

## 緩衝材性能最適化に関する 方法論の基礎的研究（Ⅲ）

技術資料		
開示区分	レポートNo.	受領日
又	ZJ1222 98-007	1998.6.30

この資料は技術管理室保存資料です  
閲覧には技術資料閲覧票が必要です  
動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

1998年2月

株式会社 三菱総合研究所

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。については、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

This document is not intended for publication. No public reference nor disclosure to the third party should be made without prior written consent of Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

本資料についての問い合わせは下記に願います。

〒107-8445 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

限 定 資 料  
PNC ZJ1222 98-007  
1 9 9 8 年 2 月

## 緩衝材性能最適化に関する 方法論の基礎的研究(Ⅲ)

大久保博生\*

### 要 旨

本年度は、まず前年度までに作成した総合評価フレームに基づき、最適ケイ砂混合率求解プロセスを大域的最適点を決定するプロセスに改良化した。

次に、物質移動抑制機能に関し、前年度解析した分子軌道に基づくベントナイトの吸着機能計算結果等をもとに、ケイ砂混合率の変化が吸着機能に与える影響可能性を概略的に検討した。

最後に、改良化した総合評価フレームに吸着機能のケイ砂混合率依存性の想定結果を適用できることを確認した。

---

本報告書は、株式会社三菱総合研究所が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究内容結果である。

契約番号：090D0124

事業団担当部課及び担当者：環境技術開発推進本部 処分研究グループ

梅木 博之 殿

\* 地球環境研究センター エネルギー・資源研究部

COMMERCIAL PROPRIETARY  
PNC ZJ1222 98-007  
February, 1998

## A Fundamental Study on Optimization for Performance of Buffer Material:Part(III)

Hiroo Ohkubo\*

### Abstract

This year, based on the previous calculational framework, a first matter was to improve a calculational process of determining the optimal ratio of mixing bentonite with silica sand in order to obtain its global optimal solution.

Secondly, for assessing an effect of restraint on mass transter, based on the previous result obtained by using a molecular orbital method and others, a preliminary discussion has been made on how the sorption of bentonite may be impacted by changing the ratio of mixing bentonite with silica sand.

Finally, it was verified that the assumed result of dependence of sorption on the ratio of mixing bentonite with silica sand could be treated in the improved calculational framework.

---

This report is the result of research conducted by Mitsubishi Research Institute, Inc.  
under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

Contract No.:090D0124

Department, section, and the name of staff in charge:

Hiroyuki Umeiki, Isolation System Research Program, Radioactive Waste  
Management Project, Environmental Technology Development Division

\* Energy and Natural Resources Dept.,Research Center for Environment and  
Development.

# 目 次

	頁
まえがき .....	1
1. 吸着機能のケイ砂混合率依存性に関する概略的検討 .....	3
1.1 はじめに .....	3
1.2 ベントナイトへの Cs の吸着 .....	4
1.2.1 OECD/NEA の吸着データベース .....	4
1.2.2 文献調査による $K_d$ の加成性の確認 .....	14
1.3 収着反応の理論 .....	17
1.3.1 表面錯体モデルの概要 .....	17
1.3.2 収着の熱力学 .....	21
1.3.3 ベントナイトに関する収着の熱力学データ評価 .....	24
1.4 混合物の分配係数を推測する上での問題点 .....	29
1.4.1 $K_d$ 値の加成性 .....	29
1.4.2 収着モデル .....	30
1.5 まとめ .....	31
2. 多変量最適化フレームの改良 .....	32
2.1 最適化のアプリケーションソフト .....	32
2.2 ソルバーの操作方法 .....	33
2.2.1 ソルバーを使用した問題の定義と計算手順の一般例 .....	34
2.2.2 計算時に指定可能なオプション .....	36
2.2.3 計算結果の表示 .....	39
2.3 最適化ソルバーを用いた多変量最適化フレームの作成 .....	43
2.3.1 MS-EXCEL における多変量評価モデルの設定 .....	43
2.3.2 マクロプログラムによるモデルの初期設定とモデルの実行 .....	48
2.3.3 マクロプログラムによる総合評価関数のグラフ表示 .....	51

3.	物質移動抑制機能を加えた総合評価の試行的検討	53
3.1	改良化多変量最適化フレームの試行	53
3.2	「核種吸着性」の変更式を加えた総合評価の試行的検討	57
まとめ		59
参考文献		61
付録		63
A.	性能評価に関連する概念吸着モデル及び未解決問題	65
B.	改良化計算コード	117

## 表 目 次

	頁
表 1 石英混合ベントナイトのCs分配係数 ······	14
表 2 シリカゲルに対する $\Delta G_{\text{chem}}^0$ の値 ······	23
表 3 分配係数推定のためのパラメータ値 ······	24
表 4 表面錯体モデルから計算されたCs吸着パラメータ値 ······	25
表 5 $K_d$ 値推定のためのパラメータ値 ······	26
表 6 表面錯体モデルから計算された吸着パラメータ値 ······	28
表 7 今までに検討した多変量解析用同定式 ······	45
表 8 各評価項目に関する定量評価指標とその評価対象領域 ······	46
表 9 モデルの設定画面 ······	47
表 10 ピーク値算定結果による最適ケイ砂混合率 ······	54
表 11 二重ピーク値算定結果による最適ケイ砂混合率 ······	56
表 12 物質移動抑制機能のケイ砂混合率依存性に関する 評価式の組み込み ······	58
付・表 1 環境物理化学パラメータに対する吸着の型の依存性 ······	73

## 図 目 次

	頁
図 1 SDB から抽出されたNaCl溶液中のモンモリロナイトの $K_d$ 値 .....	6
図 2 SDB から抽出されたスメクタイトの $K_d$ 値 .....	7
図 3 SDB から抽出された石英の $K_d$ 値 .....	9
図 4 スメクタイトの $K_d$ 値のCs濃度依存性 .....	10
図 5 石英の $K_d$ 値のCs濃度依存性 .....	11
図 6 モンモリロナイト、石英、ベントナイトの $K_d$ 値の溶液pH依存性 .....	13
図 7 ベントナイトに対するCsの $K_d$ 値の石英含有率依存性 .....	16
図 8 MS-EXCEL による最適化ソルバーの表示画面 .....	33
図 9 マクロ実行画面 .....	49
図 10 マクロ終了時の〔ソルバー：探索結果〕画面 .....	50
図 11 グラフ保存ブックファイルの問い合わせ画面 .....	52
図 12 最大値・最小値が認められた基準ケースの計算結果 .....	55
図 13 最大値・最小値が認められた核種吸着性重視ケースの計算結果 .....	55
付・図 1 三重層吸着モデルの概略図 .....	90
付・図 2(1) 計算コード修正の核種吸着性 $\alpha_6$ への影響（基準ケース） .....	118
付・図 2(2) 計算コード修正の核種吸着性効用値 $u_6$ への影響 (基準ケース) .....	119
付・図 2(3) 計算コード修正の総合評価関数 $\Phi$ 及び最適解 ( $R_s^*$ ; $\Phi^*$ ) への影響（基準ケース） .....	120
付・図 3(1) 緩衝材厚さ $z_f$ の変化の核種吸着性 $\alpha_6$ への影響 (基準ケース、ケースC) .....	121
付・図 3(2) 緩衝材厚さ $z_f$ の変化の核種吸着性効用値 $u_6$ への影響 (基準ケース、ケースC) .....	122
付・図 3(3) 緩衝材厚さ $z_f$ の変化の総合評価関数 $\Phi$ 及び最適解 ( $R_s^*$ ; $\Phi^*$ ) への影響（基準ケース、ケースC） .....	123

## まえがき

高レベル放射性廃棄物地層処分における人工バリアシステムを構成する緩衝材の候補材料として、ベントナイトが有望視されている。しかし、ベントナイトのみで構成するよりもケイ砂を混合した方が、熱伝導性や経済性などの点から有利であるとも言われている。

本研究では、緩衝材におけるベントナイトとケイ砂の混合率について、含水比や締固め圧力といった製造特性を可変と考えた緩衝材性能最適化のための方法論について基礎的研究を行う。

そこで、本年度では、まずこれまでに作成した総合評価フレームに基づき、前年度追加した最適ケイ砂混合率求解プロセスにおいて、大域的最適解が得られるプロセスに改良化する。次に、前年度解析した分子軌道法に基づくベントナイトの吸着機能の各種計算結果等をもとに、物質移動抑制機能を総合評価フレームに組み込んだ上で総合評価・解析を試行する。これによって、わが国の高レベル放射能性廃棄物地層処分の人工バリアシステムにおける緩衝材の仕様の検討に資することとする。

なお、本研究を進めるにあたり、東京大学工学部システム量子工学科鈴木研究室等の協力をいただいた。ここに深く謝意を表す次第である。

平成 10 年 2 月

株式会社 三菱総合研究所

エネルギー・資源研究部

## 1. 吸着機能のケイ砂混合率依存性に関する概略的検討

### 1.1 はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分をはじめ、放射性廃棄物の陸地における処分では、ペントナイトを緩衝材あるいは充填材として用いる概念が主流となってい。ペントナイトは、核種の吸着性や地下水の低透水性等の利点を有しているが、圧縮成型を容易にするため、あるいは経済性を増すために、適当な添加材を混合することも検討されている。その混合物としては、ケイ砂が有力な候補であり、混合によって透水性がどのように変化するかについてはすでに多くの研究<sup>(1)</sup>が存在する。一方、核種の吸着性に関しては、対象とする放射性核種の種類が多く、また、放射能を有するため試験が容易でないこともあって、必ずしも必要かつ十分な試験データが取得されているわけではない。

本章では、ケイ砂を混合したペントナイト緩衝材の吸着性の変化を明らかにし、そこから吸着の平衡定数を推測するためにはどのような手法が可能かを提案することを目的として行った調査の結果をとりまとめたものである。

本章は3節からなり、まず、1.2節ではOECD/NEAの吸着データベースおよび既往文献から、ペントナイトの吸着係数の試験結果とその傾向を把握し、混合物の吸着係数を整理する。次いで、1.3節では、理論的検討から吸着反応の熱力学的特徴を明らかにし、それを用いた吸着分配係数の理論導出の可能性を考察する。そして1.4節において、現状で適用可能な混合物の吸着係数予測手法を示し、今後の研究課題などを整理する。

## 1.2 ベントナイトへの Cs の吸着

### 1.2.1 OECD/NEA の吸着データベース

OECD/NEA の吸着データベース<sup>(2)</sup> (SDB, Sorption Data Base) から、ベントナイトおよびその主要構成鉱物であるスメクタイトおよび石英に対するCsの分配係数データを抽出し、Csの吸着性の大小を調査した。対象となる SDB は 1989 年の第2版を用いた。なお、データ収録プロジェクトの終了により、それ以降のデータの改訂は行われていない。収録されているデータは全部で 5803 点あり、そのうち、モンモリロナイトに関して 294 点、スメクタイトに関して 24 点、石英に関して 182 点のデータが収録されている。

各鉱物間のデータの比較を行うには、極力類似の試験条件で得られた値を比較する必要がある。しかし、SDB は、元々、世界各国の研究機関で個別に得られたデータを寄せ集めたものであり、そのためデータ間の整合性はとれておらず、比較が可能なデータは限定される。試験条件として重要なものは、pH、温度、溶液組成、接触時間、固液比等があげられるが、

- pH：中性から弱アルカリ性
- Eh：酸化条件
- 温度：室温付近
- 接触時間：1 日以上
- 溶液組成：NaCl水溶液あるいはそれに近いもの

以上の条件に合致するもののみを抽出して比較した。なお、固液比については記載のないものあり、今回は特に留意しなかった。

#### (1) ベントナイトのK<sub>d</sub>値

収録されているデータには Cs に対する値はわずか 2 点しか報告されていない。その 2 点は、Na濃度（試験開始前の初期濃度である。以下同様）が各々 42000ppm、115000ppm であり、分配係数は  $K_d = 4 \text{ mL/g}$  である。

#### (2) モンモリロナイトのK<sub>d</sub>値

上記の条件に合致するデータとしては 120 点が収録されている。それらの分布を Na濃度をパラメータとして示したのが図 1 である。この図から、Na濃度と K<sub>d</sub>

値とが強い相関を持っていることがわかる。これは、Csの収着機構がイオン交換反応であり、同じアルカリ金属イオンであるNaイオンがCsイオンのイオン交換反応を妨害するためと考えられる。すなわち、次のイオン交換反応に対する質量作用則から、



イオン交換反応の平衡定数は次のように記述でき、

$$K_{\text{Na}}^{\text{Cs}} = \frac{[\text{Mon} - \text{Cs}][\text{Na}^+]}{[\text{Mon} - \text{Na}][\text{Cs}^+]} \quad (2)$$

これから、Csの収着分配係数は次式で表される。

$$K_d = \frac{[\text{Mon} - \text{Cs}]}{[\text{Cs}^+]} = K_{\text{Na}}^{\text{Cs}} \frac{[\text{Mon} - \text{Na}]}{[\text{Na}^+]} \quad (3)$$

陽イオン交換容量をCEC[eq/g]単位で表すと、固相重量をW[g]、液相体積をV[L]とすると、マスバランスから、

$$\text{CEC} = ([\text{Mon} - \text{Cs}] + [\text{Mon} - \text{Na}]) \frac{V}{W} \quad (4)$$

さらに、Cs濃度が極めて低いときには、Cs収着量も少ないので、

$$K_d = K_{\text{Na}}^{\text{Cs}} \frac{\text{CEC} \frac{W}{V} - [\text{Mon} - \text{Cs}]}{[\text{Na}^+]} \rightarrow K_{\text{Na}}^{\text{Cs}} \frac{W}{V} \text{CEC} \frac{1}{[\text{Na}^+]} \quad (5)$$

となって、分配係数K<sub>d</sub>はNaイオン濃度に反比例することが推測される。

図1から、K<sub>d</sub>値はNaイオン濃度の0.9乗に反比例しており、上記の推測をほぼ裏付けている。ただし、上記式に現れるNa濃度はイオンの活量であり、収着平衡状態の値である。また、図中の横軸はNa元素の初期濃度であり、両者は同じものではないので、図の直線からイオン交換反応の平衡定数を求ることはできない。

SDBにはスメクタイトという名のデータも登録されている。Na濃度は2点しかないが、24点のデータが抽出できたので、図2にNa濃度とK<sub>d</sub>との関係を示す。上述の図1を重ねて示すと、データのはらつきが大きいもののモンモリロナイトのデータとほぼ同様の傾向であることがわかる。

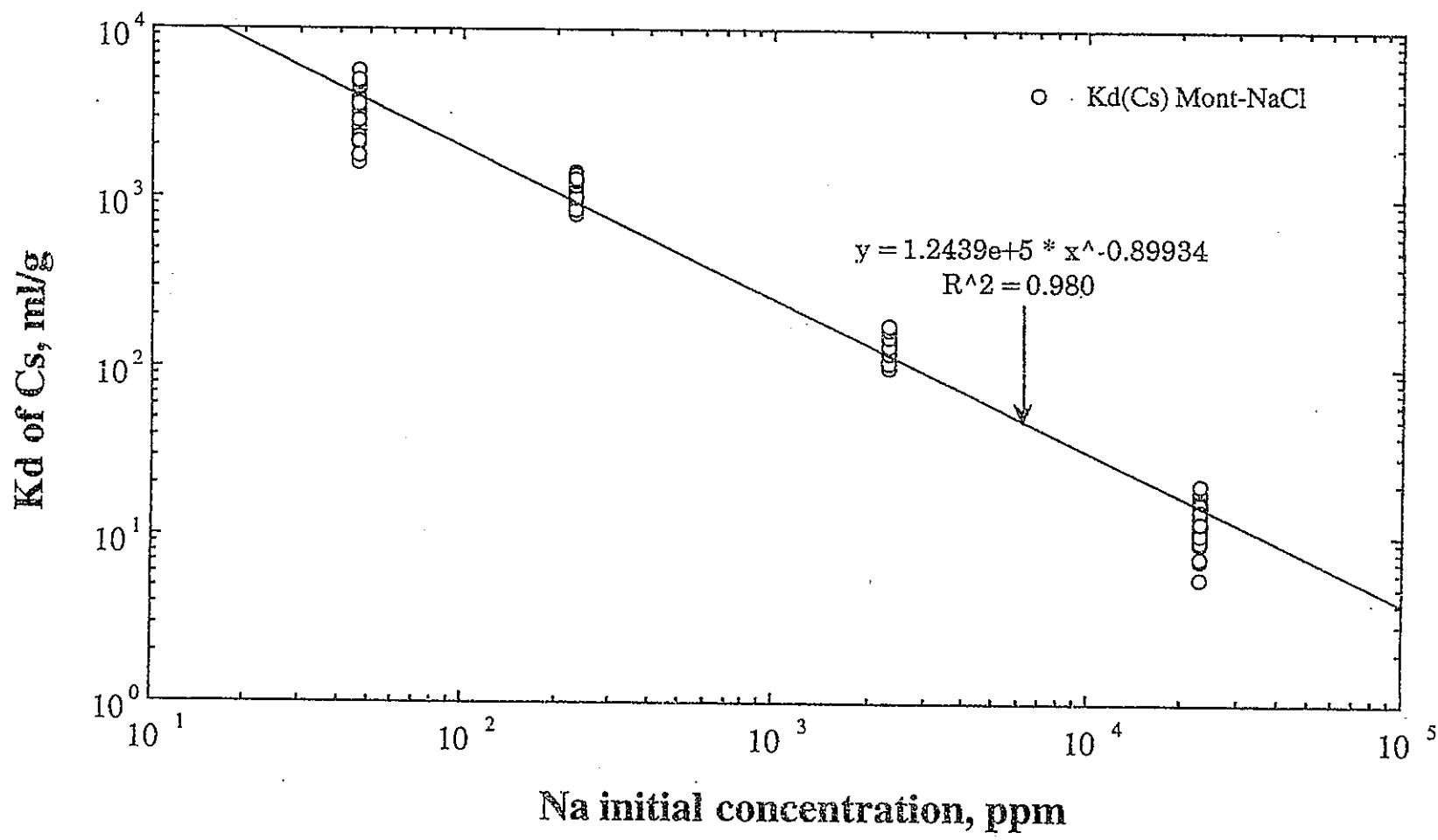


図 1 SDB から抽出されたNaCl溶液中のモンモリロナイトのK<sub>d</sub>値

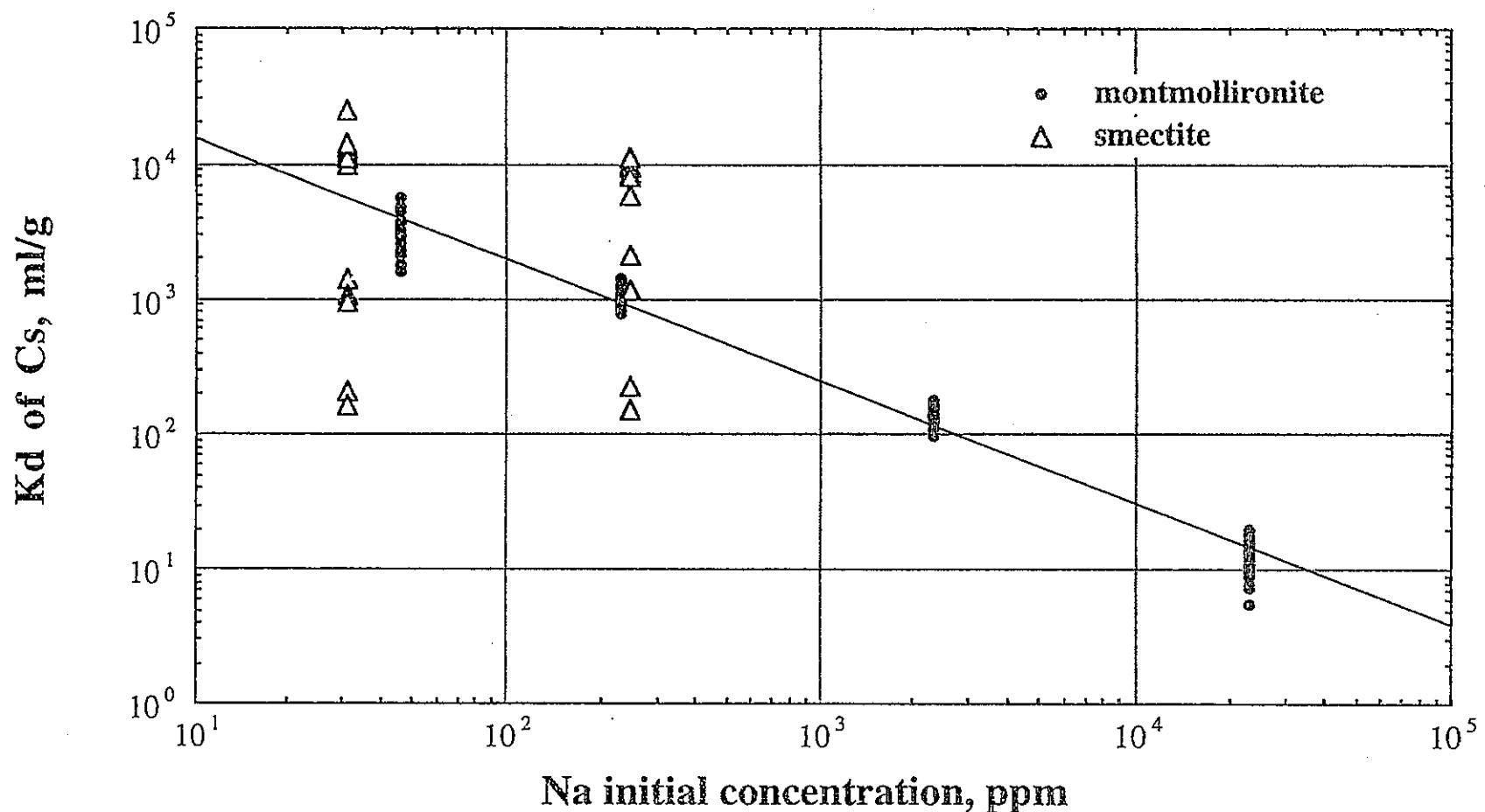


図2 SDB から抽出されたスメクタイトのKd値

### (3) 石英の $K_d$ 値

条件から抽出できたデータは 12 点である。ただし、Caイオンが共存する溶液組成であり、Clと同様重炭酸イオン濃度も比較的高い。このような点を無視して、モンモリロナイトと同様に、Na濃度をパラメータに $K_d$ 値を示すと、図 3 のようになる。石英の場合もやはり、Na濃度の上昇とともに $K_d$ が減少する傾向が認められるが、 $K_d$ 値そのもののばらつきもNa濃度の上昇とともに徐々に大きくなり、確定的なことは言えなくなる。

### (4) $K_d$ 値のCs濃度依存性

スメクタイトのデータについては、Csの初期濃度  $C_{Cs}^0$  と固液比 (W/V) の両者のデータが記載されているものがあるため、そのデータを利用してCsの収着後の平衡液相濃度  $C_{Cs}$  を逆算し、Cs濃度と $K_d$ 値との相関を調べた。すなわち、液相中のCs量と固相中のCs量のマスバランスから、次式が成立するから、

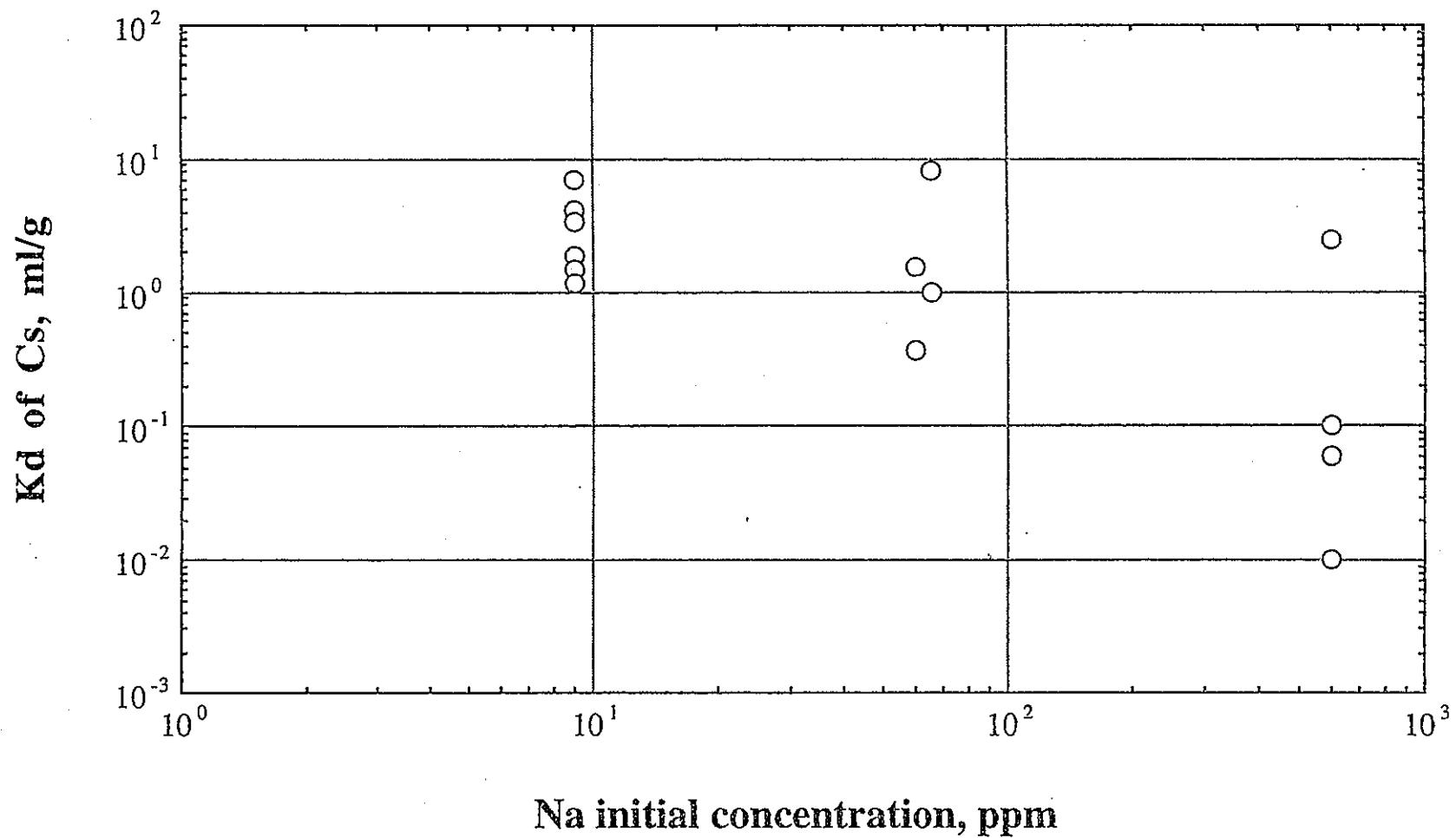
$$W C_{Cs} K_d = (C_{Cs}^0 - C_{Cs}) V \quad (6)$$

これより、

$$C_{Cs} = \frac{C_{Cs}^0}{1 + \frac{W}{V} K_d} \quad (7)$$

図 4 に、Na初期濃度が 30ppm と 244ppm のデータに対して、逆算したCs濃度と $K_d$ 値との相関を示す。Cs濃度が  $10^{-10}$ mol/L 以上の濃度では、明らかに $K_d$ 値がCs濃度の上昇とともに低下するが、 $10^{-10}$ mol/L 以下の濃度になると $K_d$ 値は  $10^4$ ml/g でほぼ一定と見なしてよく、またNa濃度の影響はこの範囲ではあまり見られない。

石英に関しても初期濃度と固液比の両者のデータが記載されているものがあるため、同様な操作を行った。図 5 に結果を示す。この場合、溶液組成は模擬地下水である。結果を見ると、 $10^{-9}$ mol/L 以上では、 $K_d$ にCs濃度依存性が見られることがわかる。それ以下の濃度ではデータ数が少ないので断定的なことは言えないが、 $K_d$ 値の濃度依存性はそれほど大きくないようと思える。



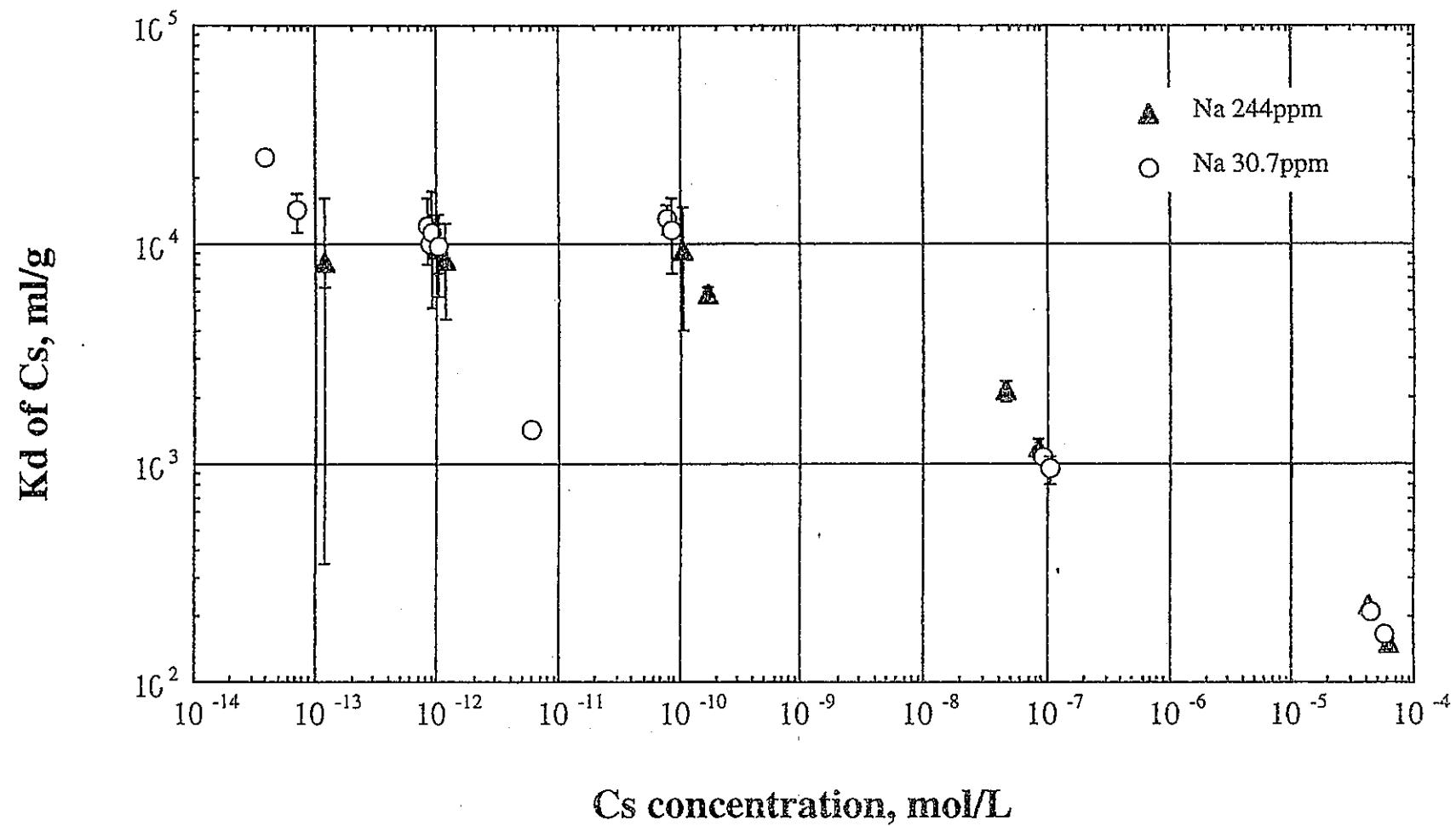


図4 スメクタイトのKd値のCs濃度依存性

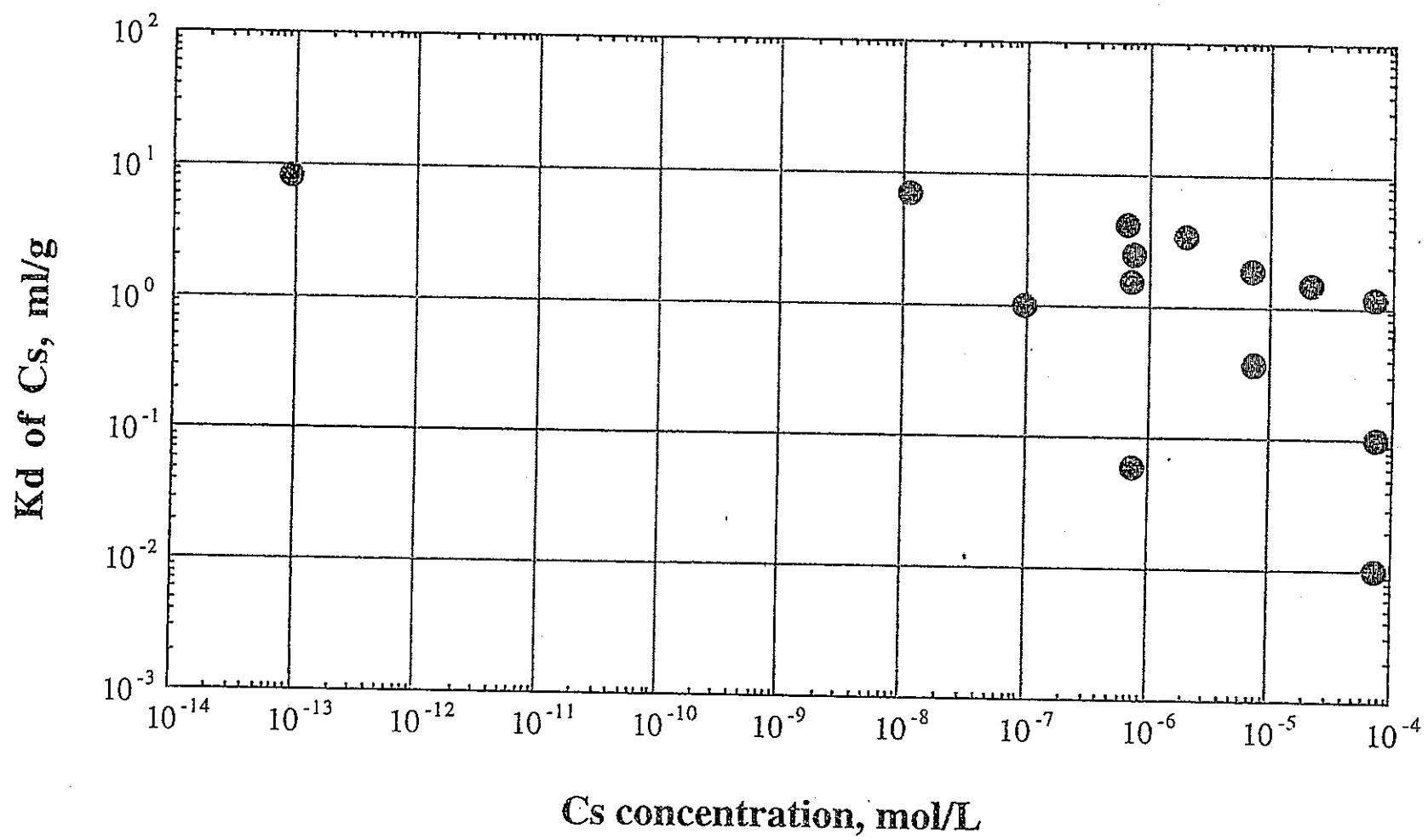


図 5 石英のKd値のCs濃度依存性

## (5) $K_d$ 値の加成性

ベントナイトのような鉱物の混合物に対する $K_d$ 値は、各々の鉱物に対する $K_d$ 値の加重平均によって求められる可能性<sup>(3)</sup>がある。

$K_d$ 値が混合に対して独立であって、混合される成分の影響を受けなければ、次式から推算可能であると考えられる。

$$K_d^{\text{Bent}} = \sum_i K_{d,i} \times w_i \quad (8)$$

この推算が妥当か否かを SDB のデータにより確認した。

ベントナイトに対するCsの $K_d$ 値は、Na濃度が 42000ppm、115000ppm の2点のみの条件について、およそ 4ml/g という数値が示されている。この濃度における石英の $K_d$ 値は、図3から 1ml/g 以下と考えられる。一方、スメクタイトあるいはモンモリロナイトに対する $K_d$ 値は、同様に図2から、3~10ml/g と推定されるので、ベントナイトのスメクタイト含有率を 50% と考えても、

$$K_d^{\text{Bent}} = K_d^{\text{Mont}} \times \frac{1}{2} + \sum_{i>\text{Smec}} K_{d,i} \times w_i \geq (3 \sim 10) \times \frac{1}{2} = 1.5 \sim 5 \quad (9)$$

となり、実測値と整合性のとれる値が求められる。

次に、加成性が概略的に別の元素の $K_d$ に対しても成り立つか否か、Npのデータからチェックした。Npの $K_d$ 値は、溶存炭酸ガス濃度、pH等に依存することが知られて<sup>(4)</sup>おり、今回は、SDB から、NaCl水溶液あるいはそれに準ずる水溶液で、1日以上の接触時間を持ち、酸化雰囲気下で吸着試験が行われたもののデータから、試験後のpHが明示されているもののみを抽出して比較した。なお、試験時のNpの価数はV価と推定される。図6にモンモリロナイト、石英、およびベントナイトの $K_d$ 値をpHの関数として示した。石英とモンモリロナイトのデータは、重炭酸イオンが 14ppm と 1216ppm の2つのグループに分かれており、後者は試験溶液に炭酸水素ナトリウムを用いているため、Npは炭酸錯体を多量に形成している可能性が高く、他の鉱物の条件とは著しく異なっている。そのため、モンモリロナイトの場合には評価からは削除した。一方、石英の場合には両者の違いがそれほど顕著ではないため、特にデータの排除は行わなかった。

