

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

1998年2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。

〒319-1194 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 4-33, Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-1194, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation) 1998

高レベル廃棄物地層処分システムの性能評価のための
Npに関する熱力学データの整備
Development of Thermodynamic Database of Np for Performance
Assessment of Geological Disposal System of High
Level Radioactive Waste

澁谷 早苗*、上田 真三**、油井 三和*

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、地下水中での核種の化学種分配及び溶解度を熱力学データを用いて計算している。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、ネプツニウム (Np) に関する熱力学データ整備を行ったので報告する。

Npの熱力学については、1950年代からいくつかの文献が出され、IAEA等においても評価されているが、90年代に入ってもいくつかの新たなデータが報告されている。ここでは、最新の情報も含めてNpの熱力学データの調査を行い、地層処分の性能評価に必要なNpの熱力学データベースの整備を行った。NpはIII価からVII価までの価数をとることが知られているが、地層処分条件下における酸化還元状態を考慮し、本報告においては、IV価とV価に限って検討を行った。

今回整備された熱力学データベースは、以前の動燃事業団における熱力学データベース (PNC-TDB) 中の信頼性の低いデータを削除または更新し、新たに炭酸系及びフミン酸との錯体形成定数を加えたものである。

* 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

** 三菱マテリアル株式会社 那珂エネルギー研究所

目次

1. はじめに	1
2. データベースの整備方針	2
2.1 評価の対象とする化学種	2
2.2 データの検討方針	2
2.3 単位と換算	3
2.4 固相の扱い	3
3. データの検討	4
3.1 酸化還元反応	4
3.2 酸化物・水酸化物に関する反応	4
(1)Np(IV)のヒドロキシ錯体生成反応	4
(2)Np(IV)の水和酸化物の加水分解反応	5
(3)Np(OH) ₄ (aq)の生成	5
(4)Np(IV)の酸化物の加水分解反応	6
(5)Np(V)の水酸化物の加水分解反応およびヒドロキシ錯体生成反応	6
3.3 炭酸塩に関する反応	7
(1)Np(IV)の炭酸錯体生成反応	7
(2)Np(IV)のヒドロキシ炭酸錯体生成反応	8
(3)Np(V)のNa含有炭酸塩の加水分解反応および炭酸錯体生成反応	8
3.4 硫酸塩に関する反応	9
(1)Np(IV)の硫酸錯体生成反応	9
(2)Np(V)の硫酸錯体生成反応	10
3.5 塩化物に関する反応	10
(1)Np(IV)の塩化物錯体生成反応	10
(2)Np(V)の塩化物錯体生成反応	10
3.6 フミン酸との錯体生成反応	11
(1)Np(IV)のフミン酸錯体生成反応	11
(2)Np(V)のフミン酸錯体生成反応	11
4. まとめ	11

5. 今後の課題	12
参考文献	13

目 次

Table-1	Equilibrium constants for redox reaction of Np(IV)/Np(V)	17
Table-2	Literature data for solubility of $\text{NpO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	18
Table-3	Literature data for solubility and hydrolysis of Np(V)	19
Table-4	Results of SIT calculation for hydrolysis of Np(V)	20
Table-5	Literature data for carbonato-complexation of Np(IV)	21
Table-6	Literature data for carbonato-complexation of Np(V)	22
Table-7	Results of SIT calculation for carbonato-complexation of Np(V)	23
Table-8	Parameters and results of SIT calculation for formation of NpCl_2^{2+}	24
Table-9	Modified PNC-TDB of Neptunium	25
Table-10	Thermodynamic database of Neptunium (Equilibrium constant)	26
Table-11	Thermodynamic database of Neptunium (Gibbs Free Energy)	28
Figure-1(1)	Literature data for Hydrolysis of Np(IV)	29
Figure-1(2)	Literature data for Hydrolysis of Np(IV)	30
Figure-2	Literature data for Hydrolysis of Np(V)	31
Figure-3	SIT plots for $\log K_{\text{sp-2D}}(\text{NpO}_2\text{OH(am)})$	32
Figure-4	SIT plots and extrapolation to $\mu = 0$ for $\log K_{\text{sp-2D}}(\text{NpO}_2\text{OH(am)})$	32
Figure-5	SIT plots and extrapolation to $\mu = 0$ for $\log \beta_{1+2\text{D}}(\text{NpO}_2\text{OH(aq)})$	33
Figure-6	SIT plots and extrapolation to $\mu = 0$ for $\log \beta_{2+2\text{D}}(\text{NpO}_2(\text{OH})_2)$	33
Figure-7	Literature data for carbonato-complexation of Np(IV)	34
Figure-8	Stability region of the Np(V) solid phases	35
Figure-9	The diffuse reflectance spectra of $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3(\text{s})$ and $\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{s})$	35
Figure-10	SIT plots and extrapolation to $\mu = 0$ for $\log K_{\text{sp-6D}}(\text{NaNpO}_2\text{CO}_3(\text{cr,wet}))$	36
Figure-11	SIT plots and extrapolation to $\mu = 0$ for $\log K_{\text{sp-12D}}(\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{cr,wet}))$	36
Figure-12	SIT plots and extrapolation to $\mu = 0$ for $\log \beta_{1+4\text{D}}(\text{NpO}_2\text{CO}_3^-)$	37
Figure-13	SIT plots and extrapolation to $\mu = 0$ for $\log \beta_2(\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-})$	37
Figure-14	SIT plots and extrapolation to $\mu = 0$ for $\log \beta_{3-12\text{D}}(\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-})$	38
Figure-15	Literature data for humate complexation of Np(V)	39
Figure-16	Comparison of $\Delta_r G^0$	40

高レベル廃棄物地層処分システムの性能評価のための

Npに関する熱力学データの整備

Development of Thermodynamic Database of Np for Performance Assessment of Geological Disposal System of High Level Radioactive Waste

1. はじめに

ネプツニウム (Np) に関する熱力学データベースは、処分環境中における化学種分配の推定や溶解度の評価のために不可欠な情報である。種々の放射性物質の熱力学データについては国際原子力機関 (IAEA) により逐次評価が出されている。このうち、放射性廃棄物処分の評価で特に必要とするのは、元素の溶解度及び水相中の化学種分配に関する情報である。Npに関する熱力学データベースの報告としては、Lemire^[1]、Lemire and Garisto^[2]、Phillipsら^[3]、Fugerら^[4]が挙げられる。[1]と[2]はカナダ (AECL) によるもので、後者は前者の見直し版である。[3]は米国 (ローレンス・バークレー国立研究所 (LBNL) 及びサンディア国立研究所 (SNL))、[4]はIAEAによる。

動燃事業団では、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—^[5]作成に際し英国AEAの熱力学データベース^[6]を基礎にした独自の熱力学データベース (以下、PNC-TDB という)^[7]を使用して化学種分配や溶解度計算を実施した。その後もNpに関しては国内外で研究報告がなされている。このため、これらの最新の情報も含めて、現時点における最適な熱力学データベースを整備することとした。

2. データベースの整備方針

2.1 評価対象とする化学種

Np は III 価から VII 価までの価数をとることが知られている^[8]。整備にあたっては、高レベル廃棄物の地層処分における酸化還元条件を考慮した。Np は、大気雰囲気の中性水溶液では V 価で存在するが、深部地下水のような還元環境下では IV 価で存在する^[9]。このため、本研究では地層処分条件下で支配的となる IV 価を中心に、V 価についても整備対象とすることとした。

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

2.2 データの検討方針

文献として公開されている熱力学データのレビューの観点について、Fuger ら^[4] は次の 7 点を挙げている。

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

上記の各点については、可能な限り考慮することとした。各文献の記述内容を検討する際には、次の各項目をまずチェックした。

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

調査の結果、文献情報が少ない場合には調査結果の中から反応と平衡定数を選定した。また文献情報が比較的多い場合には SIT 法^[10] を適用して平衡定数を導出した。なお、調査の結果、選定した反応及び平衡定数については、Unified theory による予測結果^[11]との対比やプルトニウム (Pu)、ウラン (U) などの TRU 元素のデータと比較することとしたが、基本的に実験結果を優先したため、比較に基づく選定結果の修正はしないものとした。

2.3 単位と換算

平衡定数とギブス生成自由エネルギーの換算は次式とした。

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

$\Delta_r G^0$: 298.15K を標準状態とするギブス反応自由エネルギー (J/mol)

R : ガス定数(8.31451 J/mol/K)

T : 絶対温度(K)

K^0 : イオン強度(μ)0 のときの平衡定数

(1) 式を運用する際に必要な反応に関与する種々の物質に関する既知のギブス自由エネルギーは OECD/NEA のまとめたアメリシウム(Am)の熱力学データ報告書^[12]を参照した。

2.4 固相の扱い

固相の表記は、その同定の程度により次の4種類に分けて扱うこととした。

- Crystal,dry

乾式的な実験手法において明らかに結晶質の固相であることが同定されたものについては、固相の表記として "(cr,dry)"を使用する。

- Crystal,wet

湿式的な実験手法において明らかに結晶質の固相であることが同定されたものについては、固相の表記として "(cr,wet)"を使用する。

- Solid

湿式の溶解度実験等において得られた固相で、結晶性は確認されたものの、その程度がそれほど高くなく、結晶質と非晶質が混在している可能性のあるもの、あるいは固相の結晶性について明確な記述がなく、固相状態について判断のつかないものについては固相の表記として "(s)"を使用する。

- Amorphous

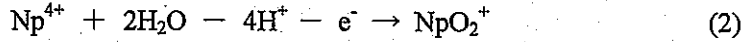
湿式の溶解度実験等において得られた固相で、非晶質であることが確認されたものについては、固相の表記として "(am)"を使用する。

化合物の形態については、明らかに水酸化物であることが判明している場合には固相の形態として $M(OH)_n$ を使用する。それ以外の場合は、酸化物の水和状態であるとみなし、

基本的な化学形態は MOn とする。

3. データの検討

3.1 酸化還元反応



$$\text{反応定数 } K = \frac{[\text{NpO}_2^+][\text{H}^+]^4}{[\text{Np}^{4+}]}$$

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

イオン強度 (μ) 0 のときの値は $\log K^0$ として区別する。

$$\log K^0 = \log[a(\text{NpO}_2^+)] + 4\log[a(\text{H}^+)] - \log[a(\text{Np}^{4+})]$$

[a(species)]; species の活量 (以下同じ)

$\text{Np(IV)}/\text{Np(V)}$ の酸化還元反応は、 Np^{4+} と NpO_2^+ の間の反応として扱う。この反応については Fuger and Oetting^[8] の報告以降、特に新規な実験も見られず、 Np に関する既存データベース^[2,3] においても同様の値が使用されている。必要に応じて(1)式により反応自由エネルギーを平衡定数に換算し、Table-1 に比較して示す。PNC-TDB のみが変わりに異なっているが、他のデータベースと異なる値を使用する理由は特になく、(1)式より $\log K^0 = -10.89$ と設定する。

3.2 酸化物・水酸化物に関する反応

(1) Np(IV) のヒドロキシ錯体生成反応

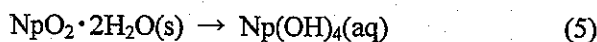
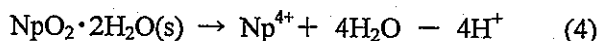


$$\log \beta_n = \log[\text{Np(OH)}_n^{4-n}] - \log[\text{Np}^{4+}] - n\log[\text{OH}^-]$$

イオン強度 (μ) 0 のときの値は $\log \beta_n^0$ として区別する。(以下同じ)

Np(IV) の水酸化物の反応についてはいくつかの報告があるが、結果はばらついており、その原因は明らかでないことが指摘されている^[4]。 Np(OH)_n^{4-n} ($n=1,2,3$) について Lemire and Garisto^[2] と Phillips ら^[3] は同じ値を設定している。現時点ではこれらの値を変更するだけの新規な情報はないものと考え、 $\log \beta_1^0 = 12.94$ 、 $\log \beta_2^0 = 25.17$ 、及び $\log \beta_3^0 = 36.16$ を採用する。

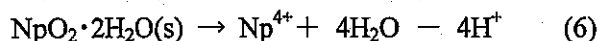
$n=4$ の場合については、次の2種類の反応と関連するため後述する。



Rai and Ryan^[13] は、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、金属 Fe 、金属 Zn などを還元剤として使用して $\text{pH}6 \sim 14.2$ の範囲で溶解度試験を行っている。この結果、高 pH 領域での溶解度変化が見られず、 Np(OH)_5

が確認できなかったことから、 $\log \beta_5^0$ は考慮しないものとする。

(2) Np(IV)の水和酸化物の加水分解反応



$$\log K_{\text{sp}} = \log[\text{Np}^{4+}] - 4\log[\text{H}^+]$$

還元雰囲気では Np の溶解度は Np(IV)の酸化物もしくは水酸化物固相によって支配されると考えられる。ここでは、溶解度試験における情報について上記の反応を調査した。文献情報^[14,15]では固相の同定がなされておらず、表記として酸化物の水和形態を採用することとした。

Moskvin^[14]の実験は、硝酸ヒドラジンを還元剤として使用し、N₂ガスを通気して酸化の影響を排除して、pH 約 0.5 ~ 3.0 の範囲で実施されているが、雰囲気制御ボックスの使用や固液分離方法に関する記述はない。一方、Rai ら^[15]は、過飽和側からの溶解度実験において Cu(I)/Cu(II)を酸化還元バッファとして使用した。このとき、Np(IV)と Np(V)をそれぞれ初期状態として使用したときの、平衡後の酸化還元状態を確認したところ、約 20 日経過後は、初期の酸化状態に関係なく Np(IV)と Np(V)が一定の存在比となることを確認している。分析に際しては、分画分子量 25,000 でろ過した後 0.5mol/l の TTA キシレン抽出による分離液を測定することにより Np(IV)濃度を直接測定し、Np(V)は全 Np 濃度と実測された Np(IV)の差として求めている。

Moskvin^[14]及び Rai ら^[15]の成果を対比し、後者の方が実験手法に関する記述が詳細であることから、Np 水酸化物の沈殿・溶解反応については Rai ら^[15]のデータをもとに $\log K_{\text{sp}}^0 = 1.50$ を採用する。

(3) Np(OH)₄(aq)の生成



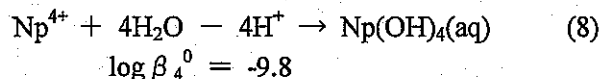
$$\log K_{\text{sp}} = \log[\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})]$$

還元雰囲気では Np の溶解度は Np(IV)の酸化物もしくは水酸化物固相によって溶解度が支配されると考えられている。高 pH の環境中では、固相と平衡な溶液中化学種は Np(OH)₄(aq) である。この平衡溶解度に関しては、過飽和側からの試験である Rai and Ryan^[13]、Ewart ら^[16]、及び Pratopo ら^[17]の測定データと未飽和側からの測定である Eriksen ら^[18]のデータおよび Nakayama ら^[19]の未飽和—過飽和両方からの測定データとは良好に一致している。これらを Table-2 及び Fig-1 に示す。溶解度は pH 7 ~ 14 の広い pH 範囲で 10⁻⁸ ~ 10⁻⁹ mol/l で一定している。この濃度は、液体シンチレーションカウンタによる測定では Np の分析限界に近いので、Rai and Ryan^[13]は評価値を平衡定数の下限値としている。これに対し、Ewart ら^[16]は短半減期の Np-235 を添加して分析下限を向上している。なお、各測

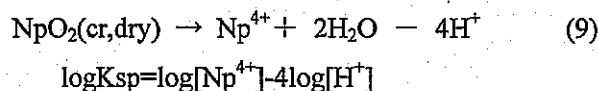
定ともスペクトル分析は行われていない。

これらの実験結果を総合して平均値として再評価するのが現時点では妥当と考えられる。各図に示されているデータのうち、Rai and Ryan^[13]の pH8 周辺のデータにはばらつきが見られることから、pH9~14 のデータを各図より読み取ってこれらを平均し、その結果 $\log K_{sp}^0 = -8.3 \pm 0.3$ を得た。

