

Loading Capacity (LC) 法を主とした地下水中の溶存有機物と放射性核種との錯形成能評価

玉村修司*1,2 長尾誠也*1 渡部芳夫*3

放射性廃棄物の地層処分における長期安全性を評価する上で、放射性核種と地下水中の溶存有機物の錯形成能を定量的に明らかにすることは、基礎的な知見として重要である。本稿では、主に Loading Capacity (LC) 法に基づき、腐植-放射性核種錯体の安定度定数の定義方法や、錯形成能の pH、イオン強度などへの依存性、および腐植物質の特徴との関係について解説する。また、混合錯体の生成を考慮し、天然地下水中のアクチノイド溶存種や溶解度の腐植物質濃度依存性を、安定度定数から検討した結果について報告する。

Keywords : 放射性核種, アクチノイド, 溶存有機物, 腐植物質, 錯体

It is important to evaluate complex formation ability of dissolved organic matter (DOM) with radionuclide, in terms of long-term safety assessment of nuclear waste. In this review, the dependence of the complex stability on environmental factors such as pH, ionic strength, and characteristics of humic substances was described based on Loading Capacity (LC) method. The effects of humic concentration on actinide speciation and its solubility in a groundwater were evaluated with consideration of mixed complex formation.

Keywords: radionuclide, actinide, dissolved organic matter, humic substances, metal-humate complexes

1 はじめに

原子力発電所から発生した使用済み核燃料から、ウランおよびプルトニウムを回収する工程(再処理)に伴い、放射性物質が高濃度に濃縮された高レベル放射性廃棄物が発生する。これらの高レベル放射性廃棄物は、深さ 300 m 以深の安定な地質環境に埋設され、人工バリアと天然バリアにより、数十年以上にわたり人間環境から隔離されることが地層処分の基本設計である。

埋設された放射性廃棄物中の放射性核種が人間環境に到達する可能性は、主にガラス固化体から溶け出した放射性核種が、地下水により地表環境まで運ばれることによる。人工バリアを構成する緩衝材や、天然バリアを構成する土壌・岩石に対する放射性核種の吸着挙動などは、これまで詳細に検討されてきた [1-5]。一方で、地下水中の溶存有機物(DOM)は、放射性核種に対する錯形成能が大きいことが近年明らかにされつつあり、検討すべき項目の 1 つとして考えられている [6-9]。

放射性核種は DOM との錯形成により溶存種が変化し [10, 11]、溶解度が上昇する [12, 13] とともに、見かけ上コロイド [14] および陰イオン的な性質を付与される [15]。放射性核種の溶解度上昇は、地下水中でそれらの移行量が增大する可能性をもたらす。陰イオン化は、陽イオンとして存在する放射性核種の土壌・岩石への吸着挙動に影響を

及ぼす [16-18]。一方で土壌・岩石に吸着した DOM は、放射性核種との錯形成により固相への吸着を促進する [17, 19]。放射性核種のコロイド化は、放射性核種が緩衝材や岩石の微細間隙にトラップされる可能性を示唆する [14, 20-22]。このように、放射性核種と DOM との錯形成は、放射性核種の移行挙動に影響を及ぼすことが予測され、DOM の錯形成能の定量的な検討は、放射性廃棄物の地層処分の長期安全性を評価する上で、必要不可欠な基礎的知見である。

地層処分の安全評価では、半減期が比較的長く毒性の強いアクチノイドに着目する必要がある。アクチノイドに対する DOM の錯形成能は、 Am^{3+} や U^{4+} のようにアクチノイド自身がイオン、または UO_2^{2+} や NpO_2^+ のように oxycation として存在する弱酸性環境において調べられてきた [23, 24] (Table 1)。しかしながら、天然地下水の pH は中性付近であり、処分環境ではセメント材料との反応により人工バリアおよびその近傍でアルカリ性になることが予測される [25, 26]。溶液の pH が中性~アルカリ性領域では、アクチノイドは OH^- や CO_3^{2-} と錯形成する [27, 28] とともに、DOM-アクチノイド-OH および CO_3^{2-} からなる、混合錯体 (mixed complex) が形成される可能性がある [11, 29, 30]。また、アクチノイドを 2 原子以上含む多核水酸化物錯体 [28, 31-34] が形成される可能性もある。

DOM の中で高分子分画を構成する腐植物質は、放射性核種との錯形成能がとくに大きなことで知られている。そこで本稿では、腐植物質の錯形成能に及ぼす溶液の pH やイオン強度、アクチノイドの酸化数およびイオン価数の影響と、腐植物質の特徴との関連性について整理した。さらに、混合錯体の存在を考慮し、地下水中の pH 領域におけるアクチノイドの溶存種や溶解度の、腐植物質濃度依存性について計算した。これらの結果と先行研究に基づき、腐植物質の存在が地下水中の放射性核種の移行挙動に与える影響を評価した。

Evaluation of complex formation ability of dissolved organic matter with radionuclide in ground water based on Loading Capacity (LC) method.
by Shuji Tamamura (shuji-tamura@h-rise.jp), Seiya Nagao, Yoshio Watanabe

*1 金沢大学環日本海地域環境研究センター低レベル放射能実験施設
Low Level Radioactivity Laboratory, INET, Kanazawa University
〒923-1224 石川県能美市和気町オ 24

*2 現所属：幌延地圏環境研究所 地下水環境研究グループ
Horonobe Research Institute for the Subsurface Environment, Northern
Advancement Center for Science & Technology
〒098-3221 北海道天塩郡幌延町栄町 5 番地 3

*3 独立行政法人産業技術総合研究所深部地質環境研究コア
Research Core for Deep Geological Environments, National Institute of
Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
〒305-8567 茨城県つくば市東 1-1-1 つくば中央第 7

(Received 4 January 2010; accepted 9 August 2010)

Table 1 Environmentally possible oxidation states of important actinide, and their simplest dissolved forms.

元素	酸化数			
	III	IV	V	VI
Cm	Cm ³⁺			
Am	Am ³⁺			
Pu	Pu ³⁺	Pu ⁴⁺	PuO ₂ ⁺	PuO ₂ ²⁺
Np		Np ⁴⁺	NpO ₂ ⁺	
U		U ⁴⁺	UO ₂ ⁺	UO ₂ ²⁺
Th		Th ⁴⁺		
Pa			Pa ⁵⁺	
Ac	Ac ³⁺			

2 溶存有機物と放射性核種との錯形成

2.1 低分子有機物

天然水中の溶存カルボン酸やアミノ酸、糖類および炭化水素は、腐植物質よりも分子量が小さく、DOMの中で低分子有機物を構成している。とくにカルボン酸とアミノ酸は、金属元素に対する錯形成サイト（配位子）となるカルボキシル基やアミノ基を持ち、金属元素との安定度定数が高い [35]。これらの低分子有機物が、地層環境中で金属元素の移行挙動に影響を与えることは、多くの研究者により指摘されている（例えば Schwab ら [36]）。

一方で、アクチノイドは取扱可能な実験施設に限られており、低分子有機物と放射性核種の安定度定数測定例は、その他の金属元素と比べると少ない。そこで、Am³⁺や Cm³⁺などの3価のアクチノイドの模擬イオンとして、Eu³⁺および Nd³⁺などに対する、多数のカルボン酸との安定度定数がレビューされ [37]、低分子有機物の放射性核種との親和性について検討されている（Table 2）。例えば、Eu³⁺および Nd³⁺とカルボン酸の安定度定数は、モノカルボン酸よりもジカルボン酸の方が大きく、ジカルボン酸によるキレート形成を示唆する。安定度定数はキレート形成時に5および6員環となるシュウ酸とマロン酸で大きく、7、8および9員環となるコハク酸エステル、グルタル酸、アジピン酸はその順序で小さくなる。このようなキレート錯体の安定度定数の員環数依存性は、他の金属元素についても認められている [38]。リンゴ酸は、同じ員環数のフマル酸よりも安定なキレートを形成し、配位子の立体的な位置関係の重要性を示す。モノカルボン酸では、例えば酢酸やプロピオン酸よりも、側鎖に水酸基を持つグリコール酸や乳酸の方が安定度定数が高く、水酸基が錯形成サイトとして作用することも示唆している。

2.2 高分子有機物

DOMの中で高分子有機物を構成する腐植物質は、¹³C-NMR分析やIR分析などにより、脂肪族炭素と芳香族炭素を主な骨格とし、カルボキシル基とフェノール性水酸

基に次いで、アミノ基やエーテル基、カルボニル基などを少量含むことが知られている [39-44]。カルボキシル基は、腐植物質に高分子電解質の性質を付与する最も主要な官能基で、1gあたり3~6mmol/g程度含まれる [45-48]。また、プロトン解離したカルボキシル基は、金属元素に対する主な錯形成サイトとなる [49]。酸性条件下（pH<1）で沈澱する分画のフミン酸は [50]、沈澱しない分画のフルボ酸に比べて芳香族炭素の含有量が大きく、脂肪族炭素とカルボキシル基の含有量が低い [39-44]。

腐植物質の平均分子量は、蒸気圧オスモトリー法（VPO法）および高速液体サイズ排除クロマトグラフィー法（HPSEC法）などにより測定される。VPO法は、溶液中の腐植物質モル濃度の上昇に伴う、溶媒の蒸気圧降下を利用し、腐植物質のモル数で規格化された平均分子量（Mn）を求める。蒸気圧降下に影響する腐植物質のプロトン解離 [51]を抑制するため、誘電率の低い溶媒を使用するなどの工夫がなされている [52]。HPSEC法は、小さな分子ほどカラムの細孔まで浸透して溶出が遅延される効果を利用し、大小の腐植分子を分離する。得られた分子サイズ分布、すなわち分子量分布から、Mnや重量で規格化された平均分子量（Mw）が求められる。両手法により、腐植物質のMnは500~5000ダルトン（Da）、Mwは2000~25,000Daの範囲にあり、フミン酸はフルボ酸よりも平均分子量が大きい [52-59]。

Table 2に示した低分子有機物の安定度定数、および腐植物質に対する電荷中和モデル（3.1.2.3節と付録1参照）の安定度定数は、金属元素1原子と有機分子1分子が結合した、1:1型錯体に対応する。ここで、腐植物質1分子とは、イオン価数zの放射性核種に対する、z個の配位子のまとまり（L(z)）に対応する（3.1.2(3)参照）。したがって、低分子有機物の分子濃度と、腐植物質の分子濃度（[L(z)]）が同程度の系では、安定度定数の高い方に、アクチノイドは優先的に錯形成すると考えられる。また、電荷中和モデルの安定度定数値は、LC導入により、取得された溶液条件の依存性が小さい [9, 23, 60]。上記のことから、放射性核種の低分子有機物および腐植物質に対する錯形成の優

Table 2 1:1 stability constant of Eu^{3+} and Nd^{3+} with low-molecular carboxylic acid [37]

低分子有機酸塩		Eu^{3+}	Nd^{3+}
ギ酸塩	HCOO^-	1.83	1.53
酢酸塩	CH_3COO^-	2.58	2.52
プロピオン酸塩	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COO}^-$	2.70	2.65
イソブチル酸塩	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-COO}^-$	2.32	2.35
チオグリコール酸塩	$\text{HS-CH}_2\text{-COO}^-$	2.51	2.52
安息香酸塩		2.58	2.58
シュウ酸塩	$^- \text{OOC-COO}^-$	6.72	6.41
マロン酸塩	$^- \text{OOC-CH}_2\text{-COO}^-$	5.78	5.41
コハク酸エステル塩	$^- \text{OOC-(CH}_2)_2\text{-COO}^-$	4.63	4.60
グルタル酸塩	$^- \text{OOC-(CH}_2)_3\text{-COO}^-$	4.39	4.38
アジピン酸塩	$^- \text{OOC-(CH}_2)_4\text{-COO}^-$	4.31	4.31
リンゴ酸塩		5.00	4.83
フマル酸塩		3.98	3.87
o-フタル酸塩		5.01	5.01
m-フタル酸塩		3.89	3.78
グリコール酸塩	$\text{HO-CH}_2\text{-COO}^-$	2.97	3.04
乳酸塩	$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COO}^-$	3.27	3.10
α -ヒドロキシ イソブチル酸塩	$(\text{CH}_3)_2\text{-C(OH)-COO}^-$	3.13	3.06
サリチル酸塩		2.45	2.33

Eu(III) および Nd(III) は、 Eu^{3+} および Nd^{3+} で存在している場合に限定されている。本安定度定数は、さまざまな研究者および実験条件で取得された値を、イオン強度が無限に小さい場合に想定される値に換算されたものである。

先度を、Table 2 および付録 1 の安定度定数により比較できる。 An をアクチノイドとすると、 An^{4+} 、 An^{3+} 、 AnO_2^{2+} および AnO_2^+ と腐植物質との安定度定数は、 $\log \beta$ で示すとそれぞれ9~18、6~8、5~6.5および2.5~5であり、ほとんどのカルボン酸との安定度定数に比べて大きい。このことから、アクチノイドは、低分子有機物よりも腐植物質の方へ優先的に錯形成すると考えられる。

また、金属元素に対するカルボン酸と電荷中和モデルによる腐植物質の安定度定数の差は、金属イオンの価数の増

加に伴い増大する傾向がある。例えば、シュウ酸と Th^{4+} の安定度定数($\log \beta$)は7.16 [35]、腐植物質と Th^{4+} との $\log \beta$ は12.4 [11]で、両者の差は5ほどある。一方、シュウ酸と NpO_2^+ の $\log \beta$ は3.7 [35]で、これは腐植物質と NpO_2^+ の $\log \beta$ [61]とほぼ同じ値である。安定度定数の差がイオンの価数の増加に伴い増大する理由は、低分子有機物よりも、腐植物質の方が一分子あたりの負電荷量が大きく、静電的な効果が大きく作用することなどが考えられる。

以上のことから、腐植物質は低分子有機物よりも放射性

核種に対する親和性が大きく、その差は、放射性核種のイオン価数が大きいほど増大する。さらに、腐植物質は DOM の大半を占める [62] ことから、量的にも放射性核種の移行挙動に最も大きな影響を与えると結論できる。

3 腐植物質と放射性核種との錯形成

本章では、はじめに放射性核種の核種移行評価で用いられる安定度定数の定義方法を整理する。とくに電荷中和モデルによる方法では、さまざまなアクチノイドに対する腐植物質との安定度定数が取得されている。また、本モデルの Loading Capacity (LC) より、腐植物質と放射性核種の親和性を質的および量的な指標に分けて検討できる。したがって、腐植物質と放射性核種の錯形成能に関して、主に LC 法に基づき議論する。

3.1 腐植物質—放射性核種錯体の安定度定数の定義

放射性核種と有機物の錯形成反応における安定度定数 (β) の算出には、溶液中の有機分子モル濃度を求める必要がある。ところが、腐植物質の分子量はある範囲に分布して特定の値をもたず、腐植物質の重量からモル濃度を求めることは困難である。そのため、腐植物質濃度がさまざまに定義され、安定度定数の相互比較や pH 依存性などについて、混乱を招く原因の 1 つであった [63]。以下に、放射性廃棄物の安全評価で用いられる安定度定数を、腐植物質濃度の定義方法より区分し、それらの相互比較の適用範囲や pH 依存性などについて整理した。

