

ニアフィールドにおける物質移動に関する調査研究

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

技術資料		
開示区分	レポート No.	受領日
Σ	J1533 94-001	1994, 6, 8
この資料は技術管理室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です 動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室		

1994年3月

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示または内容漏洩がないよう管理して下さい。また、今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

本資料についての問い合わ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

技術協力部 技術管理室

ニアフィールドにおける物質移動に関する調査研究

要 旨

地層中における核種の移行挙動を把握するため、岩石中における核種の拡散挙動及び地下水の核種の挙動の把握のための実験研究を実施するとともに、TRU核種の溶液化学について、その現象と条件を把握する研究のための考察を行った。

(1) 地下水中の核種移行に関する研究

花崗岩中におけるウランの拡散実験及び花崗岩の構成鉱物である黒雲母への吸着挙動に関する実験を行い、そのメカニズムについて考察を行った。拡散実験では、花崗岩試料をウラン溶液に接触させた後に表面を研磨し α スペクトロメータにより核種の深さ方向の濃度分布を調べた。また、吸着実験では、花崗岩試料から採取した黒雲母をウラン溶液に接触させた後、フルオリメータにより濾液中のウラン濃度を測定することにより吸着量を求めた。

また、地下水の核種の移行挙動を把握するために、蒸気圧法によりスメクタイト中の水の熱力学的特性を測定し、また、x線回析法によりスメクタイトの底面間隔の測定を行った。これらの測定結果から、層間水、吸着水、微細な間隙の内壁付近の水、間隙中央部の水等の種々の異なる性質を有する水の存在と水の存在割合についての検討を行った。

(2) TRU核種の溶液化学に関する研究

処分後の地質環境中におけるTRU核種の挙動を把握するために、種々の地下水条件下における様々な化学種としての存在状態について、また、加水分解をすることにより生成される錯体やコロイドについて、さらに核種移行に与えるこれらの影響等複雑なTRU溶液化学についてその現象を解明する方法について検討を行った。

本報告書は、財団法人 原子力安全研究協会が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した調査研究の成果である。

Study on the Behavior of Radioactive Nuclides in Near Field

ABSTRACT

With the object of getting data on migration of radioactive nuclides under the condition of deep geological formation, some phenomena were observed and some data were obtained by experimental study. On the basis of these information, the behavior of Radioactive Nuclides were considered. One of the experiment is about diffusion of radionuclides through the fissures and matrix of rock. The other is about behavior of water in the microstructure of clay.

And with the same object, some discussion about chemical behavior of TRU solution was proceeded.

(1) Study on the radionuclides migration in the groundwater

By the experiments of uranium dispersion through granite and radionuclides sorption behavior on biotite which is main constituent minerals of granite, some data were obtained. On the basis of these data, the mechanism of the uranium diffusion and adsorption were investigated. For the study of the diffusion, after granite samples were contacted with the uranium solution for some months, the surface of the samples were ground and then the activity of each samples were measured accordance with the depth by using α spectroscopy. On the other hand, for the study of the sorption behavior, after biotite which were collected from crashed granite were contacted with uranium solution, uranium activity in the solution was measured by using fluorimeter.

Properties of water in compacted bentonite may have an important role on solubility of nuclides in such water, thermodynamic calculation of relevant chemical form of nuclide as well as the modelling of nuclide migration. In an attempt to determine the thermodynamic properties of the water in the compacted bentonite, vapor pressure of the water in the bentonite was measured as functions of water content and temperature.

(2) Study on chemical behavior of the TRU solution

From the point of future efficient study, discussion were made on the status quo in this field through the world, on the method that should be taken and on priority of the experiment that should be carried out for our study.

Work performed by Nuclear Safety Research Association under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

核種移行調査専門委員会

委員構成

平成6年3月現在

敬称略・50音順

委員長	東 邦夫	京都大学工学部原子核工学科教授
委員	佐藤 正知	北海道大学工学部原子工学科助教授
”	朽山 修	東北大学工学部原子核工学科助教授
”	古屋 廣高	九州大学工学部応用原子核工学科教授
”	三頭 聰明	東北大学金属材料研究所附属材料試験炉共用施設助教授
”	森山 裕丈	京都大学原子炉実験所教授
研究協力者	出光 一哉	九州大学工学部応用原子核工学科助教授
アドバイザー	佐々木憲明	動力炉・核燃料開発事業団環境技術開発推進本部 処分研究グループ主幹
”	園部 一志	動力炉・核燃料開発事業団環境技術開発推進本部 処分研究グループ

目 次

1. 地下水中における核種移行に関する研究	1
1.1 稲田花崗岩中のウランの拡散挙動	1
1.2 スメクタイト中の水の熱力学的性質	26
2. TRU核種の溶液化学に関する研究	43
2.1 TRU核種の基本的特性	43
2.2 TRU核種に関する知見の収集整理	74
3. 関連情報の収集・整理	87
3.1 「ゴアレーベン帯水層システムにおけるアクチニドイオンと地下水コロイドとの化学的相互作用」	87
Chemical Interactions of Actinide Ions with Groundwater Colloids in Gorleben Aquifer System.	
3.2 「地下水中におけるアクチニドコロイドの生成」	100
Actinide Colloid Generation in Groundwater.	
3.3 「地下水中におけるアメリシウムコロイドの生成とレーザー励起光音響分光法による化学種の決定」	127
Americium Colloid Generation in Groundwaters and its Speciation by Laser-Induced Photoacoustic Spectroscopy.	
3.4 「フミン酸を含む溶液中でのホウケイ酸ガラスの浸出：金属元素の挙動」	134
Leaching of Borosilicate Glasses by Solutions Containing Humic Acids: Behaviour of Metallic Elements	
3.5 「地下水環境におけるプルトニウムとフミン酸の相互作用並びにその移動」	141
Interaction and Transport of Plutonium-Humic Acid Particles in Groundwater Environment.	

第 1 章 地下水中における核種移行
に関する研究

1. 地下水中における核種移行に関する研究

1. 1 稲田花崗岩中のウランの拡散挙動

1.1.1 序論

原子炉運転に伴い発生する使用済燃料を再処理する際には、高レベル放射性廃液が生じる。高レベル放射性廃液は、多量の核分裂生成物や長半減期の α 線放出核種を含んでいる。従って高レベル放射性廃液を処分する際には、化学的に安定な形態に固化した後、生物圏から十分離れた安定した場所を選び、かつ非常な長期間にわたって有害核種の生物圏への移行を妨げる必要がある。

日本では、高レベル放射性廃液は、ステンレス製キャニスタ内にガラス固化され、数十年間地上で貯蔵したあと、オーバーパック（密封容器）に入れ、地下数百～千mの地質的に安定な岩石層中に埋設する計画である。その処分場としては、地球上に広く分布する花崗岩層が有力な候補としてあげられている。

長期間経過した後に容器が壊れると、地層処分されたガラス固化体が地下水と接触するようになる。その後、ガラス固化体中に含まれる長半減期の放射性核種が地層中に漏出する。漏出した放射性核種は岩盤の亀裂中を流れる地下水によって移動する。放射性核種が岩石の亀裂中を移動する際、核種と岩石との相互作用による核種移行の遅延が起こる。この遅延の原因となる現象としては、核種の亀裂表面への吸着・脱着や、微細な亀裂を経路とした岩石母相内への拡散が考えられる。この遅延の要因となる核種の拡散挙動や吸着挙動を知ることが、地層処分の安全評価をする上で重要な問題の一つである。

これまでの実験により、岩石中の放射性核種の拡散係数は、同じ場所から採取された岩石試料を用いてもかなりの違いがあることが分かっている。この原因としては、岩石の鉱物組成や、岩石に走っている亀裂の影響などが考えられる。

そこで、本研究では、高レベル放射性廃棄物に含まれる代表的なアクチニド元素であり、その科学的性質も良く知られているウランを用いて、花崗岩中でのウランの拡散挙動および花崗岩構成鉱物である黒雲母への吸着挙動について実験研究を行なった。

1.1.2 実験

(1) 拡散実験

(i) 花崗岩試料

花崗岩は、石英、正長石、斜長石及び有色鉱物（雲母など）を主成分とする深成岩の一種で、有白質粗粒完晶質岩である。本実験で試料として用いた花崗岩は、茨城県笠間市稲田産の花崗岩で、比較的黒雲母のような有色鉱物を多く含む花崗岩である。試料として用いた花崗岩の鉱物組成を表1に、化学組成を表2に示す。

表1 稲田花崗岩の鉱物組成

基本構成鉱物		重量比 (w t %)	
石英	SiO ₂	4 8	
斜長石	(Na,Ca)Al ₁₋₂ Si ₃₋₂ O ₈	2 4	
カリ長石	KAlSi ₃ O ₈	2 3	
副成分鉱物		5	
黒雲母	K(Mg,Fe) ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	磁鉄鉱	Fe ₃ O ₄
角閃石	Na ₀₋₁ (Mg,Ca,Fe,Al)(Al,Si) ₄ O ₁₁ (OH) ₂	黄鉄鉱	FeS ₂
ジルコン	ZrSiO ₄	くさび石	CaTiSiO ₅
リン灰石	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH,F)	緑柱石	Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈

表2 稲田花崗岩の平均化学組成

組成	重量比 (w t %)	組成	重量比 (w t %)
SiO ₂	6 9.1 7	TiO ₂	0.3 9
Al ₂ O ₃	1 5.0 0	FeO	2.4 8
Fe ₂ O ₃	1.0 5	CaO	3.1 5
MgO	1.1 5	Na ₂ O	3.4 5
K ₂ O	3.0 1	P ₂ O ₅	0.3 1
MnO	0.1 0		
H ₂ O(+)	0.7 1	H ₂ O(-)	0.3 0

試料として、直径25mm、高さ35mmの円柱形に成形された花崗岩ブロックを用いた。この試料表面を、付着物及び風化物の影響を取り除くため100~800番の耐水研磨紙で研磨した。また、ウランを含んだ溶液と接触させる一面に関しては、表面を鏡面化する目的でさらに2000番の研磨紙までの研磨を行った。その後、あらかじめHCl及びNaOHでpHをそれぞれおよそ2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12に調整した精製水中にこの花崗岩を浸して真空デシケーター内で脱気し、岩石内の空隙をそれぞれの溶液で満たした。この後二十日間程度pH変化を観察し、溶液が初めに設定したpHで安定するまでHCl及びNaOHを用いて調整し続けた。ほぼpHが安定したところで花崗岩を取りだし、円筒面をシリコンチューブで被覆した。また、底面、及びトレーサー溶液と接触させる面の岩石とシリコンチューブの境界は、エポキシ樹脂を用いて被覆した。完成した試料を再び、あらかじめ設定し

たpHに調整した精製水中に浸して真空デシケーター内で脱気し、岩石内の空隙をそれぞれの溶液で満たした。この後一ヶ月程度pH変化を観察し、溶液が初めに設定したpHで安定するまでHCl及びNaOHを用いて調整し続けた。

(ii) トレーサー溶液

本実験では、花崗岩中に含まれる天然ウランとトレーサーとしてのウランとを区別するために、トレーサーとして天然には存在しないウラン-233（半減期16万年、100% α 崩壊）を用いた。まず、 UO_2 粉末状であったウラン-233を硝酸に溶かし、硝酸ウラニル溶液とした。次に、脱イオン水200ccにこの硝酸ウラニル溶液を入れ、ウラン濃度を0.48 mmol/lとした。浸入実験時にはこの溶液をさらに10倍に希釈し、0.048 mmol/lとして用いた。この際、溶液のpHはHCl及びNaOHを用いて調整した。

(iii) 浸入実験

岩石試料をトレーサー溶液45mlとプラスチック容器内で接触させ、30°Cに設定した恒温槽内で一定期間行った。接触時の様子を図1に示す。接触溶液のpHはHCl及びNaOHを用いて調整し、あらかじめそれぞれの岩石試料に設定した値（2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12）とした。接触期間中、溶液のpH変化を適時測定し、大幅な変化が見られるものに対しては再調整を行った。再調整はHCl及びNaOHを用いて行い、調整する時期はpHが初期設定値からおよそ0.25以上変化しない事を目安とした。本実験では、ウラン-233を岩石試料における花崗岩の露出した一面からのみ浸入させ、表面から深さ方向に浸入していく一次元の拡散挙動について検討した。

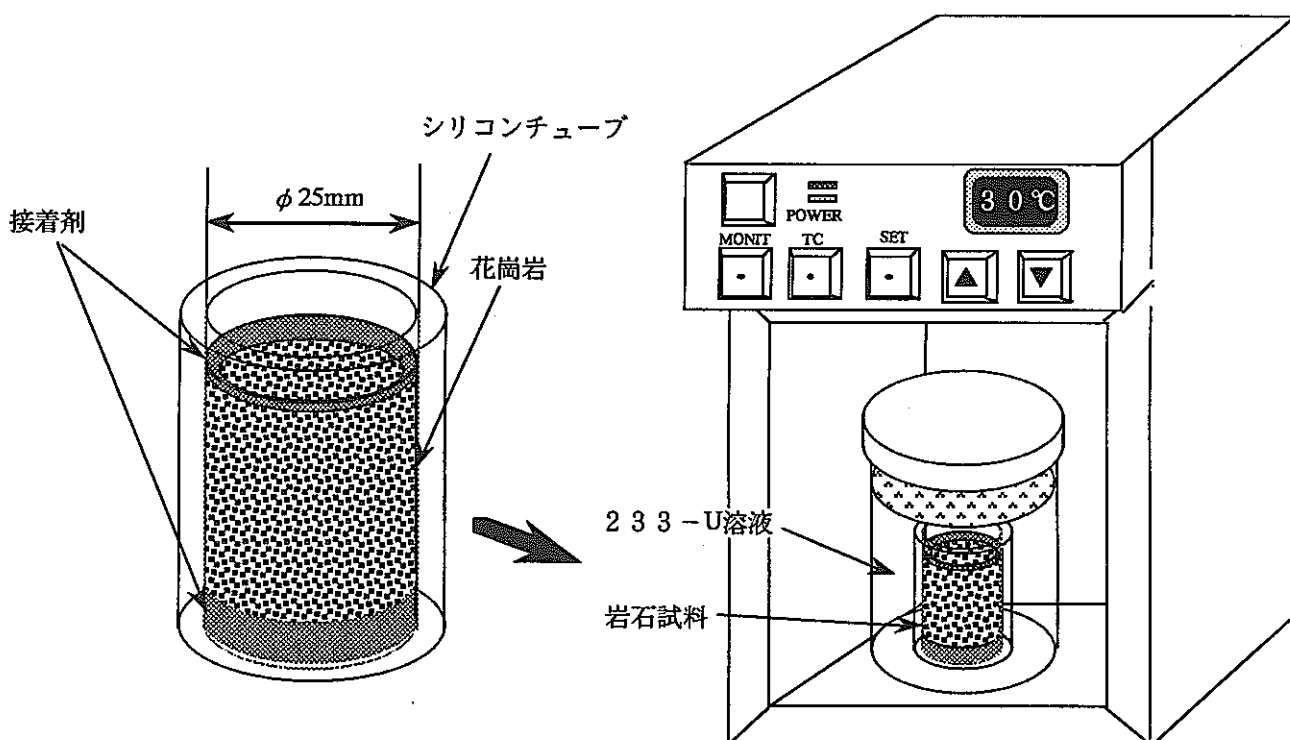


図1 浸入実験時の様子

(iv) 測定

一定期間トレーサー溶液と接触させた試料を取り出し、約一日間乾燥させた。その後接触面以外の花崗岩を被覆していたシリコンチューブ及び接着剤を取り除き、さらに一週間程度乾燥させた。乾燥終了後接触面を240番の耐水研磨紙を用いておよそ0.5~1.5mm 間隔で研磨し、その研磨ごとの試料表面を測定用試料とした。

測定用試料のウラン定量には、SEIKO EG&G α スペクトロメータ（表面障壁型Si半導体検出器）を用いた。測定用試料の表面を検出窓から5 mmの位置に置き、ウラン-233から放出される4.824MeVの α 線を測定した。この際、接着剤で被覆していた接触面周囲の影響を除くため、直径2 cmの測定窓を設けた紙片を測定用試料にのせ測定を行った。測定で得られたピークから測定用試料ごとのウラン濃度（cps）を計算し、試料中のウランの深さ方向の濃度プロファイルを作製した。また、接触溶液のウラン濃度は、浸入実験後岩石試料をトレーサー溶液から取り出す際に、溶液0.2ccをステンレス皿に取り蒸発乾固させたものを試料として定量した。

また、pH5の試料については研磨毎に試料表面に α オートラジオグラフをのせ、放射性核種の岩石中における分布状態を調べた。 α スペクトロメータを用いてウラン濃度の定量を行った後、測定用試料の表面に α オートラジオグラフをのせ、1日から7日放置した。今回用いた α オートラジオグラフは、 α オートラジオグラフ用プラスチック（CR39）で、 α ダメージを受けた部分がアルカリに溶解する性質を持つ[1、2、3、4]。その後、 α オートラジオグラフを60℃、8Nの水酸化ナトリウム溶液中で3時間現像した。そして、現像した α オートラジオグラフをマクロ写真撮影し、そのときの測定用試料の花崗岩のマクロ写真とあわせて岩石中のウランの分布状態を調べた。

(2) 吸着・脱離実験

(i) 花崗岩試料

花崗岩（韓国産）を粉碎し、メッシュ32~60に揃え、磁気分離により回収した黒雲母を1N塩酸および純水で洗浄したものを試料として用いた。

(ii) トレーサー溶液

吸着実験用のトレーサとしては天然ウランを用いた。硝酸ウラニル結晶を純水で溶解し、濃度0.005 mMの天然ウラン溶液とした。溶液のpHは0.01NのHClまたは0.01NのNaOHを用いて行い、3~10の所定のpHに調整した。

(iii) 吸着・脱離実験

吸着及び脱離実験は以下のようにバッチ法により行なった。天然ウラン溶液150mlをポリプロピレン容器に取り、これに0.1 gの黒雲母を加え、室温で一週間保持した。試料溶液を取りだし分画分子量10000の限外濾過フィルターを用いて濾過し、濾液中のウラン濃度を測定することでウランの黒雲母への吸着量を求めた。次にこの黒雲母と1MKCl, 1MHCl, 6MHClを逐次接触させ、それぞれの試薬により黒雲母より抽出されたウランを定量した。

(iv) ウランの定量

ウランの定量にはフルオリメータを用いた。この装置は、3650Aの紫外線をフッ化ウランにあてた際にフッ化ウランが発する蛍光の強度を測定して、ウランの濃度を定量するものである。フッ化物溶融塩を利用して発光効率をよくしてある。ウラン溶液1.0gを白金皿に取り、赤外線ランプの下で蒸発乾固させ、融剤2.0gを加えガスバーナーで加熱融解後急冷させて、円盤状のペレットにした。融剤は、炭酸カリウム：炭酸ナトリウム：ふっ化ナトリウム：ふっ化リチウムを9.0：9.0：2.0：0.04の割合で混合したものである。溶液1ccを測定する場合のウランの定量限界は約10ng (40nmol/l) であった。

1.1.3 結果と解析

(1) 拡散実験結果

実験結果を図2に示す。プロファイルは傾きの異なる2つの曲線からなっていた。図中の濃度は接触させていた溶液の最終濃度である。

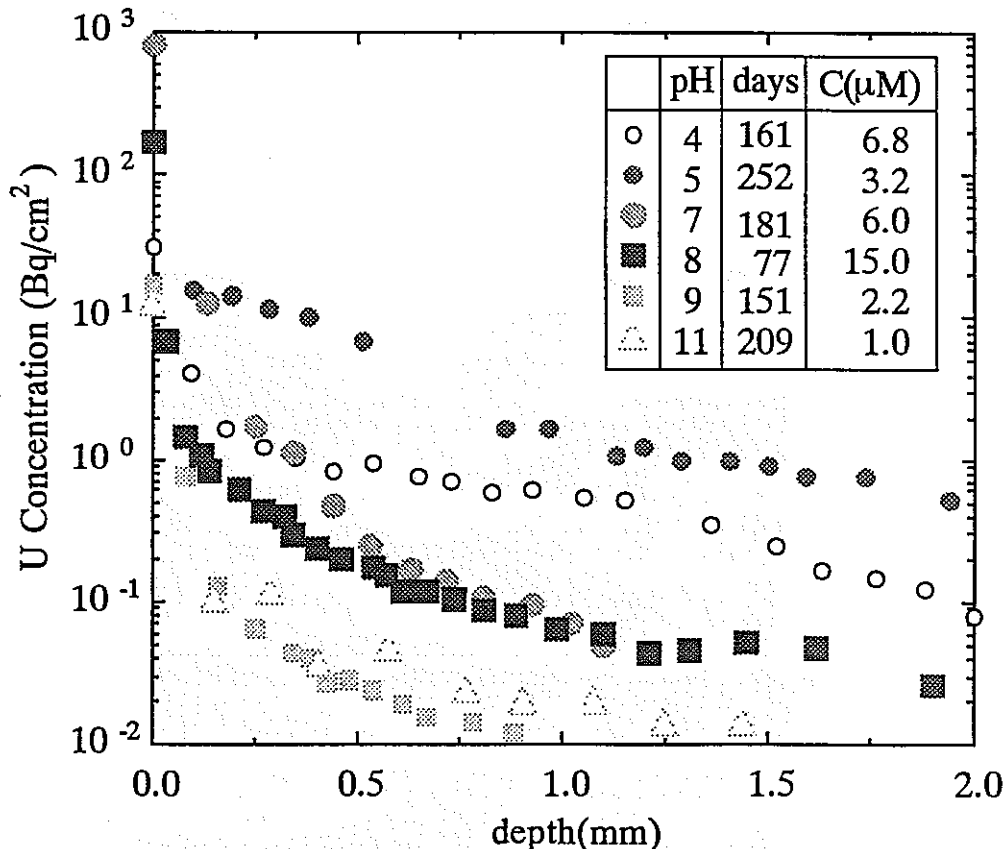
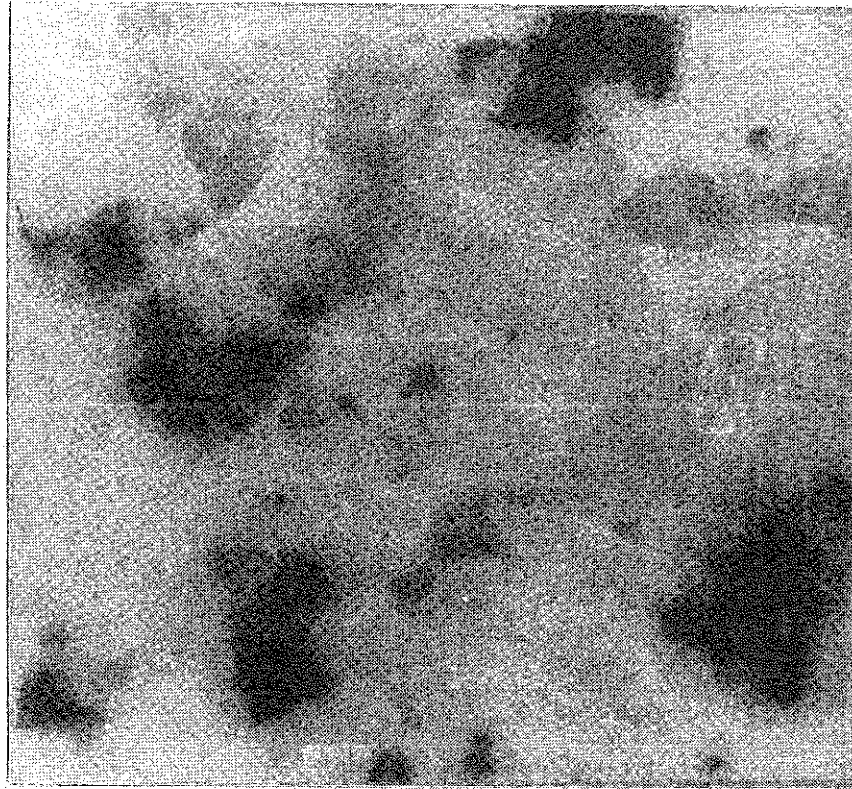


図2 花崗岩中のウランの濃度分布

図3 (1) ~ (7) にpH5で行った試験試料のいくつかの研磨面の α オートラジオグラフ写真とマクロ写真を示す。 α オートラジオグラフの結果より、放射性核種は岩石に存在する微細な亀裂や雲母の中に偏って浸入することが分かった。

(2) 拡散実験結果の解析

これまで、花崗岩中に置ける放射性核種の拡散については、岩石を均質な多孔質媒体



5 mm

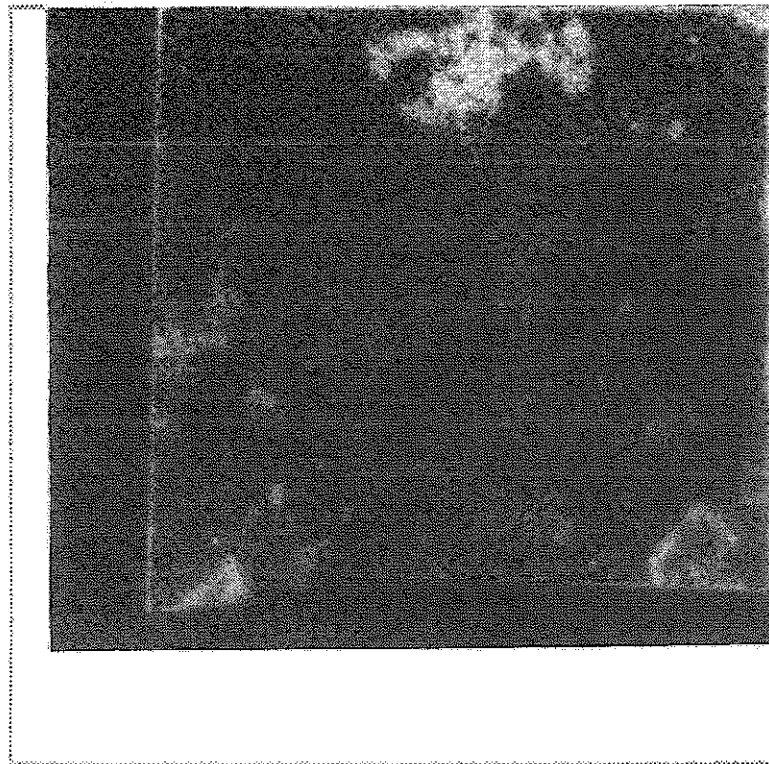
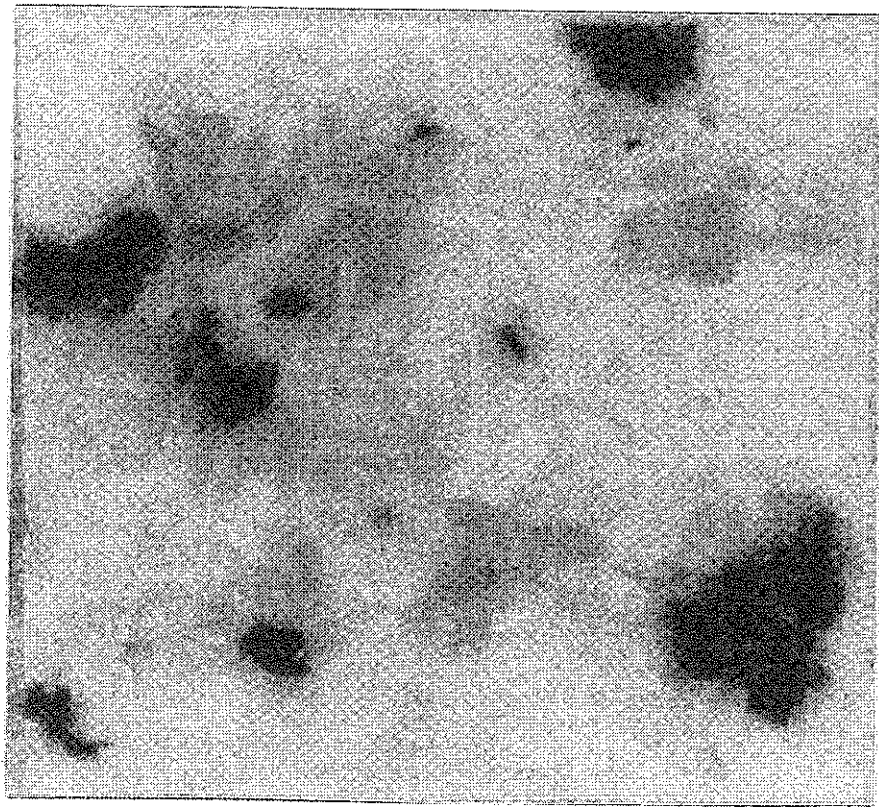


図3(1) pH5での実験試料のマクロ写真(上)と α オートラジオグラフ写真(下)
(深さ 0.19 mm、 α オートラジオグラフ接触期間 20時間)
マクロ写真中、黒色は黒雲母、白色は長石、灰色は石英
 α オートラジオグラフ写真中、白い点は α 線の当たった部分を示す。



5 mm

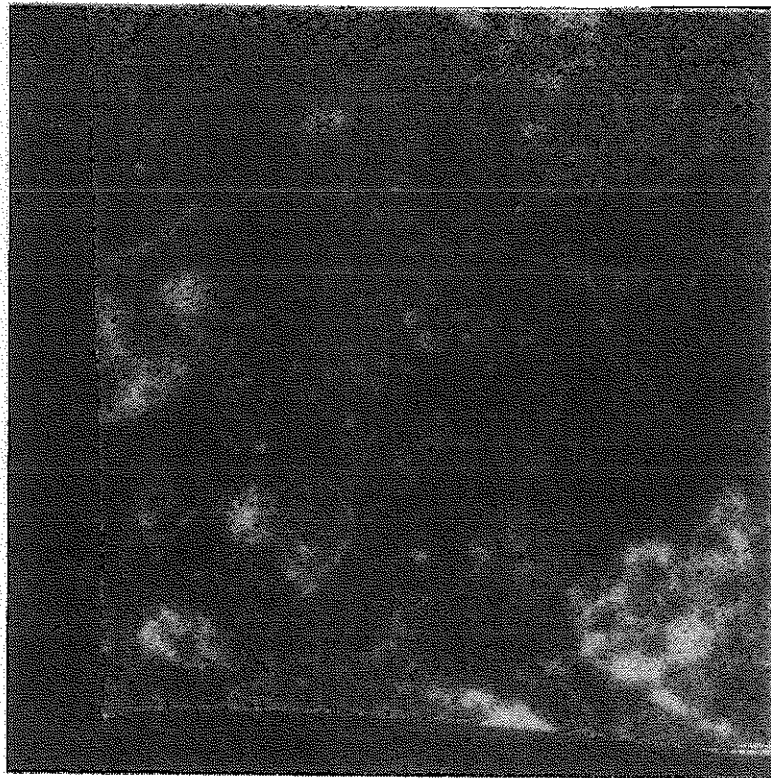
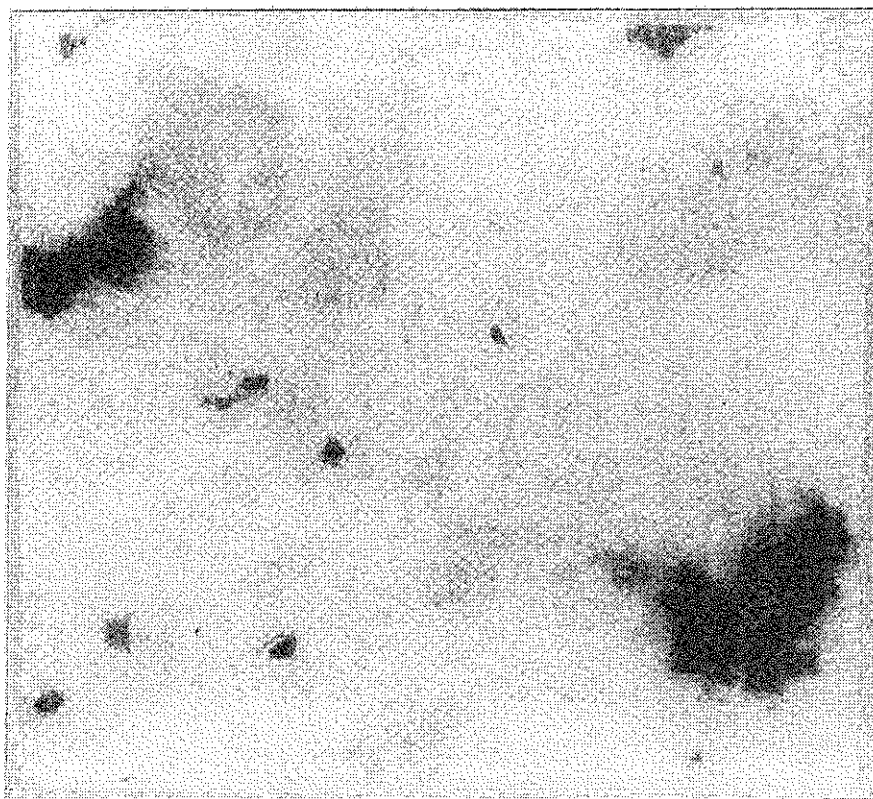


図3 (2) pH5での実験試料のマクロ写真 (上) と α オートラジオグラフ写真 (下)
(深さ 0.78mm、 α オートラジオグラフ接触期間 7日間)
マクロ写真中、黒色は黒雲母、白色は長石、灰色は石英
 α オートラジオグラフ写真中、白い点は α 線の当たった部分を示す。



5 mm

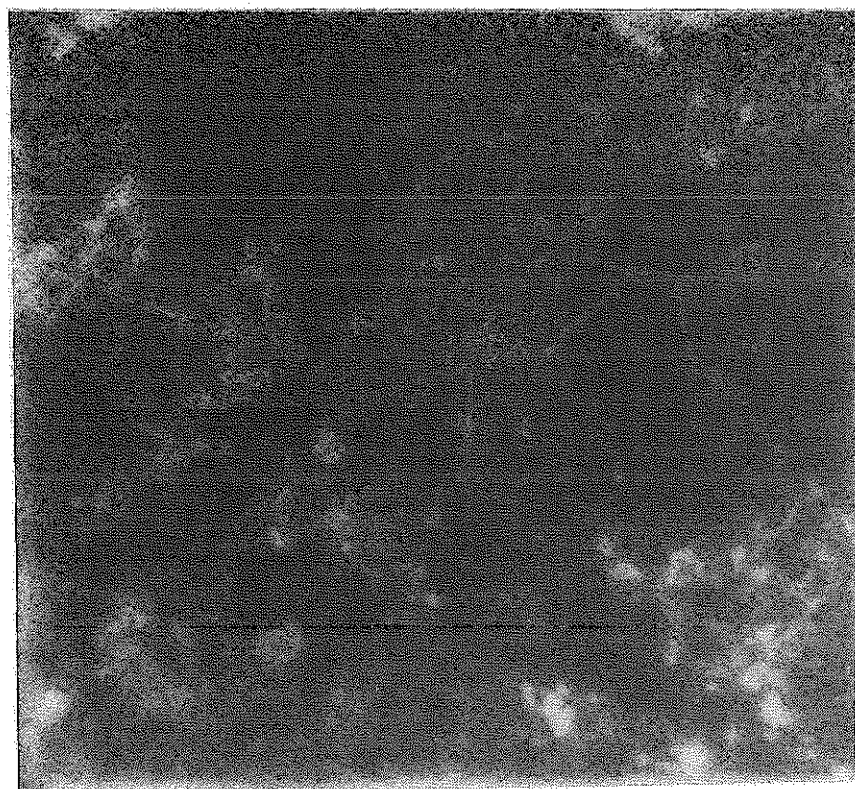
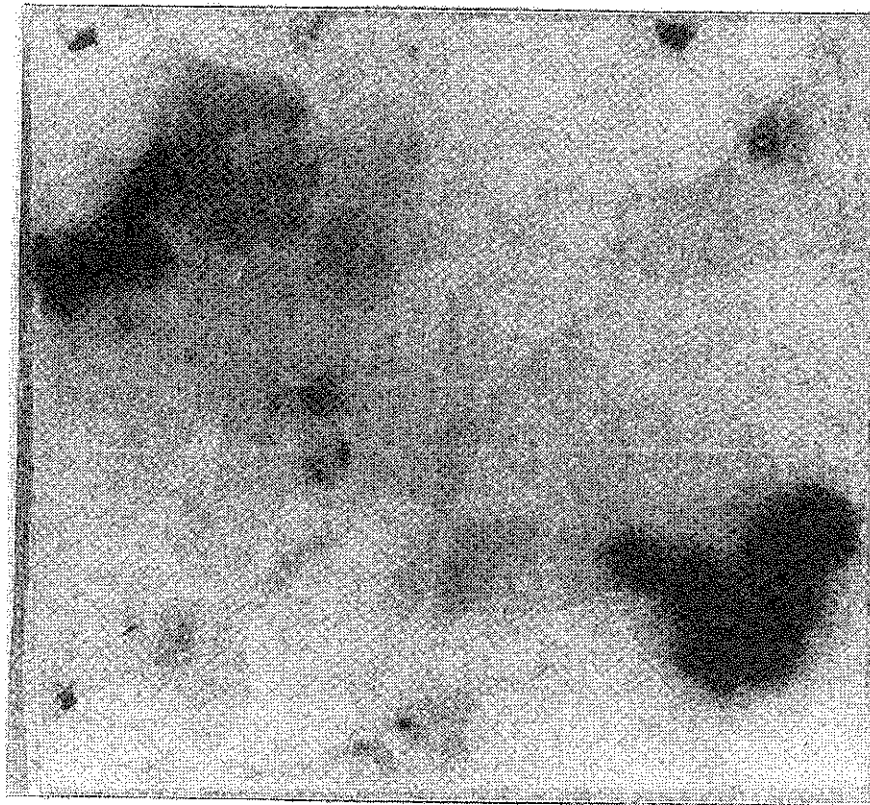


図3 (3) pH5での実験試料のマクロ写真(上)と α オートラジオグラフ写真(下)
(深さ 1.13mm、 α オートラジオグラフ接触期間 7日間)
マクロ写真中、黒色は黒雲母、白色は長石、灰色は石英
 α オートラジオグラフ写真中、白い点は α 線の当たった部分を示す。



5 mm

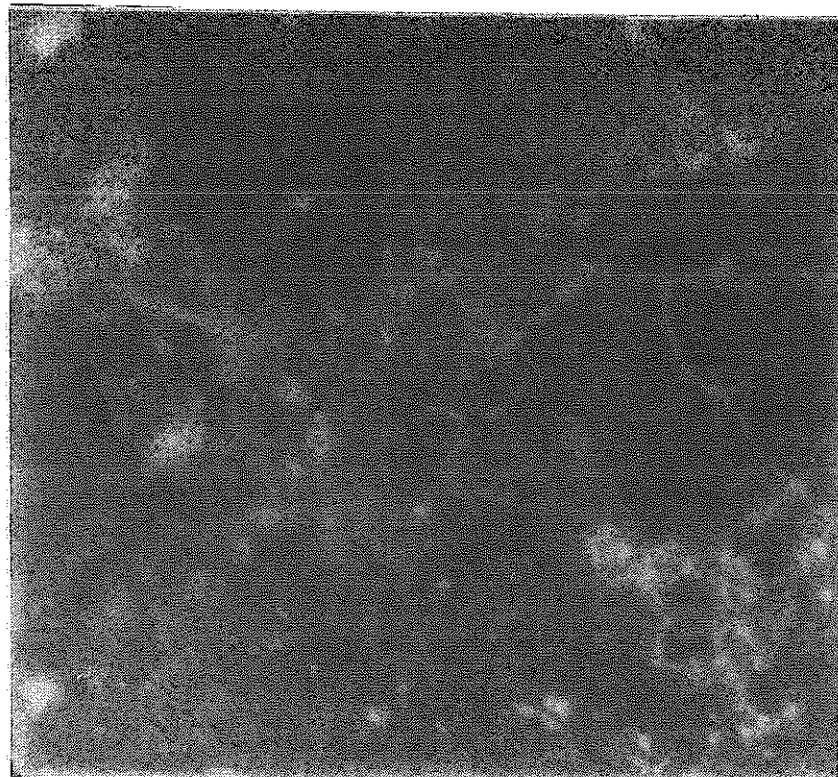
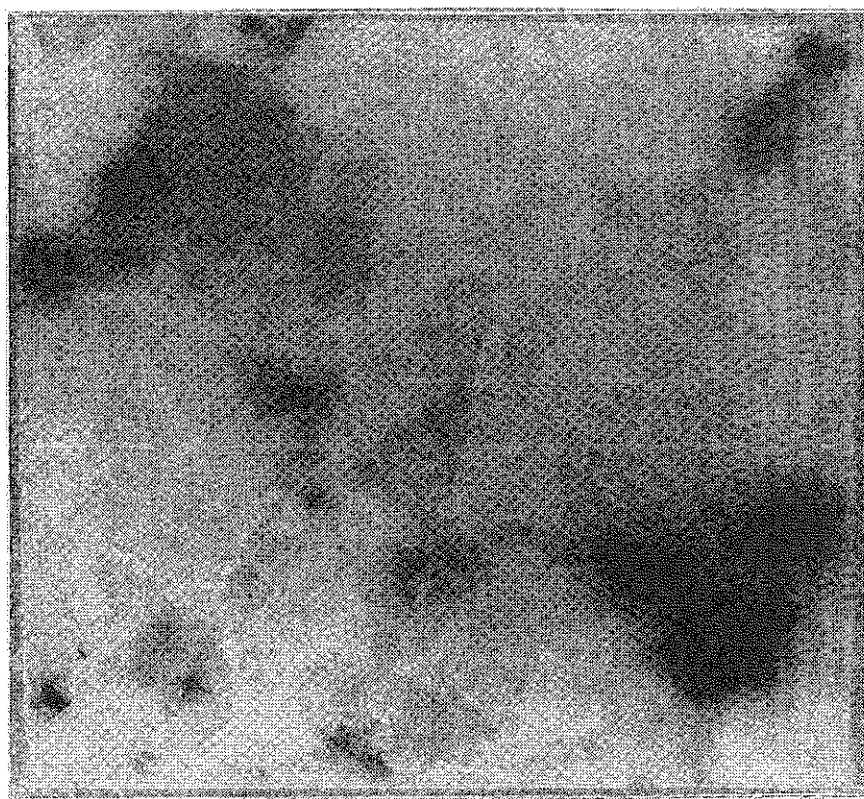


図3(4) pH5での実験試料のマクロ写真(上)と α オートラジオグラフ写真(下)
(深さ 1.29mm、 α オートラジオグラフ接触期間 7日間)
マクロ写真中、黒色は黒雲母、白色は長石、灰色は石英
 α オートラジオグラフ写真中、白い点は α 線の当たった部分を示す。



5 mm

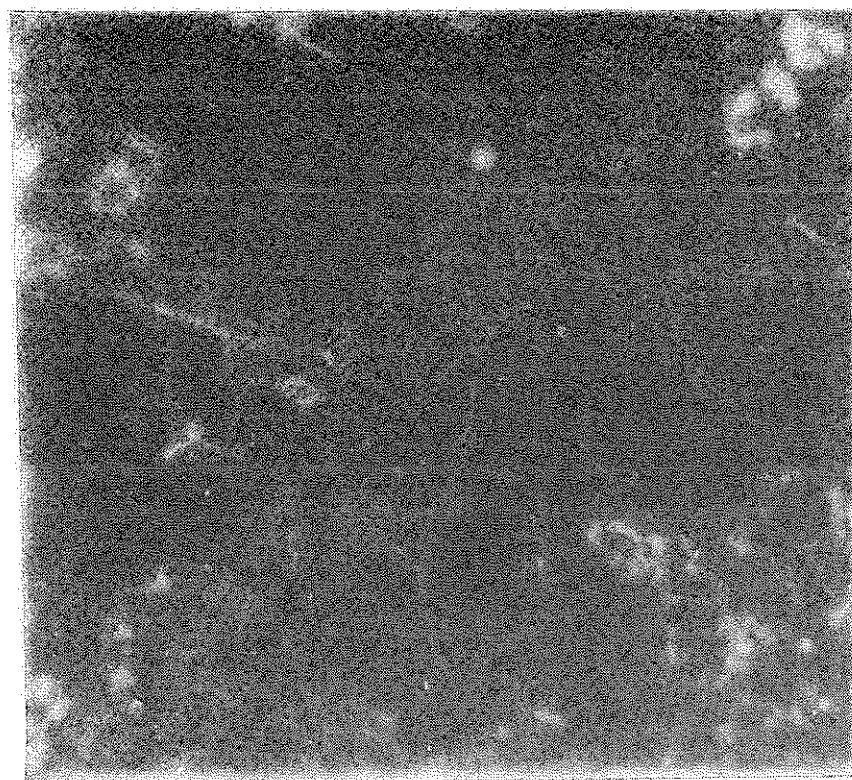
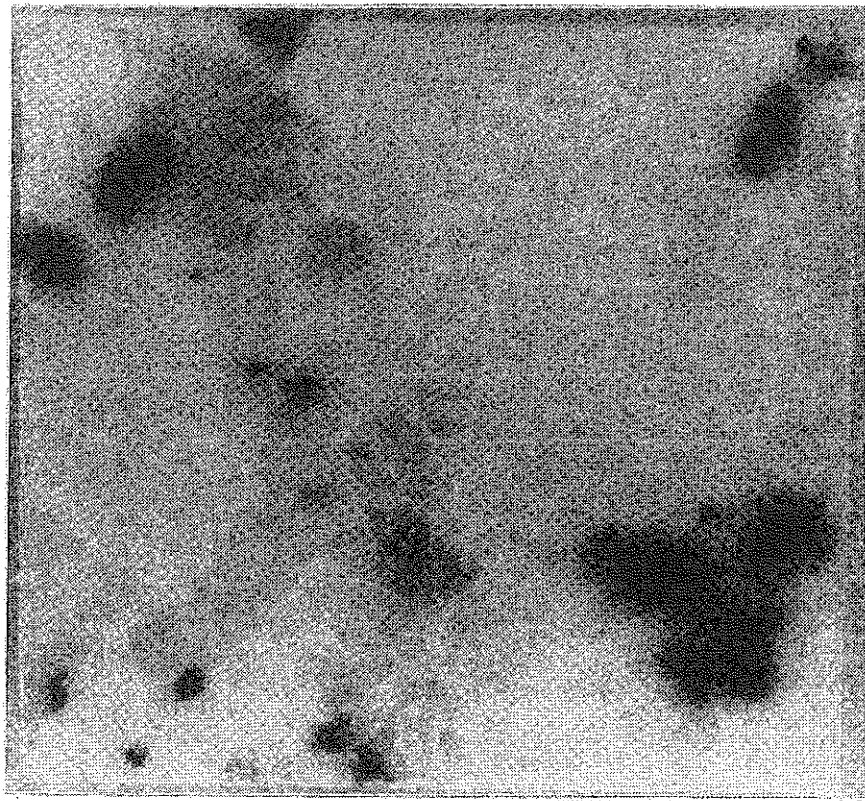


図3 (5) pH5での実験試料のマクロ写真(上)と α オートラジオグラフ写真(下)
(深さ 1.50mm、 α オートラジオグラフ接触期間 7日間)
マクロ写真中、黒色は黒雲母、白色は長石、灰色は石英
 α オートラジオグラフ写真中、白い点は α 線の当たった部分を示す。



5 mm

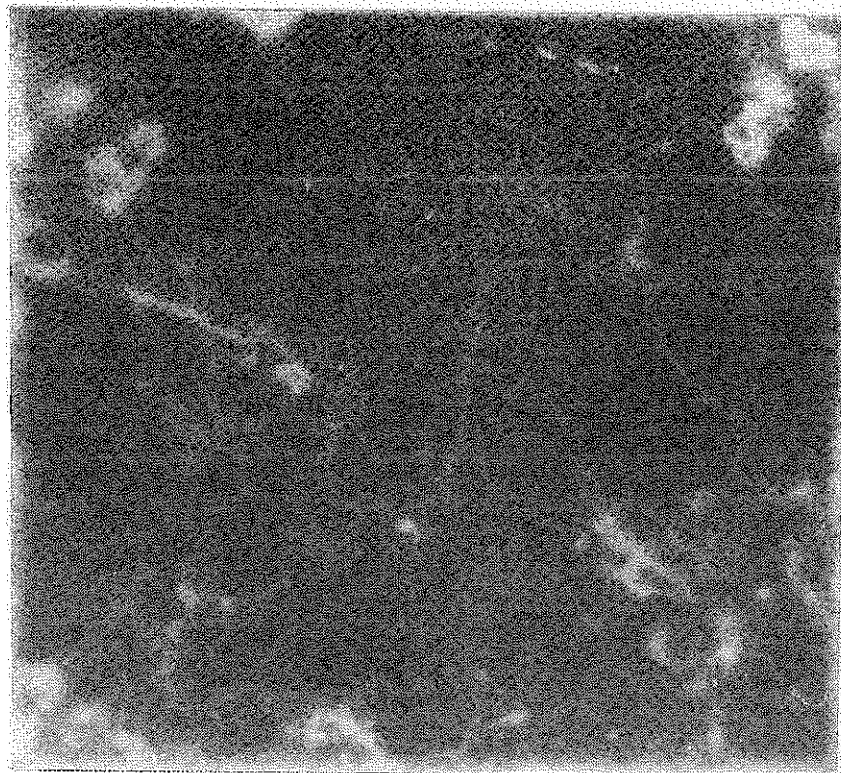
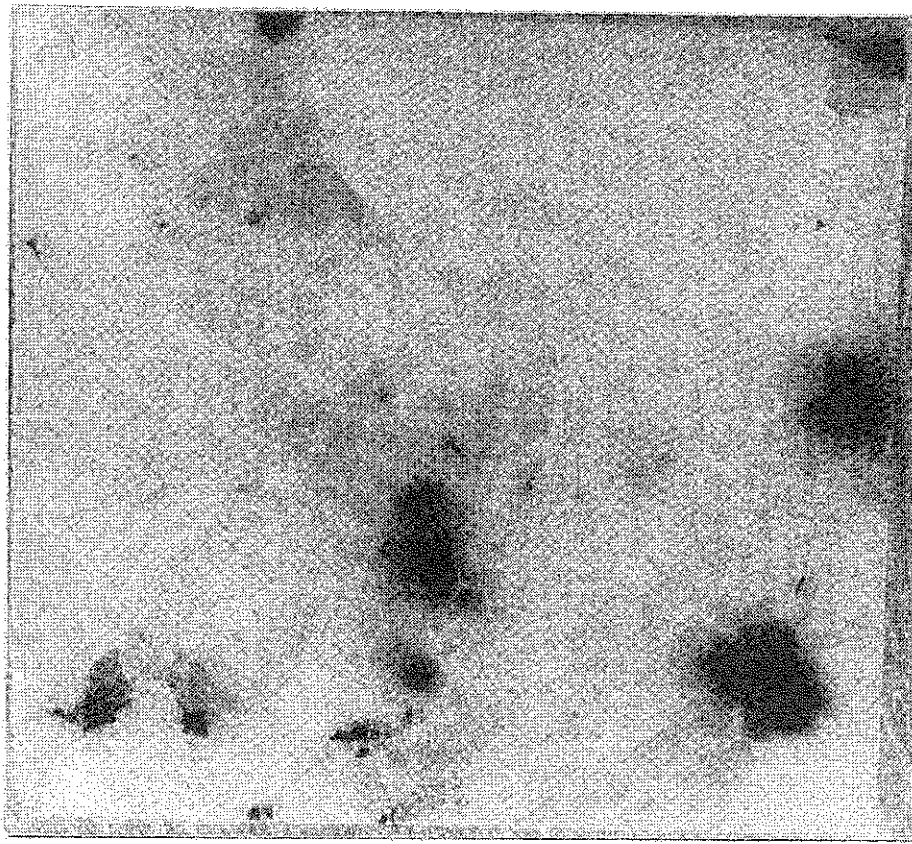


図3(6) pH5での実験試料のマクロ写真(上)と α オートラジオグラフ写真(下)
(深さ 1.74mm、 α オートラジオグラフ接触期間 7日間)
マクロ写真中、黒色は黒雲母、白色は長石、灰色は石英
 α オートラジオグラフ写真中、白い点は α 線の当たった部分を示す。



5 mm



図3 (7) pH5での実験試料のマクロ写真(上)と α オートラジオグラフ写真(下)
(深さ 2.24mm、 α オートラジオグラフ接触期間 7日間)
マクロ写真中、黒色は黒雲母、白色は長石、灰色は石英
 α オートラジオグラフ写真中、白い点は α 線の当たった部分を示す。

であると仮定して解析を行ってきた[5,6,7,8]。しかし、本実験より得られた2つの部分よりなる核種の濃度プロファイルは、均質媒体モデルで解析することは不可能である。 α オートラジオグラフ及び顕微鏡写真から、花崗岩には数 μm 程度の亀裂が無数に存在することが確認されており、放射性核種はこの亀裂の中を岩石母相を移動するより速く移動していると考えられる。よってここでは、図4に示すように拡散媒体である花崗岩を、大きな亀裂部分と花崗岩母体内の微細な亀裂（毛細管空隙）部分とに分けて考えることにした。モデルとしては、Whippleの多結晶金属における粒界拡散モデルを参考にした[9]。

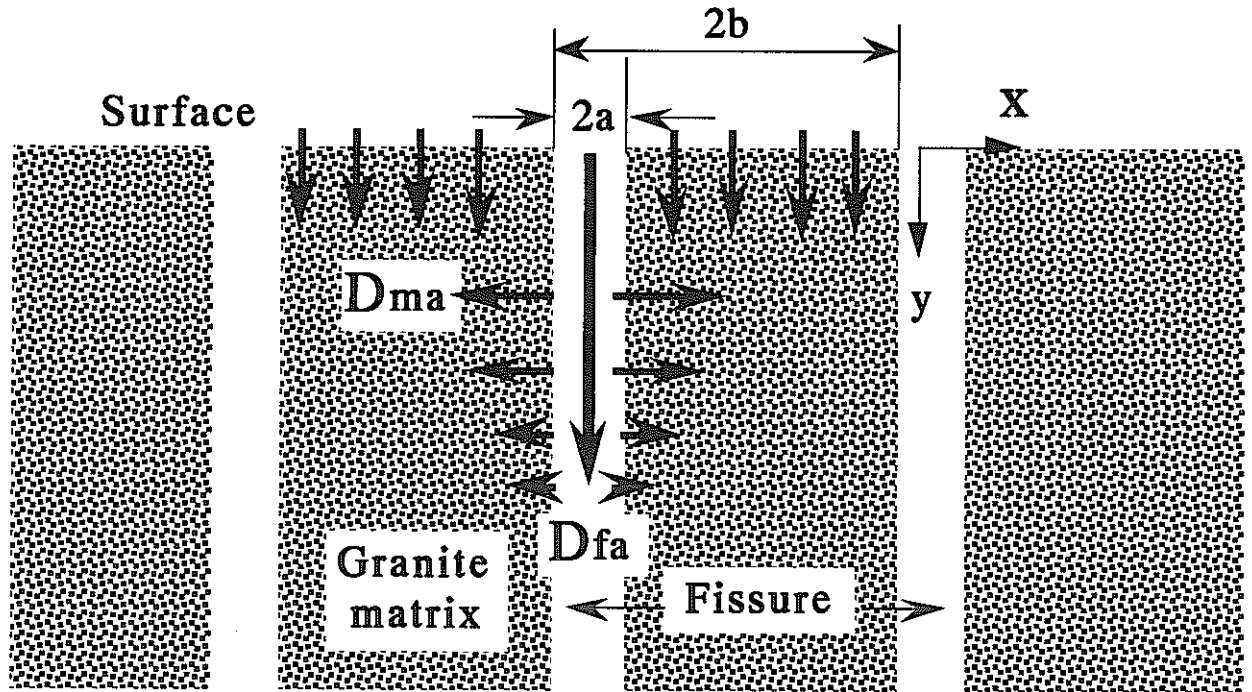


図4 解析に用いたモデル

図4に示すように、半無限媒体に幅 $2a$ の亀裂が媒体表面に対して垂直に入っているとす。花崗岩母体及び亀裂内は等方的であると仮定し、それぞれの媒体内での拡散係数を D_m 、 D_f とすれば、それぞれの媒体内で次のような連続の式が成立する。

$$\varepsilon_m \frac{\partial C_m}{\partial t} = \varepsilon_m D_m \left(\frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_m}{\partial y^2} \right) - \rho_m K_d \frac{\partial C_m}{\partial t} \quad |x| \geq a \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = \varepsilon_f D_f \left(\frac{\partial^2 C_f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_f}{\partial y^2} \right) \quad |x| \leq a \quad (2)$$

ここで、 x は亀裂に垂直な座標軸、 y は亀裂に平行な座標軸である。また、 C_m は花崗岩母体内にある空隙水中の放射性核種の濃度、 C_f は亀裂中にある空隙水中の放射性核種の濃度で、 ε_m 、 ε_f はそれぞれの媒体の空隙率である。さらに、 ρ_m は花崗岩母体の密度、 K_d は線型吸着を仮定したときの吸着係数である。

(1) 式を変形して、

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = D_{ma} \left(\frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_m}{\partial y^2} \right) \quad |x| \geq a \quad (3)$$

$$D_{ma} = \frac{D_m}{1 + \rho_m K_d / \epsilon_m} \quad (4)$$

ここで、 D_{ma} は母体内での見かけの拡散係数（母体内での吸着による、見かけ上の濃度変化を代表する拡散係数）である。

(2) 式において、亀裂内にはほとんど充填物がないとすると、 $\epsilon_f = 1$ であるから、

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = D_f \left(\frac{\partial^2 C_f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_f}{\partial y^2} \right) \quad |x| \leq a \quad (5)$$

初期条件と境界条件はそれぞれ、

$$C(x, y, 0) = 0$$

$$C(x, 0, t) = C_0 H(t), \quad H(t): \text{ヘビサイド関数} \quad (6)$$

$$C(\infty, \infty, t) = 0$$

また、花崗岩母体と亀裂間の境界条件を考えて、母体と亀裂間の境界で、それぞれの空隙水中の濃度を等しいとすると、

$$C_f = C_m \quad |x| = a$$

さらに、亀裂と花崗岩母体の境界において、亀裂側のx方向への流束と花崗岩母体空隙側でのx方向への流束を等しいとおくと、

$$D_f \frac{\partial C_f}{\partial x} = \epsilon_m D_m \frac{\partial C_m}{\partial x} \quad |x| = a \quad (7)$$

亀裂内での核種の濃度分布は、xに対して偶関数であり、亀裂中央で濃度勾配がゼロと予想される。そこで、 C_f を次のように仮定する。

$$C_f(x, y, t) = C_{f_0}(y, t) + \frac{x^2}{2} C_{f_2}(y, t) \quad (8)$$

(8) 式を(7) 式に代入すると、

$$a D_f C_{f_2} = \epsilon_m D_m \frac{\partial C_m}{\partial x}$$

また(8) 式を(5) 式に代入して、

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = D_f \frac{\partial^2 C_f}{\partial y^2} + D_f C_{f_2} = D_f \frac{\partial^2 C_f}{\partial y^2} + \frac{\epsilon_m D_m}{a} \frac{\partial C_m}{\partial x} \quad (9)$$

