# 固液界面におけるアクチニドイオンの 酸化還元反応メカニズム

(公募型研究に関する共同研究報告書)

2003年5月

東 京 大 学 核燃料サイクル開発機構

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

JNC TY8400 2003-008 2003 年 5 月

固液界面におけるアクチニドイオンの酸化還元反応メカニズム

(公募型研究に関する共同研究報告書)

田中 知\*,長崎晋也\*,中田弘太郎\*,小田卓司\*,亀田 純\*,亀井玄人\*\*, 舘 幸男\*\*,北村 暁\*\*,戸村 努\*\*\*

#### 要旨

鉄(II)を含む鉱物の表面におけるクロム(Cr)およびネプツニウム(Np)の酸化還元反応について研究した。予備的な研究として,塩化第一鉄(FeCl2)及びマグネタイト(Fe(II)1Fe(III)2O4)とCr(VI)を反応させたところ,酸化還元反応が起こることが確認された。このときの実験結果から,マグネタイト表面でFe(II)が消費されると電子移動が生じ,マグネタイト表面に存在するFe(II)の量以上に酸化還元反応が進むことが示唆された。この結果は,量子化学計算を用いても定性的に示された。また,FeCl2とNp(V)を反応させたところ明確な酸化還元反応は見られなかったが,マグネタイトとNp(V)を反応させたときにはNpの4価への還元が確認された。この反応は,マグネタイト/水溶液比が高いほど,また温度が高いほど早く進むことが確認され,その反応速度定数を導出した。その結果,Cr(VI)の場合と同様に,マグネタイト表面に存在するFe(II)の量以上に酸化還元反応が進むことが

\* 東京大学

\*\* 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 \*\*\*検査開発株式会社

#### Mechanism of Redox Reactions of Actinide Ions on Solid/Water Interface

(Document on collaborative study: JNC Cooperative Research Scheme on the Nuclear Fuel Cycle)

Satoru Tanaka\*, Shinya Nagasaki\*, Kotaro Nakata\*, Takuji Oda\*, Jun Kameda\*, Gento Kamei\*\*, Yukio Tachi\*\*, Akira Kitamura\*\*, Tsutomu Tomura\*\*\*

#### Abstract

Redox reactions of chromium (Cr) and neptunium (Np) onto iron(II)-containing minerals were studied. Redox reactions between Cr(VI) and iron(II) chloride (FeCl<sub>2</sub>) and those between Cr(VI) and magnetite (Fe(II)<sub>1</sub>Fe(III)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) were observed as a preliminary study. According to the experimental results, it was suggested that the redox reactions were promoted more than the amount of Fe(II) on magnetite surface because of electron transfer from internal Fe(II) to magnetite surface. The results were quantitatively supported from quantum chemical calculations. Redox reactions between Np(V) and magnetite and the reduction of Np to tetravalent were observed, while those between Np(V) and FeCl<sub>2</sub> were not observed obviously. It was observed that the reactions were promoted rapidly when the magnetite / solution ratio and the temperature were high, and the rate constant of the reactions was obtained. As a result, it was suggested that the redox reactions were promoted more than the amount of Fe(II) on magnetite surface, similarly to the results of Cr(VI). Furthermore, it was found that hydrogen gas and hydrogen ion were generated with crushing the quartz in an inert gas atmosphere. It was suggested that the redox reactions would be occurred in the mineral surface without containing Fe(II).

This work was performed by University of Tokyo under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison: Radiochemistry Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

<sup>\*</sup> University of Tokyo

<sup>\*\*</sup> Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works, Japan Nuclear Cycle Development Institute

<sup>\*\*\*</sup>Inspection and Development Company

- 1. 緒論......1
  - 1.1 はじめに
  - 1.2 Np と鉄酸化物の特徴
    - 1.2.1 Np の特徴
      - (1) 原子炉からの<sup>237</sup>Npの生成
      - (2) <sup>237</sup>Np の核的性質
      - (3) Np の溶液化学
    - 1.2.2 鉄酸化物の性質
  - 1.3 固液界面現象、酸化還元反応
  - 1.4 Np-鉄酸化物系の収着挙動及び固液界面での酸化還元反応に関する既往の研究
  - 1.5 本研究の目的
- 2. マグネタイト表面における Cr(VI)の還元.....10
  - 2.1 はじめに
  - 2.2 Cr(VI)を用いた実験手法の確立とマグネタイトの溶出速度の測定
    - 2.2.1 はじめに
    - 2.2.2 実験方法
      - (1) 試料
      - (2) 各イオン濃度の測定
      - (3) 液相での反応実験
      - (4) マグネタイトが共存した系での反応実験
    - 2.2.3 結果と考察
    - 2.2.4 まとめ
  - 2.3 量子化学計算
- 3. マグネタイト表面における Np(V)の還元......40
  - 3.1 はじめに
  - 3.2 実験
  - 3.3 結果と考察
    - 3.3.1 液相実験の結果
    - 3.3.2 高純度マグネタイトに対する反応実験の結果

3.3.3 一般試薬のマグネタイトに対する反応実験の結果

3.3.4 高純度マグネタイトに対する反応の速度定数の算出

3.4 まとめ

## 

4.2 実験内容

4.3 結果と考察

5.	結論	75
	参考文献	76

### 表 目 次

表 2.1	最適化された構造における各イオンの座標21
表 2.2	溶媒を考慮しない場合の Mulliken-Population-クラスターモデル22
表 2.3	溶媒を考慮した場合の Mulliken-Population-クラスターモデル23
表 2.4	溶媒を考慮しない場合のモデル(a)の Mulliken-Population-クラスターモデル24
表 2.5	溶媒を考慮した場合のモデル(a)の Mulliken-Population-クラスターモデル25
表 2.6	反応終状態の Mulliken-Population-スラブモデル26
表 3.1	高純度マグネタイトに対する Np の反応実験の実験条件一覧45
表 3.2	高純度マグネタイトに対する Np の反応実験で得られた反応速度定数(k)46
表 3.3	高純度マグネタイト中に含まれる全 Fe(II)濃度及び溶存 Fe(II)濃度の推定値47

## 図目次

図 1.1	地層処分の概念図	8
図 1.2	<sup>237</sup> Np 近辺の核種連鎖の様子	9
図 2.1	Fe(II)イオンとの反応実験における Cr(VI)イオン濃度の時間依存特性	27
図 2.2	全鉄の減少量と Cr(VI)及び Fe(II)の減少量の関係	28
図 2.3	pH = 4 における Cr(VI)濃度の経時変化の Fe(II)濃度依存性	29
図 2.4	Fe(II)を添加していった場合の Cr(VI)濃度変化	30
図 2.5	マグネタイト溶出量の経時変化	31
図 2.6	Fe(II)イオンとの反応実験における Cr(VI)イオン濃度の時間依存特性	32
図 2.7	Fe(II)の溶出量と Cr(VI)濃度の関係	33
図 2.8	マグネタイトの浸漬時間の違いによる Cr(VI)濃度の変化	34
図 2.9	Cr 初期添加濃度 2×10-5 M における Cr(VI)及び全鉄の濃度の経時変化	35
図 2.10	Cr(VI)濃度の経時変化のイオン強度依存性	36
図 2.11	構造最適化後の各モデルの略図	37
図 2.12	反応終状態の各モデルの略図-クラスターモデル	38
図 2.13	反応終状態のモデルの略図-スラブモデル	39
図 3.1	FeCl₂水溶液とNp(V)との液相実験における pH の時間変化	48
図 3.2	FeCl₂水溶液とNp(V)との液相実験におけるEhの時間変化	49

JNC TY8400 2003-008

図 3.3	FeCl2水溶液とNp(V)との液相実験における溶存 Np 濃度の時間変化50
図 3.4	FeCl₂水溶液とNp(V)との液相実験におけるpHとEhの関係及びその変化51
図 3.5	レアメタリック社製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における pH の
	時間変化(液固比 20 ml.g-1 )
図 3.6	レアメタリック社製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における pH の
	時間変化(液固比 50 ml.g <sup>-1</sup> )53
図 3.7	レアメタリック社製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における pH の
	時間変化(液固比 100 ml.g-1)54
図 3.8	レアメタリック社製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における Ehの
	時間変化(液固比 20 ml.g <sup>-1</sup> )55
図 3.9	レアメタリック社製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における Ehの
	時間変化(液固比 50 ml.g <sup>-1</sup> )56
図 3.10	レアメタリック社製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における Ehの
	時間変化(液固比 100 ml.g-1)
図 3.11	レアメタリック社製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における溶存
	Np 濃度の時間変化( 液固比 20 ml.g <sup>-1</sup> )58
図 3.12	レアメタリック社製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における溶存
	Np 濃度の時間変化( 液固比 50 ml.g <sup>-1</sup> )59
図 3.13	レアメタリック社製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における溶存
	Np 濃度の時間変化( 液固比 50 ml.g <sup>-1</sup> )60
図 3.14	レアメタリック社製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における pH と
	Ehの関係及びその変化(液固比 20 ml.g <sup>-1</sup> )61
図 3.15	レアメタリック社製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における pH と
	Ehの関係及びその変化(液固比 50 ml.g <sup>-1</sup> )62
図 3.16	レアメタリック社製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における pH と
	Ehの関係及びその変化(液固比100 ml.g <sup>-1</sup> )63
図 3.17	和光純薬工業(株)製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における pH の
	時間変化64
図 3.18	和光純薬工業(株)製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における Ehの
	時間変化
図 3.19	和光純薬工業(株)製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における溶存
	Np 濃度の時間変化
図 3.20	
	和光純薬工業(株)製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における pH と

JNC TY8400 2003-008

71	比表面積と粉砕時間の関係	図 4.1
72	粉砕後の懸濁液のpH値と粉砕時間の関係	図 4.2
73	粉砕後のポット内の水素濃度と粉砕時間の関係	図 4.3
74	水素イオン及び水素ガスの生成量と比表面積の関係	図 4.4

#### 1. 緒論

#### 1.1 はじめに

高レベル放射性廃棄物とは,原子力発電所の使用済み燃料を再処理し,ウラン(U)およ びプルトニウム(Pu)を回収したあとに残る廃棄物のことである。この高レベル放射性廃 棄物については,その発生量は限られてはいるものの,放射能が高くかつ長く継続するこ とから,その対策にあたっては長期にわたる安全確保に特に留意する必要がある。

現在,日本の電力のおよそ3割は,原子力発電によってまかなわれている。我が国では, 高レベル放射性廃棄物は,これを安定な形態に固化(ガラス固化)し,30~50年程度冷却 のため貯蔵したあと,透水性の低い緩衝材で覆い,長期的な安全確保を一層確実にする観 点から地下数100mより深い地層中に処分する,「地層処分」が最も有効な手段であるとし ている[1]。地層処分は,廃棄物を深地層に埋設することによって,長期にわたって人間の 生活圏から放射性核種を隔離しようというものである。地層処分の概念図を,図1.1に示す。 通常110万kW級原子力発電所を1年間運転し,発生する使用済み燃料を再処理すると30 本前後のガラス固化体が発生すると計算されている[2]。

地層処分が,我が国においても国際的にも最も有効な処分法であるとされる根拠につい ては様々なものが考えられるが,特に以下に示す5つが主な根拠とされている[3]。

- 1. 長期的に人間が管理し続けなくても安全が確保でき,後の世代に負担をかけない。
- 2. 人間とその生活圏に影響を与えない。
- 3. 各国が自国内で処分できる。
- 4. 処分場建設に関し,鉱業,土木工学の技術的蓄積を利用できる。
- 5. 処分後,必要があれば,廃棄物を取り出すことができる。

しかし,特に超長期の安全性については,今後も検討が必要とされている。

地層処分された高レベル放射性廃棄物が人間の生活圏に達するシナリオとしては,火山 活動や地震など自然活動によるものや,人間侵入シナリオなど様々なものが考えられるが, なかでも固化体が地下水と接触した結果,放射性核種が地下水中に溶出して固化体から浸 出し,最終的に人間の生活圏にまで達してしまうという「地下水移行シナリオ」が,最も 重要な安全評価の対象とされている[4,5]。

地下水移行シナリオにおいては,天然に存在する鉱物が放射性核種を収着し,その移行 を遅延させる効果が期待できる(このように,種々の安全防護機能を本来的に備えている 地層のことを,「天然バリア」と呼んでいる)。よって,放射性核種を含むアクチノイドの 収着挙動を解明することは,地層処分の安全評価上極めて重要な問題となる。また,この 問題は,収着挙動の解明という観点から見れば,有害物質(重金属イオン,有機物,化学 物質等)の環境挙動解明とも捉えることができ,数多くの廃棄物問題,環境問題に対して も資することが出来る重要な課題である。

