

高レベル廃棄物地層処分システムの  
性能評価のためのCmに関する熱力学データ整備

1996年3月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4 - 33

動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所

技術開発推進部・技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :  
Technology Management Section Tokai Works Power Reactor and  
Nuclear Fuel Development Corporation Tokai 4 - 33, Muramatsu,  
Tokai - mura, Naka - gun, Ibaraki - ken 319 - 11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development  
Corporation) 1996

高レベル廃棄物地層処分システムの性能評価のためのCmに関する熱力学データ整備

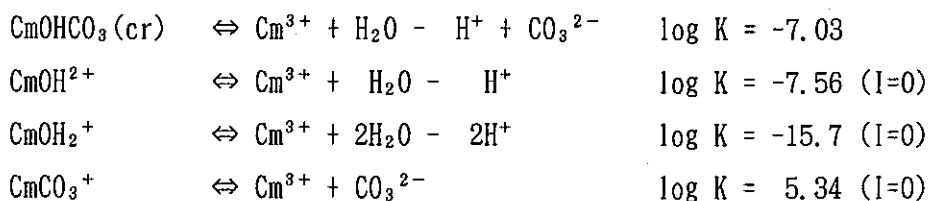
Developments of Thermodynamic Database of Cm for Performance Assessment of  
Geological Disposal System of High Level Radioactive Waste

実施責任者：石川博久\* 油井三和\*  
報告者：芦田 敬\* 澁谷早苗\*

要旨

高レベル放射性廃棄物の地層処分システムの性能評価においては、核種の溶解度を熱力学計算により評価を行っている。この計算には信頼性の高い熱力学データベースを必要とする。本報においては、Cmに関する熱力学データ整備を行ったので報告する。

H-3 レポートにおいて使用した熱力学データベースPNC-TDB (H30) では、CmのデータはHATCHES TDB を引用している。固相はAmをアナログとして、Amのデータをそのまま引用している。最近の報告例として、Cmの液相化学種に関する生成定数がスペシエーション分析により得られている。これらのうち、実験・解析条件が妥当と考えられるデータを用いて計算した溶解度と、Cm添加ガラスからの浸出試験結果を比較したところ、下記のデータセットを用いることにより、実験結果を良く説明できることが確認された。



以上のデータは、同じ三価のアクチニドで化学的性質が類似しているといわれている、Amのデータの報告値のばらつきの幅に入るものであり、化学的アナログ性に矛盾しないものと考えられる。よって、PNC-TDBに以上のデータを追加またはこれに変更するものとする。

---

\* 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

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. PNC-TDB(H30)における $C_m$ に関する熱力学データの現状 .....	1
2.1 H-3 レポートで使用した熱力学データの出典確認 .....	1
2.2 他のデータベースとの比較 .....	1
3. PNC-TDB の $C_m$ に関する整備の観点 .....	2
4. $C_m$ のスペシエーション分析に基づく熱力学データ調査 .....	2
5. 試験結果との比較検討 .....	5
6. まとめ .....	6
7. 結論 .....	7
8. 謝辞 .....	7
9. 参考文献 .....	8

表 目 次

表 1 他データベース (CHEMVAL, HATCHES, R12324) における $C_m$ に関する熱力学データ	1 0
表 2 浸出試験結果との比較のための熱力学データセット	1 1

図 目 次

図 1 MCC-3法を用いた実高レベルガラス固化体浸出液中の $^{244}\text{Cm}$ の濃度の経時変化と熱力学データを用いた $\text{CmOHCO}_3(\text{cr})$ の溶解度計算値との比較	1 2
---	-----

## 高レベル廃棄物地層処分システムの性能評価のためのCmに関する熱力学データ整備

## 1. はじめに

高レベル廃棄物地層処分研究の第2次とりまとめに向け、その基礎データとしてより信頼性の高い、充実した熱力学データが必要とされている。そこで、H-3レポート<sup>(1)</sup>以降使用してきたデータベース(PNC-TDB(H30)<sup>(2)</sup>)の見直し整備、更新プロジェクトを進めている。本報告書においてはCmに関する熱力学データについて性能評価の観点から検討、見直しを行ったので結果を報告する。

