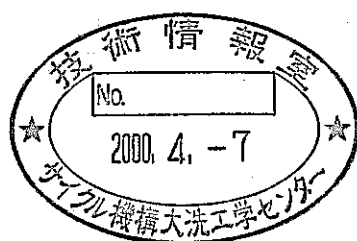


超ウラン元素の溶解度に関する研究

(核燃料サイクル開発機構 委託研究内容報告書)



1999年2月

京都大学原子炉実験所

超ウラン元素の溶解度に関する研究

森山裕丈*

要 旨

高レベル放射性廃棄物地層処分の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。還元性条件下のpH3-8の水溶液中におけるプルトニウム(IV)の溶解度を測定した。得られた結果はPuO₂(am)の固相と平衡しているPu(III)の溶存種を考慮することで良く説明できた。また、アクチニドイオンの加水分解定数の系統性を簡単な剛体球モデルを用いて検討した。アクチニドイオンの加水分解定数の文献値をモデルによって解析し、系統的な傾向をアクチニドイオンの有効電荷を考慮することにより説明した。本モデルは、系統的な観点からの実験値のチェック、そして未知のデータの予測に有用である。

本報告書は、京都大学が核燃料サイクル開発機構の依託により実施した研究成果に関するものである。

契約番号：100D0163

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

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 solubility of plutonium was measured in an aqueous solution of pH 3-8 under reducing conditions, and the obtained results were well explained by considering the presence of the solution species of Pu(III) in equilibrium with the solid phase of $\text{PuO}_2(\text{am})$. Also, systematic behavior of hydrolysis constants of actinide ions was studied with the help of a simple hard sphere model. The literature data of the hydrolysis constants of actinide ions were analyzed by the model and systematic trends were explained by taking into account the effective charges of actinide ions. Such a model is useful to check the experimental data and to predict the unknown data from a systematic point of view.

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

JNC Liaison : 100D0163

*Research Reactor Institute, Kyoto University, Kumatori-cho, Sennan-gun, Osaka 590-0494, JAPAN

目 次

1. はじめに	1
2. 還元性条件下におけるプルトニウムの溶解度の測定	2
2.1. 目的	
2.2. 実験	
2.3. 結果と考察	
3. アクチニドイオンの加水分解定数の解析	6
3.1. 目的	
3.2. モデルと解析	
3.3. 考察	
4. 総括	9
4.1. 本研究のまとめ	
4.2. 今後の課題	
参考文献	11

図表

参考資料： Systematics of Hydrolysis and Carbonate Complexation
Constants of Ions of Transuranium Elements

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、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)アクチニ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)アクチニドイオンは、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の認識に至るのである。実際、高レベル放射性廃棄物処分の研究開発を進めている原子力先進諸国のプログラムにおいても、このことを重視した体制が組まれている。

以上の背景をもとに、本研究では、超ウラン元素の溶解度に関する基礎化学的な観点からの知見を深めるため、次の項目について検討を行った。

- ・還元性条件下におけるプルトニウムの溶解度の測定
- ・アクチニドイオンの加水分解定数の解析

2. 還元性条件下におけるプルトニウムの溶解度の測定

2.1. 目的

著者らは、従来から、処分環境下の水溶液中における超ウラン元素の化学挙動を明らかにするため、Np等について基礎化学的な研究を進めてきた[1-14]。その際、酸化還元電位、pH、ガス雰囲気の制御に留意し、Npの溶解度や吸着挙動を測定してきた。その結果、Npの加水分解反応や炭酸イオンによる錯生成反応などについて新たな知見を見出し、Npの溶解度や吸着挙動を理解する上で、良く制御された実験システムの有用性を確認している。

本研究では、従来からの研究でその有用性が確認された実験システムを用い、これまでの研究において特にデータの少ないプルトニウムについての溶解度測定を実施した。得られた結果を、関連する熱力学データを用いて推定した計算値と比較検討した。

2.2. 実験

(1) プルトニウムの精製

プルトニウムの容器を開封して $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ を8N硝酸で溶解した。不溶性残渣を濾過して、濾液を蒸発乾固し、8N硝酸10mlに再び溶解した。この溶液を8N硝酸で調整した陰イオン交換樹脂に着点させ、PuをAmやCmから分離した。このとき、Puは $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ の形で樹脂に吸着されており、流出液にAmとCmが含まれていることを α 線スペクトルから確認した。次にPuを溶離するために1N硝酸、0.5N硝酸、ヒドロキシルアミン、1N過塩素酸等を用いた。ヒドロキシルアミンを用いることによって得られた3価のプルトニウムは亜硝酸ナトリウムを用い、加熱することによって、4価に酸化し、これらの溶離液を0.5N硝酸で調整した陽イオン交換樹脂に通すことにより、他の陽イオンと分離した。また、陽イオン交換樹脂に吸着されたPuを溶離するために8N硝酸を用いた。これによって得られたプルトニウムの硝酸溶液に1N過塩素酸を加え、蒸発乾固を数回繰り返すことにより、プルトニウムの過塩素酸溶液を調製した。一連の作業においては、硝酸、過塩素酸、ヒドロキシルアミン、亜硝酸等の試薬として、和光純薬工業(株)の特級試薬を用いた。また、陽イオン及び陰イオン交換樹脂にはDOWEX-50W、DOWEX-1X8を用い、 α 線検出器にはSEIKO EG&G製の半導体検出器を用いた。

(2) 溶解度測定試料の調製

ポリプロピレン製チューブに過塩素酸ナトリウムによってイオン強度を1Mに調整した溶液を3ml加え、溶液を還元性条件にするために0.05Mのヒドロサルファイ

トナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)を200 μl 加えた。その溶液を数時間おいた後プルトニウムの原液1mlを加え、水酸化ナトリウム及び過塩素酸を用いてpHの調整を行った。調整した試料水溶液を密閉し、 $25\pm 1^\circ\text{C}$ で一定期間振とうさせた。この作業では、過塩素酸ナトリウム一水和物、過塩素酸、水酸化ナトリウム、ヒドロサルファイトナトリウム等の試薬として、和光純薬工業(株)の特級試薬を用い、特に精製は行わなかった。純水はオルガノ(株)製カートリッジ純水器G-20形で精製した後、日本ミリポア・リミッド社製MILLI-Q II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。グローブボックスは美和製作所製のバキュームグローブボックスMDB-1.5Bを用いた。

(3)測定

一定期間振とうさせた試料水溶液のpHおよび酸化還元電位を測定した。液相のプルトニウム濃度は、試料水溶液を分画分子量 10^4 のミリポアフィルター(日本ミリポア・リミッド社)で遠心濾過した後、その濾液10 μl をシャーレ上で蒸発乾固し、 α 線検出器で測定した。また、低濃度のプルトニウムを測定する場合は、プルトニウムをフッ化サマリウムに共沈させた[15]。この場合は、分画分子量 10^4 のミリポアフィルターで遠心濾過した濾液200 μl に1Nの硝酸20ml及びサマリウムの担体を加え、よく攪拌した後しばらく静置させ、次にフッ化水素酸を加えた。得られた沈殿物を真空ろ過し、濾紙に残った沈殿物の α 線を測定することによって、プルトニウムの濃度を決定した。サマリウムとフッ化水素酸の試薬として、和光純薬工業(株)の特級試薬を用いた。

2.3.結果と考察

(1)プルトニウムの価数

溶液中のプルトニウムの価数を吸光スペクトルを測定することにより調べた。精製によって得られたプルトニウムの原液の価数は6価であることが確認された。また、溶解度測定試料水溶液中のプルトニウムの価数を調べたところpHが2付近のもので3価であることが確認された。それよりpHの高い領域でのプルトニウムの価数は濃度が薄く確認できなかった。

過飽和法により得られた固体のプルトニウムの色はpHの値により異なっているようであり、pHの高い側では黄緑色、pHが高くなるにつれ緑色が深くなることが確認された。目視の結果からは、固体のプルトニウムは4価である可能性が高いと考えられる。今後、X線回折法等により、このことを確認する必要がある。

