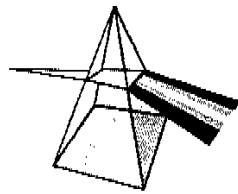


## 【技術報告】



# 核種移行挙動評価のための熱力学データベースの整備とその状況

澁谷 早苗 油井 三和

東海事業所 環境技術開発部

資料番号：105--5

Status of PNC-TDB Development for Performance Assessment

Sanae SHIBUTANI Mikazu YUI

Waste Technology Development Division, Tokai works

高レベル放射性廃棄物地層処分システムの性能評価においては、ガラス固化体からの難溶性元素の溶出は溶解度で制限されると考えられている。その溶解度は主に熱力学データを用いた平衡計算により評価されるため、信頼性の高い、充実した熱力学データベースが必要となる。

動燃事業団では、2000年までに予定されている地層処分技術開発に関する報告に向けて、PNCの熱力学データベース（PNC-TDB）の信頼性向上を目的として、見直し、整備・更新作業を進めている。

本報告においては、PNC-TDBの整備の方針／手法と、これまでに見直した中からNi、Zr、Sm、U、Am、Cm各元素の熱力学データについて紹介する。

*The reliable thermodynamic database (TDB) is needed for the performance analysis of geological disposal system of high-level radioactive waste (HLW). The thermodynamic database should be based on both reliable experiments and reasonable procedure for data selection. The selected data are required to be validated whether they are available in realistic system, for example, in the groundwater equilibrated with bentonite of engineered barriers in HLW disposal system. In this report, the guidelines for the PNC-TDB development and the procedure are described. Furthermore, results on the PNC-TDB development for Ni, Zr, Sm, U, Am, Cm are reported. Data-set for Ni and Zr was validated by solubility measurements in bentonite-water system. Data-set for Sm was derived from solubility measurements. Reasonable data-set for U appropriate under reducing condition was selected from recent studies. Data-set for Am was generally based on OECD/NEA's TDB. Data-set for Cm was selected by comparison with experimental data under consideration of conservatism.*

## キーワード

熱力学データベース、廃棄物処分、性能評価、安全評価、溶解度、Ni、Zr、Sm、U、Am、Cm

Thermodynamic Database, Waste Disposal, Performance Assessment, Safety Assessment, Solubility, Ni, Zr, Sm, U, Am, Cm

## 1. はじめに

高レベル放射性廃棄物地層処分のこれまでの研究により、ガラス固化体からの難溶性元素の溶出は溶解度で制限されると考えられている。その溶解度は、主に熱力学データを用いた平衡計算により評価されるため、信頼性の高い、充実した熱力学データベースが必要とされる。そのため、2000年までに予定されている地層処分技術開発に関する第2次とりまとめに向けて、動燃事業団の熱力学データベース（PNC-TDB：PNCのThermodynamic Database）<sup>1)</sup>の拡充・信頼性向上を目的として、

データベースの見直し整備・更新を進めている。

本報告においては、PNC-TDBの整備・更新の方針／手法を述べるとともに、これまでに見直した中から、整備作業の特徴的であったものとしてニッケル（Ni）、ジルコニウム（Zr）、サマリウム（Sm）、ウラン（U）、アメリシウム（Am）、キュリウム（Cm）各元素の熱力学データについて紹介する。

## 2. データベースの整備方針

2000年に公開が予定される地層処分の技術開発

報告書における放射性元素の核種移行評価のため、解析の基礎となる熱力学データは解析コードに使える形でのデータベースとしてまとめられる必要がある。PNC-TDB更新は平成8年から本格的な作業が開始されたが、TDB整備を行うに当たって次のように整備方針を固めた。

- ① 整備対象は安全評価対象元素とする。整備順序は評価の優先度に依存し、特にアクチニド、セレン (Se)、パラジウム (Pd) など評価上重要視される元素の熱力学データを最初に整備する。
- ② 処分場の地下水化学条件としては、還元性であると考えられているため、還元条件下で取得された熱力学データを中心に整備する。他機関のまとめたTDBは積極的に新PNC-TDBに取り込むが、その際データの信頼性は十分に検討する必要がある。整備作業内容、整備結果については、常に国際的な専門家のレビューを受け、国際的に通用するTDBを目指す。解析や熱力学データ算出の際に用いる水や典型的配位子のデータはOECD/NEAのAmのTDB (NEA-TDB (Am))<sup>9)</sup>の値を採用する。
- ③ 溶解度評価の際の計算コードは原則として地球化学計算コードPHREEQE<sup>9)</sup>を用いるが、高イオン強度となる系での解析ではPitzerモデル<sup>4)</sup>対応型のGMIN<sup>5)</sup>、EQ3/6<sup>6)</sup>コードによる解析も併用し、解析の妥当性を確認する。活量係数の補正式の違いにより、熱力学的解釈が異なり、TDBは異なる点も多いため、Pitzerモデルに基づくTDBについても同時に開発を行いつつ、整備を進める。

### 3. PNC-TDBの整備手法

地層処分性能評価のための熱力学データベース整備を始めるにあたり、まず、環境への影響が大きいため評価上重要となる元素のうちNi、Se、Zr、ニオブ (Nb)、テクネチウム (Tc)、Pd、スズ (Sn)、アンチモン (Sb)、Sm、鉛 (Pb)、ビスマス (Bi)、ポロニウム (Po)、ラジウム (Ra)、アクチニウム (Ac)、トリウム (Th)、プロトアクチニウム (Pa)、U、ネプツニウム (Np)、プルトニウム (Pu)、Am、Cmを整備対象として選択した。他にセシウム (Cs) も性能評価上重要であるが、アルカリ金属類で易溶性であるため溶解度を設定する必要がなく、本整備からは除外した。

次に、これらの元素について、既存の熱力学データ報告例を収集した。収集した報告例については、測定手法/条件の妥当性や解析の妥当性を調

査し、信頼性を検討した。熱力学データの取得方法としては、乾式/湿式、物理的/化学的と様々な手法が挙げられるが、核種移行評価においては水溶液中での溶解度を評価するため、原則として、湿式で化学的に取得された平衡定数または溶解度データを重視した。

詳細まで調査して妥当と判断されたデータについて、さらに性能評価上の保守性や現実性、理論的根拠等について他データとも比較/検討した。データセットの妥当性、緩衝材空隙水中での溶解度評価への適用性については、実際に溶解度測定試験を実施することにより確認した。

TDB整備にあたっては、OECD/NEAのTDB整備のガイドライン<sup>7)</sup>に従い、下記の注意事項に沿うべくデータ選定を進めた。

- ① TDB内で用いられている自由エネルギー、エントロピー、エンタルピー、比熱等のデータが、熱力学の基本的法則にかなっていること
- ② 導出時に用いた水や典型的な配位子など溶解度評価に必要なデータが統一されていること
- ③ 一般的にいわれている化学的特性と矛盾しないこと

しかし、すべての元素に関して多くの報告例があったわけではなく、上記の条件をすべて満足することは非常に困難であった。最終的なPNC-TDBの更新においては、データの乏しい元素については、TDBを充実させることが優先された。

