面は強くエッチングされる。
- 2、河川水、海水等の自然水中のウランでは、²³⁸U/²³⁵U放射能比が常に1より大きい。
- 3、地下水、温泉水では、放射平衡より明らかに過剰の²²⁶Ra, ²²⁸Ra, ²²⁸Th, ²³²Uが存在する。

等がよく知られた事実である。これらのことは、α線と反跳核によって固体のマトリックス構造が破壊される効果が非常に大きいことと、反跳核が非常に活性な化学状態にあり熱力学的な平衡挙動と異なった挙動をとる影響が非常に大きいことを示している。このことは、アクチノイド等のα放射体が吸着媒体に吸着されてクロマトグラ

フ的に移行拡散するというモデルは一面的で不十分と言わざるを得ないことを明らかに示している。即ち、収着された α 放射体は固相を変質させ、鉱物の分解生成物を水中に溶出させる効果を持つ。腐蝕生成物、亀裂充填鉱物に収着された場合のこれらの影響は非常に大きいと考えられるが、その適切な試験方法を含めて未だ殆ど検討されてはいない。遺伝系列の短寿命核種等を有効に利用して加速試験等を企画することが望まれる。

コロイドと微生物影響についても取り組むとされている。未解明の分野であるが世界に先駆けての成果が期待される。この分野では熱力学的データベースの整備に取り組んだ従来の手法だけでは不十分で、コロイドの生成機構、微生物との相互作用の解明に原子レベルのその場観察の手法を積極的に導入する必要がある。そのためには本邦は防振構造の実験室が望まれるが、数10万倍程度であれば比較的小さな共振台座で対応することも可能である。また、装置の運用管理には相当の技術を持った専門の要員を確保する必要がある。

3、まとめ

以上、QUALITYは地層処分の安全評価試験を行う我国唯一のRI実験施設であるとの観点から思いっきり感想を列挙した。放射性廃棄物処分研究は、他の産業に先駆けてサイクリカル技術に取り組んできた原子力研究にとってもどうしても完結させなくてはならない研究である。他の産業においてもようやく最近になって、リサイクルを必須の課題として取り上げる情勢にあるが、原子力程に包括的ではなくその場しのぎのつなぎ合わせ感が否めない。しかし、廃棄物処分研究は科学的に完結しうるものかどうかについては、我々はもともと謙虚でなくてはならないと考える。即ち、廃棄物処分研究の完結は世代責任を果たすためのもので、社会的に受容できるシナリオを完成させても、将来より良いものを目指しての開発研究の余地は当然に残るのであり、子孫はその自由と権利を持つものと考えざるべきである。このことは、ある局面で完成したシナリオが不十分で、安全に問題があることを意味するものではない。ここで、我々の原子力施設・放射線施設は大型になればなるほど閉鎖的に運用されてきたと言った問題指摘したい。原子力関係者は、安全研究においても「危険性を持つものについても、研究開発によって安全性を確保し」、社会に向けて安全だけを説明しようとしてきたのではなかろうか。廃棄物については、世代責任を果たすためにもシナリオは実施可能であり、実施されるものでなくてはならない。そのためには社会的に受容されることだけでなく、正しく理解されることが必要である。地層処分研究については、比較的広く研究成果の公開が行われてきたことは評価できる。しかし、それも「原子力村」の内部に向けてだけで、一般市民に向けての公開は未だ極めて不十分である。

ENTRYとQUALITYの試験研究活動については、ネガティブと想われることも含めて電子通信・出版物を利用して積極的に行うことが望まれる。また、大学・企業

との共同研究だけでなく、教員、大学生等を夏休み等を夏休み等を利用して研究活動に参加・体験させる機会を設け、高校生等の見学もPRセンターを通して積極的に受け入れる等、これまでの枠にとらわれない開放的な運用を図って良いと考える。このようなことが実現され、相当の期間が経過するならば、廃棄物問題だけでなく原子力に対する一般市民の理解は相当深いものになると期待できる。

4. ニアフィールドにおける物質移動に関する

調査研究：まとめ ―今後の課題と提言―

4. 1 はじめに

放射性廃棄物のうちには、半減期が非常に長いためその毒性が長期にわたり残留する核種が含まれている。このため、その地層処分システムの安全評価においては、数千年から数十万年という極めて長い時間に対する安全性を検討する必要がある。すなわち、安全評価において対象とする核種の移行挙動とは、500 ～ 1000 m の地下深部に定置された固化体から生態圏に到る数 km の天然の地層という不均質な空間的領域で、数千年から数十万年の時間範囲で起こるプロセスである。