現在の安全評価においては,バッチ法あるいは拡散法によって評価された,収着分配係 数が用いられている。これらの収着分配係数の妥当性に関しては,エキスパートジャッジ メントとともに,イオン交換モデルや表面錯体モデル等のモデル化による検討が加えられ ていることが多い[6]。しかし,一般的には収着分配係数の実測やそのモデル化において, 放射性核種の収着構造の確認は行われていない場合がほとんどである。様々なアクチノイ ド - 収着媒体系のなかでも,後に本章で述べるような理由から,ネプツニウム(Np) - 鉄 酸化物系は,特にその収着挙動の解明が必要とされるアクチノイド - 収着媒体系のひとつ である。しかし, Np-鉄酸化物の系において,その収着挙動に関してはこれまでになされ てきたいくつかの研究は,その大部分が収着量のpH 依存性を示すにとどまり,Np-鉄酸化 物系の収着メカニズムはほとんど明らかになっていないのが現状である。特に,安全評価 に大きな影響があると考えられる,酸化還元反応を伴う Np の収着挙動については,ほとん ど研究がなされていない。

#### 1.2 Npと鉄酸化物の特徴

1.2.1 Np の特徴

ネプツニウムは<sup>236</sup>Np, <sup>237</sup>Np, <sup>238</sup>Np, <sup>239</sup>Npの4つの同位体からなっている。しかし,<sup>236</sup>Np, <sup>238</sup>Np, <sup>239</sup>Npの半減期はそれぞれ22時間,2.1日,2.35日と短く,また<sup>236</sup>Np,<sup>238</sup>Npはそ れぞれ<sup>237</sup>Npの(n,2n)反応と中性子捕獲反応で発生し,<sup>239</sup>Npはβ<sup>-</sup>崩壊して<sup>239</sup>Puになる ため,<sup>237</sup>Npがネプツニウムにおける支配的な同位体である。そこで,以下に<sup>237</sup>Npの生成 過程,核的性質,および地下水浸出シナリオにおいて重要なNp溶液の化学的性質を示すこ とにする。

(1) 原子炉からの<sup>237</sup>Np の生成

熱中性子束 1.0×10<sup>14</sup> n.cm<sup>-2</sup>.sec<sup>-1</sup>の熱中性子炉において,<sup>235</sup>U は実効半減期 118 日程度で 中性子を吸収し <sup>236</sup>U となる。発生した <sup>236</sup>U のうち,約 85 %が核分裂を起こす。残りの約 15 %の大部分は <sup>236</sup>U から中性子吸収によって <sup>237</sup>U へと変化し,その後β 崩壊によって <sup>237</sup>Np へと変換される(図 1.2)。<sup>236</sup>U の実効半減期は 82 年と長いので,<sup>237</sup>Np に核変換される量 はそれほど多くはないように感じられる。しかし,これは中性子捕獲の共鳴積分を考慮し ない場合の計算である。実際には,<sup>236</sup>Uの中性子捕獲の共鳴積分は非常に大きいので,実 効半減期は10年程度にまで短縮されることも考えられる。従って,<sup>237</sup>Npの生成量は比較 的多いものとなってしまう。<sup>237</sup>Npの生成には<sup>238</sup>U(n,2n)<sup>237</sup>U反応も寄与する。熱中性子炉 ではこの反応の寄与は大きくはないが,高速炉では<sup>235</sup>Uからの生成に比べて無視できない 大きさになる。以上のことより,燃料中に蓄積する<sup>237</sup>Npの量をあらかじめ予測すること は困難であるが,電気出力100 MWのPWR(加圧水型軽水炉)においては,ウラン燃料取 り出し後150日で20.4 kg.y<sup>-1</sup>が発生するといわれている。また,ガラス固化体においては, 処分後100年で1本あたり3.13 molが発生すると考えられている。

#### (2) <sup>237</sup>Np の核的性質

 $^{237}Np$  はその半減期が 2.14×10<sup>6</sup> 年と長く,核分裂生成物や他のアクチノイド元素の大部 分が崩壊した後も,長期間廃棄物中の放射能として残る。 $^{237}Np$  は (4n+1)崩壊系列に属 し,その $\alpha$ 崩壊により  $^{233}Pa$  が作られ,それが $\beta$ 崩壊して  $^{233}U$  ができ,さらにその $\alpha$ 崩壊に よって  $^{239}Th$ ,そしてさらに $\alpha$ 崩壊して  $^{225}Ra$  およびその娘核種となる。 $^{237}Np$  はその半減期 が長く,また上記の娘核種もその放射線的毒性が高いため,高レベル放射性廃棄物の長期 にわたる有毒性の源となる。

(3) Np の溶液化学

水溶液中で Np は Np(III), Np(IV), Np(V), Np(VI), Np(VII)の 5 種類の酸化状態で存在す るが,7 価の Np(VII)はアルカリ性溶液中のみで安定である。 Np(III), Np(IV), Np(V), Np(VI)の4種類の酸化状態はそれぞれ Np<sup>3+</sup>, Np<sup>4+</sup>, NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>, NpO<sub>2</sub><sup>2+</sup>として通常は水和物の形 で存在する。6 価の Np は溶液中で不安定であり,容易に還元されて 5 価となる。また 3 価 の Np は,空気中では容易に酸化されて 4 価の Np となる。4 価は比較的安定であるが,酸 化されて 5 価になるのと, Nakayama ら[7,8]が報告しているように溶解度が非常に小さい ために,溶液中で大勢を占めることは少ない。このように,5 価の Np は溶液中で最も安定 な状態であり,大気開放系での実験では溶液中の Np は 5 価であると考えてよい。さらに 5 価の Np の溶存種を計算すると, pH = 2 ~ 10 の範囲においてはネプツニルイオン(NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>) が主な溶存種であることが報告されている[8,9]。4 価の Np(IV)は陰イオンと強い錯体を作 るのに対し,5 価の Np(V)は弱い錯体しか形成しない。これは,ネプツニルイオンの電荷が 低く,またイオン半径が小さいためである[10]。

上記のように,Npは酸化数の変化によって化学的な特性,例えば溶解度や収着分配係数 などが大きく変化する。例えば,上記の錯体の形成しやすさから考えると,Npの5価が4 価に還元された場合,より収着されやすくなることが示唆される。このように,Npは酸化 還元状態に敏感な元素(redox-sensitive element)である。 Npは,水溶液中では5価または4価で安定である。5価のNpの電荷は小さく,錯体を 作りにくいという性質から,高レベル放射性廃棄物中の放射性核種が5価として地下水に 溶出した場合,廃棄物中の他のアクチノイド元素とは異なり,地層媒体中での収着による 放射性核種の移動が有効に遅延されない可能性が高いことから,地層処分の安全評価の最 も主要な対象のひとつと考えられる。また,地下環境中では地下水の酸化還元電位が低く, NpはNp(IV)として存在すると考えられている。しかし,Vealら[11]がX線蛍光分光法 (XPS)による観察によって示したように,大気開放系で製造されたガラス固化体中のNp はNp(V)として存在していることから,溶液中に溶出した初期のNpはNp(V)として存在す ると考えられる。よって,溶液中のNp濃度は以下の式によってコントロールされる。

 $NpO_2OH(am) \qquad NpO_2^+ + OH^-$ (1-1)

このため,初期状態としてNp(V)を考え,その還元反応を伴う収着挙動を検討することは, 地層処分の安全評価に関して重要であると言える。

1.2.2 鉄酸化物の性質

鉄酸化物は地殻中に約 10 %と比較的多い割合で存在する[12]うえ,地下水/鉱物界面に 凝集する性質がある[13]ため,その存在比以上に放射性核種の移行の遅延に大きな役割を果 たすと考えられる。また,本研究においては天然バリア中の鉄酸化物をターゲットにして いるが,高レベル放射性廃棄物を覆っているオーバーパックには鉄が含まれており,オー バーパックが地下水と接触,腐食した結果,多量の鉄酸化物がガラス固化体の周りに存在 することになることは容易に想像される。実際,地下環境中ではオーバーパックの腐食に よって,マグネタイト(Fe(II)1Fe(III)2O4)が生成することが示唆されている。よって,放 射性核種が地下水シナリオによって人間の生活圏に運ばれる場合,鉄酸化物は放射性核種 が最も多く接触する可能性のある金属酸化物のひとつだと言える。

また,既往の研究において,鉄酸化物を含む鉱物は放射性核種の収着容量が大きいこと が示されている。たとえば Allard ら[14]は,ほとんどの pH 領域で鉄酸化物を含む鉱物で あるバイオタイトは多くの種類の物質に対し,その収着容量が極めて大きいことを示して いる。また,U[15]や Pu [16]における収着実験において,鉄酸化物が有効な収着媒体であ ることが確認されている。

さらにウラン鉱床におけるナチュラルアナログの研究[17]では,イライト(雲母鉱物)中 の鉄鉱物によって U が固定されている様子が観察され,鉄鉱物が U の固定化,鉱物化に重 要な役割を果たすことが示唆されている。

以上のように,鉄酸化物は地中における存在量の豊富さ,収着容量の大きさ,さらには

ナチュラルアナログにおける結果から,天然バリア中における最も重要な放射性核種の収 着媒体のひとつであると考えられる。

1.3 固液界面現象,酸化還元反応

U, Np, Pu のようないわゆる酸化還元状態に敏感な (redox-sensitive)元素は,天然鉱物によって酸化還元反応を起こす可能性が指摘されている。事実,ウラン鉱床のうち U(IV)として存在する鉱物は,なんらかの還元作用を受けて生成したものである。ある種の石炭質表面において,U(VI)が U(IV)に還元されることは実験室レベルでも確認され[18],さらにバクテリアによっても還元が起こることが示された[19]。U に関しては,天然に存在するため地球化学の対象であり,また核燃料材料としての視点からの研究がなされている。一方,Np,Pu に関しては核燃料再処理に関する要請から,硝酸溶液中および過塩素酸溶液中での酸化還元挙動に関する知見は多いが,天然のpH 領域における酸化還元に関する知見は極めて少ないのが現状である。

また,特に2価の鉄(Fe(II))や4価のマンガン(Mn(IV))等を含む固相と地下水で形 成される固液界面近傍においては,実測できるバルク液相の化学状態と異なった酸化還元 状態となり,酸化還元状態に敏感な元素が,バルク液相の化学条件から予測されるものと は異なった界面現象(酸化反応や還元反応の発生にともなう収着挙動の変化,還元反応の 進行にともなう界面における沈殿形成等)を示す可能性があると考えられている。例えば マンガンでは,水溶液中における Mn(IV)から Mn(II)への還元は非常に遅いが,鉄鉱物が存 在すると非常に速くなることが明らかにされている。これは,鉄鉱物が触媒的な働きをす るためであると言われている[20]。さらに6価クロム(Cr(VI))はマグネタイト表面で還元 され,Cr(III)として収着することが明らかにされている[21]。このように,固液界面に特有 な酸化還元反応が発生する場合には,バルク液相の化学条件のみで構築されている現在の 収着に関するデータベースに基づいた安全評価に,影響を与えることになる。そのため, 固液界面現象,特に Np-鉄酸化物に関する系では,Np が酸化還元状態に敏感な元素である ため,固液界面における酸化還元反応を伴う収着挙動の解明が必要とされている。

1.4 Np-鉄酸化物系の収着挙動および固液界面での酸化還元反応に関する既往の研究

鉄酸化物への Np の収着挙動については,今までいくつかの研究がなされてきている。 Nakayama ら[22]は,マグネタイト,ゲータイト(α-FeOOH),バイオタイト

- 5 -

(K(Mg,Fe)<sub>3</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>), ヘマタイト( $\alpha$ -Fe(III)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)という4種類の鉄酸化物や鉄鉱物を用いてNp(V)の収着実験を行い,それぞれの鉄酸化物における収着のpH依存性を明らかにした。Fujitaら[23]は,Nakayamaらの研究を受け,この結果に表面錯体モデルを適用し,収着のpH依存性についての説明を試みた。Girvinら[24]も,同様の手法を用いて,アモルファスな鉄酸化物(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O(am))へのNp(V)の収着挙動を明らかにした。Tochiyamaら[25]は,数種類の鉄酸化物に関して,その結晶性がNpの収着挙動にどのような影響をあたえるかを明らかにした。

鉱物とアクチニド間の酸化還元反応については,前述のようにウランを中心に研究が進 められており,X線吸収分光法(XAS)などの手法を用いてU(IV)が還元されている可能性 を検討した研究も,いくつか発表されてきている。最新の研究においては,Pu [26]やNp [27] についても,XAS(広域X線吸収分光法(EXAFS)を含む)などの手法を用いて,表面で の還元を検討した研究も発表されつつある。水相・固相間の界面において固相表面が「触媒 的な」役割を果たし,還元反応を促進させるという考えについて,Stummら[28,29]によっ てその可能性が指摘されている。しかし,詳しいメカニズムについては,いまだ不明な部 分が多い。