(2)溶解度の測定結果

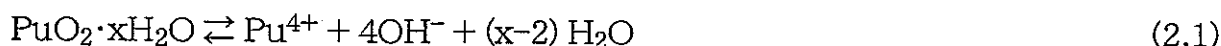
表2.1に溶解度の測定結果を示す。表から分かるように、各試料水溶液のpH及びEhは時間の経過に伴い、若干の変化を示した。今回使用したグローブボックスの気密性が極めて良好であり、ガス雰囲気がよく制御されていることから、pH及びEhの変化が大気の流れ等によることは考えにくい。プルトニウムの原液にPu(VI)が含まれていたことを考えれば、溶解平衡に至る際に $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ によるプルトニウムの還元反応が起こることが予想され、このことにも関係があるものと考えられる。図2.1及び図2.2にプルトニウム濃度の経時変化を示す。これらの図から、以下のことが明らかである。

- ・ pHが低い領域においては、濃度の変化が小さく、比較的速く数週間程度で溶解平衡に達する。
- ・ 一方、pHが高い領域では、数週間程度では溶解平衡が達成されない。

(3)溶解度曲線の解析

図2.3にプルトニウム濃度のpH依存性を示す。上に述べたように、測定されたプルトニウム濃度は溶解平衡に達したものとはみなしがたいが、ここでは、今回測定されたプルトニウム濃度を溶解度の上限値に近いものと仮定して解析を行う。解析の対象とする測定値は、pHが低い領域においては比較的速く溶解平衡に達するが、pHが高い領域では数週間程度では溶解平衡が達成されないことを考慮して、選択した(図2.4)。

先に述べたように、プルトニウムは固相においてはPu(IV)、液相においてはPu(III)として存在している可能性が高い。これらのことを考慮すると、主な反応式として例えば次のものが考えられる。



反応(2.1)は $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の溶解反応であり、溶解度積 K_{sp} はRaiらによって $10^{-56.85}$ と与えられている[16]。また、反応(2.2)は酸化還元反応であり、標準酸化還元電位は0.982V (pH = 0)とされている[17]。さらに、反応(2.3)、(2.4)、(2.5)は Pu^{3+} の加水分解反応であり、 Pu^{3+} の加水分解定数についてはデータの不足がみられるが、化学的に相似しているとされる Am^{3+} についてはそれぞれ $\beta_1 = 10^{7.6}$ 、 $\beta_2 = 10^{13.9}$ 、 $\beta_3 = 10^{16.3}$ と報告されている[18]。これらの値を用いて、今回の実験条件におけるプルトニウム濃度を予測した。結果を図2.4に示す。図から分かるように、文献値を用いて予測したプルトニウムの溶解度と今回の測定値の一致はかなり良好であり、このことから、今回測定されたプルトニウム濃度は真の溶解度にほぼ近いものと考えられる。

(4)今後の予定

今回の結果を確認するためには、今後、下記の項目について、さらに検討を進める必要がある。

- ・ 固相のプルトニウムが4価であることを、X線回折法等により、確認する。
- ・ プルトニウム濃度の経時変化の測定を継続して行い、今回測定されたプルトニウム濃度が真の溶解度にかかなり近いことを確認する。
- ・ 酸化還元条件などの実験条件を変化させて測定を行い、溶解度積、標準酸化還元電位、加水分解定数などの報告値の信頼性をそれぞれ独立に確認する。

また、今回は実施に至らなかったが、炭酸イオン等による錯生成についても、同様の測定を行う必要がある。

3. アクチニドイオンの加水分解定数の解析

3.1. 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、放射性核種の溶解度や錯生成などに関する熱力学データを得ることが必要とされている[19]。しかし、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。したがって、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。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よく成立すると考えられている、このアクチニド元素の場合を例として、化学的相似則の適用条件などを検討する。

従来の研究で報告されている、イオン強度0におけるアクチニドイオンの第1加水分解定数 β_1^0 の値を図3.1に示す。この図から明らかなように、 An^{3+} については原子番号の増加に伴い β_1^0 の値が大きくなる。このことは、従来から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ものと考えられる[17]。一方、 An^{4+} 、 AnO_2^+ 、 AnO_2^{2+} については、原子番号の増加に伴って逆に β_1^0 の値が小さくなるのがわかる。 AnO_2^{2+} の場合の原因としてChoppinらは、アクチニルイオンの構造の中心にあるアクチニドイオンの有効電荷が原子番号の増加に伴って減少することを説明している[20]。 AnO_2^+ については同様の説明が可能であるが、 An^{4+} についてはイオンの構造からの説明は困難である。

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f電子特有の相互作用が働く可能性を示唆している。そこで、本研究ではアクチニドイオンの加水分解定数の解析を行うことによって、各イオンの有効電荷を推定することとした。この解析には剛体球モデル[11]に有効電荷の概念を導入したものを用い、推定した有効電荷とf電子の軌道半径等との関係を検討した[21]。

3.2. モデルと解析

図3.2に剛体球モデルの概念を示す[11]。このモデルでは、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する。 AnO_2^+ 、 AnO_2^{2+} の場合は、図3.2右側のように酸素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とする。

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。

$$E = \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (3.1)$$

ここで、 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。

$$\beta_n^0 = \exp(-\Delta E / RT) \quad (3.2)$$

ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度である。

これらの式を用いて、 β_n^0 の報告値から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。表3.1に用いた各加水分解種の β_n^0 を示す。ウランおよびアメリシウムについては熱力学データが編纂されている[18, 22]ので、基本的にその値を採用した。それ以外の各データについては、イオン強度が0ではない報告値についてはDebye-Hückel理論に基づいて得られる活量係数を用いて近似的に β_n^0 を求めたのち、 $\log \beta_n^0$ について平均をとった値を採用した。また、アクチニドイオンのイオン半径は、表3.2に示す配位数6の場合の結晶半径 r_c の文献値[23]を採用した。さらに、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報告値がないため、酸素イオンの報告値である $1.4 \times 10^{-10} \text{ m}$ [23, 24]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、 An^{3+} については β_n^0 の系統性が静電相互作用のみでよく説明できることを考慮してすべて3と仮定し、水酸化物イオンは-1を仮定した。また、 AnO_2^+ 、 AnO_2^{2+} における酸素イオンの有効電荷はアクチニドイオンの有効電荷に依存し、アクチニルイオン全体の電荷としてそれぞれ1, 2になるように決定した。なお、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することとした。

以上から、4価、5価、6価のアクチニドイオンの有効電荷および水分子の有効電荷、剛体球間の誘電率の値を自由パラメータとして、表3.1の加水分解定数の報告値に対して適合を行った。なお、誘電率の値は、すべての加水分解種、すべての剛体球間について一定であると仮定した。適合結果の例を図3.3に、解析で得られたすべての β_n^0 の値を表3.1に示す。報告値と計算値がよい一致を示していることがわかる。また、この解析で得られたパラメータを表3.3に示す。

