

還元条件・炭酸共存下における
スメクタイトに対する
ネプツニウムの収着挙動
(研究報告)

2003年3月

核燃料サイクル開発機構
東 海 事 業 所

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

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松 4 番地 49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

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

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

© 核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2003

還元条件・炭酸共存下におけるスメクタイトに対する ネプツニウムの収着挙動

(研究報告)

北村 暁^{*}, 戸村 努^{**}

要 旨

高レベル放射性廃棄物の地層処分の性能評価における重要元素のひとつであるネプツニウム (Np) について、還元条件・炭酸共存下におけるスメクタイトに対する収着挙動を調べた。バッチ法を用い、弱アルカリ性水溶液中におけるスメクタイトに対する Np の分配係数 (K_d) を決定し、その全炭酸濃度依存性を調べた。比較のため、非還元条件における K_d の全炭酸濃度依存性も取得した。還元条件で得られた K_d は、全炭酸濃度の増大とともに低下したほか、全炭酸濃度 0.05 M (M: mol.dm⁻³) 程度では 1 m³.kg⁻¹ 以上の大きな値をとることがわかった。一方、非還元条件で得られた K_d は、全炭酸濃度によらずほぼ 10⁻² m³.kg⁻¹ 程度であり、還元条件との結果の差が顕著に表れた。実測で得られたこれらの K_d について、各化学種ごとの K_d をパラメータとした最小二乗適合を行った。その結果をもとに、主に Np(IV) の加水分解種およびヒドロキソ炭酸錯体の収着挙動について考察を行い、固相表面との特異的な相互作用により収着する可能性を指摘した。

^{*} 核燃料サイクル開発機構 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 放射化学研究
Gr.

^{**} 検査開発株式会社

Sorption Behavior of Neptunium onto Smectite under Reducing Conditions in Carbonate Media

(Research Document)

Akira Kitamura^{*}, Tsutomu Tomura^{**}

Abstract

Sorption behavior of neptunium (Np), which is one of the important elements for performance assessment of geological disposal of high-level radioactive waste, onto smectite was investigated under reducing conditions in carbonate media. Distribution coefficient (K_d) of Np onto smectite was determined by a batch method, and dependency of the K_d on total carbonate concentration was investigated. The K_d of Np under non-reducing conditions was also determined for a comparison with that under reducing conditions. The obtained K_d from reducing conditions decreased as total carbonate concentration increased. It was found that the obtained K_d was more than $1 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ at total carbonate concentration of approximately 0.05 M (M: $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) under reducing conditions. On the other hand, the obtained K_d from non-reducing conditions was around $10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, which was independent on total carbonate concentration. As a result, difference of the K_d between reducing and non-reducing conditions was typically observed. The experimentally obtained K_d was analyzed by a least-squares fitting with free parameters of K_d of Np hydrolysis species and carbonate complexes. Based on the analytical result, consideration of sorption behavior of Np, especially Np(IV) hydrolysis species and carbonatohydroxo complexes, was carried out, and a possibility of specific interaction of the Np(IV) species with the solid surface was pointed out.

^{*} Radiochemistry Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works, Japan Nuclear Cycle Development Institute

^{**} Inspection and Development Company

目 次

1.	緒言.....	1
1.1	背景・目的	
1.2	既報の研究報告のレビュー	
1.3	収着試験における初期 Np 濃度の検討	
2.	試験方法.....	6
2.1	バッチ収着試験	
2.2	Np の酸化状態確認のための溶媒抽出	
3.	試験結果.....	8
3.1	水素イオン濃度指数および酸化還元電位の時間変化	
3.2	分配係数の全炭酸濃度依存性	
3.3	テノイルトリフルオロアセトンを用いた溶媒抽出の結果	
4.	考察.....	11
4.1	静電的収着の可能性の検討	
4.2	加成則を用いた分配係数の解析	
4.3	解析結果から得られる TTA 抽出率と試験結果との比較	
4.4	スメクタイトに対する Np の収着挙動に関する考察	
4.5	Np(IV)収着挙動に関する他の報告との比較	
5.	結言.....	19
	参考文献.....	20

表 目 次

表 1.1	第 2 次取りまとめに向けて設定されたモデル地下水の諸条件.....	22
表 1.2	炭酸共存下 , $\text{pH}_c = 9.0$ における Np(IV) 溶解度計算に用いられた熱力学 データ.....	23
表 2.1	スメクタイトに対する Np の収着試験の主な試験条件一覧.....	24
表 3.1	還元条件におけるスメクタイトに対する Np の分配係数の測定結果 (液固比 = 100 ml.g^{-1}).....	25
表 3.2	還元条件におけるスメクタイトに対する Np の分配係数の測定結果 (液固比 = 1000 ml.g^{-1}).....	26
表 3.3	還元条件におけるスメクタイトに対する Np の分配係数の測定結果 (液固比 = 20 ml.g^{-1}).....	27
表 3.4	非還元条件におけるスメクタイトに対する Np の分配係数の測定結果 (液固比 = 20 ml.g^{-1}).....	28
表 3.5	還元および非還元条件でのスメクタイトを添加しないブランク試料 における TTA 抽出率の結果.....	29
表 4.1	加成則によるスメクタイトに対する Np の分配係数の解析に用いら れた熱力学データ.....	30
表 4.2	加成則を用いた最小二乗適合によって得られた各溶存化学種ごとの 分配係数(K_{di})および Np 酸化還元反応の平衡定数(K_e)の一覧.....	31
表 4.3	本研究で得られた K_{di} の文献値との比較.....	32

目 次

図 1.1	スメクタイトに対する Np の分配係数の全炭酸濃度依存性.....	33
図 1.2	水溶液中の溶存 Np(IV)の全溶存 Np に対する割合の全炭酸濃度依存性.....	34
図 1.3	JNC-TDB を用いた場合のイオン強度 1 M , pH _c = 9.0 における Np(IV)溶解度の全炭酸濃度依存性.....	35
図 1.4	OECD/NEA-TDB を用いた場合の pH _c = 9.0 における Np(IV)溶解度の全炭酸濃度依存性.....	36
図 3.1	液固比 100 ml.g ⁻¹ における Np 収着試験の pH _c と E _h の時間変化.....	37
図 3.2	液固比 1000 ml.g ⁻¹ における Np 収着試験の pH _c と E _h の時間変化.....	38
図 3.3	液固比 20 ml.g ⁻¹ における Np 収着試験の pH _c と E _h の時間変化.....	39
図 3.4	非還元条件における Np 収着試験の pH _c と E _h の時間変化.....	40
図 3.5	還元条件におけるスメクタイトに対する Np の分配係数の全炭酸濃度依存性(液固比 = 100 ml.g ⁻¹).....	41
図 3.6	還元条件におけるスメクタイトに対する Np の分配係数の全炭酸濃度依存性(液固比 = 1000 ml.g ⁻¹ および 20 ml.g ⁻¹).....	42
図 3.7	非還元条件におけるスメクタイトに対する Np の分配係数の全炭酸濃度依存性(液固比 = 20 ml.g ⁻¹).....	43
図 3.8	還元条件におけるスメクタイトに対する Np の分配係数に与える液固比の影響.....	44
図 3.9	還元条件におけるスメクタイトに対する Np の分配係数に与えるフィルター孔径の影響(液固比 100 ml.g ⁻¹).....	45
図 3.10	還元条件におけるスメクタイトに対する Np の分配係数に与えるフィルター孔径の影響(液固比 20 ml.g ⁻¹ および 1000 ml.g ⁻¹).....	46
図 3.11	還元条件における TTA 抽出率の全炭酸濃度依存性(液固比 = 100 ml.g ⁻¹).....	47
図 3.12	還元条件における TTA 抽出率の全炭酸濃度依存性(液固比 = 1000 ml.g ⁻¹ および 20 ml.g ⁻¹).....	48
図 3.13	非還元条件における TTA 抽出率の全炭酸濃度依存性(液固比 = 20 ml.g ⁻¹).....	49
図 3.14	1 M NaCl 水溶液 (pH _c = 9.0) における Np(V)溶存化学種のモル分率	

の C_T 依存性.....	50
図 3.15 還元条件における N_p のスメクタイト収着成分をすべて 4 価と仮定 した場合の、全 N_p に対する $N_p(IV)$ のモル分率.....	51
図 4.1 1 M NaCl 水溶液におけるスメクタイト表面の収着基 (S-OH) の 分布の pH 依存性.....	52
図 4.2 各 C_T ごとのスメクタイトに対する N_p の分配係数の pH_c 依存性.....	53
図 4.3 スメクタイトに対する N_p の分配係数の加成則を用いての解析結果 N_p の酸化還元の平衡定数を $\log K_e = 11.98$ と仮定した場合.....	54
図 4.4 スメクタイトに対する N_p の分配係数の加成則を用いての解析結果 N_p の酸化還元の平衡定数をパラメータとした場合.....	55
図 4.5 解析で得られた各溶存化学種の分配係数 (K_{di}) をもとに計算された TTA 抽出率の実測値との比較 N_p の酸化還元の平衡定数を $\log K_e = 11.98$ と仮定した場合.....	56
図 4.6 解析で得られた各溶存化学種の分配係数 (K_{di}) をもとに計算された TTA 抽出率の実測値との比較 N_p の酸化還元の平衡定数をパラメータとした場合.....	57
図 4.7 還元条件においてスメクタイトに収着した N_p 溶存化学種の分配.....	58
図 4.8 非還元条件においてスメクタイトに収着した N_p 溶存化学種の分配.....	59

1. 緒言

1.1 背景・目的

高レベル放射性廃棄物の地層処分において、半減期 2.14×10^6 年の α 核種であるネプツニウム (Np)-237 は、安全評価上最も重要な核種のひとつとして知られている。核燃料サイクル開発機構が平成 11 年 11 月に国に提出した「地層処分研究開発第 2 次取りまとめ」(以下、第 2 次取りまとめ) [1]の中で、地層処分で想定されているシナリオには、放射性核種の地下水への溶解、人工バリア材および天然バリア材に対する収着・拡散などが含まれており、 Np のこれらの化学挙動についても多くの研究が行われてきている。しかしながら、 Np は酸化還元に鋭敏な元素であり、わが国の地層処分として想定されている深地層においては低酸素ひいては還元状態であることが予想されていることから、還元条件下における Np すなわち Np(IV) の化学挙動を明らかにすることが重要な課題となっている。

一方、第 2 次取りまとめに向けて、地質環境条件のひとつである地下水の地球化学的特性に関して、全国の地下水の実測値を基に統計学的な解析を行い、かつ性能評価上の重要性を考慮して、5 種類のモデル地下水が設定されている[2]。それらは、降水系還元性高 pH 型地下水 (FRHP)、降水系還元性低 pH 型地下水 (FRLP)、海水系還元性高 pH 型地下水 (SRHP)、海水系還元性低 pH 型地下水 (SRLP)、混合系還元性中性型地下水 (MRNP) と呼ばれている。これらのうち、第 2 次取りまとめでは最も性能評価上重要なモデル地下水として FRHP を、次に重要なモデル地下水として SRHP を挙げている。これらのモデル地下水の主な環境条件を、表 1.1 に示す。

表 1.1 より、モデル地下水のイオン強度は高いもので 0.6 mol.kg^{-1} に及ぶものがあること、また全炭酸濃度が 0.1 mol.kg^{-1} に及ぶものがあることがわかる。一般に、遷移金属元素は陰イオン種と錯生成を起こしやすく、 Np においても例外ではないが、このことが Np の化学挙動を複雑にしている一因となっている。これらのモデル地下水中に Np が溶解した場合、 Np は還元されて 4 価となり、かつ炭酸水素イオン (HCO_3^-) もしくは炭酸イオン (CO_3^{2-}) と錯生成する可能性が考えられる。したがって、還元条件下における Np の炭酸錯体の化学挙動を明らかにすることが重要視されてきている。

著者らは、これまでに炭酸共存下・アルカリ性水溶液中における Np(IV) の溶解度測定を実施し、溶解度のみならず炭酸錯体 (正確には水酸化物イオン (OH^-) まで配位したヒドロキソ炭酸錯体) の熱力学データの決定まで行っている[3,4]。この研究によって得られた知見をも

とに、Np(IV)の炭酸錯体について、人工バリア材に対する収着挙動を調べることにした。しかしながら、モデル地下水における収着挙動を調べることは、Np(IV)の溶解度の低さゆえに容易ではない。そこで、2つの観点から収着挙動の調査を行うことにした。ひとつは、混合系還元性中性型地下水(MRNP)における、すなわち全炭酸濃度が約0.1 M (M: mol.dm⁻³)における人工バリア材に対する分配係数を取得することである。もうひとつは、併せて、全炭酸濃度の変化に伴ってNp(IV)の支配溶存化学種が変化することから、この溶存化学種変化による収着挙動の変化についても調べることにした。この結果をもとに、分配係数の全炭酸濃度依存性を外挿することにより、低炭酸濃度条件での分配係数を予測する可能性を検討する。

以上のことから、還元条件・炭酸共存下におけるNpの収着挙動を、スメクタイトに対して調べることにした。スメクタイトは、地層処分的人工バリア材のうち緩衝材に用いられるベントナイトの主成分である。また、スメクタイトについては、物理・化学的挙動のほか酸塩基滴定などによって表面特性が調べられている[5]ことから、ベントナイトではなく主成分を精製したスメクタイトを用いるのが適当であると判断した。分配係数は、バッチ法を用いて取得した。また、還元剤を添加せずに同様の収着試験を実施し、分配係数の値を比較した。得られた試験結果から、還元条件・炭酸共存下におけるNpの収着挙動を考察した。

1.2 既報の研究報告のレビュー

前節で述べたような背景および目的のもと、著者らはスメクタイトに対するNpの収着試験を、還元条件・炭酸共存下において実施した[6]。分配係数の取得にはバッチ法を用い、精製したスメクタイト0.2 gと1 M NaClと0.09~1 M NaHCO₃の混合溶液に、還元剤としてのNa₂S₂O₄と5価のNp-237貯蔵溶液をそれぞれ1×10⁻² Mおよび1×10⁻⁶ Mになるよう添加して、pHを8~9に調整して試験を行った。試験開始から16日および42日経過後に、水溶液中のNp濃度を定量することにより、分配係数(K_d)の算出を行った。また、水溶液中のNpの酸化状態を調べるため、テノイルトリフルオロアセトン(TTA)-キシレン溶液を用いたNp(IV)の溶媒抽出[7,8]を行った。Np濃度の定量は、Np-237のα線を半導体検出器もしくは液体シンチレーション検出器を用いて計数することにより実施した。還元条件の維持を目的として、α線測定およびその前処理以外の作業は、N₂雰囲気(O₂濃度1 ppm未満)のグローブボックス中で実施した。

得られた分配係数の全炭酸濃度(C_T)依存性を、図1.1に示す。分配係数が、C_Tの増加に伴って低下していることがわかる。また、このときの液相におけるNp(IV)の全Npに対する

割合を図 1.2 に示す。ここで、Np(IV)濃度は、TTA に抽出された Np の濃度として定義されている。Np(IV)の割合が C_T の低いほうでは低く、また C_T の増加に伴って高くなっていることがわかる。これらの情報をもとに、予備的な解析として、Np(IV)および Np(V)の各化学種の分配係数をパラメータとし、実験で得られた K_d に対して加算則、すなわち

$$K_d = \sum_i K_{di} X_i \quad (1-1)$$

が成り立つものと仮定して最小二乗適合を行った。ここで、 K_{di} および X_i は、それぞれ化学種 i の分配係数およびモル分率を表す。このようにして得られた K_{di} などから、還元条件・炭酸共存下におけるスメクタイトに対する Np の収着挙動について検討した。

しかしながら、既報告には実験および解析の両面からいくつかの問題点が指摘された。ひとつは、水溶液のイオン強度が一定ではない点である。一般に、固相表面との静電的な相互作用を考える場合、イオン強度が高いほど水溶液中の収着に関する競争イオンが増えることから、分配係数は低下することが知られている。本試験では、イオン強度が C_T の増加に伴い 1.12 M から 2.04 M まで変化しており、一定であるとは言いがたい。したがって、 K_d の C_T 依存性がイオン強度の影響によるものであることを否定できない結果となっている。ほかに、Np の添加濃度が 1×10^{-6} M と、Np(IV)の溶解度を考えるとかなり高いことから、低 C_T 条件において Np が溶解度を超えて沈殿した可能性を否定できないこと、一般に K_d は水溶液の pH にも依存するが解析上その影響が考慮されていないこと、Np(V)が支配的と思われる還元剤無添加における試験結果がないことなどが、問題点として指摘された。

本研究は、これらの問題点のうち、実験的な課題を解決することを目的として行われたものである。

1.3 収着試験における初期 Np 濃度の検討

前節で述べた収着試験においては、初期 Np 濃度を 1×10^{-6} M に設定している。一般に、中性～アルカリ性水溶液中におけるアクチニド(IV)の溶解度は低いことが知られている。前節の報告[6]においても炭酸共存下における Np(IV)の溶解度については検討が行われているが、より低い全炭酸濃度への K_d の外挿も視野に入れた試験を実施するにあたって、再度検討を行うこととした。

サイクル機構が開発した熱力学データベース (JNC-TDB) [9]を用いて計算された、イオン強度 1 M, $\text{pH}_c = 9.0$ における Np(IV) 溶解度の全炭酸濃度依存性を、図 1.3 に示す。また、計算に用いられた熱力学データを、表 1.2 に示す。JNC-TDB では 25 °C, イオン強度 0 における熱力学データから構成されており、イオン強度補正の際には Davies の活量係数モデルを用いている。Davies モデルによる 25 °C におけるイオン種 i の活量係数 γ_i は、次式で表される。

$$\log \gamma_i = -0.51 z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I_m}}{1 + \sqrt{I_m}} - 0.3 I_m \right) \quad (1-2)$$

ここで、 z_i はイオン種 i の電荷、 I_m は重量モル濃度単位のイオン強度である。図 1.3 中の灰色に塗られた領域は、本試験で設定した全炭酸濃度であるが、全炭酸濃度の低い条件では Np(IV) 溶解度が 10^{-6} M を下回る可能性のあることがわかる。

一方、経済協力開発機構/原子力機関 (OECD/NEA) がまとめた Np の熱力学データベース (OECD/NEA-TDB) [10]から計算された、同様の条件の Np(IV) 溶解度の全炭酸濃度依存性を、図 1.4 に示す。また、計算に用いられた熱力学データを、表 1.2 に示す。この熱力学データベースでは、特異イオン相互作用係数 (SIT) モデル[11]と呼ばれる活量係数モデルが用いられている。SIT モデルによる 25 °C におけるイオン種 i の活量係数 γ_i は、次式で表される。

$$\log \gamma_i = -\frac{0.51 z_i^2 \sqrt{I_m}}{1 + 1.5 \sqrt{I_m}} + \sum_k \varepsilon(i,k) m_k \quad (1-3)$$

ここで、 $\varepsilon(i,k)$ はイオン種 i とその逆符号をもつ電解質イオン k との間の相互作用に関する係数で、特異イオン相互作用係数とよばれる。また、 m_k は重量モル濃度単位の電解質濃度であり、 NaCl のような 1:1 電解質の場合は I_m に等しくなる。ただし、OECD/NEA-TDB では Np(IV) のヒドロキシ炭酸錯体 (たとえば $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$) の熱力学データが認められていないため、筆者が実施した炭酸共存下における Np(IV) の溶解度測定から決定された値[4]を用いている。図 1.4 によれば、全炭酸濃度が 0.05 M 程度であっても、 Np(IV) の溶解度は 10^{-6} M を上回る事が予想される。

図 1.3 と図 1.4 を比較すると、予想される Np(IV) の溶解度に大きな差のあることがわかる。また、支配的な溶存化学種も異なるという結果になっていることがわかる。さらに、それぞれの平衡定数の対数值 ($\log K$) について $I = 0$ M と $I = 1$ M の値を比較すると、Davies モデルを用いた JNC-TDB ではあまり大きな差が見られない一方で、SIT モデルを用いた

OECD/NEA-TDB では、電気的に中性な $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ を除いて大きな差があり、しかも電荷の絶対値が大きい化学種ほどその差が開いていることがわかる。このような相違が見られる原因は、2 つあるものと考えられる。ひとつは活量係数モデル、もうひとつは熱力学データによるものである。一般に、Davies モデルが実測値をよく再現できるのは 0.1 M 程度以下と言われている[11]。したがって、 $I = 1 \text{ M}$ においては平衡定数が過小評価されている可能性が考えられる。また、 $I = 0 \text{ M}$ における熱力学データの相違については、特に本試験条件で支配的に存在すると予想される $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ の相違が大きい。このひとつの原因としては、筆者の報告値[4]が過飽和側からの溶解度測定である一方、JNC-TDB で用いられている Rai らの報告値[12]が不飽和側からの溶解度測定であることによるものが考えられる。ただし、OECD/NEA-TDB の場合、低イオン強度の熱力学データのみを用いて外挿している例も見受けられる(たとえば $\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ など)ことから、熱力学データの信頼性には注意する必要がある。

