

## 炭酸イオン共存水溶液系における アメリシウム(III)の熱力学データに関する考察<sup>†</sup>

山口徹治<sup>††</sup> 中山真一<sup>††</sup>

炭酸イオン共存系におけるAm(III)の熱力学データを報告した5カ国の6研究機関による7件の研究報告をレビューし、データの妥当性を検討した。Am(III)の1炭酸錯体、 $\text{AmCO}_3^+$ については複数の研究グループの見解がかなりよく一致している。しかし高次の錯体については炭酸錯体だけが生成するとする説と、炭酸錯体とヒドロキソ炭酸錯体の両方が生成するとする説の二つが存在する。それぞれの原著をレビューしてこの相違を検討した結果、ある溶解度データは、炭酸錯体だけで説明しようとするとその安定度定数を不当に大きくとらなければならない、むしろヒドロキソ炭酸錯体で説明すべきであることがわかった。また炭酸錯体のみが生成していると説明された溶解度のデータから、ヒドロキソ炭酸錯体の安定度定数の上限値を見積もったところ、既存の値と全く矛盾しないことがわかった。一方、ある溶媒抽出の研究はヒドロキソ炭酸錯体が生成する可能性の高い条件で行われたにもかかわらず、実験結果はヒドロキソ炭酸錯体を入れないモデルでよく説明できることがわかった。放射性廃棄物の地層処分安全評価に用いる熱力学データとしては、既存の溶解度データをすべて説明できることを重視し、このレビューはヒドロキソ炭酸錯体もデータベースに取り入れることとし、SITを使ってイオン強度ゼロに外挿した安定度定数を選定した。

キーワード：アメリシウム、熱力学データ、炭酸錯体、ヒドロキソ炭酸錯体、スペシエーション、平衡定数、イオン強度、pH、溶解度

Thermodynamic data for Am(III) in carbonate media presented in seven publications from six organizations of five countries were reviewed and discussed. Fairly good agreement was found for the equilibrium constant for the mono carbonate complex of Am(III),  $\text{AmCO}_3^+$ . Two different analyses have been proposed for the formation of higher coordinated complex species, one of which assumed formation of pure carbonate complexes, and another assumed formation of both carbonate and hydroxy-carbonate complexes. This review found a set of solubility data that requires unreasonably large stability constants for the carbonate complex species unless the hydroxy-carbonate complexes are taken into account. This review estimated upper limits of the stability constants of the hydroxy-carbonate complexes from another set of solubility data that was originally interpreted only by the carbonate complexes. These upper limits were consistent to the reported stability constants for the hydroxy-carbonate complexes. There is a set of solvent extraction data that requires no hydroxy-carbonate complexes in the data analysis although the hydroxy-carbonate complexes could be dominant under the employed conditions. This review considered the hydroxy-carbonate complexes as well as carbonate complexes to develop a database that is consistent to all the published solubility data because the main purpose of this database is to estimate the solubility of Am for the performance assessment of geological disposal. Stability constants extrapolated to  $I=0$  by specific interaction model were selected.

Key words: Americium, Thermodynamic data, Carbonate complexes, Hydroxy-carbonate complexes, Speciation, Equilibrium constant, Ionic strength, pH, Solubility

### 1. はじめに

放射性核種の地中移行評価においてソースタームとなる溶解度は、実験的に得られた熱力学データを使って計算される。この熱力学データが正しくなければ、正しい移行評価はできないことは言うまでもない。移

行評価にあたっては、その時点で得られているデータをレビューし、正しいデータを拾い出し、統計的な処理を行うのが常道である。ただし、アクチニド元素の熱力学データに関しては、ウランを除いては、統計処理をするほど数多くのデータは得られておらず、むしろ数少ない既存のデータの中から、間違っているものを排除し、残りのデータを拾い上げる作業が主である。ときには信頼するに足るデータは存在せず、新たに実験をする必要があるという結論になる可能性もある。データの信頼性を見極めるためには、原著にさかのぼった詳細なレビューは不可欠なプロセスである。

<sup>†</sup> Consideration on Thermodynamic Data for Am(III) in Aqueous Carbonate system, by Tetsuji Yamaguchi(yamaguch@sparcl.tokai.jaeri.go.jp) and Shinichi Nakayama

<sup>††</sup> 日本原子力研究所 環境安全研究部 地質環境研究室 Environmental Geochemistry Laboratory, Department of Environmental Safety Research, Japan Atomic Energy Research Institute 〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方1根2-4

レビューによって抽出された信頼できる熱力学データ(log K)は、統計処理を経てデータベースとしてまとめられることになる。ここで重要なことはデータベースに内部矛盾がないことである。即ちレビューで信頼できると判断された実験結果は、最終的に選定されたデータベースで矛盾なく説明できなければならない。化学種別に妥当と考えられるlog Kをそれぞれの論文から拾い集めただけでは、意味のあるデータベースとは言えない。

さて、動力炉・核燃料開発事業団(以下動燃)の高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書—平成3年度—(以下H3レポート)[1]に核種移行評価のソースタムとしてアクチニド元素の溶解度の計算値が示された。この計算にあたっては、当時存在したデータを慎重に吟味して採用するデータが選定された。しかし計算の結果は規則性に欠けている。例えば、Th(IV), U(IV), Np(IV), Pu(IV)は化学的性質が類似しており、溶解度はよく似た値になるか、たとえ違いが出たとしてもその差違は系統的に現れるはずである。ところが、支配的な溶存種がTh(IV), U(IV), Np(IV)では各々加水分解生成物、 $\text{Th}(\text{OH})_4^0$ ,  $\text{U}(\text{OH})_4^0$ ,  $\text{Np}(\text{OH})_4^0$ であるのに、Pu(IV)だけが炭酸錯体である。さらに $\text{Th}(\text{OH})_4^0$ や $\text{U}(\text{OH})_4^0$ の溶解度に比べて $\text{Np}(\text{OH})_4^0$ の溶解度が4~5桁も低くなっている。このような矛盾はすべて熱力学データの不備に起因する。原研ではIV価のアクチニド元素について、信頼性のあるデータを取得するための系統的な実験的研究を開始した[2, 3]。一方、III価が安定なアメリシウムに関しては既存のデータを収集し、その信頼性を検討している。本稿ではIII価のアメリシウムの炭酸イオン共存系における熱力学データの原著をレビューした結果を報告する。

## 2. それぞれの論文の結果に対する考察

炭酸イオン共存系におけるAm(III)の熱力学データを実験的に与えた報告は、これまでに5カ国の6研究機関による7件が存在する。各々が報告した平衡定数の値をTable 1にまとめて示した。その一つ一つについて内容を検討する上で特に注意したことは、高次の炭酸錯体あるいはヒドロキソ炭酸錯体の安定度定数が合理的に取得されているかどうかである。雰囲気中の炭酸ガス分圧( $P_{\text{CO}_2}$ )を一定としてpH依存性を調べる実験を行った場合、 $[\text{OH}^-]$ と $[\text{CO}_3^{2-}]$ が $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{OH}^-]^2 =$

