

核種移行データベースの開発

(動力炉・核燃料開発事業団 研究概要)

1996年3月

三菱マテリアル株式会社

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、限られた関係者だけに配布するものです。従って、その取扱には十分注意を払って下さい。なお、この資料の供覧、複製、転載、引用等には事業団の承認が必要です。また今回の配布目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

This document is not intended for publication. No public reference nor disclosure to the third party should be made without prior written consent of Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

本資料についての問合せは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂 1 - 9 - 13

動力炉・核燃料開発事業団

技術管理部 技術情報室

核種移行データベースの開発

(動力炉・核燃料開発事業団 研究概要)

1996年3月

三菱マテリアル株式会社

核種移行データベースの開発

上田真三*、山上純夫*

要 旨

高レベル放射性廃棄物の地層処分システムの性能評価に関わるベントナイト中の核種移行データベースの開発及び核種移行の化学場を解析するためのベントナイト表面化学モデルの開発を目的として、核種移行に関わる溶解度、ベントナイト中の吸着及び拡散に関するデータを対象とする調査、整理、データベース化の検討を行う。本年度は主にネプツニウムに関する検討を実施した。

1. ネプツニウムに関する熱力学データベース

地層処分で考慮するIV価及びV価のネプツニウムの水溶液中化学形態及び溶解度の評価に関わる熱力学データを調査した。調査対象は主に水酸化物及び炭酸錯体であり、これらの化学種の生成反応、溶解度積について比較的データが多い場合にはSIT (Specific ion interaction theory) を適用して平衡定数を導出した。導出した平衡定数は、PNC-TDBと比較し、必要に応じて修正を加えた。

2. ネプツニウムに関する吸着データベース

ベントナイトに対するネプツニウムの吸着に関する調査を行い、pH 2～12の広い範囲にわたる実験値が取得されていることが判明した。複数の研究者による報告値は概ね一致しており、分配係数のpH依存性はpH 5～6の範囲で極小となる分布を示している。

3. ネプツニウムに関する拡散データベース

ベントナイトに対するネプツニウムの拡散に関する調査を行い、見かけ拡散係数についてはいくつかのデータ取得がなされているが、実効拡散係数の取得データは極めて少ないことが判明した。ベントナイト密度と拡散係数の相関性は、ベントナイト中の電気二重層を考慮した拡散モデルで説明できるものと判断された。

本報告書は、三菱マテリアル株式会社が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号 070D0242

事業団担当課及び担当者：東海事業所環境技術開発部地層処分開発室 石川博久

*那珂エネルギー研究所基盤技術開発グループ

Development of Database for Nuclide Migration

Shinzo Ueta, Sumio Yamagami

Abstract

For the development of database for nuclide migration in bentonite and of surface chemical model for chemical condition of disposal system, the research of solubility, sorption and diffusion was carried out. The main target nuclide was Neptunium in this year.

1. Thermochemical database for Neptunium

Solubility and chemical species of Neptunium(IV) and (V) were surveyed mainly for hydroxide and carbonate. The equilibrium constants were calculated by means of SIT(Specific ion interaction theory) and compared to the PNC-TDB.

2. Sorption database for Neptunium

The reported data of Neptunium sorption on bentonite were acquired in the wide pH range of 2-12. Many researchers obtained data independently, the data nevertheless were in good agreements and showed the pH dependence with minimum value in pH 5-6.

3. Diffusion database for Neptunium

Several apparent diffusivities of Neptunium in compacted bentonites were measured, however very few effective diffusivities have been reported. The diffusivity of Neptunium in compacted bentonite was well characterized by means of the electrical double layer model.

Work performed by Mitsubishi Materials Corporation under Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

Contract :No.070D0242

PNC Lieson:Hirohisa Ishikawa, Geological Isolation Technology Section(GIS),
Waste Technology Development Division, Tokai Works

* Naka Energy Research Center

目 次

要旨

はじめに	1
第1章 データベースに関する検討	2
1.1 ネプツニウムに関する熱力学データベース	2
1.1.1 データベースの整備方針に関する検討	2
1.1.2 データに関する検討	5
1.1.3 課題の抽出	10
1.2 ネプツニウムに関する収着データベース	19
1.2.1 収着データベースの整備方針に関する検討	19
1.2.2 文献情報	20
1.3 ネプツニウムに関する拡散データベース	30
1.3.1 拡散データベースの整備方針に関する検討	30
1.3.2 Satoモデルの整理	30
1.3.3 既存拡散モデルとSatoモデルの比較	31
1.3.4 データに関する調査	33
1.3.5 今後の課題	34
第2章 ベントナイト中の空隙化学及び核種移行モデルに関する既存情報 の整理、解析	41
第3章 ベントナイト中のセシウムの拡散の I S Dモデル化	43
おわりに	45
参考文献	46

目 次 · (英文)

Section 1 Research for database	52
1.1 Thermochemical database of Neptunium	52
1.1.1 Procedure of database discussion	52
1.1.2 Discussion of data	52
1.1.3 Future theme	57
1.2 Sorption database of Neptunium	66
1.2.1 Procedure of database discussion	66
1.2.2 Literature informations	66
1.3 Diffusion database of Neptunium	74
1.3.1 Procedure of database discussion	74
1.3.2 Discription of Sato model	74
1.3.3 Literature data	74
1.3.4 Future theme	74
Section 2 ISD database system: Data compilation and porewater modeling	81
Section 3 ISD modeling of cesium diffusion in bentonite	83
References	85

图 目 次

Fig. 1.1.2-1	Comparison of ΔfG^0	18
Fig. 1.2.2-1	Literature Kd values as a function of pH	29
Fig. 1.3.2-1	Structure of Sato model	38
Fig. 1.3.4-1	Comparison of apparent diffusivities between experimental data and model prediction (Kunipia F, Atmosphere)	39
Fig. 1.3.4-2	Comparison of apparent diffusivities between experimental data and model prediction (Kunigel Vl, Atmosphere)	40

图 目 次 (英文)

Fig. 1.1.2-1	Comparison of ΔfG^0	65
Fig. 1.2.2-1	Literature Kd values as a function of pH	73
Fig. 1.3.2-1	Structure of Sato model	78
Fig. 1.3.4-1	Comparison of apparent diffusivities between experimental data and model prediction (Kunipia F, Atmosphere)	79
Fig. 1.3.4-2	Comparison of apparent diffusivities between experimental data and model prediction (Kunigel Vl, Atmosphere)	80

表 目 次

Table 1.1.2-1	Literature data for solubility of $\text{NpO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11
Table 1.1.2-2	Literature data for solubility and hydrolysis of Np(V)	12
Table 1.1.2-3	Literature data for carbono-complexation of Np(IV)	13
Table 1.1.2-4	Literature data for carbono-complexation of Np(V)	14
Table 1.1.2-5	Modified thermochemical data of Neptunium	15
Table 1.1.2-6	Thermochemical database of Neptunium (Equilibrium constant)	16
Table 1.1.2-7	Thermochemical database of Neptunium (Gibbs Energy)	17
Table 1.2.2-1	Literature data for distribution coefficient of Neptunium on bentonite	23
Table 1.2.2-2	Literature data for distribution coefficient of Neptunium on bentonite (Data roughly estimated from figure)	24
Table 1.2.2-3	Liquid phase Np species in sorption experiments (estimated)	28
Table 1.3.2-1	Data and grouping for diffusivity	35
Table 1.3.4-1	Literature data for diffusivity of Neptunium in compacted bentonite	36

表 目 次 (英文)

Table 1.1.2-1	Literature data for solubility of $\text{NpO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	58
Table 1.1.2-2	Literature data for solubility and hydrolysis of Np(V)	59
Table 1.1.2-3	Literature data for carbono-complexation of Np(IV)	60
Table 1.1.2-4	Literature data for carbono-complexation of Np(V)	61
Table 1.1.2-5	Modified thermochemical data of Neptunium	62
Table 1.1.2-6	Thermochemical database of Neptunium (Equilibrium constant)	63
Table 1.1.2-7	Thermochemical database of Neptunium (Gibbs Energy)	64

Table 1.2.2-1	Literature data for distribution coefficient of Neptunium on bentonite	67
Table 1.2.2-2	Literature data for distribution coefficient of Neptunium on bentonite (Data roughly estimated from figure)	68
Table 1.2.2-3	Liquid phase Np species in sorption experiments (estimated)	72
Table 1.3.2-1	Data and grouping for diffusivity	75
Table 1.3.4-1	Literature data for diffusivity of Neptunium in compacted bentonite	76

はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分システムの性能評価において核種移行評価は重要な位置を占めている。適正な核種移行評価を行うためには適正なデータベースを必要とし、その際データベースは着目する現象ごとに整備されかつ矛盾ない理論に裏付けられていることが必要である。本研究では、ベントナイト中のネプツニウムの溶解度、収着、拡散の各現象に着目して文献調査を行い、汎用的データの整備を進めた。これらのデータ整備は、核種移行そのもの及び核種移行が生じる場の化学的条件の推定に関する研究と強く関わっている。

第1章 データベースに関する検討

1.1 ネプツニウムに関する熱力学データベース

ネプツニウムに関する熱力学データベースは、処分環境中におけるネプツニウムの化学形態について推定を与える重要な情報である。種々の放射性物質の種々の形態の熱力学情報については I A E A により逐次評価が出されている。このうち、放射性廃棄物処分の評価で特に必要とするのは、固相及び水相中の核種の化学形態に関する情報である。最近のネプツニウムに関する熱力学データベースの報告としては、Lemire[1]、Lemireら[2]、Phillipsら[3]、Fugerら[4]が挙げられる。[1]は[2]はカナダ(AECL)によるもので、後者は前者の見直し版である。[3]は、米国(LBL、SNL)、[4]はIAEAによる。

これらの報告はいずれもその時点では熟慮されたものであるが、報告後の研究の進展に伴い新規な実験や理論情報が追加される都度、熱力学データベースには修正が施されるべきである。ここでは、既存のデータベースを参照しつつ、さらに最近の文献情報をふまえながら、放射性廃棄物処分評価に必要なネプツニウムに関する熱力学データベースの構築を試みた。

1.1.1 データベースの整備方針に関する検討

(1)評価の対象とする化学種

NpはⅢ価からⅦ価までの価数をとることが知られている[5]。このうち放射性廃棄物の地層処分で考慮すべき酸化状態は比較的明確で、空気溶存の中性水溶液ではⅤ価で存在し、深部地下水のような還元環境ではⅣ価で存在する[6]。このため、ここではⅣ価及びⅤ価を対象とした。

化学形態については、酸化物、水酸化物、炭酸塩などの固相形態、及び地下水やベントナイト浸出液に多く存在する炭酸イオン、塩素イオン、硫酸イオンなどとの化合物を考慮することとした。

(2)検討の方針

ここでは文献調査のみを対象とし、独自にデータ取得は行わない。熱力学データのレビューの観点について、Fugerら[4]は次の各点を挙げている。

- ①実験手法及び反応物の信頼性
- ②特に溶解度実験における平衡到達性
- ③分析方法の正確さと実験手法の詳細な記述
- ④実験系における全ての反応に対する考慮
- ⑤平衡定数の計算方法
- ⑥計算で使用する全ての補足的数値の信頼性
- ⑦イオン強度 0 における定数の計算の正確さ

上記の各点については、できる限り従うこととした。

各文献の記載内容を検討する際には、次の各情報をまずチェックした。

- ①平衡反応と平衡定数
- ②試験手法
- ③試験条件
 - 1)イオン強度
 - 2)媒体（液性）
 - 3)温度
 - 4)固液分離方法と条件
 - 5)平衡到達期間（試験期間）
 - 6)試験雰囲気（気相）
 - 7)分析手法（トレーサ濃度分析、固相同定、等）
 - 8)還元剤等の試薬
 - 9)その他

調査の結果、文献情報が少ない場合には調査結果の中から反応と平衡定数を選定した。

また文献情報が比較的多い場合にはS I T法[17]を適用して平衡定数の導出を行った。

なお、調査の結果選定した反応及び平衡定数については、Unified theoryによる予測結果との対比やプルトニウム、ウラニウムなどのTRU元素のデータと比較することとしたが、比較による選定結果の修正は行わなかった。

(3)単位と換算

平衡定数とギブス生成自由エネルギーの換算は次式とした。

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0 \quad (1)$$

$\Delta_r G^0$: 298.15K を標準状態とするギブス自由エネルギーの反応前後の差
(J/mol)

R : ガス定数 (8.31451 J/mol/K)

T : 絶対温度 (K)

K^0 : 平衡定数

(1) 式を運用する際に必要とする、反応に関与する種々の物質に関する既知のギブス自由エネルギーは文献[7] を参照した。

(4) 固相の扱い

固相は、その同定の程度により次の 3 種類に分けて扱うこととした。

① Crystal

乾式的な実験手法において明らかに結晶質の固相を使用している場合は、固相の添字として “_(cr)” を使用する。

② Solid

湿式の溶解度実験等において、固相の化学形態が X 線回折等の分析手法によって確認されている場合は、固相の添字として “_(s)” を使用する。

③ Amorphous

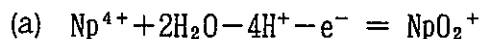
湿式の溶解度実験等において、固相の化学形態が確認されていない場合は、固相の添字として “_(am)” を使用する。

④ 酸化物と水酸化物の相違

上述②等に該当し、明らかに水酸化物であることが判明している場合には固相の形態として $M(OH)_n$ を使用する。それ以外の場合は、酸化物の水和状態であるとみなし、基本的な化学形態は MO_n とする。

1.1.2 データに関する検討

(1) 酸化還元反応



$$\log K = \log[\text{NpO}_2^+] - \log[\text{Np}^{4+}] + 4\log[\text{H}^+] \quad (2)$$

Np(IV)/Np(V)の酸化還元反応は、 Np^{4+} と NpO_2^+ の間の反応として扱う。この反応についてはFuger&Oetting[5]の報告以降、特に新規な実験も見られず、Npに関する既存データベース[2,3]においても同様の値が使用されている。これに従い、 $\log K = -10.89$ を設定する。

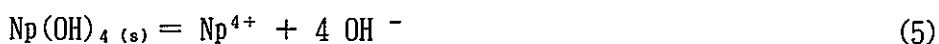
(2) 酸化物・水酸化物反応



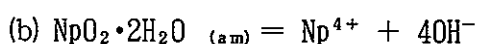
$$\log \beta_n = \log[\text{Np}(\text{OH})_n^{4-n}] - \log[\text{Np}^{4+}] - n \log[\text{OH}^-] \quad (3)$$

Np(IV)の水酸化物反応についてはいくつかの報告があるが、結果はばらついておりその原因は明らかでないことが指摘されている[4]。 $\text{Np}(\text{OH})_n^{4-n}$ ($n=1, 2, 3$)についてLemireら[2]とPhillipsら[3]は同じ値を設定している。現時点ではこれらの値を変更するだけの新規な情報はないものと考え、 $\log \beta_1 = 12.94$ 、 $\log \beta_2 = 25.17$ 及び $\log \beta_3 = 36.16$ とする。

$n=4$ の場合については、次の2種類の反応と関連するため後述する。



Rai&Ryan[10]は、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、金属Fe、金属Znなどを還元剤として使用してpH 6～14.2の範囲で溶解度試験を行っている。このとき、炭酸を排除した還元的雰囲気中のNpの溶解度試験における $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を使用した高pH領域で試験では溶解度変化が見られず、 $\text{Np}(\text{OH})_5^-$ が確認できないことを示している。このため、 $\log \beta_5$ は考慮しないものとする。

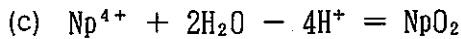


$$\log K_{sp} = \log[\text{Np}^{4+}] + 4\log[\text{OH}^-] \quad (6)$$

還元雰囲気ではNpの溶解度はNp(IV)の酸化物もしくは水酸化物固相によって支配されると考えられる。ここでは、溶解度試験における情報について上記の反応を調査し

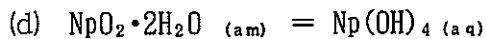
たが、各文献情報[8,9] では固相の同定がなされていないため、表記として酸化物の水和形態を採用することとした。

Moskvin[9]及びRaiら[8] の成果を対比し、後者の方が実験手法に関する記述が詳細であることから、Np水酸化物の沈殿・溶解反応についてはRaiら[8] のデータを参考に $\log K_{sp} = -54.5$ を設定する。



$$\log K_{sp} = \log[\text{Np}^{4+}] + 2\log[\text{H}_2\text{O}] - 4[\text{H}^+] \quad (7)$$

Lemire[1] は固体熱力学的に求められた NpO_2 のエンタルピー及びエントロピーより $\Delta fG^\circ = -1021.8 \pm 2.5 \text{ kJ/mol}$ を使用し、Phillipsら[3] もこの値を使用している。換算により求められる平衡定数は、 $\log K_{sp} = 7.82$ である。



$$\log K_{sp} = \log[\text{Np}(\text{OH})_{4(aq)}] \quad (8)$$

還元雰囲気ではNpの溶解度はNp(IV)の酸化物もしくは水酸化物固相によって支配されると考えられ、さらに高pHの環境中では、固相と平衡な溶液中化学種は $\text{Np}(\text{OH})_{4(aq)}$ である。この平衡に関する溶解度に関する、過飽和側からの試験であるRai&Ryan[10]、Ewartら[11]、及びPratopoら[12]の測定データは、未飽和側からの測定であるEriksenら[13]のデータと良好に一致している。これらをTable 1.1.2-1に示す。溶解度はpH7~14の広いpH範囲で $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ M}$ で一定している。これらの実験結果を総合して平均値として再評価し、 $\log K_{sp} = -8.3 \pm 0.3$ を得る。

また、(5)式及び(6)式の関係から、(3)式における β_4 は $\log \beta_4 = -9.8$ を使用するものとする。



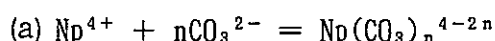
$$\log \beta_n = \log[\text{NpO}_2(\text{OH})_{n^{1-n}}] - \log[\text{NpO}_2^+] - n \log[\text{OH}^-] \quad (9)$$

$$\log K_{sp} = \log[\text{NpO}_2^+] + \log[\text{OH}^-] \quad (10)$$

Fugerら[4]は、1985年以前の報告を対象として、これらの反応に関する試験結果はばらついており適切な推奨値を与えることができずさらに試験が望まれる、ことを指摘している。Table 1.1.2-2は、1980年代以降に取得されたデータ例である。S I

T法[17]を適用し、 $\mu=0$ への外挿を実施した。その結果、 $\log K_{sp} = -8.76 \pm 0.38$ が得られた。各実験では固相が同定されていないことから、この溶解度積は、ここでは $\text{NpO}_2\text{OH}_{(am)}$ に対する値とみなす。また β_1 及び β_2 についても同様に S I T法 [17]による計算を実施し、 $\log \beta_1 = 3.31 \pm 0.63$ 及び $\log \beta_2 = 5.39 \pm 0.63$ を得た。

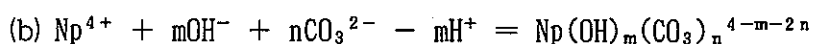
(3)炭酸塩反応



$$\log \beta_n = \log[\text{Np}(\text{CO}_3)_n^{4-2n}] - \log[\text{Np}^{4+}] - n \log[\text{CO}_3^{2-}] \quad (11)$$

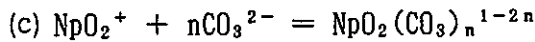
全炭酸濃度0.01M 以下ではpH6 ~14.2の範囲で有為な量の炭酸錯体を形成しないことがRai&Ryan[10]により指摘され、 $n=1 \sim 5$ について平衡定数の上限値が報告されている。しかしこの後、 $n=1, 2$ については新規な調査は見られない。Moriyamaら[20]は、pH2 ~6 の範囲で $\text{Np}(\text{CO}_3)_n^{4-2n}$ の存在を把握し、 $n=3$ もしくは4 であるとしたが、測定値はばらついており、 n の決定は確実ではない。これに対しVitorge ら[21]は未発表の報告を使用して、 $n=4, 5$ の場合について報告している。これらを参考に、ここでは $n=4$ 及び5 の反応を考慮する。

それぞれに関する報告例をTable 1.1.2-3 に示す。 $\log \beta_4$ に関し、MoriyamaらのデータはVitorge らの評価値とほぼ一致しているが、Rai&Ryan[10]の示した上限値を上回っている。このように $\text{Np}(\text{CO}_3)_n^{4-2n}$ については明確な成果が得られていないことから、現時点ではその生成量を過大評価しないという観点から、Rai&Ryan[10]の示した上限値を考慮し $\log \beta_4 = 38.5$ とする。また、 $\log \beta_5$ についてはVitorge らの評価値はRai&Ryanの示した上限値と整合している。この点を考慮し、 $\log \beta_5 = 38.5$ とする。



$$\log \beta_{mn} = \log[\text{Np}(\text{OH})_m(\text{CO}_3)_n^{4-m-2n}] - \log[\text{Np}^{4+}] - m \log[\text{OH}^-] - n \log[\text{CO}_3^{2-}] \quad (12)$$

Pratopo ら[22]は、溶解度試験により $\text{Np}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 及び $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^{4-}$ を想定して解析している。しかし、測定値のばらつきが大きく、各化学種の存在は明らかではない。このため、現時点ではNpの水酸化炭酸錯体の存在は確認されていないものと判断し、これらの化学種は考慮しないものとする。



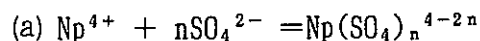
$$\log \beta_n = \log[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_n^{1-2n}] - \log[\text{NpO}_2^+] - n \log[\text{CO}_3^{2-}] \quad (13)$$

$$\log K_{\text{sp}_{p,q}} = \log[\text{NpO}_2^+] + p \log[\text{CO}_3^{2-}] + q \log[\text{Na}^+] \quad (14)$$

(注：溶解度積は固相がナトリウム複塩の場合を含む)

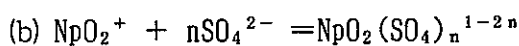
$n=1 \sim 3$ については反応が確認されている[4]。このとき、これらの炭酸錯イオンと平衡にある固相は炭酸イオン及びNaイオン濃度に依存し、低イオン強度の場合は NpO_2OH 、 Na^+ イオンを含む高イオン強度の環境では $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ もしくは $\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2$ のいずれかである。これらのNpのNa炭酸錯体は、過飽和側からの溶解度試験で生成した沈殿をX線回折で測定することにより確認されている[23]。Table 1.1.2-4 は、各反応に関する近年の研究例である。系統的データ取得がNeckら[23]によってなされており、取得された値はその他のデータとほぼ一致している。Table 1.1.2-4 に示した各データのうち、イオン強度5Mのデータを除く全てに対してSIT法[17]を適用し、各平衡定数の $\mu=0$ への外挿を行い、 $\log K_{\text{sp}_{111}} = -11.0 \pm 0.1$ 、 $\log K_{\text{sp}_{123}} = -14.3 \pm 0.1$ 、 $\log \beta_1 = 4.79 \pm 0.19$ 、 $\log \beta_2 = 6.65 \pm 0.25$ 、 $\log \beta_3 = 5.50 \pm 0.12$ を得た。

(4)硫酸塩反応



$$\log \beta_n = \log[\text{Np}(\text{SO}_4)_n^{4-2n}] - \log[\text{Np}^{4+}] - n \log[\text{SO}_4^{2-}] \quad (15)$$

$n=1, 2$ の場合についてFugerら[4]は既存データを元にイオン強度0への外挿を行い $\log \beta_1 = 3.4 \pm 0.7$ 、 $\log \beta_2 = 3.6 \pm 0.7$ (報告値を $\text{HSO}_4^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$: $\log \beta_1 = 2.00$ として換算した) を得ている。その後新規な報告がなされていないことから、現時点ではFugerらの評価値を使用するのが妥当と判断する。 $n>3$ に関しては存在が明らかでないため、考慮しないものとする。

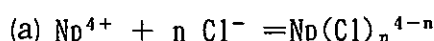


$$\log \beta_n = \log[\text{NpO}_2(\text{SO}_4)_n^{1-2n}] - \log[\text{NpO}_2^+] - n \log[\text{SO}_4^{2-}] \quad (16)$$

$n=1$ の場合については、温度及びイオン強度について充分系統的なデータが取得されていることをFugerら[4]は指摘し、その結果を元にイオン強度0への外挿を行い

$\log \beta_1 = 0.6 \pm 0.2$ を得ている。その後Inoue&Tochiyama [25]はT T Aを用いた溶媒抽出法による結果 ($\log \beta_1 = 0.76 \pm 0.02$) を報告している。両者には大きな相違はないことから、現時点ではFuger らの評価値を使用するのが妥当と判断する。なお、 $n > 2$ に関しては存在が明らかでないため、考慮しないものとする。

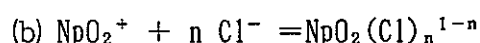
(5)塩化物反応



$$\log \beta_n = [\text{Np}(\text{Cl})_n^{4-n}] - [\text{Np}^{4+}] - n \log[\text{Cl}^-] \quad (17)$$

$n=1$ の場合についてFuger ら[4] は既存データを元にイオン強度0 への外挿を行い $\log \beta_1 = 1.8 \pm 0.5$ を得ている。その後新規な報告がなされていないことから、現時点ではFuger らの評価値を使用するのが妥当と判断する。

$n=2$ についてもいくつかの報告がなされているが、Fuger ら[4] は推奨値を示していない。これらの測定値はいずれも媒体は HClO_4 であり、またほぼ同様の値を示しているため、この結果を元にS I T法により活量補正を行い $\log \beta_2 = 2.11$ を得る。 $n > 3$ に関しては存在が明らかでないため、考慮しないものとした。



$$\log \beta_n = \log[\text{NpO}_2(\text{Cl})_n^{1-n}] - \log[\text{NpO}_2^+] - n \log[\text{Cl}^-] \quad (18)$$

$n=1$ については、いくつかの報告がなされているが、Fuger ら[4] は推奨値を示していない。近年Neckら[26]は、NaDNNSによる溶媒抽出においてNaCl濃度を0 から3 M まで変化させてNpの抽出特性に及ぼす Cl^- イオンの影響を求めている。この結果から求められた $n=1$ における平衡定数 $\log \beta_1 = -0.29 \pm 0.05$ は、Rao ら[37]の過去の報告値 -0.38 ± 0.04 とほぼ同等である。このため、現時点ではNeckらの評価値を参考にする。なお、 $n > 2$ に関しては存在が明らかでないため、考慮しないものとする。

(6)フミン酸との反応



$$\log \beta_n = [\text{Np}(\text{HA})_n^{4-n}] - [\text{Np}^{4+}] - n[\text{HA}^-] \quad (19)$$

Np^{4+} とフミン酸の反応については、研究された経緯が認められない。このため、現時点ではこの反応については考慮しないものとする。



$$\log \beta_n = [\text{NpO}_2(\text{HA})_n^{1-n}] - [\text{NpO}_2^+] - n[\text{HA}^-] \quad (20)$$

上記の反応については3件の文献[27, 28, 29]が見られ、いずれも吸収スペクトル分析を適用している。このうちSakamotoら[28]の測定は0.45 μm ろ過を実施しているが、その他の文献については特にろ過に関する記載は無い。

NpO₂⁺とフミン物質の反応についてはデータが蓄積しつつあるが、現在の所解釈においてまだ検討の余地があることから、現時点では考慮しないものとする。

(7) まとめ

Table 1.1.2-5 に検討の対象とした各化学種に関する改定後の平衡定数及びギブス自由エネルギーを示す。また、Table 1.1.2-6 及びTable 1.1.2-7 に、それぞれ平衡定数及びギブス自由エネルギーについて、Phillipsら[3]、Lemireら[2]、の各データベースの記載値と、Unified Theoryにより算出された値[36]、及びPNC-TDB を比較して示す。修正した熱力学データについては、Np(IV)についてはU(IV) と、Np(V) についてはPu(V) と比較した。IV価及びV 価の形態について、それぞれM⁴⁺ 及び MO₂⁺ を反応開始時の化学種とみなし、各価数の生成種とのギブス自由エネルギーの差をFig. 1.1.2-1 に示す。比較の対象は、Lemire&Garisto[2]、Phillipsら[3]、Grenthe ら[17]の各データベースから参照した。Npにおけるギブス自由エネルギーの差は、U やPuと同様である。

1.1.3 課題の抽出

検討の過程で見られた課題として、次の各点が挙げられる。

- ① Np(V)の加水分解反応に関するProf. Kim のグループの試験結果に関する追試
- ② Np(IV)及びNp(V) の炭酸塩反応に関する、共存炭酸濃度を制御した溶解度試験による従来の結果の追試
- ③ 溶解度試験とその他の手法による平衡定数導出の整合性に関する考察