## 2. PNC-TDB(H30)におけるCmに関する熱力学データの現状

## 2.1 H-3レポートで使用した熱力学データの出典確認

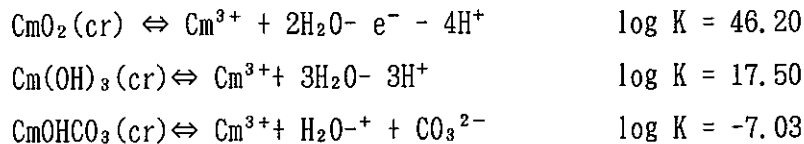
H-3レポートで使用されている熱力学データ及びその出典を以下に示す。

## (1)水溶性化学種(SPECIES)



出典は”HATCHES Database”<sup>(3)</sup>であり、その原典は”The Chemistry of the Actinide Elements” vol.2.<sup>(4)</sup>である。

## (2)固相(MINERALS)



出典は、”HATCHES Database”<sup>(3)</sup>であり、全てAmのデータをアナログとして引用している。Am(OH)<sub>3</sub>(cr)のデータの原典はPNC-TDB(H30)と同じく、D. Raiらのデータ<sup>(5)</sup>である。しかし、AmOHCO<sub>3</sub>(cr)のデータの原典は、PNC-TDB(H30)の出典のA. R. Felmyらのデータ<sup>(6)</sup>ではなく、S. L. Phillipsのデータベース<sup>(7)</sup>からの引用である。また、AmO<sub>2</sub>(cr)のデータはPNC-TDB(H30)では選択していない<sup>(8)</sup>。このようにCmOHCO<sub>3</sub>(cr), CmO<sub>2</sub>(cr)のデータの選定は整合性の取れていないことが確認された。

## 2.2 他のデータベースとの比較

他のデータベースとしては、CHEMVAL<sup>(9)</sup>、HATCHES, R12324<sup>(10)</sup>にCmに関する熱力学データがあった。これらを表1に示す。これによると、固相データはHATCHESのものしか存在しない。ただし、これはAmのデータを用いていることから、事実上Cmに関する固相のデータは存在しないことになる。液相化学種については、フッ化物錯体は

CHEMVAL、HATCHES 間でほとんど変わらず、他化学種はかなり異なっていることが確認された。また、炭酸錯体のデータは存在しなかった。

### 3. PNC-TDBのCmに関する整備の観点

2章での他データベースとの比較の結果、固相の熱力学データが事実上存在しないこと、水溶性化学種についてもフッ化物錯体を除いたほとんどのデータがCHEMVAL、HATCHES間で異なること、炭酸錯体のデータが存在しないことが挙げられた。そこで、今回はデータベースに含まれているデータ、含まれていないデータを収集し直し、以下に示す選定基準により信頼性を評価し、整備することとした。有機物との錯体生成については、熱力学上のモデルが未確立であるため、現時点においてはデータ整備の対象から除外するものとする。

- (1) 固相の分析が適切に行われていること。
- (2) 液相の条件（イオン強度等）が明示されていること。
- (3) 雰囲気条件（ $O_2$ 、 $CO_2$ 濃度等）が明示されていること。
- (4) 還元剤が使用されている場合はその条件が明示されていること。
- (5) 濾過方法等の固液分離方法が明示されていること。
- (6) pH、Eh、共存イオン濃度が示されていること。
- (7) 価数、酸化還元状態が明示されていること。

まず、各データベースに含まれているデータの出典を調査した。HATCHESの水溶性化学種の出典は文献(4)である。固相は全てAmのものを代用している。CHEMVALの出典は確認できなかった。他データベースに含まれていないデータについては、論文検索を行った結果、Cmの溶解度研究に関する論文は見つからなかったため、スペシエーション分析の結果から平衡定数を求めた論文の調査を行った。4章に収集したデータを示す。

### 4. Cmのスペシエーション分析に基づく熱力学データ調査

- (1) H. Wimmer ら(1992a) <sup>(11)</sup> のデータ

[0.1mol/l- $NaClO_4$  中でのCmのスペシエーション]

#### 試験条件

- ① 7mol/l  $HNO_3$  中で娘核種の $^{240}Pu$ から陽イオン交換樹脂 (Dowex 1x4)で生成した $^{244}Cm$ を使用。但し、不純物として $^{241}Am$ を10%含む。
- ②  $HNO_3$  中のCmを5mol/l  $NH_3$ で沈澱させ、水で洗浄後、1mol/l  $HClO_4$ で溶解し、水で希釈。
- ③ ストック溶液中のCm濃度はpH 2 で $6.07 \times 10^{-6} mol/l$ 。
- ④ 溶液をArボックス中に入れ、0.1mol/lの $NaClO_4$ で50倍に希釈。