放射性核種を含む諸元素の地層中の移行挙動を把握するには、極低濃度の諸元素の化学形態を調べ、それらの溶液相、固相、気相および各相の界面領域における分配や移動を調べるとともに、長期にわたる熟成（晶質化）や風化等の変質をも評価する必要があるが、このとき問題となるのは、安全評価で問題とする時間・空間範囲が実験研究による測定範囲をはるかに越えているため、従来の工学技術のようにシステムを実際につくってその挙動を確かめ、設計にフィードバックしながら最適化を図り安全性を実証するという直接的な方法をとることができないということである。したがって、実験研究で得られる情報を、他の情報と総合して、時間的にも空間的にも実験的には確認できないような範囲に対して外挿して予測することが必要となる。すなわち、従来型の工学システムの開発では、与えられた設計条件に対するパラメータ取得が最も重要な要件となり、そのパラメータの妥当性は実証により確認されるが、地層処分システムの安全評価研究では、用いるパラメータの信頼性や妥当性は、科学的な原理、原則や、天然における観察等から得られる情報をもとに判断するしかない。

本調査研究において、このような理解のもとに、核種移行予測の信頼性を向上させるために最も重要となるのは、ニアフィールドにおけるバリア物質と核種との相互作用の本質的理解であると考え、核種移行を支配する重要なプロセスに関する実験研究を行うとともに、関連研究の成果のレビュー、関連分野の基礎知識の教科書作成などを行った。

4. 2 実験研究

放射性核種の移行挙動を評価する際の基礎となるのは、その地下水－固相間の分配であるが、分配は、人工バリア材である粘土の微小間隙、岩石や沈殿析出物との界面、あるいは有機コロイド（フミン物質）との界面など、組成を特定することが困難な物質との界面で起こる不均一系反応であるため、

- (a) 固相表面やコロイドの電荷による静電的相互作用（イオン性収着）、
- (b) 固相表面や高分子コロイドの持つ官能基との相互作用（表面錯体生成）、
- (c) 固相の骨格原子との置換等による安定な固相の形成（混晶および沈殿生成）、

など、種々の相互作用に支配されるのに加えて、物質の組成の不均一性の影響を受ける。このため、均一系反応の解明を主眼として蓄積された旧来の知見をもってしては、これらの分配の機構を解明し、その挙動をモデル化することは極めて困難であり、現在では、これらの相互作用は、単純なイオン交換、溶液内錯生成、純粋な固相の生成などと同じであり、個々の分配はこれらのうちのいくつかに支配されているとの仮定のもとに取り扱われている。しかしながら、これらの相互作用において、組成の不均一性や反応系の不均一性が平衡および速度に及ぼす影響については、十分な検証がなされておらず、長期間および不均一な地層条件での核種移行挙動を予測するためには、上記の仮定の妥当性が極めて深刻な問題となる。特に均一系反応の知見を基礎とする場合には、分配は個々の相互作用の重ね合わせとして把握される要素還元主義的なアプローチとなるので、活性サイトや官能基が固相や高分子の骨格に固定されていることや固相表面に生成する固相が不均一相となること等の影響がすべて無視される。したがって、信頼性のある性能評価を行うためには、これらの相互作用における組成の不均一性や反応系の不均一性の影響を解明することが必須であると考えられる。

本実験研究においては、核種とバリア物質との相互作用の各パラメータ（溶解度、収着分配係数、実効拡散係数、錯生成定数など）の値を取得することよりも、むしろこれらの現象を支配する機構を明らかにすることを目的とし、さらにこれらの研究を進める上で重要なアクチノイド元素取扱い等の手法の確立をも目指した。個々のテーマに関する成果と今後の展望を以下に述べる。

(1) マグネタイトへのウランの吸着挙動

平成6年度は花崗岩ブロックを用いたウランの拡散実験と粉碎した花崗岩粉末を用いたウランの吸着実験を行い、下記の結果を得た。

- ①岩石母体中の見かけの拡散は黒雲母への吸着によって支配されている。
- ②亀裂内の見かけの拡散は亀裂内から花崗岩表面への吸着によって支配されている。
- ③黒雲母の吸着係数は pH 中性付近で最大値をとる。
- ④吸着されたウランのほとんどは不可逆に吸着されている。

平成7年度は粉碎した花崗岩粉末から分離した黒雲母へのウランの吸着実験と板状黒雲母へのウラン吸着実験および α オートラジオグラフを行い、下記の結果を得た。

- ①黒雲母の吸着係数は pH 6 付近で最大値をとる。
- ②吸着されたウランの約 3 % 以下が水で脱離され、最大約 13 % が KCl で脱離される。
- ③脱離量には明確な pH 依存性がみられない。
- ④吸着されたウランのほとんどは不可逆に吸着されている。
- ⑤ウランは雲母の辺の部分および傷等によく吸着される。
- ⑥これらの箇所への吸着は水によって脱離されにくい。

平成8年度は粉碎した花崗岩粉末から分離した黒雲母へのプルトニウムの吸着実験を行い、下記の結果を得た。

- ①溶液の pH は長期的に変化し、最終的には pH 5 に近づく。
- ②Pu の吸着は pH 6 付近で最も早く起こり、低 pH 側では急激に吸着速度が遅くなる。
- ③pH 5 付近では最終的に Pu の 95% が吸着される。
- ④高 pH で吸着された Pu の 10 ~ 30 % が 1N KCl で、50 から 60 % が 1N HNO₃ で脱離される。
- ⑤残りの 30 ~ 40% は 1N HNO₃ と 3 ヶ月接触させても溶離してこない。
- ⑥高 pH での吸着には電氣的に中性の化学種が関与していると思われる。
- ⑦低 pH で吸着された Pu の 10 ~ 40 % が 1N KCl で、残りは 1N HNO₃ で脱離される。

