

高レベル放射性廃棄物地層処分に関わる
性能評価計算のためのプルトニウムの熱力学
データベースの整備

1998年6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

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

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

高レベル放射性廃棄物地層処分に関わる性能評価計算のための プルトニウムの熱力学データベースの整備

澁谷 朝紀・澁谷 早苗

要 旨

高レベル放射性廃棄物の地層処分性能評価研究においては、核種移行解析の基礎データとして信頼性の高い、充実した熱力学データが必要とされる。本報告では、熱力学データの基礎となるプルトニウムの熱力学的特性および既存のプルトニウムの熱力学データについてまとめることを目的とし、特に高レベル放射性廃棄物地層処分に関わる性能評価計算の基礎となるプルトニウムの酸化還元反応、水和反応、炭酸錯体生成反応、硫酸錯体生成反応、リン酸錯体生成反応、硝酸錯体生成反応、フッ化物錯体生成反応、塩化物錯体生成反応に関わる熱力学データベースの整備を行った。本報告書を作成するに当たっては、既存の文献を調査し、信頼性の高い文献を選択し、得られている熱力学データを抽出した。また、データの信頼性を補完するために、すでに国際的に信頼性が高いと考えられているU, Am等の熱力学データとを比較することによって個々のデータの妥当性を確認した。整備された熱力学データについては、実験系への適用の可否を検討するために実験条件の明確な文献を用いて検証計算を行った。

Database Development of Chemical Thermodynamics of Plutonium for Performance Assessment of HLW Geological Disposal System

Tomoki Shibutani* and Sanae Shibutani*

ABSTRACT

In the performance assessment of geological disposal system of high-level radioactive waste (HLW), solubility and speciation of radioactive elements are important to estimate their migration behavior from vitrified HLW in engineered and natural barrier system. The solubility and speciation of radioactive elements are calculated by using thermodynamic data and geochemical code, so development of reliable thermodynamic data base is important to built confidence for performance assessment.

In this report, reaction constants of plutonium oxidation/reduction, hydrolysis, complexation for carbonate, sulphate, phosphate, nitrate, fluoride and chloride are discussed and selected.

For the development of the PNC-TDB, existing literature data were surveyed and realistic thermodynamic data were selected under consideration of chemical properties, chemical analogy of other actinide element and the internal consistency with the hole PNC-TDB.

Solubilities of plutonium were studied by several researchers, and these measurement have been compared with geochemical calculation for validation of the PNC-TDB. Calculated results shows that the experimental results can be interpreted by geochemical calculation by using the PNC-TDB.

*; Geological Isolation Technology Section, Waste Technology Development Division,
Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation,
Tokai-mura, Ibaraki-ken, 319-1194, JAPAN

目次

1. はじめに	1
2. 熱力学データベースの整備	1
2.1 整備の対象となる熱力学データ	1
2.2 整備の観点	1
2.3 実施内容	1
3. 性能評価計算に用いるプルトニウムの熱力学データ	3
4. プルトニウムの酸化還元反応	7
4.1 Pu^{3+}	7
4.2 Pu^{4+}	7
4.3 PuO_2^+	7
4.4 PuO_2^{2+}	8
4.5 PNC-TDBで用いるプルトニウムの酸化還元反応および反応定数	8
5. 水和反応	9
5.1 Pu(III) の水和反応	9
5.2 Pu(IV) の水和反応	13
5.3 Pu(V) の水和反応	18
5.4 Pu(VI) の水和反応	20
5.5 PNC-TDBで用いるプルトニウムの水和反応および反応定数	23
6. 炭酸錯体	25
6.1 Pu(III) の炭酸塩および炭酸錯体	25
6.2 Pu(IV) の炭酸塩および炭酸錯体	26
6.3 Pu(V) の炭酸錯体	29
6.4 Pu(VI) の炭酸塩および炭酸錯体	30
6.5 PNC-TDBで用いるプルトニウムの炭酸塩および炭酸錯体の熱力学データ	33
7. 硫酸錯体	34
7.1 Pu(III) の硫酸錯体	34
7.2 Pu(IV) の硫酸塩および硫酸錯体	35
7.3 Pu(V) の硫酸錯体	37
7.4 Pu(VI) の硫酸塩および硫酸錯体	37
7.5 PNC-TDBで用いるプルトニウムの硫酸塩および硫酸錯体の熱力学データ	39
8. リン酸錯体	40
8.1 Pu(III) のリン酸塩およびリン酸錯体	40
8.2 Pu(IV) のリン酸塩およびリン酸錯体	41
8.3 Pu(V) のリン酸錯体	42
8.4 Pu(VI) のリン酸塩およびリン酸錯体	42
8.5 PNC-TDBで用いるプルトニウムのリン酸塩およびリン酸錯体の熱力学データ	44

9. 硝酸錯体	45
9.1 Pu(III)の硝酸錯体	45
9.2 Pu(IV)の硝酸錯体	45
9.3 Pu(VI)の硝酸錯体	47
9.4 PNC-TDBで用いるプルトニウムの硝酸塩および硝酸錯体の熱力学データ	47
10. フッ化物	48
10.1 Pu(III)のフッ化物	48
10.2 Pu(IV)のフッ化物	48
10.3 Pu(V)のフッ化物	50
10.4 Pu(VI)のフッ化物	50
10.5 PNC-TDBで用いるプルトニウムのフッ化物錯体の熱力学データ	51
11. 塩化物	52
11.1 Pu(III)の塩化物	52
11.2 Pu(IV)の塩化物	53
11.3 Pu(V)の塩化物	54
11.4 Pu(VI)の塩化物	54
11.5 PNC-TDBで用いるプルトニウムの塩化物錯体の熱力学データ	55
12. その他の錯生成反応反応	55
13. PNCデータベースを用いた確証計算	56
13.1 Pu(OH) ₃ (s)の溶解度計算	56
13.2 雰囲気制御下におけるPu(OH) ₄ (am)の溶解度計算	56
13.3 大気下におけるPu(OH) ₄ (am)の溶解度計算	56
13.4 雰囲気制御下でのプルトニウムの溶解度計算	57
13.5 大気下におけるPuO ₂ (c)の溶解度計算(I)	57
13.6 大気下におけるPuO ₂ (c)の溶解度計算(II)	57
13.7 NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ 中でのPuO ₂ ·xH ₂ Oの溶解度計算	57
13.8 NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ 中でのPuO ₂ (c)の溶解度計算	57
13.9 炭酸共存地下水中のプルトニウムの溶解度計算	58
13.10 炭酸共存下でのPuO ₂ CO ₃ (s)の溶解度計算	58
14. まとめ	69
15. 謝辞	69
参考文献	70
Appendix A Pu ³⁺ , Pu ⁴⁺ , PuO ₂ ⁺ , PuO ₂ ²⁺ の熱力学データについて	A-1
Appendix B 溶液中でのプルトニウムの性質	B-1
Appendix C 標準酸化還元電位からのlogKの導出	C-1
Appendix D SITを用いた活量補正	D-1
Appendix E Daviesの式を用いた活量補正	E-1
Appendix F 確証計算で用いたデータおよびモデル化の仮定	F-1

1.はじめに

地層処分研究では、人工バリアおよび天然バリア中での核種移行評価を行う上で重要な放射性元素の熱力学データを整備することが重要である。

プルトニウムの熱力学データについては、個々の研究者の間で様々な検討がなされており、データの信頼性についても様々な議論がなされている。動燃事業団ではすでにCross et al.(1987)の値を基に、プルトニウムの熱力学データベースをまとめているが(油井他、1992)、データベースの信頼性を確認する上で最近の研究例等をふまえた上での熱力学データの見直しおよび実験データによる確認を行う必要がある。

本論では、プルトニウムの熱力学的性質についての研究の現状をまとめるとともに、PNCの熱力学データベースにおけるプルトニウムの熱力学データの見直し整備を行い、さらに実験データとの比較により、データベースの確認を行ったので報告する。

2. 熱力学データベースの整備

2.1 整備の対象となる熱力学データ

高レベル放射性廃棄物地層処分の性能評価では、深部地下水水質等の地球化学的挙動を推定するために地球化学コードPHREEQE(Parkhurst et al. 1980)を用いて計算を行っている。本コードでは、熱力学データを反応定数(logK)の形式で入力を行うため、本論でも反応定数の形で整備を行った。

2.2 整備の観点

プルトニウムの熱力学データは、さまざまな研究者によって研究されているが、その値の信頼性については個々の研究者の判断にゆだねられ、必ずしも統一的な指針の基にデータが得られているわけではない。

放射性廃棄物処分の性能評価で用いるデータセットの信頼性を高めるためには、個々のデータを単純に導入するのではなく、網羅的に比較検討した上でデータベース化していく必要がある。これにあたっては、

- (1) 国際的なデータベース間の比較による現実性、保守性、網羅性の確認
- (2) 実験値との比較による確認
- (3) 化学的類似性のある元素の熱力学データとの整合性

について可能な限り考慮することとした。

また、実験的に同定が困難な化学種についても、一般的な知見からその存在が推定され、かつ性能評価上必要と考えられる場合には、その熱力学データを導入することとした。

2.3 実施内容

プルトニウムの基礎的な化学挙動について調査した上で、個々の固相、液相に関する熱力学データについて最新の文献を調査・収集し、その信頼性について以下の観点により検討し、対象とする文献の抽出を行った。

- (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)、酸化還元条件が明示されていること
- (4) 濾過方法等の固液分離方法が明示されていること
- (5) 温度が明示されていること
- (6) 活量補正方法が明確であること

プルトニウムの熱力学データについては、Rai et al. (1998)によって、上記観点から信頼性の高いPu(III), Pu(IV)の熱力学データの選定が行われており、本論ではこれらの知見をベースとして新PNC熱力学データベース（以降PNC-TDBと略す）の整備を行った。

また、同様の整備は、Fuger et al. (1992)によって、すでに上記(2),(3),(5),(6)の項目について網羅的に調査されており、一部の化学種については信頼性の高い反応定数が評価されている。このため、個々の実験データの信頼性について評価が困難な場合にはこれらの熱力学データを用いることとした。

さらに、データの選定にあたっては、化学的に挙動が類似していると考えられる他のアクチニド元素の値も参考にした。この際、Pu(III)については、化学的に性質が類似していると考えられるAm(III)の熱力学データ、Pu(IV), Pu(VI)の熱力学データについては同様にU(IV), U(VI)の熱力学データをそれぞれ参考とした。アメリシウムおよびウランの熱力学データについては、すでに信頼性の高い熱力学データがまとめられており（アメリシウムについてはSilva et al. 1995, ウランについてはGrenthe et al. 1992）、これらの値を参考とした。

最後に、選定されたPNC-TDBを用いて幾つかの実験値の評価を行い、PNC-TDBの適用性について議論を行った。

3. 高レベル放射性廃棄物地層処分に関わる性能評価計算に用いる プルトニウムの熱力学データ

高レベル放射性廃棄物地層処分に関わる性能評価計算に用いるPNC-TDBのプルトニウムに関する熱力学データを表3.1~3.12に示す。なお、選定の根拠については、4章から12章にかけて記述する。

表3.1 プルトニウムの酸化還元反応および反応定数

Species	Reaction	logK	Original data
Pu ⁴⁺	master species	0	
Pu ³⁺	$\text{Pu}^{4+} + e^- \Leftrightarrow \text{Pu}^{3+}$	17.69	Capdevila and Vitorge (1995)
PuO ₂ ⁺	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - e^- \Leftrightarrow \text{PuO}_2^+$	-18.6	Rai (1984)
PuO ₂ ²⁺	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2e^- \Leftrightarrow \text{PuO}_2^{2+}$	-34.76	Rai (1984)

表3.2 プルトニウムの水和反応と反応定数

Species	Reaction	logK	Original data
PuOH ²⁺	$\text{Pu}^{4+} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ + e^- \Leftrightarrow \text{PuOH}^{2+}$	10.69	Allard (1982)
Pu(OH) ₂ ⁺	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ + e^- \Leftrightarrow \text{Pu(OH)}_2^+$	0.69	Allard (1982)
Pu(OH) ₃ (aq)	$\text{Pu}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}^+ + e^- \Leftrightarrow \text{Pu(OH)}_3(\text{aq})$	-8.81	Allard (1982)
PuOH ³⁺	$\text{Pu}^{4+} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{PuOH}^{3+}$	-0.67	Lierse and Kim (1986)
Pu(OH) ₂ ²⁺	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Pu(OH)}_2^{2+}$	-1.57	Lierse and Kim (1986)
Pu(OH) ₃ ⁺	$\text{Pu}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Pu(OH)}_3^+$	-4.30	Lierse and Kim (1986)
Pu(OH) ₄ (aq)	$\text{Pu}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Pu(OH)}_4(\text{aq})$	-9.84	Lierse and Kim (1986)
PuO ₂ OH(aq)	$\text{Pu}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} - 5\text{H}^+ - e^- \Leftrightarrow \text{PuO}_2\text{OH}(\text{aq})$	-28.33	Bennet et al. (1992)
PuO ₂ OH ⁺	$\text{Pu}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} - 5\text{H}^+ - 2e^- \Leftrightarrow \text{PuO}_2\text{OH}^+$	-40.03	Lierse and Kim (1986)
PuO ₂ (OH) ₂ (aq)	$\text{Pu}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} - 6\text{H}^+ - 2e^- \Leftrightarrow \text{PuO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$	-47.22	Lierse and Kim (1986)
PuO ₂ (OH) ₃ ⁻	$\text{Pu}^{4+} + 5\text{H}_2\text{O} - 7\text{H}^+ - 2e^- \Leftrightarrow \text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$	-59.22	Lierse and Kim (1986)
(PuO ₂) ₂ (OH) ₂ ²⁺	$2\text{Pu}^{4+} + 6\text{H}_2\text{O} - 10\text{H}^+ - 4e^- \Leftrightarrow (\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	-75.14	U data from Grenthe et al. (1992)
(PuO ₂) ₃ (OH) ₅ ⁺	$3\text{Pu}^{4+} + 11\text{H}_2\text{O} - 17\text{H}^+ - 6e^- \Leftrightarrow (\text{PuO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	-119.83	U data from Grenthe et al. (1992)

表3.3 プルトニウムの酸化物、水酸化物の加水分解反応および反応定数

Solid	Reaction	logK	Original Data
Pu(OH) ₃ (s)	$\text{Pu(OH)}_3(\text{s}) \Leftrightarrow \text{Pu}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}^+ + \text{e}^-$	-1.89	Felmy et al. (1989)
Pu ₂ O ₃ (cr,dry)	$\text{Pu}_2\text{O}_3(\text{s}) \Leftrightarrow 2\text{Pu}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} - 6\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	14	Lemire and Tremaine (1980)
PuO ₂ (cr,wet)	$\text{PuO}_2(\text{cr,wet}) \Leftrightarrow \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+$	-4.2	Kim and Kanellakopoulos (1989)
PuO ₂ (cr,dry)	$\text{PuO}_2(\text{cr,dry}) \Leftrightarrow \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+$	-7.8	Kim and Kanellakopoulos (1989)
PuO ₂ ·xH ₂ O(am)	$\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am}) \Leftrightarrow \text{Pu}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+$	-0.85	Rai (1984)
PuO ₂ OH(s)	$\text{PuO}_2\text{OH}(\text{s}) \Leftrightarrow \text{Pu}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} - 5\text{H}^+ - \text{e}^-$	23.43	Lemire and Tremaine (1980)
PuO ₂ (OH) ₂ (s)	$\text{PuO}_2(\text{OH})_2(\text{s}) \Leftrightarrow \text{Pu}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} - 6\text{H}^+ - 2\text{e}^-$	39.16	Lierse and Kim (1986)

表3.4 プルトニウムの炭酸錯体生成反応および反応定数

Species	Reaction	logK	References
PuCO ₃ ⁺	$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- + \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{PuCO}_3^+$	24.19	Allard (1982)
Pu(CO ₃) ₂ ⁻	$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- + 2\text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Pu}(\text{CO}_3)_2^-$	28.69	Allard (1982)
Pu(CO ₃) ₃ ³⁻	$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- + 3\text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	32.19	Allard (1982)
PuCO ₃ ²⁺	$\text{Pu}^{4+} + \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{PuCO}_3^{2+}$	12.3	Nitsche and Silva (1996)
Pu(CO ₃) ₂ (aq)	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Pu}(\text{CO}_3)_2(\text{aq})$	23.4	Nitsche and Silva (1996)
Pu(CO ₃) ₃ ²⁻	$\text{Pu}^{4+} + 3\text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{2-}$	30	Nitsche and Silva (1996)
Pu(CO ₃) ₄ ⁴⁻	$\text{Pu}^{4+} + 4\text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}$	32.8	Nitsche and Silva (1996)
Pu(CO ₃) ₅ ⁶⁻	$\text{Pu}^{4+} + 5\text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	33.9	Nitsche and Silva (1996)
Pu(OH) ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ + 2\text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	18.79	Yamaguchi et al. (1994)
Pu(OH) ₄ (CO ₃) ₂ ⁴⁻	$\text{Pu}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ + 2\text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Pu}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^{4-}$	-5.00	Yamaguchi et al. (1994)
PuO ₂ CO ₃ ⁻	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - \text{e}^- + \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{PuO}_2\text{CO}_3^-$	-13.48	Bennet et al. (1992)
PuO ₂ CO ₃ (aq)	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^- + \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{PuO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	-25.2	Pashaliddis et al. (1997)
PuO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^- + 2\text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	-19.76	Pashaliddis et al. (1997)
PuO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^- + 3\text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	-17.23	Pashaliddis et al. (1997)
(PuO ₂) ₂ (OH) ₃ CO ₃ ⁻	$2\text{Pu}^{4+} + 7\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow (\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_3\text{CO}_3^- + 11\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-70.52	Allard (1983)
(PuO ₂) ₃ (OH) ₃ CO ₃ ⁺	$3\text{Pu}^{4+} + 9\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow (\text{PuO}_2)_3(\text{OH})_3\text{CO}_3^+ + 15\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	-103.28	Allard (1983)

表3.5 プルトニウムの炭酸塩の加水分解反応および反応定数

Solid	Reaction	logK	References
PuOHCO ₃ (s)	$\text{PuOHCO}_3(\text{s}) + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Pu}^{4+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} + \text{e}^-$	-25.69	Am data from Silva et al. (1995)
Pu(OH) ₂ CO ₃ (s)	$\text{Pu}(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{s}) + 2\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$	-25	Cross et al. (1987)
PuO ₂ CO ₃ (s)	$\text{PuO}_2\text{CO}_3(\text{s}) \Leftrightarrow \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^-$	19.91	Pashaliddis et al. (1997)

表3.6 プルトニウムの硫酸錯体生成反応および反応定数

Species	Reaction	logK	Original Data
PuSO_4^+	$\text{Pu}^{4+} + e^- + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PuSO}_4^+$	22.19	Fuger et al. (1992)
$\text{Pu}(\text{SO}_4)_2^-$	$\text{Pu}^{4+} + e^- + 2\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{SO}_4)_2^-$	24.39	Fuger et al. (1992)
PuSO_4^{2+}	$\text{Pu}^{4+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PuSO}_4^{2+}$	7.48	Fuger et al. (1992)
$\text{Pu}(\text{SO}_4)_2(\text{aq})$	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{SO}_4)_2(\text{aq})$	11.66	Fuger et al. (1992)
$\text{PuO}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} - 4\text{H}^+ - 2e^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	-31.61	U data from Grenthe et al. (1995)
$\text{PuO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_4^{2-} - 4\text{H}^+ - 2e^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$	-30.62	U data from Grenthe et al. (1995)

表3.7 プルトニウムの硫酸塩の加水分解反応および反応定数

Species	Reaction	logK	Original Data
$\text{Pu}(\text{OH})_2\text{SO}_4(\text{cr})$	$\text{Pu}(\text{OH})_2\text{SO}_4(\text{cr}) \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	-3.17	
$\text{PuO}_2\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{PuO}_2\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}(\text{cr}) \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + \text{SO}_4^{2-} + 4.5\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2e^-$	33.17	U data from
$\text{PuO}_2\text{SO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{PuO}_2\text{SO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}(\text{cr}) \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + \text{SO}_4^{2-} + 5.5\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2e^-$	33.17	Grenthe et al. (1992)
$\text{PuO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{PuO}_2\text{SO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}(\text{cr}) \rightleftharpoons 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{PuO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	-0.831	

表3.8 プルトニウムのリン酸錯体生成反応および反応定数

Species	Reaction	logK	Original Data
$\text{PuH}_2\text{PO}_4^{2+}$	$\text{Pu}^{4+} + e^- + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{PuH}_2\text{PO}_4^{2+}$	40.252	Am data from Silva et al. (1995)
$\text{PuO}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}^+ - 2e^- + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$	-15.17	U data from Grenthe et al. (1992)
$\text{PuO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ - 2e^- + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$	-11.94	U data from Grenthe et al. (1992)

表3.9 プルトニウムのリン酸塩の加水分解反応および反応定数

Solid	Reaction	logK	Original Data
$\text{PuPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{PuPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pu}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} + x\text{H}_2\text{O}$	-24.79	Am data from Silva et al. (1995)
$\text{Pu}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{c})$	$\text{Pu}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{c}) \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + 2\text{PO}_4^{3-} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-46.63	U data from Grenthe et al. (1992)
$\text{PuO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{c})$	$\text{PuO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{c}) \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} - 2e^- - 3\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O} + \text{PO}_4^{3-}$	10.81	U data from Grenthe et al. (1992)
$(\text{PuO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{c})$	$(\text{PuO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{c}) \rightleftharpoons 3\text{Pu}^{4+} - 6e^- - 12\text{H}^+ + 10\text{H}_2\text{O} + 2\text{PO}_4^{3-}$	54.92	U data from Grenthe et al. (1992)

表3.10 プルトニウムの硝酸錯体生成反応および反応定数

Species	Reaction	logK	Original Data
PuNO_3^{2+}	$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- + \text{NO}_3^- \Leftrightarrow \text{PuNO}_3^{2+}$	19.02	Am data from Silva et al. (1995)
PuNO_3^{3+}	$\text{Pu}^{4+} + \text{NO}_3^- \Leftrightarrow \text{PuNO}_3^{3+}$	2.6	Fuger et al. (1992)
$\text{PuO}_2\text{NO}_3^+$	$\text{Pu}^{4+} - 2\text{e}^- + \text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{PuO}_2\text{NO}_3^+$	-34.46	U data from Grenthe et al. (1992)

表3.11 プルトニウムのフッ化物錯体生成反応および反応定数

Species	Reaction	logK	Original Data
PuF^{2+}	$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- + \text{F}^- \Leftrightarrow \text{PuF}^{2+}$	21.09	Am data from Silva et al. (1995)
PuF_2^+	$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- + 2\text{F}^- \Leftrightarrow \text{PuF}_2^+$	23.49	Am data from Silva et al. (1995)
PuF^{3+}	$\text{Pu}^{4+} + \text{F}^- \Leftrightarrow \text{PuF}^{3+}$	9.28	U data from Grenthe et al. (1992)
PuF_2^{2+}	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{F}^- \Leftrightarrow \text{PuF}_2^{2+}$	16.23	U data from Grenthe et al. (1992)
PuF_3^+	$\text{Pu}^{4+} + 3\text{F}^- \Leftrightarrow \text{PuF}_3^+$	21.6	U data from Grenthe et al. (1992)
$\text{PuF}_4(\text{aq})$	$\text{Pu}^{4+} + 4\text{F}^- \Leftrightarrow \text{PuF}_4(\text{aq})$	25.6	U data from Grenthe et al. (1992)
PuF_5^-	$\text{Pu}^{4+} + 5\text{F}^- \Leftrightarrow \text{PuF}_5^-$	27.1	U data from Grenthe et al. (1992)
PuF_6^{2-}	$\text{Pu}^{4+} + 6\text{F}^- \Leftrightarrow \text{PuF}_6^{2-}$	29.8	U data from Grenthe et al. (1992)
PuO_2F^+	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^- + \text{F}^- \Leftrightarrow \text{PuO}_2\text{F}^+$	-30.19	Fuger et al. (1992)
$\text{PuO}_2\text{F}_2(\text{aq})$	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^- + 2\text{F}^- \Leftrightarrow \text{PuO}_2\text{F}_2(\text{aq})$	-26.52	Fuger et al. (1992)
PuO_2F_3^-	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^- + 3\text{F}^- \Leftrightarrow \text{PuO}_2\text{F}_3^-$	-24.96	Fuger et al. (1992)

表3.12 プルトニウムの塩化物錯体生成反応および反応定数

Species	Reaction	logK	Original Data
PuCl^{2+}	$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- + \text{Cl}^- \Leftrightarrow \text{PuCl}^{2+}$	18.74	Fuger et al. (1992)
PuCl^{3+}	$\text{Pu}^{4+} + \text{Cl}^- \Leftrightarrow \text{PuCl}^{3+}$	2.00	Fuger et al. (1992)

4. プルトニウムの酸化還元反応

プルトニウムの化学種に対する熱力学的な状態量であるエンタルピー、エントロピー、生成自由エネルギー、標準酸化還元電位を測定する試みは古くから行われている。特に、金属プルトニウム、 Pu^{3+} 、 Pu^{4+} 、 PuO_2^+ 、 PuO_2^{2+} といった化学種に対する熱力学的な状態量の測定は、溶解度が比較的高い領域で測定できること、吸光度法等によって確実に化学種を同定できること等から、信頼できる値が測定されている。研究の概要についてはAppendix Aにまとめた。また、プルトニウムの溶液中での性質について、その概要をAppendix Bにまとめた。

4.1 Pu^{3+}

本論で用いる Pu^{3+} の平衡定数は4.1式によって定義される反応を基準にして導かれる。



Pu^{4+} 、 Pu^{3+} の生成標準エネルギーはFuger and Oetting (1976)より、それぞれ-481.8kJ/mol、-578.9kJ/molと得られており、これらの値から得られる平衡定数は、 $\log K(\text{Pu}^{3+})=17.0$ となる。また、Capdevila and Vitorge (1995)で得られた $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ の標準酸化還元電位から導くことのできる平衡定数は、 $\log K(\text{Pu}^{3+})=17.69$ となる (Appendix C)。これらの値は、 $I=0$ へ外そうして計算を行っている。

Fuger and Oetting (1976)の熱力学データは $\text{PuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(c)$ の熱力学データを基準とした計算値であり、計算過程が複雑であるものの、信頼性の高い値が得られている。一方Capdevila and Vitorge (1995)は1M HClO_4 下で取得した酸化還元電位を用いており、活量補正にSpecific Ion Interaction Theory (S.I.T.)を用いており、妥当な値であると考えられる。

本論で用いる熱力学データは、溶液中のプルトニウムの溶解度評価に用いるデータであるため、 Pu^{4+} 、 Pu^{3+} の酸化還元反応については、Capdevila and Vitorge (1995)で得られた反応定数を用いることとする。

4.2 Pu^{4+}

PNC-TDBでは、すべてのPuの化学反応を Pu^{4+} を用いて記述する。

4.3 PuO_2^+

本論で用いる PuO_2^+ の平衡定数は4.2式によって定義される反応を基準にして導かれる。



Fuger and Oetting (1976)では、 Pu^{4+} 、 PuO_2^+ の生成標準エネルギー (-481.8kJ/mol、-850.2 kJ/mol) から平衡定数を、 $\log K(\text{PuO}_2^+)=18.6$ とした。一方、Rai(1984)では、 $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ の溶解実験から $\log K(\text{PuO}_2^+)=18.6$ と導いている。この値はFuger and Oetting (1976)の値とは、独立した実験から得られた値である。

Rai(1984)では、 $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の溶解度実験から、溶媒抽出法によって Pu^{4+} 、 PuO_2^+ の濃度をそれぞれ決定し、溶解度積を得ている。Rai(1984)の実験は、各化学種の濃度、pH、 p_e の記述も詳細であり、現段階では最も信頼できるといえる。一方、Fuger and Oetting (1976)では PuO_2^+ の生成標準エネルギーを算出する際に NpO_2^+ のエントロピーを用いる等の操作を行っている。両データは偶然にも同様の値を示したが、本論では4.2式による PuO_2^+ の平衡定数はRai(1984)で得られた値を用いる。

4.4 PuO₂²⁺

本論で用いるPuO₂²⁺の平衡定数は4.3式によって定義される反応を基準にして導かれる。



Fuger and Oetting (1976)は、Pu⁴⁺、PuO₂²⁺の生成標準エネルギー (-481.8kJ/mol、-757.3 kJ/mol) から4.3式の平衡定数を、logK(PuO₂²⁺)=34.9と求めた。一方、Rai (1984)では実験からlogK(PuO₂²⁺)=34.76と求めた。Rai(1984)の実験は、各化学種の濃度、pH、peの記述も詳細であり、現段階では最も信頼できるといえる。このため、本論では4.3式によるPuO₂²⁺の平衡定数はRai(1984)で得られた値を用いる。

Puの酸化還元反応の研究としては、この他にCapdevila and Vitorge (1995)が上げられる。Capdevila and Vitorge (1995)で得られた標準酸化還元電位から、4.4式の平衡定数(logK)は-15.85となる。



一方、Rai (1984)、Fuger and Oetting (1976)で得られた値を用いると、4.4式の平衡定数(logK)はそれぞれ-16.16、-16.28となる。4.1項で議論した通り、Capdevila and Vitorge (1995)の実験も正確であるが、Capdevila and Vitorge (1995)では、Pu⁴⁺とPuO₂⁺、PuO₂²⁺の反応についての記載がなく、4.2式及び4.3式の平衡定数を求めるためにはどちらか片方の式でRai (1984)またはFuger and Oetting (1976)の値を用いることとなる。本論では、熱力学データの整合性の観点から、PuO₂²⁺の平衡定数についても、PuO₂²⁺の平衡定数と同様にRai (1984)の値を用いることとする。

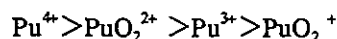
4.5 PNC-TDBで用いるプルトニウムの酸化還元反応および反応定数

PNC-TDBで用いるプルトニウムのPu³⁺、Pu⁴⁺、PuO₂⁺、PuO₂²⁺の酸化還元反応および反応定数を表4にまとめる。

表4 各反応式におけるPu³⁺、Pu⁴⁺、PuO₂⁺、PuO₂²⁺の平衡定数

Reaction	logK	References
$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pu}^{3+}$	17.69	Capdevila and Vitorge (1995)
Pu^{4+}	-	(master species)
$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PuO}_2^+ + 4\text{H}^+ + \text{e}^-$	-18.60	Rai (1984)
$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PuO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-34.76	Rai (1984)

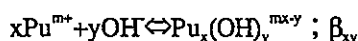
Puイオンの安定性は次の順で、各イオンの有効電荷に従う(Choppin, 1983)。



PuO₂²⁺イオンがPu³⁺よりも大きな有効電荷を持つという事実は、(O-Pu-O)²⁺イオンが直線的に配置しているため、その赤道方向側に電荷が強くなるということによって解釈されている。このような効果はPuO₂⁺とPuO₂²⁺の有効電荷がそれぞれ+2.3±0.2、+3.3±0.1であるという結果からも裏付けられている(Choppin, 1983; Wadt, 1981)。

5. 水和反応

水和反応は天然水中のすべてのアクチノイドイオンについて共通な基本的特性である。プルトニウムの水和反応で一般的に考えられている反応は以下の反応である。



ここで、 x と y は1以上の様々な整数値をとる。

このような水和反応は、一般に溶解度実験等から導くことがほとんどであるが、近年、Unified Theory (Brown and Sylva, 1987, Brown and Wanner, 1987)、Hard Sphere Model (Moriyama, 1994)等の理論的なアプローチも行われてきている。Pu(III)、Pu(IV)は低次の加水分解種（例えば PuOH^{2+} , $\text{Pu}(\text{OH})_2$ ）の存在は実験等から推定されているものの、高次の加水分解種（例えば $\text{Pu}(\text{OH})_5$ ）については議論が多く、Baes and Mesmer (1976); Allard et al. (1984)ではその反応を考慮しているものの、Bernkopf and Kim (1984); Lierse and Kim (1986)ではその存在は考慮されていない。このような議論の背景には高pH側で溶解度が上昇する現象が純粋な加水分解反応によって生じるのか、炭酸錯体生成影響で生じるのかが明確でないことが挙げられる。ただし、Pu(V)とPu(VI)は負の電荷を持つ水和生成物を形成するということが実験的に推定されている(Kim et al., 1984; Lierse and Kim., 1986)。この場合、水酸基がプルトニウムのまわりに配位するのではなく、ジオキソイオンを配して錯体が形成される。プルトニウムについてはさらに多核イオン種 (polynuclear species) の形成もPu(V)を除くすべての酸化状態、Pu(III), Pu(IV), Pu(VI)で知られている(Allard et al., 1984)。

5.1 Pu(III)の水和反応

放射性廃棄物の地層処分を行う深部地下環境では酸素濃度が低いこと、オーバーパック等の腐食が生じること等から、強い還元状態となることが考えられるため、Pu(III)の水和反応は重要となる。

5.1.1 Pu(III)の酸化物・水酸化物

(1) $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$

$\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$ は還元環境下でかつアルカリ領域での地下水とガラス固化体が接触した場合には最も重要な固相と考えられる。以下の式で定義される $\text{Pu}(\text{OH})_3$ の反応定数はさまざまな研究者により得られており、その $\log K$ は19.7~27までの間でばらついている。



このように反応定数がさまざまな値を取る背景には、実験条件の制御および溶存化学種の特が困難であることがあげられる。また、これらの値は基本的にはBusey and Cowan (1950)のデータを基準に計算を行っている。彼らは PuCl_3 溶液からNaOH滴定により、 $\text{Pu}(\text{OH})_3$ の沈殿を得ている。

$^{239}\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$ の溶解度はRai et al.(1987)によって研究されている。これと同じデータを用いた解析は、Felmy et al. (1989)によって行われている。この実験は $23 \pm 2^\circ\text{C}$ で行われ、還元剤として $\text{Fe}(\text{s})$ 粉末を用いている。溶解度は、未飽和側から測定されており、 $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$ はPu(III)溶液をpH12に調整し、生成した沈殿物を回収して作製した。本研究では、この固相の溶解度実験を行い、プルトニウム濃度がpH 6~8にかけて、 $10^{-4} \sim 10^{-10} \text{ mol/l}$ に減少することと、TTA抽出により、溶液中のプルトニウムの価数が3価または4価であることから、5.1.1.1式の反応が生じていることを推定した。このときの $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$ の加水分解反応定数を化学ポテンシャルから導いている。ただし、X線による固相の同定は行っていない。Felmy et al. (1989)では、5.1.1.1式の $\log K = -26.29$ と求めた。なお、本反応定数を得るにあたって、Pitzer

model (Pitzer, 1991)による活量補正を行い、I=0の値を計算している。



Felmy et al. (1989)で得られた反応定数を5.1.1.2式に換算すると、logK=15.8と計算される。一方、Busey and Cowan (1950)は²³⁹Pu(OH)₃(s)の溶解度実験から5.1.1.2式のlogK=19.7と導いた。

Felmy et al.(1989)で得られたlogKは、Lemire and Tremaine(1980)で推定された値と大きく異なる結果となった。しかし、ランタニド(III)、アクチニド(III)水酸化物で得られている加水分解反応定数は、むしろFelmy et al.(1989)で得られた値に近い。ランタニド(III)、アクチニド(III)水酸化物で得られている加水分解反応定数を表5.1.1.1に示す。Felmy et al.(1989)で得られたlogKについては、若干議論が残るものの、他に信頼すべきデータが存在しないこと、他のランタニド(III)、アクチニド(III)水酸化物で得られている加水分解反応定数と近いことから、Pu(OH)₃(s)の平衡定数はPNC-TDBではFelmy et al.(1989)の値を用いることとする。