よって、(6) 式及び(7) 式より、(3) 式の $\log \beta_4^0$ は -9.8 を使用するものとする。

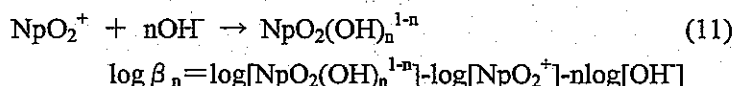
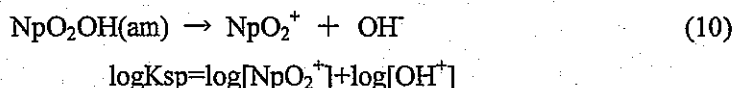


(4)Np(IV)の酸化物の加水分解反応



Lemire^[11]は固体熱力学的に求められた $\text{NpO}_2(\text{cr,dry})$ の生成エンタルピーおよび生成エントロピーより、 $\Delta_f G^0 = -1021.8 \pm 2.5 \text{ kJ/mol}$ を求めた。Phillips ら^[3]もこの値を採用している。IAEA においても、酸化物に関するレビューは出版しておらず、現時点ではこの値を採用する。(9)式の $\Delta_f G^0$ より求められる平衡定数は $\log K_{sp}^0 = 7.82$ である。

(5)Np(V)の水酸化物の加水分解反応およびヒドロキシ錯体生成反応



Fuger ら^[4] は、1985 年以前の報告を対象として、これらの反応に関する試験結果はばらついており適切な推奨値を与えることができず、さらなる試験が望まれることを指摘している。Table-3 は、1980 年代以降に取得されたデータ例である。また、溶解度試験に関する試験結果の例を Fig.-2 に示す。Nakayama ら^[20] の測定結果は、他の測定結果と高 pH 領域で大きく異なっているが、Nakayama は、Itagaki ら^[21]の共著者であることからデータは改定されたものと考え、以下の検討から除外した。また、Neck ら^[22] は、反応時間による固相の変遷を考慮して、 $\text{NpO}_2\text{OH}(\text{am})$ 及び $\text{NpO}_2\text{OH}(\text{aged})$ をそれぞれ別個に考察したが、以下の検討では区別していない。Roberts ら^[23]は溶解度測定後の固相は X線回折分析による同定はできなかつたとして非晶質であったと記述している。Fig.-3 は、SIT 法^[10] を適用してプロットした $\log K_{sp} - 2D$ 値のイオン強度 (μ) 依存性である。比較的低い値を示しているのは Itagaki ら^[21]の $\mu = 0.4$ 及び 0.8 における測定結果であるが、その理由は明らかではない。Itagaki ら^[21]の平衡定数導出では $\mu = 0.4$ 及び 0.8 の場合について、特に溶解度の極小値に

関してフィッティング誤差が大きく影響している可能性がある。ここでは、Nakayama ら^[20]の測定結果を除く他のデータを利用して $\mu = 0$ への外挿を実施した (Fig-4)。

その結果、 $\log K_{sp}^0 = -8.76 \pm 0.38$ が得られた。各実験では固相が同定されていないことから、この溶解度積は、ここでは $\text{NpO}_2\text{OH}(\text{am})$ に対する値とみなす。

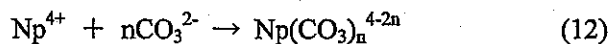
Fig-5 及び Fig-6 は、それぞれ $\log \beta_1 + 2D$ 値及び $\log \beta_2 + 2D$ 値のイオン強度依存性である。 $\log \beta_1 + 2D$ 値について比較的高い値を示しているのは Nagasaki ら^[24]の測定結果、 $\log \beta_2 + 2D$ 値について比較的高い値を示しているのは Nagasaki ら^[24]及び Bidoglio ら^[25]の測定結果である。 Nagasaki ら^[24]の測定は電気泳動法を、また Bidoglio ら^[25]は溶媒抽出法を適用しており、手法の相違がその他の溶解度測定の結果との相違になっている可能性がある。ここでも、Nakayama ら^[20]の測定結果を除く他のデータを利用して $\mu = 0$ への外挿を実施した。その結果、 $\log \beta_1^0 = 3.31 \pm 0.63$ 及び $\log \beta_2^0 = 5.39 \pm 0.63$ が得られた。

なお、SIT 法^[10]を適用して行った各計算の結果および PNC-TDB に含める際の PHREEQE^[26]フォーマットでの反応式/反応定数は、Table-4 に示した。上述の $\log K_{sp}^0$ 、 $\log \beta_1^0$ 、 $\log \beta_2^0$ のいずれの評価に際しても、 $\mu = 0$ への外挿時のデータのばらつきが大きく、今後さらにデータ取得が行われることが望まれる。

ほかに、Novak and Roberts^[27]が、Neck ら^[22]および Lierse ら^[28]の実験データを Pitzer モデル^[29,30]によるイオン強度補正により解析し、 $\text{NpO}_2\text{OH}(\text{am})$ 、 $\text{NpO}_2\text{OH}(\text{aged})$ 、 $\text{NpO}_2\text{OH}(\text{aq})$ 、 $\text{NpO}_2(\text{OH})_2$ についての熱力学データおよび Pitzer パラメータを導出している。平衡定数はそれぞれ $\log K_{sp}^0[\text{NpO}_2\text{OH}(\text{am})] = -8.72$ 、 $\log K_{sp}^0[\text{NpO}_2\text{OH}(\text{aged})] = -9.32$ 、 $\log \beta_1^0 = 2.58$ 、 $\log \beta_2^0 = 4.27$ となり上記で選定した値よりも若干低くなっているが、これら値は Pitzer パラメータとともに Pitzer モデル対応の熱力学平衡計算コードで使用すべき値であり、それに対応していない PNC-TDB のような PHREEQE 計算コード用の熱力学データベースとは単純に比較することはできない。よって、Pitzer モデルにより導出されたデータは Pitzer モデル対応の熱力学データベースを整備する際に考慮するものとし、本 PNC-TDB については、実験データを基に SIT 法^[10]により導出されたデータもしくは Davies 式^[31]などを用いて導出されたデータを対象として整備を進めることとする。

3.3 炭酸塩に関する反応

(1) $\text{Np}(\text{IV})$ の炭酸錯体生成反応

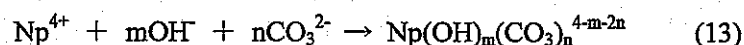


$$\log \beta_n = \log[\text{Np}(\text{CO}_3)_n^{4-2n}] - \log[\text{Np}^{4+}] - n \log[\text{CO}_3^{2-}]$$

全炭酸濃度が 0.01 mol/l 以下では $\text{pH} 6 \sim 14.2$ の範囲で有為な量の炭酸錯体を形成しないことが Rai and Ryan^[13]により指摘され、 $n=1 \sim 5$ について平衡定数の上限値が報告されている。しかしこの後、 $n=1, 2$ については新たな知見は得られていない。Moriyama ら^[32]は、 $\text{pH} 2 \sim 6$ の範囲で $\text{Np}(\text{CO}_3)_n^{4-2n}$ の存在を把握し、 $n=3$ もしくは 4 であるとしたが、測定値はば

らついており、nの決定は確実ではない。これに対し Vitorge ら^[33]は未発表の報告を使用して、n=4,5の場合について報告している。これらを参考に、ここではn=4及び5の反応について検討する。それぞれに関する報告例をTable-5に示す。log β_4^0 に関し、Moriyama ら^[32]のデータは Vitorge ら^[33]の評価値とほぼ一致しているが、Rai and Ryan^[13]の示した上限値を上回っている。このように Np(CO₃)_n⁴⁻²ⁿについては明確な成果が得られていないことを考慮し、現時点ではその生成量を過大評価しないという観点から、Rai and Ryan^[13]の示した上限値を考慮し log $\beta_4^0=38.5$ が妥当と考えられる。また、log β_5^0 については Vitorge ら^[33]の評価値は Rai and Ryan^[13]の示した上限値とも矛盾しない。この点も考慮し、log $\beta_5^0=38.5$ を採用する。

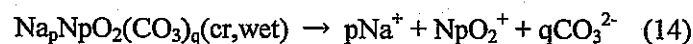
(2)Np(IV)のヒドロキシ炭酸錯体生成反応



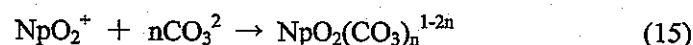
$$\log \beta_{mn} = \log[\text{Np}(\text{OH})_m(\text{CO}_3)_n^{4-m-2n}] - \log[\text{Np}^{4+}] - m\log[\text{OH}^-] - n\log[\text{CO}_3^{2-}]$$

Pratopo ら^[34]は、溶解度試験により Np(OH)₂(CO₃)₂²⁻及び Np(OH)₄(CO₃)₂⁴⁻の存在を仮定して解析している。しかし、測定値のばらつきが大きく、各化学種の存在する証拠は明らかではない。Eriksen ら^[18]は、Np(OH)₄(cr,wet)を固相とする溶解度試験により Np 溶解度の良好な炭酸イオン濃度依存性を報告した。このときの液相中化学種は Np(OH)₄CO₃²⁻及び Np(OH)₃CO₃と考えられている。Eriksen ら^[18]による測定例のうち、pH11.2、全炭酸濃度 0.01mol/l における Np の溶解度は 6×10^{-8} mol/l であり、これは全炭酸濃度 0.01mol/l 及び pH 7~14 の範囲の Np の溶解度は測定下限 ($4 \sim 7 \times 10^{-9}$ mol/l)以下であるとする Rai and Ryan^[13]の報告値と異なっている。Eriksen ら^[18]と Rai and Ryan^[13]の測定手法の大きな相違点として試験溶液のろ過条件が挙げられる。前者の試験で用いられたろ紙の孔径は 0.1 μm 、後者は分画分子量 25,000 ($\approx 18\text{\AA}$) であり、前者がコロイド状物質を含むことにより高い濃度を与えている可能性は否定できない。これらの測定結果を Fig-7 に示す。しかし、Eriksen ら^[18]は Np(OH)₄(aq) との共存を考慮した上で Np(OH)₄CO₃²⁻及び Np(OH)₃CO₃の生成定数を導出しており、Np(OH)₄(aq)の生成定数は本研究により与えられた値と同じであるため、これを採用するものとする。

(3)Np(V)の Na 含有炭酸塩の加水分解反応および炭酸錯体生成反応



$$\log K_{\text{sp}_{pq}} = p\log[\text{Na}^+] + \log[\text{NpO}_2^+] + q\log[\text{CO}_3^{2-}]$$



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

(15)式について、n=1~3 については反応が確認されている^[4]。このとき、これらの炭酸

錯体と平衡にある固相は炭酸イオン及び Na イオン濃度に依存し、低イオン強度の場合は NpO_2OH 、 Na^+ イオンを含む高イオン強度の環境では $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ もしくは $\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2$ のいずれかである。Fig-8 は各固相の存在範囲を示したものである。これらの Np の Na 炭酸塩は、過飽和側からの溶解度試験で生成した沈殿を X線回折で測定することにより確認されている^[35]。このため、ここでは各固相の表記は、 $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3(\text{cr,wet})$ 及び $\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{cr,wet})$ とする。なお、Fig-9 はそれぞれの拡散反射スペクトルである^[36]。

Table-6 は、各反応に関する近年の研究例である。系統的データ取得が Neck ら^[35]によってなされており、取得された値は、その他の文献値とほぼ一致している。Table-6 に示した各データのうち、ばらつきの大きいイオン強度 $\mu = 5$ のデータを除く全てに対して SIT 法^[10]を適用し、各平衡定数の $\mu = 0$ への外挿を行った。 $\log K_{\text{sp}11}^0$ [$\text{NaNpO}_2\text{CO}_3(\text{cr,wet})$]、 $\log K_{\text{sp}32}^0$ [$\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{cr,wet})$]、 $\log \beta_1^0 \sim \log \beta_3^0$ のそれぞれについて、Fig-10~Fig-14 に結果を示す。得られた平衡定数は次の通りである。

$$\log K_{\text{sp}11}^0 = -11.0 \pm 0.1$$

$$\log K_{\text{sp}32}^0 = -14.3 \pm 0.1$$

$$\log \beta_1^0 = 4.79 \pm 0.19$$

$$\log \beta_2^0 = 6.65 \pm 0.25$$

$$\log \beta_3^0 = 5.51 \pm 0.12$$

SIT 法^[10]を適用して行った各計算の結果および PNC-TDB に含める際の PHREEQE^[26]フォーマットでの反応式/反応定数は、Table-7 に示した。 β_1 、 β_2 については、Fuger ら^[4]の推奨値、 $\log \beta_1^0 = 4.9 \pm 0.3$ 、 $\log \beta_2^0 = 7.05 \pm 0.20$ とほぼ一致しており、妥当な値と考えられる。

ほかに、Novak and Roberts^[27]でも、Neck ら^[35]、Kim ら^[37]、Maya^[38]の実験データを Pitzer モデル^[27,28]によるイオン強度補正により解析し、 $\text{NaNpO}_2(\text{CO}_3)(\text{s})$ 、 $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ 、 $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ 、 $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ についての熱力学データおよび Pitzer パラメータを導出している。平衡定数はそれぞれ $\log K_{\text{sp}11}^0[\text{NaNpO}_2(\text{CO}_3)(\text{s})] = -11.3$ 、 $\log \beta_1^0 = 5.39$ 、 $\log \beta_2^0 = 5.81$ 、 $\log \beta_3^0 = 5.19$ となり上記で選定した値とは若干異なっている。これらについては、3.2(5)でも述べたように、Pitzer パラメータとともに Pitzer モデル対応の熱力学平衡計算コードで使用すべき値であり、それに対応していない PNC-TDB のような PHREEQE 計算コード用の熱力学データベースとは単純に比較することはできない。よって、これらの値についても、本整備では対象外とする。

3.4 硫酸塩に関する反応

(1) Np(IV)の硫酸錯体生成反応



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

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

(2)Np(V)の硫酸錯体生成反応

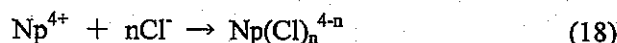


$$\log \beta_n = \log[\text{NpO}_2(\text{SO}_4)_n^{1-2n}] - \log[\text{NpO}_2^+] - n\log[\text{SO}_4^{2-}]$$

$n=1$ の場合については、温度及びイオン強度について充分系統的なデータが取得されていることを Fuger ら^[4] は指摘し、その結果をもとにイオン強度 $\mu = 0$ への外挿を行い、 $\log \beta_1^0 = 0.6 \pm 0.2$ を得ている。その後 Inoue and Tochiyama^[39] は TTA を用いた溶媒抽出法による結果として $\log \beta_1^0 = 0.76 \pm 0.02$ を報告している。両者には大きな相違はないことから、現時点では Fuger ら^[4] の評価値を採用するのが妥当と判断する。なお、 $n>2$ に関しては存在が明らかでないため、考慮しないものとする。

3.5 塩化物に関する反応

(1)Np(IV)の塩化物錯体生成反応

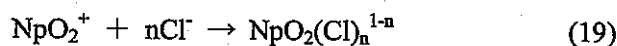


$$\log \beta_n = \log[\text{Np}(\text{Cl})_n^{4-n}] - \log[\text{Np}^{4+}] - n\log[\text{Cl}^-]$$

$n=1$ の場合について Fuger ら^[4] は既存データをもとにイオン強度 $\mu = 0$ への外挿を行い $\log \beta_1^0 = 1.8 \pm 0.5$ を得ている。その後新たな報告はなされていないことから、現時点では Fuger ら^[4] の評価値を採用するのが妥当と判断する。