### 4. 各元素についての整備状況

本報では、これまでに整備した中のNi、Zr、Sm、U、Am、Cmについて整備結果を報告する。

#### 4.1 Niについての熱力学データ整備<sup>8),9)</sup>

##### (1) Niについてのデータ収集及びレビュー

既存PNC-TDBにおけるNiに関する熱力学データの出典はHARWELL R12324<sup>10)</sup>であった。他にもBaes and Mesmer<sup>11)</sup>、NBS table<sup>12)</sup>、NAGRA Technical Report (NAGRA-TDB (Ni))<sup>13)</sup>、HATCHES ver.8<sup>14)</sup>で熱力学データ収集・整備を行っていることが確認された。以下にそれぞれについてのレビューを示す。

##### 1) Baes and Mesmerについて

これは溶液化学のテキストで水酸化物錯体のデータが記載されている。しかし、これらは非常に古い報告値であり、原典をたどると実験条件や解析手法が妥当でない等、信頼性の低いデータである。さらに、平衡定数として下限値や概略値が示されており、正確な値が得られていない。この文

献はHARWELL R12324の出典であり、水酸化物錯体のデータについてはPNC-TDBの原典でもあるため、信頼性については検討が必要である。

## 2) NBS tableについて

これは主に無機化合物の熱力学データベースである。それぞれの値の出典については示されていないが、米国の公的研究機関が専門家を集めて整備したもので、一般的にデータ間の整合性が取れていて良いTDBと評価されている。

## 3) NAGRA-TDB (Ni) について

これは、Pd、Ni、Seに関する熱力学データ整備報告書であって、数多くの水溶性化学種・化合物についてのデータの収集・選定を行っている。Niの水酸化物錯体に関しては、Baes and Mesmerを引用している。このデータベースでは個々のデータ算出において $Ni^{2+}$ や配位子のギブス自由エネルギーに異なった値が用いられており、TDB内の整合性が取れていない。

## 4) HATCHES ver.8 について

これはHARWELL R12324の更新版で廃棄物処理・処分のためのTDBである。Niについては、NAGRA-TDB (Ni) を多く引用しているが、有機錯体生成定数データも多く含まれている。Ni水酸化物の加水分解定数は、セメント浸出液中の溶解度測定の結果<sup>19)</sup>を基に他TDBとは異なる値が選定されている。ただし、このときの溶解度評価モデルでは、様々なイオンを含むセメント浸出液を用いているにも関わらず、水溶性化学種を主要な水酸化物錯体に限定して解析を行い、 $Ni(OH)_2(s)$ の加水分解定数を与えている。

## (2) 熱力学データの妥当性確認のための試験

既存のNiの熱力学データの妥当性を確認するために、大気中においてペントナイト共存液中でのNiの溶解度を過飽和側から測定した。ペントナイト-蒸留水共存液の液固比は100mℓ/gであった。HClもしくはNaOHでpHを調整したペントナイト-蒸留水共存液に $NiCl_2$ 水溶液を添加し、再度pHを調整した。25±0.1℃に設定した恒温槽中で所定期間静置、pH測定の後、遠心分離を行い、目開き0.45μmのメンブランフィルタ及び分子量10,000以上の粒子を90パーセント以上ろ過できる限外ろ過フィルタ（分画分子量10,000の限外ろ過フィルタ）で固液分離を行った。試験期間を通して温度は25±0.5℃に保たれた。それぞれのフィルタでのろ液については、誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP）もしくは誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）を用いてNi濃度を測定した。また、分光光度計（AAS）、ICP、イオンクロマ

トグラフ（IC）、全有機体分析計（TOC）を用いて共存イオンであるNa、K、Ca、Mg、Si、Fe、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ の定量を行った。固液分離後の固相についてはX線回折分析装置（XRD）による同定を試みたが、多量のペントナイト粒子の存在によりスペクトルの解析は困難であった。そこで、別途固液分離したペントナイト浸漬液を用いて同様のNi溶解度測定試験を行い、固相を同定した。試験後の固相は結晶性の $Ni(OH)_2(cr)$ と同定された。しかし、水溶液中にあるときの固相の表面は水和していると考えられることから、単なる固相、 $Ni(OH)_2(s)$ と表記する。液相中のNi濃度は、1～7カ月間の浸漬期間によるばらつきが少ないことから、ほぼ平衡に達しているものと考えられた。

## (3) 既存TDBとの比較

溶解度実測値と熱力学データから計算される溶解度との比較を行うことにより、TDBの妥当性を確認した。溶解度計算に用いた $Ni(OH)_2(s)$ の加水分解定数と水溶性化学種のデータセットを表1に示す。溶解度計算ではPHREEQEを用いた。比較結果を図1に示す。

PNC-TDBについては $Ni(OH)_2(s)$ の加水分解定数を変えての解析を試みた。水溶性化学種の種類が比較的少ないが、計算された溶解度は実測値とほぼ一致した。また $Ni(OH)_2(s)$ の加水分解定数について、NAGRA-TDB (Ni) の $\log K = 12.73$ を用いた場合、実測値よりもやや高い溶解度となった。支配的となる水溶性化学種はpH10

表1 溶解度比較計算のためのNiの熱力学データセット

| 固相                | 反応式                                                          | log K (K: 平衡定数) |        |         |
|-------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------|--------|---------|
|                   |                                                              | PNC-TDB         | NAGRA  | HATCHES |
| $Ni(OH)_2(s)$     | $Ni(OH)_2 \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2H_2O - 2H^+$         | 10.8            | 12.73  | 11.50   |
| 水溶性化学種            | 反応式                                                          | log K (K: 平衡定数) |        |         |
|                   |                                                              | PNC-TDB         | NAGRA  | HATCHES |
| $Ni^{2+}$         | 無化学種                                                         | 0               | 0      | 0       |
| $NiOH^+$          | $Ni^{2+} + H_2O - H^+ \rightleftharpoons NiOH^+$             | -9.9            | -9.71  | -8.3    |
| $Ni(OH)_2(aq)$    | $Ni^{2+} + 2H_2O - 2H^+ \rightleftharpoons Ni(OH)_2(aq)$     | -19.9           | -20.0  | -19.0   |
| $Ni(OH)_3^-$      | $Ni^{2+} + 3H_2O - 3H^+ \rightleftharpoons Ni(OH)_3^-$       | -30.0           | -30.0  | -32.3   |
| $Ni(OH)_4^{2-}$   | $Ni^{2+} + 4H_2O - 4H^+ \rightleftharpoons Ni(OH)_4^{2-}$    | -44.00          | -99.0  |         |
| $Ni(OH)_5^+$      | $2Ni^{2+} + H_2O - H^+ \rightleftharpoons Ni_2(OH)_5^+$      | -10.7           | -10.7  | -10.7   |
| $Ni_4(OH)_4^{4+}$ | $4Ni^{2+} + 4H_2O - 4H^+ \rightleftharpoons Ni_4(OH)_4^{4+}$ | -27.7           | -27.74 | -27.7   |
| $NiSO_4(aq)$      | $Ni^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons NiSO_4(aq)$          | 2.30            | 2.34   | 2.40    |
| $Ni(SO_4)_2^{2-}$ | $Ni^{2+} + 2SO_4^{2-} \rightleftharpoons Ni(SO_4)_2^{2-}$    | —               | 3.20   | —       |
| $NiCl^+$          | $Ni^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons NiCl^+$                   | —               | 0.4    | —       |
| $NiCl_2(aq)$      | $Ni^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons NiCl_2(aq)$              | —               | 0.96   | -99.0   |
| $NiHCO_3^+$       | $Ni^{2+} + CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons NiHCO_3^+$     | —               | 12.47  | 12.47   |
| $NiCO_3(aq)$      | $Ni^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons NiCO_3(aq)$          | —               | 8.87   | 8.87    |
| $Ni(CO_3)_2^{2-}$ | $Ni^{2+} + 2CO_3^{2-} \rightleftharpoons Ni(CO_3)_2^{2-}$    | —               | 10.11  | 10.11   |