PNC-TDBで用いるPu(OH)₃(s)の水和反応および反応定数を表5.1.1.2に示す。

表5.1.1.1 ランタニド(III)、アクチニド(III)水酸化物の加水分解定数

Reaction	logK	I	活量補正	References
$\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	15.80	0	Pitzer	Felmy et al. (1989)
$\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	19.70		unknown	Busey and Cowan (1950)
$\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	22.00	0		Lemire and Tremaine(1980)
$\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Sm}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	16.40	0	Davies	澁谷・油井(1998)
$\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Nd}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	16.00	0	Davies	牧野他(1993)
$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	17.50	0	Pitzer	Rai et al. (1983)
$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	15.20	0	SIT	Silva et al. (1995)

Pitzer; Pitzer model (Pitzer, 1991)、Davies; Daviesの補正式 (Davies, 1962)、SIT; Specific Ion interaction theory (Grenthe et al. 1992)をそれぞれ用いた

表5.1.1.2 PNC-TDBで用いるPu(OH)₃(s)の加水分解定数

Reaction	logK	Reference
$\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + \text{e}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	-1.89	This compilation

(2)Pu₂O₃(cr,dry)

Pu₂O₃(cr,dry)の溶解度測定データは存在しないが、標準生成自由エネルギーおよびエントロピーはChereau et al.(1977)で得られている。彼らは1100℃でPu₂O₃を焼成し、その熱量から標準生成自由エネルギーおよびエントロピーを求めている。これらの値を表5.1.1.3に示す。Lemire and Tremaine(1980)はChereau et al.(1977)の値から、25℃での反応定数を5.1.1.3式からlogK=48と求めている。



表5.1.1.3 Pu₂O₃(s)の熱力学データ

固相	$\Delta_f G_m^0$	S_m^0	References
Pu ₂ O ₃ (cr,dry)	-1594	127	Chereau et al.(1977)
Am ₂ O ₃ (cr,dry)	-1613.32	160.0	Silva et al. (1995)

(比較のために、Am₂O₃(cr,dry)の熱力学データを併記した)

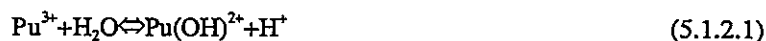
本データは、実験的にも信頼できる値であるため、PNC-TDBでは、Pu₂O₃(cr,dry)の熱力学データは Lemire and Tremaine(1980)およびChereau et al.(1977)で得られた熱力学データから計算することとする。PNC-TDBで用いる値を表5.1.1.4に示す。

表5.1.1.4 PNC-TDBで用いるPu₂O₃(cr,dry)の熱力学データ

Reaction	logK	References
Pu ₂ O ₃ (cr,dry) ⇌ 2Pu ⁴⁺ + 3H ₂ O + 2e ⁻ - 6H ⁺	14	Lemire and Tremaine(1980), Chereau et al.(1977)

5.1.2 Pu(III)の加水分解種

Pu(III)の加水分解種は、さまざまな研究者によって議論されている。一般的にはPu(III)の加水分解種の反応定数は主に5.1.2.1式によりPu(OH)²⁺について得られている。



この他にPu(OH)₂⁺, Pu(OH)₃(aq), Pu(OH)₄⁻, Pu₂(OH)₂⁴⁺, Pu₃(OH)₅⁴⁺の存在も考慮されている。



5.1.2.1, 5.1.2.2式によるPu(III)の加水分解種の生成定数を表5.1.2.1, 5.1.2.2にそれぞれ示す。

表5.1.2.1 Pu(OH)²⁺の生成定数 (5.1.2.1式)

logK	Medium	References
-6.95	I=0	Rai and Serne (1977)
-8	I=0	Lemire and Tremaine (1980)
-7.5	I=0	Wanner (1986)
-7.37	I=0.069	Kraus and Dam (1949)
-7.22	I=0.069	Fuger et al. (1980)
-3.8	I=0.2	Fuger et al. (1980)
-5.54	1M NaClO ₄	Nair et al. (1982)
-3.8	0.1M (H,Li)ClO ₄	Hubert et al. (1976)
-3.8	0.2M LiClO ₄	Hubert et al. (1975)

表5.1.2.2 Pu(III)の加水分解種の生成定数 (5.1.2.2式)

logβ _{mn}					Medium	References
logβ ₁₁	logβ ₁₂	logβ ₁₃	logβ ₁₄	logβ ₂₂		
7					I=0	Smith and Martell (1976)
7.2	14	19	24	16	I=0	Allard and Beall (1978)
7.2	12.1	16.7	20.2	16	I=0	Allard et al. (1980)
6.7					I=0	Jensen (1982)
6.5	11.5	15.5	19	14	I=0	Allard (1982)

Pu(III)の加水分解種については中性～高pH領域でPu(IV)が安定となるため、実験的にPu(III)の加水分解反応を評価することは困難である。これらの加水分解種は現段階ではその同定が不可能であるためモデル化によって推定されている。このため、Nair et al., (1982)ではPuOH²⁺のみを、Felmy et al.(1989)では加水分解種を考慮しない結果となった。Allard (1982)はフィッティングから得られた値である。Nair et al. (1982)では、pH3.5～6にかけてPu(III)の溶解挙動をpH滴定法で調べ、5.1.2.1式のPu(OH)²⁺の生成定数(logK)を-5.54と得ている。なお、本実験では、イオン強度はNaClO₄を用いて1.0に調整し、25℃で行っている。同様に、Kraus and Dam (1949)でも滴定法を用い、I=0.069の溶液中でlogK=-7.37を得ている。さらに、Hubert et al., (1975)では、溶媒抽出を用いてI=0.2、23℃でlogK=-3.8を得ている。

Felmy et al.(1989)では、pH6～13にかけて、Pu(OH)₃(s)の溶解挙動を調べたが、pH6～8にかけてPu(III)の加水分解種を推定していない。これは、観察されたプルトニウム濃度の対数をY軸に、pHをX軸にプロットした時の傾きが本領域で-3となることから、本領域ではPu³⁺が支配的であると考察している。Felmy et al.(1989)では、化学種の同定を溶媒抽出(TTA)を用いて行っているが、Pu(III)、Pu(IV)の分離までは至っておらず、実験値だけではPu(OH)³⁺が支配化学種であることも推定できる。しかし、Felmy et al.(1989)では、Ehが約-300mVでありPu(III)が安定である点、Pu(IV)では本領域ではさらに溶解度が低いことから本実験系ではPu(III)が支配的であると推定している。なお、pH8～13の領域では、プルトニウム濃度が低いいため、化学種に関する議論は行われていない。

Pu(III)の加水分解反応 (5.1.2.3式) について得られた平衡定数を、Am(III)、Nd(III)、Sm(III)について得られたものと比較した結果を表5.1.2.3に示す。Allard (1982)の値は、Am(III)、Nd(III)、Sm(III)と比較しても妥当な値であると考えられる。Pu(III)の加水分解種の生成定数は、実験的には信頼性の高いデータが得られていないものの、Am(III)、Nd(III)、Sm(III)の挙動から考えて、加水分解種の生成定数を定義することが妥当であると考えられる。このため、本論では、Pu(III)の加水分解種の生成定数にAllard (1982)の値を暫定的に用いるものとする。ただし、高次の加水分解種についてはAm(III)、Nd(III)、Sm(III)の知見からも確認されていないため、Pu(OH)₄については、PNC-TDBでは用いないものとする。

PNC-TDBで用いるPu(III)の加水分解反応 (5.1.2.4式) の反応定数を表5.1.2.4に示す。表中には、Unified theory (Brown and Wanner, 1987)によって計算された理論値も参考までに示す。Pu(III)の加水分解反応は、Unified theoryによって計算された理論値と比較的よい一致を示している。

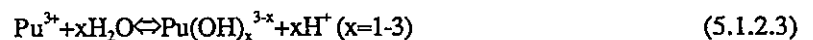


表5.1.2.3 代表的なアクチニド、ランタニド(III)の加水分解種の生成定数 (5.1.2.3式)

	MOH ²⁺	M(OH) ₂ ⁺	M(OH) ₃ (aq)	M(OH) ₄ ⁻	References
Pu(III)	-7.0	-17.0	-26.5	-37.0	Allard (1982)
Am(III)	-6.4	-14.1	-25.7		Silva et al., (1995)
Nd(III)	-7.6	-14.3	>-24.9		牧野他(1993)
Sm(III)	-7.2	>-15	-24.9		澁谷・油井(1998)

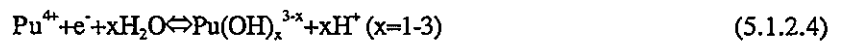


表5.1.2.4 Pu(III)の加水分解種の生成定数 (5.1.2.3式)

PuOH ²⁺	Pu(OH) ₂ ⁺	Pu(OH) ₃ (aq)	References
10.69	0.69	-8.81	This compilation
9.46	0.94	-8.43	Brown and Wanner(1987)

5.2 Pu(IV)の水和反応

5.2.1 Pu(IV)の酸化物・水酸化物

(1)PuO₂(cr,dry)

PuO₂(cr,dry)の加水分解反応は5.2.1.1式で一般に表現されている。PuO₂(cr,dry)は乾式で焼成された固相として安定であり、熱力学的な諸量が測定しやすいことから、従来から生成自由エネルギーを用いた計算が多くなされてきた。5.2.1.1式についての溶解度積の値を表5.2.1.1に示す。これらの値はそれぞれの測定者ではほぼ一致した値となっている。しかし、溶解度実験から得られた値は生成自由エネルギーから求めた値と3桁近く離れていることが指摘された(Kim and Kanellakopoulos(1989))。



表5.2.1.1 PuO₂(cr,dry)の溶解度積 (5.2.1.1式)

logK _{sp}	Medium	References
-63.00	I=0 (計算)	Lemire and Tremaine(1980)
-64.00	I=0 (計算)	Lierse and Kim(1986)
-62.50	I=0 (計算)	Baes and Mesmer(1976)
-63.29	I=0 (計算)	Kim (1986)
-63.30	I=0 (計算)	Katz et al.(1986)
-64.10	I=0 (溶解度実験から計算)	Schramke et al., (1989)
-60.20	I=0 (溶解度実験から計算)	Kim and Kanellakopoulos(1989)
-63.80	I=0 (計算)	Kim and Kanellakopoulos(1989)

Kim and Kanellakopoulos(1989)では溶液中の化学種の同定を行い、溶液中にPu⁴⁺、PuO₂²⁺の他にPu³⁺が共存していることを確認している。なお、彼らの研究では、Pu(IV)コロイドは検出できなかった。一方、Rai and Ryan (1982)では、PuO₂(cr,dry)は25℃の溶液中で表面がアモルファスで被覆されている可能性を指摘しており、溶解度実験からPuO₂(cr,dry)の熱力学データを導くことが困難であることを示している。
5.2.1.2式によるPuO₂の加水分解反応定数を他のアクチニドの値と共に表5.2.1.2に示す。



表5.2.1.2 アクチニド(IV)酸化物の加水分解反応定数

Solid	Reaction	logK	References
PuO ₂ (cr,dry)	PuO ₂ (cr,dry)+4H ⁺ ⇌Pu ⁴⁺ +2H ₂ O	-7.8	Kim and Kanellakopoulos(1989)
PuO ₂ (cr,wet)	PuO ₂ (cr,wet)+4H ⁺ ⇌Pu ⁴⁺ +2H ₂ O	-4.2 (溶解度)	Kim and Kanellakopoulos(1989)
UO ₂ (cr,dry)	UO ₂ (cr,dry)+4H ⁺ ⇌U ⁴⁺ +2H ₂ O	-4.85	Grenthe et al., (1992)
ThO ₂ (cr,wet)	ThO ₂ (cr,wet)+4H ⁺ ⇌Th ⁴⁺ +2H ₂ O	1.8	Rai et al. (1997)
NpO ₂ (s)	NpO ₂ (s)+4H ⁺ ⇌Np ⁴⁺ +2H ₂ O	-2.68	Benson and Teague (1980)

熱容量から求めたPuO₂(cr,dry)の熱力学データは、各研究者でほぼ同じ値を示しており、信頼できるものと考えられる。しかし、同じアクチニド(IV)酸化物の加水分解反応定数と比較すると大きく異なる結果となった。PuO₂(cr,wet)の熱力学データについては、実験条件が明記されていて固相も同定されているKim and Kanellakopoulos(1989)の値が妥当であると考えられる。しかし、Kim and Kanellakopoulos (1989)では溶解度実験と熱力学的に求めた値が3桁近く異なることが指摘されている。これは乾式で作成されたPuO₂(cr,dry)の表面が溶液中で変化してPuO₂・xH₂O(am)になっていることが原因であると考えられる。よって、乾式で得られた熱力学データを用いて溶解度を評価することは困難である。このため、PNC-TDBでは溶液中で用いる値として、Kim and Kanellakopoulos(1989)で得られたlogK=-4.2も参考値 (PuO₂(cr, wet))として登録することを推奨する。

(2)Pu(OH)₄(am)またはPuO₂・xH₂O(am)

Pu(OH)₄(am)の溶解度積および溶解度は多くの研究者によって測定されている。しかし、Pu(OH)₄(am)の溶解度積は10⁻⁴⁸ から10^{-62.5} とかなり異なった値が設定されておりそれぞれの研究者同士でもこの原因について議論されてきている(Baes and Mesmer, 1976; Rai, 1984; Liese and Kim, 1986)。溶解度積は特に溶解度の実験から得られる正確な加水分解種生成の平衡定数の測定に必要な基本量である。溶解度積が正確に設定されないため、そこから得られる加水分解種の生成反応定数に大きな影響をおよぼしている。

Pu(IV)の水酸化物または水和物は、溶解生成物として観察されるものの、X線回折等による同定ができないことからその構造はよくわかっていない。このためこの溶解生成物はPu(OH)₄(am)またはPuO₂・xH₂Oと表記されることが多い。本論ではこれらの溶解生成物をPuO₂・xH₂O(am)と統一して表記する。実験によって得られたPuO₂・xH₂Oの5.2.1.3式による溶解度積を表5.2.1.3に示す。

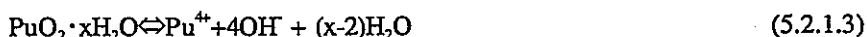


表5.2.1.3 PuO₂·xH₂O(am)の溶解度積 (溶解度実験からの算出)

logKsp	Medium	References
-55.10	0.062M HCl	Kasha(1949)
-55.20	0.052M HClO ₄	Kasha(1949)
-50.17	pH=3.0	Davydov(1967)
-54.70	pH=1.5	Davydov(1967)
-47.30	pH=0.54-3.5	Perez-Bustamante(1965)
-56.30	pH=0.54-3.5	Perez-Bustamante(1965)
-56.85	pH=0.5-4.9、I=0 (計算)	Rai(1984)
-51.80	1×10 ⁻³ M CaCl ₂	Rai et al.(1980)
-53.70	pH=1.38, 1M NaClO ₄	Lierse and Kim(1986)
-57.85	I=0 (計算)	Kim and Kanellakopoulos(1989)

これらの実験は、Kim and Kanellakopoulos(1989)を除いてすべて大気下で行っている。これらの中で、Kasha(1949)はプルトニウムの酸化状態を測定し、計算によってlogKspを求めている。しかし、これらの値は1点のデータのみ(各pH=1.2, 1.3)で測定し、しかもイオン強度の補正を行っていない。Perez-Bustamante(1965)では溶液中のPuの酸化状態を測定せずにすべてPu(IV)として計算を行っている。この仮説についてはRai et al.(1980)では大気下ではpH4.8の領域でPuO₂⁺が存在することが指摘しているため、一概には当てはまらないと考えられる。Rai(1984)およびLierse and Kim(1986)、Kim and Kanellakopoulos(1989)では、溶媒抽出(TTA)によって、溶液中のPuの酸化状態を押さえている。特にKim and Kanellakopoulos (1989)ではアルゴン雰囲気下で実験を行っているため、炭酸等の影響が少ないと考えられる。さらに、分光分析によって溶液中のspeciationも行っており、Pu⁴⁺、Pu(IV)コロイドの存在を確認し、若干のPuO₂²⁺の存在を確認している。彼らの実験ではPu³⁺、PuO₂⁺は確認されていない。Rai(1984)では孔径1.8nmのフィルターでろ過を行っているが、コロイドは確認されていない。

PuO₂·xH₂O(am)の熱力学データに関しては、実験条件が詳細であるKim and Kanellakopoulos (1989)、Rai (1984)のデータがそれぞれ信頼できると考えられる。しかし、両者のデータは1桁近く異なっている。Kim and Kanellakopoulos (1989)では、この違いはコロイド生成の影響によるものとしている。Kim and Kanellakopoulos (1989)では1nmのフィルターで分離し、さらに吸光度によってコロイドを定量している。試験期間は45日である。一方Rai (1984)では1.8nmのフィルターで分離し、試験期間は83日である。これらの結果から、ろ過孔径が小さくコロイドの影響を除去したKim and Kanellakopoulos (1989)の値がより信頼性が高いと考えられる。しかし、地層処分性能評価のために圧縮ベントナイト中のPuの挙動を評価する上では、保守性を重視する必要がある。よって、PNC-TDBでは、より高い溶解度を導く、Rai (1984)の値を用いることを推奨する。

プルトニウムとその他のアクチニド(IV)の水酸化物の溶解度積を表5.2.1.5に示す。これらの結果から、アクチニド(IV)の水酸化物の溶解度積はそれぞれ大きく異なり、この結果だけからはアクチニド(IV)間の類似性は確認できない。この点についてはイオン半径依存性で経験的に説明されている(Rai, 1997)が、理論的には解明されていない。

表5.2.1.5 アクチニド(IV)水和酸化物の溶解度積

Solid	Reaction	logKsp	References
$\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + 4\text{OH}^-$	-56.85	Rai (1984)
$\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 4\text{OH}^-$	-53.45	Rai et al., (1997)
$\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Th}^{4+} + 4\text{OH}^-$	-45.5	Felmy et al. (1991)
$\text{NpO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{NpO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Np}^{4+} + 4\text{OH}^-$	-54.5	Rai et al., (1987)

5.2.2 Pu(IV)の加水分解種

Pu(IV)の加水分解種は、さまざまな研究者によって議論されている。一般的にはPu(IV)の加水分解種の平衡定数は主に5.2.2.1式による $\text{Pu}(\text{OH})^{4-x}$ ($x=1-4$)について得られている。また一部の研究者では $\text{Pu}(\text{OH})^{4-x}$ ($x=5,6$)についても考慮しているが、このような加水分解種は実験からは確認されていない。5.2.2.1, 5.2.2.2式の反応定数について実験的に得られている値を表5.2.2.1, 5.2.2.2にそれぞれ示す。



表5.2.2.1 Pu(IV)加水分解種の生成定数 (5.2.2.1式)

logK ₁	logK ₂	logK ₃	logK ₄	logK ₅	Medium	References
13.2	25	36	45	52	I=0	Allard and Beall (1978)
13.7	25.7	36.7	46.5	55	I=0	Allard et al. (1980)
13.6	26.8	37.5	45.2		I=0	Jensen (1982)
13.5	25.5	36.5	46.5	51	I=0	Allard (1983)
12.14					I=0.5	Smith and Martell (1976)
12.30	24.40	35.10	43.30		I=1.0	Lierse and Kim (1986)
12.48	24.28	35.53	46.43		3M HClO ₄	Pazukhin and Kudryatsev (1990)

表5.2.2.2 Pu(IV)加水分解種の生成定数 (5.2.2.2式)

$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_3$	$\log\beta_4$	$\log\beta_5$	Medium	References
-0.5	-2.3	-5.3	-9.5	-15	I=0	Baes and Mesmer (1981)
-1	-2	-5	-9	-15	I=0	Lemire and Tremaine (1980)
0.11	-0.18	-3.28	-9.48		I=0	Cowan et al. (1985)
-0.5	-2.5	-5.5	-9.5	-19	I=0	Wanner (1986)
-1.27					I=2	Rai and Serne (1977)
-1.26					I=2	Cleveland (1979)
-0.5					I=2	Baes and Mesmer (1981)
-1.48					0.06M HClO ₄	Cleveland (1968)
-1.96					0.19M HClO ₄	Cleveland (1968)
-1.6					0.5M (Na,K,H)ClO ₄	Kraus and Nelson (1950)
-1.65					0.5M (Na,K,H)Cl	Kraus and Nelson (1950)
-1.57					0.5M HClO ₄	Nitsche and Silva (1996)
-1.51					1M (Na,H)ClO ₄	Rabideau and Lemons (1951)
-0.45	-0.75	-3.3	-6.3		1M (Li,H)ClO ₄	Metivier and Guillaumont (1972)
-1.55					1.11M NaClO ₄	Hindman (1949c)
-1.26					2M (Li,H)ClO ₄	Rabideau (1957)
-1.063					2M (Li,H)HClO ₄	Rabideau (1957)
-1.9					2M NaClO ₄	Rabideau and Kline (1960)
-1.64	-3.92	-6.73	-10.01	-13.73	I=0 (U.T.)	Brown and Wanner (1987)

U.T.; Unified Theoryによる計算値

Lierse and Kim (1986)はアルゴン雰囲気制御下で、1M NaClO₄溶液中でこれらのデータを取得しており、溶存化学種の酸化状態の推定に吸収スペクトル測定を行っている。また、固液分離については、220nmのフィルターを用いている。彼らの実験ではコロイドの影響評価および正確な化学種の同定は行っていない。Pu(IV)の加水分解反応に関する研究では、大気中の炭酸ガスの影響を排除する必要があるがLierse and Kim (1986)のデータは唯一雰囲気制御下で慎重におこなわれているため、現段階ではLierse and Kim (1986)のデータを用いることが妥当であると考えられる。

本論では、Lierse and Kim (1986)の値を元に、SITによる活量補正を行った (Appendix D参照)。Pu(IV)加水分解種の生成定数を表5.2.2.3に示す。Pu(OH)₅⁻、Pu(OH)₆²⁻、Pu₂(OH)₂⁶⁺、Pu₂(OH)₃⁵⁺、Pu₂(OH)₄⁴⁺、Pu₂(OH)₅³⁺については実験的な知見が得られていないことから、現段階ではPNC-TDBでは考慮しないものとする。

表5.2.2.3 PNC-TDBで用いるPu(IV)の加水分解種の生成定数

反応式	logK	References
$\text{Pu}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})^{3+} + \text{H}^+$	-0.67	This compilation
$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	-1.57	This compilation
$\text{Pu}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_3^+ + 3\text{H}^+$	-4.30	This compilation
$\text{Pu}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq}) + 4\text{H}^+$	-9.84	This compilation

5.3 Pu(V)の水和反応

5.3.1 Pu(V)の酸化物・水酸化物

(1) $\text{PuO}_2\text{OH}(\text{s})$

$\text{PuO}_2\text{OH}(\text{s})$ の標準生成自由エネルギーはKraus and Nelson(1948)によって水溶液中の沈殿生成実験から-1056 kJ/molと得られている。Lemire and Tremaine(1980)はこの値を用いて5.3.1.1式のlogK=5と導いている。



本データについては、Kraus and Nelson(1948)のデータのみであるため、PNC-TDBでは本データを使用するものとする。4.3.2章より $\text{Pu}^{4+}(\text{aq})$ の標準生成自由エネルギー $\Delta_f G^\circ = -478.35 \text{ kJ/mol}$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ の標準生成自由エネルギー $\Delta_f G^\circ = -237.14 \text{ kJ/mol}$ を用いて、5.3.1.2式のlogK=23.43と計算できる。



$\text{PuO}_2\text{OH}(\text{s})$ の平衡定数について、他のアクチニドと比較した結果を表5.3.1.2に示す。これらの結果、 $\text{PuO}_2\text{OH}(\text{s})$ の溶解挙動は、 $\text{NpO}_2\text{OH}(\text{s})$ 、 $\text{UO}_2\text{OH}(\text{s})$ と性質が類似していることが分かる。

表5.3.1.2 アクチニド(V)水酸化物の加水分解反応定数

Reaction	logK	References
$\text{PuO}_2\text{OH}(\text{s}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{PuO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	4.83	This compilation
$\text{NpO}_2\text{OH}(\text{s}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NpO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	4.9	Allard (1983)
$\text{UO}_2\text{OH}(\text{s}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{UO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	5.0	Allard (1983)

5.3.2 Pu(V)の加水分解種

Pu(V)の加水分解種としては $\text{PuO}_2\text{OH}(\text{aq})$ 、 $\text{PuO}_2(\text{OH})_2^-$ が得られている。Pu(V)はpH<8の広範囲にわたって PuO_2^+ が安定であることが知られており (Baes and Mesmer (1976))、加水分解反応はそれよりも高いpH領域で生じる。Kraus and Nelson(1948)では、滴定法によって $\text{PuO}_2\text{OH}(\text{aq})$ の生成定数を見積もっている。Bennet et al. (1992)では、光音響分光分析 (PAS) 法を用いてPu(V)加水分解種の同定を行うと共に、生成定数を見積もっている。Allard et al., (1980)では、溶解度曲線からさらに $\text{PuO}_2(\text{OH})_2^-$ について推定を行っている。しかし、Bennet et al. (1992)では $\text{PuO}_2(\text{OH})_2^-$ については実験的な確証を得ていない。5.3.2.1式、5.3.2.2式による $\text{PuO}_2\text{OH}(\text{aq})$ 、 $\text{PuO}_2(\text{OH})_2^-$ の生成定数を表5.3.2.1, 5.3.2.2に示す。



表5.3.2.1 Pu(V)加水分解種の生成定数 (5.3.2.1式)

$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	Medium	References
5	10	H ₂ O	Allard and Beall (1978)
4.3	9	H ₂ O	Allard et al. (1980)
4.3		H ₂ O	Jensen (1982)
4.3		H ₂ O	Allard (1983)

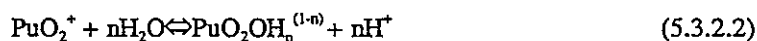


表5.3.2.2 Pu(V)加水分解種の生成定数 (5.3.2.2式)

$\log\beta_1$	Medium	References
-9.7	H ₂ O	Baes and Mesmer (1981)
-9.7	H ₂ O	Rai and Serne (1977)
-10	H ₂ O	Lemire and Tremaine (1980)
-9.7	H ₂ O	Wanner (1986)
-9.49	I=0.026	Cleveland (1979)
<-9.7	I=0.03	Kraus and Nelson (1949)
-9.7	I=0.03	Cleveland (1979)
-9.73	I=0	Bennet et al. (1992)

これらの値を、Np(V)で得られている加水分解種の生成定数と比較した結果を表5.3.2.3に示す。Pu(V)で得られている加水分解種の生成定数はNp(V)で得られている値よりも大きい値となった。Pu(V)の加水分解反応についてはBennet et al. (1992)で得られた値が実験手法の妥当性から最も信頼性が高いため、PNC-TDBで用いるPu(V)の加水分解反応についてはBennet et al. (1992)で得られた値から算出するものとし、値を表5.3.2.4に示す。

表5.3.2.3 Pu(V)とNp(V)の加水分解種の生成定数

Reaction	$\log K$	References
$\text{PuO}_2^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{OH}(\text{aq})$	4.27	Bennet et al. (1992)
$\text{NpO}_2^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NpO}_2\text{OH}(\text{aq})$	2.5	Lierse and Kim (1986)
$\text{NpO}_2^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NpO}_2\text{OH}(\text{aq})$	2.48	Yamaguchi et al. (1991)

表5.3.2.4 PNC-TDBで用いるPu(V)の加水分解種の生成定数

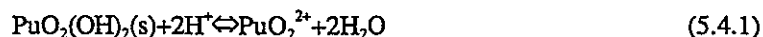
Reaction	$\log K$	Reference
$\text{Pu}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{OH}(\text{aq}) + 5\text{H}^+ + \text{e}^-$	-28.33	This compilation

5.4 Pu(VI)の水和反応

5.4.1 Pu(VI)の酸化物・水酸化物

(1)PuO₂(OH)₂(s)

PuO₂(OH)₂(s)の標準生成自由エネルギーはCleveland(1970)によって-1211kJ/molと得られている。Lemire and Tremaine(1980)はこの値を用いて5.4.1式のlogK=3と求めている。一方、Lierse and Kim(1986)ではアルゴン雰囲気中で25℃で0.1M NaClO₄中でPuO₂(OH)₂(s)の溶解度実験を行い、加水分解反応定数を求めた。



Lierse and Kim(1986)の値は、実験条件が明確であるものの、溶存化学種および溶解生成物の同定は行っておらず、溶解度曲線のフィッティングによって求めている。しかし、Pu(VI)の水酸化物の熱力学データは他に存在しないため、Lierse and Kim(1986)の値を暫定的に使用することとする。PuO₂(OH)₂(s)とUO₂(OH)₂(s)の加水分解反応定数を比較した結果を表5.4.1に示す。これらの固相の溶解挙動は非常に類似していることがわかる。

表5.4.1 PuO₂(OH)₂(s)とUO₂(OH)₂(s)の加水分解定数

Reaction	logK	References
PuO ₂ (OH) ₂ +2H ⁺ ⇌PuO ₂ ²⁺ +2H ₂ O	4.4	Lierse and Kim(1986)
UO ₂ (OH) ₂ +2H ⁺ ⇌UO ₂ ²⁺ +2H ₂ O	4.94	Grenthe et al., (1992)

5.4.2 Pu(VI)の加水分解種

5.4.2.1式、5.4.2.2式でのPu(VI)加水分解種の生成定数について、表5.4.2.1、5.4.2.2にそれぞれ示す。これらの値は各研究者によって様々である。Lierse and Kim(1986)では、0.1M NaClO₄中でのPu(VI)の溶解挙動を把握し、Pu(VI)加水分解種のみかけの生成定数を導いている。Pu(VI)加水分解種については多核化学種も推定されている。



表5.4.2.1 Pu(VI)加水分解種の生成定数 (5.4.2.1式)

logβ _m							Medium	References
logβ ₁₁	logβ ₁₂	logβ ₁₃	logβ ₂₁	logβ ₂₂	logβ ₃₄	logβ ₃₅		
8.4				19.6		48.4	I=0	Smith and Martell (1976)
8.4	16	22	10	19.6	37	48.4	I=0	Allard and Beall (1978)
8.9	17.6	22	10	20.3	41	50	I=0	Allard et al. (1980)
7.9	17	21.3		20.1		49.3	I=0	Jensen (1982)
8.4	17.6	22		19.7		48.4	I=0	Allard (1983)
8.3	14.9	16.9		22.0		56.3	0.1M NaClO ₄	Lierse and Kim (1986)
8.84							I=0	Pashalidis et al. (1993)
8.69	17.58						1M NaClO ₄	Pashalidis et al. (1993)

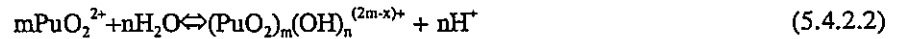


表5.4.2.2 Pu(VI)加水分解種の生成定数 (5.4.2.2式)

$\log\beta_{11}$	$\log\beta_{12}$	$\log\beta_{13}$	Medium	References
-5.3.	-11	-20.7	I=0	Hindman (1954)
-5.71			I=0	Hindman (1954)
-5.6			I=0	Baes and Mesmer (1981)
-5.3	-11.01	-20.71	I=0	Rai and Serne (1977)
3.62	-7.98	-17.68	I=0	Cleveland (1979)
<-5.6			I=0	Lemire and Tremaine (1980)
-9.7	-10.4	-20	I=0	Phillips (1982)
			I=0	Cowan et al. (1985)
-5.6	-10.2	-20	I=0	Wanner (1986)
-6.3			I=0	Schmidt et al. (1983)
-3.33	-4.05		2mM HNO ₃	Krevinskayam et al. (1959)
-3.85	-7.4		0.1M NaClO ₄	Musante and Porthault (1973)
-5.2			0.1M NaClO ₄	Okajima and Reed (1993)
-5.71			1M NaClO ₄	Kraus and Nelson (1949)
-5.97			1M NaClO ₄	Cassol et al. (1972)

Lierse and Kim(1986)の値は、実験条件が明確であるものの、溶存化学種および溶解生成物の同定は行っておらず、反応定数はフィッティングによって求めている。また、溶存化学種の酸化状態は吸光光度によって測定されている。一方、Pashalidis et al. (1993)、Okajima and Reed (1993)では、LPASを用いた測定によって第一加水分解種(β_{11})の生成定数として比較的信頼できる値を報告している。しかし、彼らの研究では β_{12} , β_{13} についての評価は行っていない。このため、現段階では、データの網羅性から、Lierse and Kim (1986)の値を暫定的にPNC-TDBに用いることとする。ただし、多核化学種 (β_{22} , β_{35}) については、他の文献と比較して6~8桁異なっており信頼性に疑問が残る。多核化学種 (β_{22} , β_{35}) の存在は一般的に認められているため、化学アナログが確認されていて信頼性の高いU(VI)の値 (Grenthe et al.1992) を暫定的に用いることとする。

5.4.2.3式によるPu(VI)加水分解種生成定数を表5.4.2.3に示す。Lierse and Kim(1986)の値はI=0.1で行われていたため、PNC-TDBではDaviesの活量補正式を用いてI=0の値に外そうした値を用いることとした。また、5.4.2.2式の形でU(VI)の加水分解種生成定数と比較した結果を表5.4.2.4に示す。Pu(VI)加水分解種生成定数は、U(VI)の加水分解生成定数と同様の値であることがわかる。

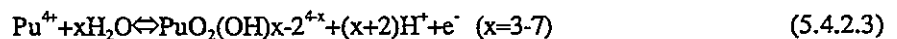


表5.4.2.3 PNC-TDBで用いるPu(VI)加水分解種の生成定数 (5.4.2.3式)

	logK	μ	活量補正	references
$\text{PuO}_2(\text{OH})^+$	-40.03*	0	Davies	This compilation
$\text{PuO}_2(\text{OH})_2$	-47.22*	0	Davies	This compilation
$\text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$	-59.22*	0	Davies	This compilation
$(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	-75.14	0	SIT	This compilation
$(\text{PuO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	-119.83	0	SIT	This compilation

* ; Lierse and Kim(1986)の値から計算

** ; Grenthe et al., (1992)のU(VI)の値から計算

表5.4.2.4 Pu(VI)加水分解種の生成定数 (5.4.2.2式で比較)

	logK	μ	活量補正	references
$\text{PuO}_2(\text{OH})^+$	-5.3	0	Davies	Lierse and Kim(1986)
$\text{PuO}_2(\text{OH})_2$	-12.5	0	Davies	Lierse and Kim(1986)
$\text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$	-24.5	0	Davies	Lierse and Kim(1986)
$\text{UO}_2(\text{OH})^+$	-5.2	0	SIT	Grenthe et al., (1992)
$\text{UO}_2(\text{OH})_2$	<-10.3	0	SIT	Grenthe et al., (1992)
$\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$	-19.2	0	SIT	Grenthe et al., (1992)

5.5 PNC-TDBで用いるプルトニウムの水和反応および反応定数

PNC-TDBで用いるプルトニウムの酸化物、水酸化物の水和反応および反応定数を表5.5.1に、加水分解種の生成反応および反応定数を表5.5.2にそれぞれ示す。なお、HATCHES ver.10 (Harwell/Nirex, 1997)で選定された値を参考までに付記する。