- ⑤CO<sub>2</sub> フリーの0.01mol/l のNaOH, 0.01mol/l のHClO<sub>4</sub>でpH調整。  
 ⑥Cm濃度は、液体シンチレーションカウンターで測定。  
 ⑦スペクトル測定用にCm溶液をArボックス中でキュベットに入れた。  
 ⑧スペクトル測定は、時間分解レーザー蛍光スペクトル (TRLFS)。  
 ⑨室温, ろ過は記述なし。

### 結果



これらをDebye-Hückel式を用いてイオン強度補正を行うと以下ようになる。



以上の平衡定数について、同じ三価のアクチニドとして化学的アナログ性があると言われているAmの平衡定数と比較してみると、Amの平衡定数の報告例<sup>(3, 9, 12)</sup>が以下であるのに対し、



上記Cmのデータは、ほぼAmの平衡定数の幅に入っており、化学的アナログ性に矛盾するものではない。よって、このデータについては取得条件が妥当であること、得られたデータもAmのデータと矛盾するものではないことから、信頼できるデータと考えられる。

### (2) Th. Fanghänel ら(1994)<sup>(13)</sup> のデータ

[NaCl中でのスペシエーション結果から I = 0 に補正]

#### 試験条件

- ①NaCl溶液は、100%Arのグローブボックス中、25°Cで作成。CO<sub>2</sub>フリーの0.1mol/l NaOH、0.1mol/l HClを使用。  
 ②使用したCmは、 $\alpha$ スペクトルにより<sup>248</sup>Cm 30.4%、<sup>246</sup>Cm 62.2%、<sup>244</sup>Cm 7.4%であり他の $\alpha$ 核種はなし。ICP-MSでも確認した。  
 ③Cm濃度は、液体シンチレーションカウンターで測定。  
 ④Cm溶液は、100%Arのグローブボックス中でストック溶液 (10<sup>-6</sup> mol/l) をNaCl溶液に希釈して作成。  
 ⑤NaCl濃度一定試験では、キュベット中でCmストック溶液をほぼ乾燥させ、濃度一定のNaCl溶液を添加して作成。



- ⑥pHは、NaOH、HClで調整し、キュベット中で測定。  
 ⑦他の試験では、あるCm溶液中でのNaCl濃度をNaCl（固体）を加えることにより変化させた。  
 ⑧スペクトル測定は、時間分解レーザー蛍光スペクトル（TRLFS）。  
 ⑨Cm濃度は、46~9 nmol/l、NaCl濃度は、0.011~6.15 mol/kg H<sub>2</sub>O  
 ⑩ろ過は記述なし。  
 ⑪イオン強度は、Pitzerの式で補正。

### 結果



以上の平衡定数について、Amの平衡定数と比較してみると、(1)のときと同様、ほぼAmの平衡定数の幅に入っており、化学的アナログ性に矛盾するものではない。よって、このデータについても取得条件が妥当であること、得られたデータもAmのデータと矛盾するものではないことから、信頼できるデータと考えられる。

### (3) H. Wimmer ら(1992b) <sup>(14)</sup> のデータ

[0.1mol/l NaClO<sub>4</sub>, 地下水中でのCmのスペシエーション]

#### 試験条件

- ①10% Amを不純物として含む<sup>244</sup>Cmを使用（αスペクトルと吸収スペクトルで確認）  
 ②Cm濃度は、液体シンチレーションカウンターで測定。  
 ③100%Arのグローブボックス中で、全てCO<sub>2</sub> フリーの試薬を使用。炭酸錯体の試験では、100%CO<sub>2</sub> 中で実施。  
 ④イオン強度は、0.1mol/l NaClO<sub>4</sub>で固定した。  
 ⑤ストック溶液は、0.1mol/l NaOH に固相を溶解して作成。10<sup>-3</sup>mol/l MES (2-morpholine-ethane sulfonic acid) を含む0.1mol/l NaClO<sub>4</sub> で希釈。pH 6に調整。  
 ⑥スペクトル測定は、時間分解レーザー蛍光スペクトル（TRLFS）。  
 ⑦Cm濃度は、7.8×10<sup>-9</sup>~6.3×10<sup>-8</sup> mol/l。