$\text{const.} \times P_{\text{CO}_2}$ の関係を保ったまま同時に変化しているため、 $\text{OH}^-$ が配位したのか $\text{CO}_3^{2-}$ が配位したのかは本来区別できない。すなわちヒドロキソ炭酸錯体の生成を仮定しても実験結果を説明できるし、炭酸錯体の生成を仮定しても説明できるという任意性がある。この任意性を、補助的な実験や系統的な考察等により排除できているかを検討した。補助的な実験として、炭酸ガス分圧を一定とせずpHと炭酸イオン濃度を独立に変化させた実験を行うことが有力であるが、炭酸ガス分圧を変化させて一連の溶解度測定を行った場合、複数の固相が関与する可能性があるので実験・解析の妥当性に注意を払った。

ある化学種の安定度定数を求めるためには、当該化学種と配位子の濃度の他に、基本化学種(master species、この場合 $\text{Am}^{3+}$ )の濃度が必要であるが、通常これは非常に低濃度であるため、直接測定することは困難である。そのため溶解度積から $\text{Am}^{3+}$ の濃度を見積もることがあるが、この場合にはその見積もりの妥当性を検討した。ただし本レビューでは固相の溶解度積の議論は最小限にとどめ、値の選択も行わなかった。固相についてはVitorge [1]が詳細にレビューしており、例えば $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3(s)$ と $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(s)$ の溶解度積から二つの固相の安定領域の境界を決めることができるのであるが、この境界にあたる炭酸ガス分圧としてプラスマイナス4桁もの誤差を付している。アメリシウムの固相を実験的に同定し、溶解度積を定めることは強い比放射能のために非常に難しく、アメリシウムの固相の溶解度積に関しては、レビューによって最確値を見つけた段階ではないと考える。結晶化の影響、放射線の影響、イオン強度の影響等を明らかにするさらなる実験こそが必要である。以下に各論文の検討結果を述べる。

### 2.1 Lundqvist, R.: Hydrophilic Complexes of Actinides. I. Carbonates of Trivalent Americium and Europium, *Acta Chem. Scand.*, **A36**, 741-750 (1982) [4].

炭酸ガス雰囲気中において炭酸錯体生成を溶媒抽出法で調べている。 $\text{AmCO}_3^+$ 及び $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ の $\log \beta$  ( $\beta$ : 安定度定数)として $5.81 \pm 0.04$ 及び $9.72 \pm 0.10$ という値を得た。OECD/NEAのレビュー[12]のとおり、specific ion interaction model (SIT)によりイオン強

Table 1 Equilibrium constants of americium(III) carbonate complexes reviewed in this study. Equilibrium constants given to minor species under the experimental conditions are in parentheses.

Authors	Lundqvist	Bidoglio	Bernkopf & Kim	Nitsche et al.	Robouch & Vitorge	Felmy et al.	Meinrath & Kim
Year	1982	1982	1984	1989	1989	1990	1991
Organization	Chalmers Univ. of Technology	Ispra	TU München	University of California	CEA	Battelle, PNL	TU München
Country	Sweden	EC	Germany	US	France	US	Germany
Reference No.	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]
Temperature	25 °C	25 °C	25 °C	22.5 ± 1.5 °C	20 ± 1 °C	room temp.	25 °C
Solid species							
Am(OH)CO <sub>3</sub>			-21.03 ± 0.11		-30.16 ± 0.30	-22.5 <sup>a</sup>	-29.89 ± 0.18/-29.70 ± 0.10
Am <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			(5.08 ± 0.92) (9.27 ± 2.2)	6.69 ± 0.15	5.42 ± 0.12 8.92 ± 0.15 11.44 ± 0.12	7.6 <sup>a</sup> 12.3 <sup>a</sup> 15.2 <sup>a</sup>	5.97 ± 0.15/6.48 ± 0.03 9.58 ± 0.24/9.94 ± 0.24
Aqueous species							
AmCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	5.81 ± 0.04	11.45 ± 0.08	(12.12 ± 0.85)				
Am(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	9.72 ± 0.10	(15.57)	16.16 ± 0.14				
Am(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>		(4.79)	18.29 ± 0.17				
Am(OH)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>		(8.14)					
Am(OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>							
AmHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>							
Am(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>							
Method	solvent extraction	solvent extraction	solubility	visible spectroscopy	solubility	solubility	solubility/visible LPAS
Experimental conditions	1 mol/dm <sup>3</sup> NaClO <sub>4</sub> pH = 5 - 7 Pco <sub>2</sub> = 1	0.2 mol/dm <sup>3</sup> NaClO <sub>4</sub> pH = 8 - 9 [CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] = 9.7 × 10 <sup>-4</sup> -5.8 × 10 <sup>-3</sup> mol/dm <sup>3</sup>	0.1 - 0.3 mol/dm <sup>3</sup> NaClO <sub>4</sub> Pco <sub>2</sub> = 10 <sup>-3.5</sup> atm	0.1 mol/dm <sup>3</sup> NaClO <sub>4</sub> pH = 4.37 - 6.40 [CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] = 3.4 × 10 <sup>-9</sup> -1.35 × 10 <sup>-6</sup> mol/dm <sup>3</sup>	3 mol/dm <sup>3</sup> NaClO <sub>4</sub> (1) pH 7.5 - 10.4 closed batch (2) Pco <sub>2</sub> = const. pH 5.1 - 7.8	(1) Pco <sub>2</sub> = 10 <sup>-3</sup> atm (2) 0.1 mol/dm <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> closed batch (3) 0.07 mol/dm <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> closed batch	0.1 or 0.3 mol/dm <sup>3</sup> NaClO <sub>4</sub> Pco <sub>2</sub> = 10 <sup>-2</sup> atm pH = 6.0 - 9.2
Accepted values <sup>a</sup>							
AmCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	8.00 ± 0.1			8.16 ± 0.10		7.6 ± 0.4	7.3 ± 0.3
Am(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	12.57 ± 0.21					12.3 ± 0.5 <sup>b</sup>	10.9 ± 0.5 <sup>b</sup>
Am(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>						15.2 ± 0.5	
Am(OH)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>			13.6 ± 0.2			13.6 <sup>b</sup>	
AmOH(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>			17.6 ± 0.2			17.7 <sup>b</sup>	
Am(OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			19.8 ± 0.2			19.1 ± 0.5 <sup>b</sup>	18.5 ± 0.5 <sup>b</sup>

a: extrapolated to I=0

b: upper limit

度ゼロに外挿した値 $8.00 \pm 0.10$ 及び $12.57 \pm 0.21$ をデータ選定の際に用いる。

## 2.2 Bidoglio, G.: Characterization of Am(III) Complexes with Bicarbonate and Carbonate Ions at Ground-water Concentration Levels, *Radiochem. Radioanal. Letters*, **53**, 45-60 (1982) [5].

