

高イオン強度条件下における活量係数補正
パラメータの整備
(研究報告)

2004 年 2 月

核燃料サイクル開発機構
東海事業所

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 番地 49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

電話:029-282-1122(代表)
ファックス:029-282-7980
電子メール:jserv@jnc.go.jp

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)
2004

高イオン強度条件下における活量係数補正パラメータの整備

(研究報告)

吉田 泰*, 笹本 広**, 神徳 敬**

要 旨

高イオン強度条件下での活量係数補正計算のための Pitzer パラメータデータベースの整備を行った。整備対象としたデータは主要な地球化学元素を含む化学種およびアクチニド元素を含む化学種とした。

整備を行ったデータベースを用いて計算を行った結果、活量係数変化の傾向性は陽イオンと陰イオンで異なり、また、その変化の度合いはイオンの電荷の大きさに影響を受けることが示された。アクチニド元素に対する Pitzer パラメータは、第2次取りまとめにおいて設定された地下水/間隙水組成に対して支配的ではない化学種に対するデータが整備されており、2次取りまとめで設定された地下水/間隙水の条件には適用できないことが示された。しかし、イオン強度の高い条件下においては化学種の支配領域が変動し、整備を行ったアクチニド化学種に対しても溶解度評価データとして適用することができる可能性が示された。アナログデータを用いた海水系間隙水(SRHP)における溶解度計算では、Pitzer 活量係数補正モデルと Davis 活量係数補正モデルにおいて溶解度計算結果に顕著な差がないことが示された。しかし、イオン強度が1を超える領域において Pitzer 活量係数補正モデルによる計算で、顕著な溶解度の増加が確認され、Davis 活量係数補正モデルではこの活量変化を表現することができなかった。

データベースは EQ3/6 ver. 7.2c で読み込み可能なフォーマットのデータベースファイルとして整備した。データベースファイルを添付 CD に格納する。

* 株式会社 NESI

** 核燃料サイクル開発機構 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

Establishment of Data Base for Activity Coefficient Correction of High Ionic Strength Solution

(Research Document)

YOSHIDA, Yasushi*, SASAMOTO Hiroshi**, JINTOKU Takashi**

Abstract

The compilation for the Pitzer parameters which enable to correct activity coefficients of high ionic strength solution was done. In this compilation parameters for species of geochemical elements and actinide / lanthanide elements were mainly compiled.

Calculation results of activity coefficient correction with these compiled parameters show that activity coefficients of cationic and anionic ion have different tendencies with increase in ionic strength, and charge of each ion also affects the value of activity coefficient. Although parameters of actinide were compiled, these data could not be used as dominant species for the solubility calculation under the condition of the groundwater/porewater composition estimated in second progress report on research and development for the geological disposal of HLW in Japan. But it is indicated that at rather higher ionic strength condition parameters compiled in this work could be used for solubility calculation because of change of dominant species due to the effect of high ionic strength. For the solubility calculation of Am with analogue data of Cm the difference of the solubility between Pitzer and Davis model is small for the sea water reacted porewater (SRHP) composition. However, at the ionic strength higher than 1 Am solubility calculated by Pitzer model increases notably and Davis model does not simulate this tendency.

These Pitzer parameters were compiled as EQ3/6 ver.7.2c format, and this data base file is attached in appendix of this report.

* NESI Inc.

** Barrier Performance Group, Waste Isolation Research Division, Tokai Works, Japan Nuclear Cycle Development (JNC)

目 次

1. はじめに	1
2. 溶解度計算における活量係数補正の方法	2
2.1 Debye-Hückel モデル	2
2.2 Davis モデル	2
2.3 SIT モデル	3
2.4 Pitzer モデル	3
3. Pitzer パラメータデータベースの整備	7
3.1 整備を行ったデータベース	7
3.2 データベースのフォーマットについて	14
4. Pitzer データベースを用いた解析	14
4.1 地球化学元素を含む化学種に対する活量係数のイオン強度依存性について	14
4.2 ランタニドおよびアクチニド化学種に対する活量係数のイオン強度依存性について	18
4.3 化学アナログを用いた Pitzer モデルによる Am(III)溶解度計算	25
5. おわりに	28
6. 参考文献	29
7. Pitzer パラメータデータベースファイル	添付 CD

表目次

表 3-1.	1-1 タイプ錯体間の Pitzer パラメータ ($\beta_1=2.0$)	7
表 3-2.	2-1 タイプ錯体間の Pitzer パラメータ ($\beta_1=2.0$)	8
表 3-3.	3-1 タイプ錯体間の Pitzer パラメータ ($\beta_1=2.0$)	9
表 3-4.	4-1, 5-1, 6-1 タイプ錯体間の Pitzer パラメータ ($\beta_1=2.0$)	10
表 3-5.	2-2 タイプ錯体間の Pitzer パラメータ ($\beta_1=1.4, \beta_2=12.0$)	11
表 3-6.	その他のタイプの錯体間の Pitzer パラメータ ($\beta_1=2.0$)	11
表 3-7.	3 イオン間の Pitzer パラメータ	11
表 4-1.	各環境における pH および炭酸イオン活量	21
表 4-2.	Am 溶解度計算に用いた Pitzer パラメータ	25
表 4-3.	イオン強度に対する Am 溶解度および化学種濃度の変化(mol/kg-water)	27

図目次

図 4-1.	イオン強度に対する 1 価のイオンの \log , イオン強度は Na と Cl により調整	15
図 4-2.	イオン強度に対する 2 価のイオンの \log , イオン強度は Na と Cl により調整	16
図 4-3.	イオン強度に対する 0 価のイオンの \log , イオン強度は Na と Cl により調整	17
図 4-4.	イオン強度に対する Am^{3+} および $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ の \log , イオン強度は Na と Cl の濃度により調整	19
図 4-5.	イオン強度に対する Th^{4+} , $\text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}$, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2(\text{aq})$ および $\text{Th}(\text{SO}_4)_3^{2-}$ の \log , イオン強度は Na および Cl により調整	20
図 4-6.	Am(III)の pH- $[\text{CO}_3^{2-}]$ 安定相図 (25)	21
図 4-7.	Th(IV)の pH- $[\text{CO}_3^{2-}]$ 安定相図 (25)	22
図 4-8.	イオン強度変化に対する Am 溶解度, イオン強度は Na および Cl により調整	26
図 4-9.	イオン強度に対する Am 化学種の活量係数, イオン強度は Na および Cl により調整	27

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物を地層処分した場合の安全性に関しては、ガラス固化体から溶出した放射性元素が地下水とともに移行するという地下水シナリオを基に評価が行なわれている。評価対象となる放射性元素の多くは難溶性であるため、ガラス固化体から溶出した放射性元素の大部分は、ガラス固化体表面に固相として沈殿すると考えられる。高レベル放射性廃棄物地層処分の性能評価においては、ガラス固化体を取り囲む緩衝材の間隙水中の放射性元素の濃度は、ガラス固化体表面に生成した固相の溶解度により支配されると仮定し、性能評価上重要な放射性元素の溶解度が設定される。

溶解度の設定にあたっては、地球化学計算コードと放射性元素の熱力学データベースを用い、地下水や緩衝材間隙水の化学的条件（pH, Eh およびイオン濃度）に応じた放射性元素の濃度や溶存化学種分配が計算されている。放射性元素の溶解度を計算する上での活量補正の式としては、拡張 Debye-Hückel 活量係数補正モデル（以下「拡張 Debye-Hückel モデル」と称する）、Davies 活量係数補正モデル（以下「Davis モデル」と称する）、SIT（Specific Ion interaction Theory）活量係数補正モデル（以下「SIT モデル」と称する）および Pitzer 活量係数補正モデル（以下「Pitzer モデル」と称する）などが挙げられる。このうち、拡張 Debye-Hückel モデルおよび Davies モデルについては、比較的イオン強度の低い条件（例えば、Davies モデルでは、 $I < 0.5 \text{ mol/kg}$ ）では、活量係数補正式としての適用性が確認されているが、イオン強度が高い場合に適用するには限界があることが指摘されている。一方、SIT モデルや Pitzer モデルについては、よりイオン強度が高い場合でも活量係数補正式としての適用性が実験的に確認されているものの、活量係数補正パラメータの整備が十分ではない状態である。

今回、海水系地下水条件（ $I=0.6 \text{ mol/kg}$ 程度）やそれよりもイオン強度の高い条件においても信頼性のある放射性元素の溶解度を計算可能にするためのデータベース整備の一環として、既存の Pitzer パラメータを収集・整理し、地球化学計算コードで利用可能なデータベースとして整備を行った。また、整備されたデータベースを用い、海水系地下水条件などにおける放射性元素の溶解度を計算し、データベースの適用範囲の確認および問題点の抽出を行った。

2. 溶解度計算における活量係数補正の方法

本章では、今回評価を行う Pitzer モデルに加え、既存の各活量係数補正モデル(Debye-Hückel, Davis, SIT)の概要を、他(1999)を参考にまとめる。

電解質溶液では、実測濃度に対して、化学反応に参加する実効濃度がイオン強度により変化する。この実効濃度を活量という。こうした違いをモデルにより求める活量補正の様々な方法が提案されている。その考え方は、以下の Debye-Hückel モデルが基礎となっている。

2.1 Debye-Hückel モデル

電解質を溶液に加えていくとイオン間に働く静電引力によりイオンは連続的に並ぶ傾向があり、イオンが受ける化学ポテンシャルの安定化はイオンがある特定の位置を占める確率分布により表せると考え、ボルツマン分布関数とポアソンの方程式より活量補正式を導出したモデルである。Debye-Hückel モデルのモデル式を(2-1)に示す。

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-|Z_M Z_X| A \sqrt{I_m}}{1 + B a_{MX} \sqrt{I_m}} \dots \dots \dots (2-1)$$

ここで、 Z_M, Z_X : 特定のイオンの電荷, A : $0.509 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{kg}^{1/2}$ (298K, 1bar), I_m : 溶液のイオン強度, B : $3.29 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$ Debye-Hückel パラメータ (298K, 1atm), a_{MX} : イオン M と X を剛体球としたときの両イオンの実効イオン半径の和である。

最後に Debye-Hückel モデルのメリット、デメリットをまとめた。

メリット : 実効イオン半径のデータが得られれば、計算が行える。

デメリット : 水和による非静電的相互作用の影響を考慮しないため、イオン強度が 0.03 を超えると実験値との誤差が大きくなる。

2.2 Davis モデル

Debye-Hückel モデルの式(2-1)に、溶質と溶媒との相互作用を補正項として加味し、イオン間の静電的な相互作用のもとで、イオンの活量係数が決定する Davis モデルを(2-2)式に示す。

$$\log \gamma_{\pm} = -|Z_M Z_X| A \left(\frac{\sqrt{I_m}}{1 + B a_{MX} \sqrt{I_m}} - b I_m \right) \dots \dots \dots (2-2)$$

ここで、 b : 溶質と溶媒間の相互作用を示す一種のパラメータで、経験値を代入する。

最後に Davis モデルのメリット、デメリットをまとめた。

メリット : 経験値 b を決定することで活量係数が求まる .

デメリット : 水和による非静電的相互作用のイオン種毎の違いを考慮しないため , イオン強度が 0.1 より低い領域で主に適用される . イオン強度の高い領域においては実測値との誤差が大きくなる傾向を示す .

2.3 SIT モデル

Debye-Hückel モデルの式にビリアル展開を用いることで , 濃度に依存するイオン間の近接の非静電項の相互作用を補正項として加味するモデルである . 補正項の導出には , 次の手順で行う .

- (1) 活量を求めた既往の実験結果に対し , 実験値と Debye-Hückel によるモデル結果の差異を縦軸に , イオン強度を横軸とし , あらゆる試験結果に対し , 最も直線傾向が現れるよう Debye-Hückel の Ba_{MX} の値を求める . 様々な値が提案されているが , 一般的には 1.5 である .
- (2) (1) で求めた Ba_{MX} を用い得られる傾向 (Debye-Hückel モデルからのずれ) に対し , 直線フィッティングによりその傾きを経験項として求める .

SIT モデルは , Debye-Hückel モデルからのずれを注目イオンとその近接に存在する異符号のイオンとの相互作用と考え , モデル化している . SIT のモデル式(2-3)を以下に示す .

$$\log \gamma_i = \frac{-|Z_M Z_X| A \sqrt{I_m}}{1 + Ba_{MX} \sqrt{I_m}} + \sum_k \varepsilon(i, k) m_k \dots \dots \dots (2-3)$$

ここで , $\varepsilon(i, k) m_k$ は 注目イオン i とこれを取り囲む対イオン k との相互作用のパラメータである .

最後に SIT モデルのメリット , デメリットをまとめた .

メリット : パラメータ $\varepsilon(i, k) m_k$ がえられれば , イオン強度 4 以下で実測値とよい一致を示す (Grenthe, et al., 1997) .

デメリット : 錯生成反応に現れる化学種についての $\varepsilon(i, k) m_k$ が求められていない . SIT モデルを扱う計算コードが現在 , 存在しない .

2.4 Pitzer モデル

Pitzer モデルは非静電項に対する異符号のイオンに加え , 同符号のイオン , 中性化学種の寄与 , さらに水の活量の寄与を考慮した SIT モデルをさらに発展させたモデルであり $0 < I < 6$ の高濃度溶液中でのイオン活量係数を計算することができる .

Pitzer モデルは , 総重量 n_w kg の溶液中に化学種 i, j がそれぞれ n_i, n_j 含まれるときの溶液の余剰ギブスエネルギーは(2-4)式により表せると考えた .

$$\frac{G^{ex}}{RT} = n_w f(I) + \frac{1}{n_w} \sum_{ij} \lambda_{ij}(I) n_i n_j + \frac{1}{n_w^2} \sum_{i,j,k} \mu_{ijk} n_i n_j n_k \dots\dots\dots (2-4)$$

この式において第一項目の $f(I)$ は長距離において働く静電力の影響を考慮しており、第二項目の $\lambda_{ij}(I)$ は短距離においての静電力の影響を考慮している。これら同項はイオン強度に依存した関数である。また、Pitzer モデルは高濃度下においては3つのイオン間に働く相互作用が考慮されるとし、第三項 μ_{ijk} として3つのイオン間におけるイオンの相互作用の効果を示す項を与えた。Pitzer モデルはこの(2-4)式と浸透係数の式および(2-1)式から、活量係数を示す(2-5)式を導いた。

$$\begin{aligned} \ln \gamma_M = & Z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + Z^* C_{Ma}) + \sum_c m_c \left(2\phi_{Mc} + \sum_a m_a \Psi_{Mca} \right) \\ & + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \Psi_{Maa'} + |z_M| \left[\sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + 2 \sum_n m_n \lambda_{nM} \right] \dots\dots\dots (2-5) \end{aligned}$$

なお、(2-5)式は陽イオンについての式であり、M が陰イオンである場合、c と a が入れ替わる。

ここで、 $Z^* = \sum_i |Z_i| m_i$ 、 Z_M ：イオン M の電荷、 m_a 、 $m_{a'}$ 、 m_c 、 $m_{c'}$ 、 m_n ：各イオン (a a', c c')

の重量モル濃度、 C_{ca} ：陽イオン c と陰イオン a の間の相互作用定数、 λ_{nM} ：陽イオン M と中性化学種 n の間の相互作用定数、 ϕ_{Mc} ：陽イオン M と陽イオン c の間の相互作用定数、 ψ_{Mca} ：陽イオン M、陽イオン c と陰イオン a の間の相互作用定数である。

Pitzer モデルにおいてもビリアル展開が用いられているが、SIT モデルの場合と異なる。2つのイオン間および3つのイオン間の非静電的相互作用を考慮した第二ビリアル係数を導入し、さらに電荷を持たない化学種との非静電的相互作用を考慮した第三ビリアル係数を導入しているのが特徴である。第二ビリアル係数の ϕ_{Mc} は、イオン強度に依存するパラメータである。第二ビリアル係数の λ_{nM} は、および第三ビリアル係数の ψ_{Mca} は、イオン強度に独立な関数である。F はイオン間の静電的相互作用を示す変数で、拡張 Debye-Hückel 式を変形したものである。F は溶液のイオン強度によって(2-6)式のように表される。

$$\begin{aligned} F = & -A^\phi \left(\frac{\sqrt{I_m}}{1 + \sqrt{I_m}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I_m}) \right) \\ & + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ac} + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \phi'_{cc'} + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \phi'_{aa'} \dots\dots\dots (2-6) \end{aligned}$$

