



三価ランタニドの溶解度測定

澁谷 早苗

東海事業所環境技術開発部

資料番号97-5

Solubility Measurement of Trivalent Lanthanide for
Performance Assessment

Sanae Shibutani
(Waste Technology Development Division, Tokai Works)

高レベル廃棄物の地層処分システムの核種移行研究には、溶解度評価の観点から信頼性の高い熱力学データベースが必要である。このため、関連の元素について熱力学データの取得・検証を行っている。アメリシウム等の三価アクチニドの挙動研究のため化学的類似性があり、かつ廃棄物中に核分裂生成物として多量に含まれるランタニドのうちのサマリウム、ネオジムについて、水酸化物、水酸化炭酸塩の溶解度測定から加水分解定数などの熱力学データを取得した。結果はアメリシウムの溶解度とほぼ一致するものであった。得られたデータから地層処分条件下におけるサマリウム、ネオジムの溶解度は $10^{-6} \sim 10^{-8}$ mol/lと見積もられた。

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物地層処分システムの性能評価研究においては、核種のガラスからの溶出、人工バリア中の拡散・吸着など移行挙動を予測する際にその溶解度を評価することが重要となる。特定の条件での着目する元素の溶解度は、その環境条件をモデル化し、熱力学平衡論を用いて熱力学データから計算するが、熱力学データの質と量によって、計算結果の信頼性や現実性は大きく影響される。そこで、地層処分研究では信頼性が高く、充実した熱力学データベースを整備することを目的として、溶解度測定による熱力学データの取得・検証を進めている。

本報告においては、廃棄物中に核分裂生成物として多量に含まれるアクチニド、ランタニド系の元素についてのデータはまだ十分に整備されていない現状を踏まえ、ランタニドのうちサマリウムおよびネオジムについての水酸化物、水酸化炭酸塩の溶解度測定から、加水分解定数等の熱力学データを取得し、そのデータを用いて地層処分条件下におけるランタニドの溶解度を評価する。

2. 三価のランタニドの溶解度測定

2.1 目的

高レベル放射性廃棄物中には、核分裂生成物(FP)としてランタニドが多量に含まれている。ランタニドは水溶液中で三価を取りやすく、その化学的性質はセリウムを除いて良く類似している。また、三価のランタニドは三価のアクチニドとも化学的類似性があり、その化学的挙動を研究することは、アメリシウム(元素記号Am)等アクチニドの挙動を研究する上でも重要となる。そこで、本研究においてはランタニドのうちサマリウム(元素記号Sm)、ネオジム(元素記号Nd)に関し、溶解度測定を実施し、熱力学データを取得した。

2.2 溶解度制限固相の設定

地層処分条件下におけるガラス固化体周辺の地下水組成は、人工バリア材(炭素鋼オーバーパック、緩衝材など)との相互作用により、pHは中性～弱アルカリ性、還元状態となることが予測されている¹⁾。また、炭酸等のイオンも存在する²⁾。そのような環境条件におけるランタニドの存在形

態は、Amの溶解度評価例²⁾から水酸化物、水酸化炭酸塩であると推定されるため、本研究においても、水酸化物と水酸化炭酸塩に関してデータを取得した。

3. 水酸化物の溶解度測定

水酸化ネオジムについては、既に溶解度測定によりデータ取得が行われている⁴⁾。そこで、Smについてもその手法を参考にして水酸化サマリウム⁵⁾の合成および溶解度測定を行うこととした。

水酸化物の合成および溶解度測定は、気相中の二酸化炭素の影響を避けるため、二酸化炭素濃度を低く制御した雰囲気制御グローブボックス中で行った。試験に使用した蒸留水は、すべて脱イオンした蒸留水を雰囲気制御グローブボックス中で24時間以上アルゴンを通気し溶存二酸化炭素を除去したもの(以下、脱気水と記す)である。また、NaOH水溶液は炭酸イオンフリーのものを調整した。

3.1 水酸化サマリウム合成操作

0.1mol/lのSmCl₃水溶液50mlにNaOH水溶液を添加し、pH12に調整した。水酸化サマリウムのゲル状沈澱が生成した懸濁液をホットプレート上で約70℃に保ちながら、約12時間沈澱の熟成を行った。沈澱熟成後、分画分子量300,000のメンブランフィルターで固液分離を行い、固相をpH9のNaOH水溶液で二回、脱気水で一回洗浄した後、雰囲気制御グローブボックス中で24時間以上自然乾燥させた。乾燥後、X線回折分析装置(以下「XRD」という)を用いて合成した固相の同定を行い、結品質の水酸化サマリウム(Sm(OH)₃(cr))であることを確認した。図1にXRDスペクトルを示す。

