

表面錯体反応近似方程式による収着分配係数の簡易推定法 —Cs⁺, I⁻, Pu(OH)₄(aq)の砂岩への収着挙動の事例分析—

大江俊昭*1 若杉圭一郎*2

表面錯体モデルの Basic Stern Model から誘導した近似方程式を用いて核種の収着分配係数を簡易に推定する方法・手順を示した。そして、Cs, I, Pu の砂岩に対する分配係数を解析し、JAEA 収着データベースの実測値を概略再現可能であること、地球化学反応解析コード MICROQL II と同等の結果を与えることを確認した。次に、実験条件がほぼ同じでありながら、報告された分配係数の最大と最小に 7 倍の違いがある事例に対して、簡易式を用いてパラメータの感度解析ならびに不確実性解析を実施した。その結果、表面錯体反応に関する平衡定数の対数値が 10% 程度変化すると、分配係数に数倍の変動を生み出す可能性があることを示した。

Keywords: 表面錯体, Basic Stern Model, 分配係数, 簡易式, 不確実性

Approximate analytic equation of the surface complexation based on Basic Stern Model was derived and a simple procedure to estimate of the sorption distribution coefficient K_d was presented. The K_d values of Cs, I, and Pu on sandstone were evaluated and compared to the data in the sorption data base compiled by JAEA. The calculated values are almost equal to those given by the geochemical speciation code MICROQL II and acceptable accordance with experimental data were found. Sensitivity analysis and uncertainty analysis were also conducted by using the presented procedure for the case in which the minimum and maximum K_d values differed by a factor of 7 even though the experimental conditions were almost the same. The result revealed that the variation of the logarithm of the intrinsic surface complexation constant within 10% gave rise the possible scatter of several fold in K_d .

Keywords: Surface Complexation, Basic Stern Model, Distribution Coefficient, Approximate Equation, Uncertainty

1 はじめに

環境中における土壌や岩石への核種の収着挙動は、放射性廃棄物処分の安全性を確保するうえで重要なプロセスのひとつであり、その程度を表す収着分配係数（以下 K_d ）は安全評価を行う際には不可欠な情報である。そして評価の妥当性を高めるためには、人工バリア、天然バリアを問わず、評価方針に即して一貫性のある K_d を選定して線量評価を行うことが重要である。いっぽう、長期の時間を対象とした線量評価には不確実性が大きいことから、中深度処分における規制要求として、バリアの状態に係わるパラメータを科学的に通常起こり得る範囲で保守的に設定することや、当該範囲を定められない場合には合理的な範囲における組み合わせのうち最も厳しい設定とすることが求められている[1,2]。当然ながら K_d はバリアの状態を示す重要なパラメータであるから、設定に係る保守性や合理性をどのように担保するのかは重要な論点であると考えられる。

K_d を得るには、実測するか、あるいは数多くの実験データを収録した収着データベース等から適宜引用するか、のいずれかの方法がとられる。実測する方法については日本原子力学会が学会標準を策定し[3]、その中で、「分配係数に影響する因子は非常に多く、常に付帯条件の付くパラメータであることから、普遍的な数値として理解すべきものではない」と述べている。このことは付帯条件、すなわち評価対象の環境を十分包含する条件において K_d を測定することの重要性を指摘していると考えられる。また、後者の

データベースを使う場合には、評価する地点での環境条件と極力類似した環境で測定されたデータを拾捨選択することがきわめて重要である。しかし、望む環境条件と合致したデータが存在する保証はなく、どちらかといえば、一部の条件が欠けるものの中から選択せざるを得ないのが現状である。そのような限界から、平均値や、安全側に小さな値を抽出する方法をとる場合がある。ただ、この方法では手元にある保守側のデータを選択したことになっても、対象とする環境条件において安全側の設定である根拠は明確ではない。また、崩壊系列を含む核種を評価する場合は、環境中での再濃縮現象[4,5]の程度によっては、小さな K_d をとることが必ずしも安全側の評価結果に結びつかない場合もあり得る。そのため、適正なデータを設定するためには、存在するデータを内・外挿するという従来の手法を超え、与えられた環境条件に合致した妥当な値を設定する論理的な枠組みが必要であると考えられる。これは、国際的に用いられているシナリオの蓋然性に基づくリスク論的考え方とも整合する。さらに、このような枠組みがあれば、条件変換手法[6]のようにデータベースの値に環境条件の違いを補正する係数を乗じて K_d を修正する方法を用いる場合にも、補正の信頼性を高めることに繋がると考えられる。

このような背景から、本報告は、適正な K_d を推論するために有用と考えられる熱力学収着モデル[7]の1つである表面錯体モデルを活用して、妥当な K_d を論理的かつできるだけ簡易に導出する手順を提示し、その適用性を確認することを目的として、砂岩を対象に評価上の重要核種に対応するセシウム、ヨウ素、プルトニウムの収着挙動を分析した事例を述べるものである。検討にあたっては測定者や評価者が利用しやすいように、既存のモデルを使い、厳密さよりも簡便さに留意して方法を取りまとめた。

2 方法

設定した K_d が評価を行う環境条件において妥当である

Simple Estimation Method of the Sorption Coefficients on Geologic Materials by Means of an Approximate Analytic Equation of the Surface Complexation - Case Study of Cs⁺, I⁻ and Pu(OH)₄(aq) Sorption on Sandstone - by Toshiaki OHE (ohe@tepsco.co.jp) and Keiichiro WAKASUGI

*1 東電設計株式会社

Tokyo Electric Power Services Co., Ltd.

〒135-0062 東京都江東区東雲 1-7-12

*2 東海大学

Tokai University

〒259-1292 神奈川県平塚市北金目 4-1-1

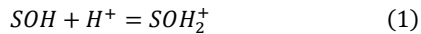
(Received 12 June 2025; accepted 18 August 2025)

か否かを判断するには、環境条件との関係进行分析することが重要であり、分析ツールとしての収着モデルが欠かせない。収着モデルがあることで条件が一部欠損するデータに対しても推論が働き、値の妥当性を確認することが可能になる。筆者らはこれまで収着データベースに収録される多数のデータの分析を行ってきたが、 K_d を議論するために利用できる実用的な収着モデルとしては、現在のところ、イオン交換モデルと表面錯体モデルの2つが有効と考えている[8,9]。同様な考えは、自然環境における核種移行挙動を評価するうえで、環境条件に合わせて現実的な K_d を与えて解析を行おうとする Smart K_d -concept でも採用されている[10]。ここでは、後者の表面錯体モデルを用いて、データベースに収録されたデータに対する説明を試みた。その際、極力簡易に分析できるよう、表面錯体モデルの近似方程式を解くことによって地球化学反応解析コードを用いずに分析を行うこととした。なお、一部のデータでは表面錯体モデルだけでは再現が困難なケースもあったため、表面錯体モデルとイオン交換モデルを併用して解析を行った。

2.1 収着モデルの支配方程式

表面錯体モデルには、固液界面での構造の詳細度に応じて種々のバリエーションがあるが[11]、さまざまな産地の異なる試料を対象とするので、詳細な分析よりも概略的な傾向を把握することを主眼として Basic Stern Model[12]を採用した。これは、詳細度の低い Constant Capacitance Model[13]ではイオン強度の影響という基本的な評価事項を把握しにくいこと、Diffuse Layer Model[14]では固相の特徴を反映しにくいこと、Triple-Layer Model[15]やそれをさらに複雑にした Four-Layer Model[16]などの詳細度が高いモデルでは電解質イオンの収着も取り扱うことができるが、解析のパラメータ数が多く、それらの具体的数値を与えることが困難になって実際に適用するには制約が多くなること、などの理由からである。なお、Basic Stern Model では無関係電解質として電解質イオンの収着は考慮せず、電解質イオンの影響は拡散層電位の変化として考慮している。

収着種を Z 価のアニオン A^{Z-} とし、2-pK モデル[11]を採用すると、固液界面に形成されるイオンの分布は次の3つの表面反応の結果として形成される電気二重層の性質により表現できる。ここで、 K_+ 、 K_- 、 K_A は化学種の活量で示した反応の平衡定数であり、 K^{int} はボルツマン項を含む固有平衡定数である。なお、表面収着種は活量を評価することが困難なため濃度に置き換えた。



$$K_+^{int} = \frac{[SOH_2^+]}{[SOH] \cdot [H^+]_b \cdot e^{-F\psi_s/RT}} = K_+ / e^{-F\psi_s/RT} \quad (2)$$



$$K_-^{int} = \frac{[SO^-] \cdot [H^+]_b \cdot e^{-F\psi_s/RT}}{[SOH]} = K_- \cdot e^{-F\psi_s/RT} \quad (4)$$



$$K_A^{int} = \frac{[SOH_2A^{1-Z}]}{[SOH] \cdot [H^+]_b \cdot e^{-F\psi_s/RT} \cdot [A^{Z-}]_b \cdot e^{ZF\psi_d/RT}} = K_A \cdot \frac{e^{-ZF\psi_d/RT}}{e^{-F\psi_s/RT}} \quad (6)$$

ψ_s, ψ_d : 表面電位, 拡散層電位 [V]

F : ファラデー定数 [C/mol]

R : ガス定数 [J / K mol]

T : 絶対温度 [K]

[SOH] : 中性の表面収着サイトの濃度 [mol/L]

[SO⁻] : 負に帯電した表面収着サイトの濃度 [mol/L]

[SOH₂⁺] : 正に帯電した表面収着サイトの濃度 [mol/L]

[SOH₂A^{1-Z}] : アニオンが収着した表面収着サイトの濃度 [mol/L]

[H⁺]_b : バルク溶液中でのプロトンの活量 [mol/L]

[A^{Z-}]_b : バルク溶液中でのアニオンの活量 [mol/L]

K_+^{int} : 表面水酸基のプロトン化反応の固有平衡定数 [L/mol]

K_-^{int} : 表面水酸基の脱プロトン化反応の固有平衡定数 [mol/L]

K_A^{int} : アニオンの表面錯体生成反応の固有平衡定数 [L²/mol²]

Z : アニオンの価数の絶対値。

Basic Stern Model を採用すると、固液界面に形成される電気二重層は以下の5つの関係式で表現される[17,18]。下式の中で、式(11)は拡散層電荷密度に関する Gouy-Chapman 式であり[11,17]、支持電解質濃度(以下 C_e)の関数である。実際の環境では地下水のイオン組成は単純ではないが、簡単のため地下水中のイオン濃度をイオン強度で代表させ、イオン強度と同じ濃度の対称電解質に置き換えて解析を行うこととする。なお、カチオンや中性化学種が収着する場合も基本的な手順は同じであるので省略する。

$$\sigma_s + \sigma_i + \sigma_d = 0 \quad (7)$$

$$\psi_s - \psi_d = \frac{\sigma_s}{G} \quad (8)$$

$$\sigma_s = F \cdot N_s \left\{ \frac{[SOH_2^+] - [SO^-] + [SOH_2A^{1-Z}]}{[SOH] + [SOH_2^+] + [SO^-] + [SOH_2A^{1-Z}]} \right\} \quad (9)$$

$$\sigma_i = -\frac{F}{S_a} \cdot \frac{V}{W} \cdot Z \cdot [SOH_2A^{1-Z}] \quad (10)$$

$$\sigma_d = -\sqrt{8000 \cdot \epsilon \cdot R \cdot T} \cdot \sqrt{C_e} \cdot \sinh\left(\frac{F \cdot Z_e \cdot \psi_d}{2R \cdot T}\right) \quad (11)$$

$\sigma_s, \sigma_i, \sigma_d$: 表面層, Stern 層, 拡散層の電荷密度 [C/m²]

G : 電気二重層の静電容量 [F/m²]

N_s : 表面収着サイト密度 [mol/m²]

S_a : 比表面積 [m²/g]

V : 液相体積 [L]

W : 固相重量 [g]

ϵ : 温度 T における水の誘電率 [F/m]

C_e : 支持電解質の濃度 [mol/L]

Z_e : 支持電解質の価数。

ここで、平衡定数に関して K_+^* 、 K_-^* 、 K_A^* 、また、電位に関して Φ_s 、 Φ_d の無次元変数[19,20,21]を導入すると式(2)、

(4), (6)から式(9)は次のように記述できる。

$$\sigma_s = F \cdot N_s \cdot \frac{K_+^* \cdot \Phi_s - K_-^* / \Phi_s + K_A^* \cdot \Phi_s \cdot [A^{Z-}]_b / \Phi_d^Z}{1 + K_+^* \cdot \Phi_s + K_-^* / \Phi_s + K_A^* \cdot \Phi_s \cdot [A^{Z-}]_b / \Phi_d^Z} \quad (12)$$

$$K_+^* \equiv K_+^{int} \cdot [H^+]_b, \quad K_-^* \equiv K_-^{int} / [H^+]_b, \quad K_A^* \equiv K_A^{int} \cdot [H^+]_b \\ \Phi_s \equiv e^{-F \cdot \psi_s / RT}, \quad \Phi_d \equiv e^{-F \cdot \psi_d / RT}$$

収着種の濃度が C_e に比べてきわめて低い場合, $|\sigma_s| \ll |\sigma_d|$ とみなすことができるので, 式(7)は以下のように近似でき,

$$\sigma_s + \sigma_d \cong 0 \quad (13)$$

式(13), (8), (11)から次式を得る。

$$\psi_s = \psi_d - \frac{0.1174}{2G} \cdot \sqrt{C_e} \cdot (\Phi_d^{Z_e/2} - \Phi_d^{-Z_e/2}) \quad (14)$$

また, 式(8), (12), (14)から次式を得る。

$$F \cdot N_s \cdot \frac{K_+^* \cdot \Phi_s - K_-^* / \Phi_s + K_A^* \cdot \Phi_s \cdot [A^{Z-}]_b / \Phi_d^Z}{1 + K_+^* \cdot \Phi_s + K_-^* / \Phi_s + K_A^* \cdot \Phi_s \cdot [A^{Z-}]_b / \Phi_d^Z} \\ = -\frac{0.1174}{2} \cdot \sqrt{C_e} \cdot (\Phi_d^{Z_e/2} - \Phi_d^{-Z_e/2}) \quad (15)$$

さらに, 式(14)から (Λ_d は温度が 25°Cの時),

$$\Phi_s = \Phi_d \cdot \Lambda_d \quad (16)$$

$$\text{ただし, } \Lambda_d \equiv \exp \left[\frac{F}{RT} \cdot \frac{0.1174}{2G} \cdot \sqrt{C_e} \cdot (\Phi_d^{Z_e/2} - \Phi_d^{-Z_e/2}) \right].$$

式(15)に式(16)を代入すれば, 無次元拡散層電位 (以下 Φ_d) を独立変数とした方程式が得られる。そして, これを解くことができれば収着反応を解析することができるはずなのだが, 収着後の収着種の活量 $[A^{Z-}]_b$ がわからないので簡易に解くことができず, 一般には地球化学反応解析コード [17,22,23,24]を用いて電位に関するパラメータと活量を未知数とする連立方程式を立てて, これを解いて両者を同時に求めるという方法がとられる。

2.2 近似方程式

地球化学反応解析コードはある与えられた溶液条件における化学形とその濃度を解析するものであり, Cs^+ や I^- のような化学形が単純なイオンと考えられる場合は収着挙動を解析するためにわざわざ地球化学反応解析コードを用いるまでもないので, ここではより簡易な手順を検討した。