さらに,Np-鉄酸化物の系において,Np(V)の還元を伴う収着について検討した事例とし ては,以下のようなものが挙げられる。Meyerら[30]は,鉄鉱物の中でも Fe(II)を含む鉱物 への Np の収着量が大きいことから,収着の際に Np(V)が Fe(II)によって Np(IV)に還元さ れる可能性を示唆した。また,中山ら[31]は,Np と Pu の収着に関して収着と脱着の非可 逆性を示し,この非可逆性に鉱物表面での Np(V)の還元が関与している可能性を示した。 さらに Bidglio ら[32]や Inagaki ら[33]は,ガラス固化体の浸出試験において,大気開放系 における浸出速度と低酸素雰囲気下における浸出速度の差異から,Np(V)が Fe(II)によって 還元される可能性を指摘している。このような実験的な事実から,Np(V)が鉱物表面で還元 されている可能性が指摘されてきてはいるが,その解釈は想像の域を出ないのが現状であ ると言える。鉱物表面におけるアクチニド元素の反応の解明がほとんど進んでいない,そ の主たる理由は,実験で用いるアクチニド元素が極微量であるために,十分な分析が不可 能であることによるところが大きい。

以上のように,既往の研究においては様々な鉄酸化物における分配係数(Ka)が評価され,各鉄酸化物-Np系における収着のpH依存性が明らかになっている。しかし,収着のメカニズムにまで言及された研究は少なく,さらには前述のようにNp(V)がFe(II)を含む鉄酸化物に収着する際にNp(V)が還元されてNp(IV)として収着する可能性については,実験結果から想像されているという域にとどまっている。収着メカニズムを詳細に解明するためには,このようなNpが収着される際の反応や収着構造さらには付随する反応などの,固液

界面現象を明らかにする必要がある。また,近年ではバルク条件だけでは予想も出来なかった現象も数多く観察されており[34,35],長期的化学挙動を論じるためには原子分子レベルでのミクロな視点から収着メカニズムを解明することが,必要だと考えられる。さらに,収着メカニズム解明のためには,収着固相の分析も不可欠である。

1.5 本研究の目的

本研究では,Fe(II)を含有する鉄酸化物であるマグネタイトを取り上げ,Np(V)がマグネ タイトにより還元されるのかどうかについて検討を行うことを目的とした。具体的には, マグネタイトによる還元反応を確認する方法論の確立として,マグネタイトによる Cr(VI) の還元反応を検討した。あわせて,量子化学計算を用いて還元反応の可能性を評価した。 そして,Np(V)のマグネタイトによる還元反応の温度依存性を評価することで,還元反応機 構について検討を行った。



図 1.1 地層処分の概念図



図 1.2 <sup>237</sup>Np 近辺の核種連鎖の様子

2. マグネタイト表面における Cr(VI)の還元

2.1 **はじめ**に

本章においては,まず 6 価クロム ( Cr(VI) ) を用いて,液相中において種々のイオン, すなわち Fe(II), Fe(III), Cr(VI), Cr(III)が共存する系において,それぞれの濃度の経時変 化を測定する方法を確立した。

その後,量子化学計算による第一原理的観点からの還元反応の可能性について,検討を 行った。

2.2 Cr(VI)を用いた実験手法の確立とマグネタイトの溶出速度の測定

2.2.1 はじめに

液相での Np(V)-Fe(II)の反応速度を決定するには,Np(V),Np(IV),Fe(II),Fe(III)イオ ンの濃度を同時に測定する必要がある。しかし,様々なイオンが共存するなかで,これら の濃度を同時に決定することは難しい。さらに Np-Fe 系においては,Np(IV)の溶解度が非 常に小さいことや,pH=2以上の領域で Fe(III)は沈殿を起こす可能性があることから,Np の固相や Fe の固相が混じった複雑な系になることが予想される。このため,液中のイオン 濃度を同時に決定する手法の確立が必要になる。

クロム (Cr)は, Cr(VI)と Cr(III)で溶解度が異なるうえ, Cr(III)のほうが Cr(VI)よりも 収着されやすい性質を持っている。さらに液中においても,確実に Fe(II)によって還元され ることが知られている。また,Npと違って非放射性物質であり,比較的扱いが簡易である。 以上の理由から,Np(V)-Fe(II)の系を模擬するのに Cr(VI)-Fe(II)の系は最適な系のひとつで ある。

2.2.2 実験方法[36-42]

(1) 試料

Cr(VI)の原液として,ニクロム酸カリウム(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)を秤量し,窒素雰囲気の雰囲気制御 グローブボックスの中に持ち込み,あらかじめバブリングで脱気した純水を用いて溶解さ せたものを用いた。Fe(II)の溶液としては,塩化第一鉄(FeCl<sub>2</sub>)を同様の手法で雰囲気制 御グローブボックス内で溶解させ,原液とした。なお,FeCl<sub>2</sub>は空気中に放置することで酸 化する可能性があるため,なるべく開封直後のものをグローブボックス内に持ち込むこと とした。また,マグネタイトについては和光純薬工業(株)製のものを用い,購入したも のを化学的な前処理は行わず,そのままの状態で使用した。今回使用したマグネタイトの 比表面積については,窒素ガスを用いた BET 法により,4.47 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> であることがわかって いる。

(2) 各イオン濃度の測定

本研究においては, Cr(III), Fe(II), 全 Fe (Fe(III)は(全 Fe - Fe(II))で得られる)に ついては比色分析を用いて濃度を定量し,全クロム濃度(Cr(III)+Cr(VI))については誘導 結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)を用いて定量した。Cr(VI)の分析においては,発 色のためにジフェニルカルバジドを用いた。また,Fe(II)の発色には,O-フェナントロリン が用いられた。これらの発色試薬は,本来有効に作用する pH 領域を持つことから,そのた めの pH 調整を行うか,緩衝剤による調整が必要とされる。本研究では,HACH 社から市 販されている Cr(VI)用の Chroma Ver 試薬,Fe(II)+Fe(III)用の Ferro Ver 試薬,Fe(II)測 定用の phenanthroline 試薬を用いた。これらの市販の試薬は緩衝剤を含んでおり,所定の 量を用いることで自動的に pH が調整される。また,Ferro Ver 試薬には必要な量の還元剤 が含まれており,Fe(III)を Fe(II)に還元した上での測定を行っている。Cr(III)についても, 酸化剤を加えることで Cr(VI)とすることで定量は可能であるが,酸化反応を完遂させるた めに湯煎が必要であることから,グローブボックス内の作業には不向きである。そこで全 Cr については,ICP-AESを用いて定量することにした。

比色分析については,サンプルにそれぞれ適量の発色試薬を加え,発色させた後,吸光 分光器による測定により濃度を決定した。以下の実験に先立ち,既知の濃度の Cr や Fe 溶 液を用いて検量線を作成した。

(3) 液相での反応実験

500 ml のポリ瓶に FeCl<sub>2</sub>の溶液 500 ml を入れ (Fe 濃度 =  $3 \times 10^{-6}$ ,  $3 \times 10^{-5}$ ,  $3 \times 10^{-4}$  M), pH を 4 または 7 に調整し, pH が平衡になるまで 1 週間撹拌した。Cr(VI)原液としてニク ロム酸カリウム溶液を, Fe(II)の原液として塩化第 1 鉄溶液を用いているため, pH は HCl と KOH 溶液で調整した。またイオン強度は KCl 溶液によって 0.1M に調整した。1 週間後 に pH を再調整し, Cr(VI) (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>)の溶液を,初期濃度が  $1 \times 10^{-4}$  M になるように添加し た。Cr の原液添加後 pH を再調整し,所定の時間経過後,溶液の一部を分取し,Cr(VI), Cr(III), Fe(III), Fe(III), の濃度を定量した。1 回のサンプリングで約 20 ml を採取し,孔 径 0.45  $\mu$ m のメンブランフィルターによって固液を分離した。ろ液から順に 5 ml, 5 ml, 1 ml を採取し,それぞれ発色試薬を加えて Fe(II), Fe(II)+Fe(III), Cr(VI)濃度を測定した。 また,ろ液から 5 ml を採取し,0.05 ml の 1.0 M NaNO<sub>3</sub> 溶液を加えて,全 Cr (Cr(VI)+Cr(III))濃度を測定するための ICP-AES 用の試料とした。さらに,マグネタイ トから溶出する Fe(II)による反応を模擬するため, 少量の Fe(II)を加えた後, それぞれのイオン濃度を評価する実験を行った。

#### (4) マグネタイトが共存した系での反応実験

マグネタイト-Cr(VI)の系においても、液相と同様の測定手法によって、液相中の Cr(VI), Cr(III), Fe(II), Fe(III)が測定可能なことを確認する実験を行った。実験は pH = 4, イオ ン強度 = 0.1 M, 液固比 = 500 ml/1 g という条件で, Cr(VI)の初期添加濃度を  $1\times10^{-4}$  M として行った。さらに,マグネタイトの溶出速度を知るため, Cr(VI)を添加せずに同様の 実験を行い,Fe(II),Fe(III)の溶出量の経時変化を調べることで,マグネタイトの溶出速度 を測定した。

2.2.3 結果と考察

(1) 液相での反応実験

図 2.1(a), (b)に, それぞれ pH = 4, 7 における Cr(VI)濃度の経時変化を示す。pH = 4 と pH = 7 においては, いずれの pH においても, Cr(VI)の還元反応の大部分が速やかに起こ ることがわかった。

しかし,一方で1分経過後の時間依存性を見ると,わずかではあるが時間とともに Cr(VI) および Fe(II)の濃度が減少しているのがわかった。さらに,全 Fe 濃度を調べると, Fe(II) と同様に徐々に減少していることがわかった。このことから,Cr 添加後1分経過後のゆる やかな反応においては,Fe(III)が沈殿する速度が律速になっている可能性があると考えら れる。実際,横軸に全 Fe の減少量を,縦軸に Fe(II)および Cr(VI)の減少量をプロットした 場合,よい直線性が得られることがわかった(図 2.2)。このことから,遅い成分は Fe と Cr の共沈である可能性も考えられる。

pH = 4 において,反応の Fe(II)濃度への依存性を調べた結果を,図 2.3 にまとめる。図 2.3 から明らかなように,Fe(II)の初期濃度が  $3\times10^{-4}$  M および  $3\times10^{-5}$  M のいずれの場合も,反応は速い反応と遅い反応の 2 種類からなるが,大部分は速い反応であることがわかる。 さらに,鉄の初期濃度 =  $3\times10^{-6}$  M の実験においては,「Fe(II)が溶出する」→「すぐに Cr(VI) によって消費される」という状況を模擬するために,30 分おきに  $3\times10^{-6}$  M の Fe(II)を加え ていくという実験をおこなった。その結果,Fe(II)を加えると瞬時に Cr(VI)が減少していく 様子が観察された(図 2.4)。この結果は,少量の Fe(II)イオンであっても Cr(VI)を還元す る能力があることを示していると考えられる。

以上のように、マグネタイト-Crの系の液相での反応実験については、サンプル溶液中の Fe(II)、Fe(III)、Cr(VI)の各濃度の定量を、溶液に発色試薬を投入し分光光度計で測定する 手法により確立した。これは、初期の速い反応やそれに続いて起こる遅い反応を十分に解 析できるほどの精度であり,Np-Fe の液相での反応実験においても十分応用可能な手法で あるといえる。また,反応の Fe(II)の濃度に対する依存性を明らかにし,少量の Fe(II)イオ ンであっても Cr(VI)を還元する能力があることを示した。Np の場合も,マグネタイトから 溶出した Fe(II)によって,液相において Np(V)が還元される可能性が十分にあると考えられ る。

(2) マグネタイトが共存した系での反応実験

短期(12時間以内)と長期(20日間)において Fe(II), Fe(II)+Fe(III), Cr(VI), Cr(III)+Cr(VI)の濃度を測定した。Cr(III)+Cr(VI)濃度と Cr(VI)の濃度は, ほとんどのサン プルにおいてほぼ同じであったことから,液相に存在している Cr は,ほとんどが Cr(VI) として存在していることがわかった。ただし, Cr がマグネタイトに収着をしているのか, Cr(III)として沈殿をしているのかについては,現時点では明らかではない。よってここで は,マグネタイトへの収着量ではなく,液相中の Cr(VI)の減少量について検討することと した。また,同様の時間スケールで,マグネタイトの溶出速度を評価した(図 2.5)。

短期,長期における Cr(VI)および Fe(II),全鉄の濃度の経時変化を,それぞれ図 2.6(a), (b)に示す。図 2.6 から明らかなように,Cr(VI)の減少には 1 日以内で起こる「速い減少」 と,それに続いて緩やかに Cr(VI)が減少し続ける「遅い減少」があることがわかった。図 2.6 に示すように,1 時間程度の短期の減少量を調べてみると,「速い減少」は Cr(VI)とマ グネタイトを接触させてから 1 時間以内に起こっていることがわかった。また,マグネタ イトと Cr(VI)を共存させた系においては Fe(II),Fe(III)ともに検出されなかった。これは, Fe(II)が溶出するとすぐに液相中の Cr(VI)によって消費され,Fe(III)酸化物(ヘマタイト (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)など)として沈殿してしまうためであると考えられる。

Cr(VI)の速い減少については,次の3つの可能性が考えられた。

- 1) 粒径の小さな粒子が一気に溶出するために起こった
- 2) 固液界面で Cr(VI)の還元が一気に起こり, マグネタイト表面の Fe(II)が全て消費されるための速い収着である
- 3)物理的収着が起こり,そこから化学的な収着に変化した

