

浅地中環境下におけるウラン系列核種の分配係数測定 () -分配係数の pH 依存性-

坂本義昭¹ 石井友章² 稲川聡³ 軍司康義² 武部慎一⁴ 小川弘道¹ 佐々木朋三⁵

ウラン廃棄物の浅地中処分安全評価において必要となる通気層環境(ローム-雨水系)および帯水層環境(砂-地下水系)でのウランおよびウラン娘核種である Pb, Ra, Ac, Th, Pa, U の分配係数の pH 依存性を求め、これらの元素の吸着形態について検討を行った。Pb, Ra, Ac, Th, Pa, U の分配係数の pH 依存性に対して、各元素の存在形態と土の陽イオン交換容量および表面電位特性を基にして、陽イオン交換反応および表面錯体形成反応を組み合わせた吸着反応のモデル計算を行った結果、各元素に対する吸着挙動とその分配係数をおおむね表すことが可能であることを示した。

Keywords: ウラン廃棄物, 浅地中環境, ウラン, ウラン系列核種, 通気層環境, 帯水層環境, 分配係数, pH 依存性

In order to study sorption behavior of U series radionuclides (Pb, Ra, Th, Ac, Pa and U) under aerated zone environment (loam-rain water system) and aquifer environment (sand-groundwater system) for safety assessment of U bearing waste, pH dependence of distribution coefficients of each element has been obtained. The pH dependence of distribution coefficients of Pb, Ra, Th, Ac and U was analyzed by model calculation based on aqueous speciation of each element and soil surface charge characteristics, which is composed of a cation exchange capacity and surface hydroxyl groups. From the model calculation, the sorption behavior of Pb, Ra, Th, Ac and U could be described by a combination of cation exchange reaction and surface-complexation model.

Keywords: Uranium bearing waste, Shallow land disposal, Uranium, U series radionuclides, Aerated zone environment, Aquifer environment, Distribution coefficient, pH dependence

1 緒言

ウラン廃棄物の浅地中処分安全評価では、U およびその娘核種の土に対する分配係数を取得・整備することが必要となる。このため、前報では各種の土および地下水条件に対する Pb, Ra, Ac, Th, Pa, U の分配係数を測定した結果を示した[1]。この検討では、土と地下水の平衡状態での分配係数を測定し、一部の元素については土の物性値である陽イオン交換容量や比表面積と分配係数の間に相関が認められることを示したが、U や Ac についてはこれらの物性値との相関は見られず溶液の pH による影響が大きい可能性が示唆された[1]。そこで、本報では土物性値のみならず pH が分配係数におよぼす影響についても明らかにすることを目的とした。ここでは、Pb, Ra, Ac, Th, Pa, U の分配係数の pH 依存性を測定するとともに、これらの元素の吸着挙動について検討を行った。

各種の放射性核種の分配係数が pH により変動すること

Measurement of distribution coefficients of U series radionuclides on soils under shallow land environment(II) -pH dependence of distribution coefficients - by Yoshiaki Sakamoto (sakamoto@sparclt.tokai.jaeri.go.jp), Tomoaki Ishii, Satoshi Inagawa, Yasuyoshi Gunji, Shinichi Takebe, Hiromichi Ogawa, Tomozou Sasaki.

- 1 日本原子力研究所燃料サイクル安全工学部処分安全研究室 Japan Atomic Energy Research Institute, Department of Fuel Cycle Safety Research, Disposal Safety Laboratory 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4
- 2 原子燃料工業 環境安全部 Nuclear Fuel Industries, LTD., Environmental and Safety Management Department 〒319-1196 茨城県那珂郡東海村白方白根 3135-41
- 3 原子燃料工業 事業開発部 Nuclear Fuel Industries, LTD., Technical Development Department 〒590-1196 大阪府泉南郡熊取町大字野田 950
- 4 日本原子力研究所バックエンド技術部処分技術課 Japan Atomic Energy Research Institute, Department of Decommissioning and Waste Management, Division of Disposal Technology 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4
- 5 原子力環境整備促進・資金管理センター 浅地処分システム研究部 Radioactive Waste Management Funding and Research Center, Research Division of Shallow land Disposal 〒105-0001 東京都港区虎ノ門 2 丁目 8 番 10 号

は古くから示されており[2]、陽イオン交換を基にして放射性核種の分配係数の pH 依存性についての検討[3]や鉱物表面への吸着挙動に関して表面錯体モデルを用いた検討がなされてきた[4]。U については Hsi and Langmuir[5]によって各種の条件下での pH と吸着挙動の関係について詳細な解析が行われており、その他の多くの報告でも吸着率の pH 依存性についての検討が行われてきた[6-8]。Pb, Th については、その吸着挙動について、吸着等温による解析や吸着の pH 依存性について表面錯体モデルを用いた解析がなされている[2,9-12]。Ra については、Meier や Baraniak ら[13,14]によって調べられており、その吸着挙動は主に陽イオン交換反応と表面錯体形成反応により表されることが示されている。Pa については、Berry ら[15]や Nakayama ら[16]によりコロイド形成と分配係数の関係について、Allard ら[2]によって分配係数の pH 依存性が調べられている[2]。Ac については、Lieser ら[17]が吸着の pH 依存性とコロイド形成の関係等について述べている。しかし、これらの検討の多くは鉱物試料を対象としたものであり、安全評価に用いる分配係数の評価を目的として実環境を模擬した条件での検討例は少ない。

そこで本研究ではこれらの過去の検討例を参考として、前報[1]で用いた土試料のうち通気層環境の代表例としてローム(ローム(I))、帯水層環境の代表例として砂(砂(I))を選択し、この2種類の土試料に対する Pb, Ra, Ac, Th, Pa, U の分配係数の pH 依存性をバッチ法により測定した。さらに、その結果に対して各元素の吸着挙動を検討するため、陽イオン交換と表面錯体形成による吸着反応を用いた解析を試みた。

Table 1 Physico-chemical characteristics of soil samples

Soils	Specific surface area(m ² /g)	CEC (meq/100g)	Composition(wt%)							Major clay minerals
			SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	Fe _{total}	P ₂ O ₄	
Loam	99.5	15.5	79.7	0.06	0.17	0.22	11.7	5.35	<0.01	Kaolinite, Halloysite
Sand	6.33	4.3	86.2	0.30	0.24	0.97	5.69	2.34	<0.01	Kaolinite, Smectite

Fe_{total}:sum of Fe(II) and Fe(III)

2 実験

2.1 土試料

本研究で用いた土試料としては、前報で示した土試料 [1]のうち、通気層土の代表例としてローム(I)(以下、ローム)、帯水層土の代表例として砂(I)(以下、砂)を選択した。これらの試料は、採取後風乾して 2mm 以上のレキ成分を篩により取り除き実験に供した。これらの試料の物理化学特性を Table 1 に示す [1]。ローム中の粘土鉱物としては、カオリナイト、ハロイサイト等が主に含まれており、砂にはカオリナイト、スメクタイト等が主に含まれている。

2.2 溶液試料

本研究で用いた溶液試料は、通気層に浸透する雨水および帯水層を流れる地下水を想定した 2 種類を用いた。雨水には空気中の炭酸等が溶存しているので、ここでは脱イオン水を 1 日以上大気に曝したものを模擬雨水として用いた [1]。この模擬雨水を用いた Ac, Th および Pa の試験では、購入した各放射性核種の原液の pH 調整のため添加された NaOH により Na⁺濃度が、Ac で約 230mg/l, Th で約 200mg/l, Pa で約 100mg/l となった。したがって、Ac, Th および Pa の試験での模擬雨水系での溶液中共存イオンの濃度は、U, Ra, Pb と大きく異なるものである。また、pH 依存性を求める際に 1M NaOH を添加したため、全ての元素で Na⁺濃度に 10~80mg/l 程度の変動があった。

また、帯水層中を流れる地下水としては、砂を採取した周辺の天然の湧水試料を採取した後、10 μm, 1 μm, 0.45 μm のフィルターで順次濾過したものを実験に供した [1]。湧水試料にも pH 調整のために NaOH が模擬雨水と同程度添加されている。これらの溶液試料の化学特性を Table 2 に示す [1]。