Table 1.1.2- 1 Literature data for solubility of NpO₂·2H₂O

Reference[No.]	logKsp	μ (M)	Method	Medium	Temp. (°C)	Filtration	Period (day)	Atomosphere	Reducing Agent	Np Nuclide	Analysis	
											Np Conc.	Solid phase
Rai[10]	<-8.30	variable	Solubility(os)	NaOH	RT	MWCO:25000 (Amicon F-25)	8	N ₂	Na ₂ S ₂ O ₄ , Fe, Zn	Np-237	TTA extraction LS α counting	-
Ewart[11]	-8.1	1~10	Solubility(os)	concrete water	RT	MWCO:25000~30000 (Amicon CF25)	3	N ₂	Na ₂ S ₂ O ₄	Np-235/237	LS	-
Pratopo[12]	-8.5	0.1	Solubility(os)	Na ₂ S ₂ O ₄	RT	MWCO:10000 (millipore)	7	Ar	Na ₂ S ₂ O ₄	Np-237	TTA extraction Gas flow counter	-
Eriksen[13]	-8.28	variable	Solubility(us)	NaOH	RT	0.1 μm	3~4	closed system	Na ₂ S ₂ O ₄	Np-237	LS	-

logKsp=log[Np(OH)₄ (aq)]

'os' means over-saturation method

'us' means under-saturation method

Table 1.1.2- 2 Literature data for solubility and hydrolysis of Np(V)

Reference[No.]	logKsp	log β 1	log β 2	μ (M)	Method	Medium	Temp. (°C)	Filtration	Period	Atomosphere	Np Nuclide	Analysis	
												Np Conc.	Solid phase
Maya[30]	-	4.88	-	1	Solubility(us)	NaClO4	25	centrifuge	10 days	N2	-	radiometry	XRD
Bidoglio[19]	-	4.16	-	0.2	Extraction	NaClO4	25	-	20 min.s	-	Np-239	UV measurement NaI(Tl)detector	-
Lierse[31]	-8.81	2.3	4.89	1	Solubility(us)	NaClO4	25	1nm (Sartorius) 30 nm (Nuclepore) 220 nm (Millipore)	2 days	Ar	Np-237	radiometry	-
Rosch[32]	-	3.55	6.05	0.1	Electromigration	NaClO4	25	30nm	-	-	Np-239	NaI(Tl)detector	-
Nakayama[14]	-10.7	5.7	8.6	0.01	Solubility(os)	NaNO3	25	MWCO:10000 (Millipore)	2 months	-	Np-237	2 π gas flow counter	-
Nagasaki[18]	-	6	9.9	0.1	Electrophoresis	KCl-H3BO4-NaOH	RT	MWCO:10000 (TOYO UK-10)	15 min.s(2000V/20cm) 4 hrs(200V/20cm)	N2	Np-237	gas flow counter	-
	-	5.7	9.2	0.005									
Itagaki[15]	-10.21	2.91	5.5	0.8	Solubility(os)	NaClO4	RT	MWCO:10000	3 months	Ar	Np-237	2 π gas flow counter	XRD
	-9.61	3.49	4.7	0.4									
	-8.94	2.67	5.74	0.1									
	-8.91	3.31	5.74	0.05									
	-8.04	-	5.16	0.012									
	-8.68	3.3	5.58	0									
Neck[16]	-8.56	2.44	4.1	0.1	Solubility(us)	NaClO4	25	220nm (Sartorius)	2-4 weeks	Ar	Np-237	α-L.S Absorption Spectra	-
	-8.59	2.11	4.45	1									
	-9.3	2.67	4.41	1									
	-9.85	3.18	5.15	3									
	-8.76	2.7	4.35	0									
	-9.44	-	-	0									

$$\log \beta_n = \log[\text{NpO}_2(\text{OH})_{n-1}] - \log[\text{NpO}_2^{2+}] - n \log[\text{OH}^-]$$

$$\log K_{sp} = \log[\text{NpO}_2^{2+}] + \log[\text{OH}^-]$$

'os' means over-saturation method

'us' means under-saturation method

Table 1.1.2-3 Literature data for carbon-complexation of Np(IV)

Reference[No.]	log β_4	log β_5	μ (M)	Method	Medium	Temp. (°C)	Filtration	Period	Atmosphere	Reducing Agent	Np Nuclide	Analysis	
												Np Conc.	Solid phase
Rai[10]	<38.5	<41.6	>0.05	Solubility(os)	NaOH	RT	MWCO:25000 (Amicon F-25)	8 days	N ₂ (99.99%)	Na ₂ S ₂ O ₄ , Fe, Zn	Np-237	TTA extraction LS α counting	-
Moriyama[20]	41.1	-	>0.1	Solubility(os)	Na ₂ S ₂ O ₄ , etc	RT	0.45, 0.22 μ m, MWCO:100000, 30000, 10000 (Millipore)	1~8 weeks	air	Na ₂ S ₂ O ₄	Np-237	TTA extraction Gas flow counter	-
Vitorge[21]	39.8	38.5	0	Estimated	-	-	-	-	-	-	-	-	-

$\log \beta_n = \log[\text{Np}(\text{CO}_3)_n] - 4 - 2n - \log[\text{Np}^{4+}] - n \log[\text{CO}_3^{2-}]$

'os' means over-saturation method

Table 1.1.2-4 Literature data for carbonyl-complexation of Np(V)

Reference[No.]	logKsp111	logKsp123	log β 1	log β 2	log β 3	μ (M)	Method	Medium	Temp. (°C)	Filtration	Period	Atmosphere	Np Nuclide	Analysis	
														Np Conc.	Solid phase
Inoue[25]	-	-	4.14	6.78	-	1	Extraction	NaClO4	25	-	15 min.s	-	Np-239	NaI(Tl) detector	-
Nitsch[35]	-	-	4.34	-	-	0.1	Spectrophotometry	NaClO4	23	-	-	Inert gas	Np-237	Ge-γ detector Absorption Spectra	-
Maya[30]	-10.14	-	4.49	7.11	8.53	1	Solubility(us)	NaClO4	25	centrifuge	10 days	N2	-	radiometry	XRD
Bidoglio[19]	-	-	4.13	7.06	-	0.2	Extraction	NaClO4	25	-	20 min.s	-	Np-239	UV measurement NaI(Tl) detector	-
Grenthe[33]	-10.56	-12.44	5.09	8.15	10.46	3	Solubility(os)	NaClO4	20	-	-	-	-	Spectrophotometry	-
Neck[23]	-10.28	-	4.58	6.6	<6.8	0.1	Solubility(os/us)	NaClO4	25	220nm (Sartorius)	several days	Ar	Np-237	LS	XRD
	-10.1	-12.23	4.5	6.86	8.67	1									
	-10.45	-12.59	4.76	7.69	10.3	3									
	-11.06	-13.57	5	8.29	11.47	5									
	-9.61	-11.46	-	-	-	5	Solubility(os/us)	NaCl	25	220nm (Sartorius)	several days	Ar	Np-237	LS	XRD
	-10.63	-12.48	-	-	-	5									

$$\log K_{sp} = p \log [NpO_2^+] + q \log [CO_3^{2-}] + r \log [Na^+]$$

$$\log \beta_n = \log [NpO_2(CO_3)_n] - \log [NpO_2^+] - n \log [CO_3^{2-}]$$

'os' means over-saturation method

'us' means under-saturation method

Table 1.1.2- 5 Modified thermochemical data of Neptunium

Species	Equilibrium Constant *	$\Delta f G^\circ$ (kJ/mol)
[Minerals: logKsp]		
NpO ₂ (cr)	7.82	-1021.80
NpO ₂ ·2H ₂ O (am)	1.50	-1442.90
NpO ₂ OH (am)	16.13	-1122.25
NaNpO ₂ CO ₃ (s)	-0.11	-2597.65
Na ₃ NpO ₂ (CO ₃) ₂ (s)	-3.41	-1782.50
[Aqueous:logK]		
Np 4+	0.00	-502.90
NpO ₂ +	-10.89	-915.00
NpOH 3+	-1.06	-733.99
Np(OH) ₂ 2+	-2.83	-961.03
Np(OH) ₃ +	-5.84	-1180.99
Np(OH) ₄ (aq)	-9.80	-1395.52
NpO ₂ OH (aq)	-21.58	-1091.14
NpO ₂ (OH) ₂ -	-33.50	-1260.24
Np(CO ₃) ₄ 4-	38.50	-2834.26
Np(CO ₃) ₅ 6-	38.50	-3362.15
NpO ₂ CO ₃ -	-6.10	-1470.26
NpO ₂ (CO ₃) ₂ 3-	-4.24	-2008.78
NpO ₂ (CO ₃) ₃ 5-	-5.39	-2530.11
NpSO ₄ 2+	3.40	-1266.31
Np(SO ₄) ₂ (aq)	3.60	-2011.46
NpO ₂ SO ₄ -	-10.29	-1662.45
NpCl 3+	1.80	-644.39
NpCl ₂ 2+	2.21	-777.38
NpO ₂ Cl (aq)	-11.18	-1044.58

* Minerals: $\log K_{sp} = \log[Np^{4+}] + \sum \log[Ligand]$

Aqueous : $\log K = \log[Product] - \log[Np^{4+}] - \sum \log[Ligand]$

Table 1.1.2-6 Thermochemical database of Neptunium (Equilibrium constant)

[aqueous]	Species	logK (starting species:Np4+)				
		NUREG/ CR4864	AECL- 10009	From Unified Theory	PNC-TDB	Revised data
1	Np 4+	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	NpO2 +	-10.89	-10.89		-11.37	-10.89
3	NpO2 2+	0.00	-31.78		-32.29	-32.29
4	Np3+	2.49	2.49		3.03	3.03
5	NpOH 2+	-4.51	-4.51	-4.74	-4.37	-4.37
6	Np(OH)2 +			-13.51	-13.97	-13.97
7	Np(OH)3			-23.14	-23.97	-23.97
8	Np(OH)4 -			-33.59	-34.97	-34.97
9	Np2(OH)2 4+			-4.42	-7.43	-7.43
10	NpCO3 +			10.30	9.53	9.53
11	Np(CO3)2 -			16.15	14.03	14.03
12	Np(CO3)3 3-			20.85	17.53	17.53
13	Np(CO3)5 6-	38.30	38.30	51.59		38.50
14	NpCl 2+			3.75	-1.50	-1.50
15	NpCl2 +			4.07	-3.00	-3.00
16	NpOH 3+	-1.06	-1.06	-1.96	-1.50	-1.06
17	Np(OH)2 2+	-2.83	-2.83	-4.50	-3.00	-2.83
18	Np(OH)3 +	-5.84		-7.48	-6.00	-5.84
19	Np(OH)4 (aq)	-9.54	-10.77	-10.87	-9.00	-9.80
20	Np(OH)5 -	-14.30		-14.62	-24.70	neg.
21	Np2(OH)2 6+				-2.00	neg.
22	Np(OH)3CO3 -				-1.00	neg.
23	NpSO4 2+	5.62	5.62	5.02	3.41	3.40
24	Np(SO4)2 (aq)	10.00	10.00	8.62	5.42	3.60
25	NpCl 3+	0.33	0.33	1.29	-0.04	1.80
26	NpCl2 2+	-0.06	-0.06	2.27	-0.24	2.21
27	NpCl3 +			3.07	-0.50	neg.
28	NpO2OH (aq)	-19.85	-20.90	-22.27	-24.50	-21.58
29	NpO2(OH)2 -		-33.19	-33.94	-36.15	-33.50
30	NpO2Cl (aq)		-11.28	-11.22	-11.67	-11.18
31	NpO2HCO3 (aq)			-10.23	2.05	2.05
32	NpO2CO3 -	-6.14	-6.32	-7.06	-6.48	-6.10
33	NpO2(CO3)2 3-	-4.10	-3.85	-3.99	-4.26	-4.24
34	NpO2(CO3)3 5-	-2.43	-2.43	-1.74	-4.03	-5.39
35	NpO2OH +	-36.85	-36.85	-37.76	-37.39	-37.39
36	NpO2(OH)2 (aq)			-43.71	-43.81	-43.81
37	NpO2(OH)3 -				-53.99	-53.99
38	(NpO2)2(OH)2 2+	-69.95	-69.84	-71.17	-70.98	-70.98
39	(NpO2)3(OH)5 +	-112.69	-112.69	-116.30	-114.37	-114.37
40	(NpO2)2OH 3+				-68.58	-68.58
41	NpO2CO3(aq)	-25.42		-24.11	-22.29	-22.29
42	NpO2(CO3)2 2-	-13.87	-17.52	-16.80	-15.29	-15.29
43	NpO2(CO3)3 4-	-9.75	-11.37	-10.11	-11.29	-11.29
44	NpO2SO4(aq)	-28.43	-28.41	-29.69	-29.02	-29.02
45	NpO2(SO4)2 2-	-26.84		-28.40	-28.19	-28.19
46	NpO2(SO4)3 4-			-28.17	-27.29	-27.29
47	NpO2SO4 -	-11.40	-10.37	-9.94		-10.29
48	NpO2Cl +	-31.95	-31.95	-31.85	-32.59	-32.59
49	NpO2Cl2(aq)	-32.34		-31.72	-31.29	-31.29
50	NpO2F +	-27.14	-27.10	-27.49		
51	NpO2F2(aq)	-23.90	-23.87	-23.97		
52	NpO2F(aq)	-8.90	-9.93	-9.77	-10.38	-10.38
53	NpF 3+	8.74	8.69	8.45	8.33	8.33
54	NpF2 2+		15.43	15.66	14.59	14.59
55	NpF3 +			21.77	20.30	20.30
56	NpF4(aq)			26.81	25.10	25.10
[minerals]				Minerals Phase		
1	Np	-88.10	-88.10			
2	Np(OH)3			-13.94	-18.96	-18.96
3	NpO2 (cr)	7.82	7.82	-6.43	2.68	7.82
4	NpO2·2H2O (am)	-0.78	-2.67		-0.74	-1.50
5	Np2O5	-31.27	-31.27			
6	NpO2OH (am)	-15.12	-15.12	-16.32	-16.07	-16.13
7	NpO3·H2O	-35.82				
8	NpO2(OH)2	-37.75	-37.75	-36.58	-37.59	-37.59
9	NpCl3	-11.36				
10	NpCl4	-23.05				
11	NpOCl2	16.91				
12	NaNpO2CO3 (s)	0.70				0.11
ADDITIONAL SPECIES						
[aqueous]						
1	Np(CO3)4 4-					38.50
2	Np(OH)4CO3 2-					-6.77
3	NpO2-HA					-6.65
[minerals]						
1	Na3NpO2(CO3)2 (s)					3.41

Table 1.1.2-7 Thermochemical database of Neptunium (Gibbs Energy)

[aqueous]	Species	ΔfG° (kJ/mol)				Revised data
		NUREG/ CR4864	AECL- 10009	From Unified Theory	PNC-TDB	
1	Np 4+	-502.90	-502.90	-502.90	-502.90	-502.90
2	NpO2 +	-915.00	-915.00		-912.28	-915.00
3	NpO2 2+	-795.80	-795.80		-792.87	-792.87
4	Np3+	-517.10	-517.10		-520.20	-520.20
5	NpOH 2+	-714.30	-714.30	-712.98	-715.10	-715.10
6	Np(OH)2 +			-106.32	-103.69	-103.69
7	Np(OH)3			-1082.24	-1077.50	-1077.50
8	Np(OH)4 -			-1259.73	-1251.85	-1251.85
9	Np2(OH)2 4+			-1454.85	-1437.67	-1437.67
10	NpCO3 +			-1089.59	-1085.20	-1085.20
11	Np(CO3)2 -			-1650.88	-1638.78	-1638.78
12	Np(CO3)3 3-			-2205.61	-2186.66	-2186.66
13	Np(CO3)5 6-	-3361.00	-3361.00	-3436.87		-3362.15
14	NpCl 2+			-655.52	-625.55	-625.55
15	NpCl2 +			-788.57	-748.21	-748.21
16	NpOH 3+	-734.00	-734.00	-728.85	-731.48	-733.99
17	Np(OH)2 2+	-961.00	-961.00	-951.49	-960.06	-961.03
18	Np(OH)3 +	-1181.00		-1171.62	-1180.07	-1180.99
19	Np(OH)4 (aq)	-1397.00	-1390.00	-1389.41	-1400.09	-1395.52
20	Np(OH)5 -	-1607.00		-1605.15	-1547.61	
21	Np2(OH)2 6+				-1468.66	
22	Np(OH)3CO3 -				-1736.51	
23	NpSO4 2+	-1279.00	-1279.00	-1275.56	-1266.37	-1266.31
24	Np(SO4)2 (aq)	-2048.00	-2048.00	-2040.11	-2021.85	-2011.46
25	NpCl 3+	-636.00	-636.00	-641.48	-633.89	-644.39
26	NpCl2 2+	-765.00	-765.00	-778.29	-763.96	-777.38
27	NpCl3 +			-814.07	-893.70	
28	NpO2OH (aq)	-1101.00	-1095.00	-1087.20	-1074.47	-1091.14
29	NpO2(OH)2 -			-1262.00	-1257.73	-1245.11
30	NpO2Cl (aq)		-1044.00	-1044.35	-1041.78	-1044.58
31	NpO2HCO3 (aq)			-1446.69	-1516.78	-1516.78
32	NpO2CO3 -	-1470.02	-1469.00	-1464.78	-1468.09	-1470.26
33	NpO2(CO3)2 2-	-2009.60	-2011.00	-2010.55	-2008.66	-2008.78
34	NpO2(CO3)3 5-	-2547.00	-2547.00	-2550.95	-2537.87	-2530.11
35	NpO2OH +	-1004.00	-1004.00	-898.78	-1000.90	-1000.90
36	NpO2(OH)2 (aq)			-1201.96	-1201.39	-1201.39
37	NpO2(OH)3 -				-1380.42	-1380.42
38	(NpO2)2(OH)2 2+	-2029.38	-2030.00	-2022.40	-2023.48	-2023.48
39	(NpO2)3(OH)5 +	-3474.00	-3474.00	-3453.39	-3464.41	-3464.41
40	(NpO2)2OH 3+				-1800.04	-1800.04
41	NpO2CO3(aq)	-1360.00		-1367.46	-1377.85	-1377.85
42	NpO2(CO3)2 2-	-1953.80	-1933.00	-1937.08	-1945.70	-1945.70
43	NpO2(CO3)3 4-	-2505.20	-2496.00	-2503.17	-2496.43	-2496.43
44	NpO2SO4(aq)	-1558.90	-1559.00	-1551.71	-1555.54	-1555.54
45	NpO2(SO4)2 2-	-2311.40		-2303.08	-2304.28	-2304.28
46	NpO2(SO4)3 4-			-3048.40	-3053.42	-3053.42
47	NpO2SO4 -	-1656.10	-1662.00	-1664.45		-1662.45
48	NpO2Cl +	-926.00	-926.00	-926.60	-922.37	-922.37
49	NpO2Cl2(aq)	-1055.00		-1058.55	-1061.01	-1061.01
50	NpO2F +	-1103.80	-1104.00	-1101.79		
51	NpO2F2(aq)	-1403.80	-1404.00	-1403.40		
52	NpO2F(aq)	-1207.90	-1202.00	-1202.94	-1199.45	-1199.45
53	NpF 3+	-834.30	-834.00	-832.66	-831.97	-831.97
54	NpF2 2+		-1154.00	-1155.33	-1149.23	-1149.23
55	NpF3 +			-1471.73	-1463.34	-1463.34
56	NpF4(aq)			-1782.02	-1772.26	-1772.26
[minerals]						
1	Np	0.00	0.00			
2	Np(OH)3			-1134.75	-1106.10	-1106.10
3	NpO2 (cr)	-1021.80	-1021.80	-940.48	-992.48	-1021.80
4	NpO2·2H2O (am)	-1447.00	-1436.20		-1447.24	-1442.80
5	Np2O5	-2013.00	-2013.00			
6	NpO2OH (am)	-1128.00	-1128.00	-1121.16	-1122.59	-1122.25
7	NpO3·H2O	-1247.00				
8	NpO2(OH)2	-1236.00	-1236.00	-1242.66	-1236.89	-1236.89
9	NpO3	-831.70				
10	NpO4	-896.21				
11	NpOCl2	-967.76				
12	NaNpO2CO3 (s)	-2601.00				-2597.65
ADDITIONAL SPECIES						
[aqueous]						
1	Np(CO3)4 4-					-2834.26
2	Np(OH)4CO3 2-					-2812.99
3	NpO2-HA					
[minerals]						
1	Na3NpO2(CO3)2 (s)					-1782.50

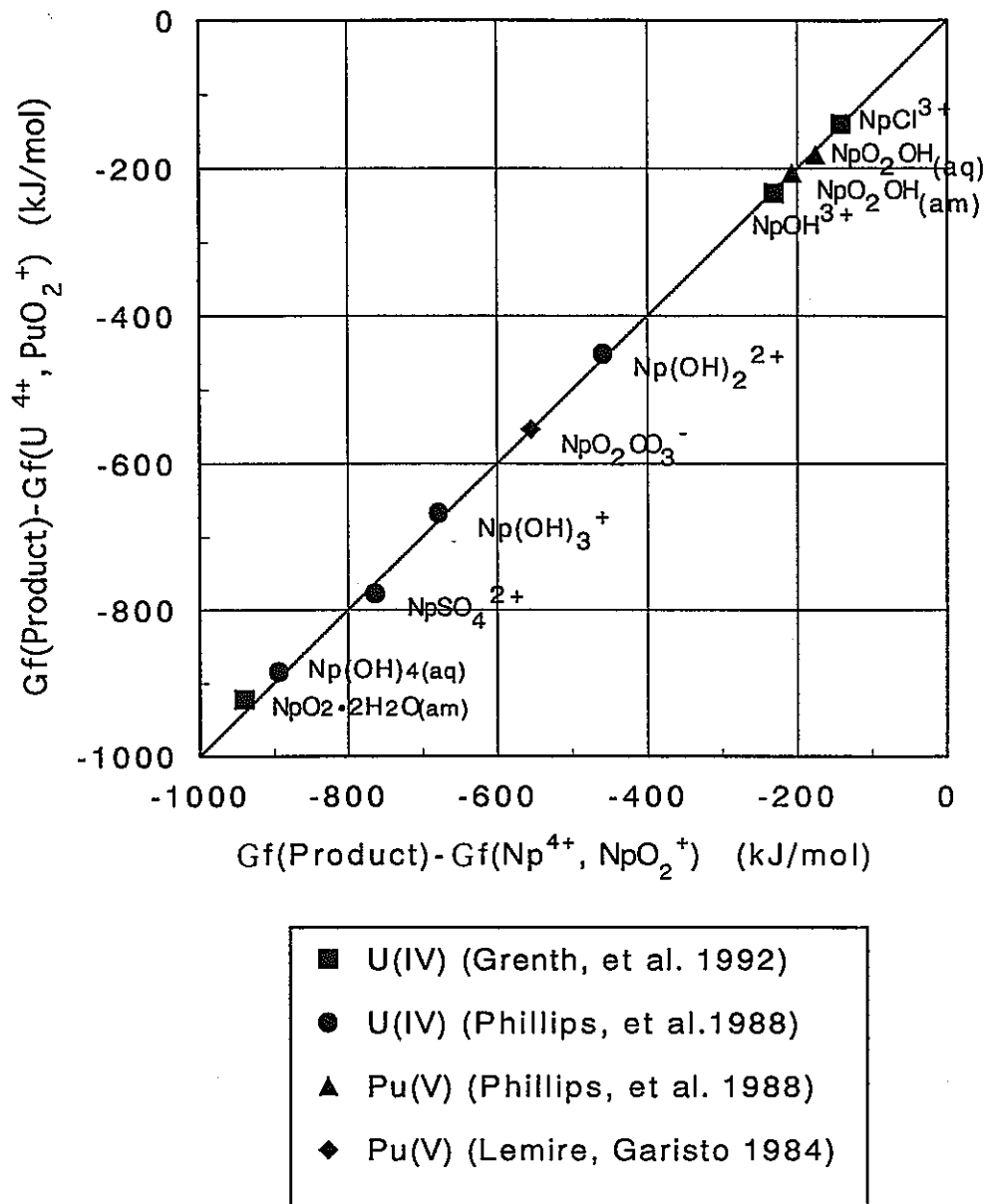


Figure 1.1.2-1 Comparison of ΔfG^0

Horizontal data are ΔfG^0 of Np.

$Gf(\text{Product}) - Gf(\text{Np}^{4+})$ for Np(IV)

$Gf(\text{Product}) - Gf(\text{NpO}_2^+)$ for Np(V).

Vertical data are ΔfG^0 of U(IV) and Pu(V).

$Gf(\text{Product}) - Gf(\text{U}^{4+})$ for U(IV)

$Gf(\text{Product}) - Gf(\text{PuO}_2^+)$ for Pu(V).