先に, 収着種の濃度が電解質濃度に比べてきわめて低い場合を想定している旨を述べたが, 解析を簡素にするために $[A^{Z-}]_b \cong 0$ とみなし, 式(15)を次の式(17)に置き換えると式中で唯一の独立変数となった Φ_d を直接求めることが可能となる。そして, Φ_d が得られると, 式(16), 式(14), 式(13), 式(11)と次々にたどってゆけば電位分布に関する未知数もすべて決めることができる。なお, 簡単のため, 以下にはアニオンの電荷を-1に単純化して示す。ここで述べた近似が成り立つには式(15)の右辺について表面解離反応および表面錯体生成反応の平衡定数やボルツマン項などの大小関係をもとに吟味すべきであるが, ここではアプリアリに作業仮説として導入する。後述するように, 地球化学反応解析コードによる解析結果と整合的な結果が得られるので, この仮説は有効なものと考えられる。

$$F \cdot N_s \cdot \frac{K_+^* \cdot (\Phi_d \cdot \Lambda_d) - K_-^* / (\Phi_d \cdot \Lambda_d)}{1 + K_+^* \cdot (\Phi_d \cdot \Lambda_d) + K_-^* / (\Phi_d \cdot \Lambda_d)} \\ = -\frac{0.1174}{2} \cdot \sqrt{C_e} \cdot (\Phi_d^{Z_e/2} - \Phi_d^{-Z_e/2}) \quad (17)$$

式(17)の近似が妥当かどうかは, 式(17)と式(15)の左辺の値の比をとり, 式(18)のように近似の良否の度合いを示す値を δ とおいて, 解析後に得られた電位や濃度の数値を代入して δ が1よりも十分小さいことを確認するとよい。

$$\delta = \left| 1 - \frac{P_{17}}{P_{15}} \right| \quad (18)$$

P_{15} : 式(15)の左辺の値

P_{17} : 式(17)の左辺の値。

電解質を 1:1 対称電解質 ($Z_e=1$) とし, Debye-Hückel 近似と同様の操作[25]を導入すると, $0.1 \leq \Phi_d \leq 10$ では誤差 20%以下で次の近似が成立する。(詳細は Appendix 参照)

$$\Phi_d^{1/2} - \Phi_d^{-1/2} \approx \ln \Phi_d \quad (19)$$

これより,

$$\ln \Lambda_d = \alpha \cdot \ln \Phi_d \quad (20)$$

$$\text{ただし, } \alpha \equiv \frac{F}{RT} \cdot \frac{0.1174}{2G} \cdot \sqrt{C_e}.$$

さらに, 対数の性質から,

$$\Phi_d \cdot \Lambda_d = \Phi_d^{1+\alpha} \quad (21)$$

式(21)を式(17)に代入して整理すれば式(22)を得る。(詳細は Appendix 参照) これは Φ_d に関する非線形方程式であるが割線法等の単純な数値解法で容易に解くことができる。

$$K_+^* \cdot \Phi_d^{1+\alpha} - K_-^* \cdot \left[\frac{1 - \beta \cdot \ln \Phi_d}{1 + \beta \cdot \ln \Phi_d} \right] / \Phi_d^{1+\alpha} \\ + \frac{\beta \cdot \ln \Phi_d}{1 + \beta \cdot \ln \Phi_d} = 0 \quad (22)$$

$$\text{ただし, } \beta \equiv \frac{0.1174}{2F \cdot N_s} \cdot \sqrt{C_e}.$$

次の式(23)および(24)の2つの条件を満足する場合は, 式(22)は式(25)に簡素化され, より簡単に Φ_d が計算できる。

(詳細は Appendix 参照) 式(25)が成立する範囲は限定的であるが, 式(22)の繰り返し計算を行う際の初期値の設定などにも利用できるであろう。

$$1 \pm \beta \cdot \ln \Phi_d \approx 1 \quad (23)$$

$$\beta \cdot \ln \Phi_d \ll K_H^* \cdot \Phi_d^{1+\alpha} \quad (24)$$

$$\Phi_d = \exp \left[\frac{2.303 (\log K_-^{int} - \log K_+^{int} + 2pH)}{2(1+\alpha)} \right] \quad (25)$$

3 収着

3.1 アニオン

3.1.1 分配係数

1 価のアニオン (以下 A^-) が収着する場合は, 表面収着サイト密度 N_s に対するマスバランスから,

$$N_s = \frac{V}{S_a \cdot W} \{ [SOH] + [SOH_2^+] + [SO^-] + [SOH_2A] \} \\ = \frac{V}{S_a \cdot W} [SOH] \\ \times \{ 1 + K_+^* \cdot \Phi_s + K_-^* / \Phi_s + K_A^* \cdot [A^-]_b \cdot (\Phi_d / \Phi_s)^{-1} \} \quad (26)$$

これより、表面吸着サイト SOH の濃度は

$$[SOH] = \frac{N_s \cdot S_a \cdot \frac{W}{V}}{1 + K_+^* \cdot \Phi_s + K_-^* / \Phi_s + K_A^* \cdot [A^-]_b \cdot (\Phi_d / \Phi_s)^{-1}} \quad (27)$$

S_a : 固相の比表面積 [m^2/kg]
 W : 固相の重量 [kg]
 V : 液相の体積 [L].

$[SOH]$ が与えられると、 A の吸着量 q (単位 mol/L) は、

$$q = N_s \cdot S_a \cdot \frac{W}{V} \cdot \frac{K_A^* \cdot [A^-]_b \cdot (\Phi_d / \Phi_s)^{-1}}{1 + K_+^* \cdot \Phi_s + K_-^* / \Phi_s + K_A^* \cdot [A^-]_b \cdot (\Phi_d / \Phi_s)^{-1}} \quad (28)$$

そして、式(28)を A の濃度で除すことで K_d を得ることができる。また、濃度は活量を活量係数で除すことで得られるから、式中の活量 $[A^-]_b$ を濃度 $(A^-)_b$ に置き換えると、 m^3/kg 単位で表した K_d は、

$$K_d = N_s \cdot S_a \cdot \frac{\gamma_- \cdot K_A^* \cdot (\Phi_d / \Phi_s)^{-1} \cdot 10^{-3}}{1 + K_+^* \cdot \Phi_s + K_-^* / \Phi_s + K_A^* \cdot \gamma_- \cdot (A^-)_b \cdot (\Phi_d / \Phi_s)^{-1}} \quad (29)$$

$(A^-)_b$: バルク溶液中での A の濃度 [mol/L]
 γ_- : A の活量係数.

3.1.2 吸着後の濃度

非線形方程式(22)を解いて Φ_d を得たならば、式(16)より Φ_s を計算し、式(29)から K_d が得られるはずだが、 A の濃度は初期濃度から吸着した分だけ減少しているため質量保存則から吸着後の A の濃度を次式のように修正する。

$$(A^-)_b = \frac{A_0}{1 + \gamma_- \cdot K_A^* \cdot [SOH] \cdot (\Phi_d / \Phi_s)^{-1}} \quad (30)$$

A_0 : A の初期濃度 [mol/L].

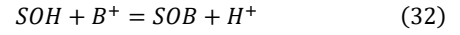
また、式(27)中の A の活量を濃度に置き換えれば、吸着サイト濃度 $[SOH]$ に対しても吸着後の A の濃度 $(A^-)_b$ との関係が得られ、電位に関する項 Φ_s 、 Φ_d は既に求められているから定数とみなせるので、溶液中の濃度は2つの未知数 $(A^-)_b$ と $[SOH]$ に関する式(27)と式(30)の連立方程式の解として得られる。これは $(A^-)_b$ に関する2次方程式に還元できるので式(31)より容易に吸着後の濃度が求められる。このような単純な手法が適用できるのは、式(17)を見てわかるように、電位を求める式に吸着イオンの濃度の項が含まれておらず、吸着イオンが極低濃度で固液界面での電位分布の形成に影響を与えないと考え、電位分布の問題と吸着の問題を切り離して個別に計算するという前提に立っているからである。

$$(A^-)_b = \frac{-J + \sqrt{J^2 + 4H \cdot Y}}{2H} \quad (31)$$

$H \equiv \gamma_- \cdot K_A^* \cdot (\Phi_d / \Phi_s)^{-1}$
 $J \equiv 1 + K_+^* \cdot \Phi_s + K_-^* / \Phi_s + K_A^* \cdot (\Phi_d / \Phi_s)^{-1} \cdot (N_0 - A_0)$
 $Y \equiv A_0 \cdot (1 + K_+^* \cdot \Phi_s + K_-^* / \Phi_s)$
 $N_0 \equiv N_s \cdot S_a \cdot W / V$.

3.2 カチオン

同じく1価のカチオン (以下 B^+) について次の吸着反応を考えると、



$$K_B^{int} = \frac{[SOB] \cdot [H^+]_b \cdot e^{-F \cdot \psi_s / RT}}{[SOH] \cdot [B^+]_b \cdot e^{-F \cdot \psi_d / RT}} \quad (33)$$

吸着量は、

$$[SOB] = K_B^* \cdot [SOH] \cdot [B^+]_b \cdot \frac{\Phi_d}{\Phi_s} \quad (34)$$

ただし、 $K_B^* \equiv K_B^{int} / [H^+]_b$.

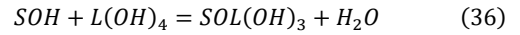
そして、アニオンの場合と同様に K_d は以下のように表され、右辺の電位に関する項が (Φ_d / Φ_s) となり、アニオンと電荷が逆なので式(29)中におけるボルツマン項に関する表記 $(\Phi_d / \Phi_s)^{-1}$ と分子・分母が逆になる。また、吸着後の濃度を計算する式(31)についても同様である。

$$K_d = \frac{\gamma_+ \cdot N_s \cdot S_a \cdot K_B^* \cdot \Phi_d / \Phi_s \cdot 10^{-3}}{1 + K_+^* \cdot \Phi_s + K_-^* / \Phi_s + K_B^* \cdot \gamma_+ \cdot (B^+)_b \cdot \Phi_d / \Phi_s} \quad (35)$$

$(B^+)_b$: バルク溶液中での B^+ の濃度 [mol/L]
 γ_+ : B^+ の活量係数.

3.3 中性錯体

電荷を持たない中性錯体が Ligand Exchange Reaction[26] で吸着する場合を考える。例えば、 $L(OH)_4$ の中性錯体の場合は次の反応を考える。



$$K_L = \frac{[SOL(OH)_3]}{[SOH] \cdot [L(OH)_4]_b} \quad (37)$$

中性錯体 $L(OH)_4$ の K_d を得る手順は A^- と B^+ の場合と全く同じであるので結果だけを示すと以下ようになる。吸着種が中性であるために無次元拡散層電位 Φ_d は式に入っていない。また、中性種のため活量係数を1としている。

$$K_d = \frac{N_s \cdot S_a \cdot K_L^* \cdot 10^{-3}}{1 + K_+^* \cdot \Phi_s + K_-^* / \Phi_s + K_L^* \cdot (L(OH)_4)_b} \quad (38)$$

$(L(OH)_4)_b$: バルク溶液中での $L(OH)_4$ の濃度 [mol/L].

4 砂岩の事例分析

今回使用した吸着データは日本原子力研究開発機構がウェブ上で公開している Sorption Data Base[27] (以下 SDB) から砂岩に対するものを引用した。砂岩を取りあげた理由は、わが国でも広範に存在する岩石であり、凝灰岩などに比べてイオン交換容量が小さいのでイオン交換反応による影響が比較的小さく、表面錯体モデルによる評価がしやすいと考えたからである。また、元素は安全評価上の重要核種としてさまざまな事例[28,29,30]で取りあげられ、かつ化学形態が比較的安定していると考えられる Cs (液相中で Cs^+) および I (液相中で I^-) を取りあげた。さらに、これら2つに比べて化学的にやや複雑な挙動をすると考えられる Pu も分析対象とした。

これらの元素に対して吸着実験が気体雰囲気下、温度が室温付近 (15~30°C) で行われ、初期濃度、イオン強度、実験終了後 pH (以下 pH_{end}) など以降の分析に必要な付帯情報が揃っているデータを抽出し、さらに、元素濃度が極低濃度でイオン強度に比べて十分小さいデータのみを選別して、吸着前後でイオン強度の変化が小さいと思われるデータを分析した。なお、SDB 中のデータには固相と液相の

濃度比を収着比 (R_D) とし、厳密さの観点から K_d とは区別した表現を用いているものもあるが、ここでは両者をとくに区別しなかった。また、反応時間が極端に短いデータ (例えば数日以内) は分析から除外した。このような操作を行うと分析に足るだけのデータ数が得られる元素は限られ、Se, Tc などの重要元素は分析対象とはできなかった。

4.1 セシウムイオンの収着

4.1.1 データ抽出

SDB に記載されたデータ数は 541 であるが、上述の付帯情報が揃っているデータは 169 に過ぎなかった。なお、付帯情報の一部が欠損しているものは、排除する理由が明確でない限りあえてそのまま残した。さらにそれらの中から Cs 濃度が十分低い (10^{-6} mol/L 以下) と考えられるものを抽出し、イオン強度と K_d の関係を示したのが Fig.1 である。

Fig.1 を一見するとデータ数がかなり限られること、同程度のイオン強度であっても数オーダーにわたって K_d がばらついていることがわかり、安全評価における核種移行解析などにおいてどの値を参照すべきか図からは簡単に判断することができない。Fig.1 には初期濃度 C_{init} および実験終了後の pH_{end} も併せて示したが、低濃度でかつ弱アルカリ性 pH などの条件は類似しているものの、報告者によってイオン強度に対する傾向が異なり、Kitamura らのデータのように同一の報告であっても K_d のばらつきが大きく、イオン強度に対してある特定の傾向を見出すことが困難なものもある。

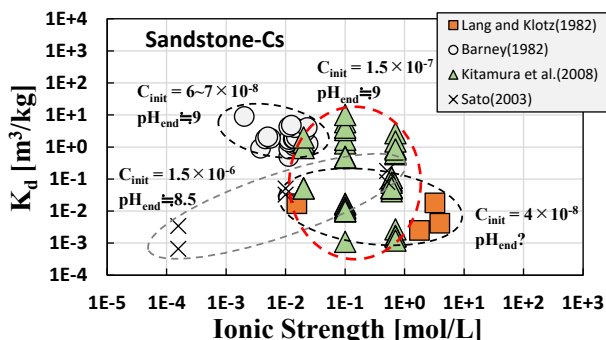


Fig.1 K_d of Cs on Sandstone Compiled in JAEA/SDB as a Function of Ionic Strength

Fig.1 に示された K_d の大きなばらつきの原因のひとつは液固比や液相などの違いを無視して図にプロットしたため、例えば、ばらつきの大きい Kitamura らのデータは液固比が 20 と 100 L/kg の 2 種類、溶液が NaCl, KCl, 人工海水の 3 種類の実験条件のデータが混在している。そこで、液固比が 20 のデータのみを抽出すると、Fig.2 のように、電解質の違いによってイオン強度との相関が明瞭に現れる。しかも、支持電解質が NaCl と KCl では同じイオン強度でありながら K_d に 1 桁以上の相違があり、なおかつ KCl 溶液ではイオン強度が高いほど K_d が小さくなる。そこで Kitamura らの原著[31]に当たると、Cs⁺ の収着に対して K⁺ は競合するが Na⁺ は競合しないとしていることがわかった。なお、液固比 100 L/kg の場合については KCl を用いたデータがないため、Fig.2 のような関係は確認できなかった。