両辺にaをかけると、

$$\frac{\partial(a C_f)}{\partial t} = D_f \frac{\partial^2(a C_f)}{\partial y^2} + \epsilon_m D_m \frac{\partial C_m}{\partial x} \quad |x| = a \quad (10)$$

(10) 式において、左辺は単位深さ当りの亀裂内の濃度 (aC_f) の時間変化、右辺第一項は亀裂内のy方向への拡散による核種の収支、第2項は花崗岩母体への核種の拡散を表している。(9) 式において、 $x = a$ では $C_f = C_m$ であるので、

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_m}{\partial t} &= D_f \frac{\partial^2 C_m}{\partial y^2} + \frac{\varepsilon_m D_m}{a} \frac{\partial C_m}{\partial x} \\ &= D_f \frac{\partial^2 C_m}{\partial y^2} + \frac{(\varepsilon_m + \rho_m K_d)}{a} D_m \frac{\partial C_m}{\partial x} \quad |x| = a\end{aligned}\quad (11)$$

ここで、(4-3)式の両辺にDf/Dmaをかけると、

$$\frac{D_f}{D_{ma}} \frac{\partial C_m}{\partial t} = D_f \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} + D_f \frac{\partial^2 C_m}{\partial y^2} \quad |x| \geq a \quad (12)$$

この式を、(4-11)式に代入して、

$$a \left(\frac{D_f}{D_{ma}} - 1 \right) \frac{\partial C_m}{\partial t} = a D_f \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - (\varepsilon_m + \rho_m K_d) D_{ma} \frac{\partial C_m}{\partial x} \quad |x| = a \quad (13)$$

ここで、 $D_f \gg D_{ma}$ とすれば、左辺の()内の1は無視できる。両辺を $\varepsilon_m + \rho_m K_d$ で割ると、

$$a \frac{D_{fa}}{D_{ma}} \frac{\partial C_m}{\partial t} = a D_{fa} \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - D_{ma} \frac{\partial C_m}{\partial x} \quad |x| = a \quad (14)$$

ここで、

$$D_{fa} = \frac{D_f}{\varepsilon_m + \rho_m K_d} \quad (15)$$

(3)式、(14)式及び境界条件(6)式を用いると、任意の時間、任意の位置における放射性核種の濃度は次式のように表すことが出来る。

$$\frac{C}{C_0} = \operatorname{erfc} \left(\frac{\eta}{2} \right) + \frac{\eta}{2\sqrt{\pi}} \int_1^\infty \frac{d\sigma}{\sigma^{3/2}} \exp \left(-\frac{\eta^2}{4\sigma} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{1}{2} \left(\xi + \frac{\sigma-1}{\beta} \right) \right] \quad (16)$$

ここで、

$$\xi = \frac{x-a}{\sqrt{D_{ma} t}}, \quad \eta = \frac{y}{\sqrt{D_{ma} t}}, \quad \beta = \Delta \alpha, \quad \Delta = a \frac{D_{fa}}{D_{ma}}, \quad \alpha = \frac{1}{\sqrt{D_{ma} t}}$$

である。

(16)式において、右辺第一項は試料表面から花崗岩母体へ直接拡散していった核種の濃度分布を表し、第二項は亀裂を介した拡散の寄与を表している。

y方向(深さ方向)の濃度分布は、Cをx方向にaからbまで平均して得られる。ここで、bは亀裂のインターバルの1/2である。つまり、本実験における実際の解析解は次式で表される。

$$\bar{C}(y) = \operatorname{erfc} \left(\frac{\eta}{2} \right) + \frac{\eta \sqrt{D_{ma} t}}{b\sqrt{\pi}} \int_1^\infty \frac{d\sigma}{\sigma^{3/2}} \exp \left(-\frac{\eta^2}{4\sigma} \right) \left[\exp \left(-\frac{X^2}{4} \right) - \frac{\sqrt{\pi}}{2} X \operatorname{erfc} \left(\frac{X}{2} \right) \right] \quad (17)$$

ここで、 $b \gg a$ とした。また、

$$X = \frac{\sigma-1}{\beta}$$

である。この解析解は、 D_{ma} 、 $a D_{fa}$ 、 b をパラメータとする関数である。

(17)式を用いて浸入実験の最適化を行うためには、 a 、 b を推定する必要がある。図5に本実験で用いた稲田花崗岩の空隙径分布を水銀圧入法で測定した結果を示す。稲田花崗岩の全空隙率は約0.8%であるが、空隙径分布から、そのほとんどは直径 $1\mu\text{m}$ 以下の空隙であることが分かる。直径 $1\mu\text{m}$ 以上の空隙（あるいは亀裂）は空隙全体の20%以下、つまり全空隙率で換算すると約0.1%である。したがって、 $a/b = 1/1000$ に相当する。

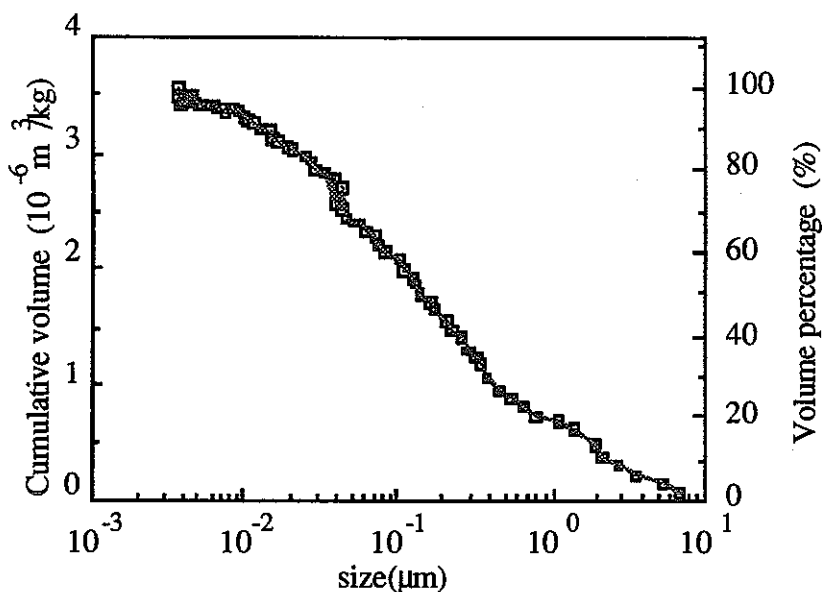


図5 稲田花崗岩の空隙径分布

(17式)を用い D_{ma} 、 a 、 D_{fa} 、 b をパラメータとして、最適化を行った結果を図6に示す。図中に得られたパラメータ値を示す。ここで、亀裂間隔の1/2である b がほぼ1mmであったので、 a を $1\mu\text{m}$ として、 D_{fa} を求めた。

花崗岩中において、放射性核種は地下水で満たされた空隙や微細な亀裂を経路として岩石母体内へ拡散する。この際、核種と岩石内部表面との間に吸着・脱着反応が起こり、核種移行の遅延が起こる。そこで、拡散係数を物理的因子（空隙の形状、空隙率）と化学的因子（吸着・脱着反応）に分けて考える。

無限希釈溶液中における放射性核種の拡散係数を D_{aq} とすると、空隙中に停滞している水における放射性核種の拡散係数 D_p は、

$$D_p = \frac{\delta}{\tau^2} D_{aq} \quad (18)$$

ここで、 δ は岩石中の空隙や亀裂の狭窄度（constrictivity）で、空隙や亀裂のくびれ具合による核種移行の難易度を表す係数である。また、 τ は岩石中の空隙や亀裂の屈曲率（tortuosity）で、拡散経路の曲り具合を表す係数である。 δ/τ^2 は一般に幾何学因子と呼ばれる。すると、岩石中での放射性核種の実効拡散係数 D_e は、

$$D_e = \varepsilon D_p = \varepsilon \frac{\delta}{\tau^2} D_{aq} \quad (19)$$

ここで、 ε は空隙率である。放射性核種が岩石の空隙中を拡散する際、放射性核種は岩石表面に吸着し、核種移行の遅延が起こる。この反応が瞬時に起こり、かつ吸着量が溶液濃度に比例すると仮定すると、岩石中の見かけの拡散係数 D_a は次式のようなになる。

$$D_a = \frac{\delta}{\tau^2} \frac{\varepsilon}{\varepsilon + K_d \rho} D_{aq}$$

ここで、 K_d は吸着係数、 ρ は岩石の密度である。 $\varepsilon + K_d \rho$ は吸着による遅延の効果を表している。

花崗岩における放射性核種の拡散は、花崗岩表面への吸着により遅延されるので、測定される花崗岩母体中の核種の拡散係数は、見かけの拡散係数となる。従って、実験で求めた花崗岩母体内での拡散係数は(4)式より、

$$D_{ma} = \frac{\delta_m}{\tau_m^2} \frac{D_{aq}}{1 + \rho_m K_d / \varepsilon_m} \quad (20)$$

また、亀裂内における放射性核種の拡散は遅延されないので、実験で求めた亀裂内での拡散係数は(15)式より、

$$D_{fa} = \frac{\delta_f}{\tau_f^2} \frac{D_{aq}}{\varepsilon_m + \rho_m K_d} \quad (21)$$

で表される。 δ_m / τ_m^2 と δ_f / τ_f^2 はそれぞれ、花崗岩母体中に存在する微小な空隙と亀裂の幾何学因子を表している。(20)式、(21)式より、 D_{ma} と $\varepsilon_m D_{fa}$ との比は、亀裂と微細な空隙の幾何学因子の比に等しいことが分かる。

(20)(21)式中、pHの変化に影響されるものは吸着係数 K_d のみと考えられる。そこでウランの花崗岩粉末に対する K_d 測定値を用いて、本実験で得られた見かけの拡散係数のpH依存性の解析を行った(図7)。ここで、 D_{aq} は $10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ 、幾何学因子は約0.1、 ε_m は0.8%とした。この際 α オートラジオグラフを用いた岩石中のウランの分布状態の観察結果から、 D_{ma} には黒雲母の K_d 値を、 D_{fa} には花崗岩全体の K_d 値を用いた。岩石母体中の見かけの拡散係数のpH依存性は黒雲母への吸着によって支配されており、亀裂内の見かけの拡散係数のpH依存性は亀裂内から花崗岩表面への吸着によって支配されていた。

α オートラジオグラフ観察の結果(図3)より、単位表面積当りの放射性核種の吸着量は、黒雲母が一番多いことが分かる。Allardら[10,11]は、黒雲母への核種の吸着係数が石英、長石に比べて約10倍大きくなることを示している。一方、本実験において鉱物別の吸着量を調べた結果では、雲母へのウランの吸着量は長石への吸着量の15倍、石英への吸着量の37倍となった。雲母への吸着量が他の鉱物への吸着量と比べて大きいのは、雲母が薄片を重ね合わせた構造を持っており、その比表面積が他の鉱物に比べて大きい為であると考えられる。

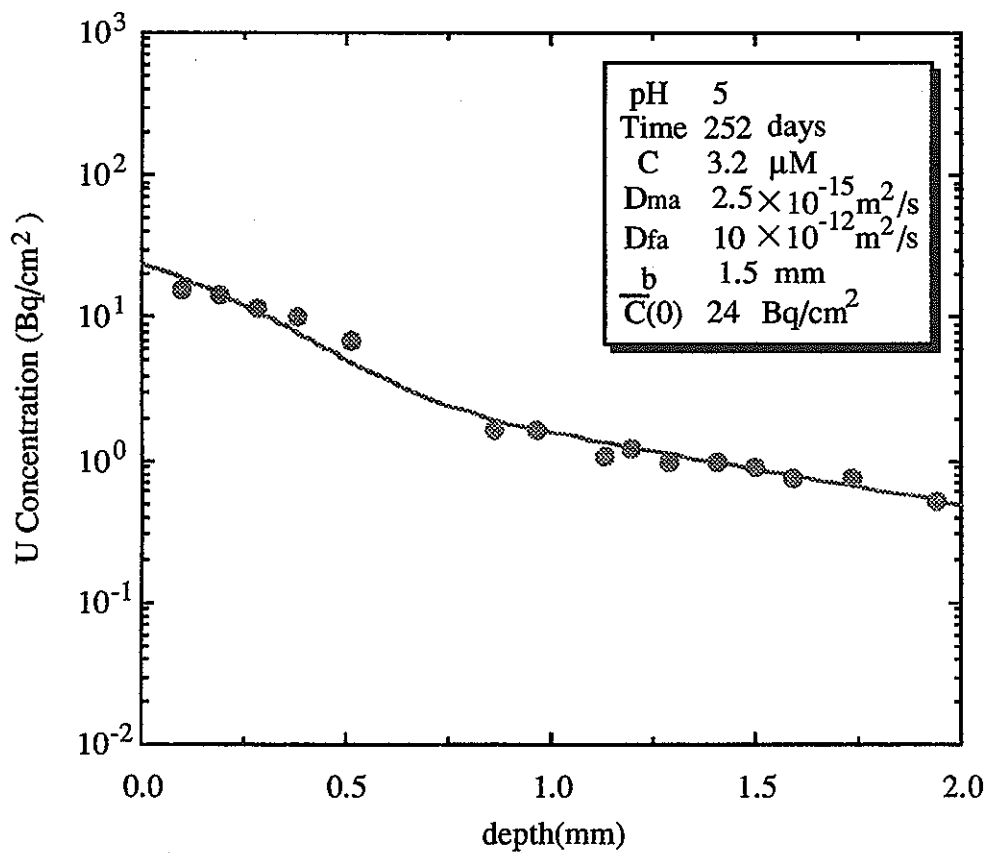
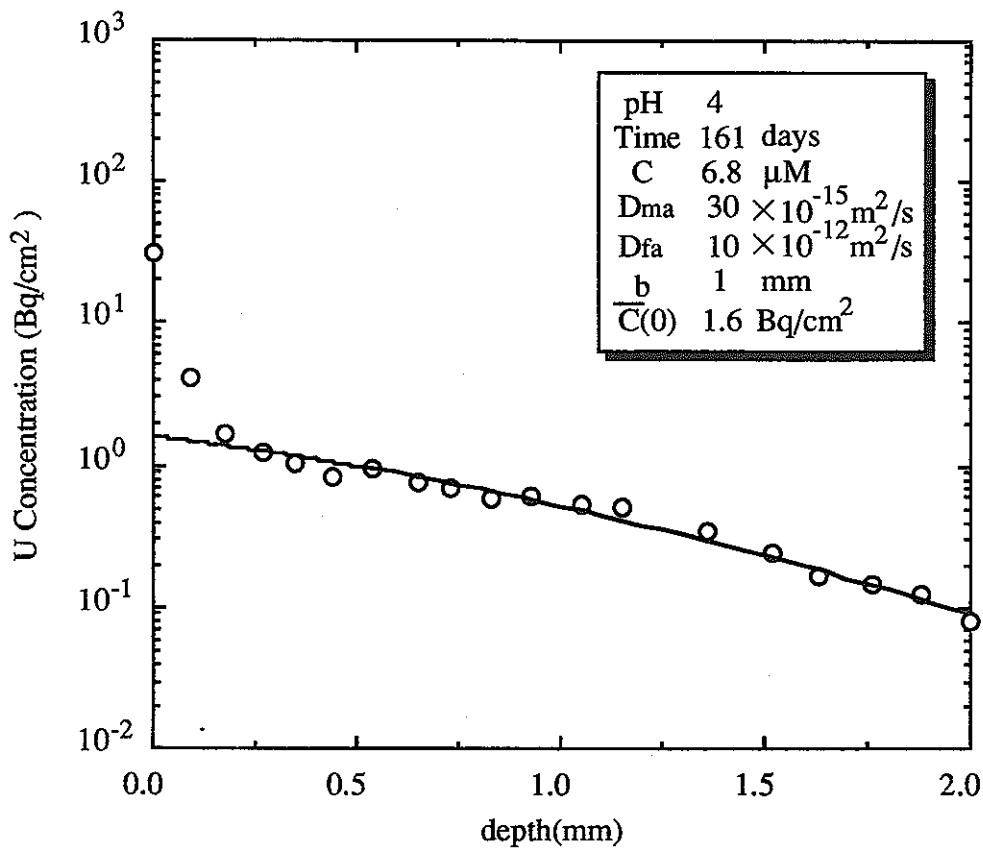


図6 花崗岩中のウラン濃度分布の最適化結果

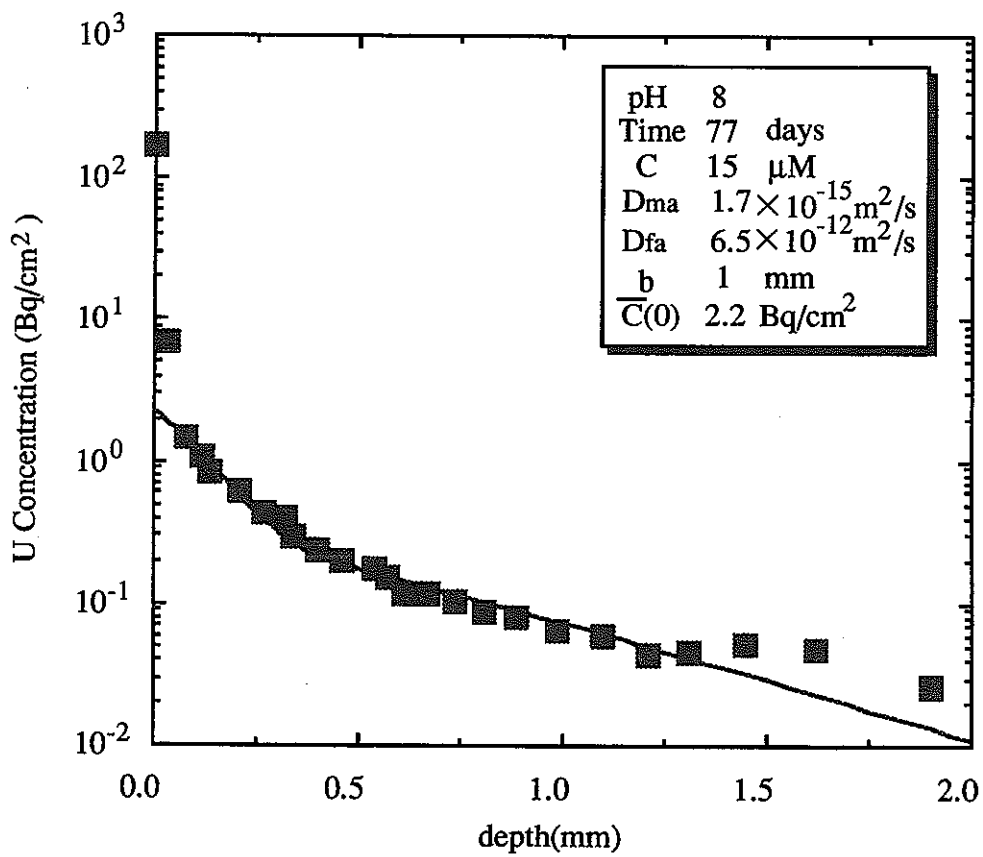
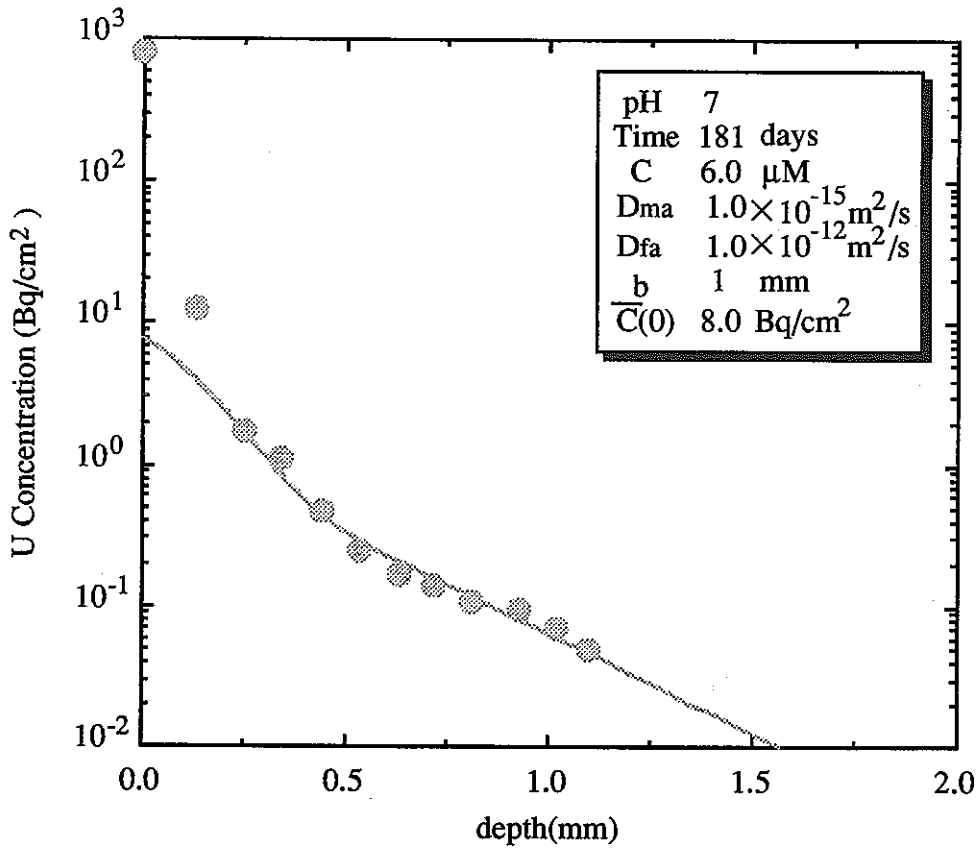


図6 花崗岩中のウラン濃度分布の最適化結果 (続き)

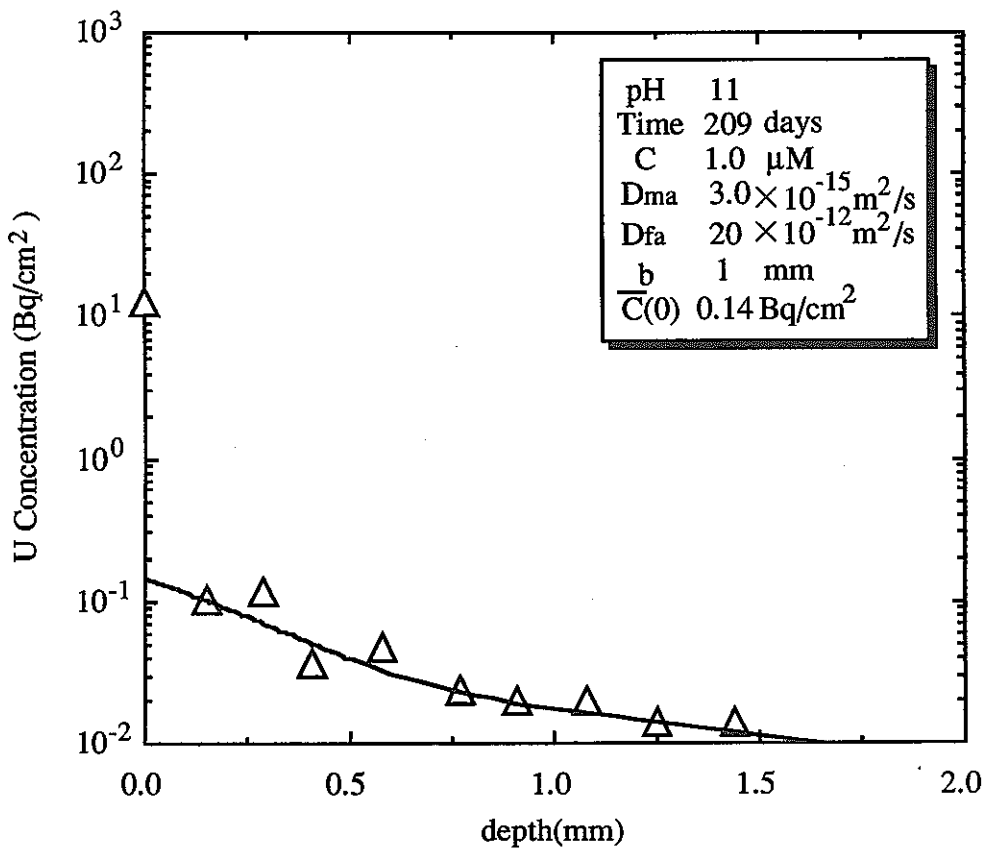
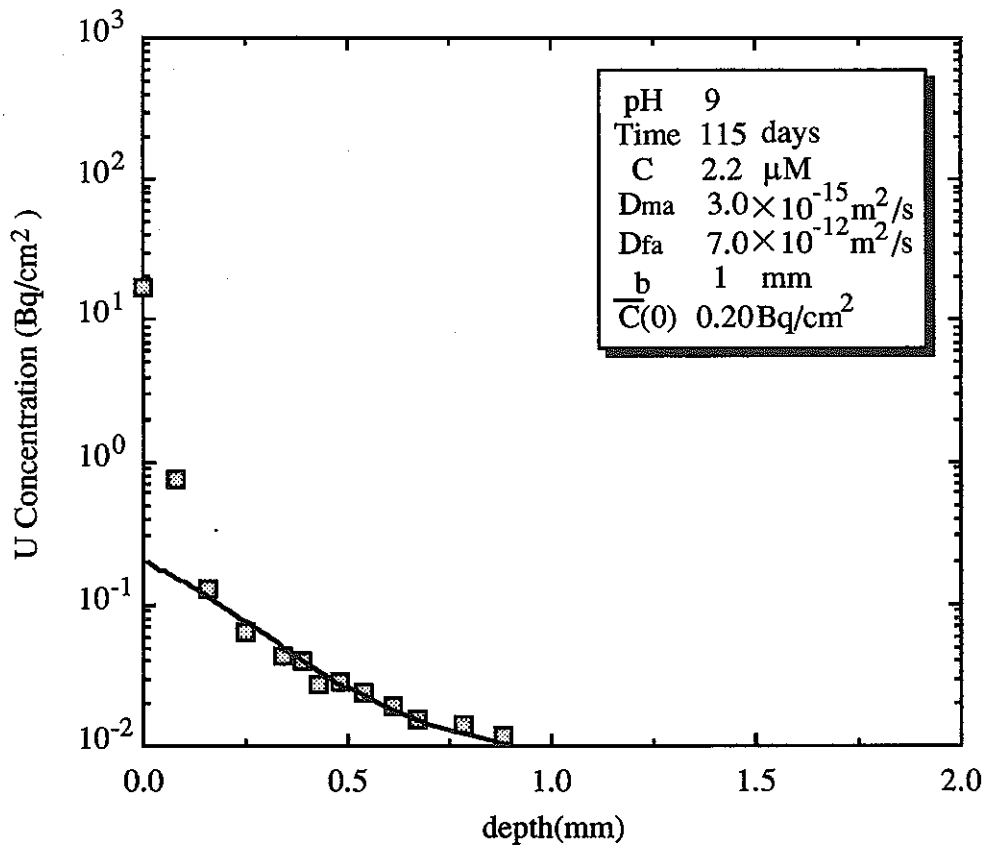


図6 花崗岩中のウラン濃度分布の最適化結果 (続き)

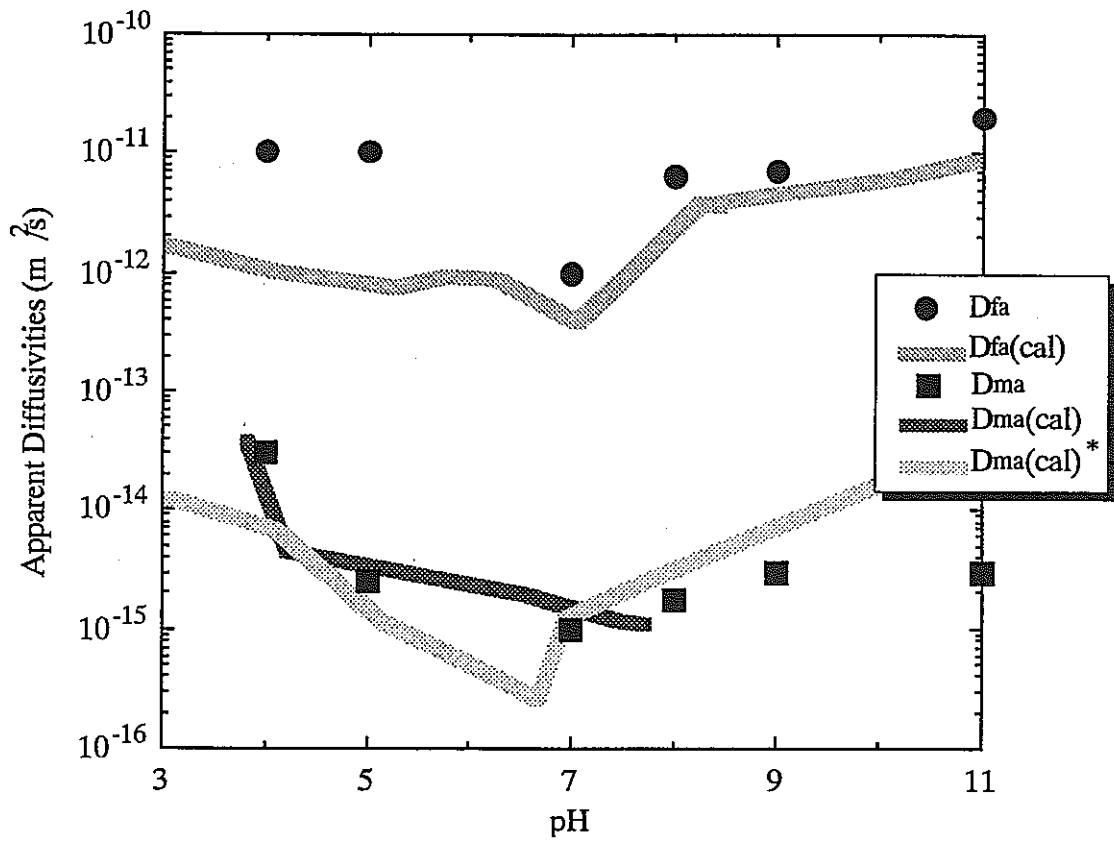


図7 みかけの拡散係数のpH依存性
Dma(cal)*は今回のデータから計算

(3) 吸着実験結果

図8に吸着実験期間中の溶液のpH変化の様子を示す。初期pH10の試験を除いてほぼ1日でpHは平衡になっていた。初期pH10の試験においても約5日でほぼpH8で安定した。

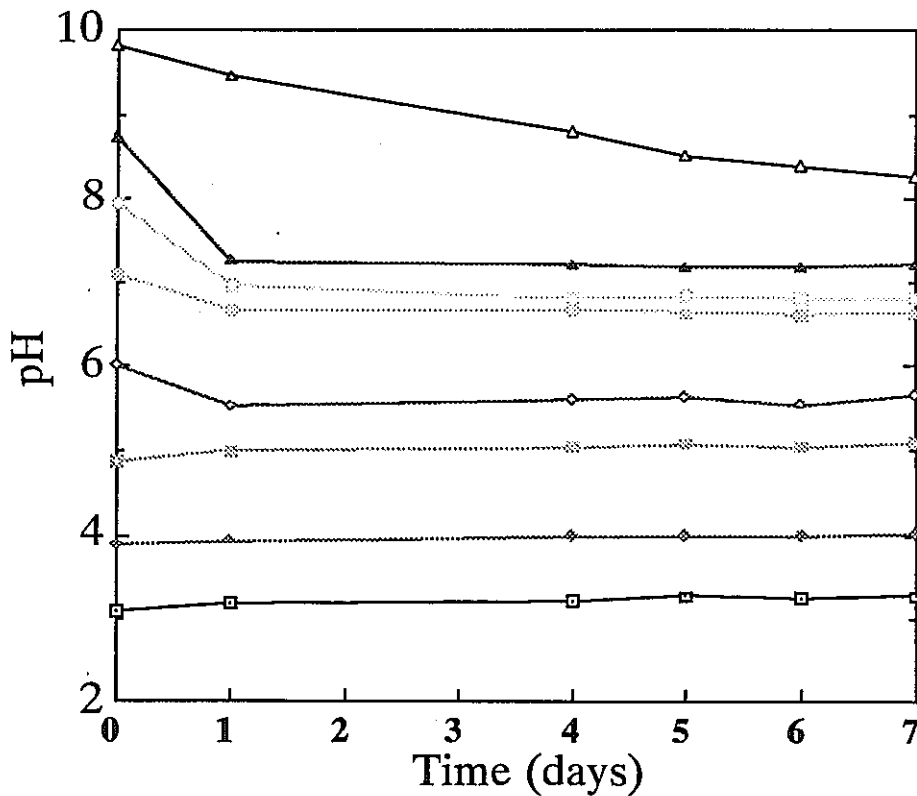


図8 溶液のpH変化

図9に溶液中のウラン濃度のpH変化の様子を示す。pHが中性付近でほとんどのウランが吸着されていることが分かる。

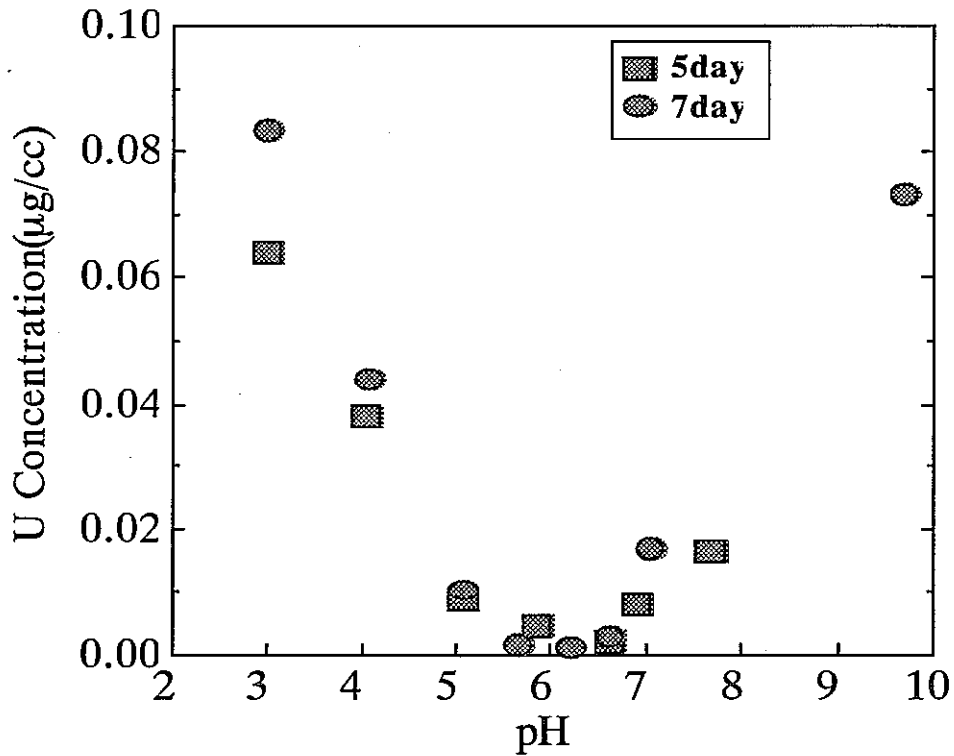


図9 ウラン濃度のpH依存性

このデータをもとに求めた吸着係数のpH依存性を図10に示す。黒雲母へのウランの吸着係数はpH5.5~7で大きく、酸性側、アルカリ性側では小さくなる傾向があった。また、黒雲母のHCl洗浄前のKd値に比べHCl洗浄後のKd値は約100倍に増加していた。

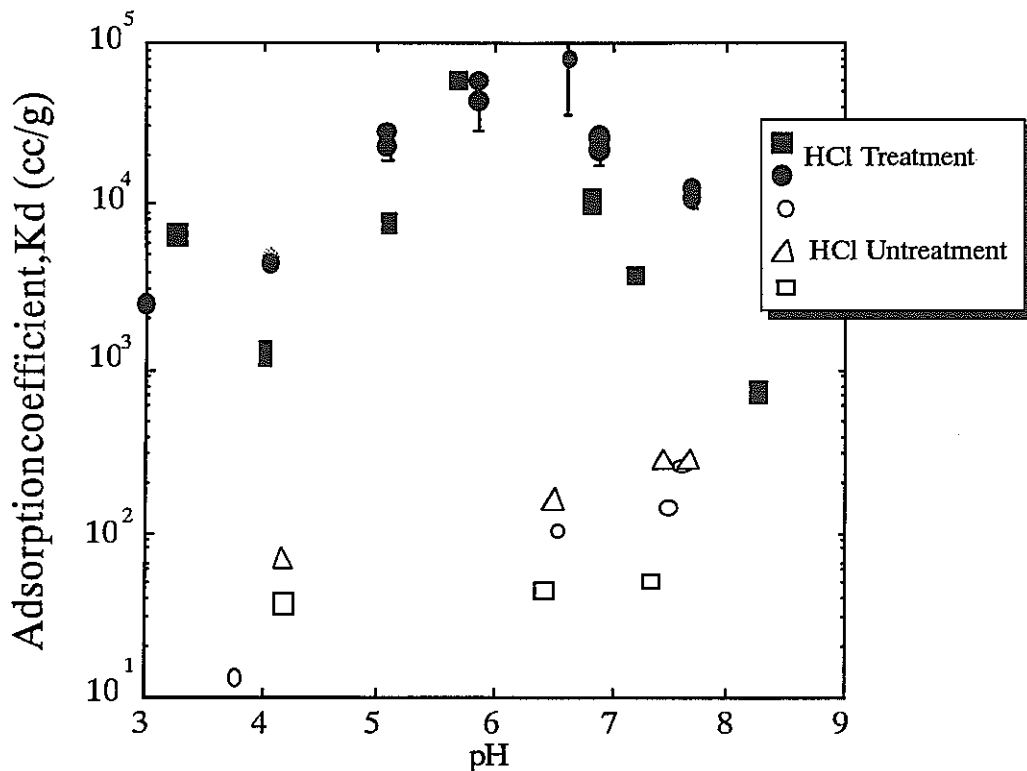


図10 吸着係数のpH依存性

(4) 吸着実験結果の解析

塩酸で洗浄した黒雲母の吸着係数が洗浄前のものに比べ100倍大きい理由について考察する。まず、洗浄前後の化学組成の変化について測定を行った。表3に測定結果を示す。塩酸洗浄前後で基本構成元素 (Si, Al, Fe, Mg) の組成は大きくは変化していなかった。アルカリ金属のうち、Kの組成は変化しなかったが、Naは塩酸洗浄によって大きく変化していた。塩酸洗浄によって、交換陽イオンが洗い流されたためと考えられる。

表3 黒雲母の化学組成の比較

組成成分	塩酸洗浄前 (wt%)	塩酸洗浄後 (wt%)
Si	44.4	48.0
Al	22.9	19.5
Fe	8.6	10.7
Mg	10.2	9.6
K	9.7	9.8
Ti	1.3	2.2
Na	3.0	0.2

しかし、後で述べる脱離実験の結果から、単に陽イオン交換サイトの増加だけでは吸着係数の増加を説明できない。そこで、塩酸洗浄前後の黒雲母のBET比表面積および細孔径分布を水銀圧入法で測定した。BET比表面積測定の結果、塩酸洗浄前のもので $0.23\text{m}^2/\text{g}$ 、塩酸洗浄後のものは $21.5\text{m}^2/\text{g}$ の値を示した。細孔径分布の測定結果を図11に示す。

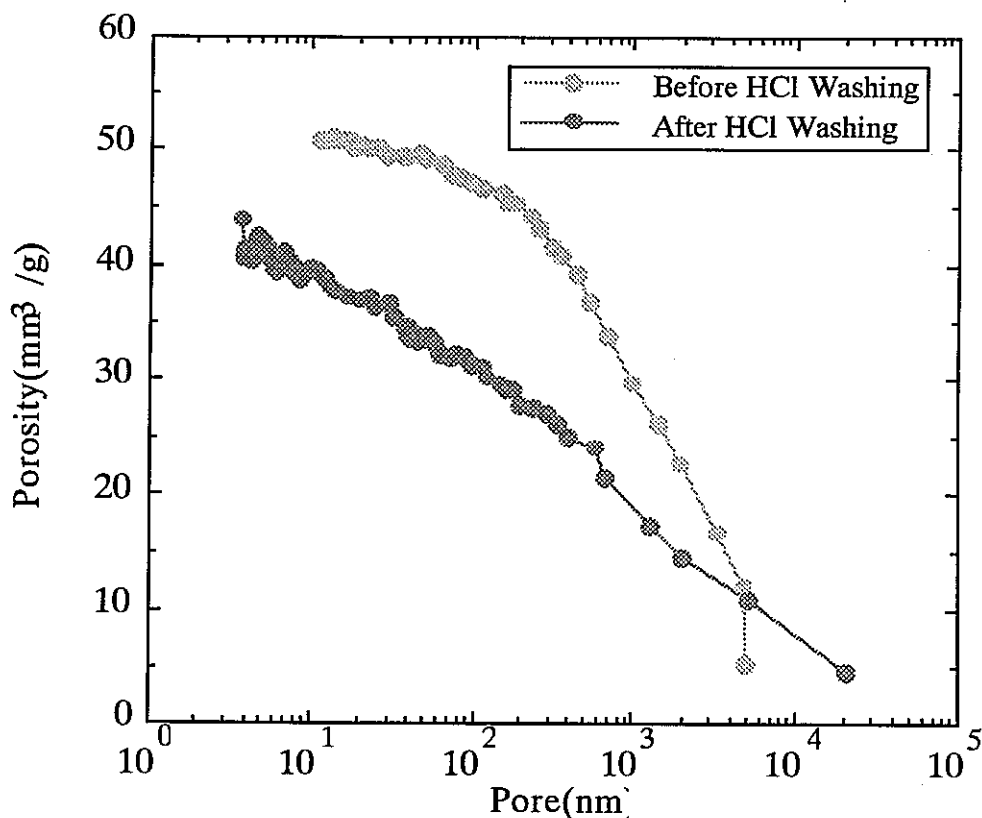


図11 塩酸洗浄による黒雲母の細孔径分布の変化

図では、空隙の存在割合は傾きの急な部分で高い。洗浄前は孔径1 μm 程度のものが多かったが、洗浄後はもっと細かい径の空隙の割合も増えている。この結果、洗浄後に比表面積が増加したものと考えられる。

逐次抽出の結果を図12に示す。KCl溶液と接触させることによって脱離されるウランの量はpHに依存せず約1 $\mu\text{g/g}$ であり、その後のHCl洗浄によっては脱離されなかった。試料の大きな吸着（中性付近で4.5 $\mu\text{g/g}$ ）には、イオン交換によるものの寄与は少なく、不可逆な吸着が大部分を占めていた。したがって、イオン交換のような可逆なモデルで吸着を説明することは困難である。

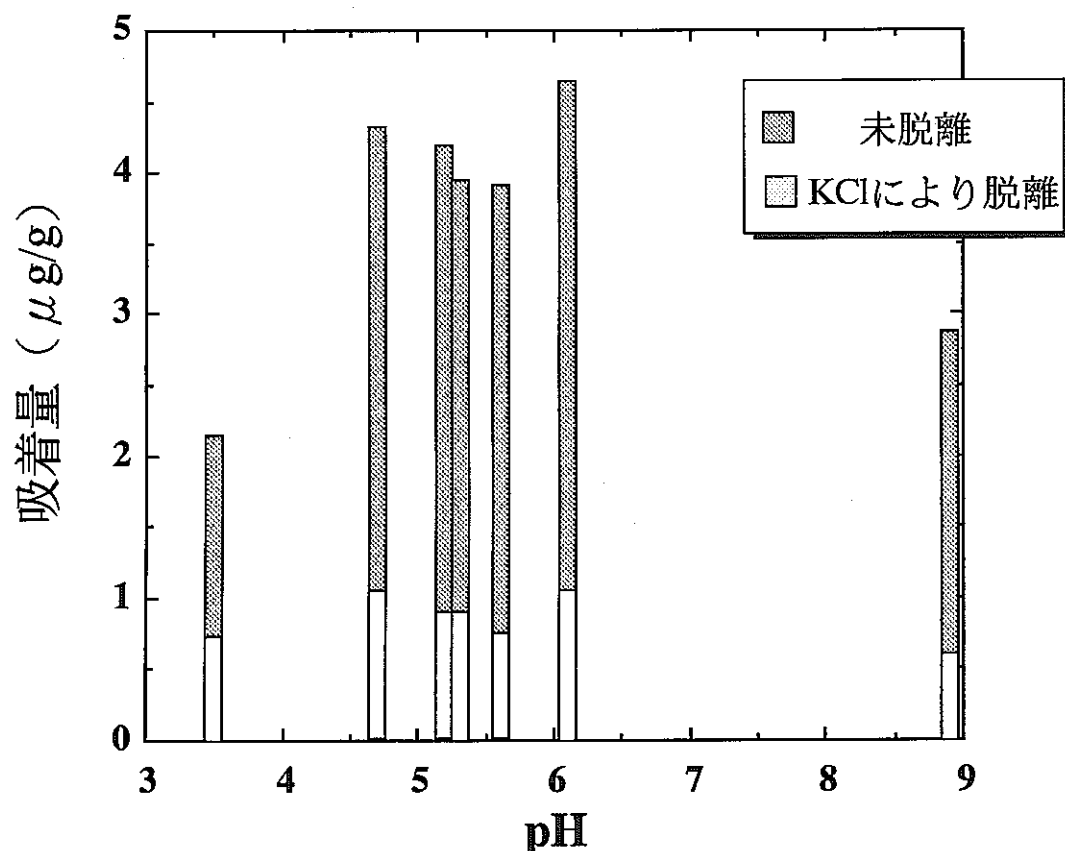


図12 脱離試験結果

1.1.4 結論

- (1) 岩石母体中の見かけの拡散は黒雲母への吸着によって支配されている。
- (2) 亀裂内の見かけの拡散は亀裂内から花崗岩表面への吸着によって支配されている。
- (3) 黒雲母の吸着係数はpH中性付近で最大値をとる。
- (4) 吸着されたウランのほとんどは不可逆に吸着されている。

1.1.5 参考文献

- [1] BASHAM, I. R. : Nucl. Tracks Vol. 4, 33 (1980).
- [2] BASHAM, I. R. : Economic Geology Vol. 76, 974 (1981).
- [3] ATKIN, D., et al.: Mineralogical Magazine Vol. 47, 393 (1983).
- [4] YOSHIDA, H., et al. : Radiochemica Acta 52 / 53, 133 (1991).
- [5] NERETNIEKS, I. : J. Geophys. Res. , 85, 4379 (1980).
- [6] SKAGIUS, K., NERETNIEKS, I. : Scientific Basis for Nuclear Waste Management, 11, 509 (1982).
- [7] TORSTENFELT, B., et al. : Scientific Basis for Nuclear Waste Management, 15, 339 (1983).
- [8] MUURINEN, S., et al. : Scientific Basis for Nuclear Waste Management, 50, 747 (1985).
- [9] WHIPPLE, R. T. P. : Phil. Mag., 45, 1225 (1954).
- [10] ALLARD, B., et al. : Nuclear Technology Vol.49, 474 (1980).
- [11] OECD / NEA : Geological Disposal of Radioactive Waste - Geochemical Process, 59 (1982).

1. 2 スメクタイト中の水の熱力学的性質

1.2.1 はじめに

地層処分安全解析の一環として、工学障壁材からの核種放出挙動を予測するため、ベントナイト中での核種や腐食関与化学種の移行過程のモデル化、溶解度の評価、地球化学計算コードの適用条件の特定が必要とされる。これらの物質はベントナイト中の水を介して移行すると考えられるため、ベントナイト中の水の特性を明らかにすることが重要となる。

緩衝材中には、層間水、吸着水、微細な間隙の内壁付近の水、間隙中央部の水等の種々の異なる特性を有する水の存在が考えられる⁽¹⁾。

一方、ベントナイト中の水の熱力学的性質に関し、Kahr等⁽²⁾の報告がある。Kahrらは、膨潤圧を測定し、これより純水に対する相対蒸気圧を計算し熱力学データを得ている。また、吸着量と相対湿度の関係から得た熱力学データを比較し、両者の結果は良く一致したと報告している。Carlsson⁽³⁾はベントナイト中の間隙水の物理的状態の変化をNMRで検討しているが、特に、水の状態を明らかにするには至っていない。

本研究では、核種移行過程を解明する一環として、蒸気圧法により、ベントナイト及び、ベントナイトの主成分であるモンモリロナイト中の水の熱力学的特性を測定した。また、X線回折法により、モンモリロナイト底面間隔の測定を行った。熱力学的データとX線回折法による測定結果を比較し、異なる特性を有する水の存在と、水の存在割合について検討した。

1.2.2 実験

(1) 試料の調製

試料としてクニゲルV1及びMX-80を、Na-モンモリロナイトとしてクニピアFを用いた。これらの粉末を、105°Cで24時間乾燥したのち、圧縮治具で円柱状に成型し、アクリル製膨潤治具に入れ、ステンレスフィルターを介して脱イオン水中に入れた状態で減圧にして気体を放出させた後、平衡になるまで水と30日間接触させた。クニゲルV1、MX-80およびクニピアFの乾燥密度はいずれも $1.76 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ であった。また初期含水率は、クニゲルV1で20.3%、クニピアFで22.0%、MX80で18.0%であった。これを直径20mm、厚さ1.0mmに切り出し円盤状とし、蒸気圧測定用の試料とした。

Olympus BH2-UMA 金属顕微鏡を用いてベントナイト試料表面の組織観察を行った。その一例をFig. 1に示す。

また、円盤状の試料をそのまま試料取り付け部に装着し、含水率の変化にともなうモンモリロナイトの底面間隔をMac Science 社製MXP³X線回折装置を用いて測定した。2 θ が2から10°までの範囲で5分以内に測定することにより、表面からの水の蒸発を極力抑えた。

(2) 蒸気圧測定

蒸気圧測定装置の概略をFig. 2に示す。また、試料を入れるセルの部分をFig. 3に示す。試料を入れたセルを恒温槽に入れ銅コンスタンタン熱電対を用いて $\pm 0.05\text{K}$ に制御した。V1、V2、V3を開いてセルを短時間真空引きし、0.1PaになったところでV3を閉じ、ベントナイト中の水と平衡にある気相中の水の蒸気圧を、MKS Baratoron社製127-A型キャパシタンス・マノメータを用いて測定した。ベントナイトあるいはモンモリロナイト中の水と気相中にある水蒸気が平衡にあることを確認するとともに、相対部分モルエンタルピー $\Delta H(\text{H}_2\text{O})$ と相対部分モルエントロピー $\Delta S(\text{H}_2\text{O})$ を求めるため、温度の上昇、下降の両方向について2Kずつ温度を変化させ、水の蒸気圧の温度依存性を求めた。平衡到達時間として、温度上昇方向で30分、温度下降方向で1時間を要した。一連の測定終了後、試料の乾燥を防ぐため、秤量瓶に入れた状態で試料を秤量した。所定の時間試料を減圧状態に置き、含水率を低下させ、蒸気圧の測定を繰り返した。初期含水率を $w = \{(M-m)/M\} \times 100$ の式に基づき決定した。ここに、 m は378 Kで24時間加熱したときの試料の重量、 M は水で飽和した初期試料の重量である。

水蒸気圧の温度依存の関係からClausius-Clapeyronの式に基づいて、ベントナイト中の水の蒸発熱 $\Delta H_v(B)$ を決定し、同様に決定した純水の蒸発熱 $\Delta H_v(\text{H}_2\text{O})$ の値を用いて相対部分モルエンタルピー $\Delta H(\text{H}_2\text{O}) = \Delta H_v^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_v(\text{H}_2\text{O})$ を決定した。相対部分モル Gibbs 自由エネルギーは $\Delta G(\text{H}_2\text{O}) = RT \ln\{P(\text{H}_2\text{O})/P^0(\text{H}_2\text{O})\}$ の関係から決定した。ここに、 $P^0(\text{H}_2\text{O})$ は298.15 Kにおける純水の蒸気圧である。

また、ANELVA AQA-100 MPX四極子質量分析計を用いて蒸気圧測定の条件で気相中の気体の分析を行った。気体の量は H_2O が圧倒的で、極わずかに N_2 、 O_2 、 CO_2 、 H_2 、 CO が認められた。

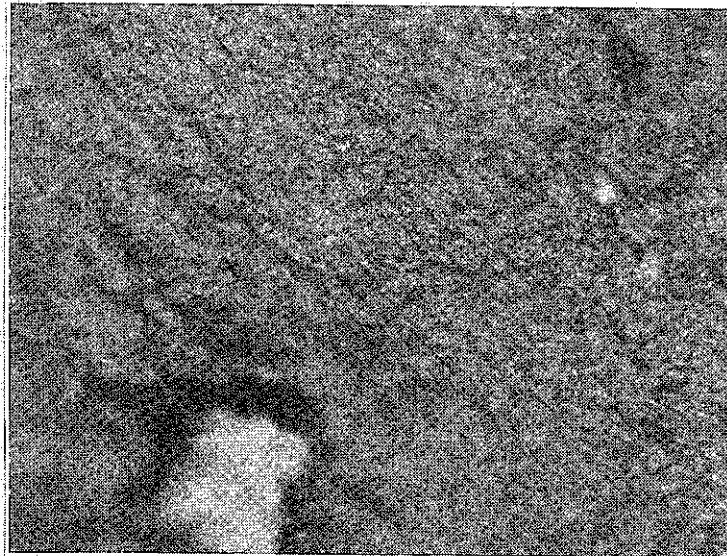


Fig.1 Microstructure of compacted bentonite by optical microscope $\times 1000$

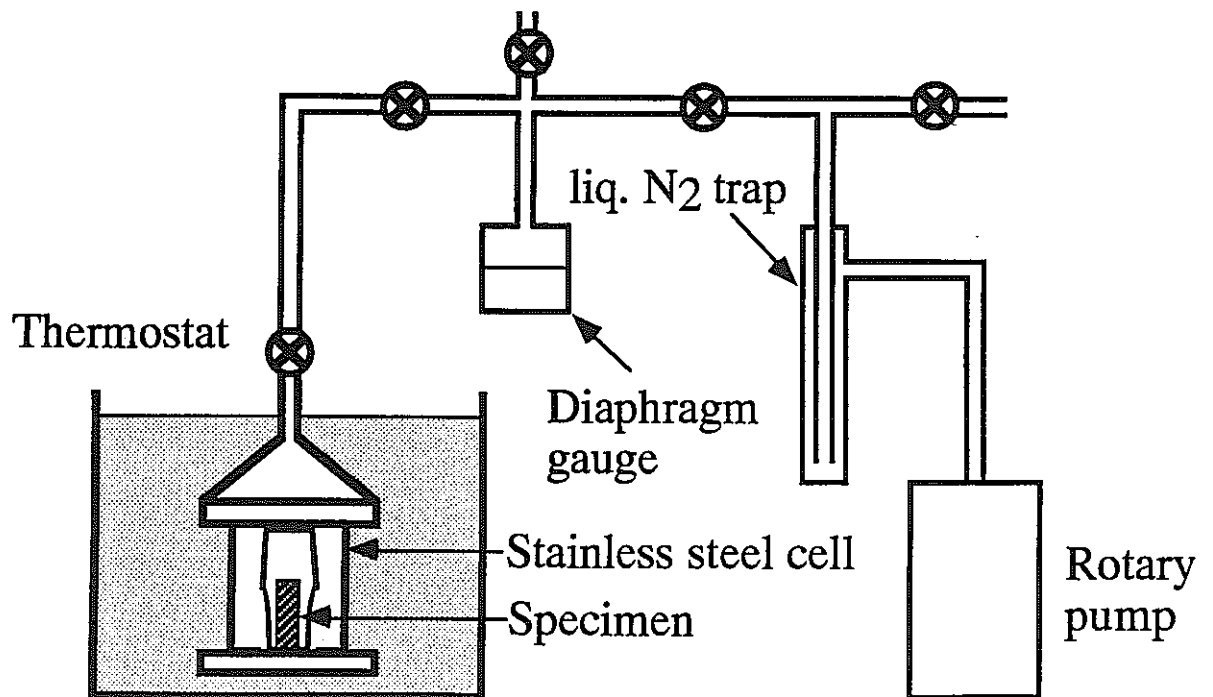


Fig.2 Schematic diagram of experimental apparatus for vapor pressure measurement

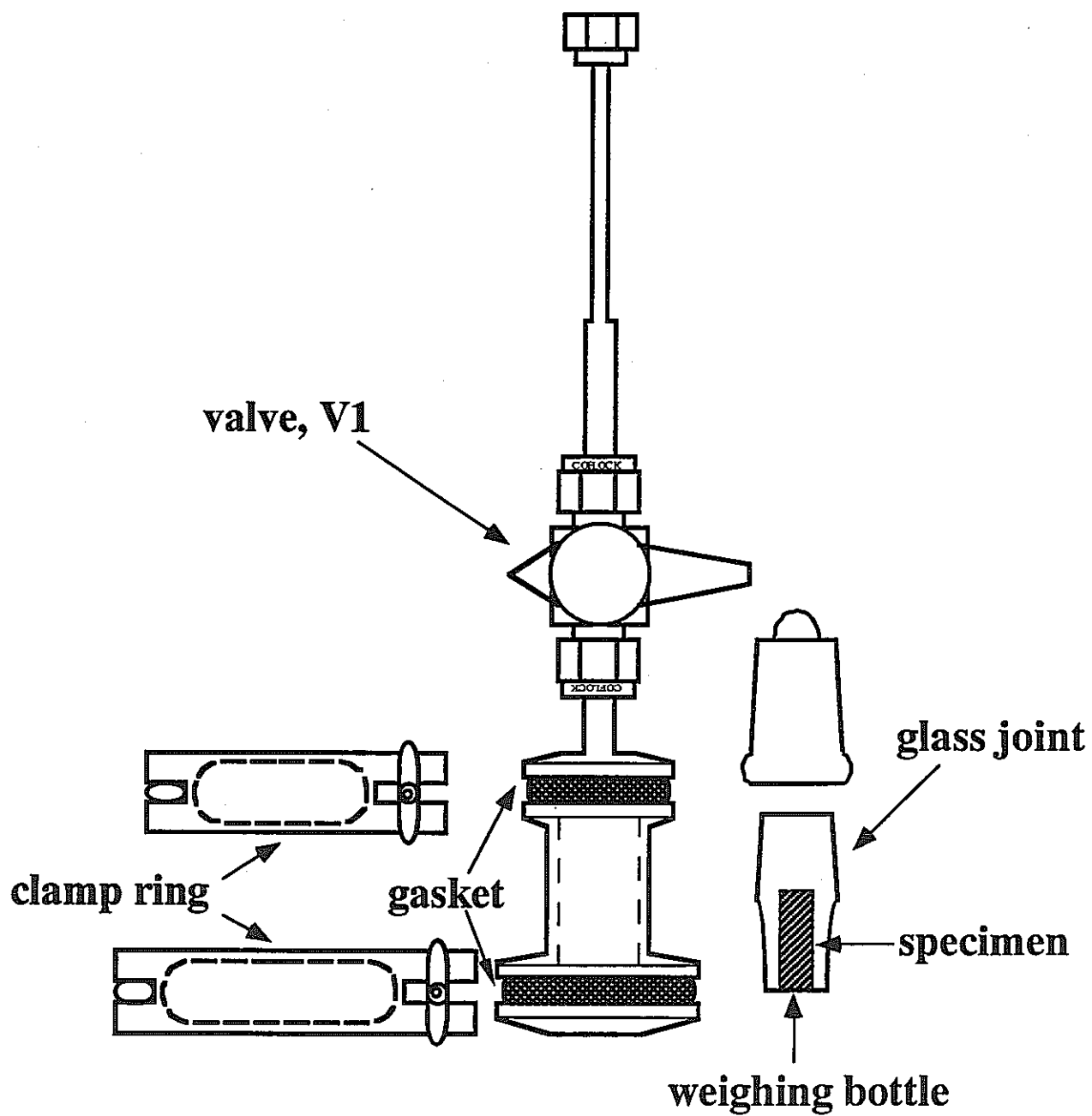


Fig.3 Schematic view of stainless steel cell for the measurement of water vapor pressure

1.2.3 結果と考察

(1) 平衡蒸気圧の確認

実験結果の一例として、Fig. 4に含水率 4.0%と12.8%のクニゲルV1の蒸気圧の温度依存性を示す。図中○は温度の上昇、●は温度の下降方向の所定の温度でのデータである。温度の上昇と下降の双方向で測定した蒸気圧は一致し、平衡蒸気圧を測定していることを確認できた。

(2) ベントナイト中の水の活量

Fig. 5にクニゲルV1、MX-80、クニピアF中の水の活量の含水率依存性をFig. 6に Gibbs 自由エネルギーの含水率依存性を示す。Fig. 5より、クニゲルV1の膨潤後の初期含水率 20.3%における水の活量は、ほぼ0.97で、拘束のほとんど無い自由水が支配的であると見ることができそうである。一方、初期含水率18%のMX-80の活量は、0.85、含水率23%のクニピアFの活量は0.84であり、膨潤後の状態である程度拘束された水であることが分かる。さらに、MX-80、クニピアFでは、含水率の低下とともに水の活量は低下したが、クニゲルV1の活量は含水率13%から20.3%の間で1.0に近い値であり、見かけ上、膨潤後のクニゲルV1中の水の 1/3は、ほぼ自由水と考えられる。このことは、Fig. 6の相対部分モル Gibbs自由エネルギーで図示した結果からも同様に理解できる。その一方で、Gibbs 自由エネルギーの結果に基づく以上の議論については、Gibbs 自由エネルギーの温度依存性から求めた相対部分モルエンタルピーとエントロピーのデータを含めて考察する必要がある。これについては後述する。

この自由水の中には核種移行に寄与する連結した間隙中の水とともに、移行に直接的には寄与しない非連結性の水も含まれている。熱力学的データに基づき両者を区別することはできない。

(3) 含水率と層間の水分子数

X 線回折法による乾燥密度 $1.76 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ のクニゲルV1の底面間隔の測定結果をFig. 7に示す。膨潤後の含水率 20.3%のベントナイトでは、底面間隔が1.91nmとなり、層間水は3分子層から成ることが分かった。含水率を低下させると順にB₁からB₅に示されるピークが得られ、いずれのピークも底面間隔は 1.6nmであり、含水率 9から 16%の領域で層間水は2分子層の状態にあることが分かる。

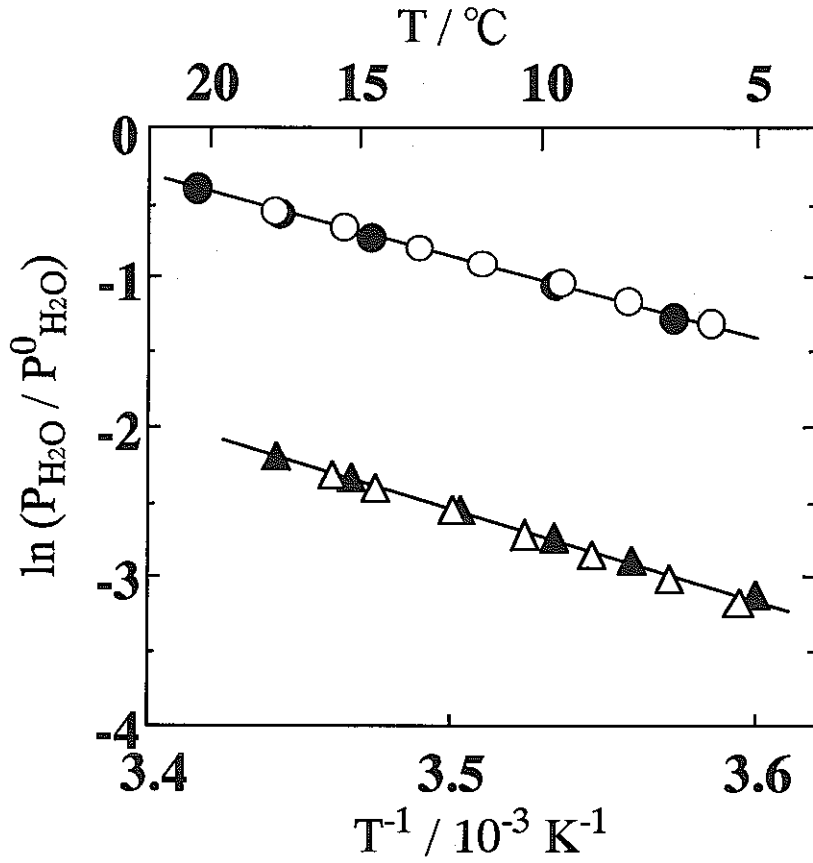


Fig.4 Temperature dependence of vapor pressure of H₂O in bentonite(Kunigeru V1) at the water content of 12.8%, ●○; 4.0%, ▲△. ○ and △, upward temperature; ● and ▲, downward temperature.