1.2 ネプツニウムに関する収着データベース

核種の液相と固相の間の反応である収着現象は、液相の移動によって運搬される核種の実質的な移行量や移行速度を考える際に重要なパラメータである。性能評価の観点からは、次式で表される分配係数が多用される。

$$\text{分配係数} = \frac{\text{固相中の核種濃度}}{\text{液相中の核種濃度}}$$

分配係数は固相や液相の状態に依存し、たとえば液相中の核種濃度や共存するイオンの種類や濃度によって変化する。放射性廃棄物の地層処分環境において、どのような分配係数を与えることが妥当であるかは、データの蓄積のみならず、その環境中での分配係数のあり方について理論的な解釈による裏付けが望まれる。これに関し、近年表面錯体モデルの適用が考えられている。本節では、ネプツニウムのベントナイトに対する分配係数について、既存のデータを収集し、分配係数の示す傾向性について検討した。

1.2.1 収着データベースの整備方針に関する検討

(1)調査の対象

ネプツニウムのベントナイトに対する分配係数及び収着に関する情報を調査の対象とした。ベントナイトは、複数の鉱物の集合体である。このため、ベントナイトそのものだけでなく、個々の構成鉱物の収着性も調査対象とした。調査は、既存文献データベースの検索及び関連技術誌の閲覧により行った。

(2)データ整備の手順及び基準

文献調査にあたっては、まず次の各実験条件を整理した。

- ①固相種類
- ②使用核種
- ③初期溶液中のネプツニウム濃度
- ④試験終了時の液相ネプツニウム濃度
- ⑤固液比
- ⑥試験終了時のpH
- ⑦試験終了時のEh
- ⑧試験温度

⑨試験期間

⑩試験液性

⑪イオン強度

⑫固液分離方法

また、分配係数の選定基準についてはデータの傾向に基づいて判断することとした。

1.2.2 文献情報

(1)個別文献情報

Table 1.2.2-1 は、ネプツニウムのベントナイトもしくはその他の鉱物への収着性に関する文献リストである。このうち、ベントナイトに関するものは7件であり、わが国産出のベントナイトとしては、クニピアFとクニボンド（いずれもクニミネ工業(株)製）が使用されている。海外の測定結果については、主にMX-80 であろうことは推察されるものの、必ずしも明記されていない。ベントナイト以外の鉱物としては、酸化鉄（アモルファス状）と石英に関する測定が行われている。文献検索の対象とした長石や方解石などに関する報告は見られない。

Shade ら[1] の測定は、固液比は68.2mg/lであり、ほとんど懸濁液の状態である。Stamroseら[2] の測定では NaClO_4 により試験溶液のイオン強度を段階的に変化させて系統的な分配係数を取得している。Billon[3] の測定は、EDTAを添加しない場合と添加した場合を比較し、錯形成と分配係数の相関性を検討している。香西ら[4] の測定はクニピアFを使用し、ナトリウム型の場合とカルシウム化させた場合、またイオン交換現象に着目し溶液中に多量のCaイオンを共存させた場合について系統的にデータを取得している。図から分かるように、カルシウム型化した試料を使用した場合とCaイオンが共存する場合の分配係数はほぼ同等であり、いずれもNa型ベントナイトに対する分配係数よりは低い値となっている。Meijerら[5] の測定結果は天然モンモリロナイトを使用しているが、細かい測定条件については不明である。Yamaguchi ら[6] の測定は高pH領域では炭酸イオン濃度を変化させてデータ取得を図り、ネプツニウムの炭酸錯体形成の影響を把握している。Wood&Aden[7]の測定では分配係数の時間依存性を把握しており、固液の接触経過時間と共に分配係数は上昇し144 時間経過後も定常的であることは保証されていない。また酸化性及び還元性雰囲気における測定結果を比較した結果では、概ね還元性雰囲気の値の方が高い分配係数を示している。なお、Girvinら[8] 及びPratopo ら

[9] は、それぞれ Fe_2O_3 及び石英への吸着試験を行っている。

(2)まとめ

Fig. 1.2.2-1は、ベントナイトに対するネプツニウムの分配係数測定結果のうち測定条件としてpHが明らかなものについて、全てプロットしたものである。使用したデータは、Table 1.2.2-2 に示す。図から読み取ったデータについては全て概数である。これらの測定値に対し、試験環境中のネプツニウムの支配的化学形態と溶解度の推定を行った。ここで、全ての試験においてBh値が不明なため、次式により導出した[10]。

$$pe + pH = 20.78 + \frac{1}{4} \log[\text{O}_2(\text{g})] \quad (1)$$

また、全炭酸濃度については次式により導出した。

$$[\text{T-C}] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (2)$$

$$\log[\text{H}_2\text{CO}_3] = -1.46 + \log[\text{CO}_2(\text{g})] \quad (3)$$

$$\log[\text{HCO}_3^-] = -7.82 + \text{pH} + \log[\text{CO}_2(\text{g})] \quad (4)$$

$$\log[\text{CO}_3^{2-}] = -18.15 + 2\text{pH} + \log[\text{CO}_2(\text{g})] \quad (5)$$

ここで大気雰囲気については $\log[\text{O}_2(\text{g})] = \log[0.2]$ 、アルゴンガス雰囲気についてはアルゴンガスの純度を99.99%と仮定し、酸素及び二酸化炭素はいずれも不純ガスが全て大気であると仮定した求めた。この結果をTable 1.2.2-3 に示す。

試験環境中のネプツニウムの支配的化学形態と溶解度の推定結果は次のことを示唆している。

まず溶解度については、Stamroseら[2] の試験において一部溶解度に抵触している可能性がある以外は、全ての試験において溶解度を下回るネプツニウム濃度条件で試験を行っている。また、液相の支配的化学種については、大気平衡雰囲気ではpH 6～8に遷移領域があり、それよりも低いpHでは NpO_2^+ 、高いpHでは $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ が支配的液相化学種であること、アルゴンガス雰囲気でも同様に低いpHでは NpO_2^+ 、高いpHでは $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ が支配的液相化学種であるが、遷移領域はpH10まで上昇すること、ネプツニウムの価数はほぼV価であるが、条件によってはVI価のネプツニウムが共存している可能性があることを示している。

ベントナイト種類の相違による影響は明瞭ではなく、概ね全測定結果はpH5～6における分配係数値を極小とする下に凸のpH依存性を示すものと考えられる。大気と接触している環境における溶液中のネプツニウムの支配的化学形態としては、低pHでは NpO_2^+ 、

中性付近では $\text{NpO}_2\text{OH}(\text{aq})$ 、高pH領域では $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{8-}$ が推定される。ベントナイトに対するネプツニウムの分配係数が陽イオン交換によるものであれば、中性～高pH領域で+の電荷を持たないネプツニウムの収着性を説明し得ない。表面錯体モデルを考慮した場合にも、固相表面のシラノール基は高pH領域で-にチャージすると想定されることから、イオン交換の場合と同様、-の電荷を有する化学種が支配的なネプツニウムの収着を説明することが必要になる。この点について、Girvinら[8]は $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ を対象に、表面錯体モデルを適用している。

ベントナイトに対するネプツニウムの分配係数については、現時点におけるデータベース化の方向性として次の3種類のアプローチを案出した。①のアプローチが最も現実的であるが、②についても実現可能性があると考えられる。これに対し③では独自に取得すべきデータが膨大な量になると考えられ、長期間にわたる継続的実験研究が必要である。

①データ蓄積型アプローチ

ベントナイトに対するネプツニウムの分配係数については比較的多数の測定値があり、ベントナイト種類にはあまり依存していないように見られる。これらのデータに対して、たとえばクニゲルV1等の比較的国内でR&Dに多用されているベントナイト試料を用い、いくつかの試験条件で分配係数値の取得による確認を行い、当面のネプツニウム分配係数(pH依存データ)として活用する。

②メカニスティックアプローチI

鉱物の集合体であるベントナイトを一つの材料と捉え、表面錯体モデル及びイオン交換モデルの適用を図る。なお、表面錯体モデルの評価に必要なベントナイトの電荷零点については測定値がないため、まず滴定試験から着手することが必要である。

③メカニスティックアプローチII

ベントナイトを鉱物の集合体のまま解釈し、個々の鉱物ごとに系統的なデータ取得及びモデル化を図る。

Table 1.2.2-1 Literature Data for Distribution Coefficient of Neptunium on Bentonite

Sample	Nuclide	Experimental Data	Solid-Liquid Ratio (g/cc)	pH	Eh	Temp. (°C)	Contact Period (day)	Bulk Solution	Ion Strength (M)	Solid-Liquid Separation	Reference	No.
Na-Bentonite	Np-235	Table 1.2.2-2	6.82E-05	6~11	Atmosphere	25	1	HCl/NaOH	var	15 Å	Shade, et al. (1984)	1
Smectite(FoCa7)	Np-239	Fig.1.2.2-1	0.005	3-9	Atmosphere	22	1	NaClO ₄	0.01~1	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Bentonite	Np-237	Fig.1.2.2-2	0.05	3-9	Atmosphere	20	1	HClO ₄	unknown	0.22 μm	Billon (1982)	3
KunipiaF	Np-237	Fig.1.2.2-3	0.01~0.02	2~8	Atmosphere	20	10	NaClO ₄	0.01	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Montmorillonite	unknown	Table 1.2.2-3	unknown	8.5	Atmosphere	unknown	unknown	distilled water	~0	unknown	Meijer, et al. (1990)	5
Kunibond	Np-237	Fig.1.2.2-4	variable	2.1	Ar Gas	RT	14	NaClO ₄	0.01	3 nm	Yamaguchi et al. (1991)	6
Bentonite	Np-237	Table 1.2.2-4	variable	-6.8	Atmosphere	65	var	groundwater	unknown	centrifuge	Wood, Aden (1982)	7
Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	Np-237	Fig.1.2.2-5	0.0014-Fe	4-9	Atmosphere	25	1~2	NaNO ₃	0.001~0.1	180nm	Girvin, et al. (1991)	8
Quartz	Np-237	Fig.1.2.2-6	0.01	8~13	Ar Gas, Na ₂ S ₂ O ₄	RT	2	NaCl	0.1	3nm	Pratopo et al. (1991)	9

Table 1.2.2-2 Literature Data for Distribution Coefficient of Neptunium on Bentonite

(Data roughly estimated from figure)

Sample	Nuclide	Initial Conc. (M)	Final Conc. (M)	Sorption Ratio (%)	Solid-Liquid Ratio (g/cc)	Kd (cc/g)	pH	Eh	Temp. (°C)	Contact Period (day)	Bulk Solution	Ionic Strength (M)	Solid-liquid Separation	Reference	No.
Na-Bentonite	Np-235	5.14E-12	4.40E-12	1.42E+01	6.82E-05	2.43E+03	1.12E+01	Atomosphere	25	1	HCl/NaOH	unknown	15 Å	Shade, et al. (1984)	1
Na-Bentonite	Np-235	5.14E-12	4.93E-12	4.02E+00	6.82E-05	6.14E+02	9.80E+00	Atomosphere	25	1	HCl/NaOH	unknown	15 Å	Shade, et al. (1984)	1
Na-Bentonite	Np-235	5.14E-12	4.78E-12	6.94E+00	6.82E-05	1.09E+03	8.05E+00	Atomosphere	25	1	HCl/NaOH	unknown	15 Å	Shade, et al. (1984)	1
Na-Bentonite	Np-235	5.14E-12	4.69E-12	8.58E+00	6.82E-05	1.38E+03	7.50E+00	Atomosphere	25	1	HCl/NaOH	unknown	15 Å	Shade, et al. (1984)	1
Na-Bentonite	Np-235	5.14E-12	4.95E-12	3.65E+00	6.82E-05	5.55E+02	6.04E+00	Atomosphere	25	1	HCl/NaOH	unknown	15 Å	Shade, et al. (1984)	1
Na-Bentonite	Np-235	5.14E-12	4.75E-12	7.43E+00	6.82E-05	1.18E+03	5.37E+00	Atomosphere	25	1	HCl/NaOH	unknown	15 Å	Shade, et al. (1984)	1
Na-Bentonite	Np-235	4.50E-07	4.17E-07	7.43E+00	6.82E-05	1.18E+03	5.37E+00	Atomosphere	25	1	HCl/NaOH	unknown	15 Å	Shade, et al. (1984)	1
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.04E-05	8.49E+01	5.00E-03	3.55E+01	3.70E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-02	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.03E-05	8.46E+01	5.00E-03	3.63E+01	3.90E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-02	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.97E-05	8.21E+01	5.00E-03	4.37E+01	5.90E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-02	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.96E-05	8.17E+01	5.00E-03	4.47E+01	6.10E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-02	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.77E-05	7.39E+01	5.00E-03	7.08E+01	7.10E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-02	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.60E-05	6.67E+01	5.00E-03	1.00E+02	7.30E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-02	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.16E-05	4.83E+01	5.00E-03	2.14E+02	7.60E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-02	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.09E-05	4.55E+01	5.00E-03	2.40E+02	7.70E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-02	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.26E-05	9.41E+01	5.00E-03	1.26E+01	3.10E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-01	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.33E-05	9.69E+01	5.00E-03	6.31E+00	3.40E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-01	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.22E-05	9.27E+01	5.00E-03	1.58E+01	5.00E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-01	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.04E-05	8.49E+01	5.00E-03	3.55E+01	6.60E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-01	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.72E-05	7.16E+01	5.00E-03	7.94E+01	6.80E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-01	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.72E-05	7.16E+01	5.00E-03	7.94E+01	7.20E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-01	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.47E-05	6.14E+01	5.00E-03	1.26E+02	7.60E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-01	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.41E-05	5.86E+01	5.00E-03	1.41E+02	7.70E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-01	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.06E-05	4.43E+01	5.00E-03	2.51E+02	8.00E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-01	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.29E-05	9.52E+01	5.00E-03	1.00E+01	2.70E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	5.00E-01	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.33E-05	9.69E+01	5.00E-03	6.31E+00	3.90E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	5.00E-01	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.26E-05	9.41E+01	5.00E-03	1.26E+01	4.70E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	5.00E-01	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.30E-05	9.56E+01	5.00E-03	9.12E+00	5.00E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	5.00E-01	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.18E-05	9.09E+01	5.00E-03	2.00E+01	5.80E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	5.00E-01	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.85E-05	7.73E+01	5.00E-03	5.89E+01	6.50E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	5.00E-01	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.13E-05	4.72E+01	5.00E-03	2.24E+02	7.00E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	5.00E-01	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	6.08E-06	2.54E+01	5.00E-03	5.89E+02	8.10E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	5.00E-01	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	5.78E-06	2.41E+01	5.00E-03	6.31E+02	8.60E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	5.00E-01	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.30E-05	9.57E+01	5.00E-03	8.91E+00	3.00E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E+00	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.24E-05	9.34E+01	5.00E-03	1.41E+01	3.50E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E+00	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.30E-05	9.57E+01	5.00E-03	8.91E+00	4.80E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E+00	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.18E-05	9.09E+01	5.00E-03	2.00E+01	5.70E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E+00	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.13E-05	8.88E+01	5.00E-03	2.51E+01	6.10E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E+00	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.00E-05	8.34E+01	5.00E-03	3.98E+01	6.40E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E+00	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.60E-05	6.67E+01	5.00E-03	1.00E+02	7.00E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E+00	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	7.42E-06	3.09E+01	5.00E-03	4.47E+02	7.50E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E+00	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	5.78E-06	2.41E+01	5.00E-03	6.31E+02	8.50E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E+00	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	4.00E-06	1.67E+01	5.00E-03	1.00E+03	9.00E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E+00	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	2.51E+00	3.00E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 µm	Bilton(1982)	3

(continued)

Table 1.2.2-2 Literature Data for Distribution Coefficient of Neptunium on Bentonite
(Data roughly estimated from figure)

Sample	Nuclide	Initial Conc. (M)	Final Conc. (M)	Sorption Ratio (%)	Solid-Liquid Ratio (g/cc)	Kd (cc/g)	pH	Eh	Temp. (°C)	Contact Period (day)	Bulk Solution	Ionic Strength (M)	Solid-liquid Separation	Reference	No.
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	7.94E+00	4.20E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	7.94E+00	4.50E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	7.94E+00	4.90E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	1.26E+01	5.90E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	1.26E+01	6.00E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	2.00E+01	6.30E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	2.82E+01	6.50E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	3.16E+01	6.40E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	6.31E+01	6.00E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	7.94E+01	6.60E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	1.26E+02	6.40E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	1.58E+02	7.10E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	6.31E+02	6.90E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	8.91E+02	7.00E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	1.00E+03	7.20E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	1.58E+03	6.40E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	5.01E+03	7.20E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	1.71E-07	2.85E+01	1.00E-02	2.51E+02	2.10E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	1.71E-07	2.85E+01	1.00E-02	2.51E+02	2.20E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	2.00E-07	3.34E+01	1.00E-02	2.00E+02	2.40E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	1.85E-07	3.09E+01	1.00E-02	2.24E+02	2.50E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	2.00E-07	3.34E+01	1.00E-02	2.00E+02	2.50E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	2.26E-07	3.76E+01	1.00E-02	1.66E+02	2.70E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	2.16E-07	3.60E+01	1.00E-02	1.78E+02	2.80E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	2.32E-07	3.87E+01	1.00E-02	1.58E+02	2.80E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	3.00E-07	5.00E+01	1.00E-02	1.00E+02	3.30E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	3.34E-07	5.57E+01	1.00E-02	7.94E+01	3.20E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	3.68E-07	6.13E+01	1.00E-02	6.31E+01	3.50E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	3.68E-07	6.13E+01	1.00E-02	6.31E+01	3.60E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.29E-07	7.15E+01	1.00E-02	3.98E+01	4.00E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.29E-07	7.15E+01	1.00E-02	3.98E+01	4.30E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.29E-07	7.15E+01	1.00E-02	3.98E+01	4.50E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.29E-07	7.15E+01	1.00E-02	3.98E+01	4.50E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.56E-07	7.60E+01	1.00E-02	3.16E+01	4.30E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.80E-07	7.99E+01	1.00E-02	2.51E+01	4.80E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.68E-07	7.80E+01	1.00E-02	2.82E+01	5.10E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.80E-07	7.99E+01	1.00E-02	2.51E+01	5.20E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.00E-07	8.34E+01	1.00E-02	2.00E+01	6.00E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.56E-07	7.60E+01	1.00E-02	3.16E+01	7.00E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.29E-07	7.15E+01	1.00E-02	3.98E+01	7.40E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.29E-07	7.15E+01	1.00E-02	3.98E+01	7.50E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.56E-07	7.60E+01	1.00E-02	3.16E+01	7.60E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.00E-07	6.66E+01	1.00E-02	5.01E+01	2.00E+00	Atomosphere	20	10	Ca/NaClO4	2.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4

(continued)

Table 1.2.2-2 Literature Data for Distribution Coefficient of Neptunium on Bentonite

(Data roughly estimated from figure)

Sample	Nuclide	Initial Conc. (M)	Final Conc. (M)	Sorption Ratio (%)	Solid-Liquid Ratio (g/cc)	Kd (cc/g)	pH	Eh	Temp. (°C)	Contact Period (day)	Bulk Solution	Ionic Strength (M)	Solid-liquid Separation	Reference	No.
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	3.84E-07	6.40E+01	1.00E-02	5.62E+01	2.10E+00	Atomosphere	20	10	Ca/NaClO4	2.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.00E-07	6.66E+01	1.00E-02	5.01E+01	2.10E+00	Atomosphere	20	10	Ca/NaClO4	2.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.56E-07	7.60E+01	1.00E-02	3.16E+00	2.60E+00	Atomosphere	20	10	Ca/NaClO4	2.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.80E-07	7.99E+01	1.00E-02	2.51E+01	2.80E+00	Atomosphere	20	10	Ca/NaClO4	2.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.09E-07	8.49E+01	1.00E-02	1.78E+01	3.20E+00	Atomosphere	20	10	Ca/NaClO4	2.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.45E-07	9.09E+01	1.00E-02	1.00E+01	3.60E+00	Atomosphere	20	10	Ca/NaClO4	2.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.64E-07	9.26E+01	1.00E-02	6.31E+00	4.20E+00	Atomosphere	20	10	Ca/NaClO4	2.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.56E-07	9.26E+01	1.00E-02	7.94E+00	4.80E+00	Atomosphere	20	10	Ca/NaClO4	2.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.18E-07	8.63E+01	1.00E-02	1.58E+01	6.20E+00	Atomosphere	20	10	Ca/NaClO4	2.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.80E-07	7.99E+01	1.00E-02	2.51E+01	7.30E+00	Atomosphere	20	10	Ca/NaClO4	2.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.56E-07	7.60E+01	1.00E-02	3.16E+01	7.30E+00	Atomosphere	20	10	Ca/NaClO4	2.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.18E-07	8.63E+01	1.00E-02	1.58E+01	2.50E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.00E-07	8.34E+01	1.00E-02	2.00E+01	2.60E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.33E-07	8.88E+01	1.00E-02	1.26E+01	2.60E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.18E-07	8.63E+01	1.00E-02	1.58E+01	2.80E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.45E-07	9.09E+01	1.00E-02	1.00E+01	3.00E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.56E-07	9.26E+01	1.00E-02	7.94E+00	3.10E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.56E-07	9.26E+01	1.00E-02	7.94E+00	3.50E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.45E-07	9.09E+01	1.00E-02	1.00E+01	3.80E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.64E-07	9.41E+01	1.00E-02	6.31E+00	4.30E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.71E-07	9.52E+01	1.00E-02	5.01E+00	4.50E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.00E-07	8.34E+01	1.00E-02	2.00E+00	4.50E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.64E-07	9.41E+01	1.00E-02	6.31E+00	5.50E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.45E-07	9.09E+01	1.00E-02	1.00E+01	6.30E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.56E-07	9.26E+01	1.00E-02	7.94E+00	6.40E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.71E-07	9.52E+01	1.00E-02	5.01E+00	6.40E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.45E-07	9.09E+01	1.00E-02	1.00E+01	7.00E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.45E-07	9.09E+01	1.00E-02	1.00E+01	7.10E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.00E-07	8.34E+01	1.00E-02	2.00E+01	7.20E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.18E-07	8.63E+01	1.00E-02	1.58E+01	7.30E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.18E-07	8.63E+01	1.00E-02	1.58E+01	7.40E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.00E-07	8.34E+01	1.00E-02	2.00E+01	7.50E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.00E-07	8.34E+01	1.00E-02	2.00E+01	7.60E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.80E-07	7.99E+01	1.00E-02	2.51E+01	7.60E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.56E-07	7.60E+01	1.00E-02	3.16E+01	7.70E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.56E-07	7.60E+01	1.00E-02	3.16E+01	7.70E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Natural Mont.	unknown	unknown	unknown	unknown	unknown	7.80E+01	8.50E+00	Atomosphere	unknown	unknown	distilled water	0.00E+00	unknown	Meijer, et al. (1990)	5
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.58E+01	2.10E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al. (1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.58E+01	3.00E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al. (1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.00E+01	4.00E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al. (1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	6.31E+00	4.20E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al. (1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.00E+01	4.90E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al. (1991)	6

(continued)

Table 1.2.2-2 Literature Data for Distribution Coefficient of Neptunium on Bentonite
(Data roughly estimated from figure)

Sample	Nuclide	Initial Conc. (M)	Final Conc. (M)	Sorption Ratio (%)	Solid-Liquid Ratio (g/cc)	Kd (cc/g)	pH	Eh	Temp. (°C)	Contact Period (day)	Bulk Solution	Ionic Strength (M)	Solid-liquid Separation	Reference	No.
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.26E+01	5.70E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.00E+01	5.90E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	8.91E+00	6.20E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.12E+01	6.20E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.00E+01	6.60E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	5.01E+00	6.50E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	6.31E+00	7.00E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	5.01E+00	7.10E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.26E+01	7.40E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	3.16E+01	7.90E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	2.00E+02	8.00E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	6.31E+02	9.00E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	3.98E+03	9.80E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.58E+04	1.03E+01	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	2.00E+04	1.05E+01	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	3.98E+04	1.08E+01	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	6.31E+04	1.12E+01	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.26E+05	1.19E+01	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.00E+03	9.90E+00	Ar Gas	RT	14	aClO4/Na2CC	0.01/0.3	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	7.94E+02	1.01E+01	Ar Gas	RT	14	aClO4/Na2CC	0.01/0.3	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	3.16E+02	1.09E+01	Ar Gas	RT	14	aClO4/Na2CC	0.01/0.3	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.58E+02	1.13E+01	Ar Gas	RT	14	aClO4/Na2CC	0.01/0.3	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	2.51E+02	1.19E+01	Ar Gas	RT	14	aClO4/Na2CC	0.01/0.3	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	3.16E+02	1.22E+01	Ar Gas	RT	14	aClO4/Na2CC	0.01/0.3	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Bentonite	Np-237	3.79E-12	2.48E-12	3.46E+01	2.30E-02	2.30E+01	unknown	Atomosphere	65	0.01	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	1.81E-12	5.23E+01	2.49E-02	4.40E+01	unknown	Atomosphere	65	0.01	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	1.49E-12	6.07E+01	2.62E-02	5.90E+01	unknown	Atomosphere	65	0.04	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	1.01E-12	7.33E+01	2.47E-02	1.11E+02	unknown	Atomosphere	65	0.17	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	8.11E-13	7.86E+01	2.76E-02	1.33E+02	unknown	Atomosphere	65	1	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	6.25E-13	8.35E+01	2.93E-02	1.73E+02	unknown	Atomosphere	65	2	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	5.25E-13	8.61E+01	3.12E-02	1.99E+02	unknown	Atomosphere	65	6	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	1.75E-12	5.38E+01	2.33E-02	5.00E+01	unknown	Hydrazine	65	0.01	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	1.24E-12	6.74E+01	2.46E-02	8.40E+01	unknown	Hydrazine	65	0.01	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	1.11E-12	7.08E+01	2.61E-02	9.30E+01	unknown	Hydrazine	65	0.04	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	5.81E-13	8.47E+01	2.46E-02	2.24E+02	unknown	Hydrazine	65	0.17	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	4.40E-13	8.84E+01	2.21E-02	3.44E+02	unknown	Hydrazine	65	1	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	2.45E-13	9.35E+01	2.93E-02	4.94E+02	unknown	Hydrazine	65	2	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	1.20E-13	9.68E+01	3.12E-02	9.76E+02	unknown	Hydrazine	65	6	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7

Table 1.2.2- 3 Liquid phase Np species in sorption experiments
(Estimated)

[for experiments in atmosphere]

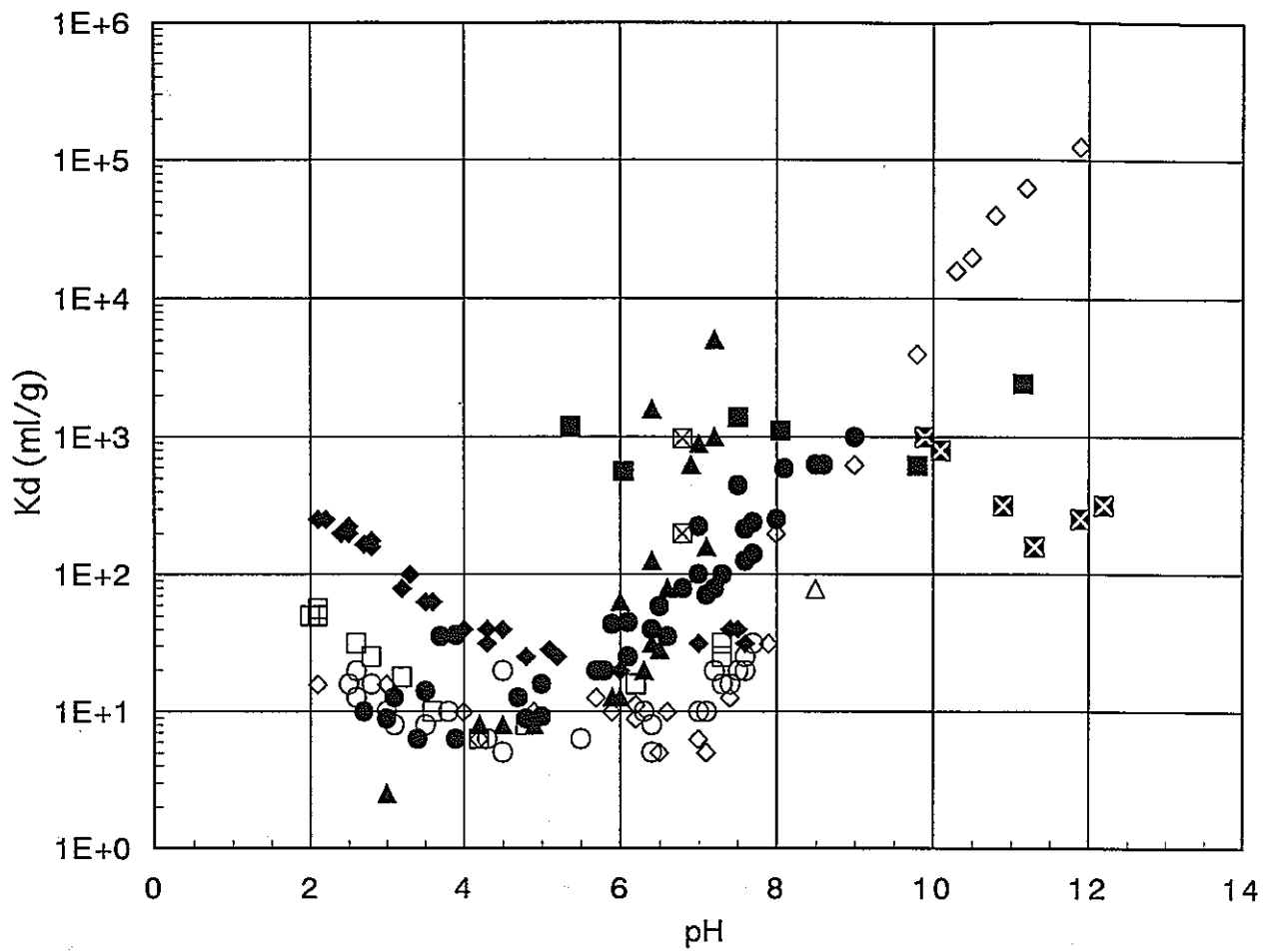
pH	pe	Total-C (M)	Assumed Np species	Solubility (M)	Solid Phase
2	18.6	1.00E-05	NpO2+	-	NpO2OH
3	17.6	1.00E-05	NpO2+	-	NpO2OH
4	16.6	1.00E-05	NpO2+	-	NpO2OH
5	15.6	1.05E-05	NpO2+	-	NpO2OH
6	14.6	1.46E-05	NpO2+/NpO2CO3-	1.3E-4	NpO2OH
7	13.6	5.57E-05	NpO2+/NpO2CO3-	9.4E-5	NpO2OH
8	12.6	4.69E-04	NpO2CO3-/NpO2+	2.7E-4	NpO2OH
9	11.6	4.79E-03	NpO2CO3-	2.2E-3	NpO2OH
10	10.6	6.71E-02	NpO2CO3-/NpO2(CO3)3 4-	-	NpO2OH/NaNpO2CO3
11	9.6	2.60E+00	NpO2CO3-	-	NaNpO2CO3

Condition for estimation of Np species
 Equilibrium of O2 in atmosphere :
 $pH+pe=20.60$
 Equilibrium of CO2 in atmosphere :
 $\log[H_2CO_3]=-1.46+\log[CO_2(g)]$
 $\log[HCO_3^-]=-7.82+pH+\log[CO_2(g)]$
 $\log[CO_3^{2-}]=-18.15+2pH+\log[CO_2(g)]$
 $[CO_2(g)]=3E-4$ (atm)
 Solubility estimated by using PHREEQE

[for experiments in Ar gas]

pH	pe	Total-C (M)	Assumed Np species	Solubility (M)	Solid Phase
2	17.6	1.00E-09	NpO2+	-	NpO2OH
3	16.6	1.00E-09	NpO2+	-	NpO2OH
4	15.6	1.00E-09	NpO2+	-	NpO2OH
5	14.6	1.05E-09	NpO2+/NpO2(OH)2	3.90E-04	NpO2OH
6	13.6	1.46E-09	NpO2+/NpO2(OH)2	9.20E-05	NpO2OH
7	12.6	5.57E-09	NpO2+	4.80E-05	NpO2OH
8	11.6	4.69E-08	NpO2+	4.30E-05	NpO2OH
9	10.6	4.79E-07	NpO2+	3.90E-05	NpO2OH
10	9.6	6.71E-06	NpO2+/NpO2CO3-	1.90E-05	NpO2OH
11	8.6	2.60E-04	NpO2CO3-/NpO2+	3.40E-05	NpO2OH

Condition for estimation of Np species
 Purity of Ar gas : 99.99% (assumed)
 Equilibrium of O2 in atmosphere :
 $pH+pe=19.60$
 Equilibrium of CO2 in atmosphere :
 $\log[H_2CO_3]=-1.46+\log[CO_2(g)]$
 $\log[HCO_3^-]=-7.82+pH+\log[CO_2(g)]$
 $\log[CO_3^{2-}]=-18.15+2pH+\log[CO_2(g)]$
 $[CO_2(g)]=3E-8$ (atm)
 Solubility estimated by using PHREEQE