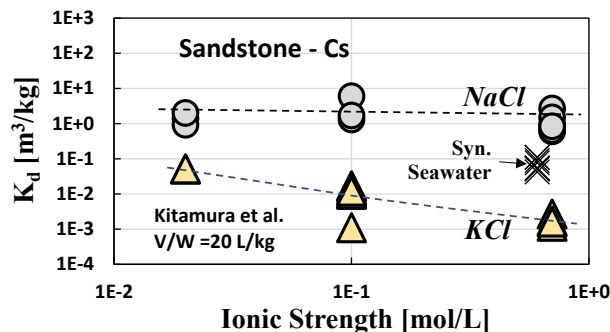


Fig.2 Selected K_d values having the condition of Volume/Weight ratio 20 L/kg

NaCl と KCl で K_d のイオン強度に対する依存性が異なる理由として表面錯体の結合位置の違いによるものと解釈がある[32,33]。酸化物表面への 2 価カチオンの収着では化学形の違いによって内圏錯体 (例えば $SOH + Cd^{2+} = SOCd^{+} + H^{+}$) か外圏錯体 (例えば $SOH + Cd^{2+} + H_2O = SOCd(OH) + 2H^{+}$) のいずれの形態が主体となるかで K_d のイオン強度依存性が異なり、前者は小さく、後者は大きいとしている[32]。しかし、Basic Stern Model は内圏錯体と外圏錯体を区別して取り扱うことに適している訳ではないので、Fig.2 のデータのうち、イオン強度依存性が小さい NaCl 溶液に対して得られた結果を表面錯体モデルで再現することを試みた。なお、KCl 溶液中の挙動の違いについては、後述するように、イオン交換反応の影響として検討した。

4.1.2 モデル解析

表面錯体モデルを適用するには表面解離反応定数などのパラメータが必要であるが SDB にはこれらの情報がない。砂岩を解析した Elakneswaran[34]の例では用いた砂岩を構成する鉱物である石英 (含有量 91.4%) とカオリナイト (同 1.4%) に対する文献値を流用している。いっぽう、日本の多数の砂岩を分析した報告[35]からすると、石英の含有率が Elakneswaran の例のように大きいものは少なく、40%前後であろうと考えられるので、石英の値をそのまま適用できるかどうかは明確ではない。さらに、米国 Yucca Mountain の Wedron Sand に対して表面錯体モデルを適用した Siegel らの例[36]でも、解析のパラメータは Goethite の文献値を流用しており、筆者の知る限り砂岩としての値の報告はない。そこで、参考として種々の鉱物等に対して得られた 2-pK モデルの表面解離反応定数のデータ[16, 37-52]を整理した。その結果、Table 1 に示すように、石英、長石、雲母などの造岩鉱物を除いて、 $\log K_d^{int} - \log K_d^{ext}$ の値が 10 を超えている例が多かった。

表面解離反応定数の差は等電点 (以下 pH_z) と式(39)の関係がある[53,54]。Kitamura らの用いた試料は白浜砂岩として知られ、石英、斜長石を主な構成鉱物とし、長石に付着した 2 次鉱物のイライト含有量が比較的多い[55]。そして、これら鉱物の pH_z については石英 (<3)、イライト (9~10)、長石 (iso-electric point として <3) などの報告があるので[56]、白浜砂岩の表面解離反応定数の差 (pH_z の 2 倍) も石英や長石よりは大きく、イライトよりも小さいと考えられる。

$$pH_z = \frac{1}{2}(\log K_+^{int} - \log K_-^{int}) \quad (39)$$

Table 1 Surface Protonation, De-protonation Constants, and Capacitances of Various Materials

Material	$\log K_+^{int}$ $-\log K_-^{int}$	Capacitance [F/m ²]		Ref.
		C ₁	C ₂	
Quartz	3.8 ¹⁾	1.25	0.2	37,38
Goethite	17.8	1.5	0.2	39
Fe(OH) ₃ am	15.8	1.4	n.r. ³⁾	40
α -Fe ₂ O ₃	17.0	0.9	n.r. ³⁾	41
Ferrihydrite	15.82	0.6	0.2	42
α -Al ₂ O ₃	18.42	0.8	0.2	43
Microcline	5.05	0.2	0.2	44
Biotite	7.32	0.2	0.2	44
Kaolinite	16.8	1.06	CCM ⁴⁾	45
Illite	19.73	1.06	CCM ⁴⁾	46
Montmorillonite	18.06	Two sites DLM ⁵⁾		47
Pumice Tuff	5.65	NEM ⁶⁾		48
Calcareous Soil	16.22	DLM ⁵⁾		49
Loam	11.93	0.33	CCM ⁴⁾	50
Sand	13.81	0.51	CCM ⁴⁾	50
Andisol	14.6	2.0	3.0	16
Streambed Sediment	8.6 ²⁾	n.r. ³⁾	n.r. ³⁾	51
Oxysols	9.45	1.06	CCM ⁴⁾	52

1) $\log K_+^{int} = -3.9$ was taken from Hiemstra(2010).

2) Reported value ($\log K_+^{int} = 7.85$) is for the reaction $SOH + OH^- \rightarrow SO^- + H_2O$ and revised by adding the logarithm of the ion activity product of water (-14.0).

3) not reported. 4) Constant Capacitance Model.

5) Diffuse Layer Model 6) Non-electrostatic Model

上述のように砂岩は複数の鉱物の集合体であるので、砂岩の構成鉱物それぞれのパラメータを使って複合的に扱う[57]マルチサイトモデルがより望ましく、固液界面を一組のパラメータセットで表現することは厳密ではない。しかし、ここでは簡便のため、構成鉱物の平均的な値として一組のパラメータセットで代表させることとした。なお、砂岩に対する pH_z の報告もいくつかあるが 2.2~8.1 とかなり異なっており[58,59,60]、値を絞れなかったため、26 種類の土壌の pH_z と試料の比表面積とに相関があるとの報告[61]も参考に、比表面積が Kitamura らの値 7.60 m²/g に近く、表面解離反応定数の差がイライトよりもやや小さく、石英よりも大きい坂本らの砂に対する値[50]を用いた。

Table 2 に示す坂本らのデータは Constant Capacitance Model を適用したものであるため Basic Stern Model に対して妥当であるとは限らないが、主なパラメータはそのままの数値を用いて解析した。いっぽう、仮定する固液界面の構造が異なるため、Constant Capacitance Model のキャパシタンスではなく、内部ヘルムホルツ層には $0.8 < C_1 < 1.5$ F/m² [62]、外部ヘルムホルツ層には一般的な値 $C_2 = 0.2$ F/m² [63,64] から、次式[65]を用いて $G \approx 0.176$ F/m² とした。

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (40)$$

Table 2 Parameter Values of the Cesium Sorption on Sandstone

Parameter	Symbol	Value	Unit
Site Density	N _s	1×10^{-5} ¹⁾	mol/m ²
Specific Surface Area	S _a	6.33	m ² /g
Surface Protonation Constant	$\log K_+^{int}$	4.46	mol/L
Surface De-protonation Constant	$\log K_-^{int}$	- 9.35	L/mol
Capacitance	G	0.176 ¹⁾	F/m ²
Bulk Solution pH	pH	8.9 ²⁾	—
Initial Bulk Conc. of Cs ⁺	C	1.5×10^{-7} ³⁾	mol
Surface Complexation Constant of Cs ⁺	$\log K_{Cs}^{int}$	-3.5 ¹⁾	—

1) speculated value, 2) average of the values in JAEA/SDB, 3) value in JAEA/SDB

なお、坂本らの報告する収着サイト密度の値がクーロン反発力から考えられる理論限界値[66]である 0.965 C/m² (1×10^{-5} mol/m²) よりも 1 オーダー以上大きく、なおかつ、天然物質に対して良く用いられる 2.31 sites/nm² (3.28×10^{-6} mol/m²) [67,68] よりも過大なので、上限の 1×10^{-5} mol/m² とし解析した。また、Cs⁺ の表面錯体生成反応の平衡定数（以下表面錯体生成定数）は未知であるので、実測に合うように試行錯誤により値を決めた。

Table 2 のパラメータセットの選択が妥当か否かを判断するため、白浜砂岩のゼータ電位の測定値[69]と以下のモデル式[70]による計算値とを比較した。 ψ_s 、 ψ_d は本手順に従って得た pH=8 での値とし、Stern 面とすべり面の間の距離 d には 2 つの砂岩の報告値[70]を用い、 C_1 は 1.5 F/m² とした。結果を Fig.3 に示すが、2 つの d の値のどちらを使っても計算値は実測値（◆）と整合的であり、パラメータセットはおおむね妥当と判断した。

$$\zeta = \psi_d - (\psi_d - \psi_s) \cdot \frac{C_1}{43 \cdot \epsilon_0} \cdot d \quad (41)$$

ζ : ゼータ電位 [V]

ϵ_0 : 真空中の誘電率 8.854×10^{-12} [F/m]

d : Stern 面とすべり面の間の距離 [m].

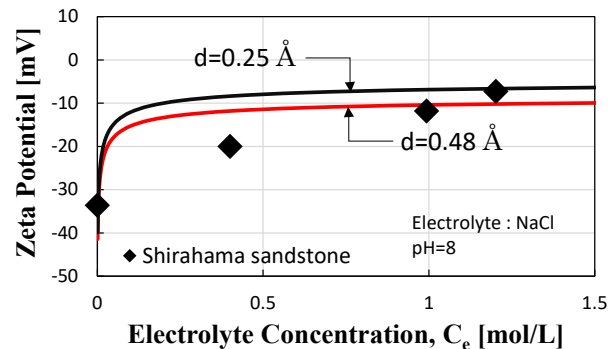


Fig.3 Zeta potentials of Shirahama sandstone: Comparison of observed and calculated values

イオンの活量係数を後述するイオン交換反応の解析と同様に Davies の式から求め、温度を 25℃ として式(35)から得た C_s の K_d と C_e との関係を Fig.4 に実線で示す。また、同

じパラメータを使って地球化学反応解析コード MICROQL II [17]で解析した結果も図中に×で示す。両者がほぼ一致していることがわかる。なお、Kitamura らのデータには低イオン強度域のものがないため、液固比 $V/W=10$ あるいは 30 L/kg で $\text{pH}=8.6\sim 9.2$ の Barney のデータも図中に示したが、このデータも本手順で再現可能であるといえる。また、解析後の電位と Cs 濃度を使って式(18)に示した近似の良否を示す値の δ を計算したところ 0.03 未満であり、作業仮説とした近似は妥当と考えられる。

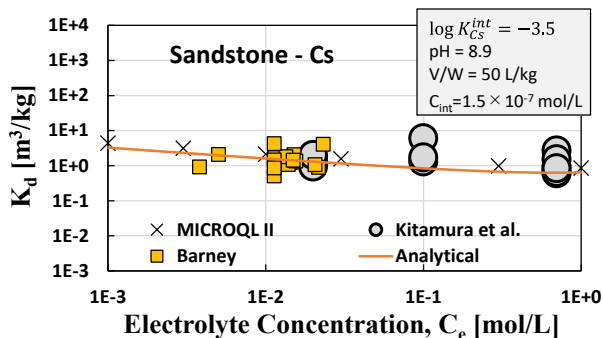


Fig.4 Model calculation : K_d of Cesium on sandstone as a function of electrolyte concentration compared with some sorption data compiled in JAEA/SDB

4.2 ヨウ化物イオンの収着

4.2.1 データ抽出

砂岩は陰イオン交換能が小さく[71], ヨウ化物イオン (以下 I^-) の収着は表面錯体反応が支配的と想定できる。SDB に収納された砂岩に対するヨウ素のデータから、初期濃度と液固比および K_d を用いて式(42)により収着後の濃度 (以降 C_{end}) を計算し、濃度と K_d との関係を Fig.5 に示した。

$$C_{end} = \frac{C_{init}}{1 + K_d \cdot \frac{W}{V}} \quad (42)$$

- V : 液相体積 [m³]
- W : 固相重量 [kg]
- C_{init} : 初期濃度 [mol m⁻³]
- C_{end} : 収着実験終了時の濃度 [mol m⁻³].

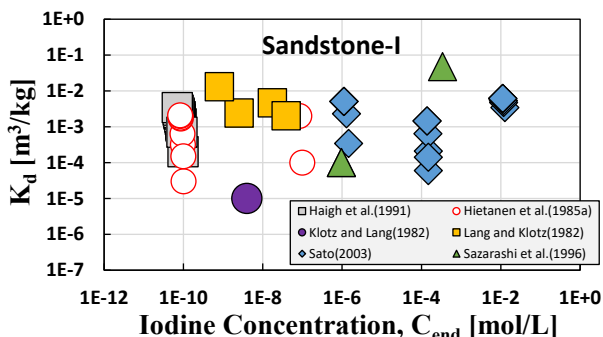


Fig.5 K_d of Iodine on sandstone compiled in JAEA/SDB as a function of Iodine concentration

Fig.5 では K_d の値に約 4 桁の幅があり、Cs の場合と同様にどの値を参照すべきか簡単には判断できない。また、 I^- の収着力が弱いので、イオン強度の表示を超える高いヨウ素

濃度で試験が行われた例もあり、これらは極低濃度という解析の前提を満足しないので分析対象外である。また、Haigh らのデータはイオン強度そのものが記載されていないので除外される。さらに、Lang & Klotz, Sazarashi らのデータにはイオン強度が 1 mol/L を超えているものもある。このように、一見すると数多くのデータがあるようだが、同列で比較できるものは意外と少ない。それらから、イオン強度に比べて十分小さい 10^{-6} mol/L 以下の濃度のデータを抽出してイオン強度との関係を示したのが Fig.6 である。

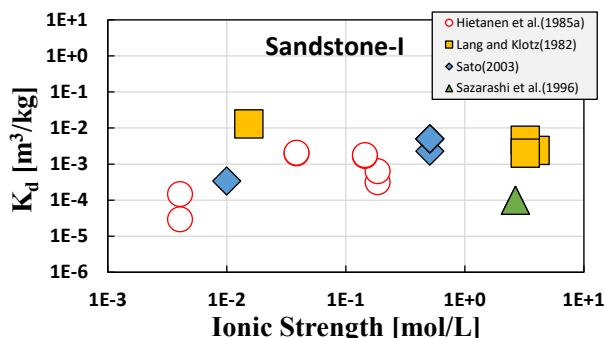


Fig.6 K_d of Iodine on sandstone compiled in JAEA/SDB as a function of ionic strength

図からはイオン強度が増加しても K_d が低下する明瞭な傾向は見られず、共存イオンがヨウ素の収着を阻害していないので、ヨウ素はイオン交換反応ではなく表面錯体反応によって収着していると思われる。ここでは、 $\text{pH}=8.1$ で弱アルカリ性の溶液条件にある Hietanen らのデータを選び、表面錯体モデルによる分析を行った。

4.2.2 モデル解析

解析に必要なパラメータは Table 2 に示す値をそのまま用いた。ただし、 I^- の表面錯体生成定数は未知であるので試行錯誤により値を決めた。式(29)を用いた結果を Fig.7 に実線で示すが、Cs⁺ の場合と同様に MICROQL II の結果とよく一致し、実測値の傾向も再現できた。なお、対象とした Hietanen らのデータ数が少ないため、同図には液固比が異なるがそれ以外の条件が類似した Fig.6 の SDB 中のデータ、Hietanen らの $\text{pH}_{end}=12.4$ のデータも参考に示したが、やや高めではばらつきがあるものの傾向は同じであった。

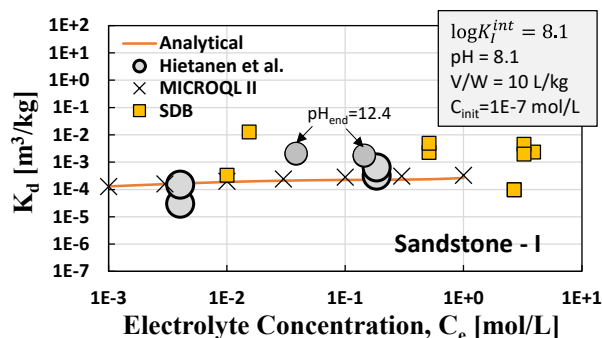


Fig.7 Model Calculation : K_d of Iodine on sandstone as a function of electrolyte concentration compared with some sorption data compiled in JAEA/SDB

4.3 Pu 中性錯体の収着

4.3.1 データ抽出

OECD の熱力学データベースによれば, Pu は Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ , PuO_2^{2+} 等の形態で存在する[72]. そして, どの存在形態が優勢かは溶液の条件に依存する. 竹野の解析によれば, 全 Pu 濃度が 10^{-10} mol/L, 温度 25°C , 全圧が 10^5Pa (ほぼ大気圧に等しい) の条件では IV 価の Pu が優勢な化学種であると推定されている[73]. そして, Powell らによれば, IV 価の Pu は, 炭酸イオン濃度がきわめて小さければ, pH が 4 以上で $Pu(OH)_4$ が支配化学種であり, 大気中の炭酸ガス平衡濃度にある場合は pH が 8.3 付近を境に支配的な化学種が $Pu(OH)_4$ から $Pu(OH)_2(CO_3)^{2-}$ に変化する[74]. つまり, 実験系の炭酸ガス分圧によって Pu の支配化学種が変動する.