Np に限らずアクチニド(IV)の熱力学データは全般的に不十分であることから、いずれの計算結果が妥当かを論じることは難しいが、熱力学データの取得方法や活量係数モデルの差違から考えると、図 1.3 および図 1.4 の結果の間に真の値があるものと思われる。また、本試験条件における $\text{Np}(\text{IV})$ の支配的な溶存化学種が、 $\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ および $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ であることが予想される。したがって、 Np 濃度が $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ の場合、少なくとも前報[6]で報告した、 $C_T : 0.09 \text{ M}$ 以上では溶解度を超えているとは考えにくいものの、より信頼性を高めることを目的として、初期 Np 濃度を $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ 程度に設定し、本報告の試験を行うこととした。

一方、大気雰囲気中で支配的に存在する $\text{Np}(\text{V})$ の溶解度は、 $\text{pH} < 10.5$ であれば炭酸塩が共存していない場合でも溶解度は 10^{-6} M 以上であることが報告されている[13]ことから、比較のために実施した非還元条件における収着試験においては、 Np 濃度定量時の放射線計測の有利さから、初期 Np 濃度を $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ に設定することとした。

2. 試験方法

2.1 バッチ収着試験

収着試験は、すべてバッチ法を用いて行った。スメクタイトとしては、クニミネ工業（株）製クニピア F を NaCl 水溶液でコンディショニングしたのち、分級および酸による洗浄を繰り返すことで精製したもの[5]を用いた。精製したスメクタイトの主な物理・化学および表面特性については、すでに報告されている[5]。Np-237 の貯蔵溶液は Amersham 社から購入したもので、1.4 M HCl 溶液であった。Np 溶液の精製等を行わなかったが、 α スペクトロメトリーにより不純物の妨害が見られないことを確認した。

主な試験条件を、表 2.1 に示す。容量 30 ml のポリプロピレン製容器に、あらかじめ所定量のスメクタイト、NaCl 粉末、NaHCO₃ 粉末、Na₂S₂O₄ 粉末を入れた状態で、N₂ 雰囲気グローブボックスに搬入した。比較のため、還元剤を添加しない条件（非還元条件）、すなわち Np(V) の分配係数（ K_d ）の取得が期待される収着試験も併せて行った。その後、グローブボックス内で溶存酸素等を脱気した蒸留水と Np 貯蔵溶液をポリプロピレン製容器に入れることで試験開始とした。この際の液量は約 20 ml とした。初期 Np 濃度（ $[Np]_{init}$ ）は $6.3 \times 10^{-8} \sim 1.7 \times 10^{-6}$ M（非還元条件では 1.3×10^{-6} M）、スメクタイトは 0.002 ~ 1 g（すなわち液固比が 20 ~ 1000 ml.g⁻¹）、NaHCO₃ は 0.04 ~ 1 M、還元剤である Na₂S₂O₄ は 0.01 M とし、NaCl はイオン強度が 1 M になるような適量を添加した。液固比については 100 ml.g⁻¹ を標準とし、 K_d が高いと予想される低炭酸濃度では 1000 ml.g⁻¹ に、 K_d が低いと予想される高炭酸濃度では 20 ml.g⁻¹ の試料を併せて用意した。また、比較のために行った還元剤無添加の試験においては K_d が低いと予想されたことから、液固比を 20 ml.g⁻¹ に設定した。このような収着試験試料を、約 25 において、回転式振とう器を用いて毎分約 70 回転で振とうを行った。本試験ではイオン強度が高いことから、 $pH (= -\log a_{H^+})$ 、 a は活量を表す）に代えて水素イオン濃度指数 $pH_c (= -\log [H^+])$ の測定を行うこととした。この pH_c の較正には、0.001, 0.1 M の HCl および NaOH（和光純薬工業（株）製容量分析用試薬）を用いた。収着試験試料の pH_c は、HCl もしくは NaOH を用いて調整した。

試験開始から約 2 週間および約 4 週間経過後に、水溶液の pH_c および酸化還元電位（ORP）を、ガラス複合電極と pH/イオンメータ（いずれも東亜ディー・ケー・ケー（株）製）の組み合わせにより測定した。また、水溶液の一部（約 0.4 ml）をとり、分画分子量 10^4 の限外ろ過フィルター（ミリポア社製）で遠心ろ過したのち、溶存全 Np 濃度の定量を行った。この際、

一部の試料については比較のために、孔径 $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターおよび分画分子量 3×10^3 の限外ろ過フィルターによるろ過を行い、コロイド成分の影響の確認を行った。さらに、Np の酸化状態を確認するために、後述する溶媒抽出を実施した。

Np 濃度の定量は、Np 含有溶液の一部(約 0.05 ml)をステンレス皿に焼き付けたのち Np-237 の α 線を半導体検出器 (EG&G Ortec 社製) で計数するか、Np 含有溶液 (約 0.1 ml) を液体シンチレータと混合し液体シンチレーション検出器 (Packard Instruments 社製) で計数することにより行った。Np-237 の α 線測定およびその前処理を除き、作業はすべて N_2 雰囲気 (O_2 濃度 1 ppm 未満) 中で実施した。

2.2 Np の酸化状態確認のための溶媒抽出

収着試験の溶液分析の中で、Np の酸化状態を確認するためにテノイルトリフルオロアセトン (TTA : IUPAC 命名法に従うと「4,4,4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1,3-ブタンジオン」) を用いた溶媒抽出を実施した。この TTA は、アクチニド(IV)を選択的に抽出する試薬として知られている[7,8]。その抽出率は酸濃度に依存しており、Np(IV)や Pu(IV)の場合は酸濃度約 0.3 M 付近でほぼ 100% が TTA に抽出される一方、酸濃度が 10 M 近くになるとほとんどが水相に残ることが報告されている[14]。したがって、本試験でもこの情報をもとに作業を行うこととした。

限外ろ過 (もしくは精密ろ過) 後のろ液の約 0.3 ないし 0.4 ml を、容量 1.5 ml の遠心沈殿管に分取した。次に、濃硝酸 (約 13.4 M) を約 0.01 ないし 0.02 ml 加えて水相の酸濃度を約 $0.5 \sim 0.6\text{ M}$ に調整したのち、 0.05 M TTA のキシレン溶液を水相と同量添加した。この遠心沈殿管を約 1 分間強く振とうすることにより、水相中の Np(IV)を有機相に抽出した。その後、軽く遠心分離によって二相を分け、マイクロピペットを用いて水相を除去した。残った有機相入りの遠心沈殿管に濃硝酸を有機相と同量添加し、 1 分間強く振とうすることにより、有機相中の Np(IV)を水相に戻す、いわゆる逆抽出を行った。軽く遠心分離を行ったのち、水相を放射線測定のための分析試料に供した。

前節で述べたバッチ試験と同様に、一連の作業はすべて N_2 雰囲気 (O_2 濃度 1 ppm 未満) のグローブボックス中で実施した。また、硝酸を加えることにより Np(IV)が酸化するおそれのあるため、一連の作業は極力短時間で終わるように努めた。

3. 試験結果

3.1 水素イオン濃度指数および酸化還元電位の時間変化

収着試験における水素イオン濃度指数 (pH_c), 酸化還元電位 (E_h : 対標準水素電極), C_T , K_d および $[Np(IV)]/[Np]_T$ の結果を, スメクタイトを添加しなかったブランク試料を含め, 表 3.1 ~ 3.5 に示す。順に, 還元条件で液固比が 100 ml.g^{-1} , 1000 ml.g^{-1} , 20 ml.g^{-1} , そして非還元条件 (20 ml.g^{-1}) の結果である。このうち, pH_c と E_h の時間変化を, 図 3.1 ~ 3.4 に示す。図 3.1 に示した液固比 100 ml.g^{-1} の試験においては, スメクタイト添加前に溶液調製を行っており, スメクタイト添加時を 0 d と表している。表 1.1 で示したように, MRNP の pH が 7.07 であることから, なるべく pH_c が 7 に近いよう調整を試みたものの, 結果的には 9 ± 1 のところで収束した。この原因としては, 炭酸水素イオン (HCO_3^-) と炭酸イオン (CO_3^{2-}) の間の平衡反応, およびスメクタイトによる pH 緩衝作用が考えられる。一方, E_h の時間変化は pH_c の変化にはあまり影響されず 試験開始後 100 d を超えても E_h はおおむね -0.2 V 以下となり, 試験期間中は十分な還元状態にあったことが示された。これは, 特に図 3.4 に示した非還元条件における試験結果と比較すれば明らかである。しかしながら, 非還元条件においても低酸素環境であったためか, E_h の値は大気開放系に比べるとやや低めであった。

3.2 分配係数の全炭酸濃度依存性

本研究では, 分配係数 (K_d) を次式により決定した。

$$K_d = \frac{C_0 - C_f}{C_f} \frac{V}{S} \quad (3-1)$$

ここで, C_0 は初期 Np 濃度 (M), C_f は収着試験後の溶存 Np 濃度 (M), V は溶液の液量 (m^3), S は固相の重量 (kg) である。したがって, 固相に収着した Np 量 (濃度) は, 初期 Np 濃度から試験後の溶存 Np 濃度を差し引くことによって得られている。

得られた K_d の C_T 依存性を, 図 3.5 ~ 3.7 に示す。図 3.5 は, 液固比 100 ml.g^{-1} の試験結果を示しており, 同じ液固比であった前報の結果[6]を比較のため載せている。誤差は, 計数値の標準偏差を伝播させたものである。図 3.5 より, K_d は C_T の増大とともに低下していくことが

わかる。また、 K_d が $10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 付近になると、初期 N_p 濃度と収着後の溶存 N_p 濃度との差がごくわずかとなり、誤差が大きくなっていることがわかる。さらに、 K_d の振とう期間に対する依存性が見られないことから、収着は2週間でほぼ平衡に到達しているものと考えられる。前報の結果[6]と本試験の結果を比較すると、ばらつきは大きいものの顕著な差は見られなかったことから、前報の結果を再現したと考えることができる。さらに、前報では N_p が溶解度を超えて沈殿した可能性を考慮し、 $C_T < 0.08 \text{ M}$ の K_d の公開を控えていたが、初期 N_p 濃度を1桁低く設定した本試験結果が同様の K_d を示したことから、これらの K_d 値は妥当なものであると考えられた。

図 3.5 に示した K_d の妥当性をさらに確認することを目的として、液固比を変えて K_d の決定を行った結果が図 3.6 である。予想された K_d の高い低 C_T 条件では固相を少なくして液固比を $1000 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ とし、逆に K_d が低いと予想された高 C_T 条件では固相を多くして液固比を $20 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ とした。得られた K_d の C_T 依存性は、図 3.5 に示した $100 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ の結果に比べやや傾きが大きく見えるが、液固比をより適切に設定することで K_d 値の信頼性が高まったものと考えられる。ただし、振とう 92 d で K_d が $10^1 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ を超えた結果については、溶存 N_p 濃度がごくわずかであったことから、他の結果に比べると信頼性が低いものと考えられる。

一方、非還元条件の試験によって得られた K_d の C_T 依存性を、図 3.7 に示す。この図からわかるとおり、 K_d は C_T に依存せず、ほぼ $10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ で一定になっていることがわかる。また、液固比を $20 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ と固相を多く導入したにも関わらず、還元条件に比べて N_p の収着量が明らかに少ないことがわかる。このことから、 C_T が1 Mに近い高炭酸濃度条件を除き、還元条件と非還元条件で K_d の値は明らかに異なっており、還元条件における K_d の大きさが顕著に現れていることがわかる。

また、 K_d の C_T 依存性における液固比の影響について調べた結果を図 3.8 に、ろ過の際のコロイドの有無を調べるためのフィルター孔径の影響について調べた結果を図 3.9 および図 3.10 である。いずれも顕著な差は見られず、前者は K_d の妥当性を、後者は水溶液中に N_p コロイドが存在していないことを示している。

3.3 テノイルトリフルオロアセトンを用いた溶媒抽出の結果

収着試験の液相に残った N_p のテノイルトリフルオロアセトン(TTA)による抽出率、すなわち溶存全 N_p 濃度 ($[N_p]_T$) に対する $N_p(\text{IV})$ 濃度 ($[N_p(\text{IV})]$)の割合として得られた結果を、図 3.11 ~ 3.13 に示す。順に、液固比が $100 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ の試験、 $1000 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ および $20 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ の試験、

そして非還元条件における試験による結果である。図 1.2 に示した前報の結果[6]に比べると、TTA 抽出率の C_T 依存性が不明確になっているよう見えるが、これは少量の試料による分離作業で大きな誤差が発生したためと考えられる。全体的には、還元条件においては C_T の高い条件ほど TTA 抽出率が高くなる傾向にあることがわかる。なお、長期間 (156 d および 92 d) 振とうした試料では TTA 抽出率が若干低めとなっているが、これは還元条件が劣化して Np の一部が酸化したことによるものと考えられる。また、低 C_T 条件で TTA 抽出率が低いのは、 $Np(IV)$ がスメクタイトに吸着したことによるものであると考えられる。

一方、非還元条件においては C_T に関係なく、ほとんどの Np が TTA に抽出されなかったことがわかる。最も C_T の高い 1.0 M においてのみ、わずかに $Np(IV)$ が溶液中に存在しているように見えるが、誤差範囲と考えるのが妥当である。ただし、同条件でスメクタイトを添加しなかったブランク試料において、溶存 Np の約 3 割が TTA に抽出されたことは注目に値する。このことから、少量ながら還元された Np は、スメクタイトに吸着したものと考えられる。なお、非還元条件における $Np(V)$ の支配的な溶存化学種は全般的には $NpO_2CO_3^-$ であり、高 C_T 条件では $NpO_2(CO_3)_2^{3-}$ がやや支配的となることが、図 3.14 に示したモル分率 (熱力学データは OECD/NEA-TDB [10]による) からわかる。

また、還元条件においてスメクタイトに吸着した Np がすべて 4 価であると仮定し、各試験容器中の $Np(IV)$ のモル分率を計算した結果が図 3.15 である。この図によれば、 $Np(IV)$ のモル分率は $C_T = 0.4$ M 付近で極小値をとることが読みとれるが、値のばらつきもかなり大きいことがわかる。還元条件の試験で測定された pH および E_h の値から、熱力学的にはいずれの試料もほぼ 100 % が $Np(IV)$ となることから、得られた結果が熱力学的には説明できないこととなる。この原因は明確ではないが、図 3.7 および図 3.13 に示したとおり、非還元条件の場合には Np がほとんどスメクタイトに吸着しないにも関わらず、スメクタイトの有無により TTA 抽出率が異なることから、スメクタイトの存在が $Na_2S_2O_4$ による還元作用を妨害しており、さらにその結果が E_h 測定値に現れていない可能性が考えられる。このことから、 Np の酸化還元に関する熱力学データを、本研究でそのまま適用することは難しいものと考えられる。また、なんらかの理由で $Np(IV)$ が TTA に抽出されなかったことも考えられる。

4. 考察

4.1 静電的収着の可能性の検討

粘土鉱物や岩石に対するイオン種の収着現象にはさまざまなものがあり、まだそのすべてが解明されたわけではないが、現象を比較的良好に再現できるモデルとしてイオン交換と表面錯生成の2種類が知られている。これらのモデルは、いずれも固相と液中イオン種の静電相互作用に基づく反応である。第3章で述べた試験結果がこのような静電相互作用で説明できるかどうか、本節で検討を行う。なお、図1.3、図1.4より、還元条件で支配的なNpの溶存化学種は $\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ および $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ であり、図3.14より非還元条件では NpO_2CO_3 および $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ であることがわかる。いずれの化学種も、陰イオン種であることが注目される。

イオン交換は、スメクタイト中の層間イオンが水溶液中のイオンと交換する反応である。本試験で用いているスメクタイトは、前処理によってNa型に揃えてあることから、その化学組成は、



と表される[15]。このうち、 Na^+ が層間イオンであることから、イオン交換として起こりうるのは陽イオン交換反応となる。しかしながら、本研究で予想されるNpの支配的な溶存化学種がいずれも陰イオン種であることから、主な収着現象はこのような陽イオン交換反応とは無関係であると考えられる。

次に、表面錯生成の可能性について検討する。ここでいう表面錯生成は、固相表面の構造末端に水酸基(S-OH)が存在し、この水酸基がプロトン化もしくは脱プロトン化することにより静電相互作用が発生するものであり、特異的な相互作用は含めないものとする。すなわち、



の各反応により電荷をもつ収着媒が生じ、 S-OH_2^+ に陰イオン種が、 S-O^- に陽イオン種が収着することとなる(添字のsは、固相表面の静電ポテンシャルをもつものであることを示す)。

これら(4-1)式および(4-2)式はいずれも水素イオンが反応に関与することから、それぞれの収着媒の分布は pH に依存することがわかる。それぞれの固相近傍における反応式の平衡定数を K_{a1}^{int} および K_{a2}^{int} とすると、

$$K_{a1}^{int} = \frac{[S-OH][H^+]_s}{[S-OH_2^+]} = \frac{[S-OH][H^+]}{[S-OH_2^+]} \exp\left(\frac{-e\psi_s}{kT}\right) \quad (4-3)$$

$$K_{a2}^{int} = \frac{[S-O^-][H^+]_s}{[S-OH]} = \frac{[S-O^-][H^+]}{[S-OH]} \exp\left(\frac{-e\psi_s}{kT}\right) \quad (4-4)$$

となる。ここで、 e は電気素量 (1.60×10^{-19} C), ψ_s は固相表面における静電ポテンシャル, k はボルツマン定数 (1.38×10^{-23} J.K⁻¹) である。であることから、平衡定数と pH がわかれば、収着基の分布が求められることになる。

これらの平衡定数は、一般的に酸塩基滴定によって求められる。この結果はすでに澁谷らによって、0.1 M NaCl 水溶液中で $\log K_{a1} = -5.674$, $\log K_{a2} = -7.916$ と報告されている[5]。これらの平衡定数を用いて収着基のモル分率の pH 依存性を求めた結果を、図 4.1 に示す。ここでは、活量係数補正を Davies モデルにより行っている。本試験はおおよそ pH が 8~10 の範囲で実施されているため、支配的な収着基は S-OH および S-O⁻であり、pH が高いほど S-O⁻が支配的となっていることがわかる。したがって、 NpO_2^+ のような陽イオン種であれば、固相表面との静電的な相互作用をもつ可能性が考えられる。しかしながら、イオン交換モデルの検討の際に述べたとおり、還元条件における Np の支配溶解化学種がいずれも陰イオン種であることから、主な収着現象について S-O⁻との静電相互作用は考えにくい。したがって、表面錯生成の可能性も低いものと考えられる。また、図 4.2 に示すとおり、還元条件におけるスメクタイトに対する Np の K_d は、各 C_T 値において pH_c に対する依存性をもっていないことから、S-OH とのなんらかの特異的な収着であることも考えにくい。

以上のことから、イオン交換や表面錯生成のような静電相互作用モデルを、本収着試験に適用することは妥当ではないことがわかる。

4.2 加成則を用いた分配係数の解析

前節で述べたとおり、スメクタイトに対する Np の収着挙動は、既存のモデルでは容易に解析できないことが明らかになった。このことから、1.2 節で述べた前報[6]と同様に、予備的な

解析として、Np(IV)および Np(V)の各化学種の分配係数をパラメータとし、実験で得られた K_d に対して加成則，すなわち

$$K_d = \sum_i K_{di} X_i \quad (1-1)$$

が成り立つものと仮定して最小二乗適合を行うこととした。ここで、 K_{di} および X_i は、それぞれ化学種 i の分配係数およびモル分率を表す。本研究における解析では、図 1.4 および図 3.14 の熱力学計算の結果をもとに、Np(V)の溶存化学種として NpO_2^+ 、 $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ 、 $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ の 3 化学種、Np(IV)の溶存化学種として $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ 、 $\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ 、 $\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ 、 $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ の 4 化学種、計 7 化学種の存在を仮定した。解析に用いた熱力学データ[4,10]を、表 4.1 に示す。いずれの熱力学データも、SIT 法を用いて 1 M NaCl 溶液中の値に外挿している。

加成則を用いた最小二乗適合によって得られた計算値を図 4.3 および図 4.4 に、そのときのパラメータを表に示す。この解析では、Np(IV)と Np(V)の間の酸化還元を伴う平衡反応，すなわち



の平衡定数 (K_e) について、一定値に固定したものとパラメータとしたものの両方について実施した。図 4.3 は、このうち $\log K_e$ を固定した場合の結果を示している。この際の $\log K_e = 11.98$ は、OECD/NEA-TDB [10]に記載されている（正確には、 $\log K_e^0 = 10.21$ と各特異イオン相互作用係数が与えられている）ものではあるが、最終的な推奨値として認められたものとはなっていない。このことは、この $\log K_e$ 値の信頼性に疑問があることを示している。また、図 4.3 に示すように、この $\log K_e$ 値を用いた適合では、非還元条件における K_d がうまく説明できていないことがわかる。解析で得られた Np(V)の各溶存化学種の K_{di} がいずれも上限値となっていることから、非還元条件で Np(IV)の存在量を過剰に見積もっている可能性が考えられる。この原因は、3.3 節で述べたとおり E_h 測定等の問題である可能性もあることから、必ずしも熱力学データの問題であるとは言い切れないが、本解析を行うにあたって $\log K_e = 11.98$ を用いることが適当ではない可能性は考えられる。したがって、 $\log K_e$ をパラメータとした解析も併せて実施することとした。その結果が図 4.4 である。この方法によって、還元条件および非還元条件の両方の K_d の C_T 依存性がよく説明されることがわかる。

