

ニアフィールドにおける物質移動に 関する調査研究(II)

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

技 術 資 料		
開示区分	レポ ー ト No.	受 領 日
Σ	J1533 95-001	1995.5.31
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		

1995年3月

ニアフィールドにおける物質移動に関する調査研究（Ⅱ）

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、その現状を調査するとともに予備実験を行った。

（１）地下水中における核種移行に関する研究

花崗岩の構成鉱物である粉末黒雲母を用いてウランの吸着・脱離実験、および大結晶黒雲母を用いてウランの吸着場所の確認実験を行い、ウランの吸着挙動について考察を行った。吸着・脱離実験では、花崗岩試料中から採取した黒雲母をウラン溶液に接触させ、その溶液中のウラン濃度や試薬で洗浄して抽出したウランをフルオリメーターで測定した。またインド産の大結晶黒雲母とウラン-233の硝酸水溶液を接触させ、吸着場所を α スペクトロメータにより測定した。

また、地下水の核種の移行挙動を把握するために、蒸気圧測定法により圧密ナトリウムモンモリロナイト中の熱力学的特性の測定ならびにX線回折法によりモンモリロナイトの底面間隔の測定をおこなった。これらの測定結果から層間、粒界および間隙に存在する水の存在率と溶液化学的特性を検討した。

（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核種の挙動を把握し、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や、加水分解をすることにより生成される錯体やコロイド、さらに核種移行に与えるこれらの影響等複雑なTRU溶液化学について現象を解明するために、Np, Pu, Amの高感度分析定量法の調査と検討を行った。

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結果である。

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.

And with the same object, some preparatory experiments concerning chemical behavior of TRU solution were proceeded.

(1) Study on the radionuclides migration in the groundwater

By the experiments of uranium adsorption and desorption behavior with biotite which is one of main granite constituent minerals, some data were obtained. Biotite were collected from crashed granite as a material of this experiment. It is natural uranium that was used for this experiment as a tracer. On the basis of these data, the mechanism of the uranium adsorption and desorption were discussed. On the otherhand, adsorption experiments were carried out by using large size of single crystallized biotite from India, which is the size of 40mm L x 20mm W x 0.1mm H, for aiming at specifying the adsorption area on the surface of biotite. This experiment was carried out through batch method using ^{233}U as a tracer.

Alpha-autoradiographs of the large biotite were obtained both after contacting the biotite with this solution for one week and after contacting with pure water.

Properties of water in compacted bentonite may have an important role on solubility of a nuclides in such water, and 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, activities of water in compacted montmorillonite were measured as function of water content by vapor pressure method.

(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, and some preliminary experiments were carried out for our future studies.

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7年3月現在

敬称略・順不同

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
”	関根 勉	東北大学理学部化学科講師
”	朽山 修	東北大学工学部原子核工学科助教授
”	長崎 晋也	東京大学工学部システム量子工学科講師
”	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助教授（附属材料試験炉利用施設）
”	森山 裕丈	京都大学原子炉実験所ホットラボ設備研究部門教授
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
”	吉川 英樹	動力炉・核燃料開発事業団東海事業所環境技術開発部 地層処分開発室主査
”	芦田 敬	動力炉・核燃料開発事業団東海事業所環境技術開発部 地層処分開発室副主任研究員

目 次

1. 地下水中における核種移行に関する研究	1
1.1 黒雲母へのウランの吸着挙動	1
1.2 圧密ナトリウムモンモリロナイト中の水の熱力学的性質	10
2. TRU核種の溶液化学に関する研究	21
2.1 極低濃度アクチノイド溶液化学実験のための予備実験	21
3. 入門 アクチノイド元素の物理化学(仮題)	27
3.1 入門 アクチノイド元素の物理化学(仮題) 目次案	27
3.2 「第1章 アクチノイド科学の基礎」の内容案	28
3.3 「第2章 水溶液中のアクチノイドイオン」の内容構成案	55
3.4 「第3章 アクチノイド元素の地球化学的挙動」の内容構成案	57
4. 関連情報の収集	59
4.1 The Role of Natural Organics in Radionuclide migration in Natural Auifer Systems	59
4.2 Actinide Speciation in the Presence of Humic Substances in Natural Water Conditions	70

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 黒雲母へのウランの吸着挙動

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は容器が壊れると、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、以下のことが分かっている。

- ・ウランは花崗岩中の黒雲母鉱物に選択的に吸着する。
- ・黒雲母へのウランの吸着は電氣的に中性の水酸化ウラニルと相関がある。
- ・黒雲母に吸着したウランの一部のみがKClによって溶離される（イオン交換）。
- ・黒雲母に吸着したウランの大部分はHClによっても脱離されない（不可逆吸着）。

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、その化学的性質も良く知られているウランを用いて、花崗岩構成鉱物である黒雲母へのより詳しい吸着脱離挙動について実験研究を行なった。

1.1.2 実験

(1) 粉末状黒雲母への吸着・脱離実験

(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。本実験では韓国産花崗岩を用いた。

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ー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 $4.85\mu\text{M}$ ($1.15\mu\text{g}/\text{cc}$) 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、2~10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0.5g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、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。次にこの黒雲母と水、 1MKCl (1MHCl , 6MHCl) 50ml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 ($40\text{nmol}/\text{l}$) であった。

(2) 吸着場所の確認実験

(i) 黒雲母試料

本実験では、ウランが黒雲母のどの部分に吸着するのか、また、それがどのような吸着形態であるのかを調べるため、大結晶黒雲母を用いた吸着脱離実験を行った。黒雲母はインド産Nellore, Andhra Pradesh ペグマタイトである。試料サイズは、長さ40mm、幅20mm、厚さ約0.1mm、重さ約30mgである。この板状黒雲母を 1NHCl および水で十分に洗浄したものをを用いた。

(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 $0.48\text{mmol}/\text{l}$ とした。浸入実験時にはこの溶液をさらに10倍に希釈し、 $48\mu\text{M}$ ($400\text{Bq}/\text{ml}$)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) 吸着・脱離実験

吸着及び脱離実験は前述と同じバッチ法により行なった。図1に実験の模式図を示す。トレーサー溶液100mlをポリプロピレン容器に取り、これに板状の黒雲母を加え、室温で一

週間保持した。試料溶液を取りだし、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。また、板状黒雲母自身も測定試料とした。次にこの黒雲母と水を接触させ、黒雲母より抽出されたウランを定量した。

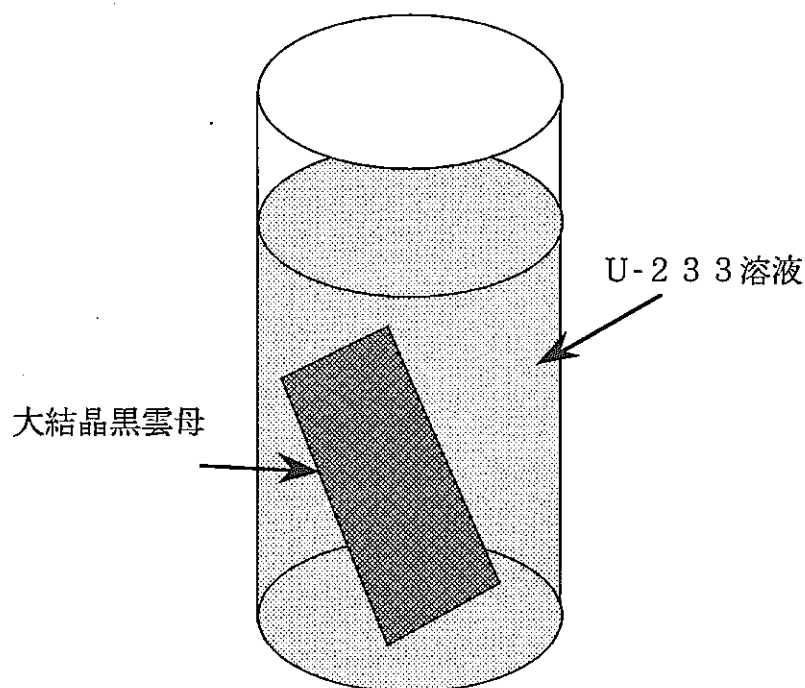


図1 吸着実験の模式図

(iv) 測定

溶液サンプルは直径1インチのSUS皿に1cc入れ、蒸発乾固したものを測定試料とした。雲母については、一定期間トレーサー溶液と接触させた後、板状黒雲母試料を取り出し、約一日間乾燥させ、そ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3mm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。測定で得られたピークの積分値から測定用試料ごとのウラン濃度(cps)を計算し、溶液濃度および試料中のウランの量を求めた。

また、板状黒雲母試料については吸着後および水での脱離後に試料表面に α オートラジオグラフをのせ、放射性核種の黒雲母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、6日間(5×10^5 s)から12日間(1×10^6 s)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(バリオトラック)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。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マクロ写真とあわせて黒雲母中のウランの分布状態を調べた。

1.1.3 結果と解析

(1) 粉末状黒雲母への吸着脱離実験結果

図2に実験期間中の溶液のpH変化の様子を示す。pH調整後の変化をみて、調整後8日目に黒雲母を加えた。黒雲母を加えた後もいくつかの試料でpHが変化した。いずれも5日目以降pHは平衡になっていた。最終pHを図中に示した。

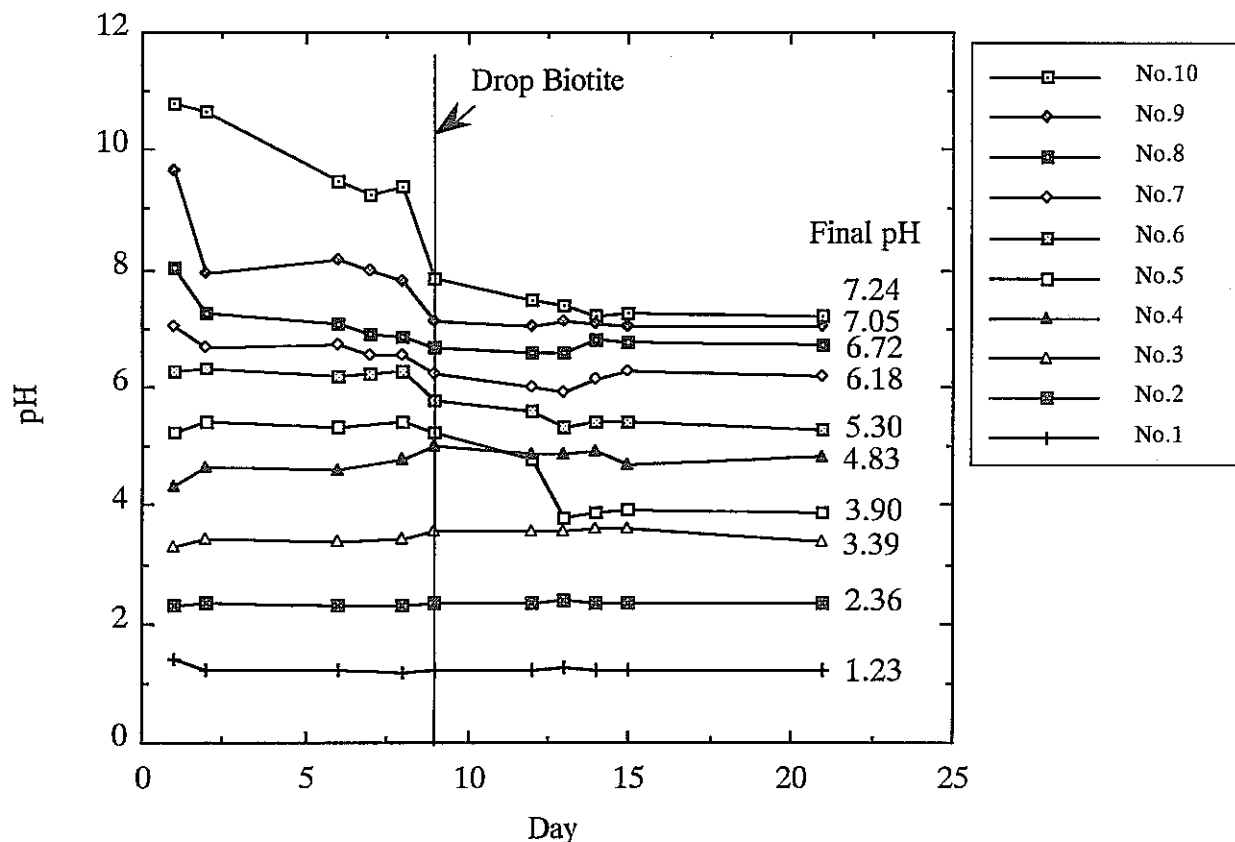


図2 溶液のpH変化

表1に溶液の最終pH、ウラン濃度および下式で計算したKd値を示す。

$$Kd = \frac{(C_{initial} - C_{final})V}{mC_{final}}$$

ここで、Vは液量、mは黒雲母重量、C_{initial}およびC_{final}は、それぞれ初期濃度、最終濃度である。

表1 溶液の最終pH、ウラン濃度およびKd値

Run No.	最終pH	最終ウラン濃度 ($\mu\text{g/ml}$)	Kd値 (ml/g)
No.1	1.23	1.0	31
No.2	2.36	1.1	9.9
No.3	3.39	0.92	51
No.4	4.83	0.18	1100
No.5	3.90	0.71	120
No.6	5.30	0.70	3100
No.7	6.15	0.020	11000
No.8	6.72	0.031	7200
No.9	7.05	0.049	4500
No.10	7.24	0.080	2700

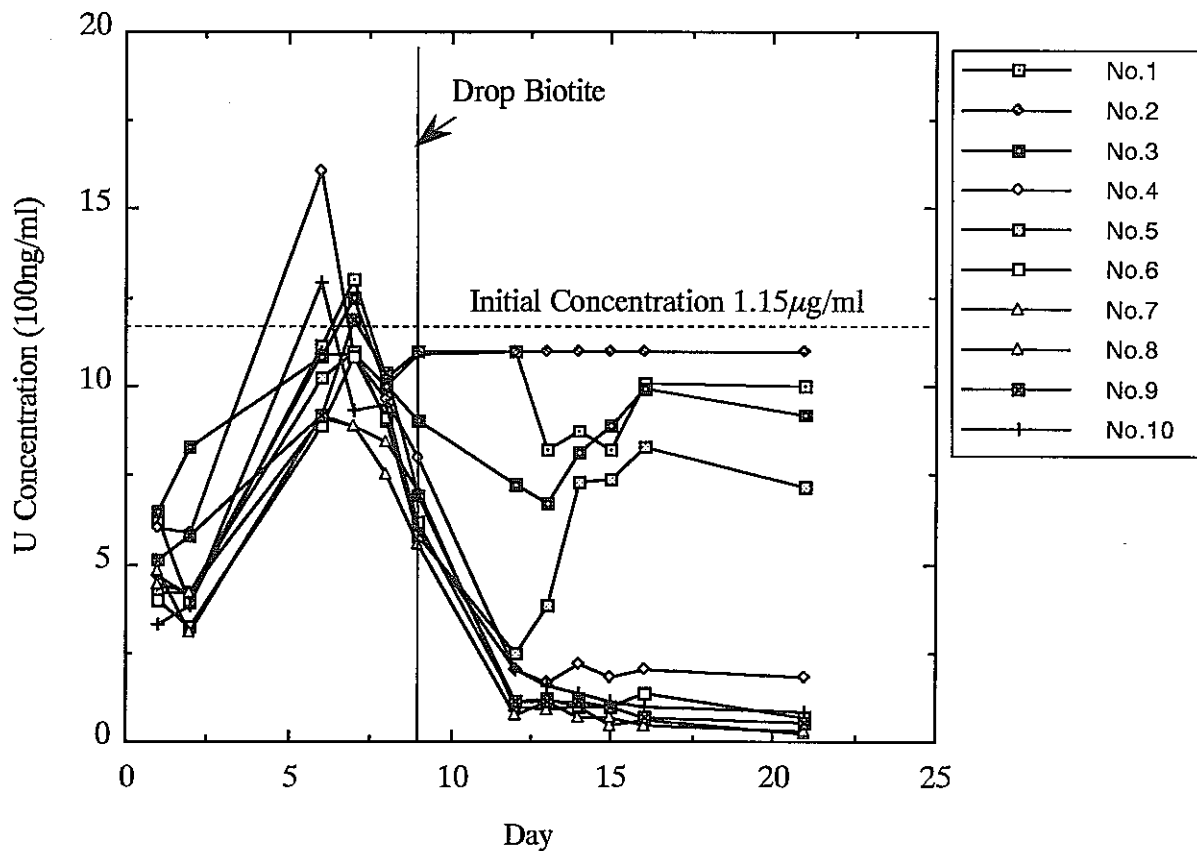


図3 溶液中のウラン濃度変化

KdのpH変化の様子を図4に示す。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。黒雲母へのウランの吸着係数はpH6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、pH2よりもpH1の方が吸着係数が大きくなっている。前回の結果と比べると同様の傾向であることが分かる。また、図5にウランの化学形の計算結果を示す。

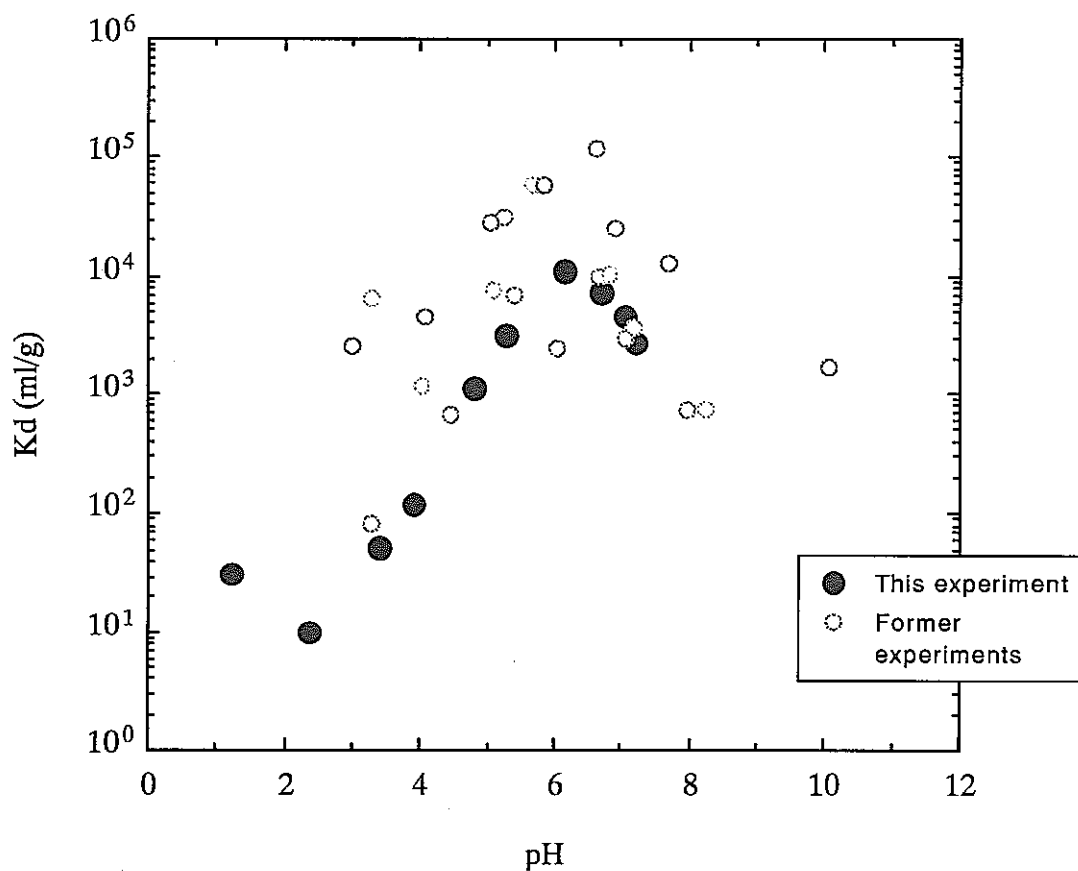


図4 吸着係数のpH依存性

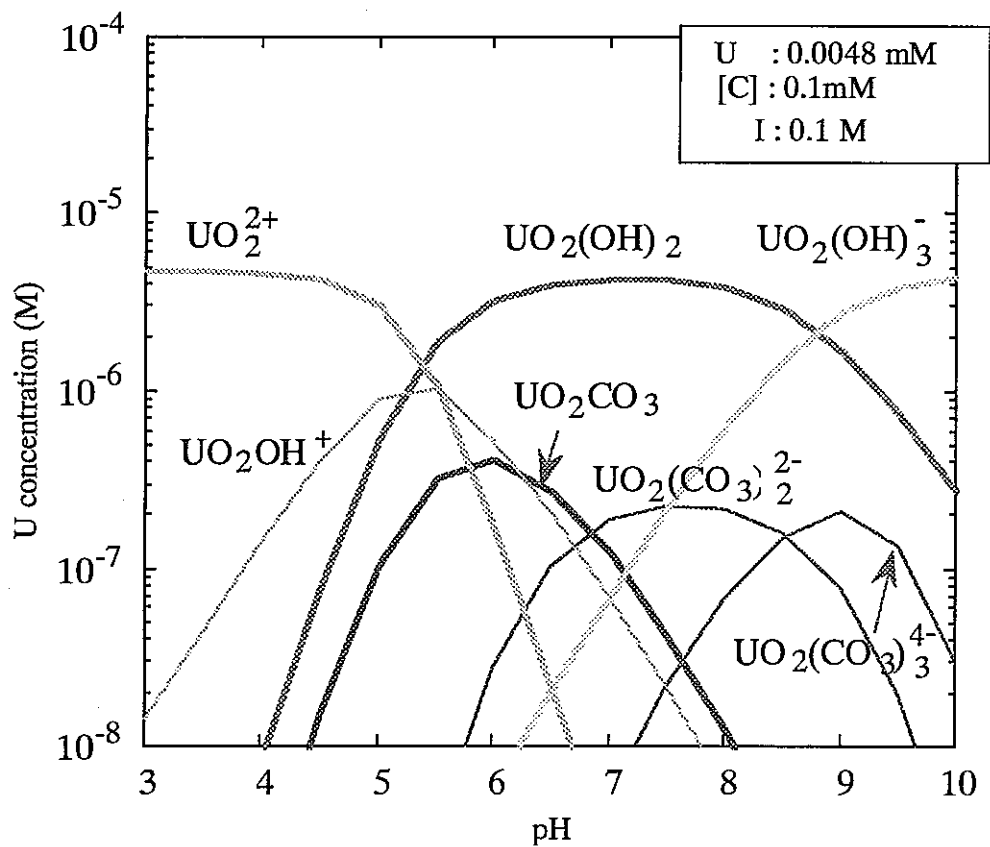


図5 ウランの化学形

脱離の結果を図6に示す。水との接触により液中へ脱離されるウランの量は吸着量全体の3%以下であった。KCl溶液との接触によって脱離されるウランの量は吸着量全体の13%以下であった。脱離量のpH依存性は明確には認められなかった。前回の結果と同様、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る。

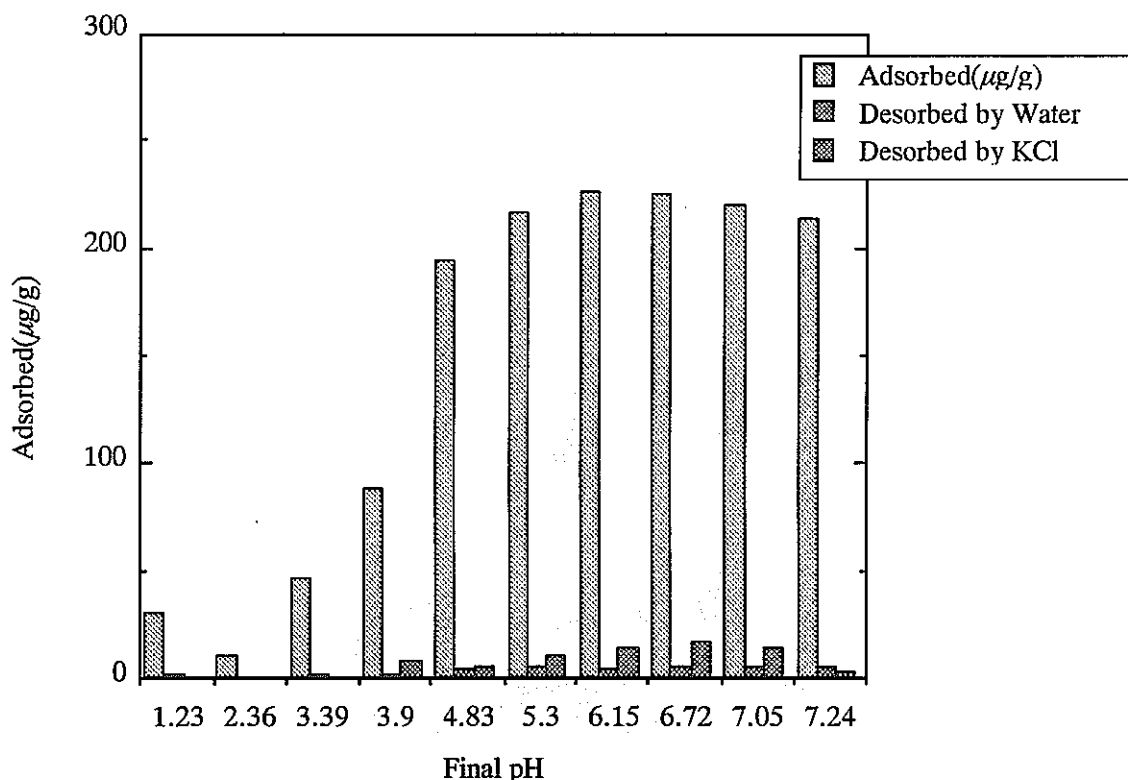


図5 脱離試験結果

(2) 吸着場所の確認実験結果

溶液のpHは板状黒雲母を加える前後で4.6から5.4へ変化した。しかし、溶液中の²³³U濃度には、板状黒雲母を加えた後にも大きな変化は認められなかった。 α スペクトロメータで直接測定した黒雲母への吸着量は約100Bqであった。これからKd値を推定すると、

$$Kd = \frac{100 [\text{Bq}]}{0.03 [\text{g}] 400 [\text{Bq/ml}]} = 8 [\text{ml/g}]$$

となる。粉末試料に比べKdが小さい理由は、この板状黒雲母の比表面積が粉末試料（約20 m²/g）に比べて非常に小さいためと考えられる。

この板状黒雲母を水に1週間浸した結果、吸着量が1/10に減少した。したがって、板状の黒雲母に吸着したウランの大部分は、弱い吸着であることが分かる。

図6に板状黒雲母のマクロ写真、図7、図8にウラン吸着後および水による脱離後の α オートラジオグラフ写真を示す。写真を比較すると、黒雲母の各辺の部分および傷等の場所にウランが多く存在することが分かる。平らな面にも若干の吸着箇所が認められるが、黒雲母自身には特に違った様子はみられない。また、一部には層間への拡散と思

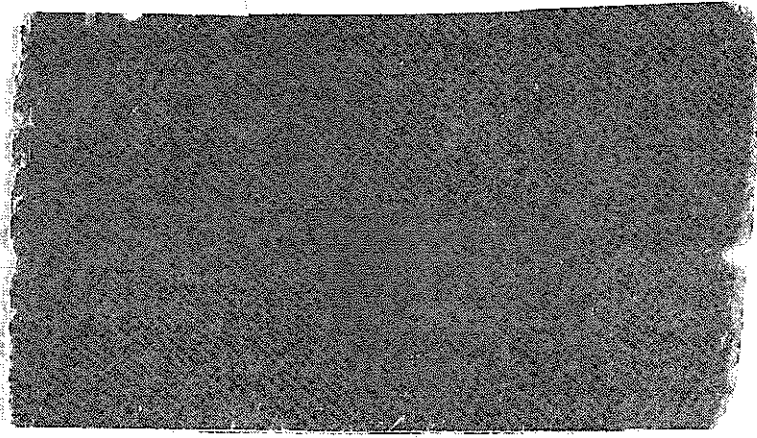


図6 板状黒雲母のマクロ写真

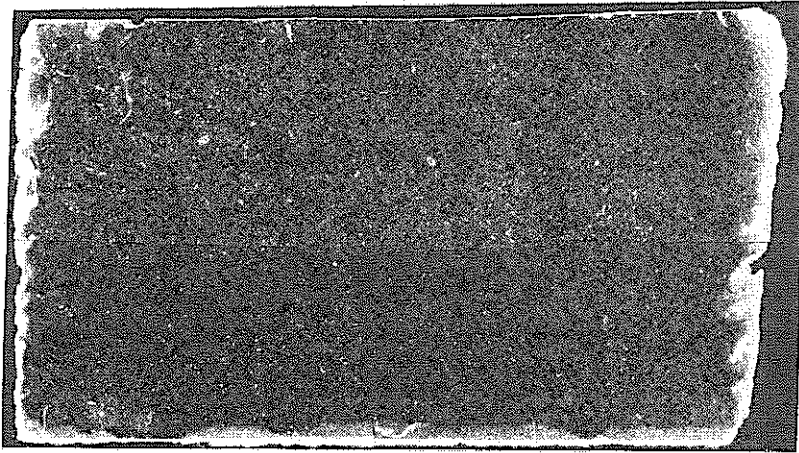


図7 吸着試験後の α オートラジオグラフ写真
図中の白い部分がウランの多い部分 (10^6 s)

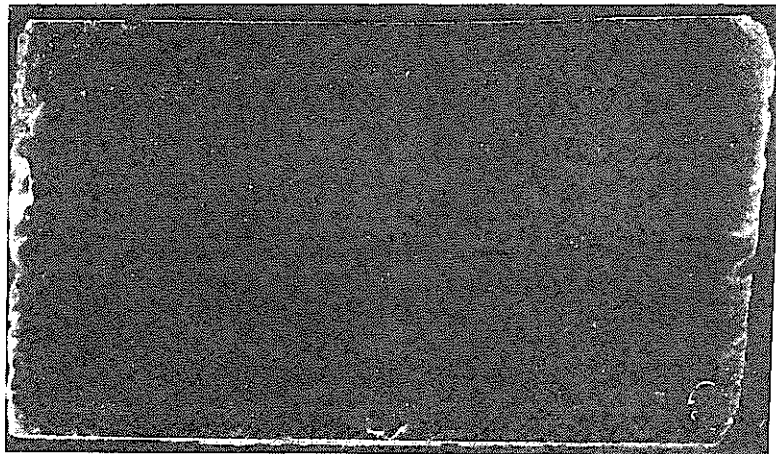


図8 水による脱離後の α オートラジオグラフ写真
図中の白い部分がウランの多い部分 (5×10^5 s)