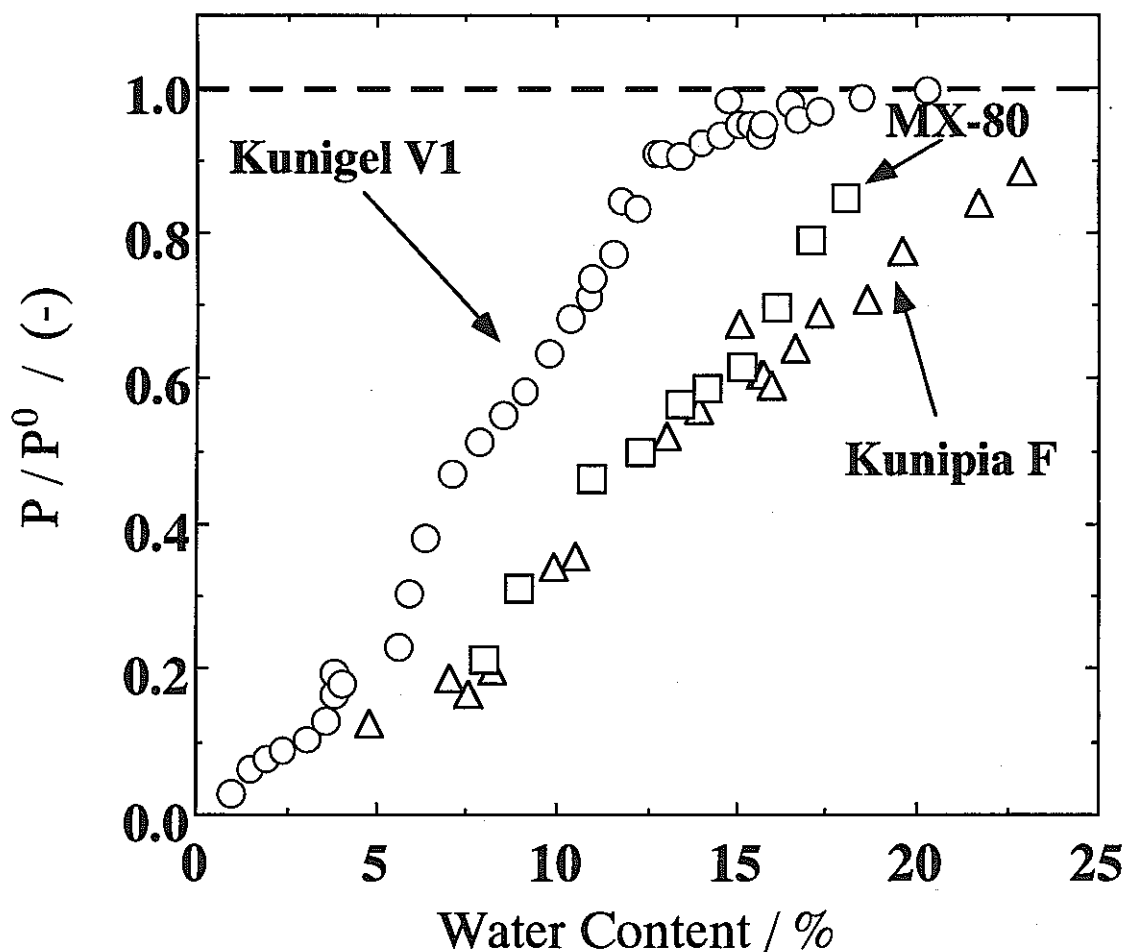


Fig.5 Activities of water in two kinds of bentonites Kunigel V1, O and MX-80, □ and sodium montmorillonite Kunipia F, Δ as a function of water content at 298.15K. Initial water content of Kunigel V1, 20.3%; MX-80, 18%; Kunipia F, 23%.

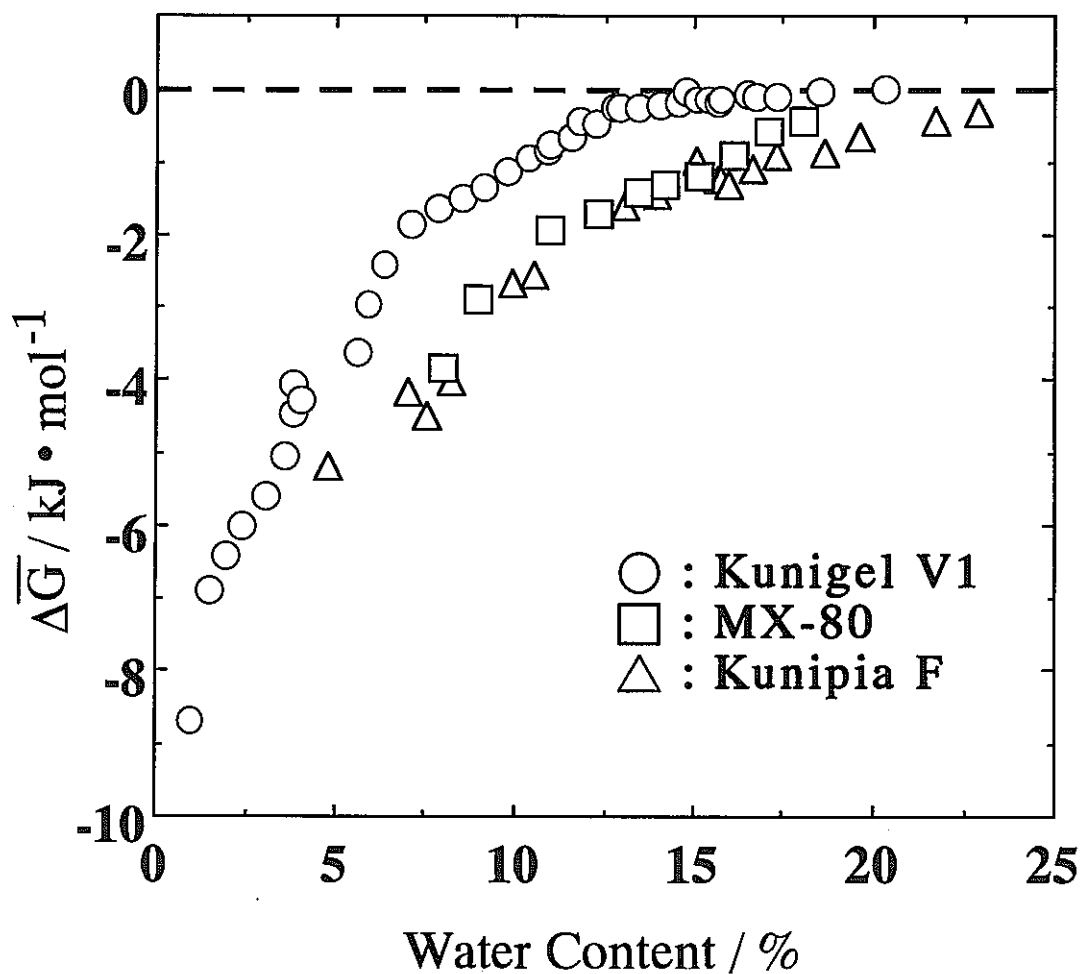


Fig.6 Relative partial molar Gibbs free energies of water in two kinds of bentonites O, □ and sodium montmorillonite Δ at 298.15K. Initial water content of Kunigel V1, 20.3%; MX-80, 18%; Kunipia F, 23%.

さらに含水率を低下させると、 C_1 から C_3 のピークが得られた。これらのピークから求めた底面間隔は12.4から12.7nmとなり、含水率 4から9%の領域で1分子層の状態にあると考えられる。さらに含水率を低下させると、1.16nmとなり、層間水を含まない状態となることが分かる。同様に、ナトリウムモンモリロナイトである Kunipia Fについて得た底面間隔の測定結果をFig. 8に示す。乾燥密度が $1.76 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、含水率が20% のとき得られた A_1 と A_2 のピークは、底面間隔が1.48nmであり2分子層の状態にあると考えられる。含水率を低下させると、 B_1 から B_3 のピークが得られ、1.18から1.24nmであった。このピークは1分子層の状態にあることを示している。さらに含水率を低下させると、ピークC が得られ底面間隔は、0.96nmとなった。これは、層間が0分子層の状態にあることを示している。以上に示したFig. 7、8 の結果をまとめてFig. 9に示す。

(4) 熱力学データを支配する水の種類

Fig. 10に、298.15Kにおける純水を標準状態にしたときのクニゲルV1中の水の相対部分モルGibbs 自由エネルギー、エンタルピーおよびエントロピーを縦軸に、横軸には、横軸下に含水率、上にX線回折法により求めた層間の水分子数の関係に整理して示す。ベントナイト中に間隙水が含まれていない場合を仮定すると、底面間隔を決める層間の水分子数が3から2、2から1へと変化すると、これに対応する含水率のところで熱力学的安定性を反映する $\Delta H(\text{H}_2\text{O})$ 、 $\Delta S(\text{H}_2\text{O})$ の値は急激に変化するものと考えられる。含水率が16wt%付近から低下すると、X線回折法による層間の水分子数は3分子層から2分子層へ変わる。これに対して、 $\Delta G(\text{H}_2\text{O})$ に比べて、ベントナイト中の水の構造変化をより大きく反映する $\Delta H(\text{H}_2\text{O})$ はこの含水率で明白な変化が見られない。同様に、層間の水分子数が2分子層から1分子層へ変わる含水率9%付近でも $\Delta H(\text{H}_2\text{O})$ の値に明白な変化は見られない。この結果を説明するには、ベントナイト中には層間水とともに間隙水が存在すること、および、石英や長石が存在することを考慮する必要があると考える。間隙水には、モンモリロナイトやその他の鉱物の表面に近い水とともに、表面から比較的離れた水も存在する。そしてベントナイトの含水率に対応して、存在する水の中で最も高い自由エネルギーを有する水が熱力学データを支配する。本実験で用いたベントナイト試料では、層間水とともに、間隙水や、共存鉱物に吸着した水が熱力学データに寄与しているため、層間の水分子数の変化が直接的に ΔH と ΔS に反映しなかったものと考えられる。

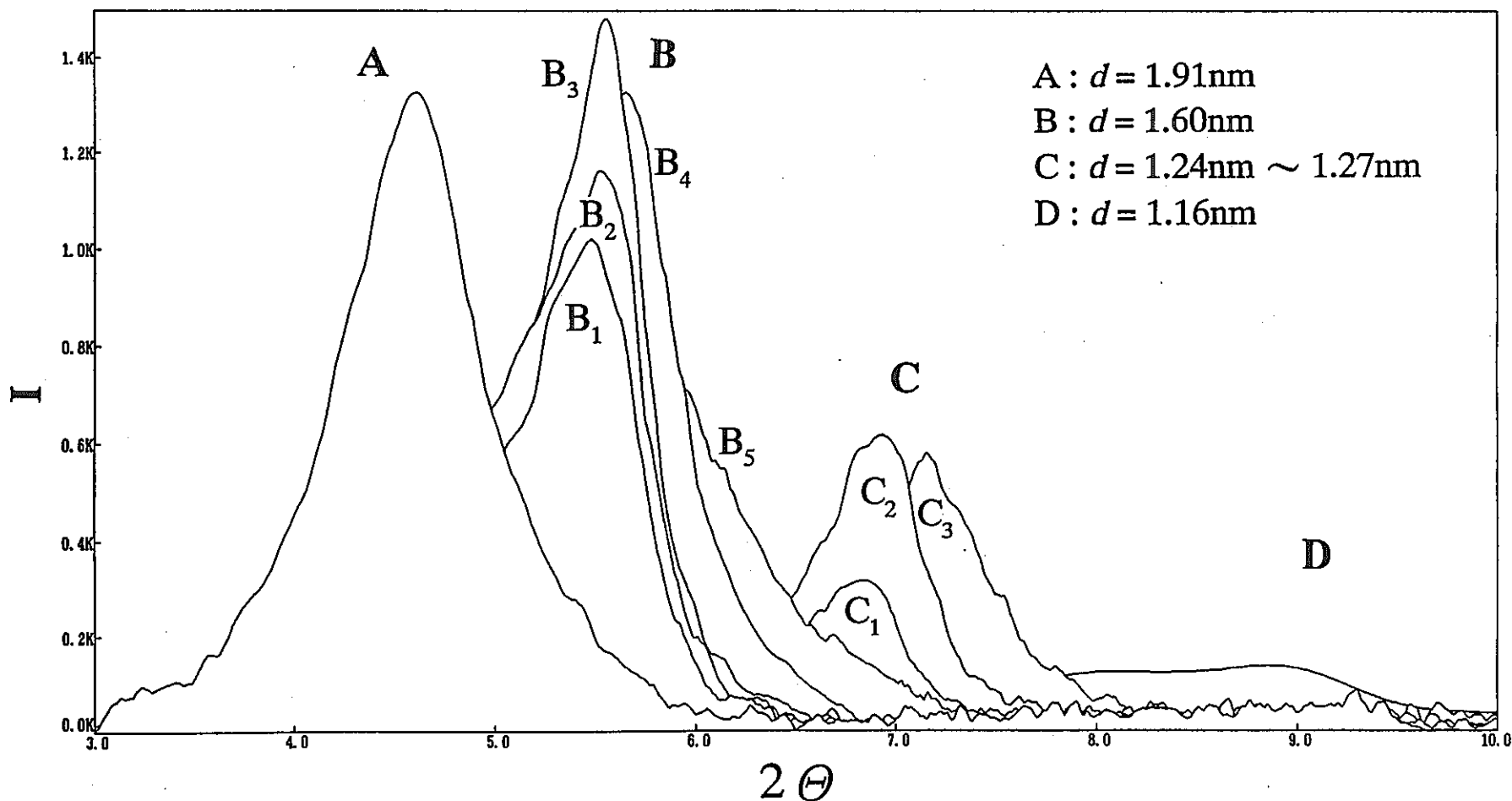


Fig.7 X-ray diffraction profiles for montmorillonite in bentonite at the density of $1.76 \times 10^3 \text{kg/m}^3$
 Water content of A, 20%; B₁, 17.2%; B₂, 14.6%; B₃, 14.4%; B₄, 10.1%; B₅, 9.3%; C₁, 6.9%; C₂, 5.8%; C₃, 4.5%; D, 0%.

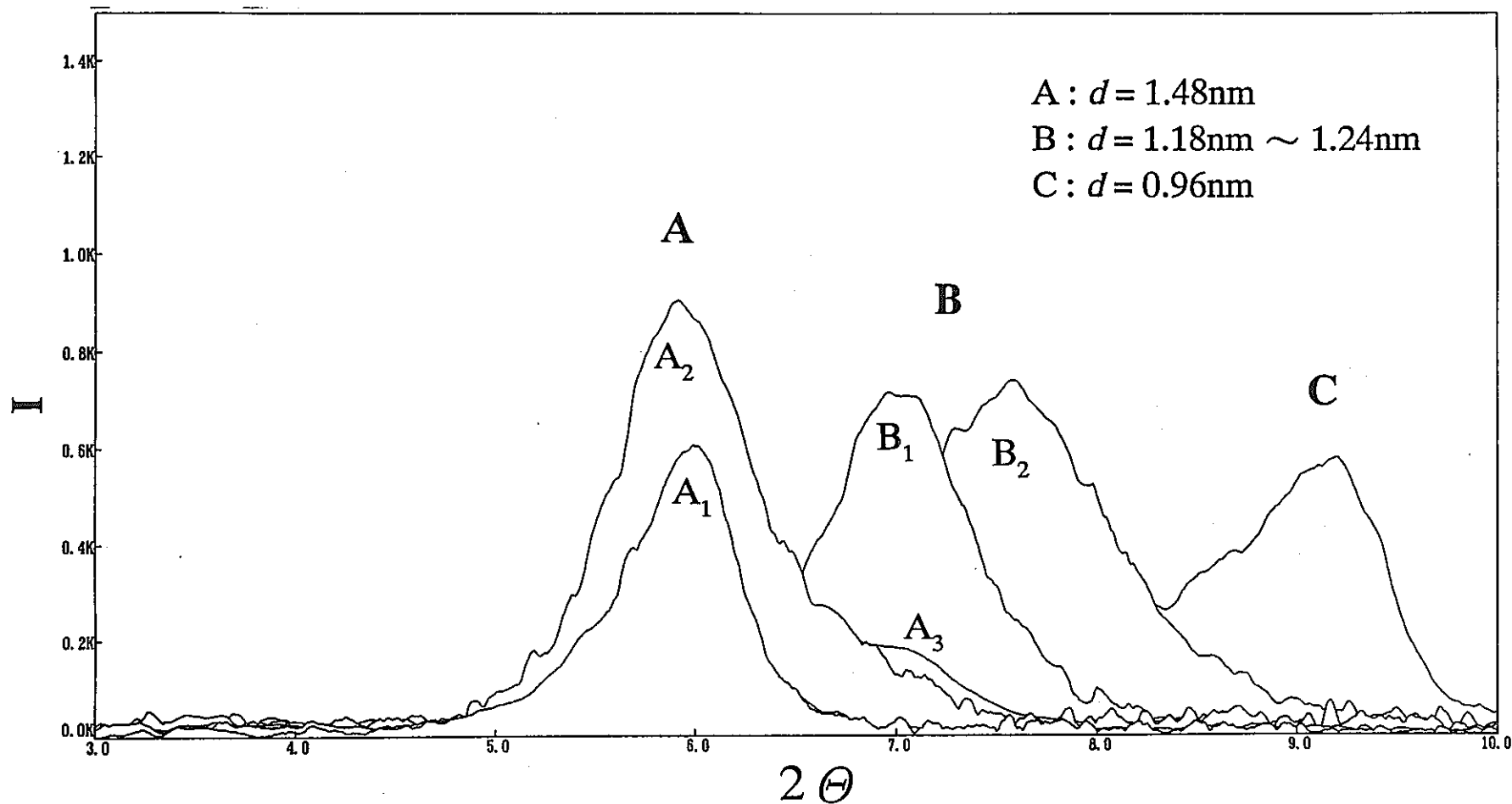


Fig.8 X-ray diffraction profiles for sodiummontmorillonite(Kunipia F) at the density of $1.76 \times 10^3\text{kg/m}^3$
 Water content of A_1 , 22.9%; A_2 , 20.2%; A_3 , 17.8%; B_1 , 14.4%; B_2 , 7.0%; C, 0%.

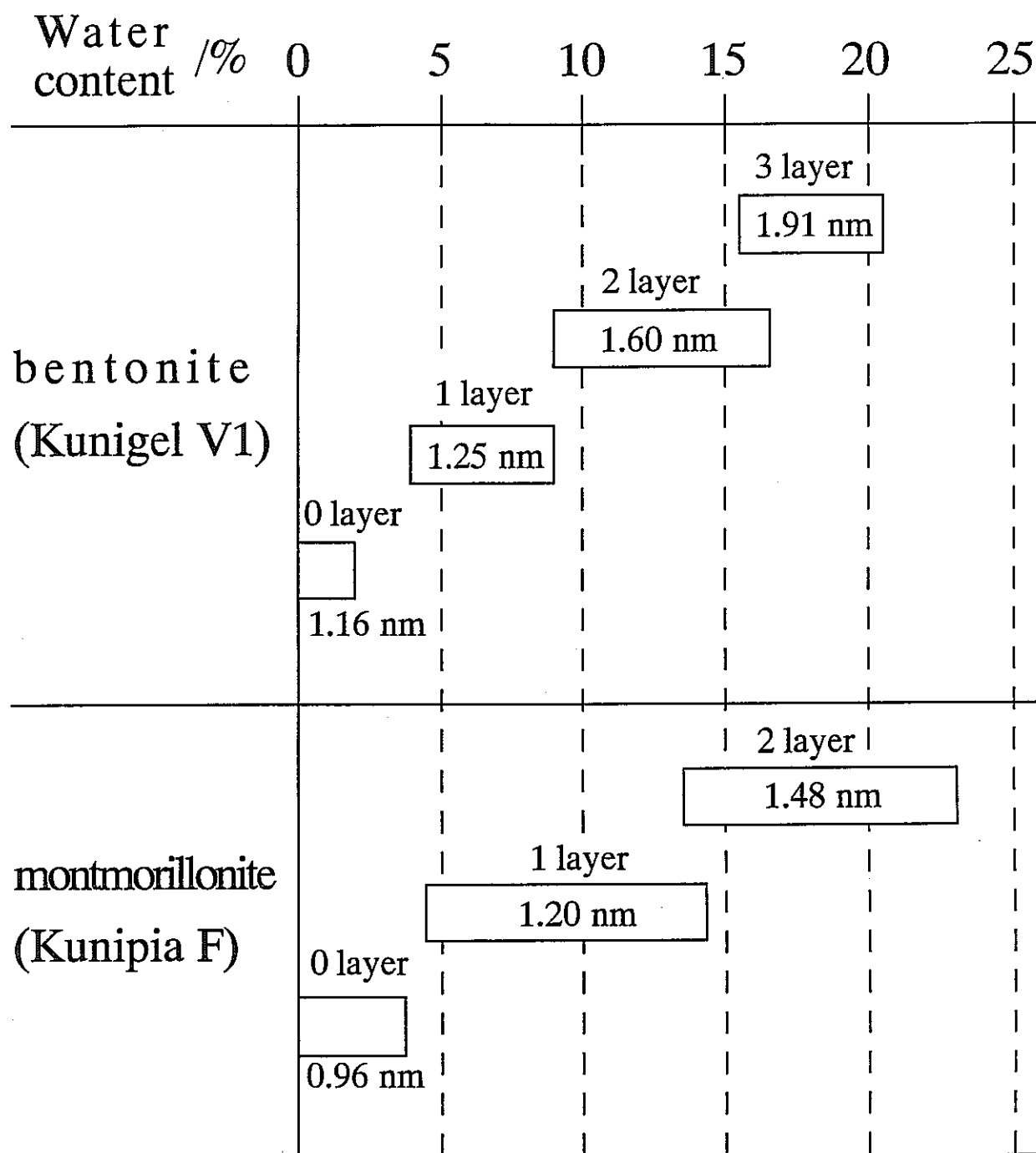


Fig.9 Basal spacing for the montmorillonite in bentonite (Kunigel V1) and for sodium montmorillonite (Kunipia F) as a function of water content

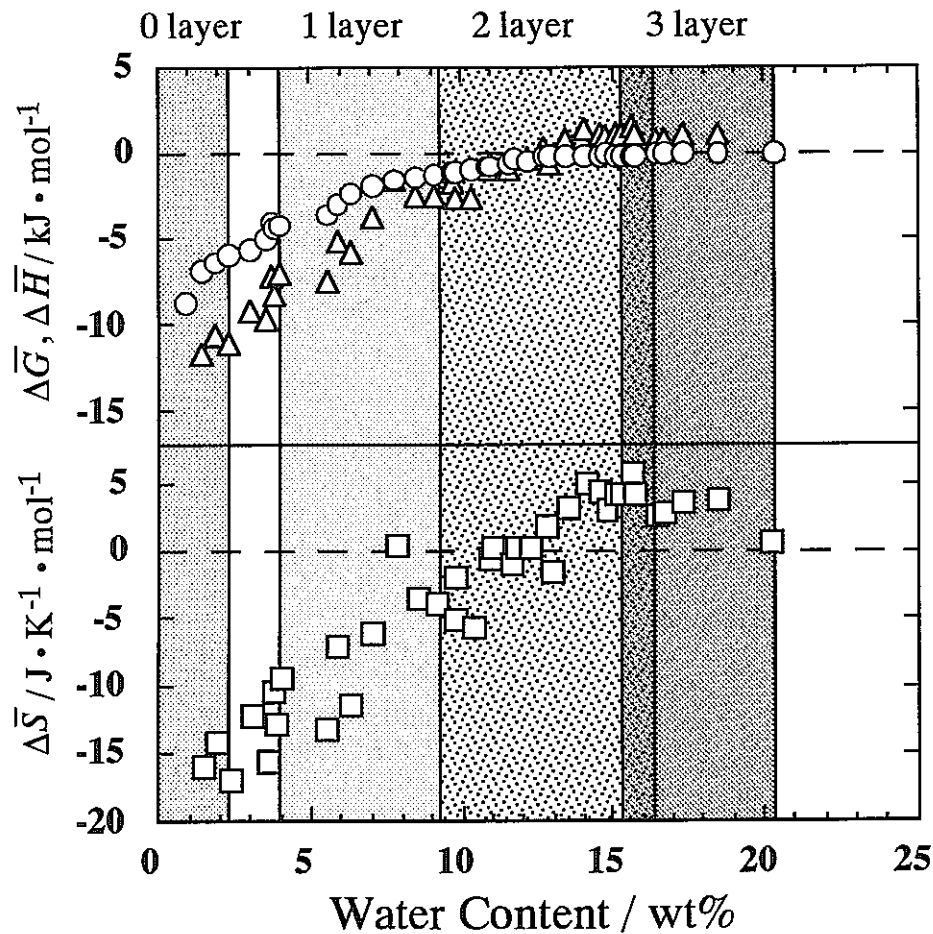


Fig.10 Thermodynamic quantities of water in bentonite(Kunigel V1) as a function of water content and the number of interlayer water at 298.15K.

Relative partial molar Gibbs free energy $\Delta\bar{G}$,O;

enthalpy $\Delta\bar{H}$, Δ ; entropy $\Delta\bar{S}$, \square ;

Dry density, 1.76×10^3 kg/m³;

Initial water content , 20.3%.

氷の融解のエントロピーは $22.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ である⁽⁴⁾。ベントナイト中の水が、氷程度に自由度を失っていると仮定すると、純水に比べほぼ $22.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ だけエントロピーは減少するはずである。Fig. 10に見られるように含水率 20.3%から2%の領域でベントナイト中の水のエントロピーは $-15 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ よりも大きい。従って、この含水率の領域でベントナイト中の水は、純水に比べてかなり束縛を受けている水も存在するものの、融点近傍の氷に比べると束縛を受けていないと考えられる。

(5) ベントナイト中の水の電解質溶液としての特性

圧密ベントナイト緩衝材には、ガラス固化体から放出された核種を封じ込める機能が期待されている。緩衝材からの核種放出速度を評価するため、アクチニドイオンの溶解度や化学形について、イオン強度が 0.1 程度の電解質溶液を対象として、熱力学計算コードを適用し計算が行われてきた。ここで改めて、核種移行媒体となるベントナイト中の水の溶液論的特性について検討してみる。

Table 1 に、純水、典型的な希薄電解質溶液であるイオン強度 0.1 の水酸化ナトリウム溶液、いずれも乾燥密度 $1.76 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ で、含水率 17.3%をはじめとする Kunigel V1、含水率 18.1%の MX-80、22.9%の Kunipia F 中の水の蒸気圧と活量の値を示す。希薄電解質溶液としての限界に近いイオン強度 0.1047 mol/l の水酸化ナトリウム溶液の蒸気圧は、 23.68 mmHg であり、この溶液の水蒸気圧は純水の蒸気圧に対して 0.996、水酸化ナトリウムの活量係数はこの濃度で 0.750 であることが知られている⁽⁵⁾。含水率 17.3%の Kunigel V1 の活量は 0.966 であり既に検討したように、見かけ上ほぼ自由水とみなしてよい。しかし、電解質溶液論的に考えると希薄溶液として扱うには問題が残る。乾燥密度 $1.76 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ で、含水率 18.1%の MX-80、22.9%の Kunipia F については、希薄溶液に見られる水から更にかき離れた水であることが分かる。従って、ベントナイト緩衝材中の水に対し、熱力学計算コードを適用して、アクチニドの溶解度や化学形を推定するには更に検討する必要がある。その一方で、ベントナイト中の水は、希薄溶液に比べ水の活量が小さいため、溶解度は計算コードでの評価値より小さくなる。従って、計算コードによる評価結果は安全側の評価となると考えられる。

Table 1 Vapor pressure and activities of water in bentonites, Kunigel V1 and MX 80 and in sodium montmorillonite (Kunipia F), comparing with those of dilute electrolytic solution

	Water content / %	Vapor pressure / mmHg	Activity of water
pure water		23.76	1.000
0.1N-NaOH		23.67	0.996
Kunigel V1	17.3%	22.80	0.966
	15.1%	22.40	0.950
	11.8%	19.92	0.844
MX-80	18.1%	19.97	0.846
Kunipia F	22.9%	19.78	0.839

1.2.4 まとめ

乾燥密度 $1.76 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ 、初期含水率 20.3%のクニゲルV1中の水の活量は0.97であり、自由水に近い。一方、乾燥密度 $1.76 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ で初期含水率18%のMX-80と23%のクニピアF中の水の活量は、それぞれ、0.85と0.84であり、より束縛された水である。

上記クニゲルV1中に含まれる水は、自由水に近い水を 1/3含む。このとき層間水は 3分子層から成る。16、9、3% と含水率を低下させると3分子層、2分子層、1分子層 にそれぞれ変化する。これらの組成での熱力学量の顕著な変化は見られない。このことは、熱力学的特性には層間水とともに間隙水が寄与するためと考えられる。また、共存鉱物である石英や長石の寄与の可能性もある。含水率2~20.3%の領域の水のエントロピーは、融点における水のエントロピーよりも大きい。純水に比べかなり束縛されている水も存在するものの、氷に比べると束縛されていない状態にある。

ベントナイト緩衝材中の上記 1/3の自由水に近い水であっても電解質溶液論的には、希薄溶液としての取り扱いをする上で問題が残る。すなわち、熱力学計算コードを適用して直接、アクチニドの溶解度や化学形を推定するには更に検討が必要となろう。最も、ベントナイト中の水は、稀薄溶液に比べ常に活量が小さいため、溶解度は計算コードでの評価値より小さくなる。従って、計算コードによる評価結果は安全側の評価となると考えられる。

参考文献

- (1)SKB: R&D-Program 89, "Handling and final disposal of nuclear waste", pp.101(1989).
- (2)G. Kahr, F. Bucher and P. A. Mayor, "Water uptake and swelling pressure in a bentonite-based backfill", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 127, 683(1989).
- (3)T. Carlsson, "NMR studies of pore water in bentonite/Water/electrolyte", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 50, 609(1985).
- (4)D. Eisenberg and W. Kauzmann, "The structure and properties of water", pp.100, Oxford Univ. Press(1969).
- (5)D. A. MacInnes, "The principles of electrochemistry", pp.155, Reinhold Publishing Corp.(1961).

第2章 TRU核種の溶液科学に関する研究

2. TRU核種の溶液化学に関する研究

2.1 TRU核種の基本的特性

2.1.1 はじめに

核燃料サイクルのダウンストリームにおいては、アクチノイドの溶液化学が重要な役割を果たす。核燃料再処理工程や廃棄物の処理処分工程あるいは環境中でのアクチノイド元素の化学的挙動を理解しコントロールすることは、核燃料サイクルを整備するための重要な基礎となる。

アクチノイドの水溶液化学の研究は、対象とする核種の多くが α 放射性であることから生ずる技術的な困難に加えて、軽アクチノイドが水溶液中でとる化学的挙動が複雑、多様であるという事情があるため、大変難しいものとなっている。アクチノイド諸元素はdブロックおよびfブロック遷移元素系列にみられる性質を合わせ持っており、周期表上で独特の元素群を構成している。元素の化学的性質を第一義的に決定するのはその原子価状態であるが、軽アクチノイドは水溶液中では3価から7価の多様な原子価状態で存在する。その上、5価以上の原子価では普通は酸素を2個配位したジオキソイオンの形で存在するため、4価以下と5価以上にまたがる酸化還元反応はpHの影響を著しく受ける。酸化還元反応はまた、放射線の影響を受けたり、不均化反応を起こしたり、強く触媒作用を受けることがある等複雑である。さらに軽アクチノイドは高い価数を持つので、水溶液中で加水分解や錯生成反応を容易に起こし、その溶存状態も複雑である。

こうした複雑な性質を持つ元素を扱う際には、その性質の基本的特徴を把握しておくことが効率的な研究を行うための重要な土台となる。特に同様のfブロック遷移元素であるランタノイドとアクチノイドの比較考察は、これらと典型元素やdブロック遷移元素との違い、ランタノイドとアクチノイドの違いを理解する上で重要である。ここでは、アクチノイド元素の溶液化学の特徴についてその要点をまとめる。

2.1.2 ランタノイド及びアクチノイドの電子配置の特徴

(1) 電子配置と原子価軌道

元素の化学的性質はその原子価状態に最も大きく依存する。表1[1]には、一般的な相互作用において観測されるランタノイドおよびアクチノイドの原子価状態を示す。ランタノイドにおいては、系列を通じてその相互作用における原子価状態はつねに3価で、その他

の原子価状態は例外的にしか観察されないのに対して、軽アクチノイドは非常に多様な酸化状態を示し、これがこれらの元素の性質を左右している。特に核燃料工学において重要な U, Np, Pu は多様な原子価状態を示し、たとえば核燃料再処理（ピュレックス法）における U と Pu の分離はこのことを利用してなされているし、軽アクチノイドが示す化学的挙動の複雑さも主としてこれによっている。

このような原子価状態の安定性の違いは、その電子構造と結びつけて考えることができる。ランタノイドの中性原子では、6s にまで電子が埋まった後、原子番号の増加とともに 4f に電子が増えていく。化学的性質を主として決定するのは 6s, 5d, 4f の軌道にある電子である。軌道の広がりでは、6s と 5d が原子価軌道で、4f は 5s5p の完全に充填された電子殻の内側にある。一方、アクチノイドでは 5f 軌道と 6d 軌道のエネルギー差が小さく、7s, 6d, 5f の軌道にある電子が化学結合に関与する。

相互作用する相手がまったくいないとき、すなわち単原子の気体状態にあるときの電子構造を示したのが表 2 [1] である。確かに、6s または 7s に 2 個電子が入った後、4f, 5d あるいは 5f, 6d に電子が順に増えており、4f と 5d あるいは 5f と 6d はエネルギーが近いことがうかがえる。化学反応では、この何も相互作用していない状態を出発点として、これらの電子がいくつどのように関与するかが問題となる。

表1 ランタノイドとアクチノイドの酸化状態

ランタノイド														
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			(2)		2	2				(2)	(2)		(2)	2
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	(4)					4	(4)					
アクチノイド														
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
						(2)			(2)	2	2	2	2	
3	(3)	(3)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	4	4	4	4	4	4						
		5	5	5	5	5								
			6	6	6	6								
				7	7	7								

太字: 酸性水溶液中で最も安定 (): 水溶液中では未観測

表2 ランタノイドとアクチノイドの
基底状態の気体原子の電子構造

ランタノイド			アクチノイド		
La	5d	6s ²	Ac	6d	7s ²
Ce	4f	5d 6s ²	Th	6d ²	7s ²
Pr	4f ³	6s ²	Pa	5f ²	6d 7s ²
Nd	4f ⁴	6s ²	U	5f ³	6d 7s ²
Pm	4f ⁵	6s ²	Np	5f ⁴	6d 7s ²
Sm	4f ⁶	6s ²	Pu	5f ⁶	7s ²
Eu	4f ⁷	6s ²	Am	5f ⁷	7s ²
Gd	4f ⁷ 5d	6s ²	Cm	5f ⁷ 6d	7s ²
Tb	4f ⁹	6s ²	Bk	5f ⁹	7s ²
Dy	4f ¹⁰	6s ²	Cf	5f ¹⁰	7s ²
Ho	4f ¹¹	6s ²	Es	5f ¹¹	7s ²
Er	4f ¹²	6s ²	Fm	5f ¹²	7s ²
Tm	4f ¹³	6s ²	Md	5f ¹³	7s ²
Yb	4f ¹⁴	6s ²	No	5f ¹⁴	7s ²
Lu	4f ¹⁴ 5d	6s ²	Lr	5f ¹⁴ 6d	7s ²

(2) f 軌道のエネルギー準位：4f → 5d, 5f → 6d への昇位 (promotion)

一般に、結合に関与する電子が多くなるほど化学結合による安定化エネルギーも大きくなる。一方、電子を結合にさし出すためには、原子核の電荷（有効核電荷）による引力に逆らって電子を原子から引き離すのにエネルギーを使う必要がある。つまりいくつかの電子がより少ないエネルギーの出費で相互作用に関与できるかがその元素の原子価状態さらには化学的性質を決めることになる。

図1にランタノイドおよびアクチノイドのイオン化エネルギー[2,3]を示す。1つめおよび2つめの電子を引き離すのに要するエネルギーは原子番号によってほとんど変化していない。すなわち、原子番号が増えると原子核に正電荷が加わり、f 軌道に電子が加わるのであるが、一番外側の 6s または 7s 軌道にある電子からみると、原子核の正電荷の増加は f 軌道の電子によって効果的に遮蔽されている。従ってこれらの2つの電子はアルカリ金属やアルカリ土類金属の一番外側の電子と同じように簡単にイオン化するということができる。このことはランタノイドとアクチノイドの金属が化学的に非常に活性で空気中の酸素や水分によって容易に酸化されることに反映されている。これに対して、3つめ4つめの電子を引き離すエネルギーは原子番号とともに変化している。つまりこれらの電子は内側の f 軌道にあるために、まず外側まで持ってきて、それから静電的にこれを遠くに引き離すことになると思われることができる。原子核の正電荷の増加につれて f 軌道に電子が増えているので、f 軌道の電子は原子核の正電荷の増加を反映してだんだん引き離しにく

くなっている。また半充填 (f^7) および充填 (f^{14}) 電子殻が安定になっていることもわかる。

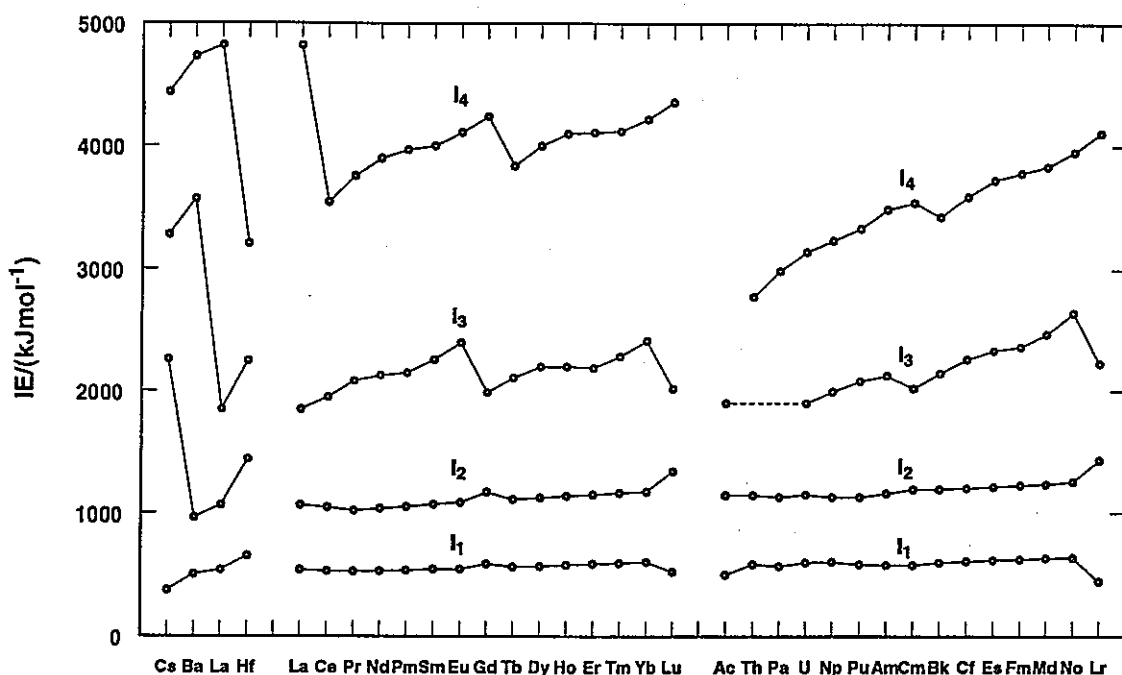


図1 ランタノイドとアクチノイドのイオン化エネルギー

我々は La や Hf あるいは Ac や Th の最外殻にある 3 つまたは 4 つの電子は容易にイオン化したり結合電子となることを知っている。これらと比べるとランタノイドやアクチノイドが 3 価あるいは 4 価として相互作用する場合には、内側の軌道から外側まで電子を取り出すのに余分にエネルギーが必要となるので、この大きさがこれらの元素でいくつの電子が結合に関与するかあるいはイオン化するかを決めることになる。図 2 はランタノイドが 2 価あるいは 3 価として相互作用するときの考え方を示したものである。一番外側にある電子がイオン化する場合は、残りの内側の電子によって遮蔽された原子核の電荷により束縛されていることになるので、アルカリ土類の Ca や Sr と同じように考えることができる。一方、内側の 4f 電子は外側にてでくるのにエネルギーがいるわけであるが、5d 軌道に昇位した状態では、初めより 1 個少ない電子で遮蔽された原子核電荷をみていることになる。つまりこの電子については 4f から 5d への昇位エネルギーを考慮すれば、一番外側に 3 個の ds^2 電子を持っている元素の Y や La と同じように考えて、あとは原子の大きさなどを考慮してやればよいということになる。すなわち、化学結合の形成により 4f から 5d への昇位エネルギー以上の安定化エネルギーが得られれば、これらの元素は 3 価以上の原子価状態をとることになる。この例として水溶液中のエネルギー収支について 3.1 に記述する。

図3[4]は、分光学的測定などにより得られたランタノイド、アクチノイドの昇位エネルギー、すなわち中性原子のままその電子配置を $f^{n+1}s^2$ から $f^n ds^2$ 、 $f^n ds^2$ から $f^{n-1} d^2 s^2$ に変化させるときのエネルギーの実測値及び推定値を示したものである。もしも f 電子が結合に関与しない（局在している）とすれば、これらの配置において化学結合に関与する原子価電子の数はそれぞれ2、3、4となる。

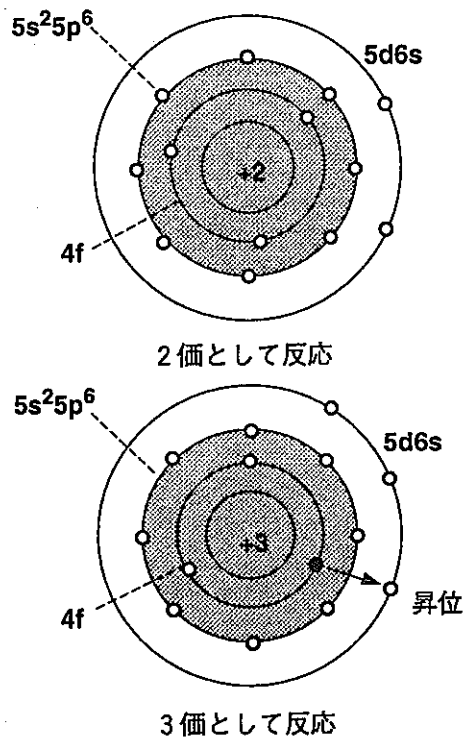


図2 昇位による考え方

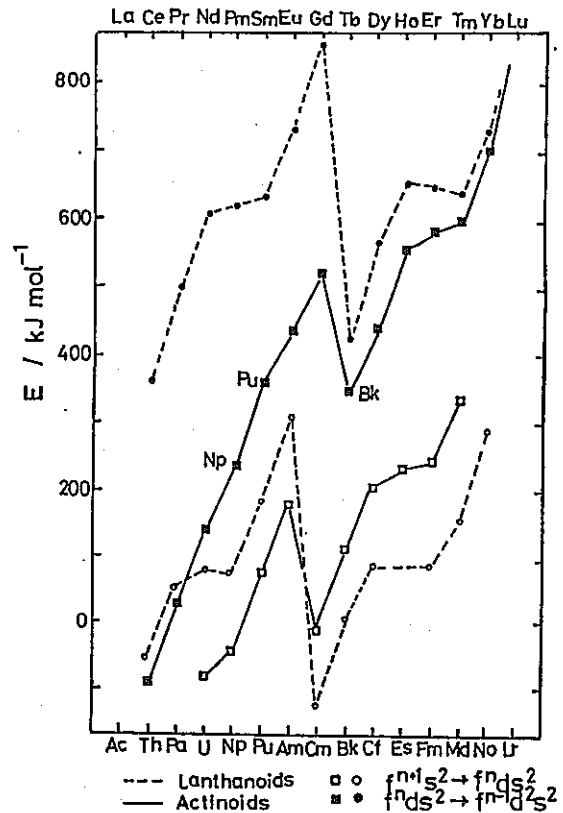


図3 f電子の昇位エネルギー

昇位エネルギーの変化の仕方は、当然のことであるが、第3、第4イオン化エネルギーの場合と同様であり、原子番号の増加と f 軌道の充填殻および半充填殻形成効果を反映している。この図を見る際には、通常の化学結合等では、相互作用に関与する原子価電子が1つ増すすなわち結合次数が1つ大きくなるごとにおよそ 200~400 kJ/mol 程度のエネルギーの利得があることを知っておくとよい。このことから、昇位エネルギーの大きさがランタノイド、アクチノイドの原子価状態の安定性と密接に関係していることが理解できる。 $f^{n+1}s^2 \rightarrow f^n ds^2$ の変化に要する昇位エネルギー、すなわち元素を3価として挙動させるために原子が支払うエネルギーは、ランタノイドについてもアクチノイドについてもほとんどが 200 kJ/mol 以下となっており、化学的相互作用によって容易に補償される量である。すなわち、2価から3価への酸化は容易であり、通常3価の方が安定である。一方

$f^n ds^2 \rightarrow f^{n-1} d^2 s^2$ の変化に要する昇位エネルギー，すなわち元素を 3 価から 4 価に変化させるために原子が支払うエネルギーは，ランタノイドとアクチノイドについて大きく違っている。ランタノイドについては、このエネルギーは系列を通じて 400kJ/mol を超えるものが大部分となっており，ランタノイドが化学的相互作用をするときには，たいてい 3 価として振る舞い，3 価から 4 価に酸化することが困難なことが理解できる。一方，アクチノイドについてはこの昇位エネルギーは，軽アクチノイドと重アクチノイドとで大きく違っている。重アクチノイドの昇位エネルギーの様子はランタノイドのものとよく似ており，重アクチノイドでは 5f や 6d 軌道の様子が 4f や 5d 軌道のものと比較的似た状態，すなわち局在化された 5f 電子の状態が実現していると考えられる。200~400 kJ/mol を化学的相互作用で補償されるエネルギーの目安と考えると，Am 以降の重アクチノイドではランタノイドと同じく 3 価の状態が一般的であることがよく理解できる。これに対して軽アクチノイドの $f^n ds^2 \rightarrow f^{n-1} d^2 s^2$ の昇位エネルギーはランタノイドのものに比べてはるかに低い。つまり，5f と 6d 軌道のエネルギー準位の開きは 4f と 5d 軌道に比べて小さく，軽アクチノイドは 4 価にもなりやすいことが示されている。

このように，昇位エネルギーはランタノイドとアクチノイドの原子価の変化と安定性を理解する基礎となるもので，ランタノイドとアクチノイドで異なると共に，系列中の各元素ごとにも異なっている。 $f^{n+1} s^2 \rightarrow f^n ds^2$ をより詳しくみると，ランタノイドのうちでは Eu や Yb では 2 価が実現され易いこと，重アクチノイドではランタノイドより 2 価が実現され易いことなどが理解できるし， $f^n ds^2 \rightarrow f^{n-1} d^2 s^2$ の様子からは，Ce や Bk がなぜ 4 価になりやすいかが容易に理解できる。

昇位エネルギーは，ランタノイドやアクチノイドが典型元素に比べて余分に支払うエネルギーの目安であるので，結合形成により得られる安定化エネルギーが元素同士でよく似ている場合（イオン性結合や最外殻の d, s 電子のみによる金属結合など）には，この昇位エネルギーを補正してやれば残りは結合安定化に関する緩やかなエネルギー変化のみを示す相関が得られる。このような考え方はランタノイドやアクチノイドの 3 価，4 価状態の議論には非常に有効である。一方，軽アクチノイドでは 4 価よりもさらに高い酸化状態も実現される。このような場合には，次に述べるように，より内側の f 電子（その様子は原子番号と共に変化している）も結合形成に関与しているため，昇位エネルギーの補正による系統づけは困難となる。

(3) f 軌道のひろがり：f 電子の遍歴性 (itinerancy)

原子価電子についてもう一つ考えなければならないものは、軌道の空間的な広がりである。2.2 では外側の 5d または 6d 軌道へと昇位しないで残っている f 電子は全て芯電子であり結合形成には一切関与しないと考えていたが、実際にはこの考え方は少なくとも軽アクチノイドでは正しくない。

比較のために d ブロック遷移元素を考えてみると、これらでは原子の最外殻に s 軌道があり、原子番号と共に電子数の変化している d 軌道はこのすぐ内側にある。すなわち d 電子は原子が相互作用する場所に対してむき出しの状態になっており、d 軌道の広がりは配位子の p 軌道または sp 混成軌道との相互作用の場にまで及んでいる。このため結合は d 軌道の影響を大きく受ける。言い換えれば、d 軌道もかなりの程度原子価軌道として相互作用に関与する。この結果、原子番号と共に変化していく d 電子の数の効果は、d ブロック遷移元素各々の化学的性質の違いとなって現れる。

一方、最初の f ブロック遷移元素であるランタノイド元素で f 軌道が占める位置は、d

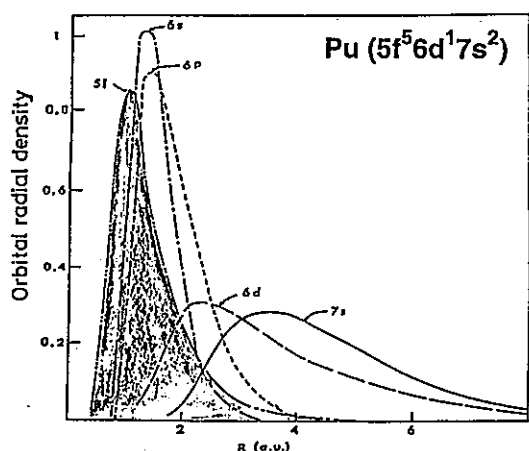
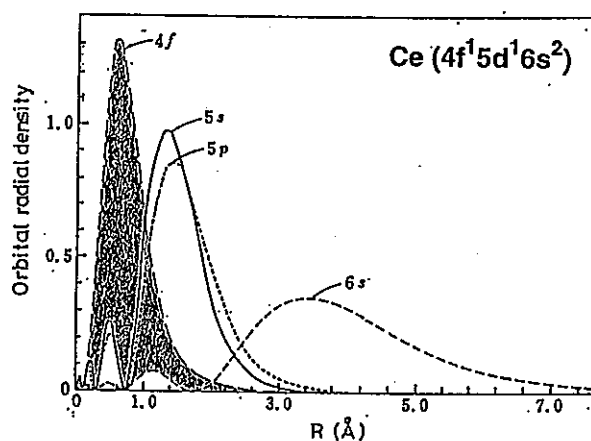


図4 中性原子の動径分布関数

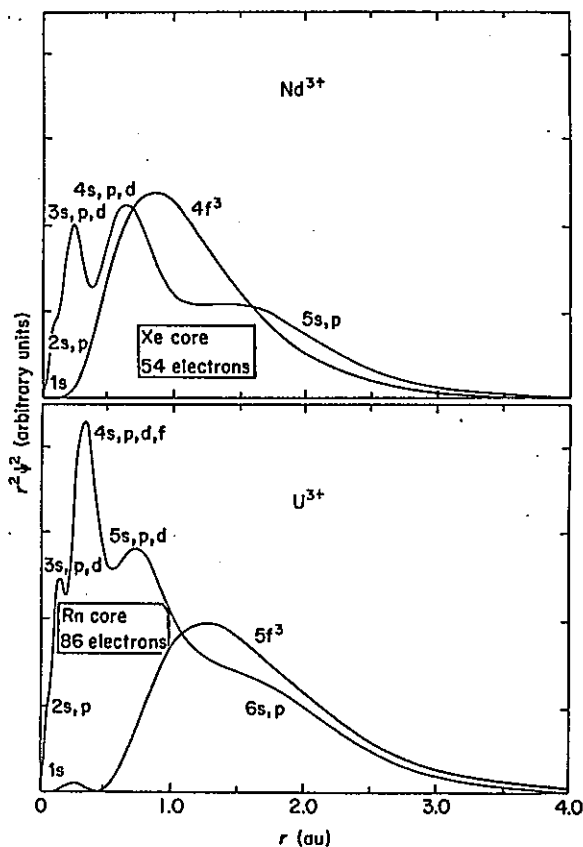
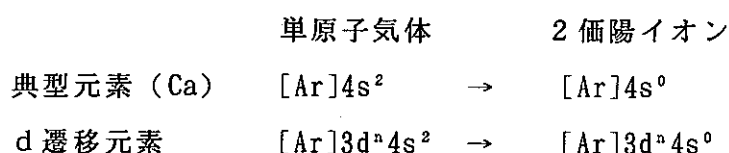


図5 イオンの動径分布関数 (fのみ拡大)

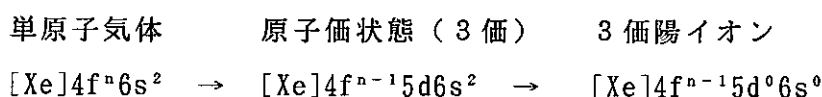
ブロック遷移元素における d 軌道のものとはだいぶ違っている。4f 軌道の主量子数は最外殻の 6s 軌道の主量子数とは 2 違っている。4f 軌道と 6s 軌道の間には充填された $5s^2 5p^6$ の電子殻があり、4f 電子が外界と相互作用するのを妨げている。図 4 [5, 6], 5 [7]にはランタノイドおよびアクチノイドの単原子気体及び 3 価イオンの軌道の広がりの様子を示す (図 5 では f 軌道の動径分布関数のみ拡大表示している)。4f 軌道の極大は 5s5p 軌道よりも内側にあり、その裾の広がりも 5s5p 軌道よりも内側にある。このことから、ランタノイドが相互作用において 5d6s 軌道を使う際にも、4f 電子は局在化しており結合に対する寄与は小さいことが理解できる。

アクチノイドの場合には、各軌道の位置関係はランタノイドの場合とよく似ているが、その相対的な分離がはるかに悪くなっていることがわかる。この結果、5f 軌道の裾の広がり、原子価軌道を構成する 6d7s 軌道の領域にまで及んでいる。すなわち、5f 電子は $6s^2 6p^6$ の電子殻を越えて外殻にまでしみだしており、5f 軌道にいるままで相互作用に関与することができる。したがってこの点ではアクチノイドの f 軌道は、d ブロック遷移元素の d 軌道と類似の性質を持っているといえる。f 電子のしみだしの効果は特に軽アクチノイドにおいて著しく、これらにおいては 4 価よりもさらに高い原子価が容易に実現される。

以上をまとめると、d ブロック遷移元素、ランタノイド、アクチノイドの相互作用の仕方の特徴は、図 6 のように示すことができる。原子は、エネルギーが最も高く空間的に最も外側に広がっている軌道を原子価軌道として相互作用に利用する。すなわちこの軌道にある電子が解離したり、その結果空となった軌道に配位子の電子を受け入れたりする。これが典型元素などにみられる最も基本的な相互作用の形である。



一方、遷移元素においては、次の準位の軌道は原子価軌道とエネルギー的にそれほど離れていないため、そこにある電子を原子価軌道に移し相互作用に関わる電子の数を増やすことにより、正味のエネルギーの安定化を得ることができる (昇位による反応)。例えばランタノイドは一般的に次のように反応する。



さらに、d 遷移元素では d 軌道は原子価軌道のすぐ内側にある。したがって原子価軌道で結合が形成されると d 軌道の電子もその影響を受ける。つまりこれらの電子は間接的に結

合に寄与することになる。あるいは見方を変えていうと、d軌道の一部は空間的に原子価軌道のsp軌道と重なっており、sp軌道に昇位しなくてもそのまま相互作用に参加することができるという風に考えることもできる。ランタノイドやアクチノイドでは4fや5f軌道は5s5pや6s6pの充填殻の内側にあるため、f軌道の空間的広がりやd軌道に比べて少ないが、軽アクチノイドではかなりこの寄与がある。このように s^2p^6 の充填殻をこえて原子価軌道までしみ出している電子の性質は遍歴的(itinerant)であると呼ばれ、これに対して結合に関与せず内側にあるままの電子の性質は局在的(localized)であると呼ばれる。

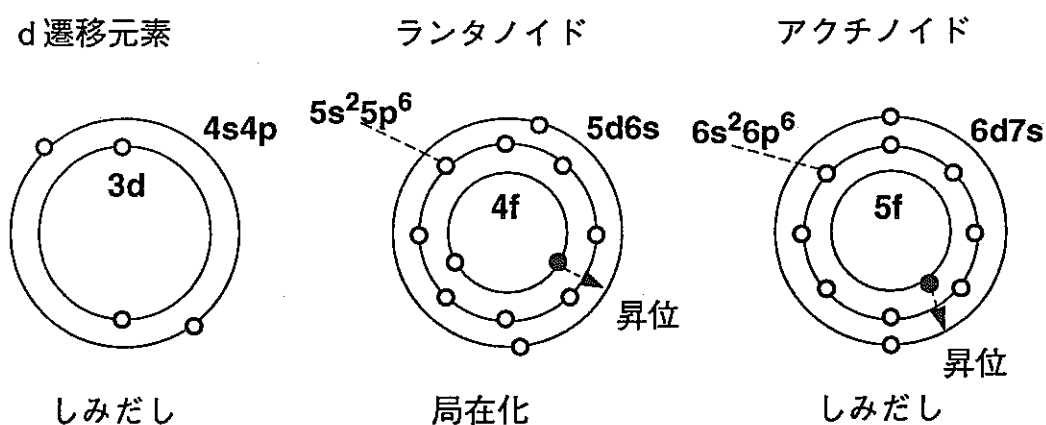


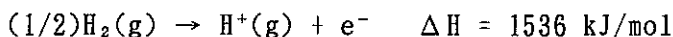
図6 dおよびfブロック元素の原子価軌道の様子

2.1.3 アクチノイドの水和イオン

(1) 水和イオンの生成

2.2で示したように、ランタノイドやアクチノイドの水和イオンとしてどの原子価状態のイオンがより安定となるかは、昇位エネルギーに基づいて考えることができる。図7は、一般の2価や3価の水和イオンが形成されるときエネルギー収支を示している(単位はkJ/mol)。単原子気体のBaが水和イオンとなる際には、Baの昇華エンタルピーの符号を変えたものと2価イオンの生成エンタルピーの和より、718 kJ/molの安定化があることがわかる。この内容は、単原子気体が原子価軌道にある2つのs電子を解離してイオン化し、次にこの気体イオンが水溶液中で水和の安定化を受けるというステップから成ると考えることができる。ただし、Baが水に溶けて水和イオンとなる全反応では、何らかの化学種が解離した電子を受け取り還元される必要がある。ここでは標準反応として用いられる $H^+(aq)$ (水和プロトン)と $H_2(g)$ の反応を考えている。

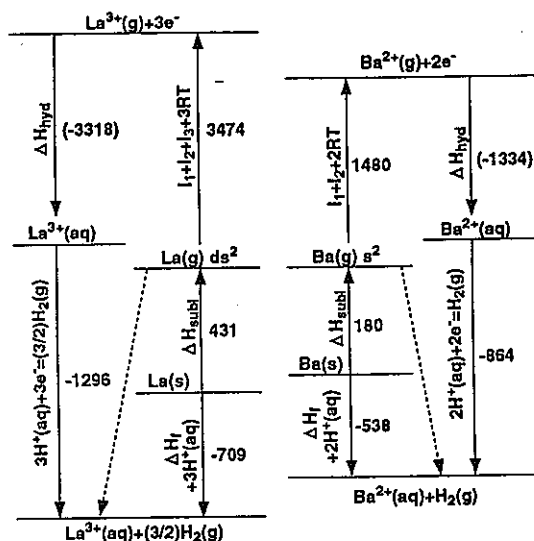
これに関わるエネルギーは水素気体の解離とイオン化



およびプロトンの水和



である (H^+ の水和エネルギーは, $H^+(aq)$ が十分希薄なときには, 水相における H^+ の電荷蓄積による影響が無視できるとする熱力学外の仮定を用いた推定値[1]である). Ba がイオンになるには大きなエネルギーが必要であるが, このイオンが極性溶媒である水に取り囲まれる際にはこれに匹敵する安定化エネルギーが得られる. $H^+(aq)/H_2(g)$ の反応による安定化エネルギーが加わるため, 結局 Ba の単原子気体が水和イオンになる際には大きな安定化が起こる. 原子価軌道にある電子のイオン化や水和などが主として静電相互作用に支配されていれば, そのエネルギーの程度はイオンの電荷と大きさによってのみ左右され, 2 価のイオンができるときの安定化のエネルギーはイオンの大きさが似ていれば, ほとんど同じ値になる. まったく同様にして, 3 価や 4 価の水和イオンができるときの安定化エネルギーも元素によらず似たような値になると考えることができる. 見方を変えれば, 原子価軌道にある電子が 2 個のときと 3 個のときを比べると, 相互作用に関わる電子が 1 個増えることによりおよそ 422 kJ/mol のエネルギーの安定化が起こり, 原子価電子が 3 個から 4 個に増えるとおよそ 226 kJ/mol のエネルギーの安定化が起こることがわかる.