2.3 pH 依存性試験

土試料に対する各元素の収着実験は、すべてバッチ法により行った。土試料と溶液試料の組み合わせとしては、通気層環境の模擬としてローム - 模擬雨水、帯水層環境の模擬として砂 - 湧水とした。これは、なるべく実環境に近い土-溶液試料の組み合わせにおける放射性核種の収着挙動を模擬して設定したものである。固液比は、Th, Pb については 1g/100ml, U については 5g/50ml, Ra については 0.8g/8ml, Ac, Pa は 0.3g/30ml とした。これらは、分配係数の測定限界、放射性核種のハンドリングの必要性から設定したものである。収着実験容器は、U, Th, Pb についてはポリプロピレン製遠心沈澱管, Ra, Ac, Pa については、テフロン製遠心沈澱管を用いた。なお、各元素の調整方法については、前報に詳述したとおりである [1]。

土試料と溶液試料を収着実験容器に入れ少量の放射性核種または安定同位元素を添加するとともに、1M または 0.1M NaOH, 1M または 0.1M H₂SO₄, HNO₃ 溶液により所定の pH に調整を行った。この試料を 15 に保った恒温振とう機の中で 14 日間振とうを行った。なお、土試料が均一に攪拌されるよう、1日1回ハンドシェイクによる攪拌も行った。振とう終了後、試料を取り出して pH の測定を行うとともに、0.45 μm フィルタ(Advantec 東洋社製 DISMIC および Millipore 社製 Ultra-free)による濾過を行った。濾液中の各元素濃度を以下に述べる方法で測定し、収着前後の元素濃度から各元素の分配係数を算出した。

各元素の初期濃度は、U(天然 U)4.2 × 10⁻⁵M, Th(天然 Th)4.3 × 10⁻⁷M, Pb(安定同位元素)4.9 × 10⁻⁶M, Ra(²²⁶Ra)1.2 × 10⁻⁹M, Ac(²²⁷Ac)7.0 × 10⁻¹³M, Pa(²³³Pa)6.0 × 10⁻¹⁴M である。各元素の濃度の測定は、U, Th, Pb については ICP-MS(Perkin Elmer ELAN 6100DRC), Ra, Ac, Pa について

Table 2 Chemical composition of solution samples

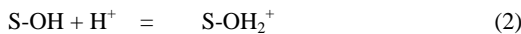
Solution	pH	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fe _{total}	SiO ₂	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	Organic carbon
Artificial rain water	5.9	<0.1	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1	<0.5	<0.2	<0.1	0.2	-
Groundwater	8.0	13.9	31.1	24.9	1.55	0.64	23.4	60.3	29.5	110	1.9

Unit: mg/l(except pH)

は液体シンチレーションカウンタ(Packard Tri-curve 2000)を用いた。液体シンチレーションカウンタでの測定方法については、前報での記載どおりである[1]。また、各元素の初期濃度については Table 2 に示した地下水組成において溶解度以下であることを地球化学計算コードCHESS(CHEmical EQUilibrium with SPECIES and SURFACE)[18]および熱力学データ[19]を用いて確認した。

2.4 土の表面電荷特性

土の表面では結晶端面に存在するシラノール基等に起因する表面水酸基において、水素イオンの収着解離反応によって正電荷および負電荷が生じ、陰イオンおよび陽イオンの収着サイトとして寄与している。この表面水酸基をS-OHとして表すと、表面水酸基での水素イオンの収着解離反応は以下の式で表される[20]。



陽イオンの収着サイトとして機能するS-O⁻は、式(1)からわかるようpHの増加とともに増加して陽イオンの土への収着反応のpH依存性が生じる要因の1つとなる。そこで、本研究で対象とした6元素の土への収着反応の解析のため、必要となる式(1)および式(2)の平衡定数をそれぞれKa、Kbとして、Ka、Kbおよび表面水酸基密度Nsを酸塩基滴定により求めた。

ここでは、0.01M NaClO₄溶液中でのロームおよび砂の酸塩基滴定を0.1M NaOHおよび0.1M HCl溶液を用いて、Arガス中で行った。Fig.1にローム、砂およびブランクの酸塩基滴定曲線を示す。この滴定曲線を用いて、各pHにおけるブランク溶液と水素イオンおよび水酸イオンの消費量の差を求めることにより、Fig.2に示すようなロームおよび砂の表面電荷密度のpH依存性を算出した。この結果に対して、比較的単純なモデルであるconstant capacitance modelを用いて解析を行い[20]、式(1)および(2)の平衡定数Ka、Kbをおよび表面水酸基密度Ns(mol/m²)を算出した。

固体表面の水素イオン濃度[H⁺]_sと溶液中の水素イオン濃度[H⁺]₀とは、

$$[H^+]_s = [H^+]_0 \exp(-F \phi_0 / RT) \tag{3}$$

F: ファラデー定数(C/mol)

R: ガス定数(J/mol/K)

T: 温度(K)

で表される。ここで、constant capacitance modelにおいては、表面電荷密度σ₀が電位φ₀に一定の電気容量Cを比例定数として比例すると、

$$\sigma_0 = C \phi_0 \tag{4}$$

で表される。したがって、式(1)および式(2)は

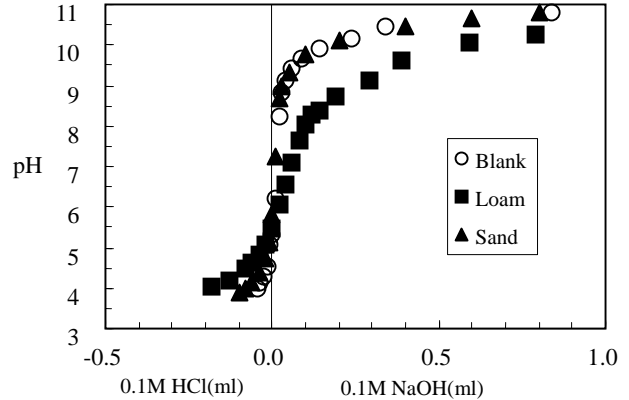


Fig.1 Titration curve of loam and sand in 0.01M NaClO₄ solution

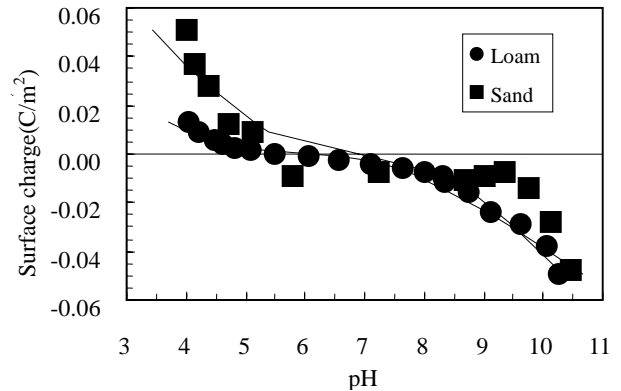


Fig.2 Surface charge of loam and sand

$$Ka = \frac{[S-O^-][H^+] \exp(-F \phi_0 / RT)}{[S-OH]} \tag{5}$$

$$Kb = \frac{[S-OH][H^+] \exp(-F \phi_0 / RT)}{[S-OH_2^+]} \tag{6}$$

と表される。表面水酸基密度Nsと表面電荷密度σ₀はそれぞれのマスバランスから、

$$Ns = [S-OH] + [S-O^-] + [S-OH_2^+] \tag{7}$$

$$\sigma_0 = F([S-OH_2^+] - [S-O^-]) \tag{8}$$

これらの関係式(4)~(8)を解くと、pHとσ₀の関係は、

$$(\exp(-FNs)Kb \cdot \exp(-G \phi_0) [H^+]^2 + \sigma_0 [H^+] + (\exp(+FNs)Ka \cdot \exp(G \phi_0) = 0 \tag{9}$$

$$G = \frac{F}{C \cdot R \cdot T}$$

となる。この(9)式を用いて、Fig.2の結果についてフィッティングを行うことにより、Ka、Kb、Nsを求めた結果をTable 3に示す。Table 3に示すように表面積当たりの表面水酸基密度はロームに比べ砂の方が大きい結果となったが、比表面積を比べるとロームの方が約15倍大きいため、

Table 3 Parameters used for surface complexation model on soils

Soils	Loam	Sand
logKa(l/mol)	-7.96	-9.35
logKb(l/mol)	3.97	4.46
Ns(mol/m ²)	3.54x10 ⁻⁵	1.51x10 ⁻⁴
C(C/m ²)	0.33	0.59