3.3. 考察

表3.3に示すように、得られた 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+4, +1, +2よりも大きな値となった。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ものと考えられる。本研究ではその過剰な相互作用として、混成軌道形成などのf電子特有の相互作用の可能性について検討を行った。表3.2にアクチノイドイオンの5f電子の軌道半径 $\langle r \rangle$ の報告値[25]を示す。表3.2からも明らかなように、一般に $\langle r \rangle$ は結晶イオン半径 r_c より常に大きい。このことから、5f電子が混成軌道形成に關与する程度を示す指標として $\langle r \rangle/r_c$ の値を採用し、有効電荷との関係性を調べることにした。図3.4に有効電荷の $\langle r \rangle/r_c$ 依存性を示す。この図より、アクチノイドイオンの価数に關係なく有効電荷と $\langle r \rangle/r_c$ の關係は一定の傾向をもち、 $\langle r \rangle/r_c$ の値が大きいほど、すなわち5f電子の混成軌道形成に關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わかる。ここで、有効電荷から正味の電荷を引いた有効電荷の過剰分 Z_{add} について、同様に $\langle r \rangle/r_c$ との關係を調べたのが図3.5である。このことから、アクチノイドイオンでは5f電子の混成軌道形成による相互作用の可能性が示唆される。図3.4において点線で表される關係式、

$$Z_{add} = 8.77 \times (\langle r \rangle/r_c - 1)^{4.1} \quad (3.3)$$

については、今後さらに検討する必要がある。

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。すなわち、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には過剰の相互作用を考慮することが必要となる。過剰の相互作用が働く場合には、たとえば水溶液中の化学種の安定度定数 β_n 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可能性がある。また、過剰の相互作用は固相中の化学種に対しても働くことが考えられる。したがって、今後さらに精度の高い実験データを蓄積することにより、過剰の相互作用による影響を明確にすることが必要である。また、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。

4. 総括

4.1. 本研究のまとめ

還元性条件下におけるプルトニウムの溶解度の測定においては、今回測定されたプルトニウム濃度を、プルトニウムの溶解度に関連する溶解度積、標準酸化還元電位、加水分解定数などの報告値を用いて推定した計算値と比較することにより、両者がかなり一致することを確認した。

一方、アクチニドイオンの加水分解定数の解析においては、加水分解定数の系統性が有効電荷の概念を導入した剛体球モデルによって良く表されること、また、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には過剰の相互作用を考慮する必要があることなどが明らかとなった。

4.2. 今後の課題

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。

超ウラン元素の加水分解反応や錯生成反応に関しては、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、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。今回の研究の結果からも示唆されるように、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。良く制御された実験システムを用いることにより、実験データの信頼性が大幅に向上し、地中移行挙動の予測、引いては安全評価の精度の向上が期待される。

一方、実験データの不足を補い、その信頼性を高めるための理論的な観点からの検討も重要である。これまでの研究においては実験データが十分ではないものや、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

を予測することも行われるが、その際、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。本研究の結果からも明らかなように、一般に化学的相似則がよく成立すると考えられているアクチノイド元素の場合においても、通常の静電相互作用に加えて、過剰の相互作用が働く場合がある。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が必要である。

謝辞

本研究の遂行にあたっては、山名 元氏（京都大学原子炉実験所）、藤原健壯氏（京都大学大学院工学研究科）、北村 暁氏（大阪大学大学院工学研究科）をはじめ、多くの方々にご協力頂いた。記して感謝する。

参考文献

1. Nakayama, S. et al.: Distribution Coefficients of Americium and Neptunium on Some Typical Rocks, Mem. Fac. Eng., Kyoto Univ., **48**, 275(1986).
2. Nakayama, S. et al.: Behaviors of Americium in Aqueous Solutions Containing Iron, J. Nucl. Sci. Technol., **23**, 731(1986).
3. Nakayama, S. et al.: Column Experiments on Migration Behavior of Neptunium(V), Radiochim. Acta, **44/45**, 179(1988).
4. Moriyama, H. et al.: The Solubility and Colloidal Behaviours of Neptunium(IV), The Science of the Total Environment, **83**, 227(1989).
5. Pratopo, M. I. et al.: The Behaviour of Neptunium under Reducing Conditions, High Level Radioactive Waste and Spent Fuel Management, Vol. 2, Slate, S. C., Kohout R., Suzuki, A. eds., ASME, New York(1989), p. 309.
6. Pratopo, M. I. et al.: Carbonate Complexation of Neptunium(IV) and Analogous Complexation of Ground-Water Uranium, Radiochim. Acta, **51**, 27(1990).
7. Yamaguchi, T. et al.: Adsorption of Cesium and Neptunium(V) on Bentonite, Proc. of 3rd Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management, Sendai, April 14-18, 1991, p. 999.
8. Pratopo, M. I. et al.: Adsorption of Np(IV) on Quartz in Carbonate Solutions, Radiochim. Acta, **55**, 209(1991).
9. Pratopo, M. I. et al.: Sorption and Colloidal Behaviour of Np(IV) in a Bentonite-Carbonate Solution System, J. Nucl. Sci. Technol., **30**, 560(1993).
10. Pratopo, M. I. et al.: Carbonate Complexation of Np(VI) in Near-Neutral Solutions, J. Nucl. Sci. Technol., **30**, 1024(1993).
11. Moriyama, H. et al.: Systematics of Hydrolysis and Complexation Constants of Transuranium Elements, Radiochim. Acta, **66/67**, 73(1994).
12. Pratopo, M. I. et al.: Hydrolysis and Carbonate Complexation of Np(VI) in High pH Solutions, Radiochim. Acta, **69**, 49(1995).
13. Moriyama, H. et al.: Humate Complexation of Neptunium(V) and Its Modeling, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 353, 1995, p. 1129.
14. Kitamura, A. et al.: Sorption Behavior of Am(III) onto Granite, presented at APSORC'97.
15. Mitsugashira, T. et al.: Kakuriken-Kenkyu-Hokoku, **30**, 46(1997).
16. Rai, D.: Radiochim. Acta, **35**, 97(1984).
17. Katz, J.J. et al.: "The Chemistry of the Actinide Elements", 2nd Ed., Chapman and Hall, London (1986).

18. Silva, R.J. et al.: "The Chemical Thermodynamics of Americium", North-Holland, Amsterdam (1995).
19. 佐藤正知ほか：日本原子力学会誌, **37**, 989(1995).
20. Choppin, G.R., Rao, L.F.: *Radiochim. Acta*, **37**, 143(1984).
21. 北村暁ほか：日本原子力学会1998年秋の大会, J56(1998).
22. Grenthe, I. et al.: "The Chemical Thermodynamics of Uranium", North-Holland, Amsterdam (1992).
23. Shanon, R.D.: *Acta Crystallogr.*, **A32**, 751(1976).
24. Janz, G.J.: "Molten Salt Handbook", Academic Press, New York (1967).
25. Desclaux, J.P., Freeman, A.J.: in "Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides", A.J. Freeman and G.H. Lander eds., North-Holland, Amsterdam (1984).
26. Mefod'eva, M. et al.: *Acad. Sci. USSR, Dir. Chem. Sci.*, **23**, 2285(1974).
27. Kraus, K.A., Dam, J.R.: in "The Transuranium Elements", G.T. Seaborg et al. eds., McGraw-Hill, New York (1949).
28. Allard, B. et al.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1015((1980).
29. Nair, G.M. et al.: *Radiochim. Acta*, **30**, 37(1982).
30. Hussonnois, M. et al.: in "Transplutonium Elements", W. Müller and R.Lindner eds., North-Holland, Amsterdam (1976).
31. Hubert, S. et al.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1255(1975).
32. Smith, R.M., Martell, A.E.: "Critical Stability Constants", Plenum Press, New York (1976).
33. Desire, B. et al.: *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser.*, **C269**, 448(1969).
34. Shalinets, A.B., Stepanov, A.V.: *Radiokhimiya*, **14**, 280(1972).
35. Edelstein, N. et al.: ONWI/LBL-14996(1983).
36. Fanghanel, Th. et al.: *Radiochim. Acta*, **66/67**, 81(1994).
37. Guillaumont, R. et al.: *C.R. Acad. Sci. Ser.*, **C268**, 140(1969).
38. Marin, B. et al.: CEA332-1044(1968).
39. Hussonnois, M. et al.: *Radiochim. Radioanal. Lett.*, **15**, 47(1973).
40. Baes, C.F., Mesmer, R.E.: "The Hydrolysis of Cations", Wiley Interscience, New York (1976).
41. Kraus, K.A., Holmberg, R.W.: *J. Phys. Chem.*, **58**, 325(1954).
42. Hietanen, S., Sillén, L.G.: *Acta Chem. Scand.*, **22**, 265(1968).
43. Baes, C.F. et al.: *Inorg. Chem.*, **4**, 518(1965).
44. Beran, M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **32**, 1368(1967).
45. Pan, K., Hseu, T.M.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **28**, 162(1955).

