

核種の有機系コロイドへの収着挙動
および多孔質媒体中での有機系コロイドの
移行挙動に関する研究(II)

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

2003年3月

東京大学

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319 - 1184 茨城県那珂郡東海村村松4番49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184
Japan

©核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2003

2003 年 3 月

核種の有機系コロイドへの収着挙動
および多孔質媒体中での有機系コロイドの
移行挙動に関する研究(Ⅱ)

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

長崎晋也

要旨

腐植酸と金属との相互作用に関するモデルとして、Model V ならびに NICA-Donnan モデルについてレビューを行うとともに、金属と固相との相互作用モデルとしての CD-MISIC モデルのレビューを行った。Model V は、環境中の水、堆積物、土壌間の化学物質の平衡計算プログラムである。NICA-Donnan モデルは、腐植酸周辺の活量がバルクと異なることで、静電相互作用の寄与を取り込む必要を取り込むとともに、腐植酸の結合サイトの不均質性も考慮したモデルとなっている。これらのモデルの問題点にも言及するとともに、今後の発展についても検討を行った。

Aldrich 社の腐植酸を用いて、そのプロトンの解離特性ならびに Cu^{2+} との相互作用特性を、滴定実験などから測定した。そして、NICA-Donnan モデルに基づき、プロトンと Cu^{2+} の相互作用パラメータの評価を試みた。

コロイド粒子などメソスコピックレベルの輸送モデルとして期待される実数格子ガス法を用いて、十字に交差した流路 (Fracture Junctions) における流体の流れと輸送物質の混合度について解析を行い、流路出口における輸送物質の混合度と流体の Peclet 数との間を定性的、定量的に検討を行った。

また、湾曲管内を流れる層流中をコロイド粒子が移動する場合の、コロイドの質量の影響がコロイド流線にどのような影響を及ぼすのかを定性的に観察することで、実数格子ガス法へのコロイド粒子移行モデルの取り込みが適切に行うことができたかどうかを検討した。さらに、モデル中に取り込んだコロイド粒子自体が、ランダムウォークならびに拡散現象を反映したものとなっていることの検証を行った。

本報告書は、東京大学大学院が核燃料サイクル開発機構との委託研究契約により実施した研究成果に関するものである。

機構担当課室：東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分バリア性能研究グループ

東京大学

Sorption of Nuclides on Organic Colloids and their Migration through Porous Media (II)

(Document Prepared by Other Institute, Based on the Trust Contract)

Shinya Nagasaki

Abstract

Model V and NICA-Donnan model, which can describe the interaction of humic acids with metals, were reviewed and CD-MUSIC model, which is a typical surface complexation model of metals with solid surfaces, was also introduced. In Model V, the equilibrium of chemicals among water in environment, sediments and solids is considered. In NICA-Donnan model, the electrostatic interactions due to the difference in the activities between humic acids and bulk is included and the heterogeneity of binding sites in humic acids is also taken into account. In this report, the problems of these models was summarized and the future development was discussed.

In experimental part, the proton dissociation reaction and the interaction with Cu^{2+} were investigated, by titration experiments using Aldrich humic acids. Considering NICA-Donnan model, the interaction parameters of the proton dissociation reaction and the interaction with Cu^{2+} were evaluated.

In calculation part, the mixing characteristics of water flow in fracture junctions was discussed by Real-coded Lattice Gas model. The mixing ratio at the outlet of fracture junctions was analyzed qualitatively and quantitatively as a function of Peclet number.

Furthermore, the trajectory of colloid transport in the laminar flow at bending tube was calculated, and the effect of the mass of colloid was qualitatively studied. The random walk and diffusion phenomena of colloids were found to be successfully calculated by Real-coded Lattice Gas model developed in this work.

This work was performed by The University of Tokyo under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison: Barrier Performance Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works.

The University of Tokyo

目次

1	緒言	1
2	Model V	2
2.1	緒言	2
2.2	Model V の概略	2
2.3	プロトン結合サイト	3
2.4	錯形成反応による金属イオンの結合	4
2.5	拡散層への静電的蓄積による金属イオンの結合	5
2.6	滴定データのフィッティング	6
2.7	腐食物質 プロトン 金属イオン平衡系への適用例	8
2.8	環境中の金属イオンスペシエーションへの Model V の応用	9
2.9	Model VI における改良点	10
2.10	結言	10
	参考文献	11
3	不均質表面へのイオンの吸着現象のモデル化	23
3.1	緒言	23
3.2	不均質表面へのイオンの吸着(概要)	24
3.2.1	均質表面へのイオンの吸着	25
3.2.2	不均質表面への吸着	29
3.2.3	静電相互作用	33
	(1) 平板	35
	(2) 球	38
	(3) ゲル	39
3.3	不均質表面へのイオンの吸着(各論)	43
3.3.1	腐植物質へのイオンの吸着	43
	(1) NICA-Donnan モデル	46
	(2) Charge neutralization モデル	60
3.3.2	金属酸化物へのイオンの吸着(CD-MUSIC モデル)	62
	(1) 表面構造	64
	(2) 表面錯体モデル	66
	(3) 電荷分布	70
	(4) 既往のモデルとの比較	74
3.4	実験方法	75
3.4.1	はじめに	75
3.4.2	フミン酸の精製	75
3.4.3	酸塩基滴定	76
3.4.4	Cu ²⁺ 吸着実験	79
3.4.5	モデリング	81
3.5	実験結果と考察	82
3.5.1	PAHA の性質	82
3.5.2	PAHA へのプロトンの吸着	88
3.5.3	PAHA への銅イオンの吸着	95
	(1) NICA-Donnan モデル	95

(2) Charge neutralization モデル	102
(3) モデルの比較	106
3 . 6 結言	109
参考文献	109
4 実数格子ガス法による粒子の動態解析	122
4 . 1 緒言	122
4 . 1 . 1 実数格子ガス法	122
(1) 初期条件の設定	123
(2) 並進過程	124
(3) 衝突過程	124
(4) 各保存則	126
(5) モデル固有の物性値	126
(6) 境界条件	128
4 . 1 . 2 計算例	129
(1) 速度およびエネルギーの確率分布	129
(2) 恒温壁境界条件	130
(3) 平行平板間流れ	130
4 . 1 . 3 考察	131
4 . 2 溶質の混合モデル	143
4 . 2 . 1 不規則体系での流動と分散	143
4 . 2 . 2 複雑流路における溶質の分散	143
4 . 2 . 3 流路交差部におけるミキシング	144
4 . 2 . 4 考察	149
4 . 3 コロイド輸送モデル	159
4 . 3 . 1 RLG 粒子の限界	159
4 . 3 . 2 コロイド粒子	159
(1) 組成	160
(2) 移動の促進	160
(3) フィルトレーション	160
(4) ブロッキング	161
4 . 3 . 3 コロイド粒子のモデル化	161
(1) 初期設定	161
(2) 駆動方法	162
(3) 湾曲管による検証実験	162
(4) ブラウン運動の検証	163
4 . 3 . 4 コロイド粒子同士の衝突	165
(1) 計算の流れ	165
(2) 衝突処理	165
(3) 検証	165
4 . 4 結言	176
参考文献	177

目次

図 2.1	パラメータ P の分子量依存性	18
図 2.2	フミン酸, フルボ酸の pH と正味の電荷量の関係	18
図 2.3	フミン酸およびフルボ酸への金属結合の pK_{MHA} の関係	19
図 2.4	フミン酸, 乳酸, 酢酸への金属結合の pK_{MHA} の関係	19
図 2.5	フルボ酸に結合した金属の各サイト占有率	20
図 2.6	10 mg/L のフミン酸, フルボ酸への銅, カドミウムイオン (10^{-8} M) の 結合割合の計算結果	21
図 2.7	WHAM の概念図	22
図 2.8	WHAM-SCAMP の概念図	22
図 3.1	イオン透過ゲルとその周囲のポテンシャルの概念図	40
図 3.2	イオンが透過可能なゲル周囲の換算ポテンシャルプロファイル	42
図 3.3	Sips 分布の例	49
図 3.4	異なる m ($=0.25, 0.5, 1, 2$) における Langmuir-Freundlich 等温式	50
図 3.5	NICA 等温式	51
図 3.6	腐植物質に用いられる静電相互作用モデル	57
図 3.7	異なるイオン強度における Donnan モデルと ion permeable sphere モデルのポテンシャルプロファイルの比較	59
図 3.8	CD-MUSIC モデルの特徴	64
図 3.9	ゲータイトの結晶構造の概念図	66
図 3.10	Cd^{2+} の吸着構造 (corner linkage)	68
図 3.11	Cd^{2+} の吸着構造 (edge linkage)	69
図 3.12	110 面における Cd^{2+} イオンの吸着構造の概念図	69
図 3.13	金属 (水) 酸化物表面における電荷分布の概念図	71
図 3.14	対称的な電荷分布を仮定した場合の 6 配位金属 (水) 酸化物への Cd^{2+} の吸着の電荷分布の概念図	73
図 3.15	対称的な電荷分布を仮定した場合の 6 配位金属 (水) 酸化物への PO_4^{3-} の吸着の電荷分布の概念図	74
図 3.16	緩衝溶液およびブランク滴定による pH 電極の較正の比較	77
図 3.17	pH-STAT 実験の結果	79
図 3.18	Cu ISE の較正曲線の例	80
図 3.19	PAHA の(a) UV/Vis スペクトルと(b) 3 次元蛍光スペクトル	84
図 3.21	PAHA の FTIR スペクトル	85
図 3.21	PAHA の(a) 分子量分布と(b) GPC クロマトグラム	87
図 3.22	PAHA の固有粘度	88
図 3.23	PAHA のプロトンの吸着等温線	89
図 3.24	計算された Donnan ポテンシャル(a)と master curve (b)	91
図 3.25	計算された(a) Donnan 体積 (V_D) および(b) Donnan 半径 (r_D) と 流体半径 (a)	92
図 3.26	実験およびフィッティングによって得られた PAHA への プロトンの吸着等温線	93
図 3.27	CA 近似によって得られる固有親和定数分布	94
図 3.28	NICA 方程式および実験から得られた master curve と Sips 関数を用いて計算された固有親和定数分布	94
図 3.29	異なる条件における PAHA への Cu^{2+} の吸着実験の結果	96

図 3.32	異なる条件における PAHA への Cu^{2+} 吸着実験の NICA-Donnan モデルによるフィッティングの結果	97
図 3.31	吸着 Cu^{2+} の化学種分布	101
図 3.32	計算されたモル H^+/C^{2+} 交換比	101
図 3.33	モル H^+/C^{2+} 交換比の実験とモデルの比較	102
図 3.34	異なる pH における $F\text{-}[\text{Cu}^{2+}]$ プロット (0.1M KNO_3)	103
図 3.35	LC および $\log K$ の評価 (pH = 4)	105
図 3.36	LC および $\log K$ の評価 (pH = 6)	105
図 3.37	LC および $\log K$ の評価 (pH = 8)	105
図 3.38	Donnan ポテンシャル (ψ_D) より計算された Blzmann 因子の値	109
図 4.1	RLG 法の計算の流れ	132
図 4.2	整数位置を用いた場合の並進過程のアルゴリズム	133
図 4.3	衝突処理の概念図	134
図 4.4	衝突過程における操作	135
図 4.5	粒子数密度 - 動粘性係数 () 曲線	136
図 4.6	温度 T^* - 音速曲線 $C_s(T^*)$	136
図 4.7	様々な境界条件	137
図 4.8	恒温壁境界条件	138
図 4.9	速度の確率分布	139
図 4.10	エネルギーの確率分布	140
図 4.11	体系の平均温度の推移	141
図 4.12	体系の x 方向平均流速の推移	141
図 4.13	ポアズイコ流れ	142
図 4.14	移流と拡散	150
図 4.15	Fracture Junctions 計算体系	150
図 4.16	計算結果の例	151
図 4.17	恒温壁条件の処理	153
図 4.18	密度勾配計算に用いた体系	154
図 4.19	inlet1 - outlet3 間(左), inlet2 - outlet4 間(右)の圧力勾配	154
図 4.20	混合度とペクレ数	155
図 4.21	混合度 - ペクレ数プロットと既往の研究結果	156
図 4.22	ズレ交差検証モデル	157
図 4.23	交差のズレと混合度	158
図 4.24	コロイド粒子の計算の流れ	167
図 4.25	屈曲管と湾曲管の計算モデル	167
図 4.26	湾曲管における定常流れと流線	168
図 4.27	湾曲管における流線からの脱離	169
図 4.28	ブラウン運動検証モデル(左)と計算結果の例(右)	170
図 4.29	ランダムウォークの検証結果	171
図 4.30	コロイド半径 a と平均 2 乗距離 x^2	172
図 4.31	コロイド衝突モデルの計算の流れ	173
図 4.32	衝突時の位置と時間	174
図 4.33	衝突過程における速度変化	175
図 4.34	衝突則の有無による平均 2 乗距離の変化	175

表目次

表 2.1	Model V における金属イオンの結合サイト	14
表 2.2	フミン酸, フルボ酸の滴定データのフィッティング結果	15
表 2.3	腐植物質と金属イオンの pK_{MHA} と pK_{MHB}	16
表 3.1	表面錯体 (列) および電気二重層 (行) に基づく酸化物表面への イオン吸着モデルの分類	63
表 3.2	PAHA の元素組成(a)と未精製 Aldrich HA の含有無機不純物(b)	83
表 3.3	代表的腐植物質の平均的元素組成 (重量%)	84
表 3.4	主要な赤外吸収バンドの帰属	86
表 3.5	PAHA へのプロトンの吸着に対する NICA-Donnan パラメータ	90
表 3.6	最適化された NICA-Donnan パラメータ	100
表 3.7	Charge neutralization モデルによって得られた, Cu^{2+} の PAHA への 吸着における LC および $\log K$	107
表 4.1	粒子溜の粒子数密度の組合せ	153
表 4.2	粒子数密度の組合せ	155

1 緒言

難溶性の放射性核種は地下水化学条件下において真性コロイドを形成し、あるいは放射性核種は共存する地下水コロイドと結合することによって擬似コロイドを形成する。これらのコロイド粒子が形成されることによって、ハイドロダイナミック・クオマトグラヒ現象やゲル・パーミエーション現象、サイズ排斥現象などを通して、核種の移行が促進される可能性が指摘されている。このことは、高レベル放射性廃棄物地層処分の性能評価において、コロイドの存在を考慮していない現状の評価結果では、核種遅延量が過大評価されていることになる。したがって、性能評価結果の信頼性向上・不確実性低減のためには、コロイドの移行挙動を定量的に理解する必要がある。

東京大学では、動燃（現 核燃料サイクル開発機構）との委託研究の中で、コロイドと結合した核種の移行挙動結果に影響を及ぼす因子としては、(i)地下水中におけるコロイド濃度、(ii)核種とコロイドの相互作用、(iii)コロイドが地層に物理力によって補足されるフィルトレーション効果、であることを示した。

昨年度の委託研究において、放射性核種と有機系コロイド粒子であるフミン酸との相互作用を取り上げ、核種-フミン酸相互作用に及ぼすフミン酸官能基のマイクロ構造不均質性の影響を明らかにした。

また、コロイド粒子の移行現象のモデル化については、移流拡散理論をベースにいくつかのモデルが提唱されている。しかし、実際の移行挙動を十分に説明するには至っていない。本研究では、既存の移流拡散理論ではなく、メゾスコピックなサイズとしての粒子を取り扱うことのできる「実数格子ガス法 (RLG 法)」に着目し、その有効性を検討した。本年度の委託研究においては、フミン酸錯体モデルのレビューを行うとともに、フミン酸と金属イオンの錯体形成におよぼすフミン酸表面の不均質性の検討を行った。また、RLG 法による流れ場解析の妥当性の検証とコロイド移行モデルの実装を行った。

2 Model V

2. 1 緒言

Model V [1] は, Edward Tipping 教授をチーフとするイギリス, Center for Ecology & Hydrology の研究グループにより開発されたモデルであり, 環境中の水, 堆積物, 土壌間の化学物質の平衡計算プログラム, WHAM (Windermere Humic-Aqueous Model [2]) コードとして使用されている. Model V は, 腐植物質の pK 値がある分布を持つと仮定した Gaussian 分布モデルや NICA Donnan モデルと異なり, 腐植物質はいくつかの固有の pK 値をもつと仮定している点に特徴がある. また, 金属イオンが腐植物質の官能基と単座配位だけでなく, 2 座配位の形態で結合できるとすることも本モデルの特徴である. モデルの名称からも明らかのように, Tipping 教授らが改良を重ねたモデルの 5 番目のバージョンである. また, Windows 95/98/NT における使用が可能な WinHumicV として Dr. Jon Petter Gustafsson のホームページ (<http://www.lwr.kth.se/english/OurSoftWare/WinHumicV/>) より無償でダウンロードが可能である. 現在までのところ, Model VI [3]までが発表されているが, 平衡計算プログラム, WHAM には Model V が収録されていることから, 本章では一連のモデルのうち Model V について詳細に解説した後, Model VI における改良点について簡単に述べることにする.

2. 2 Model V の概略

腐植物質は, プロトンや金属が結合できる有限種類のサイトをもつサイズの均一な分子であると仮定する. 結合サイトは表面のみに存在するものとする. 腐植物質の各結合サイトへのプロトンや金属の結合しやすさは平衡指数によって表現する. 平衡指数は反応が, 腐植物質が電荷をもたないという仮想的な条件で反応がおこったとしたときの平衡指数である固有平衡定数 (intrinsic equilibrium constant) を静電的な効果を考慮した項で補正することにより表現したものであり, プロトンや金属イオンが腐植

物質の表面に結合することで腐植物質の電荷が変化し、プロトンや金属との結合エネルギーが変化することを記述することができる。また、腐植物質への金属イオンの結合量は、結合サイトにおけるプロトンとの交換反応をともなう錯形成反応による結合量と、腐植物質表面の拡散層へ金属イオンが静電的に蓄積された量の和とする。Model V では、各結合サイトへのプロトンの親和性と金属の親和性の間に相関があるという欠点がある。しかしこれは金属イオンの二座配位結合を可能にすることである程度解消される [4]。

2. 3 プロトン結合サイト

腐植物質の主要な結合サイトは、固有 pK 値が 7 以下のカルボキシル基と、固有 pK 値が 7 以上の弱酸基（たとえばフェノール性水酸基）である。pK 値が 7 以下の結合サイトをタイプ A の結合サイト、pK 値が 7 以上の結合サイトをタイプ B の結合サイトとする。タイプ A、タイプ B それぞれ 4 種類、計 8 種類の結合サイトを設定し、タイプ A、タイプ B の pK 値の中央値をそれぞれ pK_A 、 pK_B と定義する。タイプ A の pK 値は ΔpK_A 間隔で、タイプ B の pK 値は ΔpK_B 間隔で存在する。したがって 8 種類の結合サイトの pK 値は 4 つのパラメーター (pK_A 、 pK_B 、 ΔpK_A 、 ΔpK_B) を使って以下のように表現できる。

$$\begin{array}{ll}
 pK_1 = pK_A - \frac{pK_A}{2} & pK_6 = pK_B - \frac{pK_B}{6} \\
 pK_2 = pK_A - \frac{pK_A}{6} & pK_5 = pK_B - \frac{pK_B}{2} \\
 pK_3 = pK_A + \frac{pK_A}{6} & pK_7 = pK_B + \frac{pK_B}{6} \\
 pK_4 = pK_A + \frac{pK_A}{2} & pK_8 = pK_B + \frac{pK_B}{2}
 \end{array}$$

タイプ A の 4 つのサイト数, タイプ B の 4 つのサイト数はそれぞれ等しいと仮定する. タイプ A のサイトの総数, ($n_A \text{ eq g}^{-1}$)とし, 腐植物質中のカルボキシル基の総量に等しい. 様々な種類の腐植物質についての文献値 [5]より, タイプ B のサイト数は, タイプ A のサイト数の $1/2$ ($n_A/2$) であると仮定する.

2. 4 錯形成反応による金属イオンの結合

金属イオンは, プロトン結合サイトに単座配位, もしくは二座配位でプロトンとの交換反応により結合し, 金属-腐植物質錯体を形成する. 二座配位をとる場合の結合サイトの組み合わせとして, 実際には 21 種類が可能であるが, 計算コストを節約するため, (1, 2) (1, 4), (1, 6), (1, 8), (2, 3), (2, 5), (2, 7), (3, 4), (3, 6), (3, 8), (4, 5), (4, 7) の 12 種類に制限する. 単座配位をとる場合の金属とプロトンの交換反応は, 固有平衡定数で記述される. 二座配位の場合の固有平衡定数は, 単純に 2 つの結合サイトに単座配位で金属が結合する場合の固有平衡定数の積であるとする. タイプ A, タイプ B の結合サイトへの金属イオンの錯形成反応に係わる固有平衡定数は, K_{MHA} , K_{MHB} と書きあらわす. 二座配位サイトが出現する量は, 近接因子 (f_{pr}) により表現する. 近接因子は, すべての単座配位サイトのうち二座配位サイトを提供する単座配位サイトの割合と定義する. 二座配位をとるためには, 2 つの結合サイト間の距離が $0.3 \sim 0.45 \text{ nm}$ である必要があることを考慮し, f_{pr} として 0.4 が適切な値であると仮定される. 表 2.1 に結合サイトの種類, 量, 固有平衡定数をまとめた.

腐植物質の結合サイトと金属の結合しやすさは, 腐植物質の電荷にも依存する. そこで, 固有平衡定数に静電効果による補正を加え, 平衡指数 $K(Z)$ を定義する. 平衡指数 $K(Z)$ は, 固有平衡定数に静電項 ($\exp(2wZ)$) を乗じた指数である. ここで Z は腐植物質の正味の電荷量である. $Z=0$ のとき平衡指数は固有平衡定数と等しい. W は表面ポテンシャルと分子の大きさから Debye-Hückel/Gouy-Chapman 理論を用いて導くことができるが, Model V ではフィッティングにより見積もる. w とイオン強度 (I), Z を以下の経験式で関連付ける.

$$w = P \log_{10} I \exp(Q | Z |)$$

ここで、P,Q はフィッティングパラメーターとなるが、フルボ酸のような比較的小さな分子では、 $Q=0$ とおいて差し支えない。

金属イオン (l) の腐植物質への結合量は、質量保存則、総電荷保存則、腐植物質の官能基の金属イオンの固有平衡定数から求めることができる。ある金属 l によって結合サイト i が単座配位で結合した金属で占められる割合を $\theta_{\text{MON}}(i,l)$ とおくと

$$\theta_{\text{MON}}(i,l) = \frac{K_{\text{MH}}(i,l) \exp\{2w[1 - z(l)]Z\} f(i) a(l)/a_{\text{H}}}{1 + \sum_{i=1}^N K_{\text{MH}}(i,l) \exp\{2w[1 - z(l)]Z\} f(i) a(l)/a_{\text{H}}}$$

また、プロトン結合サイト, j, k からなる二座配位結合サイト i が金属 l によって占められる割合を $\theta_{\text{BID}}(i,l)$ とおくと

$$\theta_{\text{BID}}(i,l) = \frac{K_{\text{MH}}(j,l) K_{\text{MH}}(k,l) \exp\{2w[2 - z(l)]Z\} f(j) f(k) a_{\text{M}}(l)/a_{\text{H}}^2}{1 + \sum_{j=1}^N K_{\text{MH}}(j,l) K_{\text{MH}}(k,l) \exp\{2w[2 - z(l)]Z\} f(j) f(k) a_{\text{M}}(l)/a_{\text{H}}^2}$$

となる。したがって腐植物質 1 モルあたり錯体形成により結合した金属イオンのモル

$$\text{数は, } \nu_{\text{C}}(l) = \sum_{i=1}^8 n_{\text{MON}}(i) \theta_{\text{MON}}(i, l) + \sum_{i=1}^{12} n_{\text{BID}}(i) \theta_{\text{BID}}(i, l)$$

とあらわせる。

2. 5 拡散層への静電的蓄積による金属イオンの結合

腐植物質の電荷の影響により、対イオンが電気二重層の拡散層に蓄積される。腐植物質の分子近傍の体積を定義し、腐植物質の電荷は完全に対イオンにより中和されるものとする。拡散層における対イオンの濃度は、Donnan 式により

$$\frac{[\text{H}^+]_{\text{D}}}{[\text{H}^+]_{\text{S}}} = \left\{ \frac{[\text{M}^{z+}]_{\text{D}}}{[\text{M}^{z+}]_{\text{S}}} \right\}^{1/z} = R$$

と表現される。ここで添え字 D は、拡散層、S はバルク溶液をあらわす。拡散層の体積は、腐植物質分子の大きさと、拡散層の厚さから以下の式で計算できる。

$$V_{\text{D}} = \frac{10^3 N}{M} \frac{4\pi}{3} [(r + 1/\kappa)^3 - r^3]$$

ここで N はアボガドロ数, M は腐植物質分子の重量, κ は Debye-Huckel パラメーター, r は腐植物質分子の半径である. 拡散層中に存在する金属イオン種 l の腐植物質 1 グラムあたりのモル数は

$$\nu_D(l) = [M^{z+}]_D V_D$$

腐植物質と結合している金属イオン l の全量は錯形成反応による結合量と静電的蓄積による結合量をあわせて

$$\nu(l) = \nu_c(l) + \nu_D(l)$$

で与えられる.

2. 6 滴定データのフィッティング

Model V では, n_A , pK_A , pK_B , ΔpK_A , ΔpK_B , P , Q の 7 つのフィッティングパラメーターにより腐植物質の官能基からのプロトンの解離反応を表現する. 金属イオンとの結合を表現するために, さらに各金属についての pK_{MHA} , pK_{MHB} がフィッティングパラメーターとなる.

まず, 金属イオンが存在しない場合, すなわち腐植物質の酸塩基滴定曲線のフィッティングをおこなうことで, 各結合サイトの pK 値を求める. 総電荷保存則より

$$T_B + [H^+] - [OH^-] + ZT_{HS} = 0$$

ここで T_B は滴定実験で添加したアルカリの濃度 (mol L^{-1}), T_{HS} は腐植物質の濃度 (g L^{-1}) である. $[]$ は濃度 (mol L^{-1}) をあらわす. 腐植物質の総電荷である Z は, 各結合基の解離量によりあらわされる. たとえばタイプ i の官能基では, 解離している官能基の割合 (f_i) は

$$f_i = \frac{1}{1 + K_H(i) \exp(2wZ)/a_H}$$

したがってタイプ i の官能基の解離由来の電荷は, $f_i (n_A/4)$ モルである.

すべての結合サイトのプロトン解離に由来する電荷を足し合わせたものが Z に等しい.

$$Z = (f_1 + f_2 + f_3 + f_4) (n_A/4) + (f_5 + f_6 + f_7 + f_8) (n_A/8)$$

以上の式を用いて任意の滴定データポイントについて、pH を計算する。T_B, T_{HS}, I については実験値を入力し、適当な n_A, pK_A, pK_B, ΔpK_A, ΔpK_B, P, Q の7つのフィッティングパラメーターを入力する。そして $\sum [\log_e(\text{pH}_{\text{meas}} - 3) - \log_e(\text{pH}_{\text{calc}} - 3)]^2$ が最小になるよう、滴定曲線のフィッティングをおこなう。

金属イオンは錯形成反応と静電的作用の2種類の反応により腐植物質と結合する。Model V では腐植物質の正味の電荷量を最適化計算により求める。なぜなら腐植物質の正味の電荷量は、金属イオンの結合量に依存するとともに、金属イオンの結合量も正味の電荷量により決まるものであるからだ。腐植物質の正味の電荷量 (Z) は、単座配位由来の電荷 (Z_{MON}) と二座配位由来の電荷 (Z_{BID}) の和であり、次式により計算できる。

$$Z_{\text{MON}}(i) = n_{\text{MON}}(i) \left\{ -1 + \left[\sum_{l=1}^N \text{MON}(i, l) z(l) \right] + f(i) \left[1 - \sum_{l=1}^N \text{MON}(i, l) \right] \right\}$$

$$Z_{\text{BID}}(i) = n_{\text{BID}}(i) \left\{ -2 + \left[\sum_{l=1}^N \text{BID}(i, l) z(l) \right] + \{2f(j)f(k) + f(j)[1 - f(k)] + f(k)[1 - f(j)]\} \left[1 - \sum_{l=1}^N \text{BID}(i, l) \right] \right\}$$

$$Z = \sum_{i=1}^8 Z_{\text{MON}}(i) + \sum_{i=1}^{12} Z_{\text{BID}}(i)$$

腐植物質の正味の電荷量と拡散層中に蓄積されたイオンの総電荷量は等しいので

$$Z = - \sum_{D=1}^t V_D [M^{z+}]_D$$

の関係がある。ある pH, イオン強度における金属イオンの腐植物質への総結合量の実測データがある場合は、腐植物質の正味の電荷量の実測値と計算値の差が最小になるよう最適化計算をおこなえばよい。金属イオンの結合量が明らかになっていない場合は、溶液中のフリーの金属イオン濃度が質量保存則、総電荷量保存則を満たすという条件式をさらに加え、最適化計算をおこなう。

2. 7 腐植物質-プロトン-金属イオン平衡系への適用例

表 2.2 に Tipping and Hurley [6] によるフルボ酸滴定データおよび Tipping [7] によるフミン酸滴定データのフィッティング結果の平均値を示す。表 2.2 より、フルボ酸に比べフミン酸のほうがプロトン結合サイトの総数が少ないこと、タイプ A の結合サイトがより弱い酸であること、タイプ B の結合サイトがより強い酸であることがわかる。また、フミン酸では各結合サイトの pK 間の差がフルボ酸にくらべて狭い。また、静電効果をあらわすパラメーターである P の値は、フミン酸とフルボ酸で大きく異なる。この値はフミン酸のほうが大きいことから、フミン酸ではイオンを静電的にひきつける力がフルボ酸に比べて強いと考えられる。この経験的パラメーター P の値は、腐植物質の分子量にも依存する (図 2.1)。また、腐植物質 1g あたりの正味の電荷量はフミン酸にくらべてフルボ酸で大きい (図 2.2)。

表 2.3 に Model V により計算されたフミン酸、フルボ酸と各種金属イオンとの pK_{MHA} , pK_{MHB} の値を示した。尚、文献カラムの括弧内はフィッティングに用いたデータソースの文献である。

また、 pK_{MHA} と pK_{MHB} の間に以下のような関係があることが見出された。

$$pK_{MHB} = 3 pK_{MHA} - 3 \quad (\text{フミン酸})$$

$$pK_{MHB} = 1.38 pK_{MHA} + 2.57 \quad (\text{フルボ酸})$$

この関係式を使うことで、フィッティングパラメーターの数をひとつ減らすことも可能である。表 3 で pK_{MHB} が空欄となっている部分は、上記の関係式を用いることで pK_{MHA} のみをフィッティングパラメーターとした場合のデータである。フィッティングにより得られた pK_{MHA} の値から、腐植物質と金属イオンの結合の強さの順は、 $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Mn^{2+} < Cd^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} \sim Zn^{2+} < Pb^{2+} < Cu^{2+} < VO^{2+}$ であることがわかる。同様にランタノイド、アクチノイド元素では、 $Pa^{4+} = U^{4+} = Pu^{4+} < Np^{4+} < Th^{4+} < Eu^{3+} = Am^{3+} < NpO_2^{2+} < PuO_2^{2+} < UO_2^{2+} < Pu^{3+} < Np^{3+} < Bk^{3+} = Cf^{3+} < U^{3+} < NpO^{2+} = Cm^{3+} < PuO_2^+ < UO_2^+$ であることが Model V を用いて計算されている [8]。フミン酸とフルボ酸の金属イオンとの結合のしやすさには相関があり、フ

ミン酸に結合しやすい金属はフルボ酸にも結合しやすい傾向がある(図 2.3). 乳酸や酢酸のような低分子有機酸と金属イオンの結合しやすさとフルボ酸と金属イオンの結合しやすさにも相関がある(図 2.4). Model V というひとつの尺度で金属イオンと腐植物質の結合を記述することで, このように系統的に金属イオンの結合を比較することも可能となる.

Model V では, 金属イオンが 12 種類の定まった結合サイトに, 21 通りの方法で結合すると仮定している. 金属イオンがどのような条件でどのサイトに結合しやすいかを比較することが可能である. 溶液中の金属イオン濃度が低いときには二座配位結合が優先する. 金属イオン濃度が上昇するにつれて単座配位結合サイトの占有率があがる(図 2.5).

図 2.6 に腐植物質との親和性の高い銅イオンと, 親和性が中程度であるカドミウムイオンのフミン酸, フルボ酸への結合割合と pH の関係を Model V により計算した結果を示す. 銅イオンは特に pH5 から 8 の範囲ではフルボ酸よりもフミン酸に結合しやすい. これは主としてフミン酸のタイプ B の結合サイトが金属イオンへの親和性が比較的高いということに関連していると考えられる. 一方カドミウムイオンはフミン酸よりもフルボ酸と結合しやすい傾向にある. また, 銅イオンもカドミウムイオンも溶液のイオン強度が低いほど, 腐植物質と結合しやすい. これはイオン強度が低い場合のほうが溶液中の競合イオン濃度が少ないことに起因する. イオン強度への依存性は, 銅イオンよりもカドミウムイオンで顕著であることが示されており, ここからも銅イオンがカドミウムイオンよりも腐植物質への親和性が高いことを読み取ることができる.

2. 8 環境中の金属イオンスペシエーションへの Model V の応用

Model V は WHAM [2]に組み込まれ, 環境中の溶存金属イオンのスペシエーション計算に使われる. WHAM は腐植物質と金属イオンの結合のほかに粘土鉱物表面への陽イオン交換反応, アルミニウム, 鉄水和酸化物の沈殿反応, 無機イオンの溶液中で

のスペシエーション,フルボ酸の吸脱着反応を表現できるモデルである(図 2.7, [9]). WHAM を用いて, 酸性土壌中からのアルミニウムの溶出量の予測[9, 10], 河川中の金属イオンのスペシエーション[11]がおこなわれ, 環境中の金属イオンのスペシエーションへの腐植物質の重要性が示されている. また Lofts and Tipping [12]は, 溶存態の化学物質だけでなく, 粒子状, コロイド状で存在する化学物質の存在量とスペシエーションをより精度よくおこなうために, Model V, 酸化物表面への特異的吸着を表現するための表面錯体モデル, 粘土鉱物表面へのイオン交換反応を記述するための静電モデルを組み合わせた SCAMP(Surface Chemistry Assemblage Model for Particles)を開発した. そして溶存物質のスペシエーションを中心とする WHAM と SCAMP をあわせて河川環境中における金属イオンの固液分布を予測するにいたっている(図 2.8 [13]).

2. 9 Model VI における改良点

Model VI [3] における主な改良点は, 三座配位を可能とした点, および多座配位結合では結合が安定化することを考慮できる ΔLK_2 というフィッティングパラメーターを導入した点にある. たとえば i, j, k という三つの結合サイトを用いて金属イオンが三座配位結合する場合の結合指数は次のように表される.

$$\log K(i, j, k) = \log K(i) + \log K(j) + \log K(k) + y \Delta LK_2$$

このことによりある金属イオンに特異的に強い結合力を示すサイトを表現することが可能となった. Model VI を用いて, フルボ酸へのユウロピウムの結合[14], フミン酸, フルボ酸への鉄, アルミニウムイオンの結合[15], 銅イオン共存下における泥炭由来フミン酸へのアメリカシウムの結合[16], 淡水中溶存有機物への銅イオンの結合[17]などが精度よく予測されている.

2. 10 結言

Model V は, いかにか少ないフィッティングパラメーターで腐植物質と金属イオンの

結合を記述するかを目的に開発されたモデルであり、腐植物質－金属イオン間の詳細な化学反応メカニズムを議論できるようにはデザインされていない。二座配位結合サイトにおける平衡指数が、単座配位結合サイトにおける平衡指数の単なる積であるとしていることからキレート化作用により金属－腐植物質の結合が安定化することを記述できていないことや、P、Qのようにその物理的意味があいまいなパラメーターが使用されている欠点もある。また、タイプ A の結合サイトの 50%がタイプ B の結合サイトであるなど、大胆すぎると言わざるを得ない仮定を含んだモデルでもある。Christensen et al. [4] は、起源の異なる様々な種類のフルボ酸の滴定データを、Model V と NICA-Donann モデルでフィッティングし、両モデルの比較を行っている。Model V と NICA-Donnan モデルは数学的表現においては大きく異なっているが、ベースとする物理現象は非常に似通っているモデルでもある。フルボ酸とプロトンの結合に関しては、両モデルとも同様の平衡定数が得られる。一方カドミウムとフルボ酸の結合に関しては Model V の方がより現実的なフィット結果を得ることができている [4]。Model V は現在のところ、腐植物質と金属イオンの結合を表現する目的では、シンプルかつ現実的な使いやすモデルの代表格であるといえるだろう。

参考文献

- [1] E. Tipping, and M.A. Hurley, "A unifying model of cation binding by humic substances." *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, p3627-3641(1992).
- [2] Tipping E "WHAM - A chemical-equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site electrostatic model of ion-binding by humic substances." *Computers Geosci.*, 20 (6), p.973-1023 (1994).
- [3] E Tipping "Humic ion-binding model VI: An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances" *Aqua. Geochem.*, 4, p.3-48 (1998).
- [4] Christensen et al. "Proton binding by groundwater fulvic acids of different age, origins,

- and structure modeled with the Model V and NICA-Donnan Model “ Environ. Sci. Technol., 32, p. 3346-3355 (1998).
- [5] E.M.Thurman “Organic Geochemistry of Natural Waters” Nijhoff/Junk, (1985).
- [6] E. Tipping, M.A. Hurley “A model of solid-solution interactions in acid organic soils, based on the complexation properties of humic substances.” J. Soil Sci., 39, p.505-519 (1988).
- [7] E. Tipping, “Modeling ion binding by humic acids.” Colloids Surfaces. A, 73, p.117-131 (1993).
- [8] E Tipping “Modeling the binding of europium and the actinides by humic substances.” Radiochim. Acta., 62, p.141-152 (1993).
- [9] E. Tipping et al. “Modeling the solid-solution distribution of protons, aluminum, base cations and humic substances in acid soils.” Eur. J. Soil Sci., 46, p.77-94 (1995).
- [10] P.A.W. Van Hees et al. “Aluminum speciation in forest soil solution – modeling the contribution of low molecular weight organic acids.” Sci. Total Environ., 278, p.215-229 (2001).
- [11] E. Tipping et al. “Modeling the chemical speciation of trace metals in the surface waters of the Humber system.” Sci. Total Environ., 210/211, p.63-77 (1998).
- [12] S. Lofts, E. Tipping “An assemblage model for cation binding by natural particulate matter.” Geochim. Cosmochim. Acta., 62, p.2609-2625 (1998).
- [13] S. Lofts, E. Tipping “Solid-solution metal partitioning in the Humber rivers: application of WHAM and SCAMP.” Sci. Total Environ., 251/252, p.381-399 (2000).
- [14] JR. Lead et al. “Europium binding by fulvic acids”. Anal. Chim. Acta, 369, p.171-180 (1998).
- [15] E. Tipping et al. “Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation” Geochim. Cosmochim., Acta 66 (18), p.3211-3224 (2002).

- [16] A.J. Peters et al “Americium binding to humic acid.” *Environ. Sci. Technol.*, 35, p.3495-3500 (2001).
- [17] S.E. Bryan et al. “Comparison of measured and modeled copper binding by natural organic matter in freshwaters.” *Comp. Biochem. Phyc.*, 133, p.37-49 (2002).
- [18] JR. Lead et al. “A comparative study of proton and alkaline earth metal binding by humic substances.” *Anal. Chim. Acta*, 294, p.319-327 (1994).
- [19] J. Hamilton-Taylor et al. “Laboratory measurements and modeling of metal-humic interaction under estuarine conditions.” *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 66, p.403-415. (2002).

表 2.1 Model V における金属イオンの結合サイト

サイトの名称	量	固有平衡定数
MON1	$(1-f_{pr})n_A/4$	K_{MHA}/K_1
MON2	$(1-f_{pr})n_A/4$	K_{MHA}/K_2
MON3	$(1-f_{pr})n_A/4$	K_{MHA}/K_3
MON4	$(1-f_{pr})n_A/4$	K_{MHA}/K_4
MON5	$(1-f_{pr})n_A/8$	K_{MHA}/K_5
MON6	$(1-f_{pr})n_A/8$	K_{MHA}/K_6
MON7	$(1-f_{pr})n_A/8$	K_{MHA}/K_7
MON8	$(1-f_{pr})n_A/8$	K_{MHA}/K_8
BID1,2	$f_{pr}n_A/16$	$(K_{MHA}K_{MHB})/(K_1K_2)$
BID1,4	$f_{pr}n_A/16$	$(K_{MHA}K_{MHB})/(K_1K_4)$
BID1,6	$f_{pr}n_A/16$	$(K_{MHA}K_{MHB})/(K_1K_6)$
BID1,8	$f_{pr}n_A/16$	$(K_{MHA}K_{MHB})/(K_1K_8)$
BID2,3	$f_{pr}n_A/16$	$(K_{MHA}K_{MHB})/(K_2K_3)$
BID2,5	$f_{pr}n_A/16$	$(K_{MHA}K_{MHB})/(K_2K_5)$
BID2,7	$f_{pr}n_A/16$	$(K_{MHA}K_{MHB})/(K_2K_7)$
BID3,4	$f_{pr}n_A/16$	$(K_{MHA}K_{MHB})/(K_3K_4)$
BID3,6	$f_{pr}n_A/16$	$(K_{MHA}K_{MHB})/(K_3K_6)$
BID3,8	$f_{pr}n_A/16$	$(K_{MHA}K_{MHB})/(K_3K_8)$
BID4,5	$f_{pr}n_A/16$	$(K_{MHA}K_{MHB})/(K_4K_5)$
BID4,7	$f_{pr}n_A/16$	$(K_{MHA}K_{MHB})/(K_4K_7)$

*MON 単座配位サイト BID 二座配位サイト

表 2.2 フミン酸, フルボ酸の滴定データのフィッティング結果

	フミン酸	フルボ酸
$10^{-3}n_A$	3.3	4.7
pK_A	4.0	3.3
pK_B	8.6	9.6
ΔpK_A	1.8	3.3
ΔpK_B	3.4	5.5
-P	370	103

表 2.3 腐植物質と金属イオンの pK_{MHA} と pK_{MHB} (1/2)

金属の種類	腐植物質の種類	pK_{MHA}	pK_{MHB}	文献
Ca	フミン酸 (泥炭由来)	3.31		[18]
	フミン酸 (水由来)	3.18		[18]
	フルボ酸 (水由来)	1.98		[18]
	フミン酸	3.3	5.9	[7]
	フルボ酸	2.05	12.34	[6]
	フミン酸	2.9	6.6	[7]
	フミン酸 (泥炭由来)	3.2		[1]
Mg	フミン酸 (泥炭由来)	3.21		[18]
	フミン酸 (水由来)	3.23		[18]
	フルボ酸 (水由来)	2.07		[18]
	フミン酸	3.2	6.9	[7]
	フミン酸 (泥炭由来)	3.3		[1]
Ba	フミン酸	3.2	8.4	[7]
Al	フミン酸	1.3		[7]
	フミン酸+フルボ酸	1.7	0.2	[7]
	フミン酸	3.7	-0.3	[7]
Cr(III)	フミン酸	2.8		[7]
Mn	フミン酸	4.0		[7]
	フミン酸	2.9	5.3	[7]
Fe(III)	フミン酸	0.4		[7]
	フミン酸	0.1	2.5	[7]
Fe(II)	フミン酸	3.4	3.0	[7]

表 2.3 腐植物質と金属イオンの pK_{MHA} と pK_{MHB} (2/2)

Co	フミン酸	3.8		[7]
	フミン酸	3.1	4.1	[7]
	フミン酸 (泥炭由来)	2.7		[1]
Ni	フミン酸	3.1		[7]
	フミン酸	3.1	3.8	[7]
Cu	フミン酸	1.2		[7]
	フミン酸 (泥炭由来)	0.3	3.8	[7]
	フミン酸 (土壌由来)	1.9	2.0	[7]
	フミン酸	2.5	1.9	[7]
	フルボ酸	0.63	3.75	[6]
	フミン酸 (泥炭由来)	1.5		[1]
Zn	フミン酸	3.0		[7]
	フミン酸	3.7	2.7	[7]
	腐植物質 (水由来)	1.32	3.06	[6]
Cd	フミン酸	2.7		[7]
	フミン酸 (土壌由来)	2.5	4.8	[7]
	フルボ酸	1.52	5.57	[6]
Hg(II)	フミン酸	0.2		[7]
Pb	フミン酸	1.2		[7]
	フミン酸	1.7	2.8	[7]
	フミン酸	1.8	2.9	[7]
	フルボ酸	0.81	3.04	[6]
VO	フルボ酸	0.30	3.05	[6]

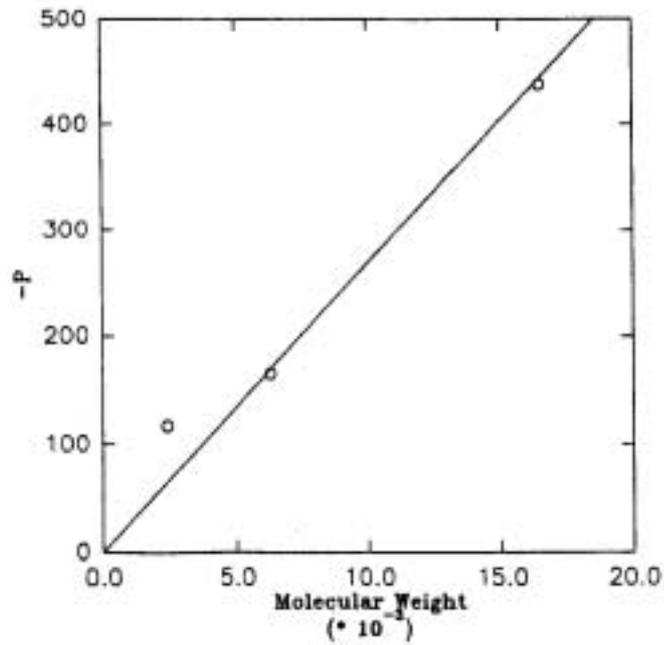


図 2.1 パラメータ P の分子量依存性. Lead et al. [18]の Fig.3 より.

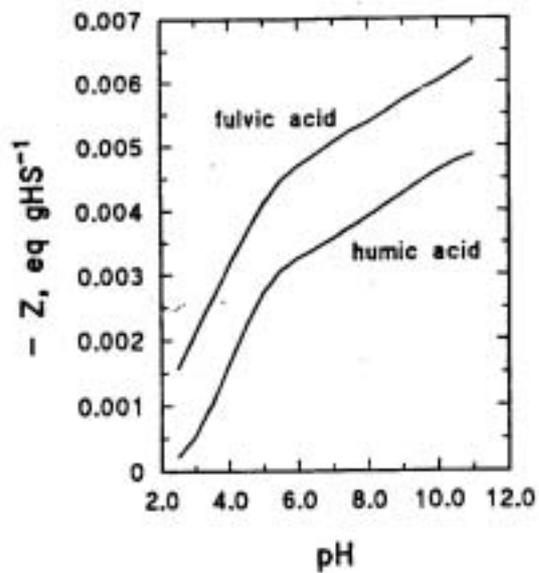


図 2.2 フミン酸, フルボ酸の pH と正味の電荷量の関係 (特異吸着イオンが存在しない場合). Tipping [7]の Fig.2 より.

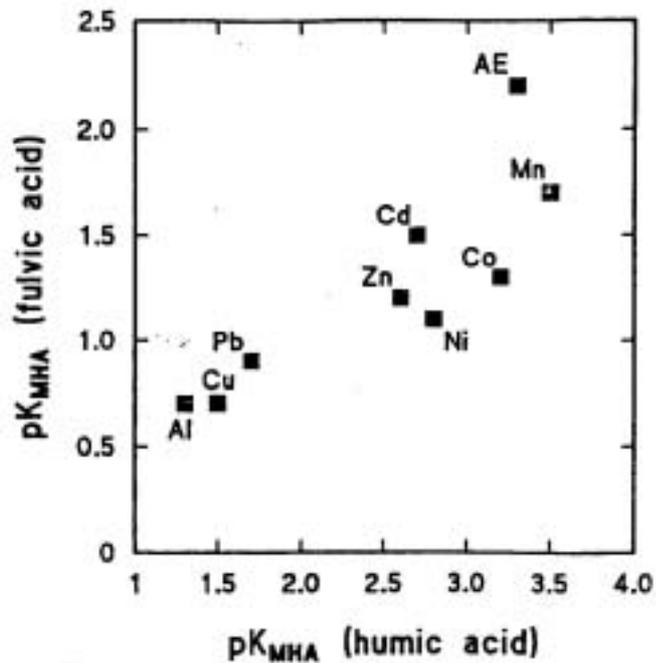


図 2.3 フミン酸およびフルボ酸への金属結合の pK_{MHA} の関係. AE はアルカリ土類金属を示す (Tipping [7]の Fig.7 より).

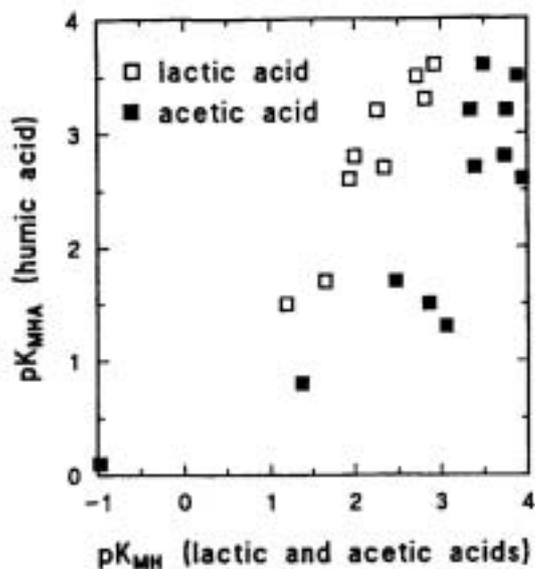


図 2.4 フミン酸, 乳酸, 酢酸への金属結合の pK_{MHA} の関係 (Tipping [7]の Fig.9 より).

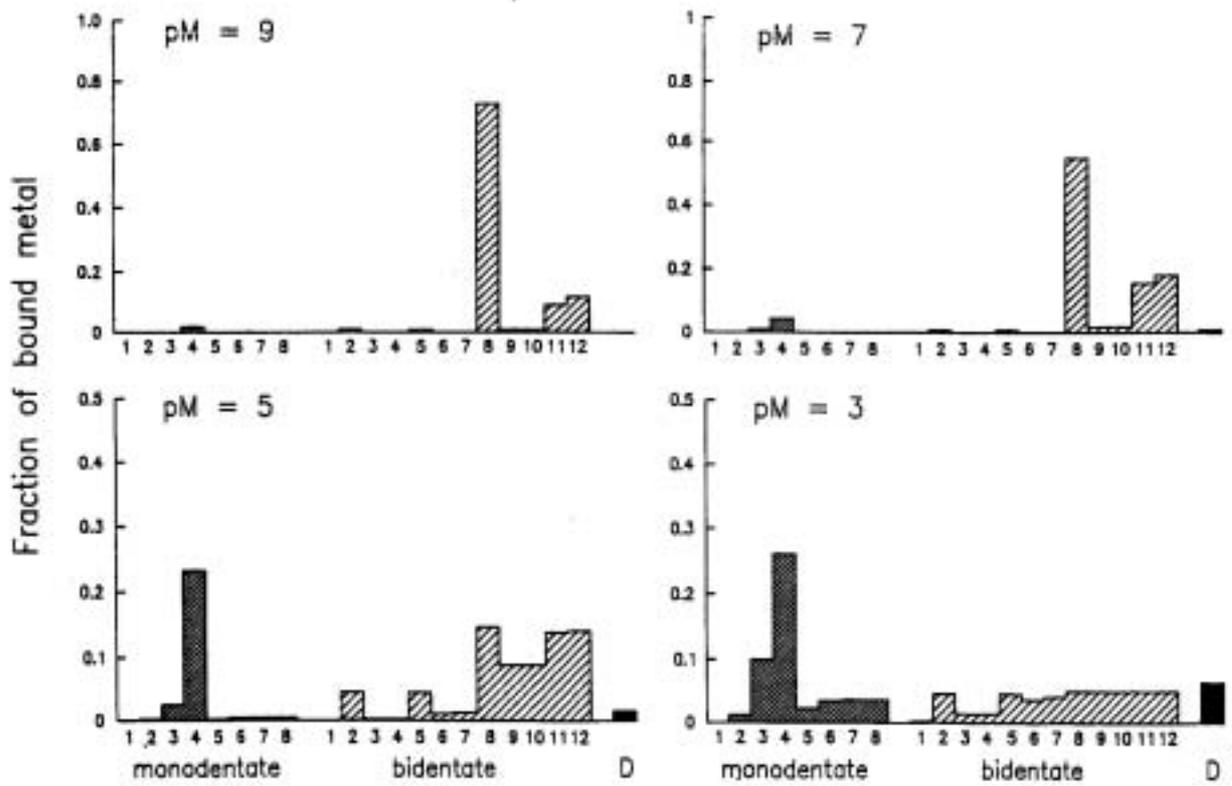


図 2.5 フルボ酸に結合した金属の各サイト占有率.
 (D は拡散層, Tipping and Hurley [6]の Fig.10 より)

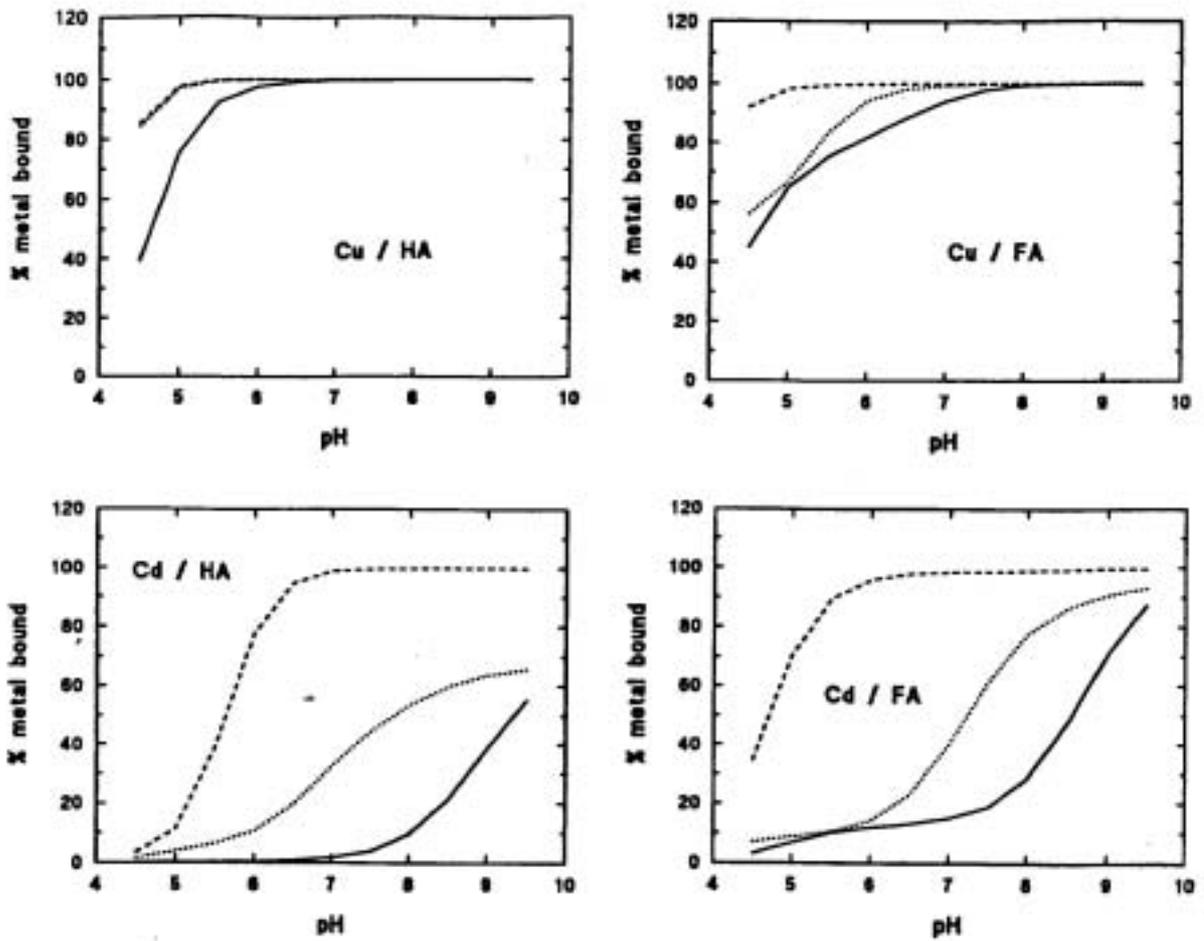


図 2.6 10 mg/L のフミン酸，フルボ酸への銅，カドミウムイオン (10^{-8} M) の結合割合の計算結果. 実線 $I=1$ M, 破線 $I=0.003$ M [AE (アルカリ土類金属)] = 0 M, 点線 $I=0.003$ M [AE] = 0.001 M (Tipping [7]のより).