$n=2$ についてもいくつかの報告がなされているが、Fuger ら^[4] は推奨値を示していない。これらの測定値はいずれも溶媒は HClO_4 であり、またほぼ同様の値を示しているため、この結果をもとに SIT 法^[10]により活量補正を行い $\log \beta_2^0 = 2.11$ を得た。計算条件および結果を Table-8 に示す。なお、 $n>3$ に関しては存在が明らかでないため、考慮しないものとした。

(2)Np(V)の塩化物錯体生成反応



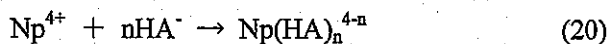
$$\log \beta_n = \log[\text{NpO}_2(\text{Cl})_n^{1-n}] - \log[\text{NpO}_2^+] - n\log[\text{Cl}^-]$$

$n=1$ については、いくつかの報告がなされているが、Fuger ら^[4] は推奨値を示していない。近年 Neck ら^[40] は、NaDNNS による溶媒抽出において NaCl 濃度を 0 から 3mol/l まで変化さ

せて SIT 法^[10]により Np の抽出特性に及ぼす Cl⁻イオンの影響を求めている。導出された $\log \beta_1^0$ は -0.29 ± 0.05 である。イオン強度 $\mu = 2.0$ における $\log \beta_1$ は、Rao ら^[41]の過去の報告値 -0.38 ± 0.04 ともよく一致している。このため、現時点では Neck ら^[40]の評価値を採用する。なお、 $n > 2$ に関しては存在が明らかでなく、寄与も非常に小さいと推定された^[39]ため、考慮しないものとする。

3.6 フミン酸との錯体生成反応

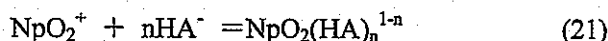
(1) Np(IV)のフミン酸錯体生成反応



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

Np(IV)とフミン酸の反応については、研究報告が見当たらない。このため、現時点ではこの反応については考慮しないものとする。

(2) Np(V)のフミン酸錯体生成反応



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

上記の反応については 3 件の文献^[42,43,44]が見られ、いずれも吸収スペクトル分析を適用している。このうち Sakamoto ら^[42]の測定は $0.45 \mu\text{m}$ のフィルタを用いたろ過を実施しているが、その他の文献については特にろ過に関する記述は無い。

Kim and Sekine^[43]は Gorleben の地下水中から採取したフミン物質を用いて平衡定数を導出している。その結果、平衡定数には pH 依存性があり、これは loading capacity (LC) という概念を導入すると良好に解釈できるとしている。Sakamoto ら^[42]と Moriyama ら^[44]はいずれも市販のフミン酸を使用して試験を行い、ほぼ同じ結果を示している。この結果から Sakamoto らは $\log \beta_1^0 = 0.35 \text{pH} \pm 0.01$ という実験式を求め、一方 Moriyama らはカルボン酸基と水酸基の影響を分離して考慮することにより pH 依存性が説明できるとしている。なお、Fig-15 に示すように、各者の測定値は極めて一致している。

このように NpO_2^+ とフミン物質の反応についてはデータが蓄積されつつあるが、現在のところ、解釈やモデル化において議論があることから、PNC-TDB へは含めないものとする。

4. まとめ

Table-9 に検討の対象とした各化学種に関する PNC-TDB の改定後の平衡定数及びギブスの生成自由エネルギーを示す。また、Table-10 及び Table-11 に、それぞれ平衡定数及びギブスの生成自由エネルギーについて、Lemire and Garisto^[2]、Phillips ら^[3]の各データベース

の記載値と、Unified Theoryにより算出された値^[1]、及びPNC-TDBを比較して示す。修正した熱力学データについては、Np(IV)についてはU(IV)と、Np(V)についてはPu(V)と比較した。IV価及びV価の形態について、それぞれ M^{4+} 及び MO_2^+ を反応開始時の化学種とみなし、各価数の生成化学種とのギブスの生成自由エネルギーの差をFig-16に示す。比較の対象は、Lemire and Garisto^[2]、Phillipsら^[3]、OECD-NEAのまとめたUに関する熱力学データ報告書^[45]の各データベースから参照した。Npにおけるギブスの生成自由エネルギーの差は、UやPuとほとんど同じであり、同じアクチニドとしての化学的アナログを満足するものである。

5. 今後の課題

加水分解反応や錯体生成反応などの水溶液中での化学平衡に関する重要な反応については比較的多くの文献情報があるが、場合によってはばらつきが見られる。今後、追試等により選定したデータの確証作業を進めて行くことが必要である。また、フミン物質などのように、現時点ではNpとの反応を適切にモデル化できないものについては、さらなる基礎的な情報の蓄積が望まれる。

参考文献

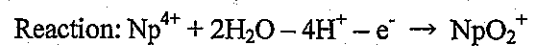
- [1] Lemire, R.J. (1984); An Assessment of the Thermodynamic Behavior of Neptunium in Water and Model Groundwaters from 25 to 150°C, AECL-7817
- [2] Lemire, R.J. and Garisto, F. (1989); The Solubility of U, Np, Pu, Th and Tin Geologic Disposal Vault for Used Nuclear Fuel, AECL-10009
- [3] Phillips, S.L., Hale, F.V., Silvester, L.F. and Siegel, M.D. (1988); Thermodynamic Tables for Nuclear Waste Isolation, NUREG/CR-4864
- [4] Fuger, J., Medvedev, V.A., Khodakovskiy, I.L., Navratil, J.D. and Sergeeva, E.I. (1992); The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds Part 12, The Actinide Inorganic Complexes, IAEA
- [5] 動燃事業団 (1992); 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 TN1410 92-081
- [6] Cross, J.E., Ewart, F.T. and Tweed, C.J. (1987); Thermodynamical Modelling with Application to Nuclear Waste Processing and Disposal, AERE-R12324
- [7] 油井三和, 牧野仁史, 芦田敬, 梅木博之, 石黒勝彦, 根山敦史 (1992); 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
- [8] Fuger, J., and Oetting, F.L. (1976); The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds Part 2, The Actinide Aqueous Ions, IAEA, p.35 (1976)
- [9] 中山真一 (1990); 地下水におけるネプツニウムの化学挙動, 日本原子力学会誌, Vol.32, No.10, pp.970-974
- [10] Ciavatta, L. (1990); The Specific Interaction Theory in Equilibrium Analysis : Some Empirical Rules for Estimating Interaction Coefficients of Metal Ion Complexes, Ann.Chim. Roma, 80, pp.255-263
- [11] Brown, P.L. and Wanner, H. (1987); Predicted Formation Constants using the Unified Theory of Metal Ion Complexation, OECD/NEA
- [12] Silva, R.J., Bidoglio, G., Rand, M.H., Robouch, P.B., Wanner, H. and Puigdomenech, I. (1995); Chemical Thermodynamics of Americium, OECD/NEA, Elsevier
- [13] Rai, D. and Ryan, J.L. (1985); Neptunium(IV) Hydrous Oxide Solubility under Reducing and Carbonate Condition, Inorg. Chem., Vol.24, No.3, pp.247-251
- [14] Moskvina, A.I. (1971); Hydrolytic Behavior of Neptunium(IV, V, VI), Radiokhimiya, Vol.13, No.5, pp.681-688
- [15] Rai, D., Swanson, J.L. and Ryan, J.L. (1987); Solubility of $\text{NpO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ in the Presence of Cu(I)/Cu(II) Redox Buffer, Radiochimica Acta, 42, pp.35-41
- [16] Ewart, F.T., Gore, S.J.M. and Williams, S.J. (1985); The Solubility of Neptunium(IV) at High pH, AERE-R 11975
- [17] Pratopo, M.I., Moriyama, H. and Higashi, K. (1989); The Behavior of Neptunium under

- Reducing Conditions, High Level Waste and Fuel Management, Vol.2, pp.309-312
- [18] Eriksen,T.E., Ndalamba,P., Cui,D., Bruno,J., Caceci,M. and Spahiu,K. (1993); Solubility of the Redox-Sensitive Radionuclides ^{99}Tc and ^{237}Np under Reducing Conditions in Neutral to Alkaline Solutions. Effect of Carbonate, SKB TR 93-18
- [19] Nakayama,S. Yamaguchi,T. and Sekine,K (1996); Solubility of Neptunium(IV) Hydrrous Oxide in Aqueous Solutions, *Radiochimica Acta*, 74, pp.15-19
- [20] Nakayama,S., Arimoto,H., Yamada,N., Moriyama,H. and Higashi,K. (1988); Column Experiments on Migration of Neptunium(V), *Radiochimica Acta*, 44/45, pp.179-182
- [21] Itagaki,H., Nakayama,S., Tanaka,S. and Yamawaki,M. (1992); Effect of Ionic Strength on the Solubility of Neptunium(V) Hydroxide, *Radiochimica Acta*, 58/59, pp.61-66
- [22] Neck,V., Kim,J.I. and Kanellakopulos,B. (1992); Solubility and Hydrolysis Behavior of Neptunium(V), *Radiochimica Acta*, 56, pp.25-30
- [23] Roberts,K.E., Silber,H.B., Torretto,P.C., Prussin,T., Becraft,K., Hobert,D.E. and Novak,C.F. (1996) ; The Experimental Determination of the Solubility Product for NpO_2OH in NaCl Solutions, *Radiochimica Acta*, 74,pp.27-30
- [24] Nagasaki,S., Tanaka,S. and Takahashi,Y. (1988); Speciation and Solubility of Neptunium in Underground Environments by Paper Electrophoresis, *J. Radio. Nucl. Chem.*, Vol.124, No.2, pp.383-395
- [25] Bidoglio,G., Tanet,G. and Chatt,A. (1985); Studies on Neptunium(V) Carbonate Complexes under Geologic Repository Conditions, *Radiochimica Acta*, 38, pp.21-26
- [26] Parkhurst,D.L., Thorstensen,D.C. and Plummer,L.N. (1980); PHREEQE-A Computer Program for Geochemical Calculations, U.S.Geological Survey, Water-Resources Investigations 80-96
- [27] Novak,C.F. and Roberts,K.E. (1995) ; Thermodynamic Modeling of Neptunium(V) Solubility in Concentrated $\text{Na-CO}_3\text{-HCO}_3\text{-Cl-ClO}_4\text{-H-OH-H}_2\text{O}$ Systems, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* Vol.353
- [28] Lierse, Ch., Treiber,W. and Kim,J.I. (1985) ; Hydrolysis Reactions of Neptunium(V), *Radiochimica Acta*, 38, pp.27-28
- [29] Pitzer,K.S. (1973); Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations, *J.Phys.Chem.* Vol.77, No.2, pp.268-277
- [30] Pitzer,K.S. and Mayorga,G. (1973) ; Thermodynamics of Electrolytes. II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent, *J.Phys.Chem.* Vol.77, No.19, pp.2300-2308
- [31] Davies,C.W. (1962); Ion Association, Washington,D.C. : Butterworths
- [32] Moriyama,H., Pratopo,M.I. and Higashi,K. (1989); The Solubility and Colloidal Behavior of Neptunium(IV), *The Science of the Total Environment*, 83, pp.227-237,

- [33] Vitorge,P., Capdevila,H. and Delmau,L.H. (1995); Review of Np(IV) in Aqueous Carbonate/Bicarbonate Solutions, presented in MIGRATION'95
- [34] Pratopo,M.I., Moriyama,H. and Higashi,K. (1990); Carbonate Complexation of Neptunium(IV) and Analogous Complexation of Ground-Water Uranium, *Radiochimica Acta*, 51, pp.27-31
- [35] Neck,V., Runde,W. and Kim,J.I. (1995); Solid-liquid Equilibria of Neptunium(V) in Carbonate Solutions of Different Ionic Strength: II. Stability of the Solid Phase, *J. of Alloys and Compounds*, 225, pp.295-302
- [36] Clark,D.L. and Hobart,D.E. (1995); Actinide Carbonate Complexes and Their Importance in Actinide Environmental Chemistry, *Chem.Rev.*, pp.25-48
- [37] Kim,J.I., Klenze,R, Neck,V., Sekine,T. and Kanellakopoulos (1991); Hydrolyse, Carbonat- und Humat- Komplexierung von Np(V), RCM 01091, Institut für Radiochemie der Technischen Universität München
- [38] Maya,L. (1983); Hydrolysis and Carbonate Complexation of Dioxoneptunium(V) in 1.0M NaClO₄ at 25°C, *Inorg.Chem.*, 22, pp.2093-2095
- [39] Inoue,Y. and Tochiyama,O. (1985); Studies of the Formation of Complexes of Np(V) with Inorganic Ligands by Means of Solvent Extraction with 2-Thenoyltrifluoroacetone and 1,10-Phenanthroline. II. Fluoro, Sulfato, and Phosphato Complexes, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, Vol.58, No.8, pp.2228-2233
- [40] Neck,V. Fanghaenel,Th., Rudolph,G. and Kim,J.I. (1995); Thermodynamics of Neptunium(V) in Concentrated Salt Solutions: Chloride Complexation and Ion Interaction (Pitzer) Parameters for the NpO₂⁺ Ion, *Radiochimica Acta*, 69, pp.39-47
- [41] Rao,P.R.V., Gudi,N.M., Bagawde,S.V. and Patil,S.K. (1979); The Complexing of Np(V) by Some Inorganic Ligands, *J.Inorg.Nucl.Chem*, 41, pp.235-239
- [42] Sakamoto,Y., Nagao,S., Ohnuki,T., Senoo,M., Ohashi,A., Sato,S. and Ohashi,H. (1995); Influence of Humic Acid on Sorption of Neptunium(V) onto Soil, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, Vol.353, pp.997-1004
- [43] Kim,J.I. and Sekine,T. (1991); Complexation of Neptunium(V) with Humic Acid, *Radiochimica Acta*, 55, pp.187-192
- [44] Moriyama,H., Nakata,Y. and Higashi,K. (1995); Humate Complexation of Neptunium(V) and Its Modeling, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, Vol.353, pp.1129-1136
- [45] Grenthe,I., Fuger,J., Konings,R.J.M., Lemire,R., Muller,A.B., Nguyen-Trung,C., and Wanner,H. (1992); *Chemical Thermodynamics of Uranium*, OECD/ NEA, Elsevier
- [46] Rösch,F., Milanov,M., Hung,T.K., Ludwig,R., Buklanov,G.V. and Khalkin,V.A. (1987); Electromigration of Carrier-free Radionuclides 5.Ion Mobilities and Hydrolysis of Np(V) in Aqueous Perchlorate Solutions, *Radiochimica Acta*, 42, pp.43-46 (1987)

- [47] Grenthe, I., Robouch, O. and Vitorge, P. (1986); Chemical Equilibria in Actinide Carbonate Systems, *J. of Less-Common Metals*, 122, pp.225-231
- [48] Nitsche, H. and Standifer, E.M. (1990); Neptunium(V) Complexation with Carbonate, *Lanthanide and Actinide Research*, 3, pp.203-211

Table-1 Equilibrium constants for redox reaction of Np(IV)/Np(V)



Reference[No.]	$\log K^0$	Comments
Fuger and Oetting ^[7]	-10.89	Converted from $\Delta_r G^0$
Lemire and Garisto ^[2]	-10.89	--
Phillips et al. ^[3]	-10.89	Converted from $\Delta_r G^0$
PNC-TDB ^[7]	-11.37	--