ここで A^ϕ は定数 (Debye-Hückel limiting slope) で、25 で 0.3915 (通常 Debye-Hückel モデルにおいて用いられる値は 0.509) である。b は Debye-Hückel 項の分母にくる定数で、1.2 である (Pitzer, 1973)。また、ほかにも 1.0 や 1.5 等が報告されている。下付の c と a は、陽イオンと陰イオンを表している (a a', c c')。式(2-5)の C_{ca} は溶液中の陽イオン c と陰イオン a との間の相互作用を示す関数であり、(2-7)式のように表される。

$$C_{ca} = \frac{C_{ca}^\phi}{2|Z_c Z_a|^{1/2}} \dots\dots\dots (2-7)$$

ここで、 Z_c, Z_a はイオン c と a の電荷である。 C_{ca}^ϕ は陽イオン c と陰イオン a との間に働く相互作用定数であり、イオンの組み合わせに対して固有の値をとる。第二ビリアル係数 B_{Ma} は、それぞれのイオンの組み合わせで固有値を取り、以下(2-8)、(2-9)式のようにイオン強度の関数として表される。

$$B_{Ma} = \beta_{Ma}^{(0)} + \frac{2\beta_{Ma}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left[1 - (1 + \alpha\sqrt{I})e^{-\alpha\sqrt{I}} \right] \dots\dots\dots (2-8)$$

$$B'_{Ma} = \beta_{Ma}^{(1)} + \frac{2\beta_{Ma}^{(1)}}{\alpha^2 I^2} \left[1 - \left(1 + \alpha\sqrt{I} + \frac{1}{2}\alpha^2 I \right) e^{-\alpha\sqrt{I}} \right] \dots\dots\dots (2-9)$$

ここで、定数 $\alpha_1 = 2.0 \text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$ である。また、この両式の $\beta^{(0)}$ 、ならびに $\beta^{(1)}$ は、単純系の溶液から実験的に得られた浸透率を回帰することにより得られる定数であり、イオンの組み合わせに対して固有の値を取る。イオンの電荷の組み合わせが 2 価の陽イオンと 2 価の陰イオン（例えば、 Ca^{2+} と SO_4^{2-} ）に対しては、上の 2 式に以下(2-10)、(2-11)式のような補正項が必要となる（Pitzer and Mayoroga, 1974）。

$$B_{Ma} = \beta_{Ma}^{(0)} + \frac{2\beta_{Ma}^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[1 - (1 + \alpha_1\sqrt{I})e^{-\alpha_1\sqrt{I}} \right] + \frac{2\beta_{Ma}^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left[1 - (1 + \alpha_2\sqrt{I})e^{-\alpha_2\sqrt{I}} \right] \dots\dots\dots (2-10)$$

$$B'_{Ma} = \beta_{Ma}^{(1)} + \frac{2\beta_{Ma}^{(1)}}{\alpha_1^2 I^2} \left[1 - \left(1 + \alpha_1\sqrt{I} + \frac{1}{2}\alpha_1^2 I \right) e^{-\alpha_1\sqrt{I}} \right] + \frac{2\beta_{Ma}^{(2)}}{\alpha_2^2 I^2} \left[1 - \left(1 + \alpha_2\sqrt{I} + \frac{1}{2}\alpha_2^2 I \right) e^{-\alpha_2\sqrt{I}} \right] \dots\dots\dots (2-11)$$

ここで、定数 $\alpha_1 = 1.4 \text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$ 、 $\alpha_2 = 12.0 \text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$ である。また、 $\beta^{(2)}$ は先の(2-8)式および(2-9)式で用いられている定数 $\beta^{(0)}$ 、ならびに $\beta^{(1)}$ と同様に、浸透率から得られる定数であり、2 価同士のイオンに対して固有の値を取る。

イオン強度に依存する第二ビリアル係数 ϕ_{ij} は(2-12)式で表される。

$$\phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij}(I) \dots\dots\dots (2-12)$$

${}^E\theta_{ij}(I)$ はイオン強度のみに依存する関数で、異なった電荷でかつ同じ符号を持つイオンの組み合わせ

では値が零となる．この ϕ_{ij} の導出に関しては Pitzer(1975)に詳細が示されている．

また，中性化学種 N の活量係数は以下の(2-13)式で表される．

$$\ln \gamma_N = 2 \left(\sum_c m_c \lambda_{Nc} + \sum_a m_a \lambda_{Na} + \sum_n m_n \lambda_{Nn} \right) \dots\dots\dots (2-13)$$

イオン - 中性化学種間の相互作用パラメータは実験的に得ることは非常に困難である．そのため Pitzer モデルは，中性化学種 - 水素イオン間の相互作用パラメータ λ を零と仮定して標準化することにより，他の中性化学種 - 陽イオン相互作用パラメータの予測を行っている．

以上のことから，Pitzer モデルを用いて活量の補正を行うためには，次のパラメータが必要となる．

$\beta_{Ma}^{(0)}$, $\beta_{Ma}^{(1)}$, $\beta_{Ma}^{(2)}$, C_{Ma}^ϕ : 各陽イオン - 陰イオンの 2 成分での相互作用

$\theta_{ij}(I)$: 各陽イオン - 陽イオンおよび陰イオン - 陰イオンの 2 成分での相互作用

ψ_{Mca} : 各陽イオン - 陽イオン - 陰イオンおよび陰イオン - 陰イオン - 陽イオンの 3 成分での相互作用定数

λ_{nM} : 陽イオン - 中性化学種の 2 成分での相互作用定数

最後に Pitzer モデルのメリット，デメリットをまとめた．

メリット：高イオン強度下においても，正確な解析結果を導出することができる．

デメリット：取得すべきパラメータが多いため，データが限られている．また，パラメータに不備がある場合，誤差が大きくなる危険性がある．

3 . Pitzer パラメータデータベースの整備

3 . 1 整備を行ったデータベース

Pitzer パラメータの整備を行った．対象としたデータは主要な地球化学元素を含む化学種とアクチニド/ランタニド化学種についてである．主要な地球化学元素を含む化学種については，Pitzer (1991)において 1991 年までのパラメータが統合的にまとめられており，これらのデータを主に採用した．また，Pitzer(1991)で網羅されていないデータについては，Harvie, et al. (1984), Felmy, Weare, (1986)および Pitzer, Silvester, (1976)のデータを用いた．アクチニド/ランタニド化学種についての Pitzer パラメータは Fanghanel, et al. (1994), Felmy, Rai, (1992), Felmy, Rai, (1999), Felmy, et al. (1997), Rai, et al. (1993), Rai, et al. (1995), Rai, et al. (1997), Rai, et al. (1998), Rai, et al. (1999)および Xia, et al. (1999)より引用した．整備を行ったデータを表 3-1 から表 3-7 に示す．

表 3-1. 1-1 タイプ錯体間の Pitzer パラメータ ($\beta = 2.0$)

陽イオン	陰イオン	(0)	(1)	(2)	C	Reference
H ⁺	Cl ⁻	0.1775	0.2945	0	0.00080	Pitzer, 1991
H ⁺	Br ⁻	0.2085	0.3477	0	0.00152	Pitzer, 1991
H ⁺	I ⁻	0.2211	0.4907	0	0.00482	Pitzer, 1991
H ⁺	ClO ₄ ⁻	0.1747	0.2931	0	0.00819	Pitzer, 1991
H ⁺	NO ₃ ⁻	0.1168	0.3546	0	-0.00539	Pitzer, 1991
H ⁺	HSO ₄ ⁻	0.20650	0.55560	0	0	Harvie, Moller, 1984
Li ⁺	Cl ⁻	0.1494	0.3074	0	0.00359	Pitzer, 1991
Li ⁺	Br ⁻	0.1748	0.2547	0	0.0053	Pitzer, 1991
Li ⁺	ClO ₃ ⁻	0.1705	0.2294	0	-0.00524	Pitzer, 1991
Li ⁺	ClO ₄ ⁻	0.1973	0.3996	0	0.0008	Pitzer, 1991
Li ⁺	BrO ₃ ⁻	0.0893	0.2157	0	0	Pitzer, 1991
Li ⁺	NO ₂ ⁻	0.1336	0.325	0	-0.0053	Pitzer, 1991
Li ⁺	NO ₃ ⁻	0.1420	0.2780	0	-0.00551	Pitzer, 1991
Na ⁺	Cl ⁻	0.0765	0.2664	0	0.00127	Pitzer, 1991
Na ⁺	Br ⁻	0.0973	0.2791	0	0.00116	Pitzer, 1991
Na ⁺	I ⁻	0.1195	0.3439	0	0.0018	Pitzer, 1991
Na ⁺	OH ⁻	0.0864	0.253	0	0.0044	Pitzer, 1991
Na ⁺	ClO ₃ ⁻	0.0249	0.2455	0	0.004	Pitzer, 1991
Na ⁺	ClO ₄ ⁻	0.0554	0.2755	0	-0.00118	Pitzer, 1991
Na ⁺	BrO ₃ ⁻	-0.0205	0.1910	0	0.0059	Pitzer, 1991
Na ⁺	NO ₂ ⁻	0.0641	0.1015	0	-0.00490	Pitzer, 1991
Na ⁺	NO ₃ ⁻	0.0068	0.1783	0	-0.00072	Pitzer, 1991
Na ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻	-0.0533	0.0396	0	0.00795	Pitzer, 1991
Na ⁺	B(OH) ₄ ⁻	-0.0526	0.1104	0	0.0154	Pitzer, 1991
Na ⁺	BF ₄ ⁻	-0.0252	0.1824	0	0.0021	Pitzer, 1991
Na ⁺	HSO ₄ ⁻	0.04540	0.39800	0	0	Harvie, Moller, 1984
Na ⁺	HCO ₃ ⁻	0.02770	0.04110	0	0	Harvie, Moller, 1984
Na ⁺	B ₃ O ₃ (OH) ₄ ⁻	-0.05600	-0.91000	0	0	Felmy, Weare, 1986
K ⁺	F ⁻	0.08089	0.2021	0	0.00093	Pitzer, 1991
K ⁺	Cl ⁻	0.04835	0.2122	0	-0.00084	Pitzer, 1991
K ⁺	Br ⁻	0.0569	0.2212	0	-0.00180	Pitzer, 1991
K ⁺	I ⁻	0.0746	0.2517	0	-0.00414	Pitzer, 1991
K ⁺	OH ⁻	0.1298	0.320	0	0.0041	Pitzer, 1991
K ⁺	NO ₂ ⁻	0.0151	0.015	0	0.0007	Pitzer, 1991
K ⁺	NO ₃ ⁻	-0.0816	0.0494	0	0.00660	Pitzer, 1991
K ⁺	HSO ₄ ⁻	-0.00030	0.17350	0	0	Harvie, Moller, 1984
K ⁺	HCO ₃ ⁻	0.02960	-0.01300	0	-0.00800	Harvie, Moller, 1984
K ⁺	B(OH) ₄ ⁻	0.03500	0.14000	0	0	Felmy, Weare, 1986

K ⁺	B ₃ O ₃ (OH) ₄ ⁻	-0.13000	0	0	0	Felmy, Weare, 1986
Rb ⁺	F ⁻	0.1141	0.2842	0	-0.0105	Pitzer, 1991
Rb ⁺	Cl ⁻	0.0431	0.1539	0	-0.00109	Pitzer, 1991
Rb ⁺	Br ⁻	0.0396	0.1530	0	-0.00144	Pitzer, 1991
Rb ⁺	I ⁻	0.0397	0.1330	0	-0.00108	Pitzer, 1991
Rb ⁺	NO ₂ ⁻	0.0269	-0.1553	0	-0.00366	Pitzer, 1991
Rb ⁺	NO ₃ ⁻	-0.0789	-0.0172	0	0.00529	Pitzer, 1991
Cs ⁺	F ⁻	0.1306	0.2570	0	-0.0043	Pitzer, 1991
Cs ⁺	Cl ⁻	0.0347	0.0397	0	-0.00049	Pitzer, 1991
Cs ⁺	Br ⁻	0.0279	0.0139	0	0.00004	Pitzer, 1991
Cs ⁺	I ⁻	0.0244	0.0262	0	-0.00365	Pitzer, 1991
Cs ⁺	NO ₂ ⁻	0.0427	0.060	0	-0.0051	Pitzer, 1991
Ag ⁺	NO ₃ ⁻	-0.0856	0.0025	0	0.00591	Pitzer, 1991
NH ₄ ⁺	Cl ⁻	0.0522	0.1918	0	-0.00301	Pitzer, 1991
NH ₄ ⁺	Br ⁻	0.0624	0.1947	0	-0.00436	Pitzer, 1991
NH ₄ ⁺	I ⁻	0.0570	0.3157	0	-0.00308	Pitzer, 1991
NH ₄ ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻	-0.0704	-0.4156	0	0.00669	Pitzer, 1991
NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	-0.0154	0.1120	0	-0.00003	Pitzer, 1991
CaB(OH) ₄ ⁺	Cl ⁻	0.12000	0	0	0	Felmy, Weare, 1986
MgOH ⁺	Cl ⁻	-0.10000	1.65800	0	0	Harvie, Moller, 1984
Cm(OH) ₂ ⁺	Cl ⁻	-0.58	-0.9	0	0	Fanghanel, et al., 1994

表 3-2. 2-1 タイプ錯体間の Pitzer パラメータ ($\beta_1=2.0$)

陽イオン	陰イオン	(0)	(1)	(2)	C	Reference
Mg ²⁺	Cl ⁻	0.35235	1.68150	0	0.00519	Pitzer, 1991
Mg ²⁺	Br ⁻	0.43268	1.75275	0	0.00312	Pitzer, 1991
Mg ²⁺	I ⁻	0.49020	1.80413	0	0.00793	Pitzer, 1991
Mg ²⁺	ClO ₄ ⁻	0.49613	2.00850	0	0.00958	Pitzer, 1991
Mg ²⁺	NO ₃ ⁻	0.36713	1.58475	0	-0.02062	Pitzer, 1991
Mg ²⁺	HSO ₄ ⁻	0.47460	1.72900	0	0	Harvie, Moller, 1984
Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	0.32900	0.60720	0	0	Harvie, Moller, 1984
Ca ²⁺	Cl ⁻	0.31590	1.61400	0	-0.00034	Pitzer, 1991
Ca ²⁺	Br ⁻	0.38160	1.61325	0	-0.00257	Pitzer, 1991
Ca ²⁺	I ⁻	0.43793	1.80675	0	-0.00084	Pitzer, 1991
Ca ²⁺	ClO ₄ ⁻	0.45113	1.75650	0	-0.00500	Pitzer, 1991
Ca ²⁺	NO ₃ ⁻	0.21083	1.40925	0	-0.02014	Pitzer, 1991
Ca ²⁺	HSO ₄ ⁻	0.21450	2.53000	0	0	Harvie, Moller, 1984
Ca ²⁺	OH ⁻	-0.17470	-0.23030	-5.72000	0	Harvie, Moller, 1984
Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	0.40000	2.97700	0	0	Harvie, Moller, 1984
Sr ²⁺	Cl ⁻	0.28575	1.66725	0	-0.00130	Pitzer, 1991
Sr ²⁺	Br ⁻	0.33113	1.71150	0	0.00123	Pitzer, 1991
Sr ²⁺	I ⁻	0.40125	1.86000	0	0.00266	Pitzer, 1991
Sr ²⁺	ClO ₄ ⁻	0.42690	1.56675	0	-0.01311	Pitzer, 1991
Sr ²⁺	NO ₃ ⁻	0.13463	1.38000	0	-0.01992	Pitzer, 1991
Ba ²⁺	Cl ⁻	0.26280	1.49625	0	-0.01938	Pitzer, 1991
Ba ²⁺	Br ⁻	0.31455	1.56975	0	-0.01596	Pitzer, 1991
Ba ²⁺	I ⁻	0.42188	1.68675	0	-0.01743	Pitzer, 1991
Ba ²⁺	ClO ₄ ⁻	0.36143	1.57575	0	-0.03126	Pitzer, 1991
Mn ²⁺	Cl ⁻	0.33218	1.51425	0	-0.02269	Pitzer, 1991
Fe ²⁺	Cl ⁻	0.33593	1.53225	0	-0.00861	Pitzer, 1991
Co ²⁺	Cl ⁻	0.36428	1.47525	0	-0.01522	Pitzer, 1991
Co ²⁺	Br ⁻	0.42698	1.65975	0	-0.00067	Pitzer, 1991
Co ²⁺	I ⁻	0.52125	1.67250	0	-0.00467	Pitzer, 1991
Co ²⁺	NO ₃ ⁻	0.31193	1.69050	0	-0.00762	Pitzer, 1991
Ni ²⁺	Cl ⁻	0.34988	1.53000	0	-0.00471	Pitzer, 1991
Cu ²⁺	Cl ⁻	0.29663	1.39125	0	-0.03602	Pitzer, 1991
Cu ²⁺	NO ₃ ⁻	0.31680	1.43025	0	-0.02193	Pitzer, 1991
Zn ²⁺	Cl ⁻	0.22823	1.73100	0	-0.06550	Pitzer, 1991
Zn ²⁺	Br ⁻	0.46598	1.63425	0	-0.10792	Pitzer, 1991
Zn ²⁺	I ⁻	0.48210	1.94550	0	-0.01427	Pitzer, 1991

