

フミン物質の性質と核種移行への影響†

菅野卓治 ††

高レベル廃棄物の地層処分における安全評価を行う場合には、固化体から浸出する放射性核種が移行媒体である地下水中でどのような化学種として存在し、どのような移行挙動をとるかを十分に知っておくことが重要である。そのためには、地下水中に存在する有機物であるフミン物質がどのような性質を持ち、どのような錯体を作るかを十分に調査し、それが核種移行にどのように関与するかを充分把握しておくことがきわめて重要である。このレビューではフミン物質の性質、構造や金属イオンとの錯生成に關する官能基やその反応などについて調査し、現在の程度のデータが知られているかをまとめ、その際きわめて重要であるフミン物質の濃度評価についても簡単に触れてみる。

Research on migration behavior of radionuclides is very important in the safety assessment of radioactive waste disposal in geosphere. In particular, the properties of humic substances such as structure, behavior of functional groups in the complex formation should be well studied. Determination of the concentrations of humic substances is very difficult.

1. はじめに

高レベル廃棄物の深地層処分の安全性を評価する場合にはその重要要因の一つとして深地層中における核種の移行速度がある。これは主に深地層地下水中における核種の存在状態と、その化学種と地質媒体との相互作用による核種の移行の遅延効果によって生物圏への核種の移動を出来るだけ遅らせることにある。しかし地下水中には多かれ少なかれ腐食物質としてのフミン物質の存在が知られている。

この有機物の深地層地下水中の存在量や性質はまだ十分知られていない。しかし深地層処分した廃棄物固体の容器の腐食などによって固化体の核種が地下水中に溶出すると、地下水中にフミン酸などが存在する場合にはこれと錯体を作り、地下水中に溶けて地質媒体に保持されることなしに容易に移行するのではないかと単純な推測が行われた。

ここでは、このようなフミン物質の性質と核種の移行に対する影響について調査を行ってきたので、今までの結果をまとめる。

2. フミン物質の性質とその構造

天然水、土壌及び堆積物中の有機物の大部分は腐食物質からなっている。これらの腐食物質は動物あるいは植物の遺体が種々の微生物によって分解され、その過程において出来たものである。このため、フミン酸やフルボ

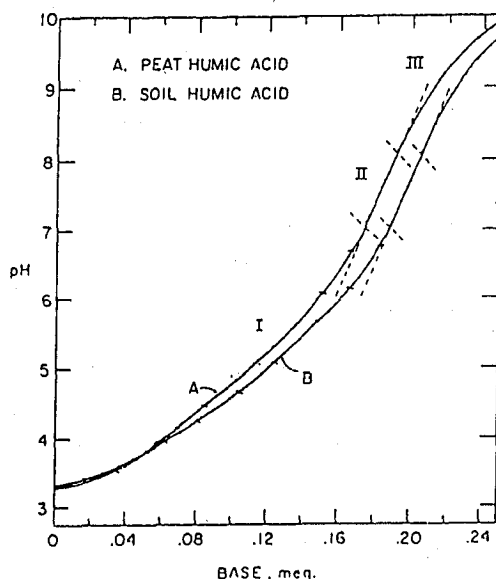


図1 Titration curves of a soil and peat humic acid. The small wavy lines on the curves indicate endpoints for ionization of weak-acid groups having different, but overlapping ionization constants

酸を含む腐食物質はその原料物質やそれに働く微生物の種類、さらに腐食が行われる土地の温度などの種々の環境条件によって生成する腐食物質にかなりの差が生ずるため、種々の異なった構造を持つものが混在して極めて複雑となりその挙動などの研究を困難にしている。これらの有機物質は大きな分子量を持つ巨大分子であること

† The Properties of Humic Substances and its Effect on Radionuclide Migration, by Takuji Kanno

†† 東北大学名誉教授、Professor emeritus, Tohoku University

表 1 Some Important Structural Groups of Organic Molecules

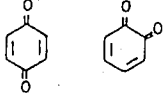
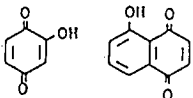
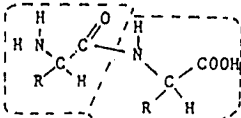
Amino	$-\text{NH}_2$	Anhydride	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$
Amine	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	Imine	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}=\text{NH} \end{array}, \text{R}-\text{CH}=\text{NH}$
Amide	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	Imino	$-\text{NH}$
Alcohol	$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$	Ether	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{R}'$
Aldehyde	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O} \end{array}, \text{R}-\text{CHO}$	Ester	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}' \end{array}, \text{R}-\text{COOR}'$
Carboxyl	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}, \text{R}-\text{COOH}$	Quinone	
Carboxylate ion	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}^- \end{array}, \text{R}-\text{COO}^-$	Hydroxyquinone	
Enol	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OH}$		
Ketone	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}, \text{R}-\text{CO}-\text{R}'$		
Keto acid	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$		
Unsaturated carbonyl	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ -\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{O} \end{array}$	Peptide	

表 2 Distribution of Oxygen-Containing Functional Groups in Humic and Fulvic Acids Isolated from Soils of Widely Different Climatic Zones (in meq/100g)

Functional Group	Climatic Zone					Range	Average
	Arctic	Cool, Temperate Acid Soils	Cool, Temperate Neutral Soils	Subtropical	Tropical		
Humic acids							
Total acidity	560	570-890	620-660	630-770	620-750	560-890	670
COOH	320	150-570	390-450	420-520	380-450	150-570	360
Acidic OH	240	320-570	210-250	210-250	220-300	210-570	390
Weakly acidic + alcoholic OH	490	270-350	240-320	290	20-160	20-490	260
Quinone C=O	230	{10-180}	{450-560}	{80-150}	{30-140}	{10-560}	{290}
Ketonic C=O	170						
OCH ₃	40	40	30	30-50	60-80	30-80	60
Fulvic acids							
Total acidity	1100	890-1420		640-1230	820-1030	640-1420	1030
COOH	880	610-850		520-960	720-1120	520-1120	820
Acidic OH	220	280-570		120-270	30-250	30-570	300
Weakly acidic + alcoholic OH	380	340-460		690-950	260-520	260-950	610
Quinone C=O	200	{170-310}		{120-260}	30-150	{120-420}	{270}
Ketonic C=O	200				160-270		
OCH ₃	60	30-40		80-90	90-120	30-120	80

もに、種々の金属イオンと錯体を作り得る種々の官能基を持っている。それらの官能基を表 1[1] に示す。これらの官能基の分析法について種々報告されているが、選択的な方法があまり無いために、個々の官能基について報

告されている含有量は厳密な意味で定量的であるとは言えず、条件付きでだけ受け入れられるものが多い。官能基のうち酸素を含む官能基について、気候風土の差による違いを示したものを表 2[2] に示す。

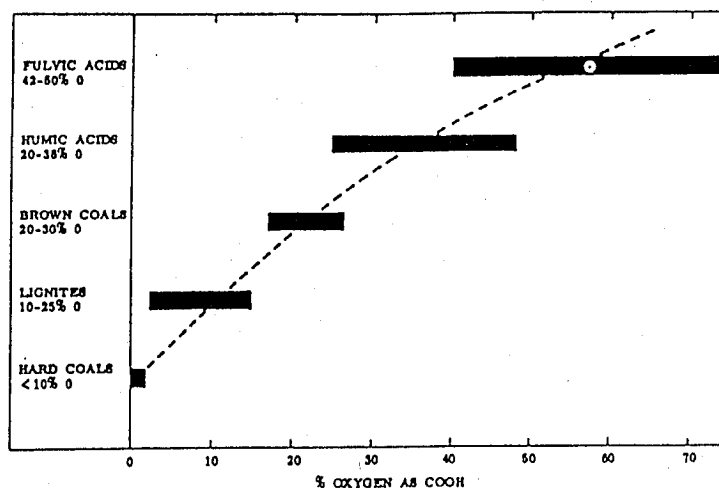


図2 Variation in percent oxygen as COOH groups for fulvic acids, humic acids, coals, and lignites. The horizontal bars indicate the range of values recorded in the literature

最も含有量の多いものはCOOHであり、次に多いものは酸性OHである。実際に地下水条件でアクチニド元素と錯生成を行う際に関与する官能基は、殆どCOOHであり、10%程度が酸性OHであると言われている。Tsu-tsumi [5] によると腐食が進むにつれてCOOHとC=Oが増し、その反面フェノール性、及びアルコール性OHとOCH₃が減少すると言われている。

腐食物質はフルボ酸、フミン酸及び土壌フミンに分類され、フルボ酸は全てのpHで可溶性であるが、フミン酸はアルカリ性で可溶性であるがpH<3では沈澱し、また土壌フミンは土壌に強く結合しており、アルカリ性溶液にも浸出されないものと定義されている。分子量はフルボ酸で300~2000、フミン酸は1000~5000、また土壌フミンは5000~100,000の範囲にあると言われている。また水起源のフミン酸は1,000~10,000ダルトン、土壌起源のフミン酸は5,000~200,000ダルトンであると報告している。

種々の官能基はそれがついている有機化合物の場所によって酸解離定数が少しづつ異なるために、塩基による滴定曲線は明確な変曲点を示さないことが知られている(図1)。

Paxéusら[2]はスウェーデン中の種々の試験孔の地下水から分離した腐食物質を調査し、浅地層地下水でのフミン物質として0.1~13 mg C/l (平均0.8 mgC/l)、河川水中のフミン物質は3~20 mg C/lの範囲にあるこ

とを報告し、また地下水中のDOCあるいはTOCの30~50%がフミン物質であることも報告している(表3)。腐食物質は強い還元力があり、高い原子価を持ったアクチニド元素イオンを低い原子価状態に還元することが知られている。

深地層地下水中の有機物についてのデータは極めて少ないので、今後このデータの集積が望まれる。

フミン物質がさらに腐食が進むと続成作用中の一連の化学変化によってCOOHとOHが減少することによって酸素含有量が減少し、フミン物質はゆっくり鉱物化するか、あるいは堆積の環境条件によってはケロゲン(油母頁岩中の混合有機物)あるいは石炭様物質に変化する[11,12]。炭化の進行とCOOH中の酸素の含有量の変化を図2に示す。またBolmら[13]はそれらの炭素と酸素含有量に關係するような亜炭や石炭中の酸素を含む官能基の分布を示すダイヤグラムを作ったが、これをフミン酸やフルボ酸まで拡張したものを図3[11,13]に示す。フルボ酸とフミン酸に与えられた構造の1例を図4と図5に示す。

フミン酸は有機物や無機物の表面に対して高い親和力を持ち、ガラス試験管の管壁を這い上がる(クリープ)。この際フミン酸は錯生成した金属イオンも運び上げる。そのため井戸型シンチレーション検出器を用いた放射能の測定では検出器に敏感な容積部分から除かれるために、大きな誤差要因となる。プラスチック管を用いたときに

表3 Variation in the concentration of humic substances with depth in the boreholes at Fjällveden and Kamlunge, Sweden

Borehole	Depth m	TOC[10] mg/ℓ	Humic organic carbon,* mg/ℓ			Humic carbon % of TOC
			FL	SP	[10]	
Fj 4:349	349	6.7	2.20	2.36	2.16	35
Fj 8:402	402	1.6	0.40	0.42	0.55	25
Fj 2:409	409	3.3	1.74	1.74	2.15	53
Fj 4:420	420	7.9	3.20	2.91	3.40	37
Fj 8:562	562	15(?)	0.40	0.50	0.80	3(?)
Km 3:376	376	4.0(?)	0.12	0.14	0.20	3(?)

* determined fluorometrically (FL) and spectrophotometrically (SP)

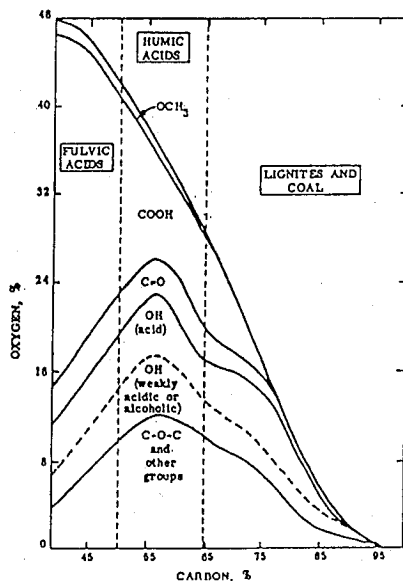


図3 Oxygen containing functional groups in fulvic acids, humic acids, coal and lignites as related to carbon and oxygen contents.