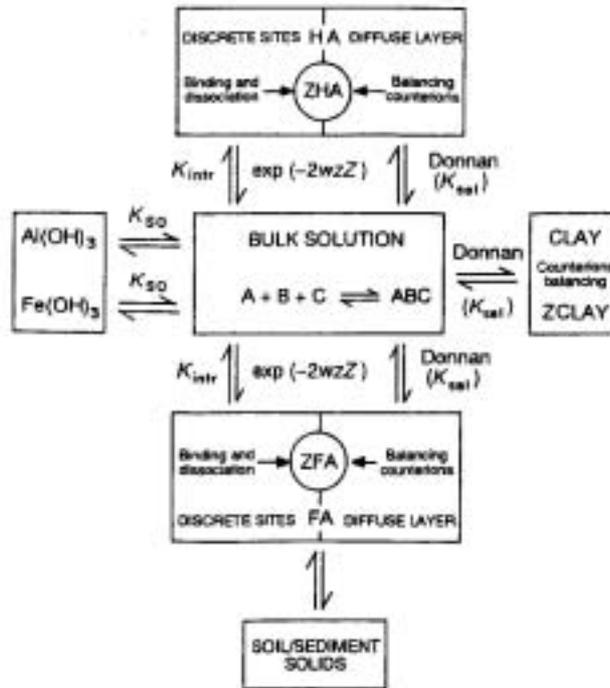


図 2.7 WHAM の概念図

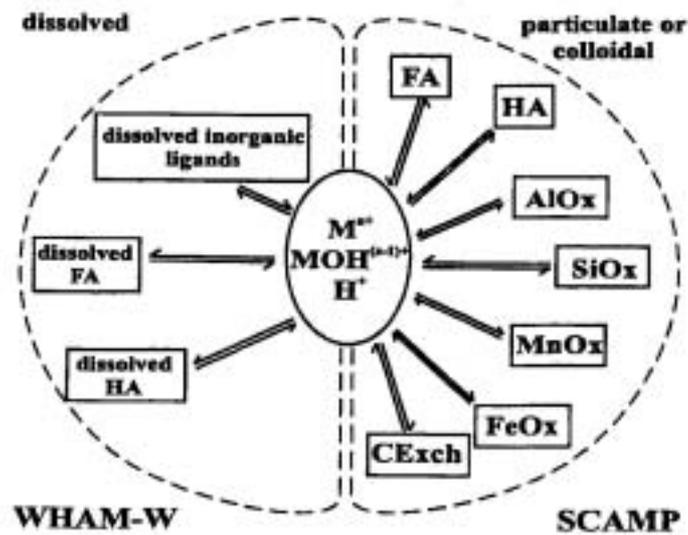


図 2.8 WHAM-SCAMP の概念図

3 不均質表面へのイオンの吸着現象のモデル化

3. 1 緒言

環境中に存在する多様なコロイド（天然有機物、金属（水）酸化物、粘土微粒子）へのイオンの吸着は、関連する多くの化学種の活量，すなわち，反応性を決定する重要なプロセスである．これらのコロイドは非常に大きな比表面積を有しており，その表面には，活性な官能基が多様に分布している．例えば，ゲータイト (α -FeOOH) やヘマタイト (α -Fe₂O₃) に代表される結晶性の鉄（水）酸化物は，直径 10 ~ 80nm，比表面積 $10^1 \sim 10^2 \text{ m}^2/\text{g}$ を有し[1]，表面の水酸基は周囲の化学的環境（pH，イオン強度）やイオンの吸着に応じた帯電挙動を示す．また，フミン酸（humic acid）やフルボ酸（fulvic acid）に代表される天然有機物は， $10^3 \sim 10^5 \text{ g/mol}$ の分子量を有しており，その比表面積は $10^3 \sim 10^4 \text{ m}^2/\text{g}$ にも達する[2]．これらの天然有機物は，カルボキシル基（-COOH）やフェノール基（-OH）からなる官能基を持ち，その量は 5 ~ 10 meq/g と，人工のイオン交換樹脂に匹敵する陽イオン交換容量を示す．さらに，これらのコロイド粒子は，サイズ分布あるいは分子量，官能基分布，形状の点で，本質的に不均質であり，イオンの吸着挙動は潜在的に複雑なものとなる[3]．また，環境中では，これらの微粒子は同時に存在しており，それらの間の相互作用によって，不均質なフロックや凝集体が生じる．特に，金属（水）酸化物の表面は，しばしば天然有機物に覆われており，酸化物自身が正に帯電しているにも関わらず，負のゼータ電位を示すことが知られている[4]．

吸着イオンに関しては，コロイド表面の帯電挙動への影響の与え方に応じて，以下の3つのイオンに分けることができる[5, 6]：(i) 電位決定イオン，(ii) 特異吸着イオン，(iii) 無作用な（indifferent）イオン．通常的环境コロイドでは，プロトンが電位決定イオンであり，その表面電荷は pH に大きく依存する．また，特異吸着イオンは表面官能基と化学的あるいは静電的に結合し，表面電荷を大きく変える．一方，indifferent ion はイオン強度を通して，コロイド粒子周辺の電気二重層の厚さを決定す

る。これらのイオンは表面の帯電挙動を支配し、コロイド粒子近傍のポテンシャルの分布を変えることから、結果として、相互に影響を及ぼすことになる。さらに、環境中には、様々なプロトンや特異イオンが同時に存在し、それらのイオンの吸着は競合的なものとなる。また、金属イオンと溶存配位子の間の錯体形成反応のような溶液中での多様な化学反応はイオンの化学種分布を決定し、イオンの吸着に大きな影響を与えることとなる[3]。

本章では、コロイド粒子の不近質性、特に、官能基分布の不均質性に着目し、コロイド表面へのイオンの競合的な吸着のモデリングの検討を行う[7]。

3. 2 不均質表面へのイオンの吸着（概論）

不均質表面へのイオンの吸着は、以下の2つの点から、特徴的なものとなる。まず、第一点目として、吸着イオンに対する異なる親和性を持つ複数の官能基の存在に起因する官能基分布の不近質性が挙げられる。ここで、官能基分布の不均質性とは、吸着の自由エネルギー変化 (ΔG_{ads}) に対する静電相互作用の寄与 (ΔG_{el}) を除いた後の、表面固有の化学的自由エネルギー変化 (ΔG_{chem}) に対応するもので、静電相互作用による見かけの不均質性とは別に取り扱うこととする。このような不均質性をもたらす原因としては、官能基が結合している表面の構造上の違いや異種の官能基の存在、さらには、他の解離した官能基によって生じる電場によるプロトンの脱離の阻害などが挙げられる。例えば、電子供与型の官能基はプロトンに対する親和性を増加させ、逆に、電子親和型の官能基は減少させる。また、このような表面官能基分布の不均質性は、吸着量の増加に伴う官能基-イオン間の親和性の減少を引き起こす。つまり、表面被覆率の低い領域では、親和性の高いサイトが支配的であるのに対して、被覆率の高い領域では、親和性の低いサイトが吸着挙動を決定することとなる。

第二点目としては、静電相互作用の寄与が挙げられる。粒子表面の電荷は、一定の pH においては、特異吸着イオンの吸着と、それに伴うプロトンの取り込みおよび放出の結果として決まる。つまり、カチオンの吸着は表面近傍からのプロトンの放出を

促し、アニオンの吸着はプロトンの取り込みを伴う。このようなプロトンの協奏的な吸着・脱離は特異吸着イオンの吸着を減少させることになる。また、イオンの特異吸着の増加に伴う表面電荷の変化は、さらなる同種のイオンの吸着が起こり難い方向に作用する。

このような静電相互作用と化学的な不均質性の寄与は、イオンの吸着に同時に作用し、相互に関係していることから、静電相互作用による見かけ上の不均質性と本質的な（化学的な）不均質性の分離を困難なものとする。しかしながら、本章で述べるような、静電相互作用と官能基の不均質性の寄与を明示的に取り入れたモデルを利用することで、このような分離が可能となり、広範囲の条件におけるイオンの吸着挙動の統一解析を行うことができると期待される[7]。本節では、このような不均質表面へのイオンの吸着モデル構築の導入として、まず、均質表面へのイオンの吸着の定式化を行い、その後、自然な形で不均質表面の場合に拡張を行う。そして、最後に、静電相互作用の扱い方について簡単に述べる。

3. 2. 1 均質表面へのイオンの吸着

ここでは、金属（水）酸化物表面あるいは天然有機物中に存在する均質な（あるイオンに対する吸着エネルギーの等しい）サイト， S ，と溶液中のイオンとの間の錯体形成を考える。特に、環境中に存在する大部分のコロイド粒子に対して、プロトンが電位決定イオンであることから、まず、均質表面へのプロトンの吸着について考え、その後、その他の特異吸着イオンの吸着の定式化を行う。

仮想的な均質表面へのプロトンの吸着は、以下の式で表すことができる。



ここで、 S^- 、 SH は表面化学種である。この反応の平衡は、静電相互作用以外のサイト間の相互作用が無視できる場合、表面化学種のサイト密度 $[S^-]$ 、 $[SH]$ およびバルクにおけるプロトンの活量 a_H ，そして、サイト近傍における電位 ψ_s ，を用いて、

$$\frac{[\text{SH}]}{[\text{S}^-]a_{\text{H}}} = K_{\text{H}}^{\text{int}} \exp\left(\frac{-z_{\text{H}}F\psi_{\text{s}}}{RT}\right) \quad (2)$$

と表すことができる。ここで、 $K_{\text{H}}^{\text{int}}$ はプロトンの固有親和定数であり、 z_{H} はプロトンの電荷、 F , R , T は、それぞれ、ファラデー定数、気体定数、絶対温度である。さらに、Healy と White[8]は、簡便さのために、バルクでのプロトンの濃度、 $[\text{H}^+]$ 、を用いて、式(2)を次のような形で使用することを提案している。

$$K_{\text{H}}^{\text{int}} = \frac{[\text{SH}]}{[\text{S}^-][\text{H}^+]\gamma_{\text{H}}} \quad (3)$$

ここで、 γ_{H} は複合的な活量係数であり、バルクにおけるプロトンの活量係数、 $\gamma_{\text{H}}^{\text{b}}$ と以下の関係にある。

$$\gamma_{\text{H}} = \gamma_{\text{H}}^{\text{b}} \exp\left(\frac{-F\psi_{\text{s}}}{RT}\right) \quad (4)$$

式(3)において、 $[\text{H}^+]\gamma_{\text{H}}$ の項は、表面上の帯電したサイトの近傍でのプロトンの活量と考えることができ、したがって、質量作用則を満たしている。ここで、表面のプロトン化の程度を次のように定義する。

$$\theta_{\text{H}} = \frac{[\text{SH}]}{[\text{S}^-] + [\text{SH}]} \quad (5)$$

式(3)および(5)から、

$$\theta_{\text{H}} = \frac{K_{\text{H}}^{\text{int}}[\text{H}^+]\gamma_{\text{H}}}{1 + K_{\text{H}}^{\text{int}}[\text{H}^+]\gamma_{\text{H}}} \quad (6)$$

と変形することができ、さらに、サイト近傍でのプロトンの活量、 $[\text{H}_s^+] = [\text{H}^+]\gamma_{\text{H}}$ を用いることで、次のような Langmuir 型の吸着等温式の形にまとめることができる。

$$\theta_{\text{H}} = \frac{K_{\text{H}}^{\text{int}}[\text{H}_s^+]}{1 + K_{\text{H}}^{\text{int}}[\text{H}_s^+]} \quad (7)$$

また、式(6), (7)は、しばしば、活量係数やサイト近傍のポテンシャルを明示的に扱わずに、見かけの親和定数、 $K_{\text{H}}^{\text{app}}$ を用いて表される。

$$K_{\text{H}}^{\text{app}} = K_{\text{H}}^{\text{int}}\gamma_{\text{H}}^{\text{b}} \exp\left(\frac{-F\psi_{\text{s}}}{RT}\right) \quad (8)$$

$$\theta_{\text{H}} = \frac{K_{\text{H}}^{\text{app}}[\text{H}^+]}{1 + K_{\text{H}}^{\text{app}}[\text{H}^+]} \quad (9)$$

式(9)を用いる利点は、 θ_{H} や $[\text{H}^+]$ という量が、実験によって直接評価できる量であると

いう点にあるが、一方、欠点としては、 K_H^{app} は定数ではなく、表面近傍のポテンシャルや活量係数を通して、pH やイオン強度に依存した量となる。特に、ポテンシャルの寄与の点では、ある一定のイオン強度において、コロイド粒子近傍のポテンシャルは、サイトが完全に解離している場合に、最も高くなり、プロトンの吸着量の増加に伴って、次第に減少する。このようなポテンシャルの減少は、 γ_H および K_H^{app} の減少をもたらすことから、均質表面における静電相互作用による親和性の減少を見かけの（非化学的な）不均質性の結果と考えることも可能である。

次に、特異吸着イオンの均質表面への吸着について考える。金属イオン、 M^{z+} 、と表面サイト、 S^- 、との表面錯体形成は、以下のように表すことができる。



この式の平衡は、プロトンの場合と同様に、金属イオンの固有親和定数、 K_M^{int} 、を用いて、

$$K_M^{int} = \frac{[SM^{(z-1)+}]}{[S^-][M^{z+}]\gamma_M} \quad (11)$$

と表すことができる。ここで、 $[M^{z+}]$ はバルクにおける金属イオンの濃度、 γ_M は金属イオンに対する複合的な活量係数であり、バルクでの活量係数、 γ_M^b 、と以下の関係にある。

$$\gamma_M = \gamma_M^b \exp\left(\frac{-zF\psi_s}{RT}\right) \quad (12)$$

金属イオンの吸着（式(10)）は、環境中に普遍的に存在するプロトンの吸着反応との競合過程であることから、金属イオンによるサイトの被覆率は次のように表すことができる。

$$\theta_M = \frac{[SM^{(z-1)+}]}{[S^-] + [SH] + [SM^{(z-1)+}]} \quad (13)$$

さらに、式(3)、(11)、(13)およびサイトの質量作用則から、

$$\theta_M = \frac{K_M^{int}[M^{z+}]\gamma_M}{1 + K_H^{int}[H^+]\gamma_H + K_M^{int}[M^{z+}]\gamma_M} \quad (14)$$

となる. 式(14)はサイト近傍での金属イオンおよびプロトンの活量, $[M_S^{z+}] = [M^{z+}] \gamma_M$, $[H_S^+]$ を用いることで, 次のような multisite-Langmuir 型の吸着等温線の形で表すことができる.

$$\theta_M = \frac{K_M^{\text{int}} [M_S^{z+}]}{1 + K_H^{\text{int}} [H_S^+] + K_M^{\text{int}} [M_S^{z+}]} \quad (15)$$

ここで, プロトンによるサイトの被覆率は, 式(7)ではなく,

$$\theta_H = \frac{K_H^{\text{int}} [H_S^+]}{1 + K_H^{\text{int}} [H_S^+] + K_M^{\text{int}} [M_S^{z+}]} \quad (16)$$

と表されることに注意したい. さらに, 1種類以上の金属イオンが競合的に吸着する場合, 式(15)は次のように拡張できる.

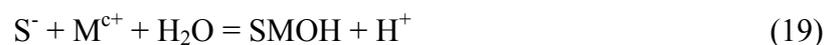
$$\theta_i = \frac{K_i^{\text{int}} [M_{S,i}^{z_i+}]}{1 + \sum_i K_i^{\text{int}} [M_{S,i}^{z_i+}]} \quad (17)$$

ここで, K_i^{int} , $[M_{S,i}^{z_i+}]$ は, それぞれ, 電荷 z_i の金属イオン i (プロトンを含む) の固有親和定数および表面近傍での活量である.

これらの吸着式は最も単純な場合の表面錯体形成に対応しており, 実際には, 様々な表面化学種の形成が考えられる. 例えば, 2座配位錯体の場合は,



となり, 加水分解性生物が表面錯体を形成する場合は,



となる. このような, 複数の表面化学種の形成は, 金属イオンの吸着実験の結果の解析を複雑にする. したがって, 分光実験の結果などから, 起こりうる表面化学種を決定できる場合を除いて, 通常, いくつかの単純な表面化学種が仮定されることが多い.

プロトンの場合と同様に, 金属イオンとサイト間の親和性は, 被覆率 θ_M の増加とともに減少する. さらに, 式(14), (15)から明かなように, 金属イオンの吸着は, ポテンシャルの寄与およびプロトンの直接的な競合の効果によって, pH に大きく依存することが分かる.

金属イオンの吸着を扱う別の方法としては、Kinnburgh[9]が提案してのように吸着を金属イオン/プロトンの交換反応として扱う方法が挙げられる。



従って、表面サイトの被覆率 θ_M は、

$$\theta_M = \frac{[SM^{z+}]}{[S(H^+)_p][M^{z+}]} \quad (21)$$

と定義され、さらに、 K_{HM} をイオン/プロトンの交換定数とした場合、

$$\theta_M = \frac{K_{HM}[M^{z+}]/[H^+]^p}{1 + K_{HM}[M^{z+}]/[H^+]^p} \quad (22)$$

と書くことができる。このような交換反応を用いる利点は、静電相互作用の寄与を明示的に考える必要がないことであるが、交換比を表すパラメータ p は、一般に $p = z$ ではなく、吸着に伴う表面の帯電状態の変化に依存し、結果として、 θ_M は静電相互作用の寄与を間接的に反映し、 K_{HM} は定数ではなくなる。

3. 2. 2 不均質表面への吸着

環境中に存在するコロイド粒子表面の化学的な固有不均質性は、異なる種類の活性なサイトの存在による。ある活性なサイトの挙動が他の種類のサイトとの相互作用によって影響を受ける場合、これらのサイトが表面にどのように配置されているかが問題となる。このような異なる種類のサイトが全表面にわたってランダムに配置されている場合（“ランダムな不均質性”）、サイト間の相互作用が1つの平均的な相互作用の項で記述できる。一方、これらのサイトがグループごと離れて存在している場合（“パッチ状の不均質性”）、相互作用を各パッチに対して考える必要がある[10]。例えば、金属（水）酸化物は化学組成の異なる複数の結晶面を有しており、このようなパッチ状の不均質性の取り扱いが適していると言える。また、同様のことが、化学的に性質の異なる粒子が同時に存在する場合にも当てはめることができる。パッチ自体は均質、不均質の両方の場合があるが、多くの場合、パッチ毎に、平均的な相互作用の

項が仮定される。しかしながら、このような不均質性の区別は明確でなく、周囲の化学的環境に依存する。静電相互作用の場合、相互作用の寄与が到達できる範囲はイオン強度によって決まるため、低いイオン強度においてはランダムな不均質性とみなすことが可能であり、一方、高いイオン強度では、粒子はパッチ状の不均質性を示すことになる。さらに、粒子表面の不均質性を特有の親和性を持った明確に性質の異なる複数のサイトを用いて現すことが可能な場合、このような不均質性は離散的な不均質性となる。しかし、サイトの親和性が緩やかに変化しているような場合、連続的な親和性の分布を用いる必要があると言える。

不均質表面の最も単純な近似は、擬似的な均質表面として扱うことであり、プロトンやその他のイオンに対する親和定数は熱力学的な意味の無い平均的なものとなる。しかし、より広範囲の実験条件に合う吸着モデルを構築するためには、表面の不均質性を明示的に扱う必要がある。少数の離散的なサイトから成る不均質表面の場合、イオン i の全サイトに対する相対的な吸着量（被覆率） $\theta_{i,t}$ は、各サイトの被覆率の重み付の和となる。例えば、プロトンの場合、

$$\theta_{H,t} = \sum_j f_j \theta_{H,j} (K_{H,j}, [H^+], \gamma_H^*) \quad (23)$$

ここで、 f_j はサイト j の全サイトに対する割合であり、 $\theta_{H,j}$ はサイト j のプロトン化の割合、 γ_H^* は、不均質表面におけるプロトンの複合的な活量係数である（式(4)）。特に、 $\theta_{H,j}$ はしばしばローカルな吸着等温式と呼ばれる。式(23)は、本質的にプロトンの不均質表面への吸着を、 f_j によって表されるサイトの不均質性と等しい親和性を有するある一群のサイトに対する吸着挙動という、2つの異なる寄与に分けることに対応している。競合する他のイオンが存在しない場合、 $\theta_{i,H}$ は式(6)において、 γ_H を γ_H^* で置き換えた形で表され、 γ_H^* は不均質性の種類に依存した値をとる。パッチ状の不均質性に対しては、静電相互作用はパッチ毎に作用することから、 $\gamma_H^* = \gamma_{H,H}$ となり、一方、ランダムな不均質性の場合、静電相互作用はコロイド粒子全体に作用するため、 $\gamma_H^* = \gamma_{H,H}$ となる。そして、サイトのプロトンによる被覆率はそのサイトの親和性およ

び pH だけでなく、 γ_{H}^* を通して、他種のサイトの存在に強く依存するようになる。つまり、他のグループのサイトのプロトンに対する親和定数が小さい場合、それらのグループはパッチの負上の電荷に大きく寄与し、従って、親和性の高いサイトの解離を妨げるように作用する。

さらに、あるパッチがランダムもしくは規則的な不均質性を有する場合、パッチは不均質表面として扱われ、吸着量はそのパッチに対する静電相互作用の項を γ_{H}^* として、式(23)によって表される。そして、表面全体に対する吸着量は、式(23)を再び用い、異なる相（パッチ）からの全ての寄与の和をとることで得ることができる。このような場合、表面の性質に関する広範囲にわたる情報が必要となる。Hiemstra と van Riemsdijk[11, 12]は、金属（水）酸化物に対するイオンの吸着挙動を予測するために、このような方法を用いている。また、腐植物質のような天然有機物は、サイズ、形状、組成の異なる有機コロイドの混合物であり、パッチ状の不均質性として扱うことが可能である。この場合、混合物は等しい物理化学的性質を有する粒子（パッチ）に分けられる。しかしながら、腐植物質の場合、このようなパッチ状の取り扱いのために必要な情報を得ることができるとは限らないことから、一般的に、混合物全体を代表するような平均的な性質（平均的な不均質性、構造、分子量、静電相互作用）を有する“等価”な不均質粒子として扱われることが多い。

さらに、不均質粒子上に連続的な親和定数の分布を持つサイトが存在すると仮定できる場合、式(23)の和を積分によって置き換えることができ、プロトンの吸着を以下の式によって表すことができる。

$$\theta_{\text{H,t}} = \int_{\Delta\text{H}} \theta_{\text{H,L}}(K_{\text{H}}^{\text{int}}, [\text{H}_s^+]) f(\log K_{\text{H}}^{\text{int}}) d \log K_{\text{H}}^{\text{int}} \quad (24)$$

ここで、 ΔH はプロトンの固有親和定数の範囲であり、 $\theta_{\text{H,L}}(K_{\text{H}}^{\text{int}}, [\text{H}_s^+])$ はローカルな等温式であり、式(6)において、 $\gamma_{\text{H}} = \gamma_{\text{H}}^*$ と置くことで得られる。また、 $f(\log K_{\text{H}}^{\text{int}})$ は固有親和定数の分布関数である。

金属イオン（特異吸着イオン）の不均質表面への吸着も、プロトンの場合と同様に

扱うことが可能である. 最も単純な取り扱い, 静電相互作用を明示的に取り扱わず, 金属イオンに対する独立した (プロトンとは異なる) 吸着サイトを仮定することである[13-15]. この場合, 吸着量を表す積分式は,

$$\theta_{M,t} = \int_{\Delta M} \theta_{M,L} (K_M^{\text{app}}, [M^{z+}], \gamma_M^b) f(\log K_M^{\text{app}}) d \log K_M^{\text{app}} \quad (25)$$

となる. ここで, ΔM は金属イオンに対する見かけの親和定数の範囲であり, $\theta_{M,L} (K_M^{\text{app}}, [M^{z+}], \gamma_M^b)$ はローカルな等温式, そして, $f(\log K_M^{\text{app}})$ は見かけの親和定数の分布関数である. このような扱いは, 金属イオンの不均質表面への吸着において, 非常によく用いられるが, 3. 2. 1 で述べたように, 見かけの親和定数を表面に固有のサイトに関係付けることは困難であり, 得られるパラメータは実験条件に依存する “条件付き” のものとなる.

さらに, 複雑な扱いとしては, コロイド粒子のサイズや形状などに関する分布を上で述べた等価な不均質粒子に置き換え, その上で, 静電相互作用の寄与を明示的に扱う方法である. この場合, 金属イオンの吸着は, プロトンの場合 (式(24)) と同様に,

$$\theta_{M,t} = \int_{\Delta M} \theta_{M,L} (K_M^{\text{int}}, [M_s^{z+}]) f(\log K_M^{\text{int}}) d \log K_M^{\text{int}} \quad (26)$$

という形で表すことができる. さらに, 金属イオンがプロトンと同一のサイトに競合的に吸着する場合, プロトンと金属イオンの親和定数の分布の両方に対して, 二重に積分を行う必要があり, 全体的な吸着式は次のようになる.

$$\theta_{M,t} = \int_{\Delta M} \int_{\Delta H} \theta_{L,M} (K_H^{\text{int}}, K_M^{\text{int}}, [H_s^+], [M_s^{z+}]) f(\log K_H^{\text{int}}, \log K_M^{\text{int}}) d \log K_H^{\text{int}} d \log K_M^{\text{int}} \quad (27)$$

プロトンに対しても, $\theta_{M,t}$, $\theta_{M,L}$ をそれぞれ $\theta_{H,t}$, $\theta_{H,L}$ で置き換えた, 同様の形の式が成り立つ. ここで, 式(27)中のローカルな吸着等温式としては, 式(16)が用いられる.

さらに一般的な場合として, 複数の競合に吸着するイオン (プロトンを含む) が存在する場合, イオン i の相対的な吸着量は,

$$\theta_{i,t} = \int \cdots \int \theta_{L,i} (K_1^{\text{int}}, \cdots, K_i^{\text{int}}, \cdots, [M_{s,1}^{z_1+}], \cdots, [M_{s,i}^{z_i+}], \cdots) f(\log K_1^{\text{int}}, \cdots, \log K_i^{\text{int}}, \cdots) \times d \log K_1^{\text{int}} \cdots d \log K_i^{\text{int}} \cdots \quad (28)$$

と書くことができる．式(27), (28)において, ローカルな吸着等温式および親和定数の分布が予め分かっている場合, $\theta_{i,t}$ を計算することが可能であるが, 一般に, 少数の分布関数を除いて, 解析的に積分を行うことはできない．また, ほとんどの場合において, 先見的に親和定数の分布を知ることは不可能であることから, 実験から得られた $\theta_{i,t}$ から, ローカルな吸着等温線を何らかの形に仮定することで, 逆に, 親和定数の分布を評価することが行われる[16, 17]．そして, 得られた親和定数の分布を積分可能な複数の解析関数で置き換えることで, 解析的な不均質表面への吸着等温線を再構築する試みが行われている (3. 3. 1 (1) 参照)．

式(28)で用いられている分布関数は, サイトが各化学種 i に対して, 異なる分布を有している場合に対応し, $f(\log K_1^{\text{int}}, \dots, \log K_i^{\text{int}}, \dots)$ は多次元の分布関数となり, 積分は複雑なものになる．これは, “site matching” と呼ばれる, 異なる化学種 (イオン) に対するサイトの分布関数をどのように関係付けるかという問題に帰着する．通常, 便宜的に, 個々の親和定数分布が完全な相関 (full correlation) を有している, つまり, 分布が同じ形状を持ち, 親和定数の軸に沿って平行移動した関係にあることが仮定され, 積分が行われる．このような場合, 式(28)は以下のように変形できる．

$$\theta_{i,t} = \int \cdots \int \theta_{L,i} (K_1^{\text{int}}, \dots, K_i^{\text{int}}, \dots, [M_{s,1}^{z_1+}], \dots, [M_{s,i}^{z_i+}], \dots) f(\log K^{\text{int}}) \times d \log K_1^{\text{int}} \cdots d \log K_i^{\text{int}} \cdots \quad (29)$$

3. 2. 3 静電相互作用

環境中に存在する可変電荷を有する粒子は, 電位決定イオンであるプロトンや特異吸着イオンの吸着/脱離反応によって, 電荷を獲得する．しかし, 実験によって得られる吸着等温線は, 静電相互作用による見かけの不均質性とサイトの不均質性の両方を反映したものであり, 不均質表面へのイオンの吸着を幅広い実験条件下でモデル化するためには, これらの寄与を別々に考慮する必要がある．例えば, フミン酸のような天然有機物の場合, 何らかの静電相互作用モデルを用いて粒子周辺のポテンシャル

を決定することで、式(4)の γ_H を計算することが可能であり、こうして得られた pHs (表面あるいはサイト近傍の pH) の関数として異なるイオン強度における吸着等温線をプロットすることで、すべての等温線がひとつの曲線に重なり、静電相互作用の寄与が除外された master curve を得ることができる[18, 19]. また、金属(水)酸化物へのイオンの吸着を考える際にも、表面近傍でのポテンシャルの分布を考慮する必要がある。

粒子近傍(あるいは内部)のポテンシャル ($\psi(r)$) は、次の Poisson 方程式によって記述される。

$$\nabla^2 \psi(r) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (30)$$

ここで、 $\rho(r)$ は電荷密度、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_r は比誘電率であり、純水では 78.54 である。水溶液中において、このように帯電した粒子は裸で存在しているわけではなく、周囲のポテンシャルに応じて、様々なイオンが分布している。つまり、表面と反対符号のイオン(対イオン)は濃縮され、同符号のイオン(副イオン)は排除されることになる。また、これらのイオンは、熱運動によって濃度勾配に従って、拡散していく傾向があり、従って、粒子周辺には静電相互作用と拡散の平衡によって決定されるイオンの層(拡散電気二重層)が形成される。このようなイオンの分布は Boltzmann 分布をとっていると考えられることから、粒子近傍のポテンシャル $\psi(r)$ の点におけるイオン i の濃度(数密度, $1/m^3$) n_i は、

$$n_i = n_i^b \exp\left(\frac{-z_i e \psi(r)}{kT}\right) \quad (31)$$

となる。ここで、 n_i^b はバルクでのイオンの数密度、 z_i はイオンの電荷(符号を含む)、 e は素電荷、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。また、 n_i および n_i^b は、アボガドロ定数 N_A を用いて、モル濃度 (mol/l) と $c = 1000n/N_A$ の関係にあることに注意したい。式(31)から、粒子周辺でのイオンの分布による電荷密度は、 $\rho = \sum z_i n_i e$ で与えられ、さらに、式(30)より、Poisson-Boltzmann 方程式が得られる。

$$\nabla^2\psi(r) = -\frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \sum_i n_i^b z_i e \exp\left(\frac{-z_i e\psi(r)}{kT}\right) \quad (32)$$

式(32)を解くためには、適当な境界条件が必要であり、そのためには、粒子の形状、大きさに関する情報が必要となる。また、任意の形状に対して、式(32)は非線形方程式であり、一般に解析解を得ることはできない。以下、環境中の粒子の形状として用いられることが多く、(1) 平板、(2) 球、(3) ゲルに関して、解析解あるいは近似解の導出を行う（例えば、参考文献 5,6, 20 を参照。）。

(1) 平板

式(32)において、静電エネルギーが熱運動のエネルギーに比べて小さい場合 ($|z_i e\psi| < kT$)、指数部分を展開することが可能であり、3次以上の項を無視すると、

$$\nabla^2\psi = -\frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \left(\sum_i z_i e n_i^b - \sum_i \frac{z_i^2 e^2 n_i^b \psi}{kT} \right) \quad (33)$$

となる。第一項は、バルクにおける電気的中性条件からゼロとなり、従って、式(33)は、

$$\nabla^2\psi = \frac{\sum_i z_i^2 e^2 n_i^b}{\varepsilon_0\varepsilon_r kT} \psi = \kappa^2 \psi \quad (34)$$

の形に線形化ができる。ここで、

$$\kappa = \left(\frac{\sum_i z_i^2 e^2 n_i^b}{\varepsilon_0\varepsilon_r kT} \right)^{1/2} \quad (35)$$

は、Debye-Hückel パラメータであり、 $1/\kappa$ はポテンシャルが e 分の 1 に減衰する距離に対応し、Debye 長と呼ばれ、二重層の厚さを測る尺度となる。25 度の水溶液では、イオン強度 $I (= \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2)$ およびファラデー定数 $F (= eN_A)$ 、ガス定数 $R (= kN_A)$ を用いて、

$$\begin{aligned} \kappa &= \left(\frac{2000F^2}{\varepsilon_0\varepsilon_r RT} \right)^{1/2} \sqrt{I} \quad (\text{m}^{-1}) \\ &= 3.288\sqrt{I} \quad (\text{nm}^{-1}) \end{aligned} \quad (36)$$

と表すことができ、 10^{-3}M の 1:1 電解質溶液では $1/\kappa=9.6\text{nm}$ 、 10^{-1}M では 1nm 程度である。

式(34)は Debye-Hückel 近似として知られ、その解は、平板からの距離を x とし、電気二重層の開始点を $x=d$ とすると、

$$\psi = \psi_d \exp[-\kappa(x-d)] \quad (37)$$

となる。ここで、 ψ_d は電気二重層の開始点におけるポテンシャルである。ここで、拡散電気二重層中に存在する総電荷面密度 (σ_d) を考える。

$$\sigma_d = \int_d^{\infty} \rho(x) dx \quad (38)$$

式(30)より、

$$\sigma_d = -\int_d^{\infty} \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{d^2 \psi}{dx^2} dx = \varepsilon_0 \varepsilon_r \left[\frac{d\psi}{dx} \right]_d^{\infty} \quad (39)$$

となる。さらに、 $(d\psi/dx)_{x \rightarrow \infty} = 0$ から、

$$\sigma_d = \varepsilon_0 \varepsilon_r \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=d} \quad (40)$$

が得られる。ここで、式(34)を用いることで、 ψ_d と σ_d の関係を以下のように求めることができる。

$$\sigma_d = -\varepsilon_0 \varepsilon_r \kappa \psi_d \quad (41)$$

ここで、 $K_d = -\sigma_d/\psi_d = \varepsilon_0 \varepsilon_r \kappa$ は電気二重層の積分静電容量と呼ばれ、ポテンシャルが十分低い場合、表面が、電荷 $+\sigma_d$ 、 $-\sigma_d$ を持ち、 $1/\kappa$ だけ離れた 2 枚の平板から成るコンデンサーと同じように振舞うことを示している。また、式(38)~(41)で得られる σ_d は、平板表面と電気二重層の開始面の間に電荷の層が存在しない場合、電気的中性条件から、表面の電荷密度 σ_0 と $\sigma_d + \sigma_0 = 0$ の関係にあることに注意したい。

上で述べた Debye-Hückel 近似はポテンシャルの低い場合（においてのみ成り立つ近似解であるが、環境中に存在する粒子表面のポテンシャルは $10^{-1} \sim 10^0\text{V}$ のオーダーであり、 $e\psi \approx 1.6 \times 10^{-19}\text{J}$ 、あるいは室温において $40kT$ 程度である。このような場合、

式(32)をそのままの形で解く必要がある。平板の形状においては、厳密解が得られることが知られており、以下、その導出を行う。議論を簡単にするため、 $z:z$ の対称電解質溶液 ($z_i = z_+ = -z_- = z$) についてのみ考えることとする。 $\sinh x = (e^x - e^{-x})/2$ の関係から、式(32)は

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2n^0ze}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \sinh \frac{ze\psi}{kT} \quad (42)$$

と変形できる。上式は、両辺に $2(d\psi/dx)$ を掛けることで積分でき、

$$2 \frac{d\psi}{dx} \frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{4n^0ze}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \sinh \frac{ze\psi}{kT} \frac{d\psi}{dx} \quad (43)$$

$$\int \frac{d}{dx} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 dx = \int \frac{4n^0ze}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \sinh \frac{ze\psi}{kT} d\psi \quad (44)$$

式(44)をバルク ($\psi = 0, d\psi/dx = 0$) から、電気二重層の開始点まで積分することで、

$$\left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = \frac{4n^0ze}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \left(\cosh \frac{ze\psi}{kT} - 1 \right) \quad (45)$$

あるいは、

$$\frac{d\psi}{dx} = - \left(\frac{8n^0kT}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \right)^{1/2} \sinh \frac{ze\psi}{2kT} = - \frac{2\kappa kT}{ze} \sinh \frac{ze\psi}{2kT} \quad (46)$$

が得られる。ここで、負の符号は、 $\psi > 0$ において、 $d\psi/dx = 0$ となるように選んである。さらに、式(46)を電気二重層中のある点から $x = d$ まで積分することで、

$$\tanh \frac{ze\psi}{kT} = \tanh \frac{ze\psi_d}{4kT} \exp[-\kappa(x-d)] \quad (47)$$

の関係が得られる。ここで、 $|z_i e \psi| < kT$ において、式(47)は式(37)の形に変形できるとに注意したい。また、 ψ_d は、Debye-Hückel 近似の時と同様の議論から、

$$\sigma_d = - \frac{2\kappa kT \varepsilon_0 \varepsilon_r}{ze} \sinh \frac{ze\psi_d}{2kT} = - \frac{4n^0ze}{\kappa} \sinh \frac{ze\psi_d}{2kT} \quad (48)$$

となる。

これまでの議論では、電気二重層の開始面 ($x = d$) は、必ずしも表面 ($x = 0$) と一致する必要は無く、この2つの面の間に電荷の存在しない層 (Stern 層) がある場合

や特異吸着イオンの存在する層がある場合などに拡張できる。この点は、3.3.2 において、詳細に述べる。

(2) 球

球座標系において、式(32)は、

$$\begin{aligned}\nabla^2\psi(r) &= \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi(r)}{dr} \right) = \left(\frac{d}{dr} + \frac{2}{r} \right) \frac{d\psi(r)}{dr} \\ &= -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_i n_i^0 z_i e \exp\left(-\frac{z_i e \psi(r)}{kT} \right)\end{aligned}\quad (49)$$

と書くことができる。さらに、 $z_i z$ 電解質溶液中の粒子の場合、

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi(r)}{dr} \right) = \frac{\kappa^2}{z} \sinh\left(\frac{ze\psi}{kT} \right)\quad (50)$$

となる。これらの非線形微分方程式は、解析的に解くことができないが、いくつかの近似解が知られている。まず、Debye-Hückel 近似を考えてみる。球周辺のポテンシャルが小さい場合、式(49)の指数部分を展開することができ、平板の時と同様の議論から、次の式が得られる。

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = \kappa^2 \psi\quad (51)$$

この式の解は、半径 a_0 の球の場合、電気二重層が $a = a_0 + d$ から始まるとすると、

$$\psi = \psi_d \left(\frac{a}{r} \right) \exp[-\kappa(r-a)]\quad (52)$$

となる。ここで、球周辺の電気二重層中に存在する総電荷 Q_d を考える。 Q_d は電荷密度を $r = a$ から ∞ まで、球座標系において積分することで得られる。

$$Q_d = \int_a^\infty 4\pi r^2 \rho dr\quad (53)$$

さらに、電荷密度 ρ は式(30)より、 $\rho = -\varepsilon_0 \varepsilon_r \nabla^2 \psi = -\varepsilon_0 \varepsilon_r \kappa^2 \psi$ となることから、 Q_d は、

$$Q_d = -Q_0 [1 + \kappa(a_0 + d)] = -4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r \psi_d a [1 + \kappa a]\quad (54)$$

となる。 $Q_0 = 4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r \psi_d a$ は、半径 a 、表面電位 ψ_d の球上の電荷に対応している。球の表面と電気二重層の間 ($a_0 < r < a$) に電荷が存在しない場合、粒子の電荷 Q_p は、 $Q_p =$

$-Q_d$ であることから、式(54)を式(52)に代入することで、以下の式が得られる。

$$\psi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{Q_p}{1+\kappa a} \frac{\exp[-\kappa(r-a)]}{r} \quad (55)$$

したがって、式(54)の ψ_d は、

$$\begin{aligned} \psi_d &= \frac{Q_p}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r a} + \frac{Q_d}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r (a+1/\kappa)} \\ &= \psi_d^p + \psi_d^a \end{aligned} \quad (56)$$

ここで、上式の第一項 (ψ_d^p) は、粒子の電荷による、 $r=a$ の面におけるポテンシャルを表し、一方、第二項 (ψ_d^a) は拡散電気二重層中の空間電荷によるポテンシャルを表し、内径 a 、厚さ $1/\kappa$ 、電荷 $Q_p = -Q_d$ の球殻におけるポテンシャルに対応しており、再び、 $1/\rho$ を電気二重層の厚さと考えることが妥当である。また、拡散層の開始面における表面電荷密度 σ_d は、以下の式で与えられる。

$$\begin{aligned} \sigma_d &= \frac{Q_d}{4\pi a^2} = -\frac{\epsilon_0\epsilon_d\psi_d(1+\kappa a)}{a} \\ &= -\epsilon_0\epsilon_d\kappa\psi_d(1+1/\kappa a) \end{aligned} \quad (57)$$

したがって、高イオン強度 ($\kappa a \gg 1$) において、 $\sigma_d \approx -\epsilon_0\epsilon_r\kappa\psi_d$ であり、低イオン強度において、 $\sigma_d \approx -\epsilon_0\epsilon_r\psi_d/a$ である。

平板の場合にも述べたように、通常のコロイドの系において、Debye-Hückel 近似が厳密に成り立つことは少なく、そのような場合、より厳密な近似解が必要となる。球状粒子周辺の Poisson-Boltzmann 方程式に対しては、いくつかの解析的な近似解が知られており、例えば、Loeb ら[21]は、以下の式を提案している。

$$\sigma_d = -\frac{\epsilon_0\epsilon_r\kappa kT}{ze} \left[2 \sinh \frac{ze\psi}{2kT} + \frac{4}{\kappa a} \tanh \frac{ze\psi}{4kT} \right] \quad (58)$$

また、大島ら[20, 22]は、さらに高次の近似解を与えるとともに、摂動法を用いて、式(58)の導出を行っている。

(3) ゲル

環境中に一般的に存在する天然有機物は、その内部にイオンが透過可能なゲルとみ

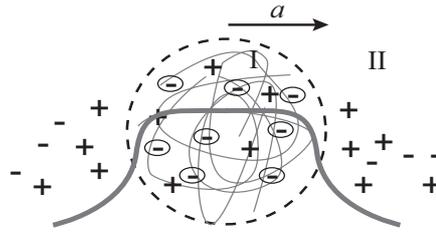


図 3.1 イオン透過ゲルとその周囲のポテンシャルの概念図.

なすことが妥当であり，ゲルに固定された電荷は，内部の対イオンと共に，周囲の拡散電気二重層中の対イオンによって中和されることになる[23-25]．半径 a ，固定電荷密度 ρ_{fixed} （ゲル内部で一定）のゲル（図 3. 1）の場合，Poisson-Boltzmann 方程式は，以下の式で与えられる．

$$\nabla^2 \psi = -\frac{F}{\varepsilon \varepsilon_0} \left[\rho_{\text{fixed}} + \beta \left(\sum_i z_i c_i^0 e^{-z_i e \psi / kT} \right) \right] \quad (59)$$

ここで， c_j^0 はイオン j のバルク濃度（mol/m³）であり，バルクでのイオンの数密度と $c_j^0 = n_j^0 / N_A$ の関係にある．また，右辺全体は C/m³ の単位になっていることに注意したい．式(59)の境界条件は，ゲルの内部を領域 I，外部を領域 II とすると，

$$\psi_I \Big|_{r=a} = \psi_{II} \Big|_{r=a} \quad (60)$$

$$\varepsilon_I \left(\frac{\partial \psi_I}{\partial r} \right) \Big|_{r=a} = \varepsilon_{II} \left(\frac{\partial \psi_{II}}{\partial r} \right) \Big|_{r=a} \quad (61)$$

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \Big|_{r=0} = 0, \quad (62)$$

$$\psi \rightarrow 0 \text{ as } r \rightarrow \infty, \quad (63)$$

で与えられる．ここで， ε_I ， ε_{II} は，それぞれ，ゲルの内部，外部の領域での誘電率（= $\varepsilon_0 \varepsilon_r$ ）である．固定電荷密度 ρ_{fixed} （eq/m³）は，ゲル 1g 当りの電荷の等量を Q （mol/g）とした時，

$$\rho_{\text{fixed}} = \frac{3QM}{4\pi a^3 N_A} \quad (r \leq a), \quad (64)$$

$$\rho_{\text{fixed}} = 0 \quad (r > a), \quad (65)$$

となる。ここで、 M はゲルの分子量である。また、式(59)の β は、ゲルの体積に占めるイオンが進入可能な体積の割合であり、排除因子と呼ばれ、ゲル内部に天然有機物分子自体が存在するため、イオンがすべての領域に自由に侵入できないことに起因する。 β は、ゲルの固有体積 V_{gel} (L/Kg)、乾燥状態での密度 ρ_{dry} (g/cm³)を用いて、以下の式で表させる。

$$\beta = \frac{V_{\text{gel}} - 1/\rho_{\text{dry}}}{V_{\text{gel}}} \quad (r \leq a). \quad (66)$$

$$\beta = 1 \quad (r > a). \quad (67)$$

ここで、 $V_{\text{gel}} - 1/\rho_{\text{dry}}$ はゲルの水和体積 ($V_{\text{hydration}}$) である。また、ゲルの固有体積 (単位質量 (Kg) 当りの体積 (L)) は、

$$V_{\text{gel}} = \frac{4\pi N_A a^3}{3M} \quad (68)$$

となる。

式(59) ~ (67)を解くためには、電荷 (Q)、平均分子量 (M)、サイズ (a , V_{gel}) に関する情報が必要となる。3.4.3 で詳しく述べるように、 Q は酸塩基滴定によって得ることが可能であり、また、分子量はゲルろ過クロマトグラフィ (gel permeation chromatography, GPC)などの手法によって決定できる[26, 27]。天然有機物のサイズは、動的小よび静的光散乱 (DLS, SLS) [27-30]や粘性測定[2, 27, 31]によって評価することが可能であり、特に、 V_{gel} は固有粘度 ($[\eta]$) と、次の Einstein 方程式によって関係付けられる。

$$[\eta] = \nu V_{\text{gel}} \quad (69)$$

ここで、 ν は形状因子であり、球形の場合は、 $\nu = 2.5$ 、楕円体の場合は、 $\nu > 2.5$ となる。さらに、式(68)を用いることで、ゲルの半径 a を決定することが可能となる。

図 3.2 (a), (b)に、式(59) ~ (67)の非線型方程式を、数値的に解いた結果を示した。

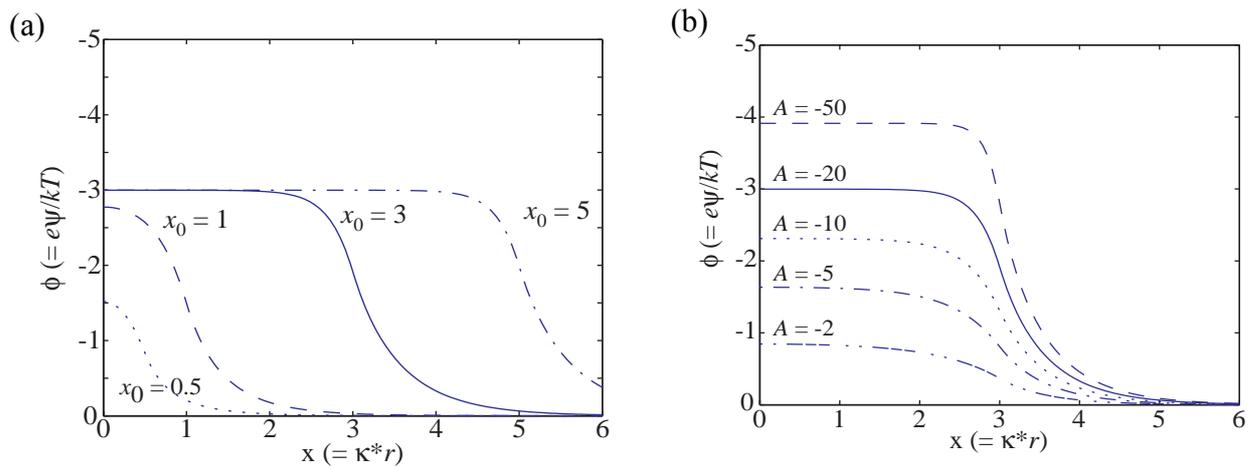


図 3.2 イオンが透過可能なゲル周囲の換算ポテンシャルプロファイル. (a) 一定の換算電荷密度 ($A_0 = -20$), 異なる換算ゲル半径 ($x_0 = 0.5, 1, 3, 5$) におけるポテンシャルプロファイル. 一定のゲル半径 ($x_0 = 3$), 異なる換算電荷密度 ($A_0 = -2, -5, -10, -20, -50$) におけるポテンシャルプロファイル.

横軸は無次元の換算距離 $x = \kappa r$, 縦軸は換算ポテンシャル $\phi = e\psi/kT$ に対応しており, 図 3.2 (a)は, ゲルの無次元電荷密度を $A = \rho_{\text{fixed}}/n^0 e = -20$ に固定して, ゲルの換算半径 $x_0 = \kappa a$ を 0.5, 1, 3, 5 と変化させた場合の, また, 図 3.2 (b)は, x_0 を 3 に固定して, A を -2, -5, -10, -20, -50 と変化させた場合のポテンシャルプロファイルである. これらの図から, ゲルの固定電荷密度が十分大きく, サイズがデバイ長に比べて大きい場合 ($\kappa a \gg 1$), ゲルの内部でポテンシャルがほぼ一定となり, ゲルの表面でポテンシャルが急激に減少し, 拡散電気二重層の寄与は小さいことが分かる. この状態は Donnan 平衡と呼ばれ, その際のポテンシャル (ψ_{Don}) は, z 式(59)において左辺を 0 と置くことで得られ, 特に, 濃度 c^0 (mol/m³) z:z 電荷質溶液の場合, 以下のように表される[20].

$$\rho_{\text{fixed}} = -2\beta z c^0 \sinh\left(\frac{ze\psi_D}{kT}\right) \quad (70)$$

3. 3 不均質表面へのイオンの吸着（各論）

3. 3. 1 腐植物質へのイオンの吸着

腐植物質 (humic substances, HS) は、動植物の遺骸が分解・縮合を経て形成される天然有機物であり、土壌、陸水、海洋環境に普遍的に存在する[32-34]。その存在形態としては、固相として存在する場合と地下水や表面水に溶解して存在する場合が挙げられ、さらに、溶解性の HS は、しばしば、他の粒子に吸着して存在していることが知られている[4, 35-38]。HS の組成は、主に、形成・分解・移行の 3 つのプロセスのバランスによって支配され、その構造は、生成過程からも明らかなように、周囲の植生や化学的環境に依存した複雑なものとなる。例えば、HS は、 $10^3 \sim 10^5$ Da の分子量を持つ多分散性の有機コロイドであり、特に、近年の質量分析手法の応用[39, 40] から、HS が比較的低分子量の単量体が 3 次元的に水素結合などによって集合し、HS 分子を形成していると考えられている[41, 42]。また、微視的な観点からは、HS は、ベンゼン環や脂肪鎖から成る炭層骨格上に、カルボキシル基やフェノール基などの官能基が不均質に分布した構造を有しており、これらの官能基の一部が解離することで、常に負に帯電している。このような帯電した官能基同士の反発と周囲に形成される電気二重層中の対イオンによる負の電荷の遮蔽、そして、特異吸着による電荷の中和の効果によって、低 pH、高イオン強度、高金属イオン濃度では、比較的密に収縮した (shrinking) ランダムコイル状の形態をとっており、一方、高 pH、低イオン強度、低金属イオン濃度では、伸びて膨張した (swelling) 形態をとり、一種の高分子電解質性を示すことが知られている[31, 43-45]。しかし、HS の 3 次元構造に関する統一見解は得られておらず、集合的 (平均的) な特長をもって定義される物質であるといえる。

上で述べたように、HS は 5~10meq/g 程度の解離性官能基を有しており、有害な重金属イオンやアクチノイドイオンなどの無機の汚染物質と錯体形成によって結合する[46-53]。また、HS は、脂肪鎖やベンゼン環などの疎水性の構造 (疎水性の空孔)

[42]を有していることから、有機の汚染物質を取り込む傾向があることが知られている[54-57]. このような汚染物質との結合は、これらの物質の化学種分布や移行に重大な影響を与える[3]. 特に、汚染物質のフリーの濃度は、生物学的利用能 (bioavailability) や毒性 (toxicity) に直接的に関係していることから、リスク評価を行う際に重要な要因となる. また、移行の点からは、土壌や堆積物中に固相として存在する HS と結合した汚染物質の溶解度や移動性は減少するのに対して、溶解性の HS と結合した場合には増加することになる. さらに、コロイド粒子特有の現象として、移動性の粒子と吸着した物質の移動度が増加することが知られている (colloid facilitated transportation). しかし、このような HS と結合した物質の化学種分布や移行は、HS と環境中の他の粒子 (金属 (水) 酸化物, 粘土粒子) との間の相互作用によっても影響されることから[4, 58-64], 厳密な検討を行うには、複数の異なる相の間での、動的な汚染物質の分布を考慮する必要がある[65]. このような安全評価やリスク評価に対する役割だけでなく、HS は汚染環境の修復にも重要な役割を果たす. 例えば、飲料水の浄化に用いられる活性炭やメンブレン, 樹脂の効率は HS の存在によって低下することが知られている[66-69]. また、能動的な修復のためには、汚染物質の化学種分布に関する情報が不可欠である.

本節では、このような HS による汚染物質の吸着、特に、金属イオンの吸着に関するモデルの紹介を行う. 上でのべた重要性のために、金属イオンの HS への吸着のモデル化は、50 年以上にわたって行われているものの、初期のモデルは、限られた条件においてのみ実験結果を説明することができるにとどまり、競合イオンの影響やイオン強度の変化をうまく表すことができない. これにはいくつかの理由が考えられる.