10 mm

われる濃度分布が見られる。

水との接触によって多くのウランが脱離しているが、各辺の部分および傷等の部分に吸着したウランは脱離されていない。

1.1.4 結論

- (1) 黒雲母の吸着係数はpH 6 付近で最大値をとる。
- (2) 吸着されたウランの約 3 %以下が水で脱離され、最大約 13 %がKClで脱離される。
- (3) 脱離量には明確なpH依存性がみられない。
- (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。
- (5) ウランは雲母の辺の部分および傷等によく吸着される。
- (6) これらの箇所への吸着は水によって脱離されにくい。

(九州大学 出光 一哉)

1.2 圧密ナトリウムモンモリロナイト中の水の熱力学的性質

2.1.1 はじめに

高レベル放射性廃液ガラス固化体の地層処分では、工学障壁材として圧密ベントナイトが用いられる。地層処分の安全評価上、ベントナイトを通じて放射性核種の移行放出挙動を明らかにすることが必要とされる^(1,2)。この過程を明らかにする上で、核種の吸着挙動、溶解度、化学形に密接に関係し、核種移行媒体である圧密ベントナイト中の水の熱力学的特性を解明することが重要である^(3,4)。ベントナイト中の主要な鉱物はモンモリロナイトであり、核種封じ込めに欠かせない膨潤性や止水性を有する。圧密モンモリロナイト中には、乾燥密度に依存して層間とともに、モンモリロナイト粒界や間隙中に水が存在する。

モンモリロナイト粉末に水が吸着した試料について多くの研究がなされている。層間のアルカリ金属イオンは、希薄水溶液中と異なる状態で存在することが知られている。例えば、 Li^+ イオンは $\text{Li}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ として(001)面内にある水で2次元的に水和している^(5,6,7)。また、層間や粒界に存在する水は水溶液中に比べ解離した状態にあると言われている^(8,9)。水の吸着・脱着の実験やX線回折法により^(5,10)、1分子層、2分子層、3分子層の存在が明らかにされている。また、熱量計により、モンモリロナイトが水に懸濁した状態の熱力学的研究が知られている⁽¹¹⁾。

圧密ベントナイト中の水の特性を明らかにする上で、層間、粒界および間隙に存在する水やこれらの水の存在率の乾燥密度依存性、化学的特性および幾何学的特性を把握する必要がある。この点で粉末モンモリロナイト試料に関する研究結果は有用であるが、直接的に利用できるとは言えない。従来、圧密ベントナイト中の水の熱力学的特性について、2、3の研究例が知られている。Kahr等はベントナイトの膨潤圧の測定を行い、水の活量を測定している⁽¹²⁾。著者らは、我国で産する典型的なベントナイトであるKunigel V1の圧密試料について、蒸気圧測定法により層間水や間隙水の割合および、水の溶液化学的特性を検討している⁽⁴⁾。

本研究では、外圧を開放した系で圧密ナトリウムモンモリロナイト中の水の熱力学的特性の含水率依存性および温度依存性を測定した。これより298.15Kでの、相対部分モルGibbs自由エネルギー $\Delta \bar{G}_{\text{H}_2\text{O}}$ 、エンタルピー $\Delta \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ およびエントロピー $\Delta \bar{S}_{\text{H}_2\text{O}}$ を決定した。同時に、X線回折法により、モンモリロナイトの底面間隔を測定し、層間水の水分子数を決定した。熱力学データとX線回折のデータに基づき、層間、粒界および間隙に存在する水の存在率と溶液化学的特性を検討した。

2.1.2 実験

(1) 試料の調製

本実験で用いたナトリウムモンモリロナイトは、クニミネ工業製 Kunipia F である。鉱物組成はスメクタイトが 99%、石英又は非晶質のシリカが 0.5%、カルサイトが 0.5% である。モンモリロナイト粉末を 378K のオーブンで 24 時間空气中で乾燥させ、直径 20mm 高さ 10mm の円柱状に圧密成形した。実験に用いたモンモリロナイト試料の乾燥密度は 0.80、1.20 および $1.76 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ であり、対応する初期含水率はそれぞれ 45.0、31.2 および 23.0% であった。

この試料をアクリル製のセルに入れ、ステンレスフィルターを介して膨潤させた。膨潤を円滑に進めるため、ビーカーにアクリル膨潤セルを入れ水で満たした後、真空デシケータ中で減圧にし、試料間隙中の空気を取り除き、15 日間膨潤させた。

膨潤終了後、圧密モンモリロナイトを厚さ 1.0mm の薄片とし、蒸気圧測定と、X 線回折に用いた。膨潤が充分であることを確認するため、試料の各部分を切り出し、含水率を測定した。含水率は $\pm 0.23\%$ の範囲内で一定となり、試料の膨潤は充分平衡に達していることを確認した。

(2) 蒸気圧測定

Fig.1 に示す真空系のステンレス鋼セル中に秤量瓶に入れた圧密ナトリウムモンモリロナイト薄片試料を納めた。このセルを一定温度の恒温水槽に入れ試料温度を一定に保持した。真空系を構成するステンレス鋼パイプの内径は、 $1.0 \times 10^{-3} \text{m}$ であった。この値は測定時の水の蒸気圧の最低値である $1 \times 10^2 \text{Pa}$ での水分子の平均自由行程 $\sim 5 \times 10^{-5} \text{m}$ ⁽¹³⁾ より充分大きい。はじめに、試料を入れたセルを真空にし、V3バルブを閉じた。閉鎖系での平衡水蒸気圧を MKS Baratron 127A と Vacuum General CMT-11 圧力測定器を用いて測定した。この後、温度を 2K 変化させ、所定の含水率での水蒸気圧の温度依存性を測定した。水蒸気圧は温度変更後 30~60 分で安定した。この含水率での測定終了後、秤量し、再び試料を真空セルに入れた。真空下で適量の水を取り除き、試料の含水率を変化させた。この試料を用い、上記の実験を繰り返した。セルを含む恒温槽の温度は $\pm 0.05 \text{K}$ の範囲で制御した。温度は銅・コンスタンタン熱電対を用いて測定した。大気圧の変動に伴う沸点の変化を補正し純水の沸点に基づき熱電対を校正した。含水率を

$$w_i = \left(\frac{M_i - m}{M_i} \right) \times 100 \quad \dots (1)$$

式で定義する。ここに、 m は 378K で 24 時間乾燥したナトリウムモンモリロナイト試料の重量である。 M_i は水蒸気圧を測定したときの試料の重量である。

圧密ナトリウムモンモリロナイト試料に含まれる水の蒸発のエンタルピー $\Delta H_v (M)$ は、Clausius-Clapeyron の式

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_v(M)}{R} \quad \dots (2)$$

に基づき決定した。相対部分モルエンタルピーは

$$\Delta \bar{H}_{H_2O} = \Delta H_v^0(H_2O) - \Delta H_v(M) \quad \dots (3)$$

の関係から決定した。ここで $\Delta H_v^0(H_2O)$ は純水の蒸発のエンタルピーである。相対部分 Gibbs 自由エネルギーは

$$\Delta \bar{G}_{H_2O} = RT \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^0} \quad \dots (4)$$

に基づき決定した。ここで P_{H_2O} はナトリウムモンモリロナイト中の水と平衡にある水蒸気圧である。 $P_{H_2O}^0$ は純水の298.15Kにおける蒸気圧である。広く用いられている圧密したMX-80ベントナイトについても同様に蒸気圧を測定した。

圧密モンモリロナイトと接する気相中の気体分子種をANELVA AQA-100MPX四極子質量分析計を用いて同定した。多量の水分子とともに極微量の H_2 、 CO 、 CO_2 および N_2 ガスを検出した。従って、圧力測定器の測定値に示す気相の全圧は水蒸気圧であると見なした。

Mac Science MXP³ X線回折装置を用いて 2θ で3~10度の範囲で回折ピークを測定し、底面間隔の値からモンモリロナイト層間の水分子数を決定した。測定中における試料からの水の蒸発損失を避けるため、測定時間は5分程度とした。試料室がある程度閉鎖的であるため、計測時間が10分以内であれば蒸発による回折ピークの変化は認められなかった。

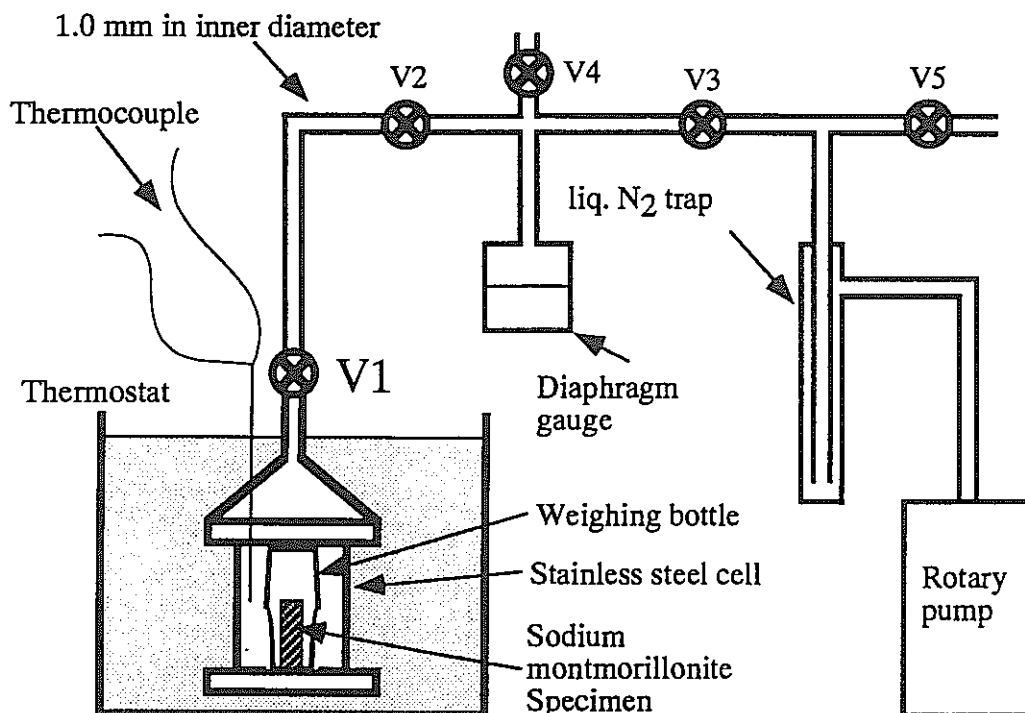


Fig.1 Experimental apparatus for measuring water vapor pressure in equilibrium with the water in compacted sodium montmorillonite. Temperature range is from 298 to 313K.

2.1.3 結果と考察

(1)底面間隔

乾燥密度 $1.20 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ 、初期の飽和含水率 31.2wt% の試料から含水率を低下させたときの圧密ナトリウムモンモリロナイト薄片の (001) 面に関する X 線回折像を Fig.2 に示す。回折ピーク A は 2 種類の異なるピークの重ね合わせで構成されていることが分かる。その一つは底面間隔 1.80nm であり、層間中に 3 層の水分子が存在することを示している^(5,14)。他の一つは底面間隔 1.60nm で、層間に 2 層の水分子の存在を示している。含水率 28、22、17% と含水率が低下するとともに、B₁、B₂、B₃ の回折像が得られた。これらのいずれのピークも他のピークと共に 1.60nm の底面間隔のピークを含み、層間に 2 層の水分子が存在する状態を示している。更に、含水率を 15、11、9wt% と低下させたとき、それぞれ、C₁、C₂、C₃ の回折パターンが得られ、いずれのピークにも 1.8nm の底面間隔のピークを含み、層間に 1 層の水分子を含むことが分かった。含水率 0.0wt% では、C のピークは消滅し、微少な D のピークが観測された。この底面間隔は 0.97nm で、層間に水分子層が存在しない状態を示している。このように、圧密試料中には、層間に異なる数の水分子層が存在することが分かる。ピークを分離して整理した結果、1 分子層と 2 分子層、2 分子層と 3 分子層が共存することが分かった。この結果を Fig.3 に示す。数%~20wt% 近くの含水率で 1 分子層が、10wt% 以上で 2 分子層が、25wt% 以上になると 3 分子層が認められる。

(2)平衡蒸気圧測定の確認

圧密ナトリウムモンモリロナイト薄片の水蒸気圧の温度依存性の結果を Fig.4 に示す。温

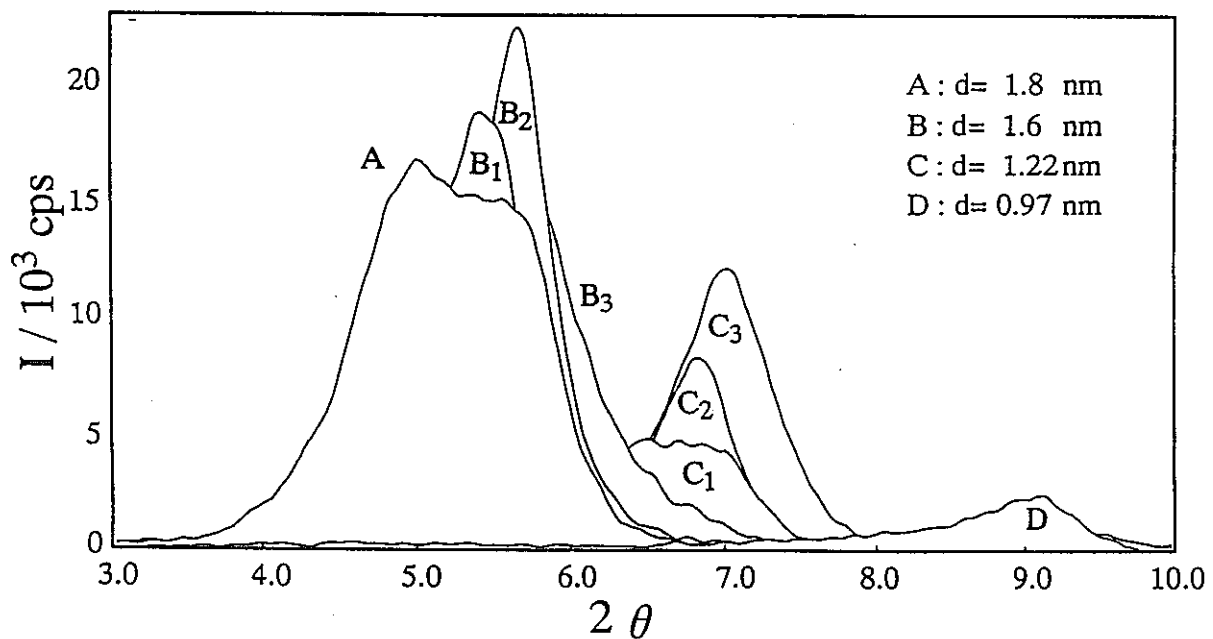


Fig.2 X-ray diffraction profiles for compacted Na-montmorillonite at the dry density of $1.20 \times 10^3 \text{kg/m}^3$. Water content of A, 31wt%; B₁, 28wt%; B₂, 22wt%; B₃, 17wt%; C₁, 15wt%; C₂, 11wt%; C₃, 9wt%; D, 0wt%.

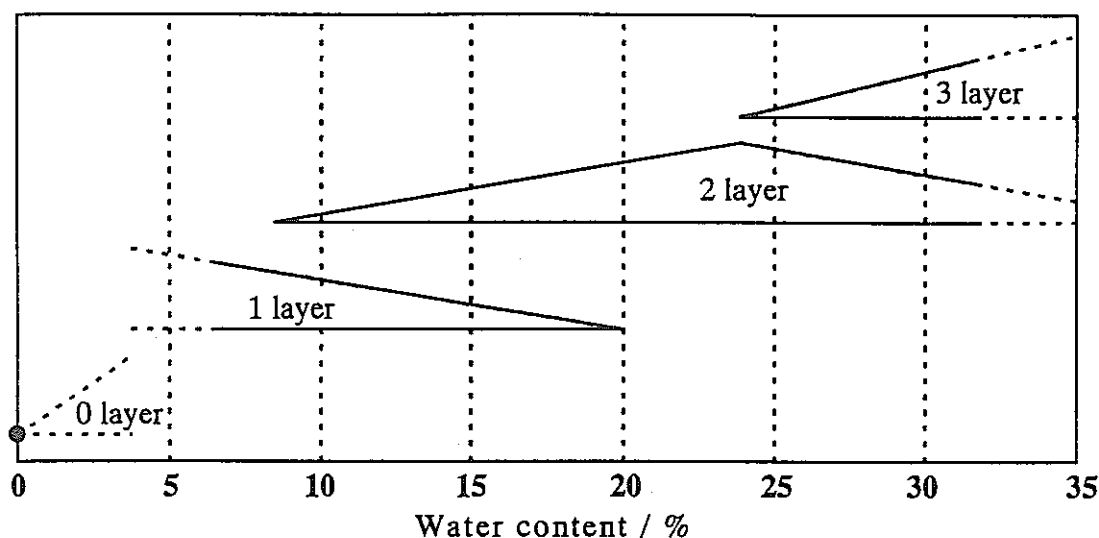


Fig.3 Basal spacing of compacted Na-montmorillonite as a function of water content; dry density, $1.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$.

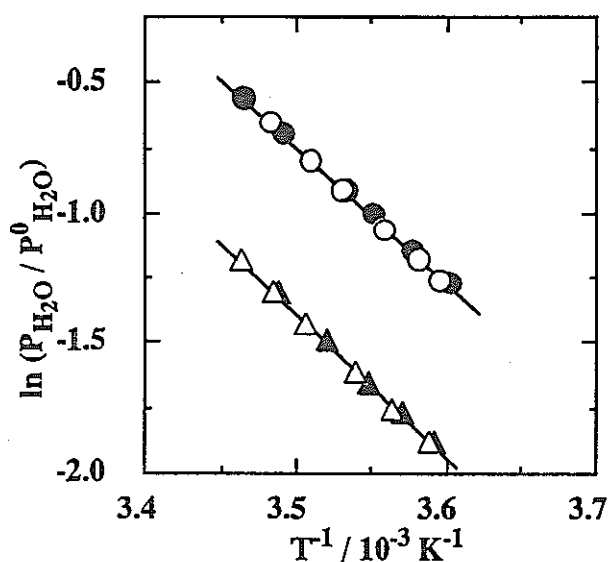


Fig.4 Temperature dependence of vapor pressure of water in compacted Na-montmorillonite at the water contents of 40.7%, \circ , \bullet ; 14.6%, \triangle , \blacktriangle .
 \circ and \triangle , upward temperature;
 \bullet and \blacktriangle , downward temperature.

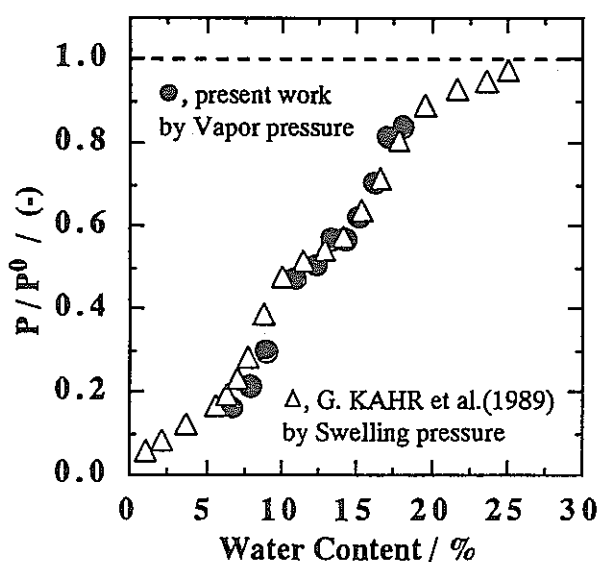


Fig.5 Activities of water in compacted bentonite MX-80 as a function of water content at 293.15K.
 \bullet , by vapor pressure method;
 \triangle , by swelling pressure method.

度上昇方向の所定の温度での一連の蒸気圧測定結果は下降方向での結果と良く一致している。従って、平衡水蒸気圧を測定していると判断できる。

(3)異なるベントナイト試料の蒸気圧

Fig.5に圧密ベントナイトMX-80中の水の活量(相対蒸気圧)の測定結果を、Kahrら⁽¹²⁾による膨潤圧測定の結果とともに示す。本研究の蒸気圧測定法の結果は膨潤圧測定の結果と良く一致していることが分かる。

Fig.6に圧密ナトリウムモンモリロナイトの蒸気圧測定の結果を、Mooneyら⁽⁹⁾によるナトリウムモンモリロナイト粉末の脱着等温線の結果とともに示す。本研究の結果はMooneyらによる粉末試料に対する結果と良く一致していることが分かる。乾燥密度0.80、1.20、1.76×10³kg/m³の水の活量の測定結果をFig.7に示す。Fig.5、Fig.6、Fig.7から、水で飽和した領域を別にして、水蒸気圧は乾燥密度に依存するのではなく、含水率に依存するとして良い。

(4) 層間水とそれ以外の水の存在率

乾燥密度0.80、1.20と1.76×10³kg/m³の圧密試料について、モンモリロナイトに含まれる水の含水量を水の活量に対してFig.8に示す。水の活量は0から13、13から22wt%および22wt%以上の3つの含水率領域に分かれると考えることができる。モンモリロナイト1.0g当たりの水の含水量で示すと、0から0.16、0.16から0.31および、0.31以上に対応している。この特徴的な挙動は粉末モンモリロナイトに対する水の吸着挙動と同様であることが分かる^(5,9)。いずれの乾燥密度でも、0から13wt%の含水率の領域で、1分子層が増加しやがて飽和する。13から22wt%では2分子層が、22から30wt%では3分子層が増加し飽和すると考えられる。その理由として、モンモリロナイト1.0g当たりの水の含有量0.16gで1分子層は飽和するが、2分子層は0.31で飽和し、2分子層は1分子層の水の含有量の2倍の存在量に相当している。また、Fig.3から1分子層は含水率が数wt%以上で、2分子層は10wt%以上で、3分子層は25wt%以上で見い出される。この結果はCasesらによる粉末試料⁽⁵⁾に対する結果と良く一致している。

高レベル放射性廃棄物処分の安全評価の観点

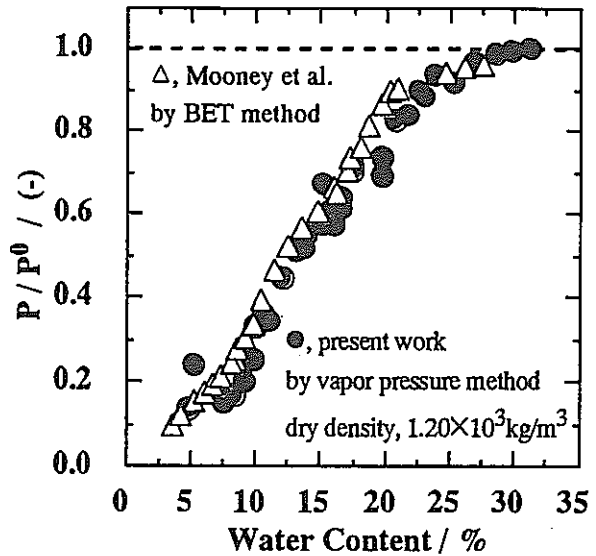


Fig.6 Activities of water in compacted Na-montmorillonite for compacted specimen by present authors at the dry density of 1.20×10³kg/m³ and for powder specimen by Mooney et al. at 298.15K.

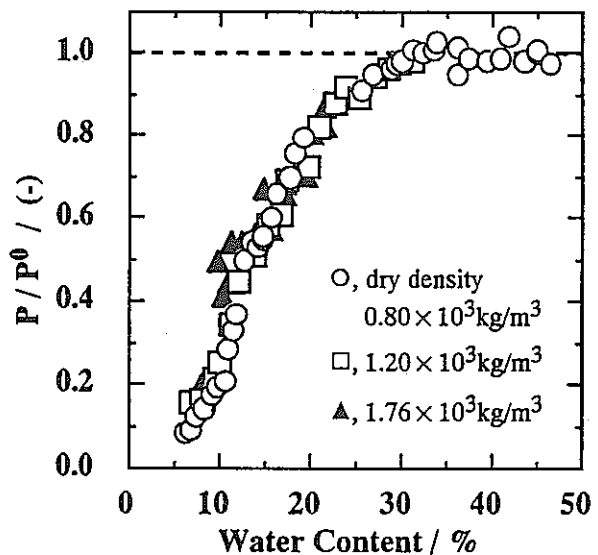


Fig.7 Activities of water in compacted Na-montmorillonite as a function of water content at 298.15K. Dry density, and initial water content: 0.80×10³kg/m³, 45%; 1.20×10³kg/m³, 31%; 1.76×10³kg/m³, 23%.

から、圧密モンモリロナイト中に層間水以外の水がどの程度存在するかが注目される。Fig.8から分かるように、乾燥密度 $0.80 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ の試料では、モンモリロナイト中の1、2、3層に属さない水は全含水量の50%である。しかし、乾燥密度 1.20 と $1.76 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ の試料ではこの様な水は無視できるほど少ない。

(5) 層間水の熱力学的諸量

Fig.9に乾燥密度 $1.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、初期含水率31.2wt%の圧密ナトリウムモンモリロナイトに含まれる水の相対部分モル Gibbs 自由エネルギー $\Delta \bar{G}_{\text{H}_2\text{O}}$ 、エンタルピー $\Delta \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ 、エントロピー $\Delta \bar{S}_{\text{H}_2\text{O}}$ を、Fig.3に基づく層間の水分子数および含水率に対して示す。含水率10wt%で、 $\Delta \bar{S}_{\text{H}_2\text{O}}$ は純水に対し、 $-20 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ となり、この値の絶対値は水の融解のエントロピーとほぼ等しい(15,16)。層間は2次元の構造であるので同様な構造として比較できないが、熱力学的には10wt%までの水についてモンモリロナイト中の層間水が氷程度に強く束縛されていることを示している。

一般に $\Delta \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ や $\Delta \bar{S}_{\text{H}_2\text{O}}$ は安定な化合物を形成する組成の前後で急激に変化する。従って、層間の水分子の数に応じて熱力学的諸量も急激に変化する可能性がある。Fig.9から分かるように、 $\Delta \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 $\Delta \bar{S}_{\text{H}_2\text{O}}$ は、層間の水分子数が3から2に変化する含水率の領域で、なだらかな変化が見られる。従って、3分子層と2分子層の間での熱力学的安

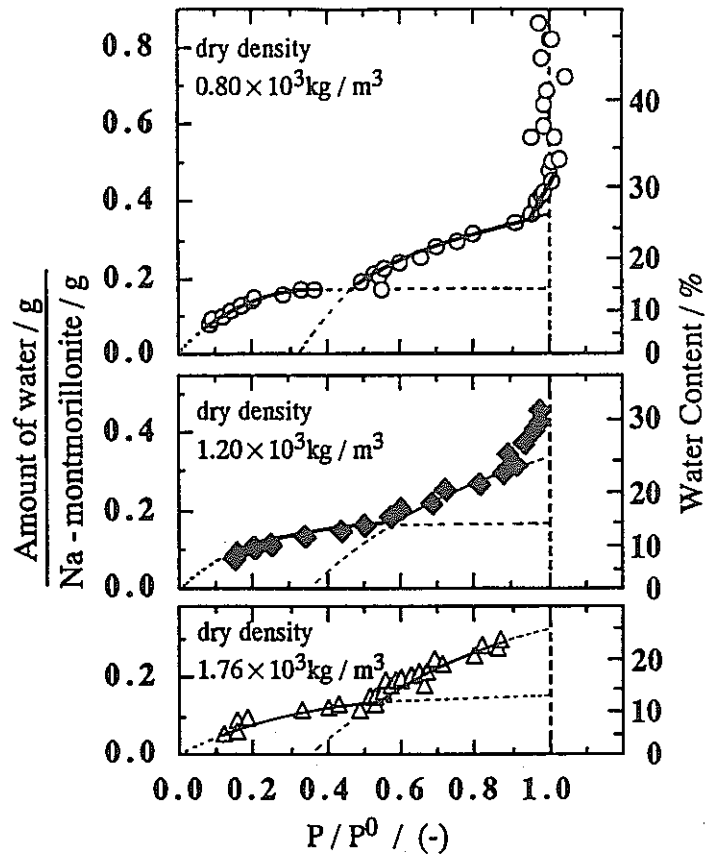


Fig.8 Amount of water in 1.0g of compacted Na-montmorillonite as a function of activity of water at 298.15K

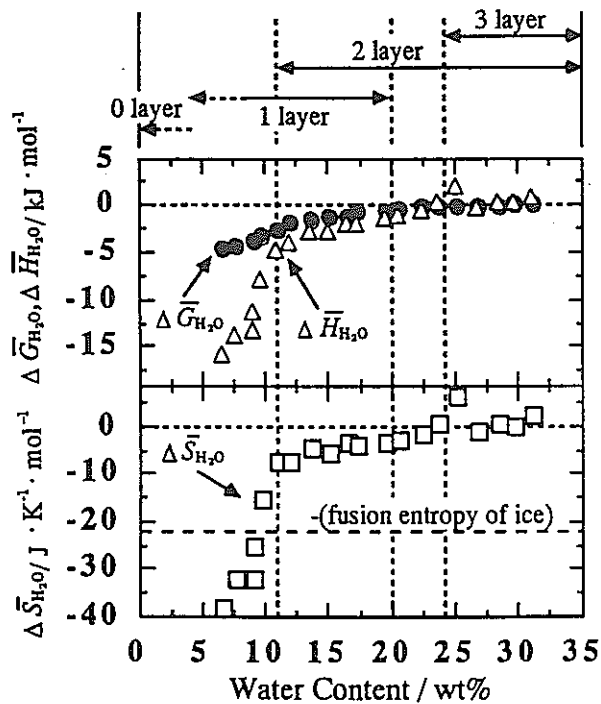


Fig.9 Thermodynamic quantities of water in compacted Na-montmorillonite as a function of water content at 298.15K.

Dry density, $1.20 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$;
Initial water content, 31.2%.