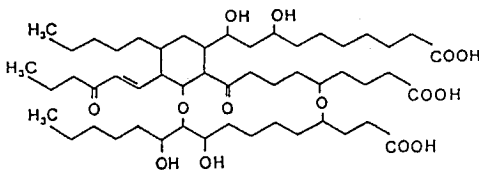


図4 Proposed structure for marine fulvic acids

はこの現象はみられないと言われる。またフミン物質は

鉱物類、特にケイ酸塩鉱物や粘土と強く相互作用をする事が知られており、他の無機物質にも収着しやすいと考えられるので、これらを用いて実験を行う場合には十分に注意することが必要である。またフミン物質はイオン交換樹脂にも吸着するとも言われている。溶媒抽出を行うと、フミン酸類は2相の界面に沈澱し、錯生成したのも同様な挙動をすると言われている。

Khan[24] はフミン酸やフルボ酸が球状と線状の2種の粒子で構成されていることを示唆している。pHが高くなりフミン酸やフルボ酸の酸性官能基のイオン化が進むと、生成した多くの負荷電の官能基の相互の反発によって巨大球状フミン酸分子が伸張して線状になる。この現象はイオン化の進行($\text{COOH} \rightarrow \text{COO}^-$)によって強められる。イオン化しない分子あるいは金属イオンと結合すると収縮して球状に近いコイル状構造をとることが知られている(表4)。結合した金属イオンの量がある点に達すると外部が疎水性である密度の高い分子を生成し、その結果凝集析出し、金属イオンを不動化する金属フミン酸系物質を沈殿する。これは一般にイオン化カルボキシル基対結合金属比が1:20~1:10の間の時に起こる。金属負荷量がこれ以下の時にはフミン酸は可溶性で、水中の金属イオン移行の経路として働く。

これらのフミン酸やフルボ酸が球状になるか線状になるかはフミン酸類自身の濃度、電解質の濃度及びpHに依存して決まる。このような線状分子は球状分子に比べて粘度が大きくなる。

Warneck は Gorleben の地下水中でのDOC中でのフミン酸とフルボ酸の分布を調べ、表5の結果を報告している。この結果からDOCの濃度が高いとフミン酸が主体になり、この濃度が小さくなるとフルボ酸の濃度が

表 4 Model macromolecular structures of humic and fulvic acids as influenced by pH and concentration of neutral salt (NaCl)

Sample conc.	Electrolyte conc., M				pH		
	0.001	0.005	0.010	0.050	2.0	3.5	6.5
Fulvic acid							
Low	~~~~~	~~~~~	~~~~~	~~~~~	~~~~~	~~~~~	~~~~~
High	~~~~~	~~~~~	~~~~~	~~~~~	~~~~~	~~~~~	~~~~~
Humic acid							
Low	~~~~~	~~~~~	~~~~~	~~~~~			~~~~~
High	~~~~~	~~~~~	~~~~~	~~~~~			~~~~~

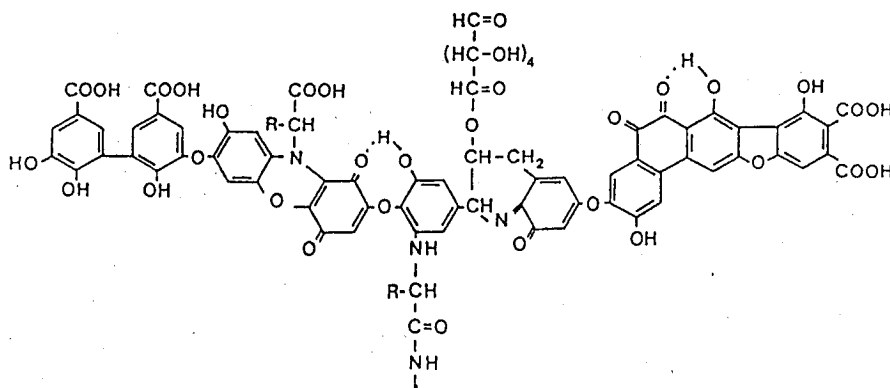


図 5 Proposed structure for humic acids

ましてこれが主体になることが見いだされている。これは DOC の濃度が高いと重合する確率が高いために分子量の大きいフミン酸が増え、濃度が小さくなると解膠する傾向があるために分子量の小さいフルボ酸が増えと考えられる。このようにフミン物質は溶液環境によって複雑に変化することが知られている [20]。

フミン物質はその構造中にある多分キンヒドロキシ基によって安定な遊離基が存在し、その遊離基は 0.5~0.7 V の還元電位 (標準水素電極に対して) が報告されているフミンの還元性の起因と考えられている。

3. フミン物質と陽イオンの反応

3.1 フミン物質-金属錯体の研究における配位子濃度評価

錯体の生成定数を評価する場合、本来は濃度が一義的に決定されることが必要であるが、フミン物質の場合はフミン物質の分子量がかなり広い分布を持っているために配位子濃度を一義的に決定することが出来ず、熱力学的な考え方での生成定数 (安定度定数) を決定することは不可能である [27]。そのため多くの研究者 [28,29] によって強調されているように、生成定数あるいは安定度定数のかわりに相互作用定数の考え方が提案されている。相互作用定数の決定で大きな問題は配位子濃度の評価であり、フミン物質重量濃度 (g/ℓ)、あるいはモル濃度 (mol/ℓ)、

表5 Composition analysis of DOC in selected
Gorleben groundwaters

Groundwater	DOC (mg C/ℓ)	Humic acid (%)	Fulvic acid (%)
Gohy-73	97.4	81	14
Gohy-92	40.7	93	7
Gohy-333	10.6	81	17
Gohy-613	5.7	47	37
Gohy-202	3.4	29	59
Gohy-571	0.8	~0	~100

あるいは全プロトン容量あるいはカルボキシル基含有量または錯生成容量から導かれる官能基含有量として表される考え方が示されている。後者の場合錯生成容量はフミン物質グラム当たり結合している陽イオンの最大モル数を表す。

相互作用定数への pH の影響に関連して多くの混乱(複雑さ)のあることが種々の研究から知られている。フミン物質の場合、多くの種類の官能基のうち実際に反応に与るのはほとんどがカルボキシル基(-COOH)であり、pH の高い場合にのみ一部酸性 -OH 基も与ると考えられている [30,31]。全ての著者が錯生成容量は pH に敏感であるということと一致している。これらの特徴は酸性から中性の pH 範囲(3-7)で見られるが、pH 7 以上では相互作用定数の挙動が不確定であり、数少ない公表されたデータの間に幾つかの矛盾が見られる。

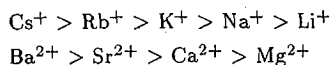
海水や天然水中には蟻酸、酢酸、酪酸等の単純有機酸や多価電解質としてのフミン物質が存在する。このうち単純有機酸は表層近くの海水中では濃度が高く、0.5-1.2 mg/ℓ (ppm) の範囲であり、淡水中では 0.1 ppm から湖沼水中での 50 ppm 位の高い値のものまでである。

アメリカの 100 のサイトから採取した試料では 1.1-15 ppm の値を与えたが、その中の 85% は 2 ppm 以下である [32]。スウェーデンの結晶岩中(25 サイト)の 100-700 m の深さの地下水は 0.1-8 ppm、アメリカネバダの凝灰岩中の 340-1100m 深さの地下水では 0.2-0.9 ppm である。

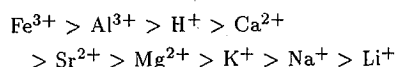
このような単純な有機物は一般に金属イオンとの錯生成定数が小さいので、ここでは多価電解質であるフミン物質についてのみ影響を考える。

3.2 フミン物質の錯生成とイオン交換

フミン酸やフルボ酸は天然水中では一般に Na^+ 、 K^+ あるいは Ca^{2+} や Mg^{2+} のような陽イオンと結合しており、ここに他の陽イオンが加えられるとイオン交換が起こる。この場合多価陽イオンは一般に 1 価の陽イオンより優先的に交換される。等しい原子価の陽イオンについては水和の最も少ないイオン(水和イオン半径の最も小さいもの)が最も交換能が大きい。



1 価、2 価及び 3 価の陽イオンの交換能は



の順であると報告されており、 H^+ は 2 価に近い挙動をし、これに反して Mg^{2+} は 1 価に近い挙動をする。

3.3 フミン物質とアクチニド元素間の錯生成

アクチニド元素陽イオンは環境中で III, IV, V 及び VI 価の酸化状態をとる硬い酸である。そのためこれらの陽イオンはカルボキシル基(COOH)に強い選択性を持ち、カルボニル、エーテル、アルコール、フェノール及びアミン基は多くの場合反応しない。またアクチニド元素はフェノール基のプロトンと置換しない。そのためアクチニド元素-フェノール結合は pH 8-9 以上でだけ作られる。このような高い pH では 5 価以外のアクチニド元素陽イオンは加水分解し、一般に加水分解が有機物との反応より強い。フェノール性化合物は強い錯生成をしないが、高い酸化状態のアクチニド元素イオンを還元する [2]。4 価に還元されたアクチニド元素は中性水の pH 範囲で加水分解するために、完全には錯生成が進まない。

単純な有機酸錯体の安定度定数はフミン酸やフルボ酸との錯体の安定度定数より小さく、そのため普通の地下水条件ではフミン酸やフルボ酸以外は錯化剤として重要ではない。

図 6[2] はフミン酸のイオン化度(解離度)を関数とした Am(III), Th(IV) 及び U(VI) 錯体の生成定数を示している。表 6[2] はフミン酸とフルボ酸の解離度を $\alpha = 0.5$ とした時の錯生成定数を示している。図 6 のデータからフミン酸に対する錯体の安定度定数は次のように求められる。

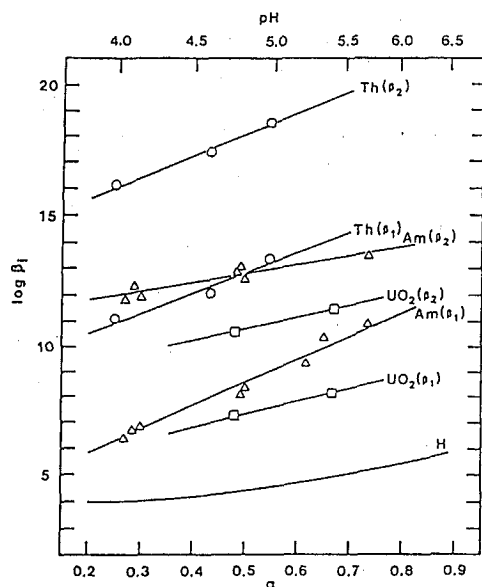


図6 Variation of the stability constants ($\log \beta$) for Am(III), Th(IV), and U(VI) humic acid complexes as a function of the degree of ionization (α). (Ionic strength = 0.10 M Na(ClO₄, Ac), T=25°C.) Symbols: $\square$ =UO₂²⁺; $\triangle$ =Am³⁺; $\circ$ =Th⁴⁺.

Am(III): $\log \beta_1 = 3.5 + 10.9\alpha$, $\log \beta_2 = 10.4 + 5.3\alpha$;
 Th(IV): $\log \beta_1 = 9.2 + 7.1\alpha$, $\log \beta_2 = 14.2 + 7.6\alpha$;
 U(VI): $\log \beta_1 = 5.0 + 4.8\alpha$, $\log \beta_2 = 8.5 + 4.5\alpha$

これらの式は ± 1.5 単位で他のフミン酸に対する安定度定数を評価するのに用いることができるであろうと言われている。

Pu(IV) に対しては Torres ら [3] によって次のように求められている。

$$\text{Pu(IV): } \log \beta_1 = 9.8 + 9\alpha, \log \beta_2 = 16.0 + 9\alpha$$

鉱物表面に吸着したフミン物質はそのイオン交換性などによって溶液中のアクチニド元素イオンを吸着するが、地下水中に溶存しているフミン物質はアクチニド元素イオンなどと錯生成し、これが地層中の移行を促進することも考えられる。

Wahlgren ら [14] は北アメリカの湖から採取した水について、Pu, Th 及び U 濃度と DOC との関係を研

究し (DOC は一般に 1–15 mg/l、1 個の試料だけ 115 mg/l)、Pu などの分配係数が DOC の増加につれて減少することを見いだしている。この結果を図 7 に示す。

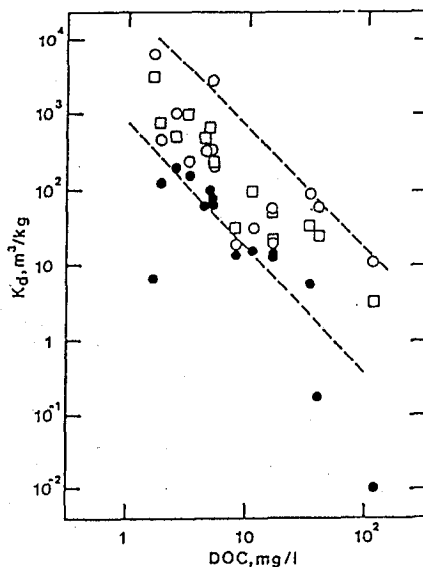


図7 Variation of the distribution of Th(IV), U(VI), and Pu(IV) between water and particulates (35–0.45 μm) as a function of the concentration of organics in fresh water lakes (expressed as the distribution coefficient K_d , versus dissolved organic carbon, DOC); Th, open circles; U, solid circles; Pu, squares.