Zn ²⁺	ClO ₄ ⁻	0.50603	1.79700	0	0.01132	Pitzer, 1991
Zn ²⁺	NO ₃ ⁻	0.34808	1.69125	0	-0.01567	Pitzer, 1991
Cd ²⁺	NO ₃ ⁻	0.28650	1.66800	0	-0.02565	Pitzer, 1991
Pb ²⁺	ClO ₄ ⁻	0.33323	1.72200	0	-0.00884	Pitzer, 1991
Pb ²⁺	NO ₃ ⁻	-0.03615	0.28500	0	0.00533	Pitzer, 1991
UO ₂ ²⁺	Cl ⁻	0.42735	1.64400	0	-0.03686	Pitzer, 1991
UO ₂ ²⁺	ClO ₄ ⁻	0.61133	2.14425	0	0.02169	Pitzer, 1991
UO ₂ ²⁺	NO ₃ ⁻	0.46073	1.61325	0	-0.03154	Pitzer, 1991
Li ⁺	SO ₄ ²⁻	0.13628	1.27050	0	-0.00399	Pitzer, 1991
Na ⁺	SO ₄ ²⁻	0.01958	1.11300	0	0.00497	Pitzer, 1991
Na ⁺	S ₂ O ₃ ²⁻	0.06615	1.27575	0	0.00374	Pitzer, 1991
Na ⁺	CrO ₄ ²⁻	0.09375	1.36950	0	-0.00216	Pitzer, 1991
Na ⁺	CO ₃ ²⁻	0.03623	1.50975	0	0.00520	Pitzer, 1991
Na ⁺	HPO ₄ ²⁻	-0.05828	1.46550	0	0.02938	Pitzer, 1991
Na ⁺	B ₄ O ₅ (OH) ₄ ²⁻	-0.11000	-0.40000	0	0	Felmy, Weare, 1986
K ⁺	CrO ₄ ²⁻	0.07583	1.23900	0	-0.00078	Pitzer, 1991
K ⁺	CO ₃ ²⁻	0.12878	1.43325	0	0.00050	Pitzer, 1991
K ⁺	HPO ₄ ²⁻	0.02475	1.27425	0	0.01639	Pitzer, 1991
K ⁺	SO ₄ ²⁻	0.04995	0.77930	0	0	Harvie, Moller, 1984
K ⁺	B ₄ O ₅ (OH) ₄ ²⁻	-0.02200	0	0	0	Felmy, Weare, 1986
Rb ⁺	SO ₄ ²⁻	0.05790	1.11075	0	-0.00010	Pitzer, 1991
Cs ⁺	SO ₄ ²⁻	0.08880	1.11075	0	-0.00600	Pitzer, 1991
NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	0.04088	0.65850	0	-0.00116	Pitzer, 1991
Na ⁺	Th(SO ₄) ₃ ²⁻	0.12000	0	0	0	Felmy, Rai, 1992
Li ⁺	Th(SO ₄) ₃ ²⁻	0.52	0	0	0	Felmy, Rai, 1992
NH ₄ ⁺	Th(SO ₄) ₃ ²⁻	0.26	0	0	0	Felmy, Rai, 1992
K ⁺	Th(SO ₄) ₃ ²⁻	0.09000	0	0	0	Felmy, Rai, 1992
H ⁺	Th(SO ₄) ₃ ²⁻	0.84000	0	0	0	Felmy, Rai, 1992
H ⁺	SO ₄ ²⁻	0.02980	0	0	0.04380	Harvie, Moller, 1984
NH ₄ ⁺	ThF ₆ ²⁻	-1.3	0	0	0	Rai, et al., 1993
USO ₄ ²⁺	Cl ⁻	1.64	0	0	-0.2635	Rai, et al., 1999
USO ₄ ²⁺	ClO ₄ ⁻	1.735	0	0	-0.2635	Rai, et al., 1999
PuSO ₄ ²⁺	Cl ⁻	1.64	0	0	-0.2635	Rai, et al., 1999
PuSO ₄ ²⁺	ClO ₄ ⁻	1.735	0	0	-0.2635	Rai, et al., 1999
NpSO ₄ ²⁺	Cl ⁻	1.64	0	0	-0.2635	Xia, et al., 1999
NpSO ₄ ²⁺	ClO ₄ ⁻	1.735	0	0	-0.2635	Xia, et al., 1999
CmOH ²⁺	Cl ⁻	-0.6	3.0	0	0.2	Fanghanel, et al., 1994

表 3-3. 3-1 タイプ錯体間の Pitzer パラメータ ($\beta_1=2.0$)

陽イオン	陰イオン	(0)	(1)	(2)	C	Reference
Al ³⁺	Cl ⁻	0.69933	5.84467	0	0.00273	Pitzer, 1991
Sc ³⁺	Cl ⁻	0.70000	5.31867	0	-0.03233	Pitzer, 1991
Y ³⁺	Cl ⁻	0.62600	5.60000	0	-0.01540	Pitzer, 1991
La ³⁺	Cl ⁻	0.58867	5.60000	0	-0.02348	Pitzer, 1991
Ce ³⁺	Cl ⁻	0.60467	5.60000	0	-0.02848	Pitzer, 1991
Pr ³⁺	Cl ⁻	0.58867	5.60000	0	-0.02078	Pitzer, 1991
Nd ³⁺	Cl ⁻	0.58533	5.60000	0	-0.01886	Pitzer, 1991
Sm ³⁺	Cl ⁻	0.60000	5.60000	0	-0.02040	Pitzer, 1991
Eu ³⁺	Cl ⁻	0.60733	5.60000	0	-0.02078	Pitzer, 1991
Gd ³⁺	Cl ⁻	0.60867	5.60000	0	-0.01886	Pitzer, 1991
Tb ³⁺	Cl ⁻	0.61467	5.60000	0	-0.01771	Pitzer, 1991
Dy ³⁺	Cl ⁻	0.61933	5.60000	0	-0.01732	Pitzer, 1991
Ho ³⁺	Cl ⁻	0.62467	5.60000	0	-0.01732	Pitzer, 1991
Er ³⁺	Cl ⁻	0.61867	5.60000	0	-0.01463	Pitzer, 1991
Tm ³⁺	Cl ⁻	0.61733	5.60000	0	-0.01386	Pitzer, 1991
Yb ³⁺	Cl ⁻	0.61533	5.60000	0	-0.01270	Pitzer, 1991
Lu ³⁺	Cl ⁻	0.61467	5.60000	0	-0.01270	Pitzer, 1991
Cr ³⁺	Cl ⁻	0.73640	5.25533	0	-0.04511	Pitzer, 1991
Cr ³⁺	NO ₃ ⁻	0.70400	5.18467	0	-0.05901	Pitzer, 1991
Ga ³⁺	ClO ₄ ⁻	0.82540	6.52933	0	0.03479	Pitzer, 1991

Y ³⁺	NO ₃ ⁻	0.61000	5.13333	0	-0.07275	Pitzer 1991
La ³⁺	NO ₃ ⁻	0.49133	5.13333	0	-0.07621	Pitzer, 1991
Pr ³⁺	NO ₃ ⁻	0.48267	5.13333	0	-0.06659	Pitzer, 1991
Nd ³⁺	NO ₃ ⁻	0.46800	5.13333	0	-0.05466	Pitzer, 1991
Sm ³⁺	NO ₃ ⁻	0.46733	5.13333	0	-0.05042	Pitzer, 1991
Eu ³⁺	NO ₃ ⁻	0.47533	5.13333	0	-0.04811	Pitzer, 1991
Gd ³⁺	NO ₃ ⁻	0.51733	5.13333	0	-0.06543	Pitzer, 1991
Tb ³⁺	NO ₃ ⁻	0.55867	5.13333	0	-0.07775	Pitzer, 1991
Dy ³⁺	NO ₃ ⁻	0.56533	5.13333	0	-0.06963	Pitzer, 1991
Ho ³⁺	NO ₃ ⁻	0.58400	5.13333	0	-0.07128	Pitzer, 1991
Er ³⁺	NO ₃ ⁻	0.62533	5.13333	0	-0.08699	Pitzer, 1991
Tm ³⁺	NO ₃ ⁻	0.63467	5.13333	0	-0.08545	Pitzer, 1991
Yb ³⁺	NO ₃ ⁻	0.63200	5.13333	0	-0.08006	Pitzer, 1991
Lu ³⁺	NO ₃ ⁻	0.61733	5.13333	0	-0.06697	Pitzer, 1991
La ³⁺	ClO ₄ ⁻	0.76667	6.53333	0	0.00038	Pitzer, 1991
Pr ³⁺	ClO ₄ ⁻	0.75333	6.53333	0	0.00616	Pitzer, 1991
Nd ³⁺	ClO ₄ ⁻	0.75333	6.53333	0	0.00731	Pitzer, 1991
Sm ³⁺	ClO ₄ ⁻	0.76000	6.53333	0	0.00539	Pitzer, 1991
Gd ³⁺	ClO ₄ ⁻	0.78000	6.53333	0	0.00539	Pitzer, 1991
Tb ³⁺	ClO ₄ ⁻	0.79333	6.53333	0	0.00462	Pitzer, 1991
Dy ³⁺	ClO ₄ ⁻	0.80000	6.53333	0	0.00539	Pitzer, 1991
Ho ³⁺	ClO ₄ ⁻	0.79333	6.53333	0	0.00500	Pitzer, 1991
Er ³⁺	ClO ₄ ⁻	0.80000	6.53333	0	0.00539	Pitzer, 1991
Tm ³⁺	ClO ₄ ⁻	0.79333	6.53333	0	0.00924	Pitzer, 1991
Yb ³⁺	ClO ₄ ⁻	0.80000	6.53333	0	0.00500	Pitzer, 1991
Lu ³⁺	ClO ₄ ⁻	0.78667	6.53333	0	0.01116	Pitzer, 1991
Na ⁺	PO ₄ ³⁻	0.17813	3.85133	0	-0.05154	Pitzer, 1991
Na ⁺	AsO ₄ ³⁻	0.23880	3.93000	0	-0.04773	Pitzer, 1991
K ⁺	PO ₄ ³⁻	0.37293	3.97200	0	-0.08679	Pitzer, 1991
K ⁺	P ₃ O ₉ ³⁻	0.32447	5.56600	0	-0.03410	Pitzer, 1991
K ⁺	AsO ₄ ³⁻	0.49940	4.34067	0	-0.12994	Pitzer, 1991
Am ³⁺	Cl ⁻	0.61170	5.40300	0	-0.02850	Rai, et al., 1995
Am ³⁺	ClO ₄ ⁻	0.754	6.53	0	0.0075	Rai, et al., 1995
Am ³⁺	NO ₃ ⁻	0.46800	5.13000	0	-0.05487	Rai, et al., 1995
Am ³⁺	H ₂ PO ₄ ⁻	0	0	-92.9	0	Rai, et al., 1995
Na ⁺	Am(CO ₃) ₃ ³⁻	-0.25600	5.00000	0	0.04430	Felmy, Rai, 1999
Cm ³⁺	Cl ⁻	0.5856	5.6	0	-0.019	Fanghanel, et al., 1994
UOH ³⁺	Cl ⁻	1.0	7.856	0	0	Rai, et al., 1997
UOH ³⁺	Cl ⁻	1.0	7.856	0	0	Rai, et al., 1997
PuOH ³⁺	Cl ⁻	0	7.856	0	0	Rai, et al., 1999
PuOH ³⁺	ClO ₄ ⁻	0	7.856	0	0	Rai, et al., 1999
NpOH ³⁺	Cl ⁻	1.0	7.856	0	0	Xia, et al., 1999
NpOH ³⁺	ClO ₄ ⁻	1.0	7.856	0	0	Xia, et al., 1999

表 3-4. 4-1, 5-1, 6-1 タイプ錯体間の Pitzer パラメータ ($\beta_1=2.0$)

陽イオン	陰イオン	(0)	(1)	(2)	C	Reference
K ⁺	P ₂ O ₇ ⁴⁻	0.61063	11.17500	0	-0.07556	Pitzer, 1991
Na ⁺	P ₃ O ₁₀ ⁵⁻	1.12140	21.66000	0	0.50151	Pitzer, 1991
K ⁺	P ₃ O ₁₀ ⁵⁻	1.16340	23.78400	0	0.52029	Pitzer, 1991
Na ⁺	Th(CO ₃) ₅ ⁶⁻	1.31000	30.00000	0	0	Felmy, et al., 1997
Th ⁴⁺	Cl ⁻	1.09200	13.70000	-160.000	-0.11200	Felmy, Rai, 1999
Th ⁴⁺	HSO ₄ ⁻	1.44000	0	0	0	Felmy, Rai, 1992
U ⁴⁺	Cl ⁻	1.644	15.5	0	0.0995	Rai, et al., 1997
U ⁴⁺	ClO ₄ ⁻	1.644	15.5	0	0.0995	Rai, et al., 1997
Na ⁺	U(CO ₃) ₅ ⁶⁻	1.5	31.3	0	0	Rai, et al., 1998
K ⁺	U(CO ₃) ₅ ⁶⁻	1.5	31.3	0	0	Rai, et al., 1998
Pu ⁴⁺	Cl ⁻	1.644	15.5	0	-0.0995	Rai, et al., 1999
Pu ⁴⁺	ClO ₄ ⁻	1.644	15.5	0	-0.0995	Rai, et al., 1999
Na ⁺	Pu(CO ₃) ₅ ⁶⁻	1.5	31.3	0	0	Rai, et al., 1999
K ⁺	Pu(CO ₃) ₅ ⁶⁻	1.5	31.3	0	0	Rai, et al., 1998

Np ⁴⁺	Cl ⁻	1.644	15.5	0	0.0995	Xia, et al., 1999
Np ⁴⁺	ClO ₄ ⁻	1.644	15.5	0	0.0995	Xia, et al., 1999
Na ⁺	Np(CO ₃) ₃ ⁶⁻	1.5	31.3	0	0	Rai, et al., 1999
K ⁺	Np(CO ₃) ₃ ⁶⁻	1.5	31.3	0	0	Rai, et al., 1998

表 3-5. 2-2 タイプ錯体間の Pitzer パラメータ ($\beta_1=1.4$, $\beta_2=12.0$)

陽イオン	陰イオン	(0)	(1)	(2)	C	Reference
Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	0.2210	3.343	-37.23	0.0250	Pitzer, 1991
Ni ²⁺	SO ₄ ²⁻	0.1702	2.907	-40.06	0.0366	Pitzer, 1991
Mn ²⁺	SO ₄ ²⁻	0.213	2.938	-41.91	0.0155	Pitzer, 1991
Fe ²⁺	SO ₄ ²⁻	0.2568	3.063	-42	0.0209	Pitzer, 1991
Co ²⁺	SO ₄ ²⁻	0.1631	3.346	-30.7	0.03704	Pitzer, 1991
Cu ²⁺	SO ₄ ²⁻	0.2340	2.527	-48.33	0.0044	Pitzer, 1991
Zn ²⁺	SO ₄ ²⁻	0.1949	2.883	-32.81	0.0290	Pitzer, 1991
Cd ²⁺	SO ₄ ²⁻	0.2053	2.617	-48.07	0.0114	Pitzer, 1991
Sr ²⁺	SO ₄ ²⁻	0.220	2.88	-41.8	0.019	Pitzer, 1991
Be ²⁺	SO ₄ ²⁻	0.317	2.914	-40.0	0.0062	Pitzer, 1991
UO ₂ ²⁺	SO ₄ ²⁻	0.322	1.827	-40.0	-0.0176	Pitzer, 1991
Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	0.20000	3.19730	-54.24000	0	Harvie, Moller, 1984