全炭酸イオン濃度 $(0.97 - 5.8) \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ , pH 8-9の $0.2 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaClO}_4$ 溶液中で、溶媒抽出法で炭酸錯体生成を研究した。分配係数のpH依存性及び重炭酸イオン濃度依存性からこの実験条件下で主に $\text{Am}(\text{CO}_3)_2$ が生成していることを推定し、この化学種の安定度定数として $\log \beta = 11.45 \pm 0.08$ を得た。彼らは実験値によりよくフィットさせるため、この化学種の他に、 $\text{Am}(\text{HCO}_3)_2^+$ ,  $\text{Am}(\text{HCO}_3)_2^+$ ,  $\text{AmOH}(\text{CO}_3)_2^-$ の生成を仮定しそれぞれの安定度定数を求めた。しかしこれらのマイナー化学種の生成についてはその後の論文では批判が続出している[6-9]。中でもFelmyら[9]は重炭酸錯体やヒドロキソ炭酸錯体を考慮しなくても溶媒抽出の結果は説明できることを示した。Bidoglio [5]のデータ解析は疑問であり、本レビューのデータ選定ではこの論文の値は用いない。ただし、OECD/NEAのレビュー[12]も指摘しているように、この実験結果はこの実験条件下において支配的な化学種が $\text{Am}(\text{CO}_3)_2$ であることを示唆しており、それは次に議論するBernkopf & Kimのデータ解析と相容れないことには注意が必要である。

## 2.3 Bernkopf, M. F., Kim, J. I.: Hydrolysis Reactions and Carbonate Complexation of Americium (III) in Natural Aquatic System, RCM-02884, Technische Universität München (1984) (in German)[6].

pH 3-13、温度 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaClO}_4^-$ 溶液中においてアメリシウムの溶解度を測った。彼らの溶解度の解釈は、溶存種として主に $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3^0$ ,  $\text{Am}(\text{OH})_2\text{CO}_3^-$ および $\text{AmOH}(\text{CO}_3)_2^-$ を、固相としてヒドロキソ炭酸塩 $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3(s)$ を想定している。支配的な溶存種としてヒドロキソ炭酸錯体を提案したところが特徴であるが、これを支持するデータはその後なく、最近のレビュー[12]では次のように厳しく批判されている。

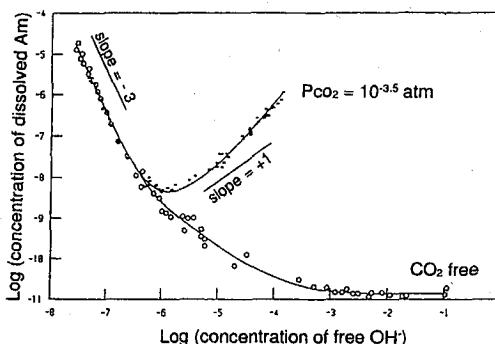
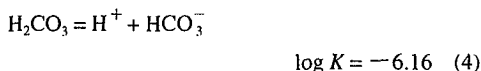
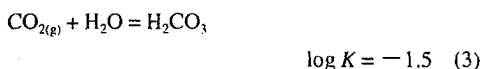
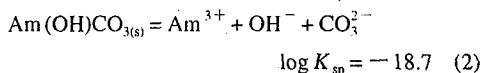
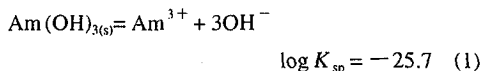
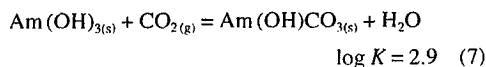
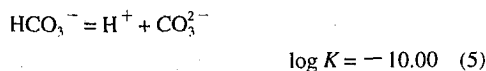


Fig. 1 Solubilities of americium(III) in a  $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaClO}_4$  solution and in a  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  solution. Modified from Bernkopf and Kim [6].

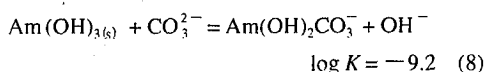
- ①溶解度制限固相が同定されておらず、実験途中で固相が変化しているかもしれない。
- ②ヒドロキソ炭酸錯体 $\text{Am}(\text{OH})_2\text{CO}_3^-$ が生成すると考えているが、この実験条件下ではこの化学種は炭酸錯体 $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ と区別できない。

批判①では、固相を同定していないことがやり玉に挙がっている。Fig. 1に示すように炭酸ガスフリーな系と、大気中の炭酸ガスと平衡にある系とで、低pHでは溶解度は等しい。それにも拘わらず、炭酸ガスフリーな系では $\text{Am}(\text{OH})_3(s)$ の沈殿 ( $\log K_{sp} = -27.49$ ) を仮定し、大気中の炭酸ガスと平衡にある系では $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3(s)$ の沈殿 ( $\log K_{sp} = -21.03$ ) を仮定したことが批判的になり、この論文の議論全体の旗色を極めて悪くしている。Kimらは後に $\text{Am}(\text{OH})_3(s)$ と $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3(s)$ の溶解度積をそれぞれ $10^{-25.7}$  [13],  $10^{-18.70}$  [14]と発表しており、この値と関連する平衡定数 (式(3)-(6)) を用いると、 $\text{Am}(\text{OH})_3(s)$ と $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3(s)$ との間の固相の転換反応は式(7)のように見積られる。

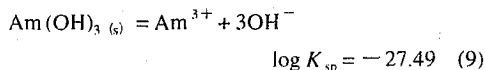




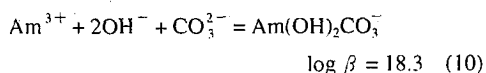
この式からは、炭酸ガス分圧  $10^{-2.9}$  atm 以下では  $\text{Am}(\text{OH})_{3(s)}$  が安定であることが示唆される。そこで、大気中の炭酸ガスと平衡にある系（炭酸ガス分圧  $= 10^{-3.5}$  atm）における溶解度は固相が  $\text{Am}(\text{OH})_{3(s)}$  であるとして解析し直す必要がある。これは意外に簡単で、彼らの提案した安定度定数の値は全く変える必要がないのである。例えば  $\text{Am}(\text{OH})_2\text{CO}_3^-$  という溶存種について考えてみよう。固相と溶存種との間の平衡は図1の slope = +1 の部分から、



と表される。 $\text{Am}(\text{OH})_{3(s)}$  の溶解度積は様々な値が報告されているが[13]、本実験条件下における  $\text{Am}^{3+}$  の濃度を決定するという目的のためには、図1の slope = -3 の部分から見積もられる値を用いるべきである。



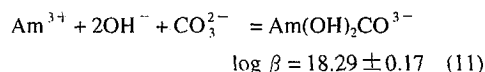
式(8)と式(9)より



となり、Bernkopf & Kim [6] が固相を  $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3(s)$  と仮定して得た値と同じである。これは少しも不思議なことではなく、安定度定数というのは基本化学種(master species、この場合  $\text{Am}^{3+}$ ) と配位子と当該化学種の濃度から決まる定数であって、固相に依存しないものである。溶解度のデータから溶存種の同定をするためには、固相の同定は欠かせないと考えられているが、これは基本化学種の濃度を知るために必要だからであ

る。例えば図1で  $\text{Pco}_2 = 10^{-3.5}$  atm における溶解度が  $\log [\text{OH}^-] > -6$  の部分しか測定されていないとしてみよう。この場合、slope = +1 の部分を  $\text{Am}(\text{OH})_2\text{CO}_3^-$  と仮定して解析しようとしても、式(10)において  $\text{OH}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{Am}(\text{OH})_2\text{CO}_3^-$  は決めることができるが、 $\text{Am}^{3+}$  の濃度が決まらない。 $\text{Am}^{3+}$  の濃度を決定するには固相を同定してその溶解度積を使わざるを得ない。後に議論する Felmy et al. [9] のシリーズ [2] 及び [3] もこのケースに相当し、実験結果から安定度定数を算出するためには固相の溶解度積が不可欠である。その点、Bernkopf & Kim [6] は図1に示すように、slope = -3 の部分即ち  $\text{Am}^{3+}$  が支配的な領域での溶解度をきっちりおさえており、この部分を外挿することにより  $\text{Am}^{3+}$  濃度を決定することができるのである。なお、1シリーズの溶解度測定が一定の炭酸ガス分圧で行われている以上、その中のある値を測った実験では水酸化物の沈殿が生成し、別の値を測った実験ではヒドロキソ炭酸塩が生成する、ということはある得ないということは Vitorge [11] がよく記述している。以上のことを考えれば Bernkopf & Kim [6] において固相が  $\text{Am}(\text{OH})_{3(s)}$  であるか  $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3(s)$  であるか不明であることは、溶存種の安定度定数の算出に影響せず、批判①はあだっていない。