Table-2 Literature data for solubility of $\text{NpO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Reference[No.]	logKsp	μ (M)	Method	Medium	Temp. (°C)	Filtration	Period (day)	Atmosphere	Reducing agent	Np nuclide	Analysis	
											Np conc.	Solid phase
Rai et al. [13]	<-8.30	variable	Solubility(os)	NaOH	RT	MWCO:25000 (Amicon F-25)	8	N ₂	Na ₂ S ₂ O ₄ , Fe, Zn	Np-237	TTA extraction LS α counting	-
Ewart et al. [16]	-8.1	1~10	Solubility(os)	concrete water	RT	MWCO:25000~30000 (Amicon CF25)	3	N ₂	Na ₂ S ₂ O ₄	Np-235/237	LS	-
Pratopo et al. [17]	-8.5	0.1	Solubility(os)	Na ₂ S ₂ O ₄	RT	MWCO:10000 (millipore)	7	Ar	Na ₂ S ₂ O ₄	Np-237	TTA extraction Gas flow counter	-
Eriksen et al. [18]	-8.28	variable	Solubility(us)	NaOH	RT	0.1 μm	3~4	closed system	Na ₂ S ₂ O ₄	Np-237	LS	-
Nakayama et al. [19]	<-8.48 \pm 0.74	1	Solubility (os,us)	NaClO ₄	25 \pm 0.2	MWCO:10000 (millipore)	1~7	Ar	Na ₂ S ₂ O ₄	Np-237	TTA extraction LS α counting	-
	8~45											

$\log K_{sp} = \log[\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})]$

'os' means over-saturation method

'us' means under-saturation method

Table-3 Literature data for solubility and hydrolysis of Np(V)

Reference[No.]	logKsp	log β 1	log β 2	μ (M)	Method	Medium	Temp. (°C)	Filtration	Period	Atmosphere	Np nuclide	Analysis	
												Np conc.	Solid phase
Maya[38]	—	4.88	—	1	Solubility(us)	NaClO ₄	25	centrifuge	10 days	N ₂	—	radiometry	XRD
Bidoglio et al. [25]	—	4.16	—	0.2	Extraction	NaClO ₄	25	—	20 min.s	—	Np-239	UV measurement NaI(Tl)detector	—
Lierse et al. [28]	-8.81	2.3	4.89	1	Solubility(us)	NaClO ₄	25	1 nm (Sartorius) 30 nm (Nuclepore) 220 nm (Millipore)	2 days	Ar	Np-237	radiometry	—
Roesch et al. [46]	—	3.55	6.05	0.1	Electromigration	NaClO ₄	25	30nm	—	—	Np-239	NaI(Tl)detector	—
Nakayama et al. [20]	-10.7	5.7	8.6	0.01	Solubility(os)	NaNO ₃	25	MWCO:10000 (Millipore)	2 months	—	Np-237	2 π gas flow counter	—
Nagasaki et al. [24]	—	6	9.9	0.1	Electrophoresis	KCl-H ₃ BO ₄ -NaOH	RT	MWCO:10000 (TOYO UK-10)	15 min.s(2000V/20cm)	N ₂	Np-237	gas flow counter	—
Itagaki et al. [21]	-10.21	2.91	5.5	0.8	Solubility(os)	NaClO ₄	RT	MWCO:10000	3 months	Ar	Np-237	2 π gas flow counter	XRD
	-9.61	3.49	4.7	0.4									
	-8.94	2.67	5.74	0.1									
	-8.91	3.31	5.74	0.05									
	-8.04	—	5.16	0.012									
	-8.68	3.3	5.58	0									
Neck et al. [22]	-8.56	2.44	4.1	0.1	Solubility(us)	NaClO ₄	25	220nm (Sartorius)	2~4 weeks	Ar	Np-237	α-LS Absorption Spectra	—
	-8.59	2.11	4.45	1									
	-9.3	2.67	4.41	1									
	-9.85	3.18	5.15	3									
	-8.76	2.7	4.35	0									
	-9.44	—	—	0									
Novak&Roberts [27]	-8.72	2.58	4.27	0.1~3	Analytical results of above experimental data								
	-9.32	—	—	—	Analytical results using Pitzer model Original experimental data were Neck et al.[22] and Lierse et al.[28]								

$$\log \beta n = \log[\text{NpO}_2(\text{OH})_n] - n \log[\text{NpO}_2^{+}] - n \log[\text{OH}^{-}]$$

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

'os' means over-saturation method

'us' means under-saturation method

Table-4 Results of SIT calculation for hydrolysis of Np(V)

Reaction	$\text{NpO}_2(\text{OH}) (\text{s}) \rightarrow \text{NpO}_2^+ + \text{OH}^-$
$\log K_{\text{sp}}^0$	-8.76 ± 0.38
$\Delta \epsilon$	0.54 ± 0.14
Reference of data	Lierse et al. ^[28] , Itagaki et al. ^[21] , Neck et al. ^[22]
PHREEQE format	$\text{NpO}_2(\text{OH}) (\text{s}) \rightarrow \text{Np}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} - \text{e}^- - 5\text{H}^+$ $\log K^0 = 16.13$
Reaction	$\text{NpO}_2^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NpO}_2(\text{OH}) (\text{aq})$
$\log \beta_1^0$	3.31 ± 0.63
$\Delta \epsilon$	0.02 ± 0.23
Reference of data	Bidoglio et al. ^[25] , Lierse et al. ^[28] , Itagaki et al. ^[21] , Neck et al. ^[22] , Rösch et al. ^[46]
PHREEQE format	$\text{Np}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} - \text{e}^- - 5\text{H}^+ \rightarrow \text{NpO}_2(\text{OH}) (\text{aq})$ $\log K^0 = -21.58$
Reaction	$\text{NpO}_2^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$
$\log \beta_2^0$	5.39 ± 0.63
$\Delta \epsilon$	0.01 ± 0.23
Reference of data	Lierse et al. ^[28] , Itagaki et al. ^[21] , Neck et al. ^[22] , Rösch et al. ^[46]
PHREEQE format	$\text{Np}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} - \text{e}^- - 6\text{H}^+ \rightarrow \text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$ $\log K^0 = -33.5$

Table-5 Literature data for carbonato-complexation of Np(IV)

Reference[No.]	log β 4	log β 5	μ (M)	Method	Medium	Temp. (°C)	Filtration	Period	Atmosphere	Reducing agent	Np nuclide	Analysis	
												Np conc.	Solid phase
Rai&Ryan [13]	<38.5	<41.6	>0.05	Solubility(os)	NaOH	RT	MWCO:25000 (Amicon F-25)	8 days	N2(99.99%)	Na2S2O4, Fe, Zn	Np-237	TTA extraction LS α counting	-
Moriyama et al. [32]	41.1	-	>0.1	Solubility(os)	Na2S2O4, etc	RT	0.45, 0.22 μ m, MWCO:100000, 30000, 10000 (Millipore)	1~8 weeks	air	Na2S2O4	Np-237	TTA extraction Gas flow counter	-
Vitorge et al. [33]	39.8	38.5	0	Estimated	-	-	-	-	-	-	-	-	-

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

'os' means over-saturation method

Table-6 Literature data for carbonate-complexation of Np(V)

Reference[No.]	logKsp111	logKsp123	log β 1	log β 2	log β 3	μ (M)	Method	Medium	Temp. (°C)	Filtration	Period	Atmosphere	Np nuclide	Analysis		
														Np conc.	Solid phase	
Inoue et al. [39]	--	--	4.14	6.78	--	1	Extraction	NaClO4	25	--	15 min.s	--	Np-239	NaI(Tl) detector	--	
Nitsch & Standifer [48]	--	--	4.34	--	--	0.1	Spectrophotometry	NaClO4	23	--	--	Inert gas	Np-237	Ge-γ detector Absorption Spectra	--	
Maya [38]	-10.14	--	4.49	7.11	8.53	1	Solubility(us)	NaClO4	25	centrifuge	10 days	N2	--	radiometry	XRD	
Bidoglio et al. [25]	--	--	4.13	7.06	--	0.2	Extraction	NaClO4	25	--	20 min.s	--	Np-239	UV measurement NaI(Tl) detector	--	
Grenthe et al. [47]	-10.56	-12.44	5.09	8.15	10.46	3	Solubility(es)	NaClO4	20	--	--	--	--	Spectrophotometry	--	
Neck et al. [35]	-10.28	--	4.58	6.6	<6.8	0.1	Solubility(os/us)	NaClO4	25	220nm (Sartorius)	several days	Ar	Np-237	LS	XRD	
	-10.1	-12.23	4.5	6.96	8.67	1										
	-10.45	-12.59	4.76	7.69	10.3	3										
	-11.06	-13.57	5	8.29	11.47	5										
	-9.61	-11.46	--	--	--	5	Solubility(os/us)	NaCl	25	220nm (Sartorius)	several days	Ar	Np-237	LS	XRD	
	-10.63	-12.48	--	--	--	5										

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

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

'os' means over-saturation method

'us' means under-saturation method

Table-7 Results of SIT calculation for carbonato-complexation of Np(V)

Reaction	$\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \text{ (cr,wet)} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{NpO}_2^+ + \text{CO}_3^{2-}$
$\log K_{\text{sp}}^0$	-11.0 ± 0.1
$\Delta \epsilon$	0.34 ± 0.02
Reference of data	Maya ^[38] , Grenthe et al. ^[47] , Neck et al. ^[35]
PHREEQE format	$\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \text{ (cr,wet)} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Np}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - \text{e}^- + \text{CO}_3^{2-}$ $\log K^0 = -0.11$
Reaction	$\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2 \text{ (cr,wet)} \rightarrow 3\text{Na}^+ + \text{NpO}_2^+ + 2\text{CO}_3^{2-}$
$\log K_{\text{sp}}^0$	-14.3 ± 0.1
$\Delta \epsilon$	0.39 ± 0.08
Reference of data	Grenthe et al. ^[47] , Neck et al. ^[35]
PHREEQE format	$\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2 \text{ (cr,wet)} \rightarrow 3\text{Na}^+ + \text{Np}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - \text{e}^- + 2\text{CO}_3^{2-}$ $\log K^0 = -3.41$
Reaction	$\text{NpO}_2^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{NpO}_2\text{CO}_3^-$
$\log \beta_1^0$	4.79 ± 0.19
$\Delta \epsilon$	-0.37 ± 0.06
Reference of data	Inoue and Tochiyama ^[39] , Nitsche and Standifer ^[48] , Maya ^[38] , Bidoglio et al. ^[25] , Grenthe et al. ^[47] , Neck et al. ^[35]
PHREEQE format	$\text{Np}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - \text{e}^- + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ $\log K^0 = -6.10$
Reaction	$\text{NpO}_2^+ + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$
$\log \beta_2^0$	6.65 ± 0.25
$\Delta \epsilon$	-0.41 ± 0.09
Reference of data	Inoue and Tochiyama ^[39] , Maya ^[38] , Bidoglio et al. ^[25] , Grenthe et al. ^[47] , Neck et al. ^[35]
PHREEQE format	$\text{Np}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - \text{e}^- + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ $\log K^0 = -4.24$
Reaction	$\text{NpO}_2^+ + 3\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$
$\log \beta_3^0$	5.51 ± 0.12
$\Delta \epsilon$	-0.65 ± 0.06
Reference of data	Maya ^[38] , Grenthe et al. ^[47] , Neck et al. ^[35]
PHREEQE format	$\text{Np}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - \text{e}^- + 3\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ $\log K^0 = -5.38$

Table-8 Parameters and results of SIT calculation for formation of NpCl_2^{2+}

Reference	$\log \beta_2$	μ (M)	Temp.(K)	D	$\log \beta_2 + 14D$
Fuger et al. ^[4]	-0.15	2.0	293	0.2288	3.053
	-0.15	2.0	298	0.2307	3.079
	-0.15	2.0	298	0.2307	3.079
	-0.24	1.0	293	0.2020	2.588

Reaction	$\text{Np}^{4+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{NpCl}_2^{2+}$
$\log \beta_2^0$	2.11 ± 0.02
Reference of data	Fuger et al. ^[4]

Table-9 Modified PNC-TDB of Neptunium

Species	Reaction	Equilibrium Constant *	ΔfG° (kJ/mol)
[Minerals: logKsp°]			
NpO ₂ (cr)	$\text{NpO}_2 \Rightarrow \text{Np}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+$	-7.82	-1021.80
NpO ₂ · 2H ₂ O (s)	$\text{NpO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Np}^{+4} + 4\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+$	1.50	-1442.90
NpO ₂ OH (am)	$\text{NpO}_2\text{OH} \Rightarrow \text{Np}^{+4} + 3\text{H}_2\text{O} - 5\text{H}^+ - \text{e}^-$	16.13	-1122.25
NaNpO ₂ CO ₃ (cr,wet)	$\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \Rightarrow \text{Na}^+ + \text{Np}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - \text{e}^- + \text{CO}_3^{2-}$	-0.11	-2597.65
Na ₃ NpO ₂ (CO ₃) ₂ (cr,wet)	$\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2 \Rightarrow 3\text{Na}^+ + \text{Np}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - \text{e}^- + 2\text{CO}_3^{2-}$	-3.41	-1782.50
[Aqueous:logK°]			
Np +4	master species	0.00	-502.90
NpO ₂ +	$\text{Np}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - \text{e}^- \Rightarrow \text{NpO}_2^+$	-10.89	-915.02
NpOH +3	$\text{Np}^{+4} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ \Rightarrow \text{NpOH}^{+3}$	-1.06	-733.99
Np(OH) ₂ +2	$\text{Np}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ \Rightarrow \text{Np(OH)}_2^{+2}$	-2.83	-961.03
Np(OH) ₃ +	$\text{Np}^{+4} + 3\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}^+ \Rightarrow \text{Np(OH)}_3^+$	-5.84	-1180.99
Np(OH) ₄ (aq)	$\text{Np}^{+4} + 4\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ \Rightarrow \text{Np(OH)}_4(\text{aq})$	-9.80	-1395.52
NpO ₂ OH (aq)	$\text{Np}^{+4} + 3\text{H}_2\text{O} - 5\text{H}^+ - \text{e}^- \Rightarrow \text{NpO}_2\text{OH}(\text{aq})$	-21.58	-1091.14
NpO ₂ (OH) ₂ -	$\text{Np}^{+4} + 4\text{H}_2\text{O} - 6\text{H}^+ - \text{e}^- \Rightarrow \text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$	-33.50	-1260.24
Np(CO ₃) ₄ -4	$\text{Np}^{+4} + 4\text{CO}_3^{2-} \Rightarrow \text{Np(CO}_3)_4^{-4}$	38.50	-2834.26
Np(CO ₃) ₅ -6	$\text{Np}^{+4} + 5\text{CO}_3^{2-} \Rightarrow \text{Np(CO}_3)_5^{-6}$	38.50	-3362.15
Np(OH) ₄ CO ₃ -2	$\text{Np}^{+4} + 4\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \Rightarrow \text{Np(OH)}_4\text{CO}_3^{-2}$	-6.78	-2812.99
Np(OH) ₃ CO ₃ -	$\text{Np}^{+4} + 3\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \Rightarrow \text{Np(OH)}_3\text{CO}_3^-$	3.78	-1763.80
NpO ₂ CO ₃ -	$\text{Np}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - \text{e}^- + \text{CO}_3^{2-} \Rightarrow \text{NpO}_2\text{CO}_3^-$	-6.10	-1470.26
NpO ₂ (CO ₃) ₂ -3	$\text{Np}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - \text{e}^- + 2\text{CO}_3^{2-} \Rightarrow \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{-3}$	-4.24	-2008.78
NpO ₂ (CO ₃) ₃ -5	$\text{Np}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - \text{e}^- + 3\text{CO}_3^{2-} \Rightarrow \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{-5}$	-5.38	-2530.11
NpSO ₄ +2	$\text{Np}^{+4} + \text{SO}_4^{2-} \Rightarrow \text{NpSO}_4^{+2}$	3.40	-1266.31
Np(SO ₄) ₂ (aq)	$\text{Np}^{+4} + 2\text{SO}_4^{2-} \Rightarrow \text{Np(SO}_4)_2(\text{aq})$	3.60	-2011.46
NpO ₂ SO ₄ -	$\text{Np}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - \text{e}^- + \text{SO}_4^{2-} \Rightarrow \text{NpO}_2\text{SO}_4^-$	-10.13	-1663.36
NpCl +3	$\text{Np}^{+4} + \text{Cl}^- \Rightarrow \text{NpCl}^{+3}$	1.80	-644.39
NpCl ₂ +2	$\text{Np}^{+4} + 2\text{Cl}^- \Rightarrow \text{NpCl}_2^{+2}$	2.11	-777.38
NpO ₂ Cl (aq)	$\text{Np}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - \text{e}^- + \text{Cl}^- \Rightarrow \text{NpO}_2\text{Cl}(\text{aq})$	-11.18	-1044.58