表 3-6. その他のタイプの錯体間の Pitzer パラメータ ($\beta_1=2.0$)

イオン 1	イオン 2	(0)	(1)	(2)	C	Reference
B(OH) ₃ (aq)	Na ⁺	-0.09700	0	0	0	Felmy, Weare, 1986
B(OH) ₃ (aq)	H ⁺	0	0	0	0	Felmy, Weare, 1986
B(OH) ₃ (aq)	K ⁺	-0.14000	0	0	0	Felmy, Weare, 1986
B(OH) ₃ (aq)	Cl ⁻	0.09100	0	0	0	Felmy, Weare, 1986
B(OH) ₃ (aq)	SO ₄ ²⁻	0.01800	0	0	0	Felmy, Weare, 1986
B(OH) ₃ (aq)	B ₃ O ₃ (OH) ₄ ⁻	-0.20000	0	0	0	Felmy, Weare, 1986
CO ₂ (aq)	Na ⁺	0.10000	0	0	0	Harvie, et al., 1984
CO ₂ (aq)	K ⁺	0.05100	0	0	0	Harvie, et al., 1984
CO ₂ (aq)	Ca ²⁺	0.18300	0	0	0	Harvie, et al., 1984
CO ₂ (aq)	Mg ²⁺	0.18300	0	0	0	Harvie, et al., 1984
CO ₂ (aq)	Cl ⁻	-0.00500	0	0	0	Harvie, et al., 1984
CO ₂ (aq)	SO ₄ ²⁻	0.09700	0	0	0	Harvie, et al., 1984
H ₃ PO ₄ (aq)	H ₃ PO ₄ (aq)	0.05030	0	0	0.01090	Pitzer, Silvester, 1976
H ₃ PO ₄ (aq)	H ₂ PO ₄ ⁻	-0.40000	0	0	0	Pitzer, Silvester, 1976
H ₃ PO ₄ (aq)	H ⁺	0.29000	0	0	0	Pitzer, Silvester, 1976
Th(SO ₄) ₂ (aq)	Cl ⁻	0.29000	0	0	0	Felmy, Rai, 1992
Th(SO ₄) ₂ (aq)	HSO ₄ ⁻	0.68000	0	0	0	Felmy, Rai, 1992
Am ³⁺	SO ₄ ²⁻	3.03980	0	-2500	0	Rai, et al., 1995
Th ⁴⁺	SO ₄ ²⁻	1.56000	0	0	0	Felmy, Rai, 1992

表 3-7. 3 イオン間の Pitzer パラメータ

イオン 1	イオン 2	イオン 3			Reference
H ⁺	Li ⁺	Cl ⁻	0.01500	0	Pitzer, 1991
H ⁺	Li ⁺	Br ⁻	0.01500	0	Pitzer, 1991
H ⁺	Li ⁺	ClO ₄ ⁻	0.01500	-0.00100	Pitzer, 1991
H ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	0.03600	-0.00400	Pitzer, 1991
H ⁺	Na ⁺	Br ⁻	0.03600	-0.01200	Pitzer, 1991
H ⁺	Na ⁺	ClO ₄ ⁻	0.03600	-0.01600	Pitzer, 1991
H ⁺	K ⁺	Cl ⁻	0.00500	-0.00700	Pitzer, 1991
H ⁺	K ⁺	Br ⁻	0.00500	-0.02100	Pitzer, 1991
H ⁺	Cs ⁺	Cl ⁻	-0.04400	-0.01900	Pitzer, 1991
H ⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	-0.01900	0	Pitzer, 1991
H ⁺	NH ₄ ⁺	Br ⁻	-0.01900	0	Pitzer, 1991
H ⁺	Pr ₄ N ⁺	Br ⁻	-0.1700	-0.15000	Pitzer, 1991
Li ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	0.01200	-0.00300	Pitzer, 1991
Li ⁺	Na ⁺	NO ₃ ⁻	0.01200	-0.00700	Pitzer, 1991

Li ⁺	Na ⁺	ClO ₄ ⁻	0.01200	-0.00800	Pitzer, 1991
Li ⁺	K ⁺	Cl ⁻	-0.02200	-0.01000	Pitzer, 1991
Li ⁺	Cs ⁺	Cl ⁻	-0.09500	0.00900	Pitzer, 1991
Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	-0.01200	-0.00100	Pitzer, 1991
Na ⁺	K ⁺	Br ⁻	-0.01200	-0.00200	Pitzer, 1991
Na ⁺	K ⁺	NO ₃ ⁻	-0.01200	-0.00100	Pitzer, 1991
Na ⁺	K ⁺	SO ₄ ²⁻	-0.01200	-0.01000	Pitzer, 1991
Na ⁺	Cs ⁺	Cl ⁻	-0.03880	-0.00130	Pitzer, 1991
K ⁺	Cs ⁺	Cl ⁻	0	-0.00100	Pitzer, 1991
Cl ⁻	Br ⁻	Na ⁺	0	0	Pitzer, 1991
Cl ⁻	Br ⁻	K ⁺	0	0	Pitzer, 1991
Cl ⁻	OH ⁻	Na ⁺	-0.05000	-0.00600	Pitzer, 1991
Cl ⁻	OH ⁻	K ⁺	-0.05000	-0.00800	Pitzer, 1991
Br ⁻	OH ⁻	Na ⁺	-0.06500	-0.01800	Pitzer, 1991
Br ⁻	OH ⁻	K ⁺	-0.06500	-0.01400	Pitzer, 1991
Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Li ⁺	0.01600	-0.00300	Pitzer, 1991
Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	0.01600	-0.00600	Pitzer, 1991
Cl ⁻	NO ₃ ⁻	K ⁺	0.01600	-0.00600	Pitzer, 1991
Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Mg ²⁺	0.01600	0	Pitzer, 1991
Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Ca ²⁺	0.01600	-0.01700	Pitzer, 1991
Cl ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	Na ⁺	0.10000	0	Pitzer, 1991
Cl ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	K ⁺	0.10000	-0.10000	Pitzer, 1991
Li ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	0.00290	-0.00390	Pitzer, 1991
Li ⁺	K ⁺	SO ₄ ²⁻	-0.05630	-0.00860	Pitzer, 1991
Li ⁺	Rb ⁺	SO ₄ ²⁻	-0.09080	0.00240	Pitzer, 1991
Li ⁺	Cs ⁺	SO ₄ ²⁻	-0.12420	0.00880	Pitzer, 1991
Na ⁺	K ⁺	SO ₄ ²⁻	-0.01200	-0.01000	Pitzer, 1991
Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	-0.01200	-0.00300	Pitzer, 1991
Na ⁺	K ⁺	CO ₃ ²⁻	-0.01200	0.00300	Pitzer, 1991
Na ⁺	Rb ⁺	SO ₄ ²⁻	-0.03190	0.00480	Pitzer, 1991
Na ⁺	Cs ⁺	SO ₄ ²⁻	-0.01530	-0.00350	Pitzer, 1991
Na ⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	0	-0.00030	Pitzer, 1991
Na ⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	0	-0.00130	Pitzer, 1991
Na ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	0.07000	-0.00700	Pitzer, 1991
Na ⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	0.07000	-0.05500	Pitzer, 1991
Na ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	0.07000	-0.01200	Pitzer, 1991
Na ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	0.07000	-0.01500	Pitzer, 1991
Na ⁺	H ⁺	HSO ₄ ⁻	0.03600	-0.01290	Pitzer, 1991
K ⁺	Cs ⁺	SO ₄ ²⁻	-0.00490	-0.00160	Pitzer, 1991
K ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	0.03200	-0.02500	Pitzer, 1991
K ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	0	-0.02200	Pitzer, 1991
K ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	0	-0.04800	Pitzer, 1991
K ⁺	H ⁺	HSO ₄ ⁻	0.00500	-0.02650	Pitzer, 1991
Mg ²⁺	MgOH ⁺	Cl ⁻	0	0.02800	Pitzer, 1991
Mg ²⁺	Cu ²⁺	NO ₃ ⁻	0.00850	-0.00310	Pitzer, 1991
Mg ²⁺	H ⁺	Cl ⁻	0.10000	-0.01100	Pitzer, 1991
Mg ²⁺	H ⁺	HSO ₄ ⁻	0.10000	-0.01780	Pitzer, 1991
Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	0.00700	-0.01200	Pitzer, 1991
Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	0.00700	0.02400	Pitzer, 1991
Ca ²⁺	Cu ²⁺	NO ₃ ⁻	-0.05580	0.00260	Pitzer, 1991
Ca ²⁺	H ⁺	Cl ⁻	0.09200	-0.01500	Pitzer, 1991
Sr ²⁺	H ⁺	Cl ⁻	0.06420	0.00330	Pitzer, 1991
Ba ²⁺	H ⁺	Cl ⁻	0.07080	0.00180	Pitzer, 1991
Ni ²⁺	Cu ²⁺	NO ₃ ⁻	0.01310	-0.00310	Pitzer, 1991
Ni ²⁺	H ⁺	Cl ⁻	0.06900	0.00560	Pitzer, 1991
Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	0.03000	0	Pitzer, 1991
Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	K ⁺	0.03000	-0.00500	Pitzer, 1991
Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	0.03000	-0.00200	Pitzer, 1991
Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	0.03000	-0.00800	Pitzer, 1991
Cl ⁻	HSO ₄ ⁻	Na ⁺	-0.00600	-0.00600	Pitzer, 1991
Cl ⁻	HSO ₄ ⁻	H ⁺	-0.00600	0.01300	Pitzer, 1991
Cl ⁻	OH ⁻	Ca ²⁺	-0.05000	-0.02500	Pitzer, 1991

Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	0.03000	-0.01500	Pitzer, 1991
Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	Mg ²⁺	0.03000	-0.09600	Pitzer, 1991
Cl ⁻	CO ₃ ²⁻	Na ⁺	-0.02000	0.00850	Pitzer, 1991
Cl ⁻	CO ₃ ²⁻	K ⁺	-0.02000	0.00400	Pitzer, 1991
SO ₄ ²⁻	OH ⁻	Na ⁺	-0.01300	-0.00900	Pitzer, 1991
SO ₄ ²⁻	OH ⁻	K ⁺	-0.01300	-0.05000	Pitzer, 1991
SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	0.01000	-0.00500	Pitzer, 1991
SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Mg ²⁺	0.01000	-0.16100	Pitzer, 1991
SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	Na ⁺	0.02000	-0.00500	Pitzer, 1991
SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	K ⁺	0.02000	-0.00900	Pitzer, 1991
OH ⁻	CO ₃ ²⁻	Na ⁺	0.10000	-0.01700	Pitzer, 1991
OH ⁻	CO ₃ ²⁻	K ⁺	0.10000	-0.01000	Pitzer, 1991
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Na ⁺	-0.04000	0.00200	Pitzer, 1991
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	K ⁺	-0.04000	0.01200	Pitzer, 1991
H ⁺	Sr ²⁺	Cl ⁻	-0.03700	0.02000	Pitzer, 1991
H ⁺	Ba ²⁺	Cl ⁻	-0.03600	0.02400	Pitzer, 1991
H ⁺	Mn ²⁺	Cl ⁻	0	0	Pitzer, 1991
Li ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	0	0	Pitzer, 1991
Li ⁺	Mn ²⁺	SO ₄ ²⁻	0	0	Pitzer, 1991
Li ⁺	Co ²⁺	SO ₄ ²⁻	0	0	Pitzer, 1991
Li ⁺	Ni ²⁺	SO ₄ ²⁻	0	0	Pitzer, 1991
Li ⁺	Cu ²⁺	SO ₄ ²⁻	0	0	Pitzer, 1991
Li ⁺	Zn ²⁺	SO ₄ ²⁻	0	0	Pitzer, 1991
Li ⁺	Ba ²⁺	Cl ⁻	-0.07000	0.01900	Pitzer, 1991
Na ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	0	0	Pitzer, 1991
Na ⁺	Ba ²⁺	Cl ⁻	-0.00300	0	Pitzer, 1991
Na ⁺	Mn ²⁺	Cl ⁻	0.04320	-0.01360	Pitzer, 1991
Na ⁺	Mn ²⁺	SO ₄ ²⁻	0.04320	-0.02160	Pitzer, 1991
Na ⁺	Co ²⁺	Cl ⁻	-0.01940	-0.00850	Pitzer, 1991
Na ⁺	Co ²⁺	SO ₄ ²⁻	-0.01940	-0.01740	Pitzer, 1991
Na ⁺	Ni ²⁺	Cl ⁻	0.05910	0.01150	Pitzer, 1991
Na ⁺	Cu ²⁺	Cl ⁻	0	-0.01400	Pitzer, 1991
Na ⁺	Cu ²⁺	SO ₄ ²⁻	0	-0.01100	Pitzer, 1991
Na ⁺	Zn ²⁺	SO ₄ ²⁻	0.05070	-0.03890	Pitzer, 1991
Na ⁺	Cd ²⁺	SO ₄ ²⁻	-0.00030	-0.01520	Pitzer, 1991
K ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	-0.08280	-0.02350	Pitzer, 1991
K ⁺	Ba ²⁺	Cl ⁻	-0.07200	0	Pitzer, 1991
Cs ⁺	Ba ²⁺	Cl ⁻	-0.15000	0	Pitzer, 1991
NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	-0.02750	0.03340	Pitzer, 1991
B(OH) ₃ (aq)	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	0	0.04600	Felmy, Weare, 1986
B(OH) ₃ (aq)	H ⁺	Cl ⁻	0	-0.01020	Felmy, Weare, 1986
K ⁺	H ⁺	SO ₄ ²⁻	0.00500	0.19700	Harvie, et al., 1984
SO ₄ ²⁻	HSO ₄ ⁻	Na ⁺	0	-0.00940	Harvie, et al., 1984
SO ₄ ²⁻	HSO ₄ ⁻	K ⁺	0	-0.06770	Harvie, et al., 1984
SO ₄ ²⁻	HSO ₄ ⁻	Mg ²⁺	0	-0.04250	Harvie, et al., 1984
SO ₄ ²⁻	ClO ₄ ⁻	Na ⁺	0.02000	0.00140	Rai, et al., 1995
B(OH) ₄ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	-0.06500	-0.00730	Felmy, Weare, 1986
B ₃ O ₃ (OH) ₄ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	0.12000	-0.02400	Felmy, Weare, 1986
B ₄ O ₅ (OH) ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺	0.07400	0.02600	Felmy, Weare, 1986
H ⁺	Th ⁴⁺	Cl ⁻	0.60000	0.08000	Felmy, Rai, 1992
Na ⁺	Th ⁴⁺	Cl ⁻	0.42000	0.21000	Felmy, Rai, 1999
Mg ²⁺	Th ⁴⁺	Cl ⁻	0.60000	0.21000	Felmy, Rai, 1999
NH ₄ ⁺	Th ⁴⁺	SO ₄ ²⁻	-0.44	0.06	Felmy, Rai, 1992
Am(CO ₃) ₃ ³⁻	Cl ⁻	Na ⁺	0.16800	0.02730	Rai, et al, 1997

3.2 データベースのフォーマットについて

表 3-1 から表 3-7 までのデータは EQ3/6 ver. 7.2c (Wolery, 1992) フォーマットの Pitzer データベースとして整備を行った。整備を行った電子データのファイル名を 040211e0.tdb とし、” 7.Pitzer パラメータデータベースファイル “ の添付 CD に格納する。EQ3/6 ver.7.2c における Pitzer モデル計算実行時には、データベースの化学種に対して、あらかじめ 3 イオン間パラメータの記憶領域を確保する操作が行われる。この過程において、プログラムにより自動的に化学種データの記憶容量の上限が設定される。今回整備を行ったデータベースにはこの上限を超えるデータが格納されており、そのため、EQ3/6 実行時に全データの読み込みができず、EQ3/6 のエラー処理となり実行が中断されてしまう。したがって、整備を行ったデータベースにおいては、主要な化学種以外はコメントアウトの処理によりコード実行時に読み込み容量を制限する処置を行っている。コメントアウトされたデータを計算に用いるには、コメントアウトを示すデータベース各行の文頭にある `*` を削除する必要がある。