3.1.1 腐植物質濃度を重量濃度とする方法

最も単純な方法として、腐植物質濃度を重量濃度 (A)(g/l) とする場合があり、安定度定数は以下のように定義される [64,65]。

$$\beta = \frac{[MA]}{[M](A)} \quad (1)$$

ここで、[M] は放射性核種濃度 (mol/l)、[MA] は腐植物質と錯形成された放射性核種の濃度 (mol/l) である。本手法は、腐植物質の配位子濃度が、pH やイオン強度の変化に対して補正されておらず、安定度定数はそれら溶液条件に大きく依存するため、相互比較に注意を要する。

3.1.2 腐植物質濃度を配位子濃度とする方法

放射性核種は、腐植物質中の配位子を介して腐植物質と錯体を形成する。そこで、腐植物質濃度を放射性核種と配位可能な、フリーな配位子濃度 $[L]_{\text{free}}$ (mol/l) と置き換えることができる。ここでフリーな配位子とは、プロトンや放射性核種、その他の金属元素に結合されていない配位子を示す。腐植物質の金属元素に対する錯形成サイトは、主にカルボキシル基およびフェノール性水酸基から成るプロトン交換サイトであることから、フリーな配位子濃度の最大値は、腐植物質のプロトン交換容量に相当する。 $[L]_{\text{free}}$

の与え方は、以下のタイプに分類することができる。

(1) 配位子濃度を一定とする方法

pH、イオン強度および放射性核種濃度などに依存して $[L]_{\text{free}}$ は変化するが、本手法では、これらに依存しない定数とし、安定度定数を以下のように定義する [66, 67]。

$$\beta = \frac{[ML]}{[M][L]_{\text{const}}} \quad (2)$$

ここで、[ML] は腐植物質と錯形成された放射性核種の濃度 (mol/l) で、 $[L]_{\text{const}}$ は、 $[L]_{\text{free}}$ が定数 (constant) として取扱われていることを強調した表記になっている。上記 3.1.1 節と同様の理由で、安定度定数の相互比較には注意を要する。

(2) 腐植物質のプロトン解離割合を考慮した方法

腐植物質のプロトン交換サイトは、pH の上昇に伴いイオン化される割合が増大するため、 $[L]_{\text{free}}$ が増加する。腐植物質の総プロトン交換サイトにおける、プロトンが解離された割合を α とすると、 α は

$$\alpha = \frac{[L]_{\text{free}}}{[L]_{\text{total}}} = \frac{[L]_{\text{free}}}{\text{CEC}(A)} \quad (3)$$

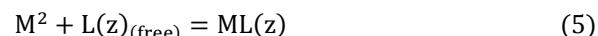
と定義され、pH の関数になる。ここで、 $[L]_{\text{total}}$ は腐植物質の総プロトン交換可能サイト濃度 (mol/l)、CEC は腐植物質のプロトン交換容量 (mol/g)、(A) は腐植物質の重量濃度 (g/l) である。 α を用い、安定度定数は以下のように定義される [15, 68, 69]。

$$\beta = \frac{[ML]}{[M] \times \alpha [L]_{\text{total}}} \quad (4)$$

本手法は、pH の変化による $[L]_{\text{free}}$ の変化が α により評価されるため、安定度定数の pH 依存性が小さい [15] (Fig. 1)。

(3) 電荷中和モデル (charge neutralization model) による方法

本モデルは、腐植物質とイオン価数 z の放射性核種 (M) の錯形成は、腐植物質のフリーな配位子 (主に COO^-) による、イオン電荷の中性化プロセスとみなす；



ここで、 M^z はイオン価数 z の放射性核種、 $L(z)_{\text{free}}$ は、 z 個のフリーな腐植配位子のまとまり、 $ML(z)$ は生成された錯体を示す。このとき安定度定数は

$$\beta = \frac{[ML(z)]}{[M][L(z)]_{\text{free}}} \quad (6)$$

と表される。また、 Th(IV)(OH)_4 のようなイオン価数 0

の溶存放射性核種に対し、混合錯体 (3.3.1(4)b.参照) を形成する腐植物質のフリーな配位子濃度は、 $[L(I)]_{free}$ 、すなわちフリーな単体の腐植配位子濃度に等しいとみなす。

$[L(z)]_{free}$ を求めるために、腐植物質の総サイト濃度 (mol/g) に対する、実際に錯形成可能なサイト濃度 (mol/g) の比 (Loading Capacity: LC)が、次式のように求められる。

$$LC = \frac{[ML(z)]_{max}}{[ML(z)]_{total}} = \frac{[ML(z)]_{max}}{\left(\frac{CEC}{z}\right)(A)} \quad (7)$$

ここで $[ML(z)]_{max}$ (mol/l)は、与えられた pH, イオン強度条件における、腐植物質に錯形成される金属イオン濃度の最大値で、実験により明らかにされる。 $[ML(z)]_{total}$ は、CEC から予測される $[ML(z)]_{max}$ の取り得る最大値を示し、(A)を腐植物質の重量濃度(g/l)とすると、 $(CEC/z)(A)$ で与えられる。LCは無次元で、一般的に pH の上昇およびイオン強度の減少に伴い増加する。

$[L(z)]_{free}$ は、与えられた実験条件における、金属イオンと結合可能な腐植物質の総配位子濃度から、金属イオンに結合された腐植物質の配位子濃度を引いたものであるから、

$$[L(z)]_{free} = [ML(z)]_{max} - [ML(z)] = LC[ML(z)]_{total} - [ML(z)] \quad (8)$$

と(7)式により表せる。これを安定度定数の(6)式に代入すると、

$$\beta = \frac{[ML(z)]}{[M]\{LC[ML(z)]_{total} - [ML(z)]\}} \quad (9)$$

を得る [23, 24, 61, 70-75]

本手法は、溶液条件の違いによる $[L(z)]_{free}$ の変化が評価されるため、実験条件や腐植物質の違いによらず、得られた安定度定数を相互に比較することが可能とされる [9,

23, 60]. 一方で、腐植物質と金属元素との錯形成能に対する (i) 結合サイトの不均一性, (ii) 競合イオン (プロトンの寄与), (iii) 静電相互作用, および (iv) 金属イオンの活量の補正などが独立な効果として考慮されておらず [76], これらを評価できる Model VI [77] および NICA-Donnan モデル [78-84]の方が、電荷中和モデルよりも、実験条件の依存性の小さな安定度定数が得られると考えられる [76]. しかしながら、電荷中和モデルは比較的簡便であり、アクチノイドに対する、さまざまな腐植物質との安定度定数が得られている。また、LCを用いると、放射性核種と腐植物質の親和性を質的および量的な観点から検討できる。これらのことから、以下では主に LC 法に基づいた議論を展開する。

3.2 腐植物質と放射性核種の親和性

ある放射性核種に対し、電荷中和モデルによる安定度定数の大きい腐植物質は、その放射性核種に対し、腐植配位子ひとつあたりの錯形成能が高いといえる。一方、安定度定数の小さな腐植物質でも、腐植物質中の配位子濃度が高ければ、安定度定数の大きな腐植物質に比べ、単位重量あたりの放射性核種結合量は勝る可能性がある。すなわち、腐植物質と放射性核種の親和性は、電荷中和モデルの安定度定数に反映される質的な側面と、放射性核種との結合量 ((放射性核種 mol) / (腐植物質 g)) に反映される量的な側面に分けられる。両者は完全に独立した指標ではないが、量的な指標の導入により、腐植物質と放射性核種の親和性をより詳細に吟味できる。

3.2.1 量的な指標

電荷中和モデルにおける LC の定義式を変形すると、

$$LC \times \left(\frac{CEC}{z}\right) = \frac{[ML(z)]_{max}}{(A)} \quad (10)$$

が得られる。右辺は、腐植物質単位重量あたりに結合される、与えられた実験条件での放射性核種最大結合量 (mol/g)で、量的な指標を反映する。LC は pH やイオン強

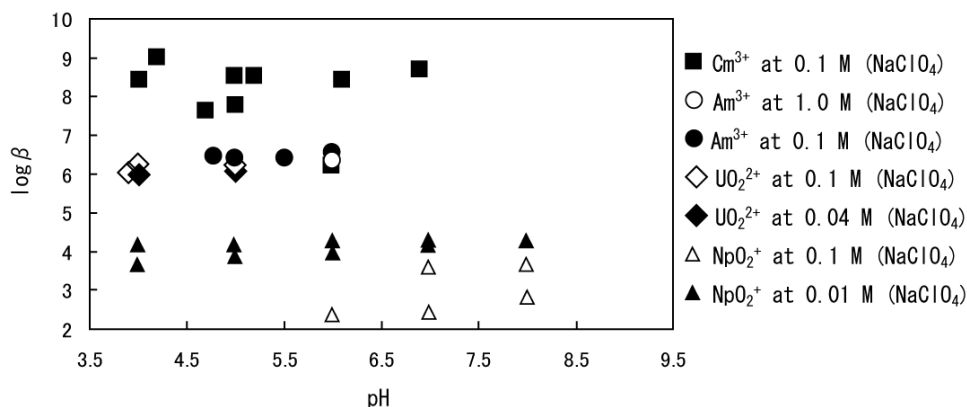


Fig. 1 Stability constants corrected for ligand concentration of humic substances against pH [23, 24, 69, 70-74, 85]

度に依存するため、放射性核種最大結合量も、それらに依存して変化する。

Table 3 には、同一の pH・イオン強度 (0.1M) 条件下における、さまざまな腐植物質によるアクチノイドとの最大結合量を比較した。pH 6, イオン強度 0.1 M の溶液条件におけるアルドリッチフミン酸 (A-HA), ドイツのゴアレーベン地域の地下水フミン酸 (Gor-HA) および湖底堆積物フミン酸の Am³⁺ に対する最大結合量は、それぞれ 1.13, 1.46 および 0.84 mmol/g である [23, 72]。また, pH 4, イオン強度 0.1 M の溶液条件における, A-HA, 沼地水フミン酸およびフルカフミン酸の UO₂²⁺ に対する最大結合量

は, 0.44, 0.38 および 0.46 mmol/g である [74, 85]。pH 7, イオン強度 0.1 M の溶液条件における A-HA と Gor-HA の, NpO₂⁺ に対する最大結合量は, 0.60 および 0.53 mmol/g であり, pH 8 のときには 0.97 および 0.80 mmol/g となる [60, 61]。したがって, イオン強度 0.1 M では, フミン酸の違いによる放射性核種最大結合量の違いは, 特定の放射性核種に対しておよそ 2 倍以内の範囲に収まると考えられる (Fig. 2 参照)。LC のイオン強度依存性は, 起源の異なるフミン酸で類似することから (3.3.1(2)参照), 異なるイオン強度条件下でも同様の傾向が得られると考えられる。

Table 3 Stability constant and maximum complex capacity of various humic substances with actinide.

イオン	腐植物質	CEC (meq/g)	pH	放射性核種最大結合量 (mM/g)	logβ	文献
Cm ³⁺	A-HA		5	1.2	8.5	[70]
	花崗岩地下水 FA		5	0.07	7.8	
Am ³⁺	A-HA	5.43±0.16	6	1.13	6.39±0.15	[72]
	Gor-HA	5.38±0.20	6	1.46	6.44±0.15	
	A-HA	5.43±0.16 (carboxyl)	6	1.18	6.27±0.04	[23]
	湖底堆積物 HA	3.86±0.03 (carboxyl)	6	0.84	6.53±0.3	
UO ₂ ²⁺	A-HA	5.06±0.17 (total)	4	0.44	6.20±0.56	[85]
	沼地水 HA	4.83±0.18 (total)	4	0.38	6.16±0.76	
	A-HA	4.74±0.05 (carboxyl)	3.9	0.57	5.88±0.36	[74]
	フルカ HA	3.8±0.1 (carboxyl)	3.9	0.46	6.05±0.12	
NpO ₂ ⁺	A-HA	4.6	7	0.60	3.51-3.53	[60]
	Gor-HA	5.38±0.20 (carboxyl)	7	0.53	2.35±0.03	[61]
	A-HA	4.6	8	0.97	3.65-3.53	[60]
	Gor-HA	5.38±0.20 (carboxyl)	8	0.80	2.71±0.09	[61]

HA: フミン酸, FA: フルボ酸, A-HA; アルドリッチフミン酸, Gor-HA: 埋没有機物に起源を持つドイツのゴアレーベン地域の地下水のフミン酸, CEC: プロトン交換容量

CECの項目で, とくに対象がカルボキシル基と明記されている場合は(carboxyl), 全プロトン交換サイトと明記されている場合は(total)と記載した。

上記実験はすべてイオン強度0.1 M(NaClO₄)で行なわれた。

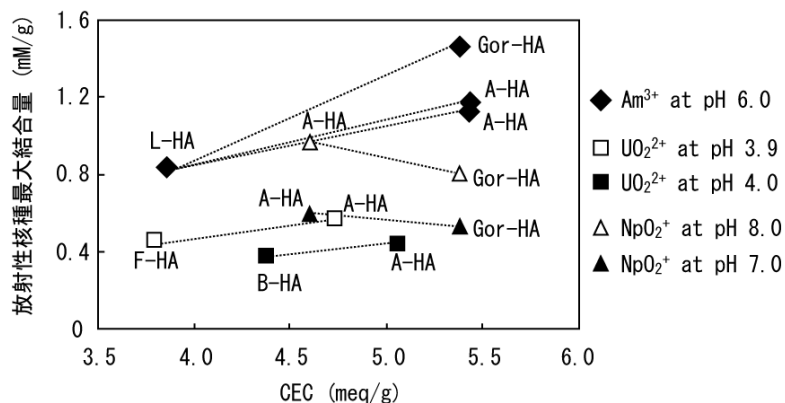
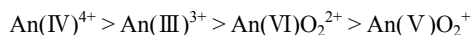


Fig. 2 Cation exchange capacity versus maximum complexation capacity of humic substances at 0.1 M(NaClO₄) [23, 60, 61, 72, 74, 85]

pH条件と放射性核種が同一のプロットは点線で結んだ。 F-HA; フルカフミン酸, B-HA; 沼地水フミン酸, A-HA; アルドリッチフミン酸, L-HA; 湖底堆積物フミン酸, Gor-HA; ドイツのゴアレーベン地域の地下水フミン酸

3.2.2 質的な指標

腐植物質とアクチノイドの 1:1 型錯体の, LC (NpO_2^+ の場合のみプロトン解離割合(α)) を考慮した安定度定数は



の順序で大きい (付録 1 参照). ここで An はアクチノイドを示し, 括弧内の数字は An の酸化数を示す. An が上記のようなイオン価数で存在するのは, 酸性領域に限られる. 中性~アルカリ性領域では, OH^- や CO_3^{2-} と錯形成してイオン価数が増えるため, 以上のような安定度定数の大小関係は成り立たなくなる. 中性~アルカリ性領域における, 腐植物質とアクチノイドとの質的な親和性を評価するためには, 混合錯体の安定度定数が必要になる.