$\Delta H_f - \Delta H_{\text{subi}}$	$\Delta(\Delta H)$
Ca(-721), Sr(-710), Ba(-718)	-422
Y(-1136), La(-1140)	-226
Th(-1366)	

図7 2価, 3価水和イオンの生成

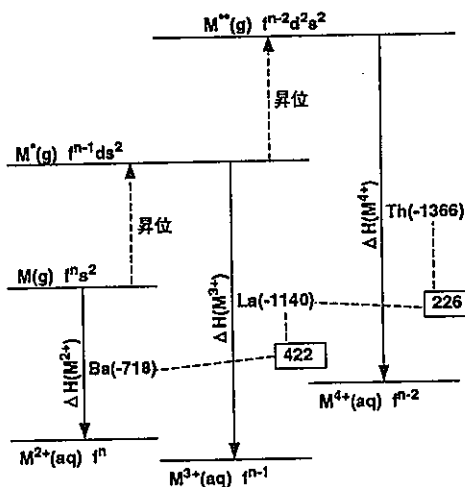


図8 ランタノイド, アクチノイドの水和イオンの生成

一方ランタノイドやアクチノイドの単原子気体は、表2に示したように、一般に $f^n s^2$ という電子配置を持ち原子価軌道にある電子数は2個である。したがって各原子価の水和イオンは、図8に示すようなステップを通じて形成されると考えることができる。これがそのまま2価の水和イオンになる際には、Baなどとほとんど同じ安定化が起こると考えられる。原子価軌道に3個の電子があればさらに大きな安定化エネルギーとしておよそ 420 kJ/mol が余分に得られるのであるが、この際には内側の f 軌道から外側の ds 原子価軌道に電子を引き出してくるのに $f^{n+1} s^2 \rightarrow f^n ds^2$ の昇位エネルギーを支払う必要がある。したがって結局、昇位エネルギーが 420 kJ/mol より小さければ、その元素は2価よりも3価になる方が安定となることになる。同じようにして $f^n ds^2 \rightarrow f^{n-1} d^2 s^2$ の昇位エネルギーがおよそ 230 kJ/mol より小さければその元素は3価より4価になる方がより安定となる。

図3に示した昇位エネルギーと、2価イオンと3価イオンの安定化のエネルギーの差である 420 kJ/mol とを比べてみると、ランタノイド、アクチノイドのいずれの系列も全て昇位エネルギーはこれより小さくなっている。すなわち水溶液中では少なくとも1個の f 電子はイオン化され3価の水和イオンとなることになる。さらに f 電子を昇位して4価のイオンになることがあるかどうかについては、3価イオンと4価イオンの安定化エネルギーの差の約 230 kJ/mol 程度と、 $f^n ds^2$ から $f^{n-1} d^2 s^2$ への昇位エネルギーを比べればよい。ランタノイドについては昇位エネルギーはこれよりはるかに大きいため、4価の水和イオンはできない。一方、軽アクチノイドでは Th, Pa, U 等で4価状態が安定になることがわかる。

以上のように、相互作用する相手が $H^+(aq)/H_2(g)$ の場合には、ランタノイドは全て3価の水和イオンとなり、アクチノイドでは Th, Pa, U は4価その他は3価の水和イオンを形成することが理解できる。もちろん反応する相手が $H^+(aq)/H_2(g)$ から他のものになれば昇位エネルギーと比較すべきエネルギーの値も上下するので、これらの昇位エネルギーの値は、様々な相手に対する各原子価のでき易さを示すものであると考えることができる。

図9にランタノイドおよびアクチノイドの水和イオンの生成エンタルピー（すなわち標準状態の金属と $H^+(aq)$, $O_2(g)$ から水和イオンができる際の反応エンタルピーを示す。3価ランタノイドの Eu, Yb を除く元素および3価アクチノイドの Am から Fm でほぼ一定の値が示されている他は、原子番号に伴って様々に値が変化している。この変化は出発物質である金属における結合状態と生成物質である水和イオンにおける結合状態の差を反映しており、原子番号によっていずれがどのように変化しているかがこのままではわからな

い。そこで昇位エネルギーの考え方にしたが、出発物質の状態を $f^{n+1}s^2$ 配置の単原子気体に揃え、この気体から水和イオンが生成するときのエンタルピー変化を考えることにする。図10に示すようにこのエンタルピーは、金属の昇華エンタルピー[1]の符号を変えたものと金属からの水和イオンの生成エンタルピー[1]の和に、 $f^{n+1}s^2$ 配置の方が安定な単原子気体については $f^{n+1}s^2 \rightarrow f^n ds^2$ の昇位エネルギー[8]の補正を加えたものに等しい。

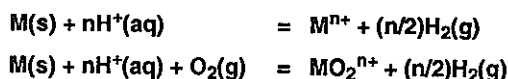
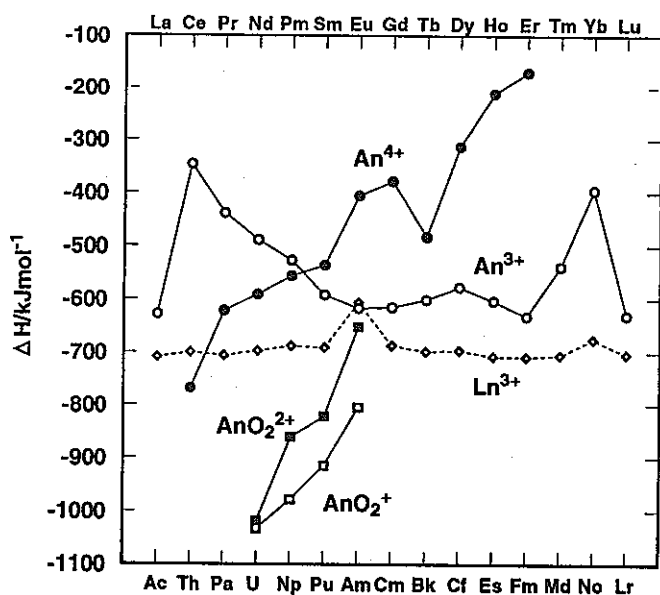


図9 イオンの生成エンタルピー

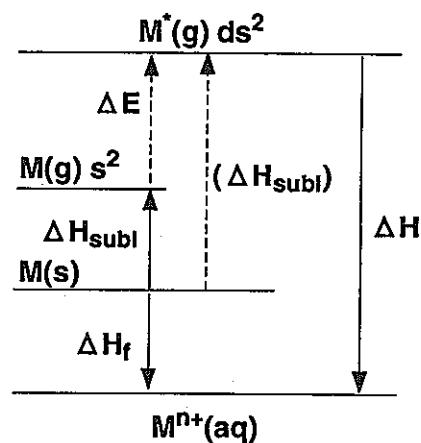


図10 水和イオンの生成と昇位エネルギー

図11はこの値及び $f^n ds^2 \rightarrow f^{n-1} d^2 s^2$ の昇位エネルギーを示したものである（ジオキソイオンについては水溶液反応であることにあわせ出発物質を $O^2(g)$ から H_2O に変更してある）。3価のランタノイド、アクチノイドイオンの値は元素によらずほぼ等しくなっており、 ds^2 配置の電子のイオン化と3価イオンの水和による安定化がほとんど静電的な相互作用によっていることが伺える。一方、4価のアクチノイドイオンの値は $f^n ds^2 \rightarrow f^{n-1} d^2 s^2$ の昇位エネルギーをはっきりと反映している。このことから4価アクチノイドイオンにおいても、 $d^2 s^2$ 電子のイオン化や4価イオンの水和は、主として静電的相互作用によっていると考えることができる。（したがって、3価イオンと同様にして $f^{n-1} d^2 s^2$ 配置の気体からの生成エンタルピーをとればほぼ一定の値が示されるはずであるが、 $f^n ds^2 \rightarrow f^{n-1} d^2 s^2$ の昇位エネルギーには大きな誤差が含まれるためこの整理法はあまり有効ではない。）

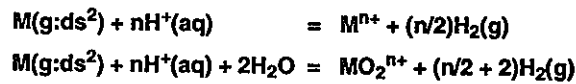
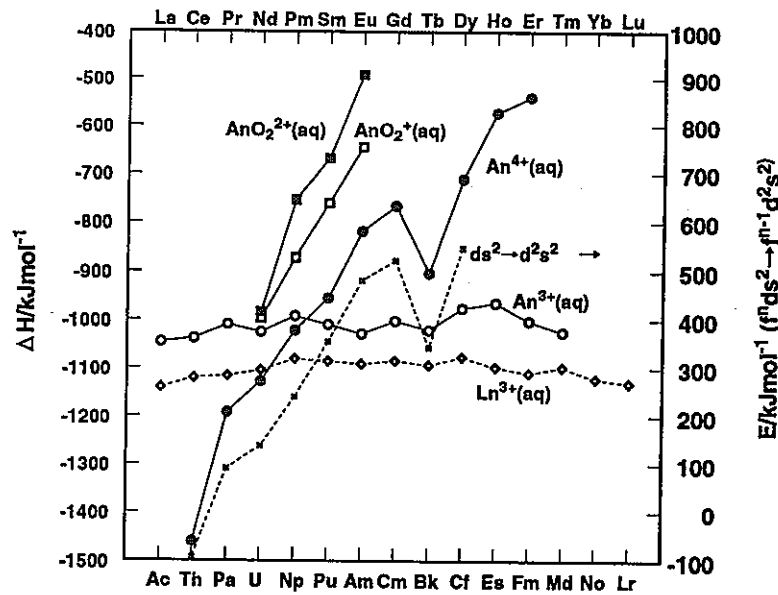


図1 1 ds^2 配置の $M(g)$ からの水和イオンの生成エンタルピー

軽アクチノイドでは5価および6価のイオンも生成する。この場合に特徴的なのは、中心金属と配位子の水分子との非常に強い相互作用の結果、水分子が解離し酸素を強く結合したジオキソイオンが生成することである。3, 4価の水和イオンの生成と比べ、この場合の金属と酸素の化学結合は非常に強いものでf軌道の寄与が含まれると考えられる。d遷移金属のオキソイオンでは酸素の数や幾何学的配置は元素の種類やd電子の数により様々であるが、軽アクチノイドの5価と6価では酸素は必ず2個でしかもその形は直線上に限られている。このジオキソイオンの単位は非常に強固で容易に歪んだり壊れたりしないという特徴がある。

図1 2では、昇位エネルギーと原子価の変化との関係をより明確に見るため、水溶液中での3価から4価、4価から5価、5価から6価への酸化に伴うエンタルピーの出入りを示している。4価から5価への変化に伴うエンタルピーは、原子番号の変化に対してほとんど変化していない。このことは金属-酸素結合の生成がしみだしているf電子を使った共有性の強いもので、出入りのエネルギーもこの結合のできかたに支配されていることを意味している。また5価から6価への変化では再び昇位エネルギーを反映した若干の上昇がみられるが、勾配は昇位エネルギーのものに比べて小さく、しかも上昇の仕方もなめらかではない。すなわち結合原子価軌道に大きな変化があるため、昇位エネルギーのパター

は3価から4価へのものとは大きく異なっている。

図13は、まったく同様の变化に伴う自由エネルギー変化を示したものである。前のエンタルピー変化と同じ形をしていることから、エントロピー項の寄与は元素ごとに大きくは変化していないことがわかる。

以上、3価から6価のアクチノイドの水和イオンのでき易さについてまとめると、3価に対する4価のでき易さは、昇位エネルギーを反映して原子番号とともに困難になる。4価に対する5価、あるいは5価に対する6価のでき易さは原子番号とともに少し困難になるが、3価からの4価のでき易さが減少する程ではない。

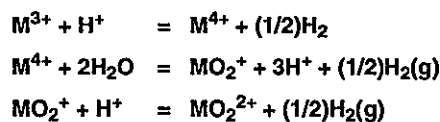
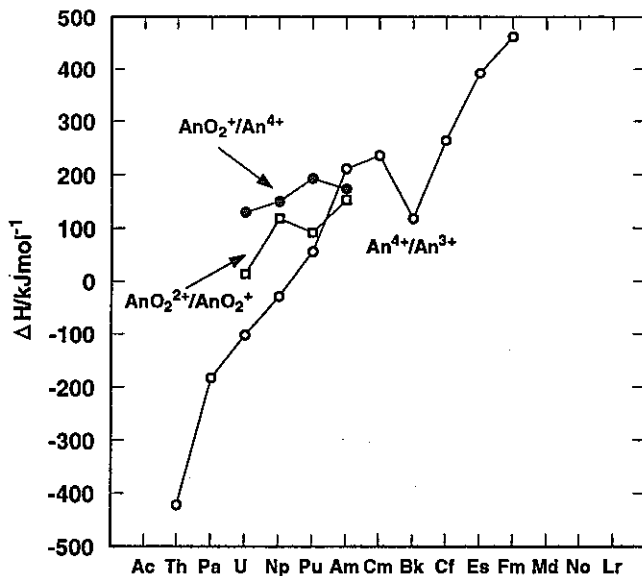


図12 酸化に伴うエンタルピー変化

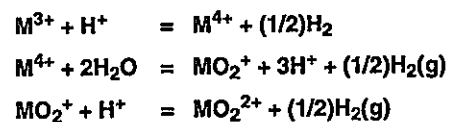
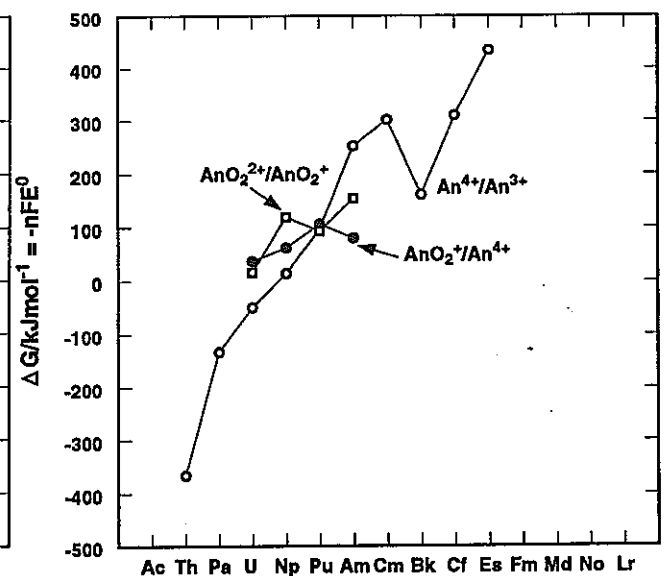


図13 酸化に伴う自由エネルギー変化

これが結局、軽アクチノイドの原子価状態の多様性につながっている。図14は周囲の酸化還元雰囲気や pH に対して元素のとり原子価状態と化学種を表したものであり、点線は、水が酸化または還元される反応（すなわち平衡条件で水が安定に存在する酸化還元電位の範囲）を示している。3価イオンの安定領域は、U, Np, Pu と原子番号が増加するにつれて大きくなっている。Pu以降の Am, Cm 等ではこの領域がさらに増えて、結局通常の条件では3価イオンのみが観察されることになる。一方、4価から5価、5価から6価への変化は原子番号によってこれ程は変化していかない。このため4価と5価の安定な領域

は、原子番号の増加とともに狭くなっていく。この兼ね合いの結果、軽アクチノイドでは普通の状態安定な原子価状態が元素によって順に変化しているわけである。

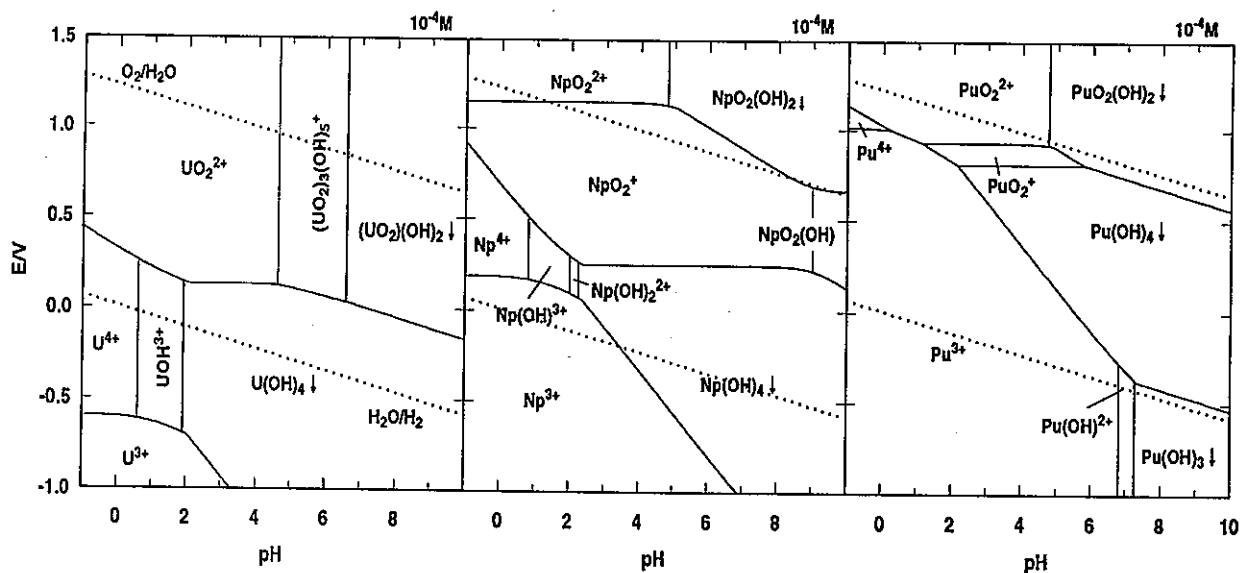


図 1 4 U, Np, Pu の Eh-pH 図

(2) イオンの性質

各原子価状態のイオンの性質とは、加水分解や錯生成に対する電子の授受についての性質すなわちルイスの酸塩基としての性質を意味するが、これを考えるということは、各々の原子価状態でできているイオンの空となっている原子価軌道に配位子から与えられる電子をどれだけ引きつけやすいか（電気陰性度）、結合しないで残っている電子がこの原子価軌道で形成される結合のエネルギーや方向にどれだけ影響を持つか（硬さ軟らかさ、配位子場安定化効果）を考えることに他ならない（図 1 5 参照）。

水和イオンをつくっているときの電子の様子は、その吸収スペクトルから伺い知ることができる（図 1 6 参照）。紫外可視の吸収のもとになる遷移には $f-f$, $f-d$, 電荷移動遷移がある。 $f-f$ 遷移は電子間反発によって分裂した f 軌道の間にかかる遷移である。エネルギー差が小さいためその吸収帯の位置は長波長側にあり、おなじ f 軌道間の遷移であるため Laporte 禁制であり遷移確率は小さく強度は小さいものとなる。またこれらのエネルギー準位は配位子のつくる結晶場と配位子の振動による影響を受けにくいいため、吸収波長は配位子の種類によってほとんど変化せず、吸収帯の幅は狭いものとなる。 $f-d$ 遷移のエネルギーはこれより大きく、主に紫外部に強い吸収を与える。吸収帯の幅は、 d 軌道が配位子の振動による影響を受けるため広いものとなる。配位子から f 軌道へあるいはその逆の電子の移動による電荷移動吸収帯も $f-d$ 遷移と同じくエネルギーの大きい幅の広いものとなる。また、 d 軌道が関与する電子遷移は、 d 軌道の分裂が結晶場の影響を大きく受けるため、吸収波長も配位子の種類によって変化する。

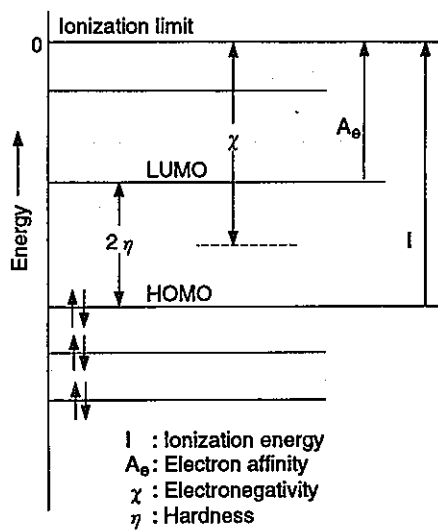


図15 原子, イオンの性質

遷移	位置	幅	強度
f - f	紫外～近赤外 配位子の影響小	狭い	小 ($10-50 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)
f - d	紫外 配位子の影響あり	広い	大 ($>1000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)
電荷移動	紫外～可視 配位子の影響大	広い	極めて大

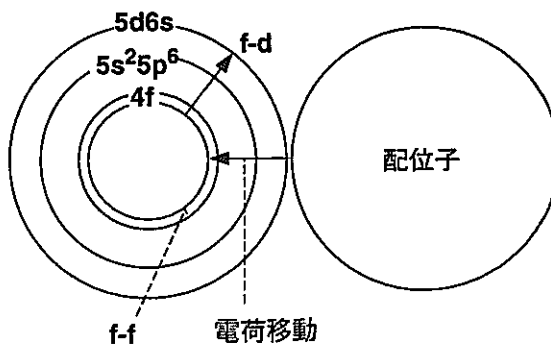


図16 吸収を与える遷移とその特徴

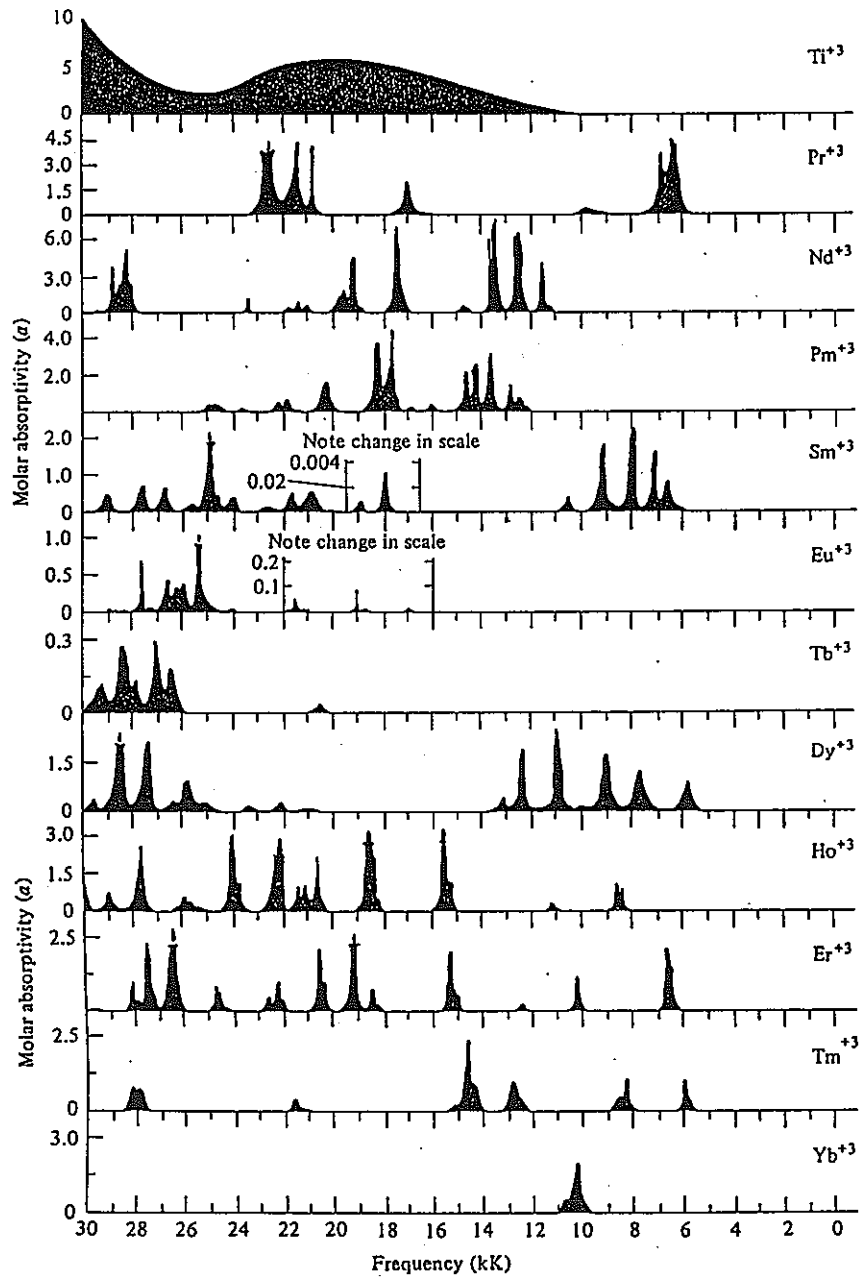


図17 3価ランタノイドイオンの吸収スペクトル

図17[2]は3価の水和ランタノイド陽イオンの可視部の吸収スペクトルを示したもので、一番上に比較のためd遷移元素の Ti^{3+} イオンのスペクトルを示してある。d軌道は原子価軌道のすぐ内側にあるため外部の配位子の振動の影響を受けやすく、吸収帯は幅の広いものとなるが、これに対してランタノイドの吸収帯は全て幅の狭いものとなっている。すなわち3価ランタノイドイオンでは残る4f電子は $5s^25p^6$ の充填殻の内側に局在化していることがわかる。

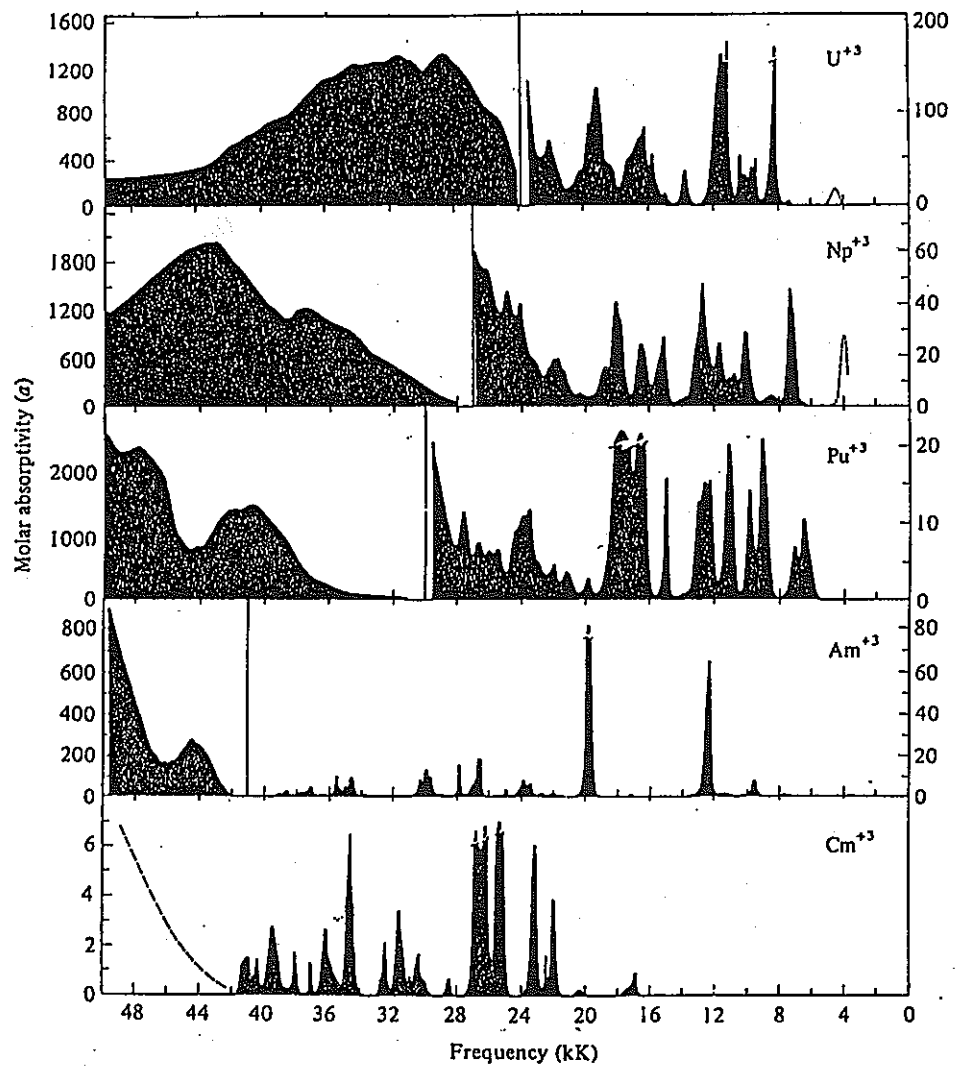


図18 3価アクチノイドイオンの吸収スペクトル

同様にして図18[2]は3価の水和アクチノイド陽イオンの可視紫外吸収スペクトルであるが、ランタノイドイオンと似ている部分と似ていない部分がある。より低い振動数での吸収はランタノイドイオンと同様、線幅が小さく強度も小さい $5f \rightarrow 5f$ 遷移の吸収である。但しよくみると軽いアクチノイドほど線幅が広がっている。すなわち軽アクチノイド元素の $5f$ 軌道はより露出しているため、配位子による振動の影響による線幅の広がりが幾分入ってきていると考えられる。また $5f \rightarrow 5f$ 遷移は、 Am^{3+} でランタノイドの数十倍、 Cm^{3+} で数倍の強さがあり Laporte 禁制が破れていることを示している。より高い振動数でのエネルギーの高い吸収は $5f \rightarrow 6d$ 遷移によるもので、配位子の振動の効果により線幅の広い吸収となっている。この $5f \rightarrow 6d$ 遷移の吸収は、アクチノイドの原子番号が大きくなるにつれてより高エネルギー側に移動している。このことから、原子番号の増加とともに $5f$ 軌道はより内側へと埋め込まれるようになり、 $6d$ との準位差が大きくな

っていることがわかる。すなわち原子番号の増加につれて 5f 軌道はランタノイドの 4f 軌道と同じように振る舞うようになり、重い方のアクチノイドのスペクトルはランタノイドに似たものとなっていく。

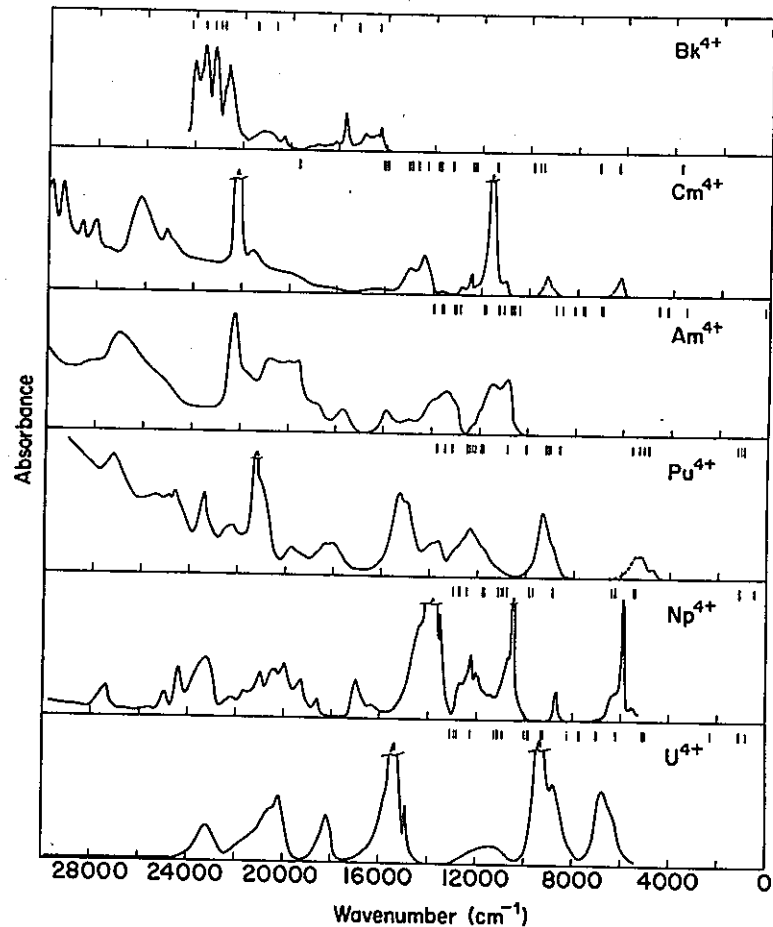


図19 4価アクチノイドイオンの吸収スペクトル

(U^{4+} , Np^{4+} , Pu^{4+} : 水和イオン, Am^{4+} , Cm^{4+} , Bk^{4+} : AnF_4 固体)

アクチノイドの4価陽イオンの吸収スペクトル(図19[7])もこれとよく似ており、同じ電子数のイオンを比べると(図20[7])、電荷の高い分だけ4価のイオンのf軌道は内側に引き込まれ収縮するので5f電子間の反発が大きくなる結果、準位の分裂が3価の時より大きくなり大きくなり、吸収帯はより高エネルギー側に移っている。

より高い原子価は軽アクチノイドに限られるが、そのジオキソイオンの吸収の例を示したのが図21[7]である。高エネルギー側に裾が可視部にまで及ぶ強い吸収がみられる。これは強く結合した酸素から金属へ電子が移動することによるもので、ウラニル特有の黄色もこれと同じ種類の吸収によっている。また、長波長側の吸収帯はf-f遷移によるもの

であるが、幅の狭いことから残る f 電子は 3 価 4 価のときと同様 $6s^2 6p^6$ の内側に引き込まれ局在化していることがわかる。当然のことながら 5f 電子の存在しない U(VI), Np(VII) ではこのような線幅の狭い吸収は存在しない。

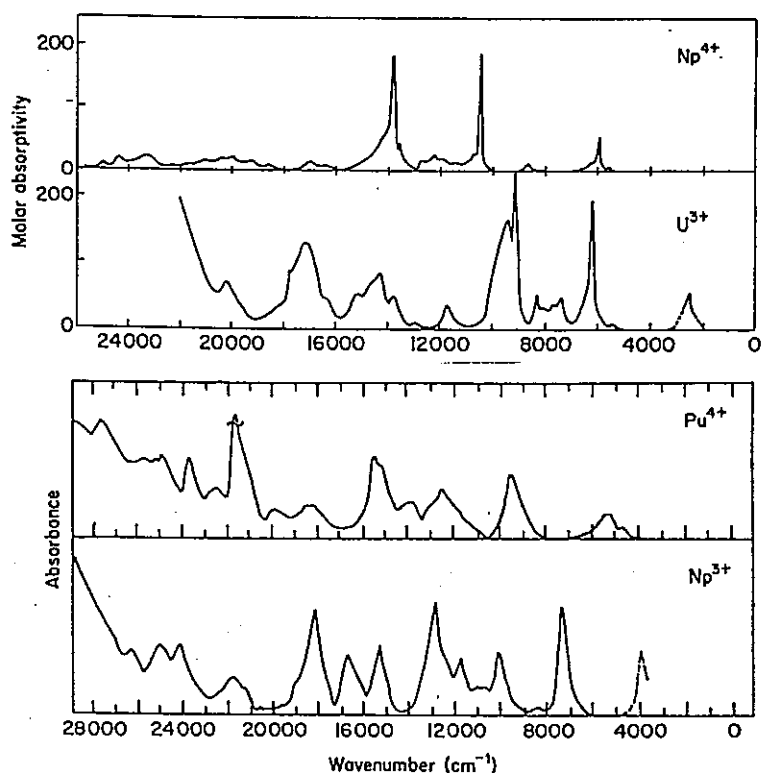


図 2 0 等電子配置の 3, 4 価アクチノイドイオンの吸収スペクトル

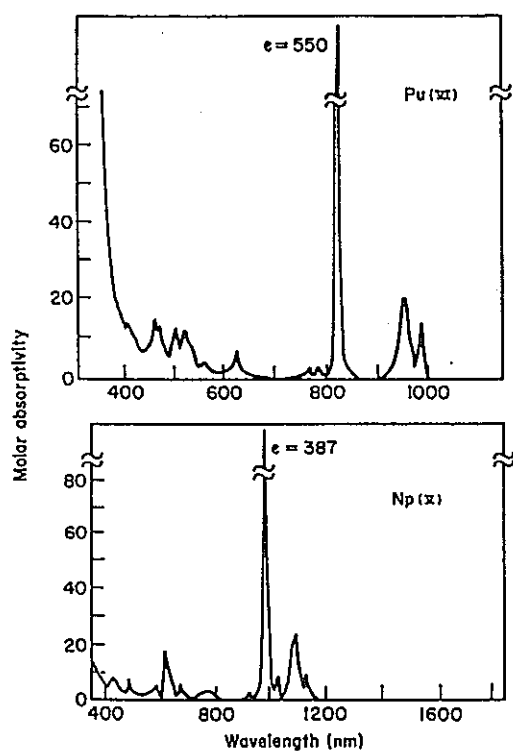


図 2 1 5, 6 価アクチノイドイオンの吸収スペクトル

結局、いずれのイオンでも、残っている f 電子は局在化していることがわかる。この結果、配位子との結合は残っている f 電子により大きな影響を受けることはないので、イオンと配位子との間で起こる相互作用は主としてイオン性の、方向性のないものとなる。図 22 はランタノイド、アクチノイドの 3 価 4 価陽イオンの結晶イオン半径と 3 d ブロック遷移元素の 2 価 3 価陽イオンの結晶イオン半径 (6 配位) [9] を比べたものである。d 遷移元素では d 軌道が原子価軌道のすぐ内側にあるため、結合はその影響を受けて方向性の強いものとなるが、ランタノイドやアクチノイドではこのようないわゆる配位子場安定化効果はほとんどみられない。また原子核の電荷を遮蔽する効果は d 電子に比べてより内側にある f 電子の方がはるかに効果的で、ランタノイド、アクチノイドのイオン半径は原子番号とともに緩やかにかつ一様に減少していく。このような緩やかなイオン半径の減少は一般にランタノイド収縮、アクチノイド収縮と呼ばれている。

ランタノイド収縮がどの程度のものであるかを、他の元素のイオン半径を含めてみると (図 23), La から Lu までの収縮でちょうど 1 周期だけ元に戻る効果があることがわかる。この結果 Lu 以降の第 6 周期の元素の Hf や Ta のイオン半径は第 5 周期の Zr や Nb とほとんど等しくなり、性質もよく似たものになっている。

以上、イオンの特徴をまとめると、

- (1) 各原子価の水和イオンの形は、3 価 4 価では $M^{3+}(aq)$, $M^{4+}(aq)$ となり 5 価 6 価では $MO_2^+(aq)$, $MO_2^{2+}(aq)$ となる。
- (2) 結合にあらわに関与していない f 電子は原子番号の増大とともにより局在化していき、局在の程度はランタノイドの方がアクチノイドより大きい。
- (3) できるイオンはランタノイド収縮、アクチノイド収縮を示すような一様なイオン群である。

この結果、イオンの反応性については次のような特徴が現れる。

- (1) M^{3+} , M^{4+} , MO_2^+ , MO_2^{2+} は全て硬い酸である。

硬さ : $Ln > An$, $M_z < M_{z+1}$

- (2) 反応性は電荷密度によって決まる。

$M^{4+} > MO_2^{2+} > M^{3+} > MO_2^+$

$M_z^{3+} < M_{z+1}^{3+}$, $M_z^{4+} < M_{z+1}^{4+}$

$UO_2^{2+} > NpO_2^{2+} > PuO_2^{2+}$ (M-O の結合長は $U-O > Np-O > Pu-O$)

- (3) 配位の方向性は小さく、配位数は静電的、立体的因子によって決まる。

M^{3+} , M^{4+} : 6 ~ 12

MO_2^+ , MO_2^{2+} : 2 ~ 8 (O-M-O に垂直な平面上のみ配位可能)

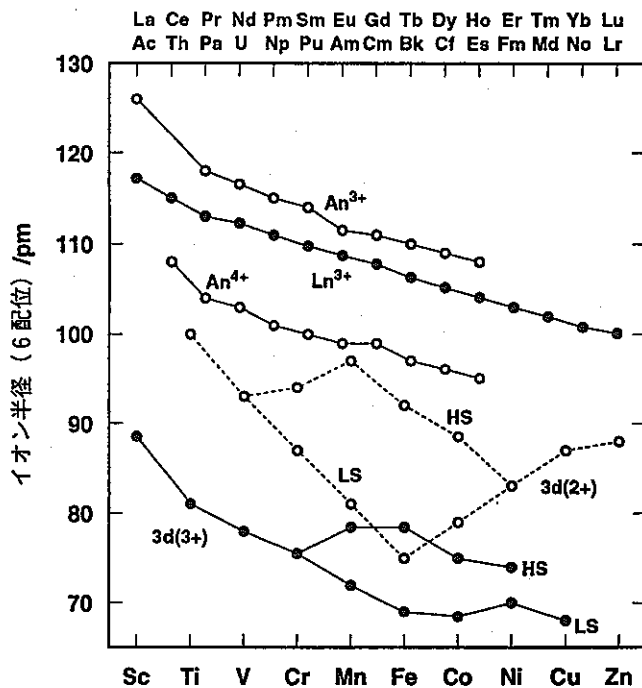


図22 元素のイオン半径 (1)

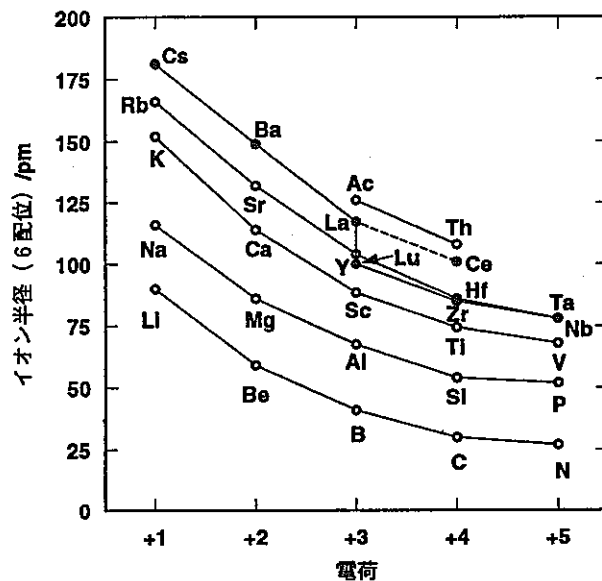
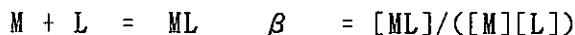


図23 元素のイオン半径 (2)

2.1.4 アクチノイドの溶液化学における課題

(1) 錯生成

前節で述べたようにランタノイドもアクチノイドもそのイオンは硬いルイス酸であり、相互作用は主として電荷間のクーロン相互作用である。図24 [10,11]は、いくつかの重要な無機配位子に対する各原子価のアクチノイドの第一錯生成定数を、配位子を与える酸の解離定数に対してプロットしたものである。いずれの場合にもほぼ直線関係が成立しており、次の2つの反応（電荷省略）



が本質的に同様の静電相互作用によっていることを示している。

しかしながらこうした相関がうまく得られるのは、単座配位子による1:1錯体の生成の場合や、立体的な配位の仕方が比較する配位子の間で同じである場合などに限られており、高次錯体の生成や多座配位子によるキレート生成では配位原子の幾何学的配置が異なってくるため、単純な相関は得られなくなる。図25 [12]は NpO_2^+ の有機錯体の安定度を示したもので、多座配位子については配位原子のルイス塩基度に比べてはるかに安定なキ

レートが生成することがわかる (Δ : 種々のヒドロキシモノカルボン酸)。また図 2 6 [12]は NpO_2^+ のジカルボン酸錯体の安定度と 2 つのカルボキシル基間の CH_2 の数との相関を示したもので、個々のカルボキシル基の pK_2 値との相関は失われ、むしろ pK_1 との間に逆の相関が見られる。このようにキレート錯体や高次錯体の安定度を予測するには配位原子の幾何学的配置 (格子安定化エネルギー等の寄与のない溶液中の錯体に関するもの) についての情報が必要となる。

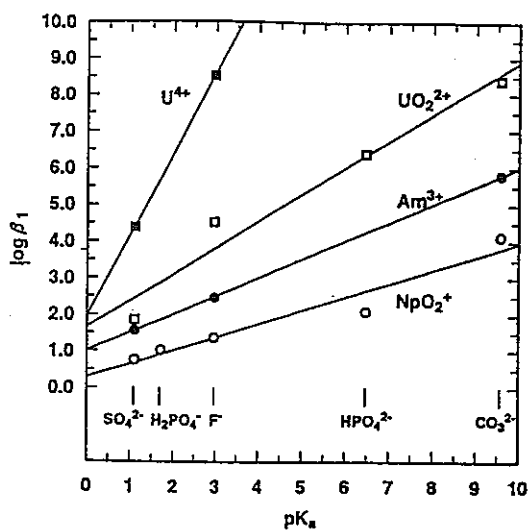


図 2 4 アクチノイド無機錯体の安定度

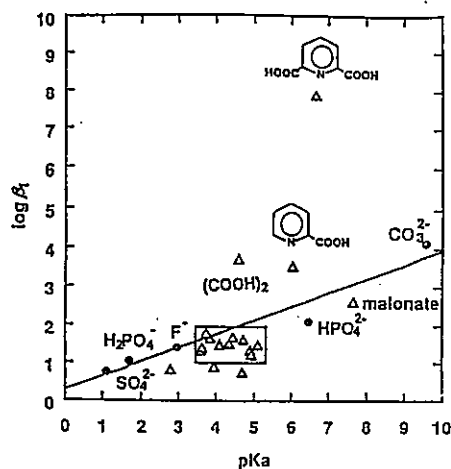
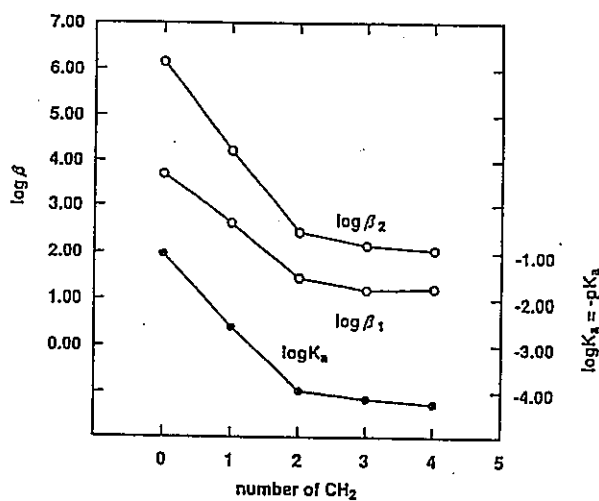


図 2 5 NpO_2^+ の無機錯体の安定度



	pK	log β
$(\text{COOH})_2$	1.04, 3.55	3.71, 6.15
$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	2.60, 5.07	2.62, 4.22
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	3.97, 5.11	1.45, 2.43
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	4.15, 4.91	1.19, 2.15
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	4.26, 4.94	1.22, 2.05

図 2 6 NpO_2^+ のジカルボン酸錯体の安定度

一方、ランタノイド、アクチノイドでは残っている f 電子が局在化していることと、原子価軌道が s 軌道を含むことから、配位の方向性はジオキソの酸素を除いては非常に弱いものとなる。このため配位数はもっぱら静電的な因子と立体的な因子によってのみ決まることになり、結果的にはいろいろな配位数が観察される。

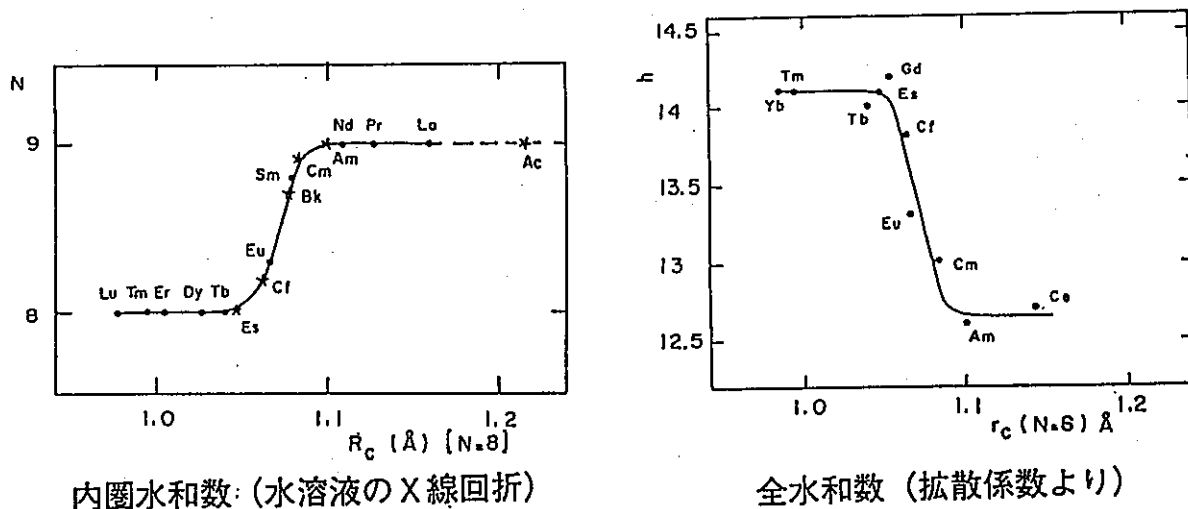


図 27 ランタノイドイオンの水和数

図 27 [13] はランタノイドとアクチノイドの 3 価イオンの水和数を示したものである。イオンのすぐ周りの水和数は、原子番号の増加に伴ってイオンが小さくなると 9 から 8 に変化しており、立体障害のあることを示している。一方第 2 水和圏までを考慮に入れた場合、全水和数は逆に原子番号の増加とともに増えているが、これは単純にイオンの電荷密度を反映しているとして解釈することができる。

このようにランタノイド、アクチノイドイオンの配位数は、配位子との相互作用におけるバランスに応じて変化する。したがってこれらのイオンの錯生成については、配位子の構造、配位力と配位数の関係についてより深く調べる必要がある。

また、配位子によっては静電的な相互作用以外の寄与を考える必要がある場合もある。ランタノイドもアクチノイドもそのイオンは本来非常に硬い酸であるが、電子構造からは軽アクチノイドは f 軌道がより露出しているその影響があるのではないかと予測できる。つまり硬い酸であるとはいっても、アクチノイドはランタノイドより少しは柔らかいのではないかという期待ができる。図 28 はいろいろな分離系における Am と Eu の分離係数を比べたものである (横軸は分離係数の対数値) [14]。硬い塩基を用いる抽出系ほど Eu をよく抽出し、柔らかい塩基を用いる系ほど Am をよく抽出していることがわかる。実際の応用においては、分配比そのものの大きさなど他の因子も考慮する必要があるが、この