この適合によって得られた K_{di} を調べてみると、 $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ の値 ($K_d(\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})) =$

$4.88 \times 10^1 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$) が他の化学種に比べて圧倒的に大きいことがわかる。以下, $K_d(\text{NpO}_2^+) = 6.74 \times 10^{-1} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, $K_d(\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}) = 2.25 \times 10^{-1} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, $K_d(\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}) = 1.91 \times 10^{-1} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ とつづくことがわかる。 $K_d(\text{NpO}_2^+)$ 以外の化学種については, $\log K_e = 11.98$ と固定したときの解析でも, ほぼ同様の値となっていることがわかる。これらの値と図 1.4 および図 3.14 の溶解度もしくはモル分率の結果を併せてみると, $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ や NpO_2^+ などモル分率の低い化学種で高い K_d をとっており, それらが K_d の C_T 依存性に大きな影響を与えていることがわかる。

4.3 解析結果から得られる TTA 抽出率と試験結果との比較

前節で得られた K_{di} をもとに溶液に残った各化学種濃度 C_{fi} を求め, TTA 抽出率の試験結果との比較を行った。 C_{fi} は(1-1)式から容易に求められる。

$$C_{fi} = \frac{V}{SK_{di} + V} C_{0i} \quad (4-6)$$

ここで, C_{0i} は化学種 i の初期濃度(熱力学データから計算される値)である。表 4.2 に示した K_{di} を用いて $\text{Np}(\text{IV})$ および $\text{Np}(\text{V})$ の各化学種の液相に残った濃度を求め, これらの値から $[\text{Np}(\text{IV})]/[\text{Np}]_T$ を求めた。

表 4.2 に示す 2 種の解析結果のうち, $\log K_e = 11.98$ に固定した場合の結果を図 4.5 に, $\log K_e$ をパラメータとした場合の結果を図 4.6 に示す。図 4.5 では, 還元条件での $[\text{Np}(\text{IV})]/[\text{Np}]_T$ はすべて 1 となっているほか, 非還元条件でも高 C_T 条件では $[\text{Np}(\text{IV})]/[\text{Np}]_T = 1$ となっていることがわかる。この結果は, 非還元条件における TTA 抽出率の実測値と大きく異なっているほか, 図 4.3 に示した非還元条件での K_d の実測と解析の不一致にも対応していることがわかる。

一方, 図 4.6 に示す $\log K_e$ をパラメータとした場合の結果では, 非還元条件での K_d の実測値と計算値がよく一致しているほか, 還元条件でも 156 d という長期間の振とうにより E_h が上昇した試料での TTA 抽出率が若干 1 を下回るなど, 図 4.5 に示した結果よりは実測に近いものとなっていることがわかる。しかしながら, 依然として TTA 抽出率の実測値との差は大きく, 実測値をよく説明できていないことも明らかである。

このような差が発生する原因は明確ではないが, 加成則を用いた解析法が十分ではない可能性がある一方で, 溶媒抽出において $\text{Np}(\text{IV})$ が TTA に抽出されなかった可能性も考えられる。表 3.5 を見ると, スメクタイトを加えなかったブランク試料において, 還元・低 C_T 条件

における TTA 抽出率は、スメクタイトを含んだ試料と同様に低く、非還元条件の試料より低い結果となっていることがわかる。したがって、TTA 抽出率の低さの原因が、スメクタイトではないことがわかる。また、報告者が別に実施した還元条件・炭酸共存下における Np(IV) の溶解度試験では、同条件で比較するとこのような低い TTA 抽出率とはならない[16]こと、その溶解度試験と本研究の大きな違いが Np 濃度と還元剤である $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 濃度の比であり、本試験では $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ が溶解度試験以上に過剰量である(溶解度試験では $[\text{Np}]_{\text{init}}/[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 2 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2}$ 、本試験では $6 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$) ことから、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ が TTA 抽出に影響を与えている可能性が高い。したがって、還元条件の本試験において、TTA はすべての Np(IV) を抽出できていない可能性が高く、実験的な問題点も含まれていると考えられる。

Np(IV) の TTA 抽出に $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ がどのように影響を与えるのか、またなぜ高 C_T 条件では Np(IV) がよく TTA に抽出されるのかなど、そのメカニズムは明らかにはなっていないが、今後同様に TTA 抽出を行う場合には注意が必要である。また、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 共存下における Np の酸化状態を定量的に明らかにすることができる、別の手法を検討する必要もあると考えられる。

4.4 スメクタイトに対する Np の収着挙動に関する考察

前節の解析結果から、本研究では $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ の分配係数が最も大きいことがわかった。しかしながら、炭酸共存下における本試験条件では $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ のモル分率が小さいことから、スメクタイトに収着する絶対量としてはそれほど多くないことが予想される。このことから、スメクタイトに収着した Np の分配を、前節の解析で得られた化学種ごとの分配係数 (K_{di}) をもとに調べることにした。

還元および非還元条件のそれぞれについての、スメクタイトに収着した Np 溶存化学種のモル分率の計算結果を、それぞれ図 4.7 および図 4.8 に示す。いずれの図についても、例として振とう期間が約 2 週間の計算結果についてのみ示している。図 4.7 より、還元・低 C_T 条件では $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ および $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ が、還元・高 C_T 条件では $\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4+}$ および $\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ が主に収着していることがわかる。また、図 4.6 より、非還元・低 C_T 条件では NpO_2^+ が、非還元・高 C_T 条件では NpO_2^+ および $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ が主に収着していることがわかる。ただし、高 C_T 条件では還元環境でも非還元環境でも K_{d} が小さいことから、 $\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4+}$ 、 $\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ および $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ の収着量はあまり多くないことになる。したがって、注目すべき化学種は、 $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ 、 $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ および NpO_2^+ であると言える。

このうち、 NpO_2^+ については 4.1 節でも述べたとおり、固相表面の収着基 S-O⁻ との静電的な

相互作用により収着している可能性が考えられる。本研究では K_d の pH やイオン強度に対する依存性を取得していないため、その収着挙動を表面錯生成モデルで解析することは難しいが、石英等の酸化物に対する S-O との平衡定数が報告されている[17-19]ことから、収着挙動の予測が可能であると言える。また、 $K_d(\text{NpO}_2^+) = 6.74 \times 10^{-1} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ という値は、比較的条件に近い弱アルカリ性地下水におけるベントナイトに対する K_d の実測による報告値[20-23]と同程度の値であることから、本研究で得られた $K_d(\text{NpO}_2^+)$ は妥当なものであると考えられる。なお、 Np(V) の炭酸錯体の収着が弱いことは Kohler らによっても報告されている[19]ことから、表 4.2 に示した解析で $K_d(\text{NpO}_2\text{CO}_3^-)$ および $K_d(\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-})$ の値が小さいことは妥当であると言える。

Np(IV) の化学種のうち、 $\text{Np(OH)}_4(\text{aq})$ および $\text{Np(CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ については、OH 基を介することによる特異的な収着である可能性が考えられる。Kohler らは、ヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) などの鉄酸化物に対する Np(V) の収着を表面錯生成モデルで解析することにより、以下のような水酸化物および炭酸塩と固相表面との反応の平衡定数を決定している[19]。この際、 Np(V) /炭酸塩/鉄酸化物の 3 元系の解析を行うために、Geen らが行ったゲータイト ($\gamma\text{-FeOOH}$) に対する炭酸塩の収着試験の結果[24]を参考にしている。



この結果から考えると、同様の反応が Np(IV) で起こりうる可能性が考えられる。すなわち、溶存中性水酸化物 ($\text{Np(OH)}_4(\text{aq})$) が直接中性収着基 (S-OH) に収着すること、水酸化炭酸錯体 ($\text{Np(CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$) 中の OH と中性収着基 (S-OH) 中の OH が会合することなどが予想される。アクチニド(IV)についてこのような解析を検討した例は見あたらないため、 Np(IV) の収着挙動に関するモデル構築とその解析を行うことにより、収着メカニズムの解明を目指すことが今後の課題であると言える。ただし、図 4.1 に示すように本試験条件の pH_c が 8 から 10 まで変化することから S-OH の存在比が変化する可能性がある一方で、実測で得られた K_d に pH_c 依存性が見られないことから、今後より詳細な検討が必要と思われる。

また、 $\text{Np(CO}_3)_4^{4-}$ については、 K_{di} や収着挙動を論じる前に熱力学データの再検討が必要であると思われる。 $\text{Np(CO}_3)_4^{4-}$ の熱力学データは OECD/NEA-TDB で認められているものの、イオン強度 $0.03 \sim 0.11 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ というごく低い条件での結果から外挿しているため、その信頼性には疑問が残るためである。このように、 Np(IV) の収着挙動を論じるにあたっては熱力学デ

一夕の検討も必要となることから、単に分配係数だけを論じるのではなく多角的に検討する必要がある。

なお、得られた K_d (実測値) の C_T 依存性、および $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ の $K_{di} = 48.8 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ の結果より、より C_T が低い条件では K_d はさらに増大し、 $K_d(\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq}))$ の $48.8 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ に近づくことが予想される。第2次取りまとめのレファレンスケース (FRHP 地下水) では、 Np の分配係数を $1 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ と評価しているが、本研究の結果によりこの値が保守的なものであると確認されたと言える。今後、他の地下水条件における K_d 値を設定するうえでも、本研究の結果が有用な情報になると期待される。

4.5 $\text{Np}(\text{IV})$ 収着挙動に関する他の報告との比較

$\text{Np}(\text{IV})$ の収着挙動に関する文献は非常に限られており、本研究の結果を他の報告値と比較するのも容易ではない。その中で、Pratopo らは石英および Ca 型ベントナイト (クニミネ工業製クニボンド) に対する $\text{Np}(\text{IV})$ の収着挙動を調べており、(1-1)式で示した加成則を用いて K_d の pH および C_T 依存性の解析を行っている[25,26]。本研究および Pratopo らによって得られた K_{di} の一覧を、表 4.3 に示す。収着媒すなわち固相が異なるために、本研究の結果と単純に比較することは難しいが、Pratopo らの結果では $K_d(\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-})$ が $K_d(\text{NpO}_2^+)$ よりも 2~3 桁大きく、本研究の結果と大きく異なることがわかる。ただし、Pratopo らの結果は $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ の収着を含んでいないことから、このことが結果の不一致の原因になっている可能性が考えられる。いずれの分配係数の実測値も、同じ全炭酸濃度条件で比較した場合、 pH : 8~10 の範囲では pH に対する明確な依存性は認められておらず、本研究と同様の結果が得られている。Pratopo らは $\text{Np}(\text{IV})$ の収着挙動について K_{di} を求める以上の考察は行っていないが、本研究の結果はおおむね Pratopo らの結果を支持していると言える。

ところで、Pratopo らによる Ca 型ベントナイトに対する Np の収着試験では、溶存 Np 濃度について、ろ過を行わなかったものと孔径 3 nm (分画分子量 10^4 とと思われる) のろ液とを比較している[26]。その結果として、酸化性条件では両者の値に差がない一方で、還元条件ではろ液中の Np 濃度がろ過を行わなかった溶液に比べ低い値を示したことが報告されている。このことから、Pratopo らは還元条件において Np コロイドが存在している可能性を指摘している。本研究では $0.45 \mu\text{m}$ 以下の孔径の Np コロイドは存在していない結果が得られているが、両者の結果の不一致の原因はイオン強度の相違にあるものと思われる。一般に、ベントナイトコロイドはイオン強度が高いと安定には存在しにくいと言われており、その境界がイオン強

度 0.1 M 程度のところにある[27]ことから，Pratopo らの試験ではこのベントナイトコロイドに N_p が収着し，限外ろ過の有無による N_p 濃度の相違を発生させたものと思われる。 $N_p(V)$ において N_p 濃度の相違が見られなかったことを考慮すると， $N_p(V)$ がベントナイトコロイドにあまり収着しない一方で， $N_p(IV)$ が有意に収着する可能性を示唆している。本研究では，イオン強度 1 M であることからベントナイトコロイド生成の可能性は低いため，溶存 N_p 濃度のフィルター孔径依存性が見られなかったという結果は妥当なものであると思われるが，今後低イオン強度条件での収着挙動を調べる場合には注意が必要である。

5. 結言

還元条件・炭酸共存下におけるスメクタイトに対する Np の分配係数を、弱アルカリ性水溶液中でバッチ法を用いて取得した。得られた分配係数は全炭酸濃度の増大とともに低下したが、この傾向がバッチ試験における液固比やフィルター孔径に依存しなかったことから、全炭酸濃度 0.04 M という低濃度条件においても分配係数の妥当性が示された。また、非還元条件においても同様の収着試験により分配係数を決定し、還元条件とは分配係数に顕著な差があることを示した。この分配係数の実測値をもとに、Np(IV)および Np(V)それぞれについて本試験条件で支配的となりうる加水分解種および炭酸錯体の存在を仮定することにより、各溶存化学種の分配係数をパラメータとして、加成則を用いた最小二乗適合を行った。その結果、 $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ がもっとも高い分配係数をとることが予想された。仮定した溶存化学種のうち、 NpO_2^+ については静電的な収着であることが予想された一方で、 $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ 、 $\text{Np}(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 、および $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ については静電的な収着では説明できないことがわかった。このことから、既存の報告と併せて考察することにより、これら Np(IV)の錯体種が電気的には中性な水酸基と特異的な相互作用をもつことにより収着する可能性が指摘された。しかしながら、その収着挙動が明らかになっていないこと、また一部の熱力学データの信頼性に疑問が残ることなどから、今後より詳細な検討を進めていく必要があると考えられる。

参考文献

1. 核燃料サイクル開発機構: “わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 –地層処分研究開発第2次取りまとめ- 総論レポート”, JNC TN1400 99-020(1999).
2. M. Yui, H. Sasamoto, R. C. Arthur: “Groundwater Evolution Modeling for the Second Progress Performance Assessment (PA) Report”, JNC TN8400 99-030(1999).
3. A. Kitamura, Y. Kohara: “Solubility of Np(IV) under Carbonate Conditions”, JNC TN8400 2001-006(2001).
4. A. Kitamura, Y. Kohara: “Solubility of Np(IV) in Carbonate Media”, J. Nucl. Sci. Technol., Suppl. 3, p. 294(2002).
5. 澁谷朝紀, 他: “スメクタイトの物理・化学的特性および NaCl 溶液中での H⁺との相互作用”, JNC TN8400 99-066(1999).
6. A. Kitamura, T. Tomura, T. Shibutani: “Sorption Behavior of Neptunium onto Smectite under Reducing Conditions in Carbonate Media”, JNC TN8400 2001-015(2001); Proc. Int. Symp. NUCEF2001, Oct. 31 - Nov. 2, Tokai, Ibaraki, Japan, JAERI-Conf 2002-004, p. 659(2002).
7. A. M. Poskanzer, B. M. Foreman Jr.: “A Summary of TTA Extraction Coefficients”, J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 16, pp. 323-336(1961).
8. S. C. Foti, E. C. Freiling: “The Determination of the Oxidation States of Tracer Uranium, Neptunium and Plutonium in Aqueous Media”, Talanta, Vol. 11, pp. 385-392(1964).
9. M. Yui, J. Azuma, M. Shibata: “JNC Thermodynamic Database for Performance Assessment of High-level Radioactive Waste Disposal System”, JNC TN8400 99-070(1999).
10. R. J. Lemire, et al.: “Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium”, North-Holland, Amsterdam(2001).
11. I. Grenthe, I. Puigdomenech: “Modelling in Aquatic Chemistry”, OECD/NEA, Paris(1997).
12. D. Rai, et al.: “A Thermodynamic Model for the Solubility of NpO₂(am) in the Aqueous K⁺-HCO₃⁻-CO₃²⁻-OH⁻-H₂O System”, Radiochim. Acta, Vol. 84, p. 159(1999).
13. V. Neck, J. I. Kim., B. Kanellakopoulos: “Solubility and Hydrolysis Behaviour of Neptunium(V)”, Radiochim. Acta, Vol. 56, p. 25(1992).
14. 柴田雄次, 木村健二郎: “無機化学全書 XVII-2 プルトニウム”, 丸善, p. 24(1967).
15. 白水晴雄: “粘土鉱物学-粘土鉱物学の基礎-”, 朝倉書店, p. 155(1988).
16. 北村暁, 小原幸利: “アルカリ性水溶液中における Np(IV)の炭酸錯体生成”, サイクル機構技報, No. 17, p. 87(2002).
17. A.-M. Jakobsson, Y. Alginsson: “Sorption of NpO₂⁺ and Co²⁺ onto TiO₂”, Radiochim. Acta, Vol. 82, p. 257(1998).

18. A. Kitamura, et al.: "Analysis of Adsorption Behavior of Cations onto Quartz Surface by Electrical Double-Layer Model", *J. Nucl. Sci. Technol.*, Vol. 36, p. 1167(1999).
19. M. Kohler, et al.: "Neptunium(V) Sorption on Hematite (α -Fe₂O₃) in Aqueous Suspension: The Effect of CO₂", *Radiochim. Acta*, Vol. 85, p. 33(1999).
20. L. L. Ames et al.: "Basalt-Radionuclide Reactions: FY-1981 Annual Report – Prepared for Rockwell Hanford Operations", RHO-BW-CR-127-P/PNL-3992(1981).
21. B. Torstenfelt et al.: "Actinide Sorption on Granites and Minerals as a Function of pH and Colloids/Pseudocolloids", *Radiochim. Acta*, Vol. 44/45, pp. 111-117(1988).
22. D. Stammose et al.: "Sorption Mechanisms of Three Actinides on a Clayey Mineral", *Appl. Clay Sci.*, Vol. 7, pp. 225-238(1992).
23. J. F. Relyea et al.: "Batch Kd Determinations with Common Minerals and Representative Groundwaters", in: "Waste Isolation Safety Assessment Program Task 4: Second Contractor Information Meeting", PNL-SA-7352, Vol. 2(1978).
24. A. van Geen, et al.: "Complexation of Carbonate Species at the Goethite Surface: Implications for Adsorption of Metal Ions in Natural Waters", *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 58, p. 2073(1994).
25. M. I. Pratopo et al.: "Adsorption of Np(IV) on Quartz in Carbonate Solutions", *Radiochim. Acta*, vol. 55, pp. 209-213(1991).
26. M. I. Pratopo et al.: "Sorption and Colloidal Behavior of Np(IV) in a Bentonite-Carbonate Solution System", *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 30, pp. 560-566(1993).
27. C. Degueldre, et al.: "Groundwater Colloid Properties: A Global Approach", *Appl. Geochem.*, Vol. 15, p. 1043(2000).