46. Nabivanets, B.I., Kudritskaya, L.N.: Ukr. Khim. Zh., **30**, 891(1964).
47. Ushevenko, L.N., Skorik, N.A.: Radiokhimiya, **13**, 646(1971).
48. Kiciak, S., Stefanowicz, T.: Roczn. Chem., **45**, 1801(1971).
49. Moon, H. : Bull. Korean Chem. Soc., **10**, 270(1989).
50. Engkvist, I., Albinsson, Y.: Radiochim. Acta, **58/59**, 109(1992).
51. Sullivan, J.C., Hindman, J.C.: J. Phys. Chem., **63**, 1332(1959).
52. Xia Y. et al.: Radiochim. Acta, submitted.
53. Duplessis, J., Guillaumont, R.: Radiochem. Radioanal. Lett., **31**, 293(1977).
54. Fedoseev, A.M. et al.: Sov. Radiochem., **20**, 686(1978).
55. Kraus, K.A., Nelson, F.: J. Am. Chem. Soc., **72**, 3901(1950).
56. Rabideau, S.W., Kline, R.J.: J. Phys. Chem., **64**, 680(1960).
57. Rabideau, S.W., Lemons, J.F.: J. Am. Chem. Soc., **73**, 2895(1951).
58. Lierse, Ch.: Ph. D. Thesis, Techn. Univ. München, (1985).
59. Rabideau, S.W.: J. Am. Chem. Soc., **79**, 3675(1957).
60. Cleveland, J.M.: Inorg. Chem., **7**, 874(1968).
61. Hindman, J.C.: in "The Transuranium Elements", G.T. Seaborg et al. eds., McGraw-Hill, New York (1949).
62. Metivier, H., Guillaumont, R.: J. Inorg. Nucl. Chem., Suppl., p.179(1976).
63. Kraus, K.A. et al.: J. Am. Chem. Soc., **71**, 2510(1949).
64. Metivier, H., Guillaumont, R.: Radiochem. Radioanal. Lett., **1**, 209(1969).
65. Pazukhin, É.M., Kudryatsev, E.G.: Sov. Radiochem., **32**, 318(1990).
66. Davydov, Yu.P., Efremenkov, V.M.: Sov. Radiochem., **17**, 160(1975).
67. Schmidt, K.H. et al.: J. Inorg. Nucl. Chem., **42**, 611(1980).
68. Bruno, J. et al.: Sci. Basis Nucl. Waste Management, **84**, 153(1987).
69. Ryan, J.L., Rai, D.: Inorg. Chem., **26**, 4140(1987).
70. Lierse, Ch. et al.: Radiochim. Acta, **38**, 27(1985).
71. Fanghanel, Th. et al.: Radiochim. Acta, **69**, 169(1995).
72. Moskvina, A.I.: Radiokhimiya, **13**, 681(1971).
73. Maya, L.: Inorg. Chem., **22**, 2093(1983).
74. Kraus, K.A., Nelson, F.: AEC-1864(1948).
75. Sevostyanova, E.P., Khalturin, G.V.: Radiokhimiya, **18**, 870(1976).
76. Kraus, K.A.: Proc. Int. Conf. Peaceful Uses At. Energy, **8**, 73(1956).
77. Bidoglio, G. et al.: Radiochim. Acta, **38**, 21(1985).
78. Phillips, S.L.: LBL-14313(1982).
79. Bennett, D.A., Hoffman, D.: Radiochim. Acta, **56**, 15(1992).

80. Magirus, S. et al.: *Radiochim. Acta*, **38**, 29(1985).
81. Stadler, S.: Ph. D. Thesis, Techn. Univ. München (1987).
82. Cassol, A. et al.: *Inorg. Chem.*, **11**, 515(1972).
83. Cassol, A. et al.: *Radiochim. Acta*, **17**, 28(1972).
84. Pashalidis, L. et al.: *Radiochim. Acta*, **68**, 99(1995).
85. Kim, J.I. et al.: in "Geochemical Behavior of Disposed Radioactive Waste", S. Barney et al. eds., Am. Chem. Soc., Washington D.C. (1984).
86. Musante, Y., Porthault, M.: *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **15**, 299(1973).
87. Krevinskaia, Y.Ye. et al.: *Radiokhimiya*, **1**, 238(1960).
88. Yamamura, T. et al.: *Radiochim. Acta*, in press.
89. Pratopo, M.I. et al.: presented at Actinides-93, Int. Conf., Santa Fe, New Mexico (1993).

表2.1. 溶解度の測定結果

Sample No.	[Pu] ₀ (mol/l)	Time (week)	pH	Eh (mV)	[Pu] (mol/l)
1	10 ⁻³	1	4.36	258.1	(5.36 ± 0.15) × 10 ⁻⁶
		4	4.09	324.8	(2.05 ± 0.94) × 10 ⁻⁷
2	10 ⁻³	1	5.17	238.0	(6.05 ± 20.6) × 10 ⁻⁹
		4	4.63	315.8	(6.27 ± 5.25) × 10 ⁻⁸
3	10 ⁻³	1	5.05	233.8	< 5 × 10 ⁻¹⁰
		4	4.78	308.8	(5.53 ± 4.94) × 10 ⁻⁸
4	10 ⁻³	1	5.61	210.8	< 5 × 10 ⁻¹⁰
		4	5.56	287.7	< 5 × 10 ⁻¹⁰
5	10 ⁻³	1	6.71	118.8	(1.38 ± 0.08) × 10 ⁻⁶
		4	4.51	316.7	(9.79 ± 6.54) × 10 ⁻⁸
6	10 ⁻³	1	5.14	200.8	(1.28 ± 0.08) × 10 ⁻⁶
		4	4.46	317.7	(1.51 ± 0.81) × 10 ⁻⁸
7	10 ⁻³	1	5.21	213.8	(5.22 ± 0.51) × 10 ⁻⁷
		4	4.53	22.6	(1.88 ± 0.90) × 10 ⁻⁷
8	10 ⁻³	1	5.73	222.8	< 5 × 10 ⁻¹⁰
		4	5.37	316.6	(2.01 ± 3.04) × 10 ⁻⁸
9	10 ⁻³	1	5.39	184.6	< 5 × 10 ⁻¹⁰
		4	4.73	302.6	(5.28 ± 4.83) × 10 ⁻⁸
10	10 ⁻³	1	11.93	-82.5	< 5 × 10 ⁻¹⁰
		4	11.97	-208.3	(2.65 ± 3.47) × 10 ⁻⁸
11	10 ⁻⁴	1	4.94	216.1	(3.26 ± 0.07) × 10 ⁻⁵
		2	4.87	198.4	(7.46 ± 0.15) × 10 ⁻⁶
12	10 ⁻⁴	1	5.29	173.1	(1.53 ± 0.03) × 10 ⁻⁵
		2	4.99	193.2	(9.22 ± 0.14) × 10 ⁻⁸
13	10 ⁻⁴	1	5.26	167.9	(2.48 ± 0.04) × 10 ⁻⁵
		2	4.77	191.2	(2.66 ± 0.08) × 10 ⁻⁷
14	10 ⁻⁴	1	5.54	154.9	(5.40 ± 0.12) × 10 ⁻⁶
		2	5.27	177.1	(9.75 ± 0.29) × 10 ⁻⁸
15	10 ⁻⁴	1	5.75	136.9	(2.05 ± 0.04) × 10 ⁻⁶
		2	5.59	168.0	(6.35 ± 0.17) × 10 ⁻⁸