- Shade(Na Bentonite)
- Stammouse(Smectite)
- ▲ Billon(Bentonite)
- ◆ Kozai(Kunipia-F)
- Kozai(Kunipia-F, Ca:2.6E-3M)
- Kozai(Kunipia-F, Ca type)
- △ Meijer(Natural Bentonite)
- ◇ Yamaguchi(Kunibond, TC:<1E-3M)
- ⊠ Yamaguchi(Kunibond, TC:0.3M)
- ⊠ Wood (65°C)

Figure 1.2.2- 1 Literature Kd values as a function of pH

1.3 ネプツニウムに関する拡散データベース

ベントナイト緩衝材の内側領域は、ベントナイトの止水性によって拡散支配となると考えられる。このとき、緩衝材内部から外部に向かう核種の移行挙動は、緩衝材中の核種の拡散挙動によって支配される。拡散現象を考慮するとき、パラメータとしては実効拡散係数と見かけ拡散係数の2種類が挙げられる。両者は、収着係数を介して換算可能である。ここでは、ベントナイト中のネプツニウムの拡散挙動について、文献調査をベースとしてデータベース構築を試みた。

1.3.1 拡散データベースの整備方針に関する検討

(1)基礎とするモデル

データベースの検討にあたり基礎とするモデルはSatoら[1]の拡散モデル（以下Satoモデルとする）とした。

(2)検討の方針

現在、種々の文献で考慮されているベントナイト中の拡散モデルとSatoモデルを対比し、Satoモデルとの換算可能性を検討した上で、データベースの構造を整理する。その後文献により、ネプツニウムのベントナイト中拡散研究を調査し、データベース構造に対する既存データの充実度を検討する。なお、既存の拡散モデルとSatoモデルの対比について、基本的な部分は平成6年度に実施されている。

1.3.2 Satoモデル[1]の整理

Satoモデルの重要なポイントは次の各点と考えられる。

- ①Satoモデルは、実効拡散係数を導出するモデルであり、収着を考慮することで見かけの拡散係数も算出できる。
- ②自由水中の拡散係数 D_0 は、Nernstの式[たとえば文献12]により無限希釈時の電解質の当量伝導率から算出する。
- ③電気二重層モデルの適用により電荷の異なるイオンのベントナイト中の拡散挙動の相違を表現する。
- ④表現された拡散挙動の相違は、ベントナイトの収れん度 δ として表される。
- ⑤圧密度による拡散挙動の相違は、主にベントナイトの捩じれ率 τ として表し、これは

トリチウム水の拡散試験の圧密度依存性から求める。

⑥イオンについては点電荷として取り扱っており、半径は無視している。

⑦このようにして求められる拡散係数 $D_0 \cdot \delta / \tau^2$ にベントナイトの空隙率及び核種のベントナイトへの収着性を加味してベントナイト中の核種の見かけの拡散係数を導出する。

Fig. 1.3.2-1 にSatoモデルの構造を示す。また、Table 1.3.2-1 はSatoモデルで使用するパラメータを分類したものである。分類に際しては、次の点を考慮した。

- ・導出するパラメータ（拡散係数）
- ・ベントナイト固有のパラメータ（別途ベントナイトデータベースに登録される）
- ・設計パラメータ（設計条件によって変化する）
- ・他パラメータから算出されるパラメータ
- ・既知のパラメータ

1.3.3 既存拡散モデルとSatoモデルの比較

(1)Finland

Muurinen[2] のモデルはSatoモデルと類似しているが、Satoモデルモデルではアニオンが有する低い実効拡散係数を電気二重層モデルを使用して収れん度 δ が変化することにより説明している点について、Muurinenモデルは空隙率 ε の変化としてとらえて実効空隙率 ε_{eff} を導入し、 δ / τ^2 は変化させていない。また、カチオンの見かけ拡散については、Muurinenモデルでは表面拡散係数を導入し、次式で表している。

$$D_{a(c)} = \frac{\varepsilon D_p}{\varepsilon + Kd \rho d} + \frac{Kd \rho d D_s}{\varepsilon + Kd \rho d} \quad (1.3-1)$$

$D_{a(c)}$: カチオンの見かけ拡散係数
 D_s : 表面拡散係数
 D_p : 空隙水中拡散係数
 Kd : 分配係数
 ρd : ベントナイト見かけ密度

右辺第2項が、カチオンの拡散に対する表面拡散の寄与である。

(2)Sweden

スウェーデン[3]では、拡散における実効空隙を拡散空隙 (Diffusion porosity) として考慮し、このときアニオン ($\text{Te}_{(ox)}$, I, Cl)については粘土表面との電氣的反発により空隙中のアニオン濃度が低くなるとして一律に理論空隙の20%の小さな実効空隙率を与えている。また、中性イオンとカチオン (Sr, Cs, Pa, Ra)については、同じ実効空隙を持つものの、カチオンは収着相が拡散に寄与するという表面拡散の概念を導入し、中性イオンよりも4000倍高い空隙水中拡散係数を与えることにより両者の相違を表現している。

(3)Canada

Oscarson[4]のモデルでは、空隙率は、移行に寄与するものと核種の貯留に寄与するものが区別されている。モデル上は、見かけの振じれ率 τ_a 、拡散性に関する Ψ (diffusibility)パラメータを導入し、これに対してヨウ素やトリチウム水で異なる値を考慮することによりイオン種の相違による拡散性の相違を解釈している。

(4)Katoら

Katoら[5]のモデル (以下Katoモデル) は、Satoモデルと類似のモデルを考慮しているが、性能評価における実用性の観点から実測値を踏まえた経験則を導入している。両者の相違として次の各点が挙げられる。

- ①Katoモデルでは、振じれ率 τ に圧密方向依存性を考慮し、かつ実験式を用いて定量化している。
- ②空隙水中の拡散係数については、電気二重層によるイオンの凝集・反発だけでなく粘性効果も取り入れている。
- ③ベントナイト表面の電位に基づく空隙中イオン濃度分布の効果を、Satoモデルでは空隙構造の問題として捉えているのに対し、Katoモデルでは空隙水中の核種の拡散係数の問題として捉えている。

すなわち、両者のモデルは個々のパラメータを定量化する際の経験則の取り込み方や電気二重層の効果をどのパラメータへの影響として考えるかという点について若干の相違はあるものの、本質的には同様のモデルであるということが出来る。

1.3.4 データに関する調査

Table 1.3.4-1 は、ネプツニウムのベントナイト中拡散係数に関する既存報告である。公開文献は、いずれ見かけ拡散係数を求めたものであり、手法は非定常型である。実効拡散係数については、動燃事業団殿の委託研究報告に3例が見られる。

Stauntonら[6] は、MX-80 を使用して、これをCa(C10₄)₂ によりCa化させ、また種々の物質を添加して拡散試験を行っている。その結果、Na型ベントナイトの方がCa型ベントナイトよりも拡散係数は若干早いが大差はなく、また溶液のイオン強度の影響は見られないとしている。また、測定結果はフミン酸が共存した場合には拡散係数は小さくなる傾向が認められる。なお、文献からは各試験で使用したベントナイトの乾燥密度が明らかでない。Torstenfelt[7]及びTorstenfelt&Allard[8] はネプツニウムの酸化還元に着目し、鉄粉等の還元性物質を共存させて拡散試験を行っている。試料はMX-80 である。測定値は約4桁の範囲でばらついており、拡散係数の傾向性は認められない。なお、Albinsson ら[9] も同様の試験を行っており、鉄が共存する場合に極めてネプツニウムの拡散係数が小さくなることを示している。ベントナイトの充填密度を変化させてデータを取得しているのは、Satoら[10]及びSatoら[13]のみである。Satoら[10]は、クニピアF を試料として使用して充填密度0.2 ~2.0g/cm³まで変化させ、ベントナイトの充填密度と拡散係数の関係を示している。充填密度が低い場合には10⁻¹¹ m²/s程度であった拡散係数が、充填密度2.0g/cm³では10⁻¹⁴ m²/sまで低下している。また、Satoら[13]はクニゲルV 1 を試料として使用して充填密度0.4 ~2.0g/cm³まで変化させている。クニゲルV 1 中の拡散係数はクニピアF と比較するとわずかに高いようである。また、塚本ら[11]は、40℃及び90℃において拡散係数を取得し、結果は90℃の方が拡散係数が小さくなっている。

Fig. 1.3.4-1は、クニピアFを対象としたSatoら[10]の見かけ拡散係数測定結果とモデルによる予測値と比較した図である。また、Fig. 1.3.4-2は、クニゲルV 1を対象としたSatoら[13]の見かけ拡散係数測定結果とモデルによる予測値と比較した図である。なお、計算に際しては、ネプツニウムの化学形態はpH10付近で熱力学的に推定される NpO₂CO₃⁻ の1価のアニオンとみなし、また自由水中拡散係数はトリチウム水の値2.14×10⁻⁹m²/sを代用した。

実験値とモデル計算値は、分配係数0.1 ~0.5 m³/kg の範囲で実験値とモデル計算値は良好に一致している。また、モデル計算値は見かけ拡散係数の充填密度依存性については極めて良く表現できていることが明らかである。この結果、SatoモデルやKatoモデルで考

慮している、拡散に及ぼすベントナイト空隙中の電気二重層の影響は、拡散現象の理解として妥当であるといえることができる。

1.3.5 今後の課題

Satoモデルの圧密ベントナイト中のネプツニウムの見かけの拡散係数評価に対する適用性に関して、モデルは原理的には十分適用可能であると考えられる。今後の課題としては、空隙中拡散係数と実効拡散係数から見かけ拡散係数の換算に必要な分配係数の設定が挙げられる。分配係数は1.2節で報告したようにバッチ法により測定されることが多いが、拡散試験においても実効拡散係数と見かけ拡散係数の対比から求めることが可能である。このようにして求めた分配係数は、圧密状態のベントナイトに適用可能な分配係数といえることができ、このようなデータは、バッチ法による分配係数測定結果の解釈に対しても貢献し得るものである。

この点について、Fig. 1.3.4-1 及びFig. 1.3.4-2 の結果は、大気下での圧縮ベントナイト中のネプツニウムの拡散係数については、ベントナイトの圧密度によらず一様な分配係数を与えることができ、またその値は $0.1 \sim 0.5 \text{ m}^3/\text{kg}$ の範囲であることを示しており、バッチ法による分配係数測定の妥当性及び実用性を示唆するものである。

Table 1.3.2-1 Data and Grouping for Diffusivity

Data and their grouping
<p>Data <diffusion> (target)</p> <p>D_a : apparent diffusivity</p> <p>D_e : effective diffusivity</p>
<p>Data <bentonite specific></p> <p>ρ_s : theoretical density</p> <p>K_d : distribution coefficient</p> <p>S : specific area of bentonite</p> <p>ϕ_0 : surface potential of bentonite</p>
<p>Data <design></p> <p>ε : porosity</p> <p>ρ_a : apparent (dry) density</p> <p>T : absolute temperature</p> <p>d : width of pore</p>
<p>Data <induced from the other parameters></p> <p>R_r : retardation factor</p> <p>δ : constrictivity</p> <p>τ : tortuosity</p> <p>$\phi(X)$: electrical potential</p>
<p>Data <known></p> <p>R : gas constant (8.31451 J/mol/K)</p> <p>λ_0 : equivalent conductivity at infinite dilution</p> <p>F : Faraday constant (96493c/eq)</p> <p>Z : valence</p> <p>k : Boltzman constant (1.380653E-23 J/K)</p> <p>μ : permittivity (6.933E-10 c/Vm for water)</p>

Table 1.3.4-1 Literature Data for Diffusivity of Neptunium in Compacted Bentonite
(Experimental method is the non-steady diffusion test)

Apparent Difusivity (m ² /s)	Sample	Type	Dry Density (g/cm ³)	Period (day)	Co-existent Substance	Temp. (°C)	Reference	No.	Atmosphere
1.49E-12	MX-80	Na	unknown	2	Na:0.001N	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
1.16E-12	MX-80	Na	unknown	2	Na:0.01N	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
1.58E-12	MX-80	Na	unknown	2	Na:0.1N	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
4.80E-13	MX-80	Ca	unknown	2	Ca:0.001M	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
8.40E-13	MX-80	Ca	unknown	2	Ca:0.01M	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
1.16E-12	MX-80	Ca	unknown	2	Ca:0.1M	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
5.90E-13	MX-80	Ca	unknown	2	Ca:0.01N, EDTA:1E-5M	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
6.40E-13	MX-80	Ca	unknown	2	Ca:0.01N, EDTA:1E-3M	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
4.20E-13	MX-80	Ca	unknown	2	Ca:0.01M, citrate:1E-5M	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
5.70E-13	MX-80	Ca	unknown	2	Ca:0.01M, citrate:1E-3M	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
1.10E-13	MX-80	Ca	unknown	2	Ca:0.01M, humic acid:1E-5M	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
1.30E-13	MX-80	Ca	unknown	2	Ca:0.01M, humic acid:1E-3M	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
1.20E-11	MX-80	Na	2	69	none	RT	Torstenfelt(1986)	7	Atmosphere
3.70E-13	MX-80	Na	2	69	none	RT	Torstenfelt(1986)	7	Atmosphere
4.60E-14	MX-80	Na	2	69	none	RT	Torstenfelt(1986)	7	Atmosphere
8.20E-13	MX-80	Na	2	322	none	RT	Torstenfelt(1986)	7	Atmosphere
3.50E-14	MX-80	Na	2	322	none	RT	Torstenfelt(1986)	7	Atmosphere
4.20E-14	MX-80	Na	2	322	Fe:0.5wt.%	RT	Torstenfelt(1986)	7	Atmosphere
2.10E-14	MX-80	Na	2	212	Fe ₃ (PO ₄) ₂ :1wt%	RT	Torstenfelt(1986)	7	Atmosphere
2.20E-13	MX-80	Na	2	unknown	none	RT	Torstenfelt, Allard(1984)	8	Atmosphere
4.50E-15	MX-80	Na	2	unknown	Fe:0.5wt.%	RT	Torstenfelt, Allard(1984)	8	Atmosphere
9.20E-16	MX-80	Na	2	380	Fe:1wt%	RT	Albinsson, et al.(1991)	9	N ₂ (<0.05ppm O ₂)
3.50E-14	MX-80	Na	2	246	FeO:1wt%	RT	Albinsson, et al.(1991)	9	N ₂ (<0.05ppm O ₂)
1.70E-13	MX-80	Na	2	148	Cl:1wt%	RT	Albinsson, et al.(1991)	9	N ₂ (<0.05ppm O ₂)
1.20E-11	Kunipia-F	Na	0.2	unknown	none	RT	Sato, et al.(1992)	10	Atmosphere
5.20E-12	Kunipia-F	Na	0.6	unknown	none	RT	Sato, et al.(1992)	10	Atmosphere

(continued)

Table 1.3.4-1 Literature Data for Diffusivity of Neptunium in Compacted Bentonite
(Experimental method is the non-steady diffusion test)

Apparent Difusivity (m ² /s)	Sample	Type	Dry Density (g/cm ³)	Period (day)	Co-existent Substance	Temp. (°C)	Reference	No.	Atmosphere
5.00E-12	Kunipia-F	Na	0.8	117	none	RT	Sato,et al.(1992)	10	Atmosphere
2.00E-12	Kunipia-F	Na	1	unknown	none	RT	Sato,et al.(1992)	10	Atmosphere
1.00E-12	Kunipia-F	Na	1.2	unknown	none	RT	Sato,et al.(1992)	10	Atmosphere
3.00E-13	Kunipia-F	Na	1.4	unknown	none	RT	Sato,et al.(1992)	10	Atmosphere
2.00E-13	Kunipia-F	Na	1.6	unknown	none	RT	Sato,et al.(1992)	10	Atmosphere
1.00E-13	Kunipia-F	Na	1.8	unknown	none	RT	Sato,et al.(1992)	10	Atmosphere
3.00E-14	Kunipia-F	Na	2	unknown	none	RT	Sato,et al.(1992)	10	Atmosphere
9.00E-13	Kunigel-V1	Na	1	57	none	90	Tsukamoto, et al.(1992)	11	Atmosphere
5.00E-13	Kunigel-V1	Na	1	182	none	90	Tsukamoto, et al.(1992)	11	Atmosphere
2.00E-12	Kunigel-V1	Na	1	182	none	40	Tsukamoto, et al.(1992)	11	Atmosphere
5.00E-11	Kunigel-V1	Na	0.4	unknown	none	RT	Sato,et al.(1993)	13	Atmosphere
7.00E-12	Kunigel-V1	Na	0.8	unknown	none	RT	Sato,et al.(1993)	13	Atmosphere
1.50E-12	Kunigel-V1	Na	1.4	unknown	none	RT	Sato,et al.(1993)	13	Atmosphere
2.00E-13	Kunigel-V1	Na	2	unknown	none	RT	Sato,et al.(1993)	13	Atmosphere

Effective Difusivity (m ² /s)	Sample	Type	Dry Density (g/cm ³)	Period (day)	Co-existent Substance	Temp. (°C)	Reference	No.	Atmosphere
1.20E-10	Kunigel-V1	Na	0.8	42	none	RT	PNC ZJ1211 92-005	14	Atmosphere
2.50E-11	Kunigel-V1	Na	1.4	42	none	RT	PNC ZJ1211 92-005	14	Atmosphere
2.50E-12	Kunigel-V1	Na	1.6	42	none	RT	PNC ZJ1211 92-005	14	Atmosphere

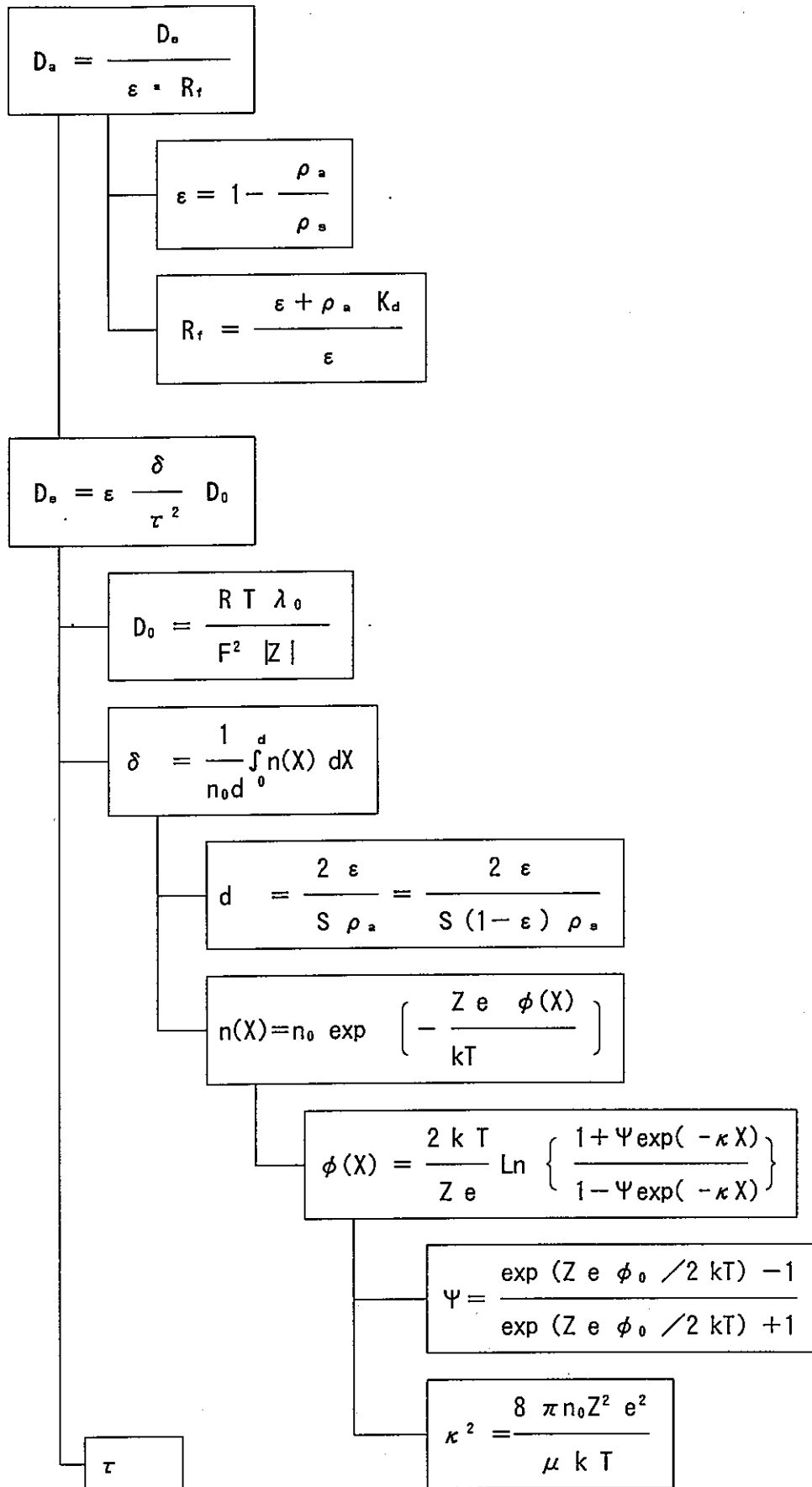


Figure 1.3.2-1 Structure of Sato model (The marks are referred from Table 1.3.2-1)

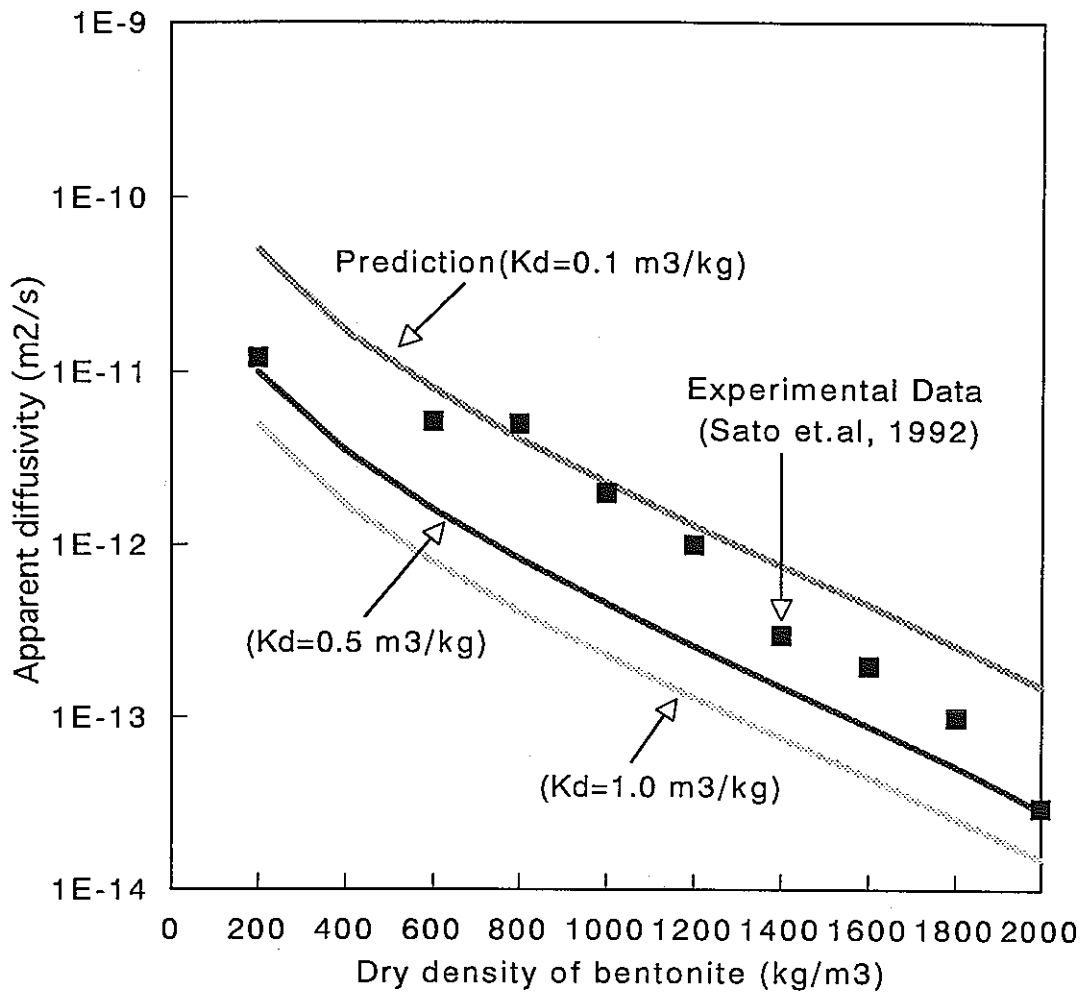


Figure 1.3.4-1
 Comparison of Apparent Diffusivities between
 Experimental Data and Model Prediction
 (Kunipia F, Atmosphere)

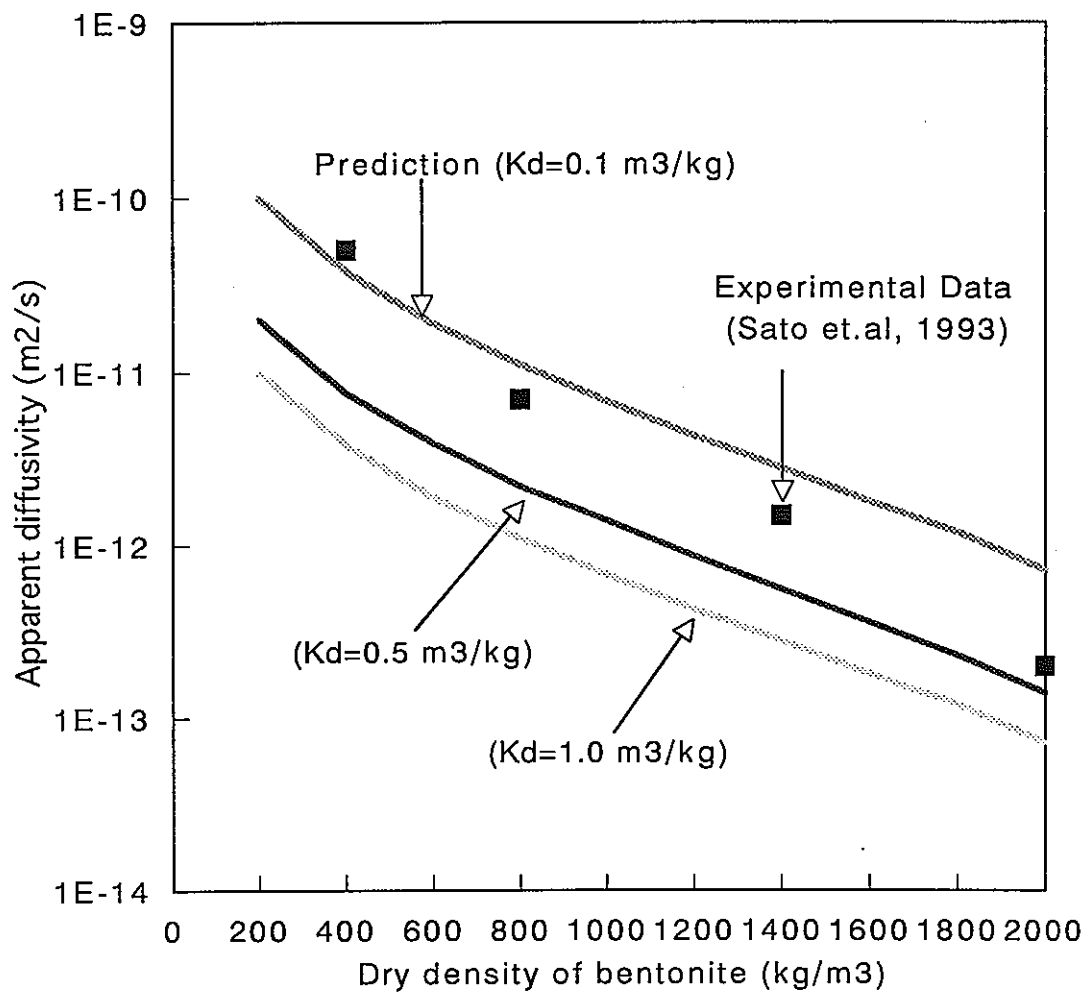


Figure 1.3.4-2
 Comparison of Apparent Diffusivities between
 Experimental Data and Model Prediction
 (Kunigel V1, Atmosphere)

第2章 ベントナイト中の空隙化学及び核種移行モデルに関する既存情報の整理、解析

収着／拡散統合(ISD) データシステムの機構の中で、ラジウム、キュリウム、トリウム についての実験的な収着、拡散データを編集し、選ばれたデータについて予備的な評価を行った。ISD データシステムはデータ記録(ベントナイトの特徴、地下水の組成)の機構、基本的なデータベース(熱力学データベース、イオン交換と表面錯体のデータベース)、メカニスティックな収着と拡散のモデルを提供する。ISD システムの最終的な出力は動燃主要放射性核種の見かけの拡散係数 D_a である。データベースシステムは、主要元素の収着データベース(SDB)、拡散データベース(DDB)を含むISD システムのバイパスオプションを使用する。