砂岩に対する Pu の K_d について pH が中性付近で, かつ, Pu が IV 価と考えられるデータを SDB から抽出して分析した. Barney はヒドラジン添加, 好気性条件あるいは酸化性条件の 2 つの雰囲気, の合計 3 つの条件のもとで Pu の収着実験を行っている. 実験終了後の pH は 8.6~9.8 であるが, 残念ながら Eh の値は報告されていない. いっぽう, Tanaka らのデータは実験後の pH (5.5~8.8) と Eh (240~470 mV) が示されており, Bell らのデータは pH_{end} が 6 とやや低いが, 実験開始前の Eh は 200 mV であるので, 大気平衡にある 25°C の水溶液に対する Pu の Eh-pH ダイアグラムの例[75]から, Pu が V 価まで酸化することはなく IV 価であると推定した. これらのデータから, Fig.8 のように K_d をイオン強度に対してプロットすると, K_d のイオン強度依存性が小さいことがわかり, イオン交換ではなく電気的に中性な化学種が砂岩に収着していると想定される.

Fig.8 の Tanaka らのデータには溶液の分離方法が異なるデータが存在し, 溶液には濃度の異なるフミン物質が含まれている. そして, このことがデータの変動の要因となっていると考えられる. また, Bell らのデータは, 実験条件は全く同じで試料のみが異なるため, ばらつきの原因は固相の特性 (例えば比表面積) の違いによるものかもしれない. 残念ながら比表面積などの参考情報は SDB では空白になっていたため, これ以上の分析はできなかった.

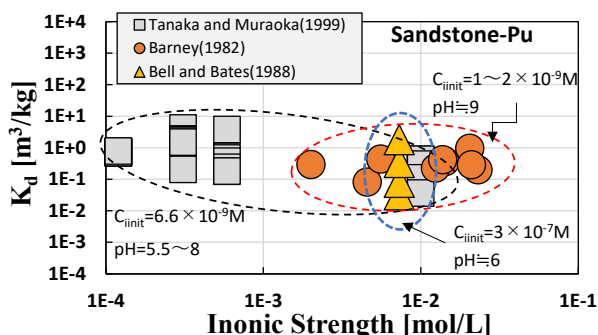


Fig.8 K_d of Plutonium on sandstone compiled in JAEA/SDB as a function of ionic strength

次に, Barney および Tanaka らのデータに対して収着後の pH である pH_{end} と K_d の関係を求めると Fig.9 のように中性付近では K_d はほぼ同程度であり, 6.5~9.8 の pH 範囲

では Pu の化学形態が大きく変化していないものとした.

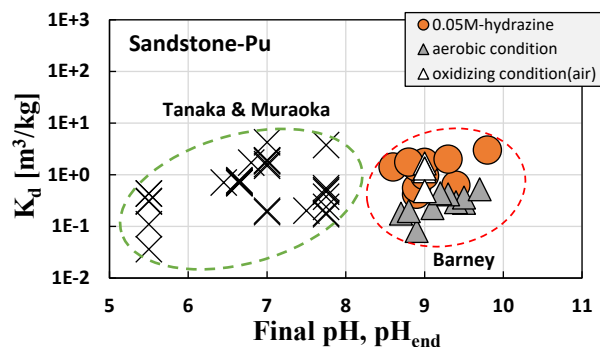


Fig.9 K_d of Plutonium on sandstone compiled in JAEA/SDB as a function of final solution pH

4.3.2 モデル解析

Pu は $Pu(OH)_4$ が砂岩に収着するものと仮定し, Barney のデータの中から, Pu が IV 価であると思われる還元剤ヒドラジンを添加したデータに対して分析を進めた. 分析では Table 2 に示す砂のパラメータをそのまま用い, 表にないものは Fig.10 に示す値を用い, Pu の表面錯体生成定数は試行錯誤で求めた.

Fig.10 では式(37)による結果を実線で示したが, MICROQL II による結果と同じであった. 中性種を仮定しているため, K_d の C_e 依存性は殆どないことがわかる. なお, Barney のデータはイオン強度の範囲が狭いので, Tanaka らのデータの中から液固比が 20 L/kg, pH が 5.5, 7.5~8.0 のデータも参考として示した. 解析のターゲットとする pH よりも弱酸性域にある K_d は値がやや小さいが, 中性域にある K_d は I の場合と同じように解析結果の延長上にあることがわかる.

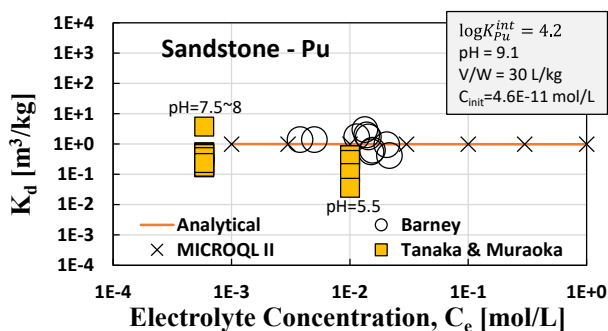


Fig.10 Model Calculation : K_d of Plutonium on sandstone as a function of electrolyte concentration compared with some sorption data compiled in JAEA/SDB

5 考察

5.1 表面錯体生成反応の平衡定数

分析で用いた表面錯体生成反応の平衡定数の値を, 異なる固相の報告値[48,74,76-80]と比較することでパラメータ値の設定の妥当性を確認した. Table 3 に結果を示す.

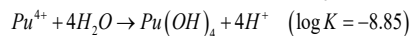
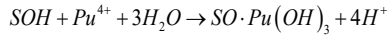
Cs^+ に対する表面錯体生成定数は試料による違いが大きく, また, 採用した表面錯体モデルや固相が異なるため必ずしも直接比較できるものではないが, I と $Pu(OH)_4$ に対

する値との相対的な関係を見ると、今回設定した値は文献事例の傾向と類似しており、3つの元素に対する表面錯体生成定数の値は妥当と思われる。なお、Table 3中のPowell[75]とSanchez[80]の値はPu⁴⁺をreactantとして記述した反応式に対する平衡定数であるため、Pu(OH)₄をreactantとする値に変換して表示した。

Table 3 Intrinsic Equilibrium Constants of Surface Species

Species	logK ^{int}		Solid	Model	Ref. No.
	This Work	in Ref.			
Cs ⁺	-3.5	5.74	Tuff	Non-electrostatic	48
		-3.2	Granite	Two Sites Triple Layer	44
		0.73			
		-5.5	Silica	Constant Capacitance	76
		2.95	Quartz	Triple Layer	77
		4.57	Quartz	Two Sites Triple Layer	44
		-0.72			
		-0.51	Biotite	Triple Layer	44
		0.24	Microcline	Triple Layer	44
		0.84	Clay	Triple Layer	78
I ⁻	8.1	-1.8	Clay	Triple Layer	78
		6.06	Tuff	Non-electrostatic	48
Pu(OH) ₄	4.2	6.99	Soil	Diffuse Layer	79
		4.91 ¹⁾	Silica	Non-electrostatic	74
		5.21 ¹⁾	Gibbsite	Non-electrostatic	74
		2.95 ¹⁾	Goethite	Triple Layer	80

1) Original values were given for the following complexation reaction and the values were revised by subtracting the log K value of the hydrolysis reaction (logK=-8.85) to coincide the reaction as Eq. (35).

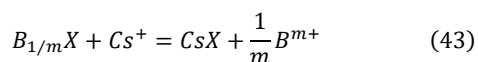


5.2 イオン交換反応の影響

砂岩には陽イオン交換能の大きな鉱物が含まれる場合があり表面錯体反応だけでなくイオン交換反応による収着も考えられる。前述のKitamuraらのデータにも、Na⁺やK⁺とCs⁺のイオン交換反応の可能性があるので、表面錯体反応とイオン交換反応が競合する場合について解析した。

5.2.1 イオン交換モデル

固相中のCs⁺とB^{m+}とのイオン交換反応を次のように記述する。この式は固相濃度を交換サイトXの数 (mol/kg) を基準として表わすGapon式[81]に則った表記であり、US Salinity Laboratoryでは、多くの土壌で比較的一定の値が得られるとの理由から、固相収着量を当量分率で表わすGaines-Thomas式[82]やモル分率で表わすVanselow式[81]ではなくGapon式を用いているので[83]、ここでもそれに従った。簡単のため、固相の活量係数を1とおいて活量を濃度に置き換え、Cs⁺とB^{m+}との間に次の質量作用の関係が成り立つとする。



$$K_{Cs/B} = \frac{(CsX)}{(B_{1/m}X)} \cdot \frac{(\gamma_B)^{1/m} \cdot (B^{m+})^{1/m}}{\gamma_{Cs} \cdot (Cs^+)} \quad (44)$$

(CsX), (B_{1/m}X) : 固相中の交換性イオンCs⁺, B^{m+}の濃度 [mol/kg]

(Cs⁺), (B^{m+}) : 液相中のイオンCs⁺, B^{m+}の濃度 [mol/L]

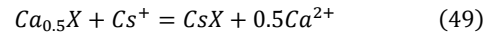
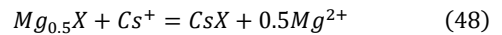
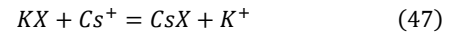
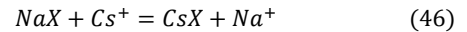
γ_{Cs}, γ_B : イオンCs⁺, B^{m+}の液相中の活量係数

K_{Cs/B} : イオン交換反応の選択係数。

固相の交換性イオンがB^{m+}のみで、かつCs⁺の濃度が極低濃度であれば、質量保存からCEC = (BX) + (CsX) ≈ (B_{1/m}X)とみなせるので次式を得る。

$$K_d = \frac{(CsX)}{(Cs^+)} = K_{Cs/B} \cdot \frac{(B_{1/m}X)}{(B^{m+})^{1/m}} \approx K_{Cs/B} \cdot \frac{CEC}{(B^{m+})^{1/m}} \quad (45)$$

実際の環境水中には多成分のイオンが共存するので、詳細な解析には地球化学反応解析コードが適しているが、本検討のねらいの1つである測定者や評価者への利便性を保つため複雑な解析を避け、上述の式を多成分系でのイオン交換反応に拡張して簡易に解析することを考える。反応に関与する交換性イオンはおもにNa⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺の4つであり、これらとCs⁺とのイオン交換平衡をGapon式で示すと以下ようになる。



質量保存から、

$$CEC = (NaX) + (KX) + (Mg_{0.5}X) + (Ca_{0.5}X) + (CsX) \quad (50)$$

この式に個々のイオンに対する質量作用の式を代入し、さらに、Cs⁺が極低濃度であれば(CsX)≒0とみなすことができるから、イオン交換反応による収着量(CsX)は式(51)で表され、Cs⁺と各競合イオンの選択係数が決まればイオン交換反応による収着量(CsX)が算定できる。式(52)を見てわかるように、係数Θ_{EX}は共存するイオンの濃度と定数のみで計算できるので、収着の前後で共存イオンの濃度が変化しないとすれば、あらかじめ値を求めておくことができる。

$$(CsX) = \Theta_{EX} \cdot (Cs^+) \quad (51)$$

$$\Theta_{EX} = \frac{CEC}{\frac{(Na^+)}{K_{Cs/Na}} + \frac{(K^+)}{K_{Cs/K}} + \frac{\gamma_+}{\gamma_{2+}^{0.5}} \cdot \left[\frac{(Mg^{2+})^{0.5}}{K_{Cs/Mg}} + \frac{(Ca^{2+})^{0.5}}{K_{Cs/Ca}} \right]} \quad (52)$$

これより、多成分系でのイオン交換反応によるK_dは次式から簡単に得られる。

$$K_d = \frac{(CsX)}{(Cs^+)} = \Theta_{EX} \quad (53)$$

なお、式中のイオンの活量係数γ_{m+}はBasic Stern Modelの解析と同じく次のDaviesの式[84,85]から算出した。

$$\log \gamma_{m+} = -0.51 \cdot z_{m+}^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{IS}}{1 + \sqrt{IS}} - 0.3 \cdot IS \right) \quad (54)$$

z_{m+} : カチオンの価数

IS : イオン強度。

5.2.2 競合反応の解析

イオン交換反応による収着量は式(51)で表され、また、 Cs^+ の液中相濃度が極低濃度のときは表面錯体反応による一価のカチオンの収着量は式(55)で近似的に表される。さらに、両式で共通の変数は Cs^+ の濃度だけであるから、式(50)、(54)を Cs^+ の質量保存式に代入して、表面錯体反応とイオン交換反応が競合する場合の Cs^+ 濃度を示す式(57)を導くことができる。ここで、イオン交換反応の収着量は mol/kg、表面錯体反応の収着量は mol/L の単位で記述されていることに注意する。

$$[SOCs] \approx \theta_{SC} \cdot (Cs^+) \quad (55)$$

$$\theta_{SC} \equiv \frac{N_s \cdot S_a \cdot W/V}{1 + K_+^* \cdot \Phi_s + K_-^*/\Phi_s} [-] \quad (56)$$

$$(Cs^+) = (Cs)_0 - \left\{ \frac{W}{V} \cdot (CsX) + [SOCs] \right\} \quad (57)$$

$(Cs)_0$: 初期 Cs 濃度 [mol/L].