本実験条件である固液比と比表面積を考慮すると収着試験容器内における収着サイトとしての表面水酸基量は、ロームの方が約 3.5 倍大きくなる。また、陽イオン交換による収着サイト量も、Table 1 に示すように陽イオン交換容量からロームの方が砂に比べ約 3.6 倍大きい試料である。

3. 結果と考察

3.1 Pb

Pb の分配係数の pH 依存性を Fig.3 に示す。Fig.3(a) に示すローム - 模擬雨水系での Pb の分配係数は酸性領域で約 20m³/kg であったが、中性では pH とともに減少してアルカリ側で約 1 ~ 2m³/kg の一定値を示す結果となった。一方、Fig.3(b) に示す砂 - 湧水系での Pb の分配係数は、酸性領域で約 1m³/kg のほぼ一定値を示すが、中性 ~ アルカリ性領域で pH とともに増加して 10 ~ 40m³/kg となった。これらの結果は、酸性領域ではローム - 模擬雨水系の方が砂 - 湧水系よりも Pb の分配係数が大きい、アルカリ性領域では砂 - 湧水系での分配係数がローム - 模擬雨水系での値よりも大きくなり、土と溶液の組み合わせにより Pb の分配係数の pH 依存性が大きく変動することを示している。

このような Pb の収着に対して、陽イオンの収着反応である陽イオン交換反応および表面錯体形成反応を適用して検討を行った。陽イオン交換反応としては、土試料に含まれるハロイサイトやスメクタイト等の層間に存在する交換性陽イオンと溶液中の陽イオンの交換反応、表面錯体形成反応は、鉱物の結晶構造の端面に生じる表面水酸基との共有結合性の強い結合反応[21]を想定した。具体的には、Table 4 に示す Pb の錯形成の熱力学データを基にして、Pb の土への収着反応として Tables 5, 6 に示す Pb²⁺ の陽イオン交換反応および Pb²⁺ および Pb(OH)⁺ の表面錯形成反応を考慮した。

実際の陽イオン交換反応としては、Table 5 に挙げた Na⁺ との交換よりも 2 価イオンである Ca²⁺ 等のイオンとの陽イオン交換反応が優勢であると推定されるが、本研究の条件では pH 調整のために Na⁺ イオンが他の陽イオンよりも過剰に入っているため、ここでは仮想的に溶液中に多く存在する Na⁺ イオンが目的元素と陽イオン交換反応を行うもの

Table 4 Thermodynamic data of elements

Reaction	logK
Lead	
Pb ²⁺ + H ₂ O = Pb(OH) ⁺ + H ⁺	-7.7
Pb ²⁺ + 2H ₂ O = Pb(OH) ₂ + 2H ⁺	-17.1
Pb ²⁺ + CO ₃ ²⁻ = PbCO ₃	7.0
Pb ²⁺ + SO ₄ ²⁻ = PbSO ₄	2.75
Radium	
Ra ²⁺ + H ₂ O = Ra(OH) ⁺ + H ⁺	-13.5
Ra ²⁺ + CO ₃ ²⁻ = RaCO ₃	2.5
Ra ²⁺ + SO ₄ ²⁻ = RaSO ₄	2.75
Thorium	
Th ⁴⁺ + H ₂ O = Th(OH) ³⁺ + H ⁺	-3.2
Th ⁴⁺ + 2H ₂ O = Th(OH) ₂ ²⁺ + 2H ⁺	-7.0
Th ⁴⁺ + 3H ₂ O = Th(OH) ₃ ⁺ + 3H ⁺	-11.7
Th ⁴⁺ + 4H ₂ O = Th(OH) ₄ + 4H ⁺	-15.9
Th ⁴⁺ + CO ₃ ²⁻ = ThCO ₃ ²⁺	11.03
Th ⁴⁺ + SO ₄ ²⁻ = ThSO ₄ ²⁺	5.5
Actinium	
Ac ³⁺ + H ₂ O = Ac(OH) ²⁺ + H ⁺	-6.4
Ac ³⁺ + 2H ₂ O = Ac(OH) ₂ ⁺ + 2H ⁺	-14.1
Ac ³⁺ + 3H ₂ O = Ac(OH) ₃ + 3H ⁺	-25.7
Ac ³⁺ + CO ₃ ²⁻ = AcCO ₃ ⁺	7.8
Ac ³⁺ + CO ₃ ²⁻ + H ₂ O = AcCO ₃ (OH) + H ⁺	-0.4
Ac ³⁺ + SO ₄ ²⁻ = AcSO ₄ ⁺	3.85
Ac ³⁺ + 2SO ₄ ²⁻ = Ac(SO ₄) ₂ ⁻	5.40
Protactinium	
Pa ⁴⁺ + H ₂ O = Pa(OH) ³⁺ + H ⁺	0.84
Pa ⁴⁺ + 2H ₂ O = Pa(OH) ₂ ²⁺ + 2H ⁺	-0.02
Pa ⁴⁺ + 3H ₂ O = Pa(OH) ₃ ⁺ + 3H ⁺	-1.50
Pa ⁴⁺ + 0.25O ₂ (g) + 1.5H ₂ O = PaO(OH) ₂ ⁺ + 2H ⁺	22.18
Pa ⁴⁺ + 0.25O ₂ (g) + 1.5H ₂ O = PaO ²⁺ + 3H ⁺	22.68
Pa ⁴⁺ + 0.25O ₂ (g) + 2.5H ₂ O = PaO ₂ (OH) + 4H ⁺	18.18
Uranium	
UO ₂ ²⁺ + H ₂ O = UO ₂ (OH) ⁺ + H ⁺	-5.2
UO ₂ ²⁺ + 2H ₂ O = UO ₂ (OH) ₂ + 2H ⁺	-12.21
UO ₂ ²⁺ + 3H ₂ O = UO ₂ (OH) ₃ ⁻ + 3H ⁺	-21.0
UO ₂ ²⁺ + CO ₃ ²⁻ = UO ₂ CO ₃	9.67
UO ₂ ²⁺ + 2CO ₃ ²⁻ = UO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	16.94
UO ₂ ²⁺ + 3CO ₃ ²⁻ = UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	21.56
UO ₂ ²⁺ + SO ₄ ²⁻ = UO ₂ SO ₄	3.15
UO ₂ ²⁺ + 2SO ₄ ²⁻ = UO ₂ (SO ₄) ₂ ²⁻	4.14

All data were taken from ref.[19].

Ac data were taken from Am data by chemical analogy.

と推定した。実際の計算では、Table 2 に挙げた溶液組成のうちの陽イオンについて、その当量をすべて Na⁺ イオンに置き換えて Na⁺ イオンと目的元素の陽イオン交換反応を仮定した。また、収着反応の計算に際しての陽イオン交換サイト密度は、各土試料の陽イオン交換容量を用い、表面錯体パラメーターとしては Table 3 に示す表面電荷特性値を用いた。これらの条件に基づき、溶液中の化学形態および収着反応の計算を地球化学計算コード CHESS[18]を用いて行った。ここでは、実験データへのフィッティングによ

Table 5 Cation exchange equilibrium constant

Reaction		logK (Loam)	logK (Sand)
2S-Na + Pb ²⁺	= (S-)₂Pb + 2Na ⁺	3.2	1.4
2S-Na + Ra ²⁺	= (S-)₂Ra + 2Na ⁺	-0.7	2.7
4S-Na + Th ⁴⁺	= (S-)₄Th + 4Na ⁺	11.5	9.7
3S-Na + Ac ³⁺	= (S-)₃Ac + 3Na ⁺	5.8	7.8
2S-Na + UO₂ ²⁺	= (S-)₂UO₂ + 2Na ⁺	-0.3	1.3

S-:Soil surface cation exchange site

り各陽イオン交換平衡定数および表面錯体平衡定数も求め Tables5, 6 に示した. Table 6 に示した収着化学種は, Table 4 に示した溶液中での各化学種の収着反応を一旦想定して分配係数との関係を求めて収着化学種として有意に存在し得るものを抽出し, 再度分配係数との関係を求めることにより選定した.

