

超ウラン元素の溶解度に関する研究Ⅲ

(核燃料サイクル開発機構 委託研究内容報告書)

2001年3月

京都大学原子炉実験所

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大字村松 4-49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

Inquires 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)
2001

超ウラン元素の溶解度に関する研究Ⅲ

森山裕丈*

要 旨

高レベル放射性廃棄物地層処分安全性評価に資するため、超ウラン元素の溶解度について研究した。実験においては、還元性条件下で $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の溶解度のイオン強度依存性を測定し、溶解度積 K_{sp}^0 を求めた。得られた K_{sp}^0 の値は、Rai らによって示されたイオン半径への依存性から推定される値に比べてきわめて小さいことを確認した。また、アクチニドイオンの錯生成定数については、改良された剛体球モデルを用いてその系統性を検討した。その結果、 An^{4+} 以外のアクチニドイオンについては報告値にみられる錯生成定数の系統性が今回のモデルで良く理解できること、 An^{4+} については報告値の信頼性を検討する必要があることなどが明らかとなった。

本報告書は、京都大学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：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

* 京都大学原子炉実験所

Study on Solubility of Transuranium Elements, III

Hirotake Moriyama*

Abstract

In support of the safety assessment of geologic disposal of high level radioactive wastes, the solubility of transuranium elements was studied. The ionic strength dependence of solubility of $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ was measured under a reducing condition, and the solubility product K_{sp}^0 was obtained. The obtained K_{sp}^0 value was found to be much smaller than that predicted by Rai et al. from its dependence on ionic radius. Also, the systematic trends of complex formation constants of actinide ions were examined by using an improved hard sphere model. It was found that the systematic trends of the literature values for actinide ions other than An^{4+} were well explained by the present model. The reliability of the literature values for An^{4+} would be checked.

This work was performed by Kyoto University under contract with Japan Nuclear Fuel Cycle Development Agency.

JNC Liaison : Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Waste isolation Research Division, Radiochemistry Group.

*Research Reactor Institute, Kyoto University.

目 次

1. 緒言	1
2. 還元性条件下におけるプルトニウムの溶解度測定	2
2.1. 目的		
2.2. 実験		
2.3. 結果と考察		
2.4. まとめ		
3. アクチニドイオンの錯生成定数の解析	5
3.1. 目的		
3.2. 改良剛体球モデル		
3.3. 錯生成定数の解析		
3.4. アクチニドイオンの有効電荷		
3.5. まとめ		
4. 総括	10
4.1. 本研究のまとめ		
4.2. 今後の課題		
参考文献	11
図表	21

1. 緒言

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、これらの廃棄物を隔離する方法として有力視されている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、これらの元素は中性付近の水溶液中ではきわめて複雑な化学挙動を示し、その解明は今なお不十分である。この傾向は、実験の困難ないわゆる還元雰囲気の場合に著しい。地層処分が行われるような地中は還元性といわれており、還元種の化学挙動および移行特性に関する知見が現在求められている。

溶解度積の値は、溶解度の大小を論ずる上で基本的な指標であり、加水分解定数や錯生成定数を定める場合にも用いられることがあるので、きわめて重要な値である。これまでに報告されている例として Fig.1-1 に水和した 4 価のアクチニド酸化物 ($\text{AnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) の溶解度積 K_{sp}^0 の報告値を示す[1-5]。 K_{sp}^0 は反応(1-1)の平衡定数である。



ここで縦軸は溶解度積を示し、横軸はイオン半径を自乗したものの逆数を示している。 Rai らの文献[1]によれば、この場合の溶解度積はイオン半径と溶解度積との間に直線的な関係があるとされている。しかしながら、Fig.1-1 に示すように、最近の研究では必ずしもこの関係を満たさない実験値が報告されている。地層処分の行われる深地層は還元性と言われていることから、水和した 4 価のアクチニド酸化物 ($\text{AnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) の溶解度積 K_{sp}^0 の信頼性を確認することが必要とされている。

このような状況に鑑み、本研究においては、まず第 1 の目的として、昨年度[6]に引き続き $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の溶解度積 K_{sp}^0 を実験的に求めることとした。その際、昨年度においては過飽和法による測定が行われたがイオン強度依存性が測定されていなかったため、本年度は不飽和法によってイオン強度依存性を測定した。また、第 2 の目的として、アクチニドイオンの錯生成定数における系統性を検討することとし、加水分解定数に対して適用された改良剛体球モデルを用いて、錯生成定数の報告値を解析した。

2. 還元性条件下におけるプルトニウムの溶解度測定

2.1 目的

プルトニウムの場合、酸性溶液中で異なる価数の複数の溶存種が共存しやすく、溶存種の制御もしくは考慮を怠ると、溶解度積の正確な値が得られない。従って、実験条件の制御とともに溶存種の同定が不可欠であり、本研究においては紫外可視分光法によって溶存種の同定を行うこととしている。昨年度は還元性条件下での $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の溶解度を過飽和法で測定した。比較のため、本年度は不飽和法による測定を行うこととした。また、試料水溶液のイオン強度を変化させることにより、イオン強度依存性を測定した。

2.2 実験

(1) 試料水溶液の調製

固相の試料としては、過飽和法の実験で得られたもの ($\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) を用いた。則ち、10ml ポリプロピレン製チューブに 1M NaClO_4 を約 3ml 入れ、還元剤として 0.05M の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を 200 μl 加えた。その溶液に 10^{-3}M $\text{PuO}_2(\text{ClO}_4)_2$ を 1ml 加え、 NaOH 、 HClO_4 を用いて pH を調整した。この試料水溶液を約 1 年間保持した後、新たに NaClO_4 溶液を加えてイオン強度を $I = 0.5, 1.0, 2.0\text{M}$ に調整したものを過飽和法による試料水溶液とした。

試薬は和光純薬工業（株）製の特級試薬を特に精製しないで用いた。純水はオルガノ（株）製カートリッジ純水器 G-20 型で精製した後、日本ミリポア・リミテッド社製 MILLI-QII システムによってさらに精製したものをを用いた。実験はグローブボックス（美和製作所製、MDB-1.5B）内で行い、酸素及び二酸化炭素の影響を排除するために Ar ガス雰囲気下で行った。水素イオン濃度は、グランプロットの方法[7]により校正した複合ガラス電極（参照電極：1.0 M 水溶液 | 0.9M NaClO_4 , 0.1M NaCl | AgCl , Ag ）を用いた。

(2) 濃度測定

試料水溶液を $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で一定期間振とうさせた後、 $\text{pH}_c (= -\log[\text{H}^+])$ および酸化還元電位を測定し、液相の一部を分画分子量 3000 の限外ろ過フィルター（日本ミリポア・リミテッド社）で遠心ろ過（6000rpm）した。ろ液 10 μl をシャーレ上で蒸発乾固し、プルトニウムの放射能を α 線半導体検出器で測定した。液相内のプルトニウムの溶存種は紫外可視分光光度計（島津製作所、UV-3100）で測定した。

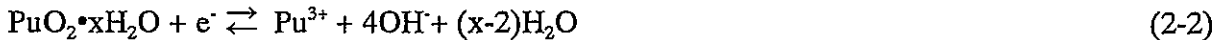
2.3 結果・考察

(1) プルトニウムの溶解度

得られた溶解度の結果を Fig.2-1 に、酸化還元電位の値を Fig.2-2 に示す。プルトニウムの濃度が平衡に到達しているかどうかを確認するためにプルトニウム濃度の振とう期間依存性を測定した。その結果、Fig.2-1 に示すように、30 日以上の期間においては測定値に大きな差は認められず、ほぼ平衡に到達していることが確認された。また、液相中のプルトニウムが 3 価であることは紫外可視分光法によって測定され、その濃度は放射線測定によって決定された。溶解度制限固相は、目視により固相の色から 4 価の固相であることが確認された。

(2) 溶解度積の決定

得られた溶解度の結果を用いて、この実験系における溶解度積 K_{sp} を求めた。4 価の溶解度積は(2-1)式で表されるが、測定されたプルトニウムイオンは 3 価であることが確認されているので(2-2)式の反応が起こっていると考えられる。このため、3 価、4 価の酸化還元反応(2-3)式を用いることによって溶解度積を求めた。



(2-2)式、(2-3)式の平衡定数をそれぞれ K_1 、 K_2 とすると、(2-1)式の溶解度積 K_{sp} は、

$$\log K_{sp} = \log K_1 + \log K_2 \quad (2-4)$$

で表される。 K_2 については、酸化還元電位の文献値(0.978 ± 0.005 (V) ($I = 1.0$)[9])と(2-5)式から求めた。

$$\Delta G = nFE = -RT \ln[e^-] \quad (2-5)$$

また K_1 については、実験結果を(2-2)式に基づいて解析して求めた (Table 2-1)。

(3) 溶解度積についての文献値との比較

Fig.2-3 に本実験で得られた溶解度積と報告値とを比較して示す。縦軸は溶解度積に Debye-Hückel 項[10]を考慮に入れて補正した値、横軸はイオン強度を示す。今回

得られた溶解度積は Capdevila[4]らの文献値に近い値を示している。Kim ら[5]の報告値は本研究で得られた値に比べて低く、逆に、Rai[11]や Perez-Bustamante[12]の報告値はかなり高い値を示していることがわかる。このことを実験条件、解析手法等の観点から考察した。Perez[12]や Kasha[13]の場合は溶液中のプルトニウムはすべて 4 価であると仮定しており、その結果、Pu(IV)の不均化が無視されるために溶解度積が過剰に見積もられていると考えられる。それに比べて、Rai[11]、Kim ら[5]、Capdevila ら[4]の場合は、プルトニウムの溶存種を制御もしくは考慮している。それぞれの場合について実験条件の違いを Table 2-1 に示した。Rai の実験では硝酸を溶媒としており、硝酸錯体の影響が十分に考慮されていないことが問題である。また、Kim らの実験では、プルトニウムの初期濃度が非常に高いためにポリマーやコロイドが生成している可能性があり、吸光スペクトル法による濃度の測定にあたってポリマーやコロイドによる光の散乱で溶解度が過小評価される点が問題と考えられる。なお、Capdevila らの文献値は本研究の結果とよく一致しているが、固相の確認が明確でなく、また酸化還元電位を Pu(V)、Pu(VI)の濃度から計算で求めており、実測していない点に問題がある。一方、今回の実験ではプルトニウムの価数を 3 価に制御された状態で実験を行っており、その酸化還元電位を実測している点、固相を目視できるほどの量を生成させ確認している点、過飽和法や不飽和法の実験で平衡が確認されていることから平衡が確認されている点で、より正確な値が得られたと考えられる。

(4) Ion interaction coefficient ($\epsilon(\text{Pu}^{4+}, \text{ClO}_4^-)$)の妥当性の評価

(2-2)式についてイオン強度の補正を SIT 法[10]で行う場合、 $I=0$ の溶解度積 K_{sp}^0 の値は(2-6)式で表される。

$$\log K_{sp}^0 = \log K - 20D + [\epsilon(\text{Pu}^{4+}, \text{ClO}_4^-) + 4\epsilon(\text{OH}^-, \text{Na}^+)] I_m \quad (2-6)$$

ここに D は Debye-Hückel 項、 I_m は重量モル濃度を表す。Fig. 2-3 に示される直線の傾き (-1.15 ± 0.25) は、 $-\epsilon(\text{Pu}^{4+}, \text{ClO}_4^-) + 4\epsilon(\text{OH}^-, \text{Na}^+)$ に相当するので、 $\epsilon(\text{OH}^-, \text{Na}^+)$ の値を文献値[10]から

$$\epsilon(\text{OH}^-, \text{Na}^+) = 0.04 \pm 0.01 \quad (2-7)$$

とすると、 $\epsilon(\text{Pu}^{4+}, \text{ClO}_4^-)$ の値は、

$$\epsilon(\text{Pu}^{4+}, \text{ClO}_4^-) = 0.99 \pm 0.25 \quad (2-8)$$

と求められる。文献値は $\varepsilon(\text{Pu}^{4+}, \text{ClO}_4^-) = 1.03[20], 0.82 \pm 0.07[4]$ であり前者に近い値が得られた。

2.4 まとめ

還元性条件下において、 $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の溶解度を測定し、溶解度積を求めた。昨年度に過飽和法によって得られた値と比較するため、不飽和法による測定を行い、イオン強度依存性を測定した。その結果、過飽和法と不飽和法による差は認められず、得られた結果は平衡値であることを確認した。また、イオン強度依存性を SIT 法で補正することによって、イオン強度 0 における溶解度積の値を $\log K_{sp}^0 = -58.06 \pm 0.30$ と求めた。この値は、イオン半径への依存性の根拠となった Rai[11] の値 (-56.85 ± 0.36) に比べてきわめて小さいことを確認した。

3. アクチニドイオンの加水分解定数の解析

3.1 目的

アクチニドイオンの溶解度を評価するにあたっては、溶解度積はもちろん、加水分解定数や錯生成定数などのデータを得ることが必要である。しかしながら、これまでの研究では実験データが十分でないものや、実験データがあっ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化学的挙動を予測することがしばしば行われる。従って、実験データの不足しがちなアクチニドイオンについては、化学的相似則の適用条件を検討しておくことはきわめて重要である。この認識から、昨年度は、その検討に有用なモデルとしての改良剛体球モデルを用いてアクチニドイオンの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[6,14]。本年度は、これに引き続き、同モデルを用いて錯生成定数の系統性を検討する。

3.2 改良剛体球モデル

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。このため、著者らによって既に提案された剛体球モデル[15]に新たに有効電荷の概念を導入することとし、昨年度は、特に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た。