2つの反応が競合する場合の収着量と Cs^+ 濃度が上述の式で与えられるから、 K_d (m³/kg) は式(58)のように表わされる。なお、式(57)から Cs^+ 濃度がわかるので θ_{SC} を $\theta_{SC,rev}$ に修正する。

$$K_d = \left(\theta_{EX} + \frac{V}{W} \cdot \theta_{SC,rev} \right) \cdot 10^{-3} \quad (58)$$

$$\theta_{SC,rev} \equiv \frac{N_s \cdot S_a \cdot \frac{W}{V} \cdot K_{Cs}^* \cdot \Phi_d / \Phi_s}{1 + K_+^* \cdot \Phi_s + K_-^*/\Phi_s + K_{Cs}^* \cdot \Phi_d / \Phi_s \cdot (Cs^+)} \quad (59)$$

Kitamura らのデータでは陽イオン交換容量 CEC と選択係数 $K_{Cs/M}$ は不明であるが、共存するカチオンが Na^+ あるいは K^+ の単一イオンであるので、式(44)において CEC と $K_{Cs/M}$ の積を一括した未知数として処理することができる。しかし、表面錯体に関する K_{Cs}^{int} とイオン交換に関する $CEC \cdot K_{Cs/M}$ の2つの未知数があり、試行錯誤でこれらの値を同時に決めることが困難なので、Microsoft 社の Excel® に付属の Visual Basic for Application のソルバー機能を使い未知数を求めた。まず、式(59)に含まれる $\theta_{SC,rev}$ 中の Φ_d と Φ_s の項はイオン強度（電解質濃度）が与えられるとイオン交換反応に無関係に決まるので、上述の手順に従って個々のデータに対して求めておき、 $\log K_{Cs}^{int}$ の初期値を設定して $\theta_{SC,rev}$ を決めた。次に、 $\log K_{Cs}^{int}$ と積 $CEC \cdot K_{Cs/M}$ の初期値を設定し、式(51)に共存イオン M^+ の濃度を代入して θ_{EX} を決めた。そして、これらを既知の初期濃度 $(Cs^+)_0$ 、固液比 W/V とともに式(57)に代入して K_d の第一近似値を求めた。ソルバー機能では2つの未知数を変数として繰り返し計算を行って最適解を得るが、 K_d の幅が数桁にまたがるので K_d の計算値 $K_{d,calc}$ と実測値 $K_{d,obs}$ との乖離度 D を式(60)で定義し、各データの乖離度の和が0に近くなるように表面錯体生成定数 K_{Cs}^{int} および積 $CEC \cdot K_{Cs/K}$ 、 $CEC \cdot K_{Cs/Na}$ の最適解を求めた。

$$D \equiv \left| \log \left(\frac{K_{d,calc}}{K_{d,obs}} \right) \right| \quad (60)$$

その結果、表面錯体生成定数 $\log K_{Cs}^{int}$ は $NaCl$ および KCl 溶液の各々の条件に対して -3.53 と -4.37 と極端な違いはなかったが、 $CEC \cdot K_{Cs/M}$ の値は K^+ では 1.04、 Na^+ では 419

という大きな違いが現れた。Fig.11 に K_d の実測値と計算値の比較を示すが、 KCl 溶液ではイオン交換反応を考慮すると計算値と実測値とが比較的一致するが、 $NaCl$ 溶液では1桁程度のばらつきがあり、かつ、イオン強度 (0.02M, 0.1M, 0.7M) によって計算値と実測値の比が明らかに異なるので、表面錯体反応とイオン交換反応の両者を競合させて解析しても実測値を再現することが困難であった。

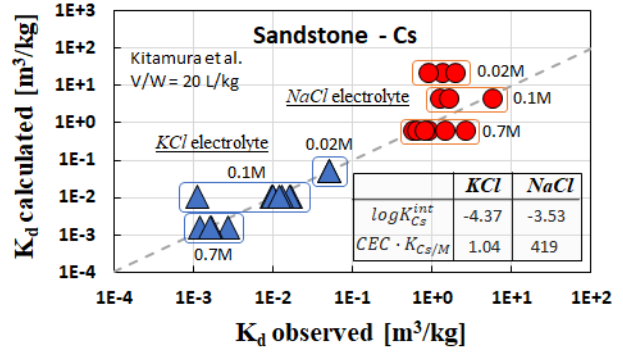


Fig.11 Comparison of calculated and observed K_d of Cesium sorption on sandstone

Kitamura らのデータは単一カチオン成分の単純な条件であったので、やや複雑な組成を持ち、かつ CEC が 9.9 meq/100g と明記された Barney のデータに着目した。Barney のデータには還元剤ヒドラジンを添加したものと aerobic condition 下で行われたものの2種類があるが、 K_d 値に極端な違いがないので両者を区別せずに解析した。最初にカチオン組成の違いが収着挙動に相違を示すかどうかを簡易に見るために、前出の式(45)の両辺に収着後の Cs^+ 濃度 C_{end} を乗じ、交換性イオンの濃度をイオン強度で置き換えて Cs^+ 濃度をイオン強度で規格化した収着等温線を求めた。Fig.12 に示すように、ばらつきがあるものの規格化収着等温線はほぼ線形であり Kitamura らのデータのように K^+ の存在が極端に Cs^+ の収着を阻害する様子はみられない。

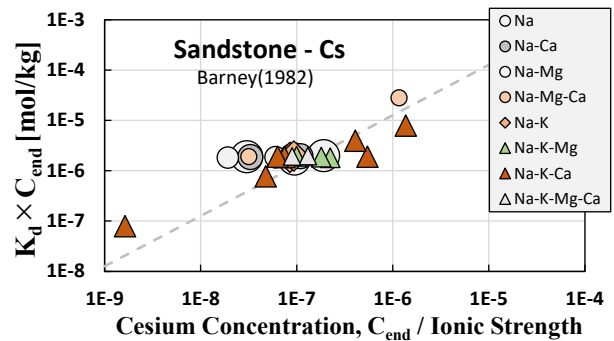


Fig.12 Normalized sorption isotherm of Cesium on sandstone

Barney のデータに対してもソルバー機能を使って表面錯体生成定数とイオン交換選択係数を同時に求めると、表面錯体平衡定数は $\log K_{Cs}^{int} = -4.38$ 、イオン交換選択係数は Table 4 に示すようであった。また、イオン交換反応だけで収着すると仮定した場合についてもイオン交換選択係数を求めると、 $K_{Ca/Mg}$ を除き競合反応を想定した場合と類似の値となった。Table 4 には砂岩、ゼオライトおよび堆積

物に対して得られた選択係数の文献値も比較して示す。

Table 4 Cesium selectivities of various solid samples

Solid	$K_{Ca/Na}$	$K_{Ca/K}$	$K_{Ca/Mg}$	$K_{Cs/Ca}$	Ref.
Sandstone	399	11.7	220	453	This Work ³⁾
	323	13.4	2740	471	
Sandstone	60.5	121	3.69×10^6	6.10×10^5	Sato ⁴⁾
Sediment	26.3	5.25		204	Steeffel ⁵⁾
Mordenite	29.1	4.57		42.1 ¹⁾	Ames ⁶⁾
Clinoptilolite	26.6	3.67		31.3 ¹⁾	Ames ⁶⁾
Heulandite	3.90	0.47			Ames ⁶⁾
Chabazite	29.7	4.44	880 ²⁾	176 ²⁾	Dyer & Zubair ⁶⁾

- 1) Estimated by using the relations $K_{Cs/Ca} = K_{Cs/Na}/K_{Ca/Na}$, $K_{Cs/Mg} = K_{Cs/Na}/K_{Mg/Na}$
- 2) Values for the reaction $0.5MX_2 + Cs^+ = CsX + 0.5M^{2+}$ with applying Vanselow Eq.
- 3) Upper and lower values are for the combined reactions and for the ion exchange reaction, respectively
- 4) Values for the reaction $1/m MX_m + Cs^+ = CsX + mM^{m+}$ (m=1,2) in Ref. [86]
- 5) Values for the planner site in Ref.[87] estimated by Gains-Thomas Eq.
- 6) Values are compiled in Ref. [88].

Table 4 に示すゼオライトに対する選択係数は Vanselow 式に対して得られたものなので、本検討で得た数値と直接の比較はできないが、イオン間の大小関係を見ることは可能である。1 価カチオンに対する値はイオン半径から予想される交換性の序列[89] $Na^+ < K^+ < Cs^+$ に従っており、矛盾はないように思われる。いっぽう、2 価のカチオンに対しては $K_{Cs/Mg}$ のデータが少なく妥当性を判断するのは難しいが、表の 2 例の既報告とは逆の傾向であり、イオン交換反応を競合させると矛盾が生ずる。

表面錯体反応とイオン交換反応が競合する場合の解析の良否を見るために K_d の計算値と実測値の比をとり、イオン強度との関係を求め **Fig.13** に示した。

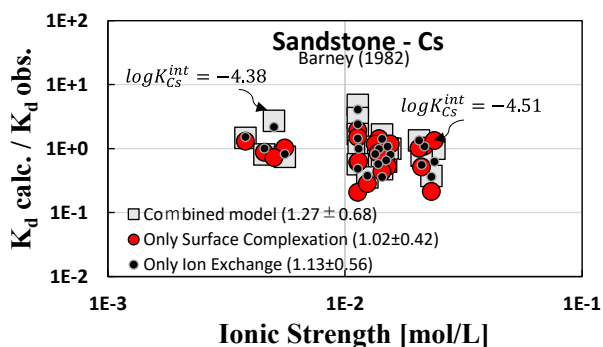


Fig.13 Ratio of calculated and observed K_d of Cesium on sandstone as a function of ionic strength

2 つの反応を競合させて解いた場合には両者の比は 1.27 ± 0.68 であり、表面錯体反応 (計算と実測の比は 1.02 ± 0.42) のみ、あるいはイオン交換反応 (同 1.13 ± 0.56) のみを考慮して解析した場合と比べると、表面錯体反応だけで単独に解析した方が実測と合い、データのばらつきも少ないこ

とがわかる。この結果だけから断定することはできないが、Barney のデータではイオン交換反応の寄与はあまり大きくないと思われる。

5.3 パラメータセットの他試料への適用

上述の表面錯体反応のパラメータセットを用い、データにフィットするための恣意的なチューニングは行わずに SDB 中の他の測定者によるデータを解析し、ここで用いたパラメータセットがどの程度の適用性があるかを試した。評価対象データは初期濃度、液固比、温度、pH、イオン強度などの解析に必要な情報が揃っているものとし、データ数が少ない場合には、一部のデータが欠損するものについても、その値を推定することで分析の対象とした。Fig.14, 15, 16 に各々 Cs⁺, I⁻, Pu(OH)₄ に対する結果を示す。

Cs⁺ については Kitamura らの KCl 溶液のデータのように明らかにイオン交換反応の影響が見られたものや、I⁻ では実験終了後の pH が不明なため初期 pH をそのまま流用して計算したもの、 pH_{end} が中性領域からずれているものなど、当該データセットをうまく適用できないものもあると考えられるが、それでも K_d の計算値と実測値の比が ± 1 オーダー程度の範囲内に収まるものが多かった。

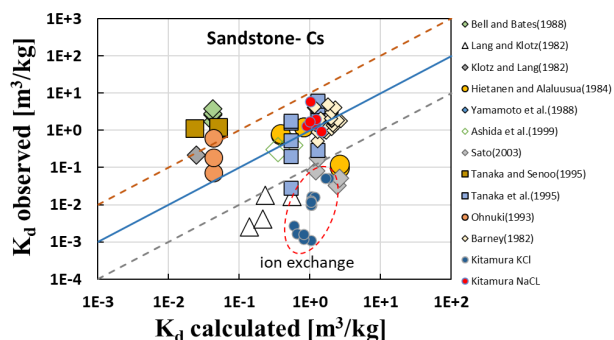


Fig.14 Comparison of calculated and observed K_d of Cesium applied on various sandstones

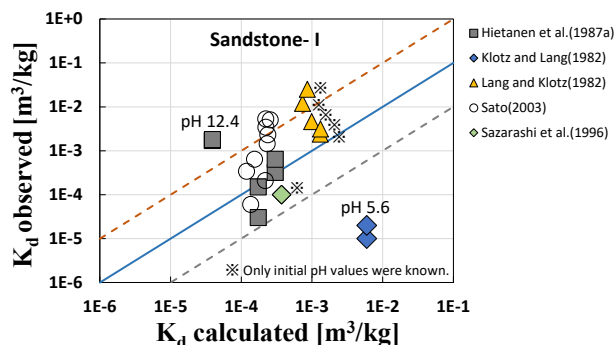


Fig.15 Comparison of calculated and observed K_d of Iodine applied on various sandstones

Pu(OH)₄ については pH が中性領域にあるデータ数が少なく、また、酸化状態が不確かなものや、炭酸ガス分圧の影響の違いもあるので、Pu(OH)₄ を収着種とする仮定が成り立たないデータもあり得るが SDB の情報だけでは詳しく分析することが困難なので、ここでは Pu(OH)₄ の収着を前提に評価した。 K_d の計算値と実測値との関係は Fig.16

に示すように C_s^+ や f と同様に K_d の計算値と実測値の比が ± 1 オーダー程度の範囲内に収まるものが多かった。

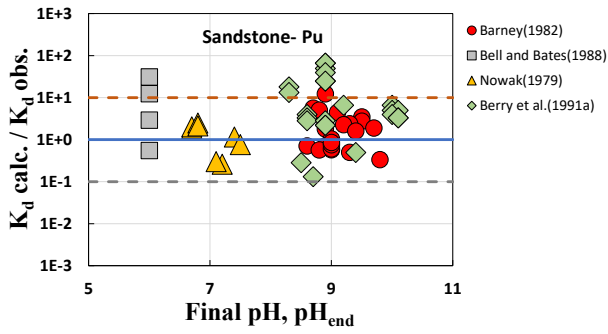
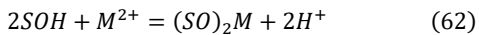
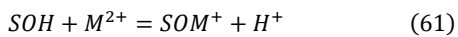


Fig.16 Comparison of calculated and observed K_d of Plutonium applied on various sandstones

館らは Triple-Layer Model を使ってベントナイトへの $Np(V)$ の収着挙動を解析してパラメータを決め、そのパラメータセットを異なるベントナイト試料のデータに適用したところ、一部のデータで計算値と実測値とに最大 1 桁程度の差異が認められたが、 K_d の pH 依存性と液固比依存性をおおむね説明できたとしている[90]。このことから、ここで示したパラメータセットを他の試料に適用することは、厳密さはともかく、 K_d の概略値を手早く推定するには使えると思われる。当然ながら、予測の精度を上げるには、対象となる試料に対するパラメータセットを取得することが望ましいのは言うまでもない。

5.4 多価イオンへの適用性

本報告では 1 価のイオンおよび中性種に絞って近似方程式を導出したが、表面電位と拡散層電位の導出に関しては収着イオンを無視しているので、多価イオンの収着挙動にも利用可能である。例えば 2 価のカチオンでは monodentate の収着だけでなく bidentate の収着形態[91]も可能なため、以下の 2 つの結合形式が考えられる。



また、平衡定数の表記は以下ようになる。

$$K_M^{int} = \frac{[(SO)_a M^{(2-\alpha)+}] \cdot [H^+]_b^\alpha \cdot e^{-\alpha F \psi_s / RT}}{[SOH]^\alpha \cdot [M^{2+}]_b \cdot e^{-2F \psi_d / RT}} = K_M \cdot \frac{\Phi_s^\alpha}{\Phi_d^2} \quad (63)$$

($\alpha = 1, 2$)

このように反応式の表記が変わると、式(33)などの電位に関する項 Φ の次数を適宜修正する必要がある。ここでは、中性 pH 域で 2 価イオンと想定される Ni [73] を取りあげ、多価イオンへの適用性を確認した。

SDB に収納されている砂岩に対する Ni のデータ数は 167 であるが、分析に必要な付帯情報を持っているのは Fig.17 に示す Hietanen らと Berry らのデータだけである。Hietanen らの試料は Sand Ball とあり単純に砂岩として良いか不明である。また、一部にアルカリ条件のデータも含まれるので、ここでは砂岩と明記され pH が中性域にある Berry らのデータを分析対象とした。Berry らの実験条件は固液分離方法以外がすべて同じであり、45 点の実測のうち 1 点のみが突出して高い K_d 値を示している以外は分離方法

の違い（遠心分離、フィルター過、限外ろ過）による相違は顕著ではない。また、図には示していないが、データを見ると K_d に僅かな pH 依存性が認められる。

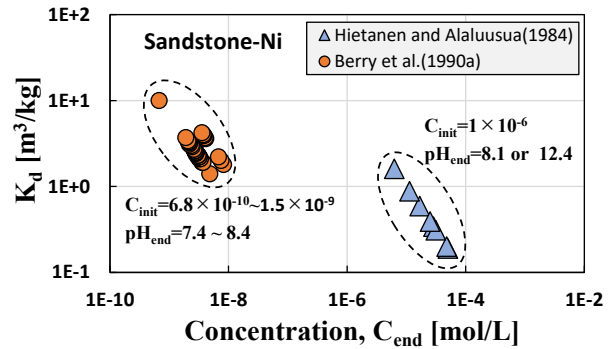


Fig.17 K_d of Nickel on sandstone compiled in JAEA/SDB as a function of ionic strength

