



マグネタイト表面におけるネプツニウム(V)の還元反応に関する研究

北村 暁 中田弘太郎* 田中 知* 戸村 努*¹ 亀井 玄人

東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部

*東京大学大学院 工学系研究科

*¹検査開発(株)

Study on Reduction Reactions of Neptunium(V) on Magnetite Surface

Akira KITAMURA Kotaro NAKATA* Satoru TANAKA* Tsutomu TOMURA*¹ Gento KAMEI

Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

* School of Engineering, University of Tokyo

*¹ Inspection and Development Co.

ネプツニウム(V) (Np(V))とマグネタイト(Fe_3O_4)表面との酸化還元反応を、窒素雰囲気下で調べた。実験はバッチ法で行った。マグネタイトと0.1 M NaCl水溶液をポリプロピレン製試験管に入れ、pH、酸化還元電位及び溶存Np濃度の振とう時間、温度及び液固比に対する依存性を調べた。溶存Np濃度は、Np(V)からNp(IV)への還元及びNp(IV)の沈殿により、実験開始後1日以内で急速に減少した。また、この反応の速度定数及び活性化エネルギーの導出を行った。一方、Np(V)と水溶液中のFe(II)の系では、酸化還元反応はほとんど見られないことがわかった。反応の電子数から考察したところ、マグネタイトとNp(V)の酸化還元反応では、マグネタイト表面に存在するFe(II)のみならず、内奥部にあるFe(II)も反応に関与していることが示唆された。

Redox reactions between neptunium(V) (Np(V)) and magnetite (Fe_3O_4) surface were investigated in N_2 gas atmosphere. A batch method was applied to the experiment. A magnetite sample and a 0.1 M NaCl solution were mixed in a polypropylene tube, and pH, redox potential and concentration of dissolved neptunium were measured as a function of shaking time, temperature and liquid/solid ratio. The concentration of dissolved neptunium was reduced rapidly within a day, due to the reducing reaction of Np(V) to Np(IV) and the precipitation of Np(IV). The rate constant of the redox reaction and the activation energy for the rate constant were preliminarily obtained. On the other hand, redox reactions between Np(V) and aqueous Fe(II) were hardly observed. Considering the number of transferred electrons, it was suggested that the redox reaction was promoted by not only Fe(II) on the magnetite surface, but also Fe(II) inside the magnetite.

キーワード

高レベル放射性廃棄物、ネプツニウム、マグネタイト、固液界面、酸化還元反応、窒素ガス雰囲気、バッチ法、温度依存、反応速度定数、活性化エネルギー

High-Level Radioactive Waste, Neptunium, Magnetite, Solid/Liquid Interface, Redox Reaction, Nitrogen Gas Atmosphere, Batch Method, Dependency of Temperature, Rate Constant, Activation Energy



北村 暁

放射化学研究グループ所属
副主任研究員
放射性核種の溶解及び吸着
に関する試験研究に従事
博士(工学)



中田弘太郎

システム量子工学専攻
博士課程修了
(現・電力中央研究所我孫子
研究所)
博士(工学)



田中 知

システム量子工学専攻
教授
工学博士



戸村 努

放射化学研究グループ所属
放射性核種の地球化学的挙
動に関する試験業務に従事



亀井 玄人

放射化学研究グループ所属
サブグループリーダー
博士(理学)

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分においては、放射性核種はガラス固化体と接触した地下水に溶出し、地中を移行するものと考えられている。天然に存在する鉱物の中には、イオン交換反応性などの性質によって、放射性核種を収着するものがあることが知られている。このことから、この地下水移行シナリオにおいては、鉱物が放射性核種を収着することにより、その移行を遅延させる効果が期待されている。したがって、放射性核種の鉱物に対する収着挙動を解明することは、地層処分の安全評価上極めて重要な課題となる。また、この課題は、収着挙動の解明という観点から見れば、有害物質（重金属イオン、有機物、化学物質等）の環境挙動解明とも捉えることができ、数多くの廃棄物問題、環境問題に対しても資することができる重要な課題である。

マグネタイトは、 $Fe(II)Fe(III)O_4$ の組成をもつ鉱物で、相当する組成の熔融体の冷却あるいはガスの反応によって容易に作られることから、ほとんどすべての火成岩中に広く分布していることが知られている¹⁾。また地層処分ではガラス固化体をオーバーパックで包むことが計画されているが、現在オーバーパック材として検討されている炭素鋼が水と接触すると、炭素鋼の腐食によってマグネタイトが生成することが報告されている²⁾。マグネタイトのひとつの特徴は、その組成から明らかのように、2価の鉄($Fe(II)$)を含有していることである。