しかし,実験開始後5分経過した時点では Cr(VI)の濃度が大きく減少した様子は観察できず,3)の可能性は低いと考えられる。1),2)の可能性を検証するために,以下に示す Cr 濃度依存性,およびマグネタイトの浸漬時間を変化させた収着実験を行った。

遅い収着に関しては,鉄の溶出量と相関があることが確認されたが(図 2.7), Cr(VI)の 還元される量に比べて Fe(II)の溶出量が少ないことがわかった。これは,Cr(VI)と Fe(II) の反応が固液界面で起こる反応であることを示唆するものである。

(a) マグネタイトの浸漬時間を変化させた場合の収着実験

マグネタイトと Cr(VI)を共存させたときに起こる速い反応が,粒径の小さなマグネタイト や粒子が一気に溶出したために起こったという可能性を調べるため,マグネタイトをあら かじめ1週間 0.1 M KCl 溶液に浸漬させたうえ,収着実験を行った。あらかじめ1週間浸 漬させた系と,浸漬時間をおかずに実験を始めた系における Cr(VI)濃度の時間依存性を, 図 2.8 に示す。図 2.8 から明らかなように,あらかじめ浸漬させた系と,浸漬時間をおかな かった系で,Cr(VI)の減少量に顕著な差異は認められない。実際,1週間マグネタイトを浸 漬した溶液における Fe(II)の濃度は 10<sup>-7</sup> M のオーダーであり,Cr(VI)の減少に大きく寄与 したとは考えにくい。よって,Cr(VI)の「速い減少」はマグネタイトの溶出挙動によるもの ではなく,溶出した Fe(II)イオンが関与している可能性は低いと考えられる。このことから, Cr(VI)の速い減少は固液界面で Cr(VI)と Fe(II)が反応した結果である可能性が高い,と考 えられる。

(b) Cr(VI)の減少速度の初期添加 Cr 濃度依存性

マグネタイトと Cr(VI)を共存させたときに起こる速い反応が,マグネタイト表面の Fe(II) を消費する固液界面の反応である可能性を検討するため,初期添加 Cr 濃度を変化させて Cr(VI)の減少量を調べた。初期添加量を変化させても,Cr(VI)の「速い減少」と「遅い減少」 が観察された(図 2.9 に Cr 初期添加濃度 2×10<sup>-5</sup> M の場合を示す)。Cr の初期濃度を 1×10<sup>-4</sup> M としたときには,「速い減少」によって Cr(VI)濃度が 2×10<sup>-5</sup> M に減少したが,Cr(VI)初 期濃度を 2×10<sup>-5</sup> M とした場合でも,反応は瞬時には完結しなかった。これは,収着した Cr によって還元反応に活性なサイトが妨害されているか,イオン強度調整のために加えてい る CI-イオンとの競合反応が起こっているという可能性が考えられる。実際に,Cr(VI)の減 少速度のイオン強度依存性を調べたところ,イオン強度が上昇するにつれて,速い減少に よって減少する Cr(VI)の量は少なくなることがわかった(図 2.10)。

2.2.4 まとめ

マグネタイトのよる Cr(VI)イオンの還元反応実験の結果は以下のようにまとめることができる。

マグネタイトの溶出量は時間に対してほぼ比例し,20日間で約 6×10<sup>-6</sup> M に達することがわかった。

Cr(VI)をマグネタイトと共存させた場合,Cr(VI)は時間とともに減少するが,1時間以内でおこる「速い減少」と,12日間ほど引き続いて起こる「遅い減少」があることがわかっ

た。

速い減少は,マグネタイト表面の Fe(II)と Cr(VI)イオンとの固液界面での反応である可能性が大きいと考えられるが,CIと競合し,イオン強度やその他の様々な要因に影響を受ける。

遅い収着は,Fe(II)の溶出挙動と相関があるが,Fe(II)が溶出するよりもはるかに速やか に,Cr(VI)はCr(III)へと還元されていることがわかった。これは,この反応がバルク液相 ではなく,固液界面で起こっている可能性を示唆するものである。

以上のように,マグネタイトが共存する系においても,比色分析を用いた手法によって Cr(VI),Cr(III),Fe(II),Fe(III)の濃度を1時間オーダーで追跡可能であることが示された。 この手法は,ほとんど瞬時に反応がおこるCr-マグネタイトの系でも,ある程度反応メカニ ズムを考慮できるほどのデータを取得することが可能であった。Np(V)-Fe(II)系の酸化還元 反応は,特に中性付近の水溶液中では非常に遅いことがわかっている。これを考慮すれば, 今回確立された実験手法を用いて Np(V)-マグネタイト系での濃度変化を追跡することは, 十分可能であると考えられる。また,マグネタイトの溶出速度は,Np-Fe の反応が液相で 起こっているかを判断するのに必要な情報であり,また遅い反応,速い反応に関する考察 は,Np-マグネタイトの系においても適応可能なものであると考えられる。

2.3 量子化学計算

2.3.1 はじめに

前節までで述べたように,固液界面における酸化還元反応は実験的に明らかとなってい る。しかしながら,酸化還元反応のミクロなメカニズムが解明されたという状況には至っ ていない。例えば,なぜ溶質分子 - 溶質分子間では生じづらい酸化還元反応が固液界面に おいては進行するのかという疑問や,酸化還元反応時の構造,電荷移動の詳細なメカニズ ム等,実験的に得ることが不可能な課題が多く残されている。このような疑問へのアプロ ーチとして,第一原理に基づく量子化学計算は有効である。分子の電子軌道をある適切な 関数の線形結合で近似し,その最適解をもとめることによって電子エネルギーや分子の構 造を評価するこの量子化学的手法は,比較的長い歴史を持つが,特に近年のコンピュータ 技術のめざましい向上は,我々が対象とする重原子を含む系を適切に取り扱うことを可能 にしている。そこで本研究では,量子化学計算によって実験的に得られた固液界面におけ る酸化還元反応を分子レベルで模擬し,手法の妥当性を評価することをはじめとして,反 応時の構造や電子配置の変化を評価することなどにより,反応の化学的なメカニズムを解 明することを目的としている。 量子化学計算を,本研究で取り扱う"重原子を含む系"での"固液界面反応"に適用する際には,以下に挙げるいくつかの注意が必要となる。

- 1. 溶液中での反応をモデル化する場合に問題となる溶媒の影響
- 2. 固相である酸化鉄のモデル化
- 3. 重原子に対する相対論効果

溶媒の影響に関しては,溶媒である水を"配位子"として明示的に計算に取り組む方法と, 溶質分子は周囲の溶媒の作る分極した空間(Cavity)から影響を受けていると考え,この 影響をポテンシャル近似する方法が考えられる。一般的な単原子金属の水和イオン,例え ばネプツニルイオン(NpO<sub>2</sub>+)などは,第一水和圏に水分子を強く配位し,この水和水が反 応に寄与してくるため,計算時においてもこの水和水を水分子として明示的に計算に入れ る必要がある。他方,例えば6価のCr(CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)のようなイオンは,第一水和圏に強く結 合した配位水をとらず,第二水和圏以降に水和水を取るため,溶媒和効果のポテンシャル 近似が有効に働くと考えられる。

酸化鉄固相のモデル化には、2通りの手法がある。ひとつは小さい固相分子、すなわちク ラスターを酸化鉄のモデルとして仮定し、使用する"クラスターモデル法"である。一方、波 動関数に周期境界条件を適用することにより、固相を無限媒体とする"スラブモデル法"もあ り、特に固体を対象にした系では現在までに多くの適用例が報告されている。一般的には、 クラスターモデル法の方が対象とする系を小さくできるため、同じ計算コストに対してよ り精緻な計算を行うことができる。しかし、現在まで固液界面における酸化還元反応を対 象として量子化学的アプローチをとった研究はほとんどなく、この系にどの程度精緻な計 算を行うべきか、という基本的知見さえ得られていない。そのため、本研究では双方のモ デルを用いて結果を比較することにより、固液界面での酸化還元反応の模擬に必要な手法 とその計算の信頼性に関する知見を得ることも、副次的な目的としている。このような知 見は、今後同様な系に量子化学的手法を適用する際に、非常に重要であると考えられる。

3番目に挙げた相対論効果を計算に取り込むためには,厳密には電子ハミルトニアンにス ピン依存項を取り込んだ,Dirac-Fock方程式を計算する必要がある。しかし,現実的には, 本研究で扱うような多くの電子を含む系への適用は不可能である。一般に,相対論効果, 特に電子エネルギーに大きく寄与するスピン-軌道カップリングは,原子核に近い軌道を形 成する電子ほど大きな影響を受ける。この事実から,現在広く用いられている方法として は,重原子の内核を Dirac-Fock 方程式によって求めた有効内核ポテンシャル (pseudo-relativistic effective core potential)で近似することにより,相対論効果を取り 込む手法がある。本研究においても,この手法を適用することにより,相対論効果を取り 込んだ。

#### 2.3.2 計算手法

(1) クラスターモデル法

計算は HF( Hartree-Fock )レベルで行われている。Fe(II)には FeO 固相を模擬した Fe4O4 クラスターモデルを用い, Cr(VI)には CrO4<sup>2-</sup>を用いた。実験的には, NpO2+および CrO4<sup>2-</sup> 双方の系における酸化還元反応が明らかとなっている。しかし,上述したとおり, CrO4<sup>2-</sup> は第一水和圏に水和水を取っていないことが知られているため,計算に明示的に H<sub>2</sub>O 分子 を導入するかわりに分極連続体モデルを用いることで,溶媒和効果を適切に導入すること が可能であると考えられる。そのため本研究では,CPCM (<u>C</u>onductor-like <u>P</u>olarized <u>C</u>ontinuum <u>M</u>odel )を用いて,溶媒和効果を考慮に入れた。基底関数として,Dolg らによ って開発された Stuttgart-type basis sets [43,44]を使用した。この基底関数系は, Dirac-Fock 方程式から生成された有効内核ポテンシャルと組み合わせて使用することを目 的に開発されており,pseudo-relativistic ECP との組み合わせにより相対論効果を導入す ることができる。用いる核にはいくつかの選択肢があるが,Cr,Fe 等の化学反応には,最 外核の荷電子に加え,3p 軌道の電子も寄与しているという報告がなされている。そのため 本研究では,Fe,Cr は Ne 核を,O は He 核を使用する Small-Core ECP を用いた。計算 には汎用 ab-initio MO 計算コード Gaussian 98 [45]を使用した。

計算は,以下の手順で行った。

- Fe<sub>4</sub>O<sub>4</sub> クラスターは FeO 結晶の実験報告値(Fe<sup>-</sup>O = 2.16)を, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>
   中の CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンの実験報告値(Cr<sup>-</sup>O = 1.67)を初期配置とする。
- ・ 生成された適当な波動関数を用い,構造最適化スキームにしたがって安定位置を決 定する(図 2.11)。その最適化された構造での Single-Point 電子エネルギー計算と Mulliken-Population の解析を行い,反応始状態の値とする。
- ・ 構造最適化後の座標を用いた Fe4O4, CrO4<sup>2</sup>を接近させ,単点エネルギー計算とポピ ュレーション解析を行い,反応終状態の値とする。

(2) スラブモデル法

スラブモデル法には,汎用密度汎関数計算コード CASTEP を使用した。CASTEP では, pseudo-potential 近似を用いた平面波基底での密度汎関数法による計算が可能である[46]。 密度汎関数法を用いているため,計算には電子相関の影響が含まれており,また内殻電子 を有効内核ポテンシャル(ECP)により記述するため,計算コストを低く抑えることがで きる。さらに,CASTEP は固体計算に特化したコードであり,スラブ構造を用いた周期境 界条件により,表面のモデル化も容易に行うことができる。その特徴を活かし,FeO 固相 は真空幅 10 を持つ2層スラブ構造でモデル化した。スラブモデルは,固相の模擬方法と してはクラスターモデルに比べ格段に優れている。しかし,系が大きくなることから,使 用されている ECP は Large-Core ECP であり,内核電子の化学的な寄与は無視されること, また一般的に平面波近似による基底関数系は,Gauss 関数による基底関数系よりも精度が 落ちると考えられているため,上述のクラスターモデルに比べ計算コストは低いが,計算 される電子軌道の精度も低くなることをここで強調しておく。

計算は,以下の手順で行った。

- FeO スラブモデルは FeO 結晶の実験報告値を、CrO4<sup>2-</sup>は CrO4<sup>2-</sup>イオンの実験報告 値を初期配置とし、局所密度近似(LDA)での構造最適化ルーチンにより安定位置 を決定する。
- 最適化された構造で(図 2.11),一般化密度勾配近似(GGA)により電子エネルギー計算と Mulliken-Population の解析を行い,反応始状態の値とする。
- 構造最適化後の座標を用いた Fe4O4, CrO4<sup>2</sup>を接近させ, GGA により電子エネル ギー計算と Mulliken-Population の解析を行い,反応終状態の値とする。