表 1.1 第 2 次取りまとめに向けて設定されたモデル地下水の諸条件 ([2]を編集)
 イオン強度およびイオン濃度はすべて重量モル濃度 (mol.kg⁻¹) の単位で表す。

モデル地下水	FRHP	FRLP	SRHP	SRLP	MRNP
pH	8.46	5.70	7.95	5.96	7.07
pe [*]	-4.76	-2.65	-5.14	-2.69	-4.14
E _h (V) [*]	-0.281	-0.156	-0.303	-0.159	-0.244
温度 ()	25	25	25	25	25
イオン強度	0.0042	0.0040	0.6317	0.6544	0.3892
CO ₂ 分圧	10 ^{-3.1325}	10 ^{-0.3298}	10 ^{-2.1782}	10 ^{-0.1234}	10 ^{-0.4688}
Na ⁺	3.55×10 ⁻³	3.47×10 ⁻³	6.17×10 ⁻¹	5.00×10 ⁻¹	3.09×10 ⁻¹
K ⁺	6.15×10 ⁻⁵	5.99×10 ⁻⁵	1.06×10 ⁻²	1.09×10 ⁻²	7.99×10 ⁻²
Mg ²⁺	5.00×10 ⁻⁵	5.00×10 ⁻⁵	2.49×10 ⁻⁴	2.07×10 ⁻²	3.32×10 ⁻⁴
Ca ²⁺	1.09×10 ⁻⁴	1.07×10 ⁻⁴	3.34×10 ⁻⁴	2.76×10 ⁻²	4.52×10 ⁻⁴
Cl ⁻	1.46×10 ⁻⁵	1.02×10 ⁻⁴	5.90×10 ⁻¹	5.90×10 ⁻¹	2.95×10 ⁻¹
HCO ₃ ⁻	3.44×10 ⁻³	3.77×10 ⁻³	1.19×10 ⁻²	1.39×10 ⁻²	8.14×10 ⁻²
CO ₃ ²⁻	5.75×10 ⁻⁵	1.08×10 ⁻⁷	1.25×10 ⁻⁴	1.50×10 ⁻⁶	1.15×10 ⁻⁴
CO ₂ (aq)	2.50×10 ⁻⁵	1.59×10 ⁻²	2.10×10 ⁻⁴	2.39×10 ⁻²	1.08×10 ⁻²
CH ₄ (aq)	1.54×10 ⁻¹⁰	1.59×10 ⁻²	2.00×10 ⁻²	4.23×10 ⁻⁴	9.99×10 ⁻²
SO ₄ ²⁻	1.08×10 ⁻⁴	9.87×10 ⁻¹³	3.16×10 ⁻⁵	2.22×10 ⁻⁴	1.51×10 ⁻⁵

*E_h は、対標準水素電極における酸化還元電位を表す。また、pe は -log [e⁻] で定義され、ファラデー定数 F (= 9.65×10⁴ C.mol⁻¹)、気体定数 R (= 8.31 J.mol⁻¹.K⁻¹)、絶対温度 T (K)を用いて、

$$pe = \frac{F}{2.303 RT} E_h \text{ によって求められる。}$$

表 1.2 炭酸共存下, $\text{pH}_c = 9.0$ における Np(IV)溶解度計算に用いられた熱力学データ

反応式		log K		文献
		I = 0 M	I = 1 M	
Np(OH) ₄ (am)	Np(OH) ₄ (aq)	-8.5	-8.5	[9]
		-8.3	-8.3	[10]
Np(OH) ₄ (am) + 4 CO ₃ ²⁻	Np(CO ₃) ₄ ⁴⁻ + 4 OH ⁻	-17.79	-17.37	[10]*
Np(OH) ₄ (am) + 5 CO ₃ ²⁻	Np(CO ₃) ₅ ⁶⁻ + 4 OH ⁻	-21.13	-20.03	[9]
		-18.86	-14.60	[10]
Np(OH) ₄ (am) + 2 HCO ₃ ⁻	Np(CO ₃) ₂ (OH) ₂ ²⁻	-4.40	-4.20	[9]
		-2.78	-2.21	[4]

*JNC-TDB には報告値が載っていない

表 2.1 スメクタイトに対する Np の収着試験の主な試験条件一覧

分類	前報[6]	Np(IV) 100 ml.g ⁻¹	Np(IV) 1000 ml.g ⁻¹	Np(IV) 20 ml.g ⁻¹	Np(V) 20 ml.g ⁻¹
試験方法	← バッチ法 →				
試料数	28	20	10	10	10
固相	← 精製スメクタイト →				
液相	1 M NaCl + NaHCO ₃ 溶液	NaCl, NaHCO ₃ 混合溶液 (イオン強度を 1 M に調整)			
全炭酸濃度	0.09 ~ 1 M	0.04 ~ 0.8 M	0.04 ~ 0.3 M	0.4 ~ 0.9 M	0.04 ~ 1 M
試験容器	← ポリプロピレン製容器 (容量 30 ml) →				
液固比	100 ml.g ⁻¹	100 ml.g ⁻¹	1000 ml.g ⁻¹	20 ml.g ⁻¹	20 ml.g ⁻¹
[Np] _{init}	1×10 ⁻⁶ M	6.3×10 ⁻⁸ M	1.3×10 ⁻⁷ M	1.3×10 ⁻⁷ M	1.3×10 ⁻⁶ M
pH	← HCl, NaOH を用いて 8~9 程度に調整 →				
還元剤	← 0.01 M Na ₂ S ₂ O ₄ →				なし
固液分離	← 分画分子量 10 ⁴ →				
雰囲気	← N ₂ (O ₂ < 1 ppm) →				
温度	← 室温 (約 25) →				
振とう期間	最長 42 日	最長 156 日	最長 92 日	最長 92 日	最長 30 日
繰り返し数	2	2	2	2	1
Np 定量法	α スペクトロメトリーおよび液体シンチレーション測定				
その他	Np 酸化状態の確認のため, TTA による溶媒抽出を実施				

表 3.1 還元条件におけるスメクタイトに対する Np の分配係数の測定結果
(液固比 = 100 ml.g⁻¹)

試料 No.	振とう(d)	pH _c	E _h (V)	C _T (M)	K _d (m ³ .kg ⁻¹)	[Np(IV)]/[Np] _T
TT2-1	14	8.75	-0.424	0.06	(3.4±1.9)×10 ⁰	0.523
TT2-2	14	8.84	-0.424	0.06	(4.3±2.3)×10 ⁻¹	0.333
TT4-1	14	9.19	-0.450	0.12	(1.5±0.8)×10 ⁻¹	0.444
TT4-2	14	8.84	-0.433	0.12	(1.1±0.6)×10 ⁻²	0.310
TT5-1	14	8.81	-0.423	0.16	(7.1±3.5)×10 ⁻²	0.435
TT5-2	14	9.45	-0.449	0.16	(6.1±3.0)×10 ⁻²	0.328
TT6-1	14	8.84	-0.422	0.20	(8.2±4.1)×10 ⁻²	0.409
TT6-2	14	9.93	-0.518	0.20	(1.5±0.8)×10 ⁻²	0.281
TT7-1	14	8.91	-0.424	0.30	(3.3±1.6)×10 ⁻²	0.425
TT7-2	14	9.10	-0.418	0.30	(7.4±3.7)×10 ⁻²	0.433
TT8-1	14	8.93	-0.404	0.40	(3.7±1.8)×10 ⁻²	0.382
TT8-2	14	9.05	-0.404	0.40	n.d.	0.250
TT9-1	14	8.91	-0.325	0.60	(1.1±0.6)×10 ⁻²	0.460
TT9-2	14	9.58	-0.371	0.60	(2.6±1.3)×10 ⁻²	0.402
TT10-1	14	9.67	-0.358	0.80	(1.8±0.9)×10 ⁻²	0.860
TT10-2	14	9.21	-0.309	0.80	(1.9±0.9)×10 ⁻²	0.763
TT2-1	28	8.88	-0.369	0.06	(1.2±0.7)×10 ⁰	0.810
TT2-2	28	8.95	-0.368	0.06	(4.8±2.6)×10 ⁻¹	0.388
TT3-1	28	9.67	-0.389	0.08	(5.8±3.1)×10 ⁻¹	0.317
TT3-2	28	9.56	-0.446	0.08	(9.7±5.4)×10 ⁻¹	0.341
TT4-1	28	9.24	-0.400	0.12	(1.1±0.6)×10 ⁻¹	0.419
TT4-2	28	8.95	-0.332	0.12	(9.5±4.8)×10 ⁻²	0.467
TT5-1	28	8.93	-0.312	0.16	(9.5±4.8)×10 ⁻²	0.663
TT5-2	28	9.67	-0.360	0.16	(1.2±0.6)×10 ⁻²	0.451
TT6-1	28	8.96	-0.327	0.20	(1.5±0.7)×10 ⁻²	0.318
TT6-2	28	9.98	-0.499	0.20	(1.2±0.6)×10 ⁻²	0.520
TT7-1	28	9.00	-0.357	0.30	(4.0±2.0)×10 ⁻²	0.368
TT7-2	28	9.17	-0.368	0.30	n.d.	0.380
TT8-1	28	9.03	-0.298	0.40	(7.3±3.5)×10 ⁻³	0.503
TT8-2	28	9.14	-0.310	0.40	n.d.	0.401
TT9-1	28	9.03	-0.261	0.60	n.d.	0.246
TT9-2	28	9.79	-0.384	0.60	n.d.	0.310
TT10-1	28	9.75	-0.304	0.80	(1.5±0.7)×10 ⁻²	0.301
TT10-2	28	9.28	-0.202	0.80	(6.6±3.2)×10 ⁻³	0.537
TT2-1	156	9.10	-0.237	0.06	(3.1±1.8)×10 ⁻¹	0.194
TT4-1	156	9.75	-0.222	0.12	(2.1±1.2)×10 ⁻¹	0.117
TT5-1	156	9.45	-0.201	0.16	(5.0±2.7)×10 ⁻²	0.082
TT6-1	156	9.12	-0.180	0.20	(1.7±0.9)×10 ⁻²	0.106
TT7-1	156	9.14	-0.175	0.30	(5.0±2.7)×10 ⁻²	0.284
TT8-1	156	9.37	-0.175	0.40	(1.5±0.8)×10 ⁻²	0.220
TT9-1	156	9.17	-0.161	0.60	(3.9±2.1)×10 ⁻²	0.763
TT10-1	156	9.77	-0.174	0.80	n.d.	0.651

表 3.2 還元条件におけるスメクタイトに対する Np の分配係数の測定結果
(液固比 = 1000 ml.g⁻¹)

試料 No.	振とう(d)	pH _c	E _h (V)	C _T (M)	K _d (m ³ .kg ⁻¹)	[Np(IV)]/[Np] _T
TT11-1	15	7.39	-0.441	0.04	(4.7±2.4)×10 ⁰	0.295
TT11-2	15	7.39	-0.442	0.04	(4.3±2.2)×10 ⁰	0.184
TT12-1	15	8.30	-0.499	0.06	(1.2±0.6)×10 ⁰	0.079
TT12-2	15	7.77	-0.479	0.06	(1.7±0.8)×10 ⁰	0.135
TT13-1	15	7.96	-0.490	0.08	(8.4±4.1)×10 ⁻¹	0.021
TT13-2	15	8.07	-0.496	0.08	(7.3±3.6)×10 ⁻¹	0.053
TT14-1	15	9.56	-0.542	0.20	(3.7±1.8)×10 ⁻¹	0.006
TT14-2	15	8.47	-0.523	0.20	(2.1±1.0)×10 ⁻¹	0.015
TT15-1	15	8.54	-0.518	0.30	(3.2±1.5)×10 ⁻¹	0.044
TT15-2	15	8.53	-0.519	0.30	(3.8±1.8)×10 ⁻¹	0.013
TT11-1	29	7.52	-0.438	0.04	(6.3±3.2)×10 ⁰	0.287
TT11-2	29	7.54	-0.442	0.04	(8.8±4.5)×10 ⁰	0.333
TT12-1	29	9.34	-0.531	0.06	(3.6±1.8)×10 ⁰	0.170
TT12-2	29	8.03	-0.490	0.06	(2.0±1.0)×10 ⁰	0.291
TT13-1	29	8.73	-0.518	0.08	(1.3±0.6)×10 ⁰	0.197
TT13-2	29	8.41	-0.512	0.08	(7.4±3.5)×10 ⁻¹	0.100
TT14-1	29	9.64	-0.560	0.20	(1.7±0.8)×10 ⁻¹	0.021
TT14-2	29	8.71	-0.529	0.20	(3.3±1.5)×10 ⁻¹	0.099
TT15-1	29	8.71	-0.524	0.30	(2.7±1.2)×10 ⁻¹	0.067
TT15-2	29	8.69	-0.521	0.30	(1.2±0.5)×10 ⁻¹	0.030
TT11-1	92	7.95	-0.388	0.04	(2.3±1.4)×10 ¹	0.050
TT12-1	92	9.88	-0.497	0.06	(3.3±2.0)×10 ¹	0.230
TT13-1	92	8.95	-0.455	0.08	(9.7±4.9)×10 ⁻¹	0.048
TT14-1	92	9.76	-0.410	0.20	(1.7±0.9)×10 ⁻¹	0.016
TT15-1	92	9.06	-0.447	0.30	(2.6±1.3)×10 ⁻¹	0.088

表 3.3 還元条件におけるスメクタイトに対する Np の分配係数の測定結果
(液固比 = 20 ml.g⁻¹)

試料 No.	振とう(d)	pH _c	E _h (V)	C _T (M)	K _d (m ³ .kg ⁻¹)	[Np(IV)]/[Np] _T
TT16-1	15	8.61	-0.514	0.40	(2.4±1.2)×10 ⁻²	0.063
TT16-2	15	8.56	-0.510	0.40	(1.9±0.9)×10 ⁻²	0.096
TT17-1	15	8.56	-0.511	0.60	(2.2±1.1)×10 ⁻²	0.678
TT17-2	15	8.61	-0.512	0.60	(1.2±0.6)×10 ⁻²	0.622
TT18-1	15	8.63	-0.511	0.70	(9.5±4.6)×10 ⁻³	0.675
TT18-2	15	9.32	-0.529	0.70	(5.7±2.7)×10 ⁻³	0.596
TT19-1	15	9.35	-0.531	0.80	(7.9±3.8)×10 ⁻³	0.674
TT19-2	15	9.67	-0.542	0.80	(1.1±0.5)×10 ⁻²	0.564
TT20-1	15	9.68	-0.544	0.90	(3.7±1.7)×10 ⁻³	0.633
TT20-2	15	9.58	-0.541	0.90	(6.9±3.3)×10 ⁻³	0.711
TT16-1	29	8.81	-0.517	0.40	(1.7±0.8)×10 ⁻²	0.192
TT16-2	29	8.73	-0.513	0.40	(1.2±0.6)×10 ⁻²	0.165
TT17-1	29	8.76	-0.511	0.60	(6.0±2.8)×10 ⁻³	0.579
TT17-2	29	8.81	-0.511	0.60	(6.0±2.8)×10 ⁻³	0.679
TT18-1	29	8.81	-0.511	0.70	(3.4±1.6)×10 ⁻³	0.584
TT18-2	29	9.43	-0.529	0.70	(5.5±2.5)×10 ⁻³	0.653
TT19-1	29	9.39	-0.527	0.80	(3.8±1.8)×10 ⁻³	0.602
TT19-2	29	9.67	-0.537	0.80	(4.0±1.9)×10 ⁻³	0.638
TT20-1	29	9.78	-0.540	0.90	(2.8±1.3)×10 ⁻³	0.603
TT20-2	29	9.85	-0.540	0.90	(2.2±1.0)×10 ⁻³	0.513
TT16-1	92	9.08	-0.416	0.40	(2.0±1.0)×10 ⁻²	0.183
TT17-1	92	9.06	-0.394	0.60	(1.3±0.6)×10 ⁻²	0.304
TT18-1	92	9.08	-0.392	0.70	(1.4±0.7)×10 ⁻²	0.777
TT19-1	92	10.13	-0.421	0.80	(4.9±2.4)×10 ⁻³	0.523
TT20-1	92	10.09	-0.426	0.90	(3.2±1.6)×10 ⁻³	0.508

表 3.4 非還元条件におけるスメクタイトに対する Np の分配係数の測定結果
(液固比 = 20 ml.g⁻¹)

試料 No.	振とう(d)	pH _c	E _h (V)	C _T (M)	K _d (m ³ .kg ⁻¹)	[Np(IV)]/[Np] _T
TT21-1	15	8.43	0.131	0.04	(2.0±1.0)×10 ⁻²	0.009
TT22-1	15	8.47	0.109	0.05	(1.2±0.5)×10 ⁻²	0.006
TT23-1	15	8.48	0.087	0.06	(1.6±0.8)×10 ⁻²	0.004
TT24-1	15	8.48	0.093	0.07	(3.8±1.5)×10 ⁻³	0.005
TT25-1	15	8.54	0.085	0.08	(6.3±2.6)×10 ⁻³	0.001
TT26-1	15	8.54	0.082	0.10	(1.5±0.7)×10 ⁻²	0.019
TT27-1	15	8.59	0.082	0.20	(6.0±2.5)×10 ⁻³	0.011
TT28-1	15	8.61	0.084	0.30	(5.4±2.2)×10 ⁻³	0.007
TT29-1	15	8.61	0.092	0.50	(8.2±3.2)×10 ⁻⁴	0.015
TT30-1	15	8.68	0.153	1.00	(1.5±0.7)×10 ⁻²	0.077
TT21-1	30	8.61	0.087	0.04	(1.7±0.5)×10 ⁻²	0.011
TT22-1	30	8.62	0.072	0.05	(1.4±0.4)×10 ⁻²	0.006
TT23-1	30	8.66	0.065	0.06	(2.1±0.6)×10 ⁻²	0.029
TT24-1	30	8.66	0.063	0.07	(1.1±0.3)×10 ⁻²	0.005
TT25-1	30	8.68	0.059	0.08	(1.6±0.5)×10 ⁻²	0.011
TT26-1	30	8.99	0.056	0.10	(1.5±0.4)×10 ⁻²	0.004
TT27-1	30	8.78	0.056	0.20	(4.3±1.1)×10 ⁻³	0.014
TT28-1	30	8.84	0.062	0.30	(1.7±0.4)×10 ⁻³	0.010
TT29-1	30	8.84	0.068	0.50	(4.1±1.0)×10 ⁻⁵	0.015
TT30-1	30	8.84	0.098	1.00	(3.0±0.8)×10 ⁻³	0.054

表 3.5 還元および非還元条件でのスメクタイトを添加しないブランク試料
における TTA 抽出率の結果

条件	$[\text{Np}]_{\text{init}}$ (M)	振とう(d)	pH _c	E _h (V)	C _T (M)	$[\text{Np(IV)}]/[\text{Np}]_{\text{T}}$
還元	1.68×10^{-7}	15	8.12	-0.505	0.04	0.014
	1.68×10^{-7}	15	8.61	-0.529	0.90	0.523
	1.68×10^{-7}	29	8.04	-0.494	0.04	0.020
	1.68×10^{-7}	29	8.83	-0.522	0.90	0.585
非還元	1.36×10^{-6}	15	8.47	0.877	0.04	0.242
	1.36×10^{-6}	15	9.68	0.130	1.00	0.330
	1.36×10^{-6}	30	8.84	0.534	0.04	0.268
	1.36×10^{-6}	30	9.98	0.824	1.00	0.314

表 4.1 加成則によるスメクタイトに対する Np の分配係数の解析に用いられた熱力学データ

反応式		log K		文献
		I = 0 M	I = 1 M	
Np(OH) ₄ (am)	Np ⁴⁺ + 4 OH ⁻	-54.47	-51.40	[10]
Np ⁴⁺ + 4 OH ⁻	Np(OH) ₄ (aq)	46.17	43.10	[10]
Np ⁴⁺ + 4 CO ₃ ²⁻	Np(CO ₃) ₄ ⁴⁺ + 4 OH ⁻	36.68	34.03	[10]
Np ⁴⁺ + 5 CO ₃ ²⁻	Np(CO ₃) ₅ ⁶⁻ + 4 OH ⁻	35.61	36.81	[10]
Np ⁴⁺ + 2 CO ₃ ⁻ + 2 OH ⁻	Np(CO ₃) ₂ (OH) ₂ ²⁻	44.38	40.82	[4]
NpO ₂ ⁺ + 4 H ⁺ + 4 e ⁻	2 H ₂ O + Np ⁴⁺	10.21*	11.98**	[10]
NpO ₂ ⁺ + CO ₃ ²⁻	NpO ₂ CO ₃ ⁻	4.96	4.34	[10]
NpO ₂ ⁺ + 2 CO ₃ ²⁻	NpO ₂ (CO ₃) ₂ ³⁻	6.53	6.80	[10]

*本文中に記載はあるものの、公認された値とはなっていない。

**溶存電子 (e⁻) の特異イオン相互作用係数 (ε) を 0 と仮定している。

表 4.2 加成則を用いた最小二乗適合によって得られた各溶存化学種ごとの分配係数 (K_{di}) および Np 酸化還元反応の平衡定数 (K_e) の一覧

化学種	log K_e に熱力学データを使用した場合の解析	log K_e をパラメータとした場合の解析
NpO_2^+	$< 2.40 \times 10^{-2}$	6.74×10^{-1}
$\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$	$< 3.50 \times 10^{-4}$	4.07×10^{-4}
$\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$	$< 7.40 \times 10^{-2}$	6.46×10^{-3}

$\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$	4.88×10^1	4.88×10^1
$\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$	1.45×10^{-1}	2.25×10^{-1}
$\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	5.07×10^{-3}	4.28×10^{-3}
$\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$	1.16×10^{-1}	1.91×10^{-1}

log K_e	11.97*	7.45

*OECD/NEA-TDB の値で固定

表 4.3 本研究で得られた K_{di} の文献値との比較

化学種	K_{di} ($m^3 \cdot kg^{-1}$)		
	スメクタイト*	石英**	Ca 型ベントナイト
NpO_2^+	6.74×10^{-1}	$(1.31 \sim 13.1) \times 10^{-3}$	$10^{-2.10 \pm 0.01}$
$NpO_2(OH)_2^-$			$10^{2.82 \pm 0.39}$
$NpO_2CO_3^-$	4.07×10^{-4}	$< 3.93 \times 10^{-4}$	
$NpO_2(CO_3)_2^{3-}$	6.46×10^{-3}	$< 3.93 \times 10^{-4}$	
$Np(OH)_4(aq)$	1.88×10^1		
$Np(OH)_5^-$		$> 1.04 \times 10^4$	
$Np(CO_3)_4^{4-}$	2.25×10^{-1}		
$Np(CO_3)_5^{6-}$	4.28×10^{-3}		
$Np(CO_3)_2(OH)_2^{2-}$	1.91×10^{-1}	6.56×10^{-1}	$10^{1.01 \pm 0.24}$
$Np(CO_3)_2(OH)_4^{4-}$		6.13×10^{-2}	$10^{0.93 \pm 0.37}$
文献	本研究	[25]	[26]