Table 1 Vapor pressure and activity of water in compacted Na-montmorillonite in accompanied with those of NaCl solution, sea water and saturated NaCl solution at 298.15K

		vapor pressure / k Pa	activity of water
pure water		3.168	1.000
----- compactd Na-montmorillonite -----			
dry density / $10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	saturated water content / wt%		
0.80	45.0	3.169	1.000
1.20	31.2	3.114	0.983
1.76	23.0	2.658	0.839
0.1M-NaCl		3.156	0.996
sea water (salinity:23)		3.148	0.987
saturated NaCl solution		3.098	0.978

定性にはほとんど差は無い。一方、2から1に層間の水分子数が変化する領域では、 $\Delta \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ および $\Delta \bar{S}_{\text{H}_2\text{O}}$ は明白な変化を示し、層間が1層である状態の水と、2層および3層の状態の水の間には安定性に差が存在することが分かる。この結果は、第1層の水が安定であるとする構造論的データとも一致している⁽⁷⁾。

既に3.の(4)で考察したように、水の活量に対して1分子層の吸着は0から13wt%、2分子層の吸着は13から22wt%、3分子層の吸着は22から30wt%で生じる。この結果はFig.4に示すX線回折による層間水分子数の数と比較的良く一致している。22から30wt%の含水率の領域には、3分子層、2分子層の水とともに、わずかの間隙水が含まれている。一方、 $0.80 \times 10^3\text{kg}/\text{m}^3$ の乾燥密度のモンモリロナイトでは含まれる全ての水の50%が間隙水又は粒界に存在する水である。

(6)層間外の水の溶液化学的特性

圧密ナトリウムモンモリロナイト中で、層間水以外の水の溶液化学的特性を考慮することは核種移行評価上重要である。

Table 1に、飽和したナトリウムモンモリロナイト中の水の蒸気圧および活量を、典型的な希薄電解質溶液である0.1M-NaCl溶液、海水および飽和NaCl溶液の水の蒸気圧および活量と共に示す。初期含水率31.2%乾燥密度 $1.20 \times 10^3\text{kg}/\text{m}^3$ 、初期含水率23.0%乾燥密度 $1.76 \times 10^3\text{kg}/\text{m}^3$ の飽和したナトリウムモンモリロナイトの活量はそれぞれ0.983と0.839である。希薄電解質溶液の典型的な例として、0.1M-NaOH溶液中の水の活量は0.996⁽¹⁷⁾であることが良く知られている。典型的な海水およびNaCl飽和溶液の水の活量はそれぞれ0.987と0.978⁽¹⁸⁾であることが知られている。従って、少なくとも乾燥密度 $1.20 \times 10^3\text{kg}/\text{m}^3$ よりも高い密度のナトリウムモンモリロナイト中の水の活量は希薄溶液ではなく、例えば海水のようなイオン強度の高い溶液と考えることができる。モンモリロナイト中の間隙又は粒界に存在する水で、このように高いイオン強度を有する水溶液について詳しく議論された例はない。

一つの考え方としてモンモリロナイトのシートが間隙内に複雑に入り込み、水を水和させたり解離させている状態を考えることができる。この様な間隙水として、間隙に密に入り込んだモンモリロナイトのシート表面からあまり離れていない電気3重層内部に存在する水が支配的であると見ることもできる。

高レベル放射性廃棄物地層処分の安全評価の一環として、圧密ベントナイト中の核種の収着挙動、溶解度および化学形を評価する必要がある。また、核種移行媒体である水の特性を明らかにする必要がある。従って、圧密ベントナイト中の水の熱力学的特性は基本的に重要なデータの一つである。今後、熱力学的特性とともに、ベントナイト中の水の動的特性についても更に検討する必要がある。

2.1.4 まとめ

圧密ナトリウムモンモリロナイト中の298.15Kにおける水の部分モル Gibbs 自由エネルギー $-\Delta\bar{G}_{\text{H}_2\text{O}}$ 、エンタルピー $-\Delta\bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ 、エントロピー $-\Delta\bar{S}_{\text{H}_2\text{O}}$ を決定した。

間隙水又はこれに近い状態の水の存在する含水率の領域を除くと、圧密モンモリロナイトの層間に存在する1分子層、2分子層および3分子層からなる水分子の層の存在および水の熱力学的特性は、ほぼ粉末のモンモリロナイトに吸着した水の特性と同様であった。熱力学的特性は乾燥密度にはほとんど依存せず、含水率によって支配され、1分子層は0～13wt%、2分子層は13～22wt%、3分子層は22wt%以上の含水率で主に存在することが分かった。

乾燥密度 $0.80 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ のナトリウムモンモリロナイトに含まれる全ての水の50%は、間隙水または粒界に存在する層間外の水である。乾燥密度 $1.20 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ および $1.76 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ の圧密モンモリロナイト中には、間隙水はほとんど存在せず、束縛された層間水が大半である。極めてわずかに間隙水又は粒界に存在する水があるとしても、海水又は海水以上のイオン強度を有する水であることが分かった。

圧密モンモリロナイト中の含水率10wt%以下で存在する層間水は氷と構造が異なり2次元構造であるが、氷程度には強く束縛された水であることが分かった。

参考文献

1. PNC: Research and Development on Geological Disposal of High-Level Radioactive Waste, First Progress Report, PNC TN1410 93-059, PNC, 1992.
2. SKB: R&D-programme 89, "Handling and final disposal of nuclear waste", SKB, 1989, p.101.
3. R. Pusch and H. Hökmark, "Basis Model of Water- and Gas-Flow Through Smectite Clay Buffers", *Eng. Geol.*, **28**, 379(1990).
4. Y. Torikai, S. Sato and H. Ohashi, "Thermodynamic properties of water in compacted bentonite

- under external pressure-free conditions", edited by R. C. Ewing and T. Murakami, *Mater. Res. Soc. Proc.*, Kyoto, 1994(in press).
5. J. M. Cases, I. Berend et al., "Mechanism of Adsorption and Desorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonite. 1. The Sodium-Exchanged Form", *Langmuir*, **8**, 2730(1992).
 6. J. Conard, H. Estrade- Szwarckopf et al., "Water Dynamics in a Planar Lithium Hydrate in the Interlayer Space of a Swelling Clay. A Neutron Scattering Study", *J. Physique*, **45**, 1361(1984).
 7. C. Poinsignon, H. Estrade-Szwarckopf et al., "Structure and Dynamics of Intercalated Water in Clay Minerals", *Physica B* **156** & **157**, 140(1989).
 8. J. J. Fripiat, A. Jelli et al., "Thermodynamic Properties of Adsorption Water Molecules and Electrical Conduction in Montmorillonites and Silicas", *J. Phys. Chem.*, **69**, 2185(1965).
 9. C. Poinsignon, J. M. Casas and J. J. Fripiat, "Electrical Polarization of Water Molecules Adsorbed by Smectites. An Infrared Study", *J. Phys. Chem.*, **82**, 1855(1978).
 10. R. W. Mooney, A. G. Keenan and, L. A. Wood, "Adsorption of Water Vapor by Montmorillonite. I. Heat of Desorption and Adsorption of BET Theory", *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1367(1952).
 11. J. L. Oliphant and P. F. Low, "The Relative Partial Specific Enthalpy pf Water in Montmorillonite-Water Systems and Its Relation to The Swelling of These System", *J. Colloid and Interface Sci.*, **89**, 366(1982).
 12. G. Kahr, F. Bucher and P. A. Mayer, "Water uptake and swelling pressure in a bentonite-based backfill", edited by W. Lutze and R. C. Ewing, *Mater. Res. Soc. Proc.*, **127**, Berlin, Germany, 683-689(1987).
 13. S. Dushman, "Scientific foundations of vacuum technique", p.32, John Wiley & Sons Inc.(1964).
 14. T. Watanabe and T. Sato, "Expansion Characteristics of Montmorillonite and Saponite under Various Relative Humidity Conditions", *Clay Sci.*, **7**, 129(1988).
 15. R. A. Robin, B. S. Hemingway, J. R. Fisher, Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 bar(10^5 pascals) pressure and athigher temperature, *Geol. Survey Bull.* 1452, 1978.
 16. D. Eisenberg and W. Kauzmann, The structure and properties of water, (OxfordUniv. Press., 1969) p.100.
 17. D. A. MacInnes, The principles of electrochemistry, (Reinhold,NewYork,1961) p.155.
 18. S. L. Clegg and M. Whitefield, "Activity Coefficients in Natural Waters", in Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, 2nd ed., K. S. Pitzer, ed. CRC press(1991).

(北海道大学 佐藤 正知)

第 2 章 T R U 核種の溶液化学実験 のための予備実験

2. TRU核種の溶液化学に関する研究

2.1 極低濃度アクチノイド溶液化学実験のための予備実験

これまでのアクチノイドの溶液化学実験の多くは、分離精製法の開発を主な目的とし、酸性溶液を対象としたものが大部分である。一方、多くの処分環境の地下水は、還元雰囲気の中性付近の溶液であると予想され、地中の移行挙動を把握することを目的とした実証的な溶液化学実験は、 10^{-10} M以下の極低濃度溶液を対象とすることとなる。例えば、従来のウランとプルトニウムに関する溶液化学的な実験を考えると、 $^{235,238,234}\text{U}$, $^{239,238}\text{Pu}$ を用いることが多く、中性水溶液での溶解度限度以上の濃度での実験が大部分である。分配吸着実験等に用いる測定法についても、SSB検出器又はGe検出器を用いた汎用の放射線エネルギースペクトル解析による方法は、これらの核種を用いる溶解度限度以下の溶液を用いる場合、十分な検出感度を有していないことも明らかである。

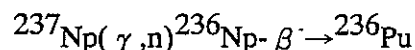
このような視点から溶液化学実験の第一歩として次の課題について検討した。

- 1、 ^{236}Pu (半減期2.85年) の製造とその利用。
- 2、高感度 α 線検出測定法としてのPSD液体シンチレーション法の検討。
- 3、高感度 α 線スペクトロメトリ法としてのSmF₃共沈法の検討。

別に、 $^{231}\text{Pa}(\gamma, n)^{230}\text{Pa}-\beta\rightarrow^{230}\text{U}$ 反応による ^{230}U (半減期20.8日) の製造とその利用も試みたが、予定した加速器のマシントimeが故障で利用できず今後に残されることとなった。また、Npについても ^{235}Np を利用できるようにすることが望ましいが、無担体での製造には高濃縮ウランの重陽子照射が必要であるので、その実現の可能性は小さい。

2.1.1 ^{236}Pu の製造とその利用

^{236}Pu は、半減期2.85年の α 放射体である。Pu同位体のなかでは、長い観察時間を必要とする極低濃度溶液化学実験に最適な核種である。その製造には制動放射による光子核反



応を利用する。

製造にあたっては、ターゲット核種の ^{237}Np 中のPu不純物を最少にすることと、ターゲットアセンブリからの二次中性子の発生が最少となるように留意しなくてはならない。

(1) ターゲットの作製と制動放射照射

<Np-Puの相互分離・精製>

Pu, Pa, Am等を不純物として含む ^{237}Np は、1~2Mの塩酸溶液とし、容積比で1/10の10wt%NH₂OH.HCl溶液を添加して加熱濃縮しNpをIV価に調製した。その後10M以上の塩

酸溶液とし、10mm φ x100mm(約8cm³)の陰イオン交換樹脂(Dowex1x8 200mesh以下) カラムに通じNp(IV),Pu(IV)を吸着させ、約100cm³(12カラム容量)の濃塩酸(10M以上)で洗浄し、11MHCl-0.1MNH₄I溶液約70cm³でPuをカラム内部でIII価に還元溶離した後、Npを0.1M HCl溶液60cm³で脱離回収した。この精製法は、照射前のNpの精製だけでなく、照射後のNpの回収とPuの精製にも共通に利用できる。

上記のように精製したNpは、濃縮乾固後、過酸化水素を添加し過酸化物の結晶を析出させ、過酸化物を0.1M硝酸溶液に溶解後、α線スペクトロメトリーで純度と濃度を検定し保存液を作製した。約10mgの²³⁷Np相当量の保存液を乾固後、イソプロピルアルコール約10cm³に溶解し電着溶液を調製した。内径10mmのガラスセルと白金のスパイラル陽極を用い、350V(30μA以下)で水冷下にアルミフォイル(陰極)にNpO₂として電着した。

<制動放射照射>

上記のように作製した、約10mgの²³⁷Npを含むターゲット3~4枚を石英カプセルに封入し、東北大学原子核理学研究施設の電子ライナック第1ビームコースの白金コンバータより発生する制動放射で照射した。²³⁷Npの光子反応による巨大双極子共鳴は約15 MeVに断面積の極大があり、制動放射のエネルギーは低いエネルギー部が最大の連続スペクトルであるので、電子の加速エネルギーを30MeVとし、電子線束70~140μAで、5~8時間の照射を行った。

(2) ²³⁶Puの生成量と放射化学的純度

照射後のターゲットは、短寿命の核分裂生成物の崩壊を待って、ターゲットの精製法と同じ方法で²³⁷Npと²³⁶Puを分離回収した。図-1に精製した²³⁶Puのα線スペクトルを示す。²³⁶Puの生成量は、ターゲットNp10mg当たり約10Bq/μA/hであった。放射化学的純度は照射条件、特に2次中性子の発生量に大きく依存し、²³⁸Pu/²³⁶Pu放射能比は0.5~0.007%の範囲で変動した。最も放射化学的純度の低い場合でも、²³⁸Puを利用した場合よりPuの比放射能を格段に向上させることができ、溶液化学実験に²³⁶Puを利用できることとなった。

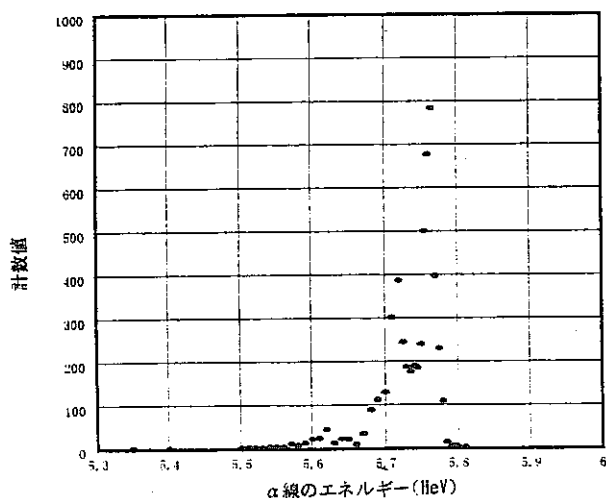


図-1 精製²³⁶Puのα線スペクトル

2.1.2 TBP含有シンチレータによるPSD液体シンチレーション測定法

(TBP含有シンチレータ/Hydrate Nitrate Melt 分配抽出測定予備実験)

液体シンチレーション法は α 線の絶対測定法(計数効率が100%)であることに最大の長所がある。特に、 α 線によるシンチレーション発光が、 β 線又は γ 線による発光に比べて遅い現象であることを利用したパルス波高弁別法(PSD法)を適用できる場合には、かなりの高感度測定も可能である。しかし、シンチレーションカクテルに測定対象試料を混合することは必ずしも容易ではなく、市販の乳化シンチレータ等を利用する場合は、容積比を1/5程度に押さえる必要があり、結果的に高い計数効率という長所を活かすことができないことが多い。そのためには測定試料の前処理濃縮法を併用する必要がある。測定試料の濃縮と妨害核種を除去する方法として、Mcdowell等が開発した抽出シンチレータ法は非常に有望ではあるが、組成が明らかにされておらず、且つIII価のアクチノイドを抽出するためにキレート系の抽出剤を使用しているために、pH領域の溶液を用いる必要があるなどの点で未だ充分にその本質的な長所を活かすことができていない。

最近、融解含水硝酸塩/TBP抽出系が、IV,VI価のアクチノイドだけでなく、III価のアクチノイドに対しても非常に高い抽出分配比を示し、分離回収法として有望なことを発表した。TBPは、最も広く用いられるナフタレン系のシンチレータに対してクエンチングの少ない抽出剤としても知られており、TBP系のシンチレータを用いてアクチノイドのPSD測定ができれば、アクチノイド核種の酸化数による弁別抽出測定に結び付くとの希望を持って、基礎的な検討を行った。

(1) PSD液体シンチレーション法とTBP含有シンチレータの特性

TBP含有のPSD用抽出液体シンチレーションカクテル(以下TBPシンチ)として試験的に、ナフタレン $0.2\text{g}/\text{cm}^3$,PBBO $4\text{mg}/\text{cm}^3$ を含む $10\text{v}/\text{v}\%$ のTBP-トルエン溶液を調製し、いくつかのアクチノイド核種の抽出測定を試みた。図-2には、PSD法の原理とTBPシンチの特性を示す。図-2のデータ取得に用いた測定試料は、娘核種の ^{233}Pa と放射平衡にある ^{237}Np の希硝酸溶液を $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と $\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}$ 比が5.5となるように混合したものを、室温でTBPシンチで抽出したものである。立上り時間スペクトルには明瞭に2本のピークが分離されており、遅いほうのピーク(約 100nsec のピーク)が ^{237}Np の α 線に相当する。エネルギースペクトルには、 α 線に相当する鋭いピークと ^{233}Pa の β 線と γ 線に相当する幅のある連続スペクトルが見られる。立上り時間の遅いパルスと同時に計数されるエネルギースペクトルでは、連続スペクトルが除去され、容易に α 線強度の測定が可能となる。尚、上記の条件では、かなりのNp(V)が抽出前の硝酸溶液には含まれていたと推定されるのに対して、抽出率はPa,Np共に100%であり、抽出後の無機相には放射能は検出されなかった。

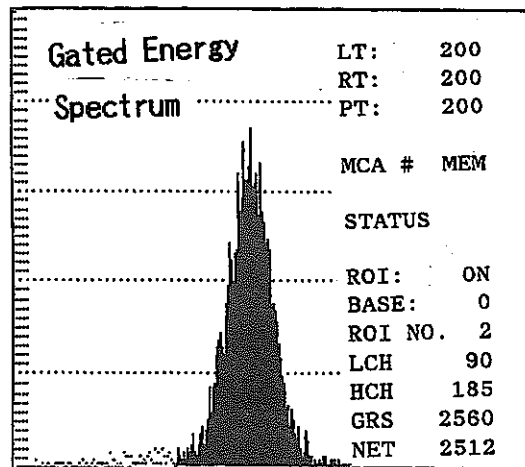
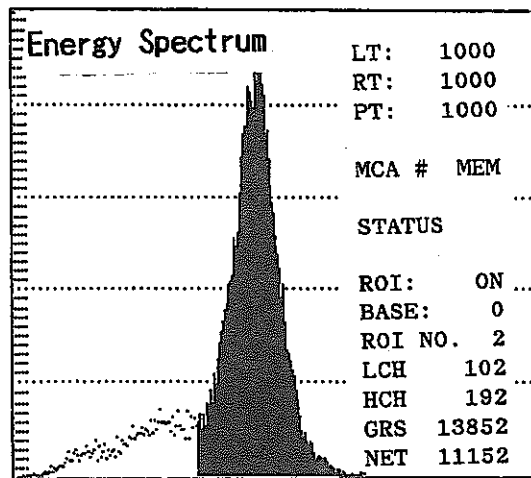
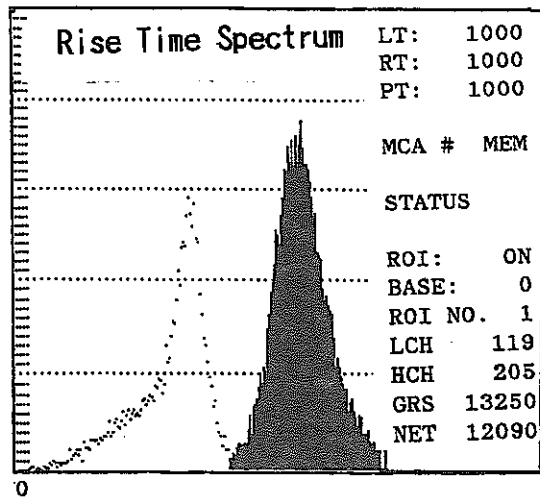


図-2 TBP含有抽出シンチレータによるPSD法の概要

(2) TBP含有シンチレータによるアクチノイドの弁別抽出

図-3には、無機相の H_2O/Ca 比を変化させた時の、TBPシンチレータによる抽出率の変化を示した。有機相はTBPシンチレータによる直接測定結果を、無機相はドータイトのシンチゾル500との混合カクテルによる測定結果を、共に計数効率100%と仮定して抽出率を算出した。Am(III),Np(IV)とPu(IV)は、 H_2O/Ca 比6以下で定量的に抽出される。Am(III)の抽出率は H_2O/Ca 比が6以上になると減少するが、Np(IV)とPu(IV)は H_2O/Ca 比を8程度まで大きくしても抽出率の目立った減少は見られない。特異的であるのは、U(VI)の抽出率の変化である。この変化は、U(VI)の無機相への溶解度の制限によるものか、それともウランル構造のアクチノイドに特徴的であるのか、今後の慎重な検討が必要であろう。今回の予備実験は、TBP濃度一定の条件で行ったが、それを変化させることにより酸化数弁別抽出の可能性は大きくなると考えられる。

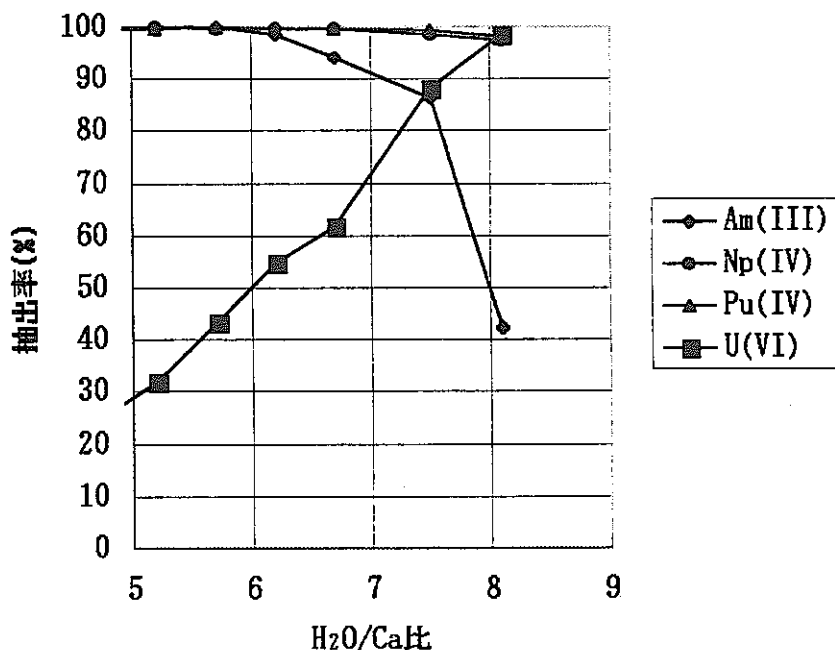


図-3 TBP含有シンチレータによるアクチノイドの抽出

2.1.3 フッ化サマリウム共沈法による高濃縮・高感度測定法の予備的検討

TBP含有シンチレータによるPSD測定法とは異なった高濃縮・高感度 α 線測定法として、ランタノイドフッ化物による共沈法に注目し予備実験を行った。その結果、 $200 \mu g/cm^2$ を越えない LaF_3 の沈殿を利用すれば、 α 線のエネルギー分解能を大きく劣化させ

ることなくSSB検出器での定量的なアクチノイド核種の α 線のスペクトル測定が可能であることが判明した。そこで、測定可能な α 放射体 ^{147}Sm を天然同位体として含むフッ化サマリウム SmF_3 を共沈担体として利用すれば、計数効率の内部標準として利用できることに着目し、酸化数による共沈挙動の相違について検討した。

溶液量 10cm^3 の希硝酸溶液を用いた時の、 Am(III) , Np(IV) , Pu(IV) , U(VI) の共沈率の Sm 担体添加量による変化を図-4に示した。図-4より、III価とIV価のアクチノイドは、 0.1mg/cm^3 以上の Sm の添加で殆ど全量が共沈できるのに対して、 U(VI) は殆ど共沈しないことが判る。 ^{147}Sm の α 線エネルギーは 2.23MeV であり、アクチノイド核種のエネルギーとは十分に離れており、特に高分解能の測定を必要としない場合には、アクチノイド核種とのスペクトル上での識別は容易である。

天然の Sm の比放射能は約 130Bq/g である。測定試料を直径 35mm の濾紙に捕集する時には、 Sm 担体量と 1mg が利用できるので、 0.13Bq の Sm を内部標準として使用することができる。計数効率 10% とすると Sm 担体量の 1mg は 0.013cps に相当するので、 SmF_3 沈殿捕集測定は極低濃度アクチノイド核種の、高濃縮・高感度測定法として有望である。

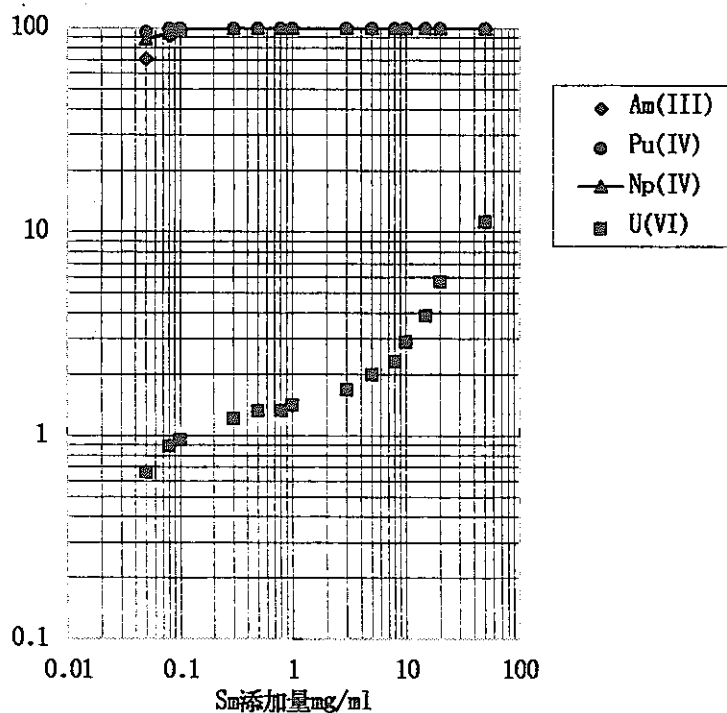


図-4 SmF_3 によるアクチノイドの共沈挙動

第 3 章 入門 アクチノイド元素の
物理化学（仮題）

3. 入門 アクチノイド元素の物理化学 (仮題)

3. 1 目次案

第1章 アクチノイド科学の基礎

- ・原子核、電子配置、アクチノイド化学の基礎
- ・天然に存在するアクチノイド元素
- ・超ウラン元素

第2章 水溶液中におけるアクチノイドイオン

- ・イオン種、水和、加水分解、不均化反応、酸化還元
- ・ランタノイド元素との化学的類似性
- ・コロイド、重合
- ・Eh-pH線図 (プルベール線図)

第3章 溶液内反応と熱力学的緒論

- ・溶解度
- ・安定度定数
- ・吸着、 K_d
- ・錯形成

第4章 核燃料サイクルにおけるアクチノイド元素の物理化学

- ・軽水炉燃料の再処理 (溶媒抽出とストリッピング)
- ・地層処分と遅延効果

3. 2 「第1章 アクチノイド科学の基礎」の内容案

第1章 アクチノイド科学の基礎

1. 1 放射能、安定核種、放射性核種
1. 2 原子核の大きさと結合エネルギー
1. 3 放射性崩壊
 1. 3. 1 重粒子放出
 - 〈 α 崩壊〉
 - 〈自発核分裂〉
 1. 3. 2 β 崩壊
 1. 3. 3 γ 遷移
 1. 3. 4 放射性崩壊の速度
1. 4 天然の放射性核種
 1. 4. 1 誘導天然放射性核種
 1. 4. 2 一次天然放射性核種
 - 〈ウラン系列〉
 - 〈アクチニウム系列〉
 - 〈トリウム系列〉
 1. 4. 3 天然の原子核連鎖反応
1. 5 超ウラン元素
 1. 5. 1 超ウラン元素の発見
 1. 5. 2 原子炉を利用した超ウラン元素の製造
 1. 5. 3 核分裂性核種
 1. 5. 4 バックエンド化学における超ウラン元素
1. 6 アクチノイド元素化学の特徴
 1. 6. 1 周期律表におけるアクチノイド元素
 - 〈電子配置〉
 - 〈アクチノイド収縮〉
 - 〈水溶液中の酸化状態〉
 - 〈5 f 電子の局在と非局在〉
 1. 6. 2 アクチノイド分離化学
 1. 6. 2. 1 軽アクチノイド元素分離
 1. 6. 2. 2 重アクチノイド元素分離（Ⅲ価状態での分離）
 1. 6. 3 アクチノイド核種の生成・分離の実例

1章 アクチノイド科学の基礎

古典力学と電磁気理論が体系化され、J. Daltonの原子論とMendeleevの化学元素に関する周期律が広く支持されて近代科学の骨組みが完成した19世紀後半には、原子の本質は未解明であるものの、宇宙と自然を理解するための基礎は確立したとの考えが支配的であったとされている。MaxwellとBoltzmanが気体分子運動論と熱力学に原子論によって理論的な根拠を与えたことにより、その方法論は宇宙の問題にも適用できると考えられるようになっていた。まさに、その19世紀の終わりから20世紀初頭の約20年間にそれまでの物質観と自然観の根本的な変革に結びつく大発見があいつぎ、放射能の発見、原子核の存在、 α 崩壊、 β 崩壊と γ 線放射の3種類があること、その崩壊速度が確率則に従うこと、及び放射性崩壊が元素変換によるものであること等が明らかにされた。その経緯は、偶然と幸運に加えて先駆者達の才能、努力と情熱によるものであり、現在原子力に関する者にとって忘れることのできないものである。以下にその歴史を大まかにまとめる。

Henri Becquerelは、祖父の時代からの燐光の研究を引き継ぎ、1880年代より硫酸ウラニルカリウム($K_2UO_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$)の燐光について研究していた。当時燐光と蛍光の区別は明確でなく、熱輻射とは明らかに異なった光源として燐光は注目を集めていた。1895年にW. C. Roentgenがクック管から強い透過力を持つX線が発生していることを発見した。クック管からは強い蛍光が発生していることは周知であったので、この発見が物質観の根本的な変革に繋がるとは認識されないまでも、当時の物理と化学で理解できない全く新しい現象として多くの科学者の興味をかきたてるに十分なものであった。BecquerelもX線と燐光との関係に注目し実験を行ったが、その結果は、ウランに燐光を起こすエネルギー源としての日光等による励起が必要ないことを示す、全く予想外で極めて不可解なものであった。彼は、1896年2月に、硫酸ウラニルカリウムの結晶を明るい日光にさらすと、写真乾板への感光作用を持つ目に見えない透過性の放射線が発生するという観察結果を発表した。この透過性放射線は燐光とは明らかに異なるものである。実はウランの放射能の発見に他ならないこの発表に続いて、彼はこの放射線の発生は、日光の強さに無関係で、ウラン化合物に共通の性質であり、感光作用の大きさがウラン量に比例すること、電離作用を持つこと等を確認した。この発見は不幸にして発表当時は余り注目されるものとはならなかったが、Marie Skłodowska Curieが博士論文のテーマとしてこの現象に取り組むきっかけとなった。彼女の夫のPierre Curieは、1895年に有名なCurieの法則（今日ではCurie-Weissの法則と呼ばれる）を発表する等、磁気物性物理に大きな貢献をした将来を囑望される新進の物理学者であったが、彼女の研究に全面的に協力することとなった。1898年に彼等は、この現象はウラン原子の固有の性質であるとして、それに放射能という名称を与えた。その後、トリウム化合物も同じような能力を持つことが明らかとなり、天然のウラン鉱物の放射能がそれから分離されたウランよりも強いことを見出した。彼らは、ウランより放射能の強い未知の化学元素がウラン鉱石中に含まれると予想し、放射化学的な分離実験を繰り返しポロニウムとラジウムを発見した。彼等は1902年までにラジウムが新元素であることを分光学的に確認しその原子量を226.5と決定した。