⑧低pHでの吸着には陽イオン化学種が関与し可逆な吸着と考えられる。

平成9年度は粉碎した花崗岩粉末から分離した黒雲母へのウランの吸着実験を炭酸ガス雰囲気で行い、下記の結果を得た。

- ①ウランの黒雲母への吸着係数は大気雰囲気では中性付近に、炭酸ガス雰囲気ではpH5付近に最大値を持つ。
- ②みかけの吸着速度は吸着係数と同様なpH依存性を示す。
- ③吸着係数や吸着速度は溶液中の水酸化ウラニル錯体の存在率と相関がある。
- ④黒雲母に吸着したウランは純水やKCl溶液では数%程度しか脱離されず、明確なpH依存性を示さない。
- ⑤黒雲母に吸着したウランは塩酸、硝酸によって最大60%程度脱離され、その最大値を示すpHは水酸化ウラニル錯体の存在率の最大値とほぼ一致する。
- ⑥硝酸による脱離は塩酸によるものと大きな差はなかった。
- ⑦脱離される割合は時間によって変化している可能性がある。

また、ベントナイト中のプルトニウムの拡散実験を行い、下記の結果を得た。

- ①ベントナイト中のプルトニウムの拡散係数は酸化・還元雰囲気共に $10^{-13}\text{m}^2/\text{s}$ 程度の拡散係数であった。
- ②鉄腐食生成物の影響は明確ではないが、ウランやテクネチウムに見られたような大きな遅延効果はないと考えられる。
- ③還元雰囲気での拡散係数の方が大きな値となったが、試料中に発生した気泡部分を介した拡散である可能性もある。
- ④鉄の腐食により発生した水素によると思われる気泡がベントナイト中に認められた。

平成10年度はマグネタイト粉末へのウランの吸着実験を行い、下記の結果を得た。

- ①マグネタイトへのウランの吸着挙動は、マグネタイトと黒雲母のPZCが大きく異なる（マグネタイト：9、黒雲母：5）にもかかわらず、黒雲母に対するウランの吸着と同様のpH依存性を持っていた。
- ②ウランの吸着は電氣的に中性および負の水酸化ウラニルの存在率と相関がある。
- ③炭酸濃度の上昇と共に、ウランの吸着率は低下するが、マグネタイトは炭酸濃

度 10mM においても pH 6 から 7 付近で 90%以上の吸着率を有する。

④マグネタイトは黒雲母よりも大きな吸着能力を持つ。

以上をまとめる。

花崗岩中のウランの拡散・吸着には黒雲母が支配的な役割を果たしており、黒雲母への吸着機構を明らかにすることが重要である。ウランの多くは黒雲母の傷や縁の部分に不可逆で強い吸着をするが、その吸着の pH 依存性は溶液中のウランの化学形（特に中性の水酸化錯体）に依存している。プルトニウムもウランと同様の傾向を示す。マグネタイトは黒雲母より大きな吸着能力を持つが、その吸着の pH 依存性は溶液中のウランの化学形（特に中性および負電荷の水酸化錯体）に依存している。これらを説明するには、まず、溶液中の化学形に応じて吸着が起き、続いて黒雲母の傷や縁の部分において不可逆な固定化が起こるという大きく 2 つの過程を考える必要がある。不可逆な吸着が最初から起こるとすれば、吸着の pH 依存性は無く、固相の性質のみで吸着量が決まるはずである（吸着速度には違いが生じる可能性はある）。

現在の性能評価では可逆な吸着のみが仮定されているが、吸着および固定化という過程が明らかになれば核種の放出評価をより現実的に見直すことができると考えられる。このため、上記の現象について実験的に明らかにすることを目的に研究を行いたい。

（2）圧密モンモリロナイト中のガスの移行挙動

地層処分後、鉄・オーバーパックは腐食し水素ガスが発生する。また、TRU 廃棄物処分においても金属を含む廃棄体と地下水が接触する中で、水素ガスが発生する。したがって、多重障壁の一つである圧密ベントナイトの長期健全性に与える水素ガスの影響を評価する必要がある。

従来、圧力勾配のもとで水素ガスがキャピラリー状の経路を形成し透過する過程が検討されている。この過程の生じる条件や、この過程が進む中での水素の透過挙動を理解する上で、水素ガスの拡散係数の測定値が必要である。

ベントナイト中における水素の拡散係数のデータは Eriksen らによるものと、Neretnieks によるデータが知られている。これらのデータは、その後、Werne 等、Wikramaratna 等、Platts 等により再評価される中で評価値がオーダーが変わるほど大