#### 結果

[Cm]=5.2×10<sup>-8</sup>mol/l, pH=6



これをDebye-Hückel式を用いてイオン強度補正を行うと以下ようになる。



以上の平衡定数について、(1)(2)の場合と同様にAmの平衡定数と比較してみると、Amの平衡定数の報告例<sup>(3, 9, 12)</sup>が以下であるのに対し、



上記Cmのデータは一桁の差がある。しかし、Amで報告されている二次以降の炭酸錯体がCmでは報告されていないため、直接比較することはできない。しかし、このデータ以外にCm炭酸錯体の生成定数に関する報告例が無く、取得条件が妥当であることから、PNC-TDBに取り込むデータとして選定すべきと考えられる。

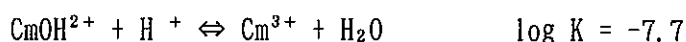
#### (4) N. Edelsteinら (1983)<sup>(15)</sup>のデータ

[滴定]

##### 試験条件

- ①<sup>248</sup>Cmを使用。Cm濃度は、0.002M以下。
- ②金属-配位子滴定曲線を、FANTASY というサブルーチンを持つSTBLTYコードで解析
- ③滴定曲線から、平衡定数を最小二乗法により算出。

##### 結果



このデータについては、イオン強度が記載されていないためイオン強度補正ができない。よって、実験・解析手法の妥当性に疑問が残ることから、信頼性の低いデータと見なされる。

## 5. 試験結果との比較検討

4章で調査したデータのうち、信頼できると見なされたデータを用いて実高レベルガラス固化体を用いたMCC-3 浸出試験の結果<sup>(16)</sup>の検討を行った。

実高レベルガラス固化体を用いたMCC-3 浸出試験の試験条件は以下のとおりである。

ガラス試料；10ランガラス固化体粉碎試料（比放射能 約50GBq/g）

ガラス粒径；840 μm 以下

浸出液 ；二段蒸留水

固液比 ；100 g/l

温度 ；室温（約30℃）

振とう ；91日までは12回/分、それ以降は静置

振とう ; 91日までは12回/分, それ以降は静置  
 試験期間 ; 28日, 56日, 91日, 222日  
 雰囲気 ; 大気  
 ろ過 ; 分画分子量10000の限外ろ過フィルターでろ過

4章で収集したデータのうち、イオン強度の補正ができた4(1)(2)(3)のデータを用いて地球化学計算コードPHREEQE<sup>(17)</sup>により計算した溶解度と上記MCC-3の試験結果との比較を行うこととした。但し、これらのデータはPNC-TDB(H30)中のデータと反応式が異なるため、反応式を合わせて計算を行った。用いたデータを表2に示した。

計算においては、浸出液中のB, Si, Na, Liの濃度(分析値)をSOLUTIONに入力し、Cmの化学種の平衡定数をSPECIESに入力した。ヒドロキシ錯体及び炭酸錯体の化学種の組み合わせは、以下の2種類で行った。

- (1) H. Wimmer ら(1992a)のデータ + H. Wimmer ら(1992b)のデータ
- (2) Th. Fanghänel ら(1994)のデータ + H. Wimmer ら(1992b)のデータ

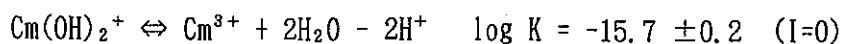
固相は、AmのMCC-3 浸出試験結果<sup>(18)</sup>を参考に水酸化炭酸塩を溶解度制限固相とした。CmOHCO<sub>3</sub>(cr)のデータは、Phillips, FelmyそれぞれのAmOHCO<sub>3</sub>(cr)のデータを代用することとした。計算した溶解度とMCC-3 試験結果の比較を図1に示した。図1を見ると、計算値と実測値は比較的良く合っていることが確認できた。MCC-3 試験結果のうち、より浸出期間の長い91, 222日のデータについては、ほぼ溶解度に達しているものと考えられるため、これらのデータと計算した溶解度を比較したところ、溶解度制限固相としてPhillipsのデータを用いた方が良く一致することが確認された。化学種の組み合わせとしては、(2)のTh. Fanghänelらのデータと H. Wimmer らのデータを用いた場合に、MCC-3 試験結果よりも若干高い溶解度を取り、保守的評価に繋がることから、このデータセットを採用することが妥当であると考えられる。

