

ニアフィールドにおける物質移動に 関する調査研究(Ⅲ)

(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
㊗	J1533 96-001	1996.3.27

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

1996年3月

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

本資料についての問い合わせは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

ニアフィールドにおける物質移動に関する調査研究（Ⅲ）

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吸着挙動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、現状調査および基礎的な研究を行った。

（１）地下水中における核種移行に関する研究

地下水の核種の移行挙動を把握するために、プルトニウムの黒雲母への吸着係数のpH依存性の測定、およびトリチウム水を用いた圧密モンモリロナイト中のトリチウムの拡散係数の温度依存性から拡散の活性化エネルギーの測定を行い、検討を行った。

また、長寿命核種として注目されているテクネチウムの挙動解明を目的として、テクネチウムとフミン酸の反応、およびレーザー光音響法によるテクネチウムのコロイド等の測定に関する予備的な実験を行った。

（２）TRU核種の溶液化学に関する研究

処分後の地質環境中におけるTRU核種の挙動を把握するため、電気二重層を用いたセシウムの吸着挙動の解析、ネプツニウムとフミン酸物質の相互作用の解析を行った。また、極低濃度のTRU核種の信頼できる測定法の検討として、Np, Pu, Amの高感度分析定量法の研究を行った。さらに、ニアフィールドにおける固液界面での物質移行解明のために、化学量子量計算の適用可能性および、FTIR/PAS法の適用性に関する予備的な検討を行った。

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。

契約番号：070D0191

事業団担当部課室および担当者：環境技術開発推進本部処分研究グループ（佐々木憲明）

Study on the Behavior of Radioactive Nuclides in Near Field

ABSTRACT

To get the informations on the migration behavior of radio-nuclides in deep geologic media, experiments of diffusion and sorption were carried. Review works and preliminary experimental works were also performed on the solution chemistry of trans-uranium elements.

(1) Experiments of nuclide migration in groundwater

Sorption coefficients of plutonium on biotite were measured, and their dependence on pH was determined. Tritium diffusivities in compacted montmorillonite were measured by using tritiated water. From their temperature dependency, the activation energy of the diffusion was obtained.

Technetium has a long-life radioactive isotope, whose behavior in groundwater is important in the safety analysis of geologic disposal of high-level radioactive waste. In this fiscal year, experiments were carried out on the reaction of technetium with humic acid, and preliminary measurements of technetium colloids were made by applying laser induced photoacoustic spectroscopy(LPAS).

(2) Solution chemistry of trans-uranium elements

To get the information on TRU nuclide behaviors in post-disposal geologic media, electrical double layer analysis of cesium adsorption and the analysis of the interactions between neptunium and humic acids were performed. High sensitive quantitative analysis was tried for neptunium, plutonium and americium. Feasibilities of quantum chemistry and FTIR/PAS for the study of physico-chemical reactions in solid-liquid interfaces were examined.

Work performed by Nuclear Safety Research Association under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.
PNC Liaison...Isolation System Research Program, Radioactive Waste Management Project, (Noriaki Sasaki)

核種移行調査専門委員会 委員構成

平成8年3月現在
敬称略・50音順

委員長	東 邦夫	京都大学大学院工学研究科原子核工学教室教授
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	東北大学大学院理学研究科化学専攻助教授
〃	朽山 修	東北大学工学部原子核工学科助教授
〃	長崎 晋也	東京大学工学系研究科システム量子工学科専攻助教授
〃	古屋 廣高	九州大学工学部応用原子核工学科教授
〃	三頭 聰明	東北大学金属材料研究所助教授（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バックエンド工学研究部門教授
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
〃	澁谷 朝紀	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査研究員

目 次

1.	地下水中における核種移行に関する研究	1
1. 1	黒雲母鉱物へのプルトニウムの吸着	1
1. 2	圧密モンモリロナイト中のトリチウムの拡散挙動	1 1
1. 3	テクネチウムの環境挙動の基礎研究	3 2
2.	TRU核種の溶液化学に関する研究	3 9
2. 1	アクチノイド元素の地球化学的挙動に関する基礎的研究	3 9
2. 2	環境中の不均質有機物とネプツニウムの相互作用	4 2
2. 3	Np, Pu, Amの高感度分析定量法に関する実験研究 (I) 弗化サマリウム共沈法の検証	5 5
2. 4	ニアフィールドにおける界面物質移行に関する予備実験	6 0
2. 5	入門 アクチノイド元素の物理化学 (仮題)	7 0
3.	関連情報の収集	1 7 5
3. 1	時間解析レーザー励起蛍光分析法を用いた、フミン物質 とアクチノイド元素とランタノイド元素の相互作用挙動に関する研究	1 7 5
3. 2	ユーロピウム、トリウム、ウラニウムと水性フルボ酸の結合に 関する比較研究	1 8 7

第 1 章 地下水における核種移行 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 黒雲母鉱物へのプルトニウムへの吸着

1.1.1 はじめに

放射性廃棄物処分の安全性評価のため、地下環境での放射性核種の移行挙動に関するパラメータが必要である。特に、アクチノイド元素に関するデータは少なく、その取得が望まれている。

花崗岩は高レベル放射性廃棄物の地層処分に適した岩石であり日本に広く存在する。処分された放射性廃棄物から放射性核種が漏出してきたとき、花崗岩は、特に、長半減期核種の移行に対する最終障壁となる。核種の移行に対する遅延機構としては、大きな亀裂表面への吸着の他に、岩石内部への拡散（マトリックス拡散）が考えられる。著者らがこれまでに行ったウランを用いた実験において、

- (1)花崗岩には幅数 μm の亀裂が多く存在すること、
- (2)それらを通じて核種が拡散できること、
- (3)ウランは主に黒雲母に吸着されること、
- (4)岩石内部の黒雲母も幅数 μm の亀裂によって連結され吸着に寄与できることが明らかとなった。

本研究では、特にプルトニウムの黒雲母への吸着係数のpH依存性の測定を行い、データ取得およびその機構の解明を目指す。

1.1.2 実験方法

(1)試験溶液

用いたプルトニウムは、東北大学電子線ライナックの制動放射で Np-237 を照射し生成された Pu-236 を単離したもので、硝酸溶液形で全量で 15 kBq であった。この溶液を8分割し、pHの異なる、それぞれ 30 ml の溶液を作製した。溶液の初期pHは 0.01 N の HNO_3 または 0.01 N の NaOH を用いて3から10に調整した。

(2)黒雲母試料

花崗岩（韓国産）を粉砕し、メッシュ32から60にそろえ、強力磁石を用いて黒雲母を分離した。分離した黒雲母は 1 N 塩酸及び純水で十分に洗浄し、表面に元々吸着している物質の影響をなくした。 1 N 塩酸と黒雲母試料の接触期間は約1ヶ月であった。 1 N 塩酸洗浄前後の黒雲母試料の組成変化を図1.1に示す。 1 N 塩酸との接触によって黒雲母試料の元素組成は大きくは変化していない。 Na が洗浄により消失している以外に顕著な変化はみられない。

図1.2に黒雲母の結晶構造を示す。黒雲母はスメクタイト鉱物と同じく、SiとOの四面体（Tシート）とFeやMgを中心に置く八面体（Oシート）が2：1に重なった構造している。スメクタイトと異なり、層間陽イオンはほとんどがKとなり、四面体シートの六員環内に固定されている。元素分析結果によればKの変化が少ないことから、六員環内のKは1N 塩酸によってほとんど溶解されていないと考えられる。同様に、八面体中心のFeもほとんど溶解されていないと考えられる。一方、マグネタイト(Fe₃O₄)やヘマタイト(Fe₂O₃)は1N 塩酸中で直ちに溶解されるので、黒雲母表面に付着しているこれらの鉄系鉱物は1N 塩酸洗浄によって溶解していると考えられる。

1N 塩酸洗浄によって試料の比表面積は0.2から20m²/gに増加した。これは、空隙を充填していた鉱物の溶解、黒雲母自身の溶解によるピッチングや結晶端の荒れによるものと思われる。

(3) 吸着・脱離実験

吸着実験はバッチ法で行った。各溶液に洗浄した黒雲母粉末1gまたは0.5gずつを入れ、1週間から7カ月間静置した。この間、適時pHおよびPu濃度を測定した。吸着実験後、黒雲母を純水、1N KCl溶液、1N 硝酸で洗浄し、洗浄液に脱離したPuの濃度を測定した。この脱離状況からプルトニウムの吸着サイトについて考察した。

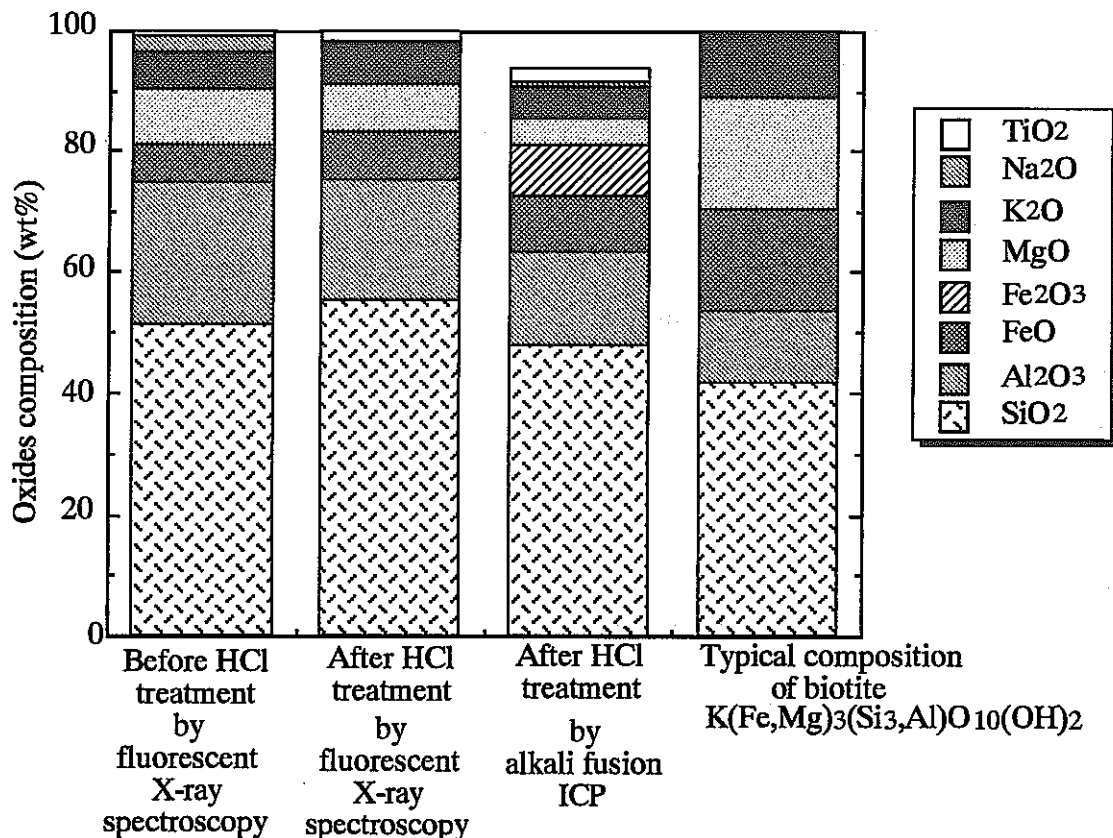


図1.1 黒雲母試料の元素組成

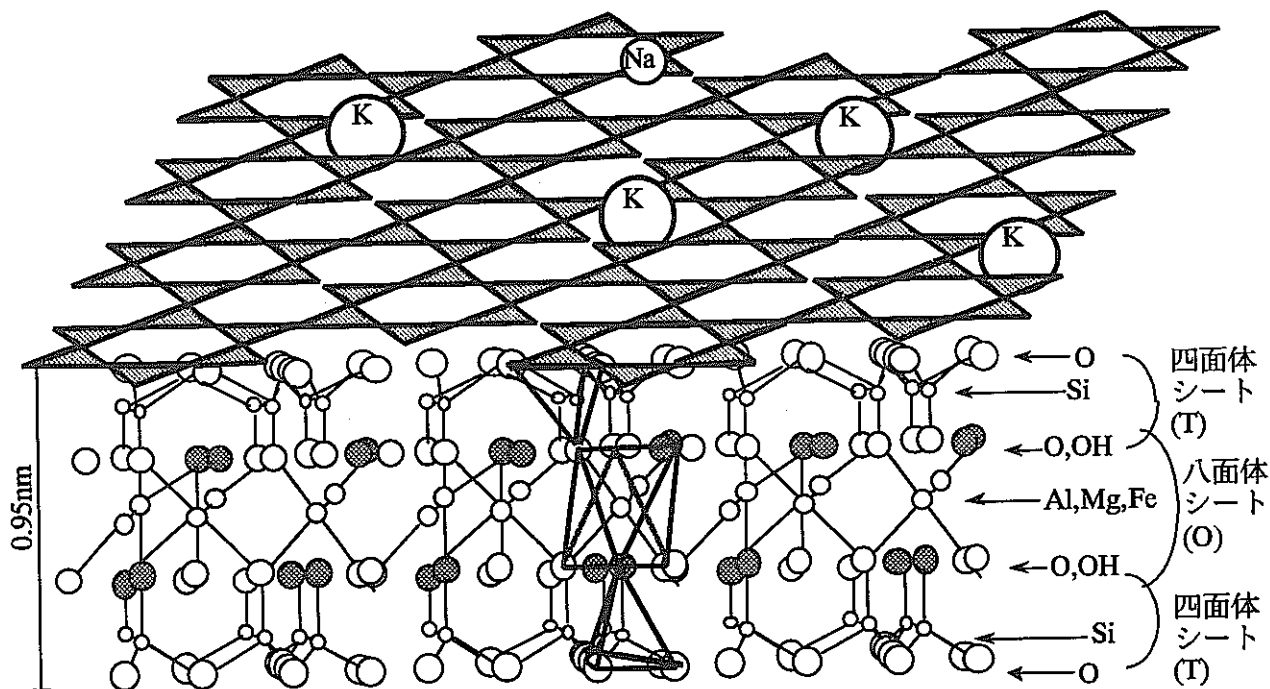


図1.2 黒雲母の結晶構造 (T-O-T (2:1) 層)

1.1.3 研究結果

(1) 溶液のpH変化

黒雲母はpH緩衝能力を持っており、溶液との接触期間中に溶液のpHを変化させる。このため溶液のpH変化をモニターし、pHの安定した時間を確定する必要がある。図1.3に黒雲母1gを投入した時点をもゼロとしたときのpH変化を示す。pH調整後ほぼpHが安定してから黒雲母を投入している。黒雲母を投入した直後に初期pH 5以上の溶液のpHが低下した。その後数日に渡ってpHはほぼ一定であった。B06の試料は黒雲母投入後90時間でアルカリを加えpHを上げた。しかし、多くの試料のpHは7ヵ月後にはほぼ5になった。pH変化の少なかったのは初期pH8の試料(B08)と黒雲母の量の少ない試料(B04)であった。

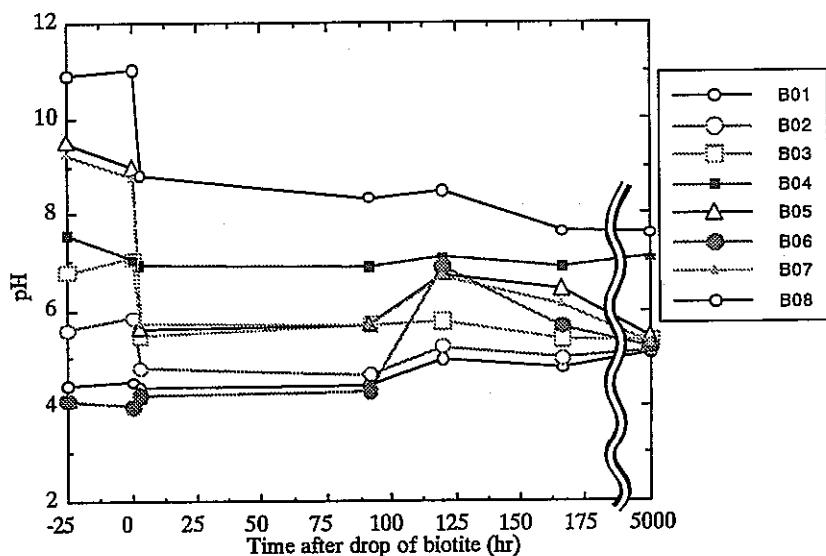


図1.3 溶液のpH変化

図1.3のようなpH変化は黒雲母の量が少ないときには顕著には現われなかった。図1.4に黒雲母を投入する前後の溶液のpH変化を示す。横軸は初期pHで、縦軸は黒雲母投入後のpHである。実線は変化がない場合を表わす。低pHのものは高pH側へ、高pHのものは低pH側へ変化する傾向がある。溶液30mlに黒雲母重量0.5gの投入ではpH変化は少ないが、1gを投入した場合は大きく変化しpH5に近づく。必要以上の黒雲母投入はpH制御を難しくする。

黒雲母試料の表面特性を調べるため、試料の滴定を行った。黒雲母試料0.1gを約50mlの0.001Mまたは0.1MNaCl溶液に入れ、これをまず0.001NのNaOH溶液（後0.1N）で、続いて0.001NのHCl溶液（後0.1N）で滴定した。添加したアルカリまたは酸の量と測定したpHから、以下の式⁽¹⁾で表面電荷密度 σ_0 （ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）を求めた。ここで、試料の比表面積Sは $21.5\text{m}^2/\text{g}$ とした。Vは液量、mは黒雲母重量、Fはファラデー定数である。

$$\sigma_0 = \left([\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] - [\text{H}^+] - [\text{Na}^+] \right) \frac{VF}{Sm}$$

図1.5に滴定結果を示す。滴定を大気中で行ったため、正確な表面電荷密度とは言えないが、pH5以上では黒雲母試料表面が負に帯電していることが分かる。この試料の等電点PZCは約5である。ちなみに、他の鉱物のPZCは、 SiO_2 で1.8~2⁽²⁾、 TiO_2 で5~6⁽²⁾、 Al_2O_3 で8~9⁽¹⁾、 FeOOH や Fe_2O_3 で7~8⁽¹⁾、 Fe_3O_4 で6.5~10（酸化するほど高pH側へずれる⁽³⁾）であり、この黒雲母試料の表面電荷特性は鉄鉱物によるものではないと考えられる。

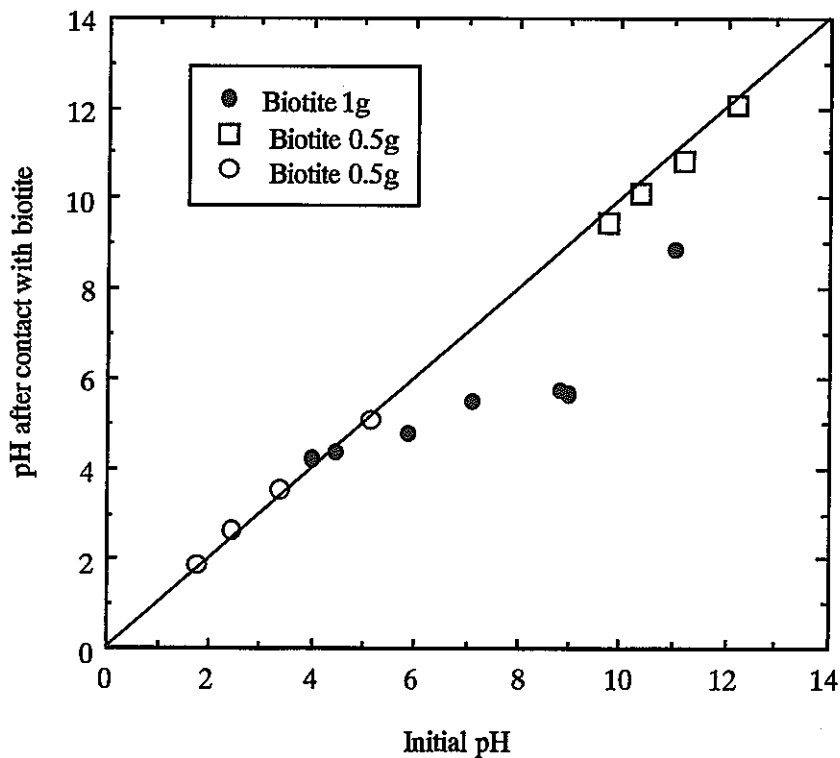


図1.4 黒雲母投入による溶液のpH変化

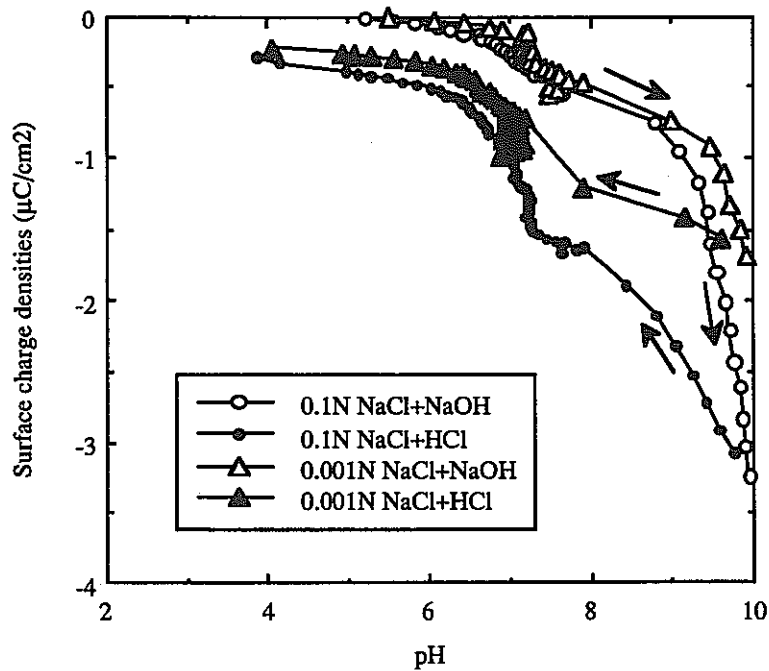


図1.5 黒雲母試料の表面滴定結果（大気中）

(2) 溶液のPu濃度変化

黒雲母1gを投入した試験における溶液中のPu濃度変化の様子を図1.6に示す。pHが7付近のB03の濃度低下がもっとも早く大きい。最も変化量の少ないのはpHの低いB04であった。pHの大きな試料では濃度変化が大きく、pH5から7付近で濃度変化の傾向が大きく変わることがわかった。B06では黒雲母投入後90時間でアルカリを加えた効果が大きく現われ、pHが5から7へ変化したことにより濃度が急激に低下している。

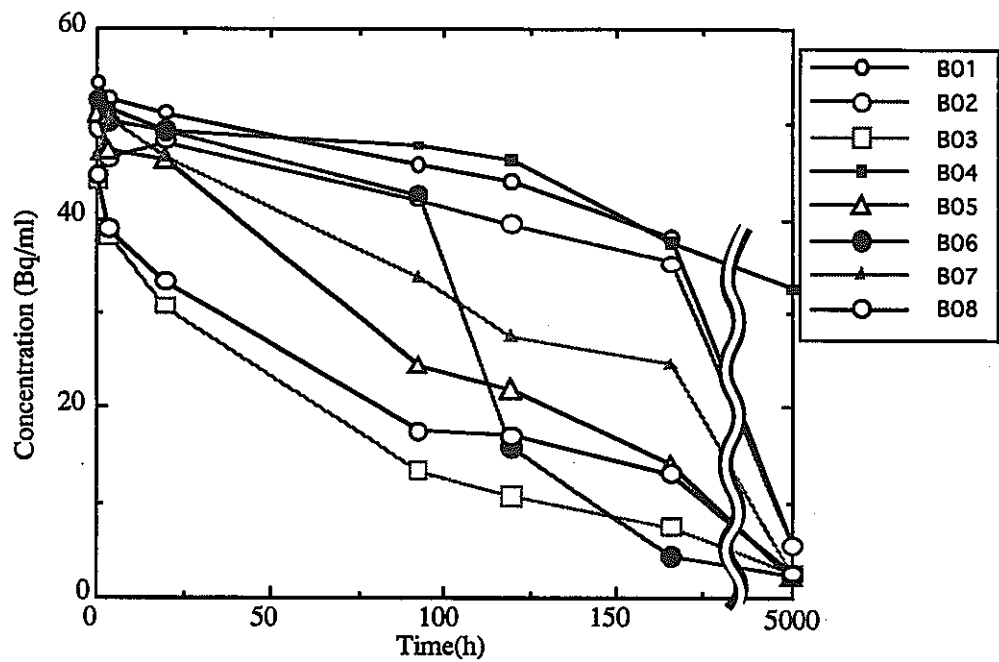


図1.6 溶液中のPu濃度変化

図1.6を縦軸をLogにして再プロットすると、図1.7のように時間に対し直線的に変化していることが分かる。これは、吸着反応が擬1次反応であることを示している。

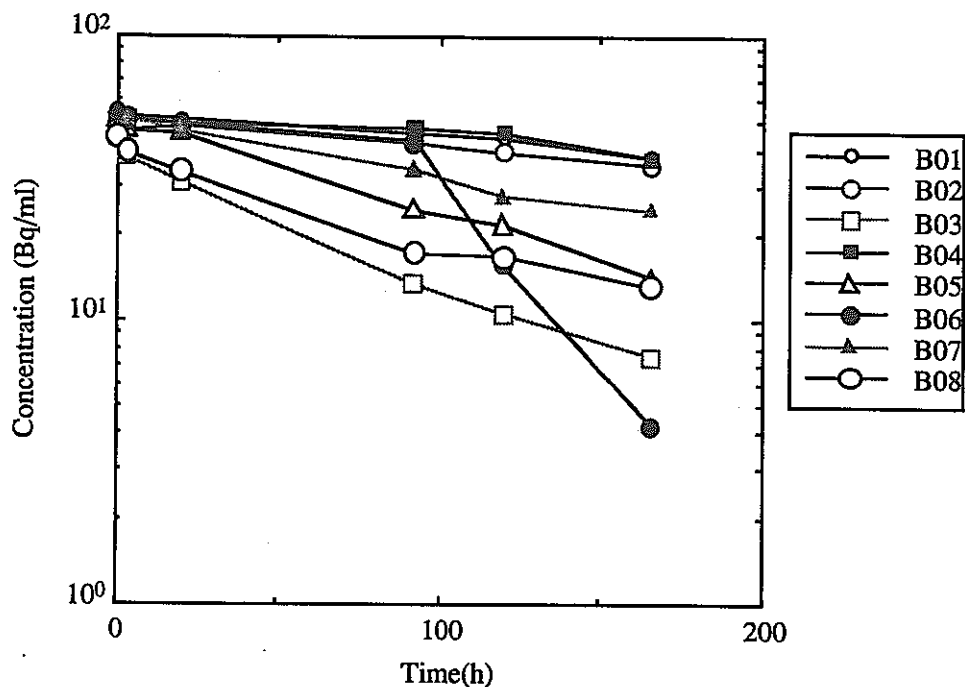
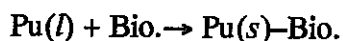


図1.7 溶液中のPu濃度変化 (log)

溶液濃度が1次反応で変化するという事は、液中のPuが以下の反応で液中から除かれると考えることができる。



このときの反応速度式は、

$$\frac{\partial [\text{Pu}(l)]}{\partial t} = -k [\text{Pu}(l)]$$

で表わされる。ここで、 k は反応速度定数。反応初期には逆反応は無視できるとすれば、濃度変化は次式であらわされる。

$$[\text{Pu}(l)] = [\text{Pu}(l)]_0 \exp(-kt)$$

この式から反応速度定数 k は次式で得られる。

$$k = \frac{1}{t} \log \left(\frac{[\text{Pu}(I)]_0}{[\text{Pu}(I)]} \right)$$

得られた反応速度定数 k (1/h) を pH に対してプロットしたものを図1.8に示す。低 pH では反応速度定数は小さいが、pH 5 付近を境に急に大きくなる。高 pH では反応速度定数は少し小さくなる。

この反応速度定数はプルトニウムの全濃度に対して定義しているが、実際には液中の特定のプルトニウム化学種が吸着反応を起こすと考えることができる。この場合、図1.8の pH 依存性は、吸着反応を起こすプルトニウム化学種の存在割合の pH 依存性を反映しているものと考えられる。

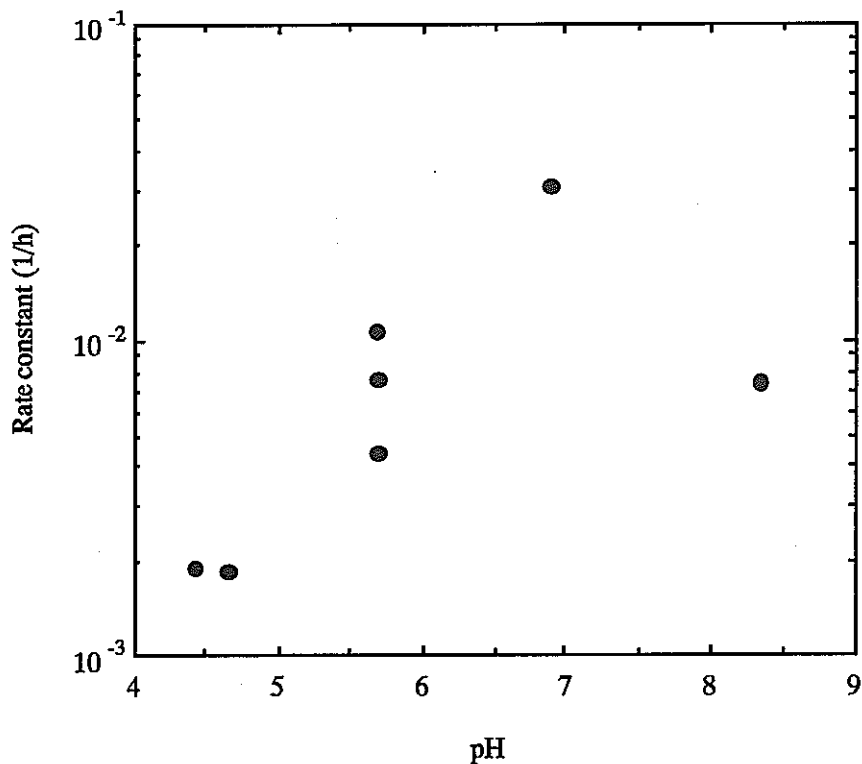


図1.8 反応速度定数の pH 依存性

(3) 黒雲母への吸着量の pH 依存性

濃度変化の結果から、200時間以降のデータを吸着割合として pH に対しプロットしたものを図1.9に示す。pH 6 付近での吸着速度が早いことがわかる。また、pH 5 付近に吸着割合の肩ができていくことがわかる。高 pH の試料でも最終的には高い吸着量割合となっている。低 pH においても約 40% 程度の吸着の山がみられる。

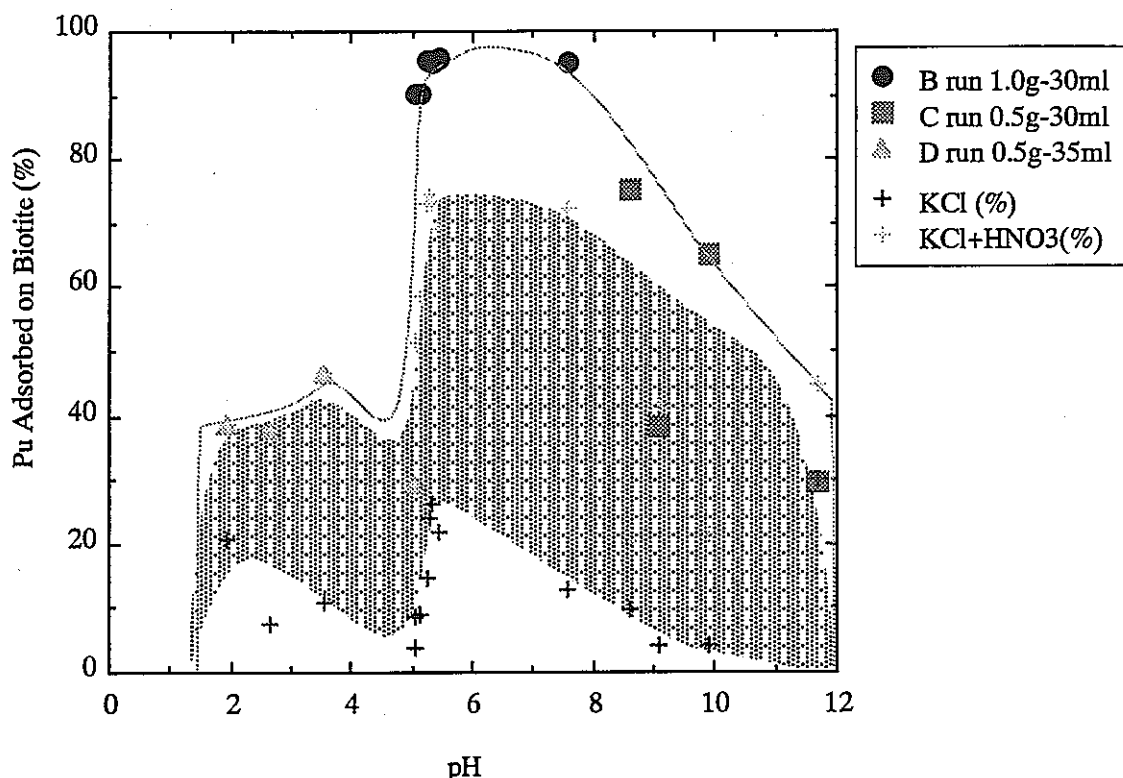


図1.9 吸着割合のpH依存性

(4)脱離結果

各試験の黒雲母から脱離液に溶離してきたPuの量を図1.9に吸着量と併せて示す。吸着したPuのうち、KClによって10～30%が、HNO₃によって50～60%が脱離され、残りは脱離されなかった。KClおよびHNO₃によって脱離されるPuの割合は吸着割合と同様のpH依存性を示す。ただし、低pH側の吸着では、吸着されたPuのほとんどがKClおよびHNO₃によって脱離される。一方、pH 5以上での吸着では数割、特に中性付近で大きな割合で未脱離のPuが存在する。

(5)プルトニウム化学形と吸着形態

図1.10および図1.11にプルトニウムの化学形の計算結果を示す。計算にはスウェーデンでコンパイルされた熱力学データベース⁽⁴⁾を用いた。

図1.10は、pH+pe=20とした酸化性での計算結果であり、炭酸については大気平衡条件とした。主要な化学形は低pHでPuO₂²⁺、PuO²⁺、高pHでPuO₂(OH)₃⁻やPu(CO₃)₅⁶⁻である。pH 5以上で吸着結果と相関のよい化学種はPuO₂(OH)₂⁰であり、pH 5付近の吸着率の立ち上がりをよく表わす。ただし、高pH側では他の化学形の種も吸着に関与している可能性がある。低pHでの吸着率にはPuO₂²⁺が関与している可能性がある。pH 4から7でPuO₂⁺が支配的となっているが、抽出シンチレータを用いた測定結果によれば5価のPuはほとんどないと考えられる。

図1.11は、pH+pe=11とした水の安定領域の中央での計算結果であり、炭酸については大気平衡条件とした。主要な化学形は低pHでPu³⁺、高pHでPu(OH)₄⁰やPu(CO₃)₅⁶⁻である。

この計算は、溶液中のプルトニウムが十分に酸化されなかった場合を想定したものである。この場合、pH 5 以上で吸着結果と相関のよい化学種は $\text{Pu}(\text{OH})_4^0$ であり、pH 5 付近の吸着率の立ち上がりをよく表わす。ただし、高pH側では他の化学形の種も吸着に参与している可能性がある。低pHでの支配化学種は Pu^{3+} である。

本実験で使用しているPu-236（半減期2.85年）の最大濃度は約 10^{-11}M であり、析出の可能性は無いと考えられる。高濃度溶液で、高pHでは溶解度が 10^{-10}M の $\text{Pu}(\text{OH})_4$ のアモルファスが析出する可能性がある。

いずれにせよ、pH 5 以上での大きな吸着には電気的に中性の化学種が関与していると思われる。ただし、高pHでの吸着率には、高pHで存在する炭酸塩等が関与するものと思われる。このpH領域でのPuの吸着には不可逆な形態が数割あるが、これは吸着したプルトニウムの一部が固定化されているという可能性がある。

低pHでの吸着の山は陽イオンによるものと思われる。このような低pHにおける吸着の山は、ウランの吸着実験においても確認されている（ウラン-黒雲母系、ウラン-ゼオライト系⁽⁶⁾）。低pH部分で吸着したPuは硝酸によってほぼ完全に脱離されることから、このpH領域での吸着は可逆な吸着と考えられる。

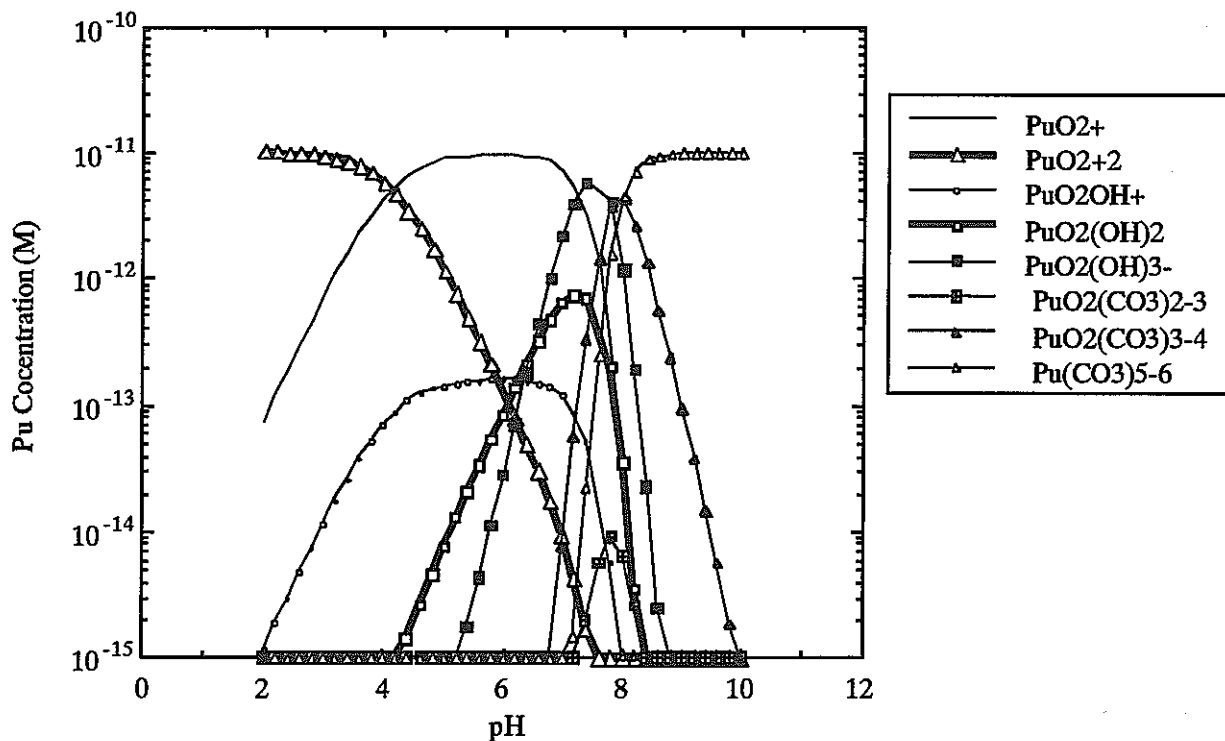


図1.10 Pu化学形の計算値

Pu : 10^{-11}M 、NaCl : 0.1M、 $\text{pH}+\text{pe}=20$ 、 $\text{P}_{\text{CO}_2}=10^{-3.5}$ 、 25°C

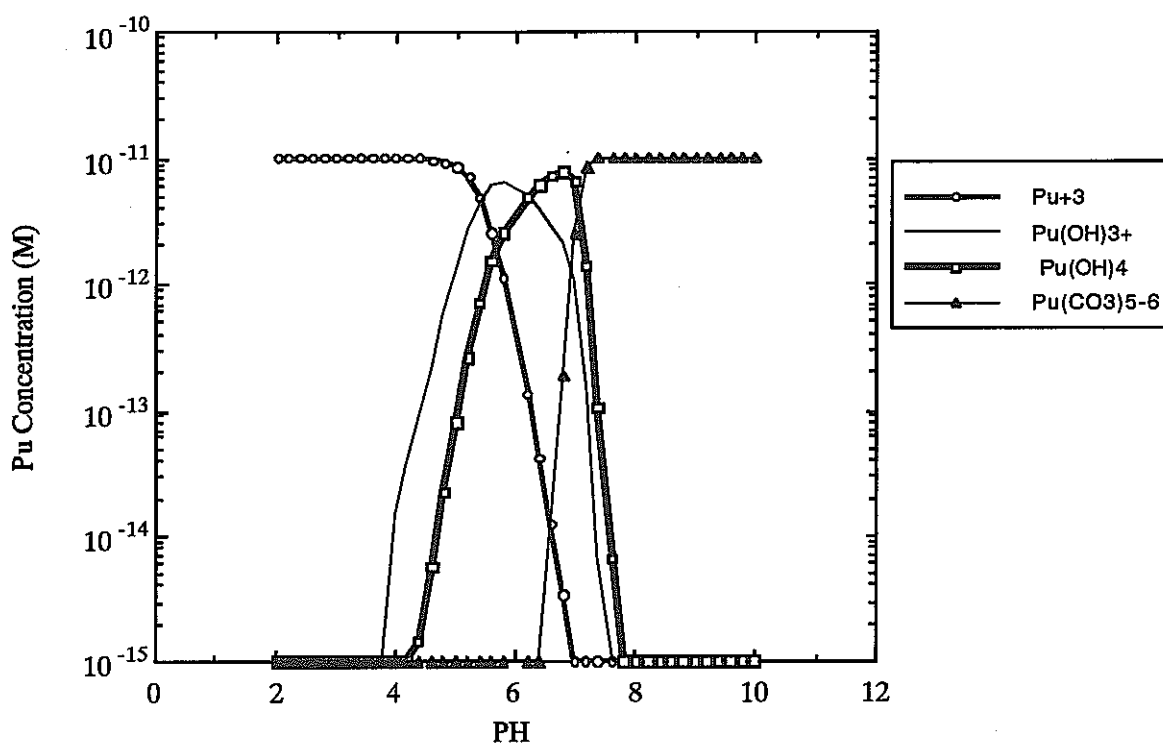


図1.11 Pu化学形の計算値

Pu : 10^{-11} M、NaCl : 0.1 M、pH+pe=11、 $P_{CO_2}=10^{-3.5}$ 、25°C

1.1.4 まとめ

花崗岩構成鉱物の中で最も吸着能力の高い黒雲母へのPuの吸着挙動を調べた。結果の概要は以下の通りである。

- (1) 溶液のpHは長期的に変化し、最終的にはpH5に近づく。
- (2) Puの吸着はpH6付近で最も早く起こり、低pH側では急激に吸着速度が遅くなる。
- (3) pH5付近では最終的にPuの95%が吸着される。
- (4) 高pHで吸着されたPuの10~30%が1N KClで、50から60%が1N HNO₃で脱離される。
- (5) 残りの30~40%は1N HNO₃と3ヵ月接触させても溶離してこない。
- (6) 高pHでの吸着には電気的に中性の化学種が関与していると思われる。
- (7) 低pHで吸着されたPuの10~40%が1N KClで、残りは1N HNO₃で脱離される。
- (8) 低pHでの吸着には陽イオン化学種が関与し可逆な吸着と考えられる。

1.1.5 参考文献

- (1) R. O. James and T. W. Healy, *J. Colloid and Interface Sci.* vol. 40, No. 1, pp. 42-52 (1972).
- (2) J. A. Davis, R. O. James and J. O. Leckie, *J. Colloid and Interface Sci.* vol. 63, No. 3, pp. 480-499 (1978).
- (3) R. M. Torres Sanchez, E. M. Curt, C. Volzone, R. C. Mercader and A. L. Cavalieri, *Mater. Res. Bull. (USA)*, vol. 25, No. 5, pp. 553-61 (1990).
- (4) I. Puigdoench and J. Bruno, SKBT 91-04, (1991).
- (5) R. T. Pabalón, J. D. Prikryl, P. M. Muller and T. B. Dietrich, in *Sci. Basis for Nuclear Waste Management XVI*, edited by C. G. Interrante and R. P. Pabalan (Mat. Res. Soc. Proc. 294, New York, NY, 1993), pp. 777-782.

(九州大学 出光一哉)

1. 2 圧密モンモリロナイト中のトリチウムの拡散挙動

1.2.1 はじめに

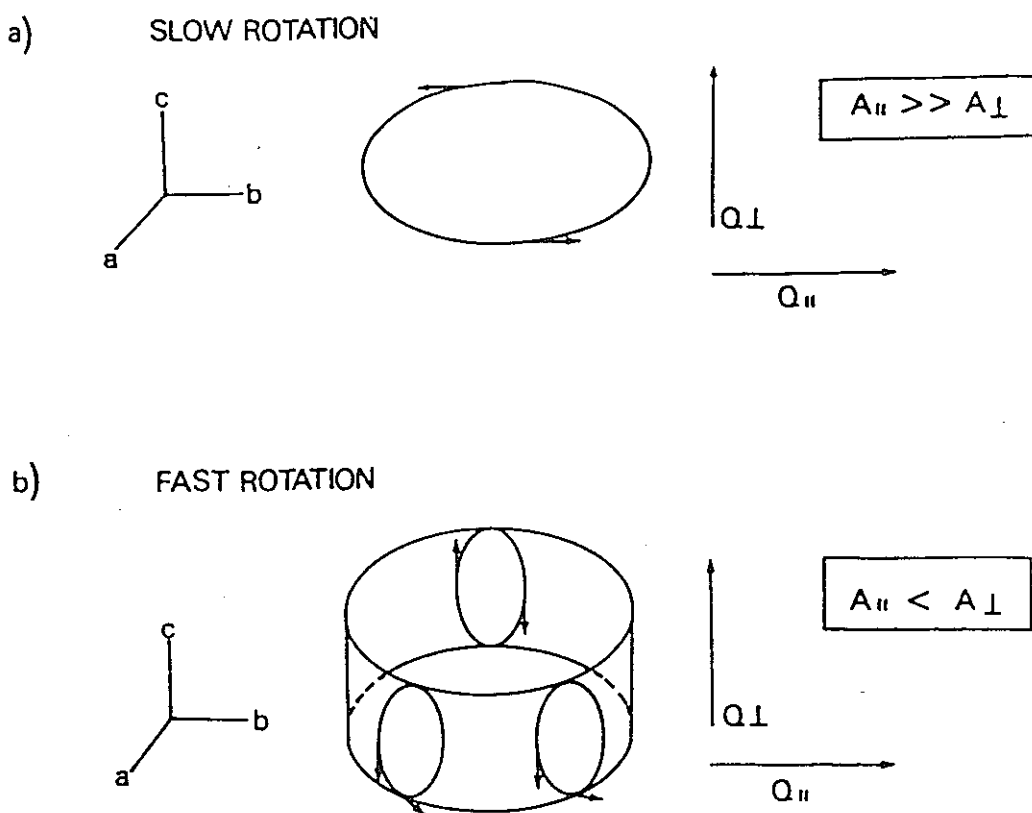
ベントナイト中の核種の移行について、間隙を拡散するモデル、層間を含めた表面を拡散するモデルなど、種々の拡散モデルが提案されている。しかし、核種の移行モデルについて明確な答は出ていない。圧密ベントナイト中の核種移行媒体である水の動的特性を検討することは核種の移行挙動を解明する上で極めて重要である。

従来、圧密ベントナイトの研究に比べ、粉末ベントナイト試料を用いた研究が歴史も古く極めて多い。粉末の粘土鉱物中の水の動的特性の研究として、ヘクトライト中での水の研究が知られている。ヘクトライトはモンモリロナイトと同様にスメクタイト族に含まれる粘土鉱物で、その特性はモンモリロナイトと類似している。また、その構造中にFe等の常磁性物質を含まないので、NMRに基づく研究が行なわれている。特にLi⁺型のヘクトライトでは、層間の陽イオンの水和構造が決定され、水溶液中の溶存状態と異なることが明らかにされている。図1.12に中性子回折、NMR、ESR、IR及びX線回折によって決定されたLi⁺-ヘクトライト中でのLi⁺の水和した水分子の動きを示す⁽¹⁾。Li⁺はLi⁺・3H₂Oとして層間に2次元的に存在する。この時、水分子はC₁軸方向の回転R₁とこれに垂直なC₂軸方向の回転R₂の組合わさった運動をしている。R₁は比較的遅い回転であり、R₂は比較的速い回転である。Poinsignonら⁽²⁾は中性子準弾性散乱により跳躍拡散の相関時間を求め、その値をもとに拡散係数を求めたところ、 $4.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ であるとし、この値は粉末試料に対しトレーサーを用いた $6 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ と良く一致したと報告している。

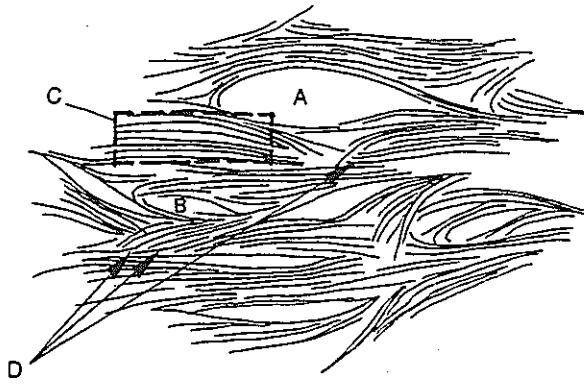
圧密ベントナイトの微細組織の概念図を図1.13(a)⁽³⁾に示す。水で満たされた比較的大きな空隙Aや、小さな空隙B、また、シートが重なり長距離秩序が見られる層間水が存在するCの部分、Cのような部分同士の境界であるDなどからなる。また、Puschらは、(a)の概念を少し発展させ、図1.13(b)⁽⁴⁾に示すように、1～3層の層間水からなる部分とゲル状の空隙水からなる部分に分けた概念を提出している。層間部分に存在する水の構造を図1.14⁽⁵⁾に示す。この図は層間に1層、2層、3層の水が存在するときの構造を示している。図1.15に乾燥密度 $1.2 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ の飽和モンモリロナイト、および、この試料から水を少しずつ取り除き、含水率を低下させたときのX線回折像を示す⁽⁶⁾。この図の結果を整理した図1.16に示すように、層間に1層、2層、3層存在することを確認した。また、1層と2層、2層と3層は共存することも分かる。図1.17に乾燥密度 $0.80 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ の1.0 gの圧密モンモリロナイトに対する水の吸着等温線の結果を示す⁽⁶⁾。水はBETの比表面積の測定の場合と同様に、3層からなる多層吸着等温線を示し、この乾燥密度の飽和試料では、試料中の水の2/3が層間に、残り1/3が層間外に存在することを示している。また、乾燥密度 $1.2 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ の飽和状態では、3分子層が存在するが、層間外の水は事実上存在しないこと、 $1.76 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ では、2分子層が存在するが、3分子層や層間外の水は事実上存在しないことが分かる。

圧密ベントナイト中の水の拡散に関する既往の研究として、高島等⁽⁷⁾は、圧密ベントナイト中のトリチウム水の拡散について報告している。佐藤等⁽⁸⁾は、圧密モンモリロナイト中の核種の移行挙動を、トリチウム水をはじめ、 ^{90}Sr 、 ^{99}Tc 、 ^{129}I 、 ^{137}Cs 、 ^{237}Np 、 ^{241}Am を用いて、乾燥密度 0.2から $2.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ の広い範囲で検討している。その結果、見かけの拡散係数は、乾燥密度が増加するほど小さくなること、これは空隙率、拡散経路の狭窄度および屈曲度に依存すること、 ^{237}Np 、 ^{241}Am では乾燥密度の増加により遅延効果も大きくなること等を報告している。このように、圧密ベントナイト中の核種の移行挙動の研究については多数の報告が知られているが、移行モデルを実体に近づけるには核種移行媒体としての水の特性を解明する必要がある。

本研究では、トリチウム水を用いて圧密モンモリロナイト中のトリチウムの拡散係数を決定し、乾燥密度との関連性を明らかにした。さらに拡散係数の温度依存性から拡散の活性化エネルギーを求めた。これらの結果をもとに、モンモリロナイト中のトリチウムの拡散挙動を考察した。

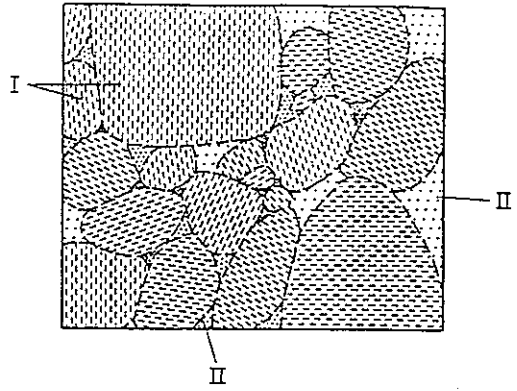


図I.12 Slow rotation and fast rotation of interlayer water, solvated to an alkali ion



(a) clay structure⁽³⁾

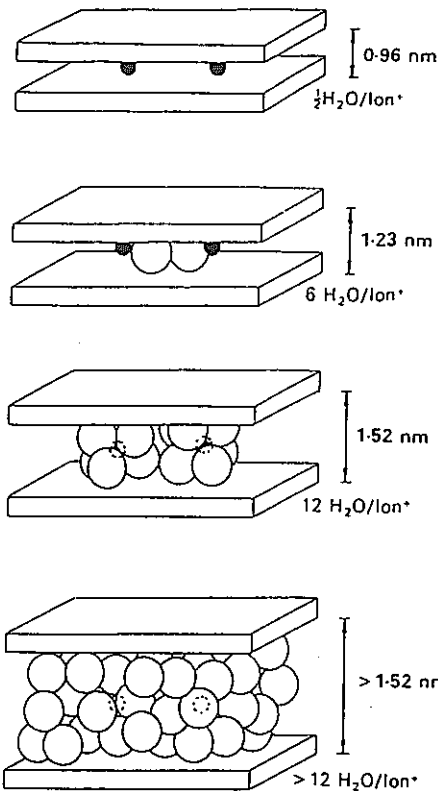
A: large pore, B: small void with external water
 C: stack or "quasicristal" with organized water,
 D: interface between stacks



(b) grain structure⁽⁴⁾

I: expanded grain with 1-3 interlamellar hydrated
 II: external pore with gels of different density

☒ 1.13 Conceptual model of microstructure of compacted bentonite



☒ 1.14 Expansion of the smectite structure as a function of water adsorption⁽⁵⁾
 (Maximum number of water molecules per sodium ion)

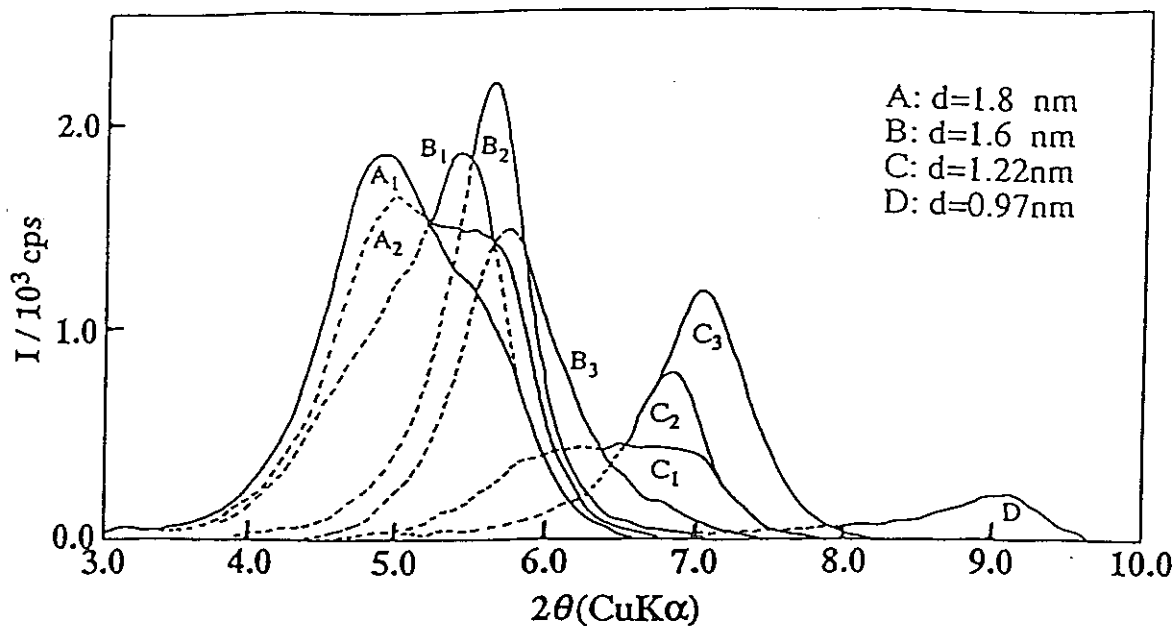


图1.15 X-ray diffraction profiles for compacted montmorillonite at the dry density of $1.20 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}$.
 Water content of A₁, 33wt%; A₂, 31wt%; B₁, 28wt%; B₂, 22wt%; B₃, 17%; C₁, 15wt%; C₂, 11wt%; C₃, 9wt%; D, 0wt%.

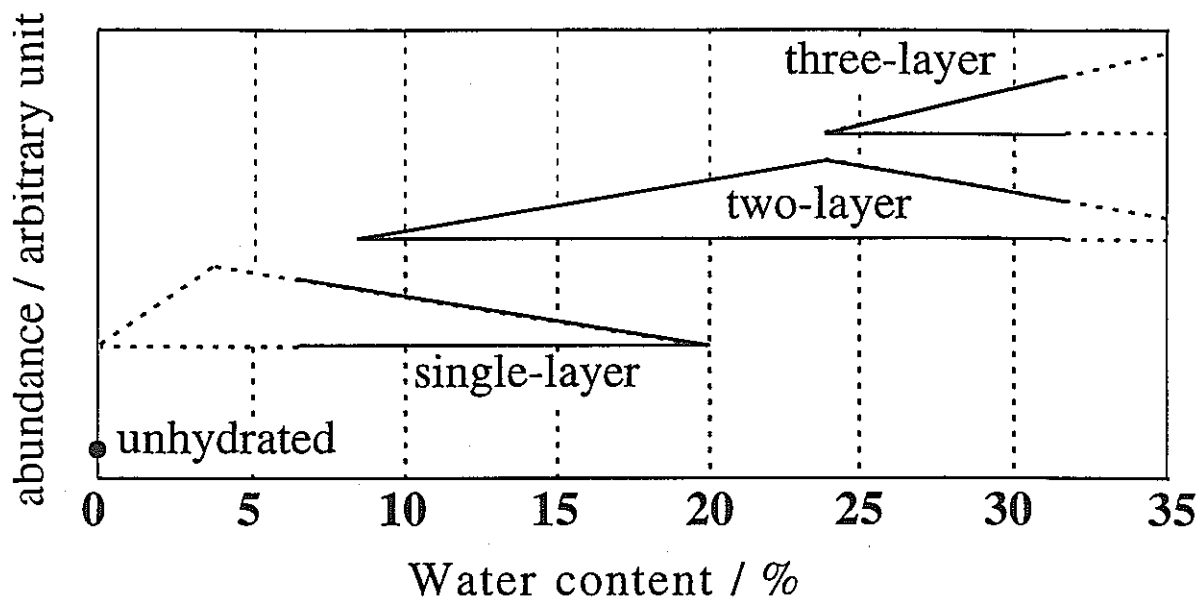


图1.16 Number of hydrated layers of compacted montmorillonite as a function of water content.
 Dry density: $1.20 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}$.

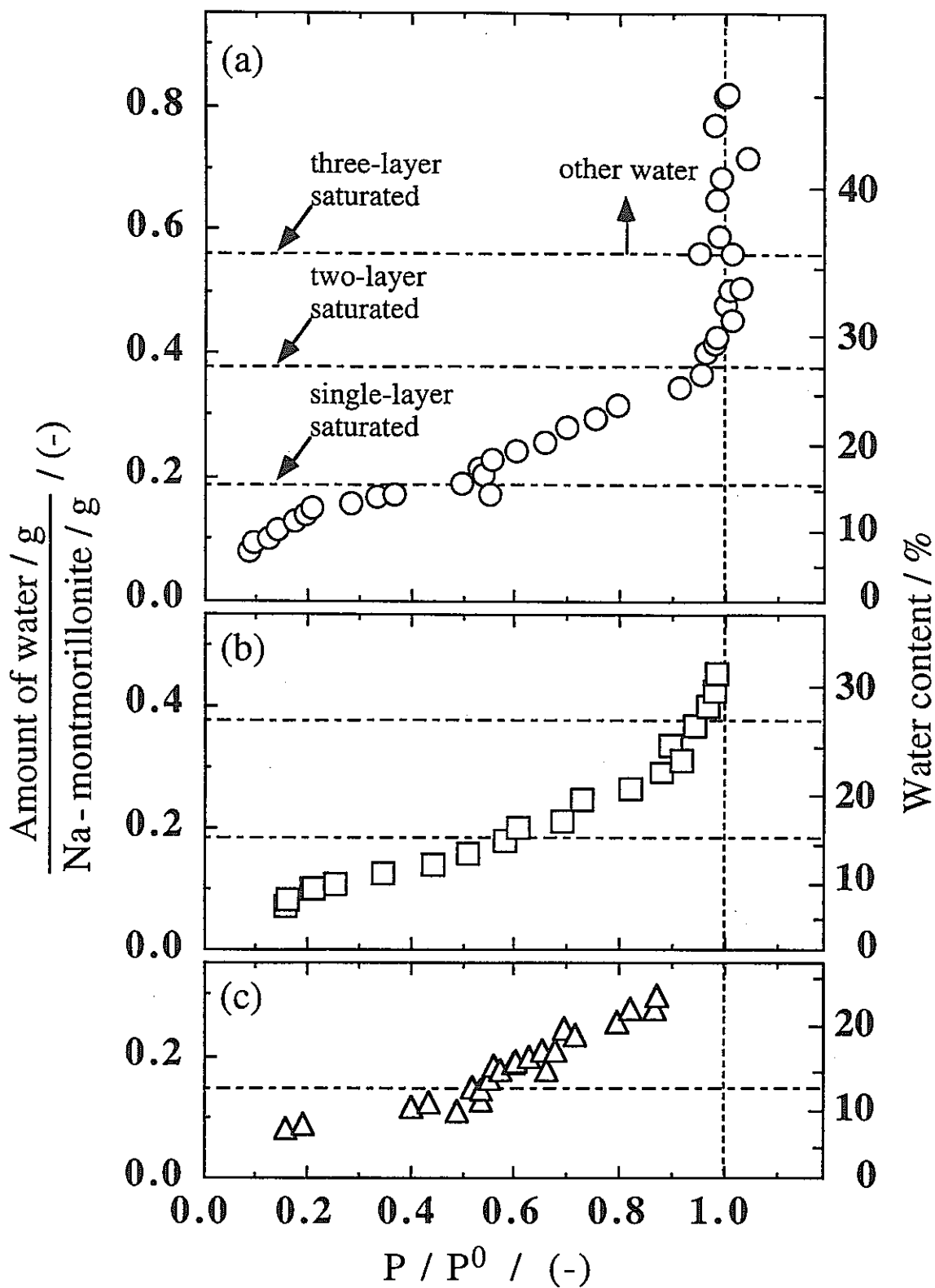


图1.17 吸附等温线 of 水在 1.0g 的压实蒙脱石在 298.25K。
 (a) $0.80 \times 10^3 \text{kgm}^{-3}$, \circ ; (b) $1.2 \times 10^3 \text{kgm}^{-3}$, \square ;
 (c) $1.76 \times 10^3 \text{kgm}^{-3}$, \triangle .

1.2.2 実験方法

(1) 試料とその調製

本研究では、試料としてナトリウムモンモリロナイト（クニミネ工業（株）製、クニピアF）を使用した。モンモリロナイトの膨潤方法は文献⁽⁶⁾に記載したものと同一である。

(2) トリチウム水の拡散

膨潤には、ステンレス鋼製の膨潤セルを使用した。膨潤したモンモリロナイト試料は、恒温水槽に入れ、あらかじめ所定の温度に保持した。この試料の片面に、少量のトリチウム水を塗布し、図1.18に示すように2つの拡散試料片を接合させて拡散対とした。低乾燥密度又は拡散温度の高い条件ではペレットの厚さが20mmとなるセルを、高乾燥密度又は拡散温度が低い場合にはペレットの厚さが15mmとなるセルを使用した。環境中へのトリチウム水の蒸発放出を防ぐため、上記セルをポリエチレンの袋に入れてシールし、水を満たしたアクリル製容器に入れ、恒温水槽中で拡散させた。拡散温度は278～323Kの範囲とした。銅-コンスタンタン熱電対を用い、恒温水槽の温度を±0.5Kに制御した。拡散時間はトリチウム水がセルの反対側の壁に到達しないようにモンモリロナイトの乾燥密度と拡散中の温度により12時間から30時間とした。

所定の時間経過後、セルからモンモリロナイトを取り出し、トリチウムを塗布した面の反対側から1.0mmずつ切り出した。切り出したスライス片は、トリチウム水の蒸発を防ぐため1片毎に別々の秤量瓶に入れ蓋をした。これらスライス片のうちトリチウム水を塗布した面から10片を拡散係数の決定用に、残りを含水率の測定用に用いた。

(3) トリチウム水の回収

トリチウム水回収装置を図1.19に示す。装置は全てパイレックスガラス製で、接続部分には真空用のスリ合わせジョイントを用いた。本装置では漏れを完全に防止するため、非常に単純な構成にしており、試料を入れるガラス管A、トリチウム水を回収するガラス管B、回収系と排気系を分離するコックX、トリチウム水のポンプへの流入を阻止し回収系の真空度を高くする液体窒素トラップ管M及びリーク用コックYで構成される。本装置では、ガラスのスリ合わせ部分がやや高温になるので、高温用真空グリスのアピエゾンTを用いた。

トリチウム水回収の手順は、まず、スライスしたモンモリロナイトを秤量瓶からガラス管Aにすばやく移し、装置に取り付けた。すぐにガラス管Aを液体窒素中に浸し、モンモリロナイトに含まれる水を凍らせた。2分後、コックXを開き、ロータリーポンプを用いて、20分間、系を真空排気した。その後コックXを閉じ、ガラス管Aの液体窒素をはずしガラス管Bに取り付けた。次に、ガラス管Aにマントルヒーターを取り付け443～463Kで15分間加熱し、モンモリロナイト中の水を蒸発させ、ガラス管Bに再氷結させてトリチ

ウム水を回収した。この時、装置の内面に水が凝結するのを防ぐためリボンヒーターを用いて装置の上部を353K程度に加熱した。その後、系を大気圧に戻し、ガラス管B中に回収された水を0.5mlのイオン交換水で4回洗浄し、洗浄水とともにトリチウム水を液体シンチレーションカウンター用のポリバイアルに回収した。

(4) トリチウム水の定量

トリチウム水回収装置を用いてトリチウム水の回収率の測定を行った。希釈したトリチウム水を用いて実際の回収手順に従って回収した結果、トリチウム水の平均回収率は98%であった。

トリチウムの定量は、ポリバイアル中に回収したトリチウム水に、Packard社製 Insta Gelシンチレーター $4.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^{-3}$ を加え、アロカ社製LSC-5000液体シンチレーションカウンターを用いて行った。計測時間は30分とし、それぞれ2回計測した。液体シンチレーションカウンターでは、一般に、クエンチングが起き、個々の試料で計数効率が異なる。そのため、 ^{137}Cs の γ 線による外部標準線源を用い、計数効率の補正を行う。計数効率の補正は以下の手順で行った。まずトリチウム標準水の原液 $4.0 \times 10^{-4} \text{ dm}^{-3}$ にイオン交換水を加えて $1.0 \times 10^{-1} \text{ dm}^{-3}$ にした溶液を $2 \times 10^{-3} \text{ dm}^{-3}$ とり、ポリバイアルに入れる。それぞれのポリバイアルにイオン交換水を0.0、0.1、0.2、0.3、0.4、 $0.5 \times 10^{-3} \text{ dm}^{-3}$ 入れ、更にシンチレーターを $4 \times 10^{-3} \text{ dm}^{-3}$ 入れ液体シンチレーションカウンターで計測した。ポリバイアル中の全放射エネルギー (DPM) は全てのサンプルで一定であるので、計数値と全放射能の比から計数効率を求めた。これによって得られた計数効率を外部標準線源比に対してプロットし、最小自乗法により最適化して外部標準線源比と係数効率の関係を求めた。

本実験の測定範囲では一次近似で十分であり、その関係は、

$$\epsilon = 84.17 \times Q - 28.1 \quad \dots (1)$$

となった。ここで ϵ は係数効率(%)、 Q は外部標準線源比である。

(1)式で求めた係数効率より、次式を用いて各スライス片中のトリチウムを定量した。

$$N_0 = \frac{N}{\epsilon} = \frac{N}{84.17 \times Q - 28.1} \times 100 \quad \dots (2)$$

ここで、 N_0 はスライス片中の全トリチウム量(DPM)、 N は実際の計数値(CPM)である。

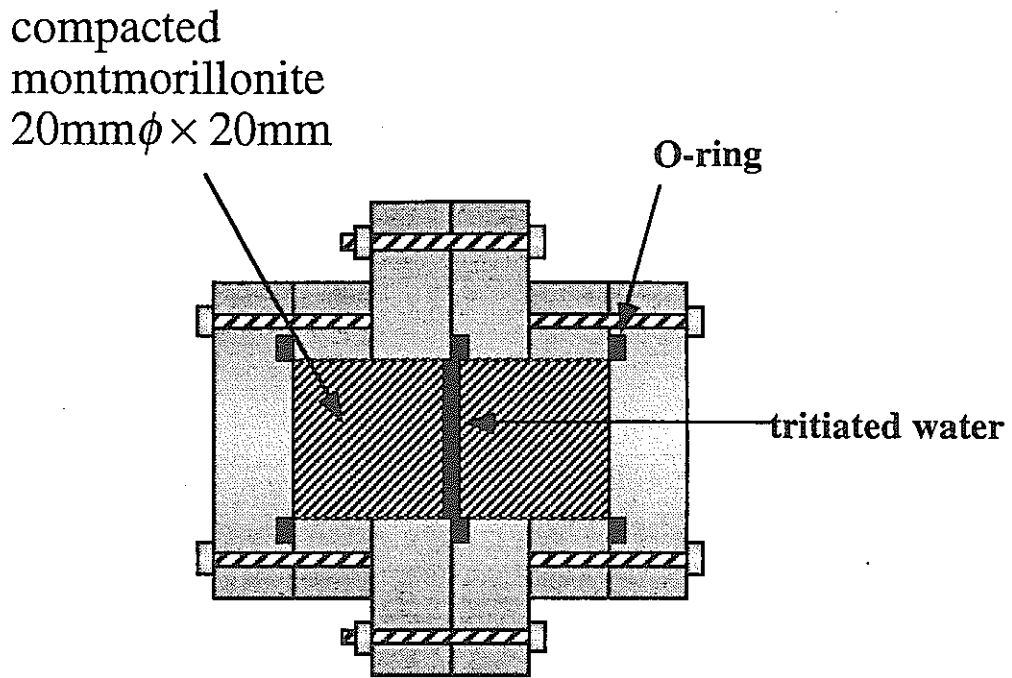


图1.18 Cell for diffusion of tritium in the form of tritiated water.

