

分置

核種移行評価の信頼性向上に関する調査

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

2001年3月



財団法人 原子力安全研究協会

本資料は、核燃料サイクル開発機構の開発業務を進めるために作成されたものです。したがって、その利用は限られた範囲としており、その取り扱いには十分な注意を払って下さい。この資料の全部または一部を複写・複製・転載あるいは引用する場合、特別の許可を必要としますので、下記にお問い合わせ下さい。

〒 319-1184 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地 4 9

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 Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,

Japan

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

2001

核種移行評価の信頼性向上に関する調査
(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

佐藤秀治*

要 旨

核種移行データの信頼性を向上させるために、地層中での核種移行に関する研究、および TRU 核種の溶液化学に関する研究を行った。研究の実施に当っては、当該分野の専門家からなる委員会を設置し、総合的かつ多角的に検討を行った。研究課題は次の通りである。

- (1) 還元環境でのペントナイト中のプルトニウムの拡散挙動に関する調査検討
- (2) コロイドの放射線化学的な生成に関する調査検討
- (3) アクチニド元素のフミン酸との相互作用における競争イオンの影響に関する調査検討
- (4) 機能性粘土材料によるヨウ素酸の固定に関する調査検討
- (5) 放射性元素を含む鉱物からの崩壊系列核種の浸出挙動に関する調査検討
- (6) ラマン分光法によるウランの加水分解定数測定に関する調査検討

また、データ取得方法の標準化に関して、原子力学会において組織された標準委員会の活動の進捗状況及び動向を見極めつつ、既存のデータ取得方法などについて議論を行った。

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：処分研究部放射化学研究グループ

* (財) 原子力安全研究協会企画研究部

Research on the Reliability of Prediction for Migration Behavior of Radionuclides

Hideharu Sato *

ABSTRACT

Experimental Studies for the migration in geological media and solution chemistry studies of TRU elements were carried out, in order to enhance the reliability of prediction for migration behavior of radionuclides. An expert committee was established for comprehensive and multilateral studies and discussion.

The subjects were studied in the expert committee as follows.

- (1) Diffusion behavior of Pu in compacted bentonite under a reducing condition
- (2) Radiolytic formation of colloids
- (3) The influence of the coexisting ions on the interaction of actinides with humic acids
- (4) Fixation of iodine by functional clay mineral
- (5) Radio-disequilibrium desorption of decay chain nuclides from uranium and thorium ores
- (6) Raman spectroscopic determination of formation constant of uranyl hydrolysis species

Also, Concerning standardization of data acquisition methods, the expert committee discussed about existing method with noticing progress and action of the standard committee organized by Japan Atomic Energy Society.

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

JNC Liaison : Waste Isolation Research Division Radiochemistry Group

* Nuclear Safety Research Association

核種移行調査専門委員会

委員構成

平成13年3月現在

(敬称略・五十音順)

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	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 大学院工学研究院エネルギー量子工学専攻助教授
〃	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	東京大学大学院新領域創成科学研究科環境学専攻助教授
〃	三頭 聡明	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
〃	森山 裕文	京都大学原子炉実験所バックエンド工学研究部門教授
オブザーバー	油井 三和	核燃料サイクル開発機構環境保全・研究開発センター 処分研究部
〃	佐藤 治夫	核燃料サイクル開発機構環境保全・研究開発センター 処分研究部
〃	北村 暁	核燃料サイクル開発機構環境保全・研究開発センター 処分研究部

目 次

1. 核種移行データの信頼性向上に関わる調査研究	1
1.1 還元環境でのベントナイト中のプルトニウムの拡散挙動に関する 調査検討	1
1.2 コロイドの放射線化学的な生成に関する調査検討	8
1.3 アクチニド元素のフミン酸との相互作用における競争イオンの影響 に関する調査検討	13
1.4 機能性粘土材料によるヨウ素酸の固定に関する調査検討	43
1.5 放射性元素を含む鉱物からの崩壊系列核種の浸出挙動に関する 調査検討	52
1.6 ラマン分光法によるウランの加水分解定数測定に関する調査検討	62
 2. 核種移行関連データの取得方法等の整理およびレビュー	 73
 付録 ワークショップにおける検討にあたって使用した資料	 89

1. 核種移行データの信頼性向上に関わる調査検討

1.1 還元環境でのベントナイト中のプルトニウムの拡散挙動に関する調査検討

1.1.1 目的

スメクタイトは緩衝材（ベントナイト）の主要成分鉱物であり、また、花崗岩等の亀裂内部の充填鉱物の一つでもある。スメクタイトへの核種の吸着およびその中での拡散挙動は処分場の安全性評価上重要なパラメータである。

本研究では、核種としてプルトニウムを用い、スメクタイト試料（クニミネ工業製、クニピアFおよびクニゲルV1）中でのみかけの拡散係数の測定を行った。実験パラメータとしてはスメクタイト試料の乾燥密度、および種類であり、実験は鉄片および腐食生成物を伴う還元環境で行った。

1.1.2 実験

スメクタイト試料を直径 10mm、高さ 10mm の円筒形状で種々の密度に圧縮成形した。クニピアFに対し $0.8 \sim 1.6 \text{Mg/m}^3$ の5カラム、クニゲルV1に対し密度 $1.0 \sim 2.0 \text{Mg/m}^3$ の6カラムを用意した。

この試料を Fig.1-1 に示すカラムに取り付け、塩化ヒドロキシルアンモニウム 0.1M を含む溶液約 50mL と接触させ、飽和させた。この試料の下面に鉄片を接触させ、さらに約1ヶ月鉄腐食生成物を試料中に拡散させた。このカラムを一旦解体し、鉄片にプルトニウム溶液（ ^{238}Pu を $1 \text{ kBq} : 1 \times 10^{-10} \text{ M}$ 含む）約 $10 \mu\text{L}$ を塗布した後、再び組み立て、ベントナイト試料中にプルトニウムを拡散浸入させた。接触開始は2000年9月27日であり、2001年1月30日（18週）に乾燥密度 1.0Mg/m^3 のカラム（クニピアFおよびクニゲルV1各1カラム）を解体した。この際、カラム上部の液の pH と Eh を測定した。拡散期間終了後、試料を 0.2~2mm の厚さにスライスし、これを 5N 塩酸溶液（スライス重量の20倍の重量）で懸濁させ、スメクタイト中のプルトニウムを溶液中に抽出した。この懸濁溶液の上澄み液を採取し、液体シンチレーションカウンターによって、プルトニウム濃度を測定した。

Table.1-1 Ph and Eh in the solution contacted with bentonite

試料名	乾燥密度 (Mg/m^3)	拡散期間 (週)	pH	Eh (mV)
クニピア F	1.0	18	9.8	-70
クニゲル V 1	1.0	18	10.1	-60

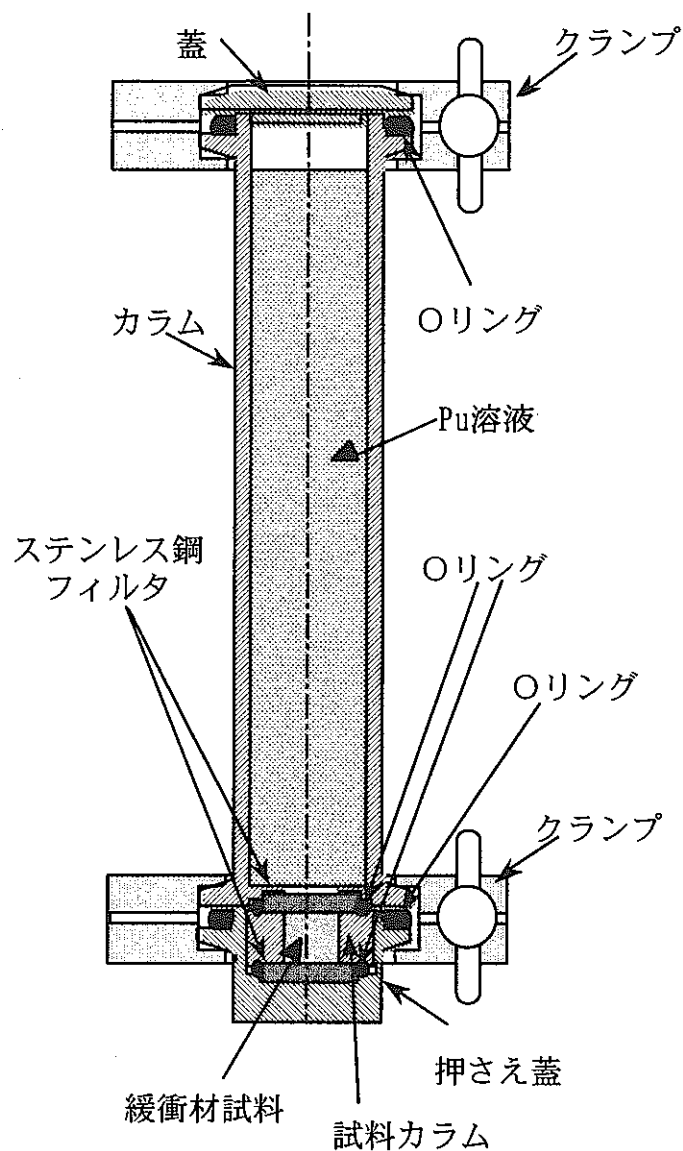


Fig.1-1 Photos of an iron coupon contacted with Kunipia F(1.0Mg/m^3) for 18 weeks(Left: just after disassembly, Right: 2 hours after disassembly, Color of corrosion product changed to red.)

1.1.3 結果および考察

上部溶液の pH、Eh

拡散期間終了後、各カラムの上部溶液の pH と Eh 測定結果を Table.1-1 に示す。pH は約 10 のままで、初期状態とほとんど変化していなかった。一方、Eh は初期状態では +400mV であったものが、-60mV 程度に低下しており、鉄片との接触によりカラム内が還元性雰囲気になっていたことを示している。

試料の観察

カラムを解体した後の試料の観察結果を Fig.1-2 から Fig.1-5 に示す。

Fig.1-2, 3 は密度 1.0Mg/m^3 のクニピア F・クニゲル V 1 試料と接触していた鉄片の写真であり、解体直後は黒緑色であった腐食生成物が空気にふれて赤さびに変化する様子が観察された。また、ベントナイト試料と鉄片の間には特に気泡は認められなかった。

Fig.1-4, 5 はそれぞれクニピア F とクニゲル V 1 の写真である。それぞれ左の写真は鉄片との接触面、右の写真は上部溶液との接触面である。鉄片との接触面には鉄腐食生成物が存在するが、第 1 切断面には顕著な腐食生成物の浸入は認められなかった。また、過去の試験では観察された裏面の鉄腐食生成物は認められなかった。これは、溶液側も還元条件（-60mV 程度）であるため、鉄は 2 価のまま溶存したためと考えられる。過去の試験では溶液部分は酸化性条件（440mV 以上）であり、試料の裏面に拡散した鉄は 3 価となり、その表面に析出したものと考えられる。

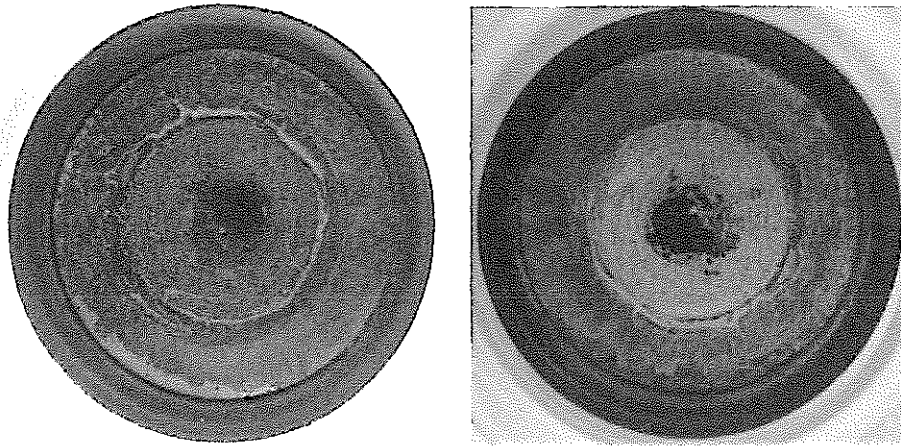


Fig.1-2 Photos of an iron coupon contacted with Kunipia F(1.0Mg/m^3) for 18 weeks(Left: just after disassembly, Right: 2 hours after disassembly, Color of corrosion product changed to red.)



Fig.1-3 Photos of an iron coupon contacted with Kunigel V1(1.0Mg/m^3) for 18 weeks(Left: just after disassembly, Right: 1 hours after disassembly, Color of corrosion product changed to red.)

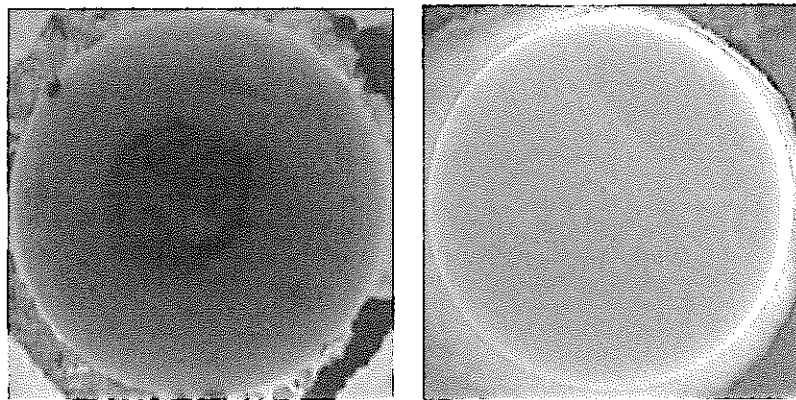


Fig.1-4 Photos of Kunipia F(1.0Mg/m^3)(Left: Surface contacted with Fe coupon, Right: Surface contacted with solution)

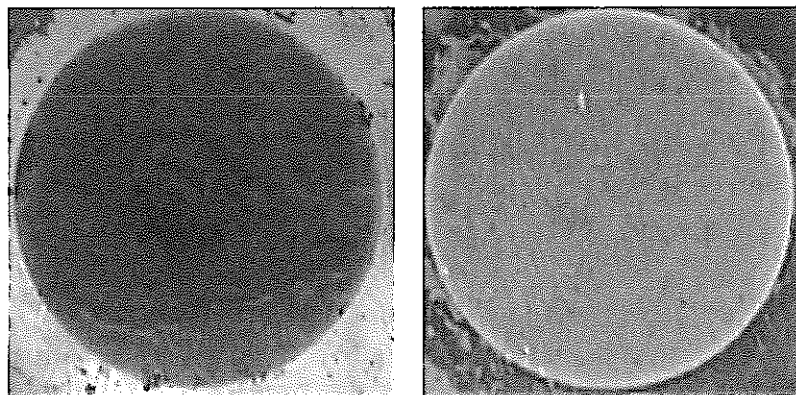


Fig.1-5 Photos of Kunigel V1(1.0Mg/m^3)(Left: Surface contacted with Fe coupon, Right: Surface contacted with solution)

ベントナイト試料中のプルトニウムの分布

Fig.1-6 にベントナイト中のプルトニウムの分布を示す。ほぼ同量のプルトニウムを塗布していたが、クニゲルV 1 よりもクニピアFの方が多くのプルトニウムが拡散浸入していた。得られた拡散濃度分布から誤差関数を用いてみかけの拡散係数を算出した。結果を Table.1-2 に示す。拡散浸入量は1桁ほど異なるが、みかけの拡散

は $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 代でほぼ同じであった。これらのみかけの拡散係数を試料の乾燥密度に対して、以前とられた拡散期間 26 ヶ月のデータと共に Fig.1-7 にプロットした。今回得られたみかけの拡散係数は、以前の値に比べて約 1 桁大きな値を示した。

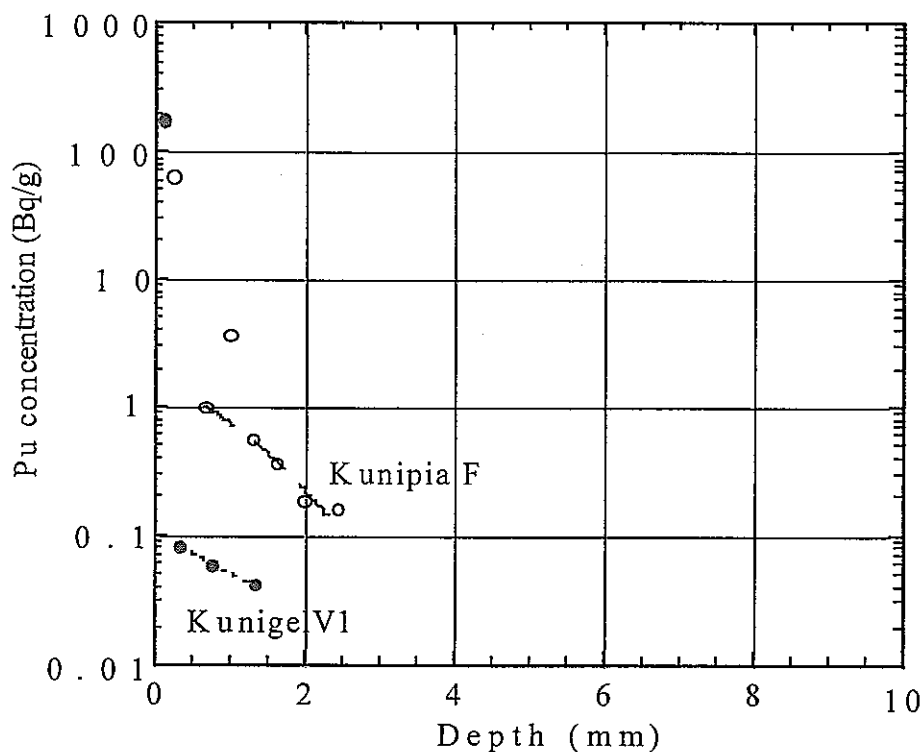


Fig.1-6 Penetration profiles of Pu in the bentonites

Table.1-2 Apparent diffusion coefficient and Pu concentration in the bentonite contacted with Fe coupon

試料名	乾燥密度 (Mg/m^3)	拡散期間 (週)	みかけの拡散係数 ($10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$)	切片 (Bq/g)
クニピア F	1.0	18	17.6 ± 0.8	1.6 ± 0.1
クニゲル V 1	1.0	18	21 ± 3	0.10 ± 0.01

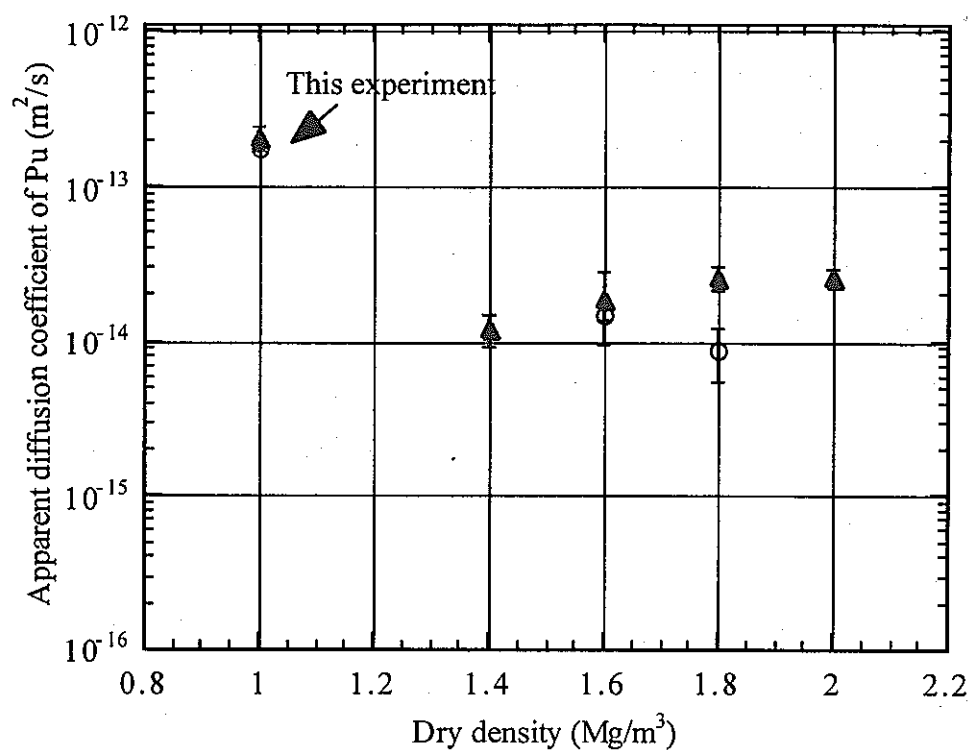


Fig.1-7 Apparent diffusion coefficients of Pu in the bentonites as a function of dry density

1.1.4 結論

- (1) 延べ約5ヶ月にわたって鉄片とベントナイトを接触させたが、気泡は確認できなかった。
- (2) 試験カラム上部の液は Eh-60mV 程度の還元環境となっていた。
- (3) クニゲルV 1 よりもクニピアFの方が多くのプルトニウムが拡散浸入していた。
- (4) 得られたみかけの拡散係数はいずれも $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度であった。

(九州大学大学院工学研究院 出光一哉)

1.2 コロイドの放射線化学的な生成に関する調査検討

1.2.1 はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分に関連して、長寿命の核分裂生成核種やアクチノイド元素の環境中の移行挙動に関する研究の重要性が増している。深部地層中に処分された高レベル放射性廃棄物が地下水と接触した場合、その中に含まれる長寿命放射性核種の溶出およびそれに引き続く移動が起こる可能性があり、放射性核種を含む化学種の特定やその溶解度、錯形成、酸化還元挙動、周囲の岩石等への吸着性などが中心に検討されている。ただし、評価しづらい移行要因の一つとしてコロイドの生成が指摘されている。実際、ネバダ核実験場において地下核実験によって生成したプルトニウムが（疑似）コロイドを形成し、予想以上に地下水中を移動したことが報告されている[1]。

また、高レベル廃棄物は長期間にわたって高い線量率の放射線場にさらされることになるため、放射線化学的な検討も不可欠と考える。そこで、代表的な長寿命核分裂生成核種である ^{99}Tc （半減期 21 万年）に着目し、放射線照射場におけるコロイドの生成について検討を開始した。

1.2.2 実験

テクネチウムのコロイドが生成するかどうかを調べるために、まず、最も安定な化学形である過テクネチウム酸イオン (TcO_4^-) を含む水溶液（濃度 5×10^{-4} あるいは $5 \times 10^{-5}\text{M}$ ）を選び、東北大学原子核理学研究施設の電子 LINAC から得られる制動放射線（最大エネルギー 30 MeV、パルス幅 3 μs 、繰返し数 300 pulses per second）を照射した。水溶液はポリプロピレン製の試料瓶に入れ（2～4 mL）、スーパーマグネットを使用して未転換電子を除去しながら、3 min から 7 h 照射した。それぞれの試料に銅片を貼り付け、 $^{65}\text{Cu}(\gamma, n)^{64}\text{Cu}$ 反応で生成する ^{64}Cu の放射能を測定し、照射線量を評価した。照射試料はその一部を限外ろ過し、ろ液中の放射エネルギーと未照射試料の放射エネルギーを比較することによってコロイド生成の有無を判断した。また、透過型電子顕微鏡（TEM）による観察も行った。

1.2.3 結果と考察

TcO_4^- 水溶液を制動放射線で照射すると、照射時間が長くなるにつれて溶液が淡く黒ずんでいくのが観察された。これは、二酸化テクネチウム水和物 ($\text{TcO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) が生成したことを示唆している。すなわち、照射によって7価のテクネチウムが4価に還元されることを意味する。

Fig.2-1 には生成した粒子の TEM 写真例を示す (照射時間 5 h)。コロイド粒子の存在が確認され、その粒子の大きさは 50~130 nm 程度であった。また、照射時間が短い場合にも粒子が生成したがその形状はまばらであった。

Fig.2-2 は、ターゲット水溶液中の TcO_4^- の残存割合を照射線量に対してプロットした。照射とともに TcO_4^- が減少し、通常の大気雰囲気下にある溶液であるにもかかわらずこの照射条件ではほぼ 80% 以上の TcO_4^- が失われることがわかる。また図中には独立した2回の実験結果を示したが、照射線量率の高い場合には減少の仕方が速い。

$\text{TcO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ がコロイドとして溶液中に生成するためには、まず7価の TcO_4^- が4価に還元され、凝集過程を経なければならない。この還元に関わる化学種は、水の放射線分解によって生成する水和電子である可能性が高い。Pikaev ら[2] は TcO_4^- 水溶液のパルスラジオリシスを行い、 TcO_4^- の減少は水和電子濃度の1次の関係にあることを見いだした。同様の関係が Deutsch ら[3]、Libson ら[4]、Heller-Grossman ら[5] によっても確認されており、その反応速度定数は $1.3 \times 10^{10} \sim 2.5 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の範囲で報告されている。すなわち、水和電子によって6価のテクネチウム酸イオン (Tc(VI)O_4^{2-}) がまず生成するが、これは不安定であって、ただちに



のように不均化反応を起こす。この反応の速度定数は、 $1.3 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と報告されている[4]。さらにこの不均化反応によって生成した Tc(V) もさらに不均化し、



の反応を経て4価テクネチウムが生成する。反応(2)の速度定数は残念ながら報告が

ない。ただし、Heller-Grossman ら[5]は、 TcO_4^- のパルスラジオリシスの実験中にその基溶液の TcO_4^- の濃度が高い場合には黒色の沈殿の生成を認め、それは $\text{TcO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ではないかとしている。すなわち、反応(2) が起こっていることの可能性も示唆される。また、本実験結果においては TcO_4^- の減少の仕方に線量率効果が見られる (Fig.2-2) ことから、ラジカル種による多段の還元過程も起こっている可能性もある。

1.2.4 まとめと今後の予定

今回、過テクネチウム酸イオンを含む水溶液に制動放射線照射することによって、テクネチウム酸化物コロイドが生成することを初めて見いだした。本実験条件下においては生成したコロイドの粒径は 50~130 nm 程度であった。この生成過程の詳細はまだはっきりしないが、水の放射線分解によって生成する水和電子が Tc(VII) の還元に大きな役割を果たしているであろうことはまず間違いない。

今回は予備実験的な結果であるが、詳細を考察するためにはさらに検討を進める必要がある。第1番目には照射温度をできるだけ一定に保つような工夫が必要であり、これについては照射システムを構築中である。第2番目にはターゲット溶液の吸収線量を絶対値として評価する必要がある。第3番目にはターゲット水溶液の脱酸素条件における実験が必要である。水和電子の寿命は、歴史的には溶液中の酸素を除くことによってその報告値が長寿命化した経緯がある。第4番目には線量率効果を検討する必要がある。これは、前述の反応 (2) などの不均化反応とラジカル種による還元反応の寄与の度合いを明らかにするためである。第5番目には、水の放射線分解による生成化学種を考慮に入れ、コロイド生成収率をシミュレーションで再現することである。以上をふまえて放射線によるテクネチウムコロイドの生成過程を明らかにしていきたい。

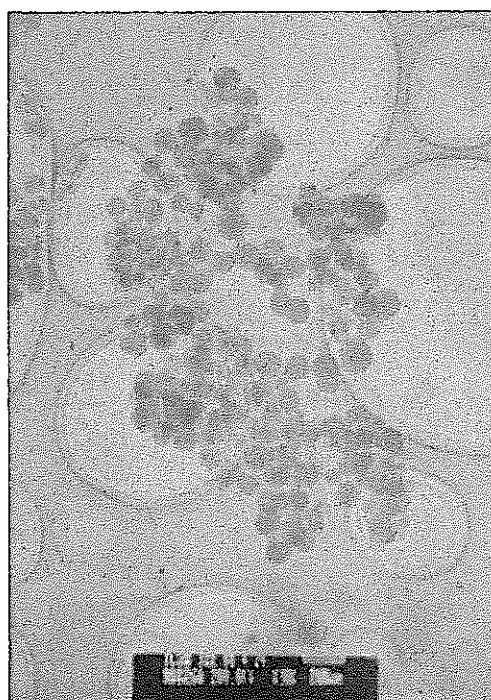


Fig.2-1 TEM image of technetium dioxide colloid produced by bremsstrahlung irradiation (irradiation time; 5h)

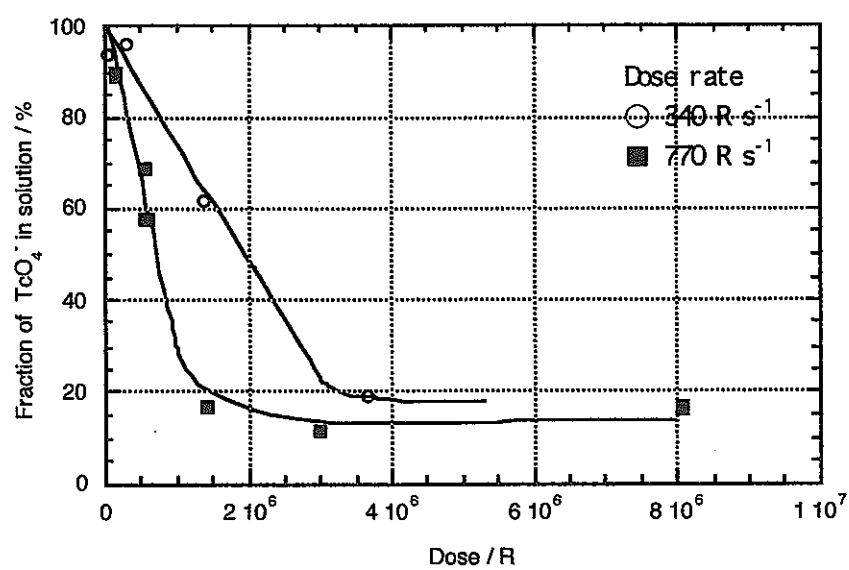


Fig.2-2 Concentration of pertechnetate against dose

参考文献

- [1] A.B.Kersting, D.W.Efurd, D.L.Finnegan, D.L.Rokop, D.K.Smith, J.L.Thomson, *Nature*, 397 (1999) 56.
- [2] A.K.Pikaev, S.V.Kryuchikov, A.F.Kuzina, V.I.Spitsyn, *Dokl. Phys. Chem.*, 236 (1977) 992.
- [3] E.Deutsch, W.R.Heineman, R.Hurst, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1038 (1978).
- [4] K.Libson, J.C.Sullivan, W.A. Mulac, S.Gordon, E.Deutsch, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 375.
- [5] L.Heller-Grossman, S.Abrashkin, A.Shafferman, M.A.Davis, R.A.Taube, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 32 (1981) 501.

(東北大学大学院理学研究科 関根勉)

1.3 アクチニド元素のフミン酸との相互作用における競争イオンの影響に関する調査検討

1.3.1 序論

高レベル放射性廃棄物(HLW)地層処分の安全性評価において、HLW に含まれる長半減期核種(^{237}Np , ^{239}Pu , ^{243}Am , ^{99}Tc , ^{93}Zr etc.)の地層中での移行挙動を検討する際、これらの核種と地下水中の様々な物質との相互作用の評価は重要な課題となっている。その中で、地下数百メートルにおいても溶存物等として地下水中に数 ppm 以上存在するフミン物質[1,2]は、種々の陽イオン性放射性核種と強く相互作用し、その地層中における移行挙動に大きな影響を与える可能性があり、問題となる放射性核種との相互作用に関して近年多くの研究がなされている[3-7]。フミン物質と種々の金属イオンの相互作用における問題点は、フミン物質が天然有機物が分解縮合を経て生成する類縁化合物の集合体（混合物）であるため、その金属イオンとの相互作用が、

(a) 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)

(b) 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ることである。これまで、フミン物質の主成分であるフミン酸および組成の均一な高分子弱酸であるポリアクリル酸について、それらと Np(V) および Eu(III) との錯生成相互作用を調べた結果、(a)の効果により相互作用はイオン強度の影響を大きく受けること、(b)の効果により、フミン酸と金属イオンの濃度の比によって、その相互作用の程度が大きく変化することが明らかとなった[8-12]。

一方、フミン物質と着目核種の相互作用は地層中という環境で起こることから、この反応評価を行うためには、地層中(地下水中)に元来多量に存在するアルカリ金属、アルカリ土類金属等の反応に及ぼす影響を無視できない。これら種々の金属イオンは地下水中に様々な濃度で溶解しており地下水の起源によりその値は変化する。これらの金属の存在濃度範囲から、評価の対象であるフミン物質と長半減期核種の反応は、ppm オーダーで存在するフミン物質の持つ解離官能基に対して過剰に存在するアルカリ金属やアルカリ土類金属の共存下での、フミン物質と極めて微量の放射性核種との反応であると考えられる。すなわち地下水中に元来存在する種々の金属イオンは、着目核種と錯生成する官能基に対して競争的に錯生成する効果と、フミン物質コロイ

ドの周囲のイオン雰囲気を決める効果の両者あるいは一方を通じて、核種とフミン物質の相互作用に影響を与える可能性がある。このような反応を定量的に評価するためには、注目核種とフミン物質の相互作用の検討と同時に、共存金属とフミン物質の相互作用の検討が必要となってくる。そこで本研究ではこの検討を行うために、地下水中の存在量が $2.5 < \text{pCa} < 3.5$ と比較的多く、電荷が+2 で静電効果がアルカリ金属イオンに比べて大きいと考えられるカルシウムに着目し、フミン物質の主成分であるフミン酸との相互作用を検討した。

1.3.2 方法

(1) 相互作用の評価

一般に単量体配位子 L と金属イオン M の錯生成は、次のような熱力学的平衡定数を用いて記述される。

$$^*\beta = \frac{\{ML_m\}}{\{M\}\{L\}^m} = \frac{[ML_m]}{[M][L]^m} \frac{\gamma_{ML_m}}{\gamma_M \gamma_L^m} \quad (2.1)$$

$\{M\}$ 、 $\{L\}$ 、 $\{ML\}$ 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、 γ_M 、 γ_L 、 γ_{ML_m} は活量係数、 $[M]$ 、 $[L]$ 、 $[ML_m]$ は平衡濃度である。それぞれの化学種の化学ポテンシャルは

$$\mu_M = \mu_M^0 + RT \ln \{M\} \quad (2.2)$$

$$\mu_L = \mu_L^0 + RT \ln \{L\} \quad (2.3)$$

$$\mu_{ML_m} = \mu_{ML_m}^0 + RT \ln \{ML_m\} \quad (2.4)$$

で表され、平衡条件は

$$\Delta G = \sum \nu_i \mu_i = 0 \quad (2.5)$$

(ν_i は反応の化学量論係数で $\nu_M = -1$ 、 $\nu_L = -m$ 、 $\nu_{ML_m} = 1$) であるので、

$$\Delta G^0 = \sum \nu_i \mu_i^0 = -RT \ln ^*\beta \quad (2.6)$$

となり、熱力学平衡定数は、本来一定となる定数である。これに対して濃度平衡定数 β と熱力学的平衡定数 $^*\beta$ は次の関係を持つ。

$$\beta = \frac{[ML]}{[M][L]^m} = ^*\beta \cdot \frac{\gamma_M \gamma_L^m}{\gamma_{ML}} \quad (2.7)$$

したがって濃度平衡定数は、各々の活量係数が変化しない溶液条件下で一定となり

条件付き定数として扱える。そこで一般に、溶液化学における基礎検討を行う際は支配的な濃度の電解質を加えてイオン強度を一定に保ち、活量係数を一定にし、濃度平衡定数を取り扱う。

一方、フミン酸と金属イオンとの相互作用は、上述したように

(a) 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）

(b) 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る。すなわちこの相互作用においては、配位子はある特定の分子とは限らず、錯生成力の強いものと弱いものが混合している可能性がある。また配位官能基は高分子骨格に固定されており希釈効果は単量体の場合とは異なるので、それらの化学ポテンシャルを(2.3)、(2.4)のように表すことができない。そこで本研究では、[L]の代わりにフミン酸の酸塩基滴定から求まる解離官能基濃度[R]を用いて以下のように定義した見かけの錯生成定数 β_a [8-12]により評価を行った。

$$\beta_a = \frac{[ML]}{[M][R]} \quad (2.8)$$

[R]は滴定において塩基の消費量から得られる解離官能基量を溶液全体積で除したものであり、個々の解離官能基 R は高分子骨格に固定されているため溶液中に均一に分散しているわけではない。また[ML]は何らかの形でフミン酸に結合している金属イオンの量を溶液体積で除した値を表しており、金属イオンごとに作用している官能基の数は不明である。このように定義した見かけの錯生成定数 β_a を種々の条件（pH、イオン強度、金属イオン濃度とフミン酸濃度の比）の下で求め、この値がどのように変化するかを調べることにより相互作用を評価した。すなわち pH を変化させると、フミン酸分子中の解離官能基の密度（解離度）が変化し、イオン強度を変えるとフミン酸を取り囲むイオン雰囲気に変化するので、これらに対する見かけの錯生成定数の変化を見ることにより(a)に起因する高分子電解質効果を調べることができ、金属イオン濃度とフミン酸濃度の比を変化させると、フミン酸に不均一に含まれている種々の強さの官能基に対する占有率が変わり（強いものから順に占有される）(b)に起因する不均質性による効果を調べることができると考えた。また(a)の効果と(b)の効果とを分離して評価するために、組成が均一な高分子弱酸である

ポリアクリル酸 ($[-CH_2CH(COOH)-]_n$) を対照物質として選び、これについてもカルシウムとの錯生成を検討した。

(2) 見かけの錯生成定数 β_α の決定

見かけの錯生成定数を求める際には、金属イオン濃度とフミン酸濃度の比をできる限り広い範囲で変えて検討するため、トレーサー量の ^{45}Ca を用いた溶媒抽出法およびマクロ量 ($p\text{Ca} = 4$) の Ca(II) に対するカルシウムイオン電極測定法により錯生成の検討を行った。

1) 溶媒抽出法による見かけの錯生成定数の決定 (トレーサー量 $p\text{Ca} > 10$)

トレーサー量 Ca(II) とフミン酸またはポリアクリル酸の錯生成については、TTA-TOPO を用いる協同効果抽出系を用いて、(2.8)式で定義したみかけの錯生成定数 β_α を求めた。この協同効果抽出系において、配位子の共存しない系での分配比 D_0 、共存する系での分配比 D および、みかけの錯生成定数 β_α は次のように定義される。

$$D_0 = \frac{[\text{MT}_n\text{S}]_o}{[\text{M}]}, \quad D = \frac{[\text{MT}_n\text{S}]_o}{[\text{M}] + [\text{MR}_m]} \quad (2.9)$$

$$\beta_\alpha = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{R}]} = \frac{[\text{MR}_m]}{[\text{M}][\text{R}]} \quad (2.10)$$

ここで、 n は金属イオンの電荷数を表しており、本研究ではカルシウムの原子価より $n = 2$ となる。(2.9)、(2.10)式より D_0 、 D 、 β_α の関係は次のように表される。

$$D = \frac{D_0}{1 + \beta_\alpha [\text{R}]} \quad (2.11)$$

一方、官能基の物質収支は以下になる。

$$C_R = [\text{HR}] + [\text{R}] + m[\text{MR}_m] \quad (2.12)$$

ここで、 C_R は解離可能官能基総濃度、 $[\text{HR}]$ は非解離の官能基濃度、 $[\text{MR}_m]$ は錯体として配位子による拘束を受けている金属イオンの濃度、 m は一つの金属イオンに配位している官能基の数である。金属イオンの全濃度が極めて低いトレーサー領域 ($p\text{Ca} > 10$) では、形成される錯体の濃度が十分低く、 $[\text{HR}] + [\text{R}] \gg m[\text{MR}_m]$ であるので、平衡時の解離官能基濃度 $[\text{R}]$ は酸塩基滴定より求められる解離度 α を用いて以