Moulin ら [15] はシリカ-フミン酸-アメリカシウム (III) 系における吸着について研究し、まずシリカに対する Am (III) の吸着では図 8 に見られるように、pH が増すと Am(III) の吸着が増すが、イオン強度は殆ど影響しないことを見いだした。この吸着の増加に対して Moulin らはこの現象はシリカ表面の電位の多様性のためであると考えているが、これに Am(III) の加水分解も関与しているとも考えられる。シリカの零電荷点が約 2 (pH) であることから、これ以上の pH ではシリカ表面の負電位が増すためにこのことは当然のことである。またシリカへのフミン酸の吸着では図 9 に見られるように、pH が大きくなるとフミン酸の吸着が減少することを見いだしている。この図でフミン酸濃度の高い場合に低い pH

表6 Stability constants for actinide humates and fulvates (25°C, ionic strength 0.10 mol/l and degree of dissociation 0.5 unless otherwise noted)

Element	Org.	pK _a	log β ₁	log β ₂	Reference
Am(III)	HA ^a	4.67	8.9±0.2	12.9±0.2	[6]
Th(IV)	HA ^a	4.85	12.9±0.1	18.0±0.2	[7]
Th(IV)	HA ^b	4.45	11.8±0.1	16.8±0.2	[7]
Th(IV)	HA ^c	4.44	11.8±0.1	17.3±0.2	[7]
Th(IV)	FA ^c	4.02	8.3±0.2	11.5±0.4	[7]
U(IV) ^d	HA ^e		7.0	11.5	[8]
U(IV) ^d	FA ^f		6.6	11.6	[8]
Pu(IV) ⁱ	<i>g</i>		9.6	18.3	[9]
U(VI)	HA ^c	4.19	4.11±0.02 ^h	8.94±0.3 ^h	[10]
U(VI) ^d	HA ^e		6.7	11.5	[8]
U(VI) ^d	FA ^f		7.4	13.0	[8]
U(VI) ⁱ	<i>g</i>		8.9	16.1	[9]

^a Lake sediment humic acid

^b Soil humic acid

^c From Aldrich Chem. Co.

^d Ionic strength 0.01 mol/l

^e From Soil Research Inst. Canada

^f Source not given

^g Organic material from a lake

^h Dissociation on degree 0.47

ⁱ Low ionic strength

(pH 2) でフミン酸が比較的に大きい K_d 値を示すのはフミン酸自身の沈澱によるものであろうとしている。

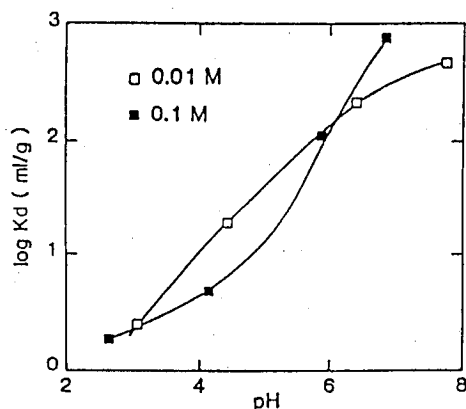


図8 Adsorption of Am(III) onto silica as a function of pH and ionic strength

シリカ-フミン酸-アメリシウム 3 元系 (図 10, 11) では、フミン酸の濃度が高くなると比較的に低い pH か

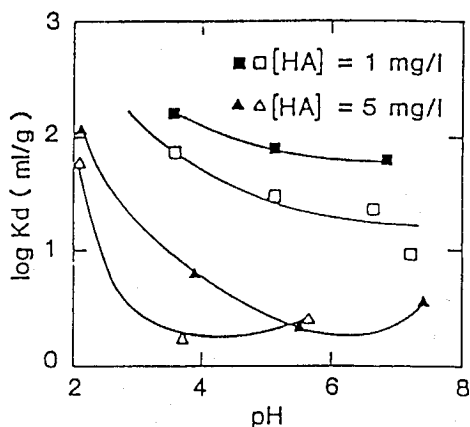


図9 Adsorption of HA onto silica as a function of pH, ionic strength (□, △; 0.01 M, ■, ▲; 0.1 M) and humic acid [HA]

らシリカへの Am(III) の吸着が減少を始める。これはこの実験条件ではシリカへのフミン酸の吸着が 1 mg/l のフミン酸濃度で飽和に達し、それ以上の濃度では残りの

フミン酸が溶液中に残り、このフミン酸と Am(III) が錯体を作るために見かけ上 K_d 値が低下するものと考えられている。

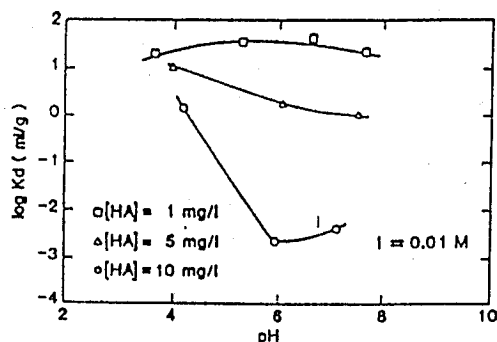


図 10 Adsorption of Am(III) onto silica as a function of pH, ionic strength (I) and humic concentration; $I=0.01$ M

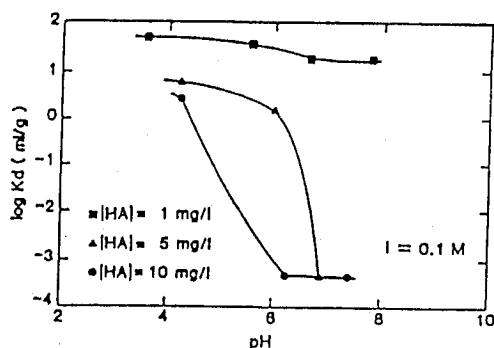


図 11 Adsorption of Am(III) onto silica as a function of pH, ionic strength (I) and humic concentration; $I=0.1$ M

フミン酸は低い pH ($pH < 5$) でシリカに収着するが、これは多分シリカ表面の負電荷とフミン分子の正電荷の静電的相互作用によるものと考えられている。

4. フミン物質とコロイド [16]

天然水中にはフミンと土壌フミンの中間と考えられる可溶性フミン物質がコロイド化学種として含まれている [17,18]。このようなコロイド化学種は Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、希土類元素イオンその他の水中の金属イオンとすでに錯

体を生成しており、これらの化学種はイオン交換体として働くかもしれない、また超ウラン元素との擬似コロイドを作るかもしれない [19]。限外口過により細孔径約 15 nm の口紙上に B, Br, Sb 及び Sr 以外の全ての元素が定量的に捕集される。この結果から DOC の濃度が高い場合にはフミン酸が主体であるが、DOC 濃度が小さくなるにつれてフルボ酸の割合が増加し、フルボ酸が主体になることが見だされている。また DOC 含量の異なる 3 種の地下水中の微量重金属含有量を測定し、Ba, Sb, Sr を除いた重金属の含有量は DOC にほぼ比例していることが報告されている。このことはフミン物質がこれらの重金属と結合して存在することを示している (表 7)。

また細孔径 400 nm で口過した液を 100 nm と約 15 nm の細孔を持つ口紙で限外口過をすると (特に 15 nm では)、Ba, Br, Sb, Sr 以外の重金属はほぼ定量的に捕集されることが報告されており (表 8)、これはこれらの金属と錯生成しているフミン類は擬似コロイドとして溶存していることを意味している。

また 1 mg C/l より少ない DOC 濃度を持つ地下水では微量重金属の濃度はしばしば検出限界以下である。DOC 濃度が 1 mg C/l より大きい場合は 3 価と 4 価の元素の濃度は DOC 濃度と平均傾斜がほぼ 1 の直線関係がある (図 12~14)。

コロイド状フミン酸が水溶液に可溶であるのは -OH や -COOH の親水性官能基の存在によるもので、これは可溶性イオン交換体として作用する。このような反応は図 15 に示されている。450 nm の細孔をもつ口紙で予め口過された Gohy-1012 と Gohy-1061 地下水に溶解度と等しいかそれより少ない種々の濃度の $^{241}Am^{3+}$ イオンが添加された。この溶液を擬似コロイドを生成させるために 6 か月間コンディショニングした後、種々の細孔径の口紙で限外口過するかあるいは種々の遠心力で遠心分離した後 Am 濃度を分析した。両者の方法で分離された Am の量の比は DOC 濃度の高い Gohy-1012 地下水中では変化がなく、殆ど最初の Am 濃度と無関係であることが見られた。この場合の最大分別率の平均値は 97.5 ± 1.6 である。DOC 濃度が Gohy-1012 より少ない Gohy-1061 地下水 (2 mg C/l) 中の Am の粒度分布パターンは最初の Am 濃度によって異なる。 10^{-6} mol Am/l から出発した場合は限外口過や超遠心分離によって除かれる割合がそれより薄い Am 濃度から行った場合より大きく、この場合は水酸化アメリカシウムの凝集によって出来る真のコロイドも生成していることを示している。Am 濃度が小さい場合にはこのような真のコロイ

表 7 Concentration of DOC and trace inorganic elements in three selected groundwaters from Gorieben aquifer systems

Element	Gohy-73 (pH = 7.8)	Gohy-1012 (pH = 8.2)	Gohy-1061 (pH = 8.2)
DOC (mg C/ℓ)	97.4	7.8	2.0
Ba (10^{-7} mol/ℓ)	3.7	0.7	0.9
Ce (10^{-8} mol/ℓ)	70.4	3.2	1.7
Cr (10^{-8} mol/ℓ)	39.1	4.2	1.7
Eu (10^{-9} mol/ℓ)	10.9	1.8	0.9
Fe (10^{-6} mol/ℓ)	48.6	3.7	1.3
Hf (10^{-9} mol/ℓ)	6.2	0.4	0.2
La (10^{-8} mol/ℓ)	26.3	1.6	0.8
Nd (10^{-8} mol/ℓ)	27.0	2.3	1.0
Sb (10^{-9} mol/ℓ)	2.2	1.6	0.73
Sc (10^{-9} mol/ℓ)	38.9	6.3	0.4
Sm (10^{-9} mol/ℓ)	45.0	4.2	2.3
Sr (10^{-7} mol/ℓ)	20.7	8.4	2.6
Th (10^{-8} mol/ℓ)	10.5	0.3	0.2
U (10^{-9} mol/ℓ)	11.0	5.5	0.5
Zr (10^{-7} mol/ℓ)	12.8	1.7	0.4

表 8 Filtration effects on trace heavy metal concentrations in Gohy-73 groundwater (DOC: 97.4 mg C/ℓ)