* Minerals:logKsp=log[Np⁴⁺]+ Σ log[Ligand]Aqueous :logK=log[Product]-log[Np⁴⁺]- Σ log[Ligand]

Table-10 Thermodynamic database of Neptunium (Equilibrium constant)

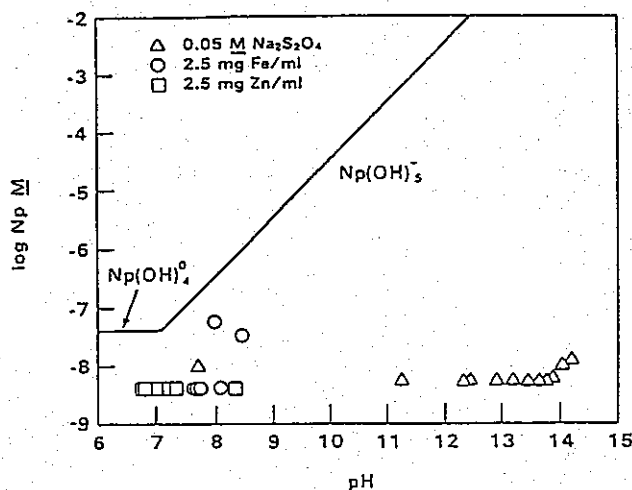
[aqueous]	Species	Reactions	logK* (master species:Np4+)				
			NUREG/ CR4864	AECL- 10009	From Unified Theory	PNC-TDB	Revised data
1	Np +4	master species	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	NpO2 +	Np+4 + 2H2O - 4H+ - e- =>NpO2+	-10.89	-10.89		-11.37	-10.89
3	NpO2 +2	Np+4 + 2H2O - 4H+ - 2e- =>NpO2 +2	0.00	-31.78		-32.29	-32.29
4	Np+3	Np+4 + e- => Np+3	2.49	2.49		3.03	3.03
5	NpOH +2	Np+4 + e- + H2O -H+ =>NpOH+3	-4.51	-4.51	-4.74	-4.37	-4.37
6	Np(OH)2 +	Np+4 + e- + 2H2O -2H+ =>Np(OH)2 +			-13.51	-13.97	-13.97
7	Np(OH)3	Np+4 + e- + 3H2O -3H+ =>Np(OH)3(aq)			-23.14	-23.97	-23.97
8	Np(OH)4 -	Np+4 + e- + 4H2O -4H+ =>Np(OH)4 -			-33.59	-34.97	-34.97
9	Np2(OH)2 +4	2Np+4 + 2e- + 2H2O -2H+ =>Np2(OH)2 +4			-4.42	-7.43	-7.43
10	NpCO3 +	Np+4 + e- + CO3-2 =>NpCO3 +			10.30	9.53	9.53
11	Np(CO3)2 -	Np+4 + e- + 2CO3-2 =>Np(CO3)2 -			16.15	14.03	14.03
12	Np(CO3)3 -3	Np+4 + e- + 3CO3-2 =>Np(CO3)3 -3			17.82	17.53	17.53
13	NpCl +2	Np+4 + e- Cl- => NpCl +2			3.75	-1.50	-1.50
14	NpCl2 +	Np+4 + e- 2Cl- => NpCl2 +			4.07	-3.00	-3.00
15	NpOH +3	Np+4 + H2O -H+ =>NpOH+3	-1.06	-1.06	-1.96	-1.50	-1.06
16	Np(OH)2 +2	Np+4 + 2H2O -2H+ =>Np(OH)2 +2	-2.83	-2.83	-4.50	-3.00	-2.83
17	Np(OH)3 +	Np+4 + 3H2O -3H+ =>Np(OH)3 +	-5.84		-7.48	-6.00	-5.84
18	Np(OH)4 (aq)	Np+4 + 4H2O -4H+ =>Np(OH)4(aq)	-9.54	-10.77	-10.87	-9.00	-9.80
19	Np(OH)5 -	Np+4 + 5H2O -5H+ =>Np(OH)5 -	-14.30		-14.62	-24.70	neg.
20	Np2(OH)2 +6	2Np+4 + 2H2O -2H+ =>Np2(OH)2 +6				-2.00	neg.
21	Np(OH)3CO3 -	Np+4 + 3H2O -3H+ CO3-2 =>Np(OH)3CO3 -				-1.00	3.78
22	NpSO4 +2	Np+4 + SO4 -2 =>NpSO4 +2	5.62	5.62	5.02	3.41	3.40
23	Np(SO4)2 (aq)	Np+4 + 2SO4 -2 =>Np(SO4)2(aq)	10.00	10.00	8.62	5.42	3.60
24	NpCl +3	Np+4 + Cl- =>NpCl +3	0.33	0.33	1.29	-0.04	1.80
25	NpCl2 +2	Np+4 + 2Cl- =>NpCl2 +2	-0.06	-0.06	2.27	-0.24	2.11
26	NpCl3 +	Np+4 + 3Cl- =>NpCl3 +			3.07	-0.50	neg.
27	NpO2OH (aq)	Np+4 + 3H2O - 5H+ - e- =>NpO2OH(aq)	-19.85	-20.90	-22.27	-24.50	-21.58
28	NpO2(OH)2 -	Np+4 + 4H2O - 6H+ - e- =>NpO2(OH)2-		-33.19	-33.94	-36.15	-33.50
29	NpO2Cl (aq)	Np+4 + 2H2O - 2H+ - e- + Cl- =>NpO2Cl(aq)		-11.28	-11.22	-11.67	-11.18
30	NpO2HCO3 (aq)	Np+4 + 2H2O - 3H+ - e- CO3-2 =>NpO2HCO3(aq)			-10.23	2.05	2.05
31	NpO2CO3 -	Np+4 + 2H2O - 4H+ - e- + CO3-2 =>NpO2CO3 -	-6.14	-6.32	-7.06	-6.48	-6.10
32	NpO2(CO3)2 -3	Np+4 + 2H2O - 4H+ - e- + 2CO3-2 =>NpO2(CO3)2 -3	-4.10	-3.85	-3.93	-4.26	-4.24
33	NpO2(CO3)3 -5	Np+4 + 2H2O - 4H+ - e- + 3CO3-2 =>NpO2(CO3)3 -5	-2.43	-2.43	-1.74	-4.03	-5.38
34	NpO2OH +	Np+4 + 3H2O - 5H+ - 2e- =>NpO2OH +	-36.85	-36.85	-37.76	-37.39	-37.39
35	NpO2(OH)2 (aq)	Np+4 + 4H2O - 6H+ - 2e- =>NpO2(OH)2(aq)			-43.71	-43.81	-43.81
36	NpO2(OH)3 -	Np+4 + 5H2O - 7H+ - 2e- =>NpO2(OH)3 -				-53.99	-53.99
37	(NpO2)2(OH)2 +2	2Np+4 + 6H2O - 10H+ - 4e- =>(NpO2)2(OH)2 +2	-69.95	-69.84	-71.17	-70.98	-70.98
38	(NpO2)3(OH)5 +	3Np+4 + 11H2O - 17H+ - 6e- =>(NpO2)3(OH)5 +	-112.69	-112.69	-116.30	-114.37	-114.37
39	(NpO2)2OH +3	2Np+4 + 6H2O - 9H+ - 4e- =>(NpO2)2OH +3				-68.58	-68.58
40	NpO2CO3(aq)	Np+4 + 3H2O - 5H+ - 2e- + CO3-2 =>NpO2CO3(aq)	-25.42		-24.11	-22.29	-22.29

Table-10 (continue) Thermodynamic database of Neptunium (Equilibrium constant)

[aqueous]	Species	Reactions	logK* (master species:Np4+)				
			NUREG/ CR4864	AECL- 10009	From Unified Theory	PNC-TDB	Revised data
41	NpO2(CO3)2 -2	Np+4 + 3H2O - 5H+ - 2e- + 2CO3-2=>NpO2(CO3)2 -2	-13.87	-17.52	-16.80	-15.29	-15.29
42	NpO2(CO3)3 -4	Np+4 + 3H2O - 5H+ - 2e- + 3CO3-2=>NpO2(CO3)3 -4	-9.75	-11.37	-10.11	-11.29	-11.29
43	NpO2SO4(aq)	Np+4 + 3H2O - 5H+ - 2e- + SO4-2=>NpO2SO4(aq)	-28.43	-28.41	-29.69	-29.02	-29.02
44	NpO2(SO4)2 -2	Np+4 + 3H2O - 5H+ - 2e- + 2SO4-2=>NpO2(SO4)2 -2	-26.94		-28.40	-28.19	-28.19
45	NpO2(SO4)3 -4	Np+4 + 3H2O - 5H+ - 2e- + 3SO4-2=>NpO2(SO4)3 -4			-28.17	-27.29	-27.29
46	NpO2SO4 -	Np+4 + 2H2O - 4H+ - e- + SO4 -2 =>NpO2SO4 -	-11.40	-10.37	-9.94		-10.13
47	NpO2Cl +	Np+4 + 2H2O - 4H+ - 2e- + Cl- =>NpO2Cl +	-31.95	-31.95	-31.85	-32.59	-32.59
48	NpO2Cl2(aq)	Np+4 + 2H2O - 4H+ - 2e- + 2Cl- =>NpO2Cl2(aq)	-32.34		-31.72	-31.29	-31.29
49	NpO2F +	Np+4 + 2H2O - 4H+ - 2e- + F-=>NpO2F +	-27.14	-27.10	-27.49		
50	NpO2F2(aq)	Np+4 + 2H2O - 4H+ - 2e- + 2F-=>NpO2F2(aq)	-23.90	-23.87	-23.97		
51	NpO2F(aq)	Np+4 + 2H2O - 4H+ - e- + F-=>NpO2F(aq)	-8.90	-9.93	-9.77	-10.38	-10.38
52	NpF +3	Np+4 + F-=>NpF +3	8.74	8.69	8.45	8.33	8.33
53	NpF2 +2	Np+4 + 2F-=>NpF2 +2		15.43	15.66	14.59	14.59
54	NpF3 +	Np+4 + 3F-=>NpF3 +			21.77	20.30	20.30
55	NpF4(aq)	Np+4 + 4F-=>NpF4(aq)			26.81	25.10	25.10
[minerals]			Minerals Phase				
1	Np	Np=>Np+4 +4e-	88.10	88.10			
2	Np(OH)3	Np(OH)3=>Np+4 +3H2O -3H+ +e-			13.94	15.93	15.93
3	NpO2 (cr)	NpO2=>Np+4 + 2H2O -4H+	-7.82	-7.82	6.43	-2.68	-7.82
4	NpO2 · 2H2O (s)	NpO2 · 2H2O=>Np+4 + 4H2O -4H+	0.78	2.67			1.50
5	Np2O5	Np2O5=>2Np+4 +5H2O +10H+ -2e-	31.27	31.27			
6	NpO2OH (am)	NpO2OH=>Np+4 +3H2O -5H+ -e-	15.12	15.12	15.84	15.59	16.13
7	NpO3 · H2O	NpO3 · H2O=>Np+4 +4H2O -6H+ -2e-	35.82				
8	NpO2(OH)2	NpO2OH=>Np+4 +4H2O -6H+ -2e-	37.75	37.75	36.58	37.59	37.59
9	NpCl3	NpCl3=>Np+4 +e- +3Cl-	11.36				
10	NpCl4	NpCl4=>Np+4 +4Cl-	23.05				
11	NpOCl2	NpOCl2=>Np+4 +H2O -2H+ +2Cl-	6.10				
12	NaNpO2CO3 (cr,wet)	NaNpO2CO3=>Na+ + Np+4 +2H2O -4H+ -e- +CO3-2	-0.70				-0.11
ADDITIONAL SPECIES							
[aqueous]							
1	Np(CO3)4 -4	Np+4 + 4CO3-2 =>Np(CO3)4 -4			42.58		38.50
2	Np(CO3)5 -6	Np+4 + 5CO3-2 =>Np(CO3)5 -6	38.30	38.30	51.59		38.50
3	Np(OH)4CO3 -2	Np+4 + 4H2O -4H+ + CO3-2 =>Np(OH)4CO3 -2					-6.78
4	NpO2-HA	Np+4 + 2H2O - 4H+ - e- + (HA)- =>NpO2-HA					-6.65
[minerals]							
1	Na3NpO2(CO3)2 (cr,wet)	Na3NpO2(CO3)2=>3Na+ + Np+4 +2H2O -4H+ -e- +2CO3-2					-3.41

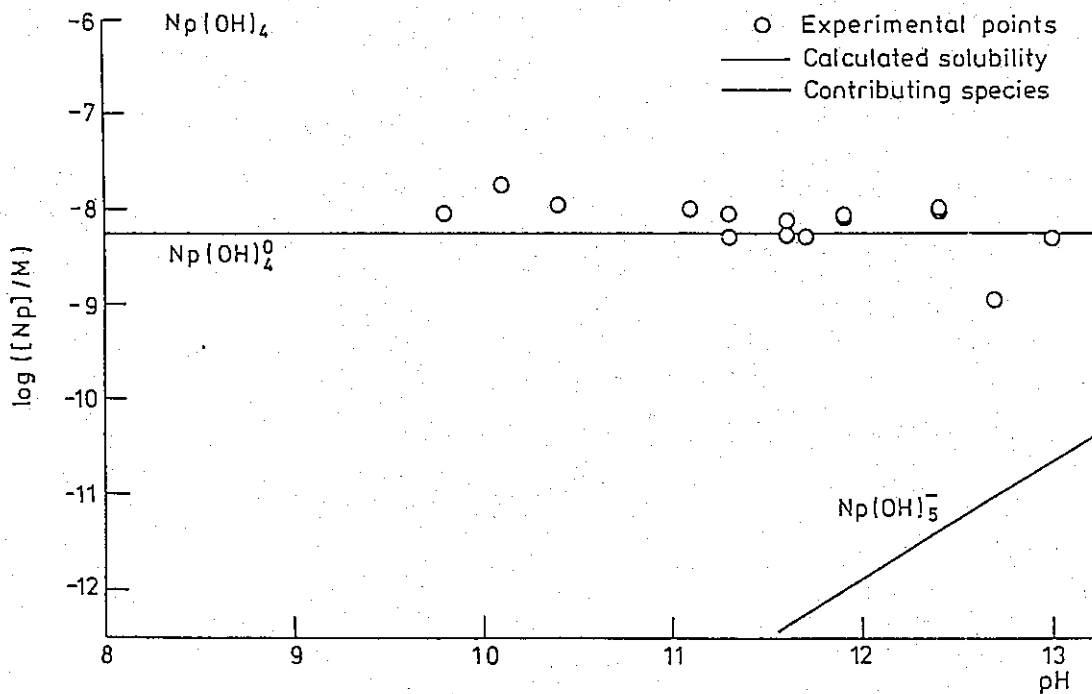
Table-11 Thermodynamic database of Neptunium (Gibbs Free Energy)