3.2 溶解度測定

平衡状態の確認のため、初期溶液中のサマリウム濃度が溶解度に対して未飽和側および過飽和側からの溶解度を測定した。

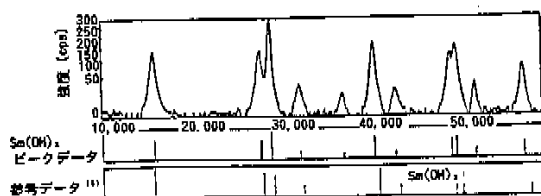


図1 合成したSm(OH)₃(cr)のXRDスペクトル

(1) 未飽和側からの溶解度測定

試験中のpH調整や固相の溶解により試験液のイオン強度が変化しないように、0.1mol/lのNaClO₄水溶液によりイオン強度を0.1に調整した。それを50ml試験管にとり、あらかじめHClO₄もしくはNaOH水溶液を加えてpHを調整しておき、合成したSm(OH)₃(cr)粉末約20mgを添加後、所定のpHになるように再調整をした。その後、所定期間静置し、液相中のSm濃度が一定になるまで待った。浸漬期間中は時々試料を振とうし、また、pHを測定した。所定期間経過後、分画分子量10,000の限外ろ過フィルターを用いて固液分離を行った。試料溶液にSm(OH)₃(cr)を加えてから固液分離までの実験系の温度は、24~27℃であった。固液分離後の固相は、XRDにより同定した。液相は誘導結合プラズマ質量分析装置(以下「ICP-MS」という)によりサマリウム濃度を測定した。実験条件を以下にまとめて示す。

浸漬から固液分離までの温度: 24~27℃

固相: Sm(OH)₃(cr)約20mg

液相: 0.1mol/l-NaClO₄水溶液50ml

気相: Ar99.99%以上(CO₂分圧<1ppm,

O₂分圧<1ppm)

pH範囲: 4~12(HClO₄, NaOHで調整)

浸漬期間: 14, 33, 63, 100日間

(2) 過飽和側からの溶解度測定

未飽和側からの測定と同様、0.1mol/lのNaClO₄水溶液によりイオン強度を0.1に調整し、水溶液を作成し、あらかじめpHを調整しておき、0.01mol/lのSmCl₃水溶液5mlを添加後、所定のpHになるように再調整した。その後の操作は、未飽和側からの測定と同様であった。実験条件を以下にまとめて示す。

浸漬から固液分離までの温度: 24~27℃

液相: 0.1mol/l-NaClO₄水溶液45ml

0.01mol/l-SmCl₃水溶液5ml

気相: Ar99.99%以上(CO₂分圧<1ppm,

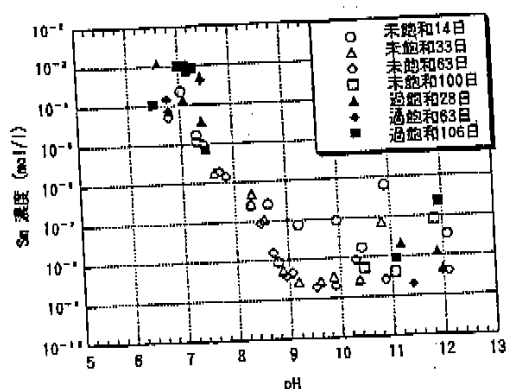
O₂分圧<1ppm)

pH範囲: 5~12(HClO₄, NaOHで調整)

浸漬期間: 28, 63, 106日間

3.3 試験結果

所定期間浸漬後の、液相中サマリウム濃度のpH依存性を図2に示す。本研究においては、未飽和側からの溶解度測定ではほとんど固相の変化は見られなかったが、浸漬期間14日の浸漬後pHが9.27以上の試料の固相は、非品質の水酸化サマリウム(Sm(OH)₃(am))であった。浸漬期間が長くなるに