下のように表せる。

$$[R] = C_R \alpha \quad (2.13)$$

$$\alpha = \frac{[R]}{[HR] + [R]} \quad (2.14)$$

この式により計算される配位子濃度 $[R]$ の増加に対する分配比の D_0 から D への減少の程度より、見かけの錯生成定数を求めることができる。分配比 D は両相の β 放射能の比より得られるので、 $\log D$ の絶対誤差がほぼ等しい条件となっている。したがって、(2.11)式から $\log \beta_\alpha$ を求めるために、実験による一連の測定値 $\log D$ に対して

$$S = \sum (\log D - \log D_{\text{calc}})^2 \quad (2.15)$$

で与えられる残差二乗和が最小になるように非線形最小二乗法によるあてはめを行い、パラメータ $\log D_0$ と $\log \beta_\alpha$ を決定した。 $\log D_{\text{calc}}$ は適当なパラメータ $\log D_0$ と $\log \beta_\alpha$ を用いて次式より計算される値である。

$$\log D_{\text{calc}} = \log D_0 - \log(1 + 10^{(\log \beta_\alpha + \log[R])}) \quad (2.16)$$

2) カルシウムイオン電極測定法による見かけの錯生成定数の決定（マクロ量 $pCa \simeq 4$ ）

マクロ量 $Ca(II)$ とフミン酸またはポリアクリル酸の錯生成については、カルシウムイオン選択性電極を用いてフミン酸またはポリアクリル酸溶液中の遊離（化学形が Ca^{2+} ）のカルシウムイオン濃度を測定して(2.8)式で定義したみかけの錯生成定数 β_α を求めた。 $\log \beta_\alpha$ は(2.8)式の両辺の対数を取ることで次のように表される。

$$\log \beta_\alpha = \log \frac{[ML]}{[M]} - \log[R] \quad (2.17)$$

金属イオンの収支式は、金属と配位子の錯生成以外の反応は起こらないと考えれば、

$$C_M = [MR_m] + [M] \quad (2.18)$$

C_M は金属イオン総濃度である。イオンメータの測定値から $[M]$ が求まり、 C_M も既知なので

$$\log \frac{[ML]}{[M]} = \log \frac{[MR_m]}{[M]} = \log \left(\frac{C_M - [M]}{[M]} \right) = \log \left(\frac{C_M}{[M]} - 1 \right) \quad (2.19)$$

と表される。(2.12), (2.13), (2.14)および(2.18)式より[R]は

$$[R] = (C_R - m[MR_m])\alpha = C_R \alpha \left(1 - m \frac{(C_M - [M])}{C_R} \right) \quad (2.20)$$

となる。 $C_R \alpha$ は酸塩基滴定から求まる。また、 m は1個の金属イオンに配位している官能基の数であるが、本検討においてはカルシウムイオンの電荷数より $m = 2$ と仮定して評価した。このようにして求めた配位子濃度[R]の増加に対する錯体生成比 $[ML]/[M]$ の増加の程度から、みかけの錯生成定数を求めることができる。すなわち、横軸を $\log[R]$ 、縦軸を $\log[ML]/[M]$ として実験結果をプロットし、傾き1に固定した線形近似直線から(2.17)式により $\log[R] = 0$ のときの $\log[ML]/[M]$ の値を計算して $\log\beta_\alpha$ を決定した。フミン酸とカルシウムの錯生成においては、フミン酸の骨格構造や官能基の種類の不均一性から、カルシウムイオン1個に配位する官能基の数(配座数)が一定ではない可能性がある。さらに、フミン酸やポリアクリル酸の解離の進行に伴い配座数が変化することもあると考えられる。したがってこの場合、厳密な意味では(2.20)式において $m = 2$ とすることはできない。しかし、錯生成定数を計算する際、同一の実験結果に対して $m = 0, 1, 2$ と変化させて $\log\beta_\alpha$ を計算したところ、求まる値の変化幅は $\pm 1\%$ 以下であった。また、一般に錯生成が非常に強い場合を除いて、金属錯体は比較的大過剰の配位子の存在下で顕著に生成されるため、(2.12)式における $m[MR_m]$ の C_R に対する寄与は小さい。そこで本検討では、 $\log\beta_\alpha$ を計算する目的に対しては $m = 2$ と固定しても問題は無いと判断した。

1.3.3 実験

(1) 試薬

フミン酸は Aldrich 社製のナトリウム塩を後に示す方法で精製して用いた。ポリアクリル酸は Polyscience 社製(平均分子量 90000) 25wt%水溶液を特に精製せず用いた。 ^{45}Ca は NEN Life Science Products, Inc. より購入したもの(CaCl_2 水溶液、無担体、放射能純度:99.0%)を蒸留水で希釈して 10^{-9} M の保存溶液を調製した。 ^{45}Ca の β 放射能測定用の液体シンチレーターは Amersham Pharmacia Biotech 社製の ACS-II (Aqueous Counting Scintillant) を含水率 10% 以下で用いた。TTA (Thenoyltrifluoroacetone)、TOPO (Tri-n-octylphosphine oxide) および MES

(2-(N-morpholino)ethanesulfonic acid) は同仁化学研究所製のものを、特に精製せずに使用した。その他の試薬については、すべて和光純薬工業製の特級試薬を特に精製せずに使用した。

(2) フミン酸の精製

Aldrich 社製フミン酸ナトリウム塩 5 g と NaF 1 g を 0.1 M NaOH 5 dm³ にて溶解し、2 M HCl を用いて溶液の pH を 7 付近に中和した。この溶液に窒素ガスを通気しながら 10 時間攪拌した後、この溶液を孔径 0.45 μm の ADVANTEC 社製メンブランフィルターで濾過した。濾過前のフミン酸溶液には多くの不純物等の比較的大きな粒子が含まれる。そこで、メンブランフィルターの濾過寿命を延ばすためにメンブランフィルター上に孔径の大きな 2 枚のプレフィルター (ADVANTEC 社製 no.27, no.1650) を重ね、前濾過を行った。このようにして得られた濾液を 2 M HCl により pH 1 にし、約 9 時間静置してフミン酸を完全に沈殿させた後、上澄みを捨てた。0.1 M NaOH にてフミン酸の沈殿を溶解して 3 dm³ の溶液にし、2 M HCl を加え pH 1 にして同様に静置した。合計 3 回のデカンテーションの後、久保田製作所製遠心分離器 KH-180 を用いて遠心分離 (3500 rpm, 15 min) し、フミン酸を沈殿させ、上澄みを捨てる。次に約 0.1 M の HCl にてフミン酸に付着した Na イオンの洗浄を行った。Na イオンが充分洗浄できたことを Na イオン電極による濃度測定で確認した。イオン電極システムは東亜電波工業株式会社製 IMS-40s イオン濃度計に同社製ナトリウムイオン電極 NA115-B, 同社製ダブルジャンクション型比較電極 HS-305DS, 同社製温度センサー TH-1005 をそれぞれ接続して構成した。Na⁺イオンが充分洗浄できたことを確認後、凍結乾燥 (1 回目) を行った。凍結乾燥機は EYELA 社製 FDU-810 を使用し、約 12 時間かけて凍結乾燥した。乾燥後、フミン酸粉末を蒸留水にて洗浄しフミン酸に付着した HCl を除去した。HCl 除去の確認は、東亜電波工業株式会社製塩素イオン電極 CL-125B を Na イオン電極と同様のシステムに接続し、塩素イオン濃度を測定することにより行った。洗浄後、再び凍結乾燥 (2 回目) を行い、水分を除去して精製を完了した。精製したフミン酸はシリカゲル充填デシケーター中にて保管した。

(3) pH 電極

pH はイオン強度が高い場合にも測定値から、真の水素イオン濃度を求めることを可能にするために電極の校正を行った。実験に使用するガラス電極を用いて濃度既知の HCl-NaOH、CH₃COOH-NH₄OH の滴定を各イオン強度 (NaCl 濃度) ごとに行い、滴定各点における電極の読み (pH) と、既知の解離定数; $pK_w = 13.78$ ($I = 0.1$ M), 13.69 (0.4), 13.71 (1.0), pK_a (CH₃COOH) = 4.56 (0.1), 4.50 (0.4), 4.58 (1.0), pK_a (NH₄OH) = 9.28 (0.1), 9.33 (0.4), 9.43 (1.0) [12]を用いて計算より求めた水素イオン濃度の負の対数値 ($pcH \equiv -\log[H^+]$) を比較し、pH を pcH に変換する一次の関係式 ($pcH = a \times pH + b$) を各イオン強度において、各ガラス電極-pH メータの組み合わせごとに得て、これを用いて pcH を求めた。

(4) フミン酸の滴定

フミン酸 0.075 g を 0.1 M NaOH にて滴定した。フミン酸は水に溶けないため、0.1 M NaOH 8 ml にて溶解し、0.1 M HCl 8 ml を加え酸性に戻した後、イオン強度調整のために各濃度の NaCl 溶液を 80 ml 加える ($I = 0.1$ M で滴定する際は 0.12 M, $I = 0.4$ M では 0.48 M, $I = 1.0$ M では 1.2 M の NaCl 溶液を加える)。滴定開始から滴定終了までの体積増加は 5 ml 前後なので溶液中の最大イオン強度変化は約 5 % であり、滴定中のイオン強度はほぼ一定に保たれていると見なせる。この溶液に窒素ガスを通気して 10 分ほど攪拌した後、0.1 M NaOH でアルカリ滴定した。本実験に用いた 0.1 M NaOH は 0.1 M スルファミン酸 (アミド硫酸) を一次標準として用いた酸滴定により濃度を決定し、0.1 M HCl はこの NaOH を二次標準としてアルカリ滴定し濃度を決定した。滴定および pH 測定は東亜電波工業製オートタイトレータ AUT-3000 (本体)、ABT-1000 (ビュレット) およびガラス電極 (GST-5311C) を使用した。滴定は 25 ± 0.5 °C で窒素ガスを通気し、マグネチックスターラーで一定速度の攪拌をしながら行った。滴定結果より pH 変化の微分値を求め、その変化から官能基当量 (フミン酸単位質量あたり官能基量, meq g⁻¹) を求め、この関係を用いて各 pcH における解離官能基濃度 ($[R] = C_R \alpha$) を算出した。

(5) 溶媒抽出によるトレーサー量 Ca(II)の錯生成評価実験

トレーサー量 ($pCa > 10$) の Ca(II)とフミン酸およびポリアクリル酸の相互作用は、無担体の ^{45}Ca を用いた溶媒抽出法による分配実験により評価を行った。抽出系は TTA と TOPO を溶解したシクロヘキサンを有機相として用いる協同効果抽出系である。有機相と水相の組成は次の通りである。

- 有機相：TTA 1×10^{-3} M および TOPO 1×10^{-3} または 1×10^{-1} M を含むシクロヘキサン溶液
- 水相：NaCl 0.1, 0.4 または 1.0 M, 緩衝剤 0.025 M, 各濃度のフミン酸またはポリアクリル酸

有機相は錯生成定数を求めるのに適当な Ca(II)の分配比を得るため、実験条件 ($p\text{Ca}$) により TOPO 濃度を変えた。水相は NaCl でイオン強度を整え、MES (2-(N-morpholino)ethanesulfonic acid) および THAM (tris(Hydroxymethyl)amino-methane)の混合溶液を緩衝剤として用い $p\text{Ca}$ を調節した。有機相は予備平衡のため、等体積の 0.01 M MES 溶液と共に約 2 分間振とうした。その後、パイレックスガラス試験管に各相 4 ml を加え、耐油性の高いバイトン栓を用いて栓をした。25 °C に保った恒温空気槽中で 3 時間振とうした後、バイトン栓を取り外し、遠心分離により有機相と水相を充分に分相させた。この後、各相を 1 ml 分取し、それぞれに液体シンチレータ ACS II を 10 ml 加え、 ^{45}Ca の β 放射能を液体シンチレーションカウンターシステム (アロカ株式会社製 LSC-5000) にて測定し、各配位子濃度 (フミン酸またはポリアクリル酸濃度) における分配比を得た。また、ガラス電極を用いて水相中の $p\text{Ca}$ を測定した。なお、抽出のための振とう時間については、水相としてフミン酸濃度 0.49 g/l, $p\text{Ca}$ 6.13, イオン強度 0.4 M の水溶液、有機相として 10^{-3} M TTA と 10^{-3} M TOPO を含む有機溶液を用い、その分配比の時間依存性を調べた。振とう中はガラス試験管に耐油性の高いバイトン栓で栓をしているが、 ^{45}Ca を無担体で扱うため、あまり振とう時間が長くなると ^{45}Ca がバイトン栓内に潜り込んでしまい、放射能回収率が低下してしまう。そこで本検討では、平衡が確保されたとと思われる 180 分を振とう時間と決めた。一方、水相中のフミン酸濃度が高い場合には測定サンプル中にカラークエンチングが発生し、 β 放射能の測定が不可能になった。クエ

ンチングが発生した場合 β 線のパルス波高スペクトルは低エネルギー側にシフトし、通常では 98 %を越える計数効率も著しく低下する。検討の結果、フミン酸濃度 4×10^{-4} g/ml 以下の溶液では ^{45}Ca の β 放射能測定が可能であり、それ以上の濃度では測定できない事が分かった。このため、フミン酸濃度 4×10^{-4} g/ml 以上の溶液では全放射能から有機相中の放射能を減算することにより水相中の放射能を求めた。

(6) カルシウムイオン電極によるマクロ量 Ca(II) の錯生成評価実験

マクロ量 ($\text{pCa} = 4$) の Ca(II) とフミン酸およびポリアクリル酸の相互作用は、カルシウムイオン選択性電極を用い、錯生成による Ca^{2+} 濃度の減少を測定することにより評価した。

イオン電極システムは東亜電波工業株式会社製 IMS-40s イオン濃度計に同社製カルシウムイオン電極 CA135-B, 同社製ダブルジャンクション型比較電極 HS-305DS, 同社製温度センサー TH-1005 をそれぞれ接続して構成した。なお、比較電極の外筒液は通常、飽和塩化カリウム溶液を用いるが、ガラススリーブの大きいダブルジャンクション型では外筒液の被検液への混入が大きいことから、本検討においては余分な化学種(K^+)がサンプル溶液中に混入することによる影響を防ぐために飽和塩化ナトリウム溶液を用いた。また、イオンメーターの校正は、2 点校正により行った。1000 ppm カルシウムイオン標準液(東亜電波工業株式会社製 CA-1000 CaCl_2 in H_2O) を希釈し 1 ppm と 10 ppm の校正液に調整する。この際、希釈は各イオン強度の NaCl 溶液で行い、イオン強度も調整した。この校正後のイオンメーターを用い、カルシウムイオン標準液を各濃度に希釈したサンプルを測定し、イオンメーターの読み値と実際の濃度(標準液の濃度)との関係を求めた。

錯生成評価実験はバッチ法で行った。各溶液(50 ml ビーカー)にイオン強度調整剤 NaCl 、緩衝剤($\text{MES} + \text{THAM}$)、 CaCl_2 の各溶液を加え、これに溶液ごとに設定した各濃度のフミン酸またはポリアクリル酸を加え、総体積を 50 ml にした。溶液組成は $\text{NaCl}:0.4$ または 1.0 M , 緩衝剤: 0.025 M , $\text{CaCl}_2:1.78 \times 10^{-4} \text{ M}$ (10 ppm)である。各溶液をマグネチックスターラーでよく攪拌した後、ビーカーの口をビニールフィルムで覆い、 25°C に保った恒温水槽中で 1 時間静置した。静置後、カルシウムイオン電極により各溶液の遊離のカルシウムイオン濃度 (pCa)、および配位子を含まないブラ

ンクバッチの pCa を測定し、配位子共存下の遊離のカルシウムイオン濃度とカルシウムイオン総濃度を得た。また、ガラス電極により各溶液の pcH を測定した。なお、静置時間は、錯体が十分生じる濃度のフミン酸(0.16 g/l)とマクロ濃度のカルシウム(1.62×10^{-4} M)を含む溶液を pcH6 に調整し、各静置時間ごとのフリーのカルシウムイオン濃度(pCa)をイオン電極にて測定し、錯生成反応の時間依存性を調べることにより 60 分と決定した。静置中は溶液を攪拌していないが、静置中に攪拌を続けたサンプルと攪拌しなかったサンプルの測定値を比較した結果、測定値に違いは現れなかったため、始めに充分攪拌すれば静置中の攪拌は不要であると判断した。

1.3.4 結果および考察

(1) フミン酸の滴定

各 pcH のフミン酸の解離度 α および解離官能基濃度[R]を求めるために、各イオン強度($I = 0.1, 0.4, 1.0$ M) において酸塩基滴定を行った。滴定結果より以下の式から各 pcH における[R]を求めた。フミン酸 1 g 中の解離可能官能基当量を C_R^w [meq/g]、解離度を α とすると、滴定中の解離官能基濃度は[R]は

$$C_R^w \alpha = [R] \frac{V_T}{w} \quad (4.1)$$

となる（以下簡単のため電荷表記は省略する）。 V_T は溶液の全体積であり、 w は滴定したフミン酸の質量[g]である。行った滴定はアルカリ滴定（酸性溶液にアルカリを加え、終点にいたる滴定）であるので炭酸化学種の影響は無視できる。このとき、プロトン収支式は

$$[H] + [Na] = [OH] + [Cl] + [R] \quad (4.2)$$

したがって

$$V_T[R] = V_T \{10^{-pcH} - 10^{pcH-14}\} + \{C_{NaOH}V_{NaOH} - C_{HCl}V_{HCl}\} \quad (4.3)$$

ここで、 C_{NaOH} は用いた NaOH 溶液の濃度であり、 V_{NaOH} は加えた NaOH の体積である。滴定前処理として 8 ml の NaOH でフミン酸を溶解した後、8 ml の HCl で酸性に戻し、NaCl 溶液を 80 ml 加えているため、滴定中に滴下した NaOH の体積を V_{added} とすれば、

$$V_{HCl} = 8, V_{NaOH} = 8 + V_{added}, V_T = 8 + 8 + 80 + V_{added} \quad (4.4)$$

(4.3), (4.4)式より各 pcH において[R]が決まり、 $C_R^w \alpha$ を求めることが出来る。また、解離官能基総濃度を C_R [M]とすると C_R^w [meq/g]と以下の関係が成り立つ。

$$C_R^w \alpha \frac{w}{V_T} = C_R \alpha = [R] \quad (4.5)$$

フミン酸とカルシウムの錯生成を検討する際、以上のようにして求めた各 pcH における[R]を用いた。滴定より得られた結果を、各 pcH に対する解離官能基量 $C_R^w \alpha$ [meq/g]として整理したものを Fig.3-1 に示す。終点前の各 pcH においてイオン強度 (NaCl により調整)が高いほど解離官能基濃度 $C_R^w \alpha$ が若干高くなる傾向見られたが、当量値 (酸解離容量) のイオン強度に対する依存性は顕著ではなく、4.98 meq/g という値が得られた。また、ポリアクリル酸の解離官能基濃度[R]は、文献[8]に報告された[R]と pcH の関係を用いて計算した。

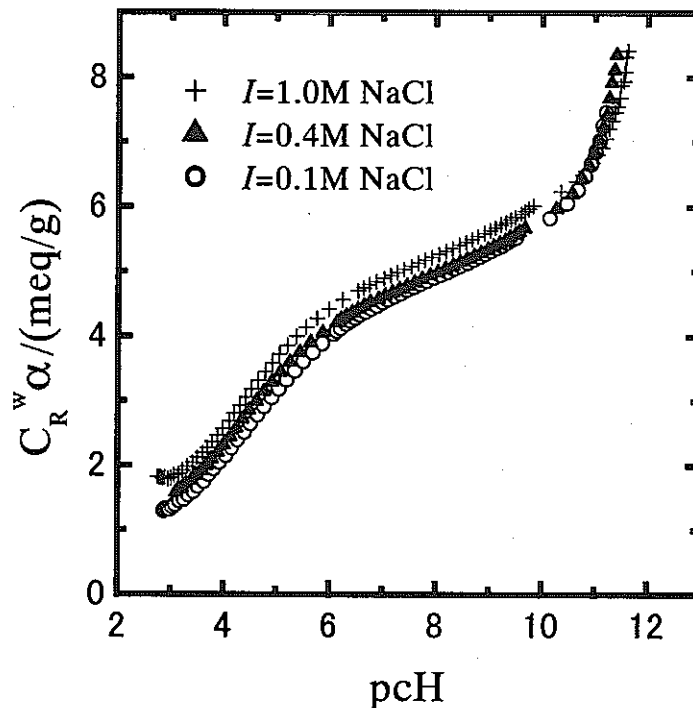


Fig.3-1 Dissociation curves of Aldrich humic acid obtained from the titration

$I = + : 1.0M, \blacktriangle : 0.4M, \bigcirc : 0.1M$ (NaCl)

(2) カルシウムとポリアクリル酸およびフミン酸との錯生成

トレーサー濃度のカルシウムとポリアクリル酸およびフミン酸の溶媒抽出法による実験結果をそれぞれ、Fig.3-2, Fig.3-3 および Fig.3-4, Fig.3-5 に示す。Fig.3-2, Fig.3-4

はイオン強度を一定として pcH （したがって、ポリアクリル酸またはフミン酸の解離度 α ）を変化させたときの結果であり、Fig.3-3, Fig.3-5 は解離度を一定に保ちイオン強度（NaCl 濃度）を変化させたときの結果である。図中の白抜きのマーカーは抽出剤の TOPO が 10^{-1} M のときの結果であり、その他は 10^{-3} M のときの結果である。図に示した実線は、(2.16)式による非線形最小二乗あてはめにより得られた $\log D_0$ と $\log \beta_a$ の最適値による計算値で、いずれの結果も $\log D$ が(2.11)式にしたがって変化していることを示している。Fig.3-2, Fig.3-4 において、イオン強度（NaCl 濃度）を一定（0.4 M）として pcH または解離度を変化させた場合、ポリアクリル酸またはフミン酸の解離官能基濃度 $\log[R]$ に対して分配比が傾き-1の直線に漸近しながら減少し始める配位子濃度は pcH が高くなるほど左にシフトすることから、 $\log \beta_a$ はポリアクリル酸、フミン酸ともに pcH または解離度が高くなるほど大きくなることが分かる。また、Fig.3-3, Fig.3-5 において、解離度を一定（ポリアクリル酸については $\alpha = 0.77$ 、フミン酸については $\alpha = 0.83$ ）とし、イオン強度（NaCl 濃度）を変えた場合には、イオン強度が高いほど分配比が傾き-1の直線に漸近しながら減少し始める配位子濃度は右にシフトすることから、 $\log \beta_a$ はポリアクリル酸、フミン酸ともにイオン強度が高くなるほど小さくなることが分かる。

マクロ濃度のカルシウムとポリアクリル酸およびフミン酸の錯生成をカルシウムイオン電極により評価した実験結果をそれぞれ、Fig.3-6, Fig.3-7 および Fig.3-8, Fig.3-9 に示す。Fig.3-6, Fig.3-8 はイオン強度を一定として pcH （したがって、ポリアクリル酸またはフミン酸の解離度 α ）を変化させたときの結果であり、Fig.3-7, Fig.3-9 は解離度を一定に保ちイオン強度（NaCl 濃度）を変化させたときの結果である。いずれの結果も $\log([ML]/[M])$ が(2.17)式にしたがって変化していることを示している。図中の実線は実験結果を(2.17)式にあてはめることにより得られた $\log \beta_a$ の最適値による計算値である。Fig.3-6 では、イオン強度（NaCl 濃度）を一定（0.4 M）にして pcH または解離度を変化させているが、 pcH が高いほど、あてはめ直線が上方へ平行移動しているため、ポリアクリル酸ではトレーサー濃度の Ca(II) の場合と同様、 $\log \beta_a$ は pcH または解離度が高くなるほど大きくなることが分かる。しかし、Fig.3-8 では pcH が高くなっても、あてはめ直線の上方への平行移動は小さい。すなわちマクロ濃度の Ca(II) のフミン酸による錯生成では $\log \beta_a$ の pcH に対する依存性は、

トレーサー濃度の Ca(II) の場合に比べ小さくなることが分かった。また、Fig.3-7, Fig.3-9 において、解離度を一定（ポリアクリル酸については $\alpha = 0.80$ 、フミン酸については $\alpha = 0.88$ ）とし、イオン強度（ NaCl 濃度）を変えた場合には、イオン強度が高いほど、あてはめ直線が下方へ平行移動しているため、 $\log \beta_a$ はポリアクリル酸、フミン酸ともにトレーサー濃度の Ca(II) の場合と同様にイオン強度が高くなるほど小さくなることが分かる。

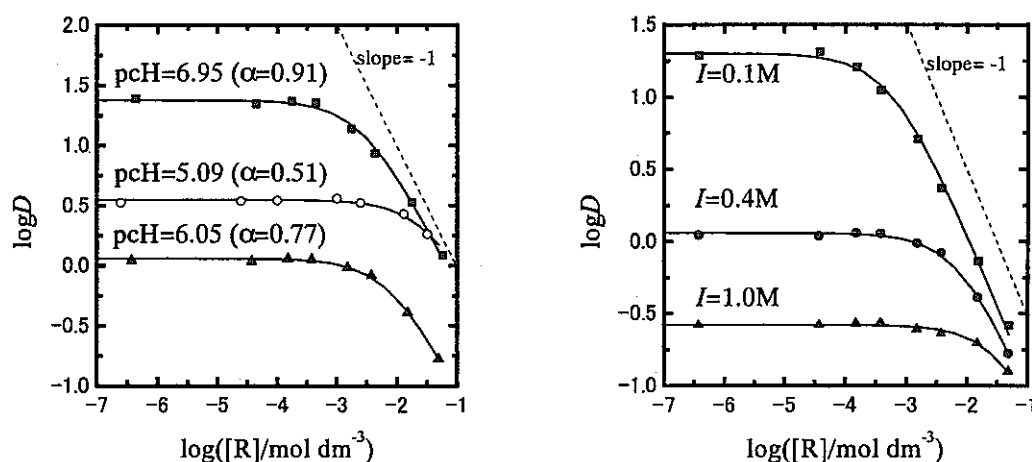


Fig.3-2 (左) Complex formation of trace concentration of Ca(II) with polyacrylate. (1) The effect of pH . $I = 0.4\text{M NaCl}$, $\text{pCa} > 10$ ■▲: $1.0 \times 10^{-3}\text{M TTA}$, $1.0 \times 10^{-3}\text{M TOPO}$ ○: $1.0 \times 10^{-3}\text{M TTA}$, $1.0 \times 10^{-1}\text{M TOPO}$

Fig.3-3 (右) Complex formation of trace concentration of Ca(II) with polyacrylate. (2) The effect of ionic strength. ■●▲: $\alpha = 0.77 \pm 0.01$, $\text{pCa} > 10$, $1.0 \times 10^{-3}\text{M TTA}$, $1.0 \times 10^{-3}\text{M TOPO}$

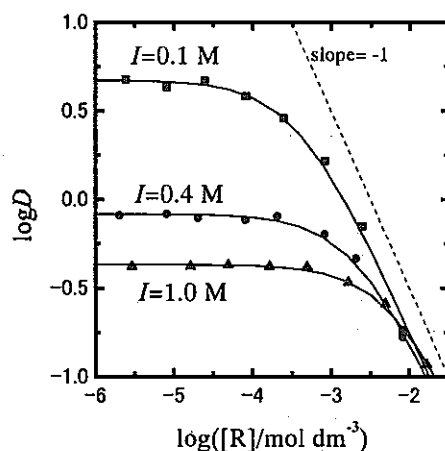
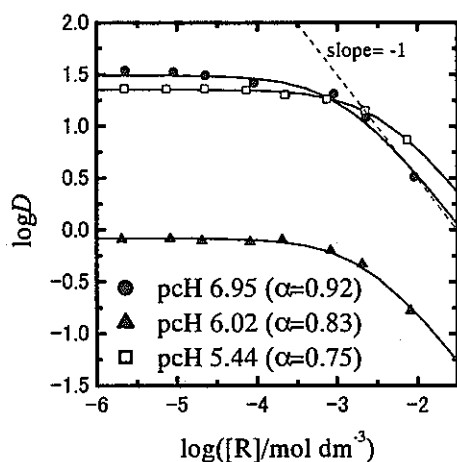


Fig.3-4 (左) Complex formation of trace concentration of Ca(II) with humate.(1) The effect of pCH. $I=0.4\text{M}$, $p\text{Ca}>10$ ●▲: $1.0\times 10^{-3}\text{M}$ TTA, $1.0\times 10^{-3}\text{M}$ TOPO, □: $1.0\times 10^{-3}\text{M}$ TTA, $1.0\times 10^{-1}\text{M}$ TOPO

Fig.3-5 (右) Complex formation of trace concentration of Ca(II) with humate.(2) The effect of ionic strength. ■●▲: $\alpha=0.83\pm 0.01$, $p\text{Ca}>10$

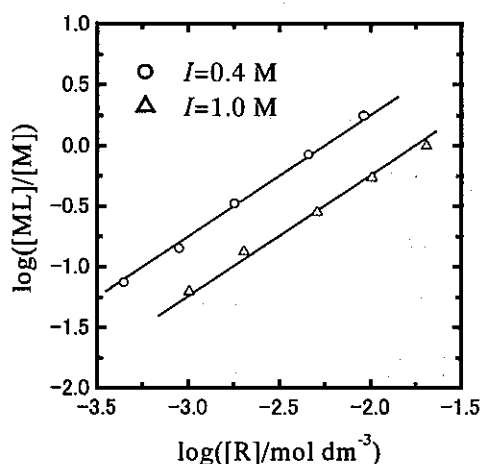
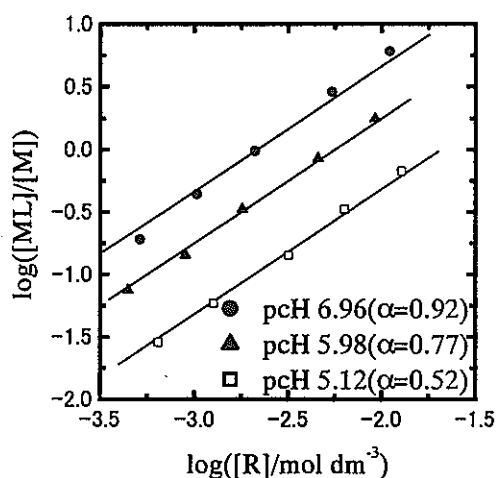


Fig.3-6 (左) Complex formation of macro concentration of Ca(II) with polyacrylate.(1) The effect of pCH. ●▲□: $I=0.4\text{M}$, $p\text{Ca}\simeq 4$

Fig.3-7 (右) Complex formation of macro concentration of Ca(II) with polyacrylate.(2) The effect of ionic strength. ○△: $\alpha=0.80\pm 0.03$, $p\text{Ca}\simeq 4$

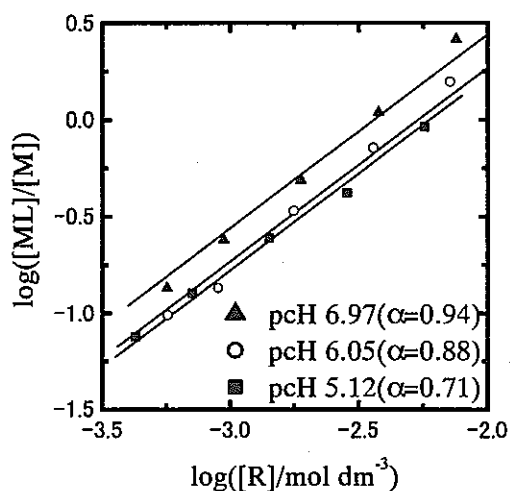


Fig.3-8 (左) Complex formation of macro concentration of Ca(II) with humate.(1) The effect of pcH. $\triangle \bigcirc \blacksquare$: $I=0.4\text{M}$, $p\text{Ca} \simeq 4$

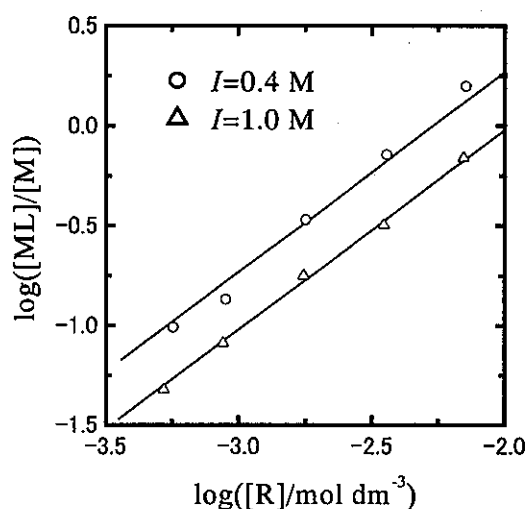


Fig.3-9 (右) Complex formation of macro concentration of Ca(II) with humate.(2) The effect of ionic strength. $\bigcirc \triangle$: $\alpha=0.88 \pm 0.01$, $p\text{Ca} \simeq 4$

以上の実験から得られたみかけの錯生成定数 $\log\beta_a$ を、ポリアクリル酸については Table.3-1 に、フミン酸については Table.3-2 に示す。表中の $\log\beta_a$ 値に付加した()内の数字は数値の最後の桁における推定標準偏差(σ)である。また、トレーサー濃度の実験については ^{45}Ca を無担体で用いているため、各データのカルシウムイオン総濃度は 10^{-10}M 以下で少しずつ異なるが、影響が現れるほどの濃度差では無いと考えられるため表中での $p\text{Ca}$ の表記は 10 に統一した。

Table.3-1 Apparent formation constants of Ca(II) – polyacrylate complex

pCa	I/M	pCH	α	$\log\beta_a^b$	number of data
10 ^{a)}	0.1	6.66	0.78	3.24(4)	8
	0.4	5.09	0.51	1.43(4)	7
		6.05	0.77	2.07(2)	8
		6.95	0.91	2.54(3)	8
	1.0	5.69	0.76	1.36(3)	8
4	0.4	5.12	0.52	1.68(2)	5
		5.98	0.77	2.25(2)	5
		6.96	0.92	2.66(3)	5
	1.0	5.98	0.84	1.76(2)	5

a) pCa>10 carrier-free ⁴⁵Ca

b) The digit in parentheses following a numerical value represents the estimated standard deviation of that value in terms of the final listed digit.

Table.3-2 Apparent formation constants of Ca(II) – humate complex

pCa	I/M	pCH	α	$\log\beta_a^b$	number of data
10 ^{a)}	0.1	6.02	0.83	3.41(4)	8
	0.4	5.44	0.75	2.44(2)	8
		6.02	0.83	2.65(3)	8
		6.95	0.92	2.92(7)	8
	1.0	5.68	0.83	2.19(2)	8
4	0.4	5.12	0.71	2.22(2)	5
		6.05	0.88	2.26(3)	5
		6.97	0.94	2.44(3)	5
	1.0	6.05	0.87	1.98(1)	5

a) , b) same as in Table.3-1

(3) フミン酸の錯生成反応機構に関する考察

Table.3-1, 3-2 に示した結果におけるイオン強度(NaCl 濃度)の影響を考えるため、Fig.3-10 にトレーサー濃度のカルシウムのフミン酸およびポリアクリル酸錯体の $\log\beta_\alpha$ のバルク塩濃度($\log[\text{Na}^+]$)に対する依存性を示した。図には比較のために、Ca(II)の EDTA およびシュウ酸塩による 1 対 1 錯体($\text{M}+\text{L}=\text{ML}$)の生成定数 $\log\beta_1$ の文献値[13]も併せて示した。なお、EDTA については、 $\log\beta_1$ が大きいいため、他の $\log\beta$ と依存性を比較しやすいように $\log\beta_1-7$ の値をプロットした。さらに EDTA のデータは支持塩として KCl を用いているため、この際の横軸は $\log[\text{K}^+]$ となるが、イオン強度に対する依存性を評価するという目的に対しては、支持塩がアルカリ金属であれば種類が違ふことによる影響は大きくはないと思われる。図中の実線は線形近似直線であり、傾きを記した。ポリアクリル酸およびフミン酸錯体の $\log\beta_\alpha$ の $\log[\text{Na}^+]$ に対する依存性は、EDTA やシュウ酸錯体に比べて大きいことが近似直線の傾きから分かる。これより、前者において配位子の高分子電解質としての性質がイオン強度依存性に対して何らかの寄与をしていることが考えられる。

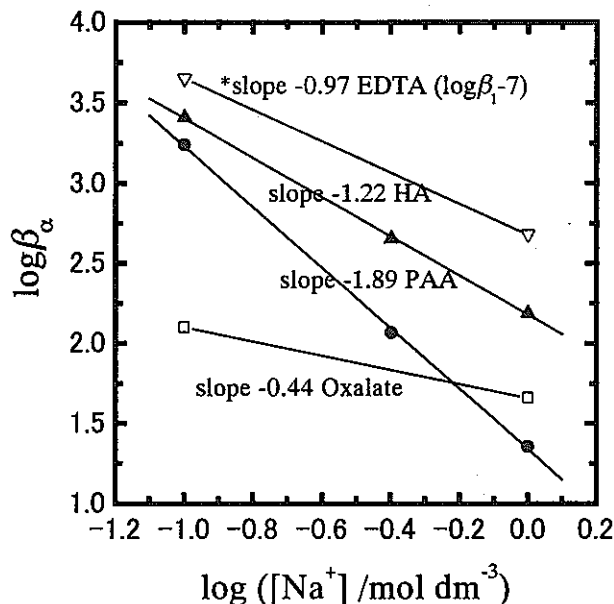


Fig.3-10 Dependence of $\log\beta$ on $\log[\text{Na}^+]$ (1)

- ▲ : $\log\beta_\alpha$ of Ca(II) with Aldrich humic acid ($\text{pCa} > 10$, $\alpha = 0.83 \pm 0.01$)
- : $\log\beta_\alpha$ of Ca(II) with polyacrylic acid ($\text{pCa} > 10$, $\alpha = 0.77 \pm 0.01$)
- : Complexation constants ($\log\beta_1$) of Ca(II) with oxalate [13]
- ▽ : ($\log\beta_1 - 7$) of Ca(II) with EDTA (K^+ salt used as background) [13]

イオン強度が変化すると溶液中全ての化学種の活量係数が変化し反応性の変化が起こる。そこでまず、評価が可能なカルシウムイオンの活量係数変化の計算を試みた。活量係数を記述するモデルとして、Debye-Hückel モデル、Davies モデル、SIT モデル、Pitzer モデルなどが挙げられる。Debye-Hückel モデルは $I < 0.05$ の極めて希薄な溶液でしか適用できず、Davies モデルでは I が 0.2 を越えると実測値との相違が大きくなる。それぞれの陽イオンと陰イオンの組み合わせごとに測定値から求めたパラメータを用いて記述する SIT モデル (Specific Ion Interaction Theory, Brönsted-Guggenheim-Scatchard model)[14]や、陽イオン同士、陰イオン同士、3 体相互作用なども考慮に入れた Pitzer モデル[15]はより高いイオン強度の溶液における記述が可能である。SIT モデルはイオン強度が 6 M を越える付近からは実測値との相違が大きくなるが、本検討の対象であるイオン強度は $0.1 < I < 1.0$ であることや、報告されているパラメータが Pitzer モデルのものに比べ充実していることから、本検討では以下の式の SIT モデルによりカルシウムイオンの活量係数の試算を行った。

$$\log \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = -\frac{0.509z^2\sqrt{I}}{1+1.5\sqrt{I}} + \varepsilon_{(\text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-)}[\text{Cl}^-] \quad (4.6)$$

ここで、 z はイオンの電荷数であり、この場合は $z = 2$ である。また ε はイオン相互作用係数 (ion interaction coefficient) であり、着目イオンとこれを取り囲む異符号イオンとの非静電的相互作用 (反発力) のパラメータである。文献[16]の報告値 $\varepsilon_{(\text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-)} = 0.14$ を使い、モル濃度 $[\text{mol dm}^{-3}]$ と重量モル濃度 $[\text{mol kg}^{-3}]$ をほぼ等しいと近似して試算すると、 $\log \gamma_{\text{Ca}^{2+}}$ は、NaCl 濃度 0.1, 0.4 および 1.0 M において、それぞれ 0.42, 0.60, 0.67 となり、 $\log \gamma_{\text{Ca}^{2+}} - \log[\text{Na}^+]$ のあてはめ直線の傾きは -0.26 となった。(2.7)式より $\log \beta$ と活量係数の関係は次のようになる。

$$\log \beta = \log^* \beta + \log \gamma_{\text{M}} + \log \gamma_{\text{L}} - \log \gamma_{\text{ML}} \quad (4.7)$$

したがって、生成される錯体が電氣的に中性であれば、 $\log \gamma_{\text{Ca}^{2+}}$ の変化以上の $\log \beta$ の $\log[\text{Na}^+]$ に対する依存性は、配位子側の反応性 (活量係数) の変化によりもたらされていることになる。これについて考えるために、ポリアクリル酸やフミン酸の錯生成において金属イオンと相互作用する官能基 (カルボキシル基) が炭素骨格による拘束を受けずに一つずつが溶液中を熱運動している場合について仮定し試算した。単独カルボキシル基配位子の代わりに、酢酸イオンのイオン相互作用係数 $\varepsilon_{\text{Na}^+} =$

0.08 [16]を用いて計算し、その $\log[\text{Na}^+]$ に対する変化を Fig.3-11 に示す。

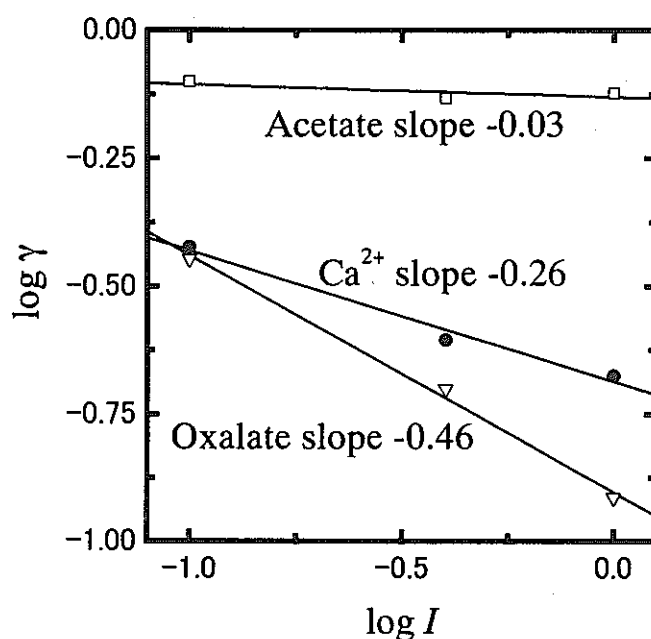


Fig.3-11 Dependence of $\log \gamma$ (activity coefficient) on $\log I$ (1), (γ : Activity coefficients estimated by SIT model)

□ : acetate ion, $\epsilon_{\text{Na}^+} = 0.08$ [16], ∇ : oxalate ion, $\epsilon_{\text{Na}^+} \approx -0.1$, ● : Ca^{2+} , $\epsilon_{\text{Cl}^-} = 0.14$ [16]

図中の実線は線形近似直線であり、酢酸イオンの傾きは-0.03 と極めて小さい値となった。(4.7)式により、これにカルシウムイオンの傾き-0.26 を足した値-0.29 では Fig.3-11 中のポリアクリル酸の傾き-1.89 やフミン酸の傾き-1.22 を全く説明できない。したがってこの結果より、フミン酸およびポリアクリル酸の錯生成が通常の低分子配位子の錯生成に比べてイオン強度に極めて強く依存する原因は、金属と相互作用するマイナスの電荷を持った官能基が炭素骨格により固定され密集しているためであると考えられる。そこで、この高分子骨格による電荷密集の錯生成に与える効果を考察するため、ポリアクリル酸やフミン酸の近傍に形成される電気二重層を考えてみる。すなわち、高分子の解離官能基の周辺には、金属イオンが内圏錯体または外圏錯体として引き寄せられ拘束されている Stern 層と、残るマイナス電荷を中和する形で動的に金属イオンが分布している拡散層が形成されており、高分子の酸解離によりもたらされる電荷は、これらの層に分布する対イオンすなわちナトリウムイオンにより中和されている。この電気二重層の構成図を Fig.3-12 に示す。

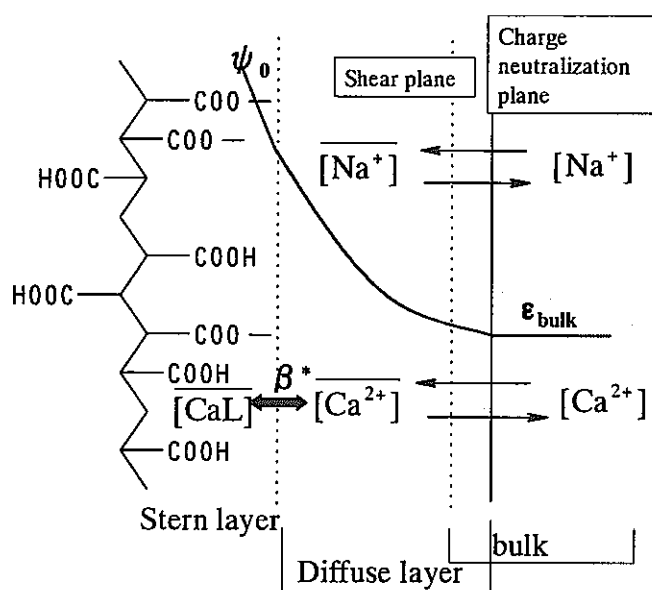


Fig.3-12 Schematic illustration of electrical double layer structure.