次に, 腐植-放射性核種錯体の質的な親和性を, 腐植物質の起源の違いにより考察する. pH 6, イオン強度 0.1 M の溶液条件におけるアルドリッチフミン酸 (A-HA), ドイツのゴアレーベン地域の地下水フミン酸 (Gor-HA) および湖底堆積物中のフミン酸の Am^{3+} に対する安定度定数 ($\log \beta$) は, それぞれ 6.39, 6.44 および 6.53 と誤差範囲で一致する [23, 72] (Table 3). また, pH 4, イオン強度 0.1 M の溶液条件における A-HA, 沼地水フミン酸およびフルカフミン酸の UO_2^{2+} に対する $\log \beta$ は, それぞれ 6.20, 6.16 および 6.05 と誤差範囲内で一致する [74, 85] (Table 3). 一方で, pH 7, イオン強度 0.1 M の溶液条件における A-HA と Gor-HA の NpO_2^+ に対する $\log \beta$ は, それぞれ 3.52 および 2.35, pH 8 では 3.64 および 2.71 であり, A-HA の方がやや高い [60, 61] (Table 3).

上記のことから, イオン強度 0.1 M では, 同じアクチノイドに対する安定度定数は, 異なるフミン酸でも誤差範囲内で一致する 경우가多く, 変動の範囲は対数スケールで 1 程度である. 安定度定数は, LC 導入により溶液条件依存性が小さく [9, 23, 60], イオン強度が変化しても同様の傾向が保たれると考えられる. これらのことから, 放射性核種に対する質的な親和性はフミン酸相互で類似すると考えられる. 一方で, 異なる起源のフルボ酸の質的な親和性の類似性は未だ明らかでない.

3.3 腐植物質と放射性核種との錯形成能の変動要因

3.3.1 溶液条件

(1) pH

地下水の pH が低くなると, 腐植物質に対して結合を競合するプロトン濃度が増大し, 腐植物質に錯形成される放射性核種の割合は減少する. 錯形成実験におけるさまざまな pH 条件下で取得された LC の比較により, 腐植物質と放射性核種の錯形成能の pH 依存性を定量的に評価できる. 例えば Kim と Czerwinski [9]によると, ドイツのゴアレーベン地域の地下水フミン酸は, 地下水の pH が 3 まで低下すると, Am^{3+} に対する LC がおよそ 10%まで減少する. pH

3 では, 配位子が主にプロトンと結合され, 全体の 10%程度のみが, Am^{3+} に対して結合し得ることを意味する. 反対に, pH が 7~8 以上では, 腐植物質の LC は 90%以上になり, 配位子の大半は, Am^{3+} に対する錯形成サイトとして機能する.

一方で, 地下水の pH が 6~7 以上に上昇すると, 酸化数 III~VI のアクチノイドは, 無機配位子および腐植配位子両者と錯形成した混合錯体を形成する. アクチノイド濃度が高ければ, 多核水酸化物錯体 [28, 31-34] や水酸化物の沈殿を生じる [32, 86]. さらに pH が上昇すると, 放射性核種は無機配位子のみとの錯体が優勢種になり, 腐植物質と錯形成される割合は低下する (Fig. 4 参照). 以上のことから, 腐植物質の放射性核種に対する親和性は, 弱酸性~中性環境で最も高いことが指摘される.

混合錯体の生成が卓越しない環境では, 腐植物質に錯形成される放射性核種の割合は, pH の上昇に伴い増大する. LC や α による $[\text{L}]_{\text{free}}$ の補正のない安定度定数は, 本効果はそれらの値の増大として反映される [65-67]. 一方, LC で補正された安定度定数は pH に依存せず (Fig. 1), 本効果は LC の増大として反映される. LC は (10) 式より量的な親和性と関連づけられることから, 放射性核種と腐植物質の親和性に対し, pH 変化は質的な側面よりも量的な側面に影響を与えられられる.

(2) イオン強度

イオン強度の増加に伴い, 腐植物質への錯形成に競合する陽イオン濃度が増加するため, 腐植物質の放射性核種に対する量的親和性は減少すると考えられる. また, 負に帯電した腐植配位子 (COO^-) と正に帯電した放射性核種イオン間の静電的引力を, 静電遮蔽効果 (electric field screening) により減少させ, 腐植物質と放射性核種の質的な親和性の低下を招く可能性がある. ここで静電遮蔽効果とは, 腐植コロイド周辺に静電的に濃集した陽イオンにより, 腐植コロイドから派生する負の電位が相殺され, 腐植コロイドと放射性核種間の静電気が弱められる現象をいう.

湖底堆積物フミン酸に対する Am^{3+} の最大結合量は, イオン強度の 0.1 から 1.0 M の増大に伴い, 0.84 から 0.66 (mM/g) に減少する [23]. さらに, 花崗岩地下水由来のフルボ酸に対する Cm^{3+} の最大結合量は, イオン強度が 0.1 M のときは, 0.001 M のときよりも 25%ほど減少する [70]. Czerwinski ら [87] は, ドイツのゴアレーベン地域の地下水フミン酸 (Gor-HA) と Am^{3+} との錯形成の, pH 6 における LC のイオン強度依 (I) 依存性は, $\text{LC} = -0.126 (\text{I})^{0.5} + 0.683$ で近似されることを示した. LC と放射性核種最大結合量の関係式 (10 式) より, イオン強度の増大に伴い, 量的な親和性は減少することを示す. 一方で, UO_2^{2+} とアルドリッチフミン酸の pH 5 での錯形成は, イオン強度が 0.004 M から 0.1 M に上昇すると, LC も 31% から 34% に増加するなど, 上記と反対の傾向を示す結果も報告されている

[60]. 質的な親和性を反映する、電荷中和モデルの安定度定数に着目すると、イオン強度が異なっても誤差範囲内で一致する [23]か、類似した値を持つ [60]. 以上のことから、イオン強度の増大は、静電遮蔽効果よりは錯形成競合効果により、腐植物質とアクチノイドとの錯形成能を減少させる可能性が大きい。

(3) 放射性核種濃度

LC や α により $[L]_{\text{free}}$ の補正された安定度定数は、放射性核種との質的な親和性を反映すると考えられる. Moulin ら [71]は、 Cm^{3+} 濃度の上昇に伴う、アルドリッチフミン酸 (A-HA) との LC を考慮した安定度定数の低下を指摘した. 同様に、Tochiyama ら [69]は、 NpO_2^+ 濃度が 10^{-9} から 10^{-5} M へ増加するのに伴い、A-HA の α を考慮した安定度定数は、2桁ほど低下することを示した. これらのことは、腐植物質が放射性核種に対して質的親和性の異なる配位子を持つことを示唆する. 何故ならば、放射性核種濃度が低いときは、放射性核種はそれらと親和性の高い配位子のみと錯形成するため、安定度定数が高く見積もられるが、放射性核種濃度が高くなると、親和性の低い配位子とも錯形成し、安定度定数が低下すると考えられるからである [69, 71]. これと対照的に、ドイツのゴアレーベン地域の地下水フミン酸 (Gor-HA) と Cm^{3+} および Am^{3+} の LC を考慮した安定度定数は、核種濃度に対する依存性が認められない [9]. また、Gor-HA の LC を考慮した UO_2^{2+} の安定度定数は、 UO_2^{2+} 濃度 $0.07 \sim 7 \mu\text{M}$ の間でほぼ一定の値を示す [24].

(4) 競合無機イオン

a. 陽イオン

Ca^{2+} , Mg^{2+} などの天然水中の主要陽イオンや、 Al^{3+} , Fe^{3+} などは、 Na^+ などの1価の主要陽イオンと比べ、競合陽イオンとして腐植物質と放射性核種の錯形成を抑制する可能性がある. 3価のアクチノイドの模擬イオンとして、 Eu^{3+} や La^{3+} などのランタノイドを用い、上記陽イオンとの競合効果が調べられている. 例えば、ドイツのゴアレーベン地域の地下水フミン酸 (Gor-HA) は、 Ca^{2+} の総濃度が 0.1 M まで上昇すると、 Eu^{3+} との錯形成能を半減する [88]. ここで総濃度とは、溶液中のフリーなイオンと、腐植物質に錯形成されたイオンの両方を合わせた濃度を示す. Gor-HA に対し、 Cu^{2+} は Ca^{2+} のおよそ1000分の1の総濃度で、 Ca^{2+} と同程度の競合力を持つ [88]. このことから、 Eu^{3+} と Cu^{2+} は、Gor-HA のプロトン交換サイトの結合を競合し、 Ca^{2+} は特定のサイトに依らない、静電的なメカニズムで結合すると指摘されている [88, 89]. Eu^{3+} は電荷が大きく、 Cu^{2+} は配位子と高い共有結合能を持つため、 Ca^{2+} よりも腐植配位子と強固な結合をなす [49, 90]. この結合力の違いが、 $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Cu}^{2+}$ と Ca^{2+} の結合様式の違いに反映されると考えられる [49]. 天然水中で Ca^{2+} や Mg^{2+} などに比べて濃度が低くても、 Cu^{2+} やこれと類似した性質の Pb^{2+} , Zn^{2+} などの方が腐植配位子との結合能が高く、アクチノイ

ドとの競合イオンとして重要であると考えられる [88].

Gor-HA は総濃度 10^{-5} M 程度の Al(III) で、 La^{3+} との錯形成能が $20 \sim 30$ %程度減少する [91]. 同様の効果は、アルドリッチフミン酸の Eu^{3+} に対する錯形成において、総濃度 10^{-4} M 程度の Fe(III) で認められる [92]. また、 Al(III) や Fe(III) の競合効果は、それらがランタノイドよりも腐植物質と先に反応された方が大きく発揮される [91, 92]. 上記 Al(III) と Fe(III) による錯形成競合実験は、酸性条件下 (pH 4) で実施された. 中性領域では、 Al(III) と Fe(III) の溶存濃度が、水酸化物の溶解度に制限されることや、溶存種のイオン価数が Al(OH)_2^+ や Fe(OH)_2^+ などと3価よりも減少することから、それらの腐植物質に対する錯形成の競合効果は、酸性環境に比べて小さくなると考えられる.

上記のような金属陽イオンによる競合効果に関する報告は限られており、今後さらなる研究の蓄積が望まれる.

b. 陰イオン

地層処分環境では、セメント材料の溶解により pH が上昇し、 OH^- や CO_3^{2-} などの無機陰イオン濃度が増大する. 中性～アルカリ性領域では、放射性核種はこれら無機イオンと錯形成し、腐植物質との錯形成は抑制されると考えられていた [29]. しかしながら、腐植物質はこれら無機配位子を介して放射性核種と混合錯体を形成し、比較的高い pH でも腐植物質との錯体が主要溶存種になる可能性が明らかにされつつある [10]. Cm(OH)L(II) , $\text{Cm(OH)}_2\text{L(I)}$, $\text{Cm(CO}_3\text{)L(I)}$, $\text{UO}_2\text{(OH)L(I)}$ などは混合錯体の例である. ここで L は腐植配位子で、その表記法は電荷中和モデルに従った.

無機陰イオンに錯形成された放射性核種はイオン価数が減少し、他の DOM に対する腐植物質への錯形成選択性は小さくなる (2.2 節参照). 天然地下水中の Cl^- や SO_4^{2-} , PO_4^{3-} も競合無機配位子となるが、一般的に濃度が低く重要度は高くない.

混合錯体の実在とその安定度定数は、1990 年代以降に明らかにされ始めた. 例えば、 Cm(III) や Am(III) と腐植物質との混合錯体は、時間分解レーザー誘起蛍光スペクトルや、紫外・可視吸光スペクトルにより確認された [10, 93]. U(VI) や Th(IV) の混合錯体は、実験結果を合理的に説明する必要上、それらの存在が推定されている [11, 30, 94, 95]. Np(IV) や Np(V) , Pu(IV) , U(IV) と腐植物質の混合錯体の安定度定数は、 Th(IV) と腐植物質の混合錯体の安定度定数に基づいて推定されている [11].

(5) 温度

錯形成反応が吸熱反応 ($\Delta H > 0$) であれば、温度上昇に伴い錯形成能が高くなり、発熱反応 ($\Delta H < 0$) であればその逆になる. ここで ΔH は、錯形成反応に伴うエンタルピー変化である. NpO_2^+ や UO_2^{2+} に対するアルドリッチフミン酸 (A-HA) の ΔH は、それぞれ、 $-5 \sim -7$ および -23 kJ/mol [68, 96]と負の値を示し、温度の上昇に伴い A-HA との錯形成能が減少する. 一方、 Th(IV) と湖底堆積

物フミン酸 (L-HA) の錯形成に伴う ΔH は 38 kJ/mol [97] であり、温度の上昇に伴い錯形成能が増大する。また、L-HA と Am^{3+} の、フミン酸配位子濃度を一定とした安定度定数は、1 °C から 25 °C への増温に伴い 2 倍ほど大きくなる [98]。

ΔH が放射性核種により異なるメカニズムは、Bryan ら [96] により、錯形成反応に伴うエントロピー変化 (ΔS) と関連づけられている。錯形成反応の安定度定数 β と ΔH (J/mol) および ΔS (J/mol-K) の間には、 T (K) を絶対温度、 R (J/mol-K) を気体定数として、 $\beta = \exp((-\Delta H + T \Delta S)/(RT))$ の関係があり、 ΔH が小さく ΔS が大きいほど安定度定数が高くなる。 ΔH の高い Th(IV) などの安定度定数が大きい理由は、錯形成に伴う $T \Delta S$ が、 ΔH よりもさらに大きいことによる。このことは、 ΔH 上昇による錯形成能の低下よりも、 ΔS 上昇による錯形成能の増大の効果が全体として上回れば、 ΔH の高い錯形成反応が起こり得ることを示す [96]。

溶液中の金属イオンは、イオン半径などに依存して複数の水分子と錯体を形成し、そのいくつかが腐植物質との錯形成時に解離される。 ΔS は、その水分子数が多いほど高い値を持つ。上述の議論から、錯形成能の温度依存性は、放射性核種から解離される水分子数などに依存すると指摘される [96]。

放射性核種と腐植物質の錯形成能の、温度依存性に関する研究報告例は限られており、その詳細をさらに明らかにする必要がある。

(6) 酸化還元電位

ウラン、ネプツニウム、プルトニウムは地下水の酸化還元電位により、U(IV)・U(VI)、Np(IV)・Np(V)、Pu(III)・Pu(VI)・Pu(V)・Pu(IV) など酸化数が増える。同一の放射性核種でも酸化数が異なると、溶液中でのイオン価数が異なり、腐植物質に対する親和性が大きく変化する。

還元的な環境で安定な U(IV) や Np(IV)、Pu(IV) などは、実験的取扱いが困難であることから、これらのアナログ元素として、地表環境で安定な Th(IV) と腐植物質との安定度定数が検討されている [11, 95]。Reiller [11] は、Th(IV) と腐植物質との安定度定数および、U(IV) や Np(IV)、Pu(IV) に対する CO_3^{2-} と OH^- との安定度定数を参考に、Np, U および Pu の pH-Eh ダイアグラムを作成した (Fig. 3)。なお、総アクチノイド濃度は 10^{-10} M と低く設定され、多核水酸化物錯体によるコロイドの生成は考慮されていない。図から、酸化的環境において Pu では pH 5 以上、U で pH 7 以上、Np では pH 8 以上で CO_3^{2-} との錯体のみが卓越し、腐植物質との錯形成は抑制される。