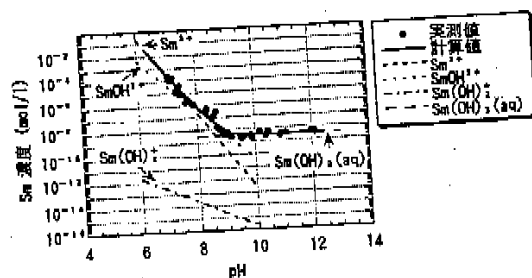
図2 Sm(OH)₃溶解度測定結果

つれ結晶質へと変化してゆき、浸漬期間1カ月以上では、ほとんどの試料がSm(OH)₃(cr)となった。

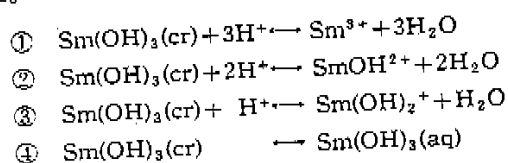
過飽和側からの溶解度測定では、初期pHが約8, 9, 10の試料のみ、Sm(OH)₃(cr)の生成が確認された。これよりも低pH側では固相の生成が確認されず、またこれより高pH側ではSm(OH)₃(am)のみが確認された。ただし、初期pHが約8の試料でもSm(OH)₃(cr)が生成しない場合もあった。このことは、水酸化サマリウム生成および結晶化に時間、pHが関係することを示唆するものである。ただし、地層処分システムにおいては長期的な移行挙動を評価すること、また、ガラス固化体近傍における地下水のpH範囲は、ベントナイトの緩衝作用によりpH 7-10に保持されると考えられている⁴⁾ことから、地層処分条件下におけるサマリウムの溶解度制限固相として、非晶質ではなく結晶質の水酸化サマリウムが挙げられる。よって、Sm(OH)₃(cr)について加水分解平衡定数を算出することとし、浸漬後の固相がSm(OH)₃(am)であった試料は、解析に供しなかった。浸漬後の固相がSm(OH)₃(cr)であった試料について、液中サマリウム濃度のpH依存性を図3に示す。これによると、pHの増加にしたがってサマリウム濃度が減少し、pH 9以上では一定になることが確認された。この傾向は、水酸化ネオジムの溶解度¹⁾の傾向とよく似ている。

3.4 水酸化サマリウムの加水分解反応とその平衡定数の導出

図3によると、pHに対する液中サマリウム濃度の傾きは-3~-0であることから、Sm(OH)₃(cr)の加水分解反応を以下のように仮定した。なお、

図3 Sm(OH)₃(cr)溶解度のpH依存性

高pH領域での存在が報告されているSm(OH)₄⁻⁵⁾などの高次加水分解化学種の生成については、それを示唆する高pH側での溶解度の立ち上がりは本試験では確認されなかったため、考慮しなかった。



このとき、それぞれの液相化学種は以下のように定義される。

$$\begin{aligned} [\text{Sm}^{3+}] &= (\text{Sm}^{3+})/\gamma_3 \\ [\text{SmOH}^{2+}] &= (\text{SmOH}^{2+})/\gamma_2 \\ [\text{Sm(OH)}_2^+] &= (\text{Sm(OH)}_2^+)/\gamma_1 \\ [\text{Sm(OH)}_3(\text{aq})] &= (\text{Sm(OH)}_3(\text{aq}))/\gamma_0 \end{aligned}$$

ここで[]は濃度を示し、()は活量を示す。 γ_i は±i価イオンの、イオン強度0.1、温度25℃の場合の活量補正係数を示す。それぞれの γ_i は以下のDebye-Huckelの式から計算した。

$$-\log \gamma_i = \frac{A \cdot (Z_i)^2 \sqrt{I}}{1 + 1.5 \sqrt{I}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

A : 0.5085 (定数; 25℃)

Z_i : 対象化学種の電荷

I : イオン強度

①~④のそれぞれの加水分解反応に対する平衡定数をK₁~K₄とおくと、液相中の全サマリウム濃度(m_{Sm})は以下の式で表される。

$$\begin{aligned} m_{\text{Sm}} &= [\text{Sm}^{3+}] + [\text{SmOH}^{2+}] + [\text{Sm(OH)}_2^+] \\ &\quad + [\text{Sm(OH)}_3(\text{aq})] \quad \dots\dots\dots (2) \\ &= \frac{(\text{Sm}^{3+})}{\gamma_3} + \frac{(\text{SmOH}^{2+})}{\gamma_2} + \frac{(\text{Sm(OH)}_2^+)}{\gamma_1} \end{aligned}$$

表1 Sm(OH)₃(cr)の加水分解反応に対する平衡定数

加水分解反応式	log (平衡定数)
$\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Sm}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\log K = 16.4$
$\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{SmOH}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\log K = 9.2$
$\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Sm}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\log K = -5.34$
$\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr}) \rightleftharpoons \text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq})$	$\log K = -8.5$