一般に,LDA では本来は多体効果である電子の相関交換項を一様な自由電子の効果に局 在化しているため,計算コストは低いが近似が粗いという欠点がある。GGA では一様な電 子密度で記述される交換相関項に,密度勾配を考慮した補正を施しているため,計算コス トは若干高くなるが LDA より良い精度での計算が可能である。なお,CASTEP では溶媒 の効果は考慮しなかった。

2.3.3 結果と考察

(1) クラスターモデル法

構造最適化された反応始状態の Fe4O4, CrO4<sup>2</sup>の構造を表 2.1 に,電子エネルギー計算と Mulliken-Population の解析結果を,表 2.2 に示す。Fe, Cr の電荷は,それぞれ+0.94e, +1.41e となっている。Fe4O4 と CrO4<sup>2</sup>エネルギーの和は-19157.614 eV であり,この値を 反応始状態の全系の電子エネルギーとする。CPCM モデルを用いた際の結果を,表 2.3 に 示す。溶媒和効果は適切に評価されており,Fe,Cr の電荷は,それぞれ+1.19e,+1.29e に変化した。

反応終状態における Fe4O4 と CrO4<sup>2</sup>の配置については,図 2.12 に示す 2 通りのモデルを 試みた。図 2.12(a)に示すモデル(a)では, CrO4<sup>2</sup>中の 3 つの O イオンを等距離で Fe に近づ けており,図 2.12(b)に示すモデル(b)では,1 つの O イオンだけを Fe に近づけている。そ れぞれのモデルでの電子エネルギーは,それぞれ,(a)-19159.209 eV,(b)-19141.195 eV と算出された。すなわち,モデル(a)のエネルギーはモデル(b)のエネルギーよりも低く,モ デル(a)の方が安定である。この結果は,結合数の増加によってトータルの結合エネルギー が増加し,より安定な構造を形成することを示している。また,反応始状態のエネルギー との比較により,収着反応におけるエンタルピー変化は,ΔH = -1.595 eV と算出された。 したがって,結合1本あたりの安定化エネルギーは0.531 eV であり,一般的な化学結合と 非常によく一致する。このことは,Small-Core ECP を用いた電子軌道計算の妥当性を示す 結果である。なお,本研究では計算コストおよび系の自由度の高さから,モデル(a)に対す る高い精度での最適化構造は得られていない。しかし,得られた熱力学的情報や electron-configuration などを考慮すると,表面での収着形態にふさわしい構造であるとい うことができる。

モデル(a)における Mulliken-Population の解析結果と反応始状態の結果を 表 2.4 示す。 反応始状態と比較すると, Cr は 0.39e 電荷が減少しており, Fe は 0.49e 電荷が増加してい る。このことは, Fe4O4 に CrO4<sup>2</sup>が収着し相互作用することで, Cr が還元され Fe が酸化 されるという酸化還元反応が生じたことを,端的に示している。モデル(a)に CPCM モデル を用いた場合のポピュレーション解析の結果と,反応始状態に CPCM モデルを適用した場 合との結果の差,電子エネルギーの計算結果を表 2.5 に示す。溶媒の効果を考慮した場合で も,考慮しなかった場合と同様に,全系の電子エネルギーが低下するとともに,酸化還元 反応を示唆するような電荷の移動が生じている。

以上の結果は, Cr(IV)-Fe(II)系における収着反応時の酸化還元反応を, Small-Core ECP を用いた ab-initio MO 法によるクラスターモデルによってシミュレートすることが可能で あること,さらにその計算によって化学的に妥当な熱力学的情報が得られることを示して いる。

(2) スラブモデル法

構造最適化した FeO スラブモデル ,CrO4<sup>2</sup>の電子エネルギー計算と Mulliken-Population の解析を行い,このときの値を反応始状態の値とした。

反応終状態は,対称性を考慮し,図2.13の配置を用いた。その際のMulliken-Population の解析結果を,反応始状態の値の差とともに表2.6に示す。収着反応のエンタルピー変化は, AH = +13.974 eV と評価された。これは,クラスターモデルの場合と異なり,Fe,Cr に Large-Core ECP を使用していることや,基底関数を平面波近似していることが原因してい ると考えられる。この結果は,表面での収着反応や酸化還元反応等,精緻な電子軌道を必 要とする計算においては,GGA レベルのDFT 計算によっても,なお必要な精度が十分に 得られていないことを示している。現在までのところ,Large-Core ECPの使用が最も大きな問題ではないかと考えている。反応始状態からの電荷の変化は,Crでは-0.01e,Feでは+0.07eであった。この変化量は小さいが,CrO4<sup>2-</sup>全体で考えた場合には電荷は+0.59e 変化していた。以上の結果から,CASTEPにおいても,Cr(IV)-Fe(II)系の収着反応時における酸化還元反応の評価の可能性は,依然残されているといえよう。

2.4 まとめ

クラスターモデル法とスラブモデル法を用いた第一原理計算により,Cr(IV)-Fe(II)系での 収着に伴う酸化還元反応を計算化学に応用することの可能性を評価した。結果を以下にま とめる。

クラスターモデル法による ab-initio MO 計算では,収着反応のエンタルピーを始めとし, FeO 表面に対する CrO4<sup>2-</sup>の収着が精度よく評価された。Mulliken-Population の評価によって,酸化還元反応が適切に模擬されている。

スラブモデルを用いた密度汎関数法による計算では、CrO4<sup>2</sup>全体として有意な電荷の変化 が確認されたものの,収着反応自体を適切に模擬することはできなかった。この結果は, 主に Large-Core Potential 近似による影響と考えられる。

CPCM モデルを用いた溶媒の効果を考慮した Hartree-Fock 法による計算においても, CrO4<sup>2-</sup>と FeO を近づけることで系は安定化し, CPCM モデルを用いない場合と同様の電荷 のやりとりが確認された。したがって, CrO4<sup>2</sup>等,第一水和圏に強く結合する水和水を持た ない金属イオンの収着モデリングに際して, CPCM 近似は有効に働くといえる。

以上のことから,実験で示された Cr(IV)-Fe(II)系での収着に伴う酸化還元反応は,第一 原理計算によっても支持されたと結論できる。さらに,量子化学計算を表面における反応 に適応する際の有用な知見として,以下の情報が得られた。

鉄酸化物表面等,遷移金属を含む系において必要な精度の情報を得るためには, Small-Core ECP を用いる必要がある。また,表面反応のモデル化には,モデルの大きさそのものよりも,電子配置を正確に計算することが重要となる。

- 20 -

<b>-</b>	•	•	•				•
	x	У	Z		x	У	Z
Fe	0.964	0.964	0.964	$\mathbf{Cr}$	0.000	0.000	0.000
Fe	-0.964	-0.964	0.964	0	0.000	0.000	1.612
Fe	0.964	-0.964	-0.964	0	1.520	0.000	-0.538
Fe	-0.964	0.964	-0.964	0	-0.760	1.317	-0.538
0	0.983	-0.983	0.983	0	-0.760	-1.317	-0.538
0	-0.983	0.983	0.983				
0	0.983	0.983	-0.983				
0	-0.983	-0.983	-0.983				

表 2.1 最適化された構造における各イオンの座標(単位)-クラスターモデル-

# 表 2.2 溶媒を考慮しない場合の Mulliken-Population-クラスターモデル-

Fe	0.94e	Cr	1.41e
Fe	0.94e	0	-0.85e
Fe	0.94e	0	-0.85e
Fe	0.94e	0	-0.85e
0	-0.94e	0	-0.85e
0	-0.94e	Energy	-4053.702eV
0	-0.94e		
0	-0.94e		
Energy	-15103.912eV		

Fe	1.19e	Cr	1.29e
Fe	1.19e	0	-0.82e
Fe	1.19e	0	-0.82e
Fe	1.19e	0	-0.82e
0	-1.19e	0	-0.82e
0	-1.19e	Energy	4063.688eV
0	-1.19e		
0	-1.19e		
Energy	-15107.283eV		

	電荷	変化量
Cr	1.02e	-0.39e
0	-0.78e	+0.07e
Fe	1.43e	+0.49e
Fe	0.82e	-0.11e
Fe	0.82e	-0.11e
Fe	0.82e	-0.11e
0	-0.93e	+0.00e
0	-0.93e	+0.00e
0	-0.93e	+0.00e
0	-1.01e	-0.07e

## 表 2.4 溶媒を考慮しない場合のモデル(a)の Mulliken-Population-クラスターモデル-

	電荷	変化量
Cr	0.92e	-0.37r
0	-0.76e	+0.06e
0	-0.78e	+0.05e
0	-0.78e	+0.05e
0	-0.78e	+0.05e
Fe	1.42e	+0.23e
Fe	1.18e	-0.01e
Fe	1.18e	-0.01e
Fe	1.18e	-0.01e
0	-1.20e	-0.02e

## 表 2.5 溶媒を考慮した場合のモデル(a)の Mulliken-Population-クラスターモデル-

	電荷	変化量
0	-0.69e	-0.10e
0	-0.69e	-0.10e
0	-0.70e	-0.11e
0	-0.71e	-0.12e
0	-0.66e	-0.07e
0	-0.67e	-0.08e
0	-0.67e	-0.08e
0	-0.66e	-0.07e
Fe	0.61e	0.02e
Fe	0.66e	0.07e
Fe	0.67e	0.08e
Fe	0.67e	0.08e
Fe	0.57e	-0.02e

表 2.6 反応終状態での Mulliken-Population-スラブモデル-

	電荷	変化量
0	-0.60e	+0.16e
0	-0.62e	+0.14e
0	-0.61e	+0.15e
0	-0.61e	+0.15e
Cr	1.02e	-0.01e

\*CrO4<sup>2</sup>のO とFe が接近し,結合している。

 Fe
 ~ どの ~ が CrO4<sup>2</sup> が接近している側の表面に位置し,Fe ~ どの ~

 がその裏側の表面に位置する。



図 2.1 Fe(II)イオンとの反応実験における Cr(VI)イオン濃度の時間依存特性

(a) pH=4 (b)pH=7((b)の縦軸は(a)と同様である)


図 2.2 全鉄の減少量と Cr(VI)および Fe(II)の減少量の関係



図 2.3 pH = 4 における Cr(VI)濃度の経時変化の Fe(II)濃度依存性



Time (min)

図 2.4 Fe(II)を添加していった場合の Cr(VI)濃度変化



図 2.5 マグネタイト溶出量の経時変化



図 2.6 Fe(II)イオンとの反応実験における Cr(VI)イオン濃度の時間依存特性 (a) pH=4 (b)pH=7 ((b)の縦軸は(a)と同様である)



図 2.7 Fe(II)の溶出量と Cr(VI)濃度の関係



図 2.8 マグネタイトの浸漬時間の違いによる Cr(VI)濃度の変化



図 2.9 Cr 初期添加濃度 2×10<sup>-5</sup> M における Cr(VI)および全鉄の濃度の経時変化



図 2.10 Cr(VI)濃度の経時変化のイオン強度依存性





JNC TY8400 2003-008



モデル(a)

モデル(b)

図 2.12 反応終状態の各モデルの略図-クラスターモデル-



図 2.13 反応終状態のモデルの略図・スラブモデル・

## 3. マグネタイト表面における Np(V)の還元

#### 3.1 **はじめ**に

第2章では、マグネタイト(Fe(II)<sub>1</sub>Fe(III)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)表面において、Cr(VI)が還元されること が実験的に明らかになったことを述べた。この結果を受けて、マグネタイト表面における Np(V)の還元反応について調べることとした。この際、還元反応に対する熱力学的な情報の 取得を目的として、反応速度の温度依存性を調べることとした。

## 3.2 実験

実験はバッチ法で行った。Np(V)と Fe(II)の反応のメカニズムを明らかにするために,塩 化第一鉄(Fe(II)Cl<sub>2</sub>)と Np(V)との反応を調べた液相実験と,マグネタイト (Fe(II)<sub>1</sub>Fe(III)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)と Np(V)との反応を調べた実験の2種類を実施した。

液相実験では,容量 30 ml のポリプロピレン製容器にそれぞれ 1×10<sup>-4</sup> M の FeCl<sub>2</sub>(和光 純薬工業(株)製特級試薬) および Np-237 貯蔵溶液(AEA Technology 社製。酸化還元状 態は制御していないので,5 価であると予想される)を含む 0.1 M NaCl 水溶液を入れ,pH を約 6 に調整した。水溶液中の Np の濃度変化を調べるために,実験開始後 1 時間~1 週間 経過した際に適宜水溶液の一部を分取し,孔径 0.45  $\mu$ m のメンプランフィルター(Millipore 社製)を用いて遠心ろ過を行ったのち $\mu$ スペクトロメトリー(EG&G Ortec 社製 Octête PC) により,溶存 Np 濃度の定量を行った。この溶液分取の際には,pH および酸化還元電位の 測定を,それぞれ対応するガラス複合電極(東亜ディー・ケー・ケー(株)製 GST-5721C および PST-5721C)を用いて行った。また,一部の試料については,分取した水溶液に対 して,アクチニド(IV)を選択的に抽出することが知られている[47] TTA(テノイルトリフル オロアセトン: C<sub>7</sub>F<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S)のキシレン溶液を用いた溶媒抽出を実施し,溶存 Np の酸化 状態を調べた。実験は,酸素および炭酸ガスの混入を防ぐため,窒素雰囲気(酸素濃度 1 ppm 未満)のグロープボックス中で行った。また,温度による反応速度の差違を調べるために, 実験は室温((23±1)))および 35 (±0.2)の両方で実施した。