剛体球モデルにおいては、中心イオンとしてのアクチニドイオンの周囲に水分子や水酸化物イオン等が配位し、6 配位の正八面体構造を形成するものと仮定する。この場合、それぞれのイオン種についての静電電位 E は(3-1)式から得られる。

$$E = \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (3-1)$$

ここに Z は各イオンの電荷、 ϵ は誘電率、 r は剛体球間の距離を表す。イオン強度 0 における第 n 加水分解定数 β_n^0 の値は、この電位と 6 配位すべてが水分子である場合の電位との差 ΔE から、(3-2)式によって算出される。

$$\beta_1^0 = \exp(-\Delta E / RT) \quad (3-2)$$

ここに R は気体定数、 T は絶対温度である。

アクチニドイオンの加水分解定数 β_n^0 の解析においては、その報告値から(3-1)、(3-

2)式を用いて中心イオンであるアクチニドイオンの有効電荷を求めた。ただし、アクチニドイオンのイオン半径として配位数 6 の場合の結晶半径 r_c の値[16]を採用し、配位する水分子および水酸化物イオンの半径については酸素イオンの値(1.4×10^{-10} m[17,18])を採用した。一方、アクチニドイオンおよび配位子の有効電荷については、f 電子特有の相互作用が働く可能性のない Th^{4+} の電荷を+4 と仮定し、水酸化物イオンは-1 と仮定した。この場合、 AnO_2^+ や AnO_2^{2+} はそれぞれを剛体球とみなした。また、水分子の双極子モーメントについては、それを有効電荷に置き換えて考慮した。

解析の結果、Fig. 3-1 に示すようにアクチニドイオンの加水分解定数にみられる系統性は改良剛体球モデルによって良く表されることが明らかになるとともに、Table 3-1 に示すように、 An^{4+} 、 AnO_2^+ 、 AnO_2^{2+} 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、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、混成軌道形成などの f 電子特有の相互作用が過剰に働くことなどが明らかとなった。

3.3 錯生成定数の解析

昨年度の成果に基づき、本年度は改良剛体球モデルによってアクチニドイオンの錯生成定数を検討した。検討に用いた各錯体の錯生成定数の値は利用可能な文献値[10, 19-141]を平均して求めた。則ちイオン強度の明らかな実験条件のもとで測定された値を用いることとし、その値から SIT 法によってイオン強度 0 の値を求め、その平均値を採用した。このようにして求めた錯生成定数の値を、 CO_3^{2-} 、F、Cl、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- のそれぞれについて Table 3-2~3-6 に示す。

改良剛体球モデルによる錯生成定数の解析に当っては、比較のため、昨年度と同様に、アクチニドイオンのイオン半径として配位数 6 の場合の結晶半径 r_c の値[16]を採用し、配位する水分子の半径については酸素イオンの値 (1.4×10^{-10} m[17,18]) を採用した。また、 Th^{4+} の電荷を+4 と仮定し、水分子の有効電荷 (-0.57 ± 0.18) や比誘電率 (7.60 ± 5.17) は加水分解定数の解析で求められた値を用いた。以上の条件のもとで、Table 3-2~3-6 に示した錯生成定数が改良剛体球モデルで再現されるようにパラメータを定め、 CO_3^{2-} 、F、Cl、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- のそれぞれを配位子とするアクチニドイオンの錯体について、アクチニドイオンの有効電荷および配位子イオンの有効電荷と有効半径を求めた。

モデルによる錯生成定数の再現の様子を Fig. 3-2~3-6 に示す。これらの図から、錯生成定数の系統性は、加水分解定数の場合と同じく、改良剛体球モデルによってかなり良く再現されることが明らかである。ただし、Table 3-2~3-6 から分かるように、 An^{4+} の場合はモデルによる錯生成定数の再現性が必ずしも良くない。この点

については、今回のモデルが不十分なものであった可能性もあるが、他の原子価のイオンに対しては再現性が高いことを考慮すると、測定値自身に問題があることも考えられる。実際、 An^{4+} の場合は、前章でも述べたように、例えば溶解度積などの測定においても、信頼性の高いデータを得ることは容易ではない。従って、今回の解析の結果からだけでは、原因を特定することは困難であり、 An^{4+} に対しては、今後モデルのさらなる改良、そして測定値の信頼性向上の両面から検討を進める必要がある。

3.4 アクチニドイオンの有効電荷

Table 3-7~3-11 に示すように、得られた An^{3+} 、 An^{4+} 、 AnO_2^+ 、 AnO_2^{2+} の有効電荷は、それぞれの正味の電荷すなわち +3、+4、+1、+2 よりも大きくなる傾向がある。既に示したように[6,14]、このことは、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過剰な相互作用が働くことによると考えられる。そこで、昨年度と同様に、5f 電子が混成軌道形成に関与する程度を示す指標として 5f 電子の軌道半径 [142] と結晶イオン半径との比 ($\langle r \rangle / r_c$) を採用し、有効電荷との関係を調べた。Fig. 3-7 に有効電荷の $\langle r \rangle / r_c$ 依存性を示す。この図から、以下のことが明らかである。

- An^{4+} の場合、OH⁻ に対しては $\langle r \rangle / r_c$ の値が大きいほど、則ち 5f 電子の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、有効電荷が大きくなっていることが認められる。従って、この場合は f 電子による過剰の相互作用が働くものと言える。一方 F⁻ や CO₃²⁻ に対しては、このような依存性が認められず、有効電荷は正味の電荷に近い。f 電子による過剰の相互作用は少ないということであり、相互作用の大きさは配位子イオンの種類によって異なるものと考えられる。
- An^{3+} の場合、OH⁻ に対しては $\langle r \rangle / r_c$ の値が小さいほど有効電荷が大きくなり、 An^{4+} の場合と逆の傾向を示すことが認められる。この傾向は f 電子による過剰の相互作用では理解できないものであり、今回のモデルの不適合性を示すものとも考えられるが、その一方で今回用いたデータ自身の信頼性を確認する必要がある。実際、正味の電荷 (3+) より大きい値を示したアクチニドイオン (Cm、Bk、Cf、Es、Fm) についての実験データはきわめて少なく、信頼性が高いとは言えない。再確認が望まれる。
- AnO_2^+ 、 AnO_2^{2+} の場合は、 An^{4+} の場合と同様の傾向を示す。ただし、この場合は、アクチニルイオン特有の構造の影響を考慮する必要があるので、f 電子による過剰の相互作用についてその詳細を論ずることは困難である。

3.5 まとめ

今回の検討の結果、錯生成定数の系統性は、加水分解定数の場合と同様に、改良剛体球モデルによってかなり良く再現されることが明らかとなった。従って、今回の結果を基にして、錯生成定数の予測を行うことも可能である。ただし、その一方で、例えば An^{4+} の場合はモデルによる錯生成定数の再現性が必ずしも良くないことが示されているので、予測に当っては留意が必要である。なお、今回の結果からだけでは、 An^{4+} に関する問題の原因を特定することは困難であり、今後モデルのさらなる改良、そして測定値の信頼性向上の両面から検討を進める必要がある。

4. 総括

4.1 本研究のまとめ

還元性条件下において、 $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の溶解度を測定し、溶解度積を求めた。昨年度に過飽和法によって得られた値と比較するため、不飽和法による測定を行い、イオン強度依存性を測定した。その結果、過飽和法と不飽和法による差は認められず、得られた結果は平衡値であることを確認した。また、イオン強度依存性を SIT 法で補正することによって、イオン強度 0 における溶解度積の値を $\log K_{sp}^0 = -59.03 \pm 0.28$ と求めた。この値は、イオン半径への依存性の根拠となった $R_{ai}[11]$ の値 (-56.85 ± 0.36) に比べてきわめて小さいことを確認した。

アクチノイドイオンの錯生成定数の解析においては、その系統性が改良剛体球モデルによって良く再現されることを確認した。この結果を基にして錯生成定数の予測を行うことも可能である。

4.2 今後の課題

今回の結果から明らかなように、実験条件の制御とともに溶存種の同定を行うことにより、例えばプルトニウムについても $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の溶解度積を求めることができる。溶解度積の値は加水分解定数や錯生成定数を定める場合にも用いられることがあるのできわめて重要な値であることを考えると、他の元素についても同様の測定を進めることが望まれる。

また、アクチノイドイオンの錯生成定数の解析において明らかになったように、その系統性は改良剛体球モデルによって良く再現されるが、その一方では、 An^{4+} の場合は再現性が必ずしも良くないことが示されている。この点については、今後モデルのさらなる改良、そして測定値の信頼性向上の両面から検討を進める必要がある。それとともに、5f 電子の混成軌道形成に関して理論的な観点からの検討を深め、化学的相似則の信頼性を高めることも必要である。

謝辞

本研究の遂行にあたっては、山名元助教授（京都大学原子炉実験所）、藤原健壮氏（京都大学大学院工学研究科）をはじめ、多くの方々の御協力を得た。記して感謝する。

参考文献

1. D. Rai, J. L. Swanson, J. L. Ryan: Solubility of $\text{NpO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ in the Presence of Cu(I)/Cu(II) Redox Buffer. *Radiochim. Acta* **42**, 35(1987).
2. T. Yajima, Y. Kawamura, S. Ueta : Uranium(IV) Solubility and Hydrolysis Constants under Reduced Conditions. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **353**, 1137(1994).
3. D. Rai, A. R. Feomy, S. M. Sterner, D. A. Moore, M. J. Mason: The Solubility of Th(IV) and U(IV) Hydrous Oxides in Concentrated NaCl and MgCl_2 Solutions. *Radiochim. Acta* **79**, 239(1997).
4. H. Capdevila, P. Vitorge: Solubility Product of $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$. *Radiochim. Acta* **82**, 35(1998).
5. J. I. Kim, B. Kanellakopoulos: Solubility Products of Plutonium(IV) Oxide and Hydroxide. *Radiochim. Acta* **48**, 145(1989).
1. 森山裕丈：超ウラン元素の溶解度に関する研究 II, JNC TJ8400 2000-050 (2000).
7. G. Gran: Determination of the Equivalenca Point in Potentiometric Titrations. Part II. *Analyst* **77**, 661(1952).
8. 朽山修ほか：“ニアフィールドにおける物質移動に関する調査研究(IV)、(財)原子力安全研究協会, 254(1997).
9. Capdevila, H., Vitorge, P.: Redox Potentials of $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$ and $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ at Different Ionic Strengths and Temperatures. *Radiochim. Acta* **68**, 51-62(1995).
10. R. J. Silva, G. Bidoglio, M. H. Rand, P. B. Robouch, H. Wanner, I. Puigdomenech: The Chemical Thermodynamics of Americium, North-Holland, Amsterdam(1995).
11. D. Rai: Solubility Product of Pu(IV) Hydrous Oxide and Equilibrium Constants of Pu(IV)/Pu(V), Pu(IV)/Pu(VI), Pu(V)/Pu(VI) Couples. *Radiochem. Acta* **35**, 97(1984).
12. J.A. Perez-Bustamante: *Radiochem. Acta* **4**, 67(1965).
13. M. Kasha: Reactions between Plutonium Ions in Perchloric Acid Solutions: Rate, Mechanisms and Equilibria. *The Transuranium Elements, Natl. Nuclear Energy Ser. IV14B*, Mac-Graw-Hill Book Company Inc., New York.(1949).
14. H. Moriyama, A. Kitamura, K. Fujiwara, H. Yamana: Analysis of Mononuclear Hydrolysis Constants of Actinide Ions by Hard Sphere Model. *Radiochim. Acta* **87**, 97(1999).
15. H. Moriyama, M. I. Pratopo, K. Higashi: Systematics of Hydrolysis and Carobonate Complexation Constants of Ions of Transuranium Elements. *Radiochim. Acta* **42**, 35(1987).

16. J. J. Katz, et al.: The Chemistry of the Actinide Elements, 2nd Ed., Chapman and Hall, London(1986).
17. R. D. Shanon: Acta Crystalligr., **A32**, 751(1976).
18. G. J. Janz : "Molten Salt Handbook", Academic Press, New York(1967)
19. H. Wimmer, R. Klenze, J. I. Kim: A Study of Hydrolysis. Radiochim. Acta **56**, 79(1992).
20. I. Grenthe, J. Fuger, R. J. M. Konings, R. J. Lemire, A. B. Muller, C.N-T. Cregu, H. Wanner: Chemical Thermodynamics of Uranium. Nuclear Energy Agency Organisation for Economic Co-operation and Development(1992).
21. E. Östhols, J. Bruno, I. Grenthe: On the Influence of Carbonate on Mineral Dissolution: III. The Solubility of Microcrystalline ThO₂ in CO₂-H₂O Media. Geochim Cosmochim. Acta **58**. 613(1994).
22. D. Rai, N. J. Hess, A. R. Felmy, D. A. Moore, M. Yui: A Thermodynamic Model for the Solubility of NpO₂(am) in the Aqueous K⁺ - HCO₃⁻ - HCO₃²⁻ - OH⁻ - H₂O System, Radiochim. Acta **84**. 159(1999).
23. D. Rai, N. J. Hess, A. R. Felmy, D. A. Moore, M. Yui, P. Vitorge: A Thermodynamic Model for the Solubility of PuO₂(am) in the Aqueous K⁺ - HCO₃⁻ - HCO₃²⁻ - OH⁻ - H₂O System, Radiochim. Acta **86**. 89(1999).
24. H. Nitsche, E. M. Standifer, R. J. Silva: Neptunium(V) Complexation with Carbonate. Lanthanide Actinide Research. **3**, 203(1990).
25. V. Neck, W. Runde, J. I. Kim, B. Kanellakopulos: Solid-Liquid Equilibrium Reactions of Neptunium(V) in Carbonate Solution at Different ionic Strength. Radiochim. Acta **65**. 29(1994).
26. W. Runde, M. P. Neu, Clark,: Neptunium(V) Hydrolysis and Carbonate Complexation: Experimental and Predicted Neptunyl Solubility in Concentrated NaCl Using the Pitzer Approach. Geochim Cosmochim. Acta **60**. 2065(1996).
27. G. Bidoglio, G. Tanet, A. Chatt: Studies on Neptunium(V) Carbonate Complexes under Geologic Repository Conditions. Radiocchim. Acta **38**. 21(1985).
28. L. Maya: Hydrolysis and Carbonate Complexation of Dioxoneptunium(V) in 1.0 NaClO₄ at 25° C. Inorg. Chem. **22**. 2093(1983).
29. Y. Inoue, O. Tochiyama: Studies of the Complexes of Np(V) with Inorganic Ligands by Solvent Extraction with Thenoyltrifluoroacetone and 1,10-phenanthroline. I. Carbonatocomplexes. Bull. Chem. Soc. Jpn. **58(2)**. 588.(1985).
30. Grenthe, P. Robouch, P. Vitorge: Chemical Equilibria in Actinide Carbonate Systems. J. Less-Common Met. **122**. 225(1986).