一方、Eh が 0 未満の還元的環境では、溶液が弱アルカリ性でも、アクチノイドは OH^- や CO_3^{2-} を介して腐植物質と混合錯体を形成する。すなわち還元的環境では、比較的広範囲の pH 条件で、アクチノイドは腐植物質と錯形成することが示唆される。

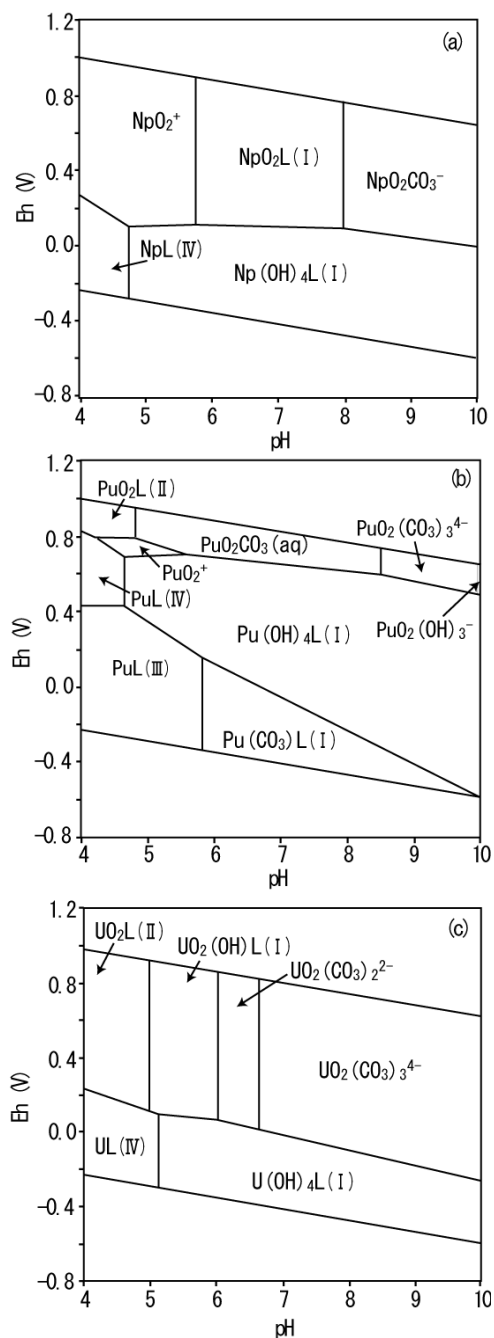


Fig. 3 pH-Eh diagram of (a) Np, (b) Pu and (c) U in the presence of 100 mg/l humic substances [11]

図中の L は腐植配位子を示し、Np(OH)L(I) などの (I) は、錯形成された腐植配位子の個数を示す (3.1.2 (3) 参照)。計算は金属元素濃度 10^{-10} M、総炭酸濃度 8.2×10^{-3} M、腐植物質のプロトン交換容量 5.4 mmol/g の条件で行われた。混合錯体の生成根拠は、3.3.1 (4) b. に記載した。

3.3.2 腐植物質の特徴

(1) プロトン交換容量 (CEC)

CEC の異なるフミン酸でも、同一の放射性核種に対する LC を考慮した安定度定数は、実験誤差範囲内で一致するか、対数スケールで 1 以内の変動幅にある (Table 3)。このことは、放射性核種に対するフミン酸の質的な親和性

は、CECに大きく依存しないことを示す。一方、放射性核種に対する量的な親和性は、CECの大きなフミン酸ほど大きくなる傾向がある。例えば Fig. 2 で、同一実験条件における同一放射性核種を比較すると、 NpO_2^+ を除き、CECの大きなフミン酸ほど放射性核種最大結合量も大きくなる。 NpO_2^+ の場合、CECの小さなアルドリッチフミン酸(A-HA)の方が、CECの大きなドイツのゴアレーベン地域の地下水フミン酸(Gor-HA)よりも、高い安定度定数を持つ (Table 3 参照)。このため、A-HAはCECで劣るにもかかわらず、放射性核種最大結合量が Gor-HA よりも高くなったと考えられる。

(2) 分子量

Shin ら [99]は、土壌由来のフルボ酸を、分子量 1000 ~ 4000 Da, 220~1000 Da および 220 Da 以下の3つのフラクションに分別し、 UO_2^{2+} との安定度定数 ($\log \beta$) をデータフィッティングにより見積もった。その結果、分子量の増大に伴い安定度定数が 4.10 から 5.33 と増加することを明らかにした。Rao と Choppin [68]は、 NpO_2^+ に対する、湖底堆積物起源のフミン酸およびアルドリッチフミン酸の α を考慮した安定度定数を調べ、分子量 300,000 Da 以上のフラクションの方が、分子量 50,000~100,000 Da のフラクションよりも、 $\log \beta$ として 0.1 ~ 0.2 程度大きいことを示した。Nagao ら [100,101]は、土壌や河川水および地下水由来の腐植物質に対し、Am や Pu はそれらの高分子分画へ選択的に錯形成することを明らかにした。Green ら [102]および Bartschat ら [103]は、陽イオンの高分子分画への選択的な錯形成は、腐植物質一分子あたりの負の電荷量が、高分子分画ほど大きいことによる静電的な効果と指摘した。これらの報告例は、いずれも腐植物質の高分子分画の方が、放射性核種に対する親和性の大きいことを示している。

一方、斉藤ら [75]は、3つに分子量分画されたアルドリッチフミン酸と UO_2^{2+} の LC を考慮した安定度定数は、それぞれ誤差範囲内で一致することを示した。Fukushima ら [104]は、和光純薬の試薬フミン酸と Cu(II) のデータフィッティングにより見積もった安定度定数は、分子量の大きなフラクションに対して、小さなフラクションの方が高くなることを示した。さらに、Li ら [105]は、フミン酸に対する U(IV) および U(VI) の量的な親和性は、pH 3 以下のとき、分子量の大きなフラクション (> 5.1 nm) で高く、pH が上昇すると、中間の分子量のフラクション (3.1~5.1 nm および 1.9~2.4 nm) で高くなると報告している。

放射性核種に対する腐植物質の量的および質的親和性の、腐植物質分子量依存性のメカニズムは必ずしも明らかでなく、その解明が望まれる。

(3) フミン酸とフルボ酸

Li ら [105]は、フルボ酸とフミン酸の U(IV) および U(VI) に対するデータフィッティングによる安定度定数を求め、U(IV) はフミン酸の方が、U(VI) はフルボ酸の方が数倍程度

大きいことを示した。また、Lamy ら [106]は、海底堆積物フミン酸とフルボ酸の、 UO_2^{2+} に対する α を考慮した安定度定数を調べ、フミン酸はフルボ酸よりも、値が2倍以内の範囲で上回る傾向のあることを示した。Moulin ら [70]は、花崗岩地下水中のフルボ酸と、アルドリッチフミン酸の Cm^{3+} に対する LC を考慮した安定度定数を調べ、フミン酸の方がフルボ酸よりも5倍程度大きいことを報告した。Lenhart ら [107]は、 UO_2^{2+} に対するスワニー川由来のフミン酸とフルボ酸の、腐植配位子濃度を一定とした安定度定数を調べ、値が数倍 ~ 10 倍程度フミン酸の方が大きいことを指摘した。Wall ら [108]は、 Am^{3+} に対する湖底堆積物フミン酸とスワニー川由来のフルボ酸の α を考慮した安定度定数を調べ、10~100 倍程度フミン酸の方が大きいことを報告した。さらに、同一実験条件における Cm^{3+} や U(IV) および U(VI) の、腐植物質に対する放射性核種最大結合量 (mol/g) は、フミン酸の方がフルボ酸よりも数倍 ~ 10 倍程度大きいことが示された [70, 105]。

これらの研究は、放射性核種に対する質的・量的な親和性が、一般的にフミン酸はフルボ酸を上回ることを示唆している。

3.4 地下水腐植物質と放射性核種の錯形成

3.4.1 他起源の腐植物質との比較

腐植物質のアクチノイドに対する錯形成能が、地下水由来の腐植物質と褐炭に起源を持つと推定されるアルドリッチフミン酸(A-HA) [109]とで比較されている。例えば Moulin ら [70]は、フランスの花崗岩を母岩とする地下水フルボ酸と A-HA の Cm^{3+} に対する錯形成能を調べ、A-HA の方が Cm^{3+} を単位重量あたりに 10~30 倍ほど多く結合し、LC を考慮した安定度定数も、A-HA の方が対数スケールで1ほど大きいことを示した。Marquardt [15]は、ドイツのゴアレーベン地域の地下水フミン酸(Gor-HA)と A-HA の、 NpO_2^+ に対する α を考慮した安定度定数を求めた。その結果、中性の pH 付近で両者ともにほぼ同様の値を示した。

Table 3 に示したように、 Am^{3+} に対する放射性核種最大結合量は Gor-HA が A-HA を上回るのに対し、LC を考慮した安定度定数は、誤差範囲内で一致する [72]。一方で、 NpO_2^+ に対する放射性核種最大結合量は Gor-HA と A-HA でほぼ同様であるのに対し、LC を考慮した安定度定数は、A-HA の方が有意に大きい [60, 61]。

上記 A-HA との比較では、放射性核種に対する質的および量的親和性の優劣について、地下水腐植物質に固有の特質は見出されない。しかしながら、これまで得られている知見から推定すると、研究の蓄積に伴い以下の2つの傾向が明らかにされる可能性がある；

(1) 地下水腐植物質はその他の起源の腐植物質に比べ、プロトン交換容量 (CEC) が若干小さい傾向がある [45-48]。プロトン交換サイトは放射性核種に対する錯形成サイト

として作用するため、地下水腐植物質の放射性核種に対する量的な親和性は、その他の起源の腐植物質よりも若干小さくすると予測される。このことは、フミン酸の Am^{3+} や UO_2^{2+} に対する放射性核種最大結合量が、フミン酸の起源によらず CEC と正の相関を持つ (Fig. 2) ことから示唆される。

(2)放射性核種の腐植物質に対する LC を考慮した安定度定数は、Table 3 に示したようにフミン酸の起源によらず誤差範囲内で一致するか、対数スケールで 1 以内の変動幅におさまる。したがって、フミン酸の放射性核種に対する質的な親和性は、地下水とその他の起源のフミン酸で大きく異ならないと考えられる。

3.4.2 アクチノイドの溶存形態

腐植物質の存在下で、地下水中の放射性核種の溶存形態を評価するためには、溶液の OH^- や CO_3^{2-} などの無機配位子濃度を考慮する必要がある。近年明らかにされつつある混合錯体の安定度定数により、地下水環境に対応した、放

射性核種溶存種の腐植物質濃度依存性を明らかにすることが可能になってきた。

以下に OH^- および CO_3^{2-} の存在を考慮し、淡水系および塩水系地下水における、アクチノイド溶存種の腐植物質濃度依存性について、混合錯体の安定度定数を含む既存の熱力学データ [10, 11, 30, 110, 111] を基に計算した結果について報告する。なお、総アクチノイド濃度は、多核水酸化物錯体によるコロイドの沈殿が生じないほど低い濃度 (10^{-10} M) に設定した。各反応の安定度定数は付録 2 にまとめた。

(1) 淡水系地下水

一般的な大気二酸化炭素分圧 ($10^{-3.5}$ atm) 下における、天然環境の pH 範囲 (pH 4~9) における、混合錯体を考慮した Cm(III), Th(IV), Np(V) および U(VI) の溶存種ダイアグラムを、腐植物質濃度が 0, 1, 10 mg/l の場合において、Fig. 4 に示す。

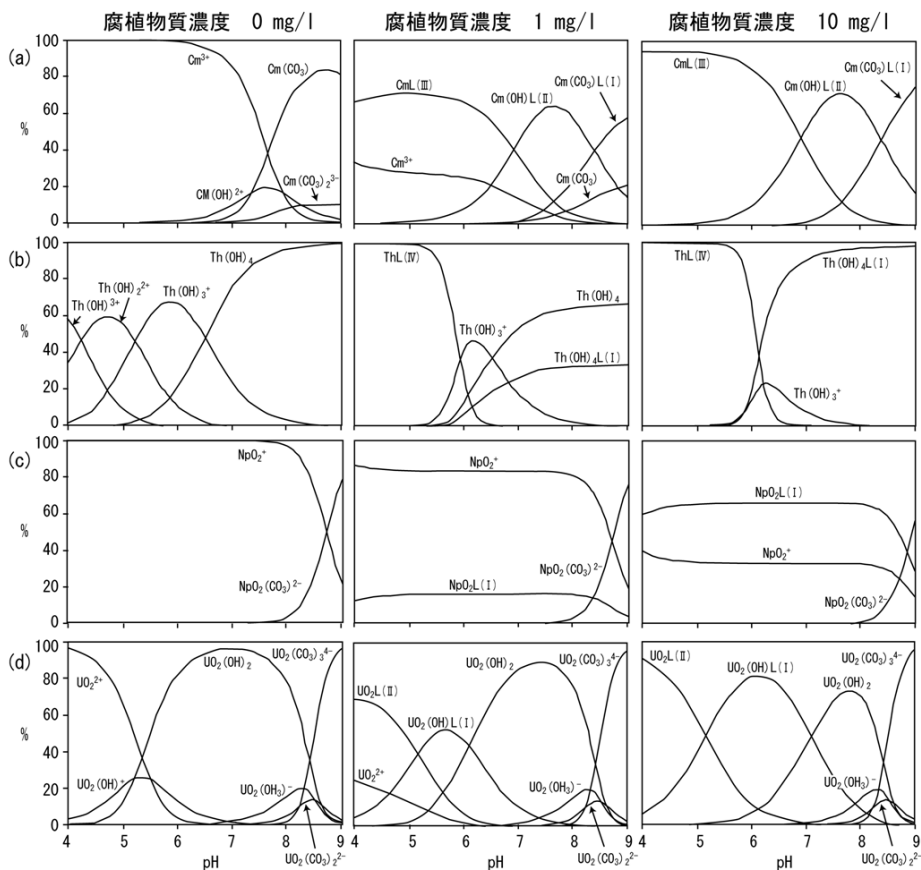


Fig. 4 Speciation diagram of (a)Cm(III), (b)Th(IV), (c)Np(V) and (d)U(VI) in the presence of 0, 1 and 10 mg/l humic substances under atmospheric CO_2 pressure ($10^{-3.5}$ atm)

上記計算に用いた平衡定数 (安定度定数) は、Panak ら [10], Langmuir [111], Zeh ら [30], Reiller [11] による。図中の L は腐植配位子を示し、腐植物質-放射性核種錯体の表記方法は電荷中和モデルにしたがった。pH < 6 では、最大結合割合 (LC) = $\alpha = 1/(103.5(\text{H}^+)+1)$ と近似し、pH ≥ 6 では LC=1 とした。総溶存放射性核種濃度は $L(z)_{\text{free}}$ 濃度よりも十分低い場合を想定し 10^{-10} M とした。プロトン交換容量を CEC であらわすと、腐植物質濃度 $[L(z)]_{\text{free}}$ ($z=1\sim 4$) は $[L(z)]_{\text{free}} = \{\text{腐植物質濃度 (g/l)} \times \text{CEC} (5 \times 10^{-6} \text{ M/g})\} / z$ とした。各系反応と安定度定数は付録 2 を参照のこと。

Cm(III)およびTh(IV)は、腐植物質濃度が0.1 mg/lの場合、腐植物質との錯体が20~40%を占め(図の掲載は省略)、1.0 mg/l以上になると、腐植物質との錯体が主要溶存種となるpH領域が認められる(Figs. 4a,b). Np(V)は、腐植物質濃度が1.0 mg/lのときに、腐植物質との錯体が中性領域で20%程度を占め、腐植物質濃度10 mg/lになると主要溶存種となる(Fig. 4c). U(VI)は、OH⁻やCO₃²⁻と親和性が大きく、pH 7以上では腐植物質濃度10 mg/lでも、これら競合無機配位子との錯体が卓越する(Fig. 4d).