## 6. まとめ

### (1)水溶性化学種(SPECIES)

現在使用しているH-3 レポートのPNC-TDB(H30)は、原典中での算出方法が不明である。他の論文から得られたデータを用いて溶解度の計算を行ったところ、実高レベルガラス固化体を用いたMCC-3 浸出試験により得られたCm濃度の傾向を良く説明できたのは以下の化学種データセットを用いた場合であった。

Th. Fanghänelら(1994)のデータ



H. Wimmerら(1992b) のデータ



また、これらのデータを同じ三価のアクチニドであるAmと比較すると、CmのデータはAmについて報告されているデータのばらつきの幅に含まれるものであり、Amとの化学的アナログ性と矛盾しないことが確認された。よって、これらのデータを使用することが妥当であると考えられる。

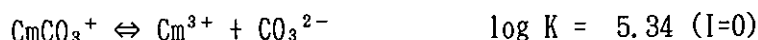
## (2)固相(MINERALS)

Cmの溶解度試験に関する報告は見つからず、固相に関するデータは得られなかった。多くの論文で、CmのデータをAmで代用していることと、PhillipsのAmOHCO<sub>3</sub> (cr)のデータを用いて、実高レベルガラス固化体を用いたMCC-3 浸出試験により得られたCm濃度を良く説明することができることから、Phillipsのデータを用いる方が妥当であると考 えられる。Am(OH)<sub>3</sub> (cr)のデータについては、確認することはできなかったが、AmとCmの化学的アナログ性がAmOHCO<sub>3</sub> (cr)のデータで確認されていることから、現状のままAm(OH)<sub>3</sub> (cr)のデータを使用することとする。ただし、PNC-TDB(H30)中のCmO<sub>2</sub> に関しては、同じPNC-TDB(H30)中でAmO<sub>2</sub> (cr)のデータを選択しておらず、Cmの3価-4価の平衡定数も得られていないことから、現時点においては採用しないものとする。

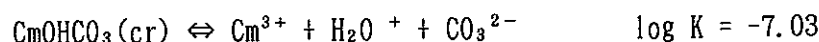
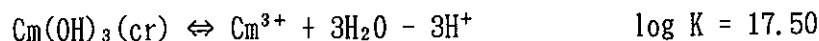
## 7. 結論

Cmに関するデータセットは以下のとおりとする。

### (1)水溶性化学種 (SPECIES)



### (2)固相 (MINERALS)



## 8. 謝辞

本報告書をまとめるにあたって、環境技術開発部地層処分開発室の牧野仁史氏、澁谷朝紀氏には貴重な助言及び多大なるご協力を頂きました。ここに深く感謝いたします。

9. 参考文献

- (1) 動力炉・核燃料開発事業団；高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書  
—平成3年度— (PNC TN 1410 92-081)(1992)
- (2) 油井三和, 武田精悦, 小室光世, 牧野仁史, 澁谷朝紀, 梅木博之, 石黒勝彦,  
高瀬博康, 根山敦史；高レベル廃棄物地層処分システムの性能評価における地下水  
の地球化学的特性に関するモデル化 (PNC TN8450 92-166), (1992)
- (3) HATCHES(Ver.2.0) ; The Harwell/Nirex Thermodynamic Database Release 2.0  
Available from the Nuclear Energy Agency Databank. (1989)
- (4) J. J. Kats, G. T. Seaborg and C. R. Morss ; The Chemistry of the Actinide  
Elements, vol.2 , (1986)
- (5) D. Rai, R. G. Strickert, D. A. Moore and J. L. Ryan ; Am( III) Hydrolysis Constants  
and Solubility of Am(III) Hydroxide. Radiochimica Acta 33, p201-206, (1983)
- (6) A. R. Felmy, D. Rai, R. W. Fulton ; The Solubility of  $\text{AmOHCO}_3(\text{c})$  and the Aqueous  
Thermodynamics of the System  $\text{Na}^+ - \text{Am}^{3+} - \text{HCO}_3^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ . Radiochimica  
Acta 50 , p193-204. (1990)
- (7) S. L. Phillips, F. V. Hale and L. F. Silvester ; Thermodynamic Tables for Nuclear  
Waste Isolation -Aqueous Solution Database- .NUREG/CR-4864 LBL-22860  
SAND87-0323 (1988)
- (8) 油井三和, 牧野仁史, 芦田敬, 梅木博之, 石黒勝彦, 根山敦史；ガラス固化体からの  
元素の溶出挙動と人工バリア空隙水中の溶解度評価 (PNC TN8410 92-161), (1992)
- (9) W. E. Falck ; CHEMVAL Project; Critical Evaluation of the CHEMVAL Thermodynamic  
Database with Respect to its Contents and Relevance to Radioactive Waste  
Disposal at Sellafield and Dounreay -Thermodynamic Database and Geochemical  
Modelling (Ver. 3.0)