ような傾向からどういう試薬がランタノイドとアクチノイドの分離に適しているかを考えることができる。

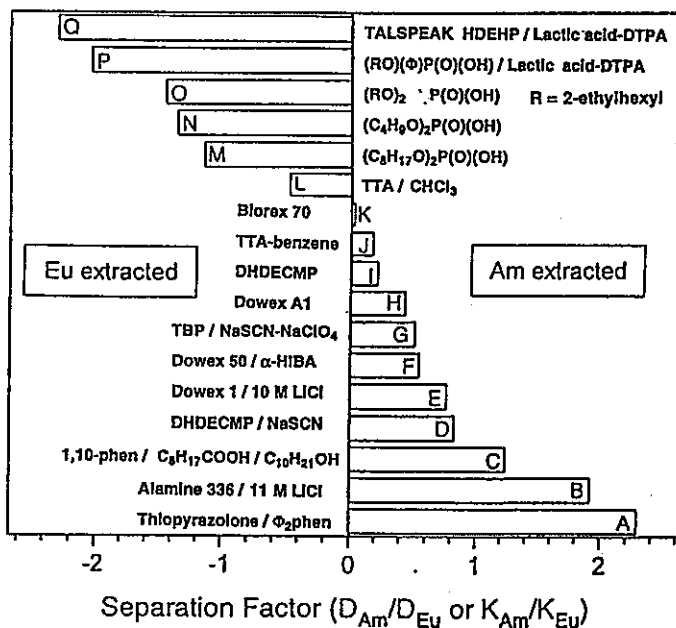


図 28 Am と Eu の分離系数

(2) 加水分解と水酸化物・酸化物の溶解度

加水分解は、溶媒である水自身により金属イオンが受ける反応で、アクチノイドに限らず全ての金属イオンについて、それらが水溶液中で受ける反応のうちで最も基本的かつ最も重要な反応の一つである。水は金属イオンとの相互作用の程度に応じて、水分子(H₂O)、水酸化物イオン(OH⁻)、酸化物イオン(O²⁻)の形の配位子として作用するが、これらはさらに金属-酸素結合の強さに応じて水酸基架橋、酸素架橋を形成するため、加水分解生成物は、単純な水溶性の水酸化物錯体やオキソ酸イオン（アクチノイドでは MO₂⁺の形のジオキソイオン）にとどまらず、これらが複雑に架橋したオリゴマー、ポリマーを含んでいる。またこの結果生成する不溶性の固相は、固相内の反応速度が遅いため、熱力学的に安定な結晶性酸化物のみならず、過渡的に生成する非晶質性水酸化物やオキシ水酸化物を様々な程度に含んでいる。このような固相（あるいはコロイド）が共存するという困難があるため、加水分解反応の研究は、これまで膨大な努力が傾注されてきたにも関わらず、未だ未解決の問題を多く含んでおり、信頼に足る加水分解定数や固体の溶解度のデータを得るのは極めて難しい。

加水分解反応が直接関与する相互作用としては以下のようなものがあり、アクチノイドについては、核燃料再処理等の分離分析工程や廃棄物処分等における地層中の核種の移行挙動評価などにおいて極めて重要な意味を持っている。

- (1) 酸化還元反応の pH 依存性
- (2) 分離試薬や自然界の共存物質等の他の配位子との競争
- (3) 鉱物や土壌等への収着
- (4) 金属真性コロイドの生成
- (5) 水酸化物や酸化物の溶解度

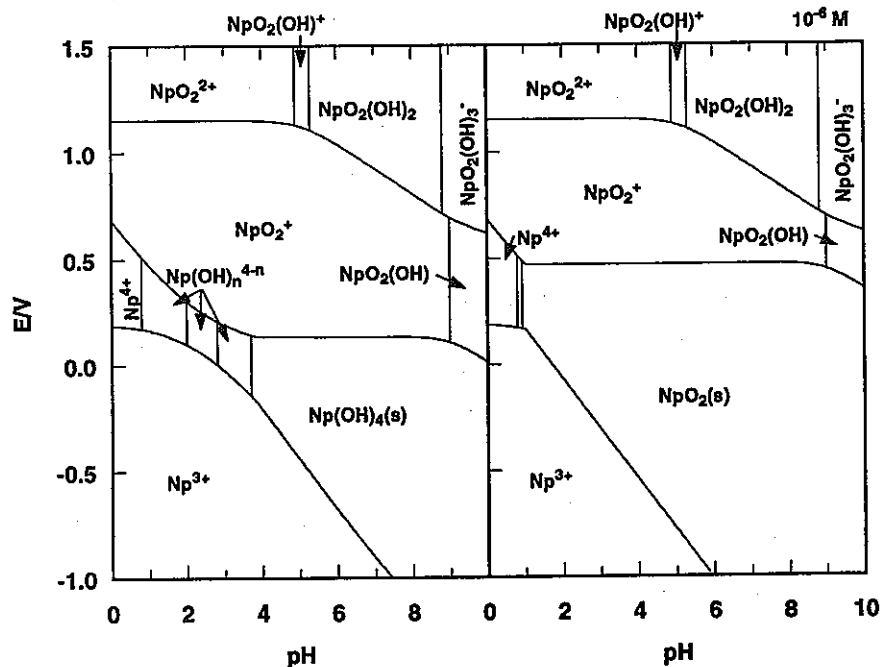


図 2.9 Np の Eh-pH 図 (水酸化物, 酸化物生成の影響)

図 2.9 はその一例を示したものである。加水分解により酸化還元電位は pH に依存して変化するようになり、元素の各原子価状態の安定な領域は大きく変化する。またアクチノイド固体の水溶液に対する溶解度は、放射性廃棄物固化体からの地下水への浸出・移行において重要な因子であるが、その溶解を支配する固体が水酸化物であるか、酸化物であるかによって図のように大きく変化する。一方固体中の水酸化物と酸化物との間の変化は、実験室的に測定できる程度に速く進行するものから、天然の風化等のように非常に長期にわたるものまで様々である。さらに多くの沈殿生成固体は初期には非晶質性であるため、実際にアクチノイドの溶解度を支配するのがどのような化学形となるのか、各化学形に応じて溶解度がどのように変化するかについては未解明の部分が多い。(アクチノイドでは α 放射能による沈殿の熟成効果の問題も含まれる。)

加水分解や酸化物・水酸化物の溶解度の測定には困難が多いため、全体的情報を統合整理して予測あるいはデータ評価のためのモデルをつくらうという試みも多くなされている。

図30 [15]は種々の金属イオンの第一加水分解定数を示したもので、横軸はそのイオンの電荷を金属と酸素の結合距離で割ったもの、すなわち水酸化物イオンの負電荷を無限に遠いところから結合位置まで運んできたときに得られる安定化エネルギーに相当するものをとっている。金属の電荷が完全に中心にあり水酸化物イオンとの相互作用が完全に静電的なものであるならば、これらの間には比例関係が成り立つと予測でき、結合に他の要素が入ってくればこの関係からずれると予測できる。プロットをみると、いわゆる硬いイオンは右側の線に近いところにあり、柔らかいルイス酸であるイオンは左側へずれている。ランタノイド、アクチノイドはこれをみても硬い酸であることがよくわかる。また、このことからランタノイド、アクチノイドの錯生成のしやすさは、この場合も、主として静電的な相互作用に基づいて予測することができることもわかる。

しかしながら、アクチノイド間でより詳細に比較するとこれからのずれがみられるし、またこのような予測をさらに進めて、高次（第二、第三...）加水分解定数や多量化に関する情報を得ようとする、静電力のみによる予測にはすぐに限界が生じる。高次錯体の生成においては、配位水酸化物イオン同士の静電反発を考慮するために配位位置および配位数に関する知識が必要となる。また水酸化物錯体が容易に縮合、凝集を起こすことからわかるように、金属-酸素結合は実際には明らかにある程度の共有性を含んでおり、水酸化物の逐次配位により金属イオン上の有効残余電荷は変化すると考えられる。加水分解の進行や水酸化物の熟成・結晶化に伴い金属-酸素の結合にどのような変化が生ずるのかを調べることは極めて重要な課題であるといえる。

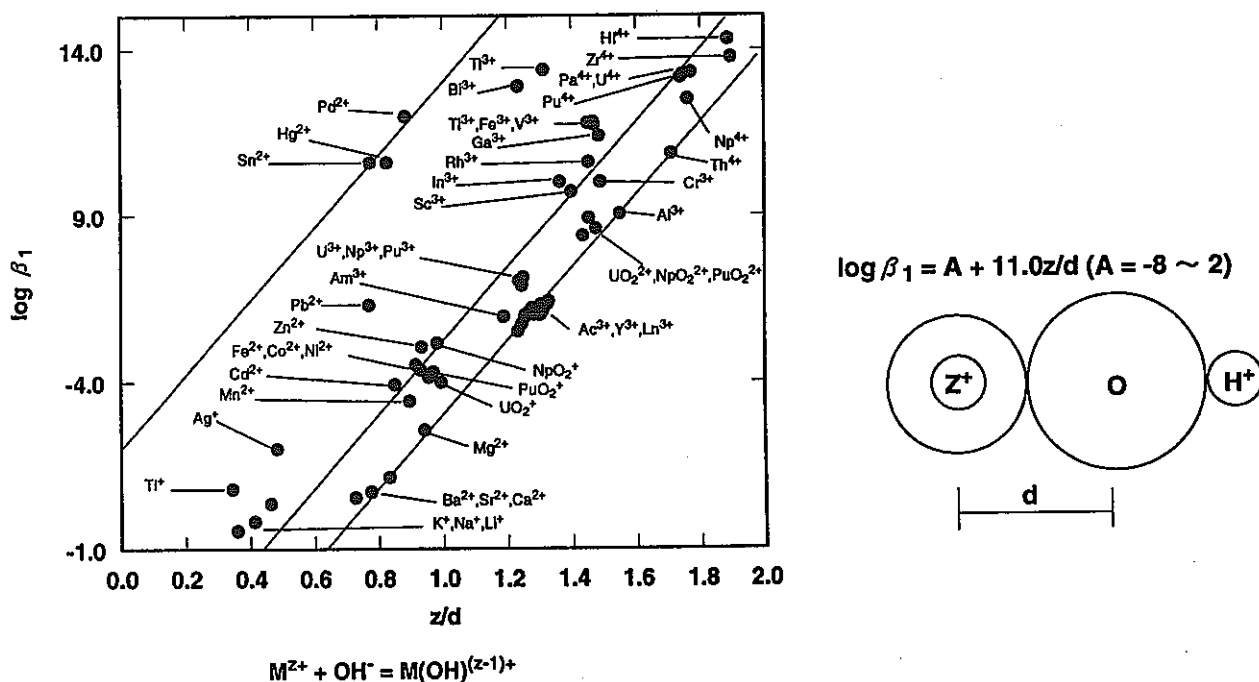
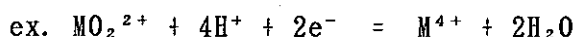


図30 イオンの第一加水分解定数

(3) ジオキソイオン

Pa を除く軽アクチノイド (U, Np, Pu, Am) の高原子価状態 (5 価, 6 価) は水溶液中ではジオキソイオンというアクチノイド特有のオキソ酸の形成によって安定化されている。このイオンは 2 個の酸素を金属を挟んでほぼ直線状に配位しており, 金属-酸素結合には f 電子の寄与による共有性が含まれている (但し M-O 結合の長さはごくわずかにアクチノイド収縮を示す)。アクチニル (-yl) イオンとして知られているこれらのジオキソイオンは d 遷移金属のオキソ酸イオンとは異なり, その結合は非常に強く, O-M-O の直線状の構造は通常の錯生成等では大きく歪められることのない強い構造となっている。このジオキソイオンの構造はアクチノイドの化学において次のような重要な効果を持っている。

(1) 3, 4 価と 5, 6 価にまたがる酸化還元においては, 酸素の出入りを含むため平衡 (酸化還元電位) は pH 依存性を持つ。



(2) M-O 結合を切るためには非常に大きな活性化エネルギーが必要となるため, その解裂を含む還元反応速度は一般に非常に遅い。

(3) 錯生成における配位子 (配位原子) はジオキソの直線に対して垂直な平面上におしやられ, M-O 結合の長さは配位の強さによって若干伸び縮みする。

(4) 酸素上には負電荷が偏っているため, 中心金属のルイス酸としての強さは, ジオキソ結合形成後の残余電荷密度によって決まる。

すなわちジオキソイオンの錯生成力は, イオンの形式電荷から予測されるよりも大きくなるが, 配位位置に制限があるため, 高次錯体や多座配位キレートの生成は著しく阻害される (表 3 [16] 参照)。たとえばイミノ二酢酸 (IDA, 図 3 1 の左) は他の金属イオンに対するのと同じように安定な 1 : 1 錯体をつくる。一方エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) では, そのカルボキシルと窒素が有効に配位に参加するには図 3 1 の右に示すように 3 次元的な配位が必要となる。このためジオキソイオンに対しては EDTA は他の金属イオンに対するほど有効ではない。また表 3 をみてわかるように, IDA, ニトリロトリ酢酸 (NTA), EDTA, ジピコリン酸などの 3 座配位子はいずれもかなり高い 1 : 1 錯体生成定数を持っているにも関わらず, より高次の錯体の生成は阻害されている。

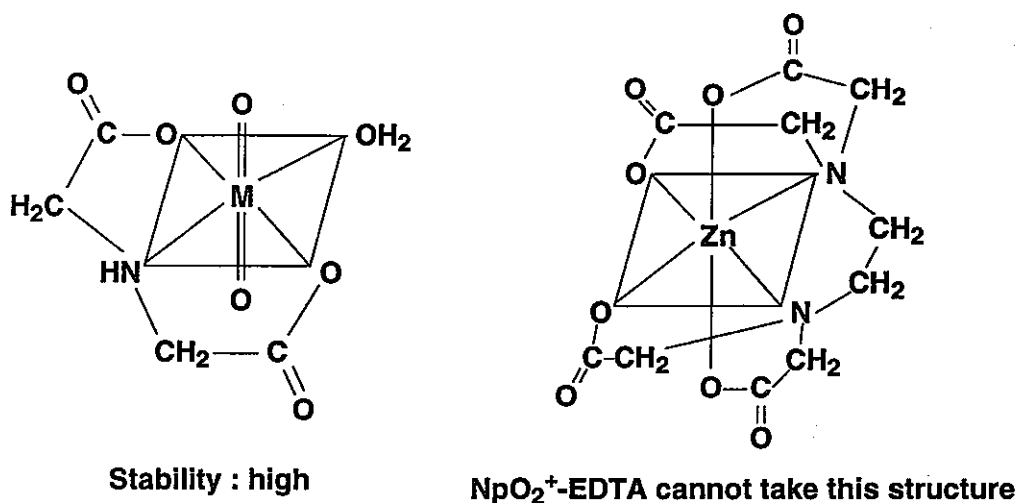


図 3 1 ジオキソイオンの錯生成

表 3 Np(V) の含窒素カルボン酸錯体の安定度定数 (1.0 M NaClO_4 , 298 K)

Ligand	$\text{p}K_a$		$\log\beta_1$	$\log\beta_2$
Glycine $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	2.37, 9.63	L^- HL	3.59 1.02	5.71
Alanine $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	2.30, 9.70	L^- HL	3.37 1.30	
8-Hydroxyquinoline- 5-sulfonic acid $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})$	3.86, 8.23	L^{2-}	5.67	10.11
α -picolinic acid $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH}(2-)$	0.86, 5.17	L^-	3.53	6.01
Dipicolinic acid $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{COOH})_2$	2.13, 4.51	L^{2-}	7.89	
IDA $\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	1.88, 2.56, 9.35	L^{2-}	6.42	
NTA $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$	1.85, 2.37, 8.96	L^{3-}	6.48	
EDTA $[(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2]_2$	2.00, 2.38, 6.23, 8.78	HL^{3-}	4.89	

2.1.5 おわりに

以上、アクチノイドの溶液化学における特徴と諸問題を概観した。アクチノイドの溶液化学は、様々な反応を含み極めて複雑であり、加えて α 放射性物質を扱うという実験的困難があるため、この分野における基礎的データは、実際的な応用における諸反応を理解するには、非常に不足しているのが現状である。今後、核燃料の再処理や放射性廃棄物の処理等の工学的工程において分離試薬を設計したり、放射性廃棄物処分において自然界での核種の相互作用を記述したりするためには、結合の本質をより深く理解した考慮がますます必要となってくるものと考えられる。

参考文献

- 1) Bard, A.J., Parsons, R., Jordan, J.: "Standard Potentials in Aqueous Solutions", (1985), IUPAC, Marcel Dekker.
- 2) Huheey, J.E. : "Inorganic Chemistry", (1983) 3rd ed., Harper & Row.
- 3) Morss, L.R., : "Thermodynamic Properties" in "The Chemistry of Actinide Elements" (2nd. ed.) ed. by J.J. Katz, G.T. Seaborg, L.R. Morss, Vol.2, Chap. 17 (1986) Chapman & Hall.
- 4) Brooks, M.S.S., Johansson, B., Skriver, H.L. : "Electronic Structure and Bulk Ground Properties of Actinides" in "Handbook on Physics and Chemistry of the Actinides", ed. by A.J. Freeman and G.H. Lander, Vol.1, Chap.3 (1984) Elsevier.
- 5) Topp, N.E. : "Chemistry of Rare-earth Elements", (1965) Elsevier.
- 6) Freeman, A.J., Koelling, D.D. : "Electronic Energy Band Structure of the Actinide Metals, The Actinides : Electronic Structure and Related Properties", ed. by A.J. Freeman, J.B. Darby, Jr., Vol.1 (1974) Academic Press.
- 7) Carnall, W.T., Crosswhite, H.M. : "Optical Spectra and Electronic Structure of Actinide Ions in Compounds and in Solution" in "The Chemistry of Actinide Elements" (2nd. ed.) ed. by J.J. Katz, G.T. Seaborg, L.R. Morss, Vol.2, p.1234 (1986) Chapman & Hall.

- 8) Fred, M.S. : "Spectra and Electronic Structure of Free Actinide Atoms and Ions" in "The Chemistry of Actinide Elements" (2nd. ed.) ed. by J.J.Katz, G.T.Seaborg, L.R.Morss, Vol.2, p.1196 (1986) Chapman & Hall.
- 9) Shannon, R.D. : Acta Crystallogr. A32, 751 (1976).
- 10) Martell, A.E., Smith, R.M. : "Critical Stability Constants" (1976) Plenum Press.
- 11) Inoue, Y., Tochiyama, O. : Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 588/2228 (1985).
- 12) Tochiyama, O., Inoue, Y., Narita, S. : Radiochim. Acta, 58/59, 129 (1992).
- 13) David, F. : "Oxidation Reduction and Thermodynamic Properties of Curium and Heavier Actinide Elements" in "Handbook on Physics and Chemistry of the Actinides", ed. by A.J. Freeman, C. Keller, Vol.3, Chap.3 (1986) Elsevier.
- 14) Nash, K.L. : Solvent Extr. and Ion Exch., 11, 729 (1993).
- 15) Baes, Jr., C.F., Mesmer, R.E. : "The Hydrolysis of Cations", (1976) John Wiley & Sons.
- 16) Tochiyama, O., Siregar, C., Inoue, Y. : Radiochim. Acta, to be published.

2.2 TRU核種に関する知見の収集整理

TRU核種の溶液化学に関する調査研究を開始するにあたり、アクチノイド溶液化学の研究の現状を把握することは重要である。有効かつ効果的に調査を進めるために、文献調査から着手することとし、そのために原子力国際文献情報サービス（INIS）のデータベースを用い、文献調査を開始した。

まず、本年度は調査の着手段階として、INISデータベースの中でも1976年～1989年度ものを用いて天然原子炉（化石原子炉）オクロにおいて実施されたナチュラルアナログ研究に関する文献調査を開始することとした。

オクロの化石原子炉の発見は、1972年9月25日のフランス原子力委員会の特別声明によって発表された。その発端は、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比の異常に小さいサンプルの検出であった。それから3年後の1975年6月23日には、IAEAとフランス原子力委員会の共催で、アフリカの現地に近いガボン共和国リブレビルにおいて国際会議が開催され、この後国際的な協力研究が開始された。

INIS収録文献総数は約130万件であるが、そのうち題目とアブストラクトにkeywordとして“oklo”を持つものが259件あり、その中で80件がmigrationを含んでいる。その約1/2はリブレビルの会議とそれに続くIAEA主催の会議で発表されたものである。

化石原子炉の存在は、日本の科学者（放射化学者）ポール黒田和男氏によって予言されていた理論の確認であった。その要点は、地質年代を遡れば $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比が大きくなり、ウラン含有量の多い鉱床に適切な減速材物質が共存し、そこに中性子吸収物質のない状況が生じれば核分裂連鎖反応が起こるという点にある。初期の論文では、理論と現象の検証が多いのは当然である。言うまでもなく、核分裂生成物の構成元素とウランの同位体組成に、核分裂の特徴が連鎖反応終結後、地質年代にわたって地水環境においても保存されることがその発見の前提である。そのため研究の初期から、放射性廃棄物処分の格好の評価場であることに着目した研究が多く見られる。最近の研究の多くは、ほとんどがナチュラルアナログに向けられ、長期の安全性を実証できるとのいささか便宜的な結論を急いだものも少なくない。

その一方では、超ウラン元素、ウラン、希土類にもわずかの拡散移動の事実が確認され（参考資料12 of 37等）、その移動の機構を詳細に検討した研究も見られる。高品位ウラン堆積鉱床の出現は、地水環境でのU(IV)/U(VI)の酸化還元サイクルの寄与が重要である。ニューメキシコ大学のBrookins氏は、酸化還元ポテンシャルについて詳細かつ系統的な研究結果を報告している。こ

の点については、化石原子炉の確かな証拠がokloに限られている現実が、調査がまだ不十分であることによるのか、okloだけに特殊な条件があったのかを含め今後の研究成果に注目されるところである。

INISデータベースによる文献調査の効率は大きいものが期待され、化石原子炉オクロの現象の評価は、処分の安全性を考察していく上で様々な点から有益であり、今後慎重かつ詳細で正確な評価が望まれるところである。

本年度は、検討の緒に着いたところであるが、keywordとしてoklo and migration with (uranium or plutonium)として検索した結果を参考資料として添付する。

INIS 1987 - 1989

1 of 37

TI: *Abundance of fissionogenic and pre-reactor natural rare-earth elements in a uranium ore sample from Oklo.*
AU: Hidaka, -Hiroshi; Masuda, -Akimasa; Shimizu, -Hiroshi (Tokyo Univ. (Japan). Faculty of Science); Fujii, -Isao
SO: Geochemical-Journal-Tokyo. (1988). v. 22(2) p. 47-54.
LA: English
AN: 20-068070

INIS 1987 - 1989

2 of 37

TI: *Oklo natural reactors: geological and geochemical conditions. A review.*
AU: Jakubick, -A.T. (Ontario Hydro Research Lab., Toronto (Canada)); Church, -W. (University of Western Ontario, London (Canada). Dept. of Geology)
CA: Atomic Energy Control Board, Ottawa, Ontario (Canada).
SO: Feb 1986. 59 p.
NT: Annotated bibliography.
RN: INFO--0179 (INFO0179)
LA: English
AN: 19-073420

INIS 1987 - 1989

3 of 37

TI: *Reaction dynamics and $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratios for the Oklo phenomenon.*
AU: Harms, -A.A. (McMaster Univ., Hamilton, Ontario (Canada))
SO: Naturwissenschaften-Germany, -F.R. (Jan 1988). v. 75(1) p. 47-49.
LA: English
AN: 19-066917

INIS 1987 - 1989

4 of 37

TI: *The use of natural analogues in the long-term extrapolation of glass corrosion processes.*
AU: Lutze, -W.; Grambow, -B. (Hahn-Meitner-Institut fuer Kernforschung Berlin G.m.b.H. (Germany, F.R.)); Ewing, -R.C.; Jercinovic, -M.J. (New Mexico Univ., Albuquerque (USA))
CA: Symposium on natural analogues in radioactive waste disposal. Brussels (Belgium). 28-30 Apr 1987.
SO: Come, -B. (Commission of the European Communities, Brussels (Belgium)); Chapman, -N.A. (British Geological Survey, Keyworth). Commission of the European Communities, Luxembourg. Natural analogues in radioactive waste disposal. Proceedings of a symposium organised by the CEC and held in Brussels, BE, on 28-30 April 1987. London (UK). Graham and Trotman. 1987. 506 p. p. 142-152.
NT: Price Pound 75.00.
RN: EUR--11037-EN (EUR11037EN)
LA: English
AN: 19-047225

INIS 1987 - 1989

5 of 37

TI: *Coupled processes at the Oklo Natural Reactor.*
AU: Brookins, -D.G. (Univ. of New Mexico, Albuquerque)
CA: International symposium on coupled processes affecting the performance of a nuclear waste repository. Berkeley, CA (USA). 18-20 Sep 1985.
SO: Tsang, -C.F.-Lawrence Berkeley Lab., CA (USA). Coupled processes affecting the performance of a nuclear waste repository. Proceedings. Sep 1985. p. 91-96.
NT: Available from NTIS, PC A14/MF A01 - GPO as TI87000044.
RN: LBL--21850 (LBL21850)
LA: English
AN: 18-024190

INIS 1984 - 1986

6 of 37

TI: *Oklo natural reactor.*
AU: Fujii, -Isao (Nippon Nenryo Gijutsu Kaihatsu Co. Ltd., (Japan))
SO: Nippon-Genshiryoku-Gakkai-Shi (Apr 1985). v. 27(4) p. 304-324.
LA: Japanese
AN: 17-058763

INIS 1984 - 1986

7 of 37

TI: *Migration and retention of elements at the Oklo natural reactor.*
AU: Brookins, -D.G. (Department of Geology University of New Mexico, Albuquerque, New Mexico)
SO: Environmental-Geology-New-York-USA. (1982). v. 4(3/4) p. 201-208.
LA: English
AN: 16-009878

INIS 1980 - 1983

8 of 37

TI: *Natural repository analogue program. Progress report, January 1-March 30, 1982.*
AU: Curtis, -D.B. (comp.)
CA: Los Alamos National Lab., NM (USA).
SO: Jun 1982. 8 p.
NT: Availability: INIS; Available from NTIS., PC A02/MF A01 as DE82019179.
RN: LA--9377-PR (LA9377PR)
LA: English
AN: 14-729315

INIS 1980 - 1983

9 of 37

TI: *Natural repository analogue program. Progress report, January 1-March 31, 1981.*
AU: Curtis, -D.B. (comp.)

CA: Los Alamos National Lab., NM (USA).
SO: May 1981. 21 p.
NT: Availability: INIS; Available from NTIS., PC A02/MF A01.
RN: LA--8850-PR (LA8850PR)
LA: English
AN: 12-639300

INIS 1980 - 1983

10 of 37

TI: *Thermodynamic considerations underlying the migration of radionuclides in geomeia: Oklo and other examples.*

AU: Brookins, -D.G. (Univ. of New Mexico, Albuquerque)
CA: Annual meeting of Materials Research Society. Boston, MA, USA. 28 Nov - 1 Dec 1978.
SO: McCarthy, -G.J. (ed.). Scientific basis for nuclear waste management. New York, NY. Plenum Press. 1979. p. 355-366.
LA: English
AN: 11-518459

INIS 1980 - 1983

11 of 37

TI: *Geochemical stability of reactors: compilation of facts on remobilizations of uranium and rare earths.*

AU: Naudet, -R.
CA: CEA Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 91 - Gif-sur-Yvette (France).
IAEA symposium on natural fission reactors. Paris, France. 19 - 21 Dec 1977.
SO: [nd]. 47 p.
NT: C IAEA-TC--119/25 CONF-771222--19(Trans). Availability: INIS
RN: LA-tr--78-75 (LAtr7875)
LA: English
AN: 11-504985

INIS 1976 - 1979

12 of 37

TI: *Summary of the data on the stability and the remobilizations of uranium and rare earths.*

OT: Synthèse des données concernant la stabilité et les remobilisations de l'uranium et des terres rares.
AU: Naudet, -R. (CEA Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 91 - Gif-sur-Yvette (France))
CA: Technical committee meeting on natural fission reactors. Paris, France. 19 - 21 Dec 1977.
SO: International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria). Natural fission reactors. Proceedings of a meeting of the technical committee organized by the IAEA in co-operation with the French Atomic Energy Commission and held in Paris from 19 to 21 December 1977. Les reacteurs de fission naturels. Vienna. IAEA. 1978. p. 643-673.
NT: 34 refs.
RN: IAEA-TC--119/25 (IAEATC11925)
LA: French
AN: 10-482549

TI: *The natural reactors of Oklo. Study of uranium and rare-earth migration in a core sample and its application to the dating of the nuclear reactions.*

OT: Les reacteurs naturels d'Oklo. Etude des migrations de l'uranium et des terres rares sur une carotte de sondage et application a la determination de la date des reactions nucleaires.

AU: Ruffenach, -J.C. (CEA Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 91 - Gif-sur-Yvette (France). Div. de Chimie)

CA: Technical committee meeting on natural fission reactors. Paris, France. 19 - 21 Dec 1977.

SO: International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria). Natural fission reactors. Proceedings of a meeting of the technical committee organized by the IAEA in co-operation with the French Atomic Energy Commission and held in Paris from 19 to 21 December 1977. Les reacteurs de fission naturels. Vienna. IAEA. 1978. p. 441-471.

RN: IAEA-TC--119/16 (IAEATC11916)

LA: French

AN: 10-479639

TI: *Application of Eh-pH diagrams to problems of retention and/or migration of fissiogenic elements at Oklo.*

AU: Brookins, -D.G. (New Mexico Univ., Albuquerque (USA). Dept. of Geology)

CA: Technical committee meeting on natural fission reactors. Paris, France. 19 - 21 Dec 1977.

SO: International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria). Natural fission reactors. Proceedings of a meeting of the technical committee organized by the IAEA in co-operation with the French Atomic Energy Commission and held in Paris from 19 to 21 December 1977. Les reacteurs de fission naturels. Vienna. IAEA. 1978. p. 243-263.

RN: IAEA-TC--119/33 (IAEATC11933)

LA: English

AN: 10-479567

TI: *Contribution of lead and thorium to the history of the Oklo reactors.*

OT: Contribution du plomb et du thorium a l'histoire des reacteurs d'Oklo.

AU: Devillers, -C.; Menes, -J. (CEA Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 91 - Gif-sur-Yvette (France). Div. de Chimie)

CA: Technical committee meeting on natural fission reactors. Paris, France. 19 - 21 Dec 1977.

SO: International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria). Natural fission reactors. Proceedings of a meeting of the technical committee organized by the IAEA in co-operation with the French Atomic Energy Commission and held in Paris from 19 to 21 December 1977. Les reacteurs de fission naturels. Vienna. IAEA. 1978. p. 495-509.

RN: IAEA-TC--119/18 (IAEATC11918)

LA: French
AN: 10-478805

INIS 1976 - 1979

16 of 37

TI: *New analyses of the rare earths in Oklo samples.*

OT: Nouvelles analyses des terres rares dans des échantillons d'Oklo.

AU: Cesario, -J.; Poupard, -D. (CEA Centre d'Etudes de Bruyeres-le-Chatel, 92 - Montrouge (France)); Naudet, -R. (CEA Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 91 - Gif-sur-Yvette (France))

CA: Technical committee meeting on natural fission reactors. Paris, France. 19 - 21 Dec 1977.

SO: International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria). Natural fission reactors. Proceedings of a meeting of the technical committee organized by the IAEA in co-operation with the French Atomic Energy Commission and held in Paris from 19 to 21 December 1977. Les reacteurs de fission naturels. Vienna. IAEA. 1978. p. 473-493.

RN: IAEA-TC--119/17 (IAEATC11917)

LA: French
AN: 10-478795

INIS 1976 - 1979

17 of 37

TI: *Oklo natural reactor. Study of uranium and rare earths migration on a core drilled through a reaction zone.*

Application to determination of the date of the nuclear reaction by measurement of fission products.

OT: Les reacteurs naturels d'Oklo. Etude des migrations de l'uranium et des terres rares sur une carotte de sondage traversant une zone de reaction. Application a la determination de la date des reactions nucleaires par la mesure des quantites de produits de fission formes.

AU: Ruffenach, -J.C.

CA: CEA Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 91 - Gif-sur-Yvette (France). Dept. de Recherche et Analyse.

International congress on the Oklo phenomenon. Paris, France. 19 - 21 Dec 1977.

SO: 1977. vp.

NT: Availability: INIS

RN: CEA-CONF--4253 (CEACONF4253)

LA: French
AN: 10-462971

INIS 1976 - 1979

18 of 37

TI: *Investigations of the natural fission reactor program. Progress report, October 1977--September 1978.*

AU: Cowan, -G.A.; Norris, -A.E. (eds.)

CA: Los Alamos Scientific Lab., NM (USA).

SO: Oct 1978. 26 p.

NT: Availability: INIS; Available from NTIS., PC A03/MF A01.

RN: LA--7536-PR (LA7536PR)

LA: English
AN: 10-451944

INIS 1976 - 1979

19 of 37

TI: *Transuranic elements in nature - plutonium all around us.*

OT: Transurane in der Natur - Plutonium um uns herum.

AU: Keller, -C.; Baptista-de-Alleluia, -I.

SO: Bild-der-Wissenschaft-Germany, -F.R. (Jan 1979). v. 16(1) p. 56-65.

LA: German

AN: 10-448842

INIS 1976 - 1979

20 of 37

TI: *Retention of transuranic and actinide elements and bismuth at the Oklo natural reactor, Gabon: application of Eh-pH diagrams.*

AU: Brookins, -D.G. (New Mexico Univ., Albuquerque (USA). Dept. of Geology)

SO: Chemical-Geology (Nov 1978). v. 23(4) p. 309-323.

LA: English

AN: 10-433969

INIS 1976 - 1979

21 of 37

TI: *Nuclear waste disposal: can the geologist guarantee isolation.*

AU: de-Marsily, -G. (Ecole Nationale Superieure des Mines de Paris, Fontainebleau, France); Ledoux, -E.; Barbreau, -A.; Margat, -J.

SO: Science. (5 Aug 1977). v. 197(4303) p. 519-527.

LA: English

AN: 09-402276

INIS 1976 - 1979

22 of 37

TI: *Okla, an experiment in long-term geologic storage.*

AU: Bryant, -E.A. (Los Alamos Scientific Lab., NM); Cowan, -G.A.;

Daniels, -W.R.; Maeck, -W.J.

CA: Symposium on environmental behavior of actinides. New York, NY, USA. 1 Apr 1976.

SO: Friedman, -A.M. (ed.). Actinides in the environment. Washington, DC. American Chemical Society. 1976. p. 89-102. See CONF-7604126--.

LA: English

AN: 09-401346

INIS 1976 - 1979

23 of 37

TI: *Migration paths for Oklo reactor products and applications to the problem of geological storage of nuclear wastes.*

AU: Cowan, -G.A.

CA: Los Alamos Scientific Lab., N.Mex. (USA).
IAEA symposium on natural fission reactors. Paris, France. 19 - 21
Dec 1977.
SO: 1977. 8 p.
NT: Availability: INIS; Available from NTIS., PC A02/MF A01.
RN: LA-UR--77-2787 (LAUR772787); CONF-771222--1 (CONF7712221)
LA: English
AN: 09-378834

INIS 1976 - 1979

24 of 37

TI: *Investigations of the Natural Fission Reactor Program.
Progress report, October 1976--September 1977.*

AU: Apt, -K.E. (ed.)
CA: Los Alamos Scientific Lab., N.Mex. (USA).
SO: Nov 1977. 28 p.
NT: Availability: INIS; Available from NTIS., PC A03/MF A01.
RN: LA--7032-PR (LA7032PR)
LA: English
AN: 09-378825

INIS 1976 - 1979

25 of 37

TI: *Storing radioactive wastes in cooled pebbles.*

AU: Lewis, -W.B. (Queen's Univ., Kingston, Ont.)
CA: Symposium on international arrangements for the nuclear fuel
cycle. Racine, WI, USA. 24 May 1976.
SO: Chayes, -A.; Lewis, -W.B. (eds.). International arrangements for
nuclear fuel reprocessing. Cambridge, MA. Ballinger Publishing
Company. 1977. p. 111-123. See CONF-7605166--.
LA: English
AN: 09-374438

INIS 1976 - 1979

26 of 37

TI: *The discovery and study of the nuclear reactor in Oklo.*

AU: Roth, -E. (CEA Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 91 - Gif-sur-
Yvette (France))
CA: International conference on modern trends in activation analysis.
Muenchen, F.R. Germany. 13 Sep 1976.
SO: Journal-of-Radioanalytical-Chemistry-Hungary. (1977). v. 37(1) p.
65-78.
NT: 2 figs.; 16 refs.; 2 tabs.
LA: English
AN: 09-357498

INIS 1976 - 1979

27 of 37

TI: *Behavior of the rare earth elements in the Oklo natural
reactor.*

AU: Loubet, -M.; Allegre, -C.J. (Paris-6 Univ., 75 (France). Inst. de
Physique du Globe)

SO: Geochimica-et-Cosmochimica-Acta-USA. (Nov 1977). v. 41(11) p.
1539-1548.
LA: English
AN: 09-354666

INIS 1976 - 1979

28 of 37

TI: *Retention of reactor products in the Oklo natural fission reactor.*

AU: Cowan, -G.A.
CA: Los Alamos Scientific Lab., N.Mex. (USA).
Workshop on ceramic and glass radioactive waste forms. Germantown,
Maryland, United States of America (USA). 4 - 5 Jan 1977.
SO: 1976. 6 p.
NT: Availability: INIS; Available from NTIS. \$3.50.
RN: LA-UR--76-2705 (LAUR762705); CONF-770102--2 (CONF7701022)
LA: English
AN: 08-321254

INIS 1976 - 1979

29 of 37

TI: *Conclusions from studies of the Oklo natural reactors.*

AU: Frejacques, -C.; Hagemann, -R. (Commissariat a l'Energie Atomique,
Paris)
CA: International symposium on management of waste from the LWR fuel
cycle. Denver, Colorado, United States of America (USA). 11 Jul 1976.
SO: Energy Research and Development Administration, Washington, D.C.
(USA); Oak Ridge National Lab., Tenn. (USA). Proceedings of the
international symposium on the management of wastes from the LWR fuel
cycle. 1976. p. 678-685.
NT: Availability: INIS
RN: CONF-760701-- (CONF760701)
LA: English
AN: 08-313564

INIS 1976 - 1979

30 of 37

TI: *The discovery and study of the nuclear reactor in Oklo.*

AU: Roth, -E.
CA: CEA Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 91 - Gif-sur-Yvette
(France). Dept. de Recherche et Analyse.
1976 International conference: modern trends in activation analysis.
Muenchen, Germany, F.R. 13 Sep 1976.
SO: 1976. 9 p.
NT: Copies available from Service de Documentation, CEN Saclay, BP
No.2, 91190 Gif-sur-Yvette (France).
RN: CEA-CONF--3739 (CEACONF3739)
LA: English
AN: 08-310145

INIS 1987 - 1989

31 of 37

TI: *Coupled processes at the Oklo Natural Reactor.*

AU: Brookins, -D.G. (Univ. of New Mexico, Albuquerque)
CA: International symposium on coupled processes affecting the performance of a nuclear waste repository. Berkeley, CA (USA). 18-20 Sep 1985.
SO: Tsang, -C.F.-Lawrence Berkeley Lab., CA (USA). Coupled processes affecting the performance of a nuclear waste repository. Proceedings. Sep 1985. p. 91-96.
NT: Availability: INIS; Available from NTIS, PC A14/MF A01 - GPO as TI87000044.
RN: LBL--21850 (LBL21850)
LA: English
AN: 18-062181
Replaces: 18-024190

INIS 1980 - 1983

32 of 37

TI: *Knowledge gained from the study of natural fossil reactors at Oklo for radioactive waste disposal.*

OT: Enseignements tires de l'étude des reacteurs naturels fossiles d'Oklo pour le stockage des dechets radioactifs.
AU: Hagemann, -R. (CEA Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 91 - Gif-sur-Yvette (France). Dept. de Recherche et Analyse); Naudet, -R. (CEA Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 91 - Gif-sur-Yvette (France). Div. d'Etude et de Developpement des Reacteurs); Weber, -F. (Strasbourg-1 Univ., 67 (France))
CA: Symposium on the underground disposal of radioactive wastes. Otaniemi, Finland. 2 - 6 Jul 1979.
SO: International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria); Nuclear Energy Agency, 75 - Paris (France). Underground disposal of radioactive wastes. Proceedings of a symposium jointly organized by the IAEA and the OECD NEA and held at Otaniemi, Finland, 2-6 July 1979. Vienna. IAEA. 1980. v. 2 p. 223-237.
RN: IAEA-SM--243/8 (IAEASM2438)
LA: French
AN: 12-630091

INIS 1976 - 1979

33 of 37

TI: *Relevance of the studies of the OKLO natural nuclear reactors to the storage of radioactive wastes.*

AU: Hagemann, -R.; Roth, -E. (CEA Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 91 - Gif-sur-Yvette (France). Dept. de Recherche et Analyse)
SO: Radiochimica-Acta-Germany, -F.R. (1978). v. 25(3/4) p. 241-247.
LA: English
AN: 10-487088

INIS 1976 - 1979

34 of 37

TI: *Nuclear knowledge drawn from the study of the Oklo phenomenon. Estimation of the age and life of the reactions. Study of the migration of fission products.*

OT: Enseignements nucleaires tires de l'étude du phenomene d'Oklo. Etude de la date et de la duree des reactions. Etude de la migration des produits de fission.

AU: Hagemann, -Robert (CEA Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 91 - Gif-sur-Yvette (France). Dept. de Recherche et Analyse)
SO: Revue-Generale-Nucleaire-France. (Mar 1976). (no.2) p. 133-140.
LA: French
AN: 07-270525

INIS 1976 - 1979

35 of 37

TI: *Results of systematic determinations of the isotopic composition of the uranium. Oklo phenomenon.*

OT: Resultats des analyses systematiques de teneurs isotopiques de l'uranium.

AU: Naudet, -R.; Renson, -C. (CEA Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 91 - Gif-sur-Yvette (France))

CA: Symposium on the Oklo phenomenon. Libreville, Gabon. 23 Jun 1975.

SO: International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria). The Oklo phenomenon. Proceedings of a symposium on the Oklo phenomenon organized by the IAEA in co-operation with the French Atomic Energy Commission and the Government of the Republic of Gabon and held in Libreville, Gabon, from 23 to 27 June 1975. Le phenomene d'Oklo. Comptes rendus d'un colloque sur le phenomene d'Oklo organise par l'AIEA en collaboration avec le Commissariat Francais a l'Energie Atomique et le Gouvernement de la Republique Gabonaise et tenu a Libreville, Gabon, du 23 au 27 juin 1975. Vienna. IAEA. 1975. p. 265-289.

RN: IAEA-SM--204/23 (IAEASM20423)

LA: French

AN: 07-236594

INIS 1976 - 1979

36 of 37

TI: *Isotopic and gravimetric analyses of rare earths in Oklo ore samples.*

OT: Analyse isotopique et ponderale de terres rares dans divers echantillons d'Oklo.

AU: Bassiere, -H.; Cesario, -J.; Poupard, -D. (CEA Centre d'Etudes de Bruyeres-le-Chatel, 92 - Montrouge (France)); Naudet, -R. (CEA Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 91 - Gif-sur-Yvette (France))

CA: Symposium on the Oklo phenomenon. Libreville, Gabon. 23 Jun 1975.

SO: International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria). The Oklo phenomenon. Proceedings of a symposium on the Oklo phenomenon organized by the IAEA in co-operation with the French Atomic Energy Commission and the Government of the Republic of Gabon and held in Libreville, Gabon, from 23 to 27 June 1975. Le phenomene d'Oklo. Comptes rendus d'un colloque sur le phenomene d'Oklo organise par l'AIEA en collaboration avec le Commissariat Francais a l'Energie Atomique et le Gouvernement de la Republique Gabonaise et tenu a Libreville, Gabon, du 23 au 27 juin 1975. Vienna. IAEA. 1975. p. 385-398.

RN: IAEA-SM--204/31 (IAEASM20431)

LA: French

AN: 07-236566

INIS 1976 - 1979

37 of 37

TI: *Conclusions drawn from study of migration of fission products.*

236U, 237U, 240Pu, 241Pu.

AU: Frejacques, -C.; Blain, -C.; Devillers, -C.; Hagemann, -R.; Ruffenach, -J.C.

CA: CEA Centre d'Etudes Nucleaires de Fontenay-aux-Roses, 92 (France). Div. de Chimie.

SO: [nd]. 25 p.

NT: Translation of SM--204/24. Availability: INIS

RN: ERDA-tr--67 (ERDAtr67)

LA: English

AN: 07-233227

第 3 章 関連情報の収集・整理

目 次

- 3.1 「ゴアレーベン帯水層システムにおけるアクチニドイオンと地下水コロイドの化学的相互作用」
Chemical Interactions of Actinide Ions with Groundwater Colloids in Gorleben Aquifer System.
- 3.2 「地下水中におけるアクチニドコロイドの生成」
Actinide Colloid Generation in Groundwater.
- 3.3 「地下水中におけるアメリシウムコロイドの生成とレーザー励起光音響分光法による化学種の決定」
Americium Colloid Generation in Groundwaters and its Speciation by Laser-Induced Photoacoustic Spectroscopy.
- 3.4 「フミン酸を含む溶液中でのホウケイ酸ガラスの浸出：金属元素の挙動」
Leaching of Borosilicate Glasses by Solutions Containing Humic Acids:
Behaviour of Metallic Elements
- 3.5 「地下水環境におけるプルトニウムとフミン酸の相互作用並びにその移動」
Interaction and Transport of Plutonium-Humic Acid Particles in Groundwater Environment.

3.1 ゴアレーベン帯水層システムにおけるアクチニドイオンと地下水コロイドの化学的相互作用

Chemical Interactions of Actinide ions with Groundwater Colloids in Gorleben Aquifer System

J. I. Kim, P. Zeh and B. Delckowitz

Radiochim. Acta 58/59, 147-154 (1992), Special Issue: Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere Part I.

Abstract

Gorleben水系中の天然水コロイドとアクチニド元素との化学的相互作用が特にフミン物質の多い地下水を選んで研究された。研究されたアクチニド元素は3価 Am と Cm、4価 Th 及び5価 Npである。天然に存在する U は研究される系中でウランイオンの挙動を確かめるためにコロイドと水相間の分配について注意深く解析された。M(III)、M(IV) 及び M(VI)のアクチニド元素はフミン物質の多い(フミンコロイドと呼ぶ)地下水コロイドに強く吸着して、アクチニド元素疑似コロイドを生成することが見られた。水コロイドへの吸着とそれからの脱着は pH の変化に可逆的である。NpO₂⁺の吸着は無視できる程度である。Cm(III)の相互作用プロセスは time resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS:時間解析レーザー蛍光分光法)によって種々の pH で特定された。フミン酸あるいはフルボ酸による錯生成が、研究された水系中でのアクチニド元素疑似コロイドの生成プロセスの支配的反応プロセスと見られる。

3.1.1 Introduction

岩石圏の表層では、地下水は放射性核種の移行における輸送媒体である。ある種の地下水は無機あるいは有機いずれかの天然コロイドを含むが、しかし多くの場合にはその両者の混合物であることが一般的である[1]。天然コロイドの濃度、化学組成、構造や粒子サイズは与えられた水系の地球化学的性質によって広く変化する[1,2]。結晶岩環境[3]ではコロイド粒子の数の少ないことが知られ、一方垂炭夾雑物を伴う多孔質堆積物を含む深地層水系中ではかなり多くの粒子が見られる[2,4,5]。一般に天然水コロイドの支配的な粒子径は非常に小さい(<30 nm[2,4])ので濃度の低いところでは濃度決定や特性決定は一般的な方法ではしばしば困難である。しかし放射能測定法[1,6,7]とレーザー分光法[8,9]によって低濃度の小粒径天然コロイドの研究が容易になる。

種々の酸化状態(3+)をもつアクチニド元素イオンは一般に地下水中で不安定で、その上5価の二酸素アクチニド元素 MO₂⁺イオン[10,11]以外は強く加水分解反応[12]を起こす。このため、それらの錯生成あるいはイオン交換[6,7]いずれかによって水コロイドに容易に吸着される。アクチニド元素疑似コロイドと呼ばれるこのようなコロイドは熱力学的に与えられる溶解度より高いアクチニド元

素の見かけの溶解度を与えるかもしれないし、そのため与えられた水系中でアクチニド元素の移行の可能性を強調するかもしれない[7, 13]。そのような明らかな理由に対して、特に種々の水系中での放射性核種[16-27]あるいは毒性化学物質[14]の環境汚染物質の移行挙動の安全評価に対して、最近天然水コロイドの化学に多くの注目が払われている[1-5, 13-15]。この論文ではドイツで考えられている Gorleben核廃棄物処分場から採取された地下水中のアクチニド元素疑似コロイドの生成について集中して考察する。主な注目点はフミン物質の多い地下水でアクチニド元素疑似コロイドがどのように生成するかを研究することである。生成プロセスを正確に知ることによって、与えられた水系中でのアクチニド元素疑似コロイドの移行現象についてさらに研究することが可能である。

3.1.2 Geological background of the Gorleben sampling site

地下水が採取される Gorleben の地下水サイトは氷河時代の砂、シルト、マールと粘土（約 $8 \times 10^{10} \text{ m}^3$ [28] の容積を持つ岩塩ドームの上にある）の 150~300 m 深さの間に存在する。蒸発岩を含む岩塩ドームは約 2 億 3 千万年前の最上部二畳紀層(Zechstein)の間に堆積している[28]。

Zechstein 堆積物はカリウム塩、硬石膏と粘土の層序的挿入を伴った岩塩によって支配されている。岩塩堆積物の隆起は上部三畳紀（2 億年）から下部白亜紀（1 億年）までの多分岩塩ドームの上層が削られたときに起こった。第三紀層の間の隆起速度は 0.01~0.02 mm/Yと推定されている[28]。ダイアピルの上昇が上層及び周囲の中新世“褐炭”や粘土層の破壊や褶曲作用を起こす。中新世と更新世砂とシルトの中の 2 つの主な水系は地域的には 4 つの水系に分けることができる。最も下の地下水の年代は多分 10^4 年の単位である。

3.1.3 Experimental

地下水は Gohy-162、Gohy-532、Gohy-1271、Gohy-2211、Gohy-2226及び Gohy-2227として示される 6 カ所の異なった試錐孔から Ar+1%CO₂ 気流中で空気の存在しない状態で採取した。採取操作の詳細は他の報文[5, 29]に述べられている。空気を遮断した状態でアルミキャニスタに入れて実験室に運ばれた地下水試料は 1000 nm、600 nm、400 nm、200 nm、100 nm、80 nm、50 nm、30 nm(Nucleo-pore filter)と 2 nm及び 1 nm(Amicon filter)の見かけの分画孔径を持つ平面型メンブランフィルターを通した。限外濾液とフィルターケーキとして捕集されたコロイドはそれらの化学組成を測定し、各サイズ部分のコロイド濃度を定量した。

濾過しない地下水と限外濾過した地下水の主成分、少量成分及び微量成分元素は誘導結合プラズマ発光分光法(ICP-ES)、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)と高性能クロマトグラフィ(HPIC)を用いて定量する。DOC 濃度は赤外分光光度法及び可視紫外吸光光度法によって接触（触媒）熱分解によって定量される。濾液及び濾過ケーキ中の微量元素はまた中性子放射化分析(NAA)[30, 31]によって定量され、一方天然ウラン、トリウム及び希土類元素は ICP-MS及び NAA によって分

析され、さらに時間解析レーザー蛍光分光法(TRLFS)によって分析される[9]。コロイド濃度は光散乱の光音響検出法(PALS)によって決定される[9]。地下水中に微量存在する Cm(III)の化学種決定は TRLFS[9, 32]によって、また Np(V)については紫外可視分光光度法によって行われる。

この実験に用いられるアクチニド核種は3種の ^{241}Am 、 ^{244}Cm 、4種の ^{234}Th 及び5種の ^{237}Np である。 ^{234}Th は使用に先立って ^{238}U から8 M HClを用いた陰イオン交換(Dowex 1x8)によって分離され、適当な量の ^{232}Th を添加した後少量まで濃縮する。各核種の酸性溶液(pH 1-3)を地下水(50 ml)に少量(十分の数 μl)添加し、pHはHClあるいはNaOHで滴定して調整する。各元素の濃度は液体シンチレーション計数器で放射能を測定して決定する。各元素の放射能純度は γ あるいは α 分光法を用いて適当に調整する。

3.1.4 Results and discussion

(1) Chemical composition of groundwaters and colloids

ここで論議の対象となる6種の地下水の化学組成はTable 1にまとめられており、その中の各数値は2つ以上の採取試料の分析値の平均を示している。水系の深さプロフィールは42 mから162 mまで変えている。6個の地下水の塩分とDOCの違いは水系間の距離が狭いにも関わらず意味のある程度に大きい。電気伝導度($\mu\text{S cm}^{-1}$)として与えられた塩分は深さとともに増し、期待されるように6種の地下水で最も塩分の高いものは岩塩ドーム表面に最も近い試料(Gohy-2226)で見られた。DOCの比較的高い値は採取した水系中にある褐炭の層序的夾雑物の近くに見られる；例えばGohy-1271、Gohy-2211、Gohy-2226及びGohy-2227である。地下水中の塩分とDOCの間には相関はない。既知の処理法[33, 34]によって分離され、特性試験を行った地下水中のDOCはフミン酸とフルボ酸の混合物として見いだされ、それは種々の金属イオンを錯生成によって取り込み、“フミンコ

Table 1. Characterization and analysis of the selected groundwaters from the Gorleben site: physical parameters and ion and DOC concentrations

	Gohy-162	Gohy-532	Gohy-1271	Gohy-2211	Gohy-2226	Gohy-2227
Depth (m)	42-45	65-68	80-82	83-85	160-162	128-130
pH	7.9±0.1	8.8±0.2	8.3±0.1	8.3±0.1	7.6±0.2	7.8±0.1
Eh (mV)	33±5	26±60	75±63	35±4	26±11	25±70
Conductivity ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	448±30	955±20	3000±30	4885±115	11860±160	4662±187
Σ cations (meq l ⁻¹)	4.94	8.83	29.7	46.6	126	43.1
Σ anions (meq l ⁻¹)	4.99	8.70	30.0	45.4	124	42.1
DOC (mgC l ⁻¹)	7.8±0.6	26.0±1.3	42.2±2.1	94.0±5.6	39.1±3.9	71.9±7.2

Table 2. DOC concentrations (mgC l⁻¹) measured in filtrates from parallel filtrations at different pore sizes

	1000 nm	400 nm	100 nm	50 nm	2 nm	1 nm
Gohy-532	25.6±1.3	26.0±1.3	20.9±1.0	21.6±2.6	7.4±0.6	2.4±0.2
Gohy-1271	41.4±2.1	42.2±2.1	37.0±1.8	23.0±1.1	8.7±0.7	2.8±0.2
Gohy-2211	94.5±4.7	94.0±5.6	75.0±3.7	76.6±6.8	21.1±1.1	4.5±0.4
Gohy-2226	43.0±2.2	43.0±3.9	36.0±1.8	36.0±1.8	22.0±1.1	3.6±0.3
Gohy-2227	71.4±3.6	71.9±7.2	55.3±2.8	60.9±3.1	25.3±1.3	4.4±0.4

ロイド”として挙動する。フミン酸とフルボ酸の構成比は DOCによって変化し、DOC濃度が大きければフミン酸成分がより多くなる。フミン酸成分は 67.1%から87.8%と分析され、他方フルボ酸成分は 13.2%から 32.9%である。1000 nmから約 1 nm までの種々の見かけ上の孔径を持つ平面濾過層を用いた地下水の限外濾過の結果は Table 2 に示されるように、孔径が小さくなるに従ってDOCがだんだんに減少する。用いられた最も小さな孔径の場合にはDOCの 92.6%~95.2%のものが濾過され、差は小さいが濾過量は全DOC濃度に比例する。この比例性はまたDOC中のフミン酸とフルボ酸の構成比に関係する。例えばフルボ酸の高いものに対してはDOCの濾過量は少し低い。Table 2中のデータは 1000 nmと400 nmのDOC濃度はほとんど等しいことを示している。Table 2のデータからフミンコロイドの主要部分の量は 50 nmより小さく 1 nm までの範囲の粒度に見られる(以下に論ずる)。

例として選ばれた典型的なものとして、Gohy-1271 中のフミンコロイドに付加された金属イオンは Table 3 に示されており、濃度は地下水 1 l 当たり基準化されている。分析したコロイドは 400 nm から約 1 nm までの異なった孔径の濾紙で限外濾過して分画する。400 nmで濾過した地下水中の金属イオンも比較のために Table 3に示してある。アルカリ土類金属イオン Ca^{2+} , Sr^{2+} と Ba^{2+} は比較的多くフミンコロイドと会合している。1 nmで濾過したコロイド成分中では、全濃度の平均 27.1 ± 2.0 %であることが地下水中の各 2 価イオンについて見いだされている。フミンコロイドに負荷されている 2 価イオンのモル分率は地下水によって全濃度や DOC量に依存して変化する[35]。高い酸化状態の原子価(3+)にある微量金属イオンは一般に主にフミンコロイドと会合し、1 nmの限外濾過で濾過されたコロイドと結合しているこれらのイオンの平均値は 80 ± 5%を示している。ほとんど同じ割合の数値が研究された他の地下水中の 1 nm 限外濾過でも得られている。フミンコロイドに強く結合している微量元素イオンは 3 価の希土類元素、4 価の Zr, Hf, Th、5 価の Taと 6 価の Uである。3 価の鉄も同じ傾向にある。比較的多量のフミン物質を含む Gorleben 地下水中では、一般に 80%以上の高原子価(3+)の金属イオンが 1 nm の限外濾過で捕集されるコロイドに収着している[5]。

(2) Colloid size and population distribution

地下水コロイドの粒径分布は 1000 nm から 1 nmまでの 9つの孔径による段階的な限外濾過によって決定される。各孔径間隔での濾液は次にコロイド数の決定に用いられる。この方法によって地下水中のコロイドの粒径と粒子数が評価される。与えられた試料の地下水中のコロイド数は我々の実験室で以前に開発したレーザー光散乱光音響検出法(PALS)で決定された[9]。粒子数分布の評価に対して、各分画の地下水中のコロイドの粒径が計測される。

nm 間隔当たりのコロイド濃度(g/l)の典型的な分布は Gohy-532 と Gohy-1271 についてコロイド粒径(nm)の関数として Fig. 1 に示している。2 nm 孔径の限外濾紙で濾過された濾液中のコロイドはあまり少なく、レーザー光散乱で検出

Table 3. Trace element concentrations in colloids collected by parallel ultrafiltrations of the groundwater of borehole Gohy-1271 at different pore sizes

Element	Concentration(mol l ⁻¹)				
	Groundwater (filtrate at 400 nm)	colloids collected on ultrafilter			
		400 nm	100 nm	2 nm	1 nm
Ba(x10 ⁻⁷)	1.91	0.02	0.11	0.55	0.56
Ca(x10 ⁻⁴)	19.2	0.00	0.04	0.35	0.49
Ce(x10 ⁻⁸)	7.55	0.02	2.86	5.52	5.34
Co(x10 ⁻⁹)	6.41	0.05	0.63	3.66	4.54
Cr(x10 ⁻⁷)	1.97	0.15	0.49	1.25	1.50
Eu(x10 ⁻⁹)	1.49	0.01	0.45	1.04	1.14
Fe(x10 ⁻⁶)	18.9	0.10	1.33	10.6	13.6
Hf(x10 ⁻⁹)	3.02	0.01	0.44	2.17	2.47
La(x10 ⁻⁸)	2.82	0.01	1.24	2.42	2.39
Lu(x10 ⁻⁹)	0.95	0.00	0.17	0.71	0.77
Nd(x10 ⁻⁸)	3.11	0.01	1.23	2.44	0.41
Sb(x10 ⁻⁹)	0.44	0.03	0.06	0.15	0.14
Sc(x10 ⁻⁹)	8.75	0.03	1.81	6.10	6.50
Sm(x10 ⁻⁹)	6.23	0.01	2.34	5.32	5.39
Sr(x10 ⁻⁷)	7.93	0.00	0.00	1.86	2.11
Ta(x10 ⁻⁹)	0.21	0.00	0.09	0.17	0.17
Tb(x10 ⁻⁹)	1.00	0.00	0.29	0.77	0.80
Th(x10 ⁻⁹)	12.5	0.03	5.14	10.8	10.6
U(x10 ⁻⁹)	2.28	0.00	0.69	1.94	1.99
Yb(x10 ⁻⁹)	3.35	0.00	0.64	2.54	2.79
Zn(x10 ⁻⁶)	0.80	0.05	0.10	1.38	0.74
Zr(x10 ⁻⁷)	7.65	0.03	0.56	4.69	5.91

* Element concentrations in colloids are normalized to the solution volume of 1 l.