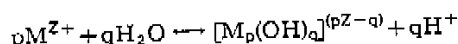
$$\begin{aligned}
 & + \frac{(\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq}))}{\gamma_0} \\
 & = \frac{(\text{H}^+)^3 K_1}{\gamma_3} + \frac{(\text{H}^+)^2 K_2}{\gamma_2} + \frac{(\text{H}^+) K_3}{\gamma_1} \\
 & + \frac{K_4}{\gamma_0} \dots \dots \dots (3)
 \end{aligned}$$

mSm, (H⁺)にそれぞれ実測値を代入し、最小二乗法により(3)式にフィッティングを行うことにより、平衡定数K₁, K₂, K₃, K₄を算出した。解析の結果を表1、図3に示す。これによると、pH 8以下、pH 8~9, pH 9~12のpH領域において支配的となる水溶性化学種はそれぞれSm³⁺, SmOH²⁺, Sm(OH)₃(aq)であり、Sm(OH)₂⁺の寄与分は各pH領域において小さいと考えられる。

3.5 考察

以上より得られた水酸化サマリウムの加水分解反応定数を、P.J. Brownらの提唱した加水分解定数の予測手法⁷⁾を用いて計算した予測値と比較し、検討を行った。

以下の反応式を考えた時、



その平衡定数 β_{pq} は以下の式で算出できる。

$$-\log \beta_{pq} = q(\text{切片}) + q(\text{傾き}) \left[g_1(Z/r^2 + g_2) \right] \dots \dots \dots (4)$$

$$\begin{aligned}
 \text{ここで } g_1 &= (1+2S+D)(Z+2) \\
 g_2 &= g(n)(Z-1) + 0.1e(n-3)^2(1-S)
 \end{aligned}$$

S = イオンの最外殻s軌道電子の存在
 D = 原子の(結合に有効な)d軌道電子の存在
 e : イオンの最外殻d軌道電子数
 n : イオンの最外殻主量子数
 g(n) : Slaterによる関数
 Z : 中心金属イオンの電荷
 r : イオン半径

計算の際、それぞれの値は文献(7)より引用した。本研究結果および式(4)から計算した予測値を表

表2 予測値との比較

$-\log \beta_{pq}$	加水分解反応式	本研究	予測値
$-\log \beta_{11}$	$\text{Sm}^{3+} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{SmOH}^{2+}$	-7.2	-8.24
$-\log \beta_{12}$	$\text{Sm}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Sm}(\text{OH})_2^+$	-21.7	-16.48
$-\log \beta_{13}$	$\text{Sm}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq})$	-24.9	-24.72

2に示す。これによると、 $\log \beta_{13}$ はほぼ一致しているといえるが、 $\log \beta_{12}$ はかなり異なっている。これは、それぞれの水溶性錯体の生成反応が競合しており、解析においても生成定数が連動しているため、解析上のわずかな誤差が大きく影響しているためと考えられる。 $\log \beta_{11}$ の予測値との差が有意なものかどうかは誤差の取り方により異なるが、pH条件によってはpHのわずかな変動が溶解度に大きく影響し、研究におけるpH 7~9の範囲ではデータのバラツキが大きく、±1桁程度になる場合もある。この測定誤差から $\log \beta_{11}$ の計算値にも系統誤差が生じることになる。本研究においては、測定値のバラツキの範囲(±1桁)をそのまま $\log \beta_{11}$ の誤差範囲として用いることとする。次に、 $\log \beta_{12}$ の予測値との差について、それが誤差かどうかを検討した。図3でも示したように、Sm(OH)₃(cr)の溶解度を評価する上で、Sm(OH)₂⁺の寄与分はごくわずかであって、その存在は計算の上でのみ生じるものである。比較のために、(2)式中のSmOH²⁺の項に±1桁の誤差があるものとして、 $\log \beta_{12}$ がどの程度変化するのかを計算してみた。計算方法としては、(2)式中のK₁, K₄を2.3(4)章で算出した値に固定し、 $\log K_2$ が-6.2から-8.2まで変化する場合に $\log K_3$ がどの程度変動するかを計算することとした。その結果、

$$\log K_2 = -6.2 \text{ のとき } \log K_3 = -21.4$$

$$\log K_2 = -8.2 \text{ のとき } \log K_3 = -16.6$$

となり、 $\log K_3$ は $\log K_2$ の値のわずかな変動により大きく変動することが確認された。これはSm(OH)₂⁺の寄与分がSmOH²⁺の寄与分と比較して非常に小さいためと考えられる。

以上の検討の結果、本研究結果と式(4)から求めた値とは誤差の範囲内で一致するものと考えられる。しかし、本研究における液相化学種の存在割合、生成定数の算出結果は、加水分解反応式モデルの設定に依るところが大きく、各液相化学種を同定、実測したわけではない。したがって、今後、液相化学種を同定した測定や、さらに実験データの精度を高めた測定が必要である。