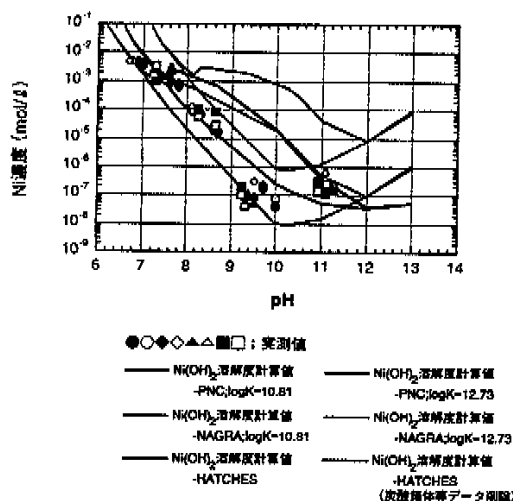


図1 ベントナイト-水系におけるNi濃度実測値とNi(OH)<sub>2</sub>(cr)溶解度計算値

以下ではNi<sup>2+</sup>で、高pH側ではNi(OH)<sub>3</sub>となった。硫酸錯体や重合体の寄与は小さかった。

NAGRA-TDB (Ni) を用いた場合でも、2通りのNi(OH)<sub>2</sub>(s)の加水分解定数により解析を行った。この結果の中でpH 8~11における溶解度計算値の盛り上がりはNiCO<sub>3</sub>(aq)生成のためである。pH 8~11で支配的となる化学種はこのNiCO<sub>3</sub>(aq)で、pH 12以上ではNi(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>である。全pH領域にわたってNi(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>や重合体の寄与は少なかった。

HATCHES ver.8との比較計算では、HATCHES ver.8そのものと、それから有機錯体、炭酸錯体、Ni(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NiCl<sub>2</sub>(aq)のデータを除いた水溶性化学種データセットを用いた。炭酸の寄与を考慮すると実測値から外れる結果となった。炭酸のデータを外して計算した結果は、ほぼ実測値と一致した。HATCHES ver.8ではNi(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>の寄与が小さいため、高pH側の溶解度の立ち上がりは見られず、実測値とは傾向が異なる溶解度曲線となった。

#### (4) 熱力学データの妥当性確認

以上の妥当性確認の結果、実測値と良く一致したのは、既存PNC-TDBの水溶性化学種データセットを用いた場合と炭酸データなしのHATCHES ver.8を用いた場合である。PNC-TDBの中では、Ni(OH)<sub>2</sub>(s)の加水分解定数をlog K=12.73とした場合の溶解度計算値が、溶解度曲線の傾向が一致し実測値よりもやや高い保守的な溶解度を与えるため、安全評価用としてはもっとも妥当と考え

られた。HATCHES ver.8やNAGRA-TDB (Ni)でも炭酸錯体の寄与を考慮すると実測値と異なる傾向を示すため、炭酸錯体データの信頼性についてはさらに検討が必要である。本試験におけるNiの溶解度は、解析に用いた水酸化物錯体とNi(OH)<sub>2</sub>(s)の加水分解反応に支配されていると推察される。

結論として、少なくとも本ベントナイト共存液系においては、溶解度制限固相Ni(OH)<sub>2</sub>(s)の加水分解定数としてlog K=12.73及び水溶性化学種データセットとして既存PNC-TDBを用いることが妥当であることが確認された。

#### (5) Niに関する熱力学データ選定

妥当であることが確認され、既存PNC-TDBの水溶性化学種のデータセットの値は下限値や概略値が示されているのみであるが、他に妥当な溶解度を与えるデータが見つからなかったため、更新しないものとする。上記で確認したNi(OH)<sub>2</sub>(s)については、NBS tableを出典とするlog K=12.73を用いることにより保守的な溶解度が得られることから、この値に変更する。

他固相についてはNAGRA-TDB (Ni)に記されているデータのうち、難溶性と考えられる化合物について、データベース内での整合性が取れるよう計算しなおした後、新PNC-TDBに含めるものとした。具体的には、Ni(OH)<sub>2</sub>(s)、NiO(cr)、NiS(millerite)、Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>(heazlewoodite)、NiCO<sub>3</sub>(s)、Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(cr)、Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(cr)、Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(olivine)、Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(spinel)、NiSiO<sub>3</sub>(cr)のデータを含めた。

#### 4.2 Zrについての熱力学データ整備<sup>9)</sup>

Zrについての整備作業もNiの場合と同様に実施し、ベントナイト-水系における溶解度測定から安全評価用データセットを設定した。

##### (1) Zrについてのデータ収集及びレビュー

既存PNC-TDBにおけるZrに関する熱力学データの出典はHARWELL R12324である。他にも、Baes and Mesmer、NBS table、NAGRA-TDB<sup>16)</sup>、Ajaら<sup>17)</sup>、HATCHES ver.8で熱力学データ収集・整備を行っている。以下にそれぞれについてのレビューを記す。

##### 1) Baes and Mesmerについて

この文献では、高イオン強度条件下での実験から得られた水酸化物錯体生成定数と、溶解度測定試験から得られたZrO<sub>2</sub>(cr)の加水分解定数が掲載されている。ZrO<sub>2</sub>(cr)は沈殿生成したもので固相の同定が不明確であるため、実際には非晶質

であったと考えられる。これらのデータは解析手法や選定根拠が明確に記述されており、信頼性の高いものと考えられる。これらデータは既存PNC-TDBとほとんど同じ値である。

## 2) NBS tableについて

これには比較的多くのZr化合物、水溶性化学種のデータが含まれている。データ出典や選定根拠は記載されていない。

## 3) HATCHES ver.8について

これには、多くの有機錯体のデータが含まれている。Zr(OH)<sub>3</sub><sup>+</sup>、Zr(OH)<sub>4</sub>(aq)、Zr<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>6+</sup>、Zr<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub><sup>8+</sup>についてのデータはBaes and Mesmerから引用している。ZrCl<sub>3</sub><sup>+</sup>、ZrSO<sub>4</sub><sup>2+</sup>についてはそれぞれSillen and Martell<sup>18)</sup>、Sillen and Martell<sup>19)</sup>から引用している。Zr(OH)<sub>5</sub>、非晶質のZrO<sub>2</sub>(am)についてはセメント浸漬液中の溶解度測定結果<sup>20)</sup>から値が設定されている。