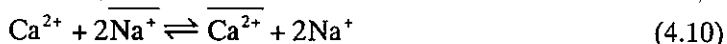
ここで、電気二重層とバルクの境界を電荷中和面と決め、電気二重層における Na^+ の平均有効濃度を $[\text{Na}^+]$ で表し、この領域の有効体積を $\bar{V}$ で表せば、電荷中和の概念から

$$([\text{Na}^+] - [\text{Na}^+])\bar{V} = [R]\bar{V} \quad (4.8)$$

であり、電荷中和面よりも高分子側に拘束され存在することを錯体形成とすると、錯生成している Ca(II) の濃度は

$$[\text{CaL}] = ([\text{Ca}^{2+}] - [\text{Ca}^{2+}])\bar{V}/V = [\text{Ca}^{2+}]\bar{V}/V \quad (4.9)$$

である（錯生成が認められる場合には $[\text{Ca}^{2+}]$ と $[\text{Ca}^{2+}]$ に有意な差がある）。高分子に固定された負電荷の数の分だけ電気二重層内に陽電荷が引きつけられるのであれば、 Ca^{2+} の錯生成は、この電気二重層における Na^+ とのイオン交換の形で起こる。



$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{Na}^+]^2}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Na}^+]^2} \quad (4.11)$$

この平衡定数 K_{ex} は、それぞれのイオンが電気二重層内で受ける安定化（内圏、外圏錯体の形成や静電的安定化）の程度の違いによって決まり、電気二重層の様子により変化するが高分子負電荷周囲の電位勾配が一定であればほぼ一定になると考えられる。これより(2.8), (4.9), (4.11)式より、

$$\beta_a = \frac{[CaL]}{[Ca^{2+}][R]} = \frac{\overline{[Ca^{2+}]}}{[Ca^{2+}][R]} = \frac{K_{ex}}{[R]} \left(\frac{\overline{[Na^+]}}{[Na^+]} \right)^2 \quad (4.12)$$

$$\log \beta_a = \log \frac{K_{ex}}{[R]} + 2 \log \overline{[Na^+]} - 2 \log [Na^+]$$

すなわち $\log \beta_a$ の $\log [Na^+]$ 依存性は、バルク溶液の Na^+ の濃度 $[Na^+]$ の変化に対して、電気二重層内部の Na^+ の有効濃度 $\overline{[Na^+]}$ がどのように変化するかによって決まると考えられる。配位子の高分子電解質性が大きく負電荷の密集が高いときには、Stern 層内に固定される対イオンの割合が大きくなり、この部分はバルク溶液の $[Na^+]$ の変化の影響を受けにくいので、 $\overline{[Na^+]}$ の変化は小さくなる。もっとも極端な場合には、

$$\partial \log \overline{[Na^+]} / \partial \log [Na^+] = 0 \quad (4.13)$$

となるため、(4.12)式から

$$\partial \log \beta_a / \partial \log [Na^+] = -2 \quad (4.14)$$

となる。逆に高分子電解質性が小さくなると、Stern 層内に固定される対イオンの割合とバルク溶液中の $[Na^+]$ の増大に伴う拡散層の厚さの減少により、 $\overline{[Na^+]}$ の変化が決まり

$$0 < \partial \log \overline{[Na^+]} / \partial \log [Na^+] < 1 \quad (4.15)$$

となる。電荷の影響が非常に小さく、拡散層が遠くまで広がっている場合には、 $\overline{[Na^+]}$ は $[Na^+]$ に実質上等しくなり、 $\log \beta_a$ の $\log [Na^+]$ に対する依存性は前述したイオン強度変化に伴うバルク中のカルシウムイオンとカルボキシル基の活量係数変化のみで記述が出来るようになる。したがって電荷密集が極端に大きい場合以外は、 $\log \beta_a$ と $\log [Na^+]$ の関係は以下になる。

$$-0.03 - 0.26 = -0.29 > \partial \log \beta_a / \partial \log [Na^+] > -2 \quad (4.16)$$

Fig.3-10 をみると、Ca(II)のポリアクリル酸錯体の $\log \beta_a$ は $\log [Na^+]$ に対して傾き約-1.9 で変化しており、ポリアクリル酸における電荷密集の効果が非常に大きいことを示している。一方、単純なジカルボン酸であり、電荷密集が強く起こらないシュウ酸の場合は傾きが-0.44、若干の電荷密集が考えられる EDTA の場合は-0.97 となり、電荷密度と $\partial \log \beta_a / \partial \log [Na^+]$ の関係が妥当であることがわかる。これに対しフミン酸においては傾きが-1.2 で、ポリアクリル酸と EDTA の間の値となっている。

酸塩基滴定より得られるポリアクリル酸の解離官能基当量は 12.9 meq/g[8]であるのに対して、フミン酸では半分以下の 4.98 meq/g である。したがってフミン酸と金属イオンの錯生成においては、電荷密集の程度がポリアクリル酸に比べ小さくなり、高分子電解質特有の効果が弱くなると考えられる。

以上の考察によれば、ポリアクリル酸やフミン酸錯体の $\log \beta_\alpha$ の $\log[\text{Na}^+]$ 依存性は、高分子と Na^+ イオンとの相互作用により形成される高分子近傍の電気二重層の構造と錯生成するイオンの電荷にのみ依存しており、錯生成するイオンの種類や錯生成の強さにはよらないことになる。このことを確かめるために、Fig.3-13 にフミン酸とトレーサー濃度の Ca^{2+} ($\alpha=0.83$, $\text{pM}>10$)、 NpO_2^+ ($\alpha=0.89$, $\text{pM}=12$)[10]、 Eu^{3+} ($\alpha=0.70$, $\text{pM}=8$)[12]の $\log \beta_\alpha$ の $\log[\text{Na}^+]$ 依存性を比較した。

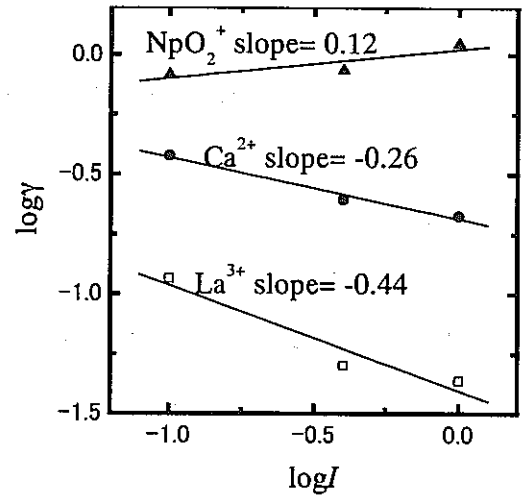
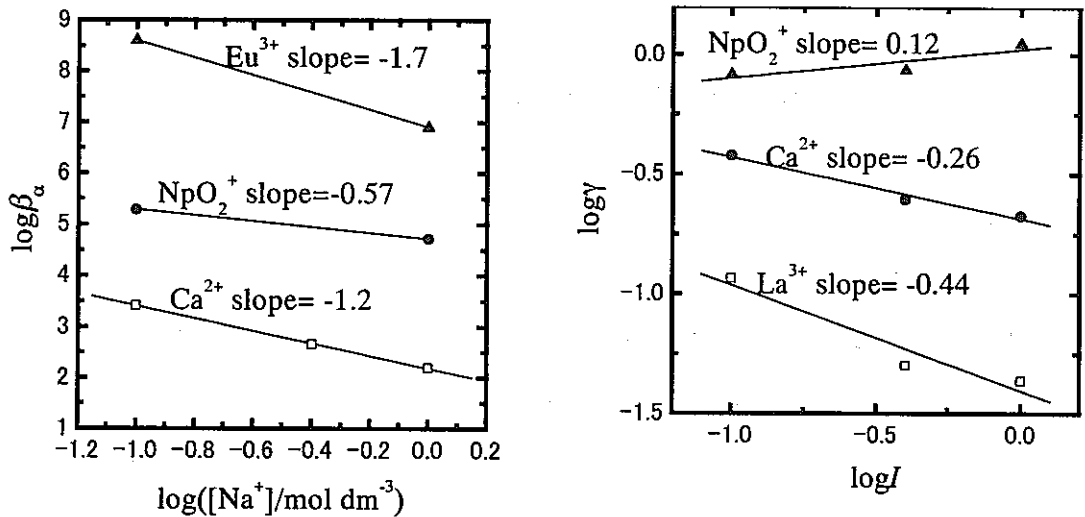


Fig.3-13 (左) Dependence of $\log \beta_\alpha$ (with humic acid) on $\log [\text{Na}^+]$ at tracer concentrations of metal ions.

- : $\log \beta_\alpha$ of Np(V) with Aldrich humic acid ($\alpha=0.89$, $\text{pM}=12$ NaClO_4 used as background salt) [10]
- ▲: $\log \beta_\alpha$ of Eu(III) with Aldrich humic acid ($\alpha=0.70$, $\text{pM}=8$ NaClO_4 used as background salt)[12]
- : $\log \beta_\alpha$ of Ca(II) with Aldrich humic acid ($\alpha=0.83$, $\text{pM}>10$ NaCl used as background salt) [this work]

Fig.3-14 (右) Dependence of $\log \gamma$ (activity coefficient) on $\log I$ (2) (γ ; Activity coefficients estimated by SIT model)

- ▲: NpO_2^+ , $\epsilon_{\text{ClO}_4^-} = 0.25$ [16], ●: Ca^{2+} , $\epsilon_{\text{Cl}^-} = 0.14$ [16], □: La^{3+} , $\epsilon_{\text{ClO}_4^-} = 0.47$ [16]

$\log \beta_a$ は $\text{Eu}^{3+} > \text{NpO}_2^+ > \text{Ca}^{2+}$ となっており、フミン酸との錯生成の強さと金属の種類の関係について記述するには、金属イオンの見かけの電荷のみならず、イオンの構造や電子分布、イオン半径等に関する考察も必要となると思われる。Fig.3-14では、それぞれの金属イオンの活量係数をイオン強度(0.1, 0.4, 1.0 M)ごとに計算したものを $\log I$ に対してプロットし、線形近似を行った。この際、イオン相互作用係数 ϵ は文献[16]の報告値を用い、また Eu^{3+} の ϵ が得られなかったため代わりに La^{3+} について計算した。Fig.3-13 と Fig.3-14 を比較すると、 NpO_2^+ , Eu^{3+} においても Ca^{2+} と同様に、 $\log \beta_a$ の $\log[\text{Na}^+]$ に対する依存性は各金属イオンの $\log \gamma$ のイオン強度に対する依存性では説明できず、大部分は配位子側つまりフミン酸配位子の反応性の変化に起因していることが推定できる。さらに、 $\partial \log \beta_a / \partial \log[\text{Na}^+]$ はいずれの場合にも、約-0.6 に金属イオンの見かけの電荷を乗じた値に近いことからこれらの金属の $\log \beta_a$ は次式のように記述できる。

$$\begin{aligned} \log \beta_a &= \log K'_M + z_M \left(\overline{\log[\text{Na}^+]} - \log[\text{Na}^+] \right) \\ &= \log K'_M + z_M \left(-0.6 \times \log[\text{Na}^+] \right) \end{aligned} \quad (4.17)$$

z は各イオンの電荷数であり Np(V) では NpO_2^+ の形から $z=1$ である。 K'_M はイオン強度によらず金属イオンごとに固有の性質（イオン構造、電子分布、イオン半径等）と配位子の解離度(若しくは pH)で決まる項でありフミン酸に対する金属イオンの錯生成の強さを順序づけるものである((4.12)式と対応させると $K'_M = K_{\text{ex}} / [\text{R}]$ となる)。(4.17)式右辺第二項がイオン強度依存性を表し、配位子側（フミン酸）の電荷密集の程度から $\partial \log[\text{Na}^+] / \partial \log[\text{Na}^+] = 0.4$ と決まり、 $\overline{\log[\text{Na}^+]} - \log[\text{Na}^+] = -0.6 \log[\text{Na}^+]$ という関係が導かれる。これと金属イオンの電荷数の積で $\log \beta_a$ の $\log[\text{Na}^+]$ に対する依存性が決まるため、金属イオン固有の性質にはよらないことを示している。これは前述した考察を支持しており、この結果からフミン酸の錯生成におけるイオン強度（大量塩濃度）依存性の機構は、 Ca(II) , Np(V) , Eu(III) に対して共通であり、フミン酸と大量塩陽イオンにより決まる電気二重層の構造と錯生成する金属の電荷により記述が可能であると考えられる。

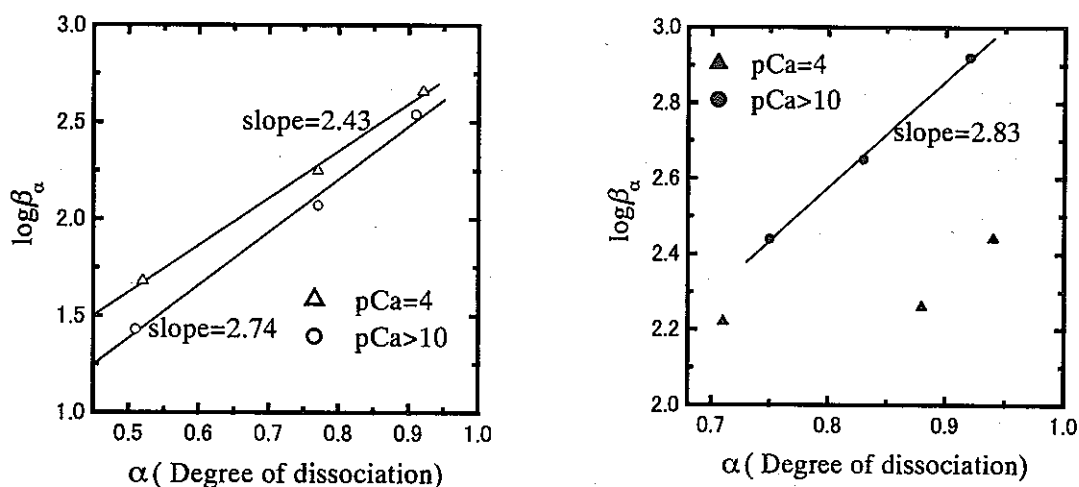


Fig.3-15 (左) Dependence of $\log\beta_{\alpha}$ (with polyacrylic acid) on degree of dissociation α

△ : $pCa \approx 4, I=0.4M$, $\log\beta_{\alpha}$ obtained by Ca ion-selective electrode method

○ : $pCa > 10, I=0.4M$, $\log\beta_{\alpha}$ obtained by solvent extraction method.

Fig.3-16 (右) Dependence of $\log\beta_{\alpha}$ (with humic acid) on degree of dissociation α

▲ : $pCa \approx 4, I=0.4M$, $\log\beta_{\alpha}$ obtained by Ca ion-selective electrode method

● : $pCa > 10, I=0.4M$, $\log\beta_{\alpha}$ obtained by solvent extraction method.

Fig.3-15 においてポリアクリル酸の $\log\beta_{\alpha}$ の解離度 α に対する依存性をカルシウムイオン濃度がマクロ濃度の場合とトレーサー濃度の場合について比較し、Fig.3-16 では、フミン酸の $\log\beta_{\alpha}$ について同様の比較を行った。ポリアクリル酸 (Fig.3-15) では解離度の上昇に対して $\log\beta_{\alpha}$ はマクロ濃度、トレーサー濃度の場合とも、同じ様に直線的に増加している。この理由としては、解離が進行し高分子骨格上の密集電荷が大きくなることにより、電荷数の大きい Ca^{2+} イオンの Na^{+} イオンに対する選択性が増すことが考えられる。また、内圏錯体の形成が含まれる場合には、各 Ca^{2+} イオンに配位する官能基の数が、解離度の増大と共に増加することも考えられる。マクロ濃度のカルシウムイオンの場合にトレーサー濃度の場合に比べ若干 $\log\beta_{\alpha}$ が大きくなっているが、実験方法の違いにより生じる誤差を考慮するとこの差は有意なものではなく、金属イオン濃度により錯生成の強さは大きく変化しないと考えられる。すなわち、ポリアクリル酸と $Ca(II)$ の錯生成は金属イオン濃度には依存しない。一方、フミン酸の錯生成 (Fig.3-16) では、マクロ濃度とトレーサー濃度の間で

解離度に対する依存性、 $\log \beta_a$ の大きさ共に有意な差が現れた。カルシウムイオンがトレーサー濃度のときはポリアクリル酸の場合と同様に解離度に対して $\log \beta_a$ は直線的に増加し、近似直線の傾きも近い値を示したが、マクロ濃度のときは解離度の変化に対し $\log \beta_a$ があまり変化しなくなり、 $\log \beta_a$ の値も小さくなった。この金属イオン濃度の違いに対する $\log \beta_a$ の値の差は解離が進行するほど顕著になる。この結果からフミン酸においては、 Ca^{2+} イオンが単に密集電荷により引きつけられているだけではなく、金属イオンに対してより強く相互作用する微量なサイトが存在し、内圏型の錯体を形成していることが示唆される。金属イオン濃度が低いときは錯生成全体に対するこの内圏錯体の寄与が生じるが、サイトが微量なため金属イオン濃度が高くなるとサイトが全て金属イオンに占有されてしまい、錯生成の大部分は密集電荷による静電的な金属の引きつけになるため、全体として錯生成は弱くなると考えられる。 $\log \beta_a$ の金属イオン濃度依存性はこのことに起因していると考えられる。マクロ濃度のカルシウムイオンに対する錯生成では、電荷密集の程度がより高いポリアクリル酸の錯生成がフミン酸に比べ強く、逆にトレーサー濃度ではフミン酸において、より安定な錯体が形成されていることは、フミン酸とカルシウムの相互作用において微量サイトによる内圏型の錯生成が存在し、これが密集電荷による静電的な錯生成よりも強い作用であるという考察を支持している。

以上の考察から、フミン酸とカルシウムの錯生成では、通常の高分子配位子の錯生成に比べ錯体の安定度が溶液中のイオン強度変化に極めて強く影響を受ける、さらに、フミン酸の密集電荷による静電的な金属の引きつけの他に、不均質構造に起因する微量で強い錯生成力を持つサイトによる内圏型の錯体形成も起こっているということが分かった。

Table.3-3 Comparison of Ca(II), Np(V) [30] and Eu(III) in $\log \beta_a$ [31].

	Ionic strength	pM	α	$\log \beta_a$
Ca(II)	0.1 M (NaCl)	10	0.83	3.41
Np(V)	0.1 M (NaClO ₄)	12	0.80	5.01
Eu(III)	0.1 M (NaClO ₄)	8	0.72	8.6

トレーサー領域における同じイオン強度($I = 0.1 \text{ M}$)の際のフミン酸に対する各金属イオンの $\log\beta_\alpha$ を比較すると、Table.3-3 に示すように Ca(II) で $\log\beta_\alpha=3.41$ ($\alpha=0.83$)、 Np(V) で $\log\beta_\alpha=5.01$ ($\alpha=0.80$)[10]、 Eu(III) で $\log\beta_\alpha=8.6$ ($\alpha=0.72$)[12]となり、 Ca(II) の錯生成定数 β_α は、ほぼ同じ解離度の Np(V) の錯生成に比べ 1.5 桁以上小さく、若干解離度の小さい Eu(III) の錯生成に比べても 5 桁以上小さくなる。したがって、フミン酸が Ca(II) に対して過剰に存在するときには、トレーサー量のアクチノイドとフミン酸が主として相互作用する錯生成力の強いサイトに対して競争的に反応する効果は小さいことが分かる。一方、フミン酸に対して Mg^{2+} や Ca^{2+} といったアルカリ土類金属イオンが過剰に存在するような地下水条件では、負に帯電したフミン酸コロイド近傍に構成される電気二重層の構成イオンは、 K^+ や Na^+ といったアルカリ金属から、 Mg^{2+} や Ca^{2+} などのアルカリ土類金属イオンに代わり、この結果、二重層の厚さは減少し、二重層内部の 2 価陽イオンの平均有効濃度とバルク中濃度の差は大きくなる。これにより、フミン酸とアクチノイドの相互作用のイオン強度依存性は支持塩イオンがアルカリ金属のときよりもさらに大きくなることが本検討の結果から予想されるため、このような間接的なカルシウムの影響については無視できない。地下水中の溶存金属イオン濃度を考えると、フミン酸の近傍の電氣的雰囲気はアルカリ土類金属で構成される可能性は十分考えられるが、現在のところ、フミン酸と金属イオンの相互作用に関する内外のほとんどの研究が支持塩として NaCl もしくは NaClO_4 を用いて実験を行いその結果から、長半減期核種の地層中移行挙動に対してフミン酸の与える影響の評価を試みているため、支持塩に CaCl_2 等の 2 価金属塩を用いた実験を行う必要があると考えられる。また、本検討から電荷の密集する高分子化合物と金属イオンの相互作用ではイオン強度の影響が通常の高分子化合物の場合に比べ大きいことが明らかになったが、この傾向は同様に表面電荷密集を起こす様々な地層構成鉱物と金属イオンの収着反応においても現れる可能性がある。しかし、現在のところ、我が国における核種移行挙動の研究分野においては固相成分と金属イオンの相互作用に対するイオン強度の影響評価はあまりなされていないのが現状である。地下水中のイオン強度は比較的広い幅で変化し、その値を限定することが難しいため、各種の相互作用に対するイオン強度の影響を反応機構から定量的に解明することは核種の地層中移行挙動の評価を行う上で重要な課題の一

つであると思われる。

1.3.5 結論

Ca(II)とフミン酸およびポリアクリル酸の錯生成相互作用を、カルシウムイオン濃度がトレーサー濃度の際は ^{45}Ca を用いた溶媒抽出法により検討し、マクロ濃度の際はカルシウムイオン選択性電極を用いて検討し、種々のイオン強度(NaCl濃度)および解離度のもとでの見かけの錯生成定数を求めた。

Ca(II)のフミン酸錯体の見かけの生成定数の金属イオン濃度、イオン強度および解離度に対しての変化を、Ca(II)のポリアクリル酸錯体や、Np(V)やEu(III)のフミン酸錯体のものと比較した結果、フミン酸とカルシウムの錯生成相互作用では、

- ・ 通常の低分子配位子の錯生成に比べイオン強度依存性が非常に大きい
- ・ 金属を引きつける反応機構として高分子電解質特有の電荷密集による機構と、より強く相互作用するサイトによる錯生成機構が混在している
- ・ Ca(II)錯体の安定度はNp(V)やEu(III)よりも小さい

ということが明らかになった。さらに、フミン酸と金属イオンの相互作用に共通な性質として

- ・ フミン酸の高分子電解質効果すなわち電荷密集の程度はポリアクリル酸のそれに比べてより低く、このことは、見かけの錯生成定数のNaCl濃度依存性により評価することができる
- ・ 錯生成のイオン強度依存性は、フミン酸と大量塩陽イオンにより決まる電気二重層の構造と錯生成する金属の電荷により記述が可能である

ということを示した。

これらの検討の結果、高レベル放射性廃棄物の地層処分安全評価の対象である、長半減期放射性核種（主としてアクチノイド核種）の地層中移行挙動に影響を及ぼすフミン酸とアクチノイド核種の相互作用に対して、フミン酸がCa(II)よりも過剰に存在する場合は、Ca(II)が競争イオンとしてアクチノイド-フミン酸の錯生成を妨げる働きをする可能性は低い、Ca(II)がフミン酸に対して過剰に存在するような条件ではフミン酸コロイド周囲のイオン雰囲気はCa(II)によるものに変化しこれが錯生成に対して間接的に影響する可能性があることが分かった。

参考文献

1. Stumm, W., Morgan, J. J.: Aquatic Chemistry, 3rd edition, John Wiley & Sons, INC., New York (1996).
2. Choppin, G. R.: Humics and Radionuclide Migration, *Radiochim. Acta* 44/45, 23 (1998).
3. Buffle, J.: Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach, Ellis Horwood, New York (1987).
4. Choppin, G. R.: The Role of Natural Organics in Radionuclide Migration in Natural Aquifer Systems, *Radiochim. Acta* 58/59, 113 (1992).
5. Kim, J. I.: Actinide Colloid Generation in Groundwater, *Radiochim. Acta* 52/53, 71 (1991).
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. Moulin, V., Robouch, P., Vitorge, P.: Spectrophotometric Study of the Interaction between Americium(III) and Humic Materials, *Inorg. Chim. Acta* 140, 303 (1987).
8. 窪田卓見, 朽山修, 山崎浩道, 佐藤信晴: ポリアクリル酸とネプツニウム(V)の相互作用. 放射性廃棄物研究, vol. 3, No.1, 63, (1996).
9. 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* 83, 15 (1998).
10. Tochiyama, O., Yoshino, H., Kubota, T., Sato, M., Tanaka, K., Niibori, Y., Mitsugashira, T.: Complex formation of Np(V) with humic acid and polyacrylic acid, *Radiochim. Acta* 88, 547 (2000).
11. Kubota, T., Tochiyama, Tanaka, K., Niibori, Y.: Complex Formation of Eu(III) with polyacrylic acid, *Radiochim. Acta* 88, 579 (2000).
12. 窪田卓見: 東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻博士論文 (2001).
13. IUPAC and Academic Software: Stability Constants Database SC-Database for Windows version: 3.07 (1997).
14. Grenthe, I., Plyasunov, A. V., Spahiu, K.: Estimation of Medium Effects on Thermodynamic Data, In: *Modelling in Aquatic Chemistry*, OECD/NEA (1997).
15. Pitzer, K. S.: Theory: Ion Interaction Approach, In: *Activity Coefficients in Electrolyte*

Solutions, Vol. 1 (Pytkowicz ed.), CRC Press Inc., Boca Raton (1979).

16. Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R. J. M., Lemire, R. J., Muller, A., Nguyen-Trung, C., Wanner, H.: Chemical Thermodynamics of Uranium, Volume 1 of Chemical Thermodynamics, Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., p715 (1992).

(東北大学大学院工学研究科 朽山修)

1.4 機能性粘土材料によるヨウ素酸の固定に関する調査検討

1.4.1 序

現在、高レベル放射性廃棄物や、TRU 廃棄物の処分方法として、ガラスやセメント、ベントナイトからなる人工バリアと地層岩盤によって構成される天然バリアを組み合わせたシステムが検討されている。これまでに提案されているシステムにおいて、人工バリアは陰イオン保持能を持っておらず、 ^{129}I や ^{99}Tc などの長半減期の陰イオンに対しては天然バリア中の天然鉱物による遅延や分散のみに期待しているのが現状である。このため、多重バリアシステムの信頼性をより向上させるためには、人工バリアに陰イオン保持能を積極的に持たせることが不可欠となる。このような背景から、本研究では陰イオン保持材の一つの可能性として陰イオン交換性を持つ粘土鉱物ハイドロタルサイト(HT)に着目した。HT は CdI_2 型結晶の水酸化物からなる層状水酸化物(Layered Double Hydroxides: LDH)であり、 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{X}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (X は陰イオン)という組成を持っていることが知られている[1]。HT の層状構造は brucite-layer と呼ばれる $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の単一層の重ね合わせからなっており、結晶構造中 $\text{Mg}(\text{II})$ の一部が $\text{Al}(\text{III})$ に異原子置換することにより、層に正の電荷が発現する。この電荷により HT は層間に陰イオンを保持することが可能となる。

現在までに、放射性廃棄物処分の分野において HT に対する I の収着に関する研究[2]などが進められている。放射性廃棄物中の陰イオンのうち、その長期にわたる人体への毒性から、 ^{129}I は最も重要な核種のひとつであると考えられる。また、地層処分においては、様々な周辺環境の変化により化学種に変化が生じ、分子構造が複雑になることにより収着機構が変化することが考えられるため、I の化学種の一つである IO_3^- の収着挙動に関する知見を得ることが不可欠であると考えられる。このような背景から、本調査研究では陰イオンとして IO_3^- に着目した。また、長期にわたる安全評価における現在までの研究の大部分では分配比 K_d などによる評価や表面錯体モデルによるフィッティングなどによる評価であるが、安全評価の確実性という観点から考えると、それら従来の評価法に加え分光的手法などによる直接的観察を用い、収着機構を明らかにすることが不可欠となる。

そのため、本研究では収着実験に加え、分光実験などによる直接観察を用いて、水溶液中におけるハイドロタルサイトへの IO_3^- 収着反応のミクロな収着機構を解明す

ることを研究の目的とした。

1.4.2 実験方法

本研究では、層間陰イオンとして CO_3^{2-} を導入した HT(以下 HTCO_3) とともに NO_3^- を導入した HT(以下 HTNO_3) を用い、それぞれの固相に対する IO_3^- の収着機構を検討した。

(1) バッチ式収着実験による収着等温線

恒温条件下における固相に対する核種の収着反応において、収着平衡における液相平衡濃度に対する固相への収着量を調べることで収着等温線(adsorption isotherm)を得ることができる。HT は CO_3^{2-} 収着の優先性が高いことが現在までの研究[3]からわかっているため、収着後の IO_3^- と CO_3^{2-} との再交換反応を抑制するため、実験はすべて N_2 雰囲気グローブボックス中で行った。 HTCO_3 粉末および HTNO_3 粉末 0.10g と N_2 ガスバブリングにより脱炭酸処理を行った KIO_3 溶液($1 \times 10^{-5} \text{ M} \sim 2 \times 10^{-1} \text{ M}$) 10.0ml とを混合した。 HTCO_3 に対する IO_3^- 収着の時間依存性実験の結果を踏まえ、 HTCO_3 に関しては 1 週間後に 4000rpm, 30min の遠心分離を行い、固相と液相を分離した後に、液相中の I 濃度を ICP で測定し、液相平衡濃度および収着量を評価した。 HTNO_3 に関しては 7 日、20 日、40 日後の液相濃度を測定することにより収着等温線を得るとともに、収着の時間依存性の評価も行った。なお、収着の間、すべての試料には 1 日 1 回のハンドシェイクを加えた。また、 HTCO_3 , HTNO_3 それぞれの試料のうち、浸漬 IO_3^- 濃度 0.1M の試料に関しては ICP による濃度測定に加え、イオンクロマトグラフによる IO_3^- 化学種変化の確認実験を行い、収着前後において液相中の IO_3^- 化学種変化が生じていないことを確認した。

(2) 脱離実験

脱離実験では、収着実験後の固相に対し、純水、0.1M NaNO_3 溶液、0.1M KCl 溶液による逐次脱離実験を行い、脱離溶液中の I 濃度を ICP により測定することにより脱離量を評価した。逐次脱離実験においても、 HTCO_3 , HTNO_3 それぞれの試料のうち、浸漬 IO_3^- 濃度 0.1M の試料に関しては ICP による濃度測定に加え、イオンク

ロマトグラフにより IO_3^- 化学種変化の確認実験を行い、脱離する化学種が IO_3^- であることを確認した。

(3) DTA/TG による組成分析

層間陰イオンと IO_3^- の交換反応を検討するために、DTA/TG により収着前後における固相の組成分析を行った。ポリプロピレンチューブ中で固相 0.10g と IO_3^- 溶液 10.0ml を混合し、一定時間静置した後に親水性 PTFE フィルタを用いて固液を分離した。固相をアセトンで洗浄し、残存する IO_3^- 溶液を洗浄した後に 1 日風乾し試料を作成した。実験は $15^\circ\text{C}/\text{min}$ および $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の 2 通りの昇温速度で測定を行った。

(4) Powder-XRD による固相分析

DTA/TG での試料作成と同様、ポリプロピレンチューブ中で固相 0.10g と IO_3^- 溶液 10.0ml を混合し、一定時間静置した後に PTFE フィルタを用いて固液を分離した。固相をアセトンで洗浄し、残存する IO_3^- 溶液を洗浄した後に 1 日風乾した試料を用い、XRD 測定を行った。測定は室温中、 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ のスキャンスピードで行った。

(5) FT-IR による収着 IO_3^- の振動状態測定

FT-IR 測定は KBr 錠剤法による透過測定によって行った。Powder-XRD による実験時と同様の方法で粉末試料を作成後、0.01g の粉末試料と 1.00g 赤外分光用高純度 KBr 粉末を乳鉢で混合し、 $4\text{t}/\text{cm}^{-1}$ の条件の下、錠剤成型を行った。測定は分解能 1cm^{-1} 、積算回数 200 回で行った。得られたスペクトルと、純水で膨潤させたのみの HT を同様の方法で測定した吸光度スペクトルとの差スペクトルを用いて評価した。

1.4.3 結果と考察

(1) バッチ式収着実験による収着等温線

HTCO_3 、 HTNO_3 それぞれの固相に対する収着等温線を Fig.4-1 に示す。また、その前に行った時間依存性評価では、 HTCO_3 の平衡到達時間が 3 時間程度であったことに対し HTNO_3 の平衡到達時間が 480 時間程度という結果が得られ、 HTNO_3 の平衡到達時間の方が 2 桁程度長いことがわかった。この結果は、 HTNO_3 に対する IO_3^-

収着機構が HTCO_3 に対する収着機構とは異なる機構であることを示すものである。また、HT 層間イオンと陰イオンの交換による収着に対して、既往の研究[4]で用いられている液相平衡濃度 C と収着量 W についての *Langmuir* 型収着等温線

$$W = aW_s C / (1 + aC)$$

(W_s :飽和収着量 a :収着平衡定数)

を適用すると、 HTNO_3 に対する収着系において、実験結果は

Langmuir 式に誤差 5%以内で一致し、液相 IO_3^- 平衡濃度が 0.10M 付近で AEC(Anion Exchange Capacity:本研究では固相の組成より算出した飽和収着容量)に対してほぼ全量収着することが計算された。この結果は、 HTNO_3 に対する IO_3^- の収着機構が層間 NO_3^- との交換によって生じる収着であることによると考えられる。一方、 HTCO_3 系に *Langmuir* 型収着等温線を適用した場合、1 種類の *Langmuir* 式では適合できないことがわかった。この結果

から、 HTCO_3 に対する IO_3^- の収着機構は複数の機構から成り立っていること、 HTNO_3 とは異なる収着機構であることが示された。

(2) 脱離実験

$\text{HTCO}_3, \text{HTNO}_3$ に関してそれぞれ初期浸漬 IO_3^- 濃度 $1.0 \times 10^{-1}\text{M}$, $5.0 \times 10^{-2}\text{M}$ の収着試料に対して行った純水、

