

地層処分システム性能評価手法の 高度化に関する研究(III)

技 術 資 料		
開示区分	レポート No.	受領日
Σ	J1222 97-002	1997. 6.3.
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)

1997年3月

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。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 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

地層処分システム性能評価手法の 高度化に関する研究（Ⅲ）

大久保博生*

要 旨

本研究では、以下の検討を行った。

- (1) 我が国における地層処分性能評価シナリオに関するFEPの検討及び検討すべきシナリオの設定やスクリーニングに関する方法論的検討
- (2) ベントナイト空隙水化学に関するモデルの理論的検討及びアメリカシウム熱力学データのシステムティクスの確認
- (3) 第2次取りまとめに向けての重要課題に関するワークショップ開催を含めた検討

その結果、今後も各分野の専門家の協力を得つつ、各重要検討課題を効率的にとりまとめていくべきことが確認された。

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：080D0108

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

Study on the Advanced Performance Assessment Methods
Concerning Waste Disposal Isolation : Part(III)

Hiroo Ohkubo*

Abstract

This year, three tasks have been done ;

- (1) discussion of FEPs for performance assessment of geological disposal in Japan, and discussion on how to select the scenarios which should be evaluated and on the scenarios screening approaches,
- (2) discussion on the theoretical approach for handling bentonite porewater chemistry and certification of systematic of thermodynamic data of Am, and
- (3) discussion on the important matters to be solved toward the second safety assessment report, referring to expert opinions in the workshop.

Through these efforts, it is concluded that each serious problem should be discussed and solved efficiently in collaboration with the expert in each field.

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. :080D0108

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

Hiroyuki Umeki, 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

ページ

はじめに	1
1 地層処分性能評価シナリオに関する F E P の検討	3
2 重要課題の検討	9
3 地球化学反応シミュレーション手法の適用性の検討	11
3.1 これまでの経過	11
3.2 本年度の検討概要	12
3.3 計算コードの検討	13
3.3.1 ベントナイトの間隙構造	13
3.3.2 溶液構造論と活量係数	21
3.3.3 H N C 方程式によるイオン分布の解析	27
3.3.4 H N C 方程式による結果と Gouy-Chapmann 理論との比較	39
3.3.5 まとめ	46
3.3.6 今後の課題	50
3.4 熱力学データの検討	53
3.4.1 A m の熱力学データ	53
3.4.2 システマティクスによる欠損データの推定	55
3.4.3 III 価の E u , P u , A l データとの比較	57
あしがき	61
参考文献	63
付録 A F E P データベースシステムの検討資料	65
付録 B 火成活動に関するワークショップ資料	83

表 目 次

ページ

表 1	階層 F E P マトリクス	7
表 2	G C 法に用いる中点ポテンシャル	42
表 3	A m の熱力学データ	54
表 4	Ⅲ 価の A m, E u, P u, A l の熱力学データ	58

目 次

		ページ
図 1	モンモリロナイトの間隙構造	13
図 2	Basal spacing in several ion exchanged montmorillonite	14
図 3	モンモリロナイトの乾燥密度と面間隔 $2d$	16
図 4	低圧縮状態での面間隔の推定位置	17
図 5	固液界面でのイオンの配向をしめす電気三重層モデル	18
図 6	1 : 1 電解質の平均活量係数の解析結果の比較	26
図 7	HNC 積分方程式の解析領域の体系	36
図 8	HNC 積分方程式の計算フロー	38
図 9	Chan らのアルゴリズムによる中点電位と面間距離 d との関係	41
図 10(1)	HNC 法と Gouy-Chapman 式によるポテンシャル分布の比較	43
図 10(2)	HNC 法と Gouy-Chapman 式によるポテンシャル分布の比較	44
図 10(3)	GC 法の 1-1 電解質重ね合わせ近似と 1-2 電解質厳密解との比較	45
図 11	A_m の ΔG と ΔH との関係	55
図 12	$A_m(III)$ の ΔG と ΔH との関係	56
図 13	回帰分析結果の NUREG データとの比較	57
図 14	III 価の元素の錯体生成自由エネルギーの相関関係	59

はじめに

動燃事業団殿では、1991年度までに行われた高レベル放射性廃棄物地層処分に
関する研究開発の成果を原子力委員会の方針に従い、報告書⁽³⁾（以下、「H3レ
ポート」という）としてとりまとめた。

この報告書は、同じく原子力委員会により評価が行われ、その内容が概ね妥当
なものであるとともに、次期のとりまとめ（以下、「第2次取りまとめ」という）
に対する課題が示された。

このような背景の下に、動燃事業団殿では、2000年前頃に予定されている第2
次取りまとめに向け、地層処分に関する包括的な研究計画に基づいて、現在研究
開発を進めているところである。第2次取りまとめにおいても、H3レポートと
同様に、地層処分システムの長期的な安全性を示すことに重点が置かれ、性能評
価モデルの改良やデータの蓄積により、より信頼性の高い性能評価を行うことを
目指している。

本研究は、第2次取りまとめにおける性能評価の信頼性をより確かなものとする
ため、学問的な視点から性能評価に関する議論を行い、取り組むべき課題を抽
出することを目的として平成6年度より開始し、初年度においては、海外におけ
る最近の研究開発事例として、スイス Nagra（放射性廃棄物処分全国組合）の
Kristallin-Iを中心とした分析を行い、H3レポートとの比較を実施することに
より、検討を行うべき課題を抽出することができた。また、これらのうち、特に
ベントナイト中の地球化学モデリングやガス発生・移行モデルの検討を行った。

昨年度は、抽出された課題に引き続き取り組み、地層処分性能評価におけるシ
ナリオについて、FEP（特質、事象、プロセス）の検討を開始した。また、ベ
ントナイト空隙水化学のモデリングについては、さらに緩衝材空隙水中のイオン
と緩衝材固体表面の相互作用を考慮したイオンの活量補正を行うモデルに対する
地球化学計算コードの検討を行った。併せて、熱力学データのシステムティクス
（熱力学に関わる諸データの統計的關係）について、ウランを対象とした確認を
行った。これらの成果は、第2次取りまとめに向けての性能評価をより高度で信
頼性の高いものにしていく上で極めて有益なものである。

本年度は、抽出されている課題に引き続き取り組み、その検討を行った。

なお、本研究の実施に当っては、主に、東京大学工学部システム量子工学科の鈴木篤之教授並びに東海大学工学部原子力工学科の大江俊昭助教授を中心とする検討会の御指導を受けつつ実施した。ここに検討会に参加していただいた方々に深く謝意を表する次第である。

平成9年3月

株式会社 三菱総合研究所
エネルギー・資源研究部

1. 地層処分性能評価シナリオに関するF E Pの検討

昨年度⁽⁵⁾同様、地層処分の研究開発に携わっている各専門分野の研究者より組織された委員会を開催し、地層処分性能評価シナリオに関するF E Pの検討(表1 参照) や検討を行うべきシナリオの設定並びにスクリーニングに関する方法論的検討を行った。以下にその要点を記述する。

(1) まず、動燃事業団殿より、F E Pデータベース情報に基づくシナリオ作成に関する考え方等の概要説明が行われた。次に、F E Pデータベースをもとにシナリオを展開するための計算機支援システムの開発状況について、開発中の実システムのデモンストレーションを含めた説明が行われた。(付録A参照)

(2) 以上の動燃事業団殿におけるF E Pデータベースの開発状況に関し、全体的な質疑応答が行われた。その主要な論点をリストアップすると以下の通りである。

- ・ F E Pデータベースの中身が変わっていく軌跡の保存可能性
- ・ F E Pの選別過程の効率化 (EX. サブグループに分けた議論)
- ・ 実験データ等の基礎的情報データの充実化
- ・ 連成現象のような相互依存作用のとらえ方
- ・ 難しい因果関係の表現方法
- ・ F E Pの重要度の表現 (示) 方法
- ・ システム構成要素自体の異なりに応じた対象F E P群の異なりに対する取り扱い方
- ・ 対象F E P情報の詳述度 (EX. 重要だが、ないデータの取り込み方)
- ・ F E P分類軸のとり方 (EX. 機能で分ける)

(3) 次に、以上の全体討論内容をもとに、参加メンバーを3つのサブグループ(地球化学、腐食、力学)に分け、各グループ毎に、以下の視点に立ち、具体的な討論を試行した。

- ・各F E P毎の記述内容の検討
- ・全体構成などツールに関するコメント
- ・スクリーニング（今回は行わない）

(4) サブグループ別検討結果について、各グループの代表者3方から、それぞれ、報告が行われた。その論点を以下にリストアップする。

①力学グループ

- ・与えられた4つの課題のうちの1つのみを試行
- ・設計的なファクター（EX. 緩衝材厚、埋設密度）の明示化
- ・グラウト、埋め戻し材等のシステムとしての記述の仕方
- ・時間軸の明確化
- ・F E Pの抜けの詳細チェックの必要性

②腐食グループ

- ・腐食、コロイド、ガス生成などのうちからオーバーパックのみの検討を試行
- ・オーバーパック破損後の評価の取り扱い方
- ・F E Pの分類の仕方（EX. pHの大小で腐食モードが異なる）
- ・評価上の取り扱いと課題とを区別した整理の必要性
- ・時間軸別腐食モード（推移）の分類・整理の必要性
- ・腐食生成物の影響の扱い方
- ・直接的影響以外のバスの取り扱い方（EX. H₂ガス発生による応力発生ルート）
- ・製造欠陥の取り扱い方

③地球化学グループ

- ・非定常状態（kinetics）を前提とした検討（時間軸）の必要性
- ・F E Pとシナリオの関係の明確化（EX. ベントナイトの変質）
- ・専門家だけでなく素人にもわかるようなイメージ化
- ・F E Pとインフルエンスの矢印の明記（どこまで重要なF E Pが見えるか）
- ・変動ケースの扱いの明確化

- ・（細か過ぎると発散するため）重み付けのクライテリアも同時に考慮することの必要性
- ・施工に関するF E Pの考慮
- ・F E Pの抜けのチェック（EX. 放射線損傷、ファーフールド鉱物、熱力学データ信頼性との関係）

（5）これらの報告内容に関し、全体メンバーによる質疑応答が行われた。その主な論点を以下にリスト・アップする。

- ・腐食したオーバーパックの腐食速度（ H_2 発生による水との接触低減化等による減速化など）や強度、弾性係数、さらに推積岩のクリープなどの明確化
- ・オーバーパック破損モード変化に関する実験データの取得性
- ・時間軸の明確化
- ・評価の基盤となる材料や処分場設計（とそのバリエーション）の素案の明確化
- ・本討論の過程で摘出されるであろう様々な研究開発課題のノート化（将来の設計・施工への反映）
- ・一般の人にも納得できるような前提条件を固めることの必要性（EX. 人間侵入の問題）