きくなるなど、現在においてもなおデータの信頼性は不十分である。

そこで、本研究では圧密ベントナイト中における水素の拡散係数を測定する前段階として、ナトリウムモンモリロナイトについて、化学的に安定で測定が比較的容易なヘリウムの拡散係数を測定した。セクショニング法によって圧密モンモリロナイト中をヘリウムが拡散していることを示すヘリウム濃度プロファイルを得ることができた。プロファイルから、再現性を有する拡散係数の乾燥密度依存性のデータを得た。自由水中のヘリウムと水素の拡散係数のデータからベントナイト中の水素の拡散係数を評価することができ、予測に用いることが可能となった。

〔今後の課題と提言〕

①水素の拡散係数の直接測定

水で飽和した圧密ナトリウムモンモリロナイト中での溶存ヘリウムの拡散係数の測定に続いて、今後、水素の拡散係数を直接測定する。

②ガスの拡散の長期挙動の確認

今回測定した短時間の拡散係数とともに、より長時間の拡散についても測定し、両者に特別の差が認められなければ、ヘリウムの拡散は、長期予測に耐えうる単純拡散と判断できる。しかし、移動しやすい経路と、しにくい経路がある場合には、単純拡散とは見なせず、より詳細な検討が必要となる。この点について確認する。

③イオンの拡散過程の解明へのガスの拡散手法の適用

従来、圧密ベントナイト中のイオン（核種）の拡散挙動について、間隙拡散モデルおよび表面拡散を加味したモデル等が提案されている。しかし、実験手法がイオンの拡散の乾燥密度依存性に限られていたため、未だ確立したモデルとは受け止められていない。そこで、著者らの研究グループにより、拡散の温度依存性から活性化エネルギーを求め、その組成依存性についても議論することにより、各種イオンに対する拡散過程の解明に向けて新たなアプローチを試みてきた。さらに、本研究では、圧密ベントナイト中における核種移行過程について、電荷を持たず、収着を無視できるヘリウムの拡散過程の検討を、核種移行研究の新たな手法と考え、研究を進める。

(3) テクネチウムの環境挙動基礎研究

本研究においては、核分裂生成物としてその生成割合の大きい Tc-99 の環境中における移行挙動に対して、基礎的な研究を行うための準備を行ってきた。

本研究において注目したのは、高レベル廃棄物を地層処分するという観点から設定される還元雰囲気下における化学反応あるいは化学種生成であり、評価のしづらいフミン酸との錯形成反応およびコロイド生成である。化学反応を調べる際には、比較的高濃度で実験を行う際には長半減期の Tc-99 (21 万年) を用いればよいが、低濃度の実験を行う際には他の核種が必要である。本研究では、 ^{99m}Tc (61 日) トレーサーの調製を最初に検討したが、最終的には $^{95}\text{Nb}(\alpha, 2n) ^{95m}\text{Tc}$ 反応を用い、酸素気流下における加熱昇華により化学的にも純度の高いトレーサーを簡便に得ることに成功した。本方法によると、生成量は多くはないが (MBq オーダー)、純度が高いという利点がある。実験に供する ^{95m}Tc 濃度としては、現実的なレベルとして 10^{-11} M 程度であった。

このトレーサーを用いて、フミン酸との反応をスズ還元のもとで調べた。テクネチウムとフミン酸との錯体生成は、溶液中にあるものはゲルクロマトグラフィーにより確認することができた。しかしながら還元剤として加えたスズのフミン酸錯体の生成や、テクネチウムの水和二酸化物生成などが同時に起こるため、その競合過程について検討する余地がある。

テクネチウム水和二酸化物コロイドの評定法としては、新たにレーザー光音響法の導入を行った。コロイド粒子からの光音響シグナルの特性についてはまったくわかっていなかったため、金コロイドや銀コロイドおよびポリスチレン単分散微粒子を用いて、コロイド物質、数密度、粒径によるシグナル強度依存性を検討した。その結果、コロイド粒子からの光音響シグナル強度は、一粒子あたりの光吸収断面積と数密度の積に比例して共通に表されることが明らかとなった。さらに、金コロイドの生成・成長の際には、時間とともにその量および粒径の増加していく様子が光音響シグナル強度の変化として現れ、コロイドの生成・成長過程をダイナミックに観察する方法として有用であることが示された。

得られた関係を用いて、テクネチウムコロイドの成長過程の観察に応用した。テクネチウムコロイドは ^{95m}Tc で標識した過テクネチウム酸のスズ還元により調製し、そ

の沈降速度を求めることによって粒径変化を評価した。同様のコロイド溶液の光音響測定により、テクネチウムコロイドの光学定数を評価することができたが、逆に言えば、懸濁粒子を対象としても本方法により物質に特有である光学定数を与えられることが示された。

以上のように、トレーサーの調製、フミン酸との反応、コロイド粒子の評価という観点で研究を進めてきた。トレーサーの調製に関してはほぼ満足する結果が得られ、目的を達成することができた。フミン酸との錯生成に関しては、上述のように競合する反応との関係についてはまだ明らかとなっておらず、課題として残っている。また、レーザー光音響法によるコロイド粒子の評価については、いくつかの種類の粒子に関して取り扱ってきたが（主に金属コロイド）、天然に存在するようなシリカコロイドや鉄酸化物コロイドなどを対象により系統的に情報を得ていく必要がある。さらに、現在までは光吸収にともなう音響シグナルに着目してきたが、粒径によっては光散乱断面積の方が光吸収断面積よりまさる場合があり、それらを区別して同時検出することができれば、さらに情報量が増すことが期待される。