マグネタイトに対する Np の反応実験の主な条件を表 3.1 に示す。容量 30 ml のポリプロ ピレン製容器に 1×10<sup>-5</sup> M もしくは 1×10<sup>-4</sup> M の Np-237 トレーサー(液相実験と同様に酸 化還元状態は制御していないので,5 価であると予想される)を含む 0.1 M NaCl 水溶液 15 ml (Mag 5~10 は 20 ml)を入れ, pH を 6~9 程度に調整した。その後, 0.15 g もしくは 0.3 g(Mag 5~10 は 1 g)の高純度マグネタイト(レアメタリック社製 99.9%)を混合し, 実験を開始した。高純度マグネタイトの比表面積は,N<sup>2</sup>ガスを用いた BET 法により 0.43 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>と得られた。水溶液中の Np の濃度変化を調べるために,実験開始後 1 時間~1 週間 経過した際に適宜水溶液の一部を分取し,孔径 0.45  $\mu$ m のメンプランフィルターを用いて 遠心ろ過を行ったのち, αスペクトロメトリーにより溶存 Np 濃度の定量を行った。この溶 液分取の際には,pH および酸化還元電位の測定を,それぞれ対応するガラス複合電極を用 いて行った。また,一部の試料については,分取した水溶液に対して TTA を用いた溶媒抽 出を実施し,溶存 Np の酸化状態を調べた。実験は,酸素および炭酸ガスの混入を防ぐため, 窒素雰囲気(酸素濃度 1 ppm 未満)のグローブボックス中で行った。また,温度による反 応速度の差違を調べるために,実験は室温(25±1)および 45 (±0.2)の両方で実施 した。なお,同様の実験を,一般試薬である和光純薬工業(株)製のマグネタイトを用い ても実施している。一般試薬のマグネタイトの比表面積は,N<sup>2</sup>ガスを用いた BET 法により 4.47 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>と得られている。

3.3 結果と考察

#### 3.3.1 液相実験の結果

水溶液中における Fe(II)と Np(V)の反応を調べた液相実験の結果を 図 3.1~3.4 に示す。 図 3.1 は pH の,図 3.2 は Ehの,図 3.3 は溶存 Np 濃度([Np])のそれぞれ時間変化であ る。25 および 35 のいずれの実験においても,pH および Eh は経過時間にかかわらずほ ぼ一定の値をとっているが,Eh が+200 mV 程度であることから,水溶液が還元条件にはな いことがわかる。また,溶存 Np 濃度も 1×10<sup>-4</sup> M 程度で,ほぼ一定となっている。本実験 条件で Np(IV)が生成した場合,溶解度が初期 Np 濃度に比べ非常に低い(NpO<sub>2</sub>(am)を溶解 度制限固相とした場合 10<sup>-8.3±0.5</sup> M [48])ことから,Np(V)が還元されれば溶存 Np 濃度が低 下すると予想される。本研究ではこのような溶存 Np 濃度の低下が見られないことから, Np(V)の還元反応はほとんど起こらなかったものと思われる。この結果は,図 3.4 に示した pH-Eh 図からも妥当な結果であると言える。

本研究と同様の液相実験によって Np(V)が還元されるという報告もある[49]が,溶存 Np 濃度の減少率はわずか数%であることから,顕著に見られたとは言いがたい。文献の報告と 本研究の結果からは,液相における Fe(II)と Np(V)の酸化還元反応は顕著ではないことがわ かる。

3.3.2 高純度マグネタイトに対する反応実験の結果

高純度マグネタイトを用いた反応実験における pH と Ehの時間変化を,図 3.5~3.10 に

示す。液固比 ( 20, 50 および 100 ml.g<sup>-1</sup> ) によって程度に差はあるものの,全体的に pH は時間経過とともに初期値より高くなり, Eh は逆に初期値より低くなることがわかる。このときに収束した pH は 7~9 程度であり,全体的にアルカリ性となっていることがわかる。また,初期 pH の高い試料ほど収束する pH が高くなっていることがわかる。一方, Eh については約-400~-200 mV 程度に収束しているほか,実験開始から数時間後にはかなり低下していることがわかる。また, Eh の温度依存性について調べてみると, 25 の試料よりも 45 の試料のほうがより低くなっている傾向が見られる。Eh の絶対値の信頼性については若干の疑問が残るものの,いずれの試料についても水溶液が還元条件となっていることがわかる。このような pH および Eh の変化は,マグネタイトから Fe(II)が溶出してきたことによるものと考えられる。

このときに得られた溶存 Np 濃度の時間変化を,図 3.11~3.13 に示す。溶存 Np 濃度が 実験開始直後から低下をはじめ,1 日以内にほぼ検出限界(約 7×10<sup>-9</sup> M)未満となってい ることがわかる。この傾向は,特に液固比の小さい,すなわちマグネタイト添加量が多い 試料で顕著に見られる。なお,図 3.12 に示した試料名"Mag 21"については,実験開始後1 週間を経過しても,ほとんど溶存 Np 濃度が低下しなかった。この原因については明らかに なっていないが,同様の条件である他の3 試料とは明らかに傾向が異なるため,結果の信 頼性は低いものと判断した。

これらの結果の pH と Ehの関係を,図 3.14~3.17 に示す。これらの図からも,Np(V)が 還元されて Np(IV)となり,その化学形が Np(OH)4(s)となって沈殿していることが予想され る。なお,Nakata らは,マグネタイトに収着したネプツニウムが4価であることを確認し ている[49]。したがって,本研究の結果はおおむね妥当であると言える。

3.3.3 一般試薬のマグネタイトに対する反応実験の結果

高純度マグネタイトを用いた反応実験では Np(V)の還元が確認されたが,参考までに和 光純薬工業(株)製一般試薬のマグネタイトを用いた結果を図 3.17~3.20 に示す。図 3.1 ~3.4 に示した液相実験の結果と同様に,pH および Eh,溶存 Np 濃度の時間変化が見られ ず,また温度による依存性も確認されていない。このことは,一般試薬のマグネタイトで は Np(V)の還元反応が起こらなかったことを示している。

このように,高純度マグネタイトを用いた場合と一般試薬のマグネタイトを用いた場合 では,Npに与える酸化還元反応の程度に大きな差違のあることがわかった。この原因のひ とつは,試薬に含まれる Fe(II)の含有量の差によるものと思われる。マグネタイトの化学式 は Fe(II)<sub>1</sub>Fe(III)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>であることから,化学量論的な Fe(III)/Fe(II)比は 2.0 となる。文献に よれば,高純度マグネタイト(純度 99.5%)は化学量論比がほぼ 2.0 [50]であるのに対し, 一般試薬のマグネタイトでは化学量論比が 2.7~3.2 [51]と, Fe(III)の含有量が多くなって いることが報告されている。したがって,一般試薬では Fe(II)含有量が相対的に少ないこと から, Np(V)の還元能力が劣ることが予想される。また,本研究に用いたマグネタイトは, 高純度および一般試薬のいずれについても大気下で保管していたことから,比表面積が大 きい試料ほど表面の酸化される面積が大きくなること,さらに雰囲気制御グローブボック スに搬入してから表面に収着している酸素ガスを除去するのに時間がかかると予想される ことなどから,一般試薬のマグネタイトでは酸化還元反応に不利な環境であったことが考 えられる。いずれにせよ,実験の際に適切な試薬を選択することが重要であることを示し ている。

なお,地層処分環境においては,オーバーパックの腐食によりマグネタイトが生成する ことが予想されているが,深地層では酸素濃度がごくわずかであることから Fe(III)が過渡 に生成することは考えにくいため,高純度マグネタイトと同等,すなわち Fe(III)/Fe(II)の 化学量論比はほぼ2であることが予想される。

3.3.4 高純度マグネタイトに対する反応の速度定数の算出

図 3.11~3.13 に示したとおり,高純度マグネタイトに対する Np(V)の還元反応(収着を 伴う可能性は否定できないが,図 3.14 の結果を見る限りは少なくとも還元後に収着するも のと予想される)が確認されたことから,その速度定数の算出を試みることとした。Fe(II) による Np(V)の還元反応は,次式で表される。

$$-\frac{d[Np(V)]}{dt} = k[Fe(II)][Np(V)]$$
(3-1)

ここで,tは時間(s)を,kは還元反応の速度定数(M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)を,[Fe(II)]および[Np(V)]は それぞれ Fe(II)および Np(V)の溶存濃度(M)を示す。反応に関与する[Fe(II)]はマグネタ イト中の全 Fe(II)濃度に比べると十分小さいことから一定値と仮定すると (3-1)式の解は,

 $\log [Np(V)] = -k[Fe(II)]t + \log [Np(V)]_{init}$ (3-2)

となる。ここで,  $[Np(V)]_{init}$ は Np(V)の初期濃度である。したがって,図  $3.11 \sim 3.13$  において,試験開始から約1日経過後までの直線の傾きより, k[Fe(II)]の値が得られることとなる。最小二乗法によって得られた k[Fe(II)]を,いくつかの実験条件と併せて表 3.2 に示す。得られた k[Fe(II)]が,液固比が小さい(すなわち固相が相対的に多い)ほど,また温度が高いほど大きな値となっていることがわかる。

(3-2)式で実験結果がよく表されるということは,反応が[Np(V)]の一次の速度式で表されていることを示す。すなわち,[Fe(II)]が一定値とみなされていることとなる。ここで,マグネタイト表面での全 Fe 密度が  $5.99 \times 10^{-7}$  mol.m<sup>-2</sup>と推定されている[23]ことから,化学量論的に考えて Fe(II)密度が  $2.00 \times 10^{-7}$  mol.m<sup>-2</sup>となることが予想される。また,この Fe(II)表面密度と BET 法による比表面積の実測値( $0.43 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ )と組み合わせることによって,反応に関わった Fe(II)濃度(溶存成分とは言いがたいが,[Fe(II)]と表すことにする)を推定することができる。このときに得られた[Fe(II)]の値を,表 3.3に示す。むろん,[Fe(II)]の値は液固比によって異なるが,おおむね  $10^{-6}$  M 前後となっていることがわかる。

しかしながら,この 10<sup>-6</sup> M という値は,マグネタイトがすべて溶解したと仮定した場合の[Fe(II)](約 10<sup>-1</sup> M)のみならず,1対1で反応すると思われる Np(V)の初期濃度(10<sup>-5</sup> M もしくは 10<sup>-4</sup> M)に比べても明らかに小さい。このことは,表面の Fe(II)が Np(V)との反応で消費されたあと,マグネタイト表面に新たに電子が供給され Fe(II)が生成する可能性を示唆している。したがって,マグネタイトに対する酸化還元反応は,表面のみならず内奥部の Fe(II)も寄与することが考えられる。今後,この電子移動のメカニズムを解明していくことが重要であると思われる。

### 3.4 まとめ

塩化第一鉄およびマグネタイトに対する Np(V)の反応実験を,窒素ガス雰囲気下,25 , 35 および 45 において実施した。塩化第一鉄および一般試薬のマグネタイトに対しては, Np(V)の還元反応は明確には見られなかったが,高純度マグネタイトに対しては Np(V)が緩 過時間とともに減少し,約1日後には 10<sup>-8</sup> M 以下の濃度となった。これは,Np(V)が還元 して Np(IV)となった際に,支配溶存化学種である Np(OH)4(aq)の溶解度が検出限界未満で あることによるものと思われる。実験開始から約1日後までの Np(V)濃度の経過時間依存 性より,Np(V)の還元に関する反応速度定数を算出した。得られた速度定数は温度に依存し, 45 における速度定数が 25 における値より高いことがわかった。また,マグネタイト表 面の Fe(II)濃度を推定した結果,Np(V)の還元には表面の Fe(II)のみならず内奥部の Fe(II) も寄与していることが予想された。したがって,酸化還元反応の際にマグネタイト内部で 電子の移動が起こっていることが示唆された。

試料名	[Np] <sub>inir</sub> (M)	液固比 (ml.g <sup>-1</sup> )	温度( )	初期 pH	最終 pH
Mag 5	$1 \times 10^{-4}$	20	25	5.88	8.04
Mag 6	11	11	"	5.50	8.19
Mag 7	"	"	"	5.89	8.15
Mag 8	"	"	45	5.61	7.91
Mag 9	"	"	11	5.59	7.88
Mag 10	"	"	"	5.76	7.89
Mag 11	"	50	25	3.48	6.44
Mag 12	"	"	11	3.45	6.41
Mag 13	"	"	45	3.73	6.93
Mag 14	"	"	11	4.22	7.14
Mag 21	2×10 <sup>-4</sup>	"	25	7.20	8.76
Mag 22	"	"	11	5.73	8.70
Mag 23	"	"	45	7.47	9.44
Mag 24	"	"	"	6.32	9.46
Mag 25	1×10 <sup>-5</sup>	100	25	9.14	9.08
Mag 26	"	"	"	7.97	9.27
Mag 27	"	"	45	8.20	9.12
Mag 28	"	"	11	6.52	8.87