Element	Filtrate from 400 nmφ	Percent filtered on filters of	
		100 nmφ	~ 15 nmφ
Ba	3.7×10^{-7} mol/ℓ	50	55
Br	2.6×10^{-6} mol/ℓ	<4	<3
Ce	70.4×10^{-8} mol/ℓ	90	99
Cr	39.1×10^{-8} mol/ℓ	78	83
Eu	10.9×10^{-9} mol/ℓ	72	87
Fe	48.6×10^{-6} mol/ℓ	88	98
Hf	6.2×10^{-9} mol/ℓ	72	90
La	26.3×10^{-9} mol/ℓ	84	~100
Nd	27.0×10^{-8} mol/ℓ	93	~100
Sb	2.2×10^{-9} mol/ℓ	36	46
Sc	38.9×10^{-9} mol/ℓ	78	89
Sm	45.0×10^{-9} mol/ℓ	~ 100	~100
Sr	2.1×10^{-8} mol/ℓ	48	52
Th	10.5×10^{-8} mol/ℓ	80	~100
U	11.0×10^{-9} mol/ℓ	65	81
Zr	12.8×10^{-7} mol/ℓ	64	91

ドの生成はなく、図 15 の Gohy-1012 の場合と同様な

パターンを示し、擬似コロイドの生成が主体であること

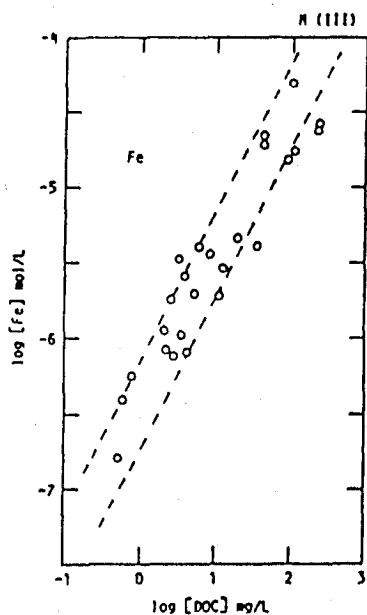


図 12 Concentration of Fe(III) as a function of the DOC concentration (mg C/L) in Gorleben groundwaters

が知られる。

これらの結果からフミン物質を含む地下水中で Am 擬似コロイドの生成が明らかになったが、これが滞水層中でのアメリシウムの移動にどう影響するかは別に研究されることが必要である。それらの移動は滞水層の実質的な口過能によって変化する。

フミン酸のコロイド的性質についての最近の見方は、コロイド状になった長い鎖状分子あるいは 2 次元または 3 次元に架橋した分子で、その溶液中の大きさと形は pH や中性塩 (電解質) の存在によって影響される。中性あるいは僅かにアルカリ性の条件下では分子は負に荷電した酸性官能基 (例えば COO^-) によって互いに反発して広がった状態 (伸びた状態) になっており、低い pH や高い塩濃度では荷電の減少やそれによって起こる分子の凝集のために収縮して球状のコイル状になる (表 4 参照)。

水相中のフミン物質と結合しているアクチニド元素は分光学的にはフミン錯体として検知することが出来ない [16]、それらの化学状態はコロイドとしてだけ存在しうるとされている [25]。そのようなアクチニド元素の疑似コロイドはフミンコロイド [16,25] と呼ばれている。

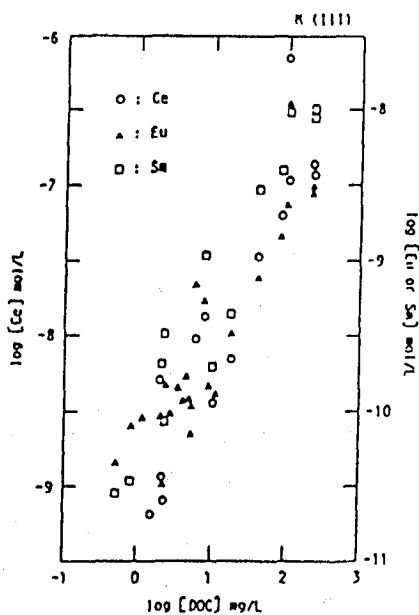


図 13 Concentrations of trivalent trace rare earth elements as a function of the DOC concentration (mg C/L) in Gorleben groundwaters

この種のコロイドはあるプロトン交換容量を持つ [26] カルボキシル基、フェノール基及び他の官能基を持つ大きな多価電解質を形成している。金属イオンは単座配位子あるいは多座配位子によってフミンコロイドに収着する。アクチニド元素の真のコロイドは図 16 ような脱水プロセスによってもフミンコロイドに収着することが出来る。

5. まとめ

以上フミン酸の幾つかの性質について述べてきたが、その主なものをまとめてみると次のようになる。

1. フミン物質はその原料物質である動植物の種類や、その分解を支配するバクテリアなどの微生物の種類、気温のような気候条件など種々の条件によって分解過程が微妙に異なり、生成するフミン酸、フルボ酸や土壌フミンなどの構造や組成や官能基に差が生ずる。このような原因からフミン酸やフルボ酸などのフミン物質は単純な物質ではなく、ある範囲の分子量を持つ有機高分子物質の集合体である。そのため採取場所などの違いによってその

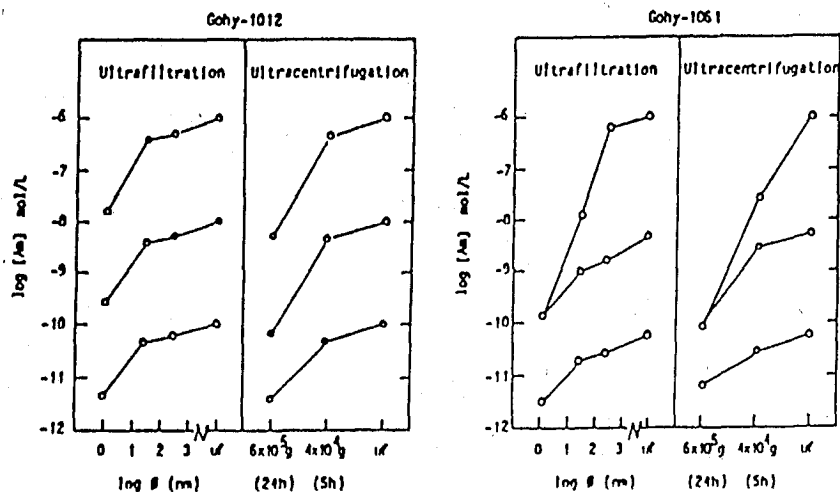


図 15 Size fractionation of Am pseudocolloids (humic colloids) in the Gohy-1012 and Gohy-1061 groundwaters by ultrafiltration at different pore sizes (nm) and by ultracentrifugation at different centrifugal forces (g and time). uf: unfiltered.

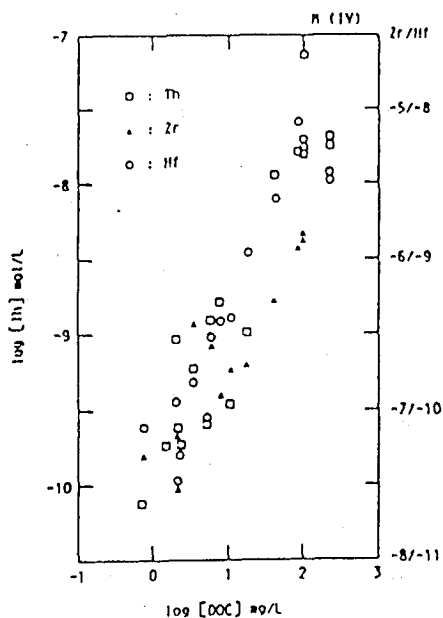


図 14 Concentrations of tetravalent trace heavy elements as a function of the DOC concentration (mg C/L) in Gorleben groundwaters

化学組成や錯生成挙動にも若干の違いがある。

- フミン酸やフルボ酸の持つ官能基は表 1 に示したように多くの種類にわたっている。しかし、地下水条件でアクチニド元素などの錯生成に関与する官能基はカルボキシル基 (COOH) と酸性 OH (本来はフェノール性 OH 、アルコール性 OH などの分類を用いるべきであるが、官能基のついている場所によって酸解離定数が少しづつ異なるために、酸として働く OH にこのような名称が用いられている) だけであるが、このうち錯生成に与る官能基の殆どが COOH で、酸性 OH の関与は約 10% であると言われている。アクチニド元素-フェノール結合は pH 8-9 以上でだけ作られる。
- 単純有機酸のような単量体有機配位子は天然濃度では錯生成能がそれほど強くなく、フミン酸やフルボ酸のような有機巨大分子や水酸イオンや炭酸イオンがアクチニド元素と優先的に錯体を作るために、単量体有機配位子はあまり重要ではない。
- フミン物質の分子量はフルボ酸で 300 - 2000、フミン酸で 1000 - 5000、土壌フミンで 5000 - 100,000 の範囲であると言われている。Gorleben の地下水から採取されたフミン物質はフミン酸とフルボ酸からなっており、その分子量範囲はフルボ酸で 8,000 以下であり、フミン酸は 8,000 から 100,000 であると定義されている。

5. Paxéus らはスウェーデン中の種々の試験孔の地下水から分離した腐食物質を調査し、浅地層地下水中のフミン物質として 0.1-13 mg C/ℓ(平均 0.8 mg C/ℓ)、河水中のフミン物質は 3-20 mg C/ℓ の範囲にあることを報告し、また地下水中の DOC あるいは TOC の 30-50% がフミン物質であることを報告している。
6. 腐食物質は還元力があり、高い原子価を持ったアクチニド元素イオンを低い原子価状態に還元することが知られている。
7. Kim らの研究によれば、地下水中の可溶性フミン物質には重金属が含まれており、これにアメリカウムなどの超ウラン元素が添加されるとイオン交換によってアメリカウムの擬似コロイドを作ると報告されている。
8. フミン酸のコロイド的性質についての最近の考え方では、フミン酸はコイル状(球状)になった長い鎖状分子、あるいは 2 次元または 3 次元に架橋した分子で、その溶液中の大きさと形は pH や中性塩の存在によって影響され、中性あるいは僅かにアルカリ性の条件では、分子はイオン化して負に荷電した酸性官能基(例えば COO⁻)によって互いに反発して完全に伸びた状態になっており、低い pH や高い塩濃度では電荷が減少し、分子の凝集が起こるために収縮して球状の分子になることが述べられている。
9. 3 価あるいは 4 価の超ウラン元素はフミン酸やフルボ酸と錯体を作ると安定なコロイド錯体を作ると考えられ、これは緩衝材や地層中で口過される確率が高いであろうと考えられる。
10. フミン酸類と金属イオンとの錯生成について研究を行う場合、フミン酸の濃度をどのように定義するかは極めて重要な問題である。フミンの性質としてその存在環境によって容易に重合や解膠を起こし、分子量が変化するために濃度をどのように定義したらよいかを十分に考察しておくことが必要である。

フミン中の官能基のうち金属イオンとの錯生成に関与するものは実質的にカルボキシル基であるので安定度定数を定義する場合には、トレース濃度での研究ではフミン濃度として溶液中のイオン化カルボキシル基の全濃度を用いて定義し、それによって分子量分布から来る難点を避けることが行われている。しかしイオン化度は pH に依存する

ため、これで得られる安定度定数(相互作用定数)も pH に依存するので注意が必要である。

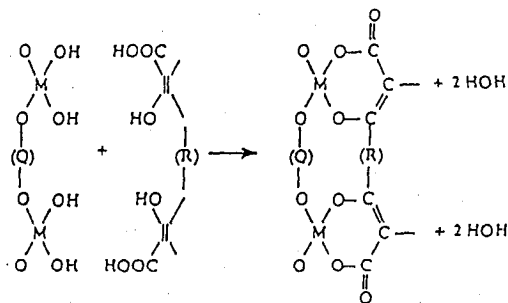


図 16 脱水反応によるアクチニド元素のフミンコロイドへの吸着

6. 参考文献

- [1] Stevenson, F. J.: *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reaction*, p221-243, Wiley-Interscience Publication (1982).
- [2] Paxéus, N. et al.: *Sci. Basis Nucl. Waste Manage.* **IX**, 525 (1986).
- [3] Torres, R. A. and Choppin, G. R.: unpublished data (1984).
- [4] Choppin, G. R. and Allard, B.: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides* (Freeman, A. J. & Keller, C. eds.), Vol. 3, p407-429, Elsevier Science Publishers, B.V. (1985).
- [5] Tsutsuki, K. and Kuwatsuka, S.: *Soil Sci. Plant Nutr.*, **24**, 547 (1978).
- [6] Torres, R. A. and Choppin, G. R.: *Radiochim. Acta*, **35**, 143 (1984).
- [7] Nash, K. L. and Choppin, G. R.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1045 (1980).
- [8] Li, W. C. et al.: *Anal. Chem.*, **52**, 520 (1980).
- [9] Alberts, J. J. et al.: *Ann. Rep. Ecol. Res. Savannah River Ecology* (Institute of Ecology, University of Georgia, Athens, GA) (1979).
- [10] Senbhug, P. M. and Choppin, G. R.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 3369 (1981).
- [11] Stevenson, F. J. and Butler, J. H. A.: *Chemistry of Humic Acid and Related Pigments*, in: *Or-*

ganic Geochemistry, p534-557, Springer-Verlag, New York (1969).