4. 水酸化炭酸塩の溶解度測定

SmとNdについて水酸化炭酸塩を合成し、その溶解度を測定した。水酸化炭酸塩の合成方法は、A.N. Christensenの報告例⁸⁾を参考にした。

合成、溶解度測定試験では、気相中の二酸化炭素濃度が大きく影響する。本研究においては、試験期間通して安定した二酸化炭素濃度を保持できるように、大気中ですべての操作を行った。試験に用いた水は、すべて脱イオンした蒸留水を24時間以上大気中に静置して大気と平衡にさせたものである（以下、蒸留水と記す）。

(1) 水酸化炭酸塩の合成

0.15mol/lのSm(NO₃)₃水溶液50ml、または0.15mol/lのNd(NO₃)₃水溶液50mlに1mol/lのNaHCO₃水溶液15mlをかくはんしながら滴下し、沈澱を作成した。沈澱熟成のためにホットプレート上で0.5～1時間沸騰させた。熟成後5Bろ紙でろ過し、蒸留水で洗浄後、デシケーター中で減圧乾燥させた。乾燥後、XRDを用いて沈澱物の同定を行い、それぞれSmOHCO₃(cr)、NdOHCO₃(cr)であることを確認した。合成した固相のXRDスペクトルを図4に示す。これによると、合成した水酸化炭酸塩のXRDスペクトルは、ともに参考データにあるSmOHCO₃(cr)、NdOHCO₃(cr)のスペクトル⁹⁾によく一致した。これは、Sm³⁺とNd³⁺のイオン半径がそれぞれ1.09Å、1.12Å⁶⁾とよく似ており、本研究で用いた結晶の合成方法が同じであったことから、同形の結晶構造を持つこととなったと考え

られた。また、走査型電子顕微鏡付き、エネルギー分散型X線回折分析装置（以下「SEM-EDX」という）を用いて組成分析を行ったところ、合成時に用いた試薬中のNaや、他のラニタニド等不純物は確認されなかった。また、示差熱重量分析（以下、「TG-DTA」という）の結果、重量減少量から逆算した分子量がそれぞれSmOHCO₃、NdOHCO₃の分子量と一致したことから、合成した固相はそれぞれSmOHCO₃(cr)、NdOHCO₃(cr)と判断して、溶解度試験に供した。

4.2 溶解度測定試験

Sm, Ndともに同じ試験操作で溶解度測定を行った。平衡状態の確認のため、初期溶液中のSm, Nd濃度が未飽和側および過飽和側から溶解度測定を行った。操作はすべて大気中で行った。

(1) 未飽和側からの溶解度測定

0.1mol/lのNaClO₄水溶液によりイオン強度を0.1に調整した。それを50ml試験管にとり、あらかじめpH調整剤(HClO₄もしくはNaOH)を加えてpHを調整しておき、合成した水酸化炭酸塩粉末約20mgを添加後、さらに所定のpHになるように再調整した。その後、25±0.1℃に設定した恒温槽中に所定期間静置し、液相中のSm濃度が一定になるのを待った。浸漬期間中は、時々試料を振とうし、また、pHを測定した。所定期間経過後、分画分子量10,000の限外ろ過フィルターを用いて固液分離を行った。試料溶液に水酸化炭酸塩

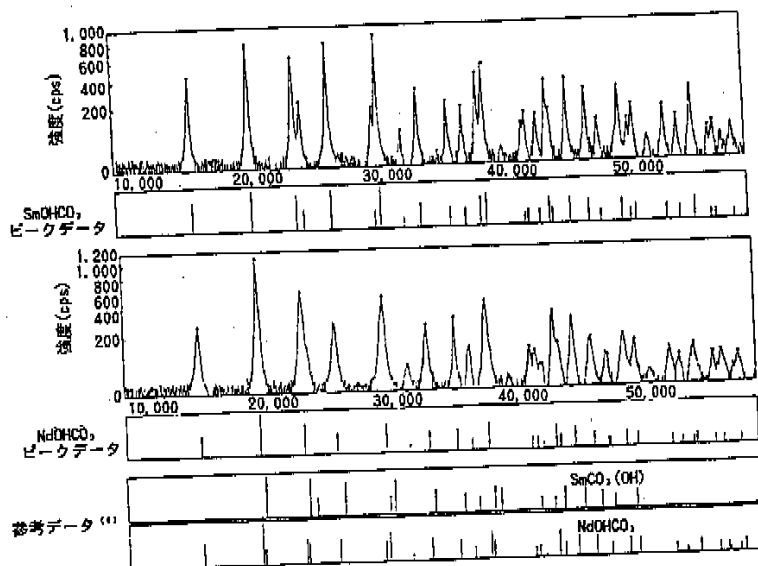


図4 合成したSmOHCO₃(cr) (上)、NdOHCO₃(cr) (下) のXRDスペクトル

を加えてから固液分離までの実験系の温度は、 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ であった。固液分離後の固相は、XRDにより、変化のないことを確認した。液相の一部は総炭酸濃度分析計により総炭酸濃度を、一部はICP-MSによりネオジム、サマリウム濃度を測定した。試験条件を以下にまとめて示す。