16	10^{-4}	1	6.03	122.8	$(5.09 \pm 0.21) \times 10^{-8}$
		2	5.95	147.9	$(8.80 \pm 0.19) \times 10^{-8}$
17	10^{-4}	1	6.22	60.8	$(3.00 \pm 0.05) \times 10^{-7}$
		2	6.15	133.0	$(1.75 \pm 0.04) \times 10^{-7}$
18	10^{-4}	1	6.56	9.7	$(1.31 \pm 0.02) \times 10^{-7}$
		2	6.54	110.9	$(2.23 \pm 0.10) \times 10^{-8}$
19	10^{-4}	1	7.37	-58.1	$(4.91 \pm 0.10) \times 10^{-8}$
		2	7.76	42.0	$(1.75 \pm 0.09) \times 10^{-8}$
20	10^{-4}	1	7.13	-45.2	$(1.55 \pm 0.04) \times 10^{-7}$
		2	7.20	88.0	$(1.54 \pm 0.08) \times 10^{-8}$
21	10^{-3}	1	4.07	449.0	$(3.57 \pm 0.12) \times 10^{-5}$
		2	3.77	211.0	$(4.82 \pm 0.46) \times 10^{-6}$
22	10^{-3}	1	3.73	237.0	$(1.10 \pm 0.02) \times 10^{-4}$
		2	3.43	160.8	$(4.89 \pm 0.15) \times 10^{-5}$
23	10^{-3}	1	3.67	202.0	$(1.32 \pm 0.04) \times 10^{-4}$
		2	3.51	151.6	$(6.31 \pm 0.17) \times 10^{-5}$
24	10^{-3}	1	3.80	201.9	$(6.76 \pm 0.17) \times 10^{-6}$
		2	3.38	167.5	$(2.00 \pm 0.09) \times 10^{-5}$
25	10^{-3}	1	4.01	195.0	$(7.30 \pm 0.18) \times 10^{-5}$
		2	3.57	150.4	$(1.53 \pm 0.08) \times 10^{-5}$

表3.1. アクチノイドイオンの加水分解定数の報告値

価数	化学種	報告数	log β_n^0		文献
			報告値の平均	解析結果	
An(III)	NpOH ²⁺	1	6.15	7.51	[26]
	PuOH ²⁺	8	7.73 ± 1.37	7.56	[27-32]
	AmOH ²⁺	20	7.60 ± 0.70	7.61	[18]
	CmOH ²⁺	7	8.30 ± 1.97	7.64	[30,33-38]
	BkOH ²⁺	1	7.99	7.69	[33]
	CfOH ²⁺	2	8.47 ± 0.53	7.73	[33,39]
	EsOH ²⁺	1	8.75	7.76	[39]
	FmOH ²⁺	1	10.09	7.80	[39]
	Am(OH) ₂ ⁺	13	13.90 ± 0.60	13.88	[18]
	Cm(OH) ₂ ⁺	2	15.58 ± 4.64	13.94	[34,36]
	Am(OH) ₃	2	16.30 ± 0.50	17.68	[18]
An(IV)	ThOH ³⁺	15	10.23 ± 1.13	11.96	[40-50]
	PaOH ³⁺	3	14.42 ± 0.70	15.50	[32,40]
	UOH ³⁺	18	13.46 ± 0.06	14.72	[22]
	NpOH ³⁺	5	12.46 ± 0.94	14.31	[40,51-54]
	PuOH ³⁺	15	12.38 ± 0.52	13.99	[40,55-65]
	Th(OH) ₂ ²⁺	9	20.67 ± 1.53	22.54	[32,40,41,44,46,49,50]
	Pa(OH) ₂ ²⁺	3	27.74 ± 0.44	29.61	[32,40]
	U(OH) ₂ ²⁺	1	23.73	28.04	[66]
	Np(OH) ₂ ²⁺	2	27.41 ± 0.15	27.20	[53,67]
	Pu(OH) ₂ ²⁺	5	25.29 ± 1.44	26.56	[40,58,62,64,65]
	Th(OH) ₃ ⁺	5	30.79 ± 4.15	30.61	[40,44,46,49,50,69]
	Pa(OH) ₃ ⁺	1	39.92	41.18	[32,40]
	U(OH) ₃ ⁺	1	40.73	38.81	[68]
	Pu(OH) ₃ ⁺	5	36.24 ± 1.81	36.54	[40,58,62,64,65]
	Th(OH) ₄	7	38.91 ± 4.24	37.31	[40,44,46,49,50,69]
	Pa(OH) ₄	2	53.52 ± 4.36	51.36	[32,40]
	U(OH) ₄	1	50.43	48.17	[68]
Np(OH) ₄	1	46.80	46.44	[50]	

	Pu(OH) ₄	6	46.36 ± 2.48	45.10	[40,58,62,64,65]
	U(OH) ₅ ⁻	1	54.00	54.98	[40]
<hr/>					
An(V)	PaO ₂ OH	1	9.50	9.50	[40]
	NpO ₂ OH	15	4.18 ± 1.08	3.26	[40,67,70-78]
	PuO ₂ OH	4	4.29 ± 0.02	4.29	[27,40,78,79]
	AmO ₂ OH	2	1.38 ± 0.15	1.35	[80,81]
	NpO ₂ (OH) ₂ ⁻	2	4.57 ± 0.16	5.03	[70,71]
<hr/>					
An(VI)	UO ₂ OH ⁺	2	8.50 ± 0.30	8.67	[22]
	NpO ₂ OH ⁺	2	8.77 ± 0.11	8.06	[40,82]
	PuO ₂ OH ⁺	8	8.59 ± 1.06	8.26	[27,40,58,83-87]
	PuO ₂ (OH) ₂	6	16.08 ± 2.33	14.99	[27,58,84-87]
	UO ₂ (OH) ₃ ⁻	2	21.04 ± 2.49	20.27	[22,88]
	PuO ₂ (OH) ₃ ⁻	5	18.12 ± 1.82	18.95	[27,58,84-86]
	UO ₂ (OH) ₄ ²⁻	2	22.65 ± 0.50	23.18	[22,88]
	NpO ₂ (OH) ₄ ²⁻	1	20.47	20.65	[89]

表3.2. 配位数6のアクチニドイオンの結晶半径 r_c [23]およびf電子の軌道半径 $\langle r \rangle$ [25]

価数	$\langle r \rangle / r_c (10^{-10} \text{m})$			
	3	4	5	6
Ac	-- / 1.12			
Th		-- / 0.93		
Pa	1.36 / 1.05	-- / 0.91	-- / 0.78	
U	1.38 / 1.03	1.30 / 0.89	1.24 / 0.76	-- / 0.73
Np	1.31 / 1.01	1.25 / 0.87	1.20 / 0.75	1.15 / 0.72
Pu	1.26 / 1.00	1.20 / 0.86	1.15 / 0.74	1.12 / 0.71
Am	1.21 / 0.98	1.16 / 0.85	1.12 / --	1.08 / --
Cm	1.17 / 0.97	-- / 0.84		
Bk	1.12 / 0.96	1.09 / 0.83		
Cf	1.09 / 0.95			
Es	1.06 / 0.93			
Fm	1.03 / 0.92			

表3.3. 解析で得られたアクチニドイオンの有効電荷*

価数	3	4	5	6
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 $\epsilon = 16.3 \pm 3.4$ 、水分子の有効電荷 = -0.34 ± 0.07