4. Pitzer データベースを用いた解析

表 3-1 から表 3-7 に示す Pitzer パラメータデータを用いた活量係数のイオン強度依存性を求める計算を行った。結果を以下に示す。

4.1 地球化学元素を含む化学種に対する活量係数のイオン強度依存性について

活量係数は陽イオンと陰イオンでは異なる値となり、また、イオンの電荷にも影響を受けると考えられる。そのため、主要な地球化学元素を含む化学種のデータを用い、各電荷のイオンに対して活量係数を計算し、その傾向性を確認した。

(1) イオン強度に対する 1 価のイオンの活量係数

Davis モデルと Pitzer モデルにより求めた活量係数を図 4-1 に示す。図 4-1 より、イオン強度が 0.3 程度までは活量係数は減少する傾向が見られるが、さらにイオン強度が上昇すると、1 価の陽イオンは活量係数が増加し、1 価の陰イオンは減少する傾向が見られる。このことより、電荷が同じでもイオンの電荷の正負により活量係数変化の傾向性が異なることが確認される。また、1 価のイオンに対する Davis モデルの活量係数補正は、Pitzer モデルの 1 価の陽イオンに近い傾向を示すが、Pitzer モデルで示される 1 価陽イオンにも活量係数増加の傾きにバラつきがみられ、Davis モデルではイオン強度の高い領域において正確に活量係数の補正ができないことが示される。

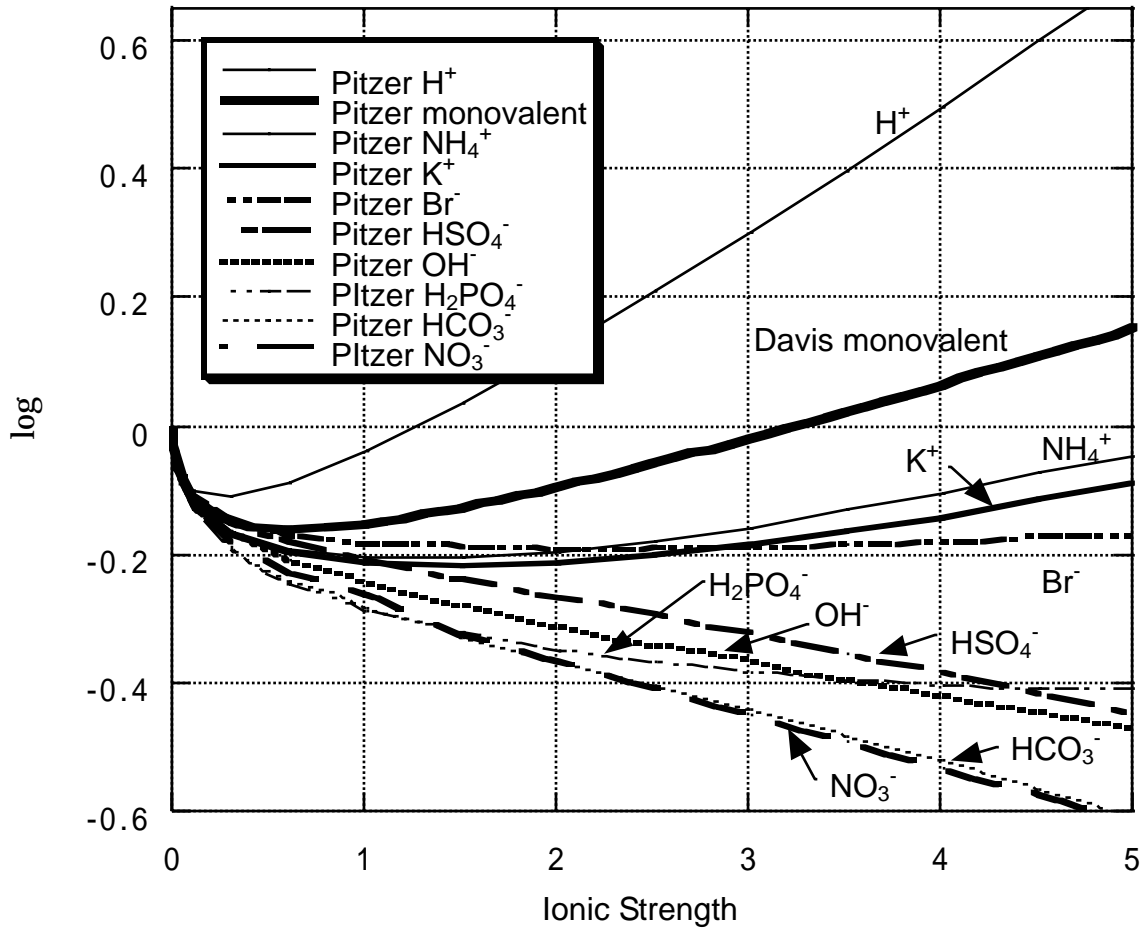


図 4-1. イオン強度に対する 1 価のイオンの $\log \gamma$,
イオン強度は Na および Cl により調整

(2) イオン強度に対する 2 価のイオンの活量係数

計算結果を図 4-2 に示す。図 4-2 より、イオン強度が 0.5 程度までは、活量係数は減少する傾向が見られ、より高いイオン強度においては 2 価の陽イオンは活量係数が増加し、2 価の陰イオンは減少する傾向が見られる。図 4-1 の 1 価のイオンに比べて、2 価のイオンは活量係数が急激に変化する傾向が見られる。Davis モデルを用いた 2 価のイオンの活量係数は、Pitzer モデルによる計算結果と良い一致を示す。

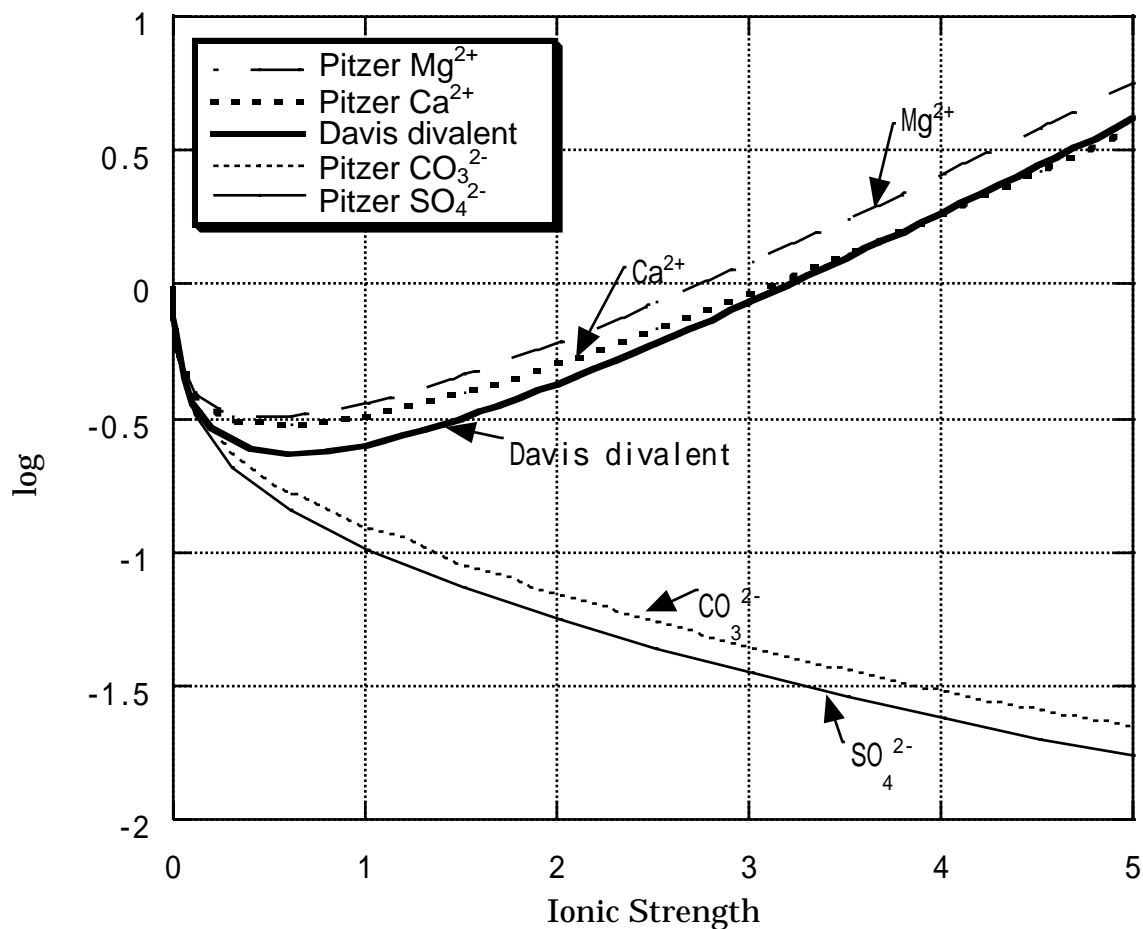


図 4-2. イオン強度に対する 2 価のイオンの $\log \gamma$,
イオン強度は Na と Cl により調整

(3) イオン強度に対する中性化学種の活量係数

図 4-3 に計算結果を示す．図 4-3 より $B(OH)_3(aq)$ の活量係数はイオン強度が上昇しても 0 に近い値を示す．このことより，高イオン強度下においても，イオン間相互作用は，電荷を持たない化学種の活量係数に大きな影響を与えない可能性が示される．しかし，計算が $B(OH)_3(aq)$ に対してのみ行われており，より多くの種類の化学種に対しても確認が必要である．Davis による活量補正では電荷が 0 であればイオン強度に関係なく常に $\log \gamma$ が 0 となる．

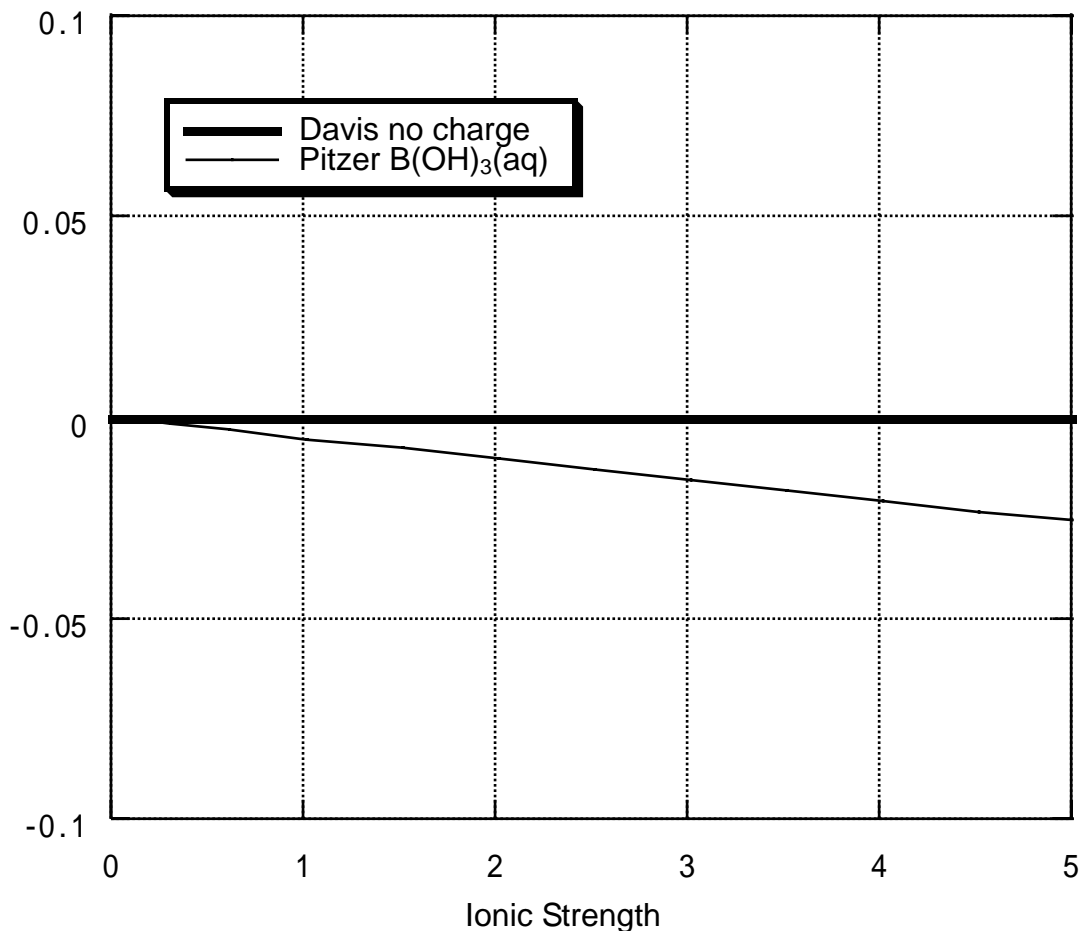


図4-3. イオン強度に対する0価のイオンのlog γ ,
イオン強度はNaとClにより調整

(4) 地球化学元素を含む化学種を用いたイオン強度に対する活量計算についてのまとめ

Pitzer モデルによる活量係数補正法を用いた計算の結果、陽イオンと陰イオンでイオン強度に対する傾向性が異なることが示された。また、その変化量は電荷の絶対値が大きいほど大きくなる傾向が見られた。中性化学種に対しては、イオン強度が高くなっても、log γ は0に近い値を示し、イオン強度依存性が顕著ではないことが示された。

Davis モデルの活量係数補正では、Pitzer モデルで導出した2価の陽イオンに対して良い一致を示している。一方、Pitzer モデルの1価および2価の陰イオンに対してはDavis モデルの活量係数補正で求めた値とは逆に減少傾向を示す。中性化学種に対してはDavis モデルにおいてlog $\gamma = 0$ となりPitzer モデルの値と大きく外れることはない。

以上の結果より、今後のPitzer パラメータ整備においては、データが不十分な化学種のうち、より電荷が大きくかつ陰イオンの化学種については、Davis モデルによる活量係数補正では、イオン強度上昇に伴う誤差が大きくなると考えられ、このような化学種に対するPitzer パラメータを重点的に収集する必要があると考えられる。

4.2 ランタニドおよびアクチニド化学種に対する活量係数のイオン強度依存性について

U(IV), Np(IV), Pu(IV), Am(III)および Th(IV)に対して Pitzer パラメータの整備を行った。これらの元素のうち、2 イオン間および 3 イオン間パラメータにおいて、より網羅的にデータが整備されている Am(III)および Th(IV)に対して、活量係数のイオン強度依存性を計算により求めた。以下にイオン強度に対する活量係数の計算結果を示す。

(1) Am(III)に対する活量係数のイオン強度依存性について

Am(III)については Am^{3+} ($\text{Am}^{3+}\text{-Cl}^-$, $\text{Am}^{3+}\text{-ClO}_4^-$, $\text{Am}^{3+}\text{-NO}_3^-$, $\text{Am}^{3+}\text{-H}_2\text{PO}_4^-$ および $\text{Am}^{3+}\text{-SO}_4^{2-}$) および $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ ($\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}\text{-Na}^+$ および $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}\text{-Na}^+\text{-Cl}^-$) に対してパラメータが整備されている。計算では、イオン強度が Na および Cl により調整されることとして、イオン強度 0 から 5 までの領域に対して活量係数の傾向性を確認した。また、比較のため Davis モデルによる計算も行った。