表面錯体モデルによる分析では式(61)に示す monodentate の結合を仮定し、表面錯体の生成定数 $\log K_M^{int}$ は試行錯誤により決め、その他の主なパラメータには Table 2 に記載の数値をそのまま用い、意図的なチューニングは行わなかった。また、Ni の初期濃度はデータごとに若干異なるため、収納された 45 点の平均値を使って計算した。Fig.18 に結果を実線で示すが直線の傾きがやや大きいものの、パラメータのチューニングを行わなかったにもかかわらずデータの傾向をほぼ再現できていると考えられる。なお、bidentate の結合も分析を試みたが、pH 依存性がより強く現われ、実測値をうまく再現することができなかったため、ここでは詳細を割愛する。

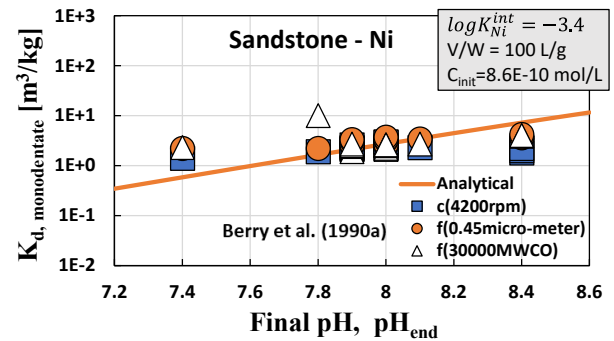


Fig.18 Model Calculation : K_d of Nickel on sandstone as a function of final solution pH compared with some sorption data compiled in JAEA/SDB

5.5 分配係数のばらつき要因

K_d の変動要因については既に福井によって詳細に報告されている[92]。それによれば、物理的要因として粒度、液固比のほかに、接触時間、温度、固液分離法などの実験操作に係るものを挙げ、化学的変動要因として陽イオン交換容量、pH、酸化還元状態、そして有機物の存在を挙げている。このようにさまざまな要因があるが、実際にはこれらの要素が絡み合っ K_d の値が決まるので、これらの中でどの因子の影響が大きいのか（どの因子が変動を評価するうえで重要か）を定量的に理解することは容易ではない。

表面錯体モデルによって得られた解析結果は実測値の傾

向と整合的ではあるが、実測値そのものに数オーダーもの大きなばらつきがあるため、定性的な傾向を説明する程度としか言えず、表面錯体モデルの有用性を明確に示しているとは言いがたい。いっぽう、実測値のばらつきそのものが何に起因するかを解き明かすツールとして表面錯体モデルを利用することができるので、ここでは、表面錯体モデルの有用性を示す例として、パラメータの変動に関する K_d の感度と不確実性を簡易的に解析した。分析対象とするのは、砂岩に対する Cs の収着挙動を実測した Barney のデータである。このデータは実験条件にあまり差がないにもかかわらず、 K_d の最大と最小に 7 倍もの差があり、SDB に記載された情報だけから変動の原因を探ることは難しい。

5.5.1 感度解析

先に式(34)に K_d の算定式を示したが、式を一見しただけでは個々のパラメータの変動が K_d にどの程度の影響を与えるかを知ることは難しい。そこで、感度解析により実験条件の変動と K_d との相関を概観した。式(35)を用いると N_s , S_a , pH_{end} , C_e , V , W , $\log K^{int}$, B_0 などの変数に関する K_d の感度解析を行うことは容易である。今、Barney のデータから、条件が極力同じとなるように液固比が 30 L/kg で aerobic condition とあるデータのみを抽出すると 10 点のデータが該当し、SDB の記載値をもとに算出したパラメータの変動範囲は Table 5 に示すようであった。このうち C_e の変動が他に比べて大きいのは合成した地下水溶液を多種類用いているためである。ただし、濃度自体の変動そのものは極端に大きくはない。そして、これらのデータをもとに、液固比 V/W 以外のパラメータの変化が K_d にどのような変動を与えるかを感度解析した。

Table 5 Scatter of the Parameters in ten different experiments reported by Barney

Parameter	Symbol	Average	Unit	Relative Standard Deviation (%)
Initial Conc.	B_0	6.30×10^{-8}	mol/L	2.83
Electrolyte Conc.	C_e	1.35×10^{-2}	mol/L	43.9
Final pH	pH_{end}	9.21	—	2.93
Specific Surface Area	S_a	50.9	m ² /g	1.6

Fig.19 は Table 5 に示す平均値および Table 2 の N_s , G , $\log K_+^{int}$, $\log K_-^{int}$ を基準に、各パラメータの値を ±10% の範囲で独立に変化させた場合の K_d の変化を示したもので、 C_e に対する感度は小さいが、 pH_{end} と $\log K_{Cs}^{int}$ については正の、 $\log K_-^{int}$ については負の相関を示しており、このような表面錯体反応に関するパラメータの感度構造の違いが K_d の値を変動させる要因になっていると考えられる。なお、式(34)から B_0 , N_s と S_a は K_d に対して線形因子であり、±10% の変動では K_d に大きな変化が出ないので図では省略した。また、 G についても感度が低いので省略した。

感度解析の結果については本論文で示した解析的な式によって K_d とパラメータの相関関係を説明することが容易になる。例えば、正の相関を示す $\log K_{Cs}^{int}$ の挙動は次のよ

うに理解することができる。本論文ではごく低濃度の収着イオンは電位形成に影響を与えないとの仮定を用いているため、pH やイオン強度が同じならば電位 (Φ_s , Φ_d) は収着イオンに無関係に決まる。さらに式(34)から K_d を求める式(64)を導くと、Fig.19 に見られるように K_d はイオンの表面錯体生成定数 K_{Cs}^{int} に比例することがわかる。

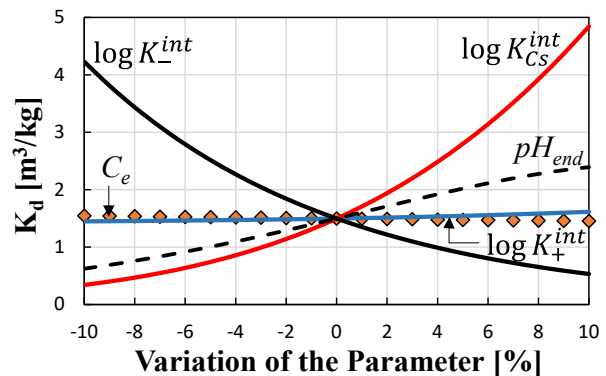


Fig.19 Distribution coefficient with varying the parameters as results of the sensitivity analysis

$$K_d = \frac{V}{W} \cdot \frac{[SOB]}{10^3 \cdot (Cs^+)_b} = \frac{V \cdot [SOH]}{10^3 \cdot W} \cdot \frac{\Phi_d}{\Phi_s} \cdot \frac{\gamma_+}{[H^+]_b} \cdot K_{Cs}^{int} \quad (64)$$

ところで、Fig.19 で $\log K_-^{int}$ の値が大きくなるとカチオンの収着にとって都合の良い負の帯電サイトが増すはずなのに Cs の K_d が小さくなるのは奇異に感ずる。これは関連する式の応答から次のように解釈される。まず、無次元化した静電ポテンシャルの比 Φ_d/Φ_s は式(8)より次のように表される。

$$\frac{\Phi_d}{\Phi_s} = \exp \left[-\frac{F}{R \cdot T} (\psi_d - \psi_s) \right] = \exp \left(\frac{F}{R \cdot T} \cdot \frac{\sigma_s}{G} \right) \quad (65)$$

いっぽう、 $\log K_-^{int}$ の増加により負に帯電した表面サイト数が増えるため、表面電荷密度 σ_s は小さく（負側に大きく）なる。その結果として上式から Φ_d/Φ_s も小さくなるため、これが式(64)に従って K_d の減少を引き起こすものと考えられる。このような応答は電気二重層の静電容量 G を示す式(8)によるもので、 $\log K_-^{int}$ が増して表面電荷密度 σ_s が負側に大きくなれば、静電容量 G を一定にするために界面での電位差 ($\psi_s - \psi_d$) も負側に大きくなる。そして、今回の計算例では電位 ψ_s , ψ_d の両者が負であったので、相対的に Cs^+ を引き付ける電位である ψ_d が小さくなり、 Cs^+ の収着に不利に働いたと解釈できる。

Table 5 から最も変動の大きいパラメータは電解質濃度 C_e (解析ではイオン強度と等しいとみなしている) である。しかし、感度解析からは電解質濃度の変動による影響はわずしかないことが示されており、 K_d の大きな変化は説明できない。いっぽう、感度解析から表面錯体反応に関するパラメータ $\log K^{int}$ の変動による影響が大きいことがうかがえるが、残念ながら $\log K^{int}$ の変動幅に関する情報はきわめて少ない。Fukushi らは、異なる実験者が Geothite および HFO に対して得た 13 の実験データを彼らの開発した Extended Triple Layer Model モデルで再解析し、報告者ごとのモデルやフィッティング手順の違いを排除して再整理し

た $\log K_{+}^{int}$ 値を報告しており[93], そこには表面のプロトン化あるいは脱プロトン化反応の $\log K_{+}^{int}$ の値に 10%程度の変動が見られる. 筆者らも Geothite, Ferrihydrite, HFO の $\log K_{+}^{int}$ と $\log K_{-}^{int}$ について調査し, 文献に記載の数値だけを比較したが, 調査した 12 の報告[39-43,94-100]のなかで前者の値には15%, 後者の値にも7%の変動を見出した. さらに, Todorović らはアルミナに対して $\log K_{+}^{int}$ および $\log K_{-}^{int}$ について 5~6%程度の変動を報告している[101]. また, Goldberg らも種々の文献値を参照し, Al 酸化物と Fe 酸化物に対して同程度の変動幅を示している[102]. つまり, 同じような固液界面を形成すると考えられる試料でも, 試料そのものや分析方法, 測定条件が異なれば 10%程度の変動は十分あり得ると考えられる. また, Fig.19 から推測すると, この 10%程度の変動が K_d に数倍の変動をもたらすことも起こり得ると想定される.

5.5.2 不確実性解析

感度解析の結果から, 表面錯体反応に関するパラメータの変動が K_d のばらつきの要因として挙げられることがわかったので, これらのパラメータが同時に変動した場合を想定し, 不確実性解析によりパラメータの変動が K_d に与える影響を評価した.

まず, Fig.20 に電解質濃度 C_e 以外はほぼ同じ条件で取得された K_d の値を ■ で示すが, 最大と最小で約 7 倍のひらきがあり, かつ, 相対標準偏差が 50%を超えるばらつきがある. このばらつきの原因としては試料ごとに条件が異なることが考えられるので, SDB に値が記載された初期濃度 B_0 , 実験終了後の pH_{end} , 比表面積 S_a および電解質濃度 C_e には記載値(試料ごとに異なる)を与え, 表面錯体反応に関するパラメータである $\log K_{+}^{int}$, $\log K_{-}^{int}$ および G は Table 2 に示す値, $\log K_{Cs}^{int}$ は Fig.13 に示す-4.51 に固定して K_d の計算を行った. その結果を図中に○で示す. 実測値と比較すると計算値はばらつきの大きさを表現できていないことがわかる. このことから, 値を固定した表面錯体反応に関するパラメータにも変動があり, それが K_d のばらつきにつながっている可能性が考えられる.

次に, 上述の値を固定した表面錯体反応に関するパラメータについて値の変動を考慮した評価を試みた. 値の変動幅については, Fukushi らの知見を参考として $\log K_{+}^{int}$, $\log K_{-}^{int}$, $\log K_{Cs}^{int}$, G のそれぞれに $\pm 10\%$ 以内の変動をランダムに与えた. 具体的には $\log K_{+}^{int}$, $\log K_{-}^{int}$ と G には Table 2 の値を, $\log K_{Cs}^{int}$ には Fig.13 に示す-4.51 を基準として, 0.9 以上 1.1 未満の範囲で一様乱数 P を発生させ, $P \times$ 基準値を計算上の値として設定した. また, Table 5 から pH_{end} には $\pm 3\%$ 以内の変動を与え, 各々のパラメータ値をランダムに決定し 2,000 回の試行を行って K_d の平均と標準偏差 σ を求めた. なお, 予備解析として 100~5,000 回まで試行を行い, 1,000 回以上ならば平均値がほぼ一定に収束することを確認したので試行回数を 2,000 回とした. また, サンプルングにおいては, 近似式(18)が成立する $0.1 \leq \Phi_d \leq 10$ を満足するパラメータの組み合わせを分析対象とした.

ここでの評価は環境条件の変化に対する K_d の応答を見ることが目的ではなく, ある限られた条件であっても実験者が制御できない $\log K_{+}^{int}$, $\log K_{-}^{int}$, $\log K_{Cs}^{int}$, pH_{end} , G

などのパラメータに変動があると考え, それが実測された K_d の変動を説明可能か否か見ることが目的である. そのため, Table 5 のパラメータのうち実験者が設定した電解質濃度 C_e はサンプルング対象とはせず, 電解質濃度 C_e を横軸にとって, その濃度ごとに K_d の不確実性解析を行った.

Fig.20 に結果を示すが, $\log K_{+}^{int}$, $\log K_{-}^{int}$, $\log K_{Cs}^{int}$, pH_{end} および G の変動を与えた計算では K_d の平均値の $\pm 1\sigma$ の範囲内に殆どの実測値が含まれることがわかる. このことから, 初期濃度や比表面積などには数%の変動しかなく, 殆ど同じ条件で測定されたにもかかわらず実測 K_d に数倍のばらつきが現れる原因として, 上述のパラメータの変動の可能性があると考えられる. そして, 感度解析の結果からみて, これらのうち表面解離反応定数 $\log K_{+}^{int}$ と表面錯体生成定数 $\log K_{Cs}^{int}$ の変動が大きく影響しているのではないかと考えられる.

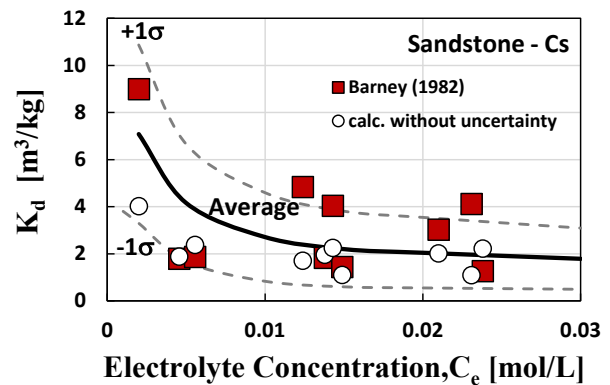


Fig.20 Results of the uncertainty analysis with varying $\log K_{+}^{int}$, $\log K_{-}^{int}$, $\log K_{Cs}^{int}$ and pH_{end} .

天然の核種移行媒体は性状が全く同じ均質状態にあるとは考えられず, 不均質がゆえに収着現象を支配するパラメータの違いを元々の個性として持っているものと考えられる. そして, 実験値には個性に起因する変動が最初から内包されているものと理解すると, 岩種が同じでほとんど同じ環境条件であっても, ある範囲の K_d の変動は本質的に避けられないかもしれない. 本解析で仮定した 10%の変動は一例であり, 元々の試料にどの程度の変動が内包されるのかを推定できるほどの情報は得られていない. しかし, 表面錯体モデルを活用することで変動の原因を理解することが可能となり, このことが, さまざまな環境条件の変化に伴う K_d の値の変動幅を推測する手がかりを提供することに繋がるものと期待している.