31. D. A. Bennett, D. Hoffman, H. Nitsche, R. E. Russo, R. A. Torres, P. A. Baisden, J. E. Andrews, C. E. A. Palmer, R. J. Silva: Hydrolysis and Carbonte Complexation of Dioxoplutonium(V). *Radiochim. Acta* **56**. 15(1992).
32. A. D. Gel'man, A. I. Moskvina, V. P. Zaitseva: Carbonate Compounds of Plutonyl. *Sov. Radiochem.* **4**. 138(1962).
33. I. Pashaliddis, K. R. Czerwinski, T. Fanghänel, J. I. Kim: Solid-Liquid Phase Equilibria of Pu(VI) and U(VI) in Aqueous Carbonate Systems Determination of Stability Constants. *Radiochim Acta* **76**. 55(1997).
34. P. Robouch, P. Vitorge: Solubility of $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)$. *Inorg. Chim. Acta* **140**. 1-2. 239(1987).
35. A. I. Moskvina: Complex Formation of Neptunium(IV, V, VI) in Carbonate Solutions. *Sov. Radiochem* **13**(5). 694(1971).
36. E. L. Zebroski, H. W. Altrier, F. K. Heumann: Thorium Complexes with Chloride, Fluoride, Nitrate, Phosphate and Sulfate. *J. Am. Chem. Soc.* **73**. 5646(1951).
37. R. A. Day, R. W. Stoughton: Chemistry of Thorium in Aqueous Solutions. I. Some Organic and Inorganic Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **72**. 5662(1950).
38. H. W. Dodgen, G. K. Rollefson: The Complex Ions Formed by Iron and Thorium with Fluoride in Acid Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **71**. 2600(1949).
39. P. Klotz, A. Mukherji, S. Feldberg, L. Newman: Thorium Fluoride Complexes. Determination of the Stability Constants Using the Fluoride Ion Activity Electrode. *Inorg. Chem.* **10**. 740(1971).
40. B. Norén: A Solvent Extraction and Potentiometric Study of Fluoride Complexes of Thorium(IV) and Uranium(IV). *Acta Chem. Scand.* **23**. 931(1969).
41. S. K. Patil, V. V. Ramakrishna: Complexing of Th(IV) and Np(IV) with Chloride and Fluoride Ions. *Inorg. Nucl. Chem. Letters.* **11**. 421(1975).
42. G. R. Choppin, P. J. Unrein: Thermodynamic Study of Actinide Fluoride Complexation. In: *Transplutonium, Proc. Symp.* **13-17** September, Baden-Baden, 97(1975).
43. I. Grenthe, J. Varfeldt: A Potentiometric Study of Fluoride Complexes of Uranium(IV) and Uranium(VI) Using the U(VI)/U(IV) Redox Couple. *Acta Chem. Scand.* **23**. 931(1969).
44. V. N. Krylov, E. V. Komarov: Investigation of Complex Formation of Np(IV) with Fluoride Ion in Solutions of HClO_4 by the Ion-exchange Method. *Sov. Radiochem.* **11**. 237(1969).
45. S. V. Bagawde, V. V. Ramakrishna, S. K. Patil: Aqueous TTA Complexing of Np(IV) and Pu(IV). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**. 2085(1976).

46. S. Ahrland, L. Brandt: The Fluoride and Sulphate Complexes of Neptunium(IV). *Acta Chim. Scand.* **20**. 328(1966).
47. V. N. Krylov, E. V. Komarov: Investigation of the Complex Formation of Pu(IV) with Fluoride Ion in Solutions of HClO₄ by the Ion-exchange Method. *Sov. Radiochem.* **11**. 94(1969).
48. R. T. Chitnis, S. G. Talnikar, R. G. Bhogale, S. K. Patil: Controlled-Potential Coulometric Studies on Fluoride Complexing of Plutonium(IV). *J. Radioanal. Chem.* **50**. 53(1979).
49. C. K. McLane: Complexed Ions of Plutonium. The Fluoride Complex Ion of Plutonium(IV). In: *The transuranium elements*. G. T. Seaborg, J. J. Katz, W. M. Manning (eds.), McGraw-Hill Book Co., New York.
50. S. V. Bagawde, V. V. Ramakrishna, S. K. Patil: Complexing of Tetravalent Plutonium in Aqueous Solutions.. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**. 1339(1976).
51. K. L. Nash, J. M. Cleveland: The Thermodynamics of Plutonium(IV) Complexation by Fluoride and Its Effect on Plutonium(IV) Speciation in Natural Waters. *Radiochim. Acta* **35**. 97(1984).
52. R. U. Sawant, G. H. Rizvi, N. K. Chaudhuri, S. K. Patil: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*(1989).
53. G. R. Choppin, L. F. Rao: Complexation of Pentavalent and Hexavalent Actinides by Fluoride. *Radiochim. Acta* **37**. 143(1984).
54. Y. Inoue, O. Tochiyama: Studies of the Complexes of Np(V) with Inorganic Ligands by Solvent Extraction with Thenoyltrifluoroacetone and 1,10-phenanthroline. II. Fluoro, Sulfato, and Phosphato Complexes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**(2). 2228.(1985).
55. P. R. V. Rao, S. K. Patil: *Radiochem. Radioanal. Lett.* **33**. 305(1978).
56. P. R. V. Rao, N. M. Gudi, S. V. Bagawde, S. K. Patil: The Complexing of Np(V) by Some Inorganic Ligands. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **41**. 235(1979).
57. S. Ahrland, R. Larsson: The Complexity of Uranyl Fluoride. *Acta Chem Scand.* **8**. 354(1954).
58. K. A. Allen: the Uranyl Sulfate Complexes from Tri-n-octylamine Extraction Equilibria. *J. Am. Chem. Soc.* **80**. 4133(1958).
59. S. Ahrland, L. Kullberg: Thermodynamics of Complex Formation in Aqueous Solution. I A Potentiometric Study of Fluoride Complexes of Hydrogen, Uranium(VI) and Vanadium(IV). *Acta Chem. Scand.* **25**. 3457(1971).
60. S. Ishiguro, C. F. Kao, H. Kakihana: Formation Constants of $\text{HF}_{(1-m)}^{m+}$ and $\text{UO}_2\text{F}_{(2-n)}^{n+}$

- Complexes in 1mol dm^{-3} (NaCl) Medium, *Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*. **45(10)**. 651(1977).
61. R. M. Sawant, N. K. Chaudhuri, G. H. Rizvi, S. K. Patil: Studies on Fluoride Complexing of Hexavalent Actinides Using a Fluoride Ion Selective Electrode. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **91(1)**. 41(1985).
 62. D. Ferri, F. Salvatore, E. Vasca, J. Glaser, I. Grenthe: Complex Formation in the U(VI) - OH-F System. *Acta Chem. Scand.* **47**. 855(1993).
 63. V. N. Krylov, E. V. Komarov, M. F. Pushlenkov: Complex Formation of Np(VI) with the Fluoride Ion in Solutions of HClO_4 . *Sov. Radiochem.* **10(6)**. 702(1968).
 64. M. Shiloh, Y. Marcus: The Chemistry of Trivalent Neptunium, Plutonium Americium in Halide Solutions. Israel Atomic Energy Commission, Soreq Research Establishment. April(1964).
 65. M. Ward, G. R. Welch: The Chloride Complexes of Trivalent Plutonium, Americium and Curium. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **2**. 395(1956).
 66. M. Shiloh, Y. Marcus: A Spectrophotometric Study of Trivalent Actinide Complexes in Solution. II Neptunium and plutonium. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**. 2725(1966).
 67. B. S. Jensen, :Migration Phenomena of Radionuclides into the Geosphere, CEC Radioactive Wast Management Seies. Vol. 5, EUR-7676, Chur, Switzerland: Harwood Academic Publishers, 197(1982).
 68. W. C. Waggener, R. W. Stoughton: Chemistry of Thorium in Aqueous Solutions. II. Chloride Complexing as a Function of Ionic Strength. *J. Phys. Chem.* **56**. 1(1952).
 69. B. I. Nabivanets, L. N. Kudritskaya: Г и д р о к с о к о м п л е к с ы Т о р и я . *Ukr. Khim. Zh.* **30**. 891(1964).
 70. K. A. Kraus, F. Nelson: Hydrolytic Behavior of Metal ions: I. The Acid Constants of Uranium(IV) and Plutonium(IV). *J. Am. Chem. Soc.* **72**. 3901(1950).
 71. J. Sobkowski: The Oxidation-reduction Potential of UO_2^{2+} - U^{4+} System: II. The Influence of HClO_4 , HCl , H_2SO_4 and of Temperature on the Oxidation Potential of UO_2^{2+} - U^{4+} . *J. Inorg. Nucl. Chem.* **23**. 81(1961).
 72. S. Ahrland, R. Larsson: The Complexity of Uranium(IV) Chloride, Bromide, and Thiocyanate. *Acta Chem. Scand.* **8**. 137(1954).
 73. R. A. Day, Jr., R. N. Wilhite, F. D. Hamilton: Stability of Complexes of Uranium(IV) with Chloride, Sulfate and Thiocyanate. *J. Am. Chem. Soc.* **77**. 3180(1955).
 74. F. T. Bunus: An Ion Exchange Study of the Uranium (UO_2^{2+} and U^{4+}) Complex Species with Cl^- as Ligand. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**. 917(1974).

75. V. M. Vdovenko, G. A. Romanov, V. A. Shcherbakov: Proton Resonance Study of Complex Formation of U(IV) with Halide, Sulfate, and Perchlorate Ions. *Sov. Radiochem.* **5**. 624(1963).
76. I. V. Shilin, V. K. Nazarov: Complex Formation of Neptunium(IV) with Nitrate and Chloride Ions. *Sov. Radiochem.* **8**. 474(1966).
77. P. R. Danesi, R. Chiarizia, G. Scibona, G. D'Alessandro: Stability Constants of Nitrate and Chloride Complexes of Np(IV), Np(V) and Np(VI) Ions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**. 3503(1971).
78. Yu. A. Barbanel, L. P. Murav'eva: Use of Differential Spectra to Study Equilibria in Systems with Several Complexes. II. Lower Chloride Complexes of Neptunium(IV). *Sov. Radiochem.* **15**. 221(1973).
79. S. W. Rabideau, J. F. Kemons: The Potential of the Pu(III) – Pu(IV) Couple and the Equilibrium Constants for Some Complex Ions of Pu(IV). *J. Am. Chem. Soc.* **73**. 2895(1951).
80. S. W. Rabideau, H. D. Cowan: Chloride Complexing and Disproportionation of Pu(IV) in Hydrochloric Acid. *J. Am. Chem. Soc.* **77**. 6145(1955).
81. J. C. Hindman: Complex Ions of Plutonium. The Chloride Complex Ions of Plutonium(IV). In: *The Transuranium Elements*. G. T. Seaborg, J. J. Katz, W. M. Manning (eds.), McGraw-Hill Book Co., New York. 405(1949).
82. I. Grenthe, B. Noren: On the Stability of Nitrate and Chloride Complexes of Plutonium(IV). *Acta Chem. Scand.* **14**. 2216(1960).
83. P. R. Danesi, F. Orlandini, G. Scibona: Aqueous Chemistry of Actinide Elements. Determination of the Stability Constant of Nitrate, Chloride and Bromide Complexes of Plutonium(IV). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**. 1047(1966).
84. O. L. Kabanova, P. N. Palei: Redox Potentials of Plutonium in Acid Solutions of Different Ionic Strengths. *Russ. J. Inorg. Chem.* **5**. 15(1960).
85. V. Neck, T. Fanghänel, J. I. Kim, B. Kanellakopulos: Thermodynamics of Neptunium(V) in Concentrated Salt Solutions: Chloride Complexation and Ion Interaction (Pitzer) Parameters for the NpO_2^+ ion. *Radiochim. Acta* **69**. 39(1995).
86. I. Gainar, K. W. Sykes: The Spectra and Stability of Some Neptunium Complex Ions in Water and Methanol. *J. Chem. Soc.* 4452(1964).
87. S. Ahrland: On the Complex Chemistry of the Uranyl Ion: VI. The Complexity of Uranyl Chloride, Bromide and Nitrate. *Acta Chim. Scand.* **5**. 1271(1951).
88. R. A. Day, Jr., R. M. Powers: Extraction of Uranyl Ion from some Aqueous Salt Solutions