$Fe(II)$ やマンガン($Mn(II)$)等を含む固相と地下水で形成される固液界面近傍の化学状態は、実測できるバルク液相のものとは異なっている可能性があると考えられている。すなわち、酸化還元状態に敏感な元素が、酸化反応や還元反応の発生にともなう収着挙動の変化、還元反応の進行にともなう界面における沈殿形成など、バルク液相の化学条件から予測されるものとは異なった界面現象を示す可能性が指摘されているのである。例えば、水溶液中における $Mn(IV)$ から $Mn(II)$ への還元は非常に遅いが、鉄鉱物が存在すると非常に速くなることが明らかにされている³⁾。さらに、クロム($Cr(VI)$)はマグネタイト表面で還元され、 $Cr(III)$ として収着することが明らかにされている^{4,5)}。

鉱物とアクチニド間の酸化還元反応について

は、ウランを中心に研究が進められている一方で、ネプツニウム(Np)やプルトニウム(Pu)に関する研究例は限られている。これは、ウラン以外のアクチニド元素では、マクロ量の取り扱いが困難であることがひとつの要因であると考えられる。 Np

鉄酸化物の系において、 $Np(V)$ の還元を伴う収着について検討した事例としては、以下のようなものが挙げられる。Meyerら⁶⁾は、鉄鉱物の中でも $Fe(II)$ を含む鉱物への Np の収着量が大きいことから、収着の際に $Np(V)$ が $Fe(II)$ によって $Np(IV)$ に還元される可能性を示唆した。中山ら⁷⁾は、 Np と Pu の収着に関して収着と脱着の非可逆性を示し、この非可逆性に鉱物表面での $Np(V)$ の還元が関与している可能性を示した。Bidoglioら⁸⁾や Inagakiら⁹⁾は、ガラス固化体の浸出試験において、大気開放系における浸出速度と低酸素雰囲気下における浸出速度の差異から、 $Np(V)$ が $Fe(II)$ によって還元される可能性を指摘している。また、X線吸収分光法(XAS)を用いて Np の固相表面での還元を検討した研究も発表されている¹⁰⁾。さらに、水相-固相間の界面において固相表面が触媒的な役割を果たし、還元反応を促進させるという可能性も指摘されている^{11,12)}。

以上のように、 $Np(V)$ が鉱物表面で還元されている可能性が指摘されてきている。もし、固液界面に特有な酸化還元反応が発生するとすれば、バルク液相の化学条件のみで構築されている現在の収着に関するデータベースに基づいた安全評価に、影響を与えることになる。しかしながら、その解釈はいずれも想像の域を出ず、詳しいメカニズムが明らかになったとは言いがたい。収着メカニズムを詳細に解明するためには、このような収着の際の反応や収着構造、さらには付随する反応などの固液界面現象を明らかにする必要がある。また、近年ではバルク条件だけでは予想もできなかった現象も数多く観察されており^{13,14)}、長期的化学挙動を論じるためには原子分子レベルでのミクロな視点から収着メカニズムを解明することも必要と考えられる。この収着メカニズムが明らかになれば、地層処分の安全性評価もより現実的なものとなることから、評価の信頼性の向上が期待される。

このような背景から、本研究ではマグネタイト表面における $Np(V)$ の還元反応について調べることとした。この際、還元反応のメカニズム解明に

資することを目的として、反応速度の温度依存性を調べることにした。

2. 実験

実験はバッチ法で行った。Np(V)とFe(II)の反応のメカニズムを明らかにするために、塩化第一鉄(Fe(II)Cl₂)とNp(V)との反応を調べる液相実験と、マグネタイトとNp(V)との反応を調べる実験の2種類を実施した。

液相実験では、容量30mlのポリプロピレン製容器に、それぞれ 1×10^{-4} MのFeCl₂(和光純薬工業(株)製)及びNp 237貯蔵溶液(AEA Technology社製。大気平衡の溶液であるので、Npの原子価は5価であると予想される)を含む0.1M NaCl水溶液を入れ、pHを約6に調整した。水溶液中のNpの濃度変化を調べるために、実験開始後1時間~1週間経過した際に適宜水溶液の一部を分取し、孔径0.45mmのメンブランフィルター(Millipore社製)を用いて遠心ろ過を行ったのち、スペクトロメトリー(EG&G Ortec社製)でNp 237の線を計数することにより、溶存Np濃度([Np])の定量を行った。この溶液分取の際には、pH及び酸化還元電位の測定を、それぞれ対応するガラス複合電極(東亜ディー・ケー・ケー(株)製)を用いて行った。また、一部の試料については、分取した水溶液に対して、アクチニド(IV)を選択的に抽出することが知られている¹⁵⁾テノイルトリフルオロアセトン(TTA:C₇F₃H₅O₂S)のキシレン溶液を用いた溶媒抽出を実施し、溶存Npの酸化状態を調べた。実験は、酸素及び炭酸ガスの混入を防ぐため、窒素雰囲気(酸素濃度1ppm未満)のグローブボックス中で行った。また、温度による反応速度の差異を調べるために、実験は 23 ± 1 及び 35.0 ± 0.2 の両方で実施した。