表1 階層FEPマトリクス

	ファーフールド母岩	ニアーフールド母岩	ベントナイト	オーバーバック	ガラス固化体
特 性 ・ プ ロ セ ス	1. 熱的現象・特性 F-1 FF母岩の熱的現象・特性 F-1.1 FF母岩の温度 F-1.2 FF母岩の熱物性	H-1 NF母岩の熱的現象・特性 H-1.1 NF母岩の温度 H-1.2 NF母岩の熱物性	B-1 ベントナイトの熱的現象・特性 B-1.1 ベントナイトの温度 B-1.2 ベントナイトの熱物性 B-1.3 ベントナイトの熱膨張	OP-1 オーバーバックの熱的現象・特性 OP-1.1 オーバーバックの温度 OP-1.2 オーバーバックの熱物性 OP-1.3 オーバーバックの熱膨張	G-1 ガラス固化体の熱的現象・特性 G-1.1 ガラス固化体の温度 G-1.2 ガラス固化体の熱物性 G-1.3 崩壊熱の発生
	2. 水理学的現象・特性 F-2 FF母岩の水理学的現象・特性 F-2.1 広域地下水流動 F-2.2 広域水理地質構造	H-2 NF母岩の水理学的現象・特性 H-2.1 NF母岩の地下水流動 H-2.2 NF母岩の水理地質構造 H-2.3 NF母岩の不飽和	B-2 ベントナイトの水理学的現象・特性 B-2.1 ベントナイトの冠水 B-2.2 ベントナイトの水理特性	OP-2 オーバーバックの水理学的現象・特性 OP-2.1 オーバーバックと空隙水の接触 OP-2.2 腐食生成物の水理特性	G-2 ガラス固化体の水理学的現象・特性 G-2.1 ガラス固化体と空隙水の接触
	3. 力学的現象・特性 F-3 FF母岩の力学的現象・特性 F-3.1 初期地圧 F-3.2 FF母岩の力学物性	H-3 NF母岩の力学的現象・特性 H-3.1 NF母岩の応力 H-3.2 NF母岩の力学物性	B-3 ベントナイトの力学的現象・特性 B-3.1 ベントナイトの膨潤 B-3.2 ベントナイトの応力 B-3.3 ベントナイトの力学物性 B-3.4 ベントナイトの流出 B-3.5 ベントナイトのクリープ	OP-3 オーバーバックの力学的現象・特性 OP-3.1 オーバーバックの応力 OP-3.2 オーバーバックの力学物性 OP-3.3 オーバーバックの沈下 OP-3.4 オーバーバックの腐食膨張	G-3 ガラス固化体の力学的現象・特性 G-3.1 ガラス固化体の応力 G-3.2 ガラス固化体の割れ
	4. 化学的現象・特性 F-4 FF母岩の化学的現象・特性 F-4.1 FF母岩中の地下水化学	H-4 NF母岩の化学的現象・特性 H-4.1 NF母岩中の地下水化学 H-4.2 NF母岩の鉱物組成・特性 H-4.3 NF母岩中のガス(空気) H-4.4 NF母岩中の微生物の活動 H-4.5 NF母岩中の有機物 H-4.6 天然コロイドの形成	B-4 ベントナイトの化学的現象・特性 B-4.1 ベントナイトの空隙水の化学 B-4.2 ベントナイトの鉱物組成・特性 B-4.3 ベントナイト中のガス(空気) B-4.4 ベントナイト中の微生物の活動 B-4.5 ベントナイト中の有機物 B-4.6 ベントナイトコロイドの形成 B-4.7 塩の蓄積	OP-4 オーバーバックの化学的現象・特性 OP-4.1 オーバーバックの腐食 (微生物からの影響を含む) OP-4.1.1 全面腐食 OP-4.1.2 孔食 OP-4.1.3 すきま腐食 OP-4.1.4 大気腐食 OP-4.1.5 応力腐食割れ(水素脆化含む) OP-4.2 水素ガスの発生 OP-4.3 腐食生成物の生成 OP-4.4 腐食生成物コロイドの形成	G-4 ガラス固化体の化学的現象・特性 G-4.1 ガラス固化体の空隙水の溶解 (腐食生成物の影響を含む) G-4.2 ガラス固化体周囲の空隙水の化学 G-4.3 ガラス固化体の溶解によるコロイド
	5. 放射線学的現象・特性 F-5 FF母岩の放射線学的現象・特性 F-5.1 断層破砕帯中の地下水の放射線分解 F-5.2 断層破砕帯周辺の岩石の放射線損傷	H-5 NF母岩の放射線学的現象・特性 H-5.1 NF母岩中の地下水の放射線分解 H-5.2 NF母岩の放射線損傷	B-5 ベントナイトの放射線学的現象・特性 B-5.1 ベントナイト空隙水の放射線分解 B-5.2 ベントナイトの放射線損傷	OP-5 オーバーバックの放射線学的現象・特性 OP-5.1 放射線の遮蔽 OP-5.2 オーバーバックの放射線損傷 OP-5.3 腐食生成物空隙水の放射線分解 OP-5.4 腐食生成物の放射線損傷	G-5 ガラス固化体の放射線学的現象・特性 G-5.1 ガラス固化体中での放射性崩壊 G-5.2 ガラス固化体の放射線損傷 G-5.3 ガラス固化体周囲の空隙水の放射線分解 G-5.4 ガラス固化体のインベントリ
	6. 物質移動現象・特性 F-6 FF母岩の物質移動現象・特性 F-6.1 断層破砕帯中の核種移行 F-6.1.1 移流/分散 F-6.1.2 拡散 F-6.1.3 収着 F-6.1.4 沈殿/溶解 F-6.1.5 希釈 F-6.2 断層破砕帯中のコロイドの移行 F-6.3 断層破砕帯中のガス移行	H-6 NF母岩の物質移動現象・特性 H-6.1 NF母岩中の核種移行 H-6.1.1 移流/分散 H-6.1.2 拡散 H-6.1.3 収着 H-6.1.4 沈殿/溶解 H-6.1.5 希釈 H-6.2 NF母岩中のコロイドの移行 H-6.3 NF母岩中のガス移行 H-6.4 NF母岩空隙水の溶質の移行	B-6 ベントナイトの物質移動現象・特性 B-6.1 ベントナイト中の核種移行 B-6.1.1 拡散 B-6.1.2 収着 B-6.1.3 沈殿/溶解 B-6.2 ベントナイトによるフィルター効果 B-6.3 ベントナイト中のガス移行 B-6.4 ベントナイト空隙水中の溶質の移行	OP-6 オーバーバックの物質移動現象・特性 OP-6.1 腐食生成物中での核種移行 OP-6.1.1 拡散 OP-6.1.2 収着 OP-6.1.3 沈殿/溶解 OP-6.2 腐食生成物中のコロイドの移動 OP-6.3 腐食生成物中のガス移行	G-6 ガラス固化体の物質移動現象・特性 G-6.1 コングルエントな溶出 G-6.2 溶解度制限 G-6.3 ガラス固化体の溶解速度
7. イベント		H-7 掘削		OP-7 オーバーバックの破損	

出典：PNC内部資料

2. 重要課題の検討

動燃事業団殿のH3レポート⁽³⁾後の次期とりまとめに向けた重要課題として、

- ・シナリオの設定とスクリーニングに関する方法論的検討
- ・モデル化の方法論の検討
- ・地質環境情報の性能評価への貢献に関する検討
- ・不確実性解析手法等の適用性に関する検討

などがあげられている。

また、第1章で示した動燃事業団殿が検討しているシナリオを構成するFEPの階層構成図には、“イベント”、即ち、人間活動による地下掘削やオーバーパックの破損など、外乱的な事象もリスト・アップされている。

そこで、本年度は、そのような“イベント”の一つとして、“火成活動”をとりあげ、ベントナイトの健全性、コロイド発生等地下水化学への影響、安全性評価上生態圏での取り扱いなどの検討に資する目的で、ワークショップ（資料は付録B参照）を含めた検討を行った。

本格的な検討にあたっては、以下の事項を想定した。

- ・性能評価の対象期間は、 10^6 年とする
- ・火山中央部の寿命は、25万年とする
- ・処分場に直接火山が貫入することはないものとする
- ・処分場は地下500～1000mに位置する
- ・母岩の種類は花崗岩あるいは堆積岩とする
- ・日本列島の火山の典型である成層火山を対象とする
- ・処分場と火山中央部との距離は10kmもしくは >30 kmとする

以上の前提のもとに、日本の火成活動シナリオについてどの程度の評価を行うのが適切であるか、といった視点から専門家間での議論が展開された。その結果を以下にリスト・アップする。

- ・日本の火山活動は比較的良好に解明されている方だ。過去 100～200 万年間の第 4 紀の火山活動記録との観点を鑑みることによって、次の 100 万年間の火山活動に対する見通しをたてることが可能である。
- ・第 4 紀の火山列の西側と東側 10～20km の地域を「疑わしい地域」（次の 100 万年以内に処分場から 10km 以内に火山活動中心が生ずる可能性の高い地域）と、安全な地域（次の 100 万年以内に処分場から 30km 以上離れた場所に火山活動中心が生ずる可能性の強い地域）とに分けるのが適当である。
- ・火山活動シナリオの基本ケースとしては、次の 3 つのフェーズに分けて考えるのが適当である。即ち、
 - －処分場閉鎖後 1000 年～10 万年間。成層火山の形成開始期
 - －10 万年～20 万年間。成層火山の安定期。
 - －20 万年～25 万年間。壊滅的なカルデラ形成と成層火山構造の喪失期。
- ・処分場が火山中央から 30km 以上離れていれば影響がない（振動や熱的影響よりも、局地的なプレートテクトニック効果の作用の頑健性の方が強い）
- ・処分場が 10km しか離れていなくても、影響は穏やかであろう。
 - －熱水学的対流による温度上昇
 - －地下水化学の変化
 - －涵養への微少な影響
- ・特異的だがあり得ると考えられる主要なケースとして”岩脈の貫入”を指摘し得る。

3. 地球化学反応シュミレーション手法の適用性の検討

3.1 これまでの経過

3.1.1 1995 年度の検討概要

圧縮されたペントナイト中のイオンの移行経路は極めて微少であり、数 10 Å 以下と考えられている。そのような微少間隙に存在する水は、通常のパルク水とは著しく異なった状態にあるため、地層処分において着目されるイオン、例えば TRU 核種や長半減期の FP 核種などのイオン、がどのような状態にあるかを単純なパルク水の理論を適用して検討することが妥当であるか否か、十分に吟味されなければならない。特に、溶解度は地層処分の安全性を担保する重要なパラメータであるが、これを評価する上では、活量係数をどのように推定するかで大きく答えが異なるため、微少間隙水中でのイオン分布を電気二重層モデルから見積もり、それをもとに活量係数を算定する簡易手法を応用すると、従来のパルク水に対する評価手法とは異なる溶解度の算定結果が得られることを、ウランを例として示した。

3.1.2 1996 年度の検討概要

微少間隙の場合には、間隙幅がイオンサイズの数倍程度となり、イオンサイズを無視した古典的手法である電気二重層モデルの適用性に限界があることを示した。そして、溶液構造論の立場から活量係数を算定する必要性を示した。溶液構造論の立場から活量係数を算定する場合も、基本的には溶液中のイオンの配向と分布を求める必要があり、これはイオンの動径分布関数を求めることに帰着する。しかし、動径分布関数の算定には多数のイオン間の相互作用を考慮した多体問題を解く必要があり、一般には複雑で解析的に解くことはできない。そのため、ある種の近似が導入され、その近似として Percus-Yevik 近似および Hyper-netted Chain 近似の 2 つの方法について概要を示した。

3.2 本年度の検討概要

イオンの動径分布関数を求める場合に用いる近似としては、Percus-Yevik (P Y) 近似および Hyper-netted Chain (HNC) 近似のいずれかの方法を用いる場合が多く、特に前者の近似は幾つかの特殊ケースに対して解析解が得られているので、比較的簡単に応用ができることは知られている。これは、解析上の基本となる Ornstein-Zernike 方程式が、全相関関数 $h(r)$ と直接相関関数 $c(r)$ の 2 つの関数から構成され、重要な直接相関関数 $c(r)$ が動径分布関数 $g(r)$ と 2 体ポテンシャル $u(r)$ のみの比較的簡単な関係で示されるためである。

Ornstein-Zernike 方程式

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + n_0 \int c(r_{13})h(r_{23})dv_3$$

P Y 近似 :

$$\ln g(r) + \frac{u(r)}{kT} = \ln[g(r) - c(r)]$$

HNC 近似 :

$$\ln g(x) + \frac{u(x)}{kT} \cong h(x) - c(x)$$

そのため、本検討では、解析解が得られている P Y 近似に関して、

- ・ 剛体球イオンを仮定した活量係数の算定手順の文献調査
- ・ P Y 近似による活量係数と Debye-Hückel 近似による活量係数との比較

を目的とした。

1:1 電解質のイオンに対しては P Y 近似よりも HNC 近似が優れていると言われていたが (McQuarrie, Statistical Mechanis, p346, Harper Collins, 1976)、残念ながら HNC 近似に対しては一般的な解析解は与えられていないので、HNC 近似による数値解析手法についても調査を行った。(HNC 近似の単純な電解質への解析解は幾つか提出されている。Rasaiah, J., and Friedman, H. L., J. Chem. Phys., 48(1968)2742., 50(1969)3965., 56(1972)248., および Rasaiah, J., 56(1972)3071.)