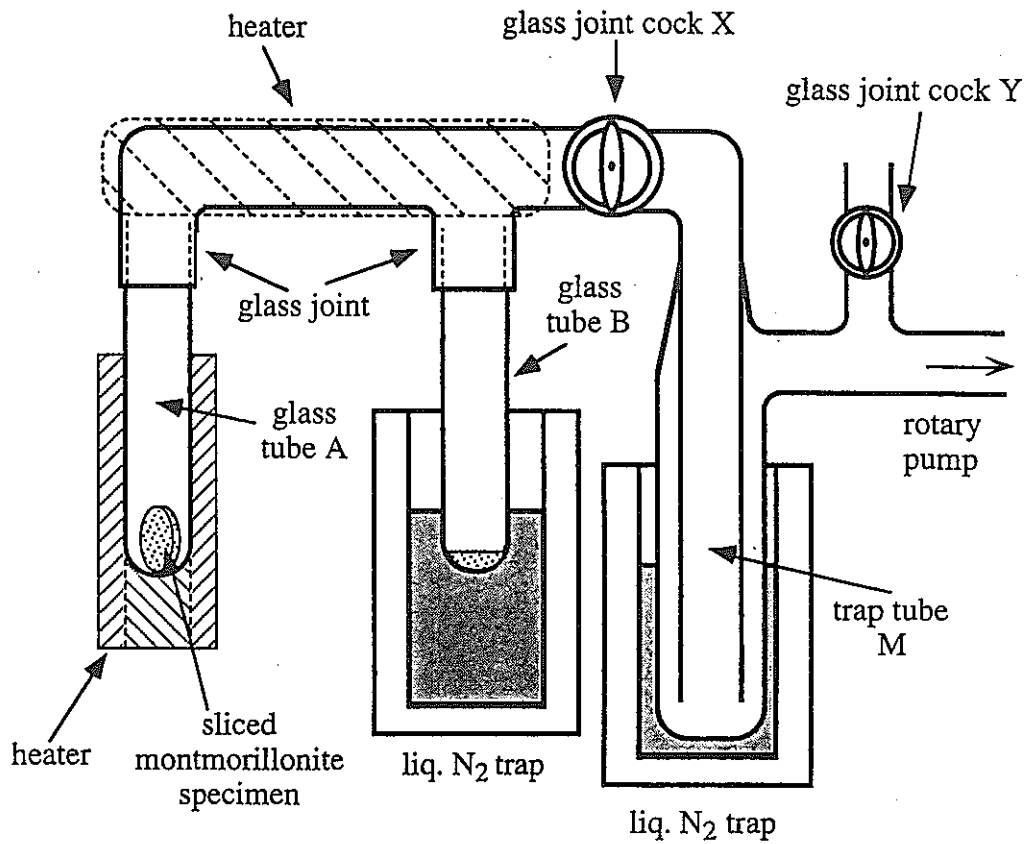


图1.19 Experimental apparatus for recovering tritiated water in sliced montmorillonite specimen.

(5) 拡散係数の決定

一次元の Fickの第2法則は

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \dots (3)$$

で表される。ここで、C はモンモリロナイト中のトリチウム濃度、t は拡散時間(s)、X は拡散源からの距離 (m)、D は拡散係数 (m²s⁻¹) である。D が濃度に依存せず一定であると仮定すると、式(3)は

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \dots (4)$$

となる。本実験では、トリチウム水が、塗布した面の反対側に到達しないように拡散時間を設定したので、系の長さは無量大とみなした。さらに、極めて微量のトレーサーを用いているので薄膜拡散源とみなした。従って、

$$\begin{aligned} \text{初期条件} \quad & x=0, t=0 \text{ で } C \rightarrow \infty \\ & |x| > 0, t=0 \text{ で } C=0 \\ \text{境界条件} \quad & |x| \rightarrow \infty, t \geq 0 \text{ で } C=0 \end{aligned}$$

を用いて(4)式を解くと

$$C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad \dots (5)$$

が得られる。ここで M は拡散源のトリチウムの総量で

$$M = \int_{-\infty}^{+\infty} C dx \quad \dots (6)$$

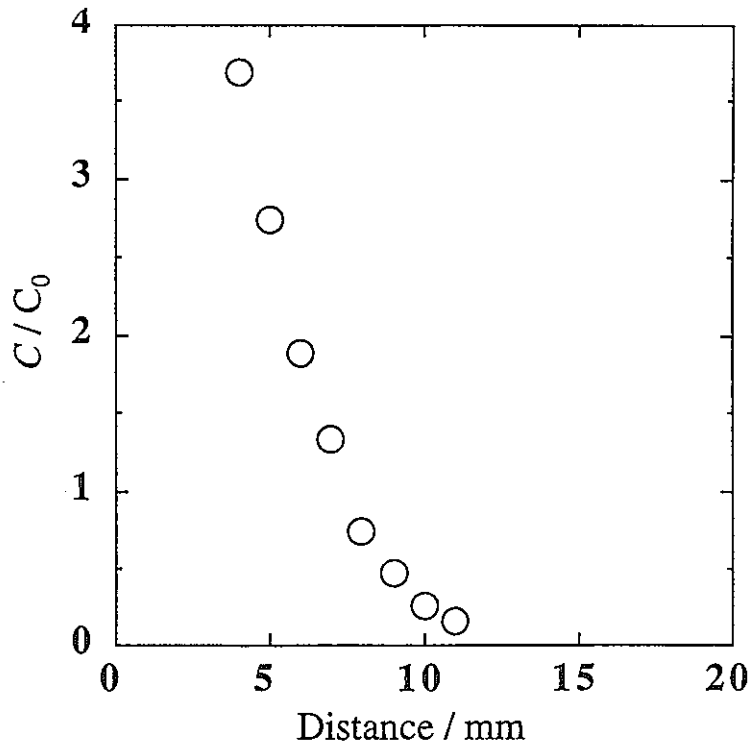
である。(5)式の両辺の自然対数をとると、

$$\ln C = A - \frac{x^2}{4Dt}, \quad A = \ln \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \quad \dots (7)$$

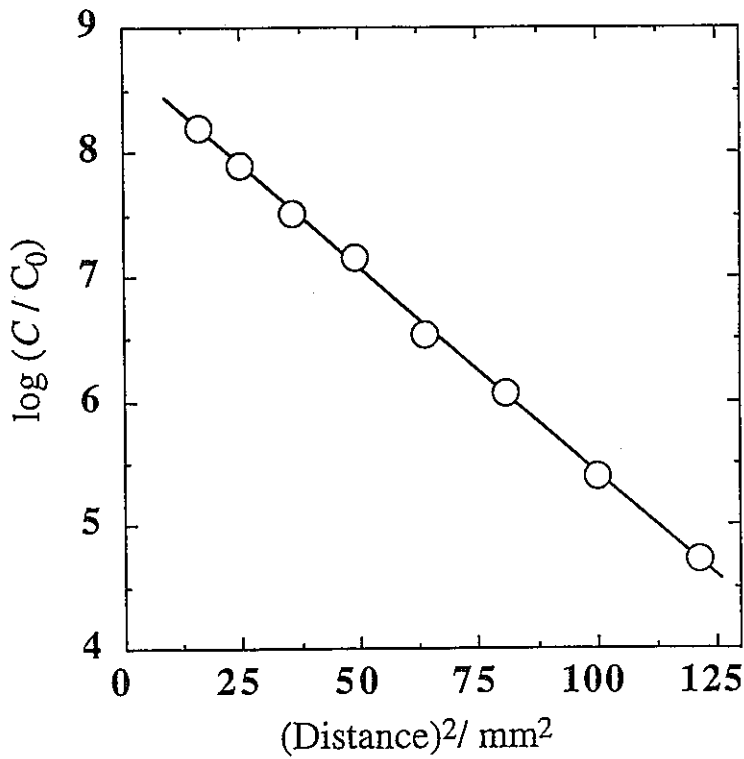
となる。(7)式より横軸に拡散距離の二乗 (X²) を、横軸にトリチウム濃度の自然対数 (ln C) をとり、その傾き $-\frac{1}{4Dt}$ と拡散時間より拡散係数D を決定した。

(6) 活性化エネルギーの決定

トリチウム水の拡散の活性化エネルギーを拡散係数のアレニウスプロットより求めた。拡散の活性化エネルギー E_a は、



1.20 Concentration profile of tritium in compacted montmorillonite.
 Dry density; $1.2 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}$
 Water content; 31wt%
 Temperature; 278.15K.



1.21 Concentration profile of tritium in compacted montmorillonite.
 Dry density; $1.2 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}$
 Water content; 31wt%
 Temperature; 278.15K.

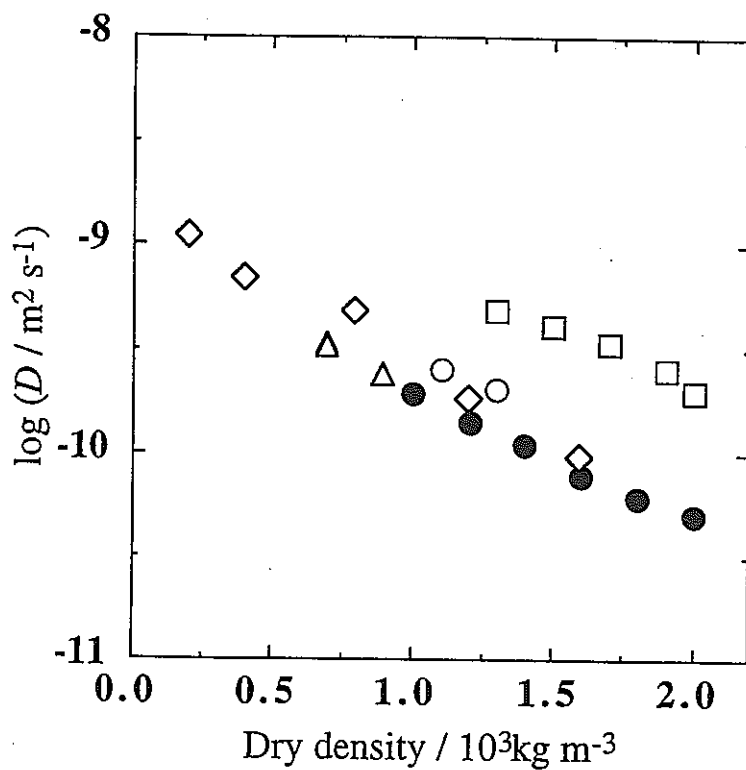


Fig. 1.22 Diffusion coefficient of tritium in the form of tritiated water in compacted montmorillonite as a function of dry density at 298.15K.

- : present work,
- ◇ : H. SATO et al. at room temperature
- : J. F. RELEA et al., tritiated water
- △ : J. F. RELEA et al., $^{36}\text{Cl}^-$
- : H. TAKABATAKE et al. (Kunigel VI)

$$D = A \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) \quad \dots (8)$$

で表される。ここで A は頻度因子、R は気体定数 (8.31 J K⁻¹ mol⁻¹)、T は拡散温度 (K) である。ここで (8) 式の両辺の自然対数をとると

$$\ln D = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \dots (9)$$

となる。ここで横軸に $\frac{1}{T}$ を、縦軸に $\ln D$ をとり、その傾き $-\frac{E_a}{R}$ より拡散の活性化エネルギーを求めた。

1.2.3 結果と考察

(1) トリチウム水の拡散挙動

トリチウム水の拡散の濃度分布の一例として、乾燥密度 $1.2 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ 、含水率 31wt%、拡散温度 273.15K、拡散時間 24.9 時間 (89760 秒) の結果を 図 1.20 に示す。図の横軸には拡散源からの距離、縦軸にはトリチウムの相対濃度を示す。上記の結果を、拡散距離の二乗 (X^2) に対するトリチウムの相対濃度の自然対数の値に直線を最適化した結果を 図 1.21 に示す。 X^2 と $\ln \text{DPM}$ はよい直線関係にあり、傾きより拡散係数を求めると $8.4 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ となった。

298.15K における圧密モンモリロナイト中でのトリチウムの拡散係数の乾燥密度依存性を 図 1.23 に黒丸で示す。図 1.23 には、動燃の佐藤等⁽⁸⁾が行った室温における圧密モンモリロナイト中のトリチウム水の拡散試験の結果を白菱形で、高島等⁽⁷⁾が行った 303K におけるベントナイト中のトリチウム水の拡散試験の結果を白四角で、Relyar 等⁽⁹⁾が行った玄武岩を混合したベントナイト中でのトリチウム水と塩化物イオンの拡散試験の結果を白丸および白三角で併せて示す。黒丸で示すように、乾燥密度 $1.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ では、トリチウムの拡散係数は $1.8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ となった。乾燥密度の増加と共に拡散係数は低下し、乾燥密度 $2.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ では拡散係数は $5.1 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ となった。これらの値は、従来報告されている種々の方法で測定された 298K における純水中での水の拡散係数の $2.1 \sim 2.7 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と比較して 1 ~ 2 桁程度小さい値である。

佐藤等⁽⁸⁾は本研究で用いたものと同じモンモリロナイト試料について、本研究の結果とよく一致する値を既に報告している。したがって、本研究の結果と佐藤等の結果は信頼できるとみなすことができる。

一方、白四角で示した高島等が行った圧密ベントナイト中でのトリチウム水の拡散係数は、圧密モンモリロナイトのものと比較して大きくなっている。ベントナイト (クニゲル V1) は比表面積の大きいモンモリロナイトの含有率が 50% 程度であり、その他石英や長石

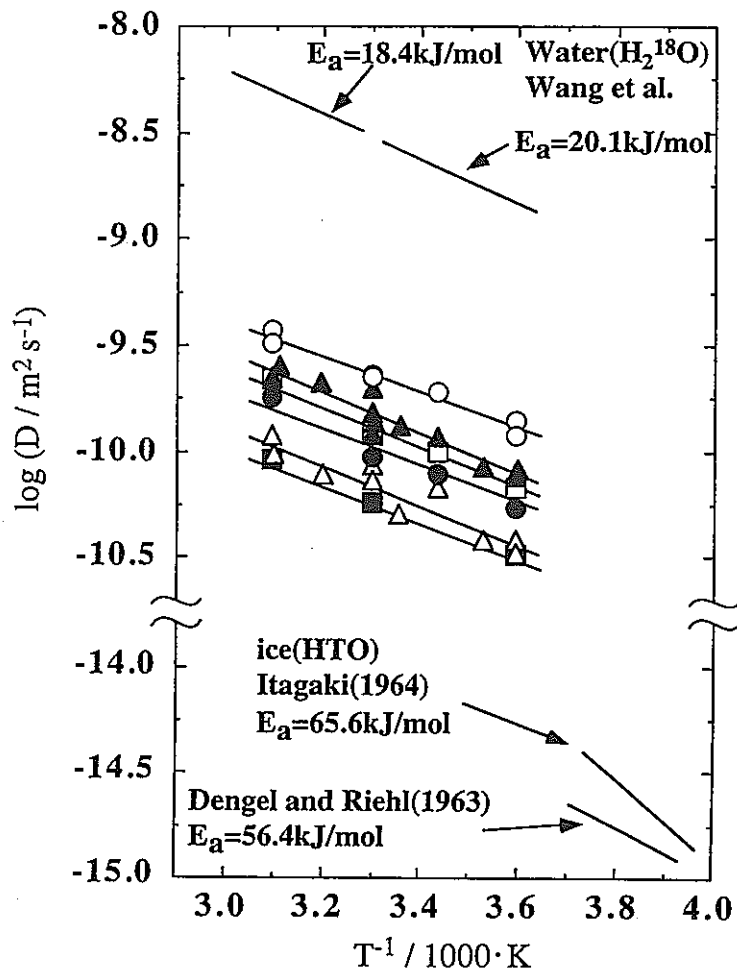


图1.23 Arrhenius plot of diffusion coefficient of tritium in compacted montmorillonite.

○: Dry density, $1.2 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$; ▲: 1.2;
 □: 1.4; ●: 1.6; △: 1.8; ■: 2.0.

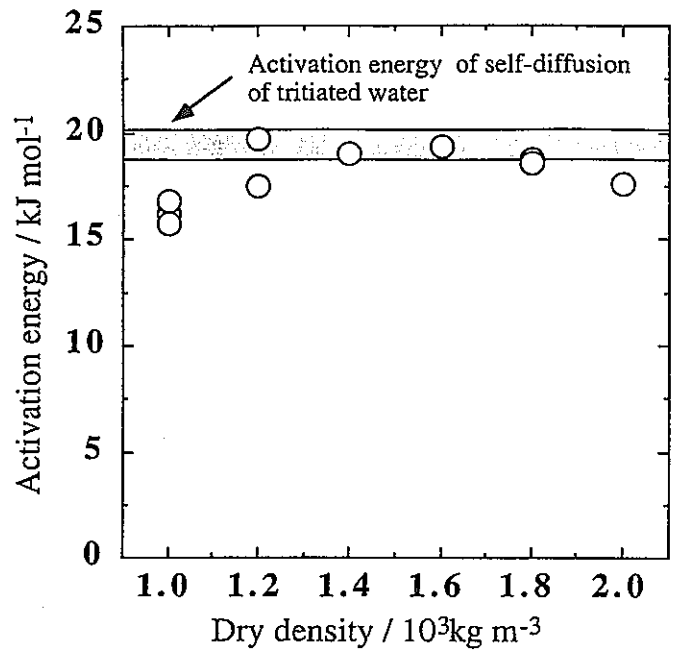


图1.24 Activation energy of diffusion of tritium in the form of tritiated water in compacted montmorillonite as a function of dry density.

が含まれているため、みかけの収着能が低く、このような結果を与えたものと考えられる。しかし、本研究の結果と直接比較できない。また、玄武岩を混合したベントナイト中でのトリチウム水と塩化物イオンの拡散係数を比較した場合、両者の拡散係数は同程度であった。モンモリロナイト中でのトリチウムの拡散経路と拡散機構についてはさらに検討を必要とする。

(2) トリチウム水の拡散の活性化エネルギー

圧密モンモリロナイト中のトリチウム水のトリチウムの拡散の活性化エネルギーを求めることにより、圧密モンモリロナイト中に存在するプロトンの動的特性について考察する。圧密モンモリロナイト中のトリチウムの拡散係数のアレニウスプロットを図1.23に示す。この図には、純水中の水の拡散、氷中の水の拡散のデータを併せて示す。トリチウムの拡散係数の対数値は、温度の逆数に対して非常に良い直線関係を示していることが分かる。この直線の傾きより、トリチウム水の拡散の活性化エネルギーを求めたものを、図1.24に示す。圧密モンモリロナイト中のトリチウムの拡散の活性化エネルギーは、乾燥密度1.0から $2.0 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}$ の間で、 16.8 kJmol^{-1} から 19.3 kJmol^{-1} になった。またこの値は氷中の拡散ではなく、純水中の拡散に近い値であった。

純水の場合、水の自己拡散の活性化エネルギーは

$$\begin{array}{ll} \text{HDO, HTO} & \dots \dots 19.2 \text{ kJmol}^{-1} \\ \text{H}_2^{18}\text{O} & \dots \dots 18.4 \text{ kJmol}^{-1} \end{array}$$

と報告されている。また、水の誘電緩和、粘性流動の活性化エネルギーはいずれも 19.2 kJmol^{-1} と報告されている⁽¹⁰⁾。これらの活性化過程は3つの過程でいずれも同じである。HTOとHDOの拡散は、 H_2^{18}O の拡散より大きくはない。したがって、水の電気伝導度の説明となっている H^+ の速い移動挙動は水の自己拡散に対してほとんど寄与しておらず、純水中ではプロトンと酸素は同程度に拡散していると考えられる。これに対して単結晶の氷中の拡散の活性化エネルギーは、 56.4 ⁽¹¹⁾から 65.6 kJmol^{-1} ⁽¹²⁾と報告されている。液体の水は水素結合を形成しているが、この結合は強固なものではなく、水分子は回転や並進的な運動を容易に行うことができる。一方、氷中では、水分子は図1.25に示すように、3次元的に固定化され、容易に回転運動を行うことができない。このような違いにより液体の水と氷では拡散の活性化エネルギーが大きく異なる。モンモリロナイト中の層間水は二次元構造であるので純水と単純に比較できない。また、HDOやHTOと H_2^{18}O の拡散係数が同じであるかどうかは現在のところ不明である。

以上の点を考慮すると、圧密モンモリロナイト中においてトリチウムの拡散に関与する水は、氷のように3次元的に拘束されて自由に回転運動や移動のできない水ではない。む

しろ純水のような分子の動きに対して比較的自由度の大きい水であることがわかる。したがって、乾燥密度 $2.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ のような間隙水がなく、熱力学的にかなり安定した水しか存在しない低含水率においても、純水程度に回転や移動などの動きが可能な水が層間に存在すると考えられる。

熱力学データおよびX線回折による層間の水分子数の結果を考慮すると、例えば、図1.17にあるように、乾燥密度 $0.8 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ では層間外の水が約30%存在し、乾燥密度の増加とともに層間外の水は減少し、乾燥密度 $1.2 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ では層間外の水はほとんど存在しなくなる。さらに乾燥密度が増加すると、層間の水分子数が減少し、乾燥密度 $1.6 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ 以上では層間の水分子数は2分子となる。層間内の水は二次元構造であり純水と比較していくらか拘束を受けた水である。このことは本実験の結果と一致する。これに対して、層間水のような、熱力学的に自由水といえない水の中を拡散する場合には、活性化エネルギーが高くなるとも考えられるが、その一方で、二次元的拡散であるので、逆に拡散しやすく E_a は小さくなる可能性も考えられない訳ではない。この点に関し、本研究で得られた活性化エネルギーの値は水の値に比べ増加も減少も見られない。層間外の水がほとんど存在しない乾燥密度 $2.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ のモンモリロナイトにおいても、トリチウムの活性化エネルギーが純水中の水の拡散のそれと同程度であることは、酸素に注目してみれば、自由な場合（純水）と拘束されている場合（モンモリロナイト中）でも、トリチウムの移動が酸素表面のスライディングであるというモデルを考えることによって説明することもできる。このことは次節で説明する。

(3) モンモリロナイト中のトリチウムの拡散機構

圧密モンモリロナイト中のトリチウムの拡散係数は、乾燥密度の増加とともに小さくなる。この値は水の拡散係数に比べ一桁以上小さく、乾燥密度が増加すると拡散しにくくなる。これに対し、図1.24に示したように、乾燥密度が増加しても拡散の活性化エネルギーは乾燥密度 1.0 から $2.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ の範囲であまり変化せず、純水中の水の拡散の活性化エネルギーと同程度である。このことは、乾燥密度の増加と共に、拡散に参与する水の状態が変化するのではなく、実質的な拡散経路の幾何学的な形状が変化するためと考えられる。

乾燥密度 1.20 以上の場合、熱力学的測定結果⁽⁶⁾から間隙水は存在せず、自由水はほとんどない。したがって、拡散経路として、

1. 粒界近傍域のわずかに残る水のチャンネル（表面水）を介して拡散する
2. 層間の水を介して拡散する

の2つの可能性が高い。トリチウムを用いた拡散からはこれらの拡散モデルを区別するこ

とは難しい。

一般に、水は、 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ のような形で解離している。トリチウム水の T^+ は、水分子の回転や移動などの動きにより、隣の水分子と接触するときに交換反応を伴いながら拡散していくと考えられる。粉末のモンモリロナイトにおいても、純水と同様に H^+ の形で拡散することが、電気伝導度測定により確かめられている。 T^+ は H^+ イオンとの交換によって拡散するので、 HTO や OH^- 、 OT^- よりも速く移動することが可能である。したがって、得られた拡散係数をそのまま水の拡散係数とすることはできない。トリチウムは酸素原子と比較して非常に小さい。水分子が互いに近接していれば、酸素分子の上を滑るように拡散していくことが考えられる。したがって、水分子自体が拡散する場合と異なり、拡散経路が異なっても拡散の活性化エネルギーに大きな違いがない。トリチウム水を用いた場合、間隙中の拡散と層間中の拡散では、両者の間に明確な差が現れない可能性がある。

中性子散乱を用いた粉末の Li^+ -ヘクトライトの研究において、層間に水分子が1分子層存在するときの層間内での跳躍拡散の拡散係数が求められ⁽²⁾、 $6.6 \times 10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ と報告されている。これは同一条件でトレーサーを用いた拡散の拡散係数 $6 \times 10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ と非常に近い値である。したがって、拡散は層間内で起きると報告している。層間に1分子層の水しか存在しないような状態では、層間外の水は存在しないため、当然と思われる結果である。同様に、層間に2分子層の水が存在するときの層間内での跳躍拡散の拡散係数は、295Kにおいて、 $2.6 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 、 Li^+ -ベントナイトでは、 $6.7 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ であるとしている。Na-モンモリロナイトとLi-ヘクトライトを単純に比較することはできないが、この値は、層間内に2分子層の水が存在する乾燥密度 $1.6 \times 10^3 \text{kgm}^{-3}$ の拡散係数 $9.2 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ と非常に近い。したがって、2分子層までの水しか存在しない状態では、トリチウムは層間に存在する2分子層の水の中を、水分子の酸素表面をスライディングすることによって拡散するものと考えられることができる。

圧密モンモリロナイト中の Na^+ イオンの拡散の研究による活性化エネルギーの値をトリチウムの結果と共に 図1.26に示す。●が小崎等によって報告された Na^+ の拡散の結果⁽¹³⁾、○が本実験のトリチウムの結果である。

トリチウムにおいて拡散の活性化エネルギーは乾燥密度 1.0 から $2.0 \times 10^3 \text{kgm}^{-3}$ の間でほとんど純水中の水の自己拡散の活性化エネルギーと同程度である。これに対し、 Na^+ の拡散では、乾燥密度 $1.0 \times 10^3 \text{kgm}^{-3}$ での拡散の活性化エネルギーは 14.1kJmol^{-1} であり、乾燥密度の増加と共に活性化エネルギーは増加し、乾燥密度 $1.8 \times 10^3 \text{kgm}^{-3}$ では、 24.7kJmol^{-1} となった。 Na^+ の拡散の活性化エネルギーは、明らかに乾燥密度依存性を示している。また、純水中での Na^+ の拡散の活性化エネルギーは 18.4kJmol^{-1} と報告されている。乾燥密度 $1.2 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ よりも乾燥密度が高い場合、2分子層を主とする層間を移動するものと考えられる。一方、乾燥密度 1.2 以下では活性化エネルギーは明らかにこの 18.4kJmol^{-1} より低くなっている。この結果に対して、 Na^+ イオンは例えば外表面又は3分

子層に広がった層間を拡散しているという解釈ができそうである。

図1.26を更に検討すると、トリチウムの拡散に関しても、活性化エネルギーは乾燥密度1.0では、純水の自己拡散の活性化エネルギーよりも低い値となっている。

$1.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ より低い乾燥密度では、試料調製時にモンモリロナイト中の水がしみ出すために拡散試験は非常に困難であり、これ以下の乾燥密度でのトリチウムの拡散の活性化エネルギーの乾燥密度依存性を明らかにすることは不可能である。また、 $2.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ 以上の乾燥密度では、試料のセクショニングが難しく、また、モンモリロナイト中にはほとんど水を含まないため非常に回収が困難であり、これ以上の乾燥密度での拡散の活性化エネルギーの乾燥密度依存性についても明らかにすることは不可能である。

1.2.4 まとめ

トリチウム水を用いて圧密モンモリロナイト中でのトリチウムの拡散係数を決定し、乾燥密度との関連性を明らかにした。さらに拡散係数の温度依存性から拡散の活性化エネルギーを求め、トリチウムの拡散機構を検討した。

その結果、

- (1) 298.15Kにおける乾燥密度1.0から $2.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ のトリチウムの拡散係数は、純水中と比較して1桁程度小さく、 $1.8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ から $5.1 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であった。また、拡散係数は、乾燥密度の増加と共に減少した。一方、拡散の活性化エネルギーは乾燥密度によらず、純水の自己拡散の活性化エネルギー (19.2 kJ mol^{-1}) とほとんど同じ16.8 から 19.3 kJ mol^{-1} で一定であった。

また、層間の水分子数の変化や、熱力学的状態の変化に対応する活性化エネルギーの変化は見られなかった。従って、圧密モンモリロナイト中でのトリチウムの拡散は、水の物理的状態の変化ではなく、拡散経路の幾何学的な変化に依存すると考えられる。

- (2) 圧密モンモリロナイト中のトリチウムの拡散の活性化エネルギーは一定で、乾燥密度 $2.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ のように間隙水がなく熱力学的にかなり安定した水しか存在しない領域においても、変わらなかった。これは、層間にある水の二次元構造と深く関わっているものと考えられる。
- (3) 圧密モンモリロナイト中でのトリチウムの拡散機構として、層間中に存在する水分子の酸素表面をスライディングすることによって拡散する機構が考えられる。

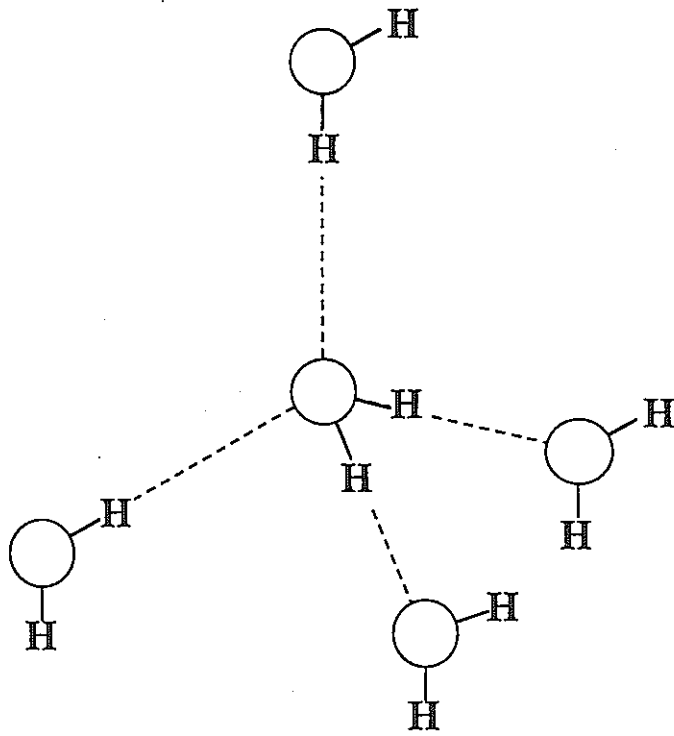


Fig. 1.25 Model of ice

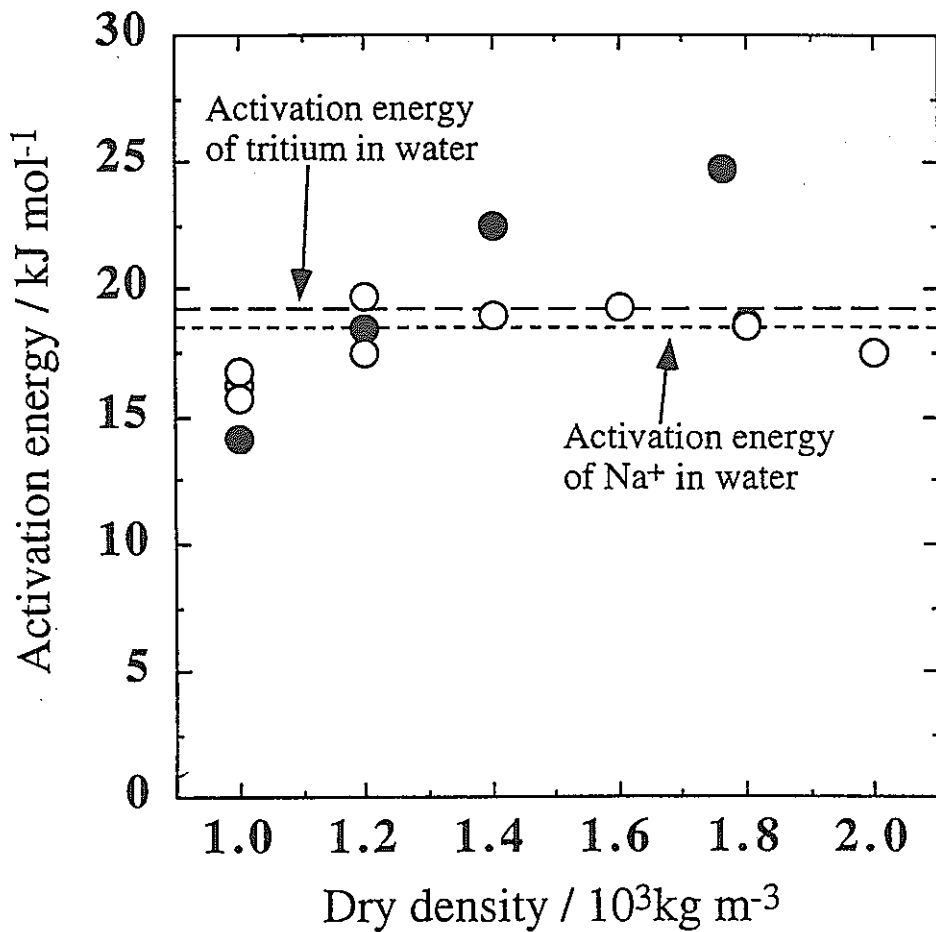


Fig. 1.26 Activation energy of diffusion of tritium and Na⁺ in compacted montmorillonite as a function of dry density.

●: KOZAKI et al., Na⁺, 1995

○: present work, tritiated water

1.2.4 参考文献

- (1) J. CONARD et al., "Water Dynamics in a Planar Lithium Hydrate in the Interlayer Space of a Swelling Clay. A Neutron Scattering Study", J. Phys., 45, pp.1361(1984).
- (2) C. POINSIGNON et al., "Structure and Dynamics of Intercalated Water in Clay Minerals", Physica B156&157, pp.140-144(1989).
- (3) SKB: R&D-Programme 89, Handling and Final Disposal of Nuclear Waste, pp.102(1989).
- (4) R. PUSCH et al., "Basic Model of Water-and Gas-Flow through Smectite Clay Buffers", Eng. Geol., 28, pp.379(1990).
- (5) F. KRAEHNBUHL, H. F. STOECKLI et al., "Study on the Water-bentonite System by Vapor Adsorption, Immersion Calorimetry and X-ray Techniques: 1. Micropore Volumes and Internal Surface Area, Following Dubinin's Theory", Clay Miner., 22, pp.1-9(1987).
- (6) Y. TORIKAI, S. SATO and H. OHASHI, "Thermodynamic Properties of Water in Compacted Sodium Montmorillonite", Nucl. Technol.(in Press).
- (7) H. TAKABATAKE et al., "Diffusive Behavior of Water in Compacted Bentonite", Proc. of the Third Int. Sympo. on Advanced Nuclear Energy Research-Gloval Environment and Nuclear Energy-, pp.363-366(1991).
- (8) H. SATO, T. ASHIDA, Y. KOHARA, M. YUI and N. SASAKI, "Effect of Dry Density on Diffusion of Some Radionuclides in Compacted Sodium Bentonite", J. Nucl. Sci. and Technol., 29, pp.873-882(1992).
- (9) J. F. RELYAR, D. P. TROTT, C. V. McINTYRE and C. G. RIEGER, "Diffusion of Tritiated Water and Chloride in Baselt-Bentonite Mixtures", Nucl. Technol., 74, pp.317-323(1986).

- (10) D. W. KAUZMANN, D. EISENBERG, "水の構造と物性", 関 集三, 松尾隆祐訳, みすず書房, (1975).
- (11) O. DENGEL, N. RIEHL, Phys. Kondens. Materie, 1, pp.191(1963).
- (12) K. ITAGAKI, "Self-Diffusion in Single Crystal of Ice", J. Phys. Soc. Japan, 19, pp.1081(1964).
- (13) 小崎 完, 藤島 敦, 佐藤正知, 大橋弘士, "圧密したNa型モンモリロナイト中でのNa⁺ イオンの移行挙動", 北海道大学工学部研究報告, 175, pp.87-95(1995).

(北海道大学 佐藤 正知)

1. 3 テクネチウムの環境挙動の基礎研究

1.3.1 はじめに

^{99}Tc は半減期 21 万年の核分裂生成核種であり、その核分裂収率も 6% と高い。またほぼ純粋な β エミッターであるために、選択的な検出・定量が難しい核種の一つである。テクネチウムは化学的には -1 価から 7 価まで多様な酸化数を示すことが知られているが、通常的环境中では 7 価の過テクネチウム酸イオン、及び還元性の雰囲気下においては 4 価の水和二酸化物がその代表的な化学種として考えられている。しかしながら、コロイドや疑似コロイドの生成、フミン酸などの天然存在の有機物質との錯形成など不明な点も多く、環境中の挙動評価は難しい。

本研究では、還元性雰囲気下におけるテクネチウムとフミン酸の反応を明らかにすること、およびレーザー光音響法による測定によりテクネチウムのコロイドや疑似コロイド生成に関して知見を得ることを目的として予備的な検討を開始した。

1.3.2 $^{95\text{m}}\text{Tc}$ の調製

$^{95\text{m}}\text{Tc}$ は半減期 61 日の γ エミッターであり、テクネチウムのトレーサーとして代表的なものである。低濃度のテクネチウムを取り扱うために、まず、 $^{95\text{m}}\text{Tc}$ の調製を検討した。ターゲットはモリブデン金属フォイル (1.2 x 1.2 x 0.01 cm) をスタックにして用い、東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンターの AVF サイクロトロンで陽子照射を行った ($E_p = 24$ MeV, ~ 10 mA, ~ 3 h)。照射試料は約 1 カ月間クーリングした後、昇華法によりモリブデンとテクネチウムの分離を検討した。

電気炉 (図 1.27) は、セラミクス管 (内径 30 mm) の外側にヒーター線を不等間隔に巻き、電気炉内で温度勾配が得られるようにした。図 1.28 に電気炉内の温度分布を示す。電気炉の左端より 23~25 cm の場所が最も高温部となり、右方向にいくにつれて徐々に温度が下がり、さらに電気炉出口付近にかけては急激に低下する分布となっている。モリブデンを昇華させる温度をコールドランにより調べた結果、750~760 °C が適していることがわかった。

セラミクス管の内側に石英管 (内径 10 mm) を置き、その中に昇華用の石英管 (内径 5 ないし 6 mm) を配置した。最も温度の高くなる部分にモリブデンターゲットを入れ、高温側より 50 ml / min の流速で酸素ガスを流した。時間の経過とともにモリブデンおよびテクネチウムが酸化物として昇華を始める。モリブデンフォイルを置いた場所の外側の γ 線線量率の時間変化を図 1.29 に示す。加熱を始めると徐々に線量率が減少し、ほぼ 2 時間経過した後に一定値となっていることがわかる。これより昇華時間は 2 時間とした。テクネチウムのみを Tc_2O_7 、 HTcO_4 などの化学形で昇華する場合には、より低温で短時間内に終了することが予想される。しかし、モリブデンマトリックス中に存在するテクネチウムの場合には、周りのモリブデンが昇華により移動しない限り昇華することができない。すな

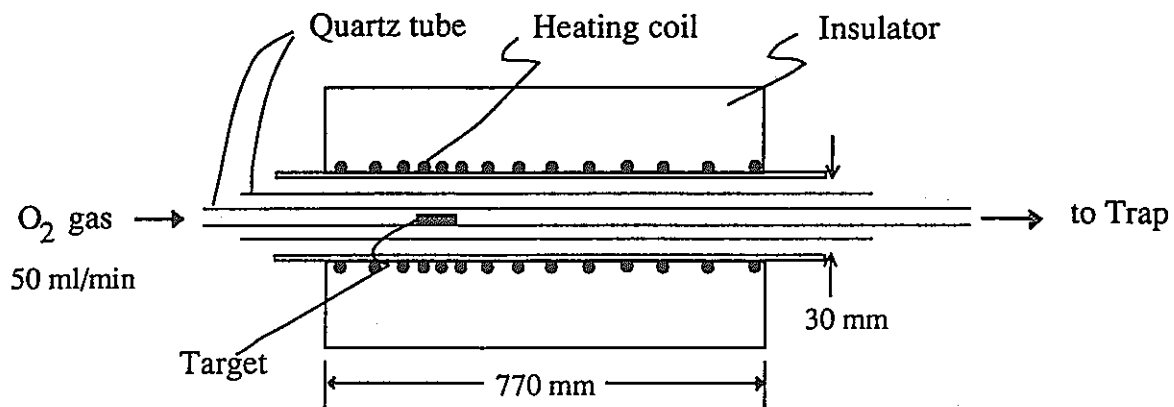


図1.27 自作電気炉の模式図

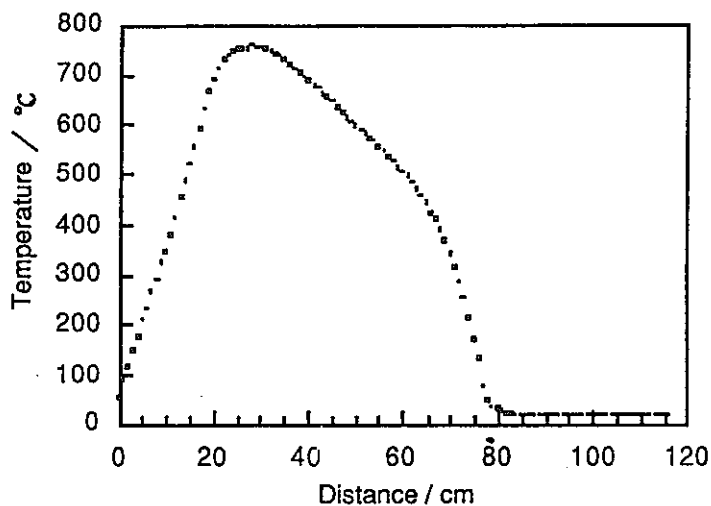


図1.28 電気炉内の温度分布

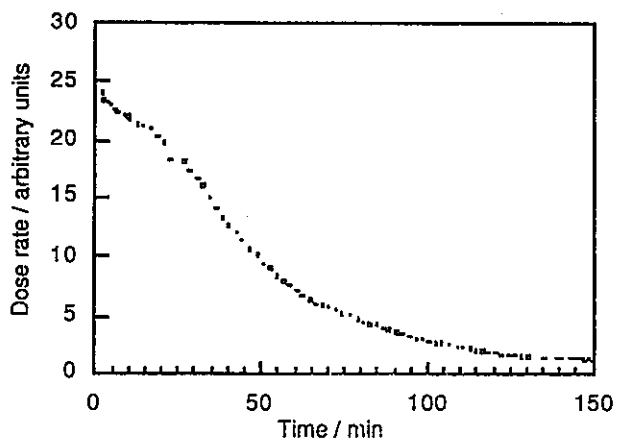


図1.29 電気炉加熱部分の線量率変化

わち、図1.29の γ 線線量率は、その大部分が ^{95m}Tc に由来するものでありテクネチウムの挙動を表してはいるが、その時間変化はモリブデンの昇華挙動を間接的に示すものである。モリブデンは MoO_3 の針状結晶として600°C付近から沈着していた。

昇華管をフラクションにカットして放射能分布を半導体検出器で測定したところ、見いだされた核種は ^{95m}Tc 、 ^{95}Tc (20 h)、 ^{96}Tc (4.3 d)、 ^{92m}Nb (10.15 d)、 ^{91m}Nb (62 d) 等であった。テクネチウムは電気炉の出口付近に集中的に沈着し、またニオブは元の加熱位置からわずかにずれた位置に沈着している様子が観察された。テクネチウムとモリブデン酸化物の沈着位置はかなり離れており、また、テクネチウムはほぼ定量的に昇華していることが見いだされた。テクネチウムの沈着部分を蒸留水で洗い流すことによって ^{95m}Tc の基溶液を調製した。

モリブデンマトリックスから微量テクネチウムを分離する方法としては、メチルエチルケトンやテトラフェニルアルソニウム塩を用いた溶媒抽出法、アルミナカラム法、イオン交換法などいくつか有力な方法があるが、昇華法では、特別な試薬を添加しないため余分な不純物を混入させることもなく、分離したフラクションの濃縮操作なども必要としない、また操作法がいたって簡便、という利点がある。昇華する化学種の熱的な性質が大きく異なる場合には大変有効な分離法である。

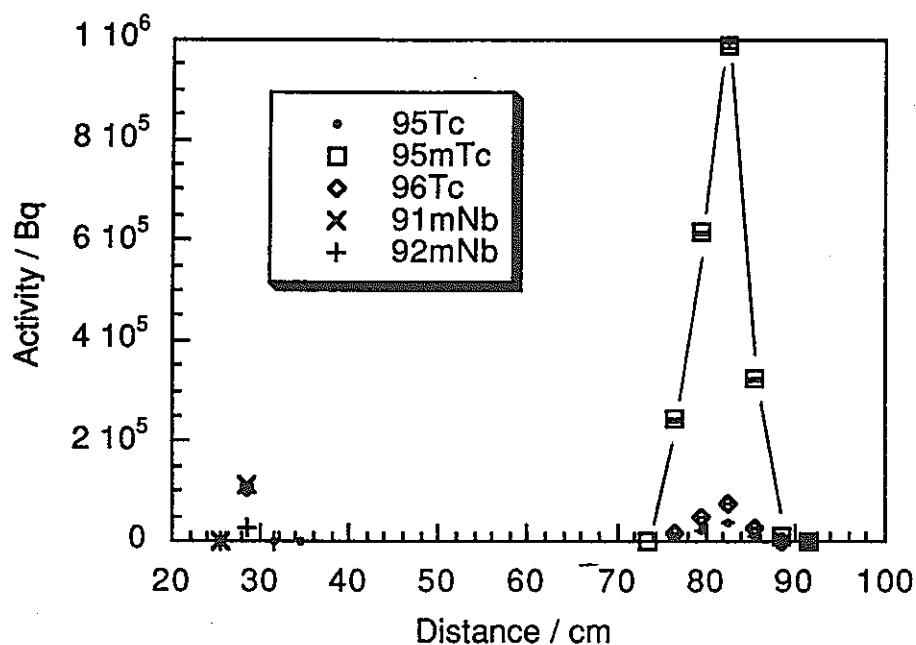


図1.30 昇華管内の放射能分

1.2.3 テクネチウムとフミン酸の反応について

調製した ^{95m}Tc を用いて、フミン酸との反応における予備実験を開始した。用いたフミン酸は Gohy-573 と命名されているもので、ドイツのゴアレーベンの地下水から採取し、ミュンヘン工科大学放射化学研究所で精製され、キャラクタライズされたものである。 $^{95m}\text{TcO}_4^-$ 一定濃度 ($[^{95m}\text{TcO}_4^-] = \sim 10^{-11} \text{ M}$) のもと、フミン酸の濃度を、0.1、0.2、0.4 meq / L と変え、還元剤として Sn^{2+} を一定濃度 ($[\text{Sn}^{2+}] = 10^{-5} \text{ M}$) とするように加えた (反応溶液の pH は 4、0.1 M NaClO_4)。この溶液の一部を Sephadex G-10 カラム (10 mm ϕ x 50 mm height) にチャージし、0.1 M NaClO_4 溶液で溶離を行った。この時のテクネチウムの溶離曲線を図1.31に示した。フミン酸は分子が大きいためカラムをほとんど素通りするが、その部分にテクネチウムの放射能が見いだされていることがわかる。また、2番目に見えるピークは $^{95m}\text{TcO}_4^-$ であり、反応しないで残ったものである。また、カラムに吸着する成分がかなり存在し、これは $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と考えられる。Tc-HA の存在割合は、フミン酸濃度が 0.1、0.2、0.4 meq / L と高くなると、18.6、29.4、36.9 % と増加する傾向が見られた。また過テクネチウム酸イオンは、6.2、13.6、19.6 % とやや増加した。カラムに吸着した $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 成分量は、逆に 75.2、57.0、43.5 % と減少していく様子が観察された。今後、種々の濃度条件を設定し、フミン酸との反応を調べていく予定である。

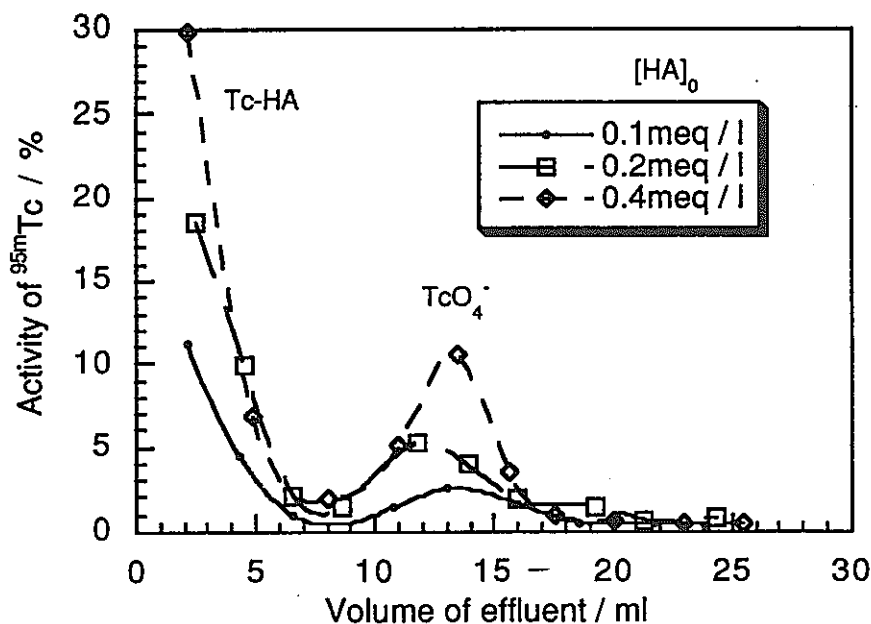


図1.31 Tc-HA と TcO_4^- のゲルカラムによる分離
($[\text{HA}]_0$ は初期フミン酸濃度)

1.3.4 レーザー光音響法によるコロイド粒子の測定

レーザー光音響法は、物質の光吸収後の無輻射遷移による熱伝達を、媒体の膨張・収縮を通して音響波として観測する方法である。気体、液体、固体のそれぞれに適用できることから1970年代から爆発的に利用されるようになった。また、微量物質の検出や水溶液中の微量放射性元素の化学種分析という観点からも注目された。今回、水溶液中に浮遊する微粒子の測定について特性を把握するための基礎検討を開始した。

用いるレーザーの特色によって光音響の測定システムは異なる。最も単純なシステムを考えた場合、CW発振のレーザーを用いる場合には、変調周波数に応じた音響波を捕らえることになるが、パルスレーザーを用いた場合には、1つの励起パルス光の後に生ずる音響を測定することになる。ここで使用するシステムは、窒素レーザーと色素レーザーの組み合わせにより得られる任意波長のパルスレーザー光を用いたものである。システムの構成図は図1.32のようになっている。窒素レーザーから得られるレーザーパルスを用いて色素レーザーをポンピングし、その光を試料溶液と参照溶液に照射する。測定溶液は蛍光測定用の石英セル（4面透明、1 x 1 x 5 cm）に入れ、圧電素子（PZT）の入った検出部にばねにより押し付けられている。試料溶液中で発生した音響は、圧電素子に捕らえられた後、プリアンプで増幅され、デジタルストアレッジオシロスコープに記録される。通常、100パルス分のデータを平均化しながら記録し、パーソナルコンピュータにデータ転送を行う。また、試料を通過したレーザー光はパイロエレクトリック検出器によりその強度を測定する。今回、コロイド模擬試料として用いたのはポリスチレン微粒子であり、0.01 ~ 2.8 ミクロンの範囲でそろえられた5種類の市販品である。それぞれ粒径は、SEM観察により確認した。

ポリスチレンを種々の濃度に懸濁させた水溶液を試料に用い、光音響シグナルの強度を測定した。図1.33には、用いたポリスチレンの粒径に対して、1粒子あたりに換算した光音響シグナル強度を任意単位で表したものである。図に見られるとおり、粒径とシグナル強度の対数値はほぼ比例関係を示している。この直線の傾きは約2.8で、ほぼ粒径の3乗に比例したシグナル強度変化である。すなわち、レーザー光が粒子全体にエネルギーを与えた後（体積全体でエネルギーを受け取る）、粒子の外にある水分子にエネルギーを放出して音響シグナルを発していることを意味している。

相互作用する光の波長と粒子の大きさの関係や、粒子材質の屈折率との関係などを今後基礎的に調べ、溶液中のコロイド粒子の測定に資したい。

（東北大学理学部 関根 勉）

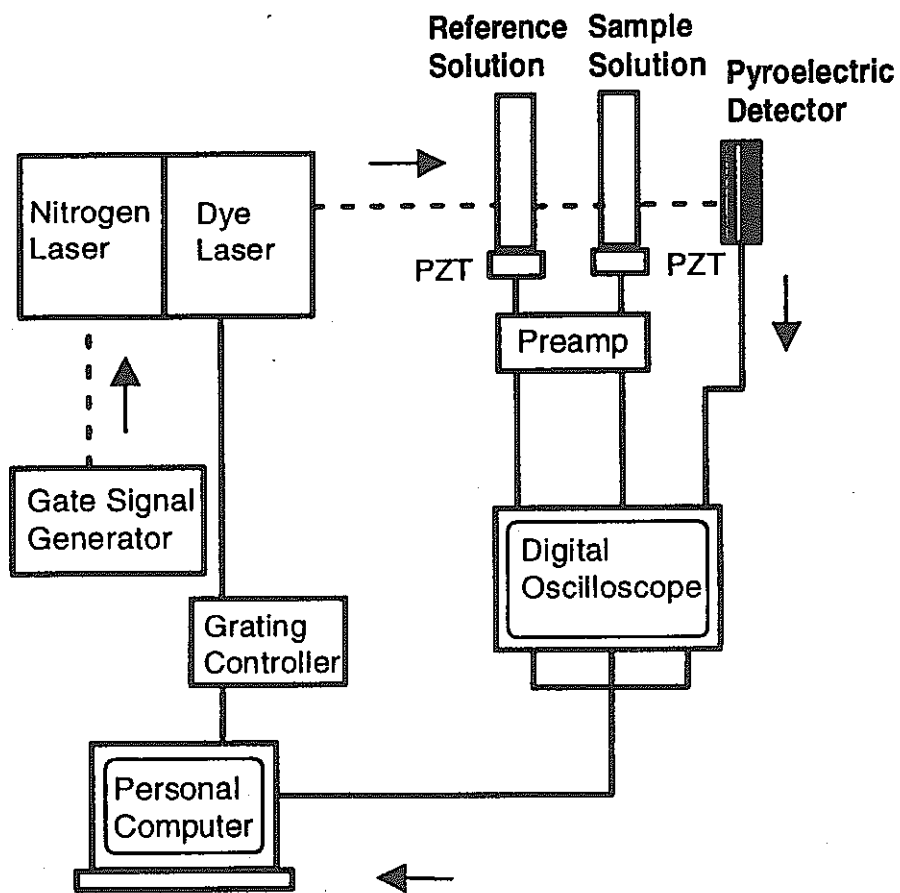


図1.32 レーザー光音響装置のシステム概略図

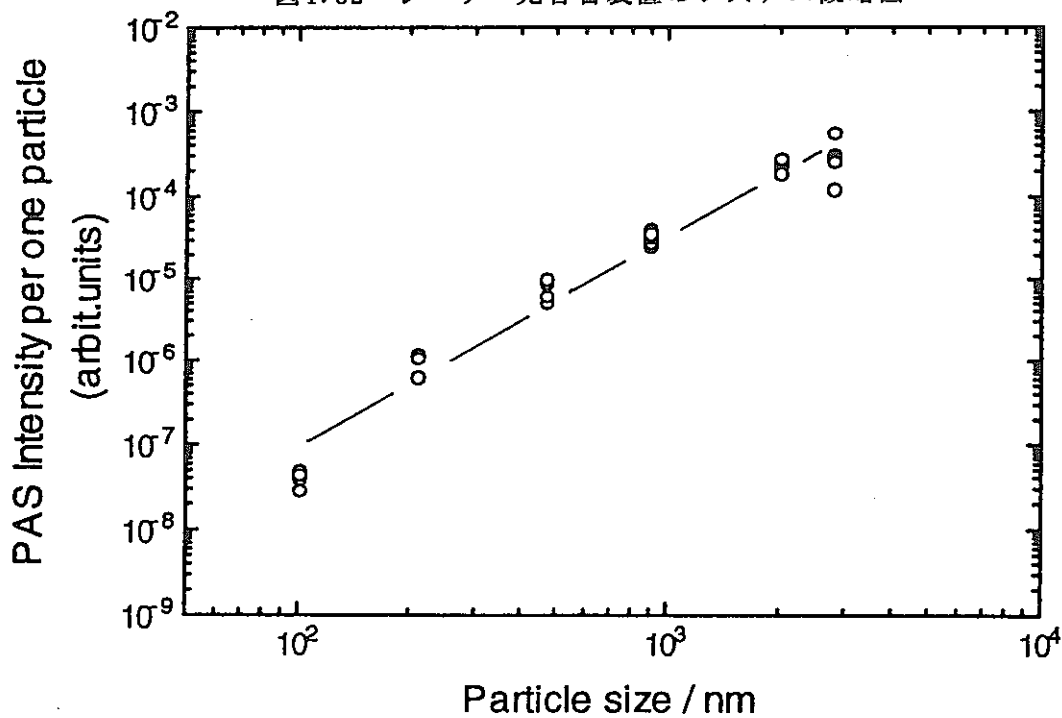


図1.33 ポリスチレン粒子の粒径と1粒子あたりに換算した光音響シグナル強度変化

第2章 TRU核種の溶液化学 に関する研究

2. TRU核種の溶液化学に関する研究

2. 1 アクチニド元素の地球化学的挙動に関する基礎的研究

2.1.1 はじめに

本研究においては、アクチニド元素の地球化学的挙動に関する基礎的研究として、超ウラン元素の加水分解・錯生成反応^[1, 2]および岩石への吸着挙動^[3]に関する実験的研究を進めている。今回は、特に岩石への吸着挙動に関する研究の結果を報告する。

放射性核種の地中移行挙動を評価するため、従来から分配係数(K_d)の概念による測定と解析が行われている。しかしながら、実験で得られるK_d値は本来みかけの定数であって、必ずしも熱力学的諸量のように普遍的な値ではない。このため、報告されているK_d値には大きな不確実性が伴うのが一般的である。本研究では、この状況を打開するため、吸着のメカニズムをより物理的な観点から検討し、普遍的なモデルの整備を進めることを目的としている。

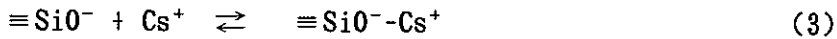
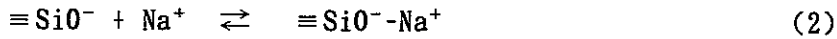
既に、一例として、電気二重層モデルによるNp(V)の吸着挙動の解析を行った^[3]。これに引き続き、現在、Cs等のアルカリ金属イオンを用いてモデルの検証を進めている。これまでのところ、実験においては、次に示すように、高速液体クロマトグラフ法を利用して石英に対するCsの分配係数を測定した。

2.1.2 実験方法

高速液体クロマトグラフ装置、東ソー(株)製HLC-847のステンレス製カラムに、比表面積0.51m²/gの石英粉を充填し、装置に取り付けた。この装置は、検出器にNaIシンチレーション検出器を備えたラジオイオンクロマトグラフ装置である。比表面積の測定はBET法を用いて行われたものである。カラムの内径は4.6mm、長さは分配係数に応じて50mmから250mmのものを用いた。長さが50mmのカラムに充填した石英の重量は約1.0gであった。Csのサンプルとしては、CsNO₃を水に溶解しCs濃度を10⁻⁴Mに調製した水溶液に、放射性トレーサーとして¹³⁴Csを添加したのものを用いた。サンプルのカラムへの導入量は、毎回0.1mlとした。過塩素酸ナトリウムでイオン強度を調整した水溶液を溶離液とし、pHの調整は塩酸および水酸化ナトリウム水溶液を用いた。イオン強度は10⁻¹、10⁻²、10⁻³に調製した。溶離液の流速は0.2ml/minとした。炭酸ガスの影響を排除するため、実験はすべてAr雰囲気グローブボックス中で行った。また、実験は、溶離液のpHの変化がないことを随時確認しながら行った。

2.1.3 結果と考察

得られた結果を電気二重層モデル^[4]により解析した。モデルにおいては、次に示すように、石英表面におけるシラノール基(=SiOH)の電離、シラノール基へのNa⁺およびCs⁺の吸着を考慮した。



解析にあたっては、まずBoltのデータ^[6]を用いてNa⁺に関するパラメータを決定し、これをもとにCs⁺の吸着挙動を解析した。その結果、図2.1に示すように、実験値と計算値はよい一致を示した^[6, 7]。得られたパラメータの値は、(1)式の平衡定数Ka=10^{-5.40}、(2)式のNaの平衡定数 KNa=10^{-0.13}、(3)式のCsの平衡定数KCs=10^{3.03}である。

以上の結果から、Cs⁺などの吸着挙動は今回用いた電気二重層モデルで良く表現できることが明らかとなった。今後は、石英ばかりではなく、花崗岩などの岩石^[8]についても同様の測定と解析を進め、吸着のメカニズムを系統的な観点から解明することが望まれる。

2.1.4 参考文献

- (1) H. Moriyama et al., Radiochim Acta 66/67(1994)73.
- (2) H. Moriyama et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 353, p. 1129, 1995.
- (3) H. Moriyama et al., presented at Migration '95.
- (4) J. A. Davis et al., J. Coll. Inter. Sci. 63(1978)480.
- (5) G. H. Bolt, J. Phys. Chem. 61(1957)1166.
- (6) 北村ほか, 日本原子力学会1995秋の大会要旨集, H57(1995).
- (7) 北村ほか, 京都大学原子炉実験所第30回学術講演会報文集, p. 151, 1996.
- (8) 北村ほか, 日本原子力学会1996春の年会要旨集, 印刷中(1996).