（４）ニアフィールドにおける界面物質移動

これまでに示した通り、分子軌道法は TRU 元素の構造や吸着性に関して定性的な示唆を与えることが期待される。しかし、放射性廃棄物処分の基礎研究に分子軌道法を適用していくためには以下のような課題がある。

- ・ 定量性：最適化された構造の結合距離などに関しては、高い定量性が期待されるが、水素結合程度の弱い結合力の評価、赤外スペクトルの吸収ピーク位置など、基礎的なデータ予測においても未だ定量性はない。これは、TRU 元素を取り扱う際の相対論の考慮の方法や、TRU 元素に適合した基底関数が十分に整備されていないことによる。
- ・ 相対論：TRU 元素を取り扱う以上、相対論効果を計算上取り込む必要がある、これまで、ウランに関しては比較的多くの研究が行われてきているが、まだ十分ではないようである。相対論は、銀で一番効果が大きいと考えられており、比較的实验的にも取り扱いが容易な銀を対象として相対論の考慮の仕方を検討していくことで、解決できるものかもしれない。

- ・ 計算対象の大規模化：現時点では計算機の性能により ab initio 法で取り扱うことのできる原子数は 10^3 個までであろう。しかし、この場合、とくに固液界面のような有限系と無限系との境界の取り扱いが困難となる。固相として取り扱う領域が小さいと固相端面で電荷の局在化が起こったりするため、実際の系とは異なった系を考えてしまうことになる。計算機性能の向上をただ単に待つだけではなく、計算アルゴリズムの再検討を含めた検討が必要になろう。
- ・ 実験との相補性：分子軌道法の定量性が向上したとしても、あくまで理論的な予測であり、また絶対零度での値の評価、真空中での評価などの問題点もある。例えば吸着は固液界面での現象であって、必ず水分子が存在するはずであるが、それをどこまで考慮できるかという問題もあり、実験結果と常に照らし合わせながら研究を進めていく必要があろう。

このような課題を解決するために、今後は

- ・ 基礎的で精度の高い実験結果と比較することで、基底関数の整備を進めるとともに、ポピュレーション解析の精度の向上を図る
- ・ 計算プログラム内部を自由に改良できる分子軌道法計算プログラムを用い、相対論効果の取り込みなどを行い、同時に計算の高速化を図る
- ・ 分子軌道法と分子動力学法とを組み合わせることで、ミクロな観点から動的因子も考慮したシミュレーション技術の向上を図ることなどが重要と考えられる。

(5) 環境中の不均質錯生成物質とアクチノイドの相互作用

本研究は、地層中の不均質物質として特に核種移行に重要な影響を与えと考えられている、フミン物質とアクチノイドの相互作用を検討し、反応系の不均一性（分子電解質効果）および組成の不均一性がもたらす効果を定量的に評価することを目的としたものである。フミン物質は、生物活動に由来する有機物が、バクテリアや温度圧力の影響により、分解や縮合を繰り返して生成した難分解性の高分子化合物の混合物で、生体中の有機物が含んでいたカルボキシル基、水酸基、アミノ基等の配位可能な官能基を多様な形で含む類縁化合物の集合体（混合物）である。このため、金属イオンとフミン物質の相互作用は、

①錯生成官能基が高分子骨格に固定されていることによる影響(高分子電解質効果)

②組成(骨格構造、分子量、官能基の種類、分子組成)の不均一性

の両方による影響を受け、pH、金属イオン濃度、イオン強度(共存イオン濃度)等に対して通常の単純配位子による錯生成とは違った依存性を示す。本研究では、フミン酸と共に組成の均一な高分子弱酸であるポリアクリル酸を対照物質として選び、それらの酸解離およびNp(V)との相互作用を調べた。得られた知見は次の通りである。

(a) 高分子弱酸の酸解離特性

フミン酸に含まれる配位可能な官能基の主成分はカルボキシル基であり、これが解離して金属イオンと相互作用すると考えられるが、その酸解離特性は、カルボキシル基が高分子骨格に固定されていることにより、通常の低分子酸とは異なると考えられている。そこで、構造が既知で組成が均一である高分子弱酸としてポリアクリル酸を選び、種々の分子量のポリアクリル酸について、種々のイオン強度で酸塩基滴定を行い、その酸解離特性を調べた。この結果によれば、見かけの酸解離定数は、解離度の増加と共に小さくなる。すなわち、高分子上のカルボキシル基は、解離度が低く、非解離のカルボキシル基に取り囲まれている場合には、孤立カルボキシル基に比べてより酸解離しやすく、解離度が高く、解離カルボキシル基に取り囲まれている場合には、孤立カルボキシル基に比べてより酸解離しにくくなる。また、見かけの酸解離定数はイオン強度が高くなるほど大きくなる。すなわち、高分子上には解離基による負電荷が密集しているため、溶液中の陽イオン(Na^+ および H^+)が高分子近傍に引き付けられる効果がある。これらの知見に基づき、高分子弱酸の酸解離特性を表す式として、解離度とpH、イオン強度の関係を記述するモデル式を確立した。