マグネタイトに対するNpの反応実験では、容量30mlのポリプロピレン製容器に 1×10^{-5} M(液固比100ml.g⁻¹)もしくは 1×10^{-4} M(液固比20ml.g⁻¹及び50ml.g⁻¹)のNp 237トレーサー(液相実験と同様に酸化還元状態は制御していないので5価であると予想される)を含む0.1M NaCl水溶液15mlないし20mlを入れ、pHを6~7程度に調整した。その後、所定の液固比になるようマグネタイト(レアメタリック社製99.9%)を混合し、実験を開始した。マグネタイトの比表面積は、N₂ガスを用いたBET法により $0.43\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ と得られている。水溶

液中のNpの濃度変化を調べるために、実験開始後1時間~1週間経過した際に、前述の液相実験と同様の手法でpH、酸化還元電位、[Np]の測定を行った。本実験も液相実験と同様に、窒素雰囲気グローブボックス中で行った。また、温度による反応速度の差異を調べるために、実験は 25 ± 1 及び 45.0 ± 0.2 の両方で実施した。

3. 結果と考察

3.1 液相実験の結果

水溶液中におけるFe(II)とNp(V)の反応を調べた液相実験の結果を、図1及び図2に示す。図1はpHと標準水素電極に対する酸化還元電位(E_h (V))との関係を、図2は溶存Np濃度([Np])の時間変化である。なお、図1におけるブルー線図は、サイクル機構の熱力学データベース(JNC TDB)⁶⁾を用いて作成した。23及び35のいずれの実験においてもpH及び E_h はほぼ一定の値であり、 E_h は約+0.2V程度となった。また、[Np]も 1×10^{-4} M程度で、ほぼ一定となっている。本実験条件でNp(IV)が生成した場合、溶解度が初期Np濃度に比べ非常に低い(NpO₂(am)を溶解度制限固相とした場合 $10^{-8.3 \pm 0.5}\text{M}$ ¹⁷⁾)ことから、Np(V)が還元されれば[Np]が低下すると予想される。本

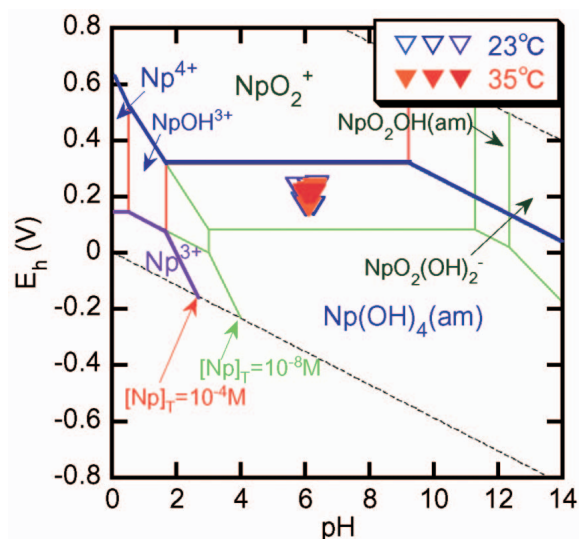


図1 FeCl₂水溶液とNp(V)との液相実験におけるpH及び E_h の時間変化

ブルー線図作成のために用いた熱力学データは、すべてJNC TDBの採用値である。また、緑色線は全Np濃度([Np])が 10^{-8} Mの際の境界を示し、赤色線は[Np] = 10^{-4} Mにおける境界を示す。

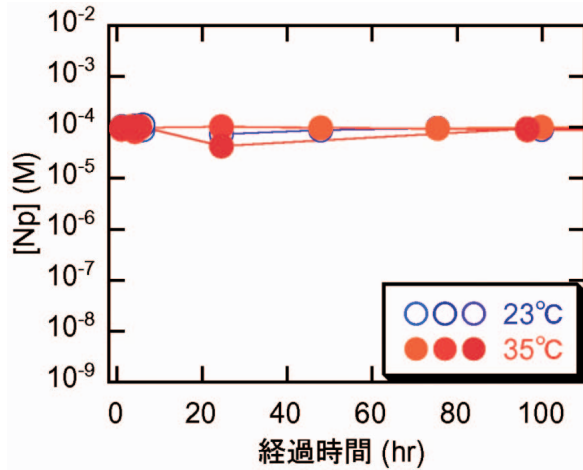


図2 FeCl₂水溶液とNp(V)との液相実験における溶存Np濃度の時間変化 (初期濃度はFe(II), Np(V)とも 1×10^{-4} M)