- (10) J. E. Cross, F. T. Ewert and C. J. Tweed; Thermodynamical Modelling with Application to Nuclear Waste Processing and Disposal, AERE-R12324, (1987)
- (11) H. Wimmer, R. Klenze and J. I. Kim; A Study of Hydrolysis Reaction of Curium(III) by Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy. Radiochemica Acta 56, p79-83. (1992)
- (12) Woley, T. J.; EQ3/6 release R54, EQ3NR A Computer Program for Geochemical Aqueous Speciation-Solubility Calculation : User's Guide and Documentation. Lawrence Livermore Nat Lab, UCRL-53414 (1983)
- (13) Th. Fanghänel, J. I. Kim, P. Paviet, R. Klenze and W. Hauser ; Thermodynamics of Radioactive Trace Elements in Concentrated Electrolyte Solutions: Hydrolysis of Cm<sup>3+</sup> in NaCl-Solutions. Radiochemica Acta 66/67, 81-87(1994)
- (14) H. Wimmer, J. I. Kim and R. Klenze ; A Direct Speciation of Cm(III) in Natural Aquatic Systems by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy (TRL FS). Radiochemica Acta 58/59, 165-171(1992)
- (15) N. Edelstein, J. Bucher, R. Silva and H. Nitsche, ONWI-399, LBL-14325 (1983)
- (16) 齊藤誠美, 山田一夫, 石川博久, 佐々木憲明, 馬場恒孝, 松本征一郎, 村岡進 ; 高レベル放射性廃液ガラス固化体の $\alpha$ 加速試験 日本原子力学会1992年春の年会C3, (1992)
- (17) D. L. Perkurst, D. C. Thorstenson and L. N. Plummer ; Phreeqc-A Computer Program for Geochemical Calculations. (1980)
- (18) 小原幸利 ; ガラス固化体からの各元素の溶解度に至までの機構. 性能評価研究情報交換会報告書 p87-95. 動力炉・核燃料開発事業団 PNC TN 1410 91-079 (1991)