表5.5.1 PNC-TDBで用いるプルトニウムの酸化物、水酸化物の水和反応および反応定数

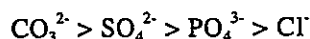
Solid	Reaction	logK	
		PNC-TDB	HATCHES
Pu(OH) ₃ (s)	$\text{Pu(OH)}_3(\text{s}) \Leftrightarrow \text{Pu}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}^+ + \text{e}^-$	-1.89	5 (22-17)
Pu ₂ O ₃ (cr,dry)	$\text{Pu}_2\text{O}_3(\text{cr,dry}) \Leftrightarrow 2\text{Pu}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	14	14 (48-2*17)
PuO ₂ (cr,wet)	$\text{PuO}_2(\text{cr,wet}) \Leftrightarrow \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+$	-4.2	not recommended
PuO ₂ (cr,dry)	$\text{PuO}_2(\text{cr,dry}) \Leftrightarrow \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+$	-7.8	-7.4
PuO ₂ ·xH ₂ O(am)	$\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am}) \Leftrightarrow \text{Pu}^{4+} + (x+2)\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+$	-0.85	0.4
PuO ₂ OH(s)	$\text{PuO}_2\text{OH}(\text{s}) \Leftrightarrow \text{Pu}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} - 5\text{H}^+ - \text{e}^-$	23.43	23.6 (5+18.6)
PuO ₂ (OH) ₂ (s)	$\text{PuO}_2(\text{OH})_2(\text{s}) \Leftrightarrow \text{Pu}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} - 6\text{H}^+ - 2\text{e}^-$	39.16	39.3 (4.4+34.9)

表5.5.2 PNC-TDBで用いるプルトニウムの加水分解種の生成反応および反応定数

species	reaction	logK	
		PNC-TDB	HATCHES
PuOH^{2+}	$\text{Pu}^{4+} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ + \text{e}^- \Leftrightarrow \text{PuOH}^{2+}$	10.69	10.00
$\text{Pu}(\text{OH})_2^+$	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ + \text{e}^- \Leftrightarrow \text{Pu}(\text{OH})_2^+$	0.69	0.00
$\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{aq})$	$\text{Pu}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}^+ + \text{e}^- \Leftrightarrow \text{Pu}(\text{OH})_3(\text{aq})$	-8.81	-9.50
$\text{Pu}(\text{OH})_4^-$	$\text{Pu}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ + \text{e}^- \Leftrightarrow \text{Pu}(\text{OH})_4^-$	not recommend	-20.0
$\text{Pu}_3(\text{OH})_5^{4+}$	$3\text{Pu}^{4+} + 3\text{e}^- + 5\text{H}_2\text{O} - 5\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Pu}_3(\text{OH})_5^{4+}$	not recommend	20
$\text{Pu}_2(\text{OH})_2^{4+}$	$2\text{Pu}^{4+} + 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Pu}_2(\text{OH})_2^{4+}$	not recommend	18
PuOH^{3+}	$\text{Pu}^{4+} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{PuOH}^{3+}$	-0.66	-0.60
$\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$	-1.56	-1.80
$\text{Pu}(\text{OH})_3^+$	$\text{Pu}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Pu}(\text{OH})_3^+$	-4.43	-4.50
$\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$	$\text{Pu}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$	-9.17	-10.54
$\text{Pu}(\text{OH})_5^-$	$\text{Pu}^{4+} + 5\text{H}_2\text{O} - 5\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Pu}(\text{OH})_5^-$	not recommend	-99
$\text{Pu}_2(\text{OH})_2^{6+}$	$2\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Pu}_2(\text{OH})_2^{6+}$	not recommend	-1
$\text{Pu}_2(\text{OH})_3^{5+}$	$2\text{Pu}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Pu}_2(\text{OH})_3^{5+}$	not recommend	-2
$\text{Pu}_2(\text{OH})_4^{4+}$	$2\text{Pu}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Pu}_2(\text{OH})_4^{4+}$	not recommend	-3
$\text{Pu}_2(\text{OH})_5^{3+}$	$2\text{Pu}^{4+} + 5\text{H}_2\text{O} - 5\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Pu}_2(\text{OH})_5^{3+}$	not recommend	-7
$\text{PuO}_2\text{OH}(\text{aq})$	$\text{Pu}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} - 5\text{H}^+ - \text{e}^- \Leftrightarrow \text{PuO}_2\text{OH}(\text{aq})$	-28.33	-28.3
$\text{PuO}_2(\text{OH})_2^-$	$\text{Pu}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} - 6\text{H}^+ - \text{e}^- \Leftrightarrow \text{PuO}_2(\text{OH})_2^-$	not recommend	-37.6
PuO_2OH^+	$\text{Pu}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} - 5\text{H}^+ - 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{PuO}_2\text{OH}^+$	-40.03	-40.20
$\text{PuO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$	$\text{Pu}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} - 6\text{H}^+ - 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{PuO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$	-47.22	-47.40
$\text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$	$\text{Pu}^{4+} + 5\text{H}_2\text{O} - 7\text{H}^+ - 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$	-59.22	-59.40
$(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	$2\text{Pu}^{4+} + 6\text{H}_2\text{O} - 10\text{H}^+ - 4\text{e}^- \Leftrightarrow (\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	-75.14	-75.20
$(\text{PuO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	$3\text{Pu}^{4+} + 11\text{H}_2\text{O} - 17\text{H}^+ - 6\text{e}^- \Leftrightarrow (\text{PuO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	-119.83	-116.70

6. 炭酸塩および炭酸錯体

天然水中で実質的に錯形成する無機物は、特に地下水では、 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 等である。プルトニウムと陰イオンの錯形成度は以下の順で高くなる(Kim, 1986)。

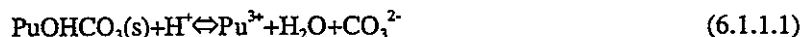


天然水中では、その存在量の多さと錯形成の強さから、プルトニウムの炭酸錯体生成は水和反応と並び最も重要な反応の一つであると考えられる。

6.1 Pu(III)の炭酸塩および炭酸錯体

6.1.1 Pu(III)の炭酸塩

$\text{PuOHCO}_3(\text{s})$ の加水分解反応定数(6.1.1.1式)はPuigdomenech and Bruno(1991)によってアメリカシウムのアナログとして $\log K=7.9974$ と報告されている。しかし、本データに関する明確な記述に乏しい。

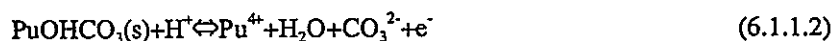


他の3価のアクチニド、ランタニドについて、 $\text{M(III)OHCO}_3(\text{s})$ に関する研究が行われており、これらのデータについては、X線回折等による固相の同定も行われており、データの信頼性は高い。

表6.1.1 Pu(III), Am(III), Nd(III), Sm(III)の炭酸塩の加水分解反応定数

Reaction	logK	Original Data
$\text{PuOHCO}_3(\text{s}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$	-8.00	Puigdomenech and Bruno(1991)
$\text{AmOHCO}_3(\text{s}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$	-7.2	Silva et al. (1995)
$\text{NdOHCO}_3(\text{s}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Nd}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$	-7.89	澁谷 (1996)
$\text{SmOHCO}_3(\text{s}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Sm}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$	-8.8	澁谷 (1996)

PNC-TDBでは、 $\text{PuOHCO}_3(\text{s})$ の加水分解反応定数については、アメリカシウムの値を暫定的に用いるものとする。6.1.1.2式による $\text{PuOHCO}_3(\text{s})$ の加水分解反応定数は、 $\log K=-25.69$ となる。



6.1.2 Pu(III)の炭酸錯体

Pu(III)の炭酸錯体の研究例は他の3価のアクチニドの炭酸錯体と比較して少ない。

Allard (1982)はモデル化によって PuCO_3^+ , $\text{Pu}(\text{CO}_3)_2$, $\text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ について、Cantrell (1982)もモデル化によって PuCO_3^+ , $\text{Pu}(\text{CO}_3)_2$ の生成定数を求めている。

6.1.2.1式によるPu(III)の炭酸錯体の生成定数を表6.1.2.1に示す。



Pu(III)の炭酸錯体については、Am(III), およびランタニド(III)のような詳細な実験例が存在しない。このため、現段階ではAllard (1982)の値を暫定的に用いることとする。

Allard (1982)の値から算出される6.1.2.2式による生成定数を表6.1.2.2に示す。

表6.1.2.1 Pu(III)の炭酸錯体の生成定数

logβ ₁	logβ ₂	logβ ₃	Medium	References
9.6	12.9	16.2	I=0	Jensen (1982)
6.5	11	14.5	I=0	Allard (1982)
7.5	12.4		H ₂ O	Cantrell (1988)
7.8	12.3	15.2	I=0 (SIT) (Am)	Silva et al. (1995)
7.3	12.3	15.2	I=0 (Pitzer) (Am)	Felmy et al. (1990)
7.5	12.53		I=0 (Davies) (Nd)	澁谷 (1996)
8.6	13.4		I=0 (Davies) (Sm)	澁谷(1996)



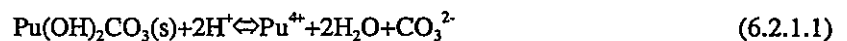
表6.1.2.2 Pu(III)の炭酸錯体の生成定数

logK ₁	logK ₂	logK ₃	References
24.19	28.69	32.19	This compilation

6.2 Pu(IV)の炭酸塩および炭酸錯体

6.2.1 Pu(IV)炭酸塩

Pu(OH)₂CO₃(s)の加水分解反応定数はGel'man et al.(1962)のデータを用いてKim(1986)によって導かれている。Cross et al. (1987)ではこの値を用いて6.2.1.1式のlogK=-25.0と得た。



本データについては、他に参照するデータが存在しないことから、PNC-TDBに暫定的に用いるものとする。しかし、アクチニド(IV)の水酸化炭酸塩についてはU(IV)についても信頼性のあるデータが得られていないことから、使用にあたっては十分議論が必要である。

6.2.2 Pu(IV)炭酸錯体

Pu(IV)の炭酸錯体の研究は多くの研究者によってなされているものの、その錯形成反応の反応定数がさまざまな値を取るため、その信頼性について最も議論が集中するところである。溶解度実験および理論から得られた6.2.2.1式によるプルトニウム炭酸錯体の生成定数を表6.2.2.1に示す。これらの結果から、プルトニウム炭酸錯体の生成定数が各研究者によってさまざまな値が設定されていることがわかる。これらの不一致の多くの原因は炭酸存在下での実験の難しさにあると考えられる。Pu(IV)の溶解度データはMoskvin and Gel'man(1958)によってK₂CO₃の溶液中で取得された。このデータはGel'man et al.(1962)によっても用いられているが、溶解度制限固相等の実験データが不明確である。Pu(OH)₂CO₃(s)の溶解度についてはKim et al.(1983)でNa₂CO₃およびNaHCO₃溶液中で取得された。このデータはLierse and Kim (1986)によっても用いられているが、溶解度制限固相は直接同定されたものではなく、ThOCO₃・nH₂Oのアナ

ログとして推定しているにすぎない。したがってそこから得られる生成定数もあくまでモデル化に基づいて算出したものである。Lierse and Kim (1986)では $^{239}\text{PuO}_2$, $^{239}\text{Pu}(\text{OH})_4$, $^{238}\text{PuO}_2$ の溶解度を大気下で測定した。Nitsche et al. (1992)では25℃と60℃でpH=6, 7, 8.5で大気下で溶解度実験を行った。この結果はLierse and Kim (1986)で得られた値とほぼ同様の結果となっている。彼らはいずれもKim et al.(1983)で得られたlogKが高すぎることを指摘している。これらの実験はすべて水溶液中で溶解度実験を行っているため、プルトニウムは加水分解種および炭酸錯体を形成していると考えられる。



表6.2.2.1 Pu(IV)の炭酸錯体の生成定数

logβ ₁	logβ ₂	logβ ₃	logβ ₄	logβ ₅	Medium	References
<12.9					0.5M NaClO ₄	Nitsche and Silva (1996)
12.3	23.4	30.0	32.8	33.9	I=0	Nitsche and Silva (1996)
17.0	29.9	39.1	42.9	44.5	1M NaClO ₄	Lierse and Kim (1986)
19.1	33.1	42.3	45.1	44.5	I=0	Cross et al. (1987)
12.15	23.24	33.53	43.11	52.04	I=0	Brown and Wanner (1987)
13.0					I=0	Silva and Nitsche (1985)
<41					I=0	Lemire and Tremine (1980)
17.0	30.0	39.1	42.9	44.1	1M NaClO ₄	Kim et al. (1983)
47					I=0	Jansen (1982)
42					I=7	Newton and Sullivan (1985)
49.96					I=10	Rai and Serne (1977)
				35.8	I=3	Capdevila et al. (1996)
				36.5	I=0	Allard (1983)

Yamaguchi et al.(1994)では溶解度実験結果を従来の炭酸錯体ではなく、水酸化炭酸錯体(Pu(OH)₂(CO₃)₂²⁻, Pu(OH)₄(CO₃)₂⁴⁻)で評価している (表6.2.2.2)。

表6.2.2.2 Pu水酸化炭酸錯体の生成定数

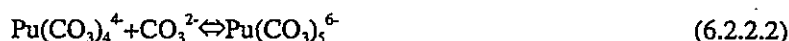
Reaction	logK	I	References
$\text{Pu}^{4+} + 2\text{OH}^- + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	44.2	0.1	Yamaguchi et al. (1994)
$\text{Pu}^{4+} + 4\text{OH}^- + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^{4-}$	49.72	0.1	Yamaguchi et al. (1994)

アクチニド(IV)の炭酸錯体では、An(CO₃)₅⁶⁻の錯生成反応に関する信頼性の高いデータが得られている。これらを表6.2.2.3にまとめる。

表6.2.2.3 $An(CO_3)_5^{6-}$ の錯体生成反応および反応定数

Reaction	logK	Media	References
$Pu^{4+} + 5CO_3^{2-} \rightleftharpoons Pu(CO_3)_5^{6-}$	35.8	3M Na_2CO_3	Capdevila et al. (1996)
$U^{4+} + 5CO_3^{2-} \rightleftharpoons U(CO_3)_5^{6-}$	31.29	I=0 (Pitzer)	Rai et al. (1997)
$Th^{4+} + 5CO_3^{2-} \rightleftharpoons Th(CO_3)_5^{6-}$	26.9	I=0 (Pitzer)	Felmy et al. (1991, 1997)

Capdevila et al. (1996)では、さらに6.2.2.2式の反応定数を $\log K = -1.36$ (I=0, SIT)と計算している。



これらの結果から、少なくとも $Pu(CO_3)_4^{4+}$ 、 $Pu(CO_3)_5^{6-}$ の生成定数に関しては、Lierse and Kim(1986)、Kim et al. (1983)の実験値、Brown and Wanner (1987)の理論値よりも、Nitsche and Silva (1996)の推定値、Allard (1983)の実験値の方が妥当であると考えられる。よって、Pu(IV)炭酸錯体の生成定数に対しては、Nitsche and Silva (1996)の値を用いることとする。

$Pu(OH)_2(CO_3)_2^{2-}$ 、 $Pu(OH)_4(CO_3)_2^{4-}$ といった水酸化炭酸錯体については、他のアクチニド元素についても議論されている。アクチニド(IV)水酸化炭酸錯体の生成定数を表6.2.2.4に示す。

表6.2.2.4 アクチニド水酸化炭酸錯体の生成定数

Reaction	logK	Media	References
$Pu^{4+} + 2OH + 2CO_3^{2-} \rightleftharpoons Pu(OH)_2(CO_3)_2^{2-}$	44.4	0.1M $NaClO_4$	Yamaguchi et al. (1994)
$Np^{4+} + 2OH + 2CO_3^{2-} \rightleftharpoons Np(OH)_2(CO_3)_2^{2-}$	43.1	0.3M $NaClO_4$	Pratopo et al. (1990)
$U^{4+} + 2OH + 2CO_3^{2-} \rightleftharpoons U(OH)_2(CO_3)_2^{2-}$	40.65	0	Rai et al. (1998)から計算
$Th^{4+} + 3H_2O - 3H^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons Th(OH)_3CO_3^-$	-3.26	0.5M $NaClO_4$	Östhols et al. (1994)
$Th^{4+} + 3H_2O - 3H^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons Th(OH)_3CO_3^-$	-0.53	0	Östhols et al. (1994)
$Pu^{4+} + 4OH + 2CO_3^{2-} \rightleftharpoons Pu(OH)_4(CO_3)_2^{4-}$	49.72	0.1M $NaClO_4$	Yamaguchi et al. (1994)
$Np^{4+} + 4OH + 2CO_3^{2-} \rightleftharpoons Np(OH)_4(CO_3)_2^{4-}$	50.5	0.3M $NaClO_4$	Pratopo et al. (1990)

アクチニド水酸化炭酸錯体の生成定数については、現段階ではそれらの化学種の存在は確認されていないものの、彼らの実験結果から、その存在の可能性は十分に考えられる。これらの化学種が議論される領域ではアクチニドの濃度が低く、分光法等による化学種の同定が困難であり、本領域では、低次の加水分解種、炭酸錯体の生成定数の信頼性も同様に低いことから、Pu(IV)については水酸化炭酸錯体の生成も考慮することとする。熱力学データベースに用いるプルトニウム水酸化炭酸錯体の生成定数を表6.2.2.5にまとめる(Appendix E)。

表6.2.2.5 Pu水酸化炭酸錯体の生成定数

Reaction	logK	I	References
$Pu^{4+} + 2H_2O + 2CO_3^{2-} \rightleftharpoons Pu(OH)_2(CO_3)_2^{2-} + 2H^+$	18.79	0	This compilation
$Pu^{4+} + 4H_2O + 2CO_3^{2-} \rightleftharpoons Pu(OH)_4(CO_3)_2^{4-} + 4H^+$	-5.00	0	This compilation

Yamaguchi et al. (1994)より、Daviesの式を用いて計算

6.3 Pu(V)の炭酸錯体

Pu(V)の炭酸塩の熱力学データに関する報告はない。このため、PNC-TDBでは、プルトニウム炭酸塩の熱力学データの設定は行わない。

Pu(V)の炭酸錯体はAllard (1983), Lierse and Kim(1986), Bennett et al. (1992)によって研究されている。6.3.1式によるPu(V)の炭酸錯体の生成定数を表6.3.1に示す。



表6.3.1 Pu(V)の炭酸錯体の反応定数 (6.3.1式)

logβ ₁	logβ ₂	logβ ₃	Medium	References
5	10	15.3	H ₂ O	Allard (1983)
10			I=1	Lierse and Kim (1986)
5.12			I=0	Bennett et al. (1992)
4.6			0.5M NaClO ₄	Bennett et al. (1992)

Allard (1983)では溶解度曲線からこれらの化学種を仮定してlogβを得ている。一方、Bennett et al. (1992)では、CO₃²⁻濃度を3.18×10⁻⁶~4.39×10⁻³mol/lに変化させてLPASによる化学種の同定を行っている。この結果、本領域では2次、3次の炭酸錯体は確認されていない。現段階では、Pu(V)炭酸錯体については、Bennett et al. (1992)で得られた値が最も信頼性が高いと考えられるため、PNC-TDBでは、Bennett et al. (1992)で得られた値を用いることとする。PNC-TDBで用いるPu(V)炭酸錯体の生成反応および反応定数を表6.3.2に示す。

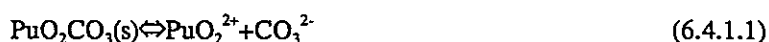
表6.3.2 PNC-TDBで用いるPu(V)炭酸錯体の生成定数

Reaction	logK	Medium	References
$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{CO}_3^{-} + 4\text{H}^{+} + \text{e}^{-}$	-13.48	I=0	This compilation

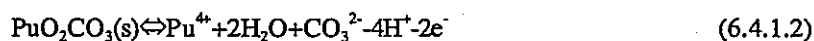
6.4 Pu(VI)の炭酸塩および炭酸錯体

6.4.1 Pu(VI)炭酸塩

PuO₂CO₃(s)の6.4.1.1式についての反応定数を、参考としてのUO₂CO₃(s)の値とともに表6.4.1.1に示す。



PuO₂CO₃(s)についてはRobouch and Vitorge(1987)によって示されている。Robouch and Vitorge(1987)は炭酸分圧を3種類に固定して炭酸濃度をパラメーターにして3.5M NaClO₄中で実験を行い、6.4.1.1式による反応定数をlogK=-13.5と求めた。Robouch and Vitorge(1987)ではさらに、計算によってI=0の値としてlogK=-14.2と求めた。本実験は酸化条件下で行われており、Pu(VI)について吸光光度計を用いて測定している。3.5M NaClO₄液中という、高イオン強度下で測定されており、単一のイオン相互作用モデルを用いて活量補正を行っているが、本領域では妥当とは考えられない。Pashalidis et al. (1997)では、イオン強度0.1~3.0のデータからPitzer modelを用いて活量補正を行い、logK=-14.85を算出している。Pashalidis et al. (1997)で得られた値は、実験および解析手法が妥当であるため、PNC-TDBでは、PuO₂CO₃(s)の加水分解反応定数をPashalidis et al. (1997)で得られた値から算出することとする。Pashalidis et al. (1997)で得られた値を6.4.1.2式で表すとlogK=19.91と得られる。

表6.4.1.1 PuO₂CO₃(s)の加水分解反応定数 (6.4.1.1式)

Solid	logK	Medium	References
PuO ₂ CO ₃ (s)	-13.5	3.5M NaClO ₄	Robouch and Vitorge(1987)
PuO ₂ CO ₃ (s)	-14.2	I=0	Robouch and Vitorge(1987)
PuO ₂ CO ₃ (s)	-14.85	I=0	Pashalidis et al. (1997)
PuO ₂ CO ₃ (s)	-14.0	0.1M NaClO ₄	Pashalidis et al. (1993)
PuO ₂ CO ₃ (s)	-12.8	1M (NH ₄) ₂ CO ₃	Gel'man et al. (1962)
UO ₂ CO ₃ (s)	-13.35	0.1M NaClO ₄	Pashalidis et al. (1993)
UO ₂ CO ₃ (s)	-13.29	0.1M NaClO ₄	Kramer-Schabel et al. (1992)
UO ₂ CO ₃ (s)	-13.31	0.5M NaClO ₄	Grenthe et al. (1984)
UO ₂ CO ₃ (s)	-13.94	3.0M NaClO ₄	Grenthe et al. (1984)
UO ₂ CO ₃ (s)	-14.47	I=0	Grenthe et al. (1992)

6.4.2 Pu(VI)炭酸錯体

Pu(VI)の炭酸錯体としてはPuO₂CO₃、PuO₂(CO₃)₂²⁻、PuO₂(CO₃)₃⁴⁻が知られており、多くの研究者が生成定数を報告している。6.4.2.1式によるPu(VI)の炭酸錯体の生成定数を表6.4.2.1に示す。本件についてもPuO₂CO₃(s)と同様に実験手法、解析手法が妥当であることから、Pashalidis et al. (1997)の値が信頼性が高いと考えられる。



表6.4.2.1 Pu(VI)の炭酸錯体の生成定数 (6.4.2.1式)

$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_3$	Medium	References
	15.04		I=0	Rai and Serne (1977)
	15		I=0	Lemire and Tremine (1980)
12	15	18.3	I=0	Jansen (1982)
9	15	22	I=0	Allard (1983)
	13.1	20	I=0	Newton and Sullivan (1985)
12			I=1	Rai and Serne (1977)
12	15.1		I=0	Gelman et al. (1962)
	15.1	18.5	I=0	Ullman and Schreiner (1988)
9.56	15.0	17.53	I=0	Pashalidis et al. (1997)
8.7	14.1	17.8	0.1M NaClO ₄	Pashalidis et al. (1997)
9.2	14.8	17.4	I=0	Robouch and Vitorge(1987)
8.6	13.6	18.2	3M NaClO ₄	Robouch and Vitorge(1987)
9.06	14.66	17.26	I=0	Cross et al. (1987)
9.06			I=0	Puigdmenech and Bruno (1991)

Pashalidis et al. (1997)で得られた値を6.4.2.2式に換算した結果を表6.4.2.2に示す。

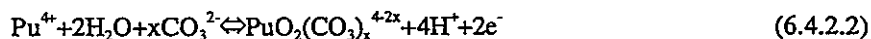


表6.4.2.2 Pu(VI)炭酸錯体の生成定数 (6.4.2.2式)

$\text{PuO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	$\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	References
-25.20	-19.76	-17.23	This compilation

データはPashalidis et al. (1997)から換算

Pu(VI)の炭酸錯体については、Pu(IV)同様に水酸化炭酸錯体の生成も議論されている。これらの値を表6.4.2.3に示す。

表6.4.2.3 Pu(VI)水酸化炭酸錯体の生成定数

Reaction	log K	I	References
$\text{PuO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{OHCO}_3^-$	23.85	0	Gel'man et al. (1962)
$\text{PuO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3^{2-}$	23	0	Gel'man et al. (1962)
$\text{PuO}_2(\text{OH})_2(\text{aq}) + \text{HCO}_3^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{OH})_2\text{HCO}_3^-$	20	0.1	Newton and Sullivan (1985)
$2\text{PuO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons (\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$	41	0	Allard (1983)
$3\text{PuO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons (\text{PuO}_2)_3(\text{OH})_3\text{CO}_3^+$	43	0	Allard (1983)
<hr/>			
$2\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$	41.093	0	Grenthe et al. (1992)より計算
$3\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_3\text{CO}_3^+$	42.603	0	Grenthe et al. (1992)より計算

Pu(VI)の水酸化炭酸錯体については、Pu(IV)同様、その存在の可能性は十分考慮できる。いずれの文献においても単純な炭酸錯体のみでは実験結果が説明できなかったため、これらの化学種を想定している。Grenthe et al. (1992)では、U(VI)の水酸化炭酸錯体に関する熱力学データを整備しており、Allard (1983)で得られたPu(VI)の水酸化炭酸錯体の反応定数と類似した値を示している。PNC-TDBでは、Pu(VI)の水酸化炭酸錯体の生成定数については暫定的にAllard (1983)の値を用いるものとする。PNC-TDBで用いるPu(VI)水酸化炭酸錯体の生成定数を表6.4.2.4に示す。

表6.4.2.4 PNC-TDBで用いるPu(VI)水酸化炭酸錯体の生成定数

Reaction	log K	I	References
$2\text{Pu}^{4+} + 7\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons (\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_3\text{CO}_3^- + 11\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-70.52	0	Allard (1983)
$3\text{Pu}^{4+} + 9\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons (\text{PuO}_2)_3(\text{OH})_3\text{CO}_3^+ + 15\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	-103.28	0	Allard (1983)

6.5 PNC-TDBで用いるプルトニウムの炭酸塩および炭酸錯体の熱力学データ

PNC-TDBで用いるプルトニウムの炭酸塩の水和反応および反応定数を表6.5.1に、炭酸錯体生成反応および反応定数を表6.5.2にそれぞれ示す。HATCHES ver.10で選定された値を参考までに付記する。

表6.5.1 PNC-TDBで用いるプルトニウムの炭酸塩の水和反応および反応定数

Solid	Reaction	logK	HATCHES ver.10
PuOHCO ₃ (s)	$\text{PuOHCO}_3(\text{s}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} + \text{e}^-$	-25.69	not recommended
Pu(OH) ₂ CO ₃ (s)	$\text{Pu}(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$	-25	-25
PuO ₂ CO ₃ (s)	$\text{PuO}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^-$	19.91	21.1 (-13.8+34.9)

表6.5.2 PNC-TDBで用いるプルトニウムの炭酸錯体生成反応および反応定数

Species	Reaction	logK	HATCHES ver.10
PuCO ₃ ⁺	$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PuCO}_3^+$	24.19	23.5
Pu(CO ₃) ₂ ⁻	$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{CO}_3)_2^-$	28.69	28.0
Pu(CO ₃) ₃ ³⁻	$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	32.19	31.5
PuCO ₃ ²⁺	$\text{Pu}^{4+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PuCO}_3^{2+}$	12.3	19.1
Pu(CO ₃) ₂ (aq)	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{CO}_3)_2(\text{aq})$	23.4	33.1
Pu(CO ₃) ₃ ²⁻	$\text{Pu}^{4+} + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{2-}$	30.0	42.3
Pu(CO ₃) ₄ ⁴⁻	$\text{Pu}^{4+} + 4\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}$	32.8	45.0
Pu(CO ₃) ₅ ⁶⁻	$\text{Pu}^{4+} + 5\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	33.9	44.5
Pu(OH) ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	18.79	not recommended
Pu(OH) ₄ (CO ₃) ₂ ⁴⁻	$\text{Pu}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^{4-}$	-5.00	not recommended
PuO ₂ CO ₃ ⁻	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - \text{e}^- + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{CO}_3^-$	-13.48	-8.0
PuO ₂ CO ₃ (aq)	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^- + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	-25.2	-25.2
PuO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^- + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	-19.76	-20.2
PuO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^- + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	-17.23	-16.7
(PuO ₂) ₂ (OH) ₃ CO ₃ ⁻	$2\text{Pu}^{4+} + 7\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons (\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_3\text{CO}_3^- + 11\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-70.52	not recommended
(PuO ₂) ₃ (OH) ₃ CO ₃ ⁺	$3\text{Pu}^{4+} + 9\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons (\text{PuO}_2)_3(\text{OH})_3\text{CO}_3^+ + 15\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	-103.28	not recommended

7. 硫酸錯体

天然の塩水は一般に高濃度の SO_4^{2-} を含み、その量は 10^2M 程度であるため(Kim, 1986)、プルトニウムと SO_4^{2-} との錯形成反応も重要である。

7.1 Pu(III)の硫酸錯体

Pu(III)の硫酸塩の熱力学データに関する報告はない。このため、PNC-TDBでは、Pu(III)の硫酸塩の熱力学データを考慮しないこととする。

既存の実験で得られているPu(III)の7.1.1式についての硫酸錯体生成定数を表7.1.1に示す。



表7.1.1 Pu(III)の硫酸錯体の生成定数 (7.1.1式)

$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	Medium	References
3.7		I=0	Allard and Beall (1978)
3.5		I=0	Lemire and Tremaine (1980)
1.26		I=0	Jensen (1982)
3.61	5.47	I=0	Cowan et al. (1985)
3.5	5.2	I=0	Wanner (1986)
4.5	6.7	I=0	Fuger et al. (1992)
1.73	3.39	I=1	Fardy and Buchanan (1976)
1.26	3.39	I=1	Smith and Martell (1976)
1.26		I=1	Rai and Seme (1977)
1.26	3.18	1M HClO_4	Nair et al. (1967)
1.99	3.04	0.5M H_2SO_4	Rao et al. (1978)
1	0.62	2M (Na, H)Cl	Newton and Baker (1956)
1.89	2.9	1M H_2SO_4	Rao et al. (1978)
3.85	5.4	I=0 (Am)	Silva et al. (1995)

Pu(III)硫酸錯体については、Fuger et al. (1992)において詳細な検討がなされている。このため、PNC-TDBではPu(III)硫酸錯体の反応定数をFuger et al. (1992)の値から算出することとした。

既存の実験で得られている7.1.2式についてのPu(III)の硫酸錯体の生成定数を表7.1.2に示す。



7.1.2式の反応定数については、高イオン強度で取得された値であり、活量補正等を行う必要がある。こ

これらのデータはいずれも実験条件が不明確であること、化学的に性質が類似しているAm(III)においても、推奨されるデータが存在しないことから、PNC-TDBでは、本錯形成に関わる錯生成定数については議論しないこととした。

表7.1.2 Pu(III)の硫酸錯体の反応定数 (7.1.2式)

logβ ₁	logβ ₂	Medium	References
0.34		I=2	Nash and Cleveland (1983)
1.9	3.18	1M HClO ₄	Nair et al. (1967)
1.73	3.39	1M HClO ₄	Fardy and Buchanan (1976)
1.99	3.04	1M HClO ₄	Rao et al. (1978)
1	0.62	2M (Na,H)ClO ₄	Newton and Baker (1956)
1.65	3.29	2M HClO ₄	Fardy and Buchanan (1976)
1.89	2.9	2M HClO ₄	Rao et al. (1978)

PNC-TDBで用いるPu(III)の硫酸錯体の生成定数を表7.1.3に示す。

表7.1.3 PNC-TDBで用いるPu(III)の硫酸錯体の生成定数

Reaction	logK	Original data from
$\text{Pu}^{4+} + e^{-} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PuSO}_4^{+}$	22.19	Fuger et al. (1992)
$\text{Pu}^{4+} + e^{-} + 2\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{SO}_4)_2^{-}$	24.39	Fuger et al. (1992)

7.2 Pu(IV) の硫酸塩および硫酸錯体

7.2.1 Pu(IV)の硫酸塩

Pu(IV)の硫酸塩の加水分解反応定数の報告例は無いが、U(IV)では、U(OH)₂SO₄(cr)の加水分解反応定数が報告されている(Grenthe et al. (1992))。PNC-TDBでは、Pu(IV)硫酸塩の加水分解反応定数について、U(IV)の値を適用することとする。U(OH)₂SO₄(cr)の加水分解反応定数およびPNC-TDBで用いるPu(OH)₂SO₄(cr)の加水分解反応定数を表7.2.1.1に示す。

表7.2.1.1 Pu(IV)の硫酸塩の加水分解反応定数

Reaction	logβ ₁	Medium	References
$\text{Pu}(\text{OH})_2\text{SO}_4(\text{cr}) \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^{+} + \text{SO}_4^{2-}$	-3.17	I=0	This study
$\text{U}(\text{OH})_2\text{SO}_4(\text{cr}) \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{OH}^{-} + \text{SO}_4^{2-}$	-31.17	I=0	Grenthe et al. (1992)

7.2.2 Pu(IV)の硫酸錯体

既存の実験で得られているPu(IV)の硫酸錯体の生成定数 (7.2.2.1式および7.2.2.2式) を表7.2.2.1, 7.2.2.2にそれぞれ示す。





表7.2.1 Pu(IV)の硫酸錯体の生成定数 (7.2.2.1式)

$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	Medium	References
5.8	9	I=0	Allard and Beall (1978)
6	10	I=0	Lemire and Tremaine (1980)
3.66		I=0	Jensen (1982)
4.82	8.71	I=0	Cowan et al. (1982)
5.6	10.3	I=0	Wanner (1986)
3.66		I=1	Smith and Martell (1976)
3.83		I=2	Smith and Martell (1976)
3.66		1M HClO ₄	Rabideau and Lemons (1951)
9.0	11.7	I=0 (Np)	Xia et al. (1997).
6.58	10.51	I=0 (U)	Grenthe et al. (1992)

表7.2.2 .2Pu(IV)の硫酸錯体の生成定数 (7.2.2.2式)

$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_3$	Medium	References
5.5	7.7		I=0	Fuger et al. (1992)
0.98	1.3	2.1	I=0.5	Rai and Serne (1977)
0.97	1.29	2.1	I=0.5	Cleveland (1979)
2.8	4.5		I=2	Fuger et al. (1992)
2.3	5		0.3M HNO ₃	Moskvin (1970)
0.98	1.3	2.1	0.5M HClO ₄	Marov and Chmutova (1961)
0.58			1M (Na,H)NO ₃	Lucas (1964)
3.19-3.29	4.66-4.77		2M (H,Na)(NO ₃ ,ClO ₄) ₃	Laxminarayanan et al. (1964)
2.686-2.815	4.43		2M HClO ₄	Patil and Ramakrishna (1973b)
2.75	4.43		2M (H,Na)ClO ₄	Fardy and Pearson (1974)
2.765-2.84	4.435-4.71		2M HClO ₄	Bagawde et al. (1976)
2.467-2.858			2M (H,Na)ClO ₄	Nash and Cleveland (1983)