[aqueous]	Species	ΔfG° (kJ/mol)				
		NJREG/ CR4864	AECL- 10009	From Unified Theory	PNC-TDB	Revised data
1	Np +4	-502.90	-502.90	-502.90	-502.90	-502.90
2	NpO2 +	-915.00	-915.00		-912.28	-915.02
3	NpO2 +2	-795.80	-795.80		-792.87	-792.87
4	Np+3	-517.10	-517.10		-520.20	-520.20
5	NpOH +2	-714.30	-714.30	-712.98	-715.10	-715.10
6	Np(OH)2 +			-106.32	-103.69	-103.69
7	Np(OH)3			-1082.24	-1077.50	-1077.50
8	Np(OH)4 -			-1259.73	-1251.85	-1251.85
9	Np2(OH)2 +4			-1454.85	-1437.67	-1437.67
10	NpCO3 +			-1089.59	-1085.20	-1085.20
11	Np(CO3)2 -			-1650.88	-1638.78	-1638.78
12	Np(CO3)3 -3			-2205.61	-2186.66	-2186.66
3	NpCl +2			-655.52	-625.55	-625.55
4	NpCl2 +			-788.57	-748.21	-748.21
5	NpOH +3	-734.00	-734.00	-728.85	-731.48	-733.99
6	Np(OH)2 +2	-961.00	-961.00	-951.49	-960.06	-961.03
7	Np(OH)3 +	-1181.00		-1171.62	-1180.07	-1180.99
8	Np(OH)4 (aq)	-1397.00	-1390.00	-1389.41	-1400.09	-1395.52
9	Np(OH)5 -	-1607.00		-1605.15	-1547.61	
10	Np2(OH)2 +6				-1468.66	
11	Np(OH)3CO3 -				-1736.51	-1763.80
12	NpSO4 +2	-1279.00	-1279.00	-1275.56	-1266.37	-1266.31
13	Np(SO4)2 (aq)	-2048.00	-2048.00	-2040.11	-2021.85	-2011.46
14	NpCl +3	-636.00	-636.00	-641.48	-633.89	-644.39
15	NpCl2 +2	-765.00	-765.00	-778.29	-763.96	-777.38
16	NpCl3 +			-914.07	-893.70	
17	NpO2OH (aq)	-1101.00	-1095.00	-1087.20	-1074.47	-1091.14
18	NpO2(OH)2 -		-1262.00	-1257.73	-1245.11	-1260.24
19	NpO2Cl (aq)		-1044.00	-1044.35	-1041.78	-1044.58
20	NpO2HCO3 (aq)			-1446.69	-1516.78	-1516.78
21	NpO2CO3 -	-1470.02	-1469.00	-1464.78	-1468.09	-1470.26
22	NpO2(CO3)2 -3	-2009.60	-2011.00	-2010.55	-2008.66	-2008.78
23	NpO2(CO3)3 -5	-2547.00	-2547.00	-2550.95	-2537.87	-2530.11
24	NpO2OH +	-1004.00	-1004.00	-998.78	-1000.90	-1000.90
25	NpO2(OH)2 (aq)			-1201.96	-1201.39	-1201.39
26	NpO2(OH)3 -				-1380.42	-1380.42
27	(NpO2)2(OH)2 +2	-2029.38	-2030.00	-2022.40	-2023.48	-2023.48
28	(NpO2)3(OH)5 +	-3474.00	-3474.00	-3453.39	-3464.41	-3464.41
29	(NpO2)2OH +3				-1800.04	-1800.04
30	NpO2CO3(aq)	-1360.00		-1367.46	-1377.85	-1377.85
31	NpO2(CO3)2 -2	-1953.80	-1933.00	-1937.08	-1945.70	-1945.70
32	NpO2(CO3)3 -4	-2505.20	-2496.00	-2503.17	-2496.43	-2496.43
33	NpO2SO4(aq)	-1558.90	-1559.00	-1551.71	-1555.54	-1555.54
34	NpO2(SO4)2 -2	-2311.40		-2303.08	-2304.28	-2304.28
35	NpO2(SO4)3 -4			-3048.40	-3053.42	-3053.42
36	NpO2SO4 -	-1656.10	-1662.00	-1664.45		-1663.36
37	NpO2Cl +	-926.00	-926.00	-926.60	-922.37	-922.37
38	NpO2Cl2(aq)	-1055.00		-1058.55	-1061.01	-1061.01
39	NpO2F +	-1103.80	-1104.00	-1101.79		
40	NpO2F2(aq)	-1403.80	-1404.00	-1403.40		
41	NpO2F(aq)	-1207.90	-1202.00	-1202.94	-1199.45	-1199.45
42	NpF +3	-834.30	-834.00	-832.66	-831.97	-831.97
43	NpF2 +2		-1154.00	-1155.33	-1149.23	-1149.23
44	NpF3 +			-1471.73	-1463.34	-1463.34
45	NpF4(aq)			-1782.02	-1772.26	-1772.26
[minerals]						
1	Np	0.00	0.00			
2	Np(OH)3			-1134.75	-1106.10	-1106.10
3	NpO2 (cr)	-1021.80	-1021.80	-940.48	-992.48	-1021.80
4	NpO2·2H2O (s)	-1447.00	-1436.20		-1447.24	-1442.90
5	Np2O5	-2013.00	-2013.00			
6	NpO2OH (am)	-1128.00	-1128.00	-1121.16	-1122.59	-1122.25
7	NpO3·H2O	-1247.00				
8	NpO2(OH)2	-1236.00	-1236.00	-1242.66	-1236.89	-1236.89
9	NpCl3	-831.70				
10	NpCl4	-896.21				
11	NpOCl2	-967.76				
12	NaNpO2CO3 (cr,wet)	-2601.00				-2597.65
ADDITIONAL SPECIES						
[aqueous]						
1	Np(CO3)4 -4			-2857.59		-2834.26
2	Np(CO3)5 -6	-3361.00	-3361.00	-3436.87		-3362.15
3	Np(OH)4CO3 -2					-2812.99
4	NpO2-HA					
[minerals]						
1	Na3NpO2(CO3)2 (cr,wet)					-1782.50



Measured apparent solubilities of Np(IV) hydrous oxide in different redox agents (detection limit for Np $\sim 10^{-8.3}$ – $10^{-8.4}$ M). Solid lines represent predicted solubilities from currently available thermodynamic data with $\log K_{sp} = -53.5$ from unpublished data of Rai, Swanson, and Ryan and the values of hydrolysis constants ($Np^{4+} + nH_2O \rightleftharpoons Np(OH)_n^{4-n} + nH^+$) of $Np(OH)_4^0$ ($\log \beta_4^* = 9.9$) and of $Np(OH)_5^-$ ($\log \beta_5^* = -17$) from Allard et al.¹

Reference[13]

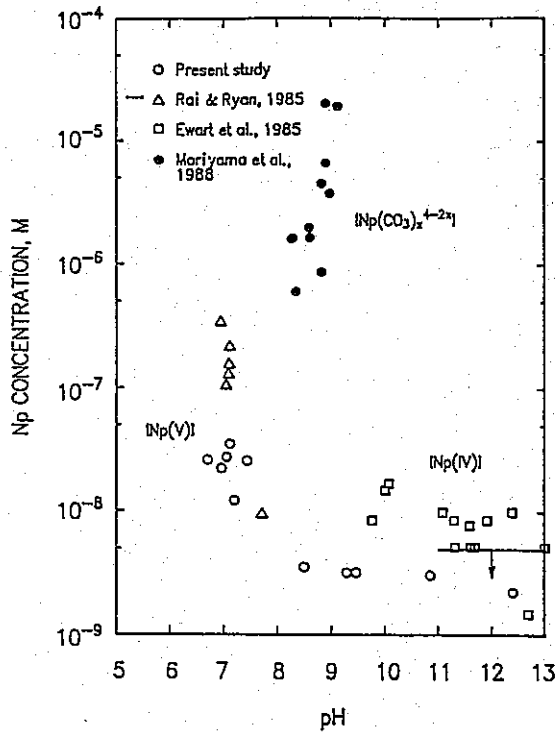


AERE R 11975

THE SOLUBILITY OF NEPTUNIUM $[CO_3] = 3 \times 10^{-5}$ M. $E_h = -480$ mV

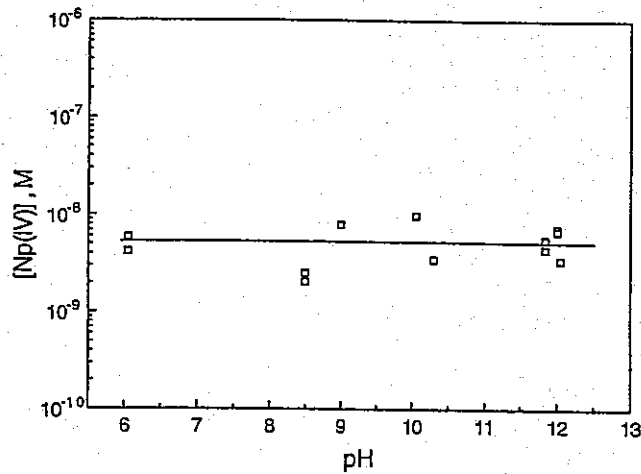
Reference[16]

Figure -1(1) Literature data for Hydrolysis of Np(IV)



Np solubility in $Na_2S_2O_4$ solutions as a function of pH. Open circles are of the present study in 0.1M solution ($Eh^{24} = 0.4V$); triangles in 0.05M solution (Rai and Ryan, 1985); squares in $10^{-3}M$ solution equilibrated with concrete (Ewart et al., 1985); filled circles in 0.1M solution in presence of carbonate (Moriyama et al., 1988).

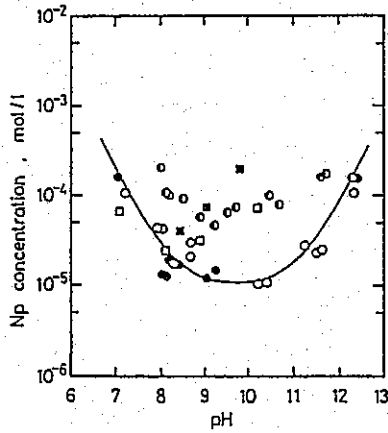
Reference[17]



Np(IV) concentration in aqueous solution equilibrated with $Np(OH)_4(s)$ plotted vs. pH.

Reference[18]

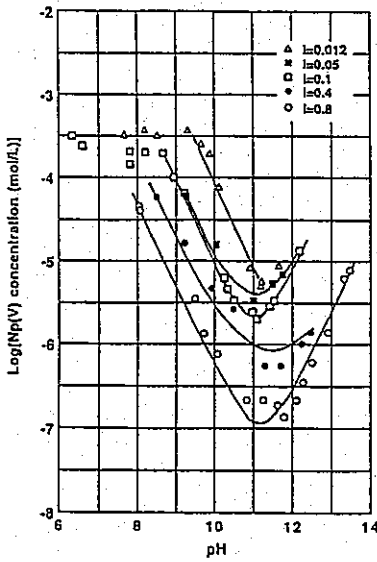
Figure -1(2) Literature data for Hydrolysis of Np(IV)



HNO_3 soln., $10^{-2}M$
 ○ 1 day, ○ 1 week, ● 2 months
 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ soln., 1 week
 ○ $10^{-3}M$, ■ $10^{-2}M$

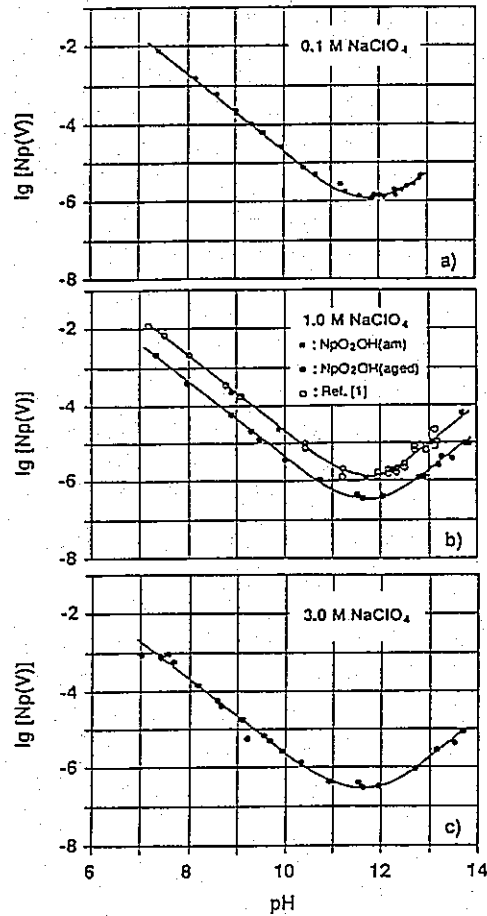
Dependence of solubility of Np(V) on pH. A molecular 10000 cutoff membrane filter was used. The solid curve represents the least squares fit to eq. (1) of the data for 1 week and 2 months.

Reference[20]



Solubility of neptunium(V) hydroxide in NaClO_4 solutions. Samples for pHs 7.80, 10.26, and 10.50 at $I=0.10$, and pH 12.50 at $I=0.80$ were approached from undersaturation direction.

Reference[21]



Solubility of NpO_2OH in carbonate-free NaClO_4 solution at 25°C . a) $I=0.1$ M, b) $I=1.0$ M, c) $I=3.0$ M.

Reference[22]

Figure -2 Literature data for Hydrolysis of Np(V)

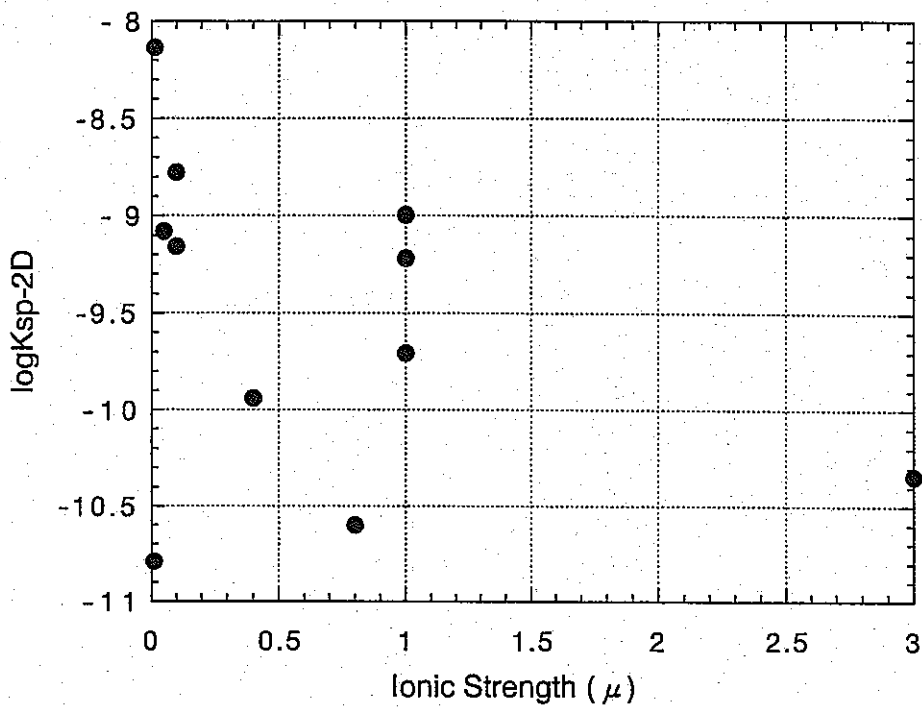


Figure -3 SIT plots for logKsp-2D (NpO₂OH(am))