X線と放射線の本質にせまる重要な貢献は、E. Rutherfordとその共同研究者によってなされた。彼等は、

1899年迄にウラン線の薄いアルミニウムによる吸収実験によって、透過力の小さい α 線と透過力の大きな β 線があることを示し、それとは別にBecquerelとCurieは、 β 線の磁場による偏向を観測し、 β 線が高速の電子線であることを確認した。J. J. Thomsonが電子を発見したのはそのほんの少し前の1897年である。 α 線の磁場による偏向の実験は β 線の実験より困難であったが、電荷と質量の比が水素原子の約半分であることが明らかとなり、ヘリウムイオンであるらしいことが示された。RutherfordとT. Roydsが分光学的にヘリウムのスペクトルを確認したのは1909年である。

この当時の放射能測定のもっとも強力な手段は検電器であった。トリウム放射能測定中に電位計の指示が異常になることにRutherfordが気付いたのが、放射能の本質が元素変換によるものであることを知るきっかけとなった。彼はトリウムから放射性気体が放出されているとして、emanationと名付けた。ラジウムからもemanationが発生することが判明し、F. Soddyはそれが原子量の大きい不活性ガスであることを確認した。1899年に分離された新元素のアクチニウムからもemanationの発生が確認できたが、ウランからのemanationは確認できなかった。その一方で、精製直後のウランとトリウムの放射能が弱くなることが観察され、トリウムからトリウムX (^{224}Ra)、ウランからウランX (^{234}Th , ^{234}Pa)が分離され、いずれも β 線を放出することが確かめられた。トリウムXとウランXの分離後にトリウムとウランの放射能は一時的に弱くなるが、数日内に回復し、逆に分離されたトリウムXとウランXの放射能が減少することが十分な確度で示された。炭酸塩、水酸化物沈殿への共沈挙動はトリウムXとウランXがそれぞれトリウムとウランとは異なる化学元素であることを示し、トリウムとウランはそれぞれの生みの親であると考えられた。量子論が未だ確立せず、原子の構造も原子核の存在も知られていないのに、RutherfordとSoddyは1903年にこれらの知識を総合して、放射能は自発的な元素変換に伴い発生するものであるとの結論を報告した。

1903年に、Curie夫妻は熱量測定によってラジウムの放射線によるエネルギーを約100KCal/g/hと発表した。この発表は社会的に非常に大きな関心を集め、今では好ましくないとされるラジウム等の多くの利用開発熱を煽る効果があったことは否定できない。A. Einsteinが1905年に特殊相対性理論を発表し質量とエネルギーの等価を示したことにより、実験的根拠は不十分であったものの、この膨大なエネルギーがほんの僅かの質量の減少で説明できることが明らかとなった。

J. J. Thomsonが陰極線の正体が電子であることを示したことにより、原子に何らかの構造があることが確信された。当時原子量概念は確立し、アボガドロ数は測定されており、原子の大きさが 10^{-8}cm のオーダーであることは知られていた。長岡半太郎は逸早く太陽系に類似した有核原子模型を提案したが、Thomson等は原子の大きさ全体にプラスとマイナスの電荷が一樣に分布した原子模型を提唱していた。1911年に発表されたRutherfordの有名な α 線の金属箔による散乱実験の結果は有核原子模型を支持するものであり、原子の質量とプラスの電荷が原子よりはるかに小さい直径 10^{-12}cm 程度の領域に存在することを疑いもなく示すものであった。実験結果とその説明が明確であるに反して、このような奇妙な体系が物理的に安定に存在しうることを理解することは非常に困難であった。1913年にN. BohrはM. Planckの量子仮説に基づき電子軌道の概念を導入して水素原子のスペクトルを説明し、有核原子模型は動かし難いものとなったが、量子力学が確立し理論的な説明ができたのは1926年以降である。

第1次世界大戦(1914~1918)は一時的な停滞をもたらしたが、戦後には再び華々しい発明・発見が続い

た。その主なものをその歴史的意義とともに以下に列挙する。

- 1、1919 Rutherford 核変換反応 $^{14}\text{N} + \alpha = ^{17}\text{O} + ^1\text{H}$ の発見。(陽子の確認)
- 2、F. W. Astonによる質量分析計の発明と原子質量の測定。同位体の実験的確認と質量エネルギー等価説の証明。
- 3、1931 W. Pauli 「ニュートリノ仮説」を発表。 β -崩壊でのエネルギーと運動量の保存則の成立。
- 4、1932 J. Chadwick 中性子の発見。
- 5、1932 W. Heisenberg 原子核モデルを発表。
- 6、1932 C. D. Anderson 陽電子の発見。
- 7、1932 H. C. Urey 重水素の発見。
- 8、1932 E. O. Lawrence サイクロトロン発明。
- 9、1934 E. Fermi等 β 崩壊の理論を発表し中性子誘起核反応を研究。
- 10、1934 I. Curie, F. Joliot Curie 人工放射性同位元素を作る。
- 11、N. Bohr 原子核の液滴模型を発表。
- 12、1935 A. J. Dempster ^{235}U を分離。
- 13、1938 O. Hahn, F. Strassmann ウランの核分裂を発見。

このような発明、発見がヨーロッパにおいて連続して可能であったことには、新しい現象が真に革新的であり多くの優れた科学者が実験研究に没頭したことに加えて、交通と通信手段が急速に進歩し情報交換が公開で活発に行われたことも大いに寄与したものと考えられる。X線は発見後直ちに医学的な利用が開始された。その結果、クック管から発生する放射線の物理作用によって急性皮膚炎が発症することも、既に1896年に米国の医者達によって検討され、ウラン鉱石から分離された放射性的物質の放射線によって火傷の発生も認められていた。このように新技術について潜在的な危険が一部の科学者達によって既に認識されていたにも拘わらず、Curie夫妻の発熱量の測定後直ちに、この膨大なエネルギーを兵器として利用する可能性が検討され、1932年には中性子の発見に触発されて L. Szilard は中性子連鎖核反応について議論している。Fermi達の中性子核反応の研究成果の蓄積に加えて核分裂が発見されたことは、新現象をエネルギーとして利用する試みにとって決定的な動機を提供するものとなった。1939年には、Fermi, Szilard, H. von Halban, F. J. Curie等によってそれぞれ独立に、核分裂に伴い中性子が発生することが発見され、F. J. Curieは核分裂連鎖反応の理論を発表し特許を取得している。

放射能の発見の歴史的意義は、ギリシャ哲学で思索的に発想されて以来、不生、不滅、不可分とされてきた原子が、内部構造を持ち、相互に転換する存在であることを明確に疑いもなく示したことにある。原子と化学元素の関係を明確にし、多くの元素に同位体が存在することを知るには、Astonの業績が決定的な役割を果たした。彼の業績により原子質量と化学元素の原子量との関係が明らかとなり、量子力学は周期律に明確な根拠をあたえ、古典的な物質観と自然観は一新された。

1、1 放射能、安定核種、放射性核種

原子核の種類、即ち核種を指定するには、核電荷（陽子の数、即ち原子番号Z）と質

量数A（陽子と中性子の個数の和、即ち核子数）を用い、核種を表記するときには原子番号にかわって化学元素の記号と核子数を用いる。Zが同じでAの異なる核種を同位体(isotope)と呼び、Aが同じでZの異なる核種を同重体と呼ぶ。ある核種の励起状態が比較的長い寿命を持ち核異性体として区別する時には核子数に続けてmを表記する。現在、109種類の化学元素の存在が確認されている。そのうち国際的に共通の元素記号が承認されているのはアクチノイド元素の最後のメンバーの103番元素ローレンシウム(Lr)までである。

現在一般的に放射性核種と安定核種の区別が行われている。しかしながら、実のところ科学的に明確に安定核種と放射性核種を区別することは不可能であり、放射性崩壊が観測されるかどうかによって区別されているにすぎない。それでも、現在半減期が 10^{15} 年より短い核種の放射性崩壊は殆ど全て測定されており、それより半減期の長い核種の放射性崩壊は、放射能は極めて微弱であるので、極く特殊な分野を除いて科学的あるいは社会的に取り上げる必要がないといえよう。

JISでは、放射性崩壊を「ある核種が自発的に粒子若しくは γ 線を放出したり、軌道電子捕獲に伴ってX線を放出したり、又は自発核分裂を起こしたりして他の核種に変わる現象。」とし、安定核種を「放射性崩壊をしない核種。」、放射性核種を「放射性崩壊をする核種。」と説明している。この安定核種と放射性核種の定義は、論理的には完璧と考えられようが、近年の統一理論では陽子も崩壊することが予言されている。その立場にたてば、全ての原子核に崩壊の可能性があることになる。一方、ICRPの勧告をもとに、放射線と放射性物質の利用に伴う放射線障害を防止することを目的とした我国の法令による規制体系では、科学技術庁告示によって、放射能の強さ（量）とそれを含む物質の濃度によって放射性物質として規制する物を定義している。

現在その存在が確認されている約1700種類の核種のなかで、半減期が 10^{18} 年より長く安定核種と言いうるものは合計267個である。これらの核種について、核子数(A)及び陽子数(Z)と中性子数(N)のバランスを検討すると核種の安定性には次のようなある種の規則があることが窺える。

- 1、A=5の核種は存在せず、A=8に安定核種はなく最も半減期の長いものでも ${}^8\text{Li}$ の0.84秒である。
 - 2、安定核種の約60%は核子数が偶数である。そのほとんどはZとNが共に偶数のeven-even核であり、ZとNが共に奇数のodd-odd核は重水素(${}^2\text{H}$)、 ${}^6\text{Li}$ 、 ${}^{10}\text{B}$ 、 ${}^{14}\text{N}$ 、 ${}^{50}\text{V}$ 、 ${}^{180}\text{Ta}$ の6種類だけである。 ${}^{50}\text{V}$ 、 ${}^{180}\text{Ta}$ についてはその放射能は未だ確認されていないが放射性崩壊が予見されている。明らかにodd-odd核は不安定である。
 - 3、核子数が奇数の安定核種は、Zが奇数の核(odd-even核)とNが奇数の核(even-odd核)がほぼ同数である。
 - 4、核子数が奇数の同重体には安定核種1個だけが存在する。
 - 5、核子数が偶数の同重体には安定核種2個が存在し、その原子番号が2異なる。
- 規則1はヘリウムの原子核が特別に安定であることにより説明される。規則2と3は、

原子核内部では陽子と中性子の区別がないことと、核物質の偶奇性に由来する。

規則4と5は、Mattauchの同重体則と呼ばれるものであり、基本的にはβ崩壊に対する安定性を表現する規則であり、規則4は $7 \leq A \leq 209$ で、規則5は $73 \leq A \leq 198$ で成り立つが、α崩壊に対して不安定な ^{147}Sm が規則4の、 ^{144}Nd , ^{146}Sm , ^{148}Sm , ^{152}Gd , ^{174}Hf , ^{186}Os , ^{190}Pt , ^{204}Pb が規則5の例外となる。又、β崩壊についても、核子数96, 124, 130, 136, 180に3個の安定核種が存在し、核子数178, 182, 188, 194に1個しか安定核種が存在しないことが規則5の例外として見られる。これらの経験的法則は原子核の結合エネルギーによって説明される。

1、2 原子核の大きさと結合エネルギー

原子核の大きさは、有名なRutherfordの散乱実験で最初に測定され、 10^{-15}m (fm)程度であることが示された。原子核の大きさは、電荷分布または質量分布により決定される。前者は電子線散乱、軽い原子核の鏡像核のβ崩壊のエネルギー、μ中間子原子のX線エネルギー等によって決定され、後者は陽子、中性子、α線等の重粒子散乱によって決定される。両者の結果は、電荷と質量の一樣分布を仮定した平均半径(R)の一つの経験式

$$R = a \times A^{1/3} \quad a = 1.2 \times 10^{-15}\text{m} \quad (1)$$

によって非常によく近似できることが明らかとなった。このことは原子核の体積が核子数Aに比例することを意味するので、陽子と中性子の質量が等しいとして原子核の密度は全ての核種で殆ど一定と見なしうることとなる。核子の質量を中性子と陽子の質量の平均とすると原子核の密度は、約 $1.2 \times 10^{14}\text{g/cm}^3$ である。

原子核の安定性を決定する最も重要な因子はその結合エネルギーである。原子番号Z、中性子数Nの原子核の質量を $m_{Z,N}$ としを陽子の M_p を中性子の質量とすると、Einsteinの質量とエネルギーの等価式 $E=mc^2$ を用いて結合エネルギー $B_{Z,N}$ は

$$B_{Z,N} = \Delta m_{Z,N} = Z \times m_p + N \times M_n - m_{Z,N}$$

で定義できる。実際には原子質量 $M_{Z,N}$, M_H を用いて電子の質量とその結合エネルギーを含む原子システム全体の安定性を表わす公式が用いられる。

$$B_{Z,N} = \Delta m_{Z,N} = Z \times M_H + N \times M_n - M_{Z,N} \quad (2)$$

$\Delta m_{Z,N}$ は質量欠損と呼ばれる。原子質量は、高分解能の質量分析と放射性崩壊のしきい値(Q値)によって決定される。原子質量を同位体存在比で加重平均したものが原子量である。殆どの重元素の原子量は、地球、月、火星、及び隕石で一定であることが確かめられ、これらの天体が共通の元素創製の歴史を持つことの証拠とされている。しかし、人工のアクチノイド元素、あるいは特に、原子炉照射された試料中では原子核反応により同位体組成が変化しているので、原子量が一定ではなく、個々の試料について同位体組成を明らかにしなければ、重量測定データと原子数・モル数とが1対1で対応しない。

中性子の質量は、質量分析で測定することはできないし、放射性崩壊でも直接測定されていない。最も単純な原子核は陽子と中性子が結合した重水素であり、重水素の原子質量は質量分析で測定される。

中性子の質量は、重水素の結合エネルギーを精密に測定して間接的に求められたものである。重水素の結合エネルギーは、重水素の高エネルギー光子による分解反応のしきい値と陽子と中性子の融合反応に伴い発生する γ 線のエネルギーから求められた。

原子質量の基準は、1個の ^{12}C の中性原子の質量を12.000000uとする原子質量単位uである。この基準では1モルの同位体不純物を含まない ^{12}C の質量は12gとなる。最新のuの評価値は、

$$u = 1.6605655 \times 10^{-24} \text{g} = 1.49244 \times 10^{-10} \text{J} = 931.5016 \text{MeV} \text{ であり、}$$

中性子、陽子、電子の静止質量は、

$$M_{\text{H}} = 938.7906 \text{MeV}$$

$$M_{\text{n}} = 939.5730 \text{MeV}$$

$$M_{\text{e}} = 0.51100 \text{MeV}$$

である。核種ごとの原子質量の評価値は（または質量欠損）、多くのハンドブックに記載されており、結合エネルギーの計算に用いることができる。

原子質量単位での ^{12}C の質量欠損は0MeVとなる。原子核物理、放射化学、核化学分野のハンドブックでは、質量又は結合エネルギーのかわりに、この統一尺度での質量欠損 ($M_{\text{Z,N}} - A$) を記載したものが多い。（実際の ^{12}C の結合エネルギーは92.16279MeVである。）真の結合エネルギーを求めるためには、陽子と中性子の質量欠損を上記の静止質量とuとの差で定義し、式(3)を用いて計算しなくてはならない。

各々の質量数で最も安定な核種の近傍核について、1核子あたりの平均結合エネルギーを $B_{\text{f}} = B_{\text{Z,N}}/A$ で求め、それを質量数に対してプロットしたものが図1-1である。 B_{f} は $A=60$ 付近で最大となり、それより大きな A では僅かに減少する。しかし、その減少は緩やかであり、非常に軽い原子核を除き B_{f} は、7.4~8.5MeVで殆ど変化しない。 $u \cong 931.5$ であるので、1核子あたりの平均結合エネルギーは、殆どの原子核で0.8~0.9%の質量欠損に相当することが理解できよう。即ち、結合エネルギーは、大まかに核子数に比例する。このことは核力の飽和性を表わすもので、核力の主要な成分が近距離の核子間に働くことを示すものである。

Weizsackerは、液滴模型に偶奇性を考慮して原子質量 $M(Z, N)$ の半実験式として、

$$\begin{aligned} M(Z, N) &= Z \cdot M_{\text{H}} + N \cdot M_{\text{n}} - B_{\text{Z,N}} \\ &= Z \cdot M_{\text{H}} + N \cdot M_{\text{n}} - aA + b(N-Z)^2/A + cA^{2/3} + dZ(Z-1)/A^{-1/3} + \varepsilon(Z, N) \end{aligned} \quad (3)$$

を提案し、係数 a, b, c, d を実験値から求めた。

右辺第3項以下が結合エネルギーであり、

a の項が核子数に比例する核力を

b の項が同重体では $N=Z$ の核が安定になることを

c の項は液滴模型の表面張力を

d の項はクーロン斥力を表わし、

$\varepsilon(Z, N)$ は偶奇性補正項と呼ばれる。

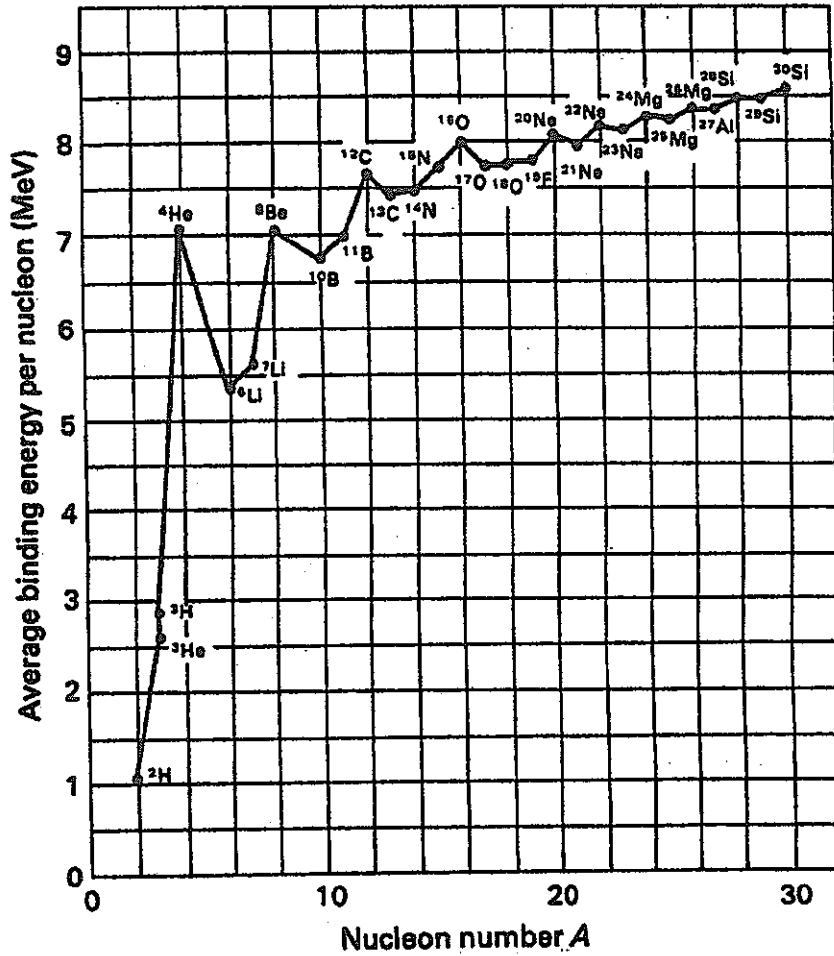


図1-1(a) 軽い原子核の核子あたりの平均結合エネルギー

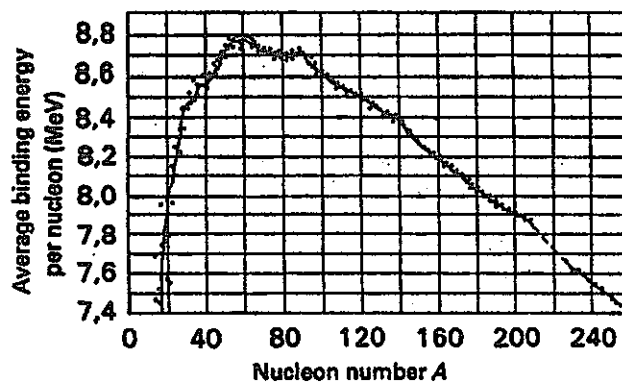


図1-1 中重核の核子あたりの平均結合エネルギー (各々の質量数について最も安定な核種について)

K. H. Lieser の著書より引用

基本的には液滴模型の範囲内でも、(3)式の係数の求めかたは一意的ではなく、BlattとWeisskoff, Green, Wapstra等によって質量公式が提案され、徐々に正確な公式ができあがっていった。MyersとSwiateckiは、原子核表面で電荷分布が鈍ること等を考慮して結合エネルギー式として、

$$EB = \alpha A[1-kI^2] - \beta A^{2/3}[1-kI^2] - \gamma Z^2 A^{-1/3} + \delta Z^2 A^{-1} + \varepsilon A^{-1/2} \quad (4)$$

を提案した。ここで、 $I=(N-Z)/A$ (relative neutron excess)であり、それぞれの係数を、

$$\alpha=15.677\text{MeV}, \beta=18.56\text{MeV}, \gamma=0.717\text{MeV}, \delta=1.211\text{MeV}, k=1.79,$$

偶奇性補正項は ε は、

$$\text{偶偶核では } \varepsilon=11,$$

$$\text{奇奇核では } \varepsilon=-11,$$

$$A\text{が奇数の時 } \varepsilon=0,$$

と決定した。式(4)は、 Z について2次関数であり、上記のパラメーターを用いて質量公式に代入して書き下ろすと、

$$M = 939.573A - 0.782Z - (\alpha - \beta A^{2/3}) [1 - k(1 - 2Z/A)^2 + Z^2(\gamma A^{-1/3} - \delta A^{-1})] - \varepsilon \quad (5)$$

$$= f_1(A)Z^2 + f_2(A)Z + f_3(A) - \varepsilon A^{-1/2}$$

$$f_1(A) = 0.717A^{-1/3} + 111.036A^{-1} - 132.89A^{-4/3} \quad (6)$$

$$f_2(A) = 132.89A^{-1/3} - 113.029$$

$$f_3(A) = 951.958A - 14.66A^{2/3}$$

が得られる。これらの式は僅か6個のパラメーターを含むだけで、1000個以上の原子核の結合エネルギーを10MeV以下の偏差で再現し、図1-1の傾向を良く表現する等の点で、非常に良い近似式として広く認められ、核分裂の理論的考察等の基礎となった。

しかし、液滴模型で計算される原子質量には、陽子数と中性子数20, 28, 50, 82付近で特に大きな誤差があり、その付近の原子核は全て液滴模型の計算値より小さな質量を持つ。このことは、これらの中性子数と陽子数の原子核が特別に安定なことを示している。別に原子番号20, 28, 50, 82、中性子数20, 28, 50, 82, 126で安定同位体の数とその周辺に比べて多いこと、これらの陽子数と中性子数の安定同位体の自然界での存在比が大きいこと等が経験的事実として知られ、これらの数は魔法の数(magic number)と呼ばれ、原子核理論はこのような安定性を説明できるものでなければならぬと考えられた。

液滴模型のような連続体模型ではmagic numberの存在は全く説明できない。核外電子の軌道模型との類推で、核子は原子核内の平均的なポテンシャルの中で量子化された軌道を独立に運動しているとしていくつかのポテンシャルが検討された。調和振動子を仮定すると、2, 8, 20, 40, 70, 112, 168に、井戸型ポテンシャルを仮定すると、2, 8, 18, 20, 34, 40, 58に閉殻が現れるが、いずれのポテンシャルでも全ての魔法の数は説明できなかったが、MayerとJensenは、両者の中間的なポテンシャル中で核子のスピンと軌道角運動量が強く結合すると仮定すると全ての魔法の数を説明できることを示した。この模型では、魔法

の数だけでなく、奇質量核の基底状態のスピンとパリティの多くが説明できることが明らかとなり、大成功と考えられた。このモデルをjj結合シェルモデルと呼ぶ。

液滴模型での電荷と質量の分布、jj結合シェルモデルでのポテンシャルは、球対称であることを仮定しているが、多くの原子核の励起状態に一連の回転準位が現れること、分光スペクトルに異常な超微細構造が見られること等は、原子核が変形し電荷分布が等方的でないことを示している。核スピンの1/2より大きな原子核では電気四重極能率がそくしていされ、現在では、魔法の数の近くの核は球形であるが、それから離れた核が変形していることは周知である。質量公式においても、シェル効果、基底状態の変形等を考慮してより精密なものに改良され、実測値に対して、安定核の近くで0.1MeV, 超ウラン領域で1MeVの偏差で結合エネルギーが計算できる式が得られている。

1、3 放射性崩壊

表1-1に主な放射性崩壊の形式をまとめて示す。この表に示した崩壊形式に加えて、軽粒子放出として二重β崩壊が観測されている。また、γ遷移における内部転換電子放出はγ線放出との競争過程であり電子が放出されるが、最近では核内遷移でγ線放出にかわって電子放出のない軌道電子間の遷移が起こることも報告されている。これらの全ての崩壊形式で、質量-エネルギー保存則、運動量保存則、角運動量保存則、荷電保存則、核子数（ハドロン数）、レプトン数の保存則が成立している。

表1-1 放射性崩壊の形式

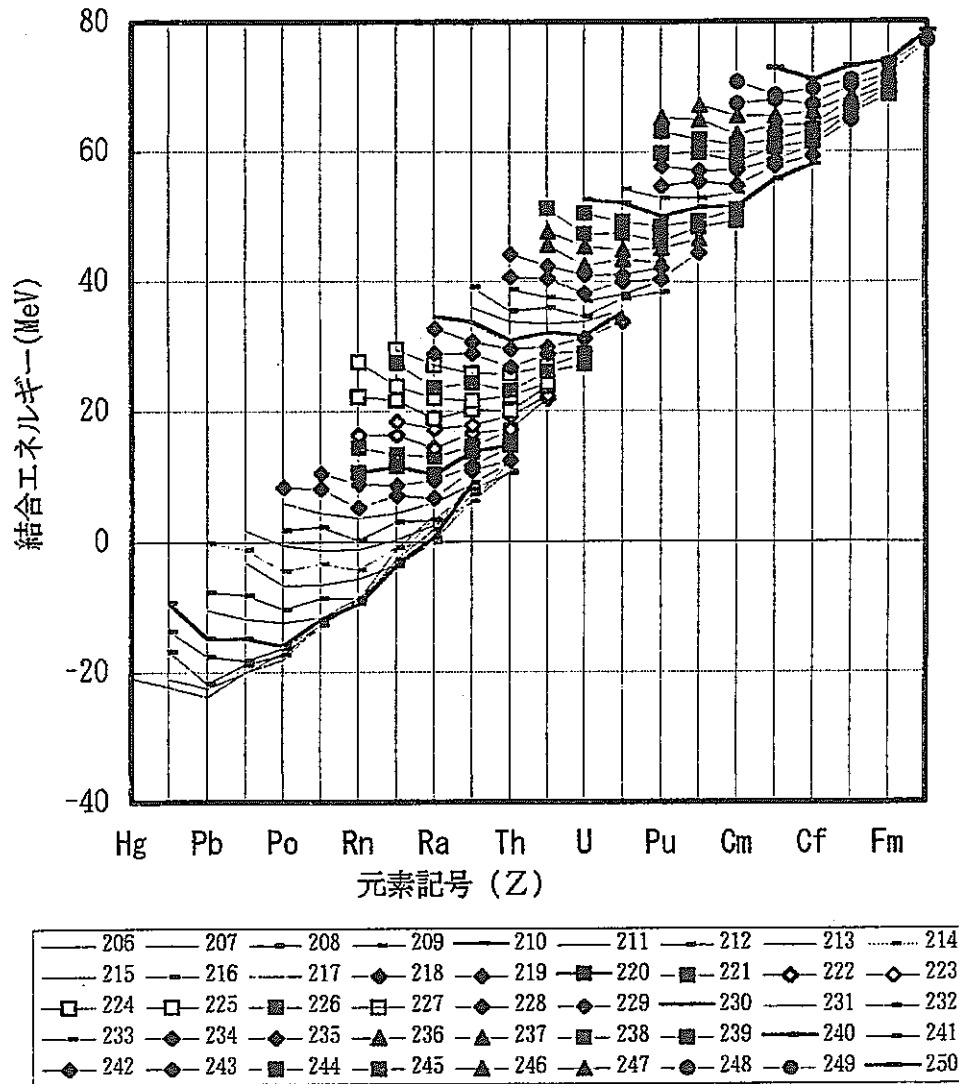
分類	崩壊の種類	汎用記号	崩壊反応	観測される放射線
重粒子放出	α崩壊	α	$(Z, N) \rightarrow (Z-2, N-2) + \alpha$	α線
	自発核分裂	S F	$(Z, N) \rightarrow (Z', N') + (Z-Z', N-N'-x) + xn$	核分裂片、核分裂γ線等
軽粒子放出	β ⁻ 崩壊	β ⁻	$(Z, N) \rightarrow (Z+1, N-1) + \beta^- + \bar{\nu}^*$	β ⁻ 線、制動放射
	β ⁺ 崩壊	β ⁺	$(Z, N) \rightarrow (Z-1, N+1) + \beta^+ + \nu$	β ⁺ 線、制動放射、消滅γ線
	軌道電子捕獲	E C	$(Z, N) + e \rightarrow (Z-1, N+1) + \nu$	特性X線、中性微子
核内遷移	γ遷移	γ	$(Z, N) \rightarrow (Z, N) + \gamma$	γ線、内部転換電子、特性X線

図1-2に、重い原子核の結合エネルギーの実測値を示した。²⁰⁸Pbは、Z=82, N=126の共に魔法の数(double magic number)の核種であり、特別に安定である。図1-2では、同重体を線で結んである。同重体はβ崩壊の系列を作り、その質量は式(6)の2次関数で表わされる。奇質量核では、同重体の結合エネルギーを結ぶ線はほぼ正確な放物線となるが、偶質量核では、偶奇性補正項のために、偶偶核と奇奇核で二つの2次関数が定義されるので、図1-2のように見掛け上折れ曲がった線になる。1-1で述べたMattauchの規則は、同重体のβ崩壊について、このような放物線の極小付近にβ崩壊安定核が存在することを示すものである。その放物線を表わす式(6)の係数 $f_1(A)$ は、Aが大きくなると小さくなるので、質量数の大きいアクチノイド領域では放物線の曲率が小さくなり、一般にβ崩壊のQ値は小さくなる。このことはβ崩壊の速度が大きくなることを意味する。アクチノイド領域では、原子核の変形によってクーロンの障壁が低くなりα崩壊等の重粒子放出が起こり易くなるので、相対的に他の崩壊形式に比べβ崩壊が観測されにくくなる。