7.2.2.1式、7.2.2.2式の反応定数については、イオン強度が異なるため、それぞれの値が異なっている。Fuger et al. (1992)では、これらの値からI=0の値を推定しており、現段階でPu(IV)の硫酸錯体の生成定数としては最も信頼できる値である。アクチニド(IV)の硫酸錯体については、他に、Xia et al. (1997)によって、Np(IV)のデータが得られており、実験手法および活量補正について信頼性が高く、Fuger et al. (1992)のPu(IV)の値は、Np(IV)のデータと比較しても妥当な値であると考えられる。このため、PNC-TDBでは、Pu(IV)硫酸錯体の生成定数について、Fuger et al. (1992)で得られたPu(IV)の値を用いるこ

ととする。PNC-TDBで用いるPu(IV)の硫酸錯体の生成定数を表7.2.2.3に示す。

表7.2.2.3 PNC-TDBで用いるPu(IV)の硫酸錯体の生成定数

Reaction	logK	Medium	Original Data
$\text{Pu}^{4+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PuSO}_4^{2+}$	7.48	I=0	Fuger et al. (1992)
$\text{Pu}^{4+} + 2\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PuSO}_4(\text{aq})$	11.66	I=0	Fuger et al. (1992)
$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- \rightarrow \log K = 1.98$ (Silva et al. 1995)			

7.3 Pu(V)の硫酸錯体

Pu(V)の硫酸塩の熱力学データに関する信頼性の高いデータはない。このため、PNC-TDBでは、Pu(V)硫酸塩の熱力学データを考慮しないこととする。

既存の実験で得られているPu(V)の硫酸錯体の生成定数を表7.3.1に示す。

Pu(V)の硫酸錯体に関するデータは少なく、本データについても実験条件が明確でない。他のアクチニドについては、Np(V)硫酸錯体に関して信頼性の高いデータがFuger et al. (1992)でまとめられているが、Pu(V)硫酸錯体の存在については確認されていないため、PNC-TDBでは、その生成定数について考慮しないこととした。

表7.3.1 Pu(V)の硫酸錯体の生成定数

Reaction	log β_1	Medium	Reference
$\text{PuO}_2^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{SO}_4^-$	2	H ₂ O	Wanner (1986)

7.4 Pu(VI)の硫酸塩および硫酸錯体

7.4.1 Pu(VI)の硫酸塩

Pu(VI)の硫酸塩の熱力学データに関する信頼性の高い報告例はない。ただし、6価のアクチニド硫酸塩の存在については一般的に認められているため、PNC-TDBでは、Grenthe et al. (1992)でまとめられた信頼性の高いU(VI)硫酸塩の加水分解反応定数を暫定的に使用するものとする。Grenthe et al. (1992)でまとめられたU(VI)硫酸塩の加水分解反応定数を表7.4.1.1に、PNC-TDBで用いるPu(VI)硫酸塩の加水分解反応定数を表7.4.1.2にそれぞれ示す。

表7.4.1.1 U(VI)の硫酸塩の加水分解反応定数

Reaction	logK	Medium	References
$\text{UO}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2.5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	1.589	I=0	Grenthe et al. (1992)
$\text{UO}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 3.5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	1.585	I=0	Grenthe et al. (1992)
$\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}(\text{cr}) \rightleftharpoons 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	-0.831	I=0	Grenthe et al. (1992)

表7.4.1.2 Pu(VI)の硫酸塩の加水分解反応定数

Reaction	logK	Medium	Reference
$\text{PuO}_2\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}(\text{cr}) \Leftrightarrow \text{Pu}^{4+} + \text{SO}_4^{2-} + 4.5\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^-$	33.17	I=0	This compilation
$\text{PuO}_2\text{SO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}(\text{cr}) \Leftrightarrow \text{Pu}^{4+} + \text{SO}_4^{2-} + 5.5\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^-$	33.17	I=0	This compilation
$\text{PuO}_2\text{SO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}(\text{cr}) \Leftrightarrow 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{PuO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	-0.831	I=0	This compilation

7.4.2 Pu(VI)の硫酸錯体

既存の実験で得られている7.4.2.1式についてのPu(VI)の硫酸錯体の生成定数を表7.4.2.1に示す。



表7.4.2.1 Pu(VI)の硫酸錯体の反応定数 (7.4.2.1式)

log β_1	log β_2	Medium	References
3		I=0	Lemire and Tremaine (1980)
3.374		I=0	Cowan et al. (1985)
3	4.3	I=0	Wanner (1986)
2.17		I=2	Smith and Martell (1976)
3.45	4.4	I=0	Ullman and Schreiner (1986)
3.15	4.14	I=0 (U)	Grenthe et al. (1992)

Pu(VI)硫酸錯体については信頼できる実験データに乏しいため、PNC-TDBでは、Grenthe et al. (1992)でまとめられたU(VI)硫酸錯体の生成定数を暫定的に使用するものとする。PNC-TDBで用いるPu(VI)硫酸錯体の生成定数を表7.4.2.2に示す。

表7.4.2.2 PNC-TDBで用いるPu(VI)の硫酸錯体の生成定数

Reaction	logK	References
$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{PuO}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	-31.61	This compilation
$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_4^{2-} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{PuO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$	-30.62	This compilation

7.5 PNC-TDBで用いるプルトニウムの硫酸塩および硫酸錯体の熱力学データ

PNC-TDBで用いるプルトニウムの硫酸塩の水和反応および反応定数を表7.5.1に、硫酸錯体生成反応および反応定数を表7.5.2に示す。なお、HATCHES ver.10で選定された値を参考までに付記する。

表7.5.1 PNC-TDBで用いるプルトニウムの硫酸塩の水和反応および反応定数

Solid	Reaction	logK	HATCHES ver.10
$\text{Pu}(\text{OH})_2\text{SO}_4(\text{cr})$	$\text{Pu}(\text{OH})_2\text{SO}_4(\text{cr}) \Leftrightarrow \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	-3.17	not recommended
$\text{PuO}_2\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{PuO}_2\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}(\text{cr}) \Leftrightarrow \text{Pu}^{4+} + \text{SO}_4^{2-} + 4.5\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^-$	33.17	not recommended
$\text{PuO}_2\text{SO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{PuO}_2\text{SO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}(\text{cr}) \Leftrightarrow \text{Pu}^{4+} + \text{SO}_4^{2-} + 5.5\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^-$	33.17	not recommended
$\text{PuO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{PuO}_2\text{SO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}(\text{cr}) \Leftrightarrow 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{PuO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	-0.831	not recommended

表7.5.2 PNC-TDBで用いるプルトニウムの硫酸錯体生成反応および反応定数

Species	Reaction	logK	HATCHES ver.10
PuSO_4^+	$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- + \text{SO}_4^{2-} \Leftrightarrow \text{PuSO}_4^+$	22.19	20.3
$\text{Pu}(\text{SO}_4)_2^-$	$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- + 2\text{SO}_4^{2-} \Leftrightarrow \text{Pu}(\text{SO}_4)_2^-$	24.39	22.5
PuSO_4^{2+}	$\text{Pu}^{4+} + \text{SO}_4^{2-} \Leftrightarrow \text{PuSO}_4^{2+}$	7.48	5.72
$\text{Pu}(\text{SO}_4)_2(\text{aq})$	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{SO}_4^{2-} \Leftrightarrow \text{Pu}(\text{SO}_4)_2(\text{aq})$	11.66	10.25
$\text{PuO}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{PuO}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	-31.61	-31.7
$\text{PuO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_4^{2-} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{PuO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$	-30.62	not recommended

8. リン酸錯体

8.1 Pu(III)リン酸塩およびリン酸錯体

8.1.1 Pu(III)リン酸塩

Pu(III)リン酸塩の加水分解反応定数を表8.1.1.1に示す。Moskvin (1971a)で得られているPu(III)のリン酸塩の加水分解反応定数については、文献の入手ができなかったため、その妥当性を検討するには至っていない。このため、Pu(III)のリン酸塩の加水分解反応定数については、Silva et al. (1995)によってまとめられたAmの値を用いるものとする。

表8.1.1.1 Pu(III)のリン酸塩の加水分解反応定数

Reaction	logK	Medium	References
$\text{PuPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pu}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} + x\text{H}_2\text{O}$	-24.4	0.5M NH_4ClO_4	Moskvin (1971a)
$\text{AmPO}_4(\text{am,hydr}) \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} + x\text{H}_2\text{O}$	-24.79	I=0 (Am)	Silva et al. (1995)

8.1.2 Pu(III)リン酸錯体

Pu(III)のリン酸錯体の生成定数は、様々な反応式で得られている。8.1.2.1～8.1.2.4式によるPu(III)のリン酸錯体の生成定数を表8.1.2.1～8.1.2.4にそれぞれ示す。



表8.1.2.1 Pu(III)のリン酸錯体の生成定数 (8.1.2.1式)

logβ ₁	Medium	Reference
9.7	I=0	Lemire and Tremaine (1980)

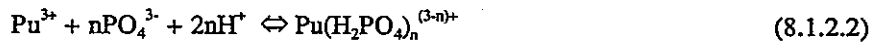


表8.1.2.2 Pu(III)のリン酸錯体の生成定数 (8.1.2.2式)

logβ ₁	logβ ₂	Medium	References
21.64	42.31	I=0	Cowan et al. (1985)
22		I=0	Wanner (1986)



表8.1.2.3 Pu(III)のリン酸錯体の生成定数 (8.1.2.3式)

logβ ₁	Medium	References
18.3	I=0	Wanner (1986)
22	H ₂ O	Moskvin (1969)
19.3	1M NH_4Cl	Moskvin (1971a)



表8.1.2.4 Pu(III)のリン酸錯体の生成定数 (8.1.2.4式)

logβ ₁	logβ ₂	logβ ₃	logβ ₄	Medium	References
2.39	3.7	5.63	6.2	H ₂ O	Moskvin (1969)
1.48	2.2	2.9	3.5	1M NH ₄ Cl	Moskvin (1971a)

3.00				I=0 (Am)	Silva et al. (1995)

Moskvin (1969, 1971a)で得られているPu(III)のリン酸錯体の生成定数については、文献の入手ができなかったため、その妥当性を検討するには至っていない。また、Wanner(1986)は、モデル化による結果である。このため、Pu(III)のリン酸錯体の生成定数については、Silva et al. (1995)によってまとめられたAmの値を用いるものとする。PNC-TDBで用いるPu(III)のリン酸錯体の生成定数を表8.1.2.5に示す。

表8.1.2.5 PNC-TDBで用いるPu(III)のリン酸錯体の生成定数

Reaction	logK	Medium	Reference
$\text{Pu}^{4+} + e^- + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{PuH}_2\text{PO}_4^{2+}$	40.252	I=0	This compilation

8.2 Pu(IV)リン酸塩およびリン酸錯体

8.2.1 Pu(IV)のリン酸塩

Pu(IV)のリン酸塩の加水分解反応定数は、Denotkina et al. (1960)によって得られているが、高イオン強度下で得られた値であるため、I=0での加水分解反応定数に計算する必要がある。一方、U(VI)のリン酸塩については信頼性は高い値がGrenthe et al. (1992)によってまとめられている。これらの値を表8.2.1.1に示す。

表8.2.1.1 Pu(IV)のリン酸塩の加水分解反応定数

Reaction	logK	Medium	References
$\text{Pu}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + 2\text{HPO}_4^{2-} + x\text{H}_2\text{O}$	-27.7	2	Denotkina et al. (1960)

$\text{U}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(c) \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+$	-11.79	I=0	Grenthe et al. (1992)

PNC-TDBでは、Pu(IV)のリン酸塩の加水分解反応定数については、Grenthe et al. (1992)によってまとめられたU(VI)の値を適用することとした。PNC-TDBで用いるPu(IV)のリン酸塩の加水分解反応定数を表8.2.1.2に示す。

表8.2.1.2 PNC-TDBで用いるPu(IV)のリン酸塩の加水分解反応定数

Reaction	logK	Medium	Reference
$\text{Pu}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(c) \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + 2\text{PO}_4^{3-} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-46.63	I=0	This compilation

8.2.2 Pu(IV)のリン酸錯体

Pu(IV)のリン酸錯体の生成定数は、2種類の反応式で得られている。8.2.2.1～8.2.2.2式によるPu(IV)のリン酸錯体の生成定数を表8.2.2.1～8.2.2.2にそれぞれ示す。



表8.2.2.1 Pu(IV)のリン酸錯体の生成定数 (8.2.1式)

$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_3$	$\log\beta_4$	$\log\beta_5$	Medium	References
13					I=0	Lemire and Tremaine (1980)
12.92					I=2	Rai and Serne (1977)
12.9					I=2	Cleveland (1979)
12.9	23.7	33.4	43.2	52.0	2M HNO ₃	Denotkina et al. (1960)

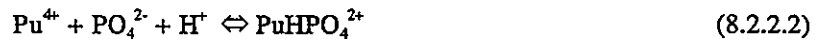


表8.2.2.2 Pu(IV)のリン酸錯体の生成定数 (8.2.2.2式)

$\log\beta_1$	Medium	Reference
25.4	I=0	Wanner (1986)

Pu(IV)のリン酸錯体の生成定数については、信頼性の高いデータが無く、また、Th(IV), U(IV)についても、報告例が少ないため、PNC-TDBでは、Pu(IV)のリン酸錯体の生成定数を考慮しないこととした。

8.3 Pu(V)リン酸錯体

Pu(V)のリン酸塩の熱力学データの報告例はない。このため、PNC-TDBでは、Pu(V)のリン酸塩の熱力学データについては考慮しないものとする。

Pu(V)のリン酸錯体の生成定数に関する研究は少ない。8.3.1.1式によるPu(V)のリン酸錯体の生成定数を表8.3.1に示す。

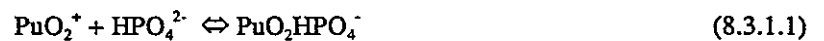


表8.3.1.1 Pu(V)のリン酸錯体の生成定数

$\log\beta_1$	Medium	References
2.39	0.1M NH ₄ Cl	Moskvina and Poznyakov (1979)

Pu(V)のリン酸錯体の生成定数については、信頼性の高いデータが無く、また、Np(V)についても、報告例が少ないため、PNC-TDBでは、Pu(V)のリン酸錯体の生成定数を考慮しないこととした。

8.4 Pu(VI)リン酸塩およびリン酸錯体

8.4.1 Pu(VI)リン酸塩

Pu(VI)のリン酸塩の加水分解反応定数の報告例はない。しかし、U(VI)のリン酸塩については、Grenthe et al. (1992)でまとめられている。これらの値を表8.4.1.1に示す。PNC-TDBでは、Pu(VI)のリン酸塩の加水分解反応定数は、U(VI)の値を暫定的に用いるものとする。PNC-TDBで用いるPu(VI)のリン酸塩の加水分解反応定数を表8.4.1.2に示す。

表8.4.1.1 U(VI)のリン酸塩の加水分解反応定数

Reaction	log K	Medium	References
$UO_2HPO_4 \cdot 4H_2O(c) \Leftrightarrow UO_2^{2+} - 2H^+ + 4H_2O + H_3PO_4$	-2.50	I=0	Grenthe et al. (1992)
$(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O(c) \Leftrightarrow 3UO_2^{2+} - 6H^+ + 4H_2O + 2H_3PO_4$	-5.96	I=0	Grenthe et al. (1992)

表8.4.1.2 Pu(VI)のリン酸塩の加水分解反応定数

Reaction	log K	Medium	References
$PuO_2HPO_4 \cdot 4H_2O(c) \Leftrightarrow Pu^{4+} - 2e^- - 3H^+ + 6H_2O + PO_4^{3-}$	10.81	I=0	This compilation
$(PuO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O(c) \Leftrightarrow 3Pu^{4+} - 6e^- - 12H^+ + 10H_2O + 2PO_4^{3-}$	54.92	I=0	This compilation

8.4.2 Pu(VI)リン酸錯体

Pu(VI)のリン酸錯体の生成定数に関する研究についても報告は少ない。Pu(VI)のリン酸錯体の生成定数を表8.4.2.1～8.4.2.3に示す。



表8.4.2.1 Pu(VI)のリン酸錯体の生成定数 (8.4.2.1式)

logβ ₁	Medium	References
8.19	I=0	Moskvin (1969)
8.45	I=0	Wanner (1986)より計算
7.24	I=0 (U)	Grenthe et al. (1992)



表8.4.2.2 Pu(VI)のリン酸錯体の生成定数 (8.4.2.2式)

logβ ₁	Medium	References
2.3	I=0	Moskvin (1969)
1.66	I=0.5	Moskvin (1969)
3.93	0.02-0.2 M H ₃ PO ₃	Denotkina and Shevchenko (1967)
3.788		Lemire and Tremaine (1980)より計算
2.938		Wanner (1986)より計算
3.26	I=0 (U)	Grenthe et al. (1992)より計算

表8.4.2.3 Pu(VI)のリン酸錯体の生成定数

Reaction	log K	Medium	References
$\text{PuO}_2^{2+} + 2\text{H}^+ + 2\text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2-}$	43.2	I=0	Wanner (1986)
$\text{UO}_2^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{PO}_4^-$	13.23	I=0 (U)	Grenthe et al. (1992)
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{H}_3\text{PO}_4^{2+}$	0.76	I=0 (U)	Grenthe et al. (1992)
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}^+$	0.64	I=0 (U)	Grenthe et al. (1992)
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)^+ + \text{H}^+$	1.65	I=0 (U)	Grenthe et al. (1992)

Pu(VI)のリン酸錯体の生成定数については、信頼性の高いデータが無いものの、U(VI)について評価された8.4.2.1式、8.4.2.2式の反応定数と類似したデータが得られている。このため、PNC-TDBでは、8.4.2.1式、8.4.2.2式のPu(VI)のリン酸錯体の生成定数については、U(VI)の値を適用することとした。PNC-TDBで用いるPu(VI)のリン酸錯体の生成定数を表8.4.2.4に示す。

表8.4.2.4 PNC-TDBで用いるPu(VI)のリン酸錯体の生成定数

Reaction	log K	Medium	References
$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^- + \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$	-15.17	I=0	This compilation
$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$	-11.94	I=0	This compilation

8.5 PNC-TDBで用いるプルトニウムのリン酸塩およびリン酸錯体の熱力学データ

PNC-TDBで用いるプルトニウムのリン酸塩の水和反応および反応定数を表8.5.1に、リン酸錯体の生成反応および反応定数を表8.5.2にそれぞれ示す。なお、HATCHES ver.10で選定された値を参考までに付記する。

表8.5.1 PNC-TDBで用いるプルトニウムのリン酸塩の水和反応および反応定数

Solid	Reaction	logK	HATCHES ver.10
$\text{PuPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{PuPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pu}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} + x\text{H}_2\text{O}$	-24.79	not recommended
$\text{Pu}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{c})$	$\text{Pu}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{c}) \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + 2\text{PO}_4^{3-} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-46.63	-52.33
$\text{PuO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{c})$	$\text{PuO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{c}) \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} - 2\text{e}^- - 3\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O} + \text{PO}_4^{3-}$	10.81	10.07
$(\text{PuO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{c})$	$(\text{PuO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{c}) \rightleftharpoons 3\text{Pu}^{4+} - 6\text{e}^- - 12\text{H}^+ + 10\text{H}_2\text{O} + 2\text{PO}_4^{3-}$	54.92	not recommended

表8.5.2 PNC-TDBで用いるプルトニウムのリン酸錯体の生成反応および反応定数

Species	Reaction	logK	HATCHES ver.10
$\text{PuH}_2\text{PO}_4^{2+}$	$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{PuH}_2\text{PO}_4^{2+}$	40.252	39.0
$\text{PuO}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^- + \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$	-15.17	not recommended
$\text{PuO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$	-11.94	-11.5

9. 硝酸錯体

本章ではPuと硝酸イオンとの反応に関して記述するが、プルトニウムの硝酸塩に関する研究例が少ないため、本論ではプルトニウム硝酸塩に関する熱力学データの議論は行わない。

9.1 Pu(III)硝酸錯体

Pu(III)硝酸錯体の生成定数に関する研究についても少ない。9.1.1式によるPu(III)硝酸錯体の生成定数を表9.1.1に示す。



表9.1.1 Pu(III)の硝酸錯体の生成定数 (9.1.1式)

logβ ₁	logβ ₂	logβ ₃	Medium	References
1.41	2.22	2.52	I=0	Cowan et al. (1985)
0.77			1M HClO ₄	Shevchenko et al. (1959)
1.18	0.07	-0.72	8M HClO ₄	Lahr and Knoch (1970)
1.33			I=0 (Am)	Silva et al. (1995)

Pu(III)の硝酸錯体の生成定数については、実験データが高イオン強度下で取得されている。このため、Pu(III)の硝酸錯体の生成定数については、Silva et al. (1995)によってまとめられたAmの値を用いるものとする。PNC-TDBで用いるPu(III)の硝酸錯体の生成定数を表9.1.2に示す。

表9.1.2 PNC-TDBで用いるPu(III)の硝酸錯体の生成定数

Reaction	logK	Reference
$\text{Pu}^{4+} + e^- + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{PuNO}_3^{2+}$	19.02	This compilation

9.2 Pu(IV)硝酸錯体

Pu(IV)硝酸錯体の生成定数 (9.2.1式) を表9.2.1に示す。

Pu(IV)の硝酸錯体の生成定数については、多くの実験データが高イオン強度下で取得されている。Fuger et al. (1992)では、これらの文献からI=0での生成定数を外そうしている。Fuger et al. (1992)で議論された値は現段階では、最も信頼できる値であると考えられる。よって、PNC-TDBではPu(IV)の硝酸錯体の生成定数についてはFuger et al. (1992)で得られた値を用いることとする。



表9.2.1 Pu(IV)の硝酸錯体の反応定数 (9.2.1式)

$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_3$	$\log\beta_4$	Medium	References
1.8				I=0	Smith and Martell (1976)
1.8	2.4	2.3	1	I=0	Allard and Beall (1978)
0.54	1			I=0	Cowan et al. (1985)
2.6				I=0	Fuger et al. (1992)
0.57				I=0	Souka et al. (1976)
0.72				I=1	Rai and Serne (1977)
0.7				I=1	Fuger et al. (1992)
	1.12			I=2	Smith and Martell (1976)
0.55				I=2	Fuger et al. (1992)
	1.37	1.2		I=4	Smith and Martell (1976)
0.74	1.37	1.18		I=4	Cleveland (1979)
0.62				I=4	Fuger et al. (1992)
0.84				I=6	Fuger et al. (1992)
0.54				1M HClO ₄	Rabideau and Lemons (1951)
0.72	0.97	0.63		1M (H,Na)(NO ₃ ,ClO ₄)	Laxminarayanan et al. (1964)
0.38	0.43			1M (H,Li)(NO ₃ ,ClO ₄)	Moskvin (1970)
0.61	0.85	0.64	0.11	1.9M (H,Na)(NO ₃ ,ClO ₄)	Laxminarayanan et al. (1964)
0.46				2M H(NO ₃ ,ClO ₄)	Hindman (1949b)
0.84	1.32	1.56		I=2	Moskvin (1971b)
0.65	1.12			2M H(ClO ₄ ,NO ₃)	Bagawde et al. (1977)
0.57	1.15			2M HClO ₄	Bagawde et al. (1977)
0.74	1.37	1.18		4M H(ClO ₄ ,NO ₃)	Grenthe and Noren (1960)
0.97	1.43	-0.39		4M H(ClO ₄ ,NO ₃)	Danesi et al. (1966)
0.69	1.12	1.08	0.66	4.7M (H,Na)(ClO ₄ ,NO ₃)	Laxminarayanan et al. (1964)
0.67	0.65	0.17		I=6	Cleveland (1970)
1	1.36	-0.01		6M H(ClO ₄ ,NO ₃)	Danesi et al. (1966)
0.68	0.42		-0.72	8M H(ClO ₄ ,NO ₃)	Lahr and Knoch (1970)
1.47	2.3			I=0 (U)	Grenthe et al. (1992)

9.3 Pu(VI)硝酸錯体

Pu(VI)硝酸錯体の生成定数(9.3.1式)を表9.3.1に示す。



表9.3.1 Pu(VI)の硝酸錯体の反応定数 (9.3.1式)

logβ ₁	logβ ₂	Medium	References
-1.14		I=0	Cowan et al. (1985)
1.86	3.41	2mM HNO ₃	Krevinskayam et al. (1959)
-0.03		4.1M H(Cl,NO ₃)	Mazumbar and Sivararamakrishnan (1965)
-0.6		I=4.6	Heising and Hicks (1951)
-0.57	-0.55	8M H(ClO ₄ ,NO ₃)	Lahr and Knoch (1970)
	4.65	1-15M HNO ₃	Vasil'ev et al. (1975)
0.3		I=0 (U)	Grenthe et al. (1992)

Pu(IV)の硝酸錯体の生成定数については、多くの実験データが高イオン強度下で取得されている。Cowan et al. (1985)では、I=0での生成定数を外そうしているが、計算条件が明確でない。一方、U(VI)については、硝酸錯体の熱力学データがわずかではあるがまとめられている。PNC-TDBでは、Pu(IV)の硝酸錯体の生成定数についてはU(VI)で得られた値を暫定的に使用するものとする。PNC-TDBで用いるPu(IV)の硝酸錯体の生成定数を表9.3.2に示す。

表9.3.2 PNC-TDBで用いるPu(VI)のリン酸錯体の生成定数

Reaction	logK	References
$\text{Pu}^{4+} - 2e^- + \text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{NO}_3^+$	-34.46	This compilation

9.4 PNC-TDBで用いるプルトニウムの硝酸錯体の熱力学データ

PNC-TDBで用いるプルトニウムの硝酸錯体生成反応および反応定数を表9.4に示す。なお、HATCHES ver.10で選定された値を参考までに付記する。

表9.4 PNC-TDBで用いるプルトニウムの硝酸錯体生成反応および反応定数

Species	Reaction	logK	HATCHES ver.10
PuNO ₃ ²⁺	$\text{Pu}^{4+} + e^- + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{PuNO}_3^{2+}$	19.02	not recommended
PuNO ₃ ³⁺	$\text{Pu}^{4+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{PuNO}_3^{3+}$	2.6	1.8
PuO ₂ NO ₃ ⁺	$\text{Pu}^{4+} - 2e^- + \text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{NO}_3^+$	-34.46	-35.0

10. フッ化物

溶液中に多量に存在するFもまたプルトニウムと錯形成しやすいため興味深い陰イオンであるが(Nash and Cleaveland, 1984, Choppin and Rao, 1984), F濃度が低い場合にはほとんど重要ではないと考えられている(Kim, 1986)。

10.1 Pu(III)フッ化物

Pu(III)フッ化物錯体の生成定数 (10.1.1式) を表10.1.1に示す。



表10.1.1 Pu(III)フッ化物錯体の生成定数 (10.1.1式)

logβ ₁	logβ ₂	logβ ₃	Medium	References
3.3			I=0	Fuger (1982)
4.3	7.6	10.8	I=0	Wanner (1986)
3.58	6.4	12.61	1M (H,Na)ClO ₄	Sawant et al. (1993)
3.40	5.8		I=0 (Am)	Silva et al. (1995)

Pu(III)フッ化物錯体の生成定数については、Sawant et al. (1993)によって、詳細な研究がなされており、信頼性が高いと考えられる。しかし、I=1で行われており、イオン強度補正を行うための有効なパラメータが現段階では存在しないことから、PNC-TDBでは、Silva et al. (1995)によってまとめられたAm(III)フッ化物錯体の生成定数を暫定的に用いることとする。

PNC-TDBで用いるPu(III)のフッ化物錯体の生成定数を表10.1.2に示す。

表10.1.2 Pu(III)フッ化物の反応定数

Reaction	logK	Medium	References
$\text{Pu}^{4+} + e^- + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{PuF}^{2+}$	21.09	I=0	This compilation
$\text{Pu}^{4+} + e^- + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{PuF}_2^+$	23.49	I=0	This compilation

10.2 Pu(IV)フッ化物

Pu(IV)フッ化物錯体の生成定数 (10.2.1, 10.2.2式) を表10.2.1, 10.2.2にそれぞれ示す。Pu(IV)フッ化物錯体の生成定数については、Sawant et al. (1990)によって、詳細な研究がなされており、信頼性が高いと考えられる。しかし、Pu(III)の場合と同様、I=1で行われており、イオン強度補正を行うための有効なパラメータが現段階では存在しないことから、PNC-TDBでは、Grenthe et al. (1992)によってまとめられたU(IV)フッ化物錯体の生成定数を暫定的に用いることとする。なお、10.2.2式によるPu(IV)フッ化物錯体の生成定数については、高イオン強度下で得られているデータであり、U(IV)、Th(IV)等でも信頼性の高いデータが得られていないことから、PNC-TDBでは考慮しないこととした。



表10.2.1 Pu(IV)フッ化物錯体の生成定数 (10.2.1式)

$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_3$	$\log\beta_4$	$\log\beta_5$	$\log\beta_6$	Medium	References
7.94						I=0	Rai and Serne (1977)
8	15	20	25			I=0	Allard and Beall (1978)
7.94						I=0	Cleveland (1979)
8						I=0	Lemire and Tremaine (1980)
6.77						I=0	Jensen (1982)
8.8						I=0	Fuger (1982)
7.57	14.5					I=0	Cowan et al. (1985)
8.6	14.5	19.1	23.6	25.3		I=0	Wanner (1986)
8.46	15.40					2M (H,Na)ClO ₄	Nash and Cleveland (1984)
6.77						I=1	Smith and Martell (1976)
6.77						I=1	Cleveland (1979)
7.77						I=2	Smith and Martell (1976)
7.61	14.77	20.11	26.07			1M (H,Na)ClO ₄	Sawant et al. (1990)
9.28	16.23	21.6	25.6	27.1	29.8	I=0 (U)	Grenthe et al. (1992)
		18.89	22.33	24.76	25.56	I=0 (Th)	Felmy et al. (1993)



表10.2.2 Pu(IV)フッ化物錯体の生成定数 (10.2.2式)

$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	Medium	References
5.24		I=0	Fuger et al. (1992)
4.55	7.52	I=2	Bond and Hefter (1980)
4.23		1M HNO ₃	McLane (1949)
4.2		1M HClO ₄	Krylov and Komarov (1969)
4.04		1M HNO ₃	Krylov et al. (1969)
4.66	7.32	1M HClO ₄	Chitnis et al. (1979)
4.04		2M HCl	McLane (1949)
4.45		2M HClO ₄	Krylov and Komarov (1969)
3.78		2M HNO ₃	Krylov et al. (1969)
4.6, 4.702	7.6, 7.652	2M HClO ₄	Bagawde et al. (1977)
4.37-4.505	7.35-7.693	2M HClO ₄	Nash and Cleveland (1984)

10.3 Pu(V) フッ化物

Pu(IV)フッ化物錯体の生成定数 (10.3.1式) を表10.3.1に示す。



表10.3.1 Pu(IV)フッ化物の反応定数 (10.3.1式)

$\log\beta_1$	Medium	References
3.7	H ₂ O	Wanner (1986)

Pu(IV)フッ化物錯体の生成定数については、信頼性の高いデータが得られていないため、PNC-TDBでは考慮しないものとする。

10.4 Pu(VI) フッ化物

10.4.1式および10.4.2式によるPu(VI)フッ化物錯体の生成定数を表10.4.1、10.4.2にそれぞれ示す。

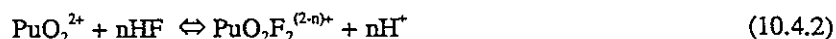
表10.4.1 Pu(VI)フッ化物の反応定数 (10.4.1式)

$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_3$	$\log\beta_4$	Medium	References
5.6	11	15.9	18.8	I=0	Lemire and Tremaine (1980)
5.7				I=0	Fuger (1982)
4.03				I=0	Cowan et al. (1985)
5.7	11.1	15.9	18.8	I=0	Wanner (1986)
4.57	8.24	9.8		I=0	Fuger et al. (1992)
4.21				I=0.1	Smith and Martell (1976)
4.11	6.92	9.01		0.1M NaClO ₄	Sawant et al. (1985)
4.22				1M NaClO ₄	Choppin and Rao (1984)
3.84	6.31	7.73		1M NaClO ₄	Sawant et al. (1985)
5.09	8.62	10.9	11.7	I=0 (U)	Grenthe et al. (1992)



表10.4.2 Pu(VI)フッ化物の反応定数 (10.4.2式)

$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_3$	$\log\beta_4$	Medium	References
2.11	4.15	6.08	6.3	I=1	Bond and Hefter (1980)
2.11	4.15	6.08	6.3	1M HClO ₄	Krylov et al. (1968)
2	3.82	5	6.68	2M HClO ₄	Krylov et al. (1968)
1.079				2M HClO ₄	Patil and Ramakrishna (1976)



Pu(VI)フッ化物錯体の生成定数については、Sawant et al. (1985)によって、詳細な研究がなされている。本データはPu(VI)フッ化物錯体の生成定数の中で最も信頼性が高いと考えられるが、 $I=1$ で取得されている。このため、イオン強度補正が必要であるが、現段階では有益なパラメータが存在しない。Fuger et al. (1992)では、多くの実験データから、 $I=0$ での反応定数を得ており、最も信頼性の高い熱力学データであると考えられる。このため、PNC-TDBではFuger et al. (1992)の値をもとに、Pu(VI)フッ化物錯体の生成定数を算出した。PNC-TDBで用いるPu(VI)のフッ化物錯体の生成定数を表10.4.3に示す。なお、10.4.2式によるPu(IV)フッ化物錯体の生成定数については、高イオン強度下で得られているデータであり、U(IV)等でも信頼性の高いデータが得られていないことから、PNC-TDBでは考慮しないこととした。

表10.4.3 Pu(VI)フッ化物錯体の生成定数

Reaction	logK	Medium	References
$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - \text{e}^- + \text{F}^- \Leftrightarrow \text{PuO}_2\text{F}^+$	-30.19	$I=0$	This compilation
$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - \text{e}^- + 2\text{F}^- \Leftrightarrow \text{PuO}_2\text{F}_2(\text{aq})$	-26.52	$I=0$	This compilation
$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - \text{e}^- + 3\text{F}^- \Leftrightarrow \text{PuO}_2\text{F}_3^-$	-24.96	$I=0$	This compilation

10.5 PNC-TDBで用いるプルトニウムのフッ化物錯体の熱力学データ

PNC-TDBで用いるプルトニウムのフッ化物錯体生成反応および反応定数を表10.5.1に示す。なお、HATCHES ver.10で選定された値を参考までに付記する。

表10.5.1 PNC-TDBで用いるプルトニウムのフッ化物錯体生成反応および反応定数

Species	Reaction	logK	HATCHES ver.10
PuF^{2+}	$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- + \text{F}^- \Leftrightarrow \text{PuF}^{2+}$	21.09	not recommended
PuF_2^+	$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- + 2\text{F}^- \Leftrightarrow \text{PuF}_2^+$	23.49	not recommended
PuF^{3+}	$\text{Pu}^{4+} + \text{F}^- \Leftrightarrow \text{PuF}^{3+}$	9.28	8.50
PuF_2^{2+}	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{F}^- \Leftrightarrow \text{PuF}_2^{2+}$	16.23	15.4
PuF_3^+	$\text{Pu}^{4+} + 3\text{F}^- \Leftrightarrow \text{PuF}_3^+$	21.6	20.7
$\text{PuF}_4(\text{aq})$	$\text{Pu}^{4+} + 4\text{F}^- \Leftrightarrow \text{PuF}_4(\text{aq})$	25.6	24.9
PuF_5^-	$\text{Pu}^{4+} + 5\text{F}^- \Leftrightarrow \text{PuF}_5^-$	27.1	not recommended
PuF_6^{2-}	$\text{Pu}^{4+} + 6\text{F}^- \Leftrightarrow \text{PuF}_6^{2-}$	29.8	not recommended
PuO_2F^+	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - \text{e}^- + \text{F}^- \Leftrightarrow \text{PuO}_2\text{F}^+$	-30.19	-30.2
$\text{PuO}_2\text{F}_2(\text{aq})$	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - \text{e}^- + 2\text{F}^- \Leftrightarrow \text{PuO}_2\text{F}_2(\text{aq})$	-26.52	not recommended
PuO_2F_3^-	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - \text{e}^- + 3\text{F}^- \Leftrightarrow \text{PuO}_2\text{F}_3^-$	-24.96	not recommended