- [12] Stevenson, F. J.: *Soil Sci.*, **107**, 470 (1969).
- [13] Blom, L. et al.: *Fuel*, **36**, 135 (1957).
- [14] Wahlgren, M. A. and Orlandini, K. A.: Comparison of the Geochemical Behaviour of Plutonium and Uranium in Selected North American Lakes, in: *Environmental Migration of Long-lived Radionuclides*, p717, IAEA.
- [15] Moulin, V. and Stammose, D.: *Sci. Basis Nucl. Waste Manage.* **XII**, 723 (1989).
- [16] Kim, J. I. et al.: *Sci. Basis Nucl. Waste Manage.* **X**, 747 (1987).
- [17] Yariv, S. and Cross, H.: *Geochemistry of Colloid Systems*, Springer Verlag, Berlin (1979).
- [18] Buckau, G. et al.: *J. Less Common Metals*, **122**, 555 (1986).
- [19] Kim, J. I.: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides* (Freeman, A. J. & Keller, C. eds.), Vol. 4, p413-456, Elsevier Science Publishers, B. V. (1986).
- [20] Warnecke, E.: *Proc. 3rd Finish-German Sem. Nucl. Waste Manage.*, Sept. 23-25, 1986, Tech. Res. Center, Finland.
- [21] Stevenson, F. J.: *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reaction*, p285-308, Wiley-Interscience Publication (1982).
- [22] Stevenson, F. J.: *ibid.*, p309-336.
- [23] Stevenson, F. J.: *ibid.*, p337-354.
- [24] Khan, S. U.: *Soil Sci.*, **112**, 401 (1971).
- [25] Kim, J. I. et al.: *Natural Analogue in Radioactive Waste Disposal*, p289-299, Graham+Trotman, London (1987).
- [26] Kim, J. I. and Buckau, G.: TU München Report, RCM 02188 (1988).
- [27] Perdue, E. M. and Lytle, C. R.: *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 654 (1983).
- [28] Carlsen, L.: EUR 12024 EN (1989).
- [29] Maes, A. et al.: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 41 (1991).
- [30] Kim, J. I. et al.: *ibid.*, **48**, 135 (1989).
- [31] Moulin, V. et al.: *ibid.*, **58/59**, 121 (1992).
- [32] Leacher, J. A. et al.: *J. Res. U.S. Geol. Survey*, **2**, 361 (1974).

付録 A: 地下水中の有機物含有量

A-1. ストリーパ地下水中の有機物含有量

原資料には金属元素及び陰イオンの分析値も載せられてあるが、ここでは DOC だけを取り上げた。

(1)

Drillhole	Y-2	N-1	Y-1	R-1	M-3	Y-1
Sample Code No.	81WA201	81WA202	81WA203	81WA204	81WA205	81WA206
Sampling Depth	763.7	355.5	764.7	333.1	339.5	364.7
(m)	-877.7		-856.7		-340.5	-765.7
Date Collected	3-6-81	3-6-81	3-6-81	4-6-81	4-6-81	4-6-81
Temperature (°C)	8.0	10.1	10.6	12.0	12.0	10.3
Field (Lab) pH	9.53 (8.69)	8.85 (8.27)	9.31 (7.57)	8.96 (8.51)	8.84 (8.39)	9.73 (8.99)
Conductivity	960	190	1420	215	210	510
($\mu\text{S}/\text{cm}$)	(1415)	(283)	(2230)	(286)	(291)	(710)
Field Eh	+20 to +79	+13	-56	+57	—	+22
(emf: mV)						
Total Alkalinity (l)	11.5	77	9.25	95	86	18
Charge Balance	0.18	1.2	1.1	1.9	3.9	2.5
Species						
DOC (ppm)	4.0	—	4.2	4.0	—	1.1

(2)

Drillhole	Y-1	Y-1	N-1	Y-1	Y-1	Y-1
Sample Code No.	81WA207	81WA208	81WA209	81WA210	81WA211	81WA212
Sampling Depth	766.4	766.4	358.5	766.4	360.7	360.7
(m)	-862.7	-862.7	-655.5	-862.7	-862.7	-862.7
Date Collected	13-7-81	19-8-81	19-8-81	8-9-81	11-9-81	21-9-81
Temperature (°C)	10.5	10.6	10.4	10.5	15.5	15.5
Field pH	9.54	9.27	8.91	9.28	9.17	9.10
Conductivity	1600	1340	190	1420	1580	—
($\mu\text{S}/\text{cm}$)						
Field Eh	+55	+129	-39	+79	—	—
(emf: mV)						
Total Alkalinity (l)	11	13	81	16	19	—
TDS (g/l)	1.12	1.43	0.18	1.28	1.15	1.03
Charge Balance	3.21	2.43	6.44	0.021	0.039	0.29
Species						
DOC (ppm)	1.6	4.3	1.2	1.0	—	—

(2) (続き)

Drillhole/Site	Y-1	N-1	Well#1	Well#2	Stream	E-1	Y-2
Sample Code No.	81WA213	81WA214	81WA215	81WA216	81WA217	81WA218	81WA219
Sampling Depth	360.7	158.5	0	0	0	358.7	763.7
(m)	-862.7	-655.5	-80	-80		-655.7	-878.7
Date Collected	6-10-81	6-10-81	8-10-81	8-10-81	8-10-81	11-11-81	19-11-81
Temperature (°C)	14.5	11.5	11.2	10.2	10.1	10.5	8.0
Field pH	9.11	8.93	5.11	6.13	6.96	—	9.17
Conductivity	1650	215	50	82	315	175	—
(μS/cm)							
Eh (mV)	+135	-4	+463	+490	+468	-1	—
Total Alkalinity (l)	11	72	12	20	9	84	28
TDS (g/ℓ)	1.07	0.18	0.03	0.07	0.03	0.18	0.90
Charge Balance	0.67	11.1	9.29	3.28	1.77	22.6	7.15
Species							
DOC (ppm)	—	—	—	—	—	1.3	—

A-2. NAGRA の地下水データ (DOC, TOC, pH, Eh)

1986.6.18 のデータ。地下水試料の採取地点は明確に示されていない。表中の地質記号は以下のとおり。

USM	: Untere Süßwassermolasse	下部淡水成モラッセ
joki	: Oberer Jura, Kimmerridge	上部ジュラキンメリジ階
km	: Mittlerer Keuper	中央部上疊統 (コイパー)
mo	: Oberer Muschelkalk	上部ムッシュカルク
s	: Buntsandstein	ブントザントシュタイン
so	: Oberer Buntsandstein	上部ブントザントシュタイン
r	: Rotliegendes	赤底統
KRI	: Kristallin	

(1)

採水深度 (m)	123.2	305.6		393.9	618.5	609.0	782	1320.9
	-202.3	-327.5		-405.1	-624.1	-629.7	-802.7	-1331.3
DOC (mg/ℓ)	3.30	11.10	21.00	.90	.82	.74	.53	
TOC (mg/ℓ)	4.40			1.10	1.10	.78	.74	
pH	6.88	8.40	8.26	8.27	8.13	8.06	8.25	
Eh:Pt/AgCl (mV)	-47	-230	-40	-220	-220	-290	-350	

(2)

採水深度 (m)	123.2	305.6		393.9	618.5	608.0	782.0
	-202.5	-327.6		-405.1	-624.1	-628.8	-802.8
地質	mo	s-KRI		KRI	KRI	KRI	KRI
DOC (mg/ℓ)	3.50	11.10	21.00	.90	.82	.74, .15	
TOC (mg/ℓ)	4.40			1.10	1.10	.78	.53
						.74	
pH	6.88	8.40	8.26	8.27	8.13, 8.00	8.06	8.25
Eh:Pt/AgCl (mV)	-47	-230	-40	-220	-220, -120	-290	-350

(3)

採水深度 (m)	242.9		822.0	981.0	2260.5	2211	1401.1		1109.2	1109.2
	-267.0		-896.1	-985.3	-2273.5	-2224.6	-1415.7		-1123.8	-1123.8
地質	joki		mo	s	KRI	KRI	r		r	r
DOC (mg/ℓ)	18.0	6.50	34.00	3.90	5.90	7.80	28.00	21.50	74.00	.25
TOC (mg/ℓ)	24.00	12.00	34.00	9.50	6.10	8.80		22.10	75.00	
pH	7.22	7.35	6.81	7.50	8.16	7.66	7.93	7.21	7.20	7.84
Eh:Pt/AgCl (mV)	-125		-327	-505	-127	-50	-212	-270	-320	-250
										(翌日採水)

(4)

採水深度 (m)	501.0	617.3	793.0		958.4	977.0		1354.0	
	-530.5	-696.0	-820.2		-972.5	-1010.0		-1369.0	
地質	km	mo	s-r		r	r		r	
DOC (mg/ℓ)	1.40	1.00	.68	22.00	9.20	144.00	132.00	177.00	170.00
TOC (mg/ℓ)	3.10	1.10	1.00		11.30	149.00			201.00
pH	8.40	6.78	6.59		7.02	6.64			11.02
Eh:Pt/AgCl (mV)	-394	-396	-200		-84	-539			-290

(8)

採水深度 (m)	834.5			1179.3		1642.2	1427.4
	-859.5			-1227.2		-1688.9	-1439.4
地質	KRI			KRI		KRI	KRI
DOC (mg/ℓ)	2.20	1.20	1.60	.93	3.60	1.70	4.00
TOC (mg/ℓ)	2.20	1.20		1.00			
pH	8.85	8.65	8.67	8.79	9.16	8.25	8.50
Eh:Pt/AgCl (mV)	-270	-280	-130	-85	-250	-110	-40

(5)

採水深度 (m)	553.0	1227.8	1476.0	1564.5	1883.5	1240.7
	-563.0	-1293.0	-1500.4	-1577.7	-1892.3	-1261.6
地質	USM	mo	s-KRI	KRI	KRI	mo
DOC (mg/l)	2.00	4.00	5.90	3.30	.30	.72
TOC (mg/l)	2.60	5.00	109.00	8.00	.41	9.90
pH	8.38	6.51	6.60	7.40	6.78	6.60
Eh:Pt/AgCl (mV)	-360	-442	-140	-300	-150	-390

(6)

採水深度 (m)	97.0	276.0	299.3	475.5	816.0	1021.0	1140.8	1238.0
	-129.9	-292.5	-321.5	-489.8	-822.9	-1040.9	-1165.8	-1305.8
地質	s	r	r	KRI	KRI	KRI	KRI	KRI
DOC (mg/l)	.34	.69	.33	.63	.55	.62	.48	.20
TOC (mg/l)	.34	.72	.45	.62	.59	.52	.58	.26
pH	7.03	7.23	7.96	8.18	7.67	7.30	7.44	.38
Eh:Pt/AgCl (mV)	-94	-164	-192	-220	-250	-210	8.20	8.46
						-254	-60	-200
								-250
								-140

(7)

採水深度 (m)	53.5	208.2	235.1	440.4	507.4	702.0	916.2	1176.2	1637.4
	-96.4	-227.5	-267.5	-448.1	-508.6	-709.5	-929.7	-1208.8	-1649.3
地質	mo	s	KRI	KRI	KRI	KRI	KRI	KRI	KRI
DOC (mg/l)	.30	.91	.22	.70	.28	1.90	.30	2.70	1.60
TOC (mg/l)	.40	.91	.22	.72	.28	.35	.27	2.50	3.40
pH	7.26	8.75	8.42	9.09	8.60	8.53	8.80	4.40	7.20
Eh:Pt/AgCl (mV)	-87	-290	-200	-385	-100	-280	8.24	7.75	8.87
						-366	8.62	8.88	8.22
						-180	-125	-220	

A-3. 深層地下水中の DOC 及びフミン物質の濃度

表 A-3-1 Gorleben 地下水中の DOC とフミン酸及びフルボ酸の組成
(Kim, J. I. et al.: *Sci. Basis Nucl. Waste Manage.* X, p747-756 (1987))