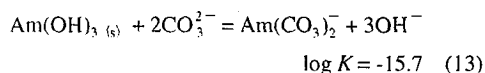
さて、批判②で指摘されていることは、彼らが提案した反応の一つ



は、



という反応に置き換え得る、ということである。試みに  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$  が生成するとして平衡定数を計算してみる。図1の溶解度のデータより、固相  $\text{Am}(\text{OH})_{3(s)}$  と溶存種  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$  の間の平衡は、



である。式(9)及び(13)より

$$\text{Am}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{Am}(\text{CO}_3)_2^- \quad \log \beta = 11.8(14)$$

が得られる。表1を見るとこの値が、 $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ の安定度定数として報告されたとの値よりも大きいことがわかる。Felmy et al. [9]は12.3という値を与えているが、これはイオン強度0での値である。OECD/NEA [12]はこれらの文献値からイオン強度0における $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ の安定度定数として12.3±0.4の値を与えている。log β=11.8をSITでイオン強度0に補正すると、13.5となる。Bernkopf & Kim [6]の実験結果を $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ で説明しなおした場合の13.5という値はOECD/NEA [12]が与えた最確値よりも3σも大きな値であり、統計的な観点から、妥当でない。式(11)が式(12)に置き換え可能であるというのは定性的には正しいが、定量的には他のデータとの整合性を失うので疑問である。つまり、Bernkopf & Kim [6]が提案した $\text{Am}(\text{OH})_2\text{CO}_3^-$ の生成を、批判②のように $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ でも説明できるという理由で否定するのは疑問である。

Bernkopf & Kim [6]はOECD/NEAのレビュー[12]では酷評されているが、以上に論じたようにその批判は必ずしも的を射たものではない。本レビューは上記の考察からBernkopf & Kimの結果を信頼できると判断し、SITでイオン強度ゼロに外挿した値をTable 1の中に示した。なお、 $[\text{OH}^-]$ 測定の誤差とイオン強度ゼロに外挿する際のイオン相互作用係数(ion interaction coefficients)の誤差を考慮して、安定度定数の誤差を対数で±0.2とした。彼らは実験条件下で支配的でない化学種( $\text{AmCO}_3^+$ ,  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ,  $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ )について大きな誤差のついた安定度定数を算出している (Table 1内にかっこ付きで記載) が、これらについては信頼性に乏しいと考える。

#### 2.4 Nitsche, H., Standifer, E. M., Silva, R. J.: Americium(III) Carbonate Complexation in Aqueous Perchlorate Solution, *Radiochim. Acta*, 45, 185-189 (1989) [7].

pH 4.37-6.40,  $[\text{CO}_3^{2-}] = 3.4 \times 10^{-9} \sim 1.35 \times 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>, 温度 22.5 ± 1.5 °C の 0.1 mol/dm<sup>3</sup> NaClO<sub>4</sub> 溶

液中において炭酸錯体生成を可視分光法で観測した。 $\text{AmCO}_3^+$ の安定度定数 log β = 6.69 ± 0.15 を得た。実験は加水分解種の生成が無視できるpHで行われており、炭酸イオン濃度が低いので高次の錯生成も無視できるため、得られた $\text{AmCO}_3^+$ の安定度定数は信頼できると考えられる。SITでイオン強度ゼロに外挿した値をTable 1に示し、データ選定の際に用いた。

#### 2.5 Robouch, P., Vitorge, P.: Americium Chemistry in Carbonate Media, In: *Contribution to the prediction of americium, plutonium and neptunium behaviour in the geosphere: Chemical data*, CEA-R-5473, pp.46-83 (1989) [8].

アメリカシウム溶液に水酸化ナトリウムを加えて生成した固体を出発物質としてイオン強度が高い溶液 (3 mol/dm<sup>3</sup> NaClO<sub>4</sub>) 中で溶解度を測定した。炭酸イオン濃度は次の二つの方法でコントロールした。

- [1] pH 7.5 ~ 10.4 において密閉系とする
  - [2] pH 5.1 ~ 7.8 において炭酸ガス分圧を制御する
- 彼らはX線回折により固相を $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(s)$ と確認し

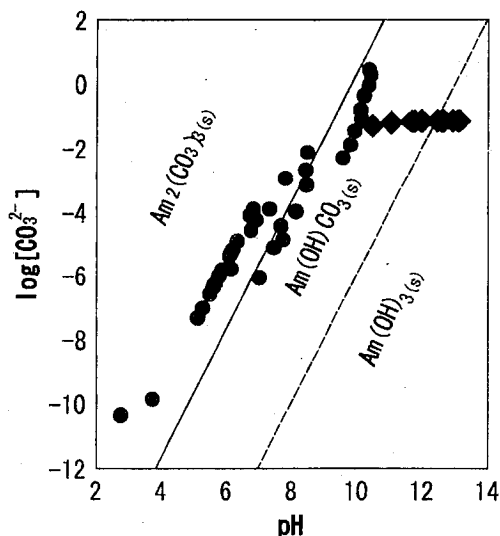


Fig. 2 Americium(III) solid phase predominance diagram in carbonate/water system reported by Vitorge [12]. The solid line (log Pco<sub>2</sub> = -1.5) represents the border between the predominant range of Am<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3(s)</sub> and Am(OH)CO<sub>3(s)</sub>. The broken line (log Pco<sub>2</sub> = -7.8) represents the border between the predominant range of Am(OH)CO<sub>3(s)</sub> and Am(OH)<sub>3(s)</sub>. The circles and squares represent the condition of solubility experiments performed by Robouch & Vitorge [8] and that of the third series of solubility experiments performed by Felmy et al. [9], respectively.

たとしている。Fig. 2は著者の一人であるVitorge [11]が1992年に示した炭酸イオン共存系におけるアメリシウムの固相の安定領域ダイアグラムである。Fig. 2には同時にRobouch & Vitorge [8]の実験条件をプロットしてある。実験は $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3$  (s) が安定な条件と、 $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3$  (s) が安定な条件にまたがって行われていることになる。このことは、Robouch & Vitorge [8]で溶解度制限固相はすべて $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3$  (s) として解析が行われていることと矛盾する。すなわち $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3$  (s) の溶解度積から $\text{Am}^{3+}$ の濃度を決めて溶存種の安定度定数を定めているのは疑問である。この論文には実際にどういふ条件のいくつのサンプルについてX線回折で固相を同定したのかも、観測された回折パターンも示されていない。ただしFig. 2に示した $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3$  (s) と $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3$  (s) の境界に、Vitorge [11]は大きな誤差( $P_{\text{CO}_2} = 10^{-1.5 \pm 0.4}$  atm)を付していることには注意が必要である。

2.6 Felmy, A. R., Rai, D., Fulton, R. W.: The Solubility of  $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3$  and the Aqueous Thermodynamics of the System  $\text{Na}^+ - \text{Am}^{3+} - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ , *Radiochim. Acta*, 50, 193-204 (1990) [9].