- with 2-thenoyltrifluoroacetone. *J. Am. Chem. Soc.* **76**. 3895(1954).
89. E. W. Davies, C. B. Monk: Spectrophotometric Studies of Electrolytic Dissociation: Part 4. Some Uranyl Salts in Water, *Trans. Faraday Soc.*, **53**. 442(1957).
 90. J. D. Hefley, E. S. Amis: A Spectrophotometric Study of the Complexes Formed Between Uranyl and Chloride Ions in Water and Water-Ethanol Solvents. *J. Phys. Chem.* **64**. 816(1960).
 91. H. Ohashi, T. Morozumi: Electrometric Determination of Stability Constants of Uranyl Chloride and Uranyl Nitrate Complexes with pCl-Stat. *J. At. Energy Soc. Japan.* **9(2)**. 65(1967).
 92. V. Jedinakova: Contributions to the Chemistry of Highly Concentrated Aqueous Electrolyte Solutions: 37. Densimetric Study of Complex Formation of the UO_2^{2+} Ion in Isomolar Series Perchlorate-Halide. *Scientific Papers of the Institute of Chemical Technology, Prague, Sbornik VSCHT Praha.* **B18**. 113(1974).
 93. H. F. Aly, A. A. Abdel-Rassoul, N. Zakareia: Use of Zirconium Phosphate for stability Constant Determination of Uranium and Antimony Chlorocomplexes. *Z. Phys. Chem. (Frankfurt/Main).* **94**. 11(1975).
 94. L. Bednarczyk, I. Fidelis: Determination of Stability Constants of U(VI), Np(IV) and Pu(VI) with Chloride Ions by Extraction Chromatography. *J. Radioanal. Chem.* **45**. 325(1978).
 95. S. P. Awasthi, M. Sundaresan: Spectrophotometric and Calorimetric Study of Uranyl Cation/Chloride Anion System in Aqueous Solution. *Indian J. Chem.* **20A**. 378(1981).
 96. N. S. Al-Niaimi, A. G. Wain, H. A. Cl. McKay: Stability Constants of Chloride and Nitrate Complexes of Neptunium(V) and Neptunium(VI), *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**. 977(1970).
 97. D. Cohen, J. C. Sullivan, J. C. Hindman: Isotopic Exchange of Neptunium Ions in Solution. III. The Effect of Chloride and Nitrate Ions on the Rate of the Np(V)-Np(VI) Exchange. *J. Am. Chem. Soc.* **77**. 4964(1955).
 98. P. R. Danesi, R. Chiarizia, G. Scibona, G. D'Alessandro: Re-evaluation of the Stability Constants of Np(V) and Np(VI) Chloride Complexes. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**. 2396(1974).
 99. T. W. Newton, F. B. Baker: Chloride Complex Ions of Pu(VI). *J. Phys. Chem.* **61**. 934(1957).
 100. S. W. Rabidau, B. J. Masters: Kinetics of the Reaction between Pu(VI) and Sn(II) in Chloride-Perchlorate Solution. *J. Phys. Chem.* **65**. 1256(1961).

101. A. S. G. Mazumbar, C. K. Sivararamakrishnan: A Study of the Nitrate and the Chloride Complexes of Plutonium(VI) by Solvent Extraction Technique Using TTA as the Chelating Agent. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**. 2423(1965).
102. G. M. Nair, C. L. Rao, G. A. Welch: Study of Plutonium(III) – Sulphate Complexes *Radiochim. Acta* **7**. 77(1967).
103. P. R. V. Rao, S. V. Bagawde, V. V. Ramakrishna, S. K. Patil: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**. 123(1979).
104. J. J. Fardy, J. M. Buchanan: An Ion Exchange Study of the Sulfate Complexes of Plutonium. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**. 579(1976).
105. A. V. Stepanov, *Zh. Neorg. Khim.* **18**. 371(1973). *Russ. J. Inorg. Chem.* **18**. 194(1973).
106. A. Aziz, S. J. Lyle, S. J. Naqvi: Chemical Equilibria in Americium and Curium Sulphate and Oxalate Systems and an Application of a Liquid Scintillation Counting Method. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**. 1013(1968).
107. I. A. Lebdev, S. V. Perozhkov, G. N. Yakovlev: *Radiokhimiya* **2(5)**. 39(1960).
108. P. K. Khopkar, J. N. Mathur: Complexing of Californium (III) and Other Trivalent Actinides by Inorganic Ligands. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**. 109(1980).
109. G. R. Choppin, R. C. DeCarvalho: Lanthanide and Actinide Sulfate Complex. I. Determination of Stability Constant. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**. 725(1967).
110. P. Paviet, Th. Fanghanel, R. Klenze, J. I. Kim: Thermodynamics of Curium(III) in Concentrated Electrolyte Solutions Formation of Sulfate Complexes in NaCl/NaSO₄ Solutions. *Radiochim. Acta* **74**. 99(1996).
111. Y. Xia, L. Rao, D. Rai, A. R. Felmy: Solvent Extraction Study of Np(IV) Sulfate Complexation in Na⁺-Np⁴⁺- OH⁻-SO₄²⁻ HSO₄⁻-ClO₄⁻ and Na⁺-Np⁴⁺- OH⁻-SO₄²⁻ HSO₄⁻-Cl⁻ Systems. *Radiochim. Acta* **86**. 33(1999).
112. K. W. Sykes, B. L. Taylor: Charge Transfer Spectra of Neptunium Ions in Water. *Proc. 7th Int. Conf. Coord. Chem.* 31(1962).
113. J. Halperin, J. H. Oliver: Sulfate Complexation of Np(V) in Aqueous Solution. *Radiochim. Acta* **37**. 143(1984).
114. A. I. Moskvina, A. N. Poznyakov: Coprecipitation Study of Complex Formation by Neptunium(V), Plutonium(V), and Americium(V) with the Anions of Various Inorganic Acids. *Russ. J. Inorg. Chem.* **24**. 9:1357-1362(1979).
115. E. N. Rizkalla, F. Nectoux, S. Dabos-Seignon, M. Pagés: Complexation of Neptunium(V) by Halo- and Hydroxycarboxylate Ligands. *Radiochim. Acta* **51**. 113(1990).
116. S. Ahrland: On the Complex Chemistry of the Uranyl Ion: V. The Complexity of Uranyl

- Sulfate. *Acta Chem. Scand.* **5**. 1151(1951).
117. D. Banerjee, K. K. Tripathi: Association of Uranium(VI) with Anions in Aqueous Perchloric Acid Medium. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **18**. 199(1961).
118. R. M. Wallace: Determination of Stability Constants by Donnan Membrane Equilibrium: The Uranyl Sulphate Complexes. *J. Phys. Chem.* **71**(5). 1271(1967).
119. N. S. Al-Niaimi, A. G. Wain, H. A. Cl. McKay: Stability Constants of Fluoride and Sulphate Complexes of Neptunium(V) and Neptunium(VI), *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**. 2331(1970).
120. R. W. Stromatt, R. M. Peekema, F. A. Scott: Rep-58212 Hanford Atomic Products Operation, General Electric Co., Richland, WA(1958).
121. S. Ahrland, L. Brandt: The Sulphate Complexes of Neptunyl(VI) and Comparison of the Strength of Corresponding Uranium and Neptunium Complexes in Aqueous Solution. *Acta Chim. Scand.* **22**. 1579(1968).
122. H. Lahr, W. Knoch: Bestimmung von Stabilitätskonstanten einiger Aktinidenkomplexe: II. Nitrat- und Chloridkomplexe von Uran, Neptunium, Plutonium, und Americium. *Radiochim. Acta* **13**. 1(1970).
123. R. Chiarizia, P. R. Danesi: Liquid Anion Exchange of Thiocyanate-Nitrate Actinide and Lanthanide Complexes. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**. 3595(1973).
124. P. H. Tedesco, V. B. De Rumi, J. A. Gonzáles-Quintana: Ion Exchange Studies on Complexes Formation I. Thorium-Nitrate System. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**. 987(1968).
125. V. V. Fomin, E. P. Maiorova: Determination of Stability Constants of $\text{Th}(\text{NO}_3)_x^{4-x}$ Ions by Means of Tributyl Phosphate Extraction. *J. Inorg. Chem. USSR* **1**(8). 1703(1956).
126. В. И. Набиванец, Л. Н. Кудрицкая: Изучение Состояния Тория В Растворах Хлорной, Соляной И Азотной Кислот Методами Электродиализа И Ионно-обменной Хроматографии. *Ukr. Khim. Zh.* **30**. 1007(1964).
127. H. A. C. McKay, J. L. Woodhead: A Spectrophotometric Study of the Nitrate Complexes of Uranium(IV). *J. Chem. Soc.* 717(1964).
128. N. P. Ermolaev, N. N. Krot: Some Data on the Behavior of Uranium(IV) in Nitric Acid Solutions. *Sov. Radiochem.* **4**. 600(1962).
129. M. Guorong, Z. Liufang, Z. Chengfa: Investigation of the Redox Potential $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$ and the Complex Formation between U^{4+} and NO_3^- in Nitric Acid. *Radiochim. Acta* **38**. 145(1985).

130. C. L. Rao, S. A. Pai: A Study of Nitrate and Sulphate Complexes of Uranium(IV). *Radiochim. Acta* **12**. 135(1969).
131. A. I. Moskvina: Complex Formation of Neptunium(IV) and Plutonium(IV) in Nitrate Solution. *Sov. Radiochem.* **16**. 405(1971).
132. N. Souka, R. Shabana, K. Farah: Adsorption Behavior of Some Actinides on Zirconium Phosphate Stability Constant Determinations. *J. Radioanal. Chem.* **33**. 215(1976).
133. T. S. Laxminarayanan, S. K. Patil, H. D. Sharma: Stability Constants of Nitrate and Sulphate Complexes of Plutonium(IV). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**.1001(1964).
134. J. C. Hindman: Complex Ions of Plutonium. The Nitrate Complex Ions of Plutonium(IV). In: *The Transuranium Elements*. G. T. Seaborg, J. J. Katz, W. M. Manning (eds.), McGraw-Hill Book Co., New York. 388(1949).
135. S. V. Bagawde, V. V. Ramakrishna S. K. Patil: A Study of Complexing of Pu(IV) with Sulphate, Fluoride and Nitrate Ions in Aqueous Solutions. *Radiochem. Radioanal. Letter* , **31(2)**. 65(1977) .
136. R. H. Betts, R. K. Michels: Ionic Association in Aqueous Solutions of Uranyl Sulphate and Uranyl Nitrate. *J. Chem. Soc.* **S58**. 286(1949).
137. M. H. Brooker, C. H. Huang, J. Sylwestrowicz: Raman Spectroscopic Studies of Aqueous Uranyl Nitrate and Perchlorate Systems. *J. Inorg. Nucl.* **42**. 1015(1980).
138. M. D. Marcantonatos, M. Deschaux, F. Celardin: Ground and Excited State Interaction Between Aqua-Uranyl(VI) and Nitrate. *Chem. Phys. Lett.* **69**.144(1980).
139. A. G. Rykov, G. N. Yakovlev: Investigations of the Oxidation-Reduction Reactions of the Actinide Elements II. Kinetics of the Reaction between Neptunium(IV) and Neptunium(VI) in Nitrate Solution. *Sov. Radiochem.* **8**. 26(1968).
140. M. E. Krevinskayam, Nikol'sky, B. H. Pozharsky, E. E. Zastenker: The Properties of Nitric Acid Solutions of the Plutonium Ion of the Plutonyl Ion – I Hydrolysis of Plutonyl Hydrolysis of Plutonyl Nitrate. *Sov. Radiochem.* **1**. 238(1959).
141. V. Ya. Vasil'evm N. N. Andreichuk, A. G. Rykokov: Spectrophotometric Study of Complex Formation and Solvation of Actinide Ions, X. Forms of Existence of Plutonium(VI) in Nitrate Solutions. *Sov. Radiochem.* **17**. 24(1975).
142. J. P. Desclaux, A. J. Freeman : Atomic Properties of the Actinides. in "Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides", A. J. Freeman and G. H. Lander eds., North-Holland, Amsterdam(1948).

Table 2-1. Solubility products of $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Media	$\log K_{sp}$	$\log K_{sp}^0$ at $I = 0$	Refs.
Nitric acid		-56.85 ± 0.36	Rai [11]
1.0 M HClO_4		$-60.73 \pm 0.05^*$	Kim [5]
0.1 to 3.0 M NaClO_4		-58.3 ± 0.5	Capdevila [4]
0.062 M HCl	-55.1		Kasha [13]
1.0 M HClO_4	-55.2		Kasha [13]
	-47.3 to -56.3		Perez-Bustamante [12]
(oversaturation)			
1.0M NaClO_4	-55.96 ± 0.19		This work
(undersaturation)			
0.5M NaClO_4	-55.40 ± 0.18		This work
1.0M NaClO_4	-54.25 ± 0.16		This work
2.0M NaClO_4	-55.98 ± 0.18		This work
0.5 to 2.0 M NaClO_4		-58.06 ± 0.30	This work

*Recalculated from the experimental data by using the SIT corrections[10].