恒温槽内の温度： $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

浸漬から固液分離までの温度： $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$

固相：NdOHCO₃(cr)約20mg

SmOHCO₃(cr)約20mg

液相：0.1mol/lのNaClO₄水溶液50ml

気相：大気

pH範囲：5~12.5(HClO₄, NaOHで調整)

浸漬期間：14, 31, 59, 71, 92日間

(2) 過飽和側からの溶解度測定

0.1mol/lのNaClO₄水溶液によりイオン強度を0.1に調整した。それを45ml試験管にとり、あらかじめpH調整剤(HClO₄もしくはNaOH)を加えてpHを調整しておき、0.01mol/lのNdCl₃水溶液もしくは0.01mol/lのSmCl₃水溶液5mlを添加後、さらに所定のpHになるように再調整した。その後、恒温槽中での所定期間静置以降の操作は未飽和側からの測定と同様であった。

試験条件を以下にまとめて示す。

恒温槽内の温度： $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

浸漬から固液分離までの温度： $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$

液相：0.1mol/l-NaClO₄水溶液45ml
0.01mol/l-SmCl₃水溶液もしくは
0.01mol/l-NdCl₃水溶液5ml

気相：大気

pH範囲：7~12.5(HClO₄, NaOHで調整)

浸漬期間：35, 70, 106日間

4.3 試験結果

(1) XRDによる固相の同定

未飽和側からの溶解度測定では、浸漬前後で固相のXRDスペクトルに変化はみられなかった。浸漬期間による差も確認されなかった。過飽和側からの溶解度測定では、70日までの浸漬期間において、初期pHが高い試料では{SmOHCO₃(cr), NaSm(CO₃)₂(cr)}, {NdOHCO₃(cr), NaNd(CO₃)₂(cr)}の混在した状態が確認された。他のpH領域の試料については、水酸化炭酸塩のみが確認された。ガラス固化体近傍において、地下水のpH範囲は5~10と考えられることから、本研究においては、水酸化炭酸塩のみを評価対象とした。データの解析時には、正確な加水分解定数を算出するため、

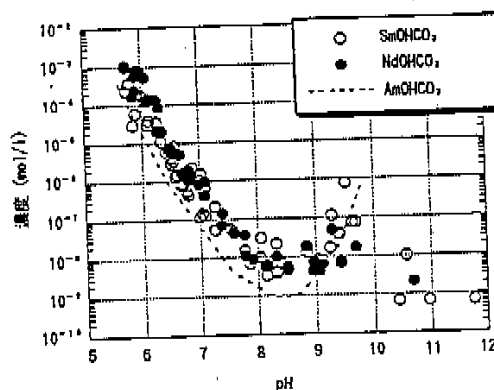


図5 SmOHCO₃, NdOHCO₃溶解度測定結果

固相が複数確認された試料についてのデータは用いなかった。

(2) 液相中のSm, Nd濃度

固液分離した液相中のSm, Nd濃度のpH依存性を図5に示した。これによると、SmOHCO₃(cr), NdOHCO₃(cr)の溶解度はAmOHCO₃(cr)の溶解度¹⁰⁾と傾向がよく似ていることが確認された。

4.4 平衡状態の確認

加水分解反応の平衡状態の確認のため、pHと液相中総炭酸濃度の経時変化を調べた。作業としては、SmとNd両方に共通するものである。以下、Smについて記述する。

(1) pH経時変化

未飽和側からの測定における、固液分離前の液相のpH経時変化を図6に示す。これによると、未飽和側からの試験では、初期pHが10以下では短時間で安定するのに対し、初期pHが10.5以上になると、59日以上で安定状態になった。一方、過飽和からの試験結果では、35以降106日までの

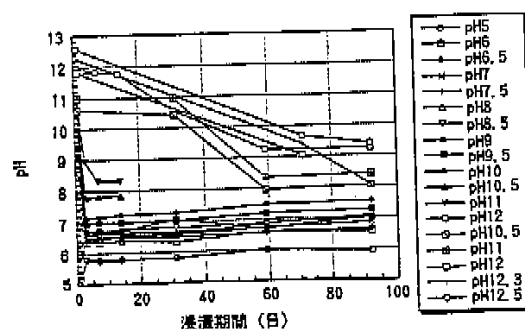
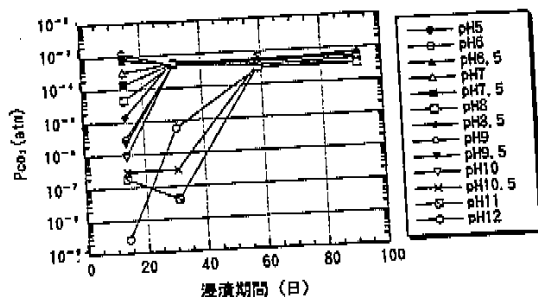