3.3 計算コードの検討

3.3.1 ベントナイトの間隙構造

(1) 本節の目的

本章での議論を始める前に、ベントナイトの間隙がいったいどの部分を指すのかを明確に定義する必要があると考える。従来、粘土鉱物以外の学問領域では、例えば、間隙中のイオンの拡散や吸着を議論する場合ですら、間隙の明確な定義を行わず、極めて曖昧な状態で議論を進めていたと思われる。これは極めて本質的な問題である。なぜならば、後述するように、どの間隙を対象とするかによって適用するモデルが変わる、と考えられるからである。本節では、ベントナイトの間隙を次のように考えることとする。

(2) モンモリロナイトの間隙

ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトの間隙を考察の対象とし、そこは、図1に示すように、2:1構造を単位構造とするN枚の層状体からなるとする。地下水がベントナイト層中に浸透すると、水分子は層状体間に保持され、そこには水和したイオンも保持される。

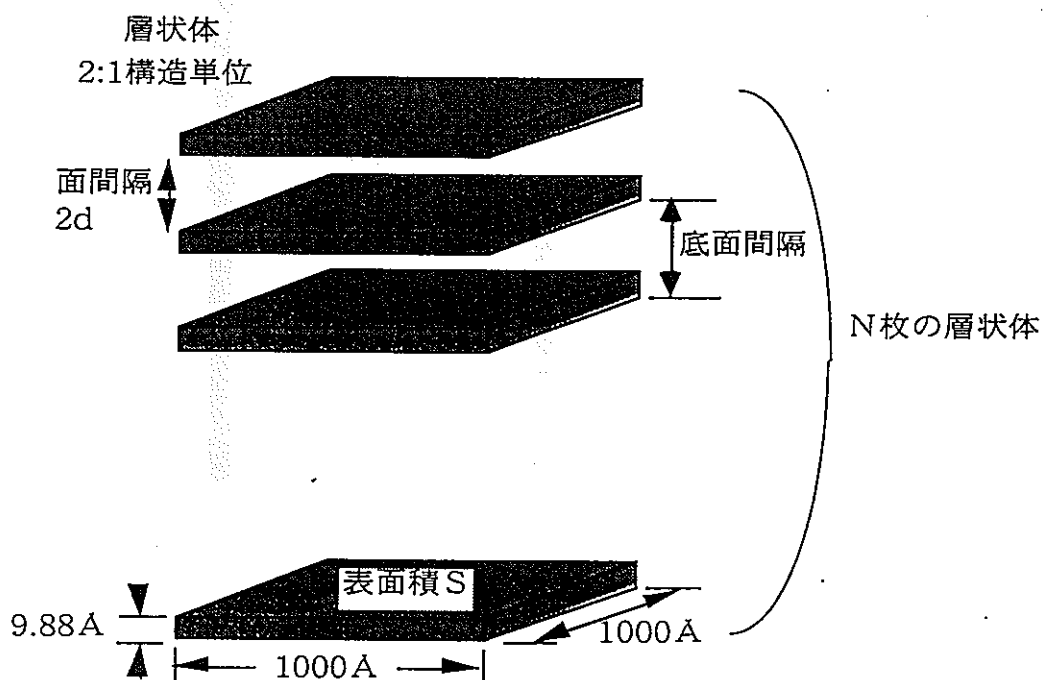
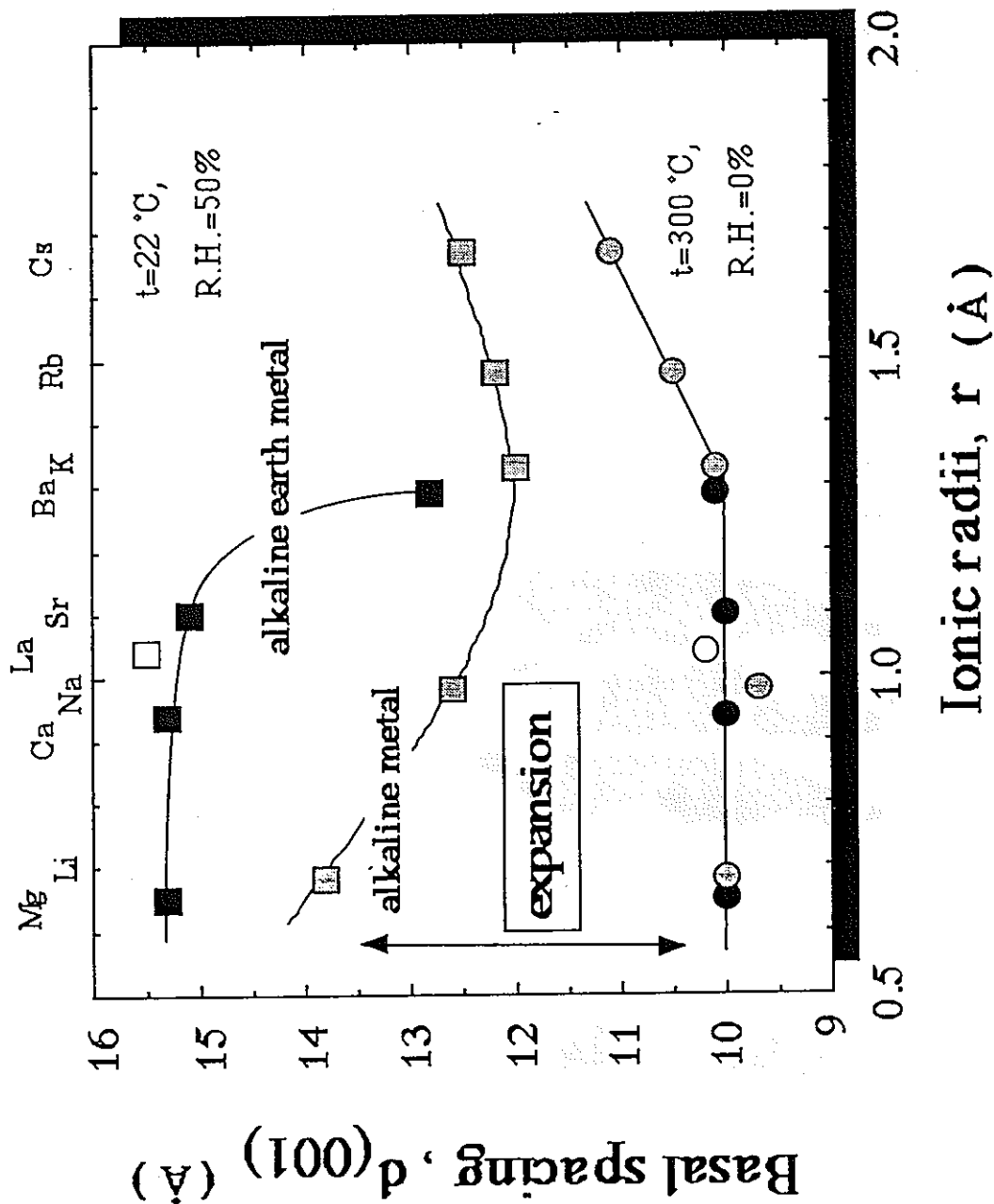


図1 モンモリロナイトの間隙構造

結晶構造の底面間隔 (basal spacing) は、X線回析によって測定することができ、層状体と層状体の間に保持される水和イオンの直径によって変化するが、実測結果は図2に示すように、12~16Å程度である (del Pennino, U., et. al., J. Colloid Int. Sci., 84(1981)301.)。よって、1枚の層状体の厚みが 10Å程度であるから、面間隔 $2d=2\sim6\text{Å}$ となる。



from DEL PENNINO, U., et al., J. Colloid and Interface Sci., 84(1981)301.

図2 Basal spacing in several ion exchanged montmorillonite

ここで、小峰らの方法（電力中央研究所報告、U 90024、1990）に従って、面間隔 $2d$ を算出する。まず、次の諸量を算出する。

$$\begin{aligned} \text{N枚の層状体間に存在する間隙体積} & : 2dS(N-1) \\ \text{N枚の層状体の体積} & : S \times 9.88 \times 10^{-8} \times N \\ \text{モンモリロナイトの重量} & : 9.88 \times 10^{-8} \times SN \times \rho_{\text{mon}} \\ \text{ベントナイト重量} & : 9.88 \times 10^{-8} \times \frac{SN\rho_{\text{mon}}}{f_{\text{mon}}} \end{aligned}$$

モンモリロナイトの層状体間の間隙に対する固液比は

$$\frac{9.88 \times 10^{-8} \times SN\rho_{\text{mon}} / f_{\text{mon}}}{2dS(N-1)} = \frac{6.12 \times 10^{-7}}{2d} \quad (\text{g/cm}^3)$$

ただし、

S : 層状体の底面積（面厚さが薄いので、ほぼ表面積と同等と見なしてもよい。ただし、計算上 S は不要）

N : 層状体の数（7～8、ここでは8とする）

ρ_{mon} : モンモリロナイトの密度（=2.6g/cm³とする）

f_{mon} : ベントナイト中のモンモリロナイトの重量分率（ケゲルV 1を想定し 0.48 とする）

上式を元に、圧縮状態での面間隔 $2d$ を、固液比から推定することができる。この式に所定のパラメータ地を代入すると、ベントナイトの乾燥かさ密度が 1.2 (g/cm³) 程度では、 $2d$ が 30Å を超えてしまい、明らかに X線回析の結果と矛盾する。

上記のような構造を一切考慮せず、単に充填層の空隙の幅として、以下の式から真密度 $\rho_{\text{bent}}^{\text{abs}}$ とかさ密度 ρ_{dry} とを基に、単純に幾何学的に面間隔を算定した。

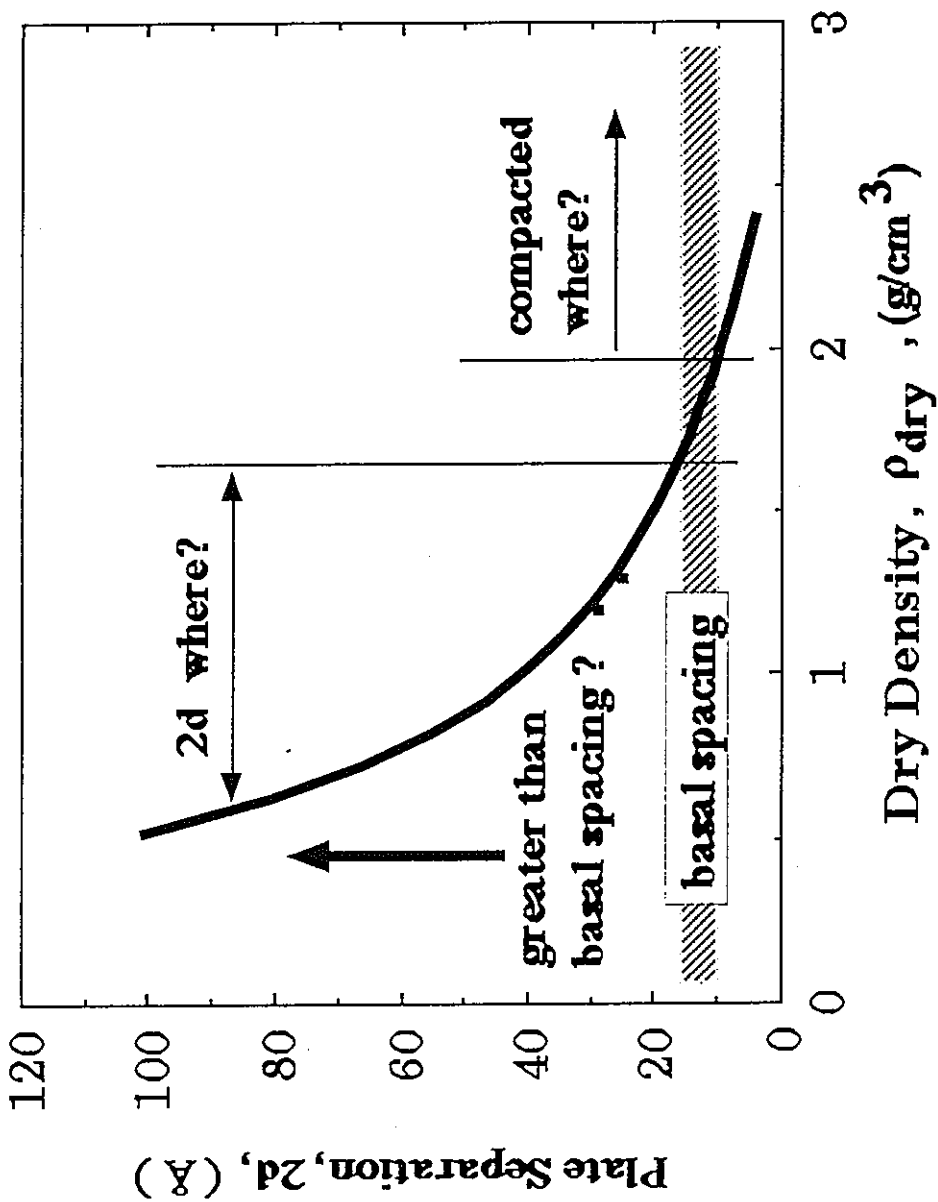
(Low, P. F., Soil Sci. J., 44(1980)667.)

$$2d = \frac{2e}{\rho_{\text{dry}} S_{\text{mon}}}$$

ただし、間隙率 $\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{dry}}}{\rho_{\text{bent}}^{\text{abs}}}$

間隙比 $e = \frac{\varepsilon}{\rho_{\text{dry}} / \rho_{\text{bent}}^{\text{abs}}}$

図3に示すように、底面間隔の範囲と $2d$ の値は、層状体の厚みを差し引いて補正しても、あまり一致しない。特に圧縮密度が低い場合には、 $2d$ と底面間隔とは全く一致せず、圧縮される間隙は層状体の間ではなく、むしろ、図4に示すような重層体の間であると考えられる。



$$\epsilon = 1 - \frac{\rho_{dry}}{\rho_{bent}^{abs}}$$

$$e = \frac{\epsilon}{\rho_{dry} / \rho_{bent}^{abs}}$$

$$2d = \frac{2e}{\rho_{dry} S_{mon}}$$

from LOWPF, Soil Sci. J., 44(1980)667.