表1 他データベース (CHEMVAL, HATCHES, R12324) におけるCmに関する熱力学データ

固相	log K			化学反応式
	CHEMVAL	HATCHES	R12324	
CmO <sub>2</sub>	—	46.2	—	$\text{CmO}_2 + \text{e}^- = \text{Cm}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+$
Cm(OH) <sub>3</sub>	—	17.5	—	$\text{Cm(OH)}_3 = \text{Cm}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}^+$
CmOHCO <sub>3</sub>	—	-7.03	—	$\text{CmOHCO}_3 = \text{Cm}^{3+} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$
水溶性 化学種	log K			化学反応式
	CHEMVAL	HATCHES	R12324	
Cm <sup>3+</sup>	0.000	0.000	—	master species
Cm <sup>4+</sup>	—	52.40	0.00	$\text{Cm}^{3+} = \text{Cm}^{4+} + \text{e}^-$
CmO <sup>2+</sup>	-98.10	—	—	$\text{Cm}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CmO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
CmO <sup>2+</sup>	-130.0	—	—	$\text{Cm}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CmO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-$
CmOH <sup>2+</sup>	-4.46	-5.30	-4.46	$\text{Cm}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{CmOH}^{2+} + \text{H}^+$
Cm(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-9.36	—	—	$\text{Cm}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cm(OH)}_2^+ + 2\text{H}^+$
CmF <sup>2+</sup>	4.14	4.13	3.12	$\text{Cm}^{3+} + \text{F}^- = \text{CmF}^{2+}$
CmF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	7.52	7.50	3.61	$\text{Cm}^{3+} + 2\text{F}^- = \text{CmF}_2^+$
CmF <sub>3</sub> (aq)	10.69	10.70	9.22	$\text{Cm}^{3+} + 3\text{F}^- = \text{CmF}_3$
CmCl <sup>2+</sup>	1.01	0.20	0.16	$\text{Cm}^{3+} + \text{Cl}^- = \text{CmCl}^{2+}$
CmCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	—	-0.05	0.00	$\text{Cm}^{3+} + 2\text{Cl}^- = \text{CmCl}_2^+$
CmSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.95	1.25	1.94	$\text{Cm}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{CmSO}_4^+$
Cm(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	—	1.80	0.00	$\text{Cm}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} = \text{Cm(SO}_4)_2^-$
CmPO <sub>4</sub> (aq)	20.00	—	—	$\text{Cm}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} = \text{CmPO}_4$
CmH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	22.20	—	—	$\text{Cm}^{3+} + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} = \text{CmH}_2\text{PO}_4^{2+}$
CmNO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	1.14	0.94	0.70	$\text{Cm}^{3+} + \text{NO}_3^- = \text{CmNO}_3^{2+}$
Cm(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	—	1.11	0.00	$\text{Cm}^{3+} + 2\text{NO}_3^- = \text{Cm(NO}_3)_2^+$
CmCit(aq)	—	12.58	0.00	$\text{Cm}^{3+} + \text{Cit}^{3-} = \text{CmCit}$
Cm(Cit) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	—	13.82	0.00	$\text{Cm}^{3+} + 2\text{Cit}^{3-} = \text{Cm(Cit)}_2^{3-}$
CmEDTA <sup>-</sup>	—	18.90	0.00	$\text{Cm}^{3+} + \text{EDTA}^{4-} = \text{CmEDTA}^-$
CmOx <sup>+</sup>	—	7.45	0.00	$\text{Cm}^{3+} + \text{Ox}^{2-} = \text{CmOx}^+$
Cm(Ox) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	—	12.14	0.00	$\text{Cm}^{3+} + 2\text{Ox}^{2-} = \text{Cm(Ox)}_2^-$

表2 浸出試験結果との比較のための熱力学データセット

溶解度制限 水溶性化学種 / 固相	CmOHCO <sub>3</sub> A.R. Felmy et al, 1990	CmOHCO <sub>3</sub> S.L. Phillips et al, 1988
(1) CmOH <sup>2+</sup> , Cm(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> H. Wimmer et al, 1992a  CmCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> H. Wimmer et al, 1992b	$\text{CmOHCO}_3 = \text{Cm}^{3+} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ $\log K = -8.50$ $\text{Cm(OH)}^{2+} = \text{Cm}^{3+} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+$ $\log K = -7.99 \quad (I=0)$ $\text{Cm(OH)}_2^+ = \text{Cm}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+$ $\log K = -17.03 \quad (I=0)$ $\text{Cm(CO}_3)^+ = \text{Cm}^{3+} + \text{CO}_3^{2-}$ $\log K = 5.34 \quad (I=0)$	$\text{CmOHCO}_3 = \text{Cm}^{3+} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ $\log K = -7.03$ $\text{Cm(OH)}^{2+} = \text{Cm}^{3+} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+$ $\log K = -7.99 \quad (I=0)$ $\text{Cm(OH)}_2^+ = \text{Cm}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+$ $\log K = -17.03 \quad (I=0)$ $\text{Cm(CO}_3)^+ = \text{Cm}^{3+} + \text{CO}_3^{2-}$ $\log K = 5.34 \quad (I=0)$
(2) CmOH <sup>2+</sup> , Cm(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> Fanghänel et al, 1994  CmCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> H. Wimmer et al, 1992b	$\text{CmOHCO}_3 = \text{Cm}^{3+} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ $\log K = -8.50$ $\text{Cm(OH)}^{2+} = \text{Cm}^{3+} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+$ $\log K = -7.56 \quad (I=0)$ $\text{Cm(OH)}_2^+ = \text{Cm}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+$ $\log K = -15.7 \quad (I=0)$ $\text{Cm(CO}_3)^+ = \text{Cm}^{3+} + \text{CO}_3^{2-}$ $\log K = 5.34 \quad (I=0)$	$\text{CmOHCO}_3 = \text{Cm}^{3+} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ $\log K = -7.03$ $\text{Cm(OH)}^{2+} = \text{Cm}^{3+} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+$ $\log K = -7.56 \quad (I=0)$ $\text{Cm(OH)}_2^+ = \text{Cm}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+$ $\log K = -15.7 \quad (I=0)$ $\text{Cm(CO}_3)^+ = \text{Cm}^{3+} + \text{CO}_3^{2-}$ $\log K = 5.34 \quad (I=0)$