Figure.3(a)にローム - 模擬雨水系での計算結果を示す. ローム - 模擬雨水系の酸性領域では, Pb の化学形態が Pb²⁺ であり競合する陽イオンが少ないため, Pb の陽イオン交換反応に起因する大きな分配係数値がおおむね再現できる結果となった. しかし, 中性領域からアルカリ性領域での Pb の分配係数は, Pb の化学形態が Pb(OH)⁺ および PbCO₃ に変化して陽イオン交換が可能な溶存形態である Pb²⁺ が減少することにより Pb の分配係数は低下するが, 実測された分配係数の低下は再現できない結果となった. これは, 中性領域にかけても陽イオン交換による Pb の分配係数への寄与が大きいためである. そこで, pH 調整のために添加した NaOH 濃度を考慮して, Na⁺濃度を 50mg/l として Pb の分配係数の pH 依存性を計算すると, 中性 - アルカリ性領域での Pb の分配係数の低下をおおむね再現できる結果が得られた. したがって, Pb の収着反応としては酸性から中性領域では陽イオン交換反応が支配的であり, アルカリ性

領域では pH とともに表面錯体である S-OPb⁺ の形成が生じることが推定された. また, この結果は, 共存イオン濃度が低い模擬雨水系では外部から入る陽イオンの濃度によって酸性から中性領域での Pb の分配係数が大きく支配されることを示唆しており, 処分場の性能評価での分配係数の設定には注意を要する可能性があると推定される.

Fig.3(b)に砂 - 湧水系での計算結果を示す. この場合でも, 酸性領域では Pb²⁺ の陽イオン交換による収着が支配的ではあるが, ローム - 模擬雨水系での分配係数に比べ, 砂 - 湧水系での値が低い結果となったのは, 砂試料が Table 1 に示すように陽イオン交換容量が小さいことと, 湧水中に共存イオンが多く含まれるために Pb²⁺ の陽イオン交換による収着量が少なくなったためであると考えられる. 一方, 中性領域からアルカリ性領域では Pb²⁺ の陽イオン交換による収着が低下するとともに, 表面錯体である S-OPb⁺ および S-OPb(OH)の形成による Pb の収着が主体となることが推定された.

これらの結果は, 本試験で用いた土の pH である中性領域において Pb の分配係数は Pb²⁺ の陽イオン交換および表面錯体形成により支配されていることを示しており, 前報で示したように Pb の分配係数が土の陽イオン交換容量および比表面積と相関が見られた結果[1]を支持するものである.

3.2 Ra

Ra の分配係数の pH 依存性を Fig.4 に示す. Fig.4(a)に示すローム - 模擬雨水系での Ra の分配係数は, 酸性領域で約 10m³/kg であったが, pH8 以上のアルカリ性領域で約 0.3m³/kg と 1 桁以上低下する傾向を示した. 一方, Fig.4(b)に示す砂 - 湧水系での Ra の分配係数は, 約 1 ~ 3m³/kg であり変動幅はあるものの pH に対しておおむね一定値を示し

Table 6 Surface complexation constant

Reaction		logK (Loam)	logK (Sand)
Lead			
S-OH + Pb ²⁺	= S-OPb ⁺ + H ⁺	2.3	6.3
S-OH + Pb ²⁺ + H ₂ O	= S-OPb(OH) + 2H ⁺	-	-3.2
Thorium			
S-OH + Th ⁴⁺ + 2H ₂ O	= S-OTh(OH) ₂ ⁺ + 3H ⁺	0.9	0.0
S-OH + Th ⁴⁺ + CO ₃ ²⁻	= S-OThCO ₃ ⁺ + H ⁺	12.8	12.3
Actinium			
S-OH + Ac ³⁺	= S-OAc ²⁺ + H ⁺	1.8	-
S-OH + Ac ³⁺ + 2H ₂ O	= S-OAc(OH) ₂ + 3H ⁺	-	-7.7
S-OH + Ac ³⁺ + CO ₃ ²⁻	= S-OAcCO ₃ + H ⁺	2.4	4.0
Uranium			
S-OH + UO ₂ ²⁺	= S-OUO ₂ (OH) ⁺ + H ⁺	8.0	6.4
S-OH + UO ₂ ²⁺ + H ₂ O	= S-OUO ₂ (OH) + 2H ⁺	0.0	2.3
S-OH + UO ₂ ²⁺ + H ⁺ + 3CO ₃ ²⁻	= S-OH ₂ UO ₂ (CO ₃) ₃ ³⁻ + 2H ⁺	13.0	16.2

: Surface complexation constant was not determined because of low contribution to sorption of each element on soils.

S-OH: Surface hydroxyl group

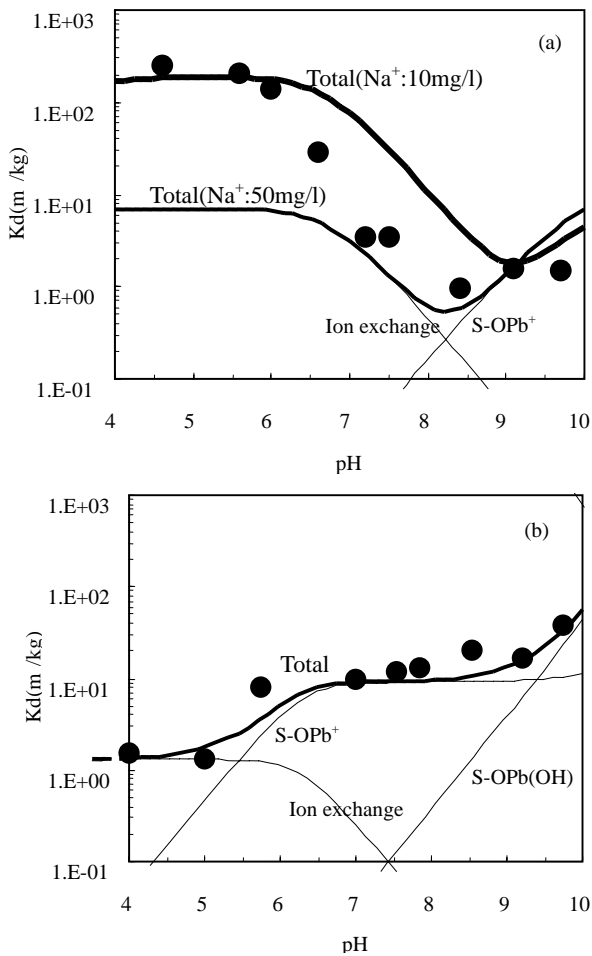


Fig.3 Distribution coefficients of Pb

Observed ——— Calculated
 (a) loam-artificial rain water system
 (b) sand-ground water system

た。

Ra の吸着反応は、前報で示したように土壌の陽イオン交換容量と Ra の分配係数に相関が認められることや、既往の研究から Ra²⁺の陽イオン交換的な吸着反応が主体的であることおよび表面錯体形成による吸着も想定されることが示されている[1,13,14,22]。そこで、Pb と同様に Tables 4, 5 に挙げた熱力学データおよび陽イオン交換反応を用いて吸着の pH 依存性について解析を行った。ローム-模擬雨水系では、Na⁺濃度を Table 2 の値および NaOH の添加の影響として Na⁺濃度を变化させた場合について計算を行った。Fig.4(a)に示す結果から、中性からアルカリ性領域で Na⁺濃度が 80mg/l を越える場合に Ra の分配係数が大きく低下し、おおむね実測値と一致することが示された。

一方、Fig.4(b)に示した砂-湧水系では、共存イオン濃度が高いことから pH の変動による共存イオン濃度の変化を受けずに、Ra²⁺の陽イオン交換反応による吸着によりほぼ一定の分配係数となった。前報では、土の pH6~7 での Ra の分配係数値は土の CEC との相関が示されているが[1]、