* $\log K_e$ をパラメータとしたときに得られた解析結果

**同じ文献で報告されている比表面積 $1.31 \times 10^2 m^2 \cdot kg^{-1}$ [25] を用いて K_d 値に変換

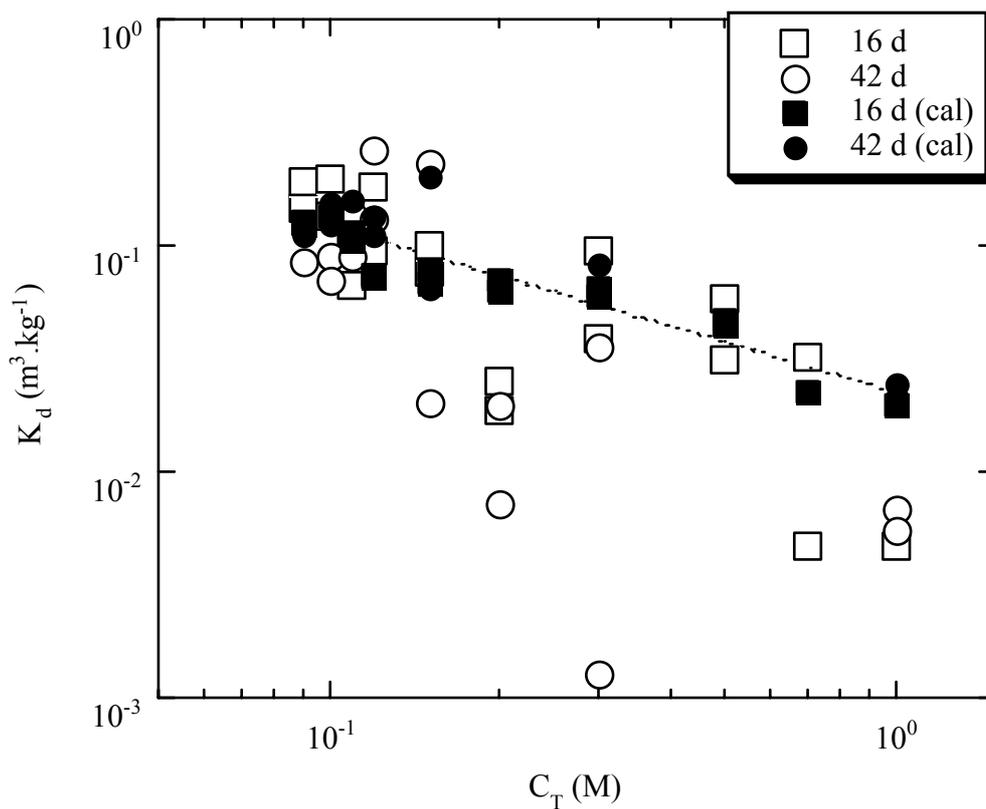


図 1.1 スメクタイトに対する Np の分配係数 (K_d) の全炭酸濃度 (C_T) 依存性[6]

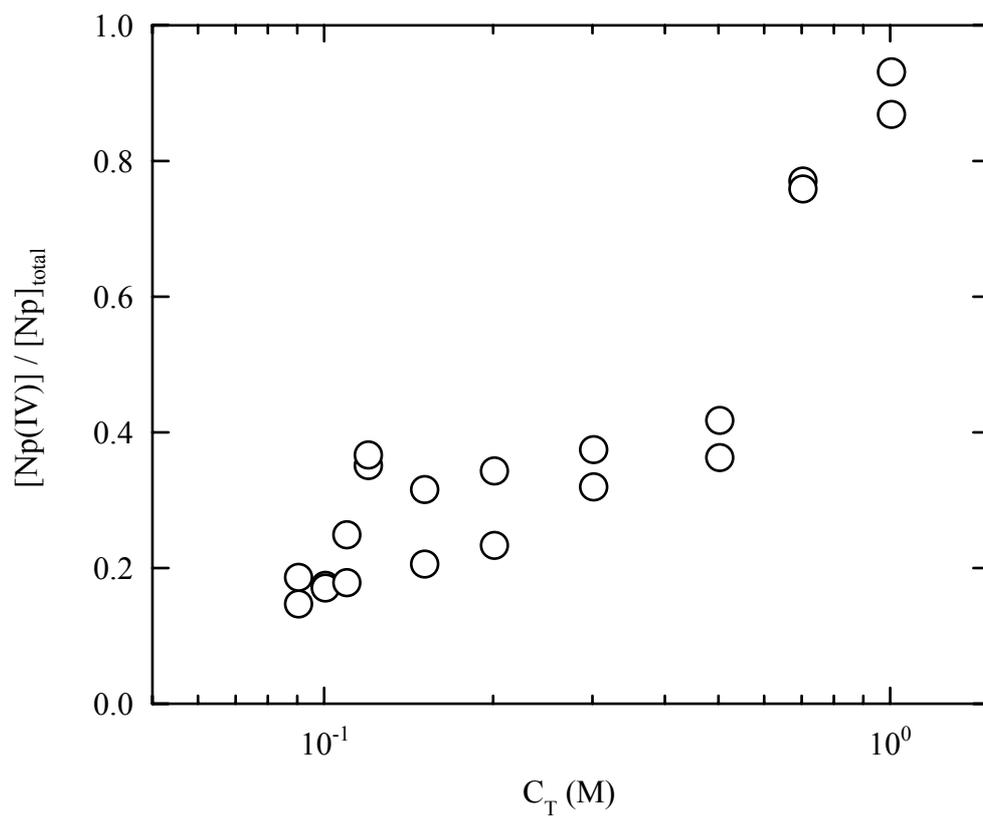


図 1.2 水溶液中の溶存 Np(IV)の全溶存 Np に対する割合の全炭酸濃度 (C_T) 依存性[6]

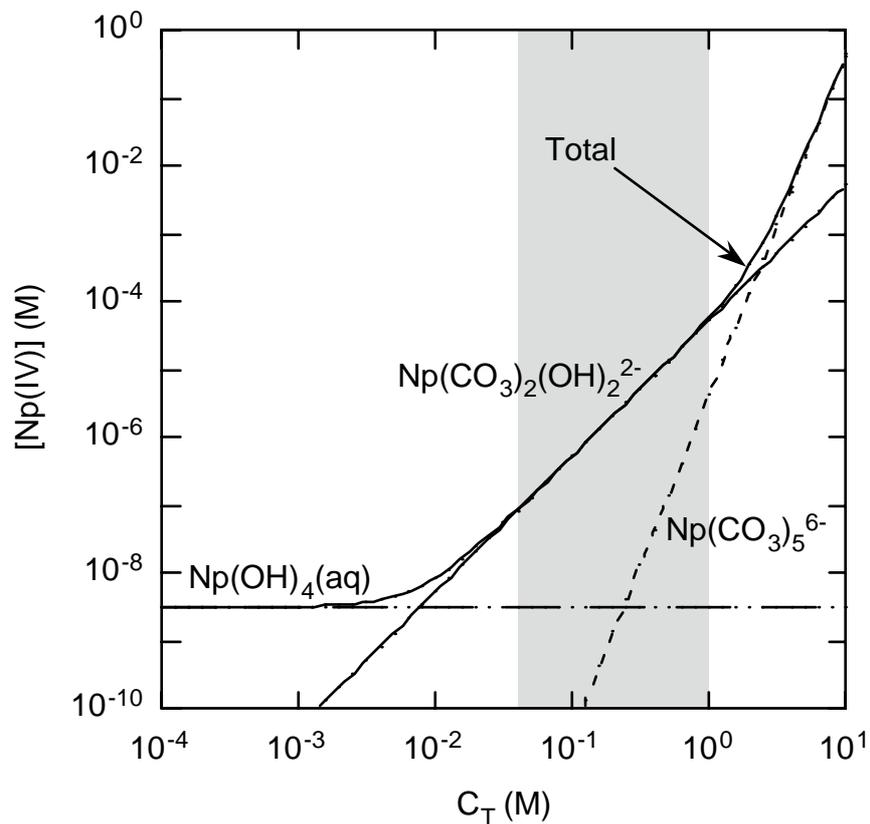


図 1.3 JNC-TDB[9]を用いた場合のイオン強度 1 M , $pH_c = 9.0$ における Np(IV)溶解度の全炭酸濃度依存性

活量係数は、JNC-TDB にしたがって、Davies モデルにより計算されている。灰色に塗られた範囲は、後述する収着試験で設定した全炭酸濃度範囲を示す。

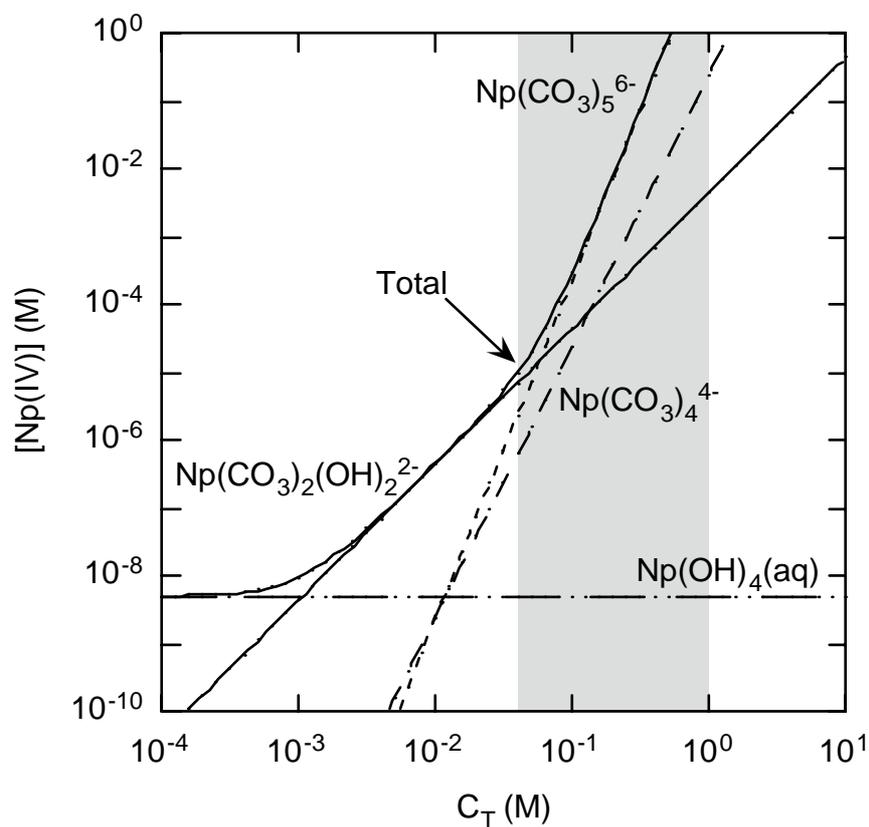


図 1.4 OECD/NEA-TDB[11]を用いた場合の $\text{pH}_c = 9.0$ における Np(IV)溶解度の全炭酸濃度依存性

$\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ の熱力学データは OECD/NEA-TDB に記載されていないため、筆者の文献値[4]を用いている。活量係数は、SIT モデルを用いて計算されている。灰色に塗られた範囲は、後述する収着試験で設定した全炭酸濃度範囲を示す。