6 まとめ

放射性廃棄物処分の安全評価を行ううえで不可欠な情報である核種の K_d に関して, 表面錯体モデルの 1 つである Basic Stern Model に対する近似方程式から K_d を解析的に算出する簡易な手順を導出した. そして, 同手順の適用性を確認するため, カチオンとして Cs^{+} , アニオンとして I^{-} , 中性化学種として $Pu(OH)_4$ の砂岩に対する K_d を日本原子力研究開発機構がまとめた収着データベースから抽出し, これらの実測データを導出した手順で解析した. その結果,

表面解離反応や収着種の表面錯体生成反応の平衡定数など幾つかのパラメータを推定することで実測値の傾向をおおむね再現できることがわかった。また、本手順に従い地球化学反応解析コードの MICROQL II と同等の結果を得られることも確認した。

次に、本手順の利点を生かして、表面錯体反応とイオン交換反応が競合する場合についても K_d を推測する簡便な方法を示した。また、1価イオンだけでなく2価イオンの Ni^{2+} についても本手順が適用可能であることを確認した。近似方程式によって得られる解は適用条件という制約があるものの、第一段階として、pHや共存イオン濃度の変化が収着挙動にどのような影響を与えるかを半定量的に判断する場合や、未知パラメータの初期値を推定する場合には十分利用できるものと考えられる。

最後に、実験条件がほぼ同じでありながら K_d の最大と最小で約7倍の違いがある事例に対して、近似方程式に含まれるパラメータの感度解析ならびに不確実性解析を実施し、表面錯体反応にかかわる平衡定数の対数値がわずかに10%程度変化しただけで K_d に数倍の変動を生み出す可能性を見だし、実測された変動を定量的に説明することができた。

以上の結果から、表面錯体モデルを用いた簡易手順が、与えられた環境条件に合致した K_d を設定する論理的な枠組みを構成する要素として機能することを示すとともに、 K_d の変動を分析する簡便なツールとして有用であることを示した。このことから、本手順は中深度処分の規制要求のように、科学的に合理的な範囲において最も厳しい状態に対する K_d を設定する際にも、概略的な値を知るうえで実際的な手段となると考えられる。

謝辞

本論文を作成するにあたって貴重なご意見を頂いた匿名の査読者の2名の方に感謝いたします。

参考文献

- [1] 原子力規制委員会: 第二種廃棄物埋設施設の位置, 構造, および設備の基準に関する規則の解釈, 平成25年11月27日, 原管廃発第1311377号. 原子力規制委員会決定. 第二種廃棄物埋設施設の位置, 構造および設備の基準に関する規則の解釈. (2013).
- [2] 前田敏克 他: 中深度処分の規制基準の背景及び根拠. NRA 技術ノート, NTEN-2022-0001. 原子力規制庁 (2022).
- [3] 日本原子力学会: 日本原子力学会標準, 収着分配係数の測定方法 浅地中ピット処分のバリア材を対象としたバッチ法の標準手順. AESJ-SC-F003:2002 (2002).
- [4] Burkholder, H. C., Cloninger, M.O.: The Re-concentration Phenomena of Radionuclide Chain Migration. BNWL-SA-5786, Battelle-Pacific Northwest Laboratories, U.S.A. (1977).
- [5] 高橋裕太, 大江俊昭, 若杉圭一郎: 逐次放射性壊変式との類似性に着目した崩壊連鎖を含む放射性核種の

多孔質媒体中移行定常解の簡易表現. 東海大学工学部紀要 56(2), pp.21-26 (2016).

- [6] 館幸男, 陶山忠宏, 澁谷早苗: 地層処分性能評価のための岩石に対する収着分配係数の設定手法の構築: 花崗岩を対象とした適用性評価. 原子力バックエンド研究 24(2), pp.109-133 (2017).
- [7] Payne, T., E., et al.: Guidelines for thermodynamic sorption modelling in the context of radioactive waste disposal. *Environmental Modelling & Software* 42, pp.143-156 (2013).
- [8] 大江俊昭 他: 分配係数統計データの不確さ低減に関する検討(I) データのばらつき要因と取捨選択. 日本原子力学会和文論文誌 7(3), pp.194-209 (2008).
- [9] 大江俊昭 他: 分配係数統計データの不確さ低減に関する検討(II) イオン交換モデルを用いた分配係数データの分析. 日本原子力学会和文論文誌 7(3), pp.210-220 (2008).
- [10] Noseck, U., et al.: Smart K_d-concept for Long-term Safety Assessments – Extension Towards More Complex Applications. Report GRS-500, BMWi-FKZ Nos. 02 E 11072B, Gesellschaft für Anlagen und Reaktorsicherheit (GRS) GmbH, Braunschweig, (2018).
- [11] Goldberg, S.: Adsorption Models Incorporated into Chemical Equilibrium Models, Chemical Equilibrium and Reaction Models. SSSA Special Publication 42, pp.75-84, Soil Science Society of America (1995).
- [12] Samuel de Lint, W.B., et al.: Derivation of Adsorption Parameters for Nanofiltration Membranes Using a 1-pK Basic Stern model. *Desalination* 145, pp.87-95 (2002).
- [13] Goldberg, S.: Chemical Modelling on Anion Competition on Goethite Using the Constant Capacitance Model. *Soil.Sci.Soc.Am.J.* 49, pp.851-856 (1985).
- [14] Tonkin, J.W., Balistrieri, L.S., Murray, J.W.: Modeling Sorption of Divalent Metal Cations on Hydrous Manganese Oxide Using the Diffuse Double Layer Model. *Applied Geochemistry* 19, pp.29-53 (2003).
- [15] Sposito, G.: On the Surface Complexation Model of the Oxide-Aqueous Solution Interface. *J. Colloid Interface Sci.* 91(2), pp.329-340 (1983).
- [16] Kamewada, K., Takahashi, Y.: Increase in Cation Adsorption Induced by Surface Complexation of Sulfate on Andisols and Prediction by “Four-Plane Model”. *Soil Science and Plant Nutrition* 42(4), pp.785-799 (1996).
- [17] Westall, J. C.: MICROQL II. Computation of Adsorption Equilibria in BASIC. Technical Report, EAWAG, Swiss Federal Institute of Technology, Dübendorf, Switzerland, (1979).
- [18] Leroy, P., et al.: Influence of Surface Conductivity on the Apparent Zeta Potential of Amorphous Silica Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* 410(15), pp.81-93 (2013).
- [19] Levine, S., Suddaby, A.: Simplified Forms of Free Energy of EDL of Two Plates. *Proceedings of the Physical Society. Section A* 64(3), pp.287-302 (1951).

- [20] Bentz, J., Nir, S.: Cation Binding to Membranes: Competition between Mono-, Di- and Trivalent Cations. *B. Math. Biol.* **42**, pp.191-220 (1980).
- [21] Rudzinski, W., Piasecki, W.: Theoretical Description of Calorimetric Effects of Proton Adsorption on Metal Oxides from Electrolyte Solutions Based on 1-pK and 2-pK Surface Protonation Models. *Croat. Chem. Acta* **76**(4), pp.279-286 (2003).
- [22] Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J.: PHREEQC version 3 -a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey (2013).
- [23] Gustafsson, J.P.: Visual MINTEQ 3.0 User Guide. Royal Institute of Technology: Stockholm, Sweden (2011).
- [24] Müller, B.: ChemEQL V3.2, Program to Calculate Chemical speciation equilibria, Titrations, Dissolution, Precipitation, Adsorption, Kinetics, pX-pY diagrams, Solubility diagrams, Libraries with Complexation Constants. Eawag: Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology, Kastanienbaum, Switzerland (2015).
- [25] Martinez, L., et al.: Use of Variational Methods to Establish and Increase the Ranges of Application of Analytic Approximate Solutions of the Poisson-Boltzmann Equation for a Charged Microcapillary. *J. Colloid Interface Sci.* **152**(2), pp.325-332 (1992).
- [26] Stumm, W., Kummert, R., Sigg, L.: A Ligand Exchange Model for Adsorption of Inorganic and Organic Ligands. *Croatica Chemica Acta* **53**(2), pp.291-312 (1980).
- [27] Tachi, Y., Suyama, T., Ochs, M., Ganter, C.: Development of JAEA Sorption Database (JAEA-SDB): Update of Data Evaluation Functions and Sorption/QA Data. JAEA-Data/Code 2010-031, Japan Atomic Energy Agency (2011).
- [28] 核燃料サイクル開発機構: わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性, - 地層処分研究開発第2次とりまとめ第3分冊 - . JNC TN1400-99-023, 核燃料サイクル機構 (1999).
- [29] 菅谷敏克 他: 余裕深度処分における基本・変動シナリオに係る検討・評価. JAEA-Research 2009-063, 日本原子力研究開発機構 (2009).
- [30] 原子力発電環境整備機構: 包括的技術報告 わが国における安全な地層処分の実現ー適切なサイトの選定に向けたセーフティーケースの構築ー本編および附属書. NUMU-TR-20-03, 原子力発電環境整備機構 (2021).
- [31] 北村暁 他: 海水系地下水におけるベントナイトおよび堆積岩に対するセシウムの収着挙動. JAEA-Research 2008-004, 日本原子力研究開発機構 (2008).
- [32] Hayes, K.F., Leckie, J.O.: Modeling Ionic Strength Effects on Cation Adsorption at Hydrous Oxide/Solution Interfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **115**(2), pp.564-572 (1987).
- [33] He, L.M., et al.: Ionic Strength Effects on Sulfate and Phosphate Adsorption on g-Alumina and Kaolinite: Triple-Layer Model. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **61**, pp.784-793 (1997).
- [34] Elakneswaran, J., et al.: Effect of Electrokinetics and Thermodynamic Equilibrium on Low Salinity Water Flooding for Enhanced Oil Recovery in Sandstone Reservoirs. *ACS Omega* **6**, pp.3727-3735 (2021).
- [35] 片田正人, 寺岡易司: 日本の砂岩の化学組成. 岩手大学教育学部研究年報 **40**(2), pp.55-66 (1981).
- [36] Siegel, M.D., et al.: Characterization of Materials for a Reactive Transport Model Validation Experiment: Interim Report on the Caisson Experiment. SAND94-0189 • UC-814, Sandia National Laboratories (1995).
- [37] Olin, M., Lehtikoinen, J.: Application of Surface Complexation Modelling: Nickel Sorption on Quartz, Manganese Oxide, Kaolinite and Goethite and Thorium on Silica. POSIVA-97-10, Posiva Oy, Helsinki, Finland (1997).
- [38] Hiemstra, T.: Surface Complexation at Mineral Interfaces: Multisite and Charge Distribution approach. Ph.D. Thesis, Wageningen University p.25 (2010).
- [39] van Geen, A., Robertson, A. P., Leckie, J.O.: Complexation of carbonate species at the goethite surface: Implications for adsorption of metal ions in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**(9), pp.2073-2086 (1994).
- [40] Davies, J.A., James, R.O., Leckie, J.O.: Surface ionization & complexation I Computation of Electrical Double Layer Properties in Simple Electrolyte. *J. Colloid Interface Sci.* **63**(3), pp.480-499 (1978).
- [41] Hsi, C-H. D., Langmuir, D.: Adsorption of Uranyl onto Ferric Oxyhydroxides: Application of the Surface Complexation Site-binding Model. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, pp.1931-1941 (1985).
- [42] Dyer, J. A., et al.: Lead Sorption onto Ferrihydrite 2 Surface Complexation Modeling. *Environ. Sci. Technol.* **37**, pp.915-922 (2003).
- [43] Hayes, K.F., et al.: Surface Complexation Models: An Evaluation of Model Parameter Estimation Using FITEQL and Oxide Mineral Titration Data. *J. Colloid Interface Sci.* **142**(2), pp.448-469 (1991).
- [44] Sasaki, T., et al.: Analysis of Sorption Behavior of Cesium Ion on Mineral Components of Granite. *J. Nucl. Sci. Technol.* **44**(4), pp.641-648 (2007).
- [45] Manning, B.A., Goldberg, S.: Modeling Arsenate Competitive Adsorption on Kaolinite, Montmorillonite and Illite. *Clays and Clay Minerals* **44**(5), pp.609-623 (1996).
- [46] Goldberg, S., Glaubig, R.A.: Boron Adsorption and Silicon Release by the Clay Minerals Kaolinite, Montmorillonite, and Illite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **50**, pp.1442-1448 (1986).
- [47] Tunner, D.R., Pabalan, R.T., Bertetti, P.: Neptunium (V) Sorption on Montmorillonite: An Experimental and Surface Complexation Modeling Study. *Clays and Clay Minerals* **46**(3), pp.256-269 (1998).
- [48] Rajib, M., et al.: Analysis of Sorption Behavior of Cesium and Iodide Ions on Pumice Tuff. *J. Nucl. Sci. Technol.* **48**(6), pp.950-957 (2011).