結晶質ヒドロキソ炭酸塩 $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3$  (s) を出発物質として、次の3シリーズの実験条件で溶解度を測定した。

[1] 炭酸ガス分圧 =  $10^{-3}$  atm, pH = 5.5 ~ 9.3

[2] pH = 10.6 ~ 11.3,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  濃度 = 0.003 ~ 0.1 mol/dm<sup>3</sup>

[3]  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  濃度 = 0.07 mol/dm<sup>3</sup>, pH = 11.7 ~ 13.0  
 彼らはすべてのデータを4つの溶存種 $\text{Am}(\text{CO}_3)_x^{3-2x}$  ( $x=0 \sim 3$ )で説明し、おのおの安定度定数を示している。この章の冒頭に述べたように、 $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$  atmにおけるデータの解釈には炭酸錯体でもヒドロキソ炭酸錯体でも説明できるという任意性がある。そこでFelmyらはシリーズ [3] の実験結果からそれを排除している。しかしこのシリーズ [3] の実験の場合には、 $\text{Am}^{3+}$ の濃度が実験結果からは明らかでないため、溶存種の同定のためには固相の同定が欠かせない。Felmyらはまずシリーズ [1] の実験条件でヒドロキソ炭酸の固相が安定であることをX線回折で確認した。こうして生成した沈澱を使って、シリーズ [3] の実験を行い、Fig. 3に示す溶解度を得た。彼らの解釈では

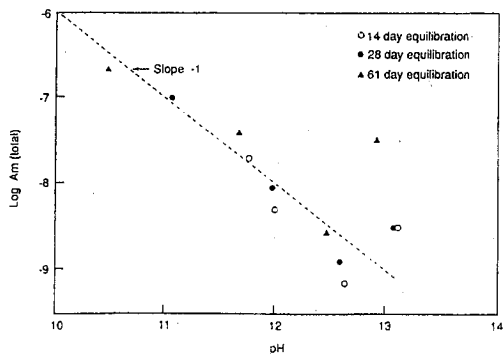
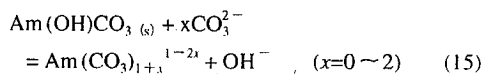
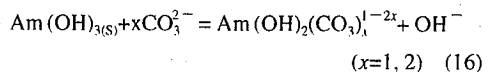


Fig. 3 The americium(III) solubility in 0.07 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solutions reported by Felmy et al. [9].  $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3$  (s) precipitate was resuspended in 0.07 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solutions at the pH range of 11.7 - 13.0.

このslope = -1は、



という反応、即ち炭酸錯体の生成でしか説明できない、したがってヒドロキソ炭酸錯体は存在しない、と結論付けられた。Fig. 2にシリーズ [3] の実験条件をプロットした。シリーズ [3] の実験は $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3$  (s) が安定な条件と $\text{Am}(\text{OH})_3$  (s) が安定な条件にまたがって行われている。そこでFig. 3のslope = -1は水酸化物の固相を仮定すれば



という反応、即ちヒドロキソ炭酸錯体の生成で説明できる。したがってFelmyらが式(16)の反応だけを考えてヒドロキソ炭酸錯体の生成を否定したのは疑問である。もっとも、彼らは溶解度を測定した後、沈澱がヒドロキソ炭酸塩のままであることをX線回折で確認したとしている。しかしこれは確認になっていない。いったん生成した固体の変化は固体表面で起こり、X線回折は多くの場合表面に生成した物質の結晶性を確認する有効な方法ではない。即ち、シリーズ [3] の実験では、たとえ固相がX線に対してヒドロキソ炭酸塩であったとしても、表面が水酸化物に変わって、溶解沈澱反応をコントロールしている可能性があり、式(17)

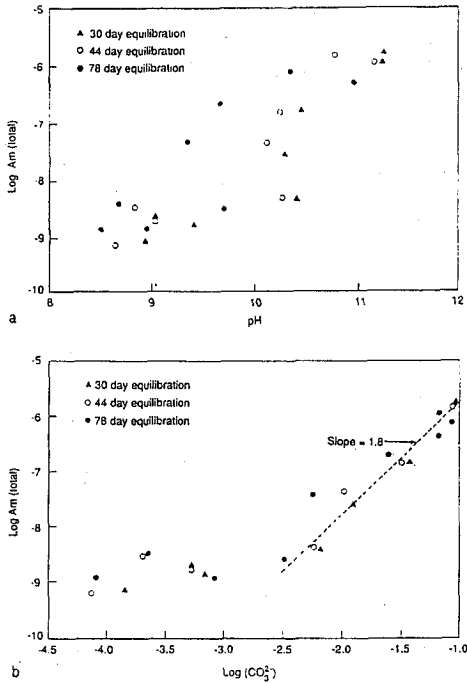
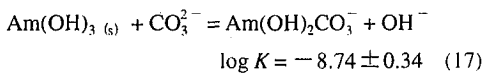


Fig. 4 The americium(III) solubility in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solutions versus a) measured pH; b) calculated carbonate concentrations reported by Felmy et al. [9].  $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3(\text{s})$  precipitate was resuspended in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solutions at the concentration range of 0.003 - 0.1  $\text{mol/dm}^3$  and at pH range of 10.6 - 11.3.

の反応でヒドロキソ炭酸錯体が生成している可能性を否定できない。

そこでヒドロキソ炭酸錯体の生成を否定せずに、彼らの測定した溶解度をシリーズ [3]、[2]、[1] の順に検討してみる。 $\text{Am}^{3+}$  について  $\text{OH}^-$  あるいは  $\text{CO}_3^{2-}$  が 4 個以上配位した錯イオンは報告されていないから、式(16)で  $x=1$  と仮定する。この反応の平衡定数を計算すると、



となる。この値は Bernkopf & Kim [6] のデータの検討で式(8)と調和的である。Fig 3 に示すシリーズ [3] の実験結果は式(16)もしくは式(17)が支配していると考えられる。Fig. 4b に示すシリーズ [2] の実験結果を、Felmy らは主に

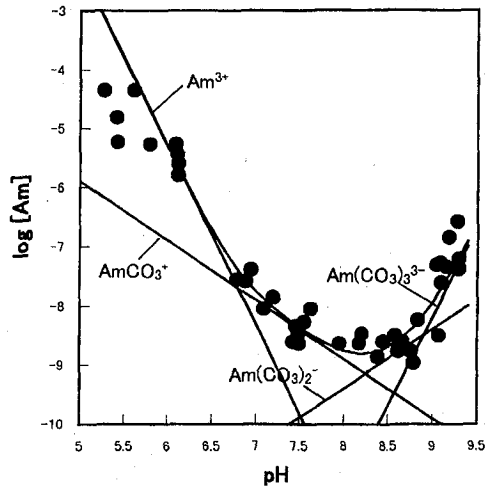
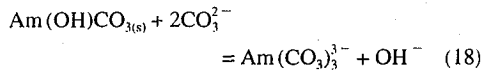


Fig. 5 The americium(III) solubility at fixed  $P_{\text{CO}_2}$  of  $10^{-3}$  atm reported by Felmy et al. [9].