図 4-4 より、活量係数はイオン強度が 0.7 程度までは減少傾向を示すが、0.7 以上では Am^{3+} は増加し、 $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ は減少する傾向を示す。このことより、図 4-1 および 4-2 で示した 1 価および 2 価のイオンと同様に、3 価のイオンに対しても、イオン強度の上昇に伴い陽イオンは増加傾向を示し陰イオンは減少傾向を示すことが確認された。Davis モデルでは、イオン強度が 0.7 までは、Pitzer モデルの $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ と同程度の値をとるが、0.7 以上では Pitzer モデルの Am^{3+} と同様に増加の傾向を示す。しかし、Davis モデルの計算結果は Pitzer モデルの Am^{3+} に比べて活量係数増加の傾きが大きくなる傾向にあり、イオン強度 2.8 付近の領域を除いて、Davis モデルで導出される Am^{3+} の活量係数は Pitzer モデル求まる値に比べて有意な差を示す。

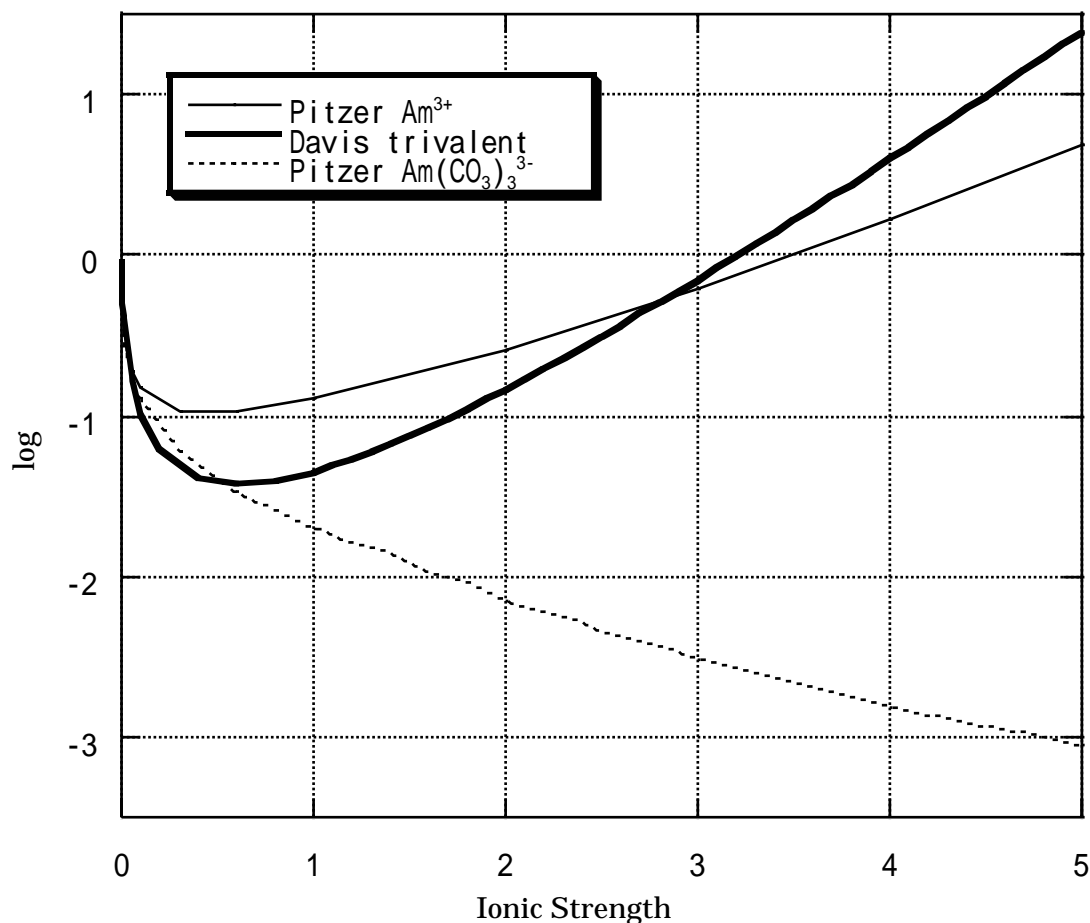


図 4-4. イオン強度に対する Am^{3+} および $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ の \log ,
イオン強度は Na と Cl の濃度により調整

(2) Th(IV)に対する活量係数のイオン強度依存性について

Th(IV)については Th^{4+} ($\text{Th}^{4+}\text{-Cl}^-$, $\text{Th}^{4+}\text{-HSO}_4^-$, $\text{Th}^{4+}\text{-SO}_4^{2-}$, $\text{Th}^{4+}\text{-NH}_4^+\text{-SO}_4^{2-}$, $\text{Th}^{4+}\text{-H}^+\text{-Cl}^-$, $\text{Th}^{4+}\text{-Na}^+\text{-Cl}^-$ および $\text{Th}^{4+}\text{-Mg}^{2+}\text{-Cl}^-$), $\text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ ($\text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}\text{-Na}^+$), $\text{Th}(\text{SO}_4)_2(\text{aq})$ ($\text{Th}(\text{SO}_4)_2(\text{aq})\text{-Cl}^-$ および $\text{Th}(\text{SO}_4)_2(\text{aq})\text{-HSO}_4^-$) および $\text{Th}(\text{SO}_4)_3^{2-}$ ($\text{Th}(\text{SO}_4)_3^{2-}\text{-Na}^+$, $\text{Th}(\text{SO}_4)_3^{2-}\text{-K}^+$ および $\text{Th}(\text{SO}_4)_3^{2-}\text{-H}^+$) に対してパラメータが整備されており, 計算では Na および Cl によりイオン強度を調整して計算を行った.

図 4-5 より, $\text{Th}(\text{SO}_4)_3^{2-}$, Th^{4+} および $\text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ はイオン強度の低い領域では活量係数が減少する傾向を示し, イオン強度の増加に伴い, $\text{Th}(\text{SO}_4)_3^{2-}$ はさらに減少し, Th^{4+} は増加し, $\text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ は若干増加するが \log が -2 に近づく傾向を示す. $\text{Th}(\text{SO}_4)_2(\text{aq})$ は緩やかな増加傾向を示す. これらのイオン強度に対する活量係数変化の傾向性は 1 価, 2 価および Am 化学種と同様であり, 低いイオン強度では全体的に減少するが, イオン強度の上昇に伴い, 陽イオンの活量係数は増加し陰イオンの活量係数は減少する傾向を示す. Davis モデルによる活量係数補正により得られた値は, いずれの場合もイオン強度の低い場合には Pitzer モデルの値と良い一致を示すが, イオン強度が増加すると, Pitzer

モデルによる活量係数補正により得られたデータと有意な差を示すようになる。

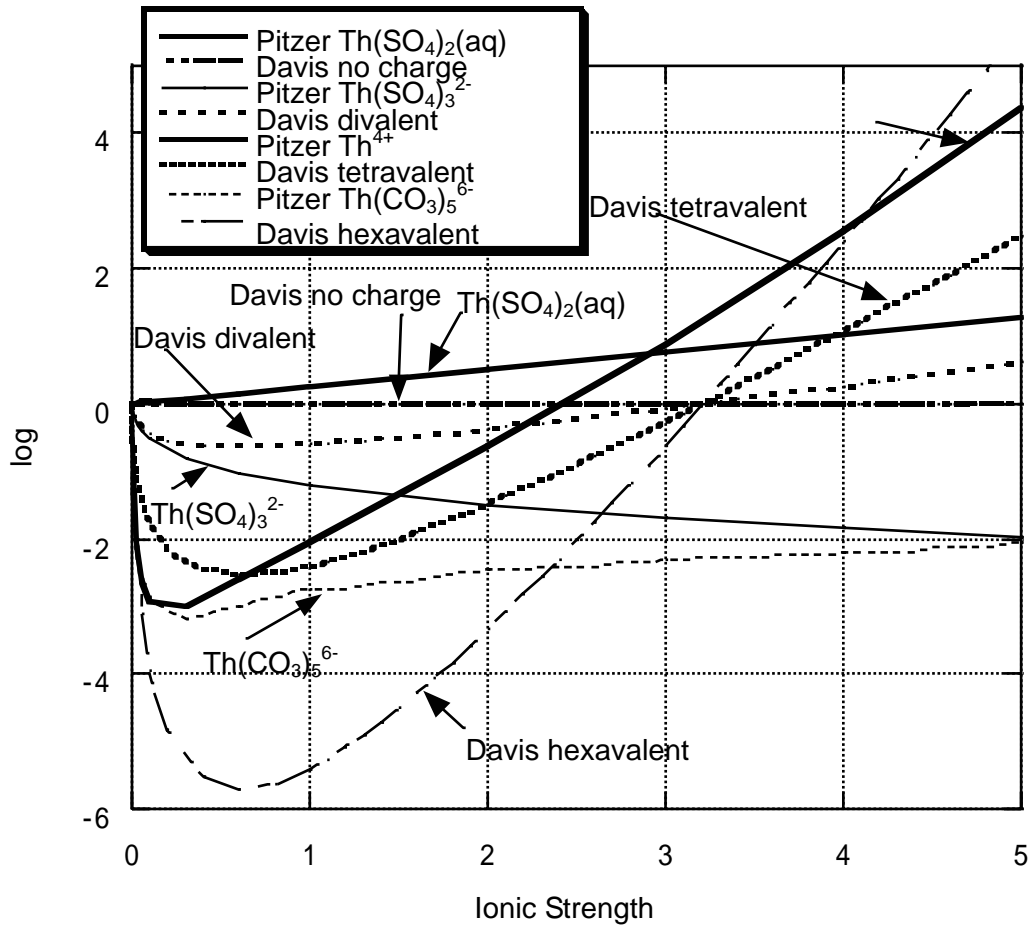


図4-5. イオン強度に対する Th^{4+} , $\text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}$, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2(\text{aq})$ および $\text{Th}(\text{SO}_4)_3^{2-}$ のlog ,
イオン強度はNaおよびClにより調整

(3) 高イオン強度下での溶解度計算での適用性について .

Am(III)および Th(IV)の Pitzer パラメータデータセットを用いて、イオン強度に対する活量係数の変化の傾向を示したが、これらの整備を行ったパラメータが、高イオン強度条件における性能評価解析に適用可能であるかどうかの検討を行う。

Am(III)については、 Am^{3+} および $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ 、Th(IV)については $\text{Th}(\text{SO}_4)_2(\text{aq})$, $\text{Th}(\text{SO}_4)_3^{2-}$, Th^{4+} および $\text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ について Pitzer パラメータが整備されているが、これらの化学種は、イオン強度の比較的低い、降水系、海水系およびセメント影響地下水などで支配的となる化学種と形態が異なる。降水系、海水系およびセメント影響地下水における pH および炭酸イオンの活量を表 4-1 に示す。表 4-1 の pH および $[\text{CO}_3^{2-}]$ を Am および Th の pH- $[\text{CO}_3^{2-}]$ 安定相図にプロットした結果を図 4-6 および 4-7 に示す。安定相図は Geochemist's Workbench (Bethke, 1999)により作成し、データベースは第 2 次取りまとめにおいて溶解度計算用に開発されたデータベース 011213g0.tdb (吉田, 油井, 2003) を用

いた .

表 4-1. 各環境における pH および炭酸イオン活量

地下水/間隙水名	イオン強度	pH	[CO ₃ ²⁻] mol/kg
降水系地下水 (FRHP 地下水)	4.227e-3	8.460	4.322e-5
降水系地下水反応間隙水 (FRHP 間隙水)	2.257e-2	8.361	1.407e-4
低アルカリセメント反応降水系地下水	6.804e-3	11.198	4.931e-6
低アルカリセメント反応降水系間隙水	1.814e-2	8.671	1.774e-4
海水系地下水 (SRHP 地下水)	6.321e-1	7.9477	3.800e-5
海水系地下水反応間隙水 (SRHP 間隙水)	6.152e-1	7.830	7.709e-7

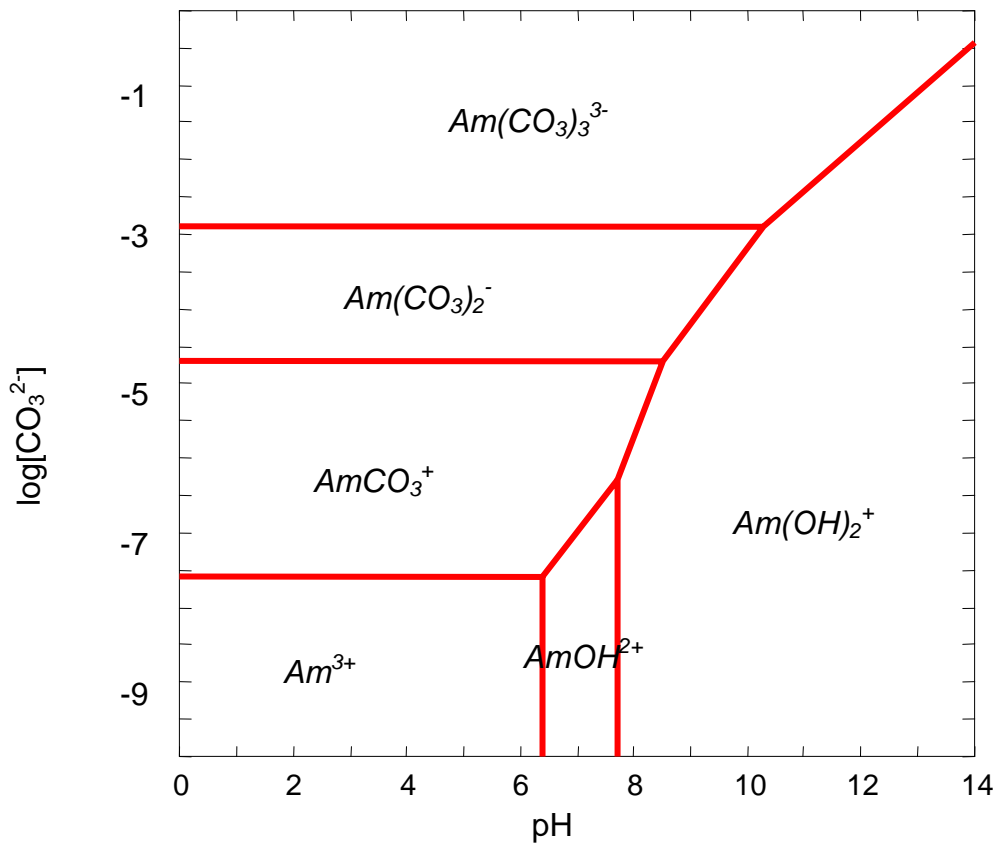


図4-6. Am(III)のpH-[CO₃²⁻]安定相図(25)

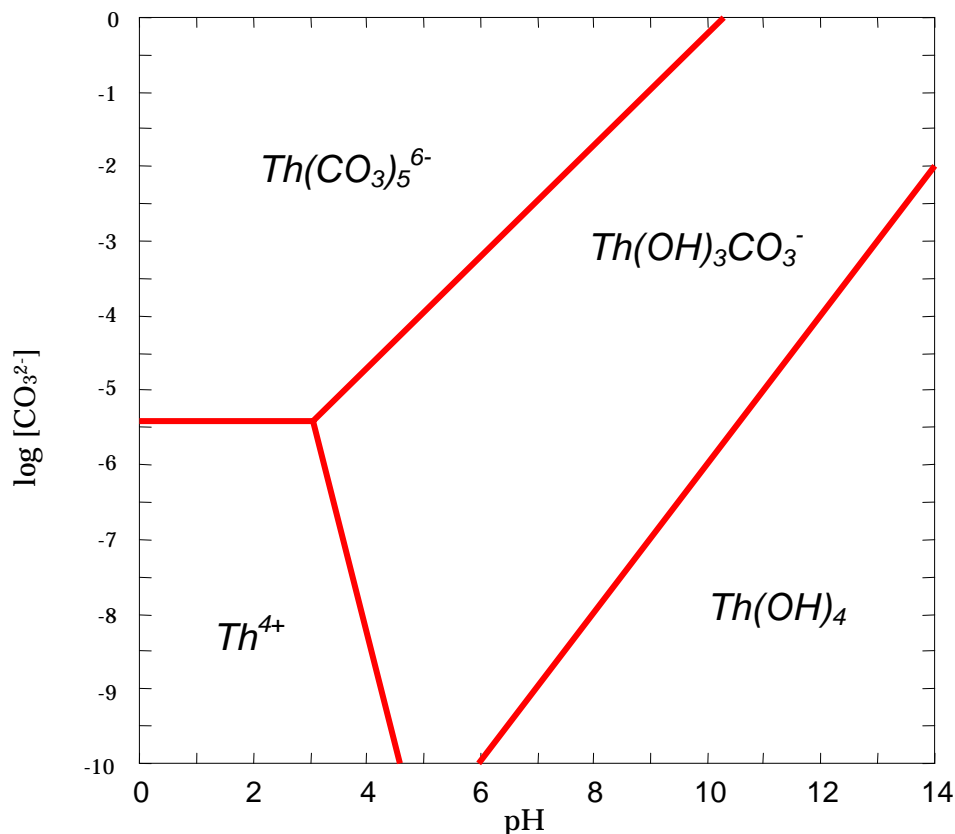


図 4-7. Th(IV)の pH-[CO₃²⁻]安定相図 (25)