この報告書では、Ra、Cm、Thを含むいくつかの主要元素について、分配係数 K_d と見かけの拡散係数 D_a の編集を示す。RaとCmについては化学的な類似種も使われた。Cmについてはほとんど有用なデータがなく、Amが類似種として使われた。RaについてはクニゲルV1、MX-80 に関係したデータが有効であり、Srについて得られたデータが証拠だてに使われた。ISD システム(拡張Wannerモデル)に含まれるメカニスティックな収着モデルにより、RaとSrについて編集された拡散係数が説明されるかもしれない。Cm(Am)とThの元素について収着の振る舞いをモデル化するために十分な基本的なデータが入手できていないので、Cm(Am)とThの分配係数は間接的にしか評価されていない。基本的なデータの不足のため、今のところ、粘土表面の電気二重層を考慮したメカニスティックな拡散モデルを用いて前述した主要元素の入手された見かけの拡散係数を説明する試みはなされていない。ISD システムの機構の中で、出版されている文献の K_d や D_a 値がどのように使われているかを示すために、ISD システムの簡単な概観も行った。

編集された K_d の有効性を評価するために、適切な圧縮度のそれぞれのベントナイトの空隙水組成の情報を得ることが必要である。4つの動燃参照地下水に接触した圧縮クニゲル-V1 ベントナイトの空隙水の化学種同定は、拡張Wannerモデルの助けにより計算されている。このような計算は、この報告書で取り扱われている主要元素の化学種を同定する。また、編集されたデータを評価する基礎となる。

最後に、4つの動燃参照地下水と接触した圧縮クニゲルV1ベントナイト(乾燥密度 1800 kg/m^3)のISD データ記録の例を示した。これらのデータシートは以下の情報を含む。

- ・それぞれの地下水と接触した圧縮クニゲル-V1 の空隙水の化学種同定計算

- ベントナイトの計算された表面特性
- それぞれのベントナイト／地下水システムの溶液中のRa、Am、Thの予想される化学種
同定
- Raについて予想される溶液中の化学種同定とこの情報から導かれるKd値
- AmとThについて評価されたKd値

第3章 ベントナイト中のセシウムの拡散のISDモデル化

収着／拡散統合(ISD) データベースシステムは動燃のアプローチによると、相関性を持ったメカニスティックな収着／拡散モデルと同様、基本的なデータベース（地下水組成、ベントナイトの特徴、熱力学データベース）を含む。データベースやモデルの最終的な目標は、圧縮ベントナイトの中の主要放射性核種の見かけの拡散係数 D_a を予測することである。

圧縮ベントナイト、たとえば高い乾燥密度における信頼できる D_a の値の予測値を得るために、分配係数 K_d が、それぞれの乾燥密度でわからなければならない。 K_d の測定値は、低乾燥密度でのみ入手可能なので、関連した条件に対応する K_d を計算するために、メカニスティックな収着モデルが用いられなければならない。この値は、メカニスティックな拡散モデルの主要な入力パラメータとして役立つ。ISDアプローチと矛盾しないために、この収着モデルと拡散モデルの重要な連結のためには、2つのモデルの高度な共存が必要となる。

圧縮ベントナイト中の拡散プロセスのメカニスティックな解釈の主要パラメータは、ベントナイトの空隙の収れん度 δ である。このパラメータが幾何学的な因子、すなわち、空隙の形の測度であると解釈されるならば、 D_a の正しい予測は不可能である。ISDの概念と両立しない点を修正しなければ、予測された陽イオンの見かけの拡散係数は拡散実験で決定された値よりもより小さくなる。

メカニスティックな収着モデルにおけるのと同じベントナイトの特徴、すなわち、スメクタイトの層表面に存在する構造による負の電荷、に基づいた圧縮の定義を動燃は適用した。現在の概念では、この電荷はイオン交換サイトをもたらす。このサイトでは、移動中の陽イオンが吸着し、遅延する。また、空隙中に電場ポテンシャルの場をつくり、これが溶液中の陽イオンを空隙へとひきつける。このひきつけは、実験で観察された高い見かけの拡散係数を説明する。また、圧縮ベントナイト中のイオンの拡散が、正しくモデル化されると同様に、ISDシステムと両立する。圧縮度は、空隙中のイオンの濃度の、バルク溶液中での濃度に対する割合として解釈される。

この報告書では、圧縮クニゲルV1、クニピアF ベントナイト中のセシウムの拡散をモデル化するために、この概念が適用されている。構造電荷の収着モデル、拡散モデルの共通の基礎としての構造電荷の補償の程度は、空隙中の電場ポテンシャルと陽イオン交換容量

に対する相対的な寄与を決定する。必要な計算を容易にするために、コンピュータコード APPDIFF が開発された。ベントナイト中の Cs の拡散がモデルケースとして使われた。なぜなら、Cs の収着モデルはすでに完成されており、実験的に実証されているからである。クニピアF ベントナイトと同様に、クニゲルV1中のセシウムの拡散は、陽イオン交換容量は、両ベントナイト中の構造電荷の68%を代表すると仮定して、広い範囲の乾燥密度についてうまくモデル化される。

おわりに

セシウム等の比較的データが多く、かつ水溶液中の化学形態も明確な元素については、熱力学、収着、拡散に関する整合性のとれたモデル化及びデータベース整備を行い得るものと考えられる。これに対しネプツニウムに関する系統的調査からは、必ずしも十分なデータが今までに取得されていないことが示唆されている。第2次とりまとめまでの期間を考慮すると網羅的なデータ取得には限界があるため、モデル化において必要なデータに着目した効率的なデータ整備を進めることが必要である。

参考文献

1.1 節

- [1] R. J. Lemire, An Assessment of the Thermodynamic Behavior of Neptunium in Water and Model Groundwaters from 25 to 150°C, AECL-7817 (1984)
- [2] R. J. Lemire, F. Garisto, The solubility of U, Np, Pu, Th and Tc in a Geologic Disposal Vault for Used Nuclear Fuel, AECL-10009 (1989)
- [3] S. L. Phillips, F. V. Hale, et al., Thermodynamic Tables for Nuclear Waste Isolation, NUREG/CR-4864 (1988)
- [4] J. Fuger, V. A. Medvedev, The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds Part 12 The Actinide Inorganic Complexes, IAEA (1992)
- [5] J. Fuger, F. L. Oetting, The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds Part 2 The Actinide Aqueous Ions, IAEA, p. 35 (1976)
- [6] 中山真一, 地下水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, pp. 970-974 (1990)
- [7] R. J. Silva, G. Bidoglio, et al., Chemical Thermodynamics of Americium, OECD/NEA, Elsevier (1995)
- [8] D. Rai, J. L. Swanson, et al., Solubility of $\text{NpO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ in the Presence of Cu(I)/Cu(II) Redox Buffer, Radiochimica Acta 42, pp. 35-41 (1987)
- [9] A. I. Moskvina, Hydrolytic Behavior of Neptunium(IV, V, VI), Radiokhimiya, Vol. 13, No. 5, pp. 681-688 (1971)
- [10] D. Rai, J. L. Ryan, Neptunium(IV) Hydrated Oxide Solubility under Reducing and Carbonate Condition, Inorg. Chem., Vol. 24, No. 3, pp. 247-251 (1985)
- [11] F. T. Ewart, S. J. M. Gore, et al., The Solubility of Neptunium(IV) at High pH, AERE R 11975 (1985)
- [12] M. I. Pratopo, H. Moriyama, et al., The Behavior of Neptunium under Reducing Conditions, High Level Waste and Fuel Management, Vol. 2, p. 309-312 (1989)
- [13] T. E. Eriksen, P. Ndalamba, et al., SKB TR 93-18 (1993)
- [14] S. Nakayama, H. Arimoto, et al., Column Experiments on Migration of Neptunium(V), Radiochimica Acta 44/45, pp. 179-182 (1980)

- [15] H. Itagaki, S. Nakayama, et al., Effect of Ionic Strength on the Solubility of Neptunium(V) Hydroxide, *Radiochimica Acta* 58/59, pp.61-66 (1992)
- [16] V. Neck, J. I. Kim, et al., Solubility and Hydrolysis behavior of Neptunium(V), *Radiochimica Acta* 56, pp.25-30 (1992)
- [17] I. Grenthe, J. Fuger, et al., *Chemical Thermodynamics of Uranium*, OECD/NEA, Elsevier (1992)
- [18] S. Nagasaki, S. Tanaka, et al., Speciation and Solubility of Neptunium in Underground Environments by Paper Electrophoresis, *J. Radio. Nucl. Chem.*, Vol. 124, No. 2, pp.383-395 (1988)
- [19] G. Bidoglio, G. Tanet, et al., Studies on Neptunium(V) Carbonate Complexes under Geologic Repository Conditions, *Radiochimica Acta* 38, pp.21-26 (1985)
- [20] H. Moriyama, M. I. Pratopo, et al., The Solubility and Colloidal Behavior of Neptunium(IV), *The Science of the Total Environment*, 83, pp.227-237, (1989)
- [21] P. Vitorge, H. Capdevila, et al., Review of Np(IV) in Aqueous Carbonate/Bicarbonate Solutions, in *Migration 95* (to be published 1995?)
- [22] M. I. Pratopo, H. Moriyama, et al., Carbonate Complexation of Neptunium(IV) and Analogous Complexation of Ground-Water Uranium, *Radiochimica Acta* 51, pp. 27-31 (1990)
- [23] V. Neck, W. Runde, et al., Solid-liquid Equilibria of Neptunium(V) in Carbonate Solutions of Different Ionic Strength: II. Stability of the Solid Phase, *J. of Alloys and Compounds*, 225, pp.295-302 (1995)
- [24] D. L. Clark, D. E. Hobart, Actinide Carbonate Complexes and Their Importance in Actinide Environmental Chemistry, *Chem. Rev.*, pp.25-48 (1995)
- [25] Y. Inoue, O. Tochiyama, Studies of the Formation of Complexes of Np(V) with Inorganic Ligands by Means of Solvent Extraction with 2-Thenoyltrifluoroacetone and 1,10-Phenanthroline. II. Fluoro, Sulfato, and Phosphato Complexes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 58, No. 8, pp.2228-2233 (1985)
- [26] V. Neck, Th. Fanghanel, et al., Thermodynamics of Neptunium(V) in Concentrated Salt Solutions: Chloride Complexation and Ion Interaction (Pitzer) Parameters for the NpO_2^+ Ion, *Radiochimica Acta* 69, pp.39-47

(1995)

- [27] J. I. Kim, T. Sekine, Complexation of Neptunium(V) with Humic Acid, *Radiochimica Acta* 55, pp.187-192 (1991)
- [28] Y. Sakamoto, S. Nagao, Influence of Humic Acid on Sorption of Neptunium(V) onto Soil, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 353, pp.997-1004 (1995)
- [29] H. Moriyama, Y. Nakata, Humate Complexation of Neptunium(V) and its Modeling, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 353, pp.1129-1136 (1995)
- [30] L. Maya, Hydrolysis and Carbonate Complexation of Dioxoneptunium(V) in 1.0 M NaClO₄ at 25°C, *Inorg. Chem.*, 22, pp.2093-2095 (1983)
- [31] CH. Lierse, W. Treiber, et al., Hydrolysis Reactions of Neptunium(V), *Radiochimica Acta* 38, pp.27-28 (1985)
- [32] F. Rosch, M. Milanov, et al., Electromigration of Carrier-free Radionuclides 5. Ion Mobilities and Hydrolysis of Np(V) in Aqueous Perchlorate Solutions, *Radiochimica Acta* 42, pp.43-46 (1987)
- [33] I. Grenthe, O. Robouch, et al., Chemical Equilibria in Actinide Carbonate Systems, *J. of Less-Common Metals*, 122, pp.225-231 (1986)
- [34] Y. Inoue, O. Tochiyama, Studies of the Complexes of Np(V) with Inorganic Ligands by Solvent Extraction with Thenoyltrifluoroacetone and 1,10-Phenanthroline. I. Carbonato Complexes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol.58, No.2, pp.588-591 (1985)
- [35] H. Nitsch, E. M. Standifer, Neptunium(V) Complexation with Carbonate, *Lanthanide and Actinide Research*, 3, pp.203-211 (1990)
- [36] P. L. Brown, H. Wanner, Predicted Formation Constants using the Unified Theory of Metal Ion Complexation, *OECD/NEA* (1987)
- [37] P. R. V. Rao, N. M. Gudi, et al., The Complexing of Np(V) by some Inorganic Ligands, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 41, pp.235-239 (1979)

1.2 節

- [1] J. W. Shade, L. L. Ames, et al., Actinide and Technetium Sorption on Iron-Silicate and Dispersed Clay Colloids, *ACS Symp. Ser.*, No.246, pp.67-77

(1984)

- [2] D. Stammose, J. Ly, et al., Sorption Mechanisms of Three Actinides on a Clayey Minerals, *Applied Clay Science*, 7, pp.225-238 (1992)
- [3] A. Billon, Fixation D'Elements Transuraniens a Differents Degres D'Oxydation sur les Argiles, *Environ. Migr. Long Lived Radionuclides*, pp.167-176 (1982)
- [4] 香西直文, 大貫敏彦, 他, スメクタイトへのネプツニウムの吸着に及ぼすカルシウムイオンの影響, *日本原子力学会誌*, Vol.36, No.10, pp.955-957 (1994)
- [5] A. Meijer, I. Triay, et al., Sorption of Radionuclides on Yucca Mountain Tuffs, *Proc. Top. Meet. Nucl. Waste.*, pp.113-117 (1990)
- [6] T. Yamaguchi, M. I. Pratopo, Adsorption of Cesium and Neptunium(V) on Bentonite, *International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management(3rd)*, RECOD91, Vol.2, pp.999-1004 (1991)
- [7] M. I. Wood, G. D. Aden, Evaluation of Sodium Bentonite and Crushed Basalt as Waste Package Backfill Materials, *RHO-BW-ST-21* (1982)
- [8] D. C. Girvin, L. L. Ames, et al., Neptunium adsorption on Synthetic Iron Oxyhydroxide, *J. of Colloid and Interface Science*, Vol.141, No.1, pp.67-78 (1991)
- [9] M. I. Pratopo, T. Yamaguchi, et al., Adsorption of Np(IV) on Quartz in Carbonate Solutions, *Radiochimica Acta*, 55, pp.209-213 (1991)
- [10] W. L. Lindsay, *Chemical Equilibria in Soils*, John Wiley & Sons, 1979

1.3 節

- [1] H. Sato, M. Yui, et al., Diffusion Behavior for Se and Zr in Sodium-Bentonite, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol.353, pp.269-276 (1995)
- [2] A. Muurinen, Diffusion of anions and cations in compacted sodium bentonite, *VTT publications 168* (1994)
- [3] F. Brandberg, K. Skagius, Porosity, Sorption and Diffusivity Data Compiled for the SKB 91 Study, *SKB 91-16* (1991)
- [4] D. W. Oscarson, Comparison of Measured and Calculated Diffusion coefficients.

- for Iodine in Compacted Clays, *Clay Minerals*, 29, pp.145-151 (1994)
- [5] H.Kato, M.Muroi, et al., Estimation of Effective Diffusivity in Compacted Bentonite, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, Vol.353, pp.277-284 (1995)
- [6] S.Staunton, P.G.Clay, et al., Diffusion of Neptunium(V) in Clays, *radiochimica Acta*, 49, pp.147-153 (1990)
- [7] B.Torstenfelt, Migration of Actinides Thorium, Protactinium, Neptunium, Plutonium and Americium in Clay, *Radiochimica Acta*, 39, pp.105-112 (1986)
- [8] B.Torstenfelt and B.Allard, The Retention of Redox Sensitive Waste Elements in Compacted Bentonite, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, Vol.26, p.789 (1984)
- [9] Y.Albinsson, B.Ch-Satmark, et al., Transport of Actinides and Tc through Bentonite Backfill Containing Small Quantities of Iron and Copper, *Radiochimica Acta*, 52/53, pp.283-286 (1990)
- [10] H.Sato, T.Ashida, et al., Effect of Dry Density on Diffusion of Some Radionuclides in Compacted Bentonite, *J.of Nucl.Sci.Tech.*, 29, 9, pp.873-882 (1992)
- [11] 塚本政樹, 大江俊明, 他, 高レベル放射性廃棄物地層処分時人工バリア安全評価コードの検証, 電力中央研究所研究報告T91077 (1992)
- [12] W.J.Moore, 藤代亮一 (訳), 物理化学第4版, p.542, 東京化学同人, 1974
- [13] H.Sato, T.Ashida, et al., Study on Retardation Mechanism of ^3H , ^{99}Tc , ^{137}Cs , ^{237}Np and ^{241}Am in Compacted Sodium Bentonite, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, Vol.294, p.403 (1993)
- [14] 田中皓, 緩衝材の空隙構造に関する研究, PNC ZJ1211 92-005 (1992)

核種移行データベースの開発

報告概要（英文）

Section 1 Research for Database

1.1 Thermochemical database of Neptunium

Thermochemical database is useful to estimate the chemical species of Neptunium in geological environments. Some databases have been reported recently as Lemire[1], Lemire et al.[2], Phillips et al.[3], Fuger et al.[4]. In this paper we made a revision of Neptunium database with recent researchs.

1.1.1 Procedure of database discussion

(1) Species

Np(IV) and Np(V) have been investigated. The chemical species investigated are hydroxide, carbonate, chloride, sulfite, and humate complex.

(2) Unit

The conversion between Gibbs free energy and equilibrium constant obey the following equation.

$$\Delta_r G^\circ = -R T \ln K^\circ \quad (1)$$

$\Delta_r G^\circ$: Difference of Gibbs free energy between before and after reaction (J/mol)

R : Gas constant (8.31451 J/mol/K)

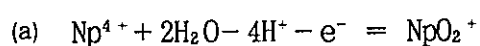
T : Absolute temperature (K)

K° : equilibrium constant

The known Gibbs free energy of common species referred the literature[7].

1.1.2 Discussion of data

(1) Redox reaction

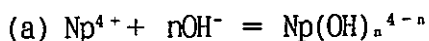


$$\log K = \log[\text{NpO}_2^+] - \log[\text{Np}^{4+}] + 4\log[\text{H}^+] \quad (2)$$

The reported value of Fuger&Oetting[5] was used in the Recent database[2,3]. The new data has not investigated, therefore there is no

reason to change old value, $\log K = -10.89$.

(2) Oxide, hydroxide



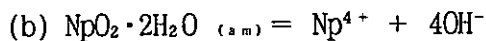
$$\log \beta_n = \log[\text{Np}(\text{OH})_n^{4-n}] - \log[\text{Np}^{4+}] - n \log[\text{OH}^-] \quad (3)$$

The results of hydroxide reaction scattered in wide range[4]. Lemire et al. [2] and Phillips et al. [3] set the same value for $\text{Np}(\text{OH})_n^{4-n}$ ($n=1,2,3$) as $\log \beta_1=12.94$, $\log \beta_2=25.17$, and $\log \beta_3=36.16$.

In case of $n=4$, the reaction connected with the next two reactions.



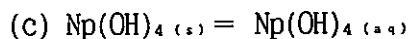
Rai et al. [8] showed that there is no sign of the existence of $\text{Np}(\text{OH})_5^-$, therefore the $\log \beta_5$ should be neglected.



$$\log K_{sp} = \log[\text{Np}^{4+}] + 4\log[\text{OH}^-] \quad (5)$$

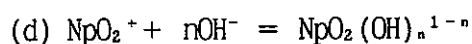
The solid of hydroxide of Np(IV) controls the solubility in the high pH and the reductive condition. In this report $\text{Np}(\text{OH})_{4(s)}$ assumed same as $\text{NpO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s,m)}$, $x = 2$.

Literature data are shown in Table 1.1.2-1. Rai et al. [8] indicated the $\log K_{sp} = -54.5$. Molecular weight cut off of the experiments is 25,000.



$$\log K_{sp} = \log[\text{Np}(\text{OH})_{4(aq)}] \quad (7)$$

Rai&Ryan[10], Ewart et al. [11], Pratopo et al. [12] and Eriksen et al. [13] reported the very similar results. The solubility of this species in pH 7~14 are almost constant, $10^{-8} \sim 10^{-9}$ M. This values shows the $\log K_{sp} = -8.3 \pm 0.3$. The $\log \beta_4$ is decided as -9.8 by means of equations (5) and (6).



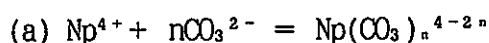
$$\log \beta_n = \log[\text{NpO}_2(\text{OH})_{n-1}] - \log[\text{NpO}_2^+] - n \log[\text{OH}^-] \quad (8)$$

$$\log K_{sp} = \log[\text{NpO}_2^+] + \log[\text{OH}^-] \quad (9)$$

Fuger et al.[4] pointed that no suitable value recommended for this equation. Table 1.1.2-2 shows the data obtained after 1980's. The data of Nakayama et al.[14] is different from the others however it was revised the next paper[15]. Neck et al.[16] shows the difference of solid phase as $\text{NpO}_2\text{OH}(\dots)$ and $\text{NpO}_2\text{OH}(\dots)$. No difference is considered in this paper.

The $\log K_{sp} = -8.76 \pm 0.38$, $\log \beta_1 = 3.31 \pm 0.63$, $\log \beta_2 = 5.39 \pm 0.63$ were obtained by means of SIT (specific ion interaction) theory [17].

(3) Carbonate



$$\log \beta_n = \log[\text{Np}(\text{CO}_3)_n^{4-2n}] - \log[\text{Np}^{4+}] - n \log[\text{CO}_3^{2-}] \quad (10)$$

Rai&Ryan[10] showed that no Np carbonate exists in the condition of the total carbon concentration is lower than 0.01M and pH 6~14.2. Moriyama et al. [20] reported the existence of $\text{Np}(\text{CO}_3)_n^{4-2n}$ in pH 2~6, however the data scattered. Vitorge et al.[21] reported the case of n=4, 5 by using unpublished data.

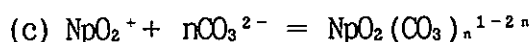
Table 1.1.2-3 shows the literature data. The $\log \beta_4$ of Moriyama et al. and Vitorge et al. is very similar however it is over the upperlimit shown by Rai&Ryan[10]. Therefore the upperlimit value of $\log \beta_4 = 38.5$ is well at present. The $\log \beta_5 = 38.5$ because the estimation of Vitorge et al. is in good agreement with the upperlimit value of Rai&Ryan[10].



$$\log \beta_{mn} = \log[\text{Np}(\text{OH})_m(\text{CO}_3)_n^{4-m-2n}] - \log[\text{Np}^{4+}] - m \log[\text{OH}^-] - n \log[\text{CO}_3^{2-}] \quad (11)$$

Pratopo et al.[22] analysed the experimental data by assuming the existence of $\text{Np}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ and $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^{4-}$. However the scatter of the data is very large and the existence of species are ambiguous. Eriksen et

al.[13] reported the $\text{Np}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}$ and $\text{Np}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$, however the results were different with Rai&Ryan[10]. At present we do not consider the existence of these species.



$$\log \beta_n = \log[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_n^{1-2n}] - \log[\text{NpO}_2^+] - n \log[\text{CO}_3^{2-}] \quad (12)$$

$$\log K_{sp,n} = \log[\text{NpO}_2^+] + p \log[\text{CO}_3^{2-}] + q \log[\text{Na}^+] \quad (13)$$

In case of $n=1\sim 3$, the reaction were confirmed[4]. The solid phase is NpO_2OH in the low ionic strength solution, and $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ or $\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2$ in the high ionic strength solution.

Table 1.1.2-4 shows the literature values. Neck et al.[23] carried out the systematic study. The following data were calculated by means of SIT.

$$\log K_{sp111} = -11.0 \pm 0.1$$

$$\log K_{sp123} = -14.3 \pm 0.1$$

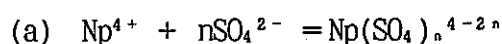
$$\log \beta_1 = 4.79 \pm 0.19$$

$$\log \beta_2 = 6.65 \pm 0.25$$

$$\log \beta_3 = 5.50 \pm 0.12$$

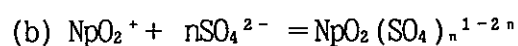
The recommended values of $\log \beta_1=4.9 \pm 0.3$ and $\log \beta_2=7.05 \pm 0.20$ by Fuger et al.[4] are in good agreements.

(4) Sulfite



$$\log \beta_n = \log[\text{Np}(\text{SO}_4)_n^{4-2n}] - \log[\text{Np}^{4+}] - n \log[\text{SO}_4^{2-}] \quad (14)$$

Fuger et al.[4] recommended the $\log \beta_1=3.4 \pm 0.7$ and $\log \beta_2=3.6 \pm 0.7$. (with conversion with $\log \beta = 2.00$ for $\text{HSO}_4^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$).

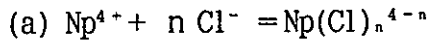


$$\log \beta_n = \log[\text{NpO}_2(\text{SO}_4)_n^{1-2n}] - \log[\text{NpO}_2^+] - n \log[\text{SO}_4^{2-}] \quad (15)$$

Fuger et al.[4] recommended the $\log \beta_1=0.6 \pm 0.2$. Inoue&Tochiyama [25] obtained the similar value of $\log \beta_1=0.76 \pm 0.02$ by means of solvent

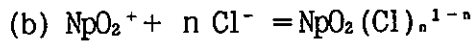
extraction.

(5) Chloride



$$\log \beta_n = [\text{Np}(\text{Cl})_n^{4-n}] - [\text{Np}^{4+}] - n \log[\text{Cl}^-] \quad (16)$$

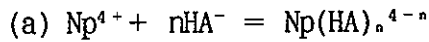
Fuger et al.[4] obtained the $\log \beta_1 = 1.8 \pm 0.5$. The $\log \beta_2$ is calculated by SIT theory as $\log \beta_2 = 2.11$.



$$\log \beta_n = \log[\text{NpO}_2(\text{Cl})_n^{1-n}] - \log[\text{NpO}_2^+] - n \log[\text{Cl}^-] \quad (17)$$

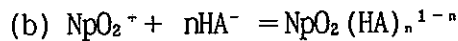
Neck et al.[26] obtained $\log \beta_1 = -0.29 \pm 0.05$ by means of NaDNNS solvent extraction.

(6) Humic acid (HA)



$$\log \beta_n = [\text{Np}(\text{HA})_n^{4-n}] - [\text{Np}^{4+}] - n[\text{HA}^-] \quad (18)$$

There is no research for Np^{4+} reaction with humic acid.



$$\log \beta_n = [\text{NpO}_2(\text{HA})_n^{1-n}] - [\text{NpO}_2^+] - n[\text{HA}^-] \quad (19)$$

Kim&Sakane[27] used the natural humic acid from Gorleben groundwater. Sakamoto et al.[28] and Moriyama et al.[29] used commercial humic acid. Their data were in good agreements especially pH dependence, however the discussion of completely different. The study of humic acid is under progress.

(7) Conclusion

Table 1.1.2-5 shows the modified database. Table 1.1.2-6 and Table 1.1.2-7 show the comparison of data with the other database of Phillips et al.[3], Lemire et al.[2] and derived from Unified Theory[36].