フミン酸の酸塩基滴定曲線は、酸解離容量を別として、ポリアクリル酸のものとよく似ているが、組成の不均一性を反映して、滴定点ごとに若干のふらつきがあり、終点はポリアクリル酸に比べてより不明確である。これを上記のモデル式で記述してよいかどうかについては、さらに詳細な検討が必要である。

(b) Np(V)とフミン酸およびポリアクリル酸との相互作用

フミン酸における高分子電解質効果と組成の不均一性による効果を評価するために、 ^{239}Np と ^{237}Np を併用して、TTAとphenのイソアミルアルコール溶媒を用

いる溶媒抽出法により、 $\sim 10^{-12}$ から $\sim 10^{-4}$ M の濃度範囲の Np(V) と Aldrich フミン酸およびポリアクリル酸との錯生成相互作用を検討した。検討では見かけの錯生成定数を $ba = [ML]/([M][R])$ と定義し、 $\log ba$ を求めた ($[R]$ は解離官能基濃度、 $[M]$ と $[ML]$ はそれぞれ遊離および結合している NpO_2^+ の濃度)。フミン酸およびポリアクリル酸のいずれにおいても $\log ba$ は pH または解離度 α と共に増加する傾向を示した。イオン強度については、ポリアクリル酸ではイオン強度の増加は $\log ba$ を減少させたが、フミン酸ではこの傾向は顕著ではなかった。ポリアクリル酸錯体の $\log ba$ は 1.8 から 2.7 の範囲 (pH に依存) の値で、 $\sim 10^{-12}$ M と $\sim 10^{-4}$ M の Np(V) に対して何の違いも示さなかった。一方、フミン酸錯体の $\log ba$ は、 $\sim 10^{-12}$ M の Np(V) に対して 4.6 から 5.3、 $\sim 10^{-4}$ M の Np(V) に対して 3.0 から 3.3 の値となり、Np(V) 濃度により大きな違いを示した。これはフミン酸中に非常に強く相互作用する官能基サイトと弱く相互作用するサイトが共存しているためと考えられる。

(c) 今後の課題

本研究の結果、フミン酸と金属イオンの相互作用においては、pH やイオン強度により見かけの錯生成定数が変化するのみならず、フミン酸と金属イオンの濃度の比によって、見かけの錯生成定数が大きく変化することが明らかとなった。これはフミン酸と金属イオンの相互作用を、単純配位子による錯生成やラングミュアの吸着として取り扱おうとしてきたこれまでのアプローチでは不十分であることを意味しており、核種移行評価における重要な問題を提起している。特にフミン酸と金属イオンの濃度比による見かけの錯生成定数の変化は、フミン酸中の微量官能基成分に依存していると考えられるので、フミン酸の由来や精製法、分子量等によって、相互作用の強さが変化する可能性があり、これらについて調べる必要がある。また、地下水条件では、これらの相互作用は自然界に存在するイオンの共存下で起こるので、高レベル放射性廃棄物に含まれる核種のみならず、自然界に存在する重要イオンについても、その見かけの錯生成定数を評価しておく必要がある。また、見かけの錯生成定数は、種々条件によって変化するため、核種移行評価においては、通常の単純配位子と同様には取り扱えない。したがって、フミン酸の高分子有機コロイドとしての性質も考え合わせて、その影響を核種移

行評価にどのように採り込むかを考える必要がある。

(6) 石英に対する陽イオンの吸着メカニズム及びアクチノイドイオンの加水分解定数の解析

本研究においては、高レベル放射性廃棄物深地層処分の安全評価上きわめて重要な要素である超ウラン元素の地中移行挙動について知見を深めるため、特に岩石への吸着反応及び加水分解反応について基礎化学的な観点からの検討を進めた。超ウラン元素の地中移行挙動については、原子力先進諸国の処分開発プログラムでもこれらを重視した研究開発体制が組まれている。しかしながら、超ウラン元素に特有の問題点のため、それらの実験データ、引いては地中移行挙動の予測に大きな不確実性が伴うのが実状である。これに対し、今回の研究はその不確実性をいかにして少なくするかという視点から行われたものと言える。得られた結果は、これで十分とは言えないまでも、今後の研究の進め方についてきわめて重要な示唆を与えていると考えられる。