図 4-6 および図 4-7 より、各地下水/間隙水中での支配化学種は今回 Am(III)および Th(IV)に対して整備したものと異なる。よって、表 4-1 に示す、イオン強度の比較的低い地下水/間隙水に対しては今回整備したデータを適用することはできない。しかし、イオン強度の上昇に伴い支配的な化学種は変化すると考えられ、その傾向は計算により求めることができる。以下に Am(CO₃)₃³⁻、Am³⁺、Th⁴⁺ および Th(CO₃)₅⁶⁻ 支配領域のイオン強度依存性について示す。

- 高イオン強度条件での Am(CO₃)₃³⁻濃度支配領域の傾向性について

図 4-6 の安定相図において、Am(CO₃)₃³⁻は Am(CO₃)₂⁻と Am(OH)₂⁺と接している。Am(CO₃)₃³⁻と Am(CO₃)₂⁻の平衡反応式は式(4-1)のようになる。



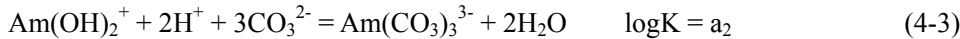
式 4-1 より Am(CO₃)₃³⁻と Am(CO₃)₂⁻ の安定領域の境界となる CO₃²⁻濃度を求めると

$$\log m_{\text{CO}_3^{2-}} = \log \gamma_{\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}} - (\log \gamma_{\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-} + \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}) + a_1 \quad (4-2)$$

となる。log m_{CO₃²⁻} は CO₃²⁻に対する log 濃度を示すものである。式(4-2)において log γ_{Am(CO₃)₃³⁻} が (log γ_{Am(CO₃)₃³⁻} + log γ_{CO₃²⁻})より小さければ log m_{CO₃²⁻} の値は減少することとなる。式(4-2)の CO₃²⁻の濃度は Am(CO₃)₃³⁻と Am(CO₃)₂⁻の境界を示す値であり、CO₃²⁻の濃度の値が減少するということは、

より CO_3^{2-} 濃度の低い領域においても $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ が支配的な化学種になるということを示している。
 $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$, $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ および CO_3^{2-} のイオン強度に対する活量は、図 4-4, 図 4-1 (電荷が-1 のイオンの値を $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ とする) および図 4-2 より見積もることができる。図 4-1, 図 4-2 および図 4-4 より、 $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$, CO_3^{2-} および $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ の $\log \gamma$ はすべて負の値を示し、また、 $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ および CO_3^{2-} の $\log \gamma$ の和は $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ の $\log \gamma$ より小さい値にはならないため、 $\log \gamma_{\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}} - (\log \gamma_{\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-} + \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}})$ は負の値となる。また、イオン強度の増加に伴いその傾向は強くなるため、式(4-2)の CO_3^{2-} の濃度はイオン強度の増加に伴い減少する傾向を示す。よって、表 4-1 に示されるイオン強度の低い地下水/間隙水に対しては $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ は支配化学種になることはないが、よりイオン強度の高い領域においては、支配化学種になる可能性が示される。

次に、 $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ と $\text{Am}(\text{OH})_2^+$ の平衡反応式を示すと、



となる。式(4-3)より $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ と $\text{Am}(\text{OH})_2^+$ の安定境界線の CO_3^{2-} 濃度を求めると

$$\log m_{\text{CO}_3^{2-}} = (\log \gamma_{\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}} - \log \gamma_{\text{Am}(\text{OH})_2^+} + 2\text{pH} - a_2) / 3 - \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (4-4)$$

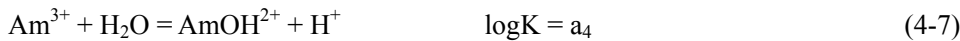
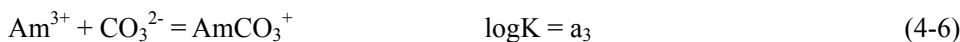
となる。pH が一定であるとすると、式(4-4)はイオン強度の上昇とともに CO_3^{2-} 濃度は増加し、 $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ が支配的となる CO_3^{2-} 濃度領域は縮小する傾向を示す。また式(4-3)より $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ と $\text{Am}(\text{OH})_2^+$ の安定境界線の pH を求めると

$$\text{pH} = \left(-(\log \gamma_{\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}} - \log \gamma_{\text{Am}(\text{OH})_2^+}) + a_2 + 3 \log [\text{CO}_3^{2-}] \right) / 2 \quad (4-5)$$

となる。 CO_3^{2-} の活量を一定とすると、イオン強度の増加に伴い pH の値は増加し、 $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ が支配的となる pH 領域が拡大する傾向を示す。

- 高イオン強度条件での Am^{3+} 濃度支配領域の傾向性について

図 4-6 において Am^{3+} は AmOH^{2+} と AmCO_3^+ に接している。 Am^{3+} - AmOH^{2+} と Am^{3+} - AmCO_3^+ の平衡反応式は



となる。式(4-6)および式(4-7)に対して、 Am^{3+} の安定境界線を示す炭酸濃度および pH を求めると、

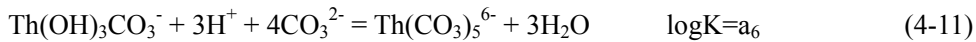
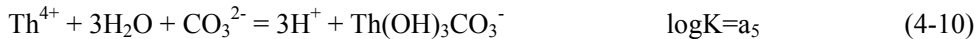
$$\log m_{\text{CO}_3^{2-}} = \log \gamma_{\text{AmCO}_3^+} - \log \gamma_{\text{Am}^{3+}} - a_3 - \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (4-8)$$

$$\text{pH} = \log \gamma_{\text{AmOH}^{2+}} - \log \gamma_{\text{Am}^{3+}} - a_4 \quad (4-9)$$

となる。式(4-8)より、イオン強度の増加に伴い CO_3^{2-} 濃度は増加し、 Am^{3+} 支配領域は拡大する。また、式(4-9)の pH は、イオン強度が 3.3 付近までは増加し、それ以上の領域では逆に減少する傾向が示される。したがって、イオン強度 3.3 程度までは Am^{3+} が支配的となる pH 領域は拡大するが、それ以上のイオン強度では、支配領域の pH は縮小する。

- 高イオン強度条件での Th^{4+} および $\text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ 濃度支配領域の傾向性について

図 4-7 より, Th^{4+} および $\text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ は $\text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ と接しており, それぞれの平衡反応式は,



となる。式(4-10)および式(4-11)に対して安定境界における CO_3^{2-} 濃度および pH の関係式を求めると,

$$\log m_{\text{CO}_3^{2-}} = \log \gamma_{\text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-} - \log \gamma_{\text{Th}^{4+}} - 3\text{pH} - a_5 - \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (4-12)$$

$$\text{pH} = \left(\log \gamma_{\text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-} - \log \gamma_{\text{Th}^{4+}} - a_5 - \log [\text{CO}_3^{2-}] \right) / 3 \quad (4-13)$$

$$\log m_{\text{CO}_3^{2-}} = \left(\log \gamma_{\text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}} - \log \gamma_{\text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-} - a_6 + 3\text{pH} \right) / 4 - \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (4-14)$$

$$\text{pH} = \left(-\log \gamma_{\text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}} + \log \gamma_{\text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-} + a_6 + 4 \log [\text{CO}_3^{2-}] \right) / 3 \quad (4-15)$$

となる。式(4-12)より, pH 一定の条件では, イオン強度が 3.3 付近までは, CO_3^{2-} の濃度が上昇する傾向を示し, Th^{4+} が支配的となる CO_3^{2-} 濃度領域が拡大する。しかし, イオン強度 3.3 付近を越えると逆に Th^{4+} が支配的となる CO_3^{2-} 濃度領域は縮小する傾向を示す。式(4-13)より, 炭酸濃度一定の条件においてイオン強度が約 2.5 までは Th^{4+} が支配的となる pH 領域拡大するが, イオン強度約 2.5 を越える領域においては, Th^{4+} が支配的となる pH 領域は縮小する傾向を示す。式(4-14)において, pH を一定とした場合, イオン強度が増加すると, CO_3^{2-} 濃度は増加し, $\text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ の支配的となる CO_3^{2-} 濃度領域は縮小する。式(4-15)において, $[\text{CO}_3^{2-}]$ を一定とした条件では, イオン強度の上昇に伴い pH の値は大きくなり, $\text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ の支配的である pH 領域は拡大する傾向を示す。

(4) Am(III)および Th(IV)の Pitzer パラメータの整備についてのまとめ

Am^{3+} , $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$, Th^{4+} , $\text{Th}(\text{SO}_4)_2(\text{aq})$, $\text{Th}(\text{SO}_4)_3^{2-}$ および $\text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ について Pitzer パラメータの整備を行った。これらのデータを用いイオン強度に対する依存性を計算により確認した。計算の結果, イオン強度が低い領域においては, 活量係数は減少する傾向を示すが, イオン強度が大きくなるに従い, 陽イオンは正の方向に向かって増加し, 陰イオンは負の方向に向かう傾向が見られた。

また, 今回 Pitzer パラメータを整備した Am(III)および Th(IV)の化学種は表 4-1 に示す比較的イオン強度の低い地下水/間隙水における溶解度計算には適用できないことが安定相図より確認された。しかし, イオン強度が高い領域においては, 化学種の支配領域が変化することが予想されるため, 図 4-1, 4-2, 4-4 および 4-5 に示される活量係数の傾向性より Am(III)-O-H- CO_3 および Th(IV)-O-H- CO_3 のシステムに対して支配領域の計算を行った。計算の結果, AmCO_3^+ と安定境界で接する $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ の計算ではイオン強度の増加に伴い $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ の支配領域が拡大することが示され, また, そのほかの化学種に対してもイオン強度の領域や対象パラメータに制限はあるが, それぞれ支配領域が拡大することが示された。したがって, イオン強度の高い領域において, 整備を行ったデータの適用領域が拡大される可能性が示された。しかし, より正確な解析を行うには, 整備を行ったパラメータに加えて $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$, AmCO_3^+ , AmOH^{2+} , $\text{Am}(\text{OH})_2^+$, $\text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ および $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{aq})$ などの化学種に

対するパラメータを整備する必要がある。

4.3 化学アナログを用いた Pitzer モデルによる Am (III)溶解度計算

4.2 において、整備を行った Am(III)および Th(IV)の Pitzer パラメータが表 4-1 に示す比較的イオン強度の低い地下水/間隙水に対しては適用できないことが示された。そこで、アクチニド化学種の化学種類似性を利用することによりデータの補完を行ったデータセットを作成した。このデータセットにより、第 2 次取りまとめ(核燃料サイクル開発機構, 1999)において最もイオン強度の高い海水系間隙水に対して Am(III)を対象とした溶解度計算を行った。

Am(III)に関する Pitzer パラメータは Am^{3+} および $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ に対して整備が行われているが、このデータセットに $\text{CmOH}^{2+}\text{-Cl}$ および $\text{Cm}(\text{OH})_2^+\text{-Cl}$ のデータ (Fanghanel, et al., 1994) を化学アナログとして加えた。データセットを表 4-2 に示す。

表 4-2. Am 溶解度計算に用いた Pitzer パラメータ

2 イオン間パラメータ						
イオン 1	イオン 2	(o)	(1)	(2)	C	Reference
Am^{3+}	Cl^-	0.61170	5.40300	0	-0.02850	Rai, et al., 1995
Na^+	$\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	-0.25600	5.00000	0	0.04430	Felmy, Rai, 1999
CmOH^{2+}	Cl^-	-0.6	3.0	0	0.2	Fanghanel, et al., 1994
$\text{Cm}(\text{OH})_2^+$	Cl^-	-0.58	-0.9	0	0	Fanghanel, et al., 1994
3 イオン間パラメータ						
イオン 1	イオン 2	イオン 3				Reference
$\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	Na^+	Cl^-	0.16800	0.02730		Rai, et al, 1997

表 4-2 のデータを用いて Am に対して溶解度計算を行った。溶解度計算は溶解度制限固相を $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$ とした。また、溶液組成は海水系のベントナイト反応水である SRHP 間隙水(核燃料サイクル開発機構, 1999)を用いた。SRHP 間隙水による計算を行った後に、Na および Cl を段階的に添加してイオン強度を上昇させる計算も行った。イオン強度は 0.6, 1, 2, 3, 4 および 5 と調整した。また、比較のために Davis モデルによる活量補正による溶解度計算も行った。計算は EQ3/6 ver.7.2c (Wolery, 1992)を用いた。

計算結果を表 4-3 に示す。また、主要な化学種の濃度および活量係数を図 4-8 および 4-9 に示す。図 4-8 より、イオン強度が 0.6 程度であれば、Am 溶解度および各化学種濃度は Pitzer モデルと Davis モデルで顕著な違いが生じることはない。しかし、イオン強度が 1 を超える領域においては、Pitzer モデルで計算される溶解度が Davis モデルに比べて約一桁高い値を示す。これは、SRHP 間隙水において、支配化学種であった AmOH^{2+} および $\text{Am}(\text{OH})_2^+$ の濃度が Pitzer モデルによる計算において増加したためである。この濃度増加は、Pitzer モデルで求められる AmOH^{2+} および $\text{Am}(\text{OH})_2^+$ の活量係数がイオン強度の増加に伴い減少するためである(図 4-9)。同様に Am^{3+} および $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ も Pitzer モデルで求まる活量係数が Davis モデルで求まる活量係数より低い値となるため、Pitzer モデルの方が Davis モデルより高い化学種濃度を示す。 Am^{3+} の活量係数に対して Davis モデルの方が大きな値を示すのは、Davis モデルで計算される活量係数が急激に増加するためであり、 $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ については Pitzer モデルで活量係数が減少傾向にあるのに対して Davis モデルでは活量係数が増加傾向を示

すためである。

以上の結果により，SRHP 間隙水程度のイオン強度領域においては，Davis のモデルで計算される活量係数は Pitzer モデルで計算される活量係数と同程度の値であることが示された．しかし，イオン強度が 1 を超える領域においては，化学種濃度に顕著な変化が見られた．