図3 モンモリロナイトの乾燥密度と面間隔 $2d$

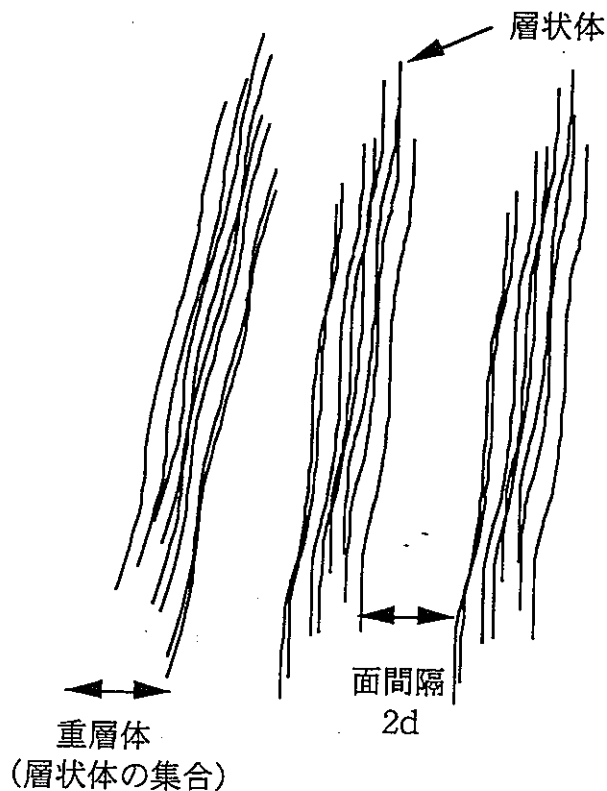


図4 定圧縮状態での面間隔の推定位置

以上のように、面間隔 $2d$ には、層状体の間と重層体の中の2通りの可能性があり、圧縮密度が低い場合には後者が、圧縮密度の高い場合には前者が各々対応するものと考えられる。その場合、電気二重層をモデル化するには、固体の表面がどのような機構で電位あるいは電荷を発現しているかを十分に考慮しなければならない。

(3) 圧縮状態と適用する電気二重層モデル

(3-1) 高圧縮状態

圧縮される間隙は層状体の間であり、この場合、電気二重層の壁面は、モンモリロナイトの2:1構造の置換原子価に起因する電荷に支配されている。クニグルV1の例では、陽イオン交換容量から、表面電荷密度は以下のようになり、この数値はモンモリロナイトの結晶構造に起因するためパーマメントに保存されるから、電荷固定型の電気二重層が形成される。そして、電荷が構造に起因するため、プロトン吸着を前提とする必要はなく、単純な Helmholtz モデルや拡散二重層モデルが適用できると考えられる。

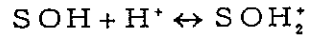
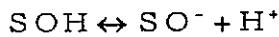
$$\sigma = \frac{CEC_{mon}}{S_{mon}} \cong \frac{CEC_{bent} / f_{bent}}{S_{bent} / f_{bent}}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{54.7(\text{meq} / 100\text{g})}{380(\text{m}^2 / \text{g})} = 1.44 \times 10^{-3}(\text{meq} / \text{m}^2) \\
 &= 0.139(\text{C} / \text{m}^2)
 \end{aligned}$$

なお、精製ベントナイトであるクニピアFが、純粋なモンモリロナイトであると仮定すると、表面電荷密度 $\text{CEC} = 115 (\text{meq}/100\text{g})$ 、 $S = 810 (\text{m}^2/\text{g})$ より $\sigma = 1.42 \times 10^{-3} (\text{meq}/\text{m}^2)$ となり、ほぼ同じ数値が得られる。

(3-2) 低圧縮状態

重層体の間隙が圧縮されるので、電気二重層の壁面は、2:1構造端面の破壊原子価によって発現する。この場合は、表面シラノール基等の解離によって電荷が発生するので、pHや電解質濃度などの溶液側条件で電荷量は変化する。従って、ポテンシャル-電荷変化型の電気二重層が形成される。言葉を変えると、結晶端面へのプロトンの吸着を前提とするため、Sternモデルや電気三重層モデルによって、解析をする必要がある。



電気三重層モデル

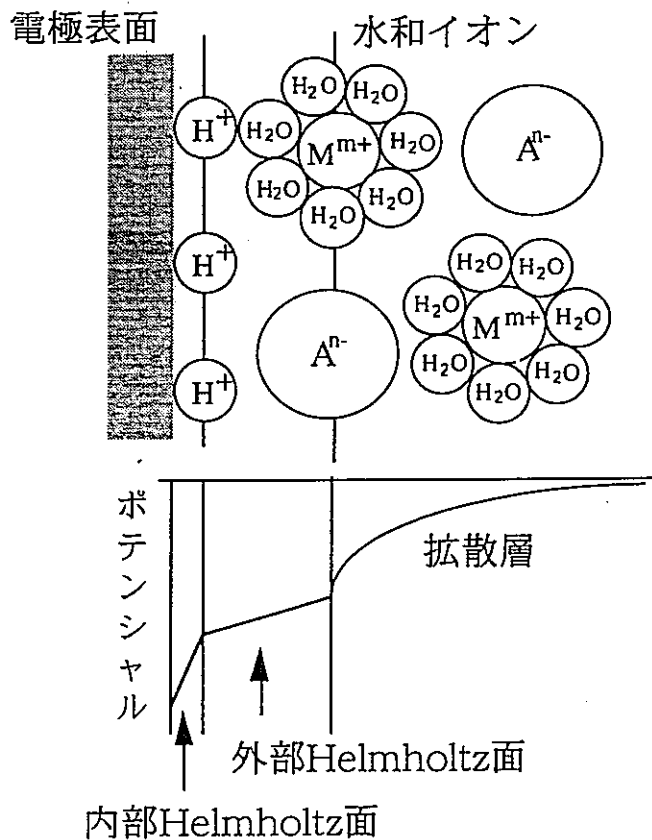


図5 固液界面でのイオンの配向をしめす電気三重層モデル

(3-3) 表面電荷と表面電位 (Graham の式)

先述のように高圧縮状態では、表面電荷密度が固定された状態を考えるべきである。一方、解析の上では、表面電位を与えて解く場合が多いので、与えられた表面電荷密度から表面電位を推定する方法を検討する。(これは、後述するHNC方程式の解析において実際に使用することになる。)

まず、接触値定理から、2つの表面の間の中点における対イオン濃度(表面の帯電状態と反対の符号を持つイオンが表面近傍に濃縮する)と表面のイオン濃度との間の関係を求め、さらに、それから Graham の式を導出して、表面電荷密度 σ と表面電位 φ_0 との関係式を得る。

対イオンの分布(単位は 1 m^3 当たりの個数)は、次の Boltzman 分布に従うと予想される。

$$\rho_{\text{count}} = \rho_{\text{count}}^0 \exp\left(-\frac{ze\varphi}{kT}\right)$$

これを微分し、 $\frac{d\rho}{dx} = \frac{ze\rho_0}{kT} \exp(-ze\varphi/kT) \frac{d\varphi}{dx}$ (添字の count を省く)

さらに、Poisson-Boltzman 方程式 $\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{ze\rho_0}{\epsilon} \exp(-ze\varphi/kT)$ から

$$\frac{d\rho}{dx} = \frac{\epsilon}{kT} \frac{d\varphi}{dx} \frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{\epsilon}{2kT} \frac{d}{dx} \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2$$

よって、積分から

$$\rho_x - \rho_0 = \frac{\epsilon}{2kT} \int_0^x d\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = \frac{\epsilon}{2kT} \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_x^2$$

$$\rho_x = \rho_0 + \frac{\epsilon}{2kT} \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_x^2$$

電荷密度に対しては、溶液中のイオンの電荷の総和(2つの表面を考えているから全体の1/2でよい)と電極表面の電荷とは符号が反対で絶対値が等しい(電気中性条件)ので、

$$-\int_0^d ze\rho_x dx = +\epsilon \int_0^d \left(\frac{d^2\varphi}{dx^2}\right) dx$$

電極表面では $\sigma = \epsilon \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=0}$ であるから、結局

$$\rho_{(x=0)} = \rho_0 + \frac{\sigma^2}{2\epsilon kT} \quad (\text{接触値定理})$$

接触値定理を一般化すると、

$$\sum_i \rho_i^s = \sum_i \rho_i^0 + \frac{\sigma^2}{2\epsilon kT}$$

これより、

$$\sigma^2 = 2\epsilon kT \left(\sum_i \rho_i^s - \sum_i \rho_i^0 \right)$$

Boltzman 分布から、 $\rho_i^s = \rho_i^0 \exp(-z_i e \phi_s / kT)$ であるので次式が得られる。

$$\sigma = \sqrt{2\epsilon kT} \left[\sum_i \rho_i^0 \left(e^{-z_i e \phi_s / kT} - 1 \right) \right]^{-1/2} \quad (\text{Graham の式})$$

ベントナイト間隙水を NaSO_4 の 1 : 2 電解質と仮定し、モル濃度単位で示すと、

$$\sigma^2 = 2000 \epsilon k N_A T \left\{ \left(e^{-e \phi_s / kT} - 1 \right) \left[\text{Na}^+ \right] + \left(e^{2e \phi_s / kT} - 1 \right) \left[\text{SO}_4^{2-} \right] \right\}$$

電気中性条件から、バルク溶液中濃度は $2[\text{Na}^+] = [\text{SO}_4^{2-}]$ の条件を満足する必要があるか

ら、Graham の式は

$$\sigma = \sqrt{2000 \epsilon k N_A T} \sqrt{[\text{Na}^+]} \left\{ e^{-e \phi_s / kT} + e^{2e \phi_s / kT} / 2 - 3/2 \right\}^{1/2}$$

となり、最終的に表面電荷密度 σ と表面電位 ϕ_0 との関係式が得られる。25°Cでは、

$$\sigma = 0.058208 \sqrt{[\text{Na}^+]} \left\{ e^{-e \phi_s / kT} + e^{2e \phi_s / kT} / 2 - 3/2 \right\}^{1/2}$$

ただし、

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

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

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

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

3.3.2 溶液構造論と活量係数

(1) 本項の目的

既存文献を調査することによって、溶液構造論の立場からイオンの活量係数を算定する方法について、その道筋を示すことが、本項の目的である。

(2) Helmholtz の自由エネルギーと活量係数

イオンの活量係数は静電ポテンシャルに起因するから、静電ポテンシャルに起因する Helmholtz の自由エネルギー A^{el} と関係づけられ、以下の式で示される。

(Rasaiah, J., J. Chem. Phys., 56(1972)3071.)

$$\ln \gamma_{\pm}^{el} = \frac{\partial \beta A^{el}}{\partial C}$$

さらに、Helmholtz の自由エネルギー A^{el} (内部エネルギーから束縛エネルギー TS を減じたものの、すなわち $G = A + pV$ となる) を得るには、静電ポテンシャルに起因する内部エネルギー U^{el} を温度 $\beta (=kT)$ に関して積分すればよい。これは、Gibbs-Helmholtz の式を積分することから、次のように示される。

$$\left\{ \frac{\partial (A^{el} / T)}{\partial T} \right\}_{V, n_i} = - \frac{U^{el}}{T^2}$$

さらに $\beta = 1/kT$ より

$$\beta A^{el} = - \int_0^{\beta} U^{el} d\beta'$$

ここで、内部エネルギーとしては、静電エネルギーに起因する過剰エネルギー E^{ex} を考えればよいから、結局、活量係数を算定するには、静電エネルギーに起因する過剰エネルギー E^{ex} と求めればよいことになる。

Helmholtz の自由エネルギー A に着目する理由は、全分配関数を Q とした時、 Q から、自由エネルギー A や内部エネルギー U が得られ (マーカス、液体化学入門、p43)、統計力学関数を基に議論しやすいからである。

$$A = -kT \ln Q$$

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V$$

(3) 平面球体近似 (MSA) による活量係数

1966年 Lebowitz と Percus が、近似積分方程式を提出 (Phys. Rev., 144(1966)251) し、Mean Spherical Approximation(平面球体近似) による解析を行い、そこでは活量係数について検討している。

溶液中のイオンを剛体球とすると、剛体球の内側に粒子は存在できないから、動径分布関数の値は0となり、

$$g_{ij}(r)=0, \quad r < R_{ij}$$

また、剛体球の外側領域では、剛体 i と j の間の直接相互作用として、ポテンシャル u_{ij} が作用しているとし、平面球体近似 (MSA) として、直接相関関数を次のように表す。(Montroll, E. W., & Lebowitz, J. L., "The Liquid State of Matter: Fluids, Simple and Complex", p199, North-Holland, 1982)

$$c_{ij}(r) = -\beta u_{ij}(r), \quad r > R_{ij}$$

完全剛体球ポテンシャルを仮定すると、 $u_{ij} = 0$ ($r > R_{ij}$) であるので、 $c_{ij} = 0$ である。これは、Percus-Yevik 方程式と同じであり、それ故、MSA は剛体球 PY 方程式の拡張であるとも言える。

イオンを直径が全て同じ剛体球とする RPM (restricted primitive model) に対して、Ornstein-Zernike 方程式を基にして、Waiseman と Lebowitz が解析解 (J. Chem. Phys., 52(1970)4307.) を与えている。それによれば、1-1 電解質の場合、直接相関関数は次式で示される。

$$c_{ij}(r) = c_{ij}^0(r) - \left(\frac{\beta}{\epsilon R} \right) q_i q_j \left(2B - \frac{B^2 r}{R} \right), \quad r < R$$
$$= -\frac{\beta q_i q_j}{\epsilon R}, \quad r > R$$