(2) 塩水系地下水

塩水系の地下水はイオン強度が高く、腐植物質による放射性核種との結合量も抑制されると考えられる. 例えばイオン強度0.001 M(淡水系)から0.1 M(塩水系)の増大に伴い、Cm³⁺の腐植物質に対する最大結合量は、25%程度減少する[70]. 一方で、LCを考慮した安定度定数は、イオン強度の増減に伴い大きく変化しない[23, 60]ことから、塩水系における放射性核種溶存種のpH依存性は、腐植物質との錯体の構成割合がやや減少する他は、淡水系における溶存種のpH依存性と類似すると考えられる.

通常の地下水のDOM濃度は、およそ10 mg/l以下の範囲にあるが、石炭や褐炭などの埋没有機物に起源を持つDOM濃度は100 mg/l以上に達することもあり、しばしば塩濃度も高い[112]. 埋没有機物起源のDOMの大半は、フミン酸から構成される[112]ため、ここではアクチノイドの大半は、フミン酸と錯形成していると考えられる.

3.4.3 アクチノイドの溶解度

地下水中における放射性核種の溶解度は、放射性核種を構成元素とする固相の溶解度により制限される. OH⁻やCO₃²⁻、腐植物質などの、放射性核種と錯体を形成する配位子が溶液中に存在すると、それらとの錯形成により溶解

度が増大する. 溶解度を規定する固相を、結晶質で比較的単純な組成を持つAm(III)(OH)(CO₃)、U(IV)O₂、Np(V)₂O₅、U(VI)O₃(2H₂O)とし、アクチノイド溶解度の腐植物質濃度依存性を、pH 6,7 および 8、大気二酸化炭素分圧下(10^{-3.5} atm)において、混合錯体の安定度定数を含む既存の熱力学データ[10, 11, 30, 110, 111]により考察した(Table 4, 固相の溶解度積については附録2参照). なお、溶解度に規定された溶存アクチノイド濃度は低く、腐植物質の凝集は起こらないと仮定した.

酸化数IVのアクチノイドは、元々の溶解度が小さいため、腐植物質の存在により溶解度が著しく増大する. 例えば中性付近において、濃度0.1, 1, 10, 100 mg/lの腐植物質の存在により、U(IV)の溶解度は、それぞれ10⁴, 10⁵, 10⁶および10⁷倍に増大すると見積られる. 対照的に酸化数Vのアクチノイド(An)は、AnO₂⁺で示される1価の陽イオンとして存在し、元々の溶解度が大きい. このため、腐植物質濃度が0~100 mg/lに上昇しても、溶解度はほとんど変化しない.

腐植物質濃度が1, 10, 100 mg/lの場合、U(VI)の溶解度は、pH 6付近でそれぞれ2, 13 および 120 倍増大する.

これよりもアルカリ性環境になると、CO₃²⁻とU(VI)の錯形成が卓越し、腐植物質との錯形成が抑制されるため、溶解度増大の程度は、pH 6の場合と比べて小さくなる. 腐植物質濃度1, 10, 100 mg/lの場合、Am(III)の溶解度は、pH 8付近でそれぞれ5, 42 および 420 倍程度増大する. pH が8よりも小さいとAm(III)の元々の溶解度が大きく、またpH がこれよりも大きいと、上記U(VI)と同様の理由で、溶解度増大の程度はそれぞれpH 8の場合より低い.

以上のことから、腐植物質の存在によるアクチノイド溶解度の上昇は、中性付近で以下の順序になると考えられ

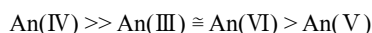
Table 4 Actinide solubility dependence on humic concentration at pH 6, 7 and 8, under atmospheric CO₂ pressure (10^{-3.5} atm).

腐植物質 濃度 (mg/l)	Am(III)			U(IV)			Np(V)			U(VI)		
	pH 6	pH 7	pH 8	pH 6	pH 7	pH 8	pH 6	pH 7	pH 8	pH 6	pH 7	pH 8
0	2.6×10 ⁻⁴	3.0×10 ⁻⁷	3.1×10 ⁻⁹	1.0×10 ⁻¹⁷	1.0×10 ⁻¹⁷	1.0×10 ⁻¹⁷	0.057	0.0056	5.7×10 ⁻⁴	1.7×10 ⁻⁶	1.5×10 ⁻⁶	2.5×10 ⁻⁶
0.1	2.7×10 ⁻⁴	4.1×10 ⁻⁷	4.3×10 ⁻⁹	1.3×10 ⁻¹³	1.3×10 ⁻¹³	1.3×10 ⁻¹³	0.057	0.0057	5.7×10 ⁻⁴	1.9×10 ⁻⁶	1.5×10 ⁻⁶	2.5×10 ⁻⁶
1	2.7×10 ⁻⁴	1.4×10 ⁻⁶	1.6×10 ⁻⁸	1.3×10 ⁻¹²	1.3×10 ⁻¹²	1.3×10 ⁻¹²	0.057	0.0057	5.7×10 ⁻⁴	3.8×10 ⁻⁶	1.6×10 ⁻⁶	2.5×10 ⁻⁶
10	3.1×10 ⁻⁴	1.2×10 ⁻⁵	1.3×10 ⁻⁷	1.3×10 ⁻¹¹	1.3×10 ⁻¹¹	1.3×10 ⁻¹¹	0.057	0.0057	6.2×10 ⁻⁴	2.2×10 ⁻⁵	3.3×10 ⁻⁶	2.6×10 ⁻⁶
100	7.1×10 ⁻⁴	1.2×10 ⁻⁴	1.3×10 ⁻⁶	1.3×10 ⁻¹⁰	1.3×10 ⁻¹⁰	1.3×10 ⁻¹⁰	0.057	0.0062	0.001	2.0×10 ⁻⁴	2.0×10 ⁻⁵	4.3×10 ⁻⁶

アクチノイドの溶解度はmol/lの単位で表示した.

Am(III)、U(IV)、Np(V)およびU(VI)の溶解度を規定する固相は、それぞれAmOH(CO₃)、UO₂、Np₂O₅およびUO₃(2H₂O)とした. 上記計算に用いた平衡定数(安定度定数)は、Panakら[10]、Drever[110]、Langmuir[111]、Zehら[30]、Reiller[11]による. An(III)と腐植物質の安定度定数は、さらに詳細に明らかにされているCm(III)と腐植物質の安定度定数[10]を代わりに用いた. 計算に用いた素反応と安定度定数は付録2を参照のこと.

る；



ここで An はアクチノイドを示し、括弧内の数字は An の酸化数を示す。

地下の還元的環境では、Pu や U, Np などが酸化数IVの状態が存在し、腐植物質の存在により溶解度が著しく増大する可能性が高い。

Np(V)は、天然環境でより複雑な組成を持つ鉱物が溶解度を規定し、見積もられた溶解度よりも低い可能性がある [111]。一方で、非晶質酸化物や非晶質水酸化物が溶解度を規定する場合、とくに An(IV)の溶解度は飛躍的に大きくなり、腐植物質が存在しなくとも $10^{-6} \sim 10^{-5}$ M 程度に達すると考えられる [32, 111]。

3.4.4 アクチノイドの移行挙動に与える影響

天然地下水中で、とくにイオン価数+3 以上のアクチノイド濃度は、DOM 濃度と高い正の相関があり [12, 113, 114], Fig. 4 で示されるように腐植物質に伴われて存在すると考えられる。溶液中で腐植物質はコロイドを形成し [62], 腐植物質と錯形成されたアクチノイドは“擬似コロイド” [14, 114, 115]に分類される。溶解度が低く、地層構成物質などへの吸着性の大きい金属元素は、擬似コロイド化することにより移行量が増大する [114-121]。例えば、花崗岩亀裂を通過する中性地下水中の、有機物を主成分とする天然コロイドの有無は、亀裂からの Am(III)溶出の有無に対応する [118]。また、中性地下水を通水媒体とした珪砂充填カラム中で、Am や Eu, U, Np, Pa は、腐植物質の存在により移行が促進される [114, 119-121]。非平衡系における、擬似コロイド中のアクチノイド濃度は、アクチノイドの吸着・解離反応速度論に支配される。例えば、アクチノイド濃度の低い通水媒体により、擬似コロイドが珪砂充填カラム中を運搬されるとき、流速が遅いほど、カラム溶出口における擬似コロイド中のアクチノイド濃度が小さくなる [113, 119, 120]。運搬時間の経過に伴い、アクチノイドは擬似コロイドから解離して液相に移動し、鉱物粒子表面などへ再吸着されることを示す [119, 120]。

アクチノイドの固相への吸着挙動に対し、腐植物質の存在は大きな影響を与えることが明らかにされてきた [17-19, 122-133]。腐植物質の固相への吸着メカニズムは、疎水性相互作用や静電相互作用、配位子交換反応などに分類される。疎水性相互作用は、水分子相互の高い親和性により、疎水性物質が水相から排除され、疎水性物質が互いに集合する現象を示す [134]。腐植物質は、DOM の中で比較的疎水性に富み、疎水性の固相に対して、本メカニズムで吸着する可能性がある [127, 131, 135-137]。静電相互作用とは、溶液中で電荷を帯びた物質同士が電気的な引力、もしくは斥力を受ける現象をいう。腐植物質は、カルボキシル基のプロトン解離により負に帯電し、正に帯電した固

相と電気的に引き合うと考えられる [17-19, 126, 129, 131, 135, 137]。配位子交換反応とは、物質に付随する配位子 (の一部) が、別の配位子 (の一部) と交換される反応をいう。腐植物質は、そのカルボキシル基と、固相表面の水酸基との配位子交換反応で、固相表面に吸着する可能性がある [127, 129, 131, 135-137]。

pH 3~4 以上になると、カルボキシル基のプロトン解離により [138], 腐植物質は陰イオン化して親水性が増大し、疎水性相互作用が小さくなる。配位子交換反応では、カルボキシル基のプロトン解離が顕著になる pH 3~4 前後 [138]で、固相への吸着量が最大になり、それよりも高 pH で吸着量が減少する [127, 129, 135]。酸化物や水酸化物、カオリナイトなどの荷電特性は、原子の同形置換に由来する永久電荷が小さいため、固相表面水酸基の解離平衡に由来する、pH 変異電荷に支配される [111]。それら固相は、pH の上昇により負に帯電し、同じく負に帯電した腐植物質との、静電的な斥力が大きくなる [17, 19, 129, 131]。固相に吸着された腐植分子は、それらの陰イオン化が進行する pH3~4 以上になると、隣接する腐植分子同士の静電的な相互反発力が強くなり、液相へ分配されやすくなる [139, 140]。

これらのメカニズムから、腐植物質は低 pH 環境で固相に吸着されやすく、中性からアルカリ性にかけて、次第に液相に分配されやすくなる。固液両相に分配された腐植物質との錯形成により、腐植物質と親和性の大きなアクチノイドほど、低 pH 環境で固相への吸着量が増加し、高 pH 環境で吸着量が小さくなる。例えば Reiller ら [129]は、赤鉄鉱に対する Th(IV)の吸着量が、腐植物質の存在により pH 3 以上で減少し始め、中性付近で 70 %以上減少することを確認した。同様に、U(VI)や Am(III), Cm(III)はおおよそ pH 4~6 [17, 18, 123-128, 131], Np(V)はおおよそ pH 8 以上 [19, 125]で、腐植物質の存在による固相吸着量の減少が認められている。これらのことから、中性地下水中の腐植物質は、酸化数Vの Np(V)などを除き、アクチノイドの地層構成物質に対する吸着を抑制する可能性が高い。

圧縮ベントナイト間隙などの狭隘な経路を地下水が通るとき、コロイドは物理的な濾過作用を受けると予測される [14, 21]。実際に圧縮珪砂や圧縮珪砂・ベントナイト混合試料中で、フミン酸やフルボ酸は濾過作用を受けることが報告されている [20, 22]。一方で、フミン酸は 1.5 g/cm^3 の圧縮ベントナイト中を透過するとの報告もあり [141]、擬似コロイドに働く濾過作用の程度について、さらなる研究が望まれている [141]。3 価のアクチノイドや Al^{3+} , Fe^{3+} は、 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ M 以上 [90, 91], Ca^{2+} はおおよそ 10^{-3} M 以上 [142]で腐植物質を凝集させる働きがある。アクチノイド以外の金属イオン濃度の上昇により腐植物質が凝集された場合にも、凝集物中に溶液中のアクチノイドが取り込まれる [90, 142]。それら凝集物は、コロイド分画よりも大きなサイズ(> $0.45 \mu\text{m}$) [62]になり、物理的障害による

移行の遅延をさらに大きく受ける。

上記から、中性地下水中の腐植物質は、アクチノイドの溶解度上昇（擬似コロイド化）と、これに伴う地層構成物質への吸着抑制などの現象を招き、とくに溶解度が元来低く、固相に対する親和性の大きいアクチノイドの移行を促進させる可能性がある。一方で、アクチノイドの固相への吸着挙動は、上述のように吸着体の種類やその荷電特性 [125, 143], pH に依存するほか、腐植物質濃度 [131] やイオン強度 [18] などにも依存する。したがって、アクチノイドの移行挙動に与える腐植物質の影響を詳細に評価するためには、アクチノイドや溶液条件、固相の種類などの違いに応じた検討が求められる。

4 まとめと今後の課題

本総説では、地下水中の DOM がアクチノイドの移行挙動に与える影響について、放射性廃棄物の地層処分に関する「わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術信頼性—地層処分研究開発第 2 次取りまとめ」[144]以降明らかにされた知見を中心に解説した。それらを以下に要約する。

天然水中の DOM は、構成割合の高い順に、腐植物質、糖類、カルボン酸、アミノ酸、炭化水素から成る [62]。放射性核種との結合サイト（カルボキシル基）を持つ腐植物質、カルボン酸およびアミノ酸の中で、腐植物質はとくにアクチノイドとの錯形成能が大きく、その移行挙動に最も大きな影響を及ぼす。

電荷中和モデルの LC 法により、腐植物質とアクチノイドの親和性を“質的な親和性”と“量的な親和性”の 2 つに区分した。腐植物質に対する質的な親和性は、とくにイオン価数の高いアクチノイドに対して大きくなること示された。一方、量的な親和性は、腐植物質の陽イオン交換容量と正の相関を持つ傾向が確認された。地下水腐植物質のアクチノイドとの錯形成能の特質を検討し、他起源の腐植物質に比べ質的な親和性は同様であるのに対し、量的な親和性はやや劣ると考えられた。