研究ではこのような[Np]の低下が見られないことから、Np(V)の還元反応はほとんど起こらなかったものと思われる。

Nakataら¹⁸⁾は、本研究と同様の液相実験によってNp(V)が還元されると報告している。しかしながら、報告によれば[Np]の減少率はわずか数%であることから、Npの還元が顕著に見られたとは言いがたい。本研究の結果と文献の報告からは、液相中でのFe(II)とNp(V)の酸化還元反応はほとんど見られないといえる。

3.2 マグネタイトに対する反応実験の結果

マグネタイトを用いた反応実験におけるpHと E_h の関係を、図3に示す。実験開始からの時間は太矢印が示す方向に進んでいる。すなわち、pHは時間経過とともに初期値より高くなり、 E_h は逆に初期値より低くなる傾向のあることが分かる。このときに収束したpHは7~9程度である。また、 E_h については、実験開始から数時間後にはかなり低下し、その後-0.4~-0.2V程度に収束している。このようなpHの変化は、マグネタイトからFe(II)が溶出し、加水分解により水酸化物イオンが消費されたことによるものと考えられる。また、 E_h の変化は、マグネタイトからFe(II)が溶出し、水溶液中でFe(II)からFe(III)への酸化にともなって放出される電子によって、水溶液が還元されたことによるものと考えられる。一方、Np(V)は還元されてNp(IV)となり、その化学形がNp(OH)₄(s)となって沈殿していることが予想される(図

3)。ちなみに、マグネタイトに収着したNpを脱着させたのち、テノイルトリフルオロアセトン(TTA)で溶媒抽出を行うことにより、マグネタイトに収着したNpの酸化状態が4価であることを確認している報告がある¹⁸⁾。このことを考え合わせると、本研究の結果はおおむね妥当であるといえる。

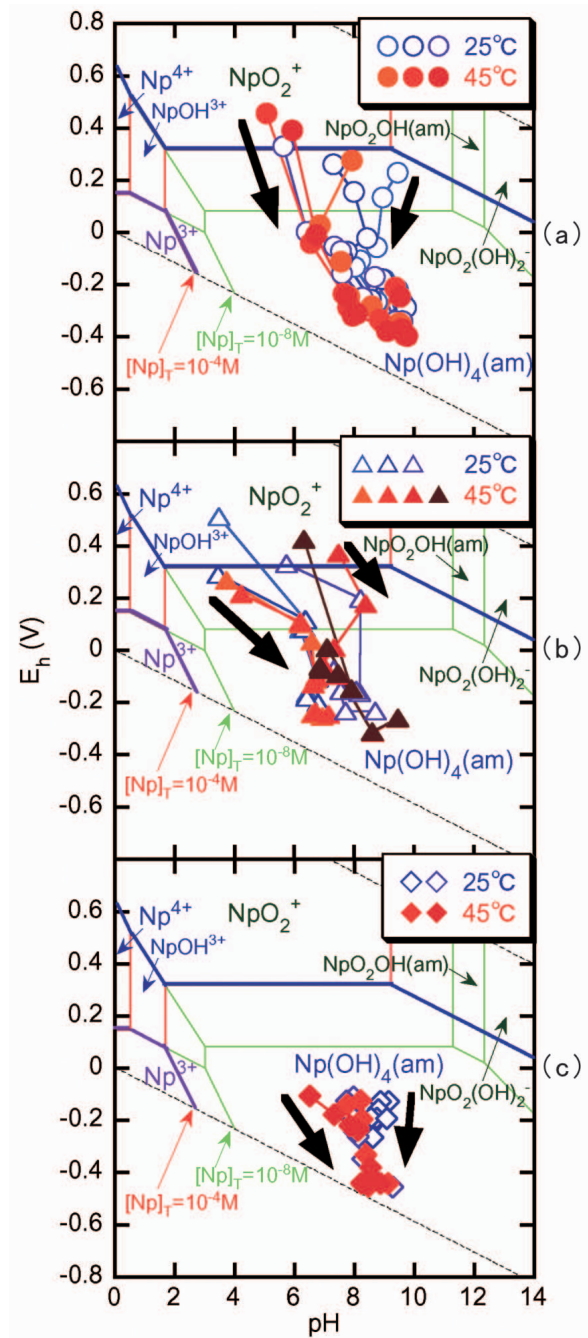


図3 マグネタイトに対するNp(V)の反応実験におけるpH及び E_h の時間変化 (液固比:(a) $20 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$, (b) $50 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$, (c) $100 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ プルベーパー図の詳細については、図1中の解説を参照)