ただし、

$c_{ij}^0(r)$: 非電荷の剛体球の直接相関関数

R : イオンの直径

β : $1/kT$

ϵ : 媒体の誘電率

c_i : イオン種 i の個数濃度

$$B = \frac{1}{x^2} [x^2 + x - x\sqrt{1+2x}]$$

$$x^2 = \kappa^2 R^2 = \left[\left(\frac{4\pi\beta}{\varepsilon} \right) \sum_{j=1}^n c_j q_j^2 \right] R^2$$

$c_{ij}(x)$ から、静電エネルギーに起因する単位体積当たりの過剰エネルギー E^{ex} は次式で与えられる。(J. Chem. Phys., 56 (1972) 3086.)

$$E^{ex}(x, \beta) = - \frac{x^2 + x - x\sqrt{1+2x}}{4\pi R^3} \frac{1}{\beta}$$

ここで、内部エネルギー $E^{ex} = U^{el}$ とみなせるので、

$$\begin{aligned} \beta \frac{A^{el}}{V} &= \beta \frac{A - A_0}{V} = \int_0^\beta E^{ex}(\rho, \beta') d\beta' \\ &= - \frac{1}{12\pi R^3} (6x + 3x^2 + 2 - 2(1+2x)^{3/2}) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial x}{\partial c_j} = \frac{R^2}{2} \frac{4\pi\beta q_j}{\varepsilon x} \text{ より、}$$

$$\frac{\partial \beta A^{el}}{\partial C} = \frac{\beta q_j}{\varepsilon R x} (\sqrt{1+2x} - 1 - x)$$

上記式の分子・分母に x を乗し、さらに 1-1 電解質の場合には $x^2 = 4\pi\beta / \varepsilon x (c_1 + c_2) R^2$ であるから、簡単化されて、

$$\ln \gamma_{\pm}^{el} = \frac{x(1+2x)^{1/2} - x - x^2}{4\pi(c_1 + c_2)R^3}$$

このようにして、溶液構造論の立場から、平均活量係数を算定することが可能となる。

(4) Debye-Hückel 理論との比較

活量係数の推測理論として最も有名なものに Debye-Hückel 理論がある。この理論はイオンを点電荷と仮定した Poisson-Boltzman 方程式に基礎を置くものであり、同方程式が非線型方程式であるために、解析を容易にするために線形化近似 (Debye-Hückel 近似) を行ったものである。この理論から 1 つの球形のイオンのまわりの他のイオンの濃度分布が求められ、さらにそれを基に活量係数が計算され、最終的に次のような極限方程式ならびに拡張方程式が得られる。

$$\log \gamma_{\pm} = -0.5091 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (25^\circ\text{C})$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0.5091 |z_+ z_-| \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + bI \quad (25^\circ\text{C})$$

ここで、 z は電解質イオンの価数、 I はイオン強度である。拡張方程式の a および B は電解質固有のパラメータであり、 a はイオン半径に関係したものと考えられている。また b は一種の調整項であり、電解質が決まれば、実測した活量係数に合うように決められる。

ここで、 Ba を 1.5 とした時の、 b の値が文献に収納されている (マーカス、p 269) ので、これを使って、活量係数を求めてみる。比較対象となる実測値としては、 KCl のものを選ぶこととする (Barrow, p 337)。算定式は以下の通りである。

$$\log \gamma_{\pm} = -0.5091 \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.5\sqrt{I}} - 0.014 I$$

また、PY 近似を用いた溶液構造論による活量係数の値は、イオンの直径 R を、カリウムイオンの水和半径 2.73\AA (Del Pennino, U., et al., J Colloid Int. Sci., 84(1981)301) と塩素イオンのイオン半径 1.81\AA (Barrow, G. M., "Physical Chemistry", p636 アニオンは水和していないとする) の和である 4.54\AA とした。なお、単位系を MKS に統一するため、Debye 長さの逆数 k を実際に計算するのに前述のものとは係数がやや異なった式を用いている。

$$\ln \gamma_{\pm}^{el} = \frac{x(1+2x)^{1/2} - x - x^2}{4\pi \times 2000C \times N_A R^3}$$

ここで、

$$k = \sqrt{2000 N_A e^2 C / \epsilon_0 \epsilon_r k T}$$

$$x = \kappa R$$

C : 電解質モル濃度

ϵ_0 : 真空中誘電率

ϵ_r : 水の非誘電率

e : 電荷素量

k : ボルツマン定数

T : 絶対温度

N_A : アボガドロ数

さて、Debye-Hückel 近似と P Y 近似の両者から求めた活量係数と、実測結果 (Barrow, Physical Chemistry, p337, McGraw Hill, 1988) との比較を図 6 に示す。この図から判るように、単純な剛体球イオンのポテンシャルを用いたモデルでも、実測値と比較的一致した結果が得られ、しかも、拡張 Debye-Hückel 近似よりも概して一致が良い。拡張 Debye-Hückel 近似が実測値をフィッティングしてパラメータ b を調整しているにも拘わらずである。

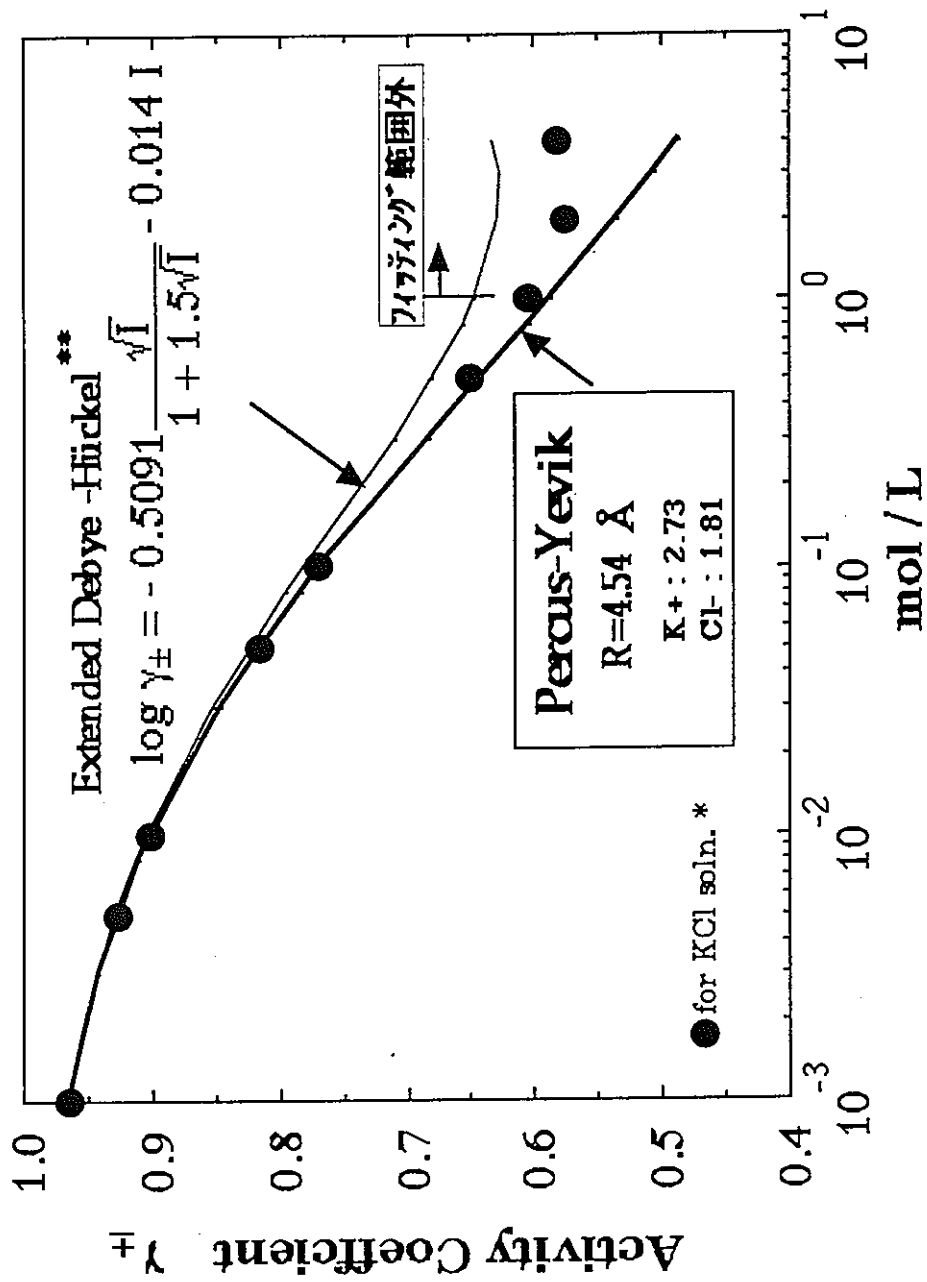


図 6 1 : 1 電解質の平均活量係数の解析結果の比較

*Barrow, G.M., Physical Chemistry, p337, McGraw Hill, 1988 より

**ママーカス、液体化学入門、P269、東京化学同人、1977より

3.3.3 HNC方程式によるイオン分布の解析

(1) 本項の目的

多体ポテンシャル問題をクラスター展開によって近似的に解く場合、その解法として、BYG近似、PY近似とともにHNC近似が挙げられることは、昨年度既に示したとおりである。ここでは、直接相関関数にMSA近似を取り入れたHNC法を用いて、試解析を行う。

(2) 用語

本項では、以降の説明に必要最小限の用語について、簡単にその意味を整理する。

・ 2体力近似

密な液体中では3個以上の粒子（分子やイオン）が互いに接近して存在するが、系のエネルギー Φ は粒子が2個ずつ存在するときのエネルギー $u(r_{ij})$ の和で近似し、3体力以上の多体力を無視する。すなわち、

$$\Phi = \sum_{1 \leq i < j \leq N} u(r_{ij})$$

・ 剛体球近似

溶液中の粒子を、パチンコ玉のような固い球とする。これは粒子が固い中心を持つと考えると妥当な問題に対しては良い近似となる。剛体球近似の場合の2粒子間ポテンシャルは次のように表される。ただし、 r は粒子1と2の間の距離であり、 σ は球の直径である。

$$\begin{aligned} u(r) &= +\infty & r < \sigma \\ u(r) &= 0 & r \geq \sigma \end{aligned}$$

・ 2体分布関数

分布関数は、溶液中で粒子が熱平衡にある時、ある特定の配置をとる確率を表すもので、そのうち、2体分布関数は、位置 r_1 にある体積要素 $d v_1$ の中に1つの粒子がある時、同時に位置 r_2 にある体積要素 $d v_2$ の中にもう1つの粒子を見いだす確率で、残りの粒子がどこにあるかは問わない。

$$n_N^{(2)}(r_1, r_2) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \cdots \int \exp\left[-\frac{u(N)}{kT}\right] dv_1 dv_2 \cdots dv_{N-n}}{Z_N}$$

ただし、

N : 粒子個数

k : ボルツマン定数

T : 絶対温度

dv_i : 座標位置 r_i にある体積要素

Z_N : 配置積分

$$Z_N = \int \cdots \int \exp\left[-\frac{u(N)}{kT}\right] dv_1 dv_2 \cdots dv_N$$

・動径分布関数

2体分布関数のかわりに用いられ、 $r \rightarrow \infty$ の時 $g(r) = 1$ となるように規格化したもので、1つの粒子が原点にある時、位置 r にもう一つの粒子を見いだす確率である。

$$g(r) = \left(\frac{V}{N}\right)^2 n_N^{(2)} = \frac{1}{n_0^2} \cdot n_N^{(2)}$$

ただし、 n_0 : 粒子の個数密度

厳密には、粒子の分布を知るには多体分布関数を用いるべきではあるが、具体的に用いるのは困難であり、通常は2体分布関数あるいは動径分布関数のみで議論する場合が殆どである。

・相関関数

n 体相関関数は r_1, r_2, \dots, r_{n-1} に粒子があることと、 r_n に粒子があることの相関を表す。一般に、 n 体分布関数は、 n 体相関関数 g と密度 n_0 のべき数の積で表すことができる。

$$n_N^{(n)}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = n_0^n \cdot g(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n)$$

分布関数は、その値そのものが粒子の存在を確率的に示すものであり、相関関数は、それを粒子の密度で置き換えて示す場合の変換作用素と考えることもできる。

・ 動径分布関数の導出

2 体力 $u(r)$ が作用する場合、動径分布関数は次のように表される。

$$\ln g(r) + \frac{u(r)}{kT} = -\frac{1}{kT} \int_0^\infty dr' \int_V \frac{\partial u(s)}{\partial r_1} p(r_1, r_2, r_3) dv_3$$