(i) 静電相互作用の寄与の欠如: 3. 2. 3 で述べたように、負に帯電した HS の内部および周囲には、ポテンシャルに従って対イオン, 副イオンが分布し、粒子近傍での対イオンの濃度はバルクに比べて大きくなる. 粒子周辺のポテンシャルの分布はイオン強度の影響を受けることから、金属イオンの吸着に対するイオン強度の効果を考える際に不可欠となる. (ii) HS の官能基分布の不均質性の効果の欠如: HS はカルボキシ

ル基やフェノール基などの異なる官能基を有しており、また、同種の官能基でも、周囲の化学的環境の相違によって、金属イオンに対する親和性が異なる。このような官能基分布の不均質性の扱いとしては、3. 2. 2で述べたように、官能基分布を離散的に扱うモデル[51, 70-72]と連続的な分布を仮定するモデル[48, 73-78]に分けることができる。(iii) 競合的な吸着機構の有無: 環境中には、複数の異なる化学種が存在し、それらは HS 上の同一のサイトと競合的に結合する。このような競合イオンの効果や結合の pH 依存性を説明するためには、モデルが本質的に競合的な吸着機構を取り入れている必要がある。(iv) 化学量論性の無視: 金属イオンは HS 内の官能基と、単座配位や二座配位などの様々な化学量論比において結合しうる。HS と金属イオンの結合の化学量論性は、pH やイオン強度、金属イオン濃度に複雑に依存し、不明な点も多く、統一的な解釈は得られていないが、結合の pH 依存性や金属イオンとプロトンの交換比を説明するためには、このような化学量論性をある程度取り入れている必要がある。

上の(i)~(iv)に当てはまるようなモデルでは、金属イオンとの結合定数は“条件付きの”定数（つまり、pH やイオン強度、競合イオン濃度の関数）となり、異なる条件で得られた定数の解釈を困難にする。理想的には、結合定数は HS のみの性質であるべきであり、溶液の化学的状态によって変化すべきでないのは明らかである。しかし、これらの特徴を全て備えたモデルは、不可避免的に、最適化すべきパラメータの数が多くなる。これは、金属イオンと HS の結合の背後にある複雑性を考えると当然の事であると言えるが、最適化の過程は困難なものとなる。

“条件付き”の吸着モデルとしては、Kim ら[52, 53, 72]によって提案された charge neutralization model などの多くのモデルが挙げられる。Manning[79]らは、静電相互作用の寄与を取り入れた電荷濃縮モデル (charge condensation model) を用いて、DNA や鎖状のポリマーへのイオンの吸着のモデル化を行っており、van den Hoop ら[80]は、このモデルを、HS の系に適用している。上の(i) ~ (iv)を考慮し、幅広い実験条件、異なる HS や金属イオンにおいて検証されたモデルとしては、Tipping[51]によって開

発された Model VI と Kinniburgh, van Riemsdijk, Koopal[48, 73-78]によって開発された NICA-Donnan モデルが挙げられる。前者は、HS 中に 6 個の異なる吸着サイトを仮定した離散的な官能基分布に基づいたモデルであり、これらのサイトの濃度（密度）および親和定数の間に経験的な拘束を与えることで、パラメータの数を制限する工夫がとられている。また、Model VI では、元々、静電相互作用は全くの経験式によって取り入れられていたが、最近のバージョンでは、Donnan モデルが採用されている。一方、後者は、HS の親和定数の分布が少数の離散的な値から成るというよりは、むしろ、連続的な分布を有しているという実験的根拠[81-84]に基づいて、連続的な分布を仮定したモデルであり、競合的なイオンの吸着を明示的に取り入れ、HS の不均質性と化学量論性の効果に関する考察を行ったモデルである。また、Marinsky と Ephraim ら[50, 85, 86]によって提案された Donnan モデルを拡張したモデルによって、静電相互作用の寄与を取り入れている[87]。また、近年、両モデルは、様々な研究者によって得られた、起源の異なる HS に対する多数の金属イオンの吸着実験のデータを用いて、パラメータの“一般化”が行われており、デフォルトとしてのパラメータセットが提案されている。

以下、放射性廃棄物の安全評価の分野でよく用いられている charge neutralization model とより厳密なモデルであると考えられる NICA-Donnan モデルの説明を行うと共に、実際に、銅イオンのフミン酸の吸着実験の結果の解析の結果から、これらのモデルの比較を行う。

(1) NICA-Donnan モデル

フミン酸やフルボ酸などの HS 中において、金属イオンが吸着しうるサイトは、主に、カルボキシル基とフェノール基、そして、少数ではあるが N や S を含む官能基である。これらの官能基と電位決定イオンであるプロトンの吸着・脱離反応によって、HS 上に負の電荷が生じ、その結果、周囲に、pH、イオン強度に応じたポテンシャルが形成される。したがって、HS 近傍のイオンの濃度（活量）はバルクの値とは異なったものとなり、静電相互作用の寄与をモデルに取り込む必要がある（Donnan モデ

ル)。また、上でも述べたように、実験的に決定される親和定数分布は、2つのブロードなピークを示すことが知られている。しかし、2つのピークはかなりの割合で重なっており、明確に区別することはできない。また、通常、滴定実験では、ブランクにおける $H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O$ の反応の寄与が大きくなることから、pH3 以下、10 以上の領域で信頼できるデータを得ることは難しく、プロトンの親和定数の分布を完全に決定することは不可能である。したがって、このような親和定数の分布（つまり、サイトの不均質性）は、いくつかの離散的な親和定数を持つサイトによって表されるというよりは、実験によって得られた分布を2つの解析的な分布関数の和で置き換える方が合理的であるといえる。NICA モデルは、このような解析的な分布関数に基づいて、官能基分布の不均質性を取り入れ、さらに、イオンの競合的な吸着、化学量論比の寄与を明示的に組み込んだモデルである。以下、NICA モデルおよび Donnan モデルの導出を行う。

(a) NICA モデル

NICA (Non-Ideal Competitive Adsorption) モデル導出のための出発点として、Koopal[88]は、次の extended Henderson-Hasselbalch 方程式[89]あるいは Hill 方程式[90]を、化学種 i の局所的な結合を表す等温式 $\theta_{i,L}$ (3. 2. 1 参照, 式(24), (28)) とし採用している。

$$\theta_{i,L} = \frac{(K_i c_{s,i})^{n_i}}{1 + (K_i c_{s,i})^{n_i}} \quad (71)$$

ここで、 $\theta_{i,L}$ は参照サイトの化学種 i によって占められる割合であり、 $c_{s,i}$ は表面近傍での化学種 i の濃度 (活量)、 K_i は化学種 i に対するサイトの固有親和定数 (簡単のために、"int" を省略してある)、 n_i は結合反応の化学量論比あるいは協同性 (cooperativity) を表すパラメータである[77]。これは、各参照サイトが n_i 個の化学種 i によって占められることに対応している。したがって、吸着量 Q_i は参照サイトの密度 Q_{\max} を用いて、以下のように計算される。

$$Q_i = n_i \theta_{i,L} Q_{\max} \quad (72)$$

式(71)の Hill 方程式は、式(13)～(17)と同様の議論から、化学種 i ($=1, \dots, j$) の競合的な吸着の場合に、簡単に一般化でき、

$$\theta_{i,L} = \frac{(K_i c_{s,i})^{n_i}}{1 + \sum_i (K_i c_{s,i})^{n_i}} \quad (73)$$

となる。また、上式は次のように書くこともできる。

$$\theta_{i,L} = \frac{(K_i c_{s,i})^{n_i}}{\sum_i (K_i c_{s,i})^{n_i}} \frac{\sum_i (K_i c_{s,i})^{n_i}}{1 + \sum_i (K_i c_{s,i})^{n_i}} \quad (74)$$

ここで、右辺の積の第一項目は、化学種が吸着している全サイトに対する化学種 i によって占められているサイトの割合であり、第二項目は、あらゆる化学種によって占められているサイトの割合に対応している。再び、吸着量は式(72)で表される。

式(74)を不均質表面への化学種の競合的な吸着の場合に拡張するためには、積分型の吸着等温式（式(29)）中の局所的な等温式として、式(74)を用いる必要がある。一般的に、この積分を解析的に行うことはできないが、いくつかの分布関数に関しては、解析解を得ることが可能であり、NICA モデルでは、次のような Sips 分布[91, 92]が仮定される。

$$F(x) = \ln 10 \frac{\sin(m\pi)}{\pi \left[\left(\frac{x}{x_m} \right)^{-m} + 2 \cos(m\pi) + \left(\frac{x}{x_m} \right)^m \right]} \quad (75)$$

ここで、 x_m は分布の中央値、 m は幅を表すパラメータである。異なる m の値における Sips 分布の例を図 3. 3 に示した。ここで、3. 2. 2 で述べたように、積分は、化学量論性の寄与を取り除いた後の、表面固有の分均質性、つまり、親和定数分布（パラメータ p ）が全ての化学種に対して、同様の形状を有し、互いに親和定数軸に沿って平行移動の関係にあるとして行われる（full correlation, 式(29)）[48, 88, 93]。この

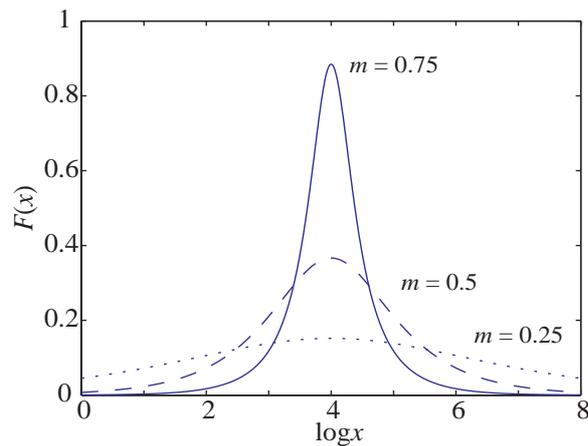


図 3.3 Sips 分布の例. $\log x_m = 4$, $m = 0.25, 0.5, 0.75$.

ようにして、Hill 方程式を、Sips 分布を用いて積分することで、不均質表面への競合的な化学種の吸着のためのモデルである NICA 方程式が以下のように得られる。

$$\theta_{i,t} = \frac{(\tilde{K}_i c_{s,i})^{n_i}}{\sum_i (\tilde{K}_i c_{s,i})^{n_i}} \frac{\left[\sum_i (\tilde{K}_i c_{s,i})^{n_i} \right]^p}{1 + \left[\sum_i (\tilde{K}_i c_{s,i})^{n_i} \right]^p} \quad (76)$$

ここで、 $\theta_{i,t}$ は化学種 i によって占められている全サイトの割合であり、 \tilde{K}_i は化学種 i に対する親和定数の分布の中央値、 p は親和定数分布の幅、 n_i は化学種 i とサイトの平均的な化学量論比を反映したパラメータである。繰り返しになるが、吸着サイトの親和定数分布の形状は全ての化学種に対して共通、つまり、表面固有の性質（パラメータ p ）であるのに対して、分布の位置は化学種によって異なっている（中央値 \tilde{K}_i ）。

また、特に、系に吸着に関与する 1 つの化学種しか存在しない場合（例えば、プロトンの吸着）、式(76)は次のような Langmuir-Freindlich 型の吸着等温式で表すことができる。

$$\theta_{i,H} = \frac{(\tilde{K}_H c_{s,H})^{m_H}}{1 + (\tilde{K}_H c_{s,H})^{m_H}} \quad (77)$$

ここで、 $m_H = n_H \times p$ であり、プロトンの吸着量のみでは、パラメータ n_H と p を独立

に決定することはできず，積の形のパラメータが得られることになる．したがって，これらのパラメータを分離するには，酸塩基滴定実験に加えて，少なくとも，もう一種類の金属イオンの吸着実験を行う必要があるといえる．このパラメータ m は，複合的な不均質性を表すパラメータであり，式(75)の Sips 分布のピーク幅に対応している．図 3.4 に，異なる m の値に対して，式(77)をプロットしたグラフを示した． m の値が小さいほど，つまり，不均質性が大きいほど，吸着等温式の傾きは小さくなり， $\log c < \log K$ において，吸着量は，均質表面の場合 ($m = 1$) と比べて，大きく， $\log c > \log K$ の場合は，逆のことが言える．また，不均質表面では，親和定数が分布を有しているため，高濃度端において，サイトが飽和しておらず，一方，低濃度端においても，かなりの吸着が起きていることが分かる．

次に，競合イオンの効果について考えてみる．図 3.5 に，競合イオン存在下 ($\log c_2 = 10^{-8} \sim 10^{-2}$) での”イオン 1“の NICA 等温式 (式(76)) を異なる n_1 に対してプロットしたグラフを示した: (a) $n_1 = 1$, (b) $n_1 = 0.5$, $K_1 = K_2 = 10^5$, $p = 1$, $n_2 = 1$ ．これらの図からも明らかなように，競合イオン (”イオン 2“) が存在することで，”イオン 1“の吸着量が減少し，特に，高濃度の競合イオン存在下では，グラフの範囲で，”イオン 1“の吸着が飽和に達していないのが分かる．また， $c_1 \ll c_2$ の領域において，吸着等温式はほぼ直線であり，その傾きは，”イオン 1“の吸着の化学量論比を反映したパラメー

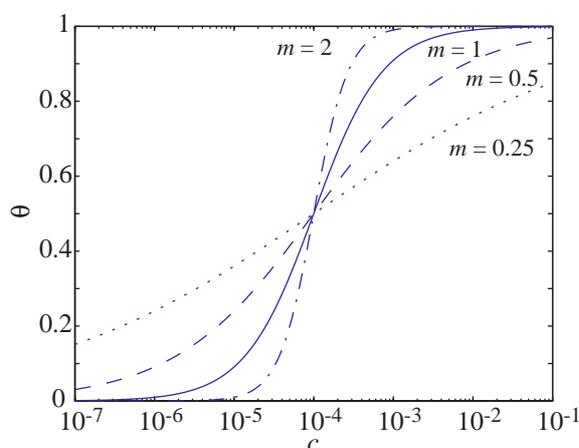


図 3.4 異なる m ($=0.25, 0.5, 1, 2$) における Langmuir-Freundlich 等温式. $\log K = 4$.

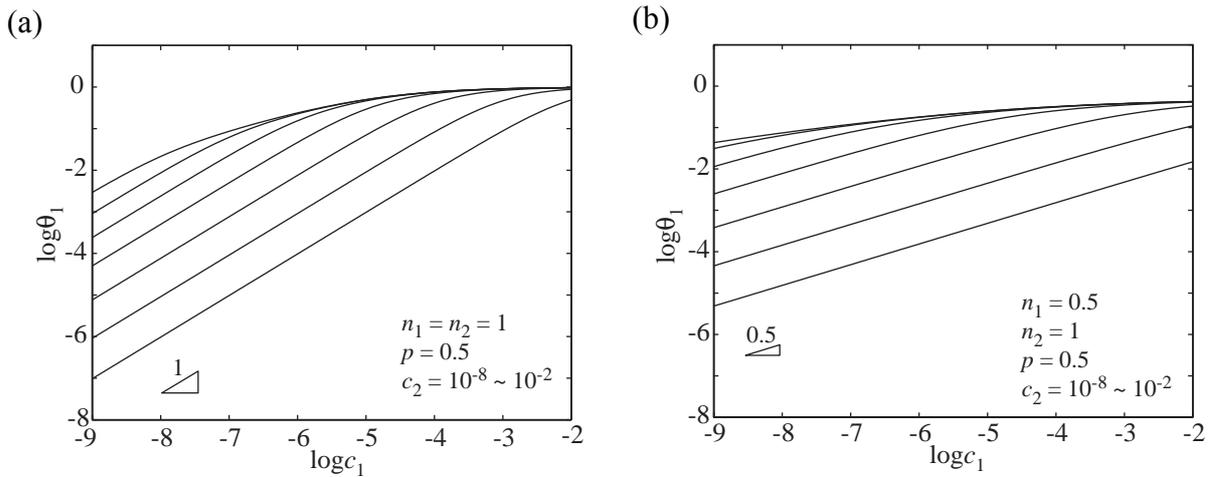


図 3.5 NICA 等温式. (a) $n_1 = n_2 = 1$, (b) $n_1 = 0.5, n_2 = 1$. $p = 1, K_1 = K_2 = 10^5$, 上から, $c_2 = 10^{-8}, 10^{-7}, 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}$.

タである n_1 と等しくなっている. これは, 後でも述べるように, この低濃度領域において, $Q_{i,t} \propto n_1 \log c_1$ となることが, 式(76)から直接導かれ, このパラメータ n が低イオン濃度での傾きによって決まることが分かる. さらに, この直線部分は, $c_1 > c_2$ において傾きを持ち始め, 低い親和定数を持つサイトが飽和し, 徐々に低親和定数を有するサイトにイオンが吸着していく様子が確認できる. また, 図 3. 5 の(a)と(b)の比較から, n_1 が小さくなると, つまり, 多座配位の寄与が大きくなると, 同じ K_1 および p の値において, イオンの吸着量が増加することが分かる.

化学種 i の吸着量は, 式(72)の形で表されるが, 通常, 参照サイトの密度 (Q_{\max}) としては, 酸塩基滴定によって決定される $Q_{\max, H}$ が用いられ, このような場合, 吸着量 $Q_{i,t}$ は, 次のように表される[48, 77].

$$Q_{i,t} = \frac{n_i}{n_H} Q_{\max, H} \theta_{i,t} \tag{78}$$

このように, 吸着量を表すことで, 吸着反応の熱力学的な一貫性 (thermodynamic consistency) が保たれることになる. この点は, 後で, より詳細に検討を行う (式(89)).

ここで, 化学種 i の最大吸着量 $(n_i/n_H)Q_{\max, H}$ は, この化学種に固有の値となることに

注意したい. 例えば, $n_i/n_H < 1$ の場合, 最大吸着量はプロトンによって決定される全サイト密度よりも小さくなり, これは, 化学種 i の多座配位の程度を反映していると考えられる. 一方, $n_i/n_H > 1$ の場合, 最大吸着量はサイト密度よりも大きくなり, 何らかの協同的な吸着プロセスが存在すると考えられる.

酸塩基滴定の結果から得られるプロトンの親和定数の分布 (式(24)) は, 明らかに 2 つのブロードなピークを示すことが知られている[84, 94]. 第一のピークは, pH3~5 の範囲に最大値を持ち, カルボキシル基に対応しており, 一方, 第二のピークは, pH8~10 に最大値を持ち, フェノール基に対応していると考えられる. したがって, 総吸着量は 2 つの NICA 方程式 (プロトンの場合, 式(77), 金属イオンの場合, 式(76)) の線形和で表されることになる.

$$Q_{i,t} = \frac{n_{1,i}}{n_{1,H}} Q_{\max 1,H} \theta_{1,i,t} + \frac{n_{2,i}}{n_{2,H}} Q_{\max 2,H} \theta_{2,i,t} \quad (79)$$

ここで, 各パラメータ中の添字 1, 2 は, それぞれ, カルボキシル基, フェノール基タイプのサイトに対応している. 結果として, NICA 方程式はプロトンに対しては, $Q_{\max 1,H}$, $Q_{\max 2,H}$, $\tilde{K}_{1,H}$, $\tilde{K}_{2,H}$, $m_{1,H} (= n_{1,H} \times p_1)$, $m_{2,H} (= n_{2,H} \times p_2)$ の 6 個のパラメータによって表され, ある金属イオンの吸着実験を行うことで, $\tilde{K}_{1,i}$, $\tilde{K}_{2,i}$, $n_{1,H}$, $n_{2,H}$ の 4 つのパラメータと共に, $n_{1,H}$ と p_1 , および, $n_{2,H}$ と p_2 を分離できる. 以下, 金属イオン一種類ごとに, 4 つのパラメータ ($\tilde{K}_{1,i}$, $\tilde{K}_{2,i}$, $n_{1,H}$, $n_{2,H}$) が必要となる. このように, NICA-Donnan モデルでは, その一般性のために, 比較的多数のパラメータを最適化する必要があり, パラメータの初期値の選定が重要となる. さらに, グラフィカルな方法を用い, 実験結果から直接パラメータの初期値を推定することで, フィッティングの収束問題を最小限にできることが知られている[73].

まず, 低 pH, 低金属イオン濃度の場合を考える. この場合, 式(79)の 2 番目のサイトを無視することができ, さらに, 式(76)中のプロトンの項が常に金属イオンの項より大きくなる.

$$\tilde{K}_H c_{s,H} \approx \text{const} \quad (80)$$

$$(K_{Hc_{s,H}}^{\%})^{n_H} \gg (K_{ic_{s,i}}^{\%})^{n_i} \quad (81)$$

したがって、式(76)の積の3項目が一定となり、式(79)は次のように、Freundlich型の吸着等温式の形に簡単にできる。

$$Q_{i,t} = \frac{n_i}{n_H} Q_{\max,H} \xi (c_{s,i})^{n_i}, \quad (82)$$

あるいは、

$$\log Q_{i,t} = \log Q_{\max,H} \xi + n_i \log c_{s,i}. \quad (83)$$

ここで、 $n_i/n_H Q_{\max,H} \xi$ は、一定のpHにおいて、一定となる。したがって、金属吸着実験の結果を対数プロットした際の、低イオン濃度領域の傾きから、化学量論比を表すパラメータである n_i の推定が可能となる (図 3. 5)。次に、プロトンの濃度を一定とみなせない場合について考えてみる。金属イオンの濃度が十分小さいとみなせる場合、式(81)は依然として成り立ち、式(79)は、以下のように変形できる。

$$Q_{i,t} = \frac{n_i}{n_H} Q_{\max,H} \frac{(\tilde{K}_i c_{s,i})^{n_i}}{(\tilde{K}_H c_{s,H})^{n_H}}, \quad (84)$$

あるいは、

$$\log Q_{i,t} = \log v + n_i \left[\log c_{s,i} + \frac{n_H}{n_i} \text{pH} \right]. \quad (85)$$

ここで、 v は新たな定数であり、 $n_i/n_H Q_{\max,H} \tilde{K}_i^{n_i} / \tilde{K}_H^{n_H}$ に等しい。さらに、上式より、一定金属吸着量における、pH の関数としてのフリーの金属イオンのシフトが次のように得られる。

$$\Delta \log c_{s,i} = \frac{n_H}{n_i} \Delta \text{pH} \quad (86)$$

したがって、 n_i を式(82)、(83)を用いて推定することで、式(86)の n_H の値を同様に推定できることとなる。また、他の極限式としては、中程度のpH、低金属イオン濃度の場合、van Riemsdijk は、式(79)が以下のように変形できることを示している。

$$Q_{i,t} = \frac{n_i}{n_H} Q_{\max,H} (\tilde{K}_i c_{s,i})^{n_i} (\tilde{K}_H c_{s,H})^{n_H(p-1)}. \quad (87)$$

つまり、対数プロットにおける、pH の変化による吸着曲線のシフトは、

$$\Delta \log c_{s,i} = \frac{n_H(p-1)}{n_i} \Delta \text{pH}, \quad (88)$$

で与えられる。したがって、上式を上で述べた他の2つの極限式と組み合わせることで、パラメータ p の推定を行うことができる。さらに、式(88)より、金属イオンの吸着に対する pH の効果が、腐植物質固有の不均質性 (p) および化学種固有の化学量論比を示すパラメータ (n_H, n_i) に依存することが予想される。

最後に、NICA 方程式の熱力学的整合性 (thermodynamic consistency) について、説明を行う。Rusch ら[95]が示しているように、あるモデルが吸着の pH 依存性を説明できるにもかかわらず、 H^+/M^{z+} 交換比を説明できない場合、そのモデルは熱力学的整合性を欠いていることになる。ここで、熱力学的整合性とは、次の関係を意味している。

$$\left(\frac{\partial Q_{i,t}}{\partial \ln c_j} \right)_{c_i} = \left(\frac{\partial Q_{j,t}}{\partial \ln c_i} \right)_{c_j} \quad (89)$$

ここで、 $Q_{i,t}$ 、 c_i は、それぞれ、化学種 i の吸着量およびバルクでの濃度（厳密には活量）であり、式(89)は、溶液相での化学種分布の変化と吸着相での変化を関係付けている。このような熱力学的整合性は、HS への金属イオンの競合的な吸着を考える際に、非常に重要になり、特に、この関係式から、吸着の pH 依存性が1個の金属イオン (M^{z+}) が吸着した際に放出されるプロトン (H^+) の数に直接関係していることがわかる。この H^+/M^{z+} 交換比 (r_{ex}) は、次のように計算することができる。

$$r_{\text{ex}} = - \frac{(\partial H_b / \partial H)_H}{(\partial M_b / \partial H)_H} \quad (90)$$

ここで、 H 、 M はそれぞれプロトンおよび金属イオンを表しており、添え字“b”は吸着相にあることを意味している。また、負の符号は、 M^{z+} と H^+ が競合関係にあることに対応している。このような HS におけるイオン交換反応は、固定された永久電荷を

持つ陽イオン交換樹脂の場合とは異なり、一般に、電荷の大きさと等価ではなく、式(90)は平均的な交換反応の化学量論性を反映した値となる。ここで、プロトンと1つの金属イオン (M^{z+}) が競合的に吸着する系について考えてみる。式(90)は、式(76)、(78)を用いて、次のように式変形できる。

$$r_{ex} = \frac{n_H}{n_M} \left[\frac{(\tilde{K}_H c_H)^{n_H} \left\{ 1 + \left[(\tilde{K}_H c_H)^{n_H} + (\tilde{K}_M c_M)^{n_M} \right] \right\} - p (\tilde{K}_H c_H)^{n_H}}{(\tilde{K}_H c_H)^{n_H} \left\{ 1 + \left[(\tilde{K}_H c_H)^{n_H} + (\tilde{K}_M c_M)^{n_M} \right] \right\} + p (\tilde{K}_M c_M)^{n_M}} \right] \quad (91)$$

式(91)から、化学量論性を表すパラメータの比 n_H/n_M が、交換比に大きな影響を及ぼしていると言える。しかしながら、交換比は、 n_H/n_M だけでなく、 c_H 、つまり、pH によって変化し、また、パラメータ p や M^{z+} と H^+ の親和定数 (\tilde{K}) に依存していることが分かる。また、 r_{ex} は、 $0 < r_{ex} \leq n_H/n_M$ の値をとり、比較的小さい p (大きな不均質性) と小さな $(\tilde{K}_M c_M)^{n_M} / (\tilde{K}_H c_H)^{n_H}$ 比 (低金属イオン濃度および低 pH) の場合に、大きな r_{ex} が得られることになる。また、上述べたように、 r_{ex} は吸着の pH 依存性と直接関係しており、ことなる pH で得られた吸着等温線の、対数-対数プロットにおける、水平方向の変位から、

$$r_{ex} = - \left(\frac{\partial \log c_H}{\partial \log c_M} \right)_{M_b} \quad (92)$$

と計算できる。式(92)は、式(89)の熱力学的整合性を用いることで、式(90)から直接導かれる。これらの熱力学的整合性は、NICA 方程式を、なんらかの静電相互作用モデル (例えば、下で述べる Donnan モデル) と組み合わせた場合も成り立つが、この場合、式(91)は交換比を直接与えず、 r_{ex} は数値的に計算する必要がある。

(b) Donnan モデル

静電相互作用は、化学種の HS の吸着にの 3 つの側面に関係している。(i) サイト周辺に形成されるポテンシャルによるイオンの (バルクに対する) 濃縮あるいは減少の結果としての吸着のイオン強度依存性、(ii) 特異吸着後の残余電荷によって決まる非特異 (静電) 吸着の量、(iii) 長距離相互作用の可能性。例えば、フェノール基への

化学種の吸着は、サイト周囲のポテンシャルを変化させ、カルボキシル基への吸着に影響を与えうる。このような静電相互作用は、化学種 i が経験する静電相互作用由来の親和性を考慮することによって、NICA モデルに組み込むことが可能である。この親和性によって、吸着サイト（官能基）近傍での化学種 i の濃度（活量）は、バルクでの値と Boltzmann 因子 ($\chi = \exp(-z_i e \psi / kT)$) 分だけ異なったものとなる (式(31))。ランダムな不均質性 (3. 2. 2 参照) が仮定でき、多分散性の腐植物質を、平均的な分子量かつ性質を有する粒子に代表させる場合、 ψ はサイトの不均質性に依存しない一般的な量となる。ここで、サイト近傍の ψ の値が妥当なものである場合、 c_s の関数としてプロットした化学種の吸着量は、静電相互作用の寄与が除かれたものとなり、異なるイオン強度によって測定された吸着曲線が、1つの曲線 (master curve) に一致することが知られている[84, 87, 94]。このような、master curve を用いることで、下で述べる静電相互作用モデルの妥当性を評価することが可能となる。

官能基の解離による可変の電荷を有する HS の静電ポテンシャル (ψ) を計算するためには、3. 2. 3 で挙げたような何らかの電気二重層モデルとともに、HS 粒子のサイズ、形状に関する情報が必要となる。3. 2. 3 (3) で述べたように、腐植物質をイオンが透過可能な球あるいはゲルと見なし (Ion permeable sphere[23-25], 図 3. 6 (a)), その電荷が内部の対イオンとともに、周囲に形成された電気二重層中のイオンによって中和されると考えることができるが、この場合、式(59) ~ (67)の非線型方程式を数値的に解く必要があり、実験結果のフィッティングに適しているとは言い難い。通常、次に挙げる2つのモデルが考えられる。1つ目のモデルとしては、HS 粒子をイオンが透過できない剛体球と考えるモデルである (Rigid sphere[84, 94], 図 3. 6 (b))。2つ目のモデルとしては、HS 粒子の電荷が内部の対イオンによって完全に中和されているとするモデルが考えられる (Donnan gel[87, 94], 図 3. 6 (c))。Rigid sphere モデルでは、HS 粒子の電荷は球の表面置かれ、表面ポテンシャル ψ_s は、球の半径 a および表面の電荷密度 σ_s を用いて、式(58)で与えられる。3. 2. 3 (3) で述べたように、Donnan モデルでは、Donnan ポテンシャル (ψ_D) はゲル内部で一定

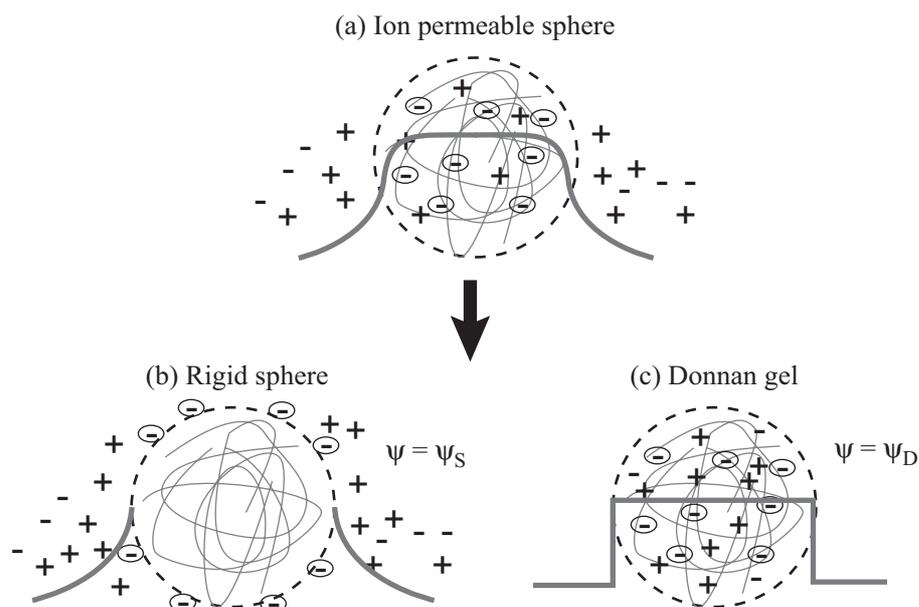


図 3.6 腐植物質に用いられる静電相互作用モデル. (a) ion permeable sphere, (b) rigid sphere, (c) Donnan gel.

となり，その値は式(70)で与えられる．

両モデルとも，単位質量当りの電荷量 (meq/g) から，電荷密度 (C/m^2 あるいは C/m^3) を計算するために，HS 粒子のサイズおよび分子量 (あるいは密度，比表面積) に関する情報が必要となる．たとえば，De Wit ら[84]は，rigid sphere モデルにおいて，pH，イオン強度に依存しない半径 a と密度を用いている．また，Avena ら[94]は，粘性測定の結果を用いて，HS 粒子の半径を pH，イオン強度の関数として表し，rigid sphere モデルを用いている．一方，Benedetti ら[87]は，Donnan モデルにおいて，HS 粒子の固有体積 (L/Kg) をイオン強度の関数として表し (Donnan 体積， V_D)，上で述べた master curve が得られるように，その体積を最適化して用いている．このように，実験によって評価される HS のサイズ，分子量を用いずに，フィッティングパラメータとして用いる方法は，一見，物理化学的な厳密性に欠けるように見えるが，実験的に求められた HS の性質の不確実性や用いられるモデルの限界を考えた場合には，利点となりうる．たとえば，GPC などによって決定される HS の数平均分子量が，実際

の値の2倍である場合、電荷密度は1/2に過小評価されることになる。また、粘性測定によって得られる流体力学的体積を用いた場合、rigid sphere, Donnan モデルとも、master curve が得られない場合が多いことが知られている[94]。これは、HS 粒子の大きさが、剛体球と見なすには大きく、Donnan ゲルと見なすには小さく、明らかに ion permeable sphere としての性質を有しているためである。したがって、master curve が得られるように最適化された V_D は、一般に、電気二重層の寄与を含み、流体力学体積より大きくなる。以下、Benedetti らによって用いられた Donnan モデルの説明を行う。

10mM 以上のイオン強度において、粘性測定によって得られる流体力学的体積が、主にイオン強度によって決まり、その pH 依存性が小さいという実験結果から、Benedetti らは、“見かけの” Donnan 体積 (V_D) の対数がイオン強度の対数に比例するという以下のような経験式を提案している。

$$\log V_D = a + b \log I. \quad (93)$$

ここで、 a , b は、master curve を得るように最適化されるパラメータであり、傾き b は負の値をとり、イオン強度の増加に従って、 V_D が減少することに対応する。さらに、異なる HS の酸塩基滴定の結果から得られた式(93)の関係が、10M のイオン強度において、一点に収束する傾向にあることから、式(93)において $a = -1 - b$ とする事ができ、

$$\log V_D = -1 - (1 - b \log I), \quad (94)$$

となる。 V_D の値は、フルボ酸に対して、1~80 Kg/L, フミン酸に対して、0.1~5 L/Kg の範囲となり、 b の値は、それぞれ-0.7~-0.9, -0.3~-0.5 のオーダーになる。このようにして決定される V_D を用いて、酸塩基滴定によって決定される電荷量 Q (meq/g) から、粒子内の電荷密度を計算することで、式(70)を用いて、 ψ_D を計算できる。あるいは、1:1 電解質溶液の場合、Boltzmann 因子 (χ) は、 $\chi^+ = 1/\chi$ となり、電気的中性条件から、

$$\frac{Q}{V_D} = c^0 \left(\chi^+ - \frac{1}{\chi^+} \right), \quad (95)$$

となる. ここで, c^0 はバルクでの電解質の活量である. さらに, 式(95)は, 以下のように変形できる.

$$(\chi^+)^2 - \frac{Q}{V_D c^0} \chi^+ - 1 = 0, \quad (96)$$

式(96)を用いることで, 式(70)の場合と同様に, ψ_D の値を計算できる.

このようにして計算される ψ_D と V_D の間には密接な関係があり, 一定の電荷に対して, V_D の値が小さい程, Donnan ゲル内の対イオンの濃度が高くなり, ψ_D の絶対値は大きくなる. また, Purified Adldrich humic acid の酸塩基滴定の結果から得られた電荷量および粘性測定から推定される流体力学的半径 a を用いて, ion permeable sphere (3.2.3 (3) 参照) によって計算されたポテンシャルプロファイルを, ψ_D と共に図 3.7 に示した. 上でも述べたように, ψ_D は Donnan 体積内で一定であり, 外部で 0 となる. さらに, pH = 6 において, 粘性測定によって決定されるイオン強度 0.095, 0.017, 0.005M での a の値は, それぞれ, 2.33, 2.37, 2.42nm であることから, V_D より計算される半径, Donnan 半径は, 特に, 低イオン強度において, a よりも大きくなって

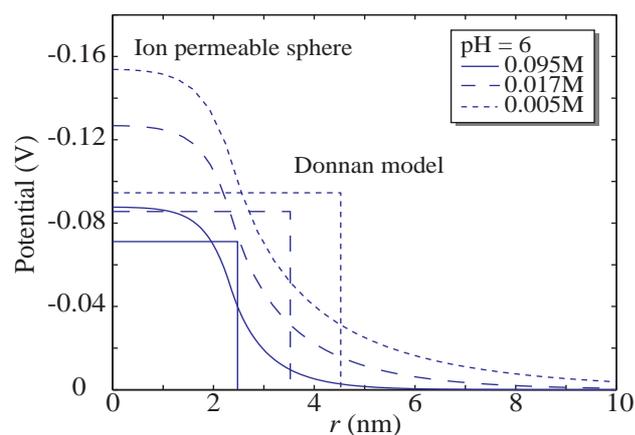


図 3.7 異なるイオン強度における Donnan モデルと ion permeable sphere モデルのポテンシャルプロファイルの比較. pH = 6, $Q = -2.85$ meq/g for 0.095M, -2.68 meq/g for 0.017M, -2.57 meq/g for 0.005M, $b = -0.63$ (式(94)).

いることが分かる。また、ion permeable sphere モデルから得られるポテンシャルプロファイルは、HS 粒子の内部で平坦部を示すものの、低イオン強度においては、かなりの部分のポテンシャルが粒子外部で減衰しており、3.2.3 (3) で述べた、Donnan 平衡が完全には成り立っていないことが確認された。したがって、 V_D はこの粒子外部に形成される電気二重層の寄与を取り入れるために、つまり、ゲル内の電荷が完全中和されるように、流体力学体積よりも大きな値になることが結論付けられる [71].

(2) Charge neutralization モデル

Kim と Czerwinski ら [72] によって提唱された Loading Capacity モデル (Metal Ion Charge Neutralization Model, 以下 LC モデル) は、主に、放射性廃棄物処分のための安全評価の基礎研究の分野において用いられている“条件付きの”モデルである [52, 53, 96, 97]. LC モデルはプロトン交換可能な官能基が不均質に分布した HS の錯体形成反応に対して、錯体形成に寄与しうる最大の配位子の割合である Loading Capacity (LC) と呼ばれる規格化因子を導入することで、HS の官能基の親和定数の分布、つまり、不均質性をある程度説明しようとしたモデルであると言える。以下、このモデルの概略を説明する。

LC モデルでは、錯体形成反応は電荷 $z+$ を有する金属イオン M^{z+} が自身の電荷と同数のプロトン交換サイトを占有する電荷中性化プロセスとして記述される。



ここで、1 個の金属イオンの電荷を中性化するのに必要とされる錯形成サイトは単一の HS 上にあるとして、1:1 の反応が仮定されている。式(97)に基づいて、錯体形成の安定度定数は以下のように定義される。

$$K = \frac{[MHS(z)]}{[M^{z+}][HS(z)]_f} \quad (98)$$

ここで、 $[MHS(z)]$ は金属イオンの HS 錯体を、 $[M^{z+}]$ 、 $[HS(z)]_f$ はそれぞれ錯体形成していない金属イオン濃度及び HS 濃度を表している。 $[M^{z+}]$ は、限外ろ過や透析膜な

どの手法によって HS を分離した後、ICP や発色試薬を用いて決定されるか、時間分解型レーザー蛍光分光 (TRLFS) によって直接決定され、その値と初期添加の UO_2^{2+} 濃度との差から $[\text{MHS}(z)]$ が決定される。また、 $[\text{HS}(z)]_f$ は式(98)の説明からも明らかのように、プロトン交換サイトの量を反映したものであって、次式のように定義された実効的な HS 濃度を用いて評価される。

$$[\text{HS}(z)]_t = \frac{(\text{HS})(\text{PEC})}{z} \quad (99)$$

ここで、(HS)は g/l 単位で表したフミン酸濃度であり、(PEC)は滴定などの手法で得たフミン酸のプロトン交換容量(meq/g HA)であり、 z は金属イオンの電荷である。このようにして、HS 濃度を mol/l 単位で表すことが可能となる。HS は高分子電解質としての性質を持っており、中性もしくは弱酸性領域において、不均質に分布したそのプロトン交換サイトは部分的にしか解離していない。また、HS の複雑な 3 次元構造のために、金属イオンが接近できる官能基の数は制限される。従って、金属イオンが HS のプロトン交換サイトと結合できる割合は、pH やイオン強度、金属イオンの電荷、HS の起源に依存することとなる。これらの点は、単純配位子の場合と大きく異なり、HS が関与する錯体形成反応の解析を複雑にしている。そこで、錯体形成に寄与する最大のサイトの割合である Loading Capacity(LC)を以下の式のように表し、このパラメータに HS の不均質性やプロトンの競合の効果をもたせることとする。

$$LC = \frac{[\text{MHS}(z)]_m}{[\text{HS}(z)]_t} \quad (100)$$

ここで、 $[\text{MHS}(z)]_m$ は形成しうる最大の錯体の濃度である。この LC を用いて、式(98)中の $[\text{HS}(z)]_f$ は次の式で表すことができる。

$$[\text{HS}(z)]_f = [\text{HS}(z)]_t LC - [\text{MHS}(z)] \quad (101)$$

式(98)及び(101)から、安定度定数 K は以下の式で表すことができる。

$$K = \frac{[\text{MHS}(z)]}{[\text{M}^{z+}][[\text{HS}(z)]_t LC - [\text{MHS}(z)]]} \quad (102)$$

LC は式(102)を線形化した次式を用いて決定される。

$$F = \frac{[M^{z+}][HS(z)]_t}{[MHS(z)]} \quad (103)$$

$$[M^{z+}] = LC \times F - \frac{1}{K} \quad (104)$$

ここで、上で述べたように、吸着量[MHS(z)]の単位は mol/L であり、HS 濃度に依存した示量性の値となり、一方、NICA-Donnan モデルにおいて式(79)で示される吸着量 Q_i の単位は、mol/g であり、示強性の値となっていることに注意したい。また、LC モデルでは、通常、吸着金属イオンの濃度（活量でなく）が用いられ、この点も、サイト近傍の活量（バルクでの活量×Boltzmann 因子）が用いられる NICA-Donnan モデルと対照的である。

3. 3. 2 金属酸化物へのイオンの吸着（CD-MUSIC モデル）

金属（水）酸化物表面へのイオンの吸着は、コロイド・界面化学、土壌・地質化学、水化学、環境化学、触媒、化学工学など、化学の多くの分野で重要な現象である。実験的には、吸着現象は、吸着質の関数として、あるいは、pH の関数として、調べられることが多く、それぞれ、吸着等温線 (adsorption isotherm) および吸着端 (adsorption edge) を与える。このような実験データは、何らかのモデルを用いてフィッティングされるのが通常であり、これまでに数多くのモデルが提案されてきた[98-104]。表 3.1 に代表的な 5 つのモデルを、その表面錯体反応の定式化と電気二重層のモデル化の点で分類したものを示した。まず、表面反応の点では、錯体形成反応を明示的に定義しないモデルと、定義するモデルに分けることができる。さらに、表面錯体反応を定義するモデルは、表面サイトの帯電挙動が 2 つの連続する反応によって記述される場合 (2pK) [100-102] と、1 つの反応によって記述される場合 (1pK) [11, 12, 105-108] に分類することができる。電気二重層モデルの点では、拡散電気二重層 (DDL) のみが定義される場合と、DDL に加えて、1 つおよび 2 つの電荷が存在しない層が定義される場合に分けられる。これらの電荷が存在しない層には、吸着イオンが置かれる

表 3.1 表面錯体（列）および電気二重層（行）に基づく酸化物表面へのイオン吸着モデル分類.

Electrostatic model	Surface complexation model		
	Without surface sites	With surface sites	
	Nerst $\psi_0 = \frac{RT}{F \log(e)} (\text{PZC} - \text{pH})$	1 pK $\text{SOH}^{1/2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{SOH}_2^{1/2+}$ pK ₁	2 pK $\text{SOH}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{SOH}_2^0$ pK ₁ $\text{SOH}^0 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{SOH}_2^+$ pK ₂
Only DDL*			(iv) Purely Diffuse Model
DDL + one charge free layer	(i) Nerstian Stern Model (NSM)	(ii) Basic Stern Model (BSM)	
DDL + two charge free layer		(iii) Three Plane Model (TPM)	(v) Triple Layer Model (TLM)

ことになる。これらのモデルの多くが、限られた実験条件において、妥当なフィッティングの結果を与えるが、背後にある物理化学的性質はモデルによって非常に異なっており、どのモデルが優れているか判断するためには、さらなる情報が必要となる。例えば、イオンの吸着の電解質濃度依存性や吸着に伴う電位決定イオンであるプロトンの放出と取り込みなどの現象は、モデルの妥当性を評価するための判断材料になりうる。また、近年の分光手法の発達、特に、*in situ* 分光法から得られる、イオンの吸着メカニズムに関する詳細な情報は、モデルの開発に対して新たな要求を与え、物理化学的に健全なモデルはそのような情報を柔軟に取り入れることができる必要がある。例えば、cylindrical internal reflection FTIR (CIR-FTIR) 法によって、異なる pH における、ゲータイト表面での PO_4^{3-} イオンの表面化学種の決定が行われており [110]、また、広域 X 線吸収微細構造 (extended X-ray adsorption fine structure, EXAFS) 測定によって、酸化物表面での金属イオンの構造が同定されてきている [111]。

このようなイオンの吸着の背後にある様々な現象を説明し、分光手法から得られる情報を組み込むことのできる、吸着モデルの1つとして、van Riemsdijk と Hiemstra によって開発された CD-MUSIC モデルが挙げられる[112-116]。このモデルでは、表面サイトとそれらのサイトが関与する表面反応は、種々の結晶解析手法（XRD, TEM など）から得られる情報に基づいて定義され、さらに、分光手法や表面化学によって得られる知見から、界面での電荷分布が明示的に考慮されている（図 3.8）。

以下、ゲータイト (α -FeOOH) を例に、表面構造、表面錯体モデル、電荷分布に分けて、CD-MUSIC モデルの説明を行い、本節の最後に、既往のモデルとの簡単な比較を行う。

(1) 表面構造

表面の化学的な反応性は、存在する表面官能基の種類、従って結晶面の構造に関係付けることができる。ゲータイトに関しては、多数の結晶構造解析が行われており、その構造が詳細に調べられている。TEM などの電子顕微鏡による観察から、ゲータイトがその c 軸に沿って伸びた、針状の構造をしており、主要な結晶面としては、110 面が大部分を占め、エッジ部は 021 面から成っていることが知られている（図 3.9）[117]。特に、60 度において、時間をかけて熟成させたゲータイトの結晶は、90%程度の 110 面と、10%程度の 021 面からなっていることが報告されている[114]。ゲー

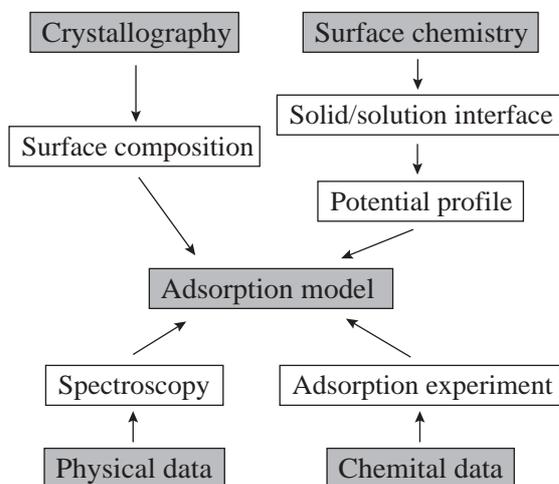


図 3.8 CD-MUSIC モデルの特徴.

イト結晶のバルクにおいては、すべての酸素原子は3つの鉄原子に配位されており、さらに、これらの酸素原子を非プロトン型 ($\text{Fe}_3\text{O}(\text{l})$) およびプロトン型 ($\text{Fe}_3\text{O}(\text{h})\text{H}$) に分類することができる。ゲータイト表面においては、これら2種類の酸素原子の配位数は、バルクの値と異なったものとなる。

このように主要な結晶面を同定し、結晶を金属イオンの密度が最も高い面で仮想的に切断することで、表面の化学的な組成を知ることができる[118]。110面では、3つの鉄原子に配位された酸素原子が大部分を占め、 c 軸に沿って並んでおり、その密度は $3\text{sites}/\text{nm}^2$ 程度である。ゲータイト単結晶は、3列のこのような3配位酸素原子とともに、1列ずつの2配位および1配位酸素原子の列が存在している。さらに、3配位酸素原子は、非プロトン型 ($\text{Fe}_3\text{O}(\text{l})$) とプロトン型 ($\text{Fe}_3\text{O}(\text{h})\text{H}$) に分けることができる。これら2種類の3配位酸素原子グループのプロトン化の定数の相違が非常に大きい場合、これらのサイトは、通常のpH領域において、互いに異符号の電荷を有していると考えることができ、したがって、1列ずつの $\text{Fe}_3\text{O}(\text{l})$ と $\text{Fe}_3\text{O}(\text{h})\text{H}$ は表面の帯電挙動に関する効果を互いに打ち消しあうと見なすこと妥当である。さらに、プロトン型の2配位酸素原子 (Fe_2OH) は酸素原子の電子軌道がすべて満たされているために、通常のpHにおいて不活性であると考えられることから、結果として、残りの1列ずつの $\text{Fe}_3\text{O}(\text{l})$ と1配位の FeOH がこの結晶面の帯電挙動を決定することになる[106, 113, 114]。

一方、021面の構造は、110面のものとは、かなり異なっており、交互に並んだ2配位および1配位の酸素原子から成っている。さらに、すべての表面酸素原子が、プロトンを隣り合う酸素原子のグループを共有しており、半数の1配位および2配位酸素原子がプロトン化されており ($\text{O}(\text{h})$)、残りの半数が非プロトン型 ($\text{O}(\text{l})$) となっている。プロトンの吸着の場合、簡単のために、これらの酸素原子の相違は、通常、考慮されないことが多く、110面と同様のプロトンへの親和定数が、これらのサイトに仮定される。しかしながら、特異吸着イオンの場合、異なる結晶面の同配位数のサイ

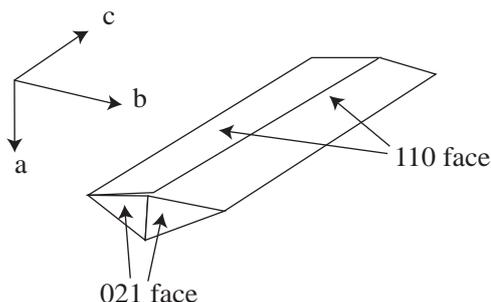
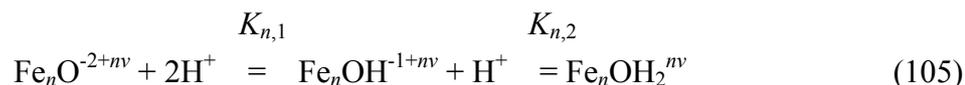


図 3.9 ゲータイトの結晶構造の概念図.

トへの親和定数がかな異なっていると考えられており、結晶面は区別して扱われることになる。

(2) 表面錯体モデル

金属（水）酸化物表面は可変電荷を有しており、その帯電挙動は、イオンの化学的な吸着（特異吸着）に大きな影響を及ぼす。したがって、イオンの吸着を考える前に、まず表面の帯電挙動、つまり、プロトンの吸着・脱離反応について検討することにする。表面の帯電挙動は、しばしば、次のような 2 段階のプロトン化の反応によって記述されることが多い（2pK アプローチ，表 3.1）[100-102].



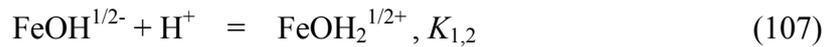
ここで、 n は鉄原子の配位数であり、 ν は Pauling の結合価と呼ばれ、以下のように定義される[119].

$$\nu = \frac{z}{CN} \quad (106)$$

ここで、 z 、 CN は、それぞれ、金属原子の価数および配位数であり、 ν は、6 配位の鉄(III)原子の場合、 $3/6 = 1/2$ となる。Pauling の結合価法の考え方は、電気的中性条件から、（水）酸化物の中心金属イオンの電荷は、周囲の酸素原子によって完全に中和されなければならない、逆に、酸素原子の電荷は複数の金属イオンによって中和されることになり、単一の金属イオンによっては、部分的にしか中和されないことになる。

したがって、電荷の中和の程度を結合単位で表した場合、アニオンの電荷の中和の程度はそのアニオンに達する配位金属イオンの電荷の和に等しくなる。

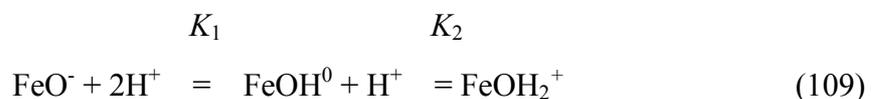
Hiemstra ら[106, 107]は、式(105)の 2 段階の反応の平衡定数を、溶液中での同等の反応 ($\text{Fe}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})^3$, $\text{Fe}(\text{OH})^3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+$) の平衡定数と比較した結果として、 $\log K_{n,1}$ と $\log K_{n,2}$ の差が非常に大きい (~ 14) ことを示している。つまり、通常の pH 領域 ($\text{pH} = 2 \sim 12$) において、式(105)の $\text{Fe}_n\text{O}^{2+nv}$ と $\text{Fe}_n\text{OH}_2^{nv}$ という表面化学種が同時に存在することは想定できず、むしろ、表面の帯電挙動は 1 段階のプロトン化の反応によって記述されると考えるべきである。例えば、ゲータイトの 1 配位酸素原子の場合、 FeO という状態は非常に不安定であり、式(105)の 1 段階目の反応は考えられない ($\log K_{n,1} \ll 2$)。したがって、



となる。また、3 配位酸素原子に関しては、同様の理由から、



となる。ここで、2 配位酸素原子は、3.3.2(a)で述べたように、通常の pH 領域で不活性であると見なすことができる。これは、この酸素原子のグループのプロトン化の平衡定数 ($K_{2,1}$, $K_{2,2}$) が中性領域に対して、対称に存在しており、常に、 Fe_2OH として存在しているためである。式(107), (108)は、1つのサイトに対して、1つのプロトン化の平衡定数が定義されるという点で、“2sites-2pK”であるが、一般に、これら 2 つの K ($K_{1,2}$, $K_{3,1}$) の値を独立に決めることはできず、簡単のために、 $\log K_{1,2} = \log K_{3,1} = \text{PPZC}$ と仮定されることが多い (“2sites-1pK”)。ここで、PPZC は特異吸着の存在しない、清浄表面における PZC (point of zero charge) である。また、式(105)および表 3.1 に挙げた古典的な 2pK モデルでは、一般に、1 配位の酸素原子グループのみを対象に、先験的に、1 単位の電荷が結合毎に与えられることから以下のように定式化できる。



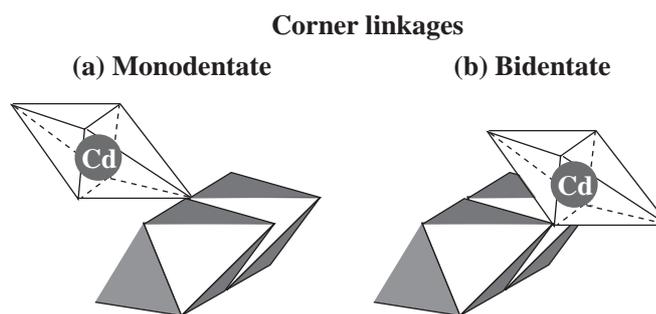


図 3.10 Cd^{2+} の吸着構造 (corner linkage). (a) monodentate, (b) bidentate.

次に、プロトン以外の特異吸着イオンの吸着の定式化をを Cd^{2+} イオンを例に考えて見る[114]. ゲータイトの結晶構造解析の結果から、イオンは表面の限られた場所に対して吸着すると考えることができる. Cd^{2+} の吸着の場合、Spadini ら[111]による EXAFS 測定の結果から、吸着 Cd^{2+} イオンがゲータイト中の鉄原子と同様の化学的環境にあることを提案している. これは、 Cd^{2+} と Fe^{3+} が共に、6 配位の 8 面体の配位構造をとっており、 Cd^{2+} がゲータイトの結晶成長点に吸着していることを示している. さらに、同グループの測定結果から、ゲータイト表面での、Cd-Fe 間距離は異なる 2 つの値をとることから、 Cd^{2+} が 2 種類の異なる吸着構造をとることが示されている. ゲータイトの表面組成との比較から、これら 2 つの吸着構造は、corner linkage (図 3.10) および edge linkage (図 3.11) であることが提案されている[114]. Corner linkage では、 Cd^{2+} の 8 面体は、複数の鉄イオンの 8 面体と角 (corner) を共有しており、例えば、単座 (図 3.10 (a)), 二座配位 (図 3.10 (b)) を形成しうる. 一方、edge linkage の場合、 Cd^{2+} の 8 面体は、複数の鉄イオンの 8 面体と端 (edge) を共有し、二座 (図 3.11 (a)), 三座配位 (図 3.11 (b)) の表面錯体を形成する. さらに、上で述べた、 Cd^{2+} とゲータイト中の鉄原子の配位構造の共通性から、3 配位の酸素原子のグループは Cd^{2+} の吸着に関与しないと考えることができる. したがって、 Cd^{2+} は、主に、110 面において、2 配位および 1 配位酸素原子と、それぞれ、単座および二座配位の表面錯体を形成すると考えることができ、この結晶面において、図 3.12 に挙げた 2 つの吸

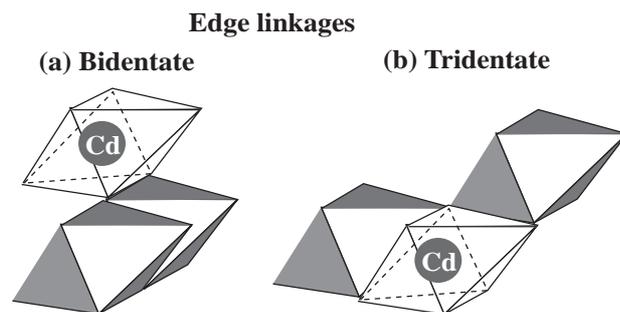


図 3.11 Cd^{2+} の吸着構造 (edge linkage). (a) bidentate, (b) tridentate.

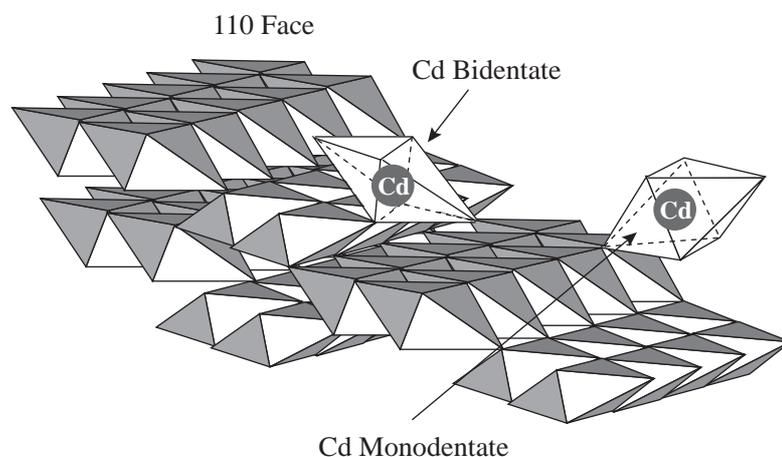
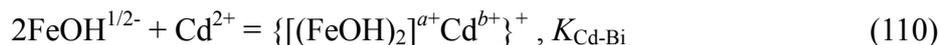
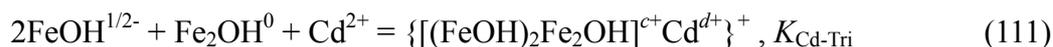


図 3.12 110 面における Cd^{2+} イオンの吸着構造の概念図

着構造をとりうる。両構造とも、鉄イオンの 8 面体と角を共有していることが分かる。これら 2 つの吸着構造の平衡定数の値を独立に決定することはできないが、1 配位酸素原子のグループがイオンの吸着サイトとして、もっとも反応性に富んでいる考えることができるため、通常、このグループとの二座配位の表面錯体のみが考慮される。



ここで、 a 、 b は、後で述べる界面での電荷分布を表すパラメータであり、 $a + b = 1$ である。 Cd^{2+} の 021 面への吸着は 110 面のものと異なっており、同様の議論から、可能な吸着構造は、2 つの 1 配位酸素原子と 1 つの 2 配位酸素原子との三座配位表面錯体であり、その反応は次のように定式化できる。



ここで、 c 、 d は、再び、電荷分布を表すパラメータであり、 $c+d=1$ である。

このように、結晶構造解析から得られる表面組成に関する情報と、分光手法から得られる吸着構造に関する情報を組み合わせることで、イオンの吸着に関与する表面錯体反応を式(110)、(111)のように列挙することが可能であり、物理化学的により詳細な吸着モデルを構築することができる。

(3) 電荷分布

上で述べたように、表面酸素原子の電荷は、(水)酸化物バルク中の金属原子と溶液中のプロトン吸着によって、中和される。したがって、溶液のpHに応じて、表面に、過剰の、もしくは、不足したプロトンが存在することになり、表面に、正または負の電荷が生じる。この表面電荷 σ_0 は、特異吸着イオンが存在しない場合、拡散二重層 (DDL) の電解質イオンによって中和されることになる。表面近傍のポテンシャルに従って、対イオンの濃度は、表面に近づくに従って、高くなり、一方、副イオンの濃度は小さくなる。しかし、これらの電解質イオンは溶液中で水和しており、有限の大きさを有していることから、これらのイオンは表面に対して、一定の距離までしか近づくことができず、表面と電気二重層の開始点の間に、電荷の存在しない層、Stern層が形成される[104]。DDLの開始点でのポテンシャル ψ_d は、金属(水)酸化物粒子の曲率が無視できる場合、この面の電荷密度 σ_d から、式(48)の Gouy-Chapman モデルによって計算され、また、この面における電解質イオンの濃度(活量)は、式(31)の Boltzmann 方程式によって与えられる。通常、酸化物表面の電位に対して、この面における電解質濃度は 1M を超えることが多く、このような場合、溶液化学との比較から、表面近傍の電解質イオンが表面官能基と“イオン対”(ion pair)を形成していると考えられる[120]。このようなイオン対の存在は、放射性同位元素を用いた実験によって確かめられている[121]。イオン対の形成には、化学的な配位子の交換や共有結合の形成は関与していないことから、イオン対を形成した電荷質イオンと表面官能基(サイト)の間には、 H_2O や O などの配位子が存在していると考えられること

ができ、このような吸着形態は外圏型錯体（outersphere complex, 図 3. 13）と呼ばれる[100, 104].