## 4) NAGRA-TDBについて

このTDBのZrに関する熱力学データはHATCHES ver.3<sup>21)</sup>とHummel<sup>22)</sup>から引用されている。

## 5) Ajaらについて

これは地下水中のZr溶解度に関する論文であり、この中ではZr-OH<sup>-</sup>系、Zr-Cl<sup>-</sup>系、Zr-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>系、Zr-F<sup>-</sup>系及びいくつかのZr鉱物についての熱力学データが整備されている。引用されている実験データはそれぞれ異なるイオン強度条件下で測定されたものであるにも関わらず、活量補正はなされておらず、単なる平均値として値が選定されているため、データベース整備として妥当なものではない。また、wologanite (Na<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>11</sub>)の0.5~1 mol/ℓ-KCl水溶液中での溶解度測定値も報告されている。天然水中でのZrの濃度は2.2×10<sup>-5</sup>~4.4×10<sup>-5</sup>mol/ℓであり、支配的な水溶性化学種はZr(OH)<sub>4</sub>(aq)であるとしている。

## (2) 熱力学データの妥当性確認及び既存TDBとの比較

既存のZrの熱力学データの妥当性を確認するために、Niと同様に大気中においてベントナイト共存液中での溶解度測定試験を実施した。試験条件、試験操作ともにNiの場合と同じであった。

溶解度測定結果及び既存TDBとの比較結果を図2に示す。溶解度比較計算に用いたTDBは、PNC-TDB、Baes and Mesmer、HATCHES ver.8で、ZrO<sub>2</sub>(cr)、ZrO<sub>2</sub>(am)もしくはZr(OH)<sub>4</sub>(s)の加水分解定数と水溶性化学種のデータセットを表2に示す。

図2によると、Baes and MesmerとPNC-TDBはほとんど同じ溶解度計算値を与えるが、実測値

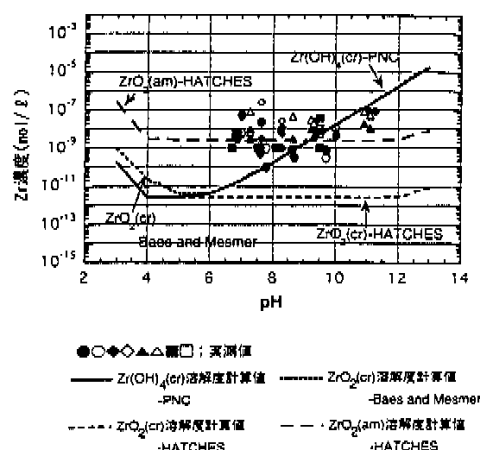


図2 ベントナイト-水系におけるZr濃度実測値とZrO<sub>2</sub>溶解度計算値との比較

表2 溶解度比較計算のためのZrの熱力学データセット

| 固相                                              | 反応式                                                                                                   | log K (K: 平衡定数) |         |                 |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------|-----------------|
|                                                 |                                                                                                       | PNC-TDB         | HATCHES | Baes and Mesmer |
| ZrO <sub>2</sub><br>or<br>Zr(OH) <sub>4</sub>   | ZrO <sub>2</sub> (cr,act)→Zr <sup>4+</sup> +2H <sub>2</sub> O-4H <sup>+</sup>                         | —               | —       | +1.9            |
|                                                 | Zr(OH) <sub>4</sub> →Zr <sup>4+</sup> +4H <sub>2</sub> O-4H <sup>+</sup>                              | -1.9            | —       | —               |
|                                                 | ZrO <sub>2</sub> (cr)→Zr <sup>4+</sup> +2H <sub>2</sub> O-4H <sup>+</sup>                             | —               | -1.9    | —               |
|                                                 | ZrO <sub>2</sub> (am)→Zr <sup>4+</sup> +2H <sub>2</sub> O-4H <sup>+</sup>                             | —               | 1.1     | —               |
| 水溶性化学種                                          |                                                                                                       | log K (K: 平衡定数) |         |                 |
| Zr <sup>4+</sup>                                | 錯化学種                                                                                                  | 0.0             | 0.0     | 0.0             |
| ZrOH <sup>3+</sup>                              | Zr <sup>4+</sup> +H <sub>2</sub> O-H <sup>+</sup> →ZrOH <sup>3+</sup>                                 | 0.3             | 0.3     | 0.3             |
| Zr(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>               | Zr <sup>4+</sup> +2H <sub>2</sub> O-2H <sup>+</sup> →Zr(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>                | —               | —       | (-1.7)          |
| Zr(OH) <sub>3</sub> <sup>+</sup>                | Zr <sup>4+</sup> +3H <sub>2</sub> O-3H <sup>+</sup> →Zr(OH) <sub>3</sub> <sup>+</sup>                 | —               | —       | (-5.1)          |
| Zr(OH) <sub>4</sub> (aq)                        | Zr <sup>4+</sup> +4H <sub>2</sub> O-4H <sup>+</sup> →Zr(OH) <sub>4</sub> (aq)                         | -9.7            | -9.7    | -9.7            |
| Zr(OH) <sub>5</sub> <sup>-</sup>                | Zr <sup>4+</sup> +5H <sub>2</sub> O-5H <sup>+</sup> →Zr(OH) <sub>5</sub> <sup>-</sup>                 | -16.0           | -22.5   | -16.0           |
| Zr <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>6+</sup> | 3Zr <sup>4+</sup> +4H <sub>2</sub> O-4H <sup>+</sup> →Zr <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>6+</sup> | -0.6            | -0.6    | -0.6*           |
| Zr <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>7+</sup> | 3Zr <sup>4+</sup> +5H <sub>2</sub> O-5H <sup>+</sup> →Zr <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>7+</sup> | —               | —       | 3.70*           |
| Zr <sub>4</sub> (OH) <sub>8</sub> <sup>8+</sup> | 4Zr <sup>4+</sup> +5H <sub>2</sub> O-5H <sup>+</sup> →Zr <sub>4</sub> (OH) <sub>8</sub> <sup>8+</sup> | 6.0             | 6.0     | 6.0             |
| ZrSO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>                 | Zr <sup>4+</sup> +SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> →ZrSO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>                      | 2.5             | 5.86    | —               |
| ZrCl <sup>3+</sup>                              | Zr <sup>4+</sup> +Cl <sup>-</sup> →ZrCl <sup>3+</sup>                                                 | 0.3             | 1.4     | —               |

\*: どちらか片方、もしくは両方が生成するとみられる。平衡定数はZielen and Connik (1956) よりどちらか片方が生成するものとして算出された。

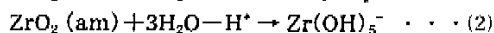
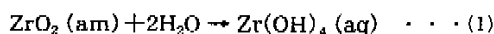
と比較すると、かなり低い溶解度となり、非保守的な評価を導くことになる。高pH側では実測値とよく似た値となる。

HATCHES ver.8のZrO<sub>2</sub>(am)は実測値とよく似た溶解度を与えるが、高pH側で実測値よりも低い溶解度となる。HATCHES ver.8のZrデータはセメント浸漬液中における溶解度測定結果を説明するために設定されたものである。実験では固相が変化していた可能性があるにも関わらず、ZrO<sub>2</sub>(am)として解析したため、この領域で支配