で説明している。シリーズ [2] の pH 及び  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  濃度においては、固相は  $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$  には変化せず  $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3(\text{s})$  のままであることが図 2 から支持されるので、Felmy らの解析は妥当である。さて、Fig. 5 に示すシリーズ [1] の実験結果を Felmy らはそこに示すように 4 つの化学種で説明している。 $\text{AmCO}_3^+$  で説明されている傾き -1 の成分は、ヒドロキソ炭酸錯体で説明し直すことは不可能であるので、 $\text{AmCO}_3^+$  が生成していることは疑いない。しかし Felmy らは安定度定数に誤差を与えていない。OECD/NEA のレビュー [12] が見積もった誤差を用いると、 $\log \beta^0 = 7.6 \pm 0.4$  である。 $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$  で説明されている傾き 1 の成分は  $\text{Am}(\text{OH})_2\text{CO}_3^-$  である可能性がある。 $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$  と仮定すればその安定度定数は OECD/NEA のレビュー [12] が計算した誤差を付して  $\log \beta^0 = 12.3 \pm 0.5$  であり、 $\text{Am}(\text{OH})_2\text{CO}_3^-$  と仮定すれば安定度定数は  $\log \beta^0 = 19.1 \pm 0.5$  である。この傾き 1 の部分から結論できることは  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$  及び  $\text{Am}(\text{OH})_2\text{CO}_3^-$  の安定度定数はそれぞれ  $12.3 \pm 0.5$  及び  $19.1 \pm 0.5$  に等しいかこれらより小さいということである。また  $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$  は pH > 9 で支配的であることはシリーズ [2] の結果から明らかである。OECD/NEA のレビュー [12] が見積



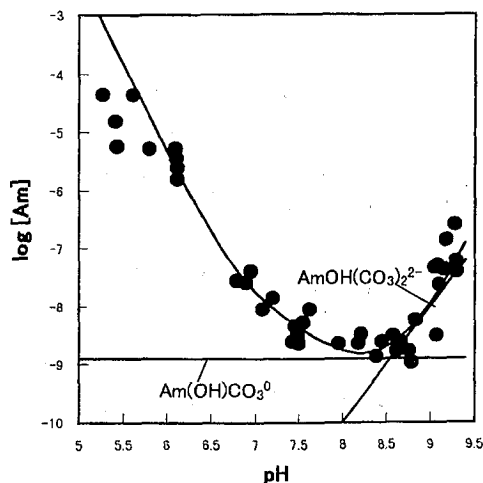


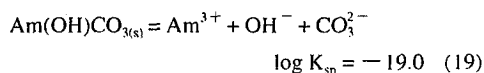
Fig. 6 Estimation of upper limits of the formation constants for  $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3^0$  and  $\text{AmOH}(\text{CO}_3)_2^{2-}$  based on the solubility data reported by Felmy et al. [9].

もった誤差を付してこの溶存種の安定度定数は  $\log \beta^0 = 15.2 \pm 0.5$  である。なお、OECD/NEAのレビュー [12]ではシリーズ [1]の実験結果から、 $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ の  $\log \beta^0$ を14.7と見積もり、Felmyらの解析結果との差はシリーズ [2]の結果を含めていないからとしている。しかし本レビューの計算では、シリーズ [1]の実験結果もシリーズ [2]の実験結果も  $\log \beta^0 = 15.2$ でよくフィットできた。条件の異なる2つのシリーズの実験結果が同じ値で説明できることから、この値は信頼性の高い値であると考えられる。Bernkopf & Kim [6]が提案した  $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3^0$ 及び  $\text{AmOH}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ の安定度定数はシリーズ [1]の実験結果から、Fig. 6に示すようにそれぞれ  $\log \beta^0 < 13.6$ 及び  $\log \beta^0 < 17.7$ と見積もられる。これらの値はBernkopf & Kim [6]の値に矛盾しない。

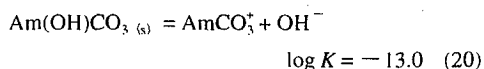
## 2.7 Meinrath, G., Kim, J. I.: The carbonate Complexation of the Am(III) Ion, *Radiochim. Acta*, **52/53**, 29-34 (1991) [10].

炭酸ガス分圧 =  $10^{-2}$  atm, pH = 6.0~9.2, 0.1 または  $0.3 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaClO}_4$  溶液において溶解度と可視分光 (LPAS)によってスペシエーションを行った。この研究では、固相を同定することなく  $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(s)$ と想定している。2.3で議論したように炭酸ガス分圧が一定であれば、 $\text{Am}^{3+}$ の濃度をもとにスペシエーションを行

えるので、固相の同定が不十分であるから即ちスペシエーションが不確実であることにはならない。即ち、Meinrath & Kim [10]はこの実験において固相は  $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(s)$ と仮定して  $\text{AmCO}_3^+$ と  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ の安定度定数を見積もっているが、仮に固相を  $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3(s)$ と仮定しても、Fig. 7で  $\log[\text{OH}^-] < -7$ の slope = -3の成分は



slope = -1の成分は



と表され、この二つの式から



が得られ、この値はMeinrath & Kim [10]が固相を  $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(s)$ と仮定して得た値に等しい。

この章の冒頭に述べたように、炭酸ガス分圧を一定に保った条件の実験では、炭酸イオン濃度に伴ってpHも変化するため、溶存種の同定に任意性が残る。つまりMeinrath & Kim [10]では  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ でデータを説明しているが、この成分は  $\text{Am}(\text{OH})_2\text{CO}_3^-$ を考へても説明できる。この任意性を排除するため、炭酸ガス分圧以外の条件がほとんど同一であるBernkopf & Kim [6]の実験結果をあわせて検討してみる。Fig. 7にMeinrath & Kim [10]とBernkopf & Kim [6]が報告した溶解度を併せて示した。Fig. 7(a)に示すように、溶解度が傾き1で上昇している部分はMeinrath & Kim [10]では  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ とされ、Bernkopf & Kim [6]では  $\text{Am}(\text{OH})_2\text{CO}_3^-$ とされている。Fig. 7(b)はBernkopf & Kim [6]のデータを  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ で説明することの妥当性を検討したものである。既に2.3で述べたようにBernkopf & Kim [6]のデータの右上がりの部分を  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ で説明すると  $\log \beta$ が11.8となる。この値を使ってMeinrath & Kim [10]の条件でこの化学種の濃度を計算してみると、実験値よりもはるかに大きい濃度になる。したがってBernkopf & Kim [6]の実験結果

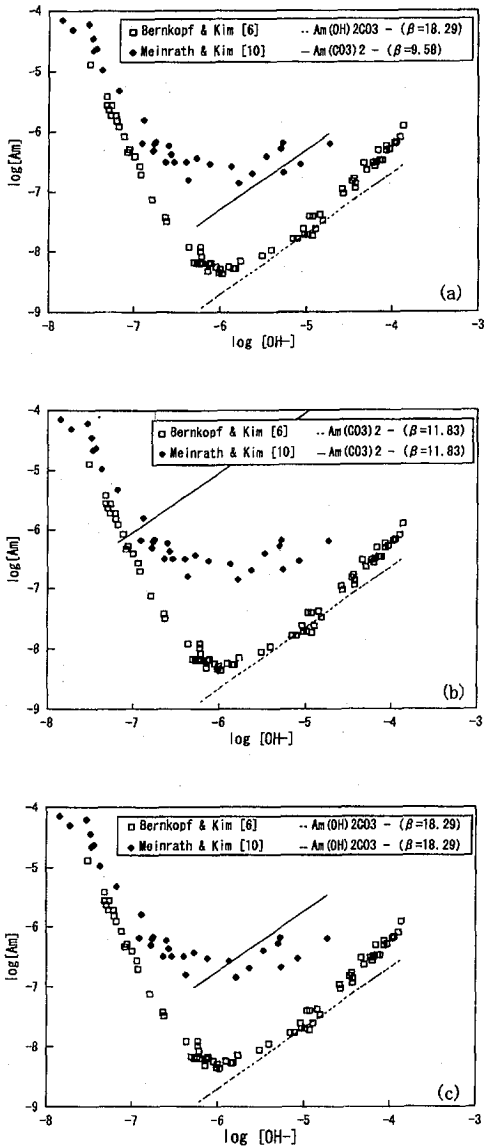


Fig. 7 The americium solubility at fixed  $P_{CO_2}$  of  $10^{-2}$  atm reported by Meinrath & Kim [10] and of  $10^{-3.5}$  atm reported by Bernkopf & Kim [6].