このときに得られた $[Np]$ の時間変化を、図4に示す。 $[Np]$ が実験開始直後から低下しはじめ、特に45における実験においては、1日以内にはほぼ検出限界(約 $7 \times 10^{-9} M$) 未満となった。この傾向は、特に液固比の小さい、すなわちマグネタイト添加量が多い試料で顕著に見られる。また、図2に示すとおり、 $Np(V)$ の還元が水溶液中の $Fe(II)$ の存在だけでは起こりにくいことから、 $Np(V)$ はマグネタイトの固相表面もしくは表面のごく近傍で還元されているものと考えられる。

3.3 マグネタイトに対する反応の速度定数の算出

以上のように、マグネタイト表面における $Np(V)$ の還元反応が確認されたことから、その速度

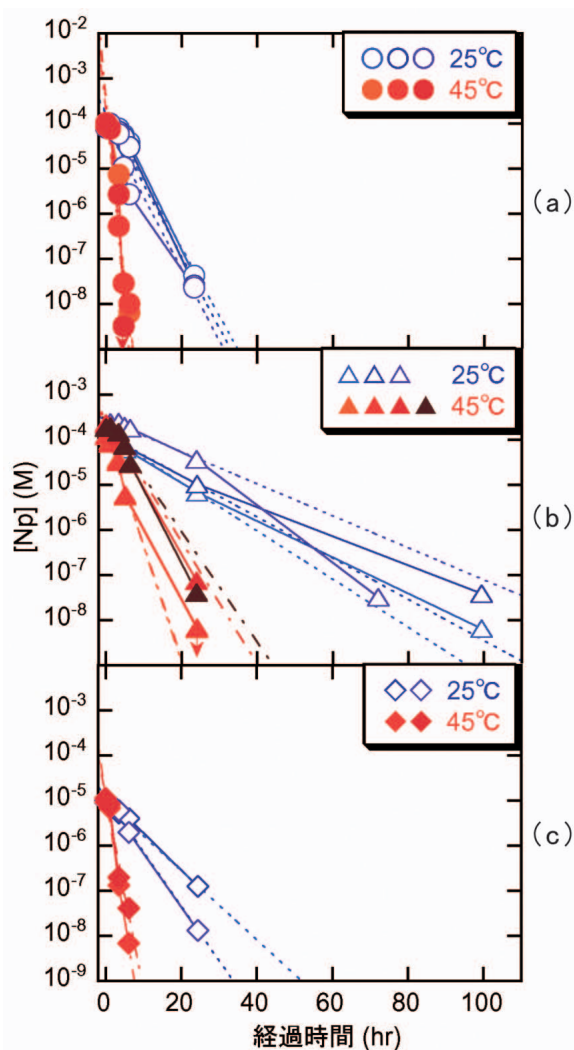


図4 マグネタイトに対する $Np(V)$ の反応実験における溶存 Np 濃度の時間変化
(液固比 : (a) 20 ml.g^{-1} , (b) 50 ml.g^{-1} , (c) 100 ml.g^{-1})

定数の算出を試みることにした。 $Fe(II)$ による $Np(V)$ の還元反応は、次式で表される。

$$-\frac{d[Np(V)]}{dt} = k[Fe(II)][Np(V)] \quad (1)$$

ここで、 t は時間 (s), k は還元反応の速度定数 ($M^{-1} s^{-1}$), $[Fe(II)]$ 及び $[Np(V)]$ はそれぞれ $Fe(II)$ 及び $Np(V)$ の溶存濃度 (M) を示す。反応に参与する $[Fe(II)]$ は、マグネタイト中の全 $Fe(II)$ 濃度に比べると十分小さいことから一定値と仮定すると、(1) 式の解は、

$$\log [Np(V)] = -k[Fe(II)]t + \log [Np(V)]_{\text{init}} \quad (2)$$

となる。ここで、 $[Np(V)]_{\text{init}}$ は $Np(V)$ の初期濃度である。したがって、図4において、試験開始から約1日経過後までの直線の傾きより、 $k[Fe(II)]$ (s^{-1}) の値が得られる。最小二乗法によって得られた $k[Fe(II)]$ を、いくつかの実験条件と併せて表1に示す。また、そのとき得られた回帰直線を、図4の点線(25)及び一点鎖線(45)で示す。45の実験で得られた $k[Fe(II)]$ が、25の値より高くなっていることが分かる。