放射性核種の地中移行挙動を評価するため、従来から分配係数 (K_d) の概念による測定と解析が行われている。しかしながら、実験で得られる K_d 値は本来みかけの定数であって、必ずしも熱力学的諸量のように普遍的な値ではない。このため、報告されている K_d 値には大きな不確実性が伴うのが一般的である。この状況を打開するためには、吸着のメカニズムをより物理的な観点から検討し、普遍的なモデルの整備を進めることが必要と考えられる。本研究においては、一例として、岩石の代表としての石英への陽イオンの吸着挙動の解析にいわゆる電気二重層モデルを適用し、その有望性を確認した。今後、他の鉱物や岩石についても測定を進め、吸着反応の平衡定数などを系統的な観点から検討することが望まれる。

超ウラン元素の加水分解反応に関しては、既にいくつかの溶存種の生成やそれらの熱力学データが報告されているが、報告された熱力学データの一致は必ずしも良くなく、場合によっては同様の実験データでありながら互いに異なるイオン種の生成を報告していることもある。このような状況に至った原因の一つは、良く知られているように、従来の実験のほとんどが良く制御されたとは言えない実験条件のもとで行われたことにあると考えられる。従って、この状況を打開するためには、酸化還元電位や pH ばかりではなく、ガス雰囲気などについても良く制御された実験システムを用いて測

定を行うことが肝要である。それとともに、今回の研究からも明らかなように、超ウラン元素の加水分解定数には特有の系統性がみられる。これらの系統性について理論的な観点からの検討を行い、熱力学データの信頼性を高めることも必要である。

(7) 溶液化学実験のためのアクチノイドトレーサー調製とフッ化サマリウム共沈測定法の総合評価

ニアフィールドにおける物質移動に関する調査研究のためのアクチノイドの溶液化学実験には、アクチノイド核種の利用とその定量が不可欠である。しかしながら、比較的容易に入手利用できる核種はごく限られており、実験研究を大きく制限している。本調査研究では、Pu-236 と Cm-242 の製造法を確立し、さらにフッ化サマリウム共沈 α 線スペクトル測定法（以下、SmF 法）を開発した。適切な還元法と組み合わせた SmF 法は、全てのアクチノイド元素の高感度測定法として有用である。SmF 法は簡便であり、溶液化学実験と放射線測定の初歩を習得した人であれば、特別の訓練を行わなくても利用できる手法である。この結果、東北大学金属材料研究所附属材料照射実験施設では、トレーサーについては親核種および共存物質から分離、入手困難なものについては熱中性子照射や電子ライナックによる制動放射照射のための試料作成と照射、照射済試料の溶解分離により、Ac(227, 225)、Th(234, 229, 228, 227)、Pa(233, 231)、U(233, 232)、Np(237, 235)、Pu(239, 238, 236)、Am(243, 241)、Cm(244, 242)が利用できる態勢が整った。

4. 3 関連研究の成果のレビュー

4.1 で述べたように、地層処分システムの安全評価研究では、実験研究で得られる情報を、時間的にも空間的にも実験的には確認できないような範囲に対して外挿して予測することの信頼性や妥当性は、科学的な原理、原則や、天然における観察等から得られる情報をもとに判断するしかない。したがって、ニアフィールドにおける物質移行の調査研究においては、個々の研究実験によるデータが地層処分システムの安全評価においてどのように利用されるか、安全評価を行うためにはどのようなデータが必要であるか、何を解明しなければならないかを理解することが、特に重要である。このため、一方で

は調査研究を行っているメンバーがこの関連を理解するため、他方では、本調査研究の分野での成果を現在進められている地層処分システムの安全評価研究に正しく反映させるため、本調査研究のメンバーにさらに関連分野の研究者を加えて、

①核種移行モデルにおける収着分配係数の概念とその適用性

②核種移行評価のための熱力学データベースの整備における考え方

の2つの主題について各々2回の会合よりなる研究会を開催し、レビューを行った。①については原子力バックエンド研究 5、3-19 (1998) にその議論の結果を発表し、②については本報告書に記述している。これらのレビューにおいては、現在安全評価において採用されている考え方の妥当性、今後解明すべき事柄についてある程度の整理が行えた。

4. 4 アクチノイドの化学に関する教科書の作成

アクチノイド核種とバリア物質との相互作用の本質的理解のためには、アクチノイドの核的性質、溶液中でのイオンとしての性質、地層処分システムとの関連についての基礎的知識が必須となる。本調査研究においては、特にアクチノイド化学に関して経験が少なく、知識が不十分な研究者の補助となるような教科書の作成を試みた。内容は、A4版で約380頁にわたり、その章立ては以下の通りである。

入門アクチノイドの化学

第1部 アクチノイド科学の基礎

第2部 電子構造と化学的性質

第3部 溶液内平衡の取り扱い

第4部 ダウンストリームにおけるアクチノイド：アクチノイドの分離化学

第5部 アクチノイド元素の地球化学的挙動と放射性廃棄物処分

成果は、引用図表等の著作権の問題もあり市販に到らなかったが、報告書冊子(1997年3月)中にまとめられ、限られた範囲の人々ではあるが利用されており、当初の目的を達成できた。