- (a) Meinrath & Kim [10] explained the increase of solubility at  $[OH^-] > 10^{-6}$  mainly with  $Am(CO_3)_2^-$  while Bernkopf & Kim [6] with  $Am(OH)_2CO_3^-$ .
- (b) If the data reported by Bernkopf & Kim [6] are explained by  $Am(CO_3)_2^-$  ( $\log \beta = 11.83$ ), the concentration of this species under the condition employed by Meinrath & Kim [10] will be much higher than their experimental results.
- (c) Concentration of  $Am(OH)_2CO_3^-$  ( $\log \beta = 18.29$ ) under the condition employed by Meinrath & Kim [10] is very close to their experimental results.

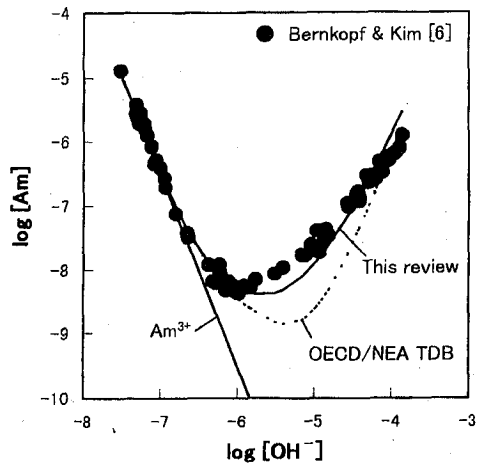


Fig. 8 Experimental data from Bernkopf & Kim [6] and calculated solubility based on the formation constants selected by OECD/NEA TDB [12] (broken line) and calculated solubility based on the formation constants selected in this review (solid line).

を  $Am(CO_3)_2^-$  で説明し、この化学種の安定度定数として  $\log \beta = 11.8$  を与えることは妥当でない。Fig. 7(c)は Bernkopf & Kim [6]の実験結果を彼らの説のとおり  $Am(OH)_2CO_3^-$  ( $\log \beta = 18.29$ ) で説明し、Meinrath & Kim [10]の実験条件下でこの化学種の濃度を計算してみたものである。Meinrath & Kim [10]の溶解度の右上がりの部分はほぼ  $Am(OH)_2CO_3^-$  で説明できてしまう。要するに、Bernkopf & Kim [6]の実験結果は、彼らの示したとおり  $Am(OH)_2CO_3^-$  ( $\log \beta = 18.29$ ) で説明するのが妥当であり、Meinrath & Kim [10]の実験結果も  $Am(CO_3)_2^-$  を考慮しなくても  $Am(OH)_2CO_3^-$  ( $\log \beta = 18.29$ ) でほぼ説明できてしまうのである。したがって、本レビューは Meinrath & Kim [10]のデータは  $Am^{3+}$ 、 $AmCO_3^+$  及び  $Am(OH)_2CO_3^-$  で説明するべきと考え、この論文で導かれている  $AmCO_3^+$  の安定度定数は信頼できるとするが、 $Am(CO_3)_2^-$  に対して与えられた値  $9.58 \pm 0.24$  はこの錯体の安定度定数の上限と考える。なお OECD/NEA のレビュー [12] ではこの値を  $I=0.1$  から  $I=0$  に外挿して  $11.29$  としているが、 $9.58$  は  $I=0.3$  における値なので、 $I=0$  に外挿すれば  $10.9$  になると考えられる。

彼らはまた可視分光法によりいくつかの化学種を確認している。Bernkopf & Kim [6]は pH 10.04 で  $506.5$

nmのピークを観測している。Meinrath & Kim [10]も pH 8.7でこのピークを観測している。このことも、Fig. 7に示した Meinrath & Kim [10]の溶解度と Bernkopf & Kim [6]のそれとを同じ化学種で説明すべきであることを示唆している。Bernkopf & Kim [6]ではこのピークは同定されておらず、Meinrath & Kim [10]ではこのピークは  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2$  に割り当てているのであるが、この506.5 nmのピークは  $\text{Am}(\text{OH})_2\text{CO}_3$  に相当する可能性がある。

### 3. データの選択

炭酸イオン共存系におけるアメリシウム(III)の熱力学データの文献値から信頼できる値を選択し、SITで  $I=0$  に外挿して Table 1 の最下段に示した。これらを統計処理して Table 2 に示す平衡定数を定めた。実験値の最大値と最小値を含むように誤差範囲を定めた。動燃の H 3 レポート [1] では Felmy らのデータ [9] を採用し、アメリシウムの溶存種として炭酸錯体だけを考慮している。ヒドロキソ炭酸錯体の生成を示唆した Bernkopf & Kim [6] の実験・解析に対しては固相と溶存種の同定に疑問が投げかけられているが、2.3 及び 2.7 で議論したようにこの批判は必ずしもあたらぬ。2.6 で議論したように Felmy et al. [9] のデータもヒドロキソ炭酸錯体の生成を否定するものではなく、むしろ Bernkopf & Kim [6] の結果と調和的である。ただし Bidoglio [6] の溶媒抽出の実験結果は Bernkopf & Kim

[6] と相容れない。即ち、Table 2 に示したヒドロキソ炭酸錯体を入れたモデルでは Bidoglio [6] の溶媒抽出のデータの傾向が再現できない。一方 OECD/NEA のデータベース [12] のようなヒドロキソ炭酸錯体を入れないモデルでは Fig. 8 に示すように Bernkopf & Kim [6] の溶解度のデータの再現精度が悪い。熱力学データベースとしては、内部矛盾がないこと即ち、選定されたデータベースを使って全ての実験データが満足に説明できることが肝要である。その意味ではどちらのモデルも完全ではない。放射性核種の移行評価におけるソースタームの計算に用いるモデルとしては、既存の溶解度のデータが全て説明できることを重視し、本レビューはヒドロキソ炭酸錯体も入れたモデルを提案する。

### 謝辞

東北大学の朽山修助教授と日本原子力研究所の木村貴海博士に本論文の査読者として数々の有意義な示唆を頂いた。ミュンヘン工科大学・カールスルーエ研究センター (F&K) の J. I. Kim 教授、フロリダ州立大学の G. R. Choppin 教授、日本原子力研究所の関根敬一博士に貴重なご助言をいただいた。これらの方々に感謝いたします。