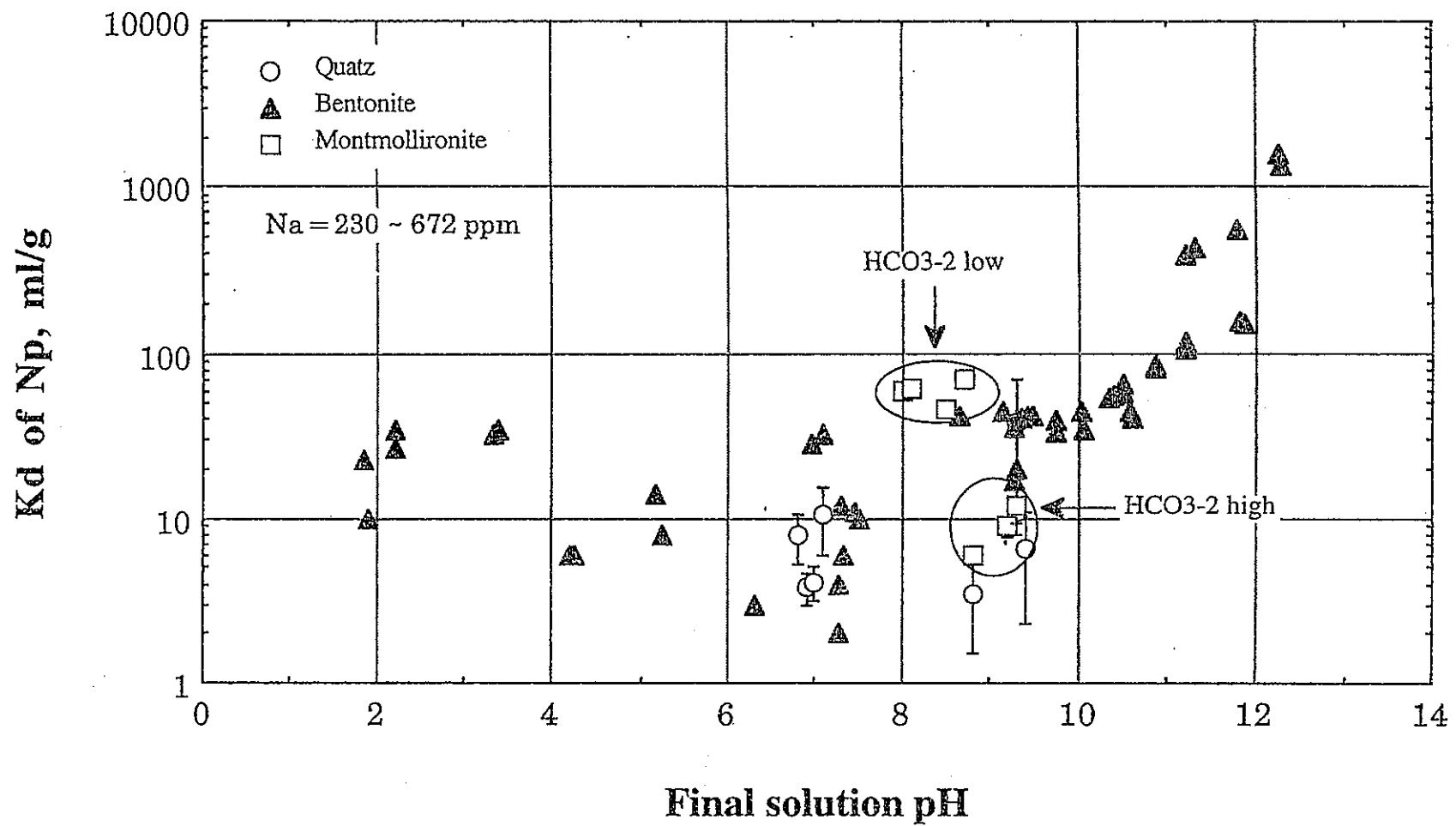


図6 モンモリロナイト、石英、ベントナイトのKd値の溶液pH依存性

図6から、ベントナイトはモンモリロナイトと石英の中間的位置にあると考えられ、これは、上記の加成性の式から予想される挙動である。なお、ベントナイト中の石英含有量が30%であることはデータに記載があるが、モンモリロナイト（あるいはスメクタイト）の含有率のデータは示されていないので、混合物としてのベントナイトの $K_d$ 値について、これ以上の定量的議論は不可能である。

#### (6) Csの吸着データベースからの吸着性のまとめ

- モンモリロナイトへのCsの吸着分配係数 $K_d$ は、Na濃度依存性が見られ、イオン交換反応によるCsの吸着がNaにより妨害するためと考えられる。
- スメクタイトあるいは石英に対するCsの $K_d$ 値は、明らかなCs濃度依存性が見られるが、 $10^{-10}\text{mol/L}$ 以下の濃度では $K_d$ 値はほぼ一定である。
- ベントナイトのような鉱物の混合物に対する $K_d$ 値は、各々の鉱物に対する $K_d$ 値の重量加重平均によって求める可能性があることを、CsおよびNpについて裏付けた。

#### 1.2.2 文献調査による $K_d$ の加成性の確認

OECD/NEAのデータベースは、データ間の整合性が必ずしも十分ではなく、かつ、種類は同じではあるが異なる鉱物試料のデータを比較しているため、ばらつきが大きく、断定的な結果は導き出せない。そこで、鉱物の混合の効果を直接測定した幾つかの文献を調査し、 $K_d$ の加成性の確認を再度行った。

#### (1) 石英混合ベントナイトのSr・Csの加成性

石英を混合したベントナイトに対するSrおよびCsの $K_d$ を、3つの混合比率について測定した資料<sup>(5)</sup>が存在する。ただし、図表に記載されたデータを読みとるしかないため、表1に掲げる $K_d$ 値はやや不正確である。

表1 石英混合ベントナイトのCs分配係数

石英混合率 (%)	分配係数 (ml/g)
0	26. 6
30	36. 4
70	56. 7

表1から、Csの分配係数は明らかに石英混合率に依存し、石英混合率が大きくなるほど、その値も大きくなる。一方、Srの分配係数はグラフ上からは石英混合率に対する依存性は認められない。すなわち、石英の混合率に関わらず分配係数は一定である。Csの分配係数値を石英混合率の関数で示すと、図7に示すように、ほぼ直線で近似することができ、これから、

$$K_d = 25.427 + 0.43419 F_{\text{Quartz}} \quad (10)$$

混合物に対して分配係数の加成性が成立することが推定できる。なお、直線回帰式から石英のみの分配係数を求めるとき、その値は 68.8 (ml/g)となる。この値は、SDB の数値よりもかなり大きく（10以下が多い。図5参照）、ベントナイトのみの値である 26.6 (ml/g)と比べても 2.6 倍も大きい。このため、石英の混合率が増すとともにCsの分配係数値も増加する。

## (2) ベントナイト・砂混合物の分配係数<sup>(6)</sup>

ベントナイトと砂の混合物に対するSrの分配係数が、ベントナイト：砂比として、3:100～3:500 の範囲で測定されている。その結果によれば、次のような。

- 混合後のベントナイトと砂の各々に対する分配係数の比は、混合しない各成分の CEC の比で整理できる。

$$\left[ \frac{K_d^{\text{bentonite}}}{K_d^{\text{sand}}} \right]_{\text{mixture}} = \frac{\text{CEC}_{\text{bentonite}}}{\text{CEC}_{\text{sand}}} \quad (11)$$

- それぞれが選択的にSrを吸着するのではなく、それぞれの吸着容量(CEC)に応じてSrの吸着を配分する。
- 各成分単独の分配係数が既知ならば、混合比から混合物の分配係数を容易に算定できる。

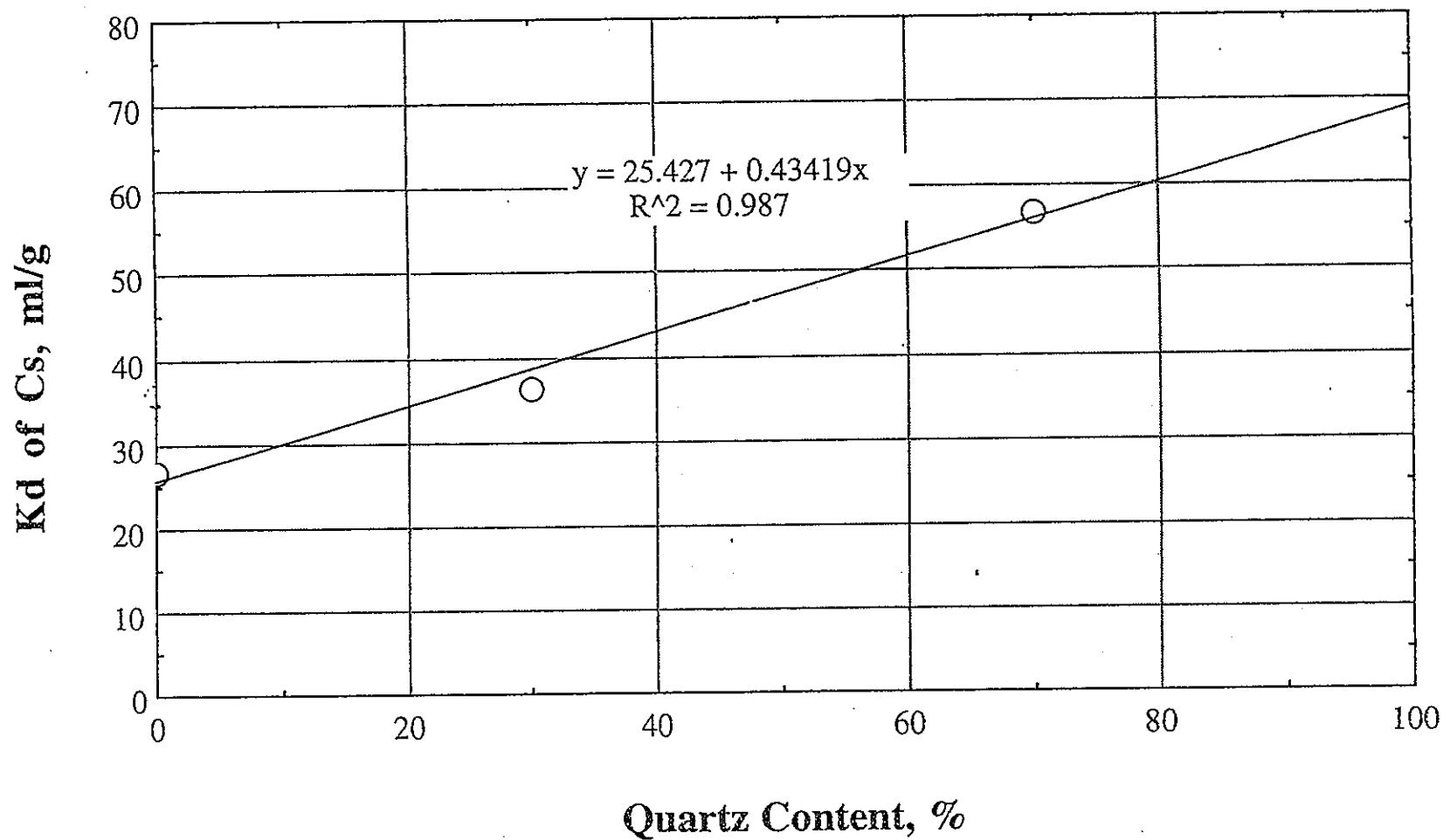


図7 ペントナイトに対するCsのKd値の石英含有率依存性

### 1.3 収着反応の理論

$K_d$ 値の加成性がおおよそ成り立つことを確認したので、混合物の $K_d$ 値を予測するには、各々の成分の $K_d$ 値を推測する必要がある。ここでは、収着反応の理論解析の可能性について調査する。

水溶液系での核種の収着反応を理論的に解析可能なレベルとしたのは、表面錯体モデル<sup>(7)</sup>であるといつても過言ではない。もちろん、それまでに、Freundlich型の吸着等温線の理論<sup>(8)</sup>や、Gibbs の表面過剰エネルギーによる理論<sup>(9)</sup>、イオン交換反応理論<sup>(10)</sup>などがあった（付録Aの資料にいくつかの吸着概念モデルとその問題点が述べられている）が、これらは適用範囲が限られ、普遍的な扱いに拡張するには不十分であった。例えば、イオン交換反応理論は、収着性のpH依存性やイオン強度依存性を必ずしもスマートに再現することはできないし、また、水性錯体を形成しやすい核種の収着性を説明するには力不足である。表面錯体モデルは万能ではないが、従来のモデルでは説明が困難な多くの実験事実を説明可能な理論であることは事実である。従って、これ以降は、表面錯体モデルを用いて理論的検討を進めることとする。

#### 1.3.1 表面錯体モデルの概要

表面錯体モデルによる収着モデルは、固体の収着点をあたかも液体中のリガンドのように扱い、固液界面反応を液相中の反応に置き換えて解析する方法であり、コロイド化学で利用されてきた電気2重層理論に立脚したものである。このモデルの特徴は、固体表面が水との反応によって正・負の2種類に帯電したポイントが生成し、アニオンは前者にカチオンは後者に、各々静電的力によって結合する、と考える。

表面錯体モデルは化学平衡の応用であるので、化学反応と収着反応とを同時に解くことができる利点を持つ。例えば、大気解放の水中でウランは炭酸ウラニル錯体を形成し、これが吸着する。溶存炭酸濃度や溶液pH等が変化すれば、炭酸錯体の濃度も変化するから、これらの環境条件の変動がウランの吸着性にどのような影響を与えるか、理論的に予測することができる。

### (1) 表面解離反応と帯電点の形成

$$\text{SOH} + \text{H}^+ = \text{SH}_2^+$$

$$K_1 = \frac{[\text{SH}_2^+]}{[\text{SOH}][\text{H}^+]_s} = \frac{[\text{SH}_2^+]}{[\text{SOH}][\text{H}^+]_b \exp\left(-\frac{F}{RT}\varphi_s\right)} \quad (12)$$

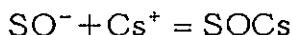
$$\text{SOH} = \text{SO}^- + \text{H}^+$$

$$K_2 = \frac{[\text{SO}^-][\text{H}^+]_b \exp\left(-\frac{F}{RT}\varphi_s\right)}{[\text{SOH}]} \quad (13)$$

表面解離反応を錯体形成と同様に平衡定数で表現すると  $\text{SOH}$ ,  $\text{SH}_2^+$ ,  $\text{SO}^-$  などは固相化学種であり、液相化学種である  $\text{H}^+$  とは区別されなければならない。また、 $\text{H}^+$  も厳密には固液界面での化学種であり、ここでは添字の  $s$  で、バルク溶液の  $\text{H}^+$  と区別をしている。しかし、固液界面でのプロトンの濃度（あるいは活量）は実験的に求めることができないので、ボルツマン項を用いてバルク溶液中のプロトンの活量から逆算によって求める。このボルツマン項の存在が、通常の錯体形成反応の平衡定数の記述と大きく異なる点である。

### (2) 収着反応

収着イオンは、固体の帯電点との静電力によって結合すると考える。例えば 1 値のカチオンである  $\text{Cs}^+$  の場合は、



この反応の平衡定数は、ボルツマン項を考慮して

$$K_{\text{Cs}} = \frac{[\text{SOCs}]}{[\text{SO}^-][\text{Cs}^+]_b \exp\left(-\frac{F}{RT}\varphi_s\right)}$$

さらに、表面解離反応の平衡定数から、

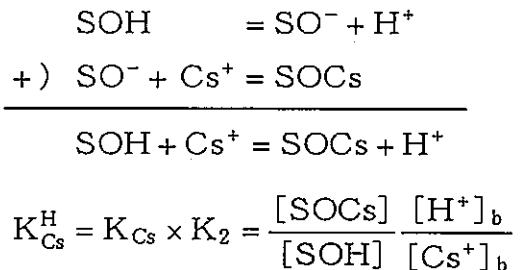
$$[\text{SO}^-] = \frac{K_2[\text{SOH}]}{[\text{H}^+]_b \exp\left(-\frac{F}{RT}\varphi_s\right)} \quad (14)$$

$$K_{Cs} = \frac{[SOCs]}{[Cs^+]_b \exp\left(-\frac{F}{RT}\varphi_s\right)} \times \frac{[H^+]_b \exp\left(-\frac{F}{RT}\varphi_s\right)}{K_2 [SOH]}$$

よって、

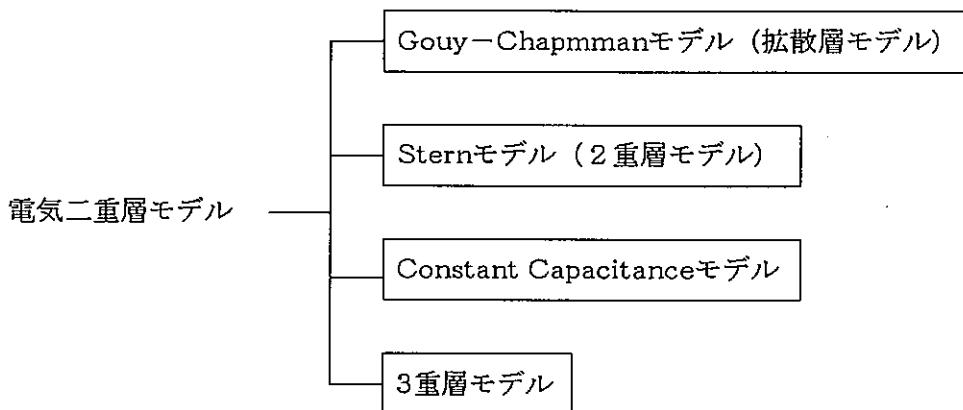
$$K_{Cs} = \frac{1}{K_2} \frac{[SOCs]}{[SOH]} \frac{[H^+]_b}{[Cs^+]_b} \quad (15)$$

つまり、表面錯体反応は、プロトンと  $Cs^+$  のイオン交換反応を 2 つの反応に分解し、各々の要素に対して平衡関係を記述する方法であるとも言える。



### (3) 静電ポテンシャル分布

表面錯体モデルでは静電ポテンシャルが重要な役割を果たすが、これを求めるためのモデルが電気二重層モデルである。このモデルは、固液界面のモデル化の詳細度に応じて、さらに幾つかのモデルに細分化されている。



表面電位を算定するモデルとしては、極力簡易に表現するために、ここでは

Gouy-Chapman モデルを用いて便宜的に説明する。Gouy-Chapman モデルでは、表面電位はアприオリに与えられているとし、多くの場合、次の Nernst の式<sup>(11)</sup>から算定する。

$$\varphi_s = 2.303 \frac{RT}{zF} (\text{pH}_{\text{pzc}} - \text{pH}) \quad [\text{V}] \quad (17)$$

ただし、  
 $\varphi_s$  : 表面電位  
 $z$  : 電解質イオンの電荷  
 $R$  : ガス定数  
 $T$  : 絶対温度  
 $F$  : ファラデー定数  
 $\text{pH}_{\text{pzc}}$  : 固体の等電位点  
 $\text{pH}$  : バルク溶液のpH

#### (4) Gouy-Chapman モデル

固液界面に形成される静電ポテンシャル分布は固液界面でのイオンの分布によって形成される。そして、このイオンの分布は、ポアッソンの式に従う静電力によってイオンが固体界面に引きつけられる力と、ボルツマン分布に従うイオンの熱運動によって液相中に一様に拡散しようとする力との釣り合いによって決まる。従って、静電ポテンシャル分布は次の Poisson-Boltzman 方程式の解<sup>(12)</sup>として求められる。

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = - \frac{1000N_A e}{\epsilon} \sum_{i=1}^m C_i z_i \exp\left(-\frac{z_i e \varphi}{kT}\right) \quad (18)$$

ここで、  
 $\varphi$  : 静電ポテンシャル  
 $x$  : 表面からの距離  
 $N_A$  : アボガドロ数  
 $z$  : 電解質イオンの電荷  
 $e$  : 電子の電荷素量  
 $C$  : 電解質濃度  
 $k$  : ボルツマン定数

T : 絶対温度  
 ε : 溶媒誘電率

この方程式の解の導出過程は文献<sup>(12)</sup>に譲るが、z:z 対称電解質の場合は比較的簡単に解けて、次のようになる。

$$\varphi = \frac{2kT}{ze} \ln \left( \frac{1 + \gamma \exp(-\kappa x)}{1 - \gamma \exp(-\kappa x)} \right) \quad (19)$$

ただし、

$$\begin{aligned} \gamma &\equiv \frac{\exp(z e \varphi_s / 2kT) - 1}{\exp(z e \varphi_s / 2kT) + 1} \\ \kappa &\equiv \sqrt{\frac{2 c z^2 e^2}{k T}} \quad (\text{逆数:Debye 長となる}) \end{aligned}$$

### 1.3.2 収着の熱力学

表面錯体モデルによれば、固体表面に生成した正または負の帯電サイトにイオンが接近し結合を生じるとき、次の収着のギブズエネルギー<sup>(13)</sup>が減少する。

$$\Delta G_{\text{sorp}}^0 = \Delta G_{\text{coul}}^0 + \Delta G_{\text{hyd}}^0 + \Delta G_{\text{chem}}^0 \quad (20)$$

収着とはイオンあるいは分子をバルクの溶液から固体の界面に移動させ、そこにつなぎ留める現象であるから、移動させる過程で必要なエネルギーを考えることによって、収着エネルギーの大凡の大きさがわかる。表面錯体モデルは、静電力を根源とする収着理論であるから、ここでは収着種はイオンに限定する。その時、収着エネルギー  $\Delta G_{\text{sorp}}^0$  は 3 つの成分に分解でき、1 つは静電ポテンシャル場の中をイオンを固体界面まで移動させるに要するエネルギー  $\Delta G_{\text{coul}}^0$ 、1 つは固体界面に移動させるまでに誘電率が変化するので、それによるイオンの水和殻の脱水に要するエネルギー  $\Delta G_{\text{hyd}}^0$ 、そして、1 つは固体界面でイオンと固体との間に形成される化学的結合の形成に要するエネルギー  $\Delta G_{\text{chem}}^0$  である。収着に至るまでに要するこれらのエネルギーの和と少なくとも同じエネルギーが収着に伴って放出されなければ、収着というエネルギーの安定化現象は生じない。すなわち自発的には収着しない。

### (1) 静電項

これは、 $z$  値のイオンを静電ポテンシャルが  $\phi_0$  であるバルク溶液から  $\phi_x$  の固液界面のある位置（位置は  $x$ ）まで移動させる時のエネルギーであるから、次のように表される。ここで、単一の固体表面を考えると、バルク溶液の静電ポテンシャルは  $x = \infty$  において、Poisson-Boltzman 方程式の解である(19)式から  $\phi_0 = 0$  となる。従って、

$$G_{\text{coul}}^0 = zF(\phi_x - \phi_0) = zF \phi_x \quad (21)$$

静電項の見積もりを行うには、固液界面の静電ポテンシャル分布  $\phi_x$  がわからなければいけないが、これは先述のように推定のための幾つかのモデルが存在し、ここでは Gouy-Chapman モデルを用いることとする。

### (2) 水和項

イオンの水和殻には、結合の強固な第一水和殻と、比較的結合の弱い第二水和殻とがあり、後者のエネルギーを計算する。この脱水和は、固体の誘電率（6~10 程度）が、バルク水溶液（約 80）のそれよりも一桁近く小さいため、イオンと固体界面の間の静電力が極端に強くなり、もはやイオンが周囲の水分子を繋ぎ止めて置くよりも、固体と直接静電力をやりとりする方が有利であるので、有効半径を小さくするために引き起こされる。このエネルギーについては Born の式から<sup>(13)</sup>、

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{hyd}}^0 &= \left( \frac{z_i^2 e^2 N_A}{16\pi\epsilon_0} \right) \left( \frac{1}{r_{\text{ion}} + 2r_w} - \frac{r_{\text{ion}}}{2(r_{\text{ion}} + 2r_w)^2} \right) \left( \frac{1}{\epsilon_{\text{int}}} - \frac{1}{\epsilon_b} \right) \\ &+ \left( \frac{z_i^2 e^2 N_A}{32\pi\epsilon_0} \right) \left( \frac{1}{r_{\text{ion}} + 2r_w} \right) \left( \frac{1}{\epsilon_{\text{solid}}} - \frac{1}{\epsilon_{\text{int}}} \right) \quad [\text{J/mol}] \end{aligned} \quad (22)$$

$$\epsilon_{\text{int}} = \frac{\epsilon_b - \epsilon_{\text{solid}}}{1 + B \left( \frac{d\phi}{dx} \right)^2} + \epsilon_{\text{solid}} \quad (23)$$

$$B: \text{定数 } 1.2 \times 10^{-17} \quad [\text{m}^2/\text{V}^2]$$

$$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \quad [\text{C/V/m}]$$

$$\frac{d\phi}{dx} = -2\kappa \frac{RT}{zF} \sinh\left(\frac{zF\phi}{2RT}\right) \quad [\text{V/m}] \quad (24)$$

### (3) 化学結合の項

この項の簡易な理論計算式は示されていない。イオンと固体界面に存在する原子とが何らかの化学結合を生ずることによってもたらされる安定化現象である。これを推測するには、前年度<sup>(19)</sup>から検討を始めている分子軌道法(MO)のような手法による化学結合の様式の検討とその理論計算が必要になると思われる。なお、このエネルギーの大きさについては、参考として、CO<sup>2+</sup>のシリカゲルとの表面錯体の1結合当たりに対して-2.0kcal/mol、あるいはFe<sup>3+</sup>のそれに対しては-7.7kcal/molという値が報告されている。表2には、シリカゲルの表面錯体に対して実験的に得られた20の金属イオンのΔG<sub>chem</sub><sup>0</sup>を示す。いずれにしても、ΔG<sub>chem</sub><sup>0</sup>の項の値はそれほど大きくないようである。

表2 シリカゲルに対するΔG<sub>chem</sub><sup>0</sup>の値

カチオン	ΔG <sub>chem</sub> <sup>0</sup> [kcal/mol]
Li <sup>+</sup>	0.5
Na <sup>+</sup>	0
K <sup>+</sup>	0
Mg <sup>2+</sup>	-1.1
Ca <sup>2+</sup>	-1.5
Sr <sup>2+</sup>	-1.4
Ba <sup>2+</sup>	-1.5
Al <sup>3+</sup>	-5.8
Sc <sup>3+</sup>	-6.2
Cr <sup>3+</sup>	-5.2
Fe <sup>3+</sup>	-7.7
Co <sup>2+</sup>	-2.0
Ni <sup>2+</sup>	-1.5
Cu <sup>2+</sup>	-2.2
Zn <sup>2+</sup>	-1.6
Ag <sup>+</sup>	-1.5
Cd <sup>2+</sup>	-1.5
La <sup>3+</sup>	-2.9
Sm <sup>3+</sup>	-3.4
Gd <sup>3+t</sup>	-2.4
Th <sup>4+</sup>	-7.5
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-6.1

#### (4) 収着の熱力学データ

$K_d$ 値は平衡定数の一種と考えられるから、平衡定数と自由エネルギーとの関係式から、収着に関する化学結合の項が推定できるはずである。この値が、MOによって計算される値の比較対象となるであろう。

$$\Delta G_{\text{sorp}}^0 = -R T \ln K_{\text{equil}} \quad (25)$$

収着エネルギー  $\Delta G_{\text{sorp}}^0$  を上記の式から求め、静電項  $\Delta G_{\text{coul}}^0$  および脱水和項  $\Delta G_{\text{hyd}}^0$  を各々個別に求めて、それを  $\Delta G_{\text{sorp}}^0$  から差し引いて  $\Delta G_{\text{chem}}^0$  が得られる。

#### 1.3.3 ベントナイトに関する収着の熱力学データ評価

##### (1) 必要パラメータ

ベントナイトに関する表面錯体モデルに利用可能なデータとしては、滴定曲線によるクニピアFの等電位点  $pH_{\text{pzc}}$  が報告されている<sup>(4)</sup>ので、これを用いることができる。かつクニピアFは精製されたベントナイトであり、概略的にはNaスマクタイトのみと見て良いので、共存する鉱物の影響を考慮する必要がなく、評価上有利である。そこで、これまで述べてきた方法で、クニピアFに対する分配係数を推定する。

表3 分配係数推定のためのパラメータ値

パラメータ	値	利用する式
等電位点 $pH_{\text{pzc}}$	10.5	(17)
誘電率 パルク水 $\epsilon_b$	78.5	(22), (23)
固体 $\epsilon_{\text{solid}}$	6.0	(22), (23)
半径 $Cs^+$ $r_{\text{ion}}$	$1.65 \times 10^{-10} [\text{m}]$	(22)
水分子 $r_w$	$1.38 \times 10^{-10} [\text{m}]$	(22)

表4 表面錯体モデルから計算されたCs吸着パラメータ値

パラメータ		評価値	単位
表面電位	$\Phi_s$	0.118	V
位置 $x$ での電位	$\Phi_x$	0.0584	V
ポテンシャル勾配	$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x=r_i+2^*r_w}$	-75321528	V/m
固液界面の誘電率	$\epsilon_{int}$	73.9	
ギブズエネルギー変化	$\Delta G_{coul}^0$	5.64	kJ/mol
	$\Delta G_{hyd}^0$	6.06	kJ/mol
	$\Delta G_{chem}^0$	0.1	kJ/mol
	$\Delta G_{sorp}^0$	11.8	kJ/mol
吸着反応の平衡定数	$K_{equil}$	0.814	

上記の表にある平衡定数を分配係数に換算するには、

$$K_{Cs} = \frac{1}{K_2} \frac{[SOCs]}{[SOH]} \frac{[H^+]_b}{[Cs^+]_b} \quad (26)$$

であるから、 $[SOCs]$  が質量作用の法則では液相濃度 mol/L 単位で記述されており、これを固相重量基準に変換すると、固体重量を  $W[g]$ 、液相体積を  $V[L]$  とすれば、

$$K_d = \frac{[SOCs] \frac{V}{W}}{[Cs^+]_b} = K_{Cs} K_2 \frac{V}{W} \frac{[SOH]}{[H^+]_b} \quad (27)$$

となり、Csの分配係数はpHに依存することが予想される。上式の対数をとって、更にCsの吸着量が少ない条件では  $[SOH] \rightarrow N_s$  (吸着サイト密度) と見なせるから、

$$\log K_d \cong \log \left( K_{Cs} K_2 \frac{V}{W} N_s \right) + pH \quad (28)$$

## (2) $K_d$ 値のpH依存性

Na型スメクタイト<sup>(14)</sup>およびCa型ベントナイト（クニボンド<sup>(15)</sup>）に対するCsの $K_d$ 値が種々のpHについて測定されている。 $K_d$ 値は $10^{-1} \sim 10^0 [L/g]$ の範囲にあり、前者には僅かのpH依存性が見られるが、後者では殆ど見られない。また、表5に示すように $K_d$ 値を推定すると、その値は実測値よりも数桁も小さく、表面錯体モデルではCsの $K_d$ 値を説明できない。

表5  $K_d$ 値推定のためのパラメータ値

収着媒体	固体重量W(g)	液相体積V(ml)	$\log K_d - \text{pH}$
Na型スメクタイト	0.05	15	-15.7
Ca型ベントナイト	0.1 or 0.5	4	-16.6
表面錯体モデル	$K_{Cs}$ $K_2$ $N_s$	0.814 $10^{-11.4}$ ( $3.98 \times 10^{-12}$ ) $1.88 \times 10^{-4}$ [mol/g]	

このような相違は、表面錯体モデルが固体表面の水酸基の解離により発現する荷電サイト（破壊原子価という）に結合する様式を表現しているのに対し、Csのようなカチオンは鉱物の構造に起因する荷電の過不足（置換原子価という）を補償するようにイオンが結合する、いわゆるイオン交換のためである。

一方、破壊原子価が収着サイトの大部分を占めると思われる石英では、Csの $\log K_d$ 値はほぼpHの一次関数で表され、(28)式に類似の関係が得られている<sup>(16)</sup>。

## (3) イオン交換反応

従来の表面錯体モデルでは不十分であった置換原子価を収着サイトとするイオン交換反応のための $K_d$ 値の推測方法について検討する。まず、 $\text{Na}^+$ を交換イオンとするイオン交換体と、 $\text{Cs}^+$ とのイオン交換反応を以下のように記述する。



置換原子価の発現は鉱物の結晶構造に起因するので、発現そのものはパーマネントな、つまり溶液pHに依存しない現象である。

イオン交換反応では、交換サイトから $\text{EX}^-$ から $\text{Na}^+$ を引き離す必要があるので、その分のエネルギーが必要である。これは $\text{Na}^+$ に対する収着エネルギーにマイナ

ス符号を付けたものと等しい。すなわち、 $\text{Na}^+$ の化学結合を断ち切り ( $\Delta G_{\text{chem}}^0$ ) 、誘電率の変化する水中を静電力に打ち勝ちながらバルク水中に移動させ ( $\Delta G_{\text{coul}}^0$ ) 、その間に水分子と水和させ ( $\Delta G_{\text{hyd}}^0$ ) るエネルギーが必要となる。また、逆の経路で、 $\text{Cs}^+$ をバルク水中から固液界面上の交換サイトに移動させるエネルギー  $\Delta G_{\text{Cs,sorp}}^0$  が必要となるから、全体のエネルギー変化は、

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{lex}}^{\text{Cs/Na}} &= \Delta G_{\text{Cs,sorp}}^0 - \Delta G_{\text{Na,sorp}}^0 \\ &= \left( \Delta G_{\text{coul}}^0 + \Delta G_{\text{hyd}}^0 + \Delta G_{\text{chem}}^0 \right)_{\text{Cs}} \\ &\quad - \left( \Delta G_{\text{coul}}^0 + \Delta G_{\text{hyd}}^0 + \Delta G_{\text{chem}}^0 \right)_{\text{Na}}\end{aligned}\quad (30)$$

となる。

ここで、イオン交換に伴うギブズエネルギー変化を計算したいのであるが、残念ながら  $\Delta G_{\text{chem}}^0$  の数値はわからない。表2の値はシリカゲルの、しかも破壊原子価に対する値であるからである。ただし、ここでは、これ以外に参考となる数値がないため、暫定的にこの数値を用いる。

イオン交換反応のギブズエネルギー変化から、平衡定数を求めると、

$$K_{\text{Na}}^{\text{Cs}} = \frac{[\text{EX}^- \text{Cs}]}{[\text{EX}^- \text{Na}]} \frac{[\text{Na}^+]_s}{[\text{Cs}^+]_s} = \frac{[\text{EX}^- \text{Cs}]}{[\text{EX}^- \text{Na}]} \frac{[\text{Na}^+]}{[\text{Cs}^+]} \quad (31)$$

となる。

ここで、 $\text{Na}^+$ に対する収着のギブズエネルギー変化を求める。置換原子価に対する場合には、表面電位は溶液pHと無関係であるから、(17)式の Nernst の式は使えない。そこで次のように考える。イオン交換の場合、固体表面上に負電荷が発生し、それは陽イオン交換容量 (CEC) として実験的に求められる。スメクタイトではおよそ 100meq/100g 程度である。また、モンモリロナイトの比表面積は 800  $\text{m}^2$  程度であるから、置換原子価の電荷密度は  $1.25 \times 10^{-6} [\text{eq}/\text{m}^2]$  となる。これは、 $-0.12 [\text{C}/\text{m}^2]$  に相当する。さて、表面電荷密度と表面電位との間には、次の Graham の式が成立するから、

$$\sigma = \sqrt{2\varepsilon kT} \left[ \sum_i \rho_i^0 \left( e^{-z_i e \varphi_s / kT} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (32)$$

簡単のため、ペントナイト間隙水を  $\text{Na}^+$  をカチオンとする 1 : 1 電解質と仮定し、モル濃度単位で示すと、

$$\sigma^2 = 2000\epsilon k N_A T [Na^+] \left\{ (e^{-\epsilon\phi_s/kT} - 1) + (e^{\epsilon\phi_s/kT} - 1) \right\} \quad (33)$$

となり、最終的に表面電荷密度  $\sigma$  と表面電位  $\phi_s$  との関係式が得られる。25°Cでは、

$$\sigma = 0.058208 \sqrt{[Na^+]} \{ e^{-\epsilon\phi_s/kT} + e^{\epsilon\phi_s/kT} \}^{1/2} \quad (34)$$

ただし、

$$\sqrt{2000\epsilon k N_A T} = 0.058208$$

$$\epsilon = 8.854 \times 10^{-12} \times 77.1726563$$

$$k = 1.380662 \times 10^{-23}$$

$$N_A = 6.023 \times 10^{23}$$

である。

Na濃度を 500ppm とすると、0.02 Mであるので、Graham の式から表面電位は -138[mV]となる。この数値を元に、 $\Delta G_{coul}^0$ ,  $\Delta G_{hyd}^0$ ,  $\Delta G_{Cs,sorp}^0$ の数値を求める  
と、表 6 に記載のような数値となる。

表 6 表面錯体モデルから計算された収着パラメータ値

パラメータ		$Na^+$	$Cs^+$
イオン半径	$r_{ion}$ [m]	$1.02 \times 10^{-10}$	$1.67 \times 10^{-10}$
表面電位	$\phi_s$ [V]	-0.138	-0.138
位置 $x$ での電位	$\phi_x$ [V]	-0.0956	-0.0909
固液界面の誘電率	$\epsilon_{int}$	73.85	74.62
ギブズエネルギー変化 kJ/mol	$\Delta G_{coul}^0$	-9.22	-8.77
	$\Delta G_{hyd}^0$	7.10	6.05
	$\Delta G_{chem}^0$	0	0
	$\Delta G_{sorp}^0$	-2.12	-2.72
イオン交換反応の ギブズエネルギー変化	$\Delta G_{ex}^{Cs/Na}$	-0.60 [kJ/mol]	

結局、平衡定数は次のようになる。

$$K_{\text{Na}}^{\text{Cs}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{lex}}^{\text{Cs}/\text{Na}}}{RT}\right) = 1.28 \quad (35)$$

Csの収着量が微量の時（例えばキャリアーフリーの放射性トレーサーによる収着試験などはこの条件に当てはまる）は、

$$[\text{EX}^- \text{Na}] \frac{V}{W} = \text{CEC} - [\text{EX}^- \text{Cs}] \frac{V}{W} \cong \text{CEC} \quad (\text{eq/g}) \quad (36)$$

であるから、

$$K_{d,\text{Cs}} = \frac{[\text{EX}^- \text{Cs}] \frac{V}{W}}{[\text{Cs}^+]} = (K_{\text{Na}}^{\text{Cs}}) \frac{[\text{EX}^- \text{Na}] \frac{V}{W}}{[\text{Na}^+]} \quad (37)$$

$$\rightarrow (K_{\text{Na}}^{\text{Cs}}) \frac{\text{CEC}}{[\text{Na}^+]} \quad (\text{L/g}) \quad (38)$$

ただし、 $[\text{Na}^+]$ : $\text{Na}^+$ バルク濃度 [mol/L]

Csの $K_d$ 値は $\text{Na}^+$ 濃度に反比例することが予想される。これは、SDB のデータを整理した図 1 とほぼ同じである。また、クニピア Fに対する CEC の値  $1.15 \times 10^{-3}$  [eq/g] から、 $K_d$  値の絶対値は $\text{Na}^+$ が 500 ppm の場合はおよそ 74 [ml/g] であり、図 1 中の値の数分の一である。これは、 $\Delta G_{\text{chem}}^0$  に適切な数値が与えられていないことが一つの原因として考えられる。置換原子価を仮定した場合、結果的には未だ不十分な計算結果しか得られていないが、破壊原子価を仮定して求めた場合よりも格段に実測値に近い値が得られる。

## 1.4 混合物の分配係数を推測する上での問題点

### 1.4.1 $K_d$ 値の加成性

混合物の $K_d$  値は、各成分の単独の $K_d$  値を加重平均することではほぼ推測できることが、実験的に確かめられている。すなわち、実験された範囲内では $K_d$  値に加成性が成立する。加成性が成立しないとすれば、次のような場合である。すなわち成分 A に成分 B を混合するとき、成分 A が成分 B の収着反応を妨害する場合、具

体的には、ベントナイトを多量に含むと $\text{Na}^+$ と $\text{SO}_4^{2-}$ が大量に液中に放出され、液相のイオン強度を上昇させ、石英への核種の収着が低下する場合である。SDBでは $\text{Na}^+$ 濃度の上昇は、石英への $\text{Cs}^+$ の収着を明らかに低下させるデータが存在する。（図3参照）従って、全てのケースを実験的に確認するか（混合比、混合成分、核種、の全ての組み合わせ）、さもなくば、成分Aの共存が成分Bへの収着能にどのような影響を与えるか評価可能な収着モデルによって評価しなければ、混合による $K_d$ 値の変化は予測できない。