表 3.1 高純度マグネタイトに対する Np の反応実験の実験条件一覧

試料名	液固比 (ml.g <sup>-1</sup> )	温度( )	pH*	E <sub>h</sub> (V)*	k[Fe(II)] (s <sup>-1</sup> )
Mag 5	20	25	7.88	-281.2	$7.67 \times 10^{-5}$
Mag 6	11	"	7.93	-286.1	$1.04 \times 10^{-4}$
Mag 7	11	"	7.97	-294.0	$9.17 \times 10^{-5}$
Mag 8	11	45	8.83	-484.2	$1.38 \times 10^{-4}$
Mag 9	11	"	8.41	-502.7	$1.60 \times 10^{-4}$
Mag 10	11	"	8.34	-495.8	$1.04 \times 10^{-4}$
Mag 11	50	25	6.74	-108.9	$1.48 \times 10^{-5}$
Mag 12	11	"	6.77	-106.9	$1.27 \times 10^{-5}$
Mag 13	11	45	6.71	-112.7	$7.12 \times 10^{-5}$
Mag 14	11	"	6.63	-129.1	$6.96 \times 10^{-5}$
Mag 21	11	25	8.77	-106.1	n.d.**
Mag 22	11	"	7.31	-73.9	$9.84 \times 10^{-6}$
Mag 23	11	45	7.51	-96.3	$3.76 \times 10^{-5}$
Mag 24	11	"	7.45	-88.2	$3.39 \times 10^{-5}$
Mag 25	100	25	8.55	-190.5	$2.13 \times 10^{-5}$
Mag 26	11	"	8.13	-263.6	$3.34 \times 10^{-5}$
Mag 27	11	45	8.38	-332.8	$1.51 \times 10^{-4}$
Mag 28	11	11	8.54	-381.1	$1.20 \times 10^{-4}$

表 3.2 高純度マグネタイトに対する Np の反応実験で得られた反応速度定数(k)

\*pH および Eh は実験開始後1日経過した時点の値を示す。

\*\*信頼性の低さを理由に決定せず。

# 表 3.3 高純度マグネタイト中に含まれる全 Fe(II)濃度および溶存 Fe(II)濃度の推定値

試料名	液固比	$[Fe(II)]_{est}^*$	$[Fe(II)]_{est} =$	<b>全</b> [Fe(II)]***
	(ml.g <sup>-1</sup> )	(M)	[Np] <sub>init</sub> ** (M)	(M)
Mag 5 ~ Mag 10	20	4.3×10 <sup>-6</sup>	$1.1 \times 10^{-4}$	$2.2 \times 10^{-1}$
Mag 11 ~ Mag 14	50	$1.7 \times 10^{-6}$	$1.2 \times 10^{-4}$	$8.6 \times 10^{-2}$
Mag 21 ~ Mag 24	"	$1.7 \times 10^{-6}$	$2.2 \times 10^{-4}$	8.7×10 <sup>-2</sup>
Mag 25 ~ Mag 28	100	8.6×10 <sup>-7</sup>	9.4×10 <sup>-6</sup>	4.3×10 <sup>-2</sup>

\*マグネタイト表面密度(2.00×10<sup>-7</sup> mol.m<sup>-2</sup>)および比表面積(0.43 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)からの推定値 \*\*値が試料ごとにばらついている場合には,その平均を示している \*\*\*マグネタイトが全量溶解したと仮定した場合の値(すなわち上限値)



図 3.1 FeCl<sub>2</sub>水溶液と Np(V)との液相実験における pH の時間変化 初期濃度は Fe(II), Np(V)とも 1×10<sup>-4</sup> M, (a)結果全体,(b)最初の 30 時間を拡大したもの



図 3.2 FeCl<sub>2</sub> 水溶液と Np(V)との液相実験における Ehの時間変化 初期濃度は Fe(II), Np(V)とも 1×10<sup>-4</sup> M, (a)結果全体,(b)最初の 30 時間を拡大したもの



図 3.3 FeCl<sub>2</sub>水溶液と Np(V)との液相実験における溶存 Np 濃度の時間変化 初期濃度は Fe(II), Np(V)とも 1×10<sup>-4</sup> M, (a)結果全体,(b)最初の 30 時間を拡大したもの



図 3.4 FeCl<sub>2</sub>水溶液と Np(V)との液相実験における pH と E<sub>h</sub>の関係およびその変化 初期濃度は Fe(II), Np(V)とも 1×10<sup>-4</sup> M。pH-E<sub>h</sub>線図は[Np] = 1×10<sup>-8</sup> M のときのもの。



図 3.5 レアメタリック社製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における pH の時間変化 液固比 20 ml.g<sup>-1</sup>, (a)結果全体, (b)最初の 30 時間を拡大したもの



図 3.6 レアメタリック社製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における pH の時間変化 液固比 50 ml.g<sup>-1</sup>, (a)結果全体, (b)最初の 30 時間を拡大したもの



図 3.7 レアメタリック社製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における pH の時間変化 液固比 100 ml.g<sup>-1</sup>, (a)結果全体, (b)最初の 30 時間を拡大したもの



図 3.8 レアメタリック社製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における Ehの時間変化 液固比 20 ml.g<sup>-1</sup>, (a)結果全体, (b)最初の 30 時間を拡大したもの



図 3.9 レアメタリック社製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における Ehの時間変化
 液固比 50 ml.g<sup>-1</sup>, (a)結果全体, (b)最初の 30 時間を拡大したもの



図 3.10 レアメタリック社製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における Ehの時間変化 液固比 100 ml.g<sup>-1</sup>, (a)結果全体, (b)最初の 30 時間を拡大したもの



図 3.11 レアメタリック社製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における溶存 Np 濃度 の時間変化 液固比 20 ml.g<sup>-1</sup>, (a)結果全体, (b)最初の 30 時間を拡大したもの。また, 点線お よび一点鎖線は, それぞれ 25 および 45 の結果から反応速度定数を算出した ものを示す。



図 3.12 レアメタリック社製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における溶存 Np 濃度 の時間変化 液固比 50 ml.g<sup>-1</sup>, (a)結果全体, (b)最初の 30 時間を拡大したもの。また, 点線お よび一点鎖線は, それぞれ 25 および 45 の結果から反応速度定数を算出した ものを示す。



図 3.13 レアメタリック社製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における溶存 Np 濃度 の時間変化 液固比 100 ml.g<sup>-1</sup>, (a)結果全体, (b)最初の 30 時間を拡大したもの。また, 点線 および一点鎖線は, それぞれ 25 および 45 の結果から反応速度定数を算出し たものを示す。



図 3.14 レアメタリック社製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における pH と E<sub>h</sub>の関係およびその変化(液固比 20 ml.g<sup>-1</sup>) pH-E<sub>h</sub>線図は[Np] = 1×10<sup>-8</sup> M のときのもの。



図 3.15 レアメタリック社製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における pH と E<sub>h</sub>の関係およびその変化(液固比 50 ml.g<sup>-1</sup>) pH-E<sub>h</sub>線図は[Np] = 1×10<sup>-8</sup> M のときのもの。



図 3.16 レアメタリック社製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における pH と E<sub>h</sub>の関係およびその変化(液固比 100 ml.g<sup>-1</sup>) pH-E<sub>h</sub>線図は[Np] = 1×10<sup>-8</sup> M のときのもの。


図 3.17 和光純薬工業(株)製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における pH の時間 変化

液固比 50 ml.g<sup>-1</sup>, (a)結果全体, (b)最初の 30 時間を拡大したもの



図 3.18 和光純薬工業(株)製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における Ehの時間変化

液固比 50 ml.g<sup>-1</sup>, (a)結果全体, (b)最初の 30 時間を拡大したもの



図 3.19 和光純薬工業(株)製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における溶存 Np 濃 度の時間変化 液固比 50 ml.g<sup>-1</sup>, (a)結果全体, (b)最初の 30 時間を拡大したもの



図 3.20 和光純薬工業(株) 製マグネタイトに対する Np(V)反応実験における pH と E<sub>h</sub>の関係およびその変化(液固比 50 ml.g<sup>-1</sup>)

### 4. ボールミルを用いた破壊石英 - 水反応実験

#### 4.1 目的

地震の際,断層内を充填する岩石は,粉砕されることで大量の新生表面を形成する。こ のような新生表面は,ラジカルの生成に代表されるように化学的に非常に活性な状態にあ り,例えば,破壊岩石表面が水分子と反応すると水素ガスが生成することは,野外観測[52] や破壊岩石実験[53,54]により多数報告されている。また,最近の我々の研究により,石英 を含水条件で破壊すると,間隙水のpHが減少することが明らかになった。このような,破 壊岩石-水間の反応機構を明らかにすることは,地球化学的な地震研究のみならず,仮に 放射性廃棄物の埋設地付近で地震が発生した場合の,廃棄物保護材に及ぼす影響等を評価 する上で,重要な基礎資料を提供するものと思われる。

本研究では,雰囲気制御下で湿式粉砕を行った後,媒体 pH の変化から水素イオンの増加量を見積もるとともに,ガスクロマトグラフを使用して水素ガス生成量を見積もり,さらに粉砕後の試料の表面積分析を行うことで,水素ガスおよび水素イオンの生成反応の定量化を試みた。

#### 4.2 実験内容

粉砕実験は,遠心運動式のボールミル(フリッチュ,P-6) およびアルミナ製の80mlミ ルポットを使用して行った。試料には,石英としてsil-co-sil250,粉砕媒体としてイオン交 換蒸留水を用いた。イオン交換蒸留水は,予めグローブボックス(VAC,酸素濃度 < 0.1 ppm)内で24時間バブリングを行い,溶存ガスを除去した。この脱気水のpHは,6.8~ 7.2 である(ORION ROSS pH電極)。グローブボックス内で石英試料5gと脱気水15ml をミルポットの中に入れ,ポットの上蓋をネジ止めすることでポット内の雰囲気を窒素に 置換し,これをグローブボックスから取り出して粉砕を行った。粉砕後,再びポットをグ ローブボックス内に戻し,ポット内の懸濁液を5mlのポリプロピレンチューブに採取した 後,pH測定を行った。今回の実験では,粉砕時の回転数を600 rpmとし,継続時間を20, 40,60分と変化させ,それぞれのpH値の下降幅から水素イオンの生成量を見積もった。こ の際,希薄溶液を使用していることから,活量を濃度と同義のものとして扱った。また, 同様の手順を,水素ガスの定量実験についても行った。水素のサンプリングは,ガスタイ トシリンジを使用し,ポット上部に取り付けてあるセプタム固定用のスウェジロックから 行った(ヤナコG2700,TCD,東大)。粉砕後の試料は,乾燥した後BET表面積の測定を 行った(ベックマンコールターSA3100, 東大)。

#### 4.3 結果と考察

図 4.1 に,粉砕試料の比表面積の粉砕時間変化を示す。初期比表面積は 0.086 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>であ り,粉砕時間とともに比表面積はほぼ直線的に増加しており,リッティンガー則の成立範 囲内において,粉砕が進行していることがわかる。

図 4.2 に粉砕後の懸濁液の pH 値を,粉砕時間に対してプロットして示す。粉砕時間の増加とともに,pH が一様に下降する様子がわかる。最大の下落幅は,60 分の粉砕で見られ, この時 pH 値は約 4.6 を示した。一方,粉砕後のポット内の水素濃度を,粉砕時間に対して プロットしたものが図 4.3 である。粉砕前には,水素はほとんど検出されないが,粉砕とと もに,水素が直線的に増加していることが分かり,最大で 23 ppm の水素が確認された。

ポット内の水素濃度から生成された水素ガス量を見積もり,また,懸濁液の pH 変化か ら増加した水素イオン量を見積もり,それぞれを試料の比表面積に対してプロットしたも のが図 4.4 である。いずれも,比表面積の変化と直線的な関係にあり,これらが,粉砕によ る石英の新生表面の反応により生成されたことを示唆している。

pH の低下については,雰囲気を制御して粉砕しているので,その要因を二酸化炭素の溶 解に求めることはできない。Kirichenko and Visotsky [55]は,様々な温度で加熱生成した シリカゲル表面の陽イオン収着特性を検討したが,高温で生成されたものほど酸性度の高 い水酸基が多数存在していることを指摘している。この水酸基は,高温加熱による脱水の 際の表面近傍の結晶構造の歪みによるとしているが,本実験で得られた pH の下降は,この ような加熱操作と同様の効果が,粉砕により達成されていることを示している可能性があ る。