Table 3-1. Effective radii and charges for hydrolysis species.

	r	z
OH ⁻	1.4	-1
H ₂ O	1.4	-0.567 ± 0.180
Th ⁴⁺	0.932	4
Pa ⁴⁺	0.906	4.523 ± 0.173
PaO ₂ ⁺	0.78	2.579 ± 0.288
U ⁴⁺	0.889	4.368 ± 0.145
UO ₂ ²⁺	0.73	2.428 ± 0.089
Np ³⁺	1.011	3.135 ± 0.409
Np ⁴⁺	0.874	4.342 ± 0.137
NpO ₂ ⁺	0.75	1.599 ± 0.786
NpO ₂ ²⁺	0.72	2.391 ± 0.100
Pu ³⁺	0.995	3.356 ± 0.373
Pu ⁴⁺	0.859	4.268 ± 0.115
PuO ₂ ⁺	0.74	1.750 ± 0.322
PuO ₂ ²⁺	0.71	2.374 ± 0.084
Am ³⁺	0.98	3.129 ± 0.252
AmO ₂ ⁺	0.73	1.280 ± 0.400
Cm ³⁺	0.97	3.351 ± 0.242
Bk ³⁺	0.955	3.371 ± 0.367
Cf ³⁺	0.945	3.446 ± 0.355
Es ³⁺	0.934	3.486 ± 0.349
Fm ³⁺	0.922	3.702 ± 0.324

Table 3-2. Selected equilibrium constants of actinide ions complexes with CO_3^{2-} .

valency	species	ion interaction coefficient ^a	number of data	$\text{Log } \beta_n^0$		reference
				average of literature data	calculated value	
An(III)	AmCO_3^+	0.17	1	7.80	7.53	10
	CmCO_3^+	0.17	1	7.94	6.88	19
	$\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$	-0.05	1	12.3	13.04	10
	$\text{Cm}(\text{CO}_3)_2^-$	-0.05	1	11.31	11.73	19
	$\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	-0.15	1	15.2	14.80	10
	$\text{Cm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	-0.15	1	12.74	12.82	19
An(IV)	$\text{U}(\text{CO}_3)_4^{4-}$	-0.3	1	35.74	35.77	20
	$\text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	-0.3	1	32.33	32.33	21
	$\text{U}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	-0.3	1	36.86	36.83	20
	$\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	-0.3	1	36.62	36.62	22
	$\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	-0.3	1	36.05	36.05	23
An (V)	$\text{NpO}_2 \text{CO}_3^-$	-0.5	10	4.94	4.53	24-30
	$\text{PuO}_2 \text{CO}_3^-$	-0.5	2	5.18	5.18	31
	$\text{NpO}_2 (\text{CO}_3)_2^{3-}$	-0.15	8	6.77	6.88	25-30
	$\text{NpO}_2 (\text{CO}_3)_3^{5-}$	-0.62	5	5.10	5.17	25,26,28,30
An (VI)	$\text{UO}_2 \text{CO}_3$	0	1	9.68	9.87	20
	$\text{PuO}_2 \text{CO}_3$	0	3	10.27	8.75	32-34
	$\text{UO}_2 (\text{CO}_3)_2^{2-}$	-0.02	1	16.94	17.55	20
	$\text{NpO}_2 (\text{CO}_3)_2^{2-}$	-0.02	2	14.25	14.25	35
	$\text{PuO}_2 (\text{CO}_3)_2^{2-}$	-0.02	3	14.70	15.29	32-34
	$\text{UO}_2 (\text{CO}_3)_3^{4-}$	-0.01	1	21.60	21.13	20
	$\text{PuO}_2 (\text{CO}_3)_3^{4-}$	-0.01	2	17.60	17.71	33,34

Table 3-3. Selected equilibrium constants of actinide ions complexes with F⁻.

valency	species	ion interaction coefficient ^a	number of data	Log β_n^0		reference
				average of literature data	calculated value	
An(III)	AmF ²⁺	0.39	1	3.40	3.32	10
	AmF ₂ ⁺	0.17	1	5.80	5.84	10
An(IV)	ThF ³⁺	0.49	6	5.76	5.07	36-41
	UF ³⁺	0.49	4	6.30	5.18	20,40,42,43
	NpF ³⁺	0.49	5	5.88	4.95	41,44-46
	PuF ³⁺	0.49	7	5.69	5.40	47-51
	ThF ₂ ²⁺	0.39	5	9.64	9.35	36-40
	UF ₂ ²⁺	0.39	3	10.43	9.55	20,40,43
	NpF ₂ ²⁺	0.39	4	9.65	9.08	41,45,46
	PuF ₂ ²⁺	0.39	4	9.85	9.99	48,50,51
	ThF ₃ ⁺	0.1	2	11.45	12.06	38,39
	UF ₃ ⁺	0.1	3	11.99	12.34	20,40,43
	NpF ₃ ⁺	0.1	1	11.55	11.62	46
	UF ₄	0	1	13.87	14.32	20
	NpF ₄	0	1	12.88	13.35	46
	An (V)	NpO ₂ F	0	7	1.43	1.49
NpO ₂ F ₂ ⁻		0	1	2.18	2.15	54
An (VI)	UO ₂ F ⁺	0.29	6	5.17	4.80	57-62
	UO ₂ F ₂	0	6	8.71	8.76	57-62
	UO ₂ F ₃ ⁻	0	1	11.19	11.05	57-62
	UO ₂ F ₄ ²⁻	-0.08	3	12.32	12.49	57-59,62
	NpO ₂ F ⁺	0.29	5	5.11	4.36	53,61,63
	NpO ₂ F ₂	0	2	7.55	7.87	53,61,63
	NpO ₂ F ₃ ⁻	-0.08	2	9.67	9.71	53,61,63
	PuO ₂ F ⁺	0.29	3	4.61	4.13	53,61
	PuO ₂ F ₂	0	2	7.28	7.43	53
PuO ₂ F ₃ ⁻	-0.08	2	8.98	9.04	53	

Table 3-4. Selected equilibrium constants of actinide ions complexes with Cl⁻.

valency	species	ion interaction coefficient ^a	number of data	Log β_n^0		reference	
				average of literature data	calculated value		
An(III)	NpCl ²⁺	0.39	1	-1.67	-0.61	64	
	PuCl ²⁺	0.39	4	0.57	-0.86	65,66	
	AmCl ²⁺	0.39	1	1.05	1.05	10	
	CmCl ²⁺	0.39	2	1.16	1.16	65,67	
	NpCl ₂ ⁺	0.39	1	-1.30	-1.83	64	
	PuCl ₂ ⁺	0.39	1	-3.03	-2.32	66	
An(IV)	ThCl ³⁺	0.49	10	1.25	1.34	36,37,41,68,69	
	UCl ³⁺	0.49	14	1.40	1.47	70-75	
	NpCl ³⁺	0.49	6	1.25	1.59	41,76-78	
	PuCl ³⁺	0.49	8	1.00	1.14	50,79-84	
	ThCl ₂ ²⁺	0.39	6	1.22	2.07	36,41,68,69	
	UCl ₂ ²⁺	0.39	2	2.35	2.31	73	
	NpCl ₂ ²⁺	0.39	5	2.28	2.56	41,76-78	
	PuCl ₂ ²⁺	0.39	4	1.48	1.65	50,82-84	
	ThCl ₃ ⁺	0.1	5	0.65	1.43	36,68,69	
	NpCl ₃ ⁺	0.1	1	2.44	2.13	76	
	PuCl ₃ ⁺	0.1	2	0.92	0.76	83,84	
	ThCl ₄	0	3	-0.11	0.18	36,68,69	
	ThCl ₅ ⁻	-0.08	1	-1.33	-2.44	36,68,69	
	An (V)	NpO ₂ Cl	0	8	-0.88	-0.33	56,77,85,86
		NpO ₂ Cl ₂ ⁻	0	4	-1.02	-1.29	77,85
An (VI)	UO ₂ Cl ⁺	0.29	25	0.74	0.17	74,87-95	
	NpO ₂ Cl ⁺	0.29	7	0.15	0.03	77,94,96-98	
	PuO ₂ Cl ⁺	0.29	4	-0.49	-0.19	94,99-101	
	UO ₂ Cl ₂	0	4	-0.69	-0.30	94,95	
	NpO ₂ Cl ₂	0	2	-0.63	-0.57	94,97	
	PuO ₂ Cl ₂	0	4	-0.41	-0.26	94,99-101	
	UO ₂ Cl ₃ ⁻	0	1	-2.17	-2.25	95	

Table 3-5. Selected equilibrium constants of actinide ions complexes with SO_4^{2-} .

valency	species	ion interaction coefficient ^a	number of data	$\text{Log } \beta_n^0$		reference
				average of literature data	calculated value	
An(III)	PuSO_4^+	0.22	6	2.61	2.43	102-104
	AmSO_4^+	0.22	1	3.85	3.11	10
	CmSO_4^+	0.22	9	2.60	2.12	55,105-110
	$\text{Pu}(\text{SO}_4)_2^-$	-0.05	5	4.46	4.42	102-104
	$\text{Am}(\text{SO}_4)_2^-$	-0.05	1	5.40	5.77	10
	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$	-0.05	7	3.55	3.79	55,106,108-110
An(IV)	USO_4^{2+}	0.3	1	2.57	2.56	75
	NpSO_4^{2+}	0.3	2	6.51	6.16	111,112
	PuSO_4^{2+}	0.3	1	4.80	5.56	79
	$\text{Np}(\text{SO}_4)_2$	0.3	1	11.70	11.87	111
An (V)	$\text{NpO}_2 \text{SO}_4^-$	0	7	0.44	1.38	54,56,113-115
An (VI)	$\text{UO}_2 \text{SO}_4$	0	9	2.39	2.00	58,88,89,116-118
	$\text{NpO}_2 \text{SO}_4$	0	8	2.32	2.32	112,119-121
	$\text{PuO}_2 \text{SO}_4$	0	1	3.36	2.33	121
	$\text{UO}_2 (\text{CO}_3)_2^{2-}$	-0.12	6	3.53	3.51	58,88,89,116,117
	$\text{UO}_2 (\text{CO}_3)_3^{4-}$	-0.12	1	3.98	4.12	116

Table 3-6. Selected equilibrium constants of actinide ions complexes with NO_3^- .

valency	species	ion interaction coefficient ^a	number of data	Log β_n^0		reference	
				average of literature data	calculated value		
An(III)	PuNO_3^{2+}	0.39	1	1.79	0.44	122	
	AmNO_3^{2+}	0.39	1	1.33	1.33	10	
	CmNO_3^{2+}	0.39	3	1.36	0.96	107,108,123	
	$\text{Pu}(\text{NO}_3)_2^+$	0.39	1	1.54	0.36	122	
	$\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$	0.39	1	1.19	1.39	108	
	$\text{Pu}(\text{NO}_3)_3$	0	1	-2.07	-0.84	122	
An(IV)	ThNO_3^{3+}	0.49	5	1.72	1.56	36,37,124-126	
	UNO_3^{3+}	0.49	12	1.14	1.54	122,127-130	
	NpNO_3^{3+}	0.49	8	1.15	1.44	76,77,122,131	
	PuNO_3^{3+}	0.49	13	1.64	1.44	50,79,82,83,122,131-135	
	$\text{Th}(\text{NO}_3)_2^{2+}$	0.39	4	2.71	2.60	36,124-126	
	$\text{U}(\text{NO}_3)_2^{2+}$	0.39	11	2.30	2.54	122,127-129	
	$\text{Np}(\text{NO}_3)_2^{2+}$	0.39	6	2.19	2.36	76,77,122,131	
	$\text{Pu}(\text{NO}_3)_2^{2+}$	0.39	10	2.91	2.35	50,82,83,122,131,133,135	
	$\text{Th}(\text{NO}_3)_3^+$	0.1	3	2.54	2.49	124-126	
	$\text{U}(\text{NO}_3)_3^+$	0.1	7	2.84	2.38	122,128,129	
	$\text{Np}(\text{NO}_3)_3^+$	0.1	4	1.95	2.09	76,122,131	
	$\text{Pu}(\text{NO}_3)_3^+$	0.1	6	2.23	2.07	82,83,133	
	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	0	2	1.58	1.86	125,126	
	$\text{U}(\text{NO}_3)_4$	0	7	1.57	1.69	122,128,129	
	$\text{Np}(\text{NO}_3)_4$	0	3	1.57	1.30	122,131	
	$\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$	0	3	0.82	1.27	122,133	
	$\text{Th}(\text{NO}_3)_5^-$	-0.08	1	-1.33	0.08	126	
	$\text{Th}(\text{NO}_3)_6^{2-}$	-0.08	1	-0.96	-2.23	126	
	An (V)	$\text{NpO}_2(\text{NO}_3)$	0	4	-1.35	-0.91	56,77,86,122
		$\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2^-$	0	1	-2.14	-2.36	77

An (VI)	UO_2NO_3^-	0.29	9	-0.30	-1.45	87,88,91,122, 136-138
	$\text{NpO}_2\text{NO}_3^-$	0.29	7	-0.40	-1.08	77,96,122,139
	$\text{PuO}_2\text{NO}_3^-$	0.29	3	0.35	0.16	101,122,140
	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	0	1	-4.01	-3.44	122
	$\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2$	0	1	-3.06	-2.72	122
	$\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$	0	3	-0.31	-0.22	122,140,141

Table 3-7. Effective radii and charges for carbonate species.

	r	z
CO ₃ ²⁻	1.723 ± 0.018	-1.369 ± 0.026
H ₂ O	1.4	-0.57
Th ⁴⁺	0.932	4
Pa ⁴⁺	0.906	—
PaO ₂ ⁺	0.78	—
U ⁴⁺	0.889	4.129 ± 0.032
UO ₂ ²⁺	0.73	2.679 ± 0.043
Np ³⁺	1.011	—
Np ⁴⁺	0.874	4.119 ± 0.033
NpO ₂ ⁺	0.75	1.913 ± 0.031
NpO ₂ ²⁺	0.72	2.440 ± 0.064
Pu ³⁺	0.995	—
Pu ⁴⁺	0.859	4.099 ± 0.033
PuO ₂ ⁺	0.74	2.005 ± 0.112
PuO ₂ ²⁺	0.71	2.511 ± 0.039
Am ³⁺	0.98	3.329 ± 0.040
AmO ₂ ⁺	0.73	—
Cm ³⁺	0.97	—
Bk ³⁺	0.955	—
Cf ³⁺	0.945	—
Es ³⁺	0.934	—
Fm ³⁺	0.922	—

Table 3-8. Effective radii and charges for fluoride species.