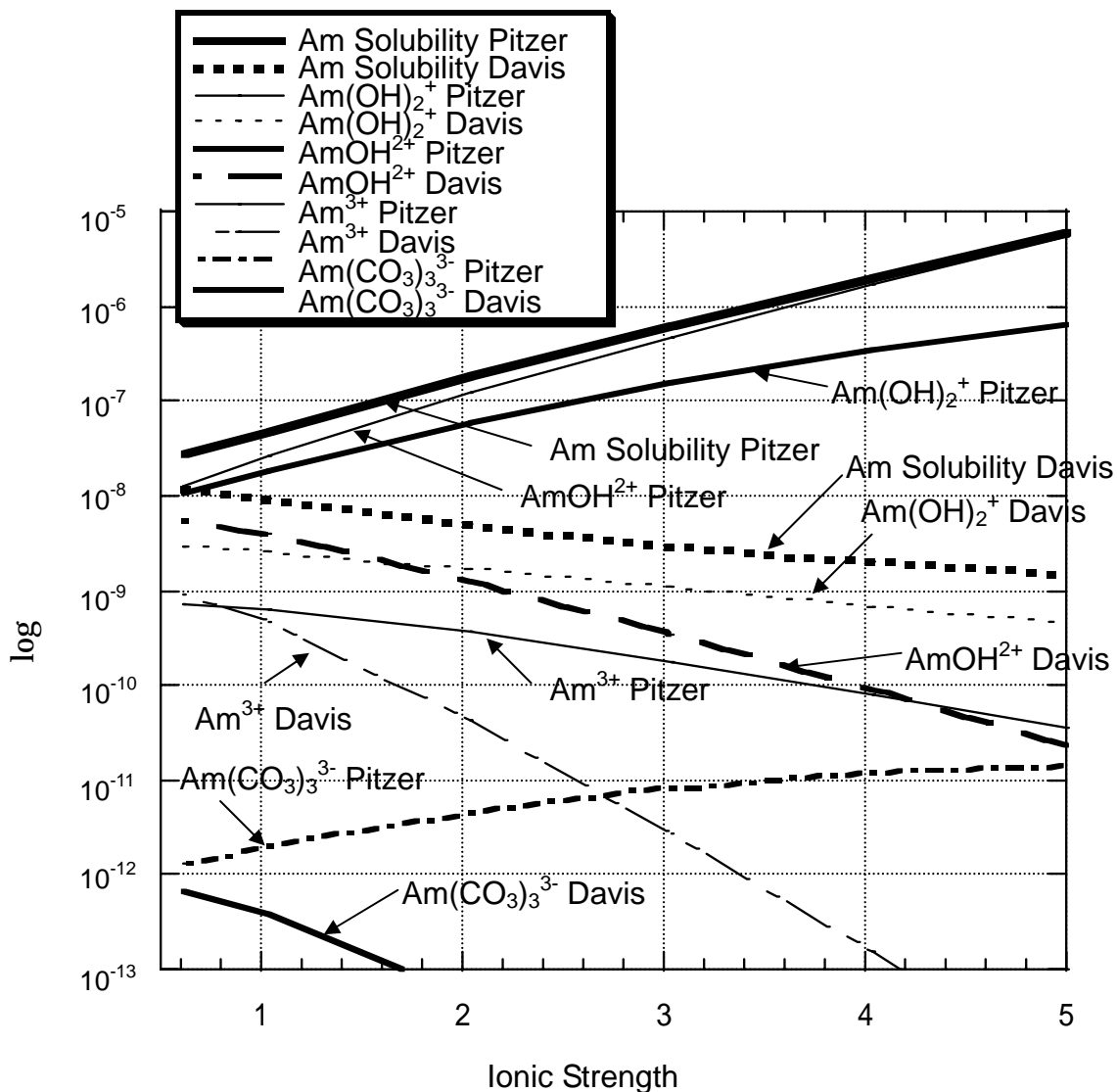


図 4-8. イオン強度変化に対する Am 溶解度，
イオン強度は Na および Cl により調整

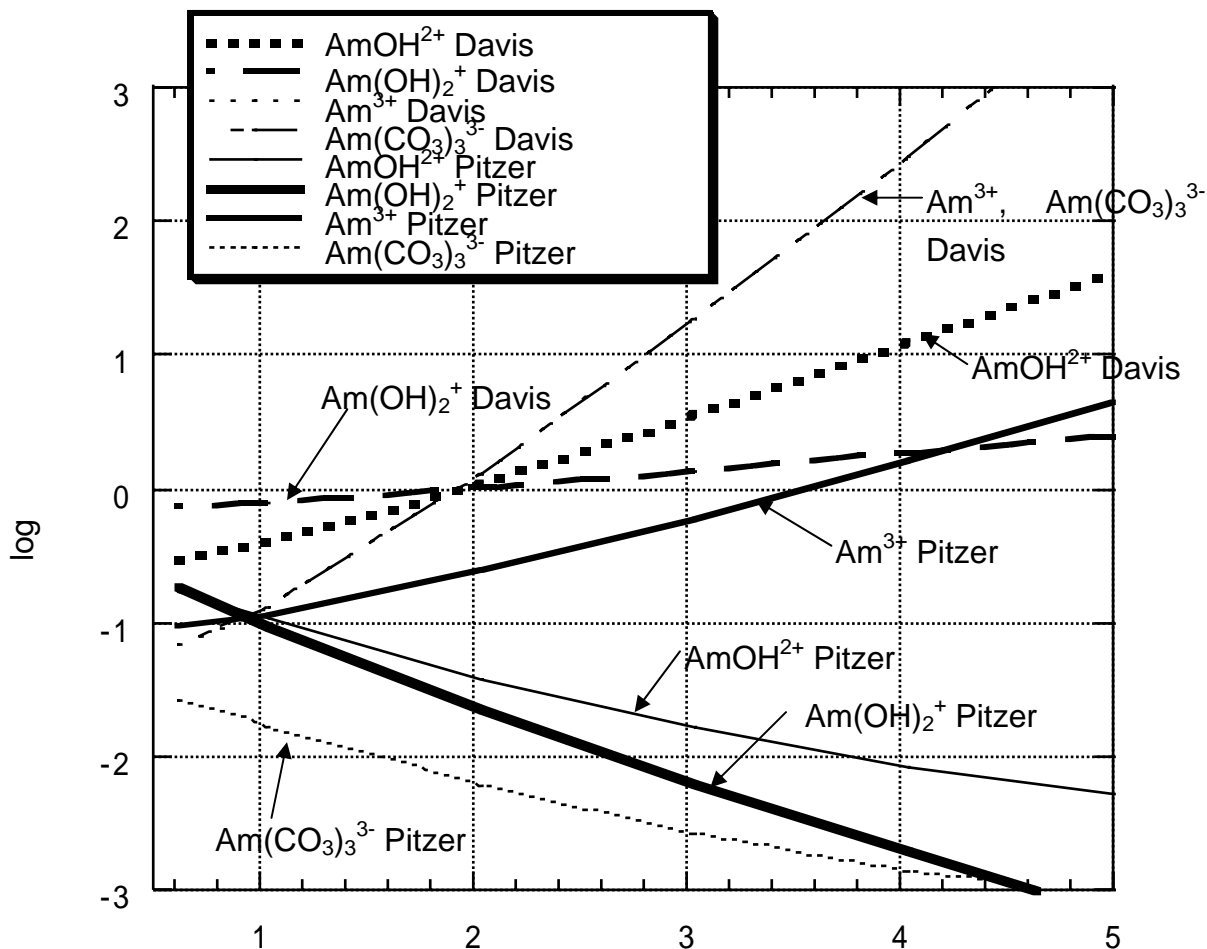


図4-9. イオン強度に対するAm化学種の活量係数
イオン強度はNaおよびClにより調整

表 4-3. イオン強度に対する Am 溶解度および化学種濃度の変化 (mol/kg-water)

イオン強度	Pitzer					Davis				
	Am 溶解度	AmOH ²⁺ (logγ)	Am(OH) ₂ ⁺ (logγ)	Am ³⁺ 濃度 (logγ)	Am(CO ₃) ₃ ⁻ (logγ)	Am 溶解度	AmOH ²⁺ (logγ)	Am(OH) ₂ ⁺ (logγ)	Am ³⁺ (logγ)	Am(CO ₃) ₃ ⁻ (logγ)
0.615	2.789E-8	1.064E-8 (-0.763)	1.288E-8 (-0.725)	7.328E-10 (-1.022)	1.330E-12 (-1.574)	1.195E-8	5.417E-9 (-0.520)	2.919E-09 (-0.130)	9.165E-10 (-1.169)	6.597E-13 (-1.169)
1.036	4.960E-8	1.809E-8 (-0.973)	2.676E-8 (-1.028)	6.457E-10 (-0.941)	2.021E-12 (-1.790)	9.417E-9	3.865E-9 (-0.394)	2.547E-09 (-0.099)	4.630E-10 (-0.887)	3.864E-13 (-0.887)
2.036	1.836E-7	5.699E-8 (-1.420)	1.215E-7 (-1.650)	3.575E-10 (-0.616)	4.489E-12 (-2.223)	5.034E-9	1.248E-9 (0.047)	1.699E-09 (0.012)	4.354E-11 (0.105)	5.130E-14 (0.105)
3.036	6.284E-7	1.536E-7 (-1.792)	4.694E-7 (-2.196)	1.747E-10 (-0.228)	8.074E-12 (-2.577)	3.016E-9	3.417E-10 (0.561)	1.090E-09 (0.140)	2.814E-12 (1.263)	4.618E-15 (1.263)
4.036	2.052E-6	3.517E-7 (-2.084)	1.695E-6 (-2.707)	7.869E-11 (0.207)	1.201E-11 (-2.864)	1.983E-9	8.760E-11 (1.107)	6.895E-10 (0.277)	1.560E-13 (2.490)	3.515E-16 (2.490)
5.036	6.618E-6	6.865E-7 (-2.298)	5.926E-6 (-3.198)	3.358E-11 (0.677)	1.487E-11 (-3.087)	1.369E-9	2.172E-11 (1.669)	4.336E-10 (0.417)	7.989E-15 (3.754)	2.431E-17 (3.754)

5 . おわりに

- Pitzer パラメータデータベースの作成について

Pitzer パラメータデータベースの整備を行った．データベースは EQ3/6 ver. 7.2c において利用できるフォーマットとした．電子ファイルを添付 CD に格納する．

- Pitzer パラメータデータベースの傾向性について

整備を行ったデータベースを用いてイオン強度に対する活量係数の変化特性を計算により求めた．計算の結果，活量係数の変化は陽イオンと陰イオンで異なり，また，電荷の絶対値の大きさにも依存していることが示された．さらに，Davis 活量補正法との比較から，1 価の陽イオン/陰イオンおよび 2 価の陰イオンについての活量係数の変化は Davis モデルにより得られる値とは傾向が異なることが示された

- アクチニド化学種の Pitzer パラメータの適用範囲について

アクチニド化学種に対しては，Th(IV), U(IV), Np(IV), Pu(IV), Am(III)および Cm(III)についてデータが整備されているが，そのうち比較的網羅性が高い Th(IV)および Am(III)について，適用範囲の検討を行った．検討の結果，第 2 次取りまとめで用いられたような比較的イオン強度の低い地下水/間隙水における溶解度計算には適用できないことが示された．しかし，イオン強度がより高い領域においては，支配化学種が変化することが予想され，今回整備された Th(IV)および Am(III)化学種についてもイオン強度の高い領域において，適用できる可能性があることが示された．

- アナログデータを用いた解析について

海水系間隙水である SRHP 間隙水中での Am 溶解度を計算するために，Am(III)データベースに化学アナログとして $\text{CmOH}^{2+}\text{-Cl}$ および $\text{Cm}(\text{OH})_2^+\text{-Cl}$ のデータを加えたデータセット作成した．このデータセットを用いた計算により，SRHP 間隙水程度のイオン強度であれば，Pitzer モデルと Davis モデルで Am 溶解度に顕著な差は見られないことが示された．しかし，イオン強度が 1 を超える領域において，溶解度の差は顕著になり，その原因は，Davis モデルでは高イオン強度条件下での活量係数の変化を正しく表現できないためであることが示された．

- 今後の課題

整備を行ったデータベースには，Al および Si に関する化学種のパラメータがほとんど含まれておらず，また，主要な地球化学元素についても水酸化物錯体や炭酸錯体のデータが含まれていない．ランタニド/アクチニド元素については，2 次取りまとめで支配的な化学種についてのパラメータが不足している．今後これらのパラメータの整備を行う必要がある．

6 . 参考文献

- 東 侍郎, 他 : “ 地層処分研究開発第 2 次とりまとめにおける放射性元素の溶解度評価 ”, JNC Technical Report, JNC TN8400 99-071 (1999).
- Bethke, C. : *Geochemical Reaction Modeling*, Oxford Univ. Press, New York (1996)
- Fanghanel, Th., et al. : “ Thermodynamics of Radioactive Trace Elements in Concentrated Electrolyte Solutions: Hydrolysis of Cm^{3+} in NaCl - Solutions,” *Radiochim. Acta*, Vol .66/67, pp. 81-87 (1994).
- Felmy, A.R., Weare, J.H. : “The prediction of borate mineral equilibria in natural waters: Application to Searles Lake, California,” *Geochimica Cosmochimica Acta*, Vol. 50, pp. 2771-2783 (1986).
- Felmy, A.R., Rai, D. : “ An aqueous thermodynamic model for a high valence 4:2 electrolyte Th^{4+} - SO_4^{2-} in the system Na^+ - K^+ - Li^+ - NH_4^+ - Th^{4+} - SO_4^{2-} - HSO_4^- - H_2O to high concentration,” *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 21, pp. 407-423 (1992).
- Felmy, A.R., Rai, D. : “ Application of Pitzer's equations for modeling the aqueous thermodynamics of actinide species in natural waters: A review,” *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 28, pp. 533-553 (1999).
- Felmy, A.R., et al. : “ Solid Phase Precipitates and Anionic Aqueous Thorium Fluoride Complexes in the Na- NH_4 -Th-F- H_2O system to High Concentration. ,” *Radiochim. Acta* Vol. 62, pp. 133-139 (1993).
- Felmy, A.R., et al. “ Thermodynamic models for highly charged aqueous species: Solubility of Th(IV) Hydrated Oxide in concentrated NaHCO_3 and Na_2CO_3 solutions,” *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 26, pp. 233-248 (1997).
- Grenthe, et al. : *Estimation of Medium Effects on Thermodynamic Data, Modeling in Aqueous Chemistry*, OECD/NEA, Chapter IX, pp. 325-426 (1997).
- Harvie, C.E., et al. : “ The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl- SO_4 -OH- HCO_3 - CO_3 - CO_2 - H_2O system to high ionic strengths at 25degC,” *Geochimica Cosmochimica Acta*, Vol. 48, pp. 723-751 (1984).
- 核燃料サイクル開発機構 : 地層処分研究開発第 2 次取りまとめ分冊 3 地層処分システムの安全評価, JNC TN1400 99-023 (1999).
- Pitzer, K.S. : *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2nd Edition, CRC Press, Boca Raton Ann Arbor Boston London (1991).
- Pitzer, K.S. : “ Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical equations and general basis ”, *J. Phys. Chem.*, Vol. 77, pp. 268 (1973).
- Pitzer, K.S. : “ Thermodynamics of electrolytes. V. Effects of higher-order electrostatic terms ”, *J. Solution Chem.*, Vol. 4, pp. 249 (1975).
- Pitzer, K.S., Mayorga, G. : “ Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent ”, *J. Phys. Chem.*, Vol.78, pp. 2698 (1974).
- Pitzer, K.S., Silvester, L.F. : “ Thermodynamics of electrolytes. VI: Weak electrolytes including H_3PO_4 ,” *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 5, pp. 269-278 (1976).

- Rai, D., et al. : “ Nd³⁺ and Am³⁺ ion interactions with sulfate ion and their influence on NdPO₄(c) solubility,”
Journal of Solution Chemistry, Vol. 24, pp. 879-895 (1995).
- Rai, D., et al. : “ The Solubility of Th(IV) and U(IV) Hydrous Oxides in Concentrated NaCl and MgCl₂
Solutions,” Radiochim. Acta, Vol. 79, pp. 239-247 (1997).
- Rai, D., et al. : “ A Thermodynamic Model for the Solubility UO₂(am) in the Aqueous K⁺ - Na⁺ - HCO₃⁻ -
CO₃²⁻ - OH⁻ - H₂O System. “, Radiochim. Acta Vol. 82, pp. 17-25 (1998).
- Rai, D., et al. : “ Thermodynamic Data for Predicting Concentrations of Th(IV), U(IV), Np(IV), and Pu(IV)
in Geologic Environments “, JNC Technical Report, JNC TN8400 99-009 (1999).
- Wolery, T.J. : “ EQ3/6, A Software Package for Geochemical Modeling of Aqueous Systems : Package
Overview and Installation Guide (version 7.0) ”, Lawrence Livermore National Laboratory,
UCRL-MA-110662PT1 (1992).
- Xia, Y., et al. : “ Solvent Extraction Study of Np(IV) Sulfate Complexation in Na⁺ - Np⁴⁺ - OH⁻ - SO₄²⁻ -
HSO₄⁻ - ClO₄⁻ and Na⁺ - Np⁴⁺ - OH⁻ - SO₄²⁻ - HSO₄⁻ - Cl⁻ Systems. “, Radiochim. Acta, Vol. 86,
pp. 33-40 (1999).
- 吉田 泰, 油井 三和 : “ 地球化学計算コードで利用可能な JNC 熱力学データベース “, JNC
Technical Report, JNC TN8400 2003-005 (2003).