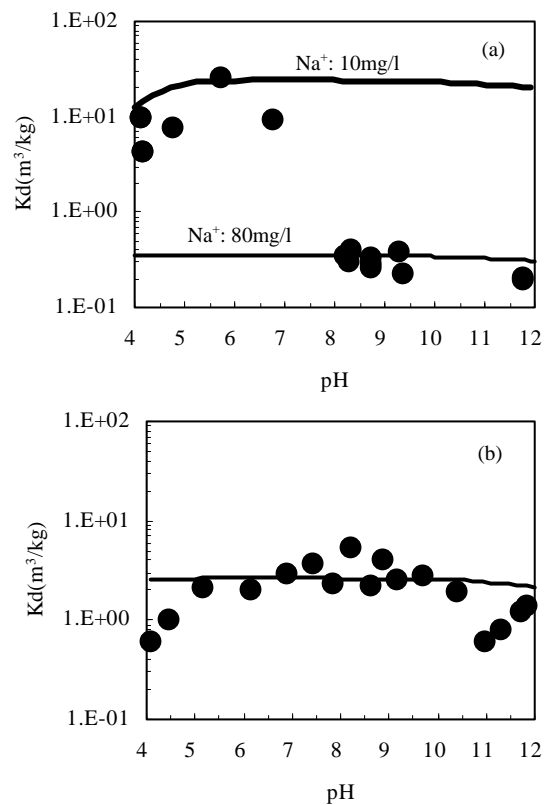


Fig.4 Distribution coefficients of Ra

Observed Calculated
 (a) loam-artificial rain water system
 (b) sand-ground water system

ここでの計算結果においても Ra²⁺の陽イオン交換的な吸着が主体であることが示され、Ra の分配係数が土の陽イオン交換サイト量に依存することを示唆する結果となった。

これらの結果は、Pb での結果で示したように、通気層環境と帯水層環境において地下水中の共存イオン濃度と土の陽イオン交換容量の差によって分配係数およびその pH 依存性が異なることを示唆するものと思われる。

3.3 Ac

Ac の分配係数の pH 依存性を Fig.5 に示す。Fig.5(a)に示す Ac のローム-模擬雨水系での分配係数は、酸性領域で約 0.2m³/kg から徐々に増加して中性領域で最大値約 10m³/kg となった。さらに、アルカリ性領域では pH とともに約 1m³/kg に低下する傾向を示した。一方、Fig.5(b)に示す砂-湧水系では、酸性領域で約 0.2m³/kg から pH とともに増加し、pH4~7 付近では約 5m³/kg でほぼ一定値を取り、さらに pH の増加とともに、分配係数が 10m³/kg 以上に増加する傾向を示した。この結果から、Ac の場合、酸性から中性領域では同様な pH 依存性を示すが、アルカリ性領域で pH 依存性が異なる結果となった。

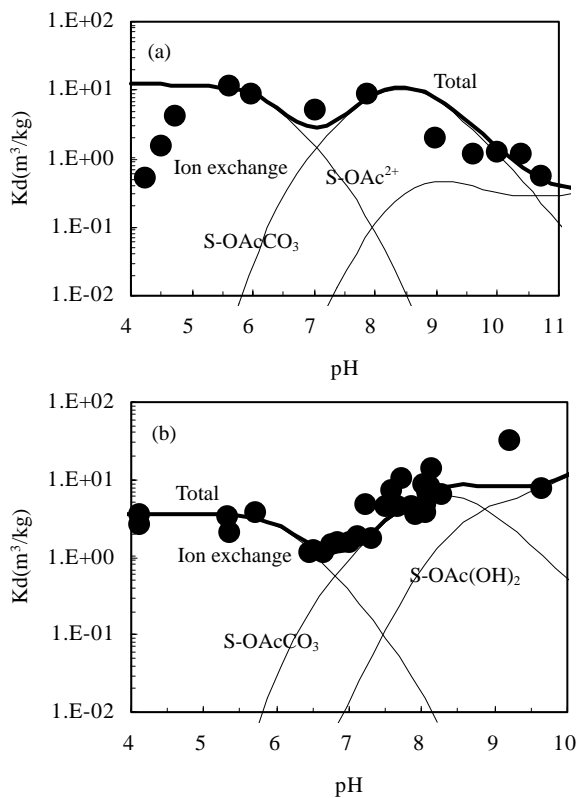


Fig.5 Distribution coefficients of Ac

Observed Calculated
 (a) loam-artificial rain water system
 (b) sand-ground water system

pH 依存性の解析において、Ac の中性領域における熱力学データについてはあまり整備されていないため、3 価の陽イオンとしてその化学的挙動が類似しているアメリカシウムの熱力学データを使用して分配係数の pH 依存性について検討を行った(Tables 4, 5, 6 参照)。

Fig.5(a)に示すローム - 模擬雨水系において Ac の吸着は、pH7 程度までは Ac^{3+} の陽イオン交換であり、それ以上で S-OAcCO₃ の表面錯体形成による吸着が主体であることが推定された。この結果は、Ac の吸着試験の後に、KCl+CaCl₂ 溶液による抽出により吸着形態を調べた結果(Fig.6)ともおおむね一致する。すなわち、Fig.6 に示すように pH4.9 では吸着した Ac のほとんどが KCl+CaCl₂ 溶液で抽出され、吸着形態としては陽イオン交換的な形態であったが、pH8.2 では可逆的な吸着形態の割合が減少し、不可逆的な吸着形態が約 80% を占める結果であった。Lieser ら[17]は、低 pH 領域での Ac の分配係数が溶液中の Na 濃度に比例することから低 pH 領域では陽イオン交換的な吸着であるとしており、本実験の結果と一致している。

砂 - 湧水系では、酸性領域で Ac^{3+} の陽イオン交換が主な吸着形態であり、中性～アルカリ性領域では S-OAcCO₃ および S-OAc(OH)₂ による吸着種が支配的であると推定され

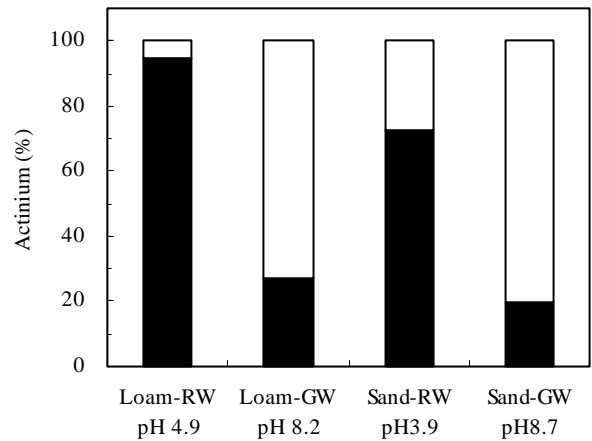


Fig.6 Percent distribution of Ac by desorption with KCl-CaCl₂

◻: Reversible sorption ◼: Irreversible sorption
 Loam-RW: loam-artificial rain water system
 Sand-GW: sand-ground water system

た。Fig.6 に示す砂 - 湧水系での KCl+CaCl₂ 溶液による抽出結果を見ると、低 pH では Ac の大部分が KCl+CaCl₂ 溶液で抽出される陽イオン交換的な吸着形態であるが、高 pH では約 80% が不可逆的な吸着形態を占める結果であった。これも Fig.5(b)に示す Ac の吸着種の pH に対する分布とおおむねその傾向が一致するものである。また、Fig.5 に示すように、ローム - 模擬雨水系とアルカリ側で分配係数の pH 依存性が異なる結果が認められたのは、両者の溶液系で想定される化学種とそれに伴う土表面での吸着種の違いによるものであることが推定される。

なお、Ac でも酸性領域では陽イオン交換的な吸着で可能性が示されたが、Ra, Pb で見られたように共存イオン濃度が低く、陽イオン交換容量が大きいローム - 模擬雨水系の酸性領域での高い分配係数は認められなかった。これは Ac の試験では、Ac 原液の酸濃度が高いことから、試験溶液の pH 調整に伴う Na⁺ が約 230mg/l となり、Ra, Pb におけるような共存イオン濃度が湧水系よりも極端に低くない試験条件であったことによるものと推定される。また、ここではあくまでもアメリカシウムの熱力学データを用いた解析であり、ここで得られた結果は暫定的なものであると考えられる。

3.4 Th

Th の分配係数の pH 依存性を Fig.7 に示す。Fig.7(a)に示すようにローム - 模擬雨水系の酸性領域では分配係数が 10² m³/kg 以上の測定限界値以上となり、酸性領域で非常に高い分配係数値となる結果となった。さらに中性領域からアルカリ性領域にかけて 5m³/kg から 0.1m³/kg 以下へ pH とともに低下する結果が得られた。Fig.7(b)に示す砂 - 湧