次に、特異吸着したイオン、つまり、イオンの中心原子と表面酸素原子の間に、配位子の交換や配位結合の形成がある場合の表面近傍での電荷分布について考えることにする. このような吸着形態は内圏型錯体 (innersphere complex) と呼ばれ[100,104], その吸着構造から、吸着したイオンは、外圏型錯体の場合と比べて、表面近くに、つまり、 d 面を越え、Stern 層中に存在すると考えることができる (図 3. 13). さらに、内圏型錯体によって吸着イオンの中心原子に配位した配位子の中で、表面に配向したものは、他の表面酸素原子 (MeOH , MeOH_2) と同じ面 (0 面) に置かれるのに対して、溶液側に配向した配位子は、Stern 層中の仮想的な面 (1 面) 置かれることになる (図 3. 13). このように、特異吸着イオンの電荷を表面と DDL の開始点の間に分布させることによって、吸着イオンの物理的な大きさの効果を取り入れることができ、厳密なポテンシャルの計算が可能となり、吸着のイオン強度依存性などの、様々な現

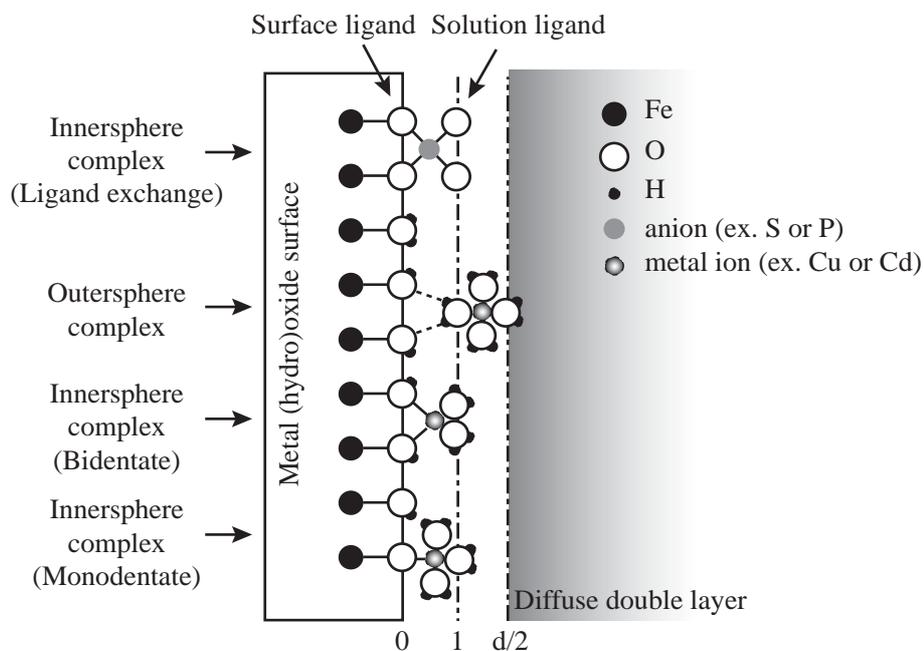


図 3.13 金属（水）酸化物表面における電荷分布の概念図.

象を説明できるようになる．図 3. 13 に示した 3 つの静電面 (0, 1, d 面) からなる静電相互作用モデルは，Three Plane Model (TPM) と呼ばれ，CD-MUSIC モデルの CD (charge distribution) 部分の基礎となっている．また，特異吸着イオンが存在しない場合，1 面には電荷が含まれず，TPM は表 3. 1 に挙げた Basic Stern Model (BSM) と一致する．TPM と BSM における，Stern 層の静電容量 C (0 面と d 面の間の静電容量) は，酸塩基滴定の結果から直接評価することが可能である．一方，特異吸着イオンが存在する場合，上でも述べたように，Stern 層を 2 つの層に分けることができ，内側および外側の層の静電容量 C_1 , C_2 は，Stern 層全体の静電容量 C と，

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (112)$$

のように関係付けることができる．ここで，静電容量は層間距離 (d) と以下の関係にあることに注意したい．

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \quad (113)$$

CD-MUSIC モデルでは，酸化物界面の物理化学的考察から，1-d 間の静電容量 (C_2) として， 5F/m^2 を採用しており，0-1 間の静電容量 (C_1) は，実験的に決められた C から，式(112)を用いて求められる．

次に，0 面および 1 面における，具体的な特異吸着イオンの電荷分布について考えてみる．このような電荷分布は，表面酸素原子の形式的な電荷を求めた場合と同じように，Pauling の結合価法を利用することで決定できる．つまり，表面酸素原子の電荷は，酸化物の金属原子や吸着したプロトンと共に，吸着イオンの中心原子によって中和されることになる．換言すると，吸着イオンの中心原子の電荷の内，一定の割合 f が 0 面置かれ，表面酸素原子の中和に寄与し，残りの $(1-f)$ が溶液側 (1 面) に置かれる．例えば， Cd^{2+} イオンの二座配位の吸着の場合， Cd^{2+} イオン周辺の一様な電荷分布を仮定すると，0 面の電荷は，表面酸素原子 1 個に対して， $(-2(\text{O}) + 1(\text{H}) + \nu_{\text{Fe}} + \nu_{\text{Cd}}) \times 2 = (-2 + 1 + 1/2 + 1/3) \times 2 = -1/6 \times 2 = -1/3$ ，1 面におかれる電荷は， $4 \times \nu_{\text{Cd}} = 4/3$ となり， $f = 1/3$ と計算できる (図 3. 14 (a))．したがって，式(110)の a , b は，それぞれ， $-1/3$,

4/3 となる[114]. 一方, 三座配位吸着の場合, 図 3. 14 (b)に示したように, $f = 1/2$ となり, 式(111)の c, d は, それぞれ, 0, 1 となる. また, PO_4^{3-} イオンは, 高 pH, 低 PO_4^{3-} 濃度では一座配位で, 低 pH, 高 PO_4^{3-} 濃度では, 二座配位で吸着することが知られているが, その場合の電荷分布は, 溶液側に配向した配位しがプロトン化していない場合, それぞれ, 図 3. 14 の(a), (b)のように計算できる[113]. ここまでの議論では, 吸着イオンの中心原子の電荷が, その周囲に一様に分布していることが仮定されたが, より複雑な場合として, 非対称な電荷分布を考えることができる[116]. その理由としては, 吸着イオンの中心のカチオンと (水) 酸化物の金属イオンの電気陰性度の相違や, 表面に配向した配位子と表面サイト間の水素結合, 溶液側を向いた配位子のプロトン化および脱プロトン化 (加水分解生成物の吸着) などが挙げられる.

このような, 表面近傍での電荷分布を考慮することで, イオンの吸着の親和定数に対する静電相互作用の効果を明示的に取り扱うことが可能になる. イオンの吸着による i 面 ($0, 1, d$) での静電エネルギーの変化 $\Delta G_{el,i}$ は, i 面のポテンシャル ψ_i , 吸着に

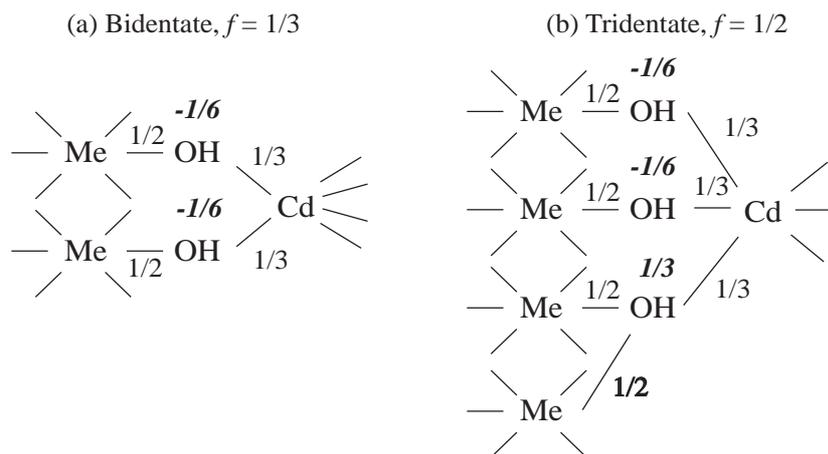


図 3.14 対称的な電荷分布を仮定した場合の 6 配位金属 (水) 酸化物への Cd^{2+} の吸着の電荷分布の概念図. (a) 二座配位, $f = 1/3$, (b) 三座配位, $f = 1/2$. 標準およびイタリックの数字は, それぞれ結合価, 0 面の電荷を表す. Cd^{2+} イオンの水和水は図示していない.

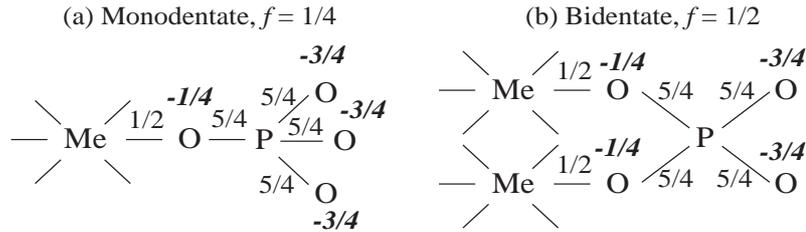


図 3.15 対称的な電荷分布を仮定した場合の 6 配位金属（水）酸化物への PO_4^{3-} の吸着の電荷分布の概念図. (a) 一座配位, $f = 1/4$, (b) 二座配位, $f = 1/2$. 標準およびイタリックの数字は, それぞれ結合価, 0 面および 1 面の電荷を表す.

伴う電荷量の変化 Δz_i を用いて,

$$\Delta G_{\text{el}, i} = \frac{\Delta z_i F}{RT} \psi_i \quad (114)$$

と与えられる. また, イオンの吸着に伴う全静電エネルギー変化 ΔG_{el} は, 各面における静電エネルギー変化の和をとることで得ることができる.

$$\Delta G_{\text{el}} = \sum_i \frac{\Delta z_i F}{RT} \psi_i \quad (115)$$

したがって, 吸着反応の親和定数は, 固有親和定数 K_{int} を用いて表すことができる.

$$K = K_{\text{int}} e^{-\Delta G_{\text{el}} / RT} \quad (116)$$

(4) 既往のモデルとの比較

本節の最後に, CD-MUSIC モデルと既往の吸着モデル, 特に, 酸化物表面のイオンの吸着にしばしば用いられる Triple Layer Model (TLM, 表 3.1) [120, 122, 123] を比較することによって, CD-MUSIC モデルの特徴をまとめる.

- TLM では, 1-2 面間の静電容量 (C_2) として 0.2F/m^2 が用いられるのに対して, CD-MUSIC モデル (TPM) では 5F/m^2 が使用される [114]. TLM におけるこのような小さな C_2 の値は歴史的な背景によるもので, 酸化物表面の Stern 層の静電容量が AgI コロイド粒子の表面に形成される電荷の存在しない層の値と等しくなるという考え方に基づいている. しかし, AgI と金属酸化物の電気二重層の性質の詳細な分析から, このように小さな静電容量は, Ag^+ と I^- の第一水和殻に存在す

る強く配向した水和水の存在によるものであり、酸化物の場合、このような強い水和水は存在しないことから、Stern層の容量はより大きな値をとると予想される。

- TLMではイオン対を形成したイオン（外圏錯体）は1面に置かれるのに対して、CD-MUSICモデルではd面におかれる。
- TLMでは、特異吸着イオン（内圏型錯体）は0面に置かれ、点電荷として扱われるのに対して、CD-MUSICモデルでは、特異吸着イオンの電荷は0面と1面に分けられ、イオンの物理的な大きさの寄与が考慮されている。
- TLMでは、表面錯体形成反応の定式化に、2pKモデルが用いられるのに対して、CD-MUSICモデルでは、1pKモデルが使用される。3.3.2(2)で述べたように、1pKモデルは、表面の組成や電荷分布を考えた際に、物理的に正しくないと見える[108]。TLMは数多くの吸着実験の結果を合理的に説明することが可能であるが、フィッティング自体は、残差の数学的な局所的最小値を求める行為であり、得られたパラメータの意味と用いられたモデルの妥当性は、別に検証されるべきである。

3.4 実験方法

3.4.1 はじめに

特に断らない限り、実験はすべて分析用の試薬とろ過水をイオン交換樹脂、活性炭、マイクロフィルタによって処理した純水 (<0.5 μ S/m) を使用して行った。

3.4.2 フミン酸の精製

HSとしては、Aldrich社から購入したNa型フミン酸（Aldrich HA, code: H1, 675-2）を用いて全ての実験を行った。Aldrich HAは土壌由来の腐植化が進行したHAであり、また、採取されたロットによって細かい特性が異なっていることが報告されている。そのため、必ずしも代表的なフミン酸であるとはいえないとの指摘もあるものの、こ

れまで多数の研究者によって用いられており、それらの結果との比較を行えることから本研究において採用した。また、市販の状態では Na 型で、灰分や様々な無機不純物を含んでいることが知られており[124]、低濃度での金属イオンの吸着実験を行う場合は、精製を行う必要がある。

10g の Na 型 Aldrich HA を 1L の NaOH 溶液に溶解させ (pH = 10)、1 晩静置した後、溶解しない有機・無機不純物を遠心分離によって取り除いた。HA 画分を沈殿させるために、得られた上澄み溶液に 1M HCl を加えて、pH を 2 に調整し、24 時間攪拌した後、Beckman JA-20 ロータを取り付けた遠心機を用いて、10000rpm において 30 分間遠心分離をすることで、フルボ酸画分の除去を行った。HA を H 型に変換するために、得られた沈殿を 0.01M HCl を用いて数回洗浄し、さらに、純水によって洗浄を行った後、分画分子量 10000 の再生セルロースメンブレンフィルタ (MILLIPORE 社) を取り付けた AMICON 攪拌セルを用いて、濃縮・脱塩を行った。微量の金属不純物を除去するために、得られた試料を、H 型の Dowex 50w-X8 イオン交換樹脂と共に、3 日間攪拌し、最終的に、凍結乾燥によって精製済み Aldrich HA (以下、PAHA) を得た。

すべての実験において、PAHA は、KOH 溶液に溶解させ、pH を 10 程度にした後、1 晩静置することで、再分散させてから使用した[27]。Milne ら[93]や Pinheiro ら[29]の Purified Peat humic acid を用いた滴定実験の結果から、HA の遅い再分散の滴定への影響が指摘されおり、実験に先立って、HA 試料を完全に再分散させる必要があるといえる。

3. 4. 3 酸塩基滴定

酸塩基滴定は、コロイド粒子を含んだ系での滴定および pH-STAT (一定 pH) 実験のために特別に設計された Willingford 滴定装置を用いて行った[125, 126]。この滴定装置は、恒温ジャケット付き滴定セル、4 台の Mehrohm ビュレット、Microlink PH4 モジュールから成っており、最高 4 本までの電極を、0.1mV までの範囲で測定可能で

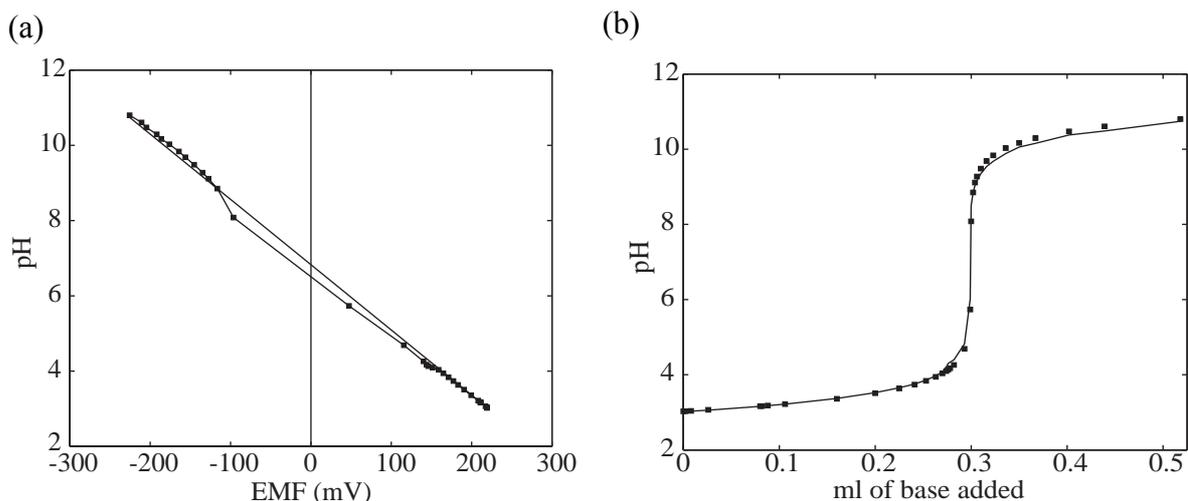


図 3.16 緩衝溶液およびブランク滴定による pH 電極の較正の比較. (a) pH-EMF, (b) volume of base added-pH, 10^{-3}M KNO_3 , 実線: ブランク滴定による理論的 pH 曲線, ■: 緩衝溶液による pH 曲線.

ある. ビュレットと PH4 モジュールは, Microlink MF18 インターフェースによって, PC に接続され, 滴定はすべてこの PC の制御下で行われた.

滴定を開始する前に, 試料溶液は, pH4 において, 純水で飽和させた窒素ガスを用いてバブリングしながら, 最低 2 時間スターラーで攪拌することで, 含まれている CO_2 の除去を行った. 滴定中, 大気からの CO_2 の混入を防ぐために, 試料容器は僅かに加圧された ($\sim 1\text{cmH}_2\text{O}$) 窒素雰囲気下に置かれ, pH はガラス電極 (Ingold U272-S7) と塩橋を 10^{-2}M の KNO_3 溶液で満たした Ag/AgCl 参照電極 (Ingold 363-S7) を用いて測定した. また, 滴定試薬は通常定量分析用の 0.1M HNO_3 および 0.1M KOH (Tritrisol) を使用した. 塩基溶液は, CO_2 による汚染がありえることから, 容器は完全な窒素雰囲気下に置かれ, 正確な KOH の規定度は, HNO_3 による滴定を行い, その Gran プロットから決定した.

滴定は, 25 度において, 30ml の 1g/L PAHA 溶液を用いて, 1 連の酸塩基滴定の間にイオン強度変えながら行った. イオン強度は, 1M KNO_3 溶液で満たしたビュレットを用いて, pH3 において調整を行い, 30 分間平衡に置いた後, 再び滴定を続けた. 酸塩基試薬の添加後, 適切な混合を達成するために, 20 秒の遅延に続いて, 2 分

間隔で電極のドリフト速度が測定され、このドリフト速度が $0.2\text{mV}/\text{min}$ 以下になるか、最大 20 分が経過後、次の試薬の添加を行った。また、試薬の添加量は、 5mV の電位の変化が得られるように、インターフェースによって計算された。

滴定装置の較正は、市販の pH 緩衝溶液を用いる方法と異なるイオン強度におけるブランクの酸塩基滴定によって行った。この較正の結果用いることで、等量のブランク電解質溶液に同じだけの pH を与えるのに必要な試薬の量が計算でき、試料による滴定試薬の消費量が、滴定の各点における試薬の添加量からブランクで消費量を引くことで得られる。図 3. 16 に、 10^{-3}MKNO_3 溶液における、2 つの較正結果を示した試薬量-pH、EMF-pH の両グラフとも、ブランク滴定から得られる理論曲線は、pH 緩衝溶液を用いた較正から得られる pH 曲線と良い一致を示している。また、イオンの活量係数は、次の Davies の式を用いて求めた。

$$\log \gamma = -0.51z_{\text{salt}}^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.2I \right] \quad (117)$$

通常の酸塩基滴定は、滴定開始点を基準とした、 H^+ あるいは OH^- イオンの消費量から計算される PAHA 単位質量当りの電荷量という形で得られる。したがって、異なるイオン強度で得られた滴定曲線の相対的な位置を決定する必要がある[18, 27, 93]。これは、pH-STAT 実験によって行うことができる。上で述べた酸塩基滴定と同様の実験装置の設定を用いて、 $\text{pH} = 7$ において、 1M KNO_3 溶液を PAHA 溶液に添加後、pH を再び 7 に戻すのに要する塩基の量から、イオン強度の変化に伴う電荷の変化量を計算できる。図 3. 17 に、pH-STAT 実験の結果を示した。この曲線を用いることで、異なるイオン強度における相対的な滴定曲線 (pH-delta charge 曲線) が得られ、さらに、ある一定における電荷の絶対値か、初期のプロトン吸着量を調べることで、滴定曲線を絶対値を決定することが可能となる[48, 93]。本実験では、後者の方法を採用し、初期のプロトン吸着量は、NICA-Donnan モデルによるフィッティングを行うことで推定を行った。滴定の各点におけるプロトンの絶対吸着量 Q_{H} は、初期のプロトン吸

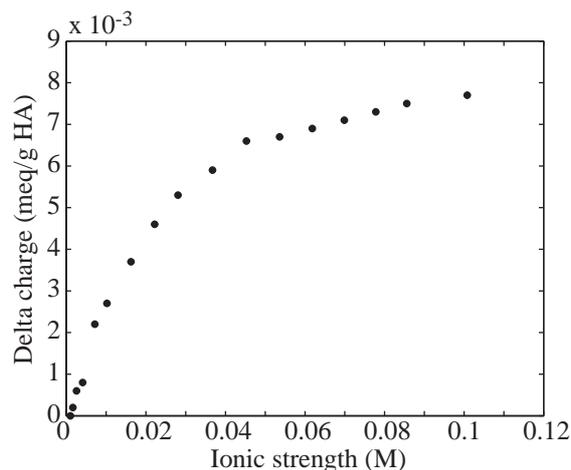


図 3.17 pH-STAT 実験の結果. pH = 7, 1g/L PAHA.

着量 Q_{H0} とプロトンの吸着量の変化 ΔQ_H を用いて, 次のように表すことができる.

$$Q_H = \Delta Q_H + Q_{H0} \quad (118)$$

したがって, PAHA の電荷の絶対値は,

$$q = Q_H - (Q_{\max1, H} + Q_{\max2, H}) \quad (119)$$

となる. ここで, $Q_{\max1, H}$ および $Q_{\max2, H}$ は, 式(79)におけるカルボキシル基, フェノール基グループのサイト密度である. 式(118), (119)を NICA-Donnan モデルと組み合わせて, Q_{H0} をパラメータとしてフィッティングすることで, PAHA の絶対電荷量を決定できる.

3. 4. 4 Cu^{2+} 吸着実験

Cu^{2+} 吸着実験は, 酸塩基滴定と同様のシステムを用いて, pH-STAT モードにより, pH = 4, 6, 8 および 0.1, 0.01M KNO_3 の条件で行った. 溶液中のフリーの Cu^{2+} 活量は, 硫化物ベースの固体状銅イオン選択性電極 (Methrom, 6.0502.140) を Ag/AgCl 参照電極に対して用いることで行った. 製造元によって保障されている測定可能な Cu^{2+} 活量範囲は, $10^{-6} \sim 10^{-1}\text{M}$ であるが, エチレンジアミン (en) による Cu^{2+} 溶液の滴定

を行うことで、つまり、緩衝された溶液を用いて較正を行うことで、 $pCu \sim 19$ までの測定が可能であることが知られている[127]。Cu イオン選択性電極 (ISE) の較正は、 Cu^{2+} イオンのガラス壁への吸着を防ぐために、ポリプロピレン容器中で、50ml の $0.36mM Cu(NO_3)_2$ 溶液に、 $0.02M$ の en 溶液を、 $0.1M$ あるいは $0.01M$ の KNO_3 存在下で滴定することで行った。en 溶液は、 CO_2 の吸収を防ぐために、予め煮沸した純水を用いて作成し、 CO_2 吸収剤を取り付けた容器中に保存した。en 溶液の添加後、適切な混合を達成するために 20 秒の遅延に続いて、2 分間隔で pH 電極および Cu ISE のドリフト速度が測定され、このドリフト速度が $0.1mV/min$ 以下になるか、最大 30 分が経過後、次の試薬の添加を行った。系の化学種の濃度は、滴定の各点における、 Cu^{2+} 、en、 K^+ 、 NO_3^- の総濃度および pH から、ECOSAT プログラム[128]を用いて計算を行い、 Cu^{2+} の活量を得た。計算された Cu^{2+} の活量を測定された Cu ISE の EMF に対してプロットすることで、較正曲線が得られる。図 3.18 に、CuISE の滴定曲線の例を示した。 $\log(Cu^{2+})$ -EMF のプロットの傾きは、常に、Nerstian の関係式から予測される傾き ($29mV$) に近い値であり、一連の Cu^{2+} 吸着実験の期間において、電極パラメータの系統的な変化は確認されなかった。

pH-STAT 実験は、異なる KNO_3 濃度において、 $pH = 4, 6, 8$ で、ポリプロピレン容器内で行った。 $1g/l$ の PAHA 溶液は、まず $pH4$ まで滴定された後、 CO_2 を除くために、

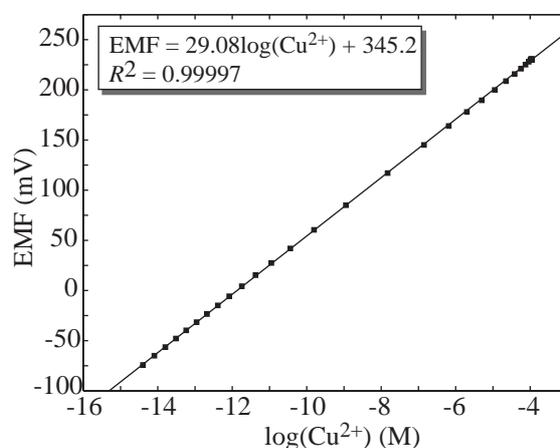


図 3.18 Cu ISE の較正曲線の例。 $0.1M KNO_3$.

窒素ガスでバブリングしながら、1時間攪拌した後、吸着実験が行われる pH まで滴定を行い、完全な平衡を達成するために、0.2mV (0.004pH 単位)の範囲で12時間、一定の pH に保たった。Cu²⁺の添加は、0.1M Cu(NO₃)₂ 溶液あるいは0.1M KNO₃ 中の 10⁻³M Cu(NO₃)₂ 溶液を満たしたビュレットを用いて行った。添加後、0.1M の HNO₃ および KHO 溶液を添加することで、元の pH まで逆滴定を行い、0.2mV の範囲で20分間、一定の pH に保った後、次の Cu²⁺の添加を行った。HNO₃ および KHO 溶液の添加後、20秒の遅延に続いて、2分間隔で pH 電極および Cu ISE のドリフト速度が測定され、ドリフト速度が、それぞれ、0.05, 0.1mV/min 以下になるか、最大20分が経過後、次の試薬の添加を行った。また、Cu²⁺の添加は、Cu(OH)₂ (logK_{sp} = 8.64)の沈殿が生じる前に停止された。

吸着データは、ECOSAT プログラムを用いて、加水分解生成物の濃度の補正を行った後、フリーの Cu²⁺濃度 - PAHA 単位質量当りの Cu²⁺の吸着量の形に加工し、NICA-Donnan モデルによるフィッティングを行った。また、H⁺/Cu²⁺の交換比は、逆滴定に要する OH-イオンのモル数と吸着した Cu²⁺のモル数から、計算を行った。

3. 4. 5 モデルリング

NICA-Donnan モデルのような複雑なモデルへの実験データ (H⁺および Cu²⁺) のフィッティングは、複数のパラメータを最適化する必要があり、パラメータの初期値の設定やフィッティングの順序、あるいは、(必要ならば)パラメータの拘束など、いくつかの点で、本質的に主観的になる[48]。本実験では、次の順序でフィッティングを行った。まず、酸塩基滴定実験は、金属イオンの吸着実験と比べて、精度良く行えることから、プロトンに関するパラメータ (Q_{H0} , $Q_{\max1, H}$, $Q_{\max2, H}$, \tilde{K}_{H1} , \tilde{K}_{H2} , m_1 , m_2 , b) の最適化を行った後、 $m = n_H \times p$ の拘束の元で、Cu²⁺のパラメータ (\tilde{K}_{Cu1} , \tilde{K}_{Cu2} , n_{Cu1} , n_{Cu2}) の最適化を行った。パラメータの初期値は、3. 3. 1 (1) において説明した方法によって推定した値か、あるいは、既往の研究によってえら得ている値を使用

した。フィッティングは、Kinniburgh[129]によって開発された FIT プログラムを用いて、Marquadt-Levenberg 手法によって、次の重み付きの残差の二乗和 (WRSS) を最小化することで行った。

$$\text{WRSS} = \sum_{i=1}^n [w_i (y_i - \hat{y}_i)]^2 \quad (120)$$

ここで、 n は実験値の総数、 y_i , \hat{y}_i は、それぞれ、実験値、計算値であり、 w_i は重みである。本実験では、 $w_i = 1$ とし、 H^+ の吸着データは、フリーの H^+ 濃度- H^+ の吸着量の形でフィッティングを行い、一方、 Cu^{2+} の吸着データは、フリーの Cu^{2+} 濃度の対数- Cu^{2+} の吸着量の対数の形でフィッティングを行った。したがって、 H^+ 吸着実験では、各データ点が絶対的な重み (= 1) を持ち、一方、 Cu^{2+} 吸着実験では、相対的な重みを持つことになる。

3. 5 実験結果と考察

3. 5. 1 PAHA の性質

ここでは、吸着実験の結果の考察を進めるにあたって必要になるであろう、既往の研究によって得られている PAHA の性質についてまとめることにする。まず、Kim ら[124]によって得られた Aldrich HA の組成および精製前の Aldrich HA に含まれる不純物を表 3. 2 (a), (b) に、それぞれ示した。表 3. 2 (a) から、Aldrich HA の元素組成は一般的な HA のものと同様である[32, 33]。O/C 及び H/C 比はそれぞれ 0.51, 0.97 であり、表 3. 3 に示した代表的腐植物質の平均的元素組成との比較から、土壌由来の HA に分類され、泥炭由来の HA あるいはリグニンとの構造上の類似が確認される。また、高い H/C 比は、含有脂肪鎖の割合が比較的高いことを示していると考えられる。表 3. 2 (b) より、Aldrich HA は Na を最も多く含んでいることが分かるが、これは市販の状態では Na 塩の形になっていることに起因する。不純物としては、Fe, Al, Ca などを含んでおり、これらの元素は Na と交換していないことから、HA のマトリ

表 3.2 PAHA の元素組成(a)と未精製 Aldrich HA の含有無機不純物(b).

(a)		(b)	
Component	Fraction (%)	Impurity	µg/g HA
C	55.23 ± 0.28	Al	2950
O	37.46 ± 0.19	Ca	9931
H	4.48 ± 0.02	Fe	12207
H	0.32 ± 0.01	Mg	698
S	2.33 ± 0.01	Na	75116
		Si	3333

ックス中で強固に結合しているものと考えられる。また、Siの不純物はこのHA中に含まれる灰分に由来していると考えられる。

次に、既往の研究によって得られているPAHAの分光学的特性を示す。PAHA（濃度 10mg/l, pH = 4, 0.1M NaClO₄）のUV/Vis スペクトルおよび3次元蛍光スペクトルを図 3. 19 (a), (b)に示した[130-132]。腐植物質のUV/Vis スペクトルは、吸光度が波長の増加に従って一様に減少していくのが特徴であり、Qiangらは、465nmと665nmにおける吸光度の比 (A_4/A_6 比) を異なる腐植物質の分類のために使用しており、PAHAにおいては、この比が 5.17 となり、4.93~6.05 の範囲にある土壌性のフミン酸と一致する[133]。また、図 3. 19 (b)の3次元蛍光スペクトルには、Peak1: 450/520nm（励起波長/発光波長）と Peak2: 250/475nm の2つのピークが存在していることが分かる。Ex. = Em.に存在するバンドはレイリー散乱によるもので、Ex. = 2Em.に存在するバンドは分光器内における入射光の2次回折光によるものである。また、レイリー散乱に比べて15~20nm長波長側に存在する強度の低いバンドは水分子のラマン散乱に起因している。3次元蛍光スペクトルの形状は、HAが多数の芳香環および官能基を含んでいることによって、複数のピークが重なり合ったブロードな形状をしていると考えられる。特に、発光波長520nm付近のピーク（Peak1）は、土壌由来の腐植物質に代表的な蛍光ピークである[134]。有機物の場合、紫外・可視光の吸収に引き起こす発色団（chromophore）としては、ベンゼン環や飽和二重結合といった共役二重結合系やカルボニルやニトロ基などの官能基である。また、孤立電子をもつ電子供与性の原

表 3.3 代表的腐植物質の平均的元素組成 (重量%) *

Humic substances	C	H	O	O/C	H/C
Fulvic acid	46.2	4.9	45.6	0.76	1.28
Humin	56.1	5.5	34.7	0.46	1.17
Soil humic acid	55.4	4.8	36.0	0.50	1.04
Fresh water humic acid	51.2	4.7	40.4	0.60	1.12
Marine humic acid	56.3	5.8	31.7	0.45	1.23
Peat humic acid	57.1	5.0	35.2	0.47	1.04

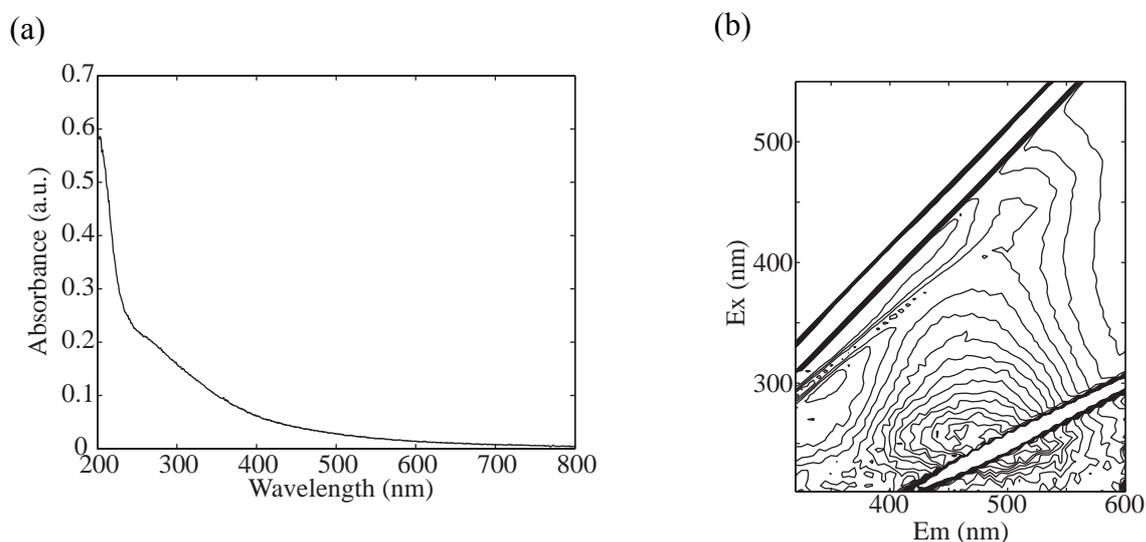


図 3.19 PAHA の(a) UV/Vis スペクトルと(b) 3次元蛍光スペクトル. 10mg/l HA, pH = 4, 0.1M NaClO₄.

子や官能基 (-OH, -OR, -NH₂, -NHR など) が発色団に直接結合している場合, 遷移を長波長側にシフトさせ, 蛍光強度を増加させる作用を及ぼすことから, これらは助色団 (auxochrome) と呼ばれる. PAHA の 3次元蛍光スペクトルに存在する Peak2 は, 縮合度の高い芳香環や脂肪鎖に置換した助色団の存在を示唆していると言える. 次に, PAHA の IR スペクトルを図 3.20 に示した[130]. HA 中には, 赤外活性な官能基および構造が多数存在し, IR スペクトルはそれらの吸収が重なり合った複雑な形状をしている. 表 3.4 に PAHA の主要な赤外吸収バンドの帰属をまとめた[135, 136]. 3420-3380cm⁻¹ の吸収バンド (Peak1) は O-H あるいは N-H の伸縮振動に, 3000-2920cm⁻¹

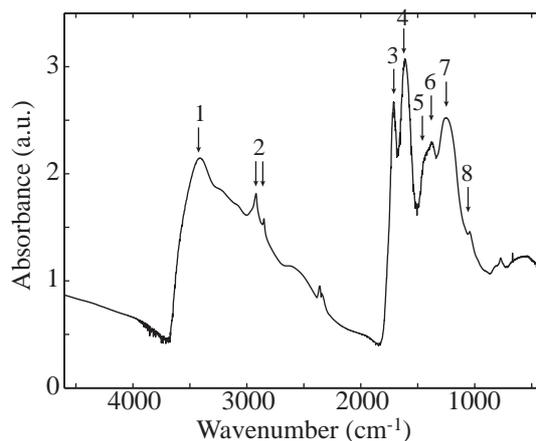


図 3.21 PAHA の FTIR スペクトル. (KBr 錠剤法)

の鋭い吸収ピーク (Peak2) はメチル基 (-CH₃) およびエチル基 (-CH₂) の伸縮振動に起因している. 1730-1720 cm⁻¹ の吸収ピーク (Peak3) はカルボキシル基 (-COOH), ケトン (>C=O), 脂肪族アルデヒドの C=O 伸縮振動によるもので, 特に, HA においては, その大部分がカルボキシル基に由来していると考えられる. 1650-1630cm⁻¹ の吸収ピーク (Peak4) は, 主にカルボキシレート (-COO⁻) の O-C-O の非対称伸縮振動に帰属され, 一部, ベンゼン環の C=C 伸縮振動, 芳香族アルデヒドおよびケトンの C=O 伸縮振動に帰属される. また, 1560-1540cm⁻¹ の吸収ピーク (Peak5) はベンゼン環の C=C 結合やアミドの N-H 変角振動に, 1420-1320 cm⁻¹ の吸収バンド (Peak6) は脂肪鎖の C-H 結合の原子価振動に, 1225-1175 cm⁻¹ の吸収ピーク (Peak7) は, CO-Aryl 基の C=O 伸縮振動に, 1050-1020 cm⁻¹ の吸収ピーク (Peak8) は C-OH および C-OR に, それぞれ帰属される. FTIR スペクトルの全体的な特徴から, PAHA が比較的脂肪鎖に富んでおり (Peak2), また, カルボキシル基由来の強いピーク (Peak3, 4) が存在していることから, 腐植物質共通の性質として, 高い酸性度を示すことが分かる. さらに, フルボ酸に特有の 2000cm⁻¹ のバンドが存在せず, 一方, ベンゼン環に結合したエステル, エーテル由来のバンド (Peak8) が存在していることから, PAHA が一般的なフミン酸に類似した IR スペクトルを有していると結論付けられる.

表 3.4 主要な赤外吸収バンドの帰属.

Index	Wavenumber (cm^{-1})	Assignment
1	3420-3380	OH and NH stretching
2	3000-2920	CH stretching in CH_2 and CH_3 groups
3	1730-1720	C=O stretching in carboxylic groups (-COOH), ketone(>C=O) and aliphatic aldehyde.
4	1650-1630	asymmetric valence O-C-O bond vibrations in carboxylate (COO^-), C=C stretching of benzene, and C=O stretching of aromatic aldehyde and ketone.
5	1560-1540	deformation of aromatic C=C bond and N-H of amide
6	1420-1320	deformation of aliphatic CH bond or OH bond vibration, valence vibration of CO bond of phenol or symmetric valence vibrations of O-C-O bond in COO^-
7	1225-1175	C=O stretching in CO-Aryl groups, CO stretching and COH deformation vibration in -COOH
8	1050-1020	C-OH and C-OR groups

次に、PAHA の物理化学的特性を簡単にまとめる。HA は分子量の異なる高分子弱酸の混合物であり、分子量分布を有している。PAHA を希塩基に溶解後、分画分子量の異なる加圧式限外ろ過ユニット (MILLIPORE) を用いて求めた分子量分布を図 3.21 (a) に示した[130]。このように、PAHA 中には、 $10^3 \sim 10^5$ の範囲で分子量の異なるフラクションを含んでいることが分かる。特に、 $10^4 \sim 10^5$ のフラクションの含有率が最も高く、PAHA に関して他の研究において求められている重量平均分子量 (M_w) 20×10^3 と一致している[27]。また、ゲルろ過 (GPC) 法によって求められたクロマトグラムを図 3.21 (b) に挙げた。PAHA の GPC クロマトグラムから、この HA が比較的高い分子量 (小さな溶出体積のピーク) のフラクションに富んでいることが分かる。斉藤ら[132]は、このようにして得られた分子量の異なる PAHA フラクションの分光学的特

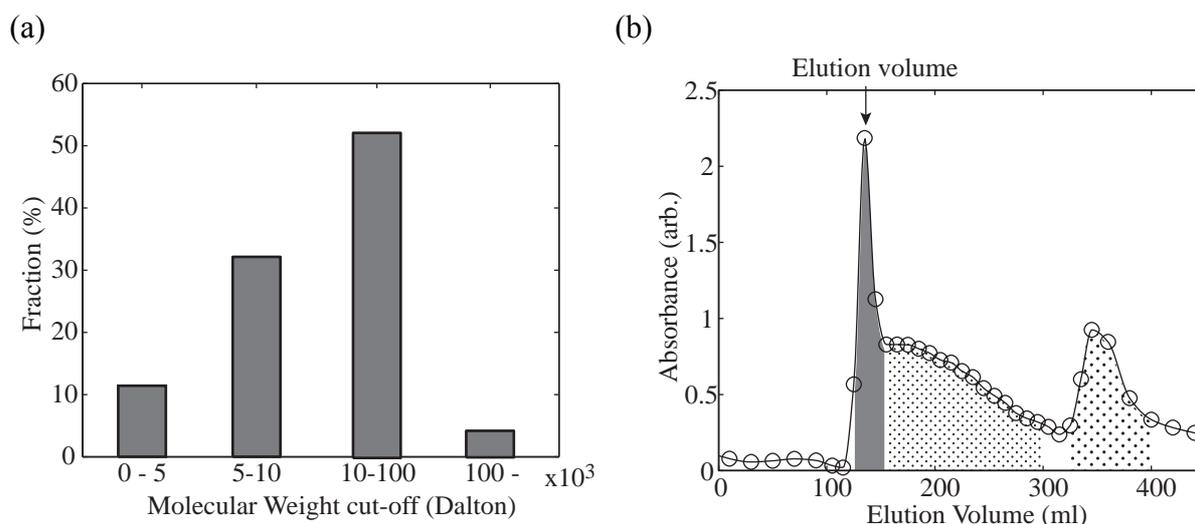


図 3.21 PAHA の(a) 分子量分布と(b) GPC クロマトグラム. (a) 限外ろ過法, pH = 4; 0.1M NaClO₄, (b) Sephadex G-50 カラム (26mm i.d. × 700mm height) ; HA 濃度: 1g/l; 溶出液: 1×10^{-3} M リン酸緩衝溶液 (pH = 8) ; 流速: 1ml/min; 254nm の吸光度により検出.

性（蛍光，IR）および UO_2^{2+} と錯体形成量の比較を行った結果として，高分子量のフラクションが比較的脂肪鎖に富んでおり，蛍光を発せず，一方，低分子量のフラクションには分画前の PAHA に存在する蛍光団の大部分が含まれていることを報告している．このように，HA は分子量および化学的性質の異なるフラクションの混合物であるが，金属イオンの吸着のモデル化に際しては，平均的な分子量・サイズ・化学的性質を持つ仮想的な粒子と仮定されることが多い[77]．特に，3. 2. 3で述べたように，そのサイズは金属イオンと HA 分子間の静電相互作用を考える上で重要であり，詳細な検討が必要である．一般に，高分子のサイズ（分布）は，上で述べた GPC 以外に，粘性測定[2, 31, 94, 137]や動的光散乱法によって得ることが可能である．ここでは，Avena ら[94, 137]によって得られた PAHA の粘性測定の結果を示す（図 3.22）．PAHA の固有粘度 ($[\eta]$) は，一定のイオン強度において，pH の増加に従って線形に増加し，一定の pH では，イオン強度の増加に従って，指数関数的に増加している．また，このようなイオン強度影響は高 pH において大きく，pH = 2 において $[\eta]$ v.s. pH のグラフが収束する傾向にあり，pH ≤ 2 で HA の電荷が小さくなり，凝集を始めるという一般的な HA の性質と一致している．このような粘性の変化は，定性的には，溶

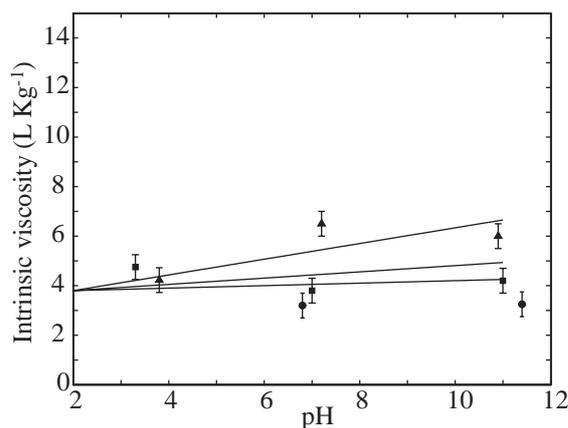


図 3.22 PAHA の固有粘度. ●: 0.1M, ■: 0.01M, ▲: 0.001M KNO₃.

液の pH が増加することで、HA の負の電荷が増加し、静電的反発によって膨張する効果と、イオン強度の増加によって、HA の電荷の遮蔽が大きくなり、収縮する効果によって説明することが可能である。特に、PAHA の固有粘度は、他の HA と比べて、pH、イオン強度による変化が小さく、イオン強度 0.1M においては粘度がほぼ一定となっている。また、 $[\eta]$ は流体力学的体積と式(69)の Einstein 方程式によって関係付けられる。さらに、PAHA の (平均的) 分子量 ($M_w = 20 \times 10^3$) を用いて、式(68)から流体力学的半径 (a) を計算することが可能である。このようにして計算された a は、イオン強度 0.1M において、2.3~2.4nm, 0.01M において、2.3~2.5nm, 0.001M において、2.3~2.8nm である (pH = 2~10)。さらに、HA の乾燥状態の密度 (ρ_{dry}) から、式(66)を用いて、水和の程度 (β) を計算でき、PAHA の場合、60~70%となり、Purified Peat HA の 90%や他の HA の β と比べて、PAHA が比較的水和の程度の小さい HA であることが分かる[137]。

3. 5. 2 PAHA へのプロトンの吸着

異なる電解質濃度における酸塩基滴定および pH-STAT 実験から得られる滴定曲線は、ある点を基準にした相対的なプロトンの吸着量の変化を示す曲線である。3. 4. 3で述べたように、滴定の任意の点での HA の電荷の絶対値か、初期のプロトン吸着

量 (Q_{H0}) を知ることで、この相対的な曲線をプロトン吸着量の絶対値あるいは絶対的な電荷量に変化することができる。本実験では、NICA-Donnan モデルを用いたフィッティングによって、 Q_{H0} の評価を行った。 Q_{H0} を用いて変換を行った後の、異なる電解質濃度における PAHA へのプロトンの吸着量、つまり、pH の関数としての PAHA 単位質量あたりの電荷量のグラフを図 3.23 に示した。ここで、電解質濃度は、一連の滴定における平均値として示してある。吸着等温線の絶対位置は、既往の研究によって得られている PAHA の滴定曲線のものとは一致しており、例えば、pH = 3.2、イオン強度 0.094M における電荷量は -0.74 meq/g であり、これは、Milne らによって得られている -0.6 meq/g (pH = 3, 0.1M KNO₃) に対応している [27, 78, 94]。異なるイオン強度における吸着等温線は、特に、低 pH において、ほぼ平行になっており、また、高イオン濃度では、電荷の遮蔽の効果が大きいため、PAHA 中の官能基からプロトンがより解離し易くなっており、結果として、より大きな負の電荷を生じるものと考えられた。このようなイオン強度の影響は、一定の pH において、イオン強度が小さくなるに従って、小さくなっていることが分かった。さらに、PAHA に対するプロトンの吸着のイオン強度依存性は、ポリアクリル酸などの線形のポリマー（高分子電荷質）の場合と比べて、小さく、PAHA が溶液中でより“rigid な（硬い）”構造をとっており、HA の炭素骨格に固定された電荷は比較的小さな空間に収まっているため、

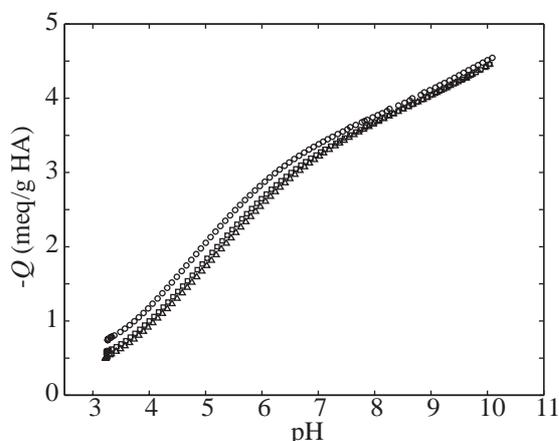


図 3.23 PAHA のプロトンの吸着等温線。○: 0.095M; □: 0.017M; △: 0.005M KNO₃.

表 3.5 PAHA へのプロトンの吸着に対する NICA-Donnan パラメータ.

	b	Q_{H0}	$\log \tilde{K}_{H1}$	$Q_{\max, 1}$	m_1	$\log \tilde{K}_{H2}$	$Q_{\max, 2}$	m_1
This work	0.63	5.15	3.53	2.99	0.59	7.95	2.66	0.25
Milne et al.	0.69	-	3.76	2.94	0.55	8.07	2.40	0.24
Kinniburgh et al.	0.33	6.12	2.89	2.30	0.55	8.83	4.32	0.25

対イオンが解離サイトに強く引き付けられ、固定されていることによるものと考えられる[138].

このようなプロトンの吸着等温線に対して、NICA-Donnan モデルを用いることで推定されたパラメータを、Milne ら[78]によって PAHA に対して得られている値および Kinniburgh ら[48]によって Purified Peat HA (PPHA) に関して得られている値と共に、表 3.5 に示した。まず、PAHA へのプロトンの吸着に対する静電相互作用の効果について考えてみる。最適化された Donnan モデルにおけるパラメータ b の値は 0.63 であり、Milne らによって求められた値に対応している。(1) (b) で説明したように、HS に対するイオンの吸着において、用いたモデルが妥当なものであれば、異なるイオン強度における吸着等温線をサイト近傍のイオンの活量に対してプロットしなおすことで、master curve が得られるはずである。Donnan モデルを用いて評価されたポテンシャルと、得られた master curve, $Q(\text{pH}_D)$ を、それぞれ、図 3.24 (a), (b) に示した。Donnan ポテンシャルは、全体として、pH の増加に伴って、負の方向に増加しているが、Nerstian の関係式から予測される挙動 (傾き 59mV/pH) とは完全に異なっており、pH = 5 近傍に変曲点が存在していることが分かった。これは、pH6 以下では、主に、カルボキシル基の解離によってポテンシャルが生じるのに対して、6 以上では、カルボキシル基と共に、フェノール基の解離も始まるためであると考えられた。また、Donnan ポテンシャルの値はイオン強度によってかなり異なっており、その傾向としては、イオン強度の増加によって、電荷の遮蔽の効果が大きくなるために、ポ

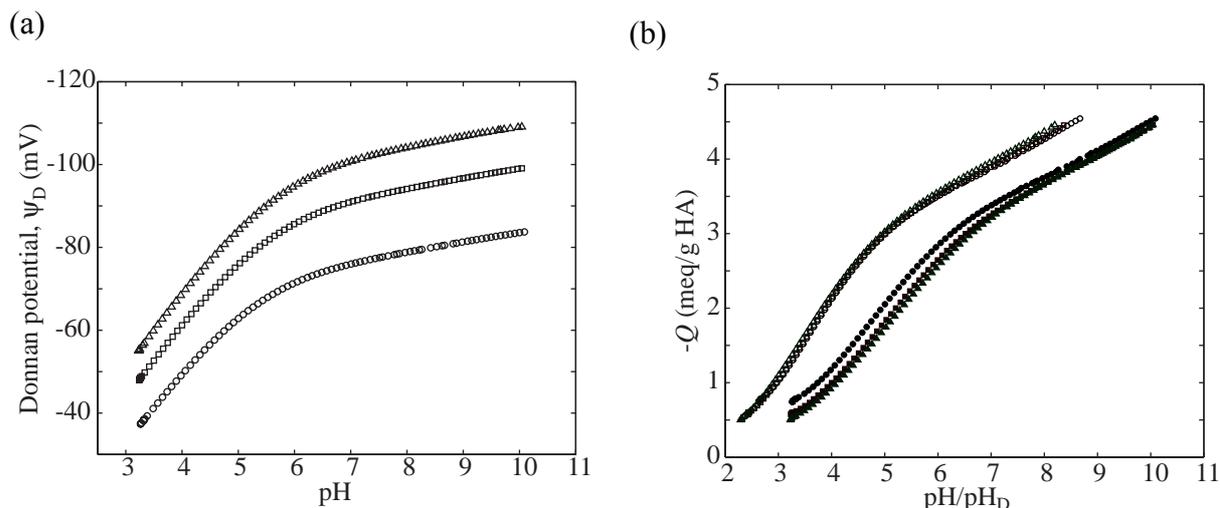


図 3.24 計算された Donnan ポテンシャル(a)と master curve (b). (a) ○: 0.095M; □: 0.017M; △: 0.005M KNO₃, (b) ●■▲: H⁺吸着等温線; ○□△: master curve, ●○: 0.095M; ■□: 0.017M; △▲: 0.005 KNO₃.

テンシャルの絶対値が減少する様子が確認された. Donnan ポテンシャルを用いて, 式(31)から計算された master curve (図 3. 24 (b)) は, イオン強度の寄与が除外され, 全ての H⁺吸着等温線が 1 つの直線に重なっていることが確認された. PAHA のサイト近傍, つまり, Donnan 体積内のプロトンの活量は, 負のポテンシャルによって, バルクよりも大きな値になっており, 特に, この寄与は, 高 pH において大きく, master curve の傾きは吸着等温線に比べて大きくなっていることが分かった. ここで, master curve と各イオン強度における吸着等温線の位置の x 軸方向の差は, 図 3. 24 (a)で与えられる Donnan ポテンシャルに直接対応しておりイオン強度 0.095M において, 0.6~1.4 pH 単位 (35~85mV), 0.005M において, 1~1.9 pH 単位 (55~110mV) である. 次に, 得られた Donnan 体積と, 平均分子量 $M_w = 20000$ を用いて, 式(68)によって計算される Donnan ゲルの半径 (Donnan 半径, r_D) を, それぞれ, 図 3. 25 (a), (b)に示した. V_D の値は, 式(94)の経験式から, 一定のイオン強度において一定の値となり (若干の V_D の変化は, 滴定によるイオン強度の変化に起因する), また, イオン強度の増加に従って, 減少する. Donnan モデルでは, PAHA の固定電荷が Donnan ゲルの内部で完全に中和されると仮定していることから, 解離サイトの遮蔽の効果が小さく, 固定電

荷がかなりの割合で PAHA 粒子周囲の電気二重層中の対イオンによって中和されている低イオン強度では、 V_D が大きくなるものと考えられた(図 3.7 参照). この点は、 r_D と a の比較(図 3.25 (b))からも明らかであり、高イオン強度では、 r_D と a がほぼ等しくなっているのに対して、低イオン強度では、 r_D が a の 2 倍、つまり、体積において 8 倍程度の大きさとなっていることが分かる.