できなかったので、この範囲のデータはなく、この図中の最も小さな粒径として 16 nmでの値だけが示されている。DOC濃度は Gohy-532地下水より Gohy-1271地下水中で高いので、コロイド量は Gohy-532 より Gohy-1271中で大量に見られる。Fig. 1 に示したコロイド分布の定量的な傾向は有機物の多い Gorleben地下水において現れている。コロイド濃度の大部分は粒径の小さい範囲、例えば特別な吸着性を持つ放射性核種と強く結合するより大きな表面積を与える 30 nm の範囲にある。

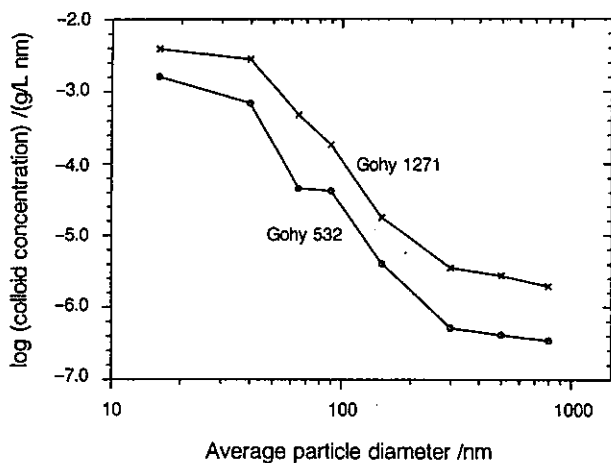


Fig. 1. The colloid concentration as a function of the average particle diameter, given for the Gohy-532 and Gohy-1271 groundwaters.

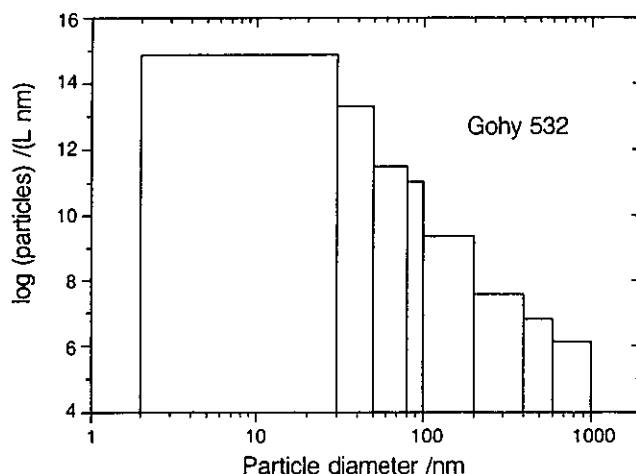


Fig. 2. The colloid particle number as a function of the particle size group for the Gohy-532 groundwater.

Fig. 1に与えられている濃度から換算されたコロイドの粒子数は Fig. 2中に粒子径の関数として示されている。各分画は2つの濾紙孔径間の間隔を表している。Gohy-532中で見いだされる全粒子数は約 10^{15} 粒子 l^{-1} で、その97%以上は30 nmより小さい粒径に属している。この粒径分布は有機物の多い Gorleben 地下水に典型的である[36]。

(3) Interactions of actinide ions with groundwater colloids

移行研究において、地下水コロイドへのアクチニド元素イオンの取着によるアクチニド元素疑似コロイドの生成は、そのような疑似コロイドがその水系中のそれら元素の移行を助長するかもしれないし、あるいは結局は遅延を助長するかもしれないために極めて重要である。そのためアクチニド元素疑似コロイドの生成プロセスが移行挙動をよく理解するために極めて重要である。3種の重要な酸化状態(3価、4価及び5価)のアクチニド元素イオンが別々に論ぜられている。他の6価の微量イオンについての研究はなお進められており、またこの研究では実験は地下水中に天然に存在するウラニルイオンの挙動に限定している。

Trivalent ions

3価アクチニド元素として Am^{3+} と Cm^{3+} の両者が研究対象として選ばれた。第1に $5 \times 10^{-8} \text{ mol } l^{-1}$ の $^{241}Am^{3+}$ イオンは400 nmで予備濾過をした Gohy-532 地下水(pH 8.8)中には微量である。放射性物質を添加した後地下水の pH は僅かに pH 8.4に変化する。水の一部は Am を Am^{3+} に安定化するために pH 0.8に酸性にする。原水と酸性化した水の両者を種々の異なる孔径、1000 nm, 400nm, 30 nm, 2 nm 及び 1 nm で限外濾過をする。各濾液中での定量された Am 濃度は濾紙孔径を関数として Fig. 3 に与えられている。酸性にした水の濾液中の Am

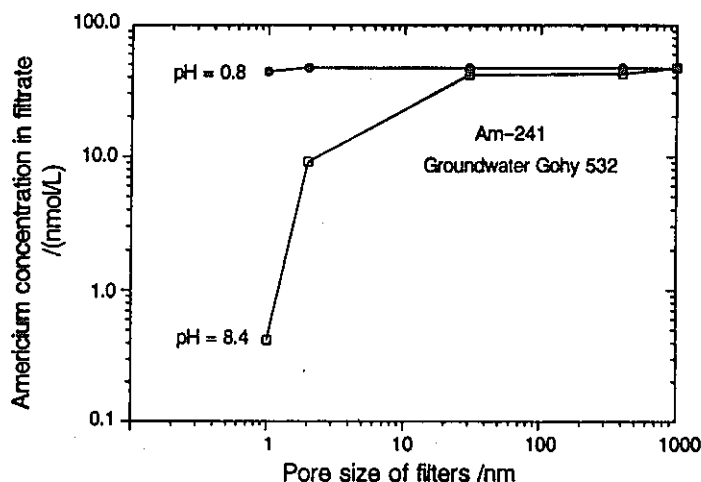


Fig. 3. Am(III) concentrations in the filtrates at different pore sizes from the original and acidified groundwaters (Gohy-532), both traced by $5 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1} {}^{241}\text{Am}$.

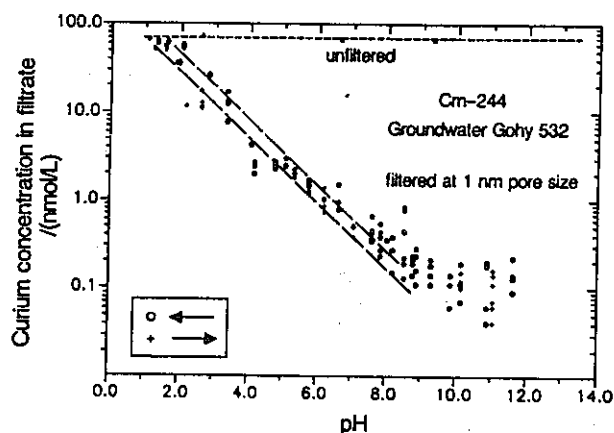


Fig. 4. Cm(III) concentrations in the unfiltered groundwater (Gohy-532) and its filtrates at 1 nm pore size, both given as a function of pH. The symbol (O) signifies the forward pH titration and (+) the backward titration.

濃度が濾紙孔径と関係なく実験精度内で一定であるのに対し、原水の濾液は 30 nm以下の孔径から Am 濃度の減少が見られる。後者の場合、Am(III) の 99%以上 1 nm 孔径でフミンコロイドを伴って濾過される。この値は濾過される DOC(91%) (Table 2 参照) の量よりいくらか大きく、また同じ孔径で濾過可能である天然に生成する化学的類似物質の平均値(81%)より大きい (Table 3 参照)。しかし、元の地下水に導入される Am^{3+} はフミンコロイドに定量的に吸着することが見られる。これは地下水を酸性化することによってチェックされ、これでは Am^{3+} イオンはコロイドから定量的に脱着され、1 nm 孔径で濾過されない状態になる。DOC の濾過可能量や化学的類似物と Am(III)間に見られる矛盾は今の所説明されない。詳しく、正確な化学種決定が直接的な説明のために必要である。

光学的に励起された Cm(III)が高い収率で蛍光を発生し[37]、極めて薄い溶液中での化学種決定を可能にする[32, 38]ので、同様な実験は分光学的手法による化学的な化学種決定のために、 ${}^{244}\text{Cm}^{3+}$ を用いて行う。化学的な化学種決定に先立って、Fig. 4 に示されているように前濾過(400 nm)した全 Cm(III)濃度 $7.4 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ の Gohy-532 地下水中の吸脱着実験が行われる。地下水の pH は 1-12 の範囲で変化された。1 nm孔径で濾過した濾液中の Cm 濃度は pH を関数として変化し、一方濾過しない地下水での濃度は pH 変化と関係なく一定である。

Gohy-532地下水中の Cm(III)の化学状態は TRIFSによって研究されている。pH >2 での支配的な化学種はコロイド状として見いだされる。 Cm^{3+} イオンは 601 nm の波長の蛍光ピークによって確認される Cm フミン錯体[32]としてフミンコロイドに吸着される。pH < 2.0においては Cm^{3+} あるいはフミン酸 Cm との混合物が存在する。Fig. 5は3種の異なった pH、すなわち 1.33, 2.00及び 7.83 において 1 nm孔径で限外濾過した濾液の蛍光発光スペクトルを示している。pH 1.33 に酸性にされた地下水では Cm^{3+} イオンは濾液中にフルボ酸 Cm を伴って存在し、

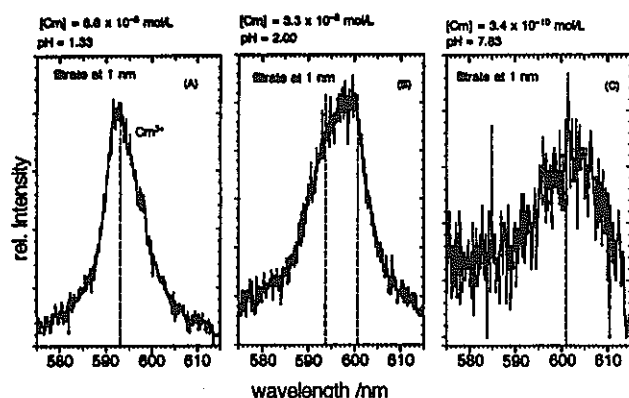


Fig. 5. Speciation of the filtrates (cf. Fig. 5) at 1 nm pore size (Gohy-532). Spectrum (A): the Cm^{3+} ion (594 nm) at pH 1.33; Spectrum (B): a mixture of the Cm^{3+} ion (594 nm) and Cm fulvate (601 nm) at pH 2.00; Spectrum (C): Cm fulvate (601 nm) at pH 7.83, slightly red-shifted by high background signals.

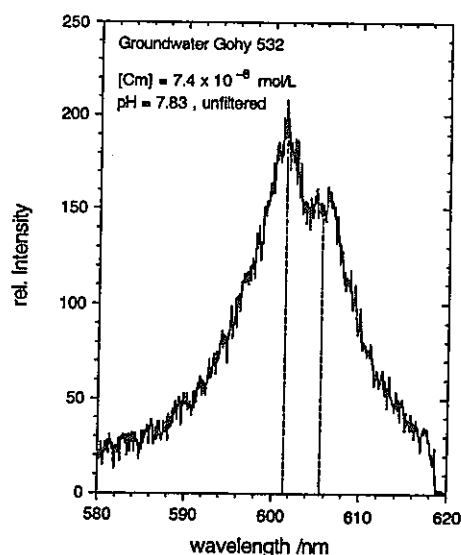


Fig. 6. The Cm spectrum in the unfiltered Gohy-532 groundwater at pH 7.83: Cm(III) sorbed on "humic colloids" (see text).

それは 594 nm の蛍光ピーク[32]とその右側に弱い肩の存在によって明らかにされる。この pH では元の Cm 濃度のものがほとんど錯体を作らないイオンとして濾液中に定量的に見いだされる。pH 2.00 では Cm^{3+} イオン(594 nm)とフルボ酸 Cm から生ずる 2 成分の混合物と分析される濾液中で広い蛍光ピークが見いだされた。pH 2.00 での濾液中の Cm 濃度は全濃度の約 49%で、残りの 51%はコロイド成分に結合しており、1 nm 孔径の濾紙で濾過されることを示している。1 nm 孔径の濾紙で濾過可能な D O C 化学種はフルボ酸の一部であるので、pH 2.00 のスペクトル中に見いだされる Cm 錯体はフルボ酸 Cm によるものである。pH が増すに従って濾液中の Cm^{3+} イオンは消えて、Cm 錯体だけに蛍光スペクトルが見られる。pH 7.83 におけるスペクトルは Fig. 5 中に示され、濾液中には Cm 錯体だけが存在し、その量は含まれている全 Cm 濃度中の 0.5%にすぎない。この pH では、普通の大気(0.035%の CO_2 分圧)の下では多分 $\text{Cm}(\text{OH})^{2+}$ と CmCO_3^+ の両者の生成が可能である[39]。官能基に基づいて求められた 1 nm 孔径で濾過できないフルボ酸濃度は大約 $3.7 \times 10^{-5} \text{ eq l}^{-1}$ で、pH 7.83 で普通の大気の下での OH^- と CO_3^{2-} はそれぞれ約 $6.8 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ と $3.5 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ である。陰イオン配位子 OH^- 、 CO_3^{2-} 及びフルボ酸との一次錯生成定数はそれぞれ $\log \beta = 6.67$ [38]、 6.65 [39]及び 6.0 [5, 39]と報告されている。それらのデータを組み合わせると、pH 7.83 の濾液中で支配的な化学種はフルボ酸 Cm であろうと示唆される。Fig. 5 中で 603 nm に見られる蛍光ピークはフルボ酸 Cm(601 nm) から長波長側に移っている。これは濾液中の極めて低い濃度の Cm(III)($3.4 \times 10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$)によって起こるノイズとの不適切な信号比によるものかもしれない。pH 7.83 での濾過しない Gohy-532 地下水中の Cm(III)の蛍光スペクトルは Fig. 6 に示され、それは 601 nm と 605 nm の 2 つのピークを示している。この 2 つのピークへの

分裂はエネルギー消滅を起こすかもしれないフミンコロイドと Cm の表面錯体生成と粒子内錯生成によるものである。

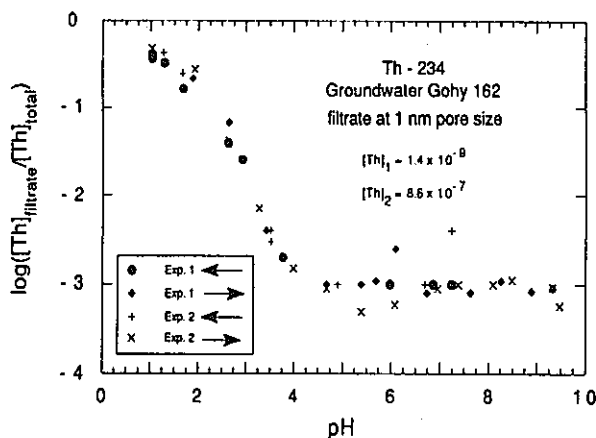


Fig. 7. Th(IV) concentrations in filtrates at 1 nm pore size of the Gohy-162 groundwater as a function of pH. The results of two experiments with different Th(IV) concentrations are given. The arrows indicate the forward and backward pH titration.

Tetravalent ions

3価イオンと同様に、天然に生ずる例えば Zr, Hfと Thの様に Gorleben 地下水中に存在する4価アクチニド元素イオンの類似元素はコロイドと結合して存在し (Table 3 参照)、それらの濃度は直接DOC濃度に比例していることが見られた[1, 8]。 $^{234}\text{Th}(T_{1/2} = 24.1 \text{ d})$ を用いて、Gohy-162中のフミン酸コロイドについて吸脱着実験が pH 滴定によって行われている。その結果は Fig. 7 に示されている。pH 1~10の範囲での順及び逆滴定の結果から、1 nm孔径で濾過した濾液中の Th(IV)濃度が pH 1~4 の狭い範囲で急激に変化していることが見られている。この現象は pH 1と 4での3価イオン (Fig. 4)の結果と異なる。pH > 4では、 Th^{4+} イオンは定量的に地下水中に存在するフミンコロイドに収着し (>99.9%)、そのため pH > 4ではコロイド上に残る。収脱着は pH < 4では再現性がよい。この反応は pH 1 では元の Th の約 50%しか脱着しない。これに反して、3価の Cm^{3+} イオンは同じ pH でフミンコロイドから定量的に (>99%) (Fig. 4参照) 脱着する。pH 1での Th(IV) の不完全な脱着は酸性 pH 範囲でさえ水中で多核加水分解化学種を作るその性質と同様にそのフミン錯体生成する傾向が強いことによる[40]。pHによって変化し難い金属イオンの多核加水分解化学種は脱水による安定なフミン酸錯体を作ることに似ている[1]。 Th^{4+} イオンとその錯体は分光学的に不鋭敏であるので直接的な化学種特定は不可能である。しかし、Fig. 7 に示されている Th(IV)の可逆的で再現性の良い反応はフミンコロイドの多い Gorleben 地下水で4価イオンの疑似コロイドがどのようにしてできるかを例示している。

MO_2^+ ion

5 価アクチニド元素の化学的挙動は普通の大気下の水溶液中では 1 価の二酸素ネプツニウム陽イオンとして存在するネプツニルイオンを用いて研究されている [10, 11]。その電荷が低いために、このイオンは pH 9 まで加水分解には非常に安定で [10, 11]、pH 7.5 [41] までは炭酸錯体生成に対しても非常に安定である。NpO₂⁺ のフミン酸錯体生成は非常に弱く、そのため実験では Gorleben 地下水中でフミンコロイドに対する収着は無視できる程度に小さい。²³⁷Np(V) を添加した地下水 (Gohy-162; [Np(V)] = 1.9 × 10⁻⁴ mol l⁻¹) の吸収スペクトルは 980.4 nm に吸光係数 388 l mol cm⁻¹ を持つ主ピークを示している。これらのデータは地下水では NpO₂⁺ イオンだけが存在することを示している。Np は酸化還元に鋭敏な元素であるので、空気のない地下水中では NpO₂⁺ は容易に Np⁴⁺ に還元される [12]。Np⁴⁺ イオンは上で議論した 4 価イオンの場合のように、Gorleben 地下水中でフミンコロイドと強く反応すると考えられる。この種の酸化還元実験は現在行われている。

MO_2^{2+} ion

6 価アクチニド元素と外部の化学種との間の作用についての実験は現時点では入手できないが、天然に生成するウラニルイオンの挙動については議論されている。例えば 3.3+[43] の比較的に大きな有効電荷を持つ 6 価状態の二酸素アクチニルイオンは 3 価アクチニド元素と同程度に強くフミンコロイドと反応することが期待される。Gohy-1271 地下水中で測定された天然ウラン濃度は Table 3 に示されており、その約 87% が 1 nm 直径より大きな一般の大きさのフミンコロイドと結合している。それと同様な結果がフミンコロイドの多い他の Gorleben 地下水中のウラン化学種についても得られている [5]。両方の地下水は濾過や 6 価ウランイオンとしての地下水中でのウラン化学種を安定する目的で普通の実験室大気条件で取り扱われている。天然に生成するウラニルイオンの挙動から見られるように外から導入されたウラニルイオンはフミンコロイドと強く反応するであろう事が予見される。これについての別々の実験的証明がやがて報告されるであろう。

References

1. Kim, J.I.: Actinide Colloid Generation in Groundwater, Radiochim. Acta 52/53 71(1991).
2. Kim, J.I.: Geochemistry of Actinides and Fission Products in Natural Aquifer Systems. In: CEC Project MIRAGE. Third Summary Progress Report, EUR 12858 EN. ed. B. Come, Brussels 1990. p. 1-105.
3. Degueldre, C.A.: Grimsel Colloids Exercise, CEC Report EUR 12660 EN, Brussels 1990, pp.67.
4. Kim, J.I.: Chemical Behaviour of Transuranic Elements in the Natural Environment, In: The 3rd International Symposium on Advanced Nuclear

- Energy Research Global Environment and Nuclear Energy, The Proceedings, JAERI, Tokyo 1991, p.22-35.
5. Dearlove, J.P.L., Longworth, G., Ivanovich, M., Kim, J.I., Delakowitz, B., Zeh, P.: A Study of Groundwater-Colloids and their Geochemical Intraction with Natural Radionuclides in Gorleben Aquifer Systems, *Radiochim. Acta* 52/53, 83(1991).
 6. Kim, J.I., Buckau, G., Klenze, R.: Natural Colloids and Generation of Actinide Pseufocolloids in Groundwater. In: *Natural Analogues in Radioactive Waste Disposal*(B. Come, N. Chapman, eds.), Graham and Trotman, London 1987, p. 289-299.
 7. Kim, J.I., Buckau, G. Rommel, H., Sohnius, B.: The Migration Behaviour of Transuranium Elements in Gorleben Aquifer Systems: Colloid Generation and Retention Process, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 127, 849(1989).
 8. Buckau, G., Stumpe, R., Kim, J.I.: Americium Colloid Generation in Groundwaters and its Speciation by Laser-Induced Photoacoustic Spectroscopy, *J. Less-Common Metals* 122, 555(1986).
 9. Klenze, R., Kim, J.I., Wimmer, H.: Speciation of Aquatic Actinide ions by Pulsed Laser Spectroscopy. *Radiochim. Acta* 52/53, 97(1991).
 10. Lierse, Ch., Treiber, W., Kim, J.I.: Hydrolysis Reactions of Neptunium(V), *Radiochim. Acta* 38, 27(1985).
 11. Neck, V., Kanellakopulos, B., Kim, J.I.: Solubility and Hydrolysis Behaviour of Neptunium(V), *Radiochim. Acta* 56, 25(1992)
 12. Kim, J.I.: Chemical Behaviour of Transuranic Elements in Natural Aquatic Systems, In: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, eds. A.I. Freeman and C. Keller, Elsevier Science Publ. B. V., 1986, Chap. 8.
 13. Lieser, K.H., Ament, A., Hill, R., Singh, R.N., Stingl, U., Thybusch, B.: Colloids in Groundwater and their Influence on Migration of Trace Elements and Radionuclides. *Radiochim. Acta* 49, 83(1990).
 14. McCarthy, J.F., Zachara, J.M.: Subsurface Transport of Contaminants. *Env. Sci. Technol.* 23, 496(1989).
 15. Degueldre, C., Wernli, B.: Characterization of Natural Inorganic Colloids from a Reference Granitic Groundwater, *Anal. Chim. Acta* 195, 211 (1987).
 16. Avogadro, A., Lanza, F.: Relationship between Glass Leaching Mechanism and Geochemical Transport of Radionuclides, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 127, 823(1989).
 17. Righetto, L., Bidoglio, G., Marcandalli, B., Bellobono, R.: Surface Interactions with Alumina, *Radiochim. Acta* 44/45, 73(1988).

18. Bidoglio, G., De Plano, A., Righetto, L.: Interactions and Transport of Plutonium - Humic Acid Particles in Groundwater Environment, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 127, 823(1989).
19. Ramsey J.D.F., Avery, R.G., Russel, J.: Physical Characteristics and Sorption Behaviour of Colloids Generated from Cementitious Systems, Radiochim. Acta 44/45, 119(1988).
20. Ramsey, J.D.F.: The Role of Colloids in the Release of Radionuclides from Nuclear Waste, Radiochim. Acta 44/45, 73(1988).
21. Satelli, A., Avogadro, A., Bidoglio, G.: Americium Filtration in Glauconitic Sand Columns, Nucl. Technol. 67, 245(1984).
22. Olofsson, K., Allard, B., Bentsson, M., Torstenfelt, B., Anderson, K.: Formation and Properties of Actinide Colloids, SKBF/KBS Report, TR 83-08(1983).
23. Olofsson, K., Allard, B.: Formation and Transport of Americium Pseudocolloids in Aqueous Systems, SKB Report TR 86-02 (1986).
24. Lieser, K.H., Gleitsmann, B., Peschke, S., Steinkopff, Th.: Colloid Formations and Sorption of Radionuclides in Natural Systems, Radiochim. Acta 40, 39(1986).
25. Kim, J.I., Treiber, W., Lierse, Ch., Offermann, P.: Solubility and Colloid Generation of Plutonium from Leaching of a HAW Glass in Salt Solutions, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 44, 359(1985).
26. Nelson, D.M., Orlandini, K.A.: Source Effects on Actinide Movement in Groundwater, Argonne National Laboratory Report ANL 86-15(1986), pp. 3/8-12.
27. Orlandini, K.A., Penrose, W.R., Harvey, B.R., Lovett, M.B., Findlay, M.W.: Colloidal Behaviour of Actinides in an Oligotrophic Lake, Env. Sci. Technol. 24, 706(1990).
28. Bundesamt für Strahlenschutz(ed.): Fortschreibung des zusammenfassenden Zwischenberichtes über bisherige Ergebnisse der Standortuntersuchung Gorleben vom Mai 1983. BfS, Fachbereich Nukleare Entsorgung und Transport. Salzgitter(1990).
29. Dearlove, J.P.L., Longworth, G., Ivanovich, M., Kim, J.I., Delakowitz, B., Zeh, P.: Sampling and Characterization of Groundwaters at the Gorleben Site, FRG, Phase I: Results for Groundwaters Gohy 2227 and Gohy 1231, Harwell Report AERE-R 13628(1989).
30. Kim, J.I., Stärk, H., Fiedler, I.: A Method of Long-Time-Irradiation of a Voluminous Liquid Sample in a Reactor Neutron Flux for Activation Analysis of Water. Nucl. Instrum. Methods 177, 557(1980).
31. Kim, J.I.: Monostandard Activation Analysis: Evaluation of the Method and its Accuracy. J. Radioanal. Chem. 63, 121(1981).

32. Kim, J.I., Wimmer, H., Klenze, R.: A Study of Curium(III) Humate Complexation by Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy (TRLFS), *Radiochim. Acta* **54** 35(1991).
33. Kim, J.I., Buckau, G., Li, G.H., Duschner, H., Psarros, N.: Characterization of Humic and Fulvic Acids from Gorleben Groundwater, *Fresenius J. Anal. Chem.* **338**, 245 (1990).
34. Kim, J.I., Buckau, G., Klenze, R., Rhee, D.S., Wimmer, H.: Characterization and Complexation of Humic Acids, CEC-Report EUR 13181 EN, Brussels 1991, pp. 5.
35. Buckau G.: Komplexierung von Americium(III) mit Huminstoffen in natürlichen Grundwässern. Dissertation, Freie Universität Berlin, 1991.
36. Klenze, R., Wimmer, H., Kim, J.I., Zeh, P.: Colloid Characterization by Laser-Induced Photoacoustic Spectroscopy in Groundwater, to be published.
37. Kim, J.I., Klenze, R., Wimmer, H.: Fluorescence Spectroscopy of Curium(III) and Application, *Eur. J. Solid State inorg. Chem.* **28**, 347(1991).
38. Wimmer, H., Kim, J.I., Klenze, R.: Hydrolysis Reactions of Cm^{3+} , *Radiochim Acta* **56**, 79(1992).
39. Wimmer, H., Klenze, R., Kim, J.I.: A direct Speciation of Cm(III) in Natural Aquatic Systems by Time Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy (TRLFS), *Radiochim. Acta* **58/59**, 165(1992).
40. Johnson, G.L., Toth, L.M.: Plutonium(IV) and Thorium(IV) Hydrous Polymer Chemistry, Oak Ridge National Laboratory, ORNL/TM-6365(1978).
41. Kim, J.I., Klenze, R., Neck, V., Sekine, T., Kanellakopoulos, B.: Hydrolyse, Carbonat- und Humat-Komplexierung von Np(V), Report RCM 01091 Techn. Univ. München 1991, pp. 16.
42. Kim, J.I., Sekine, T.: Complexation of Neptunium(V) with Humic Acid, *Radiochim. Acta* **55**, 187(1991).
43. Choppin, G.R.: Solution Chemistry of the Actinides, *Radiochim. Acta* **32**, 43(1983).

3.2 地下水中におけるアクチニドコロイドの生成

Actinide Colloid Generation in Groundwater

J. I. Kim

RCM 01190, Final Report for the CEC Project MIRAGE II, Contract No.:
F1 1W 0067 D, Second Part: Colloid.

Keywords: Colloids, Groundwater, Migration

ABSTRACT

地下水中のアクチニド元素コロイド生成の研究での進歩について天然水系中でのアクチニド元素の移行挙動を理解するのに関連した個々の例についてまとめて議論されている。最初の部分ではコロイド（地下水コロイド、アクチニド元素の真のコロイド及びアクチニド元素擬似コロイド）の特性を扱っている。第二の部分では幾つかの著名な実験例について議論されているアクチニド元素擬似コロイドの生成過程と移行挙動について集中して取り上げている。重要なことは地下水中のアクチニド元素コロイドの生成についての化学的な観点について強調されている。この仕事は CEC Project MIRAGE II（特に錯体とコロイド生成の研究分野についての）の寄付によって行われている。

3.2.1 INTRODUCTION

天然コロイドは全ての地下水中に広く存在している。天然コロイドの化学組成、構造及び粒度は問題の水系の地球化学的性質に極めて幅広く依存し[1,2]、それらの粒子濃度は1 Lの水当たり 10^8 から 10^{17} まで大きく変化しているように見られる[2,3]。これらのコロイドは化学的に表面活性であり、そのため錯生成やイオン交換プロセスによって高い電荷 ($Z \geq 3+$) をもつ金属イオンを容易に吸着する[1,4,5]。高い電荷を持つアクチニド元素イオンはその強い加水分解反応のために地下水中では不安定であり、そのため天然コロイドに容易に吸着される。アクチニド元素の“擬似コロイド”と呼ばれるそのようなコロイドの生成は地下水中のアクチニド元素の量が増すにつれて熱力学的溶解度[1]より非常に高くなりまた対象になる水系中でのそれらの移行の確率を大きくするかも知れない[4,6]。

これらの明かな理由のために、最近アクチニド元素の移行や geosphere 中での環境汚染の研究の分野で非常に注目されている[1-17]。コロイドの役割はニア・フィールド及びファー・フィールドについてのアクチニド元素の移行挙動を評価するのに決定的に重要であると考えられている[4,6,7,9,11,19]。アクチニド元素の単体としてのコロイドの輸送についての知識が不十分であるので、アクチニド元素の移行が過小評価されることがある。例えば Los Alamos でプルトニウムとアメリシウムが液体廃棄物投入口から 1 km 以上離れているモニター井戸で検出され、輸送された放射性核種が 25 nm から 450 nm の粒度のコロイドに結合していると特性づけられている[20]。

この論文では地下水コロイド化学、アクチニド元素の輸送、アクチニド元素擬似コロイドの生成プロセス、それらの地球化学的相互作用及びアクチニド元素の

擬似コロイドの移動に対する地下水コロイドの極めて重要な役割の現状をレビューしている。

3.2.2 CHARACTERIZATION OF COLLOIDS

問題とされるコロイドは3種類に分類され、それは“地下水コロイド”、“真のコロイド”及び“擬似コロイド”である[1, 4, 10, 14]。地下水コロイドは天然に全ての地下水中に生じ、真のコロイドは加水分解したアクチニド元素イオンの凝集によって出来、また擬似コロイドはアクチニド元素イオンあるいはコロイドが地下水コロイドに吸着することによって生成する。擬似コロイドという命名が適切かどうかは、幾人かの著者[17]によって接頭語“pseudo”がこのコロイドの状態を表すのにかなり不正確であるかも知れないということで議論されている。アクチニド元素自身のコロイドやアクチニド元素を含む地下水コロイドの間の明かな違いについて、我々はテキスト全体の中で3種のコロイドを上にも与えられた分類を用いて述べることにした。問題の3種のコロイドは化学的な観点からお互いに著しく異なっている[5, 8, 14, 17]。これらのコロイドのそれぞれの一般的な特性は種々の水系中でのアクチニド元素の移行におけるそれらの役割を理解するのに必要欠かせないことである。

(1) Groundwater colloid

地下水コロイドは無機及び有機分子成分[4, 5, 15, 17, 18, 21, 24, 26]及び両者の混合物[5, 21]あるいは微生物[18]から構成されている。それらは鉱物の風化生成物の破片[15, 26]や混合金属イオンの加水分解沈澱[4, 24]やフミン物質やそれに金属イオンが負荷したもの[1, 5]のような溶存有機炭素(DOC)や多分微生物から構成される生物コロイド[18]を含んでいる。実験は無機質あるいは有機質のコロイドの他生物コロイドが比較的小さいため(<450 nm 直径)[3, 7, 15, 19, 21]、これらのコロイドの特性調査には現代の限外濾過技術あるいは高性能超遠心分離を用いることが必要である。Gorleben水系ではコロイドの主成分は100 nmより小さな平均大きさを持っていることを見い出されている[2, 3, 21]。微生物で構成されるコロイドは比較的大きく(>450 nm)[18, 22]、それゆえ容易に他の地下水コロイドから区別できる。そのような深地層水系中での生物コロイドについては殆ど知られていない。この理由のために、この報文では有機及び無機成分のコロイドだけを取り扱う。

実証する目的で将来ドイツの処分場サイトになると思われる Gorleben 地域から採取した3種の地下水を、地下水中のコロイドの特性を調べ、また地下水コロイドとアクチニド元素イオンとの地球化学的相互作用を明らかにするために選んだ。

種々の DOC濃度の地下水中の主要イオンと微量イオンの分析データを Table 1 に与えられている。これらの地下水中の DOCはフミン酸とフルボ酸で構成されていると見いだされている[23]。フミン酸とフルボ酸の平均炭素含有量、すなわち57%[25]を考慮すると、各地下水のフミン物質濃度は

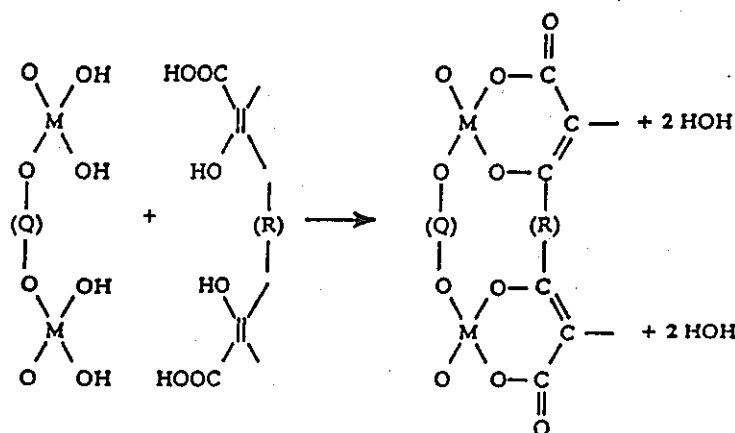
Table 1: Major ions and trace elements in Gorleben groundwaters with different DOC concentrations [5,23,24] (an average accuracy of analytical data given here is 5%)

Element	Gohy-73 (pH=7.8)	Gohy-1012 (pH=8.2)	Gohy-1011 (pH=7.9)
DOC (mg C/L)*	97.3	7.8	<0.5
Major ions (mol L ⁻¹)			
Na ⁺ (10 ⁻³)	25.3	10.9	0.8
Ca ²⁺ (10 ⁻⁴)	2.6	2.6	16.5
Mg ²⁺ (10 ⁻⁵)	10.5	6.2	2.2
Cl ⁻¹ (10 ⁻³)	8.2	9.4	1.7
NO ₃ ⁻ (10 ⁻⁵)	96.8	<0.5	2.2
SO ₄ ²⁻ (10 ⁻⁶)	0.3	18.4	60.4
SiO ₃ ²⁻ (10 ⁻⁴)	2.6	6.0	2.7
HCO ₃ ⁻ (10 ⁻³)	16.3	3.3	1.4
Trace element (mol L ⁻¹)			
Ba (10 ⁻⁸)	37.0	7.0	54.5
Cr (10 ⁻⁸)	39.1	4.2	0.23
Ce (10 ⁻⁸)	70.4	3.2	-
Eu (10 ⁻⁹)	10.9	1.8	0.05
Fe (10 ⁻⁶)	48.6	3.7	0.16
Hf (10 ⁻⁹)	6.2	0.4	-
La (10 ⁻⁸)	26.3	1.6	0.04
Nd (10 ⁻⁸)	27.0	2.3	-
Sm (10 ⁻⁹)	45.0	4.2	0.24
Sr (10 ⁻⁷)	20.7	8.4	15.8
Th (10 ⁻⁹)	105.0	3.2	2.4
U (10 ⁻⁹)	11.0	5.5	-
Zr (10 ⁻⁸)	128.0	12.0	-

*) DOC is mainly composed of humic and fulvic acids [23].

Gohy-73で 170.7 mg、Gohy-1012で 15.7 mg、Gohy-1011で <0.9 mg である [23, 24]。フミン物質の濃度が例外的に大きいため、Gohy-73 は普通の地下水の代表にはならない。しかし、その微量重元素、特に 3 価と 4 価の元素の含有量を Gohy-1012や Gohy-1011中の値と比較することは興味のあることである。Table 1 に示すように微量元素 (III価とIV価) は 3 種の地下水中のフミン物質 (あるいは DOC) の量とある比例性がある。この事実は多くの微量元素は錯生成あるいはイオン交換のどれかによってフミン物質と結合していることを暗示している。

そのため水中のフミン物質と結合しているアクチニド元素はフミン錯体 [23] として分光学的に特性づけをする事が出来ないので、それらの化学状態はコロイド状でだけ存在できる [5]。そのようなアクチニド元素の擬似コロイドは他のコロイドと区別するために “フミンコロイド” [5, 23] と呼ばれる。この種のコロイドはあるプロトン交換容量を持つカルボキシル基、フェノール基や他の少量の官能基を持つ大きな有機多価電解質分子として存在する [25]。



金属イオンは単座あるいは多座錯体の生成によってフミンコロイドに収着する。アクチニド元素の真のコロイドもまた次のような脱水プロセスによってフミンコロイドに収着する：

ここで (Q) と (R) はそれぞれ多核金属水酸化物とフミン物質のコア (芯) である。それらの化学的性質によって作られるフミンコロイドは、後者が水酸化物表面と酸素橋を作り、そのため鉱物表面に収着する傾向があるために、水溶液中で無機成分のコロイドより安定である。

Table 1 に示したように Gohy-1011中の重元素の濃度はフミン物質 (あるいは DOC) の量が非常に少ないために極めて小さい。しかし、光の散乱を測定するレーザー誘導光音響分光法 (LPAS) で検出するには十分な量のコロイドが存在する [3, 24]。数えられたコロイドの数は 100 nm 直径の平均サイズを考えると、 3.4×10^{11} 個 L^{-1} である。この数はスイスの Grimsel からの花崗岩質地下水について同じ方法で数えられた 3.2×10^{11} 個 L^{-1} と同等である。地下水コロイドの平均サイズは 100 nm より小さいので、両地下水中の実際の数はいずれも 1 桁あるいは 2 桁大きいであろう [3, 15]。

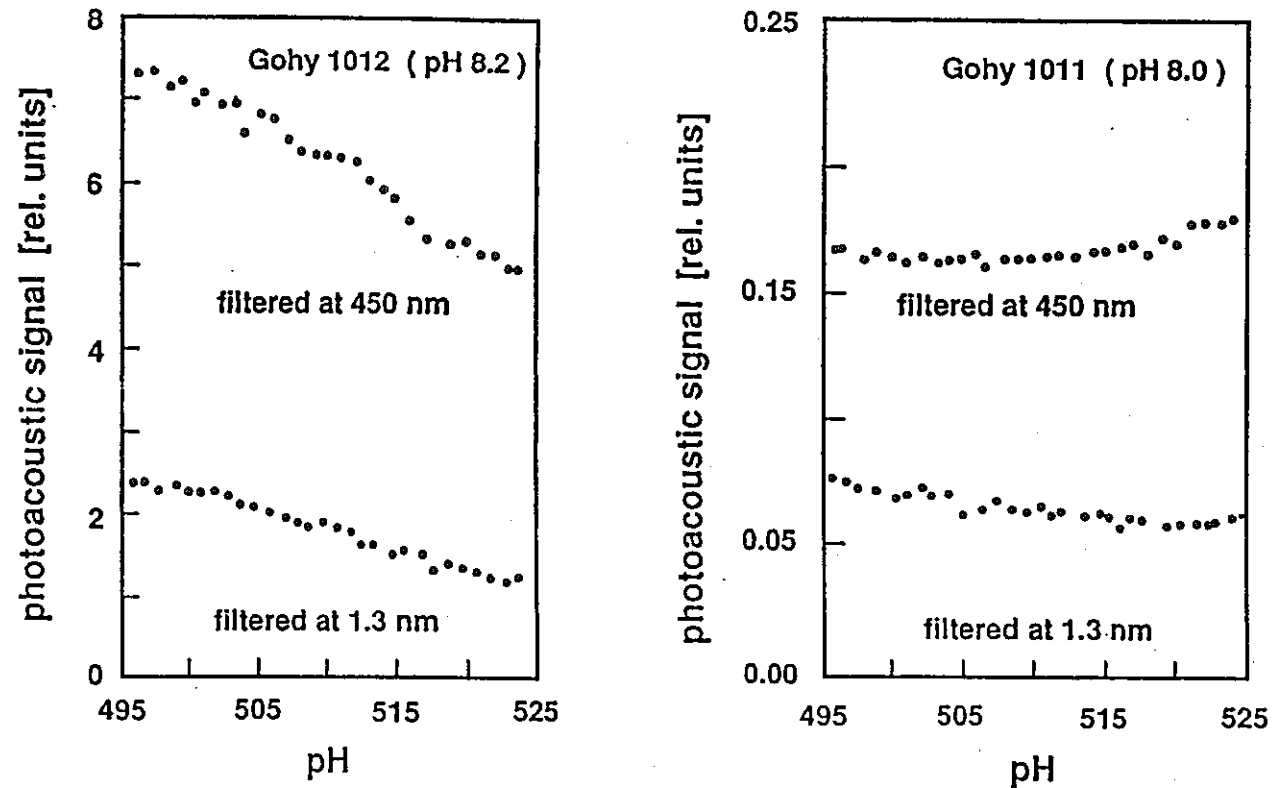


Fig. 1: Colloid characterization by photoacoustic measurement of light scattering in two different Gorleben groundwaters: one with organic colloids (Gohy-1012) and another with inorganic colloids (Gohy-1011): Filtration at different pore sizes shows a decrease of colloids in filtrates [24].

Table 2: Analysis of trace elements in the Gohy-1012 groundwater and colloids (concentration in mol L⁻¹) [1,4]

Element	Groundwater (0.45 μm)	Groundwater-colloids*			
		XM 300** (15 NM)	XM 100A (5 NM)	XM 50 (3 NM)	YM 5 (1 NM)
Ba	7.0x10 ⁻⁸	ND	2.7x10 ⁻⁸	ND	3.7x10 ⁻⁸
Br	1.9x10 ⁻⁶	7.7x10 ⁻⁹	1.1x10 ⁻⁸	1.1x10 ⁻⁸	1.2x10 ⁻⁸
Ca	2.6x10 ⁻⁴	2.5x10 ⁻⁵	3.7x10 ⁻⁵	5.7x10 ⁻⁵	7.9x10 ⁻⁵
Ce	3.2x10 ⁻⁸	0.7x10 ⁻⁸	1.2x10 ⁻⁸	1.3x10 ⁻⁸	1.6x10 ⁻⁸
Co	2.2x10 ⁻⁸	ND	3.4x10 ⁻⁹	1.3x10 ⁻⁹	2.2x10 ⁻⁹
Cr	4.2x10 ⁻⁸	1.0x10 ⁻⁸	1.4x10 ⁻⁸	1.5x10 ⁻⁸	1.6x10 ⁻⁸
Eu	1.8x10 ⁻⁹	6.7x10 ⁻¹⁰	9.4x10 ⁻¹⁰	8.2x10 ⁻¹⁰	1.1x10 ⁻⁹
Fe	3.7x10 ⁻⁶	3.1x10 ⁻⁶	3.4x10 ⁻⁶	3.5x10 ⁻⁶	3.6x10 ⁻⁶
Hf	3.8x10 ⁻¹⁰	0.7x10 ⁻¹⁰	1.2x10 ⁻¹⁰	1.2x10 ⁻¹⁰	1.5x10 ⁻¹⁰
La	1.6x10 ⁻⁸	3.1x10 ⁻⁹	4.8x10 ⁻⁹	5.2x10 ⁻⁹	6.2x10 ⁻⁹
Nd	2.3x10 ⁻⁸	5.1x10 ⁻⁹	ND	5.4x10 ⁻⁹	6.3x10 ⁻⁹
Sb	1.6x10 ⁻⁹	1.3x10 ⁻¹⁰	2.3x10 ⁻¹⁰	3.1x10 ⁻¹⁰	1.2x10 ⁻⁹
Sm	4.2x10 ⁻⁹	6.3x10 ⁻¹⁰	1.0x10 ⁻⁹	1.1x10 ⁻⁹	ND
Th	3.2x10 ⁻⁹	1.5x10 ⁻⁹	2.2x10 ⁻⁹	2.6x10 ⁻⁹	2.7x10 ⁻⁹
U	5.5x10 ⁻⁹	6.3x10 ⁻¹⁰	5.3x10 ⁻¹⁰	5.4x10 ⁻¹⁰	2.1x10 ⁻⁹

*) : Groundwater is filtered by a millipore filter of 0.45 μm and groundwater-colloids are collected by different Amicon filters as indicated. The concentration of each element in colloids corresponds to its amount in 1 liter groundwater; **) : Amicon filter description (estimated pore size in parentheses) above columns; ND: not determined.

フミン物質の存在ではコロイドの粒子数は実際には増加する。Gohy-1012 と Gohy-1011 について LPAS[24]で測定したコロイド数の半定量的な図は Fig. 1に示されている。450 nmと 1.3 nmの孔径で限外濾過した濾液中の LPASによって測定された相対的な光散乱強度は両地下水中的コロイドの量を明らかに示している。Fig. 1によれば 1.3 nm - 450 nmまでの粒度グループ中のコロイドの量は、Gohy-1012 中では Gohy-1011中より 50倍大きい。Gohy-1011中の組成が無機物的性質を持っているのに対して Gohy-1012中のコロイドの化学組成は有機的性質が支配的である[24]。

大部分のフミンコロイドは地下水中に存在する高い酸化状態($Z \geq 3+$)の金属イオンの大部分を含んでいる。これは段階的に孔径を減少させた限外濾過で集めた地下水コロイド中の金属イオン濃度を分析することによって証明される[4, 21]。典型的な例は Gohy-1012[4]について Table 2 に示してあり、ここでは地下水中的の金属イオン濃度を種々の孔径の限外濾紙で分離されたコロイド中の金属イオン

と比較している。各元素($Z \geq 3+$)の十分な量が約 1 nm より大きいコロイド中に見いだされ、一方 Fe はコロイド中に定量的に存在する。この地下水中には $3.3 \times 10^{-3} \text{ M HCO}_3^-$ と 1.4 mg C L^{-1} のフルボ酸が存在するので、金属イオン($Z \geq 3+$)の一部はそれらと錯体を作り、約 1 nm の孔径の限外濾紙上に残る。

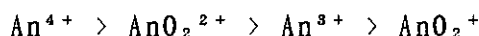
高い酸化状態 ($Z \geq 3+$)の金属イオンに対しては高い収着容量を持つフミンコロイドは地下水中の濃度をかなり増加させる[5, 21, 23]。典型的な例[5]は Fig. 2 に示しており、それは 3 価と 4 価の元素の濃度(Fe, Ce, Eu, Sm, Hf, Zr, Th)と種々の Gorleben 地下水[23]中の DOC濃度との間に直線関係のあることを示している。平均傾斜 1を持つ直線関係(全ての元素にみられる)は 3 価と 4 価の元素が DOCと結合していることを示唆している。これは、Gorleben地下水において DOC は主にフミン酸とフルボ酸の組成を持っているので[23]、それらの金属イオンが水中のフミン酸物質と結合していることを意味している。Gorleben地下水の 1 つにおける DOCの濾過特性は Fig. 3[21] に示している。

DOC の約 94% は約 1 nm の孔径で濾過でき、これは DOC の主な部分は 1000 Daltonの分子サイズより大きいことを示唆している。

Fig. 2 (Table 2にも示す) が示している興味のある事実は重金属イオン ($Z \geq 3+$:特に 3 価と 4 価)と DOC (Gorleben の場合は主にフミン物質)との会合である。それらの元素の加水分解や加水分解反応は水溶液中のアクチニド元素に化学的に類似している。そのような原位置中の天然の条件下での天然類似物を用いた実験は問題の水系におけるアクチニド元素の移行挙動を評価するためには極めて重要である。

(2) Actinide colloids

水の条件におけるアクチニド元素イオンの加水分解特性は主にそのイオンの有効電荷によって支配され、そのためアクチニド元素イオンの加水分解の順序は次のようになる[27]:



($0 = \text{An} = 0$)ⁿ⁺イオンの直線配列では赤道付近の空間に高い有効電荷が局在する。加水分解は最初に多核化を起こし、それからアクチニド元素コロイド(真のコロイドとして知られる)を生成する[1, 13]。アクチニド元素イオンが真のコロイドを作る相対的な順序は上に示された加水分解の順序と同じである。

4 価のアクチニド元素イオンは水溶液中で最も安定で、pH 1[30]でさえも容易にコロイドを生成する[28-31]。Ac(IV)のコロイド、特に Pu(IV)はむしろ単量体化学種に逆戻りすることが難しい。コロイドの熟成期間が長くなればなる程その解膠には強力な化学処理が必要になる[29]。An(IV)コロイドの熟成過程は其中で H₂O-ブリッジが酸素ブリッジに変化する単純なモデルで表される[27]。例えば、Pu(IV)のコロイドはそのまま残り、溶液の性質に影響されない独自の吸収スペクトルを与える[1, 28, 30]。Pu(IV)コロイド[1]の典型的なスペクトルは Fig. 4 に示される。

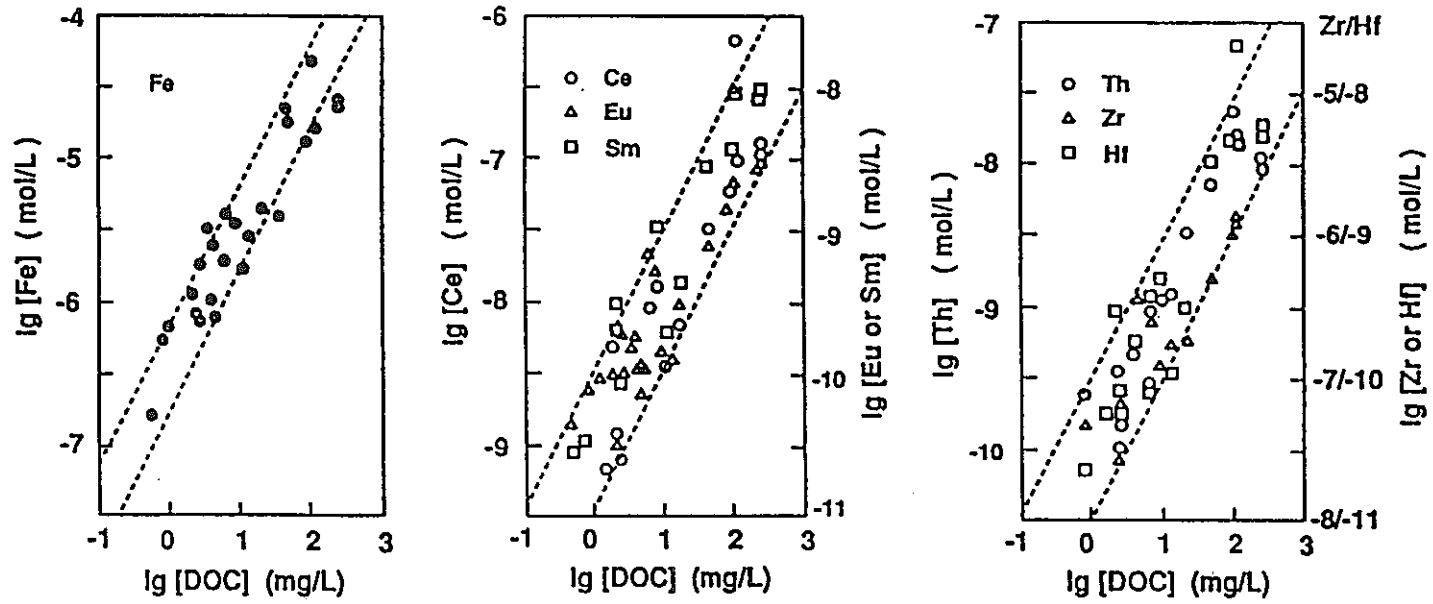


Fig. 2: Natural concentrations of elements (M(III) and M(IV)) as a linear function of the DOC concentration (mainly humic substances) in Gorleben groundwaters [23]: An average slope of one is found for each element.

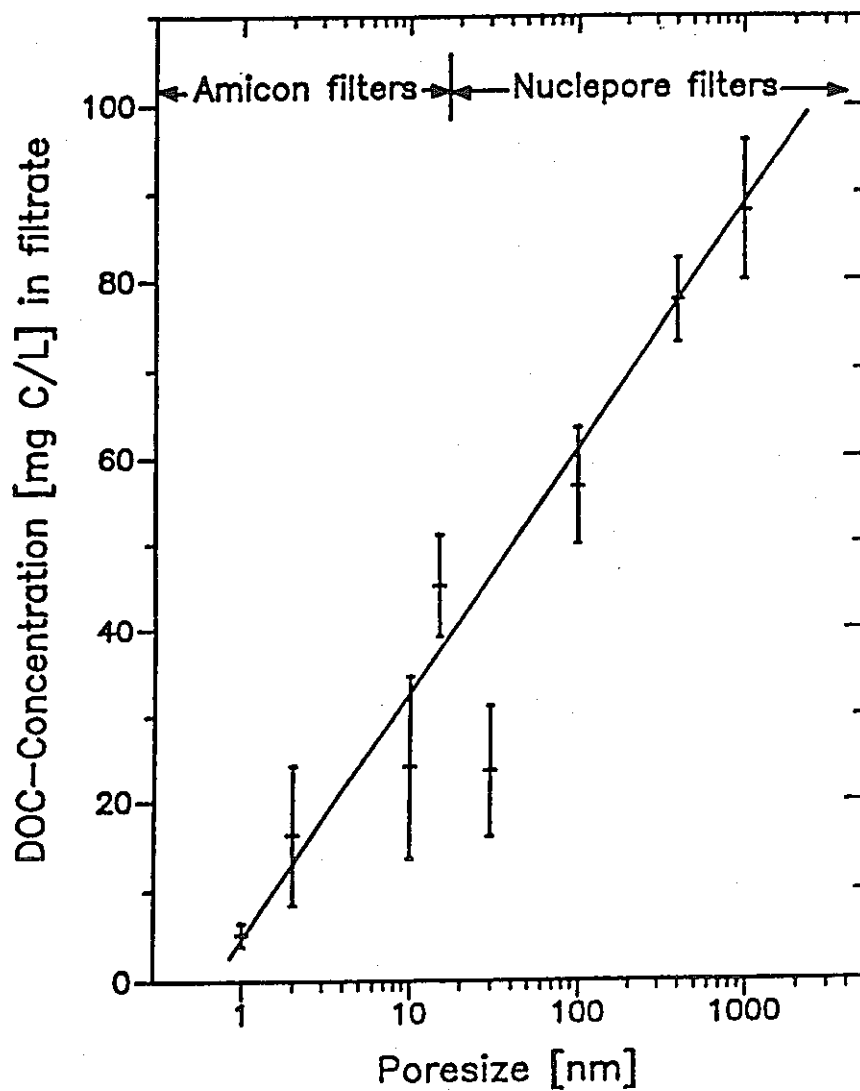


Fig. 3: A linear relationship of the DOC concentration (86 % humic acid and 14 % fulvic acid) with the filtration pore size in one of the Gorleben groundwaters (Gohy-2227) [21].

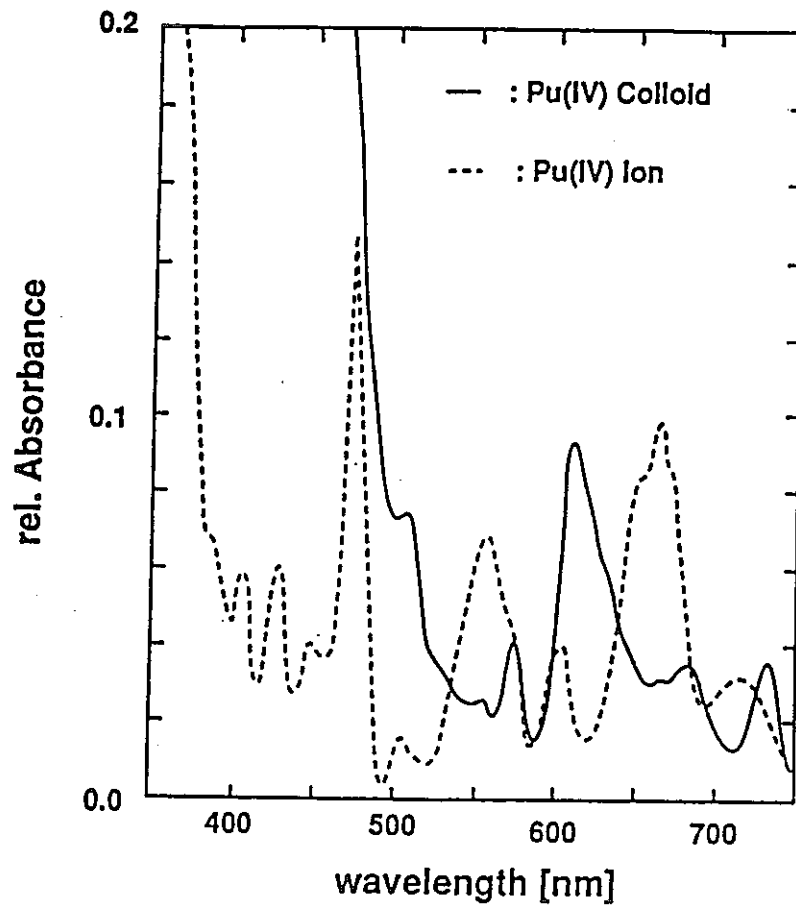


Fig. 4: Absorption spectrum of the Pu(IV)-colloid compared with that of the Pu⁴⁺ ion [1].