(京都大学原子炉実験所 森山 裕丈)

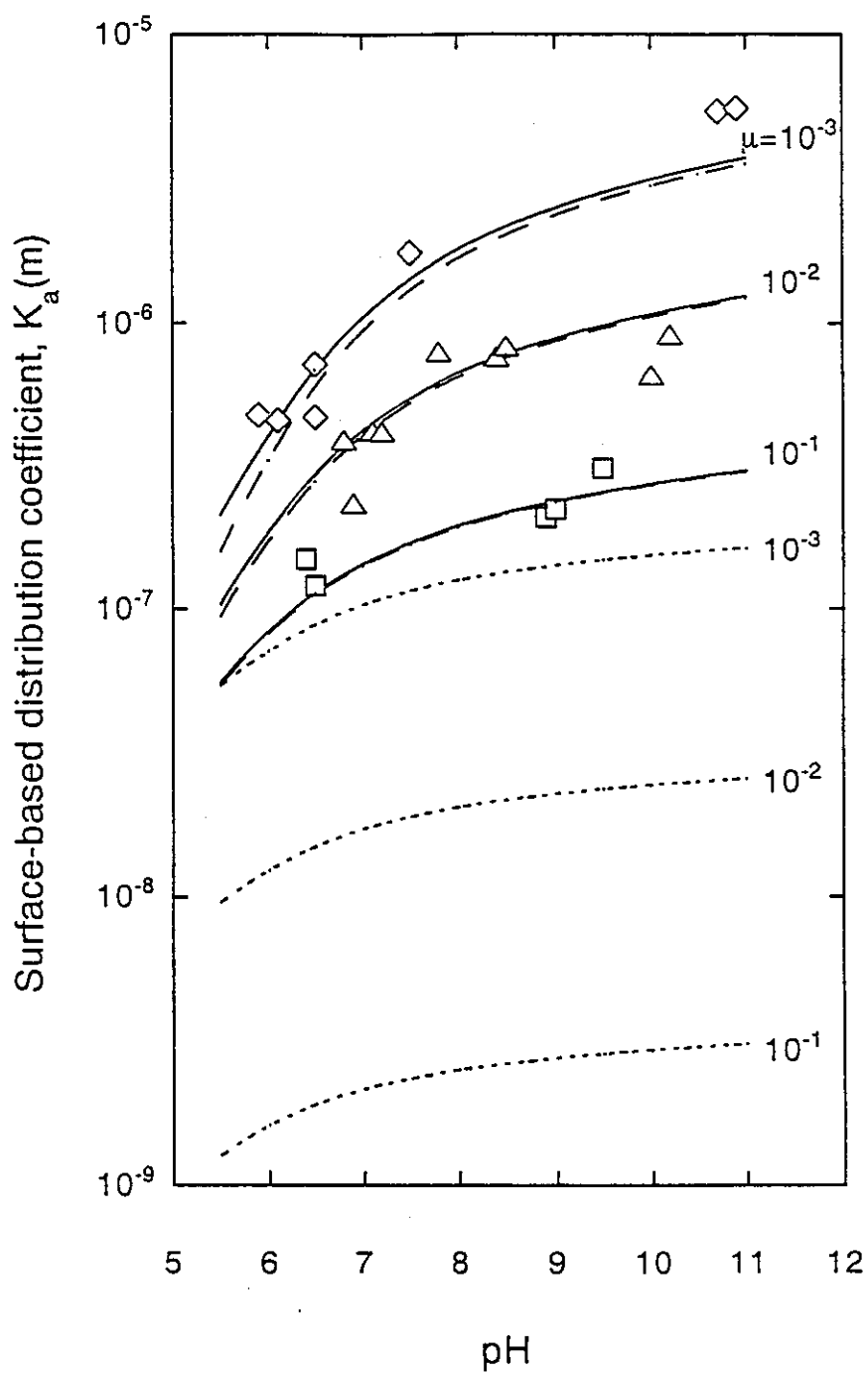


図2.1 石英に対するCs⁺の分配係数のpH依存性. 符号は実験結果、曲線は電気二重層モデルによる解析結果を示す. 破線と点線はそれぞれヘルムホルツ面および拡散層での吸着の寄与を示し、実線はそれらの合計値を示す。

2. 2 環境中の不均質有機物とネプツニウムの相互作用

2.2.1 はじめに

深地層に処分された高レベル廃棄物から、遠い将来、長半減期を持つ放射性核種であるアクチノイドが溶出して生態圏へ移行するプロセスとしては、地下水を媒体とする移行が最も可能性が高いと考えられる。このような移行プロセスにおいて、アクチノイドの挙動を評価する際の基礎となるのは、アクチノイドと岩石の構成成分や地下水中の溶存成分との種々の相互作用（分配や錯生成）である。なかでも自然界における有機分解生成物（フミン物質と総称される）は、土壌や強風化帯のみならず、高レベル廃棄物の処分を考えているような地下数百メートルにおいても、かなりの量が、地下水中の溶存有機物、コロイドや分散微粒子、固体表面への吸着有機物等様々な形態で存在し、アクチノイド等の金属イオンと強く相互作用し、その移行挙動に大きな影響を与えることが近年明らかになりつつある。

こうしたフミン物質は、自然界における様々な有機生体高分子が分解縮合を繰り返して生成する物質で、カルボキシル基、水酸基、アミノ基等を多様な形で含む類縁化合物の集合体（混合物）であり、その分子量も非常に広い範囲で分布している。このため、これらの物質を金属イオンに対する錯生成剤として見た場合、これらは、

- ① 構造、組成、分子量が一樣ではなく、異なる官能基を含むのみならず、同じ官能基でも様々な配置で高分子骨格と結合しているため、その影響を受けて官能基としての性質が変化している（官能基の不均質性）。
- ② 官能基は、網目状に絡み合っておりコロイドやゲルを形成している高分子上にあり、通常の溶液反応に比べてはるかに限られた領域に密集している。このため各官能基およびそれらと金属イオンの相互作用は他の官能基の状態に影響を受ける（高分子電解質効果）。

といった点で、通常の低分子錯生成剤とは異なっている。この結果、金属イオンとフミン物質の相互作用は、pH、イオン強度、ゲルやコロイド高分子の濃度、高分子中の官能基の密度、金属イオンによる官能基占有率などの諸条件に対して、通常の錯生成や分配とは違った依存性を持つ。従って、自然界の有機分解生成物に対する相互作用を定量化して予測に利用できるようにするには、このような点を十分考慮して、これらがどの程度まで均質物質として表せるか、相互作用モデルはどの程度の範囲で適用可能かを評価しておく必要がある。本研究では、放射性廃棄物の地層処分の安全評価上特に重要なネプツニウム（Np(V)）とフミン物質の相互作用を解明することを目的としている。

2.2.2 フミン酸の酸解離特性

金属イオンとフミン物質との相互作用を検討する上で重要な基礎となるのは、フミン物質の分子量分布、フミン物質中の官能基の種類、密度、骨格構造等であるが、フミン物質

は不均一な混合物であるのでその全てを決定することはできない。金属イオンとフミン物質の相互作用は、一般には、近似的に通常の錯生成反応と等しいと考えて、1個ないし数個の相互作用“定数”を用いて表されているが、フミン物質の不均一性のために、どのような官能基が金属イオンと相互作用するのか、その官能基はどれだけ存在するのか、高分子電解質中の官能基の活量はどのように表すのかといった点については統一した取扱いがなされていない。このため相互作用定数は、フミン物質の質量、プロトンに対する解離官能基濃度、金属イオンに対する錯生成容量など異なる物理量を用いて定義されており、それぞれの異同優劣については議論が分かれている。この結果、計算される相互作用定数の pH、イオン強度、金属イオン濃度に対する依存性についても多くの相反する議論がある。従って、金属イオンとフミン物質との相互作用を検討するにあたっては、フミン物質の酸解離容量や錯生成容量が種々の条件によりどの様に変化するかを定量的に把握することが必須となる。

我々はこれまでに、そのうちでも最も基本的と考えられるフミン物質の酸解離特性を定量的に記述する方法を確立するために、市販フミン酸を異なる条件で分別した試料および組成の均一な弱酸性高分子（ポリアクリル酸）を酸塩基滴定し、この結果の解析に基づき、フミン酸の酸解離特性の記述の基礎として均一な弱酸性高分子の酸解離を記述するモデルを確立した。すなわちフミン酸においては、多くの酸解離基が高分子上にあることからくる効果と、組成が不均一である（酸解離基の高分子中での分布や配置が一様でない）ことからくる効果が重なり合っているため、このことからくる複雑さをさけるため、高分子中の酸解離基が一様に分布している均一な弱酸性高分子について酸解離モデルを考察した。

このモデルでは、

- ① 高分子近傍でのイオンの濃度分布は、高分子の密集電荷（および疎水性その他の性質）の影響のためバルク溶液とは異なっている。
- ② 弱酸性高分子の酸解離は、高分子近傍へ分布したプロトンと多塩基酸である高分子との間に起こる平衡である。

と考え、官能基の酸性度（酸解離定数の値）の分布は、高分子上に密集する電荷の効果とは切り離して、分子内のプロトン供与サイトおよびプロトン受容サイトの統計的分布により取り扱う。

(1) 酸性基の解離定数の分布

まず、高分子の電荷の影響はここでは考えず、弱酸性高分子は N 個の解離可能プロトンを持つ均質な多塩基酸 H_nR_n (N 量体) であるとする。これまでのモデルは全てこれを N 個の一塩基酸 HR の集まりと考えていたため、高分子ドメインの狭い領域への電荷の濃集効果と一個の巨大分子上に官能基が固定されている効果を明確に区別していなかった。この高分子の弱酸としての逐次解離は、出入りするプロトンを省略して書くと次のようになる（各酸性基が固有の K_i を持つと考える）。

$$\begin{aligned}
H_N R_N &= \overset{K_1}{H_{N-1} R_N^-} = \dots = \overset{K_2}{H_{N-i+1} R_N^{(i-1)-}} = \overset{K_i}{H_{N-i} R_N^{i-}} \dots \\
&= \overset{K_N}{H R_N^{(N-1)-}} = R_N^{N-}
\end{aligned} \tag{1}$$

ここでそれぞれの酸解離定数 K_i は、右向けの反応速度 k_i と左向けの反応速度 k_i' の比に等しいと考えると、

$$K_i = \frac{[H^+]_0 [H_{N-i} R_N^{i-}]}{[H_{N-i+1} R_N^{(i-1)-}]} = \frac{k_i}{k_i'} \tag{2}$$

[] は高分子近傍における有効濃度を考えていることを意味している。この領域における有効濃度（活量）とバルク溶液中のそれぞれの化学種の濃度との関係については次項で考える。さらに式 (1) の逐次解離において、プロトンの結合エネルギーは全て等しいと仮定すると、 $H_{N-i+1} R_N^{(i-1)-}$ の解離反応は統計的には $N-i+1$ 個のうちどのプロトンが解離してもよく、 $H_N R_N$ では N 個のうちどのプロトンが解離してもよいので、 k_i と k_i の反応速度の比は

$$\frac{k_i}{k_i} = \frac{N}{N-i+1} \tag{3}$$

となる。同様に結合反応では、相手となる解離サイトの数を考慮して、

$$\frac{k_i'}{k_i'} = \frac{1}{i} \tag{4}$$

となる。従って両者の解離定数の比は、

$$\frac{K_i}{K_i} = \frac{k_i/k_i'}{K_i/k_i'} = \frac{N-i+1}{N \cdot i} \tag{5}$$

となる。ここで

$$K_1 K_2 \dots K_N = (K_1/N)^N \{N/1\} \{(N-i)/2\} \dots \{2/(N-1)\} \{1/N\} = (K_1/N)^N \tag{6}$$

であるので

$$K_{1/2} = (K_1 K_2 \dots K_N)^{1/N} \tag{7}$$

とおくと $K_i = N K_{1/2}$ となり、

$$K_i = \frac{N-i+1}{i} K_{1/2} \tag{8}$$

として、逐次酸解離定数 K_i の値をその平均値によって表すことができる。

この高分子弱酸の見かけの酸解離定数は、解離度 α を用いて次のように表される。

$$K(\alpha) = \frac{[H^+]_s \alpha}{1 - \alpha} \quad (9)$$

ここで解離度 α は溶液中にある酸解離基のうち解離している基の分率である。すなわち

$$\alpha = \frac{\sum i [H_{N-i} R_N^{i-}]}{N \sum [H_{N-i} R_N^{i-}]} = \frac{[R^-]}{C_R} \quad (10)$$

一方、 i/N は個々の高分子中にある酸解離基のうち解離しているものの分率である。個々の高分子に含まれている酸解離基の数（高分子の重合度） N が非常に大きい場合には、 i/N は α とともに連続的に変化し α に近似的に等しいと考えることができる。言い換えれば、個々の高分子中で解離している酸解離基の分率は、溶液中にある全ての高分子により与えられる酸解離基のうち解離しているものの分率に等しいと考えることができる。従って逐次解離定数 K_i は α を用いて次のように表すことができる。

$$K_i = \frac{N - i + 1}{i} K_{int} = \frac{1 - \alpha}{\alpha} K_{int} \quad (11)$$

(9) 式と (11) 式を結合すると、弱酸性高分子の酸解離はただ一つの固有解離定数 K_{int} と解離度 α を用いて記述できる。

$$K_{int} = [H^+]_s \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right)^n \quad (n = 2) \quad (12)$$

式中の n は、高分子の重合度が十分大きくないときや、含まれる官能基の一部が非常に近接していて互いの電子的な効果により固有の解離定数が他と異なってくるとき、あるいは高分子のコンフォメーション（立体配座）の変化やゲル形成等が外部溶液からアクセスできる官能基の数を制限するような場合には 2 からずれるだろうと予測される。

(2) 高分子上の電荷による静電効果

本モデルでは、高分子上の酸性官能基の解離平衡は、高分子の近傍（表面）へ分布したプロトンと高分子の間に起こる平衡であると考えている。ここまでは、高分子上の酸解離が密集することにより起こるサイトの統計による効果を考慮してきた。一方、反応に関与するそれぞれの高分子 $H_{N-i} R_N^{i-}$ は単量体 R^- と比べて高い電荷を持っているため、この近傍における電荷を持つイオンの分布はバルク溶液におけるものとは異なったものとなっていると考えられる。従って式 (12) における $[H^+]_s$ は、高分子近傍における実効濃度（活量と関係づけられる濃度）を考える必要がある。この領域におけるイオンの分布は次のような電荷中和により表されると考えられる。

$$[Na^+]_s + [H^+]_s = [X^-]_s + [R^-]_s + [OH^-]_s \quad (13)$$

[]_s は高分子の近傍における各イオンの濃度を表しており、NaX はイオン強度を支配する大量の塩を代表している。また [R⁻]_s は [R⁻] を高分子近傍における有効濃度に換算した濃度である。

$$[R^-]_s = \sum_i [H_{N-i} R N^{i-}]. \quad (14)$$

式 (13) は、高分子の近傍（表面付近）のイオンの分布の様子を示すもので、[]_s は必ずしもここで特定の相を形成して電荷中和が制約条件となっていることを示すものではない。高分子がバルク溶液とは物理的に異なる性質を持つ何らかの相を形成すれば、式 (13) の成立は当然であるが、特定の相を形成しないときでも、高分子が解離により過剰の負電荷を持てば、ほんの小さな電荷の分離も非常に大きな電位を形成するので、可能な限り対イオンが高分子近傍に分布してその電荷を打ち消す筈であり、反応に関係のある高分子の近傍でもこのような状況が成立しているだろうというのがこの式の意味である。

このような高分子近傍の領域では、高分子上の電荷の密集による影響が無視できないので、この領域の有効電位を ϕ_s とすると、この領域へのイオンの分布は Poisson-Boltzmann 分布により次のように記述される。

$$[M^{z+}]_s = [M^{z+}] \exp\{(-zF\phi_s)/(RT)\} \quad (15)$$

従って、次のような関係が成立する。

$$K_{.x1} = \frac{[H^+]_s [Na^+]_s}{[H^+] [Na^+]_s} \quad (16)$$

$$K_{.x2} = \frac{[OH^-]_s [X^-]_s}{[OH^-] [X^-]_s} \quad (17)$$

これらのイオンの分布が高分子近傍領域の電位とイオンの電荷のみによってのみ決まるとすれば、 $K_{.x1} = K_{.x2} = 1$ となるが、高分子がバルク溶液とははっきりと性質の異なるゲル相を形成する場合はイオンの選択係数 $K_{.x1}$ や $K_{.x2}$ を 1 ではない値として扱う必要がある。いま $K_{.x1} = K_{.x2} = 1$ として、

$$\frac{[H^+]_s}{[H^+]} = \frac{[Na^+]_s}{[Na^+]} = \frac{[OH^-]_s}{[OH^-]} = \frac{[X^-]_s}{[X^-]} \quad (18)$$

が成立するとして、式 (12) の [H⁺]_s に [Na⁺]_s[H⁺]/[Na⁺] を代入すると

$$K_{int} = [H^+] \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right)^n \left(\frac{[Na^+]_s}{[Na^+]} \right) \quad (19)$$

$$K_{app} = [H^+] \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) = K_{int} \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right)^{n-1} \left(\frac{[Na^+]_s}{[Na^+]} \right) \quad (20)$$

バルク溶液がたいいの場合そうであるようにある程度の塩を含んでいれば、

$$[\text{Na}^+] \gg [\text{H}^+], \quad [\text{X}^-] \gg [\text{OH}^-] \quad (21)$$

が成立するので、式(13)は

$$[\text{Na}^+]_0 = [\text{X}^-]_0 + [\text{R}^-]_0 \quad (22)$$

と簡単化される。

式(12)に現れる高分子近傍の有効濃度 $[\text{H}^+]_0$ は、バルク溶液中の $[\text{H}^+]$ と次のように関係づけられる。式(18)、(22)を $[\text{Na}^+] = [\text{X}^-]$ という条件の下で $[\text{Na}^+]_0 / [\text{Na}^+]$ について解くと、

$$\frac{[\text{Na}^+]_0}{[\text{Na}^+]} = \frac{1}{2} \{(X^2 + 4)^{1/2} + X\} \quad (23)$$

$$X = \frac{[\text{R}^-]_0}{[\text{Na}^+]} = \frac{P[\text{R}^-]}{[\text{Na}^+]} = \frac{PC_{R\alpha}}{[\text{Na}^+]} \quad (24)$$

が得られる。すなわち $[\text{Na}^+]_0 / [\text{Na}^+]$ は $[\text{R}^-]_0 / [\text{Na}^+]$ の関数となっており、 $[\text{R}^-]_0 \gg [\text{Na}^+]$ のとき

$$\frac{[\text{Na}^+]_0}{[\text{Na}^+]} = \frac{[\text{R}^-]_0}{[\text{Na}^+]} \quad (25)$$

$[\text{R}^-]_0 \ll [\text{Na}^+]$ のとき

$$\frac{[\text{Na}^+]_0}{[\text{Na}^+]} = 1 \quad (26)$$

となる。 $P = [\text{R}^-]_0 / [\text{R}^-]$ は、溶液全体の体積と、溶液全体のうち高分子の酸解離反応の起きている高分子近傍の領域の体積との比となっており、高分子の親水性、疎水性や伸張または凝集の程度その他によって決まると考えられる。

(3) モデルの検証

図2.2、図2.3は、式(19)、(20)を用いて、いくつかの $PC_R / [\text{Na}^+]$ の値での $\log\{\alpha / (1-\alpha)\}$ に対する pH および α に対する pK_{app} の曲線を描いたものである。ここで $PC_R / [\text{Na}^+]$ は外部溶液のイオン強度を表す尺度となっている。これらの図を、これまで提唱されてきたモデルに対比させると、図2.2は拡張 Henderson-Hasselbalch 式、図2.3は静電効果モデル式によるプロットに対応している(いずれも図の両軸の直線関係を提唱している)。 $0.2 < \alpha < 0.8$ の範囲ではどちらの曲線も近似的に直線として表せるので、これまでのモデルが提案されてきた理由が理解できるが、より広い α の範囲については Henderson-Hasselbalch 式の方がより好ましいことがわかる。またこれらの図より、イオン強度の影響は、イオン強度が低いときにその変化の影響が見られ、イオン強度が高くな

ると飽和効果によりイオン強度の変化の影響が見られなくなることを示している。

$\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ 対 pH の曲線における勾配と $\text{pH}1/2$ ($\alpha=0.5$ の時の pH) の値はイオン強度の増加とともに減少し、それぞれ 2 および $\text{p}K_{\text{int}}$ に近づく。

本モデルの妥当性を確認するには、種々の弱酸性高分子の滴定をイオン強度を変えて行ったデータが必要であるが、これまでフミン酸を含め高分子弱酸の酸解離に対してイオン強度の影響まで踏み込んで検討した研究が少なく、行われている実験例も少ない。図2.4は報告されているポリマレイン酸の滴定データ^[1]に本モデルを適用した結果である。限界勾配が 2 より小さくなっていることを除き本モデルが弱酸性高分子の酸解離をよく記述していることが分かる。現在さらに本モデルの妥当性を検証するため、種々の分子量（重合度）のポリアクリル酸を用いて種々イオン強度における酸塩基滴定実験を進めている。

2.2.3 マクロ量ネプツニウムの調製

Np(V) とフミン物質の相互作用は、TTA-フェナントロリンによる協同効果抽出系により調べる予定である。単純な低分子錯生成剤との相互作用に対しては、この方法により錯生成定数が得られるが、フミン物質では組成の不均質性や高分子電解質効果があるため、得られる値は、ネプツニウム濃度、pH、イオン強度等により変化する条件付き定数となる。官能基の種類と分布が不均質である場合には、強く相互作用するサイトから順に金属イオンによる占有が起こると考えられる。このため、不均質性を評価する際には、サイト占有率あるいは金属イオン濃度と官能基濃度の比が重要となるので、これらの因子のうち金属イオン濃度は特に重要となる。このためネプツニウムの濃度をトレーサー濃度からマクロ濃度まで変化させる必要があるので、金研附属材料試験炉利用施設を利用して、マクロ量のネプツニウムに関する実験を行う。現在は、これに用いる Np-237 同位体の精製、ネプツニウムの原子価調整、分配比測定における定量手法の開発を行っている。

(1) Np-237 の精製

本施設で使用し得る Np-237 は、これまで何人かの実験者により使用され廃液として貯蔵されていたもので、不明の塩類を含む黄緑がかったチョコレート色の溶液となっており、その放射能的純度も明らかではない。これを以下の手順で単離精製した。

- ① 約 5 MBq (192 mg 相当) の Np-237 を含む出発溶液約 50 ml に濃アンモニア水を加え、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と思われる茶褐色の沈殿を遠心分離により得た。Np は原子価状態によらずこの沈殿に共沈すると考えられる。
- ② 沈殿を 6 M HCl に溶解した後、 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 約 0.75 g を加え、大過剰の NH_4Cl により Np を 4 価に還元した後 9 M HCl-1 M HF を加え、遠心分離により SmF_3 沈殿を得た。Np(IV) は SmF_3 に共沈すると考えられる。

- ③ 沈殿をホウ酸／濃塩酸により 60 - 80 °C の温浴で溶解した後、濃アンモニア水を加え、遠心分離により $\text{Sm}(\text{OH})_3$ の沈殿を得た。 γ 線スペクトロメトリーによる沈殿中の Np-237 の回収率は約 97 % であった。
- ④ 得られた沈殿の約 2/3 を 1:1 HNO_3 約 10 ml に溶解し、陰イオン交換樹脂 Dowex-1 (200-400 mesh、 NO_3^- 型) カラム (樹脂量約 10 ml) に添加した。
- ⑤ 樹脂を 3:1 HNO_3 約 60 ml で洗浄後、0.1 M HNO_3 で Np を溶離した。但し溶離は一度では不完全であったため、樹脂を一定時間放置後溶離する操作を数回繰り返す、全体積約 100 ml の緑色溶液を得た。
- ⑥ 得られた溶液の一部 (2.9 MBq) を、蒸発濃縮後約 2 M の HNO_3 溶液約 50 ml とした。溶液は、緑がかった黄色をしており一部が $\text{Np}(\text{IV})$ から $\text{Np}(\text{VI})$ に変化しているものと思われる。残り (0.8 MBq) は濃 HClO_4 を少量添加し蒸発乾固 (湿塩まで) する操作を数回繰り返した後湿塩を 1 M HClO_4 で溶解し約 20 ml 溶液とした。溶液はピンク色をしており $\text{Np}(\text{VI})$ 溶液が調製できたと考えられる。 α 線スペクトロメトリーによる Np-237 の回収率はほぼ定量的であった。

図2.5に Si 半導体表面障壁型検出器を用いて得た最終試料の α 線スペクトルを示す。5.0 MeV 以上の計数値を放射能不純物と考えて推定した α 放射能純度は $99.98 \pm 0.02 \%$ であった。

(2) 液体シンチレーション法による Np-237 の α 放射能測定

Np-237 の α 放射能の液体シンチレーション法測定では、娘核種の Pa-233 ($t_{1/2} = 27$ d) の β 放射能が随伴する。 α 線と β 線は一般には、 α 線によるシンチレーション発光が、 β 線または γ 線による発光に比べて遅い減少であることを利用したパルス波高弁別法 (PSD 法) により弁別が可能であるが、本研究で用いる測定試料は、塩類を含む水溶液となるので、乳化シンチレータを用いて調製する際のシンチレータゾルの分散状態やクエンチングの程度により、両者の識別が困難である。今回は予備検討として次の 3 種類の試料を調製してその立ち上がり時間スペクトルを得た。

- ① 乳化シンチレータであるシンチゾル (Dojin Scintisol 500) 1 ml に、 Np-237 を含む水溶液試料約 100 μl を分散させ Ar で約 15 分バブルして脱酸素した試料。
- ② 励起効率を改善するために、シンチゾル 500 g にナフタレン 30 g を溶解した溶液 1 ml に、水溶液試料約 100 μl を分散させ Ar でバブルした試料。
- ③ 試料中の水を除去するために水和融解塩抽出法を用いて得た試料。すなわち $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を 45 °C で融解した塩 1 g に水溶液試料約 100 μl を加え、ナフタレン 0.02 g/ml、PBBO 4mg/ml を含む 10 v/v % の TBP-トルエン溶液 1 ml と攪拌して得たシンチゾル相。

図2.6は ①の試料の立ち上がり時間スペクトルである。スペクトルには2本のピークが認められ遅い方のピーク（約 100 ns のピーク）が Np-237 の α 線に相当するが、シンチゾルのみでは α 線と β 線はうまく弁別されていない。図2.7は ②の試料の立ち上がり時間スペクトルである。ナフタレンを加えることにより α 線と β 線によるパルスの弁別が向上し、それぞれのピークはある程度分離している。このスペクトルより α 線の計数率を推定し半導体検出器による結果と比較したところ、ほぼ 100 % の計数値が得られていることがわかった。図2.8は ③の試料のスペクトルである。融解塩抽出により均一相に Np-237 を抽出する事により α 線と β 線がほぼ完全に分離できたが、 α 線による計数率が本来得られるべき値の約 10 % しかなく、Np のシンチレータ相への抽出が不完全であったと考えられる。

2.2.4 まとめ

Np(V) とフミン物質の相互作用を検討するための準備として、

- ① 弱酸性高分子の酸解離を記述するモデルの考察
- ② Np-237 の単離精製と定量手法の検討

を行った。弱酸性高分子の酸解離については、妥当と考えられるモデルを構築したが、モデルの妥当性を検証するためにはさらに詳しい実験を行う必要があり、現在実験を行っている。また、Np-237 の単離精製では、用いることのできる Np-237 の出発溶液は不純物を多量に含む溶液であったが、単離精製の結果、非常によい回収率で、放射能純度がほぼ 100 % の Np-237 が十分量 (3.7 MBq) 得られた。一方、Np-237 の定量法として検討した液体シンチレーション法では、試料を分散させる乳化シンチレータ法より、水和融解塩法による抽出法の方が、娘核種の Pa-233 に由来する β 線をうまく弁別できるが、後者の方法では、抽出操作の追加により手順が煩雑化することや、Np については定量的な抽出が得られないという欠点がある。ナフタレンの添加が α 線と β 線のピークの分離向上に寄与することより、今後は、よりよいシンチレータを探索すること、添加剤の効果を検討することが得策と考えられる。

2.2.5 文献

- (1) Katchalsky, A., Michaeli, I.: Potentiometric Titrations of Polyelectrolyte Gels. J. Polymer Sic., 23, 683 (1957).

(東北大学工学部 朽山 修)

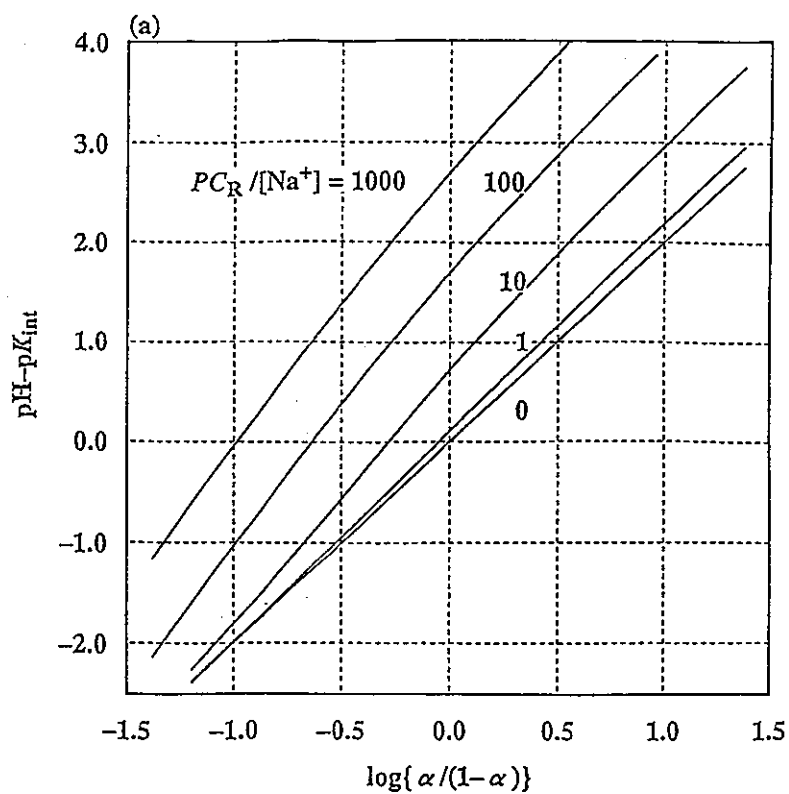


図2.2 モデルによる $\text{pH} - \text{p}K_{1/2}$ の $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ に対する変化

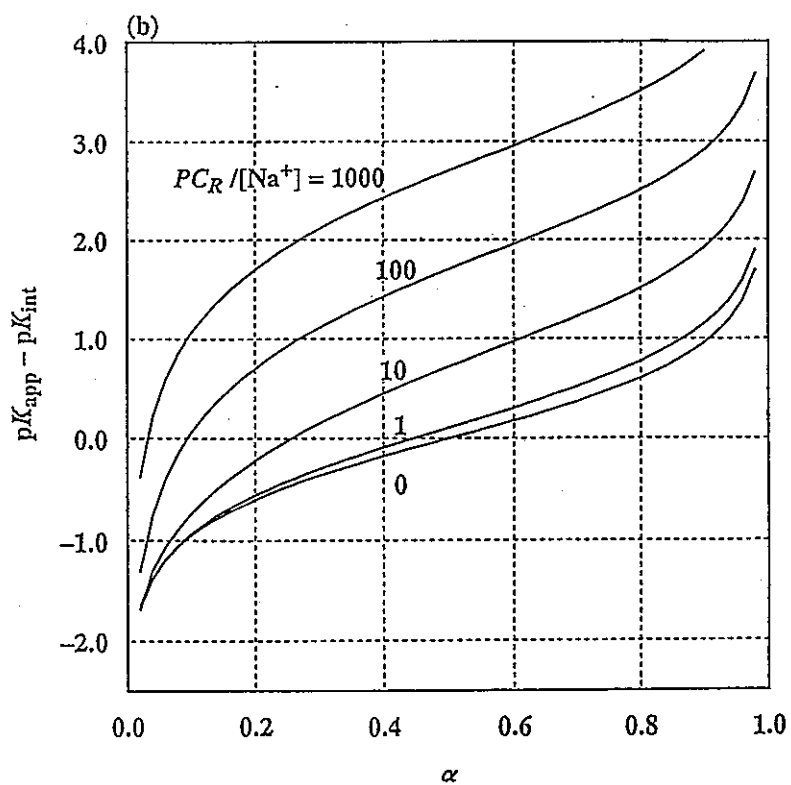


図2.3 モデルによる $\text{p}K_{\text{app}}$ の α に対する変化

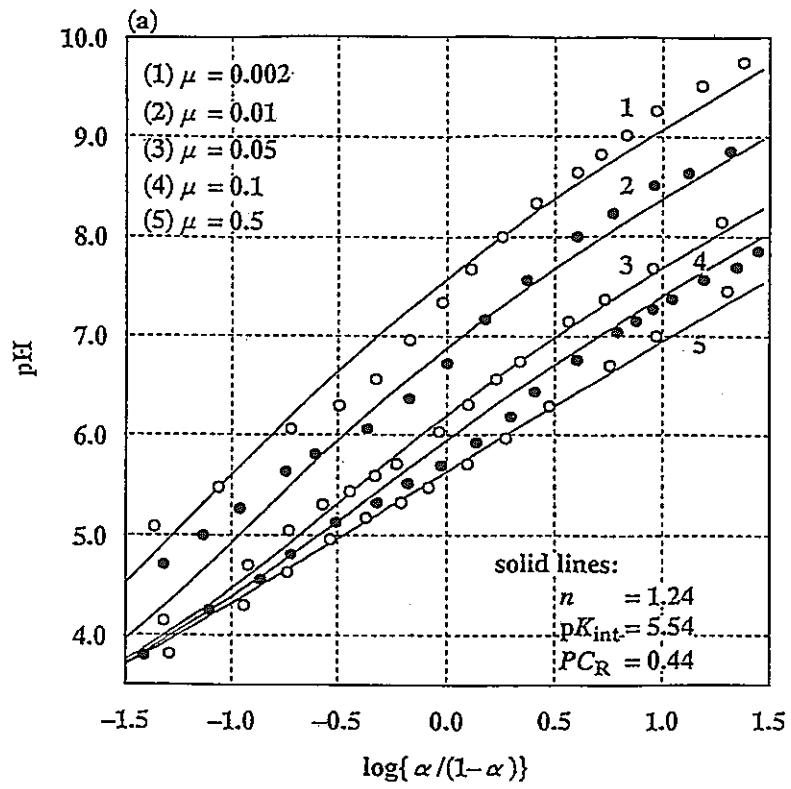


図2.4 ポリマレイン酸の滴定データへのモデルの当てはめ

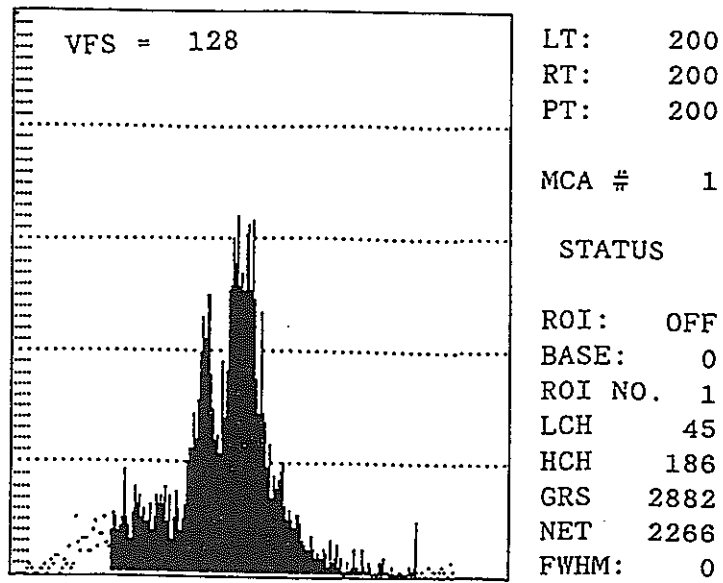


図2.7 試料②（ナフタレン添加）の液体シンチレーション立ち上がり時間スペクトル

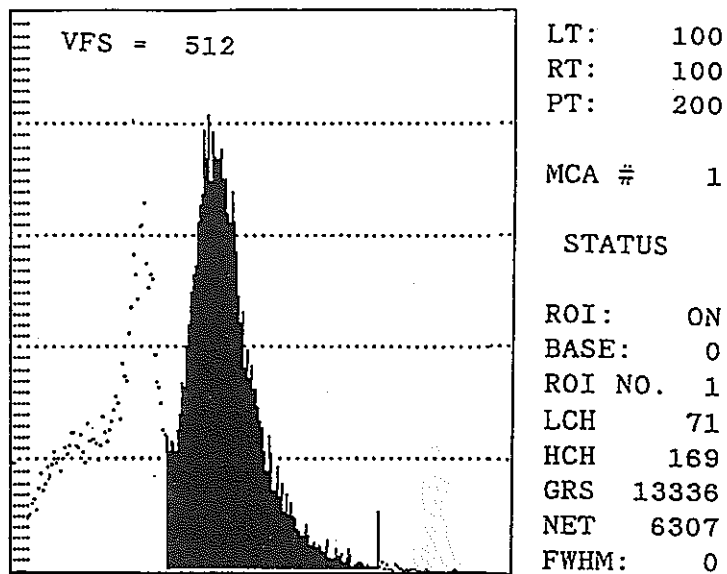


図2.8 試料③（水和融解塩抽出）の液体シンチレーション立ち上がり時間スペクトル

2. 3 Np, Pu, Amの高感度分析定量法に関する実験研究 (I)

弗化サマリウム共沈法の検証

2.3.1 はじめに

従来の超ウラン元素の溶液化学的研究成果は、比較的高濃度の溶液を用いてトレーサー実験によって蓄積されたものである。それに対してニアフィールドにおけるTRU元素の移行挙動は、中性付近の極低濃度の錯形成、酸化還元反応およびそれらに影響された吸着脱着分配平衡により支配されている。これらの反応と平衡を検証するためには、極低濃度のTRU核種についての信頼できる分析定量法が不可欠の実験手法となる。今年度は昨年度予備的に検討し高感度分析定量法として有望であることを確かめた弗化サマリウム共沈法と抽出シンチレータによるPSD測定法のうち、前者について定量法としての検証を行い、ウランとネプツニウムを対象にして酸化数の弁別測定の可能性を検討した。

2.3.2 弗化サマリウム共沈条件と α 線スペクトル測定に関する検討

弗化ランタン共沈法は、アクチノイドのIII・IV価の選択的捕集法として広く用いられているが、ランタンだけでなくその他の希土類元素も共沈担体として利用できる。一方、希

表-2.1 長半減期希土類同位体

核種	存在比 (%)	半減期(年)	比放射能 Bq/mg	放出放射線
^{138}La	0.089	1.35×10^{10}	0.00063	β, γ 789, 1436keV
^{144}Nd	23.87	2.1×10^{15}	0.00001	α 1.83MeV
^{147}Sm	15.07	1.06×10^{11}	0.13	α 2.23MeV
^{148}Sm	11.3	7×10^{15}	0.0000015	α 1.56MeV
^{152}Gd	0.20	1.1×10^{14}	0.0000016	α 2.1MeV
^{176}Lu	2.60	3.62×10^{10}	0.054	β, γ 88, 202, 307keV

土類には、表-2.1のような長半減期の同位体が存在する。これらのなかでサマリウムは、比放射能が大きく α 線のエネルギーがアクチノイド核種の α 線エネルギーと大きく異なっているので、 ^{147}Sm を α 線測定の内標準として、検出器の計数効率とエネルギーの校正を必要としない定量法が可能になると考えられる。そのような測定法を実証するには、先ず、

①弗化サマリウム沈澱を直接 α 線測定試料とする方法、特にサマリウム担体量とエネルギー分解能との関係、

②アクチノイド元素の定量的な共沈条件、特にサマリウム担体の量の2点について検討し、定量的な共沈に必要十分なサマリウムを使用しても、エネルギー分解能のよい α 線スペクトルが測定可能なことを確かめる必要がある。

(1)弗化サマリウム沈澱条件と α 線測定資料作製法

試行錯誤を繰り返し、弗化サマリウム沈澱をポリカーボネイト製のスクリーンタイプのフィルター (Fuji ミクロフィルター; 孔径 $0.22 \mu\text{m}$ 、直径 47mm) 上に吸引ろ過し、両面

粘着テープを用いて、50mm×50mmの大きさのアルミ板上にフィルターを張り付け真空乾燥した試料で¹⁴⁷Smのα線が測定できることを確認した。フィルターとしては、別にNuclipore filterも使用できる。(測定試料を加熱乾燥すると、フィルタが変形しエネルギー分解能が劣化する。)次に、サマリウム量とエネルギー分解能の関係を900mm²のSi検出器(FWHM 35keV)エネルギー分解能を用いて検討した。結果を表-2.2に示す。

表-2.2 サマリウム沈澱膜厚とエネルギー分解能

膜厚 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	FWHM keV
25	40~60
50	50~70
100	50~80
150	80~140
200	~500

約100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の厚さまでは、分解能の有意な劣化なくα線スペクトル測定が可能である。上記のフィルターを使用するとして、サマリウム担体使用量は、1.7mg以下とする必要がある。

図2.9には、サマリウム担体添加量といくつかのアクチノイド元素の共沈率の関係を示した。

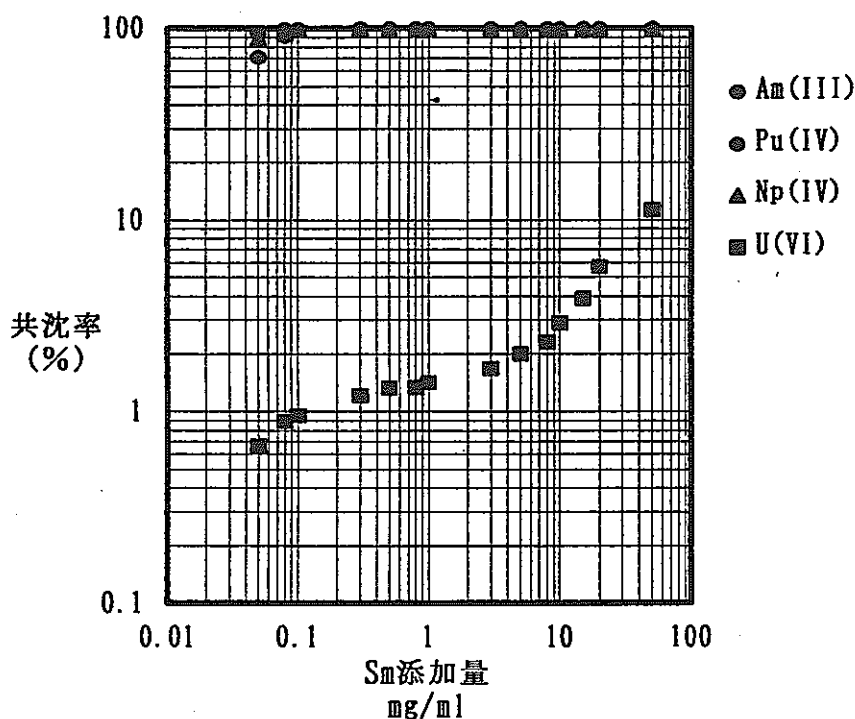


図2.9 サマリウム担体添加量とアクチノイドの共沈率

VI価のウラニルとIII・IV価のアクチノイドとの弁別は、サマリウム添加量0.05~5mg/mlの範囲で可能であるが、分解能への影響を考慮して、試料溶液量20~30mlに1mgのサマリウムを用いることとした。

(2) 酸濃度の影響

共沈率と酸濃度との関係を、硝酸と塩酸について検討した。その結果を図2.10に示す。硝酸では4M以上、塩酸では、9M以上の濃度で急激に共沈率が低下する。定量的な共沈が可能な酸濃度として、1Mから4Mの間が選択できる。

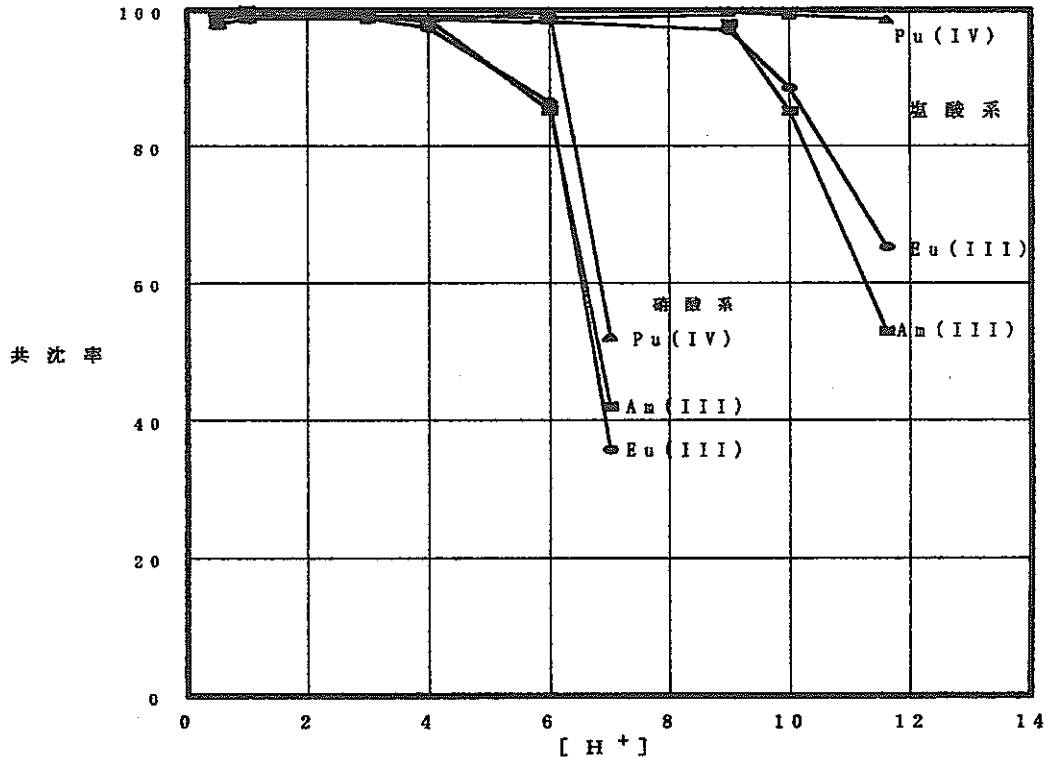


図2.10 共沈率の酸濃度による変化

2.3.3 ウラン・ネプツニウムの還元条件

天然ウラン1mg/mlの希硝酸溶液と8Bq/mlの²³⁷Npの塩酸溶液を用いて、上記の共沈・測定法の検証を進めた。試料として用いた溶液中のウランはIV価であると推定できるが、ネプツニウムはIV価とV価の混合溶液である。そこで還元剤としてFe²⁺とNH₄Iをとりあげ、それを予め添加した場合と添加しない場合のα線スペクトルを比較検討した。その結果を、図2.11、図2.12に示す。

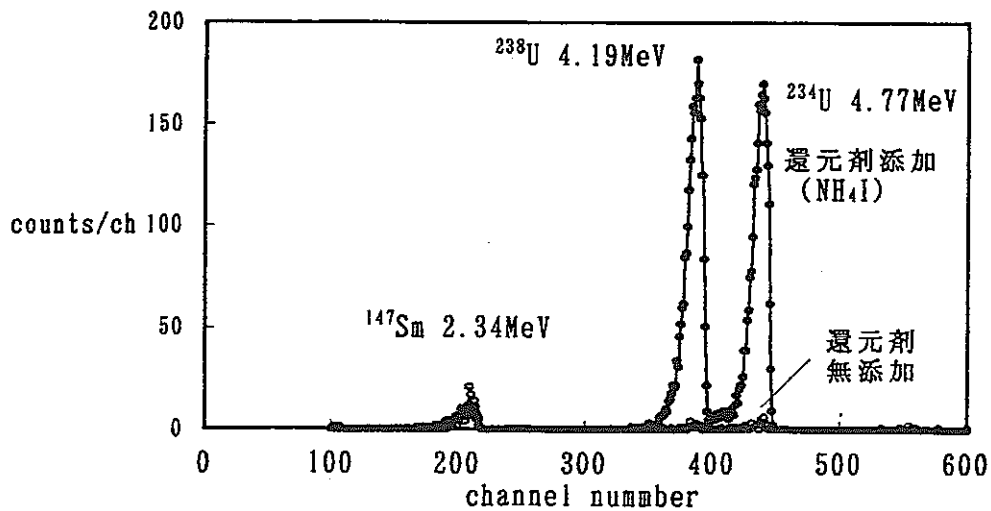


図2.11 SmF_3 -U共沈試料の α 線スペクトル

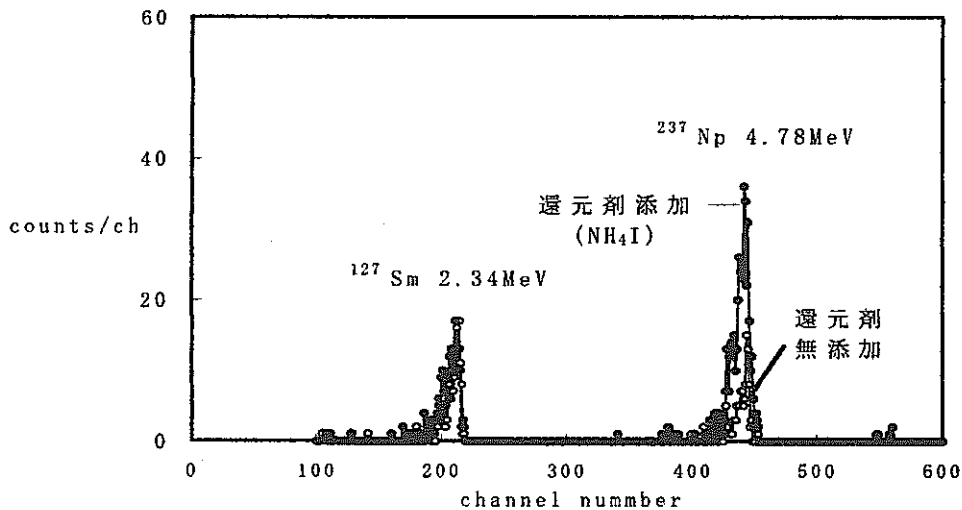


図2.12 SmF_3 -Np共沈試料の α 線スペクトル

ウラン・ネプツニウム共に還元剤を加えると定量的に共沈する。還元剤が存在しない時のウランの共沈率は2%以下であり、ネプツニウムでは、約20%であった。この違いは、原試料溶液中の酸化数の分布を反映したものと推定できる。

還元剤として用いた FeSO_4 と NH_4I に有意な差は認められなかった。今回プルトニウムについての検討を行っていないが、二つの還元剤はいずれもプルトニウム還元にも有効であることが知られている。

2.4.4 酸化数弁別測定法の概要

上記の知見により、アクチノイドの酸化数弁別定量法として、図2.13のようなフローシートを組むことができよう。今後、定量限界・実試料に適用した時の酸化数弁別の有効性等について検討を行う必要がある。

(東北大学金属材料研究所 三頭 聰明)

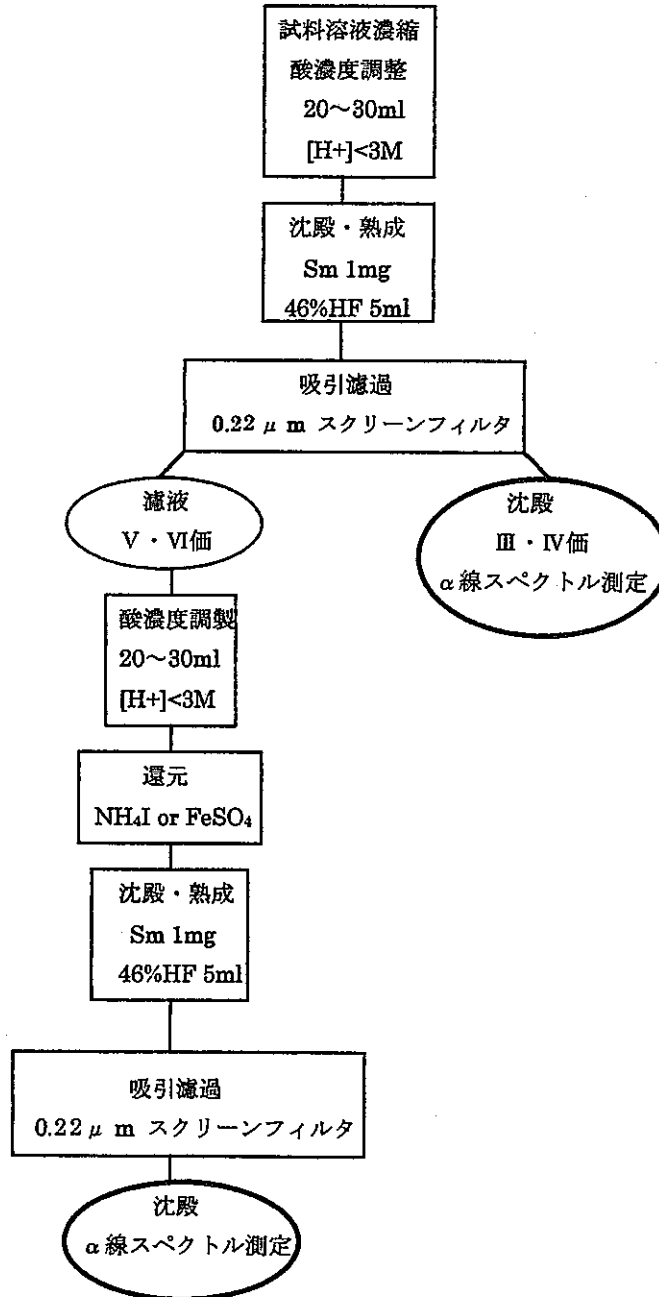


図2.13 低濃度アクチノイド酸化数弁別測定法

2. 4 ニアフィールドにおける界面物質移行に関する予備実験

2.4.1 はじめに

地層処分の性能評価を行うにあたり必要な放射性核種の地球化学挙動は、これまで多くの場合バルク下での挙動観測から理解されてきた。しかし今後、地球化学挙動をメカニズムにまで踏み込んで解明するためには、地層と地下水との固液界面における化学反応をミクロなレベルから観測し、知見・情報を収集、蓄積していく必要がある。本研究では、ニアフィールドにおける固液界面での物質移行解明のために化学量子計算の適用可能性を予備的に検討するとともに、固液界面現象への FTIR/PAS 法の適用性の検討を行った。

2.4.2 固液界面現象への分子軌道法の適用可能性

(1) 序

ニアフィールドにおける緩衝材の有効な候補材であるモンモリロナイト（2：1型粘土鉱物）に対する放射性核種の吸着や水の侵入、膨潤現象などは、粘土鉱物層間における界面現象の例であるとともに、ニアフィールドにおける核種閉じ込め機能確保のためにも重要な現象である。ここでは、核種の吸着（陽イオン交換）に強い影響を及ぼすと考えられている粘土鉱物表面における電子密度の評価に分子軌道法が適用できないかどうかの検討を行った。

(2) 粘土表面電荷

粘土鉱物は一般には負に帯電し、それを中和する形で陽イオンを吸着している。この負電荷の質と量が、粘土鉱物表面の性質や単位層同士の相互作用などに大きく影響することはよく知られている。負電荷の発生機構は、①同型置換によるもの、②縁辺部の OH 基の解離によるもの、に大別されるが、負電荷が生じた時に粘土鉱物中の各原子の電荷がどのように変化するのは、まだ十分にはわかっていない。ただ、縁辺部の OH 基の解離による過剰の電子は残された O 原子に局在し、同型置換由来の過剰の電子は主として表面の O 原子に分布するという暗黙の了解はある。また、2：1型粘土鉱物の場合、四面体置換では過剰の電子は置換位置の3個の表面 O 原子に配分されるが、八面体置換では上下10個の表面 O 原子に配分されるため、四面体置換の方が表面 O 原子1個当たりの電子密度が高く、従ってより電子供与性が強いという考えもある。

これらの過剰の電子の分布に関する理解は、実験によって確認されたものではない。また実際に粘土鉱物の構成原子の1つ1つについて電荷量を実験的に求めることは困難である。しかし、粘土鉱物中の各原子の電荷を知ることは、陽イオン交換現象をはじめとする粘土鉱物の諸性質を理解するために重要であると考えられる。

(3) 分子軌道法計算について

今、 ϕ_1 から ϕ_{2n} までの異なるエネルギー準位（1 電子軌道エネルギー）を考える。 ϕ_n までの準位に 2 つずつの電子が入っているとす。これに対応する全電子波動関数を書いてみると、例えば次のような Hartree 積と呼ばれる波動関数を書ける。

$$\phi_1(1)\alpha(1) \cdot \phi_1(2)\beta(2) \cdot \phi_2(3)\alpha(3) \cdot \phi_2(4)\beta(4) \cdots \phi_n(2n)\beta(2n)$$

ここで、 α と β はスピン関数である。電子を入れ換えると全部で $(2n)!$ 通りの Hartree 積が書けるが、 $2n$ 個の電子は物理的には同じ電子であって区別できないから、これら $(2n)!$ の Hartree 積の全てを対等に扱って分子の電子状態を記述する必要がある。そこで、上の電子配置に対応する全電子波動関数 Ψ として、次のような Slater 行列式を採用する。

$$\begin{aligned} \Psi(1, 2, \dots, 2n) &= [(2n)!]^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \cdots & \phi_n(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & \cdots & \phi_n(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(2n)\alpha(2n) & \phi_1(2n)\beta(2n) & \cdots & \phi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix} \\ &= [(2n)!]^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^P \bar{P} \{ \phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2) \cdots \phi_n(2n)\beta(2n) \} \end{aligned}$$

但し、 P は順列 $1, 2, \dots, 2n$ の「交換 (Permutation)」を表す演算子で、 P はその「交換」の回数である。上式は対角項だけを表示して次のように略記することが多い。

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n) = \left| \phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2) \cdots \phi_n(2n)\beta(2n) \right|$$

Slater 行列式は行列式であるから Pauli の排他律の要請通り、2 個の電子の交換に対して「反対称性」を示す。また、展開してみればわかるように、 $(2n)!$ 個の Hartree 積で表される状態の「重ね合わせ」として表現されている。

Slater 行列式を構成している n 個の 1 電子分子軌道 ϕ_i は適当な数の原子軌道（基底関数） χ_μ の一次結合で近似する。

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^m \chi_\mu C_{\mu i}$$

これをLCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) 近似という。

係数の組 $\{C_{\mu i}\}$ は、各分子軌道 ϕ_i が互いに直交しているという条件 ($S_{ij} = \delta_{ij}$) のもとで、全電子エネルギー E の期待値 ε が極小値を取るように Lagrange の未定乗数法を使って定める。この方法 (Hartree-Fock-Roothaan の方法) は Schrodinger 方程式を解くことと同等である。

全電子のエネルギーの期待値 ε を計算するとき、電子に比べて圧倒的に重い原子核は、電子の運動を考える際には、じっとその平衡位置にとどまっていると考える (Born - Oppenheimer の近似)。

Slater 行列式 ψ を用いて全電子エネルギー ε を表式を求めると

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \int \Psi^* H \Psi d\tau \\ &= 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned}$$

となる。 H_{ii} , J_{ij} , K_{ij} はそれぞれ分子軌道 ϕ_i , ϕ_j で表したコア積分 (電子の運動エネルギーと電子と殻 (= Core) との静電エネルギーの和)、(2電子) クーロン積分、(2電子) 交換積分である。 K_{ij} が表れるのは、Pauli の排他律を適用することによってパラレルスピン間の相関を考慮に入れた結果である。

H_{ii} , J_{ij} , K_{ij} および S_{ij} を LCAO 近似を用いて原子軌道の組 $\{\chi_{\mu}\}$ の表式に改め、直交規格化条件 ($S_{ij} = \delta_{ij}$) を束縛条件とする Lagrange の未定乗数法を実行する。すなわち、各 $C_{\mu i}$ を変数とみたとて

$$G = \varepsilon - 2 \sum_i \sum_j \varepsilon_j (S_{ij} - \delta_{ij}) = \varepsilon - 2 \sum_i \varepsilon_i (S_{ii} - 1)$$

の変分 δG を 0 に置く。未定乗数 ε_i は、分子軌道 ϕ_i のエネルギー準位、つまり 1 電子軌道エネルギーである。

m 個の基底関数 $\{\chi_{\mu}\}$ の一次結合で表した n 個の分子軌道 $\{\phi_i\}$ を用いて $2n$ 電子系の Slater 行列を作った場合、上記の Lagrange 未定乗数法を実行すると、 n 組の m 元一次連立方程式

$$\sum_{\nu=1}^m (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0$$

($i = 1, 2, \dots, n$ の各 i に対して、 $m = 1, 2, \dots, m$ で m 本) に達する。この式を正準形の「Hartree-Fock-Roothaan の式」という。

ここに、 $F_{\mu\nu}$ は Fock 行列要素と呼ばれるもので、 $S_{\mu\nu}$ は原子軌道間の重なり積分である。

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda}^m \sum_{\sigma}^m P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - 1/2(\mu\sigma|\lambda\nu)]$$

ただし

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} \bar{h} \chi_{\nu} d\tau \quad (\text{コア積分})$$

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_j^n C_{\lambda j} C_{\sigma j} \quad (\text{結合次数 Bond order})$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda}(2) \chi_{\sigma}(2) d\tau \quad (2 \text{ 電子反発積分})$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} \chi_{\nu} d\tau \quad (\text{重なり積分})$$

計算機により $\{C_{\lambda i}\}$ を求めるためには、永年行列式 = 0 とするのではなく、行列の形の固有方程式に還元してから解く。

$$\begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1m} \\ F_{21} & F_{22} & \cdots & F_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{m1} & F_{m2} & \cdots & F_{mm} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1n} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{m1} & C_{m2} & \cdots & C_{mn} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots & S_{1m} \\ S_{21} & S_{22} & \cdots & S_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{m1} & S_{m2} & \cdots & S_{mm} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1n} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{m1} & C_{m2} & \cdots & C_{mn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_1 & & & 0 \\ & \epsilon_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \epsilon_n \end{bmatrix}$$

それぞれの行列を F , C , S , ϵ_D と表示すると、上式は

$$FC = SC\varepsilon_D$$

となる。ここで、 ε_D は対角行列である。

一方、Lagrange の未定乗数法の束縛条件に使った分子軌道 $\{\phi_i\}$ 間の直交規格化条件は、

$$S_{ij} = \delta_{ij} = \sum_{\mu}^m \sum_{\nu}^m C_{\mu i} C_{\nu j} S_{\mu\nu} = C_i^T S C_j$$

(C_i, C_j は列ベクトル) であり、全ての i, j の組の分をまとめて行列で書くと、

$$C^T S C = I \quad (\text{単位行列})$$

結局、分子軌道を求めるには

$$FC = SC\varepsilon_D \quad (\text{Hartree-Fock-Roothaan の式}) \quad (1)$$

$$C^T S C = I \quad (\text{分子軌道間の直交規格化条件}) \quad (2)$$

を連立させて解けば良いことになる。

ここで、 F は $\{F_{\mu\nu}\}$ を要素とする Fock 行列、 C は固有ベクトル行列、 S は重なり積分行列、 ε_D は固有値行列である。 ε_D 行列の対角項は各 ϕ_i に対応するエネルギー準位であり、 C 行列を見るとその各 ε_i に対応する LCAO 係数 $\{C_{\mu i}\}$ が縦に 1 列に並んでいる。 F 行列は実数からなる対称行列なので、固有値 ε_i は全て実数となり、 C 行列も実数行列となる。

拡張ヒュッケル法以外の半経験的分子軌道法、例えば MOPAC に入っている MINDO/3 法、MNDO 法、AM1 法、PM3 法などでは全て「Zero Differential Overlap (ZDO) の近似」を採用している。これは、被積分関数に、 μ と ν が異なる $\chi_{\mu}(1)\chi_{\nu}(1)$ の形の積、すなわち Differential Overlap (積分重なり) が出てきたら、有無を言わずそれを 0 とする近似であり、重なり積分 $S_{\mu\nu}$ に関して言えば $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$ 、従って $S = I$ となる。結局 (1) 式と (2) 式は

$$FC = C\varepsilon_D \quad (\text{Hartree-Fock-Roothaan の式}) \quad (3)$$

$$C^T C = I \quad (\text{分子軌道間の直交規格化条件}) \quad (4)$$

と書ける。この 2 つの連立式が、半経験的分子軌道法において最終的に解くべき方程式となる。

ab initio 分子軌道法では、(1) 式と (2) 式を「初めから (ab initio)」できるだけ近

似しないて解く。長所は、a) 使用する基底関数および計算方法、例えば、Hartree-Fock (HF) レベルの計算ですませるのか、あるいは電子配置間相互作用 (CI) や MP (Moller Plesset) 摂動法のレベルまで計算するか、に応じた精度が期待できる、b) 結合距離で、 $\pm 0.01 \text{ \AA}$ 、挟角 $\pm 1 \sim 2^\circ$ 、2面角 $\pm 5 \sim 10^\circ$ の精度で構造が求まる、などである。

短所としては、a) 構造は HF レベルの計算でほぼ満足できるが、エネルギーや電荷分布 (双極子モーメント) などは CI や MP 摂動法が必要となり、長い計算時間と大きなメモリが必要であること、b) 精度の良い計算は水素原子以外の原子 (重原子という) が5個くらいでできている分子に限られること、などが挙げられる。

半経験的分子軌道法では、 $S = I$ の近似と各種パラメータを使って計算した積分値とを用いて、(3) 式と (4) 式を解く。長所は、a) 大きな分子の計算ができる、b) 計算が早い、c) *ab initio* 法とは違って電子相関の効果は用いるパラメータを通して自動的に取り込まれている、などであり、短所は、計算結果の全てはパラメータ次第であり、パラメータの決定時に考慮されなかった分子群に属する分子を新たに計算した場合には正しい結果が得られるという保証がないということである。しかし、それでも有用な計算結果が得られるので、計算化学では多用されている。

本研究で用いている MOPAC で求められる物理量とそれによって得られる情報を以下に列挙する。

a) 固有値 ϵ_D

1 電子軌道エネルギー、イオン化ポテンシャル、電子親和力、励起エネルギー

b) 固有ベクトル C

分子軌道の形・・・フロンティア電子密度と配向原理、局在化軌道

密度行列・・・電子密度、結合次数、正味電荷

Mulliken Population 解析

c) 構造最適化

平衡構造、遷移状態の構造、反応座標の追跡

d) エネルギー分割

1 中心、2 中心 (結合) エネルギー → 反応論

e) ポテンシャル局面

反応の追跡

f) エネルギーの一次微分 (つまり「力」)

反応の追跡 (力の緩和する方向)、構造の変形 (Jahn-Teller 効果)

g) エネルギーの二次微分 (つまり「力の定数」)

力の定数 (= 結合の強さ) → 反応論

基準振動 (赤外、ラマン)

零点振動エネルギー、エンタルピー、エントロピー、比熱
自由エネルギー、分配関数

遷移状態の判定、反応速度定数 (Eyring の絶対反応速度論の適用)

- h) 一次元高分子の最適化構造、強度、ヤング率。二次元 (層状)、三次元 (固体) のバンド構造 (電子状態およびホノンの状態について)
- i) 分極率、静的および周波数依存の超分極率 (非線形光学材料)
- j) Electrostatic Potential 法による有効正味電荷の計算
- k) COSMO 法 (Conductor-like Screening Model) による溶液中の分子の計算 (溶媒効果の計算)

(4) 計算方法

図2.14は、Si を中心とした正四面体シートと Al を中心とした正八面体シートからなる 2 : 1 型粘土構造物を模擬したクラスターモデルである。ここで、Si-O 結合距離を 1.62 Å、四面体中の Al-O 結合距離を 1.77Åとし、正四面体と正八面体の理想構造を仮定して構築した^[1]。クラスターの端は H 原子で閉じたが、この H 原子はクラスターに本来続くべき粘土鉱物の構造の一部を代表するとともに、縁辺部の OH 基の構成原子ともみなすことができる。

このモデルに対して、半経験的分子軌道計算プログラム MOPAC (Version 6.0; J. P. S. Stewart) に含まれる PM3 法を用い以下の 3 通りについて計算を行った。

- ① 図2.14のモデルについての電荷分布計算
- ② Si を Al に同型置換し負電荷を1つ余らせた構造についての電荷分布計算
- ③ Al を Mg などのアルカリ土類金属に同型置換し負電荷を1つ余らせた構造についての電荷分布計算

但し、MOPAC (Version 6.0) では Mg 等のアルカリ土類金属についての計算を行うためのパラメータが備えられていないために、完全に価電子を失った2価の原子を模擬するためにスパークル (++) を用いて計算を行った。

(5) 結果と今後の課題

表2.3に計算結果を示す。価電子の分布が小さく、表面に出現する負電荷も (1) ~ (3) の計算結果を通じて小さいことがわかった。また、Si の Al 置換による余剰負電荷が周辺の O 原子に局在せず、周囲に大きく広がること、ならびに Al(1) のスパークル置換による余剰負電荷が表面まで分布せず Al(1) 周辺の O 原子に局在することがわかった。

しかし、実際の交換性陽イオン吸着サイトは、やはり表面あるいは Si-O の O 原子近傍にある。それは、これらの O 原子が表面に位置し、負に帯電しているという当たり前の理由の他に、特に四面体置換と Si-OH 基解離の場合、最高被占軌道の係数がこれらの O 原子

で最も大きく、電子を与えやすいサイトになっていることによるものと考えられる。八面体置換の場合には、この係数は内部と表面の O 原子でほぼ等しい。四面体置換と八面体置換の粘土鉱物の表面特性の差は、従来言われてきたような表面原子の負電荷の違いではなく、最高被占軌道の係数の違いならびに電荷密度から求められる単位層の分極率の違いに原因がある可能性が示唆されている。

今後は、粘土鉱物表面あるいはニアフィールドで重要となる種々の固相表面（すべて固液界面となる）における、イオンの吸着挙動を電荷密度の観点から明らかにしていく必要がある。また、この場合、当然水分子も考慮に入れなければならない。これらは、例えば粘土鉱物の膨潤性や陽イオン選択性、モンモリロナイトに吸着した Na イオンは脱水条件下でルイス酸性を示す理由（NaCl 結晶中の Na イオンは酸性を示さない）など、固液界面物質移行解明の基礎的知見を与えるものとなる。

2.4.3 固液界面現象への FTIR/PAS の適用可能性

(1) 序

高レベル放射性廃棄物処分の安全評価を行う場合、地下水中に存在するフミン酸などの有機物とベントナイト、岩石・鉱物との相互作用や有機物と放射性核種との相互作用などを解明する必要がある。有機物が関係する相互作用に関してはこれまでに多くの研究が報告されているが、有機物が有する官能基がどのように寄与するかはまだ十分にはわかっていない。そこで本研究では、鉄酸化物表面における有機物の吸着挙動を明らかにするために、FT-IR / PASを用いてその適用可能性の検討を試みた。

(2) 実験方法

実験は、FT-IR分光装置（Shimadzu FT-IR 8200）に光音響分光測定セル（MTEC、PA Model 200）を設置して行った。サンプル試料には鉄酸化物として Fe_3O_4 （純度 99.9 %、フルウチ化学）を、また有機物としてカルボキシル基を有するEDTA・2Na（米山薬品工業）を使用した。EDTAを蒸留水に溶解させ、濃度を 0.1 M に調整した。 Fe_3O_4 試料に EDTA 溶液を添加し、15 時間静置後 PAS 測定を行った。測定積算回数は 100 回とした。また、PAS 信号の再現性の確認も行った。なお、実験はすべて室温、大気雰囲気で行っている。

(3) 結果と今後の課題

0.1 M EDTA 溶液を吸着させた Fe_3O_4 試料から得られた光音響スペクトルの測定例を図2.15 に示す。EDTA に関して観測されたピークの帰属を行ったところ、 COO^- に関して赤外活性である 1595 cm^{-1} および 1336 cm^{-1} における吸収が観測されていることがわかった^[2]。しかし、 $C=O$ に関するピークが予想される 1690 cm^{-1} 付近には光音響信号のピークは観測されなかった。他のピークの帰属に関しては現在検討を行っているところである。

本研究の結果は、金属酸化物表面における有機物官能基の吸着への寄与の様子をFT-IR / PAS により解明できる可能性があることを示唆していると思われる。このため、今後は固液界面現象に適用するための条件の確認、EDTA の官能基 (Na 型と H 型) による違い、固相を純葉系から天然産に置き換えた時の違い、水自体の界面現象などを検討し、光学的手法による固液界面現象の解明のための基礎的知見の取得を行う。

2.4.4 参考文献

- (1) 松枝直人、逸見彰男、吉永長則、粘土科学、第30巻、240 (1991)。
- (2) J. Ryczkowski, Proceedings of 9th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy, Vol.2089, 182 (1993)。

(東京大学 長崎 晋也)

表2.3 粘土鉱物の電荷分布の計算結果

Charge on atoms in each cluster model charge(electron density)				
	Original (our work)	Si(1)→Al	Al→++	without H(1)
Si(1)	1.29(2.71)	1.03(1.97) ₁₎	1.87(2.13)	1.59(2.41)
Si(2)	1.28(2.72)	1.82(2.18)	1.89(2.14)	1.85(2.15)
Al(1)	0.91(2.09)	1.22(1.78)	2.00(0.00) ₂₎	1.21(1.79)
Al(2)	0.71(2.29)	1.24(1.76)	1.28(1.72)	1.24(1.76)
O(1)	-0.61(6.61)	-0.85(6.85)	-0.93(6.93)	-0.91(6.91)
O(2)	-0.52(6.52)	-0.67(6.67)	-0.73(6.73)	-0.97(6.97)
O(3)	-0.51(6.51)	-0.66(6.66)	-0.74(6.74)	-0.71(6.71)
O(4)	-0.54(6.54)	-0.68(6.68)	-1.07(7.07)	-0.81(6.81)
H(1)	0.20(0.80)	0.20(0.80)	0.25(0.75)	-----
1)Values for Al. 2)Values for sparcle(++).				