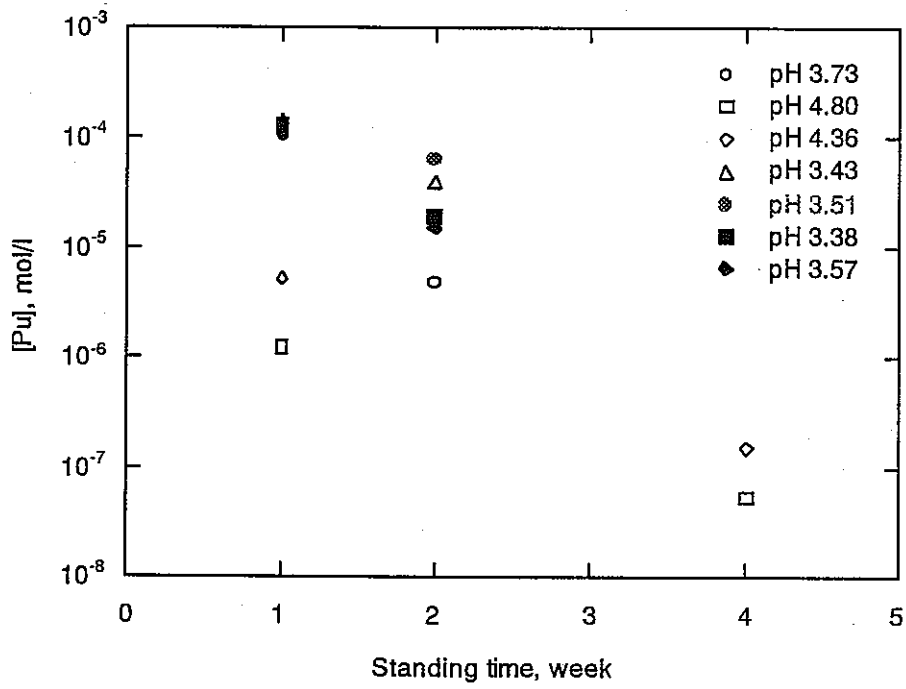


図2.1. プルトニウム濃度の経時変化 ($[Pu]_0 = 10^{-3} M$)

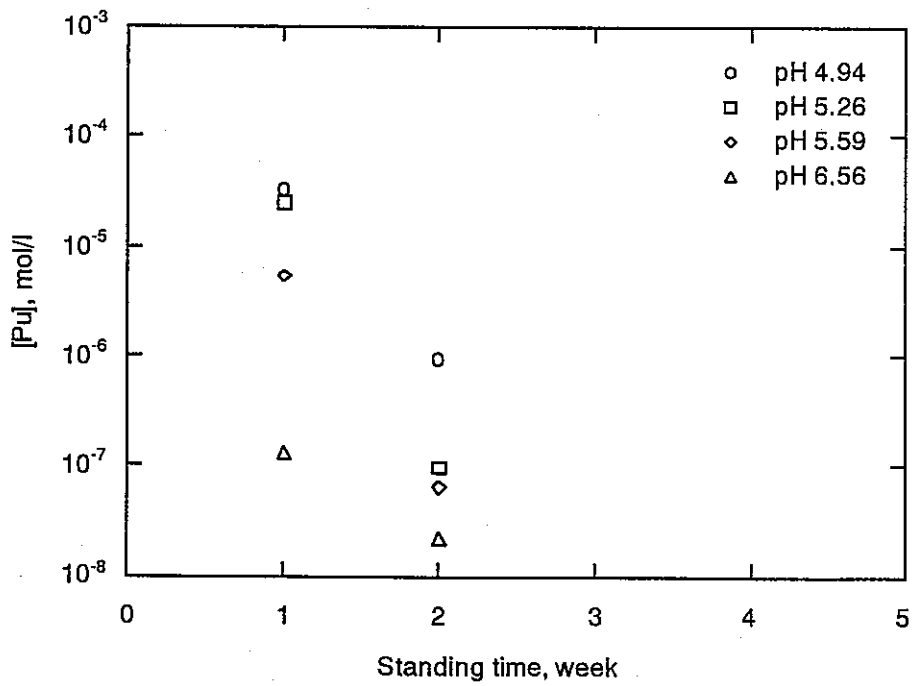


図2.2. プルトニウム濃度の経時変化 ($[Pu]_0 = 10^{-4} M$)