Groundwater	DOC (mg C/ℓ)	Humic acid (%)	Fulvic acid (%)
Gohy-73	97.4	81	14
Gohy-92	40.7	93	7
Gohy-333	10.6	81	17
Gohy-613	5.7	47	37
Gohy-202	3.4	29	59
Gohy-571	0.8	~0	~100
Gohy-532	30		
Gohy-1011	<0.5		
Gohy-1012	7.8		
Gohy-1061	2.0		
Gohy-1271	44		
Gohy-2211	110		
Gohy-2226	49		
Gohy-2227/1	80		
Gohy-2227/2	110		
Gohy-2227/3	82		

A-3-2 Finnsjön 地域 (スウェーデン) の 2 つの試錐孔からの地下水の有機物含有量

試錐孔	KFi09	KFi09	KFi09	KFi09	BFi01	BFi01	BFi01
level (m)	94-	114-	182-	360-	71-	169-	234-
	99	119	187	365	85	191	247
pH	7.3	7.5	7.4	7.6	6.9	7.7	7.7
Eh (mV)	-245	-300	-212	—	+40	-320	-270
Alkalinity (mg/ℓ hydrogen carbonate)	285	116	160	32	220	200	260
TOC (mg/ℓ)	18	—	7.5	1.0	16	12	6.9

表 A-3-3 スウェーデン Fjällveden 及び Kamlunge における試錐孔中のフミン物質の濃度の深さによる変化
(Paxéus, N. et al.: *Sci. Basis Nucl. Waste Manage.* IX, p525-532 (1986))

Borehole	Depth m	TOC[10] mg/ℓ	Humic organic carbon, ^a mg/ℓ			Humic carbon % of TOC
			FL	SP	[10]	
Fj 4:349	349	6.7	2.20	2.36	2.16	35
Fj 8:402	402	1.6	0.40	0.42	0.55	25
Fj 2:409	409	3.3	1.74	1.74	2.15	53
Fj 4:420	420	7.9	3.20	2.91	3.40	37
Fj 8:562	562	15(?)	0.40	0.50	0.80	3(?)
Km 3:376	376	4.0(?)	0.12	0.14	0.20	3(?)

^a determined fluorometrically (FL) and spectrophotometrically (SP)

付録 B: フミン錯体の安定度定数 (相互作用定数)

Notations

- I ionic strength (mol/ℓ)
 W complexing capacity (mmol/g)
 M cation
 HA humic acid
 FA fulvic acid
 A humic or fulvic ligand (a molecule or a site according to the authors)
 α dissociation coefficient of humic substances
 β_1 interaction constant related to the following equilibrium: $M + A = MA$ with $\beta_1 = [MA]/[M][A]$
 β_2 interaction constant related to the following equilibrium: $M + 2A = MA_2$ with $\beta_2 = [MA_2]/[M][A]^2$

The unit of the constants β_1 and β_2 will be the opposite of the unit choosen by the author for the humic or fulvic concentration. Interaction constants have been recalculated in ℓ/g (values in brackets).

Abbreviation of techniques

- | | | | |
|------|----------------------------------|-------|--|
| D | dialysis | SP | spectrophotometry |
| IE | ion exchange | Ti | titration |
| SE | solvent extraction | TRLIS | time-resolved laser-induced spectrofluorometry |
| LPAS | laser photoacoustic spectroscopy | TRLFS | time-resolved laser fluorescence spectroscopy |
| SEC | size-exclusion chromatography | UF | ultrafiltration |

B-1. 天然水条件でのフミン物質の存在におけるアクチニド元素化学種

(Moulin, V. et al.: *Radiochim. Acta*, 58/59, 179-190 (1992))

表 B-1-1 Ca(II)-Humic Substances

Ligand	Tech.	pH	<i>I</i>	$\log \beta_1$	unit	Ref.
HA (Aldrich)	SE	5.01	0.1	3.32	$\ell/\text{eq H}^+$	28
		($\alpha=0.65$)		(0.94)		
		3.88		2.25		
		($\alpha=0.44$)		(0.13)		
HA (surface water)	Ti	8.2	0.1	6.0 ^a	ℓ/mol	6
				(1.7)		
				4.1 ^a		
				(0.4)		
				2.9 ^a		
				(0.16)		
HA (sediment)	Ti	3-5	0.1-0.01	7.2 ^b	?	29

^a interaction constants associated to a discrete model (three types of sites)^b intrinsic constant

表 B-1-2 Trivalent Lanthanide-Humic Substances

Ligand	Tech.	pH	<i>I</i>	<i>W</i>	$\log \beta_1$	Unit	Ref.
Eu(III)							
HA (Aldrich)	SEC	5	0.02	—	4.3	ℓ/g	8
HA (Aldrich)	UF	5	0.1	0.28	4.5	ℓ/g	9
HA (Aldrich)	D	4.5	0.05	0.22	6.2 (2.5)	ℓ/mol	10
HA (Aldrich)	IE	6.0	0.01	—	7.5	ℓ/mol	2
HA (Gorleben)	IE	6.0	0.01	—	8.1	ℓ/mol	2
HA (clay)	IE	6.0	0.01	—	7.5	ℓ/mol	2
HA (lake)	IE	4.5	0.1	—	$\beta_1: 7.4 (4.9)$	$\ell/\text{eq H}^+$	4
					$\beta_2: 10.3$		
HA (lake)	SE	4-5.5	0.1		$\log \beta_1 = 8.9\alpha + 4.4$		12
					$\log \beta_2 = 3.6\alpha + 11.1$		
		4.65			$\beta_1: 8.6 (5.7)$	$\ell/\text{eq COOH}$	
		($\alpha=0.54$)			$\beta_2: 13$		
FA (sediment)	IE	4.5	0.1	—	6.5 (4.2)	$\ell/\text{eq H}^+$	13
FA (river)	IE	4-5	0.1	—	10.3 (7.4)	ℓ/mol	14
					(MW-800)		
HA (soil)	IE	9	0.1	—	13.7 (11.2)	$\ell/\text{eq H}^+$	15
HA (Gorleben)	IE	9.0	0.1	—	12.9	$\ell/\text{eq H}^+$	2
HA (clay)	IE	9.0	0.1	—	13.5	$\ell/\text{eq H}^+$	2
HA (Aldrich)	IE	9.0	0.1	—	13.1	$\ell/\text{eq H}^+$	2
Tb(III)							
HA (Gorleben)	LITRS	8.5	0.1	0.75	6.7 (3.6)	ℓ/mol	7

表 B-1-3 Trivalent Actinides-Humic Substances

Ligand	Tech.	pH	<i>I</i>	<i>W</i>	log β ₁	Unit	Ref.
Am(III)							
FA (ground water)	SP	4.65	0.1	0.88	6.4 (3.1)	ℓ/mol	16
FA (surface water)	SP	4.65	0.1	1.22	6.0 (3.1)	ℓ/mol	16
FA (granitic water)	SP	4.65	0.1	0.45	6.5 (3.2)	ℓ/mol	17
FA (granitic water)	SEC	5	0.1	–	4.2	ℓ/g	17
HA (granitic water)	SP	4.65	0.1	0.3	7.0 (3.5)	ℓ/mol	17
HA (granitic water)	SEC	5	0.1	–	4.6	ℓ/g	17
HA (surface water)	SP	4.65	0.1	1.20	7.0 (4.1)	ℓ/mol	16
HA (Aldrich)	SP	4.65	0.1	0.96	7.0 (4.0)	ℓ/mol	16
	SP	6.0	0.1	1.5	6.4 (4.1)	ℓ/mol	18
	LPAS	6.0	0.1	1.2	6.3	ℓ/mol	3
HA (Gorleben)	SP	6.0	0.1	1.1	6.4 (4.0)	ℓ/mol	18
HA (sediment)	SP	6.0	0.1	1.03	7.0(4.0)	ℓ/mol	16
HA (sediment)	IE	4.5	0.1	–	β ₁ :6.8 (4.4)	ℓ/eq H ⁺	11
					β ₂ :10.6		
HA (sediment)	SE	4–5.5	0.1	–	log β ₁ =10.6α+3.8		
					log β ₂ =5.3α+10.4		
		4.65			β ₁ :9.3 (6.6)	ℓ/eq COOH	12
		(α=0.54)		β ₂ :13.3			
	SP, UF	5–6	0.1	0.4/1.2	6.4 (3.4/3.9)	ℓ/mol	3
		6	1.0	0.9	6.4 (3.8)	ℓ/mol	3
HA (soil)	IE	6.5	0.1	–	β ₁ :6.4 (3.1)	ℓ/mol	19
					β ₂ :10.6	(MW=1800)	
Cm(III)							
HA (Aldrich)	LITRS	4	0.1	0.1	8.4 (4.4)	ℓ/mol	5
		5	0.1	1.2	8.5(5.5)	ℓ/mol	5
		5	0.001	1.6	8.0 (5.2)	ℓ/mol	5
FA (granitic water)		3	0.1	0.02	7.3 (2.6)	ℓ/mol	5
		5	0.1	0.07	7.8 (3.7)	ℓ/mol	5
HA (Gorleben)	TRLFS	6.0	0.1	1.1	6.2 (3.8)	ℓ/mol	20
Pu(III)							
HA	SE	2.9	0.5	–	2.8 (0.2)	ℓ/eq COOH	21
		5.0	0.5	–	3.1 (0.7)		21

表 B-1-4 Fe(III), Al(III)-Humic Substances

Ligand	Tech.	pH	<i>I</i>	<i>W</i>	$\log \beta_1$	unit	Ref.
Al(III)							
HA (sediment)	D	3-5	0.1-0.01	-	3.4-3.8 ^a (Al ³⁺) 4.4-5.6 ^a (AlOH ²⁺)	?	30
HA (Aldrich)	IE	3-5	-	0.1-0.4	6.8 ^b (2.8-3.4)	ℓ/mol	31
Natural water	IE	3-5	-	1-3 ^c			31
Fe(III)							
FA (soil)	SP	1.0-2.5	0.1	-	4.2-4.5 (1.2-1.6)	ℓ/mol (MW=900)	32

^a intrinsic constant; ^b constants associated with Scatchard and Langmuir model;^c mmol/g DOC (dissolved organic carbon)

表 B-1-5 Tetraivalent Actinides-Humic Substances

Ligand	Tech.	pH	<i>I</i>	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	unit	Ref.
U(IV)							
HA (soil)	D	6	0.01	7.0 ^a (strong sites: 0.5 mmol/g) 4.5 ^a (weak sites: 4.5 mmol/g)		ℓ/g	22
FA (soil)	D	6	0.01	6.6 ^a (strong sites: 0.3 mmol/g) 4.9 ^a (weak sites: 1.8 mmol/g)		ℓ/g	22
Th(IV)							
HA (sediment)	SE	5.00 ($\alpha=0.54$)	0.1	13.2 (10.4)	18.4 (12.8)	ℓ/eq H ⁺	23
FA (soil)	SE	5.00 ($\alpha=0.8$)	0.1	10.8 (8.2)	15.04(9.8)	ℓ/eq H ⁺	23
	SE	4.00 ($\alpha=0.7$)	0.1	9.8 (7.1)	13.5(8.2)	ℓ/eq H ⁺	23
HA (Aldrich)	SE	4.00 ($\alpha=0.40$)	0.1	11.0 (8.2)	16.4 (10.9)	ℓ/eq H ⁺	23
HA (sediment)	SE		0.1	9.2+7.1 α	14.2+7.6 α	ℓ/eq COOH	1
HA (Aldrich)	SEC	5.0	0.02	15.6	-	ℓ/g	8
Pu(IV)^b							
HA (sediment)	SE		0.1	9.8+9 α	16.0+9 α	ℓ/eqCOOH	1

^a constants associated with Scatchard model (two types of sites); ^b estimated constants [1]