	r	z
F ⁻	1.923 ± 0.015	-1
H ₂ O	1.4	-0.57
Th ⁴⁺	0.932	4
Pa ⁴⁺	0.906	—
PaO ₂ ⁺	0.78	—
U ⁴⁺	0.889	4.036 ± 0.055
UO ₂ ²⁺	0.73	2.858 ± 0.048
Np ³⁺	1.011	—
Np ⁴⁺	0.874	3.968 ± 0.054
NpO ₂ ⁺	0.75	1.908 ± 0.077
NpO ₂ ²⁺	0.72	2.732 ± 0.057
Pu ³⁺	0.995	—
Pu ⁴⁺	0.859	4.103 ± 0.090
PuO ₂ ⁺	0.74	—
PuO ₂ ²⁺	0.71	2.670 ± 0.056
Am ³⁺	0.98	3.473 ± 0.085
AmO ₂ ⁺	0.73	—
Cm ³⁺	0.97	—
Bk ³⁺	0.955	—
Cf ³⁺	0.945	—
Es ³⁺	0.934	—
Fm ³⁺	0.922	—

Table 3-9. Effective radii and charges for chloride species.

	r	z
Cl ⁻	2.329 ± 0.013	-1
H ₂ O	1.4	-0.57
Th ⁴⁺	0.932	4
Pa ⁴⁺	0.906	—
PaO ₂ ⁺	0.78	—
U ⁴⁺	0.889	4.119 ± 0.169
UO ₂ ²⁺	0.73	2.177 ± 0.104
Np ³⁺	1.011	2.936 ± 0.159
Np ⁴⁺	0.874	4.204 ± 0.111
NpO ₂ ⁺	0.75	1.895 ± 0.167
NpO ₂ ²⁺	0.72	2.115 ± 0.170
Pu ³⁺	0.995	2.831 ± 0.159
Pu ⁴⁺	0.859	3.994 ± 0.109
PuO ₂ ⁺	0.74	—
PuO ₂ ²⁺	0.71	2,208 ± 0.170
Am ³⁺	0.98	3.796 ± 0.355
AmO ₂ ⁺	0.73	—
Cm ³⁺	0.97	3.862 ± 0.355
Bk ³⁺	0.955	—
Cf ³⁺	0.945	—
Es ³⁺	0.934	—
Fm ³⁺	0.922	—

Table 3-10. Effective radii and charges for sulfate species.

	r	z
SO ₄ ²⁻	1.611 ± 0.179	-0.8614 ± 0.105
H ₂ O	1.4	-0.57
Th ⁴⁺	0.932	4
Pa ⁴⁺	0.906	—
PaO ₂ ⁺	0.78	—
U ⁴⁺	0.889	3.033 ± 0.271
UO ₂ ²⁺	0.73	1.900 ± 0.133
Np ³⁺	1.011	—
Np ⁴⁺	0.874	4.204 ± 0.238
NpO ₂ ⁺	0.75	1.707 ± 0.185
NpO ₂ ²⁺	0.72	—
Pu ³⁺	0.995	—
Pu ⁴⁺	0.859	—
PuO ₂ ⁺	0.74	—
PuO ₂ ²⁺	0.71	—
Am ³⁺	0.98	3.226 ± 0.152
AmO ₂ ⁺	0.73	—
Cm ³⁺	0.97	2.892 ± 0.163
Bk ³⁺	0.955	—
Cf ³⁺	0.945	—
Es ³⁺	0.934	—
Fm ³⁺	0.922	—

Table 3-11. Effective radii and charges for nitrate species.

	r	z
NO ₃ ⁻	2.209 ± 0.040	-0.960 ± 0.028
H ₂ O	1.4	-0.57
Th ⁴⁺	0.932	4
Pa ⁴⁺	0.906	—
PaO ₂ ⁺	0.78	—
U ⁴⁺	0.889	4.035 ± 0.098
UO ₂ ²⁺	0.73	1.232 ± 0.195
Np ³⁺	1.011	—
Np ⁴⁺	0.874	4.006 ± 0.097
NpO ₂ ⁺	0.75	1.495 ± 0.190
NpO ₂ ²⁺	0.72	1.423 ± 0.192
Pu ³⁺	0.995	3.363 ± 0.113
Pu ⁴⁺	0.859	4.022 ± 0.097
PuO ₂ ⁺	0.74	—
PuO ₂ ²⁺	0.71	2.096 ± 0.192
Am ³⁺	0.98	3.830 ± 0.415
AmO ₂ ⁺	0.73	—
Cm ³⁺	0.97	3.650 ± 0.193
Bk ³⁺	0.955	—
Cf ³⁺	0.945	—
Es ³⁺	0.934	—
Fm ³⁺	0.922	—

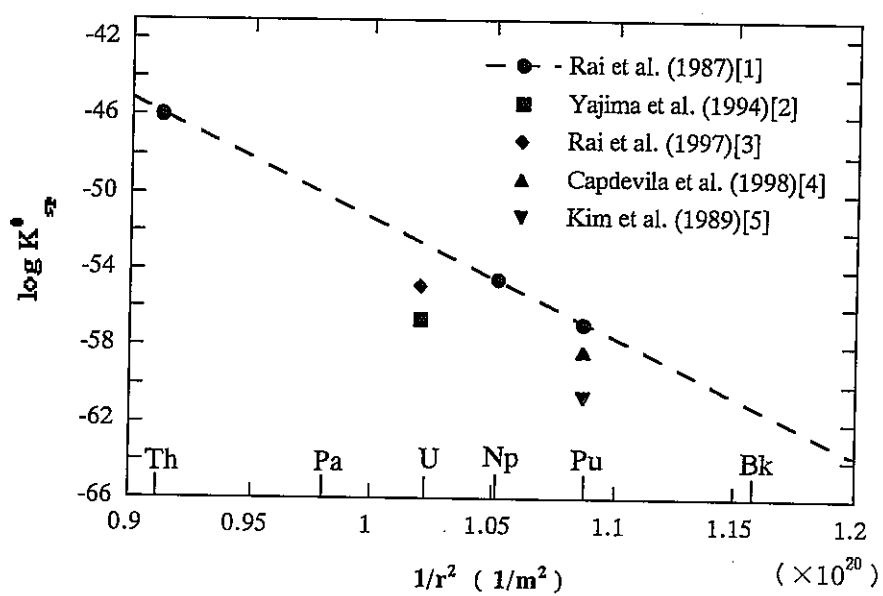


Fig. 1-1. Comparison of K_{sp}^0 values of $AnO_2 \cdot xH_2O$.

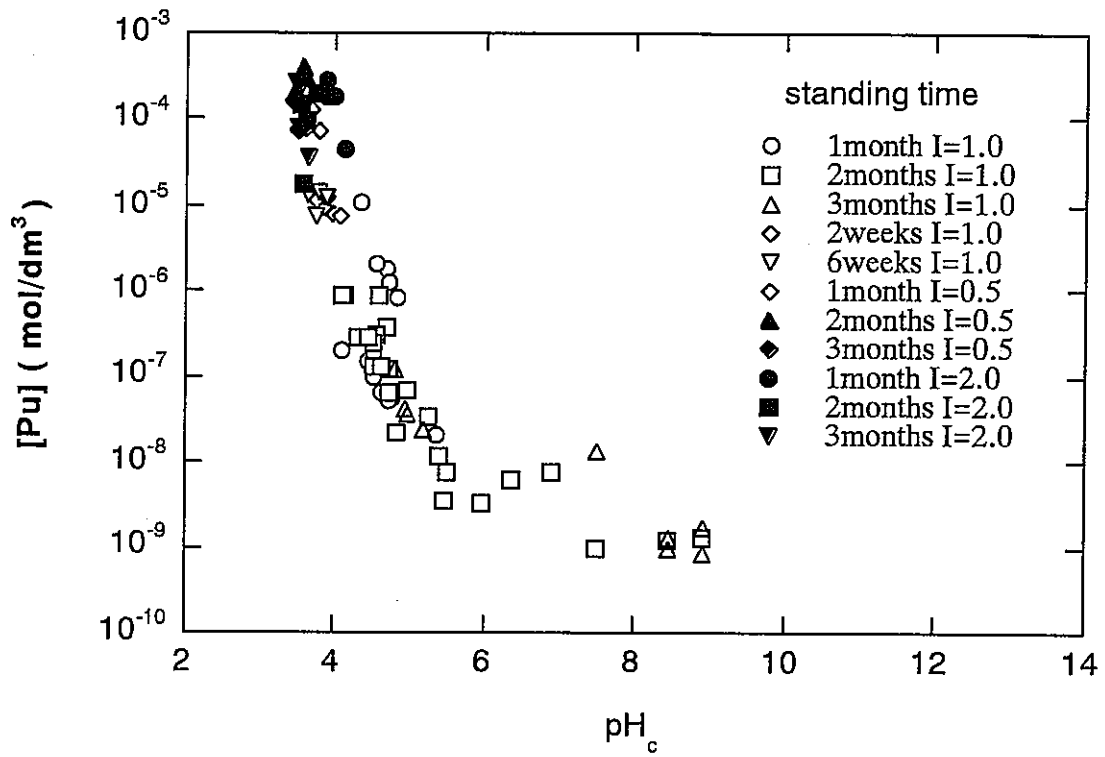


Fig. 2-1. Results of Solubility of $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

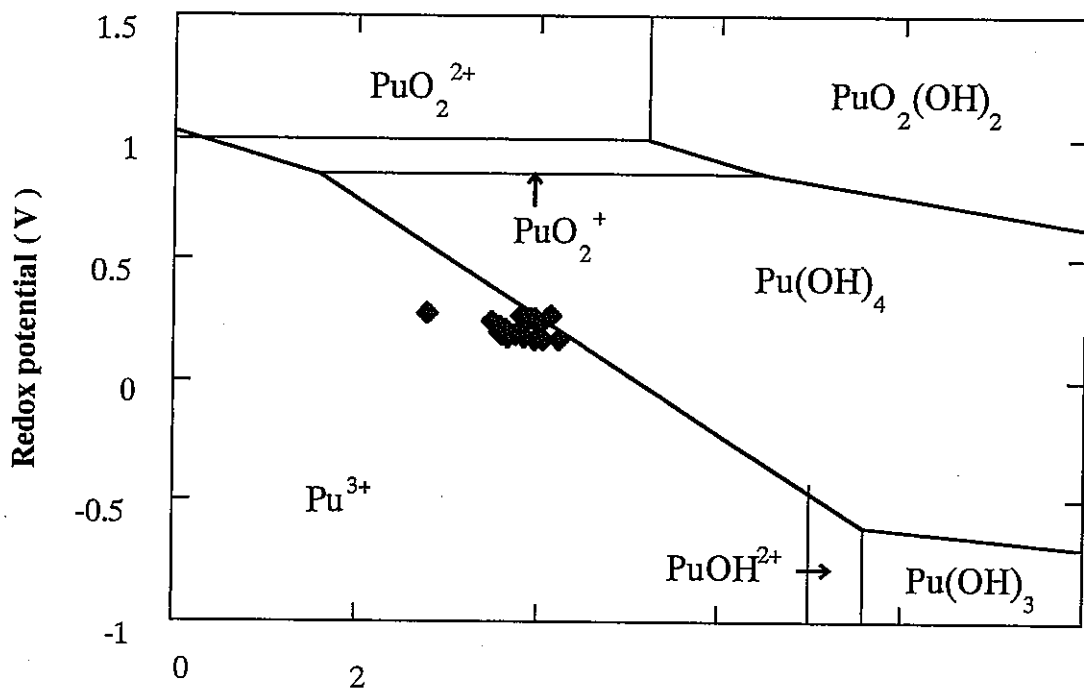


Fig.2-2. Measured redox potentials as function of pH.
 Pourbaix diagram of plutonium solution is of the literature [8].

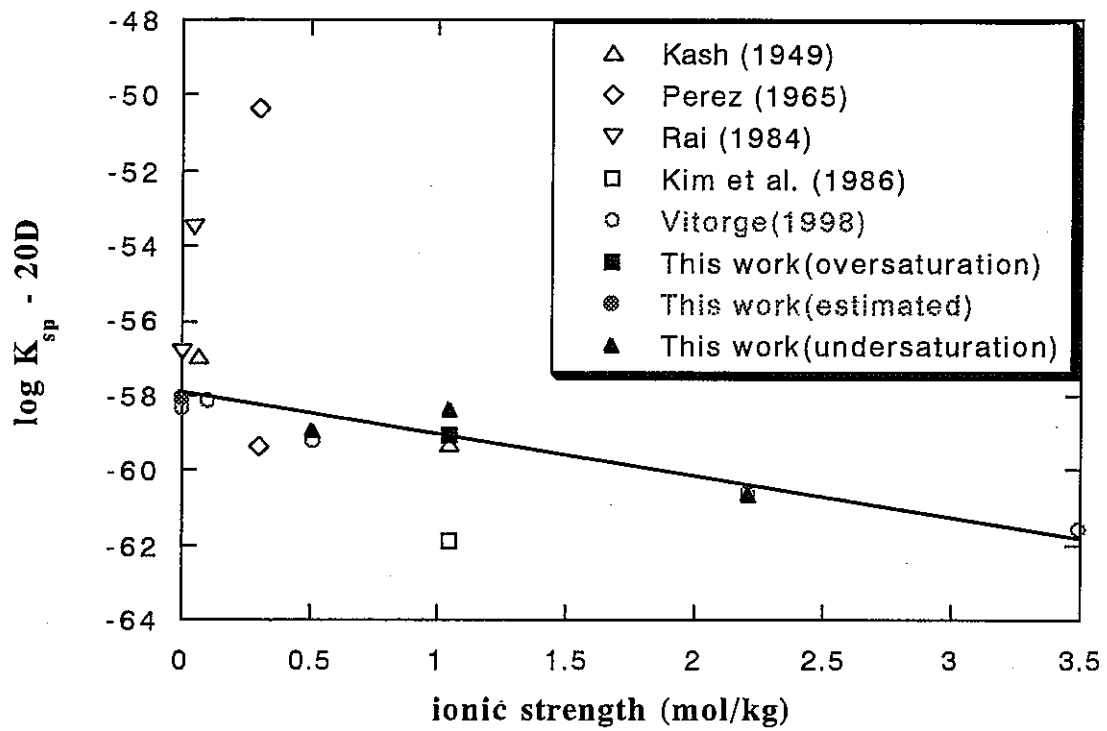


Fig. 2-3. Ionic strength dependence of solubility product values.