### 参考文献

- [1] Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation: Research and Development on Geological Disposal of High-Level Radioactive Waste. First Progress Report, PNC TN1410 93-059 (1992).
- [2] Yamaguchi, T., Sakamoto, Y., Ohnuki, T.: Effect of The Complexation on Solubility of Pu(IV) in Aqueous Carbonate System. *Radiochim. Acta* 66/67, 9-14 (1994).
- [3] Nakayama, S., Yamaguchi, T., Sekine, K.: Solubility of Neptunium(IV) Hydrated Oxide in Aqueous Solutions. *Radiochim. Acta* in press.
- [4] Lundqvist, R.: Hydrophilic Complexes of Actinides. I. Carbonates of Trivalent Americium and Europium. *Acta Chem. Scand.*, A36, 741-750 (1982).
- [5] Bidoglio, G.: Characterization of Am(III) Complexes with Bicarbonate and Carbonate Ions at

Table 2 Selected equilibrium constants of americium carbonate species for the reaction:  $\text{Am}^{3+} + x\text{OH}^- + y\text{CO}_3^{2-} = \text{Am}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y^{3-x-2y}$

species	$\log \beta^0$	reference
$\text{AmCO}_3^+$	$7.8 \pm 0.8$	This review
	$7.8 \pm 0.3$	[12]
$\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$	$11.9 \pm 1.0$	This review
	$12.3 \pm 0.4$	[12]
$\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	$15.2 \pm 0.6$	This review
	$15.2 \pm 0.6$	[12]
$\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3^0$	$13.6 \pm 0.2$	This review
$\text{AmOH}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$17.6 \pm 0.2$	This review
$\text{Am}(\text{OH})_2\text{CO}_3^-$	$19.1 \pm 0.9$	This review
$\text{AmOH}_2^+$	$7.6 \pm 0.7$	[12]
$\text{Am}(\text{OH})_2^+$	$13.9 \pm 0.6$	[12]
$\text{Am}(\text{OH})_3^0$	$16.3 \pm 0.5$	[12]

Groundwater Concentration Levels, *Radiochem. Radioanal. Letters* 53, 45-60 (1982).

- [6] Bernkopf, M. F., Kim, J. I.: Hydrolysis Reactions and Carbonate Complexation of Americium(III) in Natural Aquatic System. RCM-02884, Technische Universität München (1984) (in German).
- [7] Nitsche, H., Standifer, E. M., Silva, R. J.: Americium(III) Carbonate Complexation in Aqueous Perchlorate Solution, *Radiochim. Acta* 45, 185-189 (1989).
- [8] Robouch, P., Vitorge, P.: Americium Chemistry in Carbonate Media. In: *Contribution to the prediction of americium, plutonium and neptunium behaviour in the geosphere: Chemical data*, CEA-R-5473, pp.46-83. (1989).
- [9] Felmy, A. R., Rai, D., Fulton, R. W.: The Solubility of  $\text{AmOHCO}_3(\text{c})$  and the Aqueous Thermodynamics of the System  $\text{Na}^+ - \text{Am}^{3+} - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ , *Radiochim. Acta* 50, 193-204 (1990).
- [10] Meinrath, G., Kim, J. I.: The carbonate Complexation of the Am(III) Ion, *Radiochim. Acta* 52/53, 29-34 (1991).
- [11] Vitorge, P.:  $\text{Am}(\text{OH})_{3(\text{sl})}$ ,  $\text{AmOHCO}_{3(\text{sl})}$ ,  $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_{3(\text{sl})}$  Stabilities in Environmental Conditions. *ibid.* 58/59, 105-107 (1992).
- [12] Silva, J. et al.: *Chemical Thermodynamics of Americium*, OECD/NEA Chemical Thermodynamics. Vol. 2, Elsevier, Amsterdam (1995).
- [13] Stadler, S., Kim, J. I.: Hydrolysis Reactions of Am(III) and Am(V). *Radiochim. Acta* 44/45, 39-44 (1988).
- [14] Runde, W., Meinrath, G., Kim, J. I.: A Study of Solid-Liquid Phase Equilibria of Trivalent Lanthanide and Actinide Ions in Carbonate Systems. *Radiochim. Acta* 58/59, 93-100 (1992).

#### 付録： ヒドロキソ炭酸錯体に関する見解

最近ヒドロキソ炭酸錯体の生成について、数人の国内外の専門家に考えをうかがう機会があった。溶液化学の常識にのっとったお考えを聞かせて頂いたこれらの専門家の方に感謝するとともに、拝聴した意見をここに紹介する。

#### 朽山修助教授

条件が決まった水溶液中でアメリカシウムに錯生成する配位子はその溶液中でアメリカシウムというルイス酸に対して最も強く相互作用をするルイス塩基であるはずである。したがって普通は1:1の錯生成をする配位子は同じ条件で1:2、1:3といった高次の錯生成をする際にも最も有効な配位子となるはずである。これが1:1の錯生成には炭酸塩イオンが有効で1:2以後には水酸化物イオンのほうが有効になる(あるいは初めは水酸化物イオンが有効な配位子で後は炭酸塩イオンのほうが有効になる)ためには、高次錯生成において特別な事情が働いているはずである。例えば大きな配位子が逐次錯生成する際には、陽イオンの周囲で配位子同士の立体障害が起こるかもしれない。また電荷中和した錯体が抽出されたり沈殿したりする場合には、電荷中和のために混合配位子錯体を形成するかもしれない。混合配位子錯体の生成を主張する際には、常識的な単一配位子の錯体の生成を主張する以上に論拠を明確にし、慎重に議論を進めるべきである。

#### Prof. G. Choppin

十4個のアクチニド元素はヒドロキソ炭酸錯体を生成するという説が有力であり、十3個のアメリカシウムについてもヒドロキソ炭酸錯体が生成しても不思議ではない。ヒドロキソ炭酸錯体がもし生成するとすれば、加水分解種や炭酸錯体の安定度定数からその安定度定数の上限値を見積もれるはずである。(著者補：例えば $\text{Am}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ の安定度定数 ( $\log \beta$ ) は $\text{Am}(\text{OH})_2^+$ の安定度定数  $\log \beta = 13.9$  と  $\text{AmCO}_3^+$ の安定度定数  $\log \beta = 7.8$  の和21.7よりは必ず小さくなければならない。)

#### Prof. J. I. Kim

アメリカシウム固体として $\text{Am}(\text{OH})_{3(\text{sl})}$ や $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_{3(\text{sl})}$ だけでなく $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_{3(\text{sl})}$ というヒドロキソ炭酸塩が知られている。このことから、溶液中でも $\text{OH}^-$ と $\text{CO}_3^{2-}$ が配位した $\text{Am}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y^{3-x-2y}$ という錯体が存在する可能性が示唆される。 $\text{OH}^-$ と $\text{CO}_3^{2-}$ は $\text{Am}^{3+}$ に対して同程度に有効な配位子である。例えばOECD/NEA [12]によれば、 $\text{AmCO}_3^+$ の $\log \beta^0 = 7.8$ に対して $\text{AmOH}^{2+}$ の $\log \beta^0 = 7.6$ 、 $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ の $\log \beta^0 = 12.3$ に対して $\text{Am}(\text{OH})_2^+$ の $\log \beta^0 = 13.9$ である。 $[\text{OH}^-]$ が

$[\text{CO}_3^{2-}]$ に比べて圧倒的に高い条件下では加水分解種が生成し、逆の場合には炭酸錯体が生成する。 $[\text{OH}^-]$ と $[\text{CO}_3^{2-}]$ がコンバラな条件、例えば大気中の炭酸ガス分圧に平衡でpH 8程度の条件下では $\text{OH}^-$ と $\text{CO}_3^{2-}$ の両方が配位したヒドロキソ炭酸錯体が生成するのではないか。