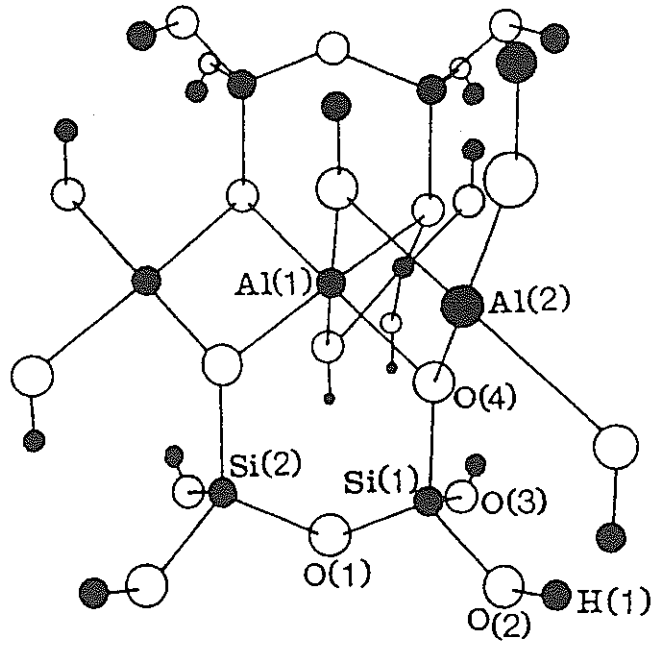


図2.14 2:1型粘土鉱物クラスターモデル

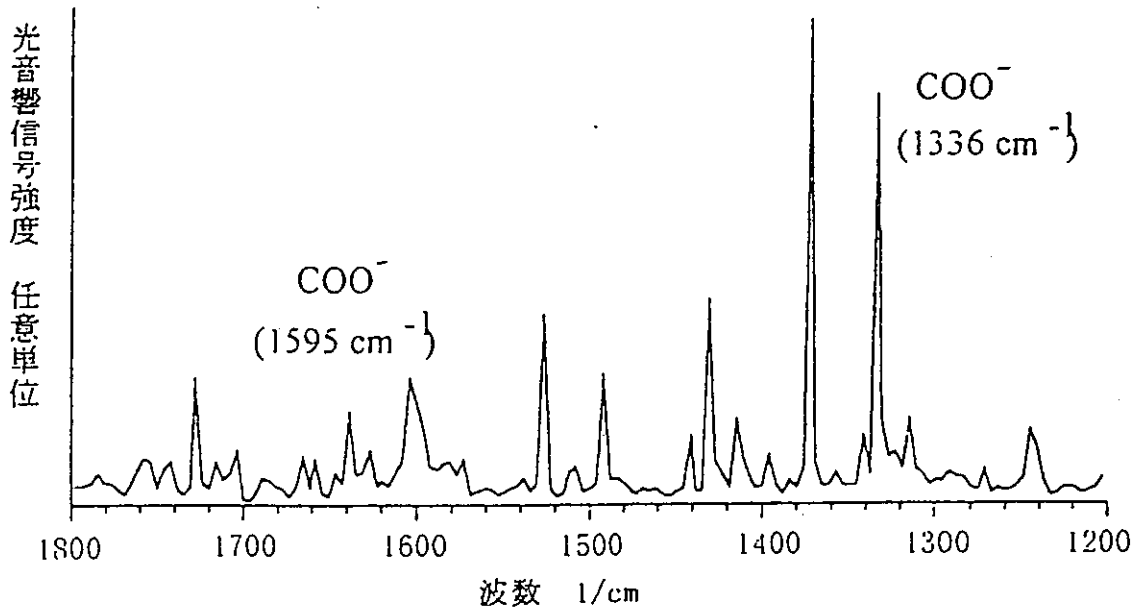


図2.15 EDTAを吸着させた Fe_3O_4 のFTIR/PAS信号

目次

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
- 1. 4 原子核変換の速度・放射性崩壊の速度
 - 1.4.1 崩壊の法則
 - 1.4.2 壊変率・半減期・平均寿命・分岐崩壊
 - 1.4.3 逐次崩壊・核変換連鎖
 - 1.4.4 放射平衡・永年平衡・過渡平衡
- 1. 5 天然に存在する放射性核種
 - 1.5.1 誘導天然放射性核種
 - 1.5.2 一次天然放射性同位体
 - 1.5.3 ウラン、トリウム及びその崩壊系列
 - 1.5.4 オクロ現象

第2章 水溶液中のアクチノイドイオン

- 2. 1 周期表とアクチノイド
- 2. 2 アクチノイドの電子構造
 - 2.2.1 アクチノイドの化学的性質と電子構造
 - 2.2.2 アクチノイドの電子配置と原子価軌道
 - 2.2.3 軌道のひろがり：f軌道の遍歴性(inineracy)
- 2. 3 アクチノイド金属
 - 2.3.1 アクチノイド金属の調整
 - 2.3.2 アクチノイド金属の性質

第3章 アクチノイド元素の地球化学的挙動

- 3. 1 溶解度と溶存種
- 3. 2 錯生成反応と安定度定数
- 3. 3 固相への分配係数

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。MaxwellとBoltzmann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さえ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、放射能に α 崩壊・ β 崩壊・ 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次々に明らかにされた。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こ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 Sklodowska 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嘱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、ヘリウムの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的最も強力な手段は検電器であった。トリウムの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。その当時迄に既に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 $^{14}\text{N} + \alpha = ^{17}\text{O} + \text{H}$ 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確認され、ウラン鉱石から分離された放射性物質から発生する放射線によって火傷が発症することも認められていた。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結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。

その後の研究開発が世界の政治情勢の影響を強く受け、原子爆弾の開発のためのマンハッタン計画の成功が、原子力平和利用開発と超ウラン元素の発見に結びついたことは歴史の示す通りである。超ウラン元素発見の経過については、後の節で記述する。

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。

一般的に放射性核種と安定核種には明確な区別があると考えられている。しかし、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難しく、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、半減期が 10^{16} 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、放射能が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。

J I S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、電荷分布または核力の及ぶ領域を表わす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、電荷と質量の一様分布を仮定した平均半径(R)の一つの経験式

$$R = r_0 \times A^{1/3} \quad (1)$$

によって非常によく近似できる。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。

正確には、電荷分布と質量分布とは区別しなくてはならない。重粒子散乱においても中性子と荷電粒子とではクーロンポテンシャルが働くかどうかの違いがある。散乱実験の結果、核力のポテンシャルは(1)式から期待される単純な井戸型ではなく、原子核の内部では一定であるが核の表面の近傍で勾配を持ったWood-Saxonの式 $V(r) = V_0 / [1 + \exp((r - R_0)/a_0)]$ でよく近似できることが解っている。ここでrは原子核中心からの距離、 R_0 は $V = 0.5V_0$ となる核力ポテンシャルの半価厚、 a_0 定数である。陽子散乱の結果によると、 $V/V_0 = 0.9$ から $V/V_0 = 0.1$ に変化する表面の厚みは殆どの原子核で2~2.3fmの範囲にあり、半価厚については $r_0 = 1.25\text{fm}$ として(1)式が広い範囲で成立する。一方、電荷分布についてもWood-Saxon型の $\rho(r) = \rho_0 / [1 + \exp((r - R_0)/a_0)]$ で良く近似できることが知られているが、半価厚に(1)式を適用したときの定数 r_0 は約1.07fmで質量分布より小さい値で、表面の厚みは約2.4fmで若干大きな値になることが知られている。

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、

$$M_H = 938.7906 \text{MeV}$$

$$M_n = 939.5730 \text{MeV}$$

$$M_e = 0.51100 \text{MeV}$$

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収載されており、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($M_{Z,N} - A$)を収載したものが多い。(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 $B_f = B_{Z,N}/A$ 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。 $u \cong 931.5 \text{MeV}$ 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。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。

(a) 軽い原子核部分の拡大図

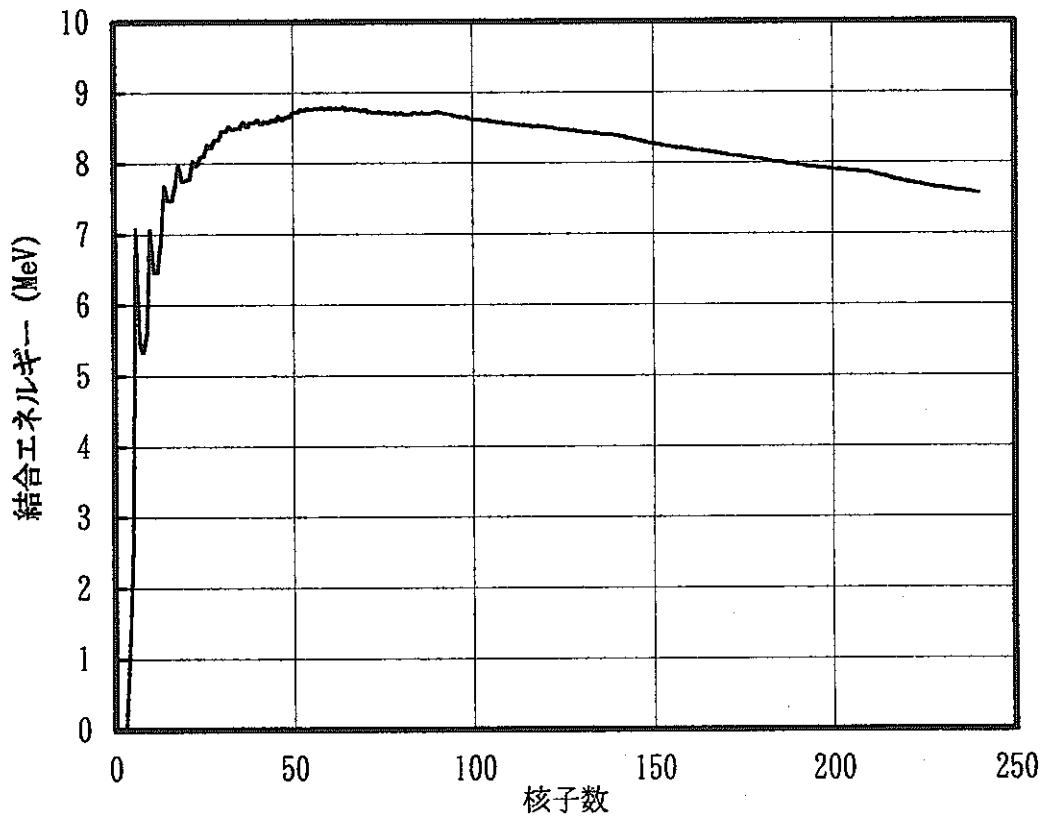
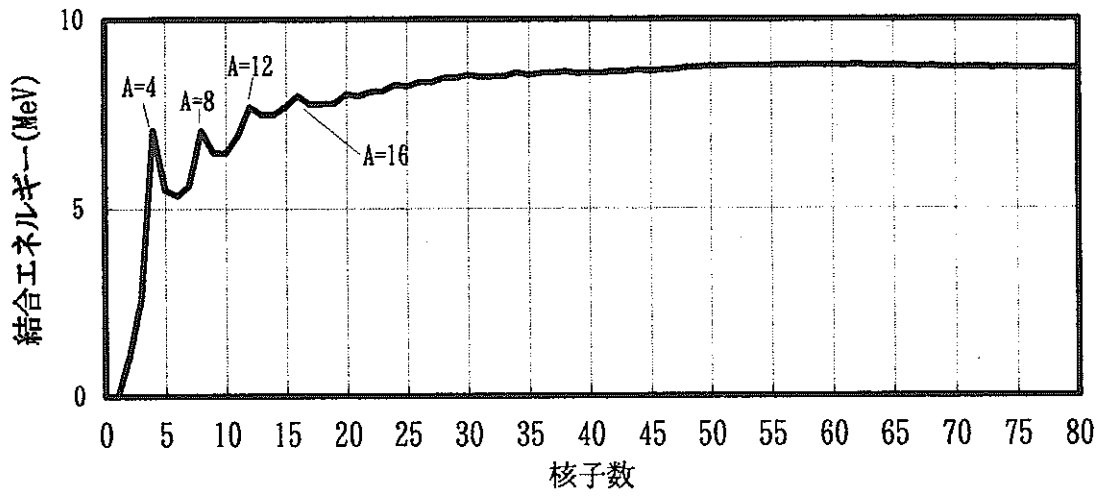


図1-1 核子平均結合エネルギーの核子数による変化

Weiszacker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、

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

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、 b の項が同重体では $N=Z$ の核が安定になることを、 c の項が液滴模型の表面張力、 d の項が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。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い。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。Wapstraの提案した公式の係数は、 $a=15.835, b=23.2, c=18.33, d=0.714$ (核半径パラメータを1.216として)、 $\varepsilon=11.2/A^{1/2}$ である。その後にも、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 ε は、偶偶核では $\varepsilon=11\text{MeV}$ 、奇奇核では $\varepsilon=-11\text{MeV}$ 、 A が奇数の時 $\varepsilon=0\text{MeV}$ と決定した。この式は僅か6個のパラメータを含むだけで、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ないと考えられた。

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。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轉準位が現れること、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測定され、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、シェルの効果、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。質量公式はZについて2次関数であり、前節に与えたパラメターを代入して書き下ろすと、

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

$$= f_1(A)Z^2 + f_2(A)Z + f_3(A) - \epsilon A^{-1/2} \quad (6)$$

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

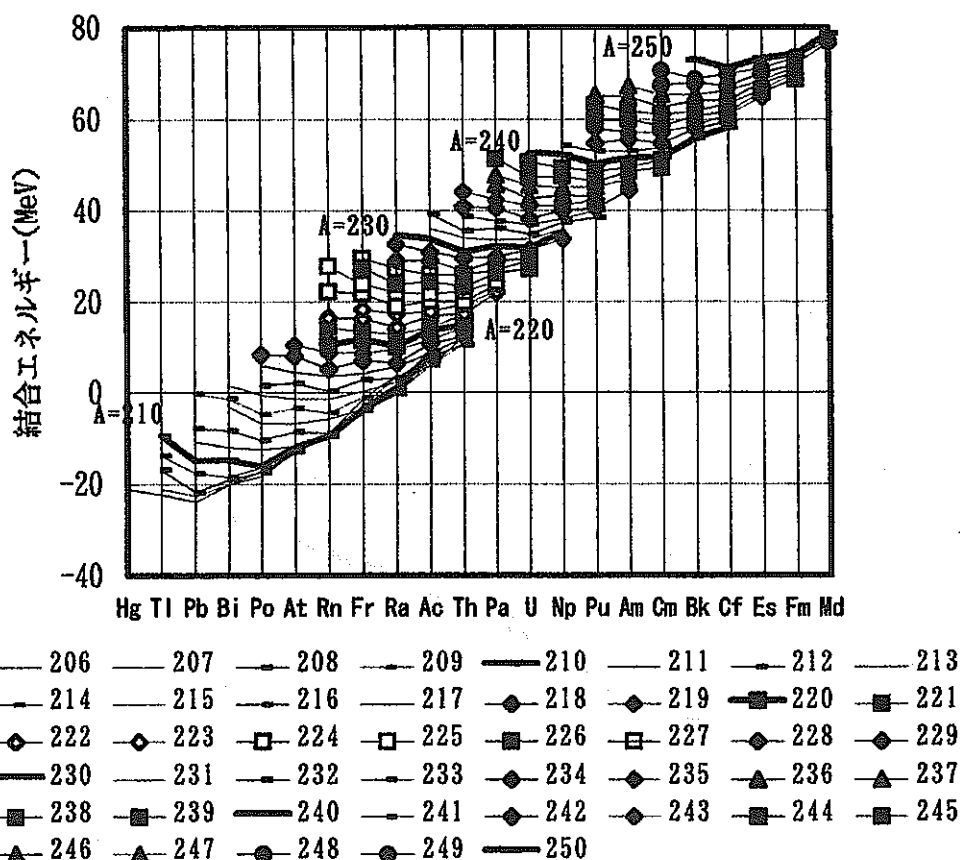
$$f_2(A) = 132.89A^{-1/3} - 113.029$$

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

が得られる。

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f₁(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。

図1-2 重い原子核の結合エネルギー



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、 ^{14}C 、 ^{24}Ne 等を放出する崩壊が知られており、核分裂も広い意味での重粒子放出と考えることができる。 ^{14}C 、 ^{24}Ne 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 ^{208}Pb 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。これらの重粒子放出は、液滴模型の質量公式を利用してエネルギー的に考察できる。

< α 崩壊>

エネルギー的には希土類より重い原子核の殆どは α 崩壊の可能性はあるが、実際には希土類での小数の例外を除いてPoより重い原子核で優勢となる崩壊形式である。エネルギー的には発熱反応である重粒子放出を抑制しているのは、荷電粒子放出に対するクーロンの障壁である。質量数A、原子番号Zの原子核が、質量数 A_1 、 A_2 、原子番号 Z_1 、 Z_2 の二つの原子核に分裂する時のクーロンの障壁 E_c は、

$$E_c = 2m_e c^2 Z_1 Z_2 / (A_1^{1/3} + A_2^{1/3}) \sim Z_1 Z_2 / (A_1^{1/3} + A_2^{1/3}) \text{ MeV} \quad (7)$$

であり、 ^{238}U の α 崩壊に対して約20MeVのクーロン障壁が存在する。 α 崩壊のエネルギー保存則は、

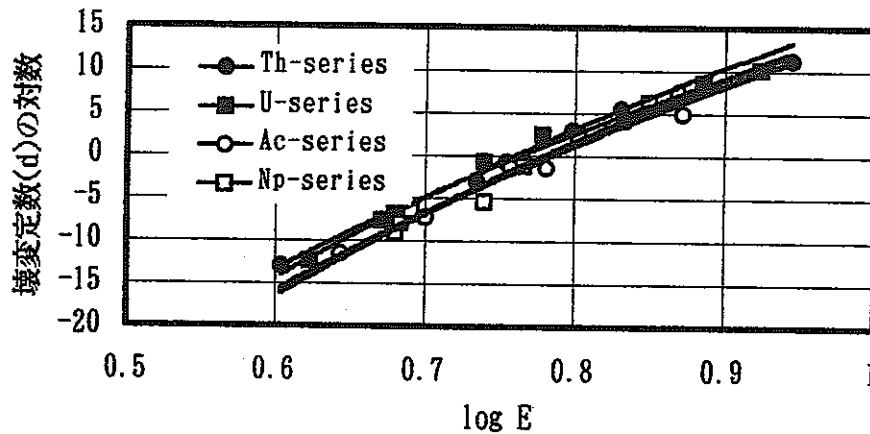
$$M_{Z,N} = M_{Z-2,N-2} + M_{2,2} + Q_\alpha \quad (8)$$

であり、ほとんどの原子核で Q_α は10MeVを越えることはない。GeigerとNuttal(1911)は、 α 線のエネルギー(E_α)と壊変定数(λ)との間に、

$$\log \lambda = a + b \log E_\alpha$$

の関係が、成立することを発見した。図1-3は崩壊系列別に、Geiger-Nuttalの規則が広い範囲で近似的に成立することを示したものである。

図1-3 崩壊系列におけるGeiger-Nuttalの法則



Geiger-Nuttalの法則が大筋において正しいことは、量子力学のトンネル効果によってG. Gamov, E. U. Condon, R. W. Gurney等によって説明された。それによると α 崩壊は、原子核内部の α 粒子が、 α 粒子放出後に残る残留核(原子番号 Z_r)の球対称なクーロンポテンシャル $U=2Z_r e^2/r$ をつきぬけて核外に脱出する過程として説明される。運動エネルギー E の α 粒子を、 $\exp(ik \cdot r)$ の波で表わすと、波の一部は原子核内壁で反射され、残りがポテンシャル中減衰してつきぬける。波数は、 $k(r)=(2M/\hbar^2(U-E))^{1/2}$ で与えられ、クーロンポテンシャル中では虚数になる。

α 崩壊の確率は、(1) α 粒子が原子核内壁に単位時間内に衝突する回数と α 粒子がポテンシャルの障壁を通過する確率(P)との積で与えられ、確率 P は、(2) α 粒子が内壁での反射を逃れる確率と(3)ポテンシャル内での減衰の2個の因子の積になる。

(1) α 粒子が内壁に衝突する回数は、原子核内での速度を V 、核半径を R として $V/2R$ である。

(2) と (3) の因子は、 α 粒子の運動を波として記述して求める。

(2) ポテンシャル内壁での屈折率 n は、原子核内の波数 K と原子核表面 ($r=R$) での波数 $k(R)$ を用いると、 $n = K/k(R)$ で定義する。 $k(R)$ は $(2M/\hbar^2(U(R)-E))^{1/2}$ で定義できるので

$k(R) = (2M/\hbar^2(2Z_1e^2/R-E))^{1/2} = (2ME/\hbar^2)^{1/2}(2Z_1e^2/(RE)-1)^{1/2}$ となるが、
 $(RE/2Z_1e^2)^{1/2} = \cos \alpha$ 、 $(2ME/\hbar^2)^{1/2}/K = v/V = \mu^{-1}$ と置き換えると、屈折率は、 $n = \tan \alpha / \mu$
 となり、反射を逃れる確率は、 $4n/(1+n^2)$ なので、 $4\mu \tan \alpha / (\mu^2 + \tan^2 \alpha)$ となる。

(3) の波の減衰は、波数の減少を $r=R$ から $k(r)=0$ となる $r=b$ まで積分して、

$$\exp(-2 \int_R^b k(r) dr) = \exp(-4Ze^2/hv(\alpha - \sin \alpha \cos \alpha))$$

で与えられる。この障壁の高さに依存する減衰因子は Gamov 因子と呼ばれ、荷電粒子が原子核のクーロン障壁を通過の計算に一般的に用いられる。

結局、 α 崩壊の壊変定数 λ は、

$$\lambda = 2v/R \cdot \mu^2 \tan \alpha / (\mu^2 + \tan^2 \alpha) \cdot \exp(-4Ze^2/hv(\alpha - \sin \alpha \cdot \cos \alpha))$$

$$\log \lambda = \log(2v/R \cdot \mu^2 \tan \alpha / (\mu^2 + \tan^2 \alpha)) - 4Ze^2/hv(\alpha - \sin \alpha \cdot \cos \alpha)$$

で表わされる。右辺第 1 項は、原子番号とエネルギーに依存する複雑な項ではあるが、その依存性は小さく実際に α 崩壊が観測される原子番号とエネルギーの範囲では、殆ど一定と見なしうる量である。右辺第 2 項を $R/b = Mv^2R/4Ze^2$ で展開し、その第 1 項までをとると、

$$\log \lambda = \log(2v/R \cdot \mu^2 \tan \alpha / (\mu^2 + \tan^2 \alpha)) - 4Ze^2/hv$$

$$= a + b \cdot Z \cdot E^{-1/2} \quad (9)$$

が得られる。図 1-4 は、図 1-3 に示した崩壊系列核種について、式 (10) が成立することを示したものである。非常に小数の例外を除いて (実質的に ^{211}Po の一例だけ) 十分な確かさで式 (9) が成立する。

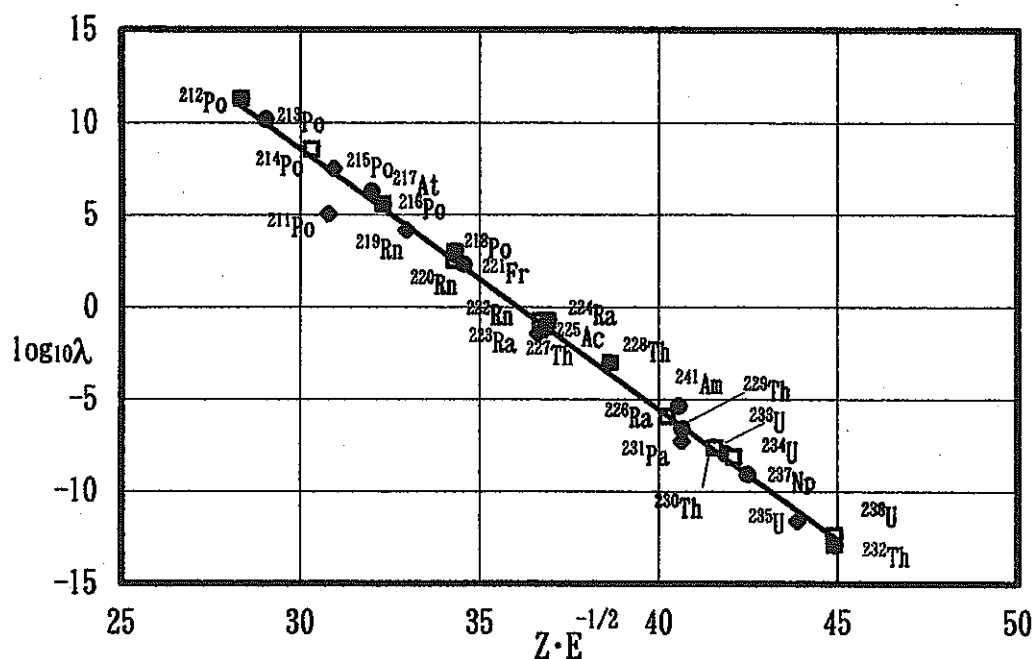
α 崩壊について式 (9) の本質的な正しさは検証できたが、上記の初等的な理論は次のような点で、あまりにも単純化された解釈であることは否定できない。

1、原子核内部で α 粒子が形成され、一定のポテンシャルで束縛され運動しているとの描像が成立する根拠が明白でない。

2、 α 崩壊に伴う角運動量の効果を考慮していない。実際には、遠心力のポテンシャルが働き、 α 粒子を束縛する障壁が大きくなるので、 s -wave の障壁通過確率が最も大きい。特に、アクチノイド領域の奇質量核の α 崩壊では、 $l=0$ と $l=1$ の崩壊確率が殆ど等しいものも存在する。

これらのことは、とりもなおさず、 α 崩壊の研究が、原子核の変形、原子核内の核子の運動状態の研究に役立つことを示している。実際に、式 (9) を多くの α 崩壊核に適用し、 α 粒子クラスターを束縛する核力ポテンシャルの作用範囲が、Rutherford 散乱で求められる質量分布の大きさに等しいことが確認され、原子核研究の発展に寄与した。

図1-4 アルファ崩壊の速度とエネルギーの関係



<核子クラスターの放出>

1984年に、H. RoseとG. A. Jonesは、崩壊系列核種と放射平衡にある ^{227}Ac 線源を用いて ^{223}Ra からの ^{14}C 放出を観測し、 α 崩壊にたいする分岐比が約 10^{-9} であることを報告した。その後、 ^{222}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{221}Ra で α 崩壊に対する分岐比約 $10^{-10} \sim 10^{-12}$ の ^{14}C 崩壊が、 ^{230}Th , ^{232}U , ^{233}U , ^{231}Pa で α 崩壊に対して約 10^{-12} の分岐比の ^{24}Ne 崩壊が測定された。核子クラスターの放出は、重い原子核・特に軽いアクチノイド原子核からdouble magic numberの ^{208}Pb 近辺への核変換において観測されている。このことは、核子放出のQ値が大きくなることの帰結として定性的に理解できる。先に記述した α 崩壊の理論は核子クラスター放出にも適用可能で、 ^{234}U , ^{236}U , ^{237}Np , ^{244}Pu 等の長寿命アクチノイド核種でも測定可能な程度の寿命の核子放出が予想される。軽アクチノイド核種での、これらの核子放出は、自発核分裂に比べて決してマイナーな崩壊形式ではないことに注意する必要がある。未だ実験例が限られているので、 α 粒子と核子クラスターの障壁透過確率の比較等の詳細な検討はされていない。しかし、これまで一部の専門家を除いて、全く別々の現象のように理解されていた α 崩壊と自発核分裂とを統一して説明する可能性を明白に示したのものとして、核子クラスター放出の発見を意義づけることができる。

<自発核分裂>

1940年に、K. PetrzhakとG. Flerovは、 ^{238}U が自発的な核分裂を起こすことを発見した。その後、超ウラン元素で相次いで自発核分裂が測定され、 $Z > 100$ では原子核の安定性の最も支配的な崩壊形式であることが明らかにされた。重い原子核が核分裂に対して

エネルギー的に不安定なことは、図-1の核子平均結合エネルギーの質量数依存をみれば予想できることであり、質量公式によって半定量的な考察ができる。Wapstraの質量公式(偶奇性補正項は無視する)を使って、原子核AZが核分裂断片 $f({}^A_1Z_1)$ と $(1-f)({}^A_2Z_2)$ に分裂する場合のQ値を求めると、 $A = A_1 + A_2, Z = Z_1 + Z_2$ であるので、

$$Q(f) = 18.33A^{2/3} [1 - f^{2/3} - (1-f)^{2/3}] + 0.714(Z^2/A^{1/3}) [1 - f^{5/3} - (1-f)^{5/3}] \quad (10)$$

である。式(10)の、第1項は表面エネルギーの増加を、第2項はクーロンエネルギーの減少を表わす。2等分分裂を考えると

$$Q(1/2) = 4.504A^{2/3} [0.0587(Z^2/A) - 1] \quad (11)$$

であるので、

$$Z^2/A > 17.035 \quad \text{で} \quad Q(1/2) > 0$$

となり、エネルギー的には質量数90以上で2等分核分裂が起こりうることになる。しかし、実際に自発核分裂が観測されるのはアクチノイド以上の重い原子核だけである。式(10)のQ値は、核分裂断片核の基底状態との質量差で決定され、それが表面エネルギーとクーロンエネルギーの違いによることを示している。親核の高度に変形した状態を考えると、その状態でも同様に基底状態より表面エネルギーが増加しクーロンエネルギーが減少している。このような表面エネルギーの増加と核子間の距離の増加に伴うクーロンエネルギーの減少との相乗効果によって、ポテンシャルの極大ができる。この状態にある変形核を遷移状態核と呼ぶ。遷移状態を越えて変形が進み変形した2個の分裂断片が接した状態(切断構造核)を経由して核分裂が進行すると考えることができる。親核の基底状態と遷移状態とのエネルギー差が核分裂障壁となり、BohrとWheelerはその大きさを液滴模型に基づき、

$$Q_f = 0.936A^{2/3} (1 - 0.0225Z^2/A) \quad (12)$$

と評価した。式(11)(12)の Z^2/A は核分裂の起こり易さを表わすパラメータで、 $Z^2/A > 44.5$ の原子核では、核分裂障壁が負となるので自発核分裂に対する障壁は存在しないこととなる。アクチノイド核での Z^2/A は、35~40の範囲であるので、小さな変形に対しては安定である。

$Q_f=0$ となる Z^2/A を核分裂に対する極限と考えて、それに対する比を核分裂の起こり易さのパラメータ(fissionability parameter $\chi = (Z^2/A)/(Z^2/A)_{\text{crit}}$)と呼ぶ。しかし、式(12)の定数値は、液滴模型の係数の選び方によって変化し、39~50の値が文献に現れ、一意的に決定できない。そのため、最近では単に Z^2/A を核分裂パラメータと言う人が多い。

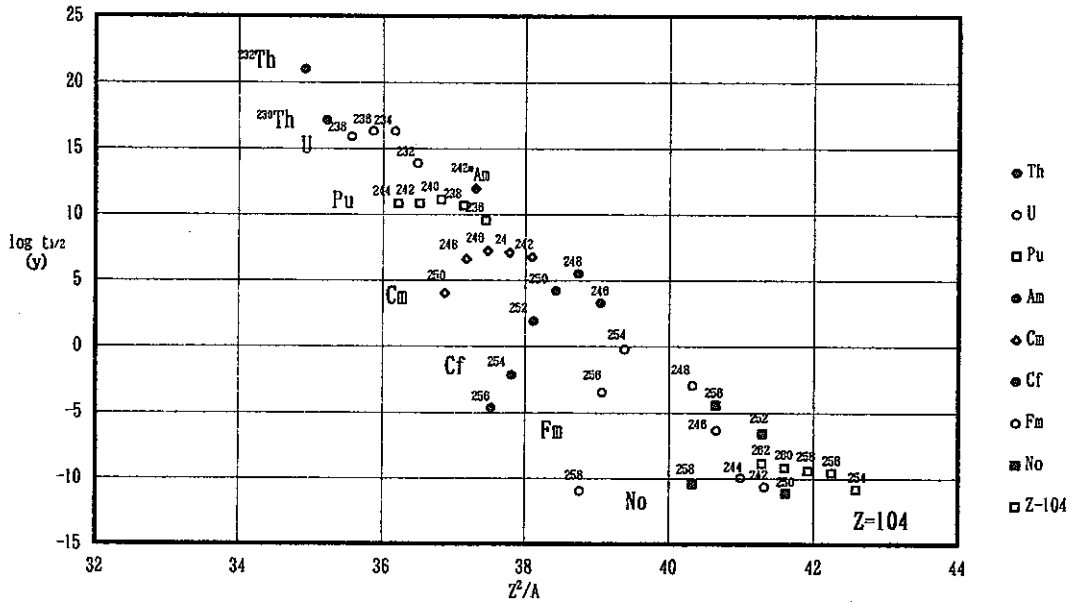


図1-5 偶質量数核の自発核分裂の部分半減期と核分裂パラメータ

図1-5に、偶偶核の自発核分裂の部分半減期と Z^2/A の関係を示した。自発核分裂に対する安定性は、原子番号と質量数の増加に伴い急激に小さくなり、超アクチノイドでは秒以下の寿命になる。同じ原子番号で比較すると、 $\log t_{1/2}$ と Z^2/A の間には、近似的に2次の依存性が見られる。極大値だけを見れば、 $\log t_{1/2}$ と Z^2/A の間には負の勾配の直線関係が広い範囲で成立している。このことは、極大値だけを見れば、自発核分裂は Z^2/A に依存するGamov因子が関係する障壁通過現象として説明できることを示すものである。図1-5は、未知の核種の自発核分裂の寿命予測に利用できる。実際には、奇質量核の自発核分裂の部分半減期は偶質量核よりはるかに大きく、図1-5の ^{242m}Am に見られるように奇奇核でも偶偶核の系統性からの予測より大きな部分半減期を持つ。この現象は、核分裂における偶奇効果または奇奇効果と呼ばれ、変形に伴いNilson軌道間遷移の対効果等により核分裂障壁が大きくなるとして説明される。

上記の経験則では原子番号110以上では殆どの原子核が核分裂に対して不安定になり、それらより重い化学元素は存在しないこととなる。しかし、 $Z=114, A=184, 196$ と $Z=164, A=272, 318$ にdouble magic核の存在が予想され、核分裂障壁が大きくなるので比較的安定な原子核が存在できると考えられている。

また、初期には遷移状態核を越えれば一気に分裂すると考えられていたが、 ^{242}Am の2.3MeVの励起状態に14msecで核分裂する準位が見出され、その後、 ^{241}Pu , ^{241}Am , ^{242}Pu , ^{242}Cm , ^{244}Cm 等20種類以上の多くのアクチノイド核に同様の核分裂をする準位が発見された。これらの準位にある原子核を核分裂異性体と呼ぶ。この現象は、変形が進むにつれて2個以上の核分裂障壁ができ、準安定な状態が出現するとして説明された。

1. 4 原子核変換の速度・放射性崩壊の速度

1.4.1 崩壊の法則

放射性崩壊に対して不安定な原子核の崩壊は確率法則に従う。時刻 t_0 に存在していた 1 個の原子核が時刻 t にも存在する確率を $p(t)$ として、 $p(t)$ は原子核の種類と時間に依存し、原子核の個数にはよらないと仮定すると、確率法則より同じ原子核が時刻 $t+\Delta t$ にも存在する確率は、 $p(t+\Delta t)=p(t) \cdot p(\Delta t)$ である。

崩壊確率が $1-p(\Delta t)$ であることを用いて、単位時間 Δt 内に崩壊する速度 λ を、

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1-p(\Delta t)}{\Delta t} = \lambda \quad \text{と定義すると、}$$

確率 $p(t)$ の時間微分は、

$$\frac{dp(t)}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{p(t+\Delta t) - p(t)}{\Delta t} = -p(t) \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1-p(\Delta t)}{\Delta t} = -\lambda p(t) \quad \text{となるので、} p(t) = \exp(-\lambda t) \text{ と}$$

表わされる。

従って、時刻 t に $N(t)$ 個存在する原子核については、

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\lambda N(t) \quad (1)$$

であり、時刻 t_0 に N_0 個存在していた原子核は、時刻 t には $N(t) = N_0 \exp(-\lambda t)$ 個に減少する。

上記の崩壊法則は、1905 年に E. von Schweidler が自発的な崩壊の確率は、原子の履歴・環境に無関係で、時間のみに依存するとして導き、E. Rutherford が実験的に証明したものである。

1.4.2 壊変率・半減期・平均寿命・分岐崩壊

放射性崩壊の速度、即ち壊変率 $A(t)$ は単位時間に崩壊する原子核の個数にほかならないので、

$A(t) = \left| \frac{dN(t)}{dt} \right|$ と定義すると、

$$A(t) = \lambda N_0 e^{-\lambda t} = \lambda N(t) \quad (2)$$

となる。

現代社会において放射能という用語が非常にあいまいに使用されているが、(2) 式の壊変率として定義するのが最も正確である。即ち、放射能は、原子核の個数だけに依存する、それぞれの原子核固有の性質(λ)である。しばしば用いられる放射能が強い・弱いと言う表現は、放射線の性質(放射線の種類とエネルギー)を含めた放射線の効果に対して用いられることが多いので、科学的な放射能の定義とは、必ずしも一致しない。本書では、(2) 式で定義される量を壊変率と呼ぶ。

放射性原子核の平均寿命 τ は、

$$\tau = \frac{-\int_0^{\infty} t dN}{N_0} = \frac{\int_0^{\infty} t \lambda N dt}{N_0} = \int_0^{\infty} t \lambda e^{-\lambda t} dt = \frac{1}{\lambda} \quad (3)$$

で与えられる。文献等で良く用いられる半減期は、 $e^{-\lambda t} = 1/2$ となる時間 t を $t_{1/2}$ として定義されるので、

$$t_{1/2} = \ln 2 / \lambda = \ln 2 \cdot \tau \quad (4)$$

である。安定な原子核の平均寿命は、無限大であり、 $\lambda = 0$ であることを意味する。
 多くの原子核では放射性崩壊の形式が1種類でなく、多種類の放射性崩壊が観測される。
 その場合には、それぞれの崩壊形式に部分崩壊速度 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \dots$ を定義して、
 全崩壊定数 Λ を部分崩壊定数の和として定義する。

$$\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4 \dots \quad (5)$$

同じように、部分半減期 $t_{1/2,1}, t_{1/2,2}, t_{1/2,3}, t_{1/2,4} \dots$ を用いて、全半減期 T は

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{t_{1/2,1}} + \frac{1}{t_{1/2,2}} + \frac{1}{t_{1/2,3}} + \frac{1}{t_{1/2,4}} \dots \quad (6)$$

で定義される。

1.4.3 逐次崩壊・核変換連鎖

放射性壊変で生成される娘核も放射性核種であり、



のように線型の核変換連鎖を形成する場合には、

$$\begin{aligned} \frac{dN_1(t)}{dt} &= -\lambda_1 N_1(t) \\ \frac{dN_2(t)}{dt} &= \lambda_1 N_1(t) - \lambda_2 N_2(t) \\ &\dots \dots \dots \quad (7-1) \\ \frac{dN_n(t)}{dt} &= \lambda_{n-1} N_{n-1}(t) - \lambda_n N_n(t) \\ &\dots \dots \dots \end{aligned}$$

(7-1)式を、 $N_1(0) = N_0$ 及び $i=2,3,4,5 \dots$ では $N_i(t) = 0$ の初期条件で解くと、

Batemann の式

$$N_n(t) = N_0 \prod_{i=1}^{n-1} \lambda_i \sum_{j=1}^n \frac{e^{-\lambda_j t}}{\prod_{j \neq i} (\lambda_j - \lambda_i)} \quad (8-1)$$

が得られる。

各々の放射性壊変核種に分岐崩壊がある場合には、全崩壊定数を Λ_n 、次の鎖員に変化する分岐崩壊定数を λ_n として (7-1) 式は、

$$\begin{aligned} \frac{dN_1(t)}{dt} &= -\Lambda_1 N_1(t) \\ \frac{dN_2(t)}{dt} &= \lambda_1 N_1(t) - \Lambda_2 N_2(t) \\ &\dots \dots \dots \quad (7-2) \\ \frac{dN_n(t)}{dt} &= \lambda_{n-1} N_{n-1}(t) - \Lambda_n N_n(t) \\ &\dots \dots \dots \end{aligned}$$

と書き換えられるので、Batemann の解は、

$$N_n(t) = N_0 \prod_{i=1}^{n-1} \lambda_i \sum_{i=1}^n \frac{e^{-\Lambda_i t}}{\prod_{j \neq i} (\Lambda_j - \Lambda_i)} \quad (8-2)$$

と書き換えられる。

(8-2) 式の解と指数項を要素とする列ベクトル $(N_n(t))$ と $(e^{-\Lambda_i t})$ を作り、

$$(N_n(t)) = (R_{i,j}) (e^{-\Lambda_i t}) N_0 \quad (9-1)$$

が成立するように 行列 $R = (R_{i,j})$ を定義すると、 R は $j > i$ の時 $R_{i,j} = 0$ となる三角行列で、

対角要素は、

$$R_{i,i} = 1, \quad R_{i,j} = \prod_{k=1}^{i-1} \frac{\lambda_k}{\Lambda_k - \Lambda_i} \quad (9-2)$$

であり、非対角要素 $R_{i,j}$ は、漸下式

$$R_{i,j} = R_{i-1,j} \frac{\lambda_{i-1}}{\Lambda_i - \Lambda_j} \quad (9-3)$$

で求められる。

崩壊連鎖が長い場合、式 (9-1, 2, 3) は、計算機プログラムを作るのに便利な形式であるので、試してみるのには良い演習問題である。式 (9-2) と (9-3) では、全ての全崩壊定数が等しくはないことを暗黙の仮定としている。等しい崩壊定数が現れる場合には、(7-2) 式を初等的に解くことも可能であるが、ラプラス変換を用いて解くほうが簡単であり、解の構造も理解しやすい。

1.4.4 放射平衡・永年平衡・過渡平衡

逐次崩壊において、系列の全ての娘核に比べて親核の寿命が長く、 $\Lambda_1 \ll (\Lambda_i, i = 2, 3, 4 \dots)$ かつ $e^{-\Lambda_i t} \approx 0, i = 2, 3, \dots, n \dots$ が成立する場合には、実用上非常に重要な平衡状態が出現する。

式 (8-2) は、分岐崩壊の割合を $\lambda_i / \Lambda_i = f_i$ として、

$$N_n(t) = N_0 \frac{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_{n-1}}{\Lambda_2 \Lambda_3 \dots \Lambda_n} e^{-\Lambda_n t} = \frac{\Lambda_1}{\Lambda_n} N_0 e^{-\Lambda_n t} \frac{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_{n-1}}{\Lambda_1 \Lambda_2 \dots \Lambda_{n-1}} = \frac{\Lambda_1}{\Lambda_n} N_1(t) f_1 f_2 \dots f_{n-1} \quad \text{と}$$

書き換えられるので、 $A_n(t) = \Lambda_n N_n(t) = \Lambda_1 N_1(t) = A_1(t)$ が成立する。

即ち、 $\Lambda_1 \ll (\Lambda_i, i = 2, 3, 4 \dots)$ で十分に大きな t に対して、

$$A_1(t) = A_n(t) \\ N_n(t) = \frac{\Lambda_1}{\Lambda_n} N_1(t) = \frac{T_{1/2,n}}{T_{1/2,1}} N_1(t) \quad n = 2, 3, \dots \quad (10)$$

が成立する。このような条件で系列の全ての核種の壊変率は、系列の親核種の壊変率に等しく、親核種の半減期にしたがって減少し、原子数比は半減期の比に等しい。親核種の原子数・壊変率の減少が無視できる場合を永年平衡、それが無視できない場合を過渡平衡と呼んで区別する。 ^{90}Sr - ^{90}Y , ^{106}Ru - ^{106}Rh , ^{127}Sb - ^{127}Te , ^{137}Cs - $^{137\text{m}}\text{Ba}$, ^{140}Ba - ^{40}La , ^{144}Ce - ^{144}Pr 等の非常に多くの核分裂生成物の β -崩壊連鎖で放射平衡が成立し、半減期の近い ^{95}Zr - ^{95}Nb 等において過渡平衡が実現する。

1. 5 天然に存在する放射性核種

不幸にして原子力開発利用に伴い地表を汚染することとなった放射性核種を除いても、地球上には、かなり多量の放射性核種が普遍的に存在する。天然核燃料資源のウランとトリウムはあらゆる意味で代表的なアクチノイド元素で、地殻に幅広く分布する放射性元素であり、核燃料資源として利用される（即ち、いわゆるウラン・トリウム鉱石として取り出される）よりはるかに多量が海水・地表面に存在する。現在の地球環境には、ウラン・トリウムの他に多くの放射性核種が存在する。それらは一般的に、宇宙線との核反応によって生成される比較的寿命の短い誘導天然放射性核種と、約45億年前に地球が構成されて以来存在し続ける一次天然放射性核種とに分類される。後者は、太陽系の天体を構成する元素創製が行われて以来生き延びたものと考えられている。先進国の原子力施設からの人工放射性同位体の環境への放出は現在では十分に低く抑えられており、人体の主な放射線被曝の原因は、医療被曝とこれらの天然放射性同位体によるものである。その意味で、本書の主題と直接関係しないが、これら天然放射性同位体の影響について最小限の知識を持つことは、21世紀の原子力科学者の基礎知識として必要なことと思われる。

1.5.1 誘導天然放射性核種

表1-2 主な誘導天然放射性核種

核種	半減期	生成反応	平均生成速度 $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	対流圏平均濃度 Bq/Kg	主な放射線
^3H	12.3d	$^{14}\text{N}(n, ^3\text{H})^{12}\text{C}$	0.25	1.2×10^{-3}	β^- 0.0186MeV
^7Be	53.6d	N, Oの破碎反応	8.1×10^{-3}	1.0×10^{-2}	EC 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の破碎反応	5.6×10^{-5}	1.1×10^{-6}	β^+ 0.544MeV (91%) β^- 9% γ 1274.5KeV
^{32}Si	650y	Arの破碎反応	1.6×10^{-4}	2.0×10^{-8}	β^- 0.210MeV
^{32}P	14.3d	Arの破碎反応	8.1×10^{-4}	2.3×10^{-4}	β^- 1.710MeV
^{33}P	24.4d	Arの破碎反応	6.8×10^{-4}	1.3×10^{-4}	β^- 0.249MeV
^{35}S	88d	Arの破碎反応	1.4×10^{-3}	1.3×10^{-4}	β^- 0.167MeV

表1-2に、大気中に存在する誘導天然放射性同位体の性質を示した。これらの核種は、高エネルギー陽子を主成分とする1次宇宙線及び中性子、 α 粒子、陽子を主成分とする2次宇宙線と窒素、酸素、アルゴンとの原子核反応で生成する。地球大気中に存在するヘリウム、クリプトン、キセノン等の原子核との反応も起こりうるが、その生成量は表1-2

の核種に比べて非常に少量である。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に取り込まれ、内部被曝の要因になる。人体に取り込まれその被曝に有意に寄与するのは存在量の多い ^3H と ^{14}C である。 γ 線放射体の ^7Be は ^3H , ^{14}C に次いで存在量が多いので、大気圏内核実験、チェルノブイル事故等により汎地球規模で大気中の人工放射性核種が増加した期間を除いて、地表降下物中の γ 線放射体の主成分である。しかし、寿命が短いこと、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考えられる。以下に、環境中の ^3H , ^{14}C の挙動と濃度について要点を記す。

<トリチウム・T, ^3H >

トリチウム (T)は、大気中では水蒸気として存在しその化学形はHTOである。雨または雪として地表に到達し、河川水に注入され、生態系に移行する。大気中での平均滞留時間は2年程度と評価され、大気中で濃度が一定になるには短すぎる。表1-2の平均生成速度は、全地球平均であり、宇宙線の線束分布が赤道で小さく緯度が高くなるにつれて大きくなることに伴い、水に含まれるトリチウムの濃度は、赤道付近で低く高緯度で高くなる。トリチウムの濃度は、トリチウム単位 (TU) で表現され、 $1 \text{ TU} = 13 \text{ Hatom} / 1018 \text{ Hatom}$ である。1TUは1立方メートルの水に約120Bqのトリチウムを含むことに相当する。宇宙線起源のトリチウムの表層水中の濃度は、2~8TUと見積もられている。しかし、1960年代前半迄に競って行われた大気圏内核実験の影響で、北半球では、雨水中に4~20TU、表層水に20~40TUのトリチウムが見出される。原子力発電所からは、40TBq/Gwe/y程度のトリチウムは放出され、再処理工場からはその10倍程度の放出が想定されるが、環境中のトリチウム濃度の上昇に有意な影響があるとは考えられていない。

<炭素-14・ ^{14}C >

大気中の ^{14}C は、

- ① 2次宇宙線の中性子と ^{14}N との(n, p)反応によって生成する。

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て、天然の ^{14}C には化学交換可能な“exchangeable carbon”と化学交換不可能な“dead carbon”とに分けられる。大気中の ^{14}C の殆どは $^{14}\text{CO}_2$ の形で存在し、その一部が植物の炭酸同化作用を受けて生態系に移行する。宇宙線による生成速度が長期にわたって殆ど変動せず、 ^{14}C の寿命は生物の代謝活動と生態系での移動の速度に比べ十分に長いので、活動中の生物中の ^{14}C の比放射能は $0.28 \pm 0.09 \text{ Bq/gC}$ であり、生物活動の停止以後は、炭素の化学交換反応が停止し ^{14}C の半減期に従って比放射能が低下する。この事実が、W. Libbyの ^{14}C 年代決定法の根拠であり、主として考古学の分野で貴重な情報を提供している。H. E. Suess等によって、exchangeable carbon中の ^{14}C の比放射能の変化が、北米産の古木の年輪によって測定され、紀元前5000年頃の ^{14}C の比放射能は、現在より約10%大きかったことが示された。これは、宇宙線強度の変化によるものではなく、気候変動によるものと考えられている。

大気中の ^{14}C の比放射能の変動の要因には、

- ②核実験による注入による増加、
- ③原子力施設からの放出による増加、
- ④産業革命以降に顕著となった化石燃料の使用による希釈が考えられる。

②による増加は、大気圏核実験が盛んに行われた1960年代迄に顕著で全地球的規模で宇宙線起源の約2倍に達したとされている。③による増加は、局所的に異常が検出されているが、全地球的規模でのその影響は未だ小さい。

④による減少は、いわゆるSuess効果として、特に産業活動の盛んな都市や工業地帯で数%の比放射能の減少が観測されており、炭酸ガスよりも大気中の粒子状の炭素に、その減少が大きい。

人体には、体重の20%程度のexchangeable carbonが存在する。従って、体重60kgの人の体内には、約3400Bqの ^{14}C が存在する。この量は、後述のように人体中の ^{40}K とほぼ等しい。それによる被曝線量は、骨組織に対して約 $20\mu\text{Sv/y}$ 程度である。

宇宙線起源の2次中性子線の殆どは、大気中の ^{14}N との核反応で消費されるが、一部は地上面に到達する。その線束密度は、緯度によって大きく変化するが、平均 $1\sim 5\text{n}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 程度と見積もられている。主としてこの2次中性子により、地殻中で原子核反応が起こり、表1-2に示した核種に加えて多くの誘導放射性同位体が生成される。それらの中で、今後の研究が期待されるのは、ウラン(^{238}U)との反応生成物であり、とりわけ ^{239}Pu と核分裂生成物の ^{99}Tc と ^{129}I である。これらの同位体の存在量は、 ^{238}U に対する原子数比で $10^{-12}\sim 10^{-15}$ と非常に少ないが、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挙動評価の実試料となりうる可能性がある。

1.5.2 一次天然放射性同位体

一次天然放射性同位体は、太陽系を構成する元素創製以来生き延びて現在地球上に存在する放射性同位体である。崩壊系列を形成するウランとトリウム及びその系列核種を除いて、現在までに知られている一次天然放射性同位体を表1-3に示す。

^{40}K は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、且つ高エネルギーの γ 線を放出するので、放射線被曝の観点で最も重要である。天然のカリウムの比放射能は、約30Bq/g、海水中には約11Bq/ ^{40}K が存在し、全海洋には約 $1.8\times 10^{22}\text{Bq}$ の ^{40}K が存在する。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、生活用具等の二次製品にも広く分布し、外部被曝、内部被曝の双方で、自然の被曝の主要な部分を占めている。人体中のカリウムは大部分が筋肉に存在し、体重70kgの人煮は約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倍である。 ^{40}K による組織線量等量は、生殖腺や軟組織に対して約 $200\mu\text{Sv/y}$ 、骨に対して約 $150\mu\text{Sv/y}$ と評価されており、 ^{14}C の約10倍に達する。

表 1-3 一次天然放射性同位体*

核種	半減期 (年)	同位体存在比 (%)	崩壊形式・主な放射線
⁴⁰ K	1.277x10 ⁹	0.0118	β^- 1.325MeV (89.3%), EC 10.7% γ 1.461MeV
⁵⁰ V	~6x10 ¹⁶ ?	0.250	EC ~70%?, β^- ~30%?
⁸⁷ Rb	4.8x10 ¹⁰	27.83	β^- 0.27MeV
¹¹⁵ In	5.1x10 ¹⁴	95.7	β^- 0.459MeV
¹²³ Te	1.2x10 ¹³ ?	0.89	Q_{EC} =0.052MeV
¹³⁸ La	1.1x10 ¹¹	0.089	β^- 32% 0.25MeV, EC 68% γ 0.789, 1.436MeV
¹⁴² Ce	>5x10 ¹⁶	11.1	Q_{α} =1.31MeV
¹⁴⁴ Nd	2.1x10 ¹⁵	23.8	α 1.83MeV
¹⁴⁷ Sm	1.06x10 ¹¹	15.1	α 2.23MeV
¹⁴⁸ Sm	8x10 ¹⁵	11.3	α 1.96MeV
¹⁴⁹ Sm	>1x10 ¹⁶	13.9	Q_{α} =1.71MeV
¹⁵² Gd	1.1x10 ¹⁴	0.20	α 2.14MeV
¹⁵⁸ Dy	>1x10 ¹⁸	0.057	Q_{α} =1.75MeV
¹⁷⁶ Lu	3.6x10 ¹⁰	2.61	β^- 0.565MeV, γ 0.088, 0.202, 0.307MeV
¹⁷⁴ Hf	2.0x10 ¹⁵	0.16	α 2.50MeV
¹⁸⁰ Ta	>1x10 ¹³ ?	0.0123	^{180m} Ta との Q_{IT} が確定されていない
¹⁸⁷ Re	4x10 ¹⁰	62.60	β^- 0.0026MeV
¹⁸⁶ Os	2.0x10 ¹⁵	1.6	α 2.75MeV
¹⁹⁰ Pt	6.1x10 ¹¹	0.013	α 3.18MeV
²⁰⁴ Pb	>1.4x10 ¹⁷ ?	1.42	Q_{α} =1.97MeV
²⁰⁹ Bi	2.0x10 ¹⁷ ?	100	Q_{α} =3.14MeV

* 半減期に?を付けた核種は、放射性崩壊が予測されてはいるものの、一次天然放射性同位体とは扱われていない。

α 線を測定することができる。同じように¹⁷⁶Luの γ 線は、今日一般の放射線実験室で汎用の高分解能Ge検出器で容易に観測できる。しかし、その他の一次天然放射性同位体の放射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。¹⁹⁰Pt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。この α 線の測定も相当に困難であり、白金の装身具を身に付けても放射線被曝の防止策を講ずる必要はまず考えられない。しかし、こ

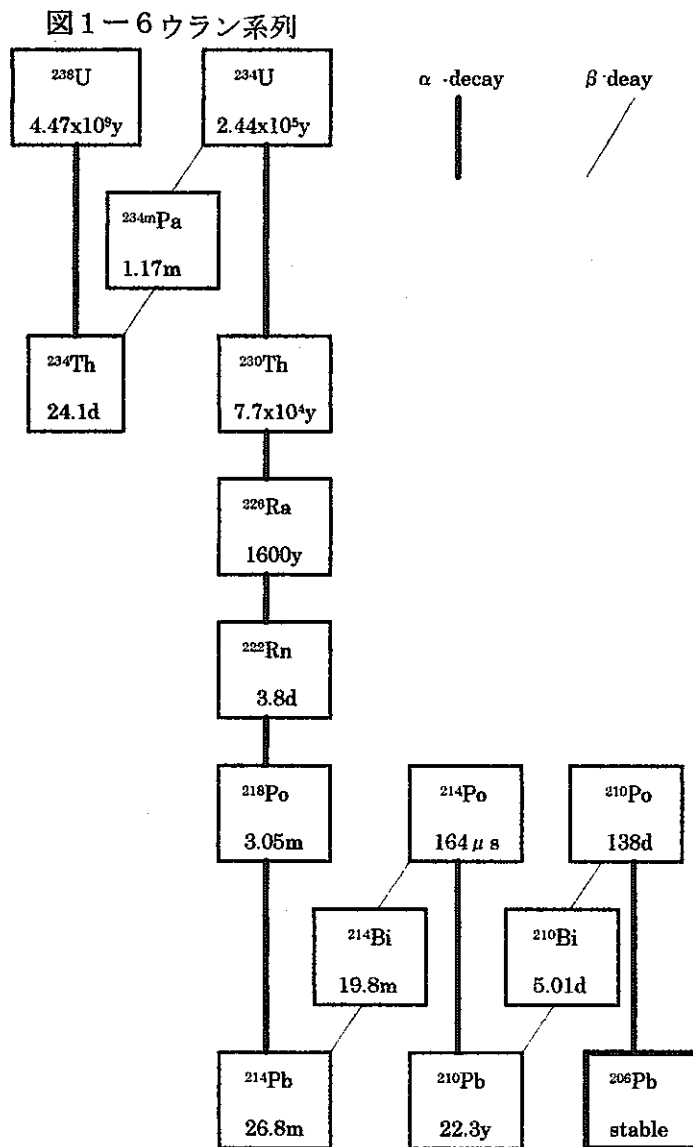
表 1-3には多くの核種があげられているが、ウラン、トリウム及びその崩壊系列核種と⁴⁰Kを除いて、一次天然放射性同位体による被曝あるいはその放射能の存在が実生活において問題になることは、殆ど考えられない。天然に存在する55個のランタノイド核種のうち、6核種は放射能を持つことが確認され、そのうち4核種は α 放射体である。磁性材料として注目されているSmは、天然ウランの約0.6%、トリウムの約2%程度の α 放射能を持っており、ほんの少し放射線測定

の知識を持った学生に適切な測定器を与えれば、その

のような微弱放射線でも、それを含む材料の用途によっては、その影響を考慮しなければならない場合もある。特に、 α 線放射体については、 α 線の内部照射による損傷とヘリウム蓄積による応力の発生に注意する必要がある。最近の計算機の進歩は目覚ましく、それに伴い記憶素子の集積度が飛躍的に大きくなることが避けられない。そのようなマイクロデバイスの開発には、 α 線の内部照射による機能破壊を考慮する必要がある。

1.5.3 ウラン、トリウム及びその崩壊系列

天然に産出するウランは ^{234}U 、 ^{235}U 及び ^{238}U 、トリウムは ^{228}Th 、 ^{230}Th 及び ^{232}Th の放射性同位体の混合物である。このうち ^{238}U 、 ^{235}U 及び ^{232}Th が一次天然放射性同位体で、一連の α 崩壊と β -崩壊を経て安定な鉛の同位体に至るウラン系列、アクチニウム系列及びトリウム系列の3種の天然の崩壊系列を形成している。



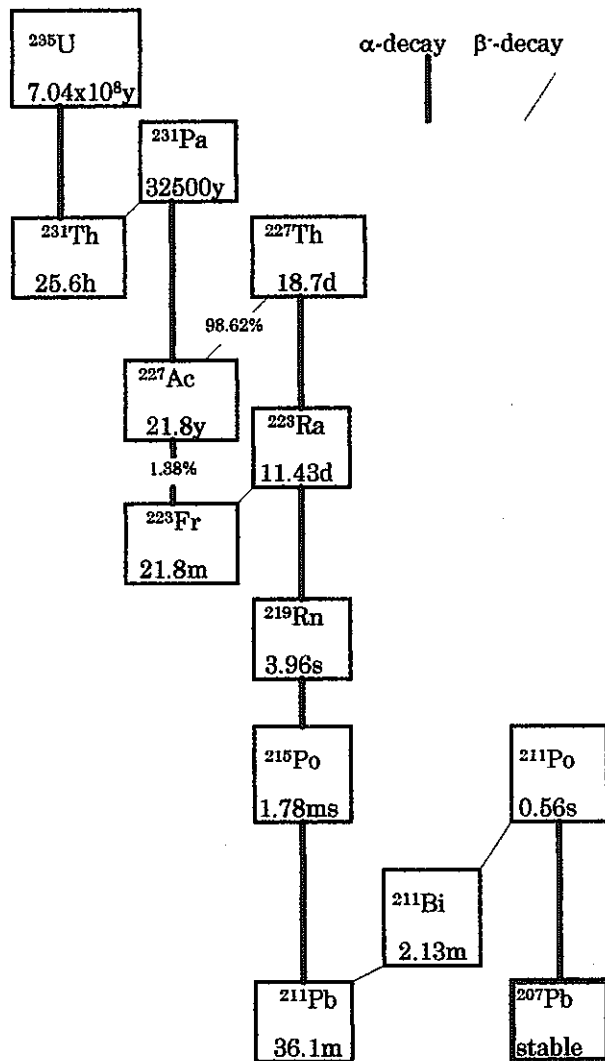
これらの系列は、 α 崩壊で質量数が4単位減少するので、それぞれの系列の質量数の除数4による剰余は一定になる。そこで、ウラン系列を $4N+2$ 系列、アクチニウム系列を $4N+3$ 系列、トリウム系列を $4N$ 系列と呼ぶ。もうひとつの $4N+1$ 系列は ^{241}Am 、 ^{237}Np 、 ^{233}U 等の長寿命のアクチノイド核種から ^{209}Bi に至る系列で、地球誕生時には間違いなく存在していたが、親核種の寿命が短いので、現在では消滅した考えられている。アクチノイドでは ^{236}U ($t_{1/2}=2.34 \times 10^7 \text{y}$)、 ^{244}Pu ($t_{1/2}=8.26 \times 10^7 \text{y}$)、 ^{247}Cm ($t_{1/2}=1.57 \times 10^7 \text{y}$)等が消滅核種とされている。

<崩壊系列の特徴>

図1-6から1-8にそれぞれの系列の主な崩壊連鎖を示した。後に記述する特別の例外を除いて、天然のウラン中の ^{238}U と ^{235}U の比は一定である。このことは地球を構成する化学元素が共通の起源を持つ証拠の一つと考えられて

遊しており、それらの系列下位の長寿命核種の ^{210}Pb , ^{210}Bi , ^{210}Po も、地表面に系列の親核種より高濃度に濃集している。このエアロゾル中の放射性物質の量は、一次的には地質の影響を受けるが、大気安定度、地中水分量等によって複雑に変化する。原子力利用が開始される以前では、地表からのウラン・トリウム・ラジウムを含む微粒子の飛散と放射性エアロゾルの存在が、生物体内に α 線放射体を取り込まれる原因であった。アクチニウム系列にもラドンの同位体が含まれるが、寿命が短いので、大気中に浮遊しエアロゾルに取り込まれることの影響は殆ど考えられない。

図 1-7 アクチニウム系列



密閉されたコンクリート建築物中では、コンクリートに含まれるラジウムから散逸・拡散するラドンとその娘核種の濃度が異常に高くなるのが知られており、空気調和設備のありかたを含め、建築基準の再検討が必要とされている。木造建築物では、その構造物からのラドン放出は問題とならない。鉄筋コンクリート、または石造の構造物が多い欧米のなかでも、鉱物中のウラン・トリウム濃度が大きいことが知られている北欧・東欧ではこの問題は深刻である。エアロゾル中の放射性物質は、半減期約26分でその殆どが減衰する。家庭用電気掃除機のフィルター中には、このエアロゾルが捕集され、汚染検査用のサーベイメータで、バックグラウンド以上の計数を確認することができる。

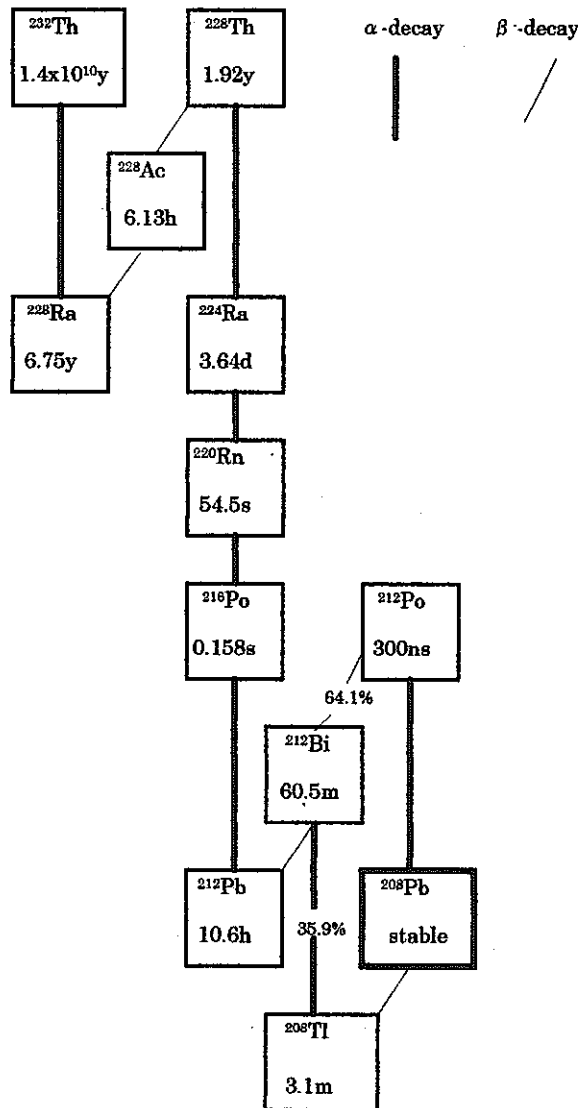
α 崩壊で生成する崩壊系列核種は、 α 崩壊の反跳で約100keV程度の運動エネルギーを持って飛び出す。地下水等に接した鉱物中では、 α 崩壊反跳は結晶構造を破壊する。鉱物の表面では、反跳を受けた娘核種は直接水中に移動する。また、結晶中に止まる場合にも、局所的に破壊された化学的に活性な部分に捕捉され、自然水に溶解しやすい状態が出現すると考えられている。そ

のため、地下水、温泉水、湖沼水、河川水、海水等の自然水中では、 ^{234}U , ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{228}Th , ^{232}Th の濃度が、 ^{238}U または ^{232}Th の濃度より多いことがしばしば観測される。これは、ウランとラジウムの溶解度が比較的大きくトリウムの溶解度が小さいことによる、

いる。天然の三つの崩壊系列は、岩石・土壌等に広く分布し、地球上のあらゆる場所で見出される。

崩壊系列には、停止核種と呼ばれる ^{234}U , ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{231}Pa , 等の長寿命核種が存在する。停止核種の寿命に比べて十分に古い鉱物等の中では、系列核種の放射平衡が成立する。全系列で平衡が成立する場合、全 α 放射能は、ウラン系列では ^{238}U の8倍、アクチニウム系列では ^{235}U の7倍、トリウム系列では ^{232}Th の6倍になる。岩石鉱物中での α 線の飛程は非常に短かく、化学的に不活性なヘリウムは鉱物中に良く保存される。

図1-8 トリウム系列



Rutherfordは、鉱物中のヘリウムを分析して、ある種の岩石の年代が数億年以上になり、地球の年齢が当時の推定よりはるかに古いことを明確に示して、放射性年代測定法の幕を開けた。

地球が熔融状態から徐々に冷却される過程にあるとして推定された地球の年齢の当時の最も確からしい推定は、4000万年程度であった。Rutherfordは、ラジウムが新しい地球の熱源となることに注目して、冷却速度が遅くなるとして、ヘリウム蓄積による評価との矛盾を救った。今日では、鉛の同位体組成の測定から、約46億年と決定されている。

一方、ラジウムの浸出、ラドンの散逸等により物質の出入りがある開放系では、系列核種の化学的・物理的性質の違いにより放射平衡が乱される。地震の前兆現象として、岩盤の亀裂・破壊が先行する場合には、ラドンの放出量が多くなることが認められていることなどはその典型的な例である。地表面からは常時ラドンが放出されており、高空または沿岸から遠く離れた洋上でないかぎり、空気中には、ウラン・ラジウムの浮遊量より桁外れに多く ^{222}Rn と ^{220}Rn が存在する。その結果、 ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{214}Po , ^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{212}Po 等が、主としてエアロゾルに取り込まれて浮

複雑な溶解・沈積の結果発生する現象である。地水環境中でのこのような非平衡状態の研究は、将来の放射性廃棄物処分のアナログとして非常に重要である。

<ウラン系列>

ウラン系列に属する核種の α 線と γ 線のエネルギーと放出割合を表1-4に示した。この系列の特徴として、ラジウム・トリウム・ウランに明確な停止核種 ^{226}Ra , ^{230}Th , ^{234}U が存在することが挙げられる。これらは全て α 線放射体であり、高エネルギーの γ 線を放出しない。

表1-4 ウラン系列核種の α 線と γ 線

核種	半減期	E_{α} (MeV) と放出割合(%)	E_{γ} (keV) と放出割合(%)
^{238}U	$4.47 \times 10^8 \text{y}$	4.196(77), 4.149(23)	49.55(0.07)
^{234}Th	24.1d		63.3(3.8) 92.4 and 92.8(5.4)
$^{234\text{m}}\text{Pa}$	1.175m		131.3(20)
^{234}Pa	6.7h		226.9(11.4) 569.5(10.7) 883.2(12.0) etc
^{234}U	$2.44 \times 10^5 \text{y}$	4.774(72), 4.723(28)	53.2(0.119)
^{230}Th	$7.7 \times 10^4 \text{y}$	4.687(76), 4.621(24)	67.67(0.376)
^{226}Ra	1600y	4.784(94), 4.601(5.5)	186.1(3.28)
^{222}Rn	3.8d	5.490(99.9)	510(0.070)
^{218}Po	3.05m	6.002(100)	
^{214}Pb	26.8m		295.1(19.2) 351.87(37.1)
^{214}Bi	19.8m		609.3(46.1) 665.44(1.56) 768.35(4.88) 934.04(3.16) 1020.27(15.0)etc
^{214}Po	164 μ s	7.687(100)	
^{210}Pb	22.3y		46.52(4.05)
^{210}Bi	5.01d		very weak
^{210}Po	138d	5.304(100)	

この欄の γ 線は、 $^{234\text{m}}\text{Pa}$ から分岐比0.23%で生成する半減期6.7hの ^{234}Pa のものである。

^{238}U から ^{234}U に至る経路の β 線放射体の ^{234}Th , ^{234}Pa は、強い γ 線放射体ではない。これらの核種の半減期が短いので、ウラン製品中で早期に放射平衡に到達するが、一旦精練・転換されたウラン化合物では、外部被曝は余り大きな作業制限因子にならない。このことは、原子力産業のトップエンドにおいて、比較的簡単な安全設備を用意することによって、燃料加工ができるという、例外的な幸運をもたらした。ウラン系列の強い γ 線放射体は、 ^{214}Pb より系列下位の核種であり、 ^{226}Ra を含む物質には常に含まれる。

半減期22.3yの ^{210}Pb と ^{210}Po の挙動には、環境放射能とその影響の分野で特別の注意が払われている。 ^{226}Ra から大気中に放出される ^{222}Rn は半減期が比較的長いので広い範囲に拡散する。その結果系列下位の ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{214}Po も大気中に広く分散する。一方、 ^{210}Pb は半減期が長いので、大気中で高い濃度で存在することはなく降下する。 ^{210}Pb と ^{210}Bi は、殆ど純粋な β -放

射体であるが、その娘核種で半減期の長い ^{210}Po が α 放射体である。このように、 ^{222}Rn の拡散は、 ^{210}Pb と ^{210}Po の広範囲の沈積をもたらす。その結果として、地表面で栽培される野菜・牧草等の表面が放射性物質で汚染され、人体に取り込まれる。平均的な人の一日あたりの ^{210}Pb 摂取量は、 0.05Bq 程度と見積もられているが、環境、食生活、生活習慣の影響で大きく変動する。特に、喫煙者の気管支・肺には、非喫煙者よりはるかに多くの ^{210}Pb と ^{210}Po が沈積する。このことが、気管支・肺の癌発生の危険性を増加させていることは容易に想像できる。

現在、流通している鉛製品は、殆どがリサイクルされた鉛を利用している。リサイクルの過程で繰り返し長期にわたって放射性エアロゾルに汚染されるので、これらの鉛製品には有意な量の ^{210}Pb が含まれている。普通に実験室で用いられているSi検出器を利用すると、薄い膜または板状の鉛製品を試料として、 ^{210}Pb から生成された ^{210}Po の α 線を測定することができる。放射線の遮蔽には、鉛が一般的に利用されるが、極低レベルの放射線測定には、 ^{210}Pb を含む鉛は不向きである。また、一時PZT(鉛・ジルコニウム・チタン合金)を記憶素子として利用することが検討されたが、 ^{210}Pb の汚染が避けられないことが主

な原因で、高密度集積素子への利用は断念された。 ^{210}Pb の半減期を考慮すると、近代文明の初期に作られた古い鉛製品のリサイクルのありかたを改善することが望まれる。

<トリウム系列>

トリウム系列のラドンは半減期の短い ^{220}Rn であるので、ウラン系列の ^{222}Rn より鉱物中に保持されやすく、地表から大気中への散逸も少ない。この系列で地質年代に匹敵する寿命を持つのは、 ^{232}Th だけである。それ故に、トリウムを含む多くの岩石・鉱物では、放射平衡がほぼ正確に成立している。しかし、そのことは放射非平衡からの回復が早いことを意味するのであって、地表付近の大気、

表1-5 トリウム系列核種の α 線と γ 線

核種	半減期	E_{α} (MeV)と放出割合(%)	E_{γ} (keV)と放出割合(%)
^{232}Th	$1.4 \times 10^{10}\text{y}$	4.010(77), 3.946(23)	63.81 (0.24)
^{228}Rn	6.75y		no γ
^{228}Ac	6.13h		338.4 (12.4) 911.16 (29) 968.97 (17.4) etc
^{228}Th	1.92y	5.423(73), 5.340(27)	84.26 (1.21)
^{224}Ra	3.64d	5.686(95), 5.449(4.9)	240.76 (3.9)
^{220}Rn	54.5s	6.288(99.9)	549.7 (0.07)
^{216}Po	0.158s	6.778(99.99)	804.9 (0.002)
^{212}Pb	10.6h		238.58(43.6) 300.03(3.34)
^{212}Bi	60.5m		727.25(6.65) 1620.66(1.51) etc
^{212}Po	300ns	8.784(100)	
^{208}Tl	3.1m		510.61(21.6) 583.02(86) 860.30(12.0) 2614.35(99.79)

自然水中では、放射非平衡の系列核種がしばしば見出される。温泉水・湖沼水・河川水での $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ の放射能比は、殆どの場合1より大きい。

天然の化学元素の同位体組成は、ポロミウムからアクチニウム迄の放射性元素を除いて一定であるが、天然トリウムの $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比は一定にならない。天然のトリウムは、モナザイト、トール石等の鉱物に含まれ、そこからトリウムは抽出される。トリウムとウランは、多くの鉱物に共存し、トリウムまたはウランの採掘・精練・転換等の化学操作は、放射性崩壊系列の遮断にほかならない。トリウム系列にはウランの同位体が存在しないので、ウラン原料鉱石中におけるトリウムの共存がウランの同位体組成を変化させることはあり得ないが、トリウム原料鉱石中でのウランの共存は、抽出される $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比に直接影響する。そのような理由で、 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比はトリウム化合物の産地の同定に利用できる。

表1-5に示されたように、トリウム系列の特色の一つに系列核種の γ 放射能が非常に強いことがあげられる。この系列に明確な停止核種が存在しないので人為的に精製されたトリウム製品中にも、系列核種が速やかに成長する。そのためある程度以上の量のトリウム化合物を取り扱う場合には、 γ 線の遮蔽が必要になる。その際、 ^{208}Tl の2614keVの γ 線を遮蔽するには非常に厚い遮蔽が必要となることに注意しなくてはならない。この事情は、トリウムを利用する核燃料サイクルの開発の阻害因子になる。

半減期6.75年の ^{228}Ra の存在は、上記の事情を若干複雑にする。トリウムの化学的な精製・純化は、放射化学的には ^{228}Ra を除去することに相当する。そのため、純化されたトリウム中では ^{228}Th が減衰し、その系列下位の核種の γ 線も弱くなる。しかし、 ^{228}Ra の半減期がそれ程長くないので、 ^{228}Th が減衰してなくなるより前に ^{228}Ra の成長に伴い ^{228}Th が再び成長を始めるので、一度の純化で ^{228}Th は ^{232}Th との放射平衡量の1/2以下にはならない。しかし、実験室等で同一のトリウム試料に繰り返し化学操作を施す場合、 ^{228}Ra の再成長を待たずに ^{228}Ra を除去する場合がある。その場合には、見掛け上トリウム化合物の γ 放射能を非常に小さくすることが可能である。