11. 塩化物

Cl⁻イオンの役割は、その濃度が大きい塩水中において重要となる。しかしながらCl⁻イオンはとても錯形成度が低いため、塩水中でさえも高pH側で水和反応が優先的に生じる(Kim et al., 1985)。

11.1 Pu(III)塩化物

Pu(III)塩化物錯体の生成定数 (11.1.1式および11.1.2式) を表11.1.1, 11.1.2にそれぞれに示す。



表11.1.1 Pu(III)塩化物錯体の生成定数 (11.1.1式)

logβ ₁	logβ ₂	Medium	References
1.1		I=0	Allard and Beall (1978)
-0.1		I=0	Jensen (1982)
1.2		I=0	Fuger (1982)
-1.9		I=0	Cowan et al. (1985)
0.1		I=0.5	Fuger et al. (1992)
-0.15		I=1	Connick and McVey (1953)
-0.1		I=1	Smith and Martell (1976)
0.5		I=1	Fuger et al. (1992)
0.35		0.2M HCl	Ward and Welch (1956)
0.24		0.5M HCl	Ward and Welch (1956)
0.25		0.5M HCl/HClO ₄	Ward and Welch (1956)
-0.04		1M HCl	Ward and Welch (1956)
-2.4	-5	3-13M LiCl	Shiloh and Marcus (1966)
1.05		I=0 (Am)	Silva et a. (1995)



表11.1.2 Pu(III)塩化物錯体の生成定数 (11.1.2式)

logβ ₁	Medium	Reference
-2.4	I=0	Rai and Serne (1977)

Pu(III)の塩化物錯体の生成反応については、多くの実験データが得られているものの、I=0における生成定数としては、詳細に記述されたデータに乏しい。このため、PNC-TDBでは、Am(III)の値を暫定的に用いるものとする。PNC-TDBで用いるPu(III)塩化物錯体の生成定数を表11.1.3に示す。

表11.1.3 PNC-TDBで用いるPu(III)塩化物錯体の生成定数

Reaction	logK	Medium	Reference
$\text{Pu}^{4+} + e^- + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{PuCl}^{2+}$	18.74	I=0	This study

11.2 Pu(IV)塩化物

Pu(IV)塩化物錯体の生成定数 (11.2.1式) を表11.2.1に示す。



表11.2.1 Pu(IV)塩化物錯体の生成定数 (11.2.1式)

$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_3$	Medium	References
1.3	1	0.3	I=0	Allard and Beall (1978)
0.9			I=0	Lemire and Tremaine (1980)
0.14	-0.17	-1	I=0	Jensen (1982)
1.67			I=0	Fuger (1982)
-0.094	-0.74		I=0	Cowan et al. (1985)
2			I=0	Fuger et al. (1992)
0.4			I=0.5	Fuger et al. (1992)
0.14	-0.17	-1	I=1	Smith and Martell (1976)
0.15			I=1	Rai and Serne (1977)
0.15			I=1	Fuger et al. (1992)
0.1			I=2	Fuger et al. (1992)
0.2			I=4	Fuger et al. (1992)
0.36			I=02	Souka et al. (1976)
-0.24			1M H(Cl,ClO ₄)	Rabideau and Lemons (1951)
-0.25			1M H(Cl,ClO ₄)	Rabideau and Cowan (1955)
0.32			1M HClO ₄	Katz and Seaborg (1957)
0.14	-0.17		1M HClO ₄	Rabideau et al. (1958)
-0.42			2M H(Cl,ClO ₄)	Hindman (1949a)
-0.23			2M HClO ₄	Rabideau and Cowan (1955)
0.15	-0.64		2M H(Cl,ClO ₄)	Bagawde et al. (1977)
0.15	0.08		4M H(Cl,ClO ₄)	Grenthe and Noren (1960)
0.3	-0.8		4M(Cl,ClO ₄)	Danesi et al. (1966)
-0.1	-0.3	0.3	1-5M (HClO ₄ ,KCl)	Kabanova and Palei (1960)

Pu(IV)塩化物錯体の生成に関わる研究は数多く行われており、平衡定数の値も類似している。Fuger et al. (1992)では、多くの実験データから、I=0での反応定数を得ており、最も信頼性の高い熱力学データであると考えられる。このため、PNC-TDBではFuger et al. (1992)の値を用いる。

11.3 Pu(V)塩化物

Pu(V)塩化物錯体の生成定数 (11.3.1式) を表11.3.1に示す。



表11.3.1 Pu(IV)塩化物の反応定数 (11.3.1式)

$\log\beta_1$	Medium	Reference
-0.17	H ₂ O	Rai and Serne (1977)

Pu(V)塩化物錯体の生成反応については、信頼性の高い実験データに乏しいため、PNC-TDBではPu(V)塩化物錯体の生成反応を考慮しないこととする。

11.4 Pu(VI)塩化物

Pu(VI)塩化物錯体の生成定数 (11.4.1式) を表11.4.1に示す。



表11.4.1 Pu(VI)塩化物錯体の生成定数 (11.4.1式)

$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	Medium	References
0.1	-0.35	I=0	Smith and Martell (1976)
0.4	0	I=0	Allard and Beall (1978)
-0.3		I=0	Lemire and Tremaine (1980)
0.1	-0.35	I=0	Jensen (1982)
0.09	-0.45	I=0	Fuger (1982)
0.068	-2.07	I=0	Cowan et al. (1985)
0.1	-0.45	I=2	Rai and Serne (1977)
0.09	-0.45	I=2	Fuger et al. (1992)
0.0969	-0.456	2M HCl/HClO ₄	Newton and Baker (1957)
-0.042~0.116	-0.682~-0.376	2M H(Cl,ClO ₄)	Rabidau and Masters (1961)
-0.1	-0.43	2M H(Cl,ClO ₄)	Bednarczyk and Fidelis (1978)
0.1	-0.8	4.1M H(Cl,ClO ₄)	Mazumbar and Sivararamakrishnan (1965)

Pu(VI)塩化物錯体の生成反応については、信頼性の高い実験データに乏しいため、PNC-TDBではPu(VI)塩化物錯体の生成反応を考慮しないこととする。

11.5 PNC-TDBで用いるプルトニウムの塩化物錯体の熱力学データ

PNC-TDBで用いるプルトニウムの塩化物錯体生成反応および反応定数を表11.5.1に示す。なお、HATCHES ver.10で選定された値を参考までに付記する。

表11.5.1 PNC-TDBで用いるプルトニウムの塩化物錯体生成反応および反応定数

Species	Reaction	logK	HATCHES ver.10
PuCl^{2+}	$\text{Pu}^{4+} + e + \text{Cl}^- \Leftrightarrow \text{PuCl}^{2+}$	18.74	18.0
PuCl^{3+}	$\text{Pu}^{4+} + \text{Cl}^- \Leftrightarrow \text{PuCl}^{3+}$	2.00	1.2

12. その他の錯形成反応

天然水中におけるプルトニウムの溶解度評価上重要となるのは有機物起源の配位子との錯形成反応である。天然水中に存在する有機物で重要なものは一般的なフミン酸/フルボ酸や鎖状有機酸、例えばクエン酸である。土壌溶液中には、小さい鎖状有機物が多数存在するが、化学種の発生量は一般に小さく、それとPuとの錯形成のしやすさはまだ十分に理解されていない。キレート陰イオン、例えばEDTAは、すべての酸化状態で強い錯形成を示し、次に炭酸、フミン酸、クエン酸と続くことが知られている(Kim, 1986)。しかし、アクチニドと有機物との錯形成については、複数のモデルが提唱されており、現状では溶解度評価に用いるモデルは未確定である。よって、現段階においては、PNC-TDBでは、プルトニウムと有機物との錯形成に関する熱力学データは考慮しないこととする。

13. PNC データベースを用いた確証計算

本論では、PNCデータベースの信頼性を確認するために、既存の実験データを用いて確証計算を行った。プルトニウムの溶解度については様々な系での実験が行われているため、本論では、条件が明記されており、系統的にデータが得られている（例えばpH依存性データが取得されている）Felmy et al.(1989), Lierse and Kim (1986), Rai et al. (1980), Rai (1984), 澁谷他 (1998), Yamaguchi et al. (1994), Nitsche et al. (1992), Pashalidis et al. (1997)の10種類の実験結果について確証計算を行った。また、プルトニウムの溶解度は使用する同位体によって変化することが知られているため(Lierse and Kim (1986))、本論では ^{239}Pu のみについて確証計算を行った。確証計算には、地球化学コードPHREEQE(Parkhurst et al. 1980)を用いた。なお、個々の実験条件および確証計算に用いた条件をAppendix Fに示す。

個々の計算結果については以降に記述するが、3章に示したPNC-TDBを用いた計算では、個々の実験値をおおむね説明できることがわかった。このことから、 $\text{Pu}^{3+} - \text{Pu}^{4+} - \text{PuO}_2^+ - \text{PuO}_2^{2+} - \text{OH}^- - \text{CO}_3^{2-}$ 系においては、PNC-TDBで選定された熱力学データはほぼ妥当な値であると考えられる。

13.1 $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$ の溶解度計算

$\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$ の溶解度については、Felmy et al. (1989)によって報告されている。PNC-TDBを用いてFelmy et al.(1989)のデータを評価した結果を図13.1に示す。計算結果は、 $\text{pH}<8$ では、実験結果をほぼ説明できるのに対し、 $\text{pH}>8$ では、若干高い値を示すことがわかった。これは、加水分解種 (PuOH^{2+} , $\text{Pu}(\text{OH})_4^+$ 等)の生成が支配的となるためである。実験では、 $\text{pH}9$ 以上のデータは検出下限値付近で信頼性が低いとされて、解析には用いられていない。これらの結果、 $\text{Pu}(\text{III})$ については、溶解度制限固相の熱力学データは妥当であるものの、加水分解種の熱力学データについては、今後改訂の余地があるものと考えられる。

13.2 雰囲気制御下における $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ の溶解度計算

$\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ の溶解度については、Lierse and Kim(1986)によって報告されている。PNC-TDBを用いてLierse and Kim(1986)のデータを評価した結果を図13.2に示す。計算は O_2 濃度を考慮しない場合についても行った。解析の結果、 O_2 濃度を0.1ppmと仮定した場合、Lierse and Kim(1986)の実験結果は本熱力学データベースを用いた計算結果とよく一致する結果となったが O_2 濃度を考慮しない場合、実験結果と解析結果は一致しない結果となった。Lierse and Kim(1986)の実験は雰囲気制御グローブボックス中で行われており、論文中での表記ではAr100%であるが、還元剤を用いずに酸素濃度を0%にする事は技術的に困難であると考えられるため、現実的に0.1ppm~1ppm程度の酸素濃度は存在していたと推定できる。

13.3 大気下における $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ の溶解度計算

大気下における $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ の溶解度については、Rai et al. (1980)およびRai (1984)によって報告されている。PNC-TDBを用いてこれらのデータを評価した結果を図13.3に示す。本解析はpHの低い領域で行ったため炭酸の影響はほとんど生じなかった。また、大気下での実験であったため、 O_2 の影響を大気平衡として入力した。この結果、PNC-TDBを用いた計算結果は $\text{pH}=4\sim 8$ では実験結果と非常によく合致することがわかった。 $\text{pH}<4$ で計算結果と実験結果が著しく異なった点については、 $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ が低pH条件下で熱力学的に不安定であることに起因するものと考えられる。

13.4 雰囲気制御下でのプルトニウムの溶解度計算

雰囲気制御下でのプルトニウムの溶解度については、澁谷他 (1998)によって報告されている。PNC-TDBを用いてこれらのデータを評価した結果を図13.4に示す。本実験では溶解度制限固相の同定が行われていないため、本論では $\text{PuO}_2(\text{c})$ 、 $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ の2種類の固相を仮定して計算を行った。計算の結果、雰囲気制御下でのプルトニウムの溶解度は、 $\text{PuO}_2(\text{c})$ および $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ の中間の溶解度を示すことがわかった。

13.5 大気下における $\text{PuO}_2(\text{c})$ の溶解度計算(I)

大気下における $\text{PuO}_2(\text{c})$ の溶解度については、Rai et al. (1980)によって報告されている。PNC-TDBを用いてこれらのデータを評価した結果を図13.5に示す。本計算では、大気下での実験であることから O_2 、 CO_2 の影響を考慮した。その結果、計算値は実験値とよく一致することが分かった。なお、本実験はpHの低い領域で行われていたため、 CO_2 の影響はほとんど生じなかった。

13.6 大気下における $\text{PuO}_2(\text{c})$ の溶解度計算(II)

大気下における $\text{PuO}_2(\text{c})$ の溶解度については、Rai (1984)によって報告されている。PNC-TDBを用いてこれらのデータを評価した結果を図13.6に示す。Rai (1984)では、pH, pe, Pu濃度がそれぞれ記載されていたため、大気下での実験であるが、 O_2 、 CO_2 を考慮せず、直接peを入力して計算を行った。その結果、計算値は実験値とよく一致することが分かった。

13.7 $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 中での $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の溶解度計算

$\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 中での $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の溶解度については、Yamaguchi et al. (1994)によって報告されている。PNC-TDBを用いてこれらのデータを評価した結果を図13.7に示す。Yamaguchi et al. (1994)ではpH+pe, CO_3^{2-} , HCO_3^- 濃度が記載されていたため、計算では、これらの値を入力した。その結果、 $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の溶解度は、Yamaguchi et al. (1994)で得られた実験値と一致することがわかった。

13.8 $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 中での $\text{PuO}_2(\text{c})$ の溶解度計算

$\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 中での $\text{PuO}_2(\text{c})$ の溶解度については、Lierse and Kim (1986)によって報告されている。PNC-TDBを用いてこれらのデータを評価した結果を図13.8に示す。Lierse and Kim (1986)では実験は大気下で行われているが、Eh (またはpe) 等が記載されていないため、これらの値は記載されている CO_3^{2-} 濃度から、溶存 CO_3^{2-} 量と CO_2 分圧が平衡、 CO_2/O_2 比は大気中相当と仮定して O_2 分圧を算出して入力した。その結果、 $\text{PuO}_2(\text{c})$ の溶解度の計算値は実験値とまったく異なる挙動を示すことがわかった。このため、実験値と熱力学データを比較した結果、最も平衡に近いと考えられる溶解度制限固相は、 $\text{Pu}(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{s})$ であることが推定された。 $\text{Pu}(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{s})$ を溶解度制限固相として再計算した結果を図13.8に併記する。この結果、 $\text{Pu}(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{s})$ の溶解度は、Lierse and Kim (1986)で得られた実験値と一致することがわかった。

13.9 炭酸共存地下水でのプルトニウムの溶解度計算

炭酸共存地下水でのプルトニウムの溶解度については、Nitsche et al. (1992)によって報告されている。PNC-TDBを用いてこれらのデータを評価した結果を図13.9に示す。Nitsche et al. (1992)ではpH, Eh、雰囲気中のCO₂濃度が記載されていたため、これらの値を計算で入力した。また、溶解度制限固相が不明であったため、PuO₂·xH₂Oを入力した。その結果、UE-25p#1地下水についてはpH=6の条件で実験値と計算値が異なり、さらにJ-13地下水については計算値は実験値とまったく異なる挙動を示すことがわかった。このため、実験値と熱力学データを比較し、最も平衡に近いと考えられる溶解度制限固相を推定したところ、PNC-TDB中には該当する溶解度制限固相は存在しなかった。Nitsche et al. (1992)では、溶解度制限固相について緑色の炭酸を含んだアモルファスであることのみを示している。

13.10 炭酸共存下でのPuO₂CO₃(s)の溶解度計算

炭酸共存下でのPuO₂CO₃(s)の溶解度については、Pashalidis et al. (1997)によって報告されている。PNC-TDBを用いてこれらのデータを評価した結果を図13.10に示す。Pashalidis et al. (1997)では気相中CO₂濃度が記載されていたため、CO₂分圧を計算で入力した。その結果、PuO₂CO₃(s)の溶解度の計算値は実験値と一致することがわかった。

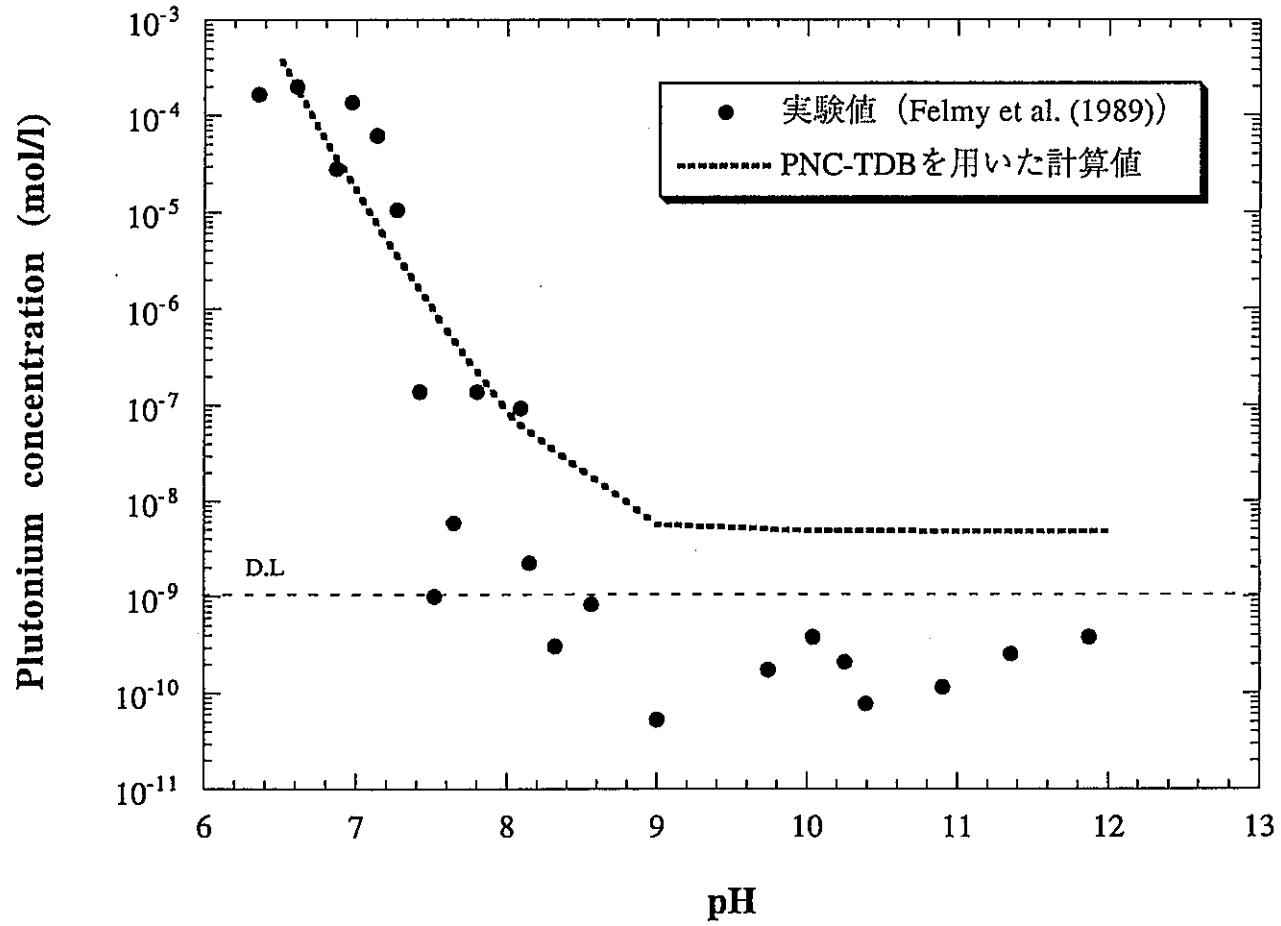


図13.1 $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{S})$ の溶解度およびPNC-TDBを用いた計算値

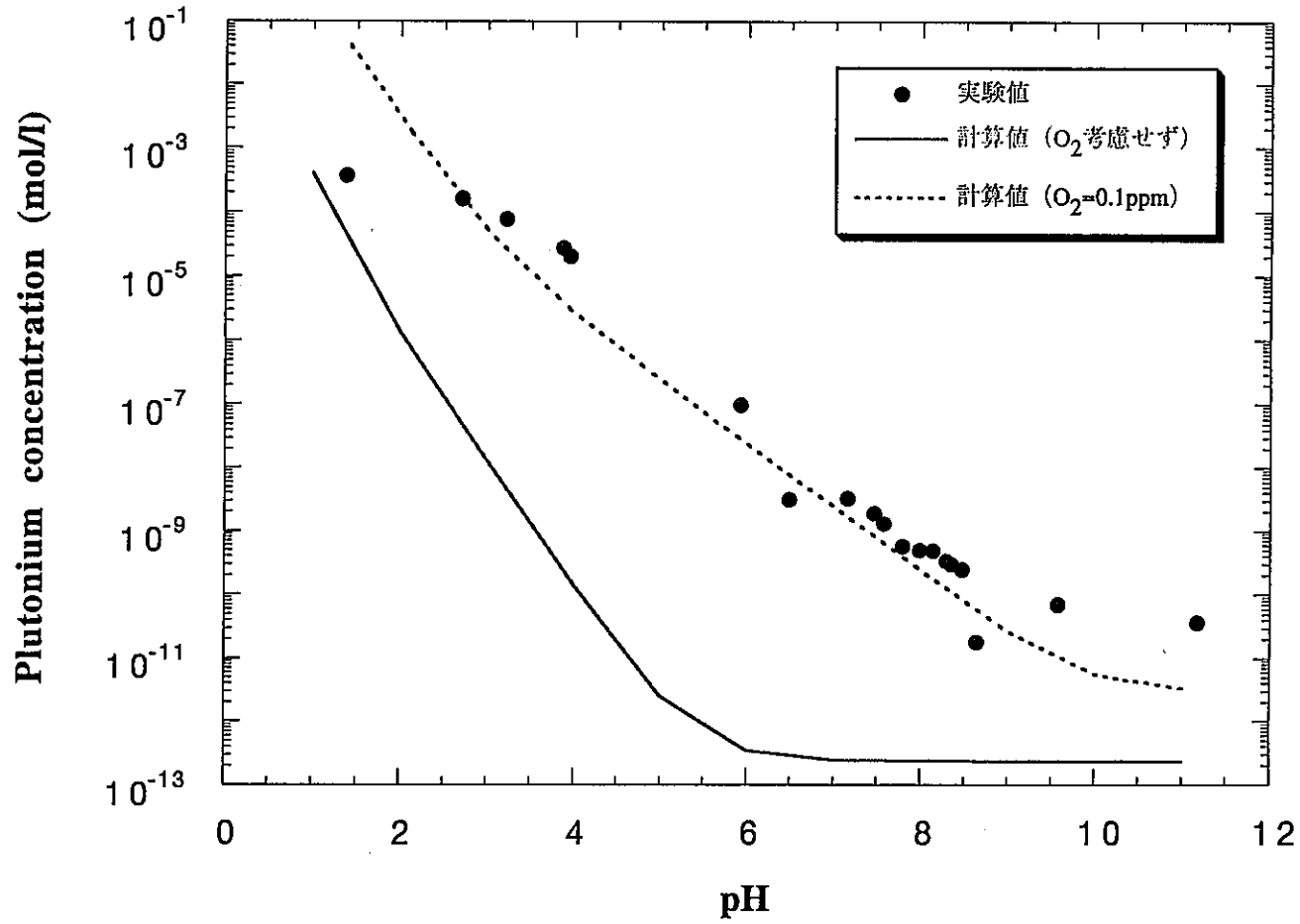


図13.2 $Pu(OH)_4(am)$ の溶解度実験結果 (Lierse and Kim (1986))
 およびPNC-TDBを用いた確認計算結果

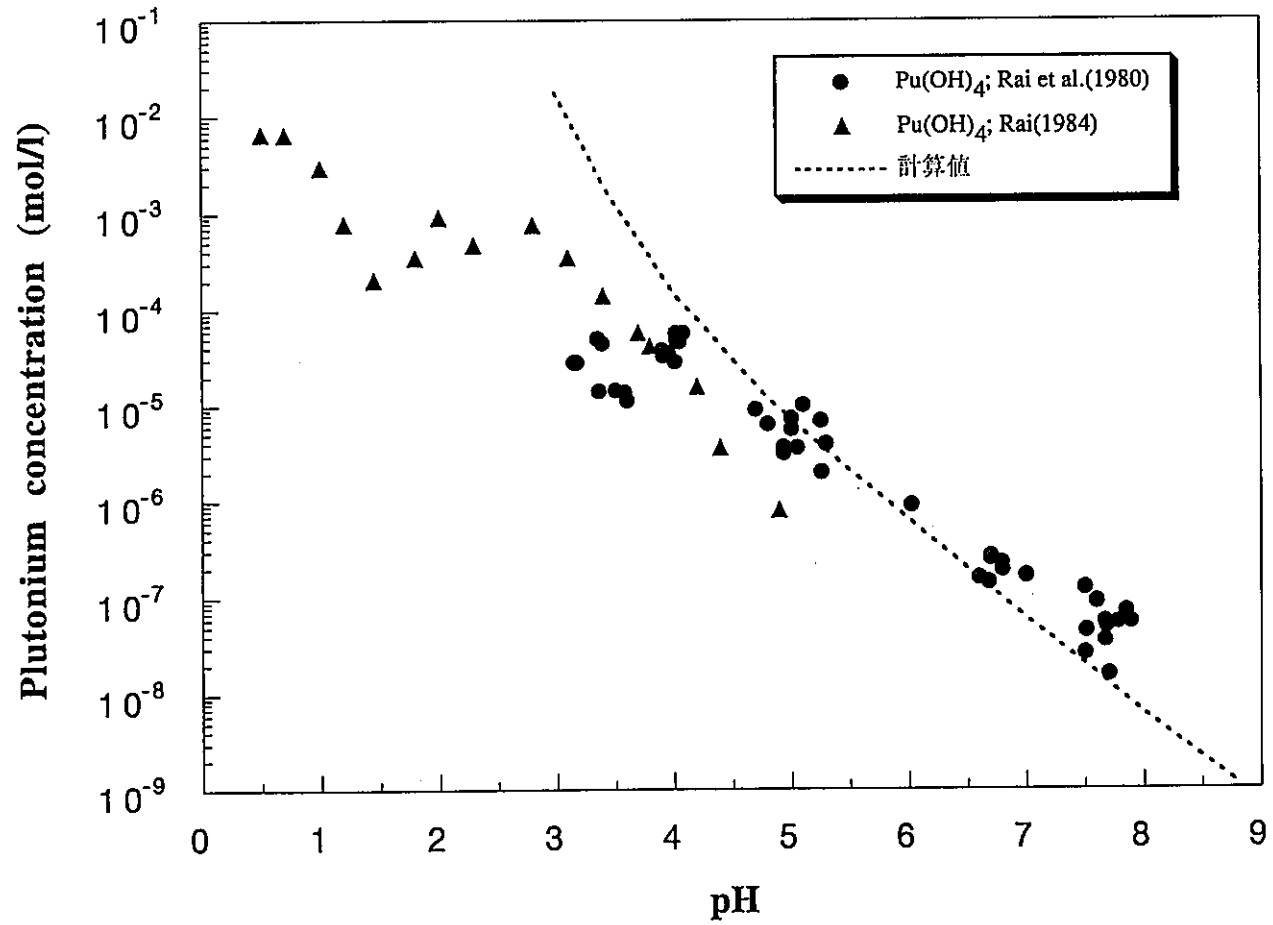


図13.3 $\text{PuO}_2(\text{c})$ の溶解度実験結果 (Rai et al. (1980)およびRai (1984))
 およびPNC-TDBを用いた確証計算結果

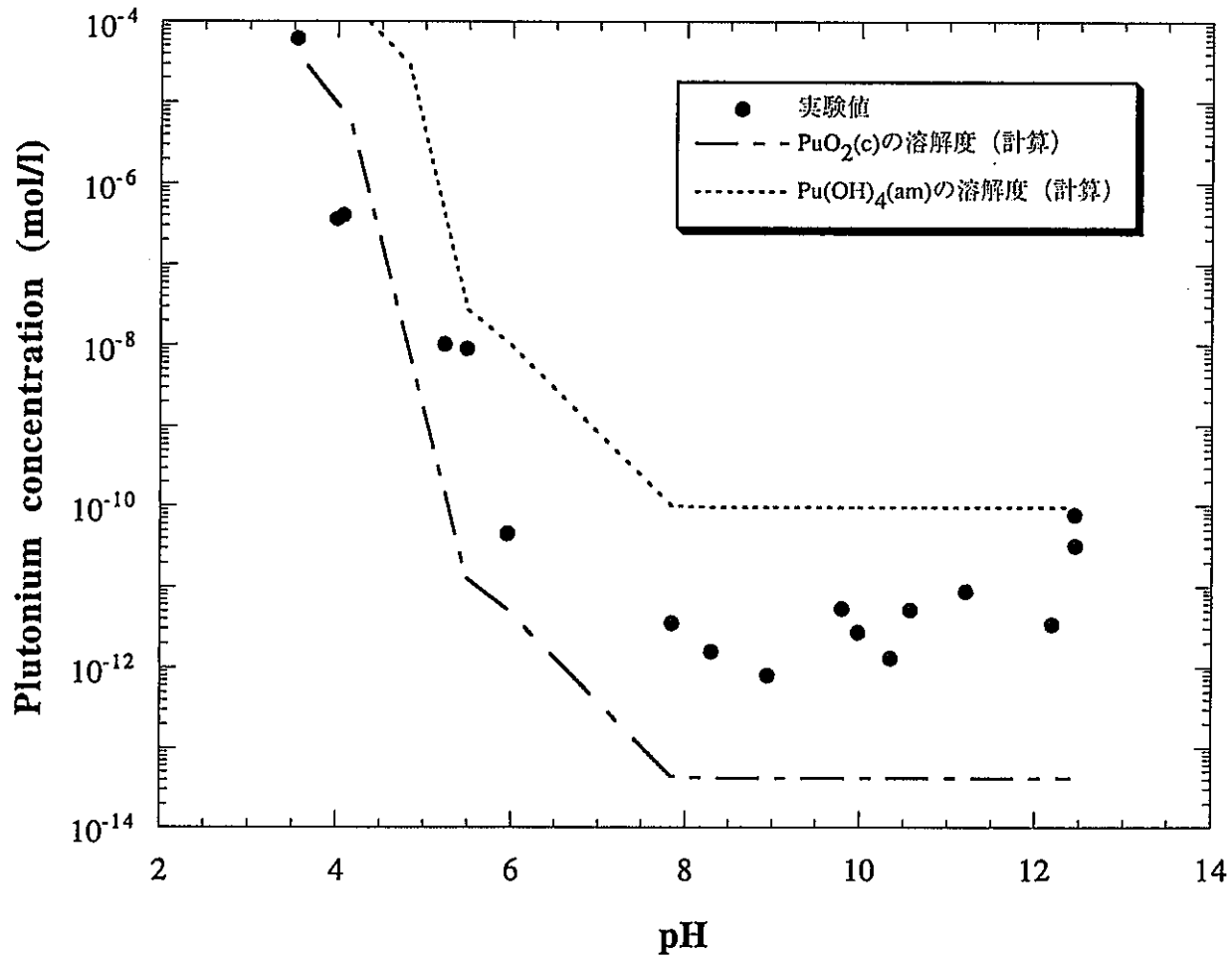


図13.4 雰囲気制御下でのPu(IV)の溶解度実験結果（澁谷他、1998）
およびPNC-TDBを用いた計算結果

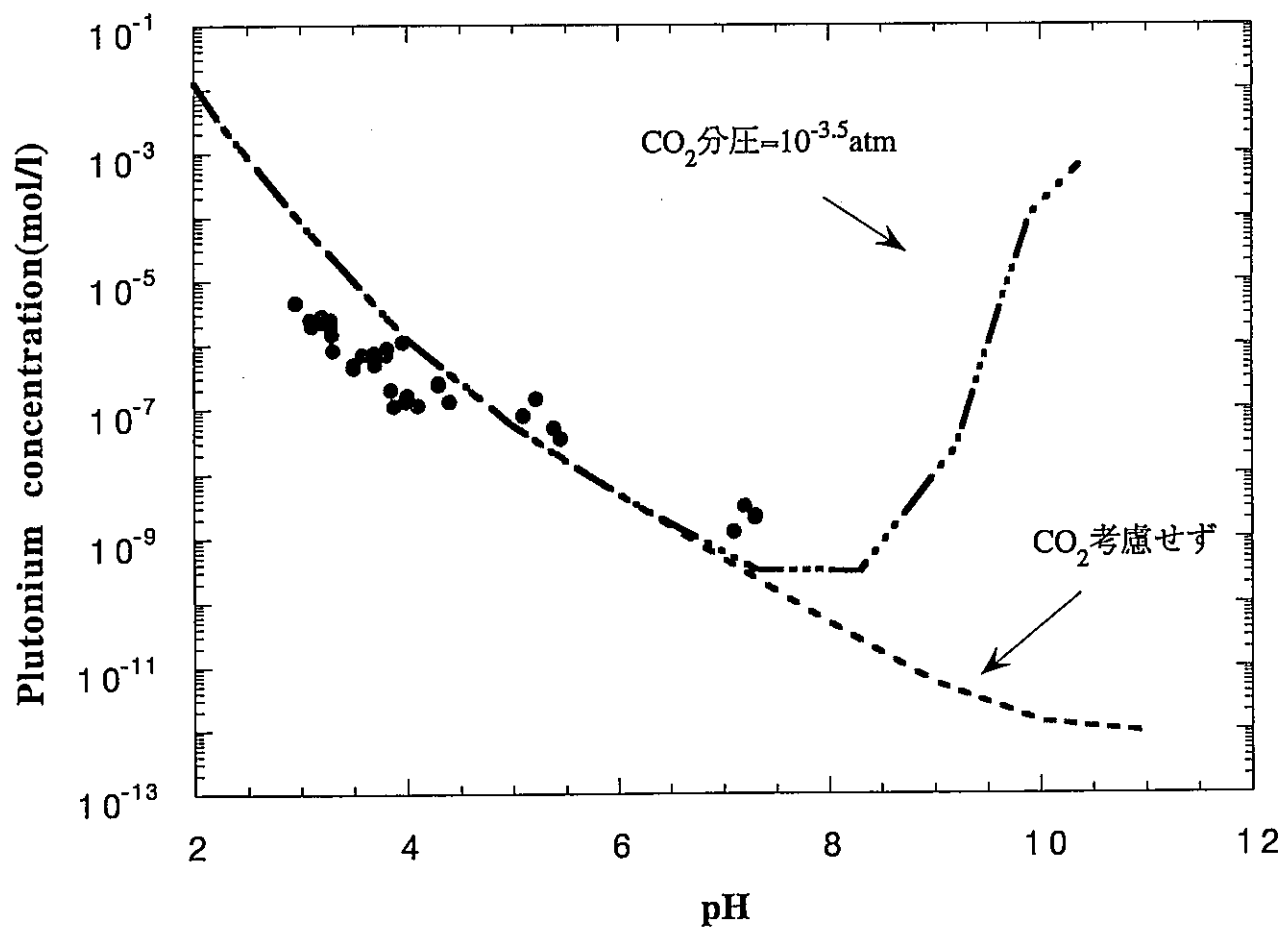


図13.5 $^{239}\text{PuO}_2(\text{c})$ の溶解度実験結果 (Rai et al.(1980))
およびPNC-TDBを用いた確認計算結果