的となる水溶性化学種 $Zr(OH)_5^+$ の寄与を低く見積もることになった。出典の実験データは本研究と同じく $10^{-6} \sim 10^{-9} \text{ mol/l}$ あたりでばらついていた。

### (3) 考察及びZr熱力学データの選定

天然水中のZr濃度を調査してみると、 $10^{-6} \sim 10^{-9} \text{ mol/l}$ であり、支配的な水溶性化学種は $Zr(OH)_4(aq)$ や $Zr(OH)_5^+$ であるという報告がある<sup>17,23)~26)</sup>。これらの知見や本研究結果、セメント浸漬液系でのZr溶解度を考慮すると、Zrは広いpH領域に渡って $Zr(OH)_4(aq)$ が支配的であり、高pH領域では $Zr(OH)_5^+$ が支配的となる。その溶解度は、 $10^{-6} \sim 10^{-9} \text{ mol/l}$ あたりでばらつくこととなるが、これは $Zr(OH)_4(aq)$ が中性イオンであるために凝集やポリマー生成、鉱物などへの吸着が起こっている可能性がある。よって、安全評価のための熱力学データを選定の段階では、これらの点も考慮する必要がある。本試験系における支配的な反応としては、



を仮定する。(2)の反応に対してはBaes and Mesmerの $Zr(OH)_5^+$ の生成反応定数を引用して平衡定数を設定した。(1)の反応に対しては、本研究結果に合わせてpH10までの実測値の平均値から反応定数を設定した。ただし、安全評価上は、実測値のばらつきを考慮して計算値に最大2桁のばらつきを見込むことを推奨する。

### 4.3 Smについての熱力学データ整備<sup>27), 28)</sup>

Smについては、Amなどに比べてデータが大幅に不足していることが判明した。よって、地層処分条件下で特に必要となるデータを取得した。熱力学データ取得のための試験及び結果<sup>27)</sup>についてはすでに報告済みであるので、ここではTDB整備の際に加えた考察と変更点とを報告する。Sm水酸化物の溶解度測定結果と解析の結果算出された水溶性化学種の寄与を図3に示す。これによると、 $Sm(OH)_2^+$ の寄与はほとんどないにもかかわらず反応定数が与えられている。よって、この解析結果は妥当ではなく、非現実的である。よって、 $Sm(OH)_2^+$ の寄与については最大値を与えることとして再解析を実施した。結果を表3に示す。

Sm水酸化物とSm水酸化炭酸塩の溶解度試験結果<sup>27)</sup>に上記の考察を加えた結果<sup>28)</sup>をPNC-TDB更新に反映させた。

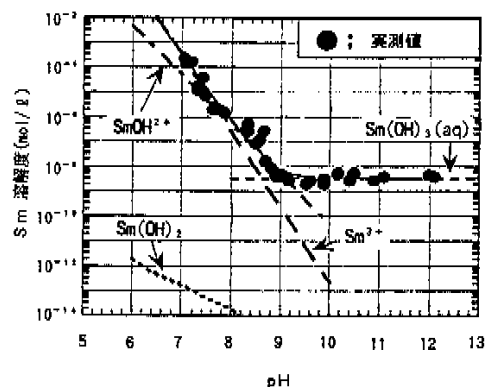


図3  $Sm(OH)_3(cr)$ 溶解度におけるそれぞれの水溶性化学種の寄与<sup>27)</sup>

表3 更新したSm-O-H系反応定数

| 反応式                                               | 平衡定数 (log K) |
|---------------------------------------------------|--------------|
| $Sm(OH)_3(cr) \rightarrow Sm^{3+} + 3H_2O - 3H^+$ | 16.4         |
| $Sm^{3+} + H_2O - H^+ \rightarrow SmOH^{2+}$      | -7.2         |
| $Sm^{3+} + 2H_2O - 2H^+ \rightarrow Sm(OH)_2^+$   | $\leq -15.0$ |
| $Sm^{3+} + 3H_2O - 3H^+ \rightarrow Sm(OH)_3(aq)$ | -24.9        |

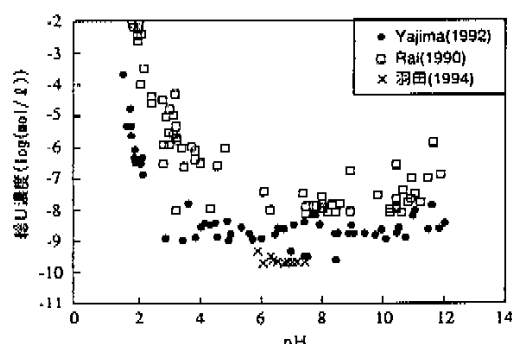
### 4.4 Uについての熱力学データ整備<sup>29)</sup>

既存PNC-TDBのUのデータは、基本的にOECD/NEAの選択値案<sup>30)</sup>に基づいて設定された。その後、1992年にOECD/NEAからUに関する熱力学データの報告書 (NEA-TDB(U))<sup>31)</sup>が公開された。両者の間には、若干の違いがみられたため、他の研究成果も踏まえてPNC-TDBの見直し・整備を実施した。ここでは、その検討内容と結果について報告する。

既存PNC-TDBとNEA-TDB(U)の主な相違点は $UO_2(am)$ 、 $U(OH)_5^+$ の反応定数である。地層処分条件を想定してUの溶解度を評価する場合、溶解度制限固相として $UO_2(am)$ を用いた場合と $UO_2(cr)$ を用いた場合とでは最大5桁もの差異が生ずる。したがって、 $UO_2(am)$ の結晶化速度論や、 $UO_2(am)$ と $UO_2(cr)$ の熱力学データの精査が地層処分安全評価上、特に重要である。

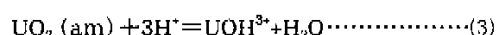
信頼性の高いU(IV)の還元条件下における溶解度報告値をあげると、羽田ら<sup>32)</sup>、Raiら<sup>33)</sup>、Yajimaら<sup>34)</sup>がある。図4に溶解度測定結果を示す。

羽田らは、 $UO_2(s)$ の溶解度を、アルゴンガス中において、鉄粉を用いて還元条件で25℃で過飽和側より測定した。イオン強度は約0.01であった。その結果、1日で $UO_2(cr)$ の結晶化度は16%に

図4  $\text{UO}_2(\text{am})$ の溶解度測定結果

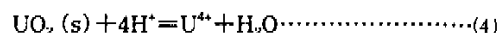
達した。この時のpHは7.30、酸化還元電位 (Eh) は-330mVで、4 価のU濃度は約 $10^{-10} \text{ mol/l}$ であった。その後30日浸漬しても、 $\text{UO}_2(\text{cr})$ の結晶化度は40%まで上昇したが、4 価のU濃度はほとんど変化しなかった。