表 B-1-6 Hexavalent Actinides-Humic Substances

Ligand	Tech.	pH	<i>I</i>	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	unit	Ref.
HA (sediment)	SE		0.1	$5.0+4.8\alpha$	$8.5+4.5\alpha$	$\ell/\text{eq COOH}$	1
HA (Aldrich)	IE	4.0	0.1	5.1 (2.4)	8.9 (3.5)	$\ell/\text{eq H}^+$	24
		($\alpha=0.47$)					
	IE	4.5	0.1	6.5-7.4	-	ℓ/mol	25
				($W=0.2\text{mmol/g}$)			
	SEC	5.0	0.02	4.4	-	ℓ/g	8
HA (soil)	D	6.0	0.1	6.7 ^a		ℓ/g	22
				(strong sites: 1.0 mmol/g)			
				4.7 ^a			
				(weak sites: 9.5 mmol/g)			
FA (soil)	D	6.0	0.1	7.4 ^a		ℓ/g	22
				(strong sites: 0.2 mmol/g)			
				5.6 ^a			
				(weak sites: 3.8 mmol/g)			
HA (peat)	Ti	3.5-7	0.1	7.8	-	?	26
HA (sea)	Ti	4.0	0.1	5.0	8.5	?	27
HA (sea)	Ti	4.0	0.1	4.5	9.3	?	27

^a constants associated with Scatchard model (two types of sites)

B-2. Moulin, V. et al.: Radiochim. Acta, 58/59, 179 (1992)

表 B-2-1 Complexing capacity (*W*) and conditional interaction constant (β) of curium with Aldrich humic acids as a function of pH for different concentrations of curium at 0.1 mol/ ℓ NaClO₄

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

^a Only one measurement performed for this concentration

B-3. Moulin, V. et al.: *Radiochim. Acta*, 58/59, 121 (1992)表 B-3-1 Complexing capacity (W) and conditional interaction constant (β) of dysprosium with Aldrich humic acids as a function of pH at 0.1 mol/l

[Dy] = 2×10^{-6} mol/l			
pH	4	5	6
W (mmol/g)	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1	1.0 ± 0.1
$\log \beta$ (l/mol)	7.5 ± 0.2	7.7 ± 0.2	7.6 ± 0.2

表 B-3-2 Literature data on complexation of trivalent lanthanides and actinides with humic substances determined by different analytical techniques

Ligand	Tech. ^a	pH	I	W	$\log \beta$	unit	Ref.
Eu(III)							
Aldich	SEC	5	0.02	—	4.3	l/g	8
	UF	5	0.1	0.3	4.5	l/g	5
	D	4, 5	0.05	0.2	6.2	l/mol	9
	IE	6	0.01	—	7.5	l/eq	10
	IE	9	0.1	—	13.1	l/mol	7
Bersbo (FA)	TRLIS	2.7–6.5	0.1	0.6–1.4	6.3	l/mol	6
	TRLIS	—	1.0	0.6–0.9	6.5	l/mol	6
Tb(III)							
Gorleben (FA)	TRLIS	8.5	0.1	0.8	6.7	l/mol	3
Bersbo (FA)	TRLIS	5.6	0.1	1.0	6.3	l/mol	6
Dy(III)							
Aldich	TRLIS	4–6	0.1	0.7–1	7.6	l/mol	<i>b</i>
Am(III)							
Aldich	SP	4.65	0.1	0.96	7.0	l/mol	7
	SP	6.0	0.1	1.5	6.4	l/mol	4
	LPAS	6.0	0.1	1.2	6.3	l/mol	4
Cm(III)							
Aldich	TRLIS	4–5	0.1	0.1–1.2	9.4–8.5	l/mol	1
	TRLIS	5	0.001	1.6	8.0	l/mol	1
Aldich	TRLIS	4–7	0.1	0.1–2	7.2–9.5	l/mol	<i>b</i>
Gorleben (FA)	TRLIS	6.0	0.1	1.1	6.2	l/mol	2

^a: See p.120; *b*: This work

4. Engkvist, I and Albinsson, Y: *Radiochim. Acta*, 58/59, 109 (1992)

表 B-4-1 Metal-humic stability constants

Humic acid	pH	$\log \beta$	Method ^a	Analysis ^b	Ref.
Eu(III)					
Aldrich	6.0	7.6±0.3	IE	1	2
Gohy-573	6.0	7.9±0.3	IE	1	2
Aldrich	6.0	7.4±0.2	IE	1	3
Gohy-573	6.0	7.7±0.4	IE	1	3
Am(III)					
Aldrich	6.0	6.27±0.04	LPAS	2	1
Gohy-573	6.0	6.68±0.47	UV Spec.	2	1
Bradford	6.0	6.16±0.38	UV Spec.	2	1
Bradford	6.0	6.53±0.30	Ultrafiltr.	2	1
Bradford	4.5	8.2±1.0	SE	1	4
Bradford	4.65	7.0±0.3	Spec.	1	5
Bradford	4.65	4.0	Spec.	3	5

^a See p.120; ^b 1: based on free eq. carboxylate per 1 of solution;2: based on capacity for Am³⁺, assuming 3 carboxylates per Am;

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

5. Choppin, G. R. and B. Allard: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, Vol. 3, p.407-430, (A. J. Freeman and C. Keller, eds.), Elsevier Science Publishers, 1985

表 B-5-1 Stability constants for actinide humates and fulvates (25°C, ionic strength 0.10 mol/l and degree of dissociation 0.5 unless otherwise noted)

Element	Org.	pK_a	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	Reference
Am(III)	HA (lake sediment)	4.67	8.9±0.2	12.9±0.2	[1]
Th(IV)	HA (lake sediment)	4.85	12.9±0.1	18.0±0.2	[2]
Th(IV)	HA (soil)	4.45	11.8±0.1	16.8±0.2	[2]
Th(IV)	HA (Aldrich)	4.44	11.8±0.1	17.3±0.2	[2]
Th(IV)	FA (Aldrich)	4.02	8.3±0.2	11.5 ±0.4	[2]
U(IV) ^a	HA (Soil Res. Inst., Canada)		7.0	11.5	[3]
U(IV) ^a	FA (source not given)		6.6	11.6	[3]
Pu(IV) ^c	Organic Material from a lake		9.6	18.3	[4]
U(VI)	HA (Aldrich)	4.19	4.11±0.02 ^b	8.94±0.3 ^b	[5]
U(VI) ^a	HA (Soil Res. Inst., Canada)		6.7	11.5	[3]
U(VI) ^a	FA (source not given)		7.4	13.0	[3]
U(VI) ^c	Organic Material from a lake		8.9	16.1	[4]

^a Ionic strength 0.01 mol/l; ^b Dissociation on degree 0.47; ^c Low ionic strength.

6. CEC Project MIRAGE (Second Phase), J. I. Kim, Geochemistry of Actinides and Fission Products in Natural Aquifer Systems (1990)

表 B-6-1 Complexation constants and number of functional site (*i*) of humic/fulvic acid complexes^a

Metal ion/ligand	pH	I^b	<i>i</i>	$\log \beta$
Th ⁴⁺ /HA	3.5	0.1	1.92	6.74
Th ⁴⁺ /HA	3.95	0.1	1.00/2.00	11.1/16.2
Th ⁴⁺ /HA	5.03	0.1	1.00/2.00	13.2/18.4
Th ⁴⁺ /HA	8	0.1	1	17 ^e
Th ⁴⁺ /FA	4.01	0.1	1.00/2.00	9.8/13.5
Th ⁴⁺ /FA	5.00	0.1	1.00/2.00	10.8/15.1
UO ₂ ²⁺ /HA	5	0.1	1.26	5.68
UO ₂ ²⁺ /HA	3.5-7	0.1	1.0	7.8 ^g
UO ₂ ²⁺ /HA	4.04	0.1	1.00/2.00	5.11/8.94
UO ₂ ²⁺ /HA	8	-	1.00/2.00	7.6/11.5 ^e
Pu ⁴⁺ /HA	~4	-	1.00/2.00	12.4/17.2
Pu ⁴⁺ /HA	8	-	1.00/2.00	18.8/20.00 ^e
Am ³⁺ /HA	6.5	-	1.00/2.00	6.4/10.6
Am ³⁺ /HA	4.5	0.1	1.00/2.00	7.3/11.0
Am ³⁺ /HA	8	0.1	1.00/2.00	14.4/15.7 ^e
Eu ³⁺ /HA	4.50 ^c	0.10 ^d	1.00/2.00	7.8/10.7
Eu ³⁺ /HA	8	0.10	1.00/2.00	13.3/14.6 ^e
Eu ³⁺ /HA	4.47 ^c	0.05	0.99	6.15
Eu ³⁺ /HA	4.48 ^c	0.05	1.04	6.20
Eu ³⁺ /HA	4.48 ^c	0.10 ^f	0.93	5.88
Eu ³⁺ /HA	9	0.10	1.00	13.9
Eu ³⁺ /FA	4.50 ^c	0.1	1.00/23.00	6.9/11.0
Eu ³⁺ /FA	3.2	0.3	1.00	6.9

^a each line in the Table corresponds to a single fulvic acid type;

^b adjusted by NaClO₄, otherwise noted; ^c acetate buffer;

^d adjusted by KCl; ^e estimated by extrapolation from experimental data; ^f adjusted by NaCl; ^g no pH variation is given

表 B-6-2 Complexation of Eu(III) and Am(III) with different humic acids (1:1 complex; ℓ/Eq)

Humic acid	Eu(III)		Am(III)
	$\log \beta$ (pH=6)	$\log \beta$ (pH=9)	$\log \beta$ (pH=9)
HA(Na ⁺)-Aldrich	7.75±0.18	13.45±0.08	—
HA(H ⁺)-Aldrich	7.64±0.31	13.06±0.26	—
HA(H ⁺)-Gohy 573	8.08±0.21	13.08±0.24	12.34±0.19
HA(H ⁺)-Boom Clay	7.59±0.34	13.47±0.21	13.22±0.86

表 B-6-3 Complexation of Eu(III) with different humic acids at pH=6 in 0.1 mol/ ℓ NaCl

Humic acid	$\log \beta$ (ℓ/g)	n	$\log \beta$ (ℓ/Eq)
HA(Na ⁺)-Aldrich	5.14±0.15	2.09±0.11	9.87
HA(H ⁺)-Aldrich	5.38±0.08	1.89±0.08	9.66
HA(H ⁺)-Gohy 573 I	5.00±0.16	2.14±0.12	9.86
HA(H ⁺)-Gohy 573 II	5.21±0.30	1.80±0.08	9.30
HA(H ⁺)-Boom Clay ^a	5.50±0.61	2.93±0.25	12.46
HA(H ⁺)-Fanay Augères ^b	1.95±0.67	1.35±0.19	5.64
HA(H ⁺)-Fanay Augères ^c	1.86±0.40	1.14±0.28	4.98
HA(H ⁺)-Fanay Augères ^d	2.43±0.10	1.04±0.04	5.27

^a suspension supplied by KUL; ^b original supply of CEA;^c original supply filtered; ^d repurified by CEA表 B-6-4 Complexation of Eu(III) and Tb(III) with FA(H⁺)-Bersbo at different pH and ionic strength

Element/ conc. (mol/ ℓ)	I (mol/ ℓ)	Binding capacity (mmol/g)			$\log \beta$ (ℓ/mol)		
		pH=2.71	pH=5.56	pH=6.51	pH=2.71	pH=5.56	pH=6.51
Eu/ 2×10^{-5}	0.1	0.60±0.10	0.81±0.08	1.35±0.10	6.20±0.10 (6.20±0.10)	5.95±0.10 (6.3±0.1)	6.00±0.10 (6.5±0.1)
Eu/ 2×10^{-5}	0.1	0.60±0.10	0.91±0.09	0.66±0.06	6.00±0.05 (6.00±0.05)	6.0±0.1 (6.2±0.1)	6.40±0.10 (6.7±0.1)
Eu/ 2×10^{-7}	0.1	—	0.15±0.09	—	—	7.90±0.10 (8.3±0.1)	—
Tb/ 2×10^{-5}	0.1	—	1.04±0.10	—	—	5.95±0.10 (6.3±0.1)	—

(): values corrected for acetate complex formation (acetate buffer)

表 B-6-5 Complexation of Am(III) with different humic acids at pH=4.65 (spectrophotometry) and pH=5.0 (chromatography) in 0.1 mol/l NaClO₄