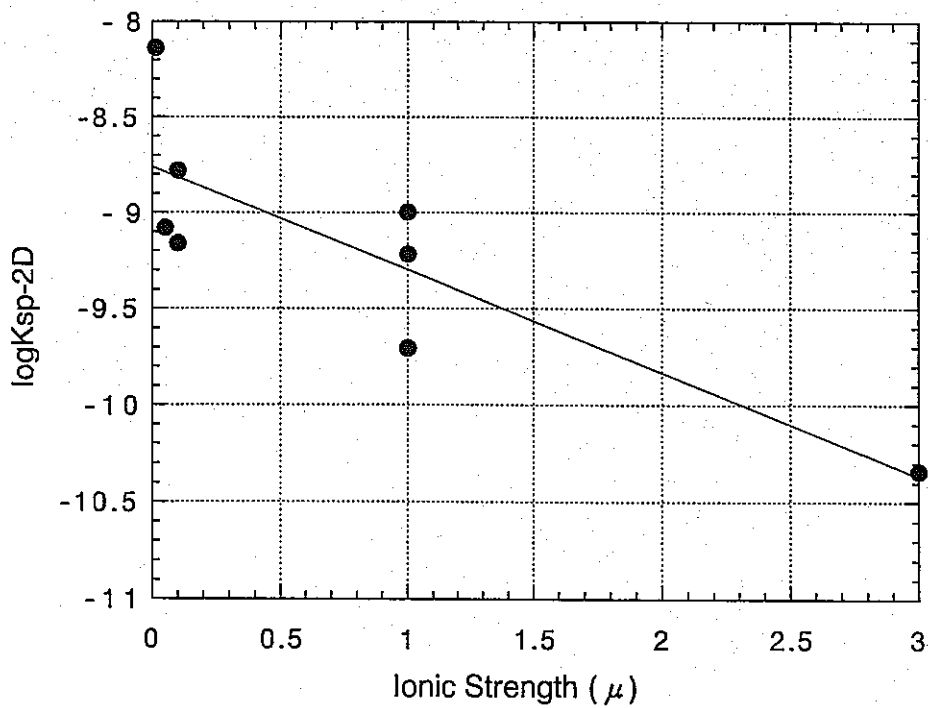


Figure -4 SIT plots and extrapolation to $\mu=0$ for logKsp-2D (NpO₂OH(am))

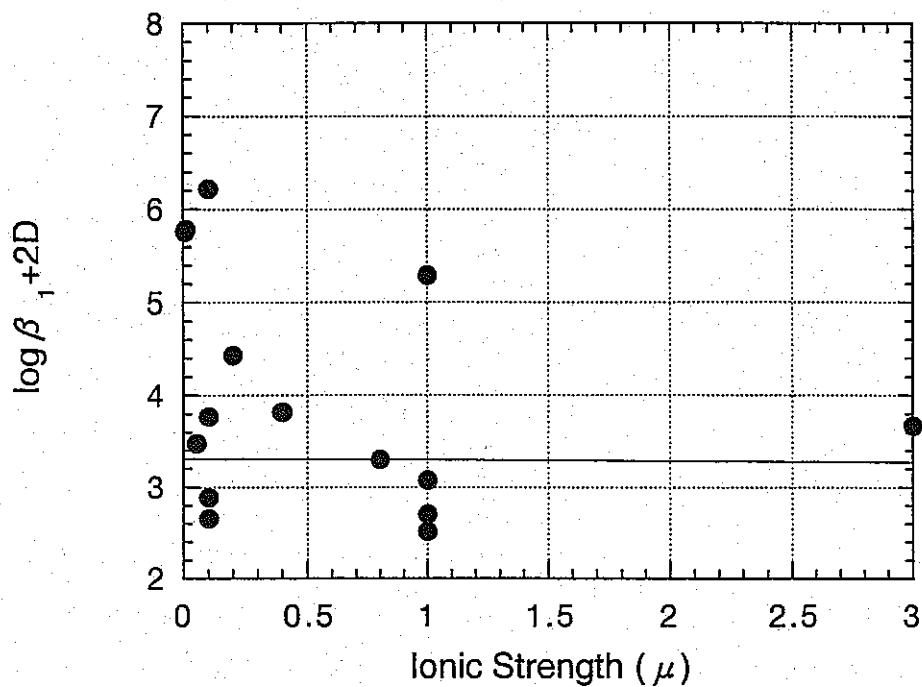


Figure -5 SIT plots and extrapolation to $\mu=0$ for $\log \beta_{1+2D}$ ($\text{NpO}_2\text{OH(aq)}$)

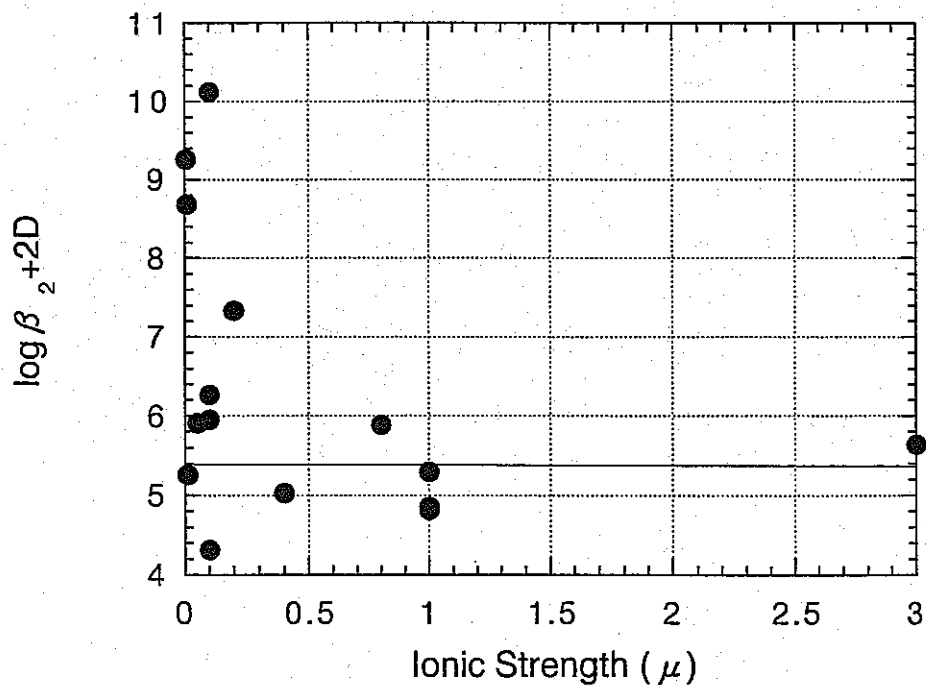
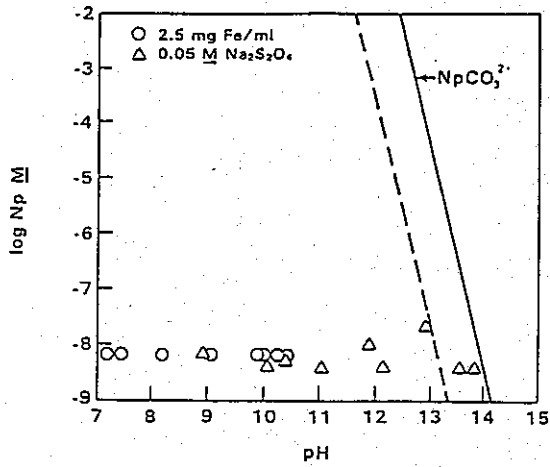
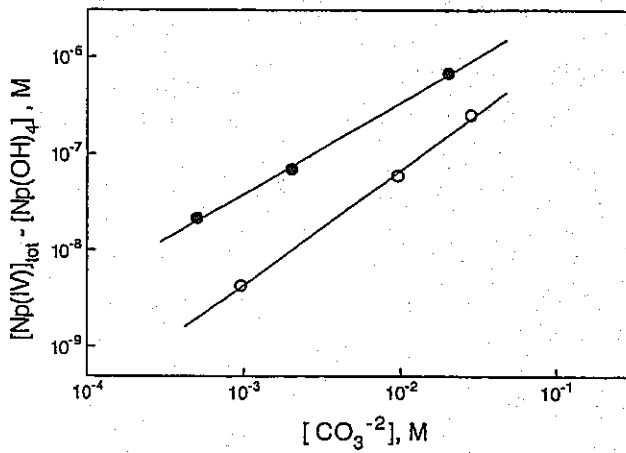


Figure -6 SIT plots and extrapolation to $\mu=0$ for $\log \beta_{2+2D}$ ($\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$)



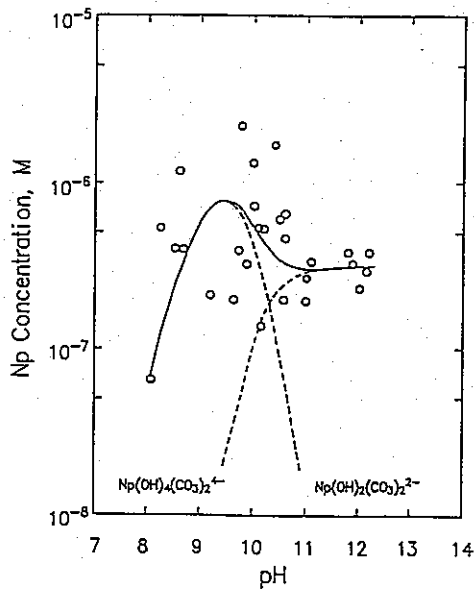
Measured solubility of Np(IV) hydroxide in the presence of 0.01 M total carbonate and Fe and Na₂S₂O₄ as reductants (detection limit for Np ~ 10^{-8.2}-10^{-8.4} M). Using log K_{sp} = -53.5 for Np(IV) hydroxide from unpublished data of Rai, Swanson, and Ryan and (1) assuming values of log β₁ for Pu(IV) carbonate complex¹⁵ apply to Np, the calculated activity of NpCO₃²⁺ is represented by the solid line and (2) assuming log β₁ of Np(IV) carbonate to be lower than log β₁ of Pu(IV) carbonate by the same ratio that the logarithm of the association constant, log (1/K_{sp}), of Np(IV) hydroxide is lower than that of Pu(IV) hydroxide, the calculated activity of NpCO₃²⁺ is given by the dashed line. The activities of higher carbonate complexes, and thus the total Np(IV) hydroxide solubility, would be several orders of magnitude higher than that of NpCO₃²⁺ on the basis of the published¹⁵ values of β₂-β₅.

Reference[13]



The fraction of Np(IV) complexed by carbonate as a function of the carbonate concentration for data at pH= 9.2 (filled) and at pH= 11.2 (open circles).

Reference[18]



Solubility of Np(IV) in a 0.1 M Na₂S₂O₄ solution as a function of pH. The solid curve represents the best fit of the solubility data obtained in the present study to equations (7) and (9). Dashed curves represent the contribution of Np(OH)₂(CO₃)₂²⁻ and Np(OH)₄(CO₃)₂⁴⁻.

Reference[34]

Figure -7 Literature data for carbonato-Complexation of Np(IV)

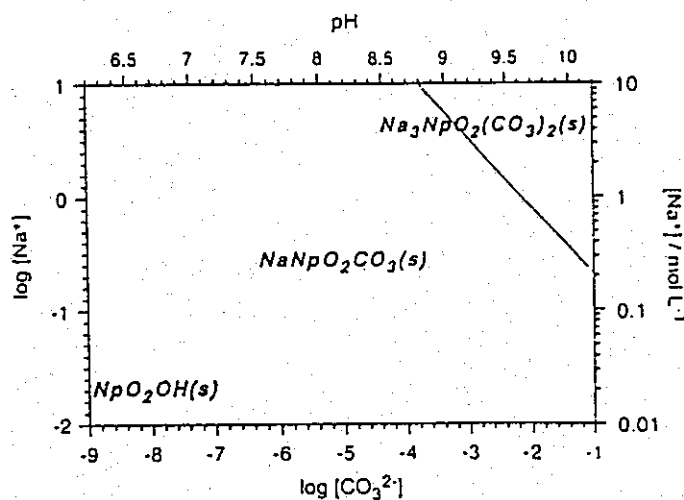
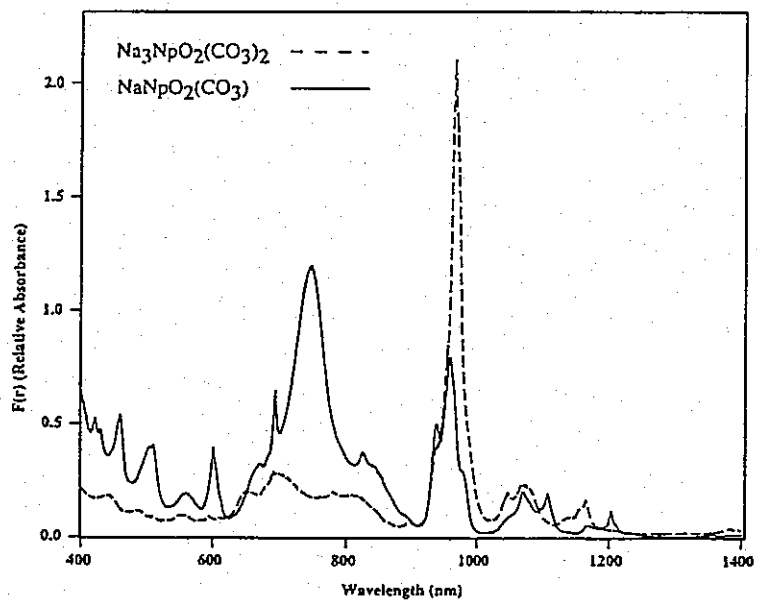


Fig. 5. Stability regions of the Np(V) solid phases in the system $\text{NaClO}_4\text{-CO}_3^{2-}$ ($p(\text{CO}_2) = 10^{-3.52}$ atm) at 25 °C.

Figure -8 Stability region of the Np(V) solid phases
Reference[35]



Comparison of the diffuse reflectance spectra of the solids $\text{NaNpO}_2(\text{CO}_3)$ (solid line) and $\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2$ (dashed line).

Figure -9 The diffuse reflectance spectra of $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3(s)$ and $\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2(s)$
Reference[36]

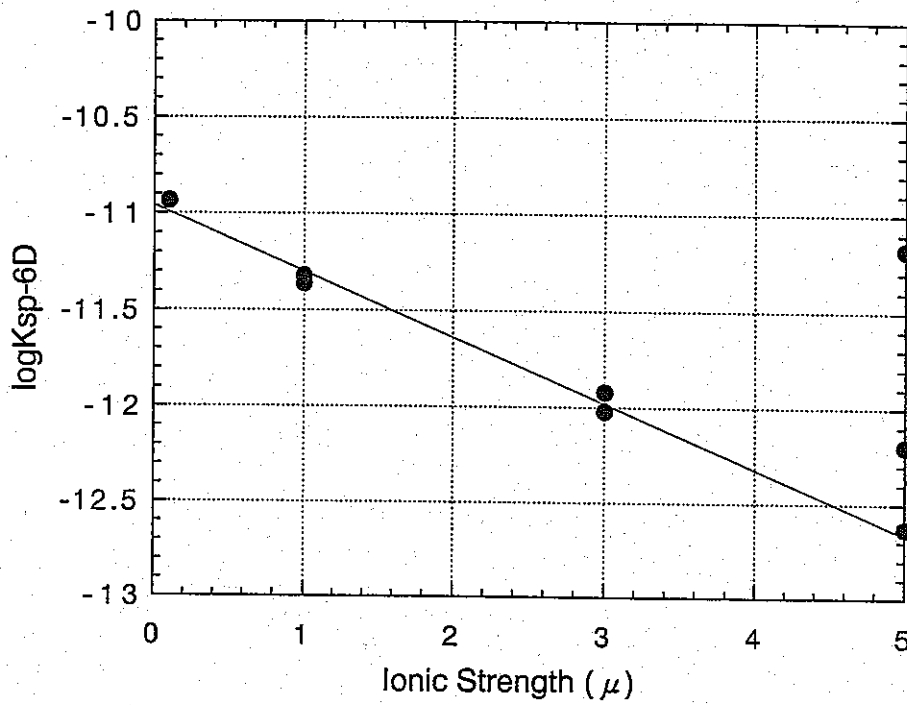


Figure -10 SIT plots and extrapolation to $\mu=0$ for logKsp - 6D ($\text{NaNpO}_2\text{CO}_3(\text{cr,wet})$)