(2)式で実験結果がよく表されるということは、反応が $[Np(V)]$ の一次の速度式で表されていることを示す。すなわち、 $[Fe(II)]$ が一定値とみなされる。ここで、マグネタイト表面での全 Fe 密度

表1 マグネタイトに対する Np の反応実験で得られた反応速度定数と $Fe(II)$ 濃度の積 ($k[Fe(II)]$)

試料名	液固比 (ml.g^{-1})	温度 ($^{\circ}C$)	pH*	E_h (V)*	$k[Fe(II)]$ (s^{-1})
Mag 1	20	25	8.76	-0.266	4.19×10^{-5}
Mag 2	"	"	8.56	-0.258	4.40×10^{-4}
Mag 3	"	"	8.28	-0.250	4.42×10^{-5}
Mag 4	"	45	8.93	-0.346	2.22×10^{-4}
Mag 5	"	"	8.85	-0.334	2.04×10^{-4}
Mag 6	"	"	9.09	-0.378	2.54×10^{-4}
Mag 11	50	25	6.74	-0.109	1.48×10^{-5}
Mag 12	"	"	6.77	-0.107	1.27×10^{-5}
Mag 13	"	"	7.31	-0.074	9.84×10^{-6}
Mag 14	"	45	6.71	-0.113	7.12×10^{-5}
Mag 15	"	"	6.63	-0.129	6.96×10^{-5}
Mag 16	"	"	7.51	-0.096	3.76×10^{-5}
Mag 17	"	"	7.45	-0.088	3.39×10^{-5}
Mag 21	100	25	8.55	-0.191	2.13×10^{-5}
Mag 22	"	"	8.13	-0.264	3.34×10^{-5}
Mag 23	"	45	8.38	-0.333	1.51×10^{-4}
Mag 24	"	"	8.54	-0.381	1.20×10^{-4}

(* pH及び E_h は実験開始後1日経過した時点の値を示す)

が $5.99 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ と推定されている¹⁹⁾ことから、化学量論的に考えて $\text{Fe}(\text{II})$ 密度が $2.00 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ となることが予想される。また、この $\text{Fe}(\text{II})$ 表面密度と比表面積の実測値($0.43 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)と組み合わせることによって、反応に関わった $\text{Fe}(\text{II})$ 濃度($[\text{Fe}(\text{II})]$ と表すことにする)を推定することができる。このときに得られた $[\text{Fe}(\text{II})]$ の値を、表2に示す。 $[\text{Fe}(\text{II})]$ の値は液固比によって異なるが、おおむね 10^{-6} M 前後となっている。

しかしながら、この 10^{-6} M という値は、マグネタイト中のすべての $\text{Fe}(\text{II})$ が反応に寄与したと仮定した場合の $[\text{Fe}(\text{II})]$ (約 10^{-1} M)のみならず、 $\text{Fe}(\text{II})$ と1対1の電子の授受で反応すると思われる $\text{Np}(\text{V})$ の初期濃度(10^{-5} M もしくは 10^{-4} M)に比べても、明らかに小さい。このことは、表面の $\text{Fe}(\text{II})$ が $\text{Np}(\text{V})$ との反応で消費されたあと、マグネタイト表面に新たに電子が供給され、さらに $\text{Np}(\text{V})$ が還元される可能性を示唆している。したがって、マグネタイトに対する酸化還元反応は、表面のみならず内奥部の $\text{Fe}(\text{II})$ も寄与することが考えられる。今後、この電子移動のメカニズムを解明していくことが重要である。

3.4 還元反応の活性化エネルギーの導出

前節において、マグネタイトに対する $\text{Np}(\text{V})$ の還元反応の速度定数の温度依存性が得られたことから、この反応の活性化エネルギー(E_a)の導出を試みた。 E_a については、前指数因子 A 、気体定数 R ($=8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)を用いて、反応速度定数 k を求めるアレニウスの式、

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

から求めた。(3)式の両辺の自然対数をとると、

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (4)$$

となることから、縦軸に $\ln k$ を、横軸に $1/T$ をとったプロット(アレニウスプロットという)の傾きから E_a が得られる。

本研究におけるアレニウスプロットを図5に、得られた各液固比ごとの E_a の導出結果を表3に示す。図5から、アレニウスプロットの傾きは液固比には依存していないといえる。したがって、表3に示した各液固比ごとの値の平均 $61.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ を、マグネタイトによる Np の還元反応の E_a と考える。