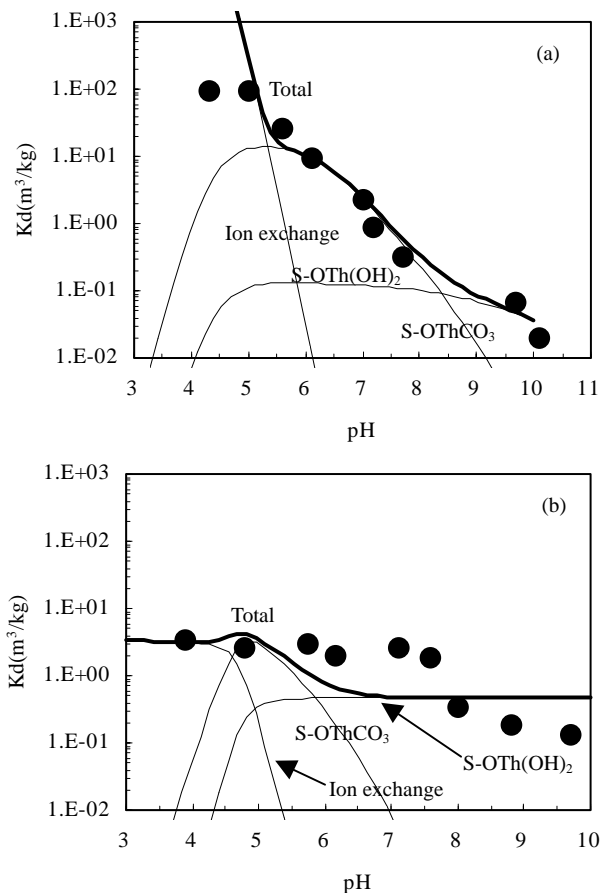


Fig.7 Distribution coefficients of Th

Observed Calculated
 (a) loam-artificial rain water system
 (b) sand-ground water system

水系での分配係数は、酸性領域～中性領域にかけて約 2～3m³/kg でほぼ一定であったが、pH7.5 以上で pH とともに 0.1m³/kg まで低下する傾向を示した。したがって、Th の場合、ローム - 模擬雨水系および砂 - 湧水系のどちらでも、酸性領域で分配係数が高く中性からアルカリ性領域で pH とともに分配係数が低下する傾向は同様であった。

これらの pH 依存性に対して、他の元素と同様に Th⁴⁺ の陽イオン交換反応および表面錯体形成反応による収着反応についての解析を行った (Tables 4, 5, 6 参照)。ローム - 模擬雨水系での解析結果を Fig.7(a) に示す。酸性領域からアルカリ性領域まで、Th の分配係数の pH 依存性はおおむね再現できる結果が得られた。このときの Th の主な収着反応としては、pH5 以下で Th⁴⁺ の陽イオン交換、pH6 以上で S-OThCO₃、pH8 以上で S-OTh(OH)₂ の表面錯体による収着反応が支配的であると推定された。一方、Fig.7(b) に示す砂 - 湧水系でも、土表面での収着種はローム - 模擬雨水のものと同じであった。

Th の収着の pH 依存性は、Allard ら [2]、Osthols [11] および Cromières ら [12] によって示されているように、酸性側で低

いが pH とともに増加することが知られている。本研究で得られた結果は Fig.7 に示すように酸性から中性付近でも収着が大きくなっており、これらの既往の pH 依存性と大きく異なる傾向を示した。この違いとしては、上記の解析結果から、酸性～pH5 付近まで Th⁴⁺ の陽イオン交換を考慮することが必要となることであると推定される。すなわち、Allard ら、Osthols および Cromières らが用いた SiO₂、Al₂O₃、Hematite 等のような鉱物試料への収着では陽イオン交換的な収着への寄与が少ないために酸性領域での収着が低く pH とともに Th の表面錯体形成により収着が増加する傾向となるが、本研究で用いた土試料では酸性から中性領域での陽イオン交換的な収着が大きく寄与するために分配係数が比較的 pH が低い領域でも大きな値を示す結果となったと推察される。Syed [23] は Th の土壌堆積物への分配係数が Ca+Mg イオン濃度の増加により低下することから Th の陽イオン交換的な収着を示唆していること、さらに前報 [1] で示したように土の陽イオン交換容量と Th の分配係数が弱いながらもある程度の相関が認められていることは、本研究での Th の陽イオン交換的な収着を加えた解析結果を支持するものと思われる。

3.5 Pa

Pa の分配係数の pH 依存性を Fig.8 に示す。Pa の分配係数の pH 依存性は、ローム - 模擬雨水系および砂 - 湧水系で異なる結果が得られた。すなわち、Fig.8(a) に示すローム - 模擬雨水系では、pH6～7 にかけて最大値で約 10m³/kg の値を示し、pH の増加と共に分配係数が低下して約 0.02m³/kg となり、さらに pH10 以上で再び増加する傾向を示した。しかし、Fig.8(b) に示す砂 - 湧水系では酸性領域から中性領域にかけて約 0.3m³/kg でほぼ一定値であるが、約 pH8.5～10 で分配係数が最大値約 10m³/kg を示してまた減少する結果となった。Allard らの Pa の 0.01M NaClO₄ 溶液中での SiO₂ への pH 依存性の測定結果では pH3～pH6 まで

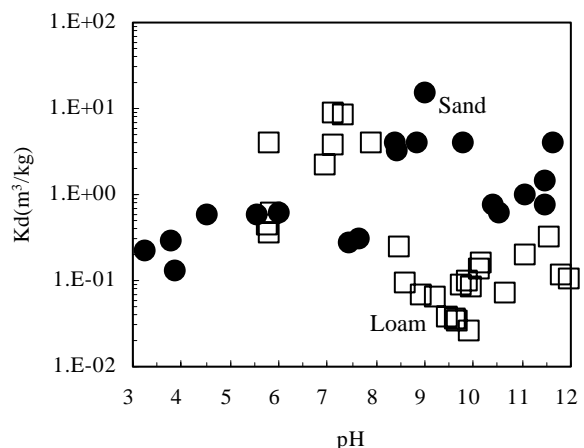


Fig.8 Distribution coefficients of Pa

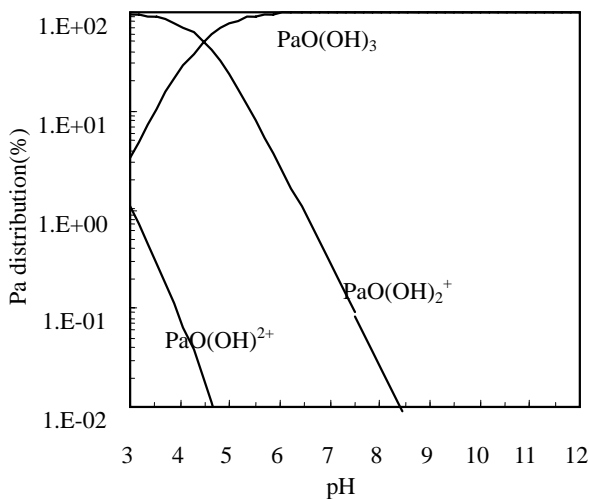


Fig.9 Expected chemical species' distribution of Pa in ground water

はおおむね一定値となり、pH6以上でpHとともに増加してpH9~10で最大、それ以上で低下する傾向が報告され[2]、本研究での Fig.8(b)に示した砂 - 湧水系での結果とおおむね一致している。このことは、比較的共存イオン濃度の高い条件でのPaの吸着はFig.3(b)のようなpH依存性を示すとともに、共存イオン濃度の違いによりそのpH依存性が異なる可能性を示しているかもしれない。

Paの場合には熱力学データがあまり整備されておらず、模擬雨水および湧水の液性の違いを反映した溶液中での化学形態並びに吸着種を求めるには至っていない。暫定的にTable4に示す既存の熱力学データを用いて溶液中のPaを計算するとFig.9に示す結果が得られた。その結果、Paは主に $\text{PaO}(\text{OH})_3(\text{aq})$ や $\text{PaO}(\text{OH})_2^+$ の化学形態を取ると推定されるが、Paはその化学濃度やpH等の条件により、重合体形成による複雑な化学挙動を取ることが知られており[24]、より複雑な化学形態であることが推定される。また、吸着後のPaに対してAcと同様な逐次抽出を行った結果をFig.10に示す。pH6~8において、ローム - 模擬雨水系および砂 - 湧水系のどちらでも、Paのほとんどは不可逆な吸着形態となっており、Paの吸着が強い結合による吸着挙動であることを示している。