1.1.3 Future theme

- 1) Supplementary experiments of hydroxide.
- 2) Supplementary experiments of carbonate under well defined carbonate concentration.
- 3) Discussion for the relation of data from solubility experiments and the other methods

Table 1.1.2- 1 Literature data for solubility of NpO₂-2H₂O

Reference[No.]	logKsp	μ (M)	Method	Medium	Temp. (°C)	Filtration	Period (day)	Atomosphere	Reducing Agent	Np Nuclide	Analysis	
											Np Conc.	Solid phase
Rai[10]	<-8.30	variable	Solubility(os)	NaOH	RT	MWCO:25000 (Amicon F-25)	8	N ₂	Na ₂ S ₂ O ₄ , Fe, Zn	Np-237	TTA extraction LS α counting	-
Ewart[11]	-8.1	1-10	Solubility(os)	concrete water	RT	MWCO:25000-30000 (Amicon CF25)	3	N ₂	Na ₂ S ₂ O ₄	Np-235/237	LS	-
Pratopo[12]	-8.5	0.1	Solubility(os)	Na ₂ S ₂ O ₄	RT	MWCO:10000 (millipore)	7	Ar	Na ₂ S ₂ O ₄	Np-237	TTA extraction Gas flow counter	-
Eriksen[13]	-8.28	variable	Solubility(us)	NaOH	RT	0.1 μ m	3-4	closed system	Na ₂ S ₂ O ₄	Np-237	LS	-

logKsp=log[Np(OH)₄ (aq)]

'os' means over-saturation method

'us' means under-saturation method

Table 1.1.2- 2 Literature data for solubility and hydrolysis of Np(V)

Reference[No.]	logKsp	log β 1	log β 2	μ (M)	Method	Medium	Temp. (°C)	Filtration	Period	Atmosphere	Np Nuclide	Analysis	
												Np Conc.	Solid phase
Maya[30]	-	4.88	-	1	Solubility(us)	NaClO4	25	centrifuge	10 days	N2	-	radiometry	XFD
Bidoglio[19]	-	4.16	-	0.2	Extraction	NaClO4	25	-	20 min.s	-	Np-239	UV measurement NaI(Tl)detector	-
Lierse[31]	-8.81	2.3	4.89	1	Solubility(us)	NaClO4	25	1nm (Sartorius) 30 nm (Nuclepore) 220 nm (Millipore)	2 days	Ar	Np-237	radiometry	-
Rosch[32]	-	3.55	6.05	0.1	Electromigration	NaClO4	25	30nm	-	-	Np-239	NaI(Tl)detector	-
Nakayama[14]	-10.7	5.7	8.6	0.01	Solubility(os)	NaNO3	25	MWCO:10000 (Millipore)	2 months	-	Np-237	2 π gas flow counter	-
Nagasaki[18]	-	6	9.9	0.1	Electrophoresis	KCl-H3BO4-NaOH	RT	MWCO:10000 (TOYO UK-10)	15 min.s(2000V/20cm) 4 hrs(200V/20cm)	N2	Np-237	gas flow counter	-
	-	5.7	9.2	0.005									
Itagaki[15]	-10.21	2.91	5.5	0.8	Solubility(os)	NaClO4	RT	MWCO:10000	3 months	Ar	Np-237	2 π gas flow counter	XFD
	-9.61	3.49	4.7	0.4									
	-8.94	2.67	5.74	0.1									
	-8.91	3.31	5.74	0.05									
	-8.04	-	5.16	0.012									
Neck[16]	-8.68	3.3	5.58	0	Solubility(us)	NaClO4	25	220nm (Sartorius)	2-4 weeks	Ar	Np-237	α-LS Absorption Spectra	-
	-8.56	2.44	4.1	0.1									
	-8.59	2.11	4.45	1									
	-9.3	2.67	4.41	1									
	-9.85	3.18	5.15	3									
-8.76	2.7	4.35	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
-9.44	-	-	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

$$\log \beta_n = \log[\text{NpO}_2(\text{OH})_{n-1}] - \log[\text{NpO}_2^{2+}] - n \log[\text{OH}^-]$$

$$\log K_{sp} = \log[\text{NpO}_2^{2+}] + \log[\text{OH}^-]$$

'os' means over-saturation method

'us' means under-saturation method

Table 1.1.2-3 Literature data for carbonyl-complexation of Np(IV)

Reference[No.]	log β_4	log β_5	μ (M)	Method	Medium	Temp. (°C)	Filtration	Period	Atmosphere	Reducing Agent	Np Nuclide	Analysis	
												Np Conc.	Solid phase
Rai[10]	<38.5	<41.6	>0.05	Solubility(os)	NaOH	RT	MWCO:25000 (Amicon F-25)	8 days	N ₂ (99.99%)	Na ₂ S ₂ O ₄ , Fe, Zn	Np-237	TTA extraction LS α counting	-
Moriyama[20]	41.1	-	>0.1	Solubility(os)	Na ₂ S ₂ O ₄ , etc	RT	0.45, 0.22 μ m, MWCO:100000, 30000, 10000 (Millipore)	1-8 weeks	air	Na ₂ S ₂ O ₄	Np-237	TTA extraction Gas flow counter	-
Vitorge[21]	39.8	38.5	0	Estimated	-	-	-	-	-	-	-	-	-

$$\log \beta_n = \log[\text{Np}(\text{CO}_3)_n] - 4 - 2n - \log[\text{Np}^{4+}] - n \log[\text{CO}_3^{2-}]$$

'os' means over-saturation method

Table 1.1.2-4 Literature data for carbon-complexation of Np(V)

Reference[No.]	logKsp111	logKsp123	log β 1	log β 2	log β 3	μ (M)	Method	Medium	Temp. (°C)	Filtration	Period	Atmosphere	Np Nuclide	Analysis	
														Np Conc.	Solid phase
Inoue[25]	-	-	4.14	6.78	-	1	Extraction	NaClO4	25	-	15 min.s	-	Np-239	NaI(Tl) detector	-
Nitsch[35]	-	-	4.34	-	-	0.1	Spectrophotometry	NaClO4	23	-	-	Inert gas	Np-237	Ge-γ detector Absorption Spectra	-
Maya[30]	-10.14	-	4.49	7.11	8.53	1	Solubility(us)	NaClO4	25	centrifuge	10 days	N2	-	radiometry	XPD
Bidoglio[19]	-	-	4.13	7.06	-	0.2	Extraction	NaClO4	25	-	20 min.s	-	Np-239	UV measurement NaI(Tl) detector	-
Grenthe[33]	-10.56	-12.44	5.09	8.15	10.46	3	Solubility(os)	NaClO4	20	-	-	-	-	Spectrophotometry	-
Neck[23]	-10.28	-	4.58	6.6	<6.8	0.1	Solubility(os/us)	NaClO4	25	220nm (Sartorius)	several days	Ar	Np-237	LS	XPD
	-10.1	-12.23	4.5	6.96	8.67	1									
	-10.45	-12.59	4.76	7.69	10.3	3									
	-11.06	-13.57	5	8.29	11.47	5									
	-9.61	-11.46	-	-	-	5	Solubility(os/us)	NaCl	25	220nm (Sartorius)	several days	Ar	Np-237	LS	XPD
	-10.63	-12.48	-	-	-	5									

$\log K_{sp} pqr = p \log [NpO_2^+] + q \log [CO_3^{2-}] + r \log [Na^+]$

$\log \beta_n = \log [NpO_2(CO_3)_n^{1-2n}] - \log [NpO_2^+] - n \log [CO_3^{2-}]$

'os' means over-saturation method

'us' means under-saturation method

Table 1.1.2- 5 Modified thermochemical data of Neptunium

Species	Equilibrium Constant *	$\Delta f G^\circ$ (kJ/mol)
[Minerals: logKsp]		
NpO ₂ (cr)	7.82	-1021.80
NpO ₂ ·2H ₂ O (am)	1.50	-1442.90
NpO ₂ OH (am)	16.13	-1122.25
NaNpO ₂ CO ₃ (s)	-0.11	-2597.65
Na ₃ NpO ₂ (CO ₃) ₂ (s)	-3.41	-1782.50
[Aqueous:logK]		
Np 4+	0.00	-502.90
NpO ₂ +	-10.89	-915.00
NpOH 3+	-1.06	-733.99
Np(OH) ₂ 2+	-2.83	-961.03
Np(OH) ₃ +	-5.84	-1180.99
Np(OH) ₄ (aq)	-9.80	-1395.52
NpO ₂ OH (aq)	-21.58	-1091.14
NpO ₂ (OH) ₂ -	-33.50	-1260.24
Np(CO ₃) ₄ 4-	38.50	-2834.26
Np(CO ₃) ₅ 6-	38.50	-3362.15
NpO ₂ CO ₃ -	-6.10	-1470.26
NpO ₂ (CO ₃) ₂ 3-	-4.24	-2008.78
NpO ₂ (CO ₃) ₃ 5-	-5.39	-2530.11
NpSO ₄ 2+	3.40	-1266.31
Np(SO ₄) ₂ (aq)	3.60	-2011.46
NpO ₂ SO ₄ -	-10.29	-1662.45
NpCl 3+	1.80	-644.39
NpCl ₂ 2+	2.21	-777.38
NpO ₂ Cl (aq)	-11.18	-1044.58

* Minerals: $\log K_{sp} = \log [Np^{4+}] + \sum \log [Ligand]$

Aqueous : $\log K = \log [Product] - \log [Np^{4+}] - \sum \log [Ligand]$

Table 1.1.2-6 Thermochemical database of Neptunium (Equilibrium constant)

[aqueous]	Species	logK (starting species: Np4+)				
		NJREG/ CR4864	AECL- 10009	From Unified Theory	PNC-TDB	Revised data
1	Np 4+	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	NpO2 +	-10.89	-10.89		-11.37	-10.89
3	NpO2 2+	0.00	-31.78		-32.29	-32.29
4	Np3+	2.48	2.49		3.03	3.03
5	NpOH 2+	-4.51	-4.51	-4.74	-4.37	-4.37
6	Np(OH)2 +			-13.51	-13.97	-13.97
7	Np(OH)3			-23.14	-23.97	-23.97
8	Np(OH)4 -			-33.59	-34.97	-34.97
9	Np2(OH)2 4+			-4.42	-7.43	-7.43
10	NpCO3 +			10.30	9.53	9.53
11	Np(CO3)2 -			16.15	14.03	14.03
12	Np(CO3)3 3-			20.85	17.53	17.53
13	Np(CO3)5 6-	38.30	38.30	51.59		38.50
14	NpCl 2+			3.75	-1.50	-1.50
15	NpCl2 +			4.07	-3.00	-3.00
16	NpOH 3+	-1.06	-1.06	-1.96	-1.50	-1.06
17	Np(OH)2 2+	-2.83	-2.83	-4.50	-3.00	-2.83
18	Np(OH)3 +	-5.84		-7.48	-5.00	-5.84
19	Np(OH)4 (aq)	-9.54	-10.77	-10.87	-9.00	-9.80
20	Np(OH)5 -	-14.30		-14.62	-24.70	neg.
21	Np2(OH)2 6+				-2.00	neg.
22	Np(OH)3CO3 -				-1.00	neg.
23	NpSO4 2+	5.62	5.62	5.02	3.41	3.40
24	Np(SO4)2 (aq)	10.00	10.00	8.62	5.42	3.60
25	NpCl 3+	0.33	0.33	1.29	-0.04	1.80
26	NpCl2 2+	-0.06	-0.06	2.27	-0.24	2.21
27	NpCl3 +			3.07	-0.50	neg.
28	NpO2OH (aq)	-19.85	-20.90	-22.27	-24.50	-21.58
29	NpO2(OH)2 -		-33.19	-33.94	-36.15	-33.50
30	NpO2Cl (aq)		-11.28	-11.22	-11.67	-11.18
31	NpO2HCO3 (aq)			-10.23	2.05	2.05
32	NpO2CO3 -	-6.14	-6.32	-7.06	-6.48	-6.10
33	NpO2(CO3)2 3-	-4.10	-3.85	-3.93	-4.26	-4.24
34	NpO2(CO3)3 5-	-2.43	-2.43	-1.74	-4.03	-5.39
35	NpO2OH +	-36.85	-36.85	-37.76	-37.39	-37.39
36	NpO2(OH)2 (aq)			-43.71	-43.81	-43.81
37	NpO2(OH)3 -				-53.99	-53.99
38	(NpO2)2(OH)2 2+	-69.95	-69.84	-71.17	-70.98	-70.98
39	(NpO2)3(OH)5 +	-112.69	-112.69	-116.30	-114.37	-114.37
40	(NpO2)2OH 3+				-68.58	-68.58
41	NpO2CO3(aq)	-25.42		-24.11	-22.29	-22.29
42	NpO2(CO3)2 2-	-13.87	-17.52	-16.80	-15.29	-15.29
43	NpO2(CO3)3 4-	-9.75	-11.37	-10.11	-11.29	-11.29
44	NpO2SO4(aq)	-28.43	-28.41	-29.69	-29.02	-29.02
45	NpO2(SO4)2 2-	-26.94		-28.40	-28.19	-28.19
46	NpO2(SO4)3 4-			-28.17	-27.29	-27.29
47	NpO2SO4 -	-11.40	-10.37	-9.94		-10.29
48	NpO2Cl +	-31.85	-31.95	-31.85	-32.59	-32.59
49	NpO2Cl2(aq)	-32.34		-31.72	-31.29	-31.29
50	NpO2F +	-27.14	-27.10	-27.49		
51	NpO2F2(aq)	-23.90	-23.87	-23.97		
52	NpO2F(aq)	-8.90	-9.93	-9.77	-10.38	-10.38
53	NpF 3+	8.74	8.69	8.45	8.33	8.33
54	NpF2 2+		15.43	15.66	14.59	14.59
55	NpF3 +			21.77	20.30	20.30
56	NpF4(aq)			26.81	25.10	25.10
[minerals]				Minerals Phase		
1	Np	-88.10	-88.10			
2	Np(OH)3			-13.94	-18.96	-18.96
3	NpO2 (cr)	7.82	7.82	-6.43	2.68	7.82
4	NpO2·2H2O (am)	-0.78	-2.67		-0.74	-1.50
5	Np2O5	-31.27	-31.27			
6	NpO2OH (am)	-15.12	-15.12	-16.32	-16.07	-16.13
7	NpO3·H2O	-35.82				
8	NpO2(OH)2	-37.75	-37.75	-35.58	-37.59	-37.59
9	NpCl3	-11.36				
10	NpCl4	-23.05				
11	NpOCl2	16.91				
12	NaNpO2CO3 (s)	0.70				0.11
ADDITIONAL SPECIES						
[aqueous]						
1	Np(CO3)4 4-					38.50
2	Np(OH)4CO3 2-					-6.77
3	NpO2-HA					-6.65
[minerals]						
1	Na3NpO2(CO3)2 (s)					3.41

Table 1.1.2-7 Thermochemical database of Neptunium (Gibbs Energy)

[aqueous]	Species	ΔG° (kJ/mol)				
		NUREG/ CR4864	AECL- 10009	From Unified Theory	PNC-TDB	Revised data
1	Np 4+	-502.90	-502.90	-502.90	-502.90	-502.90
2	NpO2 +	-915.00	-915.00		-912.29	-915.00
3	NpO2 2+	-795.80	-795.80		-792.87	-792.87
4	Np3+	-517.10	-517.10		-520.20	-520.20
5	NpOH 2+	-714.30	-714.30	-712.98	-715.10	-715.10
6	Np(OH)2 +			-108.32	-103.69	-103.69
7	Np(OH)3			-1082.24	-1077.50	-1077.50
8	Np(OH)4 -			-1259.73	-1251.85	-1251.85
9	Np2(OH)2 4+			-1454.85	-1437.67	-1437.67
10	NpCO3 +			-1089.59	-1085.20	-1085.20
11	Np(CO3)2 -			-1650.88	-1638.78	-1638.78
12	Np(CO3)3 3-			-2205.61	-2186.66	-2186.66
13	Np(CO3)5 6-	-3361.00	-3361.00	-3436.87		-3362.15
14	NpCl2 +			-655.52	-625.55	-625.55
15	NpCl2 +			-788.57	-748.21	-748.21
16	NpOH 3+	-734.00	-734.00	-728.85	-731.48	-733.99
17	Np(OH)2 2+	-961.00	-961.00	-951.49	-960.06	-961.03
18	Np(OH)3 +	-1181.00		-1171.62	-1180.07	-1180.99
19	Np(OH)4 (aq)	-1397.00	-1390.00	-1389.41	-1400.09	-1395.52
20	Np(OH)5 -	-1607.00		-1605.15	-1547.61	
21	Np2(OH)2 6+				-1468.66	
22	Np(OH)3CO3 -				-1736.51	
23	NpSO4 2+	-1279.00	-1279.00	-1275.66	-1266.37	-1266.31
24	Np(SO4)2 (aq)	-2048.00	-2048.00	-2040.11	-2021.85	-2011.46
25	NpCl3 +	-636.00	-636.00	-641.48	-633.89	-644.39
26	NpCl2 2+	-765.00	-765.00	-778.29	-763.96	-777.36
27	NpCl3 +			-914.07	-893.70	
28	NpO2OH (aq)	-1101.00	-1095.00	-1087.20	-1074.47	-1091.14
29	NpO2(OH)2 -		-1262.00	-1257.73	-1245.11	-1260.24
30	NpO2Cl (aq)		-1044.00	-1044.35	-1041.78	-1044.58
31	NpO2HCO3 (aq)			-1446.69	-1516.78	-1516.78
32	NpO2CO3 -	-1470.02	-1469.00	-1464.78	-1468.09	-1470.26
33	NpO2(CO3)2 3-	-2009.60	-2011.00	-2010.55	-2008.66	-2008.78
34	NpO2(CO3)3 5-	-2547.00	-2547.00	-2550.95	-2537.87	-2530.11
35	NpO2OH +	-1004.00	-1004.00	-998.78	-1000.90	-1000.90
36	NpO2(OH)2 (aq)			-1201.96	-1201.39	-1201.39
37	NpO2(OH)3 -				-1380.42	-1380.42
38	(NpO2)2(OH)2 2+	-2029.38	-2030.00	-2022.40	-2023.48	-2023.48
39	(NpO2)3(OH)5 +	-3474.00	-3474.00	-3453.39	-3464.41	-3464.41
40	(NpO2)2OH 3+				-1800.04	-1800.04
41	NpO2CO3(aq)	-1360.00		-1367.46	-1377.85	-1377.85
42	NpO2(CO3)2 2-	-1953.80	-1933.00	-1937.08	-1945.70	-1945.70
43	NpO2(CO3)3 4-	-2505.20	-2496.00	-2503.17	-2496.43	-2496.43
44	NpO2SO4(aq)	-1558.90	-1559.00	-1551.71	-1555.54	-1555.54
45	NpO2(SO4)2 2-	-2311.40		-2309.08	-2304.28	-2304.28
46	NpO2(SO4)3 4-			-3048.40	-3053.42	-3053.42
47	NpO2SO4 -	-1656.10	-1662.00	-1664.45		-1662.45
48	NpO2Cl +	-926.00	-926.00	-926.60	-922.37	-922.37
49	NpO2Cl2(aq)	-1055.00		-1058.55	-1061.01	-1061.01
50	NpO2F +	-1103.80	-1104.00	-1101.79		
51	NpO2F2(aq)	-1403.80	-1404.00	-1403.40		
52	NpO2F(aq)	-1207.90	-1202.00	-1202.94	-1199.45	-1199.45
53	NpF 3+	-834.30	-834.00	-832.66	-831.97	-831.97
54	NpF2 2+		-1154.00	-1155.33	-1149.23	-1149.23
55	NpF3 +			-1471.73	-1463.34	-1463.34
56	NpF4(aq)			-1782.02	-1772.26	-1772.26
[minerals]						
1	Np	0.00	0.00			
2	Np(OH)3			-1134.75	-1106.10	-1106.10
3	NpO2 (cr)	-1021.80	-1021.80	-940.48	-992.46	-1021.80
4	NpO2·2H2O (am)	-1447.00	-1436.20		-1447.24	-1442.90
5	Np2O5	-2013.00	-2013.00			
6	NpO2OH (am)	-1128.00	-1128.00	-1121.16	-1122.59	-1122.25
7	NpO3·H2O	-1247.00				
8	NpO2(OH)2	-1236.00	-1236.00	-1242.66	-1236.89	-1236.89
9	NpCl3	-831.70				
10	NpCl4	-896.21				
11	NpOCl2	-967.76				
12	NaNpO2CO3 (s)	-2601.00				-2597.65
ADDITIONAL SPECIES						
[aqueous]						
1	Np(CO3)4 4-					-2834.26
2	Np(OH)4CO3 2-					-2812.99
3	NpO2-HA					
[minerals]						
1	Na3NpO2(CO3)2 (s)					-1782.50

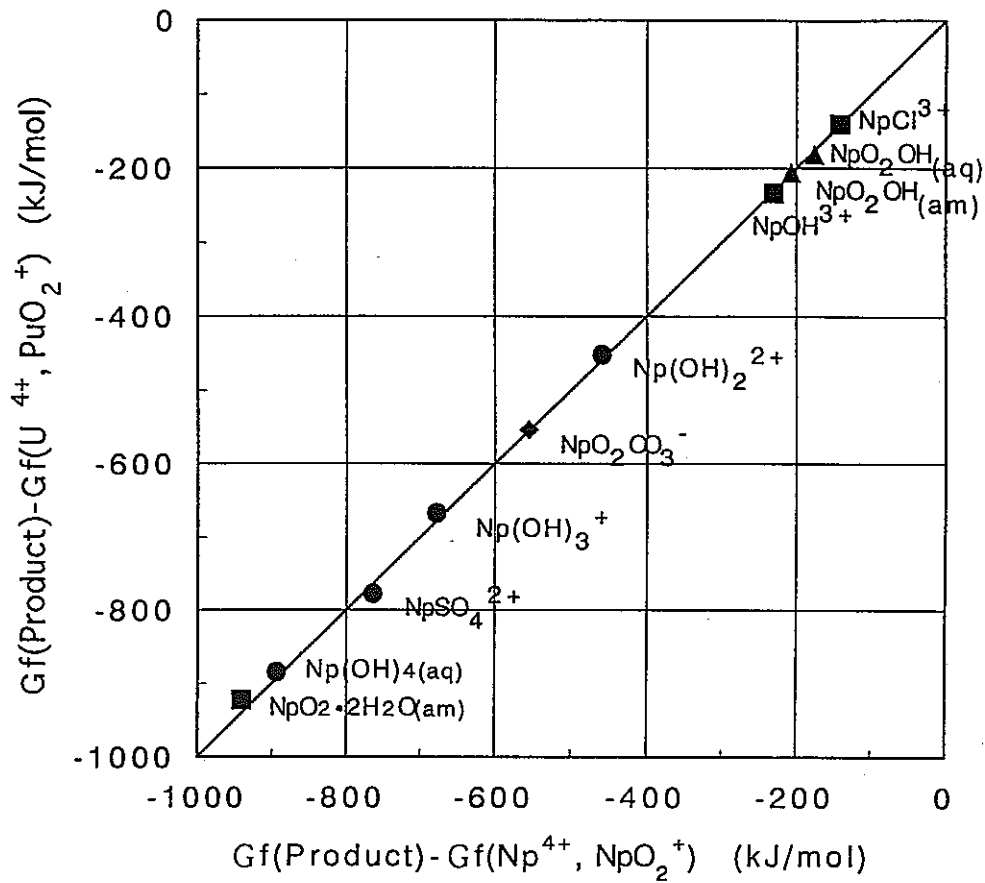


Figure 1.1.2-1 Comparison of ΔfG^0

Horizontal data are ΔfG^0 of Np.

$Gf(\text{Product}) - Gf(\text{Np}^{4+})$ for Np(IV)

$Gf(\text{Product}) - Gf(\text{NpO}_2^+)$ for Np(V).

Vertical data are ΔfG^0 of U(IV) and Pu(V).

$Gf(\text{Product}) - Gf(\text{U}^{4+})$ for U(IV)

$Gf(\text{Product}) - Gf(\text{PuO}_2^+)$ for Pu(V).

1.2 Sorption database of Neptunium

Sorption data defined as distribution coefficient. In this study distribution coefficients of Neptunium on bentonite and other minerals were investigated.

1.2.1 Procedure of database discussion

Bentonite is composed of several minerals, therefore the distribution coefficients of Neptunium on bentonite and other minerals were investigated.

1.2.2 Literature informations

(1) Data

Table 1.2.2-1 shows literature data. The seven papers reported the bentonite sorption. Among them the Japanese bentonite were Kunipia-F and Kunibond. Both of them are sodium bentonite. Oversea data were obtained mainly for MX-80. Literature survey were carried out for calcite, pyrite, and the other minerals, however there was no papers for them.

(2) Conclusion

Fig. 1.2.2-1 shows the distribution coefficients as a function of pH. Most of data are in good agreements. The K_d in pH 5~6 are minimum. In high pH region, Neptunium species are estimates as anion, however the K_d s increase in this pH region. Ion exchange site and/or silanol site are considered to have minus charge, therefore the inconsistency of electrical charge is not clear.

(3) Future theme

- 1) Data acquisition by using candidate bantonite
- 2) Mechanistic approach with surface complexation model. Data acquisition starts from titration.
- 3) Mechanistic approach with each mineral sorptivity.

Table 1.2.2-1 Literature Data for Distribution Coefficient of Neptunium on Bentonite

Sample	Nuclide	Experimental Data	Solid-Liquid Ratio (g/cc)	pH	Eh	Temp. (°C)	Contact Period (day)	Bulk Solution	Ion Strength (M)	Solid-Liquid Separation	Reference	No.
Na-Bentonite	Np-235	Table 1.2.2-2	6.82E-05	6-11	Atomosphere	25	1	HCl/NaOH	var	15 Å	Shade, et al. (1984)	1
Smectite(FoCa7)	Np-239	Fig.1.2.2-1	0.005	3-9	Atomosphere	22	1	NaClO4	0.01-1	30000rpm:30min	Stammose, et al. (1992)	2
Bentonite	Np-237	Fig.1.2.2-2	0.05	3-9	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 µm	Billon (1982)	3
KunipiaF	Np-237	Fig.1.2.2-3	0.01-0.02	2-8	Atomosphere	20	10	NaClO4	0.01	12000rpm:1h	Kozal, et al. (1994)	4
Montmorillonite	unknown	Table 1.2.2-3	unknown	8.5	Atomosphere	unknown	unknown	distilled water	~0	unknown	Meijer, et al. (1990)	5
Kunibond	Np-237	Fig.1.2.2-4	variable	2.1	Ar Gas	RT	14	NaClO4	0.01	3 nm	Yamaguchi et al. (1991)	6
Bentonite	Np-237	Table 1.2.2-4	variable	~6.8	Atomosphere	65	var	groundwater	unknown	centrifuge	Wood, Aden (1982)	7
Fe2O3·H2O	Np-237	Fig.1.2.2-5	0.0014-Fe	4-9	Atomosphere	25	1-2	NaNO3	0.001-0.1	180nm	Girvin, et al. (1991)	8
Quartz	Np-237	Fig.1.2.2-6	0.01	8-13	Ar Gas, Na2S2O4	RT	2	NaCl	0.1	3nm	Pratopo et al. (1991)	9

Table 1.2.2-2 Literature Data for Distribution Coefficient of Neptunium on Bentonite

(Data roughly estimated from figure)

Sample	Nuclide	Initial Conc. (M)	Final Conc. (M)	Sorption Ratio (%)	Solid-Liquid Ratio (g/cc)	Kd (cc/g)	pH	Eh	Temp. (°C)	Contact Period (day)	Bulk Solution	Ionic Strength (M)	Solid-liquid Separation	Reference	No.
Na-Bentonite	Np-235	5.14E-12	4.40E-12	1.42E+01	6.82E-05	2.43E+03	1.12E+01	Atomosphere	25	1	HCl/NaOH	unknown	15 Å	Shade,et al.(1984)	1
Na-Bentonite	Np-235	5.14E-12	4.93E-12	4.02E+00	6.82E-05	6.14E+02	8.80E+00	Atomosphere	25	1	HCl/NaOH	unknown	15 Å	Shade,et al.(1984)	1
Na-Bentonite	Np-235	5.14E-12	4.78E-12	6.94E+00	6.82E-05	1.09E+03	8.05E+00	Atomosphere	25	1	HCl/NaOH	unknown	15 Å	Shade,et al.(1984)	1
Na-Bentonite	Np-235	5.14E-12	4.69E-12	8.58E+00	6.82E-05	1.38E+03	7.50E+00	Atomosphere	25	1	HCl/NaOH	unknown	15 Å	Shade,et al.(1984)	1
Na-Bentonite	Np-235	5.14E-12	4.95E-12	3.65E+00	6.82E-05	5.55E+02	6.04E+00	Atomosphere	25	1	HCl/NaOH	unknown	15 Å	Shade,et al.(1984)	1
Na-Bentonite	Np-235	5.14E-12	4.76E-12	7.43E+00	6.82E-05	1.18E+03	5.37E+00	Atomosphere	25	1	HCl/NaOH	unknown	15 Å	Shade,et al.(1984)	1
Na-Bentonite	Np-235	4.50E-07	4.17E-07	7.43E+00	6.82E-05	1.18E+03	5.37E+00	Atomosphere	25	1	HCl/NaOH	unknown	15 Å	Shade,et al.(1984)	1
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.04E-05	8.49E+01	5.00E-03	3.55E+01	3.70E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-02	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.03E-05	8.46E+01	5.00E-03	3.63E+01	3.90E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-02	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.97E-05	8.21E+01	5.00E-03	4.37E+01	5.90E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-02	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.96E-05	8.17E+01	5.00E-03	4.47E+01	6.10E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-02	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.77E-05	7.39E+01	5.00E-03	7.08E+01	7.10E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-02	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.60E-05	6.67E+01	5.00E-03	1.00E+02	7.30E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-02	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.16E-05	4.83E+01	5.00E-03	2.14E+02	7.60E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-02	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.09E-05	4.55E+01	5.00E-03	2.40E+02	7.70E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-02	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.26E-05	9.41E+01	5.00E-03	1.26E+01	3.10E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-01	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.33E-05	9.69E+01	5.00E-03	6.31E+00	3.40E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-01	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.22E-05	9.27E+01	5.00E-03	1.58E+01	5.00E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-01	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.04E-05	8.49E+01	5.00E-03	3.55E+01	6.80E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-01	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.72E-05	7.16E+01	5.00E-03	7.94E+01	6.80E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-01	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.72E-05	7.16E+01	5.00E-03	7.94E+01	7.20E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-01	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.47E-05	6.14E+01	5.00E-03	1.26E+02	7.60E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-01	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.41E-05	5.86E+01	5.00E-03	1.41E+02	7.70E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-01	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.06E-05	4.43E+01	5.00E-03	2.51E+02	8.00E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E-01	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.29E-05	9.52E+01	5.00E-03	1.00E+01	2.70E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	5.00E-01	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.33E-05	9.69E+01	5.00E-03	6.31E+00	3.90E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	5.00E-01	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.26E-05	9.41E+01	5.00E-03	1.26E+01	4.70E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	5.00E-01	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.30E-05	9.56E+01	5.00E-03	9.12E+00	5.00E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	5.00E-01	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.18E-05	9.09E+01	5.00E-03	2.00E+01	5.60E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	5.00E-01	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.85E-05	7.73E+01	5.00E-03	5.89E+01	6.50E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	5.00E-01	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.13E-05	4.72E+01	5.00E-03	2.24E+02	7.00E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	5.00E-01	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	6.08E-06	2.54E+01	5.00E-03	5.89E+02	8.10E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	5.00E-01	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	5.78E-06	2.41E+01	5.00E-03	6.31E+02	8.60E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	5.00E-01	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.30E-05	9.57E+01	5.00E-03	8.91E+00	3.00E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E+00	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.24E-05	9.34E+01	5.00E-03	1.41E+01	3.50E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E+00	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.30E-05	9.57E+01	5.00E-03	8.91E+00	4.80E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E+00	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.18E-05	9.09E+01	5.00E-03	2.00E+01	5.70E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E+00	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.13E-05	8.88E+01	5.00E-03	2.51E+01	6.10E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E+00	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	2.00E-05	8.34E+01	5.00E-03	3.98E+01	6.40E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E+00	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	1.60E-05	6.67E+01	5.00E-03	1.00E+02	7.00E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E+00	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	7.42E-06	3.09E+01	5.00E-03	4.47E+02	7.50E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E+00	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	5.78E-06	2.41E+01	5.00E-03	6.31E+02	8.50E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E+00	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Smectite(FoCa7)	Np-239	2.40E-05	4.00E-06	1.67E+01	5.00E-03	1.00E+03	9.00E+00	Atomosphere	22	1	NaClO4	1.00E+00	30000rpm:30min	Stammose,et al.(1992)	2
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	2.51E+00	3.00E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3