Raiらは、4 価のUの加水分解定数と $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ の溶解度積について、窒素ガス雰囲気下で還元剤として鉄粉及びユーロピウムを使用した溶解度実験に基づき報告している。実験では金属UをHClで溶解し、過飽和側から $\text{UO}_2(\text{am})$ を生成させた。pHを3.5~2.6に下げることにより未飽和側からの溶解度も測定している。pH範囲は2~12、イオン強度は0.05で室温 ( $21 \pm 2^\circ\text{C}$ ) にて $\text{UO}_2(\text{am})$ の結晶化を防ぐため、短期間 (0.02日~8日) で実験を行った。また4 価のUは吸光スペクトルで同定し、総U濃度は分画分子量25,000 (目開き、 $0.0018 \mu\text{m}$ ) の限外ろ過フィルタでろ過後、レーザ誘起けい光分光法 (LIF) で定量された。検出限界は、pH 4 以上で約 $10^{-8} \text{ mol/l}$ であった。さらに検出限界 $10^{-12} \text{ mol/l}$ のICP-MSでも確認している。測定結果はpH 2~4でpHが1上昇すると、溶解度は3桁減少し、



という反応が支配的であることが示唆された。pHが4 以上ではほとんど濃度変化はなかった。Yajimaらは、 $\text{UO}_2(\text{s})$ の溶解度と4 価のUの加水分解定数を、アルゴンガス雰囲気下で還元剤として $0.01 \text{ mol/l}$ のヒドロサルファイト ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )を使用した溶解度実験に基づき報告した。pH範囲は2~12、イオン強度は0.1で室温 ( $25^\circ\text{C}$ ) にて溶解度を測定している。未飽和側からの実験では、亜ウラン酸アンモニウム (ADU) を水素還元して得られた $\text{UO}_2(\text{cr})$ を用いている。U濃度は、分画分子量10,000の限外ろ過フィルタでろ過後、

酸性条件でトリブチルリン酸 (TBP) 抽出を行い4 価のUを分別した後、検出限界  $2 \times 10^{-11} \text{ mol/l}$ のICP-MSを用いて定量された。測定結果としては、14日後未飽和側、過飽和側の溶解度はほぼ一致した。またpH 2 以下でpHが1 上昇すると溶解度は4桁減少することから、



という反応が支配的であることが示唆された。pHが2 以上ではほとんど濃度変化はなかった。この結果は、Raiらの測定より1桁程度溶解度が小さいことを示している。これら3者の測定結果について、非晶質固相と結晶性固相の溶解度への寄与という観点でみると、液中での結晶化の速度はかなり速く、短期間で実験しているRaiらの値が最も $\text{UO}_2(\text{am})$ の溶解度を反映しているものと考えられた。またRaiらの実験は、UのTDB整備にあたって重要な信頼できる文献の要件、即ち固相の分析、液相の条件 (イオン強度、イオン濃度) の明示、雰囲気条件の明示、還元剤の明示、固液分離方法の明示、温度の明示、Uの価数の分析等を満足している。羽田らの値は、pHが限定されていることや、再現性の確認が不十分であることから、参考値にとどめるのが妥当であろう。Yajimaらの値は、固相が $\text{UO}_2(\text{am})$ より溶解度の低い $\text{UO}_2(\text{cr})$ に変遷していると考えられた。ただし、この場合の $\text{UO}_2(\text{cr})$ は表面層の水和が定常状態に達しておらず、過渡的な溶解度を示している可能性もあることから、単なる固相 $\text{UO}_2(\text{s})$ と表記して非晶質固相、結晶性固相と区別する。

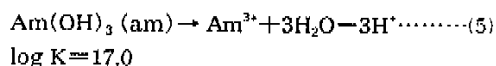
以上の検討の結果、U酸化物に対しては、 $\text{UO}_2(\text{am})$ の反応定数としてRaiらのデータを、 $\text{UO}_2(\text{s})$ の反応定数としてはYajimaらのデータを新PNC-TDBに引用した。同時に、水酸化物錯体のデータもRaiらのデータより引用した。ただし、これらのデータはPNC-TDB中の他のUデータとの整合性について検討されていない。今後、一貫したTDBとして使用するために、TDB内の整合性確認の作業が必要である。

#### 4.5 Amについての熱力学データ整備<sup>35)</sup>

既存PNC-TDBにおけるAm熱力学データの出典はAm水酸化物系はRaiら<sup>36)</sup>及びAm水酸化炭酸塩系はFelmyら<sup>37)</sup>である。これらのデータは信頼性の高いものであるが、1995年にOECD/NEAにおいて包括的なAmに関する熱力学データ整備報告書 (NEA-TDB(Am))<sup>2)</sup>が公開されたため、これと比較した。

Am水酸化物とAm水酸化炭酸塩の溶解度について、PNC-TDBとNEA-TDB(Am)を比較した結果をそれぞれ図5及び図6に示す。

図5によると、pH 8付近からpH11付近ではNEA-TDB(Am)を用いた方が溶解度はやや高く見積られるが、実測値とほとんど一致している。しかし、pH 8以下及びpH11以上においてはPNC-TDBを用いた場合の方が溶解度は高く見積られ、その差は低pH側で大きくなる。両者のデータの信頼性について検討すると、まず、溶解度測定や解析の手法については、どちらも妥当であると考えられる。しかし、固相の種類において、Raiらの実験では中性付近における固相のXRDスペクトルが得られておらず、pH領域によって固相の種類が変化している可能性がある。つまり、 $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$ の加水分解定数として示されているが、実際には $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$ であったと考えられる。一方、NEA-TDB(Am)の $\text{Am}(\text{OH})_3$ データの出典<sup>30)</sup>では結晶性の固相であることを確認しており、 $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$ の加水分解定数のデータとしては後者のほうがより信頼性が高いといえる。よって、 $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$ の加水分解定数及びAm水酸化物系水溶性化学種の生成定数のデータについては、NEA-TDB(Am)のデータに更新した。ここで、RaiらのpH7.5以下の溶解度データについて、水溶性化学種のデータをNEA-TDB(Am)のものに固定して、固相 $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$ の加水分解定数を再計算してみると、