1、3、1 重粒子放出

表1-1に示した形式以外に、重粒子放出として中性子放出、陽子放出、¹⁴C, ²⁴Ne等を放出する崩壊が知られている。¹⁴C, ²⁴Ne等の原子核の放出は、重い原子核で優勢になる崩壊形式であり、特に軽いアクチノイド原子核から double magic number の²⁰⁸Pb近辺の原子核への核変換において観測にかかり易くなる。これらのことは、定性的に液滴模型

図1-2 重い原子核の結合エネルギー



の質量公式を用いて質量・エネルギー保存則より定性的に理解できる。

(以下、執筆中)

1、4 天然の放射性核種

天然の核燃料資源のUとThは代表的なアクチノイド元素であり、地球上にかなり多く且つ広く分布する天然の放射性元素である。天然放射性同位体はその成因によって、宇宙線に起因する原子核反応で生成する比較的半減期の短い誘導天然放射性同位体（表1-1）と、約45億年前に地球が構成されて以来生きのびた放射性同位体（表1-2、一次天然放射性同位体）と一次天然放射性同位体の ^{232}Th , ^{238}U , ^{235}U を起源にする天然壊変系列に属する娘核種に分けられる。

表1-1 宇宙線により生成する主な誘導天然放射性同位体 [5]

核種	半減期	生成核反応	平均生成速度 $\text{cm}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}$	平均空気中濃度 (対流圏) Bq/Kg	主たる放射線
^3H	12.3y	$^{14}\text{N}(n, ^3\text{H})^{12}\text{C}$	0.25	1.2×10^{-3}	β^- 0.0186MeV
^7Be	53.6d	N, O の破砕反応	8.1×10^{-3}	1.0×10^{-2}	γ 477.6KeV
^{14}C	5730y	$^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$	2.2	1.3×10^{-1}	β^- 0.156MeV
^{22}Na	2.6y	Arの破砕反応	5.6×10^{-5}	1.1×10^{-6}	β^+ 0.544MeV (91%), γ 1274.5KeV
^{32}Si	650y	Arの破砕反応	1.6×10^{-4}	2.0×10^{-8}	β^- 0.210MeV
^{32}P	14.3d	Arの破砕反応	8.1×10^{-4}	2.3×10^{-4}	β^- 1.710MeV
^{33}P	24.4d	Arの破砕反応	6.8×10^{-4}	1.3×10^{-4}	β^- 0.249MeV
^{35}S	88 d	Arの破砕反応	1.4×10^{-3}	1.3×10^{-4}	β^- 0.167MeV

1、4、1 誘導天然放射性核種

表1-1に空気中の主な誘導天然放射性同位体の性質、生成核反応と空気中平均濃度の評価値を示した。これらの放射性同位体は、高エネルギー陽子を主成分とする宇宙線及び中性子、陽子、 α 粒子を主成分とする2次宇宙線との原子核反応でできる。窒素、酸素、アルゴン以外の空気中に存在する原子核との反応も考えられるが、その量は上記の核種に比べ非常に少量である。地上面に到達する2次中性子の平均線束密度は、 $1\sim 5 \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}$ 程度と見積られている。主としてこの2次中性子により、地殻中の岩石等で原子核反応が誘起され、表-1に示した核種に加えて多くの誘導放射性同位体が生成する。

それらの中で核燃料サイクルの完成のため重要であり、今後の研究が期待されるのは、ウラン(^{238}U)及びトリウム(^{232}Th)からの生成物であり、とりわけ ^{239}Pu と核分裂生成物の ^{99}Tc と ^{129}I である。これらの同位体に関する従来の研究は、主として宇宙科学、地球化学的な視点で、良く履歴が保存された試料(即ち、隔離されたコンパートメント)について宇宙線強度の変化等を評価するために行われたものが多い。これらの同位体の存在量は ^{238}U に対する原子数比で $10^{-10}\sim 10^{-15}$ と非常に小さいが、地殻・岩石、地水環境中でのこれらの核種分布それ自体が地質年代を想定する核種移行評価の実試料である。米国ロスアラモス国立研究所のカーチス等は、エネルギー省の資金援助の下に、総合的な測定評価研究を開始しており、今後の展開が期待される[6]。

隕石・ ^{26}Al , ^{36}Cl etc

大気中に生成された誘導天然放射性同位体は、降雨に伴い地表に降下し生態系・生物体に取り込まれ、内部被曝の要因になる。人体の被曝に有意に寄与（且つ原子力施設からも放出される）するのは、上記の同位体のなかで存在量の多い ^3H と ^{14}C である。 ^7Be は、それらに次いで存在量が多く、且つ γ 線放射体であるので、環境放射線測定では常に検出される。核実験、チェルノブイル事故等により汎地球規模で大気環境中の人工放射性核種が増加した時期を除いて、 ^7Be は地表降下物中の放射性核種の主成分である。しかし、比較的半減期が短いこと、生態系への移行が少ないこと、ベリリウムの利用が少ないこと等により、人体への放射線影響は殆どないといえる。以下に、環境中のトリチウムと ^{14}C の濃度・挙動を考える時に必要な事項の要点を記述する。

〈トリチウム、 ^3H 〉

トリチウムは大気中では水蒸気 (HTO) として存在し、主として雨または雪として河川水に注入され、生態系に移行する。核実験が行われる前の表層水中のトリチウム濃度は $0.2\sim 0.8\text{Bq}/\ell$ ($30\text{pCi}/\text{gH}$) と言われている。Harley 等は、天然起源の人体中のトリチウム量を約 10pCi (0.37Bq) と推算し、それによる被曝を毎年数マイクロレムと推定した。実際は、核爆発実験で多量のトリチウムが生成し、北半球中緯度地方の表層水では1960年代に数千ピコキュリー/ ℓ (数 $10\text{Bq}/\ell$) に達した。その後、大気圏核実験の停止により徐々に減少しているが、1990年から1993年の我が国の環境モニタリングでも、空気中に約 $2\text{Bq}/\ell$ のトリチウムが検出されている。原子力発電所からは、多いもので毎年 5TBq 程度の放出が考えられるが [7]、環境中のトリチウム濃度を上昇させているとの確かな証拠はない [8]。

〈炭素-14、 ^{14}C 〉

^{14}C の環境中の挙動についての最近優れた解説が日本原子力学会誌に掲載された [9]。

^{14}C の環境中の振舞は、① $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ 反応による生成、②核爆発実験による顕著な増加、③産業革命以来の化石燃料の利用による比放射能の減少 (Suess 効果) に加え、近年では④原子炉利用による生成の影響も考えられる等、トリチウムに比べ複雑である。トリチウムの殆どが、 HTO の化学形で化学交換可能であるのに対し、 ^{14}C の一部は生物の死によって dead carbon として exchangeable reservoir から隔離される。宇宙線の主たる発生源である太陽活動の短期的な変動はあるものの、それは ^{14}C の寿命に比べて無視できるので、①による生成速度は過去数千年間一定で、地球上の交換可能な炭素中の ^{14}C の比放射能は実質的に一定と考えられている。これが有名な Libby の ^{14}C 年代決定法の根拠である。自然生成速度の最近の評価値は $1.4 \times 10^5 \text{TBq}/\text{yr}$ 、比放射能は $0.227 \pm 0.001 \text{Bq}/\text{g}$ であり、交換可能な ^{14}C の総量は約 $9 \times 10^8 \text{TBq}$ であり、その約 1.8% が大気中に存在する。②による生成量は合計 $3.6 \times 10^5 \text{TBq}$ と推定されており、1960年代半ばには大気中で天然レベルの2倍に達する ^{14}C が測定検出された。

人体に含まれる炭素は、体重の約 18% と評価されており、体重 70kg の人は体内に全量約 2.9KBq の天然起源の ^{14}C を持つと推算できる。それによる内部被曝は、骨組織に対して約 $20\mu\text{Sv}/\text{yr}$ 、生殖線に対して約 $10\mu\text{Sv}/\text{yr}$ 程度である。

1、4、2 一次天然放射性核種

先に記述したように一次天然放射性同位体は、地球創製以来生きのびた放射性同位体である。現在までに知られている一次天然放射性同位体を表 1-2 に示した。

表1-2 一次天然放射性同位体

核種	半減期	同位体存在比%	崩壊形式	主な放射線とエネルギー-MeV
^{40}K	$1.277 \times 10^9 \text{y}$	0.0118	β^- 89.33%, EC 10.67%	β^- 1.325, γ 1.461
^{87}Rb	$4.8 \times 10^{10} \text{y}$	27.83	β^-	β^- 0.27, no γ
^{115}In	$5.1 \times 10^{14} \text{y}$	95.7	β^-	β^- 0.495
^{138}La	$1.1 \times 10^{11} \text{y}$	0.089	β^- 32%, EC 68%	β^- 0.205, γ 0.789, 1.436
^{144}Nd	$2.1 \times 10^{15} \text{y}$	23.8	α	α 1.83
^{147}Sm	$1.06 \times 10^{11} \text{y}$	15.1	α	α 2.23
^{148}Sm	$8 \times 10^{15} \text{y}$	11.3	α	α 1.96
^{152}Gd	$1.1 \times 10^{14} \text{y}$	0.20	α	α 2.14
^{176}Lu	$3.6 \times 10^{10} \text{y}$	2.61	β^-	β^- 0.565, γ 0.088, 0.202, 0.307
^{174}Hf	$2.0 \times 10^{15} \text{y}$	0.16	α	α 2.50
^{187}Re	$4 \times 10^{10} \text{y}$	62.60	β^-	β^- 0.0026
^{186}Os	$2.0 \times 10^{15} \text{y}$	1.6	α	α 2.75
^{190}Pt	$6.1 \times 10^{11} \text{y}$	0.013	α	α 3.18
半減期等が未確定な核種				
核種	半減期の報告値		同位体存在比%	主な放射線とエネルギー (MeV) 等
^{50}V	β^- $1.8 \times 10^{16} \text{y}$, EC $8.9 \times 10^{15} \text{y}$		0.250	γ with EC 1.58?, γ with β^- 0.78?
^{123}Te	EC $1.2 \times 10^{13} \text{y}$		0.89	EC _q =0.052MeV
^{142}Ce	α $>5 \times 10^{16} \text{y}$		11.1	$\alpha_q = -84.535 + 88.273 - 2.42494$
^{149}Sm	α $>1 \times 10^{18} \text{y}$		13.9	$\alpha_q = -77.135 + 81.270 - 2.42494$
^{156}Dy	α $>1 \times 10^{18} \text{y}$		0.057	$\alpha_q = -70.527 + 74.703 - 2.42494$
^{180}Ta	β^- $\geq 1 \times 10^{13} \text{y}$, EC $>2.3 \times 10^{13} \text{y}$		0.0123	$^{180\text{m}}\text{Ta}$ $t_{1/2}=8\text{h}$ との Q_{IT} が未確定
^{204}Pb	α $\geq 1.4 \times 10^{17} \text{y}$		1.42	$\alpha_q = -25.117 + 29.514 - 2.42494$
^{209}Bi	α $2.0 \times 10^{17} \text{y}$		100	$\alpha_q = -18.268 + 23.837 - 2.42494$

^{40}K

一次天然放射性同位体の中で、存在量と比放射能が大きく放射線被曝の観点で重要なものは ^{40}K である。カリウムの比放射能は約30Bq/gK、海水中の ^{40}K 濃度は約11Bq/lである。カリウムは土壌、岩石、砂、海水等の一次天然物に広く分布するだけでなく、肥料、食品、生活用具等の2次製品にも広く分布し、外部被

曝・内部被曝の両面で評価されている。人体中のカリウムは大部分筋肉に存在し、体重70Kgの人の体内には約4KBqの ^{40}K が含まれており、その放射能強度は ^{14}C の約1.3倍と評価される。 ^{40}K による線量は、生殖腺や軟組織に対して約 $200\ \mu\text{Sv/yr}$ 、骨に対して約 $150\ \mu\text{Sv/yr}$ と言われており、 ^{14}C の約10倍である。

表1-2に挙げた ^{40}K を除く核種の被曝あるいは放射能の存在が実生活で問題となることは、殆ど考えられない。 ^{190}Pt は半減期6100億年の α 放射体であるので、それを0.013%含む白金はトリウムの50万分の1より少々強めの α 放射能を持っていることになる。しかし、この α 線を測定することは相当に難しく、特別に設計された微弱放射能測定装置を長時間連続作動させる必要がある。そのような訳で、白金の装身具を身につけても、放射線障害の防止策を講ずる必要はまず考えられない。

存在が確認されている55個のランタノイド核種のうち、6個は放射能を持つことが確認され、そのうち4個は生物に殆ど有害とは言えないが、 α 放射体である。磁性材料として最近注目を集めているSmは、Uの約0.6%、Thの約2%程度の α 放射能を持っており、ほんの少し放射線測定の知識を持った学生に適切な測定器を与えれば、その放射線を測定することができる。しかし、このような微弱放射線であっても、これらを成分元素として含む材料は、継続的に α 線による内部照射を受け、その照射損傷と固体内部にヘリウムが蓄積することによる応力を受ける。ランタノイド鉱物等の天然物でのヘリウム蓄積の影響は、天然でランタノイド元素がトリウム、ウラン等と共存するので、それらの α 線による効果が卓越し直接に観測されることはない。しかし、ランタノイド元素を利用するマイクロデバイスの開発には、 α 線の内部照射損傷による機能破壊を考慮に入れる必要があることは明らかである。

1、6 アクチノイド元素化学の特徴

1、6、1 周期律表におけるアクチノイド元素

<電子配置>

今日ではランタニドとアクチニドは、それぞれ非充填の4f, 5f電子を持つ元素群として周期律表上に配置されている。ウランとトリウムは、歴史的に周期律の発見より早く発見され、G. T. Seaborgのアクチニド説の発表迄、周期律表における位置について混乱と論争があった。実際に、アクチニド説は人工超ウラン元素の発見とその確認のための強力な指針であり、今日その正否を論ずることは無意味である。表一1には、アクチノイド原子及びそのイオンの基底状態の電子配置を示した。アクチノイドでは、5 f、6 d、7 s軌道

表一1 アクチノイド原子及びイオンの基底状態電子配置

元素	原子	+ 1	+ 2	+ 3
Ac	[Rn]6d ¹ 7s ²	[Rn]7s ²	[Rn]7s ¹	[Rn]
Th	[Rn]6d ² 7s ²	[Rn]6d ² 7s ¹	[Rn]5f ¹ 6d ¹	[Rn]5f ¹
Pa	[Rn]5f ² 6d ¹ 7s ²	[Rn]5f ² 7s ²	[Rn]5f ^{3*}	[Rn]5f ^{2*}
U	[Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ²	[Rn]5f ³ 7s ²	[Rn]5f ⁴	[Rn]5f ³
Np	[Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	[Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ¹	[Rn]5f ⁴ 7s ¹	[Rn]5f ⁴
Pu	[Rn]5f ⁶ 7s ²	[Rn]5f ⁶ 7s ¹	[Rn]5f ⁶	[Rn]5f ⁵
Am	[Rn]5f ⁷ 7s ²	[Rn]5f ⁷ 7s ¹	[Rn]5f ⁷	[Rn]5f ⁶
Cm	[Rn]5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	[Rn]5f ⁷ 7s ²	[Rn]5f ⁷ 7s ¹	[Rn]5f ⁷
Bk	[Rn]5f ⁹ 7s ²	[Rn]5f ⁹ 7s ¹	[Rn]5f ⁹	[Rn]5f ⁸
Cf	[Rn]5f ¹⁰ 7s ²	[Rn]5f ¹⁰ 7s ¹	[Rn]5f ¹⁰	[Rn]5f ⁹
Es	[Rn]5f ¹¹ 7s ²	[Rn]5f ¹¹ 7s ¹	[Rn]5f ¹¹	[Rn]5f ¹⁰
Fm	[Rn]5f ¹² 7s ²	[Rn]5f ¹² 7s ¹	[Rn]5f ¹²	[Rn]5f ¹¹

が化学的相互作用に関与する価電子として振る舞うが、その結合エネルギーと充填の順序は単純ではなく、表一1の電子配置の全てを理解するには相対論的相互作用を考慮した計算結果に寄らなくてはならない。しかし、大雑把に次のように特徴をあげることができる。

- 1、原子番号の小さいアクチノイドでは6 d、7 s電子と5 f電子の軌道エネルギーの差が小さい。
- 2、価電子の数が少なくなるに従って、6 d、7 s電子軌道が相対的に不安定になり、5 f軌道が相対的に安定となる。
- 3、Amより重いアクチノイドでは5 f軌道の安定性が増加し、内殻電子としての性質が顕著になる。

5、有機相中でのAnA3の溶媒和。

と段階的に進行する。

中心金属イオンの特性が顕に出現するのは2と3の段階である。即ち、抽出反応では、金属イオンの水和反応が配位子としての抽出剤との反応と競合する。水分子そのものが酸素配位の固いルイス酸であり、多くの抽出剤の配位座も酸素又はそれと同じ程度の固い窒素等である。従って、III価のランタノイド又はアクチノイドの相互分離には、分離に用いる抽出剤等と分離対象の金属イオンとの配位能力の違いをそのまま利用できるのではなく、それが水分子と置き換わる時のルイス塩基の相対的な配位能力の違いを利用できるにすぎない。この違いは非常に小さく、水溶液を利用する限り、ランタノイド及びアクチノイドに関して原子番号が1異なる隣り合った元素の平均の分離係数で3を越える分離系は未だ見出されていない。

そのため、重アクチノイド又はランタノイドの相互分離には、クロマトグラフィ又は多段抽出法が一般的に用いられる。

<濃厚塩溶液>

<テトラド効果>

<III価TRU回収のための改良型抽出剤>

<DIDPA>

<DTPA>

軽いアクチノイド元素の5f電子はランタノイド元素の4f電子とは異なり原子価電子として振る舞い、6d, 7s電子も価電子となるので、化学分析とか化学分離等においては、アクチノイド元素を、AcからAm迄の軽いアクチノイド群（軽アクチノイド）とCm以降の重いアクチノイド群（重アクチノイド）に分けるほうが実用的である。図-1は、アクチノイド元素の酸性水溶液中での酸化数の安定性を大まかに分類したものであり、アクチノイド元素化学の特徴が明瞭に顕れている。

◎ 最も安定、 ○ 安定にMSの状態と共存、
△ 不安定であり、還元剤又は酸化剤の共存下でのみ存在、

NS 極めて不安定

酸化数	化学種	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
2	M ²⁺	NS									△	△	△	△	△	
3	M ³⁺	◎			NS	NS	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
4	M ⁴⁺		◎	△	○	○	◎	△		○						
5	MO ₂ ⁺ *			◎	NS	◎	○	△								
6	MO ₂ ²⁺				◎	○	○	△								
7	MO ₂ ³⁺															

* Pa(V)は例外でPaO(OH)²⁺（又はPa(OH)₃²⁺）として存在する。

図-1 酸性水溶液中におけるアクチノイドの酸化数とその安定性

最も安定な酸化数はAcの3からUの6まで1単位ずつ増加し、Np(VII)と共にそれらは全て安定なRnと同じ閉殻の電子配置を持つ。Np以降ではRn配置の状態は最も安定ではなく、5f電子が順次充填された状態が安定であり、Am以降ではランタノイドと同様に酸化数3が最も安定である。軽アクチノイドは、水溶液中で容易に酸化又は還元できる元素群であり、重アクチノイドは伝統的な周期律の解釈が成り立つランタノイドと同族の元素群である。

アクチノイドの陽イオンは、全て固いルイス酸として溶液内の錯形成反応に関与する。アクチノイドの溶液化学を理解するには、上記の酸化状態の安定性と、水溶液中において水分子のみが配位するときの化学種について知っておくことが重要である。図-1に示したように、3価と4価の化学種は水和イオンであり、5価、6価、7価では、酸素が2個直線状に配位した所謂アクチニルイオンである。アクチニルの形を持たない唯一の例外は、Pa(V)である。

アクチニルイオンは仮想的な水和イオンの加水分解したものと考えることができるが、縮合していない単分子種として水酸化物イオンを含まない酸素配位のカチオンのみが見出されるという点において極めて特徴的であり、アクチノイドを除けばイオンが小さいV等で例外的に見出されるだけである。その意味では、Pa(V)の方が正常であるとも言える。Pa(V)がアクチニルにならないのは、V価イオンがU, Np, Pu等に比べて大きく、静電ポテン

シャルが小さく水酸化物イオンの解離が起こらないと考えるのが自然である。アクチニルイオンの形は直線状で、金属と酸素との結合は非常に強く、負電荷は酸素原子に局在し、中心の金属イオンの電荷は形式電荷よりはるかに大きい。従って、アクチニルカチオンは、アルカリ金属イオン又はアルカリ土類イオンよりはるかに強い固いルイス酸として錯形成し、酸素酸素軸に直角な中心金属を含む平面に配位子が配置される傾向が強い。

<アクチノイド収縮>

アクチノイドの5f電子は、ランタノイドの4f電子と同様に核電荷の遮蔽効果が小さい。そのためランタノイド系列と同様に、原子番号の増加に伴い外殻電子を束縛する静電ポテンシャルが大きくなり、イオン半径が小さくなる。表一2にランタノイド3+イオンとアクチノイドの2+、3+、4+イオンのイオン半径を示す。

表一2 ランタノイド及びアクチノイドイオンのイオン半径 (評価値)

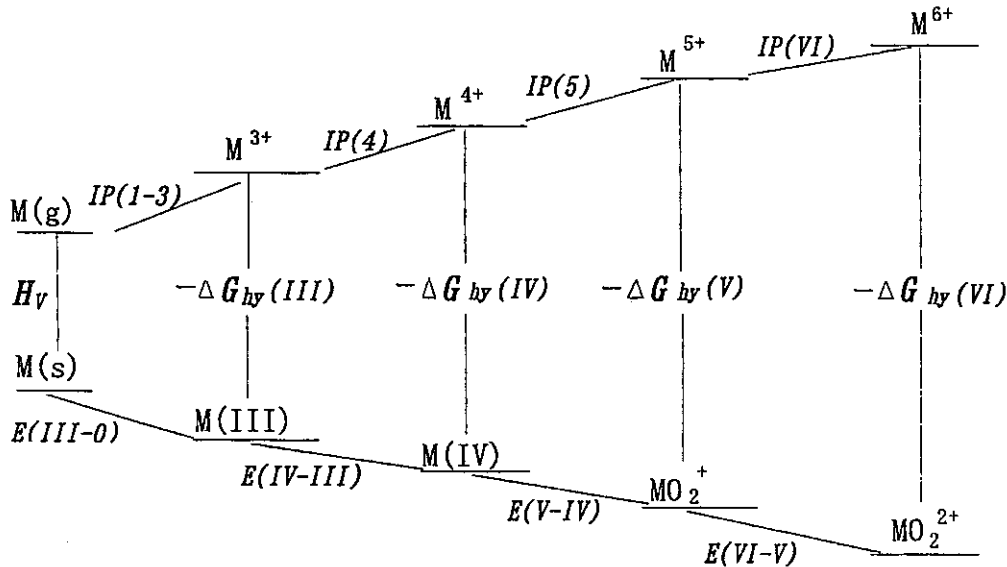
Ln ²⁺		An ²⁺		An ³⁺	An ⁴⁺
R ³⁺ /pm		R ²⁺ /pm		R ³⁺ /pm	R ⁴⁺ /pm
La	103.2	Ac	138	112	
Ce	101	Th	134		105
Pr	99	Pa	130	104	101
Nd	98.3	U	127	102.5	100
Pm	97	Np	124	101	98
Sm	95.8	Pu	121	100	96
Eu	94.7	Am	119	98	95
Gd	93.8	Cm	116	97.2	94
Tb	92.3	Bk	114	95.8	93
Dy	91.2	Cf	112	94.6	92
Ho	90.1	Es	110	93.4	91
Er	89.0	Fm	108	92.4	90.5
Tm	88.0	Md	106	91.4	89.5
Yb	86.8	No	105	90.4	89
Lu	86.1	Lr		89.8	88

An⁴⁺は 8 配位、その他は 6 配位の結晶イオン半径である。

ランタノイド収縮の効果として、HfとZrの原子容と4+イオン半径が殆ど等しくなり、それぞれの元素の単離が困難であり、原子量等の基礎データの精度が長い間他の元素に比べ不十分であった。アクチノイド収縮の結果、原子番号104の元素とZr, Hfとの極めて近い類似性が予見され、その確認と発見の指針になった。

イオン半径以外にも、ランタノイド収縮は見られるが、原子容等では、Eu, Ybでf7又はf14の配置をとるために金属結合次数が減少し2価となり、結果的に原子容が大きくなる等の異常が見られる。アクチノイドの原子容は、軽アクチノイドで5f電子の結合関与の影

けばイオンが小さいV等で例外的に見出されるだけである。その意味では、Pa(V)の方が正常であるとも言える。Pa(V)がアクチニルにならないのは、V価イオンがU, Np, Pu等に比べて大きく、静電ポテンシャルが小さく水酸化物イオンの解離が起こらないと考えるのが自然である。アクチニルイオンの形は直線状で、金属と酸素との結合は非常に強く、負電荷は酸素原子に局在し、中心の金属イオンの電荷は形式電荷よりはるかに大きい。従って、アクチニルカチオンは、アルカリ金属イオン又はアルカリ土類イオンよりはるかに強い固いルイス酸として錯形成し、酸素酸素軸に直角な中心金属を含む平面に配位子が配置される傾向が強い。



図一2 アクチノイドの酸化還元エネルギー相関図

H_v : 昇華熱, ΔG_{hy} : 水和の自由エネルギー変化、 IP : イオン化ポテンシャル
 E : 酸化還元電位

図一2は、水溶液中の酸化状態の相対的安定性を理解するためのエネルギー相関図である。

イオン化ポテンシャルは発光スペクトル測定により、その他の熱力学的諸量は熱測定によって決定されるが、全ての元素及び酸化数について直接測定されているわけではない。アクチノイドとランタノイドの同族性、アクチノイドにおける系統性等を手掛かりに経験則を作り、図一2のような熱力学的サイクルに基づいて評価値が決定されている。

< $5f^{n-1}6d^1 \rightarrow 5f^n$ 昇位エネルギー>

表一1の電子配置から単純に類推すると、水溶液中で見出されるIII価以上の酸化状態では全て $5f^n$ の配置であり、配位子としてのルイス塩基の電子供与軌道が主としてs、p、

又はその混成軌道から成っているので、5 f 軌道との結合が弱く、錯形成は主として空の

表-3 アクチノイド水和イオンの熱力学的諸量

化学種	ΔH_{aq} (kJ.mol ⁻¹)	ΔG_{aq} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Ac ³⁺	<-628±29>	<617±33>	<-180±17>
Th ⁴⁺	-769.0±2.5	-705±5	-424±4
Pa ⁴⁺ (1M HCl)	-622±14	<-567±17>	-397±40
PaO(OH) ²⁺ (1M HCl)	-1113±17	-1050±17	<-21±16>
U ³⁺	-489.1±3.8	-480.7±4.6	-174.9±6.4
U ⁴⁺ (0.1M HClO ₄)	-591.2±3.3	-530.9±2.1	-414±21
UO ₂ ⁺	-1033±6	-969±5	-26±8
UO ₂ ²⁺	-1019.1±2.5	-952.7±2.1	-98.3±4.0
Np ³⁺	-527.2±2.1	-517.1±3.3	-179.1±6.4
Np ⁴⁺	-556.1±4.2	-502.9±7.5	-389±21
NpO ₂ ⁺	-978±5	-915±5	-21±8
NpO ₂ ²⁺	-861±5	-796±5	-94±8
Pu ³⁺	-592±2	-579±3	-184±8
Pu ⁴⁺	-536±3	-482±3	-389±20
PuO ₂ ⁺	-915±6	-850±8	-21±8
PuO ₂ ²⁺	-822±7	-756±7	-92±8
Am ³⁺	-616.7±1.3	-599±4	<-201±13>
Am ⁴⁺	-406±6	-347±9	<-408>
AmO ₂ ⁺	-805±5	-741±5	-21±8
AmO ₂ ²⁺	-652±2	-587±3	-88±8
Cm ³⁺	-615±5	<-594>	<-194>
Bk ³⁺	-601±5	-578±7	<-194±17>
Bk ⁴⁺	<-483±29>	-417±25	<-412±20>
Cf ²⁺	<-385>	<-398>	<-5>
Cf ³⁺	-577±5	<-552>	<-197>
Es ³⁺	<-603±21>	<-573±17>	<-206>
Fm ³⁺	<-632±42>	<-599±38>	<-215>
Md ³⁺	<-538>	<-504>	<-224>
No ³⁺	<-395>	<-365>	<-231>
Lr ³⁺	<-630>	<-596>	<-255>

7s, 7p, 6d軌道への電子供与で起こると考えても良さそうである。しかし、特に軽アクチノイドにおいて $5f^n$ の電子配置とそれから電子1個が6d軌道に昇位した $5f^{n-1}6d^1$ 配置のエネルギー差（このエネルギー差を昇位エネルギー $\Delta f-d$ と呼ぶ）は小さく、d軌道を用いて分子軌道を作るほうがエネルギー的に有利なので、多くの場合配位子との分子軌道形成には昇位が伴う。

ランタノイドとアクチノイド元素の化学的性質、特にその系統性を理解するのに、昇位エネルギーを考えることの重要性を初めて指摘し、水溶液試料の電子移動吸収バンドのエネルギー値とE(II-III)及びE(III-IV)との単純な関係を見出したのは、C.K.JorgensenとL.J.Nugentであった。今日では、軽アクチノイドの全ての酸化数とランタノイドについて $\Delta f-d$ が実測され、表-3のような熱力学的諸量の評価の大きな指針となっている。

1、6、2 アクチノイド分離化学

アクチノイド元素が関連する分離化学は、酸化還元反応を利用できる軽アクチノイド元素を分離する場合と、それが利用できない重アクチノイド元素を分離する場合とでその手法と容易さに大きな違いがある。アクチノイド元素のイオンは全て固いルイス酸として錯形成反応を行うが、酸化数を調製することができればルイス酸としての性質を大きく変化させることとなるので、元素分離をより容易に行いうることとなる。