#### 1.4.2 収着モデル

上記の要請に応え得る理論として現在実用域にあるのは表面錯体モデルである。また、イオン交換反応も表面錯体モデルで表現し得る。表面錯体モデルは、電気二重層理論により、収着のエネルギー変化と対応付けができ、収着のギブズエネルギー変化を計算することによって、反応の平衡定数が推算できる。

収着のギブズエネルギー変化の計算をするには、固液界面近傍での静電ポテンシャル分布、収着サイトとの化学結合エネルギー、などが必要となり、

- 圧縮されたベントナイトでは、固液界面近傍の間隙幅が極端に小さくなり、静電ポテンシャル $\phi_x$ を求める Gouy-Chapman 理論はあまりに単純で、スメクタイトの固液界面の値を求めるのに適していない。
- スメクタイトでは、収着点が破壊原子価によるものと置換原子価によるものとの2種類有り、両者を区別してサイト数 ( $N_s$ , CEC) 、表面パラメータ ( $K_1$ ,  $K_2$ ,  $\text{pH}_{zpc}$ ) を測定することが困難である。よって、 $\Delta G_{\text{coul}}^0$ を求めるための表面電位 $\phi_s$ が破壊原子価によるサイトのものと置換原子価によりサイトのものとの区別が明確ではない。
- $\Delta G_{\text{chem}}^0$ がスメクタイトの置換原子価サイトとの結合に対する値ではなく、依然として不明である。

上記の最初の点については溶液構造論による解析が行われており、ある程度の改良が期待できる。また、置換原子価による収着サイトと収着種との化学結合エネルギーは、分子軌道法のような純計算化学の手法により推測できる可能性があ

る。<sup>(23)</sup> 従つて、今後は分子軌道法による $\Delta G_{\text{chem}}^0$ の推測<sup>(23)</sup>、および $\Delta G_{\text{coul}}^0$ を得るための表面パラメータの実測、の2点について検討を進めるべきである。

## 1.5 まとめ

ケイ砂混合ペントナイト緩衝材の収着平衡定数を推測するための検討を行い、以下の結果が得られた。

- ① OECD/NEA の収着データベースおよび既往文献から、混合物の $K_d$ 値は、各成分の単独の $K_d$ 値を加重平均することではほぼ推測できることが確認された。
- ② 単独成分の $K_d$ 値を理論的に予測するため、表面錯体モデルを調査し、静電エネルギー項、水和エネルギー項、化学エネルギー項の3つのファクターから成る収着のギブズエネルギーを算定することで、反応の平衡定数が推算できることがわかった。
- ③ 表面錯体モデルを用いて、スメクタイトへの $\text{Cs}^+$ および $\text{Ca}^{2+}$ の収着平衡定数を算定する式を導いた。また、その式から推定した値と文献値とを比較し、調和的な結果を得た。ただし、化学エネルギー項 $\Delta G_{\text{chem}}^0$ が不明確なため、数値の一致はまだ不十分である。
- ④ 単独の $K_d$ 値をよりよく推算するためには、分子軌道法による $\Delta G_{\text{chem}}^0$ の推測、および $\Delta G_{\text{coul}}^0$ を得るための表面パラメータの実測、の2点について検討を進めることが重要である。

## 2. 多変量最適化フレームの改良

前年度<sup>(19)</sup>に追加した多変数の回帰式を用い総合評価関数  $\Phi (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$  のピーク値（最大値）を求める手法は、締め固め圧力や含水比等を固定し、ケイ砂混合率のみを微小に変化させ、総合評価関数  $\Phi$  の最大値を求める手法であった。

本年度は、前年度の求解手法を、最適化計算手法を用いて大域的最適解が得られるように改良した。

最適化手法としては、パソコンの表計算ソフトとして広く使われているマイクロソフト社のエクセル（以下では「MS-EXCEL」という）の最適化関数を使用した。

### 2.1 最適化のアプリケーションソフト

MS-EXCEL に組み込まれている最適化関数であるソルバー（Solver）を用いて多変量最適化フレームを開発した。

MS-EXCEL の最適化ソルバーの長所と短所は次のとおりである。

#### (1) 長所

##### ① ユーザーインターフェイスに優れている

- ・ 初期値の設定、制約式の設定がマウス操作で簡単に行うことができる。
- ・ 最適化計算時に目的関数の最大と最小をマウス操作で指定できる。
- ・ オプションによって、計算精度、繰り返し回数の上限、計算時間等をマウス操作で行うことができる。

##### ② EXCEL のワークシート上で入力データを修正することができるのでデータ修正作業が簡単である

##### ③ EXCEL のワークシート上に入力したデータのグラフ表示が容易である。

#### (2) 短所

大規模な最適化計算には向かない。

## 2.2 ソルバーの操作方法

MS-EXCEL のソルバーを使うと、ワークシートの“目的セル”と呼ばれるセルに入力されている数式の最適値を計算できる。ソルバーは、目的セルの数式に直接的または間接的に関連付けられているセルのグループを使って実行される。ソルバーを実行すると、目的セルの数式を満たす値が、“変化させるセル”と呼ばれるセルに設定される。

制約条件式はモデルで使用できる値を制限する式であるが、ソルバーの“制約条件式”で、目的セルの数式に影響を与える他のセルを参照できる。

ソルバーを使うと、あるセルの値を変化させて他のセルの最大値または最小値を求めることができる。値を変化させるセルと、最大値または最小値を求めるセルはワークシートの数式によって関連づけられている必要がある。

最適化ソルバーの表示画面を図 8 に示す。

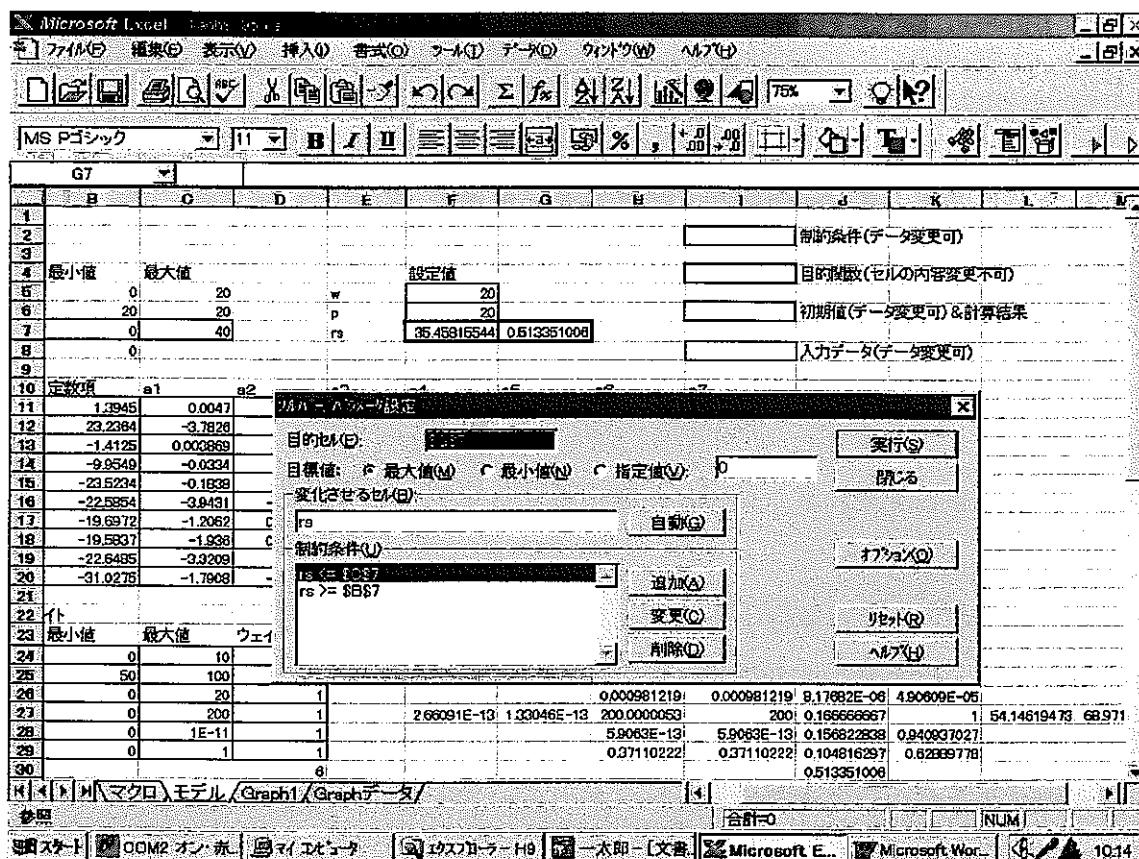


図 8 MS-EXCEL による最適化ソルバーの表示画面

## 2.2.1 ソルバーを使用した問題の定義と計算手順の一般例

ソルバーを使用して問題を定義し、解決する手順は次のとおりである。

### ① [ツール] メニューの [ソルバー] をクリックする。

[ツール] メニューに [ソルバー] コマンドが表示されない場合は、ソルバーアドインを組み込む必要がある。

その方法は、[ツール] メニューの [アドイン] をクリックする。ソルバーが [アドイン] ダイアログボックスの [アドイン] に表示されない場合は、[参照] をクリックし、ソルバーアドインが保存されているドライブとフォルダ、およびアドインのファイル名 (Solver.xls) を指定する。Solver.xls は、通常、Office または Excel をセットアップしたフォルダの¥Library¥Solver にある。Solver.xls が見つからない場合は、Excel のセットアッププログラムを実行する。

### ② [目的セル] ボックスに、目的セルの参照または名前を入力する。

目的セルには、数式が入力されている必要がある。

### ③ 目的セルの値を最大または最小にするかの選択

目的セルの値を最大にするには、[最大値] を、最小にするには [最小値] をクリックする。また、目的セルの値を特定の値にするには、[値] をクリックし、右のテキストボックスに目標値を入力する。

### ④ [変化させるセル] ボックスに、変化させるセルの参照または名前を入力する。

隣接していないセルの参照を入力するには、各参照をカンマ(,)で区切る。変化させるセルは、目的セルに直接的または間接的に関連付けられている必要がある。変化させるセルは最大 200 個まで指定できる。

[変化させるセル] は通常の最適化ソフトでいう変数にあたるものであるから、変数の数は 200 までとなる。

[目的セル] を基にして、変化させるセルを自動的に決定するには、[自動] をクリックする。

⑤ [制約条件] ボックスに、設定する制約条件式を入力する。

制約条件はソルバー問題に与えられる制約である。制約条件式は、変化させるセル、目的セル、あるいは目的セルに直接または間接的に関係するその他のセルに設定できる。

一次方程式の場合、制約条件の数に制限はない。一次方程式以外の場合、変化させるセルに設定できる制約条件式は次のとおりである。

- ・ バイナリ制約条件式
- ・ 上限、下限、または両方の制限がある整数型制約条件式
- ・ 上限、下限、または両方の制限

上限および下限を設定できるセルの数は 100 までである。

次の表は、制約条件式に使用できる演算子である。

演算子	意味
$\leq$	左辺は右辺以下である。
$\geq$	左辺は右辺以上である。
$=$	左辺と右辺は等しい。
Int	セルの値を整数值に制限する(変化させるセルだけ使用可能)。
Bin	セルの値をバイナリに制限する(変化させるセルだけ使用可能)。

⑥ 計算の実行

[実行] をクリックすると、計算を開始する。

⑦ 解の保存

解の値をワークシートに保存するには、[ソルバー：探索結果] ダイヤログボックスの [解を記入する] をクリックする。

元のデータに戻すには、[元の値に戻す] をクリックする。

⑧ 処理の中断

処理を中断するには、Esc キーを押す。変化させるセルに対して求められた直前の値を使って、ワークシートが再計算される。

## 2.2.2 計算時に指定可能なオプション

### ① [ソルバー：パラメータ設定] ダイアログボックスのオプション

#### [目的セル] ボックス

最大値、最小値、または特定の値にするセルの参照または名前を指定する。このセルには数式が入力されている必要がある。

#### [目標値] グループ

目的セルを [最大値]、[最小値]、[値] のいずれかに変化させるかを指定する。特定の値を指定するには [値] ボックスに値を入力する。

#### [変化させるセル] ボックス

変更するセルを指定する。ここに指定したセルの値は、問題の制約条件式が満たされ、[目的セル] ボックスに指定したセルが目標値に到達するまで変化する。変化させるセルは、目的セルに直接的または間接的に関連付けられている必要がある。

#### [自動] ボタン

[目的セル] ボックスの数式が参照している数式以外の全てのセルを推定し、それらの参照を [変化させるセル] ボックスに入力する。

#### [制約条件] グループ

現在、問題に対して設定されている制約条件式を表示する。

#### [追加] ボタン

[制約条件の追加] ダイアログボックスを表示する。

#### [変更ボタン]

[制約条件の変更] ダイアログボックスを表示する。

#### [削除ボタン]

指定した制約条件式を削除する。

#### [実行ボタン]

定義した問題に対する求解処理を開始する。

#### [閉じるボタン]

問題求解を行わずにダイアログボックスを閉じる。[オプション]、[追加]、または[削除]を使って行った全ての変更はそのまま保存される。

#### [オプションボタン]

[ソルバー：オプション設定] ダイヤログボックスを表示する。このダイヤログボックスでは、問題の読み込みや保存、および求解過程の詳細な設定ができる。

#### [リセットボタン]

現在の問題に関する設定をクリアし、全ての設定を元の値に戻す。

### ② [ソルバー：オプション設定] ダイヤログボックスとオプション

求解過程に関する詳細な設定、問題の定義の読み込みと保存、および線形と非線形の問題に関するパラメータ定義を行う。各オプションには、一般的な問題に適用できる既定値が設定されている。

#### [制限時間] ボックス

求解処理の時間を入力する。最大 32,767までの数値を入力することができるが、大部分の小さい問題に適用できる既定値として 100（秒）が設定されている。

#### [反復回数] ボックス

反復計算の回数を入力して、求解処理の時間を制限する。最大 32,767までの値を入力できるが、既定値として 100 が設定されている。

#### [精度] ボックス

求解処理の精度を入力する。入力した数値を使って、制約条件セルの値が目標値と一致するかどうか、または上限や下限の範囲内に収まっているかどうかが判断される。精度は 0 より大きく 1 より小さい数値で表す。入力した数値が小さいほど精度が高くなる。精度が高くなるほど、求解に必要な時間は長くなる。

#### [公差] ボックス

整数の制約条件を満たす目的セルの、最適値との許容誤差をパーセント単位で入力する。このオプションは、整数の制約条件が設定されている問題だけに適用される。公差が大きくなるほど、求解に必要な時間は短くなる。

#### [収束] ボックス

目的セルの値の相対的な変化量が、直前の 5 回の反復計算で、[収束] ボックスの数値より小さい場合、ソルバーは停止する。収束は非線形問題にだけ適用され、0 より大きく 1 より小さい小数値で表す。入力した値が小さいほど収束

値が小さくなる。収束値が小さくなるほど、求解に必要な時間は長くなる。

[線形モデルで計算] チェックボックス

このチェックボックスをオンにすると、モデルの全ての関係が線形であり、線形の最適化問題または線形近似法を使って非線形問題を解く場合に、求解速度を向上できる。

[反復結果の表示] チェックボックス

このチェックボックスをオンにすると、ソルバーが中断し、各反復計算の結果が表示される。

[単位の自動設定] チェックボックス

入力と出力のサイズに大きな差がある場合、このチェックボックスをオンにすると自動的に単位が変更される。例えば、億単位の投資に基づいて、最大の利益をパーセント単位で求める場合に等に指定する。

[非負数を仮定する] チェックボックス

[制約条件の追加] ダイヤログボックスの [制約条件] ボックスに下限を設定していない全ての変化させるセルの下限を 0 として処理する。

[近似方法] グループ

一次探索毎に変化する基本変数の初期条件を求める方法を指定する。

[一次式] オプションボタン

正接ベクトルによる線形外挿法を使用する。

[二次式] オプションボタン

二次外挿法を使う。二次外挿法を使うと、高次の非線形問題では精度の高い結果が得られる。

[微分係数] グループ

目的関数と制約条件の偏導関数を試算する方法を指定する。

[前進] オプションボタン

制約条件の値が比較的ゆるやかに変化する一般的な問題に使用する。

[中央] オプションボタン

制約条件の値が急激に変化し、特に限界に近くなる問題に使用する。このオプションを使用すると多くの計算が必要となるが、最適な解を求められなかつたというメッセージが返される場合に便利なオプションである。

#### [探索方法] グループ

反復計算で使われるアルゴリズムを指定し、探索の方法を決める。

#### [準ニュートン法] オプションボタン

準ニュートン法を使うと、共役傾斜法より多くのメモリを必要とするが、より少ない反復計算で解を求めることができる。

#### [共役傾斜法] オプションボタン

準ニュートン法より少ないメモリで実行できるが、正確な解を求めるにはより多くの反復計算が必要となる。問題が大きく、解を求めるためのメモリが不足している場合、または反復計算の解がゆるやかに変化する場合にこの方法を使用する。

#### [モデルの読み込み] ボタン

[モデルの読み込み] ダイヤログボックスを表示する。このダイヤログボックスで、読み込むモデルの参照を指定する。

#### [モデルの保存] ボタン

[モデルの保存] ダイヤログボックスを表示する。このダイヤログボックスで、保存するモデルの参照を指定する。最初のモデルは自動的に保存されるため、複数のモデルをワークシートに保存する場合だけ、このダイヤログボックスを表示する。

### 2.2.3 計算結果の表示

#### ① ソルバーの終了メッセージ

ソルバーの計算終了メッセージと意味は次のとおりである。

<最適解が見つかりました。制約条件はすべて満たされました。>

[ソルバー：オプション設定] ダイヤログボックスの [精度] ボックスに設定した精度で全ての制約条件が満たされた。目標値に最大値または最小値を設定している場合は、目的セルに対する最大値または最小値が見つかった。

<解が見つかりました。制約条件は満たされました。>

解が見つかる直前の5回の計算で、目的セルの相対的な変化の値が、[ソルバー：オプション設定] ダイヤログボックスの [収束] ボックスに指定した値よ

り小さい値になった。収束値を小さくすると正確な解を見つけることができるが、求解に必要な時間は長くなる。

最適解が見つからない場合は、次のいずれかのメッセージが [ソルバー：探索結果] ダイヤログボックスに表示される。

<これ以上、解の精度を上げることはできません。制約条件はすべて満たされました。>  
近似している解が見つかりましたが、反復計算による求解処理では、現在表示されている値よりも適した値を見つけることができない。これ以上精度を高くすることができないか、または設定した精度が低すぎる。

<指定された制限時間に達しました。実行は取り消されました。>

最適な解が見つかる前に、制限時間に達しました。今までに見つかった値を保存し、次にソルバーを実行するときにこの時点から計算できるようにするには、[解を記入する] または [シナリオ保存] をクリックする。

<目的セルの値が収束しません。>

全ての制約条件式が満たされているにもかかわらず、目的セルの値が増加または減少し続けている。問題を設定したときにいくつかの制約条件式を省略した可能性がある。現在のワークシートの値を調べて解がどのように変化しているのか調べ、制約条件式を確認し、もう一度ソルバーを実行する。

<仮の解が見つかりません。>

設定した精度で全ての制約条件式を満たす解が見つからない。制約条件式が矛盾している可能性がある。ワークシートを調べ、制約条件式として設定した数式または制約条件式の選択に誤りがないかどうか確認する。

<実行を一時停止しました。ワークシートには現在の解が表示されています。>

求解処理を中断したとき、または [オプション] ダイヤログボックスの [反復結果の表示] チェックボックスをオンにしてソルバーを実行したときに、[試行状況の表示] ダイヤログボックスの [中止] をクリックした。

<このモデルは線形ではありません。>

[線形モデルで計算] チェックボックスをオンにしてソルバーを実行したが、最終的な解が線形モデルと合致しない値である。解は、現在のワークシートの

数式に適合していない。求解する問題が非線形であるかどうかを調べるには、

[単位の自動設定] チェックボックスをオンにし、もう一度ソルバーを実行する。再びこのメッセージが表示される場合は、[線形モデルで計算] チェックボックスをオフにし、もう一度ソルバーを実行する。

<制約条件、または目的セルにエラー値があります。>

1つまたは複数の数式の計算中にエラー値が検出された。エラーを含む目的セルまたは制約条件セルを見つけ、適切な数値になるようにそのセルの数式を変更する。[制約条件の追加] または [制約条件の変更] ダイヤログボックスに無効な名前や数式を入力したか、または [制約条件] ボックスに整数やバイナリを入力した。制約条件を整数にするには、比較演算子の一覧の [int] をクリックする。バイナリを設定するには、[bin] をクリックする。

<メモリ不足です。問題を解決することができません。>

ソルバーの実行に必要なメモリを確保できなかった。ファイルまたはアプリケーションをいくつか閉じ、もう一度ソルバーを実行する。

<他の Excel のインスタンスが SOLVER.DLL を使用中です。>

Excel の複数のセッションが実行され、そのうちの1つのセッションが既に Solver.dll を使用している。Solver.dll は、一度に1つのセッションだけで使用できる。

② [ソルバー：探索結果] ダイヤログボックスのオプション

終了メッセージと共に、目的の解に最も近い計算結果を表示する。

[解を記入する] オプションボタン

このボタンをクリックすると、解を承認し、計算結果の値を変化させるセルに入力する。

[元の値に戻す] オプションボタン

このボタンをクリックすると、変化させるセルの値に戻す。

[レポート] ボックス

指定した形式のレポートを作成し、各レポートを同じブックの新規シートに表示する。

### [解答]

目的セルと変化させるセルの初期値、計算結果の値、制約条件、および制約条件に関する情報を一覧に表示する。

### [感度]

[ソルバー：パラメータ設定] ダイヤログボックスの [目的セル] ボックスの数式または制約条件式の変化に対し、解がどの程度敏感に反応しているのかを示す情報が含まれている。このレポートは、整数を制約条件とするモデルに対しては作成されない。非線形モデルでは、このレポートは、限界傾斜およびラグランジエ乗数の値を示す。線形モデルでは、レポートに限界コスト、潜在価格、目的係数（許容範囲内の増加および減少）、および制約条件右辺が含まれる。

### [条件]

目的セルと変化させるセルの値、変化させるセルの上限または下限、および変化させるセルの上限または下限に対する目的セルの値を一覧に表示する。このレポートは、整数を制約条件とするモデルに対しては作成されない。下限は、他の変化させるセルの値が固定されているときに、制約条件を満たす範囲で変化させるセルの値がとる最小値である。同様に、上限は最大値である。

### [シナリオの保存]

[シナリオの保存] ダイヤログボックスを表示する。このダイヤログボックスで保存されたセルの値は、シナリオの登録と管理で使用できる。

## 2.3 最適化ソルバーを用いた多変量最適化フレームの作成

### 2.3.1 MS-EXCELにおける多変量評価モデルの設定

緩衝材性能の総合評価関数  $\Phi(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$  は、

$$\Phi(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) = \sum_{i=1}^n w_i u_i(\alpha_i) \quad (39)$$

但し、 $\sum_{i=1}^n w_i = 1, w_i > 0 (i = 1, 2, \dots, n)$

で表される。

$\alpha_i$  は定量的評価指標であり、 $\alpha_i$  の増加が効用値  $u_i$  の低下を招く評価項目については、 $u_i$  のかわりに  $1 - u_i$  (これを不効用関数と呼ぶ) を(39)式でおきかえ、評価している。

今までの研究<sup>(17)(18)(19)</sup>で検討した定量的評価指標の同定式を表 7 に再掲する。また、各評価項目に対する定量評価指標とその評価対象領域を表 8 に再掲する。

ここでは、MS-EXCEL の最適化ソルバーを用いて(39)式を最大化するケイ砂混合率を求めるために、定量評価指標  $\alpha_i$  の式やデータを組み込んだワークシートについて述べる。

設定したワークシートを表 9 に示す。

表 9 の各セルには、2.2 節のソルバーの操作方法で述べた、“目的セル”、“変化させるセル”、“制約条件式”が組み込まれている。

#### ①目的セル（目的関数）

表 9 では、セル G 7 (G 列の 7 行目のセルを示す。以下同様) が “目的セル” に該当する。この目的セルは通常、目的関数と呼ばれている。

この目的セルには(39)式が組み込まれている。

ワークシート上では SUM(J24:J29) で表現されている。これはセル J24 から J29 までの和を表している。

J24 から J29 の 6 つのセルには、表 7 の(1)～(6)までの同定式をベースに効用関数  $u_i(\alpha_i)$  と重要度  $w_i$  の積が組み込まれている。重要度  $w_i$  は入力データであり、その構成比がセル D24～D29 に入力されている。

表7の(7)の乾燥密度の式はセル J11 に定義されており、一軸圧縮強さ、熱伝導率、平衡膨潤圧力、水分拡散係数、透水係数を表す式はそれぞれセル J12 から J16 に定義されている。核種別の見かけの拡散係数を表す式はセル J17 から J20 にそれぞれ<sup>3</sup>H、<sup>99</sup>Tc、<sup>237</sup>Np、<sup>241</sup>Amが定義されている。これらの式の係数がB列からI列に入力されている。

定量評価指標  $\alpha$  の評価対象領域（上下限値）の範囲検査式はセル I24 から I29 に定義されている。上下限値は入力データであり、上限値は最大値表示としてセル B24～B29 に、下限値は最小値表示として C24～C29 に入力されている。

ケイ砂混合率以外の含水比、締め固め圧力はセル F5 と F6 にそれぞれ入力されている。核種吸着性に関するデータや式が 36 行以降に定義されている。

核種吸着性の入力データは、評価地点の水量 W、空隙率  $\phi$ 、緩衝材厚さ  $z_f$  などの入力データがセル B36 から B40 に、核種別の液相中の濃度  $C_{io}$ 、比放射能  $\beta_i$ 、濃度限度  $\gamma_i$ 、分配係数  $K_{d,i}$  の入力データが、それぞれB列、C列、D列、E列の 44 行から 61 行に入力されている。

「核種吸着性」の変更式を加えるためのオプションはセル D36 に入力されている。このオプションで変更式を使用する場合の入力データである  $K_{d,i}^{\text{Mont}}$  と  $K_{d,i}^{\text{Quartz}}$  はセル B64 と B65 である。新しい空隙率  $\phi$  はセル B67 で計算され、新しい分配係数  $K_{d,i}$  はセル B66 で計算される。

「核種吸着性」の計算で、核種 i の  $z=0$  でのフラックス  $F_i$  を求める際に近似式を使用するかしないかのオプションはセル D37 に入力されている。このオプションで近似式を使用しない場合に使われる半減期  $T_{1/2}$  は M 列の 44 行から 61 行に入力されている。

## ② 変更させるセル

表9ではセル F7 が“変更されるセル”に該当し、これはケイ砂混合率であり、最適化計算を開始する前は初期値、計算が終了した時点では最適化された混合率を表す。

## ③制約条件式

制約条件式はケイ砂混合率の下限値と上限値を設定している。表9では、下限値セル B7 に、上限値は C7 に入力されている。

表7 今までに検討した多変量解析用同定式

(1) 一軸圧縮強さ

$$\sigma = a_0 + a_1 w + a_2 \rho_d + a_3 R_s + a_4 w \rho_d + a_5 R_s \rho_d \\ + a_6 w R_s + a_7 w \rho_d R_s$$

(2) 热伝導率

$$\lambda = (1) \text{と同じ}$$

(3) 平衡膨潤圧力

$$\ln P_s = a_0 + a_1 R_s + a_2 \rho_d + a_3 R_s \rho_d + \ln (a_4 + a_5 w)$$

(但し、今回も、右辺の対数項を  $w=0$  のまわりにテイラー展開した  
線形式を採用)

(4) 水分拡散係数

$$\ln D = a_0 + a_1 w + a_2 \rho_d + a_3 R_s + a_4 w \rho_d + a_5 R_s \rho_d \\ + a_6 w R_s + a_7 w \rho_d R_s$$

(5) 透水係数

$\ln K = (4)$ と同じ(但し、平成6, 7, 8年度検討のデータ群<sup>(17)(18)(19)</sup>には  $w$  可変  
データがなく、  $w=10\%$  ケースのみ)

(6) 見かけの拡散係数 ( $i$  : 核種)

$$\ln D_{ai} = a_{0i} + a_{1i} \rho_d + a_{2i} R_s + a_{3i} \rho_d R_s$$

(7) 乾燥密度

$$\rho_d = a_0 + a_1 R_s + a_2 w + a_3 P + a_4 w^2 + a_5 w^3$$

表8 各評価項目に関する定量評価指標とその評価対象領域

評価項目	定量評価指標 $\alpha$	$\alpha$ の増加に伴う効用／不効用	$\alpha$ の評価対象領域		備考 (平成7、8年度 <sup>⑩⑪</sup> 使用データ)
			$\alpha_{\min}$	$\alpha_{\max}$	
(1)機械的安定性 (含、製作後の 機械的健全性)	一軸圧縮強さ: $\sigma(w, \rho_d, R_s)$	効用型	0	$\sigma_{\max}$	(付・図1、付・図17(1)、 (付・表2))
(2)熱伝導性	最高温度: $= T_0 + \frac{\lambda(w=6\%, \rho_d=1.8g/cm^3, R_s=0\%)}{\lambda(w, \rho_d, R_s)} (100-T_0)$	不効用型	$T_0$	$T_{\max} (=100^\circ\text{C})$	(付・図5、付・図6)
(3)(自己)シール性	平衡膨脹圧力: $P_s(w, \rho_d, R_s)$	効用型	0	$>1 \text{ (MPa)}$ (但し、地圧30(MPa)以下)	(付・図8*、付・図9*)
(4) 止水性	不飽和時 再冠水時間: $= 100 \cdot \frac{A(w=10\%, \rho_d=1.8g/cm^3, R_s=0\%)}{A(w, \rho_d, R_s)}$ ここで、 $A=D/(100-S_r)^2$ $S_r=w/[(0.99910/\rho_d)-(1/2.7)]$	効用型	0	$\geq 100 \text{ (年)}$	(付・図10)
	飽和時 (再冠水後) 透水係数: $K(w, \rho_d, R_s)$	不効用型	0	$10^{-11} \text{ (m/s)}$	(付・図11、付・図12)
(5)化学的緩衝性	緩衝性維持時間等	効用型	—	—	今回はデータ不十分につき未考慮とする
(6)核種吸着性	m種の放射性核種の緩衝材出口(岩盤側)での線量当量率 $\sum_{i=1}^m \eta_i F_i / W : F_i = \begin{cases} C_{i,i} D_{i,i} (\rho_d, R_s) / z_i & (\text{難溶性核種}) \\ J_{s,f_i} & (\text{可溶性核種}) \end{cases}$ $W=10^{-4} \sim 10^{-8} \text{ m}^3/\text{y}^{1/2}$	不効用型	0	1 nSv/年 (但し、生態圈でのMPCあるいはリスク基準値をもとに、対応する緩衝材出口(岩盤側)での許容レベルへの換算値: EX. $6.06 \times 10^{-3} \sim 6.06 \times 10^{-2} \text{ (Sv/年)}$ を使うことも考えられる)	(付・図20*、付・図21*)

\*クニヒアFデータ利用

表9 モデルの設定画面

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	
1 種衝突最適化フレームの作成														
2														
3 1. 計算条件														
4														
5 含水比w	最小値 0	最大値 20	w		設定値 12.5								制約条件(データ変更可)	
6 締め固め圧力P	20	20	p		20								目的関数(セルの内容変更不可)	
7 ケイ砂混合率Rs	0	40	ra		21.91639026	0.647244852							初期値(データ変更可) & 計算結果	
8		0												
9 2. 固角式の係数													入力データ(データ変更可)	
10														
11 乾燥密度ρd	13946	0.0047	0.00602		0.002772	-1.65E-03	-1.02E-04	3.87E-06		1.901386581				
12 一輪生産速度σ	23.2364	-3.7826	-8.4656		-0.1779	1.9558	0.09405	-0.008794	-0.003197	2.38264497				
13 熱伝導率λ	-1.4126	0.003889	1.1746		0.09187	0.023	-0.04717	-0.01372	0.007941	1.81788176	1.19067349			
14 平衡剛性圧力Ps	-9.9849	-0.0384	6.4224		0.055927	0.0569	0.05799	0.002493		0.29769078				
15 水分拘束係数D	-23.5234	-0.1838	1.0091		0.06651	0.1248	-0.04281			2.9506E-10	5.69476E-10			
16 潜伏係数K	-22.0854	-0.9431	-0.07265		0.06641					2.7961E-13				
17 見かけの抵抗係数H3(Da)	-19.6972	-1.2082	0.006974		0.005893					6.3213E-10				
18 見かけの抵抗係数Tc99(Da)	-19.5937	-1.838	0.009185		0.005737					2.6008E-10				
19 見かけの抵抗係数Tp237(Da)	-22.6486	-3.3205	0.01243		0.0008361					1.4214E-12				
20 見かけの抵抗係数Am241(Da)	-31.0276	-1.7908	0.01427		0.01478					2.7751E-16				
21														
22 3. 効用関数の最小値、最大値、ウェイト														
23														
24 機構の安定性α1	0	10	1							2.382644973	2.382644973	0.03970908	0.288264497	
25 機構の安定性α2	60	100	1							82.76262911	82.76262911	0.06749167	0.344949418	
26 シール性α3	0	20	1							0.297690784	0.297690784	0.00248076	0.014884539	
27 不飽和止水性α4	0	200	1			2.86091E-13	1.33046E-13	199.9999997	199.9999997	0.16668867	0.999899999	54.14619478	52.90772889	
28 開閉止水性α5	0	1E-11	1							2.79609E-13	2.79609E-13	0.18200851	0.972039054	
29 機構吸着性α6	0	1	1							0.286858897	0.286858897	0.11989027	0.713941603	
30										0.54724486				
31 4. 機械的安定性														
32 安全保険β		1												
33														
34 5. 機種吸着性														
35 (1)機種共通パラメータ				(3)オプション										
36 距離地点の水量W(m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> )	10000000	新Kd, k			2 (1:使用しない, 2:使用する(通常))									
37 空隙率d(%)	0.93	機種吸着の近似式			2 (1:使用する, 2:使用しない(通常))									
38 固化体表面的溶解速度Jd(g/m <sup>2</sup> ・y)	51.486													
39 固化体中の重金属性率R(%)	0.0012247													
40 機種材厚さZ(m)	0.98	base=0.98												
41 ガラス固化体1本当り面積(m <sup>2</sup> )	509000													
42 (2)機種別パラメータ														
43	Cl(Cl/g/m <sup>2</sup> )	β(Cl/g)	r(Cl/m <sup>2</sup> )	Kd(m <sup>3</sup> /kg)		η(β/r・単位面積)	Da(XDA)	η(F/F単位面積)	F(1)近似式	F(2)	λ1	T1/T2	ω1	
44 1.Se78	0.0632	0.06989	0.0000108	0.001		8452.777778	1.14954E-10	1.070865588	0.000238777	1.06638E-05	6.600E-04	0.054236463		
45 2.Zr93	0.002976	0.022866	0.000064	0.01		47.5	1.40193E-12	6.36659E-06	1.3426E-07	1.34033E-07	4.62098E-07	1.600E-06	0.102236264	
46 3.Tc99	7.92E-19	0.01997	0.000081	0.01		209.6061726	2.60076E-10	1.3886E-18	6.62794E-21	3.28968E-06	2.120E-06	0.019966		
47 4.Pd107	0.0001391	0.0006145	0.00081	0.001		0.836186186	1.14984E-10	3.26835E-07	6.1466E-07	6.14551E-07	9.9021E-08	7.000E-06	0.005226366	
48 5.Sn126	0.003024	0.0284	0.0000054	0.01		5269.269269	1.40193E-12	0.006397971	1.3642E-07	1.33059E-07	6.93147E-06	1.000E-06	0.3959565437	
49 6.Cs135		0.0008836	0.0000136	0.01		65.46186186	5.43484E-12	4.1227072828	0.06302919	0.06288406	2.31049E-07	3.000E-06	0.028715987	
50 7.Th230	0.00000576	0.2064	0.00000189	0.01		109206.3492	1.40193E-12	0.00274589	2.594E-09	2.61441E-09	8.66434E-06	9.000E-04	0.442691637	
51 8.Th232	0.000058	1.084E-07	0.0000027	0.01		4.051861962	1.40193E-12	1.0602E-08	2.8166E-08	2.61668E-09	4.81594E-11	1.410E-10	0.001054476	
52 9.U233	0.00000857	0.009552	0.0000027	0.01		35748.14816	1.40193E-12	0.00144303	4.0995E-09	4.03654E-09	4.27889E-06	1.020E-05	0.311091972	
53 10.U234	0.000009126	0.006242	0.0000027	0.01		23118.61852	1.40193E-12	9.4224E-05	4.1171E-09	4.07669E-09	2.78495E-06	2.480E-06	0.261431964	
54 11.U235	0.000009166	0.000002163	0.0000084	0.01		4.005565656	1.40193E-12	1.65615E-08	4.13474E-09	4.13464E-09	9.72165E-10	7.130E-08	0.00468923	
55 12.U236	0.000009204	0.00000648	0.0000064	0.01		120	1.40193E-12	4.9821E-07	4.1622E-09	4.15181E-09	2.9002E-08	2.390E-07	0.025612228	
56 13.U238	0.000009282	3.364E-07	0.00000064	0.01		0.0229629693	1.40193E-12	2.60862E-08	4.1874E-09	4.18744E-09	1.63691E-10	4.010E-06	0.001864461	
57 14.Np237	0.000000474	0.0007056	0.00000027			26133.33333	1.42144E-12	5.56954E-07	2.1681E-11	2.16564E-11	3.23901E-07	2.140E-06	0.085003688	
58 15.Pu239	0.0000005975	0.06213	0.00000027	10		2301111.111	1.40501E-14	3.80869E-08	2.7016E-12	1.65515E-14	2.84193E-05	2.439E-04	0.008720111	
59 16.Pu240	0.0000006	0.228	0.00000027	10		8444444.444	1.40501E-14	1.896E-10	2.7128E-12	2.24527E-17	0.00105342	5.680E-03	16.41899507	
60 17.Am241	0.01618	3.432	0.000000027			12711111.1	2.77514E-16	4.77444E-66	1.36565E-09	3.76811E-83	0.001619422	4.580E-02	161.5024882	
61 18.Am243	0.01631	0.1995	0.00000027			7389898.899	1.40501E-14	1.60578E-06	6.9221E-09	2.0379E-13	8.71883E-05	7.950E-03	14.02766714	
62 接種計										6.631796824	< Σ n F(単位面積当り)			
63										Da(H3XJSJS17の荷物)	0.3219E-10	0.286858897	< α = 2 n F/V	
64 (Kd(Mont,Cs)		2.84E-02												
65 (Kd(Guartz,Cs)		0.87E-02												
66 新Kd(Cs)	0.034921399													
67 新空隙率φ	0.449626723													

### 2.3.2 マクロプログラムによるモデルの初期設定とモデルの実行

MS-EXCEL ではマクロ言語を用いてプログラミングする機能が充実している。

2.3.1 項で述べた定義式はワークシートの各セルにマクロプログラムで自動的に定義されるようにプログラミングされている（マクロ名：SolvInitialSet）。ただし、入力データの部分（表 9 で  で囲ったセル）は定義されない。

また、このマクロプログラムには、最適化ソルバーの実行命令もプログラミングされている。

#### ① モデル定義と最適化計算マクロの実行

マクロの実行は、まず、[ツール] メニューの [マクロ] をクリックする。次にマクロ名リストから SolvInitialSet を選びダブルクリックする（図 9 参照）と実行が開始される。