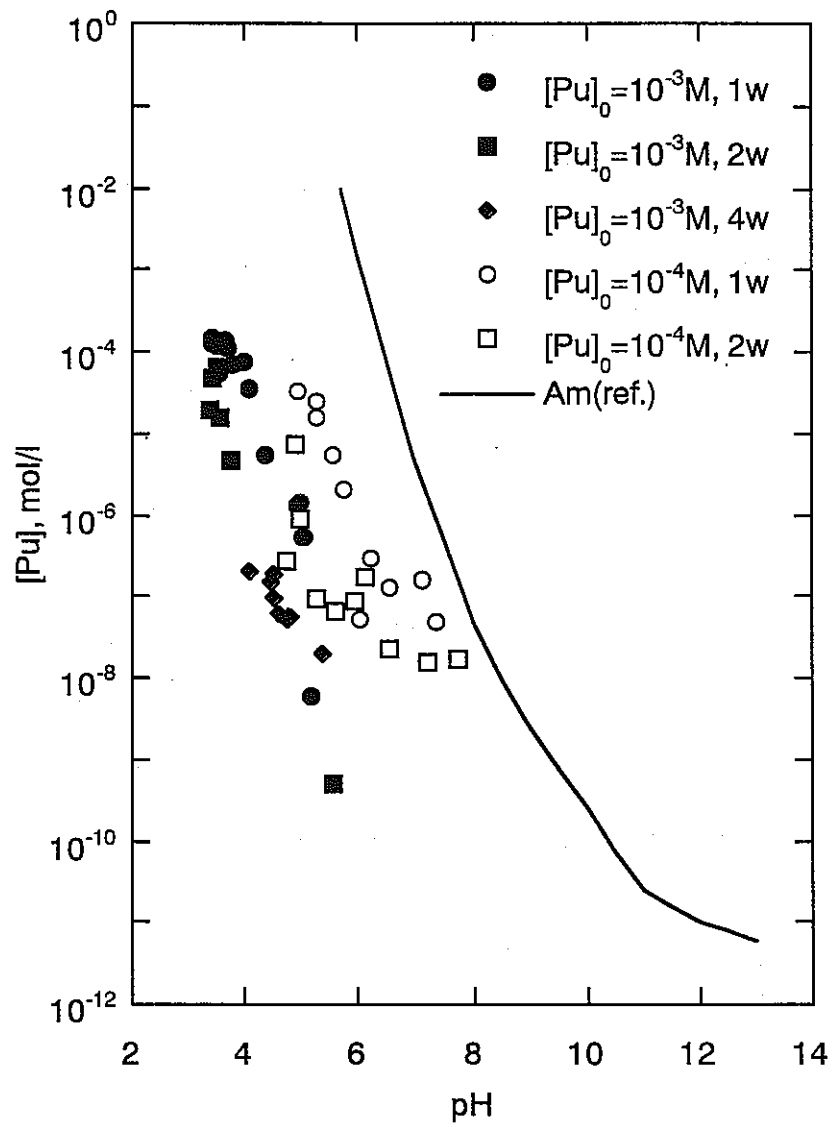


図2.3. プルトニウム濃度のpH依存性

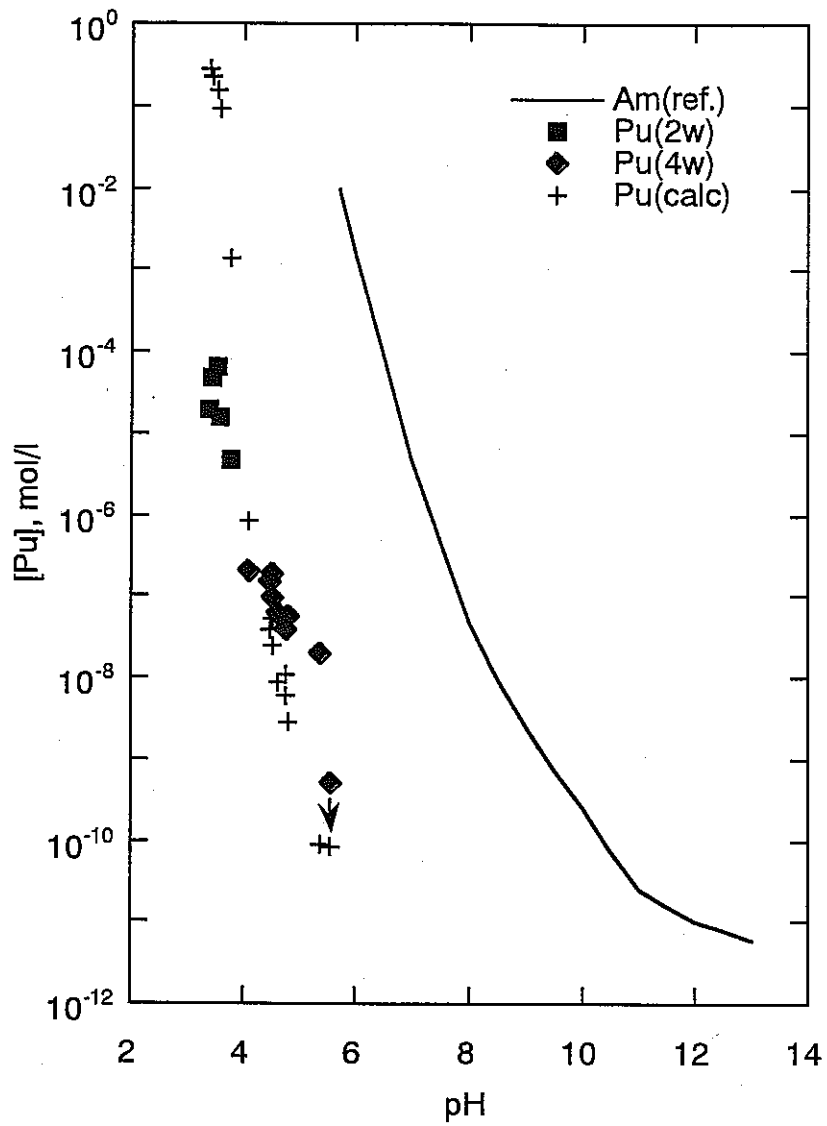


図2.4. プルトニウムの溶解度の比較

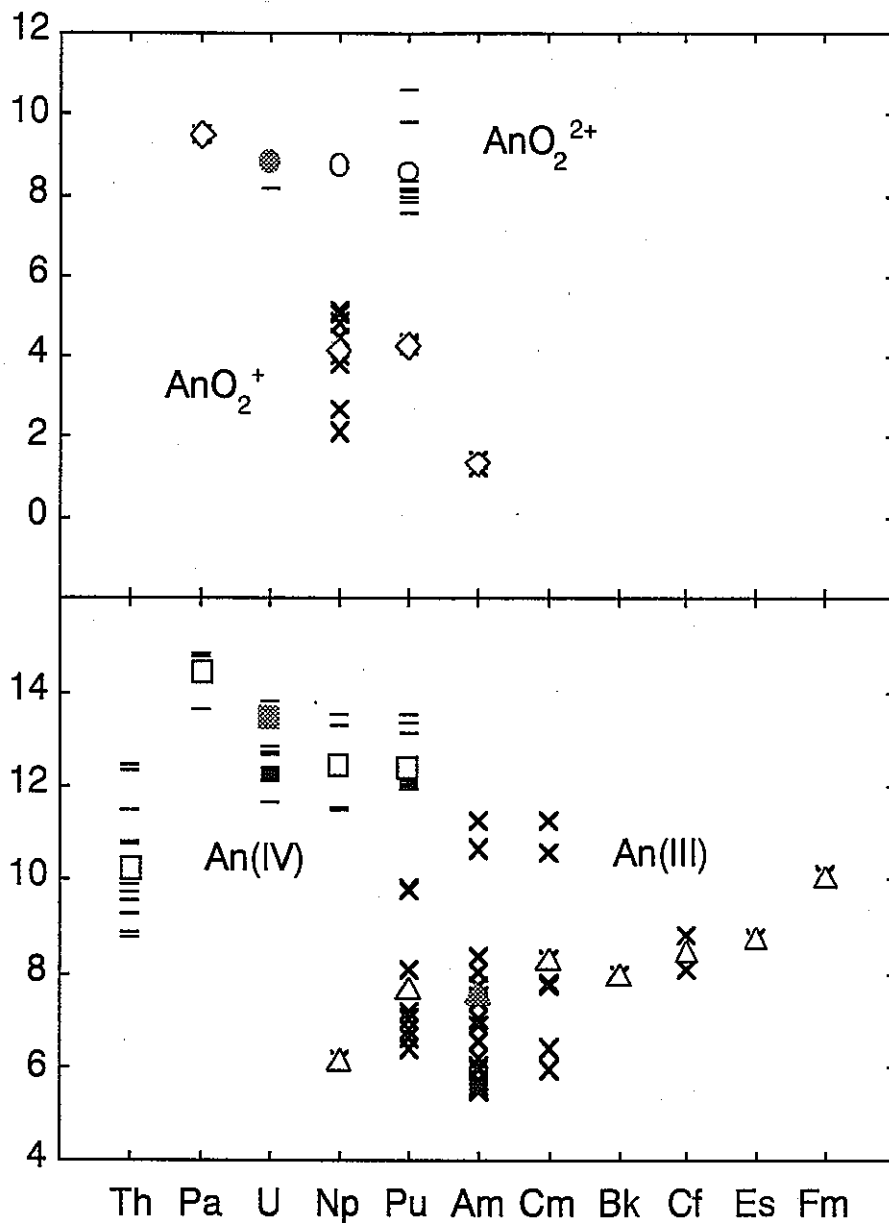


図3.1. アクチノイドイオンの第1加水分解定数
 (白抜き：平均値、黒塗り：OECD/NEA)