表一4には、アクチノイド元素の分離によく用いられる分離法と酸化状態の違いがそれにどのように反応するかを大まかに分類して示した。

表一4 アクチノイドの酸化数識別法

分離操作	分離反応・試薬等	Carried Species	Uncarried Species
沈殿法	フッ化物共沈法 (LaF_3 , ThF_4 etc)	III and IV	V, VI
	磷酸塩共沈法 (BiPO_4 , $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$)	III \geq IV	V, VI
	水酸化物 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ etc)	III \cong IV $>$ VI $>$ V	
イオン交換	陽イオン交換	IV $>$ III $>$ VI	V
	陰イオン交換-HCl	VI $>>$ IV	V and III
	-HNO ₃	IV $>$ VI	V and III
溶媒抽出	キレート系抽出剤	IV $>$ VI $>$ III	V
	イオン対抽出剤	IV $>$ VI	V and III

1、6、2、1 軽アクチノイド分離の実例

表一4のような分離挙動の例として、Amのフッ化物共沈と酸性磷酸エステルbis-2-ethylhexylphosphoric acid(HDEHP)による抽出クロマトグラムを図一3に示した。このような酸化数による分離挙動の違いは、ルイス酸としての強さが大まかに、IV $>$ III \cong VI $>$ Vの順で変化することによるものである。この表に示した一般的な挙動は実用上有用であり、アクチノイドの分離だけでなく、分析と溶液中での酸化数の決定に利用可能である。しかし、余りにも一般化してあるので、応用にあつたては注意といくつかの重要な例外をあげておく必要がある。

まず、水酸化物の共沈を除いて全ての規則は、加水分解していない酸性水溶液中での挙動であることを明記する必要がある。また、陽イオン交換とキレート抽出の一般則は、塩化物陰イオン及び硝酸陰イオンとの錯形成が顕著でない2~3Mの酸濃度以下であてはまり、逆に陰イオン交換とイオン対抽出の一般則は塩化物陰イオン又は硝酸陰イオンの活量が大い6M以上の酸濃度で成立する。例外の一つは、プロトアクチニウムの実用的な酸化数

Pa(V)は、VI価のアクチニルと同じ挙動をとる点である。この原因は、Pa(V)の酸性水溶液中での存在状態が、 $\text{PaO}(\text{OH})_2^{2+}$ であり、電荷が MO_2^{2+} の化学形のアクチニルと同じであることに起因する。また、トリウムはIV価は、塩酸溶液から陰イオン交換樹脂への吸着を殆ど起こさないことも例外である。このことは、Th(IV)の塩化物錯体生成がランタノイドのIII価と同じく陰イオン種を作る程強く起こらないことによる。上記の分離には、固・液又は液・液の2相分配操作が必然的に伴うので、酸化・還元反応速度に関する一般的な特徴にも注意する必要がある。アクチノイドのIII価とIV価との間の酸化還元反応は、基本的には水和イオン種との電子移動反応であり、V価とVI価のアクチニル間の反応も電子移動反応であり、電子供与体又は電子受容体が制限しない限り、その反応は2相間の分子種の移動反応より非常に早いと考えることができる。しかし、金属酸素結合の形成又はその解裂を伴うアクチニルとIII価又はIV価との反応は2相間の分子移動反応と同程度かそれより遅い反応である。従って、VI価が強く吸着又は共沈する条件では、電位的に可能であれば、分離操作の進行中に均一相の水溶液中でV価からVI価への酸化が同時進行することが考えられ、同様にIV価が強く吸着又は共沈する条件ではIII価からIV価への酸化が進行することを考慮しなければならない。

実用上、溶液中の金属イオンの殆ど100%を特定の酸化数に調製できるのは、軽アクチノイドのU(IV), U(VI), Np(IV), Np(V), Np(VI), Pu(III), Pu(IV), Pu(V), Pu(VI)である。このように酸化数の調製が相互分離に有効であるのは一部のアクチノイド元素に限られるが、これらの元素は核燃料再処理での分離回収の目的元素であるので、酸化数の弁別と調製は原子力工業では特に重要な技術である。核燃料再処理に用いられた歴史的な方法を含めて、酸化数の調製と上記の分離法の実例を以下に述べる。

< 燐酸ビスマス法による照射ウランからのプルトニウムの回収 >

G.T. Seaborg等が、サイクロトロンを用いて重水素照射した天然ウランよりマイクログラム量のプルトニウムを分離するのに用い、その後Hanfordにおいて照射ウランから大規模にプルトニウムを回収するのに用いられた方法である。

照射燃料を硝酸に溶解し亜硝酸ナトリウム等の添加によってプルトニウムをIV価に調製し、硝酸ナトリウムと硝酸ビスマスを添加してPu(IV)を BiPO_4 と共沈させる。その際硫酸塩を添加して $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ を生成させてウラニルを安定化し除染係数の向上を計る。実際には、臭素酸ナトリウム等を用いた酸化還元サイクルと、フッ化ランタン共沈とを併用し、燐酸ビスマス共沈を3回繰り返して、核分裂生成物との除染係数 10^7 程度を実現したとされる。

この方法は、再処理法としては連続操作でないバッチ処理であることなど多くの欠点が指摘され現在では実用的でないとされているが、分析目的でアクチノイドのIII価とIV価を共沈法で回収分離する場合には現在でも度々用いられる方法であり、アクチニルを硫酸錯体として除染効果を高めることも一般的に広く用いられる。

<ピュレックス法>

現在、使用済核燃料再処理において最も実績のある方法である。使用済燃料は硝酸に溶解され、亜硝酸ナトリウム、N2O4等を添加してプルトニウムをIV価に調製した後、ウラニルとPu(IV)をTributylphosphate(TBP)の30%dodecane溶液で抽出する。使用済燃料の溶解には、連続溶解槽、抽出操作にはミキサーセトラ、パルスカラム等の連続抽出装置が用いられる。ウラニルとプルトニウムを含むTBP溶液は、ウランプルトニウム分配工程においてFe(II),U(IV),ヒドロキシルアミン、ヒドラジン等の還元剤を含む硝酸溶液と接触させ、プルトニウムのみをIII価として水相に回収する。回収ウランとプルトニウムの純度を高めるために、プルトニウムを酸化し分配工程を繰り返すことが必要である。

ピュレックス法は、完成度が高く、実績と信頼性において現在最も優れた再処理工程とされているが、分離法そのものについてもネプツニウムの工程内挙動が複雑であること、アメリカウムより重いアクチノイドが回収できない点等の問題点の克服と、除染係数を大きくし放射性核種の工程内閉じ込め効果を大きくする等の改良が研究開発課題となっている。

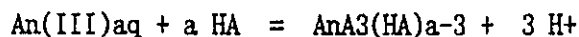
<ネプツニウムとプルトニウムの分離>

<ウランとトリウムの放射化学放射化分析>

<照射燃料中の超ウラン元素分析>

1、6、2、2 III価アクチノイドの相互分離

ランタノイドと重アクチノイドの水溶液中での基本的な化学種は水和イオンであり、水和数はイオン半径によって第1配位圏で9から8に変化する。ルイス酸としての錯形成能力は、イオン半径が減少すればそれだけ強くはなるが、通常の水溶液ではその違いがそのまま実際の分離に有効に利用できるのではない。最も簡単な例として、次のような陽イオン交換性のキレート抽出反応を考えると、



抽出反応は、

- 1、抽出剤分子HAの水相への溶解と解離。
- 2、水相での水和イオンの水分子の離脱。
- 3、水相中での中性分子AnA₃の生成。
- 4、AnA₃の有機相への移動。

5、有機相中でのAnA3の溶媒和。

と段階的に進行する。

中心金属イオンの特性が顕に出現するのは2と3の段階である。即ち、抽出反応では、金属イオンの水和反応が配位子としての抽出剤との反応と競合する。水分子そのものが酸素配位の固いルイス酸であり、多くの抽出剤の配位座も酸素又はそれと同じ程度の固い窒素等である。従って、III価のランタノイド又はアクチノイドの相互分離には、分離に用いる抽出剤等と分離対象の金属イオンとの配位能力の違いをそのまま利用できるのではなく、それが水分子と置き換わる時のルイス塩基の相対的な配位能力の違いを利用できるようにする。この違いは非常に小さく、水溶液を利用する限り、ランタノイド及びアクチノイドに関して原子番号が1異なる隣り合った元素の平均の分離係数で3を超える分離系は未だ見出されていない。

そのため、重アクチノイド又はランタノイドの相互分離には、クロマトグラフィ又は多段抽出法が一般的に用いられる。

<濃厚塩溶液>

<テトラド効果>

<III価TRU回収のための改良型抽出剤>

<DIDPA>

<DTPA>

3. 3 「第2章 水溶液中のアクチノイドイオン」の内容構成案

1. 水和イオンの生成

(a) 溶液中のイオンや分子の相互作用

種々の引力, 反発力と水和の関係

Frank-Wen のモデル

(理想溶液, 理想希薄溶液, 活量係数の変化, 水和数の意味等の基礎とする)

(b) 水和イオンの生成に関する熱力学量

溶液中の酸化数と昇位エネルギーの関係

生成熱力学関数 ΔH_f° , S° , ΔG_f° および水和熱力学関数 ΔH_h° , S_h° , ΔG_h° の意味

アクチノイド, ランタノイドの ΔH_f° , S° , ΔG_f°

アクチノイド, ランタノイドの ΔH_h° , S_h° , ΔG_h°

ΔG_h° vs. $1/r_c$, ΔH_f° vs. S° , S° vs. r_c の関係

いずれも d 遷移元素 (配位子場による d 軌道の分裂) や典型元素のデータも示して説明, 比較を行う

ジオキソイオンの生成とその構造の特殊性

(c) 水和数と水和イオン半径

結晶イオン半径と水和イオン半径

色々な水和数 (測定法による違い)

L_n , A_n の水和数の連続的变化

(d) 水和イオンの吸収スペクトル

吸収スペクトルと電子遷移

f 軌道電子の局在化, 遍歴性

ランタノイドとアクチノイドの違い, d 元素との違い, 原子番号による変化

2. 水和イオンの反応性

(a) 一般的傾向 (概要) : 原子番号, 酸化数, ジオキソイオン, 配位数, 硬さ

(b) Lewis酸としての水和イオン

硬さ軟らかさ, 錯生成に対する一般的傾向

内圏外圏機構およびジオキソ結合と速度

(c) Brønsted酸としての水和イオン

加水分解

重合と真性コロイド形成

(d) 酸素架橋による他の金属イオンとの多核錯体形成

(e) 分離における特徴的性質

Tetrad効果

分離係数と硬さ軟らかさ

イオン形による抽出され易さの違い

アクチノイドとランタノイドの相違点

3. アクチノイドイオンの溶液内反応の取扱

(a) 基本戦略

化学平衡, 化学量論, 活量係数の扱い方

溶液内平衡の一般的形式 (Brønsted, Lewisの酸塩基 (錯生成, 加水分解), 酸化還元)

化学量論のTableau method による整理

化学平衡の α 表記による整理

条件付き安定度定数の概念

(b) 酸塩基反応 (配位子, 加水分解, 錯生成) の取扱

Graph解法 (Pointer関数), $\log C$ - $\text{pH}(\log [L])$ Diagram

遊離配位子濃度と全配位子濃度

数値解析 (Newton法の限界, Brent法)

数値的取扱, 観測値, データ処理における pH , $\log [X]$ と $[H^+]$, $[X]$ の違い

固相 (沈澱) 生成や気相からの流入の扱い

(c) 酸化還元反応の取扱

Latimer図 (見方)

Frost図 (見方と使い方, その限界)

Pourvaix図 (見方, 書き方, 使い方)

不均化反応, 固相生成や重合と安定度領域の関連性

(d) 不均一系 (沈澱, 二相分配) 反応の取扱

いくつかの具体例 (再処理, 地層処分) を扱って, 前の成果を応用する。

再処理: 原子価の変化と分配の変化の関係 (NO_x とU, Np, Puの分配)

地層処分: Predominance図による関与物質の影響度評価

3. 4 「第3章 アクチノイド元素の地球科学的挙動」の内容構成案

使用済燃料の再処理から発生する高レベル放射性廃棄物には、ネプツニウムをはじめとするいわゆる超ウラン元素が少なからず含まれている。このため、これらの廃棄物を隔離する方法として有力視されている地層処分の安全性を評価するにあたっては、長寿命で放射線学的毒性の高い超ウラン元素の地球環境中での挙動を理解し、そして予測することが不可欠となっている。しかしながら、これらの元素はその特性から一般に地球環境中で非常に複雑な挙動を示し、その解明は容易な作業ではない。その要因をいくつか挙げてみると、例えば、次のようである。

(1) アクチノイド元素、特に軽アクチノイド元素は、5 f 電子の特性から酸化還元反応を起こしやすく、それぞれの元素はさまざまな原子価状態で溶存する。原子価状態が異なると化学的な挙動が著しく異なることになる。

(2) アクチノイドイオンは通常多価のイオンであり、中性付近の水溶液中で加水分解反応を起こしやすい。このため、溶解度は低く、またコロイド的な挙動を示しやすい（真性コロイド）。

(3) 多価イオンであるため、錯生成反応を起こしやすい。環境水溶液中では、例えば、炭酸イオンや有機酸イオンとの錯生成反応が重要であると言われている。錯生成反応は加水分解反応と競争して起こり、ある場合には溶解度を高め、またある場合には疑似コロイドの原因となる。

(4) アクチノイドイオンは、やはり多価イオンであるため、地層構成成分との反応を起こしやすい。多くの岩石試料について、岩石への分配係数 (K_d) の高いことが報告されている。

これらの要因はそれぞれアクチノイド元素の溶液化学などの基礎化学に密接に関連している。従って、超ウラン元素の地球化学的な挙動を理解し予測するためには、基礎化学の観点からの理解が不可欠との認識に至るのである。高レベル放射性廃棄物処分の研究開発は現在原子力先進諸国を中心として精力的に進められているが、それぞれのプログラムにおいてもこのことを重視した体制が組まれている。

本章では、アクチノイド元素の地球化学的挙動における重要な要因のいくつかについて、研究の現状と今後の課題などを概説する。

3. 1. 溶解度と溶存種

溶解度と溶存種に関する情報は、アクチノイド元素の地球化学的挙動を理解する上で基本的に重要である。アクチノイド元素の溶解度と溶存種についてのモデルの整備状況を述べる。

- ・溶解度のモデル(Allard)
- ・計算値と実測値との比較
- ・溶解度制限固相
- ・コロイド

3. 2. 錯生成反応と安定度定数

アクチノイドイオンは、環境水溶液中で加水分解反応や種々の錯生成反応を行う。これらの反応に関する熱力学データベースの整備状況を述べる。

- ・熱力学データベース
- ・安定度定数の予測(Baes, Choppin, Brown, ...)

3. 3. 固相への分配係数

アクチノイドイオンの岩石への吸着挙動について、分配係数の概念と実例を示し、いくつかのモデルの整備状況を述べる。また、これに関連して、疑似コロイドにも言及する。

- ・分配係数(K_d)
- ・イオン交換モデル(Stern)
- ・表面錯体モデル(Davis)
- ・疑似コロイド

3. 4. 反応速度論

第 4 章 関連情報の収集

4. 関連情報の収集

4. 1 The Role of Natural Organics in Radionuclide migration in Natural Auifer Systems

Gregory R. Choppin

Radiochim. Acta 58/59, 113-120 (1992)

Abstract

幅広い種類の天然水中に存在する有機化合物は、放射性核種、特にアクチニド元素の移行において行われる役割（挙動）について評価されている。これらの系におけるある天然の有機物類似物の挙動及び環境データに対する影響を簡単に概観する。フミン物質との結合定数とアクチニド元素の錯生成速度についてはアクチニド元素移行の確率的効果を用いて議論する。酸化還元や収着における有機物の作用も考慮されている。

Introduction

核廃棄物処分場からの放射性核種の拡散（移行）は3つの時間的段階に分けることができる。第一段は最初の包蔵物（固化体：例えばガラス）からの核種の放出とニアフィールド中での拡散である。多くの国家計画ではニアフィールドの地帯は温度が上昇するであろう。後者は温度の上昇によって主に進むかもしれない。天然有機物は起こす可能性のある作用に重要な関係を持つ。例えば、温度の上昇につれて、天然の多価電解質（フミン）が小さな小片に分解し、約 120°C以上で、脱カルボキシル反応が起こるかもしれない。現在はニアフィールド地帯に存在するかもしれない有機物質による錯生成や放射性核種の酸化還元における温度の影響についてはほとんど知られていない。ニアフィールドはこのレビューではこれ以上論議しない。

第二段階はファーフィールド中の放射性核種の挙動を含んでいる。この論文の目的に対して、この段階は処分場地域の地下物質中の移行と関係がある。そのような移行には岩石や岩塩層中の液体（地下水）の流れを含み、文字どおりの不均一性に依存する。割れ目中の二次鉱物（炭酸塩、粘土、水酸化物、その他）は収着と拡散との競合において主要な役割を果たす。天然有機物は酸化還元や加水分解による収着や放射性核種の錯生成による拡散に影響する。多くの地質サイトにおける処分場の深部においては、DOC（溶存有機炭素）は低く、どの地下水も酸素を含んでいないが、移行によって放射性核種が酸素を含む地下水の所に運ばれる。ファーフィールドの場合について、天然類似サイトにおける放射性核種の移行の研究は処分場におけるこれらの化学種に期待される挙動を評価するのに有用であり、僅かに議論されている。

最後の段階は特に地表及び地表に近い部分の移行に関係した環境での挙動であるといえる。これらの水は普通、しかしいつもということではないが、酸素を含んでおり、pH, DOC, アルカリ度で幅広く変化する。選ばれた野外や実験室で、

この論文にレビューされているような系における有機物の役割について研究が行われた。また第一にはアクチニド元素核種への有機物の影響について行われる。

Simple organics

海水中では DOCは表層近くでより高い濃度を持ち 0.5から 1.2 mg/l (ppm)の範囲にある。淡水中では 0.1 ppmから沼地水中での 50 ppm 位に高い値までの広い範囲にある。アメリカ中の 100サイトから採取した試料は 0.1と 15 ppmの間の値を与えたが、しかしその約 85%は 2 ppm 以下であった [1]。スウェーデン中の結晶岩中 (25サイト) の 100~700 m の深さ中の地下水は 0.1~8 ppm であり、また一方アメリカ、ネバダ中の石灰岩や凝灰岩中の 340~1100 mの深さからの地下水は 0.2~0.9 ppmの値をもっている [3]。脂肪、アミノ酸、炭水化物、脂質、蛋白質、フミン類を含む幅広い種類の化合物が DOC中に確認された。

湖水や河川水中に認められる脂肪酸の中には脂肪族モノー及びジカルボン酸やヒドロキシカルボン酸がある。テキサスの深い地下塩水中ではモノカルボン酸の量が 440 ppm程度に高く、それに次いで酢酸 >> プロピオン酸 >> 酪酸が続く [4]。それらは脂質の多い深地層水中に存在する沈殿 (堆積) 有機物の熱による熱成によって生成され、またそれらの濃度は熱及びバクテリアによる分解作用や滞留フラッシング (reservoir flushing) に依存する。脂肪酸の濃度は一般に川水中で 0.5 ppm以下、湖水中で 2 ppmである [5]。間隙水 (pore water) はまた DOCの源である。海洋堆積物中では蟻酸、酢酸、酪酸は間隙水中の単純酸の主要 DOCとして報告されている [6]。アミノ酸、脂質、蛋白質及び炭水化物は普通には天然水中では ppm範囲であり、これは生物学的な分解のためにむしろ寿命が短いためである。

少ない例外として、単純な有機化合物は化学種を決定するためにはあまりにも濃度が低い。モノカルボン脂肪酸は最も多いが、錯生成定数は低い。シュウ酸やマロン酸のようなジカルボン酸配位子は強い錯生成配位子であるが、DOC中のそれらの濃度では、加水分解や一般的な炭酸による錯生成、あるいは水系中での硫酸、リン酸、フッ化物あるいはフミン酸塩による錯生成のために完全には進まない。単糖類はアクチニド元素を含む金属イオン類 [7] と錯生成できるが、しかし十分な強度 (濃度) が低いときにはむしろその存在時間が短くなる。

Organic polyelectrolytes

海水や天然水中で金属化学種生成に影響しうる主なものは重合フミン物質に属する。水系からフミン酸類に富む堆積物への金属の吸着における富化係数は、多くの地質サイト中の金属に富む堆積物に対して 10^4 を示す。フミン物質は、それらの不均一構造について考えられる種々の化学的、生物学的プロセスによって作られる。それらは溶解度によって3つに区分される。フミンは全ての pH 値で不溶性であり、フミン酸は約3以上の pH で可溶性の部分であり、フルボ酸は全ての pH で可溶性である。3つの分類すべては、複雑でないパターンで配置された種々の官能基を持つものとして化学的に確認できない褐色の固体である。その分

子量の範囲は、官能基が色々な数や種類をもっているために連続的であり、一般にフルボ酸は 500-2000 ダルトン範囲で、水起源のフミン酸は 1,000-10,000 ダルトン範囲で、また土壌起源のものは 5,000-200,000ダルトン範囲である。この論文中では、3つの区分すべては特に指示がない限りはフミン物質である。

それらの構造中には種々の官能基が存在するが、フミンはアクチニド元素や他の大部分の金属イオンとカルボキシル基を通して結合する [8]。普通のパターン合成多価電解質と同じように、イオン化したカルボキシル基の電場の相互作用によって酸解離定数、 pK_a (pH に依存する) が生ずる。また pH が大きくなるにつれて、イオン化が増加し、ポリマーネットワークの非コイル化 (静電的反発による伸張) を生ずる分子内反発を起こす。金属イオンと結合するとこの反撥が中和され、フミン巨大分子を収縮させる。ある点では、結合した金属の量が、その外部が疎水性である密度の高い分子を生成する。その結果凝集析出し、金属を不動化する金属-フミン酸系物質を沈殿する。これは一般にイオン化カルボキシル基対結合金属比が 1:20~1:10 の間の時に起きる。金属負荷量がこれ以下の時は、フミン酸は可溶性であり、水中の金属移行の経路として働く。

これらの物質についての興味のある点は、それらの構造中に多分キノンヒドロキシ基によって、安定な遊離基が存在することである。その遊離基は 0.5-0.7 Vの還元電位 (標準水素電極に対して) が報告されているフミンの還元性に含まれている。また、地表水中で、太陽光によるフミンの光分解によって酸化還元反応を起こすことのできる過酸化水素を生成する [10]。そのような直接、あるいは間接的酸化還元能は主に還元可能な陽イオンの移行に影響する。後に述べるように、フミン酸による Pu (IV) への還元によって主に Pu が不動化 (固定) される。

Organic colloids

フミン型多価電解質は比較的大きな巨大分子であり、またコロイド的挙動を示すかもしれない。それらの構造は pH やイオン強度及び陽イオンの結合によって伸び縮みするランダムコイル (random coil) である。水素結合及び疎水性相互作用が起こる凝集/解離の容易さ同様に、大きさが変化するために、分子量分布によるフミンの定量と特性決定が困難である。これは、より大きな重要なパラメーターであり、拡張したフミン巨大分子としてコイル状の対象物より拡散性が小さい。その中でフミンが拡張していると期待できる低塩分の淡水中では、それらの拡散 (放射性核種の移行) はよりコイル化している高塩分水中より少ない [11]。しかし、そのようなコイル化は高塩分度で凝集を増し、凝析さえ起こる。

フミン巨大分子の固有のコロイド性に加え、それらはまたコロイド性無機物質上に表面皮膜を作り、それによって後者の収着性が変わる。放射性核種は普通のフミンコロイドとそれらの相互作用と類似した形式で、そのような被覆コロイドと作用することが期待できる。

Natural analogue studies

最近、Petitは長期間の放射性核種の挙動を予知するために、ナチュラルアナ

ログサイトでの地質的廃棄物処分場における移行の研究の有効性をレビューしている [13]。ウランの移行は有機物の存在に依存することが見いだされている水の酸化強度（酸化還元電位）に関係していることが示されている [14]。系の Eh にウランの移行が敏感であるのとは対照的に、酸化還元を受けない Th(IV) は Th の多い鉱物が強い劣化を受けるときでさえ、ほとんど移行しない。

Fe^{2+}/Fe^{3+} 対が Eh を支配する地下水中には大部分の 3 価希土類元素 (REE)、Th(IV) 及び程度は少ないがウランはコロイド状 $FeO(OH)$ 粒子に会合している。有機物はこの場合、これらの金属の移行にほとんど作用しないと思われる [13]。これとは対照的に、Morro do Ferro (ブラジル) では、Th と REE は極めて大きな移動度を示し、有機 (フミン) コロイドと会合している (約 90%)。スコットランドに堆積している炭化水素中でのウランの移動度が高いのはフミン酸による移動による。Th が比較的移動しないのは Fe/Al オキシ水酸化物への収着による。Koongarra (オーストラリア) での研究では、コロイドによる移動の役割は余り示されておらず；大部分のウランは溶液中に存在するが、一方 Th(IV) と Am(III) は微粒子物質 ($>1 \mu m$) に会合している。スイス中の粘土堆積物中では、フミンは U や Pu の移行に適さない、強い還元電位を保つ重要な働きをしていることが見いだされている。

スコットランド (Needle's Eye) のナチュラルアナログサイトでは有機物の働きについての知識を与える [14]。このサイトにはピッチブレンドの鉱脈が含まれており、母岩は粘土が覆っている。ウランの移行は有機物が多い、酸素のない土壤中で起こる。後者ではウランは UO_2^{2+} の U(IV) への還元によって 98% が除かれる。フミン物質はウランを還元するだけでなく、それを収着する。そのような永久的固定 (不動化) は 1 億年の期間化石有機物の多い堆積物中でのウランの濃度を増加させる。

Surface environmental studies

Th と U の挙動はむしろ海水中でよく研究されているが、Np, Pu や Am の挙動の研究は少ない。表層の海洋水中では Th の全濃度は $4.3(\pm 0.03) \times 10^{-13}$ と測定され、約 50% (^{232}Th) は $>1 \mu m$ の粒子に会合している。支配的な (ほぼ 100%) 可溶性化学種は $Th(OH)_4$ である。U は微粒子物質に僅かに会合している。支配的な化学種は $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ と $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ であり、これらは全てで溶解ウランの $\geq 90\%$ を数える [15]。金属は有機物と化学種生成における重要な役割を果たすことではなく、有機物被覆微粒子は Th に対する主な収着体ではない。ウラニル-フミン酸錯体はおそらく可溶性化学種に 1% 寄与すると評価されているけれども、微粒子物質中の U の大部分は有機物に会合している [16]。Santschi ら [17] は有機錯体中に UO_2^{2+} として移動に寄与する海洋堆積物中の suboxic 間隙水中でウランの高い濃度を測定した。しかし、有機物質は酸素と接触すると酸化され、遊離した U(VI) は U(IV) に還元され、強く収着される。これの重要なことは、同様に短い移行距離中での移行の時間は極めて短いことである。

環境中での Np についてのデータの量は Th, Pu より少なく、またその ^{237}Np

での測定では、Puの96%がなお乾燥土壌の上部5 cm中になお止まっていることを示している[20]。Los Alamos研究所(アメリカ)から出される処理廃棄物は近くの峡谷(Mortandad)中に数十年間放出されている。その土壌はpH 6.4-10の範囲で、Ehを約 250 ± 50 mに変化させる20 ppmのDOCを含んでいる。pH 7でEh = 266 mVを持つ1つのサイトにおいて、PuとAmはほとんど全てが中性化学種(96% Pu, 84% Am)として存在する。Fig. 2に示しているように、Puは25と450 nmの間の粒度のものに会合し、一方Amのかなりな部分(40%)は2 nmの濾紙を通過する[21]。Puが会合しているコロイド状物質は有機物(すなわちフミン酸塩)であるように見られる。Puは天然及び海水中では5価状態が支配的である強い根拠がある[22-25]。どのような水中に存在しうるPu(V)の濃度はPu(V)/Pu(IV)対の還元電位が中性水中では僅かに0.7 Vであるという条件でのPu(IV)の不溶性(溶解度)によって支配される。

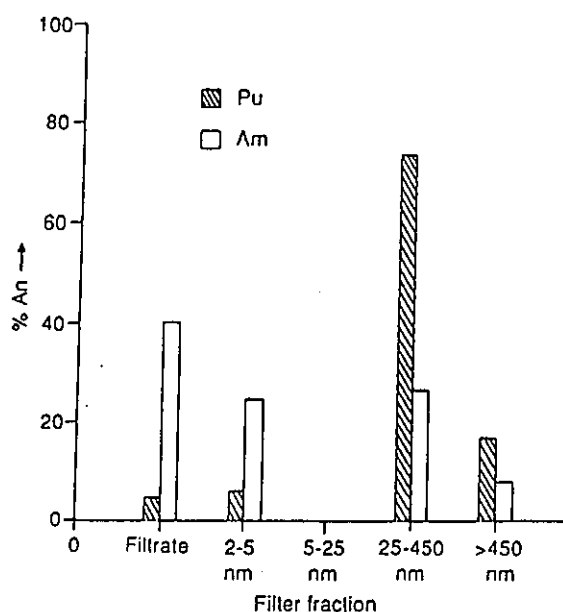


Fig. 2. The fraction of Pu and Am retained on different size filters [21].

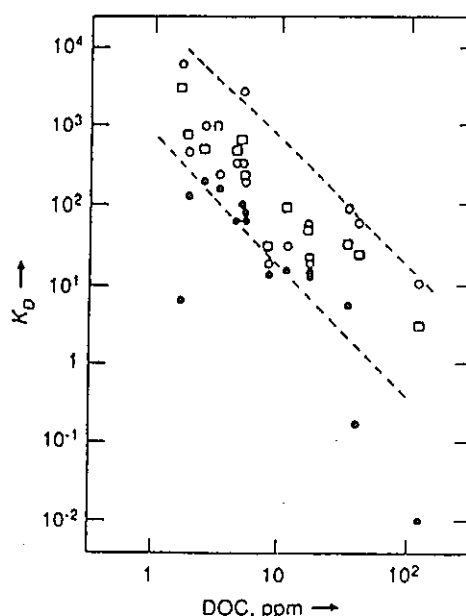


Fig. 3. Distribution (K_p) of actinides between water and particulates as a function of the DOC [30]. O, Th(IV); ●, UO_2^{2+} ; □, Pu(IV).