<アクチニウム系列>

アクチニウム系列核種の主な α 線と γ 線を表1-6に示す。ウラン系列とトリウム系列の α 崩壊は、偶偶核の基底状態間の遷移が卓越的であるのに対して、アクチニウム系列は奇質量核の崩壊系列であるので、娘核の基底状態ではなく励起状態にスピンとパリティの一致した準位が存在し、そのレベルへの α 遷移が優先する。その上、スピン変化1の遷移が多く現れる等が原因となり、非常に複雑な α 線スペクトルが出現する。その結果、 γ 線スペクトルも非常に複雑であり、純良な測定試料が入手困難なこともあいまって、現在でも正確な γ 線スペクトルのデータベースは得られていない。特に、親核種の ^{235}U についてすら、最近まで原子核準位構造の知見と γ 線スペクトルの測定とが一致していなかった。この系列の強い γ 線放出核は、 ^{227}Th , ^{223}Ra , ^{219}Rn であるが約300keV以下のエネルギー領域に放出率約10%以下の多くの γ 線が観測されている。

この系列の ^{231}Pa , ^{227}Ac , ^{223}Fr は、それぞれの化学元素で最も半減期の長い同位体である。図1-7と表1-6にあるように、 ^{227}Ac の主な崩壊形式は ^{227}Th への β -崩壊でそのQ値は43.7keVと非常に小さく、 α 崩壊の分岐比は1.38%にすぎない。その上、強い α 線と

表 1-6 アクチニウム系列核種の α 線と γ 線

核種	半減期	E_{α} (MeV)と放出割合(%)	E_{γ} (keV)と放出割合(%)		
^{235}U	$7.04 \times 10^8 \text{y}$	4.215(5.7)	143.79(10.5)		
		4.364(~11)	163.38(4.7)		
		4.395(55)	185.74(53)		
		4.597(5.0)etc	205.33(4.7)etc		
^{231}Th	25.6h		25.64(14.6) 84.20(6.6)etc		
^{231}Pa	$3.25 \times 10^4 \text{y}$	4.734(8.4)	27.39(9.3)		
		4.950(22.8)	283.67(1.59)		
		5.013(25.4)	300.07(2.38)		
		5.029(20)	302.67(1.71)		
		5.058(11)etc	330.06(1.32)etc		
^{227}Ac	21.8y	4.950(0.65)etc	99.7(0.032)etc		
^{227}Th	18.7d	5.709(8.2)	50.14(8.5)		
		5.714(4.89)	235.97(11.7)		
		5.757(20.3)	256.24(6.7)		
		5.977(23.4)	299.97(2.10)		
		6.038(24.5)etc	329.84(2.73)		
^{223}Fr	21.8m		50.14(33) 79.72(8.9) 234.82(3.7)etc		
		^{223}Ra	11.43d	5.540(9.2)	144.18(3.26)
				5.607(24.2)	154.18(2.84)
5.716(52.5)	269.39(13.6)				
5.747(9.5)etc	323.88(3.90)				
^{219}Rn	3.96s	6.425(7.5)	271.13(9.9)		
		6.553(12.2)	401.70(6.64)etc		
		6.819(80.9)			
^{215}Po	1.78ms	7.386(~100)	438.8(~0.049)		
^{211}Pb	36.1m		404.86(3.83) 831.86(3.81)etc		
		^{211}Bi	2.13m		350.1(12.8)etc
^{211}Po	0.56s	7.450(98.92)etc	569.15(0.534)etc		

γ 線を放出する娘核種の ^{227}Th , ^{223}Ra の成長が早いので、 ^{227}Ac そのものの放射線の検出は困難で、古くは Radiation-less の同位体とも呼ばれていた。 ^{227}Ac は放射化学の黎明期の1899年に、Debiereによってピッチブレンドの分析に際して、希土類元素と同じ挙動を示す放射性物質として検出・発見されていた。しかし、89番元素として周期率表上の位置が決定されたのは、Rutherford・Soddyの遷移則の確定後である。歴史的に ^{231}Pa の発見はアクチニウム(^{227}Ac)の発見より遅れた。ウラン系列の $^{234\text{m}}\text{Pa}$ は、1913年にFajans, Göhringによって、それまでUXと命名されていた ^{234}Th が、水酸化タンタルと共沈する短半減期のエカタンタルを含むことより ^{234}Th をUX1, $^{234\text{m}}\text{Pa}$ をUX2と名付けた時に発見されていた。同様に、アクチニウム系列の ^{231}Th (UY)と ^{227}Ac (AC)との間にも、 α 崩壊で ^{227}Ac を生じる親核種がエカタンタルの位置に必要であった。UYからのACの成長が極めて遅いこと

等から、この α 放射体の寿命は非常に長いと予想された。その発見は、1918年に ^{234m}Pa と同様に、タンタルを担体としてピッチブレンドの処理残片を処理してなされ、それからACが生長することを確認して元素名をProto-actiniumと命名された。

^{231}Pa は明確な停止核種である。プロタクチニウムは、特異な化学的性質を示し、地水環境では溶解度の小さい元素に分類される。そのため一旦固相に閉じ込められると、容易には再浸出されない。このことは、堆積岩、サンゴ礁、石灰岩等の年代決定に $^{235}\text{U}/^{231}\text{Pa}$ の放射非平衡が利用できることを意味する。

1.5.4 オクロ現象

旧フランス領ガボン共和国は、豊富な地下資源に恵まれたアフリカで最も豊かな国である。とりわけそのウラン資源は、フランスの原子力開発路線を支える最も重要な資源の一つであり、特にオクロ鉱山は時には 90%以上にも達する高品位ウランの露天掘りで有名であった。

ウラン同位体比のルーテイン測定を行っていた French Atomic Energy Establishment の H.Bouzique 等は、1972年6月7日その測定試料のなかに $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ の同位体比 0.007171 の異常を見出した。この値は異常に小さく、フランスのウラン市場に対する信頼性に影響すると危惧された。一般のフランスの人々がバカンスを楽しむ6月から8月にかけて、緊急調査が実施された。最も心配されたウラン濃縮プラントからの減損ウランの混入の可能性は否定され、次のような事実が明らかにされた。

異常に ^{235}U が不足した試料は、全てオクロ鉱山で 1970年12月から 1972年3月にかけて産出された鉱石に由来し、なかには ^{235}U の存在比 0.44% の試料も存在する。 ^{235}U の総不足量は 200Kg 以上に達する。オクロの鉱石中の Nd と Sm の同位体組成は、天然の平均的組成とは明らかに異なり、核分裂由来のものが含まれていることを示す。

表 1-10 に、核分裂由来の希土類元素があることの証拠とされた鉱区 Oklo M と Oklo 310 の同位体組成分析の結果を示す。

表 1-10 オクロウラン鉱脈の希土類元素の同位体分析結果

分析項目	Oklo M		Oklo 310		^{235}U 核分裂	天然組成
	実測値	補正值	実測値	補正值		
^{235}U 存在比(%)	0.4400(5)		0.592(1)			
Nd 同位体組成(%)						
^{142}Nd	1.38	0	5.49	0	0	27.11
^{143}Nd	22.1	22.6	23.0	25.7	28.8	12.17
^{144}Nd	32.0	32.4	28.2	29.3	26.5	23.85
^{145}Nd	17.5	18.05	16.3	18.4	18.9	8.30
^{146}Nd	15.6	15.55	15.4	14.9	14.4	17.22
^{148}Nd	8.01	8.13	7.70	8.20	8.26	5.73
^{150}Nd	3.40	3.28	3.90	3.46	3.12	5.62
$^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$	0.145		0.852		2.58	0.916
$^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	1.57				1.06	7.99
$^{149}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$	~0.003				0.475	0.924

天然の Sm の同位体存在比に比べて、Oklo M の $^{149}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$ 比は極端に小さく、 ^{149}Sm が欠損している。このことは、Oklo 原子炉の稼動期間中に、中性子吸収断面積が大きい

(4500barn)¹⁴⁹Sm が消費されたとして説明できる。この調査結果をもとに、フランス原子力委員会は 1972 年 9 月 25 日に『オクロ鉱床で異常な同位体比を有するウランが発見された。この事実は、約 20 億年前に自己持続性の核分裂連鎖反応が地球上で起こっていたことを示す。』との特別声明を発表した。この声明は、遠い過去に地球上で天然原子炉が稼動していたことを周知させるものとなった。

日本人の放射化学者でアーカンソー大学教授の P.K.Kuroda は、天然ウラン中の ²³⁵U の同位体存在比が地質年代を遡ると大きくなることに注目していた。彼は、ウラン鉱床を無限減速媒体とみなし、4 因子公式に基づいて自然発生的な核分裂連鎖反応の可能性を検討していた。現存のウラン鉱床はいずれも核分裂連鎖反応に対して安定であった。ドイツ Saxony の Johanngeorgenstadt 産出のピッチブレンドについての計算結果では、地質年代を 28 億年前まで遡っても無限増倍係数は約 0.72 を越えず、その化学的な組成を一定と仮定して地質年代を遡っても自然発生的な核分裂連鎖反応が起こるとは考えられなかった。しかし、ウラン堆積鉱床の成長過程を考えると、自然発生的な核分裂連鎖反応の可能性は捨てがたいものと考えられた。

地球表面環境のウランの化学的挙動は、酸化・還元反応の影響を受け複雑であるが、一般的には次のようなシナリオによって高品位なウラン堆積鉱床が成長したと考えられている。

水溶液において酸素等の酸化剤が溶存した酸化性の雰囲気では、ウランVI価のウラニル(UO₂²⁺)が安定である。ウラニルは溶解度が大きく、炭酸錯体等を作り、地表水・河川水などに溶解して長い距離を移動できる。一方、過剰な生物活動などの影響で嫌気性となった雰囲気では、ウラニルは還元されてIV価となり、溶解度が低下し、沈澱堆積する。このような酸化・還元サイクルは、鉄・銅等の遷移金属触媒の存在によって影響・加速され、大きな河川流域で下流域に向かって繰り返され、ウランが濃集される。高品位のウラン堆積鉱床は、まさにこのような過程を経た後に、地殻変動等によって含水量が減少し、乾燥して形成された。

黒田はこの点に注目し Johanngeorgenstadt 産出のピッチブレンドについて、その形成年代を約 21 億年前と仮定し、水/ウランの比をパラメーターにとって無限増倍係数を計算した。その結果を表 1-11 に引用する。

表 1-11 21 億年前に遡った時の、Johanngeorgenstadt 産出のピッチブレンドの無限増倍係数と水/ウラン比の関係

水/ウラン比	1/4	1/2	1	2	3	4	5	10
p	0.29	0.47	0.62	0.74	0.79	0.82	0.84	0.86
f	0.99	0.98	0.97	0.95	0.93	0.91	0.89	0.81
k _∞	0.55	0.88	1.15	1.34	1.40	1.42	1.43	1.33

p: resonance escape probability, f: thermal utilization factor,

速中性子分裂増加率(fast fission factor ε)は 1.03、再生率(regeneration factor η)は 1.91 と仮定。

黒田は、1956年の論文で上記の計算結果に基づき、過去において自然発生的な核分裂連鎖反応が可能であったとし、次のようにその見解を述べている。

地下水又はマグマからの水蒸気は、ウランと水との核物理的に不安定な体系を形成することができる。このことにより、大きなウラン鉱床の年代が20億年を越えないことを説明できると考えられる。いくつかのウラン鉱物において、 $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ 法と $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ 法の年代が異なることも、このことに関係あると推定できる。

オクロ鉱床の年代は、Rb/Sr比法等で17億2千万年と決定された。その当時の ^{235}U の ^{238}U に対する存在比は約2.93%で、現在の軽水炉燃料にほぼ等しい濃縮度であった。既に、地表では河川が発達し、原始生物が棲息し、ウランの酸化還元サイクルを行う上記の条件は、現存する多くのウラン鉱床において満たされていた。

核融合反応は恒星のエネルギー源として知られていたが、黒田等の一部の科学者の予言にもかかわらず、核分裂反応が自然界で自発的に起こるとは信じられていなかったため、原子炉は人類の英知によって初めて工学的に実現された輝かしいモニュメントであるとの考えが支配的であった。フランス原子力委員会の1972年9月25日の特別声明は、黒田等の予言が正しいことを明確に認めたものであり、あらためて自然の奥深さを認識させられることとなった。ところで、オクロは地球の歴史において唯一の例外的な出来事であったのであろうか？オクロの鉱床の発達過程と特性に、その他のウラン鉱床と比べて特に独特なものがあるとは考えられないので、多くの科学者は、自然界でのウランの酸化・還元サイクルが起こりうるようになった先カンブリアン紀のかなり長い期間に、地球上の多くの場所でオクロ類似の現象が発生していたと考えている。しかし、これまでのウラン同位体組成と核分裂起源の希ガス等の分析結果では、いずれもはっきりとした証拠は得られていない。僅かに、G.A.Cowan等の、コロラド高原の ^{235}U の同位体存在比の平均値が地球上の平均値よりほんの少し小さく、天然原子炉の可能性があるとの研究があるだけである。黒田はその著書の中で、「オクロの唯一の例外は、H.Bouziqes等による大層注意深いウラン同位体のルーテイン分析が行われていたことである。」と記している。オクロでのウランの利用効率は0.1%程度であったので、その他のウラン鉱石における核分裂発生の有無の検証には、約0.1%よりも高い精度でのウラン同位体組成の分析が、継続的に組織的に行われることが必要である。

現在、原子力平和利用において国際的にも最も重要な開発課題として取り上げられているのは、放射性廃棄物の処理・処分問題であり、その展望なくしては21世紀の原子力平和利用の大きな展開は期待できない。特に、使用済核燃料又は高レベル放射性廃棄物をどのように取り扱うかは、多くのオプションを検討し早急に技術的に可能で、社会的・経済的に受容できるシナリオを（その実行は遅らせることがあるにしても）完成しなくてはならない。最も可能性の大きい選択肢として検討が進められているのは、深地層埋設処分である。しかし、その実行に到達するには、超長期にわたる閉じ込めの安全性を直接に実証することは不可能であるという事情が障害となり、社会的に合意を得るのが

困難である。そこで注目されるのが、ウラン鉱脈等における微量共存元素の移動・再分配を検証するナチュラルアナログ研究である。オクロは、「化石原子炉」とも呼ぶことができる格好のナチュラルアナログであり、その発見の直後から、精密な地質調査と核分裂起源の同位体の分析が精力的に行われた。「化石原子炉」が確認できたことそれ自体が、地質年代にわたってウランと希土類元素の移動と再分配が殆ど起こっていないことを示すものである。

第2章 水溶液中のアクチノイドイオン

2.1 周期表とアクチノイド

アクチノイドの水溶液中での様々な性質を考える前に、まず準備体操として、アクチノイド元素の発見と周期表との関係についてみてみよう。アクチノイド諸元素がどのようにして発見され、周期表のどの位置に置かれるようになったかは、その化学的性質と密接に関係しており、アクチノイドの化学的性質を理解する上で大きな助けとなる筈である。

この宇宙の物質を構成する元素は、今日では 100 あまり知られており、それらの元素の性質は、元素の性質の周期的な変化すなわち周期律に基づいて周期表 (periodic table) の形にまとめられている。周期表はもともと、多くの元素の性質が原子量 (正しくは原子番号) の順に周期的に変化しているという観察に基づいて帰納的に見いだされたものであるが、今ではこういう周期的な性質の変化は原子構造の周期性に基づくことが分かっている。この周期表が完成されるまでの道のりは、物質が原子からできているという考えが確立され、原子の構造が理解されるのと歩みをともしてきた。元素がいつどんな風に発見されたかを表 2.1.1 で見てみよう。物質は原子からできているということが理解されると同時に、周期表が誕生することになったのであるが、もちろん昔は原子という考え方もなかった。従って、周期表誕生以前の元素の発見年代は、単体すなわち同一種類の元素から構成された物質が知られたときということになる。最初の 9 つの元素や白金は、自然界で単体の形 (他のものと化合しない形) で得られるか、あるいは酸化物を熱により容易に還元して金属とすることができるような元素である。続く中世のヒ素、アンチモン、ビスマスといった性質の似通った元素は、錬金術の込み入った操作から偶然に近い形で見いだされている。近代化学は気体の研究による水素、酸素、窒素の発見から始まり、ラボアジェによる定量化学の確立へとつながったのであるが、これを契機として多くの元素の存在が確認された。この結果これらの元素はメンデレーエフの周期表の形に整理され、表の中の空白箇所に収まるべき元素がその後発見されることとなったのである。

メンデレーエフが周期表を提案した当時残っていた問題点は、

- (1) ハロゲン元素からアルカリ元素への性質の急激な変化
- (2) 周期表の順序と原子量の順序の不一致
- (3) 希土類元素の周期表中の位置

などであったが、これらはやがて、希ガスの発見、原子構造の解明による原子番号の概念の確立などによって解決され、1920 年代には、ランタンと希土類元素は、今日の周期表と同じようにバリウムとハフニウムの間におかれるようになった。一方、当時知られていた最も重い元素であるトリウム、プロトアクチニウム、ウランは、その化学的性質からそれぞれハフニウム、タンタル、タングステンと強い関連があると信じられており、その次の原子番号 93 の元素はレニウムと似た性質を持ち、それ以降の元素は図 2.1.1 の周期表のように位置づけられると予想されていた。これらの最も重い元素が今日知られているような形で周期表の“正しい”位置に収まるには、その後第二次世界大戦をはさんでなされた超ウラン元素の発見を待たなければならなかった。

ウラン元素を創り出そうとする試みは、中性子の存在が知られた後間もない 1934 年に、E.

表2.1.1 化学元素の発見年代

発見年代	元素 (発見年代順)								合計	関連した出来事		
先史時代	C	S							2	エンペドクレスの四元素説 デモクリトスの原子論		
古代	Au	Ag	Cu	Fe	Sn	Pb	Hg		9	錬金術		
中世	As	Sb	Bi	Pt					13			
1600 - 1700	Zn	P							15			
1701 - 1760	Co	Ni							17	ラボアジエの質量保存則		
1761 - 1780	<i>H</i>	<i>O</i>	<i>N</i>	<i>Cl</i>	Mn	Mo			23	ボルタの電池		
1781 - 1800	Te	W	<u>U</u>	Zr	Ti	Y	Be	Cr	31			
1801 - 1805	Nb	Ta	Rh	Pd	Ce	Os	Ir		38	デーヴィーの電気分解		
1806 - 1810	Na	K	Mg	Ca	Sr	Ba	B		45			
1811 - 1820	I	Cd	Li	<u>Se</u>					49			
1821 - 1830	Si	Br	Al	<u>Th</u>	V				54			
1831 - 1850	La	Er	Tb	Ru					58			
1851 - 1870	Cs	Rb	Tl	In	<i>He</i>				63	ブンゼンの分光法		
1871 - 1880	Ga	Yb	Ho	Sm	Tm	Sc			69	メンデレーエフの周期表		
1881 - 1890	Pr	Nd	Gd	Ge	Dy	<i>F</i>			75			
1891 - 1900	Ar	<u>Ra</u>	<i>Ne</i>	<i>Kr</i>	<i>Xe</i>	<u>Po</u>	<u>Ac</u>	<u>Rn</u>	83	ラムゼーの希ガスの発見 キュリー夫妻の放射性元素の発見		
1901 - 1935	Eu	Lu	<u>Pa</u>	Hf	Re				88	ラザフォードの人工核変換		
1936 - 1950	<u>Te</u>	<u>Fr</u>	<u>At</u>	<u>Np</u>	<u>Pu</u>	<u>Am</u>	<u>Cm</u>	<u>Pm</u>	<u>Bk</u>	<u>Cf</u>	98	人工元素、超ウラン元素の発見
1951 -	<u>Es</u>	<u>Fm</u>	<u>Md</u>	<u>No</u>	<u>Lr</u>	<u>104</u>	<u>105</u>					

太字：非金属、太字イタリック：気体、アンダーライン：放射性

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71 La-Lu*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85	86 Rn
87	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104
*Lanthanides		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	

図2.1.1 1930年代の周期表[G. T. Seaborg, "The Elements beyond Uranium", p.67]

ニウムと同様、いくつかの酸化状態をとることができ、高い酸化状態の性質は 6 価ウラン UO_2^{2+} に似ているというものであった。ただしプルトニウムの場合には高い酸化状態を実現するには、ウランに比べてずっと強力な酸化剤を必要とする。結局、プルトニウムは、低い酸化状態では、リン酸ビスマス BiPO_4 およびフッ化ランタン LaF_3 に共沈し、高い酸化状態では共沈しないことを利用し、これを適当な酸化還元サイクルと組み合わせることにより、ウランや核分裂生成物から効率よく分離された。

このように超ウラン元素であるネプツニウムやプルトニウムが、レニウムやオスミウムに全く似ておらず、ウランによく似ているということから、これらの元素は周期表中で“いとこ同士”の関係にあると考えられるようになり、続く 95, 96 番元素の化学的性質はこれらに似て、全体としてウラニド (uranides, 化学的にウランに似ている元素群) を形成すると考えられた。図 2.1.2 はこうしたウラニド仮説に基づく 1944 年当時の周期表における超ウラン元素の位置づけである。

1944 年から、シカゴ大学の冶金研究所で、G. T. Seaborg, R. A. James, L. O. Morgan, A. Ghiorso は、次の二つの元素すなわち 95 番、96 番元素を見つける仕事に取りかかった。彼らはウラニド仮説に基づいて、核実験による試料に込み入った化学処理を施し顕微鏡的微量で生成しているかも知れない、ウランに似た新しい種類の物質を分離し確認しようとしたのであるが、こうした実験をいくら繰り返しても 95 番、96 番の元素を発見することはできなかった。そこでシーボーグは、それまでの考え方は間違っており、アクチニウム以降の元素は周期表の誤った位置に置かれているのではないかと考えるに至った。マクミランはその前に、ネプツニウムが予想と違ってレニウムに全く似ていないことを発見していたので、今回 95 番元素と 96 番元素が発見できなかったことは、明らかにこれが、1944 年の周期表が指定する席に着くことを拒否したことを表していると考えたのである。シーボーグの理論は、アクチニウムより重い元素が第二の“希土類”つまり“ランタニド”元素の系列と同じようなもう一つの系列をつくっているのかも知れない、というもので“アクチニド仮説”と呼ばれた。ランタニド元素は化学的に大変よく似ていて、別の行にまとめて周期表の主要部分の下に置かれるのがふつうである。一方、アクチニウムより重い元素を見ると、トリウム、プロトアクチニウム、ウランが、ハフニウム、タンタル、タングステンと少し似た性質を示すこと、ウラン、ネプツニウム、プルトニウムが互いによく似た性質を示すことなどランタニドとはかなり違っているものの、ウランやネプツニウム、プルトニウムの低い酸化状態の性質は、アクチニウムと同じくランタニド元素の性質とよく似ている。このことからシーボーグは、既知のランタニド元素が全てランタンとともにバリウムとハフニウムの間に収まるのと同じように、アクチニウム以降の元素は、周期表でラジウムのすぐ後のアクチニウムのところに収まるのではないかと考えたのである。この新しい考え方によって実験が設計されたとき、95 番元素はすぐに化学的に確認された。95 番元素はアメリカにちなんでアメリシウムと名付けられ、96 番元素はキュリウムと名付けられた。これは周期表中で対応するランタニド元素であるユーロピウムがヨーロッパから、ガドリニウムがフィンランドの希土類化学者ヨアン・ガドリンから名を採っていたのに従ったからである。

同じ考え方に基づいて 97, 98 番元素の化学的性質が予言され、それを手がかりとして S. G. Thomson, A. Ghiorso, K. Street, Jr., G. T. Seaborg が 1949 年と 1950 年にこれら二つの新元

35		36		57, 71		77		73		74		75		76		77		78																		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt																											
		Lu																																		
87		88		89		90		91																												
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	(U-96)																															
																			92		93		94													
																			U	Np	Pu	(95)	(96)													
																			37		38		39		40		41		42		43		44			
																			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd										

図2.1.2 1944年における周期表中の重元素の位置
[G. T. Seaborg, "The Elements beyond Uranium", p. 67]

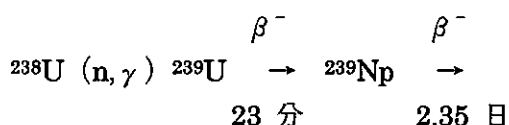
表2.1.2 超ウラン元素の発見

原子番号	元素	記号	原子量 ^a	発見者と発見年	最初の生成法	質量可能な最初の単離
93	ネプツニウム	Np	237	E. M. McMillan, P. H. Abelson, 1940	中性子によるウランの衝撃	1944 Np ²³⁷ (2.2 × 10 ⁸ 年), L. B. Magnusson, T. J. LaChapelle
94	プルトニウム	Pu	242	G. T. Seaborg, E. M. McMillan, J. W. Kennedy, A. C. Wahl,	重陽子によるウランの衝撃	1942 Ru ²³⁸ (24, 360年), B. B. Cunningham, L. B. Werner
95	アメリカニウム	Am	243	G. T. Seaborg, R. A. James, L. O. Morgan, A. Ghiorso, 1944-45	中性子によるプルトニウムの衝撃	1945 Am ²⁴¹ (458年) B. B. Cunningham
96	キュリウム	Cm	248	G. T. Seaborg, R. A. James, A. Ghiorso, 1944	ヘリウム・イオンによるプルトニウムの衝撃	1947 Cm ²⁴⁸ (162.5日), L. B. Werner, I. Perlman
97	バークリウム	Bk	249	S. G. Thompson, A. Ghiorso, G. T. Seaborg, 1949	ヘリウム・イオンによるアメリカニウムの衝撃	1958 Bk ²⁴⁹ (314日), S. G. Thompson, B. B. Cunningham
98	カリホルニウム	Cf	249	S. G. Thompson, K. Street, Jr., A. Ghiorso, G. T. Seaborg, 1950	ヘリウム・イオンによるキュリウムの衝撃	1958 Cf ²⁴⁹⁻²⁵² , B. B. Cunningham, S. G. Thompson
99	アインスタイニウム	Es	254	A. Ghiorso, S. G. Thompson, G. H. Higgins, G. T. Seaborg, M. H. Studier, P. R. Fields, S. M. Fried, H. Diamond, J. F. Mech, G. L. Pyle, J. R. Huizenga, A. Hirsch, W. M. Manning, C. I. Browne, H. L. Smith, R. W. Spence, 1952	第一回熱核爆発における中性子によるウランの衝撃	1961 Es ²⁵³ (20日), B. B. Cunningham, J. G. Wallmann, L. Phillips, R. C. Gatti
100	フェルミウム	Fm	253	(アインスタイニウムに同じ), 1953	第一回熱核爆発において	
101	メンデレビウム	Md	256	A. Ghiorso, B. C. Harvey, G. R. Choppin, S. G. Thompson, G. T. Seaborg, 1955	ヘリウム・イオンによるアインスタイニウムの衝撃	
102	—	—	254	A. Ghiorso, T. Sikkeland, J. R. Walton, G. T. Seaborg, 1958	炭素イオンによるキュリウムの衝撃	
103	ローレンシウム	Lr	257	A. Ghiorso, T. Sikkeland, A. E. Larsh, R. M. Latimer, 1961	ホウ素イオンによるカリホルニウムの衝撃	

^a 最も長寿命または入手容易な同位体の質量数

Fermi, E. Segre とその協同研究者たちにより、イタリアで初めて行われた。彼らはウランを遅い中性子で照射して多くの放射性生成物ができるのを発見した。当初これらは、当時の予想通り図 2.1 の周期表の位置に対応する性質を持っており、いくつかの超ウラン元素ができていると思われた。しかしこの考え方は、この後になされた核分裂の発見 (O. Hahn, F. Strassmann, 1939) により誤っていることが明らかとなり、生成する核種はいずれも周期表でおなじみのもっと軽い元素の同位体であるということが示された。超ウラン元素合成の試みは、こうして核分裂の発見に結びついたのであるが、面白いことに今度は、核分裂の研究が最初の超ウラン元素であるネプツニウムの発見に結びつくことになった。1940 年に E. C. McMillan と P. H. Abelson は、中性子により誘発されるウランの核分裂で生じる生成物の反跳エネルギーを測定しようとしている際に、反跳されずに残っているウランの部分に、放射性ウランや核分裂生成物とは半減期も性質も異なる放射能が含まれることに気づいた。この新しい放射能の本質を化学的に追求した結果、彼らは、この放射能を持つ核種は、希土類、ウラン、その他従来知られているどの元素とも化学的性質が違ふことを示すことができた。この元素は溶液中で少なくとも二つの酸化状態を持ち、高い酸化状態のものは希土類のフッ化物 (LaF_3 , CeF_3) と共沈しないという点で、低い酸化状態のものとは違った性質を持っていた。このようにこの新元素は、予想に反してレニウムには似ておらず、むしろ高い酸化状態では、6 価のウラン UO_2^{2+} に似ているものであったので、彼らはこの元素に、海王星 (ネプチューン) にちなんでネプツニウムという名称を与えた (表 2.1.2)。これはちょうど、ウランが 1789 年に、その 8 年前に発見された惑星である天王星 (ウラヌス) にちなんで名付けられたやり方に従ったものである。

ネプツニウムがレニウムには似ておらず、むしろウランに似ているという事実から、人々は、周期表の一番重い元素の領域は大幅に修正する必要があると考えようになった。このことは、第二の超ウラン元素 (ネプツニウムの命名方式に従って、この元素は後に、冥王星 (プルト) にちなんでプルトニウムと命名された。) が製造、発見されるとさらに明白となってきた。プルトニウムはネプツニウムが発見された際の核反応



より、 ${}^{239}\text{Np}$ の崩壊により生成すると推察されていたが、実際にその生成が確認されたのは、E. C. McMillan, J. W. Kennedy, A. C. Wahl, G. T. Seaborg がウランをサイクロトロン中で重陽子 (重水素核) で衝撃して ${}^{238}\text{Pu}$ を確認した 1940 年 12 月の実験によってであった。時まさに第二次世界大戦のさなかであり、プルトニウムの同位体である ${}^{239}\text{Pu}$ が、 ${}^{235}\text{U}$ と同様に核分裂をし、核兵器に使えるということが分かると、これを大量に製造するために、化学者、物理学者、生物学者が、シカゴ大学の「冶金研究所」に集められた。有名な Manhattan 計画の始まりである。ここで物理学者たちは、E. Fermi の指導のもとで、天然ウランと黒鉛からプルトニウムの大量生産に役立つ連鎖反応 (原子炉) を実現し、化学者たちは G. T. Seaborg の指導のもとに、プルトニウムを、原料のウランや、連鎖反応から生じた高放射性の核分裂生成物から分離する方法をつくり上げたのである。ここでプルトニウムの化学分離に利用された性質は、この元素もまたネプツ

素を発見した。これらもおのの対応する希土類元素に似ていることが明らかになり、97番元素は、対応するランタニド元素テルビウムが、それが発見されたスウェーデンの町イッテルビーにちなんで名付けられたのにあわせて、パークレーの町にちなんでパークリウムと名付けられた。98番元素カリホルニウムは、研究が行われた大学と州の名を付けたものである。ランタニドの対応する元素ジスプロシウムの名はギリシャ語の *dysprositos* (到達困難) からきているが、発見者たちは、カリフォルニアも一世紀前に金を求めてやってきた人々にとっては到達困難な地であっただろうと冗談半分にこじつけている。

これら一連の発見を通じて、アメリシウム以降の元素はランタニド元素と非常によく似た性質を示し、シーボーグのアクチニド仮説はアクチニド系列の形で周期表の中に収まることとなった。アメリシウム以降の元素の発見に際して、その分離と同定に力を発揮したのはイオン交換の技術であった。図 2.1.3 は、ランタニドとアクチニドの陽イオン交換樹脂からの溶出の様子を表すグラフである。アメリシウム以降の元素がランタニド元素と極めてよく対応していることが分かる。

このようにして、アクチニウム以降の重元素の周期表中の位置は、何度かの変遷を経て今日の場所に落ち着いたわけであるが、これらの変更に見られるようにアクチニド元素とランタニド元素は完全に類似しているのではなく、アクチニウム、トリウム、プロトアクチニウムはランタン、ハフニウム、タンタルにいくらか似た性質を示し、ウラン、ネプツニウム、プルトニウムは互いがよく似ているような独特の性質を示し、ランタニド元素との対応がはっきりするのはアメリシウム以降の元素となっている。今日の周期表の興味は、アクチニドとランタニドはどれだけ似ていてどのように違っているか、量子力学を基本とする今日の化学理論はこれをどこまで説明し予測できるか、さらには超アクチニド元素の性質はどのようなものかという点にまで移ってきている。周期表は、完全な形になったと思われた後も、新しい元素が加わって新しい知識が付け加えられるたびに、その形をよりよいものに変えて今日も生き続けているのである。

----- (NOTE: 元素や系列の名称について) -----

ごく最近まで、ランタンに続く 14 の元素はランタンに似ているという意味で、ランタニド (Lanthanide(s))、アクチニウムに続く 14 の元素はアクチニウムに似ている元素ということでアクチニド (Actinide(s)) と呼ばれてきた。ところがこれらの用語を使っていくうちに、ランタニド、アクチニドといったときにランタンやアクチニウムを含んだり含まなかったりするという混乱が生じてきた。このため元素や化合物の命名についての国際的な約束を論議する国際純正及び応用化学連合 (IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry) では、ランタン及びアクチニウムを含まないときはランタニド、アクチニドと呼び、これらを含むときはランタノイド (Lanthanoid(s))、アクチノイド (Actinoid(s)) と呼び、主として後者を用いるようにと提案した。この提案の背景には、Lanthanide や Actinide を発音するときに、国によってランタナイド、アクチナイドであったりランタニド、アクチニドであったりすることや、-ide という接尾辞が chloride や oxide のように単原子陰イオンを呼ぶときの元素名を変えて添える語尾として用いられることなどが考慮されたものと思われる。しかし現在の英米では歴史的な事情から、これを含むか否かによらずいつもランタニド、アクチニドという名称を用いる人が多く、多くの

学会ではこの呼び方が一般的に用いられており、IUPAC も最近ランタニド、アクチニドおよびランタノイド、アクチノイドのどちらの名称を用いてもよいという風に修正している。

ランタノイド、アクチノイドは特に内部遷移系列 (inner transition series) あるいは f-ブロック元素 (f-block element(s)) と呼ばれる。また Sc と Y とランタノイドを総称して希土類元素 (rare earth element(s)) という呼び名も用いられる。

104 番以降の元素の名称は未だ混乱している。これまでは、発見者が提唱する名称が受け入れられるのが慣習であったが、これらの元素については最初に合成し同定した実験はどれかが容易に決められないという問題が起こってきた。用いる核反応により得られる目的元素の核種は極めてわずかでも半減期も非常に短いので、その生成や同定に疑問が生じるためである。このため正当な第 1 発見者が確定するまでに時間を要し、一方では、その発見を主張する人々により提案された名前が先に使用されて、半ば定着してしまう。1994 年 IUPAC は 104 番以降の元素の名称として表 2.1.3 の左欄の名前を提案した。一方、同じ表の右側に示すのは、これらの元素を発見したと考えられる最も有力な実験を行った人々により提案された名称である。発見者らによる Seaborgium の提案は、超ウラン元素の発見と科学に最大の貢献をした Seaborg にちなんだ名前であるが、生存者の名前を元素名としないという IUPAC の命名原則に反するとの理由で退けられている。しかし、この分野の科学に最大の貢献をしているアメリカの科学者グループは、たとえ IUPAC の提案が採用されても 106 番元素の名称としてシーボーギウムを用いると主張している。さらに 104, 105 番元素にすでに慣行的に用いられている Rf, Ha の名称を変更するという IUPAC の提案は、今後の混乱を招くことは必至で、Seaborg 一派のみならず IUPAC の提案に批判的な人が多い。今後 IUPAC の提案が正式採用されるかどうか、これが定着するかどうかは不透明であるというのが現状である。

表2.1.3 新元素の名称案

原子番号	IUPAC の提案		発見者グループによる提案	
104	Db	Dubnium	Rf	Rutherfordium (American)
			Kv	Kurchatovium (Russian)
105	Jl	Joliotium	Ha	Hahnium (American)
106	Rf	Rutherfordium	Sg	Seaborgium (American)
107	Bh	Bohrium	Ns	Nielsbohrium (Russian)
108	Hn	Hahnium	Hs	Hassium (German)
109	Mt	Meitnerium	Mt	Meitnerium (German)

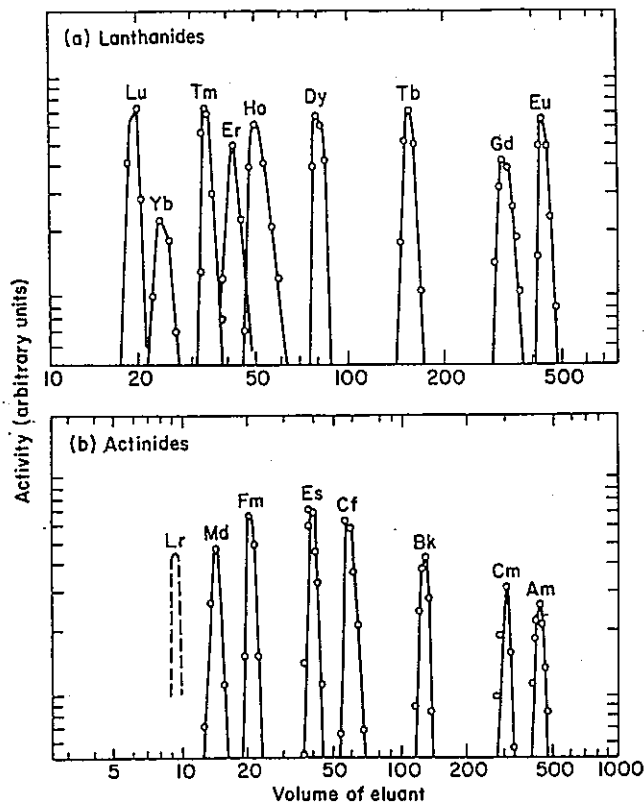


図2.1.3 Dowex 50陽イオン交換樹脂からの3価のランタノイドとアクチノイドの溶離 [Katz, Seaborg, Vol.2, p.1132]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	n																															
1 H																		2 He	1																														
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	2																															
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	3																															
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	4																															
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	5																															
55 Cs	56 Ba	57-71 La-Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	6																															
87 Fr	88 Ra	89-103 Ac-Lr	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Une	110 Uun	111 Uuu	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo	7																															
<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tbody> <tr> <td>57 La</td><td>58 Ce</td><td>59 Pr</td><td>60 Nd</td><td>61 Pm</td><td>62 Sm</td><td>63 Eu</td><td>64 Gd</td><td>65 Tb</td><td>66 Dy</td><td>67 Ho</td><td>68 Er</td><td>69 Tm</td><td>70 Yb</td><td>71 Lu</td><td>6</td> </tr> <tr> <td>89 Ac</td><td>90 Th</td><td>91 Pa</td><td>92 U</td><td>93 Np</td><td>94 Pu</td><td>95 Am</td><td>96 Cm</td><td>97 Bk</td><td>98 Cf</td><td>99 Es</td><td>100 Fm</td><td>101 Md</td><td>102 No</td><td>103 Lr</td><td>7</td> </tr> </tbody> </table>																		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	6	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	7
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	6																																		
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	7																																		

図2.1.4 今日の周期表

2.2 アクチノイドの電子構造

2.2.1 アクチノイドの化学的性質と電子構造

原子炉のダウストリームにおいては、アクチノイド特に軽アクチノイドが重要な役割を果たす。使用済み核燃料の再処理工程やアクチノイドを含む放射性廃棄物の処理処分工程の開発や高度化、あるいは環境中でのアクチノイド元素の挙動の理解においては、アクチノイドの化学的性質の基本的な理解が必須となる。アクチノイドの水溶液中での化学の研究は、大抵のアクチノイドが α 放射性であり放射能毒性が高いということから生ずる技術的な困難に加えて、軽アクチノイドが水溶液中でとる化学的挙動が複雑、多様であるという事情があるため、大変難しいものとなっている。ここではこのうち、アクチノイドの化学的性質にのみ焦点を絞って述べることにする。

前節では、アクチノイド元素発見の歴史について簡単に触れてきたが、これらの元素の発見の歴史が経てきた紆余曲折は、その化学的性質の特殊性の結果であるということが出来る。ネプツニウムやプルトニウムの発見は、これらの元素がdブロック遷移元素と似ているだろうという予測が間違っており、むしろウランといとこ同士の関係にある（ウラニド）という新事実の発見でもあった。アメリカウム以降の元素の発見は、アクチノイド仮説すなわちアクチニウム以降の諸元素はランタノイドと対応する元素群であるとする考え方により、初めてなされた。

このようにアクチノイドは、ある点ではランタノイドに似ているが全く同じというわけではなく、特に軽アクチノイドでは多くの違った性質がある。こうした化学的性質の違いは、その元素がいくつの電子を相互作用に用いるか（原子価状態）あるいはいくつの電子を失った状態になるか（酸化状態）ということに最も大きく依存する。表 2.2.1 には、一般的な相互作用において観測されるランタノイドおよびアクチノイドの酸化状態を示す。ランタノイドにおいては、系列を通じて、最も安定な酸化状態はつねに3価で、その他の酸化状態は例外的にしか観察されないのに対して、軽アクチノイドは非常に多様な酸化状態を示し、これがこれらの元素の性質を左右している。表 2.2.2 は水溶液中のアクチノイドイオンの安定性を示したものである。これを見ても分かるように、核燃料工学において重要な U、Np、Pu は多様な酸化状態を示し、たとえば核燃料再処理（ピュレックス法）における U と Pu の分離はこのことを利用してなされているし、軽アクチノイドが示す化学的挙動の複雑さも主としてこれによっている。

また酸化状態が同じであっても、元素はそれぞれ、違う酸化状態のものほどではないが、少しだけ異なった性質を示す。ランタノイドやアクチノイドの多くは3価の酸化状態をとることができ、それらの性質は互いに非常によく似ているが、それでも全く同じというわけではなく、わずかに違いを認めることができる。ランタノイドとアクチノイドは核的性質が異なる（原子炉中で中性子に対する反応性が異なる）ため、その相互分離が必要となるが、こうした分離ではこのわずかな差を利用して行われる。たとえば、前節の図 2.1.3 における陽イオン交換樹脂からの各イオンの溶離位置の違いがその良い例である。

このような酸化状態の安定性の違いやその他の化学的性質の違いは、一見すると非常に複雑に見えるが、その電子構造と結びつけて考えることにより系統的に理解することができる。ここではアクチノイドの電子構造の特徴からその化学的性質を考えてみることにしよう。

----- (原子価状態と酸化状態) -----

原子価状態 (valence state) と酸化状態 (oxidation state) という用語はしばしば混同して用いられるが、少し意味合いが異なっている。

原子価状態とは、各原子に局在する電子が、特定の結合のために準備を整えた状態、すなわち、単独で存在する原子が、化学結合をつくるときと同じ電子配置をとる状態のことである。この状態は、原子の基底状態に対応する場合もあるが、一般にはそうではない。この状態の電子配置において、結合に関与すると考えられる電子、すなわち最も外側の電子殻を占める電子が価電子 (原子価電子) であり、原子価状態を数で示す場合にはこの価電子の数を示す。たとえば、金属では自由電子の数がこれに相当する。原子価状態という用語は、従って、原子価結合法 (valence-bond method) の考え方に由来している。この方法では、分子の電子状態を考えるのに、まず各原子に局在している原子軌道関数またはその混成軌道関数を考え、これに電子を詰めていく。このときの詰め方に従って、どの原子も電気的に中性になっている構造 (共有構造) とそうでない構造 (イオン構造) ができるが、実際に結合はこれらの中間的なものと考えて、各々の構造に対応する波動関数の線形結合をつくることにより近似を高める。

一方、酸化状態とは、化合物中で、その原子にどの程度の電子が所属しているかを表すもので、これを示す値は酸化数 (oxidation number) と呼ばれる。ある原子にどれだけ電子が所属しているかということは、厳密に言えばそんなに簡単に決められるものではなく、全ての物質について調べることもできない。そこである仮定 (約束) のもとに電子の所属を機械的に振り分けて、これを計算することになっている。これが酸化数であり、ある酸化数を振り分けられた状態が酸化状態である。この振り分け方は、全ての化合物は、全体では中性すなわち電荷 0 であり、酸化数の和は 0 にならなければならないということと、原子価電子は電気陰性度の高い原子の方に割り当てるという考え方が基礎になっている。すなわち酸化数は次のような取り決めに従って定められる。

- (1) 単体中の原子の酸化数は 0 である。ex. $\text{H}^{(0)}_2$ 、 $\text{O}^{(0)}_2$ 、 $\text{Cu}^{(0)}$ 、 $\text{Zn}^{(0)}$ など
- (2) 非金属元素と結合した水素化合物中では、大抵の場合水素原子の酸化数は +1 であり、金属元素と結合したイオン性水素化合物中では -1 である。ex. $\text{H}^{(+1)}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}^{(+1)}_3$ 、 $\text{NaH}^{(-1)}$ など
- (3) 酸素原子の酸化数は、大抵の場合 -2 である。ただし過酸化物中では -1、超酸化物中では -1/2 となり、フッ素との化合物中では +2 となる。ex. $\text{MgO}^{(-2)}$ 、 $\text{H}_2\text{O}^{(-1/2)}$ 、 $\text{KO}^{(-1/2)}_2$ 、 $\text{O}^{(+2)}\text{F}_2$ など
- (4) イオン性化合物では、それが単原子イオンであれば、その酸化数は価数に等しく、多

原子イオンの場合は、各原子の酸化数の総和がイオンの価数に等しい。ex. $\text{Na}^{(+1)}\text{Cl}^{(-1)}$ 、 $\text{Cu}^{(+2)}\text{Cl}_2$ 、 $\text{S}^{(+6)}\text{O}^{(-2)}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^{(+7)}\text{O}_4^{2-}$ など

- (5) 共有性化合物については、電気陰性度の大きい方の原子に負、小さい方の原子に正の酸化数を割り当てる。ex. $\text{O}^{(+2)}\text{F}^{(-1)}_2$ 、 $\text{S}^{(+6)}\text{F}^{(-1)}_6$ 、 $\text{I}^{(+1)}\text{Cl}^{(-1)}$ など

このように多原子分子に対する酸化数は、任意に割り当てられたもので、実際の電荷の分布とほとんど無関係である。それでも酸化数は、酸化還元反応を考える際に非常に便利なもので、ある反応の前後で、特定の原子の酸化数が増大しているとき、その原子は酸化されたといい、酸化数が減少しているとき還元されたといっている。この場合酸化された化学種があれば、それを酸化したものは常に還元されており、還元された化学種があれば、それを還元したものは酸化されているのであって、酸化と還元とは常に組になっている。

2.2.2 アクチノイドの電子配置と原子価軌道

表 2.2.3 には、実際にランタノイドやアクチノイドが、中性の単原子気体状態にあるとき、すなわち、相互作用する相手が全くいないときの電子配置を示す。電子は、構成原理に従って、まず $5s^25p^6$ または $6s^26p^6$ に充填され、Xe または Rn 構造が完成した後、6s または 7s に充填され、続いて 5d、4f または 6d、5f に充填されている。5d と 4f あるいは 6d と 5f への充填の順序を見ると、はじめは 5d や 6d への充填が優先されているが、電子が増えるに従い、より内側の 4f または 5f の方が優先されるようになっていく。このような傾向から、5d と 4f または 6d と 5f のエネルギー準位は近いことが分かる。また、ランタノイドでは大抵の元素でもつばら 4f への充填が起こっているのに比べ、軽アクチノイドでは多くの元素で 6d と 5f の両方への充填が起こっている。このことより、軽アクチノイドでは 6d と 5f のエネルギー準位は非常に近くなっていることが伺える。

化学反応が起こり、化合物やイオンが形成されるときには、中性単原子気体の状態（何も相互作用していない状態）を出発点として、これらの電子のうちいくつがどのように関与するかが問題となる。相互作用というのはエネルギーの give and take であって、結合に関与する電子が多くなるほどそれにより得られる安定化エネルギーも大きくなるわけであるが、電子を結合に差し出すためには、原子核の電荷に逆らって電子を原子からある程度引き離すのにエネルギーを使う必要がある。すなわち、いくつの電子がより少ないエネルギーの出費で相互作用に関与できるかがその元素の原子価状態さらには化学的性質を決めることになる。

結合に関与する電子を原子からどの程度引き離せば結合に関与する電子とすることが出来るかは、相互作用の種類（共有結合やイオン結合など）によって異なるが、その極端な場合で、電子を原子から完全に引き離すのにどれだけのエネルギーがいるかを表すのが、イオン化エネルギーである。表 2.2.4 はランタノイドおよびアクチノイドの第一～第四イオン化エネルギーの値を示したものであり、これを原子番号に対してプロットしたのが図 2.2.1 で

表2.2.1 ランタノイドおよびアクチノイドの原子価状態[Sord, p.633]

ランタノイド														
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			(2)		2	2				(2)	(2)		(2)	2
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	(4)					4	(4)					

アクチノイド														
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
						(2)			(2)	2	2	2	2	
3	(3)	(3)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	4	4	4	4	4	4						
		5	5	5	5	5								
			6	6	6	6								
				7	7	7								

太字: 酸性水溶液中でも安定 (): 水溶液中では未観測

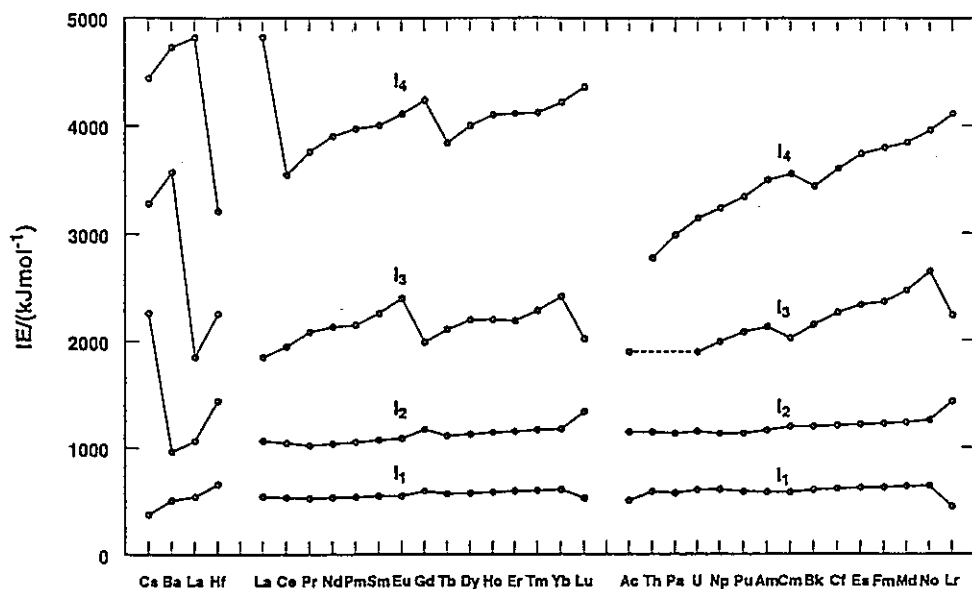


図2.2.1 ランタノイドとアクチノイドのイオン化エネルギー

表2.2.2 アクチノイドイオンの水溶液中での安定性[Katz, Seaborg, Table 14.6]

イオン	安定性
Md ²⁺ No ²⁺	水に対して安定、容易に酸化される 安定
Ac ³⁺ U ³⁺ Np ³⁺ Pu ³⁺ Am ³⁺ Cm ³⁺ Bk ³⁺ Cf ³⁺ Es ³⁺ Fm ³⁺ Md ³⁺ No ³⁺ Lr ³⁺	安定 水溶液は放置により水素を発生する 水に対して安定、空気により容易に酸化され Np ⁴⁺ になる 水、空気に対して安定、容易に酸化され Pu ⁴⁺ になる、 ²³⁹ Pu では自己 α 放射線により僅かに酸化される 安定、酸化困難 安定 安定、Bk ⁴⁺ に酸化可能 安定 安定 安定 安定 安定、比較的容易に Md ²⁺ に還元される 容易に No ²⁺ に還元される 安定
Th ⁴⁺ Pa ⁴⁺ U ⁴⁺ Np ⁴⁺ Pu ⁴⁺ Am ⁴⁺ Cm ⁴⁺ Bk ⁴⁺	安定 水に対して安定、容易に酸化される 水に対して安定、空気により徐々に酸化され UO ₂ ²⁺ になる 水に対して安定、空気により徐々に酸化され NpO ₂ ²⁺ になる 6 M HNO ₃ などの濃厚酸溶液中で安定、低い酸性度では不均化して Pu ³⁺ と PuO ₂ ²⁺ になる フッ化物錯イオンとしてのみ知られている フッ化物錯イオンとしてのみ知られている やや安定、容易に還元され Bk ³⁺ になる
Pa ⁵⁺ UO ₂ ²⁺ NpO ₂ ²⁺ PuO ₂ ²⁺ AmO ₂ ²⁺	安定、容易に加水分解する 不均化して U ⁴⁺ と UO ₂ ²⁺ になる、pH 2-4 で最も安定 安定、高い酸性度でのみ不均化する Pu ⁴⁺ と PuO ₂ ²⁺ に不均化する傾向にある、非常に低い酸性度で最も安定 強酸中で Am ³⁺ と AmO ₂ ²⁺ に不均化する、 ²⁴¹ Am では低酸性度で自己 α 放射線によりかなり速やかに還元される
UO ₂ ²⁺ NpO ₂ ²⁺ PuO ₂ ²⁺ AmO ₂ ²⁺ NpO ₅ ³⁻ PuO ₅ ³⁻	安定、還元困難 安定、容易に還元 安定、容易に還元、 ²³⁹ Pu では自己 α 放射線によりゆっくりと還元される 容易に還元、 ²⁴¹ Am では自己 α 放射線により速やかに還元される アルカリ性溶液中でのみ見られる アルカリ性溶液中でのみ見られる、水を酸化する

表2.2.3 ランタノイドとアクチノイドの中性単原子気体の電子配置[Morss/RE, p. 246]

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

表2.2.4 ランタノイドとアクチノイドのイオン化エネルギー[Morss/RE, p. 246]

M	Config. [M(g)]	$\Delta_0 E(q)^b$	$P(M)^c$	I_1	Config. [M ⁺ (g)]	I_2	Config. [M ²⁺ (g)]	I_3	Config. [M ³⁺ (g)]	I_4	Config. [M ⁴⁺ (g)]
Sc	3d 4s ²		1031 ± 20								
Y	4d 5s ²		1158 ± 5	615.6	5s ²	1181	5s	1980	4p ⁶	5963	5p ⁵
La	5d 6s ²	-181.8	1140 ± 5	538.1	5d ²	1067.1	5d	1850.4	5p ⁶	4819.5	5p ⁵
Ce	5d ² 6s ²	-57.0	1120 ± 5	534.3	4f 5d ²	1047	4f ²	1948.8	4f	3546.7	5p ⁶
Pr	4f ³ 6s ²	+53.0	1116 ± 5	528.1	4f ³ 6s	1018	4f ³	2086.4	4f ²	3761.1	4f
Nd	4f ⁴ 6s ²	+80.9	1104 ± 5	533.1	4f ⁴ 6s	1035	4f ⁴	2132.4	4f ³	3899	4f ²
Pm	4f ⁵ 6s ²	+96 ± 12	1102 ± 20	538.6	4f ⁵ 6s	1018	4f ⁵	2152	4f ⁴	3966	4f ³
Sm	4f ⁶ 6s ²	+185 ± 1	1083 ± 5	544.5	4f ⁶ 6s	1068	4f ⁶	2258	4f ⁵	3995	4f ⁴
Eu	4f ⁷ 6s ²	+300 ± 1	1083 ± 5	547.1	4f ⁷ 6s	1084.6	4f ⁷	2404	4f ⁶	4110	4f ⁵
Gd	4f ⁷ 5d 6s	-131.0	1084 ± 5	593.4	4f ⁷ 5d 6s	1166	4f ⁷ 5d	1990	4f ⁷	4245	4f ⁶
Tb	4f ⁹ 6s ²	+3.4	1090 ± 5	565.8	4f ⁹ 6s	1122	4f ⁹	2114	4f ⁸	3839	4f ⁷
Dy	4f ¹⁰ 6s ²	+90.5	1076 ± 5	573.0	4f ¹⁰ 6s	1126	4f ¹⁰	2200	4f ⁹	4001	4f ⁸
Ho	4f ¹¹ 6s ²	+100.2	1108 ± 10	581.0	4f ¹¹ 6s	1138	4f ¹¹	2304	4f ¹⁰	4101	4f ⁹
Er	4f ¹² 6s ²	+85.9	1106 ± 7	589.3	4f ¹² 6s	1151	4f ¹²	2194	4f ¹¹	4115	4f ¹⁰
Tm	4f ¹³ 6s ²	+157.0	1094 ± 7	596.7	4f ¹³ 6s	1163	4f ¹³	2285	4f ¹²	4119	4f ¹¹
Yb	4f ¹⁴ 6s ²	+277.4	1104 ± 7	603.4	4f ¹⁴ 6s	1175.6	4f ¹⁴	2415	4f ¹³	4220	4f ¹²
Lu	4f ¹⁴ 5d 6s ²	-	1130 ± 5	523.5	4f ¹⁴ 6s ²	1341	4f ¹⁴ 6s	2022.3	4f ¹⁴	4360	4f ¹³
Ac	6d 7s ²	-292 ± 25	1046 ± 50		7s ²		7s	1823	5f ⁰		
Th	6d ² 7s ²	-251 ± 25	944 ± 70	608.5 ^e	6d ² 7s		5f 6d or 6d ²	1930	5f	2774 ^d	5f ⁰
Pa	5f ² 6d 7s ²	-155.7	1034 ± 50		5f ² 7s ²		5f ² 6d	1930	5f ²	2991 ^d	5f
U	5f ³ 6d 7s ²	-84.0	1020 ± 10	597.6	5f ³ 7s ²	1148	5f ⁴ or 5f ³ 6d	1881	5f ³	3145 ^d	5f ²
Np	5f ⁴ 6d 7s ²	-33.9	992 ± 10	604.5 ^e	5f ⁴ 6d 7s	1129	5f ⁴	1968	5f ⁴	3242 ^d	5f ³
Pu	5f ⁶ 7s ²	+75.5	1011 ± 10	584.9	5f ⁶ 7s	1129	5f ⁶	2055	5f ⁵	3338 ^d	5f ⁴
Am	5f ⁷ 7s ²	+127.8	1033 ± 20	576.4 ^e	5f ⁷ 7s	1158	5f ⁷	2113	5f ⁶	3493 ^d	5f ⁵
Cm	5f ⁷ 6d 7s ²	-14.5	1002 ± 15	580.9	5f ⁷ 7s ²	1196	5f ⁸	1997	5f ⁷	3551 ^d	5f ⁶
Bk	5f ⁹ 7s ²	+109.4	1020 ± 25	601.0	5f ⁹ 7s	1187	5f ⁹	2103	5f ⁸	3435 ^d	5f ⁷
Cf	5f ¹⁰ 7s ²	+202.3	975 ± 30	607.7	5f ¹⁰ 7s	1206	5f ¹⁰	2238	5f ⁹	3599 ^d	5f ⁸
Es	5f ¹¹ 7s ²	+213.0	957 ± 40		5f ¹¹ 7s		5f ¹¹	2335	5f ¹⁰	3734 ^d	5f ⁹
Fm	5f ¹² 7s ²	243 ± 25	1016 ± 50				5f ¹²	2364	5f ¹¹	3792 ^d	5f ¹⁰
Md	(5f ¹³ 7s ²)	331 ± 25	994 ± 50				5f ¹³	2470	5f ¹²	3840 ^d	5f ¹¹
No	(5f ¹⁴ 7s ²)	448 ± 38	946 ± 60				5f ¹⁴	2643	5f ¹³	3956 ^d	5f ¹²
Lr	(5f ¹⁴ 6d 7s ² or 5f ¹⁴ 7 ₂ ² 7p)	-	1018 ± 40				-	2229	5f ¹⁴	4110 ^d	5f ¹³

^aUnless otherwise noted, rare-earth entries from Martin et al. (1974) or Morss (1985) and references therein; actinide entries (U-Cf) from Schoebracht et al. (1989) and referenced therein; other actinides from Morss (1986) and references therein.

^b $\Delta_0 E$ denotes the difference between lowest energy levels of the $f^{q-1}d^1s^2$ and $f^{q+1}s^2$ configurations, where $q = Z - 57$ (lanthanides) (Brewer 1983a) or $q = Z - 89$ (actinides) (Brewer 1983b). For Ac, Th, and Fm-Lr, values are taken from Nugent et al. (1973b). When $\Delta_0 E > 0$, $f^{q+1}s^2$ configuration lies lower in energy. When not given, uncertainties are smaller than 0.1 kJ.

^cCalculated as in section 2.1.5. Error limits propagated from literature; some cases estimated.

^dBratsch and Lagowski (1986).

^eRiegel et al. (1993), Trautmann (1994).

ある。これらの値が元素の電子構造を反映していることはいうまでもない。これらの値の変化は次のような効果の結果であるとして理解できることを思い出してほしい。

- (1) 主量子数の異なる電子では、より内殻の電子は、外側の電子に対して、約 90 % の効率で核電荷を遮蔽する。
- (2) 主量子数の等しい電子が互いを遮蔽する効果は約 60 % にすぎない。
- (3) 方位量子数が異なれば、浸透と遮蔽の違いによる効果が生ずる。
- (4) フントの規則による不対電子が対をつくる際の効果が生ずる。

1つめおよび2つめの電子を引き離すのに要するエネルギー (I_1, I_2) は原子番号によってほとんど変化しておらず、ランタノイドとアクチノイドの間でも違いが見られない。すなわち、原子番号が増えると原子核に正電荷が加わり、f 軌道に電子が加わるのであるが、一番外側の 6s または 7s 軌道にある電子からみると、原子核の正電荷の増加は f 軌道の電子によって効果的に遮蔽されている。従ってこれらの2つの電子はアルカリ金属やアルカリ土類金属の一番外側の電子と同じように簡単にイオン化することができる。このことはランタノイドとアクチノイドの金属が化学的に非常に活性で空気中の酸素や水分によって容易に酸化されることに反映されている。

これに対して、3つめ4つめの電子を引き離すエネルギー (I_3, I_4) は原子番号とともに変化しており、ランタノイドとアクチノイドで差が見られる。第三、第四イオン化エネルギーの場合には、引き離すべき電子は内側の f 軌道にある。従ってこの場合には、まず外側まで持ってきて、それから静電的にこれを遠くに引き離すことになる可以考虑することができる。原子核の正電荷の増加につれて f 軌道に電子が増えているので、f 軌道の電子は原子核の正電荷の増加を反映してだんだん引き離しにくくなっている。これはちょうど、第二周期の Li から Ne までの元素や第三周期の Na から Ar までの元素の第一イオン化エネルギーが原子番号の増加とともに増加していくのとよく似ている (図 2.2.2)。これらの場合には、主量子数 n が 2 または 3 の s および p 軌道への充填がなされているが、s 軌道が充填され p 軌道への充填が始まる B や Al のところと、3つの p 軌道への充填が半分なされて、残る充填がスピンを反平行にして始まる O や S のところに、イオン化エネルギーの値の小さな減少が見られる。ランタノイドやアクチノイドでは7つの方向を異にした f 軌道への充填がなされており、これに対応して半充填 (f^7) および充填 (f^4) 電子殻が安定になっていることが分かる。また、アクチノイドの第三、第四イオン化エネルギーでは、半充填殻の安定化効果はランタノイドに比べ小さくなっており、第四イオン化エネルギーの値はずっと小さくなっている。これは 5f 軌道が 4f 軌道に比べてずっと外側に広がっているためである。

ここに示された、第三、第四イオン化エネルギーの変化をもとに、ランタノイドやアクチノイドの3価や4価のイオンの出来易さを考えてみよう。我々は、図 2.2.1 に示された元素のうち、La や Ac は、最外殻にある3つの電子を容易に失って3価のイオンとなるが、4価のイオンとはならないことを知っており、同じように Hf や Th が4価のイオンとなることも知っている。たとえば La や Ac が3価のイオンになるにはイオン化エネルギー ($I_1 +$

$I_2 + I_3$) の出費が必要である。原子がイオンとなるためには、原子は非常に大きいエネルギーを必要とするが、イオンが自然界に存在するとき (つまりイオン結晶中で他の反対電荷のイオンに取り囲まれるときや、水溶液中で水和されるときなど) に得られる安定化エネルギー (格子エネルギーや溶媒和エネルギー) もこれに見合うほど大きい。すなわち、この安定化エネルギーに比べると、より内側の電子によって効率的に核電荷を遮蔽された最外殻の電子をイオン化する出費は大したものではないということになる。一方、これらの La や Ac を 4 価のイオンとしようとする、より内側にある電子をイオン化しなければならない。このエネルギー (第四イオン化エネルギー) は、その前の 3 つの電子をイオン化するエネルギーに比べて極端に大きくなっており、とても他との相互作用によっては補償しきれない。このように最外殻の電子は少ない出費で大きな相互作用の安定化を得ることが出来るが、内殻の電子は結合に参加できない。これが周期表の各元素について見られる、それぞれの原子価状態や酸化状態の出来易さの理由である。

La や Ac あるいは Hf や Th と比べると、ランタノイドやアクチノイドが 3 価あるいは 4 価として相互作用する場合には、内側の軌道から外側まで電子を取り出すのに余分にエネルギーが必要となるので、この大きさがこれらの元素でいくつの電子が結合に関与するかあるいはイオン化するかを決めることになる。図 2.2.3 はランタノイドが 2 価あるいは 3 価として相互作用するときの考え方を示したものである。一番外側にある電子がイオン化する場合は、残りの内側の電子によって遮蔽された原子核の電荷により束縛されていることになるので、アルカリ土類の Ca や Sr と同じように考えることができる。一方、内側の 4f 電子は外側にでてくるのにエネルギーがいるわけであるが、5d 軌道に昇位した状態では、初めより 1 個少ない電子で遮蔽された原子核電荷をみていることになる。つまりこの電子については 4f から 5d への昇位エネルギーを考慮すれば、一番外側に 3 個の ds^2 電子を持っている元素の Y や La と同じように考えて、あとは原子の大きさなどを考慮してやればよいということになる。すなわち、化学結合の形成により 4f から 5d への昇位エネルギー以上の安定化エネルギーが得られれば、これらの元素は 3 価以上の原子価状態をとることになる。

図 2.2.4 は、分光学的測定などにより得られたランタノイド、アクチノイドの昇位エネルギー、すなわち中性原子のままその電子配置を $f^N s^2$ から $f^{N-1} ds^2$ 、 $f^{N-1} ds^2$ から $f^{N-2} d^2 s^2$ に変化させるときのエネルギーの実測値及び推定値を示したものである。もしも f 電子が結合に関与しない (局在している) とすれば、これらの配置を出発点にして化学結合に関与する原子価電子の数はそれぞれ 2、3、4 となる。すなわちこれらの値は、ランタノイドやアクチノイドを最外殻に 2、3、4 個の電子を持つ典型元素と同じように挙動させるために支払う余分のエネルギーと考えることが出来る。昇位エネルギーの変化の仕方は、当然のことであるが、第 3、第 4 イオン化エネルギーの場合と同様であり、原子番号の増加と f 軌道の充填殻および半充填殻形成効果を反映している。

一方、表 2.2.5 は代表的な結合の安定化エネルギー (エンタルピー) である。この表を見ると、通常の化学結合等では、相互作用に関与する原子価電子が 1 つ増えるごと、すなわち

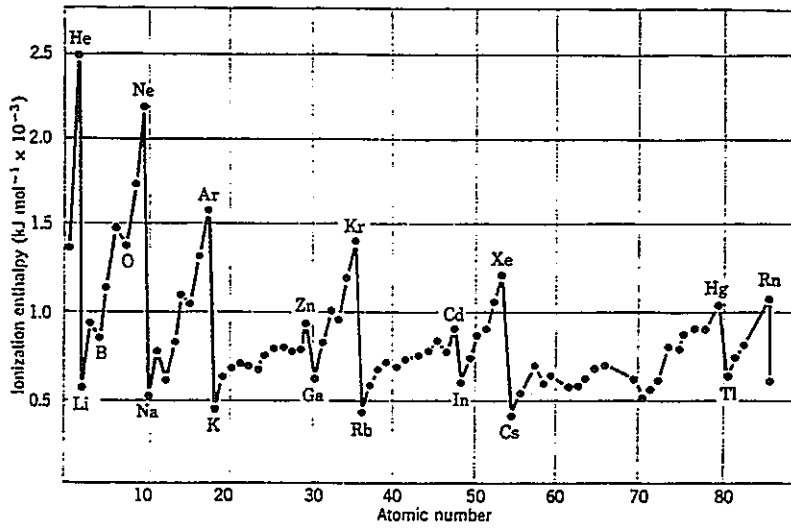


図2.2.2 周期表における第一イオン化エネルギーの変化

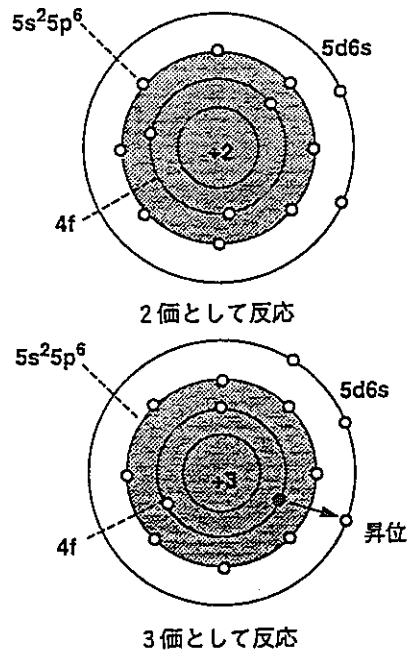


図2.2.3 昇位による原子価の考え方

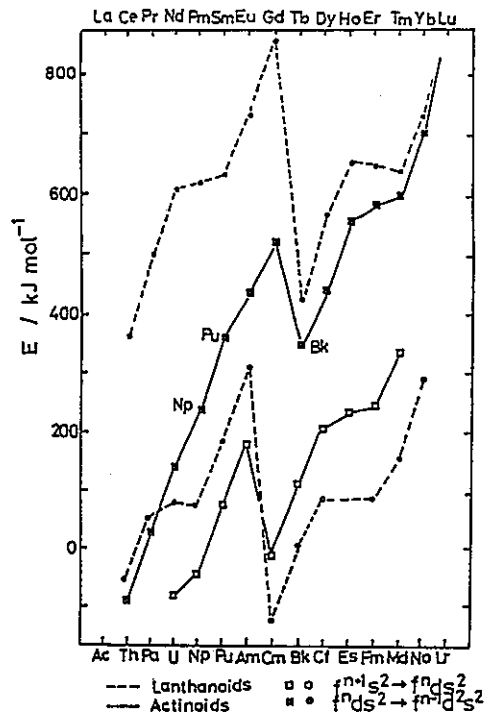


図2.2.4 f電子の昇位エネルギー [Brooks/Handbook, Vol.1. Chap.3, Katz, Seabog, Vol.2, p.1205]

表2.2.5 結合次数による相互作用のエネルギーの違い [Atkins, Table 2.6-2.11]

結合次数	結合による安定化 /kJ mol ⁻¹					
	1		2		3	4
平均結合エンタルピー	C-C	348	C=C	612		
	C-N	305	C=N	613	C≡N	890
金属の蒸発エンタルピー	Na	108	Mg	146	Al	392
	K	90	Ca	178	Y	425
	Cs	78	Ba	178	La	431
					Th	595
格子エンタルピー	NaCl	773	MgCl ₂	2524		
	KCl	695	CaCl ₂	2255		
	CsCl	656	SrCl ₂	2155		
水和エンタルピー (H ⁺ : 1090を基準とする)	Na ⁺	411	Mg ²⁺	1906	Al ³⁺	4616
	K ⁺	349	Ca ²⁺	1593	Y ³⁺	3596
	Cs ⁺	284	Ba ²⁺	1318		