1990 年代以降明らかにされつつある混合錯体の安定度定数により、アクチノイドの溶存種や溶解度の腐植物質濃度依存性が、高範囲の pH 環境で評価できるようになってきた。これにより、中性地下水中における 1 mg/l 程度の腐植物質でも、とくに酸化数 IV のアクチノイドは、溶解度が著しく上昇される可能性が示された。腐植物質は地下水中でアクチノイドの擬似コロイド化と、これに伴う岩石表面への吸着抑制などの現象を招き、放射性核種の移行を促進させる側に働く可能性が認められた。

一方、地下水の狭隘な移行経路の通過に伴う、擬似コロイド化された放射性核種の濾過作用について、研究者の間で意見が分かれている [141]。腐植物質が高塩濃度により凝集する溶液条件や、その腐植物質濃度依存性などについても未解明な部分が多い。腐植物質に対する錯形成の、陽

イオンによる競合効果に着目した報告例は少ない。地温勾配による地下高温環境における、腐植物質と放射性核種の錯形成能について、ほとんど明らかにされていない。擬似コロイド化された放射性核種の地下水中の移行量は、腐植物質からの脱離速度と土壌・岩石表面への再吸着速度に依存するが、これらに関する研究も限られている [145, 146]。地下水から採取された腐植物質と放射性核種との錯形成に関する研究は、ドイツのゴアレーベン地域の地下水の、埋没有機物に起源を持つフミン酸を用いた報告例以外は多くない。土壌有機物由来の地下水 DOM は、フミン酸よりもフルボ酸の構成割合が大きい [62] ため、今後は地下水フルボ酸についても、上記のような未解明の分野で研究を蓄積する必要がある。

謝辞

本研究は原子力安全・保安院「平成 20 年度地層処分における地質情報データの整備」として実施したものに、溶存有機物の核種移行への影響に関する論文調査の成果を加えたものである。

参考文献

- [1] Boulton, K.A., Cowper, M.M., Heath, T.G., Sato, H., Shibutani, T., Yui, M.: Towards an understanding of the sorption of U(VI) and Se(IV) on sodium bentonite. *J. Contam. Hydrol.* **35**, 141-150 (1998).
- [2] Geckeis, H., Klenze, R., Kim, J.I.: Solid-water interface reactions of actinides and homologues: sorption onto mineral surfaces. *Radiochim. Acta* **87**, 13-21 (1999).
- [3] Nagasaki, S., Tanaka, S., Suzuki, A.: Sorption of neptunium on bentonite and its migration in geosphere. *Colloids Surf. A* **155**, 137-143 (1999).
- [4] Catalano, J.G., Brown, G.E.: Uranyl adsorption onto montmorillonite: Evaluation of binding sites and carbonate complexation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 2995-3005 (2005).
- [5] Bradbury, M.H., Baeyens, B.: Sorption modeling on illite. Part II: Actinide sorption and linear free energy relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 1004-1013 (2009).
- [6] Choppin, G.R.: Humics and radionuclide migration. *Radiochim. Acta* **44/45**, 23-28 (1988).
- [7] Maes, A., Brabandere, J., Cremers, A.: Complexation of Eu³⁺ and Am³⁺ with humic substances. *Radiochim. Acta* **52/53**, 41-47 (1991).
- [8] Moulin, V., Tits, J., Ouzounian, G.: Actinide speciation in the presence of humic substances in natural water conditions. *Radiochim. Acta* **58/59**, 179-190 (1992).
- [9] Kim, J.I., Czerwinski, K.R.: Complexation of metal ions with humic acids: metal ion charge neutralization model. *Radiochim. Acta* **73**, 5-10 (1996).
- [10] Panak, P., Klenze, R., Kim, J.I.: A study of ternary

- complexes of Cm(III) with humic acid and hydroxide or carbonate in natural pH range by time-resolved laser fluorescence spectroscopy. *Radiochim. Acta* **74**, 141-146 (1996).
- [11] Reiller, P.: Prognosticating the humic complexation for redox sensitive actinides through analogy, using the charge neutralization model. *Radiochim. Acta* **93**, 43-55 (2005).
- [12] Kim, J.I., Zeh, P., Delakowitz, B.: Chemical interactions of actinides ions with groundwater colloids in Gorleben Aquifer System. *Radiochim. Acta* **58/59**, 147-154 (1992).
- [13] Artinger, R., Buckau, G., Zeh, P., Geraedts, K., Vancluysen, J., Maes, A., Kim, J.I.: Humic colloid mediated transport of tetravalent actinides and technetium. *Radiochim. Acta* **91**, 743-750 (2003).
- [14] 黒澤進, 上田真三, 久野義夫, 油井三和, 長崎晋也 : 放射性廃棄物地層処分核種移行評価におけるコロイドの影響. 原子力バックエンド研究 **8**, 195-203 (2002).
- [15] Marquardt, C., Herrmann, G., Trautmann, N.: Complexation of neptunium(V) with humic acids at very low metal concentrations. *Radiochim. Acta* **73**, 119-125 (1996).
- [16] Takahashi, Y., Minami, Y., Ambe, S., Makide, Y., Ambe, F.: Comparison of adsorption behavior of multiple inorganic ions on kaolinite and silica in the presence of humic acid using multitracer technique. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 815-836 (1999).
- [17] Samadfam, M., Jintoku, T., Sato, S., Ohashi, H., Mitsugashira, T., Hara, M., Suzuki, Y.: Effects of humic acid on the sorption of Am(III) and Cm(III) on kaolinite. *Radiochim. Acta* **88**, 717-721 (2000).
- [18] Pathak, P.N., Choppin, G.R.: Sorption of Am³⁺ cations on suspended silicate: effects of pH, ionic strength, complexing anions, humic acid and metal ions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **274**, 517-523 (2007).
- [19] Niitsu, Y., Sato, S., Ohashi, H., Sakamoto, Y., Nagao, S., Ohnuki, T., Muraoka, S.: Effects of humic acid on the sorption of neptunium(V) on kaolinite. *J. Nucl. Mater.* **248**, 328-332 (1997).
- [20] 長崎晋也 : フィルトレーション効果を考慮した珪砂充填カラム内におけるフミン酸の移動現象. 原子力バックエンド研究 **9**, 15-20 (2002).
- [21] 向井雅之, 田中忠夫, 湯川和彦, Suryantoro : 放射性核種の地層中移行におけるコロイド影響評価手法に関する研究—コロイドの多孔質媒体中移行モデルの実験による評価—. 原子力バックエンド研究 **12**, 41-52 (2006).
- [22] Yamaguchi, T., Nakayama, S., Nagao, S., Kizaki, M.: Diffusive transport of neptunium and plutonium through compacted sand-bentonite mixtures under anaerobic conditions. *Radiochim. Acta* **95**, 115-125 (2007).
- [23] Kim, J.I., Buckau, G., Klenze, R.: Complexation of americium(III) with humic acid. *Radiochim. Acta* **48**, 135-143 (1989).
- [24] Czerwinski, K.R., Buckau, G., Scherbaum, F., Kim, J.I.: Complexation of uranyl ion with aquatic humic acid. *Radiochim. Acta* **65**, 111-119 (1994).
- [25] Sato, T., Okada, T., Iida, Y., Yamaguchi, T., Nakayama, S.: Observation of pore generation due to interaction between bentonite and high pH solution. *Clay Science for Engineering* (Adachi, K., Fukue, M. ed.), Balkema, Rotterdam, pp. 593-598 (2001).
- [26] 黒澤進, 柴田雅博, 上田真三, 市毛悟, 林賢一, 油井三和 : 高アルカリ条件でのベントナイトの変質とコロイドろ過効果に及ぼす影響. 日本原子力学会論文誌 **1**, 244-249 (2002).
- [27] Allard, B., Olofsson, U., Torstenfelt, B.: Environmental actinide chemistry. *Inorg. Chim. Acta* **94**, 205-221 (1984).
- [28] Choppin, G.R.: Actinide science: fundamental and environmental aspects. *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **6**, 1-5 (2005).
- [29] Wimmer, H., Kim, J.I., Klenze, R.: A direct speciation of Cm(III) in natural aquatic systems by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). *Radiochim. Acta* **58/59**, 165-171 (1992).
- [30] Zeh, P., Czerwinski, K.R., Kim, J.I.: Speciation of uranium in Gorleben groundwaters. *Radiochim. Acta* **76**, 37-44 (1997).
- [31] Brown, P.L.: Prediction of formation constants for actinide complexes in solution. *Talanta* **36**, 351-355 (1989).
- [32] Runde, W.: The chemical interactions of actinides in the environment. *Los Alamos Science* **26**, 392-411 (2000).
- [33] Bentouhami, E., Bouet, G.M., Meullemeestre, J., Vierling, F., Khan, M.A.: Physicochemical study of hydrolysis of rare-earth elements (III) and thorium (IV). *C. R. Chimie* **7**, 537-545 (2004).
- [34] Moriyama, H., Sasaki, T., Kobayashi, T., Takagi, I.: Systematics of polymeric hydrolysis constants of actinide ions. *J. Alloy Compd.* **408-412**, 1302-1306 (2006).
- [35] Hogfeldt, E.: Stability constants of metal-ion complexes Part B: Organic ligand. Oxford, New York (1979).
- [36] Schwab, A.P., Zhu, D.S., Banks, M.K.: Influence of organic acids on the transport of heavy metals in soil. *Chemosphere* **72**, 986-994 (2008).
- [37] Wood, S.A.: The aqueous geochemistry of the rare-earth elements: Critical stability constants for complexes with simple carboxylic acids at 25 °C and 1 bar and their application to nuclear waste management. *Engin. Geol.* **34**, 229-259 (1993).
- [38] 上野影平 : 入門キレート化学, 南江堂, 東京, pp 113-115 (1988).
- [39] Aiken, G.R., McKnight, D.M., Thorn, K.A., Thurman, E.M.: Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins. *Org. Geochem.* **18**, 567-573 (1992).
- [40] Alberts, J.J., Filip, Z., Hertkorn, N.: Fluvic and humic

- acid isolated from ground water: Compositional characteristics and cation binding. *J. Contam. Hydrol.* **11**, 317-330 (1992).
- [41] Grøn, C., Wassenaar, L., Krog, M.: Organic and structures of groundwater humic substances from three Danish aquifers. *Environ. Int.* **22**, 519-534 (1996).
- [42] Leenheer, J.A., Wilson, M.A., Malcolm, R.L.: Presence and potential significance of aromatic-ketone groups in aquatic humic substances. *Org. Geochem.* **11**, 273-280 (1987).
- [43] Thomsen, M., Lassen, P., Dobel, S., Hansen, P.E., Carlsen, L., Mogensen, B.B.: Characterization of humic materials of different origin: A multivariate approach for quantifying the latent properties of dissolved organic matter. *Chemosphere* **49**, 1327-1337 (2002).
- [44] Mao, J., Cory, R.M., McKnight, D.M., Schmidt-Rohr, K.: Characterization of a nitrogen-rich fulvic acid and its precursor algae from solid state NMR. *Org. Geochem.* **38**, 1277-1292 (2007).
- [45] Pettersson, C., Arsenie, I., Ephraim, J., Boren, H., Allard, B.: Properties of fulvic acids from deep groundwaters. *Sci. Total Environ.* **81/82**, 287-296 (1989).
- [46] Lobartini, J.C., Tan, K.H., Asmussen, L.E., Leonard, R.A., Himmelsbach, D., Gingle, A.R.: Chemical and spectral differences in humic matter from swamps, streams and soils in the southern United States. *Geoderma* **49**, 241-254 (1991).
- [47] Thorn, K.A., Arteburn, J.B., Miklta, M.A.: ^{15}N and ^{13}C NMR investigation of hydroxylamine-derivatized humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 107-116 (1992).
- [48] Watt, B.E., Malcolm, R.L., Hayes, M.H.B., Clark, N.W.E., Chipman, J.K.: Chemistry and potential mutagenicity of humic substances in waters from different watersheds in Britain and Ireland. *Water Res.* **30**, 1502-1516 (1996).
- [49] Tipping, E.: *Cation binding by humic substances*, Cambridge University Press, New York (2002).
- [50] 日本腐植物質学会 監修：腐植物質分析ハンドブック，三恵社，名古屋，pp. 8-18 (2007).
- [51] Schnitzer, M., Khan, S.U.: *Humic substances in the environment*, Marcel Dekker, INC. New York (1972).
- [52] Chin, Yu-P., Aiken, G., O'Loughlin E.: Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1853-1858 (1994).
- [53] Plechanov, N.: Studies of molecular weight distributions of fulvic and humic acids by gel permeation chromatography. Examination of the solute molecular composition using RI, UV, fluorescence and weight measurement as detection techniques. *Org. Geochem.* **5**, 143-149 (1983).
- [54] Aiken, G.R., Malcolm, R.L.: Molecular weight of aquatic fulvic acids by vapor pressure osmometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2177-2184 (1987).
- [55] Chin, Yu-P., Gschwend, P.M.: The abundance, distribution, and configuration of porewater organic colloids in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1309-1317 (1991).
- [56] Peuravuori, J., Pihlaja, K.: Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Anal. Chim. Acta* **337**, 133-149 (1997).
- [57] Peuravuori, J., Pihlaja, K.: Multimethod characterization of lake aquatic humic matter isolated with sorbing solid and tangential membrane filtration. *Anal. Chim. Acta* **364**, 203-221 (1998).
- [58] Cabaniss, S.E., Zhou, Q., Maurice, P.A., Chin, Y-P., Aiken, G.R.: A log-normal distribution model for the molecular weight of aquatic fulvic acids. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1103-1109 (2000).
- [59] Thang, N.M., Geckeis, H., Kim, J.I., Beck, H.P.: Application of the flow field flow fractionation (FFFF) to the characterization of aquatic humic colloids: Evaluation and optimization of the method. *Colloids Surf. A* **181**, 289-301 (2001).
- [60] Montavon, G., Mansel, A., Seibert, A., Keller, H., Kratz, J.V., Trautmann, N.: Complexation studies of UO_2^{2+} with humic acid at low metal ion concentrations by indirect speciation method. *Radiochim. Acta* **88**, 17-24 (2000).
- [61] Kim, J.I., Sekine, T.: Complexation of neptunium(V) with humic acid. *Radiochim. Acta* **55**, 187-192 (1991).
- [62] Thurman, E.M.: *Organic geochemistry of natural waters*, Kluwer Academic Publishers, Hingham, MA, USA (1985).
- [63] 菅野卓治：フミン物質の性質と核種移行への影響。放射性廃棄物研究 **1**, 131-162 (1995)。
- [64] Higgs, J.J., Kinniburgh, D., Smith, B., Tipping, E.: Complex of Co^{2+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+} , and Ca^{2+} by humic substances in groundwaters. *Radiochim. Acta* **61**, 91-103 (1993).
- [65] Glaus, M.A., Hummel, W., Van Loon, L.R.: Trace metal-humate interactions. I. Experimental determination of conditional stability constants. *Appl. Geochem.* **15**, 953-973 (2000).
- [66] Van Loon, L.R., Granacher, S., Harduf, H.: Equilibrium dialysis-ligand exchange: A novel method for determining conditional stability constants of radionuclide-humic acid complexes. *Anal. Chim. Acta* **268**, 235-246 (1992).
- [67] Glaus, M.A., Hummel, W., Van Loon, L.R.: Equilibrium dialysis-ligand exchange: adaptation of the method for determination of conditional stability constants of radionuclide-fulvic acid complexes. *Anal. Chim. Acta* **303**, 321-331 (1995).
- [68] Rao, L., Choppin, G.R.: Thermodynamic study of the complexation of neptunium(V) with humic acids. *Radiochim. Acta* **69**, 87-95 (1995).
- [69] Tochiyama, O., Yoshino, H., Kubota, T., Sato, M., Tanaka, K., Niibori, Y., Mitsugashira, T.: Complex formation of Np(V) with humic acids and polyacrylic acid. *Radiochim. Acta* **88**, 547-552 (2000).
- [70] Moulin, C., Decambox, P., Mauchien, P., Moulin, V.,