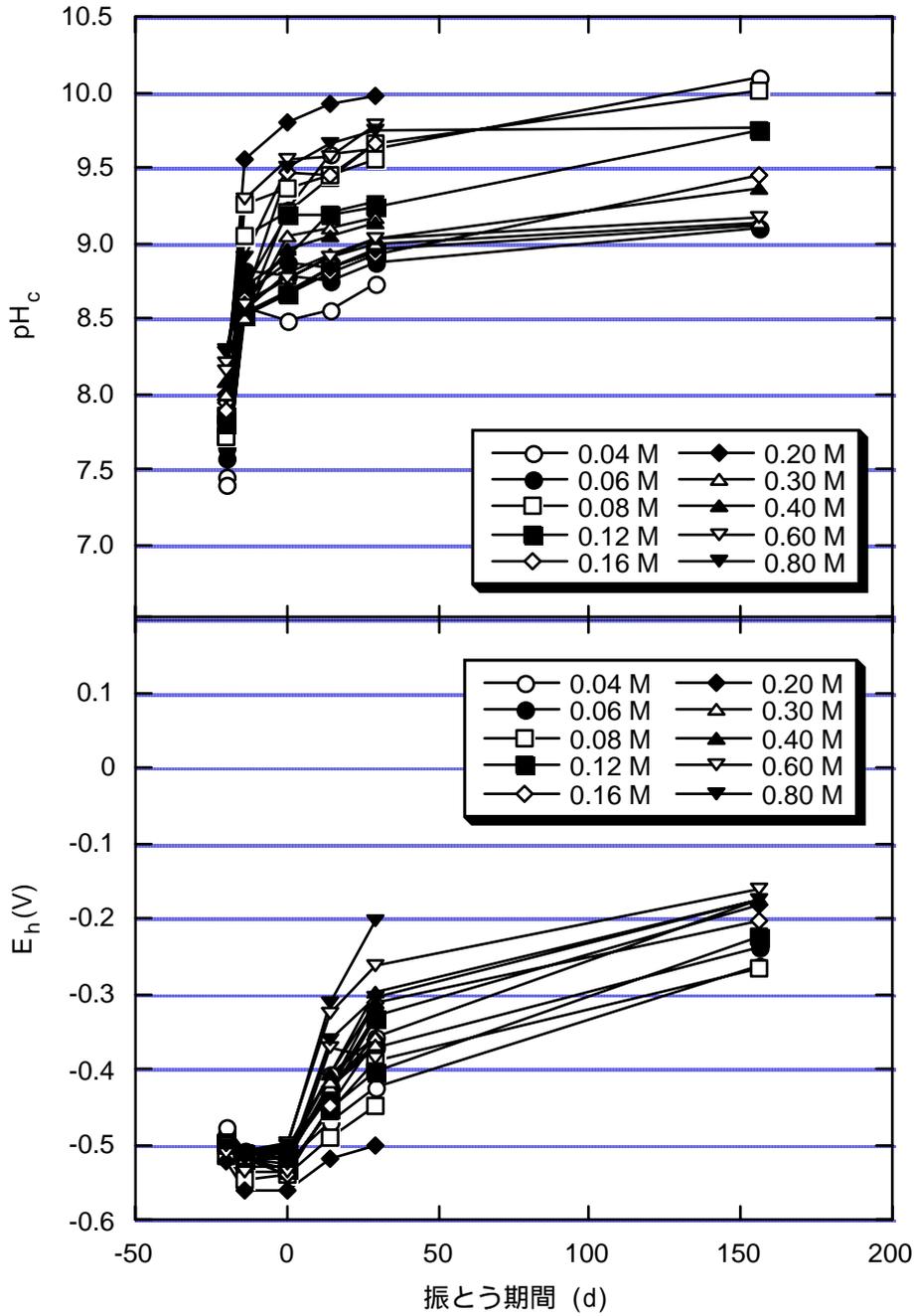


図 3.1 液固比 100 ml.g⁻¹ における Np 収着試験の pH_c と E_h の時間変化
 図中の濃度は、各試料の初期全炭酸濃度を示す。

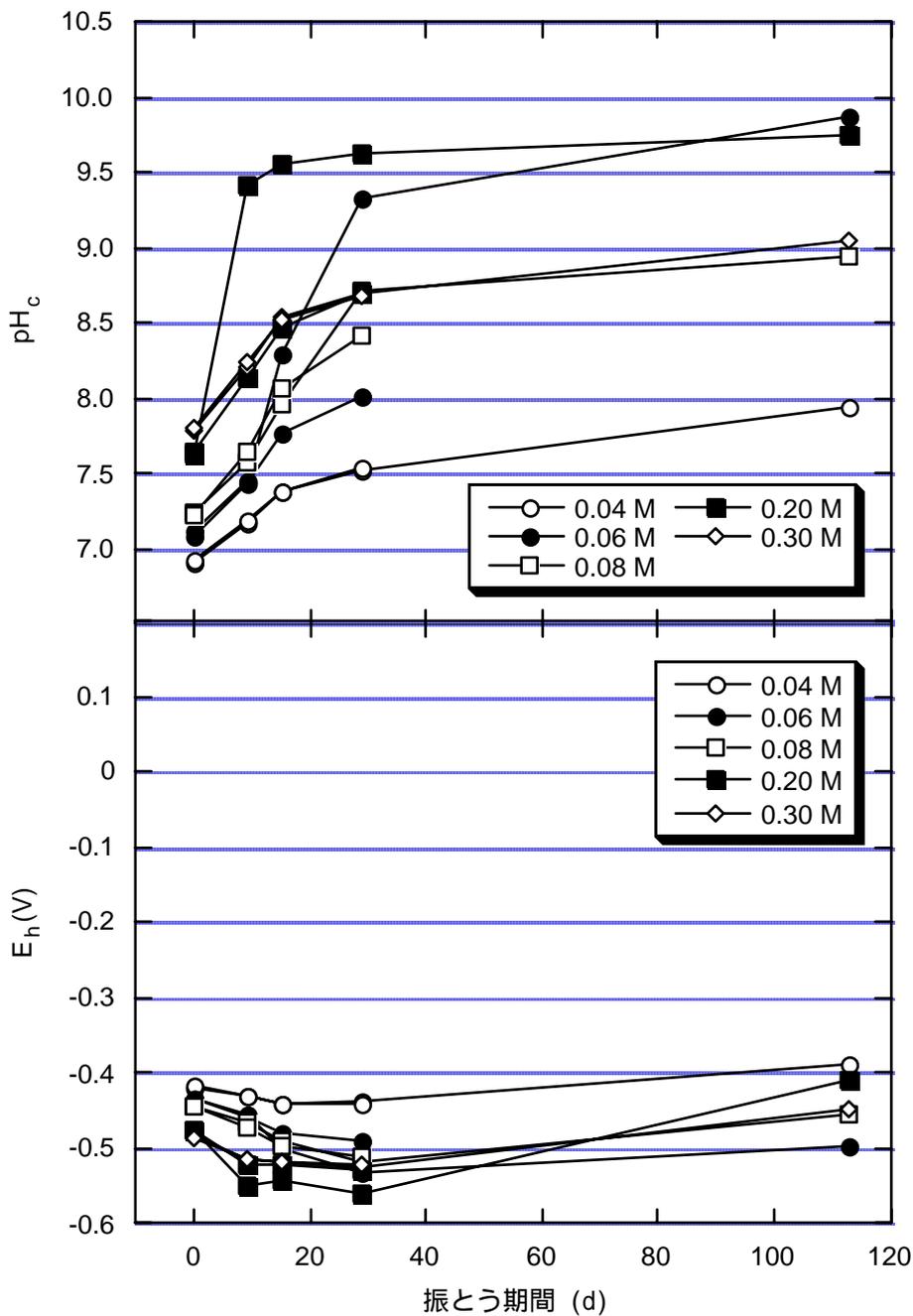


図 3.2 液固比 1000 ml.g⁻¹ における Np 収着試験の pH_c と E_h の時間変化
 図中の濃度は、各試料の初期全炭酸濃度を示す。

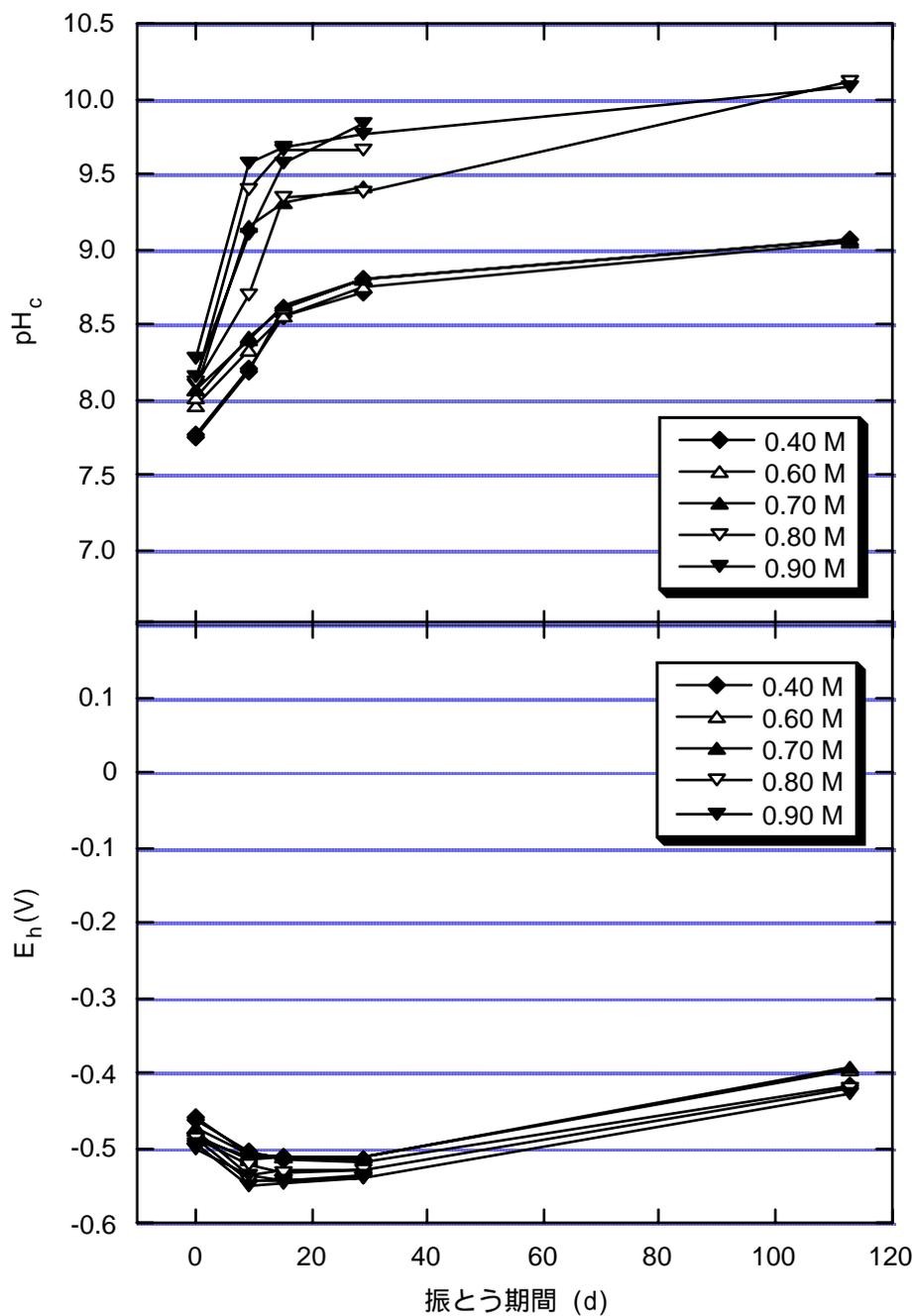


図 3.3 液固比 20 ml.g⁻¹ における Np 収着試験の pH_c と E_h の時間変化
 図中の濃度は、各試料の初期全炭酸濃度を示す。

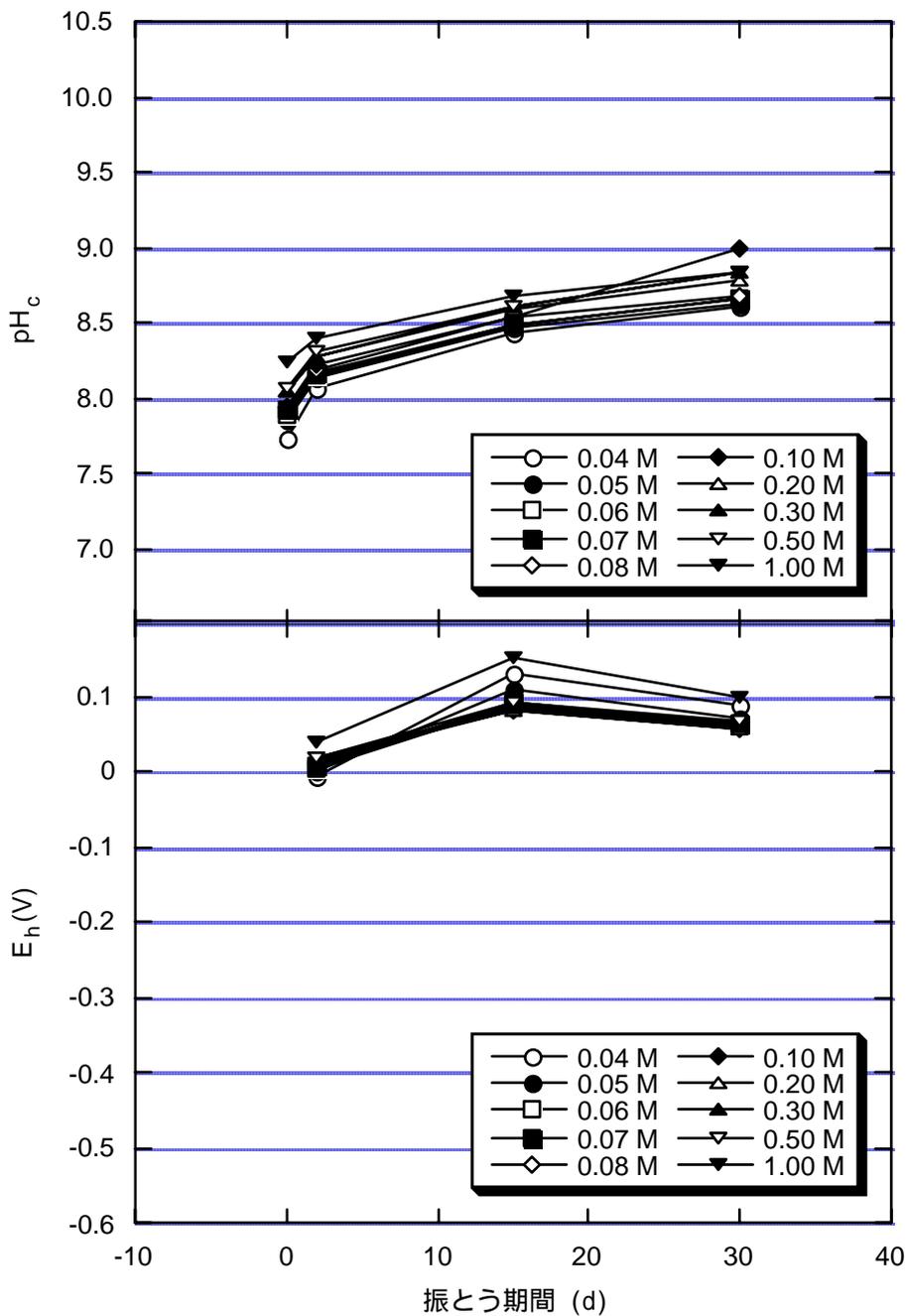


図 3.4 非還元条件における N_p 収着試験の pH_c と E_h の時間変化
 図中の濃度は、各試料の初期全炭酸濃度を示す。

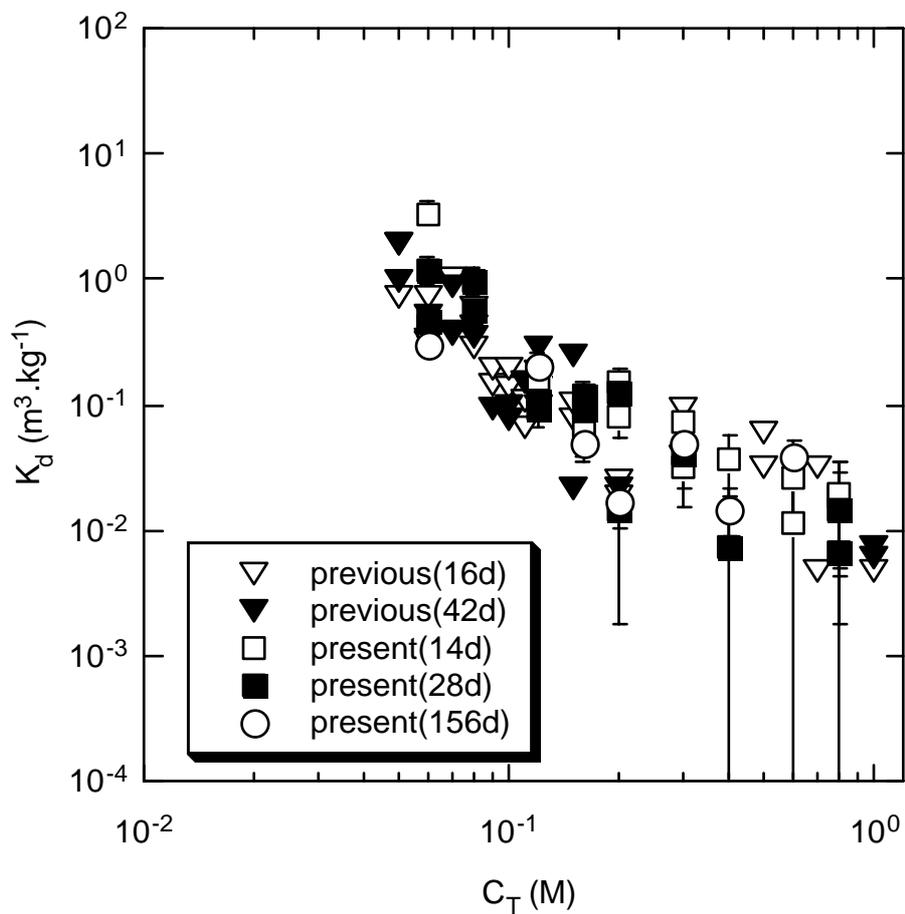


図 3.5 還元条件におけるスメクタイトに対する Np の分配係数の全炭酸濃度依存性
(液固比 = 100 ml.g⁻¹)

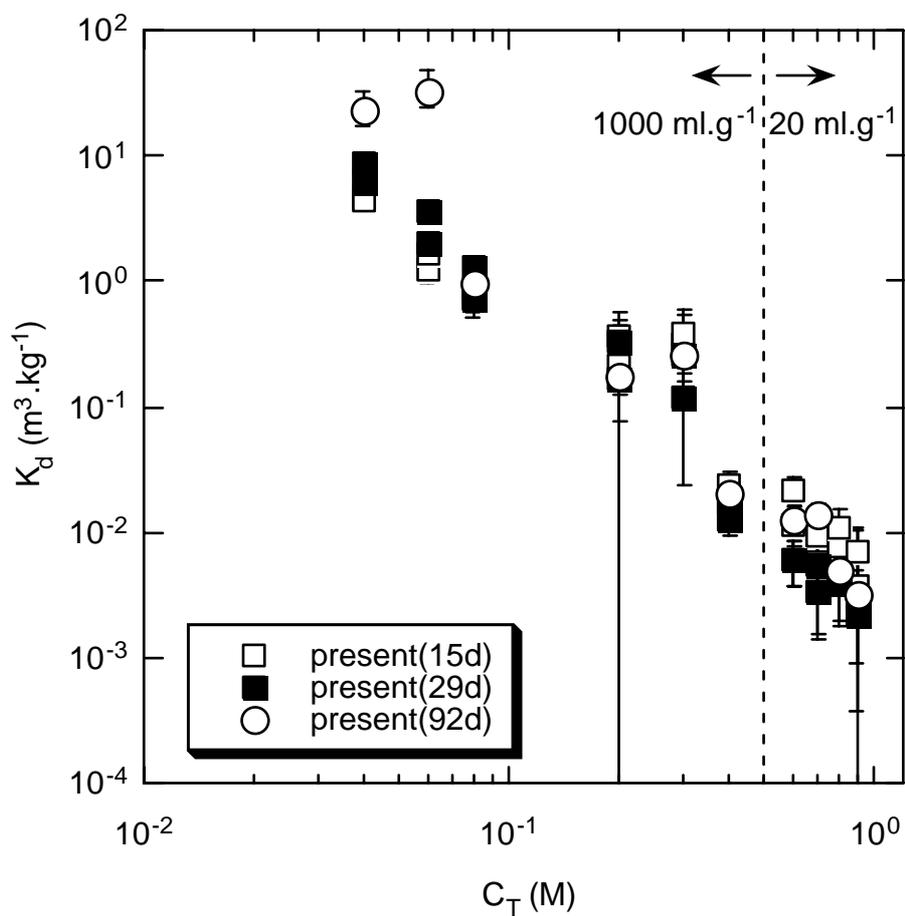


図 3.6 還元条件におけるスメクタイトに対する Np の分配係数の全炭酸濃度依存性
(液固比 = 1000 ml.g⁻¹ および 20 ml.g⁻¹)

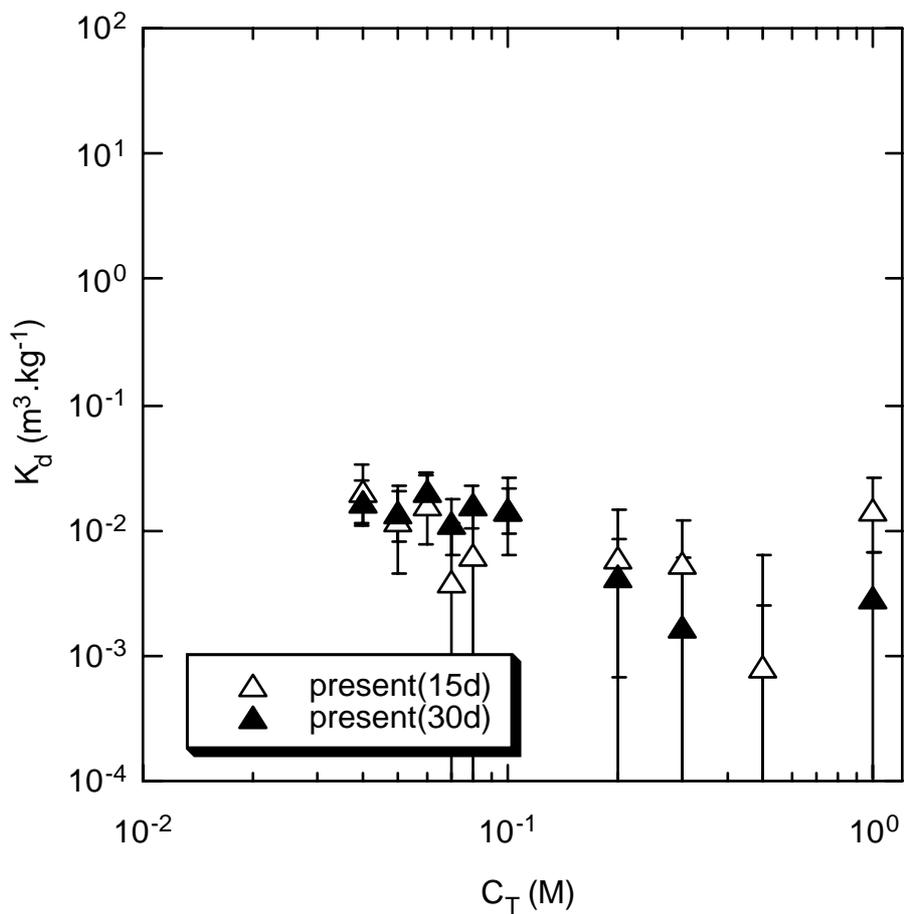


図 3.7 非還元条件におけるスメクタイトに対する Np の分配係数の全炭酸濃度依存性
(液固比 = 20 ml.g⁻¹)

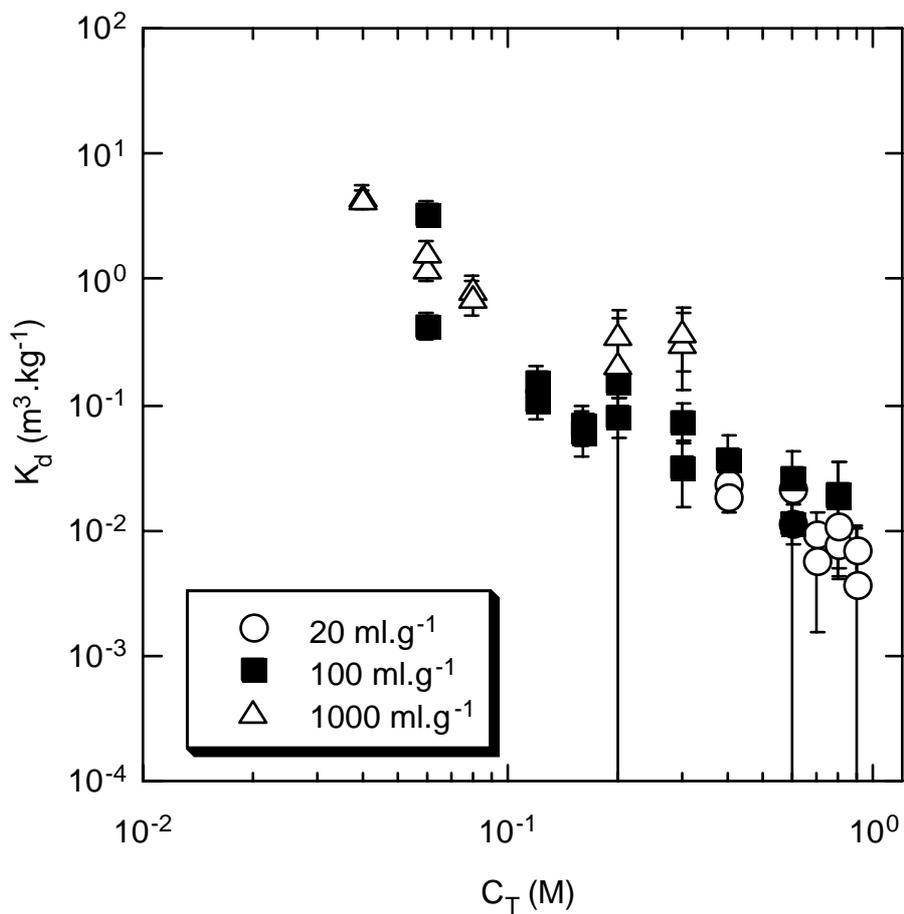


図 3.8 還元条件におけるスメクタイトに対する Np の分配係数に与える液固比の影響
(振とう 2 週間の値による比較)

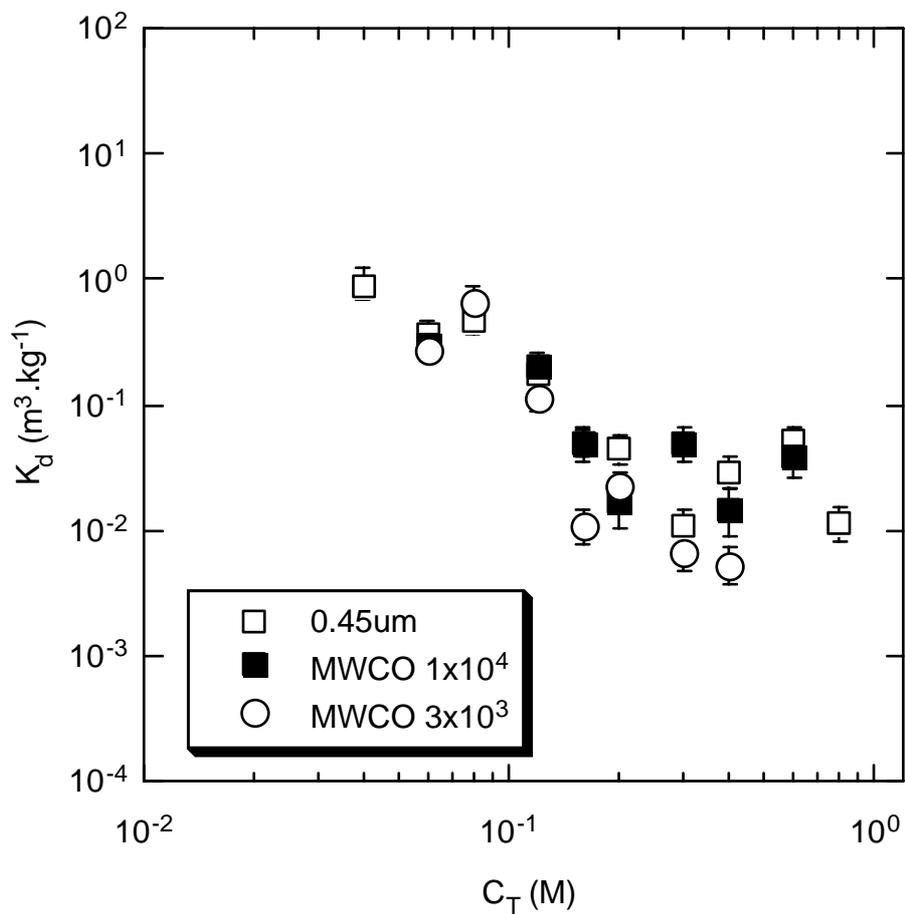


図 3.9 還元条件におけるスメクタイトに対する Np の分配係数に与える
 フィルター孔径の影響
 (液固比 100 ml.g^{-1} , 振とう 156 日間の値による比較)

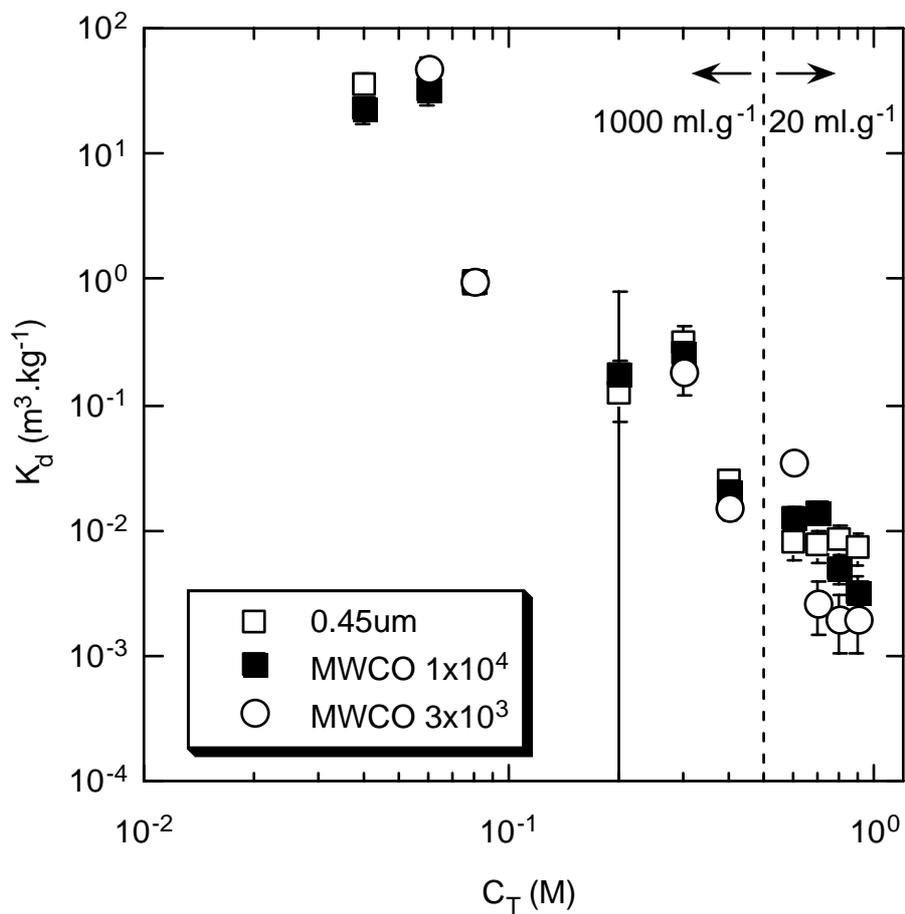


図 3.10 還元条件におけるスメクタイトに対する Np の分配係数に与える
 フィルター孔径の影響
 (液固比 20 $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ および 1000 $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$, 振とう 92 日間の値による比較)