となる。これは、NEA-TDB(Am)でも選択されており、信頼性の高いデータであると考えられる。

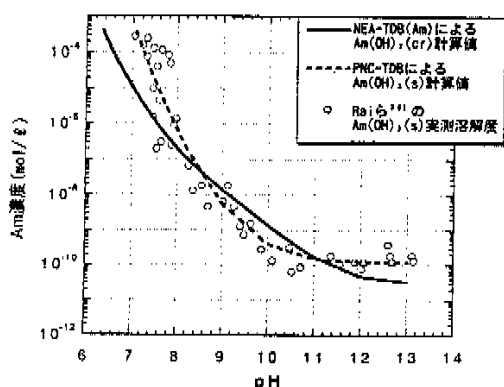


図5 NEA-TDB(Am)との比較— $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$ —

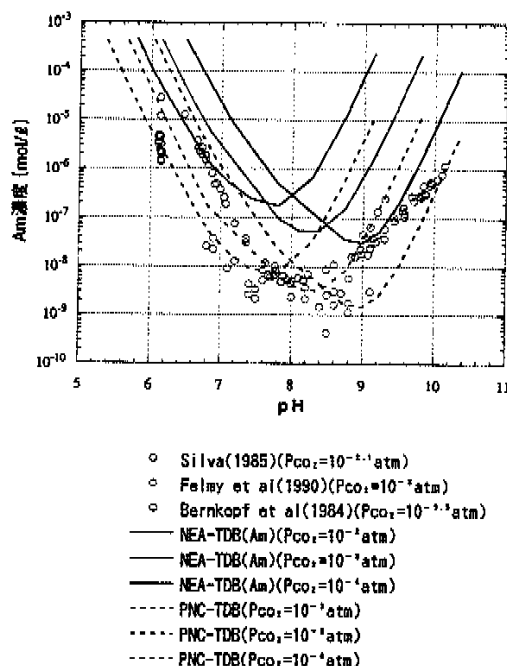


図6 NEA-TDB(Am)との比較— $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$ —

$\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$ の溶解度については、NEA-TDB(Am)の中で引用されている溶解度データはそれぞれ条件が異なるため、直接比較することはできない。そこで、NEA-TDB(Am)、PNC-TDBのデータを用いて二酸化炭素分圧 ( $\text{Pco}_2$ )  $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ atm}$ 、 $25^\circ\text{C}$ 、 $10^{-1} \text{ mol/l}$ のNaCl水溶液中の溶解度を算出して比較することとした。図6には、NEA-TDB(Am)中で引用されているデータの中で条件の似ている3研究例の溶解度データも載せた。これを見ると、NEA-TDB(Am)を用いての溶解度計算値はPNC-TDBを用いた場合よりも1～2桁高く、実測溶解度とも一致していない。これは、NEA-TDB(Am)のデータ選定に不備があることを示唆し、PNC-TDBの方が妥当と考えられる。よって、 $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$ の加水分解定数及び炭酸錯体生成定数としては、既存PNC-TDBの値のまま、変更はしないものとする。

他のデータについては、NEA-TDB(Am)に含まれているデータのうち、地層処分条件におけるAmの溶解度評価に必要なものをPNC-TDBとの整合性を考慮して引用することとする。具体的には以下のデータについて新PNC-TDBに引用することとした。

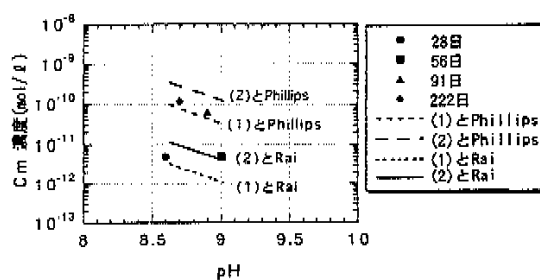
- ① ハロゲン化物錯体に関するデータ
- ② 硫酸錯体に関するデータ

- ③ 硝酸鉛体に関するデータ
- ④ リン酸鉛体及びリン酸塩に関するデータ
- ⑤ 酸化物に関するデータ
- ⑥ 炭酸塩に関するデータ

#### 4.6 Cmについての熱力学データ整備<sup>39)</sup>

既存PNC-TDB中のCmデータはHATCHES ver.2<sup>40)</sup>から引用されている。固相については、Amと化学的挙動が似ていることから、Amのデータをそのまま引用している。その原典はKatsらのデータ<sup>41)</sup>であるが、水酸化炭酸塩のデータは、Felmyらのデータ<sup>37)</sup>ではなく、Phillipsらのデータ<sup>42)</sup>であり、データベース内に不整合が見られた。また、最近の報告例として、Cmの水溶性化学種に関する生成定数が報告されているため、Cm添加ガラスからの浸出試験結果<sup>43)</sup>との比較により、より現実的なデータセットを整備することとした。

信頼性の高いデータセットと浸出試験結果とを比較した結果を図7に示す。これを見ると、計算値と実測値は比較的良く合っていることが確認できた。ガラス浸出試験結果のうち、より浸出期間の長い91,222日のデータについては、ほぼ溶解度に達しているものと考えられるため、これらのデータと計算した溶解度を比較したところ、溶解度制限固相としてPhillipsのデータを用いた方がよく一致することが確認された。化学種の組み合わせとしては、Fanghänelらのデータ<sup>44)</sup>とWimmerらのデータ<sup>45)</sup>を用いた場合に、実測値よりも若干高い溶解度を示した。Cmについては高い溶解度を示した方が保守的評価に繋がることから、このデータセットを採用することが妥当であると考えられた。これらのデータを化学的挙動が似ているAmと比較すると、CmのデータはAmについて報



(1): Wimmerら<sup>45)</sup>の化学種データセット  
(2): Fanghänelら<sup>44)</sup>及びWimmerら<sup>45)</sup>の化学種データセット

図7 実高レベルガラス固化体浸出液中の<sup>244</sup>Cmの濃度とCmOHCO<sub>3</sub>の溶解度予測結果との比較

告されているデータのばらつきの幅に含まれるものであり、Amとの類似性と矛盾しないことが確認された。

#### 5. おわりに

本報告においては、PNC-TDBの整備の方針/手法と、これまでに整備した中からNi、Zr、Sm、U、Am、Cmについての整備状況を紹介した。整備されたTDBは、今後、高レベル廃棄物地層処分などの定量的な核種移行評価に利用される予定である。新PNC-TDBは現実的な溶解度を導くものであるが、TDB整備としては稚拙な点も多く、用いられたデータも分析下限や手法の点で信頼性に欠ける点もあるため、さらなる検討が必要である。今後とも国際的な専門家と協力して、より体系的かつ科学的論拠のある整備作業を進めていく必要がある。

#### 6. 謝辞

本PNC-TDB整備については、スイス連邦原子力規制局のDr.H.Wanner、スイスBMG社のDr.M.Ochs、米国フロリダ大学のProf.G.R.Choppin、パシフィックノースウェスト研究所のDr.D.Rai、には有益な議論をしていただき、多数のコメントを頂いた。ここに謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 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).
- 2) Silva, R.J., Bidoglio, G., et al.: "Chemical Thermodynamics vol. 2; Chemical Thermodynamics of Americium" OECD/NEA, North-Holland (1995).
- 3) Parkhurst, D.L., Thorstensen, D.C., et al.: "PHREEQE-A Computer Program for Geochemical Calculations", U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations p.80-96. (1980).
- 4) Pitzer, K.S.: "Theory; Ion Interaction Approach, in: Activity Coefficients in Electrolyte Solutions" (Pytkowicz, R.M., ed.) Vol. I, Boca Raton: CRC Press, p157-208 (1979).
- 5) Felmy, A.R.: "GMIN, A Computerized Chemical Equilibrium Program Using a Constrained Minimization of the Gibbs Free Energy", Summary Report, Soil Sci. Soc. Am, American Society of Agronomy, 677S (1995).
- 6) Wolery, T.J.: "EQ3/6 release R54, EQ3NR A Computer Program for Geochemical Aqueous Speciation-Solubility Calculation: User's Guide and Documentation", Lawrence Livermore Nat Lab, UCRL-53414 (1983).
- 7) Wanner, H.: "Guidelines for the Review Procedure and Data Selection", TDB-1.1, OECD-NEA (1990).
- 8) 渡谷早苗: "高レベル廃棄物地層処分システムの性能評価のためのNiに関する熱力学データ整備", 動燃事業団技術資料, PNC TN8410 96-257 (1996).
- 9) Shibutani, S. and Yui, M.: "Solubility Measurements of Zr and Ni in Bentonite-Water System", MIGRATION '97 abstract, p74 (1997).