- Theyssier, M.: On the use of laser-induced time-resolved spectrofluorometry for interaction studies between organic matter and actinides. *Radiochim. Acta* **52/53**, 119-125 (1991).
- [71] Moulin, V., Tits, J., Moulin, C., Decambox, P., Mauchien, P., Ruty, O.: Complexation behavior of humic substances towards actinides and lanthanides by time-resolved laser-induced spectrofluorometry. *Radiochim. Acta* **58/59**, 121-128 (1992).
- [72] Kim, J.I., Rhee, D.S., Buckau, G.: Complexation of Am(III) with humic acids of different origin. *Radiochim. Acta* **52/53**, 49-55 (1991).
- [73] Kim, J.I., Wimmer, H., Klenze, R.: A study of Curium(III) humate complexation by time resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS). *Radiochim. Acta* **54**, 35-41 (1991).
- [74] Pompe, S., Brachmann, A., Bubner, M., Geipel, G., Heise, K.H., Bernhard, G., Nitsche, H.: Determination and comparison of uranyl complexation constants with natural and model humic acids. *Radiochim. Acta* **82**, 89-95 (1998).
- [75] 斉藤拓巳, 長崎晋也, 田中知: 限外ろ過法による UO_2^{2+} - フミン酸錯体形成の評価: 分子量・構造不均一性の効果, 原子力バックエンド研究 **9**, 5-14 (2002).
- [76] 斉藤拓巳, 長崎晋也, 田中知: 腐植物質への金属イオン結合挙動のモデル化: 離散的および連続的親和定数分布モデルの比較, 日本原子力学会論文誌 **3**, 215-232 (2004).
- [77] Tipping, E.: Humic ion-binding model VI: An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquat. Geochem.* **4**, 3-48 (1998).
- [78] Kinniburgh, D.G., van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., Borkovec, M., Benedetti, M.F., Avena, M.J.: Ion binding to natural organic matter: Competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids Surf. A* **151**, 147-166 (1999).
- [79] Benedetti, M.F., Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K.: Metal ion binding to humic substances: Application of the non-ideal competitive adsorption model. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 446-457 (1995).
- [80] Benedetti, M.F., van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., Kinniburgh, D.G., Goody, D.C., Milne, C.J.: Metal ion binding by natural organic matter: From the model to the field. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2503-2513 (1996).
- [81] van Riemsdijk, W.H., de Wit, J.C.M., Mous, S.L.J., Koopal, L.K., Kinniburgh, D.G.: An analytical isotherm equation (CONICA) for nonideal mono- and bidentate competitive ion adsorption to heterogeneous surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **183**, 35-50 (1996).
- [82] Kinniburgh, D.G., Milne, C.J., Benedetti, M.F., Pinheiro, J.P., Filius, J., Koopal, J.K., van Riemsdijk, W.H.: Metal ion binding by humic acid: Application of the NICA-Donnan Model. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1687-1698 (1996).
- [83] Koopal, L.K., van Riemsdijk, W.H., Kinniburgh, D.G.: Humic matter and contaminants. General aspects and modeling metal ion binding. *Pure Appl Chem.* **73**, 2005-2016 (2001).
- [84] Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., Tipping, E.: Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 2049-2059 (2001).
- [85] Pompe, S., Schmeide, K., Bubner, M., Geipel, G., Heise, K.H., Bernhard, G., Nitsche, H.: Investigation of humic acid complexation behavior with uranyl ions using modified synthetic and natural humic acids. *Radiochim. Acta* **88**, 553-558 (2000).
- [86] Choppin, G.R., Stout, B.A.: Actinide behavior in natural waters. *Sci. Total Environ.* **83**, 203-216 (1989).
- [87] Czerwinski, K.R., Kim, J.I., Rhee, D.S., Buckau, G.: Complexation of trivalent actinide ions (Am^{3+} , Cm^{3+}) with humic acid. *Radiochim. Acta* **72**, 179-187 (1996).
- [88] Marang, L., Reiller, P.E., Einder, S., Kumke, M.U., Benedetti, M.F.: Combining spectroscopic and potentiometric approaches to characterize competitive binding to humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 5094-5098 (2008).
- [89] Marang, L., Einder, S., Kumke, M.U., Benedetti, M.F., Reiller, P.E.: Spectroscopic characterization of the competitive binding of Eu(III), Ca(II), and Cu(II) to a sedimentary originated humic acid. *Chem. Geol.* **264**, 154-161 (2009).
- [90] Hancock, R.D., Marsicano, F.: Parametric correlation of formation constants in aqueous solution. 2. Ligands with larger donor atoms. *Inorg. Chem.* **19**, 2709-2714 (1980).
- [91] Lippold, H., Mansel, A., Kupsch, H.: Influence of trivalent electrolytes on the humic colloid-borne transport of contaminant metals: competition and flocculation effects. *J. Contam. Hydrol.* **76**, 337-352 (2005).
- [92] Lippold, H., Evans, N.D.M., Warwick, P., Kupsch, H.: Competitive effect of iron(III) on metal complexation by humic substances: Characterization of ageing processes. *Chemosphere* **67**, 1050-1056 (2007).
- [93] Morgenstern, M., Klenze, R., Kim, J.I.: The formation of mixed-hydroxo complexes of Cm(III) and Am(III) with humic acid in the neutral pH range. *Radiochim. Acta* **88**, 7-16 (2000).
- [94] Sachs, S., Brendler, V., Geipel, G.: Uranium(VI) complexation by humic acid under neutral pH conditions studied by laser-induced fluorescence spectroscopy. *Radiochim. Acta* **95**, 103-110 (2007).
- [95] Reiller, P.E., Evans, N.D.M., Szabó, G.: Complexation parameters for the actinides(IV)-humic acid system: a search for consistency and application to laboratory and field observations. *Radiochim. Acta* **96**, 345-358 (2008).
- [96] Bryan, N.D., Jones, D.M., Appleton, M., Livens, F.R., Jones, M.N., Warwick, P., King, S., Hall, A.: A physicochemical model of metal-humate interactions.

- Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 1291-1300 (2000).
- [97] Nash, K.L., Choppin, G.R.: Interaction of humic and fulvic acids with Th(IV). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 1045-1050 (1980).
- [98] Bertha, E.L., Choppin, G.R.: Interaction of humic and fulvic acids with Eu(III) and Am(III). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 655-658 (1978).
- [99] Shin, H.-S., Hong, K.-H., Lee, M.-H., Cho, Y.-H., Lee, C.-W.: Fluorescence quenching of three molecular weight fractions of a soil fulvic acid by $\text{UO}_2(\text{II})$. *Talanta* **53**, 791-799 (2001).
- [100] Nagao, S., Aoyama, M., Watanabe, A., Tanaka, T.: Complexation of Am with size-fractionated soil humic acids. *Colloids Surf. A* **347**, 239-244 (2009).
- [101] Nagao, S., Sakamoto, Y., Tanaka, T., Rao, R.R.: Molecular size distribution of Pu in the presence of humic substances in river and groundwaters. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **273**, 135-139 (2007).
- [102] Green, S.A., Morel, F.F.M., Blough, N.V.: Investigation of the electrostatic properties of humic substance by fluorescence quenching. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 294-302 (1992).
- [103] Bartschat, B.M., Cabaniss, S.E., Morel, F.M.M.: Oligoelectrolyte model for cation binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 284-294 (1992).
- [104] Fukushima, M., Shunitz, T., Nakamura, H., Ito, S., Haraguchi, K., Ogata, T.: Copper(II) binding abilities of molecular weight fractionated humic acids and their mixtures. *Anal. Chim. Acta* **322**, 173-185 (1996).
- [105] Li, W.C., Victor, D.M., Chakrabarti, C.L.: Effect of pH and uranium concentration on interaction of uranium(VI) and uranium(IV) with organic ligands in aqueous solution. *Anal. Chem.* **52**, 520-523 (1980).
- [106] Lamy, M.C., Adrian, P., Berthelin, J., Rouiller, J.: Comparison of binding abilities of fulvic and humic acids extracted from recent marine sediments with UO_2^{2+} . *Org. Geochem.* **9**, 285-292 (1986).
- [107] Lenhart, J.J., Cabaniss, S.E., MacCarthy, R., Honeyman, B.D.: Uranium(VI) complexation with humic and fulvic acids. *Radiochim. Acta* **88**, 345-353 (2000).
- [108] Wall, N.A., Borkowski, M., Chen, J-F., Choppin, G.R.: Complexation of americium with humic, fulvic and citric acids at high ionic strength. *Radiochim. Acta* **90**, 563-568 (2002).
- [109] Malcom, R., MacCarthy, P.: Limitation in the use of commercial humic acids in water and soil research. *Environ. Sci. Technol.* **20**, 904-911 (1986).
- [110] Drever, J.I.: *The geochemistry of natural waters*, 3rd ed. Prentice Hall, New Jersey (1997).
- [111] Langmuir, D.: *Aqueous Environmental Geochemistry*, Prentice Hall, New Jersey (1997).
- [112] Artinger, R., Buckau, G., Geyer, S., Fritz, P., Wolf, M., Kim, J.I.: Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon. *Appl. Geochem.* **15**, 97-116 (2000).
- [113] Pourret, O., Dia, A., Davranche, M., Gruau, G., Hélin, O., Angée, M.: Organo-colloidal control on major- and trace-element partitioning in shallow groundwaters: Confronting ultrafiltration and modeling. *Appl. Geochem.* **22**, 1568-1582 (2007).
- [114] Kim, J.I., Delakowitz, B., Zeh, P., Klotz, D., Lazik, D.: A column experiment for the study of colloidal radionuclide migration in Gorleben aquifer systems. *Radiochim. Acta* **66/67**, 165-171 (1994).
- [115] Buddemeier, R.W., Hunt, J.R.: Transport of colloidal contaminants in groundwater: Radionuclide migration at the Nevada test site. *Appl. Geochem.* **3**, 535-548 (1988).
- [116] Penrose, W.R., Polzer, W.L., Essington, E.H., Nelson, D.M., Orlandin, K.A.: Mobility of plutonium and americium through a shallow aquifer in a semiarid region. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 228-234 (1990).
- [117] Kersting, A.B., Efur, D.W., Finnegan, D.L., Rokop, D.J., Smith, D.K., Thompson, J.L.: Migration of plutonium in ground water at the Nevada test site. *Nature* **397**, 56-59 (1999).
- [118] Vilks, P., Baik, M.-H.: Laboratory migration experiments with radionuclides and natural colloids in a granitic fracture. *J. Contam. Hydrol.* **47**, 197-210 (2001).
- [119] Artinger, R., Kienzler, B., Schüßler, W., Kim, J.I.: Effects of humic substances on the ^{241}Am migration in a sandy aquifer: Column experiments with Gorleben groundwater / sediment systems. *J. Contam. Hydrol.* **35**, 261-275 (1998).
- [120] Artinger, R., Rabung, T., Kim, J.I., Sachs, S., Schmeide, K., Heise, K.H., Bernhard, G., Nitsche, H.: Humic colloid-borne migration of uranium in sand columns. *J. Contam. Hydrol.* **58**, 1-12 (2002).
- [121] Nagao, S., Rao, R.R., Killey, R.W.D., Young, J.L.: Migration behavior of Eu(III) in sandy soil in the presence and dissolved organic materials. *Radiochim. Acta* **82**, 205-211 (1998).
- [122] Nelson, D.M., Penrose, W.R., Karttunen, J.O., Mehlhaff, P.: Effects of dissolved organic carbon on the adsorption properties of plutonium in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* **19**, 127-131 (1985).
- [123] Nakayama, S., Nelson, D.M.: Comparison of distribution coefficients for americium and curium: Effects of pH and naturally occurring colloids. *J. Environ. Radioactivity* **8**, 173-181 (1988).
- [124] Allard, B., Moulin, V., Basso, L., Tran, M.T., Stammose, D.: Americium adsorption on alumina in the presence of humic materials. *Geoderma* **44**, 181-187 (1989).
- [125] Righetto, L., Bidoglio, G., Azimont, G., Bellobono, I.R.: Competitive actinide interactions in colloidal humic acid-mineral oxide systems. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1913-1919 (1991).
- [126] Payne, T.E., Davis, J.A., Waite, T.D.: Uranium adsorption on ferrihydrite- Effects of phosphate and humic acid. *Radiochim. Acta* **74**, 239-243 (1996).
- [127] Labonne-Wall, N., Moulin, V., Vilarem, J.-P.: Retention

- properties of humic substances onto amorphous silica: Consequence for the sorption of cations. *Radiochim. Acta* **79**, 37-49 (1997).
- [128] Murphy, R.J., Lenhart, J.J., Honeyman, B.D.: The sorption of thorium (IV) and uranium (VI) on hematite in the presence of natural organic matter. *Colloids Surf. A* **157**, 47-62 (1999).
- [129] Reiller, P., Moulin, V., Casanova, F., Dautel, C.: Retention behavior of humic substances onto mineral surfaces and consequences upon thorium (IV) mobility: case of iron oxides. *Appl. Geochem.* **17**, 1551-1562 (2002).
- [130] Reiller, P., Moulin, V., Casanova, F., Dautel, C.: On the study of Th(IV)-humic acid interactions by competition sorption studies with silica and determination of global interaction constants. *Radiochim. Acta* **91**, 513-524 (2003).
- [131] Křepelová, A., Sachs, S., Bernhard, G.: Uranium (VI) sorption onto kaolinite in the presence and absence of humic acid. *Radiochim. Acta* **94**, 825-833 (2006).
- [132] Xu, D., Wang, X.K., Chen, C.L., Zhou, X., Tan, X.L.: Influence of soil humic acid and fulvic acid on sorption of thorium (IV) on MX-80 bentonite. *Radiochim. Acta* **94**, 429-434 (2006).
- [133] Nagao, S., Sakamoto, Y., Rao, R.R., Fujitake, N.: Effects of groundwater humic substances on sorption of Np(V) on sandy materials. *Humic Substances Res.* **5/6**, 9-17 (2009).
- [134] Israelachvili, J.: *Intermolecular and surface forces*, 2nd ed. Academic Press, Amsterdam (1991).
- [135] Ochs, M., Čosović, B., Stumm, W.: Coordinative and hydrophobic interaction of humic substances with hydrophilic Al₂O₃ and hydrophobic mercury surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 639-650 (1994).
- [136] Feng, X., Simpson, A.J., Simpson, M.J.: Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces. *Org. Geochem.* **36**, 1553-1566 (2005).
- [137] Zhou, J.L., Rowland, S., Mantoura, R.F.C.: The formation of humic coatings on mineral particles under simulated estuarine conditions – a mechanistic study. *Wat. Res.* **28**, 571-579 (1994).
- [138] Ritchie, J.D., Perdue, E.M.: Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 85-96 (2003).
- [139] Vermeer, A.W.P., Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K.: Adsorption of humic acid to mineral particles. 1. Specific and electrostatic interactions. *Langmuir* **14** 2810-2819 (1998).
- [140] Saito, T., Koopal, L.K., Riemsdijk, W.H., Nagasaki, S., Tanaka, S.: Adsorption of humic acid on goethite: isotherms, charge adjustments, and potential profiles. *Langmuir* **20**, 689-700 (2004).
- [141] Wold, S., Eriksen, T.: Diffusion of humic colloids in compacted bentonite. *Physics and chemistry of the earth* **32**, 477-484 (2007).
- [142] Yamamoto, M., Sakanoue, M.: Interaction of humic acid and Am(III) in aqueous solution. *J. Radiat. Res.* **23**, 261-271 (1982).
- [143] Kung, K.S., Triay, I.R.: Effect of natural organics on Cs and Np sorption. *Radiochim. Acta* **66/67**, 421-426 (1994).
- [144] 核燃料サイクル開発機構: “わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術信頼性—地層処分研究開発第2次取りまとめ—分冊3 地層処分システムの安全評価”, JNC TN1400 99-023, (1999).
- [145] Schüßler, W., Artinger, R., Kim, J.I., Bryan, N.D., Griffin, D.: Numerical modeling of humic colloid borne Americium (III) migration in column experiments using the transport/speciation code K1D and the KICAM model. *J. Contam. Hydrol.* **47**, 311-322 (2001).
- [146] Artinger, R., Schuessler, W., Schaefer, T., Kim, J.I.: A kinetic study of Am(III)/humic colloid interactions. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 4358-4363 (2002).