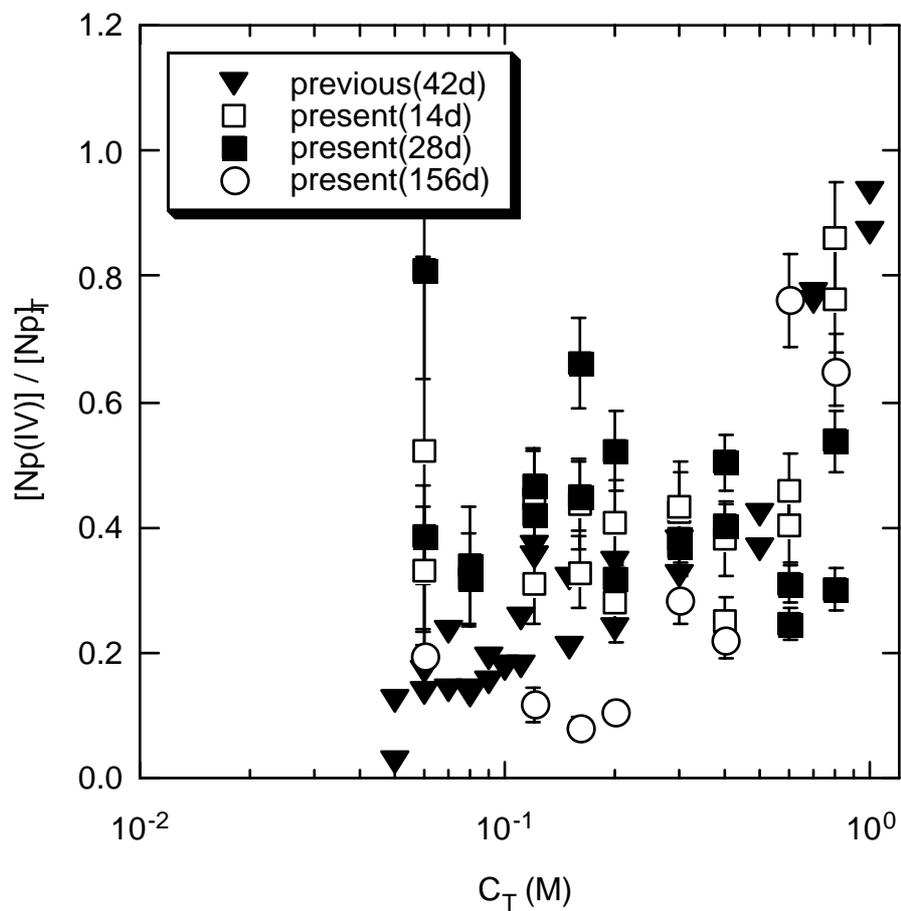


図 3.11 還元条件における TTA 抽出率 ($[Np(IV)] / [Np]_T$) の全炭酸濃度依存性
(液固比 = 100 ml.g⁻¹)

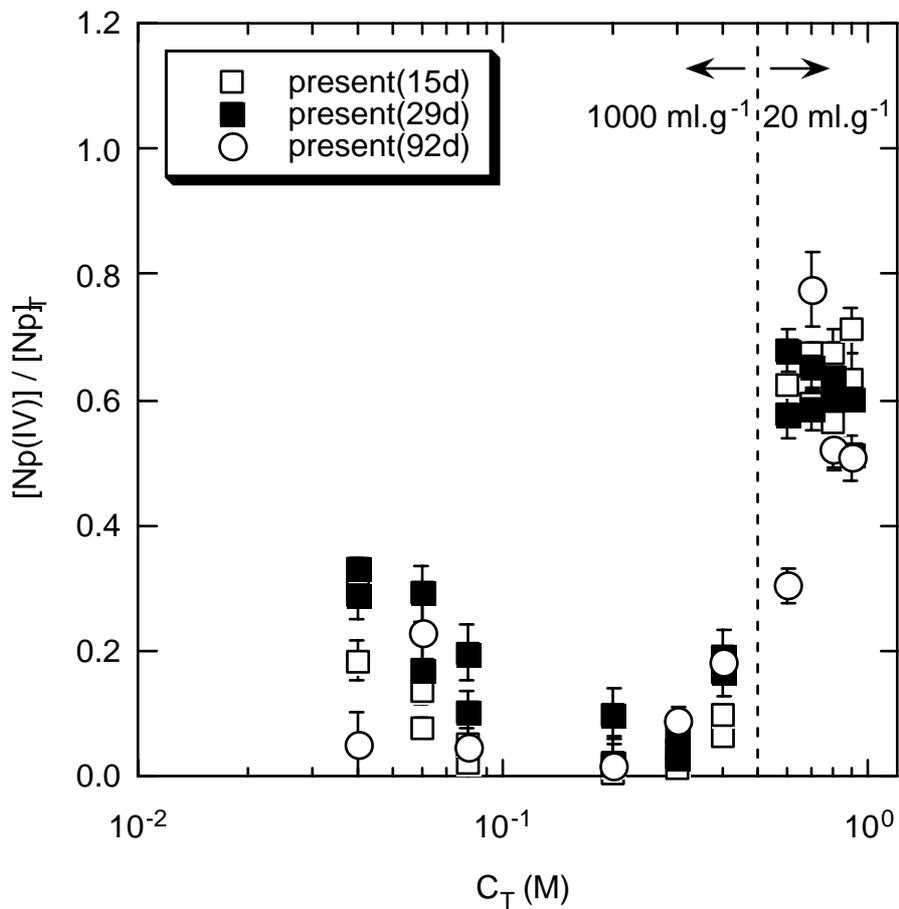


図 3.12 還元条件における TTA 抽出率 ($[Np(IV)] / [Np]_T$) の全炭酸濃度依存性
(液固比 = 1000 ml.g^{-1} および 20 ml.g^{-1})

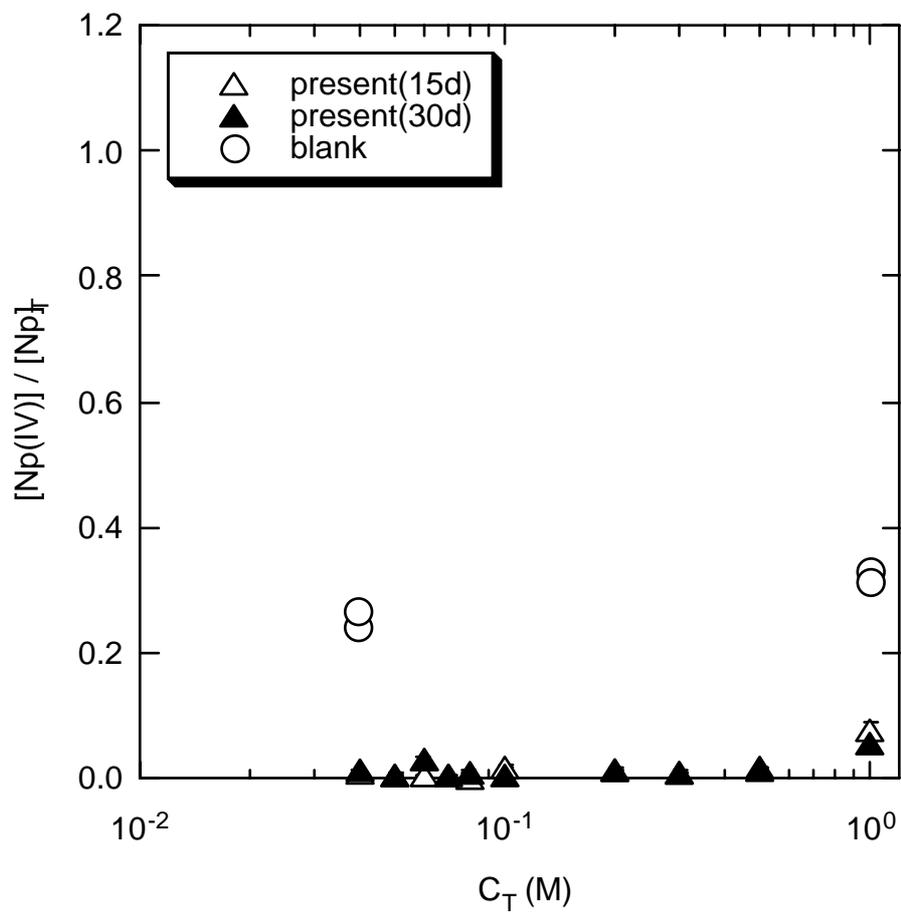


図 3.13 非還元条件における TTA 抽出率 ($[Np(IV)] / [Np]_T$) の全炭酸濃度依存性
(液固比 = 20 ml.g^{-1})

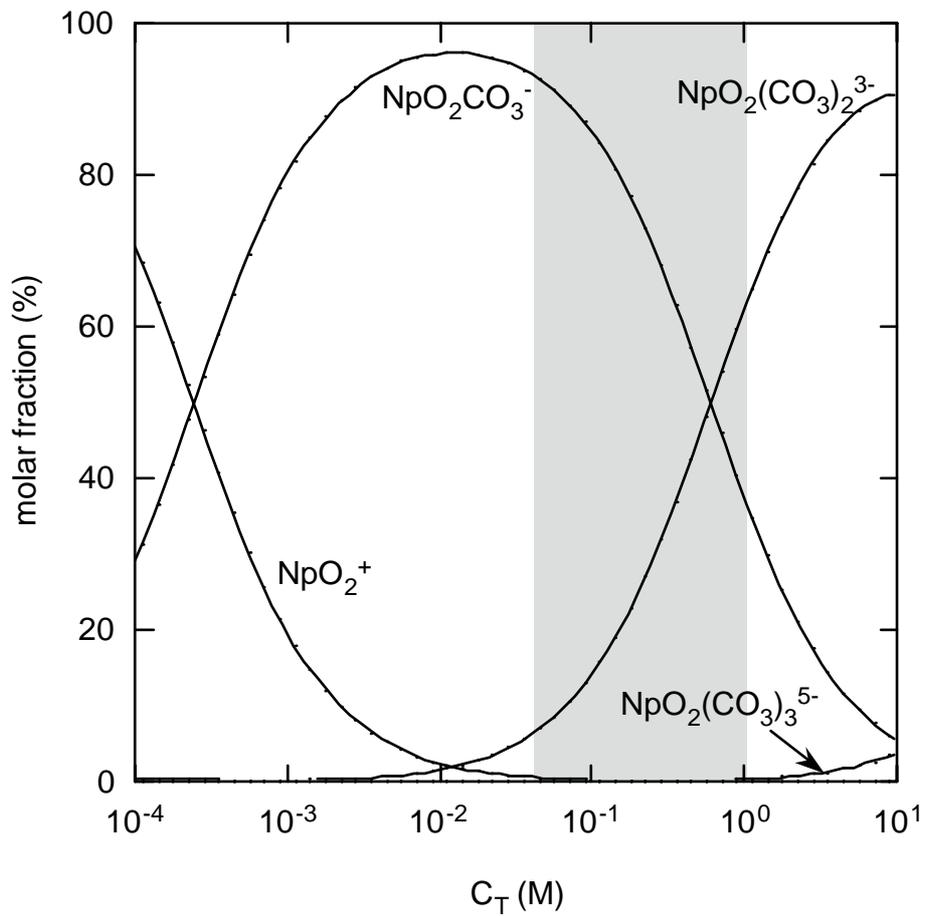


図 3.14 1 M NaCl 水溶液 ($\text{pH}_c = 9.0$) における Np(V) 溶存化学種のもル分率の C_T 依存性
熱力学データは OECD/NEA-TDB [10] による。

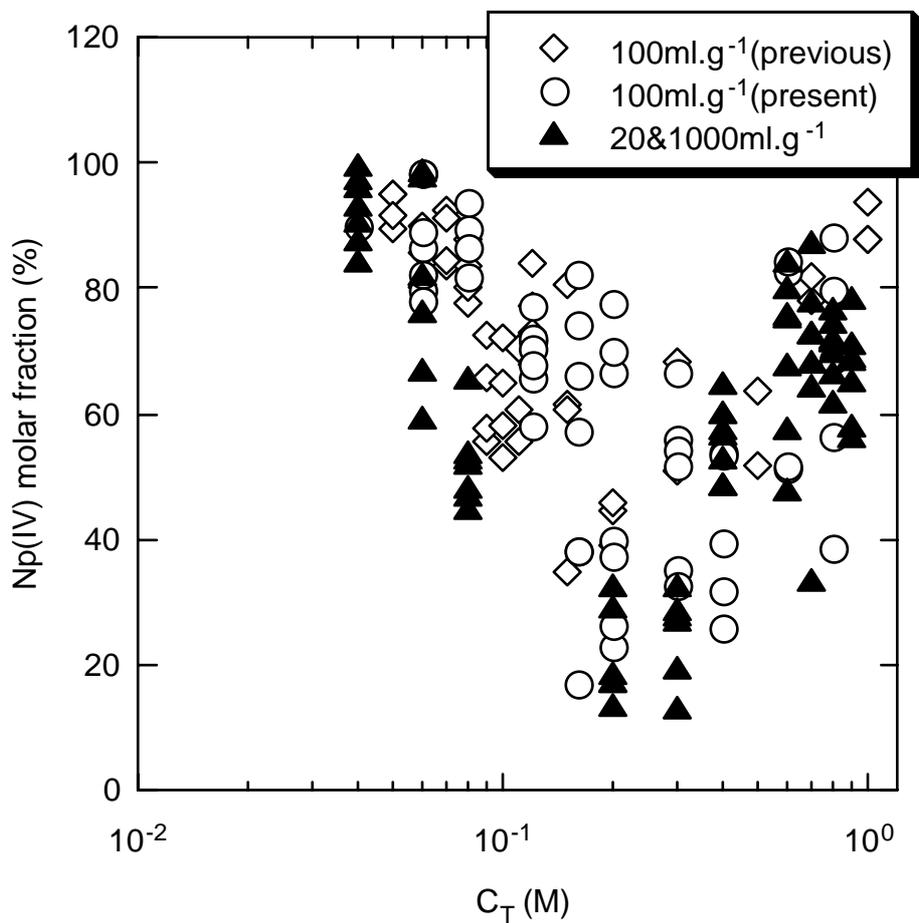


図 3.15 還元条件における Np のスメクタイト収着成分をすべて 4 価と仮定した場合の、全 Np に対する Np(IV)のモル分率

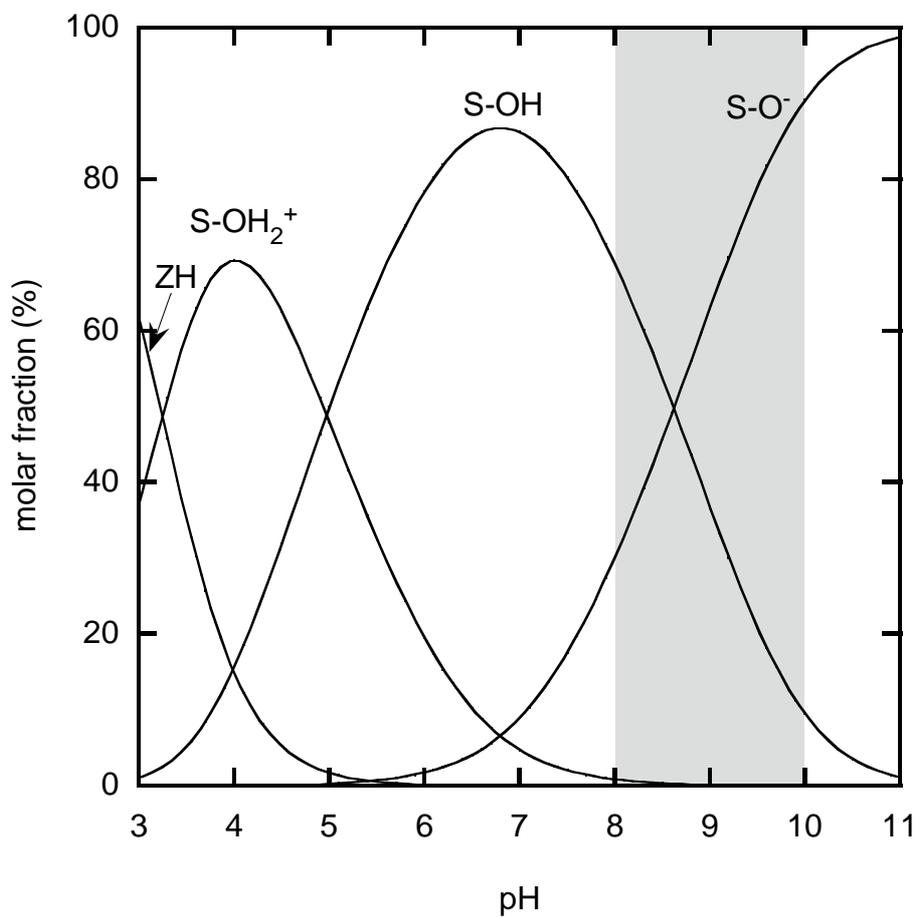


図 4.1 1 M NaCl 水溶液におけるスメクタイト表面の収着基 (S-OH) の分布の pH 依存性
 平衡定数のデータは澁谷ら [5]による。ZH はイオン交換基 Z に H⁺が配位したものを示す。