次に、NICA-Donnan モデルによるプロトンの吸着等温線のフィッティングの結果を図 3.26 に示した. モデルは、異なるイオン強度と幅広い pH 範囲において、 H^+ の吸着挙動を再現しており、“条件付きの”定数を使用しない NICA-Donnan モデルの妥当性が確認された. 得られたパラメータ(表 3.5)は、Milne らの値と良い対応を示しており、サイト 1, 2 の密度は、それぞれ、2.99, 2.66 meq/g HA であり、また、親和定数($\log \tilde{K}_H$)は、3.53, 7.95 となっており、これら 2 つのサイトがカルボキシル基とフェノール基サイトに対応するという、一般的な解釈に合致している[18]. サイトの親和定数の不均質性を示す複合的なパラメータである $m_H (= n_H \times p)$ の値は、サ

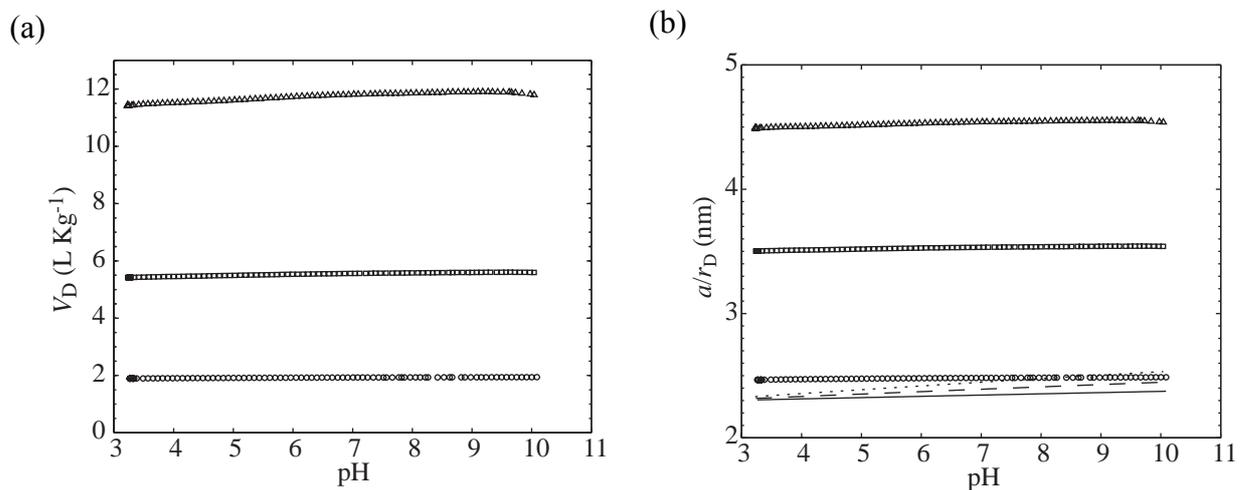


図 3.25 計算された(a) Donnan 体積 (V_D) および(b) Donnan 半径 (r_D) と流体半径 (a).
 ○□△: V_D あるいは r_D , ○: 0.095M; □: 0.017M; △: 0.005M KNO₃. 直線: 流体半径, 実線: 0.095M, 破線: 0.017M; 点線: 0.005M KNO₃.

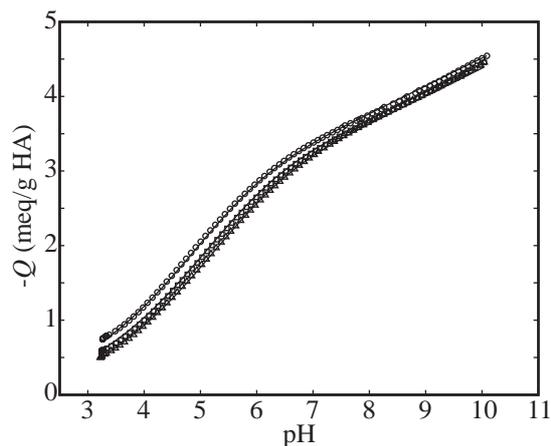


図 3.26 実験およびフィッティングによって得られた PAHA へのプロトンの吸着等温線. \circ \square Δ : 実験値, \circ : 0.095M; \square : 0.017M; Δ : 0.005M KNO_3 . 実線: NICA-Donnan モデルによる計算値.

イト 1, 2 に関して, それぞれ, 0.589, 0.258 であり, フェノール基サイトが, カルボキシル基サイトより不均質なサイトに対応していると結論付けられる. Kinniburgh ら[48]は, PPHA に対するイオンの吸着を NICA-Donnan モデルを用いて詳細に解析しており, その研究で得られたパラメータを, 本実験で得られた PAHA のものと比較すると, まず, PPHA の小さな Donnan パラメータ b の値から, 一定の電荷量においては, PPHA の V_D の方が小さく, 従って, Donnan ポテンシャルの値は大きくなり, PAHA と比べて大きなイオン強度依存性を示すと考えられる. また, サイト密度の点では, PPHA の方が, 多くの酸性基を含んでおり, 特に, 高いフェノール基サイト (サイト 2) の含有率を示すのに対して, PAHA ではカルボキシル基 (サイト 1) の含有率のほうが高くなっている. PAHA と比べた場合の, これらの 2 つのサイトの親和定数の中央値は, PPHA が, サイト 1 に対しては, より親和性が低い, サイト 2 に対してはより親和性が高い値を有している.

次に, PAHA へのプロトンの吸着の親和定数分布について議論を行う. 式(24)において, $\theta_{H,L} = 1$ と置き, つまり, ローカルな吸着等温線をステップ関数で置き換え, 両辺を $\log K_{\text{int}}$ で微分することで, 固有親和定数の分布関数 ($f(\log K_{\text{int}})$) が得られる (CA 近似) [82-84]. 従って, 図 3.24 (b)に示した master curve を pH_D に対して微分をとる

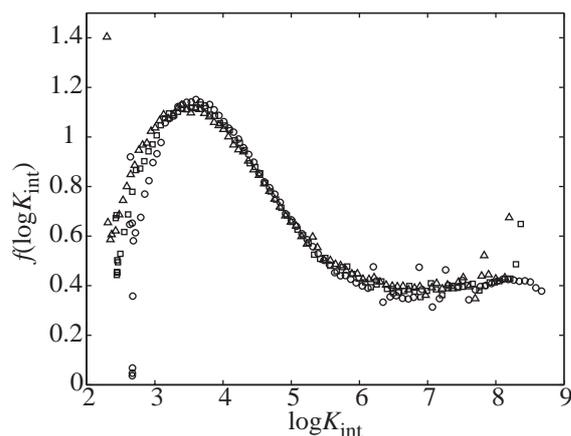


図 3.27 CA 近似によって得られる固有親和定数分布（規格化は行っていない）。

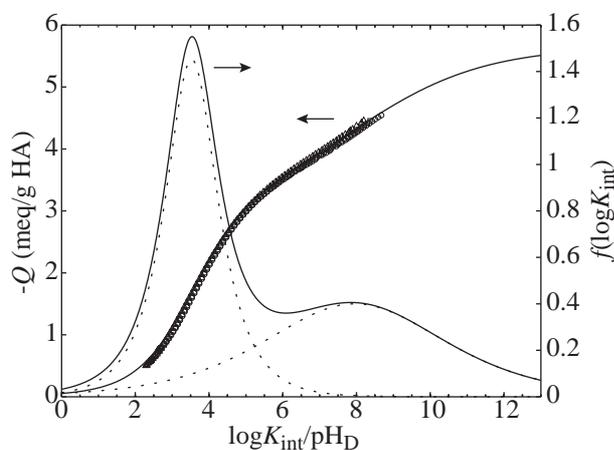


図 3.28 NICA 方程式および実験から得られた master curve ($\text{pH}_D - -Q$) と Sips 関数を用いて計算された固有親和定数分布 ($\log K_{\text{int}} - f(\log K_{\text{int}})$)。

ことで、第一近似として親和定数分布が得られることになる（図 3.27）。得られた親和定数分布は、 $\log K_{\text{int}} = 3.5$ および 7~8 付近にピークを持ち、それぞれ、カルボキシル基とフェノール基（およびアルコール、エノールなどの弱酸基）に対応していると考えられた。CA 近似によって得られた親和定数分布の形状は、離散的な複数の親和定数から成るというよりは、2 つのピークを持つ連続的な分布の性質を示しており、親和定数の連続的な分布という考え方に基づく NICA-Donnan モデルの正当性が確認された。また、表 3.5 に挙げた NICA-Donnan パラメータを用いることで、式(75)の Sips 分布から、サイトの固有親和定数の分布関数を計算することが可能である。計算

された分布関数を，実験値から計算される master curve および NICA 方程式の値と共に，図 3. 28 に示した．サイトの固有親和定数分布は，ブロードな形状をしており，カルボキシル基とフェノール基サイトがかなりの割合で重なり合っていることが分かる．また，NICA 方程式との比較から，pH5 以下では主にカルボキシル基サイトが，5 以上では，フェノール基サイトが滴定されており，Donnan ポテンシャル曲線に変曲点が存在することの原因がこの点にあることが確認された．さらに，master curve と NICA 方程式および親和定数分布の位置関係から，滴定によって，カルボキシル基サイトはほぼ完全に検出できるものの， $\log K_{\text{int}} \geq 9.5$ に対応するフェノール基サイトは実験的に検出できないと結論付けられる．これは，この領域，つまり， $\text{pH}_D \geq 9.5$ ($\text{pH} \geq 11$) における滴定が，ブランクにおける $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ の反応の寄与が大きくなるために，正確に行うことができないためである．

3. 5. 3 PAHA への銅イオンの吸着

(1) NICA-Donnan モデル

異なる電解質濃度 (0.1, 0.01M KNO_3)，pH (4, 6, 8) における，PAHA への Cu^{2+} の吸着実験の結果を図 3. 29 に示した．異なる実験条件における Cu^{2+} の吸着曲線は，互いにほぼ平行になっており，pH が増加するほど，吸着量は増加し，イオン強度が増加するほど，減少するという，HS への金属イオンの吸着挙動の一般的な性質を示している[48, 49]．特に，pH に大きく依存し，pH が 2 増加することで，吸着量が 2~3 桁増加することが確認された．イオン強度依存性は， Cd^{2+} や Ca^{2+} の場合と比べると小さく， Cu^{2+} が主に官能基への特異吸着によって吸着していることが予想される．この点は，Kinniburgh ら[48]の PPHA を用いた Cu^{2+} - Ca^{2+} 競合実験の結果から，主に静電相互作用によって吸着する Ca^{2+} の存在が， Cu^{2+} の吸着に影響を及ぼさない点からも確認できる．また，この Cu^{2+} の吸着のイオン強度依存性が，pH8 において，ほぼ，無くなっていることが分かった．これは，高 pH (低い H^+ 活量) においては，PAHA のサイトの大部分が解離しており， Cu^{2+} の高い吸着量によって，これらの電荷がほぼ完全に

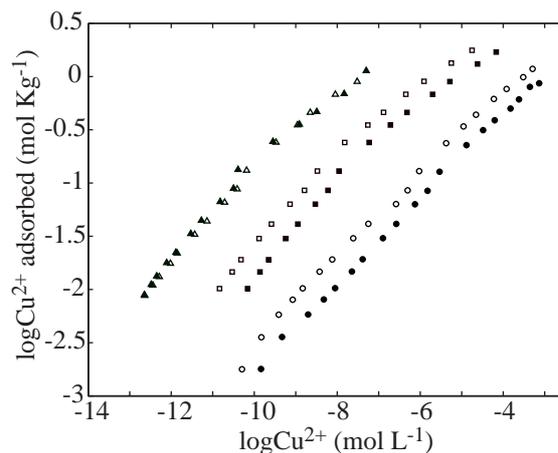


図 3.29 異なる条件における PAHA への Cu^{2+} の吸着実験の結果. ●○ pH = 4; ■□ pH = 6; ▲△ pH = 8. ●■▲: 0.1M KNO_3 ; ○□△: KNO_3 .

中和, 補償されているのに対して, 低 pH (高い H^+ 活量) では, Cu^{2+} の吸着の結果, 一部の H^+ が解離するという, 一種の電荷の緩衝作用が働いていることによるものと考えられた. 総吸着量の点では, 高 Cu^{2+} 濃度においても, 吸着曲線の平坦部は見られず, サイトが完全には飽和して異なることが分かった. また, log-log プロットにおける Cu^{2+} 低濃度領域の吸着曲線が線形に変化していることから, 低濃度領域においても, フリーの Cu^{2+} 濃度と吸着量の間には非線形性があり, この領域においても, Henry 則が成り立っていないことが確認された.

次に, Cu^{2+} の吸着実験を NICA-Donnan モデルを用いてフィッティングを行った結果を示す. フィッティングは以下の 2 つの方法で行った. Case1: H^+ の吸着曲線のフィッティングから得られるパラメータ (表 3.5) を基に, $m_{\text{H},i} = n_{\text{H},i} \times p$ の拘束条件を用いて, Cu^{2+} の NICA パラメータとパラメータ p の最適化を行った ($n_{\text{H},i} = m_{\text{H},i}/p$). Case2: H^+ の吸着曲線のフィッティングから得られるパラメータを基に, $n_{\text{H},i} = 1$ に固定して, フィッティングを行う. Case1 は, Kinniburgh らによって, 採用されている方法であり, 異なる HS, 金属イオン, 実験条件で得られた吸着曲線のフィッティングに成功している. Case2 は, H^+ の化学量論比を表すパラメータを 1 に固定する, つまり, H^+ に対して, 常に単座配位を仮定することに対応している. 筆者の意見としては, H^+

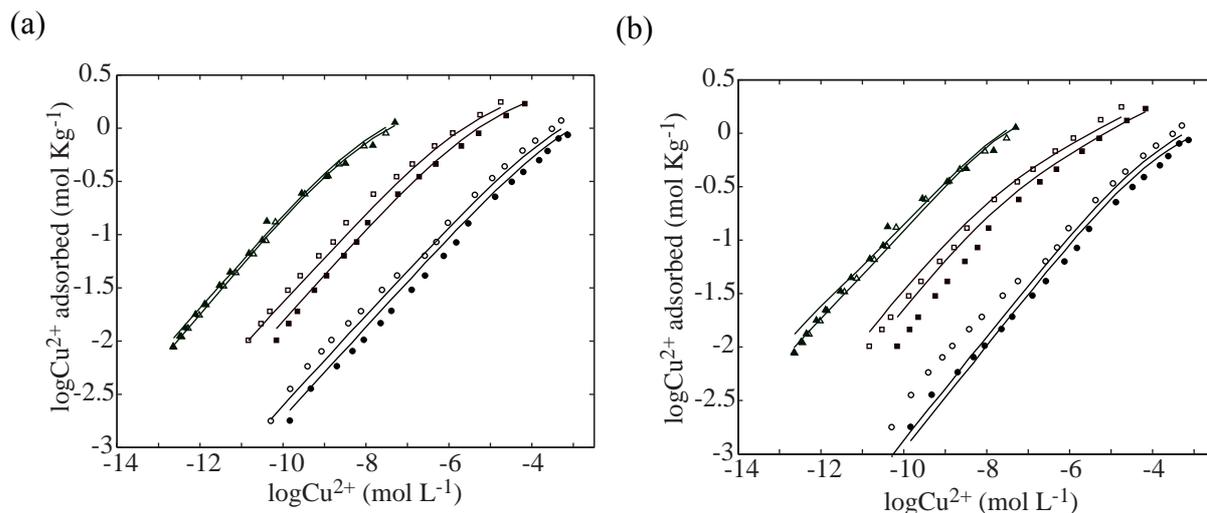


図 3.32 異なる条件における PAHA への Cu^{2+} 吸着実験の NICA-Donnan モデルによるフィッティングの結果. ●○ pH = 4; ■□ pH = 6; ▲△ pH = 8. ●■▲: 0.1M KNO_3 ; ○□△: KNO_3 . 実線; フィッティング結果. (a) Case1, (b) Case2 (本文参照).

の多座配位という状況は考え難いことから、HS 固有の不均質性 (p) とイオンの固有の化学量論比による不均質性 (n_i) が完全に分離されている場合、Case2 の方がより熱力学的に健全であると考え[77]. それぞれの場合におけるフィッティングの結果を図 3.30 (a), (b)に、得られたパラメータを表 3.6 (a), (b)に示した. Case1 においては、NICA-Donnan モデルが、幅広い条件 ($\text{pCu} = 3\sim 13$, $\text{pH} = 4\sim 8$, イオン強度 = $0.1\sim 0.01\text{M}$) において、 Cu^{2+} の吸着挙動を非常に良く再現していることが分かった.

得られた $\log \tilde{K}_{\text{Cu}}$, n_{Cu} の値表 3.6 (a) は、カルボキシル基型のサイトに関しては、それぞれ 2.26, 0.421, フェノール基型のサイトに関しては、それぞれ, 6.96, 0.471 であり、後者への大きな親和性が示された. これは、 Ca^{2+} , Cd^{2+} の PPHA へのフェノール基型のサイトへの $\log \tilde{K}_{\text{Cu}}$ が、それぞれ, -2.11, 2.30 であることと比べても明らかである. また、比較的小さな n_{Cu} の値から、かなりの割合で、 Cu^{2+} が多座配位、主に、二座配位で吸着していることが示唆された. さらに、HS のサイトの親和定数分布の不均質性を示すパラメータである p の値は、カルボキシル基、フェノール基型のサイトに対して、それぞれ, 0.894, 0.375 であり、前者のサイトが比較的均質なサイト

対応していることが分かった. 一方, Case2 (図 3. 30 (b)) において, モデルは, 全体的な Cu^{2+} の吸着挙動を再現しているものの, Case1 (図 3. 30 (a)) の場合と比べて, 低 pH, 低 Cu^{2+} 濃度において, 実験結果との差が大きくなっており, フィッティングの結果は劣っていた. 得られたパラメータの値 (表 3.6 (b)) から, Case2 では, Cu^{2+} のカルボキシル基型サイトへの比較的高い親和性 ($\log \tilde{K}_{\text{Cu},1} = 3.26$) とフェノール基型サイトへの高い化学量論比 ($n_{\text{Cu},2} = 0.621$) が得られた. これらの2つの場合 (Case1, 2) のフィッティングの相関係数は, 大きくは異なっておらず, 対数プロットによる低 Cu^{2+} 濃度領域の強調の結果, 図 3. 30 (a), (b) に示されている相違が強調されて図示されていることに注意したい. 従って, これらのグラフのみでは, Case2 におけるフィッティングと実験値の差が, 本質的に n_{H} が 1 以外の値を取りうる, つまり, H^+ の多座配位が存在しうることによるものか, n_{H} と p の分離が不完全であることによるものか, あるいは, n_{H} の中に化学量論性以外のイオン固有の不均質性が存在することによるものか結論付けることはできない.

次に, NICA-Donnan モデルから, 表 3. 6 (a), (b) のパラメータを用いて計算される, 吸着 Cu^{2+} の化学種分布 (全吸着量に対する, カルボキシル基, フェノール基型サイトに, および静電相互作用によって (Donnan) 吸着している Cu^{2+} の割合) を, Case1, 2 に対して, それぞれ, 図 3. 31 (a), (b) (Case1), (c), (d) (Case2) に示した. Case1 の場合, pH4, 6 においては, Cu^{2+} は, 主にカルボキシル基に特異吸着しており, pH8 では, フェノール基に吸着していることが分かった. 特に, pH4 においても, Cu^{2+} の濃度に応じて, 10~20% の Cu^{2+} がフェノール基型サイトと結合しており, 再び, Cu^{2+} のこのサイトへの高い親和性が確認された. 一方, Case2 の場合, 表 3. 6 (b) のパラメータの値からも推察されるように, すべての pH において, Cu^{2+} はカルボキシル基型サイトに結合しており, フェノール基型サイトは, 高 pH, 高 Cu^{2+} 濃度領域においてのみ重要となることが示された. また, 静電相互作用による吸着の割合は, 高 Cu^{2+} 濃度において, これら2つのサイトが飽和し始めた後に, 大きくなることを見て取れ

る。このような化学種分布は、EXAFS や CIR-FTIR, ESR (電子スピン共鳴) などの分光手法の結果と組み合わせることが可能であり、今後の研究によって、Case2 のフィッティングが実験結果をうまく再現できない理由および不均質性を表すパラメータ (n , p) の厳密な意味が解明されていくと期待される。

3. 3. 1 (1) で述べたように、NICA-Donnan を用いることで、 Cu^{2+} の吸着によって脱離する H^+ の割合を計算することが可能である[48, 49]。Case1, 2 の場合において、計算された $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$ 交換比を図 3.32 (a), (b)に示した。計算されたモル $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$ 交換比は、Case1 の場合、0.75~1.3 の範囲であり、Kinniburgh らによって計算された、PPHA における $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$ 交換比よりも小さい値となっている。これは、PPHA の比較的高いフェノール基型サイトの含有率と、カルボキシル基サイトへの低い親和性 ($\log \tilde{K}_{\text{Cu}_2} = 0.69$) によって、PPHA の場合、 Cu^{2+} が (低 pH においても) プロトン型化したフェノール基型サイトと結合しているためであると考えられた。Case2 の $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$ 交換比は、Case2 の場合と大きく異なっており、pH4 において、交換比は 1.5 程度あり、pH6, 8 では、交換比は、 Cu^{2+} 濃度の増加に従って、最小値に達した後、再び増加し、最大値に達している様子が示された。3.4.4 で述べたように、 $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$ 交換比は、pH-STAT 実験によって、直接評価することが可能である。実験によって得られた交換比を、図 3.32 (a), (b)の計算結果と共に、図 3.33 に示した。実験的に求められる交換比は、低 Cu^{2+} 濃度領域において、 H^+ の脱離量が比較的小さいため、実験誤差によって非常に散らばったものとなっている。pH4 においては、交換比は 0.75~1.25, pH6 では 0.75~1, pH8 では、0.5~1.5 の範囲であった。NICA-Donnan モデルから予測される値との比較では、pH における比較的小さな交換比と、pH8 における、 Cu^{2+} 濃度増加に伴う交換比の減少の様子から、全体としては、Case1 の方が実験結果に対応していると考えられることができるが、実験結果の大きな分散のために、定量的な評価を行うことができなかった。しかし、さらに精度の高いモル $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$ 交換比の測定を行うことで、この 2 つのシナリオのどちらが妥当であるか判断することが可能であると

表 3.6 最適化された NICA-Donnan パラメータ. (a) Case1, (b) Case2. (イタリックは固定されたパラメータを表す.)

(a) Case1				
Generic parameters				
Donnan parameter, b	<i>0.630</i>			
Initial adsorbed H^+ , Q_{H0}	<i>5.15</i>			
	Carboxylic type site (Site1)	Phenolic type site (Site2)		
Site density, $Q_{max, H}$ (meq/g)	2.99	2.66		
Heterogeneity, p	0.894	0.375		
Ion specific parameters				
	$\log \tilde{K}_1$	n_1	$\log \tilde{K}_2$	n_2
H^+	3.53	0.659	7.95	0.660
Cu^{2+}	2.26	0.421	6.96	0.471
Optimizatin results				
R^2	0.99904			
RMSE	0.039914			
(b) Case2				
Generic parameters				
Donnan parameter, b	<i>0.630</i>			
Initial adsorbed H^+ , Q_{H0}	<i>5.15</i>			
	Carboxylic type site (Site1)	Phenolic type site (Site2)		
Site density, $Q_{max, H}$ (meq/g)	2.99	2.66		
Heterogeneity, p	0.638	0.256		
Ion specific parameters				
	$\log \tilde{K}_1$	n_1	$\log \tilde{K}_2$	n_2
H^+	3.53	<i>1</i>	7.95	<i>1</i>
Cu^{2+}	3.26	0.487	7.17	0.621
Optimizatin results				
R^2	0.99676			
RMSE	0.072958			

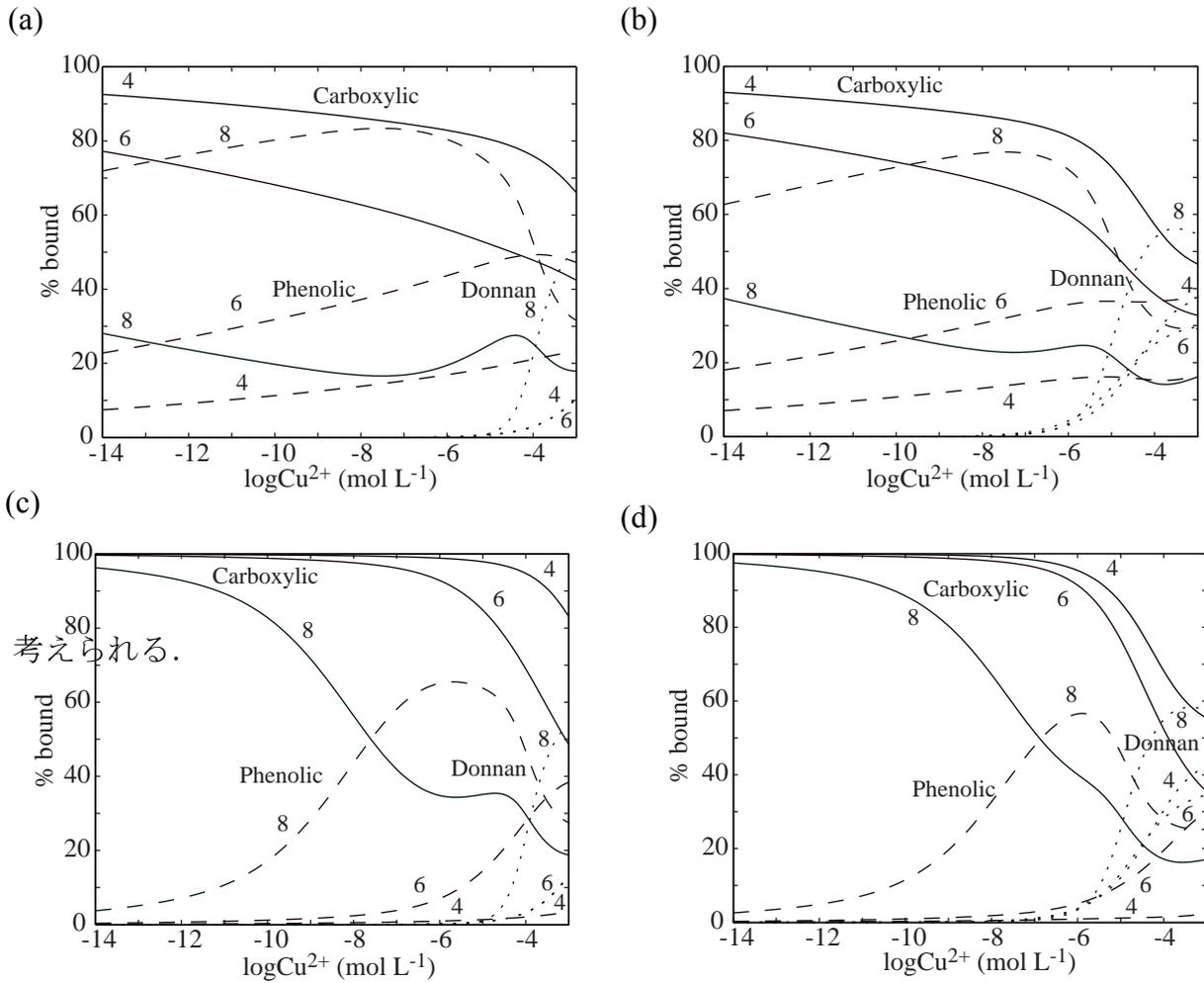


図 3.31 吸着 Cu^{2+} の化学種分布. (a) Case1, 0.1M KNO_3 , (b) Case1, 0.01M KNO_3 , (c) Case2, 0.1M KNO_3 , (d) Case2, 0.01M KNO_3 . 実線: カルボキシル基型サイト, 破線: フェノール基型サイト, 点線: 静電相互作用 (Donnan).

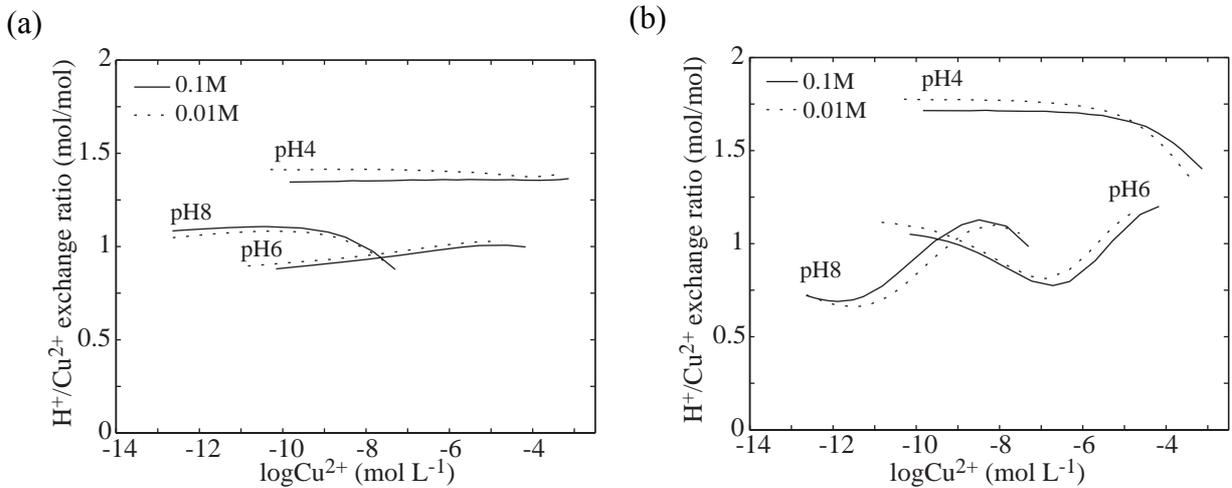


図 3.32 計算されたモル $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$ 交換比. (a) Case1, (b) Case2. 実線: 0.1M KNO_3 , 破線: 0.01M KNO_3 .

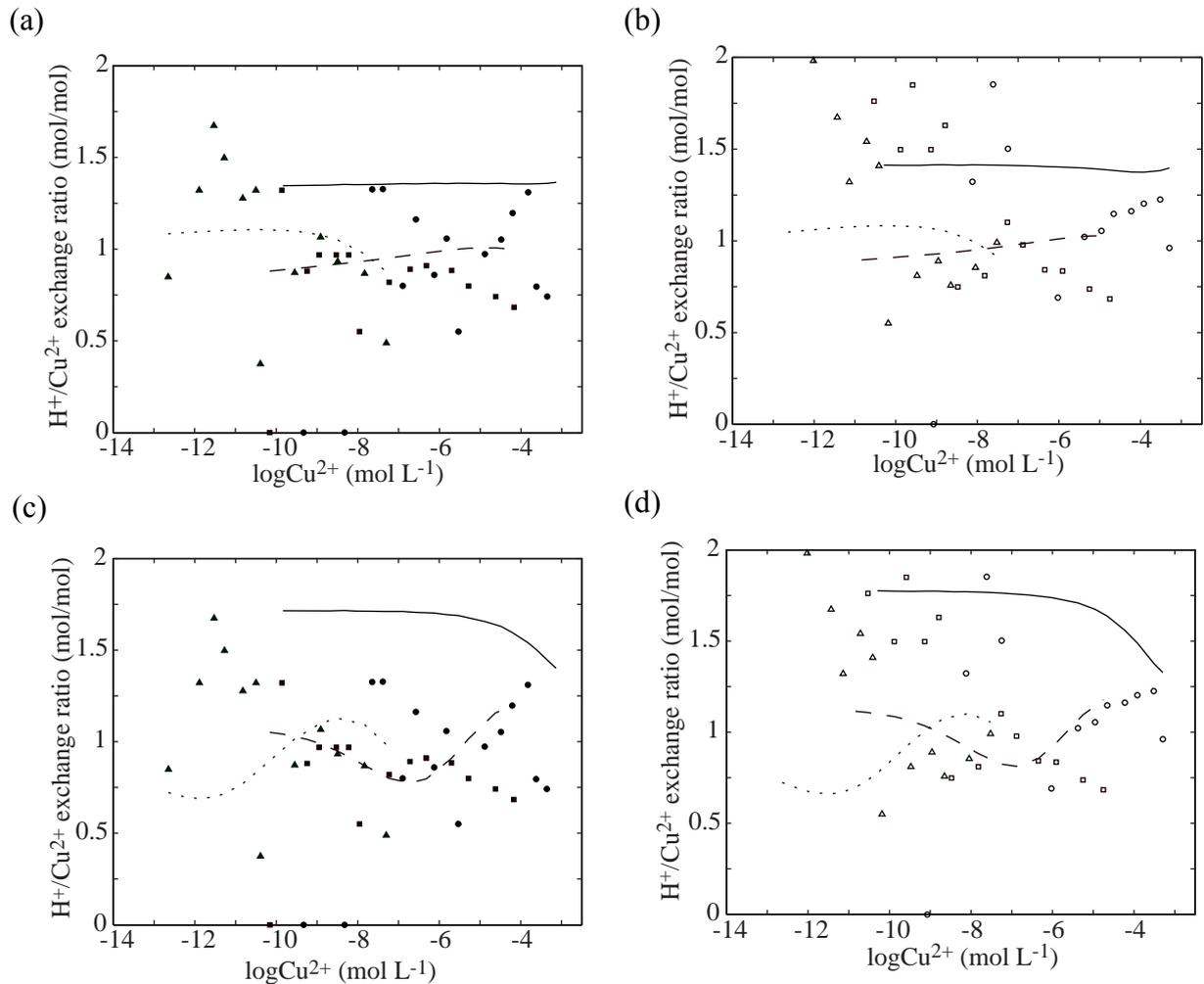


図 3.33 モル H^+/C^{2+} 交換比の実験とモデルの比較. マーカー: 実験結果. ●○ pH = 4; ■□ pH = 6; ▲△ pH = 8. 線: 計算結果. 実線: pH = 4, 破線: pH = 6, 点線: pH = 8. (a) Case1, 0.1M KNO_3 , (b) Case1, 0.01M KNO_3 , (c) Case2, 0.1M KNO_3 , (d) Case2, 0.01M KNO_3 .

考えられる.

(2) Charge neutralization モデル

3. 3. 1 (2) で述べたように, Charge neutralization モデルは, 以下の 4 つの点を考慮していないことから, ある特定の実験条件でのみ成り立つ“条件付きの”モデルであると言える: (i) 吸着サイトの不均質性 (親和定数の分布), (ii) 競合イオン (プロトン) の寄与, (iii) 静電相互作用, (iv) 活量の補正. (i), (ii)は, 吸着の pH および金属イオン濃度依存性に, (iii), (iv)はイオン強度依存性に大きく現れることから, こ

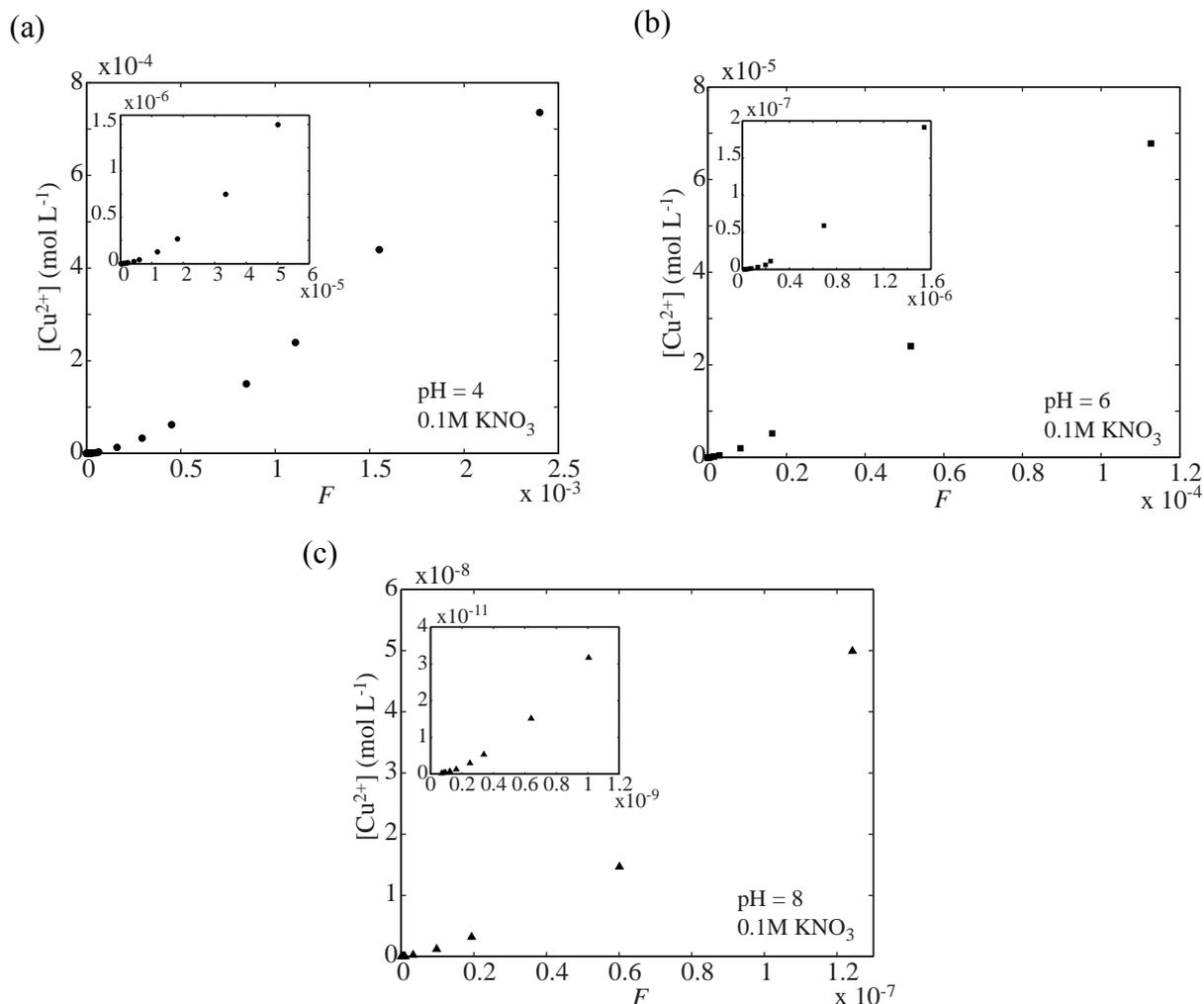


図 3.34 異なる pH における F - $[Cu^{2+}]$ プロット (0.1M KNO₃). (a) pH = 4, (b) pH = 6, (c) pH = 8. 低 F 領域を拡大したものを各グラフの左上に図示した。

のモデルでは、金属イオンの吸着における、これらの依存性を説明できないことになる。しかし、Charge neutralization モデルでは、2つのみのパラメータしか必要とせず、フィッティングを簡便に行うことが可能であり、HS の全プロトン交換容量である PEC 以外の HS に関する情報を必要としないことから、特に、放射性廃棄物処分の安全評価の基礎研究において、様々なアクチニド、ランタニドと HS の吸着（錯体形成）の評価に用いられている。本報告書では、Cu²⁺の PAHA への吸着を例に、このモデルの特徴および限界について説明を行う。このモデルがアクチニドとランタニドのみに成り立つということはありません、Cu²⁺を用いた系の評価から、一般的な議論を行うことができるものとする。

電解質濃度 0.1M KNO₃ および pH = 4, 6, 8 における, F -[Cu²⁺]プロット (式(104)) を, それぞれ図 3.34 (a), (b), (c)に示した. ここで, F は, 式(99), (103)で定義される値であり, PEC としては, PAHA の酸塩基滴定の結果より, NICA-Donnan モデルを用いて得られたカルボキシル基サイトおよびフェノール基サイトのサイト密度の和 ($Q_{\max 1, H} + Q_{\max 2, H}$, 表 3.5), 5.65mol/Kg を使用した. また, KNO₃ 濃度 0.01M においても, 同様の結果が得られた. これらのグラフより, 高 F 領域においては, F と [Cu²⁺]の間に線形性が成り立っているものの, 低 F 領域では, 明らかに曲率が存在していることが分かった. これは, Cu²⁺に対する吸着サイトの親和定数が分布を有しており, Cu²⁺が親和定数の高いサイトと優先的に結合することに起因すると考えられた. また, 高 F 領域における線形性が, pH4, 6, 8 において, それぞれ, Cu²⁺濃度 1×10^{-4} , 3×10^{-6} , 1×10^{-8} mol L⁻¹ 以上において成り立っていることから, フリーの金属イオンの濃度が系に存在するプロトン濃度より大きくなった場合に, このような見かけ上の線形性が成り立つことが示唆された. さらに, 本実験のようにフリーの金属イオンのオーダーを数桁以上にわたって変化させて実験を行った場合, 図 3.34 のように図示し, フィッティングを行うことで, 低濃度におけるデータの重要性を過小評価することになると言える. この点は, 特に, 信号がフリーの金属イオンの活量の対数に比例するような ISE 測定の場合に重要となる.

上で述べたように, F と [Cu²⁺]の間に明らかに曲率が存在することから, F -[Cu²⁺]プロットを, グラフ上において便宜的に低 F および高 F 領域に分けてフィッティングを行った. つまり, この低 F 領域においては, 線形スケールでフィッティングを行っていることから, 極低濃度における曲率の寄与は無視され, 比較的中程度の F における平均的な LC および $\log K$ の値が得られることになることになる. pH = 4, 6, 8 におけるフィッティングの結果を, それぞれ, 図 3.35 ~ 図 3.37 に示した. また, 得られた LC と $\log K$ の値を表 3.7 にまとめた. ここで, カラム F はフィッティングに使用した F の領域を示している. まず, $\log K$ の値は, 低 F 領域において大きく, 高 F 領域において小さくなっており, 上で述べたように, 親和性の高いサイトが優先的

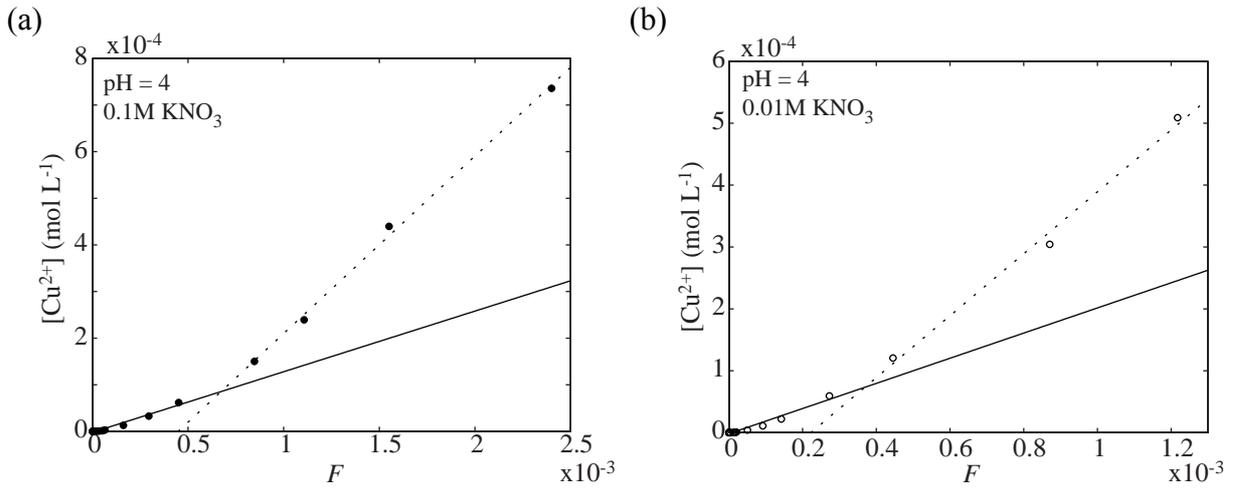


図 3.35 LC および $\log K$ の評価. ($\text{pH} = 4$). (a) 0.1M KNO_3 , (b) 0.01M KNO_3 .

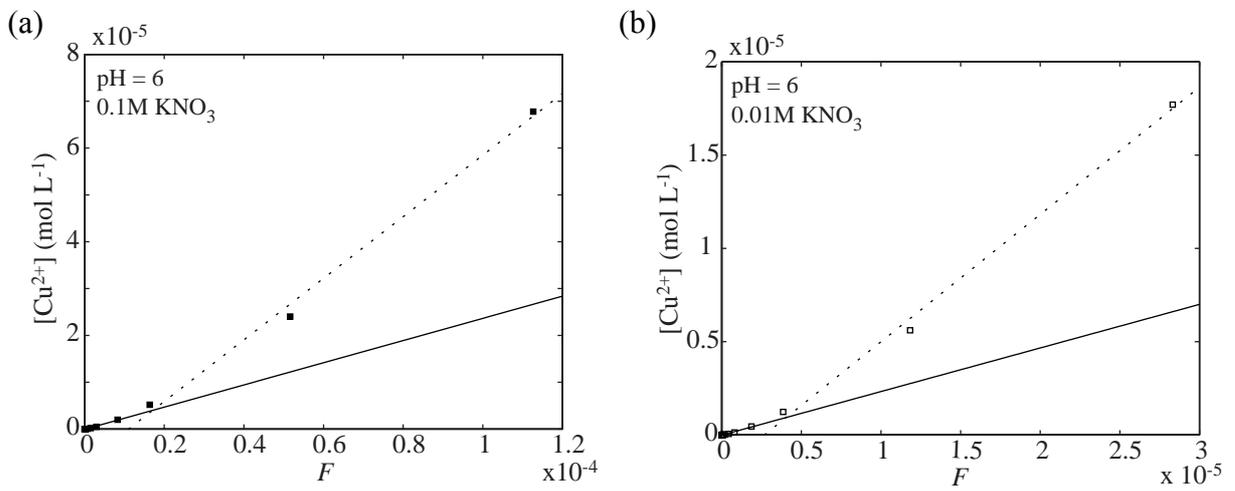


図 3.36 LC および $\log K$ の評価. ($\text{pH} = 6$). (a) 0.1M KNO_3 , (b) 0.01M KNO_3 .

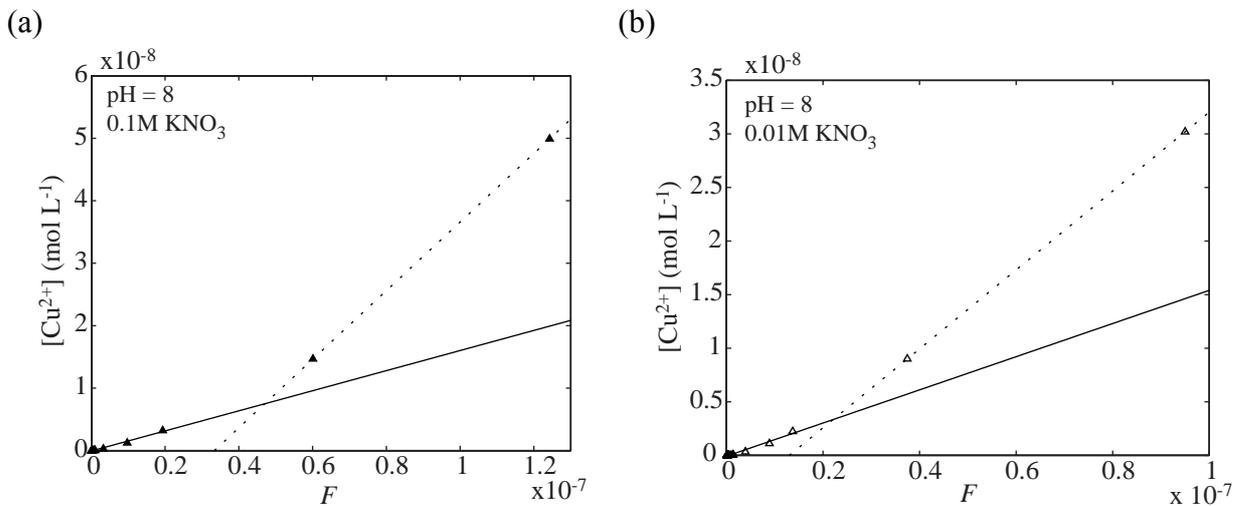


図 3.37 LC および $\log K$ の評価. ($\text{pH} = 8$). (a) 0.1M KNO_3 , (b) 0.01M KNO_3 .

に結合に関与していることが確認された。また、pH の増加、イオン強度の減少によって、高及び低 F 領域の各 $\log K$ の値が増加しており、定性的には、図 3.29 に挙げた Cu^{2+} の PAHA への吸着挙動に対応している。これらの点は、3.5.4.3 において、さらに詳しく検討を行う。

次に、得られた LC に関しては、この値が PEC に対する金属イオンの最大吸着量の割合であり、pH（つまり競合するプロトンの活量）、イオン強度（静電相互作用）、金属イオン濃度（サイト被覆率）と複雑に関係しており、 LC の変化のみから、これらの因子の影響の仕方を議論することは困難であるが、pH4 と pH6 における LC の相違は、pH の増加（ H^+ の活量の低下）に従って、 Cu^{2+} が結合可能なサイトの割合が増加することに対応していると考えられた。一方、pH6 から 8 における、 LC の減少は多座配位の寄与が大きくなることを示唆している。また、イオン強度の低下に伴って、pH4 における LC が増加する理由としては、PAHA 粒子周辺のポテンシャルが増加することで、ローカルな Cu^{2+} の活量が増加し、 Cu^{2+} が H^+ と交換して結合しやすくなり、結果として、最大吸着量が増加するためと考えられた。一方、pH6 および pH8 においては、 H^+ の解離度が高く、また、pH4 の場合と比べて、より多くのサイトが Cu^{2+} と結合しているため、上で述べた効果の寄与が小さく、 LC が増加しないものと考えられた。さらに、各 pH、イオン強度における高 F 領域での LC の減少は、サイトの飽和に従って、静電相互によって結合している Cu^{2+} の割合が増えることで、見かけの最大吸着量が増加することによるものと結論付けられる。このように、Charge neutralization モデルによって、 Cu^{2+} の PAHA への吸着挙動を評価することは可能であるが、はじめに述べたように、得られたパラメータは、実験条件に依存した条件付きのものとなり、それらの相互の関係の定量的な評価は困難であると言える。

(3) モデルの比較

本節では、Charge neutralization モデルと NICA-Donnan モデルの比較を行うことで、前者から得られる条件付きの親和定数の値 ($\log K$) の意味をより詳細に検討するこ

表 3.7 Charge neutralization モデルによって得られた, Cu^{2+} の PAHA への吸着における LC および $\log K$.

pH	KNO_3 濃度 (mol L^{-1})	F	LC	$\log K$ (mol^{-1})
4	0.1	low	0.13	5.70
		high	0.38	3.77
6	0.1	low	0.24	7.28
		high	0.66	5.14
8	0.1	low	0.16	10.1
		high	0.55	7.74
4	0.01	low	0.20	5.78
		high	0.50	3.95
6	0.01	low	0.23	7.88
		high	0.68	5.73
8	0.01	low	0.15	10.1
		high	0.38	8.31

にする. まず, Charge neutralization モデルが厳密に成り立つ条件を考えてみる. 式(102) は, 簡単に次式のように変形することができる.

$$[\text{MHS}(z)] = \frac{LC[\text{HS}(z)]_i K[\text{M}^{z+}]}{1 + K[\text{M}^{z+}]} \quad (121)$$

NICA 方程式 (式(76), (79)) の比較することで, 式の成立条件としては, (i) $[\text{M}^{z+}] \gg [\text{H}^+]$, (ii) 単一のサイトへの吸着が支配的, (iii) K の値が吸着量の増加に従って変化しない, つまり, K に分布が存在しない, という 3 つの点が挙げられる. まず, 第一点目に関しては, この領域において, 式(76)の分子のプロトンの項を無視することに対応し, 3.5.4.2 で述べたように, 図 3.34 において, Cu^{2+} の濃度が H^+ の濃度を超えた場合に, F と $[\text{Cu}^{2+}]$ の間に線形性が成り立っている. また, 第二点目に関しては, NICA-Donnan モデルより, 計算された吸着 Cu^{2+} の化学種分布 (図 3.31 (a), (b)) より, pH4 ではカルボキシル基サイトが, pH8 ではフェノール基サイトが支配的な吸着サイトになっているとことが分かる. 一方, pH6 の高 F 領域では, カルボキシ

ル基サイトとフェノール基サイトの寄与が同程度であるものの、前者は飽和し始めており、従って、吸着は後者によって支配されるといえる。（ここで、フィッティングの結果がより優れている Case1 の場合を採用した。3.5.4.1 参照。）最後に、三点目に関しては、第二点目との関係から、これらの吸着に支配的なサイトは、この高 F 領域において、飽和に近づいており、従って、残りの吸着可能なサイトの親和定数の分布の幅が比較的小さくなっているものと考えられることができる。この点は、図 3.34 の低 F 領域において、 F と $[\text{Cu}^{2+}]$ の間に曲率が存在し、 F の増加、つまり、 $[\text{Cu}^{2+}]$ の増加に従って、 K が減少し、 LC が増加していることから確認できる。以上の点から、Charge neutralization モデルによって、 F と $[\text{Cu}^{2+}]$ の線形領域、つまり、比較的高金属イオン濃度領域から得られた $\log K$ の値はサイトが飽和に近づいた状態の $\log K$ の値であり、このモデルが $\log K$ の値を本質的に過小評価することになる。一方、低 F 領域においては、 F と $[\text{Cu}^{2+}]$ に線形性が成り立つことはありえず、上でも述べたように、この領域で得られた $\log K$ の値は、比較的中程度の F 領域の値に対応しているものと考えられることができる。次に、静電ポテンシャルの効果について考えてみる。式と式(76)の比較から、 $c_{s,i}$ がバルクでの濃度 ($c_{b,i}$)、活量係数 (γ_i) および Boltzmann 因子 (式(31)) を用いて、 $c_{s,i} = c_{b,i} \gamma_i \exp(-z_i e \psi_s / kT)$ と書くことができることから、式の K は、固有の親和定数より $\exp(-z_i e \psi_s / kT)$ だけ大きくなる。ここで、HS 粒子周辺のポテンシャルは、常に負であり、カチオンが粒子近傍に濃縮されることに注意したい。従って、Charge neutralization モデルによって得られる $\log K$ の値は、NICA-Donnan モデルで得られる固有親和定数と比べて、pH の増加、イオン強度の低下に伴って、より過大評価される傾向にあるといえる。2 価のカチオンに対して、図 3.24 (a) の Donnan ポテンシャルより計算される Boltzmann 因子の値を図 3.38 に示した。

これらの効果の寄与の点から、表 3.7 に挙げた $\log K$ の値を詳細に検討すると、pH4 の低 F 領域における値は、NICA-Donnan モデルによって得られたカルボキシル基サイトの親和定数に対応しており、一方、高 F 領域の値は、Boltzmann factor を考慮するとかなり小さい値となるが、これは上で述べたように、サイトの飽和領域であるこ

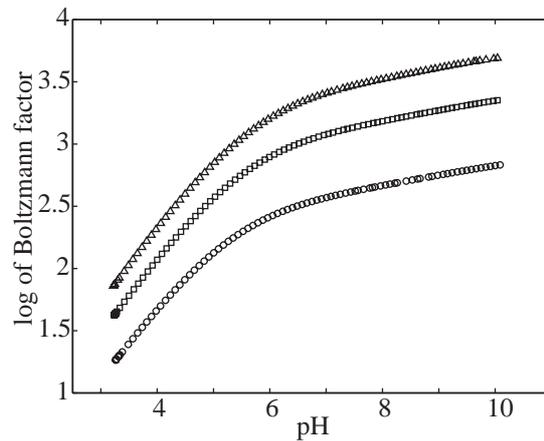


図 3.38 Donnan ポテンシャル (ψ_D) より計算された Boltzmann 因子の値. (a) ○: 0.095M; □: 0.017M; △: 0.005M KNO_3 .

とと、図 3.31 (a), (b)から分かるように、一部、静電相互作用による吸着の寄与が含まれているためと考えることができる。pH6 では、低および高 F 領域の $\log K$ の値が、それぞれ、フェノール基およびカルボキシル基サイトのものに対応しており、また、pH8 においては、主に、フェノール基サイトに対応しているものと言える。また、イオン強度の低下による $\log K$ の増大は、 Boltzmann 因子の変化とほぼ対応していることが分かる。このように、 Charge neutralization モデルを用いて、親和定数の値を定性的に評価でき、同一の実験条件下での比較は可能であると言えるが、その値自体が持つ物理化学的意味や異なる実験条件間での比較は困難であると結論付けられる。

3. 6 結言

不均質な表面を有する腐植酸とイオンの結合に関するモデルとして NICCA-Donnan モデルと Charge neutralization モデルについて内容をレビューするとともに、 Cu^{2+} の腐植酸への結合の実験結果に両モデルを適用し比較を行った。

参考文献

[1] U. Schwertmann: "Occurance of Formation of Iron Oxides in Various Pseudo-Environments."