#### ② 計算終了と結果の表示

マクロプログラムが実行され、最適化計算が終了すると、[ソルバー：探索結果] のダイヤログボックスが表示される（図 10 参照）。

ここで、[解を記入する] オプションボタンをクリックし、[OK] ボタンをクリックすると終了する。

終了時のメッセージが次の 2 つであれば最適値が求められたことになる。

<最適解が見つかりました。制約条件はすべて満たされました。>

<解が見つかりました。制約条件は満たされました。>

メッセージの意味及び、上記以外のメッセージが表示されたときの対処方法は

2.2.3 項を参照のこと。

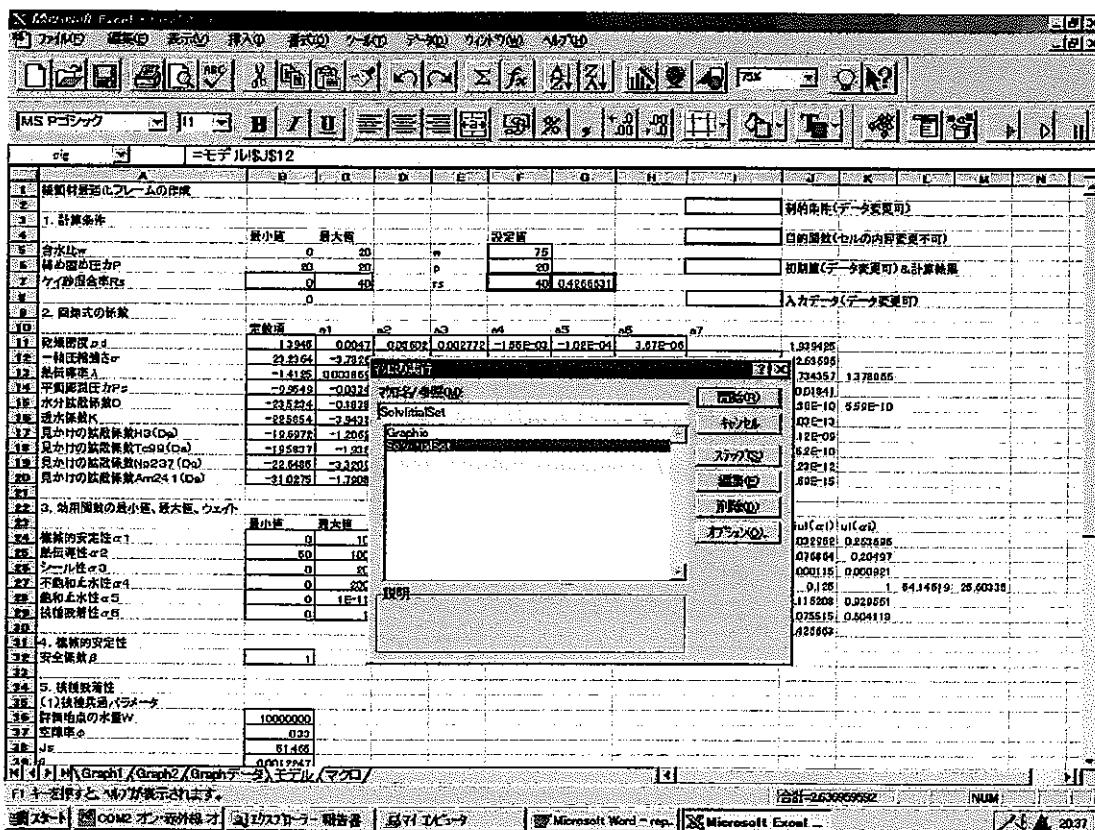


図 9 マクロ実行画面

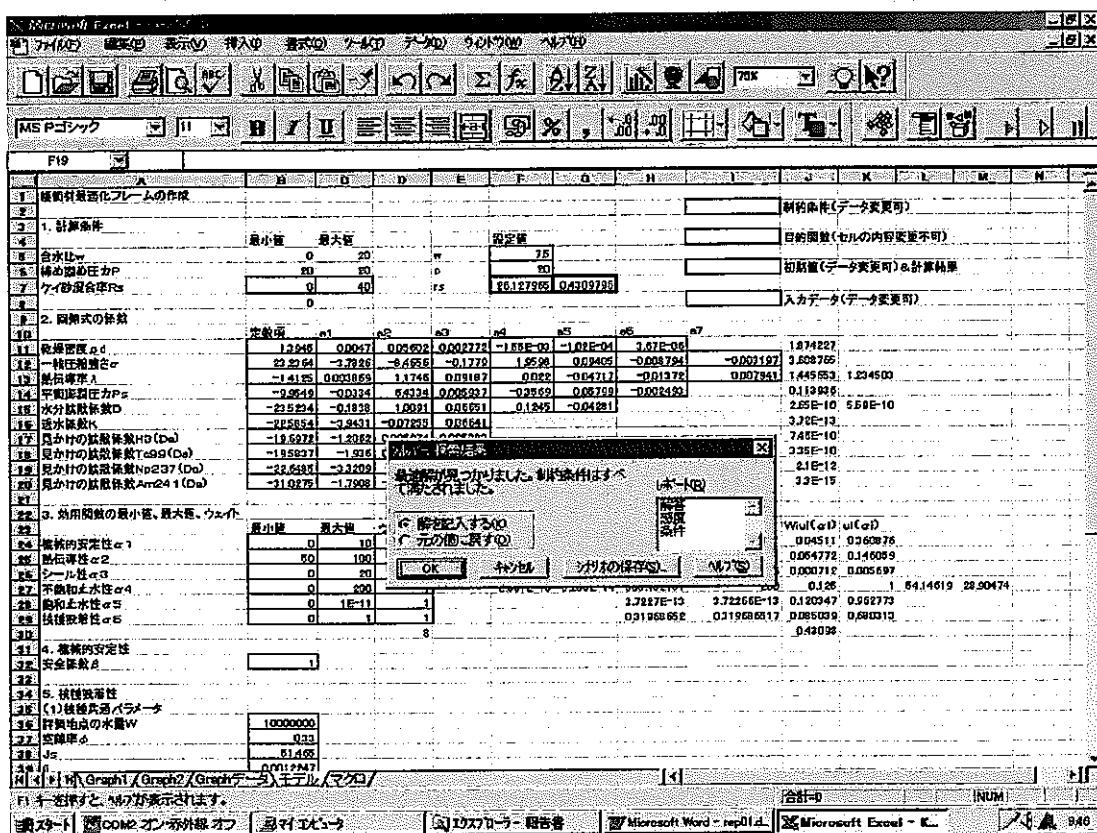


図 10 マクロ終了時の [ソルバー：探索結果] 画面

### 2.3.3 マクロプログラムによる総合評価関数のグラフ表示

総合評価関数はケイ砂混合率の取り得る範囲内（0～40%）で極大値または極小値といったピーク値をいくつか持つ場合がある。

ケイ砂混合率の初期値の与え方によって、最適化計算によって得られた解が極大値である場合もある。

大域的最適解を求める場合、総合評価関数の曲線特性を事前に把握することが重要である。従って、本年度は、2.3.1 項で定義した式や入力データを用いて総合評価関数をグラフ表示するためのマクロプログラムを作成した。

#### ① グラフマクロの実行

マクロの実行は、まず、[ツール] メニューの [マクロ] をクリックする。次にマクロ名リストから Graphic を選びダブルクリックすると実行が開始される。

#### ② グラフを保存するブックファイル名の選択

グラフマクロが開始されると、グラフ情報（グラフ用データとグラフ）を保存するファイルを選択するための問い合わせが表示される（図 11 参照）。

問い合わせ画面は、

「グラフに保存するブックファイルを新規に作成しますか？はいの場合[Y]を、既に開いているブックに追加する場合は[N]を入れて下さい」

と表示されるので、上記問い合わせに Y を入れた場合は、ファイル名の選択画面が表示される。これは EXCEL の [ファイル] メニューの [名前を付けて保存] と同じ画面であるが、この段階で名前を指定しても、ファイルは保存されず、ファイル名のみがセットされる。

N は一度新規ファイルを指定した後に、そのファイルに追加したい場合に入力する。追加する場合はワークシート名が自動的に "Gdata1"、"Gdata2"、…および、"Graph1"、"Graph2"、…となる。GdataX はケイ砂混合率と総合評価関数の計算結果の数値が記録されているワークシートで、GraphX はそのグラフシートである。

#### ③ 総合評価関数の計算

グラフマクロが開始されると、ケイ砂混合率を 0.05% の刻み幅で微小に変化させ総合評価関数を計算し、計算結果がワークシート "GdataX" に書き込まれる。

#### ④ グラフの作成

総合評価関数の計算が終了すると、グラフシート"GraphX"に出力される。

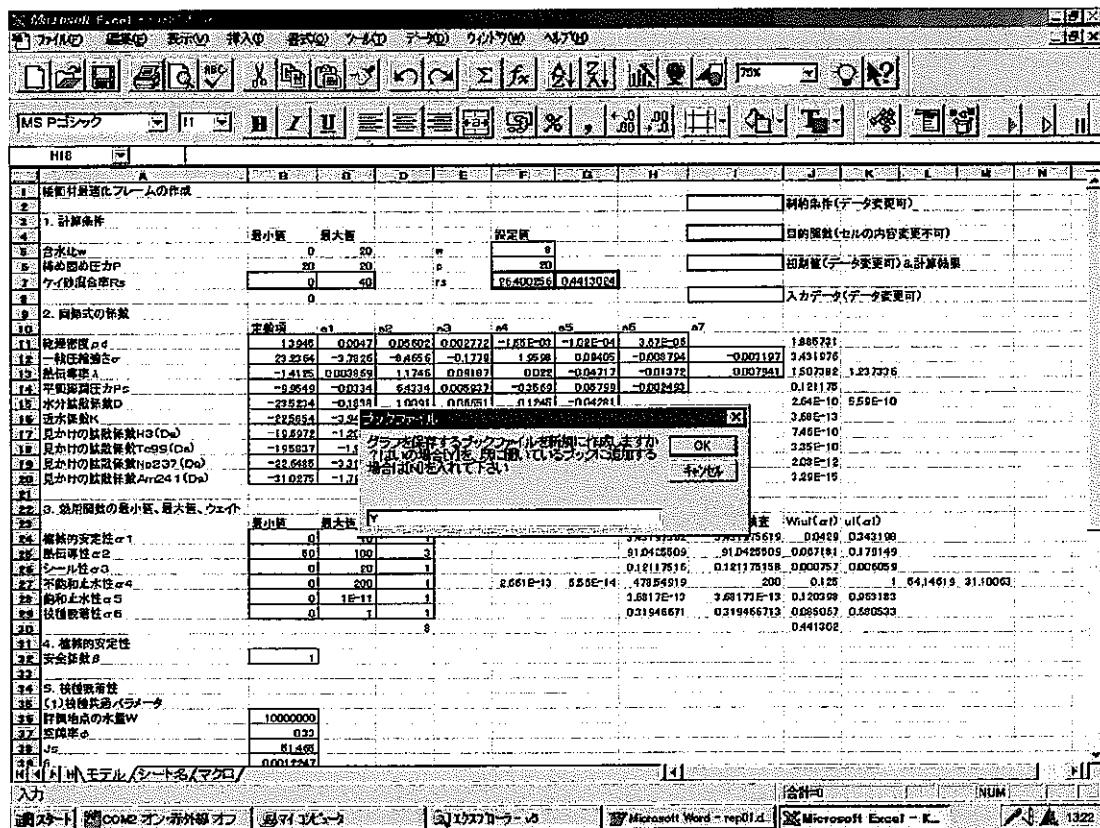


図 11 グラフ保存ブックファイルの問い合わせ画面

### 3. 物質移動抑制機能を加えた総合評価の試行的検討

#### 3.1 改良化多変量最適化フレームの試行

2章の多変量解析フレームの改良で作成した MS-EXCEL の最適化ソルバーを用いて、総合評価関数の最大値を求めた。

表 10 に算定結果を示す。前年度の報告<sup>(19)</sup>では基準ケース、熱伝導重視ケース、核種吸着性重視ケースで明瞭な二重ピークは見つけられなかったが、本年度の大域的最適化手法により、各ケースで二重ピークを求めることができた。

また、本年度のモデルでは、総合評価関数の特性を見るために、最小値も計算し、表 10 ではB印で表示した。

今回の計算では、ケイ砂混合率の初期値を 0% から開始するケースと、40% から開始する 2 つのケースで最適値を求めた。2 重ピークは初期値の違いにより解が異なっていたことや、最小値が求まったことで見つけることができた。

また、前年度の計算で二重ピークが見つかった熱伝導高重視ケースを本年度のモデルを用いて計算した結果を表 11 に示す。

この熱伝導高重視ケースでは、含水比 10% で、総合評価関数が同じでケイ砂混合率が異なるケースが見られた。これも、最適化の際に初期値を変えたケースランで得られたものである。また、最小値も含水比 15% と 17.5% のケースで二通りのケイ砂混合率が得られた。

表 10 ピーク値算定結果による最適ケイ砂混合率（締固め圧力 P = 20MPa）  
 (飽和時の止水性  $\alpha_s$  のウェイトを入れた場合)

含水比 w (%)	基準ケース	熱伝導重視ケース	核種吸着性重視ケース
0.0	0.000 (0.6159)	0.000 (0.52794)	0.000 (0.63078)
2.5	0.000 (0.5922)	0.000 (0.50757)	0.000 (0.61245)
5.0	0.000 (0.5735)	0.000 (0.49155)	0.000 (0.59772)
7.5	0.000 (0.5713)	0.000 (0.48972)	0.000 (0.59663)
10.0	11.5029 (0.5642)	11.503 (0.51273)	11.503 (0.58784)
12.5	21.9164 (0.5453) B2.8187 (0.47508)	21.916 (0.5167) B1.2546 (0.4408)	21.916 (0.56767) B3.3858 (0.5139)
15.0	28.575 (0.5169) B5.0819 (0.4280)	39.468* (0.5045) B2.9250 (0.4086)	28.575 (0.5393) B6.0068 (0.4728)
17.5	32.581 (0.5136) B7.8429 (0.3819)	40.000* (0.51111) B4.9458 (0.3745)	32.581 (0.53310) B9.3648 (0.4321)
20.0	35.4582 (0.5134) B3.1856 (0.3462)	40.0 (0.5142) B3.1857 (0.3451)	35.458 (0.52986) B3.1857 (0.4026)

( ) 内は最適ケイ砂混合率（最大値）における総合評価値

\*は前年度の計算結果と違うもの。

B は最小化ケース

(含水比:12.5%、締固圧力:20MPa)

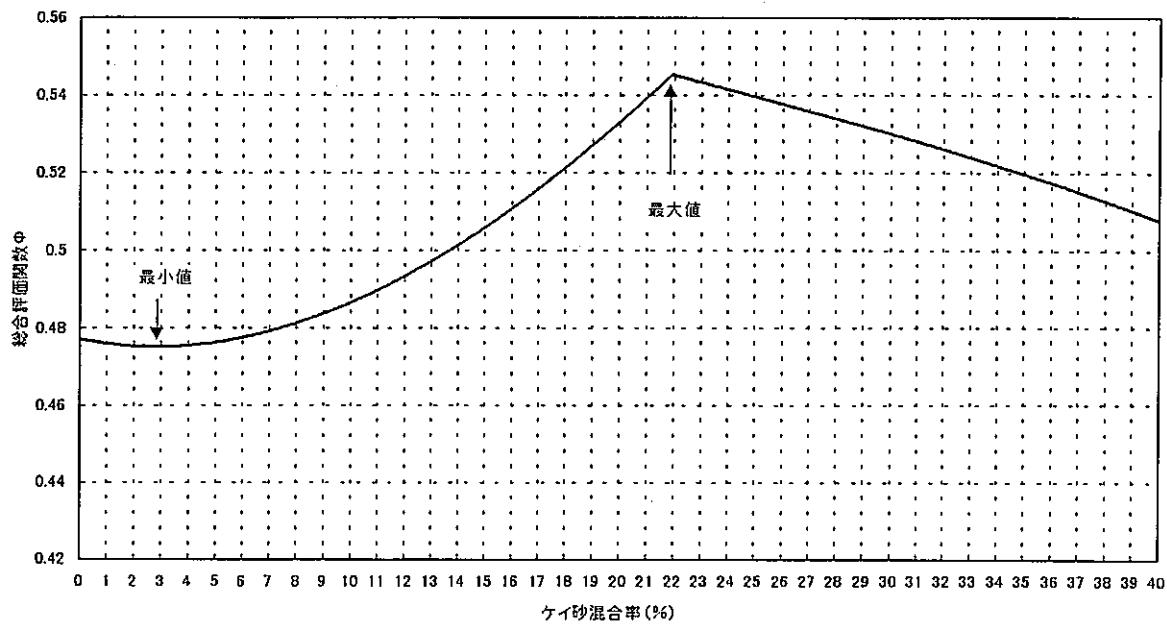


図 12 最大値・最小値が認められた基準ケースの計算結果

(含水比:12.5%、締固圧力:20MPa)

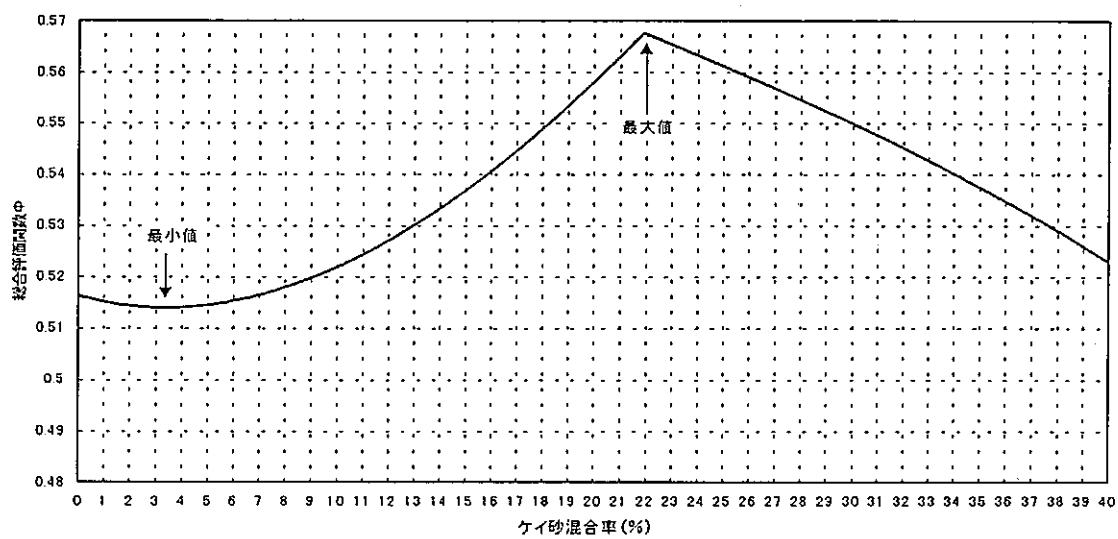


図 13 最大値・最小値が認められた核種吸着性重視ケースの計算結果

表 11 二重ピーク値算定結果による最適ケイ砂混合率(締め固め圧力 P=20MPa)

熱伝導高重視ケース ( $\alpha_2$  のウェイト 3 倍ケース)

含水比 w(%)	最大値 (極大値)	最小値 (極小値) \$
0.0	0.0 (0.46194)	
2.5	0.0 (0.44413)	
5.0	0.0 (0.43011)	
7.5	0.0 (0.42853) 26.128 (0.43098)	4.7870 (0.4277)
10.0	11.503 (0.47416) 26.8800 (0.47405) 26.9233 (0.47405)	
12.5	24.9541 (0.49527) 24.9782 (0.49527)	
15.0	0.0 (0.39329) 40.0 (0.50324) 28.575 (0.49556)	1.2150 (0.39303) 1.2135 (0.39303)
17.5	0.0 (0.3686) 40.0 (0.51242)	2.8607 (0.36758) 2.8489 (0.36758)
20.0	0.0 (0.3485) 40.0 (0.51703)	3.1857 (0.3443)

\$最小値 (極小値) はケイ砂混合率の両端 (0% と 40%) を除いた点のみを表示した。

### 3.2 「核種吸着性」の変更式を加えた総合評価の試行的検討

ケイ砂混合率  $R_s$  ( $0\% \leq R_s \leq 100\%$ ) のベントナイトに対する核種  $i$  の分配係数  $K_{d,i}$  は、厳密には 1.4.1 項で指摘した問題点はあるものの、混合物系の加成性が仮定できるなら、(9) 式とのアナロジーより近似的に、

$$K_{d,i} \doteq \left( 1 - \frac{R_s}{100} \right) \cdot K_{d,i}^{\text{Mont}} + \frac{R_s}{100} \cdot K_{d,i}^{\text{Quartz}}$$

ここで、 $K_{d,i}^{\text{Mont}}$ ：純粋モンモリロナイト（もしくは、クニピア F）に対する核種  $i$  の分配係数

$K_{d,i}^{\text{Quartz}}$ ：石英に対する核種  $i$  の分配係数

と表現し得ると考えられる。そこで、もし、核種  $i$  毎に、 $K_{d,i}^{\text{Mont}}$  及び  $K_{d,i}^{\text{Quartz}}$  の値が、1 章で調査・分析した核種吸着現象並びに関連する実験データ等より、設定することにより、本研究で開発・改良化されている総合評価フレームの評価項目「核種吸着性」における緩衝材出口（岩盤側）での線量当量率算定式（表 8 の（6）項参照）に直接組み込むことが可能である。

そこで、すでに総合評価値算定プログラムに設定されている H3 レポート<sup>(20)</sup>並びに PNC 殿提供実験データ<sup>(21)(22)</sup>に基づく見かけの拡散係数算定式と並列的に、上式に基づく  $K_d$  値より求める拡散係数算定式をコーディングした。

その一例として、 $i = Cs$  に対する分配係数評価式(10)を組み込んだ場合と以前の結果とを今回改良化した計算フレーム（2章参照）に対して比較・検討した。なお、表 8 の（6）項に示す「核種吸着性」の評価式は、緩衝材厚さ  $z_f \approx 0$  のときの近似式なので、近似する以前の式<sup>(17)</sup>も今回の計算フレームに追加した。

その結果、 $K_d$  値更新の最適解への影響はほとんど見受けられなかった（付録 B.1 参照）。これは、今回の更新対象核種が  $C_s$  だけであることもさることながら、評価項目間のウェイトがどれも等しいケースでは、「核種吸着性」のケイ砂混合率依存性が相対的に低いため、最適ケイ砂混合率への寄与が小さいことによるものと考えられる。

表 12 物質移動抑制機能のケイ砂混合率依存性に関する評価式の組み込み

$$D_{a,i} = (D_a)_{^3H} \left/ \left( 1 + \frac{K_{d,i} \times 10^3 \times \rho_d}{\phi} \right) \right.$$

ここで、空隙率  $\phi = 1 - \frac{\rho_d}{2.7 \times 0.9991}$

$$K_{d,i} = \left( 1 - \frac{R_s}{100} \right) K_{d,i}^{Mont} + \frac{R_s}{100} \cdot K_{d,i}^{Quartz} \quad [m^3/kg]$$

乾燥密度  $\rho_d = \dots [g/cm^3]$   
 ${}^3H$ のみかけの  $(D_a)_{^3H} = \dots$   
 拡散係数

特に、 $i = C_S$  の場合

$$K_{d,i}^{Mont} \equiv 25.427 [ml/g] \times 10^{-3} \quad [m^3/kg]$$

$$K_{d,i}^{Quartz} \equiv 68.846 [ml/g] \times 10^{-3} \quad [m^3/kg]$$

## まとめ

本年度に実施した検討項目は以下の通りである。

- (1) 前年度までに作成・改良化している総合評価フレームに基づく、ローカル最適ケイ砂混合率求解プロセスをグローバル最適点決定プロセスへ改良化
- (2) 物質移動抑制機能に関し、分子軌道法等に基づくベントナイトの吸着機能のケイ砂混合率依存性に関する理論的計算方法の概略的検討
- (3) (1)で改良化した総合評価フレームに(2)の検討結果を反映する方法の試行的検討

今後の課題として、以下のものが指摘し得る。

- (1) 本年度改良化した最適化ルーチンをより規模の大きな問題（EX. 制約条件の追加）や不確実情報下の問題への適用を行うこと
- (2) (1)で改良化された評価フレームにより多くの核種に対するベントナイトの吸着機能の評価値を組み込んだ場合の最適ケイ砂混合率の変化についてのケーススタディを行うこと

## 参 考 文 献

- (1) 末岡, 小林, 龜村 : 日本原子力学会秋の大会講演要旨集 L13, 1987 年 10 月 (1987).  
五十嵐, 岡本 : 日本原子力学会春の大会講演要旨集 K8, 1991 年 3 月 (1991).  
鈴木, 荒木, 宇都宮 : 日本原子力学会秋の大会講演要旨集 J16, 1991 年 10 月 (1991).  
室井, 滝澤, 藤田, 石榑, 丹羽, 間野 : 日本原子力学会分科会講演要旨集 K 55, 昭和 58 年 9 月 (1983).
- (2) K.V. Ticknor and B. Rüegger : 「A Guide to the NEA's Sorption Data Base Version 2.0」 OECD/NEA(1989).
- (3) D.A. Palmer, S. Y. Shiao, R. E. Meyer and J. A. Wethington : 「Adsorption of Nuclides on Mixtures of Minerals」 J.Inorg.Nucl.Chem., Vol.43 No.12, 88, 3317-3322(1981).  
大貫 : 日本原子力学会春の年会講演要旨集 H28, 1993 年 3 月 (1993).
- (4) T. Ohe, M. Tsukamoto, T. Fujita, R. Hesböl and H-P. Hermansson : 「Temperature and pH dependence of Np(V) sorption on bentonite」 1993 International Conference on Nuclear Waste Management and Environmental Remediation, Prague, pp197-205(1993).
- (5) 滝澤, 室井, 藤田, 石榑, 丹羽, 間野 : 日本原子力学会分科会講演要旨集 K53, 昭和 58 年 9 月 (1983).
- (6) 五十嵐, 馬原, 河西 : 日本原子力学会年会講演要旨集 G43, 1988 年 4 月 (1988).
- (7) D. E. Yates, S. Levine and T. W. Healy : 「Site-binding Model of the Electrical Double Layer at the Oxide/Water Interface」 J. Chem. Soc. Faraday Trans., 70, pp1807-1818(1974).
- (8) 豊井 : 「吸着」 共立出版, 昭和 40 年 (1965).
- (9) P. W. Atkins : 「Physical Chemistry 5th ed.」 p967, Oxford (1994).
- (10) F. Helfferich : 「Ion Exchange」 McGraw-Hill, New York (1962).

- (11) R. J. Hunter:「Zeta Potential in Colloid Science : Principles and Applications」 p19, Academic Press, London (1981).
- (12) 蓮：「疎水コロイドの安定性の理論(I)」表面, 2, pp21-27 (1964).
- (13) R. O. James and T. W. Healy : 「Adsorption of Hydrolyzable Metal Ions at the Oxide-Water Interface III. A Thermodynamic Model of Adsorption」 J. Colloid Interface Sci., Vol.40, No.1, pp65-81(1972).
- (14) 小野寺, 岩崎, 林, 三村, 秋葉: 日本原子力学会秋の大会講演要旨集 F44, 1992 年 10 月(1992).
- (15) 山口, プラトボ, 森山, 東: 日本原子力学会秋の大会講演要旨集 J51, 1989 年 10 月(1989).
- (16) 石田, 山田, 森山, 吉田, 東: 日本原子力学会秋の大会講演要旨集 J44, 1988 年 10 月(1988).
- (17) 勝三菱総合研究所: 「緩衝材性能に関する予備的評価フレームの試行」動力炉・核燃料開発事業団 成果報告書(1995).
- (18) 勝三菱総合研究所: 「緩衝材性能最適化に関する方法論の基礎的研究」 PNC ZJ1222 96-008(1996).
- (19) 勝三菱総合研究所: 「緩衝材性能最適化に関する方法論の基礎的研究(II)」 PNC ZJ1222 97-007(1997).
- (20) 動力炉・核燃料開発事業団  
「高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書－平成3年度」  
PNC TN 1410 92-081(1992).
- (21) H. Sato et al. : 「Effect of Dry Density on Diffusion of Some Radionuclides in Compacted Sodium Bentonite」 J. Nucl. Sci. Tech., 29(9), pp873-882(1992).
- (22) H. Sato et al. : 「Study on Retardation Mechanism of  $^3\text{H}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{237}\text{Np}$  and  $^{241}\text{Am}$  in Compacted Sodium Bentonite」 Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.294, pp403-408(1993).
- (23) A. C. Lasaga : 「Ab Initio Methods in Mineral Surface Reactions」 Reviews of Geophysics, 30, 3, pp269-303, Aug. (1992).

## 付 錄

#### A. 性能評価に関する概念吸着モデル及び未解決問題

ここでは、本文1章の検討を行うため、一般に、吸着現象を理論的に取り扱う方法として、どのようなものが提唱されているか、また、それらにはどのような問題点があるのかを調べるべく、下記の文献内容をまとめた。

R. J. Serne : 「Conceptual Adsorption Models and Open Issues Pertaining to Performance Assessment」 PNL-SA-20045(1991)

### 要 約

近年、放射性核種の移行を定量化する概念である分配係数Rdの妥当性に疑問を呈する文献が発表されてきている。複数の異なった問題が多くの批評家から提起されている。本論においては、核種遅延のモデル化を取り巻く問題について展望を与えることとする。最初の節では、吸着に関する用語を定義し、様々な吸着仮定に関する議論を行う。次の節では5つの広く用いられている吸着概念モデルについての記述を行い、特に吸着に影響を与える特質のうち、いかなるものが各モデルにおいて明示的に取り入れられているかについて詳しく記す。又、各モデルを性能評価核種移行コンピュータコードに取り入れるために払われている努力についても考察することとする。5つの吸着概念モデルとは、1) 一定Rdモデル、2) パラメータRdモデル、3) 等温吸着モデル、4) 質量作用吸着モデル、及び5) 静電作用を伴う表面錯体化モデル、である。最終節において、分配比の概念の妥当性、一定の遅延係数に依存した核種移行計算の妥当性、及び洗練された吸着モデルの核種移行コードへの取り込みの現状について論じる。

## 付録 A の目次

A.1 序 .....	67
A.2 吸着／脱着に関する記述 .....	69
A.2.1 用語 .....	69
A.2.2 吸着の型 .....	71
A.3 吸着の概念モデル .....	74
A.3.1 一定Rdモデル .....	74
A.3.2 パラメータRdモデル .....	76
A.3.3 等温吸着モデル .....	79
A.3.4 質量作用吸着モデル .....	82
A.3.5 表面錯体モデル .....	88
A.4 問題点に関する議論 .....	96
A.4.1 分配比の概念の妥当性 .....	96
A.4.2 核種移行コードにおける一定Rd 即ち一定遅延係数の妥当性 .....	97
A.4.3 Rdで説明されない変化 .....	98
A.4.4 核種移行コードへの洗練された吸着モデルの取り込みの状況 .....	100
付録 A の参考文献 .....	105

## A.1 序

大抵の高レベル放射性廃棄物（再処理されていない使用済燃料及び、ホウケイ酸ガラスもしくはシンロックのような再処理済みの固体廃棄物）の深地層処分を記述する安全性解析では、放射性核種を生命が摂取する環境へ移行する可能性の最も高いものは、地下水による核種移行であると結論づけられている。地下水はふつうゆっくりと金属防壁／容器を溶解し、分解、錯体化及びコロイド形成により固体廃棄物の成型物から放射性核種を取り去る。廃棄物パッケージの内部及びそれにごく近い母岩内部では、放射線場及び温度の勾配は非常に大きく変化するか、地下水化学に大きな影響を与えるため、温度ないしは酸化還元反応に敏感な溶解反応が、処分場から放出される放射性核種の量を支配することがある。主たる鉱物の置換及び2次的な鉱物の沈殿といった他の化学過程も又、廃棄物パッケージ周辺の高温の（温度は放射状に減衰するが）場の中では生じやすい。ひとたび地下水が廃棄物パッケージ及び近い母岩から漏出しこと、溶液中の放射性核種または浮遊中の放射性核種（コロイド）は、ふつう以下の過程を通じて強く相互作用する。それは、(1)母岩表面上への吸着反応、(2)母結晶内の微小空隙中へのマトリクス拡散、(3)コロイドの物理的濾過、である。吸着反応は、全ての有害な廃棄物処分において、遠方への移行中の汚染を遅らせる最も重要な過程であると認識されている。吸着過程は、ある種の放射性核種の移行時間を、地下水に比して $10^3$ 倍から $10^6$ 倍長くすることが知られている。この様に長い時間がかかるため、核種が生命の摂取する環境（即ち、生態圈）へ到達する以前に、低い濃度にまで崩壊し毒性が低くなる。さらに、吸着過程の中には、実効的には不可逆で地下水から核種を永久的に取り去ってしまうものがあり、これにより生態圈への放出が防がれる。

安全性評価予測に対する遅延の影響を予測するためには、吸着過程を定量的に記述しなくてはならない。経験的なパラメータである分配係数（ふつうRdまたはKdと書かれる）は、実験室内での実験で測定しやすいものであり、これにより核種移行を定量的に評価することができる。Rd及び媒体のバルク密度及び空隙率（多孔質媒体での流れの場合）、または媒体の亀裂表面積、裂け目の幅及びマトリクス拡散特性（亀裂内の流れ）を知ることにより、遅延係数RまたはR<sub>f</sub>を計算することができる。遅延係数は、

$$R = \frac{V_w}{V_n} \quad (1.1)$$

で定義され、ここで  $V_w$  はコントロールボリュームを通過する水の速度、 $V_n$  は放射性核種の速度である。遅延係数の詳細な導出と議論が、原子力エネルギー局 (NEA) により行われている[1]。知る限りにおいては、放射性廃棄物の深地層処分の安全評価予測を行うためのコンピュータコードはいずれも遅延係数に依存しており、従って分配係数に依存している。1980 年代に分配係数の概念の妥当性に疑問を呈する文献が複数公刊された（例、[2][3][4][5][6][7]）。これらの著者等の関心はいくつかの異なった問題に向けられているが、総体的な結果としては、放射性廃棄物処理業界内において、安全性評価の計算において吸着を記述することへの全体的な不安と混乱とを生じてきた。これらの記事で提起された異なる問題のいくつかを挙げてみると、1) 吸着を記述する上で分配概念の妥当性、2) 野外での放射性核種の移行を予測する多くのコンピュータコードで、一定  $R_d$  値を用いることの妥当性、3) 異なる試験的な方法論を用いた場合に得られる  $R_d$  値が食い違っている、がある。

ここでは、吸着に関する混乱を低減し、先に挙げた問題点のうちはじめの 2 つについての展望を示すことにする。初めに吸着に関する用語の定義を行う。次に、様々な吸着概念モデルに関して簡単に記し、吸着を記述する上で利用できるオプションを示す。最後に問題点を詳細に記し、問題解決の現状について述べ、これらの問題の解決をするために新たにデータを供給するために払われている努力について述べる。

## A.2 吸着／脱着に関する記述

ここでは、A.2.1 項において多くの用語を定義し、A.2.2 項の部分における記述を理解しやすいようにする。

### A.2.1 用語

核種の遅延には溶液中の核種の移行を遅らせる全ての可能な過程が含まれ、それは理想的なイオン交換、鉱物の沈殿、アモルファス被覆中の共沈殿、化学吸着、選択的吸着、固体吸着剤上への錯体化、酸化還元又は加水分解を仲立ちとした沈殿／吸着、及び小型な微粒子の物理濾過である。

ここでは「吸着」又は「収着」は溶液中の放射性核種が固相表面上に結合する表面過程のことを指すこととする。吸着及び収着は、「理想的なイオン交換」という用語よりも多くの過程を含む、より一般的な用語であるが、同定可能な鉱物や非晶質の化合物の沈殿及び微細粒子の物理濾過は、可能な場合には除外することとする。

吸着を定量化するには、固相と液相との吸着物質の分布を測定するのが一般的である。このような値即ち分配係数はふつう  $R_d$ 、 $K_d$  又は  $D$  と称される。混乱が生じるのは、「分配係数」なる用語が 2 つの特別な場合を示すために使われたからである。それは、1) 理想的な 2 成分のイオン交換で、対象とする元素の濃度が非常に希薄なため、固体上に収着する大量にある成分の濃度や質量作用交換の活量係数比への影響があまりない（例、[8][9]）、及び 2) Freundlich 経験的等高線で、溶液濃度に対して収着が線形の傾向を示す[10]。線形な吸着が生じるのは、ふつう、溶液中の吸着物質濃度が希薄で、固体吸着物質表面上への付着が微小である場合だけである。いずれの場合においても、吸着は平衡条件と関連しており、質量の輸送理論とともに用いられる場合には一般的に可逆性が必要であり、これは脱着が同じ速度で生じてその結果固体と溶液との間で吸着物質の平衡比が同じになることを意味する。

ここでは、分配係数を  $R_d$  と称し、単に固相（岩石又は流送土砂）中に存在するある放射性核種の質量又は放射能の、液体（地下水）中に存在するその核種の質量又は放射能の比を示すこととする。この経験的な比は、平衡条件や定量的な可逆性、あるいは支配過程としてのイオン交換を必要としない[11]。この固体上の

量の溶液中の量に対する測定可能な比である、分配係数パラメータは、後に議論する全ての吸着概念モデルの基礎であることを強調しておきたい。即ち、各概念モデルへの入力データを得るために測定されるのはこの比である。この事実を指摘したのは、一部の研究者の中に見られるRd理論を批判することは、他のパラメータを測定すべきであることを意味する、という混乱を排除するためである。Rd理論の批判者が実際に提唱しているのは、Rdパラメータの岩石や地下水の他の属性への依存性をも定量化すべきであるということである。

以下で議論するように、分配係数は研究対象の系の化学的及び物理的パラメータの複雑な関数である。分配係数が数多くの変数に依存するために、系全体の性能を評価するためのたいていのコンピュータコードに問題を生じてきた。なぜなら、現時点では、たいていのコードでは分配係数として一つの値しか用いることができず、廃棄物パッケージから生態圏への地化学的環境の変化によって生じる分配係数のいかなる変化をも、容易には説明できないからである。Rd理論の批判者の中には、測定値は研究対象の実験室系に特徴的なものであり、必ずしも処分場内における放射性核種の挙動を表わしてはいないために、分配係数の有効性を疑う者もいる。この様な批判があるにもかかわらず、現在存在している安全性評価は、放射性核種の吸着のモデル化を行う上で分配係数に頼っている。

地質学的な基準線を設定する際における吸着過程の評価には、溶解性の評価におけると類似したパラメータに関する情報が必要である。地下水の化学的組成、固体吸着剤の鉱物学的及び岩石学上の属性、表面積、及び交換容量のみならず、温度、圧力、pH、系のEhといった主要な変数は全て吸着に影響を及ぼす。吸着の予測は、制限固相の簡単な同定で十分な溶解性の予測以上に詳細な固体吸着剤に関する知見に頼っている。吸着過程の予測には、ある鉱物が存在するということを知るだけでは不十分である。各鉱物の量、表面積あるいは吸着容量、及び理想的には、安定でゆっくりと反応する鉱物相の表面の静電特性を知る必要がある。吸着の評価には溶解性の評価と同じ水準の、溶質と溶液の特徴付けを行う必要がある。即ち、全体の元素の濃度だけでなく、溶液成分の特性及び熱力学的活量を知る必要がある。