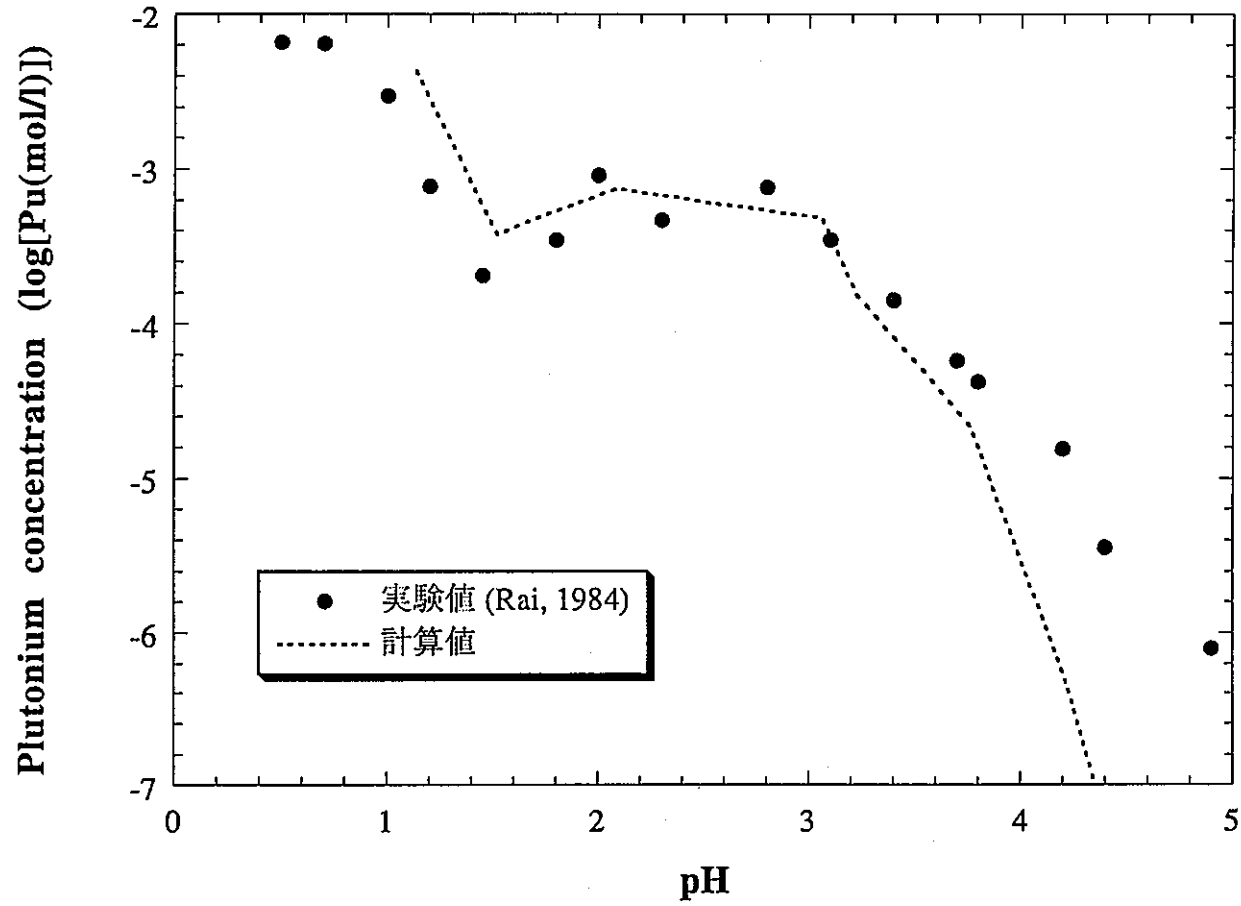


図13.6 $\text{PuO}_2(\text{c})$ の溶解度 (Rai, 1984) およびPNC-TDBを用いた計算値

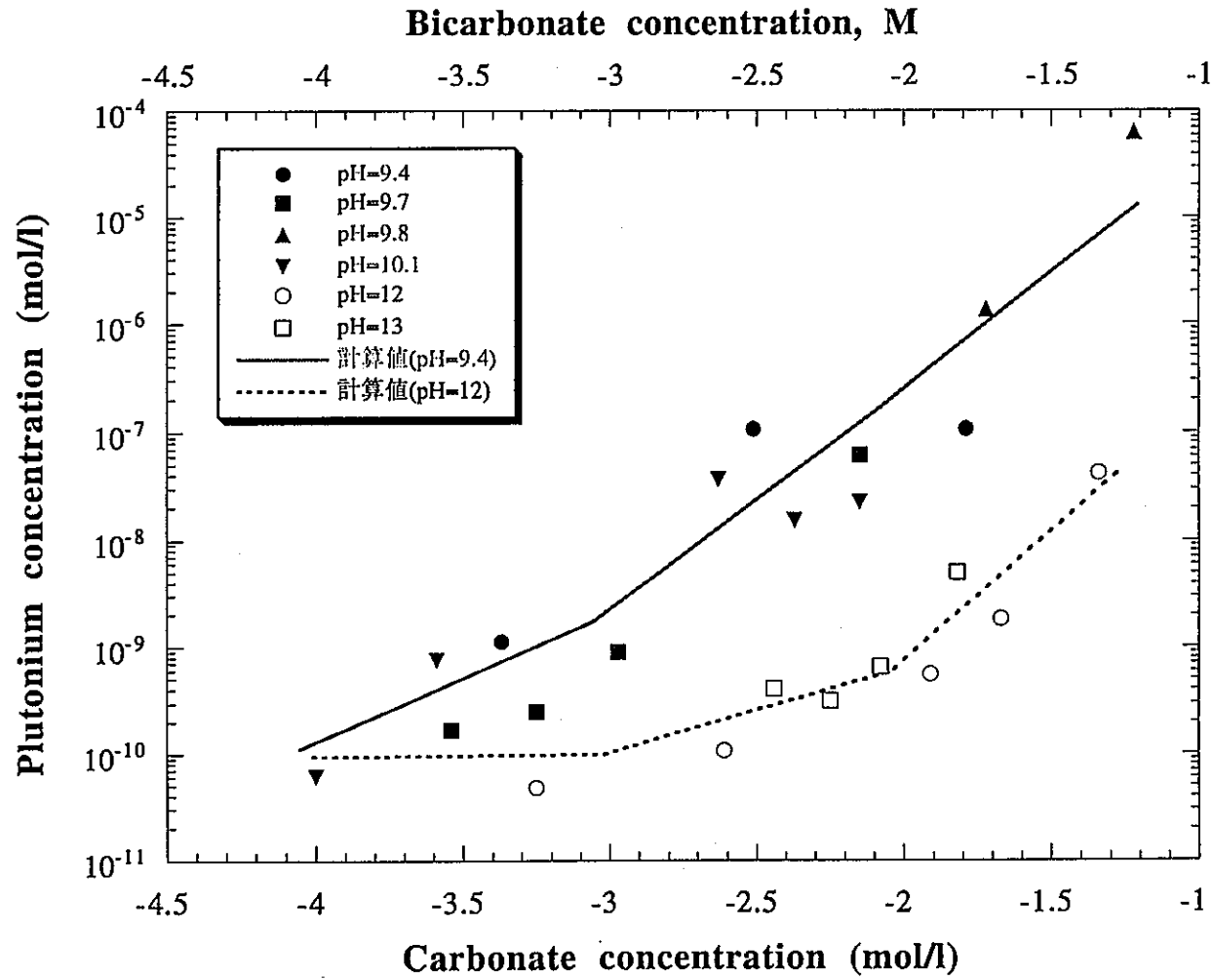


図13.7 $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の溶解度実験結果(Yamaguchi et al. 1994)
およびPNC-TDBを用いた計算結果

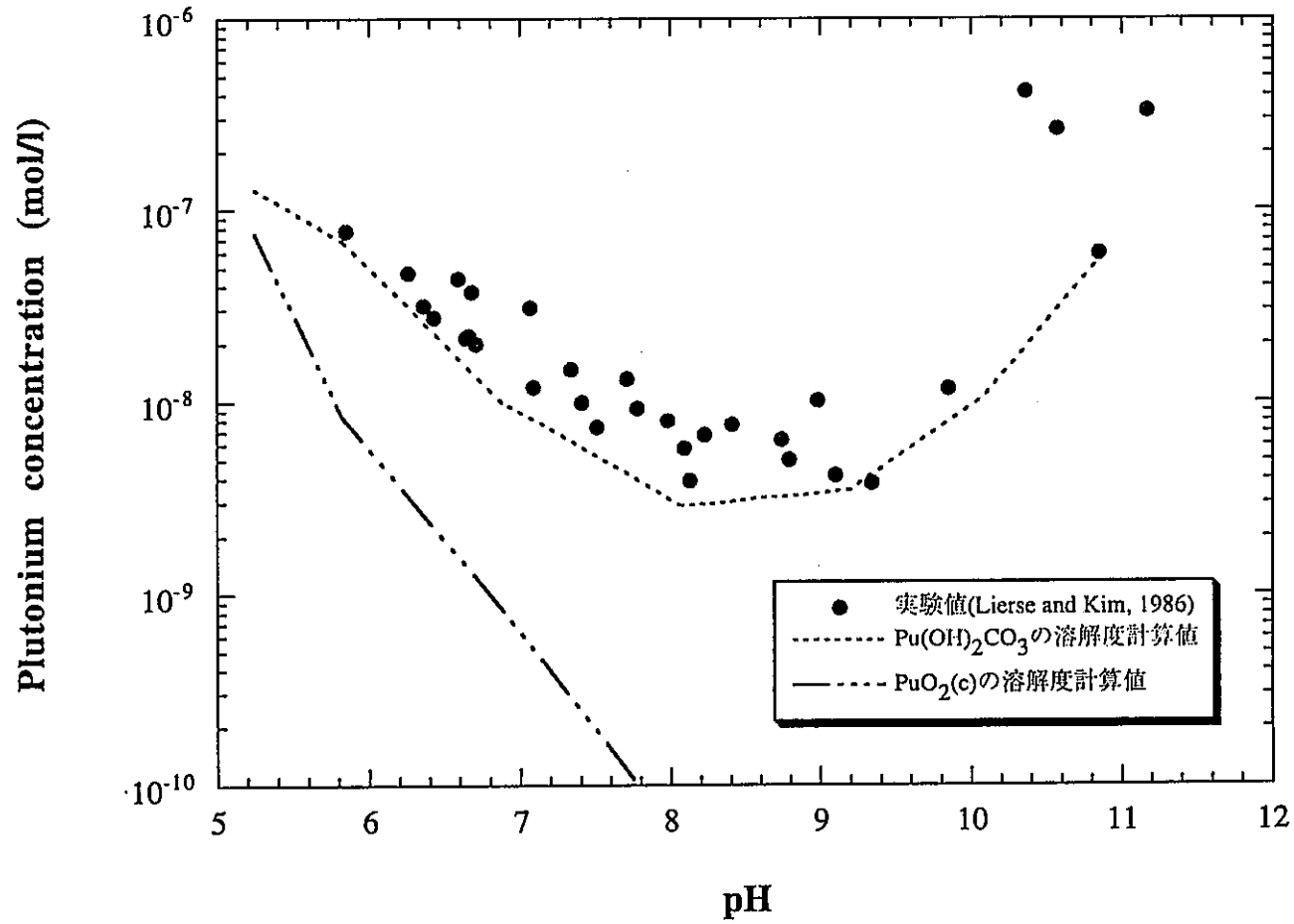


図13.8 PuO₂(c)の溶解度実験値 (Lierse and Kim, 1986)
 およびPNC-TDBを用いた計算結果

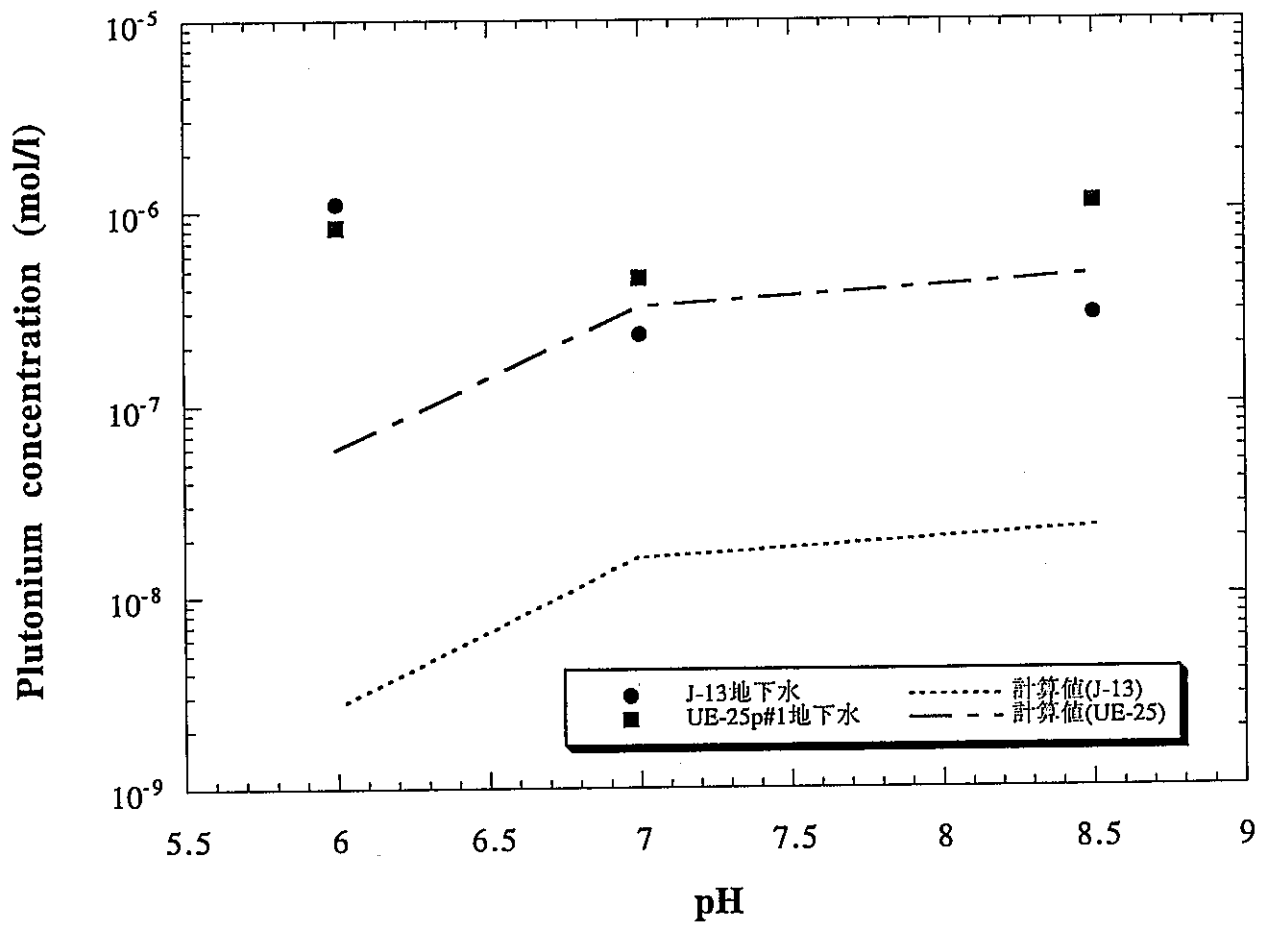


図13.9 地下水中でのプルトニウムの溶解度実験結果(Nitsche et al. 1992) およびPNC-TDBを用いた確認計算結果

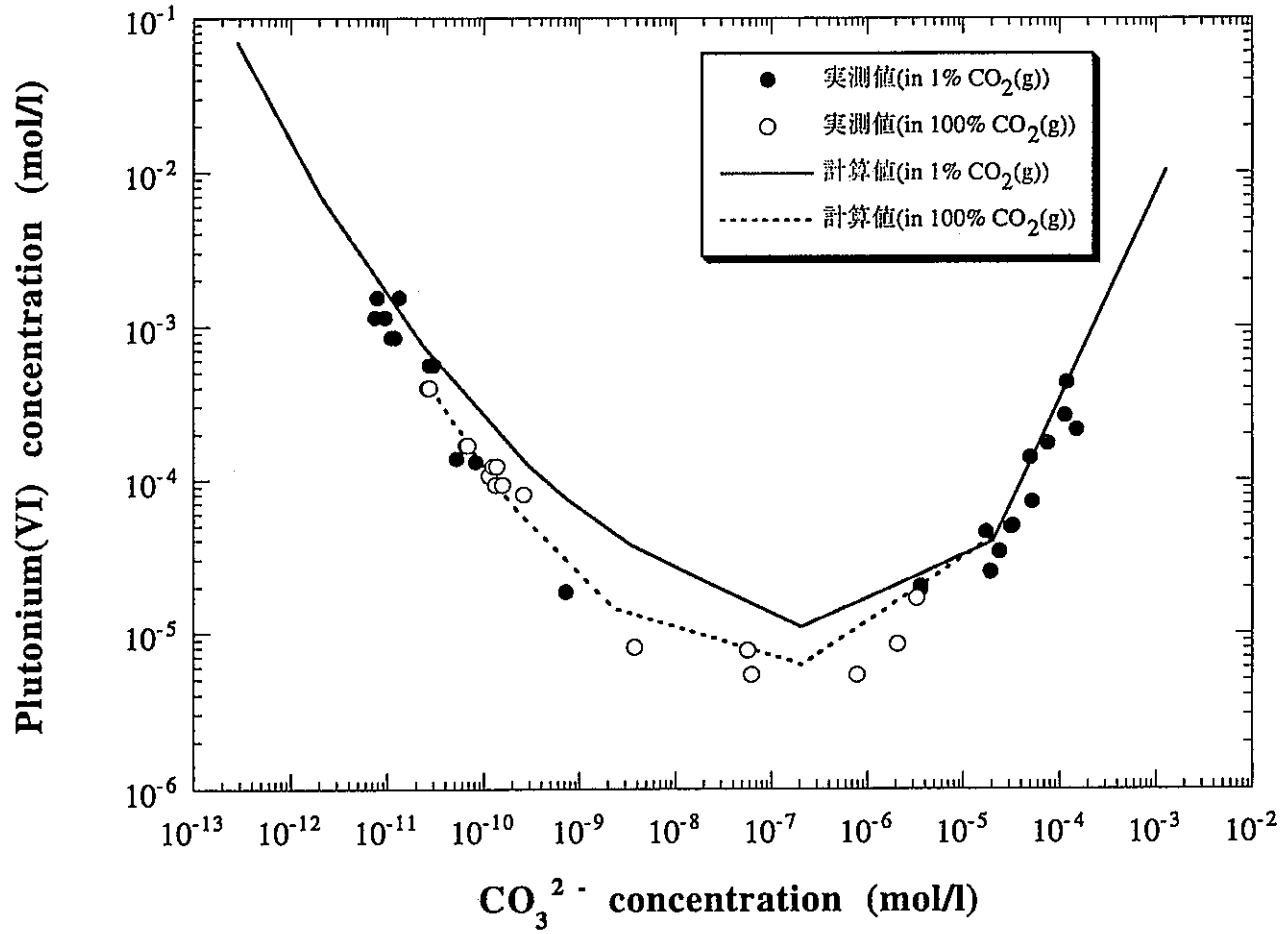


図13.10 $\text{PuO}_2\text{CO}_3(\text{s})$ の溶解度実験結果(Pashalidis et al. 1997)
およびPNC-TDBを用いた計算結果

14. まとめ

本論では、Puの酸化還元反応および無機錯体生成に関する熱力学データについてまとめ、PNCデータベース中で用いている値の妥当性の確認を行った。Puの酸化還元反応についてはデータが数多く得られ、再現性が高いことから各研究者によるデータの相違はほとんど存在しなかったが、水和反応については各研究者によって得られた熱力学データが異なるケースが多かった。特に固相の溶解反応については各研究者によって熱力学データが大きく異なった。これは、固相の同定が困難であること、溶液中で固相が変化することによるものと考えられる。また、硫酸錯体、リン酸錯体、硝酸錯体、フッ化物、塩化物については、信頼性の高いデータが少なく、多くの反応においてAm, Uの熱力学データを用いる結果となった。本研究によって整備したPNC-TDBを用いた計算によって、既存の実験データを評価した結果、計算結果はおおむね実験結果を評価できることがわかった。

今後は新たな知見と共に、データベースの見直しを行い、逐次データの更新を行う予定である。

15. 謝辞

本稿に先立って、フロリダ州立大学のG.Choppin教授、BPNLのD.Rai博士、HSKのH.Wanner博士、BMGのM.Ochs博士、京都大学の森山裕丈教授、東北大学の朽山修助教授、原子力研究所の中山真一博士、山口徹治博士には、データベース化に対する考え方、方針についてアドバイスをいただいた。

本稿をまとめるにあたり、動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所 環境技術開発部 地層処分開発室の油井三和室長、柴田雅博副主任研究員、処分システム解析室の牧野仁史副主任研究員には、熱力学データ全般に関する有益な議論および本論に関する議論をしていただいた。また、地層処分開発室の能登屋信研究員および吉田泰氏には、一部イオン強度補正の計算および確認計算を行っていただいた。さらに、地層処分開発室の西川義朗氏、陶山忠宏氏には、文献の調達、とりまとめをしていただいた。あらためて御礼申し上げます。

参考文献

- Akhachinskij, V.V. and Kopitin, L.M. (1960); *At. Ehnerg.* 9, p.504
- Akhachinskij, V.V. and Kopitin, L.M., Ivanov, M.I. and Podolskaya, N.S. (1962); *Thermodynamics of Nuclear Materials (Proc. Symp. Vienna)*, IAEA, Vienna, p.309
- Akhachinskij, V.V. (1965); *Thermodynamics 2 (Proc. Symp. Vienna)*, IAEA, Vienna, p.561
- Allard, B. and Beall, G.W. (1978); *Predictions of Actinide Species in the Groundwater*, in: *Workshop on the Environmental Chemistry and Research of the Actinides Elements*, held 8-12 October, in Warrenton, Virginia, USA
- Allard, B. Kipatsi, H. and Liljenzn, J.O. (1980); *Expected Species of Uranium, Neptunium and Plutonium in Natural Aqueous Systems*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol.42, p.1015-1027
- Allard, B. (1982); *Actinide in Perspective (Edelstein, N. Ed.)*, Pergamon Press, New York, p.553
- Allard, B. (1983); *Actinide Solution Equilibria and Solubilities in Geologic Systems*, Report TR-83-35, SKBF/KBS, Stockholm, Sweden, 48p.
- Allard, B. (1984); *Actinide and Technetium Solubility Limitations in Groundwaters of Crystalline Rocks*, *Mat Res. Soc. Symp. Proc.* vol. 26, p.219-226
- Allard, B. Olofsson, U. and Torstenfelt, B. (1984); *Inorg. Chim. Acta.* vol.94, p.205
- Axe, J.D. and Ihle, H. (1959); Rep. UCRL-8612
- Baes, C.F. Jr. and Mesmer, R.E. (1976); *The Hydrolysis of Cations*, New York: Wiley & Sons, 489p.
- Baes, C.F. Jr. and Mesmer, R.E. (1981); *The Thermodynamics of Cation Hydrolysis*, *Am. J. Sci.*, 281, p.935-962
- Bagawde, S.V., Ramakrishna, V.V. and Patil, S.K. (1976); *Complexing of Tetravalent Plutonium in Aqueous Solutions*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, p.1339-1345
- Bagawde, S.V., Ramakrishna, V.V. and Patil, S.K. (1977); *A Study of Complexing of Pu(IV) with Sulphate, Fluoride and Nitrate Ions in Aqueous Solutions*, *Radiochem. Radioanal. Letters*, 31, 2, p.65-74, *Sov. Radiochem.*, 15, p.364-367
- Bednarczyk, L. and Fidelis, I. (1978); *Determination of Stability Constants of U(VI), Np(VI) and Pu(VI) with Chloride Ions by Extraction Chromatography*, *J. Radioanal. Chem.*, 45, p.325-330
- Bennett, D.A., Hoffman, D., Nitsche, H., Russo, R.E., Torres, R.A., Baisden, P.A., Andrews, J.E., Palmer, C.E.A. and Silva, R.J. (1992); *Hydrolysis and Carbonate Complexation of Dioxoplutonium(V)*, *Radiochim. Acta*, 56, p.15-19
- Benson and Teague (1980); *A Tabulation of Thermodynamic Data for Chemical Reactions Involving 58 Elements Common to Radioactive Waste System*, LBL-11448, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, California
- Bernkopf, M., and Kim, J.I. (1984); *Hydrolysis Reactions and Carbonate Complexation of Americium(III) in Natural Aquatic Systems*, RCM 2884 (Inst. Radiochem., TU Munchen).
- Bond, A.M. and Hefter, G.T. (1980); *Critical Survey of Stability Constants and Related Thermodynamic Data of Fluoride Complexes in Aqueous Solution*, IUPAC Chemical Data Series 27, Oxford: Pergamon Press, 67p.
- Brand, J.R. and Cobble, J.W. (1970); *Inorg. Chem.* vol.9, p.912
- Brown, P.L. and Sylva, R.N. (1987); *Unified Theory of Metal Ion Complex Formation Constants*, *J. Chem. Res.*, 4-5, p.110-181
- Brown, P.L. and Wanner, H. (1987); *Predicted Formation Constants using the Unified Theory of Metal Ion Complexation*. OECD/NEA.
- Busey, H.M. and Cowan, H.D. (1950); *Behavior of Plutonium (III) Chloride in Titrations with Acid and Base*, LAMS-1105, Los Alamos Scientific Laboratory. Los Alamos, NM
- Cantrell, K.J. (1988); *Actinide (III) Carbonate Complexation*, *Polyhedron*, 7(7), p.573-574
- Capdevila, H. and Vitorge, P. (1995); *Redox Potentials of $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$ and $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ at Different Ionic Strengths and Temperatures*. *Entropy and Heat Capacity*, *Radiochimica Acta* 68, p.51-62

- Capdevila, H., Vitorge, P., Giffaut, E. and Delmau, L. (1996); Spectrophotometric Study of the Dissociation of the Pu(IV) Carbonate Limiting Complex, *Radiochim. Acta* 74, p.93-98
- Cassol, A., Magon, L., Portanova, R. and Tondello, E. (1972); *Radiochim. Acta*, 17, 1, p.28-32
- Chereau, P., Dean, G., Franco, M. de and Gerdanian, P. (1977); *J. Chem. Thermodynam.*, vol.9, p.211
- Chitnis, R.T., Talnikar, S.G., Bhogale, R.G. and Patil, S.K. (1979); Controlled-Potential Coulometric Studies on Fluoride Complexing of Plutonium(IV), *J. Radioanal. Chem.* 50, p.53-60
- Choppin, G.R. (1983); Aspects of Plutonium Solution Chemistry, *Plutonium Chemistry*, p.213-230, W.T. Carnall and G.R. Choppin eds., ACS Symposium Series No.216, American Chemical Society, Washington, DC.
- Choppin, G.R. and Rao, L.F. (1984); Complexation of Pentavalent and Hexavalent Actinides by Fluoride, *Radiochim. Acta*, 37, p.143-146
- Cleveland, J.M. (1968); Sulfamate Complexes of Plutonium(IV), *Inorg. Chem.* 7, p.874
- Cleveland, J.M. (1970); *The Chemistry of Plutonium*, Gordon and Breach Science Publishers.
- Cleveland, J.M. (1979); *The chemistry of plutonium*, American Nuclear Society, 653p.
- Connick, R.E. and McVey, W.H. (1951); *J. Am. Chem. Soc.* vol.73, p.1798
- Connick, R.E. and McVey, W.H. (1953); *J. Am. Chem. Soc.* 75, p.474
- Connick, R.E. (1954); *The Actinide Elements*, National Nuclear Energy, Ser.IV 14A, McGraw-Hill Book Company Inc. 254p.
- Cowan, C.E., Jenne, E.A., Robertson, D.E., Nelson, D.M. and Abel, K.H. (1985); *Transuranic Chemical Species in Groundwater: Final Report*, PNL-5263, Pacific Northwest Laboratory, Richland, WA, 33p.
- Cross, J.E., Ewart, F.T. and Tweed, C.J. (1987); *Thermochemical Modelling with Application to Nuclear Waste Processing and Disposal*, AERE-R12324.
- Danesi, P.R., Orlandini, F. and Scibona, G. (1966); Aqueous Chemistry of Actinide Elements. Determination of the Stability Constant of Nitrate, Chloride and Bromide Complexes of Pu(IV), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 p.1047-1054
- Davies, C.W. (1962); *Ion Association*, Washington, D.C.: Butterworths
- Davydov, Y.P. (1967); *Radiochimica Acta*, vol.4, p.52.
- Denotkina, R.G., Moskvina, A.I. and Shevchenko, V.B. (1960); The Composition and Dissociation Constants of Phosphate Complexes of Plutonium(IV) Determined by the Solubility Method, *Russ. J. Inorg. Chem* 5,7, p.731-734
- Denotkina, R.G. and Shevchenko, V.B.(1967); Complex Formation by Plutonium(VI) with Phosphate Ions, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 12, p.1237-1239
- Evans, M.W. (1949); *The Transuranium Elements* (Seaborg, G.T., et al., Eds), McGraw Hill, New York, vol.14B, p.282
- Fardy, J.J. and Buchanan, J.M. (1976); An Ion Exchange Study of the Sulfate Complexes of Plutonium, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38, p.579-583
- Fardy, J.J. and Pearson, J.M. (1974); An Ion Exchange Study of the Sulphate Complexes of Plutonium(IV), *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36, p.671-677
- Felmy, A.R., Rai, D., Schramke, A. and Ryan, J.L. (1989); The Solubility of Plutonium Hydroxide in Dilute Solution and in High-Ionic-Strength Chloride Brines, *Radiochimica Acta*. 48, p.29-35
- Felmy, A.R., Rai, D. and Fulton, R.W. (1990); The Solubility of AmOHCO₃(c) and the Aqueous Thermodynamics of the System Na⁺-Am³⁺-HCO₃⁻-CO₃²⁻-OH-H₂O, *Radiochimica Acta* 50, p.193-204
- Felmy, A.R., Rai, D. and Mason, M.J. (1991); The Solubility of Hydrous Thorium(IV) Oxide in Chloride Media: Development of an Aqueous Ion-interaction Model, *Radiochimica Acta* 55, p.177-185
- Felmy, A.R., Rai, D. and Mason, M.J. (1993); Solid Phase Precipitates and Anionic Aqueous Thorium Fluoride Complexes in the Na-NH₄-Th-F-H₂O System to High Concentration, *Radiochimica Acta* 62, p.133-139

- Felmy, A.R., Rai, D., Sterner, S.M., Mason, M.J., Hess, N.J. and Conradson, S.D. (1997); Thermodynamic Models for Highly Charged Aqueous Species: Solubility of Th(IV) Hydrrous Oxide in Concentrated NHCO_3 and Na_2CO_3 Solutions, *J.Sol.Chem.* (in press)
- Fuger, J. and Cunningham, B.B. (1963); *J. Inorg. Nucl. Chem.* vol.25, p.1423
- Fuger, J. and Oetting, F.L. (1976); *The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds part2, The Actinide Aqueous Ions*, IAEA, Vienna.
- Fuger, J., Khodakovsky, I.L., Medvedev, V.A. and Navratil, J.D. (1980); *Aqueous Actinide Complexes: A Thermochemical Assessment*, in: *Thermodynamics of Nuclear Materials 1979, Proc Symp held 1979 in Julich, FRG*, Vienna: International Atomic Energy Agency, Jul-59
- Fuger, J., Khodakovsky, I.L., Sergeyeva, E.I., Medvedev, V.A. and Navratil, J.D. (1992); *The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds: Part 12 The Actinide Aqueous Inorganic Complexes* Vienna:International Atomic Energy Agency, 224p.
- Gel'man, A.D., Moskvina, A.I. and Zaitseva, V.P. (1962); *Carbonate Compounds of Plutonyl*, *Sov. Radiochem.* 4, p.138-145
- Grenthe, I. and Noren, B. (1960); *On the Stability of Nitrate and Chloride Complexes of Plutonium (IV)*, *Acta Chem. Scand.*, 14, p.2216-2229
- Grenthe, I., Ferri, D., Salvatore, F. and Riccio, G. (1984); *Studies on the Metal Carbonate Equilibria, Part 10, A Solubility Study on the Complex Formation in the Uranium (VI) - Water - Carbon Dioxide(g) System at 25 °C*. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, II.
- Grenthe, I., Riglet, C. and Vitorge, P. (1986a); *Studies of Metal-Carbonate Complexes, 14 Composition and Equilibria of Trinuclear Neptunium(VI)- and Plutonium(VI)-Carbonate Complexes*, *Inorg. Chem.* 25
- Grenthe, I., Robouch, P. and Vitorge, P. (1986b); *J. Less-Common Met.*, 122, p.225-231
- Grenthe, I., Fuger, J., Koning, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C. and Wanner H. (1992); *Chemical Thermodynamics of Uranium*, OECD Nuclear Energy Agency, Amsterdam, North-Holland
- HATCHES(Ver.10) (1997); *The Harwell/Nirex Thermodynamic Database Release10 Available from the Nuclear Energy Agency Databank.*
- Heisig, D.L. and Hicks, T.E. (1951); *Rep. UCRL-1662, Radiation Laboratory, University of California*
- Hinchey, R.J. and Cobble, J.W. (1970), *Inorg. Chem*, vol.9, P.922
- Hindman, J.C. (1949a); *Complex Ions of Plutonium. The Chloride Complex Ions of Plutonium(IV)*, in: *The transuranium elements (Seaborg, G.T., Katz, J.J., Manning, W.M., eds.)*, New York: McGraw-Hill Book Co, p.405
- Hindman, J.C. (1949b); *Complex Ions of Plutonium. The Nitrate Complex Ions of Plutonium(IV)*, in: *The transuranium elements (Seaborg, G.T., Katz, J.J., Manning, W.M., eds.)*, New York: McGraw-Hill Book Co, p.388
- Hindman, J.C. (1954); in: *The actinide elements (Seaborg, G.T., Katz, J.J., eds.)*, New York: McGraw-Hill, p.301-370
- Hubert, S., Hussonois, M. and Guillaumont, R. (1975); *J. Inorg & Nucl. Chem.* vol.37, p.1255
- Hubert, S., Hussonois, M., Brillard, L. and Guillaumont, R. (1976); in: *Transplutonium 1975 Amsterdam: North-Holland*, p.109-118
- Hubert, S., Hussonois, M. and Guillaumont, R. (1977); *Thermodynamic functions for complexing of $M^{+3}(aq)$ ions ($M^{+3} = \text{Pu}^{+3}(aq)$ to $\text{Fm}^{+3}(aq)$)*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37, p.1255
- Jensen, B.S. (1982); *Migration Phenomena of Radionuclides into the Geosphere*, CEC Radioactive Waste Management Series, Vol. 5, EUR-7676, Chur, Switzerland: Harwood Academic Publishers
- Kabanova, O.L. and Palei P.N. (1960); *Redox Potentials of Plutonium in Acid Solutions of Different Ionic Strengths*, *Russ. J. Inorg. Chem.* 5, p.15
- Kasha, M. (1949); *The Transuranium Elements (Seaborg, G.T., et al., Eds)*, McGraw Hill, New York, vol.14B.