図6 浸漬期間中のpH変化(未飽和側)

図7 浸漬期間中のPco₂変化(未飽和側)

間pHに大きな変化はみられなかった。

(2) 液相中総炭酸濃度

未飽和側からの測定における、pHおよび液相中総炭酸濃度から換算した、二酸化炭素分圧(atm)の対数値(Pco₂)の経時変化を図7に示した。

未飽和側からの試験のPCO₂の経時変化からは、pH10以下では、1ヵ月で、pH10.5以上では59日以上で安定状態になることが確認された。過飽和側からの試験結果では、pH12.5以外は試験期間を通してPCO₂に大きな変化はみられなかった。pH12.5は70日以上では安定した。

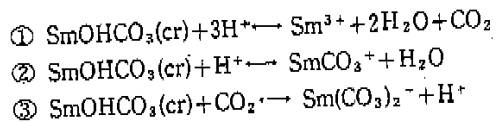
以上のpHとPco₂の経時変化から、未飽和側からの試験では、初期pHが10以下では1ヵ月以上、pH10.5以上では59日以上で、水酸化炭酸塩の加水分解反応が安定したと考えられた。過飽和側からの試験では、初期pHが12.5未満では35日以上で、初期pHが12.5の試料は70日以上で、SmOHCO₃(cr)の加水分解反応が安定したと考えられた。

(3) 液相中サマリウム濃度

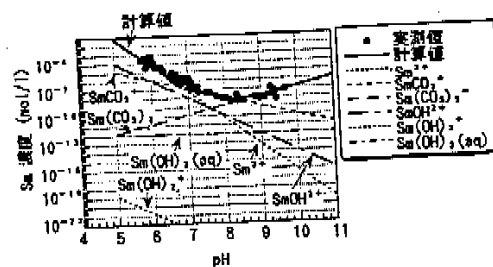
pHとPco₂の安定した期間における浸漬後の固相が、SmOHCO₃(cr)のみであった試料について、液相中サマリウム濃度のpH依存性を図8に示した。これによると、浸漬期間によるサマリウム濃度変化はほとんど見られなかった。よって、これらは定常状態にあるものとして、加水分解定数の算出に用いた。

4.5 加水分解平衡定数の算出

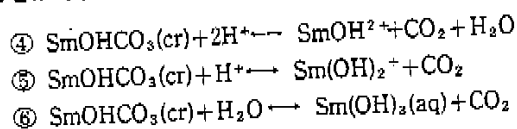
図8において、pHに対する溶解度の対数値の傾きは、pH5~10の範囲において-3~-1であることから、以下の3つの加水分解反応を仮定した。



また、前述のヒドロキシ錯体の生成も考えられる

図8 SmOHCO₃(cr)溶解度のpH依存性

ことから、以下の3つの加水分解反応も考慮した。



測定されたサマリウム濃度は、これらの反応により生成する水溶性化学種濃度の総和であることから、サマリウムの実測濃度(m_{Sm})は以下の式で表せる。

$$\begin{aligned} m_{\text{Sm}} &= [\text{Sm}^{3+}] + [\text{SmCO}_3^+] + [\text{Sm}(\text{CO}_3)_2^-] + \\ & \quad + [\text{SmOH}^{2+}] + [\text{Sm}(\text{OH})_2^+] + [\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq})] \end{aligned} \quad (5)$$

それぞれの液相化学種は以下のように定義される。

$$\begin{aligned} [\text{Sm}^{3+}] &= (\text{Sm}^{3+})/\gamma_3 \\ [\text{SmCO}_3^+] &= (\text{SmCO}_3^+)/\gamma_1 \\ [\text{Sm}(\text{CO}_3)_2^-] &= (\text{Sm}(\text{CO}_3)_2^-)/\gamma_1 \\ [\text{SmOH}^{2+}] &= (\text{SmOH}^{2+})/\gamma_2 \\ [\text{Sm}(\text{OH})_2^+] &= (\text{Sm}(\text{OH})_2^+)/\gamma_1 \\ [\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq})] &= (\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq}))/\gamma_0 \end{aligned}$$