残念ながら、吸着の原理は溶解性の原理ほどには発達しておらず又試験されてもない。このため、この特徴付けを全て行っても、溶液と固体吸着剤間の微量

成分の分配の予測程度をはっきりと決めるることはできない。

### A.2.2 吸着の型

1980年代、NEAの吸着モデリング及び測定に関する研究集会[1]において、吸着過程の型同士の区別について参加者から意見が発せられた。複雑な自然体系における過程間を区別する明瞭なまた実際的な方法は存在しない。なぜなら多くの系では中間的な、あるいは混合した挙動を示すからである。にもかかわらず理想的な吸着過程を4つの種類に分類することは可能である。

1. 物理吸着は溶液中の放射性元素及び吸着基質の全電子芯に及ぼされる非特性的な遠距離に働く引力（例 Van der Waal's 力）によるものである。この過程は急速かつ可逆であり、温度及び吸着剤の化学的組成、溶液のイオン強度及び組成にはほとんど依存しない（但し、対象とする溶質の溶液濃度が飽和よりも充分に小さい場合）。錯体化配位子の存在と溶液のpHは物理吸着に大きく影響する。物理吸着の支配する過程の例としては、中性金属加水分解錯体の中性表面への吸着の後に起こる吸収がある。3価及び4価のアクチニド錯体の、ほぼ中性のpHの金属酸化物表面への吸着の主なメカニズムはこの物理吸着である可能性がある。

2. 静電吸着は、荷電溶質種と吸着表面間に働く短距離クーロン引力によるものである。この過程は急速で、かなりの程度可逆的で、温度には若干依存し、吸着剤の組成と溶液のイオン強度と組成に大きく依存する。この種の吸着は化学吸着とも呼ばれ、固体上には一つの吸着種の層しか存在しないと考えられる。これとは対照的に、物理吸着では表面上に複数の吸着物質の層が蓄積されることがある。静電吸着に支配される過程の例としてはイオン交換が挙げられる。Cs<sup>+</sup>の粘土への吸着はこの様な過程により支配されている。

3. 特性吸着は、吸着時に反対符号の電荷の表面サイトを形成する吸着物質イオンによるか、あるいは合計の表面電荷量にかかわらず表面上に存在する反対符号のサイトのうちのわずかな数を占める微量核種としての吸着物質イオンによるかいずれかである。この過程は遅い場合もあれば早い場合もある。陽イオン核種の特性吸着は、系のpHがあまり下がらない限りにおいては、かなり不可逆的である。過程は温度に依存しまた吸着剤の組成及び溶質の濃度に大きく依存する。特性吸着の例としては、固体が合計で正の電荷を持っている場合に、oxyhydroxideの電

荷がゼロになる点以下のpHでの  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$  の oxyhydroxide 鉄表面へのほぼ完全な吸着が挙げられる。

4. 化学置換は、少数の組成元素が結晶相（固液）の構造内部に融合することである。この過程は遅い場合があり、可逆的であるのはごく一部に限られる。温度に依存し、溶質により大きく変わり、固体の組成並びに溶質の濃度にも大きく依存する。化学置換は逆符号のイオンを含む固体へのイオンの吸収を支配する。これはわずかしか溶けない化合物を表面上に形成する。これは本当の意味では吸着の型ではないが、実験条件下で吸着と区別するのは難しい。しかしながら本論においては、化学置換に関しては詳細な議論は行わないことにする。これは沈殿の特殊な場合を考えることができる。この過程の例としては、磷酸塩鉱物の表面と相互作用するアメリシウムとCu(I)またはPb鉱物と相互作用する沃素が挙げられる。

真の意味での吸着の各型の、物理化学的環境の変化に対する感受性を付・表1に示す。3つの型の吸着は全て溶液中の吸着物質の化学型（即ち化学種の形成）に大きく依存する。付・表1に示したパラメータの多く（例えば、Eh, pH, 錯体種の濃度）は、化学種の形成を支配することによって吸着に影響する。従って、放射性元素の吸着挙動はその化学状態に大きく依存する。なぜなら、化学状態によって、地層へどれだけの放射性元素が吸着するかが決まるからである。

このように溶液中の非常に多くの種類の放射性元素が吸着に関与し得る。これらの水中の元素は各々独立した吸着特性を示す。例えば、 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$  及び  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  の吸着は強いが、炭酸ウラニル錯体  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$  及び  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  の吸着は非常に弱い[12]。同様に水酸化トリウム錯体は強く吸着する場合があるが、一方硫化トリウム錯体の吸着は非常に弱い[13]。よって溶液の化学種の形成を理解することは吸着を理解するための鍵なのである。

吸着する鉱物層の特性と挙動もこれと同程度に重要である。吸着剤挙動を支配するさらに重要なものは、吸着剤の表面積と表面電荷、溶液中核種の表面電荷への影響、及び溶液層と固体との急速な接触の特性（電気二重層）がある。

鉱物の表面電荷は次の2つの一般的な型の影響により生じる：1つは内部格子電荷により生じるものと、もう1つはポテンシャルを決定するイオンの特性吸着により生じるものである。内部格子電荷の効果は、粘土のような層を成している

珪酸塩中の表面電荷の主要因である。これと対照的に、ポテンシャルを決定するイオン（主に  $H^+$  及び  $OH^-$ ）の吸着は含水性の酸化物と水酸化物上の表面電荷の主要因である。内部格子電荷は粘土や雲母の基底表面上の表面電荷を支配する。この効果は溶液中の組成とは関連がないため、生じる表面電荷効果は一定であり、pHに依存しない。またこれは、これらの鉱物の簡単なイオン交換挙動を説明するものである。粘土や雲母板に角や縁があると、陽イオン-酸素結合が壊れ、これらの鉱物の全電荷量に少量の成分が生じ、この電荷は含水性の oxyhydroxide と同じ様に、ポテンシャルを決定するイオンの吸着に影響を受ける。しかし概して、粘土や雲母の表面電荷及び陽イオン交換容量は比較的一定でたいていの水の中では pH に依存しない傾向がある（pHが 4 から 10 の間の範囲）。これとは対照的に、含水性の oxyhydroxide の表面電荷と全金属吸着容量は pH に強く依存する。

先に定義した物理吸着、静電吸着、及び特性吸着は吸着と呼ばれるより一般的な現象を理想的に概念化したものと表わしている。天然の水／岩石系中の放射性核種の吸着を定量的に説明するためにモデル化しなくてはならないのは、この異なった又変化する特性を持つ多くの様々な表面と相互作用する多くの水中の元素の複雑な挙動である。どのようにして重要な液体及び固相のパラメータが様々なモデルで考慮されているかを示すために、現在得られている吸着の概念モデルを簡単に見てみることにする。

付・表 1 環境物理化学パラメータに対する吸着の型の依存性

	物理吸着	静電吸着	特性吸着
水素イオンの得られ易さ (pH)	変わり易い <sup>(1)</sup>	かなりの程度	かなりの程度
自由電子の得られ易さ (Eh)	変わり易い <sup>(2)</sup>	大きい <sup>(5)</sup>	大きい <sup>(5)</sup>
温度	小さい	かなりの程度	かなりの程度
吸着物質の特性	大きい	大きい	大きい
吸着物質の濃度	小さい <sup>(3)</sup>	大きい	大きい
錯体化又は競合する溶質の濃度	大きい	大きい	大きい
溶液のイオン強度	小さい	大きい	変わり易い
吸着剤の特性	小さい	大きい <sup>(6)</sup>	大きい
時間	小さい <sup>(4)</sup>	小さい	変わり易い

(1) 化学種の電荷に依存し、電荷を帯びていない化学種では実際上ゼロ。

(2) 化学種の電気的活量に依存する。

(3) 飽和よりも充分低い濃度の場合

(4) 吸着される化学種がゆっくりと変化（例：水酸化物の脱水和）

(5) 酸化還元に敏感な元素が関与している場合

(6) 例：イオン交換容量

### A.3 吸着の概念モデル

放射性核種のような微量な汚染物質の吸着を記述するために、様々な概念モデルが用いられている。これらのモデルはパラメータを用いて記述されており、最も簡単なモデルから詳細にわたるモデルへの順に示した。

#### A.3.1 一定 Rd モデル

このモデルでは、固体吸着剤と溶液との間の対象とする放射性核種の分布が一定の値であると見なす。岩石、流送土砂、地下水の特性あるいは放射性核種濃度への依存性についてはいっさい明示的には考慮しない。典型的な手法としては、ある放射性核種のRd値を決めるのに、対象とする地域から採取した実際の岩石や流送土砂、及び実際のないしは模擬地下水を用いて、これに放射性核種のトレーサーを微量な濃度で加えて実験室で決定する。よって、

$$Rd = \frac{\text{固体 } 1g \text{ 当たりに吸着する放射性核種の量}}{\text{液体 } 1ml \text{ 当たりに含まれる放射性核種の量}} \quad (3.1)$$

一般に「微量な」という用語は、少ない質量を加えても、質量や放射能が充分にあるため、良い計数統計が得られることを示す。実験ではしばしば、放射性トレーサーを加える前に、固体を複数の水のアリコートと接触させることによって平衡にし、野外における条件に近づけている。

放射性核種の分配係数を測定するために行うたいていの実験室での実験では、重要なパラメータの影響を体系立てて調べてはいないし、観測された吸着がどのような過程により生じるのかを決めようという試みもなされてはいない。これは経験的な測定であるため、Rd値は必ずしも平衡値を表わしてはいないし、また“Kd”なる用語をより厳密に用いるのに必要な仮定も必要ない。“Rd”なる用語は、単に固体と溶液との間で観測した核種の分配比として用いることにする。可逆性や、溶液中のトレーサー濃度に依存する分配比を表わす真の平衡反応に対して、“Kd”なる用語を用いることとしよう。

さらに、一定Rdモデルにおいては、トレーサーの全濃度や放射能を測定し、トレーサーを一つの核種として扱うのが一般的である。この仮定は必ずしも必要なものではないが、便宜上一般的に用いられている。トレーサーが複数の核種に分

かれて分布しているのがわかつていて、その分布を測定ないしは予測できるのであれば、核種毎の個々のRd値を計算することができる。

分配係数、即ちRdの実験的な決定に基づくこの概念モデルは、極めて単純ではあるが、条件の変化に対して鈍感であるという制限がある。地下水の特性（pH, 溶解している固体の含有量など）が変化した場合には、新たに実験を行わなくてはならない。

一定Rdモデルは数学的に極めて単純であり、遅延係数項を通じて核種移行モデルやコンピュータコードにすぐに取り込むことができる。即ち、多孔質媒体中の流れに対しては、

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\phi_e} R_d \quad (3.2a)$$

または

$$R = 1 + \frac{1 - \phi_e}{\phi_e} \rho_p R_d \quad (3.2b)$$

ここで、

$$R = \text{遅延係数 } V_w / V_n$$

$$\rho_b = \text{多孔質媒体バルク密度 (mass/length}^3)$$

$$\phi_e = \text{媒体の実効空隙率}$$

$$R_d = \text{分配係数}$$

$$\rho_p = \text{粒子密度 (mass/length}^3)$$

化学反応を伴う一次元移流分散流に対しては、核種移行方程式は以下の様に記述し得る。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{D_x \frac{\partial C_i}{\partial x^2} - V_x \frac{\partial C_i}{\partial x}}{R_i} \quad (3.3)$$

ここで

$$C_i = \text{放射性核種 } i \text{ の溶液中濃度 (mass/length}^3)$$

$$D_x = \text{核種 } i \text{ の分散係数 (length}^2/\text{time})$$

$$V_x = \text{地下水のダルシー速度 (length/time)}$$

$$R_i = \text{核種 } i \text{ の遅延係数}$$

(なお、簡便のため、放射能の崩壊項は省略している。)

一定Rdモデルでは、遅延係数Rは地層媒体の各々の層に対して一定である（各々の層は一定のバルク密度と実効空隙率を持つと仮定する）。よって、この核種移行方程式にはpHや表面積といったパラメータは他に一切必要なく、容易に解くことができ、任意の点において溶液濃度を時間の関数として決定することができる。たいていの批判を招いたのは、遅延係数における一定のRdという概念を用いたためである。ある核種の遅延係数が一定であるほどに、空間的にあるいは地質化学的に均一であるような地下水路は天然にはほとんど存在しない。

一定Rd概念吸着モデルを用いる場合には、研究者が基礎的な岩石や地下水の化学的及び物理的パラメータを詳細に特徴づけたり測定したりするような動機はほとんどない。なぜならそのようなパラメータによる依存性は明示的には全く取り入れられていないからである。一方異なった条件に出会う度にRd値を修正するために新しく実験を行う必要があることを、研究者は直ぐにわずらわしく感じるようになり、非経済的であるとみるようになるであろう。このような理由のため、また研究者のいかなる機構が吸着を支配しているのかという好奇心を満たすために、収着の実験を行っている研究者は、パラメータを選んで測定するために、実験体系を調整することがよくある。残念ながら物理化学を基礎とした概念モデルを用いなければ、実験者達はどのパラメータがより重要で測定する価値があるのかについての指針がほとんど得られない。

### A.3.2 パラメータ Rd モデル

吸着剤中にある鉱物の量や型（より一般的には吸着サイトの表面）、地下水中のイオンの量や型（特に競合するイオンや錯体を形成する配位子）、pH、Eh、温度及び実験手法（例、固液分離法や接触時間）といったパラメータは分配係数の観測値に影響を与える場合がある。土壤、流送土砂、あるいは岩石の吸着に対する、これらの変数のうちの多くの影響を調べるために、体系的、経験的な研究が多くなってきた。最も一般的な方法は、一つまたはそれ以上のパラメータを体系的に変化させ、その結果得られる分配係数を測定し、統計的解析手法を用いて、分配係数を予測する関係を得るものである。

分配係数は極めて多くの変数の関数であるため、一つの実験的研究において、複数のパラメータを同時に体系的に変化させるのが一般的である。多くの場合工

場設計の戦略が、独立変数や従属変数を変化させる体系を決定することに向けられている（従属変数の代表が分配係数である。）[14][15][16][17][18]。定量的に予測する方程式を導くのによく用いられる統計的手法には、標準的な線形または非線形回帰（例、[19]）、階段状回帰（例、[20]）、順応的学习ネットワーク（例、[21][22]）がある。

これらの手法は、全て、他の変数から分配係数を記述するための経験的な関係を求める上で用いられて成功を収めている。そのような成功例は Routson et al. [23][9], Delegard and Barney[24], Serne et al. [25], Mucciardi et al. [21][22]により報告されている。

分配係数を予測する上で用いられる経験的な方程式は、ふつう非線形多項式の形で表現される。例えば、ストロンチウム 90 の吸収は次の形で表現することができる。

$$R_d(\text{Sr}) = a(\text{Ca}^{2+}) + b(\text{Na}^+) + c(\text{K}^+) + d(\text{Ca}^{2+})(\text{Na}^+) \\ + e(\text{Ca}^{2+})(\text{K}^+) + f(\text{Na}^+)(\text{K}^+) + g(\text{Ca}^{2+})(\text{Na}^+)(\text{K}^+) + h \quad (3.4)$$

ここで、a, b, …, h は回帰係数で  $(\text{Ca}^{2+})$ ,  $(\text{Na}^+)$ ,  $(\text{K}^+)$  は競合するマクロ陽イオンの溶液モル濃度を表わしている。この系において、独立変数は  $(\text{Ca}^{2+})$ ,  $(\text{Na}^+)$ ,  $(\text{K}^+)$  で、従属変数はストロンチウムの分配係数である。

この例では、 $(\text{Ca}^{2+})^2$  や  $(\text{K}^+)^2$  といった自乗項を考慮しても、分配係数を予測する方程式のデータに対する妥当性をさほど高めない。よってこれらの二次の項は無視した。他の経験的なモデルでは、多次の項や指數項、あるいは対数項を用いた方がよい場合がある。国際吸着情報検索システム (International Sorption Information Retrieval System, ISIRS) は吸着に関する情報バンクをコンピュータ化したもので、特に実験室データを用いたパラメータ吸着モデルを分類、作成するために設計した、分類／検索／統計ソフトウェアパッケージである[26][27][28]。

これらの統計解析により得られた経験的な関係は個々の分配係数に関する知識よりも強力なものではあるが、実際に研究を行った範囲以外の条件に対して  $R_d$  の値を予測するために用いてはならない。さらに、統計的な関係で記述されるのは、選ばれた独立変数が分配係数に与える明瞭な効果だけである。この関係を用いては、吸着を支配する原因や過程を特定することはできない。即ち、統計解析では、実際の吸着過程が含水酸化鉄の腐食により支配されている場合、pH等の変数と分

配係数との非常に強い関係を示唆し得る。酸化鉄の安定度はpHの関数なので、吸着がpHだけで引き起こされることを示唆する統計的な関係を計算できる可能性はある。

経験的な純統計的手法は、放射性核種の吸着の傾向を評価する上では有効であるが、岩石、地下水、放射性核種間の相互作用を支配する物理化学的過程の一般的な理解に通じるものではない。従って、微量成分の吸着過程に関する知識を増加させるため、熱力学的な組成概念に基づくより厳格かつ構造学的研究が、これまでまた現在においても求められている。競合するイオン及びpH（これは結局の所、競合する  $H^+$  イオンの異なった表現にすぎない）の影響を決める体系的な研究は、熱力学モデルに関連し得る。

パラメータRd概念モデルには、固層（岩石、流送土砂等）と液層（地下水及び溶解した放射性核種量）のパラメータを特徴づける必要がある。統計的モデルは、どのパラメータを測定することが特に重要であるかを演繹的に与えはしないが、可能な吸着過程に関する物理化学的知識を用いること（例えば付・表1を参照のこと）と経験により、比較的重要なパラメータを決めることができる[1][27][11]。

パラメータRd概念モデルは遅延係数項〔(3.2)式参照〕と核種移行方程式〔(3.3)式参照〕の中で用いることができる。核種移行方程式の中で用いる場合、コードは、Rd値を持続的に更新するため、空間及び時間の各地点で独立変数の現在値を追跡する必要がある〔 $Ca^{2+}$ ,  $Na^{2+}$ ,  $K^+$  等。(3.4)式参照〕。従って、コードではさらに多くのパラメータを追跡しなくてはならず、(閉じた形の解析解などの) 数値的な解析手法を用いて濃度を解くために必要な積分を行うことは、もはや不可能である。一般的にパラメータRdモデルを用いることのできるコンピュータコードは、中心となる核種移行コードから呼び出されるときにRdやRを更新するための化学コードをサブルーチン的に用いている。おそらくはパラメータRd吸着モデルを用いて核種移行方程式を解くと複雑さが増すためと、経験的な性質があるために、この手法は放射性廃棄物処分の安全性評価においてはあまり用いられていない。

### A.3.3 等温吸着モデル

多くの実験者達は、様々なパラメータの分配係数に対する影響を評価するため、体系的なやり方で吸着に関する研究を行ってきた。他のパラメータを固定しておいて、核種濃度の吸着に対する影響を評価する一連の実験の結果は、「吸着等温線」と呼ばれる。よく用いられる吸着等温モデルは、Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich の 3 つのモデルである。

Langmuir モデルは、ある型の吸着サイトを示す均一な固体表面上（結晶鉱物）への気体分子の吸着を記述するのに用いられてきた[29]。多くの研究者達は、暗黙のうちに、Langmuir 吸着モデルを拡張して不均一な固体を含む固体吸着剤への溶液の記述を行ってきた。吸着に関する Langmuir モデルは以下の通りである。

$$X = \frac{bX_m C}{1 + bC} \quad (3.5)$$

ここで、

$X$  = 固体単位重量あたりに吸着する溶質の量

$b$  = 吸着エネルギーに関する定数

$X_m$  = 固体の最大吸着量

$C$  = 吸着物質の平衡溶液濃度

$b$ に  $1/B$  を代入すると、

$$X = \frac{X_m C}{B + C} \quad (3.6)$$

が得られる。

$X$  の値を Y 軸に  $C$  の値を X 軸にプロットすると、原点を通り  $C$  の値が小さいところではほぼ直線になる。 $C$  が大きくなるにつれて、 $X$  は  $X_m$  に近づく。(3.6)式の逆数を採り、両辺に  $X \cdot X_m$  をかけると、

$$X = -B(X/C) + X_m$$

となる。 $X$  の値を Y 軸に  $(X/C)$  を X 軸にプロットすると、最もフィットする直線の傾きから  $-B$  の値が得られ、切片から  $X_m$  の値が得られる。放射性核種の不均一な土壤や流送土砂への吸着では、Salter et al. [30]により Langmuir 等温モデルが天然の基質による微量な吸着でよくフィットすることを例証してはいるが、一

般には Langmuir モデルでは実際の吸着現象を予測する上で良い結果が得られない。さらに、Salter et al. [31]は最近、2つの異なるサイトと2つの吸着物質の競合（吸着剤上で置き換える核種とイオン）とを考慮して Langmuir モデルに変更を加えたものについて論じているが、これによりこの概念モデルの天然基質への有用性が広げられるであろう。

Freundlich 等温モデル[32]は次のように定義される。

$$X = KC^N \quad (3.7)$$

ここで、

$X$  = 固体単位重量あたりに吸着する溶質の量

$C$  = 溶液中での溶質の平衡濃度

$K, N$  = 定数

Freundlich モデルでは、溶質の濃度が高い場合に吸着量に限界があることを説明できない。しかし、微量成分の吸着を考える場合には、このような物理的な制約を無視しても一般的には重大な問題とはならない。Freundlich 等温線は(3.7)式の両辺の対数を探ることにより線形方程式に変換することができる。

$$\log X = \log K + N \log C \quad (3.8)$$

$\log X$  を Y 軸に、 $\log C$  を X 軸にプロットすると、最もフィットする直線の傾きが  $N$  であり、 $\log K$  は切片となる。 $N=1$  の時、(3.7)式で表わされる Freundlich 等温モデルは線形の関係になる。そして  $X/C$  は、吸着される溶質の量の、平衡溶液濃度に対する比（これは  $K_d$  の定義である）なので、Freundlich の  $K$  は  $K_d$  の値に相当することになる。

非常に低い溶質濃度での吸着等温線は直線になることが多いので、Freundlich 等温線で  $N=1$  とした場合や、Langmuir 等温線で  $bC \ll 1$  とした場合はいずれも実データと一致する。多くの放射性核種の吸着に関する  $N$  の値が 1 から大きく離れている場合が多くあり、この場合には非線形の等温線が観測される。そのような場合には、Freundlich モデルの方が Langmuir モデルより良好な予測値を与える。

もう一つの吸着モデルは、核種に関する研究において最近使われているもので、Dubinin-Radushkevich 等温線である[33]。このモデルは微量成分の吸着に適用できるものである。吸着剤表面が飽和したり、溶質がその溶解度積を越えた場合には、このモデルは不適当となる。Dubinin-Radushkevich モデルは Langmuir モデルより

も普遍性がある。なぜなら均一な吸着サイトも一定の吸着ポテンシャルも要しないからである。この数学的な形は次の通りである。

$$X = X_m e^{-K\varepsilon^2} \quad (3.9)$$

ここで、

X = 単位重量あたりの吸着する溶質の量

X<sub>m</sub> = 単位重量あたりの吸着剤の吸着容量

K = 定数

$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C)$

R = 気体定数

T = 絶対温度

C = 溶液中での溶質の平衡濃度 (M)

Dubinin-Radushkevich 方程式は次の形に書き換えることができる。

$$\ln X = \ln X_m - K\varepsilon^2 \quad (3.10)$$

$\ln X$  を Y 軸に、  $\varepsilon^2$  を X 軸にプロットすると、  $\ln X_m$  が切片として、  $-K$  が得られる直線の傾きとして与えられる。Ames et al.[34]はこのモデルを用いてウランとセシウムの、玄武岩及びその風化物への吸着の記述を行い成功を収めている。

3つの等温モデルはいずれも、他の全てのパラメータをできるだけ一定に保ち、微量成分や放射性核種の質量を体系的に変化させた実験データに対して照合せ得る。等温線を評価する場合には、全ての安定同位体と放射性同位体とを含め、存在する元素の全質量を考慮することが重要である。系のある元素に対し複数の同位体（安定及び放射性）が含まれるときには、一つの同位体のみに基づいて等温線を評価することは誤りである。便宜上、等温線の実験では全体の濃度か放射能含有量のみを考慮することが多く、このためある一つの同位体の全ての化学種を一塊にして扱ってしまう。

3つのモデルの全て、特に Langmuir モデルと Dubinin-Radushkevich モデルは、物理化学的な過程又は力学に基づいていることを示すことができる。平衡条件及び、微量成分濃度以外の変数が一定であることが保証されるように実験が行われ又厳密に特徴づけられる場合には、各放射性核種で一つの化学種のみが溶液中で支配的であれば、その結果得られる定数が、吸着容量及びサイトの吸着エネルギーと何らかの関係を持つことは間違いない。他方、測定時の吸着量を溶液中の量

に対してプロットできる一連の実験を行って、これらのモデルを用いて予測方程式を決めることができるかどうかを解析することができる。後者の経験的な方法は、一定Rdモデルによる分配係数の決定を改良する一つのステップである。

(3.5)式、(3.7)式及び(3.9)式で表わされるような等温モデルで分配係数の依存性として明示的に考慮しているのは、対象とする放射性核種の溶液濃度のみに対する依存性であることを強調しておく必要がある。等温モデルでは、吸着に影響しうる（付・表1に示したパラメータのような）固体及び溶液の他のパラメータに対する依存性は考慮していない。

等温吸着モデルの核種移行コードへの取り込みは比較的容易である。前述の等温方程式は各々、放射性核種の濃度Cと1ないし2つの定数の関数である分配係数Rdを計算するために変更を加えることができる。核種移行モデルはCに関して解くので、遅延係数においてRdに（(3.2)式及び(3.3)式参照）、C（及び導出可能な定数）のみに依存する方程式を代入するのは容易である。簡単な場合には、解析的な閉じた形の解が得られたり、各種の数値的な近似手法を用いることができる。そのため、たいていの核種移行コードでは、ほとんど手を加えたり、コンピュータの能力の向上を必要とせずに、等温吸着モデルを用いた放射性核種移行の予測を行うための定式化を行うことができる。この手法は、放射性核種の濃度というただ1つのパラメータに対するRdの依存性を説明するものであることを再度述べておく。

#### A.3.4 質量作用吸着モデル

イオン交換過程（例、静電吸着）では質量作用則と平衡一定組成を用いて、微量成分の吸着を正確に予測する方程式を導く。理想的な2成分のイオン交換は、このモデルを説明するのによく用いられる簡単な例である。放射性核種の理想的な2成分イオン交換では、対象核種の濃度が非常に低く、固体に吸着している主成分の濃度にも2成分質量作用方程式の成分の活量係数比にも影響をほとんど与えないと仮定する。カルシウムで飽和した粘土へのストロンチウムやセシウムの吸着など、2成分陽イオン交換反応に対する熱力学的に精確な質量作用平衡の表現は、次のようになる。

$$aN^{b+} + b(MX) = a(NX) + bM^{a+} \quad (3.11)$$

ここで、

a = 多量にあるイオンの価数（例、カルシウム）

N = 微量成分

b = 微量イオンの価数（例、放射性核種）

M = 2成分系において多量にある成分

X = 固体吸着剤

平衡定数Kは以下のように表現できる。

$$K = \frac{[NX]^a [M^{a+}]^b}{[MX]^b [N^{b+}]^a} \quad (3.12)$$

ここで括弧〔 〕は、熱力学的活量を示している。固体吸着剤の交換容量Cが一定であり（単位質量あたり当量）、Nの濃度が低い（微量）であると仮定すると、吸着される微量成分の濃度(NX)はCよりもはるかに小さく、交換サイト上に吸着した大量に存在するイオンの濃度(MX)は単位重量あたりのモル数でC/aとほぼ等しくなる〔即ち、 $(MX) \cong C/a$ 〕。なぜなら、 $C = (NX)b + (MX)a$ だからである。よって、分配係数の標準的な定義

$$K_d = (NX) / (N^{b+})$$

（ここで $(N^{b+})$ は微量成分の固体との平衡時の溶液中の濃度）を用いて、また活量が濃度に活量係数をかけたものに等しい、即ち $[A] = \gamma_A (A)$ であることを代入すると、(3.12)式は次のように書き換えられる。

$$K = \frac{(K_d)^a (M^{a+})^b}{(C/a)^b} \cdot \Gamma \quad (3.13)$$

ここで $\Gamma$ は活量係数の比で、

$$\Gamma = \frac{\gamma_{[NX]}^a \gamma_{[M^{a+}]}^b}{\gamma_{[MX]}^b \gamma_{[N^{b+}]}^a} \quad (3.14)$$

交換容量Cが一定である理想的な微量成分のイオン交換では、吸着されるイオンの活量係数の比 $\gamma_{[NX]}/\gamma_{[MX]}$ は一定である。さらに、低イオン強度の溶液では比 $\gamma_{[M^{a+}]}/\gamma_{[N^{b+}]}$ も一定であり、そのため $\Gamma$ は定数となる。これらの条件や仮定及び(3.13)式の対数変換を用いると、Kd（微量成分の分配係数）の大量に存在するイオンの濃度Mへの依存性は、 $-b/a$ 即ち、トレーサーイオン価の大量に存在する

イオン価への比となる。

$\log K_d$  (Y 軸) を  $\log (M^{a+})$  (X 軸) に対してプロットすると、傾きが  $-b/a$  と等しい直線が得られる。含水酸化物及び粘土状への微量成分の陽イオン及び陰イオンの交換をモデル化する上での、このイオン交換手法の有用性に関する議論がなされている[35][36][37][38][39]。粘土と酸化物との混合物などの、固体吸着剤の混合物のモデル化に対して扱われている理論的及び実験的な努力に関する議論がなされている[40][41]。混合物を取り扱うのに用いられている基礎となる原理は、各固体吸着剤の個々の吸着容量の習慣的な仮定であり、これは存在する各固体の重量比に基づいている。

Routson and Serne[9]と Langmuir and Mahoney[7]は、この理想的なイオン交換手法に少し変更を加え、質量作用方程式と平衡定数概念をも用いるようにした。この導出において、2成分イオン交換反応での質量作用の表現の(3.11)式は、経験的な平衡定数として表わされる。

$$K^* = \frac{[M^{a+}]^b}{[N^{b+}]^a} \left( \frac{NX}{MX} \right)^P \quad (3.15)$$

ここで、固体に吸着されるイオン N と M との活量比はその濃度比か全サイトのモル分率に置き換えられ、ある経験的な定数 P を与える。真の平衡定数は擬似的な平衡定数  $K^*$  で置き換えられる。

実験データの解析では、(3.15)式を対数変換して、溶液濃度に活量係数  $\gamma$  をかけたものを代入して用いる。イオンの活量係数は Debye-Hückel 理論[42]を Davies が拡張したものにより評価でき、溶液中のイオン濃度は標準的な化学解析手法により決定される。一方、EQ3[43]、WATEQ3[44]、MINEQL[45]、MINTEQ[46]、PHREEQE[47]の熱力学的化学コードを用いて、溶液中の M 及び N の活量を計算することができる。 $\log [M^{a+}]^b [N^{b+}]^a$  を Y 軸に、 $\log (NX) / (MX)$  を X 軸にプロットし、最も良くフィットする線を計算すると、傾き (経験的な定数 P の評価値) と切片 ( $\log K^*$  の評価値) を計算することができる。

微量成分の吸着及び大量にある 2 つの成分間の競合に対するこの経験的手法の導出及びその限界に関して、詳細な議論がなされている[48]。端的に言えば、この手法は理想的なイオン交換手法に関して記したのと同じ仮定に拠っている。即ち、固体の束縛サイトの数 ( $-X$ ) は一定であり、実質的に同じ束縛エネルギーを

持ち、吸着されているイオンは吸着剤の表面構造に大きな変化を生じさせないと  
いう仮定である。Walton[49]及びSerne et al.[25]は実験を行い、その中で、(3.15)  
式を用いて、ある1つの大量にある陽イオンの別の陽イオンとの、珪酸アルミニ  
ウム及び天然土壤上への交換に関する予測モデルを発展させている。この手法に  
より、ある陽イオンの吸着の吸着の、別の陽イオンの濃度に対する依存性を評価  
することができる。

2成分の交換反応の組に対して、(3.15)式に基づくコンピュータアルゴリズムを  
発展させ、実験室で得られた $K^*$ とPの値を用いることにより、Routson and  
Serne[9]は、合成した廃棄水中の $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 及び $\text{K}^+$ の、複数の砂状土壤  
への同時吸着／交換のモデル化に成功した。2成分反応の組( $\text{Na}-\text{Ca}$ ), ( $\text{Mg}-\text{Ca}$ )  
及び( $\text{Na}-\text{K}$ )は、コンピュータ上で一つの完全な通過の最初と終わりで各核種の  
溶液濃度の予測値が決まった値(例、0.1%)よりも小さくなるまで各方程式を繰  
り返すことで、数値的に解かれた。

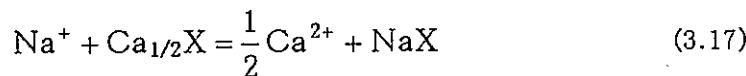
同様の繰り返し手法を用いて、Robbins et al.[50][51]は、(3.15)式の擬似熱力学的  
質量作用方程式の変形を用いて、アルカリ金属(特に $\text{K}^+$ 及び $\text{Na}^+$ )とアルカリ土  
類金属(特に $\text{Mg}^{2+}$ 及び $\text{Ca}^{2+}$ )の土壤及び粘土を通過する移行をモデル化した。

Robbins et al. が用いたのは以下の質量作用方程式である。

$$K = \frac{[\text{M}^{a+}]^b X_{1/b}^N}{[\text{N}^{b+}]^a X_{1/a}^N} \quad (3.16)$$

ここで、 $X_{1/a}^N$ と $X_{1/b}^N$ は固体吸着剤上に吸着した各陽イオンの当量で、単位は100g  
当たり meq である。

擬似平衡定数 $K^*$ は、土壤関係の文献では「選択性係数」と呼ばれることが多い。  
例えば、ナトリウムのカルシウム飽和土壤への交換は、次のように表わされる。



$$K^* = \frac{[\text{Ca}^{2+}]^{1/2} X_{\text{Na}}}{[\text{Na}^+] X_{1/2\text{Ca}}} \quad (3.18)$$

真の熱力学的な質量作用概念モデル((3.11)式から(3.14)式)のようなこの手法  
では以下の仮定を行っている。それは、1) 自由な陽イオン核種のみが吸着され  
る; 2) 吸着剤の陽イオン交換容量は一定であり、pH及び溶液の組成や全イオン

強度に依存しない；3) 溶質は真の溶液をなしている（即ち、核種の活量は固体の存在の影響を受けない）；及び4) 交換は可逆的であり、吸着と脱着との間にヒステリシスがない。たいていの導出では、固定された吸着エネルギーを持つ一つの型の吸着サイトだけを考慮している。

イオンの吸着に関して異なるエネルギーと選択性を持つ複数の型の吸着サイトに関し、質量作用吸着モデルに関する詳細な議論が、Brouwer et al. によりなされている[52]。Brouwer et al. は又、一つの型のサイトが別の型よりも選択性が高いとするようないくつかの簡略化したケースについて取り扱っている。これらのケースは、初めカルシウム、ストロンチウム、バリウム、ナトリウム、あるいはカリウムで飽和しているイライト粘土へのセシウム及びルビジウムの吸着は、3つの型のサイトがあると仮定した場合に最も良く記述できることを示している。たいていの天然の吸着基質は、異なる吸着エネルギーを持つサイトの混合を考えると、最も良くモデル化できるようである。

大量にある成分間の交換及び微量成分の吸着に対する擬似熱力学的質量作用概念モデルの有効性に関する研究が、Langmuirによりなされている[53]。(3.15)式は、吸着相の比に $P$ の指数が付いているため、Langmuirはこの概念モデルを乗数交換モデル (Power Exchange Model) と名付けた。Langmuirは数多くの吸着に関する文献を調べ、2つの競合する陽イオン、特にアルカリ及びアルカリ土類、の分子濃度がほぼ同じである場合には、 $P \approx 1$ であることに気づいた。しかし、競合するイオンの一方の濃度がもう一方と比して非常に低い場合には、 $P \neq 1$ である。自然界ではたいていの重元素はアルカリ及びアルカリ土類よりも遙かに低い濃度で存在しており、最も良くフィットする乗数交換方程式では、 $P$ が1よりも大きいことが求められる。 $P$ の値が1よりも大きいことは、微量成分が濃度が少なくなるにつれてよりよく吸着されることを意味する。言い換えれば、溶液中の微量成分の濃度が低くなるにつれて、Rd値が大きくなることを意味している。（放射性核種の研究でこの傾向はよく見られ、Langmuirの発見の正しさを示すものである。）さらにLangmuirは、広範囲の溶液濃度にわたる微量金属の吸着を完全に記述するためには、異なる $K^*$ 及び $P$ の値を決められる複数の領域を選定することが必要であることに気づいた。概念上異なる各々の領域は、別個の吸着過程又は別個の吸着サイトの型を表わしていると示唆することもできるが、乗数交換モデル

は極く経験的なものであるため、そのような示唆を与える根本的な基礎となるものは全くない。少なくとも Langmuir は、微量成分の溶液濃度に対して極く小さな範囲（例、2 枠の程度）で溶液や研究体系中の濃度に関してデータを分割した場合には、この経験的な質量作用モデルが陽イオン種の粘土、含水酸化物、ゼオライト、及び土壤への吸着をよく記述している研究を数多く引用している。

さらに、Langmuir は NX 及び MX の固体項がモル分率で表わされる乗数交換モデル [(3.15)式] が、少数成分のモル分率 NX が 0.05 よりも小さな場合には Freundlich 吸着モデルと等しくなることを示している。(3.7)式で導いたように、Freundlich 方程式の指數 N は、たいていの微量放射性核種に関しては 1 よりも小さい。なぜなら(3.15)式の P の逆数に類似しているからであり、P は微量金属の吸着に関して一般的には 1 よりも大きいことが Langmuir により示されている。

この擬似平衡定数手法を用いた微量成分の吸着の研究で考えられる限界は、比  $(NX)/(MX)$  が 0.05 よりも小さいか 0.95 よりも大きい場合には正確な値を得るのが困難な点である。微量成分の吸着の場合、この比が 0.1 を下回ることが非常によくある。放射性トレーサーを用いれば、より正確に測定することができることが多いが、正確な結果がどうしても得られないようなレベルというものが常に存在する。実際のケースではこのような領域に入ってしまうことがあります。

質量作用手法では、溶液中の自由陽イオンや自由陰イオンの放射能及び、固相中の吸着量（モル分率、グラムあたりの当量、グラムあたりのモル数のいずれか）を追跡する必要がある。このためには、対象とする汚染物質以外の元素の分配まで追跡する必要があり、核種移行コードに必要なコンピュータストレージがかなり大きくなる。(3.12)式、(3.13)式、(3.15)式、(3.16)式、及び(3.18)式に類似した方程式を解くための数値解析アルゴリズムが、非線形性が強いために収束上の問題を生じることが多いという事実は、かなり心配のことかもしれない。これは特に 2 成分の交換反応の際に、交換するイオンの一方の量がもう一方と比べて遥かに少ない量で存在する場合に問題となる。