前報においては、土物性値の1つである陽イオン交換容量や比表面積とPaの分配係数に相関が認められている結果が示されている[1]。このことは、吸着サイト密度の増加によりPaの分配係数が増加することを意味しており、Paの吸着反応も吸着種を特定することにより、その吸着反応をモデル的に表すことが可能であると考えられる。

3.6 U

Uの分配係数のpH依存性をFig.11に示す。ローム - 模擬雨水系での分配係数はすべてのpH領域で砂 - 湧水系での値よりも大きい値を示した。最大値はローム - 模擬雨

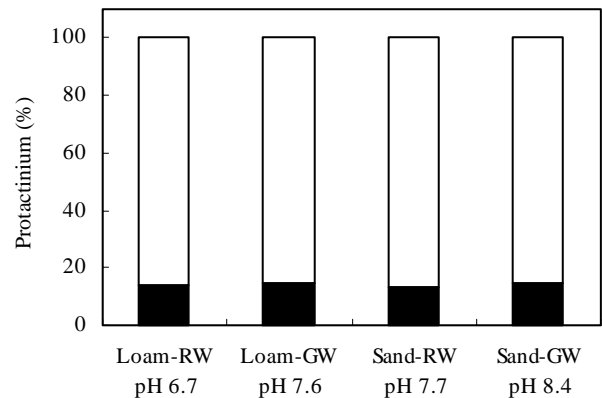


Fig.10 Percent distribution of Pa by desorption with KCl-CaCl₂

□:Reversible sorption ■:Irreversible sorption
Loam-RW: loam-artificial rain water system
Sand-GW: sand-ground water system

水系では約 $10\text{m}^3/\text{kg}$ であり、砂 - 湧水系で約 $0.8\text{m}^3/\text{kg}$ であった。しかしpH依存性はどちらの系でも同様な傾向を示した。すなわち、酸性領域からpHとともに分配係数が増加してpH6~7で最大値を示し、さらにpHの増加とともに分配係数が低下する傾向を示した。このようなpH依存性はAllardら[2]、Hsi and Langmuir[5]およびNeloら[7]が報告している傾向とほぼ同様の結果であり、このpH依存性はUの化学形態の変化と土の持つ表面電位の変化に対応していることは既にHsi and Langmuir[5]による検討で示されている。そこで本研究では、これらの既往の研究を基に UO_2^{2+} 等の表面錯体形成を吸着反応および UO_2^{2+} の陽イオン交換反応(Tables 4,5,6 参照)によるローム - 模擬雨水系および砂 - 湧水系でのUの分配係数のpH依存性を求めた。

それぞれの系での計算結果をFig.11に示す。ローム - 模擬雨水系では、pH3~4では UO_2^{2+} の陽イオン交換反応と S-OUO_2^+ の表面錯体による吸着が支配的であると推定された。また、pH6以上では、 $\text{S-OUO}_2(\text{OH})$ の表面錯体形成による吸着が大きく寄与する結果と考えられる。一方、砂 - 湧水系では酸性領域でも陽イオン交換の寄与はほとんどなく、 S-OUO_2^+ および $\text{S-OUO}_2(\text{OH})$ による表面錯体形成が寄与する結果となった。また、pH9以上で $\text{S-OH}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{3-}$ による吸着が主な吸着形態と推定された。

Uの場合、分配係数の絶対値の違いはあるが、そのpH依存性は2種類の土 - 溶液系においておおむね似たような結果が得られているのにもかかわらず、土表面でのUの吸着種の分布には違いが認められた。これは、溶液中のイオン濃度および炭酸イオン濃度の違い、さらにTable 3に示した表面水酸基での水素イオンの解離定数の違いを反映したものであると推定される。

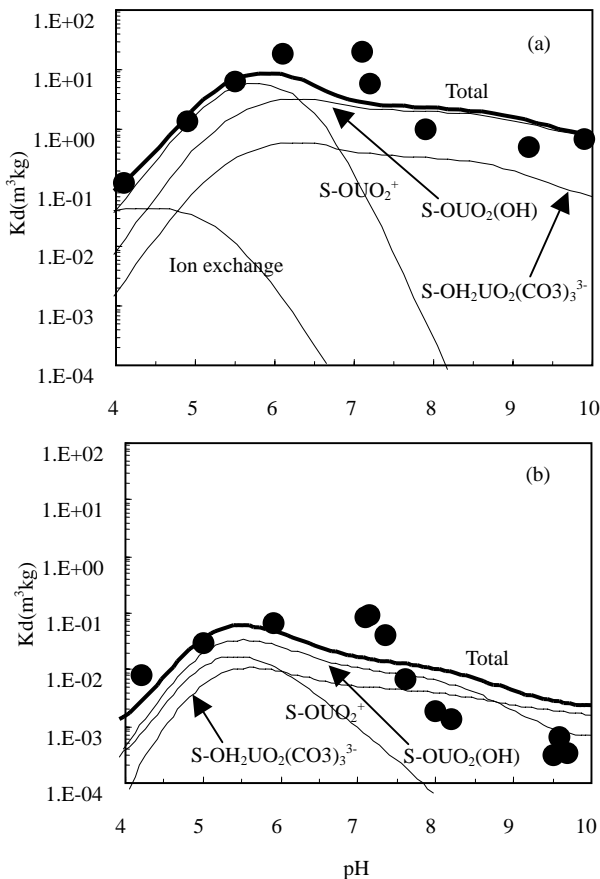


Fig.11 Distribution coefficients of U

(b)sand-ground water system

3.7 陽イオン交換平衡定数および表面錯体平衡定数

以上の Pb, Ra, Th, Ac, U の収着挙動の解析において、本試験で用いた 2 種類の土試料に対する陽イオン交換平衡定数および表面錯体平衡定数が得られた。ここでは、これらの値についての妥当性について検討を行った。

陽イオン交換反応による収着は、土表面に形成される電気 2 重層の拡散層に保持されている陽イオンとの交換により生じる。この場合、イオンの電荷数が大きく、かつイオン半径が大きいほど水和イオン半径が小さくなり収着量が増加することとなる[25]。そこで、ここで得られた Table 5 の各元素の陽イオン交換平衡定数について、各元素のイオン半径あたりの電荷 z/r (z : 形式電荷, r : イオン半径 [26]) との関係を図 12 にプロットした。その結果、 z/r の増加とともに陽イオン交換平衡定数が増加しており、同じ土試料への陽イオン交換反応に対して得られた陽イオン交換平衡定数の相対的な大きさは既存の知見と整合しているものと考えられる。但し、U については他の元素との傾向より小さい値となった。U の場合は陽イオン交換反応となる UO_2^{2+} がジオキソニウムイオンであるため、例え

ば、他の元素よりも構造的阻外による層間中の交換性陽イオンとの陽イオン交換が阻外されたものと推定される。また、湧水中には Table 2 に示すように溶存有機物も存在しており、この有機物との錯形成等の影響の可能性も推定される。

また、表面錯体平衡定数については、各錯形成反応に対応する溶液中の錯形成反応の値との相関が知られている [7,27]。そこで、本試験の解析で得られた Table 6 の値と Table 4 の熱力学データとの相関についてプロットを行った結果を図 13 に示す。本試験の解析で得られた 5 元素のすべての表面錯体平衡定数について水溶液中の錯形成定数と直線的な相関が認められ、本試験での解析で得られた表面錯体平衡定数値は、ここで用いた土試料 - 溶液試料において系統的な値であるものと考えられる。また、このような解析については、比較的単純な鉱物試料を用いた系での収着挙動の推定において用いられているが、実土試料と地下水試料を用いた実際の系に近い条件でもその収着形態の推定に際して有効であると推定される。