(continued)

Table 1.2.2-2 Literature Data for Distribution Coefficient of Neptunium on Bentonite
(Data roughly estimated from figure)

Sample	Nuclide	Initial Conc. (M)	Final Conc. (M)	Sorption Ratio (%)	Solid-Liquid Ratio (g/cc)	Kd (cc/g)	pH	Eh	Temp. (°C)	Contact Period (day)	Bulk Solution	Ionic Strength (M)	Solid-liquid Separation	Reference	No.
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	7.94E+00	4.20E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	7.94E+00	4.50E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	7.94E+00	4.90E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	1.26E+01	5.90E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	1.26E+01	6.00E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	2.00E+01	6.30E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	2.82E+01	6.50E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	3.16E+01	6.40E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	6.31E+01	6.00E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	7.94E+01	6.60E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	1.26E+02	6.40E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	1.58E+02	7.10E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	6.31E+02	6.90E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	8.91E+02	7.00E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	1.00E+03	7.20E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	1.58E+03	6.40E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Bentonite	Np-237	unknown	unknown	unknown	5.00E-02	5.01E+03	7.20E+00	Atomosphere	20	1	HClO4	unknown	0.22 μm	Billon(1982)	3
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	1.71E-07	2.85E+01	1.00E-02	2.51E+02	2.10E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai,et al.(1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	1.71E-07	2.85E+01	1.00E-02	2.51E+02	2.20E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai,et al.(1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	2.00E-07	3.34E+01	1.00E-02	2.00E+02	2.40E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai,et al.(1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	1.85E-07	3.09E+01	1.00E-02	2.24E+02	2.50E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai,et al.(1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	2.00E-07	3.34E+01	1.00E-02	2.00E+02	2.50E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai,et al.(1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	2.26E-07	3.76E+01	1.00E-02	1.66E+02	2.70E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai,et al.(1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	2.16E-07	3.60E+01	1.00E-02	1.78E+02	2.80E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai,et al.(1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	2.32E-07	3.87E+01	1.00E-02	1.58E+02	2.80E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai,et al.(1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	3.00E-07	5.00E+01	1.00E-02	1.00E+02	3.30E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai,et al.(1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	3.34E-07	5.57E+01	1.00E-02	7.94E+01	3.20E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai,et al.(1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	3.68E-07	6.13E+01	1.00E-02	6.31E+01	3.50E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai,et al.(1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	3.68E-07	6.13E+01	1.00E-02	6.31E+01	3.60E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai,et al.(1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.29E-07	7.15E+01	1.00E-02	3.98E+01	4.00E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai,et al.(1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.29E-07	7.15E+01	1.00E-02	3.98E+01	4.30E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai,et al.(1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.29E-07	7.15E+01	1.00E-02	3.98E+01	4.50E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai,et al.(1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.29E-07	7.15E+01	1.00E-02	3.98E+01	4.80E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai,et al.(1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.80E-07	7.99E+01	1.00E-02	2.51E+01	4.80E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai,et al.(1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.68E-07	7.80E+01	1.00E-02	2.82E+01	5.10E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai,et al.(1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.80E-07	7.99E+01	1.00E-02	2.51E+01	5.20E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai,et al.(1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.00E-07	8.34E+01	1.00E-02	2.00E+01	6.00E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai,et al.(1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.56E-07	7.60E+01	1.00E-02	3.16E+01	7.00E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai,et al.(1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.29E-07	7.15E+01	1.00E-02	3.98E+01	7.40E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai,et al.(1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.29E-07	7.15E+01	1.00E-02	3.98E+01	7.50E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai,et al.(1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.56E-07	7.60E+01	1.00E-02	3.16E+01	7.60E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai,et al.(1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.00E-07	6.66E+01	1.00E-02	5.01E+01	2.00E+00	Atomosphere	20	10	Ca/NaClO4	2.00E-02	12000rpm:1h	Kozai,et al.(1994)	4

(continued)

Table 1.2.2-2 Literature Data for Distribution Coefficient of Neptunium on Bentonite
(Data roughly estimated from figure)

Sample	Nuclide	Initial Conc. (M)	Final Conc. (M)	Sorption Ratio (%)	Solid-Liquid Ratio (g/cc)	Kd (cc/g)	pH	En	Temp. (°C)	Contact Period (day)	Bulk Solution	Ionic Strength (M)	Solid-liquid Separation	Reference	No.
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	3.84E-07	6.40E+01	1.00E-02	5.62E+01	2.10E+00	Atomosphere	20	10	Ca/NaClO4	2.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.00E-07	6.66E+01	1.00E-02	5.01E+01	2.10E+00	Atomosphere	20	10	Ca/NaClO4	2.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.56E-07	7.60E+01	1.00E-02	3.16E+01	2.60E+00	Atomosphere	20	10	Ca/NaClO4	2.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.80E-07	7.99E+01	1.00E-02	2.51E+01	2.80E+00	Atomosphere	20	10	Ca/NaClO4	2.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.09E-07	8.49E+01	1.00E-02	1.78E+01	3.20E+00	Atomosphere	20	10	Ca/NaClO4	2.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.45E-07	9.09E+01	1.00E-02	1.00E+01	3.60E+00	Atomosphere	20	10	Ca/NaClO4	2.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.64E-07	9.41E+01	1.00E-02	6.31E+00	4.20E+00	Atomosphere	20	10	Ca/NaClO4	2.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.56E-07	9.26E+01	1.00E-02	7.94E+00	4.80E+00	Atomosphere	20	10	Ca/NaClO4	2.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.18E-07	8.63E+01	1.00E-02	1.58E+01	6.20E+00	Atomosphere	20	10	Ca/NaClO4	2.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.80E-07	7.99E+01	1.00E-02	2.51E+01	7.30E+00	Atomosphere	20	10	Ca/NaClO4	2.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Na-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.56E-07	7.60E+01	1.00E-02	3.16E+01	7.30E+00	Atomosphere	20	10	Ca/NaClO4	2.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.18E-07	8.63E+01	1.00E-02	1.58E+01	2.50E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.00E-07	8.34E+01	1.00E-02	2.00E+01	2.60E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.33E-07	8.88E+01	1.00E-02	1.26E+01	2.60E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.18E-07	8.63E+01	1.00E-02	1.58E+01	2.80E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.45E-07	9.09E+01	1.00E-02	1.00E+01	3.00E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.56E-07	9.26E+01	1.00E-02	7.94E+00	3.10E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.64E-07	9.26E+01	1.00E-02	7.94E+00	3.50E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.45E-07	9.09E+01	1.00E-02	1.00E+01	3.80E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.64E-07	9.41E+01	1.00E-02	6.31E+00	4.30E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.71E-07	9.52E+01	1.00E-02	5.01E+00	4.50E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.00E-07	8.34E+01	1.00E-02	2.00E+01	4.50E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.64E-07	9.41E+01	1.00E-02	6.31E+00	5.50E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.45E-07	9.09E+01	1.00E-02	1.00E+01	6.30E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.56E-07	9.26E+01	1.00E-02	7.94E+00	6.40E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.71E-07	9.52E+01	1.00E-02	5.01E+00	6.40E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.45E-07	9.09E+01	1.00E-02	1.00E+01	7.00E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.45E-07	9.09E+01	1.00E-02	1.00E+01	7.10E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.00E-07	8.34E+01	1.00E-02	2.00E+01	7.20E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.18E-07	8.63E+01	1.00E-02	1.58E+01	7.30E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.18E-07	8.63E+01	1.00E-02	1.58E+01	7.40E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.00E-07	8.34E+01	1.00E-02	2.00E+01	7.50E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	5.00E-07	8.34E+01	1.00E-02	2.00E+01	7.60E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.80E-07	7.99E+01	1.00E-02	2.51E+01	7.60E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.56E-07	7.60E+01	1.00E-02	3.16E+01	7.70E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Ca-KunipiaF	Np-237	6.00E-07	4.56E-07	7.60E+01	1.00E-02	3.16E+01	7.70E+00	Atomosphere	20	10	NaClO4	1.00E-02	12000rpm:1h	Kozai, et al. (1994)	4
Natural Mont.	unknown	unknown	unknown	unknown	unknown	7.80E+01	8.50E+00	Atomosphere	unknown	unknown	distilled water	0.00E+00	unknown	Meijer, et al. (1990)	5
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.58E+01	2.10E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al. (1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.58E+01	3.00E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al. (1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.00E+01	4.00E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al. (1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	6.31E+00	4.20E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al. (1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.00E+01	4.90E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al. (1991)	6

(continued)

Table 1.2.2-2 Literature Data for Distribution Coefficient of Neptunium on Bentonite
(Data roughly estimated from figure)

Sample	Nuclide	Initial Conc. (M)	Final Conc. (M)	Sorption Ratio (%)	Solid-Liquid Ratio (g/cc)	Kd (cc/g)	pH	Eh	Temp. (°C)	Contact Period (day)	Bulk Solution	Ionic Strength (M)	Solid-liquid Separation	Reference	No.
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.26E+01	5.70E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.00E+01	5.90E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	8.91E+00	6.20E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.12E+01	6.20E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.00E+01	6.60E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	5.01E+00	6.50E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	6.31E+00	7.00E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	5.01E+00	7.10E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.26E+01	7.40E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	3.16E+01	7.90E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	2.00E+02	8.00E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	6.31E+02	9.00E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	3.88E+03	9.80E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.58E+04	1.03E+01	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	2.00E+04	1.05E+01	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	3.98E+04	1.08E+01	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	6.31E+04	1.12E+01	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.26E+05	1.19E+01	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.00E+03	9.90E+00	Ar Gas	RT	14	aClO4/Na2CC	0.01/0.3	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	7.94E+02	1.01E+01	Ar Gas	RT	14	aClO4/Na2CC	0.01/0.3	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	3.16E+02	1.09E+01	Ar Gas	RT	14	aClO4/Na2CC	0.01/0.3	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.58E+02	1.13E+01	Ar Gas	RT	14	aClO4/Na2CC	0.01/0.3	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	2.51E+02	1.19E+01	Ar Gas	RT	14	aClO4/Na2CC	0.01/0.3	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	3.16E+02	1.22E+01	Ar Gas	RT	14	aClO4/Na2CC	0.01/0.3	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Bentonite	Np-237	3.79E-12	2.48E-12	3.46E+01	2.30E-02	2.30E+01	unknown	Atmosphere	65	0.01	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	1.81E-12	5.23E+01	2.49E-02	4.40E+01	unknown	Atmosphere	65	0.01	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	1.49E-12	6.07E+01	2.62E-02	5.90E+01	unknown	Atmosphere	65	0.04	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	1.01E-12	7.33E+01	2.47E-02	1.11E+02	unknown	Atmosphere	65	0.17	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	8.11E-13	7.86E+01	2.76E-02	1.33E+02	unknown	Atmosphere	65	1	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	6.25E-13	8.35E+01	2.93E-02	1.73E+02	unknown	Atmosphere	65	2	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	5.25E-13	8.61E+01	3.12E-02	1.99E+02	unknown	Atmosphere	65	6	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	1.75E-12	5.38E+01	2.33E-02	5.00E+01	unknown	Hydrazine	65	0.01	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	1.24E-12	6.74E+01	2.46E-02	8.40E+01	unknown	Hydrazine	65	0.01	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	1.11E-12	7.08E+01	2.61E-02	9.30E+01	unknown	Hydrazine	65	0.04	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	5.81E-13	8.47E+01	2.46E-02	2.24E+02	unknown	Hydrazine	65	0.17	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	4.40E-13	8.84E+01	2.21E-02	3.44E+02	unknown	Hydrazine	65	1	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	2.45E-13	9.35E+01	2.93E-02	4.94E+02	unknown	Hydrazine	65	2	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	1.20E-13	9.68E+01	3.12E-02	9.76E+02	unknown	Hydrazine	65	6	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7

Table 1.2.2- 3 Liquid phase Np species in sorption experiments
(Estimated)

[for experiments in atmosphere]

pH	pe	Total-C (M)	Assumed Np species	Solubility (M)	Solid Phase
2	18.6	1.00E-05	NpO2+	-	NpO2OH
3	17.6	1.00E-05	NpO2+	-	NpO2OH
4	16.6	1.00E-05	NpO2+	-	NpO2OH
5	15.6	1.05E-05	NpO2+	-	NpO2OH
6	14.6	1.46E-05	NpO2+/NpO2CO3-	1.3E-4	NpO2OH
7	13.6	5.57E-05	NpO2+/NpO2CO3-	9.4E-5	NpO2OH
8	12.6	4.69E-04	NpO2CO3-/NpO2+	2.7E-4	NpO2OH
9	11.6	4.79E-03	NpO2CO3-	2.2E-3	NpO2OH
10	10.6	6.71E-02	NpO2CO3-/NpO2(CO3)3 4-	-	NpO2OH/NaNpO2CO3
11	9.6	2.60E+00	NpO2CO3-	-	NaNpO2CO3

Condition for estimation of Np species
 Equilibrium of O2 in atmosphere :
 $pH+pe=20.60$
 Equilibrium of CO2 in atmosphere :
 $\log[H_2CO_3]=-1.46+\log[CO_2(g)]$
 $\log[HCO_3^-]=-7.82+pH+\log[CO_2(g)]$
 $\log[CO_3^{2-}]=-18.15+2pH+\log[CO_2(g)]$
 $[CO_2(g)]=3E-4$ (atm)
 Solubility estimated by using PHREEQE

[for experiments in Ar gas]

pH	pe	Total-C (M)	Assumed Np species	Solubility (M)	Solid Phase
2	17.6	1.00E-09	NpO2+	-	NpO2OH
3	16.6	1.00E-09	NpO2+	-	NpO2OH
4	15.6	1.00E-09	NpO2+	-	NpO2OH
5	14.6	1.05E-09	NpO2+/NpO2(OH)2	3.90E-04	NpO2OH
6	13.6	1.46E-09	NpO2+/NpO2(OH)2	9.20E-05	NpO2OH
7	12.6	5.57E-09	NpO2+	4.80E-05	NpO2OH
8	11.6	4.69E-08	NpO2+	4.30E-05	NpO2OH
9	10.6	4.79E-07	NpO2+	3.90E-05	NpO2OH
10	9.6	6.71E-06	NpO2+/NpO2CO3-	1.90E-05	NpO2OH
11	8.6	2.60E-04	NpO2CO3-/NpO2+	3.40E-05	NpO2OH

Condition for estimation of Np species
 Purity of Ar gas : 99.99% (assumed)
 Equilibrium of O2 in atmosphere :
 $pH+pe=19.60$
 Equilibrium of CO2 in atmosphere :
 $\log[H_2CO_3]=-1.46+\log[CO_2(g)]$
 $\log[HCO_3^-]=-7.82+pH+\log[CO_2(g)]$
 $\log[CO_3^{2-}]=-18.15+2pH+\log[CO_2(g)]$
 $[CO_2(g)]=3E-8$ (atm)
 Solubility estimated by using PHREEQE

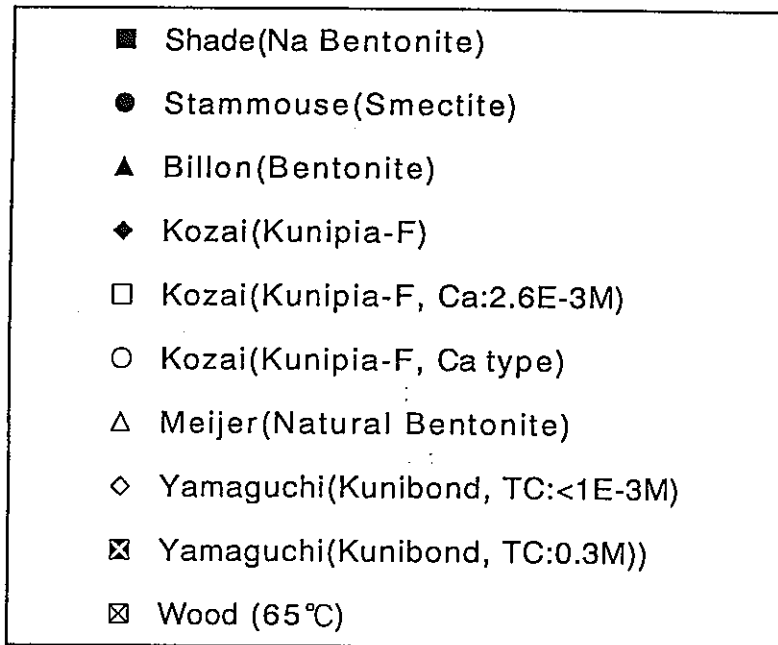
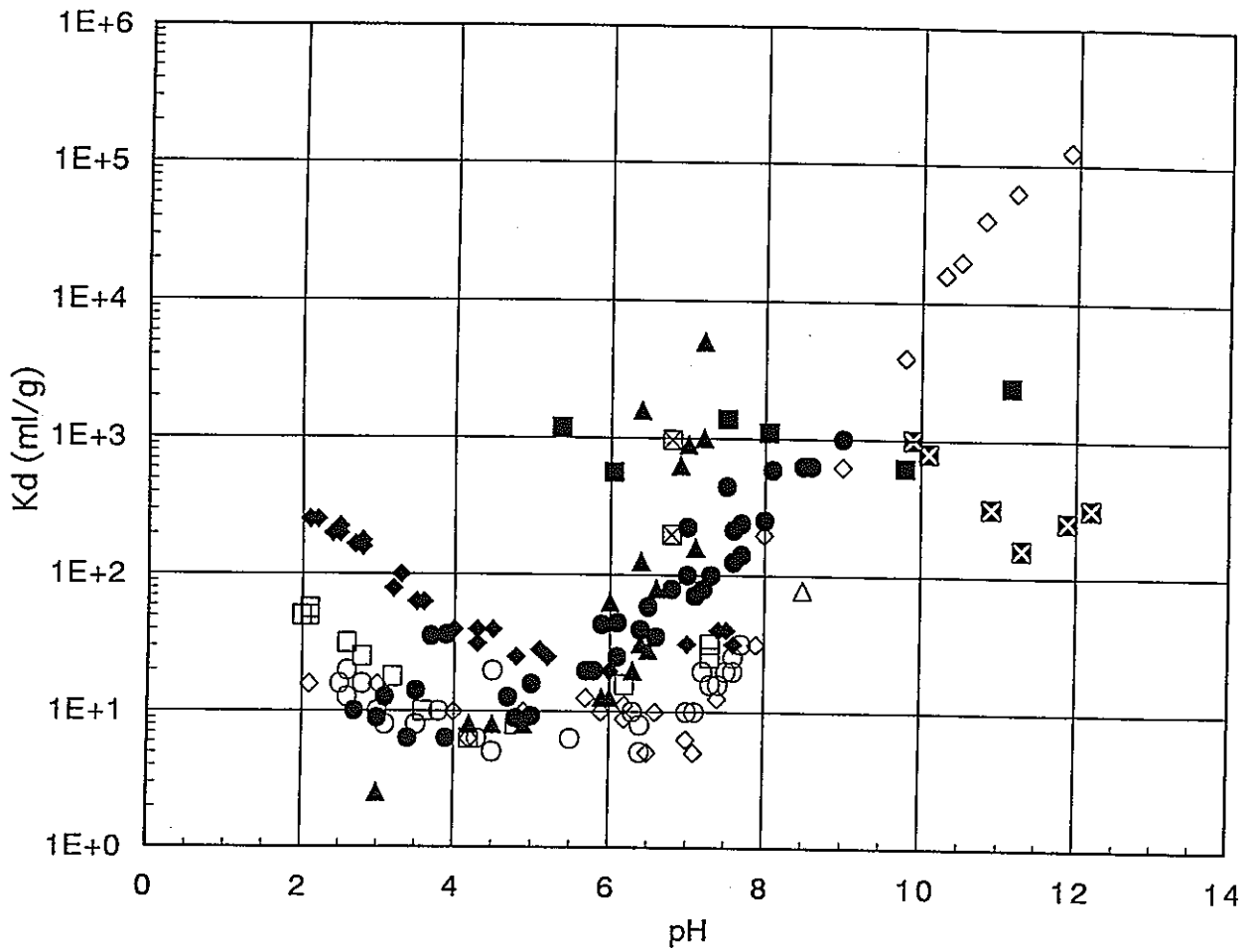


Figure 1.2.2- 1 Literature Kd values as a function of pH

1.3 Diffusion database of Neptunium

Region inside the bentonite is assumed as diffusion controlled. Therefore the diffusivity of nuclide is one of key parameter for the safety assessment.

1.3.1 Procedure of database discussion

Model reported by Sato et al. was considered as backbone model of diffusion database.

1.3.2 Description of Sato model

Fig.1.3.2-1 is the structure of Sato model. The parameters used in the model are summarised in Table 1.3.2-1.

1.3.3 Literature data

Table 1.3.4-1 shows the literature data for Neptunium diffusivities in bentonite. There are several apparent diffusivities however there is no effective diffusivity reported. Sato et al.[10] obtained the apparent diffusivities as a function of dry density of bentonite by using Kunipia-F. Fig. 1.3.4-1 shows the predicted values and literature values. In the prediction, Neptunium is assumed as anion and the distribution coefficients are assumed in the range between 0.1 and 1.0 m³/kg from the discussion of Section 1.2. The predicted values are good agreements with experimental data.

1.3.4 Future theme

Intrinsic data sets are lacked for the discussion of diffusion and sorption. Systematical data acquisition is necessary for the apparent and effective diffusivity.

Table 1.3.2-1 Data and Grouping for Diffusivity

Data and their grouping
Data <diffusion> (target) D_a : apparent diffusivity D_e : effective diffusivity
Data <bentonite specific> ρ_s : theoretical density K_d : distribution coefficient S : specific area of bentonite ϕ_0 : surface potential of bentonite
Data <design> ϵ : porosity ρ_s : apparent (dry) density T : absolute temperature d : width of pore
Data <induced from the other parameters> R_r : retardation factor δ : constrictivity τ : tortuosity $\phi(X)$: electrical potential
Data <known> R : gas constant (8.31451 J/mol/K) λ_0 : equivalent conductivity at infinite dilution F : Faraday constant (96493c/eq) Z : valence k : Boltzman constant (1.380653E-23 J/K) μ : permittivity (6.933E-10 c/Vm for water)

Table 1.3.4-1 Literature Data for Diffusivity of Neptunium in Compacted Bentonite
(Experimental method is the non-steady diffusion test)

Apparent Difusivity (m ² /s)	Sample	Type	Dry Density (g/cm ³)	Period (day)	Co-existent Substance	Temp. (°C)	Reference	No.	Atmosphere
1.49E-12	MX-80	Na	unknown	2	Na:0.001N	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
1.16E-12	MX-80	Na	unknown	2	Na:0.01N	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
1.58E-12	MX-80	Na	unknown	2	Na:0.1N	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
4.80E-13	MX-80	Ca	unknown	2	Ca:0.001M	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
8.40E-13	MX-80	Ca	unknown	2	Ca:0.01M	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
1.16E-12	MX-80	Ca	unknown	2	Ca:0.1M	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
5.90E-13	MX-80	Ca	unknown	2	Ca:0.01N, EDTA:1E-5M	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
6.40E-13	MX-80	Ca	unknown	2	Ca:0.01N, EDTA:1E-3M	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
4.20E-13	MX-80	Ca	unknown	2	Ca:0.01M, citrate:1E-5M	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
5.70E-13	MX-80	Ca	unknown	2	Ca:0.01M, citrate:1E-3M	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
1.10E-13	MX-80	Ca	unknown	2	Ca:0.01M, humic acid:1E-5M	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
1.30E-13	MX-80	Ca	unknown	2	Ca:0.01M, humic acid:1E-3M	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
1.20E-11	MX-80	Na	2	69	none	RT	Torstenfelt(1986)	7	Atmosphere
3.70E-13	MX-80	Na	2	69	none	RT	Torstenfelt(1986)	7	Atmosphere
4.60E-14	MX-80	Na	2	69	none	RT	Torstenfelt(1986)	7	Atmosphere
8.20E-13	MX-80	Na	2	322	none	RT	Torstenfelt(1986)	7	Atmosphere
3.50E-14	MX-80	Na	2	322	none	RT	Torstenfelt(1986)	7	Atmosphere
4.20E-14	MX-80	Na	2	322	Fe:0.5wt. %	RT	Torstenfelt(1986)	7	Atmosphere
2.10E-14	MX-80	Na	2	212	Fe ₃ (PO ₄) ₂ :1wt%	RT	Torstenfelt(1986)	7	Atmosphere
2.20E-13	MX-80	Na	2	unknown	none	RT	Torstenfelt, Allard(1984)	8	Atmosphere
4.50E-15	MX-80	Na	2	unknown	Fe:0.5wt. %	RT	Torstenfelt, Allard(1984)	8	Atmosphere
9.20E-16	MX-80	Na	2	380	Fe:1wt%	RT	Albinsson, et al.(1991)	9	N ₂ (<0.05ppm O ₂)
3.50E-14	MX-80	Na	2	246	FeO:1wt%	RT	Albinsson, et al.(1991)	9	N ₂ (<0.05ppm O ₂)
1.70E-13	MX-80	Na	2	148	Ci:1wt%	RT	Albinsson, et al.(1991)	9	N ₂ (<0.05ppm O ₂)
1.20E-11	Kunipia-F	Na	0.2	unknown	none	RT	Sato, et al.(1992)	10	Atmosphere
5.20E-12	Kunipia-F	Na	0.6	unknown	none	RT	Sato, et al.(1992)	10	Atmosphere

(Continued)

Table 1.3.4-1 Literature Data for Diffusivity of Neptunium in Compacted Bentonite
(Experimental method is the non-steady diffusion test)

Apparent Difusivity (m ² /s)	Sample	Type	Dry Density (g/cm ³)	Period (day)	Co-existent Substance	Temp. (°C)	Reference	No.	Atmosphere
5.00E-12	Kunipia-F	Na	0.8	117	none	RT	Sato, et al.(1992)	10	Atmosphere
2.00E-12	Kunipia-F	Na	1	unknown	none	RT	Sato, et al.(1992)	10	Atmosphere
1.00E-12	Kunipia-F	Na	1.2	unknown	none	RT	Sato, et al.(1992)	10	Atmosphere
3.00E-13	Kunipia-F	Na	1.4	unknown	none	RT	Sato, et al.(1992)	10	Atmosphere
2.00E-13	Kunipia-F	Na	1.6	unknown	none	RT	Sato, et al.(1992)	10	Atmosphere
1.00E-13	Kunipia-F	Na	1.8	unknown	none	RT	Sato, et al.(1992)	10	Atmosphere
3.00E-14	Kunipia-F	Na	2	unknown	none	RT	Sato, et al.(1992)	10	Atmosphere
9.00E-13	Kunigel-V1	Na	1	57	none	90	Tsukamoto, et al.(1992)	11	Atmosphere
5.00E-13	Kunigel-V1	Na	1	182	none	90	Tsukamoto, et al.(1992)	11	Atmosphere
2.00E-12	Kunigel-V1	Na	1	182	none	40	Tsukamoto, et al.(1992)	11	Atmosphere
5.00E-11	Kunigel-V1	Na	0.4	unknown	none	RT	Sato, et al.(1993)	13	Atmosphere
7.00E-12	Kunigel-V1	Na	0.8	unknown	none	RT	Sato, et al.(1993)	13	Atmosphere
1.50E-12	Kunigel-V1	Na	1.4	unknown	none	RT	Sato, et al.(1993)	13	Atmosphere
2.00E-13	Kunigel-V1	Na	2	unknown	none	RT	Sato, et al.(1993)	13	Atmosphere