- 10) Cross, J.E., Ewert, F.T., et al.: "Thermodynamical Modelling with Application to Nuclear Waste Processing and Disposal", *AERE-R12324* (1987).
- 11) Baes, C.F. and Mesmer, R.E.: "The Hydrolysis of Cation", Wiley and Sons, New York (1976).
- 12) Wagman, D.D., Evans, W.H., et al.: "The NBS Table of Chemical Thermodynamic Properties: Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units", *J. Phys. Chem. Ref. Data* 11, sup. 2 (1982).
- 13) Baeyens, B. and McKinley, I.G.: "A PHREEQE Database for Pd, Ni and Se", *Nagra Technical Report 88-28* (1989).
- 14) Harwell/Nirex: "HATCHES ver.3; The Harwell/Nirex Thermodynamic Database Release 3.0 Available from the Nuclear Energy Agency Databank" (1995).
- 15) Pilkington, N.J. and Stone, N.S.: "The Solubility and Sorption of Nickel and Niobium under High pH Conditions", *UK Nirex Ltd Report, NSS/R186* (1990).
- 16) Pearson, F.J.Jr., Berner, U. et al.: "NAGRA Thermochemical Data Base II. Supplemental Data 05/92", *Nagra Technical Report 91-18* (1992).
- 17) Aja, S.U., Wood, S.A., et al.: "The Aqueous Geochemistry of Zr and the Solubility of Some Zr-Bearing Minerals", *Appl. Geochem.* Vol.10, p603-620 (1995).
- 18) Sillen, L.G. and Martell, A.E.: "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", *Chem. Soc., London Spec. Publ. No.17* (1964).
- 19) Sillen, L.G. and Martell, A.E.: "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", *Chem. Soc., London Spec. Publ. No.25* (1971).
- 20) Thomason, H.P. and Williams, S.J.: "Near-Field Solubility Studies", *UK Nirex Ltd Report, NSS/R128* (1992).
- 21) Harwell/Nirex: "HATCHES ver.3; The Harwell/Nirex Thermodynamic Database Release 3.0 Available from the Nuclear Energy Agency Databank" (1990).
- 22) Hummel, H.: "Thermodynamic Data Base for Organic Ligands", Würlingen and Villigen, Switzerland, Paul Scherrer Institute, *Internal Report TM-41-91-43*, p52 (1991).
- 23) Bilinski, H., Branica, M., et al.: "Precipitation and Hydrolysis of Metallic Ions", *Acta Chimica Scandinavica* Vol.20, p853-861 (1966).
- 24) Ellison, A.J.G. and Navrotsky, A.: "Enthalpy of Formation of Zirconium, Phase Equilibria", *J. Am. Ceram. Soc.* Vol.75, No.6, p1430-1433 (1992).
- 25) Kulmala, S. and Hakanen, M.: "The Solubility of Zr, Nb, and Ni in Groundwater and Concrete Water and Sorption on Crushed Rock and Cement" *Report KJT-93-21* (1993).
- 26) Boswell, S.M. and Elderfield, H.: "The Determination of Zirconium and Hafnium in Natural Waters by Isotope Dilution Mass Spectrometry", *Marine Chemistry*, Vol.25, p197-209 (1988).
- 27) 渡谷早苗: "三価ランタニドの溶解度測定", *動燃技報* No.97 (1996).
- 28) Shibutani, S., Makino, H., et al.: "Solubility Measurements of Sm and Nd in Hydroxide and Carbonate Systems", *MIGRATION '97 abstract*, p75 (1997).
- 29) 油井三和, 牧野仁史: "Uに関する熱力学データベースの課題と整備" *動燃事業団技術資料*, PNC TN8410 96-290 (1996).
- 30) Grenthe, I., Fuger, J., et al.: "Chemical Thermodynamics of Uranium, Final Draft for Peer Review, *OECD/NEA* (1990).
- 31) Grenthe, I., Fuger, J., et al.: "Chemical Thermodynamics of Uranium", *OECD/NEA* (1992).
- 32) 羽田晃治, 北尾秀夫, 他: "ウラン(IV)非結晶固相の還元環境における溶解挙動", *日本原子力学会1994年秋の大会予稿*, p88.
- 33) Rai, D. et al.: *Inorganic Chemistry*, Vol.29, p260 (1990).
- 34) Yajima, T., Kawamura, Y., et al.: "Uranium(IV) Solubility and Hydrolysis Constants under Reduced Conditions", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol.353, p1137-1142 (1995).
- 35) 渡谷早苗: "高レベル廃棄物地層処分システムの性能評価のためのAmに関する熱力学データ整備", *動燃事業団技術資料*, PNC TN8410 97-022 (1997).
- 36) Rai, D., Strickert, R.G., et al.: "Am(III) Hydrolysis Constants and Solubility of Am(III) Hydroxide", *Radiochimica Acta*, Vol.33, p201-206 (1983).
- 37) Felmy, A.R., Rai, D., et al.: "The Solubility of AmOHCO<sub>3</sub>(c) and the Aqueous Thermodynamics of the System Na<sup>+</sup>-Am<sup>3+</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-OH<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O", *Radiochimica Acta*, Vol.50, p193-204 (1990).
- 38) Silva, R.J.: "The Solubilities of Crystalline Neodymium and Americium Trihydroxides: Thermodynamic Properties of Chemical Species in Nuclear Waste", *Topical Report ONWI E511-05100, LBL-15055* (1982).
- 39) 芦田敬, 渡谷早苗: "高レベル廃棄物地層処分システムの性能評価のためのCmに関する熱力学データ整備", *動燃事業団技術資料*, PNC TN8410 95-402 (1996).
- 40) Harwell/Nirex: "HATCHES ver.2; The Harwell/Nirex Thermodynamic Database Release 2.0 Available from the Nuclear Energy Agency Databank" (1989).
- 41) Kats, J.J., Seaborg, G.T., et al.: "The Chemistry of the Actinide Elements", Vol.2 (1986).
- 42) Phillips, S.L., Hale, F.V., et al.: "Thermodynamic Tables for Nuclear Waste Isolation -Aqueous Solution Database-", *NUREG/CR-4864 LBL-22860 SAND87-0323* (1988).
- 43) 斉藤誠美, 山田一夫, 他: "高レベル放射性廃液ガラス固化体のα加減試験" *日本原子力学会1992年春の年会*, C3.
- 44) Fanghanel, Th., Kim, J.I., et al.: "Thermodynamics of Radioactive Trace Elements in Concentrated Electrolyte Solutions: Hydrolysis of Cm<sup>3+</sup> in NaCl-Solutions" *Radiochimica Acta* Vol.66/67, p81-87 (1994).
- 45) Wimmer, H., Kim, J.I., et al.: "A Direct Speciation of Cm (III) in Natural Aquatic Systems by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy (TRLFS)", *Radiochimica Acta* Vol.58/59, p165-171 (1992).
- 46) Wimmer, H., Klenze, R., et al.: "A Study of Hydrolysis Reaction of Curium (III) by Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy", *Radiochimica Acta* Vol.56, p79-83 (1992).