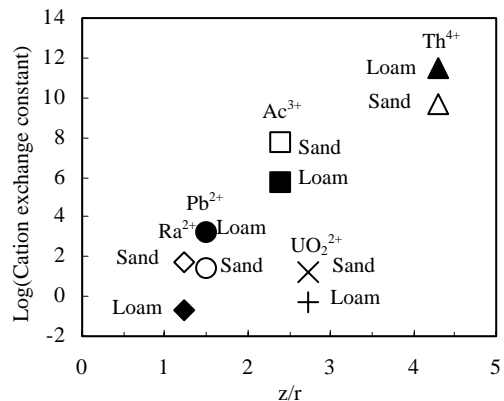


Fig.12 Relationship between cation exchange equilibrium constant and z/r of each element (z : formal charge, r : ionic radii)

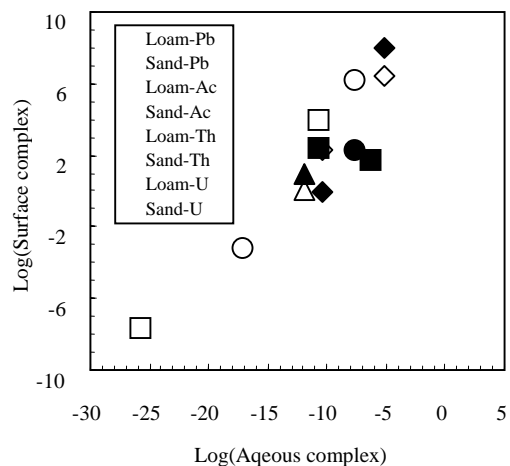


Fig.13 Relationship between surface complex constant and aqueous complex constant

4 結言

本研究では、U系列核種であるPb, Ra, Ac, Th, Pa, Uの通気層環境および帯水層環境での分配係数のpH依存性について測定するとともに、そのpH依存性の結果についてモデル解析を行い以下の結果を得た。

- ・通気層環境の代表例としてロームと模擬雨水系での分配係数は、共存イオン濃度が低く、ロームの陽イオン交換能が高いことから、共存イオンの影響を大きく受ける可能性を示した。
- ・帯水層環境の代表例として砂 - 湧水系での分配係数は、全体的にローム - 模擬雨水系よりも小さく、そのpH依存性も元素によりローム - 模擬雨水系と異なる結果が得られた。これは、砂 - 湧水系では共存イオン濃度が高く、砂試料の陽イオン交換能が低いことによると推定された。また、模擬雨水と湧水の違いでは、主に炭酸イオン濃度の違いによる炭酸錯体形成の影響も認められた。
- ・Pb, Ra, Ac, Th, Uに対して陽イオン交換反応と表面錯体形成モデルによる解析を行い、おおむねその収着挙動を表すことが可能であった。得られた陽イオン交換平衡定数および表面錯体平衡定数はイオン半径と形式電荷との関係および水溶液中での錯形成定数との相関がおおむね認められた。
- ・これらの結果から、従来主に行われてきた単一鉱物への収着挙動のみならず、複雑な浅地中環境中での収着試験の解析にも、このような収着モデルの適用の可能性を示した。

謝辞

本研究の推進にあたって貴重な御助言を頂いた東京大学田中知教授に深く感謝の意を表します。また、本研究は電源開発特別会計事業による通商産業省(現、経済産業省)からの受託研究「ウラン廃棄物処理処分システム開発調査」の一部として行ったものである。

参考文献

- [1] 石井友章ら：浅地中環境下におけるU系列核種の分配係数測定(I)。原子力バックエンド研究 本号。
- [2] Allard, B. et al.: Sorption of actinides in well-defined oxidation states on geologic media. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management V (Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.11)*(Lutze W. ed.), Berlin, Germany, June 7-10, 1982, pp. 775-783 (1982).
- [3] Meyer, R.E. et al.: Sorption of nuclides on hydrous oxides sorption isotherm on natural materials. *Geochemical Behavior of Disposed Radioactive Waste(ACS Symposium Series 246)*(Barney G.S., Navratil, J.D., Schulz, W.W. eds.), Washington, U.S.A., March 20-25, 1983, pp.79-94 (1984).
- [4] Stumm, W., Hohl, H., Dalang, F.: Interaction of metal ions with hydrous oxides surface. *Croatica Chemica Acta* **48**(4) 491-504 (1976).
- [5] Hsi, C.-K. D., Langmuir, D.: Sorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: application of the surface complexation site-binding model. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1931-1941 (1985).
- [6] Ho, C.H., Doern D.C.: The sorption of uranyl species on a hematite sol. *Canadian J. Chem.* **63**, 1100-1104 (1985).
- [7] Nelo, M.D. et al.: Sorption/Desorption processes of uranium in clayey samples of the Bangombé natural reactor zone, Gabon. *Radiochim. Acta* **87**, 135-149 (1999).
- [8] Waite, T.D., Davis, J.A., Fenton, B.R. Payne T.E.: Approaches to modeling uranium(VI) sorption on natural mineral assemblages. *Radiochim. Acta* **88**, 687-693 (2000).
- [9] Buchter, B. et al.: Correlation of Freundlich K_d and n retention parameters with soils and elements. *Soil Science*. **148**, 370-379 (1989).
- [10] Tripathi, V.S., Siegel, M.D., Kooner, Z.S.: Measurement of metal sorption in oxides-clay mixtures: "competitive-additivity" among mixture components. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVI (Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.294)*(Interrante, C.G. and Pabalan, R.T. ed.), Boston, USA, November 30-December 4, 1992, pp. 791-797 (1993).
- [11] Osthols, E.: Thorium sorption on amorphous silica. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1235-1249 (1995).
- [12] Cromières, L. et al.: Sorption of thorium onto hematite colloids. *Radiochim. Acta* **82**, 249-255 (1998).
- [13] Meier, H. et al.: Influence of liquid/solid ratios in radionuclide migration studies. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **109**, No.1, 139-151 (1987).
- [14] Baraniak, L., Thieme, M., Bernhard, G., Nitsche, H.: Sorption behavior of radium on sandy and clayey sediments of the upper Saxon Elbe river valley, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **241**, No.3, 511-517 (1999).
- [15] Berry, J.A. et al.: Solubility and sorption of protactinium in the near-field and far-field environments of a radioactive waste repository. *Analyst*. **114**, 339-347 (1989).
- [16] Nakayama, S., Moriyama H., Arimoto, H., Higashi, K.: Distribution coefficients of americium, neptunium and protactinium for selected rocks. *Mem. Fac. Eng., Kyoto Univ.* **48**, No.3, 275-283 (1986).
- [17] Lieser, K.H. et al.: Actinides in the environment. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **147**, No.1, 117-131 (1991).
- [18] van der Lee, J. and Windt L. De: CHESS Tutorial and cookbook. updated for version 2.5 users manual Nr. LHM/RD/00/13, École des Mines de Paris, Fontainebleau, France (2000).
- [19] 山口徹治: 地下水における元素の溶解度及び化学形を推定するための熱力学データの検討第2編: Np, Pu. JAERI-Data/Code 2000-031 (2000).

- [20] 田村紘基, 満田匡彦, 永山政一: 二酸化マンガンのイオン交換特性. 電気化学 54 No.3 250-256 (1986).
- [21] 白水 晴雄.: 粘土鉱物学 - 粘土科学の基礎 -, 朝倉書店, 東京, pp.37 (1991).
- [22] 坂本義昭 他: 浅地中環境下における U 系列核種の分配係数測定(). 日本原子力学会 2000 年秋の大会, 青森, 9月 15 ~ 17 日 K50 (2000).
- [23] Syed, H.S.: Extrapolation studies on sorption of thorium and uranium at different solution compositions on soil sediments. *J.Radioanal. Nucl. Chem.* **237**, No.1-2, 125-128 (1998).
- [24] Katz, J.J., Seaborg, G.T., Moss, L.R.: The chemistry of actinides elements, 2nd ed., Vol.1, Champman and Hall, New York, pp.142- 153 (1986).
- [25] Bolt, G.H. and Bruggenwert, M.G.M.著 岩田進午 他訳: 土壌の化学, 学会出版センター, 東京, pp.71 (1980).
- [26] 日本化学会編: 化学便覧基礎編改訂 4 版, 丸善, 東京, pp. -725- 726 (1993).
- [27] Fujita, T. et al.: Modeling of neptunium(V) sorption behavior onto iron-containing materials. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII (Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 353)*(Murakami, T and Ewing, R.C. ed.), Part 2, Kyoto, Japan, October 23-27, 1994, pp.965-972 (1995).