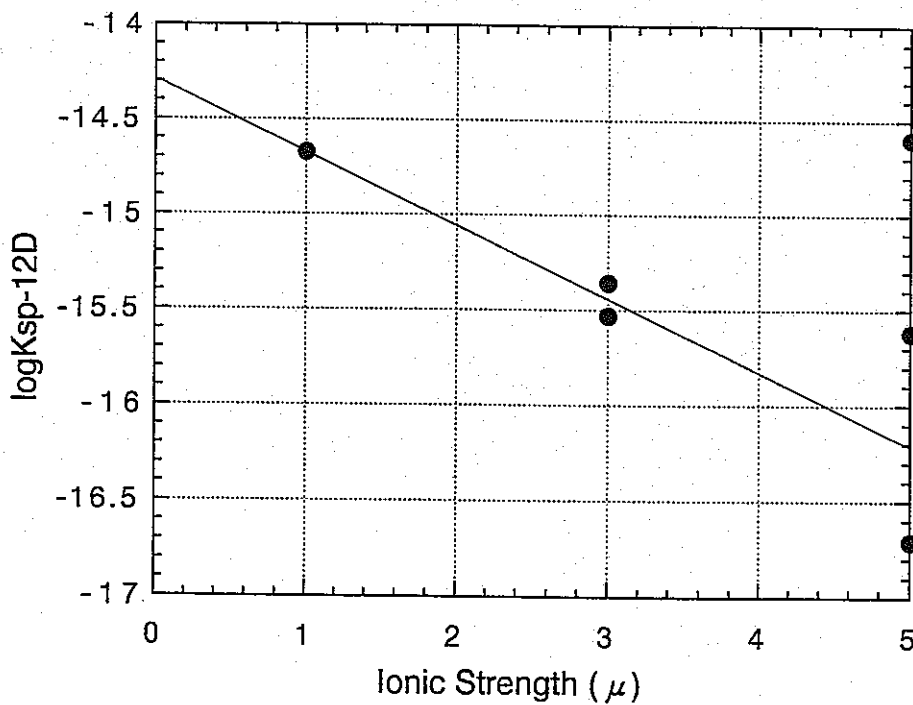


Figure -11 SIT plots and extrapolation to $\mu=0$ for logKsp - 12D ($\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{cr,wet})$)

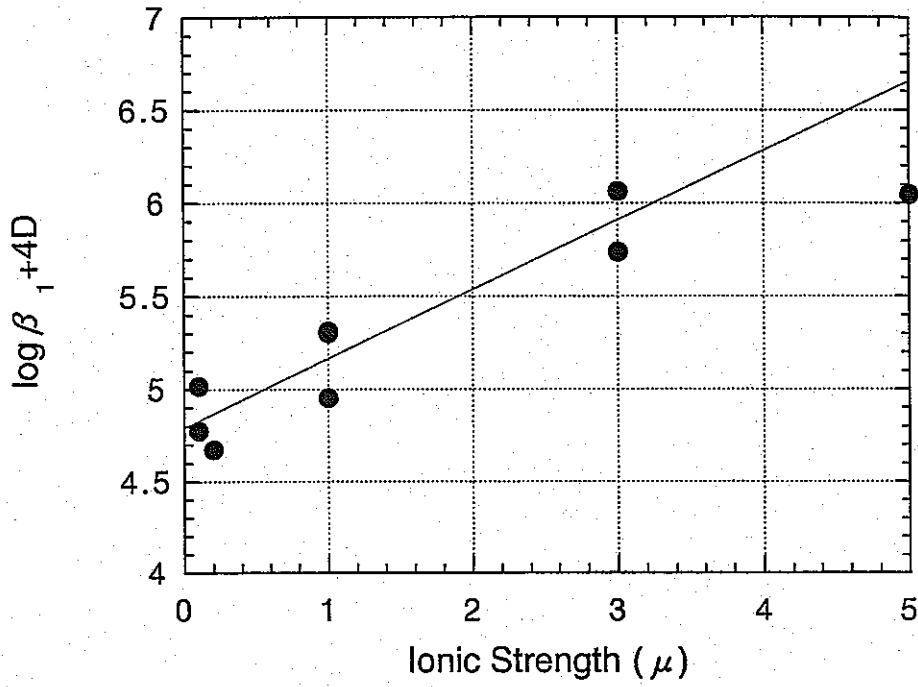


Figure -12 SIT plots and extrapolation to $\mu=0$
for $\log \beta_{1+4D} (\text{NpO}_2\text{CO}_3^-)$

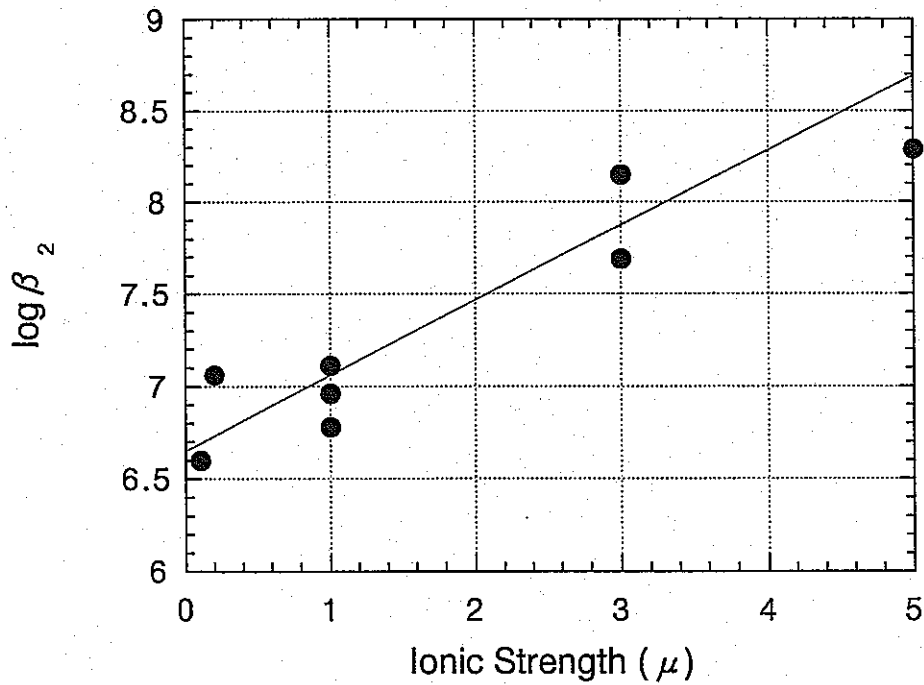


Figure -13 SIT plots and extrapolation to $\mu=0$
for $\log \beta_2 (\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-})$

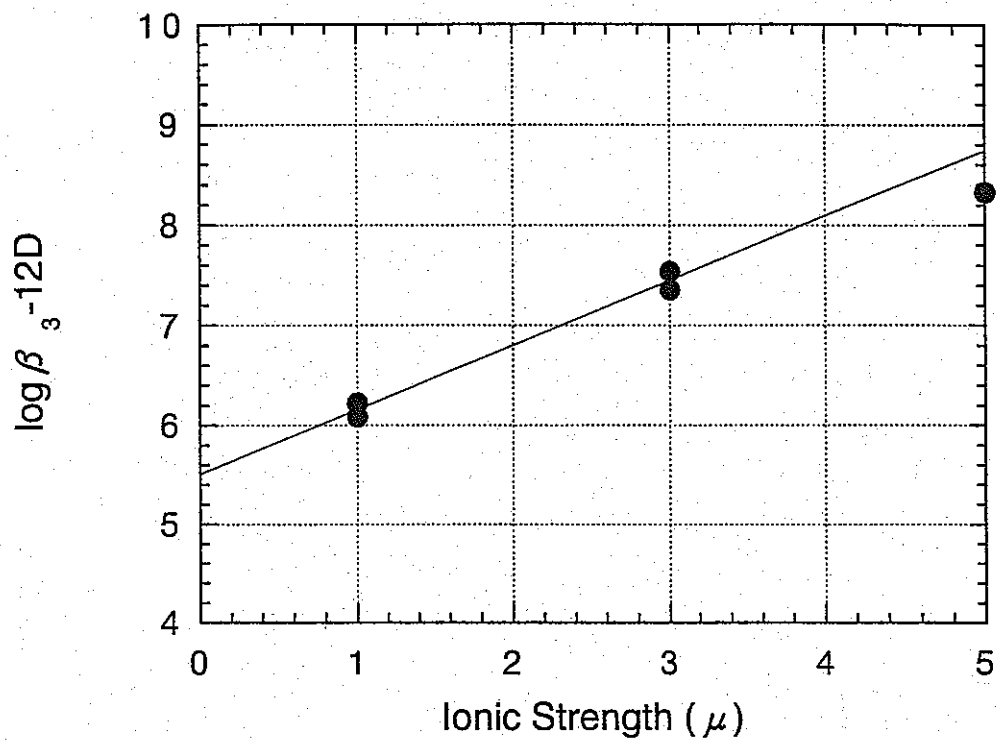
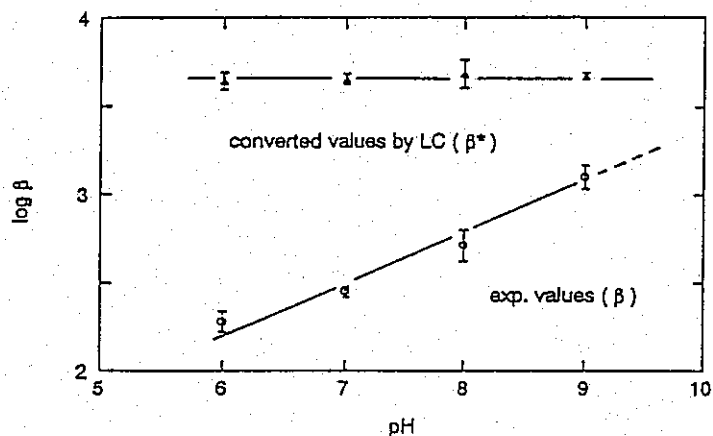
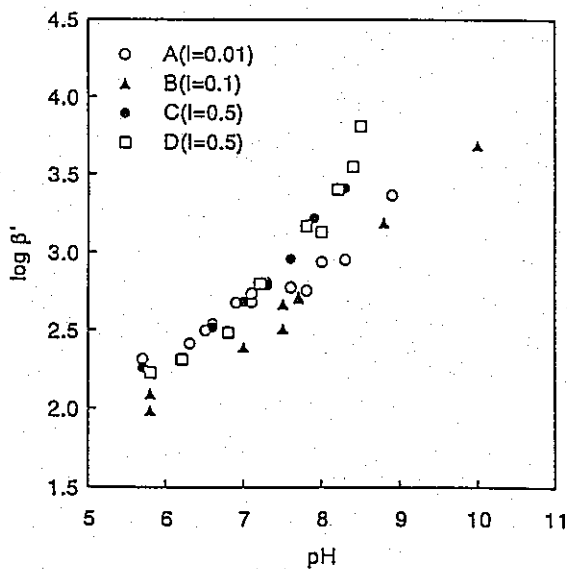


Figure -14 SIT plots and extrapolation to $\mu=0$
for $\log \beta_3^{-12D} (\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-})$



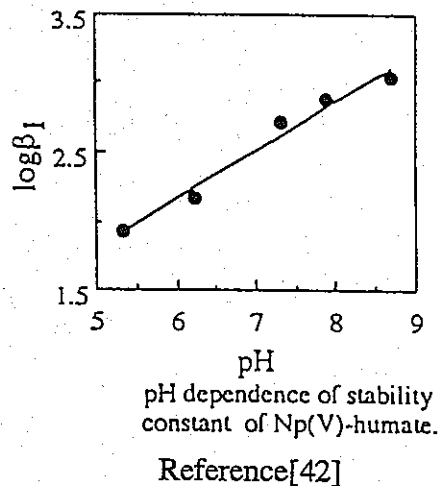
The experimental humate complexation constant (β) of Np(V) as a function of pH (lower curve) and the values (β^*) corrected by introducing the loading capacity (LC) at each pH (upper curve).

Reference[43]



Apparent complexation constant of humate for NpO_2^+ . Ionic strength is 0.01(A), 0.1(B) and 0.5(C and D).

Reference[44]



pH dependence of stability constant of Np(V)-humate.

Reference[42]

Figure -15 Literature data for humate Complexation of Np(V)

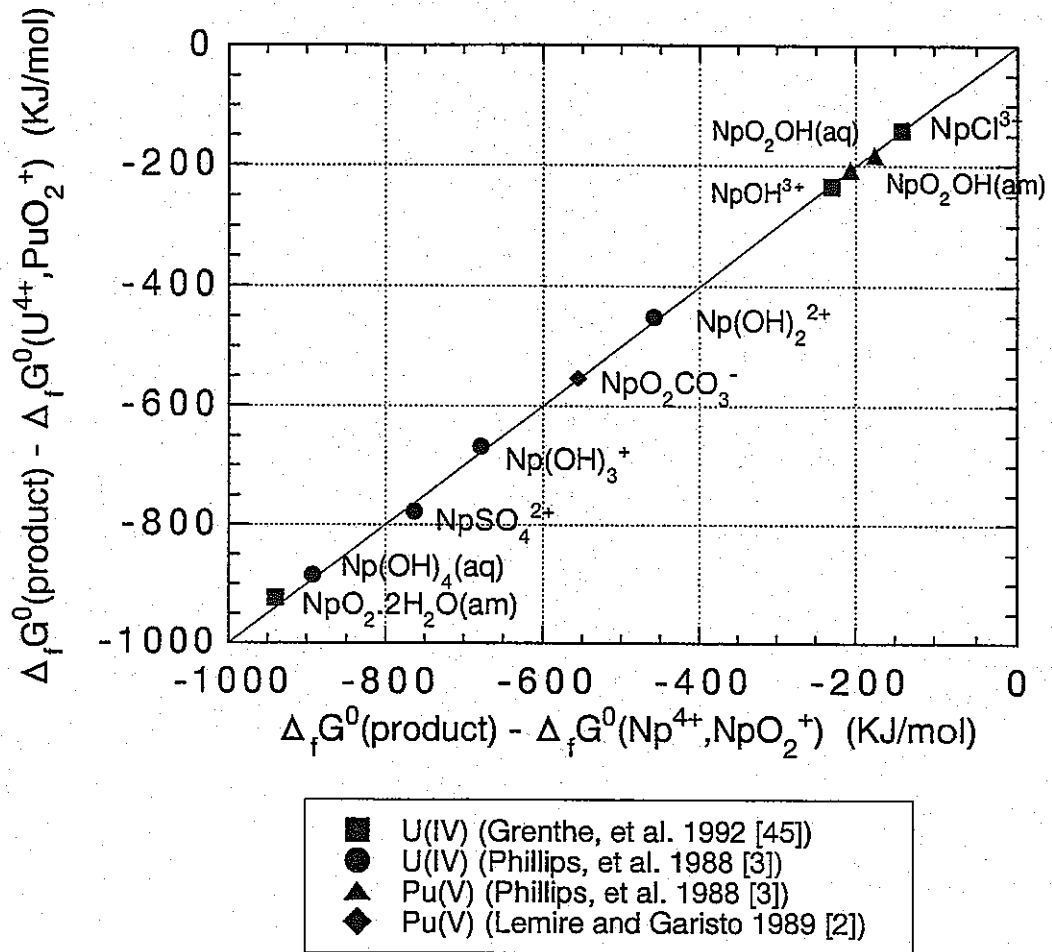


Figure -16 Comparison of $\Delta_r G^0$

Horizontal data are $\Delta_r G^0$ of Np

$$\Delta_f G^0(\text{product}) - \Delta_f G^0(\text{Np}^{4+}) \text{ for Np(IV)}$$

$$\Delta_f G^0(\text{Product}) - \Delta_f G^0(\text{NpO}_2^+) \text{ for Np(V)}$$

Vertical data are $\Delta_r G^0$ of U(IV) and Pu(V)

$$\Delta_f G^0(\text{product}) - \Delta_f G^0(\text{U}^{4+}) \text{ for U(IV)}$$

$$\Delta_f G^0(\text{product}) - \Delta_f G^0(\text{PuO}_2^+) \text{ for Pu(V)}$$