最近、Matkarと Pillai[26]は Bombay港湾の近岸の水及びその湾の海底堆積物の間隙水中の溶解 Pu は高分子量有機物に会合していることを報告している。脱着は pH、塩濃度、炭酸濃度に影響され、水中の有機物によって、その範囲は制限される。これとは対照的に、Molcolmら[27]は、アイルランド海の堆積物及び間隙(割れ目)水中の Pu の研究の結果から、DOC は間隙水中の錯生成 Pu 中に含まれているようには思われないと結論している。最もありそうなことは、この明らかな不一致は、高いレベルの DOCが、より容易に Pu を取着することと、無機微粒子とコロイドに強く被覆することを表している。負に荷電したコロイドとして存在するフミンによって Pu が安定化されることは Shenら[28]によって提

案されている。Okeefenokee 沼地や Michigan 湖からの水中に DOCが増すにつれて、堆積物による Pu の吸着は減少した。この減少は湖沼水中の 35 ppm の普通の濃度よりかなり下回っても認められ、有機物によるそのような水中の Pu の化学種生成にかなり影響することを示している [29]。

Pu, Thおよび Uの濃度は 21 の淡水湖中で DOC (一般に 1~15 ppm, 1つの場合だけ 115 ppm) の関数として研究された [30]。微粒子に対して、逆の相関関係が、Th(IV)、U(VI)、Pu(IV)の分配と DOC の間に見られている (Fig. 3)。log K_d と log [DOC] の逆相関は高アルカリ性で6価アクチニド元素の炭酸錯体の吸着が低いことによって逆転した。

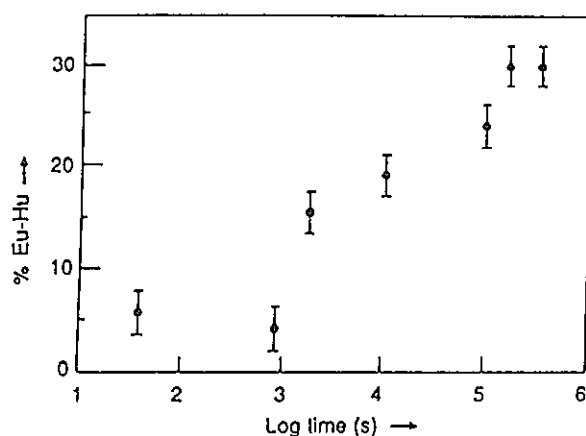


Fig. 4. Percent of Eu^{3+} eluting from cation exchange resin as humic acid complex ("strong" binding) as a function of the $\text{Eu}+\text{Hu}$ contact time prior to passage through the resin (pH 4.2).

Laboratory studies

幾つかのグループがフミンと金属イオンの結合についての安定度定数を報告している。フミンは官能基、構造、カルボキシル容量や分子量分布の点で極めて変化が多いので、種々異なったサイトあるいは異なった時間においては同じサイトでさえ得られる値はばらつきを生ずることが期待される。これに加えて、金属イオンは直接ドナー (官能基) (結合サイト) と会合し、あるいはより一般的に陰イオン性巨大分子 (高密度) と会合している [31]。これらの2つの幅広い、一般的な結合形式は、差異が期待される安定度定数を与える種々の測定法に特異的に対応する。また有機物と無機物両者の表面へのフミンの親和性に関する実験的な問題がある [31]。最後に安定度定数は種々の方法で定義され、異なった値を与えるトレース濃度での研究では、定数は溶液中のイオン化カルボキシル基の全濃度を用いて定義され、それによって分子量の分布の問題を避けている。イオン化度や pK_a は pH に依存するので、これらの分析から得られる定数も pH に依存性がある。マクロ濃度については、安定度定数が分光光度法によって決定される金属に対するフミンの錯生成容量 (eq/g) を用いて定義される、解析 (分析) の alter-

nating modeを用いることができる。しかも、他の一つのアプローチとして、Kim と Buckau [32] はそれぞれの3価の Am は3つのカルボキシル基と結合し、pH やイオン強度に見かけ上依存しない定数が得られることを仮定した。

Table 1 には種々の方法で分析した、異なったフミン類と結合した Am^{3+} についての幾つかの値をあげている。この表中の値については種々の見方が可能である。第1に定数は全く異なった技術を用いてさえも同じ分析法から得られる場合には、違ったフミン酸の間でもひどく大きな違いはない。第2には違った分析法では得られる値は全く異なっている。

Table 1. Metal-humic stability constants

Humic acid	pH	$\log \beta$	Method ¹	Analysis*	Ref.
A. Eu(III)					
Aldrich	6.0	7.6 ± 0.3	IEX	1	33
Gohy-573	6.0	7.9 ± 0.3	IEX	1	33
Aldrich	6.0	7.4 ± 0.2	IEX	1	34
Gohy-573	6.0	7.7 ± 0.4	IEX	1	34
B. Am(III)					
Aldrich	6.0	6.27 ± 0.04	LPAS	2	32
Gohy-573	6.0	6.68 ± 0.47	UV Spec.	2	32
Bradford	6.0	6.16 ± 0.38	UV Spec.	2	32
Bradford	6.0	6.53 ± 0.30	Ultrafiltr.	2	32
Bradford	4.5	8.2 ± 1.0	SEX	1	35
Bradford	4.65	7.0 ± 0.3	Spec.	1	36
Bradford	4.65	4.0	Spec.	3	36

¹ IEX=ion exchange resin; LPAS=laser photoacoustic spectrometry;
SEX=solvent extraction

*1 = based on free eq. carboxylate per l of solution.

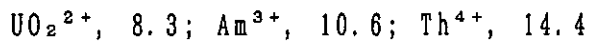
2 = based on capacity for Am^{3+} , assuming 3 carboxylates per Am.

3 = based on free eq. carboxylate per g humic.

2、3のグループは同じフミン物質を用いて酸化状態の異なった同じ金属について安定度定数を得ている。我々の研究室では、Bradford (フロリダ) から得られたフミン物質に対する種々の酸化状態のアクチニド元素の結合について測定した。pH=4.65 ($\alpha=0.5$) に対して $\log \beta_1$ 値は

UO_2^{2+} , 7.2; Am^{3+} , 8.2; Th^{4+} , 12.5

一方 pH 5.6 ($\alpha=0.7$) に対してそれらは



参考文献 [35] を用いて Am 化学種生成 [37] におけるフミン錯生成の寄与を評価する試みがなされた。0.2 ppm のフミンとが 4×10^{-4} M の遊離 Ca 濃度を含む pH 8 の淡水中で Am は本質的に完全にフミンと結合している。しかし、もし Ca 濃度が 3×10^{-5} M であれば、フミンが Ca と結合し、AmHu を全 Am の約 75% にまで減少させる。炭酸イオン (10 ppm と仮定) による錯生成が主要な競合反応になる。ネバダからの井戸水について、フミン酸の値を 0.02 ppm、 $[\text{CO}_3^{2-}] = 8.6 \times 10^{-7}$ M、 $[\text{Ca}] = 11.5$ ppm、pH 8.2 の値を用いると、ほぼ等しい量の Am がフミンおよび炭酸錯体として存在し、恐らく 5% が AmOH^{2+} 化学種として存在する [38]。

4 価アクチニド元素は強いフミン錯体を作るが、それらの加水分解は極めて強い。フミン錯体は、大部分の天然水 (きわめてたかい DOC を含む水を除いて) は 4 価アクチニド元素の化学種生成に重要な役割を果たすようには思われない。しかし、フミンは一般的な溶解度と酸化還元反応と関係しての Pu の移動に極めて重要である。好気性条件では、Pu (IV) はフミンによって Pu (III) 以下に還元されるが (pH 3 以上ではその反応はない)、フミン酸は Np (VI) を Np (V) に、Pu (VI) を Pu (IV) に還元できるが、U (VI) を還元することはない。pH 8 の 0.70 M NaCl 溶液および人工海水 (無機塩だけの) 中では Pu (VI) は Pu (V) に速やかに還元され、その状態で数週間安定であった [39]。フミン酸が人工海水中に含まれると、0.1 mg/l のフミン酸では Pu (VI) の 40% だけが Pu (V) に還元されるが、1 mg/l のフミン酸では 20% だけが還元される。残りは直接 Pu (IV) に還元され、溶液中に $\text{Pu}(\text{OH})_4$ として残る。Pu (V) は極めてゆっくり Pu (IV) に還元される。汚染した真の海水中では約 40% が Pu (V) に還元され、約 1 ppm のフミン濃度では 60% が Pu (IV) になる。

天然系中での Pu の酸化還元挙動におけるフミン物質の重要性は Penrose [40] のデータ中にも見られる。このグループは種々の固体による Pu (V) の還元について研究した。それらのデータは Table 2 中にまとめられており、それでは湿潤および乾燥堆積物は Pu (V) を速やかに還元したが、同じ堆積物を有機物を分解するのに十分に加熱すると還元半減期は 50 倍に増加する。その還元速度はフミンを含まない無機固体と同程度に低くなる。

これらの実験室での研究は天然水や固体でのデータに一致する。湖水中では、Pu (III, IV) / Pu (V, VI) 比と DOC (有機物 0.1 ppm 以下から 15 ppm 以上までの水に対して) の間で良い相関が見られる [30]。有機物に富むシルトロームは Pu (VI) を Pu (IV) に還元するよう思われ、それはその後土壤に強く取着される [41]。同様な取着挙動は有機物のない高い吸着容量を持つモンモリロナイトについては見られない。有機物を含む土壤は同じ条件でも U (VI) を U (IV) に還元しない。

Table 2. Rate of reduction of Pu(V) by solids [40]
Concentration = 50 mg/l

Solid	Normalized rate ($l \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$)
Sediment:* Wet	12.4
Dried	13.4
Ashed	0.24
Kaolin	0.86
Alumina	1.06
Silica	0.36
Goethite	0.47

* Lake Michigan sediments; dried for 16 h. T = 105°C;
ashed for 16 h. T = 500°C.

金属-フミン会合および解離の速度論について余り注意が払われていない。予備的な研究では水中での放射性核種の移行及び／あるいは保持における速度は重要な役割を持つ可能性が示されている。Th⁴⁺ [42], Eu³⁺ [43], UO₂²⁺ [44]を用いた速度論的研究は次の一般的な特徴を示している。金属 (≤5%負荷; すなわち 20 CO₂⁻基ごとに 1 M^{m+}) をフミン溶液に加えて、直ちに (<1分) 限外濾過したときは、金属は完全にフミン酸に結合して濾紙上に残る (完全で迅速に結合する)。もし濾過のかわりに溶液を強い陽イオン交換樹脂のカラムを通せば、金属の部分は樹脂上に保持される。金属とフミン塩の混合と樹脂カラムを通すまでの時間を長くすると樹脂に保持される割合が減少する。48時間以上間をおくと、保持される割合は一定になる。Eu³⁺に対するデータは Fig. 4 に示されている。

限外濾過とイオン交換による実験データについての最も単純な説明は、主として濃縮により、あるいは表面サイトに結合することによって陽イオンが速やかにフミン酸に結合し、時間とともに、フミン酸巨大分子の構造中に変化が起こり、その結果内部サイト中に保持される金属の割合が増すことである。イオン交換データは強い結合 (フミン酸で溶離する部分) と弱い結合 (樹脂によってフミン酸から除かれる部分) に関連づけて説明できると思われる。その上での実験は“弱い”および“強い”部分の間には遅い平衡が存在することを示している。溶離した Eu-Huは48時間保持され、それから再び樹脂を通すと約30%が樹脂によって除かれる — “平衡”において始めに除かれる同じ部分が Fig. 3 に示されている。

解離速度はより詳しく研究されている [42, 43, 44]。Th-Hu, Eu-Hu 及び UO₂-Hu 錯体について、解離は5つあるいはそれ以上の次元項を用いた速度式によって述べられている。これらの項は faster ($t_{1/2}$ -sec) と slower ($t_{1/2}$ -min to h) の2つの一般的なグループに区分される。さらに、それぞれの反応経路による錯体解離の割合は、解離が始まるに先だって金属がフミン塩と結合する時間の長さによって変化する。2日間までの保持時間 (その後変化が起きない) では保持時

間が長いほど、より解離の遅い経路の部分が大きくなる。解離反応の速い経路に続く部分はおおざっぱに樹脂による研究での弱い結合部分に一致し、一方遅い解離部分は強い結合部分に一致する。平衡までの時間（すなわち2日間）後の解離についてはウラニル解離の研究では金属負荷量が増すに従って速い（弱い）部分が少し増し、フミン酸の分子量が増すに従ってこの（弱い）部分が減少する。

その結果は、金属イオンがフミン酸巨大分子と迅速に、主として普通の形式で結合するというモデルと一致する。この陽イオンの結合は伸縮しやすい巨大フミン分子の構造を変化させる官能基の間の内部水素結合などの静電的相互作用を変化させる。ポリマー構造が開き、さらに構造的変化をさえ起こす特殊な内部サイトへの金属の移行を起こさせる。そのような影響はフミン巨大分子の大きさとも関係する。結局は、平衡は“弱い”結合（より速い解離速度を持つ）と“強い”結合（より遅い解離速度を持つ）と呼ぶことのできる陽イオン間で成立する。これらの研究では“弱い”結合部分が（イオン交換樹脂によって）除かれるときに、フミン酸への金属の添加による弱/強結合の初期比に到達するのに必要な時間の間、強いサイトから金属イオンが放出されることによってもとの平衡に戻る。そのような平衡が存在することが示されている。

これらの結果は速い流れ系中で、固体表面上のフミン基質に結合している金属は反応が速やかであるが、保持力が低いことを示している。より遅い流れ系では、より遅い解離速度を持つ強い結合モードに保持される部分が大きいであろう。そのような系では熱力学的な結合定数と遅い解離速度の両者がより長い保持時間をもたらす。反対に、溶解あるいはコロイド状フミンについては、これらの要因は金属とフミンの間の会合（時間？）を長くするのに結びつけ、フミンの輸送速度によって、その金属が移行する結果になる。

Conclusion

野外及び実験室での研究では有機物の働きが確かめられている。単純な有機物の異常な程度までに汚染されているサイトを除いて、フミン物質として知られている多価電解質は、天然水中での放射性核種の移行及び/あるいは不動化の役割を行う主な有機化学種である。フミンは金属イオンを低い酸化状態に還元し、また錯体を作る。この働きは多くの要因に依存するため、フミンの影響を十分に知る前に、錯生成及び収着での熱力学及び速度論と同様に、酸化還元についてさらに研究することが必要である。

References

1. Leenher, J.A., Malcolm, R.L., McKinley, P.W., Eccles, L.A.: J. Res. U.S. Geol. Survey 2, 361 (1974).
2. Allard, B., Rydberg, J.: *Plutonium Chemistry*, 1983, eds. W.T. Carnall and G.R. Choppin, ACS Symp. Ser. 216, Am. Chem. Soc., Washington, D.C., p. 275.

29. Watters, R.L. : in *Plutonium Chemistry*, 1983. eds. W.T. Carnall and G. R. Choppin, ACS Symp. Ser. 216, Am. Chem. Soc., Washington D.C., p. 297.
30. Wahlgren, M.A., Orlandini, K.A. : in *Environmental Migration of Long-Lived Radionuclide* (1982), Intern. At. Ener. Agency, Vienna, p. 757.
31. Choppin, G.R. : *Radiochim. Acta* 44/45, 23 (1988).
32. Kim, J.I., Buckau, G. : "Complexation of Reference and Site-Specific Humic Acids" RCM 01788, Progress Report to CEC, TUM, Munich, Germany, 1989.
33. Carlsen, L. : Prog. Rept. of CEC Contract No. FHW/0066, Riso Natl. Lab., Roskilde, Denmark, 1989.
34. Maes, A., DeBrabandere, J., Cremars, A. : *Radiochim. Acta* 52/53, 41 (1991).
35. Torres, R.A., Choppin, G.R. : *Radiochim. Acta* 35, 143 (1984).
36. Moulin, V., Robouch, P., Vitorge, P., Allard, B. : *Inorg. chim. Acta* 140, 303 (1987).
37. Choppin, G.R. : *J. Less-Common Met.* 126, 307 (1986).
38. Minai, Y., Choppin, G.R., Sisson, D.N. : *Radiochim. Acta* 56, 195 (1992).
39. Choppin, G.R. : *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 147, 109 (1991).
40. Penrose, W.R., Mette, D.N., Ylko, J.M.H., Rinckel, L.A. : *J. Envir. Radioactivity* 5, 169 (1987).
41. Bondietti, E.A. : in *Environmental Migration of Long-Lived Radionuclides*, Intern. At. Energy, Vienna 1982, p 81.
42. Cacheris, W.P., Choppin, G.R. : *Radiochim. Acta* 122, 551 (1986).
43. Clark, S.B., Choppin, G.R. : in *Chemical Modeling of Aqueous Systems II*, Chap. 11, ed. O.C. Melchior and R.L. Bassett, ACS Symp. Ser. 416, Am. Chem. Soc. 1990, Washington, D.C.
44. Choppin, R.G., Clark, S.B. : *Mar. Chem.* 36, 27 (1991).

4. 2 Actinide Speciation in the Presence of Humic Substances in Natural Water Conditions

Valérie Moulin, Jan Tits and Gérald Ouzounian

Radiochimica Acta 58/59, 179-190 (1992)

Abstract

フミン物質とアクチニド元素(Th, U, Np, Pu, Am)及び天然水中に沢山存在する陽イオンとの錯体の性質に関する文献データのレビューを示している。この論文で議論する基準によって選択されたデータから、アクチニド元素の化学種ダイアグラムが最も自然系をよく表す系の条件 (pH範囲 4~9、[フミン物質] 0.1~10ppm) 中で計算された。フミン物質は pH 7 (あるいは 8まで) はアクチニド元素化学種との反応が支配的である。これらの pH 以上では無機錯体がアクチニド元素化学種生成を支配する。競合する陽イオン (CaあるいはAl) が存在すると 4~6の pH 範囲でアクチニド元素化学種生成反応を変化させる。

Introduction

天然水中での放射性元素の化学種決定は地層中への放射性廃棄物処分の安全評価において最も重要である。文献[1-3]中で強調されているように、天然水(地下水あるいは地表水)中に存在する配位子との錯生成、特にフミン物質のような天然有機配位子との錯生成は放射性元素の移行挙動に著しく影響する。それらの存在における放射性元素の化学種についての詳しい知識は錯体の生成定数の決定に必要欠くことのできないものである。フミン物質が複雑で不均一であることによって、そのようなデータの決定は比較的困難であり、それらの間の不一致と同様に数値のばらつきを生ずる。核廃棄物の安全性に関するフミン物質とアクチニド元素の錯生成能に関する文献データの重要なレビューはこの研究中に含まれている。これらのデータから、2つの異なったモデルが導かれ、問題の放射性核種についての化学種生成ダイアグラムが天然水の最も代表的な条件、すなわちpH範囲、有機物濃度及び競合陽イオンの存在において計算された。

Literature review

3価アクチニド元素の類似元素であるランタニド元素と同様にフミン物質(フミン酸、フルボ酸)とアクチニド元素の条件付き生成定数(3価、4価および6価)についての文献データは Appendix 中に存在する表中に報告されている。この酸化状態についての文献中に生成定数が存在しないために5価アクチニド元素についてのデータはない。有機配位子が錯生成サイトである1:1(および1:2)錯体として説明されている。ある場合には生成定数は、その化学性についてのどのような仮定もなしに強いサイトから弱いサイトを識別する Scatchardモデル[5](ウランの場合)から外挿することによって求められる。フミン物質の多官

能基的性質（錯生成サイトの多重性）を考えると、総括的生成定数（全生成定数）は、フミン物質が特定の生成定数 [6] をもつ異なった単量体単位の会合体として模擬される時を除いて全生成定数として決定される。さらに、熱力学的考え方の生成（安定度）定数の決定が不可能 [8] であるという事実のために、多くの著者 [2, 7] によって強調されているように、生成定数あるいは安定度定数の代わりに相互作用定数の用語が示されている。相互作用定数の決定において生ずる他の大きな問題は配位子濃度の評価であり：フミン物質重量 (g/l)、あるいはモル濃度 (mol/L) あるいは全プロトン容量 あるいはカルボキシル基含有量または錯生成容量から導かれる官能基含有量として表される用語で示される。後者の場合、錯生成容量はフミン物質グラム当たり結合している陽イオンの最大モル数を表す。

相互作用定数への pH の影響に関連して、多くの混乱（複雑さ）が種々の研究で知られている。ある場合に 3 価元素について示されているように相互作用定数は pH に敏感であるように思われる [9, 10]。また他の場合に、3 価、4 価および 6 価について明確な依存性が見られる [1]。Nordenら [11] の 2 つの異なった手法（イオン交換と限外濾過）による研究によってこの傾向が強調され、この pH の影響は実験手法に関連することが示されている。さらに、すべての著者が錯生成容量が pH に敏感であるということによって一致している。これらの特徴は酸性から中性の pH 範囲 (3-7) 中で見られるが、pH 7 以上では相互作用定数の挙動が不確定で残っており、乏しい公表データの間には幾つかの矛盾が存在する。Bidoglioら [19] と Maes [7] の値の間で pH 8.5-9 で 6 対数単位の差が見られる。

イオン強度の影響に関連してはデータが乏しく、全く良くは判っていない。文献データ [9, 12] から、相互作用定数はイオン強度に無関係と思われる一方、錯生成容量はそれに依存するように思われる。

Appendix から見られるように、多くのデータが類似した pH およびイオン強度条件において 3 価元素について与えられている。現在まで同じ pH 範囲 (4-7) 中で得られるデータ間に説明できない幾つかの矛盾がある ($\log \beta$ で 3 桁)。しかし、分析手法や実験条件（異なった陽イオン濃度）での違いはこれらの不一致の理由かもしれない。4 価および 6 価元素の場合には、文献データはむしろ分散しており、また少ない。これらの条件で、データの直接的な比較は意味がない。それにも関わらず、幾つかの意見が Li ら [37] の研究から U(IV) と U(VI) の相互作用定数の間に違いがないと指摘されるべきであり、また U(IV) と Th(IV) の相互作用定数の間の差が指摘されるべきである (3-6 桁の大きさ) (Appendix 参照)。

アクチニド元素は幾つかの酸化状態 (III, IV あるいは VI) があるので、我々はこの研究において各々の酸化状態を代表する元素として 3 価、4 価および 6 価それぞれに Am, Th および U を選択した。i) 多くのデータがこの元素について存在すること、ii) これらの陽イオンがフミン物質によって還元されないであろうということのためにこのような選択がなされた。

Appendix から、相互作用定数を決定するための 2 つの異なったモデルが選択された。第一のものは Choppin の研究 [1] で引用され、第二のものは以下に述べるような single site モデルに引用されている。Choppin の錯生成モデル中では、

結果は配位子がカルボキシルサイトに結びついている 1:1および 1:2錯体が生成するとして説明される。相互作用定数は配位子濃度と同様に pH に依存する (pH 7 まで直線関係: pH依存性はフミン物質のイオン化度に関係する)。相互作用定数は放射性元素の微量濃度で比較的狭い pH範囲 (3.5-5.7) で決定された。そのため高い pH で用いる値は外挿され、実験的に確認されてはいない。このように、これはこのモデルの限界になる。Table 1 には Am(III), Th(IV)およびU(VI) についてのこの研究に用いられた相互作用定数をまとめてある。

Table 1. Interaction constants values for the Am(III), Th(IV) and U(VI)-humic substances systems in the case of Choppin's model at a ionic strength of 0.1 M NaClO₄ and pCO₂=10^{-3.5} atm. α , the degree of dissociation, is calculated from $\text{pH} = \text{pK}_a + \log(\alpha/1-\alpha)$ and $[\text{COOH}] = 3.86 \text{ meq/g}$

	Am(III)	Th(IV)	U(VI)
$\log \beta_1 (\text{l/mol})$	$3.8 + 10.6\alpha$	$9.2 + 7.1\alpha$	$5.0 + 4.8\alpha$
$\log \beta_2 (\text{l}^2/\text{mol}^2)$	$10.4 + 5.3\alpha$	$14.2 + 7.6\alpha$	$8.5 + 4.5\alpha$

Table 2. Interaction constants and complexing capacities values for the Am(III) and U(VI)-humic substances systems in the case of single site model at a ionic strength of 0.1 M NaClO₄ and pCO₂ = 10^{-3.5} atm

	Am(III)	U(VI)
$\log \beta_1 (\text{l/mol})$	$6.0 < \log \beta_1 < 8.5$	$6.5 < \log \beta_1 < 7.4$
$W (\text{mmol/g})$	$0.1 < W < 1.2$ (FA) $0.1 < W < 1.5$ (HA)	$0.2 < W < 1.0$

single siteモデル中では、最小値と最大値 (Table 2) が Am(III) と U(VI) の相互作用定数 ($\log \beta$) と有機配位子の錯生成容量について選択されている。Am(III) に対して、pHの限界がデータの選択に対してもうけられている。pH>4での値だけが用いられる (フミン酸とフルボ酸の最小W値に対して、W値の間の差が少なく、一般的な値として 0.1がとられている)。U(VI) に対しては強く錯生成するサイトだけが考慮された。single site モデルでは、相互作用定数は、錯生成定数の場合と同様に、pH範囲 4-9で3価陽イオン [9, 10] についての以前の研究で得られた結果に基づいて pH によって違わないことが支持されている。後者の仮定では pH 依存性が見られるが、それは仮定と矛盾するので、このモデルでの限界になる。他の限界は $\log \beta$ の pH 依存性が外挿によって求められるために不確実性が高く、Choppin のモデルと同様に、pHでのデータの不足によって、配位子の化学的性質には仮定がなく、1:1の化学量論的な錯体だけが考えられている。

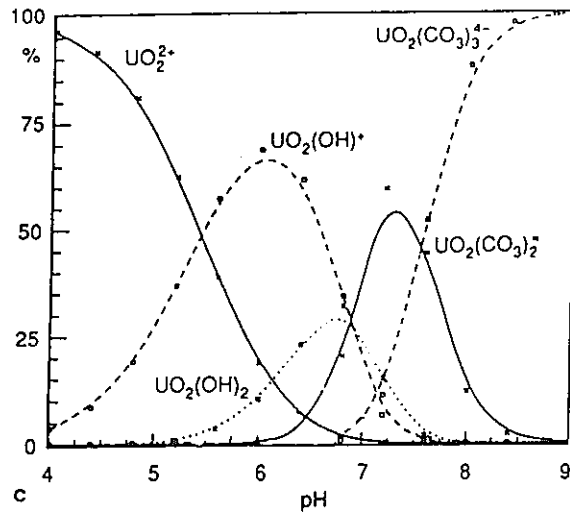
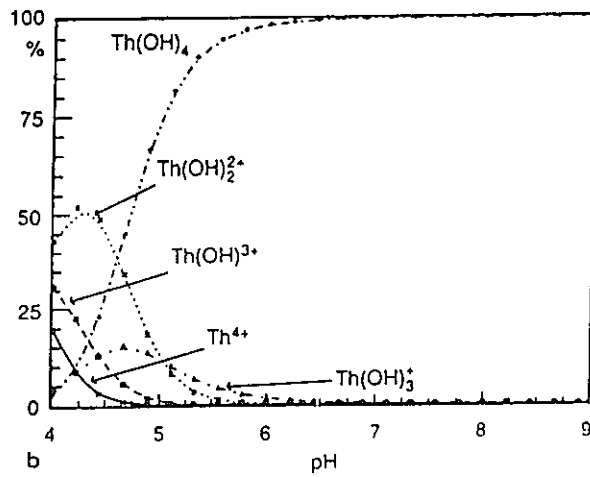
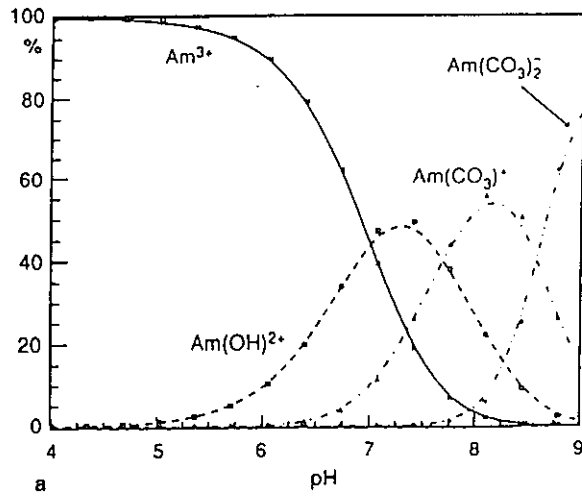
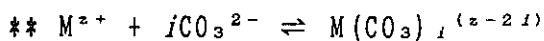
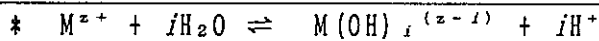


Fig. 1. Species distribution plot for Am(III), Th(IV) and U(VI) in the inorganic system OH/CO₃ at a ionic strength of 0.1 M NaClO₄ and pCO₂ = 10^{-3.5} atm. No polynuclear species have been taken into account for Th(IV) and U(VI). Curves were not drawn when species concentration was inferior to 15%.