- [49] Ranjbar, F., Jilari, M.: Surface Complexation Model of Boron Adsorption by Calcareous Soils. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **11**, pp.1317-1326 (2014).
- [50] 坂本義昭 他: 浅地中環境下におけるウラン系列核種の分配係数測定 (II)-分配係数の pH 依存性-. 原子力バックエンド研究 **8**(1), pp.65-76 (2001).
- [51] Brown, D.W.: Adsorption of Lead from Solution on Quartz and Feldspar Coating Silt Fraction of Natural Streambed Sediment, Chemical Modeling in Aqueous System. Chapter 12, ACS Series 93, Jenne, E.A. Ed., American Chemical Society, pp.238-260 (1978).
- [52] Marchi, G., et al.: Surface Complexation Modeling in Variable Charge Soils: Prediction of Cadmium Adsorption. *R. Bras. Ci. Solo* **39**, pp.1395-1405 (2015).
- [53] Stumm, W., Hohll, H., Dalang, F.: Interaction of Metal Ions with Hydrous Oxide Surfaces. *Croat. Chem. Acta* **48**(4), pp.491-504 (1976).
- [54] Noh, J.S., Schwarz, J.A.: Estimation of Surface Ionization Constants for Amphoteric Solids. *J. Colloid Interface. Sci.* **139**(1), pp.139-148 (1990).
- [55] 小玉齊明 他: 間隙水の凍結に伴う岩石の力学特性変化と変形挙動. 土木学会論文集 **C 63**(1), pp.24-33 (2007).
- [56] Kosmulski, M.: The pH Dependence of Surface Charging and Points of Zero Charge. VIII, Update. *Adv. Colloid Interface Sci.*, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102064>. (accessed 2025-01-29)
- [57] Baqer, Y., et al.: Analysis of Uranium Sorption in a Laboratory Column Experiment Using Reactive Transport and Surface Complexation Model. *Transport in Porous Media* **149**(2), pp.423-452 (2023).
- [58] Jaafar, M.Z., Nasir, A.M., Hamid, M.F.: Point of Zero Charge for Sandstone and Carbonate Rocks by Streaming Potential. *Int. J. Petroleum Geoscience Eng.* **1**(2), pp.82-90 (2013).
- [59] Azam, M.R., et al.: Static Adsorption of Anionic Surfactant onto Crushed Berea Sandstone. *J. Petrol. Explor. Prod. Technol.* **3**, pp.195-201 (2013).
- [60] Alarouj, M., Collini, H., Jackson, M.D.: Positive Zeta Potential in Sandstones Saturated with Natural Saline Brine. *Geophysical Research Letters* **48**(20), (2021). <https://doi.org/10.1029/2021GL094306>. (accessed 2025-01-29)
- [61] Sakurai, K., Ohdate, Y., Kyuma, K.: Factors Affecting Zero Point of Charge (ZPC) of Variable Charge Soils. *Soil Sci. Plant Nutr.* **35**(1), pp.21-31 (1989).
- [62] Sverjensky, D.A.: Interpretation and Prediction of Triple-layer Model Capacitances and the Structure of the Oxide-electrolyte-water Interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**(21), pp.3643-3655 (2001).
- [63] Yates, D.E., Levine, S., Healy, T.W.: Site-binding Model of the Electrical Double Layer at the Oxide/Water Interface. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **70**(10), pp.1807-1818 (1974).
- [64] Bockris, J.O'M., Reddy, A.K.N.: *Modern Electrochemistry*, Vol.2, Plenum Press, New York, p.760 (1970).
- [65] Hunter, R. J.: *Zeta Potential in Colloid Science*, Academic Press, London, p.42 (1981).
- [66] Bowden, J.W., Posner, A.M., Quirk, P.J.: Ionic Adsorption on Variable Charge Mineral Surfaces, Theoretical Charge Development and Titration Curves. *Aust. J. Soil. Res.* **15**, pp.121-136 (1977).
- [67] Davis, J.A., Kent, D.B.: Surface Complexation Modeling in *Aqueous Geochemistry. Vol.23: Mineral-Water Interface Geochemistry*, (Hochella, Jr., M.F., White, A.F. ed.), Chapter 5, Mineralogical Society of America, Washington, p.233 (1990).
- [68] Goldberg, S., Suarez, D.L.: Prediction of Anion Adsorption and Transport in Soil Systems Using the Constant Capacitance Model in Interface Science and Technology Vol.11., (Lützenkirchen, J. ed.), Chapter 18, Academic Press, Amsterdam, p.495 (2006).
- [69] 奈良禎太 他: 電解質濃度の異なる水中における白浜砂岩のサブクリティカル亀裂進展. 材料 **61**(7), pp.662-667 (2012).
- [70] Leroy, P., et al.: The zeta potential of quartz. Surface complexation modelling to elucidate high salinity measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **650**, 129507 (2022).
- [71] Soares, M.R., et al.: Mineralogy and Ion Exchange Properties of the Particle Size Fractions of Some Brazilian Soils in Tropical Humid Areas. *Geoderma* **125**(3-4), pp.355-367 (2005).
- [72] Lemire, R.J., et al.: Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium. Chemical Thermodynamics No.4, Nuclear Energy Agency, Organization for Economic Co-operation and Development Ed., Elsevier, Amsterdam, p.301 (2001).
- [73] 竹野直人: Eh-pH 図アトラス—熱力学データベースの相互比較, 地質調査総合センター研究資料集 No.419, pp.204-205 産業技術総合研究所 (2005).
- [74] Powell, B.A., Kersting, A., Zavarin, M., Zhao, P.: Development of a Composite Non-Electrostatic Surface Complexation Model Describing Plutonium Sorption to Aluminosilicates. LLNL-TR-408276, Lawrence Livermore Laboratory, p.3 (2011).
- [75] Hixon, A. E., Powell, B. A.: Plutonium Environmental Chemistry: Mechanisms for the Surface Mediated Reduction of Pu (V/VI). *Environ. Sci.: Processes & Impacts* **20**(10), pp.1306-1322 (2018).
- [76] Marmier, N., Delisee, A., Fromage, F.: Complexation Modeling of Yb(II) and Cs(I) Sorption on Silica. *J. Colloid Interface Sci.* **212**, pp.228-233 (1999).
- [77] Kitamura, A., Yamamoto, T.: Analysis of Adsorption Behavior of Cs onto Quartz using Electrical Double Layer Model. *J. Nucl. Sci. Technol.* **33**(11), pp.840-845 (1996).
- [78] Silva, R. J., White, A. R., Yee, A. W.: Computer modeling of nuclide adsorption. LBL-11899, Lawrence Berkely

- National Laboratory, (1980).
- [79] Orucoglu, E., van den Akker, B.P., Ahn, J.: Effects of Depth on Transport of ¹²⁹I in Crystalline Rock. *Annals of Nuclear Energy* **73**, pp.304-316 (2014).
- [80] Sanchez, A.L., Murray, J.W., Sibley, T.H.: The Adsorption of Pu IV and V on Goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, pp.2297-2307 (1985).
- [81] Carrol, D.: Ion Exchange in Clay and Other Minerals. *Bul. Geol. Soc. Am.* **70**, pp.749-780 (1959).
- [82] Escudéy, M., et al.: Gains-Thomas and Rothmund-Kornfeld Description of Potassium-Calcium Exchange on Variable Surface Charge Soils. *Comun. Soil. Plant. Anal.* **32**(19&29), pp.3087-3097 (2001).
- [83] 和田信一郎: 地下水水質化学の基礎 4. 収着現象. 地下水学会誌 **39**(3), pp.229-239 (1997).
- [84] Davies, C.W.: *Ion Association*, Butterworths, Washinton, p.41 (1962).
- [85] Robinson, R.A., Stokes, R. H.: *Electrolyte Solutions*. Butterworths, London, p.230 (1955).
- [86] 佐藤治夫: 堆積岩系岩石マトリックス中のイオンの拡散移行過程に関する研究: バッチ法による砂岩への Cs⁺ 及び Tl⁺ イオンの収着分配係数の測定. JNC TN1400 2003-012, 日本原子力研究開発機構 (2003).
- [87] Steefel, C.I., et al.: Cesium Migration in Hanford Sediment: A Multisite Cation Exchange Model Based on Laboratory Transport Experiments. *J. Contaminant Hydrology* **67**, pp.219-246 (2003).
- [88] Pabalan, R.T., Bertetti, F.P.: Cation-Exchange Properties of Natural Zeolites in *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*. Bish, D., L., Ming, D., W. Ed, Reviews in Mineralogy & Geochemistry Volume **45**, Mineralogical Society of America, pp.452-518 (2001).
- [89] 中野政詩: 土の物質移動学, p.56, 東京大学出版会 (1991).
- [90] 舘幸男 他: 地層処分安全評価のための現象論的収着・拡散モデル/データベースの開発ーベントナイト系プロトタイプモデル/データベースの構築ー. JAEA-Research 2009-069, 日本原子力研究開発機構 (2009).
- [91] Wang, Z., Giammar, D.E.: Mass Action Expression for Bidentate Adsorption in Surface Complexation Modeling: Theory and Practice. *Environ. Sci. Technol.* **47**, pp.3982-3996 (2003).
- [92] 福井正美: 放射性廃棄物処分の環境影響評価における分配係数の変動要因. 日本原子力学会誌 **32**(2), pp.142-148 (1990).
- [93] Fukushi, K., Sverjensky, D.A.: A Surface Complexation Model for Sulfate and Selenate on Iron Oxides Consistent with Spectroscopic and Theoretical Molecular Evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, pp.1-24 (2007).
- [94] LaFlamme, B.D., Murray, J.W.: Solid/solution Interaction: The Effect of Carbonate Alkalinity on Adsorbed Thorium. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, pp.243-250 (1987).
- [95] Lund, T.J., et al.: Surface Complexation Modeling of Cu (II) Adsorption on Mixtures of Hydrous Ferric Oxide and Kaolinite. *Geochemical Transactions* **9** (9), pp.1-16 (2008).
- [96] Puidomenech, I., Bergstrom, U.: Calculation of Distribution Coefficients for Radionuclides in Soils and Sediments. *Nuclear Safety* **36**(1), pp.142-154 (1995).
- [97] Balistrieri, L.S., Chao, T.T.: Adsorption of Selenium by Amorphous Iron Oxyhydroxide and Manganese Dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, pp. 739-751 (1990).
- [98] Carroll, S.A., et al.: Surface Complexation Model for Strontium Sorption to Amorphous Silica and Goethite. *Geochemical Transactions* **9** (2), pp.1-26 (2008).
- [99] Sigg, L., Stumm, W.: The Interaction of Anions and Weak Acids with the Hydrous Goethite (α -FeOOH) Surface. *Colloid and Surfaces* **2**, pp.101-117 (1980).
- [100] Balistrieri, L.S., Murray, J. W.: The Adsorption of Cu, Pb, Zn, and Cd on Goethite from Major Ion Seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, pp.1253-1265 (1982).
- [101] Todorović, Ž.N., Milonjić, S.K.: Determination of Intrinsic Equilibrium Constants at an Alumina/electrolyte Interface. *J. Serb. Chem. Soc.* **69**(12), pp.1063-1072 (2004).
- [102] Goldberg, S., Sposito, G.: A Chemical Model of Phosphate Adsorption by Soils: I. Reference Oxide Minerals. *Soil Sci. Soc. Am., J.* **48**, pp.772-778 (1984).

Appendix

本文の式(17)は

$$F \cdot N_s \cdot \frac{K_+^* \cdot (\Phi_d \cdot \Lambda_d) - K_-^* / (\Phi_d \cdot \Lambda_d)}{1 + K_+^* \cdot (\Phi_d \cdot \Lambda_d) + K_-^* / (\Phi_d \cdot \Lambda_d)} = -\frac{1.174 \times 10^{-1}}{2} \cdot \sqrt{C_e} \cdot (\Phi_d^{Z_e/2} - \Phi_d^{-Z_e/2}) \quad (A.1)$$

ここで,

$$\Lambda_d = \exp \left[\frac{F}{RT} \cdot \frac{0.1174}{2G} \cdot \sqrt{C_e} \cdot (\Phi_d^{Z_e/2} - \Phi_d^{-Z_e/2}) \right] \quad (A.2)$$

さらに, $\ln \Phi_d = -\frac{F}{RT} \cdot \psi_d$ より, 本文の式(11)中の双曲線

正弦関数は,

$$\begin{aligned} & \sinh \left(\frac{F}{2RT} \cdot Z_e \cdot \psi_d \right) \\ &= \frac{\left[\exp \left(\frac{F}{RT} \cdot \psi_d \right) \right]^{Z_e/2} - \left[\exp \left(\frac{F}{RT} \cdot \psi_d \right) \right]^{-Z_e/2}}{2} \\ &= -\frac{1}{2} (\Phi_d^{Z_e/2} - \Phi_d^{-Z_e/2}) \end{aligned} \quad (A.3)$$

次のべき級数展開から,

$$\sinh(x) = \frac{x}{1!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} + \dots \quad (A.4)$$

Debye-Hückel 近似と同様にべき級数展開を第一項で打ち

切って $Z_e=1$ とすれば, $\ln \Phi_d = -\frac{F}{RT} \cdot \psi_d$ の関係から,

$$\sinh \left(\frac{F}{2RT} \cdot Z_e \cdot \psi_d \right) \approx \frac{F}{2RT} \cdot \psi_d = -\frac{1}{2} \ln \Phi_d \quad (A.5)$$

これを式(A.3)に代入すれば,

$$\Phi_d^{1/2} - \Phi_d^{-1/2} \approx \ln \Phi_d \quad (A.6)$$

Fig.A.1 に示すように, $0.1 \leq \Phi_d \leq 10$ の範囲で, この近似式 (図中の破線) の誤差は 20%以下である.

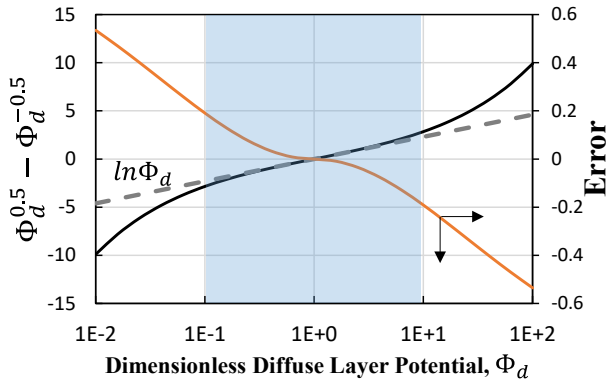


Fig.A.1 Function value of $(\Phi_d^{0.5} - \Phi_d^{-0.5})$ and the approximation by $\ln \Phi_d$

上式(A.6)を式(A.2)に代入すれば,

$$\ln \Lambda_d \approx \alpha \cdot \ln \Phi_d \quad (A.7)$$

ただし, $\alpha \equiv \frac{F}{RT} \cdot \frac{0.1174}{2G} \cdot \sqrt{C_e}$.

対数の性質 $\frac{\ln B}{\ln A} = \log_A B$ より $\Lambda_d = \Phi_d^\alpha$ であるので,

$$\Phi_d \cdot \Lambda_d = \Phi_d^{1+\alpha} \quad (A.8)$$

これを式(A.1)の右辺の項に代入し, 式(A.5)を使うと,

$$K_+^* \cdot \Phi_d^{1+\alpha} - K_-^* \cdot \frac{1 - \beta \cdot \ln \Phi_d}{1 + \beta \cdot \ln \Phi_d} \cdot \Phi_d^{1+\alpha} + \frac{\beta \cdot \ln \Phi_d}{1 + \beta \cdot \ln \Phi_d} = 0 \quad (A.9)$$

ただし, $\beta \equiv \frac{0.1174}{2F \cdot N_s} \cdot \sqrt{C_e}$.

ここで, 式(A.9)の解を繰り返し法で求める際の初期値を簡易に得るために, より解析的に単純な式に簡素化する.

まず, $1 \pm \beta \cdot \ln \Phi_d \approx 1$ のときは,

$$\Phi_d^{1+\alpha} \cdot [K_+^* \cdot \Phi_d^{1+\alpha} + \beta \cdot \ln \Phi_d] - K_-^* = 0 \quad (A.10)$$

さらに, $\beta \cdot \ln \Phi_d \ll K_+^* \cdot \Phi_d^{1+\alpha}$ であれば,

$$K_+^* \cdot (\Phi_d^{1+\alpha})^2 = K_-^* \quad (A.11)$$

となるので, これから, 最終的に次の簡易式 (本文中の式(24)) を得る.

$$\Phi_d = \exp \left[\frac{2.303(\log K_-^{\text{int}} - \log K_+^{\text{int}} + 2pH)}{2(1+\alpha)} \right] \quad (A.12)$$

β の上限は, $N_s \approx 0.965$ [C/m²], $C_e \leq 1$ [mol/L] (電解質濃度の考慮の上限) から,

$$\beta \equiv \frac{0.1174}{2F \cdot N_s} \cdot \sqrt{C_e} \leq 6.1 \times 10^{-2} \quad (A.13)$$

拡散層電位をゼータ電位程度 $\zeta \approx \psi_d$ とみなして $-50 < \psi_d < 0$ [mV] と考えれば,

$$\ln \Phi_d = -\frac{F}{R \cdot T} \cdot \psi_d < 1.95 \quad (A.14)$$

これより, $\beta \cdot \ln \Phi_d < 0.119$ なので $1 \pm \beta \cdot \ln \Phi_d \approx 1$ とみなすことができる.

式(A.11)の条件が成り立つか否かは α , Φ_d , K_+^* の3つの値に依存するので簡単には判断できないが, 本文中の **Fig.14** ~ **16** を描く際に非線形方程式(A.9)を解いて得た Φ_d と簡易式(A.12)から得た Φ_d の値を比較すると, **Fig.A.2** に示すように, 前者が後者よりも Φ_d を過大評価するものの両者が比例関係にあり, 簡易式(A.12)が初期情報を得るのに利用できると思われる.

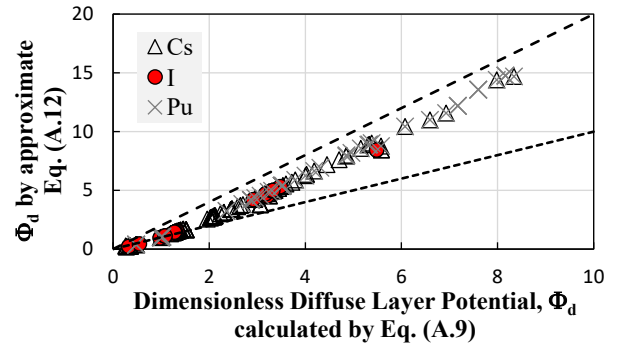


Fig.A.2 Comparison of the dimensionless diffuse layer potentials calculated by Eq.(A.12) and Eq.(A.9)