4. 5 今後の課題と提言

本調査研究グループには、日本の大学におけるアクチノイド溶液化学研究者の多くが所属し、各研究者の自主的な判断で研究課題が選択されてきた。このことは、わが国の大学にほとんど根づいていなかったアクチノイド溶液化学の実験研究グループを組織し裾野を広げるために、自由な発想と創造性を保証するものとして妥当な方策であった。この方策によって、微小間隙におけるガスの移行、結晶性あるいは非晶質固相への核種の収着、フミン物質と核種の相互作用、界面現象のモデル化など、組成の不均一性や反応系の不均一性の影響を受ける核種の分配について、より踏み込んだ研究が展開され、未だに萌芽的ではあるが斬新かつ他に例を見ない成果があげられた。

一方、地層処分の安全評価に資する観点からは、上記のような研究は一見迂遠なものであり、その成果を直ちに安全評価や処分システム設計に反映させにくいという批判も考えられる。これは、4.1 で述べたように、地層処分の安全評価が、数 km の地層という不均質な空間的領域での長期にわたる核種の移行という、少なくとも現時点では十分に理解されていないプロセスを対象としているために不可避のもので、核種移行予測の信頼性を向上させるためには、各プロセスでのパラメータを取得する以前に、それらのプロセスを本質的に理解して、用いるモデルの信頼性や妥当性を向上させることが重要であることを意味している。すなわち、地層処分の安全評価に関わる研究は、プロセスの本質的理解という終わりのない目的を持っている。したがって、各研究が地層処分から離れて自己目的化してしまわないためには、その成果が安全評価にどのように反映されるかを常に把握しておく必要がある。

本調査研究では、現在進められている地層処分計画の安全評価において、何が重要でどのような知見が必要であるかを把握し、最新の知識や理解あるいは研究成果がその安全評価に正しく反映されることを目指して、地層処分研究実施担当者と本調査研究メンバーを中心として、重要課題について議論する研究会を開催した。大規模な研究成果発表会や時間の制限された委員会とは異なり、地層処分の実施概念に関わる踏み込んだ議論が交換でき、地層処分研究実施担当者および本調査研究メンバーのいずれにとっても有意義なものであった。地層処分のように学際性が要求される分野においては、このような研究会は特に有効と考えられるので、今後の調査研究においても適宜開催することが

望まれる。

4.2 の実験研究の総括に明らかなように、各研究者の自主的な判断で選択されてきた研究は、地層処分の安全評価において最重要となる課題であり、自ずと焦点が絞られている。しかし、本調査研究を通じて抽出された地層処分の安全評価のための課題に限っても、アクチノイド溶液化学研究として取り組むべき課題は多岐多様であり、これまでのような個別的な取り組みだけでは十分な成果が期待できないことも事実である。例えば、ウラン、ネプツニウム、プルトニウムの化学については既に取り組みがなされているが、トリウム、プロトアクチニウム、アメリシウム、キュリウムについては、未だ発表できる成果が得られていない。また収着や錯形成、加水分解に関する知見についても、未だグループの共有する成果として今後の研究を展開する段階には到達していない。

このような状況を脱却して総合的な研究の展開を図るには、委員会や研究会でのメンバーの情報交換のみならず、実験研究のための拠点施設を有効に活用し、組織的かつ計画的に研究を進める必要がある。本調査研究の開始の時点では、超ウラン元素を含むアクチノイド元素の溶液化学実験が実施可能な拠点施設は、東北大学金属材料研究所附属材料試験炉利用施設（大洗施設）だけであったが、最近では京都大学原子炉実験所においても施設と設備の整備が進み、新たな拠点（京大炉施設）が構築された。また近い将来、核燃料サイクル開発機構においても同様の施設（QUALITY）が整備される予定である。大洗施設と京大炉施設は大学共同利用施設であり、共同研究を受け入れている。実際にこれまでの調査研究期間中にも、それぞれの施設で、本調査研究の多くの課題（(1), (5), (6), (7)）が共同利用研究の形で実施されている。しかし、それらはあくまでも本調査研究活動とは無関係に、個々のメンバーが個別的に大学共同利用研究の形で行ったものである。このことは、それぞれの拠点施設において、本調査研究が基幹的な研究活動として十分に位置付けられてはいないことを意味する。このような共同利用実験研究施設を有効に活用し、アクチノイド元素の溶液化学を基幹的な研究として位置付けるためには、個別的な研究の提案だけでは不十分であり、組織的な研究活動を展開することが不可欠である。

これまでの核種移行調査研究専門委員会の実験を中心とした調査研究は、アクチノイド溶液化学実験のソフトを整備し、人材を組織し、今後取り組むべき課題を抽出するには有意義であった。今後も各大学における自主的な研究活動が基盤となることはいうまで

もないが、今後はこれまでのように個別的・受動的に拠点施設を利用するだけでなく、組織的かつ計画的に共同研究を推進し、拠点となる共同利用施設の有効利用の継続的な進展を図ることが必要である。本調査研究グループは、そのような共同研究の推進の主体として最適の存在である。従来の各大学での個別的な研究の推進だけでなく、共同研究課題を抽出・選択し、有機的な連合組織として拠点施設の積極的かつ継続的な利用主体となることが望まれる。