結合次数が1つ大きくなるごとにおよそ 200~400 kJ/mol 程度のエネルギーの利得があることが分かる(たとえば KCl と CaCl₂ の格子エンタルピーでは、結合あたり 2255/2 - 717 ≒ 410 kJ/mol の余分の安定化がある)。このことから、昇位エネルギーの大きさがランタノイド、アクチノイドの原子価状態の安定性と密接に関係していることが理解できる。 $f^N s^2 \rightarrow f^{N-1} d s^2$ の変化に要する昇位エネルギー、すなわち元素を最外殻に3個の電子を持つ典型元素と同じように挙動させるために原子が支払うエネルギーは、ランタノイドについてもアクチノイドについてもほとんどが 200 kJ/mol 以下となっており、化学的相互作用によって容易に補償される量である。すなわち、2価から3価への酸化は容易であり、通常3価の方が安定である。一方 $f^{N-1} d s^2 \rightarrow f^{N-2} d^2 s^2$ の変化に要する昇位エネルギー、すなわち元素を3価から4価に変化させるために原子が支払うエネルギーは、5f 軌道が 4f 軌道に比べてずっと外側に拡がっているため、ランタノイドとアクチノイドについて大きく違っている。ランタノイドについては、このエネルギーは系列を通じて 400 kJ/mol を超えるものが大部分となっており、ランタノイドが化学的相互作用をするときには、たいてい3価として振る舞い、3価から4価に酸化することが困難なことが理解できる。一方、アクチノイドについてはこの昇位エネルギーは、軽アクチノイドと重アクチノイドとで大きく違っている。重アクチノイドの昇位エネルギーの様子はランタノイドのものとよく似ており、重アクチノイドでは 5f や 6d 軌道の様子が 4f や 5d 軌道のものと比較的似た状態、すなわち局在化された 5f 電子の状態が実現していると考えられる。200~400 kJ/mol を化学的相互作用で補償されるエネルギーの目安と考えると、Am 以降の重アクチノイドではランタノイドと同じく3価の状態が一般的であることがよく理解できる。これに対して軽アクチノイドの $f^{N-1} d s^2 \rightarrow f^{N-2} d^2 s^2$ の昇位エネルギーはランタノイドのものに比べてはるかに低い。つまり、5f と 6d 軌道のエネルギー準位の開きは 4f と 5d 軌道に比べて小さく、軽アクチノイドは4価にもなりやすいことが示されている。ランタノイドに比べ軽アクチノイドが高い原子価状態をとりやすいことは、ちょうど d ブロック遷移元素で、第三周期、第四周期、第五周期の元素を比べると、大きい周期の元素ほど高い原子価状態をとりやすいことに対応している。

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

昇位エネルギーは、ランタノイドやアクチノイドが典型元素に比べて余分に支払うエネルギーの目安であるので、結合形成により得られる安定化エネルギーが元素同士でよく似ている場合(イオン性結合や最外殻の d, s 電子のみによる金属結合など)には、この昇位エネルギーを補正してやれば、残りは結合安定化に関する緩やかなエネルギー変化のみを示す相関が得られる。このような考え方はランタノイドやアクチノイドの3価、4価状態の議論に

は非常に有効である。一方、軽アクチノイドでは4価よりもさらに高い酸化状態も実現される。このような場合には、中性原子気体での昇位エネルギーを求めることが困難であり、さらに結合は軌道の強く重なった共有性を含むものとなる。このため昇位エネルギーの補正による系統づけは困難となる。

----- (電子構造についての実験データ) -----

電子構造に関する情報は次のような方法を用いて求められる。

- (1) 原子の放出（発光）分光法（atomic emission spectroscopy）
- (2) X線光電子分光法（X-ray photoelectron spectroscopy、XPS = Electron Spectroscopy for Chemical Analysis、ESCA）：X線照射による芯電子のイオン化
- (3) 常磁性磁化率測定（paramagnetic susceptibility measurements）
- (4) 電子常磁性共鳴（electron paramagnetic resonance、EPR）：電子スピン共鳴（ESR、マイクロ波による、ゼーマン効果による分離の測定）、試料の磁性により EPR、強磁性共鳴、反強磁性共鳴、フェリ磁性共鳴などがある）
- (5) 電子遷移分光法（electronic transition spectroscopy）
- (6) 結晶構造データ（crystal structure data）
- (7) 原子ビーム実験（atomic beam experiment）：中性原子から成る粒子線で、単原子の分子線と見なすことができる。

原子発光分光法においては励起原子から放出される光の振動数から、電子の遷移エネルギーが求められる。データは気相の自由原子から得られる。これらの原子は大抵の場合、原子価電子を原子内に保持している（つまり原子は電氣的に中性である）が、ごく少数の原子はイオン化して1、2、3個の価電子を失ったものがある。スペクトルは原子中に存在する原子価電子の量子数の変化の結果であるので、原理的にはこれから放出種の電子のエネルギー準位を求めることができる。しかし実際には、アクチノイド元素の発光スペクトルの解釈は非常に難しい。気体状の自由原子において、原子価電子は5f電子とあるいは原子価電子同士で強く相互作用する。この相互作用によって各5f準位はエネルギーの縮退が解けて分裂し、5f準位自身よりもずっと幅広く解裂した多くのエネルギー準位となる。この結果、アクチノイドの発光スペクトルには膨大な数のスペクトル線が現れる。ウランのスペクトルでは10万本の線が測定されており、プルトニウムからバークリウムまでの元素については、それぞれについて5000から20000本の線が測定されている。このうち同定された線の本数は元素によりかなり異なっており、ウランでは約2500、キュリウムでは約100である。Ac、Th、U、Am、Bk、Cf、Esの電子構造は原子の分光法により決定され、Pa、Np、Pu、Cm、Fmの電子構造は原子ビーム実験により決定された。

溶液や固体結晶中のアクチノイドイオンの電子遷移スペクトルは、気体状のイオンから得られるのと同様、大部分は5f殻内の遷移からのものである。一方、気体状原子では、大部分が中性原子で原子価電子を保持しているので、5f電子とdやs殻の原子価電子の相互作用

が加わる。アクチノイドイオンでは 6d と 7s 殻の原子価電子は失われているので、摂動は遙かに小さく、この 5f 電子は残る 6s と 6p 電子によって、他のイオンの電場から遮蔽されている。従ってアクチノイドイオンの電子遷移スペクトルからは 5f 準位の構造に関する情報が主に得られ、一方、自由原子のスペクトルからは、5f と原子価電子の相互作用に関する情報が得られる。

2.2.3 軌道のひろがり：f 電子の遍歴性 (itinerancy)

原子価電子についても一つ考えなければならないものは、軌道の空間的な拡がりである。すでに学んできたように、電子が1つではなく多数存在するときは互いの相互作用があるため、同じ主量子数でも方位量子数が異なれば、浸透と遮蔽の程度の違いによりエネルギーや空間分布に差が生じる。ランタノイドやアクチノイドでは、相互作用は最外殻の 5d, 6s や 6d, 7s の電子あるいは軌道において起こると考え、外側の 5d または 6d 軌道へと昇位しないで残っている f 電子は全て芯電子であり結合形成には一切関与しないと考えていたが、実際にはその内側の電子も相互作用に影響する可能性がある。

この効果が顕著であるのが、d 遷移元素である。d ブロック遷移元素では最外殻に 4s4p や 5s5p、6s6p の電子軌道があり、金属結合などではこの電子が結合に用いられ、イオンの状態では空になったこれらの軌道に、他からの電子の供与を受ける形で結合が形成される。この場合、これらの軌道のすぐ内側に 3d、4d、5d 軌道があり、そこにある電子の数は原子番号とともに変化している。図 2.2.5 は、第四周期の遷移元素の 2 価および 3 価のイオンの半径が原子番号とともにどのように変化するかを示している。これらの元素は中性気体原子の時には $(n-1)d^N ns^2$ という電子配置を持っており、イオンの状態では、 $(n-1)d^N$ または $(n-1)d^{N-1}$ という電子配置になる。相互作用は $nsnp$ 軌道に陰イオンやその他の配位子からの電子が与えられることにより起こるので、イオンの大きさは、これらの軌道の拡がりの程度によって決まると考えられる。この $nsnp$ 原子価軌道に対して d ブロック遷移元素では、原子番号が 1 つ増加するごとに $(n-1)d$ 軌道に電子が 1 個加えられる。主量子数が 1 つ小さい軌道であるので、この $(n-1)d$ 電子が原子価軌道にある電子に対して原子核の電荷を遮蔽する効果はかなり高いだろうが、完全ではない。従って、この結果 d ブロック遷移元素では原子番号とともに、有効核電荷は少しずつ大きくなり、イオンの大きさは徐々に小さくなると予想される。しかし図をみると分かるように、d ブロック遷移元素のイオンについては LS と HS と記された 2 種類のイオン半径があり、HS と記された方の半径はそうすっきりとこの予想には対応していない。これは実は、原子価軌道を $nsnp$ と考えると、そのすぐ内側の $(n-1)d$ 軌道が方向性を持っていることに由来している。d 軌道は方位量子数 $l = 2$ で角度依存性の節面を 2 つ持っている。典型的な例として 6 つの陰イオン (配位子) が取り巻く場合について考えてみよう。周りの陰イオンは図 2.2.6 に示すように八面体形に遷移元素イオンを取り囲む。つまり、z、-z、x、-x、y、-y の方向から座標軸に沿って近づいてくる。この状況では x 軸、y 軸、z 軸に沿っている d_{z^2} と $d_{x^2-y^2}$ は配位子と強く相互作用し、静電反

発を受け、エネルギー的に不安定化される。一方、残る3つの軌道 d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} は接近してくる配位子の間に向いているため、それらの受ける静電反発は小さく、安定化される。これらの軌道の分裂は図 2.2.6 で示されるように $10Dq$ あるいは Δ という量で表される。この量 $10Dq$ は大きなエネルギーであったり小さなエネルギーであったりするが、典型的には $10Dq \cong 150 \sim 400 \text{ kJ/mol}$ 位で、代表的な化学結合と同様で、可視光のエネルギーに相当する。

このような d 軌道に順に電子を入れていくことを考えてみる。 d 電子が3つまでは安定化された低いエネルギー準位の軌道に電子はスピンを平行にして入っていく。この効果は典型元素の場合と似ており、原子やイオンの半径を小さくするものである。次の4つめの電子には2つの選択がある。あくまでもスピンを平行にして不安定化された軌道に入るか、それとも安定化された軌道にスピンを対をつくって入るかという選択である。前者は高スピン型配置と呼ばれるが、この場合電子は、配位子と直接向き合った軌道に入るの反発が生じ、半径は大きくなる(図の HS で示された半径)。 d 電子が5つになるまではこの効果が続き、次に6つから8つまでは低い方の t_{2g} 軌道と呼ばれる安定化された軌道に電子が入っていくので、収縮が起こり、9, 10個では再び大きくなる。これに対し、スピンを対をつくるときは低スピン型配置と呼ばれる。イオンが高スピン型イオンになるか低スピン型イオンになるかは $10Dq$ の大きさによることになる。低スピン型イオンでは d 電子が6つになるまでは安定化された t_{2g} 軌道に電子が入っていくので、イオンは小さくなる傾向にあり、これを越えると電子は e_g 軌道に入り始め、イオン半径は増加を示す。

このように d ブロック遷移元素では最外殻の $nsnp$ の原子価軌道のすぐ内側にある $(n-1)d$ 軌道も結合に関与しているわけであるが、これを軌道の混成という考え方によって説明することもできる。つまり、内側の $(n-1)d$ 軌道は原子価軌道にまで浸み出しており、 ns や np と混成して(波が干渉して)新しい結合軌道を形作っているとして考えることも出来る。図 2.2.6 の例でいえば結合軌道は全部で6つあり、ここに電子対が満たされる形で結合が生成する。相互作用している d 軌道は2つあるので、残りの4つの軌道は s および3つの p 軌道であり、これらは d^2sp^3 混成軌道を形成し、その方向は八面体の頂点に向かうものであることが容易に理解できる。

それでは f ブロック遷移元素の f 軌道にある電子の効果はどのようなものであろうか。 f 軌道は方位量子数 $l=3$ で角度依存性の節面を3つ持っている。図 2.2.7 はこの軌道(電子雲)がどのような角度方向に広がっているかを示しており、図 2.2.8 は色々な配位子場でこの軌道のエネルギー準位が分裂する様子を表している。しかしこのような分裂がどの程度起こるか、あるいは f 軌道が原子価軌道とどのくらい混成するかについては、 d ブロック元素の場合とは大きな違いがある。中性気体原子の電子配置を見てみると分かるように、 f ブロック遷移元素の場合、主として結合に関与する軌道は、ランタノイドでは $5d$ および $6s$ 軌道であり、アクチノイドでは $6d$ と $7s$ 軌道であるが、原子番号とともに電子数の変化するのは $4f$ と $5f$ 軌道となっている。すなわち主たる原子価軌道は $(n-1)d$ と ns であり、電子数の変

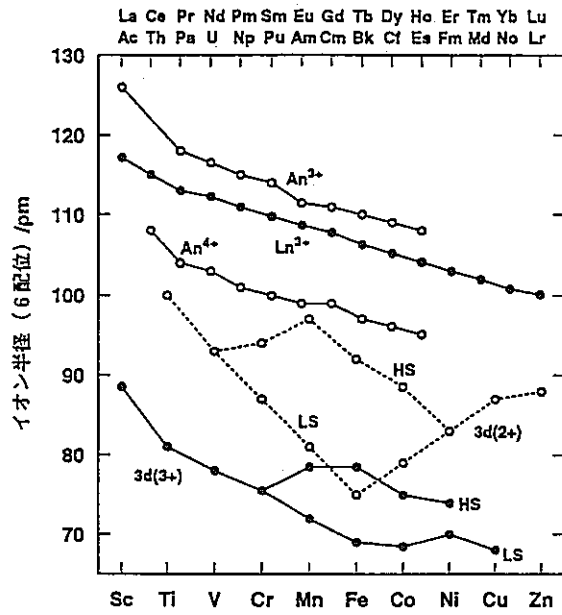


図 2.2.5 d および f ブロック 遷移元素のイオン半径

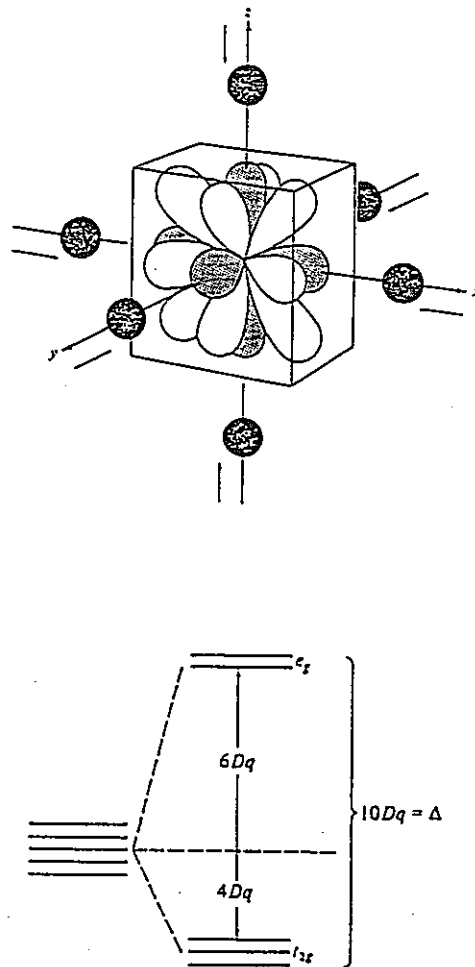


図 2.2.6 六配位 (八面体) の配意場における d 軌道の配置と分裂 [Huheey, Fig. 9.5]

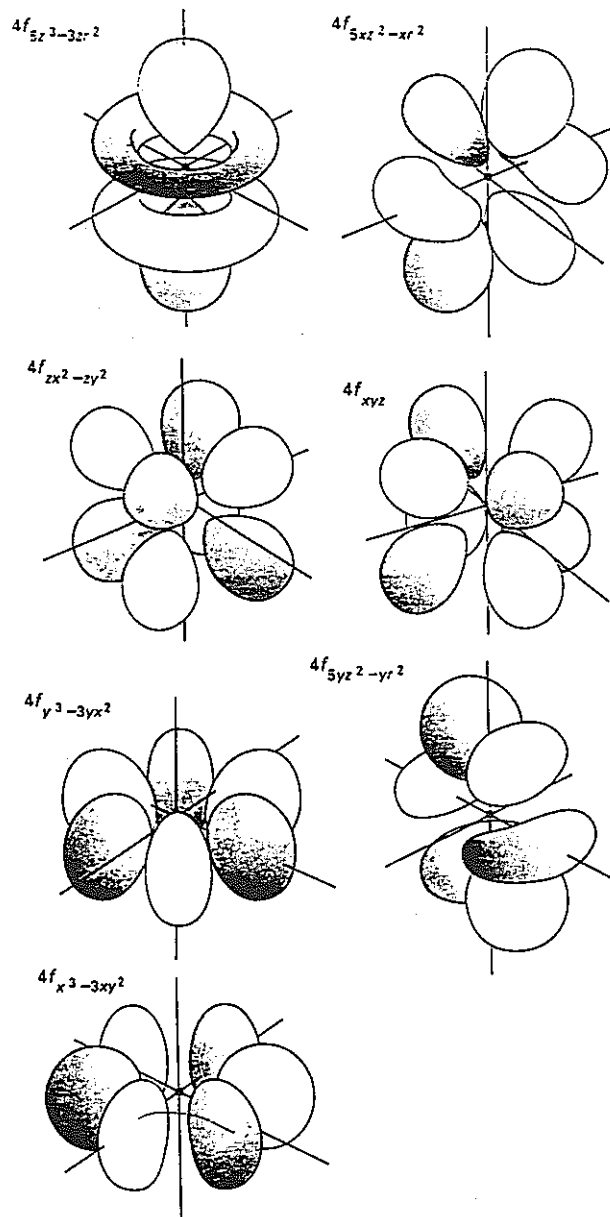


図 2.2.7 f軌道の電子雲 [Shriver, Fig. 1.15, 1.16]

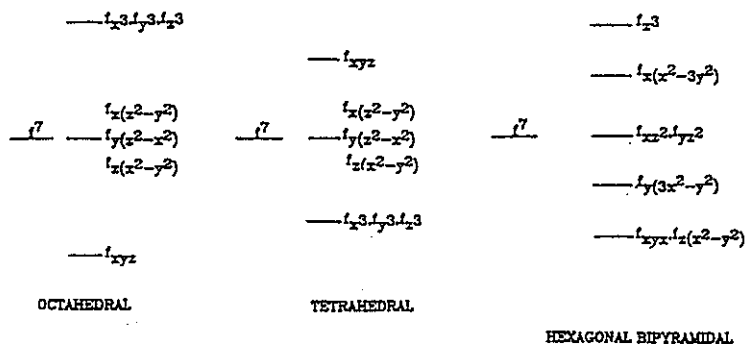
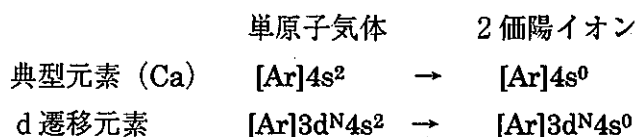


図 2.2.8 種々配位場におけるf軌道の分裂 [Katz/The Elements beyond U, p. 74]

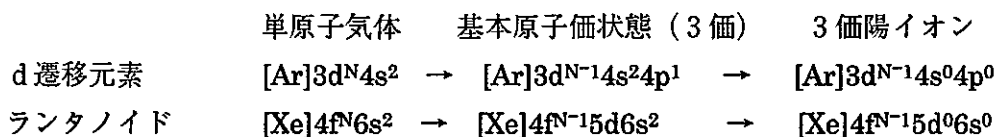
化は (n-2)f 軌道でなされている。最外殻の s 軌道と、内側の f 軌道の間には主量子数が 2 だけ異なっていることに注意しておく必要がある。すなわち (n-2)f と (n-1)dns の間には電子の完全に満たされた (n-1)s²(n-1)p⁶ の殻が存在している。これが f ブロック遷移元素と d ブロック遷移元素の最大の違いである。

このように f ブロック遷移元素では満たされた (n-1)s²(n-1)p⁶ の殻が、最外殻の (n-1)dns と内殻の (n-2)f の間の相互作用を遮蔽している。従って (n-2)f にある電子が結合に影響を及ぼす程度は、d ブロック遷移元素における d 電子の場合と比べて小さくなり、その程度は (n-2)f 電子が (n-1)s²(n-1)p⁶ 殻を通り抜けて外へ浸み出してくる程度によって決まると考えることが出来る。図 2.2.9、図 2.2.10 にはランタノイドおよびアクチノイドの単原子気体及び 3 価イオンの軌道の拡がりの様子を示す。4f 軌道の極大は 5s5p 軌道よりも内側にあり、その裾の拡がりも 5s5p 軌道よりも内側にある。このことから、ランタノイドが相互作用において 5d6s 軌道を使う際にも、4f 電子は局在化しており結合に対する寄与は小さいことが理解できる。アクチノイドの場合には、各軌道の位置関係はランタノイドの場合とよく似ているが、その相対的な分離がはるかに悪くなっていることがわかる。この結果、5f 軌道の裾の拡がりも、原子価軌道を構成する 6d7s 軌道の領域にまで及んでいる。すなわち、5f 電子は 6s26p6 の電子殻を越えて外殻にまで浸み出しており、5f 軌道にいるままで相互作用に参与することができる。したがってこの点ではアクチノイドの f 軌道は、d ブロック遷移元素の d 軌道と類似の性質を持っているといえる。f 電子の浸み出しの効果は特に軽アクチノイドにおいて著しく、これらにおいては 4 価よりもさらに高い原子価が容易に実現される。

以上をまとめると、d ブロック遷移元素、ランタノイド、アクチノイドの相互作用の仕方の特徴は、図 2.2.11 のように示すことができる。原子は、エネルギーが最も高く空間的に最も外側に広がっている軌道を原子価軌道として相互作用に利用する。すなわちこの軌道にある電子が解離したり、その結果空となった軌道に配位子の電子を受け入れたりする。これが典型元素などにみられる最も基本的な相互作用の形である。



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



さらに、d 遷移元素では d 軌道は原子価軌道のすぐ内側にある。したがって原子価軌道で結

合が形成されると d 軌道の電子もその影響を受ける。つまりこれらの電子は間接的に結合に寄与することになる。あるいは見方を変えていうと、d 軌道の一部は空間的に原子価軌道の sp 軌道と重なっており、sp 軌道に昇位しなくてもそのまま相互作用に参加することができるという風に考えることもできる。ランタノイドやアクチノイドでは 4f や 5f 軌道は 5s5p や 6s6p の充填殻の内側にあるため、f 軌道の空間的広がりは d 軌道に比べて少ないが、軽アクチノイドではかなりこの寄与がある。このように s^2p^6 の充填殻をこえて原子価軌道まで浸み出している電子の性質は遍歴的 (itinerant) であると呼ばれ、これに対して結合に関与せず内側にあるままの電子の性質は局在的 (localized) であると呼ばれる。図 2.2.9 や図 2.2.10 を見て分かるように、ランタノイドの 4f 電子はほぼ完全に $5s^25p^6$ の内側にあり局在化しているのに対し、アクチノイドでは 5f 電子の一部が $6s^26p^6$ の外側まで非局在化 (delocalized) または浸み出していることがわかる。この程度は、アクチノイドの原子番号、原子価状態によって変化するので、アクチノイドでは、ある場合には、ランタノイドと同様、局在化した 5f 電子の性質が現れ、またある場合には、浸み出した 5f 電子の性質が現れる。原子番号が増え核電荷が増すと、f 電子軌道は相対的により内側に引き込まれるようになるので、浸み出しの効果はより減少する。すなわち f 電子が、d ブロック遷移元素と同様にあらわに結合に関与するのは、主として軽アクチノイドにおいてである。また、イオン化が起こると相対的に核電荷が増すのと同じ効果があり、f 軌道と外側の ds 原子価軌道の広がりは大くなり、浸み出しの効果は減少する。すなわち、同じ軽アクチノイドでも、f 電子の浸み出しの効果は、酸化状態の低い場合により顕著に現れる (たとえば金属の方がイオンよりこの効果が現れやすい)。図 2.2.12 には f および d ブロック遷移元素が金属の状態にあるときに、f および d 電子が非局在化した状態から局在化した状態へと変化する元素の位置を示している。局在化軌道に対しては、電子はスピンを平行にして埋まっていくので、磁気モーメントが観測される。

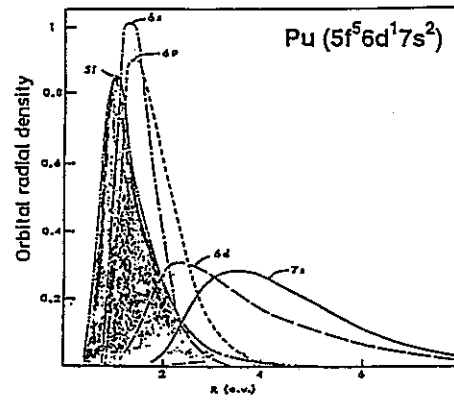
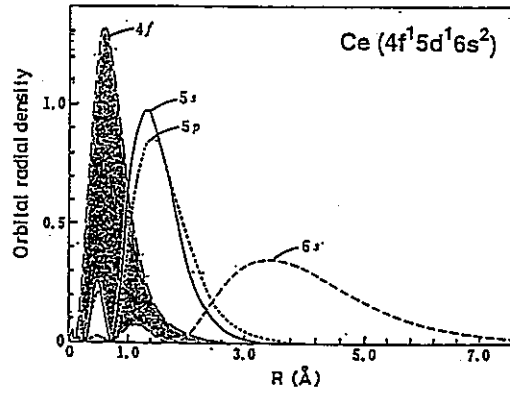


図2.2.9 中性ランタノイド、アクチノイド原子の動径分布関数 [Topp & Freeman, Vol. 1]

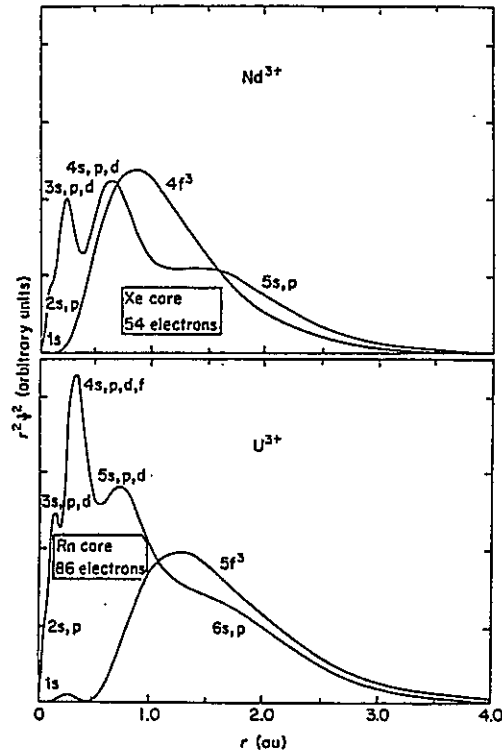


図2.2.10 ランタノイド、アクチノイドイオンの同径分布関数 [Katzs, Seabog, p. 1234]

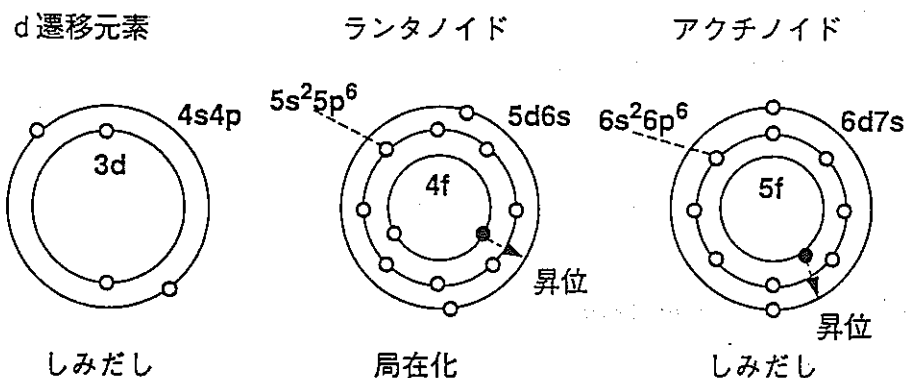


図2.2.11 dおよびfブロック元素の原子価軌道の様子

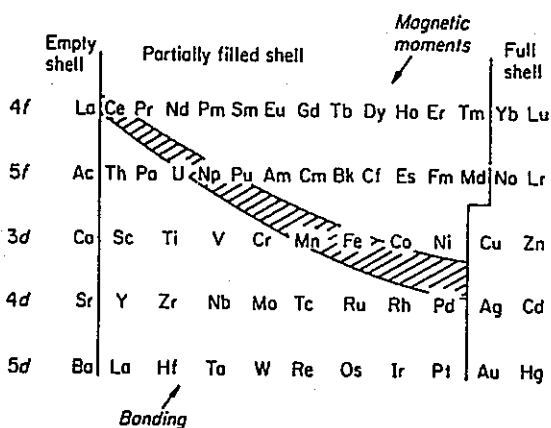


図2.2.12 遷移金属におけるdまたはf電子の局在的-非局在的挙動の移り変わり
[Katzs, Seabog, Fig.14.7]

2.3 アクチノイド金属

アクチノイドが常温常圧のもとで単体として安定な形は、金属結晶の状態である。全ての熱力学的データは、この金属の状態を基準にして表されるので、溶液中のアクチノイドについて考える場合にも、金属結晶中でアクチノイドがどのような結合状態になっているかを理解しておく必要がある。ここでは簡単に、アクチノイド金属の性質を概観し、アクチノイド金属中の結合がどのような性質であるかを理解することにしよう。

2.3.1 アクチノイド金属の調製

アクチノイド金属は極めて電氣的に陽性な (electropositive) 金属であり、水蒸気や酸素と反応しやすく、細かい粉末状の時には空気中の窒素とも反応する。金属の電氣的陽性の程度はその酸化還元電位により表される。代表的な金属の酸化還元電位 (単位: V) は表 2.3.1 のようになっている。すなわち、アクチノイド金属の電氣的陽性は、ちょうどアルミニウムと同程度かこれよりごく少し陽性と覚えておけばよい。アルミニウムが電氣的陽性が非常に強く、1886年にホール (Hall) とエルー (Hérault) によってアルミニウム電解還元法が開発されるまでは極めて高価であったアルミニウム金属が、その後ごく普通に用いられるようになったという話はよく知られている。

このようにアクチノイド金属は極めて電氣的陽性であるので、アクチノイド元素は非常に安定な酸化物、フッ化物をつくり、金属への還元には強い還元剤と高い温度が必要である。初期に用いられた方法では、無水のアクチノイド三フッ化物、四フッ化物をリチウム ($\text{Li}^+/\text{Li} : -3.04 \text{ V}$) またはバリウム ($\text{Ba}^{2+}/\text{Ba} : -2.91 \text{ V}$) で高温で還元してアクチノイド金属がつくられた。この方法は現在もミリグラム以下の調製法として用いられている。またランタン ($\text{La}^{3+}/\text{La} : -2.52 \text{ V}$) やトリウム ($\text{Th}^{4+}/\text{Th} : -1.83 \text{ V}$) 金属を用いて高温で還元することもできる。純度の良い金属を得るためには、出発物質の純度を出来る限り高くしておくことが必要である。アクチノイド金属は反応混合物から蒸発 (蒸留) によってかなりの純度で得ることができる。Ac、Am、Cm、Bk、Cf、Es をミリグラムからグラム程度得るためには、酸化物の還元が用いられる。U、Th、Pu 金属は通常の工業規模での生産が行われている。最近の研究では非常に高純度の金属が必要とされている。不純物の性質に従って、アクチノイド金属の精製には、高真空下での不純物の蒸発、金属自身の蒸発による高純度金属薄膜の形成、熔融塩浴からの電解析出などの方法を用いることが出来る。また非常に純度の良い金属を Van Arkel 法と呼ばれる方法によって得ることが出来る。この方法では、まず粗製金属を元素状ヨウ素と高温で反応させて揮発性のヨウ化物がつけられ、この気体金属ヨウ化物を高温フィラメント上で分解して金属を析出させる。この方法では、非常に純度の良い金属が得られるので、とくに高い純度の要求される超伝導などの測定において用いられてきている。

アクチノイドには α 放射能があるのが普通なので、実験には大気を遮断したグローブボックスが必要で、重アクチノイドでは自発核分裂により放出される中性子の遮蔽が必要な場合もある。

2.3.2 アクチノイド金属の性質

表 2.3.2 にアクチノイド金属の諸性質を示す。またおよび図 2.3.1 はアクチノイド各元素がいろいろな温度でどのような結晶構造をとるかを表した図であり、表 2.3.2 はランタノイドの金属結晶に関するデータである。すぐに分かるように Pa、U、Np、Pu 金属の結晶構造は非常に複雑でランタノイドとは似ておらず、むしろ 3d ブロック元素に近い。ランタノイド金属は、低温では一般に六方最密充填 (hcp) 構造または面心立方 (fcc) 構造をとり、高温では体心立方 (bcc) 構造をとる。軽アクチノイドは融点付近で bcc 構造をとるが、Pu 以降では fcc 構造となる。Am から Es の元素については、融点以下の全温度領域で fcc 構造と複六方最密充填 (dhcp) 構造が主たる結晶構造となる。U、Np、Pu では低温で複雑な結晶構造が見られる。

これを周期表のその他の金属と比較してみよう。図 2.3.2 は種々の元素が単体固体状態での結晶構造を示したものである (金属については室温の結晶構造を示す)。周期表の左側にある元素では、電子を受け入れることの出来る原子価軌道 (最外殻の sp 軌道) の数に比べて、用いることの出来る電子の数の方が少なくなっている。たとえばマグネシウムの基底状態での電子配置は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ である。ただしこのままでは s 軌道には満員の数だけ電子が埋まっているので結合の余地はない。しかし、最外殻にはこれに非常に近いエネルギー準位と拡がりを持つ 3p の空の軌道がある。そこでこの原子は約 340 kJ/mol という昇位エネルギーの代価を支払って $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^1$ という原子価電子配置をとる。この状態では、3s に 2 個と 3p に 6 個のあわせて 8 個の軌道があり 2 個の電子が埋まっているだけの、軌道過剰電子不足の状態になる。こういう原子が 2 つ近づくと、より外側にある電子の軌道 (ド・ブローイ波) が重なり合って新しい波が形作られ、より安定な 8 個の結合性軌道とより不安定な 8 個の反結合性軌道となり、2 つの原子から与えられる 4 個の結合電子が結合性軌道に配置され、これまでより安定なエネルギー配置となる。より内側の電子の波は互いに重なり合わないで、これらは非結合性電子である。こうして出来る 2 原子分子中の各原子は、相変わらず軌道過剰電子不足の状態にあるので、さらに他の原子と結合をつくる余地がある。結局各原子はその少ない数の電子を出来る限り多くの隣接原子に共有させ、また隣接原子の電子を自分も共有する。金属結合では、このような波の重なりが全ての原子についてなされ、ほとんど連続的な準位の束が形成される。準位の数には常に成分の軌道の数に等しく、この準位の束にある分子軌道のうち半分が結合性軌道である。このとき結合に関与する電子が原子あたりいくつあるかが、その原子の“結合次数”となる。この場合には、金属結合のための 1 原子あたりの結合次数は 2 個になると予想される。

このように、金属結合では、電子不足軌道過剰型の電子配置により、各原子はなるべく多数の近接原子を持つような詰まった構造をとる。原子が最大多数の近接原子を持つためには、どのような構造をとればよいかは、球を幾何学的に充填するのと同じやり方になる。金属結合では、原子価軌道の混成は全ての原子についてなされ、原子価電子 (自由電子) は全ての

表 2.3.1 代表的な金属の標準酸化還元電位 (V)

Ag ⁺ /Ag	+0.799	Al ³⁺ /Al	-1.67	U ³⁺ /U	-1.66
Cu ²⁺ /Cu	+0.340	Mg ²⁺ /Mg	-2.356	Np ³⁺ /Np	-1.79
Pb ²⁺ /Pb	-0.125	La ³⁺ /La	-2.37	Pu ³⁺ /Pu	-2.00
Ni ²⁺ /Ni	-0.257	Na ⁺ /Na	-2.714	Am ³⁺ /Am	-2.07
Fe ²⁺ /Fe	-0.44	Ca ²⁺ /Ca	-2.84	Cm ³⁺ /Cm	-2.06

表 2.3.2 アクチノイド金属の性質 [Katzs, Seabog, Table 14.7]

Element	Melting point (°C)	Enthalpy of vaporization at 25°C (kJ mol ⁻¹)	Lattice symmetry	Temp. range of stability (°C)	Lattice constants				X-ray density (g cm ⁻³)	Atoms per unit cell	Metallic radius, CN12 ^a (Å)
					a ₀ (Å)	b ₀ (Å)	c ₀ (Å)	β (deg)			
actinium	1050	418	fcc		5.315 ± 5				10.01	4	1.878
thorium	1750	598	α, fcc	< ~ 1360	5.0842 (25°C)				11.724	4	1.798
			β, bcc	~ 1360-1750	4.11 (1450°C)				11.10	2	1.80
protactinium	1572	660	α, bc tetrag.	below 1165	3.929		3.241		15.37	2	1.642
			β, bcc	1165-1572	3.81 (1186°C)				13.87	2	1.775
uranium	1133	536	α, orthorhombic	below 668	2.8478 (25°C)	5.8580	4.9455		19.16	4	1.542
			β, tetragonal	668-775	10.763 ± 5 (720°C) ^b		5.652 ± 5		18.11	30	1.548
			γ, bcc	775-1133	3.524 ± 2 (805°C)				18.06	2	1.548
neptunium	637	465	α, orthorhombic	below 280	6.663 ± 3	4.723 ± 1	4.887 ± 2		20.45	8	1.503
			β, tetragonal	280-576	4.897 ± 2 (313°C)		3.388 ± 2		19.36	4	1.511
			γ, bcc	576-637	3.518 (600°C)				18.04	2	1.53
plutonium	640	342	α, monoclinic	below 122	6.183 (21°C)	4.822	10.963	101.79	19.86	16	1.523
			β, monoclinic	122-207	9.284 (190°C)	10.463	7.859	92.13	17.70	34	1.571
			γ, orthorhombic	207-315	3.159 (235°C)	5.768	10.162		17.14	8	1.588
			δ, fcc	315-457	4.637 (320°C)				15.92	4	1.640
			δ', bc tetrag.	457-479	3.34 (465°C)		4.44		16.00	2	1.640
			ε, bcc	479-640	3.636 (490°C)				16.51	2	1.592
americium	1173	284	α, dhcp	below 658	3.468 (20°C)		11.241		13.6	4	1.730
			β, fcc	793-1004	4.894 ± 5				13.65	4	1.730
			γ, ?	~ 1050-1173							
curium	1345	387	α, dhcp	below ~ 1277	3.496		11.33		13.5	4	1.743
			β, fcc	~ 1277-1345	5.039				12.9	4	1.782
berkelium	1050	310	α, dhcp	below 930	3.416 ± 3		11.069		14.79	4	1.704
			β, fcc	930-986	4.997 ± 4				13.24	4	1.767
californium	900	196	α, dhcp	below 900	3.384		11.040		15.10	4	1.694
			β, fcc		5.74				8.74	4	2.030
einsteinium	133		α, dhcp	below 860	?		?		?	4	
			β, fcc		5.75				8.84	4	2.03

^a Radii are corrected to coordination number 12 (see ref. 95, Chapters 10-12 and Table 20.8). ^b Errors in the final digits of the lattice constants are given in the form 10.763 ± 5.

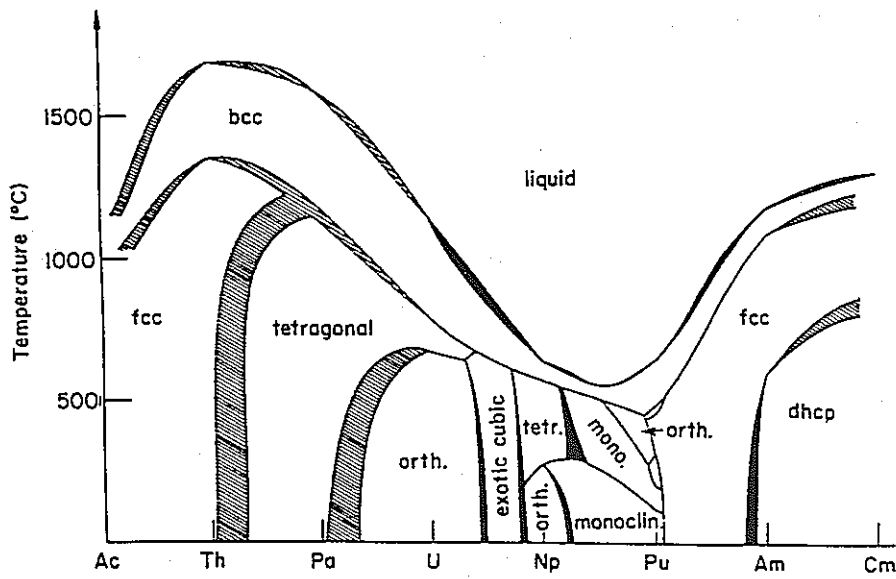


図2.3.1 アクチノイド金属の種々温度における結晶構造[Katzs, Seabog, Fig.19.1]

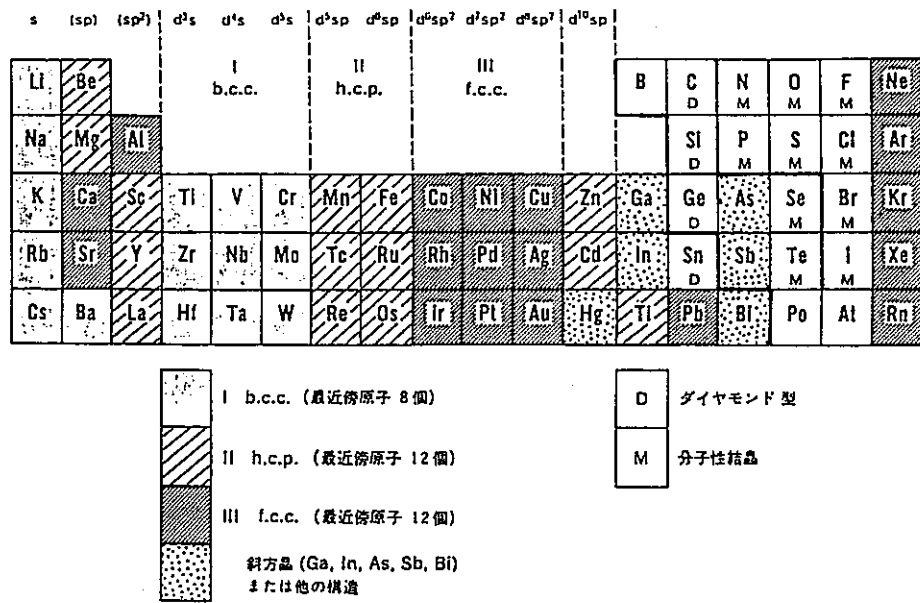


図2.3.2 単体がとる結晶構造[Pimentel, 図 8.35]

原子に共有されるので、結合に方向性がないためである。こうして実現される最密構造が、立方最密充填 (cubic close packing) または面心立方 (face centered cubic, fcc) 最密充填と呼ばれる構造と、六方最密充填 (hexagonal close packing, hcp) と呼ばれる構造である。図 2.3.3 にこれらの充填構造を示す。図の各層の周期性を見ると fcc では ABCABC... となっているのに対し、hcp では ABAB... となっている。なお、ランタノイドやアクチノイドでは充填の仕方のずれによって、ABACAB.. の構造を取ることもあり、これらは複六方最密充填 (double hexagonal close packing, dhcp) 構造と呼ばれる。また、これより幾分つまり方は悪いが、もう一通りの構造がある。それは各原子の隣に 12 個の隣接原子を詰める代わりに 8 個で取り囲むものである。そうするとちょうど、立方体の中心に中央の原子を置き、隅に他の原子を置くことになる。この配列を体心立方 (body centered cubic, bcc) 最密充填という。

大抵の金属の結晶構造は、これら三つのいずれかの構造と関係している。図 2.3.2 を見ると、各元素が金属状態で取る結晶構造は、最外殻の sp 原子価軌道にある電子の数に大きく依存していることが伺える。ナトリウム、マグネシウム、アルミニウムはこのよい例である。まずはじめにナトリウムは原子価電子を 1 個だけ持っており、それによって他の原子と結合をつくっているが、他の原子価軌道は空である。この軌道過剰型の状態からは最密充填構造が要求されるが、広い範囲に共有すべき電子が 1 個しかないので、ナトリウム原子は最近接原子を 8 個しかとらず、体心立方構造 (bcc) に落ち着く。マグネシウムは、原子価電子配置では、その近接原子の多数の空軌道で共有できるような 3s 電子 1 個と 3p 電子 1 個を持っているので、最近接原子が 12 個の配列すなわち六方最密充填構造 (hcp) を選んでいる。アルミニウムでは電子がもう 1 個あり、基底状態での軌道占有状態は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$ である。350 kJ/mol ほどを使えば 3 個の電子が結合に参加することが出来る。3s と 3p の 4 個の軌道で 3 個の原子価電子を共有すると、アルミニウムは最近傍原子を 12 個とることができるが、このとき面心立方 (fcc) の方を選ぶ。d ブロック遷移元素ではいくつの電子が結合に用いられているかを考えるのが少し難しくなる。これらの元素は単原子気体の時は、大抵 $(n-1)d^x ns^2$ という電子配置を持っているが、結合状態ではいくつかの電子を原子価軌道に移して最外殻の原子価軌道には 1 個の s 電子と 1 個または 2 個の p 電子を持つ配置となる。たとえばニオブやモリブデンはその結合状態では、1 個の s 電子と数個 (4、5 個) の d 電子を持っている。s 電子が 1 個である点でこの構造はナトリウムの bcc と同じである。d 電子は結合を強化するのに役立っているが、結晶構造を決定するほどの影響力はないことは明らかである。次の 2 つの元素、テクネチウムとルテニウムは数個 (5、6 個) の d 電子と 1 個の s 電子および 1 個の p 電子を持っている。その結晶構造は代表的な sp 型結晶であるマグネシウムと同じ hcp である。次のロジウム、パラジウム、銀は結合状態が $d^{6,7,8} sp^2$ である。s と p 軌道にあわせて 3 個の結合電子があるので、構造はアルミニウムと同じ fcc である。カドミウムでは d 軌道が満員になって特別な安定度があるので、1 個の s 電子と 1 個の p 電子があるだけであり、マグネシウムと同様な構造 hcp に戻る。このように、各元素が金属状態で

取る結晶構造は、主として最外殻の sp 原子価軌道にある電子の数に依存している。大雑把に言えば、結合電子の数が増えれば、構造は hcp から fcc へと向かうが、bcc 構造はより高い温度でよく見られる結晶構造である（原子の熱振動運動とのバランスによる）。

これらの元素と比べると、ランタノイドやアクチノイド金属では、原子価軌道として $5d6s$ または $6d7s$ を用い、その結晶構造は、主として3つの原子価電子を使う sp^2 型と似ていることが分かる。ただし Pa、U、Np、Pu 金属の結晶構造は非常に複雑でランタノイドとは似ていないので、これらの場合には、さらに詳しいエネルギーについての考察、すなわち残る f 電子による寄与についての考察が必要である。

まず d ブロック遷移金属における d 電子の寄与について見てみよう。図 2.3.4 ~ 図 2.3.6 に、典型元素および d ブロック遷移元素の金属の昇華エンタルピー、沸点、融点を示した。これらの変化の仕方がよく対応していることに気づくだろう。昇華エンタルピー（気化熱）は、金属結合している原子をばらばらの単原子気体にするときに要するエネルギーで、主として、気化が起こる温度において金属の結合に参加している原子価電子の数により決まる。 d 電子は結晶構造に指導的な影響力を及ぼすわけではないが、結合に何らかの寄与をしていることが図より分かる（ sp 原子価軌道に d 軌道が少し混成している）。 d ブロック遷移元素の特徴として述べたように、これらの元素では高スピン配置を取るか低スピン配置を取るかの選択があり、このことが昇華熱の変化の仕方の違いにも現れていることが伺える。

アクチノイド金属の原子容（表 2.3.1 の金属半径と対応している）、昇華エンタルピー、沸点、融点を原子番号に対してプロットして、 d ブロック遷移元素およびランタノイド元素と比較すると、図 2.3.7 ~ 図 2.3.10 のようになる。大まかに見ると、原子容の傾向と融点の傾向が対応して、昇華エンタルピーの傾向と沸点の傾向が対応しており、これらが金属中の原子の結合状態の何らかの側面を反映していることが伺える。まず図 2.3.7 の原子容の変化の仕方を観察するといくつかの特徴に気がつく。 d ブロック遷移元素の原子容はいずれの系列においても同じように変化しており、原子容が最外殻の s 電子とその内側の d 電子の数によって変わっていることを示している。このことはランタノイド元素の原子容の傾向に、もっとはっきり現れている。Eu、Yb の例外を除くとランタノイドの原子容は、系列を通じてほとんど等しく、原子番号とともにごく僅かに小さくなるのみである。前に見た電子配置の特徴と考えあわせると、ランタノイドでは、電子が $4f$ から $5d$ に1個昇位された $4f^N 5d 6s^2$ という電子配置を基本構造をとり、これがさらに $5d^2 6s^1$ の原子価電子配置となって3個の電子が金属結合形成に関与していると推測できる。また $4f$ 軌道に残っている電子は $5s^2 5p^6$ の充填電子殻により原子価軌道とは隔てられているので、 d ブロック遷移元素の d 電子のように結合に影響しない。すなわち、つねに3個の電子のみが結合に関与しているので、原子容は系列を通じてほとんど変化がなく、ごくわずかに減少する傾向、すなわちランタノイド収縮が見られるのみである。Eu、Yb の原子容が異常に大きいことは、明らかに前に示した昇位エネルギーの傾向と関連がある。結合に関与する電子が2個から3個に増えることによって得られる安定化のエネルギーは、図 2.3.8 における Ba と La の昇華エンタルピーの差

にはほぼ等しく、ランタノイドについて若干の補正を加えると約 230 kJ/mol 程度である。これらの元素では $f^N s^2 \rightarrow f^{N-1} d s^2$ の昇位エネルギーが特に大きいため、昇位に費やすエネルギーは、金属結合形成による安定化によっても取り返しきれない。このためこれらの元素では、2 個の s 電子のみが結合形成に関与しているのみである。この結果これらの金属では結合が弱くなり、原子容は大きなものとなっている。

アクチノイド金属の原子容の変化の傾向は、d 遷移元素、ランタノイド元素のいずれの原子容の変化の傾向とも一致していない。軽アクチノイドの原子容は d 遷移元素と同じような傾向で変化しており、Am 以降はランタノイドと同じように変化していることは軽アクチノイドの結晶構造の様子とも対応している。しかし、図 2.3.7 と図 2.3.9 の比較から分かるように、d 遷移元素やランタノイド元素では原子容の変化と融点の変化がよく対応しているが、アクチノイドにおける対応はよくない。このことは、軽アクチノイド金属における結合が、f 電子のいくつかを原子価軌道に昇位することによって結合電子を得ていることと、f 軌道の一部が原子価軌道と混成して結合に参加していることの両方を考慮する必要があることを示している。

図 2.3.8 の昇華エンタルピー（凝集エネルギー）の変化の仕方を見ると、金属中の結合の様子が違った形で反映されている。このような傾向は、原子の凝集あるいは金属の昇華の際には次のようないくつかの変化の可能性があることを考えれば、ある程度理解できる。

- (1) 2 個の電子を結合に用いている金属が $f^N s^2$ という配置の気体原子になる。
- (2) 3 個の電子を結合に用いている金属が $f^{N-1} d s^2$ という配置の気体原子になる。
- (3) 3 個の電子を結合に用いている金属が $f^N s^2$ という配置の気体原子になる。

金属中で結合に関与していた電子が、そのまま d および s 軌道に残って気化する際のエネルギー変化は、典型元素や遷移元素のものと同じ程度になることが期待される。1 価から 4 価の典型金属や d 遷移金属の昇華エンタルピーは、1 価 (Rb や Cs) でおよそ 80 kJ/mol、2 価 (Ba や Sr) でおよそ 180 kJ/mol、3 価 (La や Y) でおよそ 420 kJ/mol、4 価 (Zr や Hf) でおよそ 610 kJ/mol である。すなわちランタノイドでは Gd や Lu は典型的な “3 価” 金属の値を示しており、Eu や Yb は典型的な “2 価” 金属の値を示している。表 2.2.1 のランタノイド気体原子の電子配置を見ると、Ce、Gd、Lu を除くランタノイドでは上に述べた (3) の過程が起こっていると考えられる。このような過程については典型的な “3 価” 金属の気化に伴うエネルギーの出入りの他に、 $f^{N-1} d s^2 \rightarrow f^N s^2$ という電子配置の変化に伴うエネルギーの出入りがある。このエネルギーは図 2.2.3 に示した昇位エネルギーの符号を変えたものである。図 2.3.8 における La、Gd、Lu を結ぶ線より下に下がった昇華エンタルピーの落ち込みを観察すると、その落ち込み分は Eu、Yb を除いてはちょうど昇位エネルギーに対応していることが分かる。

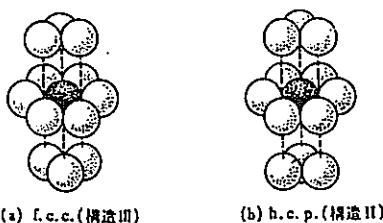
一方、アクチノイドについてはこれより複雑な要素が入っている。たしかに Th の昇華エンタルピーは典型的な “4 価” 金属としての値を示しているが、他のアクチノイド金属においていくつかの電子が関与しているかを見るには、もう少し詳しく検討する必要がある。ま

ず、f 電子は f 軌道にいるままでは結合に関与しないと仮定して、ランタノイドの場合と同様の考え方を当てはめてみよう。アクチノイド元素が金属中の結合電子数を 2 個から 3 個、あるいは 3 個から 4 個に増やすときに得られる結合エネルギーの余分の安定化は、典型的な 1 価から 4 価の金属の昇華エンタルピーや 3 価であることがはっきりしている Cm の昇華エンタルピーなどの値から予測でき、各々約 210 kJ/mol および約 190 kJ/mol 程度と考えられる。従って、 $f^N s^2 \rightarrow f^{N-1} d s^2$ の昇位エネルギーが約 210 kJ/mol よりも小さいアクチノイドは、1 個の電子を昇位して結合電子数を増やした方がエネルギー的に有利になると予想できる。すぐに分かるように、このような昇位は軽アクチノイドでは容易に起こり得る。Cf から Fm あたりについては 2 価と 3 価のどちらの原子価がとられるかは微妙である。これらの元素に関しては、実験的困難も多くデータも不足しているため、今のところ確かなことはいえない。一方、 $f^{N-1} d s^2 \rightarrow f^{N-2} d^2 s^2$ の昇位が有利となる元素は U までの軽アクチノイドに限られる。従って、もしも f 軌道の電子が結合に関与しないとすれば、少なくとも Np 以降の軽アクチノイドは全て $f^{N-1} d s^2$ という電子配置を基本として金属結晶を形成するだろうと予測できる。これはランタノイド金属の結合の仕方と同じものである。しかし、図 2.3.7 の原子容の変化の仕方や図 2.3.1 のアクチノイドのとり結晶構造をもう一度見てみると、軽アクチノイドの結合様式はランタノイド金属とはかなり違っていることは明らかである。このことはまた、図 2.3.8 のアクチノイド金属の昇華エンタルピーの変化を、気体原子の電子配置と昇位エネルギーを考慮して解釈しようとしてもうまくいかないことによっても、同様に明らかである。すなわち、これらの予測と実測値の不一致は、軽アクチノイド金属の結合においては、f 軌道電子が重要な役割を果たしていることを示している。

表 2.3.3 ランタノイド金属の結晶構造 [Katzs, Seabog, Table 22]

Symbol	Temperature range (°C)	Structure ^a	Lattice constants (Å)		c/a
			a	c	
α -Y	Room to 1490	hcp (Mg, A3)	3.645	5.731	1.5722
β -Y	> 1490	bcc (W, A2)	4.11		
α -La	-271 to 310	Hex (La, A3')	3.770	12.131	1.610
β -La	310 to 868	fcc (Cu, A1)	5.303		
γ -La	> 868	bcc (W, A2)	4.26		
α -Ce	Below -150	fcc (Cu, A1)	4.85		
β -Ce	-150 to -10	Hex (La, A3')	3.68	11.92	1.62
γ -Ce	-10 to 730	fcc (Cu, A1)	5.16		
δ -Ce	> 730	bcc (W, A2)	4.12		
α -Pr	Room to 798	Hex (La, A3')	3.670	11.828	1.61
β -Pr	> 798	bcc (W, A2)	4.13		
α -Nd	Room to 868	Hex (La, A3')	3.658	11.802	1.612
β -Nd	> 868	bcc (W, A2)	4.13		
Pm	Room to 850 (?)	?			
Pm	> 850 (?)	?			
α -Sm	Room to 917	Rhomb (Sm)	8.996		
β -Sm	> 917	bcc (W, A2)	—		
Eu	Room to m.p.	bcc (W, A2)	4.578		
α -Gd	Room to 1262	hcp (Mg, A3)	3.632	5.777	1.591
β -Gd	> 1262	bcc (W, A2)	4.06		
α -Tb	Room to 1310	hcp (Mg, A3)	3.599	5.696	1.583
β -Tb	> 1310				
Dy	Room to 950	hcp (Mg, A3)	3.592	5.655	1.574
Ho	Room to 966	hcp (Mg, A3)	3.576	5.617	1.571
Er	Room to 917	hcp (Mg, A3)	3.559	5.592	1.571
Tm	Room to 1004	hcp (Mg, A3)	3.537	5.562	1.572
α -Yb	Room to 798	fcc (Cu, A1)	5.481		
β -Yb	> 798	bcc (W, A2)	4.44		
Lu	Room to 1400	hcp (Mg, A3)	3.505	5.549	1.583

^a hcp = hexagonal close-packed; fcc = face-centred cubic; bcc = body-centred cubic; hex = hexagonal; rhomb = rhombohedral.



(a) 面心立方最密パッキングおよび (b) 六方最密パッキング。h.c.p. 構造では上の層と下の層とは同層であるが、f.c.c. 構造では互いに 60° 回転していることに注意

図 2.3.3 二種の細密充填構造 (a) 面心立方 (fcc) 最密充填、(b) 六方最密 (hcp) 充填 [Pimentel, 図 8.32]

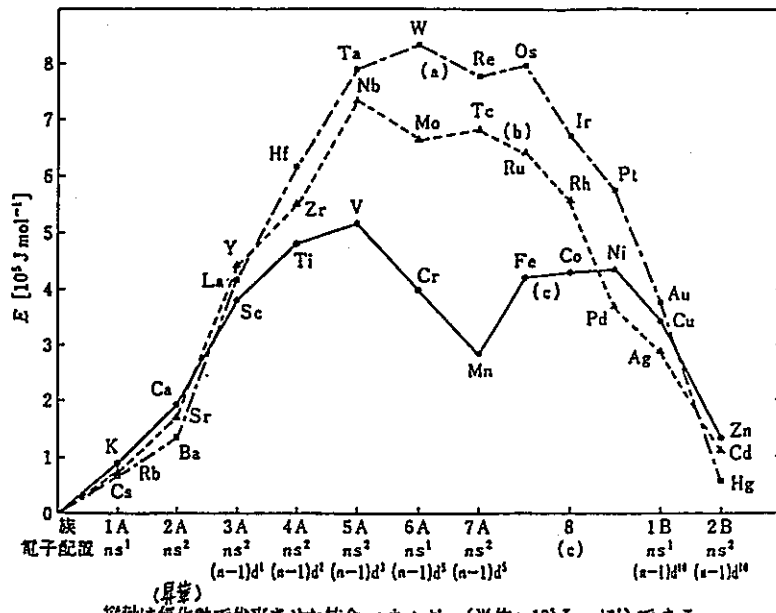


図 2.3.4 典型金属、d遷移金属の昇華エンタルピー [斎藤 一夫、図 8.1]

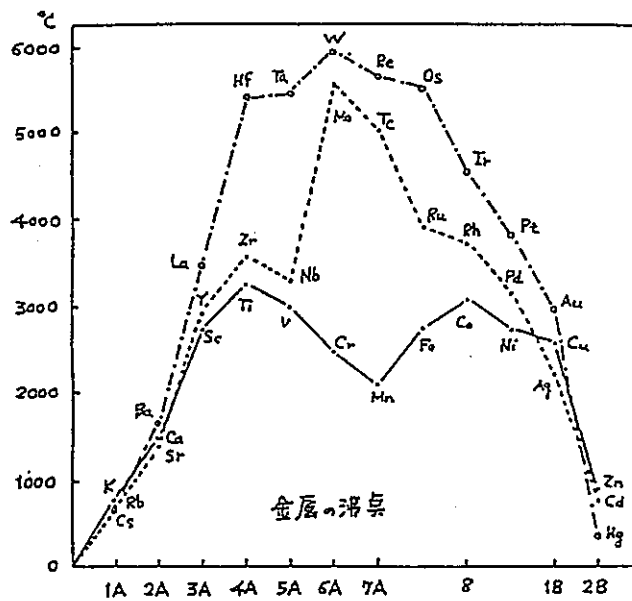


図 2.3.5 典型金属、d遷移金属の沸点

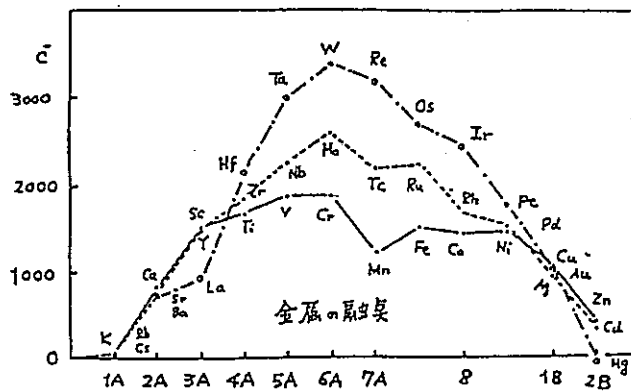


図 2.3.6 典型金属、d遷移金属の融点

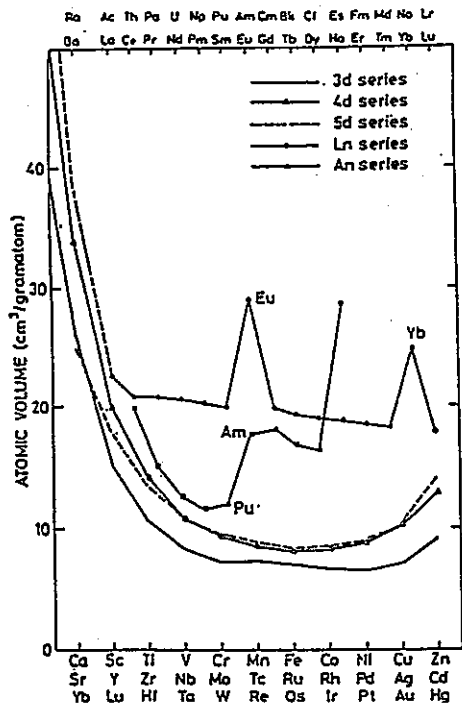


図2.3.7 典型金属、ランタノイド金属、アクチノイド金属の原子容

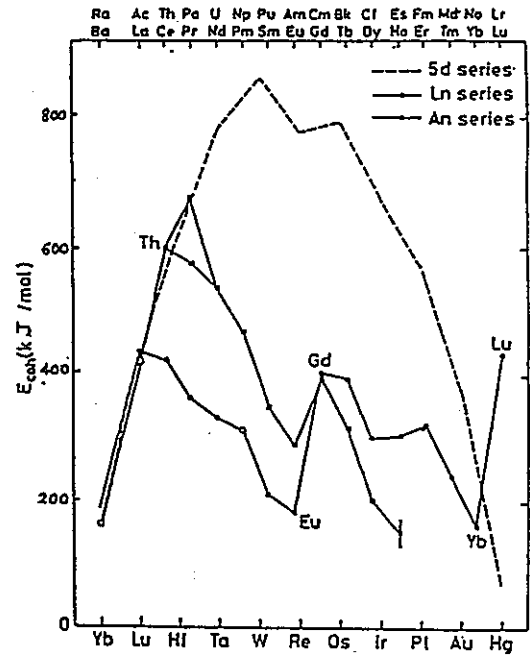


図2.3.8 5d遷移金属、ランタノイド金属、アクチノイド金属の昇華エンタルピー

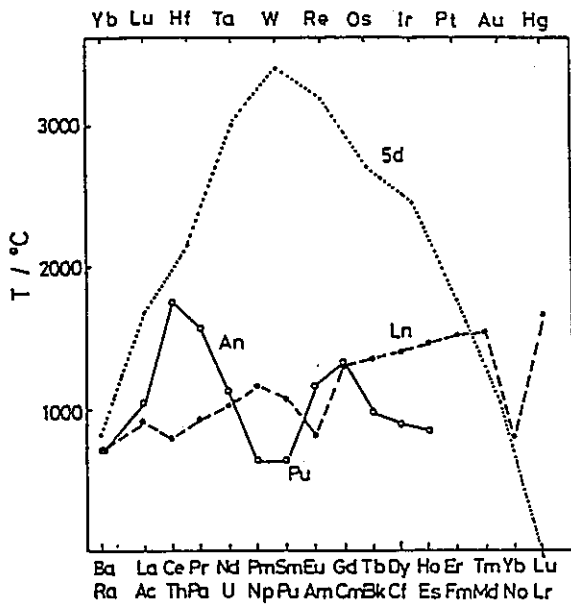


図2.3.9 5d遷移金属、ランタノイド金属、アクチノイド金属の融点

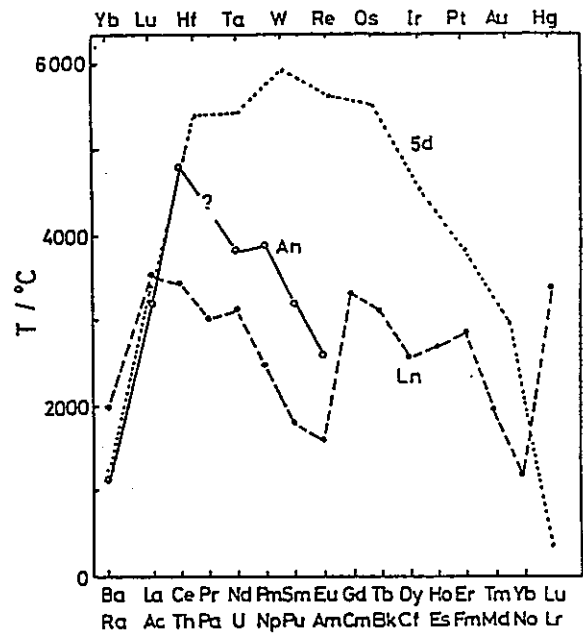


図2.3.10 5d遷移金属、ランタノイド金属、アクチノイド金属の沸点

第3章 アクチノイド元素の地球化学的挙動

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、5f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。ここではアクチノイド元素の溶解度と溶存種に関する計算モデル等の整備状況を述べる。

・溶解度計算のモデル(Schwarzenbach)

地球化学的条件のもとでのアクチノイド元素の溶解度は、一般に、その塩の溶解度積からだけでは予測できない。水溶液中では、同時に多くの平衡反応が起こるからである。アクチノイド元素の陽イオンは水と反応して加水分解生成物となり、陰イオンもまた酸塩基反応を行うので、溶解度が影響を受けることになる。溶解度を予測するには、これらのすべての反応を考慮しなければならないのである。しかしながら、多くの化学種が関与するので、そのような計算は決して容易な作業ではない。このため、簡便な予測の方法として、“conditional constants”を用いる方法がSchwarzenbachによって提案されている。

金属イオン M^{+m} の化合物 $M_nA_m(s)$ に対して、次のような溶解平衡を考えると、



溶解度積は、

$$K'_{s0} = [A^{-n}]^m [M^{+m}]^n \quad (3.2)$$

で表される。これを参考にして、次の式で表される” conditional solubility product” を定義する。

$$P_s = A_T^m M_T^n = \frac{K'_{s0}}{\alpha_M^n \alpha_A^m} \quad (3.3)$$

ここに、 M_T は金属イオンの全濃度、 A_T は陰イオンの全濃度であり、荷電数を無視すると例えば次のように表される。

$$M_T = [M] + [MOH] + [M(OH)_2] + \dots + [M(OH)_n] \quad (3.4)$$

$$A_T = [A] + [HA] + [H_2A] + \dots + [H_nA] \quad (3.5)$$

α の値は、酸塩基平衡の場合と同じく、次の式で表されるように各反応の平衡定数の関数である。

$$\begin{aligned} \alpha_M &= \frac{[M]}{M_T} \\ &= \frac{[M]}{[M] + [MOH] + [M(OH)_2] + \dots + [M(OH)_n]} \\ &= \left(1 + \frac{{}^*K_1}{[H^+]} + \frac{{}^*K_1 {}^*K_2}{[H^+]^2} + \dots + \frac{{}^*K_1 {}^*K_2 \dots {}^*K_n}{[H^+]^n} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} \alpha_A &= \frac{[A]}{A_T} \\ &= \frac{[A]}{[A] + [HA] + [H_2A] + \dots + [H_nA]} \\ &= \left(1 + \frac{[H^+]}{K_n} + \frac{[H^+]^2}{K_n K_{n-1}} + \dots + \frac{[H^+]^n}{K_n K_{n-1} \dots K_1} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (3.7)$$

ここに *K_1 、 *K_2 、 \dots および K_1 、 K_2 、 \dots はそれぞれ金属イオンMの酸定数（加水分解定数）および塩基の酸定数である。

この方法によれば、まずpHの関数として α の値を得、それを用いて各pHの溶解度を計算できるので、金属陽イオンや陰イオンがあたかも副反応を起さない場合のように計算できる。副反応が少ない場合はさほどでもないが、その数が多くなればなるほど威力のみられる方法である。

・溶解度の計算例(Allard)

地球化学的環境条件下におけるアクチニド元素の溶解度については、いくつかの計算例がみられるが、ここでは、一例として比較的初期に行われたAllardによるものを紹介する。彼は、アクチニド元素の酸化還元反応、加水分解反応、錯生成反応等に関する熱力学データを文献から引用あるいは系統的な観点から推定することによって、代表的な地球化学的環境条件下におけるU、Np、PuおよびAmの溶解度を予測した。

良く知られているように、天然水は一般に多くの錯化剤を含有している。海水起源でない一般の天然水の場合には、例えば、OH⁻(pH 4-10)、HCO₃⁻-CO₃²⁻(0.3-8mM)、H₂PO₄⁻-HPO₄²⁻-PO₄³⁻(<0.001mM)、F⁻(0.003-0.2mM)、SO₄²⁻(0.01-1mM)、Cl⁻(0.05-5mM)などの無機イオンが含まれ、これらに加えて、フミン酸やフルボ酸などの有機性の錯化剤が含まれると言われている。上にも述べたように、アクチニド元素の溶解度とイオン種を推定するにあたっては、これらのすべてのイオンによる影響を考慮しなければならない。これに対して、Allardは表3.1および表3.2に示すようにアクチニド元素の各錯体の安定度定数を調査し、それらの安定度定数と各錯化剤濃度を比較検討した上で、アクチニド元素の地球化学挙動については、通常、水酸化物と炭酸錯体が特に重要であることを見出している。pHが7以下でフッ化物イオンやリン酸イオンの濃度が高い場合はこれらのイオンの影響が重要であるが、特別の場合を除けば無視できる程度のものである。天然の有機物や人工の錯化剤についても、同様の観点から、その影響を除外し、アクチニド元素の溶解度に対する水酸化物と炭酸錯体の影響について検討している。

図3.1は、表3.3の安定度定数と表3.4の酸化還元ポテンシャルを用いて計算されたUの溶解度に関する結果であり、次のようないくつかの異なる条件のもとでの計算の結果が示されている。

- (a) Eh = 0.8 - 0.06pH; P(CO₂) = 0
- (b) Eh = 0.8 - 0.06pH; P(CO₂) = 10^{-3.5} atm
- (c) Eh = 0.8 - 0.06pH; p(Σ CO₃) = 3.3
- (d) Eh = 0.8 - 0.06pH; p(Σ CO₃) = 2.1
- (e) Eh = 0.2 - 0.06pH; p(Σ CO₃) = 3.3
- (f) Eh = 0.2 - 0.06pH; p(Σ CO₃) = 2.1

Eh = 0.8 - 0.06pHおよびEh = 0.2 - 0.06pHの条件はそれぞれ酸化性および還元性の水溶液に対応し、P(CO₂) = 0およびP(CO₂) = 10^{-3.5} atmはそれぞれ0および10^{-3.5} atmの二酸化炭素の分圧、p(Σ CO₃) = 3.3およびp(Σ CO₃) = 2.1はそれぞれ0.50mM (30mg/l)および7.9mM (475mg/l)の全炭酸濃度に対応する。酸化還元条件に鋭敏であること、また炭酸濃度の増加に伴って溶解度の増加がみられることなどが明らかである。

表3.1 Ranges of Reported Complex Formation Constants for Actinide Complexes (An + L ⇌ AnL, K₁; I=0)

Ligand	logK ₁			
	An ³⁺	An ⁴⁺	AnO ₂ ⁺	AnO ₂ ²⁺
OH ⁻	5.7-6.3 ^a	12.5-13.8	4.0-5.1	8.1-8.9
CO ₃ ²⁻	4.6-6.3 ^b			9.8-10.5
HPO ₄ ²⁻		12.0-13.0		8.4
H ₂ PO ₄ ⁻	2.4-2.5	4.5		3.0
F ⁻	3.4-4.3	7.9-8.6	3.7	5.1-5.7
SO ₄ ²⁻	3.5-3.7	5.5-5.6	2.0	3.0-3.7
Cl ⁻	-1	-2		-2

^a For lanthanides
^b For lanthanides, I=1-3

表3.2 Ranges of Reported Solubility Products for Actinide Complexes ($xAn + yL \rightleftharpoons An_{x-y}(s), (x,y), K_s; I=0$)

Ligand	(x,y) -logK _s			
	An ³⁺	An ⁴⁺	AnO ₂ ⁺	AnO ₂ ²⁺
OH ⁻	(1,3) 22.0-24.5 ^a	(1,4) >47 ^b	(1,1) 8.5-9.3	(1,2) 22.2-24.5
CO ₃ ²⁻	(2,3) 30.6-33.0 ^a			(1,1) 13.8-14.1
HPO ₄ ²⁻		(1,2) 26.8-27.6		(1,1) 12.6
PO ₄ ³⁻	(1,1) 23(?)	(3,4) <57(?)		(3,2) 23.5
F ⁻	(1,3) 10.2	(1,4) 23.5-27.6		

^a For lanthanides

^b Values between 47 and 63 are reported.