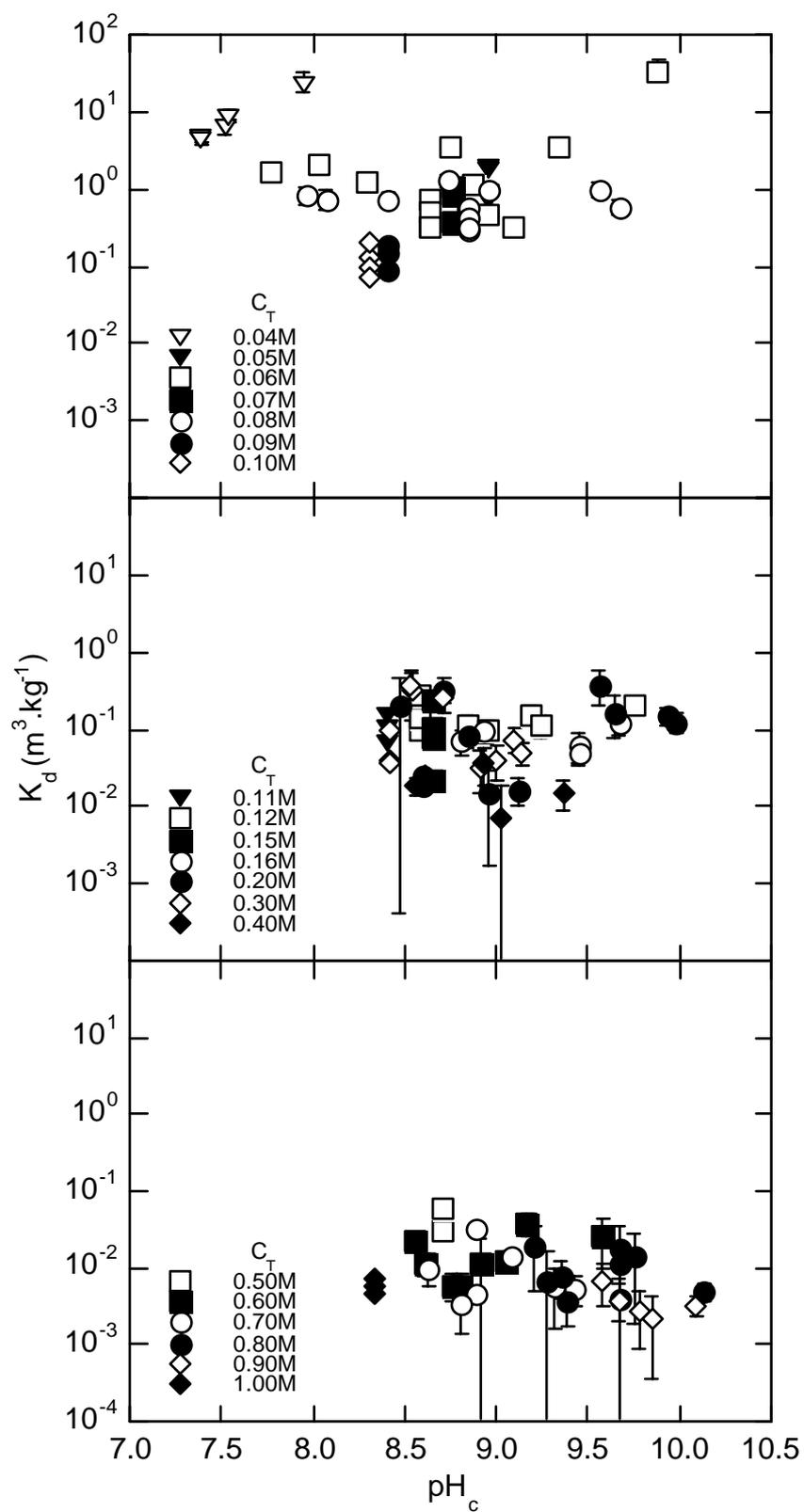


図 4.2 各 C_T におけるスメクタイトに対する Np の分配係数の pH_c 依存性

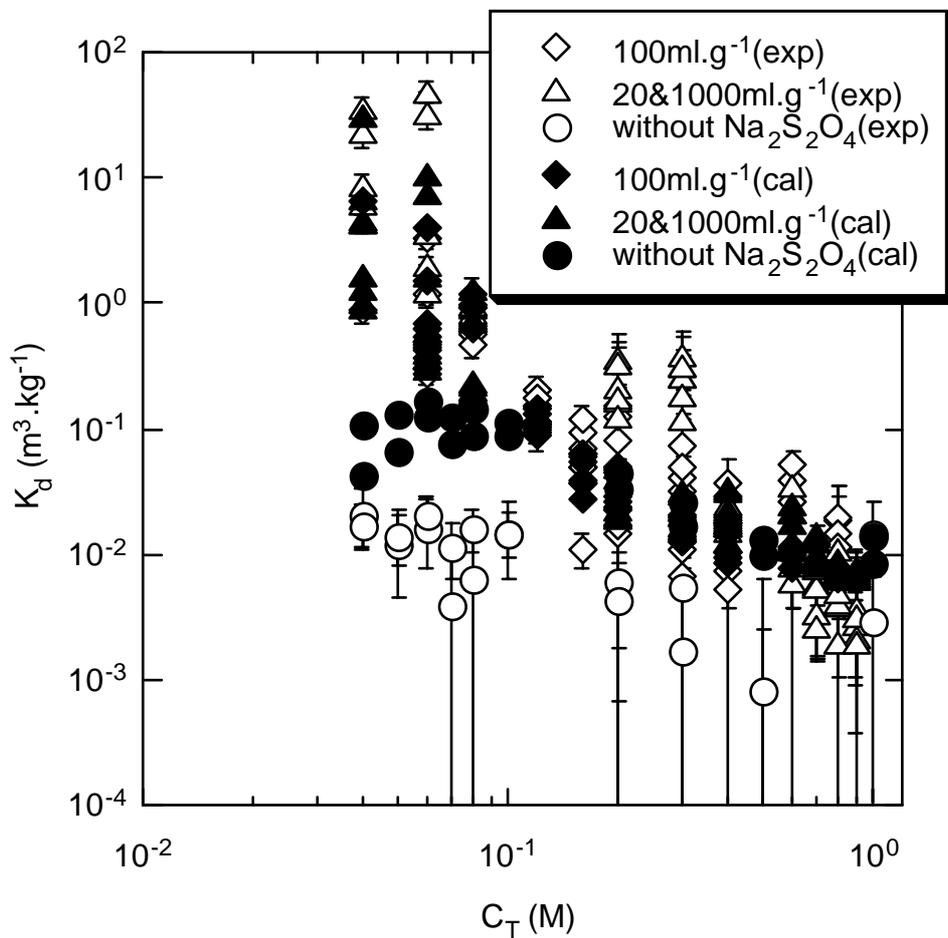


図 4.3 スメクタイトに対する Np の分配係数の加減則を用いた解析結果
 Np の酸化還元平衡定数を $\log K_e = 11.98$ [10] と仮定した場合

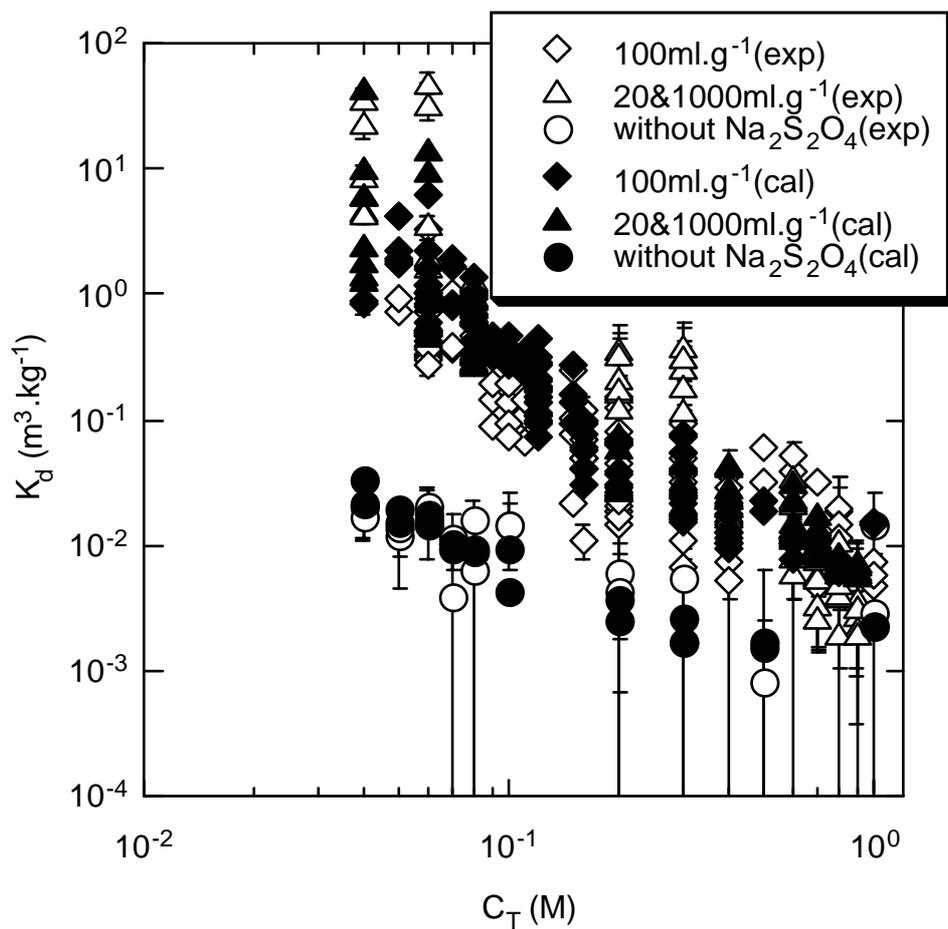


図 4.4 スメクタイトに対する Np の分配係数の加成則を用いての解析結果
Np の酸化還元平衡定数をパラメータとした場合

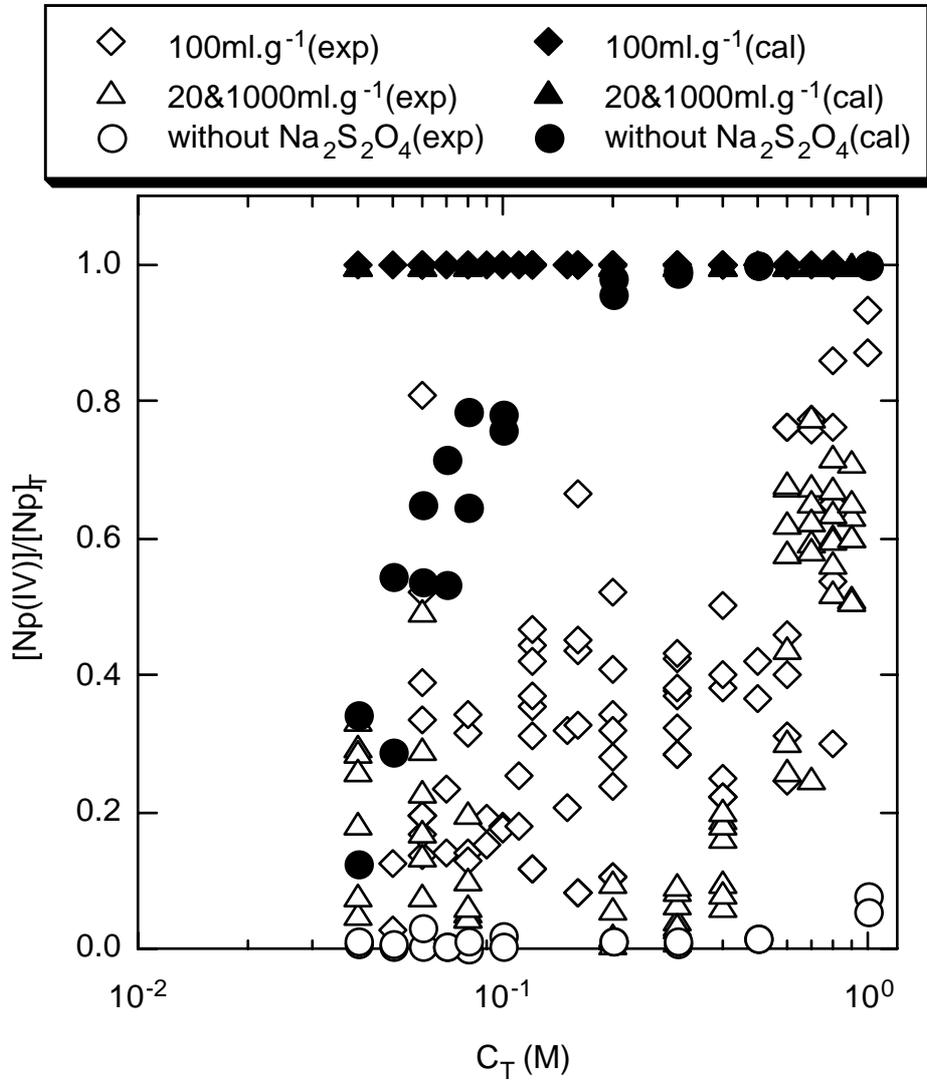


図 4.5 解析で得られた各溶存化学種の分配係数 (K_{di}) をもとに計算された TTA 抽出率の実測値との比較
 Np の酸化還元平衡定数を $\log K_e = 11.98$ [10] と仮定した場合

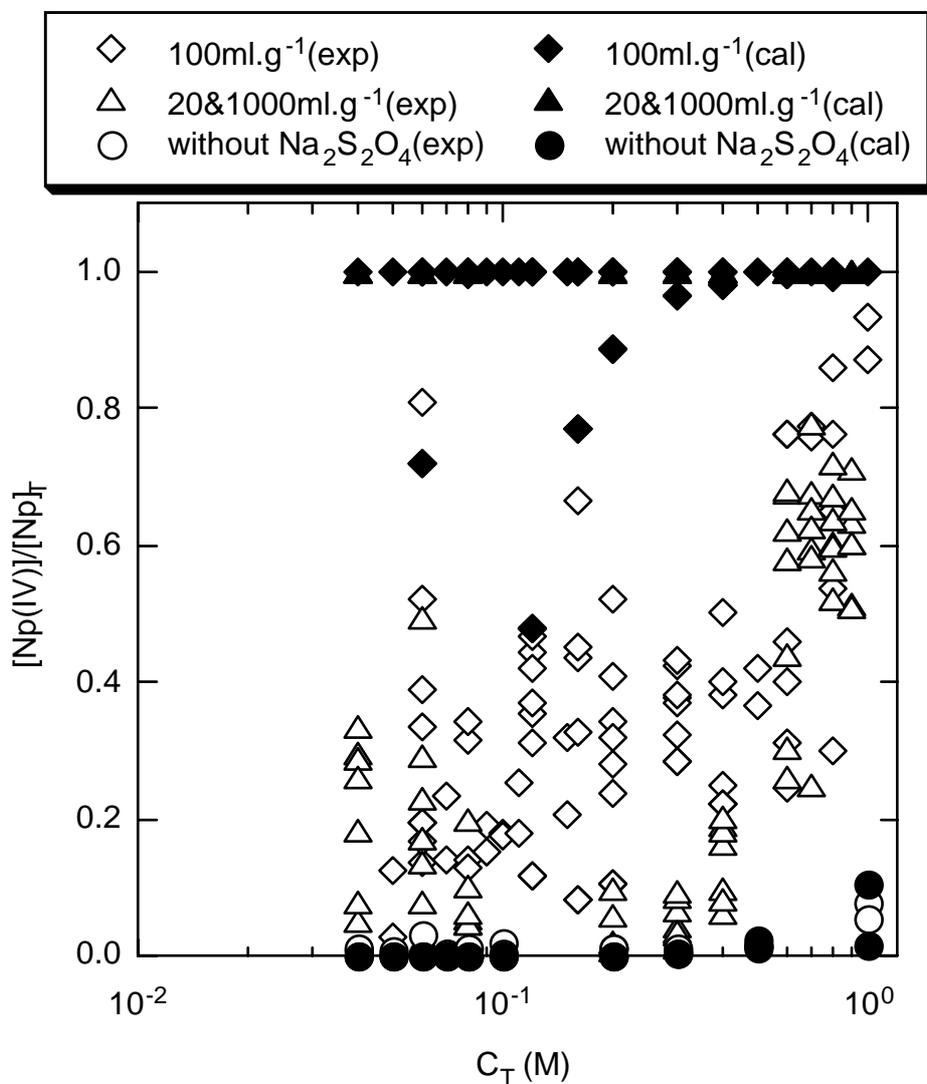


図 4.6 解析で得られた各溶存化学種の分配係数 (K_{di}) をもとに計算された TTA 抽出率の実測値との比較
Np の酸化還元平衡定数をパラメータとした場合

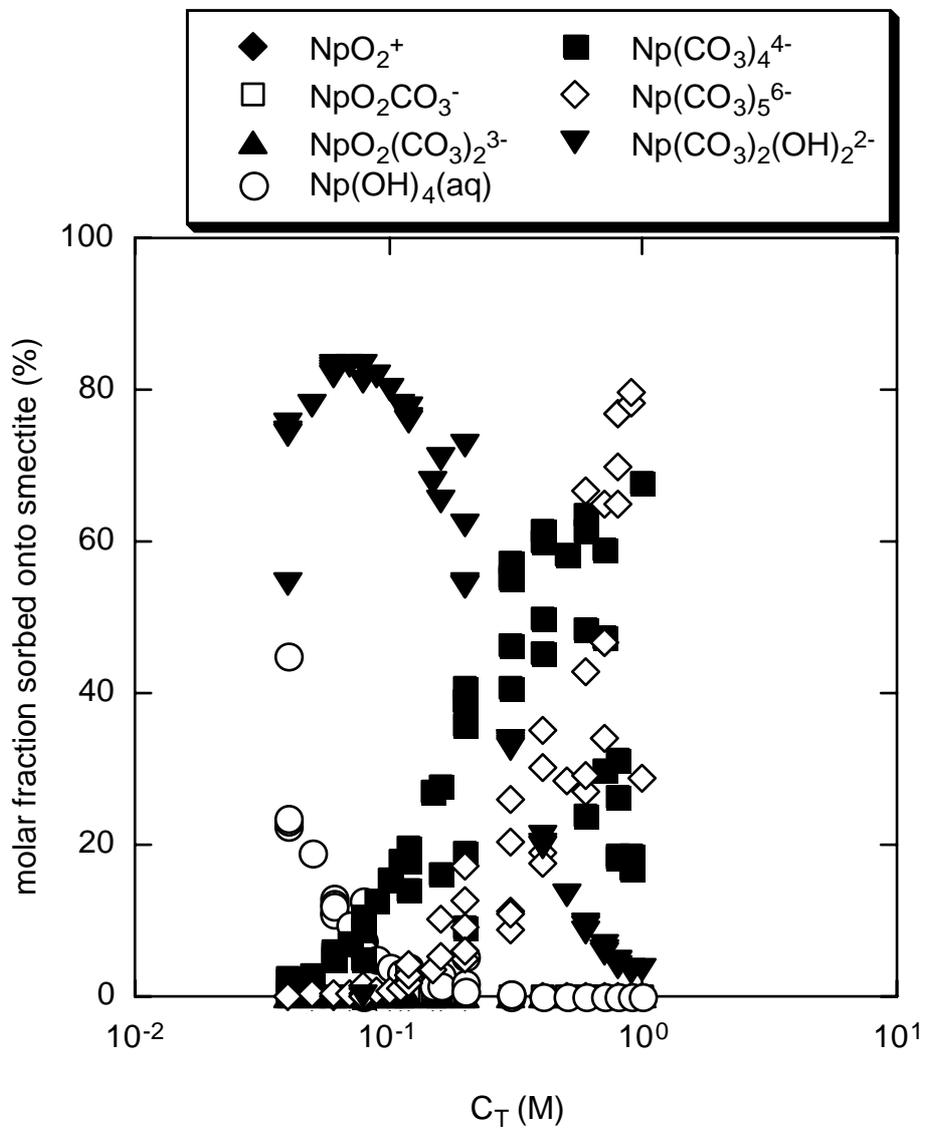


図 4.7 還元条件においてスメクタイトに収着した Np 溶存化学種の分配
計算に用いた K_{di} は, $\log K_e$ をパラメータとしたときのもの

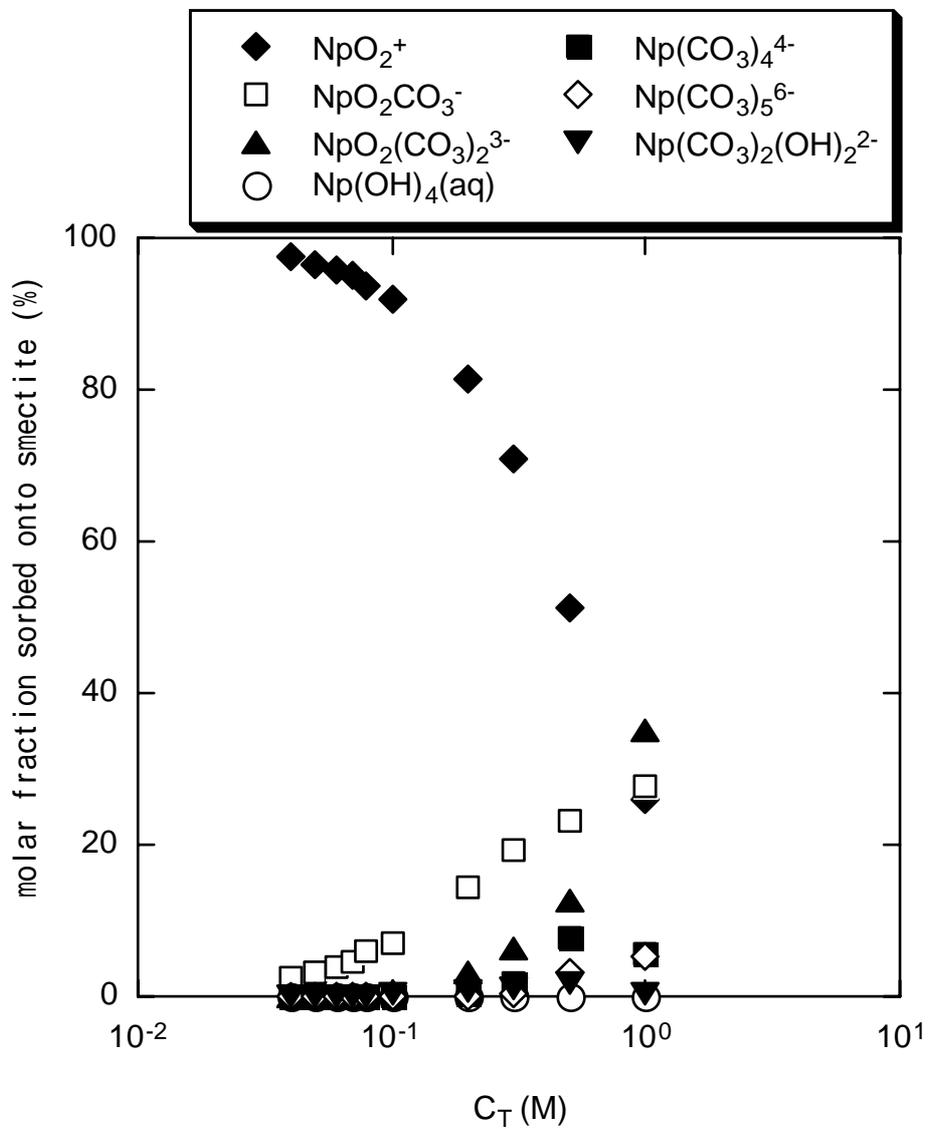


図 4.8 非還元条件においてスメクタイトに収着した Np 溶存化学種の分配
 計算に用いた K_{di} は, $\log K_e$ をパラメータとしたときのもの