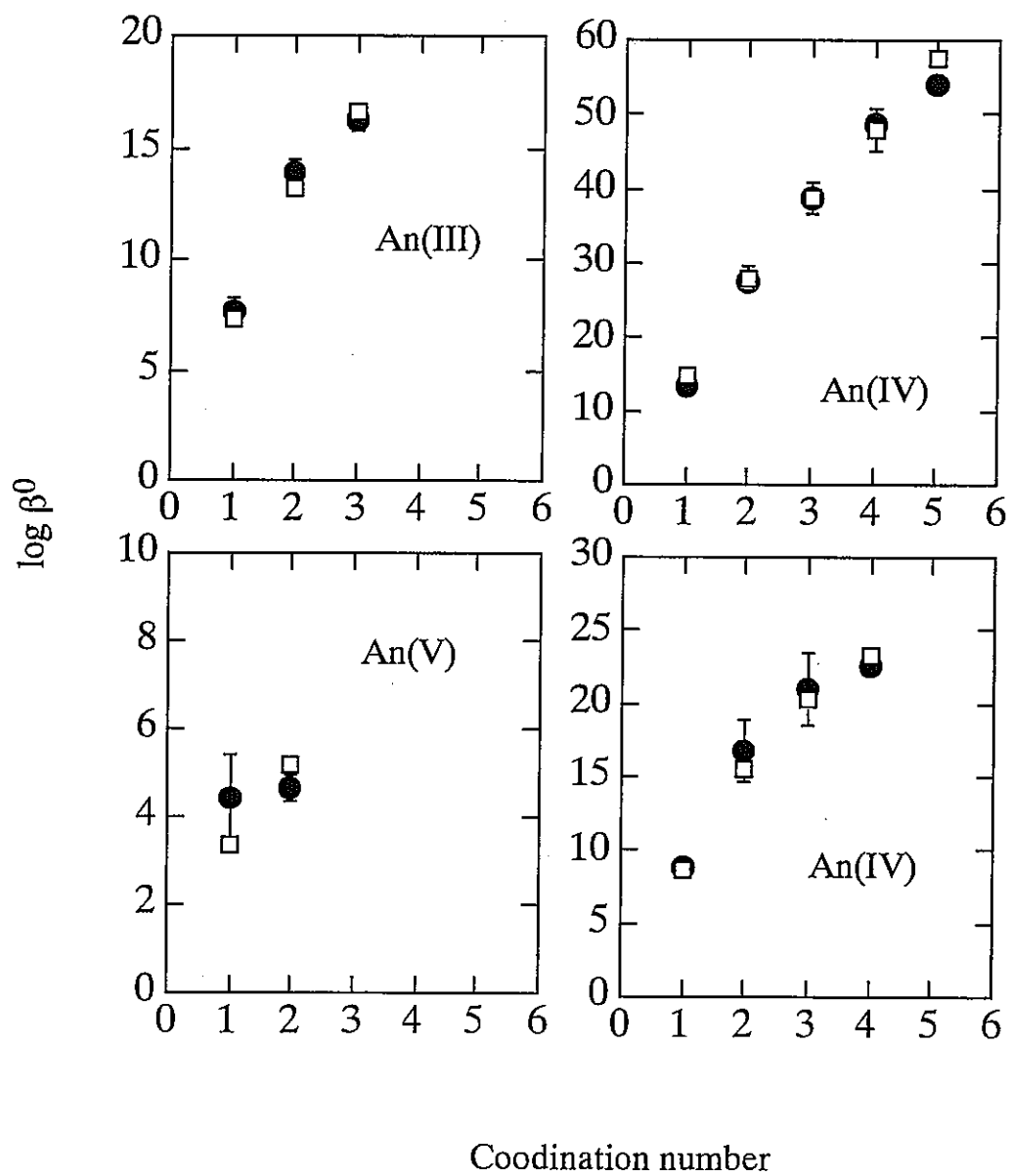


Fig. 3-1. Step-wise hydrolysis constants of actinide ions.
 ●:averaged literature values; □:calculated.

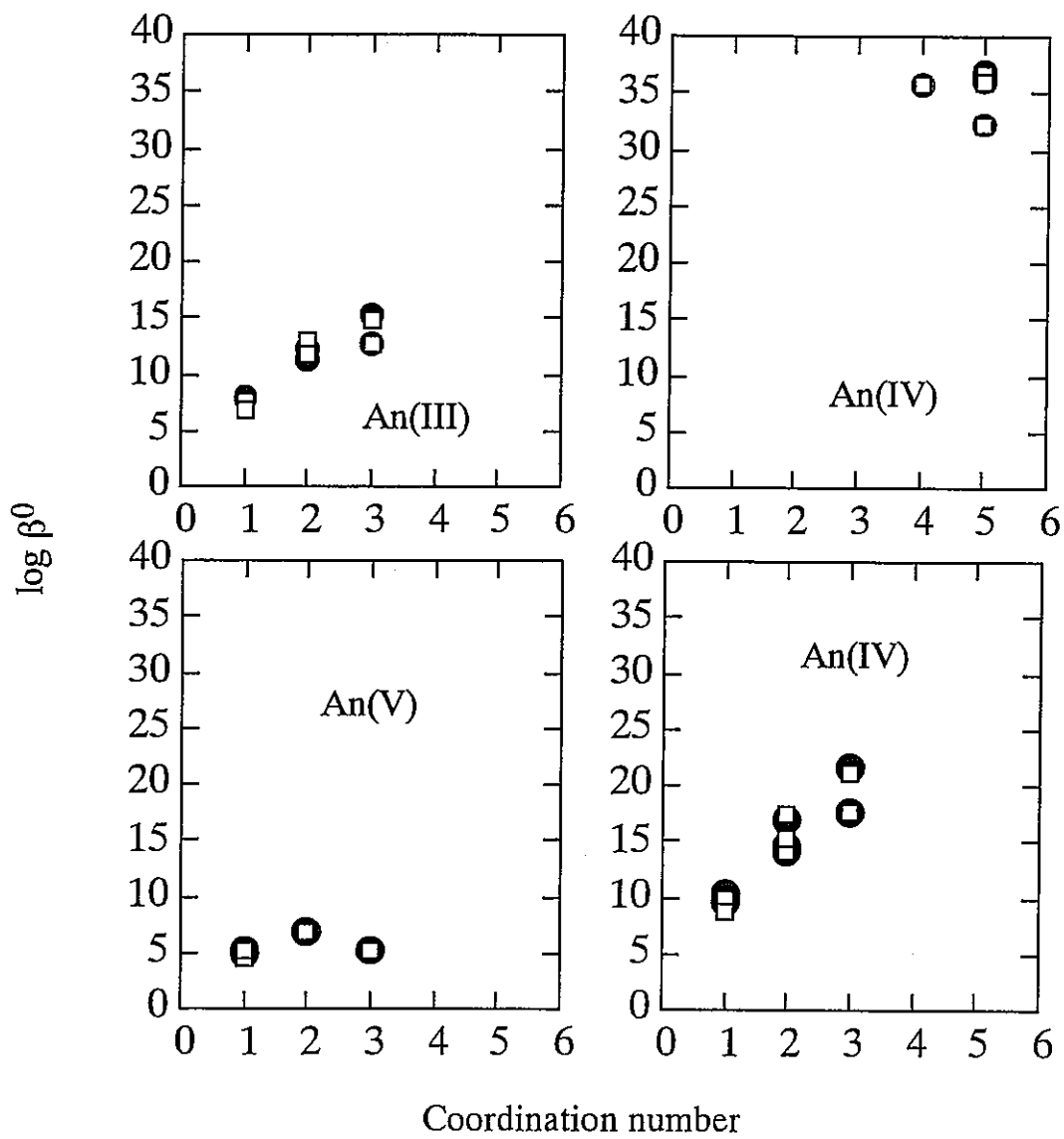


Fig. 3-2. Step-wise stability constants of carbonate complexes of actinide ions. ●:averaged literature values; □:calculated.

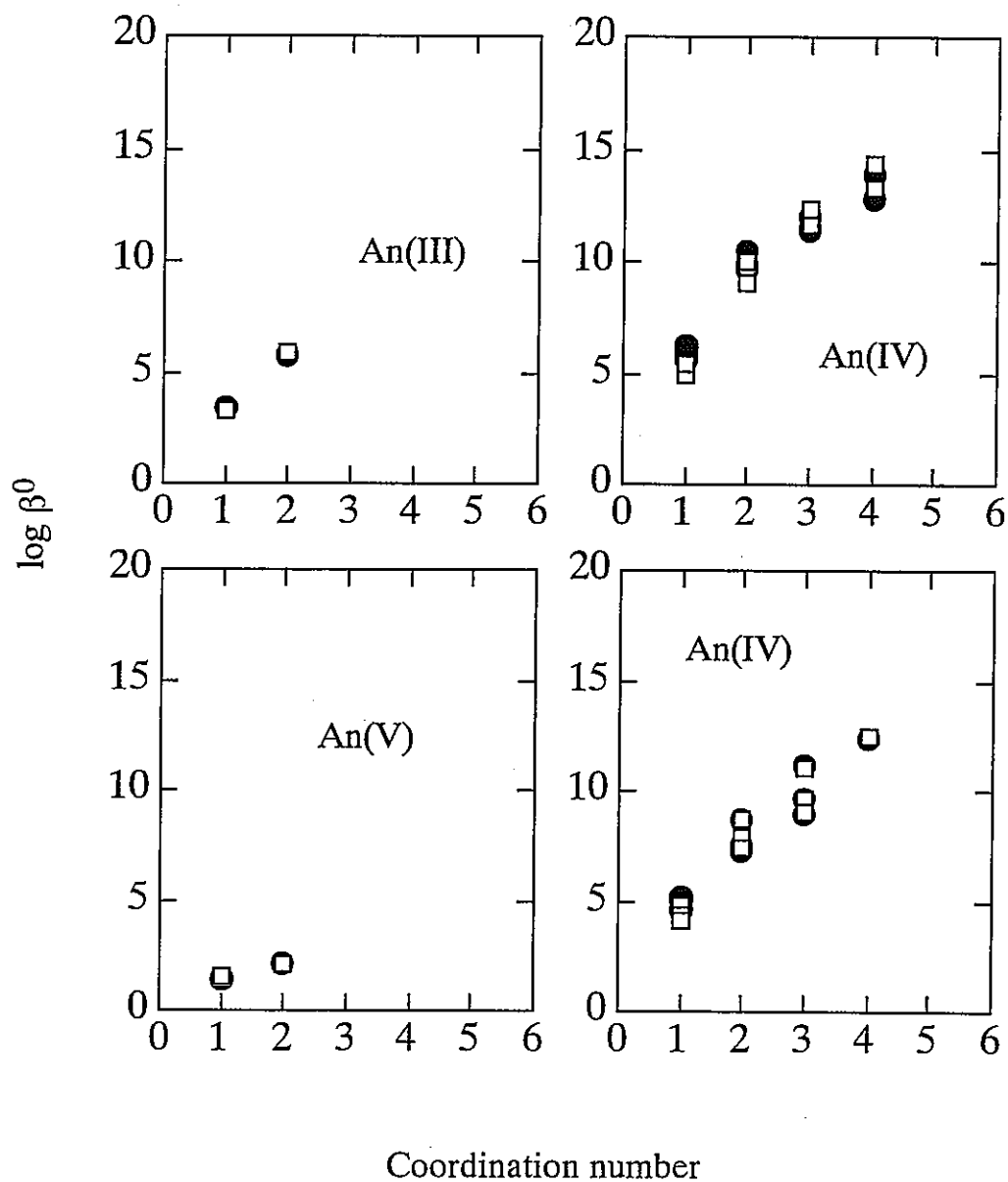


Fig. 3-3. Step-wise stability constants of fluoride complexes of actinide ions. ●: averaged literature values; □: calculated.