- In: *Iron and Soils and Clay Minerals (NATO ASI Series Vol. 217)*. (J. W. Stucki, B. A. Goodman and U. Schwertmann eds.) Reidel Publishing, Dordrecht, (1988).
- [2] G. R. Aiken, A. H. Gilham: "Determination of Molecular Weight of Humic Substances by Colligative Property Measurement." In: *Humic Substances II. In Search of Structure*. (M. H. B. Haye, et al. eds.), Wiley & Sons, New York, (1989).
- [3] J. Buffle: "Complexation Reactions in Aquatic Systems", 1st ed., Ellis Horwood, Chichester , (1985).
- [4] E. Tipping, D. Cooke: "The effects of adsorbed humic substances on the surface charge of goethite in freshwaters." *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, p. 75-80(1982).
- [5] J. Lyklema: "Fundamentals of interfacial and colloid science. Volume II Solid-liquid interfaces", 1st ed., Academic Press, New York and London, (1995).
- [6] R. J. Hunter: "Foundations of Colloid Science", 2nd ed., Oxford Univ. Press, New York, (2001).
- [7] W. H. van Riemsdijk, L. K. Koopal: "Ion Binding by Natural Heterogeneous Colloids." In: *Environmental Particles*. (H. P. van Leeuwen, J. Buffle eds.), Lewis, Boca Raton, (1992).
- [8] T.W. Healy, L. R. White: "Ionizable Surface Group Models of Aqueous Interfaces." *Adv. Colloid Interface Sci.*, 9, p. 303-345 (1978).
- [9] D. G. Kinniburgh, et al.: "A Comparison of Some Simple Adsorption Isotherms for Describing Divalent Cation Adsorption by Ferrihydrite." *J. Colloid Interface Sci.*, 97, p. 370-385 (1983).
- [10] L. K. Koopal, W. H. van Riemsdijk: "Electrosorption on Random and Patchwise Heterogeneous Surfaces - Electrical Double-Layer Effects." *J. Colloid Interface Sci.*, 128, p. 188-200 (1989).
- [11] T. Hiemstra, W. H. van Riemsdijk: "Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid-Solution Interface of (Hydr)Oxides - a New Approach .1. Model Description and Evaluation of Intrinsic Reaction Constants." *J. Colloid Interface Sci.*, 133, p. 91-104 (1989).
- [12] T. Hiemstra, et al.: "Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid-Solution Interface of

- (Hydr)Oxides - a New Approach .2. Application to Various Important (Hydr)Oxides.” J. Colloid Interface Sci., 133, p. 105-117 (1989).
- [13] M. S. Shuman, et al.: “Distribution of Stability Constants and Dissociation Rates among Binding Sites on Estuarine Copper-Organic Complexes: Rotated Disk Electrode Studies and Affinity Spectrum Analysis of Ion-Selective Electrode and Photometric Data.” In: *Aquatic and Terrestrial Humic Materials*. (R. F. Christman, E. T. Gjessing eds.), Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, (1983).
- [14] E. M. Perdue, C. R. Lytle: “A Critical Examination of Metal-Ligand Complexation Models: Application to Defined Multiligand Mixtures.” In: *Aquatic and Terrestrial Humic Materials*. (R. F. Christman, E. T. Gjessing eds.), Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor 1983.
- [15] G. Sposito: “Sorption of Trace Metals by Humic Materials in Soils and Natural Waters.” CRC Crit. Rev. Environ. Control, 16, p. 193-229 (1986).
- [16] M. Jaroniec, P. Brauer: “Recent Progress in Determination of Energetic Heterogeneity of Solids from Adsorption Data.” Surf. Sci. Rep., 6, p. 65-117 (1986).
- [17] M. Jaroniec, R. Madey: “Physical Adsorption on Heterogeneous Solids”, 1st ed., Elsevier, New York, (1988).
- [18] J. C. M. Dewit, et al.: “Proton Binding to Humic Substances .1. Electrostatic Effects.” Environ. Sci. Technol. 27, p. 2005-2014 (1993).
- [19] J. C. M. Dewit, et al.: “Proton Binding to Humic Substances .2. Chemical Heterogeneity and Adsorption Models.” Environ. Sci. Technol., 27, p. 2015-2022 (1993).
- [20] H. Ohshima: “Electrical double layer.” In: *Electrical phenomena at interfaces : fundamentals, measurements, and applications*. (H. Ohshima, K. Furusawa eds.), Marcel Dekker, New York, (1998).
- [21] A. L. Loeb, et al.: “The electrical double layer around a spherical colloidal particle”, 1st ed., M.I.T. Press, Cambridge, Mass., (1961).
- [22] H. Ohshima, et al.: “Accurate Analytic Expressions for the Surface Charge Density/Surface Potential Relationship and Double-Layer Potential Distribution for a Spherical Colloidal

- Particle.” *J. Colloid Interface Sci.*, 90, p. 17-26 (1982).
- [23] B. M. Bartschat, et al.: “Oligoelectrolyte Model for Cation Binding by Humic Substances.” *Short Environ. Sci. Technol.*, 26, p. 284-294 (1992).
- [24] N. D. Bryan, et al.: “Metal ion-humic substance interaction - A thermodynamic study.” *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.*, 94, p. 95-100 (1998).
- [25] N. D. Bryan, et al.: “A physicochemical model of metal-humate interactions.” *Short PCCP Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, p. 1291-1300 (2000).
- [26] Y. Chin, P. M. Gschwend: “The abundance, distribution and configuration of porewater organic colloids in recent sediments.” *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, p. 1309-1317 (1991).
- [27] A. W. P. Vermeer: “Interactions between humic acid and hematite.” PhD. Thesis. Wageningen Univ., (1996).
- [28] M. S. Caceci, A. Billon: “Evidence of large organic scatters (50-200 nm diameter) in humic acid samples.” *Org. Geochem.*, 15, p. 335-350 (1990).
- [29] J. P. Pinheiro, et al.: “Dynamic properties of humic matter by dynamic light scattering and voltametry.” *Anal. Chim. Acta*, 329, p. 15-24 (1996).
- [30] S. Z. Ren, et al.: “Dynamic light scattering from power-law polydisperse fractals: Application of dynamic scaling to humic acid.” *Phys. Rev.*, 53, p. 2980-2983 (1996).
- [31] Y. Chen, M. Schnitzer: “Viscosity Measurement on Soil Humic Substances.” *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, p. 866-872 (1976).
- [32] M. Schnitzer, S. U. Khan: “Humic Substances in the Environment”, 1st ed., Marcel Dekker, New York, (1972).
- [33] 熊田恭一: “土壤有機物の化学”, 第1版., 学会出版センター東京, (1981).
- [34] B. Allard, et al.: “Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment”, Springer-Verlag, Berlin, (1989).
- [35] E. Tipping: “Adsorption by goethite of humic substances from three different lakes.” *Chem. Geol.*, 33, p. 81-89 (1981).
- [36] A. W. P. Vermeer, et al.: “Adsorption of humic acid to mineral particles. 1. Specific and

- electrostatic interactions.” *Langmuir*, 14, p. 2810-2819 (1998).
- [37] A. W. P. Vermeer, L. K. Koopal: “Adsorption of humic acids to mineral particles. 2. Polydispersity effects with polyelectrolyte adsorption.” *Langmuir*, 14, p. 4210-4216 (1998).
- [38] J. D. Filius, et al.: Adsorption of fulvic acid on goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, p. 51-60 (2000).
- [39] G. Plancque, et al.: “Molecular structure of fulvic acids by electrospray with quadrupole time-of-flight mass spectrometry.” *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 15, p. 827-835 (2001).
- [40] G. Haberhauer, et al.: “MALDI-TOF-MS Analysis of Humic Substances - A New Approach to Obtain Additional Structural Information?” In: *Understanding Humic Substances. Advanced methods, Properties and Applications*. (E. A. Ghabbour, G. Davies eds.), Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1999).
- [41] H. R. Schulten: “A State-of-the-Art Structural Concept for Humic Substances.” *Naturwissenschaften*, 80, p. 29-30 (1993).
- [42] H. R. Schulten: “A New Approach to the Structural Analysis of Humic Substances in Water and Soil.” In: *Humic and Fulvic Acids (ACS SYMPOSIUM SERIES 651)*. (J. S. Gaffney, et al. eds.), American Chemical Society, Washington, (1996).
- [43] R. S. Cameron, et al.: “Molecular weight and shape of humic acid from sedimentation and diffusion measurement of fractional extract.” *Journal of Soil Science*, 23, p. 394-408 (1972).
- [44] K. Ghosh, M. Schnitzer: “Macromolecular structures of humic substances.” *Soil Sci.*, 129, p. 266-276 (1980).
- [45] P. K. Cornel, et al.: “Diffusion of Humic Acid in Dilute Aqueous Solution.” *J. Colloid Interface Sci.*, 110, p. 149-165 (1986).
- [46] M. N. Jones, N. D. Bryan: “Colloidal properties of humic substances.” *Adv. Colloid Interface Sci.*, 78, p. 1-48 (1998).
- [47] T. Miyajima, M. Mori: “Complexation equilibria of humic substances in aqueous solution (Review).” *Bunseki Kagaku*, 45, p. 369-399 (1996).
- [48] D. G. Kinniburgh, et al.: “Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity,

- stoichiometry and thermodynamic consistency.” *Colloid Surf. A*, 151, p. 147-166 (1999).
- [49] I. Christl, et al.: “Relating ion binding by fulvic and humic acids to chemical composition and molecular size. 2. Metal binding.” *Environ. Sci. Technol.*, 35, p. 2512-2517 (2001).
- [50] J. H. Ephraim, et al.: “A United Physicochemical Description of the Protonation and Metal Ion Complexation Equilibria of Natural Organic Acid (Humic and Fulvic Acids). 2. Influence of Polyelectrolyte Properties and Functional Group Heterogeneity on the Protonation Equilibria of Fulvic Acid.” *Environ. Sci. Technol.*, 20, p. 354-366 (1986).
- [51] E. Tipping: “Humic ion-binding model VI: An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances.” *Aquat. Geochem.*, 4, p. 3-48 (1998).
- [52] K. R. Czerwinski, et al.: “Complexation of the Uranyl Ion with Aquatic Humic Acid.” *Radiochim. Acta*, 65, p. 111-119 (1994).
- [53] J. I. Kim, et al.: “Complexation of Trivalent Actinide Ions (Am^{3+} , Cm^{3+}) with Humic-Acid - a Comparison of Different Experimental Methods.” *Radiochim. Acta*, 62, p. 35-43 (1993).
- [54] U. M. Döring, B. Marschner: “Water Solubility Enhancement of Benzo(a)pyrene and 2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyl by Dissolved Organic Matter (DOM).” *Physical Chemistry of Earth*, 23, p. 193-197 (1998).
- [55] J. D. Kubicki, S. E. Apitz: “Models of natural organic matter and interactions with organic contaminants.” *Org. Geochem.*, 30, p. 911-927 (1999).
- [56] B. Raber, et al.: “Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons to dissolved organic matter from different soils.” *Chemosphere*, 36, p. 79-97 (1998).
- [57] J. Peuravuori: “Partition coefficients of pyrene to lake aquatic humic matter determined by fluorescence quenching and solubility enhancement.” *Anal. Chim. Acta*, 429, p. 65-73 (2001).
- [58] J. A. Davis: “Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface.” *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, p. 2381-2393 (1982).
- [59] R. G. McLaren, et al.: “Sorption and desorption of cobalt by soils and soil components.” *J. Soil Sci.*, 37, p. 413-426 (1986).

- [60] A. Bibak: "Copper and Manganese adsorption by aluminium and iron oxides and humic acid. Commun." *Soil Sci. Plant Anal.*, 25, p. 3229-3239 (1994).
- [61] A. P. Davis, V. Bhatnagar: "Adsorption of Cadmium and humic acid onto hematite." *Chemosphere*, 30, p. 243-256 (1995).
- [62] D. P. H. Laxen: "Trace metal adsorption/coprecipitation on hydrous ferric oxide under realistic conditions." *Water Res.*, 19, p. 1229-1236 (1985).
- [63] C. H. Ho, N. H. Miller: "Effect of Humic Acid on Uranium Uptake by Hematite Particles." *J. Colloid Interface Sci.*, 106, p. 281-288 (1985).
- [64] A. W. P. Vermeer, et al.: "Metal ion adsorption to complexes of humic acid and metal oxides: Deviations from the additivity rule." *Environ. Sci. Technol.*, 33, p. 3892-3897 (1999).
- [65] H. P. van Leeuwen: "Dynamic Aspects of *In Situ* Speciation Processes and Techniques." In: *In Situ Monitoring of Aquatic Systems*. (J. Buffle, G. Horvai eds.), John Wiley & Sons, Chichester, (2000).
- [66] R. Chiarizia, et al.: "Removal of Inorganic Contaminants from Groundwater: Use of Supported Liquid Membranes." In: *Environmental Remediation: Removing Organic and Metal Ion Pollutants (ACS SYMPOSIUM SERIES 509)*. (G. F. Vandegrift, et al. eds.), American Chemical Society, Washington, (1992).
- [67] G. S. Barney, et al.: "Removal of Plutonium from Low-Level Process Wastewaters by Adsorption." In: *Environmental Remediation: Removing Organic and Metal Ion Pollutants (ACS SYMPOSIUM SERIES 509)*. (G. F. Vandegrift, et al. eds.), American Chemical Society, Washington, (1992).
- [68] E. E. Tucker, et al.: "Removal of Chromate from Aqueous Streams by Ultrafiltration and Precipitation." In: *Transport and Remediation of Subsurface Contaminants (ACS SYMPOSIUM SERIES 651)*. (D. A. Sabatini, R. C. Knox eds.), American Chemical Society, Washington, (1992).
- [69] G. Morris, G. Newcombe: "Granular Activated Carbon: The Variation of Surface Properties with Adsorption of Humic Substances." *J. Colloid Interface Sci.*, 159, p. 413-420 (1993).

- [70] D. A. Dzombak, et al.: "Metal-Humate Interactions. 1. Discrete Ligand and Continuous Distribution Models." *Environ. Sci. Technol.*, 20, p. 669-675 (1986).
- [71] E. Tipping, M. A. Hurley: "A Unifying Model of Cation Binding by Humic Substances." *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, p. 3627-3641 (1992).
- [72] J. I. Kim, K. R. Czerwinski: "Complexation of Metal Ions with Humic Acid: Metal Ion Charge Neutralization Model." *Radiochim. Acta*, 73, p. 5-10 (1996).
- [73] M. F. Benedetti, et al.: "Metal-Ion Binding to Humic Substances - Application of the Nonideal Competitive Adsorption Model." *Environ. Sci. Technol.*, 29, p. 446-457 (1995).
- [74] M. F. Benedetti, et al.: "Metal ion binding by natural organic matter: From the model to the field." *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, p. 2503-2513 (1996).
- [75] W. H. van Riemsdijk, et al.: "An analytical isotherm equation (CONICA) for nonideal mono- and bidentate competitive ion adsorption to heterogeneous surfaces." *J. Colloid Interface Sci.*, 183, p. 35-50 (1996).
- [76] D. G. Kinniburgh, et al.: "Metal ion binding by humic acid: Application of the NICA-Donnan model." *Environ. Sci. Technol.*, 30, p. 1687-1698 (1996).
- [77] L. K. Koopal, et al.: "Humic matter and contaminants. General aspects and modeling metal ion binding." *Pure Appl. Chem.*, 73, p. 2005-2016 (2001).
- [78] C. J. Milne, et al.: "Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances." *Environ. Sci. Technol.*, 35, p. 2049-2059 (2001).
- [79] G. Manning: "Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions: colligative properties." *J. Phys. Chem.*, 51, p. 924-934 (1969).
- [80] A. G. T. van den Hoop, J. C. Benegas: "An integrative approach for analyzing metal-polyelectrolyte interaction." *Colloid Surf. A*, 170, p. 151-160 (2000).
- [81] M. N. Nederlof, et al.: "Determination of Adsorption Affinity Distributions - a General Framework for Methods Related to Local Isotherm Approximations." *J. Colloid Interface Sci.*, 135, p. 410-426 (1990).
- [82] M. N. Nederlof, et al.: "Determination of Proton Affinity Distributions for Humic

- Substances.” *Environ. Sci. Technol.*, 27, p. 846-856 (1993).
- [83] M. N. Nederlof, et al.: “Heterogeneity Analysis for Binding Data Using an Adapted Smoothing Spline Technique.” *Environ. Sci. Technol.*, 28, p. 1037-1047 (1994).
- [84] J. C. M. Dewit, et al.: “Analysis of Ion Binding on Humic Substances and the Determination of Intrinsic Affinity Distributions.” *Anal. Chim. Acta*, 232, p. 189-207 (1990).
- [85] J. A. Marinski, M. M. Reddy: “Proton and metal ion binding to natural organic polyelectrolyte-II. Preliminary investigations with a peat and a humic acid.” *Org. Geochem.*, 7, p. 215-221 (1984).
- [86] J. A. Marinski, et al.: “The binding of trace amounts of Lead(II), Copper(II), Cadmium(II), Zinc(II) and Calcium(II) to soil organic matter.” *Talanta*, 27, p. 461-468 (1980).
- [87] M. F. Benedetti, et al.: “Humic substances considered as a heterogeneous donnan gel phase.” *Environ. Sci. Technol.*, 30, p. 1805-1813 (1996).
- [88] L. K. Koopal: “Analytical Isotherm Equations for Multicomponent Adsorption to Heterogeneous Surfaces.” *J. Colloid Interface Sci.*, 166, p. 51-60 (1994).
- [89] A. Katchalski, P. Spitnik: *Journal of Polymer Science*, 2, p. 432 (1947).
- [90] K. E. van Holde: “Physical Biochemistry”, 1st ed., Prentice Hall, New Jersey, (1985).
- [91] R. Sips: “On the Structure of a Catalyst Surface.” *J. Chem. Phys.*, 16, p. 490-495 (1948).
- [92] R. Sips: “On the Structure of a Catalyst Surface II.” *J. Chem. Phys.*, 18, p. 1024-1026 (1950).
- [93] C. J. Milne, et al.: “Analysis of Metal-Ion Binding by a Peat Humic-Acid Using a Simple Electrostatic Model.” *J. Colloid Interface Sci.*, 175, p. 448-460 (1995).
- [94] M. J. Avena, et al.: “Proton binding to humic acids: Electrostatic and intrinsic interactions.” *J. Colloid Interface Sci.*, 217, p. 37-48 (1999).
- [95] U. Rusch, et al.: “Interpretation of competitive adsorption isotherms in terms of affinity distributions.” *J. Colloid Interface Sci.*, 191, p. 247-255 (1997).
- [96] S. Pompe, et al.: “Determination and Comparison of Uranyl Complexation Constants with Natural and Model Humic Acids.” *Radiochim. Acta*, 82, p. 89-95 (1998).
- [97] S. Pompe, et al.: “Investigation of humic acid complexation behavior with uranyl ions using

modified synthetic and natural humic acids.” *Radiochim. Acta*, 88, p. 553-558 (2000).

- [98] F. J. Hingston: “A review of anion adsorption.” In: *Adsorption of inorganics at Solid-Liquid interfaces*. (M. A. Anderson and A. J. Rubin eds.) Ann Arbor Science Pub., Ann Arbor, Michigan, (1981).
- [99] R. O. James, G. A. Parks: “Characterization of aqueous colloids by their electrical double-layer and intrinsic surface chemical properties.” In: *Surfaces and Colloid Science, Vol. 12*. (E. Matijevic eds.), Plenum, New York, (1982).
- [100] G. Sposito: “The Surface Chemistry of Soils”, 1st ed., Oxford Univ. Press, New York 1984.
- [101] D. A. Dzombak, F. M. M. Morel: “Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide.”, 1st ed., Wiley, New York, (1990).
- [102] J. A. Davis, D. B. Kent: “Surface Complexation Modeling in Aqueous Geochemistry.” In: *Mineral-Water Interface Geochemistry: Reviews in Mineralogy*. (M. F. Hochella, A. F. White eds.), Miner. Soc. Am., Washington, (1990).
- [103] S. Goldberg: “Use of surface complexation models in soil chemical systems.” In: *Advances in Agronomy*. (J. L. Sparks eds.), Academic Press, New York, (1992).
- [104] W. Stumm: “Chemistry of Solid-water Interface.” 2nd ed., Wiley, New York, (1992).
- [105] G. H. Bolt: “Electrochemical phenomena in soil and clay system.” In: *Soil Chemistry: B. Physicochemical Models*. (G. H. Bolt eds.), Elsevier, Amsterdam, (1982).
- [106] T. Hiemstra, et al.: “Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid-Solution Interface of (Hydr)Oxides - a New Approach .1. Model Description and Evaluation of Intrinsic Reaction Constants.” *J. Colloid Interface Sci.*, 133, p. 91-104 (1989).
- [107] T. Hiemstra, et al.: “Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid-Solution Interface of (Hydr)Oxides - a New Approach .2. Application to Various Important (Hydr)Oxides.” *J. Colloid Interface Sci.*, 133, p. 105-117 (1989).
- [108] L. K. Koopal: “Mineral hydroxides: From homogeneous to heterogeneous modelling.” *Electrochim. Acta*, 41, p. 2293-2305 (1996).
- [109] P. Venema, et al.: “Comparison of Different Site Binding Models for Cation Sorption

Description of pH Dependency, Salt Dependency and Cation-Proton Exchange.” *J. Colloid Interface Sci.*, 181, p. 45-59 (1996).

- [110] M. I. Tejedor-Tejedor, M. A. Anderson: “Protonation of Phosphate on the Surface of Goethite as Studied by Cir-Ftir and Electrophoretic Mobility.” *Langmuir*, 6, p. 602-611 (1990).
- [111] L. Spadini, et al.: “Structure and Stability of Cd²⁺ Surface Complexes on Ferric Oxides .1. Results from Exafs Spectroscopy.” *J. Colloid Interface Sci.*, 168, p. 73-86 (1994).
- [112] W. H. van Riemsdijk, et al.: “Electrolyte Adsorption on Heterogeneous Surfaces: Adsorption Models.” *J. Colloid Interface Sci.*, 109, p. 219-228 (1986).
- [113] T. Hiemstra, W. H. van Riemsdijk: “A Surface Structural Approach to Ion Adsorption: The Charge Distribution (CD) Model.” *J. Colloid Interface Sci.*, 179, p. 488-508 (1996).
- [114] P. Venema, et al.: “Multisite Adsorption of Cadmium on Goethite.” *J. Colloid Interface Sci.*, 183, p. 515-527 (1996).
- [115] T. Hiemstra, W. H. van Riemsdijk: “Fluoride Adsorption on Goethite in Relation to Different Types of Surface Sites.” *J. Colloid Interface Sci.*, 225, p. 94-104 (2000).
- [116] T. Hiemstra, W. H. van Riemsdijk: “Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr)oxides.” *J. Colloid Interface Sci.*, 210, p. 182-193 (1999).
- [117] U. Schwertmann: “Iron Oxides in the Laboratory”, 1st ed., VCH, Weinheim, (1991).
- [118] V. Barrón, J. Torrent: “Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematite and goethite.” *J. Colloid Interface Sci.*, 177, p. 407-410 (1996).
- [119] L. Pauling: “The principles determining the structure of complex ionic crystals.” *J. Am. Chem. Soc.* 51, p. 1010-1026 (1929).
- [120] D. E. Yates, et al.: “Site bonding model of the electrical double layer at the oxide/water interface.” *Chemical Society of Faraday Transcription I*, 70, p. 1870 (1974).
- [121] A. Foissy, et al.: “Surface and diffuse-layer charge at the TiO₂-electrolyte interface.” *Colloid and Surface*, 5, p. 363-368 (1982).

- [122] J. A. Davis, et al.: "Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 1. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes." *J. Colloid Interface Sci.*, 63, p. 480-499 (1978).
- [123] J. A. Davis, L. O. Leckie: "Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface. II. Surface Properties of Amorphous Iron Oxyhydroxide and Adsorption of Metal Ions." *J. Colloid Interface Sci.* 67, p. 90 (1978).
- [124] J. I. Kim: "Characterization of humic and fulvic acids from Gorleben groundwater." *Fresenius J. Anal. Chem.*, 338, p. 245-252 (1990).
- [125] D. G. Kinniburgh, C. J. Milne: "Guide to the Willingford Titrator." Technical Report WD93/23. British Geological Survey, Keyworth, Nottinghamshire, (1993).
- [126] D. G. Kinniburgh, et al.: "Design and Construction of a Personal-Computer-Based Automatic Titrator." *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 59, p. 417-422 (1995).
- [127] A. Avdeef, et al.: "Calibration of Copper Ion Selective Electrode Response to pCu 19." *Anal. Chem.*, 55, p. 298-304 (1983).
- [128] M. G. Keizer, W. H. van Riemsdijk: "ECOSAT: Equilibrium Calculation of Speciation and Transport. User Manual. Version 4." Subdepartment of Soil Science and Plant Nutrition, The Netherlands, (1998).
- [129] D. G. Kinniburgh: "FIT User Guide." Technical Report WD93/23. British Geological Survey, Keyworth, Nottinghamshire 1993.
- [130] 齊藤拓巳: "不均質性に基づく腐植物質と UO_2^{2+} の錯体形成機構の解明." 修士論文. 東京大学, (2002).
- [131] T. Saito, et al.: "Evaluation of the complexation behavior between humic acid and UO_2^{2+} with fluorescence spectroscopy and its mixture analysis." *Radiochim. Acta*, 90, p. 27-33 (2002).
- [132] T. Saito, et al.: "Molecular fluorescence spectroscopy and mixture analysis for the evaluation of the complexation between humic acid and UO_2^{2+} ." *Radiochim. Acta*, 90, p. 545-548 (2002).

- [133] T. Qiang, et al.: "Comprehensive characteristic studies on soil and commercial humic acids." *Fresenius J. Anal. Chem.*, 347, p. 330-336 (1993).
- [134] J. J. Mobed, et al.: "Fluorescence characterization of IHSS humic substances: Total luminescence spectra with absorbance correction." *Short Environ. Sci. Technol.*, 30, p. 3061-3065 (1996).
- [135] M. Fukushima, et al.: "Acid-base characterization of molecular weight fractionated humic acid." *Talanta*, 43, p. 383-390 (1996).
- [136] P. Lubal, et al.: "Potentiometric and spectroscopic study of uranyl complexation with humic acids." *Talanta*, 51, p. 977-991 (2000).
- [137] M. J. Avena, et al.: "Volume and structure of humic acids studied by viscometry pH and electrolyte concentration effects." *Colloid Surf. A*, 151, p. 213-224 (1999).
- [138] J. K. Wolterink, et al.: "Screening in solutions of star-branched polyelectrolytes." *Macromolecules*, 32, p. 2365-2377 (1999).

4 実数格子ガス法による粒子の動態解析

4. 1 緒言

近年マクロな数値解法に代わり、マイクロ機構論[1-3]にというまったく異なるアプローチに基づいた手法が盛んに研究されるようになってきている。こうした手法には最も本源的な手法である分子動力学法 (MD[4]) の他にも、代表的なものとして格子ガス法 (LGA[5])、格子ボルツマン法 (LBE[6], LBGK[7])、直接シミュレーション・モンテカルロ法 (DSMC)、散逸粒子動力学法 (DPD[8-10]) などがある。この中で LGA の欠点を克服する手法として、粒子の速度が実数値をとれるようにした解析手法が 1997 年に Anatoly Malevanets により考案された[11, 12]。それが実数格子ガス法, RLG (Real-Coded Lattice Gas Method) である。RLG において基本となる計算アルゴリズムはオリジナルの LGA と変わりはない。すなわち粒子の位置情報の更新である並進過程と、速度情報の更新である衝突過程の繰り返すことで、系を時間発展させている。時間に関しては従来の格子ガス法と同様に単位タイムステップを用いる。その過程で、マイクロレベルの運動量保存則とエネルギー保存則が成り立てば、マクロ的に連続の式や Navier-Stokes 方程式を満たすことが理論的に証明されている。[13][14]実数型格子ガス法はまだ研究段階であるが、複雑流れや多相流の解析手段として大きな可能性を秘めているモデルである。

4. 1. 1 実数格子ガス法

RLG 法のアルゴリズムを詳細に述べる。図 4.1 は RLG 法の大まかな計算の流れを示している。

実数格子ガス法では粒子の挙動を並進過程と衝突過程の 2 つに分離している。基本的な処理としては初期設定を行ったあと、並進過程と衝突過程の 2 つのプロセスを繰り返して時間発展させていく。

まず初期条件を設定する。初期条件の設定とは、問題となる計算体系の構築および RLG 粒子の配置である。RLG 粒子は流体の温度と流速に対応した Maxwell-Boltzman の速度分布に従うよう速度を与えられ、体系内にランダムに配置される。

初期条件の設定が終ると、次は RLG 粒子の並進過程に移る。並進過程とはその名の通り、粒子が並進する過程で、粒子はそのときの粒子速度に従って単位時間の並進を行う。このとき粒子は空間格子に束縛されず自由に運動できる。粒子の位置情報を変化させているのは、この過程の中だけである。

次に RLG 粒子の衝突過程へと進む。衝突過程は粒子の多体衝突を抽象化した過程であり、この過程において、粒子は空間格子でお互いの運動量を交換する。ここで空間格子は粒子の衝突体積であり、衝突は格子構造に依存しない回転演算によって行われる。個々の粒子の運動量が増える衝突過程において、流れの本質である質量と運動量の保存を行う簡便な衝突則を導入することで流れを再現する。

この並進過程と衝突過程を 1 timestep とし、その後は終了判定条件を満たすまで、この一連の操作を繰り返す。

以下にそれぞれの過程について具体的な操作を述べる。

(1) 初期条件の設定

この過程では、RLG 粒子に初期値を与えていく。まず、1つの RLG 粒子にどのように初期値を与えていくかの説明をする。

RLG 粒子の初期配置を行う。これは、計算体系内の空間からランダムに1つの座標点を選び、この座標点をいま考えている RLG 粒子の初期位置とする。こうすると、全体としてみたとき RLG 粒子は空間内に一様に存在することになる。RLG 粒子の初期位置を特定したい場合は、計算体系の空間の中から粒子の存在を許す座標の範囲を指定しておき、その中から粒子一つの座標がランダムに選ばれるように実装を行う。

次に、この RLG 粒子の速度を決める。RLG 粒子の速度分布は、体系内の温度と流速に対応した Maxwell-Boltzman 分布の速度分布に従うように与えられている。これは Maxwell-Boltzman 分布が RLG 粒子の並進、衝突に関して不変な定常解となっているからである。ここでは、Box-Muler 法と呼ばれる乱数発生法に従って、この Maxwell-Boltzman 分布に従った速度がランダムに決められ、初期速度として与えられる。

また、以上の物理量のほかに、粒子の質量など、シミュレーションの対象に応じてその表現に適当な変数が与えられることになる。

(2) 並進過程

移動過程とは粒子が格子点から格子点へと移動するプロセスである。移動の前後で粒子の速度は変化しない。この移動の処理に関しては、粒子の存在可能な位置が格子点上、すなわち整数値に限定される場合と、位置情報も速度情報と同様に実数値で表されるとの 2 種類が存在する。この両者は結果としてまったく同じ振舞いをみせるため、どちらを使用してもよい(図 4.2 参照)。実装のしやすさによって選択するのがよいと考えられている。

整数位置を用いる場合と実数位置を用いる場合とで同じ計算結果が得られる理由としては、粒子の位置と速度が相関をもたないならば、位置の少数部が結果的に乱数のような働きをし、実数位置を用いる場合にも移動過程は擬似的な確率過程として表されるためと考えることができる。一般的に確率過程の入らない実数位置を用いたの方が計算速度の点で優れているため、本研究では実数位置のアルゴリズムを用いる。

粒子が実数位置を持つ場合、移動の操作はより単純に

$$x' = x + v$$

と表すことができる。正確には $x' = x + \Delta t$ であるが、RLG において Δt は単位時間であるから 1 である。もちろん粒子の位置の各成分は移動後も実数値をとる。すなわち個々の粒子が実際に存在する位置は格子点上ではなく、連続的な空間に自由に存在している状態となる。この場合、同一格子点上に存在する粒子という考え方が意味を持たなくなるため、その後の衝突過程において粒子はその最も近くの格子点上に存在するものと仮定して衝突の処理を行う。つまり格子点ではなく単位体積をもったセルという考え方を導入して、それを衝突が及ぼす相互作用の範囲と規定し、同一セル内の粒子間で衝突を行わせるものとする。

(3) 衝突過程

衝突過程とは格子点上で粒子同士が衝突を行い、その運動量と運動エネルギーを交換するプロセスである。衝突過程において、RLG 粒子は抽象化された多体衝突を行う。ここでいう抽象化された衝突とは、なんらかの具体的な衝突が 1 回または複数回起きたの

ちの運動状態を 1 回の抽象化された衝突で与えている，ということ指しているものである．これは RLG 粒子間の相互作用の本質が，これから直交変換による運動量交換則であると解釈することもできる．次にこの衝突過程における抽象化された衝突の考え方および具体的な計算方法を説明する．

前節で述べたように，実数位置を持つアルゴリズムでは衝突は空間を基本格子で分割し，格子ごとに独立に行われる．独立に行われる，とはある時刻ある格子内に存在する粒子の運動状態やその変化は，同時刻に別の格子内に存在する粒子の運動状態やその変化に対して何らの影響を与えないということである．したがって衝突過程を理解するためには，ある一つの格子に着目すればよい．ここで，L 番目と番号づけされた格子に着目することにし，この格子内には N 個の RLG 粒子が存在していたとする．いま便宜的にこの N 個の粒子に対して 1 から N まで番号をつけると，衝突は以下の式によって表される．

$$v_i' = V + \sigma(v_i - V)$$

ただし， v_i は i 番目の RLG 粒子の速度， v_i' は衝突後の速度を意味し， σ は 2 次元回転行列群から各時刻，格子ごとにランダムに選ばれた行列であり，同時刻，同一格子内の RLG 粒子に対して共通の行列である． V は以下に示すような重心加速度である．

$$V = \frac{\sum_{i=1}^N m_i v_i}{\sum_{i=1}^N m_i}$$

具体的な衝突例を図 4.3 に示す．具体的な回転角はセル毎に乱数を用いて計算される．DSMC ではこれと同様の衝突アルゴリズムが確率的に選ばれた 2 粒子間の衝突のみに用いられるが，実数型格子ガス法では同一セル内の複数の粒子がこの回転操作によって同時に処理される．仮に 1 つの空のセルに 2 つの粒子が侵入してきた場合の衝突処理についての説明を図 4.4 に示す．

2 次元の衝突に関しては衝突演算子（回転行列）の導出は容易であるが，3 次元の場合は若干複雑になる．ただし，この複雑さは 3 次元空間での回転操作に関わる複雑さであって，基本的な考え方は 2 次元の場合と同様にシンプルである．

(4) 各保存則

2.1.3 で述べた衝突過程が力学の基本法則を満たすことを説明する。

衝突の式を以下のように変形する。

$$v_i' - V = \sigma(v_i - V)$$

これは L 番目の格子の格子点に固定された基準系に対し、衝突前の重心速度 V で等速直線運動する座標系から RLG 粒子の衝突を眺めた式と考えることができる。この座標系を以後、重心系と呼ぶ。

重心系では、衝突前の RLG 粒子の全運動量はゼロとなっている。したがって、上式のような変換によって各 RLG 粒子の速度が変化しても、重心系から見た衝突後の RLG 粒子の全運動量はやはりゼロとなる。これは重心系における速度空間原点において、観測者がゼロだと観測した運動量は、他の方向に向かって新たに座標軸を設定して観測しても、やはり運動量がゼロであるということと同等に考えることができる。運動量ゼロのものは、何回回転してもそのまま運動量ゼロである。これは重心系が、衝突後も基準系に対し、重心速度 V で等速直線運動しているということを表している。つまり RLG 粒子の衝突において、全運動量は保存されている。

次に重心系内の各 RLG 粒子について運動エネルギーが保存されることを示す。これは先の説明の延長である。運動エネルギーは観測者の先のような座標軸の設定の仕方には依らないことは明らかで、あるいは回転変換は速度の大きさを変えないとすることができる。したがって、重心系内の各 RLG 粒子の運動エネルギーは衝突の前後で保存されている。つまり基準系から見た場合は、RLG 粒子の全運動エネルギーは保存されているということになる。

最後に質量の保存であるが、これは原則的に RLG 粒子の生成・消滅は行われていないので、当然質量は保存されている。

(5) モデル固有の物性値

実数型格子ガス法は格子ガスオートマトンなどと同様、衝突アルゴリズムの種類によってモデル固有の物性値が自動的に決まる。先に述べたランダムな回転角による衝突ア

ルゴリズムを用いた場合、2次元体系における実数型格子ガス法固有の動粘性係数は、粒子のセルあたりの平均数密度 ρ と体系の平均速度 T^* を用いて、

$$\nu = \frac{1}{12} + T^* \frac{\rho + 1 - e^{-\rho}}{2(\rho - 1 + e^{-\rho})}$$

という関係式で与えられることが解析的に示されている。また行列演算子 ω が

$${}^t\nu(\omega\nu) = 0$$

を満足するような回転角を用いることで、モデル固有の粘性が最小になることも示されている。例えば2次元計算の場合には回転角が $\pm \pi/2$ の回転操作、すなわち

$$\omega = \begin{pmatrix} 0 & \mp 1 \\ \pm 1 & 0 \end{pmatrix}$$

が粘性を最小にする行列演算子である。このとき2次元計算における最小の動粘性係数 ν_{\min} は以下の式で与えられる。

$$\nu_{\min} = \frac{1}{12} + T^* \frac{1 - e^{-\rho}}{2(\rho - 1 + e^{-\rho})}$$

図 4.5 に $T^*=1$ における最小動粘性係数の粒子数密度依存曲線を示す。また音速 c_s は

$$c_s = \sqrt{\frac{5}{3}T^*}$$

と温度に依存する関係式で与えられる。図 4.6 に音速の温度依存曲線を示す。

整数型の FHPIII モデルでは、速度を格子で離散化したことにより、Navier-Stokes 方程式を満足するためには絶対値 $u \ll 1$ という非常に小さい流速で計算を行う必要があった。実数型格子ガス法でも絶対値 $u \ll c_s$ という制限はあるが、温度のパラメータを挙げることで音速を比較的大きくとることができる分、この制限はゆるい。これらから、例えば、 ρ と T^* を 10 と 1 に設定した場合、動粘性係数は 0.14、音速は 1.3 と決まる。これは整数型の格子ガス法の中で最も粘性の低い FHPIII モデル（最小動粘性係数 0.295、音速 0.65）と比較しても、同程度の計算量において大レイノルズ数の計算が容易であることを示している。実数格子ガス法では時間は 1 timestep、質量は 1、距離は正方状に区切られたセ

ルの一辺の長さを 1 として、速度、運動量、運動エネルギーはこれらに基づいて算出される。

(6) 境界条件

次に実数格子ガス法における境界条件の設定方法について述べる。一般にマイクロ機構論モデルでは境界あるいはその近傍に達した粒子の速度方向の変化として境界条件が与えられる。周期境界やバウンスバック壁境界などは整数型の格子ガス法でもよく用いられたシンプルな境界条件である。実数型の格子ガス法では新たに温度の概念が導入されているので、境界と粒子の相互作用を考えるとときには粒子の並進運動エネルギーについても考慮する必要がある。ここでは、体系全体の粒子数を一定に保ちながら、体系の温度を任意の値に制御できる境界条件の実装方法について考察を加える。

以下に代表的な境界条件(図 4.7)について簡単な説明を行い、最後に最も重要な恒温壁条件(図 4.8)について詳細な解説を行う。

(a) 周期境界

周期境界とは、体系外にいったん飛びだした粒子が同じ物理量を持って再び反対側の境界から入ってくるような境界条件をあらわす。この境界条件の場合、粒子のもつ物理量は位置座標以外には変化しないため、この境界は周期境界の方向に同様な体系が無限に続くような状況と解釈することができる。

(b) slip 壁境界

slip 壁境界とは、境界壁へ入射する粒子の境界壁と垂直な速度成分を反転させる境界条件を表す。この境界条件の場合、境界の接線方向の速度成分は変化しないため、境界壁に入射した粒子はそのまま元来た方向へ戻ることとなる。

(c) no-slip 壁境界

no-slip 壁境界とは、境界壁へ入射する粒子の速度を反転させる境界条件を表す。この境界条件の場合、この境界壁面上での流速は衝突の前後で平均すると 0 となる。

(d) 風洞境界

風洞境界とは、体系外にも流れが存在することを仮定し、体系内に外からの流れが流入してくるような境界条件を表す。この境界条件の場合、系から流出する方向に向かっ

て飛び出した粒子は再び体系内には戻らず、そのかわりとして、系に流入する方向から新たに粒子が入ってくる。この粒子は体系外の流れに応じた物理量を持つ。体系外の流れは、実際の自然条件および体系内の流速をどのようにしたいかという考慮を元に決められる。

(e) 恒温壁

温度一定の壁面を表す境界条件を以後、恒温壁境界では、境界を越えて計算体系から飛び出した粒子は境界から熱をもらい、あるいは熱を奪われて体系に戻される。

壁に入射した粒子は入射時の流速と壁面の温度に応じた Maxwell-Boltzman 分布にしたがって新しい速度を与えられて、その速度に 관련된 壁面からの距離に戻される。この境界は次のような解釈を行うことができる。

いま境界壁は単に仮想的な壁であり、粒子は壁を自由に通りぬけることができるとする。そして境界壁外側にはある温度で平衡状態にあり、基準系に対してある速度で等速直線運動している大きな熱溜が隣接しているとする。いまこの熱溜の中の、ある粒子に着目する。この粒子の壁面から見た壁面に垂直な速度を v とする。このとき、この粒子が単位時間内に壁を通りぬけて体系内に入るためには、この粒子の壁面からの距離は長くとも v を超えてはならない。逆に、 v 以内の距離にこのような粒子が存在すれば、この粒子は体系内に入ってくる。恒温壁境界とは、体系内の粒子が熱溜に流出したとき、熱溜から前述したような粒子が、体系内から流出した粒子数と同数個だけ入ってくるような境界と考えてよい。

4. 1. 2 計算例

(1) 速度およびエネルギーの確率分布

前節までで述べたように粒子の移動と衝突のアルゴリズムにより、実数格子ガス法では粒子の速度分布関数とその平衡状態において自然な形で Maxwell-Boltzman 分布に従うという特徴をもっている。では実際に粒子の速度の確率密度分布とエネルギーの確率密度分布が自然な形で Maxwell-Boltzman 分布に従っているかを検証してみる。

体系サイズ 100×100 セルの周期境界条件の体系内に 100000 個の粒子を速度 $\sqrt{2}$ (つまり温度 T^* が 1), 速度の向きをランダムに選んで初期配置した. この状態から 100 timesteps 後の粒子の速度の確率分布を図 4.9 に, 並進エネルギーの確率分布を図 4.10 に示す. なお, 図中の曲線はそれぞれ理論式に温度 $T^*=1$ を代入したものである. 初期状態での偏った速度分布が短時間のうちに速やかに緩和して理論曲線とよく一致しているのが分かる.

以上の結果より平衡状態における粒子の速度分布関数, エネルギー分布関数が Maxwell-Boltzman 分布に従うことが分かった. このことは, 実数格子ガス法で熱を扱う流れのシミュレーションが可能であることを示している.

(2) 恒温壁境界条件

恒温壁境界条件では壁面に入射した粒子が, 壁面の温度とそれに基づく速度分布を設定されて体系内に再配置される. ここから, この境界条件を用いて体系内の温度や流速を制御できるかを検証する. 体系サイズは 100×100 セルで, セル平均粒子数密度は 5.0, 初期温度 1.0, 初期流速 0.0 とする. x 方向を周期境界, y 方向を恒温壁境界として体系を時間発展させる. 恒温壁境界では温度を 2.0 とし, 壁面の接線方向の流速を 0.1 とし, 粒子に速度分布を与える.

この結果を図 4.11, 図 4.12 に示す. 図 4.11 は体系温度の推移, 図 4.12 は体系の x 方向平均流速である. 平均速度は恒温壁境界で与えた温度 2.0 に漸近し, x 方向平均流速は恒温壁境界で与えた流速 0.1 に漸近していくことが分かる. つまり, 流体は恒温壁境界で設定した温度, 流速に漸近している. 従って, 恒温壁境界での処理は正しく機能し, 体系を希望する温度, 流速に制御することができることが分かった.

(3) 平行平板間流れ

最初に基本的な単相流の問題として 2 次元平行平板間流れのシミュレーションを行う. Navier-Stokes 方程式からは動粘性係数と体系の大きさ, 体系に加えられる外力, さらに境界条件として壁面での流速 0 を与えることで, 放物状の流速分布となることが理論的に示される. これを粒子のダイナミクスによって再現する.

32×320 セルの体系にセル平均粒子数密度 10.0, 温度 1.0, 流速 0.0 で粒子を初期配置する. y 方向に風洞境界, x 方向は温度 1.0, 速度 0.0 の恒温壁境界とする. 各粒子には y 軸正方向に単位 timestep あたり 0.01 の加速を加える. 具体的には衝突過程でこの加速度の効果を導入する. つまり,

$$v_n' = V + \omega(v_n - V) + g$$

となる.

計算を開始すると体系全体は y 軸正方向に加速され, x 両端での壁での摩擦力と釣合が取れたところで体系の平均流速は一定となる. そのとき x 方向には y 方向流速の放物上の分布を示す. プロットは各 x 座標に関して 200timestep の平均をとった値であり, 実線は Navier-Stokes 方程式から得られた理論曲線

$$v_x(y) = -\frac{g}{2\nu}x(x-L)$$

を示している. 図 4.13 より両者はよく一致している事が分かる.

4. 1. 3 考察

以上の結果より, 周期境界条件において RLG 粒子の速度分布が Maxwell-Boltzmann 分布に従うこと, 温度と壁の接線方向の速度が設定値に漸近することから恒温壁境界条件が正しく機能していることを確かめた. また, これらを組み合わせて作った直線状の管モデルで一方向の定常流を表現し, これが管断面の進行方向の流速分布からポアズイユ流れであることを確認した. このように RLG 法は非常にシンプルで, わかりやすく, 分子レベルでの粒子間の相互作用を表現するのにいたって率直なモデルといえるが, その応用範囲は幅広い.

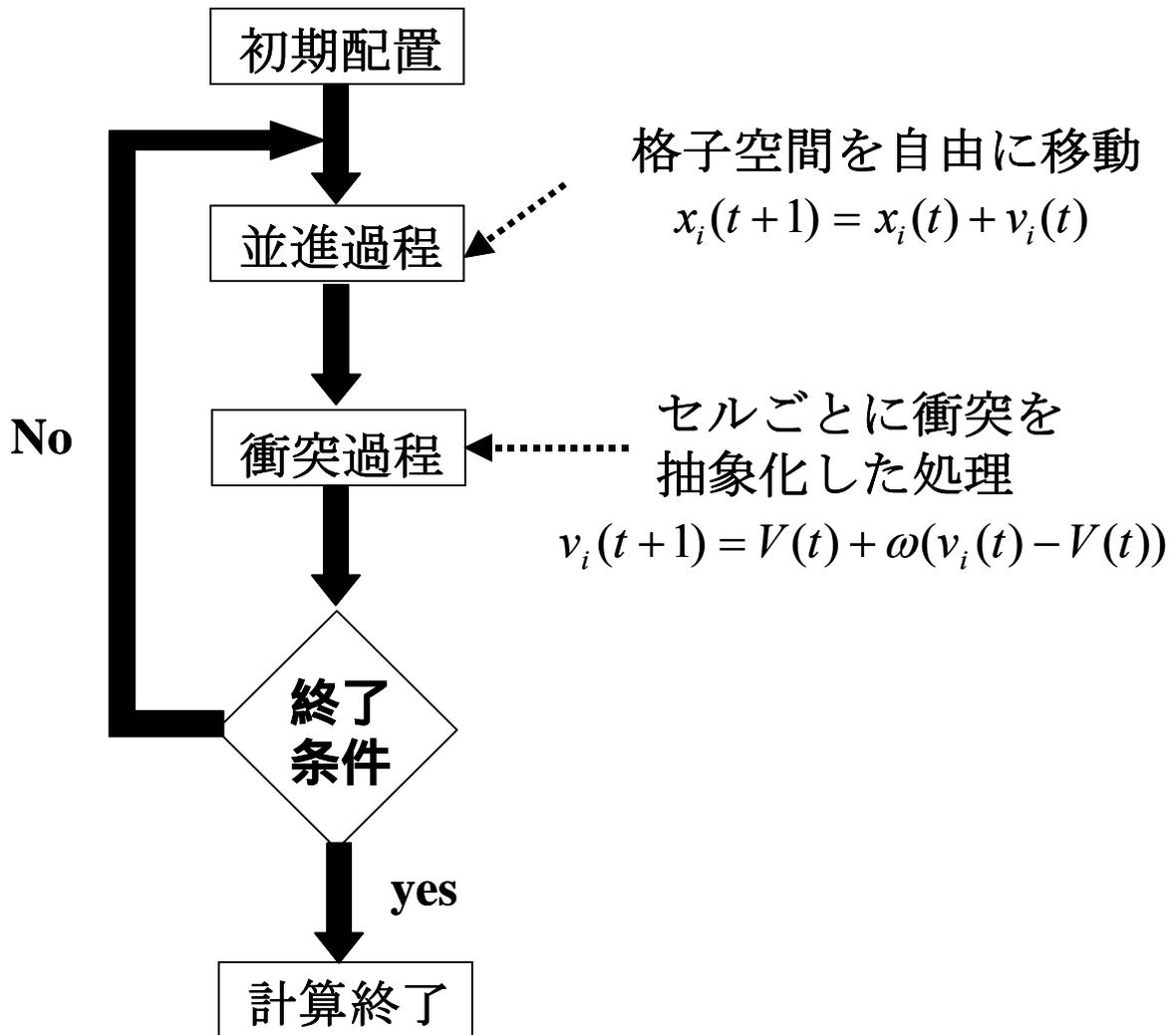


図 4.1 RLG 法の計算の流れ

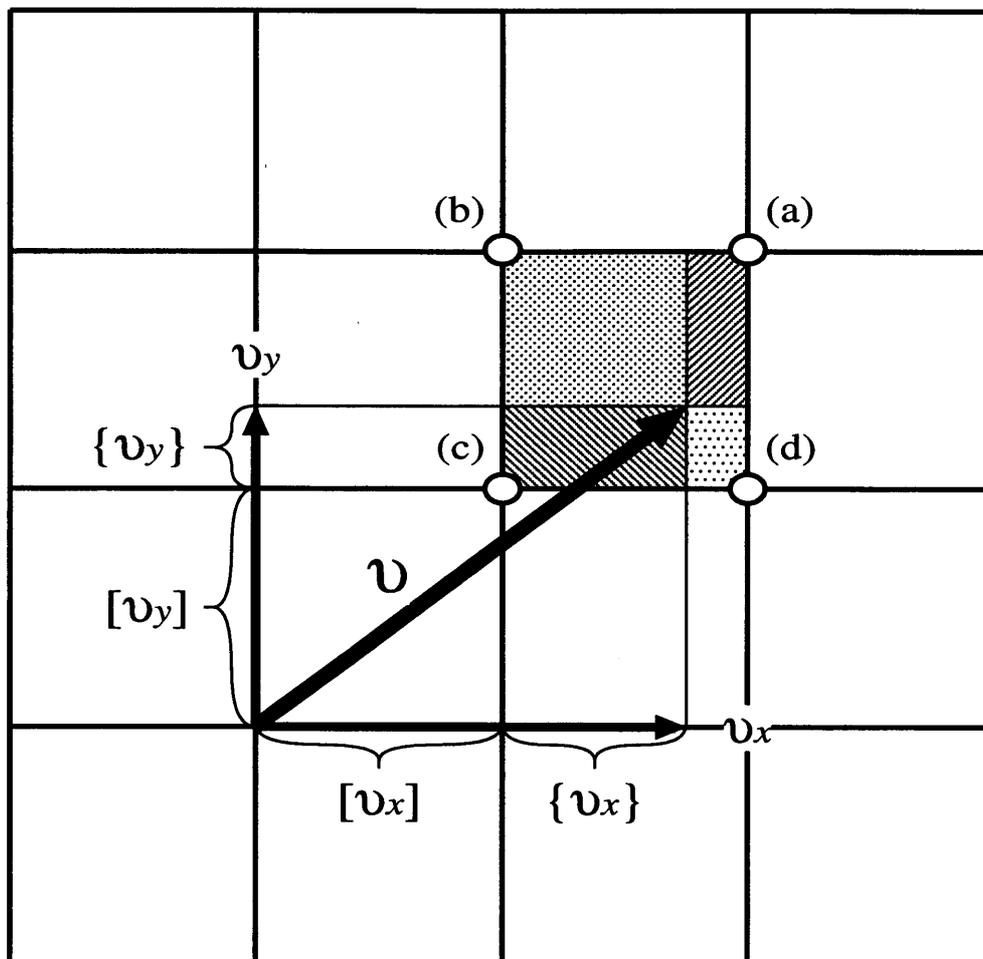


図 4.2 整数位置を用いた場合の並進過程のアルゴリズム

整数位置を用いる場合の並進過程は確率過程で表される。
すなわち、図中 v のような速度ベクトルを持った粒子の移動を考えた場合、
格子点(a)(b)(c)(d)のいずれかに確率的に配置される。