質量作用吸着概念モデルを取り入れた核種移行コードがほとんどないのは、おそらくはこれらの理由のためと思われる。さらに又、多くの微量汚染物質の挙動は、系を分割して系ごとに別個の  $K^*$  と  $P$  を用いないで質量作用手法を用いても、うまくモデル化できない。塩分を含んだ土壤の灌漑による塩の移行のような古典

的な土壤の問題が刺激となって、質量作用吸着核種移行コードを作成しようという気運が生まれてきている（例、[50][51][54][55]）。しかしながらこれまでのところ、放射性廃棄物処理業界内でこれらのコードを用いて放射性核種の移行を予測したものはほとんどない。

### A.3.5 表面錯体モデル

多くの放射性核種及び微量成分では、主として特性吸着（即ち、吸着するイオンと同じ正味の電荷を持つ表面への吸着）により、低濃度の溶液で吸着が生じると文献には書かれている（例、[56]参照）。不連続な表面または表面被覆のいずれかとして生じるFe, Mn及びAlの含水酸化物や、珪酸アルミナのアモルファスが、特性吸着の主たる吸着剤であるとみなされている。これらの固層には可変な表面電荷があり両性的な挙動を示す。固層には、ゼロ電荷点（point of zero charge, PZC）以下のpH値では正味で正の電荷があり、ゼロ電荷点以上のpH値では正味で負の電荷がある。James and Healy[57]及びLangmuir and Mahoney[7]は、特性吸着が生じる理由を説明した。簡単に言えば、吸着の自由エネルギーは3つの項の合計である。即ち、クーロン項、溶液項、及び化学反応項の3つである。数学的には吸着の自由エネルギーは、次のように表わされる。

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = \Delta G_{\text{coul}}^0 + \Delta G_{\text{solv}}^0 + \Delta G_{\text{chem}}^0$$

吸着が生じるには、 $\Delta G_{\text{ads}}^0$  が負でなくてはならない。溶媒和の自由エネルギー $\Delta G_{\text{solv}}^0$  は核種を脱水して吸着剤表面に触れるのに十分に近づけるのに必要なエネルギーを示している。この量は常に正であるが、低価状態の核種においては小さい、即ち、 $\Delta G_{\text{solv}}^0 = f(\text{価数})^2$ 。クーロン項 $\Delta G_{\text{coul}}^0$  は同符号の電荷の物体に関しては正である（即ち、吸着剤サイトが吸着核種と同符号であれば、 $\Delta G_{\text{coul}}^0$  は正である）。よって特性吸着では、 $\Delta G_{\text{coul}}^0$  と $\Delta G_{\text{solv}}^0$  は共に正であり、 $\Delta G_{\text{ads}}^0$  が負であるためには $\Delta G_{\text{chem}}^0$  が負でかつ、その絶対値が $\Delta G_{\text{coul}}^0$  と $\Delta G_{\text{solv}}^0$  の合計よりも大きくてはならない。 $\Delta G_{\text{chem}}^0$  は吸着剤と吸着物質との化学結合の自由エネルギーを表わしており、明らかに負でなくてはならず、特性吸着をする核種では比較的大きい。

表面錯体化吸着モデルでは吸着表面を水酸基グループX-OHの平面として扱う。ここで、XはAl, Fe, Mn, Siやその他の原子である。吸着サイト-OH即ち水酸基

グループは、酸／塩基に敏感で溶液中の溶質と錯体を形成する配位子と考える。モデルでは以下の仮定を行う。即ち、1) サイト上で吸着は、吸着される核種間の化学的及び静電的相互作用はどちらも伴わずに生じる（即ち、近接相互作用がない）；2) 全ての吸着サイトの束縛エネルギーは等しい（即ち、全てのサイトは同等である）；3) どれほど多くのサイトが充填されても、次の溶質イオンを吸着する確率は残りのどのサイトでも等しい（即ち、束縛エネルギーは吸着密度に依存しない）；及び4) 最大吸着容量は、各サイトが単一の層で覆われることのみを考慮している。これらの4つの仮定は、全て先に示した Langmuir 等高線と理想的なイオン交換手法でも用いられている。

表面錯体化モデルにおいては、吸着反応は溶液中の溶解性の錯体化反応と似たものと考えられているが、一つ根本的な違いがある。吸着反応では、電荷を帯びた吸着されるイオンと、固体の表面電荷との相互作用を説明する静電エネルギー項が含まれている。概念モデルの概略を付・図1に示す。表面錯体化モデルは、「三層モデル」とも呼ばれ、最初 James and Healy[57][58]により提唱され、Davis *et al.* [59][60][61]及び Leckie *et al.*[62]により適用されたもので、固体表面付近の空間（ふつう準無限平面として表わされる）を、任意に  $\sigma$  平面、  $b$  平面及び  $d$  平面で3つの層ないし地帯に分割する（付・図1参照）。 $\sigma$  平面は固層と溶液との接触面を表わす。ふつう、 $\sigma$  層に入り固体と相互作用できるのは水素と水酸基イオンのみである。 $\sigma$  層のすぐ先には  $b$  層があり、表面から拡散地帯の境界にある端の  $d$  面まで広がっている。固体表面に吸着される、陽イオン及び陰イオン（ $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  等）や微量成分 [ $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{PuO}_2^+$ ,  $\text{Am(OH)}^{2+}$ ] といった多量にある溶液イオンは、 $b$  層に入ることができる。3番目の層は拡散地帯であり、ここでは固体表面から発する静電気力からイオンが受ける影響は強くない。この領域のイオンは、表面及び  $b$  層の特性吸着されたイオンにより生じる剩余電荷を中和する逆符号のイオンであると考えられる。

静電相互作用は、イオンがバルク溶液から様々な吸着地帯内へと動くにつれて、イオンの熱力学的活量を変化させる。表面付近の核種のイオン活量 [ $I_{\text{onS}}$ ] は、バルク溶液中の活量 [ $I_{\text{onB}}$ ] と以下の関係がある。

$$[I_{\text{onS}}] = [I_{\text{onB}}] e^{-ZF\phi/RT} \quad (3.19)$$

ここで、

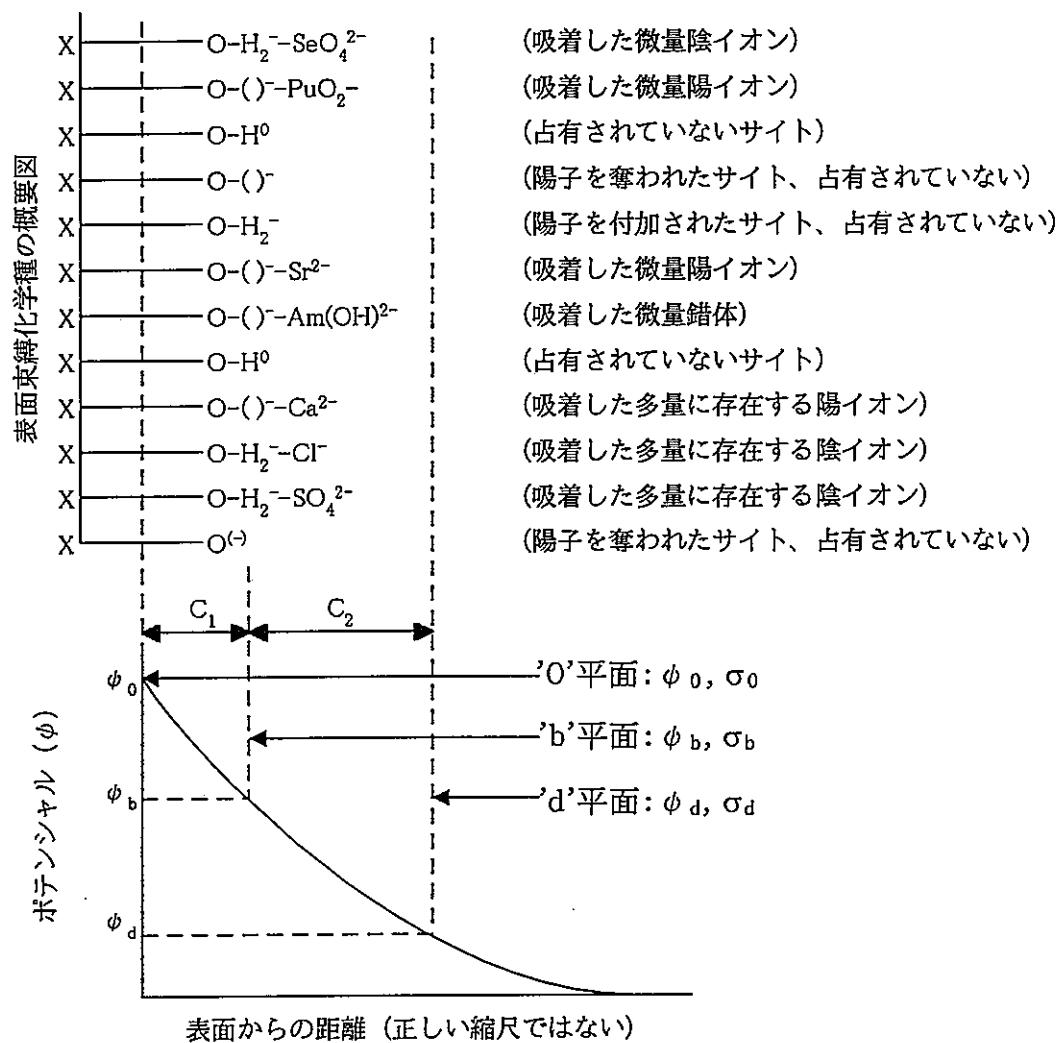
$Z$  = イオンの電荷 (例、 $\text{Sr}^{2+} = +2, \text{SO}_4^{2-} = -2$ )

$F$  = Faraday 定数

$\phi$  = 指定された地帯の静電ポテンシャル

$R$  = 気体定数

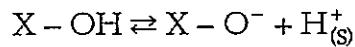
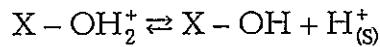
$T$  = 絶対温度



付・図 1 三重層吸着モデルの概略図

付・図1にイオンが表面に近づくときのポテンシャル曲線を示す。付・図1は又、2つの静電容量項と3つの表面電荷を定義している。酸化物表面への吸着反応は、表面電荷、静電容量、ポテンシャル（[57]参照）及び固体上に吸着される各核種に関する(3.19)式に似た式を用いて記述することができる。

酸／塩基反応への吸着の依存性は次の2つの反応によって明示的に取り入れられる：



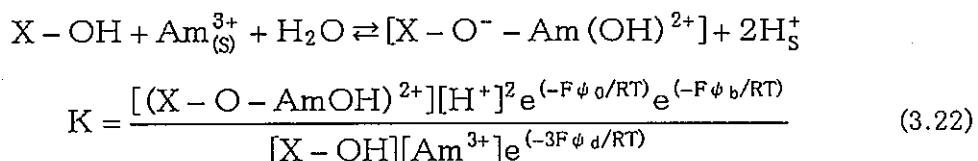
$$K_{a1}^{int} = \frac{[X-OH][H_{(S)}^+]}{[X-OH_2^+]} = \frac{[X-OH][H^+]e^{(-F\phi_0/RT)}}{[X-OH_S^+]} \quad (3.20)$$

及び

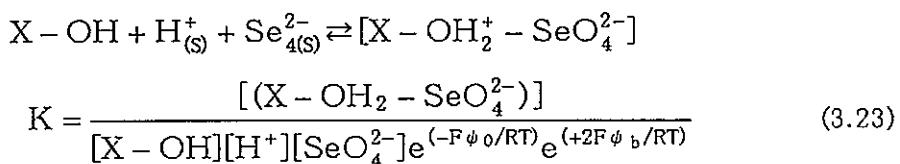
$$K_{a2}^{int} = \frac{[X-O^-][H_{(S)}^+]}{[X-OH]} = \frac{[X-O^-][H^+]e^{(-F\phi_0/RT)}}{[X-OH]} \quad (3.21)$$

ここで、平衡定数  $K_{a1}^{int}$  と  $K_{a2}^{int}$  は可溶性の錯体化の会合定数に類似しており、体系的な酸／塩基滴定により実験室で決定できる（[60]参照）。これらの方程式中の他の変数の定義は(3.19)式を参照のこと。

放射性核種のような微量汚染物質の陽イオン及び陰イオンの吸着反応の例を(3.22)式と(3.23)式に示す。これらのイオン及び多量に存在する陽イオンと陰イオンは0層中にではなく、b層中に束縛されていることを思い出すべきである。よって、(3.20)式と(3.21)式とは静電項が異なっている。第一の反応はアメリシウムの最初の加水分解核種の吸着を示している：



第二の反応はセレネイト陰イオンの吸着を示している：



3重層概念モデルは可変な表面電荷、pH効果、イオン強度の効果、特性（即ち自由な陽イオンまたは陰イオンの同時吸着および、加水分解された核種と錯体化された核種の同時吸着を考慮している）、及び多量にある陽イオン／陰イオンの競合を明示的に考慮している〔主たる成分に関する(3.22)式と(3.23)式に類似した反応が含まれる〕。熱力学的コードに取り込まれる場合には、このモデルは、イオン種形成や、鉄酸化物のような固体吸着剤の安定性に与える酸化／還元の影響を明示的に示す。Serne et al.[63]と Peterson et al.[64]は三重層吸着アルゴリズムをMINTEQ 热力学コード[46]と結びつけて、ウラン製造所におけるテイル廃棄物浸出溶液の流送土砂との相互作用に関する記述を行っている。これらの研究では、可変なpH、Eh及び溶液イオン強度の下での溶解度及び（含水鉄酸化物）への吸着過程をモデル化している。

もう一つの表面錯体化概念モデルは「一定静電容量モデル」と呼ばれる[65][66][67]。概して、このモデルの概念は先に述べた三重層モデルと類似しているが、吸着に関して2つの平面しか考慮しておらず、内部地帯では全ての核種が吸着すると仮定しており、この外側にはバルク溶液に溶解する逆符号のイオンの拡散層がある。Morel et al.[68]及びWestall and Hohl[69]は、これらの一般的な表面錯体化モデルの間の類似性と差異についてより詳細な議論を行っているが、一般にどちらのモデルを用いても含水酸化物表面への吸着の観測結果を説明することができる。

表面錯体化モデルを用いるには、微量成分の吸着に関する詳細な研究を行うだけでなく、以下のものに関する詳細な特徴付けを行わなくてはならない：吸着剤の吸着容量（即ち、サイトの数又はサイト密度及び表面積）、吸着剤の吸着容量のpH依存性（酸塩基滴定により決められる）、主要な陽イオン／陰イオン依存性、表面の電気特性（電気ポテンシャル、特性伝導性等）。現在このモデルを用いて加水分解可能な微量金属（Zn, Cd, Cuその他）や酸化陰イオン（ $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ その他）のFe, Ti, Al及びSiの酸化物／水酸化物表面への吸着を予測するのに用いられ成功を収めている。ウランの含水酸化鉄への吸着、トリウム及びラジウムの水晶及びカオリナイトへの吸着、及び鉛の酸化マンガンへの吸着を記述する上でのこの手法の有用性に関する議論が複数の文献で行われている[70] [71] [72] [73] [74] [75]。この手法を用いて、セシウムのモンモリロナイトへの吸着[76]、ネプツ

ニウム（V）の含水酸化鉄及び沖積土砂への吸着[77]、及びウラン（VI）化学種の針鉄鉱、非晶質水酸化鉄、赤鉄鉱[12]、及び粘土 corrensite[78]への吸着のモデル化も行われている。

Leckie et al. [62]により、三重層モデルを拡張して多重の異なる型のサイトを取り入れることに関する議論がなされている。Leckie et al. は微量成分の含水酸化物への吸着を極く正確にモデル化するためには、吸着される化学種の量の関数として、サイトの可変な束縛エネルギーを取り入れることが必要であると示唆している。これを適用するとなると、表面錯体化概念モデルを用いることの複雑さが相当に増すことになる。

表面錯体化モデルを用いてモデル化を行うには、固体吸着剤に関する詳細な特徴付けを行う必要がある。表面錯体化モデルが放射性廃棄物業界で広く受け入れられるためには、その前にまず、天然の岩石及び流送土砂への適用性を調べなくてはならない。しかしながら現在必要な入力値を得るために特徴付けに成功しているのは、単純かつ純粋な固体酸化物、corrensite、及びカオリナイト粘土だけである。このように、現在モデル化されている固体基質は純粋な单層鉱物か非晶質酸化物／水酸化物である。原理的には、この概念モデルは、純粋な鉱物の混合物（時には非晶質皮膜も混ざった）である天然の吸着剤に適用できるはずである。現在行われている手法の一つは、天然の系を純粋な層の線形結合として取り扱うものである。即ち、天然の固体をその基礎的な成分に分解し、基礎的成分の個々の特性に、成分の全質量の示すパーセンテージによる重み付けを行う。そこで表面積、サイト密度等の特性に対して重み付けを行った値を加え、天然の混合物に対する値を決める。このような“weighted building block”手法は Honeyman[79]と Altman[80]により研究された。基礎的成分の線形和の応用性を評価するには、様々な型の天然土壤に関してさらなる研究を行うことが必要である。もう一つの手法は、「平均」サイト密度や「平均」固有酸度定数など、バルク媒体の「平均」特性値を測定するものである。

表面錯体化モデルを用いるには、PHREEQE, MINTEQ, EQ3 等のイオン化学種形成コードを用いることも必要である。ある放射性核種の熱力学的データが信頼できなかったり、イオン化学種形成コードが利用できなかったりすると、吸着化学種の活量を決定できない。さらに、(3.22)式及び(3.23)式におけるK項に対応す

る必要な吸着定数を決めるためには、完全な溶液分析を含む体系的なバッチ吸着実験を行わなくてはならない。

放射性核種の吸着の研究に携わる多くの実験者は、ふつう、固体の特徴付けの経験がないので、実験者達が表面錯体化の概念に興味を抱くようになるには、その前に固体に関する詳細な特徴付けを行う必要がある。イオン化学種形成コードが広く用いられて、building block 手法や「バルク平均」手法の応用性が解明されると、次は、固体の詳細な特徴付けを適切に行う容易な方法の存在が、この手法が受け入れられるか否かの鍵となるであろう。天然固体の純粋な鉱物表面の特徴付けを行うために、現在採られている手法が有用かどうかを評価するための研究が必要である。無論、天然の系を、その吸着特性を大きく変えることなく、個々の純粋な鉱物と非晶質被覆成分とに分解することができるのかどうかを解明することが必要である。

概念上は、表面錯体化モデルは現在ある中では最も優雅かつ理解しやすい吸着理論である。このモデルが、理論的な原理に基づいて固体の特性（サイト密度、静電特性）、及びpHと溶液の特性の影響（イオン強度の効果、化学種形成の効果、酸化還元の効果等）を明示的に考慮していることは、この研究をさらに進めることを納得のいくものとしている。先に示した熱力学的地球化学コンピュータコード（例、MINTEQ, MINEQL）と数学的な表現が整合性を持ち、既に取り込まれているので、化学種形成、錯体化、溶解度、酸化還元、及び吸着－脱着の過程を天然の系で生じるのと同時に取り扱うことができる。

現在、表面錯体化吸着モデルを核種移行コードに取り込む試みはわずかしか行われていない。質量作用概念モデルに関して議論したのと同じ要請が当てはまる。即ち、核種移行モデルは、対象とする放射性核種以外の化学種や元素をも追跡しなくてはならず、吸着方程式の高い非線形性を考慮するためには溶液アルゴリズムの作成に非常に労力を要する。表面錯体化概念モデルは、（静電項を有する）(3.20)式から(3.23)式までの様々な質量作用方程式のみならず、付・図1に示した荷電中性及び電荷－ポテンシャルの制約を満たす必要があり、このため収束上非常に問題がある。Murali and Aylmore[81]により磷酸塩の針鉄鉱への吸着をモデル化する際の収束問題に関する議論がなされている。Murali and Aylmoreは、さらに、静電学的制約を含むモデルを用いた場合には、核種移行のシミュレーション

ョンを行うことは容易でないことを示唆している。

近年行われている表面錯体化吸着モデルを核種移行コードと結びつける試みは、静電項を一定とする（例、[82][83]）、あるいは一定静電容量モデルと系のpHを固定する（例、[84]）といった単純化に依存している。さらにこれらの型の核種移行コードは、通常文献の著者らは多次元へ変換することに概念上の問題はないと言っているものの、必ず一次元の移行問題の説明に用いられている。現実には、コンピュータストレージ上の制限や計算時間が長くなり過ぎるといった、実際上の問題があるのかもしれない。

#### A.4. 問題点に関する議論

本節においては導入部において列記した問題点に関して簡単な議論を行う。著者が数多くの放射性廃棄物処分安全性評価を行ってきたチームの一員としての経験の中で持った意見のみならず、用語及び概念モデルにおいて示した物質に関しても記すこととする。著者の経験は未だ余地のあるところであり、従ってその意見には詳細な検討が必要なはずである。そこで、地層媒体中の有害廃棄物の処分に関する安全性評価解析において用いられる核種移行コードへの吸着の取り込み、あるいはより一般的に遅延過程の取り込みに関する論評を、他の研究者に要請するものである。

##### A.4.1 分配比の概念の妥当性

簡単な一定Rdモデルから包括的な表面錯体化モデルにいたるまで、概念吸着モデルは、全て固体上に束縛された放射性核種量の溶液中放射性核種量に対する分配比を実験的に決めたことに依存する。即ち、全ての概念モデルに関して吸着を定量化するために行われる基礎的な測定は、分配比Rdに対するものである。概念モデル間で異なるのは、系の特徴付けの程度と従って系の変化への対応性がどの程度明示的に考慮されているかである。A. 2 節と A. 3 節で議論したように、ある放射性核種の吸着は、研究対象とする系の多くの特性や属性によって決定又は支配されている。従って、いかなる一般化された吸着モデルでも、系のパラメータ（即ち、岩石、流送土砂、地下水及び放射性核種の属性）に対する分配比の依存性を考慮することは可能でなくてはならない。実験者にとっては、より洗練された吸着モデルを用いることは、実験系の溶液、岩石、流送土砂、及び放射性核種の他の属性を測定することにより多くの時間を費やすねばならないことを意味している。明らかに、分配比の測定に先立って溶液と固体との分離を促進するいかなる吸着実験においても慎重を期する必要がある。よりエレガントな概念モデルにはより一層の特徴付けが必要であるため、実験者はふつう実験で生じる条件をよりよく認識するようになり、変数を制御することにより、得られる分配比の再現性と精度が増すことになる。実験的に決められた分配比は概念吸着モデルの背景であり続けるが、議論に上る他の多くのパラメータに敏感でもあり続ける。実験におけるpH、錯体化配位子、Eh、固体表面積及び鉱物の組成といったパラメ

ータの変化の影響（幅）が分からぬからといって、放射性核種の分配比が広い範囲にわたっていることを、Rd手法の無効性の証拠と考えるべきではない。そのような変化の幅が意味するのは、異なる地層化学的環境において、系のパラメータを用いてRdの変化を定量化するためには、より体系的な研究が求められるということである。さらに、ひとたび変化（幅）が定量化されれば、明示的にせよ暗示的にせよ、核種移行コードに取り入れられるべきである。

#### A.4.2 核種移行コードにおける一定Rd即ち一定遅延係数の妥当性

放射性廃棄物の環境への影響を評価する全体的な安全性評価は、核種移行の可能性を記述する上で、かなりの割合で、一定Rd分配、よって一定遅延係数R〔(3.2)式参照〕に依存している。前節までに述べたように、放射性核種の吸着は系の多くの属性から影響され、環境が異なると大きく変化する場合がある。よって一定Rd値は、岩石、流送土砂、地下水、コロイド及び溶解した放射性核種の属性が全て固定されている場合にのみ用いられるべきである。

一定Rd遅延手法を用いることが技術的に保守的である場合として、2つの例を挙げることができる。第一の例は、水の流路に沿った地下水、岩石及び流送土砂が実際に均一である（組成が一定である）場合である。処分場の中には、流路を地球化学的条件が比較的一定であると見なせるようないくつかの地帯に分割することが可能である場合がある。その場合各地帯は各放射性核種ごとに、その地帯にある鉱物と同じ属性を持つ鉱物に関する経験的な研究に基づいた一つのRd値を決められる。

一定Rd値の使用が保守的である第2の例は、限界範囲を計算する場合である。多くの公表された全体的な安全評価は、限界的、予測的、予備的、あるいは最悪の事態を想定した解析と考えられている。このような評価では、地質学的設定から鉱物中に見られる値の代表的なものを選んで、一定Rd値として用いることが保守的である。典型的には、実験で観測されたRd値の最小値を選んで、最悪の場合や保守的な解析に用いる。深地層処分の場合には、関与する流路の長さが非常に長く、流速が非常に遅いため、Rd値が小さくても、有害と考えられる放射能が生態圈に到達しないようにするのに十分な場合が多い。例えば、分配係数が10ml/gで、水の移行時間が十分に長く、半減期が10<sup>4</sup>年の放射性核種が極めて少ないレ

ベルまで崩壊する場合には、放射性核種に関する実験で 100-10,000 の範囲で変化するRd値が得られたとしても、ほとんど影響はない。このような状況はしばしば生じ、正しい見直しが必要である。実験者は、何故ある放射性核種のRdが、一見したところ同じように見える実験で、100ml/g から 10,000ml/g まで変化するのかを説明することができないことを強く気にすることがあるかも知れない。しかし、実験を数多く繰り返して、Rd値が常に 10ml/g 以上であることを示すことができれば、全体的な安全性評価の計算にはほとんど問題はない。というのも、Rd値が 10ml/g よりも大きければ、移行時間が非常に大きくなって、無害なレベルまで放射性核種が崩壊するので、ほとんど気にする必要がない。

#### A.4.3 Rd で説明されない変化

Rd値の変化に関する議論の多くは、上記の理由のために、限界的な安全評価の計算にとっては重要ではない。ある放射性核種のRd値の変化は、ふつう、難溶性の酸化還元反応に敏感なアクチニド及び、VII A グループと VIII A グループに属する核分裂生成物（例、<sup>99</sup>Tc, <sup>106</sup>Ru）のために生ずる。溶解度に支配された遅延反応（沈殿）がこれらの放射性核種の運命を支配しているという事実を、観測された変化の多くは反映していると思われる。溶解過程が支配的であるような系では、観測された分配比は、存在する核種の初期の質量や放射能に対して極めて敏感である。即ち、溶液中の放射性核種の平衡濃度は固定されており、吸着すると思われる放射性核種の量は、初期に存在する質量に非常に敏感である。さらに、沈殿反応では、固層上に「吸着」され得る放射性核種の量に限度、即ち最大容量がない。よって、分配比、

$$Rd = \frac{\text{固層上の量}}{\text{溶液中の量}}$$

の分子が非常に大きくなつて、分母が非常に小さくなる場合があるので、分配比が非常に大きくなつて、非常に変化しやすくなることがある。分母が小さい場合には、溶液濃度（分母）の測定値がわずかに変化しただけで、Rdの計算値が非常に大きく変化することがある。難溶性の放射性核種の場合には、溶液濃度の精確な測定は難しく、その結果得られるRdも非常に変化しやすい。

説明されないRdの変化があつて、小さなRd値を代表として用いても核種移行計

算が保守的にならないような状況が1つ存在する。同じに見える実験においての説明のされないRdの変化は、Rd値が0ml/gから50ml/gの範囲か、沈殿反応が除外され得るような値以下では、危険信号と考えるべきである。たいていのRdの決定はバッチ平衡法に頼っており、固体と溶液との間に分布する放射性核種の全体量のみを測定している。ある核種に2つないしはそれ以上の異なる化学種が存在する場合（例、 $TcO_4^-$ と $TcO^{2+}$ 、 $Ru^{3+}$ と $RuO_4^-$ 、 $PuO_2^+$ と $Pu(OH)_4^0$ 、 $UO_2^{2+}$ と $UO_2(CO_3)^{4-}$ 、あるいは $Co^{2+}$ と $Co-EDTA^{-1}$ ）には、全体の分布に基づいたRdは間違いを生じさせる可能性がある。上記の例に挙げたような地下水中で共存できる化学種の組は、化学種の全体の電荷や大きさが大きく異なるため、非常に異なった吸着傾向を示すことが多い。例えば、急速には交換しない2つの化学種AとBを50%–50%の混合率で含む放射性核種トレーサー溶液を、岩石1gが溶液20mlと接触しているバッチ吸着実験で用いると仮定しよう。また、個々の化学種は各々1と100ml/gのRd値を示すものとする。混合物のRdは15.7ml/gと観測されるであろう。しかし、溶液をパルスとして岩石カラムを通して濾過し、その後に続けて地下水を流し込んだ場合には、1のRdに相当する空隙体積でカラムを破過する化学種Aを示すピークと、100のRdに相当する空隙体積でカラムを破過する化学種Bを示すもう一つのピークが見られると思われる。Rdの測定値に基づいたコンピュータによる予測ではRd=15.7に相当する空隙体積で破過すると思われる。カラムバルク密度と空隙率〔(3.2)式参照〕、水の速度、及び放射性核種の半減期に拠ると、実際のカラムから放出される放射能は、時間に対して、予測値よりも大きいことが多く、確実に予測よりも遙かに早く放出される。そのため、実験者は地下水中にRd値の大きく異なる2つの化学種が存在するのではないかと考えるのであれば、溶液中に残っている全放射能と固体に吸着している全放射能のみを測定したバッチ平衡化実験1つにのみもっぱら頼ることはするべきではない。

大きく異なるRd値を持つ多数の化学種を同定するには、実験者はさらに別の実験を行うべきである。選択肢としては2つあり、1) 最初の試験からの溶液を流して、「クリーンな」標本岩石上でもう1つのバッチ平衡化を行う、又は2) 放射能トレーサーを入れた地下水か廃棄物パッケージ浸出溶液を用いて、流れを通りカラム試験を独立に行う、である。

前者の試験、つまりバッチ平衡化を繰り返すのは通常最も簡単であり、かかる時間もかなり短い。吸着性の高い化学種（例、この例では化学種B）の大部分が最初の試験で吸着された場合には、溶液中に残っている放射能がもっぱら化学種Aであるため、2回目の試験で観測されるRdは、1回目の試験での計算値15.7ml/gよりも遙かに小さくなるはずである。化学種Aの吸着はわずかであるため、Rdの観測値は1ml/gに極く近いものとなる。他方、A.3節で述べたように、微量元素の吸着は微量元素の質量が少なくなると吸着性が良くなることが多い；よって研究する系がRd値が15.7の化学種を1つ含むだけであっても、もう一度平衡化を行うと15.7よりも大きなRd値を示すことがあり得る。従って、単一の化学種の系と2つの化学種の系の2つの系は、Rdが変わりやすい実験においても、大きく相違するために充分同定が可能である。

流れを通すカラム試験手法は、より金と時間がかかり、難しいものである。その一方、流れを通す実験は化学反応と水理学的移行過程を合わせてシミュレートする。流れを通す実験では、生じる可能性のある他の不利な過程の発生も調べることができる。例えば、破過が観測されるのが予想よりも急速な場合には、運動に関する考察、コロイド移行、分散、あるいはその他の機構を考慮する必要のある場合がある。一方、流れを通す試験では、予想よりも溶出する質量が遙かに少なく、溶出する時間が遙かに長い場合には、不可逆な遅延、マトリクス拡散、あるいは物理濾過、といった有利な過程を同定することもできる。

カラム実験は行うのも解釈するのも難しいものである。実験者は Serne and Relyea[11], Relyea[85], Failor et al.[86]といった文献に示された手引きを検討するのが望ましい。実験のデザインを適切に行なうことは、データから現実的な解釈を行うためには極めて重要なことである。実験を行う上での標準的な約束事が未だ得られていないため、実験の経験を積んだ人の示してくれる視点を検討することは非常に重要なことである。

#### A.4.4 核種移行コードへの洗練された吸着モデルの取り込みの状況

以下に示すのは、この主題に関する著者の意見及び吸着問題を解決するために役立つ将来の活動として推奨したいものを簡単にまとめたものである。

質量作用や表面錯体化などの理論的概念に基づいた概念吸着モデルは、吸着を

支配する属性の多くを明示的に考慮しているが、それでも通常、吸着サイトが均一であることと、エネルギーが一定であることを必要としている。異なる束縛エネルギーを持つ多重サイトへの拡張を行うと、既に複雑な数式をさらに複雑にし、より詳細にわたる系の特徴付けが必要になる。天然の吸着剤である岩石、流送土砂及びアモルファス被覆をモデル化したり特徴づけるのは容易ではない。詳細な吸着モデルは既に地球化学的反応コードに取り込まれており（但し、核種移行コードと組み合わされてはいない）、単一の吸着剤を考慮した選択された“breaker”実験では、観測された微量溶質の分布をシミュレートしているようである。

放射性廃棄物処分を調べるための地球化学反応コードにおいて、概念的吸着モデルを適用する上で最も弱い部分は、重要な放射性核種に関して(3.12)式、(3.13)式、(3.22)式、(3.23)式に吸着定数Kが含まれていないことと、異なる成分から成る天然吸着剤（例、岩石や流送土砂）への吸着をモデルが正確に記述できるようにモデルを拡張する必要があることと思われる。天然の固体の特徴付けを行う上で2つの方法が挙げられる。第一の手法は、固体をその純粋な成分に分離し、各成分への吸着を計算し、最後に元の基質における各成分の質量比や表面積によって重み付けした寄与を合計するというものである。第二の手法は、バルク吸着剤の全ての必要な吸着パラメータの「平均の」値を決めるものである。実験者は、放射性廃棄物処分に適した天然の固体に関して、充分なモデルを構築できるかどうかを見るために、2つの手法の両方を調べるべきである。

放射性核種移行をシミュレートするために詳細な化学反応コードを水理学的コードと結びつけるのは、たいていの安全評価を行う上では現時点では実際的ではないように思われる。これを行うと、大きなコンピュータストレージ、極端に計算時間がかかり、又難しい数値解析アルゴリズムが必要となる。さらに、対象とする吸着物質への重要な放射性核種に関して吸着定数K等の必要な入力データを得るのは容易ではない。

現在の多くの性能評価の研究が、限界性あるは感度に関する研究として行われているので、比較的粗い化学反応モデルを効率的に用いることができるのではないかと思われる。短期間に活発な研究が行われるため、コンピュータによる感度の研究及び実験による感度の研究の2つが促進される。

コンピュータによる感度の研究は系全体の性能の感度解析に目的を絞るべきであ

る。ダルシー速度、容器劣化速度、廃棄物の放出速度、及び生態圏への経路の長さ、といったあらゆるパラメータの納得のいく範囲を選ばなくてはならない。それから、感度解析スキームを用いて、これらのパラメータの値を移行解析の中で結び付け、放射性核種が基準を超える濃度で生態圏に到達しないことを保証するのに求められる遅延係数の範囲がどのようなものであるかを決める。

一方、実験室における感度の研究は、納得のいく範囲の地下水組成、放射性核種成分、及び吸着剤の型を用いて、重要な放射性核種に関する吸着実験を行うべきである。この作業は、各処分サイトで予想される各々の重要な放射性核種に対して、 $R_d$ 値の可能な範囲を記述するためのデータを収集するというもので、一見簡単に見えるが、単純な一定 $R_d$ モデルを放棄することがいかに重要なことであるかという問題を大いに明らかにするものである。吸着実験の方法論の結果として沈殿過程がしばしば生じるが、実験者はこれによる偏向を受けない実験を行うように努めるべきである。例えば、容易に計数できるような濃度ではなく、現実的なトレーサー濃度を用いるべきである。さらに、系の特徴付けがうまく行われれば、A.3 節で述べた概念モデルのうちのいくつかを用いて、データを記述したり解釈することができる。それから、実験による吸着データで観測される範囲は、コンピュータによる感度の研究で得られた範囲と比較することができる。実験で観測された $R_d$ 値がコンピュータによる感度の研究で無害であるために必要な範囲内にあるかそれよりも大きい場合、感度の研究で用いられた鍵となる変数の範囲が将来の状況によって変更を求められない限り、原理的にはさらに研究を行う必要はない。実験で観測された $R_d$ 値がコンピュータによる感度の研究に基づいて無害であることを保証するのに必要な値よりも小さい場合には、解決しなくてはならない問題があるということになる。

放射性核種移行の評価に対して一定 $R_d$ 手法を用いている近年の性能評価に対する批判を低減するためには、各報告において議論を行うことが望ましいと考える。モデル化を行う者は自分の研究の目的を説明し、 $R_d$ が一定であるという過程を用いることが結果に与える影響を評価しようと試みるべきである。データが得られる場合には、安全性評価のモデル化を行う者は、自分の核種移行コードに別の吸着概念モデルを1つ取り入れることを研究すべきである。データが得られない場合でも、モデル化を行う者は、自分のコードに他の吸着概念モデルを複数

取り入れて、仮定上のデータをテストすることができるであろう。コードが機能することがひとたび明らかになれば、Rdのデータを供給する実験者に対して、モデル化を行う者は、自分の選んだモデルに合う形でデータを報告するように求めることができる。

最後に、概念モデル及び核種移行コードの両方において、溶解－沈殿化過程を吸着過程から分離することにより核種移行評価が明確になると考える。この分離により、吸着Rd値の変化のし易さの多くを取り除くことができるかもしれない。現在得られているRdの実験値の多くが、沈殿により生じる混同と偏向の影響があるとして捨て去られることになるかもしれない。実際的な見地からすれば、アクチニドの値数が減少した状態のように、難溶性の元素に対して、溶解度制限に全面的に頼ることは差し支えない。つまり、溶解度制限が課せられると、吸着実験が行えなくなるような検知上の限界よりも溶液濃度が低くなることがある。溶解度制限で、許容なレベルよりも遙かに低い溶液濃度が可能な場合には、健康に対する影響はなく、安全性評価において吸着に頼る必要もない。吸着が生じてはいるのだが、測定が不可能であったり、性能評価上不必要だということも多い。

上記の提言は、性能評価が、「系全体」の見通しをよくする上で必要であることを述べたものである。常に性能評価を行う必要があり、機構に関する詳細な研究を支援して行くべきである。長期的な性能評価予測や試算の信頼性を高めるためには、支配的な物理化学過程を説明するための機構に関する詳細な研究を行うことが必要である。系の性能評価の改良と、過程に関する理解の改善という2つが求められているが、これには異なった視点が必要で、またおそらくは異なる手法を用いる必要がある。いずれを行うにも支援が必要であり、この2つの分野が各々の発見を知らせ合い、個々の将来の目的へ向けての努力を相互に助け合い、洗練され結び付けられた化学反応－水理学的質量移行概念モデルとコードという共通の目的に向けて働きかけるべきである。

## 付録Aの参考文献

- [1] Nuclear Energy Agency : 「Sorption Modeling and Measurement for Nuclear Waste Disposal Studies」 RWM-4, OECD Nuclear Energy Agency, Paris, France (1983).
- [2] E.J. Reardon : 「Kd's-Can They be Used to Describe Reversible Ion Sorption Reactions in Contaminant Migration?」 Ground Water, 19, pp279-286 (1981).
- [3] J.B. Moody : 「Radionuclide Migration/Retardation: Research and Development Technology Status Report」 ONWI-321, Office of Nuclear Waste Isolation, Columbus, Ohio (1981).
- [4] D.G. Coles and L.D. Ramspott : 「Migration of Ruthenium-106 in a Nevada Test Site Aquifer : Discrepancy Between Field and Laboratory Results」 Science 215, pp1235-1237 (1982).
- [5] A.B. Muller, D. Langmuir and L.E. Duda : 「The Formulation of an Integrated Physicochemical-Hydrologic Model for Predicting Waste Nuclide Retardation in Geologic Media」 In Scientific Basis for Waste Management VI, Proceedings of Materials Research Society Symposium, ed. D.G. Brookins, pp547-564 North Holland, New York (1983).
- [6] C.L. Carnahan, C.W. Miller and J.S. Remer : 「Verification and Improvement of Predictive Algorithms for Radionuclide Migration」 In NRC Nuclear Waste Geochemistry '83. ed. D.H. Alexander and G.F. Birchard, NUREG/CP-0052, U.S. Nuclear Regulatory Commission, Washington, D.C., pp416-439 (1984).