一方,石英粉砕による水素の生成については,いくつかの報告例があり[53,54],生成メ カニズムとして,粉砕で形成される表面メカノラジカルと水分子の反応による水素原子の 生成,さらにそれらの結合による水素の生成反応が提案されている。Suzukiら[56]は,SiC の湿式粉砕に伴う水素ガスの生成量と比表面積の増加量が直線的な関係にあることから, この水素ガスが表面における水分子の反応で生成されたことを指摘している。Suzukiら [56]によって得られたSiC 粉砕による水素生成量を,本実験結果と比較すると,試料単位表 面積当たりの水素生成量は,石英の方が2桁ほど小さくなる。これは,石英粉砕に伴うメ カノラジカルと水の反応では,大部分が以下のように,表面のシラノール基になることが 原因と考えられる。  $Si O Si + H_2O 2 SiOH$  (4-1)

したがって,石英の粉砕に伴い,その新生表面では,メカノラジカルの生成により形成される表面水酸基と,先に挙げた表面近傍の結晶構造の歪みにより生成される強酸性サイトとして作用する水酸基の2種類が新たに形成されるものと考えらえる。これらの量的な関係等については,今後の検討課題と考えられる。



図 4.1 比表面積と粉砕時間の関係



図 4.2 粉砕後の懸濁液の pH 値と粉砕時間の関係



図 4.3 粉砕後のポット内の水素濃度と粉砕時間の関係



図 4.4 水素イオンおよび水素ガスの生成量と比表面積の関係

## 5. 結論

マグネタイト表面における Cr(VI)および Np(V)の還元反応に関する研究,および鉱物-水 反応に関する研究を行った結果,以下の結論を得ることができた。

Cr(VI) - マグネタイト系の実験を通して、マグネタイト表面におけるイオンの還元反応を 評価する手法を確立することができた。

マグネタイト表面における Cr(VI)の還元反応は,1時間以内でおこる「速い反応」と12 日間ほど引き続いて起こる「遅い反応」から構成された。速い反応は,マグネタイト表面 の Fe(II)と Cr(VI)イオンとの固液界面での反応である可能性が大きいと考えられたが,CI<sup>-</sup> と競合し,イオン強度やその他の様々な要因に影響を受けることも予想された。遅い反応 は,Fe(II)の溶出挙動と相関があるが,Fe(II)が溶出するよりもはるかに速やかに Cr(VI)は Cr(III)へと還元されていることがわかった。これはこの反応がバルク液相ではなく,固液 界面で起こっている可能性を示唆するものであると考えられた。

マグネタイト表面における Np(V)は,実験開始から約1日後までで Np(IV)に還元され, 溶存 Np 濃度が検出限界未満となった。このときの Np(V)濃度の経過時間依存性より Np(V) の還元に関する反応速度定数を算出した。得られた速度定数は温度に依存し,45 におけ る速度定数が25 における値より高いことがわかった。また,マグネタイト表面の Fe(II) 濃度を推定した結果,Np(V)の還元には表面の Fe(II)のみならず内奥部の Fe(II)も寄与して いることが予想された。したがって,酸化還元反応の際にマグネタイト内部で電子の移動 が起こっていることが示唆された。

石英を粉砕した際の水素ガス発生および水素イオン発生の挙動について調べた。その結 果,石英の粉砕時間とともに水素ガスおよび水素イオンのいずれもが増加する傾向にある ことがわかった。また,比表面積が大きい場合ほど,水素ガスおよび水素イオンの発生量 の多いことがわかった。

以上の結果より,固液界面における酸化還元反応に関する重要な知見をいくつか得るこ とができた。

- 75 -

# 参考文献

- 日本原子力研究所東海研究所: "高レベル放射性廃棄物地層処分の安全研究", JAERI Research 96-011(1996).
- 2. 総合エネルギー調査会: "原子力部会中間報告 レベル放射性廃棄物処分事業の制度化のあり方",通商産業省(1999).
- 3. OECD/NEA: Geological Disposal of Radioactive Waste. An Overview of the Current Status of Understanding and Development, OECD/NEA, Paris(1984).
- 動力炉・核燃料開発事業団: "高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書 平成3年度 ", PNC TN1410 92-081(1992).
- 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).
- 6. 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-分冊3 地層処分システムの安全評価", JNC TN1400 99-023(1999).
- S. Nakayama, T. Nagao: "Dissolution of Neptunium Dioxide in Aqueous Solutions", Radiochim. Acta, Vol. 52/53, p. 9(1991).
- 8. 中山真一: "地下水中におけるネプツニウムの化学挙動",日本原子力学会誌, Vol. 32, No. 10, p. 970(1990).
- C. Lierse, et al.: "Hydrolysis Reactions of Neptunium(V)", Radiochim. Acta, Vol. 38, p. 27(1985).
- 10. M. Benedict, et al.: 原子力化学工学第3分冊: 使用済燃料とプルトニウムの化学工学 (清瀬量平訳), 日刊工業新聞社(1981).
- B.W. Veal, et al.: "Actinides in Silicate Glasses", in: Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinids, Vol. 5, A. J. Freeman and G. H. Lander eds., North-Holland, Amsterdam, p. 271(1987).
- 12. 国立天文台編:理科年表第72冊, 丸善(1999).
- 13. 鹿園直健:地球システム科学入門,東京大学出版会(1992).
- B.Allard, et al.: "The Sorption of Actinides in Igneous Rocks", Nucl. Technol., Vol. 49, p. 474(1980).
- C.-K. D. Hsi, D. Langmuir: "Adsorption of Uranyl onto Ferric Oxhydroxides: Application of the Surface Complexation Site-binding Model", Geochim. Cosmochim Acta, Vol. 49, p. 1931(1985).
- 16. A. L. Sanchez, et al.: "The Adsorption of Plutonium(IV) and Plutonium(V) on

Goethite", Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 49, p. 2297(1985).

- 17. 大貫敏彦, 他: "オクロウラン鉱床におけるナチュラルアナログ研究", 放射性廃棄物研 究, Vol. 2, p. 145(1996).
- S.Nakashima, et al.: "Experimental Study of Mechanisms of Fixation and Reduction of Uranium by Sedimentary Organic Matter under Diagenetic or Hydrothermal Conditions", Geochim. Cosmochim Acta, Vol. 48, p. 2321(1984).
- 19. D.R.Lovly, et al.: "Microbial Reduction of Uranium", Nature, Vol. 350, p. 413 (1991).
- 20. 中山真一,他:"高レベル放射性廃棄物地層処分と地球化学的研究 日本原子力研究所 環境安全部における研究", JAERI-Review 95-011(1995).
- 21. M. L. Peterson, et al.: "Differential redox and sorption of Cr(III/VI) on natural silicate and oxide minerals: EXAFS and XANES results", Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 61, p. 3399(1997).
- 22. S. Nakayama, Y. Sakamoto: "Sorption of Neptunium on Naturally-Occuring Iron-Containing Minerals", Radiochim. Acta, Vol. 52/53, p. 153(1991).
- T. Fujita, et al.: "Modeling of Neptunium(V) Sorption Behavior onto Iron-containing Minerals", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 353, p. 965(1995).
- D.C.Girvin, et al.: "Neptunium Adsorption on Synthetic Amorphous Iron Hydroxide", J. Colloid Interface Sci., Vol. 141, p. 67(1991).
- O,Tochiyama, et al.: "Sorption of Neptunium(V) on Various Iron Oxides and Hydrous Iron Oxides", Radiochim. Acta, Vol. 68, p. 105(1995).
- H.Nitche: "Molecular Interfacial Reactions between Plutonium and Manganese Oxide Hydroxide Surfaces", Proc. 3rd NUCEF Int. Conf. (NUCEF2001), JAERI-Conf 2002-004, p. 365(2002).
- 27. L.N.Moyes, et al.: "Uptake of Neptunium from Aqueous Solution by Interaction with Reduced Iron Sulfide: An X-ray Absorption Spectroscopy Study of Actinide Speciation", presented at 8th Int. Conf. on Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere (MIGRATION'01)(2001).
- B. Wehrli, et al.: "Redox Processes Catalyzed by Hydrous Oxide Surfaces", Chem. Geol., Vol. 78, p. 167(1989).
- 29. W.Stumm: Chemistry of Solid-Water Interface, John Wiley & Sons, Inc.(1992).
- R.E.Meyer, et al.: "Valence Effects on the Sorption of Nuclides on Rocks and Minerals", US-DOE Report NUREG/CR-3389 (1984).
- 中山真一,他:"深地層条件下における放射性核種の移行実験: Canada, Manitoba 州 Lac du Bonnet 付近の花崗岩および地下水を用いたネプツニウムおよびプルトニウム のカラム実験",放射性廃棄物研究, Vol. 1, p. 67(1994).
- 32. G.Bidoglio, et al.: "Influence of Redox Environments on the Geochemical Behavior

of Radionuclides", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 50, p. 709(1985).

- 33. Y.Inagaki, et al.: "Effects of Water Redox Conditions and Presence of Magnetite on Leaching of Pu and Np from HLW Glass", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 506, p. 177(1998).
- 34. 颯田秀雄: "酸化還元状態に敏感な元素の金属酸化物への収着挙動",修士論文,東京大 学(1995).
- 35. 福田卓: "ランタニドの金属酸化物への収着挙動", 修士論文, 東京大学(1998).
- L. E. Eary, D. Rai: "Kinetics of Chromate Reduction by Ferrous Ions Derived from Hematite and Biotite at 25°C", Am. J. Sci., Vol. 289, p. 180(1989).
- 37. B. M. Sass, D. Rai: "Solubility of Amorphous Chromium(III)-Iron(III) Hydroxide Solid Solutions", Inorg. Chem., Vol. 26, p. 2228(1987).
- L. E. Eary, D. Rai: "Kinetics of Chromium(III) Oxidation to Chromium(VI) by Reaction with Manganese Dioxide", Environ. Sci. Technol., Vol. 21, p. 1187(1987).
- L. B. Khalil, W. E. Mourad, M. W. Ropheal: "Photocatalytic Reduction of Environmental Pollutant Cr(VI) over Some Semiconductors under UV/Visible Light Illumination", Appl. Catalysis B: Environ., Vol. 172, p. 267(1998).
- Y. T. Wang, H. Shen: "Modelling Cr(VI) Reduction by Pure Bacterial Cultures", Wat. Res., Vol. 31, p. 727(1997).
- D. Rai, et al.: "Chromium(III) Hydrolysis Constants and Solubility of Chromium(III) hydroxide", Inorg. Chem., Vol. 26, p. 345(1987).
- 42. M. M. Gibbs: "A Simple Method for the Rapid Determination of Iron in Natural Waters", Wat. Res., Vol. 13, p. 295(1978).
- M.Dolg et al.: "Energy-Adjusted Abinitio Pseudopotentials for the 1st-Row Transition Elements", J. Chem. Phys. Vol. 86, 866 (1987).
- A. Bergner et al.: "Ab-Initio Energy-Adjusted Pseudopotentials for the Elements of Groups 13-17" Mol. Phys. Vol. 80, 1431(1993).
- M. J. Frisch, et al.: "Gaussian 98 Revision A.6.1", Gaussian Inc., Pittsburgh, PA.(1998).
- M. C. Payne, et al.: "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations - molecular-dynamics and conjugate gradients", Rev. Mod. Phys., Vol. 64, 1045 (1992).
- 47. S. C. Foti, E. C. Freiling: "The Determination of the Oxidation States of Tracer Uranium, Neptunium and Plutonium in Aqueous Media", Talanta, Vol. 11, p. 385(1964).
- 48. R. J. Lemire, et al.: Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium, North-Holland, Amsterdam(2001).

- 49. K. Nakata, et al.: "Rate of Reduction of Neptunium(V) in Heterogeneous Solution with Magnetite System", Radiochim. Acta, submitted.
- 50. 和田隆太郎, 他: "チタンオーバーパックの水素脆化に関する研究", JNC TJ8400 2002-002(2002).
- 51. 谷口直樹, 他: "腐食生成物としてのマグネタイトによる炭素鋼オーバーパックの腐食 への影響", JNC TN8400 2001-001(2000).
- H. Wakita, et al.: "Hydrogen Release: New Indicator of Fault Activity", Science, Vol. 210, p. 188(1980).
- R. Schrader, et al.: "Zur Oberflachenchemie von Mechanisch Activiertem Quarz", Z. Anorg. Allg. Chem., Vol. 365, p. 191(1969).
- 54. I. Kita, et al.: "H<sub>2</sub> Generation by Reaction between H<sub>2</sub>O and Crushed Rock: An Experimental Study on H<sub>2</sub> Degassing from the Active Fault Zone", J. Geophys. Res., Vol. 87, p. 10789(1982).
- 55. L. F. Kirichenko, Z. Z. Vysotskii: "Relationship of Cations of Alkaline Metals on Silicagel and Acidity of Solutions", Dokl. Akad. Nauk. SSSR, Vol. 175, p. 635(1967).
- 56. N. Suzuki, et al.: "Hydrogen Formation During Wet Grinding of Alumina and Silicon Carbide", Chem. Lett., p. 327(1994).