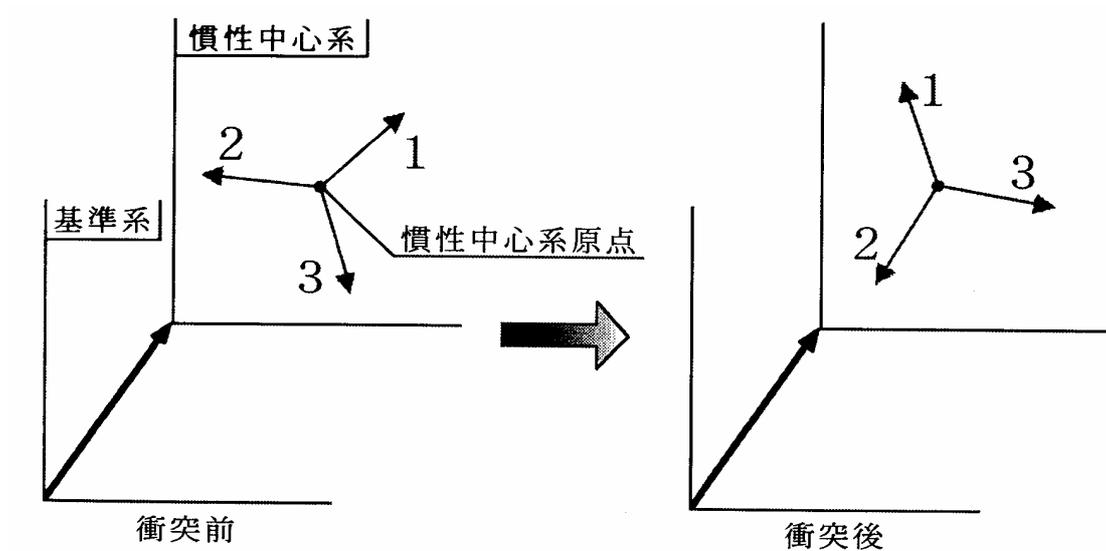


図 4.3 衝突処理の概念図

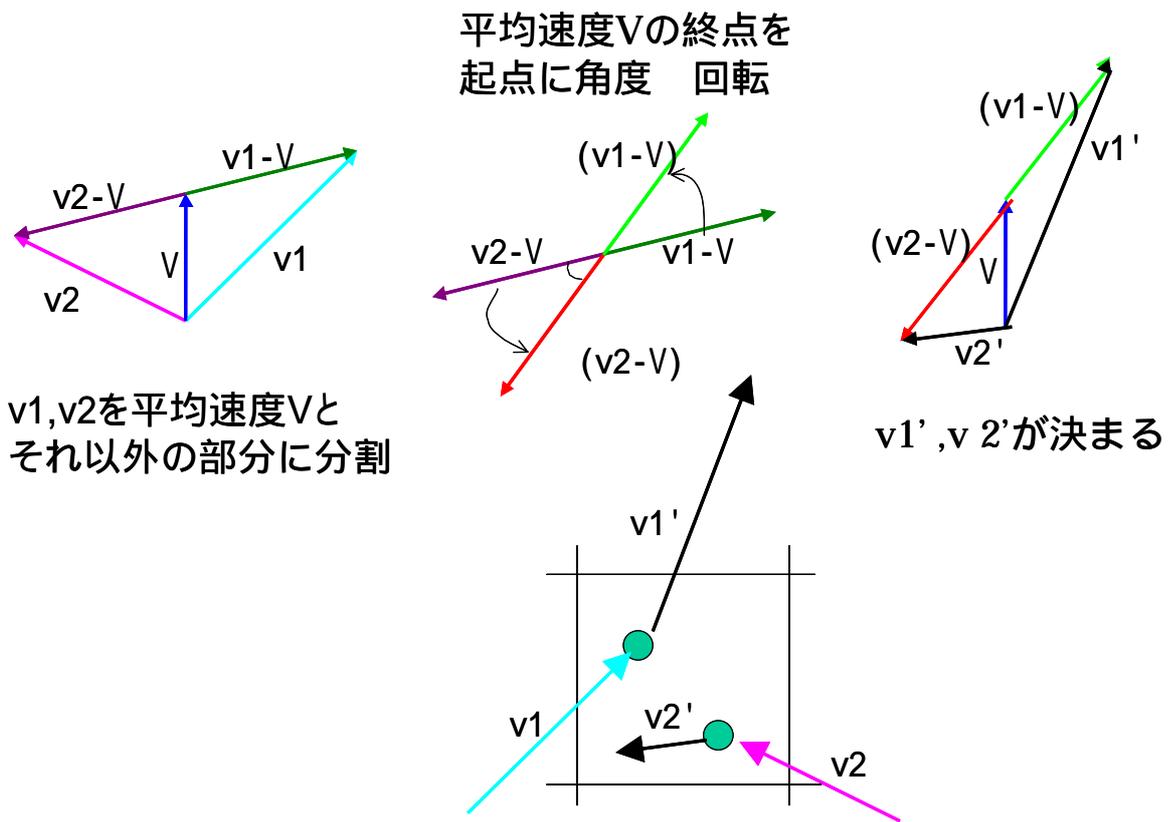


図 4.4 衝突過程における操作

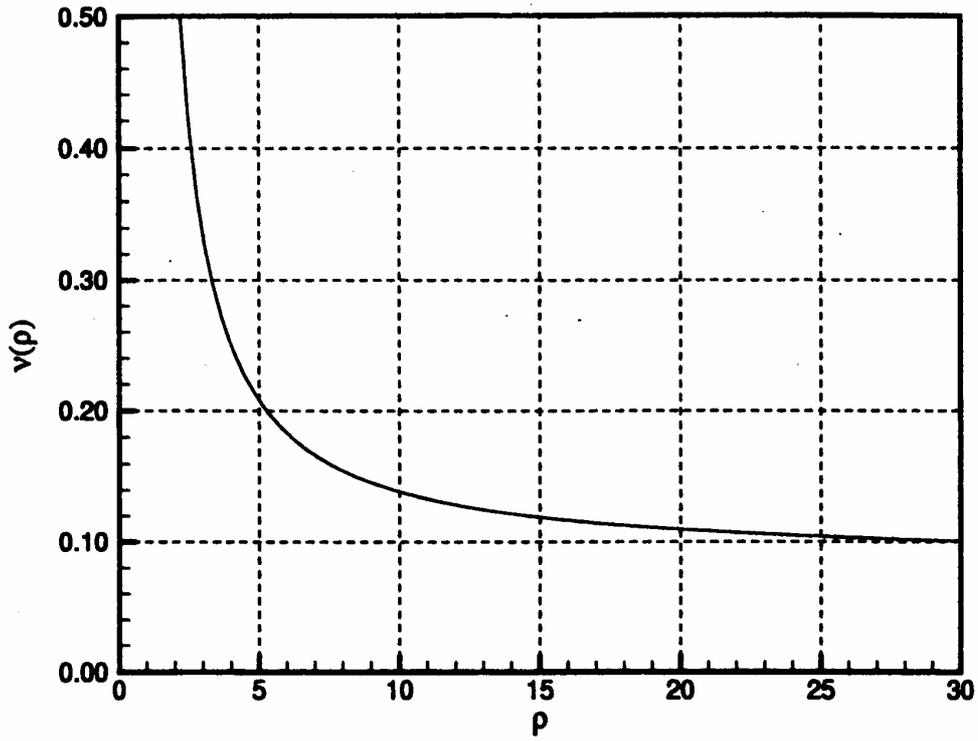


图 4.5 粒子数密度 ρ - 动粘性系数 $v(\rho)$ 曲线

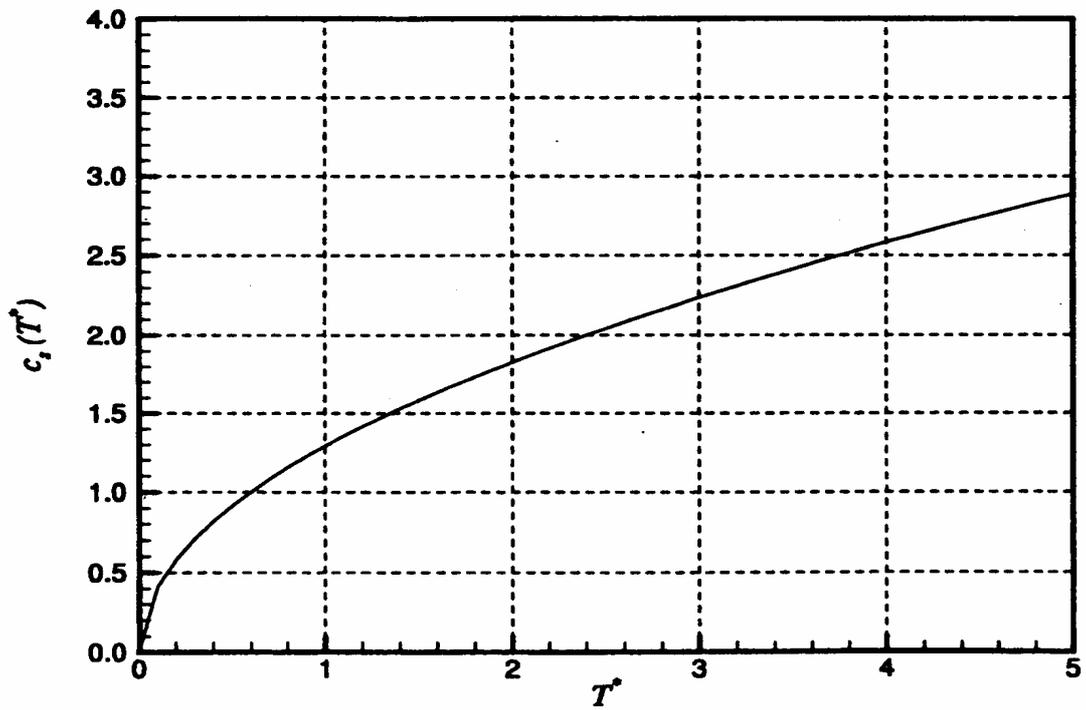


图 4.6 温度 T^* - 音速曲线 $C_s(T^*)$

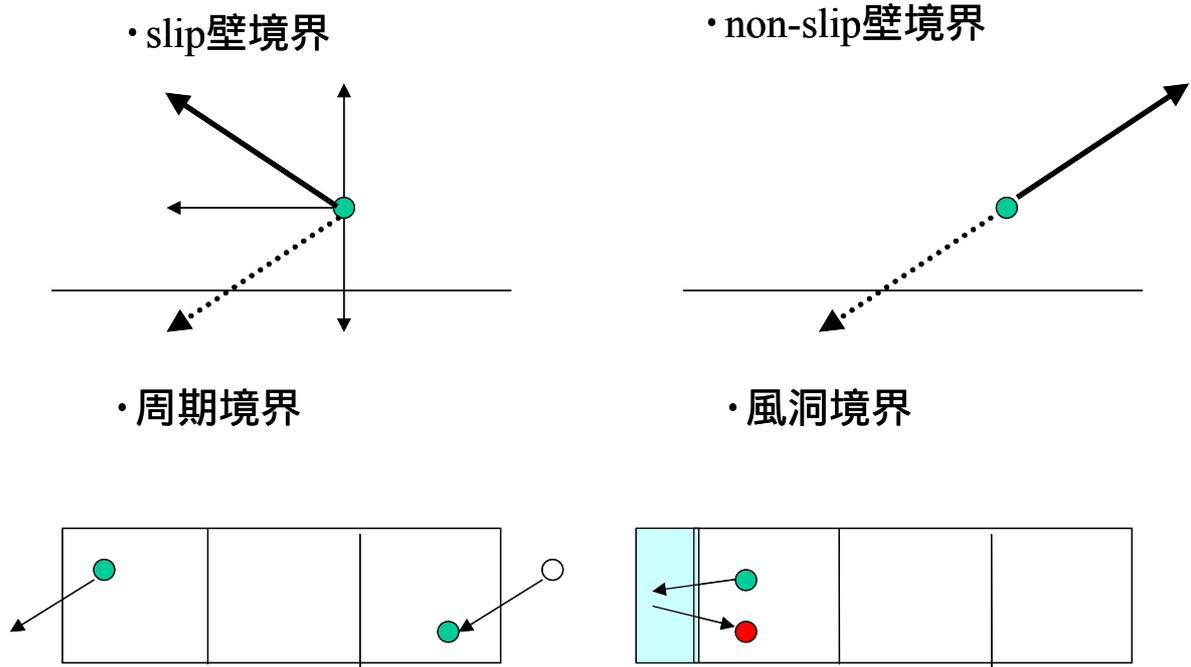
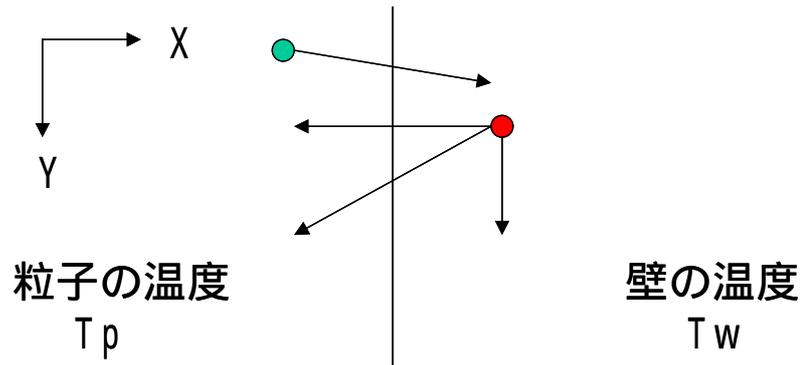


図 4.7 様々な境界条件



- 速度
 - 壁の接線方向 T_w のgauss分布
 - 壁の法線方向 T_w のgamma分布

- 位置
 - 壁の接線方向 元の位置のY座標
 - 壁の法線方向 法線方向の速度 X $[0,1)$ の乱数

図 4.8 恒温壁境界条件

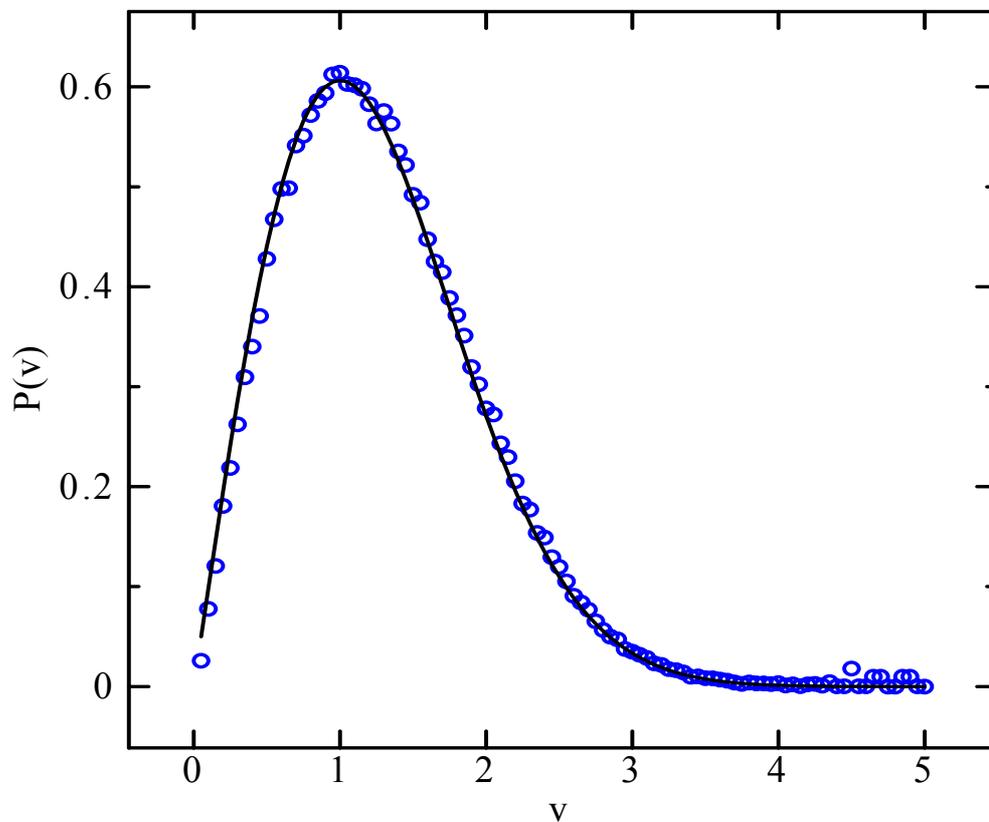


図 4.9 速度の確率分布

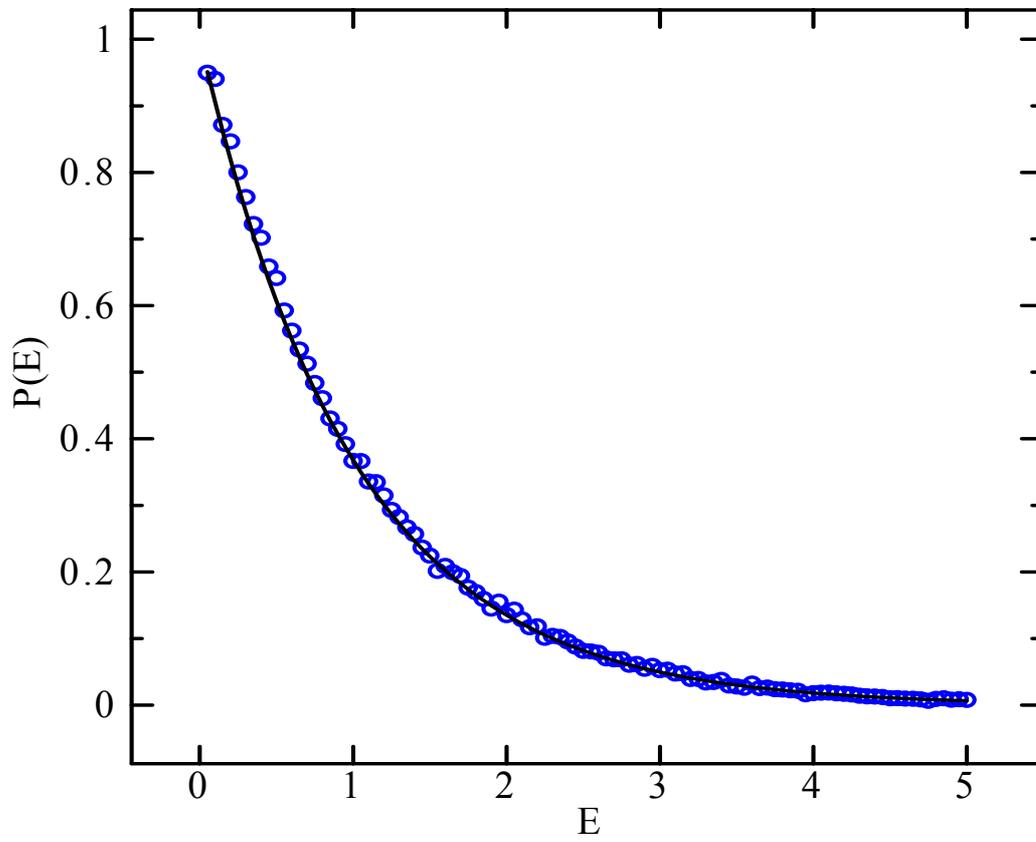


図 4.10 エネルギーの確率分布

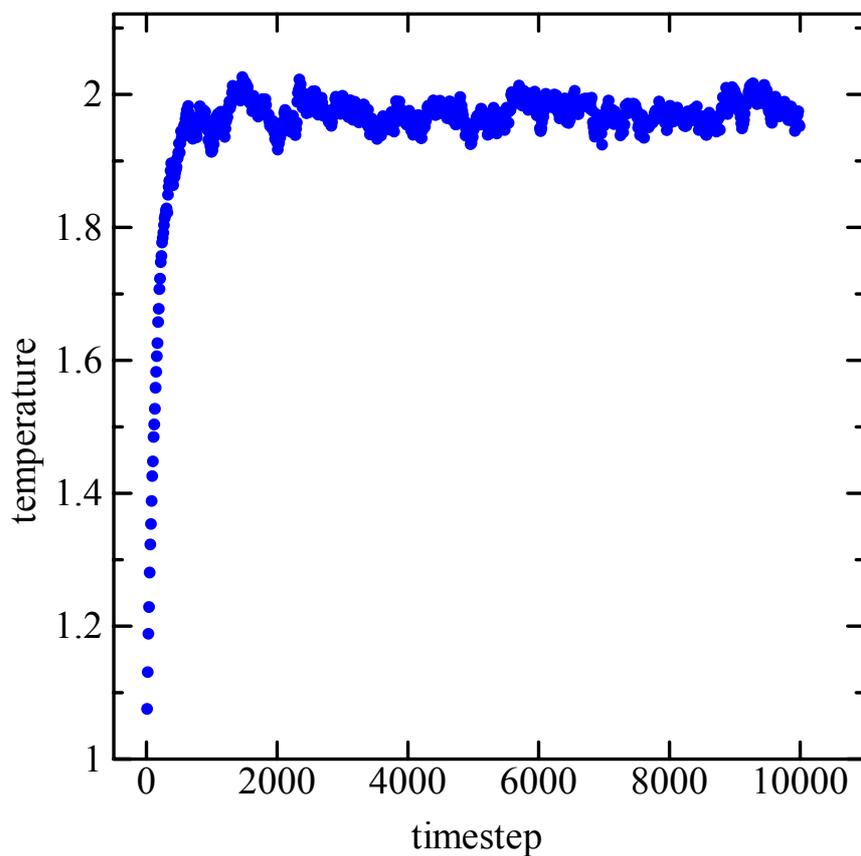


図 4.11 体系の平均温度の推移

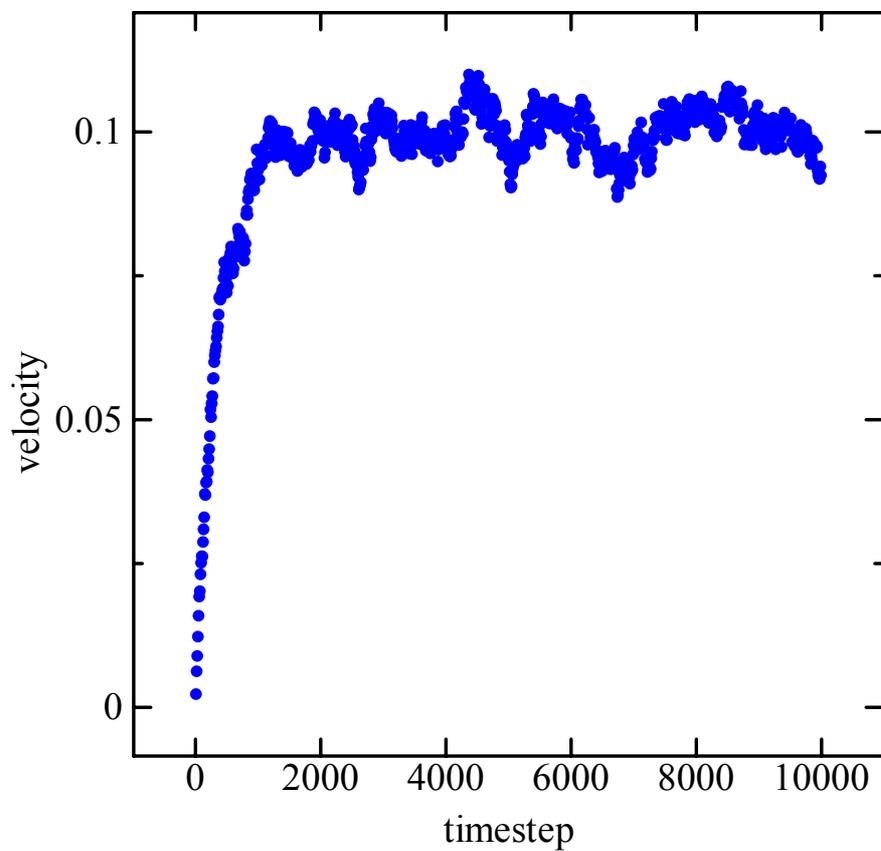


図 4.12 体系の x 方向平均流速の推移

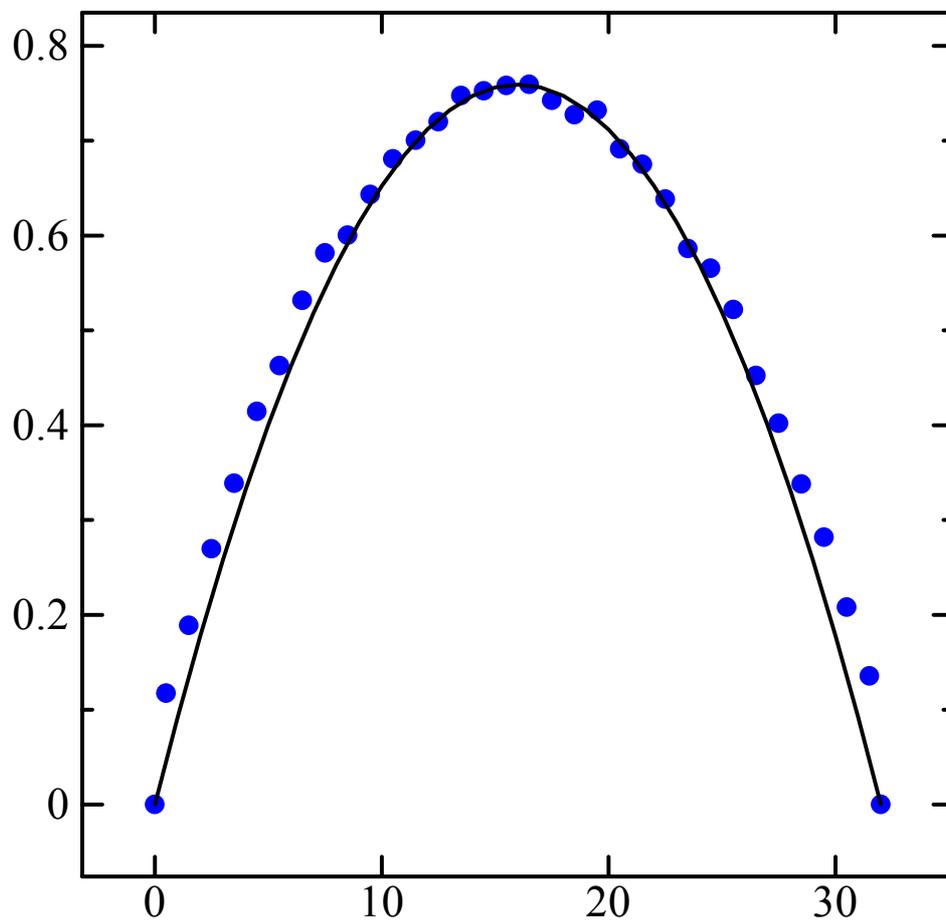


図 4.13 ポアズイユ流れ

4. 2 溶質の混合モデル

4. 2. 1 不規則体系での流動と分散

流体中における熱や溶質, 粒子などの移流拡散現象は, スカラー場によって表される. その基本的な説明図を図 4.14 に示す. 乱流場でも非圧縮性流体の場合は, このスカラー場自身も全体の流れによって輸送されるが, このときスカラー量が全体の流れに対して相対的に小さいとスカラー場は流れ場には影響を与えることなく輸送される. このような受動的なスカラー場はパッシブスカラーと呼ばれ, 下記の移流拡散方程式によって表される.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

ここで, U : 流速(m/s), D : 分散係数(m²/s), C : 濃度(mg/l), t : 時間(s), x : 距離(m)である.

乱流場でのパッシブスカラーの移流拡散の研究は, 海洋乱流中や地下水系での汚染物質輸送の拡散予測を行う際に実用的かつ重要であって広く行われている. 放射性核種や核種付着コロイドもこのパッシブスカラーと考えられるため移流拡散方程式を解くことによりその挙動を予測することができるが, その多くは単純化された体系での挙動に限られており, 本研究が対象とする天然バリア母岩中の空隙構造のような幾何的に複雑な体系には適用できない. これに対し離散粒子ダイナミクスに基づく実数格子ガス法を用いた数値計算では熱揺らぎやパッシブスカラーである粒子の拡散を自然に取り込みつつ不規則体系でのシミュレーションを行うことが可能であり, 放射性廃棄物地層処分における天然バリア中の物質輸送をより正確に予測することができる.

4. 2. 2 複雑流路における溶質の分散

ネットワーク状に入り組んだ流路を移動する流体の挙動や溶質輸送を直接正確に予測することは難しい. しかし, 複雑な流路も局所的に見れば単純な交差であることも多く, その連続により構成されていると考えられる. このことは, 単純な交差モデルでの数値

計算の結果から流路全体のキャラクター化を予測できることを示唆しており、十字に交差した流路等を対象にした研究が数多く進められている。これらの研究は一般に Fracture Junctions の名称で知られている。Fracture Junctions を用いて汚染物質輸送をモデル化することは、異なる溶質を含んでいる流体が衝突するとき溶質がどの程度混合するかについての知見を与えてくれる。

Stockman ら[2]による既往の研究から溶質の混合度 Mr (mixing ratio)と Peclet 数 Pe との間に負の相関関係があることが分かっている。ここでいう Peclet 数とは移流分散過程における分散項に対する移流項の大きさの比を示す値である。 Pe 数が大きい、つまり移流の寄与が大きい場合、溶質は混合しにくくなり Mr は 0 に近づく。反対に Pe 数が小さい、つまり分散の寄与が大きい場合は混合が起こりやすくなり、完全に混合した場合は $Mr=0.5$ となる。しかし、 Pe 数が中間的な数値をとるときの Mr については理論式などが確立しておらず、その推移が詳細には解析されていないため、従来の地下水系の汚染物質輸送計算では Pe 数の大小から判断して Mr は 0 か 0.5 のどちらかをとるという極端な扱いをされてきている。

4. 2. 3 流路交差部におけるミキシング

実数格子ガス法による数値計算を行うにあたって用いた Fracture Junctions の流路形状を図 4.15 に示す。計算体系は正形状で内部には 1 辺 L セルの正形状の障害物が四隅に配置されている。隣接する障害物の間隔は全て W セルで統一されており、これが流路の開口幅となっている。よって計算体系は $(2L+W) \times (2L+W)$ であるが、本研究においては $2L+W=140$ で固定とした。

inlet1 および inlet2 からはトレーサを含んだ流体を流入させているが、2 流体の性質はトレーサの色情報以外は全く等しく、移流拡散以外の相互作用は起こさないものとする。 Pe 数にもよるが、一般的には inlet での平均流速が等しいとき 2 流体は中央交差部でほぼ 90 度屈折・方向転換して outlet に向かう。一例として高い Pe 数 ($Pe=3.31$) での計算結果を図 4.16(a), 図 4.16 (b)に挙げる。

計算体系の境界条件としては、内部障害物表面、つまり通路表面には恒温壁境界条件を適用した。しかし、恒温壁境界条件は壁面の法線方向を求めにくい場合や再配置された粒子が別の近接する壁面を超えた場合に困難や不都合が生じる。そこで次のような複雑境界面に拡張した恒温壁境界条件を用いた。

まず、構造物は固体セルから構成される。粒子は並進過程において固体セルに入ると Maxwell-Boltzmann の速度分布に従う新しい速度を与えられる。その速度に従って 1 timestep の並進を仮に行う。この並進により固体セルから脱出した場合は、この速度を採用し、粒子の位置は脱出した先の位置とする。速度は先の計算で与えられたものをそのまま適用する。一方、固体セルから脱出できない場合は、粒子を固体セル内の最初の位置に戻し、再び新しい速度を与え、脱出できるかを判定する。この操作は粒子が固体セルから脱出できるまで繰り返される。粒子が脱出できる速度方向は壁面形状によって制限されるため、脱出した粒子の壁面に対する接線方向の速度分布の平均はゼロとなり、non-slip 境界条件を再現することができる。また粒子の壁面に対する法線方向速度は、熱平衡にある粒子溜から粒子が脱出するときの速度分布に従っている。恒温壁境界条件の処理の様子を図 4.17 に示す。

入口と出口には風洞境界条件を適用した。風洞境界条件とは計算体系の入口側、出口側ともに熱平衡である粒子溜と接している状況を模擬したものである。従って、入口・出口から計算体系に向かって常に粒子が入り、計算体系から入口・出口へは常に粒子が出る境界条件である。このとき入口側の粒子溜の粒子数密度を出口側のそれよりも大きくすることで、計算体系内に圧力勾配が生まれ、流体を駆動することが可能となる。

具体的な実装方法を説明する。計算体系の外側に仮想的な計算体系を追加する。その大きさは奥行きを 10 セル程度、幅を開口幅と等しくする。タイムステップ毎に、この追加体系内に (追加体系の体積) × (粒子溜の粒子数密度) の個数の粒子をランダムに配置する。このとき、粒子の速度分布は Maxwell-Boltzmann の速度分布に従うように速度を与える。粒子は計算体系と追加体系の間を自由に移動することができる。1 timestep の並進をしたときに計算体系内に存在している粒子は、そのまま衝突過程へと移ることができ、

追加体系内に残った粒子は全て消去される。このようにすることで、計算体系はあたかも熱平衡にある粒子溜と接している状況を再現することができる。

またこの際 inlet1-outlet3 間(横流路), inlet2-outlet4 間(縦流路)に等しい圧力勾配をかけることで 2 つの流体の駆動を行った。体系の熱に関しては流路に初期配置された粒子(無色, 粒子数密度 5), 恒温壁, 風洞の粒子溜に配置される粒子(色付き, 粒子数密度可変)ともに温度 0.5 とし, 熱平衡となった状態を想定している。入口と出口に追加した粒子溜は幅 W セル, 奥行き 10 セルで, 図 4.15 で示した計算体系の外部に仮想的に設置した。一定方向に流れる 1 つの流体に対し, こうした密度勾配による流体駆動が物理的に健全であることは Darcy 則より知られている。

既に述べたように Fracture Junctions では 2 つの流体を扱う上に流体の流れる方向自体も大きく変化する。そこで $W=20$ セル, $L=60$ セルの計算体系において inlet1-outlet3 間(横流路), inlet2-outlet4 間(縦流路)の圧力勾配を調べた。設定した入口, 出口の粒子溜の粒子数密度の組合せを表 4.1 に示す。実数格子ガス法の動粘性係数は粒子数密度に依存するが, 粒子数密度が 5 から 10 で粒子数密度に対する動粘性係数は飽和し, 以降はほぼ一定の値をとるため設定する粒子数密度は 5 を下限とし, 計算体系全体において流体の性質が変化しないようにした。また流路にはあらかじめ同質で無色の粒子を粒子数密度 5 で配置しておき, 計算初期の特異な状態が計算に及ぼす影響を可能な限り取り除くように留意した。最終的に計算に用いた体系を図 4.18 に示す。

Case 5, 4000 timestep 後の横流路, 縦流路それぞれの圧力分布を図 4.19 に示す。inlet1-outlet3 間(横流路), inlet2-outlet4 間(縦流路)ともに交差部の前後で主体となる流体が入れ替わっているにもかかわらず線形に近い圧力勾配が生じている。他の粒子数密度の組合せにおいても同様の結果が得られた。風洞境界条件, 流体の圧力駆動が Fracture Junctions においても正しく機能していることを証明している。

これまで行ってきた計算とその結果から, 計算体系の幾何形状が点対称で, inlet1 と inlet2, outlet3 と outlet4 の諸条件が等しい場合, 粒子数密度, 運動量流量などをはじめとする各特性は体系左上(図 4.19 (右))と右下(図 4.19(右))で等しいことが示された。よって,

これ以後の計算は、上記の条件を満たしつつ行うことで体系を斜めに 2 分する対称性があると仮定し、一方の計算結果をもって体系全体の計算結果とすることにした。

前節で溶質の混合度 Mr と Pe 数のとの間に負の相関関係があること、 Pe 数が中間的な数値をとるときの Mr の推移が不明なため従来の計算では Mr は 0 か 0.5 かという 2 値的な扱いをされていることを述べたが、本研究ではこの問題に対して実数格子ガス法を用いてより詳細な知見を得ることを目的とした。

Fracture Junctions における Peclet 数 Pe は経験的に下記の式によって与えられることが知られている。

$$Pe = \frac{WU}{D_m \sqrt{2}}$$

ここで W は代表長さ、 U は代表流速、 D_m は分子拡散係数である。

本研究では流路幅をもって代表長さ W 、1 つの流路の inlet から outlet までに存在する全粒子の平均速度をもって代表流速 U とする。分子拡散係数 D_m はおおよその代表値として 0.3 と仮定し、粒子数密度による変化は無視できるものとした。つまり Pe 数は W と U のみの関数として考えた。また混合度 Mr は下式によって定義されている。以上をまとめた図を図 4.20 に示す。

$$Mr = J_3 / (J_3 + J_4) \approx C_3 / (C_3 + C_4)$$

J_n : outlet3,4 における溶質フラックス

C_n : outlet3,4 における粒子数密度

まず代表長さ W を 20 セルで固定し、代表流速 U をパラメータとして変化させて振った。その際に用いた圧力勾配の組合せを表 4.2 に、計算結果である $Mr - Pe$ 図を図 4.21 に示す。LGA (格子ガスオートマトン) を用いた既往の研究によれば Pe 数は広い範囲で変化させる必要があるため極端に流速が遅い場合として inlet の粒子数密度が 5.2、極端に早い場合として inlet の粒子数密度が 20 と設定した計算を行った。

図 4.21 から Pe 数に対する Mr は緩やかな逆 S 字カーブを描いていることが分かる。このことは他の計算手法を用いた既往の研究とも傾向が似ており、実数格子ガス法が Fracture Junctions のミキシング解析において有効であることを示唆している。しかし、

実装上の問題点として以下の点が挙げられることが分かった。圧力勾配を用いた流体駆動は自然な流速分布を再現できるが、体系全体の平均流速 U を任意に操作することは難しい。 U が小さい領域では圧力勾配に対する流速の変化が敏感すぎるため、グラフ化・分析に必要な一定間隔のプロットを取ることを困難である。また、 U が大きい領域では逆に流速の変化が鈍化するため目的とする U を実現するために inlet 側の粒子数密度を極めて大きく設定せざるを得なくなり、膨大な計算資源を必要とする。

次に圧力勾配を一定として U を固定し、 W を 8 から 28 セルで変化させ、 Mr と Pe 数を計算した。その結果も図 4.21 に示す。また各 W における U を計算し、一定値を保っているかどうか確認した。その結果を図 4.22 に示す。図 4.21 より W をパラメータとして変化させて計算したとき $Mr - Pe$ の関係は U をパラメータとして計算した場合と近い値が得られることが分かった。 W は大きな範囲で変化させることはできないが、ミキシングのパラメータとして機能することが確かめられた。 W と U が完全に独立していた場合、両者を組み合わせることで Pe 数が極端な値をとる場合も細かい解析を行うことができ、 U をパラメータとする時に述べた問題点を解消することができると推測される。

しかし、実際には図 4.22 から W を変化させると U も若干変化することが示された。この傾向は特に W が小さい範囲で大きく、 W が 16 セル以上では緩やかになる。このことから W はある程度の大きさを確保する必要があるが、主なパラメータとしては使うには難しいが、 U と適切に組み合わせることでより詳細な解析が可能となることが分かった。

また、交差する流路がわずかにずれている計算体系について混合度と開口幅に対するズレの比の関係を調べた。計算に用いたモデルを図 4.23 に示す。向かい合う流路の中心のズレを L セル、開口幅を W セルとしたとき、ズレの相対値 G を

$$G = L/W$$

とおき、この G と混合度をプロットした(図 4.2.11)。結果は若干の変化はあるものの有意といえるほどではなく、 $G < 1$ である場合、両者にはほとんど相関はないと推測される。これは T 字路や十字路などの基本的な交差について Input-output の関係は分かれば、それらの基本交差を組み合わせることで巨大な系を構築できる可能性を示唆している。

4. 2. 4 考察

実数格子ガス法による Fracture junctions モデルが，混合度 Mr と Pe 数を用いたミキシングの解析に対して有効であることを確認した．今後，拡散係数に対する考えを取り込み，各パラメータの関係を詳細にすることで，本研究の目的とする地下水系の汚染物質輸送の予測を正確に行うことができると考える．従って，微視的機構論モデルである本モデルを拡張することで，本研究の目的とする種々の微視的素過程を含む物質輸送計算を行うことができると考えられる．

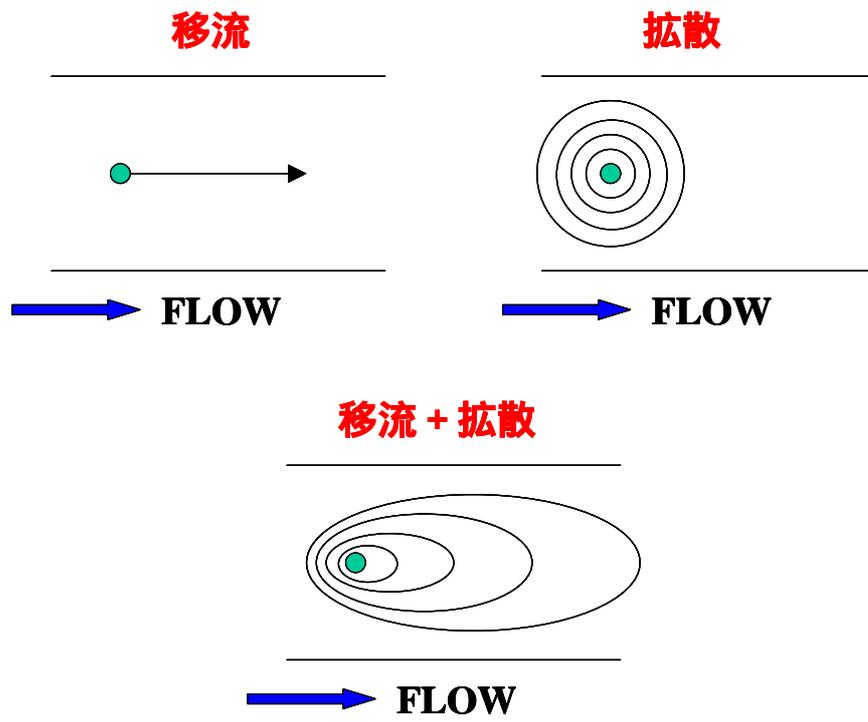


図 4.14 移流と拡散

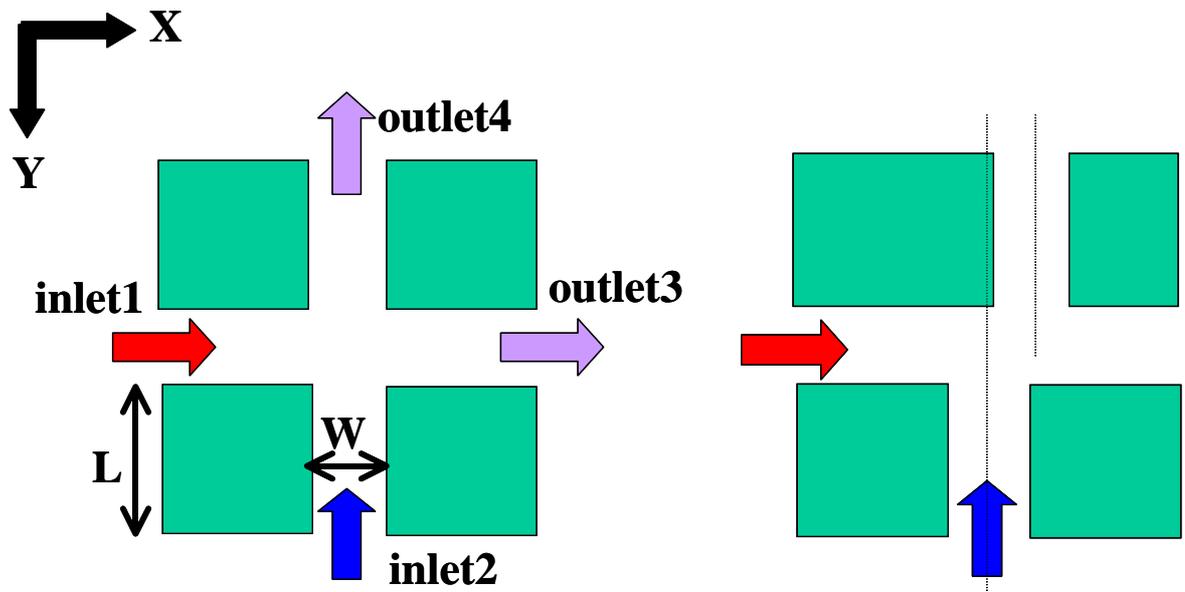


図 4.15 Fracture Junctions 計算体系

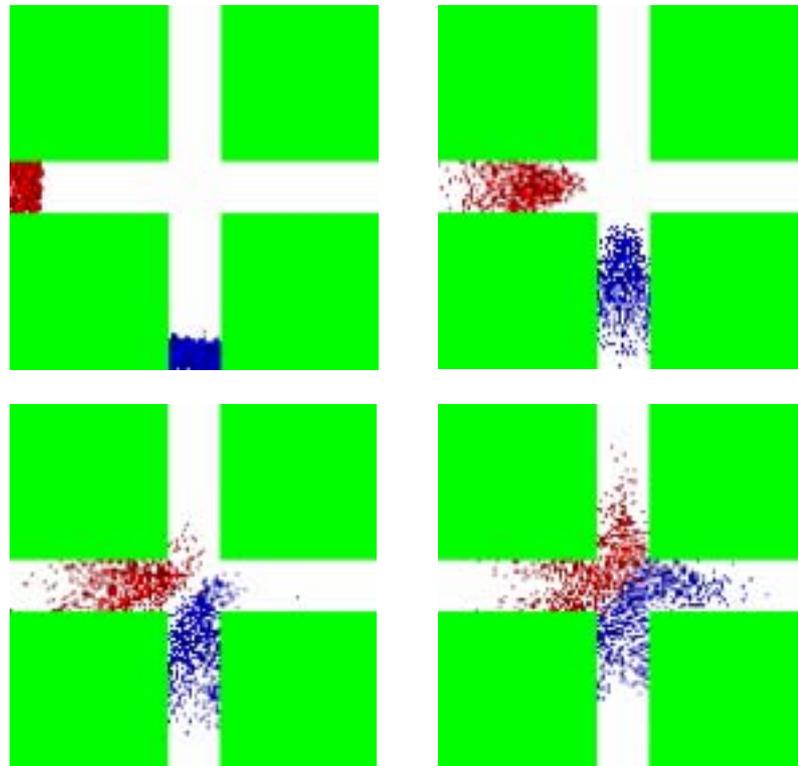


図 4.16(a) 計算結果の例

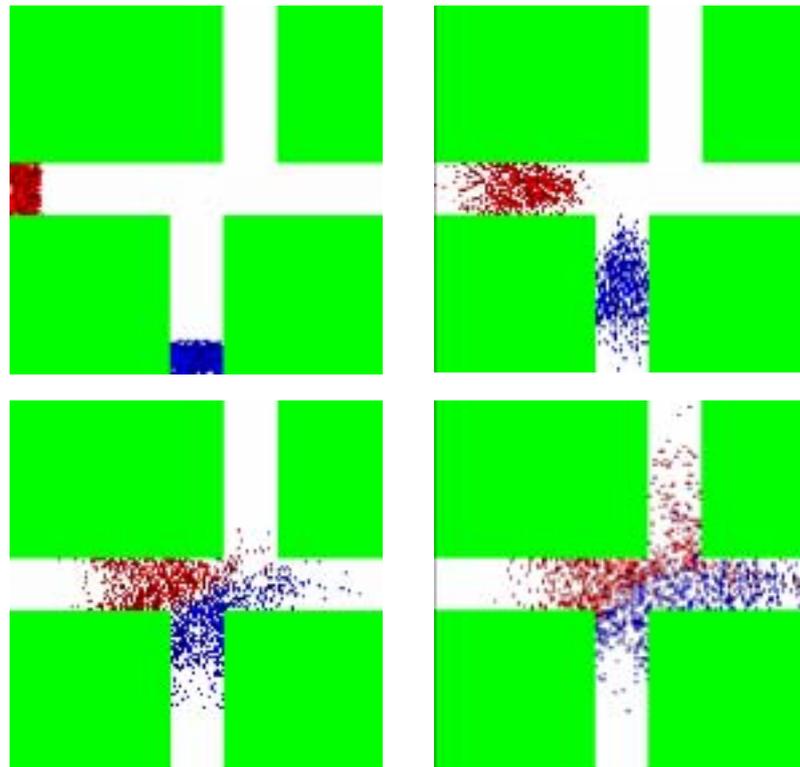
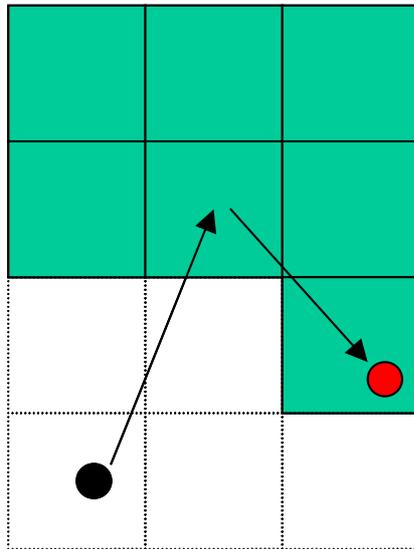


図 4.16(b) 計算結果の例

従来型



発展型

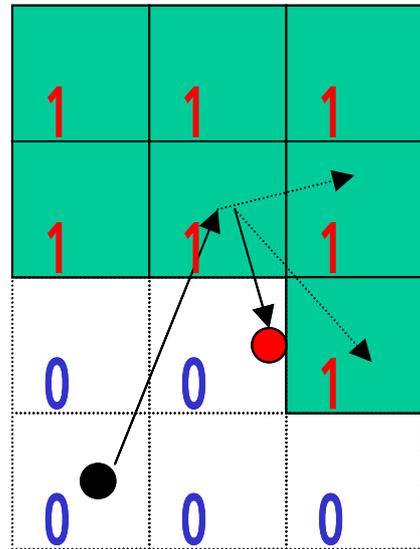


図 4.17 恒温壁条件の処理

表 4.1 粒子溜の粒子数密度の組合せ

	入口	出口
Case	6	5
Case	7	5
Case	8	5
Case	9	5
Case	10	5

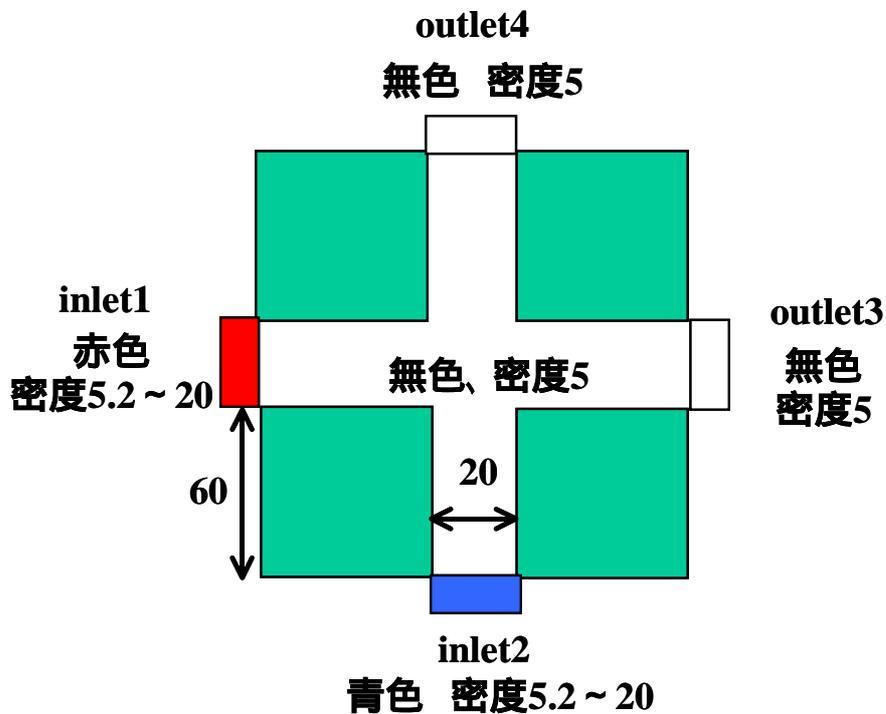


図 4.18 密度勾配計算に用いた体系

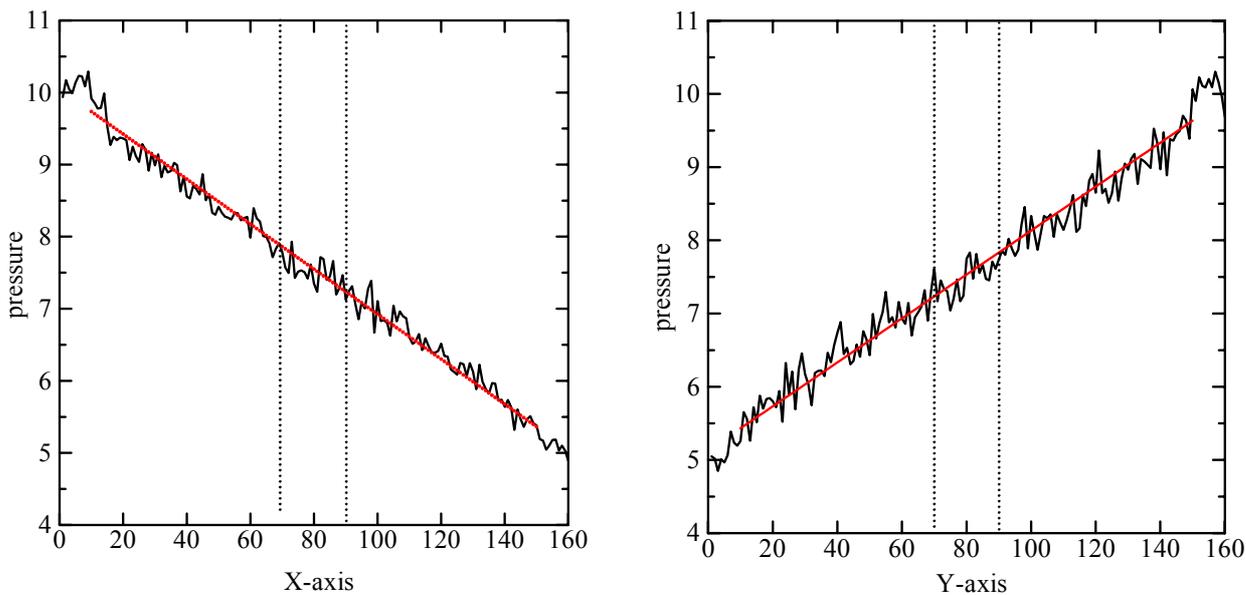


図 4.19 inlet1-outlet3 間(左), inlet2-outlet4 間(右)の圧力勾配

(破線は流路交差部の位置を示す.)