(Experimental method is the steady diffusion test)

Effective Difusivity (m ² /s)	Sample	Type	Dry Density (g/cm ³)	Period (day)	Co-existent Substance	Temp. (°C)	Reference	No.	Atmosphere
1.20E-10	Kunigel-V1	Na	0.8	42	none	RT	PNC ZJ1211 92-005	14	Atmosphere
2.50E-11	Kunigel-V1	Na	1.4	42	none	RT	PNC ZJ1211 92-005	14	Atmosphere
2.50E-12	Kunigel-V1	Na	1.6	42	none	RT	PNC ZJ1211 92-005	14	Atmosphere

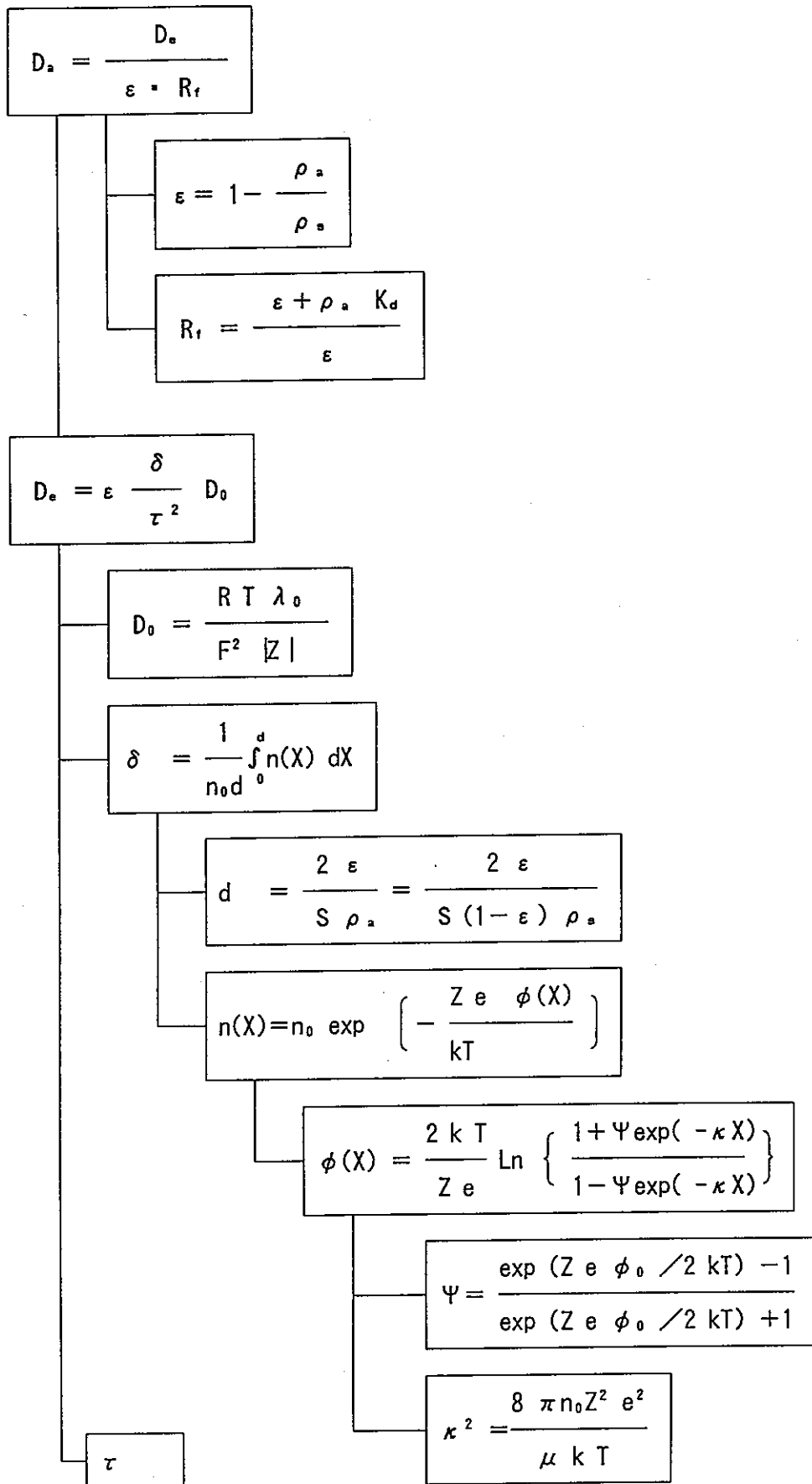


Figure 1.3.2-1 Structure of Sato model (The marks are referred from Table 1.3.2-1)

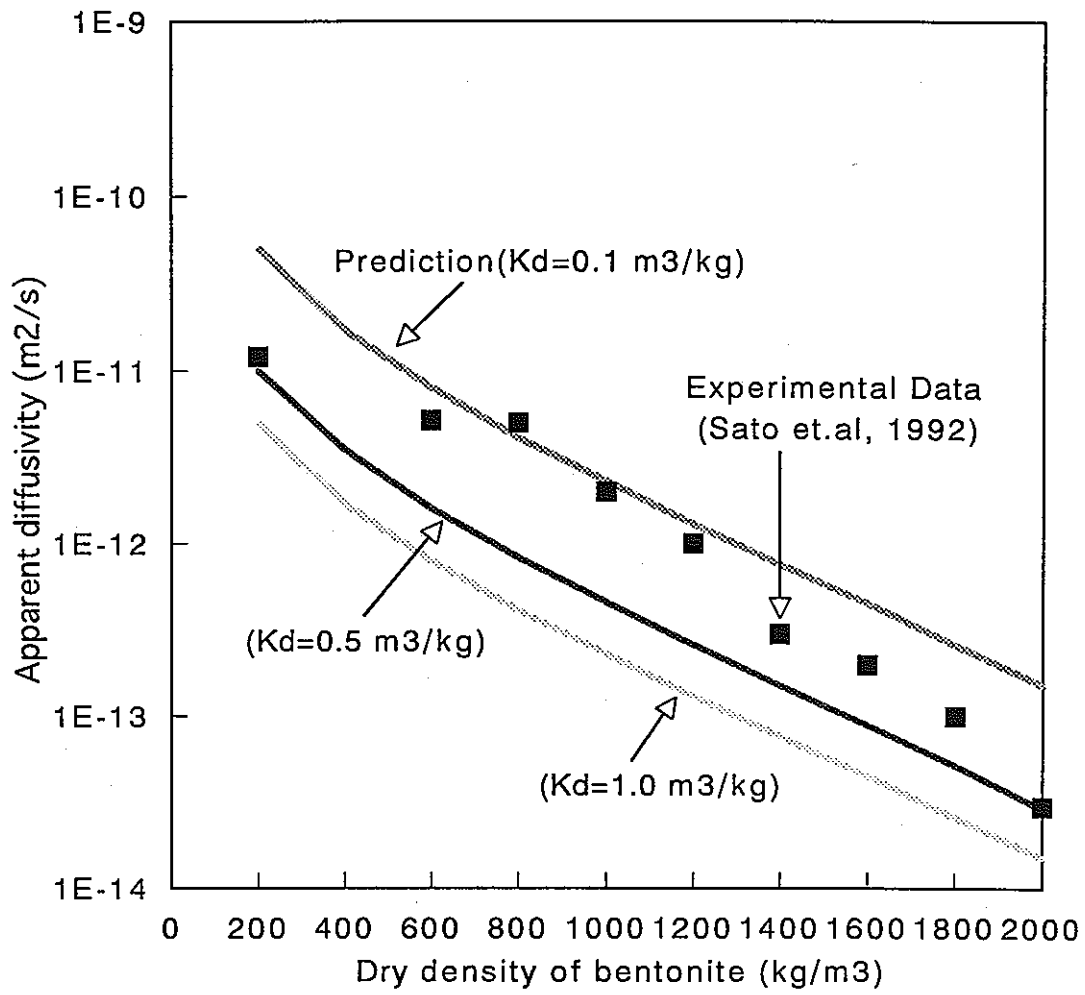


Figure 1.3.4-1
 Comparison of Apparent Diffusivities between
 Experimental Data and Model Prediction
 (Kunipia F, Atmosphere)

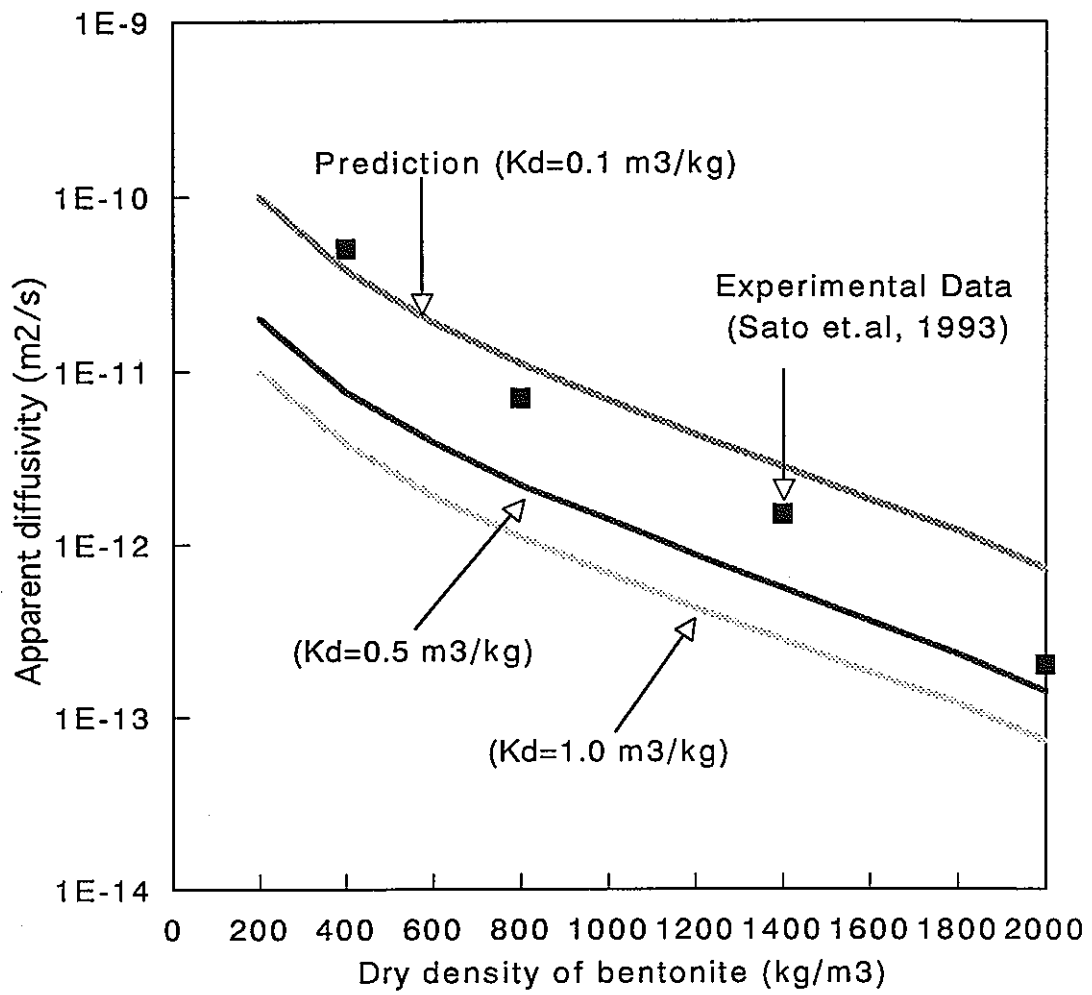


Figure 1.3.4-2
 Comparison of Apparent Diffusivities between
 Experimental Data and Model Prediction
 (Kunigel V1, Atmosphere)

Section 2 ISD Database System: Data Compilation and Porewater Modeling

Within the framework of the Integrated Sorption/diffusion (ISD) database system, experimental sorption and diffusion data for radium, curium, and thorium are compiled and a preliminary evaluation of selected data is presented. The ISD system provides a framework for data records (bentonite characteristics, groundwater composition), fundamental data bases (TDB, ion exchange and surface complexation database), and mechanistic sorption and diffusion models. The final output of the ISD system is the apparent diffusivity, D_a , for PNC key radionuclides. Considering the data for the next PNC performance assessment report (March 2000), the bypass options provided in the ISD system, including the establishment of a sorption (SDB) and diffusion database (DDB) for key elements, have to be utilized.

In the present report, we present a compilation of distribution coefficient, K_d , and apparent diffusivities, D_a , for some key radionuclides, including Ra, Cm, and Th. For Ra and Cm, chemical analogs are also used. For Cm, only few data are available, and Am is used as analog. For Ra, data relevant for Kunigel-V1 and MX-80 are available, and data obtained for Sr are used as support. The distribution coefficients compiled for Ra and Sr may be explained through the mechanistic sorption model contained in the ISD system ("extended Warner model").

The distribution coefficients for Cm(Am) and Th are only evaluated indirectly, since not enough fundamental data are available to model the sorption behavior of these elements. No attempt is made, at present, to explain the collected apparent diffusivities for the aforementioned key elements through the use of the mechanistic diffusion model of Sato, et al., due to a lack of fundamental data. A brief review of the ISD system is also presented, to show how compilations of published K_d and D_a values can be used within the framework of the ISD system.

In order to evaluate the usefulness of compiled K_d 's, it is necessary to

obtain information on the porewater composition of the respective bentonite at a relevant degree of composition. The porewater speciation of compacted Kunigel-V1 bentonite in contact with four reference PNC groundwaters is calculated with the help of the extended Wanner model. Such calculations provide a basis to calculate the speciation on the key elements treated in the present report, and to evaluate the compiled data.

Finally, examples of ISD data records for compacted Kunigel-V1 bentonite (dry density=1800 kg/m³) in contact with four PNC reference groundwater are presented. These data sheets contain the following information:

- calculated porewater speciation for compacted Kunigel-V1 in contact with each groundwater
- calculated surface characteristics of the bentonite
- predicted solution speciation of Ra, Am, and Th for each bentonite/groundwater system
- predicted surface speciation of Ra, and the Kd value derived from this information
- estimated Kd values for Am and Th

Section 3 ISD Modeling of Cesium Diffusion in Bentonite

The Integrated Sorption/Diffusion (ISD) database system contains fundamental databases (groundwater composition, bentonite characteristics, and TDB), as cross-linked mechanistic sorption and diffusion models according to the PNC approach. The final purpose of database and models is to predict the apparent diffusivity D_a of key radionuclides in compacted bentonite.

In order to obtain reliable predictions of D_a in compacted bentonite, i.e., at high dry densities, the distribution coefficient K_d needs to be known for the respective dry density. Since measured values for K_d are only available for low dry densities, the mechanistic sorption model has to be used to calculate the K_d corresponding to the relevant conditions. The values serves as a key input parameter for the mechanistic diffusion model. This important link between sorption and diffusion model requires a high degree of compatibility of the two models in order to be consistent with the ISD approach.

A key parameter for the mechanistic interpretation of diffusion processes in compacted bentonite is the constrictivity of the bentonite pores, δ . If this parameter is interpreted as a geometric factor, i.e., as a measure of the pore shape, correct predictions of D_a are not possible. Without the introduction of corrections that are not consistent with the ISD concept, predicted apparent diffusivities of cations are much lower than determined in diffusion experiments.

PNC adopted a definition of the constrictivity that is based on the same characteristics of bentonite as the mechanistic sorption model, the structure negative charge existing on the layer surfaces of smectite. In the present concept, this charge gives rise to ion exchange sites where migrating cations are sorbed and retarded, as well as the buildup of an electric potential field in the pores that leads to an attraction of dissolved cations into the pores. This attraction explains the high apparent diffusivities observed in experiments, and the diffusion of ions in compacted bentonite can be modeled correctly while being consistent with the ISD system. Constrictivity is

interpreted as the ratio of the concentration of an ion in the pore to its concentration in the bulk solutions.

In the present report, this concept is applied to model the diffusion of cesium in compacted Kunigel-V1 and Kunipia-F bentonite. Particular emphasis is placed on evaluating the degree of compensation of the structural charge as a common basis of both sorption and diffusion model. The degree of compensation of the structural charge determines its relative contribution to the electric potential in the pores and the cation exchange capacity (CEC). To facilitate the necessary calculations, the computer code APPDIFF was developed. The diffusion of Cs in bentonite was used as a test case, because the sorption model for Cs is already established and experimentally verified. It is shown that the diffusion of Cs in Kunigel-V1 as well as Kunipia-F bentonite can be modeled successfully for a wide range of dry densities by assuming that the CEC represents 68% of the structural charge in both bentonites.

References

Section 1.1

- [1] R.J.Lemire, An Assessment of the Thermodynamic Behavior of Neptunium in Water and Model Groundwaters from 25 to 150°C, AECL-7817 (1984)
- [2] R.J.Lemire, F.Garisto, The solubility of U, Np, Pu, Th and Tc in a Geologic Disposal Vault for Used Nuclear Fuel, AECL-10009 (1989)
- [3] S.L.Phillips, F.V.Hale, et al., Thermodynamic Tables for Nuclear Waste Isolation, NUREG/CR-4864 (1988)
- [4] J.Fuger, V.A.Medvedev, The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds Part 12 The Actinide Inorganic Complexes, IAEA (1992)
- [5] J.Fuger, F.L.Oetting, The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds Part 2 The Actinide Aqueous Ions, IAEA, p.35 (1976)
- [6] Chemical Behavior of Neptunium in Groundwater, J. At. Energy Soc. Japan, Vol.32, No.10, pp.970-974 (1990)
- [7] R.J.Silva, G.Bidoglio, et al., Chemical Thermodynamics of Americium, OECD/NEA, Elsevier (1995)
- [8] D.Rai, J.L.Swanson, et al., Solubility of $\text{NpO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ in the Presence of Cu(I)/Cu(II) Redox Buffer, Radiochimica Acta 42, pp.35-41 (1987)
- [9] A.I.Moskvin, Hydrolytic Behavior of Neptunium(IV, V, VI), Radiokhimiya, Vol. 13, No. 5, pp.681-688 (1971)
- [10] D.Rai, J.L.Ryan, Neptunium(IV) Hydrous Oxide Solubility under Reducing and Carbonate Condition, Inorg. Chem., Vol.24, No.3, pp.247-251 (1985)
- [11] F.T.Ewart, S.J.M.Gore, et al., The Solubility of Neptunium(IV) at High pH, AERE R 11975 (1985)
- [12] M.I.Pratopo, H.Moriyama, et al., The Behavior of Neptunium under Reducing Conditions, High Level Waste and Fuel Management, Vol.2, p.309-312 (1989)
- [13] T.E.Eriksen, P.Ndalamba, et al., SKB TR 93-18 (1993)
- [14] S.Nakayama, H.Arimoto, et al., Column Experiments on Migration of Neptunium(V), Radiochimica Acta 44/45, pp.179-182 (1980)

- [15] H. Itagaki, S. Nakayama, et al., Effect of Ionic Strength on the Solubility of Neptunium(V) Hydroxide, *Radiochimica Acta* 58/59, pp.61-66 (1992)
- [16] V. Neck, J. I. Kim, et al., Solubility and Hydrolysis behavior of Neptunium(V), *Radiochimica Acta* 56, pp.25-30 (1992)
- [17] I. Grenthe, J. Fuger, et al., Chemical Thermodynamics of Uranium, OECD/NEA, Elsevier (1992)
- [18] S. Nagasaki, S. Tanaka, et al., Speciation and Solubility of Neptunium in Underground Environments by Paper Electrophoresis, *J. Radio. Nucl. Chem.*, Vol.124, No.2, pp.383-395 (1988)
- [19] G. Bidoglio, G. Tanet, et al., Studies on Neptunium(V) Carbonate Complexes under Geologic Repository Conditions, *Radiochimica Acta* 38, pp.21-26 (1985)
- [20] H. Moriyama, M. I. Pratopo, et al., The Solubility and Colloidal Behavior of Neptunium(IV), *The Science of the Total Environment*, 83, pp.227-237, (1989)
- [21] P. Vitorge, H. Capdevila, et al., Review of Np(IV) in Aqueous Carbonate/Bicarbonate Solutions, in *Migration 95* (to be published 1995?)
- [22] M. I. Pratopo, H. Moriyama, et al., Carbonate Complexation of Neptunium(IV) and Analogous Complexation of Ground-Water Uranium, *Radiochimica Acta* 51, pp. 27-31 (1990)
- [23] V. Neck, W. Runde, et al., Solid-liquid Equilibria of Neptunium(V) in Carbonate Solutions of Different Ionic Strength: II. Stability of the Solid Phase, *J. of Alloys and Compounds*, 225, pp.295-302 (1995)
- [24] D. L. Clark, D. E. Hobart, Actinide Carbonate Complexes and Their Importance in Actinide Environmental Chemistry, *Chem. Rev.*, pp.25-48 (1995)
- [25] Y. Inoue, O. Tochiyama, Studies of the Formation of Complexes of Np(V) with Inorganic Ligands by Means of Solvent Extraction with 2-Thenoyltrifluoroacetone and 1,10-Phenanthroline. II. Fluoro, Sulfato, and Phosphato Complexes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol.58, No.8, pp.2228-2233 (1985)
- [26] V. Neck, Th. Fanghanel, et al., Thermodynamics of Neptunium(V) in Concentrated Salt Solutions: Chloride Complexation and Ion Interaction (Pitzer) Parameters for the NpO_2^+ Ion, *Radiochimica Acta* 69, pp.39-47

(1995)

- [27] J. I. Kim, T. Sekine, Complexation of Neptunium(V) with Humic Acid, *Radiochimica Acta* 55, pp.187-192 (1991)
- [28] Y. Sakamoto, S. Nagao, Influence of Humic Acid on Sorption of Neptunium(V) onto Soil, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol.353, pp.997-1004 (1995)
- [29] H. Moriyama, Y. Nakata, Humate Complexation of Neptunium(V) and its Modeling, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol.353, pp.1129-1136 (1995)
- [30] L. Maya, Hydrolysis and Carbonate Complexation of Dioxoneptunium(V) in 1.0 M NaClO₄ at 25°C, *Inorg. Chem.*, 22, pp.2093-2095 (1983)
- [31] CH. Lieser, W. Treiber, et al., Hydrolysis Reactions of Neptunium(V), *Radiochimica Acta* 38, pp.27-28 (1985)
- [32] F. Rosch, M. Milanov, et al., Electromigration of Carrier-free Radionuclides 5. Ion Mobilities and Hydrolysis of Np(V) in Aqueous Perchlorate Solutions, *Radiochimica Acta* 42, pp.43-46 (1987)
- [33] I. Grenthe, O. Robouch, et al., Chemical Equilibria in Actinide Carbonate Systems, *J. of Less-Common Metals*, 122, pp.225-231 (1986)
- [34] Y. Inoue, O. Tochiyama, Studies of the Complexes of Np(V) with Inorganic Ligands by Solvent Extraction with Thenoyltrifluoroacetone and 1,10-Phenanthroline. I. Carbonato Complexes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol.58, No.2, pp.588-591 (1985)
- [35] H. Nitsch, E. M. Standifer, Neptunium(V) Complexation with Carbonate, *Lanthanide and Actinide Research*, 3, pp.203-211 (1990)
- [36] P. L. Brown, H. Warner, Predicted Formation Constants using the Unified Theory of Metal Ion Complexation, *OECD/NEA* (1987)
- [37] P. R. V. Rao, N. M. Gudi, et al., The Complexing of Np(V) by some Inorganic Ligands, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41, pp.235-239 (1979)

Section 1.2

- [1] J. W. Shade, L. L. Ames, et al., Actinide and Technetium Sorption on Iron-Silicate and Dispersed Clay Colloids, *ACS Symp. Ser.*, No.246, pp.67-77

(1984)

- [2] D.Stammose, J.Ly, et al., Sorption Mechanisms of Three Actinides on a Clayey Minerals, *Applied Clay Science*, 7, pp.225-238 (1992)
- [3] A.Billon, Fixation D'Elements Transuraniens a Differents Degres D'Oxydation sur les Argiles, *Environ. Migr. Long Lived Radionuclides*, pp.167-176 (1982)
- [4] N.Kozai, T.Ohnuki, et al., Effect of Calcium Ion on Sorption of Neptunium by Smectite, *J. At. Energy Soc. Japan*, Vol.36, No.10, pp.955-957 (1994)
- [5] A.Meijer, I.Triay, et al., Sorption of Radionuclides on Yucca Mountain Tuffs, *Proc. Top. Meet. Nucl. Waste.*, pp.113-117 (1990)
- [6] T.Yamaguchi, M.I.Pratopo, Adsorption of Cesium and Neptunium(V) on Bentonite, *International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management(3rd), RECOD91, Vol.2*, pp.999-1004 (1991)
- [7] M.I.Wood, G.D.Aden, Evaluation of Sodium Bentonite and Crushed Basalt as Waste Package Backfill Materials, *RHO-BW-ST-21* (1982)
- [8] D.C.Girvin, L.L.Ames, et al., Neptunium adsorption on Synthetic Iron Oxyhydroxide, *J. of Colloid and Interface Science*, Vol.141, No.1, pp.67-78 (1991)
- [9] M.I.Pratopo, T.Yamaguchi, et al., Adsorption of Np(IV) on Quartz in Carbonate Solutions, *Radiochimica Acta*, 55, pp.209-213 (1991)
- [10] W.L.Lindsay, *Chemical Equilibria in Soils*, John Wiley & Sons, 1979

Section 1.3

- [1] H.Sato, M.Yui, et al., Diffusion Behavior for Se and Zr in Sodium-Bentonite, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, Vol.353, pp.269-276 (1995)
- [2] A.Muurinen, Diffusion of anions and cations in compacted sodium bentonite, *VTT publications 168* (1994)
- [3] F.Brandberg, K.Skagius, Porosity, Sorption and Diffusivity Data Compiled for the SKB 91 Study, *SKB 91-16* (1991)
- [4] D.W.Oscarson, Comparison of Measured and Calculated Diffusion coefficients

- for Iodine in Compacted Clays, Clay Minerals, 29, pp.145-151 (1994)
- [5] H.Kato, M.Muroi, et al., Estimation of Effective Diffusivity in Compacted Bentonite, Mat.Res.Soc.Symp.Proc., Vol.353, pp.277-284 (1995)
- [6] S.Staunton, P.G.Clay, et al., Diffusion of Neptunium(V) in Clays, radiochimica Acta, 49, pp.147-153 (1990)
- [7] B.Torstenfelt, Migration of Actinides Thorium, Protactinium, Neptunium, Plutonium and Americium in Clay, Radiochimica Acta, 39, pp.105-112 (1986)
- [8] B.Torstenfelt and B.Allard, The Retention of Redox Sensitive Waste Elements in Compacted Bentonite, Mat.Res.Soc.Symp.Proc., Vol.26, p.789 (1984)
- [9] Y.Albinsson, B.Ch-Satmark, et al., Transport of Actinides and Tc through Bentonite Backfill Containing Small Quantities of Iron and Copper, Radiochimica Acta, 52/53, pp.283-286 (1990)
- [10] H.Sato, T.Ashida, et al., Effect of Dry Density on Diffusion of Some Radionuclides in Compacted Bentonite, J.of Nucl.Sci.Tech., 29, 9, pp.873-882 (1992)
- [11] M.Tsukamoto, T.Ohe, et al., Verification of the Safety Analysis Codes for Geological Disposal of High-Level Radioactive Wastes, Komae Research Laboratory Rep. No.T91077, 1992
- [12] W.J.Moore, interpreted by R. Hujishiro, Phisycs-Chemistry ver.4, p.542, Tokyokagakudoujinn, 1974
- [13] H.Sato, T.Ashida, et al., Study on Retardation Mechanism of ^3H , ^{99}Tc , ^{137}Cs , ^{237}Np and ^{241}Am in Compacted Sodium Bentonite, Mat.Res.Soc.Symp.Proc., Vol.294, p.403 (1993)
- [14] H.Tanaka, Study on the Pore Structure of Comapcted Bentonite, PNC ZJ1211 92-005 (1992)