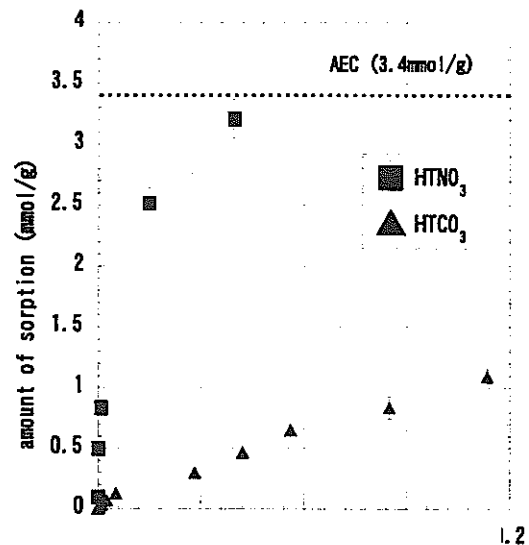


Fig.4-1 Sorption isotherm

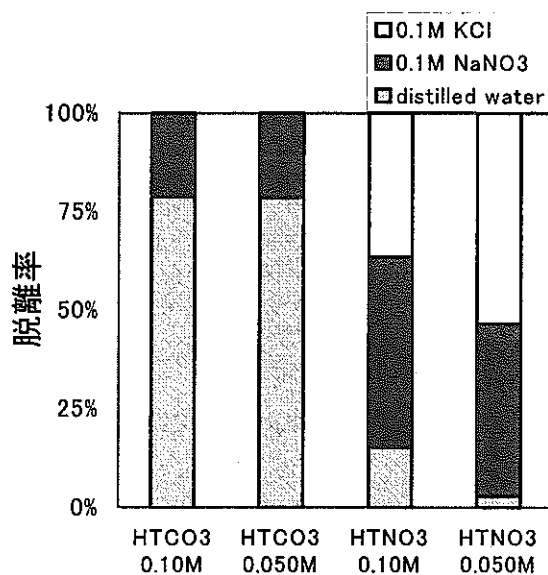
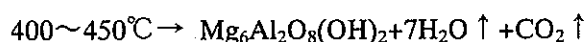
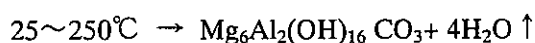
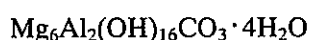


Fig.4-2 Result of sequential desorption

NaNO₃, NaCl による逐次脱離実験の結果を Fig.4-2 に示す。この結果から、HTCO₃ に対する IO₃⁻ の収着に関しては、純水のための脱離によって収着 IO₃⁻ の 75% 程度が脱離されることがわかった。したがって HTCO₃ に対する IO₃⁻ の収着の大部分が HTCO₃ 固相表面に対する弱い収着であると考えられる。また、HTNO₃ に対する IO₃⁻ の収着では純水では 10% 程度しか脱離されず、NO₃⁻、Cl⁻ によって残存 IO₃⁻ のほぼ全量が脱離されることがわかった。この結果から、HTNO₃ に対して収着した IO₃⁻ のうち、HTCO₃ で考えられた機構と同様な粒子表面に対する弱い収着の割合は小さく、大部分が層間 NO₃⁻ との交換反応であると考えられる。また以上の結果は、HTNO₃ に対する IO₃⁻ の収着における平衡到達時間が HTCO₃ に対する収着での平衡到達時間に比べ 2 桁程度大きい理由が、粒子表面に対する収着と層間陰イオンとの交換による収着という異なる収着機構が原因であることを示していると考えられる。

(3) DTA/TG による組成分析

既往の研究[5][6]から、HTCO₃ は昇温によって、



という過程で脱離が生じること、HTNO₃ においても同様の過程によって 235℃ 付近で層間水の脱離、400℃～455℃で層間 OH 基の一部と層間 NO₃⁻ の脱離、455℃～900℃の間で残存 OH 基の脱離が生じることがわかっており、本研究における DTA 測定からも確認された。また、KIO₃ の DTA/TG の結果および HTCO₃, HTNO₃ に対する IO₃⁻ 収着系における DTA の結果から、収着した IO₃⁻ は 530℃～620℃の間で脱離していることが明らかになっている。しかしながら、脱離してくる OH 基由来の H₂O 量と層間陰イオン量を正確には分離できないため、本研究では層間陰イオンの脱離量の評価方法として、固相の中性条件から収着前後で brucite-layer の OH 基の変化は無く、脱離してくる OH 基由来の H₂O 量にも変化が無いと考え、試料の全質量から DTA/TG によって評価された収着 IO₃⁻ を差し引いた質量を固相の質量とし、固相の質量に対する 200℃～400℃の間で脱離する層間陰イオンと H₂O の総脱離量の割合

を評価した。得られた質量変化の割合を Table.4-1 に示す。HTCO₃ では収着前後において層間に存在する CO₃²⁻量に変化が無いこと、HTNO₃ では、収着によって層間 NO₃⁻量が減少することによって層間 NO₃⁻と OH 基の総量が減少することがわかった。このことは HTCO₃ では IO₃⁻の収着は層間 CO₃²⁻の脱離を伴うものではないこと、HTNO₃ に対する IO₃⁻の収着は層間の NO₃⁻と IO₃⁻が交換することによって収着が生じている可能性が高いと考えられた。ただし、今回の実験では組成が完全に決定できないため、今後さらに正確な組成分析を行い、交換反応を定量的にする必要がある。

Table.4-1 Mass change of clay due to sorption of anions in interlayer: Experimental results of DTA/TG

固相の質量に対する層間陰イオン +200℃～400℃で脱離する H ₂ O の割合		
	収着前	0.1M KIO ₃ 収着後
HTCO ₃	24.1%	25.2%
HTNO ₃	34.4%	17.7%

(4) Powder-XRD による固相分析

Powder-XRD によって測定した HTCO₃ および HTNO₃ の層間距離 d の収着量に対する変化を Fig.4-3 に示す。この結果から、HTNO₃ においては収着量の増加とともに d が小さくなっていくことがわかった。本研究における収着実験、脱離実験および DTA/TG の結果か

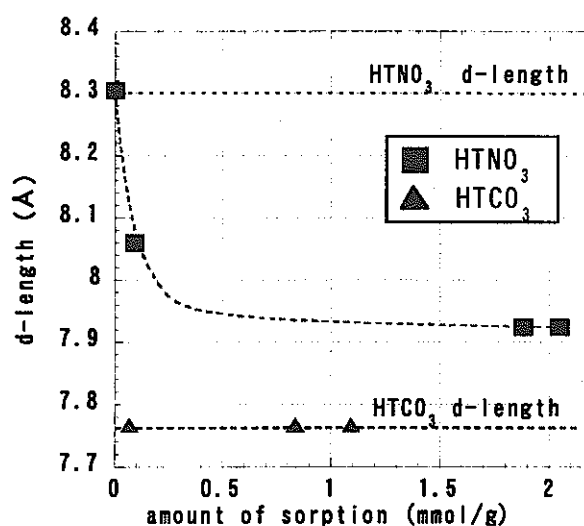


Fig.4-3 Variation of width of interlayer by XRD

ら、HTNO₃ に対する IO₃⁻の収着が層間 NO₃⁻との交換によって生じていることが考えられた。既往の研究[7]などでは、HTCO₃ および HTNO₃ の層間距離から、層間に入っている陰イオンは水和していないと考えられているため、層間に存在する陰イオ

ンの大きさが直接層間距離を決定していると考えられる。一般的に球体を仮定した水溶液中でのイオン半径は $\text{NO}_3^- < \text{IO}_3^-$ であると考えられている[8]。したがって、HT層間の層間距離は一般的に考えられているようなイオン半径ではなく、よりミクロな観点で見た層間でのイオンの構造によって決定されていると考えられる。既往の研究[5]から、 NO_3^- は平板型構造であり IO_3^- は4面体型構造であること、および HTNO_3 層間に存在する NO_3^- は単座配位であることがわかっている。したがって交換によって d が減少する収着の機構として、 HTNO_3 層間における NO_3^- は層に対して垂直な方向に配位し、層の正電荷を持つサイトに対して単座で配位していて、交換した IO_3^- も同様に層に対して単座、もしくは2座で配位している可能性が高い。後述する FT-IR の結果からも、収着した IO_3^- は単座もしくは2座配位である結果が示されており、この機構の妥当性を示唆するものであると考えられる。一方、 HTCO_3 では収着量の変化に対して d の変化は無く、同程度 IO_3^- が収着した HTNO_3 と比較して d が $0.1 \sim 0.2 \text{ \AA}$ 小さいことがわかった。この結果から、 HTCO_3 に対する IO_3^- の収着機構は層間 CO_3^{2-} との交換反応によって生じている可能性が低いことがわかった。この結果は、収着実験、脱離実験および DTA/TG の結果から考えられているように、 HTCO_3 に対する IO_3^- の収着が層間 CO_3^{2-} との交換ではなく、粒子表面に対する吸着であるという結果と合致するものである。また、層間イオンに対して d が $\text{NO}_3^- > \text{IO}_3^- > \text{CO}_3^{2-}$ となっていることから、 HTCO_3 における層間 CO_3^{2-} は HTCO_3 の brucite-layer に対して水平に近い方向を向いた構造をとっていることが示唆された。

(5) FT-IR による収着 IO_3^- 振動状態観察

HTCO_3 , HTNO_3 に IO_3^- が収着した系に対して FT-IR を適用した結果を Fig.4-4, Fig.4-5 に示す。 HTCO_3 に対して IO_3^- を収着させた系では、液相平衡 IO_3^- 濃度が低い領域では 780cm^{-1} にブロードなピークが、濃度が高い領域では 780cm^{-1} のピークに加えて、 740cm^{-1} , 760cm^{-1} , 798cm^{-1} に3つのピークが観察された。この結果は縮重伸縮振動が2本のピークに split している結果であると考えられるため[9]、浸漬 IO_3^- 濃度の変化に伴い2種類の収着機構が存在すること、高濃度側では単座配位もしくは2座配位で収着していることが考えられた。この結果は、 HTCO_3 に対して IO_3^- を収着させた系での収着等温線から考えられる複数の収着機構と合致するものである。し

たがって、考えられる HTCO_3 に対する IO_3^- の収着機構のひとつとして F、 HTCO_3 表面において、液相平衡 IO_3^- 濃度が低い領域では IO_3^- が対称構造を維持する機構で収着しており、収着量の増加とともに表面で収着 IO_3^- の構造変化が生じ、単座もしくは2座配位で収着する IO_3^- が増加してくるという機構が考えられる。

この機構をより深く検討するために、今後量子化学計算などによるより詳しい検討を加えていくことが必要となる。

一方、 HTNO_3 に対して IO_3^- を収着させた系においては、収着量の増加とともに NO_3^- 由来の $830\text{cm}^{-1}, 840\text{cm}^{-1}$ のピークが消失すること、 $735\text{cm}^{-1}, 755\text{cm}^{-1}, 786\text{cm}^{-1}$ に3本のピークが確認された。この結果は XRD および DTA/TG から考えられた

IO_3^- の収着が層間に存在している NO_3^- との交換によって生じるものであること、および HTNO_3 に対する IO_3^- の収着機構が単座配位もしくは2座配位であることを示していると考えられた。また、収着量の増加とともに出現する3つのピークは HTCO_3 に IO_3^- が収着した系のうち、高濃度側で観察された3本のピークと比較して、それぞれがより低波数側に存在していることがわかる。この結果から、 HTNO_3 に対する

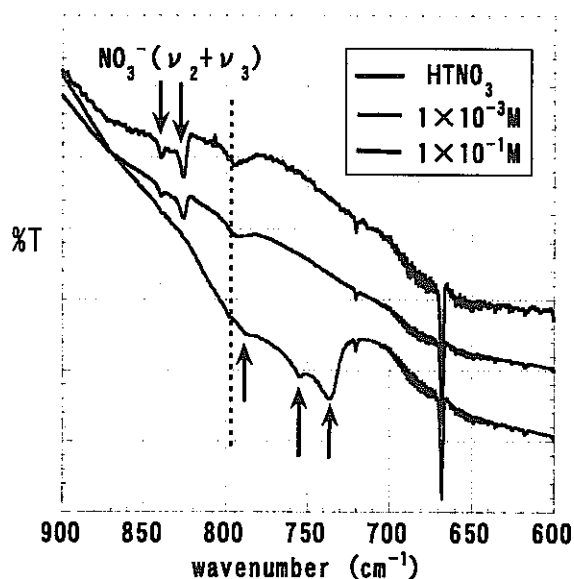


Fig.4-4 FT-IR spectra for HTNO_3 - IO_3^- system

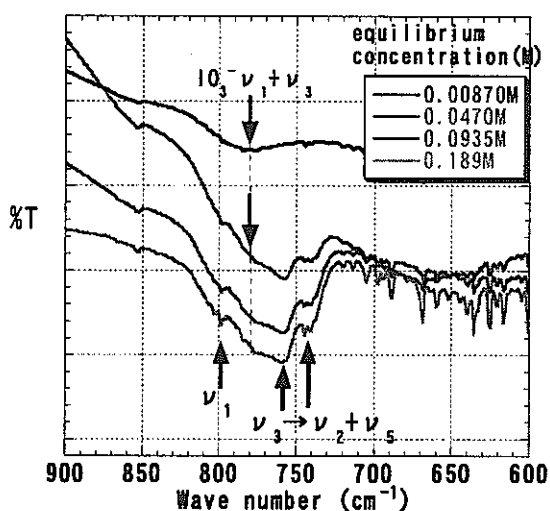


Fig.4-5 FT-IR spectra for HTCO_3 - IO_3^- system

IO_3^- の収着が、 HTCO_3 への収着とは異なる収着機構であり、より相互作用の強い収着であることが考えられた。

1.4.4 結論

ハイドロタルサイトに対する IO_3^- の収着機構に関して、以下の結論を得ることができた。

1. HTNO_3 に対して IO_3^- は層間に存在する NO_3^- と交換することにより収着することがわかった。また、収着した IO_3^- は層間のサイトに対して液相における IO_3^- とは異なる構造をとって収着していることがわかった。
2. HTCO_3 に対する IO_3^- の収着において、 IO_3^- は CO_3^{2-} とは交換せず、固相表面に対して弱く収着していることがわかった。また、粒子表面に対する収着機構には IO_3^- の異なる構造の異なる2つの機構が存在する可能性があることがわかった。
3. HTNO_3 層間に対する収着機構は HTCO_3 に対する収着機構に比べより相互作用の強い収着機構であることがわかった。

参考文献

- [1] Vicente Rives et.al., Coordination Chemistry Reviews **181** (1999) 61-120.
- [2] Steven D. Balsley et.al., Journal of Contamination **7** (1998) 125-141.
- [3] Rajib Lochan Goswamee et.al., Applied Clay Science **13** (1998)21-34.
- [4] M.A.Ulibarri, I. Pavlovic, C. Barriga, M.C. Hermosin, Applied Clay Science **18**(2001)17-27.
- [5] S. Miyata, Clays and Clay Minerals **23**(1975) 369-375.
- [6] T.Lopes, P.Bosch, M.Asomora, R.Gomez, E.Ramos, Material Letters **31**(1997)311-316.
- [7] L.Chatelet, J.Y.Bottero, A. Bouchelaghem, Colloid and Surfaces **111**(1996)167-175.
- [8] “化学便覧”, 日本化学会編、丸善 (1966)
- [9] “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”, K.Nakamoto, JOHN WILEY AND SONS (1986).

1.5 放射性元素を含む鉱物からの崩壊系列核種の浸出挙動に関する調査検討

1.5.1 はじめに（基礎知識）

天然に産出するウランは ^{234}U 、 ^{235}U および ^{238}U 、トリウムは ^{228}Th 、 ^{230}Th および ^{232}Th の放射性同位体の混合物である。このうち ^{238}U 、 ^{235}U および ^{232}Th が一次天然放射性同位体で、一連の α -崩壊と β -崩壊を経て安定な鉛の同位体に至るウラン系列、アクチニウム系列およびトリウム系列の3種の天然崩壊系列を形成している。

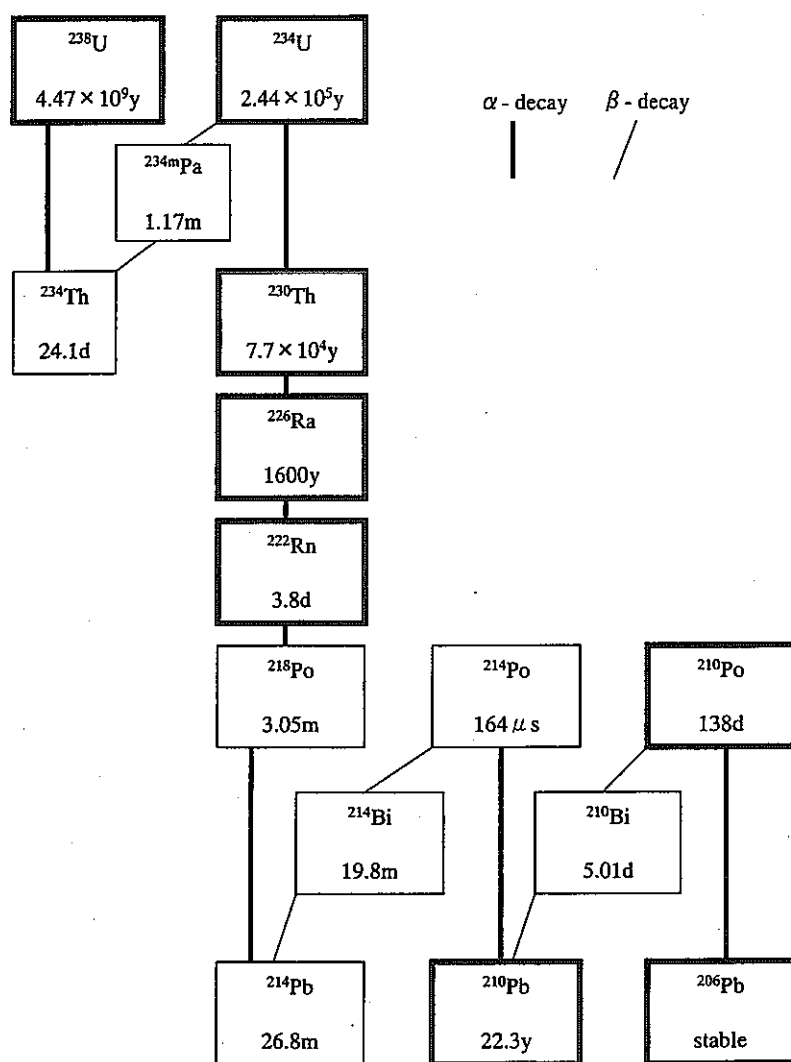


Fig.5-1 Uranium series

Fig.5-1からFig.5-3にそれぞれの系列の主な崩壊連鎖を示した。オウクロ等の特別の例外を除いて、天然のウラン中の ^{238}U と ^{235}U の比は一定である。このことは地球を構成する化学元素が共通の起源を持つ証拠の一つと考えられている。天然の三つの崩壊系

列は、岩石・土壌等に広く分布し、地球上のあらゆる場所で見出される。

崩壊系列には、停止核種と呼ばれる ^{234}U , ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{231}Pa , 等の長寿命核種が存在する。停止核種の寿命に比べて十分に古い鉱物等の中では、系列核種の放射平衡が成立する。

全系列で平衡が成立する場合、全 α 放射能は、ウラン系列では ^{238}U の 8 倍、アクチニウム系列では ^{235}U の 7 倍、トリウム系列では ^{232}Th の 6 倍になる。

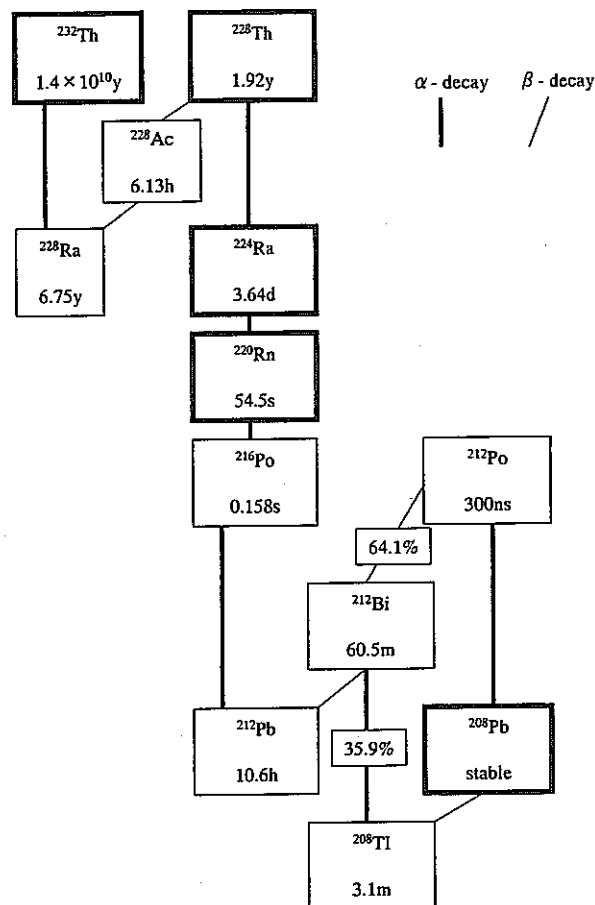


Fig.5-2 Thorium series

α 崩壊で生成する崩壊系列核種は、 α 崩壊の反跳で約100keV程度の運動エネルギーを持って飛び出し、 α 反跳は結晶構造を破壊する。地下水等に接した鉱物の表面では、反跳を受けた娘核種は直接地下水中に移動する。また、結晶中に止まる場合にも、局所的に破壊された化学的に活性な部分に捕捉され、自然水に溶解しやすい状態が出現する。

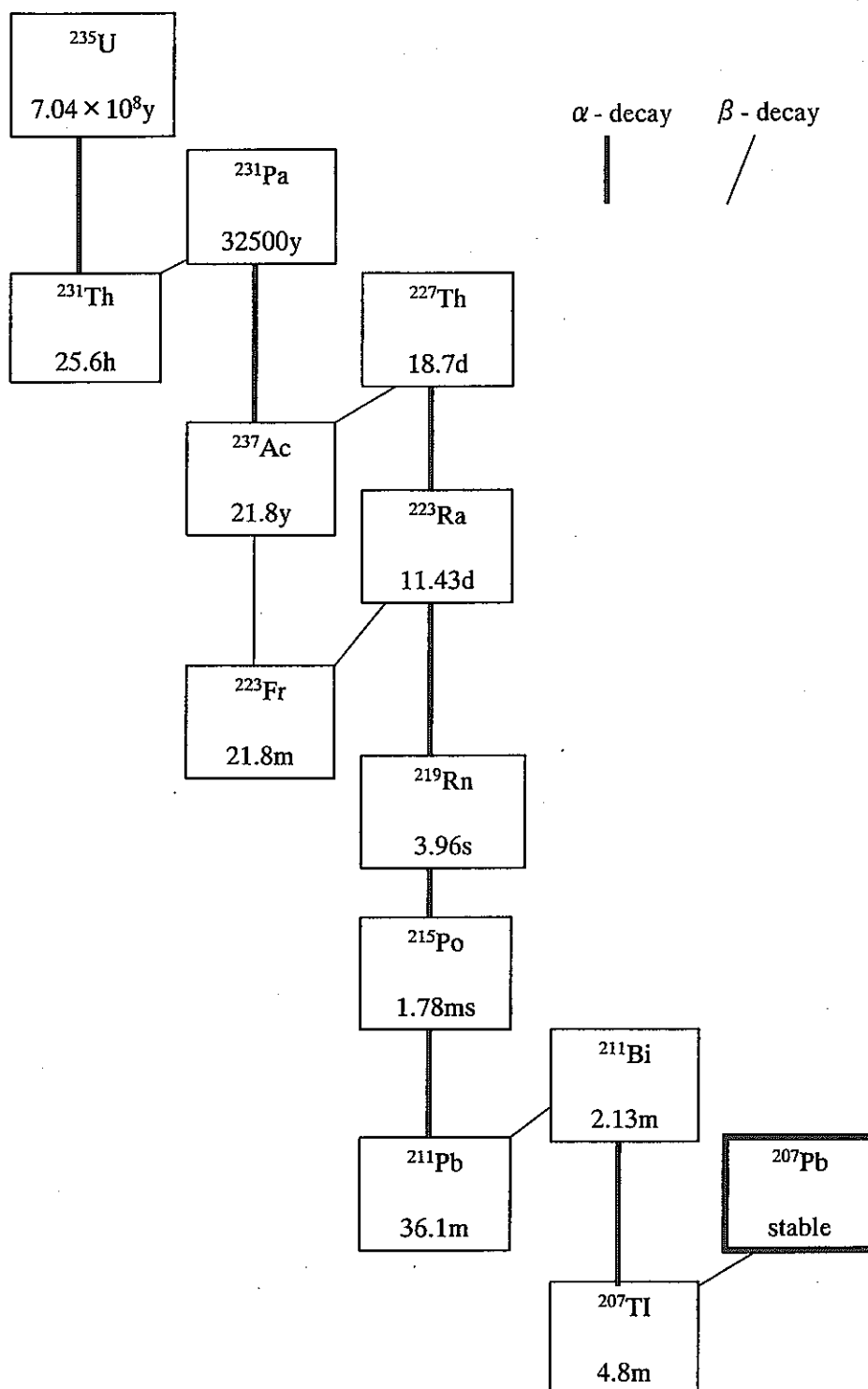


Fig.5-3 Actinium series

この状態は熱力学的に不安定であり、徐々に安定な状態へ復帰するが、大きな熱作用を受けない限り化学元素として母鉱物の格子に取込まれることは稀である。そのため、地下水、温泉水、湖沼水、河川水、海水等の自然水中、すなわち浸出側では ^{234}U 、 ^{230}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{228}Th の放射能濃度が、系列親核種である ^{238}U または ^{232}Th の濃度より多いことが普遍的に観測される。地水環境中でのこのような非平衡状態の研究は、将来の放射性廃棄物処分のアナログとして非常に重要である。

1.5.2 放射非平衡の検出例（高純度試薬・材料中の α 核種）

（１）アルミニウム試薬中のウラン同位体比

Table.5-1は、明治大学の佐藤等が行ったアルミニウム試薬中のウラン同位体比測定結果である。原料のBauxite中の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比はほぼ1であり、大きな放射平衡からのはずれは見えない。それに対して化学試薬には、少数の例外を除いて ^{234}U の放射非平衡濃縮が検出されている。

Table.5-1 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratio in bauxite

Sample	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
Bauxite A-1	0.99 ± 0.02
(3.33ppm) A-2	1.02 ± 0.04
A-3	1.00 ± 0.04
A-4	1.01 ± 0.03
Bauxite B-1	1.07 ± 0.04
(3.01ppm) B-2	1.07 ± 0.04
B-3	1.00 ± 0.03
B-4	0.98 ± 0.04
B-5	1.01 ± 0.04

分析に供されたBauxiteは、オーストラリア産（A）とインドネシア産（B）の2種類であり、試薬は我が国のメーカーから市販されているものである。

アルミニウム試薬は、バイヤー法で製造される。バイヤー法の要点は、次の通りである。

(1)Bauxiteを粉砕し、水酸化ナトリウムで溶解し、加熱してアルミン酸ナトリウム

Table.5-2 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratio in aluminum chemicals

Chemical	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
Al(OH) ₃ A	1.36 ± 0.04
B	1.20 ± 0.03
C	1.37 ± 0.03
D	1.23 ± 0.03
E	1.25 ± 0.04
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O A	1.27 ± 0.06
B	1.23 ± 0.08
C(1)	0.98 ± 0.08
C(2)	1.18 ± 0.10
C(3)	1.34 ± 0.10
D(1)	1.20 ± 0.07
D(2)	1.28 ± 0.05
NaAlO ₂ A(1)	1.00 ± 0.07
A(2)	1.05 ± 0.05
B	1.33 ± 0.03
C	1.29 ± 0.02

溶液として、夾雑物を濾別する。

(2)アルミン酸ナトリウム溶液を水で希釈し、水酸化アルミニウムの沈殿を作る。

(アルミナは水酸化アルミニウムを焼成して作られる。)

(3)水酸化アルミニウムに硝酸を作用させて硝酸アルミニウムを作る。

半導体産業等で用いられる金属アルミニウムも、上記のプロセスで製造した試薬を精製した後に、還元しゾーンメルト等の方法で純化したものである。

佐藤は、放射非平衡濃縮の原因として上記のプロセス(2)で用いる工業用水が地下水起源であることを挙げている。現代の社会生活で利用される水は、例え超純水といえども地下水起源の河川水を利用しており、工場では上水を利用することは稀であり、安価な地下水を逆浸透・イオン交換・限外濾過などで精製して用いている。したがって、地下水中の放射非平衡状態は工業用水にそのまま伝えられる。水酸化アルミニウムの沈殿は、ウラン・トリウム等を効果的に濃縮捕集する。一旦、精製・純化過程で取込まれた放射非平衡状態は、その下流の全てに製品に伝えられる。

(2) IC配線材料アルミニウム中の α 核種

Table.5-3にIC配線材料のスパッターターゲットとして利用されるアルミニウム中の α 核種分析結果を示す。ただし、スパッターターゲットとしてゾーンメルト純化された製品では検出限界以下の濃度であったので、純化前の原料(LU-50)と純化後の不純物濃縮部分(LU-50-NF-T)の分析結果である。

α スペクトル分析はフッ化サマリウム法によって行い、ICP-MS分析はそのクロスチェックのために行った。原料に見られる放射非平衡濃縮はそのまま製品に伝わっていることが確認できる。

Table.5-3 Alpha-emitters in IC-grade aluminum

核種		α スペクトル測定結果(mBq/gAl)		ICP-MS 分析結果(ppb)	
		LU-50	LU-50-NF-T	LU-50	LU-50-NF-T
ウラン 系列	^{238}U	0.072 $\pm$ 0.08 (5.7ppb)	0.71 $\pm$ 0.08 (57ppb)	5.7 $\pm$ 1.0	36 $\pm$ 10
	^{234}U	0.077 $\pm$ 0.009	0.77 $\pm$ 0.009		
	^{230}Th	0.11 $\pm$ 0.02	1.3 $\pm$ 0.2		
トリウム 系列	^{232}Th	0.087 $\pm$ 0.010 (22ppb)	0.67 $\pm$ 0.08 (165ppb)	21.5 $\pm$ 2.0	165 $\pm$ 15
	^{228}Th	0.15 $\pm$ 0.01	1.4 $\pm$ 0.2		

(3) 絶縁基板材料酸化ケイ素中の α 放射体

Table.5-4に I C 絶

縁基板材料のシリカ
の分析結果を示す。
アルミニウムと同様
に I C 用に最終的に
純化されたターゲッ
トでは検出限界以下
であるので、原料

Table.5-4 Alpha-emitters in IC-grade silica

試料・核種	SmF ₃ 法(mBq/g)	RNAA(mBq/g)
H-SiO ₂ ²³⁰ Th	0.75 ± 0.08	0.5 ± 0.2
²³⁸ U	0.43 ± 0.08	
²²⁸ Th	0.72 ± 0.08	
²³² Th	0.07 ± 0.03	
C-SiO ₂ ²³⁰ Th	70 ± 30	25 ± 13
²³⁸ U	~20	
²²⁸ Th	730 ± 220	
²³² Th	60 ± 30	

(H-SiO₂: 5 N) と不純物濃縮部分 (C-SiO₂) の分析を行った。クロスチェックは放射化分析 (RNAA) によって行った。分析したシリカの α スペクトルには、²²⁶Ra が検出され²³⁴Uの測定を妨害するので、ウラン系列の放射非平衡は²³⁰Thについて検討した。

アルミニウム試薬、金属と同様に、放射非平衡濃縮が認められ²²⁸Th/²³²Th比は10という異常に大きな値であった。

1.5.3 放射性鉱物からの浸出

昨年度、福島県石川町産出のユークセン石、モナズ石、サマルスキー石、ジルコンについて、純水を用いた浸出試験により、浸出液には共通して放射非平衡状態が出現することを確認した。この非平衡状態は、絶対浸出量が大きく異なる場合にも認められるので、普遍的な現象と考えられる。

今回の浸出試験は、ユークセン石を室温で0.1mol/lのHClに浸したものである。その溶液5mlを、陰イオン交換法でウラン、トリウム、ラジウムフラクションに分割し、 α 線スペクトル測定試料を作製した。

ユークセン石から浸出したウランの α 線スペクトルを Fig.5-4、トリウムの α 線スペクトルを Fig.5-5、ラジウムの α 線スペクトルを Fig.5-6 に示す。ユークセン石についてのウランとトリウム同位体の浸出試験結果をまとめて Table.5-5 に、浸出時間による浸出量の変化を Fig.5-7 に示す。半減期 18.72d の Th-227 については、親核種 Ac-227 と平衡が成立しているものと仮定してプロットした。

浸出試験方法が充分検討できていないためか、Table.5-5 の結果の解釈は簡単ではないが、いくつかの規則性が認められる。まず、純水、0.1M 塩酸、6 M 塩酸の順に浸出される放射エネルギーが大きくなる。これは浸出に使用する溶液の強さの効果と考えられる。また、Th-232 と Th-228 の浸出量を比較すると、全ての試験で常に Th-228 の方が多く浸出され、その放射能比は 3.6 から 13 の範囲にある。これは、 α 反跳による効果があらわれたものと解釈できる。しかし、Fig.5-7 に示されているように、純水でも 0.1M 塩酸でも浸出時間が長くなれば単純に浸出量が増加するのではなく、むしろ減少する傾向が明瞭であり、35 日浸出での浸出量は 5 日でのそれと比較して、トリウムでは約 1/10 に現象している。一方、ウラン同位体の 0.1M 塩酸での浸出量は、若干減少傾向を示すものの純水ほど顕著ではない。これまでに得られた、限られたデータでこの現象を解釈することは困難であるが、同位体交換反応による、系列娘核種の再析出の影響が現れていると考えれば、大まかにこの傾向を説明できる。

Table.5-5 Results of desorption of natural decay series nuclides from euxenite

試験番号	浸出条件	系列	核種	放射能強度(Bq)
1	純水、30 日	ウラン系列	U-238	0.007
			U-234	0.008
			Th-230	0.01
		アクチニウム系列	Th-227	0.003
		トリウム系列	Th-232	0.003
			Th-228	0.017
2	純水、5 日	ウラン系列	U-238	0.04
			U-234	0.06
			Th-230	0.06
		アクチニウム系列	Th-227	0.01
		トリウム系列	Th-232	0.008
			Th-228	0.06
3	0.1M 塩酸、35 日	ウラン系列	U-238	1.3
			U-234	1.9
			Th-230	0.15
		アクチニウム系列	Th-227	0.025
		トリウム系列	Th-232	0.005
			Th-228	0.018
4	0.1M 塩酸、5 日	ウラン系列	U-238	1.4
			U-234	2.3
			Th-230	2.9
		アクチニウム系列	Th-227	0.3
		トリウム系列	Th-232	0.01
			Th-228	0.055
5	6 M 塩酸、1 時間	ウラン系列	U-238	2.1
			U-234	4.2
			Th-230	12.0
		アクチニウム系列	Th-227	2.9
		トリウム系列	Th-232	0.01
			Th-228	0.13

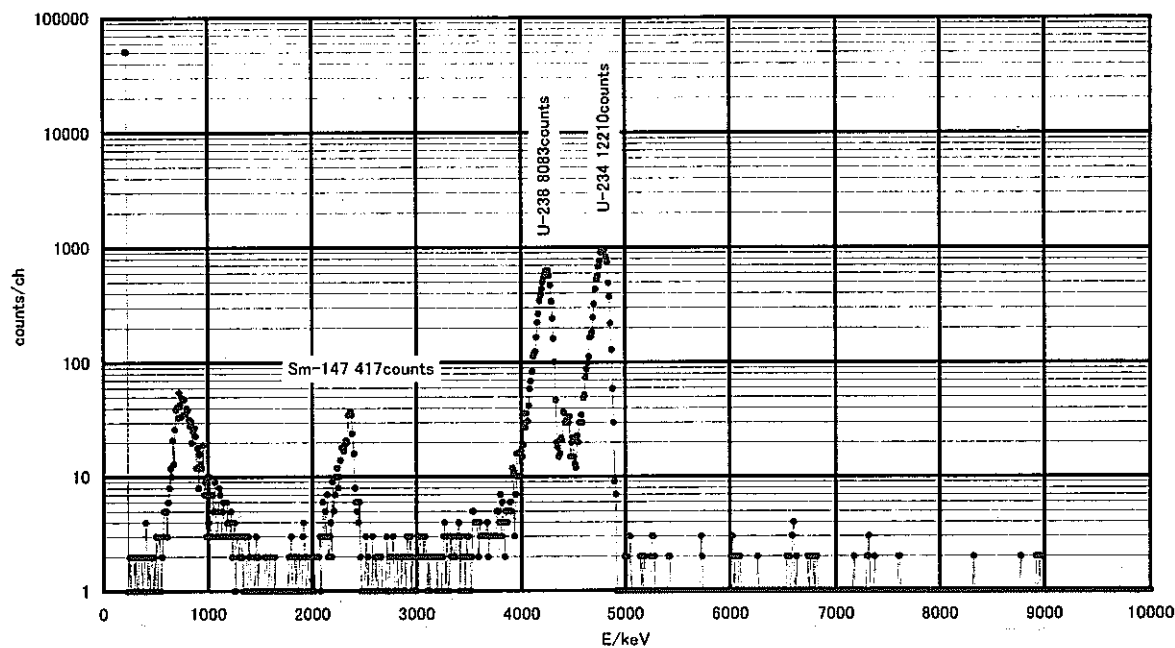


Fig.5-4 Uranium isotopes desorped from euxenite with 0.1M HCl

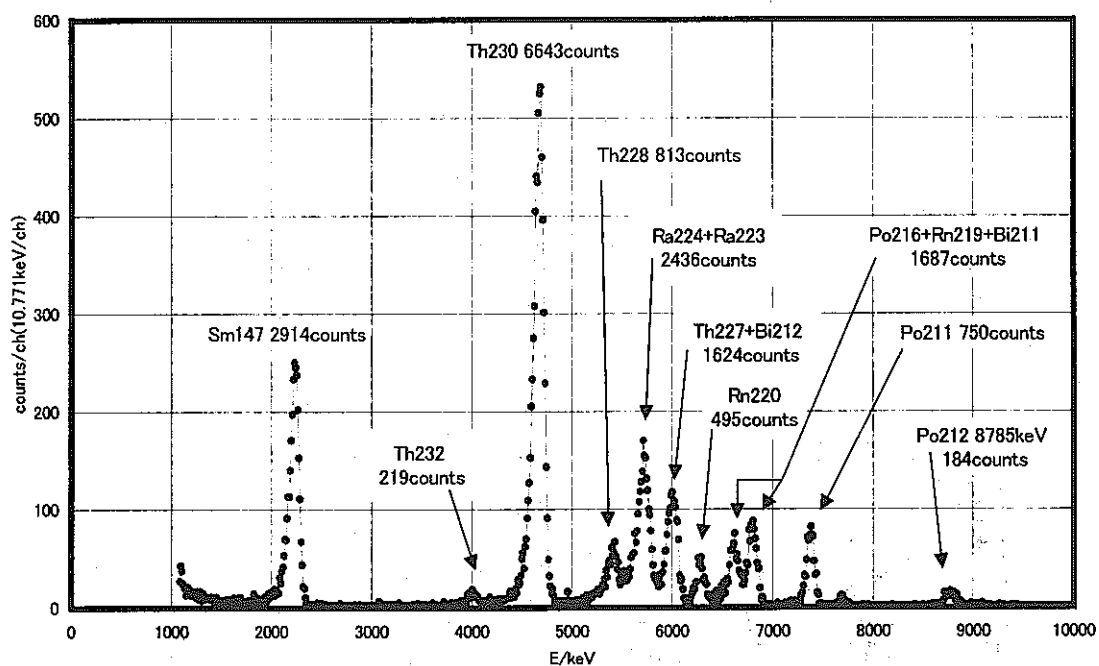


Fig.5-5 Thorium isotopes desorped from euxenite with 0.1M HCl

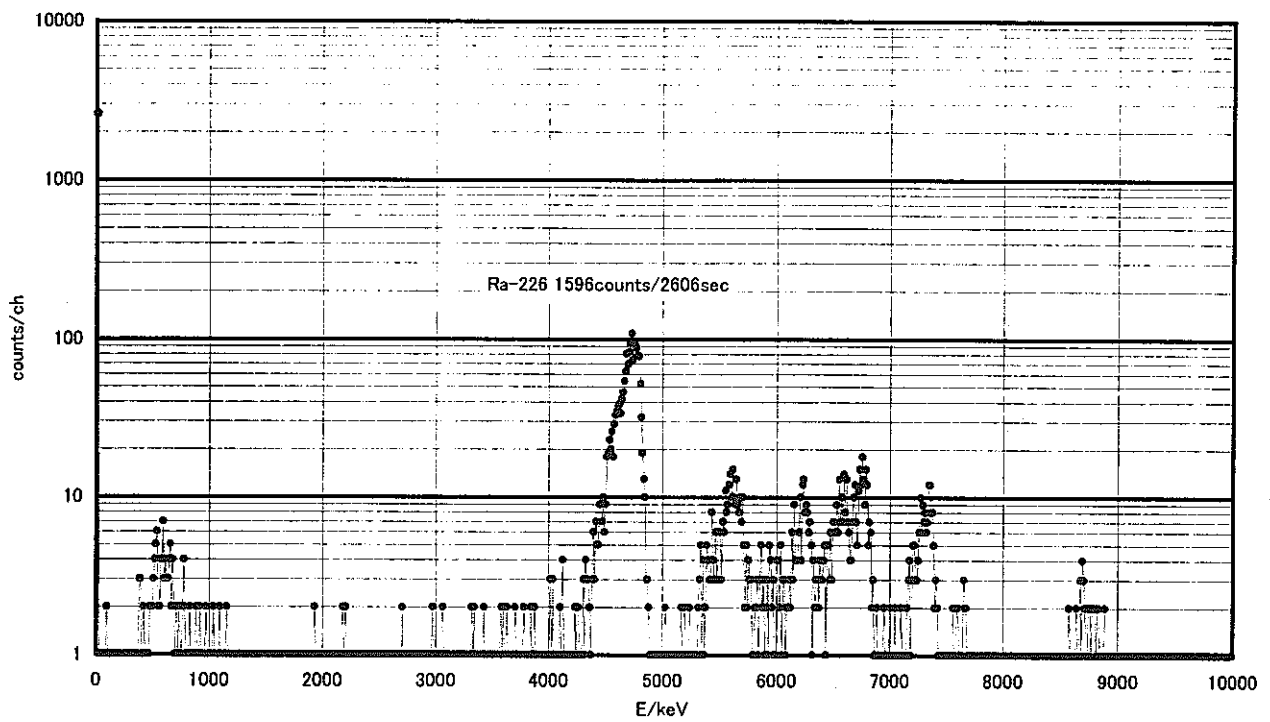


Fig.5-6 Radium isotopes desorped from euxenite from 0.1M HCl

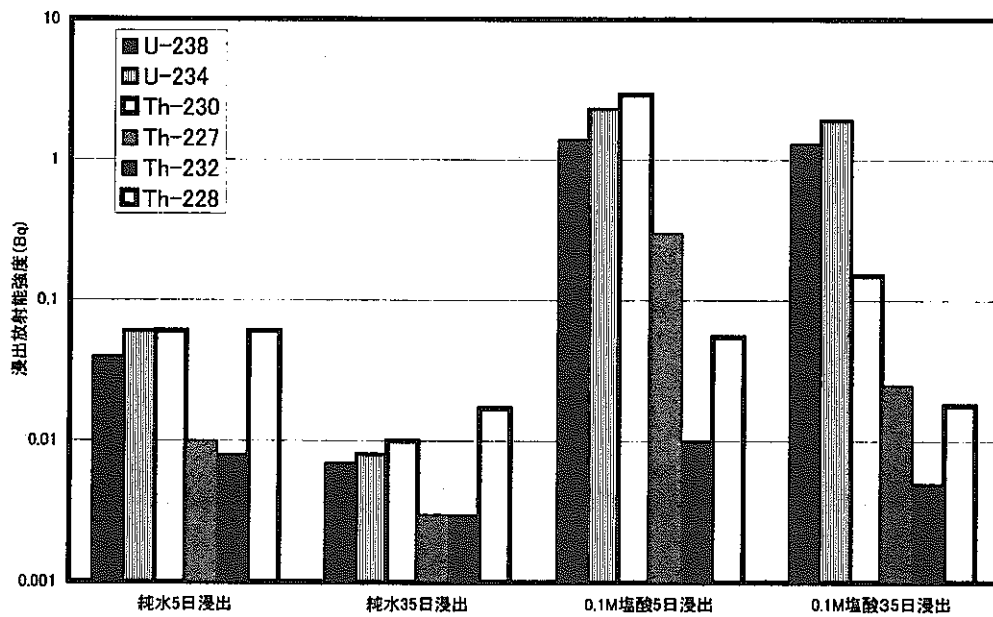


Fig.5-7 Effect of contact time on the amount of desorption

すなわち、Th-230 において著しい 0.1M 塩酸浸出での長い浸出時間での浸出量の減少は、圧倒的に多量に存在する Th-232 との交換反応によるものと考えられる。このことは、Th-227 と Th-230 の放射能比が余り変化しない（純水浸出では 0.4 から 0.5、0.1M 塩酸浸出では 0.17 から 0.24）ことから推察できる。