- Katz, J.J., Seaborg, G.T. and Morss, L.R. (1986); *The Chemistry of Actinide Elements*, 2nd Ed., vol.2, Chapman and Hall.
- Katz, J.J. and Seaborg, G.T. (1957); *The Chemistry of the Actinide Elements*, London: Methuen & Co. Ltd., p.406-475
- Kim, J.I., Lierse, Ch. and Baumgartner, F. (1983); Complexation of the Plutonium (IV) Ion in Carbonate-Bicarbonate Solutions, *Plutonium Chemistry*, eds. W.T. Carnall and G.R. Choppin, ACS Symp. Ser. 216, p.317-334
- Kim, J.I., Buckau, G., Baumgartner, F., Moon, H.C. and Lux, C. (1984); Colloid Generation and the Actinide Migration in Gorleben Groundwaters, in: *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII* (ed. G.L. McVay), p.31-40
- Kim, J.I., Apostolidis, Ch., Buckau, G., Buppelmann, K., Kanellakopoulos, B., Lierse, Ch., Magirius, S., Stumpe, R., Hedler, I., Rahner, Ch. and Stower, W. (1985); Chemical Behaviour of Np, Pu and Am in Various Brine Solutions, RCM 11085 (Inst. Radiochem., TU Munchen).
- Kim, J.I. (1986); Chemical Behavior of Transuranic Elements in Natural Aquatic Systems, *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, edited by A.J. Freeman and C.Keller.
- Kim, J.I., and Kanellakopoulos, B. (1989); Solubility Products of Plutonium (IV) Oxide and Hydroxide, *Radiochimica Acta*, vol.48, p.145-150
- Kramer-Schabel, V., Bischoff, H., Xi, R.H. and Marx, G. (1992); Solubility Products and Complex Formation Equilibria on the System Uranyl Hydroxide and Uranyl Carbonate at 25 °C and I=0.1M. *Radiochim. Acta*. 56.183.
- Kraus, K.A. and Nelson, F. (1948); AEC-1864 Clinton National Laboratory.
- Kraus, K.A., Moore, G.E. (1949); *The Transuranium Elements*, National Nuclear Energy, Ser.IV 14B, McGraw-Hill Book Company Inc. 550p.
- Kraus, K.A. and Dam, J.R. (1949); *The Transuranium Elements*, Nat. Nucl. Energy Ser., 1974, Div. IV, 14B (eds G.T.Seaborg, J.J. Katz and W.M. Mannings)
- Kraus, K.A. and Nelson, F. (1950); Hydrolytic Behavior of Metal Ions: I. The acid Constants of Uranium(IV) and Plutonium(IV), *J. Am. Chem. Soc.*, 72, p.3901-3906
- Kraus, K.A. and Nelson, F.J. (1949); *J. Am. Chem. Soc.* 71, p.275
- Krevinskayam M.E., Nikolsky, V.D., Pozharsky, B.G. and Zastenker, E.E. (1959); The Properties of Nitric Acid Solutions of the Plutony Ion - I. Hydrolysis of Plutonyl Nitrate, *Soviet Radiochem.* 1, p.238-244
- Krylov, V.N. and Komarov, E.V. (1969); Investigation of the Complex Formation of Pu(IV) with the Fluoride Ion in Solutions of HClO₄ by the Ion-exchange Method, *Sov. Radiochem.*, 11, p.94-96
- Krylov, V.N., Komarov, E.V. and Pushlenkov, M.F. (1968); Complex Formation of Pu(VI) with the Fluoride Ion in Solutions of HClO₄, *Sov. Radiochem.* 10, p.705-707
- Krylov, V.N., Komarov, E.V. and Pushlenkov, M.S. (1969); Investigation of the Complex Formation of Pu(IV) with the Fluoride Ion in Solutions of HNO₃ by the Ion-exchange Method, *Sov. Radiochem.*, 11, p.97-98.
- Lahr, H. and Knoch, W. (1970); Bestimmung von Stabilitaetskonstanten einiger Aktinidenkomplexe: II. Nitrat- und Chloridkomplexe von Uran, Neptunium, Plutonium und Americium, *Radiochim. Acta*, 13, p.1-5, in German
- Laxminarayanan, T.S., Patil, S.K. and Sharma, H.D. (1964); Stability constants of nitrate and sulphate complexes of plutonium(IV), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, p.1001-1009
- Lemire, R.J., and Tremaine, P.R. (1980); Uranium and Plutonium Equilibria in Aqueous Solution to 200 °C, *J. Chem. Eng. Data*, vol.25, p.361-370
- Lierse, C., Treiber, W. and Kim, J.I. (1985); *Radiochimica Acta* 38, p.27
- Lierse, C. and Kim, J.I. (1986); Chemisches Verhalten von Plutonium in Natuerlichen Aquatischen System in: Hydrolyse, Carbonatkomplexierung und Redoxreaktionen, Report RCM-02286, Inst. fur Radiochemie, Technischen Universitat Munchen, 234p., in German.
- Lucas, M. (1964); Contribution l' etude des Complexes Sulfuriques du Plutonium, *Radiochimica Acta* 3, p.126-129
- 牧野仁史、矢島達哉、吉川英樹、油井三和、佐々木憲明 (1993); 水酸化ネオジムの加水分解定数と溶解度

- の測定, 日本化学会誌 (5), p.445-450
- Marov, I.N. and Chmutova, M.K. (1961); Cation-exchange Studies of Complex Formation by Pu(IV) and the Sulfate Ion, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 6(12), p.1340-1345
- Mazumbar, A.S.G. and Sivararamakrishnan, C.K. (1965); A Study of the Nitrate and the Chloride Complexes of Plutonium(VI) by Solvent Extraction Technique Using TTA as the Chelating Agent, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, p.2423-2427
- McLane, C.K. (1949); Complexed Ions of Plutonium. The Fluoride Complex Ions of Plutonium(IV), *Natl. Nuclear Energy Ser. Div. IV 14B Transuranium Elements*
- Metivier, H. and Guillaumont, R. (1972); Hydrolyse du Plutonium Tetravalent, *Radiochem. Radioanal. Letters* 10 p.27-35
- Moriyama, H. (1994); Systematics of Hydrolysis and Carbonate Complexation Constants of Ions of Transuranium Elements, *Radiochimica Acta* 66/67, p.73-79
- Moskvin, A.I. (1969); Complex Formation of the Actinides with Anions of Acids in Aqueous Solutions, *Sov. Radiochem.* 11(4), p.447-449
- Moskvin, A.I. (1970); Complex Formation by Plutonium(IV) in Sulphate Solutions, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 15, 12, p.1756-1757
- Moskvin, A.I. (1971a); Investigation of the Complex Formation of Trivalent Plutonium, Americium, and Curium in Phosphate Solutions, *Sov. Radiochem.*, 13, 5 (Sep-Oct 1971) p.688-693
- Moskvin, A.I. (1971b); Complex Formation by Neptunium(IV) and Plutonium(IV) in Nitrate Solutions, *Russ. J. Inorg. Chem.* 16, p.405-408
- Moskvin, A.I. and Gelman, A.D. (1958); Determination of the Composition and Instability Constants of Oxalate and Carbonate Complexes of Plutonium(IV), *Russ. J. Inorg. Chem.* 3, 4, p.198-216
- Moskvin, A.I. and Poznyakov, A.N. (1979); Coprecipitation Study of Complex Formation by Neptunium(V), Plutonium(V), and Americium(V) with the Anions of Various Inorganic Acids, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 24, 9, p.1357-1362
- Musante, Y. and Porthault, M. (1973); *Radiochem. Radioanal. Lett.* 15, p.299
- Nair, G.M., Chander, K. and Joshi, J.K. (1982); Hydrolysis Constants of Plutonium(III) and Americium(III), *Radiochimica Acta*, vol.30, p.37-40
- Nair, G.M., Rao, C.L. and Welch, G.A. (1967); *Radiochim. Acta* 7, p.77
- Nash, K.L. and Cleveland, J.M. (1983); Free Energy, Enthalpy, and Entropy of Plutonium(IV)-Sulfate Complexes, *Radiochim. Acta*, 33, p.105-111
- Nash, K.L. and Cleveland, J.M. (1984); The Thermodynamics of Plutonium(IV) Complexation by Fluoride and Its Effect on Plutonium(IV) Speciation in Natural Waters, *Radiochim. Acta*, 36, p.129-134
- Newton, T.W. and Baker, F.B. (1957); Chloride Complex Ions of Pu(VI), *J. Phys. Chem.*, 61, p.934-938
- Newton, T.W. and Baker, F.B. (1956); *J. Phys. Chem.* 60, p.1417
- Newton, T.W. and Sullivan, J.C. (1985); Actinide Carbonate Complexes in Aqueous Solution, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, Vol 3 (Freeman, A., Keller, C., eds.), Amsterdam: North-Holland, p.387-406
- Nitsche, H., Müller, A., Standifer, E.M., Deinhammer, R.S., Becraft, K., Prussin, T. and Gatti, R.C. (1992); Dependence of Actinide Solubility and Speciation on Carbonate Concentration and Ionic Strength in Groundwater, *Radiochimica Acta* 58/59, p.27-32
- Nitsche, H. and Silva, R.J. (1996); Investigation of Carbonate Complexation of Pu(IV) in Aqueous Solution, *Radiochim. Acta* 72, p.65-72
- Okajima, S. and Reed, D.T. (1993); *Radiochim. Acta*, Initial Hydrolysis of Plutonium(VI), 60, p.173-184
- Östholts, E., Bruno, J. and Grenthe, I. (1994); On the Influence of Carbonate on Mineral Dissolution:III. The

- Solubility of Microcrystalline ThO_2 in $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ Media, *Geochim. et Cosmochim. Acta* Vol.58, No.2, p.613-623
- Palmer, C.E.A., Silva, R.J. and Miller, C.W. (1991); Speciation Calculations of Pu, Np, Am and U in J-13 Well Water. Effects of Anion Concentration and pH.
- Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C. and Plummer, L.N. (1980); PHREEQE -A Computer Program for Geochemical Calculations, U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations 80-96.
- Pashalidis, I., Czerwinski, K.R., Fangh nael, T. and Kim, J.I. (1997); Solid-Liquid Phase Equilibria of Pu(VI) and U(VI) in Aqueous Carbonate Systems Determination of Stability Constants, *Radiochim Acta* 76, p.55-62.
- Pashalidis, I., Kim, J.I., Lierse, Ch. and Sullivan, J.C. (1993); The Hydrolysis of Pu(VI) and Time-Dependent Polynucleation Reactions, *Radiochim. Acta*, 61, p.29-34
- Patil, S.K. and Ramakrishna, V.V. (1973a); Studies on the sulphate complexing of tetravalent actinides, *Radiochim. Acta*, 19, p.27-30
- Patil, S.K. and Ramakrishna, V.V. (1973b); Study of the Sulphate Complexing of Np(IV) and Pu(IV) by Solvent Extraction with Dionyl Naphtalene Sulphonic Acid, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35, p.3333-3340
- Patil, S.K. and Ramakrishna, V.V. (1976); Sulphate and Fluoride Complexing of U(VI), Np(VI) and Pu(VI), *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38, p.1075-1078
- Pazukhin, M. and Kudryatsev, E.G. (1990); Stability Constants of Hydrolyzed Forms of Pu(IV) and Solubility Products of its Hydroxide, *Sov. Radiochem.* 32, p.318-324
- Perez-Bustamante, J.A. (1965); *Radiochimica Acta*, vol.4, p.67-75
- Phillips, S.L. (1982); Hydrolysis and Formation Constants at 25 °C, Report LBL-14313, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, California, USA
- Pitzer, K.S. (1991); Activity Coefficient in Electrolyte Solutions, 2nd edition, CRC Press
- Pratopo, M.I., Moriyama, H. and Higashi, K. (1990); Carbonate Complexation of Neptunium (IV) and Analogous Complexation of Ground-Water Uranium, *Radiochimica Acta* 51, 27.
- Puigdomenech, I., and Bruno, J. (1991); Plutonium Solubilities, SKB TR. 91-04
- Rabidau, S.W. and Masters, B.J. (1961); Kinetics of the Reaction between Pu(VI) and Sn(II) in Chloride-Perchlorate Solution, *J. Phys. Chem.* 65, p.1256-1261
- Rabideau, S.W. and Cowan, H.D. (1955); Chloride Complexing and Disproportionation of Pu(IV) in Hydrochloric Acid, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, p.6145-6148
- Rabideau, S.W. (1957); The Hydrolysis of Plutonium(IV), *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, p.3675-3677
- Rabideau, S.W., Asprey, L.B., Keenan, T.K. and Newton, T.W. (1958); Recent Advances in the Basic Chemistry of Plutonium, Americium and Curium, in Peaceful Uses of the Atomic Energy (Proc. 2nd Int. Conf. Geneva, 1958) Vol 28, UN, New York, 361
- Rabideau, S.W. and Kline, R.J. (1960); A Spectrophotometric Study of the Hydrolysis of Plutonium(IV), *J. Phys. Chem.* 64, p.680-682
- Rabideau, S.W. and Lemons, J.F. (1951); The Potential of the Pu(III)-Pu(IV) Couple and the Equilibrium Constants for Some Complex ions of Pu(IV), *J. Am. Chem. Soc.*, 73, p.2895-2899
- Rai, D., Serne, R.J. and Moore, D.A. (1980); Solubility of Plutonium Compounds and Their Behavior in Soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol.44, p.490-495
- Rai, D. and Ryan, J.L. (1982); Crystallinity and Solubility of Pu(IV) Oxide and Hydrated Oxide in Aged Aqueous Suspensions, *Radiochimica Acta*, vol.30, p.213-216
- Rai, D., Strickert, D.A., Moore, D.A. and Ryan, J.L. (1983); Am(III) Hydrolysis Constants and Solubility of Am(III) Hydroxide, *Radiochimica Acta* 33, p.201-206
- Rai, D. (1984); Solubility Product of Pu(IV) Hydrated Oxide and Equilibrium Constants of Pu (IV)/Pu(V), Pu(IV)/Pu(VI), and Pu(V)/Pu(VI) Couples, *Radiochimica Acta*, vol.35, p.97-106.
- Rai, D., Schramke, J.A. and Ryan, J.L. (1987); Salt Repository Project: Data Report on Solubility of

- Plutonium(III) Hydroxides(s), PNL/SRP-6215, p.21
- Rai, D. and Serne, R.J. (1977); Plutonium Activities in Soil Solutions and the Stability and Formation of Selected Plutonium Minerals, *J. Environ. Qual.*, 6, 1, p.89-95
- Rai, D., Felmy, A.R., Sterner, S.M., Moore, D.A., Mason, M.J. and Novak, C.F. (1997); The Solubility of Th(IV) and U(IV) Hydrated Oxides in Concentrated NaCl and MgCl₂ Solutions, *Radiochimica Acta* (in press)
- Rai, D., Felmy, A.R., Hess, N.J., Moore, D.A. and Yui, M. (1998); A Thermodynamic Model for the Solubility of UO₂(am) in the Aqueous K⁺-Na⁺-HCO₃⁻-CO₃²⁻-OH⁻-H₂O System, Submitted to *Radiochimica Acta*
- Rand, M.H. (1966); *At. Energy Rev.*, Special Issue, No.1, 7
- Rao, P.R.V., Bagawde, S.V., Ramakrishna, V.V. and Patil, S.K. (1978); *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40, p.123
- Riglet, C., Robouch, P. and Vitorge, P. (1989); Standard Potentials of the (MO₂²⁺/MO₂⁺) and (M⁴⁺/M³⁺) Redox Systems for Neptunium and Plutonium, *Radiochimica Acta* 46, p.85-94
- Robouch, P. and Vitorge, P. (1987); Solubility of PuO₂(CO₃), *Inorg. Chim. Acta*, 140, p.239-242
- Sawant, R.M., Chaudhuri, N.K. and Patil, S.K. (1990); Potentiometric Studies on Aqueous Fluoride Complexes of Actinides: Stability Constants of Th(IV)-, U(IV)-, Np(IV)-, and Pu(IV)-Fluorides, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.* 143, p.295-306
- Sawant, R.M., Chaudhuri, N.K., Rizvi, G.H. and Patil, S.K. (1985); *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 91(1), p.41-58
- Sawant, R.M., Mahajan, M.A., Chaudhuri, N.K. and Patil, S.K. (1993); A study of the Fluoride Complexes of Plutonium(III), Samarium(III) and Bismuth(III) using Fluoride Ion-Selective Potentiometry, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.* 170, p.197-205
- Schabe, K. and Nebel, D.Z. (1962); *Phys. Chem.* 220, p.339
- Schedin, U. (1975); *Acta Chem. Scand.* 29, p.333-344
- Schedin, U. (1971); On the Hydrolysis of Plutonyl Ion in Sodium Perchlorate Medium, *Acta Chem. Scand.* 25, p.747-749
- Schmidt, K.H., Gordon, S., Thompson, R.C., Sullivan, J.C. and Mulac, W.A. (1983); *Radiat. Phys. Chem.*, 21, 3, p.321-328
- Schramke et al. (1988);
- Shevchenko, V.V., Timoshev, V.G. and Volkov, A.A. (1959); *Atomn. Ehnerg.* 6, p.426
- 澁谷早苗(1996); 三価ランタニドの溶解度測定、*動燃技報No.97*, p67-75
- 澁谷早苗、油井三和 (1998); 放射性元素の熱力学データベースの整備とその状況、*動燃技報No.105*
- 澁谷朝紀、黒羽光彦、乾真一、岡崎充宏、油井三和 (1998); 還元条件下でのベントナイトに対するPu(IV)の収着挙動、*日本原子力学会1998年(36回)春の年会要旨集*, L24, p.608
- Shiloh, M. and Marcus, Y.J. (1966); *Inorg. Nucl. Chem.* 28, p.2725
- Silva, R.J., Bidoglio, G., Rand, M.H., Robouch, P.B., Wanner H. and Poigdomenech, I. (1995); *Chemical Thermodynamics of Americium*, OECD Nuclear Energy Agency, Amsterdam, North-Holland
- Silva, R.J. and Nitsche, H. (1985); Carbonate Complexation of Pu(IV) in Aqueous Solution, Presented at American Chemical Society 189th Annual Meeting, Symposium on the Chemistry of the 4f and 5f Elements, Miami, April 28-May 3
- Smith, R.M. and Martell, A.E. (1976); *Critical stability constants*, Vol. 4:00 Inorganic complexes, New York: Plenum Press, 257p.
- Souka, N., Shabana, R. and Farah, K. (1976); Adsorption Behaviour of Some Actinides on Zirconium Phosphate Stability Constant Determinations, *J. Radioanal. Chem.* 33, p.215-222
- Sullivan, J.C., Bertrand, P.A. and Choppin, G.R. (1981?); in: *Abstracts: Actinides-1981*, held Sep. 1981 in Pacific Grove, CA, p.279-280
- Sullivan, J.C., Woods, M., Bertrand, P.A. and Choppin, G.R. (1982); Thermodynamics of Plutonium(VI) Interaction with Bicarbonate, *Radiochim. Acta*, 31, p.45-50.
- Ullman, W.J. and Schreiner, F. (1988); Calorimetric Determination of the Enthalpies of the Carbonate Complexes of

- U(VI), Np(VI), and Pu(VI) in Aqueous Solution at 25°C, *Radiochim. Acta*, 43, p.37-44.
- Ullman, W.J. and Schreiner, F. (1986); Calorimetric Determination of the Stability of U(VI)-, Np(VI)-, and Pu(VI)-SO₄-2 Complexes in Aqueous Solution at 25°C, *Radiochim. Acta*, 40, p.179-183
- Vasi'lev, V.Ya, Andreichuk, N.N. and Rykokov, A.G. (1975); Spectrophotometric Study of Complex Formation and Solvation of Actinide Ions X. Forms of Existence of Plutonium (VI) in Nitrate Solutions, *Sov. Radiochem.* 17, p.24-27
- Wadt, W.R. (1981); *J. Am. Chem. Soc.* vol.103, p.6053
- Wanner, H. (1986); Modelling Interaction of Deep Groundwaters with Bentonite and Radionuclide Speciation, Report EIR-Bericht Nr. 589, Nagra NTB 86-21, National Cooperative for the Storage of Radioactive Waste (Nagra), Baden, Switzerland, 103p.
- Ward, M. and Welch, G.R. (1956); *J. Inorg. Nucl. Chem.* 2, p.395
- Westrum, E.F. and Robinson, H.P. (1949b); *The Transuranium Elements* (Seaborg, G.T., et al., Eds), McGraw Hill, New York, vol.14B, p.914
- Xia, Y., Rao, L., Rai, D. and Felmy, A. (1997); Solvent Extraction Study of Np(IV) Sulfate Complexation in Na⁺ - Np⁴⁺ - OH⁻ - SO₄²⁻ - HSO₄⁻ - ClO₄⁻ and Na⁺ - Np⁴⁺ - OH⁻ - SO₄²⁻ - HSO₄⁻ - Cl⁻ Systems. *Radiochimica Acta*. (to be published).
- Yamaguchi, T., Pratopo, M.I., Moriyama, H. and Higashi, K. (1991); Adsorption of Cesium and Neptunium (V) on Bentonite, *Proceedings of the Third International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD'91)*, Sendai, Japan, vol.2, p.999.
- Yamaguchi, T., Sakamoto, Y. and Ohnuki, T. (1994); Effect of the Complexation on Solubility of Pu(IV) in Aqueous Carbonate System, *Radiochimica Acta* 66/67 p.9-14
- 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 TN8450 92-161

Appendix A Pu³⁺, Pu⁴⁺, PuO₂⁺, PuO₂²⁺の熱力学データについて

A.1 プルトニウムの標準酸化還元電位

プルトニウムの標準酸化電位(E⁰)については、Pu⁴⁺/Pu³⁺、PuO₂²⁺/PuO₂⁺について電気化学的手法および理論計算によって得られている。それらを表A.1に示す。

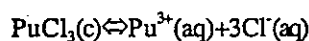
表A.1 プルトニウムの標準酸化電位(mV/NHE)

	E ⁰ (1M)	E ⁰ (0M)	References
Pu ⁴⁺ /Pu ³⁺	982 ± 2		Connick and McVey (1951)
Pu ⁴⁺ /Pu ³⁺	982.1 ± 0.5		Rabideau and Lemons (1951)
Pu ⁴⁺ /Pu ³⁺		1006 ± 3	Schabe and Nebel (1962)
Pu ⁴⁺ /Pu ³⁺	959 ± 5	1015 ± 10	Riglet et al., (1989)
Pu ⁴⁺ /Pu ³⁺	978 ± 5	1044 ± 10	Capdevila and Vitorge (1995)
PuO ₂ ²⁺ /PuO ₂ ⁺	935 ± 15		Kraus and Moore (1949)
PuO ₂ ²⁺ /PuO ₂ ⁺	925 ± 4		Connic (1954)
PuO ₂ ²⁺ /PuO ₂ ⁺	916.4 ± 0.2		Rabideau and Lemons (1951)
PuO ₂ ²⁺ /PuO ₂ ⁺		956 ± 25	Rai (1984)
PuO ₂ ²⁺ /PuO ₂ ⁺	941 ± 5	954 ± 10	Riglet et al., (1989)
PuO ₂ ²⁺ /PuO ₂ ⁺	913 ± 5	938 ± 10	Capdevila and Vitorge (1995)

A.2 生成エンタルピー

A.2.1 Pu³⁺

Pu³⁺の生成エンタルピー変化は様々な研究者によって研究されている。いずれの研究者も以下の式を基準に取得している。



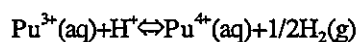
Pu³⁺の生成エンタルピーを表A.2に示す。これらのデータの中で、Akhachinskij (1965)のデータが実験条件が明確で、再現性が高いことから、Fuger and Oetting (1976)ではPu³⁺の生成エンタルピー変化Δ_fH⁰として-592.3 kJ/molを推奨している。また、Akhachinskij (1965)らより後にHinchev and Cobble (1970)らがエンタルピー変化を発表しているが、彼らはむしろエントロピーを直接測定することに主眼を置き、エンタルピー変化は得られたエントロピーから計算によって求めている。これらの結果から、Pu³⁺の生成エンタルピー変化=-592.3kJ/molは妥当であると考えられる。

表A.2 Pu³⁺の生成エンタルピー

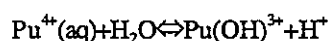
$-\Delta_f H^\circ(\text{kJ/mol})$	Reference
592.9	Westrum and Robinson (1949)
590.3	Akhachinskij and Kopitin (1960)
590.8	Akhachinskij et al. (1962)
581.5	Fuger and Cunningham (1963)
592.3	Akhachinskij (1965)
583.5	Hinchey and Cobble (1970)

A.2.2 Pu⁴⁺

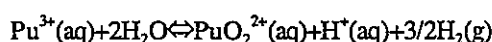
Pu⁴⁺の生成エンタルピー変化は、Pu³⁺の生成エンタルピー変化から導くことができる。Connick and McVey (1951), Rabideau and Cowan (1955), Rabideau (1957)は以下の式からPu³⁺-Pu⁴⁺の反応エンタルピー変化を56.5kJ/molと算出し、Pu⁴⁺の生成エンタルピー変化を-535.8kJ/molとした。



Fuger and Oetting (1976)は、上記の研究で得られたPu³⁺-Pu⁴⁺の反応エンタルピー変化の値である56.5kJ/molが⁵、酸化還元反応を伴わない以下の反応式のエンタルピー変化であると考え、水和反応に寄与したエンタルピーを加えてPu⁴⁺の生成エンタルピー変化を-536.7kJ/molとした。

A.2.3 PuO₂²⁺(aq)

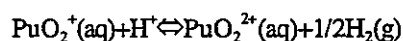
PuO₂²⁺(aq)の生成エンタルピー変化は、Pu³⁺(aq)の生成エンタルピー変化を基準に求められている。



上記式のエンタルピー変化について、Axe and Ihle (1959)では鉄を酸化剤に用いて1M HClO₄中で測定を行い、-337.8kJ/molを得た。また、Evans(1949)では1M HClO₄中でセリウムを酸化剤に用いて-345.4kJ/molを得た。さらに、Rabideau and Cowan (1955)では1M HCl中でのPu⁴⁺の不均化反応から-330.3kJ/molを得た。Rand (1966)ではこれらの平均値を取って-337.0kJ/molを得た。Fuger and Oetting (1976)は、Rabideau and Cowan (1955)の値が小さいこと、彼らが1M HCl中での値で評価していることからAxe and Ihle (1959)、Evans (1949)の二人のデータの平均値として-341.6kJ/molを得た。この値とPu³⁺(aq)の生成エンタルピー変化 (-592.3kJ/mol) とH₂Oの生成エンタルピー変化 (-285.83kJ/mol) から、PuO₂²⁺(aq)の生成エンタルピー変化は-822.36kJ/molとなる。

A.2.4 PuO₂⁺(aq)

PuO₂⁺(aq)の生成エンタルピー変化は、PuO₂²⁺(aq)の生成エンタルピー変化を基準に求められている。Rand (1966)は1M HCl中での以下の反応のエンタルピー変化を92.5 kJ/molとした。

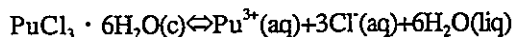


この値から、 $\text{PuO}_2^+(\text{aq})$ の生成エンタルピー変化は-915.1kJ/molとなる。

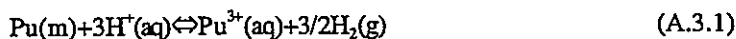
A.3 Gibbsの生成自由エネルギーとエントロピー

A.3.1 $\text{Pu}^{3+}(\text{aq})$

Hinchey and Cobble (1970)は $\text{PuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{c})$ の溶解反応から以下の反応の溶解エンタルピーを-34.58kJ/molと求めた。



また、溶解度からGibbsの生成自由エネルギーを-30.14kJ/molを得た。この結果、25℃でのエントロピー変化 ΔS は14.9J/K/molとなる。Fuger and Oetting (1976)は、 $\text{PuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{c})$ のエントロピー $S^0=420.28\text{J/K/mol}$ を用いて、 $\text{Pu}^{3+}(\text{aq})$ のエントロピー S^0 を-184.61J/K/molと見積もった。また、標準状態(Pu(metal))からの $\text{Pu}^{3+}(\text{aq})$ のエントロピー変化 ΔS はA.3.1式から-44.8J/K/molと求めた。本論では、 $\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$ 、 $\text{Cl}^-(\text{aq})$ のエントロピーとしてSilva et al., (1995)の値を用いて再計算を行った。 $\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$ のエントロピー $S^0=69.95\text{J/K/mol}$ 、 $\text{Cl}^-(\text{aq})$ のエントロピー $S^0=56.60\text{J/K/mol}$ から、 $\text{Pu}^{3+}(\text{aq})$ のエントロピー S^0 は-184.12J/K/molとなる。また、標準状態(Pu(metal))からの $\text{Pu}^{3+}(\text{aq})$ のエントロピー変化 ΔS はA.3.1式から-44.28J/K/molとなった。



ここで、 $\text{Pu}(\text{m})$ のエントロピー $S^0=56.18\text{J/K/mol}$ (Fuger and Oetting (1976))、 $\text{H}_2(\text{g})$ のエントロピー $S^0=130.68\text{J/K/mol}$ (Silva et al., (1995))をそれぞれ用いている。

以上の結果から、 $\text{Pu}^{3+}(\text{aq})$ の生成自由エネルギー $\Delta_f G^0 = -579.09\text{kJ/mol}$ と見積もった。

A.3.2 $\text{Pu}^{4+}(\text{aq})$

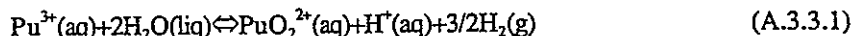
Capdevila and Vitorge (1995)では、 $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ の標準酸化還元電位を1.044Vと求めている。本結果から、A.3.2式の反応の自由エネルギーは-100.736kJ/molとなる。また、エントロピー変化を161.13J/K/molと導いた。Capdevila and Vitorge (1995)から、A.3.2式のエンタルピー変化は-52.69kJ/molと得られる。



以上の結果から、 $\text{Pu}^{3+}(\text{aq})$ の標準生成自由エネルギー $\Delta_f G^0 = -579.09\text{kJ/mol}$ であるため、 $\text{Pu}^{4+}(\text{aq})$ の標準生成自由エネルギー $\Delta_f G^0 = -478.35\text{kJ/mol}$ と計算できる。標準状態(Pu(metal))からの $\text{Pu}^{4+}(\text{aq})$ のエントロピー変化 ΔS^0 はA.3.1式とA.3.2式から-205.41J/K/molとなる。よって、 $\text{Pu}^{4+}(\text{aq})$ の標準生成自由エネルギー $\Delta_f G^0 = -478.37\text{kJ/mol}$ と見積もった。また、 $\text{Pu}^{4+}(\text{aq})$ のエントロピー S^0 はA.3.2式のエントロピー変化から-410.59J/K/molと見積もった。Fuger and Oetting (1976)では同様に、 $\Delta_f H^0 = -536.7\text{kJ/mol}$ 、 $\Delta_f G^0 = -481.8\text{kJ/mol}$ 、 $S^0 = -388.9\text{J/K/mol}$ と見積もった。

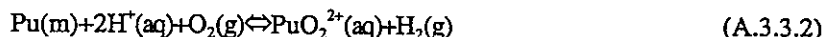
A.3.3 $\text{PuO}_2^{2+}(\text{aq})$

Fuger and Oetting (1976)では1M HClO_4 中での以下の式の平衡定数から反応自由エネルギー、エンタルピー変化をそれぞれ296.1kJ/mol、341.6kJ/molと求めた。



これにより、25℃でのエントロピー変化は152.8J/K/molとなる。また、それぞれの化学種の生成エントロピーから、 $\text{PuO}_2^{2+}(\text{aq})$ の生成エントロピーは-87.91J/K/molとなる。この値はBrand and Cobble(1970)で得られた $\text{NpO}_2^{2+}(\text{aq})$ の生成エントロピー=-88.7J/K/molにかなり近い値であると言える。標準状態(Pu(metal))

からの $\text{PuO}_2^{2+}(\text{aq})$ のエントロピー変化 ΔS^0 はA.3.3.2式から -218.55J/K/mol となる。



なお、Fuger and Oetting (1976)では $\text{O}_2(\text{g})$ のエントロピーは 205.13J/K/mol を用いている。

さらに、Fuger and Oetting (1976)ではこれらの値を用い、 $\text{PuO}_2^{2+}(\text{aq})$ の標準生成自由エネルギーを $\Delta_f G^0 = -757.26\text{kJ/mol}$ と見積もった。

A.3.4 $\text{PuO}_2^+(\text{aq})$

Rand (1966)では 1M HClO_4 中でのA.3.4.1式の平衡定数からエンタルピー変化を 95.9kJ/mol と求めた。



Fuger and Oetting (1976)ではA.3.4.1式の反応自由エネルギーを 98.0kJ/mol と求めた。これにより、 25°C での反応エントロピー変化は -18.3J/K/mol となる。また、それぞれの化学種の生成エントロピーから、 $\text{PuO}_2^+(\text{aq})$ のエントロピーは -4.1J/K/mol となる。しかし、この値は誤差が大きいことからFuger and Oetting (1976)ではこの値を推奨せず、Brand and Cobble(1970)で得られた $\text{NpO}_2^+(\text{aq})$ の生成エントロピー $=-20.9\text{J/K/mol}$ をアナログで用いることを推奨している。

Capdevila and Vitorge (1995)では、 $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$ の標準酸化還元電位を 0.938V と見積もり、A.3.4.1式のエントロピー変化を -32.805J/K/mol と導いた。本結果から、反応の自由エネルギーは 90.503kJ/mol となる。また、エンタルピー変化は 80.722kJ/mol と計算できる。本データから、 $\text{PuO}_2^+(\text{aq})$ のエントロピーは 10.28J/K/mol となる。

標準状態($\text{Pu}(\text{metal})$)からの $\text{PuO}_2^+(\text{aq})$ のエントロピー変化 ΔS^0 はA.3.4.2式からFuger and Oetting (1976)の計算では -216.9J/K/mol 、Capdevila and Vitorge (1995)の ΔS^0 を用いると -185.712J/K/mol となる。



Fuger and Oetting (1976)ではこれらの値を用い、 $\text{PuO}_2^+(\text{aq})$ の標準生成自由エネルギーを $\Delta_f G^0 = -850.2\text{kJ/mol}$ と見積もった。

Capdevila and Vitorge (1995)で得られた標準酸化還元電位から、 $\Delta_f G^0 = -847.8\text{kJ/mol}$ と見積もることができる。

Appendix B 溶液中でのプルトニウムの性質

プルトニウムの酸化状態は、III～VIIの広い範囲の原子価を取りうることが知られている(Choppin, 1983)。低い原子価のプルトニウムはより酸性な条件下で安定であるが、高い原子価のものは塩基度が増すにつれてより安定となることが知られている。この中でも特にIII, IV, V, VIIは安定で、系の条件いかんによっては同時に存在することもありうる(Puigdomenech and Bruno, 1991)。プルトニウムの各原子価での水和イオンは、III, IVでは Pu^{3+} , Pu^{4+} で、V, VIではそれぞれ PuO_2^+ , PuO_2^{2+} となる。配位数はIII, IVで6～12、V, VIで2～8で、V, VIではジオキソイオンの結合($\text{O}=\text{Pu}=\text{O}$)に対して垂直な平面上にのみ配位することができる(Choppin, 1983)。