$p(r_1, r_2, r_3)$ は、最初の 2 つの粒子 1、2 が座標 r_1 と r_2 に存在する時に、粒子 3 が座標 r_3 に存在する確率に相当し、何らかの方法で $p(r_1, r_2, r_3)$ が与えられると、動径分布関数 $g(r)$ が求められる。しかし、

$$p(r_1, r_2, r_3) = \frac{n_N^{(3)}(r_1, r_2, r_3)}{n_N^{(2)}(r_1, r_2)}$$

であるから、動径分布関数（これは 2 体分布関数の代替である）を得るのに、3 体分布関数 $n_N^{(3)}(r_1, r_2, r_3)$ が必要となり、同様に 3 体分布関数を得るのに 4 体分布関数が必要となり、4 体分布関数を得るのに 5 体分布関数が、... と袋小路の問題になってしまう。従って、何らかの近似の導入が不可欠となる。この近似として提案されているものには、次の 3 つが有名である。

・ Born-Green-Yvon (BYG) 近似 :

3 体分布関数を Kirkwood の重ね合わせの原理により、2 体分布関数の積で近似する方法である。(詳細は省略する)

・ Percus-Yevic (PY) 近似

・ Hyper-Netted-Chain (HNC) 近似

・ PY 近似と HNC 近似

3 体分布関数の近似を行わず、全相関関数 $h(r)$ なるものを導入する。全相関関数 $h(r)$ は、粒子 1 の粒子 2 への“直接の効果”を示す直接相関関数 $c(r)$ と他の全ての粒子による“間接の効果”を足しあわせたものとして表現する。その“間接効果”を $h(r)$ と $c(r)$ のたたきこみで表す方法が Ornstein-Zernike 方程式である。すなわち、粒子 1 と粒子 2 の直接相関関数を $c(1, 2)$ 、全相関関数を $h(1, 2)$ とした場合、OZ 方程式は、

$$h(1, 2) = c(1, 2) + n_0 \int c(1, 3)h(2, 3)dv_3$$

さらに、これを粒子の密度の n_0 のべき乗と直接相関関数の積で表す。結果は、積

分を含む級数展開となる。

$$h(1,2) = c(1,2) + n_0 \int c(1,3)c(2,3)dv_3dv_4 + n_0^2 \iint c(1,3)c(2,4)c(3,4)dv_3dv_4dv_5 \\ + n_0^3 \iiint c(1,3)c(2,4)c(3,5)\cdots dv_3dv_4dv_5dv_6 + \cdots$$

このうち、直接相関関数の積の部分を Mayer の f 関数の組み合わせで表す方法をクラスター展開という。しかし、クラスター展開でも、その項数は膨大になるため、考慮すべき粒子間相互作用を、グラフ理論を用いて適度な省略を行い、少ない項数で級数を近似する。その近似方法として、PYあるいはHNC近似が提案されている。

(3) HNC/MSA方程式

(3-1) HNC近似

まず、HNC近似の式を、結果のみ下記に示す。(この式の導出については、昨年度報告書⁽⁵⁾を参照のこと)

HNC近似 :

$$\ln g(x) + \frac{u(x)}{kT} \cong h(x) - c(x)$$

ここで、 $g(x)$ は、ある粒子の規格化した密度分布である。剛体球を仮定しているから、 $x < \sigma/2$ では、当然 $g(x) = 0$ である。すなわち、粒子同士や壁面へのめり込みは無い。また、 $u(x)$ は、着目する帯電壁面から x だけ離れた位置での、粒子 i のポテンシャルエネルギーで、剛体球イオンの場合には静電ポテンシャルに相当する。さらに、 $h(x)$ は全相関関数、 $c(x)$ は直接相関関数である。

HNC近似はクラスター展開とグラフ理論から得られることを、昨年度示したが、ここではより直感的に説明を施しておく。

直接相関関数は、2つの粒子間の直接相互作用を示し、系にはその他に $N-2$ 個の粒子が存在するので、次のような仮定を置くことは妥当であると思われる。すなわち、粒子2の自身の動径分布関数は、全ての相互作用の結果として現れるのであるから、これを $g_{\text{total}}(r)$ とし、直接の相互作用を含まない間接的な相互作用のみの動径分布関数を仮想的に $g_{\text{indirect}}(r)$ とすると、直接の相互作用のみを示すには (McQuarrie, Statistical Mechanics, p276, Haper Collins, 1978.)、次のように書ける。

$$c(r) = g_{\text{total}}(r) - g_{\text{indirect}}(r)$$

ただし、

$$g_{\text{total}}(r) = \exp[-\beta\Phi(r)]$$

$$g_{\text{indirect}}(r) = \exp\{-\beta[\Phi(r) - u(r)]\}$$

$u(r)$: 粒子間の直接相互作用ポテンシャル

$\Phi(r)$: 2体力近似による粒子間相互作用の全ポテンシャル

従って、

$$c(r) = e^{-\beta\Phi(r)} - e^{-\beta[\Phi(r) - u(r)]}$$

ここで、上式も右辺第2項をテイラー展開し、展開式の第2項までで打ち切ると

$$e^{-\beta[\Phi(r) - u(r)]} \cong 1 + \{-\beta[\Phi(r) - u(r)]\}$$

これより、

$$\begin{aligned} c(r) &= e^{-\beta\Phi(r)} - 1 + \beta[\Phi(r) - u(r)] \\ &= g(r) - 1 + \beta[\Phi(r) - u(r)] \\ &= h(r) + \beta[\Phi(r) - u(r)] \\ &= h(r) - \ln g_{\text{total}}(r) - \beta u(r) \end{aligned}$$

これは、HNC近似の式そのものである。

(3-2) 解析上の仮定

解析上、次の4点を仮定として採用する。

- ・電解質溶液は、 $z_1 e$ に帯電した、直径 σ の剛球体から形成されている。
- ・溶液は誘電率 ϵ の媒体である。
- ・粘土の表面は剛体壁の電極と考え、その電荷密度は $-E$ とする。
- ・溶液は対象電解質とする。すなわち $z_1 = -z_2$ とする。

(3-3) HNC方程式

Q成分を含む多成分電解質のOrnstein-Zernike方程式は次のように書き表せる。

ここで、右辺第1項は粒子1が粒子2に与える直接の影響を示し、第2項は粒子1が粒子3に与える直接影響が、着目する粒子2に波及する間接的な影響を表す。

$$h_{ij}(r_{12}) = c_{ij}(r_{12}) + \sum_{n=1}^Q \rho_n \int h_{in}(r_{23}) c_{nj}(r_{13}) d\mathbf{r}_3$$

ただし、

$h_{ij}(r_{12})$: 成分 i の粒子 1 と、そこから r_{12} だけ離れて存在する成分 j の粒子 2 との間の全相関関数、粒子 1 が粒子 2 に与える影響を示す。

$c_{ij}(r_{12})$: 成分 i と成分 j の直接相関関数

ρ_m : 成分 m の個数密度

全相関関数 $h_{ij}(r)$ と動径分布関数 $g_{ij}(r)$ との間には次の関係があり、

$$h_{ij}(r) + 1 = g_{ij}(r)$$

$\rho_i g_{ij}(r)$ はイオン種 j の中心から r だけ離れた位置での、イオン種 i の個数密度を表す。上記の OZ 方程式は、単に直接相関関数の定義を示しているだけであり、具体的に何らかの別の手段で $c_{ij}(r)$ を決めない限り、動径分布関数を得ることはできない。

上記の OZ 方程式に HNC 近似の式を代入すると、HNC 積分方程式が得られる。

(下式は簡単のため、1 成分系で記述してある。)

$$h(r_{12}) = h(r_{12}) - \ln g(r_{12}) - \beta u(r_{12}) + \rho_m \int h(r_{23}) c(r_{13}) dr_3$$

$$\ln g(r_{12}) = -\beta u(r_{12}) + \rho_m \int h(r_{23}) c(r_{13}) dr_3$$

さて、溶液中に、 i 以外に数種類のイオンが存在する場合、イオン i の動径分布関数は、イオン j の効果を考えると、HNC 方程式は極座標系では次のような式で表される。

$$\ln g_i(x) = \beta z_i e \varphi(x) + 2\pi \sum_j \rho_j \int_{-\infty}^{\infty} h_j(t) \tilde{C}_{ij}(x, t) dt$$

ここで、粒子 2 を無限平板と考え、その表面からの静電ポテンシャル(電位)分布を $\varphi(x)$ とすると、 $\beta z_i e \varphi(x)$ は電荷 z_i のイオン i が静電ポテンシャル場において有するポテンシャルエネルギーを表す。また、 $\tilde{C}_{ij}(x, t)$ はイオン j 以外のイオンによる直接相関関数の積分和の項を示す。

静電ポテンシャル分布 $\varphi(x)$ は、Poisson-Boltzman 方程式と同様に

$$\varphi(x) = \frac{4\pi e}{\epsilon} \sum_j^q z_j \rho_j \int_x^{\infty} (t-x) h_j(t) dt$$

次に必要なことは、 $\tilde{C}_{ij}(x, t)$ を(できれば解析的に)簡易な形式で示すことであるが、これは PY 近似に対する Wertheim の解析解 (Phys. Rev. Letters, 10(1963)321) の導出過程と同じ方法が適用できる。

ここで、 $\tilde{C}_{ij}(x, t)$ については、既に次のように与えられているので、これを利用する。(Losada-Cassou, M. et al., J. Chem. Phys., 77 (1982) 5150.)

$|x-t| < \sigma$ の時

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{ij}(x, t) = & c_1 \frac{\sigma^2 - (x-t)^2}{2} + c_2 \frac{\sigma^3 - |x-t|^3}{3\sigma} + c_3 \frac{\sigma^3 - |x-t|^5}{5\sigma^3} \\ & + \frac{\beta z_i z_j e^2}{\varepsilon} \left\{ \sigma - |x-t| - \left(\frac{\Gamma}{1+\Gamma\sigma} \right) [\sigma^2 - (x-t)^2] + \frac{1}{3} \left(\frac{\Gamma}{1+\Gamma\sigma} \right)^2 [\sigma^3 - (x-t)^3] \right\}, \quad |x-t| < \sigma \\ = & 0, \quad |x-t| > \sigma \end{aligned}$$

ただし、

$$\begin{aligned} c_1 &= -\frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} \\ c_2 &= 6\eta \frac{(1+\eta/2)^2}{(1-\eta)^4} \\ c_3 &= -\frac{\eta}{2} c_1 \\ \eta &= \frac{\pi\rho\sigma^3}{6} \\ \rho &= \rho_1 + \rho_2 \\ \Gamma &= \frac{\sqrt{1+2\kappa\sigma} - 1}{2\sigma} \\ \kappa &= \sqrt{\frac{4\pi\beta z^2 e^2 \rho}{\varepsilon}} \end{aligned}$$

イオンは壁面にめり込むことはないから、 $x < \sigma/2$ であれば、 $g_i(x) = 0$ である。よって、 $h_i(x) = -1$ でなければならないから、HNC方程式は

$$\ln g_i(x) = \beta z_i e \varphi(0) + 2\pi \sum_j^Q \rho_j \int_{\sigma/2}^{\infty} h_j(t) \tilde{C}_{ij}(x, t) dt$$

ただし、

$$\begin{aligned} \varphi(0) &= \frac{4\pi e}{\varepsilon} \sum_j^Q z_j \rho_j \int_0^{\infty} (t-x) h_j(t) dt \\ &= \frac{4\pi e}{\varepsilon} \left[\sum_j^Q z_j \rho_j \int_0^{\sigma/2} (t-x) h_j(t) dt + \sum_j^Q z_j \rho_j \int_{\sigma/2}^{\infty} (t-x) h_j(t) dt \right] \\ &= \frac{4\pi e}{\varepsilon} \sum_j^Q z_j \rho_j \int_{\sigma/2}^{\infty} (t-x) h_j(t) dt \end{aligned}$$

これから、HNC方程式に $\tilde{C}_{ij}(x, t)$ を代入して整理すると、3項からなる次の式

が得られる。

$$\begin{aligned} \ln g_i(x) = & -\beta z_i e \varphi(0) + 2\pi\rho A(x) + 2\pi \sum_j \rho_j \int_{\sigma/2}^{\infty} h_j(t) K(x,t) dt \\ & + \frac{2\pi\beta z_i e^2}{\varepsilon} \sum_j z_j \rho_j \int_{\sigma/2}^{\infty} h_j(t) L(x,t) dt \end{aligned}$$

ここで、

$$A(x) = \begin{cases} -\left(\frac{c_1}{2} + \frac{c_2}{3} + \frac{c_3}{5}\right) \left(\frac{3\sigma}{2} - x\right) \sigma^2 \\ \quad - \frac{c_1}{6} \left[\left(x - \frac{\sigma}{2}\right)^3 - \sigma^3 \right] - \frac{c_2}{12\sigma} \left[\left(x - \frac{\sigma}{2}\right)^4 - \sigma^4 \right] - \frac{c_3}{30\sigma^3} \left[\left(x - \frac{\sigma}{2}\right)^6 - \sigma^6 \right], & x < \frac{3\sigma}{2} \\ 0, & x > \frac{3\sigma}{2} \end{cases}$$