1.5.4 まとめ

満田等は、武蔵野台地で採取した地下水中の²³⁴U/²³⁸U比が、1.00から5.01の範囲にあると報告している。²²⁶Ra、²²⁸Raが非平衡濃縮状態にある温泉がいわゆるラジウム温泉であり、バライトが析出する過程でこれらのラジウムを濃縮した鉱物が北投石である。環境放射能家には周知であるが、河川水と表層海水中の²³⁴U/²³⁸U放射能比は普遍的に1より大きく、その起源は地下水による非平衡浸出であるとされている。すなわち、自然水中のウランとトリウムの核種分布は、熱力学で説明できる方が稀である。

高純度試薬、材料中の放射非平衡濃縮の検出は、いずれも製品の製造のトップエンドで地下水を利用する工程を持つものであり、地下水を利用する場合に共通に見られる現象であると考えている。

また、放射性鉱物からの浸出では、娘核種が浸出されやすい傾向が共通に認められた。地層処分された高レベル廃棄物の地下水との接触は、天然崩壊系列の上流で非平衡浸出が起こることを意味する。このことはキュリウム同位体から成長するプルトニウム、アメリシウム、ネプツニウムが、固相から液相に移行する過程に影響し、長い保持時間の固相沈積が起こる場合には、その考慮が必要となる。

参考文献

- 金井 豊、 分析化学、41、T83 (1992)
T. Saito, J. Sato, T. Nakamura, Radioisotopes, 46, 331(1997)
T. Mitsugashira, et. al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 239(2), 345(1999)
T. Mitsugashira, et al., Proceedings of the First Workshop on Environmental Radioactivity, KEK Proceedings 2000-13, July 2000, pp83 (2000)
満田 伯、木越邦彦、長池 宏、地球化学 17、103 (1983)
等

(東北大学金属材料研究所 三頭聡明)

1.6 ラマン分光法によるウランの加水分解定数測定に関する調査検討

1.6.1 緒言

放射性核種の様々な加水分解種の生成定数を評価することは、核種の地中移行挙動を評価するために重要である。U の加水分解種の生成定数に関して、滴定法[1-11]、溶解度測定法[12]、溶媒抽出法[13]、吸光分光法[4,11,14-17]、など様々な方法が研究されている。しかしながら、いずれの分析手法を用いても、混在する錯体の干渉を受けることは免れない。U(VI)に関して、ウラニルの U=O 結合の振動エネルギーは、錯生成する事により小さくなっていく事が分かっている[18-23]。この振動数のシフトをラマン分光法で定量的に測定することができれば、U(VI)の様々な錯体の生成定数を各々が共存する状況下においても干渉を受けることなく決定することができるはずである。本研究では、 UO_2^{2+} の加水分解生成種の一つである $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ が UO_2^{2+} と共存する条件下において、それぞれをラマン分光法を用いて定量し、 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ の生成定数を決定する。

1.6.2 実験

イオン強度を NaClO_4 で 1 M に、pH を HClO_4 と NaOH を用いて 3-3.5 程度に調整した $0.01 \text{ mol dm}^{-3}(\text{M})$ の U(VI)溶液を、分画分子量 3000 のフィルターを用いて限外濾過を行った。濾過後の全 U(VI)濃度は、 HClO_4 を用いて酸濃度を高くした後、 UO_2^{2+} の 414 nm の吸光度を用いて定量した（島津製、UV-3100PC）。濾過後の pH を測定した（pH=2.88-3.46）。試料を $2 \text{ cm}^3(\text{mL})$ 石英セルに分取し、ラマン分光測定用のサンプルとした。ラマン分光の励起光には Ar^+ レーザー（NEC、GLS3280&GLG3280）の 514.5 nm レーザー光を使用した。ラマン分光実験は 293-295 K の温度条件下で行った。レーザー強度は 300 mW であり、試料の温度変化は観測されなかった。ラマンスペクトルは $60 \text{ cm}^{-1}/\text{分}$ のスキャン速度、 0.1 cm^{-1} 間隔で測定した（JASCO、NR-1100）。800-900 cm^{-1} の波数域を 100 回積算した。

1.6.3 UO_2^{2+} のラマンスペクトル

Fig.6-1 に 0.14 M HClO_4 中の U(VI)のラマンスペクトルを示す。試料のイオン強度は NaClO_4 を用いて 1 M に調製した。試料中の U(VI)の化学系は UO_2^{2+} である。 872 cm^{-1}

に観測されるピークは、 UO_2^{2+} の ν_1 対称振動に相当する[18,21]。一方 935 cm^{-1} のピークは ClO_4^- の ν_1 対称振動として知られている。ラマンスペクトルのスペクトル強度は濃度に対して比例関係にある。しかしながら試料ごとに光軸調整等を行うため、試料間の比較が難しく定量性は低い。ラマン分光法を用いて定量分析を行うためには、ある既知濃度の参照物質を試料内に共存させてスペクトル強度比から求める必要がある。本研究で用いた溶液は、イオン強度 (ClO_4^-) が 1 M であるため、 ClO_4^- に対する U 化学種のラマンスペクトル強度比が、その化学種の濃度に比例する。Fig.6-1 において、スペクトル強度比、 I_{872}/I_{935} 、と UO_2^{2+} 濃度は比例関係にあり、この関係を用いることにより未知試料中の UO_2^{2+} 濃度を定量する事ができる。

1.6.4 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ のラマンスペクトル

pH が 2.88-3.46 の領域で得られたラマンスペクトルを Fig.6-2 に示す。pH の増加と共に 853 cm^{-1} のピークが顕著になる。このピークは UO_2^{2+} が加水分解し 2 量体化した、 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ によるものであるといわれている[17,20]。他の加水分解種のピークは観測されなかった。本実験条件下では(1)式で表されている平衡反応が起こっている。



上述したように、 UO_2^{2+} 濃度は I_{872}/I_{935} から定量できるため、 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 濃度が定量できれば、(1)式の平衡定数を決定することができる。

1.6.5 スペクトルの分解

(1)式の平衡定数を求めるに際して、Fig.6-2 のスペクトルを分解する。pH が 3.46 の条件下で得られたラマンスペクトルを用いて、スペクトル分解の手順を説明する (Fig.6-3)。スペクトルは(a)ベースライン、(b) 935 cm^{-1} における ClO_4^- 派生のスペクトルの裾、(c) 872 cm^{-1} における UO_2^{2+} 派生のスペクトル、(d) 853 cm^{-1} における $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 派生のスペクトルに分解する。成分(a)は 792.5 cm^{-1} を原点とする直線とし、他の成分は正規分布関数として、4 成分を同時に解析した。Fig.6-3 より非常にきれいなベースラインを得ることができた。このことは試料溶液を丁寧に限外濾過した

ことに依るところが大きい。

1.6.6(UO₂)₂(OH)₂²⁺の生成定数決定

(1) その1

分解した UO₂²⁺派生スペクトルの強度を用いて、Fig.6-1 の I_{872}/I_{935} から UO₂²⁺濃度を定量した。その濃度を Table.6-1 に示す。本実験条件下においては、UO₂²⁺、(UO₂)₂(OH)₂²⁺以外の U 錯体は存在していないと考えられる。したがって、全 U 濃度と定量した UO₂²⁺との差は(UO₂)₂(OH)₂²⁺濃度であるといえる。この手順で求めた(1)式の平衡定数 $\log K_{2,2}$ の値を Table.6-1 に示した。本法において決定された $\log K_{2,2}$ の値は -5.62 ± 0.23 となった (誤差は 3 SD の実験誤差)。SIT モデルに基づいて Debye-Hückel 項を加えたものを Fig.6-4 に示す。なお H⁺濃度は pH から Gran プロット法[24]により換算した。Fig.6-4 には NaClO₄系において、他分析法により決定された($\log K_{2,2} + 2D$) [1-11,14-17,25]を比較のために図示した。本法より求められた値は 3 SD の誤差内で他のデータと一致するが、総じて大きな値を示した。このことは、(UO₂)₂(OH)₂²⁺濃度を過剰に評価している可能性を示す。ラマン活性ではない、UO₂²⁺、(UO₂)₂(OH)₂²⁺以外の U 化学種が溶存していた可能性が懸念される。

(2) その2

上述の定量法では、Fig.6-3 にて分離された(UO₂)₂(OH)₂²⁺派生のスペクトルを使用していない。本法では(UO₂)₂(OH)₂²⁺のラマンスペクトルから(UO₂)₂(OH)₂²⁺濃度の定量を試みる。(UO₂)₂(OH)₂²⁺は UO₂²⁺の加水分解種であり、(UO₂)₂(OH)₂²⁺がさらに加水分解すると(UO₂)₃(OH)₅⁺になる。このことから、(UO₂)₂(OH)₂²⁺のみの溶液を調製し、Fig.6-1 と同様に、 I_{853}/I_{935} 比と(UO₂)₂(OH)₂²⁺濃度の関係を得ることができない。そこで I_{872}/I_{935} と UO₂²⁺濃度の関係を(UO₂)₂(OH)₂²⁺に適用する方法を考える。ラマン強度は分極率 α の自乗に比例する[26]。したがって、UO₂²⁺分子内の U=O 結合部における分極率 α_M と(UO₂)₂(OH)₂²⁺分子内の U=O 結合部における分極率 α_D が分かれば I_{853} を I_{872} に換算することができる (下付文字 M: UO₂²⁺、D: (UO₂)₂(OH)₂²⁺)。 $\alpha_D = \alpha_M$ の時 $\log K_{2,2}$ の値は -5.47 ± 0.09 となった。ラマン振動のエネルギーから、U=O 結合の力の定数 k と結合距離 r を計算することができる[27,28]。本研究では $k_M = 7.39$

mdyne、 $\kappa_D = 7.07$ mdyne、 $r_M = 1.72$ Å、 $r_D = 1.73$ Åであった。このことより、 α_D は α_M よりも大きいであろう事が予想できる。しかしながら、分極率 α_M 、 α_D の値に関するデータは存在しない。本研究では α_D / α_M を一つのパラメータとして I_{853} を I_{872} に換算し、 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 濃度を計算して $(\log K_{2,2} + 2D)$ を評価した。その結果を Fig.6-5 に示す。Fig.6-5 において塗りつぶした領域は、1 M NaClO₄ 条件下で報告されている $(\log K_{2,2} + 2D)$ の値である。図より α_D が α_M の 1.1-1.5 倍大きければ、報告値と一致することが分かる。分極率 α_M 、 α_D の値が分かれば、ラマンスペクトルを用いて U(VI)の化学種の生成定数が決定できる可能性が充分にあると言える。

1.6.7 まとめ

U(VI)の加水分解種の生成定数を決定するために従来から用いられている分析法は、共存する化学種が干渉するという欠点がある。この状況を打開するために、錯生成することにより U=O 結合のラマンスペクトルが低波数領域にシフトすることを応用して、U(VI)の加水分解種をラマン分光法を用いて定量し、その生成定数の決定を試みた。その結果、以下の成果を得た。

- pH=2.88-3.46 の領域でラマン分光を行い、ウランの加水分解生成種 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ の存在を確認した。
- ClO₄⁻ と UO₂²⁺ のラマンスペクトル強度比を用いて、UO₂²⁺ の定量が可能であることを確認した。
- UO₂²⁺、 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 共存条件下で得られたラマンスペクトルを各成分に分解し、そのスペクトルを用いて UO₂²⁺ を定量した。
- $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ の定量に関して 2 種類の方法を検討した。各方法より得られた $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ の生成定数は $\log K_{2,2} = -5.62 \pm 0.23$ および -5.47 ± 0.09 であった。
- U=O 結合の分極に関する情報を得ることで、ラマン分光法を用いて U(VI)の加水分解種の生成定数を決定する事が可能であることを示した。

参考文献

- [1] K. Schlyter, *Trans. Roy. Inst. Technol. Stockholm*, Nr 195, 1962.

- [2] H. S. Dunsmore, S. Hietanen and L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.*, 17 (1963) 2644.
- [3] S. Hietanen, B. R. L. Row and L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.*, 17 (1963) 2735.
- [4] M. Bartusek and L. Sommer, *Z. Phys. Chem.*, 226 (1964) 309.
- [5] M. Maeda, T. Amaya, H. Ohtaki and H. Kakihana, *Bull. Chem Soc. Japan*, 45 (1972) 2464.
- [6] L. H. J. Lajunen and S. Parhi, *Finn. Chem. Lett.*, (1979) 143.
- [7] L. Ciavatta, D. Ferri, M. Grimaldi, R. Palombari and F. Salvatore, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41 (1979) 1175.
- [8] A. Vainiotalo and O. Mäkitie, *Finn. Chem. Lett.*, (1981) 102.
- [9] L. Maya, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 2895.
- [10] I. Grenthe and B. Lagerman, *Acta Chem. Scand.*, 45 (1991) 122.
- [11] P. Lubal and J. Havel, *Chem. Papers*, 51 (1997) 213.
- [12] U. Kramer-Schnabel, H. Bischoff, R. H. Xi and G. Marx, *Radiochim. Acta*, 56 (1992) 183.
- [13] M. S. Caceci and G. R. Choppin, *Radiochim. Acta*, 33 (1983) 207.
- [14] R. M. Rush and J. S. Johnson, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 821.
- [15] G. Meinrath, Y. Kato and Z. Yoshida, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 174 (1993) 299.
- [16] G. Meinrath and M. Schweinberger, *Radiochim. Acta*, 75 (1996) 205.
- [17] G. Meinrath, *Radiochim. Acta*, 77 (1997) 221.
- [18] L. M. Toth and G. M. Begun, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 547.
- [19] M. Gál, P. L. Goggin and J. Mink, *J. Mol. Struct.*, 114 (1984) 459.
- [20] M. H. Brooker, C.-H. Huang and J. Sylwestrowicz, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42 (1980) 1431.
- [21] M. Asano and J. A. Koningstein, *Can. J. Chem.*, 60 (1982) 2207.
- [22] A. Burneau, M. Tazi and G. Bouzat, *Talanta*, 39 (1992) 743.
- [23] P. G. Allen, J. J. Bucher, D. L. Clark, N. M. Edelstein, S. A. Ekberg, J. W. Gohdes, E. A. Hudson, N. Kaltsoyannis, W. W. Lukens, M. P. Neu, P. D. Palmer, T. Reich, D. K. Shuh, C. D. Tait and B. D. Zwick, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 4797.
- [24] G. Gran, *Analyst*, 77 (1952) 661.
- [25] R. Arneck and K. Schlyter, *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968) 1331.
- [26] J. Tang and A. C. Albrecht, *Developments in the Theories of Vibrational Raman Intensities*, H. A. Szymanski (Ed.), *Raman Spectroscopy*, Vol. 2, Plenum Press, New York, 1970.

[27] L. H. Jones, *Spectrochim. Acta*, 11 (1959) 409.

[28] S. P. McGlynn, J. K. Smith and W. C. Neely, *J. Phys. Chem.*, 35 (1961) 105.

(京都大学原子炉実験所 森山裕丈)

Table.6-1. Concentrations of UO_2^{2+} .*

pH	$[\text{U(VI)}]_{\text{total}}$ / 10^{-2} M	$[\text{UO}_2^{2+}]$ / 10^{-2} M	Fraction / %	$\log K_{2,2}$
2.88	1.20	1.13	94.2	-5.71
3.04	1.14	1.05	92.1	-5.87
3.16	1.07	0.896	83.7	-5.64
3.25	1.16	0.814	70.2	-5.47
3.38	1.20	0.811	67.6	-5.69
3.46	1.07	0.557	52.1	-5.35
				-5.62 ± 0.23

* Values were corrected for the naturally occurring evaporation. $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}]$ was defined as $([\text{U(VI)}]_{\text{total}} - [\text{UO}_2^{2+}])$.

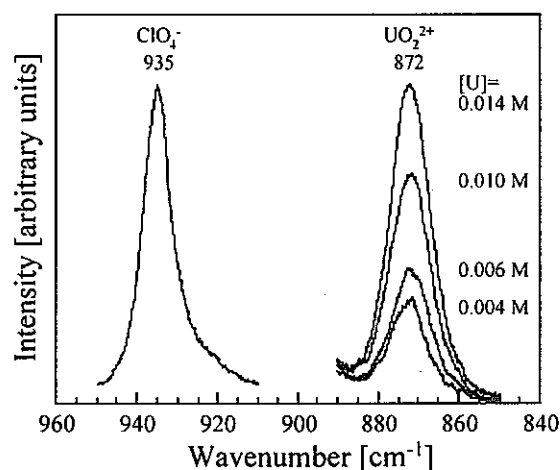


Fig.6-1. Raman spectra of uranyl perchlorate solutions.

The ν_1 symmetric stretching vibrations at 872 and 935 cm^{-1} correspond to unhydrolyzed mononuclear uranyl species and perchlorate ion, respectively. The Raman spectra of UO_2^{2+} are shown as the relative intensities to the band at 935 cm^{-1} . No filtration was performed for these solutions. 16 scans averaged for the spectra of UO_2^{2+} . Slit widths were 2 and 5 cm^{-1} for ClO_4^- and UO_2^{2+} , respectively.

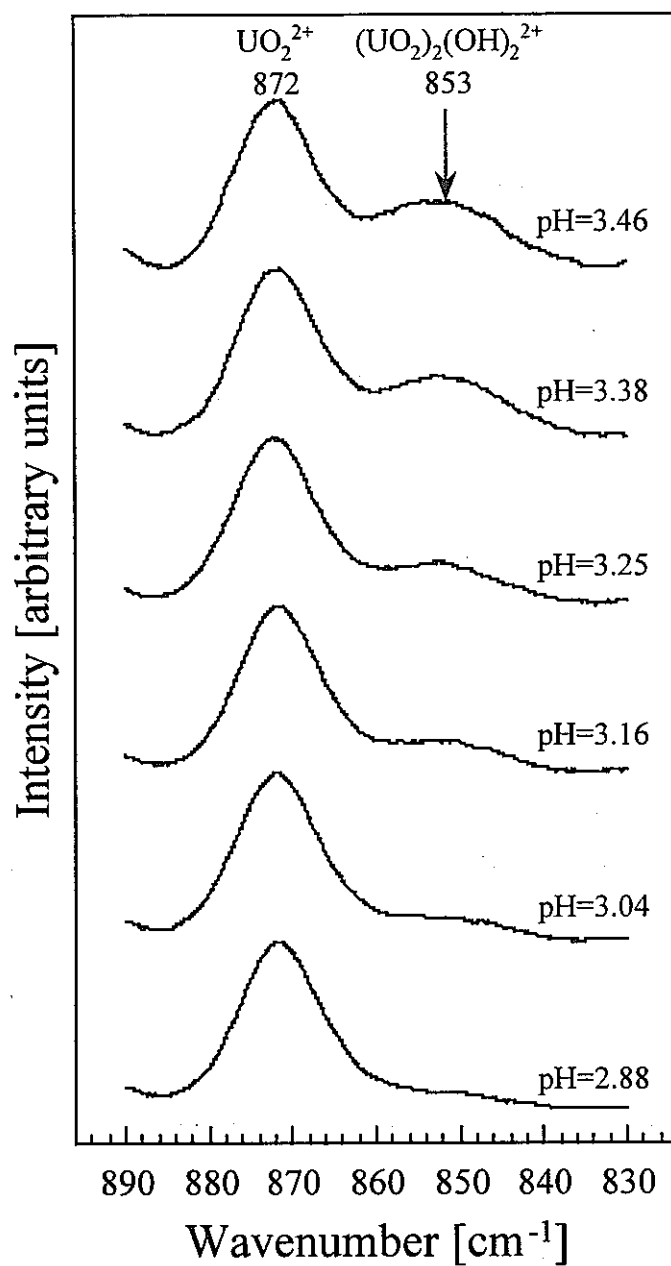


Fig.6-2. Raman spectra of the solutions with different pH. The ν_1 uranyl symmetric stretching vibration at 853 cm^{-1} corresponds to hydrolyzed dinuclear uranyl species. The spectra are drawn as the intensities at 872 cm^{-1} to be unity. Slit width was 5 cm^{-1} .

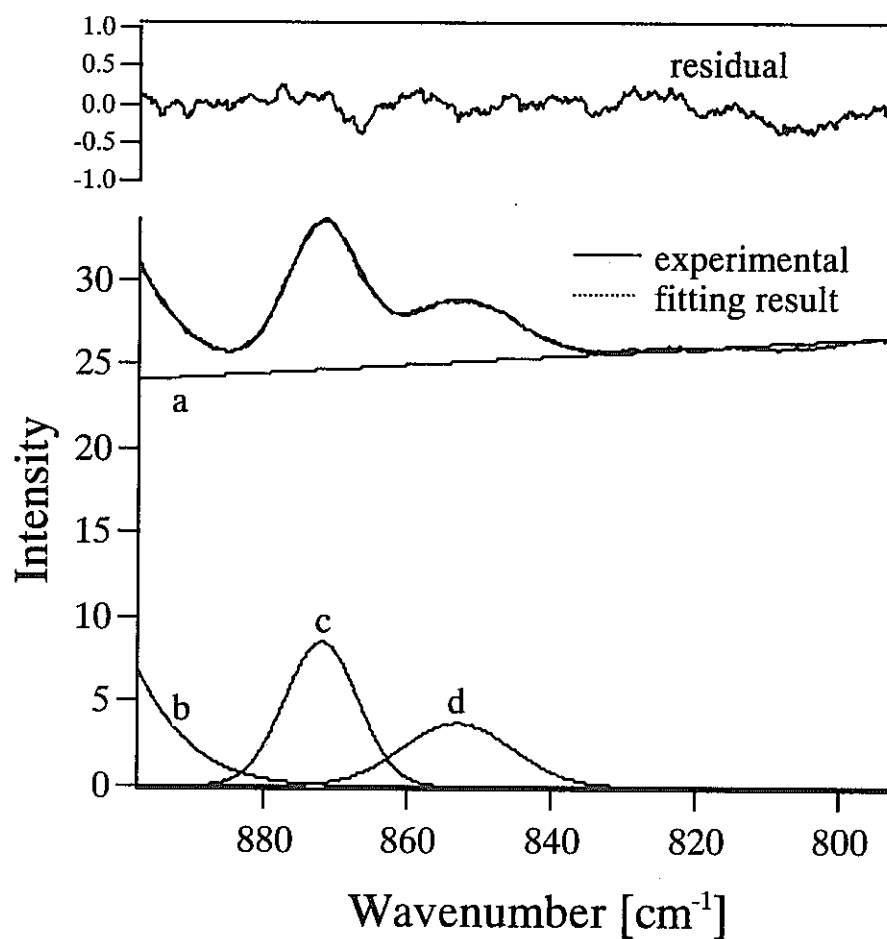


Fig.6-3. Raman spectrum of the pH=3.46 solution. The spectrum is resolved into four components: (a) baseline, (b) tailing of the ν_1 mode of ClO_4^- at 935 cm^{-1} , (c) ν_1 mode of UO_2^{2+} at 872 cm^{-1} and (d) ν_1 mode of $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ at 853 cm^{-1} .

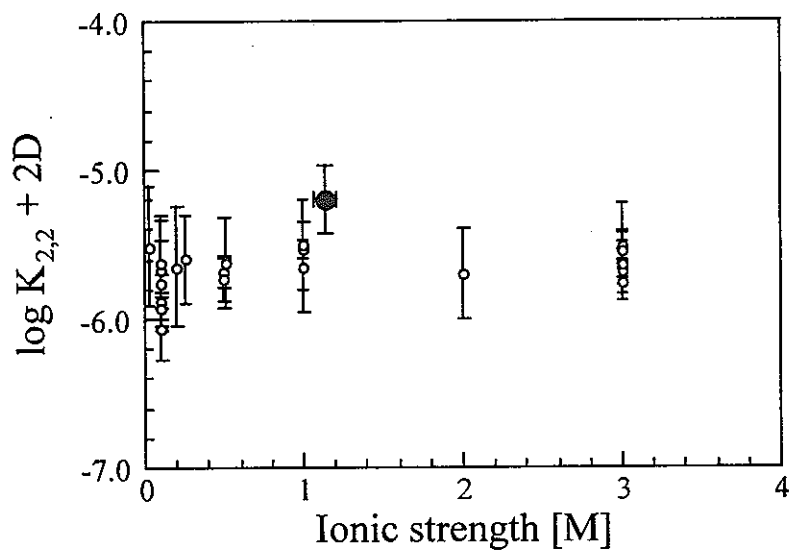


Fig.6-4. $\log K_{2,2} + 2D$ versus ionic strength. The solid circle shows $\log K_{2,2} + 2D$ determined in the present study. The errors are 3-sigma. The open circles show those obtained by other methods under the condition of NaClO_4 medium. The values of $\log K_{2,2}$ used correspond to those given in the original papers. Errors are 3-sigma or the appropriate errors estimated in the literature.

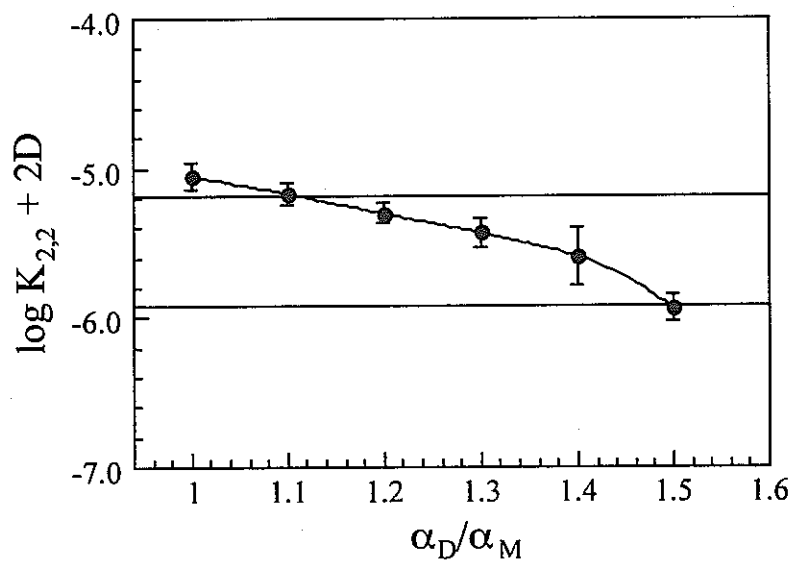


Fig.6-5. $\log K_{2,2} + 2D$ on polarizabilities. The errors are 3-sigma. The band shows literature data for 1 M NaClO_4 medium.

2. 核種移行関連データの取得方法等の整理およびレビュー

核種移行関連のデータ取得方法の標準化に関して、原子力学会において組織された標準委員会の活動の進捗状況および動向を見極めつつ、既存の核種移行関連のデータ取得方法などについて整理することを目的に議論を行った。

標準化委員会の活動についての情報をもとに議論した結果、当委員会では、標準化委員会では取り扱っていない問題で、高レベル放射性廃棄物処分に必要な事柄を対象とした方が有益であるとの観点から、2000年レポートで使用されている核種移行関連データの問題点、データの取得方法についてなどの検討を行うこととし、ワークショップを開催した。

以下にワークショップの概要を、また検討にあたって使用した資料を付録に示す。

○ワークショップ概要

・日時 平成13年1月10日（水） 13：30～18：30

1月11日（木） 9：30～12：15

・場所 東北大学金属材料研究所（アクチノイド元素実験棟研修セミナー室）

・出席者（敬称略・順不同）

枋山 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

関根 勉 東北大学大学院理学研究科化学専攻助教授

三頭聡明 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

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 九州大学大学院工学研究科エネルギー量子工学専攻助教授

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

新堀雄一 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

桐島 陽 東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻修士課程2年

成島秀樹 東北大学大学院理学研究科化学専攻修士課程1年

藤井俊行 京都大学原子炉実験所バックエンド工学研究部門助手

藤原健壮 京都大学大学院工学研究科博士課程 1 年
中山真一 日本原子力研究所燃料サイクル安全工学部処分安全研究室
山口徹治 日本原子力研究所燃料サイクル安全工学部処分安全研究室

油井三和 核燃料サイクル開発機構環境保全・研究開発センター処分研究部
柴田雅博 核燃料サイクル開発機構環境保全・研究開発センター処分研究部
佐藤治夫 核燃料サイクル開発機構環境保全・研究開発センター処分研究部
福本雅弘 核燃料サイクル開発機構環境保全・研究開発センター処分研究部
北村 暁 核燃料サイクル開発機構環境保全・研究開発センター処分研究部
飯島和毅 核燃料サイクル開発機構環境保全・研究開発センター処分研究部
飛塚早智子 核燃料サイクル開発機構環境保全・研究開発センター処分研究部

高須亜紀 (財) 原子力安全研究協会企画研究部
真木啓介 (財) 原子力安全研究協会企画研究部

・ 配付資料

第 2 5 回核種移行調査専門委員会タイムテーブル (案)

第 2 5 回核種移行調査専門委員会参加予定者

前回議事録

25-1)ベントナイトについて (出光委員)

25-2)放射線とコロイドについて (関根委員)

25-3)放射性廃棄物処分の安全評価 (朽山委員長)

25-4)アニオンの吸着について (長崎委員)

25-5)第 2 次取りまとめ核種移行評価に関する自己反省 (油井氏)

25-6)浸出における放射非平衡について (三頭委員)

25-7)溶解度について (森山委員)

26-8)北海道大学・佐藤正知氏からの資料

参考資料 1 原安協だより (第 1 7 6 号) - 別冊 -

・議事

配布資料 25-1)～25-7)に基づき、各委員からテーマ毎に第2次取りまとめにおける取り扱いについて問題提起がされ、検討を行った。

(1) ベントナイトについて (出光委員)

【発表内容】

- ・ 第2次取りまとめでは、緩衝材中の核種の拡散機構が未解決であり、将来より信頼性の高い評価を行うためには、表面拡散、緩衝材中の空隙構造（表面電荷の影響）、拡散の活性化エネルギーの解釈が必要。サイクル機構のモデルでは、みかけの拡散係数の関係式が成り立たない場合がある（例えば、 K_d が変化しているのに D_a が一定）。
- ・ 腐食生成物への収着に関するデータ（特に、還元環境）が不足している。データの充実が必要。
- ・ 緩衝材中に存在する鉄の拡散に対する影響についてデータが不足している。核種によっては鉄による還元環境が移行を遅延させるとは限らないことに注意が必要。実際に、腐食させた鉄をベントナイトに26ヶ月間接触させて拡散実験を行った結果、プルトニウムの拡散に影響があったことが確認されている。
- ・ 緩衝材中における水素ガスの蓄積を無視することに疑問。腐食させた炭素鋼を入れた密度の違うクニピアとクニゲルVIを水に2年間接触させて変化を観察した結果、ベントナイトの密度によって空洞やひびが入るものがあった。オーバーパックの影響を考慮した実規模・長期の試験が必要。

【検討内容】

出光：セシウム、セレン以外の元素の実効拡散係数については、トリチウム水の実効拡散係数を圧密ベントナイト中のものにやきなおしているが、ベントナイトの密度で変化する。温度が変わった時の拡散係数は、実際に測定されていないことから不確実性がある。

佐藤（JNC）：鉄腐食生成物への核種の収着についてデータが不足しているのは事実。しかし、遅延を無視することで保守側の評価を行っている。

柴田：腐食生成物が空隙を埋めてしまうことも考えられるが、核種によって挙動が異なるならば幾何学的なものだけではないだろう。

出光：セシウムやストロンチウムの価数は変化しないので、鉄の腐食生成物があるうとなかろうと関係はない。また空隙を埋めてしまうことによる影響は緩衝材の密度が低い場合のみである。

藤井：拡散実験におけるプルトニウムと酸化鉄の関係は？

出光：不明。

三頭：鉄のプロファイルはあるのか？

出光：ある。プルトニウムのプロファイルと似ているので相関はあるようだが、一緒に動いているかということは不明。

森山：表面拡散か？

出光：不明。

佐藤（北大）：フィルターを使用すると表面部分が乱れてしまい、その部分のプロファイルは線にのらないこともあるので、厳密にKd値を決定することはできないのではないかな。

出光：鉄に関してはそういう影響はないと思われる。

三頭：ベントナイト中に空洞ができているが、系からベントナイトが逃げているということではないのか。

出光：多少は出ているものもあるかもしれないが、基本的にはその他の部分の密度が高くなっている。

佐藤（JNC）：この実験では腐食させた鉄を用いているが、腐食していない鉄での実験は行ったのか。

出光：腐食していない鉄での実験例もあるが、腐食の局在化が見られたために均一に腐食させた鉄を用いて実験を行った。色々な方法で検討した方が良いでしょう。

佐藤（JNC）：心配しているのは、腐食を促進させた系で行っているので、この状態が通常の現象と思われることである。

出光：今はガスが透過するからということで問題視していないが、実規模の長期実

験を行った方が良い。

出光：第2次取りまとめでは、クニゲル VI にケイ砂（乾燥密度 1.6Mg/m^3 ）を 30% 混ぜるというものだが、そうすると 0.9Mg/m^3 程度の密度になるので、鉄の腐食によってバブルができる可能性は否定できない。

油井：サイクル機構では鉄の腐食による水素ガスの発生に関する長期試験を行っている。腐食速度は次第に低下していくので、腐食の初期ではこのような現象が発生する可能性もある。

油井：ベントナイトを飽和して鉄を接触させているとのことだが、飽和から不飽和になる過程で腐食生成物が変化するのはないか。

出光：最初赤さびだったものが、ベントナイトとの接触 70 日後には黒緑色のさびになっていた。

朽山：鉄が III 価から II 価になるときに酸素が余るのではないか？この実験では最初から酸素が入っているし、過剰に酸素が存在していると思うが。

出光：それは別の鉄の腐食に使われる。過剰な酸素は鉄の腐食に使われ、それでも不足するので更に水が使われ、余った水素が発生する。

森山：いずれにせよ、ガスの分析をやった方が良い。

森山：第2次取りまとめにおける分配係数は拡散試験の結果に基づいて設定されているが、色々な Factor がかかってくるので測定法によって値が異なる。バッチ法で求められた K_d と定義が異なるので専門家が混乱する。この点をサイクル機構はどのように考えるのか。

油井：基本的に拡散・収着のメカニズムが明確になっていないので、第2次取りまとめではバッチ試験から得られる分配係数よりも、拡散試験の結果の方を保守的なものとして用いている。

森山：それを分配係数と呼ぶことができるのか。

佐藤（JNC）：意味的には遅延係数。

佐藤（北大）：遅延係数を測定したからといって分配係数の議論はできない。

佐藤（JNC）：記述の仕方で誤解を与えてしまったことは認識している。バッチ法から求めた K_d と拡散係数から求めた K_d を比較すると、後者の方が小さい。この差は圧縮系になることによって様々な要因が影響すると思うが、現在この

差を明確に説明できていない。したがって圧縮系による遅延も含めた形で K_d を見積もった。

朽山：分配係数の設定で、何故見かけの拡散係数を K_d に戻して計算するのが判りにくい。評価上で、見かけの拡散係数 D_a を使用するのはわかるが、 K_d に置き直すのが理解できない。

佐藤（JNC）：そのまま使用するのが最も良いと思うが、移行解析上の問題で分割している。

福本：鉄型化ベントナイトに関する研究の重要性をどう考えるか。Na型ベントナイトと大きな違いは無いからいいのか、データが足りないと思うか。

出光：化学形態が不変のものは影響がないが、鉄が入ることによって化学形が変化をする場合は重要だと考える。

福本：Redox環境は金属鉄に影響を及ぼすのか。

出光：及ぼすと思われる。しかし、影響の範囲までは不明。

（２）放射線とコロイドについて（関根委員）

【発表内容】

- ・ 高レベル放射性廃棄物の深地層中への処分においては、コロイドや疑似コロイドの生成が長寿命核種の移行に関して重要な役割を果たすことが示唆されており、放射線によって生成するコロイドを取り扱った研究もいくつか公開されている。
- ・ 実際に、テクネチウム酸化物コロイドの放射線照射による生成について検討したが、強い放射線場にさらされると酸化物コロイドが形成されることが確認された。
- ・ 今後、高レベル廃棄物は長期にわたって高い放射線場におかれることになるため、放射線化学的な考察を加えるべきである。