地層処分研究を行う上では、弱酸性～弱アルカリ性 (pH5～9) の天然水中におけるPuの化学的性質を理解することがきわめて重要となる。本領域では、プルトニウムの加水分解反応が重要となる。また、天然水中では炭酸イオン、フミン酸/フルボ酸イオン等の配位子と錯体を生成することが考えられる。

天然水中でのプルトニウムの化学的特性を複雑にしているのは錯体形成以外に天然水中のコロイドと結合し、真性コロイドまたは疑似コロイドとして存在することである。このような場合、プルトニウムの化学的特性はコロイドの挙動に支配されるため、純粋系での熱力学的な挙動とは異なることが多い。さらに近年の研究では同位体による溶解挙動の違いも指摘されている。これらのコロイドはガラスやケイ酸塩鉱物表面等へ吸着するため、実験的にプルトニウムの挙動を明らかにする際にこれらの効果を十分に考慮する必要がある(Kim, 1986)。

プルトニウムは、その放射線効果によって溶解挙動が異なることが知られている。溶存プルトニウムの壊変による水の放射化によって、 H_2O_2 , $\text{H}\cdot\text{HO}_2$ 等が生成する(Cleveland, 1979)。また、Pu(IV)酸化物や水酸化物の固相の α 線損傷は、溶解度を上昇させる。これらは溶液中に微細なコロイドやポリマーを形成するためであると考えられている(Rai and Ryan, 1982; Kim et al., 1985)。

Pu(IV)は広範囲な酸化還元電位にわたって安定であり、結果的にさまざまな溶液中での溶解度を下げている。 $\text{PuO}_2(\text{c})$ は地下深部でも安定であると考えられているため、溶解度制限固相としてプルトニウムの溶解度を規制しうる。しかし、ガラス固化体からの浸出を考える上では、初期段階では水酸化物を形成する可能性も示唆される(Rai et al., 1992)。 $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ はやがて熱力学的に安定な $\text{PuO}_2(\text{c})$ に変化すると考えられるが、その変化には約3.5年かかると考えられている(Rai and Ryan., 1982)。 $\text{PuO}_2(\text{c})$ の溶解度は $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ よりも低い(Rai, 1984)が、 $\text{PuO}_2(\text{c})$ の溶解度は時間とともに上昇する。これは自らの α 線によって結晶が乱されるためである。また、 $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ の溶解度は結晶化と脱水の影響で時間と共に減少する。このような挙動により、長期なPuの溶解度は $\text{PuO}_2(\text{c})$, $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$, Pu(IV)のポリマーと、いずれも同じような濃度となる(Rai and Ryan., 1982)。

Appendix C 標準酸化還元電位からのlogKの導出

C-1 Pu^{3+}

本論では、Capdevila and Vitorge (1995)で得られた $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ の標準酸化還元電位から、C-1式の平衡定数を求めた。



Capdevila and Vitorge (1995)では、 $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ の標準酸化還元電位=1.044Vと求めている。標準酸化還元電位(E^0)と酸化還元電位(E)は、C-2式で記述され、標準酸化還元電位=1.044VからC-3式となる。

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_R}{a_O} \right) \quad (\text{C-2})$$

$$E = -1.044 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Pu}^{3+}]}{[\text{Pu}^{4+}]} \right) \quad (\text{C-3})$$

ここで、R: 気体定数 8.31451J/K/mol、T: 絶対温度 298.15K、F: ファラデー定数 96485.3C/molである。また、平衡状態では $E=0$ であるため、C-3式はC-4式に書き換えられる。

$$1.044 = -0.059 \log \left(\frac{[\text{Pu}^{3+}]}{[\text{Pu}^{4+}]} \right) \quad (\text{C-4})$$

よって、C-1式のlogK=-17.69となる。

$$-17.69 = \log \left(\frac{[\text{Pu}^{3+}]}{[\text{Pu}^{4+}]} \right) \quad (\text{C-5})$$

Appendix-D SITを用いた活量補正

D SIT (Specific interaction theory)による活量補正

一般に低イオン強度での活量補正についてはDebye-Huckelの式が用いられるが、これらの式は高イオン強度下($I > 0.5$)では適用できない。OECD/NEAのデータベースでは、高イオン強度下での活量補正方法にSIT (Specific interaction theory)を用いている(Silva et al., 1995)。本論では、高イオン強度下で熱力学データを取得した文献中で、活量補正を行っていない場合に限り、SITによる活量補正を行った。SITでの活量係数の補正式はD-1式のようなになる(Silva et al., 1995)。

$$\log_{10}\gamma_j = -z_j^2 D + \sum_k \varepsilon(j,k,I_m) m_k \quad (\text{D-1})$$

ここで、DはDebye-Hückel項で、D-2式のようなになる。

$$D = \frac{A\sqrt{I_m}}{1 + Ba\sqrt{I_m}} \quad (\text{D-2})$$

さらに、 I_m はイオン強度で、D-3式のように示される。

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (\text{D-3})$$

ここで、 γ_j は活量係数、 z_j はイオンjの電荷、 I_m はイオン強度である。また、AとBは温度と圧力に関する定数で、 a_j は水和したイオンのイオンサイズパラメーターである。

さらに、実験的に得られているみかけの平衡定数 $\log_{10} \beta_{q,m,n}^*$ と真の平衡定数 $\log_{10} \beta_{q,m,n}^0$ との関係は、D-4式のようなになる。

$$\log_{10} \beta_{q,m,n}^* - \Delta z^2 D - n \log_{10} a_{\text{H}_2\text{O}} = \log_{10} \beta_{q,m,n}^0 - \Delta \varepsilon I_m \quad (\text{D-4})$$

本論では、SITに関わる定数は、Silva et al., (1995)の値を用いた。

D-1 Pu(IV)加水分解種のlogK

Pu(IV)の加水分解種のlogKについてはLierse and Kim (1986)によって記述されている。しかし、SITで評価するためのPuと他の元素とのイオン相互作用パラメータ($\Delta \varepsilon$)については記述がない。そこで、比較的データの得られているPuOH³⁺について、 $\Delta \varepsilon$ を推定し、U(IV)で得られている $\Delta \varepsilon$ の中で、その値と比較的近い元素との $\Delta \varepsilon$ を用いることとした。

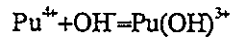
・イオン相互作用パラメータ($\Delta \varepsilon$)

$\Delta \varepsilon$ は、D-4式の左辺をY軸に、右辺をIの関数としてX軸にプロットした時の傾きとして表すことができる。また、この時のY軸との切片が $\log \beta^0$ である。

本文の表5.2.2.2中の $\log \beta_1$ について、Y軸に $\log \beta_1 + \Delta z^2 D$ 、X軸にイオン強度をプロットした図を図D-1に示す。また、これらを最小二乗法によって直線近似した場合の近似式を図中に示す。これらの結果から、 $\Delta \varepsilon = 0.49 \pm 0.08$ 、 $\log \beta_1^0 = -0.57 \pm 0.12$ となる。本データは、U⁴⁺とF⁻の相互作用定数に近いので、本論では、Pu(IV)の加水分解種の生成定数を計算するために、U⁴⁺とF⁻とのイオン相互作用定数を暫定的に用いることとした。

・ Pu(OH)³⁺

Lierse and Kim (1986)では、1M NaClO₄中の以下の反応のlogβ=12.30と求めた。



ここで、

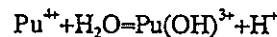
$$\begin{aligned} \epsilon(\text{Pu}^{4+}, \text{ClO}_4^-) &= 1.03 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \epsilon(\text{Pu(OH)}^{3+}, \text{ClO}_4^-) &= 0.48 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ & \quad (\text{UF}^{3+} \text{の値をアナログとして代用した}) \\ \epsilon(\text{Na}^+, \text{OH}^-) &= 0.04 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

よって、Δεは

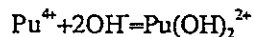
$$\Delta \epsilon = 0.48 - 1.03 - 0.04 = -0.59 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

25℃、1気圧では、1M NaClO₄中ではA=0.509、B=1.5、L_m=1であるから、D=0.2036と計算できる。また、Δz²は、(4-1)² - (-1)² - 4² = -8である。よって、logβ⁰=13.34となる。

H⁺+OH⁻=H₂OでのlogK=14として、以下の反応のlogK=-0.66となる。なお、この値は、前述したフィッティングで得た値 (logβ₁⁰=-0.57±0.12) を考慮しても妥当であると考えられる。

・ Pu(OH)₂²⁺

Lierse and Kim (1986)では、1M NaClO₄中の以下の反応のlogβ=24.40と求めた。



ここで、

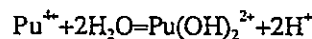
$$\begin{aligned} \epsilon(\text{Pu}^{4+}, \text{ClO}_4^-) &= 1.03 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \epsilon(\text{Pu(OH)}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) &= 0.3 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ & \quad (\text{UF}_2^{2+} \text{の値をアナログとして代用した}) \\ \epsilon(\text{Na}^+, \text{OH}^-) &= 0.04 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

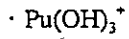
よって、Δεは

$$\Delta \epsilon = 0.3 - 1.03 - 2 \cdot 0.04 = -0.81 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

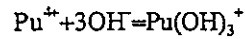
25℃、1気圧では、1M NaClO₄中ではA=0.509、B=1.5、L_m=1であるから、D=0.2036と計算できる。また、Δz²は、(4-2)² - 2*(-1)² - 4² = -14である。よって、logβ⁰=26.44となる。

H⁺+OH⁻=H₂OでのlogK=14として、以下の反応のlogK=-1.56となる。





Lierse and Kim (1986)では、1M NaClO₄中の以下の反応のlogβ=35.10と求めた。



ここで、

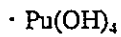
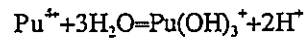
$$\begin{aligned} \epsilon(\text{Pu}^{4+}, \text{ClO}_4^-) &= 1.03 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \epsilon(\text{Pu(OH)}_3^+, \text{ClO}_4^-) &= 0.1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &(\text{UF}_3^+ \text{の値をアナログとして代用した}) \\ \epsilon(\text{Na}^+, \text{OH}^-) &= 0.04 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

よって、Δεは

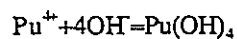
$$\Delta \epsilon = 0.1 - 1.03 - 3 \cdot 0.04 = -1.05 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

25℃、1気圧では、1M NaClO₄中ではA=0.509、B=1.5、I_m=1であるから、D=0.2036と計算できる。また、Δz²は、(4-3)²-3*(-1)²-4²=-18である。よって、logβ⁰=37.57となる。

H⁺+OH⁻=H₂OでのlogK=14として、以下の反応のlogK=-4.43となる。



Lierse and Kim (1986)では、1M NaClO₄中の以下の反応のlogβ=43.30と求めた。



ここで、

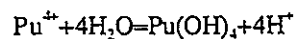
$$\begin{aligned} \epsilon(\text{Pu}^{4+}, \text{ClO}_4^-) &= 1.03 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \epsilon(\text{Na}^+, \text{OH}^-) &= 0.04 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

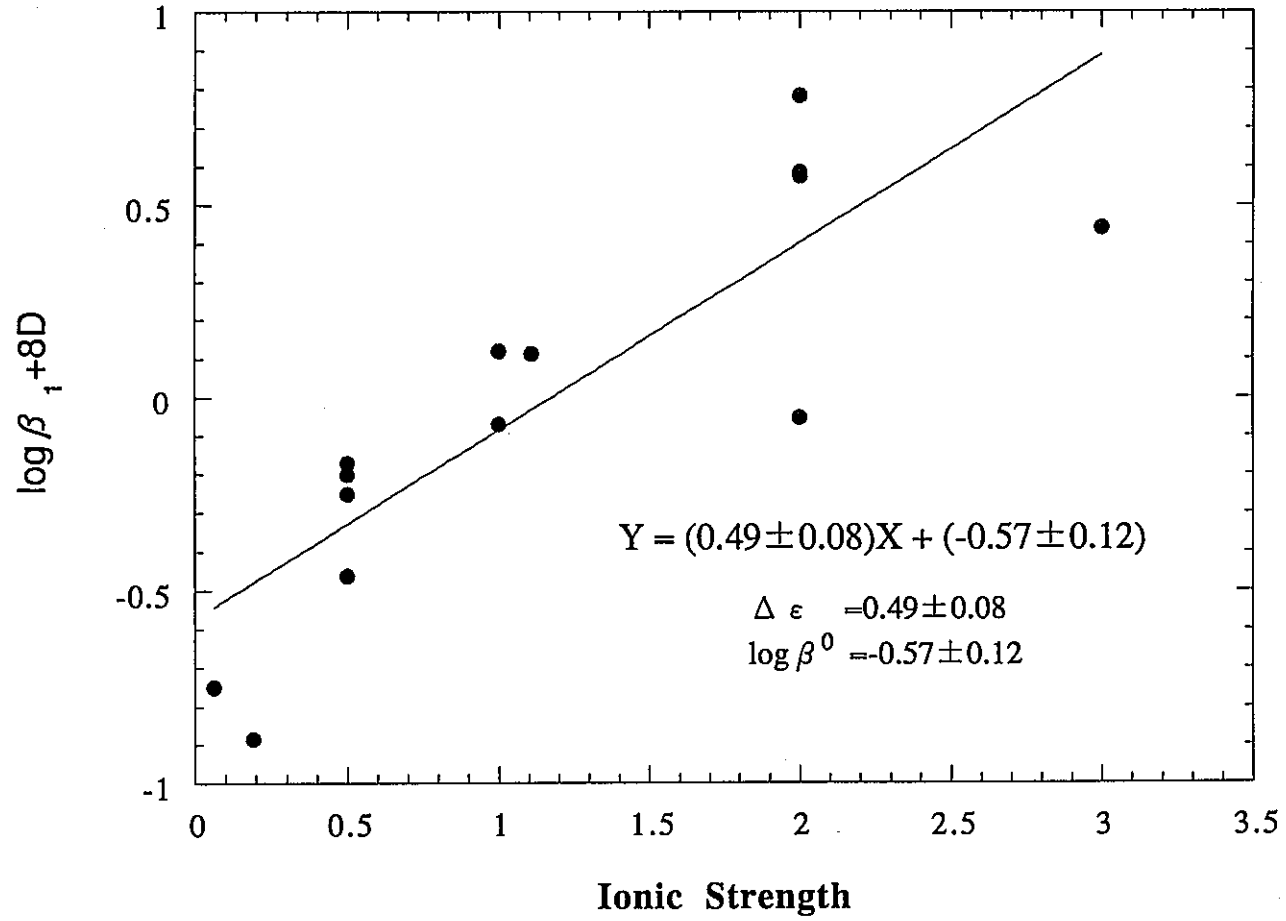
よって、Δεは

$$\Delta \epsilon = 0 - 1.03 - 4 \cdot 0.04 = -1.19 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

25℃、1気圧では、1M NaClO₄中ではA=0.509、B=1.5、I_m=1であるから、D=0.2036と計算できる。また、Δz²は、-4*(-1)²-4²=-20である。よって、logβ⁰=46.83となる。

H⁺+OH⁻=H₂OでのlogK=14として、以下の反応のlogK=9.17となる。





図D-1 既存の PuOH^{3+} の熱力学データデータのイオン強度依存性
 $(\text{Pu}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PuOH}^{3+} + \text{H}^+)$

Appendix E Daviesの式を用いた活量補正

E Daviesの式による活量補正

一般に低イオン強度での活量補正についてはDebye-Huckelの式またはDaviesの式が用いられている。特にDaviesの式は、I=0.1以下の希薄溶液系での活量補正に適している。このため、本論では、低イオン強度下 (I=0.1以下) で熱力学データを取得した文献中で、活量補正を行っていない場合に限り、Daviesの式による活量補正を行った。

Daviesの式の活量係数の補正式は以下のようなになる(Davies, 1962)。

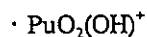
$$\log \gamma = -Az^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right) \tag{E-1}$$

A=0.509(Silva et al. 1995)であるため、I=0.1では、logγは、以下のように整理できる。

- 1価の陽イオン、陰イオンのlogγ₁ = -0.107
- 2価の陽イオン、陰イオンのlogγ₂ = -0.428
- 3価の陽イオン、陰イオンのlogγ₃ = -0.963
- 4価の陽イオン、陰イオンのlogγ₄ = -1.712

E-1 Pu(VI)加水分解種のlogK

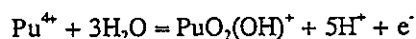
Pu(VI)の加水分解種のlogKについてはLierse and Kim (1986)によって記述されている。



I=0.1でのPuO₂²⁺ + OH⁻ ⇌ PuO₂(OH)⁺のlogβ₁=8.3と求められている。

$$\log \beta_1^0 = 8.3 + \log \gamma_1 - \log \gamma_2 - \log \gamma_1 = 8.728$$

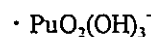
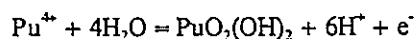
よって、以下の式のlogK=8.728-14-34.76=-40.03となる。



I=0.1でのPuO₂²⁺ + 2OH⁻ ⇌ PuO₂(OH)₂のlogβ₂=14.9と求められている。

$$\log \beta_2^0 = 14.9 - \log \gamma_2 - 2 \log \gamma_1 = 15.542$$

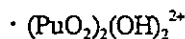
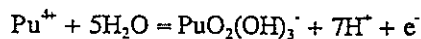
よって、以下の式のlogK=15.542-2*14-34.76=-47.218となる。



I=0.1でのPuO₂²⁺ + 3OH⁻ ⇌ PuO₂(OH)₃⁻のlogβ₃=16.9と求められている。

$$\log \beta_3^0 = 16.9 + \log \gamma_1 - \log \gamma_2 - 3 \log \gamma_1 = 17.542$$

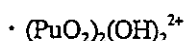
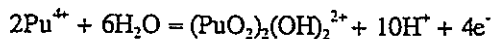
よって、以下の式のlogK=17.542-3*14-34.76=-59.218となる。



I=0.1での $2\text{PuO}_2^{2+} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow (\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ の $\log\beta_{22}=22$ と求められている。

$$\log\beta_{22}^0 = 22 + \log\gamma_2 - 2\log\gamma_1 = 22.642$$

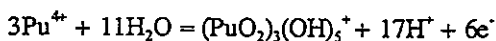
よって、以下の式の $\log K = 22.642 - 2 \times 14 - 2 \times 34.76 = -74.878$ となる。



I=0.1での $3\text{PuO}_2^{2+} + 5\text{OH}^- \leftrightarrow (\text{PuO}_2)_3(\text{OH})_3^+$ の $\log\beta_{33}=56.3$ と求められている。

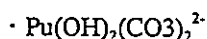
$$\log\beta_{33}^0 = 56.3 + \log\gamma_1 - 3\log\gamma_2 - 5\log\gamma_1 = 58.012$$

よって、以下の式の $\log K = 58.012 - 5 \times 14 - 3 \times 34.76 = -116.268$ となる。



E-2 Pu(IV)水酸化炭酸錯体のlogK

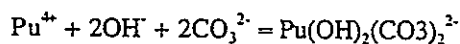
Pu(IV)の水酸化炭酸錯体のlogKについてはYamaguchi et al. (1994)によって記述されている。



Yamaguchi et al. (1994)では、I=0.1で、以下の反応式のlogKを求めている。

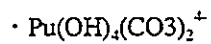
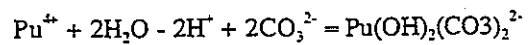
Reaction	I	logK	
$\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCO}_3^- = \text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-} + x\text{H}_2\text{O}$	0.1	-2.7	(1)
$\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{Pu}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^+ + (x-2)\text{H}_2\text{O}$	0.1	-4.98	(2)
$\text{Pu}^{4+} + 4\text{OH}^- + (x-2)\text{H}_2\text{O} = \text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0.1	54.7	(3)
$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	0.1	-13.78	(4)
$\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	0.1	-10	(5)

(1)式+(3)式-2*(5)+2*(4)式によって、以下の反応式のlogK=44.44となる。

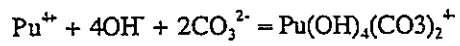


$$\log\beta^0 = 44.44 + \log\gamma_2 - \log\gamma_4 - 2\log\gamma_1 - 2\log\gamma_2 = 46.794$$

よって、以下の式のlogK=46.794-2*14=18.794となる。

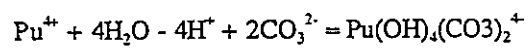


(2)式+(3)式によって、以下の反応式のlogK=49.72となる。



$$\log\beta^0 = 49.72 + \log\gamma_4 - \log\gamma_4 - 4\log\gamma_1 - 2\log\gamma_2 = 51.004$$

よって、以下の式のlogK=51.004-4*14=-4.996となる。



Appendix F 確証計算で用いたデータおよびモデル化の仮定

本論では、PNCデータベースの信頼性を確認するために、既存の実験データを用いて確証計算を行った。以下に実験条件と計算条件の概要をまとめる。

F-1 $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$ の溶解度計算

$\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$ の確証計算で用いた文献と実験条件を以下に示す。

- ・参考文献；Felmy et al. (1989)
- ・実験手法；未飽和法
- ・固相； $^{239}\text{Pu}(\text{OH})_3$
- ・固相同定方法；同定せず
- ・ろ過条件；1.8nmフィルター
- ・反応容器；ガラス
- ・雰囲気；アルゴン
- ・温度； $23 \pm 2^\circ\text{C}$
- ・振とう；有り
- ・試験期間；1～24日
- ・pH測定法；複合ガラス電極
- ・Eh測定法；プラチナ電極（キンヒドロによる校正）
- ・還元剤；粉末鉄
- ・固相作製方法；Pu(III)の過飽和溶液をpH12に上げることによって沈殿を生成
- ・イオン強度調整；なし（蒸留水平衡液）
- ・pH調整；NaOH, HCl
- ・Pu濃度分析；液体シンチレーションカウンター
- ・化学種の分析；溶媒抽出（ただし、確認できたのはPu(IV) or Pu(III)という程度）
- ・元素濃度分析；ICP

また、確証計算のための計算条件を以下に示す。

- ・溶液；蒸留水
- ・固相； $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$
- ・ O_2 ；考慮せず
- ・ CO_2 ；考慮せず
- ・pe；変化
- ・pH；変化
- ・温度； 25°C
- ・活量補正；Daviesの補正式

F-2 雰囲気制御下における $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ の溶解度計算

- ・参考文献；Lierse and Kim (1986)
- ・実験手法；未飽和法
- ・固相； $^{239}\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$
- ・固相同定方法；同定せず
- ・ろ過条件；220nmフィルター
- ・反応容器；ガラス

- ・ 雰囲気； アルゴン
- ・ 温度； 25℃
- ・ 振とう； 不明
- ・ 試験期間； 不明
- ・ pH測定法； 複合ガラス電極
- ・ Eh測定法； プラチナ電極
- ・ 還元剤； なし
- ・ 固相作製方法； Pu(IV)の過飽和溶液のpHを上げることによって沈殿を生成
- ・ イオン強度調整； 1M NaClO₄
- ・ pH調整； NaOH, HClO₄
- ・ Pu濃度分析； 液体シンチレーションカウンター
- ・ 化学種の分析； 溶媒抽出(TTA)
- ・ 元素濃度分析； ICP

また、検証計算のための計算条件を以下に示す。

- ・ 溶液； 1M NaCl
- ・ 固相； Pu(OH)₄(am)
- ・ O₂ ； P_{O₂}=10⁻⁷atm（還元剤を使用していないため、O₂濃度0.1ppmとして計算）または、考慮せず
- ・ CO₂ ； 考慮せず
- ・ pe ； 変化
- ・ pH ； 変化
- ・ 温度； 25℃
- ・ 活量補正； イオン強度0.3で固定

F-3 大気下におけるPu(OH)₄(am)の溶解度計算

- ・ 参考文献； Rai et al. (1980)
- ・ 実験手法； 未飽和法
- ・ 固相； ²³⁹Pu(OH)₄(am)
- ・ 固相同定方法； X線回折によってアモルファスであることを確認
- ・ ろ過条件； 15nmフィルター
- ・ 反応容器； ガラス
- ・ 雰囲気； 大気
- ・ 温度； 室温
- ・ 振とう； なし
- ・ 試験期間； 90、130、250日
- ・ pH測定法； 複合ガラス電極
- ・ Eh測定法； プラチナ電極
- ・ 還元剤； なし
- ・ 固相作製方法； Pu(IV)の過飽和溶液のpHを上げることによって沈殿を生成
- ・ イオン強度調整； 1.5×10⁻³mol/l CaCl₂
- ・ pH調整； Ca(OH)₂, HCl
- ・ Pu濃度分析； α 計数管
- ・ 化学種の分析； 溶媒抽出(TTA)
- ・ 元素濃度分析； なし

また、確証計算のための計算条件を以下に示す。

- ・ 溶液； 1.5×10^{-3} mol/l CaCl_2
- ・ 固相； $\text{Pu}(\text{OH})_4$
- ・ O_2 ；大気平衡
- ・ CO_2 ；大気平衡または考慮しない
- ・ pe ；変化
- ・ pH ；変化
- ・ 温度； 25°C
- ・ 活量補正；Daviesの補正式

F-4 雰囲気制御下におけるプルトニウムの溶解度計算

- ・ 参考文献；Shibutani et al. (1998)
- ・ 実験手法；過飽和法
- ・ 固相；緑色の沈殿
- ・ 固相同定方法；同定せず
- ・ ろ過条件；10000MWCOフィルター
- ・ 反応容器；テフロン
- ・ 雰囲気；Ar
- ・ 温度；室温
- ・ 振とう；なし
- ・ 試験期間；107, 268, 347日
- ・ pH測定法；複合ガラス電極
- ・ Eh測定法；プラチナ電極
- ・ 還元剤；なし
- ・ イオン強度調整；0.1M NaNO_3
- ・ pH調整；NaOH, HCl
- ・ Pu濃度分析； α 計数管
- ・ 化学種の分析；溶媒抽出(TTA)
- ・ 元素濃度分析；なし

また、確証計算のための計算条件を以下に示す。

- ・ 溶液；0.1M NaNO_3
- ・ 固相； $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$, $\text{PuO}_2(\text{c})$
- ・ O_2 ；考慮せず
- ・ CO_2 ；考慮せず
- ・ pe ；実測値
- ・ pH ；実測値
- ・ 温度； 25°C
- ・ 活量補正；Daviesの補正式

F-5 大気下における $\text{PuO}_2(\text{c})$ の溶解度計算①

- ・ 参考文献；Rai et al. (1980)
- ・ 実験手法；未飽和法
- ・ 固相； $^{239}\text{PuO}_2(\text{c})$
- ・ 固相同定方法；X線回折

- ・ろ過条件；15nmフィルター
- ・反応容器；ガラス
- ・雰囲気； 大気
- ・温度；室温
- ・振とう；なし
- ・試験期間；90、130、250日
- ・pH測定法；複合ガラス電極
- ・Eh測定法；プラチナ電極
- ・還元剤； なし
- ・固相作製方法；Pu(IV)の過飽和溶液のpHを上げることによって沈殿を生成
- ・イオン強度調整； 1.5×10^{-3} mol/l CaCl_2
- ・pH調整； $\text{Ca}(\text{OH})_2$, HCl
- ・Pu濃度分析； α 計数管
- ・化学種の分析；溶媒抽出(TTA)
- ・元素濃度分析；なし

また、確証計算のための計算条件を以下に示す。

- ・溶液； 1.5×10^{-3} mol/l CaCl_2
- ・固相； PuO_2
- ・ O_2 ；大気平衡
- ・ CO_2 ；大気平衡または考慮しない
- ・pe ；変化
- ・pH ；変化
- ・温度；25℃
- ・活量補正；なし

F-6 大気下における $\text{PuO}_2(\text{c})$ の溶解度計算(III)

- ・参考文献；Rai (1984)
- ・実験手法；未飽和法
- ・固相； $^{239}\text{PuO}_2(\text{c})$
- ・固相同定方法；X線回折
- ・ろ過条件；1.8nmフィルター
- ・反応容器；ガラス
- ・雰囲気； 大気
- ・温度； $22 \pm 2^\circ\text{C}$
- ・振とう；なし
- ・試験期間；83日
- ・pH測定法；複合ガラス電極
- ・Eh測定法；プラチナ電極
- ・還元剤； なし
- ・固相作製方法；Pu(IV)の過飽和溶液のpHを上げることによって沈殿を生成
- ・イオン強度調整；行わない。
- ・pH調整； NaOH , HNO_3
- ・Pu濃度分析；液体シンチレーションカウンター
- ・化学種の分析；溶媒抽出(TTA)
- ・元素濃度分析；なし

また、確証計算のための計算条件を以下に示す。

- ・ 溶液；蒸留水
- ・ 固相； $\text{PuO}_2(\text{c})$
- ・ O_2 ；考慮しない
- ・ CO_2 ；考慮しない
- ・ pe ；実測値
- ・ pH ；実測値
- ・ 温度； 25°C
- ・ 活量補正；Daviesの補正式

F-7 $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 中での $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の溶解度計算

- ・ 参考文献；Yamaguchi et al. (1994)
- ・ 実験手法；未飽和法
- ・ 固相； $^{239}\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- ・ 固相同定方法；同定せず
- ・ ろ過条件； $0.45\mu\text{m}$, 1000NMWLフィルター
- ・ 反応容器；ポリプロピレンチューブ
- ・ 雰囲気；大気
- ・ 温度；室温 ($20\text{-}25^\circ\text{C}$)
- ・ 振とう；なし
- ・ 試験期間；14日
- ・ pH 測定法；複合ガラス電極
- ・ Eh 測定法；プラチナ電極
- ・ 還元剤； NaNO_2
- ・ 固相作製方法； $\text{Pu}(\text{IV})$ の過飽和溶液の pH を上げることによって沈殿を生成
- ・ イオン強度調整； $I=0.1$ (KCl , K_2CO_3 , KOH)
- ・ pH 調整； KOH
- ・ Pu 濃度分析； α スペクトル
- ・ 化学種の分析；溶媒抽出(TTA)
- ・ 元素濃度分析；Total carbonate

また、確証計算のための計算条件を以下に示す。

- ・ 溶液； K_2CO_3 (C濃度を変化)
- ・ 固相； $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- ・ O_2 ；考慮しない
- ・ CO_2 ；考慮しない
- ・ pe ； $\text{pH}+pe=14.15$ より計算
- ・ pH ；実測値
- ・ 温度； 25°C
- ・ 活量補正；Daviesの補正式

F-8 $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 中での $\text{PuO}_2(\text{c})$ の溶解度計算

- ・ 参考文献；Lierse and Kim (1986)
- ・ 実験手法；未飽和法
- ・ 固相； $^{239}\text{PuO}_2(\text{c})$

- ・固相同定方法；X線回折
- ・ろ過条件；220nmフィルター
- ・反応容器；ガラス
- ・雰囲気； アルゴン
- ・温度；25℃
- ・振とう；不明
- ・試験期間；不明
- ・pH測定法；複合ガラス電極
- ・Eh測定法；プラチナ電極
- ・還元剤； なし
- ・イオン強度調整；1M NaClO₄
- ・pH調整；NaOH, HClO₄
- ・Pu濃度分析；液体シンチレーションカウンター
- ・化学種の分析；溶媒抽出(TTA)
- ・元素濃度分析；ICP

また、検証計算のための計算条件を以下に示す。

- ・溶液；1M NaCl
- ・固相；PuO₂(c), Pu(OH)₂CO₃(s)
- ・O₂ ；CO₂分圧に応じて計算
- ・CO₂ ；実測値から分圧を計算
- ・pe ；変化
- ・pH ；実測値
- ・温度；25℃
- ・活量補正；I=0.3で固定

F-9 炭酸共存下でのプルトニウムの溶解度

- ・参考文献；Nitsche et al. (1992)
- ・実験手法；過飽和法
- ・トレーサー；²³⁹Pu(IV)
- ・過飽和固相同定；なし
- ・ろ過条件；4.1nmフィルター
- ・反応容器；ガラス
- ・雰囲気； Ar + CO₂(g)
- ・温度；室温
- ・振とう；なし
- ・試験期間；60-150日
- ・還元剤； なし
- ・イオン強度調整；J-13, UE-25p#1地下水に、CO₂(g)を平衡
- ・pH調整；自動pH調整装置
- ・Pu濃度分析；α崩壊に伴うX線
- ・化学種の分析；溶媒抽出
- ・元素濃度分析；なし

また、確証計算のための計算条件を以下に示す。

- ・ 溶液；J-13, UE-25p#1地下水
- ・ 固相； $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$
- ・ O_2 ；考慮せず
- ・ CO_2 ；実測値
- ・ pe ；実測値
- ・ pH ；実測値
- ・ 温度； 25°C
- ・ 活量補正；Daviesの補正式

F-10 炭酸共存下での $\text{PuO}_2\text{CO}_3(\text{s})$ の溶解度

- ・ 参考文献；Pashalidis et al. (1997)
- ・ 実験手法；未飽和法
- ・ 固相； $^{239}\text{PuO}_2\text{CO}_3(\text{s})$
- ・ 固相同定方法；粉末回折、赤外分光
- ・ ろ過条件；限外ろ過フィルター
- ・ 雰囲気； $\text{Ar} + \text{CO}_2(\text{g})$
- ・ 温度； $22 \pm 2^\circ\text{C}$
- ・ 振とう；なし
- ・ 試験期間；記述なし
- ・ pH 測定法；ROSSタイプ複合電極
- ・ 酸化剤；オゾン（ストック溶液）
- ・ 固相作製方法； $\text{Pu}(\text{IV})$ の過飽和溶液に $100\% \text{CO}_2(\text{g})$ をバブリングさせて沈殿を生成
- ・ イオン強度調整； 0.1M NaClO_4
- ・ pH 調整； NaOH , HClO_4
- ・ Pu 濃度分析；液体シンチレーションカウンター
- ・ 化学種の分析；吸光光度計

また、確証計算のための計算条件を以下に示す。

- ・ 溶液； 0.1M NaCl
- ・ 固相； $\text{PuO}_2\text{CO}_3(\text{s})$
- ・ O_2 ；考慮せず
- ・ CO_2 ；実測値
- ・ pe ；変化
- ・ pH ；変化
- ・ 温度； 25°C
- ・ 活量補正；Daviesの補正式

正誤表 1

ページ	行	誤	正
D-2	10	$I_m=1$	$I_m=1.05$
D-2	10	$D=0.2036$	$D=0.2056$
D-2	11	$\log\beta^0=13.34$	$\log\beta^0=13.33$
D-2	12	$\log K=-0.66$	$\log K=-0.67$

正誤表 2

ページ	行	誤	正
D-2	24	$I_m=1$	$I_m=1.05$
D-2	24	$D=0.2036$	$D=0.2056$
D-2	25	$\log\beta^0=26.44$	$\log\beta^0=26.43$
D-2	26	$\log K=-1.56$	$\log K=-1.57$

正誤表 3

ページ	行	誤	正
D-3	10	$I_m=1$	$I_m=1.05$
D-3	10	$D=0.2036$	$D=0.2056$
D-3	11	$\log\beta^0=37.57$	$\log\beta^0=37.70$
D-3	12	$\log K=-4.43$	$\log K=-4.30$

正誤表 4

ページ	行	誤	正
D-3	21	$I_m=1$	$I_m=1.05$
D-3	21	$D=0.2036$	$D=0.2056$
D-3	22	$\log\beta^0=46.83$	$\log\beta^0=46.16$
D-3	23	$\log K=-9.17$	$\log K=-9.84$