また、積分のカーネル (核) は、各々

$$K(x,t) = \begin{cases} \frac{c_1}{2} [\sigma^2 - |x-t|^2] + \frac{c_2}{3} [\sigma^3 - |x-t|^3] + \frac{c_3}{5} [\sigma^5 - |x-t|^5], & (x-\sigma) < t < (x+\sigma) \\ 0, & t \leq (x-\sigma), (x+\sigma) \leq t \end{cases}$$

$$L(x,t) = \begin{cases} -2t, & t < (x-\sigma) \\ \sigma - x - t - \frac{\Gamma}{1+\Gamma\sigma} [\sigma^2 - (x-t)^2] + \frac{1}{3} \left(\frac{\Gamma}{1+\Gamma\sigma}\right)^2 [\sigma^3 - |x-t|^3], & (x-\sigma) < t < (x+\sigma) \\ -2x, & (x+\sigma) < t \end{cases}$$

である。

(4) 数値解法

(4-1) 積分方程式の解法

HNC方程式は、動径分布関数と全相関関数の2つのパラメータで記述されているため、これを $h(r) = g(r) - 1$ の関係を代入して、以下のような全相関関数 $h(r)$ のみを未知数とする方程式にする。

$$h_i(x) + 1 - \exp \left[-\beta z_i e \varphi(0) + 2\pi \rho A(x) + 2\pi \sum_j \rho_j \int_{\sigma/2}^{\infty} h_j(t) K(x,t) dt \right. \\ \left. + \frac{2\pi \beta z_i e^2}{\varepsilon} \sum_j z_j \rho_j \int_{\sigma/2}^{\infty} h_j(t) L(x,t) dt \right] = 0$$

上記の式中のは指数関数項が含まれる。指数関数項が無ければ、この方程式は第2種 Fredholm 型の線形積分方程式となり、その解法は古くから知られているが、指数関数項のために非線形積分方程式となり、Fredholm 型や Volterra 型の線形方程式の解法は全く使えない。当然ながら連立代数方程式に還元して matrix のわり算によって解を求める方法も使えない。

非線形方程式の解法としては、繰り返し収束計算法や有限要素法 FEM による解法も提案されている (Lozada-Cassou, M., & Diaz-Herrera, E., J. Chem. Phys., 92(1990)1194.) が、前者の方法がアルゴリズムも単純であるので、ここでは、この方法を用いた。

(4-2) 繰り返し法

繰り返し収束計算を行うために、HNC 積分方程式の左辺 $h(r)$ を残して、他を右辺に移項する。さらに、右辺の各項の全相関関数 $h(r)$ は旧値を、左辺のそれを新値とすれば、次のような定式化がなされる。

$$h_i^{\text{new}}(x) = -1 + \exp \left[-\beta z_i e \varphi(0) + 2\pi \rho A(x) \right. \\ \left. + 2\pi \sum_j \rho_j \int_{\sigma/2}^{\infty} h_j^{\text{old}}(t) K(x,t) dt + \frac{2\pi \beta z_i e^2}{\varepsilon} \sum_j z_j \rho_j \int_{\sigma/2}^{\infty} h_j^{\text{old}}(t) L(x,t) dt \right]$$

繰り返し法の手順については、既に報告 (Lozada-Cassou, M., et al., J. Chem. Phys., 77(1982)5150.) されているが、ここでは、最も単純な手順を踏んだ。そのため、計算効率については十分な吟味は行っておらず、必ずしも最適な手順とはいえない。以下にその手順を示す。

- 1) 解析の領域を有限の差分メッシュに分割する。
- 2) 各メッシュ点、各イオン種毎に初期値を与え、上記式の右辺を計算する。
- 3) 右辺が得られたならば、左辺の新値 h^{new} を計算する。
- 4) 右辺の h^{old} を新値 h^{new} に更新して、右辺を計算する。

5) 手順2)~4)を繰り返し、旧値と新値の差が許容範囲に収まった段階で、そこでの新値を求める解とする。

(4-3) 境界条件

HNC積分方程式の定積分範囲は $\sigma/2 \sim \infty$ であり、無限遠のままでは積分の収束が遅く、計算時間に多大の時間を要するばかりか、平板の片面に無限の領域が広がることになり、体系上も、検討しているものとはかけ離れてしまう。そこで、2枚の平行平板の midpoint で折り返し対称条件を付す必要がある。通常の Poisson-Boltzman 方程式による解法では、この境界条件はポテンシャル勾配が0と採られるが、ここでは、単純に $h=0$ とした。この物理的意味は、midpoint ではイオン同士の相互作用による密度分布のズレ(無限遠方での分布と比較しての)が無くなることと等価である。従って、midpoint では常に分布のズレが無くなり、動径分布関数は $g(\sigma/2)=1$ となるので、イオンサイズに比べて極端に微小な間隙幅のケースには適用性が無い。

もう一つの境界条件、すなわち平板表面に対しては、ポテンシャルを指定する固定境界条件を採用した。3.3.1項で述べたように、電荷固定型の体系に対しては、Grahamの式を用いて表面電荷 σ に対応する表面電位 ψ_0 を算定して、入力することになる。

$$\sigma = \sqrt{2\epsilon k T} \left[\sum_i \rho_i^0 \left(e^{-z_i e \psi_0 / k T} - 1 \right) \right]^{1/2}$$

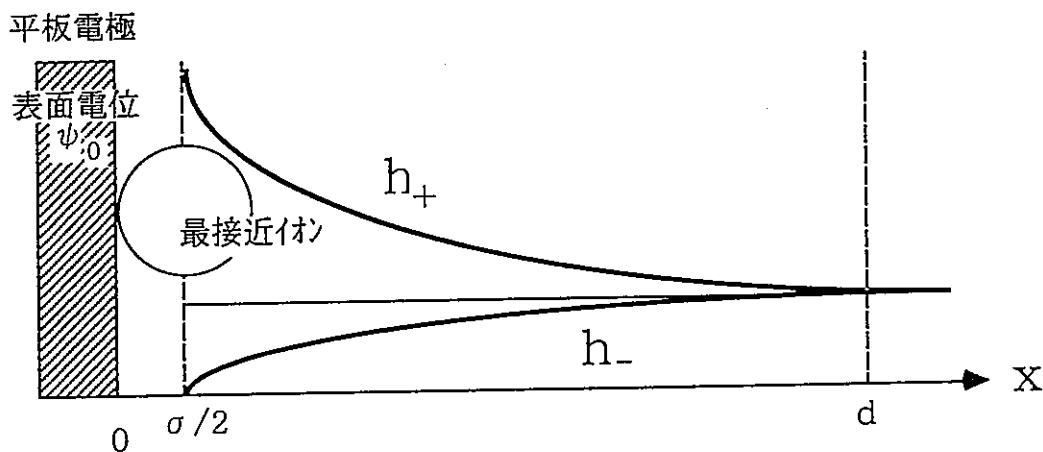


図7 HNC積分方程式の解析領域の体系

(4-4) 数値積分

積分方程式の積分計算は、簡易な台形公式で行った。

$$\int_{\sigma/2}^d h(t)K(x,t)dt \cong \sum_{n=1}^N \left[h\left(\frac{\sigma}{2} + [n-1]\Delta t\right)K\left(x, \frac{\sigma}{2} + [n-1]\Delta t\right) + h\left(\frac{\sigma}{2} + n\Delta t\right)K\left(x, \frac{\sigma}{2} + n\Delta t\right) \right] \Delta t / 2$$

ここで、Nは空間メッシュ数、メッシュ間隔は $\Delta t = \frac{(d-\sigma/2)}{N}$ である。空間差分メッシュ間隔は、定積分を行うものと、関数を計算するためのものと、2種類必要であり、この2つは必ずしも同一である必要はない。もし、メッシュ間隔を違うように設定した場合には、積分メッシュポイント上での関数の値は内挿により求める。

(4-5) 計算のフローチャート

繰り返し計算を行う上では、空間座標に依存しない定数を、繰り返し計算の前に一度だけ計算し、A, K, L, の関数は繰り返し計算のループの中を含むように、計算流れを設定した。また、計算上非常に小さい値（例えば、 σ はÅオーダーである）を扱うことになるので、座標の大きさは、イオン半径の σ で規格化し、計算のアンダーフローやオーバーフローを防ぐように注意した。

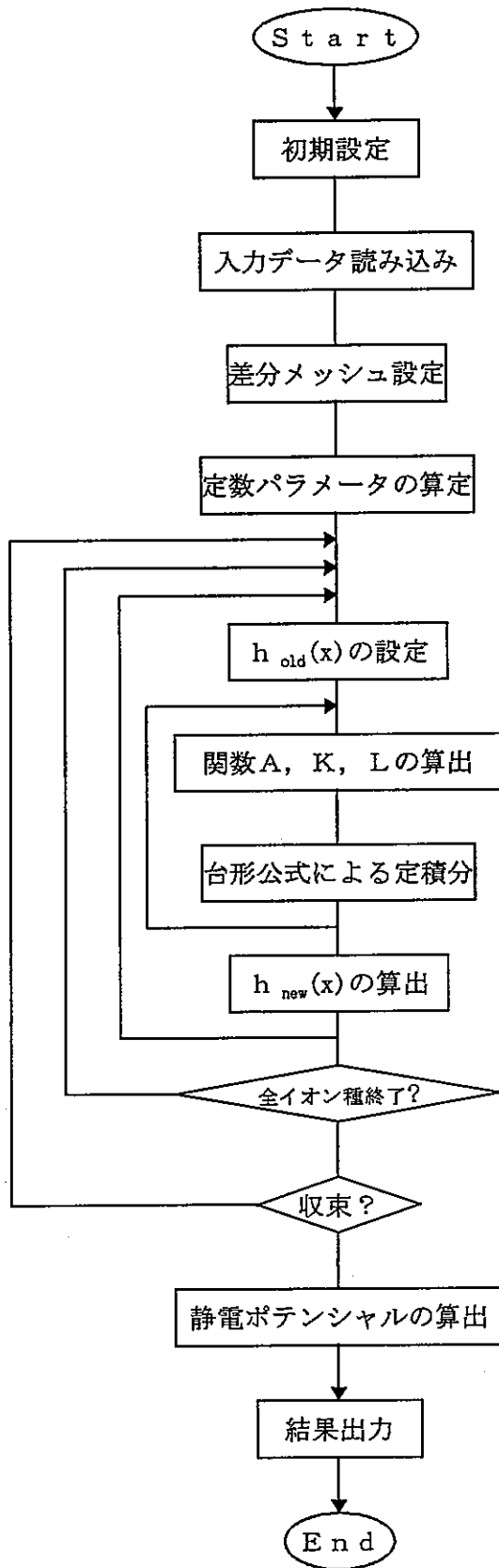


図8 HNC積分方程式の計算フロー

3.3.4 HNC方程式による結果と Gouy-Chapman 理論との比較

(1) 本項の目的

イオンのサイズを考慮したHNC積分方程式で得られたイオン分布と、それを考慮しないGouy-Chapman理論によるイオン分布とを比較し、イオンサイズの有無による相違を示すことが、本項の目的である。

(2) GC理論の解析解

(2-1) 単一平板に対する解析解

このケースについては、すでに文献(例えば、イスラエルアチヴィリ、「分子間力と表面力」, p179, マグロウヒル, (1991).)に解析解が詳しく示されているので、答えのみを書き示す。

$$\Psi(x) = \frac{2kT}{e} \ln \left(\frac{1 + \gamma e^{-\kappa x}}{1 - \gamma e^{-\kappa x}} \right) \cong \frac{4kT}{e} \gamma e^{-\kappa x}$$

ただし、

$\Psi(x)$: 平板表面から距離 x での静電ポテンシャル

Ψ_0 : 平板表面の静電ポテンシャル

e : 電荷素量

k : ボルツマン定数

T : 絶対温度

κ : Debye 長の逆数 (二重層厚み)

$$\gamma \cong \tanh \left(\frac{e\Psi_0}{4kT} \right) \cong \tanh \left[\frac{\Psi_0 (\text{mV})}{103} \right]$$

(2-2) 平行平板に対する一般解析手順

2枚の平行平板の midpoint での静電ポテンシャルを φ_e と置けば、Poisson-Boltzman 方程式は次のように記述される。

$$\frac{d\Psi}{dx} = \text{Sgn}(\Psi_e) \sqrt{\frac{2000 N_A kT}{e} \left\{ \sum_i c_i \left(e^{-z_i e \Psi / kT} - e^{-z_i e \Psi_e / kT} \right) \right\}^{1/2}}$$