表3.3 Selected Complex Formation Constants for a Model Actinide ($xAn + yL \rightleftharpoons An_{x-y}(s), (x,y), K_{x,y}; I=0$)

Ligand	Reaction	logK _{x,y}			
		An ³⁺	An ⁴⁺	AnO ₂ ⁺	AnO ₂ ²⁺
OH ⁻	(1,1)	6.0	13.5	4.6	8.3
	(1,2)	11.0	25.5		16.0
	(1,3)	15.5	36.0		
	(1,4)	19.0	45.5		
	(1,5)		50		
	(2,2)	14	27		22.5
	(3,5)	37			54.5
	(4,8) (6,15)		(110) (210)		
CO ₃ ²⁻	(1,1)	6.5		(5)	10.0
	(1,2)	11.0		(9)	16.7
	(1,3)	14.5		(14)	23.8
	(1,5)		(37)		
	(2,3)				
	(3,6)				60.5
	(1,1,2)	(12.5)			
	(1,3,1) (3,3,1)		(42)		46
HPO ₄ ²⁻	(1,1)	(6)	13.0		8.4
	(1,2)		23.8		18.5
	(1,3)		33.4		
H ₂ PO ₄ ⁻	(1,1)	2.4	4.5		3.0
	(1,2)		8.9		5.5
F ⁻	(1,1)	4.3	8.6	3.7	5.7
	(1,2)	7.6	14.5		11.1
	(1,3)	10.8	19.1		15.9
	(1,4)		23.6		18.8
	(1,5)		25.3		
SO ₄ ²⁻	(1,1)	3.5	5.6	2	3.0
	(1,2)	5.2	10.3		4.3

Solubility products:

An(OH) ₃ (s),	logK _s = -23.5	An(HPO ₄) ₂ (s),	logK _s = -27
AnO ₂ (s),	logK _s = -54	AnO ₂ HPO ₄ (s),	logK _s = -12.6
AnO ₂ (OH)(s),	logK _s = -8.8	AnPO ₄ (s),	logK _s = -23
AnO ₂ (OH) ₂ (s),	logK _s = -23.0	(AnO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ (s),	logK _s = -23.5
An ₂ (CO ₃) ₃ (s),	logK _s = -31	AnF ₃ (s),	logK _s = -10.2
AnO ₂ CO ₃ (s),	logK _s = -13.8	AnF ₄ (s),	logK _s = -24

表3.4 Selected Standard Potentials (E^0) for Actinide

	Elements (I=0)			
	U	Np	Pu	Am
$An^{4+} + e^- = An^{3+}$	-0.52	0.15	1.01	2.34
$AnO_2^+ + 4H^+ + e^- = An^{4+} + 2H_2O$	0.38	0.65	1.10	1.10
$AnO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- = An^{4+} + 2H_2O$	0.27	0.94	1.03	1.35
$AnO_2^{2+} + e^- = AnO_2^+$	0.16	1.23	0.96	1.60

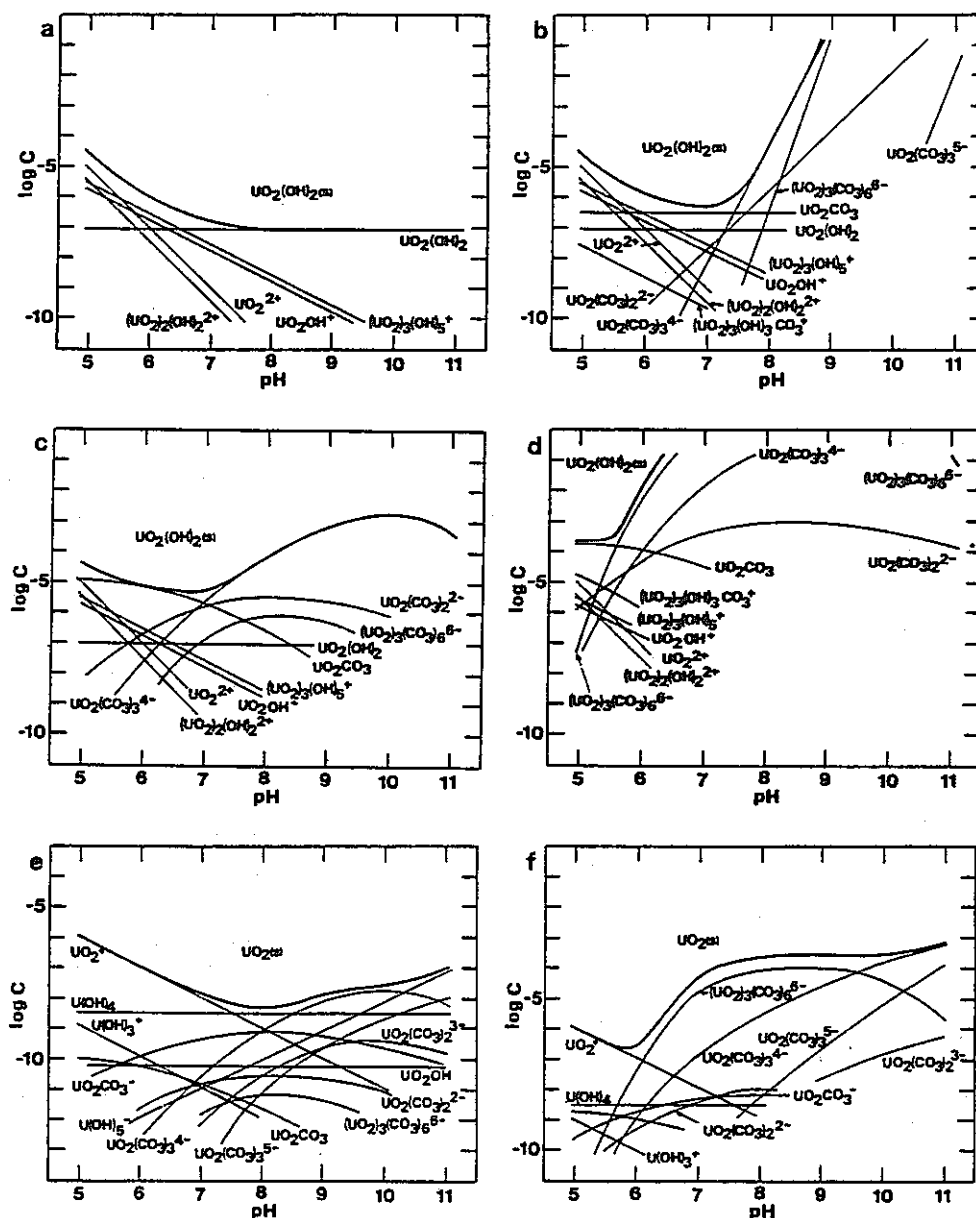


图 3.1 Uranium solubilities (M) and species in solution
 a) $P(CO_2)=0$; b) $P(CO_2)=10^{-3.5}$ atm; c), e) $p(\Sigma CO_3)=3.3$; d), f) $p(\Sigma CO_3)=2.1$
 $Eh=0.8-0.06$ pH (a-d); $Eh=0.2-0.06$ pH (e, f)

・計算値と実測値との比較

熱力学データを用いて計算された溶解度を天然の環境条件下で実測されたものと比較検討することは、予測の精度を確認するため、そして必要であれば修正を施すために極めて重要な作業である。しかしながら、NpやPuのような超ウラン元素については、これらの元素がもともと天然には存在しないものであることから、信頼できる実測値がない。ここでは、天然にも存在する元素であり、近年の精力的な研究で実測値の得られているUについて、その溶解度に関する計算値と実測値の比較検討を行う。

Uなどのアクチニド元素は酸化還元条件に鋭敏であるので、比較検討にあたっては酸化還元条件を明らかにすることがまず重要である。しかしながら、高レベル放射性廃棄物の処分場として想定されているような地下数百mにも及ぶ地質環境の状態を明らかにすることは必ずしも容易ではない。採取した地下水に空気が混入して酸化還元電位(Eh)の値が変化し、あるいは掘削機器の冷却水などが混入して組成が変化する可能性が考えられるからである。これらの影響を排し、地下水の酸化還元条件や組成について信頼性の高いデータが得られはじめたのは比較的最近のことに過ぎない。その例として、いくつかの地下水の分析値を表3.5に示す(中山, 1990)。G1~G3およびKの地下水は深部岩盤からの湧出によるものであり、Eh値は最も低いものでも161mVと酸化性の値を示している。一方、S1~S4の地下水はスウェーデンの花崗岩帯から最新の機器によって注意深く採取されたものであり、それらのEh値はいずれも強い還元性を示した。地下深部が還元性であろうことは従来からも推定されていたことではあるが、これによって確認されたことになる。前者の湧水の結果は空気との接触の影響によるものと考えられている。

スウェーデンの研究では、図3.2に示すように、地下水に含まれるUの濃度も測定されている。Uの濃度は 10^{-8} M程度あるいはそれ以下であり、詳細にみるとpH8~9付近でピークを形成していることが明らかである。地下水の酸化還元条件(Eh=0.24-0.06pH)と全炭酸濃度(~100mg/l)の測定結果を考慮すると、これらの実測値に対応するのは図3.1のeとf、あるいはその中間と考えることができる。両者の比較検討から、

- (a) 溶解度の実測値が全体として低いのは、図3.1のeとfにも示されているように、還元性が強い条件のもとで溶解度積の小さい $UO_2(s)$ のような4価のUの固相が形成されることによる。
- (b) pH8~9付近での溶解度のピークの形成は、地下水に含まれる炭酸イオンによって種々の炭酸錯体が生成することによる。

と理解できる。このように、実測値に見られる全体としての傾向は熱力学データを用いての予測の結果と定性的には良く一致する。しかしながら、定量的な一致はどうかと言うと事は簡単ではなく、問題点は少なくない。実測値と予測値が定量的に一致していないことは明らかであり、その理由として、例えば、

- (a) 天然においてはUはむしろ微量にしか存在しない元素であり、その溶解度を制限している固相が $UO_2(s)$ であることは確認されていない。 $UO_2(s)$ であるとしても、その活量は明らかではない。
- (b) 予測においては、 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ や $(UO_2)_3(CO_3)_6^{6-}$ のように6価のUの炭酸錯体の形成が示されているが、溶存種が6価であることは確認されていない。4価のUについても種々の炭酸錯体の形成が報告されているが、予測においてはその影響が十分には考慮されていない。

ことなどが考えられるのである。定量的な観点からの一致をみるためには、溶解度を制限している固相の種類とその安定性および生成される炭酸錯体のような溶存種の種類と安定性に関する正確かつ詳細な情報が必要である。

表3.5 地下水の組成^(a)

単位:mg/L

地下水	G 1 (地表下 420m)	G 2 (580m)	G 3 (920m)	K (80m)	S 1 (468m)	S 2 (722m)	S 3 (326m)	S 4 (860m)
pH	9.2	8.0	7.7	7.7	6.9	9.0	7.6	8.1
Eh(mV)	161	311	364	529	-220	-350	-290	-300
Ca	1.7	13.6	26.5	48.9	27	40	31	8.3
Mg	0.06	1.20	3.46	5.84	3.0	0.2	1.0	1.8
Na	107.2	2.7	12.0	13.4	36	300	28	65
K	0.98	0.28	0.40	0.62	1.4	1.3	1.1	1.6
Fe(II)	<0.05 ^(b)	<0.05	<0.05	<0.05	0.65	0.004	0.134	0.041
Fe(III)	<0.05	<0.05	<0.05	0.06	~0	0.001	0.006	0.002
Total-Mn	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	- ^(c)	-	-	-
Total-SiO ₂	36	8	12	28	-	-	-	-
溶存酸素	8.8	9.7	9.4	6.8	-	-	-	-
H ₂ S	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.2	0.6	0.08	0.12
S ²⁻	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	-	-	-	-
SO ₄ ²⁻	67	11	34	67	2.0	0.5	0.1	1.5
Cl ⁻	17.6	1.7	4.1	9.3	3.7	470	17	51
F ⁻	20.6	<0.3	1.0	<0.3	-	-	-	-
PO ₄ ³⁻	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	-	-	-	-
HCO ₃ ⁻	110	43	85	129	182	16	137	102
CO ₃ ²⁻ ^(d)	8.6	0.21	0.21	0.32	0.071	0.79	0.27	0.63
Total-C	19.1	13.5	10.0	19.1	-	-	-	-
Organic-C	10.9	12.3	9.6	15.0	-	-	-	-

(a)G1~G3は岐阜県北部の塩基性変成岩地帯, Kは鹿児島県西部の安山岩地帯, S1~S4はスウェーデンの花崗岩地帯の地下水.

(b)不等号は検出限界以下であることをしめす.

(c)報告されていない.

(d)計算値. pHとHCO₃⁻濃度とから算出した.

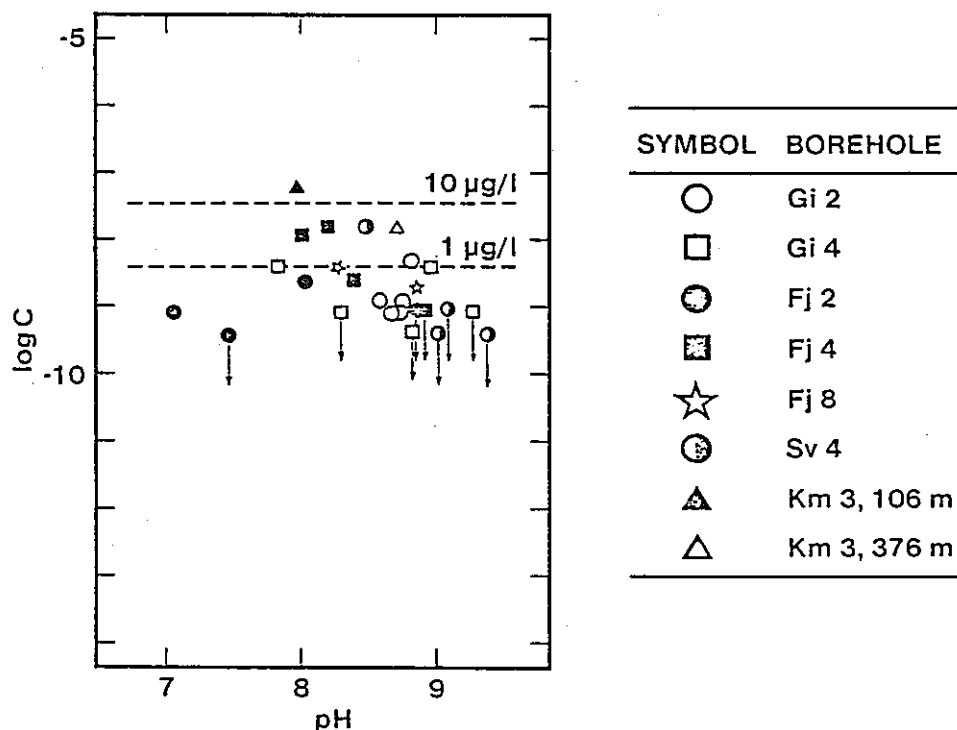
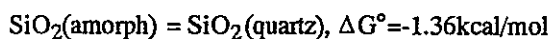


図3.2 Measured uranium concentrations in deep Swedish groundwaters. Concentrations equal to or below the detection limit are marked with an arro. ▲ represents data from Kamlunge, 106 metres deep (three measurements); the redox potential on this level is positive.

・溶解度制限固相

溶解平衡を定義するとき、通常、純粋な固相を基準としてその活量を1と仮定する。このため、実験室規模の実験では、純粋な固相を用いて溶解度を測定することが一般的である。しかしながら、化学組成は変化しないとしても時間の経過とともに固相の結晶構造が変化してそのために溶解度が変化することもあるので、溶解平衡の測定にあたっては固相の化学組成を知るとともに結晶構造を同定することが重要である。これに対して、天然の条件下においては純粋な固相がみられること自体が希であり、結晶構造の変化ばかりではなくさまざまな種類の固相が共存することもまた考慮しなければならないのである。ここでは、溶解度を制限する固相について注意しなければならない点、即ち、多形、固溶体等の効果について述べる。

化学物質というものは、同一の化学組成でありながら、複数の結晶構造を持ち複数の結晶形を示すことがある。この現象を多形（現象）という。このため、熱力学的にはある特定の結晶構造が安定であるとしても、実際には別の準安定な結晶構造が共存することがあり得る。例えば、 SiO_2 の化学組成を持つものとして石英の結晶構造とともに不定形（アモルファス）の構造があり、石英の構造は不定形のものより安定であることが知られている。



固相が安定であればあるほど溶解度が低くなるので、石英の溶解度は不定形のものより低い。時間の経過に伴って、不定形の SiO_2 はより安定な石英へと変化し、そのために溶解度は低くなると考えられるが、変化の速度は通常の場合のものとはきわめて遅い。二つの構造がかなりの時間共存する場合もあり、このような場合に熱力学的に安定な一方の結晶構造、則ち石英だけを考慮して溶解度を推定すると、誤った結論を導くことにもなりかねないのである。詳しくは結晶構造の変化に関する速度論的な知見を必要とするのであるが、地球化学的なタイムスケールでのそのような知見は乏しく、アクチニド元素の関与する場合に至っては皆無といえる。

天然の条件下で対象となる固相は岩石である。岩石はいく種類かの鉱物が集合したものであり、それを構成している鉱物の多くはそれぞれに特有の化合物の結晶である。各鉱物は、多くの場合、二つ以上の成分が液体の溶液のように任意の割合で混合し、固溶体と呼ばれる均一な固相を形成する。従って、岩石に含まれるある一つの成分についてその溶解度を推定する場合には、岩石中ひいては各鉱物中のその成分の活量に関する知見が必要となるのである。岩石にはもともと含まれない、例えばアクチニド元素の溶解度を推定する場合も同様であり、本来は、固溶体等の形成によってアクチニド元素が岩石中の一成分となる可能性を考慮しなければならない。しかしながら、それに要する時間はきわめて長いと予想され、通常は無視されているのである。ただし、地下水中に溶存しているイオンとともに複塩などの新たな結晶が形成される可能性もあるので注意が必要である。

・コロイド

放射性核種のコロイド的挙動に関する問題の歴史は、1913年のPanethの研究に始まる。Panethは 10^{-11} Mの濃度のBiとPoが弱酸性と中性の溶液中でコロイド的挙動を示すことを観察し、この現象を加水分解による塩基性塩または水酸化物の生成と関連付けた。則ち、真性コロイドの生成の可能性を主張したのである。一方、Zigmonyは、溶液中に常に少量は存在するコロイド状の不純物にBiとPoが吸着した結果であるとし、疑似コロイドの生成の可能性を主張した。このように、放射性核種のコロイド的挙動に関しては、その発見当初から、二つの異なる観点がみられる。ここでは、二つの観点のうち、溶解度に関連するものとして特に真性コロイドについて述べる（疑似コロイドについては吸着に関連するものとして後で述べる）。

真性コロイドの生成条件は、多くの場合、その元素の水酸化物の溶解度積(K_{sp})を用いて説明されている。真性コロイドの生成のためには、溶質の濃度が飽和濃度を越えることが必要と考えられるからである。しかしながら、きわめて難溶性でありコロイド的挙動を示す傾向の大きい物質の K_{sp} については、報告された値自体に大きな問題があることをHaissinskyが指摘している。 K_{sp} の算出にあたっては、例えば、 CO_2 の影響、沈澱の成長、二相間の平衡達成の遅さ、共存コロイド粒子への吸着、相分離の不完全、生成した粒子の粒径などを考慮しなければならないのであるが、実際はほとんど考慮されていないのである。また、不定形の溶解度が結晶形の溶解度とは異なるものであることは先にも述べたところであるが、そのような不定形の相は真の平衡状態には存在せず、それはもはやその溶液とは平衡にないことがKalthoffによって指摘されている。このように、真性コロイドの存在する系は本来非平衡の状態にあり、そのような条件のもとで求められた K_{sp} の値は信頼性に欠けるものと言わざるを得ないのである。

コロイド粒子が本来は不安定なものであり時間の経過とともに成長することは、粒径が小さくなるほど総表面積（または界面積）そして総表面エネルギーが大きくなることから明らかである。熱力学の示すところによれば、微粒子の形成による自由エネルギーの変化 ΔG は次式で表される。

$$\Delta G = (2/3)\gamma S \quad (3.8)$$

ここに、 γ は固液界面の平均自由表面エネルギー、 S は1モルあたりの表面積である。従って、溶解度への効果は、

$$\log K_{sp(S)} = \log K_{sp(S=0)} + (2/3)\gamma S / (2.3RT) \quad (3.9)$$

となる。図3.3の例に示すように、もともとは溶解度の小さいZnOであっても、粒径が小さい時は溶解度が大きく、他の結晶形（例えば不定形の $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ）の溶解度を上回る場合もある。このような場合には結晶の成長速度にも影響を与えるものと考えられる。

コロイド粒子は本来不安定なものであるが、実在の粒子については、種々の理由で表面に電荷を帯び、その反発力によって凝集が妨げられている場合がみられる。このような場合のコロイドの安定性はVerweyとOverbeekおよびDerjaginとLandauによって理論的に考察されている（DLVO理論）。この理論では、van der Waals力による引力の効果(V_A)と拡散電気二重層による反発力の効果(V_R)を考慮して、コロイド粒子の安定性(V_T)を計算する。

$$V_T = V_A + V_R \quad (3.10)$$

第一極小値は本来の凝集によるものであるが、第二極小値は拡散電気二重層による反発力の効果とのバランスによって現れるものであり、攪拌等によって容易に解離する程度の弱い凝集に対応すると考えられている。電解質濃度が低くなればなるほど、拡散電気二重層による反発力の効果が大きくなり、コロイドの凝集が妨げられることが明らかである。このように、DLVO理論は実験で観測されたコロイドの挙動を良く説明できる理論である。

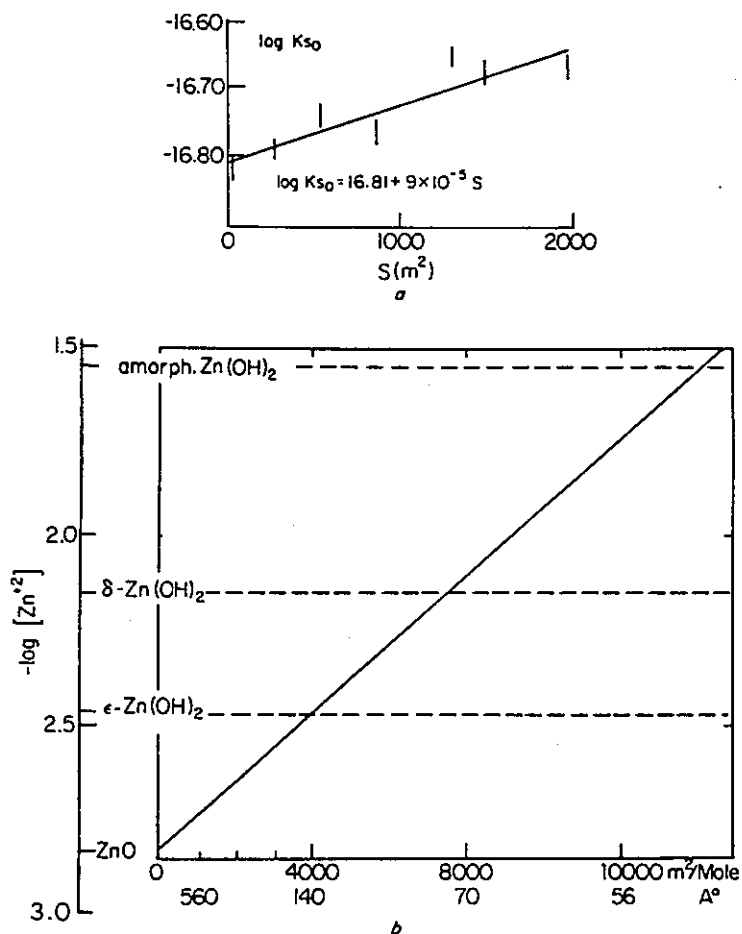


图 3.3 Effect of particle subdivision upon of solubility of ZnO. (a) Effect of molar surface upon solubility product of ZnO (25°C , $I = 0$). (From Schindler [28]) (b) Comparison of the solubility ($\text{pH} = 7$) of ZnO, as it is influenced by molar surface or particle diameter, with the solubility of polymorphous modifications of $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (see scale on the left). (From data by Schindler et al., [29]) ZnO is the most stable of the modifications, but if its molar surface area is larger than 4000 m^2 ($d < 140 \text{ Å}$) it becomes less stable than (coarse) ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$. (Reproduced with permission from American Chemical Society.)

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

放射性廃棄物地層処分概念において通常考えられているシナリオは、廃棄物を格納していた容器が地下水によって長期間のうちに徐々に劣化し、閉じ込められていた放射性核種がついには地下水に溶出しはじめ、人工障壁や地層を経て生物圏に運ばれるというものである。安全評価においては、このように、将来生起する可能性のある種々の事象について一定のシナリオを描き、そのシナリオに沿って計算モデルとデータベースによる予測を行う。当然ながら、計算モデルとデータベースの信頼性は予測の結果に直接影響するのできわめて重要である。しかしながら、これまでに行われた計算の例によれば、事情は必ずしも明るいものではない。熱力学データとして文献値がよく用いられるが、例えば表3.6の例に示すように、それらには相違があり、最終結果が数桁異なることも珍しくはないのである。各国の地層処分開発プログラムで放射性核種に関する熱力学データベースの整備が重要視されている所以である。

表3.7に放射性廃棄物地層処分の分野で知られている熱力学データベースの一覧を示す。これらの内では、OECD/NEAのプログラムのもとで現在整備の進められているデータベースに特に期待が寄せられている。専門家チームによる評価が行われているからである。データの収集は公開資料によることを原則としているが、学術雑誌のみにとどまらず、例えば研究機関報告、紀要等をも対象としている。収集されたデータは、生データ、測定方法、測定精度、実験条件等を考慮して総合的な観点からの評価を受け、標準生成自由エネルギー、標準生成エンタルピー、標準エントロピー、標準定圧比熱の形にまとめられる。アクチノイド元素では、Uに引き続いて、Np、Amに関するデータの評価が行われている。

表3.6.

アクチノイド元素	溶解度 (溶解度制限固相)		
	KBS-3	Gewahl-85	SCP
Ac		1×10^{-2} (Amより)	
Th	2.0×10^{-9} (ThO ₂)	$1 \times 10^{-5.5}$ (ThO ₂)	1×10^{-8}
Pa		$1 \times 10^{-5.5}$ (Thより)	
U	4.2×10^{-8} (UO ₂)	1×10^{-9} (UO ₂)	4×10^{-3}
Np	4.2×10^{-9} (NpO ₂)	1×10^{-8} (NpO ₂)	1×10^{-3}
Pu	4.1×10^{-8} (PuO ₂ , Pu(CO ₃) ₂)	$1 \times 10^{-6.5}$ (PuO ₂)	1×10^{-5}
Am	4.1×10^{-7} (Am ₂ (CO ₃) ₂)	1×10^{-2} (Am(OH) ₃)	1×10^{-6}
Cm		1×10^{-2} (Amより)	1×10^{-6}

表3.7.

データベース名	文献
PHREEQE data base	D. L. Parkhurst et al., PHREEQE a Computer Code for Geochemical Calculations, U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigation, pp. 80-96, 1980.
Harwell R12324 data base	J. E. Cross et al., Thermochemical Modelling with Application to Nuclear waste Processing and Disposal, AERE-R12324, 1987.
EQ3/6 data base	T. J. Wolery, UCRL-52658, 1979.
NEA data base	I. Grenthe et al., NEA-TDB Chemical Thermodynamics of Uranium, Final Draft for Peer Review, OECD/NEA, 1990.

・安定度定数の予測(Choppin, Brown, ...)

上にも述べたように、熱力学データベースの信頼性は、放射性廃棄物地層処分安全評価上きわめて重要な要素である。信頼性の高い実測値が望まれるのはもちろんであるが、実験そのものが困難なこともあって、特にアクチニド元素に関する実測値が不足している。このような場合には、アクチニド元素に期待される類似性等を利用して予測することもよく行われる。ここでは、アクチニド元素の加水分解反応や錯生成反応に関する熱力学データの予測の方法について述べる。予測の方法を知ること、実測値の妥当性を確認するためにも重要である。

アクチニドのイオンは、ランタニドと同様にイオン性の強い錯体を形成すると言われている。このため、錯生成反応の自由エネルギー変化については、このことを考慮して、例えばMunzeにより、拡張されたBornの式が提案されている。この式は、次に示すように、いわゆるBornの項とともに錯生成に關与する化学種の数を表す項およびイオン強度の項を含む。

$$\Delta G_{101} = \frac{N e^2 Z_M Z_L}{418.7 D_e d_{ML}} - \nu RT \ln 55.51 + RT \sum \ln f(i) \quad (3.11)$$

ここに、 ΔG_{101} は錯生成反応の自由エネルギー変化、 N はアボガドロ数、 e は単位電荷(4.80×10^{-10} esu)、 Z_M および Z_L はそれぞれ金属イオンおよび配位子の電荷、 D_e は有効誘電率、 d_{ML} は電荷間の距離、 ν は反応種の数、そして

$$\sum \ln f(i) = -[(\Delta Z^2)0.511 I^{1/2}/(1 + BaI^{1/2})] - CI^{1/2} - DI \quad (3.12)$$

であり、 $\Delta Z^2 = [Z_{ML}^2 - (Z_M^2 + Z_L^2)]$ 、 $a = 4.3$ 、 $B = 0.33$ 、 $C = 0.75$ 、 $D = -0.15$ である。

Munzeの式は当初温度依存性のある誘電率を含むものとして提案されたが、その後Choppinによって誘電率を陽イオンの電荷に依存する自由パラメータとして取り扱うことが提案され、 Ca^{2+} 、 Ln^{3+} 、 Th^{4+} の錯生成反応に対して、それぞれ80、57、41の誘電率の値が得られている。図3.4にこれらの値を用いて計算されたフッ化物イオンによる錯生成反応の ΔG_{101} の値を実験値と比較して示す。図からわかるように、両者の一致は良好であり、この場合の錯生成反応はイオン性の強い錯体を形成するものと考えられる。図3.5は、同じくMunzeの式をさまざまな有機物の配位子の場合に適用した例である。この例においては、 Z_L がそれぞれのカルボン酸の酸定数(pKa、多カルボン酸の場合には $\sum pKa$)に比例するものとして考えられている。一致は良好である。

より一般の、例えば次の式



で表される錯生成反応の全安定度定数

$$\beta_{pq} = \frac{[M_p L_q]}{[M_p][L_q]} \quad (3.14)$$

については、次に示すSilva-Davidsonの一般式によって既知の値(β_{tu} 、 β_{rs})から推定することが提案されている。

$$\log \beta_{pq} = \frac{A \log \beta_{tu} + B \log \beta_{rs}}{C} \quad (3.15)$$

ここに、

$$A = q(r - 1) - s(p - 1) \quad (3.16)$$

$$B = u(p - 1) - q(t - 1) \quad (3.17)$$

$$C = u(r - 1) - s(t - 1) \quad (3.18)$$

である。Silva-Davidsonの式はその後改良され、最終的にはいくつかの補正係数を含む次の式が得られている。

$$\log \beta_{pq} = q \text{Int}_1 + (p - 1) \text{Int}_2 + [q \text{Slp}_1 + (p - 1) \text{Slp}_2] g_1 (Z_M / r_M^2 + g_2) - \log U_{pq} \quad (3.19)$$

ここに、 Int_1 と Slp_1 および Int_2 と Slp_2 は、図3.6の例に示すように、それぞれ M_1L_1 および M_pL_q の全安定度定数に関する線型関数の切片と傾きの値であり、実験値との照合により経験的に求められる。また、 r_M は金属イオンの半径であり、 g_1 、 g_2 および $\log U_{pq}$ はそれぞれ次の式で表される補正係数である。

$$g_1 = (1 + 2S + D)(Z_M + 2) \quad (3.20)$$

$$g_2 = g(n)(Z_M - 1) + 0.1 d(n - 3)^2(1 - S) \quad (3.21)$$

$$\log U_{pq} = \log[(q - p + 1)!] - 0.5(q - p)(q - p + 1) \log k \quad (3.22)$$

ここに、 S の値はイオンの最外殻に s 電子が存在する場合は1（存在しない場合は0）、 D の値は d 電子が存在する場合は1（存在しない場合は0）、 $g(n)$ は主量子数が1より大きい場合は1（それ以外は0）、 d はイオンの最外殻に存在する d 電子の数、 k は経験的に求められる定数である。

BrownとWannerは、地層処分の安全評価にとって重要な放射性核種のいくつかにつき、(3.19)から(3.22)の式を用いて加水分解定数を、また g_1 と g_2 を表す式にさらに改良を加えてさまざまな有機錯体の安定度定数を求めている。推定の対象となった放射性核種の化学種と配位子の種類をそれぞれ表3.8と表3.9に示す。表からわかるように、推定の対象は多岐にわたっており、これらの多くについて実験値の不足がみられるので、地層処分の安全評価にとってはきわめて有用と期待される。しかしながら、推定値の信頼性には問題点がないわけではなく、次に示すように、特に高次の錯体に関する推定値の信頼性に問題点があると考えられる。

図3.7は、BrownとWannerによる加水分解定数の推定値を実測値と比較して示している。信頼できる実験値が必ずしも豊富ではないので一概には言えないが、高次の加水分解生成物の領域で推定値と実験値との系統的なズレがみられる。高次になればなるほど、推定値が実験値を上回るのである。系統的なズレであることから、この原因として、高次の安定度定数に対する補正、則ち(3.19)式における $\log U_{pq}$ による補正が不十分であることが考えられる。今後、この点についての改良が望まれるところである。これとは別に、最近、高次の領域での安定度定数の低下を配位子同士の反発力によるものとする剛体球モデルの概念が示されている。このモデルにおいては、中心イオンとなるアクチニドイオンばかりではなく、その周囲に配位する水分子や水酸基などの配位子の全てをそれぞれに一定の半径と電荷を有する剛体球と考え、クーロンポテンシャルを計算して安定度定数を導く。図3.8に示すように、加水分解定数についての計算値と実験値の一致は高次に至るまで良好である。有用とは期待されるが、適用された例がまだ限られているので、今後の展開が望まれる。

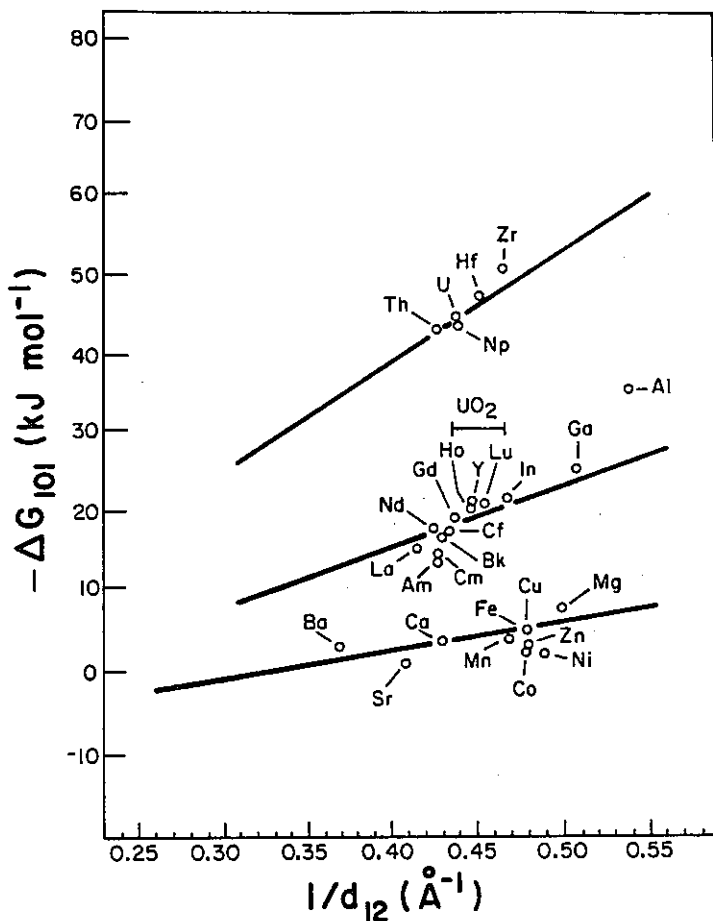


Fig. 3.4 The correlation of experimental values of $-\Delta G$ for formation of MF complexes with values calculated by the extended Born equation. The full curves show the calculated values as a function of $1/d_{12}$.

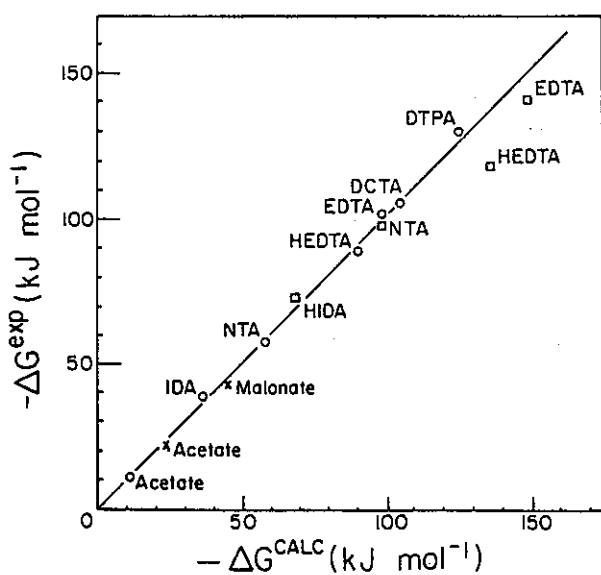


Fig. 3.5 Comparison of the $-\Delta G$ calculated using the extended Born equation and those obtained experimentally: \circ = Eu(III); \times Th(IV); \square Np(IV). The full curve has a slope of 1.

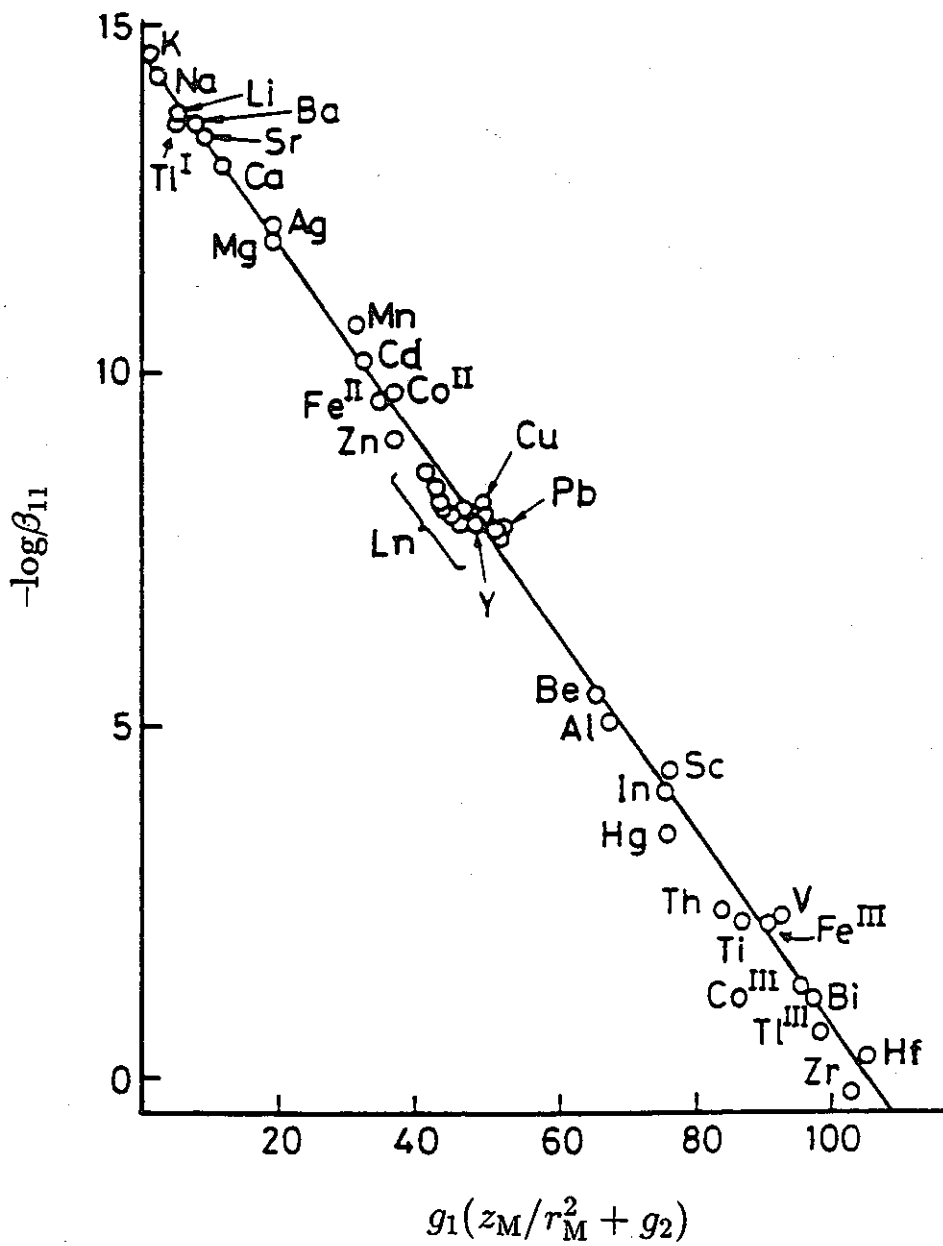


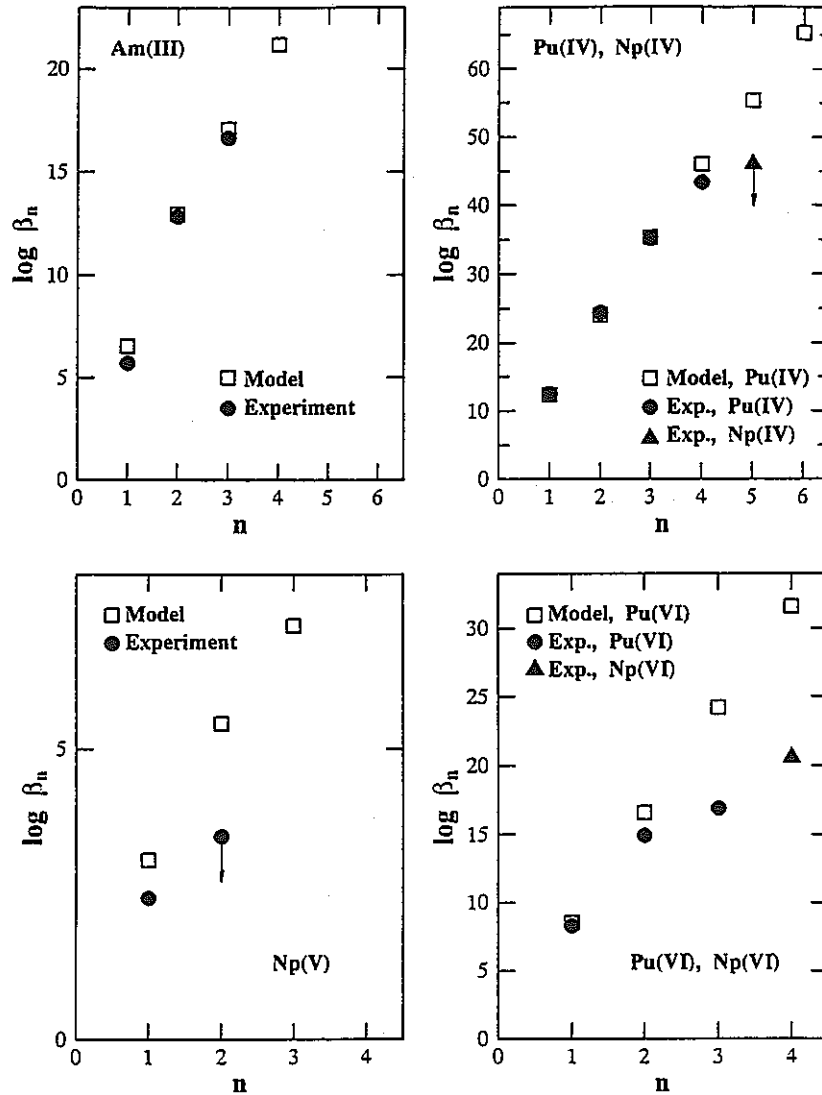
图 3.6 Plot of experimental $-\log \beta_{11}$ values for monohydroxo complexes against $g_1(z_M/r_M^2 + g_2)$ for some metal ions at 25°C and $I = 0$; Ln = lanthanide ions.

表3.8 List of key elements for which formation constants have been derived and listed in Table III. This table includes the valences considered for the different metal ions as well as for the iodine species acting as ligands.

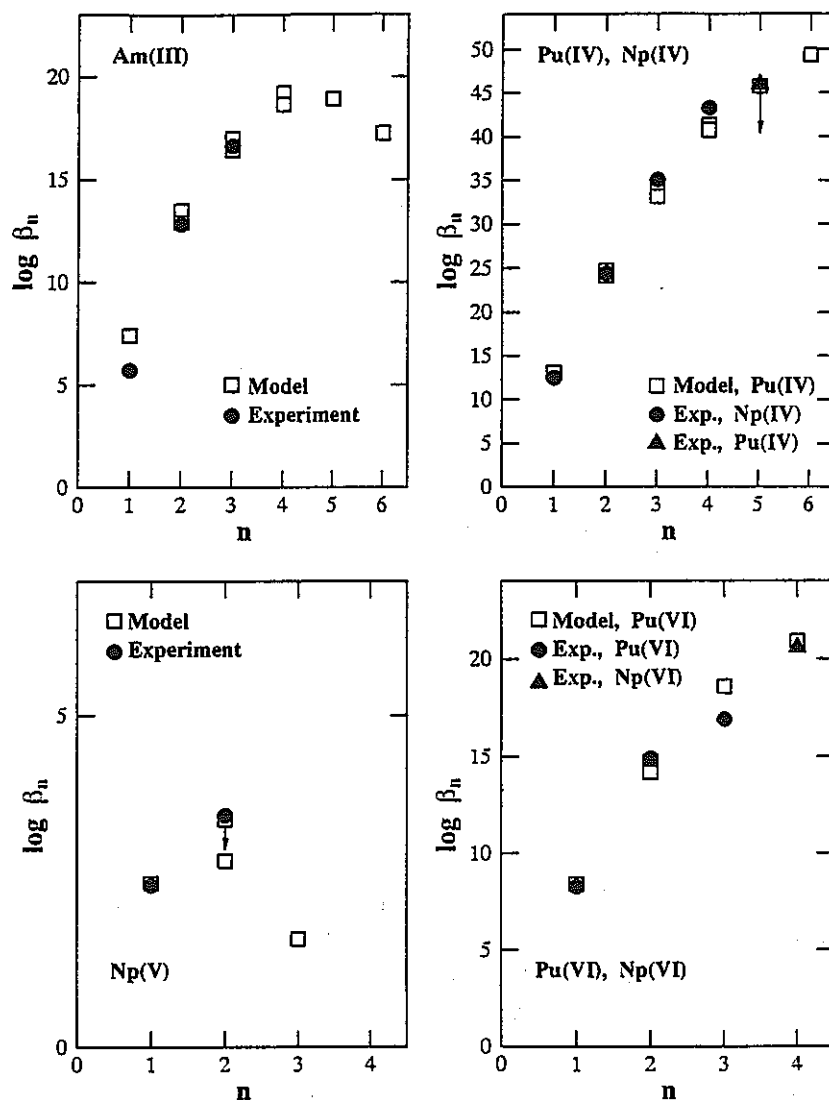
element	formulas of ions considered	notation in Table III
americium	$\text{Am}^{3+}, \text{Am}^{4+}, \text{AmO}_2^+, \text{AmO}_2^{2+}$	Am+3, Am+4, AmO2+, AmO2+2
cesium	Cs^+	Cs+
neptunium	$\text{Np}^{3+}, \text{Np}^{4+}, \text{NpO}_2^+, \text{NpO}_2^{2+}$	Np+3, Np+4, NpO2+, NpO2+2
protactinium	$\text{Pa}^{4+}, \text{PaO}_2^+$	Pa+4, PaO2+
lead	Pb^{2+}	Pb+2
palladium	Pd^{2+}	Pd+2
plutonium	$\text{Pu}^{3+}, \text{Pu}^{4+}, \text{PuO}_2^+, \text{PuO}_2^{2+}$	Pu+3, Pu+4, PuO2+, PuO2+2
radium	Ra^{2+}	Ra+2
tin	$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$	Sn+2, Sn+4
strontium	Sr^{2+}	Sr+2
technetium	$\text{Tc}^{3+}, \text{TcO}^{2+}$	Tc+3, TcO+2
thorium	Th^{4+}	Th+4
uranium	$\text{U}^{4+}, \text{UO}_2^+, \text{UO}_2^{2+}$	U+4, UO2+, UO2+2
iodine	$\text{I}^-, \text{IO}_3^-$	I-, IO3-

表3.9 . List of ligands considered in Table III.

ligand	formula	notation in Table III
hydroxide	OH^-	OH-(aq)
fluoride	F^-	F-(aq)
chloride	Cl^-	Cl-(aq)
bromide	Br^-	Br-(aq)
iodide	I^-	I-(aq)
iodate	IO_3^-	IO3-(aq)
sulphate	SO_4^{2-}	SO4-2(aq)
ammonia	NH_3	NH3(aq)
nitrate	NO_3^-	NO3-(aq)
hydrogen phosphate	HPO_4^{2-}	HPO4-2(aq)
dihydrogen phosphate	H_2PO_4^-	H2PO4-(aq)
carbonate	CO_3^{2-}	CO3-2(aq)
hydrogen carbonate (bicarbonate)	HCO_3^-	HCO3-(aq)
oxalate	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	C2O4-2(aq)
formate	HCO_2^-	HCO2-(aq)
thiocyanate	SCN^-	SCN-(aq)
acetate	CH_3COO^-	AC-(aq)
benzoate	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	BZ-(aq)
catecholate	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^{2-}$	CAT-2(aq)
ethylenediamine	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	EN(aq)
glycinate	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	GLY-(aq)
glycollate	$\text{OHCH}_2\text{COO}^-$	GLYC-(aq)
phenolate	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	PHE-(aq)



3.7 Comparison of the unified theory model predictions with the experimental stability constants of hydrolysis species. See also Fig. 1 caption.



3. 8 Comparison of the hard sphere model predictions with the experimental stability constants of hydrolysis species. The stability constants of Am(III) [10], Pu(IV) [14], Np(IV) [25], Np(V) [11], Pu(VI) [12] and Np(VI) [13] are taken from the literatures.

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)

放射性核種の岩石等への吸着挙動は、それらの地中移行速度に大きな影響を与えるので、地層処分の安全評価上きわめて重要な要素である。岩石に吸着しない核種は地下水とともに移行し、岩石によく吸着する核種はその程度に応じて地下水の流れよりも遅く移行することになると考えられるからである。この吸着の程度を表すものとして分配係数 (K_d) がよく知られているが、通常、これは次に示すような吸着平衡反応によるものである。

$$M_{aq} = M_{ads} \quad (3.23)$$

ここに、 M_{aq} は水溶液中、 M_{ads} は岩石に吸着した放射性核種Mを示す。(3.23)式から、 K_d は次式で与えられる。

$$K_d = Q_M / [M_{aq}] \quad (3.24)$$

ここに、 Q_M は単位重量あたりの岩石に吸着したMの量である。

K_d の測定法としては、バッチ法とカラム法がよく知られている。前者のバッチ法は、一定量の被吸着物質を含む溶液と岩石粉とを混合して固液間の吸着平衡を達成した後に固体と液体とに分離し、液相中の被吸着物質の濃度変化などから固相への吸着量を算出する方法である。この場合、 K_d は次式で与えられる。

$$K_d = \frac{[M_{aq}]_0 - [M_{aq}]}{[M_{aq}]} \frac{V}{W} \quad (3.25)$$

ここに、 $[M_{aq}]_0$ は被吸着物質の初期濃度、 V は溶液体積、 W は吸着剤の添加量である。また、後者のカラム法は、岩石粉等の試料を充填した円筒カラムの一端に被吸着物質を含む溶液を流入させ、他端から流出する溶液中の被吸着物質濃度を経時的に測定する方法で、フィールドの状況をある程度模擬できる方法と言える。両者ともに比較的簡便な方法であり、従来から多くの測定例が報告されている。しかしながら、測定結果は多くの因子に影響されるので、場合によってはデータ間に大きな相違のみられることもある。これまでも、いくつかの研究機関の協力により測定方法を相互に比較する研究が行われているが、同じ試料を用いても測定方法によって K_d 値の変動することが見出されているのである。表3.10はその例であり、バッチ法でPuの K_d 値を測定した結果を示している。測定方法の違いにより K_d 値が2桁から3桁も変動することが明らかである。

I A E Aは、海洋底質土に関する従来の K_d 値測定の結果を調査し、 K_d 値の変動する要因として次の10項目をあげている。

- ①固・液比
- ②被吸着物質の初期濃度
- ③溶液のpH
- ④固体の粒度
- ⑤接触時間
- ⑥固相と液相の分離法
- ⑦接触期間中の攪拌条件

⑧Kd値の算出法（液相のみの測定かあるいは両相か）

⑨容器壁への吸着損失

⑩共存イオン

いずれの項目も重要であり、アクチニド元素の場合はこれらに加えてさらに、

⑪溶液の酸化還元条件

⑫難溶性物質の生成

⑬有機物

などの影響を考慮する必要も大きいと考えられる。

表3.10 Pu に対するKd の比較測定結果

Pu に対するKd値 (ml/g ± 標準偏差)

研究所	実験			
	1	2	3	4
AECL (a)	547 ± 356	69 ± 14	1000 ± 590	221 ± 140
LASL (b) *	4745 ± 4931	96 ± 63	1078 ± 716	294 ± 80
LASL (c)	32000 ± 11000	3709 ± 2114	13000 ± 8000	12000 ± 3000
LBL (a) *	242 ± 41	2.6 ± 2.4	30 ± 26	271 ± 156
LBL (c)	1009 ± 162	130 ± 16	221 ± 147	2473 ± 1506
PNL (a)	690 ± 320	150 ± 20	15 ± 2	220 ± 30
RHO (a)	2616 ± 1135	235 ± 25	89 ± 17	73 ± 20

ANL (d) *	1027 ± 41	1283 ± 89	8.8 ± 3.4	1304 ± 222
LLL (d)	770 ± 36	450 ± 90	580 ± 12	1260 ± 504
ORNL- I (d)	198 ± 50	280 ± 21	592 ± 134	2056 ± 1405
ORNL- II (d, e)	63000 ± 19000	1146 ± 137	312 ± 66	37000 ± 41000
PNL (d)	1090 ± 120	260 ± 20	200 ± 170	430 ± 60

ANL (f)	2134 ± 77	1457 ± 75	67 ± 14	1280 ± 188
ANL (f) (Pu with Cs)	285 ± 75	160 ± 10	32 ± 4	234 ± 93
LASL (b, f)	3198 ± 512	139 ± 31	843 ± 658	256 ± 19

* いくつかの値は下請からのデータを用いてPNLが再計算した。

- (a) 溶出液は濾過せず。ブランクを補正してKdを計算した。
- (b) 溶出液は濾過せず。16,000rpmで1時間遠心分離、上澄水を傾瀉。3回繰り返し、ブランクを補正。
- (c) 溶出液は濾過せず。最初の液を用いてKdを算出。
- (d) 溶出液は濾過。ブランクを補正してKdを算出。
- (e) 接触時間は700時間。
- (f) 岩石が吸着した放射能を直接測定した。

実験1. 石灰岩およびその接触地下水

実験2. 石灰岩およびWIPPサイト高塩分地下水

実験3. 玄武岩およびその接触地下水

実験4. 玄武岩およびWIPPサイト高塩分地下水

・吸着等温線（ヘンリー、ラングミュア、フロイドリッヒなど）

吸着等温線は、一定の温度における吸着量と平衡圧（あるいは平衡濃度）の関係を表すものである。吸着に関する実験の結果はとりあえずこの等温線の形で整理されることが多く、従来からさまざまなタイプの吸着等温線が提案されている。対象とする吸着の現象がどのようなメカニズムによるものかを知るためにも、典型的な吸着等温線とそれについて一般に認められている理論を知っておくことが重要である。ここでは、図3.9に示すようないくつかの典型的な吸着等温線について述べる。

ヘンリー(Henry)型の吸着等温線は、吸着量を v 、平衡濃度を C とすると、

$$v = aC \quad (3.26)$$

によって表される。ここに、 a は比例定数である。この式は液体に対するガスの溶解度と平衡圧との関係を表すヘンリー則と同じであることから、ヘンリー型吸着と呼ばれている。ガス吸着の研究で既に明らかにされているように、吸着量の十分小さい範囲においては、大抵の吸着の現象がこのヘンリー型の吸着等温線に従う。この意味では、この型の吸着等温線は次に述べるラングミュア型やその他の型の微少吸着量領域における近似型と考えることもできる。

最もよく知られているラングミュア(Langmuir)型の吸着等温線は、

$$v = \frac{abC}{1 + aC} \quad (3.27)$$

で表されるが、これは次の吸着反応を考慮することによって導かれる。



ここに、 $(\equiv S)$ は吸着媒表面の吸着サイトであり、 M は吸着質である。吸着媒表面における(3.27)の反応について質量作用の法則を適用すると次式が得られる。

$$K_L = \frac{\Gamma_{(\equiv S-M)}}{[M_{aq}]\Gamma_{(\equiv S)}} \quad (3.29)$$

ここに、 K_L は(3.27)の反応の平衡定数、 $\Gamma_{(\equiv S-M)}$ および $\Gamma_{(\equiv S)}$ はそれぞれ吸着サイト $(\equiv S-M)$ および未吸着サイト $(\equiv S)$ の密度である。吸着媒表面サイトの総密度を S_T とすると、

$$S_T = \Gamma_{(\equiv S-M)} + \Gamma_{(\equiv S)} \quad (3.30)$$

であり、(3.28)と(3.29)式から、ラングミュアの式が次のように得られる。

$$\Gamma_{(\equiv S-M)} = \frac{S_T K_L [M_{aq}]}{1 + K_L [M_{aq}]} \quad (3.31)$$

$[M_{aq}] \rightarrow \infty$ のとき $\Gamma_{(\equiv S-M)} \rightarrow S_T$ となり、また $[M_{aq}] \rightarrow 0$ のとき(3.27)式はヘンリー型吸着となることが明らかである。

ラングミュア型と並んでよく知られたフロイドリッヒ型の吸着等温線(Freundlich)は、次式で表される。

$$v = aC^{1/n}$$

(3.32)

この吸着等温線はもともと実験式として提案されたものであり、実験的に得られたきわめて多くの等温線がこの式で表されている。その結果では、 $1 < n < 10$ となる例が多い。なお、実験式として提案されたものであるが、理論的な根拠としては、不均一な表面への吸着を考える際にこの型の等温線が導かれる例が示されている。

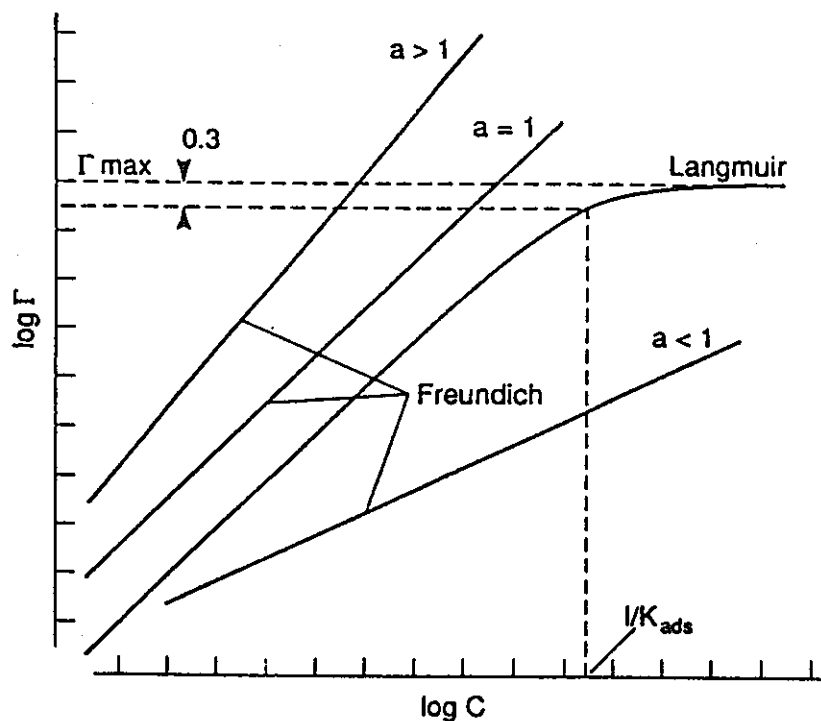


図 3.9 Characteristic shapes of Langmuir and Freundlich adsorption isotherms. Reprinted from Morel (1983), Principles of Aquatic Chemistry, John Wiley & Sons.

・電気二重層の概念(Stern、式の誘導)と表面錯体モデル(Davis、計算例)

放射性核種の岩石等への吸着挙動に関する実験データは、上に述べたような分配係数や吸着等温線の形で整理されることが多い。しかしながら、このようにして得られた分配係数や吸着等温線は本来経験的なものであり、実験条件、則ち、溶液の化学組成、pH、Ehなどに依存して変動するのが常である。科学の観点からはこれらの結果は不満足なものであり、吸着挙動に関わる素反応を解明してより普遍的なモデルを構築することが望まれる。固液界面の物理化学的な特性を理解することが必要であり、それに基づいてより普遍性の高い吸着モデルを構築することが必要と考えられるのである。ここでは、固液界面の特性としての電気二重層の概念を述べ、その概念に基づいて吸着反応を考える表面錯体モデルについて述べる。

固液界面における電気二重層の概念は、1879年にHelmholtzによってはじめて提唱された。この概念は、図3.10に示すように、固体表面ばかりではなく溶液側においても平板状に電荷が固定して存在すると考えるものである。これに対して、熱運動を考慮に入れると溶液側においては電荷は固定されずに拡散的に分布していると考えられる概念が1910年から1913年にかけて提案された。いわゆるGouy-Chapmanの概念である(表3.11)。この場合、溶液側の電荷は液中に向かって拡散するように分布するので、電位勾配は固体表面近傍では急であり、液中に向かって進むに従って緩やかになる。電位変化がほとんどなくなるまでの距離は、通常の条件においては、固体表面から数十Åとされている。Gouy-Chapmanの概念はHelmholtzのものよりは真実に近いと思われるが、両者は溶液中の化学種の特性を無視して界面をまったく物理的に取り扱っている点で共通しており、実験との照合はそれほどでもない。化学種の特性を考慮する概念は、続いて、Sternにより1924年に提案された。Sternは、図3.10に示すように、固体表面に近いところではHelmholtzの固定イオンの層があり、その外側に拡散層があると考えたのである。固定イオンの層は固体表面に特異的に吸着するイオンの層に対応しており、その種類によっては溶液側の電位が逆転する場合もあり得ることが示されている。Sternの概念は、その後Grahameによって、Helmholtzの固定イオンの層をさらに陰イオンの特異吸着する内部Helmholtz層と陽イオンの特異吸着する外部Helmholtz層に分けて考えるという点で改良され、今日に至っている。

旧来の経験的な吸着モデルに対し、より物理的な吸着モデルとしての利用が期待されている表面錯体モデルは、このようにして発展してきた電気二重層の概念に基づくものであり、その基本的な特徴は次のようである。

- (1) 固体表面には官能基が存在し、その官能基は溶液中における錯生成反応と同様に溶存種と反応して表面錯体(共有結合的な錯体あるいはイオン対)を形成する。
- (2) 表面における錯生成等の反応は、固体表面の電気二重層による静電ポテンシャルのもとで、質量作用の法則に従う。
- (3) 表面電荷および表面ポテンシャルは表面に存在する官能基の化学反応の結果として起こるものであり、電気二重層の特性は官能基の特異的な化学反応に支配される。
- (4) 質量作用の法則から得られたみかけの平衡定数は経験的なパラメーターであるが、活量係数を考慮することによって熱力学定数が得られる。

表面錯体モデルについては、ここ20年来、いく種類かの異なるモデルが提案されている。それぞれのモデルでは、図3.11に示すように、異なるタイプの電気二重層が考えられているが、いずれのモデルにおいても解く方程式は同じであり、表面反応の質量作用式、表面サイトの保存式、表面電荷の保存式、電気二重層の支配方程式が連立して解かれる。これまでに各種の酸化物表面への遷移金属イオンの吸着挙動などについてさまざまな応用例がみられ、概して良い結果が得られている。図3.12にその一例を示す。数こそ少ないが、アクチニド元素への応用についてもいくつかの例があり、今後の展開に期待が寄せられている。図3.13はNp(V)の石英粉への吸着挙動を解析した例である。

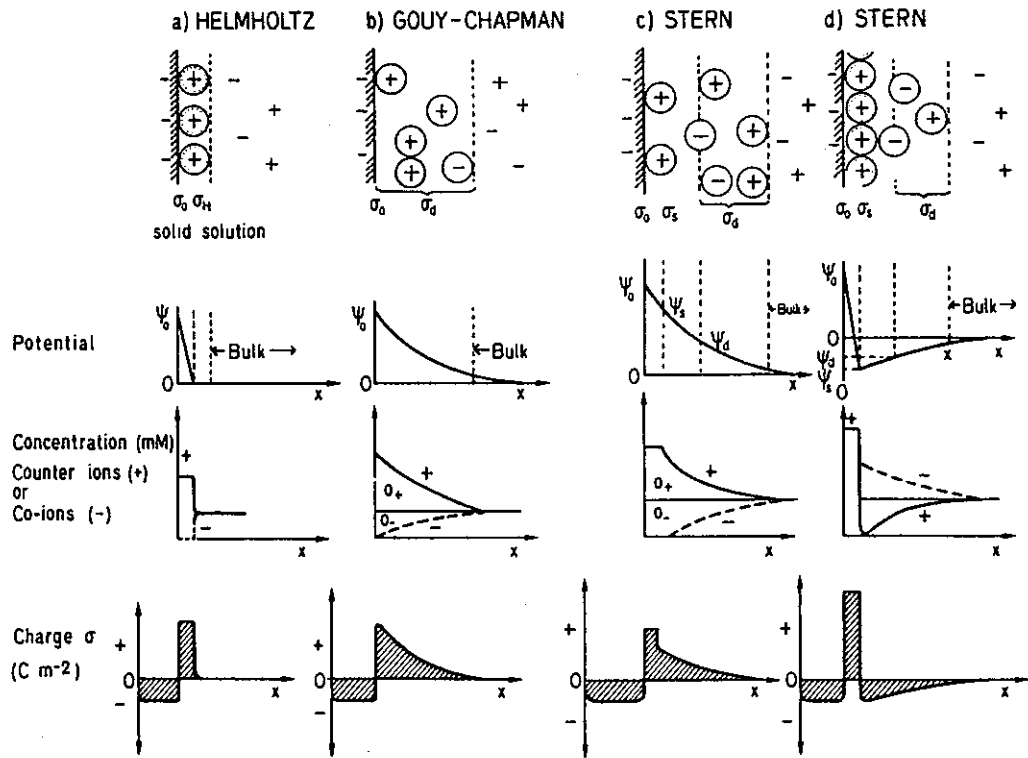


Fig. 3. 10 Distribution of charge, ions, and potential at a solid-solution interface.