【検討内容】

森山：ベントナイト中の水の放射線分解によって、生成したラジカルとの反応は、

計算できるのではないか？

佐藤 (JNC)：第2次取りまとめには記載していないが、ペントナイト内側が酸化状態と仮定した感度解析の計算は行っている。

森山：一連の反応式を用いて、ペントナイトの実条件下での計算を行った方がいいのでは？

油井：純水系では計算しているが、複雑系については難しい。例えば、 HNO_3 や CO_3^{2-} などの反応。

森山：ラジカルや水素、酸素の平衡濃度は計算できないか？

油井：やっている。しかし、その後の解析で Redox フロントがどこまで効いてくるかが明確になっていないので、結果を出すことができなかった。

枘山：コロイドはある時間が経てば分解するのか、積分値で蓄積していくのか。

関根：明確にはなっていないが、放射線化学的に生成した酸化性化学種によって再酸化される可能性がある。

油井：テクネチウムの酸化還元で、溶質がコロイドに変化するのが観察できるのか？

関根：初期のテクネチウムの還元過程がわかったところで、次段階のコロイド生成過程についてはまだ明確になっていない。

三頭：コロイドの粒径分布は？

関根：100nm 程度の比較的大きいものが多い。

福本：処分環境で金属コロイドができる可能性があるが、1,000 年以上も残っている金属はあるか？

関根：酸化還元状態が一番重要。 TcO_2 で安定しているから、その場に止まっているだけ。すなわち、金属コロイドを生成することが問題なのではなく、酸化還元によってコロイドを生成しやすい化学種ができる可能性のあることを考慮しなければならない。

(3) 有機物の影響について（朽山委員長）

【発表内容】

第2次取りまとめにおける有機物の影響評価では、

- ・ これまでの知見を総合して現時点で妥当と考えられる評価を行っている。
- ・ 感度解析で設定されたコロイドの濃度、分配係数については、無機コロイドを代表としているが、有機物の影響を考慮すると保守性が保証されていない。共存（競争）イオンの影響についても考慮されていない。
- ・ コロイドの影響を考慮した移行の取り扱いに若干の疑問がある。
- ・ 観測事実と実験、理論からの予測に不一致がある。
- ・ 地下水の金属イオン濃度と溶存有機炭素や炭酸濃度との相関関係の解明や、コロイド濃度の評価が不十分。
- ・ シナリオの成立性、予測の不確実性が定量的に与えられていない。

【検討内容】

朽山：第2次取りまとめの感度解析で、ベントナイトコロイド濃度を 1ppm として計算しているが、同じように有機物が 1ppm あればコロイドに対する全体の K_d はもっと大きくなるはずである。無機コロイドだけの評価は保守的ではないのではないか。

油井：感度解析で、分配係数のふれ幅を大きく取らなければならないということか？

朽山：第2次取りまとめでは、Kim 先生のアミン酸との錯形成モデルを考慮した熱力学計算の結果に基づいて有機物による影響はないとしているが、これは核種の濃度が高い領域でのデータであり、もっと濃度の低い領域では不確実性が大きくなる。

佐藤（JNC）：第2次取りまとめでは核種の濃度依存性が考慮されていないので、感度解析で確認する必要があると思うが、ベントナイトコロイドで代用させた解析で、分配係数を実際には $500\text{m}^3/\text{kg}$ のところを保守的に $1000\text{m}^3/\text{kg}$ として検討は行っている。

三頭：溶存有機炭素があるから鉄が溶けるのか？第2次取りまとめでは、人工バリア中はフィルトレーション効果、天然バリア中は亀裂中の地下水における放射性

核種の濃度が低い場合、問題はないとしているが。

朽山：地下水中の有機物の起源が不明で、溶液条件によってその特性が変化することがあるので、一般化した定量的な議論をするのは難しい。

佐藤（JNC）：第2次取りまとめに記載されているデータ（金持氏のデータ）は、サマリウムを対象としたもの。溶解度は有機物濃度が高くなると上昇するが、ここに炭酸が共存すると有機物が入っていない系と余り差がなくなり、炭酸の影響が大きくなる。ただし、サマリウムの試験結果だけで、有機物の顕著な影響は認められないと言い切れるかどうかはわからない。

油井：第2次取りまとめでは、サイトが決まれば定量的な評価ができると逃げているが、有機物の測定方法によって結果が大きく異なる。最低限、基準となる方法論を決める必要がある。

福本：ホットで試験を行うにあたって、プライオリティの高い元素は何か？

朽山：炭酸錯体・水酸化物錯体やフミン酸錯体生成の競合で溶解度が決まってくるので、III価とIV価が主体でよいと思う。

油井：核分裂生成物系で効いてくるものはあるか？

朽山：溶存有機炭素の濃度が高い所はセシウムでも反応する。他には地下水中に元来含まれているイオンが効いてくるだろう。

佐藤（北大）：協同効果抽出法については、無機イオンを対象とした時は上手くいくが、有機物に適用するときの問題点はあるか？

朽山：水相に錯体が行くようにするが、有機相にもフミン酸が少し溶けてしまう。

佐藤（北大）：土壌の K_d や固液比の問題、鉱物が存在している時のフミン酸の影響等、これらの現象を解明する必要があるが、実験的にフミン酸と K_d とどちらの方が実験的にアプローチしやすいか。

朽山：フミン酸の方が取り扱いやすいと考える。フミン酸が固相に収着することを考慮しなければ分かり易いのではないか。フミン酸を核種移行のバリア材として積極的に使用しようとしている国もある。

朽山：地下研では是非実際のDOCや炭酸濃度の測定を行ってほしい。

(4) アニオンの吸着について（長崎委員）

【発表内容】

長崎委員が欠席のため、配付資料に基づき朽山委員長が内容を紹介した。

- ・ 第2次取りまとめは、単純な瞬時可逆平衡反応に基づく収着で評価しているが、酸化還元など不可逆なプロセスを伴う場合や、表面錯体モデルなどと組み合わせることでより精緻化を目指す場合には、これまでのアプローチでは不十分。特に陰イオンに関する知見が不十分。
- ・ レーザーや強力 X 線などを用いた分光法と計算化学を有効に活用し、環境中におけるアニオンの収着プロセスやその形態を解明するとともに、そこからの知見とナノテクノロジーなどを使った材料設計や環境条件設定の可能性を追求していくことを期待。

【検討内容】

油井：長崎先生の実験ではヨウ素酸を使っておられるが、何故ヨウ素酸なのか？ヨウ素ではだめなのか。

朽山：おそらく、ラマン分光法で測定しやすいからではないか。実験のし易さという観点でヨウ素酸を使用しているのだろう。

長崎（第26回専門委員会にて確認）：実験のし易さという面の他に、テクネチウムにしてもその他のアニオン形態のものにしても、単純に陰イオンだけで存在しているものではなく酸素をひっばってきていることから、他の核種の例にもなるということでヨウ素酸を使用しているという理由もある。

朽山：第2次取りまとめにおける陰イオンの取り扱いとは？

佐藤（JNC）：セレンやビスマスなどは重要核種として、すでに6年もかけて検討してきているが、コンセンサスの問題があり、評価には利用できないでいる。

(5) JNCの自己反省（油井氏）

油井氏より、第2次取りまとめにおける核種移行評価に関する自己反省についてお話頂いた後、検討を行った。

【検討内容】

森山：今回お話頂いた内容は、JNC全体のコンセンサスを得ているのか。

佐藤（JNC）：居ない人間もいたが、事前に打合せをして、参加者のコメントを得てまとめたもの。少なくとも、第2次取りまとめに係わった2人（柴田、佐藤）の同意は得ている。

森山：今後の研究開発を進めていくにあたって、この反省や問題点が関係者によく理解されていることが大事。組織としてこれらに取り組んでいって欲しい。

新堀：今後は Generic な研究を続けていくと同時に、Site specific な研究が展開されていくと思うが、これらの反省を次のステップにどのような形で反映させるのが重要。コロイドの問題も、Site specific な段階にならないと評価できないというが、サイトが特定されてからの話なのか、様々な場所を選んで具体的検討をするなど、やり方があると思われる。

油井：例えば、地下研などで詳細に調べ、Generic に反映することを考えている。第2次取りまとめは、Generic ではあるけれど保守性を考慮して評価はできたという結論。

新堀：今後の研究開発の結果は、第2次取りまとめのように文書化するのか？

油井：国から、2005 年頃に、信頼性向上のためと安全規制に反映するために報告書を出すようにとは言われている。

杓山：安全評価はサイエンスにならないといけない。また、サイエンスは実証できなければならない。そういう面からすると、第2次取りまとめはナチュラルアナログが不足している。少しでもいいから実証していくことを考えないといけない。

油井：Public Acceptance よりのナチュラルアナログから、Performance Assessment としてのナチュラルアナログの重要性は認識している。

三頭：若い人が夢をもってできるように考えることが必要。

森山：データベースなどの仕事は原研などがやるべきではないか？

飯島：長計では、安全研究は国の期間、実施に関する R & D は実施主体。JNC の立場としては、長期的には規制側になるべきだろう。

(6) 浸出における放射非平衡について (三頭委員)

【発表内容】

- ・ 第2次取りまとめにおいて、地下環境中での放射非平衡が考慮されていない。
- ・ 開放系においてラジウムの浸出、ラドンの散逸が生じた際の放射平衡の乱れおよびその移行挙動が未解明。

【検討内容】

関根： ^{234}U が6価になる理由は？

三頭：明確にはなっていないが、 ^{238}U が壊変していく過程で、 β 崩壊を繰り返すことによって酸化数が上がり、6価になると考えられている。浸出実験の系の中で、トラックに入った水に浸出するという例はあまりなく、粒界の中を移動すると言われているが、この現象を説明するのは難しい。タンゲステンなどは、娘核種の方が少ないという事実もある。 α 反跳の効果に基づく放射非平衡パターンは良く見られる現象。ガラス固化体から溶出してきた娘核種と親核種が同じ元素であっても同じ挙動をするかどうかはわからない。

森山：地層処分において、これらの現象はどう影響するのか。

三頭：キュリウム同位体から成長するプルトニウムは考慮する必要がある。

森山：濃縮のパラメータで何が効いてくるのか。地下水の化学環境か固相側の条件か。

三頭：ガラス固化体の条件だと考えられる。セシウムやストロンチウムについて、佐藤先生が以前実験をやられていた。

佐藤（北大）：1987年にガラス固化体の浸出実験をやっていたが、メカニズムの解明までは至らなかった。ガラス表面での挙動を考慮していなかった。

森山：ウランとトリウムの濃縮度がオーダーレベルで異なっているが、これは何故か。

三頭： ^{228}Th の影響。溶解度的なもの。

朽山：ガラスで浸出をおさえているわけではないし、浸出後は溶解度で制限される訳だから、ガラス固化体から溶出してくる量はあまり問題にならないのでは。

三頭：固相側が問題。固相表面からの浸出は問題。

関根：固相が違っていると何が変わってくるのか。

三頭：同位体存在比が異なる。

出光：ウランが平衡するまでやっているのか。

三頭：鉍物化する前の溶解し始めの所で、平衡まではやっていない。

出光：同位体のバリエーションがあるのに対して、効いてくるものはあるか。

三頭：固相中にアメリシウムとネプツニウムがあった場合には挙動が違う。

朽山：浸出速度は速くなるかもしれないが、溶液に入ったら一緒ではないか。

(7) 溶解度について（森山委員）

【発表内容】

- ・ 改良剛体球モデルを用いて、第2次取りまとめの熱力学データベースを検証した。
- ・ 第2次取りまとめの加水分解定数および錯生成定数に関する報告値を検証したところ、4価のデータだけが特に合わなかった。溶解度積の妥当性、固液分離の不完全性、共存イオンの影響等が問題と考えられる。例えば、ネプツニウムの実験で、還元性にするために亜二チオン酸を使用するけれど、酸性条件下ではそれが硫酸イオンになり、そのために溶解度が上がっているなどの可能性が考えられる。
- ・ サイクル機構の熱力学データベースは、Rai氏のデータを採用しているが、他のデータ、例えばNEAのデータと整合が取れていない。固相およびコロイドの同定を行い、報告値の差の原因を解明する必要がある。
- ・ 統一的な基準を設けるとともに、推奨値の信頼性を明示する必要がある。

【検討内容】

関根：(1)式の関係は、地下深部の圧力がかかった時ではどうなるのか。

森山：かなりの圧力でない限りは変わらない。

佐藤（北大）：エントロピーを不整項として、(2)式に入れる必要があるのでは。

森山：温度効果を考慮するならば入れる必要があるが、6配位と固定しているのここでは排除している。

朽山：4 価のデータについて、配位する水酸化物イオンの数が多くなるほど誤差が重畳して、これがばらつきの原因となっているのではないか。

森山：モデルから考えてそのようなことはない。

森山：これはあくまでもデータベースを評価するためのモデルだが、有効電荷の計算等を結びつけて展開していけば、5f 電子の寄与をもう少し説明できるようになると考えている。

朽山：電荷だけの式で合う方が不思議。

森山：Geometry の関係もあると思うが、何故電荷だけの式で合うのかを検討していきたい。

(8) 地層処分全般の今後の研究課題について（佐藤氏（北海道大学））

【発表内容】

- ・ 研究システムの在り方として、従来タイプの研究開発と中長期的な研究開発の基礎研究との両者の役割を評価し、調整することが必要である。
- ・ TRU 廃棄物を含めた処分体系の構築に向けた研究開発を行うべき。
- ・ 残されている基礎的研究課題も、自己反省を反映して検討していくべき。

【検討内容】

油井：研究課題としてガラス固化体が挙げられているが、これはガラスの長期的な変化をもっと行うべきという意味か？

佐藤（北大）：これまではいわゆる実験室レベルでの結果を基にした評価なので、ナチュラルアナログとつきあわせて、長期的な評価をすることが大事だという意味。

油井：大事なことはあるが、地層処分全体を実証することはできない。Basic な研究と Assessment のための研究がある。現在は色々な所に仮定をおいた評価をしているので、可能なところからその仮定を埋めていかなければならない。

朽山：出来る限りつねに保守的で、かつ現実に近い安全評価をしなければならない。

中山：信頼性向上のためにどこまでやるのかの範囲を、研究者や技術者が判断して

明確にしていけないときりが無い。この場で、そのような話ができるといいのではないか。

森山：TRU や低レベルでもそれぞれ検討されている。同じ廃棄物でもあるので、こ
こだけの議論ではなく、全体に整合性を取るべき。

中山：その通りではあるが、まず高レベル放射性廃棄物でこれをやってはどうかと、
声を上げたらどうかということ。

以上

付録 ワークショップにおける検討にあたって使用した資料

ベントナイトについて

九州大学大学院工学研究院

エネルギー量子工学部門

出光 一哉

1. 2000年レポートでのシナリオ（抜粋）

- (1) 見かけの拡散係数 Da と分配係数 Kd を以下の式で関連付けている。

$$Da = \frac{De}{\varepsilon + \rho Kd} \quad (4.2.2-1 \text{ 式 第3分冊 IV-31})$$

ここで、 De は実効拡散係数、 ε は空隙率、 ρ は密度を表わす。

これは、核種の緩衝材への収着による遅延を考慮に入れたものである。

一方で、分配係数については上式を変形して、見かけの拡散係数と実効拡散係数から下式で算出することとしている。

$$Kd = \frac{1}{\rho} \left(\frac{De}{Da} - \varepsilon \right) \quad (4.2.2-3 \text{ 式 第3分冊 IV-31})$$

このため、「本来、実効拡散係数で表現すべき現象の一部(表面拡散、陰イオン排除、自由水中の拡散係数の違いなど)の影響を分配係数において考慮することになる。」(第3分冊 IV-34) としている。

- (2) 「腐食生成物がどのような物質移行経路を有するかを推定することは困難であるが腐食生成物は核種を収着することが期待できる。…鉄の酸化物や水酸化物との共沈／固溶体の生成による核種の固定化も期待できる。」(第3分冊 IV-34) としている。
- (3) 「ベントナイト鉱山で支保として用いられている鋼材の周囲に腐食生成物の沈澱や、Fe 型化していると推定されるスメクタイトが存在していることから、鉄・ベントナイト境界近傍の間隙水の鉄濃度は、磁鉄鉱などの安定な鉄鉱物の溶解度よりも高いことも予想される。」(第3分冊 IV-27) としている。
- (4) 「炭素鋼オーバーパックの水との反応による腐食にともない発生する水素がガス相を形成し蓄積すると、緩衝材間隙水の排出や透気により緩衝材のバリア機能に影響を与える可能性がある。…しかしながら、腐食速度は経時的に低下する傾向が認められ、…ガス蓄積の可能性は考えにくいものとなる。」(第3分冊 IV-42) としている。

2. 上記シナリオの問題点

(1)に関しては、緩衝材中の核種の拡散機構が未だ未解明であることを意味している。現時点である程度の評価は可能であるが、将来、より信頼性の高い評価を行うためには、拡散機構の解明が必要である。考慮すべき機構としては、表面拡散、緩衝材中の空隙構造（表

面電荷の影響)等がある。拡散の活性化エネルギーの解釈も重要となる。

(2)に関しては、鉄腐食生成物への収着についてのデータが不足している(特に、還元環境における)。この問題は、鉄腐食生成物への収着による遅延の効果を保守的に無視することで評価可能であるが、より信頼性の高い評価を行うためには、データの充実が必要である。

(3)に関しては、緩衝材中に多量の鉄が存在することを示唆しているが、その拡散に対する影響についてデータが不足している。核種によっては、鉄による還元環境が移行を遅延させるとは限らないことに注意する必要がある(Pu)。

(4)に関しては、ガスの蓄積を本当に無視してよいのか、実規模・長期の試験を行う必要があると感じる。(出光個人の考え。)

3. その他

上記以外にも、信頼性向上のため、以下の項目について継続的に研究を行う必要があると考える。

- ・ベントナイトの変質
- ・オーバーパックの腐食膨張による影響
- ・緩衝材の流出

放射線とコロイドについて

東北大学大学院理学研究科 関根 勉

高レベル廃棄物の深地層中への処分においては、コロイドや疑似コロイドの生成が長寿命核種の移行に関して重要な役割を果たすことが示唆されている。現在、核種の移行に関する基礎研究はアクチノイドや長寿命核分裂生成核種を対象として、化学的性質や熱力学的性質を基礎的に調べたり、化学種の吸着性等の評価などが主な努力目標である。高レベル廃棄物は長期にわたって高い放射線場におかれることになるため、放射線化学的な考察を加えるべきであろうと演者は感じた。本発表では、放射線によって生成するコロイドを取り扱った最近の研究例をいくつか紹介するとともに、演者らが最近行ったテクネチウム酸化物コロイドの放射線照射による生成についても触れたい。

放射線によるコロイド生成は現代的な話題であって、コロイドの生成というよりも（超）微粒子の調製法の検討という色彩が強い。そこには、原子・分子の概念からスタートし、クラスターのような集合体およびバルクに至るまでの一連の科学を記述するという学問的な意味合いが含まれるだけでなく、調製した微粒子の積極的な利用を念頭においた基礎研究としてとらえることができる。調製目標となるコロイドとしては、金、銀、銅、パラジウム、白金などの金属コロイド、またそれらの混合コロイド（核となる粒子に異種の金属で被覆する等）が多い。

微粒子を調製するという立場では、放射線の利用はユニークな方法として位置づけられる。（さらに放射線に限らず、超音波やマイクロウェーブを利用する方法、光反応はもとよりレーザーアブレーションやレーザー照射によるコロイドの微細化などかなりユニークな研究があることも興味深い。）水溶液にその対象をしばれば、水の放射線分解による生成化学種（ e_{aq}^- , H, OH, ...）による金属イオンの酸化還元反応の兼ね合いによりそのコロイドの生成が左右される。ラジカル種を適当にスカベンジすることによって、あるいは新たなラジカル種を生成させることによって金属コロイドを調製することが可能である。調製されるコロイドの粒径は通常は数 nm～数十 nm であるが、種となるコロイド粒子存在下で放射線照射することによってその粒径を大きくしたり、またポリビニルアルコールなどのコロイド安定化剤を混入させることにより 1 nm 程度のコロイドが調製できる。

一方、テクネチウムに関しては、過テクネチウム酸イオンのパルスラジオリシスに関する論文が 5 報あった。いずれの論文においても共通することは、6 価のテクネチウム酸イオンの生成であり、その生成速度は過テクネチウム酸イオン濃度および水和電子濃度のそれぞれの 1 次比例する。生成したテクネチウム酸イオンは直ちに消えていくが、その際に重要な反応は不均化反応である。また、過テクネチウム酸イオン濃度が高い場合には、照射によって 4 価の二酸化物沈殿が生成する場合があり、二酸化物コロイドが存在してもおかしくはないことがわかった。

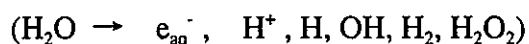
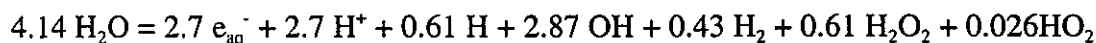
基礎反応データ

○放射線分解によるイベントのタイムスケール

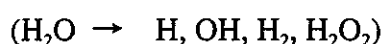
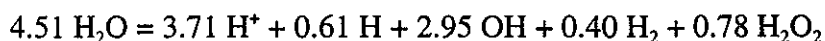
Ionization and excitation	$10^{-17} \sim 10^{-16}$ s
Relaxation of highly excited states	$10^{-15} \sim 10^{-13}$ s
Period of molecular vibration	10^{-14} s
Dissociations, ion-molecule reactions	10^{-14} s
$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}$	
Electron thermalized and hydrated	10^{-13} s
$\text{e}^- \rightarrow \text{e}_{\text{aq}}^-$	
Diffusion kinetics with time-dependent rate coefficients	10^{-12} s
Spur reaction complete	10^{-9} s
Radical reactions with scavenger at millimolar concentration	10^{-7} s
Radical reactions with scavenger at micromolar concentration	10^{-4} s

○水の放射線分解によって生成する化学種

the stoichiometry of steady-state radiolysis (spur reactions completed)



in acid water



○放射線により生成するラジカル等と化学種の反応の速度定数のデータベース

NDRL (Notre Dame Radiation Laboratory) Radiation Chemistry Data Center にデータベース (<http://www.rcdc.nd.edu/>) が作られており、参考になる。

例：プルトニウム(IV)と水和電子の反応速度定数の Web での検索例

Gogolev, A.V.; Shilov, V.P.; Fedoseev, A.M.; Pikaev, A.K.

Radiat. Phys. Chem. 37(3): 531-5 (1991)

Reaction: $\text{Pu(IV)} + \text{e}_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{Pu(III)}$

Reference Reaction: $\text{H}^\bullet + \text{IrCl}_6^{2-}$

Solvent: H_2O

$k = 3 \times 10^{10} (\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$, $k_{\text{reference}} = 9.2 \times 10^9 (\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$, $\text{pH} = \sim 1$

Experimental method: Pulse radiolysis

Analytical method: vis-UV absorption

Data type: Relative value measured directly

Competition kinetics in soln. contg. $0.023\text{--}0.04 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ and IrCl_6^{2-} ; see also [90A493].

(1) Radiolytic Control of the Size of Colloidal Gold Nanoparticles

A.Henglein, D. Meisel, Langmuir, 14 (1998) 7392.

Advantages for the use of radiolytic techniques

- 1) controlled reduction of metal ions can be carried out without using excess reducing agent or producing undesired oxidation products of the reductant
- 2) the rate of reaction is well-known, since the number of reducing equivalents generated by radiation is well defined
- 3) radiation is absorbed regardless of the presence of light-absorbing solutes and products
- 4) the reducing agent is uniformly generated in the solutions

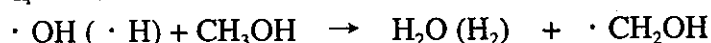
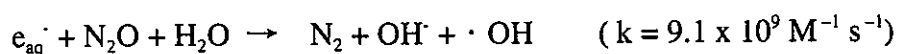
γ -irradiation

Co-60 source dose rate 1.8×10^4 rad / h

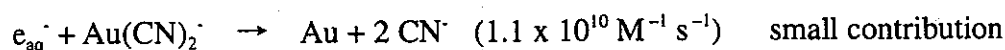
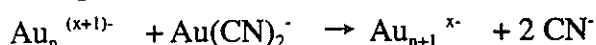
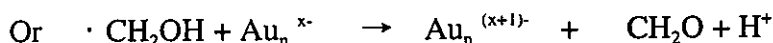
Samples

Au sols (15 nm) + $\text{Au}(\text{CN})_2^-$

saturated with N_2O (2.5×10^{-2} M), containing MetOH (0.3 M)



○ $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ is consumed more rapidly in the presence of the seed particles.



The size of gold sols was enlarged from 15 nm to 120 nm.

(2) Radiolytic Preparation of Ultrafine Colloidal Gold Particles in Aqueous Solution : Optical Spectrum, Controlled Growth, and Some Chemical Reactions

A.Henglein, Langmuir, 15 (1999) 6738.

ポリビニールアルコール(PVA)等のコロイド安定化剤存在下における塩化金酸(0.1 ~ 0.2 mM)の γ 線照射。照射 30 秒で $\text{Au}(\text{III})$ は 45 % に減少、1 分でプラズモン吸収が現れ、4 分で完全に還元される (20~70 nm のコロイドが生成)。PVA の濃度が比較的高い場合(10 mM)にはプラズモン吸収は低波長側(494 nm)にシフトした。

(3) Preparation and optical absorption spectra of Au_{core}Pt_{shell} and Pt_{core}Au_{shell} colloidal nanoparticles in aqueous solution

A.Henglein, J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 104.

Au (20 nm) あるいは Pt (12 nm) のコロイド溶液に PtCl_4^{2-} あるいは $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ を共存させて γ 線照射。コアとなるコロイドの表面に金属コロイドが析出する。

(4) Formation and Absorption Spectrum of Copper Nanoparticles from the Radiolytic Reduction of $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$

A.Henglein, J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 1206.

$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ の γ 線照射により銅コロイドが生成。パルスラジオリシス実験により水和電子の吸収が $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 濃度の 1 次比例して減少 ($k = 1.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)。

(5) Bimetallic Colloids: Silver and Mercury

A.Henglein, J. Phys. Chem., 100 (1996) 11203.

銀コロイド表面への水銀の析出と SH^- や I^- イオンの表面吸着。

(6) Chemisorption Effects on Colloidal Lead Nanoparticles

A.Henglein, J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 9302.

鉛コロイド (10 nm) の生成 ($\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ の γ 線照射による)。酸素、亜酸化窒素、四塩化炭素などは酸化剤として作用し、鉛イオンを再び生成。二硫化炭素とはゆっくりと反応し PbS が表面に形成か？

(7) Preparation of Nanometer-size Selenium Powders of Uniform Particle Size by γ -irradiation

Y. Zhu, Y. Qian, H. Huang, M. Zhang

二酸化セレンを塩酸あるいは水酸化ナトリウム水溶液に溶かし γ 線照射。塩酸溶液から生成したコロイドは無定形で赤色 (粒径 70 nm)、水酸化ナトリウム水溶液から生成したセレンコロイドは黒色 (hexagonal structure) で、平均粒径が 17 nm であった。エタノールを添加しておかないとコロイドの生成が見られない。

[注] 参考論文に著者らの放射線生成コロイド適用例 (金属、合金、酸化物粒子) あり。

(8) Preparation of Silver Nanocrystals in Microemulsion by the γ -radiation Method

H. Wu, X. Xu, X. Ge, Z. Zhang, Radiat. Phys. Chem., 50 (1997) 585.

Water-in-oil microemulsions を用いて γ 線照射により銀コロイド (結晶性) (6, 13, 22, 40 nm) を調製できた。

[注] Ag^+ の放射線による還元での銀コロイド生成は、他に研究例がかなり有り。

(9) Radiolytic Reduction of Colloidal Silver Bromide

F.J. Johnston, Radiat. Res., 75 (1978) 286.

臭化銀コロイド分散溶液に γ 線照射すると銀コロイドが生成。

[注] 参考文献にコロイドと放射線に関する初期的な研究論文がひかれている。

テクネチウムに関する論文

(10) Production, Detection, and characterization of transient Hexavalent technetium in Aqueous Alkaline Media by Pulse radiolysis and Very Fast Scan Cyclic Voltammetry

E. Deutsch, W.R. Heineman, R. Hurst, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1038 (1978).

6 価の TcO_4^{2-} を観測するために TcO_4^- 溶液に電子を打ち込み、パルス実験を行う。水和電子の吸収減少速度は過テクネチウム酸イオン濃度の 1 次比例 ($k = 2.5 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)。生成したテクネチウム酸イオンは 10 ms ほどは安定だが、50 ms 以内には消滅。

(11) Pulsed Radiolysis of Perrhenate in Neutral Aqueous Solution: Comparison with Pertechnetate

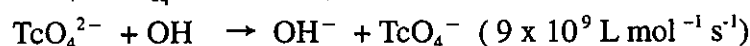
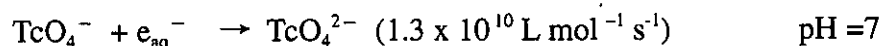
G.A. Lawrance, D. F. Sangster, Polyhedron, 4 (1985) 1095.

過レニウム酸のパルスラジオリシスに関する報告。過テクネチウム酸と同様に水和電子および過レニウム酸濃度のそれぞれに 1 次で比例して水和電子の吸収が消えるが、生成した 6 価のイオンの消滅速度はレニウムの方が 100 倍速い。

	TcO_4^-	ReO_4^-
$\text{MO}_4^- + e_{\text{aq}}^- \text{ (L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	1.3×10^{10}	1.3×10^{10}
Decomposition rate (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	1.5×10^7	1.7×10^9

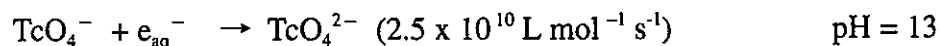
(12) Pulsed Radiolysis of Neutral Aqueous Solutions of Potassium Pertechnetate

A.K. Pikaev, S.V. Kryuchkov, A.F. Kuzina, V. I. Spitsyn, Dokl. Phys. Chem., 236 (1977) 992

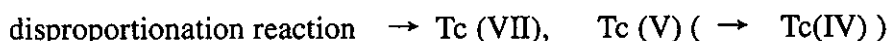


(13) Pulse Radiolysis Studies on Pertechnetate and Perrhenate in Aqueous Media. Decay of the Technetium(VI) Transient

K. Libson, J. C. Sullivan, W.A. Mulac, S. Gordon, E. Deutsch, Inorg. Chem., 28 (1989) 375.



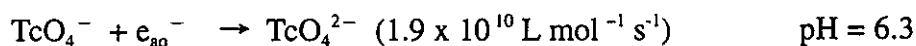
$$-d(\text{Tc(VI)}) / dt = 2k [\text{Tc(VI)}]^2 \quad k = 1.3 \times 10^8 \quad (\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$$



照射前にあらかじめ H_2O_2 (0.01 M) を加えておいても Tc(VI) の生成・消滅に影響なし。

(14) ^{99m}Tc Generators — II. Physicochemical Factors in the Radiolytic Reduction of Pertechnetate

L. Heller-Grossman, S. Abrashkin, A. Shafferman, M.A. Davis, R.A. Taube, Int. J. Appl. Radiat. Isot., 32 (1981) 501.



(15) **Oxydo-réduction du couple $\text{TcO}_2 - \text{TcO}_4^-$ en solutions diluées sous l'efft du rayonnement gamma**

M. Lefort, Bull. Soc. Chim. Fr., 882 (1963)

The aim of this investigation was to study the effect of γ -radiation from a radiocobalt source of 600 Ci on the $\text{TcO}_4^- / \text{TcO}_2(\text{s})$ couple in dilute solution. The ionising radiation was able to oxidise $\text{TcO}_2(\text{s})$ to TcO_4^- . The $\text{TcO}_2(\text{s})$ solutions in sulphuric acid were prepared by dissolving electrodeposited $\text{TcO}_2(\text{s})$ with concentrated sulphuric acid followed by dilution to the needed H_2SO_4 concentration, i.e., 0.5 or 0.05 M. Both solutions, after centrifugation of the solid $\text{TcO}_2(\text{s})$, showed a technetium concentration of approximately $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ - $5 \times 10^{-4} \text{ M}$. This is orders of magnitude higher than the solubilities measured by Meyer et al., from which one would, in addition, expect a large difference between 0.05 and 0.5 M H_2SO_4 . The explanation is that $\text{TcO}_2(\text{s})$ was oxidised to TcO_4^- upon dissolution. Lefort showed by spectrophotometry that the equilibrated solutions contained TcO_4^- as the only technetium species. The equilibration process of the solutions was not experimentally followed. We note that electrodeposition of technetium from acidic solutions of TcO_4^- actually yields the hydrated dioxide $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$.

放射性廃棄物処分の安全評価

目的	
(1) 意志決定に反映 システムが受容可能な程度に安全かどうか ○ 実施(政策としての受容) ○ サイトでの受容 ○ 閉鎖(管理の終了)	
(2) システム設計に反映 ○ 安全を脅かすシナリオ、要素の抽出 ○ 合理化 ○ 防災対策	
説明責任	
(1) 科学的信頼性(外挿、予測の理論的根拠)	
(2) 非専門家にも理解できる形での提示	

放射性廃棄物の累積発生量とその比放射能

種類	発生量 ^(a)		比放射能(平均)/(Bq/t)	
			処分時	千年後
高レベル放射性廃棄物	約 1.3 万本 ^(b)		α	10^{14}
			β, γ	10^{16}
超ウラン核種を含む放射性廃棄物	> 1 GBq/t	約 2.8 万本	α	10^{12}
			β, γ	2×10^{14}
	< 1 GBq/t	約 5.9 万本	α	2×10^8
			β, γ	10^{10}
ウラン廃棄物	> 0.2 GBq/t	約 1 万本	α	10^9
	< 0.2 GBq/t	約 10 万本	α	2×10^6
国内土中のウラン			α	$(1-7) \times 10^4$
国内花崗岩中のウラン			α	$3 \times 10^4 - 5.5 \times 10^5$

(a) 平成10年3月末, 200 Lドラム缶 (b) ガラス固化体

地層処分システムの安全評価

- 長期(数千～数十万年)で不均一な媒体(数m～数百m)での核種移行予測
- 時間空間範囲の限られた実験データや検出限界近くの微小変化から長期、不均一な系への大幅な外挿が必要

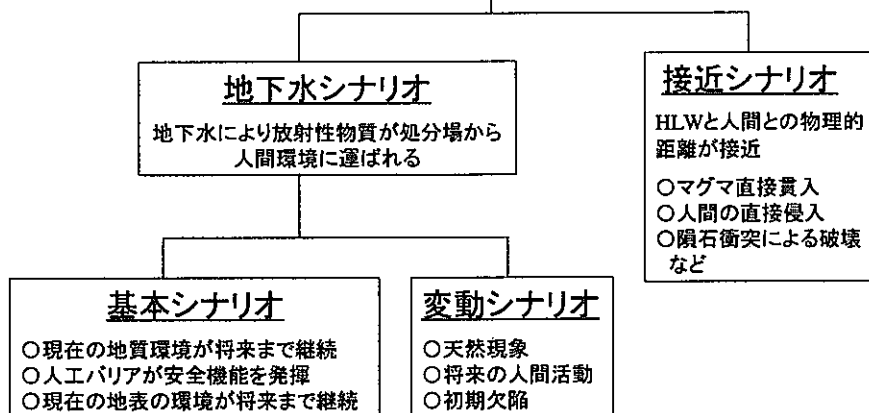
↓

地質環境、設計の多様性
シナリオ、モデル、データの不確実性

↓

- シナリオの整理
- 不確実性に応じた保守性の導入
(バリア性能の控えめな見積もり)
- 全体を通じた線量により判定

安全評価で考慮するシナリオ



安全評価の手順

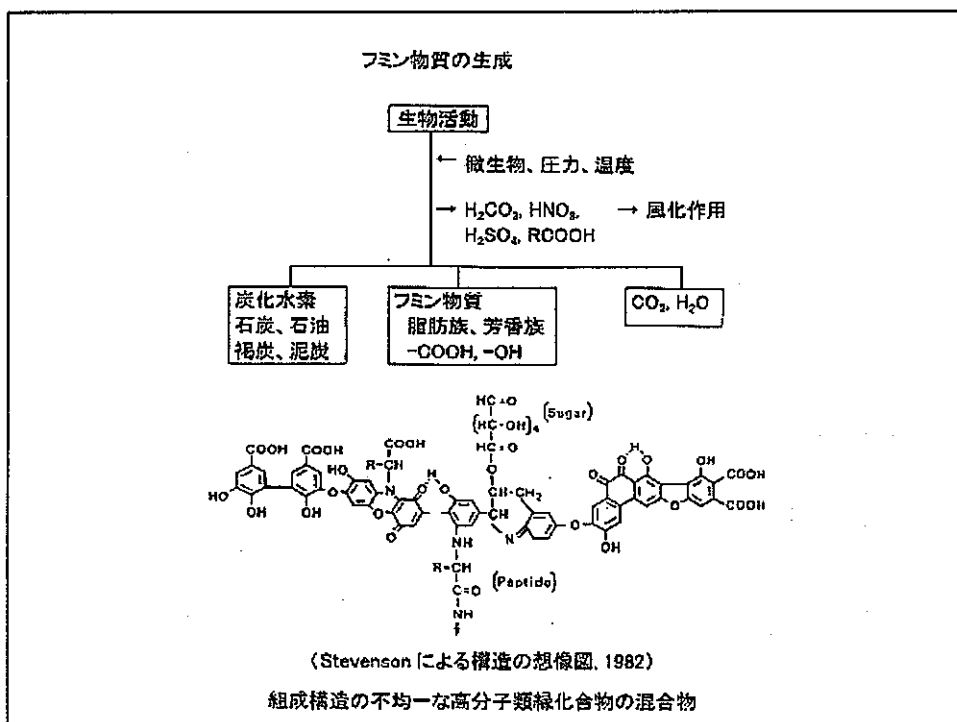
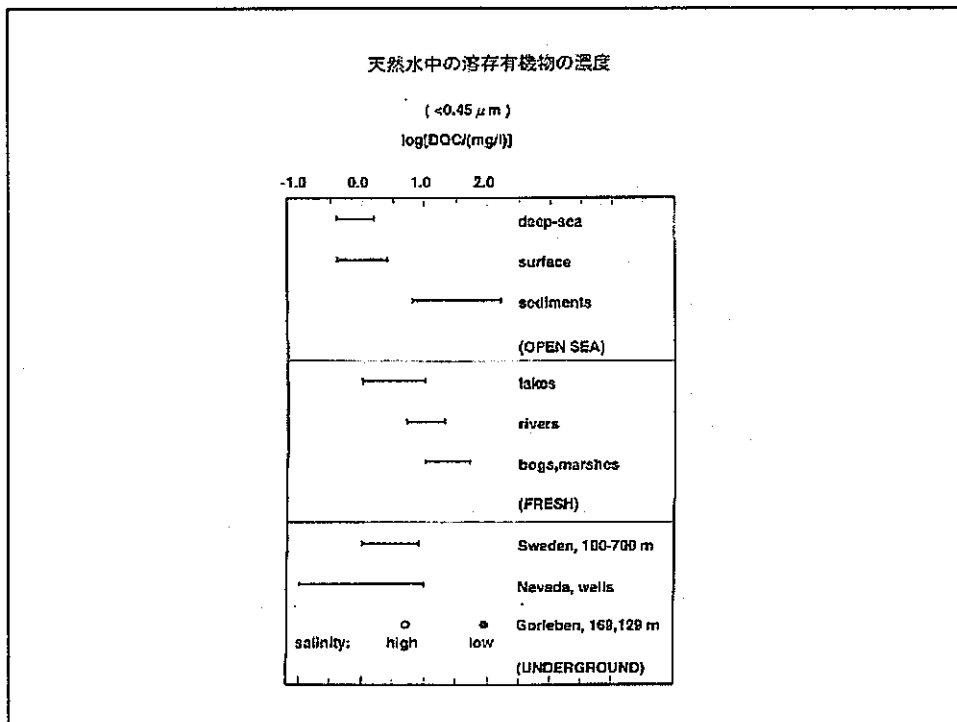
- (1) バリアの性能評価
レファレンスケース(解析ケースの比較基準):
保守的シナリオ+代表的地質環境、設計、データ
⇒感度解析による処分概念、設計の妥当性の検討
- (2) 総合的安全評価:意志決定のための評価
安全に関連する代表的条件に対する安全性の検討
- (3) 稀頻度事象の除外理由の明示、仮想シナリオの評価