これらの異なった仮定は上に述べた前のモデルと比べて異なったアプローチに導かれる。

Table 3. Interaction constants for Am(III), Th(IV) and U(VI) at a ionic strength of 0.1 M NaClO₄

Complexes	Am	Th	U
OH*			
M(OH)	-7.4	-3.8	-5.4
M(OH) ₂	-15.3	-7.7	-12.3
M(OH) ₃	-24.3	-12.7	-20.0
M(OH) ₄	-	-16.9	-
CO₃**			
M(CO ₃)	6.3	-	8.2
M(CO ₃) ₂	10.1	-	15.9
M(CO ₃) ₃	11.3	-	21.8
	[13]	[14]	[15]



Results and discussion

放射性元素についてのすべての生成化学種の計算は水酸化物と炭酸イオンが天然水中での主な無機配位子であることを仮定して、次の反応（加水分解、炭酸塩と有機錯体生成）を考慮して行われる。0.1 Mの一定イオン強度 I と pH 範囲 4-9で行うことが考えられている。フミン物質濃度範囲は 0.1-10 mg/l で変化させる。この範囲は結晶岩層（花崗岩質）の地下水を代表している [4]。高い濃度が地表水あるいは堆積岩層からの地下水で見られることが指摘されている [4]。無機系における Am(III), Th(IV) および U(VI) の化学種生成については Table 3 のデータを用いて求めたものを Fig. 1 示している。大気条件の下では、水酸化物と炭酸錯体が Am(III) と U(VI) について存在し、一方 Th(IV) については Lieser ら [48] によって強調されているように炭酸錯体が生成しないであろうとの考えから水酸化物だけが全 pH 範囲で生ずる。

Actinide speciation in the absence of competing cations

フミン物質 (HS) の存在で、Am(III), Th(IV) と U(VI) は Choppin モデルおよび single site モデルではそれぞれ Table 1 と 2 に与えられている相互作用定数を用いることによって計算された。より総括的表現に対し、U(VI) について得られた化学種生成曲線だけが報告されている。上で特定された条件での Am(III) の幾つかの化学種分布曲線は前の論文に見られる [16]。それ以上の議論では fumate

という術語は特殊な幾つかの場合を除いてフミン酸とフルボ酸について用いられる。

Choppinのモデルの場合、フミン錯体生成は pH 4と 7-7.5の間で、Fig. 2に示されるようにフミン物質濃度 (0.1-10 mg/l) に依存する U(VI)について起こる主反応として考えられる。より高い pH に対しては炭酸錯体が支配的になる。Am(III)においてはフミン物質錯体は pH 4 と 9 の間ですでに以前の研究 [16] に示されているように、最も低いフミン酸濃度 (0.1 mg/l) において支配的である。トリウムの場合、有機錯体はフミン物質 0.1 mg/l に対して pH 6.5まで、10 mg/l においては pH 7.5 まで支配的化学種である。これらの pH 値を越えると、Th化学種は加水分解によって完全に支配される。

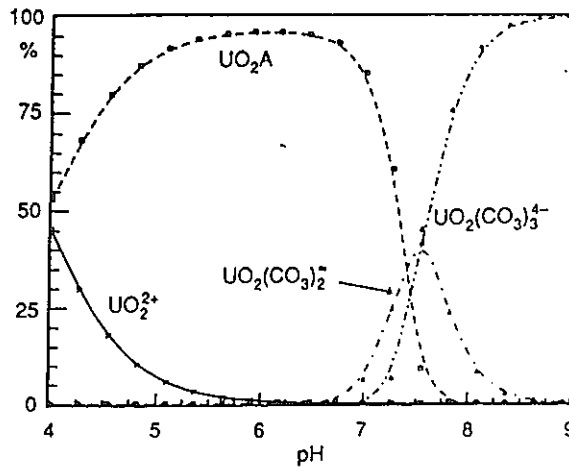


Fig. 2. Species distribution plot for the U(VI)-OH-CO₃-humic substances system by using Choppin's model at a ionic strength of 0.1 M NaClO₄, pCO₂=10^{-3.5} atm and [humic substances]=0.1 mg/l. A represents the organic ligand. Charges of organic species have been omitted. Curves were not drawn when species concentration was inferior to 15%.

single siteモデルの場合、相互作用定数と錯生成容量 (Table 2) について最小値を用いた場合には、フミン物質の最小値 (0.1 mg/l) では有機錯体は生成しない。Am(III)と U(VI) についての化学種生成曲線は無機系 (Fig. 1) に示されているものに似ている。これらの結果を考え、われわれは Table 4に報告されているように与えられた pH (pH 5-6) で有機錯体を支配するフミン物質の極小濃度を決定する。アメリカウムとウランの場合には、有機錯体はそれぞれ 10 mg/l 以上と 3 mg/l のフミン物質以上で支配的化学種になり、制限パラメータとして最大の相互作用定数と最小の錯生成容量をとることによって同じ計算が行われる。結果は Table 4 に与えられている。有機錯生成は極めて低いフミン物質濃度 (Am(III) に対して 0.03 mg/l, U(VI) に対して 0.2 mg/l) において主反応になるであろう。

相互作用定数と錯生成容量 (Table 2) に対して最大値を用いることによって、有機錯生成が Am(III) については pH 8 まで、また U(VI) に対しては Fig. 3 に示されているように、それぞれフミン物質 0.1 mg/lあるいは 10 mg/l において pH 5.5 あるいは 7 まで起こる主反応である。

Table 4. Minimal humic substances concentrations values to have organic complexes as major species as a function of interaction constants and complexing capacities values (single site model) for Am(III) and U(VI) in the absence or presence of competing cation (Ca, Al)

	Am(III) pH 6	U(VI) pH 5
$\log \beta_{1min}$ (l/mol)	6.0	6.5
W (mmol/g)	0.1	0.2
[HA] _{min} (ppm)	10 ^a /32 ^b /95 ^c /55 ^d	2.6 ^a /5 ^b /10 ^c
$\log \beta_{1max}$ (l/mol)	8.5	7.4
W (mmol/g)	0.1	0.2
[HA] _{min} (ppm)	0.03 ^a /0.1 ^b /1.7 ^c	0.2 ^a /0.6 ^b /1.3 ^c

^a Without any competing cation

^b In the presence of Ca (10⁻³ M)

^c In the presence of Al (10⁻⁵ M) at pH 4

^d In the presence of Al (10⁻⁵ M) at pH 5

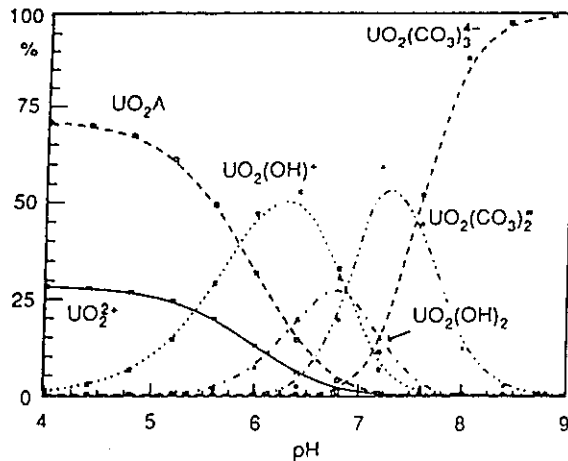


Fig. 3. Species distribution plot for the U(VI)-OH-CO₃-humic substances system by using the maximum values of the single site model ($\log \beta_1 = 7.4$ and $W = 1.0$ mmol/g) at a ionic strength of 0.1 M NaClO₄, $pCO_2 = 10^{-3.5}$ atm and [humic substances] = 0.1 mg/l. Charges of organic species have been omitted. Curves were not drawn when species concentration was inferior to 15%.

Actinide speciation in the presence of competing cations

天然水条件を代表するために、化学種生成の計算は天然水中に存在する陽イオンの競合を計算に入れることによって行われた。この競合の影響は、もし錯生成サイトがこれらの陽イオンと研究対象の放射性元素のサイトが同じである場合にのみ起こるのであろう。この仮定は文献中で議論されており、Caの存在が影響しないことは多くの著者により示されている：i) Ca 0.01M, pH 8.2でフミン物質 (0.3 mg/l) による Cu ($10^{-9} \sim 2 \cdot 10^{-7}$ M) の錯生成 [17]、ii) EDTAによる Cu の錯生成はその存在によって影響される [18] ためにフミン物質による Cu錯生成の速度、iii) pH 5.5と 8.5におけるフミン酸によるテルビウムの錯生成。これらの結果から異なった陽イオンによって異なったサイトが存在する可能性のあることが提示されている [17-19]。我々の計算では、天然水中の原位置条件で見いだされた陽イオンの代表として選ばれた Caと Alによる競合効果（同じサイトでの錯生成の存在）を仮定することが出来る。Caの場合における3価元素との競合反応は [10] に述べられているように 0.01 M の Ca 濃度から起こることが見られる。鉄はフミン物質によって起こる酸化還元があるためにこの研究では行っていない。Ca (II)、Al (III) - フミン物質系について選ばれた相互作用定数値は $\log \beta$ (Ca) = 3.3と $\log \beta$ (Al) = 6.8 (Appendixに与えられている値から) である。この場合、データが文献中に与えられていないのでモデルは考えられていない。Ca (II)と Al (III) について $\log \beta$ の pH依存性が仮定されている。競合効果が存在すると考えられているように、配位子濃度はアクチニド元素/ランタニド元素系についてと同様であるとされている。我々の模擬中で用いられる Ca と Al の濃度範囲は $10^{-5} < [Ca] < 10^{-3}$ M および $[Al] < 10^{-5}$ M である。これらの値は両元素について天然水中で見られる平均濃度範囲 [21] を示している。さらに、我々の化学種計算中で、われわれは i) 多核化学種（錯体）とコロイド化学種が特に Alにおいて生成すること、ii) 比較的に高い陽イオン濃度で起こりうるフロキュレーション現象と不溶性相を生ずることを無視するのであろう [22]。

Presence of calcium

Choppinのモデルの場合に、 10^{-3} M の Ca が存在すると pH 4-4.5 (Fig. 4aに示すように) で U(VI) 化学種生成に僅かに影響する。フミン物質 0.1 ppm では Am(III) と Th(VI)の化学種では 10^{-3} M でさえも Ca の存在で影響がない。

single site モデルの場合には、競合陽イオンの存在で有機錯体が支配する最小のフミン酸濃度が決定された (Table 3)。競合陽イオンの存在すると主要化学種として有機錯体を作る最小濃度が増し、特に最小値が考えられるときに、特に Am の場合にそうである。他の場合にはフミン濃度は天然地下水に見られる濃度を代表している (結晶岩層)。

Presence of aluminium

Choppin のモデルの場合には、低フミン酸濃度 (0.1 mg/l) でのみ pH 4-5で Am (III)と U(VI) (Fig. 4b)の化学種生成で Al存在による僅かの影響が見られる。Th

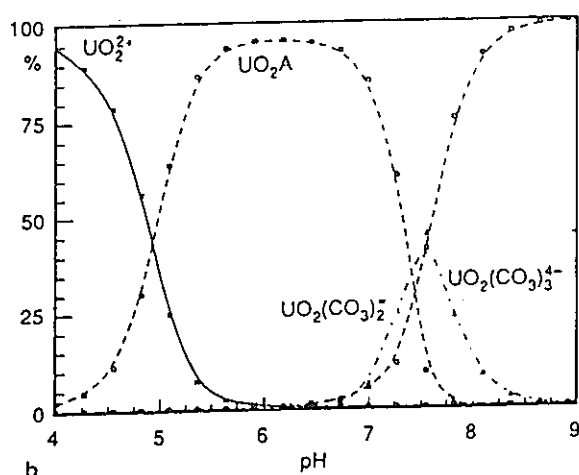
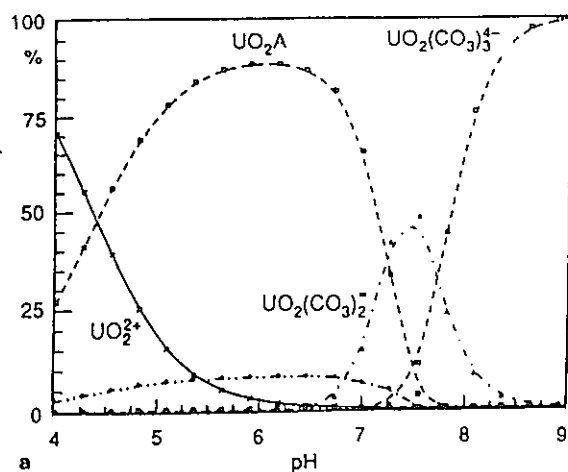


Fig. 4. Species distribution plot for the U(VI)-OH-CO₃-humic substances system by using the Choppin's model in the presence of a competing cation at a ionic strength of 0.1 M NaClO₄, pCO₂ = 10^{-3.5} atm and [humic substances] = 0.1 mg/l. 4a-[Ca] = 10⁻³ M; 4b-[Al] = 10⁻⁵ M. Charges of organic species have been omitted. Curves were not drawn when species concentration was inferior to 15%.

の場合には pH 7 以下で、低フミン酸濃度 (0.1 mg/l) で競合の影響が起こり、加水分解化学種のみ存在し、一方、より高い濃度 (10 ppm) で pH 6 までは有機錯体が支配的である (Alのないときは 7.5 に代わって)。

single site モデルの場合には、Caの場合のように、主な現象として有機錯生成のために最低フミン濃度が決定された (Table 4)。カルシウムと比較して、これらの最小濃度は Al についてはより高い。その影響は特に Am(III)の場合に最も小さい値を示す。

Conclusion

化学種生成計算による放射性元素の挙動についてのフミン物質の役割についての研究はフミン物質が天然水条件での放射性核種に強く影響するかもしれないこ

とを示している。2つの異なったモデル（その主な違いは相互作用定数と有機配位子の錯生成容量からくる）が比較的似た結論、すなわち有機錯生成が天然水中に見られるフミン物質濃度（0.1 mg/l程度に低い）に対して pH 7（あるいは8でさえも）までの放射性元素の化学種生成を支配する。この pH 値以上では無機錯体が顕著である。それとは別に、高い pH (pH>7)での相互作用定数の外挿についての実験的な立証が行われるべきである。競合陽イオンが存在すると、放射性元素の化学種生成が影響されるかもしれない。Caの存在によりそれらの化学種生成が変わり、影響のないことが認められている Thを除いて高い Ca 濃度（40 mg/lあるいは 10^{-3} M）でのみ比較的狭い pH範囲（Amに対して 4-6および U(VI)に対して 4-5）で影響がみられる。Alの影響は放射性元素の化学種生成においてより幾分重要である。0.1 mg/lのフミン物質濃度で [Al] 10^{-5} Mにおいては有機錯体生成は pH 4-5 では重要なことではない。これらの計算において、放射性核種あるいは競合陽イオンのコロイド生成はいずれも高い pH では炭酸塩あるいは水酸基との混合錯体の生成によっては起こらない。

これらの結論を評価するために、さらに、特に自然条件での pH の影響とイオン強度の影響についてフミン物質の錯生成挙動についての実験的研究が行われるべきである。

References

1. Choppin, G.R., Allard, B.: Complexes of actinides with naturally occurring organic compounds. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides* (Freeman, A.J. and Keller, C., eds.), Elsevier Science Publishers (1986), Ch. 11, 407-729.
2. Carlsen, L.: The role of organics on the migration of radionuclides in the geosphere, EUR 12024 EN (1989).
3. Kim, J.I.: Chemical behaviour of transuranic elements in natural aquatic systems. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides* (Freeman, A.J. and Keller, C., eds.), Elsevier Science Publishers, (1986). Ch. 8.
4. Thurman, E.M.: *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Nijhoff and Junk Publishers, 1985.
5. Scatchard, G., Coleman, J.S., Shen, A.L.: Physical chemistry of protein solution, VII, The binding of some small anions to serum albumins. *J. Am. Chem. Soc.* 79, 12 (1957).
6. Paxeus, N., Wedborg, M.: Calcium binding to an aquatic fulvic acid. In: *Lecture Notes in Earth Sciences, Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment* (B. Allard and H. Boren, eds.) Vol. 33, 287-296 (1991).
7. Maes, A., de Brabandere, J., Cremers, A.: Complexation of Eu^{3+} and

- Am³⁺ with humic substances. *Radiochim. Acta* 52/53, 41-47 (1991).
8. Perdue, E.M., Lytle, C.R.: Distribution model for binding of protons and metal ions by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 17, 654 (1983).
 9. Kim, J.I., Buckau, G., Bryant, E., Klenze, R.: Complexation of americium(III) with humic acid. *Radiochim. Acta* 48, 135-143 (1989).
 10. Moulin, V., Tits, J., Moulin, C., Decambox, P., Mauchien, P., de Ruty, O.: Complexation behaviour of humic substances towards actinides studies by time-resolved laser-induced spectrofluorometry, *Radiochim. Acta*, in press (1992).
 11. Norden, M., Ephraim, J., Allard, B.: Interaction of strontium and europium with an aquatic fulvic acid studied by ultrafiltration and ion-exchange techniques. In: *Lecture Notes in Earth Sciences, Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment* (B. Allard and H. Boren, eds.), Vol. 33, 297-304 (1991).
 12. Moulin, C., Decambox, P., Mauchien, P., Moulin, V., Theyssier, M.: On the use of laser induced time resolved spectrofluorometry of interaction studies between organic matter and actinides: application to curium, *Radiochim. Acta*, 52/53, 119-125 (1991).
 13. Robouch, P.: Contribution à la prévision du comportement de l'américium, du plutonium et du neptunium dans la géosphère; données chimiques. CEA Report CEA-R-5473 (1989).
 14. Baes, C.F., Mesmer, R.E.: *The Hydrolysis of Cations*, Wiley 1976.
 15. Riglet, C.: Chimie du neptunium et autres actinides en milieu carbonate. CEA Report CEA-R-5535 (1990).
 16. Moulin, V., Robouch, P., Vitorge, P., Allard, B.: Environmental behaviour of americium(III) in natural waters. *Radiochim. Acta* 44/45, 33-37 (1988).
 17. Hering, J.G., Morel, F.M.M.: Humic acid complexation of calcium and copper, *Environ. Sci. Technol.* 22, 1234-1237 (1988).
 18. Hering, J.G., Morel, F.M.M.: Kinetics of trace metal complexation: role of alkaline-earth metals. *Environ. Sci. Technol.* 22, 1469-1478 (1988).
 19. Bidoglio, G., Omenetto, N., Robouch, P.: Kinetic studies of lanthanide interactions with humic substances by time resolved laser induced fluorescence. *Radiochim. Acta* 52/53, 57-63 (1990).
 20. Ephraim, J.H., Marinsky, J.A.: Ultrafiltration as technique for studying metal-humate interactions: studies with iron and copper. *Anal. Chim. Acta* 232, 171-180 (1990).
 21. Stumm, W., Morgan, J.J.: *Aquatic Chemistry*, Wiley, New York 1981.

22. Caceci, M., Moulin, V.: Investigation of humic acid samples from different sources by photon correlation spectroscopy, In: *Lecture Notes in Earth Sciences*, Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment (B. Allard and H. Boren, eds.), Vol. 33, 97-104 (1991).
23. Moulin, V.: Study of the interactions between lanthanides/actinides and humic substances by a steric exclusion chromatographic method. In: *Voträge des 66 PTB-Seminars* (J. I. Kim and E. Warnecke, eds.) PTB-SE-14 (1986).
24. Caceci, M.: The interaction of humic acid with europium(III). Complexation strength as a function of load and pH, *Radiochim. Acta* 39, 51-56 (1985).
25. Carlsen, L., Bo, L., Larsen, G.: Radionuclide-humic acid interactions studied by dialysis. In: *Goechemical Behaviour of Disposed Radioactive Waste*(G. S. Barney, J. D. Navratil and W. W. Schultz, eds.), ACS-Symp. Series 246. Chapter 10, 167-178 (1984).
26. Bertha, E. L., Choppin, G. R.: Interaction of humic and fulvic acids with Eu(III) and Am(III). *Inorg. Chim. Acta* 40, 655-658 (1978).
27. Torres, R., Choppin, G. R.: Europium(III) and americium(III) stability constants with humic acid. *Radiochim. Acta* 35, 143-148 (1984).
28. Marinsky, J. A.: SKBF Report AR8421 (1982).
29. Ephraim, J. H., Marinsky, J. A., Cramer, S. J.: Complexforming properties of natural organic acids: fulvic acid complexes with cobalt, zinc and europium, *Talanta* 36, 437-443 (1989).
30. Maes, A., De Brabandere, J., J. Cremers, A.: A modified Schubert method for the measurement of the stability of europium humic acid complexes in alkaline conditions. *Radiochim. Acta* 44/45, 51-57 (1988).
31. Moulin, V., Robouch, P., Vitorge, P., Allard, B.: Spectrophotometric study of the interaction between americium(III) and humic materials. *Inorg. Chim. Acta* 140, 303-306 (1987).
32. Moulin, V. Caceci, M., Theyssier, M.: Complexation behaviour of humic substances from granitic groundwater toward americium(III). In: *Lecture Notes in Earth Sciences*, Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment (B. Allard and H. Boren, eds.) Vol. 33, 305-313 (1990).
33. Kim, J. I., Rhee, D. S., Buckau, G.: Complexation of Am(III) with humic acids of different origin, *Radiochim. Acta* 52/53, 49-55 (1991).
34. Yamamoto, M., Sakanoue, M.: Interaction of humic acid and Am(III) in aqueous solution. *J. Radiat. Res.* 23, 261-271 (1982).

35. Kim, J.I., Wimmer, H., Klenze, R.: A study of Curium(III) humate complexation by time resolved laser fluorescence spectroscopy. *Radiochim. Acta* 54, 35-41 (1991).
36. Mahajan, G.R., Rao, V.K., Natarajan, P.R.: Interaction of humic acid with plutonium(III), *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* 137, 219-227 (1989).
37. Li, W.C., Victor, D.M., Chakrabarti, R.: Effect of pH and Uranium concentration on interaction of Uranium(VI) and uranium(IV) with organic ligands in aqueous solutions. *Anal. Chem.* 52, 520-523 (1980).
38. Nash, K.L., Choppin, G.R.: Interaction of humic and fulvic acids with Th(IV). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 42, 1045-1050 (1980).
39. Shanbag, P.M., Choppin, G.R.: Binding of uranyl by humic acid. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 3369-3372 (1981).
40. Giesy, J.P., Geiger, R.A., Keveryn, N.R., Alberts, J.A.: UO_2^{2+} -humate interactions in soft, acid, humate-rich waters. *J. Environ. Radioactivity* 4, 39-64 (1-86).
41. Kribek, B., Podlaha, J.: The stability constant of the UO_2^{2+} -humic acid complex. *Org. Geochem.* 2, 93-97 (1980).
42. Munier-Lamy, C., Adrian, P., Berthelin, J., Rouiller, J.: Comparison of binding abilities of fulvic and humic acids extracted from recent marine sediments with UO_2^{2+} . *Org. Geochem.* 9, 285-292 (1986).
43. Choppin, G.R., Shanbag, P.M.: Binding of calcium by humic acid. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 921-922 (1981).
44. Tipping, E., Backes, C.A., Hurley, M.A.: The complexation of protons, aluminium and calcium by aquatic humic substances. *Wat. Res.* 22, 597-611 (1988).
45. Tipping, E., Woof, C., Backes, C.A., Ohnstad, M.: Aluminium speciation in acidic natural waters: testing of a model for Al-humic complexation. *Water Res.* 22, 597-611 (1988).
46. Pott, D.B., Alberts, J.A., Elzerman, A.W.: Binding capacity of aluminium with organic matter. *Chem. Geol.* (1985).
47. Langford, C.H., Khan, T.R.: Kinetics and equilibrium of binding of Fe(III) by a fulvic acid. *Can. J. Chem.* 53, 2979-2984 (1975).
48. Lieser, K.H., Hill, R.: Hydrolysis and colloid formation of thorium in water and consequences for its migration behaviour - Comparison with uranium, *Radiochim. Acta* 56, 37-45 (1992).

Appendix

Notations

I ionic strength

M cation

HA, FA humic, fulvic acid

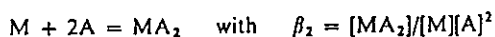
A humic or fulvic ligand (a molecule or a site according to the authors)

α dissociation coefficient of humic substances

β_1 interaction constant related to the following equilibrium:



β_2 interaction constant related to the following equilibrium:



The unit of the constants β_1 and β_2 will be the opposite of the unit chosen by the author for the humic or fulvic concentration.

Interaction constants have been recalculated in l/g (values in brackets).

Abbreviation of techniques

D dialysis

IE ion-exchange

LPAS laser photoacoustic spectroscopy

SE solvent extraction

SEC size-exclusion chromatography

SP spectrophotometry

Ti titration

TRLIS time-resolved laser-induced spectrofluorometry

TRLFS time-resolved laser fluorescence spectroscopy

UF ultrafiltration

Trivalent Lanthanides - Humic Substances

Ligand	Tech.	pH	I	W (mmol/g)	$\log \beta_1$	unit	Ref
Eu(III)							
HA (Aldrich)	SEC	5	0.02	-	4.3	l/g	23
"	UF	5	0.1	0.28	4.5	l/g	24
"	D	4.5	0.05	0.22	6.2 (2.5)	l/mol	25
"	IE	6.0	0.01	-	7.5	l/mol	7
HA (Gorleben)	IE	6.0	0.01	-	8.1	"	7
HA (clay)	IE	6.0	0.01	-	7.5	"	7
HA (lake)	IE	4.5	0.1	-	$\beta_1: 7.4 (4.9)$ $\beta_2: 10.3$	l/eq H ⁺	10
"	SE	4-5.5	0.1	-	$\log \beta_1 = 8.9\sigma + 4.4$ $\log \beta_2 = 3.6\sigma + 11.1$		27
"		4.65 ($\alpha = 0.54$)		-	$\beta_1: 8.6 (5.7)$ $\beta_2: 13$	l/eq COOH	
FA (sediment)	IE	4.5	0.1	-	6.5 (4.2)	l/eq H ⁺	28
FA (river)	IE	4-5	0.1	-	10.3 (7.4)	l/mol (MW ⁻ 800)	29
HA (soil)	IE	9	0.1	-	13.7 (11.2)	l/eq H ⁺	30
HA (Gorleben)	IE	9.0	0.1	-	12.9	"	7
HA (clay)	IE	9.0	0.1	-	13.5	"	7
HA Aldrich)	IE	9.0	0.1	-	13.1	"	7
Tb(III)							
HA (Gorleben)	LITRS	8.5	0.1	0.75	6.7 (3.6)	l/mol	19

Trivalent Actinides - Humic Substances

Ligand	Tech.	pH	I	W (mmol/g)	$\log \beta_1$	unit	Ref
<u>Am(III)</u>							
FA (ground water)	SP	4.65	0.1	0.88	6.4 (3.1)	l/mol	31
FA (surface water)	SP	"	"	1.22	6.0 (3.1)	"	31
FA (granitic water)	SP	"	"	0.45	6.5 (3.2)	"	32
"	SEC	5	0.1	-	4.2	l/g	32
HA (granitic water)	SP	4.65	0.1	0.3	7.0 (3.5)	l/mol	32
"	SEC	5	0.1	-	4.6	l/g	32
HA (surface water)	SP	4.65	0.1	1.20	7.0 (4.1)	l/mol	31
HA (Aldrich)	SP	4.65	0.1	0.96	7.0 (4.0)	l/mol	31
	SP	6.0	0.1	1.5	6.4 (4.1)	"	33
	LPAS	6.0	0.1	1.2	6.3	l/mol	9
HA (Gorleben)	SP	6.0	0.1	1.1	6.4 (4.0)	l/mol	33
HA (sediment)	SP	"	"	1.03	7.0 (4.0)	"	31
"	IE	4.5	0.1	-	$\beta_1: 6.8 (4.4)$ $\beta_2: 10.6$	l/eq H ⁺	26
"	SE	4-5.5	0.1	-	$\log \beta_1 = 10.6\sigma + 3.8$ $\log \beta_2 = 5.3\sigma + 10.4$		
		4.65 ($\sigma = 0.54$)			$\beta_1: 9.3 (6.6)$ $\beta_2: 13.3$	l/eq COOH	27
	SP, UF	5-6	0.1	0.4/1.2	6.4 (3.4/3.9)	l/mol	9
		6	1.0	0.9	6.4 (3.8)	"	9
HA (soil)	IE	6.5	0.1	-	$\beta_1: 6.4 (3.1)$ $\beta_2: 10.6$	l/mol (MW=1800)	34
<u>Cm(III)</u>							
HA (Aldrich)	LITRS	4	0.1	0.1	8.4 (4.4)	l/mol	12
		5	0.1	1.2	8.5 (5.5)	"	12
		5	0.001	1.6	8.0 (5.2)	"	12
FA (granitic water)		3	0.1	0.02	7.3 (2.6)	"	12
		5	"	0.07	7.8 (3.7)	"	12
HA (Gorleben)	TRLFS	6.0	0.1	1.1	6.2 (3.8)	l/mol	35
<u>Pu(III)</u>							
HA	SE	2.9	0.5	-	2.8 (0.2)	l/eq COOH	36
		5.0	"	-	3.1 (0.7)	"	"

Tetravalent Actinides - Humic Substances

Ligand	Techn.	pH	I	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	unit	Ref
<u>U(IV)</u> HA (soil)	D	6	0.01	7.0* (strong sites: 0.5mmol/g) 4.5* (weak sites: 4.5 mmol/g)		l/g	37
FA (soil)	D	6	0.01	6.6* (strong sites: 0.3mmol/g) 4.9* (weak sites: 1.8mmol/g)		l/g	37
<u>Th(IV)</u> HA (sediment)	SE	5.00 ($\sigma=0.54$)	0.1	13.2 (10.4)	18.4 (12.8)	l/eq H ⁺	38
FA (soil)	SE	5.00 ($\sigma=0.8$)	0.1	10.8 (8.2)	15.04 (9.8)	l/eq H ⁺	38
	SE	4.00 ($\sigma=0.7$)	0.1	9.8 (7.1)	13.5 (8.2)	"	38
HA (Aldrich)	SE	4.00 ($\sigma=0.40$)	0.1	11.0 (8.2)	16.4 (10.9)	l/eq H ⁺	38
HA (sediment)	SE		0.1	9.2+7.1 σ	14.2+7.6 σ	l/eq COOH	1
HA (Aldrich)	SEC	5.0	0.02	15.6	-	l/g	23
<u>Pu(IV)**</u> HA (sediment)	SE		0.1	9.8+9 σ	16.0+9 σ	l/eq COOH	1

* constants associated with Scatchard model (two types of sites)

**estimated constants [1]

Hexavalent Actinides - Humic Substances

Ligand	Tech.	pH	I	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	unit	Ref
HA (sediment)	SE		0.1	5.0+4.8 σ	8.5+4.5 σ	l/eq COOH	1
HA (Aldrich)	IE	4.0	0.1	5.1 (2.4)	8.9 (3.5)	l/eq H ⁺	39
		($\sigma=0.47$)					
	IE	4.5	0.1	6.5-7.4	-	l/mol	40
				(W= 0.2mmol/g)			
	SEC	5.0	0.02	4.4	-	l/g	23
HA (soil)	D	6.0	0.1	6.7*		l/g	37
				(strong sites: 1.0mmol/g 4.7*			
				(weak sites: 9.5mmol/g)			
FA (soil)	"	6.0	0.1	7.4*		l/g	37
				(strong sites: 0.2mmol/g 5.6*			
				(weak sites: 3.8mmol/g)			
HA (peat)	Ti	3.5-7	0.1	7.8	-	?	41
HA (sea)	Ti	4.0	0.1	5.0	8.5	?	42
FA (sea)	"	"	"	4.5	9.3	?	42

* constants associated with Scatchard model (two types of sites)

Ca(II) - Humic Substances

Ligand	Tech.	pH	I	log β_1	unité	Ref.
HA (Aldrich)	SE	5.01 ($\sigma=0.65$)	0.1	3.32 (0.94)	l/eq H ⁺	43
HA (surface water)	Ti	3.88 ($\sigma=0.44$) 8.2	0.1	2.25 (-0.13) 6.0* (1.7) 4.1* (0.4) 2.9* (0.16)	l/mol	17
HA (sediment)	Ti	3-5	0.1-0.01	7.2**	?	44

*interaction constants associated to a discrete model (three types of sites)

**intrinsic constant

Fe(III), Al(III) - Humic Substances

Ligand	Tech.	pH	I	W (mmol/g)	log β_1	unit	Ref
<u>Al(III)</u> HA (sediment)	D	3-5	0.1-0.01	-	3.4-3.8* (Al ³⁺) 4.4-5.6§ [⊙] (AlOH ²⁺)	?	45
HA (Aldrich)	IE	3-5	-	0.1-0.4	6.8** (2.8-3.4)	l/mol	46
Natural water	IE	"	-	1-3***			46
<u>Fe(III)</u> FA (soil)	SP	1.0-2.5	0.1	-	4.2-4.5 (1.2-1.6)	l/mol (MW=900)	47

*intrinsic constants

constants associated with Scatchard and Langmuir model *mmoles/g DOC (dissolved organic carbon)