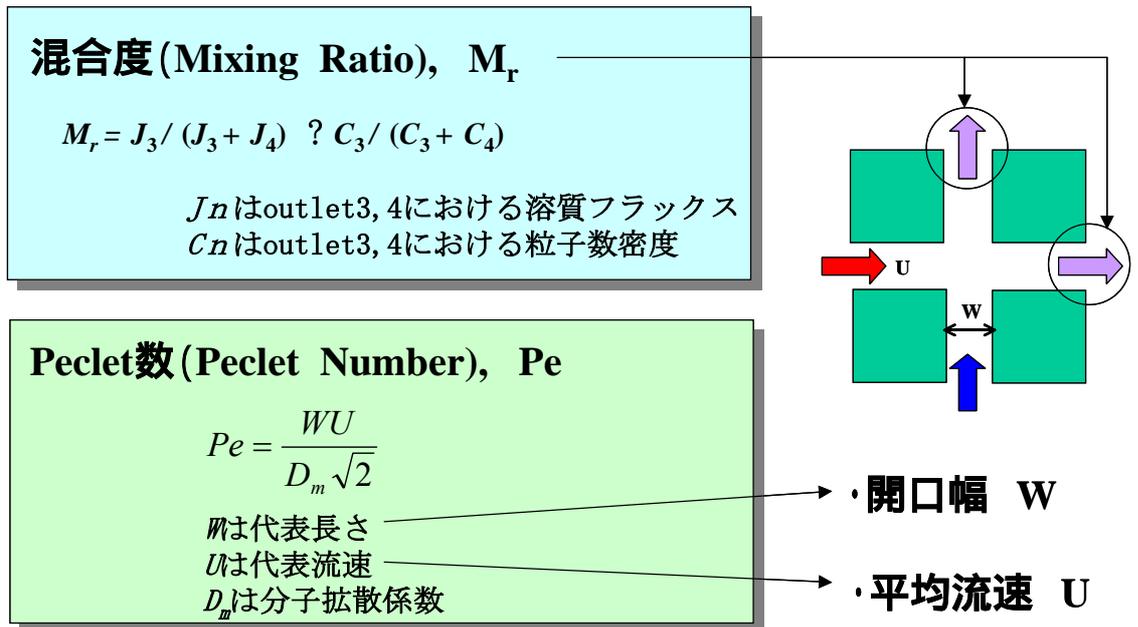


図 4.20 混合度とペクレ数

表 4.2 粒子数密度の組合せ

	入口	出口
Case 1	6	5
Case 2	7	5
Case 3	8	5
Case 4	9	5
Case 5	10	5
Case 6	5.2	5
Case 7	20	5

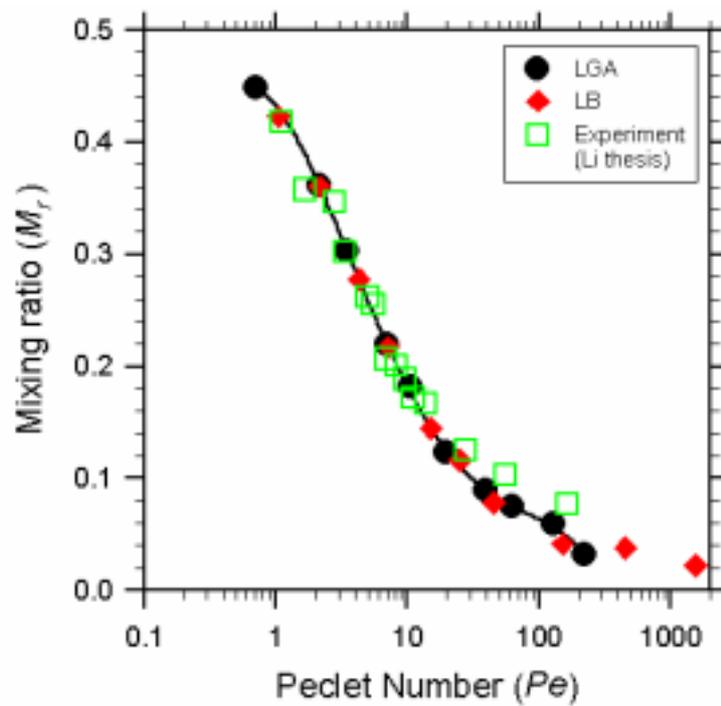
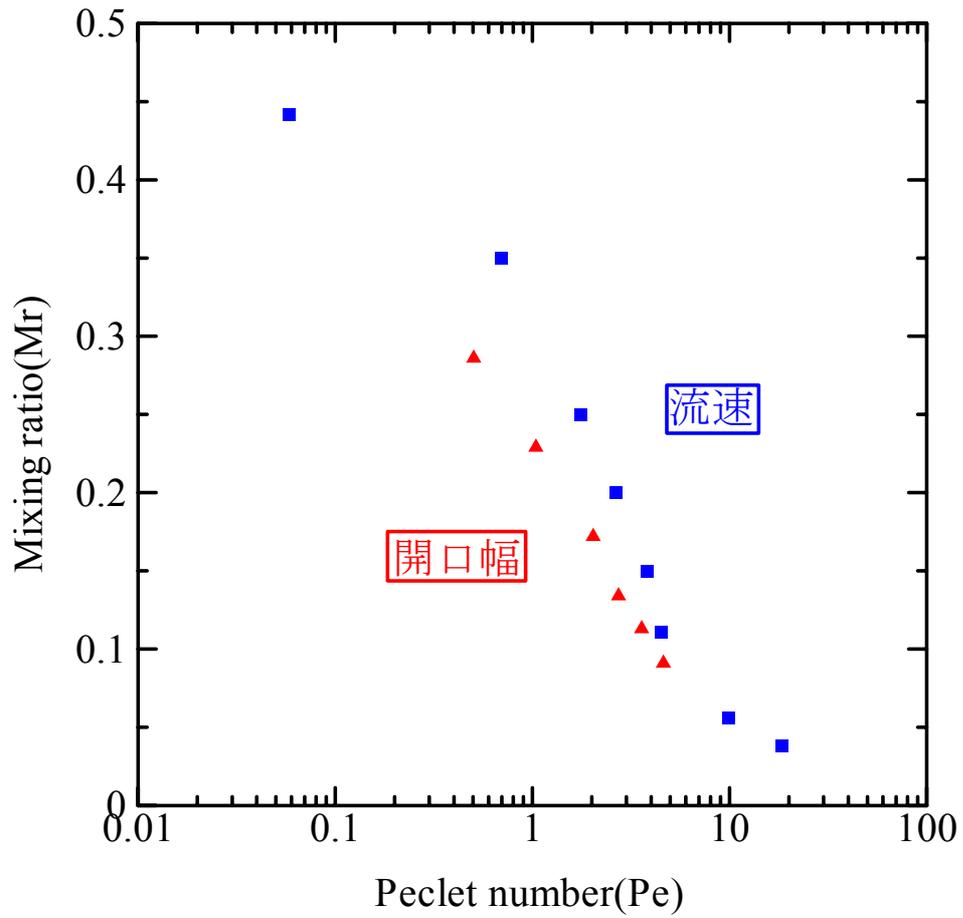
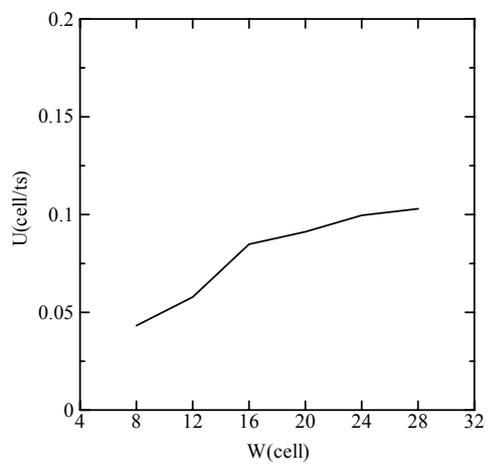


図 4.21 混合度－ペクレ数プロットと既往の研究結果



(流速の開口幅依存性)

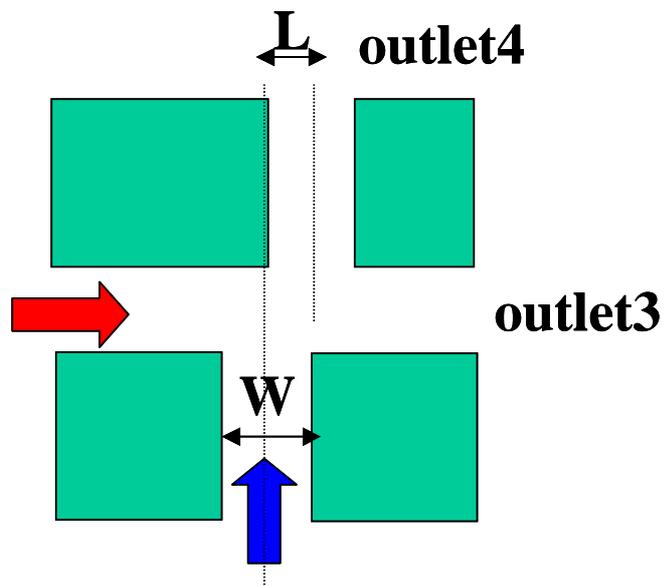


図 4.22 ズレ交差検証モデル

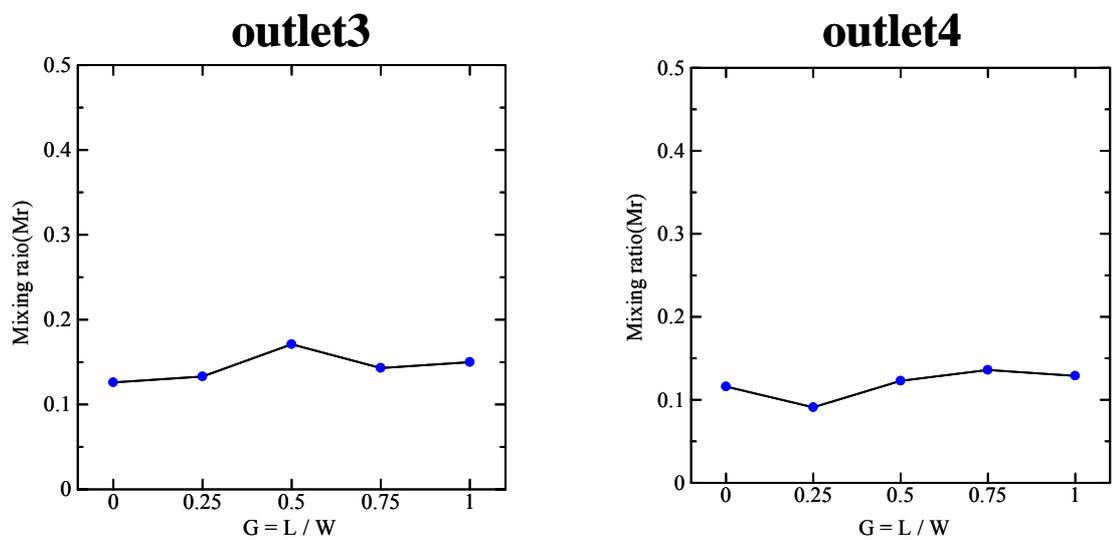


図 4.23 交差のズレと混合度

4. 3 コロイド輸送モデル

4. 3. 1 RLG 粒子の限界

ミクロ機構論に基づくモデルであり、その中でも抽象度の高い実数格子ガス法は、基本的に平均場、均一な流れしか扱うことができない数値解法に比べて、原子・分子間の相互作用など分子レベルの相互作用を取り入れやすいモデルであることは第二章で説明した通りである。実際に RLG 粒子同士の相互作用に引力を模したある種のルールを加えることで濡れ性や表面張力を表現できるように拡張したモデルや、複数の RLG 粒子を繋げて構造性をもたせミセルを表現できるように拡張したモデルが開発されている。

しかし、RLG 粒子は体積を持たない質点であり、基本的に質量も 1 に規格化されている。こうした制約の中で流れを自然に表現できるというモデル自体の物理的な健全性を保ちつつ拡張ルールを追加していくには限界がある。例えば、近年人体に悪影響を与えていると注目されている浮遊粒子状物質を例にあげると、空気の流れという大きなバックグラウンドの流れの中に大小さまざまな大きさのエアロゾル粒子が流れに乗って移流しつつ、拡散・衝突・接合・壁面への付着・脱離などを繰り返している。ここまで複雑な現象を表現するとなると、もはや RLG の規則に縛られた粒子(以下 RLG 粒子と称す)だけでは不可能に近いと言える。本研究の第二の目的である、地下水系を通じて移流拡散する汚染物質の動態解析もこうした例の一つである。

4. 3. 2 コロイド粒子

地層中における核種および汚染物質の移流拡散においては、コロイド粒子の存在による影響を考慮しなくてはならない。例えば、コロイド粒子の移動速度が地下水のトレーサのそれよりも速くなること、フィルトレーション効果が有意な系ではコロイド粒子は多くが亀裂中に固定されることなどが報告されており、核種や汚染物質がコロイド粒子に吸着した場合の移流拡散はコロイド粒子の振舞いに依存して促進・遅延されるからである。

こうした多種多様なコロイド粒子の性質をすべて同時にモデル化することは難しいが、その性質を理解することは重要であり、実際のモデル化にあたって重要視され

る性質を見極める一助となる。そこで本節では主に地下水に含まれるコロイド粒子の性質および挙動について既に明らかになっているものを解説する。

(1) 組成

天然の地下水にはコロイド粒子を含まないものはないと言われており、その化学組成、幾何学的構造や形態、粒径、濃度など条件によって大きく変化する。一般に比表面積が大きくその表面は化学的に活性であるためイオンを吸着しやすい。また、溶解度の小さい物質はそれ自体がコロイド粒子を形成する傾向を有する。地下水コロイドとは、天然の地下水中にもともと存在するコロイド粒子であり、無機あるいは有機分子のほか、無機物質と有機物質の混合物や微生物などから構成される。また、鉱物の風化片、金属イオンの加水分解沈殿物も含まれる。

近年こうしたコロイド粒子が地層中における物質移動に大きく関与していることが多くの研究結果から実証されている。例えば、コロイドが存在しない条件で行った実験結果に基づくと、プルトニウムやアメシウムは数 mm しか移動しない。それにも関わらず、アメリカのロスアラモス国立研究所では、30mm も移動していることが観測されている。そして、それらが直径 25nm から 450nm のコロイドとして存在していることも判明している。また、実験室で行った吸着実験からは、ルテニウムはトリチウムと比べて 30000 倍も吸着量が多いにも関わらず、ネバダの核実験サイト周辺では、トリチウムとコロイド化したルテニウムが 91m 下流で同時に観測されている。

(2) 移動の促進

コロイド粒子は地層中を地下水の平均速度より速い速度で移流により移動できること、そして、大きな粒径の方が小さいものよりも早く移動する傾向を有することが知られている。このようなコロイド粒子の移動特性は、サイズ排斥やアニオン排斥として説明され、コロイド粒子が大きさ、電荷を有していることにより、小さな移動経路から排斥され、大きな移動経路のみを選択的に移動できることに起因している。コロイド粒子が固相媒体と同符号に帯電している場合には、コロイド粒子が地下水流速の遅い媒体近傍に接近できないことから平均的に早く移動できるようになる **hydrodynamic chromatography** という現象も観測されている。

(3) フィルトレーション

コロイドが固相媒体表面に接触し、固定され、さらに固定されていたコロイド粒子が脱離するという3種類のプロセスから構成されるフィルトレーションと呼ばれる現

象が報告されている。これらを考慮した実験的あるいは理論的研究が、これまでに数多く行われている。フィルトレーションは地下水流れ場の物理的・化学的条件に依存するほか、注目する地下水系でのコロイド粒子の粒径分布など多くのパラメータにも依存するが、これらを完全に考慮したモデル化は行われていない。

(4) ブロッキング

コロイド粒子と鉱物・土壌などの媒体表面への付着を考えると、コロイド粒子が付着するにしたがって付着速度が増加するのか減少するのかは、コロイド粒子-媒体間やコロイド粒子-コロイド粒子間の相互作用に依存する。コロイド粒子間の相互作用が反発力ならば、先に付着したコロイド粒子からの斥力が作用するため付着速度は減少することになる。このような表面からの排斥現象はブロッキングと呼ばれている。

4. 3. 3 コロイド粒子のモデル化

前節で述べたようにコロイド粒子の地下水中での複雑な移動特性は多種多様な性質が様々な現象を引き起こしていることに起因している。その現象を大きく二つに分けるとサイズ排斥による移行促進や目詰まりによる移行遅延などコロイド粒子の体積が影響するものと、アニオン排斥による移行促進や吸着による移行遅延などコロイド粒子同士やコロイド粒子と壁面などとの間に働く相互作用が影響するものがある。後者による影響は複雑で様々な仮定をして慎重にモデル化する必要があるのに対して、前者は直観的で分かり易い。そのため、まず体積をもったコロイド粒子を実数格子ガス法で動く流れのなかで自然に表現できるように実装することを目的とした。実装する形は球体であるが、2次元での実装となるためモデル上では円として表現される。コロイド粒子は剛体球として表現しており形が変化することは無い。また、回転については考慮していない。

(1) 初期設定

コロイド粒子の初期設定について具体的に述べる。コロイド粒子の持つパラメータは RLG 粒子と共通の位置の座標(コロイド粒子の場合は中心の座標)と速度ベクトルの他に、半径と質量がある。コロイド粒子が体系に占める体積はこの中心の座標と半径によって定義される。特に記述が無い場合、半径を 1.0、質量を 50.0 に設定している。実数格子ガス法の距離はセルの一辺の長さを 1 としているので、半径 1.0 とは 2×2 セルに接する最大の円である。質量は RLG 粒子(質量 1 で規格化)の 50 倍である。

(2) 駆動方法

コロイド粒子は RLG 則に従う必要のない独立した粒子である。そのため専用の並進過程を持ち、RLG 粒子の並進過程、衝突過程よりも 1timestep 内の早いタイミングで並進する。また独自の駆動アルゴリズムで次 timestep での速度ベクトルが決定する。コロイド粒子の駆動には下記に示すランジュバン方程式を用いている。

ここで m : 粒子の質量, v : 粒子の速度,

$$m \frac{dv}{dt} = -\gamma v + R(t)$$

γ : 摩擦係数, $R(t)$: 乱雑な力

この式よりコロイド粒子が受ける力は現在の速度と摩擦係数による減衰項と乱雑な力による加速項からなることがわかる。ここで乱雑な力とは周りの RLG 粒子がコロイド粒子に対して与える力である。RLG 粒子がコロイド粒子の内部に侵入した場合にコロイド粒子を恒温壁境界と考えて RLG 粒子を体系に戻す。恒温壁境界は第三章で複雑境界のときに用いた方法で実装している。そして、新しく与えられた RLG 粒子の速度と侵入前の速度から運動量変化を算出する。コロイド粒子の質量が RLG 粒子の質量に比べて十分に大きいとして、コロイド粒子は 1timestep でそのコロイド粒子と相互作用した RLG 粒子の運動量変化の和を打ち消すような運動量変化を受ける。これをその timestep で受けた力とする。この計算フローを図 4.24 に示す。コロイド粒子が壁に衝突した場合は RLG 粒子の場合と同じ恒温壁境界条件で衝突後の速度の更新と位置の再配置を行う。

(3) 湾曲管による検証実験

このアルゴリズムによりコロイド粒子が意図したとおり実装されているかを検証するにあたって質量に注目した。他の条件が同じ状態で移流させるとき、質量が大きいコロイド粒子は小さいものより慣性項が大きい。そのため L 字状に屈曲している流路の場合、屈曲部において慣性の力による流線からの脱離に質量による違いが現れると推測される。そこで定常的な RLG 粒子の流れが存在する屈曲管の入口中央にコロイド粒子を配置し、その軌跡を追跡することで検証を行った。

検証に用いた計算モデルを図 4.25 の右図に示す。左図に示したような L 字状の屈曲管では屈曲部外側において流線の逆流が、内側において流線の壁面からの脱離がみられるため、系全体に渡って滑らかな流線が得られる湾曲した管を用いた(以後、これ

を湾曲管と称す)。計算体系は全体が 250×250 セルで、管径は 50 セル、直線部は入口側、出口側ともに 150 セル、湾曲部は内径 50 セル、外径 100 セル、角度 90 度の円弧状となっている。また、入口、出口は奥行き 10 セル、密度 10 の粒子溜と接している。

まず定常的な RLG 粒子の流れが表現でき、湾曲管全体において滑らかな流線が描かれているかどうかを調べた。湾曲管にはあらかじめ初速度 0、密度 10 の RLG 粒子を配置しておき、入口側の粒子溜に配置された RLG 粒子の x 方向速度に 1timestep ごとに 0.01 の加速度を入口方向に向けて与え、これをもって系全体の駆動力とした。流線はその接線方向が流速であると定義されている事から各セルの平均流速を図示し、それをつなげることで流線とした。1000timestep 後の流線を図 4.26 に示す。入口付近から出口まで途切れることなく続いた流線が確認できた。また、出口付近の流速は放物状を描いており、流路全体で乱流の発生が無いことを確認した。

コロイド粒子は入口から 20 セル離れた流路中央(両端から 25 セル)の地点に初期速度 0 で配置した。コロイド粒子の配置は定常的な流れが確認された 1500timestep に行われ、計算はコロイド粒子が出口に到着するか、3000timestep 後まで続けた。質量が大きい場合は壁との衝突が予想されるが、この場合は壁面を恒温壁とみて RLG 粒子の恒温壁境界条件を拡張したルールで再配置を行った。

質量が 50, 75, 100 の場合(RLG 粒子の質量を 1 とする)の計算結果を図 4.27 に示す。質量 50 の場合は流線中央からの脱離はほとんど認められなかったが、質量 75 の場合は湾曲部において 10 セルほど外側への脱離が見られた。また質量 100 で行った実験ではコロイド粒子は湾曲部を曲がりきれず、壁面へと衝突した。衝突後については壁面に付着したまま表面を非常に遅い速度で移動するまでは共通の結果が得られたが、計算終了まで付着したままの場合と、脱離し再び流れた場合の 2 タイプが観測された。以上の結果より定性的ではあるが、コロイド粒子に質量が適切に実装されていると確認した。

(4) ブラウン運動の検証

コロイド粒子の駆動アルゴリズムにはランジュバン方程式を利用したが、この方程式は「周りの粒子の衝突によって力を受け、ランダムウォークを行う」ブラウン運動を表す式である。移流の無い計算体系において、コロイド粒子がブラウン運動を行って

いれば、実装した駆動アルゴリズムが正しく機能していると見なすことができる。検証には下記の式を利用した。

$$\bar{X}^2 = 2Dt$$

X : 変位, D : 拡散係数, t : 時間

この式は「ある任意の時間内に生じた、粒子の変位の確率分布がガウス分布になるとき、平均二乗距離は時間に比例する。」という法則を表している。

まず、この法則を用いて、実数格子ガス法を用いたランダムウォークが正しく表現されているかを調べた。移流項が不要である点やコロイド粒子の壁への衝突があると誤差が出る恐れがあるので、計算には十分に広い体系を用いた。計算に用いたモデルと計算結果の一例を図 4.28 に示す。具体的には $140 * 140$ セルの単純な正方状の計算モデルに初期速度 0, 密度 10 の RLG 粒子をランダムに初期配置し、さらに 500timestep 経過させることで平衡状態を作った。この後コロイド粒子を中央に配置し、3000timestep が経過するまで、各 timestep での初期位置からの移動距離 x を記録し、1, 10, 50, 100 回分のデータを平均後、2 乗してグラフにプロットした。プロットの結果を図 4.29 に示す。平均回数が多くなると、コロイド粒子の平均 2 乗距離は徐々に直線性を強め、100 回平均時にはほぼ直線となった。このことからコロイド粒子は確かにランダムウォークしていることが分かった。

また、これに加えてブラウン運動の検証として、アインシュタインの関係式から拡散係数 D がコロイド粒子の半径 a に反比例する事を利用した。ランダムウォーク検証時と同じ計算体系、同じ条件で、コロイド粒子の半径 a を変数として、0.5, 1.0, 2.0 と変化させ、それぞれの場合について、100 回平均の平均 2 乗距離を算出し、その傾きをプロットした。計算結果を図 4.30 に示す。

$$D = \frac{RT}{N_A} * \frac{1}{6\pi\eta a}$$

η : 粘度 a : 粒子半径

半径 a がいずれの場合も強い直線性を示していると共に、傾き、つまり拡散係数 D と半径 a が反比例していることが確認できる。これらの結果からランジュバン方程式

を用いたコロイド粒子が確かにブラウン運動をしていることが確かめられ、実数格子ガス法によるコロイド粒子の実装が成功していることが明らかになった。

4. 3. 4 コロイド粒子同士の衝突

ここまでは体系内にコロイド1個だけ存在している場合を考えていた。しかし、実際の地下水環境中ではコロイドはある濃度で存在し、コロイド同士が衝突しながら移動することになる。本節では、衝突の効果を実装することを試みた。まず前提として、コロイド粒子は地下水中では安定に分散しているとし、凝集しないものとした。この前提をもとに、コロイド粒子間の相互作用には単純に剛体球の衝突を用いることとした。これは、DLVO理論によるエネルギー障壁が運動エネルギーに比べて十分高い場合を剛体球ポテンシャルによって模擬したモデルである。

(1) 計算の流れ

コロイド粒子同士の衝突を実装するには専用の衝突過程が必要になる。衝突の判定に位置情報が必要なことから、並進過程において位置情報を更新した直後が衝突過程に最適だと判断した。RLG粒子の衝突は多体衝突を抽象化した処理で同時処理しているが、体積を持つコロイド粒子で多体衝突を正確に計算するのは難しく、計算資源を大量に消費すると考えられる。そこでコロイド粒子の並進過程と衝突過程をセットにして、1timestepの時間の流れとは別に100回行い位置情報を細かく追跡することで、多体衝突を避け、1対1の衝突に限られるようにした。以上の流れをまとめたフローチャートを図4.31に示す。

(2) 衝突処理

4.4.1で解説した通り、まず1/100速度ベクトル分コロイド粒子を並進させる。このときコロイド粒子の中心間距離が $2 \times$ 半径 r 以内の場合、衝突したと見なす。衝突したと判定された2つのコロイドはまず衝突の瞬間まで時間を進めて(この時間を t_1 とする)衝突時の接線および法線を算出する。その後、速度を衝突則に従って更新し、残りの時間 $(1/100 - t_1)$ 更新された速度でコロイド粒子を並進させる。この一連の処理を図4.32に示す。衝突時に行われる速度の更新を図4.33に示す。

(3) 検証

4. 3. 3と本項で用いた 140×140 セルの計算体系の中央に100個のコロイド粒子を集中配置し、衝突則がある場合と無い場合の平均2乗距離を比較した。結果を図

4.34 に示す．ここでは反発係数 e ($e=1$ で完全弾性衝突， $e=0$ で完全非弾性衝突) は 1 で固定，つまり完全弾性衝突で処理した．

衝突則が無い場合は 1 個のコロイド粒子で 100 回平均をとった場合と全く同じ直線状の結果が出たが，衝突則が有る場合は計算開始直後から 100timestep まで急速に上昇し，その後，無しの場合と同じ傾きの直線性を示した．これは衝突則によって比較的外側のコロイド粒子がいち早く初期配置位置から距離をとることによる効果とみられ，100 timestep 以降では，各コロイド粒子間の距離がある程度とられ衝突の頻度が減ることから徐々に衝突則無しの場合に漸近していくと考えられる．以上の結果より，本研究で用いたコロイド粒子-コロイド粒子間相互作用とコロイド粒子-RLG 粒子間相互作用が正常に機能し，本モデルが定性的に妥当であると判断した．

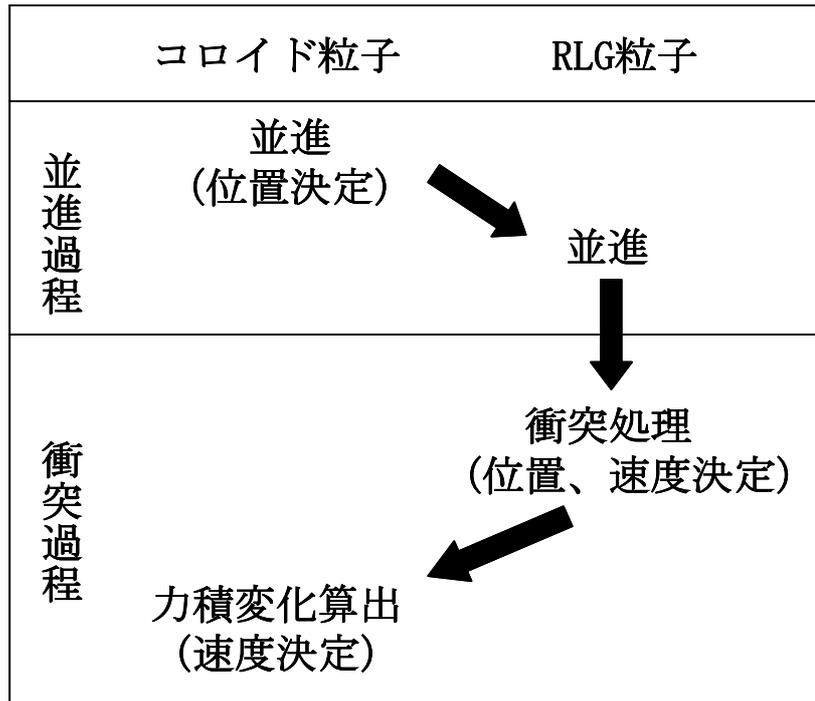


図 4.24 コロイド粒子の計算の流れ

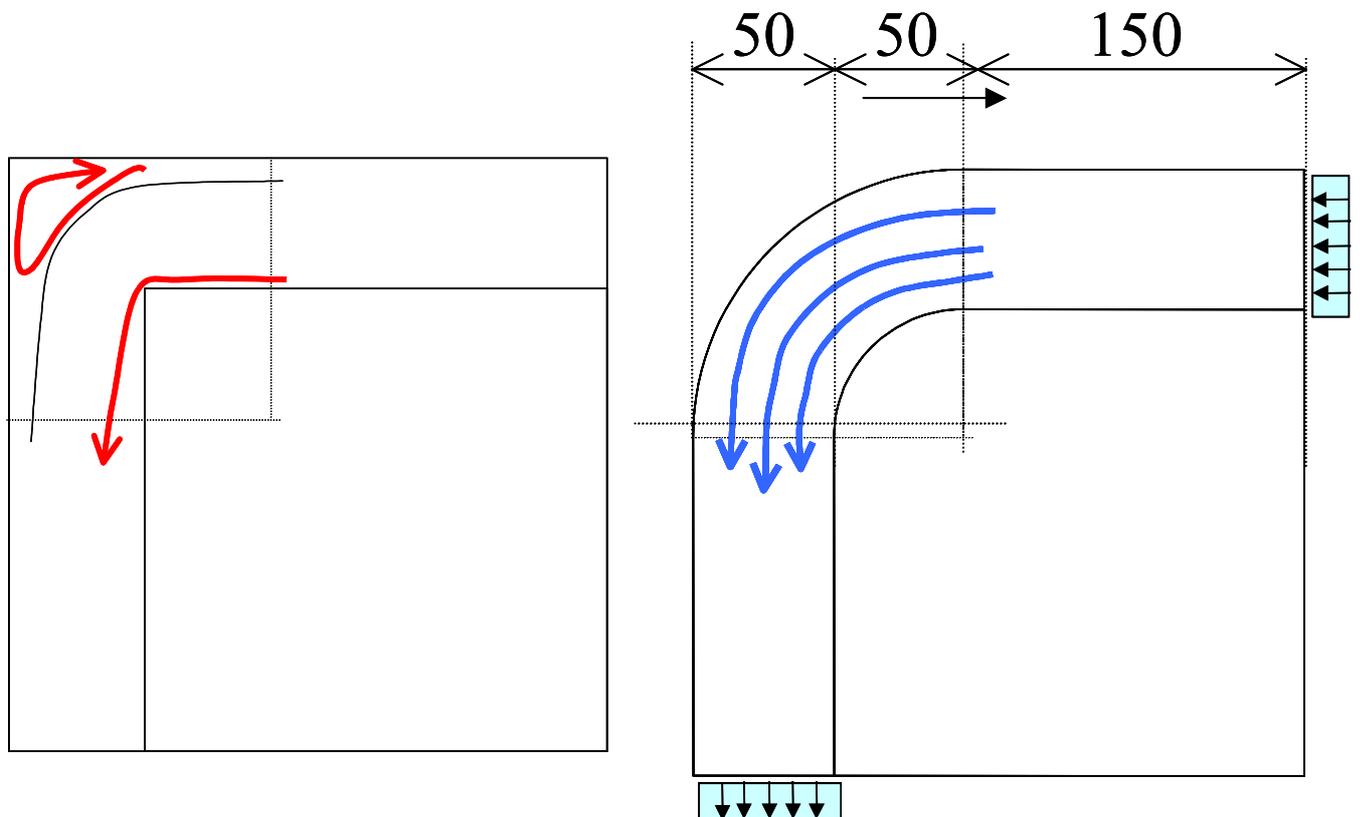


図 4.25 屈曲管と湾曲管の計算モデル

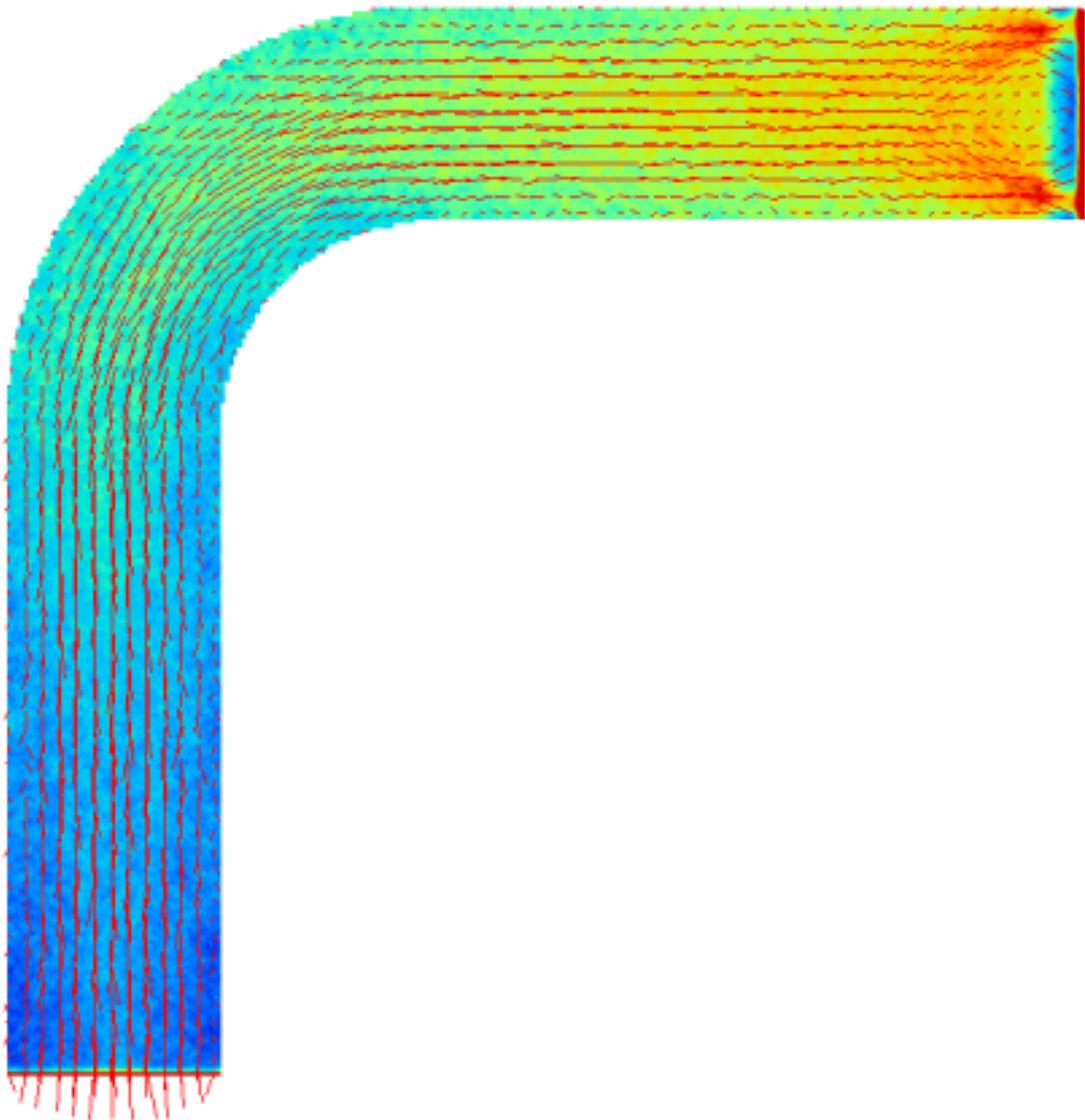


図 4.26 湾曲管における定常流れと流線

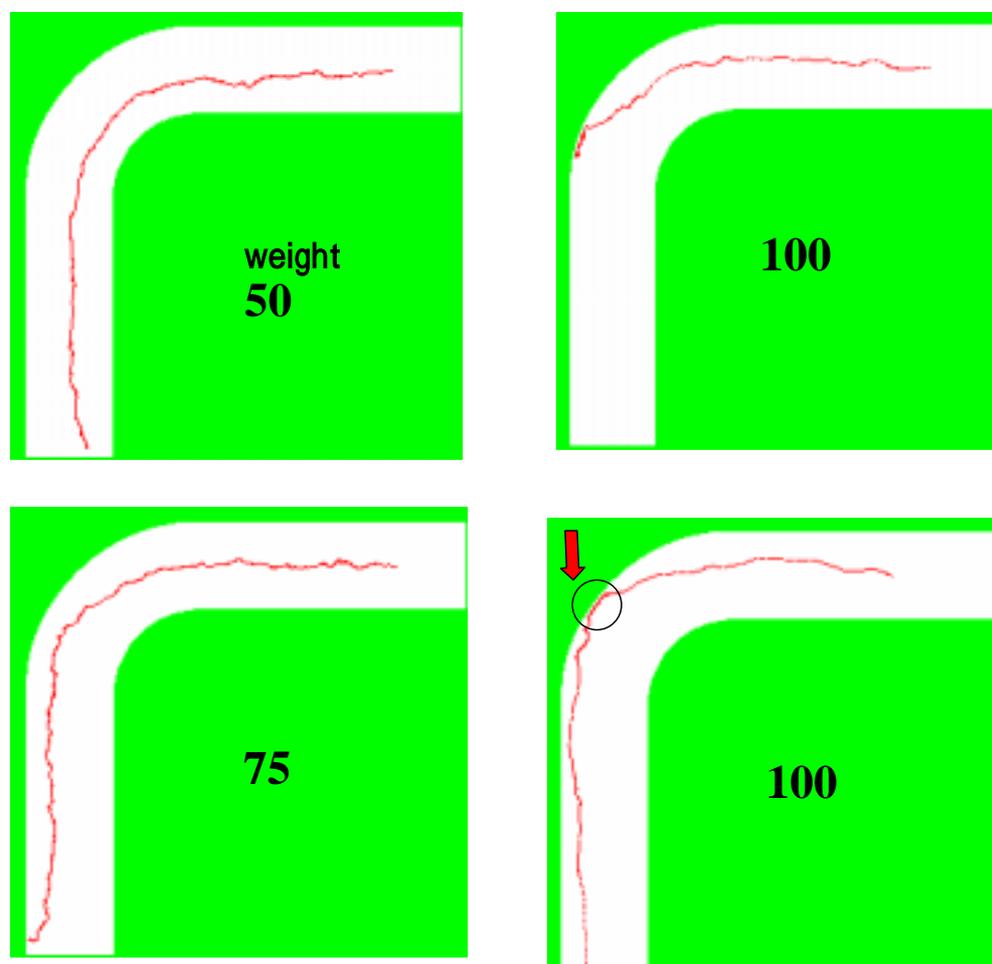


図 4.27 湾曲管における流線からの脱離

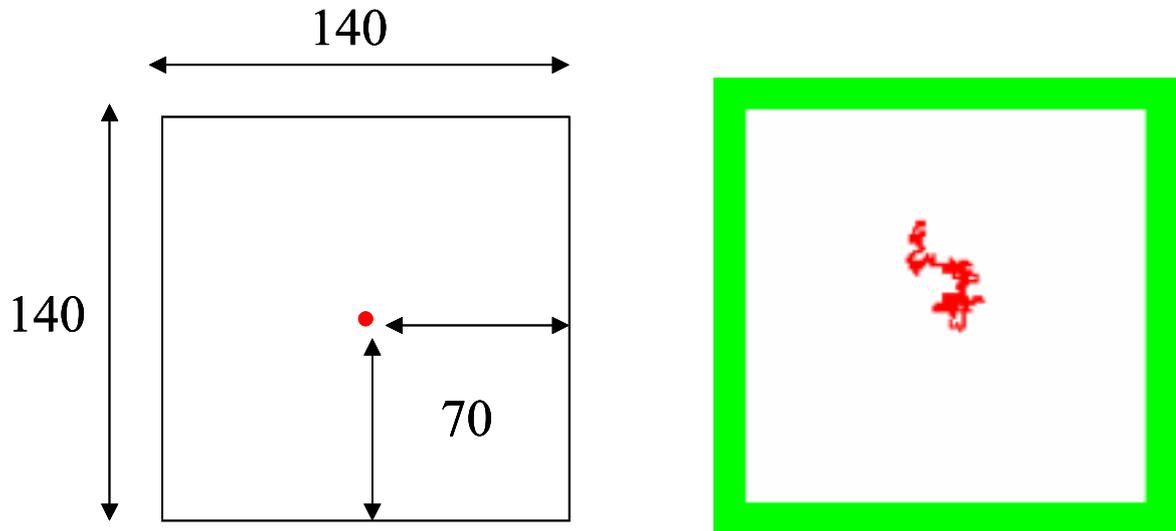


図 4.28 ブラウン運動検証モデル(左)と計算結果の例(右)

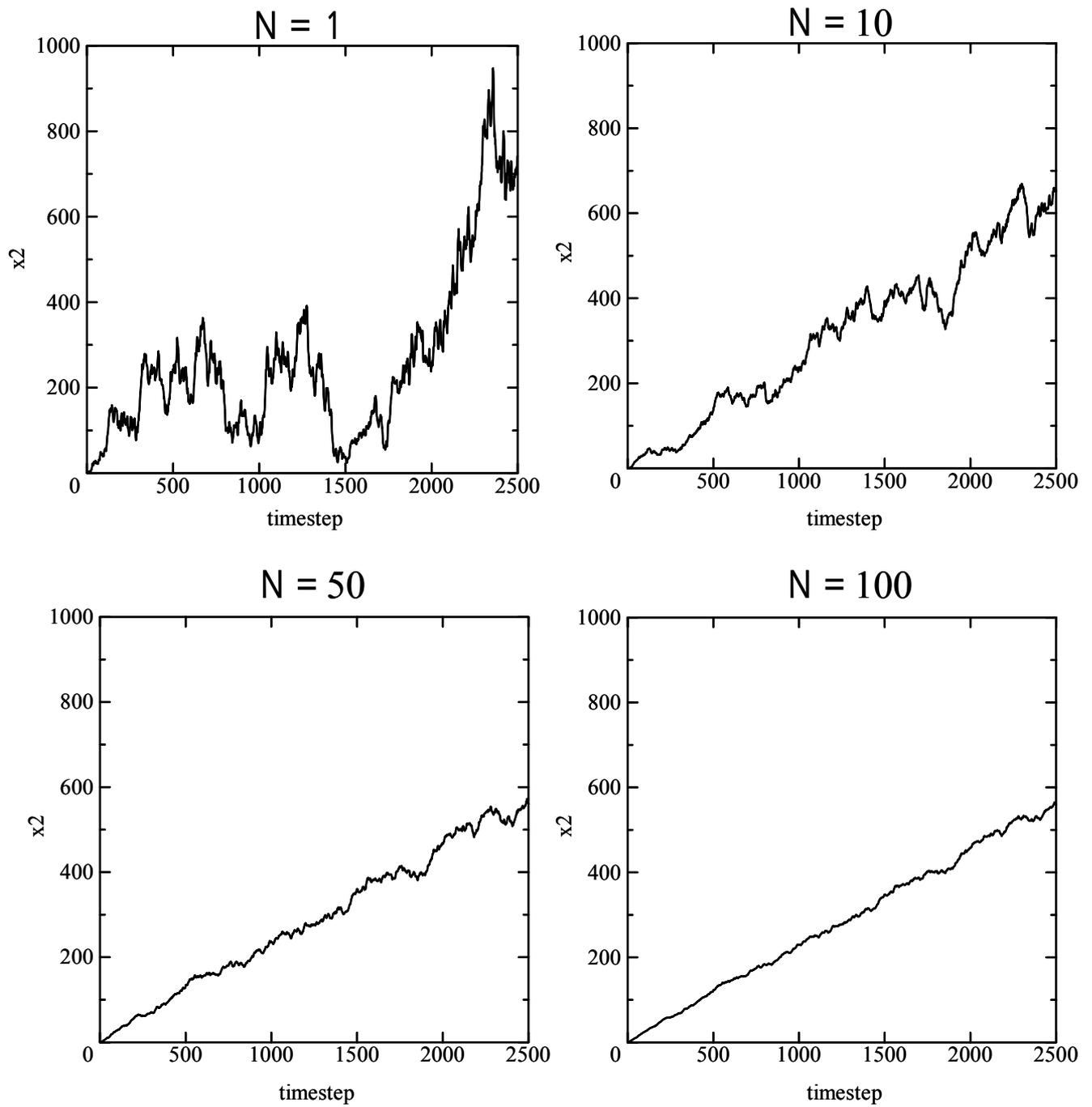


図 4.29 ランダムウォークの検証結果

(N:平均個数)

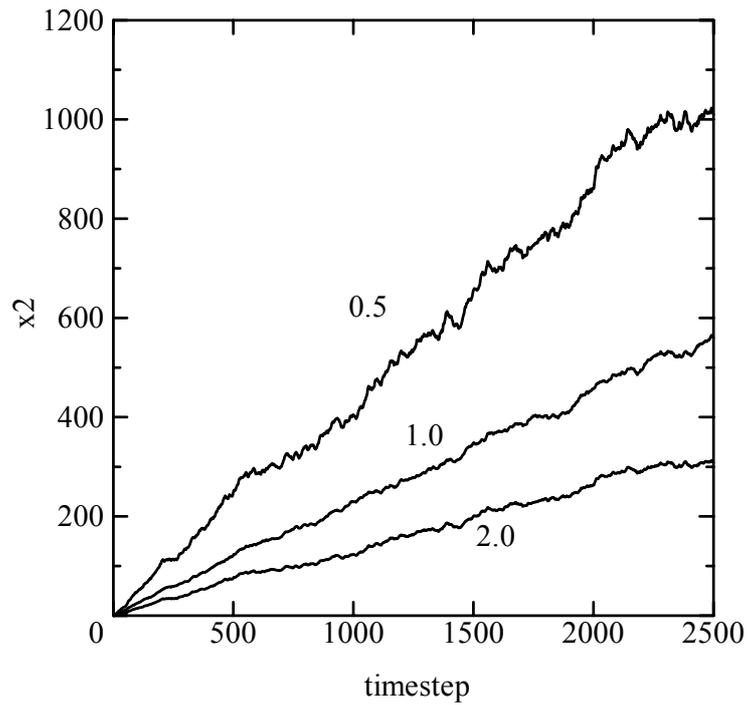


図 4.3.30(a) コロイド半径 a と平均 2 乗距離 x^2

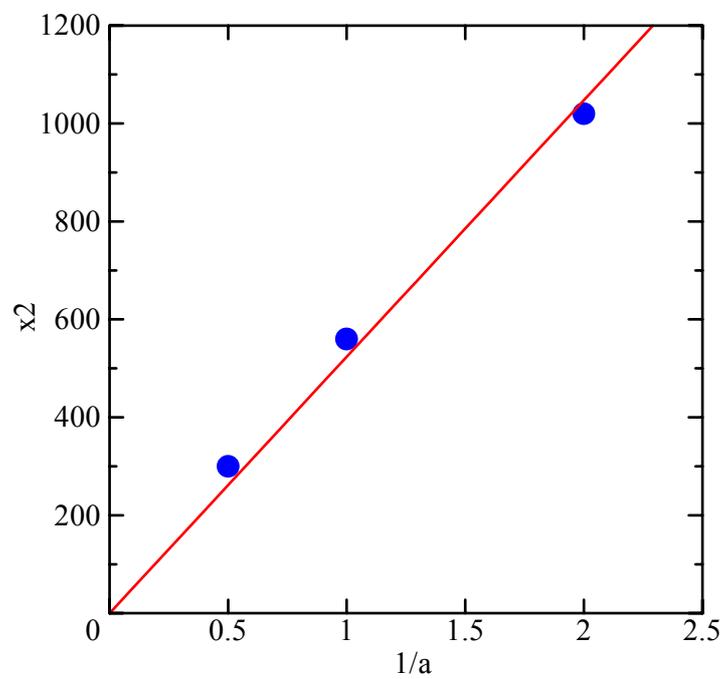


図 4.3.30(b) コロイド半径 a の逆数と平均 2 乗距離 x^2

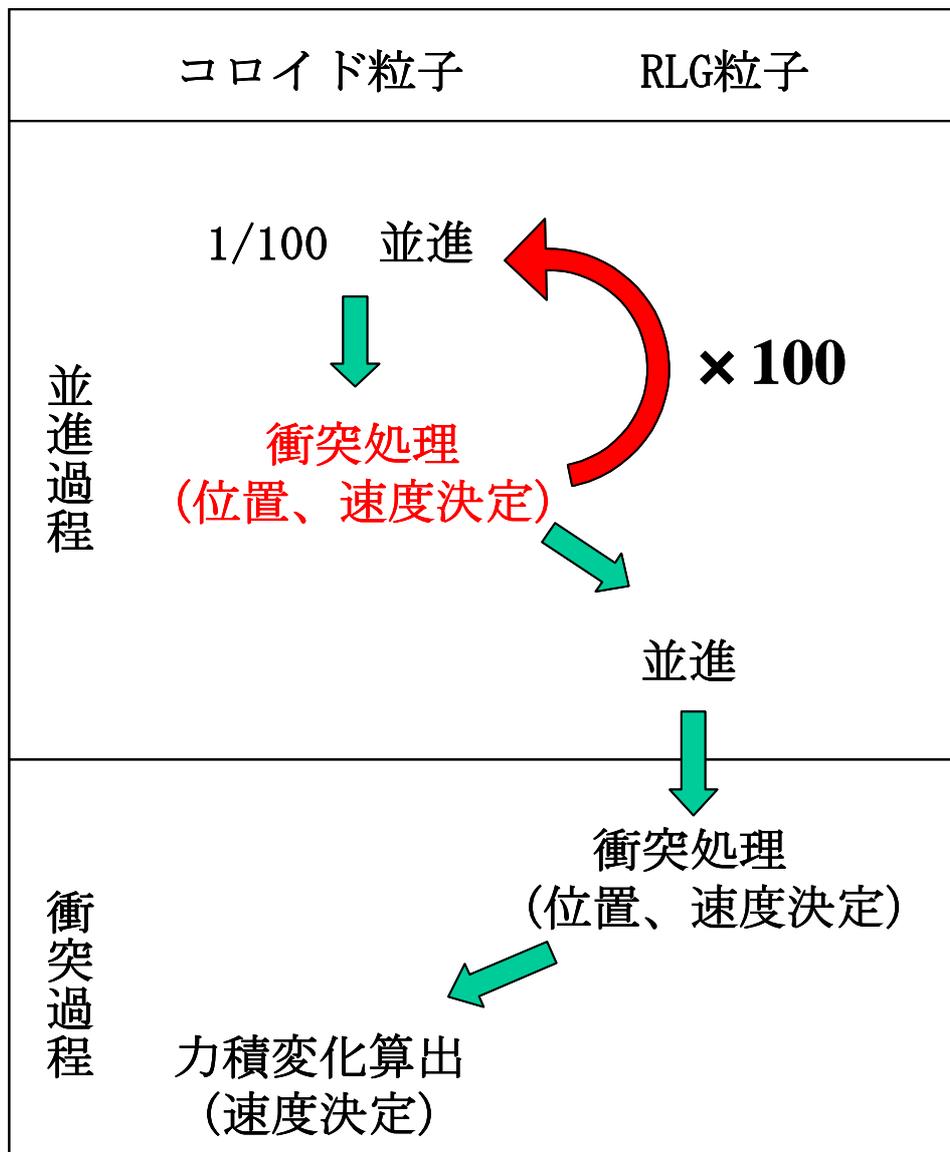


図 4.31 コロイド衝突モデルの計算の流れ

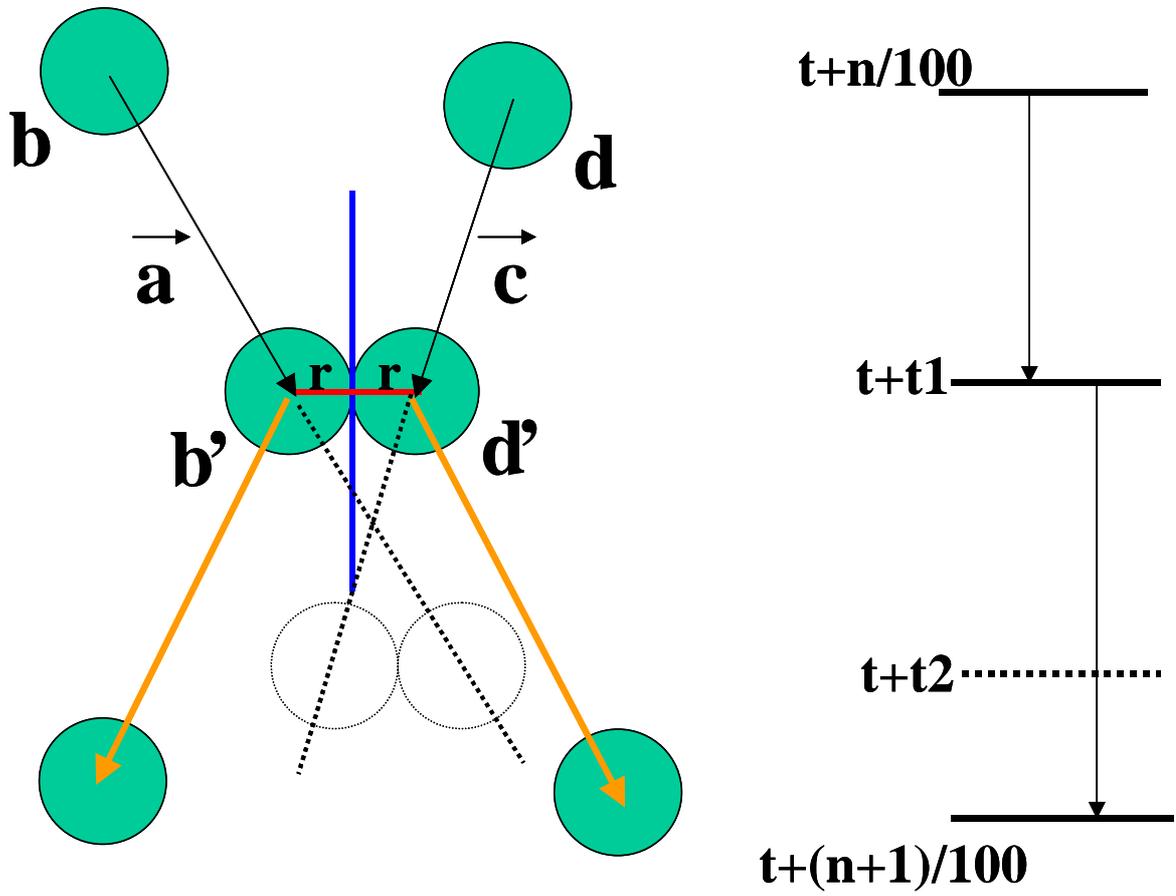


図 4.32 衝突時の位置と時間

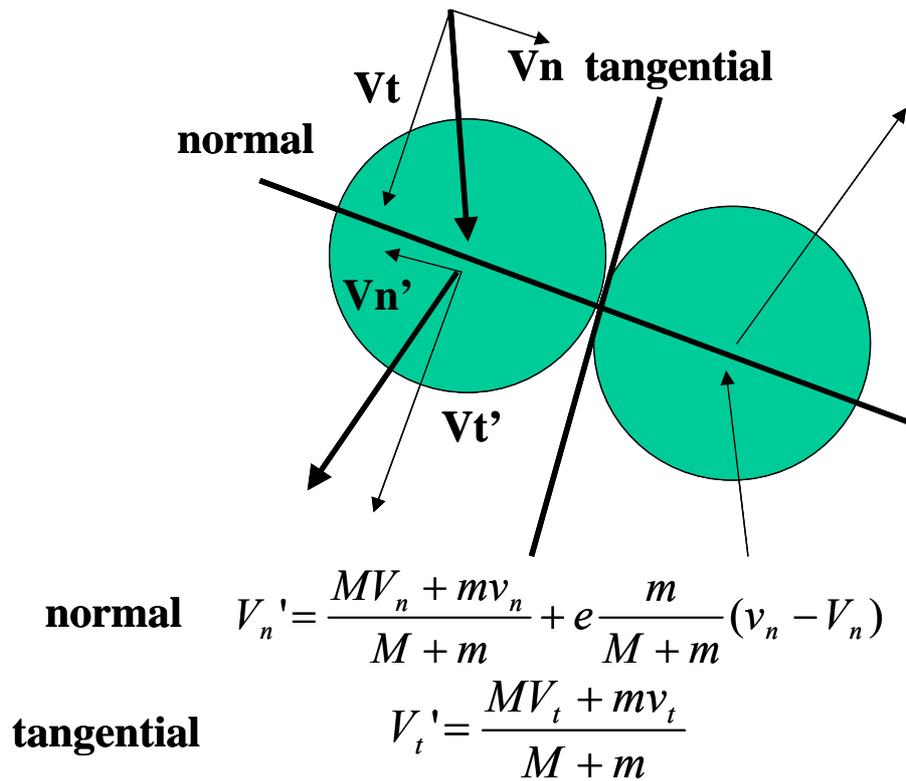


図 4.33 衝突過程における速度変化

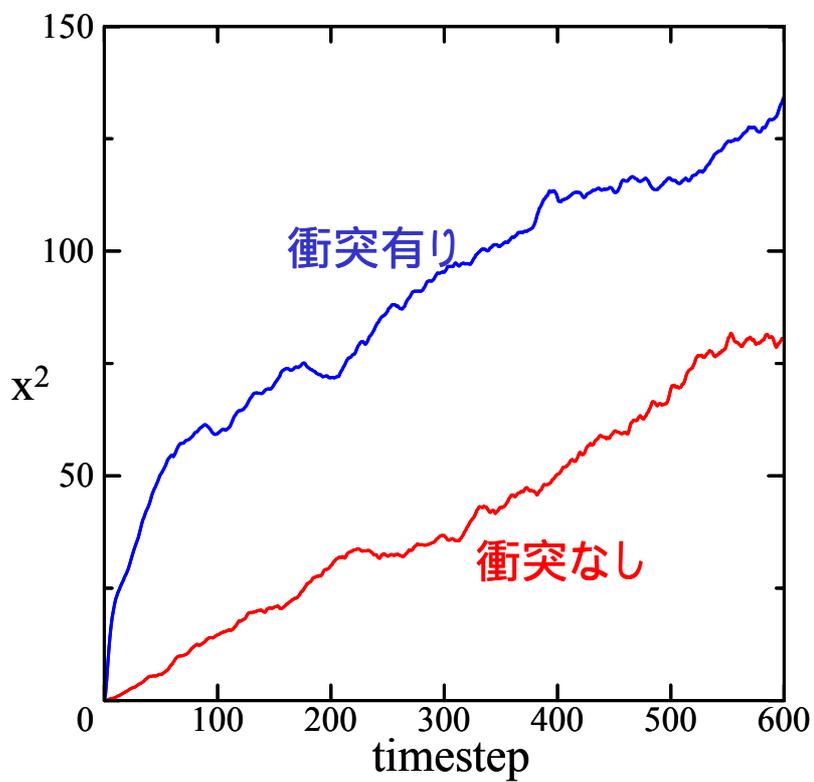


図 4.34 衝突則の有無による平均 2 乗距離の変化

4. 4 結言

本研究では、実数格子ガス法を用いて、複雑な地下水系における物質輸送の特性を解明することを目指した。

交差モデルである十字路モデルを用いた混合の解析を行い、以下の結論を得た。

- ・ Peclet 数と混合度との間には負の相関関係があり、Peclet 数が小さいとき、混合度は高いことがわかった。
- ・ 混合度は、特定の Peclet 数領域において大きく変化することがわかった。
- ・ 結果が既往の研究結果とほぼ一致していることから、実数格子ガス法は混合度 Mr と Pe 数を用いた混合の解析に対して有効であることを確認したことがわかった。
- ・ 流路のわずかなズレの混合度に対する寄与は少ないことがわかった。

また、地下水系における物質輸送に大きく寄与しているコロイド粒子をモデル化し、実数格子ガス法を拡張した。

その結果、以下の結論を得た。

- ・ コロイド粒子に体積と質量を導入し、湾曲管モデルにおいて慣性力の調査を行うことで質量が正しく導入されていることを確認した。
- ・ コロイド粒子がブラウン運動をしていることを時間と平均 2 乗距離の関係から明らかにし、コロイドの駆動方法が正しく導入されていることを確認した。
- ・ コロイド粒子同士の衝突則を実装し、実際にシミュレートすることで拡散係数の大きさの違いから、これが正しく働いていることが分かった。

以上より、実数格子ガス法を用いた十字路モデルでの輸送特性の解明および、コロイドモデルの開発が、複雑な流路、不均一な流れから構成される地下水系の輸送特性の解明に対して有効であり、より詳細な研究の基礎となりうると考える。

参考文献

- [1] G.D.Doolen: "Lattice Gas Methods for Partial Differential equations", Advanced Research Workshop on Lattice Gas Automaton, Addison-Wesley (1990).

- [2] G.D.Doolen: "Lattice Gas Methods", MIT/North Holland (1991).
- [3] A.Lawniczak , R.Kapral: "Research Workshop on Lattice Gas Automata", J.of Stat.Physics, 68, New York-London, Plenum press, (1992).
- [4] D.C.Rapaport: "The Art of Molecular Dynamics Simulation", Cambridge University Press, (1995).
- [5] D.d 'Humie'res , P.Lallemand: "Numerical Simulations of Hydrodynamics with Lattice Gas Automata in Two Dimension", Complex systems, 1, 599 (1987).
- [6] H.Chen, S.Chen : "Recovery of the Navier-Stokes Equation Using a Lattice-Gas Boltzmann Method", Phys.Rev.Lett., A 45, 539 (1992).
- [7] T.H.Qian, D.d 'Humie'res: "Lattice BGK Models for Navier-Stokes Equation", Europhys. Lett., 17, 479 (1992).
- [8] P.J.Hoogerbrugge , J.M.V.A.Koelman: "Simulation Microscopic Phenomena With Dissipative Particle Dynamics", Europhys. Lett., 19, 155 (1992).
- [9] P.Espanol , P.Warren , "Statistical mechanics of dissipative particle dynamics", Europhys.Lett., 30, 191(1995).
- [10] P.Espanol, "Hydrodynamics from dissipative particle dynamics", Phys.Rev.E, 52, 1734(1995).
- [11] A.Malevanets: "Statistical mechanics of hydrodynamic lattice gases", The University of Toronto, Doctoral Thesis, (1997).
- [12] 橋本康弘: "実数型格子ガス法を用いた3次元混相流解析", 東京大学工学部システム量子工学科博士論文, (2000).
- [13] U.Frisch, et al: "Lattice -Gas Automata for the Navier-Stokes Equation", Phys.Rev.Lett., 56, 1505(1986).
- [14] U.Frisch, et al: "Lattice Gas hydrodynamics in Two and Three Dimensions", Complex Systems, 1, 649(1987).