表3.11 GOUY-CHAPMAN THEORY OF SINGLE FLAT DOUBLE LAYER"

I. Variation of Charge Density in Solution

Equality of electrochemical potential, $\bar{\mu} (= \mu + zF\Psi)$ of every ion, regardless of position.

Electrochemical Potential:

$$\bar{\mu}_{+(x)} = \bar{\mu}_{+(x=\infty)}, \quad \bar{\mu}_{-(x)} = \bar{\mu}_{-(x=\infty)} \quad (1)$$

$$zF(\Psi_{(x)} - \Psi_{(x=\infty)}) = -RT \ln \frac{n_{+(x)}}{n_{+(x=\infty)}} = RT \ln \frac{n_{-(x)}}{n_{-(x=\infty)}} \quad (2)$$

Cations

$$n_+ = n_{+(x=\infty)} \exp\left(\frac{-zF\Psi_{(x)}}{RT}\right) \quad (3)$$

Anions

$$n_- = n_{-(x=\infty)} \exp\left(\frac{zF\Psi_{(x)}}{RT}\right) \quad (4)$$

Space Charge Density

$$q = zF(n_+ - n_-) \quad (5)$$

(if $z_+ = z_-$)

II. Local Charge Density and Local Potential

Ψ and q are related by Poisson's equation:

Poisson's Equation:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{q}{\epsilon\epsilon_0} \quad (6)$$

Combining (3), (4), and (5) with (6) and considering that $\sinh x = (e^x - e^{-x})/2$ gives the

Double-Layer Equation:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{\kappa^2 \sinh(zF\Psi/RT)}{(2F/RT)} \quad (7)$$

where κ is the reciprocal thickness of the double layer (the reciprocal Debye length)

$$\kappa = \left(\frac{e^2 \sum_i n_i z_i^2}{\epsilon\epsilon_0 kT}\right)^{1/2} \quad (\text{nm}) \quad (8)$$

For convenience the following substitutions can be made:

$$y = \frac{zF\Psi}{RT}; \quad \bar{z} = \frac{zF\Psi_d}{RT}; \quad \xi = \kappa x \quad (9)$$

Considering (9), (8) becomes the

Substituted Double-Layer Equation:

$$\frac{d^2 y}{d\xi^2} = \sinh y \quad (10)$$

For boundary conditions, if $\xi = \infty$, $dy/d\xi = 0$ and $y = 0$

first integration:

$$dy/d\xi = -2 \sinh(y/2), \text{ or} \quad (11)$$

$$d\Psi/dx = -\frac{RT}{zF} 2\kappa \sinh(y/2) \quad (11a)$$

and for boundary conditions, if $\xi = 0$, $\Psi = \Psi_d$ or $y = \bar{z}$

second integration:

$$e^{y/2} = \frac{e^{\bar{z}/2} + 1 + (e^{\bar{z}/2} - 1)e^{-\xi}}{e^{\bar{z}/2} + 1 - (e^{\bar{z}/2} - 1)e^{-\xi}} \quad (12)$$

Simplified Equations for $\Psi_d \ll 25$ mV:

Instead of (7)
$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \kappa^2\Psi \quad (7a)$$

Instead of (12)
$$\Psi = \Psi_d \exp(-\kappa x) \quad (12a)$$

III. Diffuse Double-Layer Charge and Ψ_d

Surface Charge Density:

$$\begin{aligned} \sigma_d &= -\int_0^\infty q dx = \epsilon\epsilon_0 \int_0^\infty \left(\frac{d^2\Psi}{dx^2}\right) dx \\ &= -\epsilon\epsilon_0 \left[\frac{d\Psi}{dx}\right]_{x=0} \end{aligned} \quad (13)$$

Inserting (11a),

$$\sigma_d = (8\epsilon\epsilon_0 n_s kT)^{1/2} \sinh\left(\frac{zF\Psi_d}{2RT}\right) \quad (14)$$

$$= 11.72 C_s^{1/2} \sinh\left(\frac{zF\Psi_d}{2RT}\right) (\mu\text{C cm}^{-2}) \quad (\text{at } 25^\circ\text{C}) \quad (14a)$$

If $\Psi_d \ll 25$ mV, $\sigma_d \approx \epsilon\epsilon_0 \kappa \Psi_d \quad (14b)$

^a μ = chemical potential; $\bar{\mu}$ = electrochemical potential; Ψ = local potential (V); Ψ_d = diffuse double-layer potential (V); q = (volumetric) charge density (C cm^{-3}); σ_d = diffuse surface charge (C cm^{-2}); x = distance from surface (cm); n_+ = local cation concentration (mol cm^{-3}); n_- = local anion concentration (mol cm^{-3}); $n_{(x=\infty)}$ = bulk ion concentration (mol cm^{-3}); n_i = number of ions i per cm^3 [$= N n_{(x=\infty)}$] (cm^{-3}); n_s = number of ion pairs (cm^{-3}); c_s = salt concentration (mol liter^{-1} or M); N = Avogadro's number, $6.03 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; I = ionic strength (mol liter^{-1}); z = valence of ion; κ = reciprocal thickness of double layer (nm); e = charge of electron (elementary charge), $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$; k = Boltzmann constant, $1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$; kT = Boltzmann constant times absolute temperature, $0.41 \times 10^{-20} \text{ V C}$ at 20°C ; $RT = N \times kT = 2.46 \times 10^3 \text{ V C mol}^{-1}$ at 20°C ; ϵ = relative dielectric permittivity (dimensionless) ($\epsilon = 80$ for water); ϵ_0 = permittivity in vacuum, $8.854 \times 10^{-14} \text{ C V}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; F = Faraday = $6 \times 10^{23} \times e = 96,490 \text{ C eq}^{-1}$; $F\Psi/RT = e\Psi/kT = 1$ for $\Psi = 25 \text{ mV}$ at 20°C .

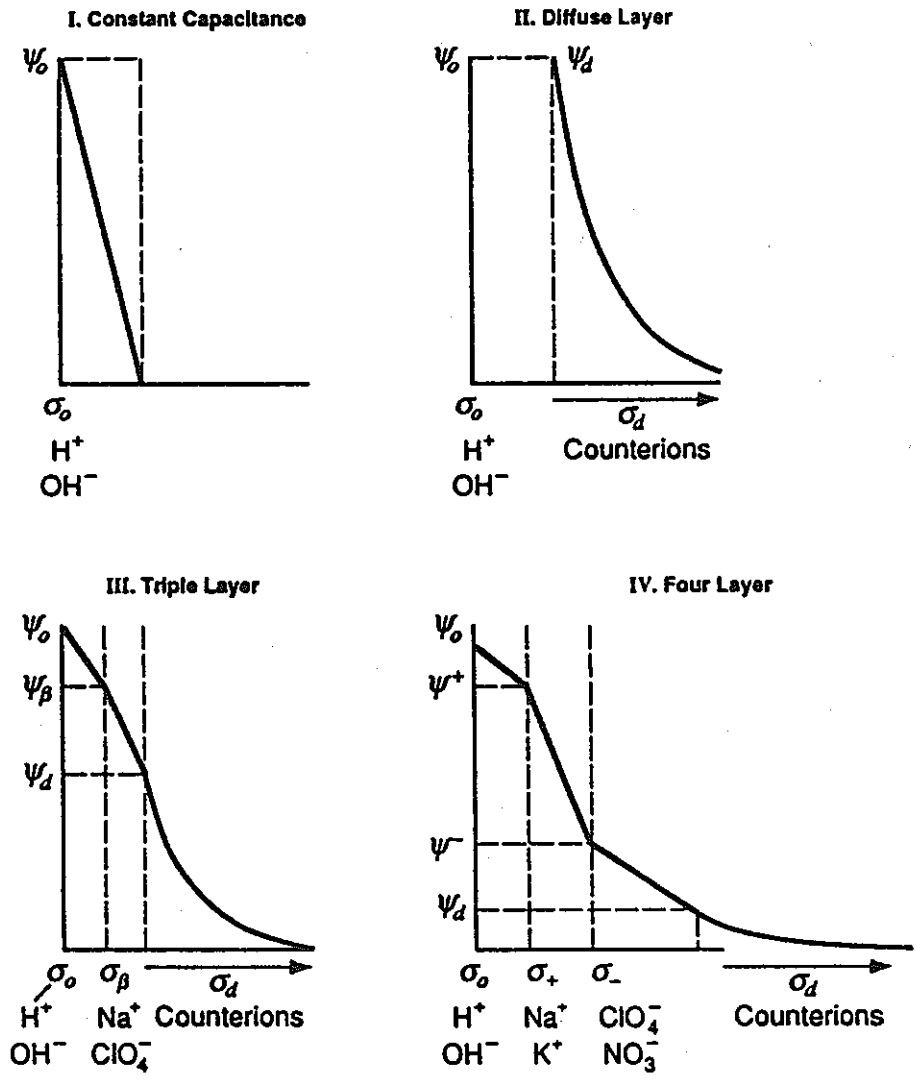


Fig. 3. 11 Idealized schematic drawing illustrating the decay of electrical potential with distance from the surface for the constant capacitance, diffuse double layer, triple layer, and four-layer models. Diagram assumes conditions typical of an oxide surface bathed in a simple electrolyte (e.g., NaCl) at a pH value different than the pH_{PZC} .

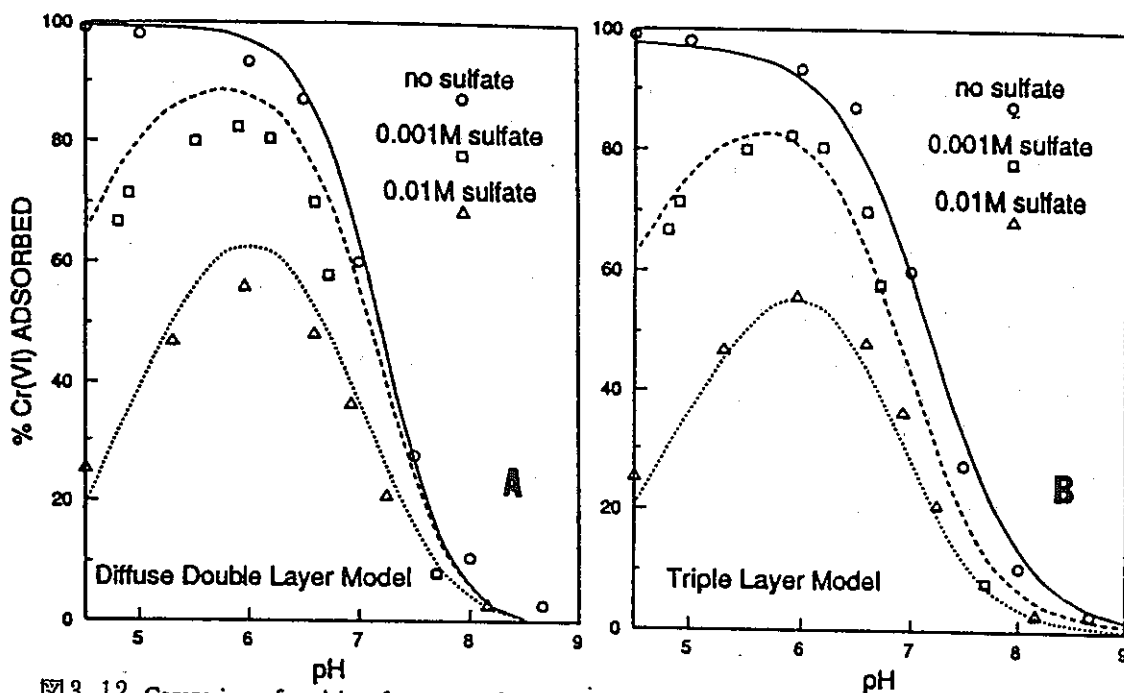


Fig. 3.12 Comparison of model performances of the TLM and DDLM in describing the competitive adsorption of Cr(VI) and sulfate anions by 0.001 M Fe (as ferrihydrite) in 0.1 M NaNO₃ solution.

(a) DDLM parameters taken from Dzombak and Morel (1990).

(b) TLM: $\log K_{CrO_4^{2-}}$, 10.1; $\log K_{HCrO_4^-}$, 17.6; $\log K_{SO_4^{2-}}$, 9.4; $\log K_{HSO_4^-}$, 15.05; other model parameters taken from Davis and Leckie (1980), aqueous solution complex formation constants taken from Dzombak and Morel (1990).

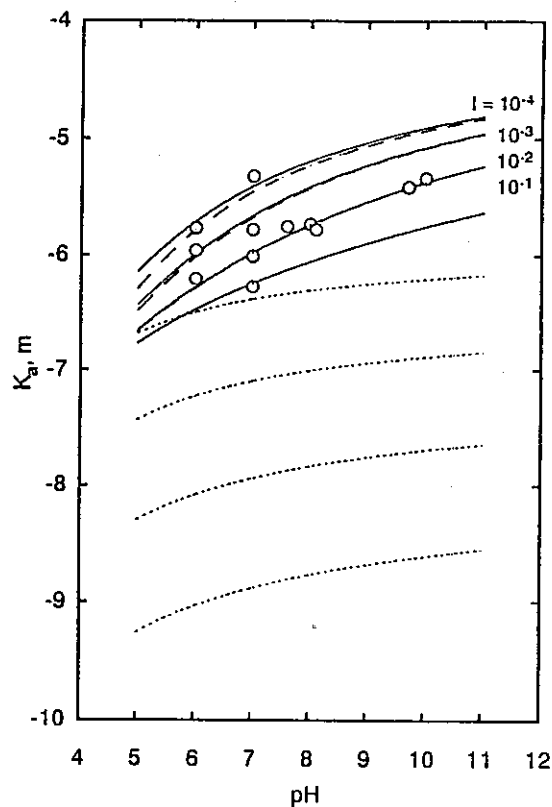


Fig. 3.13 Surface based distribution coefficient of NpO₂⁺ ions for quartz powders as a function of pH. Marks are the present experimental data and curves represent the least-squares fit of the electrical double layer model to the data. Dashed and dotted curves denote the contribution of the species on the Helmholtz plane and in the diffuse layer, respectively, and solid ones the total.

・疑似コロイド

先にも述べたように、放射性核種のコロイド的挙動の原因には大きく分けると二つの可能性がある。一つは対象とする元素の溶解度積自身が小さいことによる真性コロイドの生成であり、今一つがコロイド状の不純物に吸着して生ずる疑似コロイドである。ここでは、吸着現象との関連から、疑似コロイドについて述べる。

疑似コロイドの生成と吸着現象との関連については、これまでにきわめて多くの研究が行われている。例えば、Starikらは、溶液中のコロイド状不純物はケイ酸の粒子であると考え、Nb、Zr、Ru(IV)、Ru(III)、Pa、Po、Pm、Am、La、U(IV)などの多くの放射性核種を用いて、生成したコロイドの性質とともに、溶液中の不純物と性質の類似しているガラス表面への吸着挙動を調べている。条件によっては真性コロイドの発現する可能性もあるので一概には言えないが、実験の結果、多くの場合にコロイド性の発現するpH領域と吸着現象がみられるpH領域とが一致することを見出し、疑似コロイドが生成されることを確認している。(真性コロイドが生成する場合は、コロイド性が発現する領域においても、ガラス表面への吸着が低下する。)

第 3 章 関連情報の収集

3. 関連情報の収集

3.1 時間解析レーザー励起蛍光分析法を用いた、フミン物質とアクチニド元素 とランタニド元素の相互作用挙動に関する研究

V. Moulin, J. Tits, C. Moulin, P. Decambox, P. Mauchien and O. de Ruty

Radiochim. Acta 58/59, 121-128 (1992)

3.1.1 要旨

天然水は核廃棄物処分場から放射能の偶発的な放出があった場合に地層中で放射性核種が拡散する主な移行媒体である。水中の天然有機物による放射性核種の錯生成についての研究は天然系におけるそれらの挙動を予測するために重要な問題である。アクチニド元素での Cm やランタニド元素の Dy のような 3 価元素のフミン酸との相互作用は低濃度 (10^{-8} - 10^{-9} M) の分析ができる時間解析レーザー励起蛍光分光法 (time-resolved laser-induced spectrofluorometry: TRLIS) によって研究された。蛍光滴定法を用いることによって、錯生成容量 (complexing capacity) や相互作用定数が広い pH 範囲 (4-7) にわたって一定イオン強度 (0.1 M) で得られた。系中の Ca のような競合陽イオンの影響も研究された。Cm と Dy の錯生成挙動を解析するデータが議論され、存在する文献値と比較された。

3.1.2 はじめに

放射性核種の移行挙動を理解することは地層中の核廃棄物処分場の安全評価にきわめて重要である。サイトの水系は地層中での放射能の主な移行に寄与するであろう。このように、水中の種々の成分と作る放射性元素の化学種の知識は放射性核種の移行の予測とモデル化の重要な要素と考えられた。天然水中に存在する種々の構成要素の中で、天然に生成する有機物質として考えられるフミン物質は陽イオンに対する錯化剤や、特にとアクチニド元素に対する錯化剤として働く [1]。文献中で強く強調されているように、これらのフミン物質すなわちフミン酸とフルボ酸は異成分からなり、多分散性であり、複雑な性質を持っているために単純な有機錯化剤としては挙動しない [1-3]。そのため天然水条件 (濃度、pH、競合陽イオンのイオン強度) に適切な物理化学的条件での放射性元素との錯生成特性が研究されなければならない。アクチニド元素及びランタニド元素の超微量分析法として広く用いられている Time-Resolved Laser-Induced Spectrofluorometry (TRLIS: 時間解析レーザー励起蛍光分光法?) はこの研究で蛍光陽イオンとフミン物質の間の錯生成を決定するために用いられている。簡単にいえば、すでに述べられたことから TRLIS が蛍光滴定法にて用いられている。それによって測定する蛍光陽イオンにフミン酸のような錯化剤を添加することによって励起状態保存、エネルギー遷移によって全蛍光陽イオンがすべて錯生成するまで蛍光の増加が起こる。そのような蛍光滴定曲線から重要な結合パラメータが錯生成容量 (β) と条件付き相互作用定数 (β) のように外挿される。しかしこの分野での TRLIS の利用は新しい化学的パラメータ調整、滴定曲線の説明、再現性及び数学的処理

の点で特別な注意が払われるべきである。前の研究 [5] の継続として Cm で行ったこの研究は pH、陽イオン濃度のような化学的パラメータの役割に焦点を合わせている。そのため、結合パラメータ（錯生成容量、相互作用定数）に対する pH の役割が強く討論され、文献中で議論されるのに、なおこの分野でのより多くのデータが必要である。さらに、ランタニド元素で3価のアクチニド元素の挙動を模擬するための種々の実験を行うために、3価のランタニド元素の Dy を用いてランタニド元素とアクチニド元素の類似性を証明するための研究が行われた。さらに天然条件により類似させるために天然条件で起こる Ca のような競合陽イオンの影響も研究された。

3.1.3 実験

Reagents

Cm(III) の標準溶液は ^{244}Cm の貯蔵溶液を適当に薄めて作られる。初期標準溶液中の Cm 濃度は質量分析装置によって測定する。Dy(III) の標準溶液は HClO_4 (Merck) 溶液中に予め溶かした Dy_2O_3 (Prolabo) を適当に薄めて作る。Ca 溶液は CaO と HClO_4 で作った $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ から作られる。用いたすべての試薬は試薬級で、操作全体でミリポア水を用いた。

Humic acids

Aldrich社からのプロトン化フミン酸が実験に用いられた。フミン酸は Commission of the European Communities (CEC) の MIRAGE プロジェクト中の研究所相互間比較実験で特性研究が行われた [8]。フミン溶液はフミン物質（親水性形として）を 0.1 M NaClO_4 中にとかし、希望の pH に調整することによって作られた。もし必要があれば pH をチェックし、再調整する。フミン酸貯蔵液は種々の pH の 0.1M NaClO_4 で 200 ml/l に作る。

Time-resolved laser induced spectrofluorometry

For curium analysis

337 nm の波長と 25Hz の反復速度を持つ 5 ns パルスでの約 1.5 mJ のエネルギーで操作されている窒素レーザー (model 804, Sopra) が励起ソースとして用いられる。レーザー出力エネルギーは pyroelectric joulemeter (model Rj-7100, Laser Precision Corp.) によってモニターされる。ビームは 10 cm の焦点距離のレンズによってグローブボックス中におかれた 4 ml 石英セル中に焦点を結ばせる。感度を増すために、励起から蛍光放射までに 2 倍の距離をとるためにセルホルダー中に 2 つの凹面鏡がおかれる。蛍光は分光器 (model H10 vis, Jobin-Yvon) によって励起ビームに対して適切な角度で測定される。蛍光強度は 800-1200 V の電圧をかけた光電子増倍管の信号を実験室で組み立てられた増幅器で増幅しオシロスコープ (model 468, Tektronix) とボックスカー積分器 (model 162/

165, EEG)に入れて測定する。ボックスカーはマイクロコンピュータ (model HP 86 A, Hewlett-Packard) に接続し、積分とディスプレイすることによって時間解析蛍光スペクトルか、あるいは寿命測定を行う。ボックスカー積分器と分光器はデータ収集コントロールユニット (model DI-AN, Micro Systems Ltd)によって動かす(コントロールし)、大部分の応用ではボックスカーゲート (gatewidth $5\mu\text{s}$) がレーザーパルス後 $20\mu\text{s}$ にセットされた。

For dysprosium analysis

355 nm の波長と 10 Hz の繰り返し速度を持つ Nd-YAGレーザー (model YG 585, Quantel) (10 ns のパルス、約 2 mJ のエネルギーでオペレート) が励起ソースとして用いられた。レーザー出力エネルギーはワットメータ (model 362, Scientech) でモニターされ、出力エネルギーは実験室で作られたコントローラーで一定に保たれている。レーザービームは石英レンズで分光蛍光計 (spectrofluorometer) "FLUO 2001" (DILOR, Lille, France) のセルの中に焦点を結ばせる。セルから出る光は分光器の入射スリット上に焦点を結ばせて、強化されたフォトダイオード (512) アレー (ペルチェ効果で冷却し、分光器の出口に置かれた) で検出が行われた。スペクトルの記録は intensifier (増幅器?) によって与えられるパルス信号を積分することによって行われる。 0.1 から 50 s に合わせることで検出感度を変えることができる。Time-resolution (時間解析?) は増幅器とフォトダイオードをパルスで走査して確実にするコントロールユニットによって得られる。信号を発生するのに用いられる論理回路は $1-999\mu\text{s}$ の間で調節できるゲート幅を持つ $1-999\mu\text{s}$ に合わせられる delay (遅延回路) を用いて測定される。信号の取り込みはダイレクトメモリアクセス (DMA) を通して行われる。PC-AT (PS2, IBM) マイクロコンピュータ (temporal delay; 一時遅延、ゲート幅、積分時間、スペクトル読みとり...) でコントロールされた装置のすべての関数は IEEE 488 インターフェースの利用によってプログラム可能である。大部分の応用に対してボックスカーゲートはレーザーパルス後 $1\mu\text{s}$ 、持続時間 $20\mu\text{s}$ にセットされた。

Fluorescence measurement procedure

すべての蛍光測定は 20°C で行われた。空気を除去することは試みられていない。予め 0.1 M NaClO_4 (一定の pH 値で) の一定 C_m 濃度の溶液 1 ml あるいは一定濃度の Dy 溶液 2.5 ml を含んだ石英セル中に段階的にフミン物質の添加を行う。セル中の溶液の pH は小型複合電極 (TCBC 11) を取り付けられた普通の pH メータ (PHN 81, Tacussel) を用いて実験の最初と終了時に測定される。 C_m あるいは Dy の蛍光強度はそれぞれ 601 nm と 576 nm で、フミン物質のない場合と添加した後に、 C_m あるいは Dy の蛍光信号が漸近的になるまで測定する。各 pH と陽イオン濃度でそれぞれ 3 個の滴定が行われた。

Ca の存在で Dy 溶液を測定する場合に、適当なフミン酸及び Dy 濃度 (Ca を含まないときの滴定曲線のプラトー範囲の初期) を含むセル中に Ca 溶液 (0.1 M Ca

の NaClO_4 溶液、一定 pH 値) が段階的に添加された。Dy 蛍光強度は各 Ca 添加後に 576 nm で記録された。

3.1.4 結果と考察

1. Spectral effects

文献 [5] にすでに述べたように、用いた実験条件では吸収あるいはクエンチングのような蛍光の減少の原因であり得る競合現象が無視できるため、蛍光信号の強度は C_m あるいは Dy 濃度にだけ比例する。 C_m とフミン物質の間の錯生成が分光的 (蛍光スペクトル) 及び時間的 (寿命) パラメータ [5] での僅かな変化を起こし、またそれは Dy における同じ場合にも期待される。Fig. 1 はそれぞれ励起状態 $^4\text{F}_{9/2}$ から基底状態 $^6\text{H}_{15/2}$ ($\lambda = 15, 13, 11$) への遷移の 3 つのピーク 482、576 及び 667 nm を持つフミン酸の存在での 3D Dy 蛍光スペクトルである。Table 1 は C_m と Dy のフミン酸との反応について得られた結果を蛍光波長と寿命についての結果をまとめたもので、非錯化媒体 (NaClO_4) やこれらの試料元素の定量に用いる強い錯化媒体である炭酸塩媒体の場合と比較した [9, 10]。この表に見られるようにフミン物質と Dy との間の錯生成は非錯化媒体 (NaClO_4) の場合と比べて寿命と同じように蛍光波長が少し増加する。このため、巨大分子であるフミン酸は C_m あるいは Dy と大きな錯体を作り、それらのエネルギーを C_m と Dy に三重項状態を経て遷移するにすぎない。このエネルギー遷移の重要性は励起波長やフミン

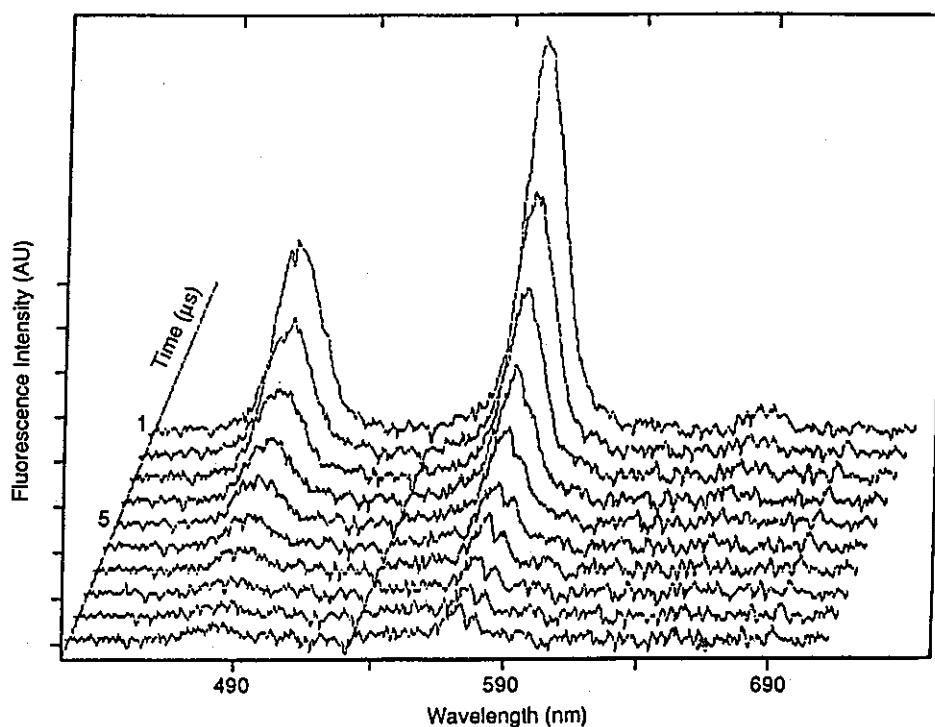


Fig. 1. Fluorescence spectrum of dysprosium in the presence of humic acids (pH 5; NaClO_4 0.1 M; $[\text{Dy}] 2 \times 10^{-6}$ M; $[\text{HA}] 4$ mg/l).

Table 1. Spectral and temporal data for curium and dysprosium in different complexing media ($\lambda_{exc}=337$ nm for curium and $\lambda_{exc}=355$ nm for dysprosium)

	NaClO ₄ ^a	HA	K ₂ CO ₃ ^b
Cm lifetime (μ s)	68	78	240
λ_{fluo} (nm)	599	601	608
Dy lifetime (μ s)	2.5	2.5	9
λ_{fluo} ^c (nm)	575	576	580

^a Non complexing medium.

^b Medium used curium and lanthanides determination in nuclear samples [9-10].

^c Main peak since the fluorescence spectrum of dysprosium is characterized by three peaks located at 482 nm, 576 nm and 667 nm.

酸三重項状態と漸近している Cm あるいは Dy 励起状態の間のエネルギーギャップにある。それとは反対に炭酸塩媒体では炭酸イオンが Cm あるいは Dy 励起状態（蛍光波長や寿命の重要な変化を起こす閉じた核中の）を保護する。Dy の低い蛍光量子収率やフミン酸からの弱いエネルギー遷移によって、 10^{-6} M 以下の正確な測定を行うことは可能ではない。このように Cm と Dy の直接的な比較は不可能である。

2. Determination of conditional interaction constants ($\log \beta$) and complexing capacities (M)

一定 pH で 0.1 M イオン濃度のフミン酸による Cm(III) と Dy(III) の典型的な滴定曲線（蛍光信号対フミン酸濃度）はそれぞれ Fig. 2 と 3 に示している。フ

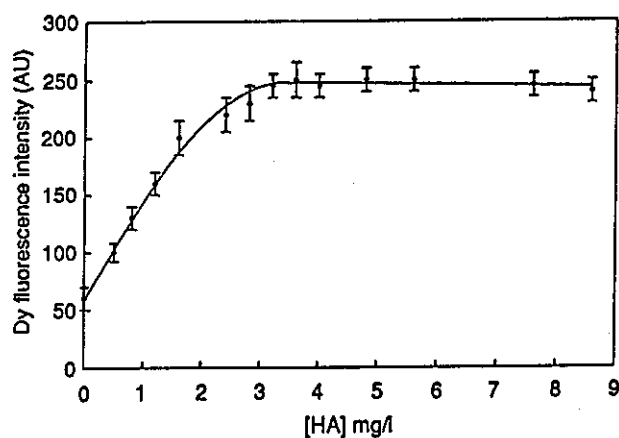


Fig. 2. Dysprosium fluorescence intensity as a function of humic acids concentration (λ_{exc} 355 nm; λ_{fluo} 576 nm; pH 5; NaClO₄ 0.1 M; [Dy] 2×10^{-6} M).

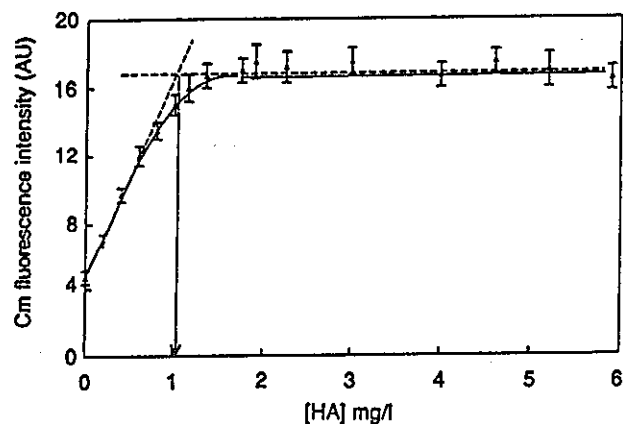


Fig. 3. Curium fluorescence intensity as a function of humic acids concentration (λ_{exc} 337 nm; λ_{fluo} 601; pH 5.2; NaClO₄ 0.1 M; [Cm] 5×10^{-7} M).

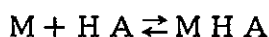
ミン物質による C_m と D_y の錯生成は実験条件の下で起こる蛍光信号の増加は錯生成サイトが飽和するまで続く。これらの図から見られるように、滴定結果はよい再現性が得られる。

これらの滴定曲線から種々の結合パラメータが次のような仮定の下で錯生成容量 W (mmol/g) と条件付き (実験条件での) 相互作用定数 β として得られる。

- i) 錯生成は化学量論的に 1 : 1 である。
- ii) 化学性と錯生成サイトの構造について仮定はしない。
- iii) 全条件付き相互作用定数の決定。

錯生成容量はフミン酸グラムあたりに結合する陽イオンのモル数を表し、実験条件の下での錯生成サイトの量を与える。

条件付き相互作用定数 (β) は次式で与えられる。



$$\beta = \frac{[MHA]}{[M] \cdot [HA]}$$

ここで M : フミン酸
 $[HA] = W \times C_0 - [MHA]$
 C_0 : 初期 HA 濃度 (g/l)

錯生成容量 W は Fig. 3 に図示した滴定曲線から増加直線と漸近線の交点から得られた。さらに、この曲線から相互作用定数 β は非線形回帰分析 (技術) で評価され、すでに文献 [5] に述べられているように、Marquadt-Newton 演算式を用いて、 β 値は 1/mol で得られる。

3. pH effect on binding parameter: $\log \beta$ and W

Table 2 に見られ、Fig. 4 に図示されているように、Aldrich フミン酸の錯生成容量 (W) は pH の増加 (4 → 7) にともなって増加し、一方相互作用定数は Table 3 に報告され Fig. 5 に図示されているように pH には敏感ではないように思われる。これらの傾向は D_y に対すると同様に C_m についても認められる。錯生成容量に対するこの効果はこの pH 範囲 (4 ~ 7) で錯化サイトが主にカルボキシル基であると考えられることから pH とともにフミン分子のイオン化錯生成サイトの増加に関係する。結果を確証するこれらのデータは他の著者によって得られている [3, 11, 12]。

一定の陽イオン濃度での pH 4 と 7 の間で C_m や D_y とフミン酸とに対する相互作用定数に影響のないことはいくらか重要な知見である。これらの結果は以前に得られたデータ [5] を確認する。仮定された相互作用定数の平均値 (Fig. 5 の線) から次のようなことが見いだされる。

$[Cm] = 3 \times 10^{-8} \text{ M}$	$\log \beta = 9.5 \pm 0.5 \text{ (1/mol)}$
$[Cm] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$	$\log \beta = 8.4 \pm 0.6 \text{ (1/mol)}$
$[Cm] = 5 \times 10^{-7} \text{ M}$	$\log \beta = 7.2 \pm 0.6 \text{ (1/mol)}$
$[Dy] = 2 \times 10^{-6} \text{ M}$	$\log \beta = 7.6 \pm 0.1 \text{ (1/mol)}$

すでに文献で強調されているように、相互作用定数 (interaction constant) への pH の影響は大いに議論された。ある場合には、相互作用定数は Eu (III), Cm (III) 及び Am (III) について文献 [8, 11, 13, 14] に示されているように pH に影響されないとと思われるが、他の場合には U (VI) と Th (IV) についていわれていると同様に Am (III) については大きな依存性が見られる [1, 3]。用いられる方法は限外過渡やイオン交換法によって Eu (III) とフミン酸の錯生成について Ephraim [15] によって強調されているように、pH が相互作用定数の変化に大きく影響することも強調されるであろう。

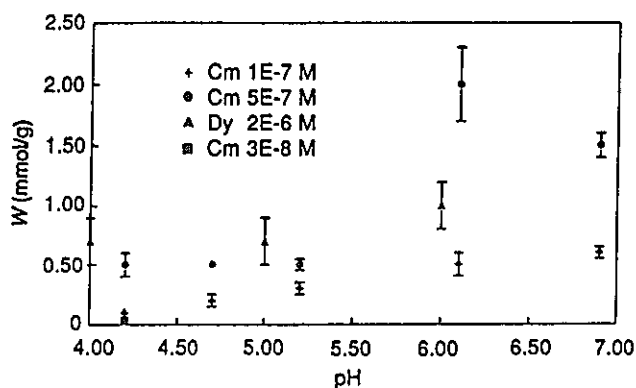


Fig. 4. Complexing capacities W (in mmol/g) as a function of pH at different concentrations of curium or dysprosium (NaClO_4 , 0.1 M).

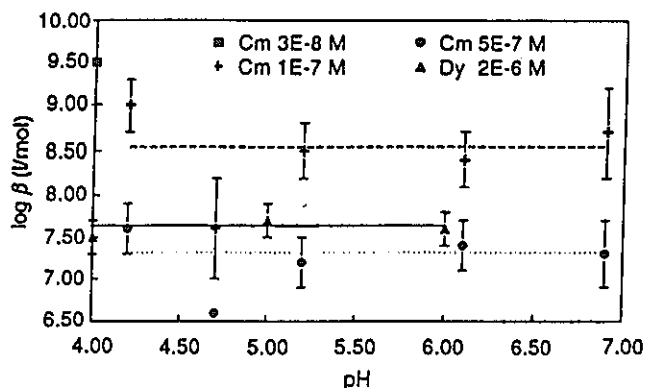


Fig. 5. $\log \beta$ (in 1/mol) values as a function of pH at different concentrations of curium or dysprosium (NaClO_4 , 0.1 M). The lines represent the mean value of $\log \beta$.

そのうえ、それぞれ Tb (III) や Eu (III) とフミン酸の相互作用定数がそれぞれ pH 8.5 と 9 (炭酸塩媒体中) で得られるが、大きな食い違い ($\log \beta = 6.7$ [7], $\log \beta = 13$ [16]) をもつ Bidoglioら [7] と Maesら [16] の研究を除き高い pH での結果はない。アルカリ性での TRLIS による 3 価蛍光元素の研究の発展にはさらに研究が必要である。

4. Concentration effect on binding parameter: $\log \beta$ and W

錯生成容量と相互作用定数への 3 価陽イオン濃度の影響は Fig. 4 と Fig. 5 の報告で研究された。この研究では研究された陽イオン濃度範囲は Cm と Dy について $3 \times 10^{-9} \text{ M}$ から $2 \times 10^{-6} \text{ M}$ に変化される。陽イオン濃度は与えられた pH において錯生成容量に強く影響する (特に濃度によって錯生成が増加する方向で)。これはフミン分子での種々の型の錯化サイトの存在や陽イオン濃度 (nmol ~ μmol)

Table 2. Complexing capacity (W) and conditional interaction constant (β) of curium with Aldrich humic acids as a function of pH for different concentrations of curium at 0.1 M NaClO₄.

[Cm] = 3×10^{-8} M					
pH	4.2				
W (mmol/g)	0.040 ± 0.003				
log β (l/mol)	9.5 ± 0.5				
[Cm] = 10^{-7} M					
pH	4.2	4.7	5.2	6.1	6.9
W (mmol/g)	0.10 ± 0.02	0.20 ± 0.05	0.30 ± 0.05	0.5 ± 0.1	0.60 ± 0.05
log β (l/mol)	9.0 ± 0.3	7.6 ± 0.6	8.5 ± 0.3	8.4 ± 0.3	8.7 ± 0.5
[Cm] = 5×10^{-5} M					
pH	4.2	4.7 ^a	5.2	6.1	6.9
W (mmol/g)	0.5 ± 0.1	0.5	0.50 ± 0.05	2.0 ± 0.3	1.5 ± 0.1
log β (l/mol)	7.6 ± 0.3	6.6	7.2 ± 0.3	7.4 ± 0.3	7.3 ± 0.4

^a Only one measurement performed for this pH and this concentration.

Table 3. Complexing capacity (W) and conditional interaction constant (β) of dysprosium with Aldrich humic acids as a function of pH at 0.1 M NaClO₄.

[Dy] = 2×10^{-8} M			
pH	4	5	6
W (mmol/g)	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1	1.0 ± 0.1
log β (l/mol)	7.5 ± 0.2	7.7 ± 0.2	7.6 ± 0.2

に比べて大過剰 (0.1 M) で存在する Na イオンによる競合効果のいずれでも説明されるかもしれない。種々のイオン強度での研究がこの仮説を評価するために行われるであろう。

相互作用定数への陽イオン (Cm, Dy) 濃度の影響は Fig. 6 に示すように評価される。また他の類似の 3 価元素を用いた以前の研究で得られた結果を含んでいる。

- i) Aldrich フミン酸 (3×10^{-5} M の濃度で pH 4.65 及びイオン強度 0.1 M NaClO₄ での分光光度法 [17]) による Am(III) 錯生成と
- ii) 同じイオン強度による 3×10^{-8} M と 1×10^{-8} M Cm についての文献 [5] の TRLIS による Cm(III) 錯生成研究

Fig. 6 に示されているように、相互作用定数は陽イオンの濃度とともにいくらか大きな範囲で変化する。3 桁 [3×10^{-8} (Cm) から 3×10^{-5} M (Am)] 陽イオン濃度が増加すると log β 値の減少 (2 対数単位) が得られる。これは負荷効果 (loading effect) によって説明されるかもしれない。低負荷で、強いサイトが有利で

あるであろうが、大負荷の場合には弱いサイトも錯生成に含まれる。この濃度効果は 2×10^{-4} Mと 2×10^{-7} Mの間の Eu を用いて Eu (III)について TRLISによって Bidoglio ら [14]によっても得られている。

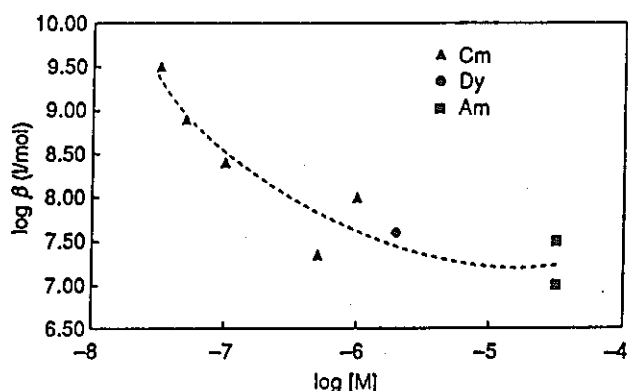


Fig. 6. $\log \beta$ (in l/mol) mean values as a function of metal concentrations (Cm, Dy and Am). The dash line represents the average trend.

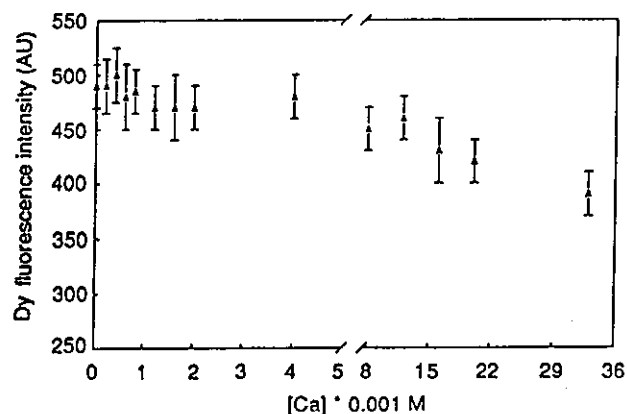


Fig. 7. Influence of calcium on dysprosium titration curve (pH 5; NaClO_4 0.1 M; $[\text{Dy}]$ 2×10^{-6} M; $[\text{HA}]$ 3.3 mg/l; λ_{exc} 355 nm; λ_{fluo} 576 nm).

5. Competitive effect of calcium on the complexation

Fig. 7 はフミン酸の存在における Dy の蛍光強度に対する 1×10^{-4} M と 3×10^{-2} M の間の濃度の Ca の影響を示している。初期濃度 2×10^{-6} M の Dy とフミン酸 (3.3 mg/l) がプラトーの始まりの点で滴定曲線 (pH 5) から選ばれた。Fig. 7 から見られるように Dy (2×10^{-6} M) については蛍光信号は天然水中で見られる平均的な Ca の濃度範囲 [18] である 1×10^{-4} M と 4×10^{-3} M $[\text{Ca}]$ の間では変化しない。Ca のこの濃度範囲に置いて、Ca の影響ではフミン分子中の自由な錯生成サイトと Ca の結合を示すことは見られない。 4×10^{-3} M 以上の Ca で、Dy との競合の影響を示す蛍光強度の減少を起こす。これらの条件で Ca と Dy は同じ錯生成サイトを占める。文献 [21] に詳しく説明されているように 2 つの陽イオンの間の競合反応が存在しないことを導くフミン分子中 [7, 19, 20] で起こるので、この錯生成反応における陽イオンの競合効果は文献中で明らかに示されていない。我々の研究において、総合的研究がこれらの結果を完成するのに必要である。

6. Comparison with literature data

TRLIS で測定した 3 価のアクチニド元素あるいはランタニド元素 (3 価の類似元素としての) とフミン物質の相互作用定数の比較が、文献 [21] に詳しく書かれ、まとめられているデータを用いた Table 4 の結果 (Aldrich フミン酸について得られたデータあるいは time-resolved laser-induced fluorescence によって得られたデータだけが考慮されている) から 2 つのコメントが与えられる。最初のもものは 3 価元素で公表されているすべての文献データが比較的一致している

ことである。第2のものは両者とも蛍光法によって行われた文献 [7] のフミン酸によるランタニド元素の滴定や文献 [6] で行われた Cm 溶液によるフミン酸滴定のように同じ方法で得られたデータと我々のデータのより特殊な比較に関している。この相互作用定数は Kimら [6, 11] や Bidoglioら [7] によって得られたデータより幾分高い。これらの別々の研究ではフミン酸は同じ源のものではない (Aldrich, Gorleben)。

Table 4. Literature data on complexation trivalent lanthanides and actinides with humic substances determined by different analytical techniques

Ligand	Tech. ^a	pH	<i>I</i>	<i>W</i> (mmol/g)	log β	Unit	Ref.
Eu (III)							
Aldrich	SEC	5	0.02	-	4.3	l/g	22
	UF	5	0.1	0.3	4.5	l/g	12
	D	4.5	0.05	0.2	6.2	l/mol	23
	IE	6	0.01	-	7.5	l/eq	24
	IE	9	0.1	-	13.1	l/mol	16
Bersbo (FA)	TRLIS	2.7-6.5	0.1	0.6-1.4	6.3	l/mol	14
	TRLIS		1.0	0.6-0.9	6.5	l/mol	14
Tb (III)							
Gorleben (HA)	TRLIS	8.5	0.1	0.8	6.7	l/mol	7
Bersbo (FA)	TRLIS	5.6	0.1	1.0	6.3	l/mol	14
Dy (III)							
Aldrich	TRLIS	4-6	0.1	0.7-1	7.6	l/mol	^b
Am (III)							
Aldrich	SP	4.65	0.1	0.96	7.0	l/mol	15
	SP	6.0	0.1	1.5	6.4	l/mol	11
	LPAS	6.0	0.1	1.2	6.3	l/mol	11
Cm (III)							
Aldrich	TRLIS	4-5	0.1	0.1-1.2	9.4-8.5	l/mol	5
	TRLIS	5	0.001	1.6	8.0	l/mol	5
Aldrich	TRLIS	4-7	0.1	0.1-2	7.2-9.5	l/mol	^b
Goreleben (HA)	TRLIS	6.0	0.1	1.1	6.2	l/mol	6

^a SEC size-exclusion chromatography, UF ultrafiltration, D dialysis, IE ion-exchange, SP spectrophotometry, LPAS laser photoacoustic spectroscopy, TRLIS time-resolved laser-induced spectrofluorometry.

^b This work.

3.1.5 まとめ

TRLIS は蛍光陽イオンとフミン物質の錯生成の研究において強力で、高感度で再現性のよい分析法であると考えられる。緒言に述べられているように、物理化学パラメータ (pH、競合陽イオンの存在) の影響が研究された。4-7 の pH 範囲では pH は Cm ($3 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-7}$ M) と Dy (2×10^{-8} M) において相互作用定数に影響しないが、pHの上昇に伴う錯生成サイトの増加に伴って、pHは錯生成容量に劇的に働く。さらに、それは錯生成容量と相互作用定数 (まだよく理解されていない) に大きな影響が見られる。総合的研究が提案される説明を評価するのに役に立つであろう。ここで研究された3価陽イオンの濃度範囲において、pH 4~7の間において条件付き (conditional) 相互作用定数は $7.2 < \log \beta < 9.5$ であることが見いだされている。さらに我々の実験条件において Ca のような天然水中に大量に見られる陽イオンの競合効果 (影響) で得られた以前の結果から、一般に水中を代表する Ca 濃度においてはフミン酸と3価陽イオンの錯生成への影響はないであろうと考えられる。

3.1.6 参考文献

1. Choppin, G.R., Allard, B.: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides* (A. J. Freeman, C. Keller, Eds). Amsterdam 1985, Vol. 3, Chap 11.
2. Buffle, J.: *Complexation reactions in aquatic systems* (Wiley and Son, Eds). New-York, 1988.
3. Choppin, G.R.: *Radiochim. Acta* 44/45, 23 (1988).
4. Dobbs, J.C., Susetyo, W., Knight, F.E., Castles, M.A., Carreira, L.A. Azarraga, L.V.: *Anal. Chem.* 61, 483 (1989).
5. Moulin, C., Decambox, P., Mauchien, P., Moulin, V., Theyssier, M.: *Radiochim. Acta* 52/53, 119 (1991).
6. Kim, J.I., Wimmer, H., Klenze, R.: *Radiochim. Acta* 54, 35-41 (1991).
7. Bidoglio, G., Omenetto, N., Robouch, P.: *Radiochim. Acta* 52/53, 57 (1991).
8. Kim, J.I.: CEC Project Mirage, first Summary Progress Report, EUR 11589 (Come B, Ed), 1988.
9. Decambox, P., Mauchien, P., Moulin, C.: *Radiochim. Acta* 48, 23 (1989).
10. Berthoud, T., Decambox, P., Kirsch, B., Mauchien, P., Moulin, C.: *Analyt. Chim. Acta* 220, 235 (1989).
11. Kim, J.I., Rhee, D.S., Buckau, G.: *Radiochim. Acta* 52/53, 49-55 (1991).
12. Caceci, M: *Radiochim. Acta* 39, 51 (1985).
13. Ephraïm, J.H., Marinsky, J.A., Cramer, S.J.: *Talanta* 36, 437-443 (1989).
14. Bidoglio, G., Grenthe, I., Qi, P., Robouch, P., Omenetto, N.: *Talanta* 38, 999 (1991).

15. Ephraïm, J.H. : Sci. Total Environ. 108, 261 (1991).
16. Maes, A., De Brabandere, J., Cremers, A. : Radiochim. Acta 52/53, 41-47 (1991).
17. Moulin, V., Robouch, P., Vitorge, P., Allard, B. : Inorg. Chim. Acta 140, 303 (1987).
18. Stumm, W., Morgan, J.J. : *Aquatic Chemistry* (Wiley), New-York, 1981.
19. Hering, J.G., Morel, F.M.M. : Environ. Sci. Technol. 22, 1234-1237 (1988).
20. Hering, J.G., Morel, F.M.M. : Environ. Sci. Technol. 22, 1469-1478 (1988).
21. Moulin, V., Tits, J., Ouzounian, G. : Radiochim. Acta, 58/59, 179-190 (1992).
22. Moulin, V., Caceci, M., Theyssier, M. : In *Lecture Notes in Earth Sciences*, Humic Substances in the Aquatic and terrestrial Environments (B. Allard and H. Boren, Eds), 1990, Vol. 33, pp. 305-313.
23. Carlsen, L.Bo, Larsen, G. : *Geochemical Behaviour of Disposed Radioactive Waste* (G.S. Barney, J.D. Navratil and W.W. Schultz, Eds) ACS Symp., Washington D.C., 1984, Series 246.
24. Ymamoto, M., Sakanoue, M. : J. Radiat. Res. 23, 261-271 (1982).

3. 2 ユーロピウム、トリウム、ウラニウムと水性フルボ酸の結合に関する 比較研究

M. Nordén, Y. Albinsson, J.H. Ephraim and B. Allard

Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVI, RMS Symp. Proc. Vol.
294, 759 (1993)

3.2.1 要旨

放射性廃棄物の安全管理と処分の進歩には放射性廃棄物中の核種への溶存有機物の結合や移行流出モデルについての総合的なプログラムが必要であることが示されている。特性のよく知られた水性フルボ酸への Eu^{3+} 、 Th^{4+} と UO_2^{2+} の結合は電解質濃度 0.10 M NaClO_4 と微量の放射性核種と 60 及び 120 mg/l の濃度のフルボ酸溶液のを用いた限外濾過によって研究された。全錯生成定数 β_{ov} 対 pH で示される結果は次の順序 $\text{Th}^{4+} > \text{Eu}^{3+} > \text{UO}_2^{2+}$ であると表される。求められた β_{ov} 値はフルボ酸試料の溶液化学に関する Eu^{3+} 、 Th^{4+} 及び UO_2^{2+} の水溶液化学を考慮して議論された。

3.2.2 はじめに

放射性廃棄物処分場から流出移行する放射性核種の挙動を予測するためにはフミン物質と放射性核種との反応を考えることが重要である。この研究においてよく性質の分かったフルボ酸 (Table I) と 3 種の異なった酸化状態を示すために選ばれた Eu^{3+} 、 Th^{4+} と UO_2^{2+} の間の相互作用が研究された。これらの元素は放射性廃棄物中に見いだされるために選ばれた。用いられた実験法は金属とフミン酸の相互作用研究に採用される限外濾過であり、これは金属-フミン相互作用研究に採用され、報告されている [1, 2, 3, 4]。しかし、フルボ酸と Th 及び U 元素の錯生成の研究はきわめてまれにだけ文献中に報告されている [5]。

この論文の目的は、天然有機物が放射性廃棄物処分場から流出しうる放射性廃棄物の移行に重要な役割を持っているとの論議にたいする最初の段階として、よく特性のわかった水生フルボ酸と Eu、Th と U の相互作用の比較研究を行うことにある。

3.2.3 実験

限外濾過には Amicon 8050 限外濾過セル YM 1 (1000 ダルトン分画) を Diafle メンブランと組み合わせて用いた。試料の限外濾過に先立って、メンブランは 100 ml のイオン性媒体 0.10 M の NaClO_4 を通すことによってコンディショニング (調整) する。限外濾過は約 3.5 bars の N_2 ガスを保ちながら行われた。pH 測定は Radiometer pH M 82 Standard pH メータと複合 pH ガラス電極、2401B を用いて行った。放射能測定には LKB (Wallac) 1219 Rackbeta 計数器 (U と Th) と LKB (Wallac) 1282 Compugamma 計数器 (Eu) が用いられた。U と Th について

は Packard Ultima Goldシンチレーションカクテル（混合液）が用いられた。すべての実験には一定のイオン強度（0.10 M NaClO₄）と一定の全金属イオン濃度（ $[\Sigma^{152}\text{Eu}^{3+}] = 10^{-11}\text{M}$ 、 $[\text{Th}^{4+}] = 10^{-9}\text{M}$ 、及び $[\text{UO}_2^{2+}] = 3 \times 10^{-7}\text{M}$ ）で行われた。放射性 $^{152}\text{Eu}^{3+}$ と $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ 溶液は Amersham から購入され、また $^{234}\text{Th}^{4+}$ は Dyrssen によって 1950年に作られ [6]キャリアとともに用いられた。ストックホルムの約 200 km南の Bersboの湿原地帯から分離された、よく特性のわかったフルボ酸がすべての実験に用いられた (Table I) [7, 8]。フルボ酸の全濃度は Th^{4+} と UO_2^{2+} について 60 mg/l、また Eu^{3+} については 120 mg/lである。pH 調整は HClO₄あるいは NaOH（緩衝剤を用いずに）で行う。すべての溶液の作成には分析級試薬と2次蒸留水が用いられた。試料は 20°C でポリエチレンあるいはポリプロピレン瓶中で約20時間平衡にした。Th と U 試料はマグネチックスターラーを用いて平衡にした。また Eu 試料は振盪テーブルで平衡にした。各逕過の間にセルは二次蒸留水で洗浄する。Thと Uに対しては同じメンブランフィルターが金属だけ及び金属-フルボ酸混合物の逕過に用いられた。金属及び金属-フルボ酸シリーズの中にメンブランフィルターに吸着したかもしれない水酸化物を溶解するためにメンブランフィルターはウランの場合には約 10 mlの 0.1 M HClO₄で、また Th の場合には 0.7 M HClO₄を通して洗浄した。

典型的な実験では、逕過前に 1 ml をセルから取り出し、1 mlは逕過し、続いて 1 ml を試料として採取した後捨てられた。また逕過後 1 ml は放射能測定に採取された。平衡を乱さないためにセル容積の 10%以上は逕過しなかった。

3.2.4 結果

Eu-, Th-及び U-フルボ酸錯体の安定度は質量作用の関係から、全錯成性定数 β_{ov} として下のように示される。

$$\beta_{ov} = \frac{\Sigma M_b}{M_z \gamma \Sigma A^-} \quad (1)$$

ここで ΣM_b は結合した全金属、 M_z は溶液中の遊離している金属、 γ は個々のイオン活量係数（ $\gamma(\text{Eu}^{3+}) = 0.18$ (Kiellandから評価、1937 [9])、 $\gamma(\text{Th}^{4+}) = 0.065$ [9]、 $\gamma(\text{UO}_2^{2+}) = 0.36$ [10]) 及び ΣA^- はイオン化フルボ酸の和である。(1) 式中で、金属-フルボ酸錯体とフルボ酸イオンの活量係数は等しく、そのためキャンセルされる。

$$\Sigma A^- = \alpha_{ov} \text{HA}_T - \Sigma M_b \quad (2)$$

これらの実験では金属イオンのトレース量だけが用いられるため $\Sigma M_b \ll \alpha_{ov} \text{HA}_T$ であり、式 (2) は次の (3) 式のように簡略化される。

$$\Sigma A^- = \alpha_{ov} \text{HA}_T \quad (3)$$

ここで α_{ov} はフルボ酸分子の全中和（解離）度で、 HA_T は実験イオン強度での水溶液中の全滴定可能酸濃度である。 HA_T は酸容量 (acid capacity) (465 meq/g

Bersbo FA)と用いられた FA量 (0.06と 0.12 g/l) を掛けることによって求められる。選ばれたイオン強度 (0.10 M NaClO₄)において、 α_{ov} は電位差滴定値から導かれる3次の多項式を用いて計算される。

$$\alpha_{ov} = 1.035 - 0.644pH + 0.177(pH)^2 - 0.0125(pH)^3 \quad (4)$$

$\Sigma M_b/M_x$ は (5)式によって計算され、ここで A_o は元の過剰しない溶液の比放射能 (cpm/g)、また A_x は過剰した溶液の比放射能 (cpm/g)である。

$$\frac{\Sigma M_b}{M_x} = \frac{(A_o - A_x)}{A_x} \quad (5)$$

Results and Discussion

The aqueous chemistry of the ligand

この研究分野中で考えられる進歩にも関わらず、フミン酸とフルボ酸の溶液化学は十分には理解されていない。フミン物質分子のポリマーとしての性質と複雑性が水溶液中の挙動に影響する2つの要因であることが最近仮定されている [11]。Bersboフルボ酸の酸一塩基性は他の文献に述べられており、分離された微量相はこれは分子の電位差的挙動に影響する複雑性ととも溶液中の分子によって作られることが結論されている [7, 12]。Bersbo フルボ酸の特性は Table I にまとめられている。

Table I The characteristics of Bersbo fulvic acid [7, 12].

Elemental Analysis (%)	C	H	N	O	S	Ash
	52.5	3.6	1.1	38.8	1.0	3.0
Acidity (meq/g FA)	Aqueous			Non-Aqueous		
	4.65			-COOH	-OH	Total
				4.78	1.35	6.13
Molecular weight (Gel Filtration)	M _n	M _w	M _w /M _n			
	1750	2650	1.51			

The aqueous chemistry of the metals

通常の pH 範囲でフルボ酸のない場合に Eu、Th及び U 溶液を過剰することによって、限外濾過膜による金属イオンの過剰性をチェックすることが可能である。有効な無機配位子のうち、OH⁻と CO₃²⁻ はアクチニド元素とランタニド元素と強い錯体を作る可能性がもっとも強い。OH⁻ や CO₃²⁻のアクチニド元素錯体についての生成定数を編集したものから抜粋したものは Table II [14] に示されている。

フルボ酸の不在及び存在における YM 1 メンブランを通る Th⁴⁺、UO₂²⁺ 及び Eu³⁺の移行は Fig. 1 に示されている。フルボ酸のない場合での Th⁴⁺ 移行 (元々<20%と低い) は pH 2 と 3の間では安定化し、pH 3以後は増加する。この挙動はたとえ繰り返し観察したとしても水酸化物の生成を考えることによって説明

できない。UO₂²⁺に対してはそのパターンは容易に説明できる。pH 2 でメンブラ

Table II Ranges of reported complex formation constants for actinide, An, complexes (An + L ⇌ AnL, β₁; ionic strength, I = 0). Extract from work by Allard, 1982 [14].

Ligand	log β ₁		
	Ac ³⁺	Ac ⁴⁺	AcO ₂ ²⁺
OH ⁻	5.7-6.3 ^a	12.5-13.8	8.1-8.9
CO ₃ ²⁻	4.6-6.3 ^b	-	9.8-10.5

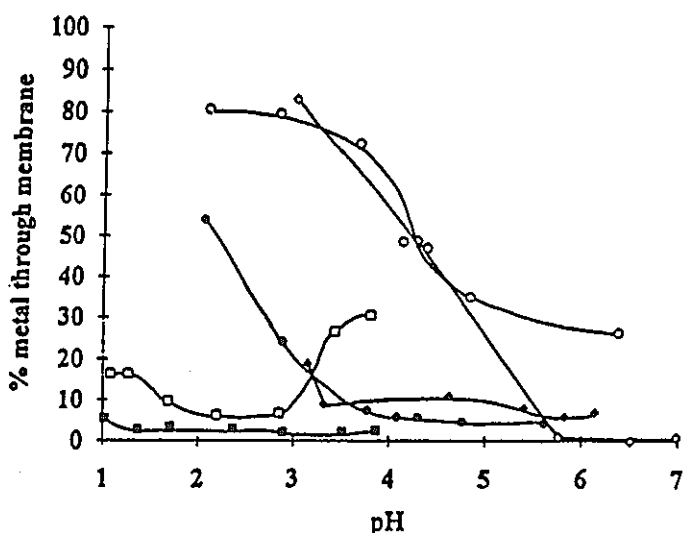


Figure 1 Transfer of Eu³⁺, Th⁴⁺ and UO₂²⁺ through the YM1 membrane in the absence and presence of Bersbo aquatic fulvic acid, FA, as a function of pH. ◇ Eu³⁺, ◆ Eu³⁺ + FA, □ Th⁴⁺, ■ Th⁴⁺ + FA, ○ UO₂²⁺, ● UO₂²⁺ + FA.

ンを通る (≈80%) のものは pH の増加に伴って減少し、明らかに 30%を切る (Fig. 1)。この知見は表面活性水酸化物の生成の知見から合理化される。Euは pH 約5.7 以上でメンブランを通る Eu³⁺ の通過は殆ど0になることを除いては UO₂²⁺と同様な挙動をとる (Fig. 1)。

フルボ酸の存在において、すべての系ではフルボ酸のない場合より金属イオンの通過は低く安定化するようである。

The metal-ligand interaction

限外過実験からの結果で全生成定数、β_{ov}の結果が与えられている3種の金属について Fig. 2 に示されている。Th⁴⁺ についての全生成定数は明らかに pH 1-2 で pH に無関係であり、また平均値は 6.64 ± 0.20である。この値は Ibarra らが 1981 年に報告した値 [15] とよく合うが、それら両者は Nash らの 1980年

(Table III) [16] の結果とはかなり異なっている。UO₂²⁺ に対して全生成定数は pH 2と 4の間で増す。しかし、pH 4以上では定数值 5.49±0.03 が得られる (Fig. 2)。これらの結果は以前の結果を確証するものである (Table III)。Eu³⁺ の研究の結果は pH にあまり影響されず、平均は 5.72±0.04 (Fig. 2) である。この値は以前の報告値 (Table III) に矛盾しないように思われる。Th⁴⁺ が UO₂²⁺ より強く結合する (Fig. 2) ことはそれらのそれぞれの電荷密度を考えると合理的である。Eu³⁺ と UO₂²⁺ の間の明らかな差も同じ考え方で説明できる [17]。

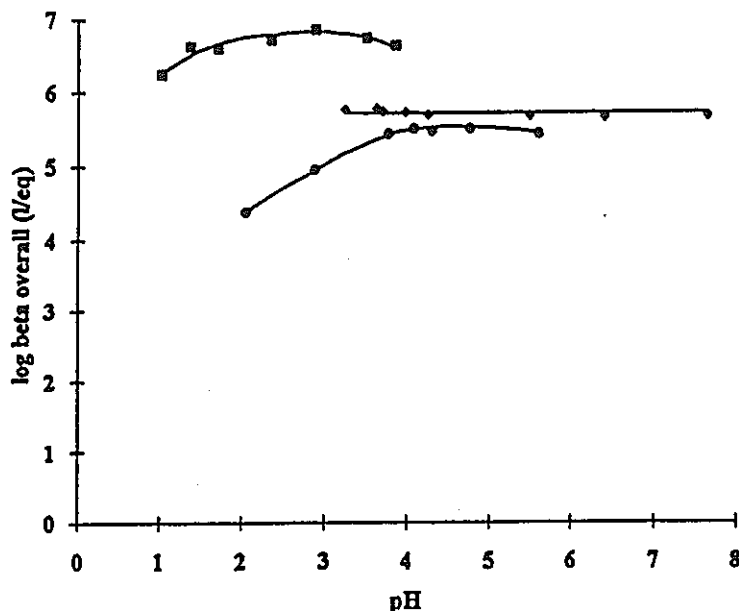


Figure 2 The effect of pH on the overall formation function, β_{ov} , for Eu³⁺, Th⁴⁺ and UO₂²⁺ and Bersbo aquatic fulvic acid, FA, investigated by ultrafiltration. ◆ [Eu³⁺] = 10⁻¹¹ M, 120 mg/l FA, □ [Th⁴⁺] = 10⁻⁹ M, 60 mg/l FA, ● [UO₂²⁺] = 3×10⁻⁷ M, 60 mg/l FA.

3.1.5 まとめ

Th, Eu 及び U-フルボ酸錯体の結合の比較的な強さは特に他の研究で結論されている結果を支持していることを示している。錯生成定数の順序は Th⁴⁺ > Eu³⁺ > UO₂²⁺ である。これらの結果はさらに天然有機物への陽イオンの結合がそれらの電荷密度に正に依存し、たとえば高い電荷密度を持つ元素はより強い結合を作る。

Morro do Ferro中で行われた原位置での研究で 1-10 mg/l の間のフルボ酸濃度を用いると、ブラジルの Th と希土類元素の鉱床で明らかな Th 錯生成が見いだされ、このことからフミン物質がウランの移動に重要な化合物として働く [22] ことが考えられるようである。天然有機物の例としてのフルボ酸は Eu³⁺, Th⁴⁺ 及び UO₂²⁺ と強い親和力を持っていることを示しており、この実験は放射性廃棄物中に天然有機物としてのフルボ酸が進入した場合の流出物の移行をモデル化をすることの必要性を指摘している。

Table III Literature values of binding constants and/or formation functions for fulvic and humic acid, FA and HA, and Th^{4+} , Eu^{3+} and UO_2^{2+} complexes. D=Dialysis, IEDS=Ion exchange distribution studies, LIF=Laser induced fluorescence, SE=Solvent extraction, UF=Ultrafiltration.

System	Metal	Binding constant and/or Formation function	Reference
Aldrich FA, SE, pH=4.01, t=25° C, I=0.1 M NaClO_4 +0.05 M $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Th^{4+}	$\log \beta_1=9.80 \pm 0.03$ $\log \beta_2=13.50 \pm 0.06$	[16]
HA (lignite), IEDS, pH=3.5, I=0.1 M KNO_3	Th^{4+}	$\log K=6.74$	[15]
Bersbo aquatic FA, pH=3.7, t=25±1° C, I=0.10 M NaClO_4 UF IEDS	Eu^{3+}	$\log \beta_{ov} \equiv 5.10$ $\log \beta_{ov}=6.00-8.55$	[4]
Lake Bradford FA, IEDS, pH=4.50 t=25.0° C, I=0.10 M KCl +0.01 M $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Eu^{3+}	$\log \beta_1=6.9$ $\log \beta_2=11.0$	[18]
Bersbo aquatic FA, LIF, 0.1 M NaClO_4 pH=2.70 pH=5.56 pH=6.51	Eu^{3+}	$\log \beta=6.20 \pm 0.10$ $\log \beta=6.3 \pm 0.1$ $\log \beta=6.5 \pm 0.1$	[19]
Soil FA, D, pH=6.0, I=0.01 M KNO_3	UO_2^{2+}	$\log K_1=5.56$ $\log K_2=7.43$	[5]
HA (lignite), IEDS, pH=5.0, I=0.1 M KNO_3	UO_2^{2+}	$\log K=5.68$	[15]
Soil HA, SE, pH=4.04±0.01, t=24.9° C, I=0.09 M NaClO_4 + 0.01 M $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	UO_2^{2+}	$\log \beta_1=5.11 \pm 0.02$ $\log \beta_2=8.94 \pm 0.04$	[20]

3.1.6 参考文献

1. J.R. Tuschall, P.L. Brezonik, *Analytica Chimica Acta*, **149**, 47 (1983).
2. J.I. Kim, G. Buckau, E. Bryant, R. Klenze, *Radiochimica Acta*, **48**, 135 (1989).
3. J.H. Ephraim, J.A. Marinsky, *Anal. Chim. Acta*, **232**, 171 (1990).
4. J.H. Ephraim, *Sci. Tot. Environ.* **108**, 261 (1991).
5. W.C. Li, D.M. Victor, C.L. Chakrabarti, *Anal. Chem.* **52**, 520 (1980).
6. D. Dyrssen, *Svensk Kemisk Tidskrift*, **62**, 153 (1950).
7. J.H. Ephraim, H. Borén, C. Pettersson, I. Arsenie, B. Allard, *Envi-*

- ron. Sci. Technol. 23, 356 (1989).
8. C. Pettersson, I. Arsenie, J.H. Ephraim, H. Borén, B. Allard, *Sci. Tot. Environ.* 81/82, 287 (1989).
 9. J. Kielland, *J. Am. Chem. Soc.* 59, 1675 (1937).
 10. M.L.S. Goncalves, A.M. Mota, *Talanta*, 34, 839 (1987).
 11. J.A. Marinsky, J.H. Ephraim, *Environ. Sci. Technol.* 20, 349 (1986).
 12. C. Pettersson, B. Allard, in Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment, edited by B. Allard, H. Borén, A. Grimvall (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1991) pp. 135-141.
 13. D. Berggren, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 35, 1 (1989).
 14. B. Allard, in Actinides in Perspective, edited by N.M. Edelstein (Pergamon Press, Oxford, 1982), pp. 553-580.
 15. J.V. Ibarra, J. Osacar, J.M. Gavilan, *Anales de Quimica* 77, 224 (1981).
 16. K.L. Nash, G.R. Choppin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 42, 1045 (1980).
 17. F.A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 4th ed. (John Wiley & Sons, New York, 1980) pp. 1005-1046.
 18. E.L. Bertha, G.R. Choppin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40, 655 (1978).
 19. G. Bidoglio, I. Grenthe, P. Qi, P. Robouch, N. Omenetto, *Talanta*, 38, 999 (1991).
 20. P.M. Shanbhag, G.R. Choppin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 3369 (1981).
 21. N. Miekeley, R.M. Dotto, I.L. Kuchler, P. Linsalata, in Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, edited by C.M. Jantzen, J.A. Stone, R.C. Ewing (Mater. Res. Soc. Proc. Pittsburgh, PA, 1985) pp. 591-597.
 22. D.M. Bonotto, *J. Hydrology*, 107, 155 (1989).