Humic acid	EC (meq/g)	Spectrophotometry			Chromatography	
		log β^c (ℓ /eq)	log β (ℓ /g)	log β (ℓ /eqH ⁺)	log β (ℓ /g)	log β (ℓ /eqH ⁺ ^d)
HA(H ⁺)-Aldrich	0.96	7.0±0.2	4.0	6.2	4.8±0.3	7.0
HA(H ⁺)-Gohy 573	—	—	—	—	5.0±0.1	7.2
HA(H ⁺)-Fanay Augères	0.30	7.0±2	3.5	6.0	4.6±0.3	7.1
FA(H ⁺)-Fanay Augères	0.45	6.5±0.2	3.2	5.4	4.2±0.3	6.4
HA(H ⁺)-SW ^a	1.20	7.0±0.2	4.1	—	—	—
FA(H ⁺)-SW ^a	1.22	6.0±0.2	3.1	—	—	—
FA(H ⁺)-GW ^b	0.88	6.4±0.2	3.1	—	—	—

^a surface water; ^b groundwater; ^c value corrected by EC; ^d proton exchange capacity

表 B-6-6 Complexation of Am(III) with different humic acids at different pH and ionic strength

Humic acid	pH	<i>I</i> (mol/l)	log β^a (ℓ /mol)	Humic acid	pH	<i>I</i> (mol/l)	log β^a (ℓ /mol)
HA(H ⁺)-Aldrich	6.0	0.1	6.39±0.14	HA(H ⁺)-Gohy 573	6.0	0.1	6.44±0.15
HA(H ⁺)-Bradford	6.0	0.1	6.16±0.38	HA(H ⁺)-Bradford	5.5	0.1	6.42±0.34
HA(H ⁺)-Bradford	5.0	0.1	6.41±0.70	HA(H ⁺)-Bradford	6.0	1.0	6.28±0.34

^a tridentate complex of Am(III) (β is corrected by the loading capacity (L))

7. Kim, J. I. et al.: Characterization and Complexation of Humic Acid, RCM 01090, Final Report for the CEC Project MIRAGE II, Contract No.: FI1W 0067D, May 1990

表 B-7-1 Complexation constants of Am³⁺ and Cm³⁺ with humic acids under different experimental conditions

Humic Acid	pH	<i>I</i> (mol/l)	L ^a	method	log β (ℓ /mol)
Gohy-573-HA(H ⁺)	6.0	0.1	0.622	UV-Spectroscopy	6.44±0.15
Gohy-573-HA(H ⁺)	6.0	0.1	(0.622)	TRLFS ^b	6.22±0.07
Aldrich-HA(H ⁺)	6.0	0.1	0.851	UV-Spectroscopy	6.39±0.14
Aldrich-HA(H ⁺)	6.0	0.1	(0.851)	LPAS	6.11±0.05
Bradford-HA(H ⁺)	6.0	0.1	(0.650)	Ultrafiltration	6.53±0.30
Bradford-HA(H ⁺)	6.0	0.1	0.650	UV-Spectroscopy	6.16±0.38
Bradford-HA(H ⁺)	5.5	0.1	0.400	UV-Spectroscopy	6.42±0.34
Bradford-HA(H ⁺)	5.0	0.1	0.190	UV-Spectroscopy	6.41±0.70
Bradford-HA(H ⁺)	6.0	1.0	0.518	UV-Spectroscopy	6.28±0.34

^a loading capacity (%); ^b Cm

表 B-7-2 Stability constants of actinide and Eu humate and fulvate complexes: HA = humic acid; FA = fulvic acid. Values with no marking refer to 1:1 complex (β_1) and 1:2 (β_2)

Ion	Ligand	pH	I (mol/l)	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	Ref.
Th ⁴⁺	HA	3.95-5.03	0.1	10.74-13.18	15.79-18.43	1
	HA	3.5	0.1		6.74	2
	FA	4.01-5.00	0.1	9.80-10.82	13.45-15.07	1
U ⁴⁺	HA	6.0	0.01	6.98	4.51 ^b	3
	FA	6.0	0.01	6.64	4.94 ^b	3
UO ₂ ²⁺	HA	4.04	0.1	5.11	8.94	4
	HA	3.5-7	0.1	7.8		5
	HA	5.0	0.1	5.68 ^c		2
	HA	4.5	0.01	6.5		6
	HA	6.0	0.01	6.73	4.72 ^b	3
	FA	6.0	0.01	7.43	5.56 ^b	3
	HA	4.5		5.16	9.31	7
	FA	4.5		5.14	9.63	7
	HA	4.5	0.1	6.83	10.58	8
	HA	6.5	—	6.4	10.6	9
Am ³⁺	HA	3.75-5.7	0.1	6.8-11.6	11.9-14.3	10
	HA	4.65	0.1	7-7.5		11
	FA	4.65	0.1	6-6.2		11
	HA	4.5	0.1	7.38	10.26	8
	HA	4.48	0.05/0.1	6.17/5.88		12
Eu ³⁺	HA	9.0	0.1	13.22-14.05 ^d		13
	HA	5-6	0.1	7.9	6.0 ^b	14
	HA	3.7-5.7	0.1	6.9-10.9	12.1-13.7	10
	HA	6	0.1	7.21-8.21		15
	HA	9	0.1	12.55-13.82		15
	FA	4.5	0.1	6.49	10.52	8
	FA	3.2	0.3	6.9		16

^a Can also be U(VI) as no comments are made about reducing conditions.

^b β_1 and β_2 refer to 1:1 complexes of different strength.

^c 25% of 1:2 complex included.

^d After correction of input data included in [15].

参考文献

[B-1]

- [1] Choppin, G. R. and Allard, B.: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, Vol. 3 (Freeman, A. J. and Keller, C. eds.), p407-430, Elsevier Science Publishers (1986).
- [2] Maes, A. et al.: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 41 (1991).
- [3] Kim, J. I. et al.: *ibid.*, **48**, 135 (1989).
- [4] Moulin, V. et al.: *ibid.*, **58/59**, 121 (1992).
- [5] Moulin, C. et al.: *ibid.*, **52/53**, 119 (1991).
- [6] Hering, J. G. and Morel, R. M. M.: *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 1234 (1988).
- [7] Bidoglio, G. et al.: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 57 (1990).
- [8] Moulin, V.: *Votrage des 66 PTB-Seminars* (Kim, J. I. and Warnecke, E. eds.), PTB-SE-14 (1986).
- [9] Caceci, M.: *Radiochim. Acta*, **39**, 51 (1985).
- [10] Carlsen, L. et al.: *Geochemical Behaviour of Disposed Radioactive Waste* (Barney G. S. et al. eds.), p167-178, ACS Symp. Ser., **246**, Washington D. C., 1984.
- [11] Bertha, E. L. and Choppin, G. R.: *Inorg. Chim. Acta*, **40**, 655 (1978).
- [12] Torres, R. and Choppin, G. R.: *Radiochim. Acta*, **35**, 143 (1984).
- [13] Marinsky, J. A.: SKBF Report AR 8421 (1982).
- [14] Ephraïm, J. H. et al.: *Talanta*, **36**, 437 (1989).
- [15] Maes, A. et al.: *Radiochim. Acta*, **44/45**, 51 (1988).
- [16] Moulin, V. et al.: *Inorg. Chim. Acta*, **140**, 303 (1987).
- [17] Moulin, V. et al.: *Lecture Notes in Earth Sciences* (Allard, B. and Boren, H. eds.), Vol. 33, p305-313 (1990).
- [18] Kim, J. I. et al.: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 49 (1991).
- [19] Yamamoto, M. and Sakanoue, M.: *J. Radiat. Res.*, **23**, 261 (1982).
- [20] Kim, J. I. et al.: *Radiochim. Acta*, **54**, 35 (1991).
- [21] Mahajan, G. R. et al.: *J. Radioanal. Nucl.*

Chem. Lett., **137**, 219 (1989).

- [22] Li, W. C. et al.: *Anal. Chem.*, **52**, 520 (1980).
- [23] Nash, K. L. and Choppin, G. R.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1045 (1980).
- [24] Shanbag, P. M. and Choppin, G. R.: *ibid.*, **43**, 3369 (1981).
- [25] Giesy, J. P. et al.: *J. Environ. Radioactivity*, **4**, 39 (1986).
- [26] Kribek, B. and Podlaha, J.: *Org. Geochem.*, **2**, 93 (1980).
- [27] Munier-Lamy, C. et al.: *ibid.*, **9**, 285 (1986).
- [28] Choppin, G. R. and Shanbag, P. M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 921 (1981).
- [29] Tipping, E. et al.: *Wat. Res.*, **22**, 597 (1988).
- [30] Tipping, E. et al.: *ibid.*, **22**, 597 (1988).
- [31] Pott, D. B. et al.: *Chem. Geol.* (1985).
- [32] Langford, C. H. and Khan, T. R.: *Can. J. Chem.*, **53**, 2979 (1975).

[B-3]

- [1] Moulin, C. et al.: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 119 (1991).
- [2] Kim, J. I. et al.: *ibid.*, **54**, 35 (1991).
- [3] Bidoglio, G. et al.: *ibid.*, **52/53**, 57 (1991).
- [4] Kim, J. I. et al.: *ibid.*, **52/53**, 49 (1991).
- [5] Caceci, M.: *ibid.*, **39**, 51 (1985).
- [6] Bidoglio, G. et al.: *Talanta*, **38**, 999 (1991).
- [7] Ephraïm, J. M.: *Sci. Total Environ.*, **108**, 261 (1991).
- [8] Maes, A. et al.: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 41 (1991).
- [9] Moulin, V. et al.: *Lecture Notes in Earth Science* (Allard, B. and Boren, H. eds.), Vol. 33, p305-314 (1990).
- [10] Carlsen, L. et al.: *Geochemical Behaviour of Disposed Radioactive Waste*, (Barney, G. S. et al. eds.), p167-178, ACS Symp. Ser., **246**, Washington D. C., 1984.
- [11] Yamamoto, M. and Sakanoue, M.: *J. Radiat. Res.*, **23**, 261 (1982).

[B-4]

- [1] Kim, J. I. and Buckau, G.: RCM 01788, Prog. Rep. to CEC, TUM, München, Germany, 1989.
- [2] Carlsen, L.: Prog. Rep. to CEC Contract No. FI1W/0066, Risø Natl. Lab., Roskilde, Denmark, 1989.
- [3] Maes, A. et al.: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 41 (1991).
- [4] Torres, R. A. and Choppin, G. R.: *Radiochim. Acta*, **35**, 143 (1984).
- [5] Moulin, V. et al.: *Inorg. Chim. Acta*, **140**, 303 (1987).

[B-5]

- [1] Torres, R. A. and Choppin, G. R.: *Radiochim. Acta*, **35**, 143 (1984).
- [2] Nash, K. L. and Choppin, G. R.: *Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1045 (1980).
- [3] Li, W. C. et al.: *Anal. Chem.*, **52**, 520 (1980).
- [4] Alberts, J. J. et al.: *Ann. Rep. Ecol. Res.*, Savannah River Ecology Laboratory (1979).
- [5] Shanbhag, P. M. and Choppin, G. R.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 3369 (1981).

[B-7]

- [1] Nash, K. L. and Choppin, G. R.: *Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1045 (1980).
- [2] Ibarra, V. et al.: *An. Quim.*, **77**, 224 (1981).
- [3] Li, W. C. et al.: *Anal. Chem.*, **52**, 520 (1980).
- [4] Shanbhag, P. M. and Choppin, G. R.: *Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 3369 (1981).
- [5] Kribeck, B. and Podlaha, J.: *Org. Geochem.*, **2**, 93 (1980).
- [6] Giesy, J. P. et al.: *J. Environ. Radioactivity*, **4**, 39 (1986).
- [7] Munier-Lamy, C. et al.: *Org. Geochem.*, **9**, 285 (1986).
- [8] Bertha, E. and Choppin, G. R.: *Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 655 (1978).
- [9] Yamamoto, M. and Sakanoue, M.: *Radiat. Res.*, **23**, 261 (1982).
- [10] Torres, R. A. and Choppin, G. R.: *Radiochim. Acta*, **35**, 143 (1984).
- [11] Moulin, V. et al.: *Inorg. Chim. Acta*, **140**,

303 (1987).

- [12] Carlsen, L.: *Nucl. Sci. Technol.*, EUR 9780/1, EN, CEC (1985).
- [13] Maes, A. et al.: *Radiochim. Acta*, **44/45**, 51 (1988).
- [14] Caceci, M.: *ibid.*, **39**, 51 (1985).
- [15] De Brabandere, J.: *Humic Acid Complexation of Europium in Boom Clay*, PhD Dissertation, Katolieke Universiteit te Leuven, June 1989.
- [16] Marinsky, J. A.: SKBF-KBS TR-83-14 (1983).