- [7] D. Langmuir and J. Mahoney : 「Chemical Equilibrium and Kinetics of Geochemical Processes in Ground Water Studies」 In First Canadian/American conference on Hydrogeology, ed. B. Hitchon and E.I. Wallick, pp69-95, National Water Well Association, Worthington, Ohio (1984).
- [8] R.E. Meyer : 「Systematic Study of Metal Ion Sorption on Selected Geologic Media」 Task 4 Second Contractor Information Meeting, ed. R.J. Serne, vol.1, pp231-239, PNL-SA-7352, Pacific Northwest Laboratory, Richland Washington (1979).
- [9] R.C. Routson and R.J. Serne : 「One-Dimensional Model of the Movement of Trace Radioactive Solute Through Soil Columns : The PERCOL Model」 BNWL-1718, Pacific Northwest Laboratories, Richland, Washington (1972).
- [10] C.C. Travis : 「Mathematical Description of Adsorption and Transport of Reactive Solutes in Soil : A Review of Selected Literature」 ORNL-5403, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (1978).
- [11] R.J. Serne and J.F. Relyea : 「The Status of Radionuclide Sorption-Desorption Studies Performed by the WRIT Program」 In The Technology of High-Level Nuclear Waste Disposal, vol.1, pp203-254, DOE/TIC-621, Technical Information Center, U.S. Department of Energy, Washington, D.C. (1983).
- [12] C.-K.D. Hsi and D. Langmuir : 「Adsorption of Uranyl onto Ferric Oxyhydroxides : Application of the Surface Complexation Site-Binding Model」 Geochimica et Cosmochimica Acta, 49, pp1931-1941 (1985).
- [13] A.C. Riese : 「Adsorption of Radium and Thorium onto Quartz and Kaolinite : A Comparison of Solution/Surface Equilibrium Models」 Ph. D. Dissertation, Colorado School of Mines, Golden, Colorado (1982).

- [14] F. Yates : 「The Design and Analysis of Factorial Experiments」 Technical Communication No.35, Commonwealth Bureau of Soils, Commonwealth Agricultural Bureaux Framham Royal, Bucks, England (1958).
- [15] G.W. Cochran and G.M. Cox : 「Experimental Design」 2nd Edition, Wiley, New York, New York (1957).
- [16] O.L. Davies : 「Design and Analysis of Industrial Experiments」 Hafner, New York, New York (1954).
- [17] R.L. Plackett and J.P. Burman : 「The Design of Optimum Multifactorial Experiments」 Biometrika, 33, pp305-325 (1946).
- [18] G.E.P. Box and D.W. Behnken : 「Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables」 Technometrics, 2, pp455-475 (1960).
- [19] G.W. Snedecor and W.G. Cochran : 「Statistical Methods」 6th edition, The Iowa State University Press, Ames, Iowa (1967).
- [20] M. Hollander and D.A. Wolfe : 「Nonparametric Statistical Methods」 John Wiley and Sons, New York (1973).
- [21] A.N. Mucciardi, I.J. Booker, E.C. Orr and D. Cleveland : 「Statistical Investigation of the Mechanics Controlling Radionuclide Sorption, Part II」 In Task 4 Second Contractor Information Meeting, ed. R.J. Serne, Vol.2, pp333-425. PNL-SA-7352, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington (1979).
- [22] A.N. Mucciardi, T.C. Johnson and J. Saunier : 「Statistical Investigation of the Mechanics Controlling Radionuclide Sorption, Part III」 In Task 4 Third Contractor Information Meeting, ed. J.F. Relyea, Vol.1, pp1-75, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington (1980).

- [23] R.C. Routson, G.S. Barney, R.M. Smith, C.H. Delegard and L. Jensen : 「Fission Product Sorption Parameters for Hanford 200 Area Sediment Types」 RHO-ST-35, Rockwell Hanford Operations, Richland, Washington (1981).
- [24] C.H. Delegard and G.S. Barney : 「Effects of Hanford High-Level Waste Components on Sorption of Cobalt, Strontium, Neptunium, Plutonium, and Americium on Hanford Sediments」 RHO-RE-ST-1P, Rockwell Hanford Operations, Richland, Washington (1983).
- [25] R.J. Serne, R.C. Routson and D.A. Cochran : 「Experimental Methods for Obtaining PERCOL Model Input Verification Data」 BNWL-1721, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington (1973).
- [26] D.D. Hostetler, R.J. Serne, A.J. Baldwin and G.M. Petrie : 「Status Report on SIRS : Sorption Information Retrieval System」 PNL-3528, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington (1980).
- [27] Nuclear Energy Agency : 「Radionuclides Migration in the Geosphere」 Newsletter Issue No.8, OECD Nuclear Energy Agency, Paris, France (1983).
- [28] Nuclear Energy Agency : 「Radionuclides Migration in the Geosphere」 Newsletter Issue No.9, OECD Nuclear Energy Agency, Paris, France (1983)
- [29] I. Langmuir : 「The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum」 J. Amer. Chem. Soc., 40, pp1361-1403 (1918).
- [30] P.F. Salter, L.L Ames and J.E. McGarrah : 「The Sorption Behavior of Selected Radionuclides on Columbia River Basalts」 RHO-BWI-LD-48, Rockwell Hanford Operation, Richland, Washington (1981)

- [31] P.F. Salter, L.L. Ames and J.E. McGarrah : 「Sorption of Selected Radionuclides on Secondary Minerals Associated with the Columbia River Basalts」 RHO-BWI-LD-43, Rockwell Hanford Operations, Richland, Washington (1981).
- [32] H. Freundlich : 「Colloid and Capillary Chemistry」 Methuen, London, England (1926).
- [33] M.M. Dubinin and L.V. Radushkevich : 「Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal」 Proc. Acad. Sci. Phys. Chem. Sec. USSR, 55, pp331-333 (1947).
- [34] L.L. Ames, J.E. McGarrah, B.A. Walker and P.F. Salter : 「Sorption of Uranium and Cesium by Hanford Basalts and Associated Secondary Smectite」 Chem. Geol., 35, pp205-225 (1982).
- [35] K.A. Kraus and F. Nelson : 「Anion Exchange Studies of the Fission Products」 In Proc. of Inter. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Vol. 7, pp113-131, Geneva, Switzerland (1955).
- [36] K.A. Kraus, H.O. Phillips, T.A. Carlson and J.S. Johnson : 「Ion Exchange Properties of Hydrous Oxides」 In Proc. of 2nd U.N. Inter. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, 28, pp3-16, Geneva, Switzerland (1958).
- [37] P. Rafferty, S.-Y. Shiao, C.M. Binz and R.E. Meyer : 「Adsorption of Sr (II) on Clay Minerals: Effects of Salt Concentration, Loading, and pH」 J. Inorg. Nucl. Chem., 43, pp797-805 (1981).
- [38] S.-Y. Shiao and R.E. Meyer : 「Adsorption of Inorganic Ions on Alumina from Salt Solutions: Correlations of Distribution Coefficients with Uptake of Salt」 J. Inorg. Nucl. Chem., 43, pp3301-3307 (1981).

- [39] S.-Y. Shiao, Y. Egozy and R.E. Meyer : 「Adsorption of Cs (I), Sr (II), Eu (III), Co (II) and Cd (II) by  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 」 *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, pp3309-3315 (1981).
- [40] R. Triolo and M.H. Lietzke : 「Adsorption on Mixtures of Ion Exchangers」 *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, pp913-917 (1980).
- [41] D.A. Palmer, S.-Y. Shiao, R.E. Meyer and J.A. Wethington : 「Adsorption of Nuclides on Mixtures of Minerals」 *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, pp3317-3322 (1981).
- [42] J.N. Butler : 「Ionic Equilibrium」 Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, p48 (1964).
- [43] T.J. Wolery : 「Calculation of Chemical Equilibrium Between Aqueous Solution and Minerals : The EQ3/6 Software Package」 UCRL-52658, Lawrence Livermore Laboratory, Livermore, California (1979).
- [44] J.W. Ball, E.A. Jenne and M.W. Cantrell : 「WATEQ3-A Geochemical Model With Uranium Added」 Open File Report 81-1183, U.S. Geol. Survey, Menlo Park, California (1981).
- [45] J.C. Westall, J.I. Zachary and F.M.M. Morel : 「MINEQL-A Computer Program for the Calculation of Chemical Equilibrium Composition of Aqueous Solutions」 Technical Note No. 18, Department of Civil Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts (1976).
- [46] A.R. Felmy, D.C. Girvin and E.A. Jenne : 「MINTEQ-A Computer Program for Calculationg Aqueous Geochemical Equilibria」 EPA-600/3-84-032, Environmental Protection Agency, Athens, Georgia (1984).
- [47] D.L. Parkhurst, D.C. Thorstenson and L.N. Plummer : 「PHREEQE-A Computer Program for Geochemical Calculations」 U.S. Geol. Survey, Open File Report 80-96, Washington, D.C. (1980).

- [48] R.M. Garrels and C.L. Christ : 「Solutions, Minerals, and Equilibria」 Freeman, Copper, and Company, San Francisco, California (1965).
- [49] H.F. Walton : 「Ion Exchange Equilibria」 In Ion Exchange Theory and Practice, ed. F.C. Nachod, pp3-28 Academic Press, New York (1949).
- [50] C.W. Robbins, J.J. Jurinak and R.J. Wagenet : 「Calculating Cation Exchange in a Salt Transport Model」 Soil Science Society of America Journal, 44, pp1195-1200 (1980).
- [51] C.W. Robbins, R.J. Wagenet and J.J. Jurinak : 「A Combined Salt Transport-Chemical Equilibrium Model for Calcareous and Gypsiferous Soils」 Soil Science Society of America Journal, 44, pp1191-1194 (1980).
- [52] E. Brouwer, B. Baeyens, A. Maes and A. Cremers : 「Cesium and Rubidium Ion Equilibria in Illite Clay」 J. Phy. Chem., 87, pp1213-1219 (1983).
- [53] D. Langmuir : 「The Power Exchange Function : A General Model for Metal Adsorption onto Geological Materials」 In Adsorption from Aqueous Solutions, ed. P.H. Tewari. Plenum Press, New York (1981).
- [54] G.R. Dutt and L.D. Doneen : 「Predicting the Solute Composition of the Saturation Extract from Soil Undergoing Salinization」 Soil Science Society of America Journal, 27, pp627-630 (1963).
- [55] G.R. Dutt, M.J. Shaffer and W.J. Moore : 「Computer Simulation Model of Dynamic Bio-physicochemical Processes in Soils」 University of Arizona Agricultural Experimental Station Technical Bulletin No.196, Tucson, Arizona (1972).
- [56] D. Rai, J.M. Zachara, A.P. Schwab, R.L. Schmidt, D.C. Girvin and J.E. Rogers : 「Chemical Attenuation Rates, Coefficients, and Constants in Leachate Migration」 Vol.1. EA-3356, Electric Power Research Institute, Palo Alto, California (1984).

- [57] R.O. James and T.W. Healy : 「Adsorption of Hydrolyzable Metal Ions at the Oxide-Water Interface」 Journal of Colloid and Interface Science, 40, pp65-81 (1972).
- [58] R.O. James and T.H. Healy : 「Analysis of Models of Adsorption of Metal Ions at Oxide/Water Interfaces」 J. Chem. Soc. Faraday Trans., 59, pp142-156 (1975).
- [59] J.A. Davis and J.O. Leckie : 「Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface II .Surface Properties of Amorphous Iron Oxyhydroxide and Adsorption of Metal Ions」 Journal of Colloid and Interface Science, 67, pp90-107 (1978).
- [60] J.A. Davis, R.O. James and J.O. Leckie : 「Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface I .Computation of Electrical Double Layer Properties in Simple Electrolytes」 Journal of Colloid and Interface Science, 63, pp480-499 (1978).
- [61] J.A. Davis and J.O. Leckie : 「Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface III.Adsorption of Anions」 Journal of Colloid and Interface Science, 74 pp32-43 (1980).
- [62] J.O. Leckie, M.M. Benjamin, K. Hayes, G. Kaufman and S. Altman : 「Adsorption/Coprecipitation of Trace Elements from Water with Iron Oxyhydroxide」 EPRI CS-1513, Electric Power Research Institute, Palo Alto, California (1980).
- [63] R.J. Serne, S.R. Peterson and C.J. Hostetler : 「Coupled Modeling of Flow and Chemical Reactions for Uranium-Mill Tailings Percolation through Sediments」 Proc. EOS Trans of the AGU, 65, p209 (1984).
- [64] S.R. Peterson, W.J. Martin and R.J. Serne : 「Predictive Geochemical Modeling of Contaminant Concentrations in Laboratory Columns and in Plumes Migration From Uranium Mill Tailings Waste Impoundments」 NUREG-CR/4520, US. Nuclear Regulatory Commission , Washington, D.C. (1986).

- [65] P.W. Schindler, B. Furst, R. Dick and P.U. Wolf : 「Ligand Propertites of Surface Silanol Groups. I . Surface Complex Formation with  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , and  $\text{Pb}^{2+}$ 」 *Journal of Colloid and Interface Science*, 55, pp469–475 (1976).
- [66] P.W. Schindler : 「Surface Complexes at Oxide-Water Interfaces」 In *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interface*, ed. M.A. Anderson and A.J. Rubin, pp1–49. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan (1981).
- [67] H. Hohl and W. Stumm : 「Interaction of  $\text{Pb}^{2+}$  with Hydrous  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 」 *Journal of Colloid and Interface Science*, 55, pp281–288 (1976).
- [68] F.M.M. Morel, J.C. Westall and J.G. Yeasted : 「Adsorption Models : A Mathematical Analysis in the Framework of General Equilibrium Calculations」 In *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces*, ed. M.A. Anderson and A.J. Rubin, pp263–294. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan (1981).
- [69] J.C. Westall and H. Hohl : 「A Comparison of Electrostatic Models for the Oxide/Solution Interface」 *Adv. Colloid Interface Sci.*, 12, pp265–294 (1980).
- [70] J.G. Catts and D. Langmuir : 「Adsorption of Cu, Pb, and Zn onto Birnessite ( $\delta \text{MnO}_2$ )」 *Abstract GEC 43*, Am. Chem. Soc., 185th National Meeting, March 20–25, 1983, Seattle, Washington (1983).
- [71] C.-K.D. Hsi and D. Langmuir : 「The Effect of Carbonate Complexing on the Adsorption of Uranyl by Ferric Oxyhydroxides」 *Geol. Soc. America, Abstracts with Programs*, 1980 Annual Meeting, Atlanta, Georgia (1980).
- [72] C.-K.D. Hsi and D. Langmuir : 「Adsorption of Uranium (VI) onto Ferric Oxyhydroxides : Application of the Surface Complexation Site-Binding Model」 *Abstract GEC 39*, Am. Chem. Soc. 185th National Meeting, March 20–25, 1983, Seattle, Washington (1983).

- [73] D. Langmuir and A.C. Riese : 「The Mobility of Radium in Ground Water」 In Abstracts with Program, pp540-541, 1982 Annual Meeting, Geological Society of America, New Orleans, Louisiana (1982).
- [74] A.C. Riese and D. Langmuir : 「The Effect of Complexing on Thorium Adsorption from Natural Waters at Low Temperatures」 Abstract, Annual Meeting of the Geological Association of Canada and Mineralogical Association of Canada, May 11-13, Calgary, Alberta (1981).
- [75] A.C. Riese and D. Langmuir : 「Adsorption of Thorium onto Quartz and Kaolinite : Effect of Hydroxyl and Sulfate Complexing」 Abstract GEOC 42, Am. Chem. Soc. 185th National Meeting, March 20-25, Seattle, Washington (1983).
- [76] R.J. Silva, A.F. White and A.W. Yee : 「Sorption Modeling Studies and Measurements」 In Waste/Rock Interactions Technology Program FY-80 Information Meeting, ed. J.F. Relyea, pp204-214. PNL-3887, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington (1981).
- [77] J.S. Fruchter, C.E. Cowan, D.E. Robertson, D.C. Girvin, E.A. Jenne, A.P. Toste and K.H. Abel : 「Radionuclide Migration in Ground Water」 NUREG/CR-4030, U.S. Nuclear Regulatory Commission, Washington, D.C. (1985).
- [78] M.D. Siegel, J.O. Leckie, S.W. Park, S.L. Phillips and T. Sowards : 「Studies of Radionuclide Sorption by Clays in the Culebra Dolomite at the Waste Isolation Pilot Plant Site, Southeastern New Mexico」 SAND 89-2387, Sandia National Laboratories, Albuquerque, New Mexico (1990).
- [79] B.D. Honeyman : 「Cation and Anion Adsorption at the Oxide/Solution Interface in Systems Containing Binary Mixtures of Adsorbents : An Investigation of the Concept of Adsorptive Additivity」 Ph. D. Dissertation, Department of Civil Engineering, Stanford University, Stanford, California (1984).

- [80] R.S. Altmann : 「Copper Binding in Heterogeneous, Multicomponent Aqueous System : Mathematical and Experimental Modeling」 Ph. D. Dissertation, Department of Civil Engineering, Stanford University, Stanford, California (1984).
- [81] V. Murali and L.A.G. Aylmore : 「Modeling Adsorption in Solute Flow Simulations : Diffuse Double Layer Versus Gas-Solid Interaction Approaches」 Soil Science, 131, pp76-81 (1981).
- [82] A.A. Jennings, D.J. Kirkner and T.L. Theis : 「Multicomponent Equilibrium Chemistry in Groundwater Quality Models」 Water Resources Research, 18, pp1089-1096 (1982).
- [83] C.W. Miller and L.V. Benson : 「Simulation of Solute Transport in a Chemically Reactive Heterogeneous System: Model Development and Application」 Water Resources Research, 19, pp381-391 (1983).
- [84] G.A. Cederberg, R.L. Street and J.O. Leckie : 「A Groundwater Mass Transport and Equilibrium Chemistry Model for Multicomponent Systems」 Water Resources Research, 21 pp1095-1104 (1985).
- [85] J.F. Relyea : 「Theoretical and Experimental Considerations for the Use of the Column Method for Determining Retardation Factors」 Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle, 3, pp151-166 (1982).
- [86] R. Failor, D. Isherwood, E. Raber and T.T. Vandergraaf : 「Laboratory Studies of Radionuclide Transport in Fractured Climax Granite」 UCRL-53308, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California (1982).

## B. 改良化計算コード

### B.1 改良化計算コードによる計算結果

本文 3.2 節で述べているように、今回改良化したプログラム（B.2 節参照）を用い、下記のように設定した本年度計算内容に対する計算結果を付・図 2、付・図 3 に示す。

#### [1] 計算コードの改良化

- (1) 大域的最適解求解アルゴリズムの作成
- (2)  $K_{d,i}$ 、 $\phi$ （又は $\epsilon$ ）の修正式（本文表 12 参照）をオプションとして追加
- (3) 「核種吸着性」の評価式（本文表 12 参照）を近似しないもの式<sup>(17)</sup>もオプションとして追加

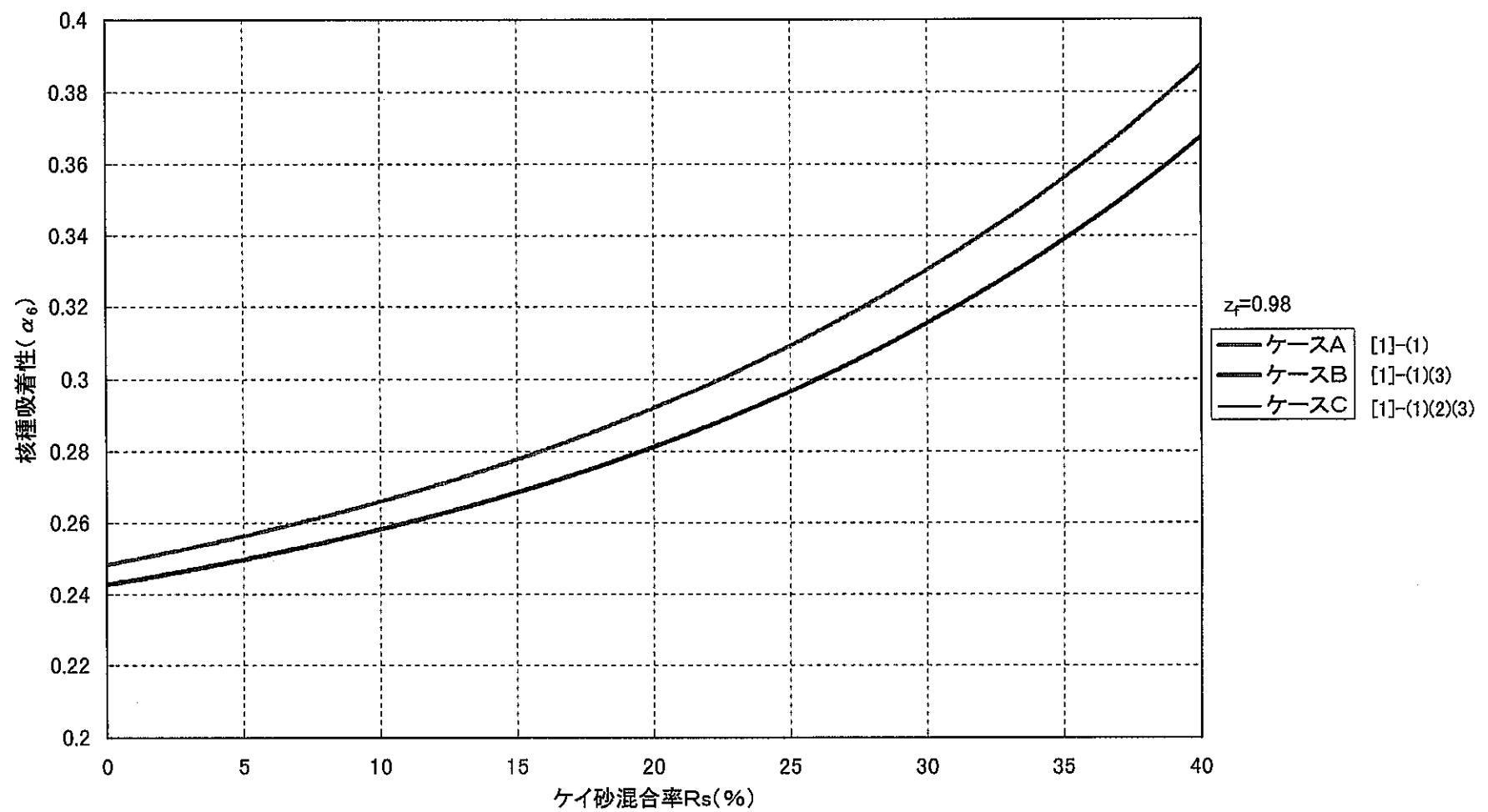
#### [2] 計算

- (1) 上記[1]-(1)の改良プログラムで、前年度ケース ([1]-(2),(3)未追加ケース) と等価な結果が得られることを確認（本文 3.1 節参照）
- (2) 上記[1]-(1)の改良プログラムで[1]-(2),(3)追加ケース（今回は  $C_s$  のみ）を加え、基準ケース（評価項目間ウェイト均等ケース）において
  - (2-1) [1]-(1)のみ修正ケース（ケース A）、[1]-(1),(3)のみ修正ケース（ケース B）、[1]-(1),(2),(3)修正ケース（ケース C）の相互比較（付・図 2 参照）
  - (2-2) ケース Cにおいて、緩衝材厚さ  $z_f$  の変化（ $0 \leq z_f \leq z_f^{\max} : z_f^{\max}$  は、現在の  $z_f$  の設定値 0.98 の 1/3～2 倍の範囲）の影響（付・図 3 参照）

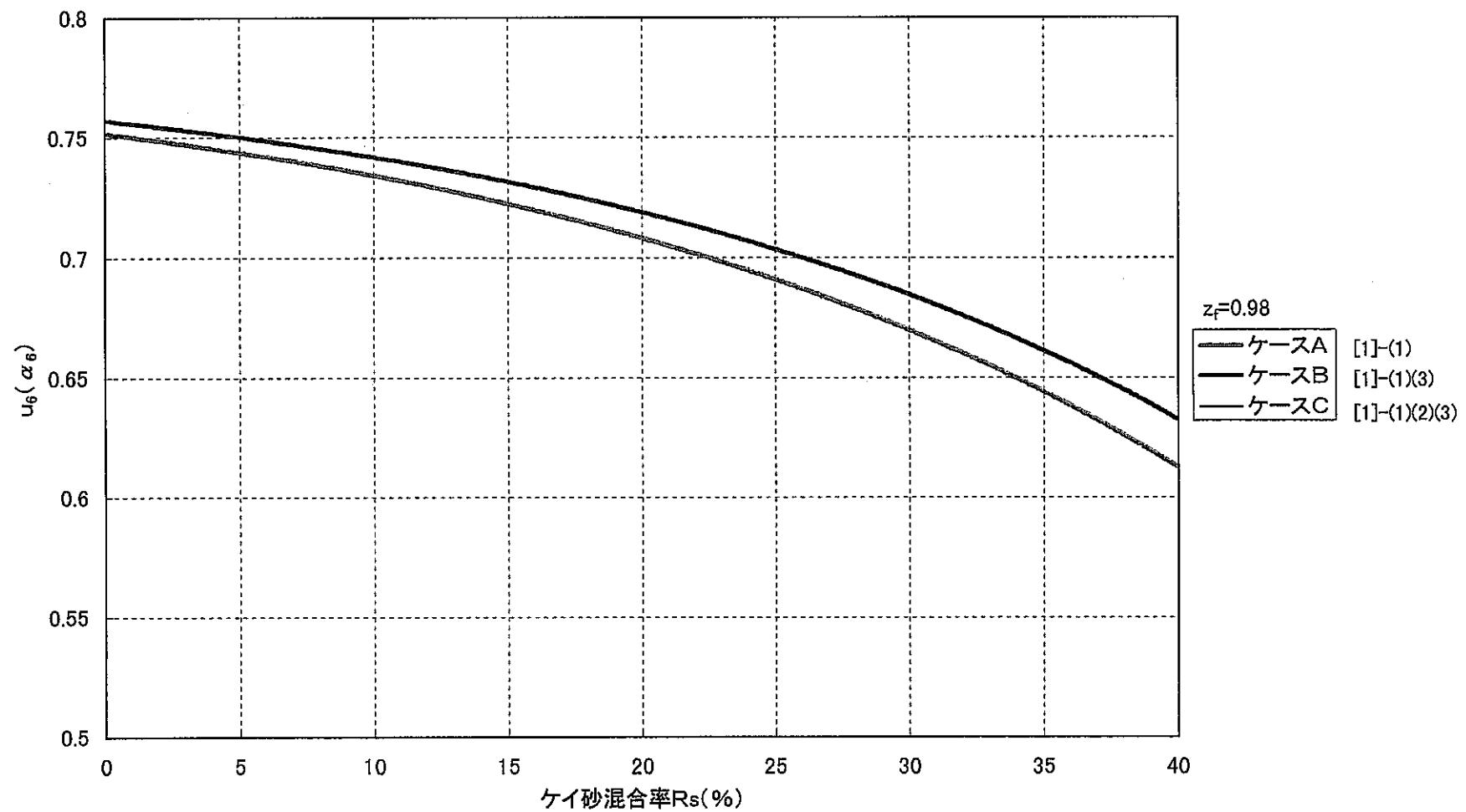
これより、以下の点が指摘される。

- ・ 核種吸着性の評価式  $\alpha_6$  の近似の影響は、保守側に約 5 %程度であること
- ・  $C_s$  の  $K_d$  値更新（増加）だけでは結果にほとんど影響しないこと
- ・ 緩衝材厚さ  $z_f$  増減の核種吸着性（ $\alpha_6$ ,  $u_6$ ,  $\Phi$ ）への影響は、 $z_f$  が小さくなるほど性能低下への影響が加速される傾向にあるが、最適ケイ砂混合率  $R_s^*$  への影響はほとんどないこと

含水比:12.5%、締固圧力:20MPa

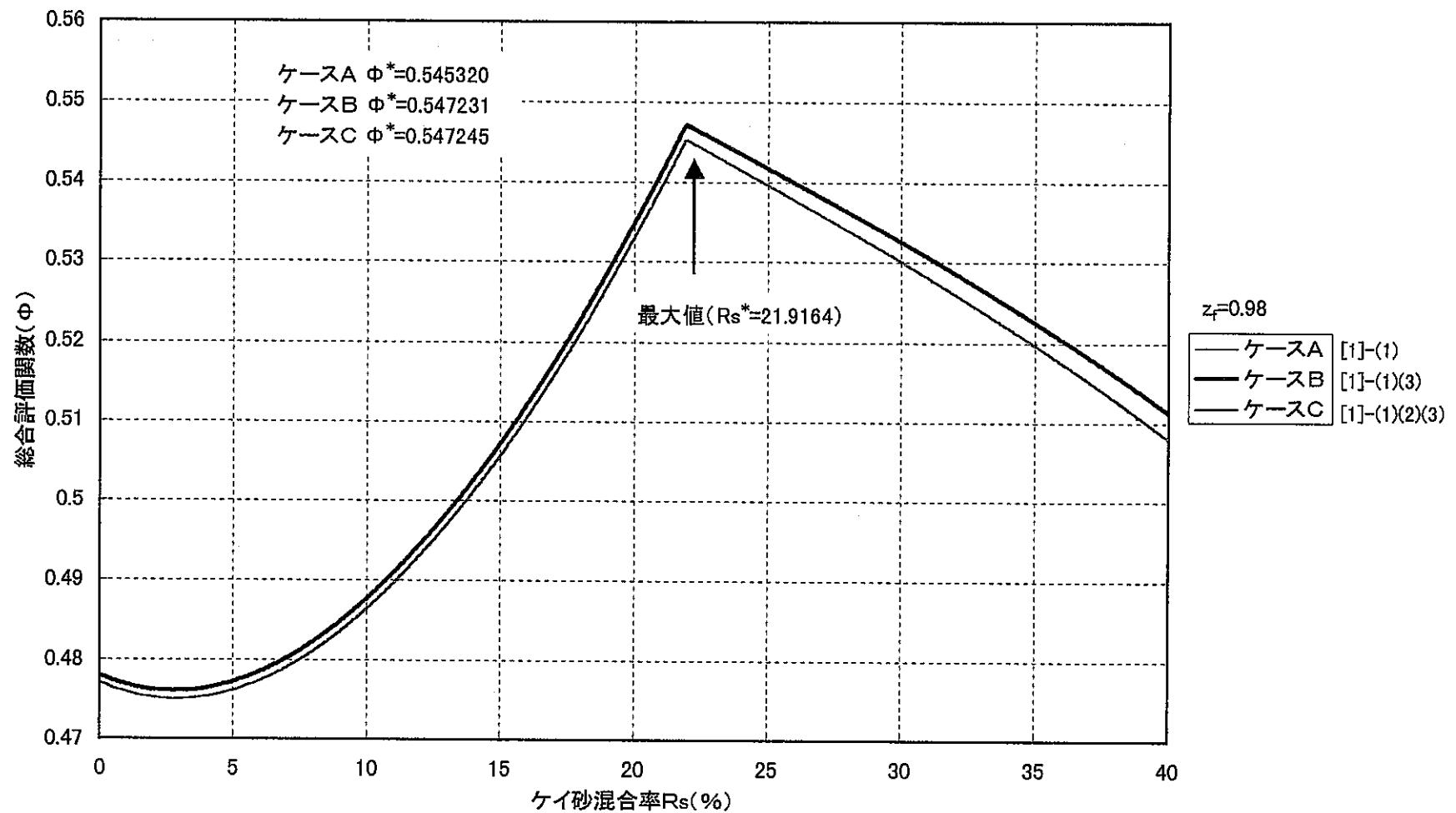
付・図 2(1) 計算コード修正の核種吸着性  $\alpha_6$ への影響（基準ケース）

含水比:12.5%、締固圧力:20MPa



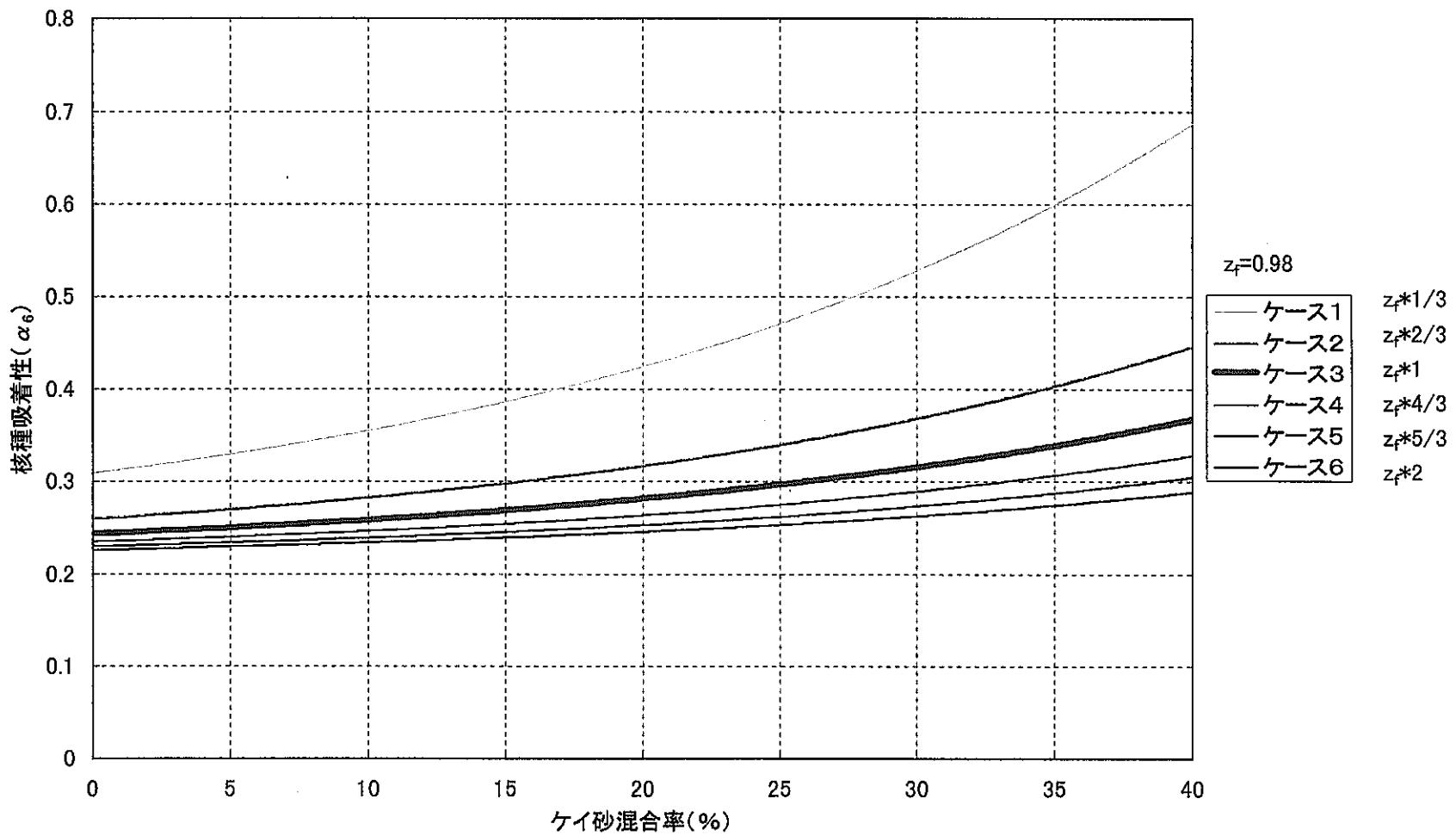
付・図2(2) 計算コード修正の核種吸着性効用値  $u_6$ への影響（基準ケース）

含水比: 12.5%、締固圧力: 20MPa

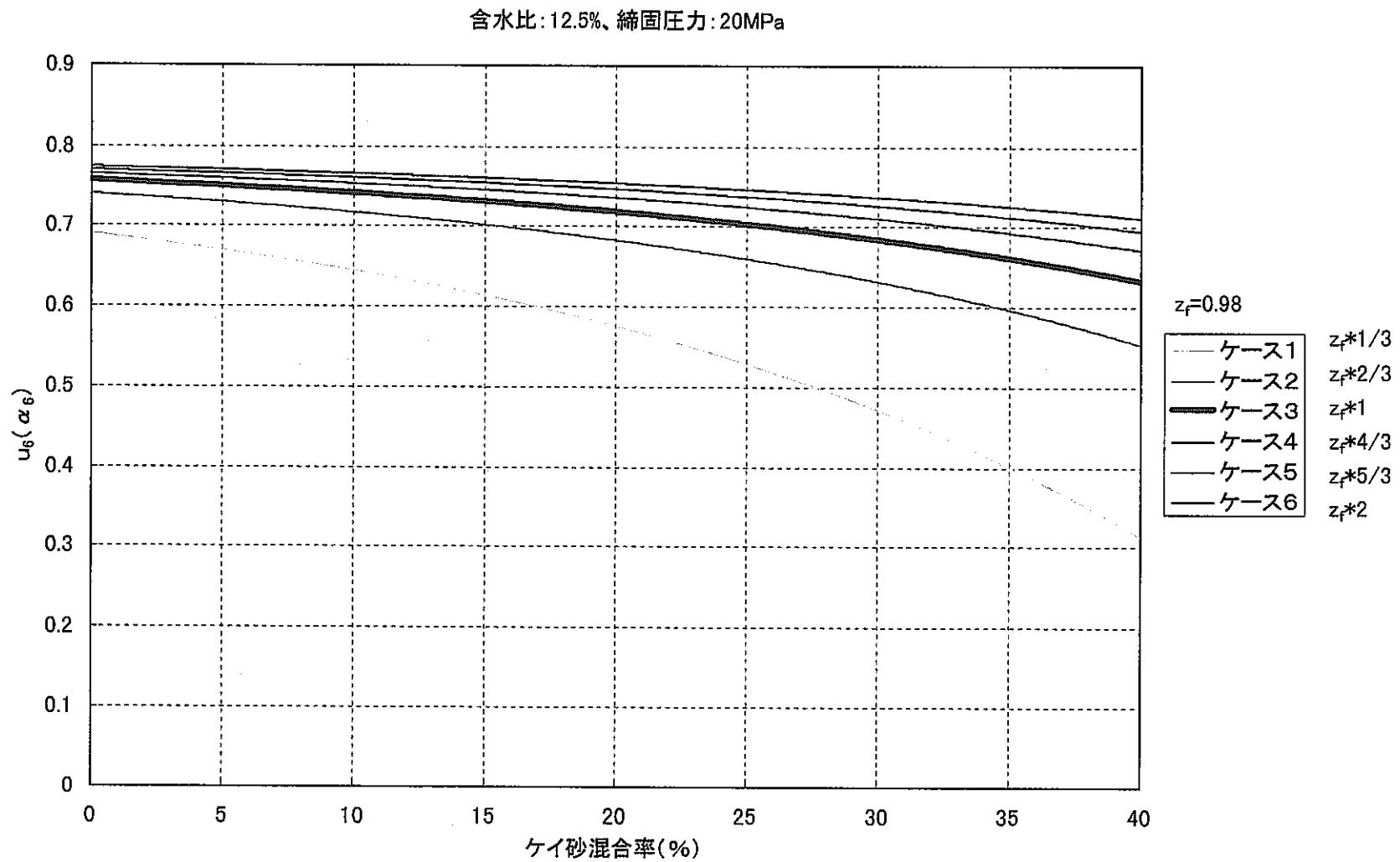


付・図2(3) 計算コード修正の総合評価関数 $\Phi$ 及び最適解 ( $R_s^*; \Phi^*$ )への影響 (基準ケース)