$\gamma = \pm i$ 価イオンの活量補正係数

よって、式(5)は以下のように書き表される。

$$\begin{aligned} m_{\text{Sm}} &= \frac{(\text{Sm}^{3+})}{\gamma_3} + \frac{(\text{SmCO}_3^+)}{\gamma_1} \\ & \quad + \frac{(\text{Sm}(\text{CO}_3)_2^-)}{\gamma_1} + \frac{(\text{SmOH}^{2+})}{\gamma_2} \\ & \quad + \frac{(\text{Sm}(\text{OH})_2^+)}{\gamma_1} + \frac{(\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq}))}{\gamma_0} \\ &= \frac{K_1(\text{pH})^3}{\gamma_3(\text{Pco}_2)} + \frac{K_2(\text{pH})}{\gamma_1} + \frac{K_3(\text{Pco}_2)}{\gamma_1(\text{pH})} \\ & \quad + \frac{K_4(\text{pH})^2}{\gamma_2(\text{Pco}_2)} + \frac{K_5(\text{pH})}{\gamma_1(\text{Pco}_2)} + \frac{K_6}{\gamma_0(\text{Pco}_2)} \end{aligned} \quad (6)$$

示している。これは、この条件において支配的となる水溶性化学種が、Amでは $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ であるのに対し、Sm, Ndにはこのような高次の炭酸錯体データが入力されておらず、支配化学種に違いが出たためと考えられる。しかし、溶解度での差は1桁程度と小さいため、性能評価上大きな影響は無いと考えられる。

4. おわりに

本研究においては、地層処分条件下におけるラランタニドの溶解度を評価するため、サマリウムとネオジムを例として、その水酸化物と水酸化炭酸塩の熱力学データを取得・整備した。得られた結果を用いて、地層処分条件下における人工バリア空隙水中のサマリウムとネオジムの溶解度を見積もったところ、両元素とも $10^{-6} \sim 10^{-8} \text{ mol/l}$ の溶解度を持つことが予測された。

5. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、近藤吉隆氏、齊藤和則氏には、液相中炭酸濃度、サマリウム濃度を測定して頂きました。また、油井三和氏、吉川英樹氏、牧野仁史氏、澁谷朝紀氏には、有意義な議論をして頂きました。ここに、深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 動燃事業団：“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—”，PNC TN1410 92-081 (1992)。
- 2) Sasaki, Y., M. Shibata, et al.: “Experimental Studies on the Interaction of Groundwater with Bentonite”, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII* pp.337-344 (1995)。
- 3) 油井三和, 牧野仁史, 他: “ガラス固化体からの元素の溶出挙動と人工バリア空隙水中の溶解度評価”, PNC TN8410 92-161 (1992)。
- 4) 牧野仁史, 矢島達也, 他: “水酸化ネオジムの加水分解定数と溶解度の測定”, 日本化学会誌, 5, p445-450 (1993)。
- 5) Roy & McKinsty: *Acta Cryst.*, 6, 366 (1953)。
- 6) Baes, C.F., R.E. Mesmer: “The Hydrolysis of Cation. Wiley and Sons, New York (1976)。
- 7) Brown, P.J., R.N. Sylva: “An Equation for Predicting the Formation Constants of Hydroxo-metal Complexes”, *J. Chem. Soc. DALTON TRANS.* (1985)。
- 8) Christensen, A.N.: “Hydrothermal Preparation of Rare Earth Hydroxycarbonates. The Crystal Structure of NdOHCO_3 ”, *ACTA CHEMICA SCANDINAVICA*, 27 p 2973-2982, (1973)。
- 9) Akinc, M., D. Soldalet, et al.: *Adv. Ceram. Mat.* 3 p211 (1988)。
- 10) Felmy, A.R., D. Rai, et al.: “The Solubility of $\text{AmOHCO}_3(\text{c})$ and the Aqueous Thermodynamics of the System $\text{Na}^+ - \text{Am}^{3+} - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ ”, *Radiochimica Acta* 50 p193-204 (1990)。
- 11) Parkhurst, D.L., D.C. Thorstensen, et al.: “PHREEQE—A Computer Program for Geochemical Calculations, U.S. Geological Survey”, *Water-Resources Investigations* 80-96, (1980)。
- 12) 油井三和, 武田裕悦, 他: “高レベル廃棄物地層処分の性能評価における地下水の地球化学的特性に関するモデル化”, PNC TN 8410 92-166 (1992)。
- 13) 油井三和, 柴田雅博, 他: “高レベル廃棄物地層処分の人工バリアシステムによる地下水の化学的緩衝作用とモデル化”, PNC TN 8410 92-162 (1992)。