評価期間(時間範囲)の長期性 (将来の人間社会、地球環境の予測困難性)

長半減期核種の減衰は、人類の文明の時間範囲を超える
⇒ 各シナリオの生起確率(相対的重要さ)が与えられていない



- (1) 管理期間内のシナリオと管理期間外のシナリオ
安全評価の時間枠
- (2) 受動的管理(記録やモニタリング)の有効性の範囲
- (3) 将来行われる介入(防災措置)に対する期待
- (4) 地下水シナリオの成立性
(地表での活動の影響の深度による回避)



地下水による放射性核種の移行

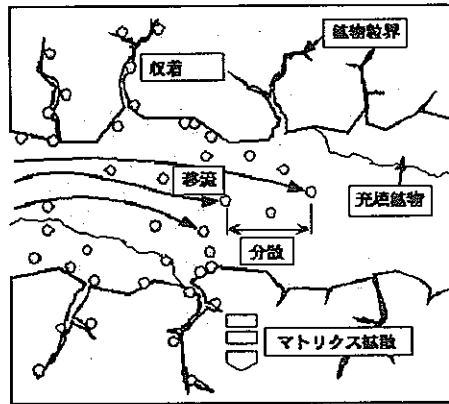
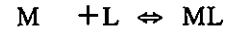


図 4.2.2-1 亀裂中の核種移行プロセス概念図

地下水: 割合 = 間隙率 = ϵ

核種の割合 = ϵ

移流、分散 $\Rightarrow$



脱着、溶解

収着、沈殿

M

岩石: 割合 = $1 - \epsilon$

核種の割合 = $(1 - \epsilon) \rho_s K_d$

$$K_d = \frac{[M]_{\text{固体}}}{([M] + [ML])_{\text{地下水}}}$$

L : 炭酸塩など

第2次取りまとめの安全評価における有機物、微生物に対する取り扱い

FEPでの取り扱い: 地層処分システムへの影響が無視できるほど小さいと判断したFEP(表 4.1-3 (第3分冊 IV-9)での除外するFEP)

根拠

有機物は分子サイズが大きい場合圧縮ベントナイトによりろ過されることが実験により確認されている(金持ほか, 1999a)。核種と有機物の錯体形成は、炭酸などのほかの配位子との競合を考慮するとその影響は大きくないとの報告がある(金持ほか, 1999b, 1999c)。

また、ベントナイトに含まれる有機物の影響については、ベントナイトを用いた拡散試験から得られた実測値に含まれている。

微生物は、分子サイズが大きいため圧縮ベントナイトでろ過されることが実験で確認されている(嶺ほか, 1999a)。微生物の存在は、地下水中の酸化還元反応速度に影響を与えるが、平衡を仮定した地下水水質形成モデルの中で、その影響を考慮していると考えられる。また、米国WIPPサイトの条件を考慮して破碎した岩石を用いたコロイド移行室内試験においては、微生物の移行は、岩石によるフィルター効果で著しく遅延されているという報告(Yelton et al., 1996)もある。

しかしながら、有機物や微生物による影響の詳細な検討は、今後の具体的な地質環境条件での研究に依存するものとする。

4. 2. 3 安全評価に影響を与える可能性のある現象 (基本シナリオ:モデル変更ケース)

- ◆ 圧縮ベントナト中での放射性核種の移行挙動(放射性元素の溶解度, 緩衝材および岩盤中での拡散, 収着)への影響
 - ① ベントナイト中の有機物の存在には, 核種の移行を遅延させる側面もある
 - ② 核種と有機物との錯体の形成は, 炭酸などの他の配位子との競合を考慮すると, 溶存化学種の変化は大きくない⇒ 顕著でないと推定(考慮から除外)
- ◆ 岩盤中の収着に与える影響
深部地下水中の有機物濃度を考慮しつつ, 報告されているバッチ収着試験結果などを参考に分配係数の不確実性としてとらえるべきものとする。
有機物コロイドの影響評価:地下水中でコロイドとして挙動する有機物は少なく、(とくに結晶質岩体の地層中では), 主要なコロイドが粘土粒子などの無機コロイドである。
⇒ コロイドの評価は無機コロイドに代表させた取り扱いが可能と考えられる。

6. 1 基本シナリオ解析ケース 6. 1. 2 モデル変更ケース(感度解析)

- ◆ コロイドの亀裂表面への収着は, 保守的に考慮しない。
- ◆ コロイドは, 粒径が比較的大きく, 一般に岩石と同じ負に帯電していることから, コロイドの岩石基質内への拡散は, 保守的に考慮しない。
- ◆ 亀裂中でのコロイドの分散係数は, 核種の分散係数と等しい。
- ◆ 核種のコロイドへの収着は, 瞬時/線形/可逆とする。
全核種: $K_d = 1000 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ (フミン酸 $\beta = 2 \times 10^5$ に相当)
- ◆ フィルター効果や凝集沈殿によるコロイド濃度の低下は, 保守的に考慮しない。
- ◆ コロイド濃度は場所や時間にかかわらず一定とする。(1ppm)
- ◆ 天然環境に存在するコロイドのみを対象とする。

●数学的定式化

$$\frac{\partial}{\partial t} [C_n + C_n^c] + v \frac{\partial C_n}{\partial x} + v_c \frac{\partial C_n^c}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} D_L \frac{\partial C_n}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} D_L^c \frac{\partial C_n^c}{\partial x} + \lambda_n [C_n + C_n^c] - \lambda_{n-1} [C_{n-1} + C_{n-1}^c] + \frac{F}{b} D_e^* \frac{\partial C_n^*}{\partial \omega} \bigg|_{\omega=0} = 0 \quad (6.1.2.4-1)$$

C_n, C_n^* : 亀裂/断層および岩石基質中の核種の濃度 [mol m⁻³]

C_n^c : コロイドに吸着した核種濃度 [mol m⁻³]

$$C_n^c = \chi K_c C_n \quad (6.1.2.4-2)$$

χ : コロイド濃度 [kg m⁻³]

K_c : 核種のコロイドへの分配係数 [m³ kg⁻¹]

$$R_n' \frac{\partial C_n}{\partial t} + v' \frac{\partial C_n}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} D_L' \frac{\partial C_n}{\partial x} + R_n' \lambda_n C_n - R_{n-1}' \lambda_{n-1} C_{n-1} + \frac{F}{b} D_e^* \frac{\partial C_n^*}{\partial \omega} \bigg|_{\omega=0} = 0 \quad (6.1.2.4-3)$$

$$R_n' = 1 + \chi K_c \quad v' = v \left(1 + \frac{v_c}{v} \chi K_c \right) \quad D_L' = D_L \left(1 + \frac{v_c}{v} \chi K_c \right) \quad (6.1.2.4-4)$$

R_n' : コロイドの影響を考慮した場合のみかけの遅延係数 [-]

v' : コロイドの影響を考慮した場合のみかけの亀裂内流速 [m s⁻¹]

D_L' : コロイドの影響を考慮した場合のみかけの分散係数 [m² s⁻¹]

$$R_n' = 1 + \chi K_c = 1 + 10^{-3} \times 1000 = 2$$

$$v' = (1 + \chi K_c) \cdot v = 2v$$

$$Q' = (1 + \chi K_c) \cdot Q = 2Q$$

(6.1.2.4-7)

表 6.1.2.4-2 コロイドの影響を考慮したケース

	パラメータ	コロイドケース	レファレンスケース
コロイド	コロイド濃度	1 ppm (=10 ⁻³ kg m ⁻³)	—
パラメータ	コロイドへの分配係数	1,000 m ³ kg ⁻¹	—
人工バリア	掘削影響領域通過流量	0.002 m ³ y ⁻¹	0.001 m ³ y ⁻¹
	亀裂/断層中の遅延係数	2	1
天然バリア	流速	母岩: 0.05~50 m y ⁻¹ × 2 倍 断層: 50 m y ⁻¹ × 2 倍	母岩: 0.05~50 m y ⁻¹ 断層: 50 m y ⁻¹

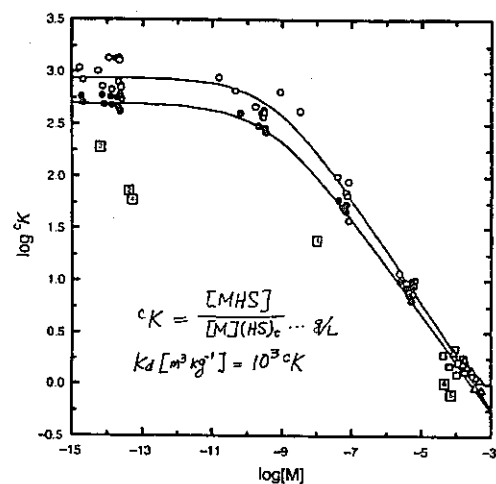
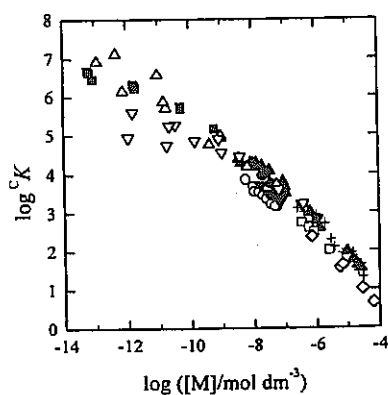
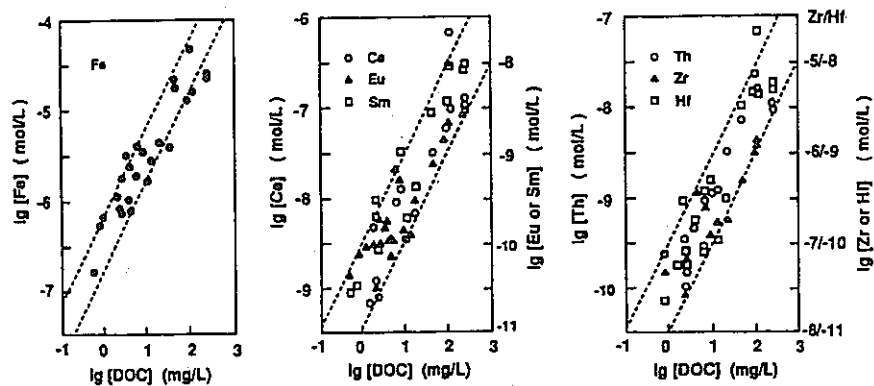


Fig. 5. Comparison of Np(V) complexation data obtained by different experimental methods in different laboratories in the form of $\log cK$ at pH 7.0–7.5 versus $\log[M]$. 1: Aldrich humic acid, equilibrium dialysis [9], 2: Aldrich humic acid, anion exchange [24], 3: Aldrich humic acid, electrophoresis [24], 4: Gorleben GOHY-573 humic acid, anion exchange [24], 5: Aldrich humic acid, spectrophotometry [26], 6: Lake Bradford humic acid, spectrophotometry [26], $\square$: Gorleben GOHY-573 humic acid, spectrophotometry [27], Δ : Gorleben GOHY-573 humic acid, spectrophotometry [15], $\circ$: Aldrich humic acid, this work ($I = 0.1 M$), $\bullet$: Aldrich humic acid, this work ($I = 1.0 M$).



- $\blacksquare$ (Eu) AHA, EDLE
- $\square$ (Eu) AHA, equilibrium dialysis
- $\blacktriangle$ (Eu) AHA, ultrafiltration
- $\blacktriangledown$ (Eu) BFA, TRLFS
- $\diamond$ (Am) LBHA, UV/vis spectroscopy
- $+$ (Am) GOHY, UV/vis and ultrafiltration
- $\circ$ (Cm) GOHY, TRLFS
- $\bullet$ (Cm) AHA, TRLFS
- [This work]
- Δ (Eu) AHA, Solvent Extraction (pH 5.53)
- ∇ (Eu) AHA, Solvent Extraction (pH 5.07)



Gorleben 地下水中の元素濃度と DOC の相関

◆ K_d値の設定

$$C_{M,a} = [M] + \sum [M(CO_3)_n] + \dots + [M\text{-colloid}]$$

$$K_d^0 = \frac{[M\text{-colloid}]}{[M]}$$

$$K_d = \frac{[M\text{-colloid}]}{[M] + \sum [M(CO_3)_n] + \sum [ML_n] + \dots}$$

◆ 競争イオンの影響

- Am³⁺ に対する Ln³⁺ の存在
類似イオンをまとめて同位体分割の手法を適用
- Na⁺、Ca²⁺ 等: コロイドより過剰に存在
イオン雰囲気の影響として評価

第2次取りまとめにおける有機物の影響評価(総括)

- ◆ これまでの知見を総合して現時点で妥当と考えられる評価を行っている。
- ◆ 感度解析で設定されたコロイドの濃度、分配係数については、無機コロイドを代表としているが、有機物の影響を考慮すると保守性が保証されていない。
- ◆ コロイドの影響を考慮した移行の取り扱いに若干の疑問がある。
- ◆ 観測事実と実験、理論からの予測に不一致がある。
- ◆ シナリオの成立性、予測の不確実性が定量的に与えられていない。



- ◆ さらに機構解明の努力が必要。
- ◆ Natural analogueによる実証が望まれる。
地下における金属イオン濃度の分布とDOCや炭酸濃度との相関
コロイド濃度の評価など

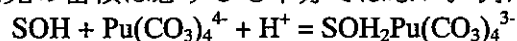
アニオンの吸着について

東京大学大学院
新領域創成科学研究科
環境学専攻
長崎晋也

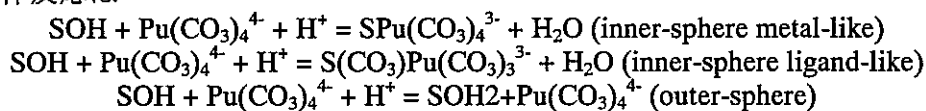
【アニオン吸着の研究の概要】2000年レポートの中で取り上げられている放射性元素の中で、アニオン形態で地下水中に安定に存在すると考えられている元素はいくつか存在する。これらの溶存イオンが、ベントナイトや花崗岩にどの程度吸着するのかに関しては、拡散実験を中心とした実測データ（分配係数に変換）に基づいて評価され使用されている。

しかし、単純な瞬時可逆平衡反応に基づく吸着プロセスであれば、このような評価方法で良いが、酸化還元など不可逆なプロセスを伴う場合や、表面錯体モデルなどと組み合わせることでより精緻化を目指す場合には、これまでのアプローチでは不十分であろう。

とくに、カチオンの場合には、ベントナイト層間における吸着構造などで多くの知見の蓄積があるが、アニオンに関しては知見の蓄積は必ずしも十分ではない。例えば



という表面錯体反応は

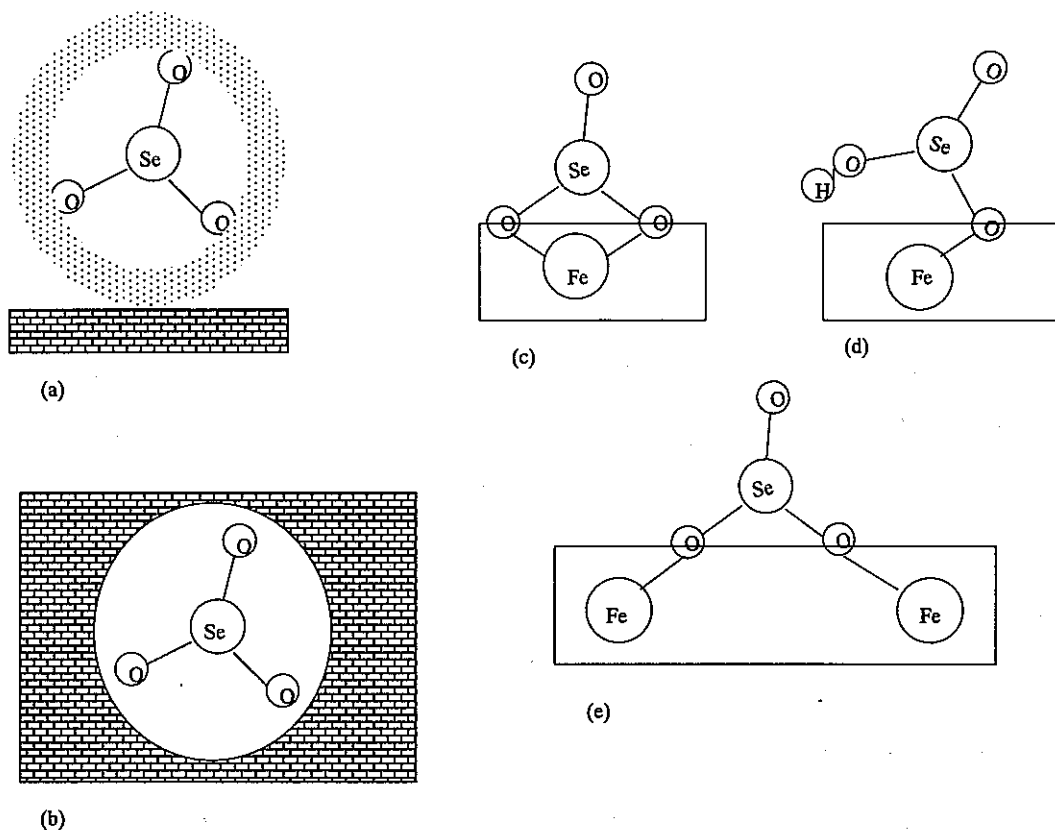


のいずれかであるかを理解しないと、データの信頼性向上にもアナログ値の使用にも根拠を失う。

アニオンに関しては、とくにリン酸イオンや硫酸イオン、硝酸イオンなどの吸着に関する研究が多く行われている。そこでの一般的な方法論は、赤外分光やラマン分光であり、赤外吸収ピーク位置のシフトやスプリットの測定を通じて結合状態が議論され、また赤外吸収スペクトルの温度変化の測定から2座配位か単座配位かなどが議論されている。それでも、第2鉄酸化物表面へのリン酸イオンや硫酸イオンは、内圏型吸着であるとする報告が多い中、pHに依存して内圏型から外圏型に変化するとする報告もあり（アメリカの農学系でのこの分野の大家が2人いて、意見が違っているらしい）、これらですら硝酸イオンがリン酸イオンや硫酸イオンと比較すると吸着力は弱いという程度がコンセンサスと見られる。

このような中で近年は、シンクロトロン放射光を用いたEXAFSやXANESによる吸着構造評価も行われるようになってきている（むしろ、X線吸収分光は、今や赤外吸収やSEMと同程度に一般的なツールになった）。例えば、ゲータイトへのアニオンのセレン酸の吸着形態に関しては、外圏型吸着(a)、構造内への取り込み(b)、内圏型吸着(c~e)が考えられる中で、最終的にはEXAFSを行うことで(e)の形態で吸着していることが判明している。ただし、EXAFSの検出限界濃度は高く、極低濃度でアニオンが存在するような天然バリア内での吸着形態が、高濃度領域と一致するか否かに関してはさらに議論を要する。

極低濃度の吸着形態の解明に関しては、計算化学の利用が有効かもしれない。無限系と有限系の接点である界面で、かつアニオン周辺の水和やさらにその周りの水分子の影響、固相側の緩和の影響などをどのように取り込んでいくのが、今後の課題であろう。また、計算化学が対象とするも系は、原子数が100個(MO法)~100万個(MD法)であり、現実のアボガドロ数レベルの世界とのリンクをどのように考えるべきかも重要となる。



【ハイドロタルサイトへのヨウ素酸の収着】本調査専門委員会にて研究を行っているハイドロタルサイト (HT) へのヨウ素酸 (IO_3^-) の収着に関しても、赤外分光法や熱分析と MO 計算の組み合わせで行っている。また、とくに HT 側の構造との関係にも着目し、炭酸型 HT を用いての収着プロセスと、硝酸型 HT を用いての収着プロセスの比較も行っている。その結果、炭酸型 HT の場合、(i) HT 骨格と炭酸イオンとの結合が強く、ヨウ素酸は層間に浸入しにくくむしろ HT の外表面にまず優先的に収着している、(ii) 外表面にはヨウ素酸の構造をほとんど変化させない吸着サイトと変化させる吸着サイトの 2 種類が存在する、可能性が観察されている。一方、硝酸型 HT の場合には、ヨウ素酸は硝酸根イオンと置換し、層間で保持される吸着形態をとる可能性が高いことがわかった。

このことは、(i) 固相の構造あるいは組成によって HT-ヨウ素酸という組み合わせでも、収着形態が異なる可能性があること、(ii) 低濃度領域での収着形態を理解する必要があること、(iii) アニオンを積極的に保持する機能をバリアに求める設計も可能であること、を示唆している。

【おわりに】これまでアニオンに関しては、天然バリア内における分散・希釈と崩壊に期待している面が強かった。しかし、ある工学設計を通して実現される環境条件下においては、アニオンを保持することも可能である。レーザや強力 X 線などを用いた分光法と計算化学を有効に活用し、環境中におけるアニオンの収着プロセスやその形態を解明するとともに、そこからの知見とナノテクノロジーなどを使った材料設計や環境条件設定の可能性を追求していくことが期待される。

浸出における放射非平衡について (固化体からの浸出は熱力学的現象か)

東北大学金属材料研究所 三頭聰明

I はじめに (基礎知識)

天然に産出するウランは ^{234}U , ^{235}U 及び ^{238}U 、トリウムは ^{228}Th , ^{230}Th 及び ^{232}Th の放射性同位体の混合物である。このうち ^{238}U , ^{235}U 及び ^{232}Th が一次天然放射性同位体で、一連の α 崩壊と β -崩壊を経て安定な鉛の同位体に至るウラン系列, アクチニウム系列及びトリウム系列の3種の天然崩壊系列を形成している。

図 1 ウラン系列

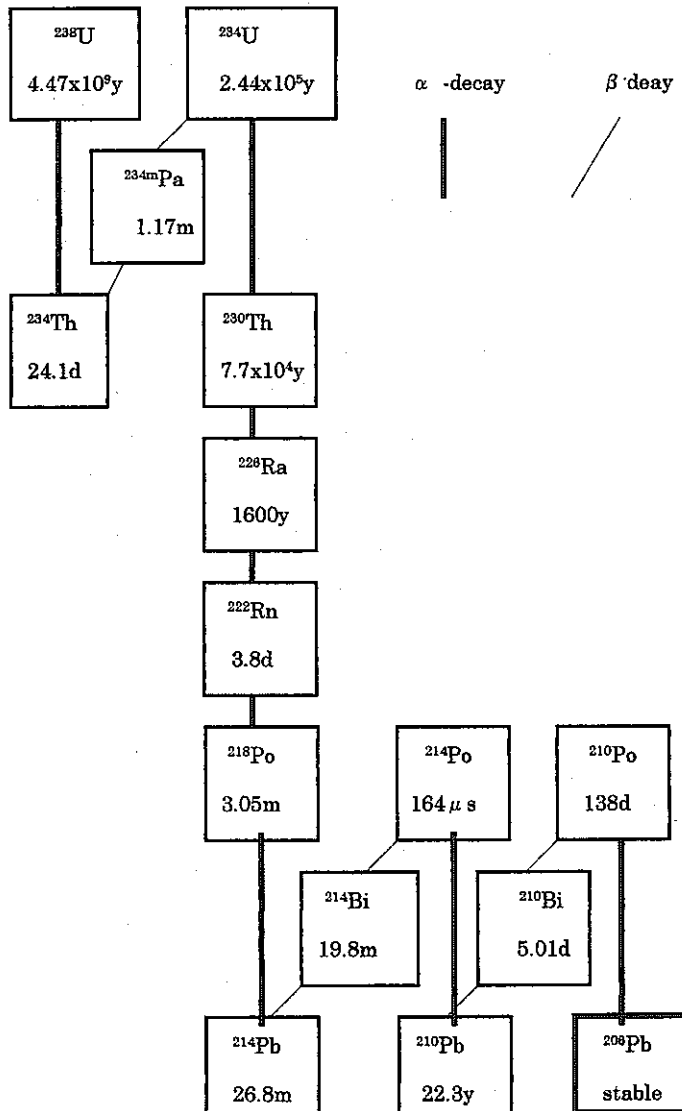


図1から図3にそれぞれの系列の主な崩壊連鎖を示した。オクロ等の特別の例外を除いて、天然のウラン中の ^{238}U と ^{235}U の比は一定である。このことは地球を構成する化学元素が共通の起源を持つ証拠の一つと考えられている。天然の三つの崩壊系列は、岩石・土壌等に広く分布し、地球上のあらゆる場所で見出される。

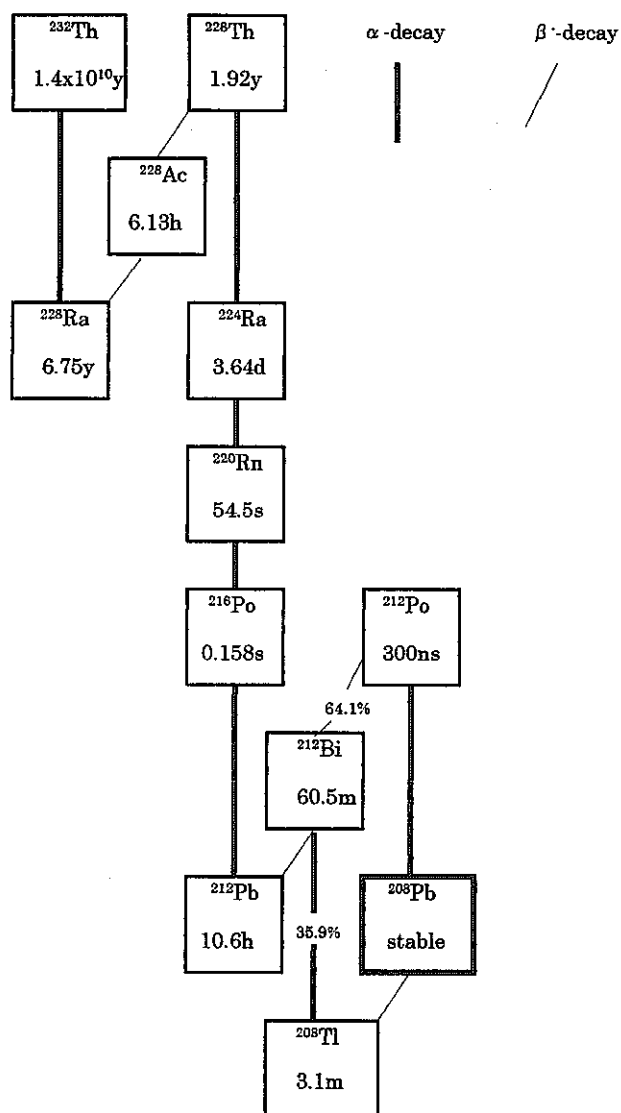
崩壊系列には、停止核種と呼ばれる ^{234}U , ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{231}Pa , 等の長寿命核種が存在する。停止核種の寿命に比べて十分に古い鉱物等の中では、系列核種の放射平衡が成立する。全系列で平衡が成立する場合、全 α 放射能は、ウラン系列では ^{238}U の8倍、アクチニウム系列では ^{235}U の7倍、トリウム系列では ^{232}Th の6倍になる。岩石鉱物中での α 線の飛程は非常に短かく、化学的に不活性なヘリウムは鉱物中に良く保存される。Rutherfordは、鉱物中のヘリウムを分析してある種の岩石の年代が数億年以上になり、地球の年齢が当時の推定よりはるかに古いことを明確に示して、放射性年代測定法の幕を開けた。

地球が熔融状態から徐々に冷却される過程にあるとして推定された地球年齢の当時の最も確からしい推定は、4000万年程度であった。Rutherfordは、ラジウムが新しい地球の熱源となることに注目して、冷却速度が遅くなるとして、ヘリウム蓄積による評価との矛盾を救った。今日では、鉛の同位体組成の測定から、約46億年と決定されている。

一方、ラジウムの浸出、ラドンの散逸等により物質の出入りがある開放系では、系列核種の化学的・物理的性質の違いにより放射平衡が乱される。地震の前兆現象として、岩盤の亀裂・破壊が先行する場合には、ラドンの放出量が多くなることが認められていることなどはその典型的な例である。地表面からは常時ラドンが放出されており、高空または沿岸から遠く離れた洋上でないかぎり、空気中には、ウラン・ラジウムの浮遊量より桁外れに多く ^{222}Rn と ^{220}Rn が存在する。その結果、 ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{214}Po , ^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{212}Po 等が、主としてエアロゾルに取り込まれて浮遊しており、それら系列下位の長寿命核種の ^{210}Pb と ^{210}Po も、地表面に系列の親核種より高濃度に濃集している。このエアロゾル中の放射性物質の量は、一次的には地質の影響を受けるが、大気安定度、地中水分量等によって複雑に変化する。原子力利用が開始される以前では、地表からのウラン・トリウム・ラジウムを含む微粒子の飛散と放射性エアロゾルの存在が、生物体内に α 放射体を取り込まれる原因であった。アクチニウム系列にもラドンの同位体が含まれるが、寿命が短いので、大気中に浮遊しエアロゾルに取り込まれることの影響は非常に少ない。

密閉されたコンクリート建築物中では、コンクリートに含まれるラジウムから散逸・拡散するラドンとその娘核種の濃度が異常に高くなることが広く認識されるにつれ、空気調和設備のありかたを含めて建築基準の再検討が必要とされている。木造建築物ではその構造物からのラドン放出は問題とならない。鉄筋コンクリート、または石造の構造物が多い欧米のなかでも、鉱物中のウラン・トリウム濃度が大きいことが知られている北欧・東欧ではこの問題は深刻である。エアロゾル中の放射性物質は、半減期約26分でその殆どが減衰する。家庭用電気掃除機のフィルター中には、このエアロゾルが捕集され、汚染検査用のサーベイメータで、バックグランド以上の計数を確認することができる。

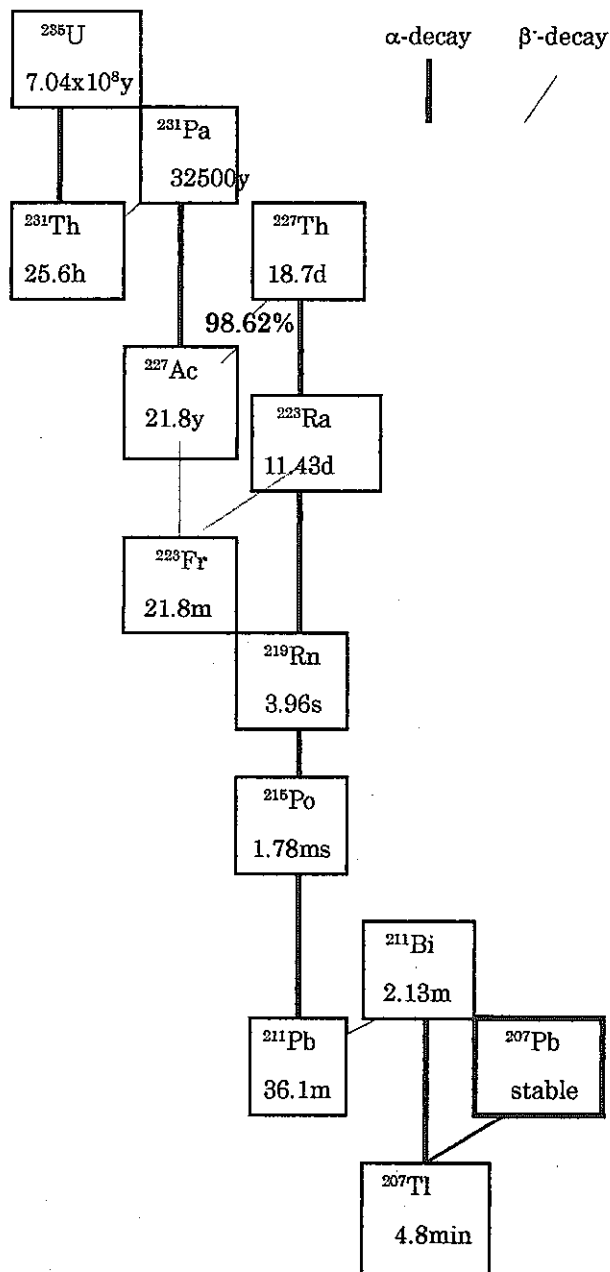
図 2 トリウム系列



α 崩壊で生成する崩壊系列核種は、 α 崩壊の反跳で約100keV程度の運動エネルギーを持って飛び出し、 α 反跳は結晶構造を破壊する。地下水等に接した鉱物の表面では、反跳を受けた娘核種は直接地下水中に移動する。また、結晶中に止まる場合にも、局所的に破壊された化学的に活性な部分に捕捉され、自然水に溶解しやすい状態が出現する。この状態は熱力学的に不安定であり、徐々に安定な状態へ復帰するが、大きな熱作用を受けない限り化学元素として母鉱物の格子に取込まれることは稀である。そのため、地下水、温泉水、湖沼水、河川水、海水等の自然水中、即ち浸出側では ^{234}U 、 ^{230}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{228}Th の放射能濃度が、系列親核種である ^{238}U または ^{232}Th の濃度より多いことが普遍的に観測される。地水環境中でのこのような非平衡状態の研究は、将来の放射性廃棄物処分のアナログとして非常

に重要である。

図 3 アクチニウム系列



II、放射非平衡の検出例（高純度試薬・材料中の α 核種）

1、 アルミニウム試薬中のウラン同位体比

表-1は、明治大学の佐藤等が行ったアルミニウム試薬中のウラン同位体比測定結果である。原料のBauxite中の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比はほぼ1であり、大きな放射平衡からのはずれは

見えない。それに対して化学試薬には、少数の例外を除いて ^{234}U の放射非平衡濃縮が検出されている。

表 1 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratio in bauxite

Sample	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
Bauxite A-1	0.99 ± 0.02
(3.33ppm) A-2	1.02 ± 0.04
A-3	1.00 ± 0.04
A-4	1.01 ± 0.03
Bauxite B-1	1.07 ± 0.04
(3.01ppm) B-2	1.07 ± 0.04
B-3	1.00 ± 0.03
B-4	0.98 ± 0.04
B-5	1.01 ± 0.04

分析に供されたBauxiteは、オーストラリア産 (A) とインドネシア産 (B) の2種類であり、試薬は我国のメーカーから市販されているものである。

アルミニウム試薬は、バイヤー法で製造される。バイヤー法の要点は、次の通りである。

- 1、Bauxiteを粉碎し、水酸化ナトリウムで溶解し、加熱してアルミン酸ナトリウム溶液として、夾雑物を濾別する。
- 2、アルミン酸ナトリウム溶液を水で希釈し、水酸化アルミニウムの沈殿を作る。

(アルミナは水酸化アルミニウムを焼成して作られる。)

- 3、水酸化アルミニウムに硝酸を作用させて硝酸アルミニウムを作る。

半導体産業等で用いられる金属アルミニウムも、上記のプロセスで製造した試薬を精製した後に、還元しゾーンメルト等の方法で純化したものである。

佐藤は、放射非平衡濃縮の原因として上記のプロセス2で用いる工業用水が地下水起源であることを挙げている。現代の社会生活で利用される水は、例え超純水といえども地下水起源の河川水を利用しており、工場では上水を利用することは稀であり、安価な地下水を逆浸透・イオン交換・限外濾過などで精製して用いている。従って、地下水中の放射非平衡状態は工業用水にそのまま伝えられる。水酸化アルミニウムの沈殿は、ウラン・トリウム等を効果的に濃縮捕集する。一旦、精製・純化過程で取込まれた放射非平衡状態は、その下流の全てに製品に伝えられる。

2、 I C配線材料アルミニウム中の α 核種

表3に I C配線材料のスプッターターゲットとして利用されるアルミニウム中の α 核種分析結果を示す。但し、スプッターターゲットとしてゾーンメルト純化された製品では検

表 2 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratio in aluminum chemicals

Chemical	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
Al(OH) ₃ A	1.36 ± 0.04
B	1.20 ± 0.03
C	1.37 ± 0.03
D	1.23 ± 0.03
E	1.25 ± 0.04
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O A	1.27 ± 0.06
B	1.23 ± 0.08
C(1)	0.98 ± 0.08
C(2)	1.18 ± 0.10
C(3)	1.34 ± 0.10
D(1)	1.20 ± 0.07
D(2)	1.28 ± 0.05
NaAlO ₂ A(1)	1.00 ± 0.07
A(2)	1.05 ± 0.05
B	1.33 ± 0.03
C	1.29 ± 0.02

出限界以下の濃度であったので、純化前の原料（LU-50）と純化後の不純物濃縮部分（LU-50-NF-T）の分析結果である。

表3 IC用アルミニウム中の α 放射体分析結果

核種		α スペクトル測定結果(mBq/gAl)		ICP-MS 分析結果(ppb)	
		LU-50	LU-50-NF-T	LU-50	LU-50-NF-T
ウラン 系列	^{238}U	0.072 ± 0.08 (5.7ppb)	0.71 ± 0.08 (57ppb)	5.7 ± 1.0	36 ± 10
	^{234}U	0.077 ± 0.009	0.77 ± 0.009		
	^{230}Th	0.11 ± 0.02	1.3 ± 0.2		
トリウム 系列	^{232}Th	0.087 ± 0.010 (22ppb)	0.67 ± 0.08 (165ppb)	21.5 ± 2.0	165 ± 15
	^{228}Th	0.15 ± 0.01	1.4 ± 0.2		

α スペクトル分析はフッ化サマリウム法によって行い、ICP-MS分析はそのクロスチェックのために行った。原料に見られる放射非平衡濃縮はそのまま製品に伝わっていることが確認できる。

3、 絶縁基板材料酸化ケイ素中の α 放射体

表4にIC絶縁基板材料のシリカの分析結果を示す。アルミニウムと同様にIC用に最終的に純化されたターゲットでは検出限界以下であるので、原料（H-SiO₂: 5N）と不純物濃縮部分（C-SiO₂）の分析を行った。クロスチェックは放射化分析（RNAA）によって

表4 IC用シリカ中の α 放射体

試料・核種	SmF ₃ 法(mBq/g)	RNAA(mBq/g)
H-SiO ₂ ^{230}Th	0.75 ± 0.08	0.5 ± 0.2
^{238}U	0.43 ± 0.08	
^{228}Th	0.72 ± 0.08	
^{232}Th	0.07 ± 0.03	0.05 ± 0.02
C-SiO ₂ ^{230}Th	70 ± 30	25 ± 13
^{238}U	~ 20	
^{228}Th	730 ± 220	
^{232}Th	60 ± 30	70 ± 20

行った。分析したシリカの α スペクトルには、 ^{226}Ra が検出され ^{234}U の測定を妨害するので、ウラン系列の放射非平衡は ^{230}Th について検討した。

アルミニウム試薬、金属と同様に、放射非平衡濃縮が認められ $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比は10という異常に大きな値で

あった。

III、考察

満田等は、武蔵野台地で採取した地下水中の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比が、1.00から5.01の範囲にあると報告している。 ^{226}Ra 、 ^{228}Ra が非平衡濃縮状態にある温泉がいわゆるラジウム温泉であり、

バライトが析出する過程でこれらのラジウムを濃縮した鉱物が、北投石である。環境放射能家には周知であるが、河川水と表層海水中の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比は普遍的に1より大きく、その起源は地下水による非平衡浸出であると考えられている。即ち、自然水中のウランとトリウムの核種分布は、熱力学で説明できる方が稀である。

上記の放射非平衡濃縮の検出は、いずれも製品の製造のトップエンドで地下水を利用する工程を持つものであり、私は地下水を利用する場合に共通に見られる現象であると考えている。地層処分された高レベル廃棄物の地下水との接触は、天然崩壊系列の上流で非平衡浸出が起こることを意味する。このことはキュリウム同位体から成長するプルトニウム、アメリシウム、ネプツニウムが、液相に移行する最初の過程に影響し、その後に固相沈積が起こればその再溶解過程でも考慮されなくてはならない。