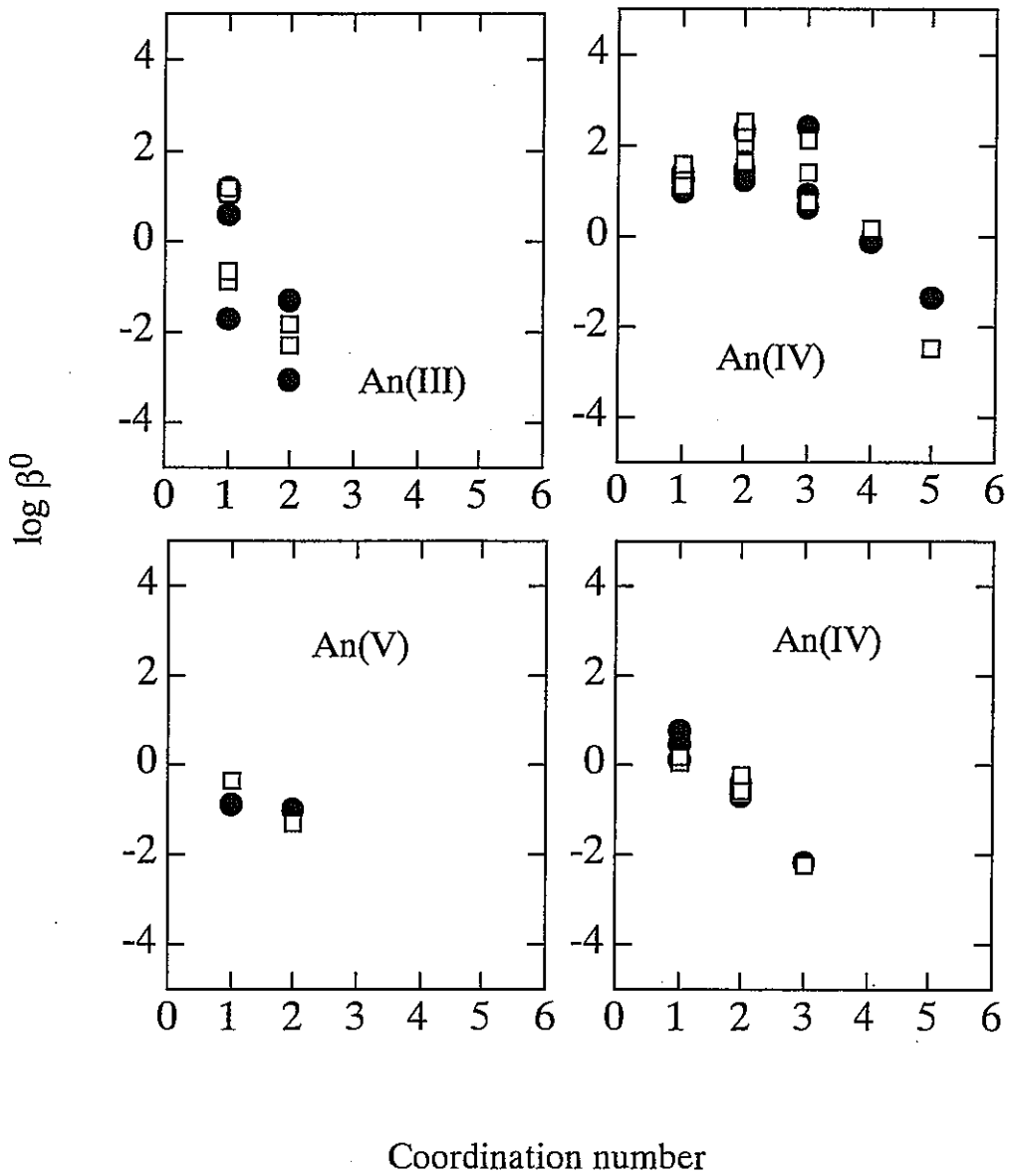


Fig. 3-4. Step-wise stability constants of chloride complexes of actinide ions. ●:averaged literature values; □:calculated.

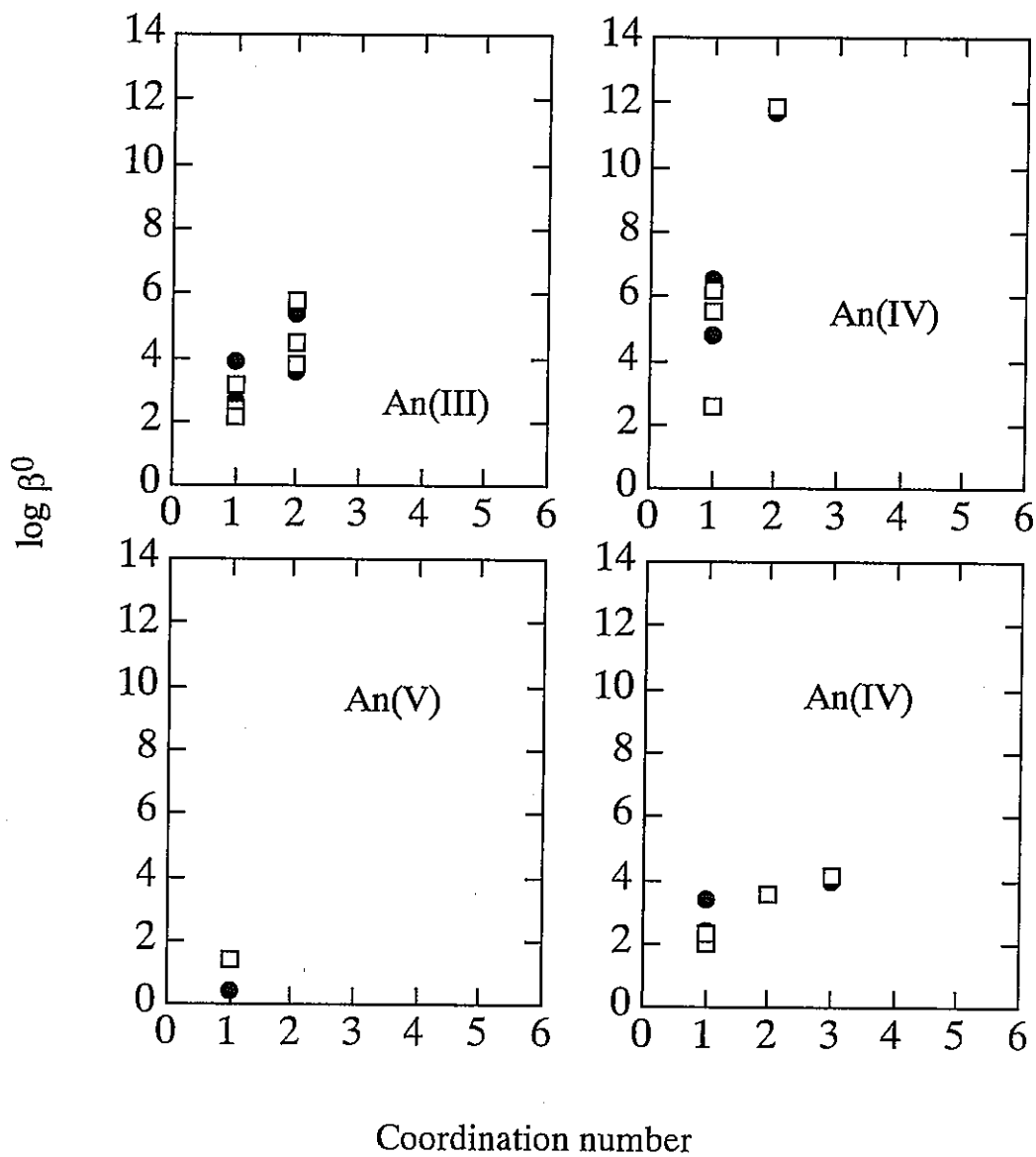


Fig. 3-5. Step-wise stability constants of sulfate complexes of actinide ions. ●:averaged literature values; □:calculated.

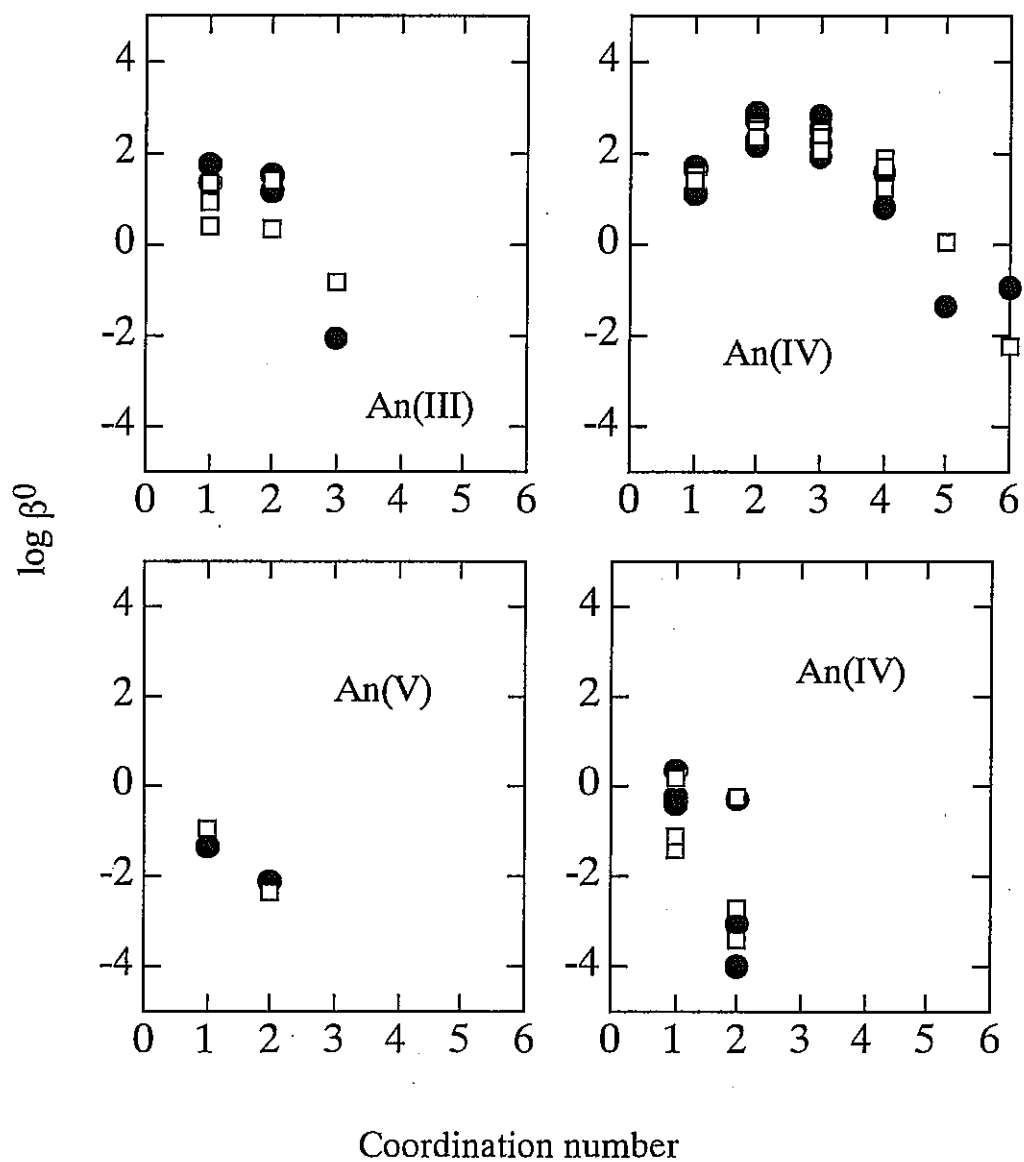


Fig. 3-6. Step-wise stability constants of nitrate complexes of actinide ions. ●:averaged literature values; □:calculated.

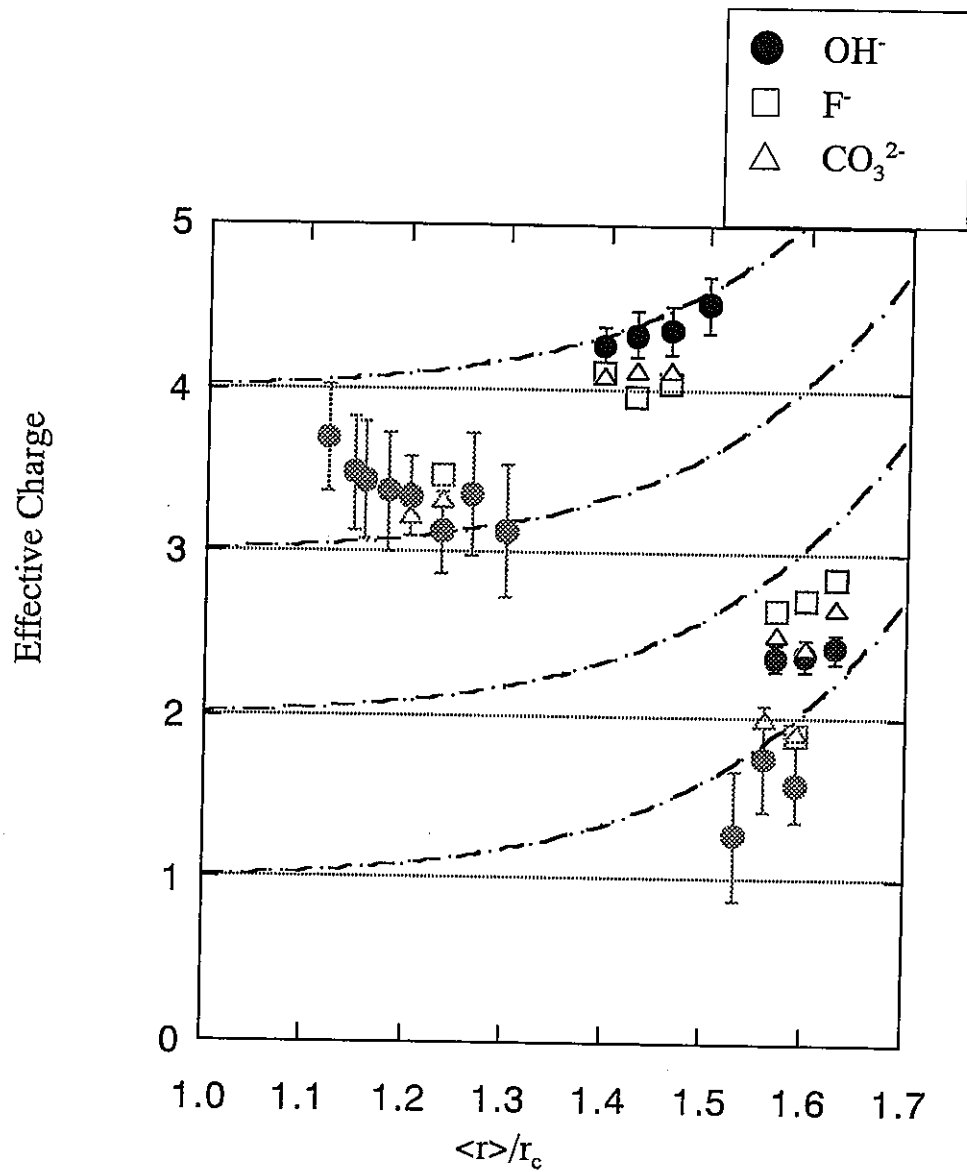


Fig. 3-7. Effective charges of actinide ions versus the $\langle r \rangle / r_c$ value.