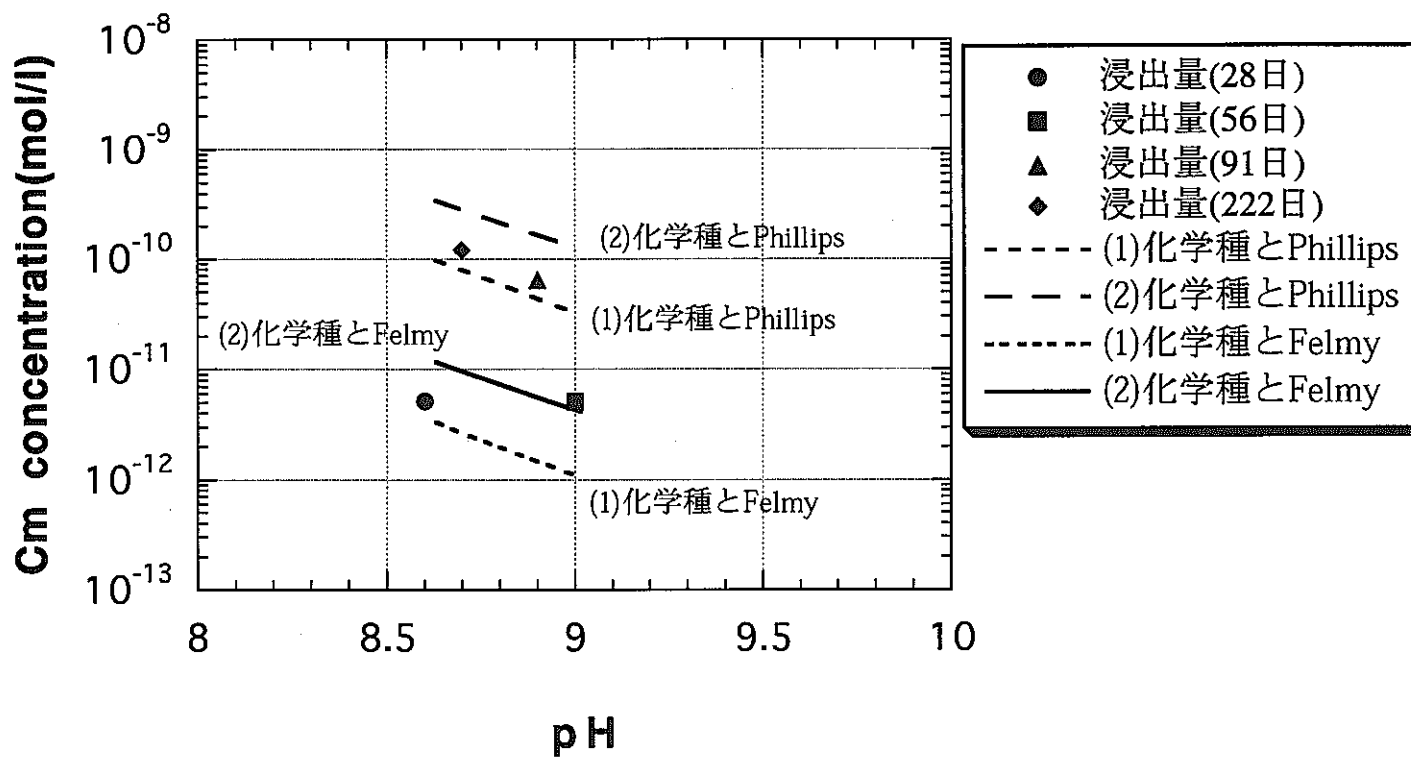


図1 MCC-3法を用いた実高レベルガラス固化体浸出液中の $^{244}\text{Cm}$ の濃度の経時変化と熱力学データを用いた $\text{CmOHCO}_3(\text{cr})$ の溶解度計算値との比較