付録1 腐植物質配位子濃度に対する LC (Loading Capacity) もしくは α (プロトン解離割合) による補正のある, 1:1 型錯体の安定度定数

イオン	腐植物質	CEC (meq/g)	pH	イオン強度(M)	LC or α (%)	放射性核種最大 結合量(mM/g)	$\log \beta$	分析手法	文献
Th ⁴⁺	A-HA		7~9	0.01 (NaClO ₄)			9.6	限外濾過	[95]
Th ⁴⁺							12.4		
Pu ⁴⁺							16		[11] ^(注1)
Np ⁴⁺							13.2		
U ⁴⁺							18.2		
	A-HA		4	0.1 (NaClO ₄)		0.1	8.4		
			5	0.1 (NaClO ₄)		1.2	8.5		
			5	0.001 (NaClO ₄)		1.6	8.0	TRLFS	[70]
	花崗岩地下水 FA		3	0.1 (NaClO ₄)		0.02	7.3		
Cm ³⁺			5	0.1 (NaClO ₄)		0.07	7.8		
	A-HA		4.2	0.1 (NaClO ₄)		0.1	9.0±0.3		
			4.7	0.1 (NaClO ₄)		0.2	7.6±0.6		
			5.2	0.1 (NaClO ₄)		0.3	8.5±0.3	TRLFS	[71]
			6.1	0.1 (NaClO ₄)		0.5	8.4±0.3		
			6.9	0.1 (NaClO ₄)		0.6	8.7±0.5		
	Gor-HA	5.38±0.20	6.0	0.1 (NaClO ₄)	62.2	1.12	6.22±0.071	TRLFS	[73]
	A-HA	5.43±0.16	6.0	0.1 (NaClO ₄)	62.2±0.5	1.13	6.39±0.15	吸光スペクトル	[72]
	Gor-HA	5.38±0.20	6.0	0.1 (NaClO ₄)	81.5±2.3	1.46	6.44±0.15		
	A-HA	5.43±0.16 (carboxyl)	6.0	0.1(NaClO ₄)	65	1.18	6.27±0.04		
Am ³⁺			6.0	0.1 (NaClO ₄)	65.0±1.2	0.84	6.53±0.3	LPAS	[23]
	湖底堆積物 HA	3.86±0.03 (carboxyl)	5.5	0.1 (NaClO ₄)	40.0±0.5	0.52	6.42±0.34		
			5.0	0.1 (NaClO ₄)	19.0±0.2	0.24	6.41±0.70		
			6.0	1.0 (NaClO ₄)	51.8±0.5	0.66	6.28±0.34		

付録1 続き

イオン	腐植物質	CEC (meq/g)	pH	イオン強度(M)	LC or α (%)	放射性核種最大結合量(mM/g)	log β	分析手法	文献
UO ₂ ²⁺	A-HA	5.06±0.17 (total)	4.00	0.1 (NaClO ₄)	17.5±1.6	0.44	6.20±0.56	TRLFS	[85]
	沼地水 HA	4.83±0.18 (total)	3.99	0.1 (NaClO ₄)	15.6±1.9	0.38	6.16±0.76		
	Gor-HA	5.38±0.20	4.0	0.1 (NaClO ₄)	18.5±0.3	0.50	6.13±0.13	限外濾過	[24]
			4.0	0.1 (NaClO ₄)	18.9±4.5	0.51	6.16±0.11	陰イオン交換樹脂	
	A-HA	4.74±0.05 (carboxyl)	4.0	0.1 (NaClO ₄)	16.5±0.3	0.44	6.13±0.13	TRLFS	[75] ^(註2)
			4.0	0.1 (NaClO ₄)	0.241~0.290		6.25±0.18	限外濾過	
	A-HA	4.6	3.9	0.1 (NaClO ₄)	24±5	0.57	5.88±0.36	TRLFS	[74]
			3.9	0.1 (NaClO ₄)	24±4	0.46	6.05±0.12		
			4	0.1 (NaClO ₄)	20±5	0.46	6.06~6.1		
			4	0.004(NaClO ₄)	17±4	0.39	5.95~5.99		
A-HA	4.6	5	0.1 (NaClO ₄)	34±5	0.78	6.04~6.05	陰イオン交換樹脂	[60]	
		5	0.004(NaClO ₄)	31±4	0.71	6.15~6.17			
A-HA	4.6	7	0.1	13±2	0.60	3.51~3.53	吸光スペクトル	[61]	
		8	0.1	21±5	1.00	3.65~3.66			
		6.0	0.1 (NaClO ₄)	6.8±0.1	0.37	2.28±0.06			
		7.0	0.1 (NaClO ₄)	9.9±0.2	0.54	2.35±0.03			
Gor-HA	5.38±0.20 (total)	8.0	0.1 (NaClO ₄)	14.9±0.3	0.81	2.71±0.09	吸光スペクトル	[61]	
		9.0	0.1 (NaClO ₄)	30.5±0.6	1.64	3.10±0.07			
NpO ₂ ⁺	A-HA	4.6	4.0	0.01 (NaClO ₄)	20 (α)		4.1±0.15	陰イオン交換樹脂	[15]
			5.0	0.01 (NaClO ₄)	45 (α)		4.1±0.15		
			6.0	0.01 (NaClO ₄)	70 (α)		4.2±0.15		
			7.0	0.01 (NaClO ₄)	85 (α)		4.2±0.15		
			8.0	0.01 (NaClO ₄)	98 (α)		4.2±0.15		
	Gor-HA	5.4	9.0	0.01 (NaClO ₄)	100 (α)		4.3±0.15	陰イオン交換樹脂	[15]
			4.0	0.01 (NaClO ₄)	30 (α)		3.6±0.2		
			5.0	0.01 (NaClO ₄)	60 (α)		3.8±0.2		
			6.0	0.01 (NaClO ₄)	80 (α)		3.9±0.2		
			7.0	0.01 (NaClO ₄)	94 (α)		4.1±0.2		
Gor-HA	5.4	8.0	0.01 (NaClO ₄)	99 (α)		4.2±0.2	陰イオン交換樹脂	[15]	
		8.0	0.01 (NaClO ₄)	99 (α)		4.2±0.2			
		9.0	0.01 (NaClO ₄)	100 (α)		4.4±0.2			

イオン	腐植物質	CEC (meq/g)	pH	イオン強度(M)	LC or α (%)	放射性核種最大結合量(mM/g)	log β	分析手法	文献			
	A-HA	4.45 (carboxyl)	4.5	0.01 (NaClO ₄)	34 (α)		2.32	吸光スペクトル	[68]			
			6.0	0.01 (NaClO ₄)	78 (α)		2.29					
			7.5	0.01 (NaClO ₄)	97 (α)		2.35					
	湖底堆積物 HA	3.75 (carboxyl)	4.5	0.01 (NaClO ₄)	37 (α)		2.44					
			6.0	0.01 (NaClO ₄)	72 (α)		2.48					
			7.5	0.01 (NaClO ₄)	97 (α)		2.5					
	NpO ₂ ⁺	A-HA	4.72	5.07	0.01 (NaClO ₄)	63 (α)				4.63	溶媒抽出	[69]
				5.98	0.01 (NaClO ₄)	80 (α)				5.01		
				6.00	0.01 (NaClO ₄)	80 (α)				4.74		
				5.99	0.01 (NaClO ₄)	80 (α)				3.92		
5.95				0.01 (NaClO ₄)	80 (α)		2.86					
6.93				0.01 (NaClO ₄)	91 (α)		5.29					
6.96				0.01 (NaClO ₄)	91 (α)		5.06					
6.89				0.01 (NaClO ₄)	90 (α)		4.29					
6.89				0.01 (NaClO ₄)	90 (α)		3.34					
6.27				1 (NaClO ₄)	88 (α)		4.72					
6.06				1 (NaClO ₄)	86 (α)		4.7					
6.24				1 (NaClO ₄)	89 (α)		3.78					
6.17				1 (NaClO ₄)	88 (α)		2.85					
7.18				1 (NaClO ₄)	96 (α)		5.06					
7.03	1 (NaClO ₄)	95 (α)		4.87								
7.00	1 (NaClO ₄)	95 (α)		4.02								
7.14	1 (NaClO ₄)	96 (α)		3.26								

HA: フミン酸, FA: フルボ酸, A-HA: アルドリッチフミン酸, Gor-HA: ドイツのゴアレーベン地域の地下水フミン酸, CEC: プロトン交換容量, LC: Loading Capacity, α : 腐植物質配位子のプロトン解離割合, TRLFS: 時間分解レーザー蛍光スペクトル, LAPS: レーザー音響分光スペクトル. LC or α (%) 欄の(α) はプロトン解離割合に基づくことを示す. CEC の項目で, とくに対象がカルボキシル基と明記されている場合は“(carboxyl)”, 全プロトン交換サイトと明記されている場合は“(total)”と記載した.

(注1) 他の文献データから著者による再計算を経て得られた安定度定数の推定値で, 特定の pH やイオン強度に対応しない.

(注2) 安定度定数は, フミン酸分子量の大・中・小分画で得られた平均値.

付録2 Fig. 4およびTable 4の計算に用いた各反応の平衡定数

	Log β	参考文献
<i>Cm(III) and Am(III)</i>		
$\text{Cm}^{3+} + \text{OH}^- = \text{Cm}(\text{OH})^{2+}$	6.03	[10]
$\text{Cm}^{3+} + 2\text{OH}^- = \text{Cm}(\text{OH})_2^+$	11.72	[10]
$\text{Cm}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{Cm}(\text{CO}_3)^+$	6.65	[10]
$\text{Cm}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{Cm}(\text{CO}_3)_2^-$	9.58	[10]
$\text{Cm}^{3+} + \text{L(III)} = \text{CmL(III)}$	6.2	[10]
$\text{Cm}^{3+} + \text{OH}^- + \text{L(II)} = \text{Cm}(\text{OH})\text{L(II)}$	13.1	[10]
$\text{Cm}^{3+} + 2\text{OH}^- + \text{L(I)} = \text{Cm}(\text{OH})_2\text{L(I)}$	17	[10]
$\text{Cm}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{L(I)} = \text{Cm}(\text{CO}_3)\text{L(I)}$	12.4	[10]
$\text{Am}(\text{OH})(\text{CO}_3)(\text{solid}) = \text{Am}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^-$	-21.2	[111]
<i>Th(IV)</i>		
$\text{Th}^{4+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Th}(\text{OH})^{3+} + \text{H}^+$	-2.85	[11]
$\text{Th}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Th}(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	-7.08	[11]
$\text{Th}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Th}(\text{OH})_3^+ + 3\text{H}^+$	-12.3	[11]
$\text{Th}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Th}(\text{OH})_4 + 4\text{H}^+$	-18.8	[11]
$\text{Th}^{4+} + \text{L(IV)} = \text{ThL(IV)}$	12.4	[11]
$\text{Th}^{4+} + 3\text{OH}^- + \text{L(I)} = \text{Th}(\text{OH})_3\text{L(I)}$	35.1	[11]
$\text{Th}^{4+} + 4\text{OH}^- + \text{L(I)} = \text{Th}(\text{OH})_4\text{L(I)}$	43.2	[11]
<i>U(IV)</i>		
$\text{U}^{4+} + \text{H}_2\text{O} = \text{U}(\text{OH})^{3+} + \text{H}^+$	-1.18	[11]
$\text{U}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{U}(\text{OH})_4 + 4\text{H}^+$	-12	[111]
$\text{U}^{4+} + 5\text{CO}_3^{2-} = \text{U}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	33.94	[11]
$\text{U}^{4+} + \text{L(IV)} = \text{UL(IV)}$	-18.2	[11]
$\text{U}^{4+} + 4\text{OH}^- + \text{L(I)} = \text{U}(\text{OH})_4\text{L(I)}$	54.4	[11]
$\text{UO}_2(\text{solid}) + 4\text{H}^+ = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-5	[111]
<i>Np(V)</i>		
$\text{NpO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NpO}_2(\text{OH}) + \text{H}^+$	-11.29	[11]
$\text{NpO}_2^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{NpO}_2(\text{CO}_3)^-$	4.58	[11]
$\text{NpO}_2^+ + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$	6.61	[11]
$\text{NpO}_2^+ + \text{L(I)} = \text{NpO}_2\text{L(I)}$	4.6	[11]
$\text{Np}_2\text{O}_5(\text{solid}) + 2\text{H}^+ = 2\text{NpO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	9.51	[111]
<i>U(VI)</i>		
$\text{UO}_2^{2+} + \text{OH}^- = \text{UO}_2(\text{OH})^+$	8.5	[30]
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{UO}_2(\text{OH})_2$	7.3	[30]
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{OH}^- = \text{UO}_2(\text{OH})_3^-$	22.6	[30]
$\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)$	8.87	[30]
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	16.07	[30]
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	21.6	[30]
$\text{UO}_2^{2+} + \text{L(II)} = \text{UO}_2\text{L(II)}$	6.16	[30]
$\text{UO}_2^{2+} + \text{OH}^- + \text{L(I)} = \text{UO}_2(\text{OH})\text{L(I)}$	14.7	[30]
$\text{UO}_3(2\text{H}_2\text{O})(\text{solid}) + 2\text{H}^+ = \text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	4.85	[111]