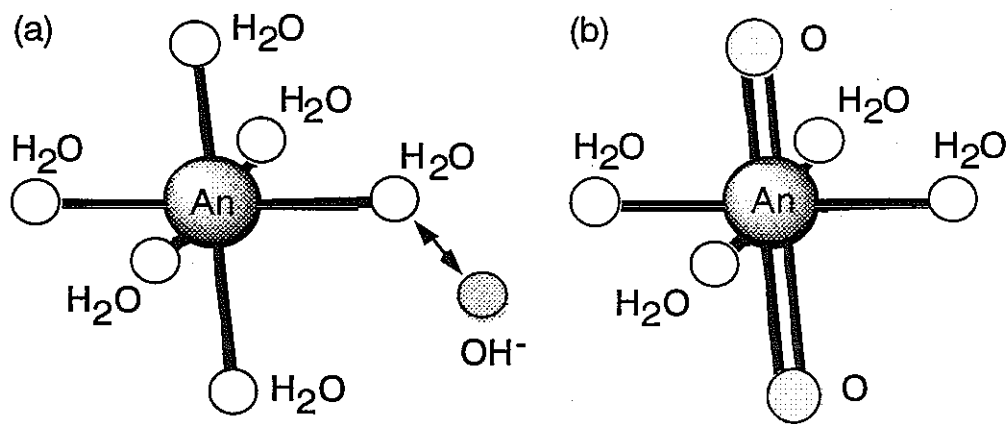


図3.2. 6配位を仮定した剛体球モデル
 (a) An^{3+} , An^{4+} , (b) AnO_2^+ , AnO_2^{2+}

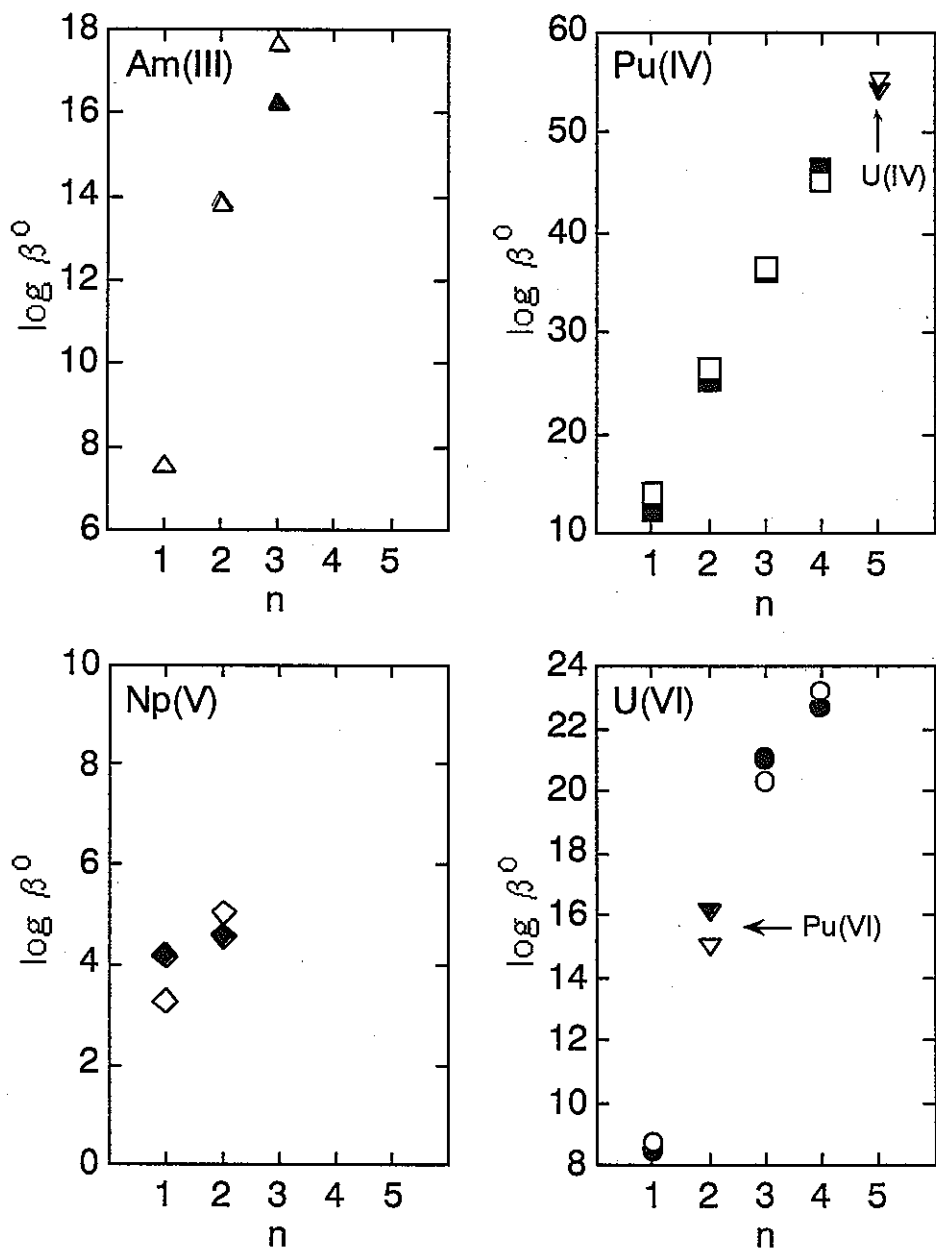


図3.3. 実験値（黒塗り）と計算値（白抜き）の比較

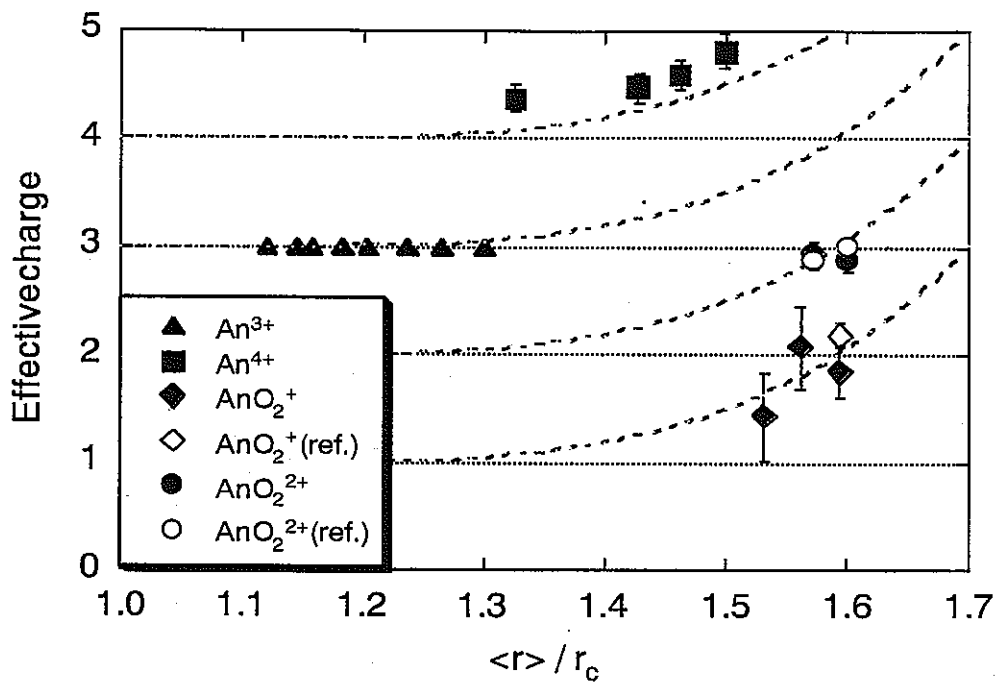


図3.4. アクチノイドイオンの有効電荷と5f電子半径との関係

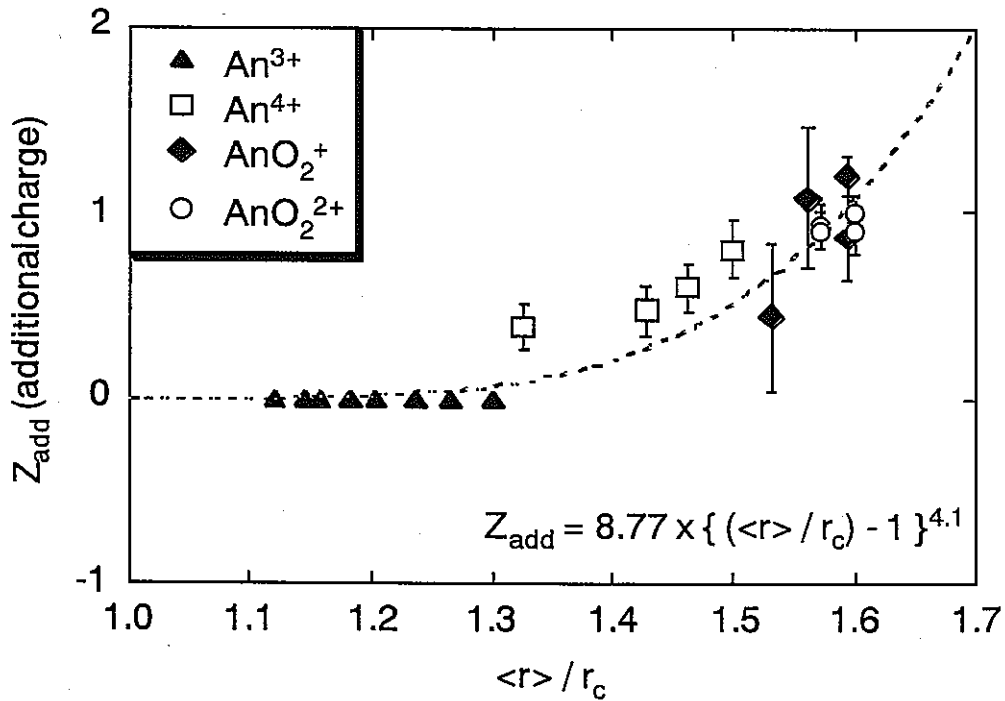


図3.5. アクチノイドイオンの有効電荷増分と5f電子半径の関係

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。

〒319-1194 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

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Fuel Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Naka-gun, Ibaraki 319-1194
Japan