参考文献

金井 豊、 分析化学、41、T83 (1992)

T. Saito, J. Sato, T. Nakamura, *Radioisotopes*, 46, 331(1997)

T. Mitsugashira, et. al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 239(2), 345(1999)

T. Mitsugashira, et al., **Proceedings of the First Workshop on Environmental Radioactivity, KEK Proceedings 2000-13, July 2000, pp83 (2000)**

満田 伯、木越邦彦、長池 宏、地球化学 17、103 (1983)

等

平成 13 年 1 月 10-11 日

原子力安全研究協会核種移行調査専門委員会

溶解度について

(熱力学データの系統性の解析および化学的相似則の検証)

京大炉 森山裕丈

1. 加水分解定数および錯生成定数の系統性

- 改良剛体球モデル
- 加水分解定数
- 錯生成定数 ($\text{OH}^- \geq \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} \geq \text{F}^- > \text{NO}_3^- \geq \text{Cl}^-$)
- 報告値およびモデルの問題点
- JNC-TDB に関するコメント

2. An(IV)の溶解度積

- 溶解度積の報告値
- 問題点と今後の対策

改良剛体球モデル（錯生成定数への適用）

剛体球間のクーロンポテンシャル E :

$$E = \sum_{ij} (Z_i Z_j / \epsilon d_{ij}) \quad (1)$$

(Z_i, Z_j : 剛体球 i, j の電荷, ϵ : 誘電率, d_{ij} : i, j 間の距離)

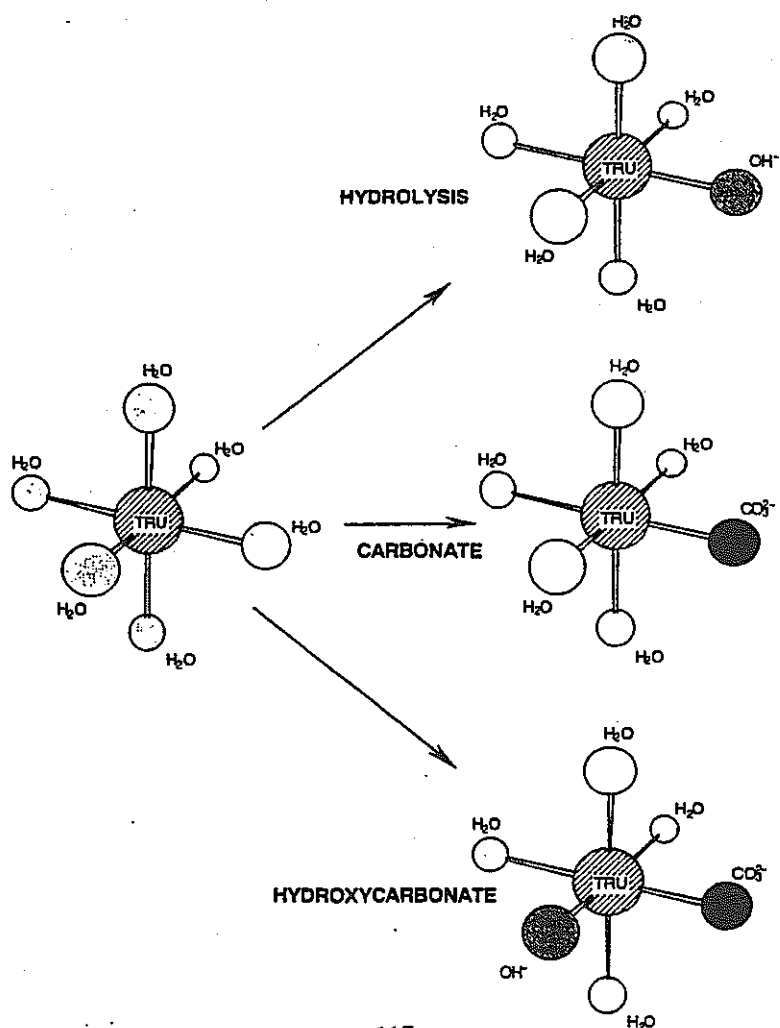
イオン強度 0 における安定度定数 β_n^0 :

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

(ΔE : n 次と 0 次のクーロンポテンシャルの差)

改良の要点 :

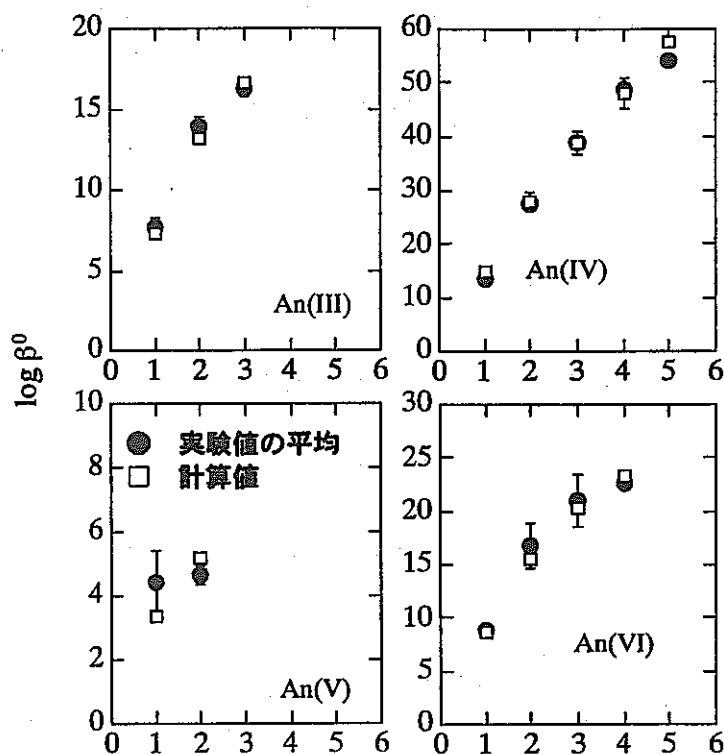
アクチニドイオンの有効電荷 (5f 電子の効果) を導入し,
アクチニルイオン, 多原子陰イオンを剛体球として近似



加水分解

	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

$$\varepsilon = 7.6 \pm 5.166$$

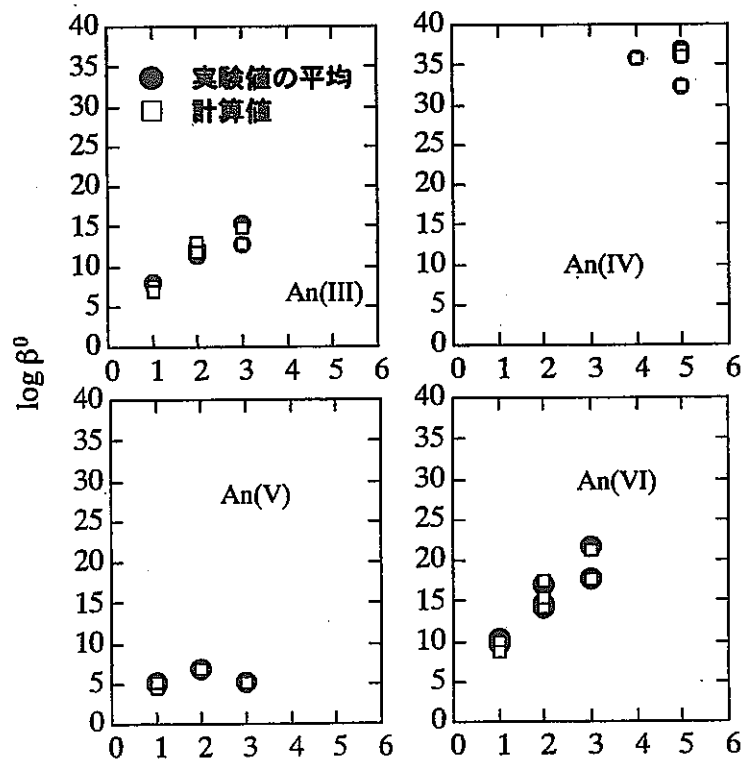


水酸化物イオンの配位数
アクチノイドイオンの錯生成定数

炭酸錯体

	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	—

$$\varepsilon = 7.6$$

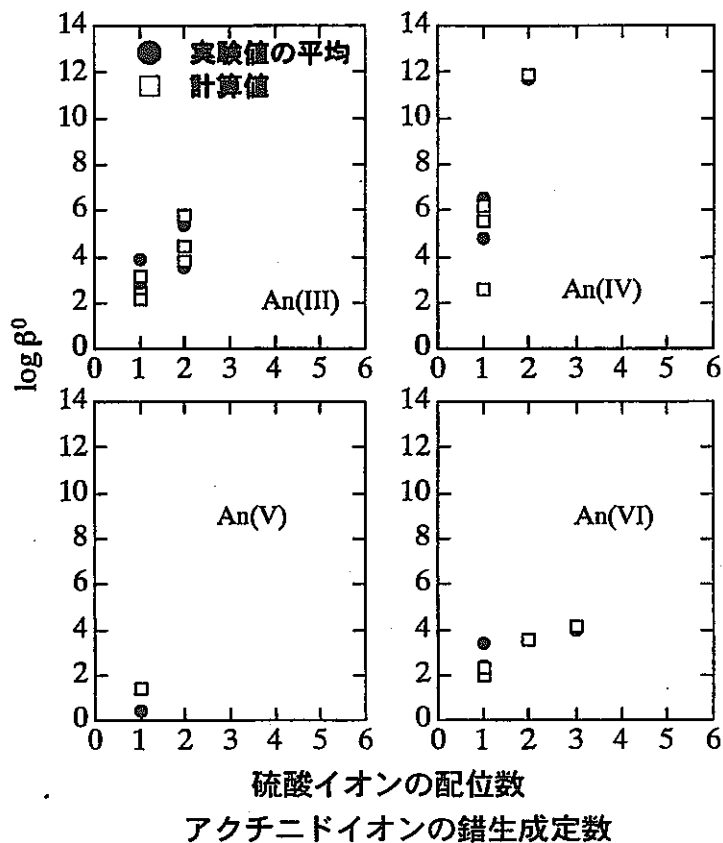


炭酸イオンの配位数
アクチノイドイオンの錯生成定数

硫酸錯体

	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	—

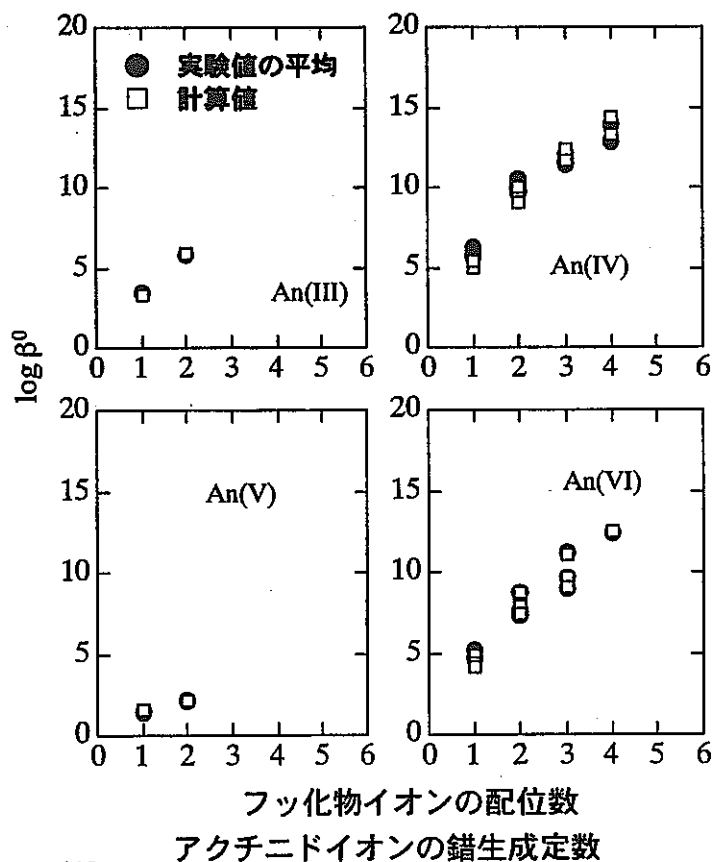
ε = 7.6



フッ化物錯体

	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	—

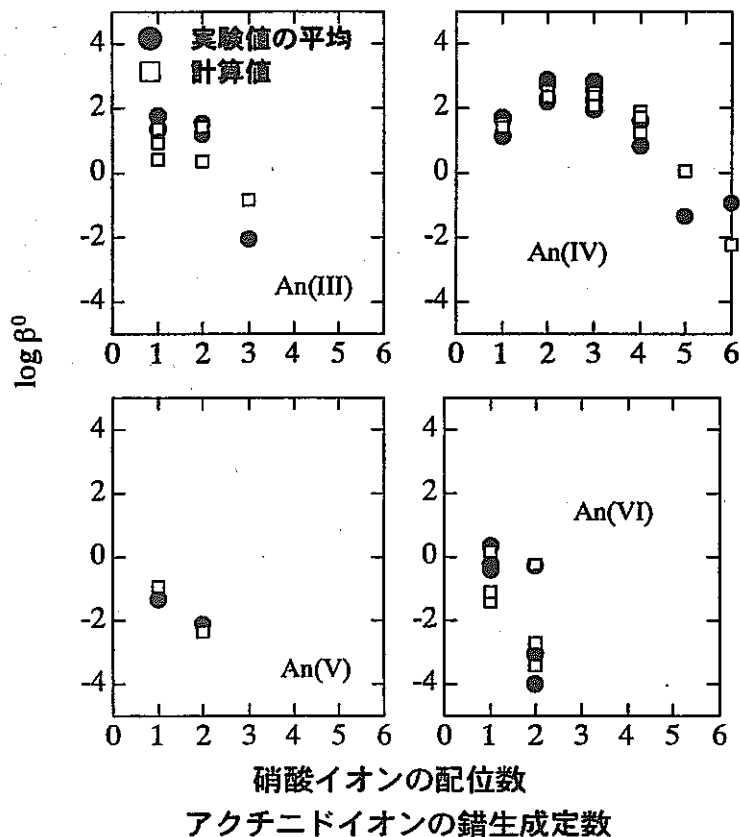
ε = 7.6



硝酸錯体

	r	z
NO_3^-	2.209 ± 0.040	-0.960 ± 0.028
H_2O	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	—

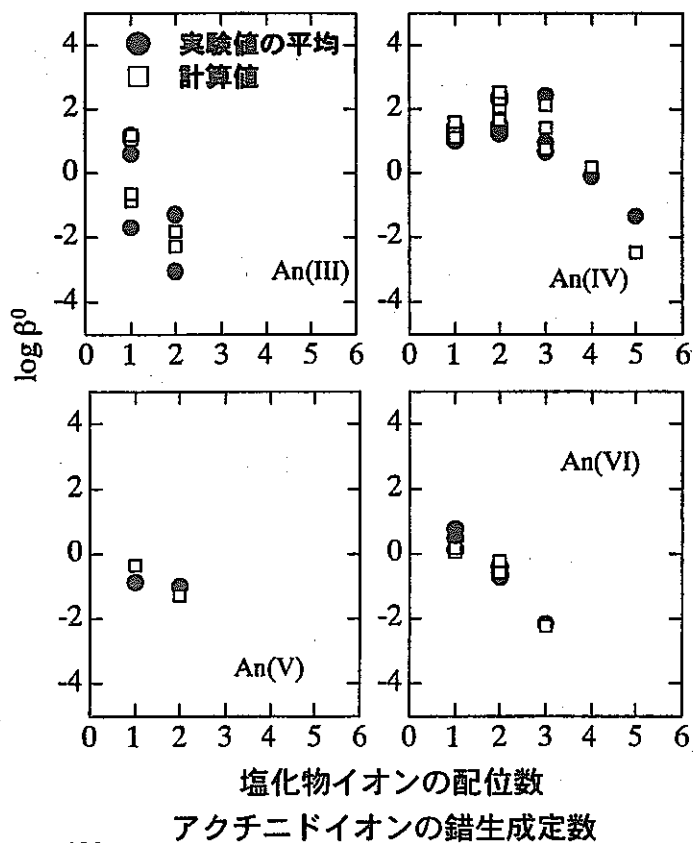
$\varepsilon = 7.6$



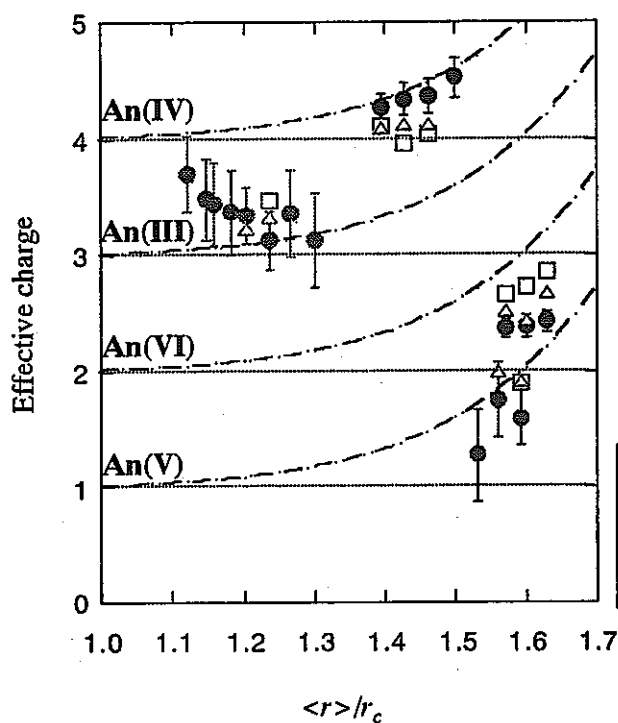
塩化物錯体

	r	z
Cl^-	2.329 ± 0.013	-1
H_2O	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	—

$\varepsilon = 7.6$



アクチニドイオンの有効電荷



アクチニドイオンの有効電荷

•An(IV) : OH⁻はf電子による過剰の相互作用
F⁻, CO₃²⁻はイオン性

•An(III) : イオン-イオン相互作用より
イオン-双極子相互作用の影響

•An(V) : アクチニルイオンの構造
An(VI)

● OH⁻
□ F⁻
△ CO₃²⁻

塩基の系統性

	z	r	z/r
OH ⁻	-1	1.4	0.714
F ⁻	-1	1.923	0.520
Cl ⁻	-1	2.329	0.429
CO ₃ ²⁻	-1.190	1.724	0.690
SO ₄ ²⁻	-0.861	1.611	0.534
NO ₃ ²⁻	-0.960	2.209	0.435
H ₂ O	-0.57	1.4	0.407

$$\text{OH}^- \geq \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} \geq \text{F}^- > \text{NO}_3^- \geq \text{Cl}^- \geq \text{H}_2\text{O} \quad (z/r)$$

$$\text{cf. } \log \left(\frac{K}{K_0} \right) = \alpha E_n + \beta H \quad (\text{Edwards, 1954})$$

$$\log \left(\frac{K}{K_0} \right) = \alpha E_n + \beta H \quad (\text{Edwards, 1954})$$

E_n : 求核性と電極電位との間に相関性があるために用いられた因子で、
供与体の求核性の尺度を表す。

H : 水素イオンに対する供与体の塩基性度の尺度を表す。

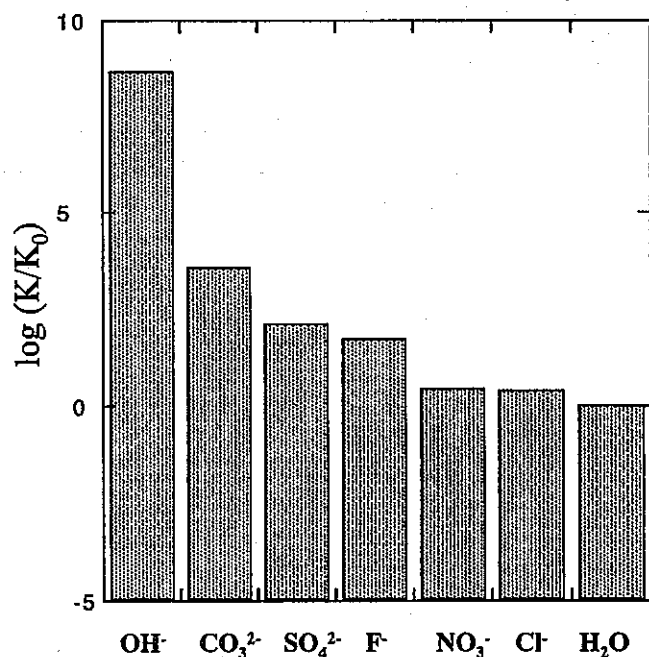
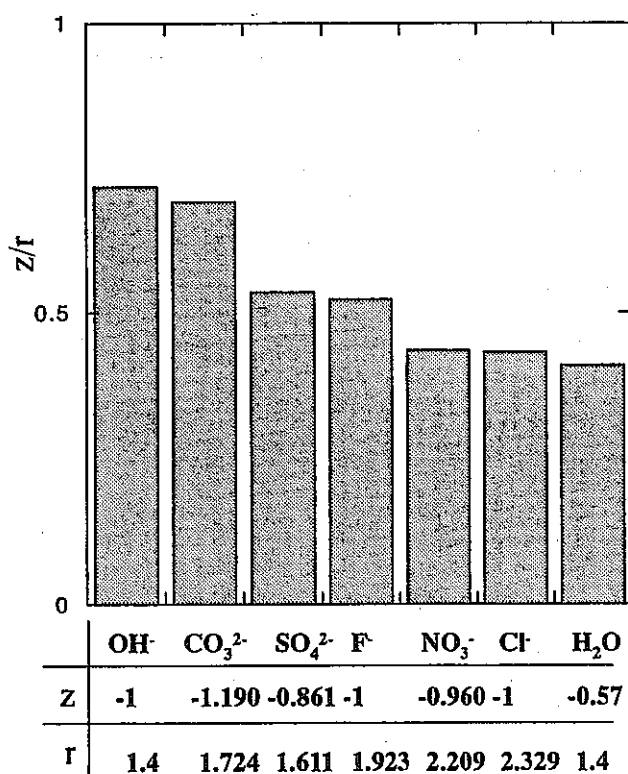


$$H = \frac{[\text{HA}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}]} [\text{H}_2\text{O}]$$

$\frac{K}{K_0}$: 水に対する相対的な平衡定数。



塩基の系統性



$$\log \left(\frac{K}{K_0} \right) = \alpha E_n + \beta H \quad (\text{Edwards, 1954})$$

加水分解定数

Species	log β (ref)	log β (cal)	log β (JNC)	Note
NpOH ²⁺	7.18	7.18		
PuOH ²⁺	8.51	8.51		
AmOH ²⁺	7.6	7.237		
Am(OH) ²⁺	13.9	13.2121		
Am(OH) ³	16.3	16.8796		
CmOH ²⁺	8.79	8.5689		
Cm(OH) ²⁺	15.76	15.8705		
BkOH ²⁺	8.74	8.74		
CfOH ²⁺	9.22	9.22		
EsOH ²⁺	9.5	9.5		
FmOH ²⁺	10.84	10.84		
ThOH ³⁺	11.27	12.5645		An(IV)?
Th(OH) ²⁺	22.43	23.8411		An(IV)?
Th(OH) ³⁺	33.41	32.7626		
Th(OH) ⁴	40.94	40.3962		
PaOH ³⁺	14.83	15.8489		An(IV)?
Pa(OH) ²⁺	28.51	30.3953		An(IV)?
Pa(OH) ³⁺	42.44	42.5602		
Pa(OH) ⁴	54.71	53.4225		An(IV)?
UOH ³⁺	13.46	15.0277	13.5	An(IV)?
U(OH) ²⁺	26.12	28.7432		An(IV)?
U(OH) ³⁺	43.69	40.0595		An(IV)?
U(OH) ⁴	53.63	50.0636		An(IV)?
U(OH) ⁵⁻	54	57.6685		An(IV)?
NpOH ³⁺	13.26	14.9665	13.5	An(IV)?
Np(OH) ²⁺	28.79	28.6121		
Np(OH) ⁴	50.09	49.7523		
PuOH ³⁺	13.38	14.6124	13.5	An(IV)?
Pu(OH) ²⁺	27.46	27.8952		
Pu(OH) ³⁺	38.9	38.747		
Pu(OH) ⁴	48.68	48.2691		
PaO ₂ (OH)	9.5	9.5		
NpO ₂ OH	4.45	3.3168	2.7	<2
NpO ₂ (OH) ²⁻	4.67	5.2366	4.35	
PuO ₂ OH	4.31	4.31	2.7	<2
AmO ₂ OH	1.27	1.27		
UO ₂ OH ⁺	8.8	8.7421	8.8	
UO ₂ (OH) ³⁻	21.97	20.8277	22.8	<2
UO ₂ (OH) ⁴⁻	23.3	24.1712	23	<2
NpO ₂ OH ⁺	9.13	8.5402		
NpO ₂ (OH) ³⁻	20	20.1966		
PuO ₂ OH ⁺	9.05	8.469	8.73	
PuO ₂ (OH) ²	16.81	15.5145	15.54	<2
PuO ₂ (OH) ³⁻	18.9	19.9573	17.24	?

炭酸錯体

Species	log β (ref)	log β (cal)	log β (JNC)	Note
AmCO ₃ ⁺	7.8	7.5295	7.6	
Am(CO ₃) ²⁻	12.3	13.037	12.3	
Am(CO ₃) ³⁻	15.2	14.7988	15.2	
CmCO ₃ ⁺	7.939	6.8786		<2
Cm(CO ₃) ²⁻	11.313	11.7287		
Cm(CO ₃) ³⁻	12.744	12.8204		
Th(CO ₃) ⁵⁻	32.33	32.3346	27.10	An(IV)?
U(CO ₃) ⁴⁻	35.74	35.7714		An(IV)?
U(CO ₃) ⁵⁻	36.86	36.8349	31.29	An(IV)?
Np(CO ₃) ⁵⁻	36.62	36.62	33.37	An(IV)?
Pu(CO ₃) ⁵⁻	36.05	36.05	34.18	An(IV)?
NpO ₂ CO ₃ ⁻	4.94	4.5321	4.9	
NpO ₂ (CO ₃) ²⁻	6.772	6.8792		
NpO ₂ (CO ₃) ³⁻	5.102	5.1665		
PuO ₂ CO ₃ ⁻	5.176	5.176	4.9	
UO ₂ CO ₃	9.68	9.8737	9.67	
UO ₂ (CO ₃) ²⁻	16.94	17.5471	16.94	
UO ₂ (CO ₃) ³⁻	21.6	21.1307	21.6	
NpO ₂ (CO ₃) ²⁻	14.253	14.253		
PuO ₂ CO ₃	10.27	8.7542	9.56	<2
PuO ₂ (CO ₃) ²⁻	14.703	15.2923	15.0	
PuO ₂ (CO ₃) ³⁻	17.598	17.7104	17.53	
U(CO ₃) ⁴⁻		35.7714		
Np(CO ₃) ⁴⁻		35.6321		
Pu(CO ₃) ⁴⁻		35.2092		
U(CO ₃) ³⁻		30.844		
Np(CO ₃) ³⁻		30.7602		
Pu(CO ₃) ³⁻		30.4638		
U(CO ₃) ²⁻		23.8331		
Np(CO ₃) ²⁻		23.7942		
Pu(CO ₃) ²⁻		23.6137		
U(CO ₃) ¹⁻		12.9583		
Np(CO ₃) ¹⁻		12.9441		
Pu(CO ₃) ¹⁻		12.8592		

硫酸錯体

Species	log β (ref)	log β (cal)	log β (JNC)	Note
Am(SO ₄) ²⁺	3.85	3.1075		
Am(SO ₄) ₂ ⁻	5.4	5.7704		
Am(SO ₄) ₃ ³⁻		7.6045		
Pu(SO ₄) ²⁺	2.613	2.4323		
Pu(SO ₄) ₂ ⁻	4.464	4.4221		
Cm(SO ₄) ²⁺	2.601	2.1185		
Cm(SO ₄) ₂ ⁻	3.55	3.791		
UO ₂ (SO ₄)	2.39	1.9985	3.15	<2
UO ₂ (SO ₄) ₂ ²⁻	3.531	3.5138	4.14	
UO ₂ (SO ₄) ₃ ⁴⁻	3.982	4.1235		
NpO ₂ (SO ₄) ⁻	2.315	1.3784		
PuO ₂ (SO ₄)	3.362	2.3289	3.15	<2
PuO ₂ (SO ₄) ₂ ²⁻		4.1712	4.14	
PuO ₂ (SO ₄) ₃ ⁴⁻		5.1011		
PuO ₂ (SO ₄) ⁻		-0.8815		
NpO ₂ (SO ₄) ⁻	0.442	1.3784	2	<2
Th(SO ₄) ₅ ⁶⁻		21.2573		
U(SO ₄) ₅ ⁶⁻		6.6558		
Np(SO ₄) ₅ ⁶⁻		24.6239		
Pu(SO ₄) ₅ ⁶⁻		21.5494		
U(SO ₄) ₄ ⁴⁻		6.7172		
Np(SO ₄) ₄ ⁴⁻		21.0989		
Pu(SO ₄) ₄ ⁴⁻		18.6466		
U(SO ₄) ₃ ²⁻		5.9234		
Np(SO ₄) ₃ ²⁻		16.7142		
Pu(SO ₄) ₃ ²⁻		14.8796		
U(SO ₄) ₂ ⁰		4.6717	11.7	
Np(SO ₄) ₂ ⁰	11.7	11.8694	11.7	
Pu(SO ₄) ₂ ⁰		10.6501	11.7	
U(SO ₄) ₁ ²⁺	2.565	2.5648	9.0	An(IV)?
Np(SO ₄) ₁ ²⁺	6.508	6.1648	9.0	An(IV)?
Pu(SO ₄) ₁ ²⁺	4.799	5.5563	9.0	An(IV)?

フッ化物錯体

Species	log β (ref)	log β (cal)	log β (JNC)	Note
AmF ²⁺	3.4	3.3159	3.4	
AmF ₂ ⁺	5.8	5.842	5.8	
ThF ³⁺	5.762	5.0726		
ThF ₂ ²⁺	9.643	9.3455		
ThF ₃ ⁺	11.448	12.0559	18.89	JNC?
UF ³⁺	6.295	5.181	9.28	JNC?
UF ₂ ²⁺	10.426	9.5533	16.23	JNC?
UF ₃ ⁺	11.986	12.3416	21.60	JNC?
UF ₄	13.873	14.3212	25.60	JNC?
NpF ³⁺	5.878	4.9453		
NpF ₂ ²⁺	9.654	9.0788		
NpF ₃ ⁺	11.552	11.6205		
NpF ₄	12.881	13.3504		
PuF ³⁺	5.685	5.403		
PuF ₂ ²⁺	9.85	9.991		
NpO ₂ F	1.431	1.4926	1.9	
NpO ₂ F ₂ ⁻	2.177	2.1462		
UO ₂ F ⁺	5.169	4.8025	5.09	
UO ₂ F ₂	8.71	8.7613	8.62	
UO ₂ F ₃ ⁻	11.193	11.0497	10.9	
UO ₂ F ₄ ²⁻	12.321	12.4944	11.7	
NpO ₂ F ⁺	5.106	4.3595		
NpO ₂ F ₂	7.554	7.8729		
NpO ₂ F ₃ ⁻	9.674	9.7102		
PuO ₂ F ⁺	4.612	4.1385	4.57	
PuO ₂ F ₂	7.279	7.4288	8.24	
PuO ₂ F ₃ ⁻	8.979	9.037	9.80	

硝酸錯体

Species	log β (ref)	log β (cal)	log β (JNC)	Note
Am(NO ₃) ²⁺	1.33	1.33		
Am(NO ₃) ₂ ⁺		2.1421		
Pu(NO ₃) ²⁺	1.788	0.4405		<2
Pu(NO ₃) ₂ ⁺	1.537	0.3648		<2
Pu(NO ₃) ₃	-2.067	-0.8364		<2
Np(NO ₃) ²⁺		-0.3716		
Np(NO ₃) ₂ ⁺		-1.2577		
Cm(NO ₃) ²⁺	1.364	0.956		
Cm(NO ₃) ₂ ⁺	1.189	1.393		
Th(NO ₃) ³⁺	1.717	1.5637	2.5	
Th(NO ₃) ₂ ²⁺	2.705	2.6042		
Th(NO ₃) ₃ ⁺	2.539	2.4939		
Th(NO ₃) ₄	1.581	1.8604		
Th(NO ₃) ₅ ⁻	-1.329	0.0761		<2
Th(NO ₃) ₆ ²⁻	-0.958	-2.2315		<2
U(NO ₃) ³⁺	1.143	1.5354	1.47	
U(NO ₃) ₂ ²⁺	2.295	2.5428	2.30	
U(NO ₃) ₃ ⁺	2.839	2.3811		
U(NO ₃) ₄	1.57	1.6914		
Np(NO ₃) ³⁺	1.147	1.4427		
Np(NO ₃) ₂ ²⁺	2.19	2.3557		
Np(NO ₃) ₃ ⁺	1.948	2.093		
Np(NO ₃) ₄	1.566	1.3005		
Pu(NO ₃) ³⁺	1.643	1.4391		
Pu(NO ₃) ₂ ²⁺	2.905	2.3467		
Pu(NO ₃) ₃ ⁺	2.225	2.072		
Pu(NO ₃) ₄	0.821	1.2658		
NpO ₂ (NO ₃)	-1.347	-0.9079	1.1	JNC?
NpO ₂ (NO ₃) ₂ ⁻	-2.141	-2.3605		
UO ₂ (NO ₃) ⁺	-0.22	-1.4299	0.3	<2
UO ₂ (NO ₃) ₂	-4.012	-3.407		
UO ₂ (NO ₃) ₃ ⁻		-6.6284		
UO ₂ (NO ₃) ₄ ²⁻		-10.397		
NpO ₂ (NO ₃) ⁺	-0.396	-1.0846		
NpO ₂ (NO ₃) ₂	-3.062	-2.7177		
NpO ₂ (NO ₃) ₃ ⁻		-5.6002		
PuO ₂ (NO ₃) ⁺	0.348	0.1643	0.3	
PuO ₂ (NO ₃) ₂	-0.313	-0.2212		
PuO ₂ (NO ₃) ₃ ⁻		-1.8613		

塩化物錯体

Species	log β (ref)	log β (cal)	log β (JNC)	Note
AmCl ²⁺	1.05	1.05		
AmCl ₂ ⁺		1.4934		
PuCl ²⁺	0.57	-0.8557		<2
PuCl ₂ ⁺	-3.029	-2.3161		
NpCl ²⁺	-1.673	-0.6131		<2
NpCl ₂ ⁺	-1.299	-1.829		
CmCl ²⁺	1.16	1.16		
ThCl ³⁺	1.254	1.3426		
ThCl ₂ ²⁺	1.219	2.0726		
ThCl ₃ ⁺	0.652	1.4332		
ThCl ₄	-0.112	0.1812		
ThCl ₅ ⁻	-1.329	-2.4402		<2
UCl ³⁺	1.395	1.4659		
UCl ₂ ²⁺	2.349	2.3136		
UCl ₃ ⁺		1.77		
UCl ₄		0.6081		
NpCl ³⁺	1.251	1.5907		
NpCl ₂ ²⁺	2.276	2.5612		
NpCl ₃ ⁺	2.436	2.1326		
NpCl ₄		1.0838		
PuCl ³⁺	1.002	1.1366	0.1	<2
PuCl ₂ ²⁺	1.477	1.6509		
PuCl ₃ ⁺	0.919	0.7582		
NpO ₂ Cl	-0.878	-0.3287	-0.07	
NpO ₂ Cl ₂ ⁻	-1.02	-1.2947		
UO ₂ Cl ⁺	0.741	0.1723	0.17	
UO ₂ Cl ₂	-0.688	-0.2956	-1.1	
UO ₂ Cl ₃ ⁻	-2.173	-2.2451		
UO ₂ Cl ₄ ²⁻		-4.8348		
NpO ₂ Cl ⁺	0.146	0.0347		
NpO ₂ Cl ₂	-0.628	-0.5723		
NpO ₂ Cl ₃ ⁻		-2.6672		
PuO ₂ Cl ⁺	0.492	0.1921		
PuO ₂ Cl ₂	-0.409	-0.259		
PuO ₂ Cl ₃ ⁻		-2.2043		

加水分解定数および錯生成定数に関する報告値およびモデルの問題点

溶解度測定による報告値の問題点：

- 固液分離の不完全性（コロイドの影響？）
- 溶解度積の不確実性（
- 共存イオンの影響
- . . .

モデルの問題点：

- 6 配位モデル（例えば 8 配位への拡張？）
- 静電ポテンシャル（例えばイオン-双極子ポテンシャルの導入？）
- . . .

JNC-TDB に関するコメント

推奨の基準：

- 専門家の判断によるもので、必ずしも統一されていない。
- 統一的な基準を設けるとともに、推奨値の信頼性を明示する必要がある。

An(IV)の推奨値：

- 炭酸錯体、フッ化物錯体などの場合、他のデータとの差が大きいため、再検討が必要である。
- An(IV)の溶解度積の影響によるものと考えられるので、その確認が望まれる。

An(IV)の溶解度積に関する問題点と今後の対策

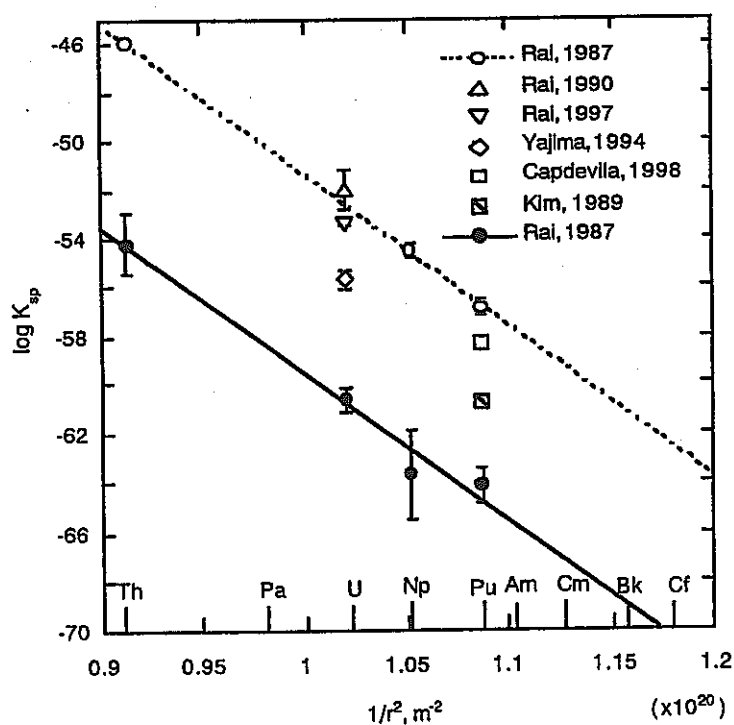
問題点：

- 実験条件による報告値の差が大きい。
- 系統性が確認しにくい。

今後の対策：

- 固相およびコロイドの同定を行い、報告値の差の原因を解明する。
- 信頼性の高い手法によって溶解度積を確定し、系統性を明確にする。

Solubility Products of $\text{AnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ and $\text{AnO}_2(\text{c})$



1. 大きな課題

・研究開発/手法のあり方・・・1)従来タイプの研究開発

2)中長期的な研究開発の基礎研究(代替法やあら

たなアプローチを見つける)

両者の役割の評価・調整が必要

・TRU廃棄物を含めた処分体系の構築に向けた研究開発(核燃料サイクル全体を見据え

た)

2. 基礎的研究課題

・ガラス固化体/粘土系の熱力学的研究

・圧密ベントナイト中での多価イオンの化学形と熱力学的計算コードによるものとの

比較(電気泳動・電気浸透現象を利用)

・鉱物化に関する研究

・有機・無機コロイドの存在と吸着分配係数

・地圧下での岩石系におけるマトリックス拡散

・次世代固化体の開発

・セメント鉱物系の化学