そのようなコロイド生成によって水酸化プルトニウムあるいは酸化プルトニウムの溶解度が広い pH 範囲で熱力学的に期待される値より数桁大きく示される[30, 31]。それ故、水溶液中の水酸化プルトニウムあるいは酸化プルトニウムの溶解反応には3つの成分(イオン-コロイド-沈澱)の間の擬似平衡が含まれている[30, 31]。さらに複雑なことが Pu(IV)の不均化反応あるいは酸化還元反応によって起こる[28, 31]。そのような化学的システムによって天然水溶液中の Pu(IV)の溶解度の理論的な予測が極めて困難になる。同じ様なことが、程度は少ないが、4価状態の他のアクチニド元素においても起こる。

4価のアクチニド元素イオンの加水分解性に続いて、2番目に強い加水分解性を持つ6価のアクチニルイオン、 AnO_2^{2+} [27](これもコロイドを生成する)について述べる。水溶液中での AnO_2^{2+} 水酸化物の多核化については文献[32]中に報告されているが、その真のコロイドについては議論されていない。Pu $O_2(OH)_2(am)$ の溶解度測定において[33]、 $NaClO_4$ 及び $NaCl(pH=4-9)$ の中性付近の溶液における Pu 濃度は熱力学的に期待されるより極めて高い $10^{-4}-10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ で安定している。分光学的な証明では酸化還元反応の寄与のないことが示唆されているが、Pu(IV)コロイドの生成[33]は含まれるかも知れない。この研究はそれを実証するためになお続けられている。

3価のアクチニド元素イオンについては、このコロイド生成は明らかに証明されている。実験的証拠は Am^{3+} についてだけ得られている[1, 24]。 $Am(III)$ コロイドは普通中性溶液中($pH > 6$)に Am 水酸化物の沈澱を溶解する実験によって得られ、約 1 nm 孔径の限外濾過によって分離できる。そのコロイドを含む Am^{3+} 溶液の典型的な吸収スペクトル[24]は Fig. 5 に Am^{3+} イオンのスペクトルとともに示してある。限外濾紙の孔径を小さくしながら段階的に濾過すると、スペクトル中に Am^{3+} イオンの吸収曲線がだんだんに現れてくる[1]。 $Am(III)$ コロイドは水溶液中で Pu(IV)コロイドより安定度が非常に弱く、固体表面、特に実験容器の表面に収着し易い。これは中性 pH で Am^{3+} 溶液を安定に保つことが困難な理由による。

コロイド生成について、5価のアクチニルイオン、 AnO_2^+ は全てのアクチニド元素イオンの中で水溶液中での加水分解に最も安定である。その有効電荷が低いために5価のアクチニルイオンは pH 10までは加水分解せず[34]、そのためこれらのイオンはもし酸化還元が起こらなければ中性溶液中で非常に安定で残る。例えば、 NpO_2^+ イオンは pH 7の $NaClO_4$ 溶液中で濃度 $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ まで加水分解しないイオンとして安定に見え、多核化あるいはコロイドを生成しない[34]。

(3) Actinide pseudocolloids

アクチニド元素イオンは天然水系中で地下水コロイドに容易に収着し、そのため擬似コロイドを生成する。平均粒径 20 nm のコロイド状アルミナを用いての実験では微量の $^{228}\text{Th(IV)}$, $^{241}\text{Am(III)}$ 及び $^{237}\text{Np(V)}$ は研究した pH 範囲でアルミナに定量的に収着し、各イオンは強く加水分解することを示す[8]。Fig. 6は pH の関数としてアルミナコロイド上へのイオンの収着挙動を示している[8]。この研究の結果、アクチニド元素の擬似コロイドの生成は異なった酸化状態での加

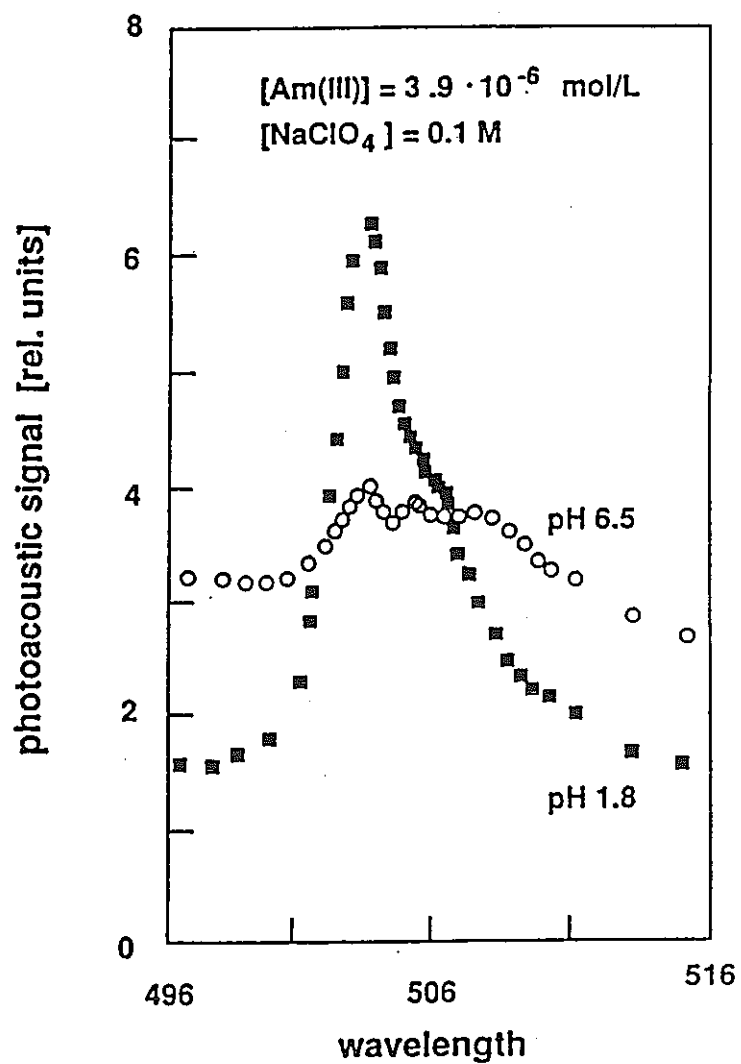


Fig. 5: Comparison of photoacoustic spectra (equivalent to absorption spectra): The Am^{3+} ion and Am(III)-colloid [24].

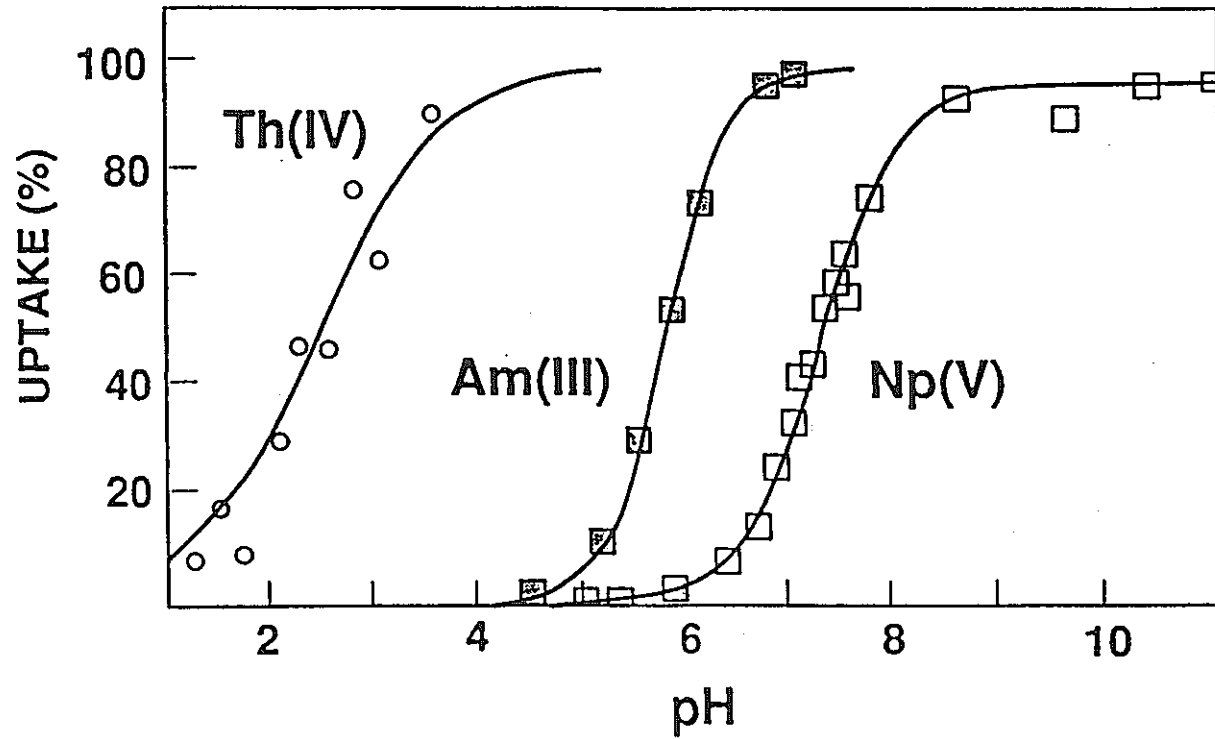


Fig. 6: Sorption of actinide ions on Alumina colloids (actinide pseudocolloid generation) as a function of pH: 10 ppm Alumina for Th(IV) and Am(III), and 200 ppm for Np(V) in 0.1M NaClO₄ [8].

水分解挙動やアルミナコロイドの表面電荷や表面積に非常に関係があることが知られた。異なった鉱物コロイドを用いた同様な研究が CEC Project MIRAGEの下で進められている[2]。この課題はアクチニド元素の移行に極めて重要であるので、これ以上の議論は次節で広く行う。

3.2.3 GENERATION AND MIGRATION OF ACTINIDE PSEUDOCOLLOIDS

(1) Generation

擬似コロイドの生成は天然コロイドを含む地下水中に微量のアクチニド元素を導入することによって容易に実験できる[4-8, 14, 23, 24]。2.3節で論じたように、表面活性鉱物コロイド(アルミナ)について、3価と4価の酸化状態のアクチニド元素イオンは酸性あるいは中性で定量的に収着するが、 AnO_2^+ イオンはアルカリ性($\text{pH} > 8$)でだけ定量的に収着する[8]。このように収着したアクチニド元素イオンは $\text{pH} > 8$ で 50 mM NaHCO_3 を添加することによって部分的に脱着できるが、一方フミン酸による脱着も $\text{pH} > 8$ で高濃度のフミン酸によっても起きる[9]。これらの結果はアクチニド元素イオンがアルミナコロイドに強く結合していることを示唆している。

模擬 HLW-ガラス(高レベル廃棄物)[7, 19]あるいはセメント固化体を浸出した水は、限外濾過によってアクチニド元素擬似コロイドがその浸出液中にできることが知られた。模擬 HLWガラスの浸出液中では約 1 nm より小さいアクチニド元素の擬似コロイドがみられる[19]。このようなコロイドの存在はレーザー誘導光音響分光法(LPAS)と限外濾過によって立証される。セメント浸出液中に生成するコロイドの平均サイズは一般的にガラス浸出液中のものより大きい[10]。両者のコロイドの長期安定性はなおよく知られていない。

アクチニド元素の擬似コロイドの生成は地表水[35]と同様に地下水中でも多くの実験によって示されている[4-9, 14]。天然放射能を持つコロイド、例えば Th 及び U[21, 36]、あるいは放射性降下物、例えば $^{239}/^{240}\text{Pu}$ [35] はそれぞれ地下水や地表水について研究されている。アクチニド元素イオンは有機[23]あるいは無機[8, 24]質何れの地下水コロイドにも容易に収着する。

アクチニド元素擬似コロイドの生成はその担体が可溶性イオン交換体と同様に挙動するために可逆反応として考えることができる[5]。アクチニド元素擬似コロイドの生成の典型的可逆反応[5]は Fig. 7 に示してある。この実験では Gorleben からの Gohy-1012地下水中に ^{241}Am イオンとフミンコロイドを含んでいる条件で行われている。 $\text{pH} 8.4$ で $2.63 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ の Am^{3+} イオンをトレーサーに加え、0.1 M HCl で $\text{pH} 2$ まで滴定し、さらに 0.1 M NaOH で $\text{pH} 7.8$ まで逆滴定する。

滴定中に、Am濃度は濾過しない溶液とそれぞれの pH で 5000 Dalton(約 1.3 nm)の孔径で濾過した濾液について定量される。濾液及び濾過前の溶液中の pH の関数としての Am(III) の濃度プロフィールは、含まれている Am イオンに対して可逆的イオン交換であることを結論づけている。

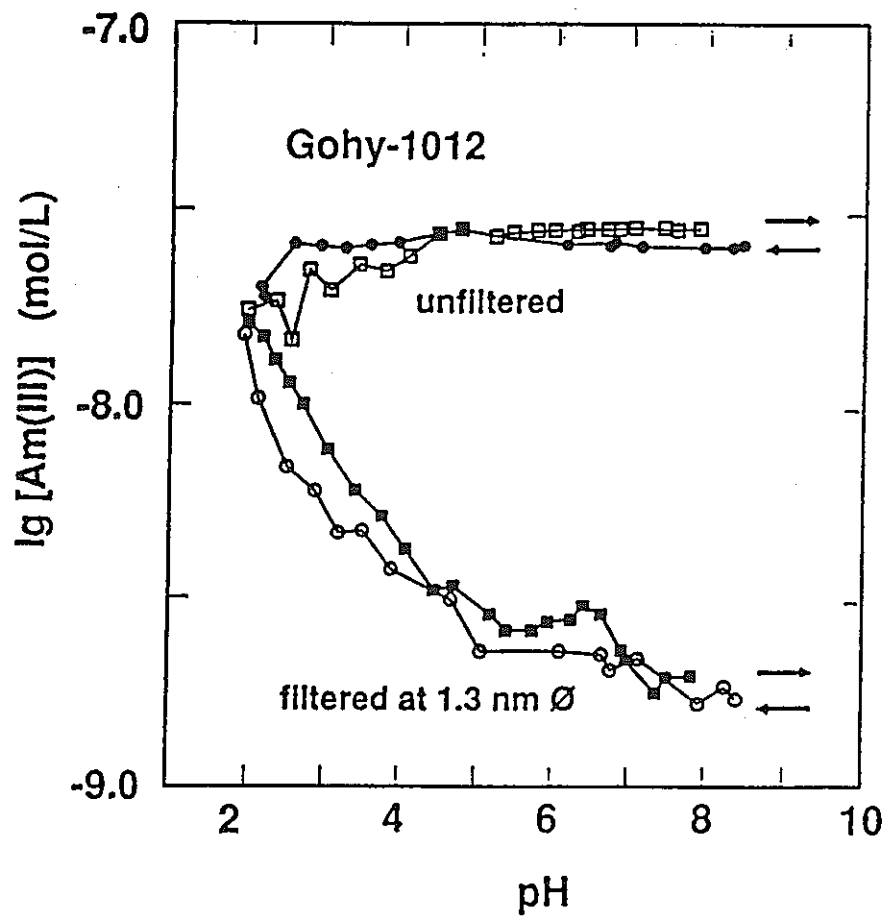


Fig. 7: Reversible exchange reaction of the Am^{3+} ion on natural humic colloids in Gorleben groundwater (Gohy-1012): The Am(III) concentration in unfiltered and filtered (at 1.3 nm pore size) groundwaters as a function of pH [5].

そのような反応過程は Gohy-1012地下水中の有機コロイドの主成分であるフミン酸との Am^{3+} イオンの錯生成として説明できる。

(2) Speciation

地下水コロイドは多分散的であり、それらの化学組成に依存して幅広い物理的な形をしている[26]。地下水のコロイドの特性調査にはそれらの化学組成の特徴、粒度分布の決定や粒子数の計数が含まれる。コロイドの化学組成は種々の微量分析法[4, 21, 23, 24]を結び付けることによって分析することが出来るが、それにも関わらず粒度分布は限られた方法、例えば限外濾過、走差電子顕微鏡(SEM)[15]及び Photon Correlation Spectroscopy (PCS)[10]だけによって決定される。限外濾過は約 1 nm までの種々の大きさの粒度グループの特性調査を容易にするが、一方 SEMは約 50 nmまでの種々の大きさの粒子数を決定する。比較的大きな濃度において PCSは単分散性コロイドの数を数えるのに有用な技術であるが、地下水コロイドの特性調査にはあまりよく適していない。SEM (あるいは TEM: 透過電子顕微鏡?、transmission electron microscopy)は別として、コロイドの数の計数は限外濾過と結び付けて大きさの異なった種々のグループについて溶液中のコロイド数を直接的に計数する事のできる光散乱を用いた光音響検出(PALS)によって行うことができる。SEMと PALSによって Grimsel地下水で数えられ得たコロイド数を例としてここに示してある。

SEM: 3.3×10^{10} particles L^{-1} [15]

PALS: 3.2×10^{11} particles L^{-1} [3]

両者の数値はコロイドの平均粒径を 100 nm と仮定して評価した。もし平均大きさがもっと小さいことが分かれば PALSで数えた数はさらに増加するであろう。PALS[3]で計数した数は SEMによるものより 10倍大きい。SEM に用いる試料の作製では濾過と乾燥の操作が必要であるので、この操作過程ではコロイドの凝集が避けられず、そのため SEMで計数される数は実際の地下水中より小さくなる[15]。

アクチニド元素擬似コロイドの存在は溶液をある化学変化させることによって LPAS[24] によって立証できる。例えば Gohy-1011 及び Gohy-1012地下水 (Fig. 1 参照) 中にトレーサーとして微量加えられた Am^{3+} はこれらの地下水中のイオンの挙動を明らかにするために、化学種の測定が行われる[24]。Amをトレーサーに加えた地下水は分圧で 1%の CO_2 を加えた Ar 気中に6カ月間保存する。用いられた CO_2 の分圧はほぼ Gorleben 水系中の条件に相当する。Fig. 8 は Gohy-1011中で LPASによって化学種を測定した Amの化学状態を示している。LPASスペクトル(a)は炭酸アメリシウムイオン(AmCO_3^+)がこの条件では支配的な化学種であり、506 nmに吸収ピークを示している[24]。開放型セル中で実験室大気(CO_2 : 0.035%)中の CO_2 分圧に放置すると、スペクトル(b)に示されるように、 AmCO_3^+ イオンは分解し、Am擬似コロイドが生成する。 CO_2 分圧の変化によって地下水の pH は 7.9から 8.25に変化する。Am擬似コロイドは既に Fig. 1に示したように光散乱の信号を記録することによって確認できる。 CO_2 分圧を変化するプロセスは、

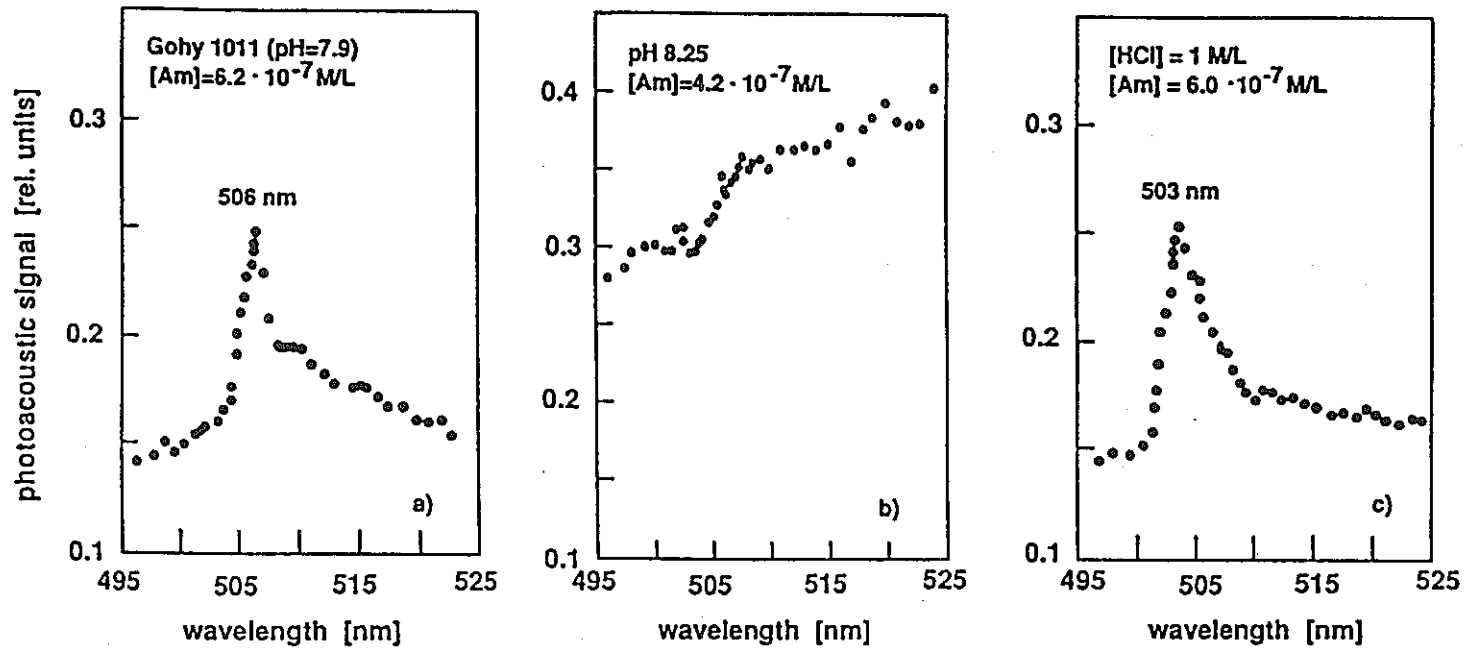


Fig. 8: Speciation of Am(III) in Grleben groundwater (Gohy-1011) with a low DOC concentration (<0.5 mg C L⁻¹; see Table 1): a) Am carbonate (1 % CO₂ partial pressure); b) Am colloid (0.035 % CO₂); c) Am³⁺ ion (1M HCl) [24].

スペクトル(a)と(b)に示されるように深地層地下水の一般的な試料採取に相当する状態である。CO₂は地下水採取がそれに続く実験室での実験で地下水コロイドが生成する期間に放出される。スペクトル(b)の試料中のAm濃度は沈澱あるいはセル表面への吸着によって多分元の濃度(スペクトル(a))の約32%に減少する。1 M HClに酸性にするとアメリシウムはAm³⁺イオン状に変化し、503 nmにピークを示すスペクトル(b)の試料中で消失する。Am濃度は酸性にすることによって6.0x10⁻⁷ mol L⁻¹に回復する。6.2x10⁻⁷ mol L⁻¹という初期濃度との僅かな差は酸性にするときの希釈によるものと考えられる。

フミンコロイドを含む他の地下水(Gohy-1012)はAmについて異なった挙動を示す。Amをトレーサーに加えたGohy-1012のLPASスペクトルはFig. 9に示す。LPASスペクトル(a)は溶液中のコロイドの存在を示しているが、炭酸アメリシウムは見られず、CO₂分圧は1%で残っているにも関わらず、Gohy-1011中のAmに類似していない。Amの濃度が2.0x10⁻⁶ mol L⁻¹で6カ月安定に存在するので、Am擬似コロイドの存在(フミンコロイド)は明かでない。この溶液の一部にEDTAを10⁻³ mol L⁻¹まで加える。EDTAの添加の理由はフミンコロイドを分解しないが、コロイド中のフミン酸よりAm³⁺との錯生成が強いためにコロイドからAmだけを抽出するためである。EDTAでコンディショニングして6カ月後、Am-EDTA錯体はLPASスペクトル(b)中で506 nmに吸収ピークが見られる[24]。波長の減少とともにベースラインが急に傾斜するのは溶液中にフミンコロイドが存在することを示している。Amを加えた地下水の他の一部は同時に1.2 M HClに調整した。6カ月後503 nmにピークを持つスペクトル(c)が得られ、フミンコロイドからAm³⁺が完全に遊離したことがみられる。酸性化の場合、フミンコロイドは過剰のプロトン化によって沈澱し、その挙動はフミン酸を酸性にすることによって沈澱することに相当する[24]。フミンコロイドの沈澱のために、スペクトル(c)は吸収ピーク以下の高いベースラインがないことが示されている。

上に示された分光学的化学種調査では地下水中にフミン物質を持っているものと持たないものと2つの異なったアクチニド元素擬似コロイドが生成することが示されている。Fig. 7に明らかなように、アクチニド元素擬似コロイドの生成は可逆的である。有機性の擬似コロイドは無機性のものより安定である。後者に対し、CO₂分圧がそれらの生成に重要な役割を果たす。

(3) Geochemical interactions and migration

アクチニド元素擬似コロイドの地球化学的相互作用は天然水系中でのアクチニド元素の移行研究において主な関心がある[4, 6, 7, 10]。開発が必要なのは移行するコロイドをどのように定量化するか、また次には地球化学的及び流体力学的なモデル化においてこれらの定量化された量をいかに用いられるかである。さしあたり、定量化の可能性やコロイド移行のモデル化の可能性の何れもアクチニド元素の移行の安全評価を扱うためには十分には開発されていない。しかし、大きな努力がこれらの開発すべき問題に集中[6, 12, 14, 17, 37]され、このような実験が種々の実験室で進行中である[2]。

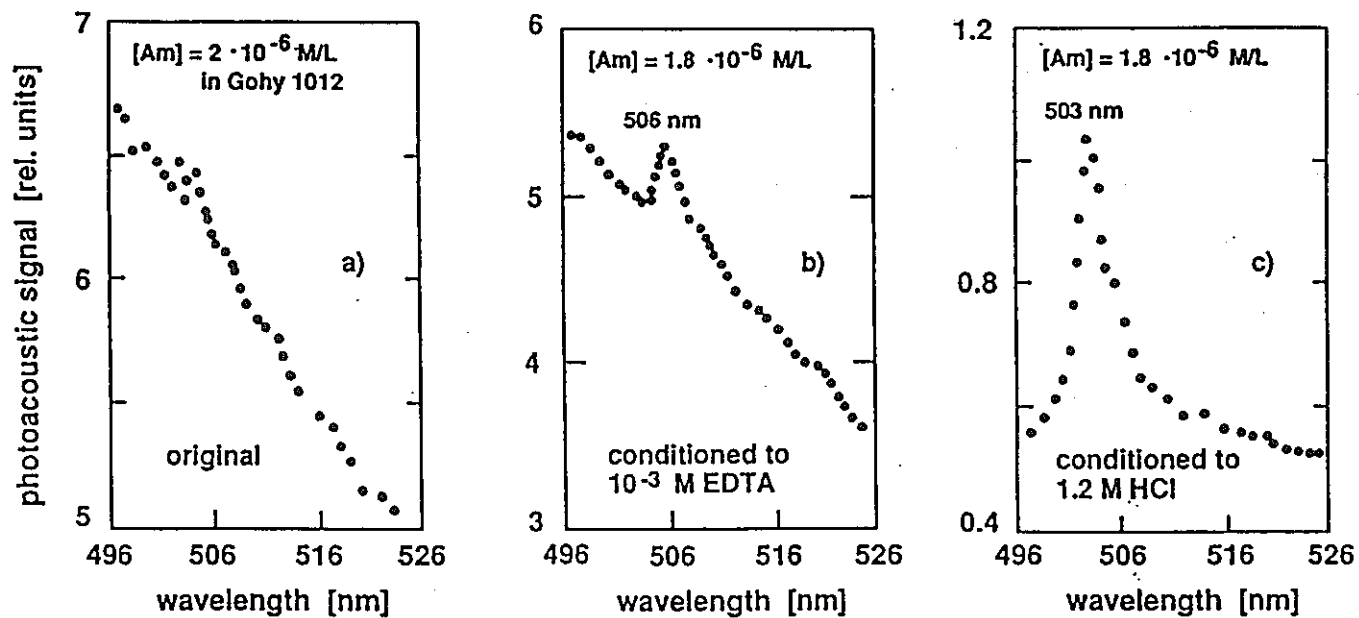


Fig. 9: Speciation of Am(III) in Gorleben groundwater (Gohy-1012) with a high DOC concentration (7.8 mg C L⁻¹; see Table 1): a) humic colloid (Am pseudocolloid in original groundwater); b) Am-EDTA complex (10⁻³M EDTA); c) Am³⁺ ion (1.2M HCl) [5].

アクチニド元素擬似コロイドの地球化学的相互作用は静的あるいは動的方法、例えばバッチ及びカラム法、によって実験室で研究されている。模擬廃棄物ガラス固化体から浸出されたコロイド状 Pu 及び Am は海緑石質砂カラム中でのそれらの遅延について実験され[9,12]、遅延プロセスは Langmuir 等温式[12]によって十分説明されることが知られた。放射性金属イオン、すなわち ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 及び ^{144}Ce の遅延プロセスを評価するためのバッチ実験では 3 価の Ce だけが地下水コロイドと明らかに会合することが見いだされる[17]。堆積物でのコロイド状 Ce(III) の遅延は数学的に述べられている。移行研究と関連するアクチニド元素擬似コロイドの地球化学的相互作用は Gorleben 水系中で強力に研究された。異なった酸化還元前線に関して、可溶性 Pu や Am は常にコロイドと会合しており[4-6]、またそれらの擬似コロイドは移行や遅延で大きな役割をなすのがみられた。酸化還元の性質がよく知られているために、コロイド中に含まれている Np はその水系での酸化還元電位に依存することが分かる。

コロイドの地球化学的相互作用の定量化については大略 Fig. 10 に図示している。ある透水係数を持つ問題の水系においてアクチニド元素の移行に含まれている仮定は、3 つの相（イオン性、分子及び多核化学種）からなる熱力学的に定義できる真のアクチニド元素溶液相；移行性及び非移行性成分（可溶性固相と考えられる）からなるコロイド；種々の地質母体からなる移動しない固相、である。移動しない固相と同様に地下水コロイドと相互作用をするそのような水系中に導入されるアクチニド元素イオンと生成するアクチニド元素擬似コロイドの一部は不動性固相と相互作用する。ここではコロイドの生成や再生と同様にコロイドーコロイドの相互作用はさしあたり考えていない。可溶性固相（コロイド）は単純に移動性や不動性相に分けることの出来ない動的（力学的）系である。この理由に対して、溶液と固体あるいは移行性あるいは非移行性コロイドの間の相境界はその水系について定義することは困難である。

3 成分相互作用系の典型的な例は Fig. 11 に示され、その中では左のダイヤグラムは 2 つの異なる Gorleben 地下水中の $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$ の溶解度 (mol L^{-1}) を示し、一方右側のダイヤグラムは多孔質堆積物を含む相当する水系についてバッチ法で定量された Cm^{3+} の収着係数 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) を示す。1 つの地下水は塩溶液 (Gohy-2122: 2.5 M NaCl) であり、他は非塩水 (Gohy-1061) である。溶解度と収着データの両者は直接上で論じた可溶性固相間の相境界 (Fig. 10 参照) すなわちコロイド分離に直接依存する。溶解度と収着データへのコロイドの影響は相互的である（例えば濾過しない系では一方で最も高い溶解度と他方では最も低い収着係数）。塩水系 (Gohy-2122) ではコロイドの影響は非塩水系 (1061) より小さい。しかしコロイドは以下に明らかにするように塩水系にも存在する。

塩水地下水中の Am 擬似コロイドの存在は Fig. 12 に示されたように LPAS[38] によって試験出来る。スペクトル(a)は 505 nm の広いピークの弱い信号を持つ光散乱による比較的高いベースラインを図示している。孔径 30 nm で濾過した後、ベースラインは濾過前のものの半分以下に減少するが、503-505 nm (Fig. 8 参照) の領域で Am の吸収を示していない。

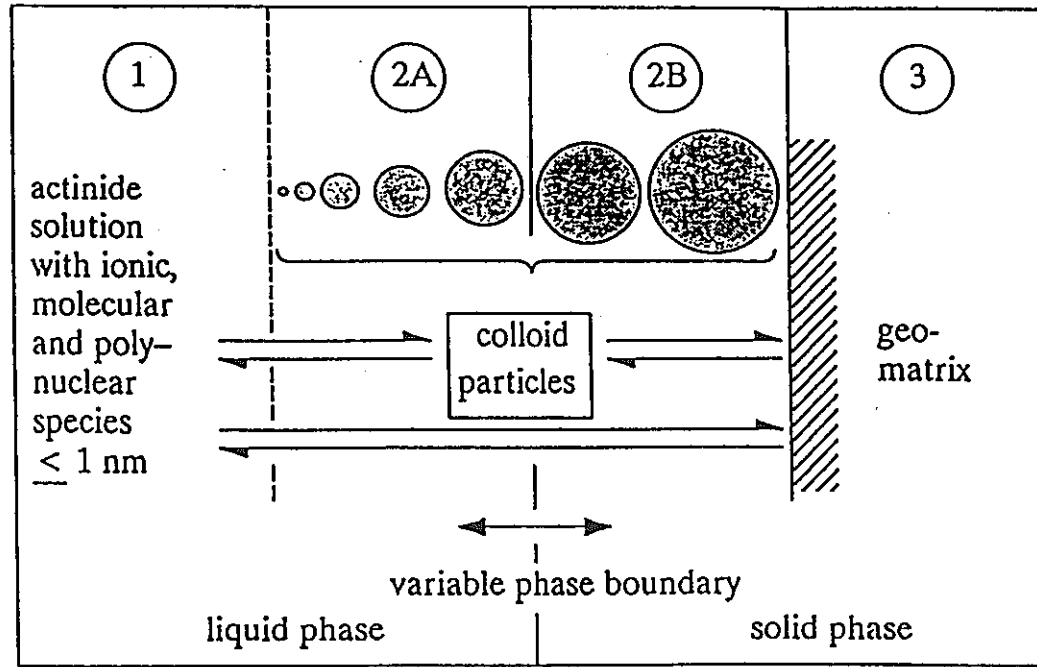


Fig.10: A conceptual diagram of three component interactions in colloid-containing groundwater: (1) trace actinide solution phase; (2) colloid phase (soluble-solid phase); (3) immobile solid phase. The phase boundary is variable depending on the aquifer system [37].

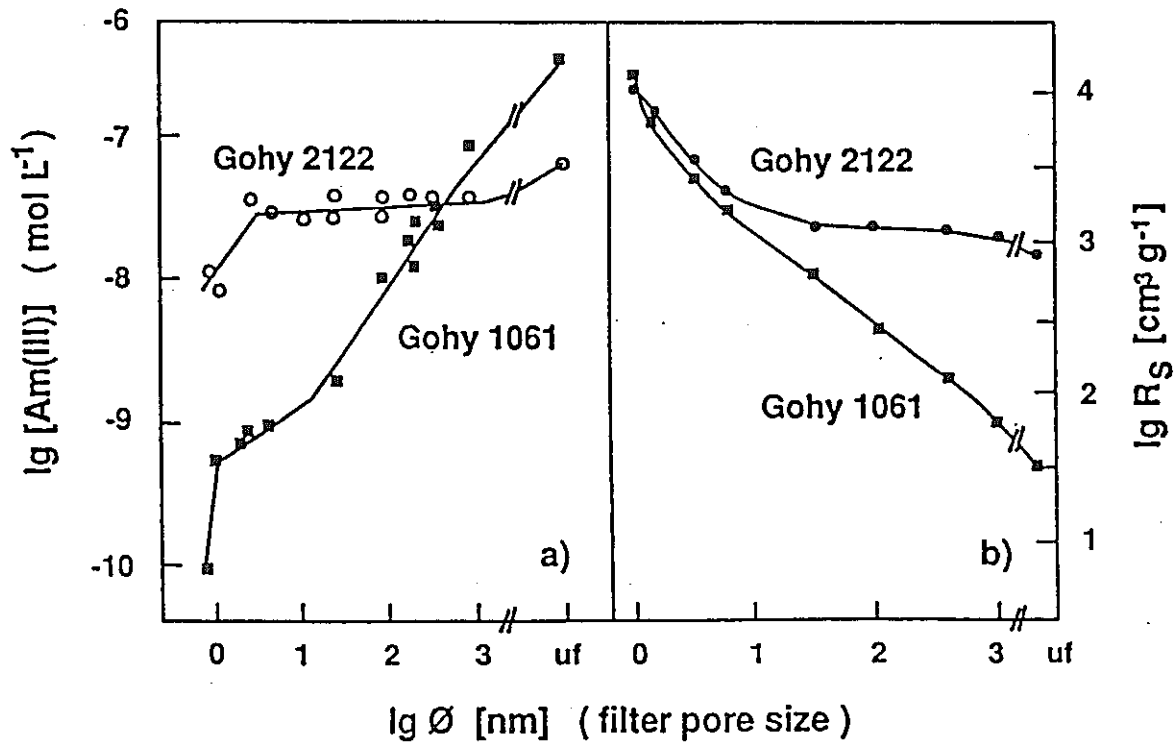


Fig.11: Colloid effects on solubilities (mol L⁻¹) of Am(III) and sorption coefficients (cm³ g⁻¹) of Cm(III) determined in saline (Gohy-2122) and non-saline (Gohy-1061) aquifers by separation at different filter pore sizes (e.g. different phase boundaries as illustrated in fig. 10) [6].

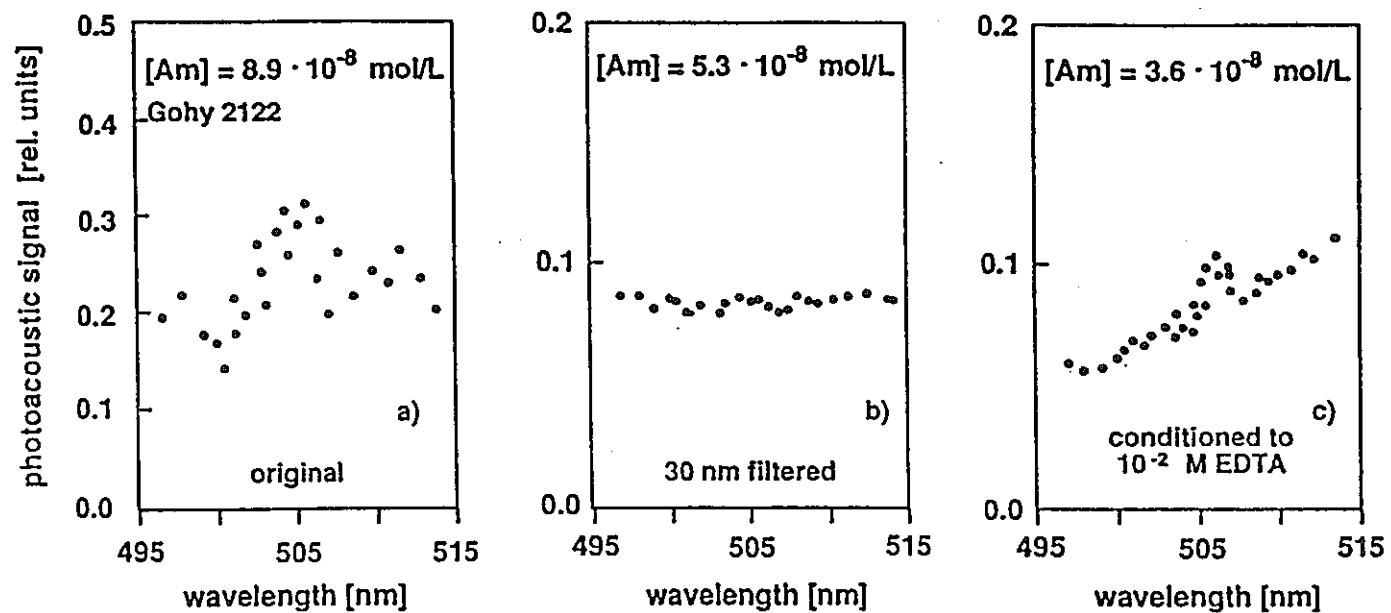


Fig.12: Colloid confirmation in saline groundwater (Gohy-2122) (see fig. 11) by LPAS: a) Am(III) pseudocolloids in original groundwater; b) Am(III) pseudocolloids after filtration at 30 nm pore size; c) Am-EDTA complex (506 nm) after addition of EDTA to the solution (b) [38].

EDTA(10^{-2} mol L $^{-1}$)を添加することによって、506 nmの Am-EDTA のピークは明らかになる(スペクトル(c))。濃度の減少は EDTA溶液によって希釈されることによる。Fig. 12 は塩水地下水(Gohy-2122)中でも Am 擬似コロイドが存在することを説明している。Fig. 11 に示されるように、この地下水中でコロイドの影響はより小さな孔径の濾紙(<10 nm)でだけ見られた。高いイオン強度の媒体中では大きい地下水コロイドは不安定であることがみられる。

静的なバッチ実験では、アクチニド元素擬似コロイドの存在によって、アクチニド元素の遅延係数は操作法によって変化する(例えば種々の孔径による限外濾過)[4, 6, 37]。カラム実験ではコロイドと会合したアクチニド元素の遅延プロセスについてよりよい評価を与える。しかし、両者を結び付けることによってアクチニド元素擬似コロイドとそれらの移行挙動の化学的相互作用(相関性)についての知識を与える。

アクチニド元素擬似コロイドの移行挙動は与えられた水系中のコロイドの浸透性についての知識と結び付けることだけによって理解できる。そのような浸透性は一次近似によって Fig. 11に示したように限外濾過に関係する。しかし、長い距離の水系での浸透性は短い水系でさえ含まれている地球化学的な多重相が常に存在するために特にアクチニド元素擬似コロイドについて評価することが困難である。真の地球化学的分野において、アクチニド元素擬似コロイドの移行挙動を理解するにはなお多くの研究が必要である。

CONCLUSIONS

- 一地下水コロイドは何処にでも存在する；それらの量と化学組成は地下水お互いに異なっている。
- 一無機及び有機性コロイドが存在し、有機コロイドは無機コロイドより水溶液中でより安定に見える。
- 一地下水中に存在する M(III)、M(IV)及び M(VI)の大部分はコロイドと結合している。(アクチニド元素類似物)
- 一全ての酸化状態のアクチニド元素はそれらの擬似コロイドを生成し、もしそうでなければそれらは強い錯生成によって安定化されている(例えば炭酸アクチニド元素錯体その他)。
- 一特にコロイドサイズ分布とその数の測定法はさらに改良されなければならない。
- 一アクチニド元素擬似コロイドと地質母体との地球化学的相互作用(収着、拡散、濾過)はあまり理解されていない。
- 一コロイドに含まれるアクチニド元素の移行の定量化には一般にアクチニド元素の溶液化学と同様に地下水についての基礎的知識が要求される。
- 一安全解析についての定性的保証にはコロイドに含まれるアクチニド元素の移行についての予測が必然的に必要である。

REFERENCES

1. Kim, J.I.: Chemical Behaviour of Transuranic Elements in Natural Aquatic Systems. In: Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides, eds. A.J. Freeman and C. Keller, Elsevier Science Publishers B.V., 1986, Chap. 8
2. Kim, J.I.: Geochemistry of Actinides and Fission Products in Natural Aquifer Systems. In: CEC Project MIRAGE, Second Summary Progress Report, EUR 12229 EN, ed. B. Come, Brussels, 1989, p. 1-72
3. Klenze, R., Wimmer, H., Kim, J.I., Zeh, P.: Colloid Characterization by Laser-Induced Photoacoustic Spectroscopy in Groundwater, to be published
4. Kim, J.I., Buckau, G., Baumgärtner, F., Moon, H.C., Lux, D.: Colloid Generation and the Actinide Migration in Gorleben Groundwater, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 26, 31 (1984)
5. Kim, J.I., Buckau, G., Klenze, R.: Natural Colloids and Generation of Actinide Pseudocolloids in Groundwater. In: Natural Analogues in Radioactive Waste Disposal, eds. B. Come, N. Chapman, Graham + Trotman, London, 1987, p.289-299
6. Kim, J.I., Buckau, G., Rommel, H., Sohnus, B.: The Migration Behaviour of Transuranium Elements in Gorleben Aquifer Systems: Colloid Generation and Retention Process, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 127, 849 (1989)
7. Avogadro, A., Lanza, F.: Relationship between Glass Leaching Mechanism and Geochemical Transport of Radionuclides, Mat. Res. Soc. Symp. Ser. Proc. 11, 103 (1982)
8. Righetto, L., Bidoglio, G., Marcandalli, B., Bellobono, R.: Surface Interactions of Actinides with Alumina, Radiochim. Acta 44/45, 73 (1988)
9. Bidoglio, G., De Plano, A., Righetto, L.: Interactions and Transport of Plutonium - Humic Acid Particles in Groundwater Environment, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 127, 823 (1989)
10. Ramsay, J.D. F., Avery, R.G., Russel, J.: Physical Characteristics and Sorption Behaviour of Colloids Generated from Cementitious Systems, Radiochim. Acta 44/45, 119 (1988)
11. Ramsay, J.D.F.: The Role of Colloids in the Release of Radionuclides from Nuclear Waste, Radiochim. Acta 44/45, 165 (1988)
12. Satelli, A., Avogadro, A., Bidoglio, G.: Americium Filtration in Glauconitic Sand Columns, Nucl. Technol. 67, 245 (1984)

13. Olofsson, K., Allard, B., Bentsson, M., Torstenfelt, B., Anderson, K.: Formation and Properties of Actinide Colloids, SKBF/KBS Report, TR 83-08 (1983)
14. Olofsson, U., Allard, B.: Formation and Transport of Americium Pseudocolloids in Aqueous Systems, SKB Report TR 86-02 (1986)
15. Degueldre, C.: Grimsel Colloid Exercise, PSI/NAGRA-Report NTB 1-90, Switzerland, 1989; CEC Report EUR 12660 EN.
16. Degueldre, C., Wernli, B.: Characterization of Natural Inorganic Colloids from a Reference Granitic Groundwater, Anal. Chim. Acta 195, 211 (1987)
17. Lieser, K.H., Gleitsmann, B., Peschke, S., Steinkopf, Th.: Colloid Formation and Sorption of Radionuclides in Natural Systems, Radiochim. Acta 40, 39 (1986)
18. McCathy, J.F., Zachara, J.M.: Subsurface Transport of Contaminants, Environ. Sci. Technol. 23, 496 (1989)
19. Kim, J.I., Treiber, W., Lierse, Ch., Offermann, P.: Solubility and Colloid Generation of Plutonium from Leaching of a HLW Gass in Salt Solutions, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 44, 359 (1985)
20. Nelson, D.M., Orlandini, K.A.: Source Effects on Actinide Movement in Groundwater, Argonne National Laboratory Report: ANL 86-15 (1986) p. 3/8-12
21. Dearlove, J.P.L., Longworth, M., Ivanovich, M., Kim, J.I., Delakowitz, B., Zeh, P.: A Study of Groundwater Colloids and their Geochemical Interactions with Natural Radionuclides in Gorleben Aquifer Systems, Radiochim Acta (to be included in this volume)
22. Stumm, W.: Chemical Interaction in Practical Separation, Environ. Sci. Technol. 11, 1066 (1977)
23. Kim, J.I., Buckau, G., Zhuang, W.: Humic Colloid Generation of Transuranic Elements in Groundwater and their Migration Behaviour, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 84, 747 (1987)
24. Buckau, G., Stumpe, R., Kim, J.I.: Americium Colloid Generation in Groundwater and its Speciation by Laser-Induced Photoacoustic Spectroscopy, J. Less-Common Metals 122, 555 (1986)
25. Kim, J.I., Buckau, G.: Characterization of Reference and Site Specific Humic Acids, Institut für Radiochemie, TU München Report: RCM 02188 (1988)
26. Yariv, S., Cross, H.: Geochemistry of Colloid Systems, Springer-Verlag, Berlin, 1979, p. 365
27. Choppin, G.R.: Solution Chemistry of the Actinides, Radiochim. Acta 32, 43 (1983)

28. Newton, T.W., Hobart, D.E., Palmer, P.D.: The Formation Pu(IV) Colloid by the Alpha Reduction of Pu(V) or Pu(VI) in Aqueous Solutions, *Radiochim. Acta* **39**, 139 (1986)
29. Newton, T.W., Rundberg, V.L.: Disproportionation and Polymerization of Plutonium(IV) in Dilute Aqueous Solutions, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **26**, 867 (1984)
30. Kim, J.I., Kanellakopoulos, B.: Solubility Products of Plutonium(IV) Oxide and Hydroxide, *Radiochim. Acta* **48**, 145 (1989)
31. Rai, D.: Solubility Product of Pu(IV) Hydrrous Oxide and Equilibrium Constants of Pu(IV)/Pu(V), Pu(IV)/Pu(VI) and Pu(V)/Pu(VI) Couples, *Radiochim. Acta* **35**, 97 (1984)
32. Kim, J.I., Bernkopf, M., Lierse, Ch., Koppold, F.: Hydrolysis Reactions of Am(III) and Pu(VI) Ions in Near Neutral Solutions, *ACS symp. Ser.* **246**, 7 (1984) and References therein.
33. Pashalidis, J., Kim, J.I., Sullivan, J.: Solubility of $\text{PuO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$ in Aqueous Solution, to be published.
34. Lierse, Ch., Treiber, W., Kim, J.I.: Hydrolysis Reactions of Neptunium(V), *Radiochim. Acta* **38**, 27 (1985)
35. Orlandini, K.A., Penrose, W.R., Harvey, B.R., Lovett, M.B., Findlay, M.W.: Colloidal Behaviour of Actinides in an Oligotrophic Lake, *Environ. Sci. Technol.* in press
36. Short, S.A., Lowson, R.T., Ellis, J.: U-234/238 and Th-230/U-234 Activity Ratios in the Colloidal Phases of Aquifers in Lateritic Weathered Zones, *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2555 (1988)
37. Rommel, H., Kim, J.I.: Colloid Generation and Solid-Liquid Distribution of Transuranic Elements in Natural Aquifer Systems. In: *Application of Distribution Coefficients to Radiological Assessment Models*, eds. T.H. Sibley, C. Myttenaere, Elsevier Applied Science Publishers, 1986, p. 120-130
38. Klenze, R., Kim, J.I.: A Direct Speziation of Transuranium Elements in Natural Aquatic Systems by Laser-Induced Photoacoustic Spectroscopy, *Radiochim. Acta* **44/45**, 77 (1988)

3.3 地下水中におけるアメリシウムコロイドの生成とレーザー励起光音響分光法による化学種の決定

Americium Colloid Generation in Groundwaters and its Speciation
by Laser-Induced Photoacoustic Spectroscopy

G. Buckau, R. Stumpe and J.I. Kim

J. Less-Common Metals, 122 555-562(1986): Paper presented at Actinides
85, Aix en Provence, September 2 - 6, 1985.

Summary

フミン酸の多い、あるいは少ない地下水中でのアメリシウムコロイドの生成について研究した。コロイドサイズの分割は超遠心分離によると同様に限外濾過によっても行い、またコロイド組成は溶存有機炭素分析、中性子放射化分析及び ICP 原子発光分光分析によって決定した。2種の選ばれた地下水中でのアメリシウム擬似コロイドの生成についてのプロセスは化学種に対して高い感度を持つレーザー励起光音響分光法を用いて研究した。

3.3.1 Introduction

地下水中に Am が溶解することによって擬似コロイドが生成し、そのため Am (III) の化学的挙動は地下水コロイドを生成する天然水の化学性に直接的に依存する[1]。ここで論ずるコロイドは加水分解した Amイオンの凝集によって生成する真のコロイド、すべての地下水中の何処にでも存在する地下水コロイド、及び地下水コロイドに Am イオンが吸着することによって出来る擬似コロイドの3種であると定義される。加水分解する傾向のある金属イオンは真のコロイド及び/あるいは擬似コロイドを生成するであろう[2-5]。このカテゴリーに属するすべてのアクチニド元素イオンでは4価と3価でその傾向が最も強く、次いで6価イオンであり、5価イオンが最もその傾向が弱い。3価4価と6価イオンの天然水溶液中での溶解度は一般に極めて小さいので、これらのコロイドの定量、特性決定や化学種生成は特殊の微量分析プロセスや方法によってだけ行うことが可能である。

典型的な例として、ほぼ中性溶液中での真のコロイドの生成と種々の地下水中での擬似コロイドの生成を研究するのに Am(III)が用いられた。コロイドの特性決定とアメリシウムコロイドの化学種生成に特に重点がおかれた。

3.3.2 Experimental procedures

450 nmの濾紙による限外濾過で予備濾過をした地下水がコロイドの特性調査と Am擬似コロイドの生成の研究に用いられた。地下水は ICP 原子発光分析 (ICP-AES)、高性能イオンクロマトグラフィー (HPIC)及び中性子放射化分析 (NAA)によって分析された。このような目的に開発された[7]特別な照射技術を用いる単標準 NAA[6] が水中及びコロイド中のトレース成分を分析するのに応用された。

コロイドの粒度分布の測定は約 1 nm までの孔径を持つ限外濾過によって、 5×10^5 G 迄の超遠心分離と同様に行われた。Amの定量には液体シンチレーション計数法が用いられた。可溶性 Amイオン及びコロイドの化学種研究は Am(III) に対して $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ までの化学種検出感度を持つ [8] レーザー励起光音響分光法 (LPAS) によって行われた。

3.3.3 Results and discussion

(1) Colloid characterization

ドイツの Gorleben 地区から採取された幾つかの地下水の主成分と微量成分は Table 1 に示してある。このデータはこれらの地下水中のコロイドの化学性を理

TABLE 1 Analysis of groundwaters: major and trace constituents (after filtration at 450 nm pore size)

Element	Concentration in groundwater (mol l^{-1})			
	Gohy-612 (pH 9.0)	Gohy-1012 (pH 8.2)	Gohy-1061 (pH 8.1)	Gohy-1011 (pH 7.9)
DOC ^a	224	7.8	2.0	0.5
Na(10^{-3})	21.2	10.8	2.8	8.1
Mg(10^{-5})	3.1	6.2	9.9	2.0
Ca(10^{-4})	3.5	2.6	2.6	16.5
Sr(10^{-6})	1.6	0.8	1.4	1.6
Ba(10^{-7})	1.0	0.7	0.9	5.5
Cl(10^{-3})	13.2	9.6	2.8	1.7
Br(10^{-6})	1.9	5.0	2.1	0.8
Si(10^{-4})	5.2	5.2	3.3	2.7
Cr(10^{-8})	23.6	4.2	1.7	2.3
Fe(10^{-6})	26.1	3.7	1.3	0.2
Co(10^{-8})	1.5	2.2	2.5	0.6
Sc(10^{-9})	14.5	2.0	0.4	-
Hf(10^{-10})	33.8	3.8	1.7	-
La(10^{-9})	52.8	16.0	7.9	0.4
Ce(10^{-9})	138.5	32.0	16.6	-
Sm(10^{-9})	9.7	4.2	4.3	0.2
Eu(10^{-9})	2.2	1.8	0.9	0.05
Th(10^{-9})	20.1	1.8	17.4	-
U(10^{-9})	7.7	5.5	0.5	-

^aDOC, dissolved organic carbon; concentrations are given in milligrams per litre.

解するのに重要である。擬似コロイドと同様に地下水コロイドの生成に対して、溶存有機炭素(DOC)、カルシウム、鉄、及び微量重金属はすべて重要成分として働く。DOCはフミンコロイドと同様にフミン酸やフルボ酸を構成するフミン物質である。Table 1に見られるように、種々の地下水中の重金属の濃度はDOC濃度に密接に関係し、DOCの量が多いと水中の重金属の濃度が大きくなる。何れもコロイド成分である。地下水コロイド中にみられる重金属は限外濾過によって種々に分画され Table 2に与えられている。各元素の量は地下水中の全濃度の%として与えられている。孔径約 1 nm で分画したコロイドに対するデータは擬似コロイドとして地下水中に存在する各金属の大略の量に対応する。

TABLE 2 Analysis of groundwater colloids (Gohy-1012) fractionated by ultrafiltration at various pore sizes

Element	Concentration (mol l ⁻¹) in ground- water	Fraction of element(%) separated from groundwater as colloids at various pore size				
		At 15 nm	At 5 nm	At 3 nm	At 1.3 nm	At about 1 nm
Ca	2.6 x 10 ⁻⁴	9.6	14	22	30	39
Ce	3.2 x 10 ⁻⁸	22	38	41	50	61
Co	2.2 x 10 ⁻⁸	33	45	-	-	100
Sc	2.0 x 10 ⁻⁹	45	60	85	85	85
Cr	4.2 x 10 ⁻⁸	24	33	36	38	41
Eu	1.8 x 10 ⁻⁹	37	52	46	61	63
Fe	3.7 x 10 ⁻⁶	73	92	95	97	100
Hf	3.8 x 10 ⁻¹⁰	18	32	32	39	51
La	1.6 x 10 ⁻⁸	19	30	33	39	57
Th	3.2 x 10 ⁻⁹	47	69	81	84	95
U	5.5 x 10 ⁻⁹	12	10	10	4	7
After addition of 10 ⁻³ mol l ⁻¹ EDTA						
Ca	2.6 x 10 ⁻⁴	0	0	0	0	3
Ce	3.2 x 10 ⁻⁸	14	32	20	-	21
Co	2.2 x 10 ⁻⁸	7	-	11	30	26
Sc	2.0 x 10 ⁻⁹	10	5	10	15	20
Cr	4.2 x 10 ⁻⁸	17	-	28	50	57
Eu	1.8 x 10 ⁻⁹	-	9	9	11	10
Fe	3.7 x 10 ⁻⁶	18	9.6	11	13	18
Hf	3.8 x 10 ⁻¹⁰	-	-	7	11	23
La	1.6 x 10 ⁻⁸	7	14	7	14	14
Th	3.2 x 10 ⁻⁹	9	27	36	27	41
U	5.5 x 10 ⁻⁹	13	9	20	44	48

コバルト、鉄、トリウム及びスカンジウムはほとんどすべてコロイドであり、一方他の金属はコロイド成分として一部だけが見いだされる。カルシウムは一般にフミン物質の少ない地下水で濾過されない化学種として存在するが、この地下水ではフミン酸と錯生成し、またフミンコロイドに吸着されるために 39%まで分離された。表の下部は EDTA $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ で3カ月間処理したときのデータである。このデータは微量金属の主な部分が地下水コロイドから EDTA 錯生成によって放出されることを示している。

コロイドの大きさの分布は、Fig. 1 によって示されるように超遠心分離とともに限外濾過によっても研究することが出来る。地下水中(Gohy-1012)で種々の濃度の ^{241}Am がその擬似コロイドを作るために導入された。2種の方法を用いて行った粒子の分画は等しい結果を与えた。初期 Am と無関係であると見られた分画パターンは導入された Am イオンが擬似コロイドに変化することを明らかにしている。地下水コロイドの粒度分画と定量化は次のように限外濾過とレーザー励起光音響分光法(LPAS)を結合することによって行うことが出来る。2つの地下水が Fig. 2 中に示されたように実験に用いられた。Gohy-1012 中のコロイド含量はその中のフミン物質の量が多いために Gohy-1011より極めて高い。コロイドの量はこの図に示しているように光音響信号から決定できる。光音響信号を比較することによって、2つの地下水中に存在するコロイドの量の間には差のあることが示されている。光音響信号の強度は、この図に示されるように孔径のより小さい濾紙で濾過した後に減少する。

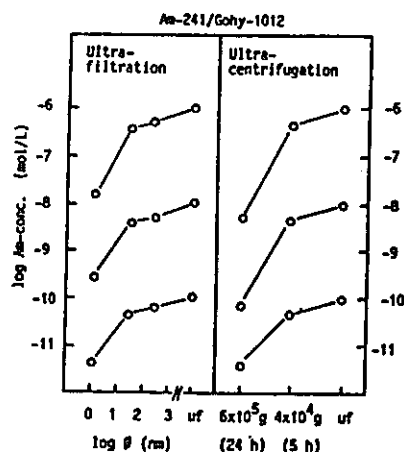


Fig. 1. Fractionation of americium(III) pseudocolloids in groundwater Gohy-1012 by ultrafiltration and ultracentrifugation. Concentrations of americium introduced were 10^{-6} , 10^{-8} and $10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$ (uf, unfiltered).