アクチニドイオンの酸化還元反応に関する E_a

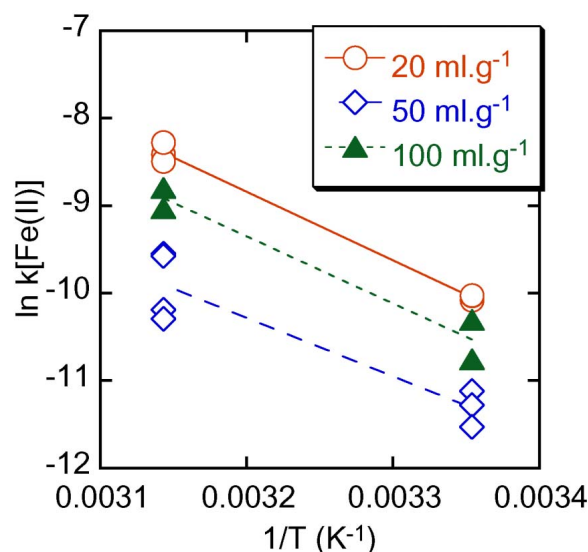


図5 活性化エネルギー(E_a)決定のための反応速度定数のアレニウスプロット

表3 アレニウスプロットより得られたマグネタイトに対する $\text{Np}(\text{V})$ の還元反応における活性化エネルギー(E_a)

液固比 (ml.g ⁻¹)	E_a (J.mol ⁻¹)
20	65.1
50	55.5
100	63.8
平均	61.4

表2 マグネタイト中に含まれる全 $\text{Fe}(\text{II})$ 濃度及び溶存 $\text{Fe}(\text{II})$ 濃度の推定値

試料名	液固比 (ml.g ⁻¹)	$[\text{Fe}(\text{II})]_{\text{est}}^*(\text{M})$	$[\text{Fe}(\text{II})]_{\text{est}} = [\text{Np}]_{\text{init}}^{**}(\text{M})$	全 $[\text{Fe}(\text{II})]^{***}(\text{M})$
Mag 1 ~ Mag 6	20	4.3×10^{-6}	1.1×10^{-4}	2.2×10^{-1}
Mag 11 ~ Mag 17	50	1.7×10^{-6}	1.2×10^{-4}	8.6×10^{-2}
Mag 21 ~ Mag 24	100	8.6×10^{-7}	9.4×10^{-6}	4.3×10^{-2}

* マグネタイト表面密度($2.00 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$)及び比表面積($0.43 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)からの推定値
 ** 値が試料ごとにばらついている場合には、その平均を示している
 *** マグネタイトが全量溶解したと仮定した場合の値(すなわち上限値)

は、主に溶媒抽出系において多数報告されているが、 $Np(V)$ に関する文献は多くない。Bondら²⁰⁾は、硝酸溶液中における $Np(V)$ と $Fe(II)$ の間の酸化還元反応について、 $k = 15.7 M^{-2.38} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $E_a = 146.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と報告している。この E_a 値は典型的な反応律速を示すもので、本研究で得られた $61.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ は文献値²⁰⁾の約4割程度の値となっている。これは、本研究では固液界面における酸化還元反応を扱っていることから、拡散を伴う反応律速となっていることが理由のひとつとして考えられる。また、ヒドラジン(N_2H_4)による $Np(V)$ の還元反応における活性化エネルギーは $32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と報告されている²¹⁾。ヒドラジンによる $Np(V)$ の還元反応は一般に遅い²²⁾ことから、このことも本研究の系での E_a の値の妥当性に寄与しているものと考えられる。したがって、本研究で得られた E_a は比較的妥当なものであると考える。

4. 結論

塩化第一鉄と $Np(V)$ の反応実験を23及び35で、マグネタイトに対する $Np(V)$ の反応実験を、25及び45で、いずれも窒素ガス雰囲気下において実施した。塩化第一鉄に対しては、 $Np(V)$ の還元反応は明確には見られなかったが、マグネタイトに対しては $Np(V)$ が経過時間とともに減少し、約1日後には $10^{-8} M$ 以下の濃度となった。これは、 $Np(V)$ が還元して $Np(IV)$ となった際に、支配溶存化学種である $Np(OH)(aq)$ の溶解度が検出限界未満であることによるものと思われる。実験開始から約1日後までの $Np(V)$ 濃度の経過時間依存性より、 $Np(V)$ の還元に関する反応速度定数を算出した。得られた速度定数は温度に依存し、45における速度定数が25における値より高いことがわかった。また、得られた速度定数の温度依存性より活性化エネルギーの算出を試み、 $61.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ という値を得た。本研究で用いたマグネタイト表面の $Fe(II)$ 濃度を推定した結果、 $Np(V)$ の還元には表面の $Fe(II)$ のみならず内奥部の $Fe(II)$ も寄与していることが考察された。したがって、酸化還元反応の際にマグネタイト内部で電子の移動が起こっていることが示唆された。