含水比:12.5%、締固圧力:20MPa

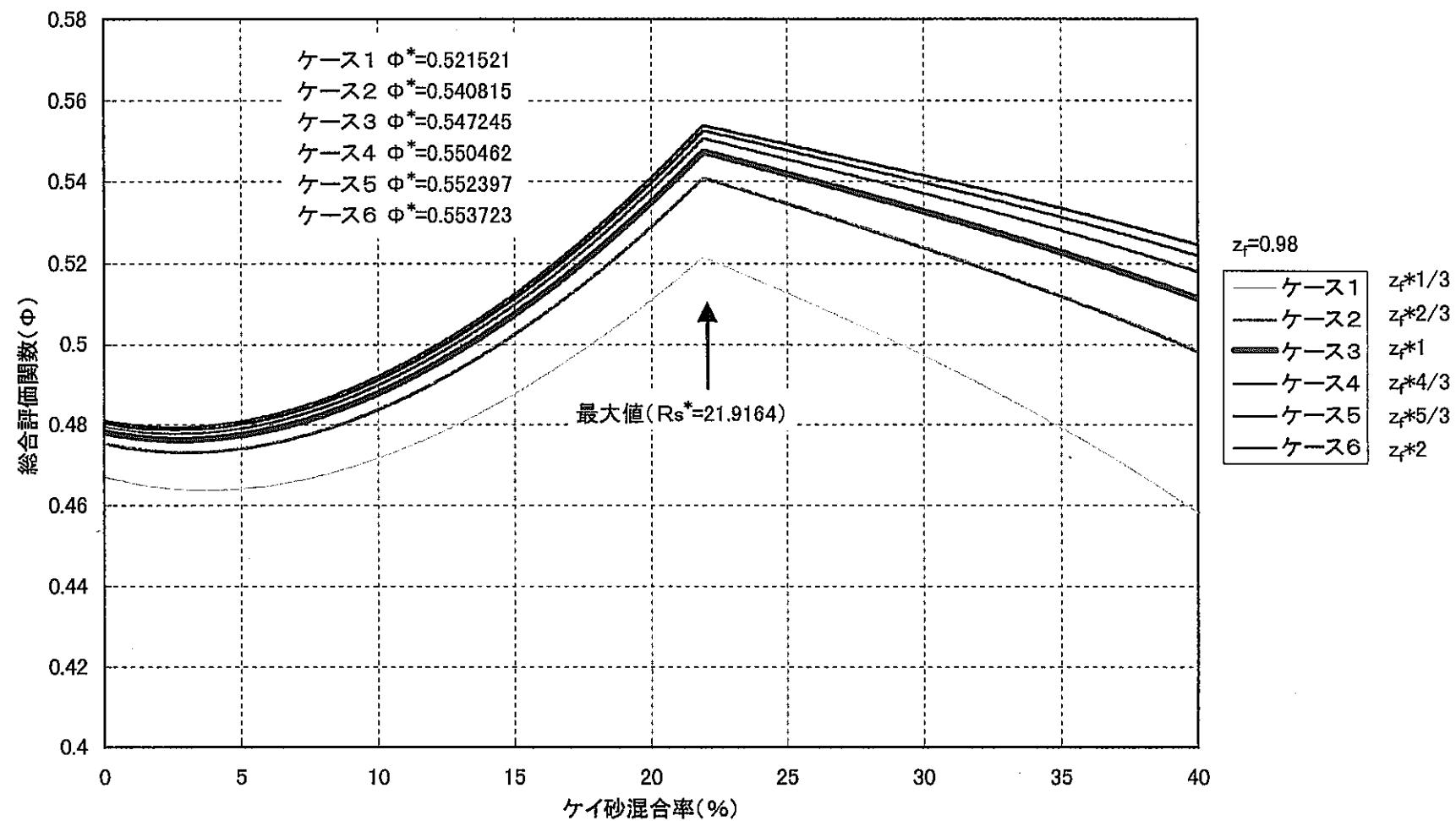


付・図3(1) 緩衝材厚さ  $z_f$  の変化の核種吸着性  $\alpha_6$ への影響（基準ケース、ケースC）



付・図3(2) 緩衝材厚さ  $z_f$  の変化の核種吸着性効用値  $u_e$ への影響 (基準ケース、ケースC)

含水比:12.5%、締固圧力:20MPa



付・図3(3) 緩衝材厚さ  $z_f$  の変化の総合評価関数  $\Phi$  及び最適解 ( $R_s^*; \Phi^*$ ) への影響 (基準ケース、ケースC)

## B. 2 プログラムリスト

Dim khyo

```
Sub SolvInitialSet()
'-----'
'モデルの初期定義と最適化計算
'-----'

Sheets("モデル").Select

'名称定義
Range("A1") = "緩衝材最適化フレームの作成"
Range("A3") = "1. 計算条件"
Range("A5") = "含水比 w"
Range("A6") = "締め固め圧力 P"
Range("A7") = "ケイ砂混合率 R_s"
Range("A9") = "2. 回帰式の係数"
Range("A11") = "乾燥密度 rho_d"
Range("A12") = "一軸圧縮強さ sigma"
Range("A13") = "熱伝導率 lambda"
Range("A14") = "平衡膨脹圧力 P_s"
Range("A15") = "水分拡散係数 D"
Range("A16") = "透水係数 K"
Range("A17") = "見かけの拡散係数 H_3 (D_a)"
Range("A18") = "見かけの拡散係数 T_c_99 (D_a)"
Range("A19") = "見かけの拡散係数 N_p_237 (D_a)"
Range("A20") = "見かけの拡散係数 A_m_241 (D_a)"
Range("A22") = "3. 効用関数の最小値、最大値、ウェイト"
Range("A24") = "機械的安定性 alpha_1"
Range("A25") = "熱伝導性 alpha_2"
Range("A26") = "シール性 alpha_3"
Range("A27") = "不飽和止水性 alpha_4"
Range("A28") = "飽和止水性 alpha_5"
Range("A29") = "核種吸着性 alpha_6"
Range("A31") = "4. 機械的安定性"
Range("A32") = "安全係数 beta"
Range("A34") = "5. 核種吸着性"
Range("A35") = "(1) 核種共通パラメータ"
Range("A36") = "評価地点の水量 W (m3/y)"
Range("A37") = "空隙率 phi (-)"
Range("A38") = "固化体長期的溶解速度 J_s (g/m^2 · y)"
Range("A39") = "固化体中の重量分率 f_i (-)"
Range("A40") = "緩衝材厚さ Z_f (m)"
Range("A41") = "ガラス固化体 1 本当り面積 (m2)"
Range("A42") = "(2) 核種別パラメータ"
Range("A44") = "1.Se79      "
Range("A45") = "2.Zr93      "
Range("A46") = "3.Tc99      "
Range("A47") = "4.Pd107     "
Range("A48") = "5.Sn126     "
Range("A49") = "6.Cs135     "
Range("A50") = "7.Th230     "
Range("A51") = "8.Th232     "
```

Range("A52") = "9.U233"  
 Range("A53") = "10.U234"  
 Range("A54") = "11.U235"  
 Range("A55") = "12.U236"  
 Range("A56") = "13.U238"  
 Range("A57") = "14.Np237"  
 Range("A58") = "15.Pu239"  
 Range("A59") = "16.Pu240"  
 Range("A60") = "17.Am241"  
 Range("A61") = "18.Am243"  
 Range("A62") = "核種計"  
 Range("A64") = "Kd(Mont,Cs)"  
 Range("A65") = "Kd(Quartz,Cs)"  
 Range("A66") = "新Kd(Cs)"  
 Range("A67") = "新空隙率 $\phi$ "  
  
 Range("B4") = "最小値"  
 Range("B10") = "定数項"  
 Range("B23") = "最小値"  
 Range("B43") = "C i o (g/m2)"  
  
 Range("C4") = "最大値"  
 Range("C10") = "a 1"  
 Range("C23") = "最大値"  
 Range("C33") = "(3) オプション"  
 Range("C36") = "新Kd、 $\phi$ "  
 Range("C37") = "核種吸着の近似式"  
 Range("C40") = "base=0.98"  
 Range("C43") = " $\beta$  (Ci/g)"  
  
 Range("D10") = "a 2"  
 Range("D23") = "ウェイト"  
 Range("D43") = " $\gamma$  (Ci/m2)"  
  
 Range("E5") = "w"  
 Range("E6") = "p"  
 Range("E7") = "rs"  
 Range("E10") = "a 3"  
 Range("E36") = "[1:使用しない,2:使用する(通常1)]"  
 Range("E37") = "[1:使用する,2:使用しない(通常1)]"  
 Range("E43") = "K d (m3/kg)"  
  
 Range("F4") = "設定値"  
 Range("F10") = "a 4"  
  
 Range("G10") = "a 5"  
 Range("G43") = " $\eta_i (\beta / \gamma : 単位面積)$ "  
 Range("G63") = "Da(H3)(\$J\$17)の再掲=>"  
  
 Range("H10") = "a 6"  
 Range("H43") = "Dai (XDAI)"  
  
 Range("I10") = "a 7"  
 Range("I23") = "最小、最大検査"  
 Range("I43") = " $\eta_i F_i$  (単位面積)"

```

Range("J2") = "制約条件 (データ変更可)"
Range("J4") = "目的関数 (セルの内容変更不可)"
Range("J6") = "初期値 (データ変更可) & 計算結果"
Range("J8") = "入力データ (データ変更可)"
Range("J23") = "Wii ( $\alpha_i$ )"
Range("J43") = "Fi (1) 近似式"
Range("J62") = " $\leq \sum \eta_i F_i$  (単位面積当たり)"
Range("J63") = " $\leq \alpha$  ( $= \sum \eta_i F_i / W$ )"

Range("K23") = "ui ( $\alpha_i$ )"
Range("K43") = "Fi (2)"

Range("L43") = " $\lambda_i$ "

Range("M43") = "T1/2 i"

Range("N43") = " $\omega_i$ "

```

#### 名前の定義

```

Names.Add Name:="alf1", RefersTo:="$I$24"
Names.Add Name:="alf1mn", RefersTo:="$B$24"
Names.Add Name:="alf1mx", RefersTo:="$C$24"
Names.Add Name:="alf1wg", RefersTo:="$D$24"

Names.Add Name:="alf2", RefersTo:="$I$25"
Names.Add Name:="alf2mn", RefersTo:="$B$25"
Names.Add Name:="alf2mx", RefersTo:="$C$25"
Names.Add Name:="alf2wg", RefersTo:="$D$25"

Names.Add Name:="alf3", RefersTo:="$I$26"
Names.Add Name:="alf3mn", RefersTo:="$B$26"
Names.Add Name:="alf3mx", RefersTo:="$C$26"
Names.Add Name:="alf3wg", RefersTo:="$D$26"

Names.Add Name:="alf4", RefersTo:="$I$27"
Names.Add Name:="alf4mn", RefersTo:="$B$27"
Names.Add Name:="alf4mx", RefersTo:="$C$27"
Names.Add Name:="alf4wg", RefersTo:="$D$27"

Names.Add Name:="alf5", RefersTo:="$I$28"
Names.Add Name:="alf5mn", RefersTo:="$B$28"
Names.Add Name:="alf5mx", RefersTo:="$C$28"
Names.Add Name:="alf5wg", RefersTo:="$D$28"

Names.Add Name:="alf6", RefersTo:="$I$29"
Names.Add Name:="alf6mn", RefersTo:="$B$29"
Names.Add Name:="alf6mx", RefersTo:="$C$29"
Names.Add Name:="alf6wg", RefersTo:="$D$29"

Names.Add Name:="dah3", RefersTo:="$H$63"
Names.Add Name:="del", RefersTo:="$H$25"
Names.Add Name:="del1", RefersTo:="$J$13"
Names.Add Name:="del2", RefersTo:="$K$13"
Names.Add Name:="delta", RefersTo:="$H$27"

```

```

Names.Add Name:="kk", RefersTo:="=$H$28"
Names.Add Name:="kyu", RefersTo:="=$H$29"
Names.Add Name:="p", RefersTo:="=$F$6"
Names.Add Name:="ps", RefersTo:="=$H$26"
Names.Add Name:="w", RefersTo:="=$F$5"
Names.Add Name:="rs", RefersTo:="=$F$7"
Names.Add Name:="rwd", RefersTo:="=$J$11"
Names.Add Name:="sig", RefersTo:="=$H$24"
Names.Add Name:="tweih", RefersTo:="=$D$30"

```

### 式の定義

Range("G7") = "=SUM(J24:J29)"

Range("J11") = "=B11+C11\*rs+D11\*w+E11\*p+F11\*w\*w+G11\*w\*w\*w+H11\*w\*w\*w\*w"

Range("J12") = "=B12+C12\*w+D12\*rwd+E12\*rs+F12\*w\*rwd+G12\*rs\*rwd+H12\*w\*rs+I12\*rs\*rwd\*w"

Range("J13") = "=B13+C13\*w+D13\*rwd+E13\*rs+F13\*w\*rwd+G13\*rs\*rwd+H13\*w\*rs+I13\*rs\*rwd\*w"

Range("K13") = "=B13+C13\*6+D13\*1.8+E13\*rs+F13\*6\*1.8+G13\*rs\*1.8+H13\*6\*rs+I13\*rs\*1.8\*6"

Range("J14") = "=EXP(B14+C14\*rs+D14\*rwd\*(1-rs\*0.01)+E14\*rs\*rwd\*(1-rs\*0.01)+F14\*w+G14\*w\*w+H14\*w\*w\*w)"

Range("J15") = "=EXP(B15+C15\*w/(1-rs\*0.01)+D15\*rwd\*(1-rs\*0.01)+E15\*rs+F15\*w/(1-rs\*0.01)\*rwd\*(1-rs\*0.01)+G15\*rs\*rwd\*(1-rs\*0.01))"

Range("K15") = "=EXP(B15+C15\*10+D15\*1.8+E15\*0+F15\*10\*1.8+G15\*0\*1.8)"

Range("J16") = "=EXP(B16+C16\*rwd+D16\*rs+E16\*rwd\*rs)"

Range("J17") = "=EXP(B17+C17\*rwd\*(1-rs\*0.01)+D17\*rs+E17\*rwd\*(1-rs\*0.01)\*rs)"

Range("J18") = "=EXP(B18+C18\*rwd\*(1-rs\*0.01)+D18\*rs+E18\*rwd\*(1-rs\*0.01)\*rs)"

Range("J19") = "=EXP(B19+C19\*rwd\*(1-rs\*0.01)+D19\*rs+E19\*rwd\*(1-rs\*0.01)\*rs)"

Range("J20") = "=EXP(B20+C20\*rwd\*(1-rs\*0.01)+D20\*rs+E20\*rwd\*(1-rs\*0.01)\*rs)"

Range("H24") = "=モデル!\$J\$12"

Range("I24") = "=IF(sig<alf1mn,alf1mn,IF(sig>alf1mx,alf1mx,sig))"

Range("J24") = "=(alf1-alf1mn)/(alf1mx-alf1mn)\*alf1wg/tweih"

Range("K24") = "=(alf1-alf1mn)/(alf1mx-alf1mn)"

Range("H25") = "=alf2mn+del2/del1\*(100-alf2mn)"

Range("I25") = "=IF(del<alf2mn,alf2mn,IF(del>alf2mx,alf2mx,del))"

Range("J25") = "=(alf2mx-alf2)/(alf2mx-alf2mn)\*alf2wg/tweih"

Range("K25") = "=(alf2mx-alf2)/(alf2mx-alf2mn)"

Range("H26") = "=モデル!\$J\$14"

Range("I26") = "=IF(ps<alf3mn,alf3mn,IF(ps>alf3mx,alf3mx,ps))"

Range("J26") = "=(alf3-alf3mn)/(alf3mx-alf3mn)\*alf3wg/tweih"

Range("K26") = "=(alf3-alf3mn)/(alf3mx-alf3mn)"

Range("F27") = "=K15/((100-L27)^2)"

Range("G27") = "=J15/((100-M27)^2)"

Range("H27") = "=F27/G27\*100"  
Range("I27") = "=IF(delta<alf4mn,IF(delta>alf4mx,alf4mx,delta))"  
Range("J27") = "(alf4-alf4mn)/(alf4mx-alf4mn)\*alf4wg/tweiht"  
Range("K27") = "(alf4-alf4mn)/(alf4mx-alf4mn)"  
Range("L27") = "10/((0.9991/1.8)-(1/2.7))"  
Range("M27") = "w/(1-rs\*0.01)/((0.9991/(rwd\*(1-rs\*0.01)))-(1/2.7))"

Range("H28") = "=モデル!\$J\$16"  
Range("I28") = "=IF(kk<alf5mn,alf5mn,IF(kk>alf5mx,alf5mx,kk))"  
Range("J28") = "(alf5mx-alf5)/(alf5mx-alf5mn)\*alf5wg/tweiht"  
Range("K28") = "(alf5mx-alf5)/(alf5mx-alf5mn)"

Range("H29") = "=モデル!\$I\$63"  
Range("I29") = "=IF(kyu<alf6mn,alf6mn,IF(kyu>alf6mx,alf6mx,kyu))"  
Range("J29") = "(alf6mx-alf6)/(alf6mx-alf6mn)\*alf6wg/tweiht"  
Range("K29") = "(alf6mx-alf6)/(alf6mx-alf6mn)"

Range("D30") = "=SUM(D24:D29)"  
Range("J30") = "=SUM(J24:J29)"

#### \*核種別計算

Range("G44") = "C44/D44"  
Range("H44") = "=dah3/(1+(E44\*1000\*rwd\*(1-rs\*0.01)/\$B\$37))"  
Range("I44") = "=IF(\$D\$37=1, G44\*I44,G44\*K44)"  
Range("J44") = "B44\*H44/\$B\$40\*31536000"  
Range("K44") = "2\*H44\*31536000\*N44\*B44/(EXP(N44\*\$B\$40)-EXP(-N44\*\$B\$40))"  
Range("L44") = "=LN(2)/M44"  
Range("N44") = "=SQRT(L44/(H44\*31536000))"

Range("G45") = "C45/D45"  
Range("H45") = "=dah3/(1+(E45\*1000\*rwd\*(1-rs\*0.01)/\$B\$37))"  
Range("I45") = "=IF(\$D\$37=1, G45\*I45,G45\*K45)"  
Range("J45") = "B45\*H45/\$B\$40\*31536000"  
Range("K45") = "2\*H45\*31536000\*N45\*B45/(EXP(N45\*\$B\$40)-EXP(-N45\*\$B\$40))"  
Range("L45") = "=LN(2)/M45"  
Range("N45") = "=SQRT(L45/(H45\*31536000))"

Range("G46") = "C46/D46"  
Range("H46") = "=モデル!\$J\$18"  
Range("I46") = "=IF(\$D\$37=1, G46\*I46,G46\*K46)"  
Range("J46") = "B46\*H46/\$B\$40\*31536000"  
Range("K46") = "2\*H46\*31536000\*N46\*B46/(EXP(N46\*\$B\$40)-EXP(-N46\*\$B\$40))"  
Range("L46") = "=LN(2)/M46"  
Range("N46") = "=SQRT(L46/(H46\*31536000))"

Range("G47") = "C47/D47"  
Range("H47") = "=dah3/(1+(E47\*1000\*rwd\*(1-rs\*0.01)/\$B\$37))"  
Range("I47") = "=IF(\$D\$37=1, G47\*I47,G47\*K47)"  
Range("J47") = "B47\*H47/\$B\$40\*31536000"  
Range("K47") = "2\*H47\*31536000\*N47\*B47/(EXP(N47\*\$B\$40)-EXP(-N47\*\$B\$40))"  
Range("L47") = "=LN(2)/M47"  
Range("N47") = "=SQRT(L47/(H47\*31536000))"

Range("G48") = "C48/D48"  
Range("H48") = "=dah3/(1+(E48\*1000\*rwd\*(1-rs\*0.01)/\$B\$37))"

Range("I48") = "=IF(\$D\$37=1, G48\*J48,G48\*K48)"  
 Range("J48") = "=B48\*H48/\$B\$40\*31536000"  
 Range("K48") = "=2\*H48\*31536000\*N48\*B48/(EXP(N48\*\$B\$40)-EXP(-N48\*\$B\$40))"  
 Range("L48") = "=LN(2)/M48"  
 Range("N48") = "=SQRT(L48/(H48\*31536000))"  
  
 Range("G49") = "=C49/D49"  
 Range("H49") = "=IF(\$D\$36=1,dah3/(1+(E49\*1000\*rwd\*(1-rs\*0.01)/\$B\$37)),dah3/(1+\$B\$66\*1000\*rwd\*(1-rs\*0.01)/\$B\$67))"  
 Range("I49") = "=IF(\$D\$37=1, IF(\$D\$36=1,G49\*J49,G49\*K49),G49\*K49)"  
 Range("J49") = "=B38\*B39"  
 Range("K49") = "=2\*B38\*B39/(EXP(N49\*\$B\$40)+EXP(-N49\*\$B\$40))"  
 Range("L49") = "=LN(2)/M49"  
 Range("N49") = "=SQRT(L49/(H49\*31536000))"  
  
 Range("G50") = "=C50/D50"  
 Range("H50") = "=dah3/(1+(E50\*1000\*rwd\*(1-rs\*0.01)/\$B\$37))"  
 Range("I50") = "=IF(\$D\$37=1, G50\*J50,G50\*K50)"  
 Range("J50") = "=B50\*H50/\$B\$40\*31536000"  
 Range("K50") = "=2\*H50\*31536000\*N50\*B50/(EXP(N50\*\$B\$40)-EXP(-N50\*\$B\$40))"  
 Range("L50") = "=LN(2)/M50"  
 Range("N50") = "=SQRT(L50/(H50\*31536000))"  
  
 Range("G51") = "=C51/D51"  
 Range("H51") = "=dah3/(1+(E51\*1000\*rwd\*(1-rs\*0.01)/\$B\$37))"  
 Range("I51") = "=IF(\$D\$37=1, G51\*J51,G51\*K51)"  
 Range("J51") = "=B51\*H51/\$B\$40\*31536000"  
 Range("K51") = "=2\*H51\*31536000\*N51\*B51/(EXP(N51\*\$B\$40)-EXP(-N51\*\$B\$40))"  
 Range("L51") = "=LN(2)/M51"  
 Range("N51") = "=SQRT(L51/(H51\*31536000))"  
  
 Range("G52") = "=C52/D52"  
 Range("H52") = "=dah3/(1+(E52\*1000\*rwd\*(1-rs\*0.01)/\$B\$37))"  
 Range("I52") = "=IF(\$D\$37=1, G52\*J52,G52\*K52)"  
 Range("J52") = "=B52\*H52/\$B\$40\*31536000"  
 Range("K52") = "=2\*H52\*31536000\*N52\*B52/(EXP(N52\*\$B\$40)-EXP(-N52\*\$B\$40))"  
 Range("L52") = "=LN(2)/M52"  
 Range("N52") = "=SQRT(L52/(H52\*31536000))"  
  
 Range("G53") = "=C53/D53"  
 Range("H53") = "=dah3/(1+(E53\*1000\*rwd\*(1-rs\*0.01)/\$B\$37))"  
 Range("I53") = "=IF(\$D\$37=1, G53\*J53,G53\*K53)"  
 Range("J53") = "=B53\*H53/\$B\$40\*31536000"  
 Range("K53") = "=2\*H53\*31536000\*N53\*B53/(EXP(N53\*\$B\$40)-EXP(-N53\*\$B\$40))"  
 Range("L53") = "=LN(2)/M53"  
 Range("N53") = "=SQRT(L53/(H53\*31536000))"  
  
 Range("G54") = "=C54/D54"  
 Range("H54") = "=dah3/(1+(E54\*1000\*rwd\*(1-rs\*0.01)/\$B\$37))"  
 Range("I54") = "=IF(\$D\$37=1, G54\*J54,G54\*K54)"  
 Range("J54") = "=B54\*H54/\$B\$40\*31536000"  
 Range("K54") = "=2\*H54\*31536000\*N54\*B54/(EXP(N54\*\$B\$40)-EXP(-N54\*\$B\$40))"  
 Range("L54") = "=LN(2)/M54"  
 Range("N54") = "=SQRT(L54/(H54\*31536000))"

Range("G55") = "=C55/D55"  
 Range("H55") = "=dah3/(1+(E55\*1000\*rwd\*(1-rs\*0.01)/\$B\$37))"  
 Range("I55") = "=IF(\$D\$37=1, G55\*J55,G55\*K55)"  
 Range("J55") = "=B55\*H55/\$B\$40\*31536000"  
 Range("K55") = "=2\*H55\*31536000\*N55\*B55/(EXP(N55\*\$B\$40)-EXP(-N55\*\$B\$40))"  
 Range("L55") = "=LN(2)/M55"  
 Range("N55") = "=SQRT(L55/(H55\*31536000))"  
  
 Range("G56") = "=C56/D56"  
 Range("H56") = "=dah3/(1+(E56\*1000\*rwd\*(1-rs\*0.01)/\$B\$37))"  
 Range("I56") = "=IF(\$D\$37=1, G56\*J56,G56\*K56)"  
 Range("J56") = "=B56\*H56/\$B\$40\*31536000"  
 Range("K56") = "=2\*H56\*31536000\*N56\*B56/(EXP(N56\*\$B\$40)-EXP(-N56\*\$B\$40))"  
 Range("L56") = "=LN(2)/M56"  
 Range("N56") = "=SQRT(L56/(H56\*31536000))"  
  
 Range("G57") = "=C57/D57"  
 Range("H57") = "=モデル!\$J\$19"  
 Range("I57") = "=IF(\$D\$37=1, G57\*J57,G57\*K57)"  
 Range("J57") = "=B57\*H57/\$B\$40\*31536000"  
 Range("K57") = "=2\*H57\*31536000\*N57\*B57/(EXP(N57\*\$B\$40)-EXP(-N57\*\$B\$40))"  
 Range("L57") = "=LN(2)/M57"  
 Range("N57") = "=SQRT(L57/(H57\*31536000))"  
  
 Range("G58") = "=C58/D58"  
 Range("H58") = "=dah3/(1+(E58\*1000\*rwd\*(1-rs\*0.01)/\$B\$37))"  
 Range("I58") = "=IF(\$D\$37=1, G58\*J58,G58\*K58)"  
 Range("J58") = "=B58\*H58/\$B\$40\*31536000"  
 Range("K58") = "=2\*H58\*31536000\*N58\*B58/(EXP(N58\*\$B\$40)-EXP(-N58\*\$B\$40))"  
 Range("L58") = "=LN(2)/M58"  
 Range("N58") = "=SQRT(L58/(H58\*31536000))"  
  
 Range("G59") = "=C59/D59"  
 Range("H59") = "=dah3/(1+(E59\*1000\*rwd\*(1-rs\*0.01)/\$B\$37))"  
 Range("I59") = "=IF(\$D\$37=1, G59\*J59,G59\*K59)"  
 Range("J59") = "=B59\*H59/\$B\$40\*31536000"  
 Range("K59") = "=2\*H59\*31536000\*N59\*B59/(EXP(N59\*\$B\$40)-EXP(-N59\*\$B\$40))"  
 Range("L59") = "=LN(2)/M59"  
 Range("N59") = "=SQRT(L59/(H59\*31536000))"  
  
 Range("G60") = "=C60/D60"  
 Range("H60") = "=モデル!\$J\$20"  
 Range("I60") = "=IF(\$D\$37=1, G60\*J60,G60\*K60)"  
 Range("J60") = "=B60\*H60/\$B\$40\*31536000"  
 Range("K60") = "=2\*H60\*31536000\*N60\*B60/(EXP(N60\*\$B\$40)-EXP(-N60\*\$B\$40))"  
 Range("L60") = "=LN(2)/M60"  
 Range("N60") = "=SQRT(L60/(H60\*31536000))"  
  
 Range("G61") = "=C61/D61"  
 Range("H61") = "=dah3/(1+(E61\*1000\*rwd\*(1-rs\*0.01)/\$B\$37))"  
 Range("I61") = "=IF(\$D\$37=1, G61\*J61,G61\*K61)"  
 Range("J61") = "=B61\*H61/\$B\$40\*31536000"  
 Range("K61") = "=2\*H61\*31536000\*N61\*B61/(EXP(N61\*\$B\$40)-EXP(-N61\*\$B\$40))"  
 Range("L61") = "=LN(2)/M61"  
 Range("N61") = "=SQRT(L61/(H61\*31536000))"

```

Range("G62") = "=H3"
Range("H62") = ""
Range("I62") = "=SUM(I44:I61)"

Range("H63") = "=モデル!$J$17"
Range("I63") = "=SUM(I44:I61)*$B$41/$B$36"

Range("B66") = "=(1-rs*0.01)*B64+rs*0.01*B65"
Range("B67") = "=1-rwd*(1-rs*0.01)/(2.7*0.9991)"

```

'最適化計算

```

SolverReset
SolverOptions precision:=0.000001
SolverOK setcell:=Range("G7"), maxMinVal:=1, byChange:=Range("F7")
SolverAdd cellRef:=Range("F7"), relation:=3, formulaText:=Range("B7")
SolverAdd cellRef:=Range("F7"), relation:=1, formulaText:=Range("C7")
SolverSolve userFinish:=False

```

End Sub

Sub Graphic()

---

'折れ線グラフの描画

---

```

Dim i, J, dum, Rs, RSmin, RSmax, RSint, Count
Dim Dat1(1000, 30), RR, GW, PS
' Dat1(i,j) —— i=個数
'      j=1   Rs
'      j=2   Φ
'      j=3   ρ d
'      j=4   σ
'      j=5   λ
'      j=6   Ps
'      j=7   D
'      j=8   K
'      j=9   Da (H 3)
'      j=10  Da (T c 9 9)
'      j=11  Da (N p 3 7 7)
'      j=12  Da (Am 2 4 1)
'      j=13  α 1
'      j=14  α 2
'      j=15  α 3
'      j=16  α 4
'      j=17  α 5
'      j=18  α 6
'      j=19  u1 (α 1)
'      j=20  u2 (α 2)
'      j=21  u3 (α 3)
'      j=22  u4 (α 4)
'      j=23  u5 (α 5)
'      j=24  u6 (α 6)

```

```

,
      j=25  w1u1 ( $\alpha$ 1)
,
      j=26  w2u2 ( $\alpha$ 2)
,
      j=27  w3u3 ( $\alpha$ 3)
,
      j=28  w4u4 ( $\alpha$ 4)
,
      j=29  w5u5 ( $\alpha$ 5)
,
      j=30  w6u6 ( $\alpha$ 6)
,

Dim hentitle(30) As String
Dim mytitle
Dim WG1, WG2, WG3, WG4, WG5, WG6, OPT1, OPT2
Dim Myoutname As String
Dim MyGdataname As String
Dim MyGraphname As String
Dim Mybook As String
Dim Mynewname As String

hentitle(1) = "Rs"
hentitle(2) = " $\Phi$ "
hentitle(3) = " $\rho$  d"
hentitle(4) = " $\sigma$ "
hentitle(5) = " $\lambda$ "
hentitle(6) = "Ps"
hentitle(7) = "D"
hentitle(8) = "K"
hentitle(9) = "D a (H 3) "
hentitle(10) = "D a (T c 9 9) "
hentitle(11) = "D a (N p 3 7 7) "
hentitle(12) = "D a (Am 2 4 1) "
hentitle(13) = " $\alpha$  1"
hentitle(14) = " $\alpha$  2"
hentitle(15) = " $\alpha$  3"
hentitle(16) = " $\alpha$  4"
hentitle(17) = " $\alpha$  5"
hentitle(18) = " $\alpha$  6"
hentitle(19) = "u1 ( $\alpha$ 1) "
hentitle(20) = "u2 ( $\alpha$ 2) "
hentitle(21) = "u3 ( $\alpha$ 3) "
hentitle(22) = "u4 ( $\alpha$ 4) "
hentitle(23) = "u5 ( $\alpha$ 5) "
hentitle(24) = "u6 ( $\alpha$ 6) "
hentitle(25) = "w1u1 ( $\alpha$ 1) "
hentitle(26) = "w2u2 ( $\alpha$ 2) "
hentitle(27) = "w3u3 ( $\alpha$ 3) "
hentitle(28) = "w4u4 ( $\alpha$ 4) "
hentitle(29) = "w5u5 ( $\alpha$ 5) "
hentitle(30) = "w6u6 ( $\alpha$ 6) "

khyo = khyo + 1

Mybook = InputBox("グラフを保存するブックファイルを新規に作成しますか？はいの場合[Y]を、"
& "既に開いているブックに追加する場合は[N]を入れて下さい",
"ブックファイル", "Y")

```

If Mybook = "Y" Or Mybook = "y" Then

```

Mynewname = Application.GetSaveAsFilename(Initialfilename:="",_
                                         FILEFILTER:="ブックファイル(*.XLS),*.XLS")
Workbooks.Add
ActiveWorkbook.SaveAs (Mynewname)
Mynewname = ActiveWorkbook.Name
khyo = 1
Windows("kanh10v5.xls").Activate
Sheets("シート名").Select
Cells(1, 1) = Mynewname
Else
    Windows("kanh10v5.xls").Activate
    Sheets("シート名").Select
    Mynewname = Cells(1, 1)
End If

Windows("Kanh10v5.xls").Activate

Sheets("モデル").Select
RSmin = Cells(7, 2)
RSmax = Cells(7, 3)
RSint = 0.05
Count = (RSmax - RSmin) / RSint + 1

GW = Cells(5, 6)
PS = Cells(6, 6)
WG1 = Cells(24, 4)
WG2 = Cells(25, 4)
WG3 = Cells(26, 4)
WG4 = Cells(27, 4)
WG5 = Cells(28, 4)
WG6 = Cells(29, 4)

OPT1 = Cells(36, 4)
OPT2 = Cells(37, 4)

For i = 1 To Count
    Rs = RSmin + (i - 1) * RSint
    Cells(7, 6) = Rs
    '
    For J = 1 To 50000
        dum = dum + J * 0.1
    Next J
    Dat1(i, 1) = Rs
    Dat1(i, 2) = Cells(7, 7)
    Dat1(i, 3) = Cells(11, 10)
    Dat1(i, 4) = Cells(12, 10)
    Dat1(i, 5) = Cells(13, 10)
    Dat1(i, 6) = Cells(14, 10)
    Dat1(i, 7) = Cells(15, 10)
    Dat1(i, 8) = Cells(16, 10)
    Dat1(i, 9) = Cells(17, 10)
    Dat1(i, 10) = Cells(18, 10)
    Dat1(i, 11) = Cells(19, 10)

```

```
Dat1(i, 12) = Cells(20, 10)
```

```
Dat1(i, 13) = Cells(24, 9)
```

```
Dat1(i, 14) = Cells(25, 9)
```

```
Dat1(i, 15) = Cells(26, 9)
```

```
Dat1(i, 16) = Cells(27, 9)
```

```
Dat1(i, 17) = Cells(28, 9)
```

```
Dat1(i, 18) = Cells(29, 9)
```

```
Dat1(i, 19) = Cells(24, 11)
```

```
Dat1(i, 20) = Cells(25, 11)
```

```
Dat1(i, 21) = Cells(26, 11)
```

```
Dat1(i, 22) = Cells(27, 11)
```

```
Dat1(i, 23) = Cells(28, 11)
```

```
Dat1(i, 24) = Cells(29, 11)
```

```
Dat1(i, 25) = Cells(24, 10)
```

```
Dat1(i, 26) = Cells(25, 10)
```

```
Dat1(i, 27) = Cells(26, 10)
```

```
Dat1(i, 28) = Cells(27, 10)
```

```
Dat1(i, 29) = Cells(28, 10)
```

```
Dat1(i, 30) = Cells(29, 10)
```

```
Next i
```

```
mytitle = "緩衝材性能最適化 (含水比 : " & GW & "、締固圧力 : " & PS
```

```
mytitle = mytitle & "、ウェイト : 1=" & WG1 & "、"
```

```
mytitle = mytitle & "2=" & WG2 & "、"
```

```
mytitle = mytitle & "3=" & WG3 & "、"
```

```
mytitle = mytitle & "4=" & WG4 & "、"
```

```
mytitle = mytitle & "5=" & WG5 & "、"
```

```
mytitle = mytitle & "6=" & WG6 & "、"
```

```
mytitle = mytitle & "Opt1=" & OPT1 & "、"
```

```
mytitle = mytitle & "Opt2=" & OPT2 & ")" "
```

```
Windows(Mynewname).Activate
```

```
Sheets.Add
```

```
MyGdataname = "Gdata" & khyo
```

```
ActiveSheet.Name = MyGdataname
```

```
Sheets(MyGdataname).Select
```

```
Cells(1, 1) = mytitle
```

```
For i = 1 To 30
```

```
    Cells(2, i) = hentitle(i)
```

```
Next i
```

```
For i = 3 To Count + 2
```

```
    For J = 1 To 30
```

```
        Cells(i, J) = Dat1(i - 2, J)
```

```
    Next J
```

```
Next i
```

```

Charts.Add

ActiveChart.ChartWizard Source:=Sheets(MyGdataname).Range("A3:B" & Count + 2),_
    Gallery:=xlLine, Format:=5, PlotBy:=xlColumns, CategoryLabels _:=1, SeriesLabels:=0, HasLegend:=2, Title:=mytitle _ , CategoryTitle:="ケイ砂混合率 (%) ", ValueTitle:="総合評価関数Φ" _ , ExtraTitle:=""

ActiveChart.Axes(xlCategory).MajorGridlines.Select

With ActiveChart.Axes(xlCategory)
    .CrossesAt = 1
    .TickLabelSpacing = 20
    .TickMarkSpacing = 20
    .AxisBetweenCategories = False
    .ReversePlotOrder = False
End With

ActiveChart.PlotArea.Select

With Selection.Border
    .ColorIndex = 1
    .Weight = xlThin
    .LineStyle = xlContinuous
End With
Selection.Interior.ColorIndex = xlNone
ActiveChart.SeriesCollection(1).Select
With Selection.Border
    .ColorIndex = 1
    .Weight = xlMedium
    .LineStyle = xlContinuous
End With
With Selection
    .MarkerBackgroundColorIndex = 25
    .MarkerForegroundColorIndex = 25
    .MarkerStyle = xlNone
    .Smooth = False
End With
ActiveChart.Axes(xlCategory).Select
Selection.TickLabels.Orientation = xlHorizontal

End Sub

```