(2) Generation and speciation of americium colloids

中性近くの溶液にアメリカシウム酸化物や水酸化物が溶解すると単体、多核及びコロイド状加水分解化学種を生成する。LPASによって追跡された真のコロイドの生成の典型的な例は Fig. 3 に示されている。 $3.9 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ の Am を含む pH 6.5 の溶液のスペクトルは真のコロイドの存在による高いベースラインの著しい

吸収を示している。

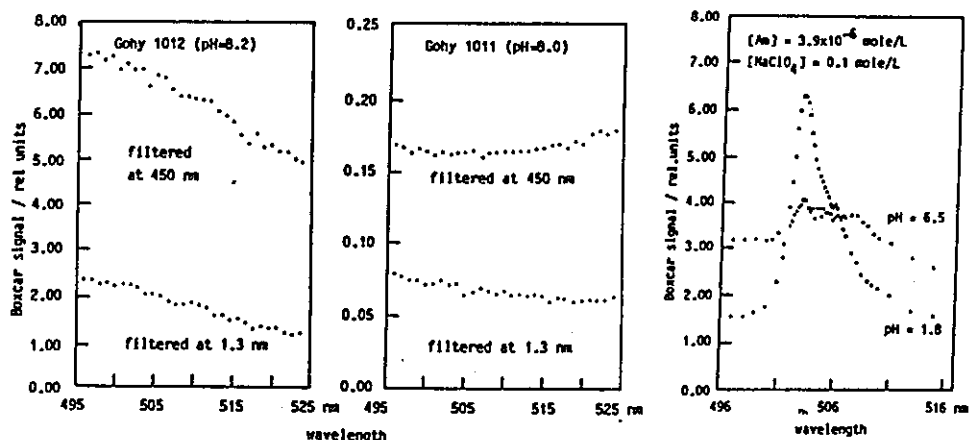


Fig. 2. Photoacoustic spectra of groundwater colloids in two different groundwaters, rich (Gohy-1012) and poor (Gohy-1011) in colloids, measured in the absorption region of americium(III). Photoacoustic signals and filtration data can be used to determine the colloid content.

Fig. 3. Photoacoustic spectra of americium(III) species in 0.1 M NaClO₄ measured at pH 6.5 (real colloids) and at pH 1.8 (Am³⁺ ion).

503 nm での吸収は Am により、約 506~508 nm での吸収は溶液が空気と接触することによって生成するかも知れない炭酸錯体化学種によるものである。過塩素酸によって pH 1.8 に酸性にした後、ベースラインは低くなり、503 nm での Am³⁺ の特性吸収帯は容易に明確になる。ここでみられる真のコロイドは約 1 nm の限外濾過でほぼ完全に分離できる[9]。

2 種類の地下水 Gohy-1011 と Gohy-1012 が Am 擬似コロイド生成の実験に用いられた。これらの地下水はそれぞれのコロイド濃度 (Fig. 2 参照) と他の組成 (Table 1 参照) によって著しく異なっている。それらは 1% の CO₂ を含む Ar(10°C) 下で、元の地質母体と接触させた状態で実験室の暗所に貯蔵する (このように保たれた条件はそれらの自然環境のものに極めて類似している)。

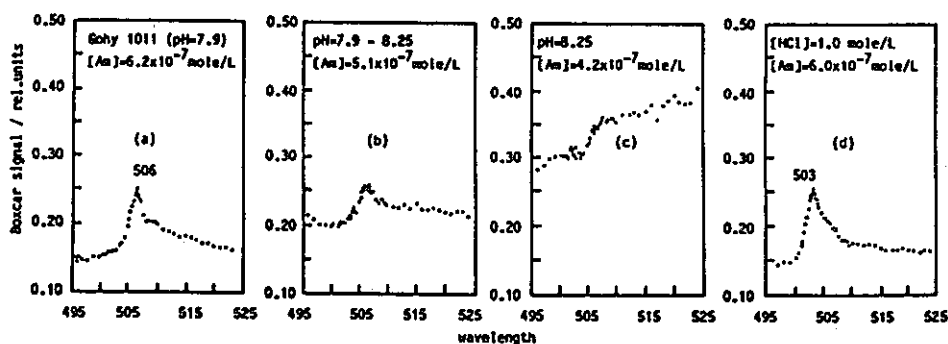


Fig. 4. Generation of americium(III) pseudocolloids in groundwater Gohy-1011 observed by LPAS: (a) initial americium(III) carbonate; (b) transformation of carbonate complexes to colloids through release of CO₂; (c) americium(III) pseudocolloids; (d) recovery of Am³⁺ ions from colloids by acidification.

疑似コロイドを作るためにアメリシウムイオンを 450 nm で濾過した溶液中に添加する。これらの結果は以下で議論する。

Fig. 4はフミン物質とコロイドの少ない Gohy-1011 中の Amイオンの挙動を示している。最初 Am イオンは 506 nm(Fig. 4(a))に吸収を持つ炭酸錯体として存在する。CO₂ ガスが溶液から揮発して分圧 P_{CO₂}が 10⁻²から 10^{-3.5} (一般の空気)まで変化するに従って炭酸錯体は消滅し(Fig. 4(b))、最終的にアメリシウム擬似コロイドが生成する(Fig. 4(c))。光音響信号の増加はコロイドの生成によるものであり、Fig. 2に示される結果と矛盾しない。CO₂ の放出の結果として、溶液の pH は 7.9から 8.25 に変化する。溶液中の Am 濃度は実験容器の壁に収着することによって時間とともに僅かに減少する。溶液を酸性にすると 503 nm に吸収を示すように(Fig. 4(d)) Am³⁺がコロイド状態から解放される。すなわち元の Am が溶液中に回復されるが、酸性にするときの希釈によって僅かな濃度の減少が起こる。

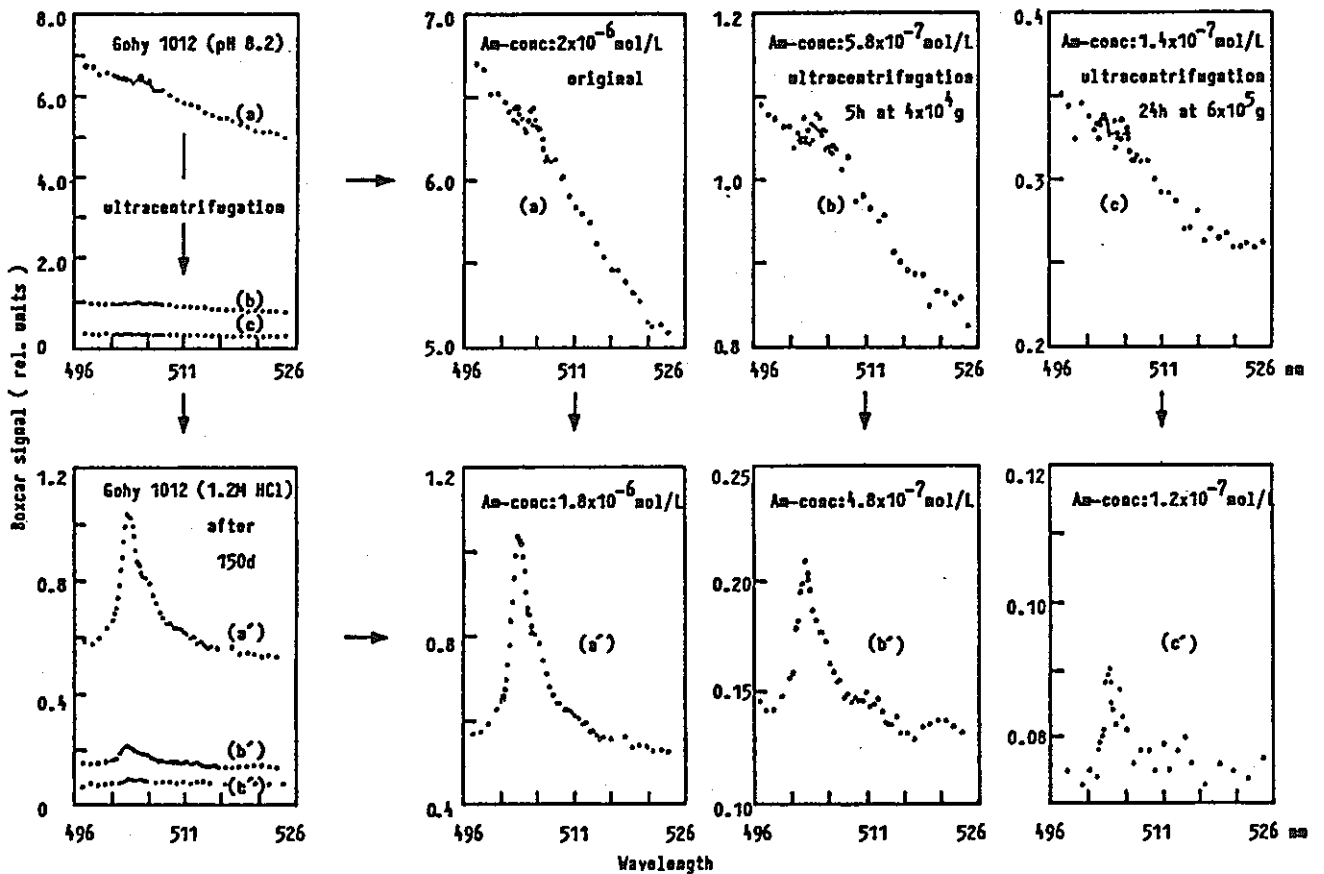


Fig. 5. Generation of americium(III) pseudocolloids in Gohy-1012 (a) and their fractionation by ultracentrifugation, (b) and (c) observed by the LPAS. Recovery of Am³⁺ ions from colloids by acidification (a'), (b') and (c').

フミン物質に富み、そのためコロイドにも富む地下水 Gohy-1012中では、Amコロイドの生成が Am の炭酸錯体生成より優位にある。その理由は一部フミン物質と地下水コロイドの性質によると述べられるかも知れない。Fig. 5はこれについての説明を図示している。この超音響スペクトル(a)は超遠心分離によってスペクトル(b)と(c)に示されているように一部分分離されることを示している。超遠心分離によって得られる擬似コロイドの部分は限外濾過によって得られるものと同様である (Fig. 2 参照)。 6×10^5 Gで 24時間超遠心分離した後には、Am擬似コロイドの 93% が地下水から分離される (スペクトル(c))。アメリカウムを含む元の地下水と遠心分離した地下水はコロイドからの Am を溶解するために 1.2 M HCl の酸性にする。Amは少し宛溶解し、酸性化後 150日で定量的に溶解することがみられる。この結果は Fig. 5 中のスペクトル(a')、(b')及び(c')中に示されている。左のスペクトルから、酸化性後に記録された超音響信号のベースラインは酸性化前に記録されたものよりかなり低いことが見られる。この結果は地下水コロイドが完全ではないけれどもかなりの程度酸性化によって溶解していることを示している。地下水コロイドの金属成分の大部分 (Table 1と 2 参照) は溶解するが、地下水コロイドの有機成分は酸に抵抗してコロイドに残るかも知れない。これは Fig. 5(a')中に示されている比較的高い超音響ベースラインを生ずる。

擬似コロイドの生成は天然水系溶液中のアクチニド元素の溶解度を増すが、一方地質物質への保持性を減少させる。地下水中のアクチニド元素化学は擬似コロイドの化学に大きく依存する。それゆえその水系中でのアクチニド元素の移行挙動が典型的な擬似コロイドであるかどうかを明らかにすることは極めて重要であり、もしそうであればそれを如何に定量化するかが重要である。この間に答えるためにここで議論した問題についてさらに研究が進められている。

References

- 1 J. I. Kim, G. Buckau, F. Baumgärtner, H. C. Moon and D. Lux, in G. L. Mc Vay (ed.), *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII*, North-Holland, New York, 1984, pp. 31-40.
- 2 D. Rai and J. L. Swanson, *Nucl. Tech.*, 54 (1981) 107.
- 3 U. Olofsson, B. Allard, B. Torstenfeld and K. Andersson, in W. Lutze (ed.), *Scientific Basis for Nuclear Waste Management V*, North-Holland, New York, 1982, pp. 753-764.
- 4 J. I. Kim, W. Treiber, Ch. Lierse and P. Offermann, in C. M. Jantzen, J. A. Stone and R. C. Ewing (eds.), *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII*, Mat. Res. Soc., Pittsburgh, 1985, pp. 359-368.
- 5 C. F. Baes and R. G. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, Wiley, New York, 1976.
- 6 J. I. Kim, D. Lux and I. Fiedler, *Microchim Acta*, 1 (1982) 137.
- 7 J. I. Kim, H. Stärk and I. Fiedler, *Nucl. Meth. Instr.*, 977 (1980) 577.
- 8 R. Stumpe, J. I. Kim, W. Schrepp and H. Walther, *Appl. Phys. B*, 34 (1984) 203.
- 9 R. Stumpe and J. I. Kim, *Rep. RCM 02084*, 1984 (Institut für Radiochemie, Technische Universität München).

3.4 フミン酸を含む溶液中でのホウケイ酸ガラスの浸出：金属元素の挙動

Leaching of Borosilicate Glasses by Solutions Containing Humic Acids: Behaviour of Metallic Elements

by J.C. Dran, J. Lombardi, M.C. Magonthier, V. Moulin, J.C. Petit and L. Trotignon

Radiochim. Acta 58/59, Part I, 17-20 (1992) (Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, Part I)

Abstract

天然水中に存在するフミン物質の錯生成能は高レベル廃棄物ガラスの水相中での浸食による放射性元素の浸出を著しく増加させる。この結果を明らかにするために決められた初期 pHと 90°Cの温度条件で種々の濃度のフミン酸(0-8-80 mg/l)の存在で一連のホウケイ酸ガラスの浸出挙動について研究した。一連のガラスは種々の濃度に加えた金属元素(Fe, Zn, Zr, La, U, Th)によって複雑さを増す化学組成を持っている。ガラスの表面に近いところは元素の深さプロフィールを与えるラザフォード後方散乱分光法(RBS)によって分析される。それと平行して浸出液の物理化学的分析も行った。純水で浸出したガラスは水酸化物あるいは水和ケイ酸塩の生成によると思われる金属元素の表面富化が起こる。これとは対称的にフミン酸溶液に接触させたものではフミン酸錯生成と加水分解に関するこれら2群の元素のよく知られたそれぞれの性質によって、3価元素(例えばLa)では優先的に浸出が進み、一方4価金属(例えばZr)は溶解物質(ガラス)上に残留する。岩石圏中での放射性元素の移行のこれらの知見との関係が議論されている。

3.4.1 Introduction

深地層中への高レベル放射性廃棄物(HLW)の処分に用いるホウケイ酸ガラスの長期安定性は廃棄物処分上の安全評価に重要な役割を持つかも知れない。放射性核種のソースタームと考えられるこれらのガラスについての研究はそれらの性質の特定や特に種々の物理化学的パラメータ(圧力、温度、放射能、溶液組成)を関数として水による浸食への耐久性について広く研究が進められている。とりわけ核廃棄物ガラスの水中での浸食ではホウ素やアルカリが減少し、加水分解し易い元素(Fe, Zr, ランタニド元素、アクチニド元素のような)の富化を起こすが、その正確な性質と挙動はよく知られていない[1]。これらの水和層をよく理解するために、種々の複雑な化学組成を持つガラスについての最近の研究(フランス核廃棄物ガラス R7T7 の組成を模擬した)が浸食反応と生成物を明確にするために行われた[2, 3]。これらの研究から重金属元素(放射毒性元素の類似物として La, Zr, U)の蓄積(富化)している水和層の組成は浸食反応の物理化学的条件に応じて水酸化物及び/あるいは水和ケイ酸塩の混合物であることが示されている。現在まではこれらの浸食についての研究はよく定義された条件と単純な組成(例えば脱イオン水)を用いて行われてきた。実際の天然系では水には多くの種類の無機及び有機成分が存在するためにきわめて複雑である。他のものの中には

大部分の天然水に含まれる有機炭素の主成分を構成するフミン物質が種々の濃度範囲で水系中に存在している。これらの複雑な有機配位子が陽イオンと強い錯生成能を持っているために、ガラス浸食の際のそれらの影響についてこの研究で評価が行われている。

3.4.2 Experimental procedure

《 Materials 》

種々の濃度に重金属 (Fe, Zn, La, Zr, U及び Th) を添加して複雑にした組成を持つガラスを詳しく報告されている文献[2, 3]に述べられている方法で合成した。Table 1はこの研究で浸出したガラス(V5, V6, V7_{La}, V9)の組成を示している。

Table 1. Composition of glasses (moles percent)

Oxide	V5 ^a	V6 ^a	V7 _{La} ^a	V9 ^b
SiO ₂	57.6	56.3	56.6	52.5
Na ₂ O	16.9	16.7	15.6	11.0
Li ₂ O	-	-	-	4.6
B ₂ O ₃	15.1	14.5	13.0	14
Al ₂ O ₃	3.7	3.6	3.4	3.4
CaO	5.4	5.2	4.6	5.0
Fe ₂ O ₃	1.4	1.4	1.3	1.3
ZnO	-	2.3	2.9	2.1
ZrO ₂	-	-	1.7	1.5
La ₂ O ₃	-	-	0.8	0.2
UO ₂	-	-	-	0.1
ThO ₂	-	-	-	0.1

^a Determined experimentally by wet chemical analysis.

^b Nominal values checked by wet analysis. The V9 composition also includes other minor oxides (MoO₃, Nd₂O₃,.....).

ガラスの cm サイズの部分は段階的に i) サンドペーパーで研磨し、次いでダイヤモンドペーストで 1 μmの粒子サイズにし、ii) 超音波洗浄し、iii)アセトンで洗浄する。

《 Humic acids 》

Aldrichのフミン酸をプロトン化した形で用いた。それらは CEC Mirageプロジェクト機構の中で相互比較実験を行って特性を決定した[4]。凍結乾燥したフミン酸を少量の NaOH溶液で溶解し、希望の容積まで脱イオン水で希釈して 200 mg/lの貯蔵液を作った。次ぎに溶液の pHを室温で pH 8 に調整した。各実験においてはこの貯蔵液を薄めて 8 mg/lと 80 mg/lのフミン酸溶液を作り、pH をチェ

ックして必要があれば調整する。

《 Leaching procedure 》

ガラス試片は最終表面積／溶液量比 $S/V=20 \text{ m}^{-1}$ を与えるように種々の濃度のフミン酸(0, 8, 80 mg/l) 溶液を含むポリエチレン容器中に別々に漬ける。次にその容器を 168時間 90°C のオープンにのける。次いでガラス試料を取り出し、脱イオン水で洗浄し、最後に室温で空気中で乾燥する。それから試料表面をラザフォード後方散乱分光法(RBS)で分析した。溶液の分析は下記のように行った。

《 RBS analysis 》

約 2 MeVの単一エネルギーの He イオンをターゲットに当てて行うこの方法の原理は別の論文[5]に詳しく述べられている。中及び重元素の検出に特に適しているこの方法は試料表面に近い範囲の元素の定量分析を行うことができ、その深さ分布を良好な分解能で分析することができる。

この研究では 2 または 2.4 MeVの He^{2+} ビーム (Aramis 加速器(Orsay)によって発生させた)を用いた。後方散乱イオンは約 175°C の角度で検出され、検出器の分解能は 30 nmの深さで約 15 KeV に相当する。

《 Solution analysis 》

溶液中の pH は Tacusselの pH メーター (ガラス電極 TCBC11) を用いて室温で測定した。溶液の組成は Cogema の研究室で ICP を用いて V6 と V7_L。についてのみ定量した。フミン酸溶液中に存在する粒子の粒度分布は photon correlation spectroscopy (光子相関分光法?) (PC 4700 Malvern instrument を用いて) 測定した。

《 Results and discussion 》

種々のフミン酸濃度の溶液に漬けた後の V5, V6, V7_L。及び V9 の典型的 RBS スペクトルは Fig.1-4 に示してある。Fig.1 に示されているように、遷移元素として Fe だけを含んでいる最も単純なガラス (Fig.1参照) についての結果で、Feの挙動は HAと接触させると著しく変化した。事実 HA のない場合には、多分水酸化物及び／あるいは

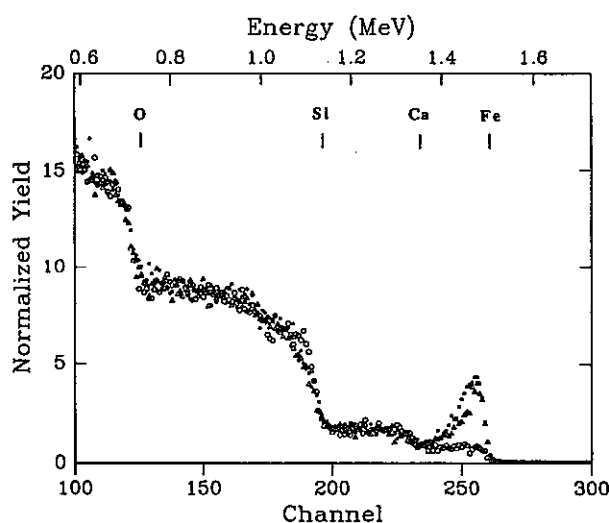


Fig.1. RBS spectra of V5 glass after leaching with solutions containing 0 (solid circles), 8 (open triangles) and 80 ppm (open circles) of humic acids at 90°C .

Incident energy: 2 MeV.

The normalized yield is expressed in arbitrary units and takes into account the dose of incident He ions, the detection solid angle and the energy resolution of the detector.

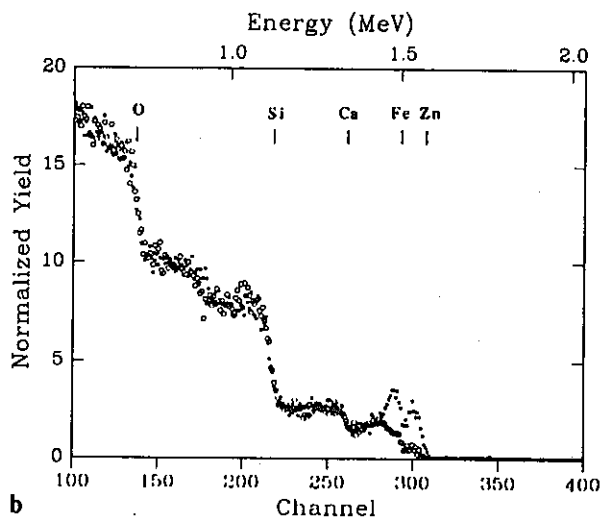
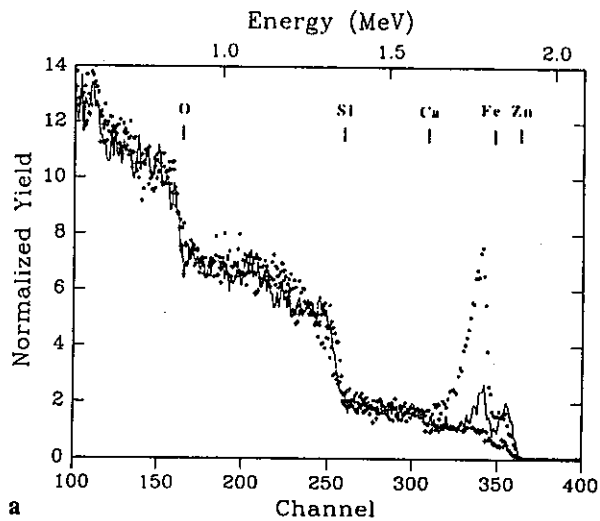


Fig. 2. RBS spectra of V6 glass before (reference) and after leaching with solutions containing humic acids at 90°C.
 2a - reference (+), 0 (solid circles) and 8 ppm (solid line). Incident energy: 2.4 MeV.
 2b - 0 (solid circles) and 80 ppm (open circles). Incident energy: 2 MeV.

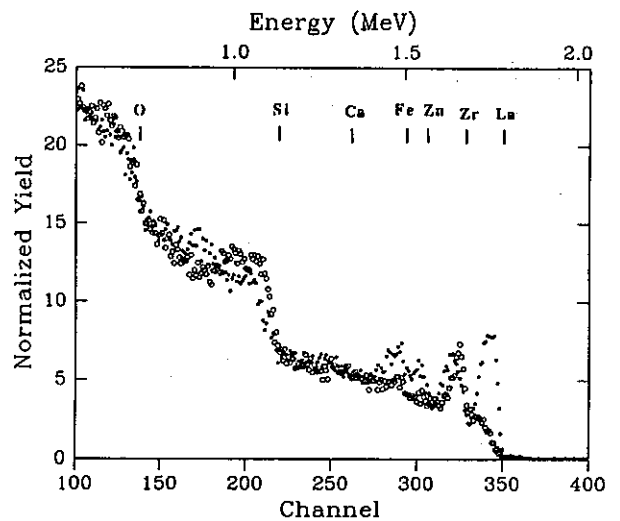


Fig. 3. RBS spectra of V7_{La} glass after leaching with solutions containing 0 (solid circles) and 80 ppm (open circles) of humic acids at 90°C. Incident energy: 2 MeV.

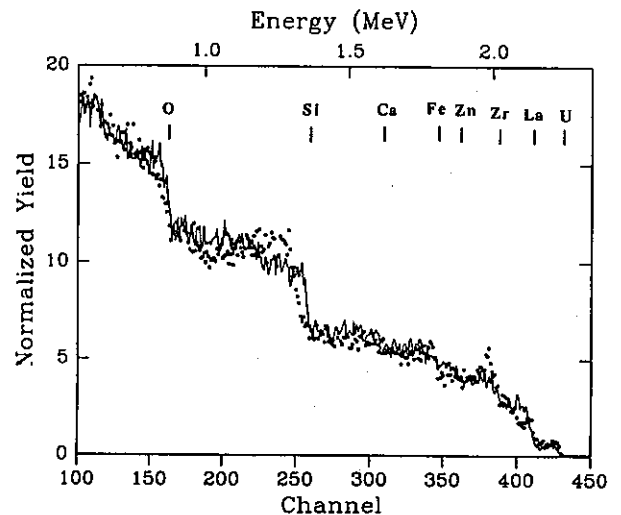


Fig. 4. RBS spectra of V9 glass before (reference: solid line) and after leaching with solution containing 8 ppm (open circles) of humic acids at 90°C. Incident energy: 2.4 MeV.

hydrosilicateと考えられる鉄がガラスの表面に多く富化される。HAの濃度が増すにつれてFeのピーク(HA 8ppmで)の減少がみられ、80 ppm HAではほぼ完全に消滅する。V6(含Zn)とV7_{La}(含Zr, La)ガラス中に存在する重金属元素も同じ傾向がみられる。それぞれFig. 2と3に示されるような濃度でさえも、ガラス表面に残るZrを除いてはこの実験スケールでは残ることが認められない。Fig. 4に示されるようにフランスの高レベル廃棄物ガラスを模擬したガラスV9の場合にはむしろ組成が複雑であるにも関わらず、重金属元素(例えばZr残留)の同様な傾向は目立たない。

これらの結果はHA濃度が増すにしたがって溶液中に存在する金属元素(Fe, Zn,

La)の浸出が強められることを示している。Table 2 にまとめられた V6, V7_{La} に対する溶液分析によって確認されている。溶液分析から分かる他のことは HA 濃度が増すときの SiO₂ の浸出挙動の重要性である。

Table 2. Solution composition of the V6 and V7_{La} leachates (in mg/l) at varying humic acids concentrations (0, 8, 80 mg/l)

Element	V6			V7 _{La}		
	0	8	80	0	8	80
Al	0.2	0.3	1.2	0.1	0.1	1.1
B	5	6	*	2.3	2.6	*
Ca	2.1	2.4	4.1	1.4	1.8	3.1
Si	11	8.7	20	1.6	3.1	8.4
Fe	<0.02	<0.02	1.1	<0.02	0.05	0.7
La	-	-	-	0.2	0.3	1.0
Zn	0.6	0.7	2	1	1.5	2.1
Zr	-	-	-	0.02	<0.02	0.1

* Not analysed.

これらの浸出実験から分かる一般的な特徴はフミン酸の存在における金属元素 (Zrを除く) の浸出であり、これはそれらの有機物質の強い錯生成性によって説明できる[6]。このように、これらの元素の異なった浸出挙動は直接それらの化学性、すなわち表面水酸基あるいは溶液中の有機配位子に対する親和性の差に関係している。その酸化状態 (II, III, IV 及び VI 価) によって決まった配位子に対する錯生成能の強さは次の順序で増加する。



フミン酸のような有機配位子と水酸基との間の競合の特別の場合には、有機錯生成が2価、3価及び6価の化学種に対して支配的であり[7]、これに反して加水分解は4価元素に起きる主反応であろう。このため、これはフミン物質の存在の下で、Fe, Zn, La及びU(程度は少ない)の浸出とガラス表面へのZrの富化について説明できるかもしれない。それで変化層(水和層)中のこれらの重金属(Zr以外)の富化は有機錯化剤の存在で強く抑制される。これらの反応(無機及び有機錯体の生成)の結果、ガラス組成によってpHが1あるいは2単位減少する。さらにフミン酸の存在における浸出液中の金属元素の溶解性が大きいために、HA濃度が最も低く、ガラスの組成が変わり易い場合には凝集がみられる。このことは堆積によって導入されるフミン酸分子の錯生成サイトが飽和することによって起こる。photon correlation spectrometryによる上澄み液の分析では常に[8]ですでにみられたようにフミン酸溶液の典型的な100 nmの散乱が存在していることを示している (Fig. 5)。

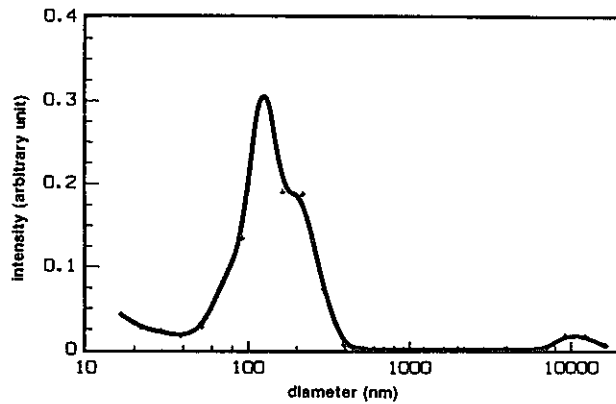


Fig. 5. Size spectrum of organic colloids of V9 leachate at 90°C (80 ppm of humic acids).

これらの結果から生ずる疑問はフミン酸の錯生成能（挙動）が水和層の生成を妨げるかどうかである。ここで研究された最も複雑なガラスの場合には、すべての浸出において Zr の富化が続いていることを示している。さらに、水和層生成はクエン酸とフルボ酸溶液で浸出されたフランスの核廃棄物 R7T7 ガラスについての深さプロファイルによって示されている[9]。しかしこの水和層の性質は溶液組成（Table 2 の個々の Si 濃度において）によって示唆されるようにまったく異なっている（構造、SiO₂含有量、保護バリアなど）。

3.4.3 Conclusion

上記の結果は放射性廃棄物処分の2つの観点に関係している；第一には、ソースタームと関係して、フミン物質の存在が水和物あるいは hydrosilicate の形でガラスの性能を劣化させる大部分の金属元素の富化（捕捉）を妨げることであり、このことはすでに深地層地下水を代表する比較的到低いフミン酸濃度(8ppm)でも明かである。しかし、ガラス浸食と水和層生成プロセスにおけるフミン酸の影響はむしろ複雑であるので、主に浸食速度と変化層（水和層）の組成についてさらに研究を進めることが必要である。

第二の点は有機配位子の存在におけるガラス浸食によって放出される放射毒性元素（ここでは金属元素で模擬している）の減衰に関するものである。これらの元素はフミン物質によって錯生成するか、あるいはフミン酸凝集物中に捕捉される。それらの挙動は地質系でのフミン物質の劣化に強く関係する。このように放射毒性元素（これらは有機分子と会合している）は地質媒体の間隙中の水の流れによって移動するか、あるいは鉱物表面に捕捉される。

References

1. Vernaz, E.Y., Dussossoy, J.L.: Current state of knowledge of nuclear waste glass corrosion mechanisms: the case of R7T7 glass. *Applied Geochem.* in press (1992).
2. Trotignon, L.: La corrosion aqueuse des verres borosilicatés. Nature et propriétés des couches d'altération. PhD thesis 694, Toulouse 1990.
3. Trotignon, L., Petit, J.C., Dran, J.C., Della Mea, G.: Nature of leached layers formed on borosilicate glasses during aqueous corrosion. In *Ceramics Transactions*, Vol. 9, 229-239(1990).
4. Kim, J.I.: Geochemistry of actinides and fission products in natural aquifer systems. In: *CEC Project Mirage-Second Phase on migration of radionuclides in the geosphere* (B. Côme, ed.), Report EUR 12858 EN (1990).
5. Petit, J.C., Dran, J.C., Della Mea, G.: Energetic ion beam analysis in the Earth sciences, *Nature*, 344, 621-626(1990).
6. Choppin, G.R., Allard, B.: Complexes of actinides with naturally occurring compounds. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides* (Freeman, A.J. and Keller, C., eds), Amsterdam 1985, p. 407-429.
7. Moulin, V., Tits, J., Ouzounian, G.: Actinide Speciation in the presence of humic substances in natural waters conditions. *Radiochim. Acta* 58/59, 179-190 (1992).
8. Caceci, M.S., Billon, A.: Evidence of large organic scatteres (50-200 nm diameter) in humic acid samples. *Org. Geochem.* 15, 335-350 (1990).
9. Magonthier, M.C., Moulin, V., Stammose, D., Petit, J.C., Dran, J.C., Della Mea, G.: Experimental leaching of R7T7 glass in the presence of different organic acids: behaviour of metallic elements. *C.R. Acad. Sci.*, submitted (1992).
10. Moulin, V., Ouzounian, G.: Role of colloids and humic substances in the transport of radioelements through the geosphere. *App. Geochem.*, in press (1992).

3.5 地下水環境におけるプルトニウムとフミン酸の相互作用並びにその移動 Interactions and Transport of Plutonium-Humic Acid Particles in Groundwater Environment

G. Bidoglio, A. De Plano and L. Fighetto (Italy)

Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII, pp. 823-830 (1989);
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 127 (1989)

ABSTRACT

純 γ -アルミナと不均質(多成分)鉱物相へのPuの吸着をpHとフミン酸(HA)濃度の関数として研究した。表面状態(特性)についての情報はPuと類似の原子価を持つ種々のアクチノイド元素を用いて得ている。Pu(V)の酸化還元変化は電子交換鉱物(酸化還元を起こす鉱物)へのPuの捕捉を抑制するように思われる。水飽和粘土質砂カラム中の高分子量フミン酸の一次元移行実験は還元条件($E_h \leq -200$ mV)の下で行われた。この結果は600 nmより大きなHA粒子はカラム中に残ることを示している。

HA溶離曲線は幅広いテイリングを示している。鉱物表面と、より小さな空隙と、残留する粒子との物理化学的相互作用は土壌中でのHA移行をコントロールするようである。移動するHAとPuの化学的会合は ^{238}Pu 添加ホウケイ酸ガラスの浸出によって研究した。有機物を含まない地下水と比べて、HAの存在ではPu浸出が起こりやすいことが認められた。

3.5.1 EXPERIMENTAL

《 Materials 》

アルミナでの吸着実験は γ -アルミナ(主な粒子:直径20 nm平均)を含む市販品(Degussa)を用いた。バッチ及びカラム実験に用いた粘土質砂はベルギーモル層中の水で覆われているBoomclay層から採取された。試料は主にglaucinite(海緑石)25%を含む石英砂から成っている。モル砂はこの報告中で採用されているコードである。

現位置サイトの天然水を模擬した合成地下水をMol砂を用いた実験に使用した。主な地下水の主成分の濃度は: HCO_3^- (159), Cl(6.4), SO_4^{2-} (0.5), Na(55), K(8), Ca(31), Fe(0.1), Mg(3.2)及びpH値は8.35である。

ここに報告した実験の大部分はBoom Clay試料から抽出した天然HAと、A. Cremers[6]から与えられたHAを用いて行った。Fig. 4に報告されたバッチ実験では地表水から得られたフルボ酸[B. Allard et al; 7]とAldrichからの市販品を精製(CECで調整したものがプロジェクトMIRAGE中で(J.I. Kim[8])配布された)したものを用いて行われた。

《 Procedure 》

0.1 M NaClO_4 中の Al_2O_3 懸濁液はpHを調整し、1ヶ月予備平衡された。

添加物は 100 nm で濾過した ^{238}Pu トレーサー溶液から作られ、実験容器はそれから 7 日間振盪した。2 相の分離は超遠心分離 ($\omega^2 t 1.2 \times 10^{11} \text{ rad}^2 \text{ s}^{-1}$) で行われ、上澄液は pH と Pu 濃度測定のために分離された。Mol の砂を用いた分配係数は液/固比 $50:1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ でバッチ法で測定された。相分離は弱い遠心分離 ($\omega^2 t 6 \times 10^9 \text{ rad}^2 \text{ s}^{-1}$) で行った。

0.01 wt% の ^{238}Pu をドープしたホウケイ酸ガラス粒がカラム移行の研究の汚染源として用いられた。ガラス製造とその組成の詳細は他の論文[9]に与えられている。砕いたガラスの一部はモル砂と水で充填したガラスカラム中を通した地下水を通した小さな容器中に置いた。流出液中の溶質濃度は液体シンチレーション計数器(Pu)と分光光度法(HA)によって測定した。濾過実験は酸素不在気流($\text{N}_2 + \text{CO}_2$)を通した金属グローブボックス中で行った。白金電極で測定した地下水の Eh は $\leq -200 \text{ mV}$ であった。

3.5.2 RESULTS AND DISCUSSION

《 Static adsorption 》

Fig. 1 は pH を関数とした酸化条件における γ -アルミナへの Pu 吸着を、以前に報告した[10]よく酸化状態の分かったアクチニド元素の吸着曲線と比較したものである。V価状態の実験に用いられたと同じアルミナ濃度(200 ppm)を用いたときに、III価と IV価状態の Pu では吸着曲線がより酸性側に移る。Fig. 1 では Np(V)に対する実験点が Pu の結果によく似ていることを示している。5 価アクチニド元素と同じ原子価のイオンとしてみれば、この系では Pu(V)が Pu の支配的な原子価状態であるように思われる。このことを明らかにするためには、表面状態分析に対する高感度非浸入型分析技術が要求される。Fig. 1 中の結果は

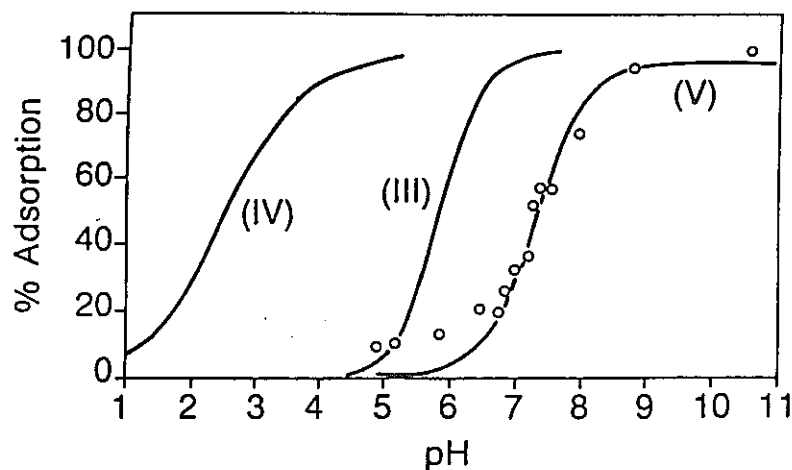


Fig. 1 - Comparison of actinides adsorption on γ -alumina. The solid lines refer to Th(IV), Am(III) and Np(V). Open circles indicate Pu data. Alumina concentrations: 10 ppm for Th and Am, 200 ppm for Np and Pu. Pu concentration: $2 \times 10^{-10} \text{ M}$.

10^{-1} M NaClO_4 の錯生成しない電解質を使用した結果である。Puを用いた追加実験では吸着値(%)が種々の濃度の電解質溶液(10^{-2} Mと 10^{-3} M)に対して1つの曲線に一致することを示している。さらに、地下水中の典型的な無機配位子はアルミナへのPuの吸着にほとんど影響がない。

酸素存在条件でのPuとNp(V)の吸着実験は有機物のない地下水と平衡にした、より複雑な鉱物混合物を用いて行われた。これらは約8%の Fe_2O_3 と多成分粘土及び砂(モル砂)を含む石英砂である。Puの分配係数は Fe_2O_3 や砂でNp(V)の50倍、モル砂について10倍増加する。このPuの挙動の違いはPu(V)の酸化還元を受けやすい性質と表面還元プロセスによってPuを吸着するかも知れない吸着材中の電子交換鉱物の存在によるようである。同様な現象は針鉄鉱(ゲーサイト)の存在で低pH値へのPu(V)吸着端の移動を説明する場合にも示唆されている。

Pu吸着に対する天然有機化合物の影響は割れ目粘土地下水の組成に近い浸出溶液でBoom clay試料から抽出したHAを用いて研究した。フミン酸は限外濾過を用いて特性を決定した。それらは可溶性成分から連続した分子量分布を持っている。すなわち、1 nm孔径を通るものから $0.8 \mu\text{m}$ フィルターによって捕集される大きな粒度のものまでである。Fig. 2(曲線B)はPuのかなりの部分がHA成分と会合し、遠心場で沈澱することを示している。上澄液中の残留HAの吸収測定によって示されるように、HAはpHの減少に従って凝集して沈澱を生じ、可溶性Puの濃度はそれに相当して減少することがみられる。系にアルミナが加えられたとき(曲線C)、添加したPuの除去がpH 8.6以下で起こった。これは高分子量のHA成分によるPuの除去と結びついた効果であり、またアルミナ表面へのPuの

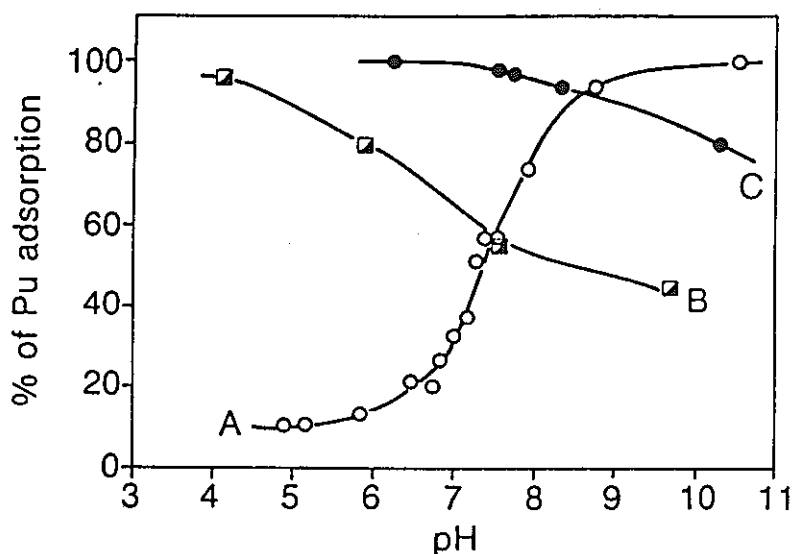


Fig. 2 - Pu adsorption in the system $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HA}/0.1$ M NaClO_4 . Curve A: 200 ppm Al_2O_3 , no HA. Curve B: no Al_2O_3 , 50 ppm HA. Curve C: 200 ppm Al_2O_3 , 50 ppm HA.

吸着である。しかし、Puの捕捉の程度は pH 8 以上では減少する傾向がある。pH を関数とした HA 吸着の測定では、アルミナ表面は有機物質で覆われていることを示している。酸化物表面サイトに対する Pu と溶存 HA の競合反応と Pu-HA錯生成の両者が Pu 捕捉の減少に関与するかも知れない。同様なことがフミン化合物の存在下で放射性及び毒性金属を扱う多くの研究でみられる[12, 13]。

pH 8.35 における地下水中での Pu とモル砂を用いた静的分配実験では HA 濃度が増すに従って分配係数が僅かに減少することを示している (Fig. 3)。同じプロットで (1)HAはこの pH で砂への Np(V)の吸着を抑制せず、また (2)還元条件 (Eh -200 mV)の下で Pu の分配を強めることを示している。この場合、Puの吸着曲線は約 0.2 log Kd単位で変化する。このことは砂への Puの相互作用が酸素不在条件での HA との Pu の会合より強く影響されることを示している。

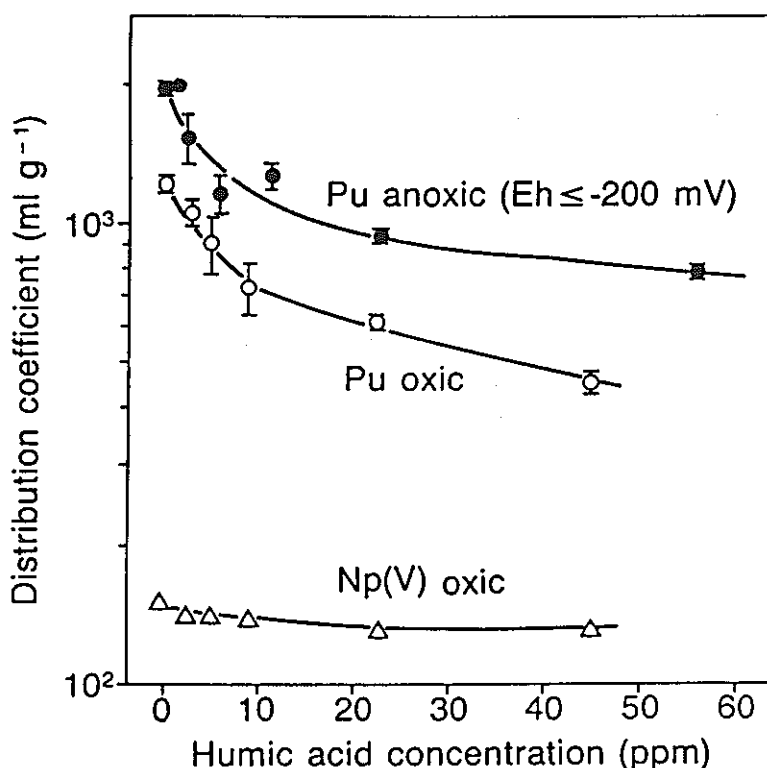


Fig. 3 - Pu and Np(V) distribution coefficients on glauconitic sand as a function of HA concentration in groundwater at pH 8.35.

起源の異なったフミン化合物 (地表水からのフルボ酸 FA と市販の精製フミン酸、HA-Aldrich) でも添加する事によってモル砂への Pu の吸着を大きく抑制する。FA と HA-Aldrich の官能基含有量が異なっているにも関わらず、Fig. 4 での捕集曲線は 2つの曲線が実質的に類似している。Fig. 3の Pu曲線で示される差は Molの HA が非常に大きな分子量を持っていることによるかもしれない。

Mol-HA/砂系中でのPuについて測定された分配係数は砂へのPu吸着と遠心分離で分離されたHA粒子へのPu吸着の寄与による結果である(これは砂がないときの全Puの30%を数える)。

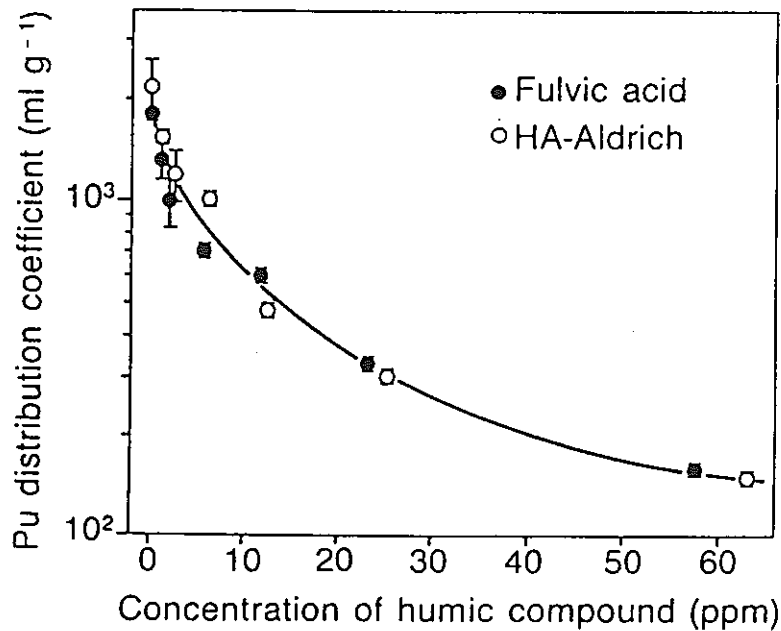


Fig. 4 - Influence of solution concentration of different humic substances on the distribution coefficient for Pu on glauconitic sand under reducing conditions ($E_h \leq -200$ mV).

《 Dynamic adsorption 》

カラムは嵩密度 1.9 g cm^{-3} になるようにモル砂で充填し、還元条件 ($E_h \leq -200 \text{ mV}$) の下で有機物を含まない地下水を連続的に通して飽和させた。水にはトリチウム水 (HTO) を添加し、非吸着性溶質の破過曲線を決定するために流出液中の放射能の増加を測定した。HA-Molを 25 ppm の濃度に地下水に加え、その溶液をカラム中を通した。Fig. 5 では HA 移行が昔からのトレーサーの挙動とかなり異なることを示している。HAの破過曲線は極めて幅広い移動帯を示し、右方向に移っている。さらに、添加濃度より低い濃度 ($C/C^0 \approx 0.8$) で流出液濃度が定常濃度に達する。これは Fig. 5に報告されているより極めて長い時間継続する。カラム流出液の限外濾過では 600 nm より大きい HA 粒子が地下水流から分離され、カラム中に蓄積されることが示されている。より小さな HA 粒子は水の流速が低い小さな空孔を機械的に吸引することによって通過し得る。地下水中の HA 懸濁液の多分散性 (分子量や官能基の異なるものが混合している) によってこのような吸引効果は破過曲線の移行帯を広げるであろう。

動いている HA と Pu との化学的会合について ^{238}Pu 添加ホウケイ酸ガラスの浸出実験を用いて研究された。Fig. 6 は実験途中で地下水流に HA を加えると Pu

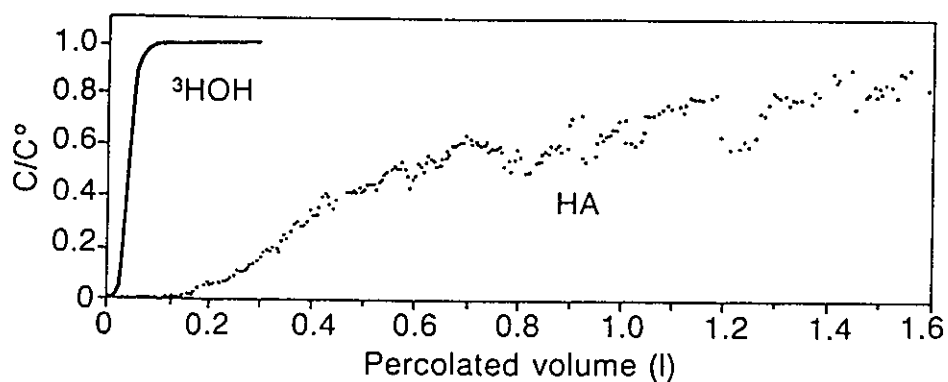


Fig. 5 - Column breakthrough curves for tritiated water and HA suspension in groundwater (25 ppm). C/C° is the ratio of effluent concentration to influent concentration. Column length: 19 cm. Flow rate: $1.5 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$. $E_h \leq -200 \text{ mV}$.

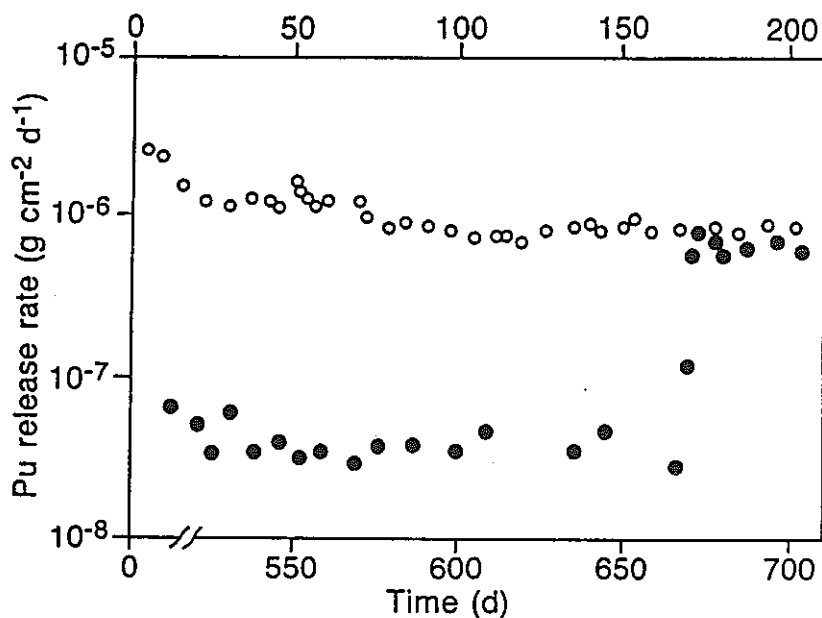


Fig. 6 - Influence of HA (25 ppm) on the time dependence of the normalized release rate of ^{238}Pu from borosilicate glass under flow ($1.5 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$) and reducing ($E_h \leq -200 \text{ mV}$) conditions. Open circles (upper scale): HA addition at zero time. Closed circles (lower scale): HA addition after 670 days.

の溶出速度($\text{g cm}^{-2} \text{d}^{-1}$)が増加し、最初から HA 溶液で浸出した類似ガラスで測定された一定値に近づくことを示している。ガラス構造中の陽イオンが溶解すると Pu の溶出を増加させてガラスの耐久力を減少させるかも知れない。核廃棄物ガラスの溶解においては現在与えられているモデルは無機薬品だけを考慮しており、新しい固相の成長と沈澱の速度を評価することができる[14-16]。しかし深い堆積層中の地下水は 100-200 ppm 程度に多量のフミン物質を含んでいる。それで、核廃棄物ガラスの寿命期間に対するそれらフミン物質の影響についてはさらに実験を行うことが必要である。フミン物質やそれより単純な有機さんの水溶液の作用による鉱物劣化については以前に報告されている[19-21]。

静的条件で、全 Pu の約 30% が HA 粒子と会合していることが認められる。しかし、カラム実験 (Pu 入り口濃度約 10^{-10} M) 中では Pu 汚染浸出液 2 L を通した場合でさえも、Pu の破過は検出されていない。HA 破過曲線 (Fig. 5) と比べて、Pu の移動はさらに遅れることが示されている。このことは表面上の吸着サイトが水流から Pu を除去するする場合に移動している HA の結合サイトと競合することを示している。

3.5.3 CONCLUSION

アルミナへの Pu の吸着挙動は Np(V) の挙動と同様で、5 価アクチニド元素と類似の原子価をとっている。電子交換鉱物の存在によって Pu 吸着が強められる。そのため Pu の表面酸化還元による変化によって酸化性条件の下でさえも地下水中の水溶性 Pu 化学種の移動が制限されるであろう。

連続的な流れによる浸出実験から、フミン物質の多い環境中に埋設したホウケイ酸ガラスの寿命が比較的短いことが示唆されている。このことによって水相中に高い放射能濃度を生ずるであろう。

流水中では鉱物粒間の空隙を移動する小さな HA 粒子への Pu の結合が海緑石砂への Pu の吸着を妨害することはないと思われる。

REFERENCES

1. E. A. Bondietti, S. A. Reynolds and M. H. Shanks in Transuranium Nucleides in the Environment, Proc. Symp., IAEA, 1975, pp. 273-287.
2. J. M. Cleveland and T. F. Rees, *Science*, 212, 1506 (1981).
3. G. T. Shen, E. R. Sholkovitz and D. R. Mann, *Earth Planet Sci. Lett.* 64, 437 (1983).
4. G. R. Choppin and B. Allard in Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides, edited by A. J. Freeman and C. Keller (Elsevier Science Publishers B. V., 1985), pp. 40-429.
5. R. L. Watters in Plutonium Chemistry, edited by W. T. Carnall and G. R. Choppin (American Chemical Society Symposium Series 216, Washington, D. C. 1983), pp. 297-315.

6. M. Stalmans, S. De Keijzer, A. Maes and A. Cremers in Application of Distribution Coefficients to Radiological Assessment Models, edited by T.H. Sibley and C. Myttenaere (Elsevier Applied Science Publishers, London, 1986), pp. 111-119.
7. B. Allard, I. Arsenie, H. Borén, J. Ephraim, G. Gardhammar, N. Paxéus and C. Pettersson, Isolation and Characterization of Humics from Natural Waters, (1988) in preparation.
8. J.I. Kim in CEC Project MIRAGE - Second Phase, First Summary Progress Report (Work Period 1986-1987), edited by B. Côme, CEC Report No. EUR 11589 EN, 1988 (in press).
9. G. Bidoglio and A. De Plano, Nucl. Technol. 74, 307 (1986).
10. L. Righetto, G. Bidoglio, B. Marcandalli and I.R. Bellobono, Radiochim. Acta, (1988) in press.
11. A.L. Sanchez, J.W. Murray and T.H. Sibley, Geochim. Cosmochim. Acta 49, 2297 (1985).
12. J.A. Davis, Geochim. Cosmochim. Acta 48, 679 (1984).
13. B. Allard, V. Moulin, L. Basso, M.T. Tran and D. Stammose, Geoderma, (1988) in press.
14. J.E. Mendel et al., PNL Report No. 5157, 1984.
15. F. Lanza, R. Conratt, A.R. Hall, G. Malow, P. Trocellier, P. Van Iseghem, in Radioactive Waste Management and Disposal 1985, edited by R. Simon (Cambridge University Press), p. 196.
16. A. Barkatt et al., Nucl. Technol. 73, 140 (1986).
17. P.N. Henrion, M. Monsecour, A. Fonteyne, M. Put and P. De Regge, Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle, 6(3-4), 313-359 (1985)
18. J.I. Kim, G. Buckau and W. Zhuang, in Scientific Basis for Nuclear Waste Management X, edited by J.K. Bates and W.B. Seefeldt (Mater. Res. Soc. Proc. 84, Pittsburgh, PA 1987), pp. 747-756.
19. R.A. Rosell and K.L. Babcock, in Isotopes and Radiation in Soil Organic Matter Studies, Proc. Symp., IAEA, 1968, pp. 453-469.
20. W.E. Baker, Geochim. Cosmochim. Acta, 37, 269 (1973); P.C. Bennett, M.E. Melcher, D.I. Siegel and J.P. Hassett, *ibid.*, 52, 1521 (1988).
21. H. Kodama and M. Schnitzer, Can. J. Soil Sci. 53, 240 (1973).