参考文献

- 1) 木下亀城, 小川留太郎: “エコロン自然シリーズ・岩石鉱物”, 保育社(1994)。
- 2) 本田明, 谷口直樹, 他: “低溶存酸素濃度下にお

ける炭素鋼の腐食挙動の実験的検討”, 動燃技報, No. 107, p. 125(1997)。

- 3) 中山真一, 佐藤努, 他: “高レベル放射性廃棄物地層処分と地球化学的研究 - 日本原子力研究所環境安全全部における研究”, JAERI Review 95-014(1995)。
- 4) M. L. Peterson, G. E. Brown et al.: “Differential redox and sorption of Cr(III/VI) on natural silicate and oxide minerals: EXAFS and XANES results”, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 61, p. 3399(1997)。
- 5) 田中知, 中田弘太郎, 他: “固液界面におけるアクチノイドイオンの酸化還元反応メカニズム”, JNC TY8400 2003-008(2003)。
- 6) R. E. Meyer, W. D. Arnold et al.: “Valence Effects on the Sorption of Nuclides on Rocks and Minerals”, US DOE Report NUREG/CR 3389(1984)。
- 7) 中山真一, T. Vandergraaf, 他: “深地層条件下における放射性核種の移行実験: Canada, Manitoba州 Lac du Bonnet 付近の花崗岩及び地下水を用いたネプツニウム及びプルトニウムのカラム実験”, 放射性廃棄物研究, Vol. 1, p. 67(1994)。
- 8) G. Bidoglio, A. Avogadro et al.: “Influence of Redox Environments on the Geochemical Behavior of Radionuclides”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 50, p. 709(1985)。
- 9) Y. Inagaki, H. Sakata et al.: “Effects of Water Redox Conditions and Presence of Magnetite on Leaching of Pu and Np from HLW Glass”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 506, p. 177(1998)。
- 10) L. N. Moyes, M. J. Jone et al.: “Uptake of Neptunium from Aqueous Solution by Interaction with Reduced Iron Sulfide: An X ray Absorption Spectroscopy Study of Actinide Speciation”, presented at 8th Int. Conf. on Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere (MIGRATION'01)(2001)。
- 11) B. Wehrli, B. Sulzberger et al.: “Redox Processes Catalyzed by Hydrous Oxide Surfaces”, Chem. Geol., Vol. 78, p. 167(1989)。
- 12) W. Stumm: Chemistry of Solid Water Interface, John Wiley & Sons, Inc.(1992)。
- 13) 嶋田秀雄: “酸化還元状態に敏感な元素の金属酸化物への吸着挙動”, 修士論文, 東京大学(1995)。
- 14) 福田卓: “ランタニドの金属酸化物への吸着挙動”, 修士論文, 東京大学(1998)。
- 15) S. C. Foti, E. C. Freiling: “The Determination of the Oxidation States of Tracer Uranium, Neptunium and Plutonium in Aqueous Media”, Talanta, Vol. 11, p. 385(1964)。
- 16) M. Yui, J. Azuma et al.: “JNC Thermodynamic Database for Performance Assessment of High level Radioactive Waste Disposal System”, JNC TN8400 99-070(1999)。
- 17) R. J. Lemire, J. Fuger et al.: Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium, North Holland, Amsterdam(2001)。
- 18) K. Nakata, S. Nagasaki et al.: “Rate of Reduction of

- Neptunium(V) in Heterogeneous Solution with Magnetite System”, *Radiochim. Acta*, in press.
- 19) T. Fujita, M. Tsukamoto et al.: “ Modeling of Neptunium(V) Sorption Behavior onto Iron containing Minerals ”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 353, p. 965 (1995).
- 20) W. D. Bond, Y. Jao et al.: “ The Oxidation Reduction Kinetics Involved in the $Np(V) + Fe(II) \rightleftharpoons Np(IV) + Fe(III)$ System in Nitric Acid Solutions ”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 39, p. 1395 (1977).
- 21) I. G. Tananaev, V. P. Shilov et al.: “ Reduction of Neptunium(VI) and (V) by Hydrazine on Solid Catalysts in Nitric Acid Solutions ”, *Sov. Radiochem. (Eng. Transl.)*, Vol. 31, p. 674 (1990).
- 22) J. J. Katz, G. T. Seaborg et al.: *The Chemistry of Actinide Elements*, 2nd Ed., Vol. 1, Chapman and Hall Ltd., London, p. 473 (1986).