ただし、

$\text{Sgn}(\Psi_0)$: Ψ_0 の符号

Ψ_0 : 2枚の平行平板の中心位置での静電ポテンシャル

N_A : アボガドロ数

z_i : イオン種 i の電荷

c_i : イオン種 i のモル数

上記の常微分方程式は右辺および左辺の両辺に変数 ϕ を含む非線形方程式であり、これを解く場合には、“ねらい打ち法”などの繰り返し収束計算法が採用される。しかし、一般には、収束計算は煩雑であるので、ここでは、繰り返し計算の必要が無い Chan らのアルゴリズム (J. Colloid. Int. Sci., 77(1980)283.) を採用する。なお、Chan らの論文では 1-1 電解質に対する特殊解のみしか示されていないので、変数変換を変更して、より一般的な解として示す。

まず、 $Y \equiv \exp\left(\frac{e\Psi}{kT}\right)$, $X \equiv \sqrt{\frac{2000N_A e^2}{\epsilon k T}} x = \kappa x$ とすれば、

$\frac{dY}{dx} = \frac{dY}{dY} \frac{dY}{dX} \frac{dX}{dx} = -\frac{kT}{e\Psi} \kappa \frac{1}{Y} \frac{dY}{dX}$ より、上記の PB 方程式は、次のようになる。

$$\frac{dX}{dY} = \text{Sgn}(\Psi_0) \frac{1}{Y \sqrt{\sum_i c_i (Y^{-z_i} - Y_0^{-z_i})}}$$

dX/dY が Y のみの関数で表されたから (Y_0 は定数として与えられているものとする)、従属変数 X は数値積分により陽に解くことができる。

Chan らの方法の特徴は、平行平板の面間隔 d を既知数としてはじめに与えるのではなく、表面電位 ϕ_0 および中心電位 ϕ_c を最初に与えて、上記式を満足する d を求める、いわゆる“逆の発想”を採用したことにある。このアルゴリズムによってポテンシャル分布を決定する手順を以下に示す。

- 1) 表面電位 ϕ_0 から Y_0 、また中心電位 ϕ_c から Y_c を、各々設定する。
- 2) Y_c を与える位置の変数 X を $X=0$ とし、中心 ($X=0$) から平板表面 ($X=d$) に向かって積分する。
- 3) Y_0 を積分の開始点とし、 Y を微量増大させて $Y = Y_0 + \Delta Y$ とし、 dX/dY

を求める。

- 4) Runge-Kutta 法などにより、数値積分から X を算定する。(関数が Y のみを含む単純形であるので台形公式などの簡単な数値積分法も利用できる。)
- 5) $Y = Y_0$ の時点で積分を終了し、そのとき得られた X を面間隔 d に対応する値とする。
- 6) 中点電位 ϕ_e を変えて 2) ~ 5) の操作を繰り返す。
- 7) 中点電位 ϕ_e と d との関係を最小自乗法により、適当な関数にフィッティングする。
- 8) 実際の系の面間隔 d を満足する中点電位 ϕ_e を、この関係の内挿によって得る。
- 9) 面間隔 d、表面電位 ϕ_0 、中点電位 ϕ_e が全て決まっているので、PB 方程式を再度数値積分することによりポテンシャル分布を決定する。この場合、PB 方程式は、

$$\frac{dY}{dX} = \text{Sgn}(\Psi_e) Y \sqrt{\sum_i c_i (Y^{-z_i} - Y_e^{-z_i})}$$

- 1) の形式で、Runge-Kutta 法で解くとよい。

1:1 電解質に対して得られた、中点電位 ϕ_e と d との関係を以下に示す。これは表面電位を $\phi_0 = -100\text{mV}$ とし、電解質濃度が 1 M の場合の例である。

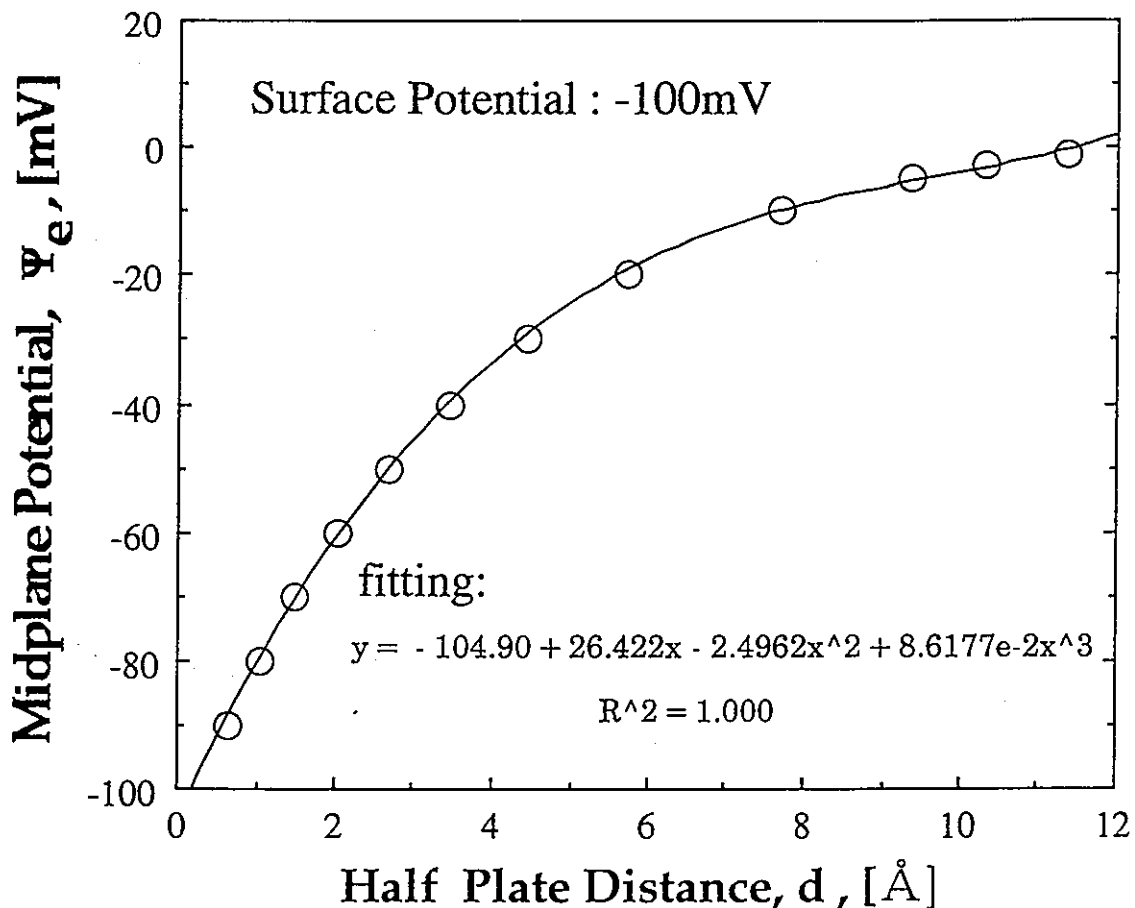


図9 Chan らのアルゴリズムによる中点電位と面間距離 d との関係

(3) ポテンシャル分布の比較

(3-1) 中点ポテンシャルの決定

上述の Chan らの方法に従って、モンモリロナイトに対するGC方程式を解くための境界条件となる中点ポテンシャルを解いた。表2に結果を示す。なお、もう一方の境界条件となる表面ポテンシャルは、 -57.6 mV で一定とした。本来であれば、高圧縮状態のときと、低圧縮状態のときとは表面ポテンシャルが変わると考えられるが、ここでは単に、GC法とHNC法との比較をすることが目的であるので、圧縮状態に関係なく一定とした。この表面ポテンシャルは、 ζ 電位の測定値であり、ここでは拡散層の表面ポテンシャルに等しいと近似した。あくまで近似である。

表2 GC法に用いる中点ポテンシャル

乾燥密度 g/cm^3	面間隔* $d \text{ (\AA)}$	電解質濃度** (M)	表面電位 ϕ_0 (mV)	中点電位 ϕ_c (mV)
0.4	22.68	0.0105	-57.6	-27.0
2.0	2.44	0.6	-57.6	-32.8

*面間隔は、実際に（計算により）求められた面間隔から、イオンの半径 ($\sigma/2$) 3.62 \AA を差し引いた値である。なぜならば、イオンは $\sigma/2$ よりも平板に接近できないから、 $x = \sigma/2$ の位置から拡散層が形成されると考えられるからである。また、乾燥密度2.0に対して算定される面間隔 d はイオン直径よりも小さいため、ここでは、乾燥密度1.4に対する面間隔を下限として、それ以上に圧縮されないとした。

**電解質濃度は、PHREEQEによる推定結果を元に、 Na_2SO_4 の1-2電解質に置き換えて算定した。

(3-2) HNC法とGC法の結果の相違

図10に、HNC法とGC法の結果を比較して示す。GC法については、簡便な1-1電解質の単一平板に対する解も併せて示す。この図から判ることは、表面電位が同じであっても、HNC法が常にGC法よりも（絶対値が）高い中点ポテンシャルを示すことである。また、電解質濃度が高くなると、HNC法とGC法との相違は増大する。なお、1-1電解質の単一平板に対する解はGC法に近い結果を与えるが、中点ポテンシャルではズレが大きくなる。さらに、重ね合わせ近似で平行平板内でのポテンシャル分布を近似する方法は、乾燥密度 0.4 g/cm^3 の場合ですらほとんど厳密解とは一致しない。

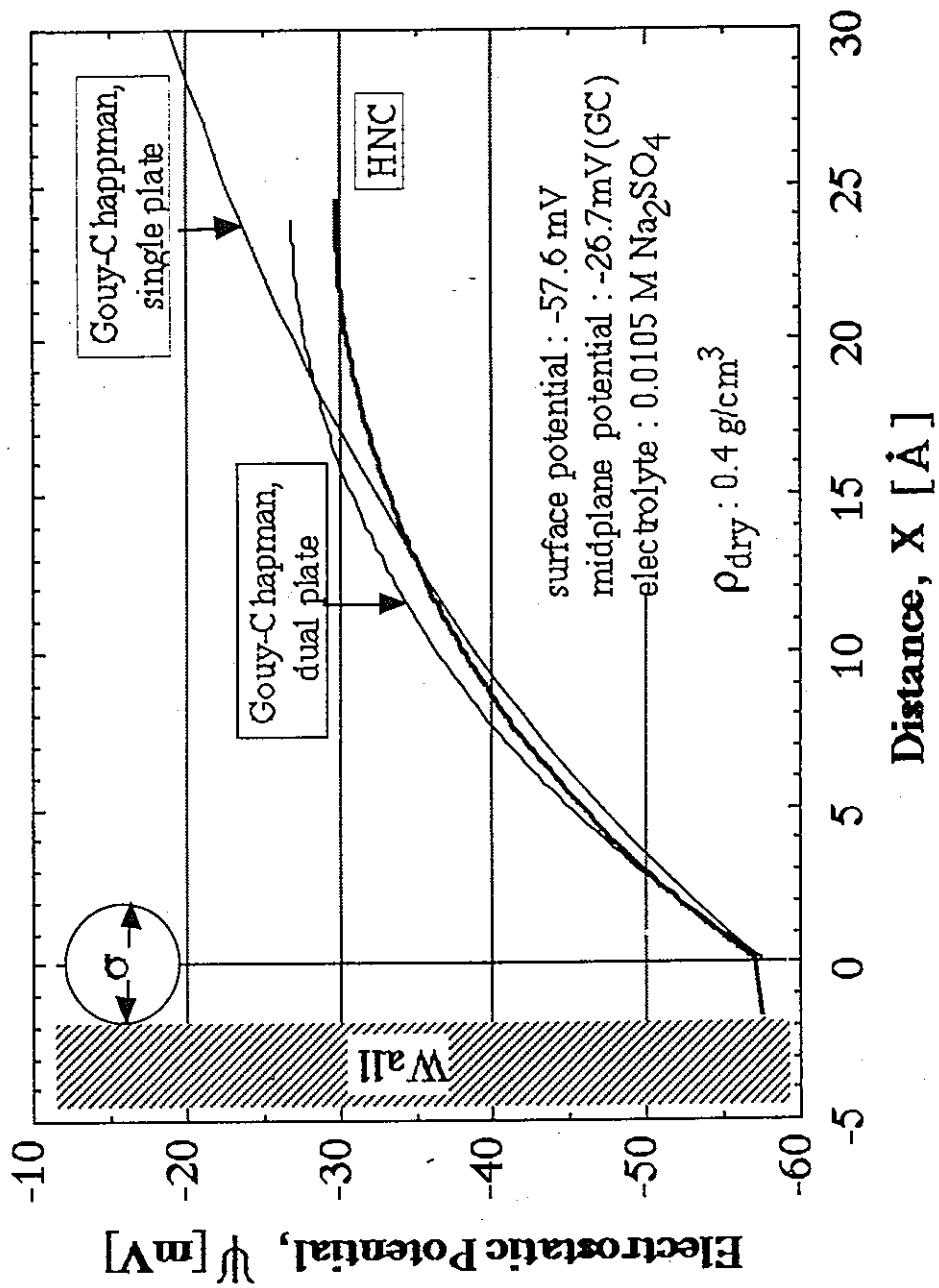


図10(1) HNC法とGouy-Chapman式によるポテンシャル分布の比較

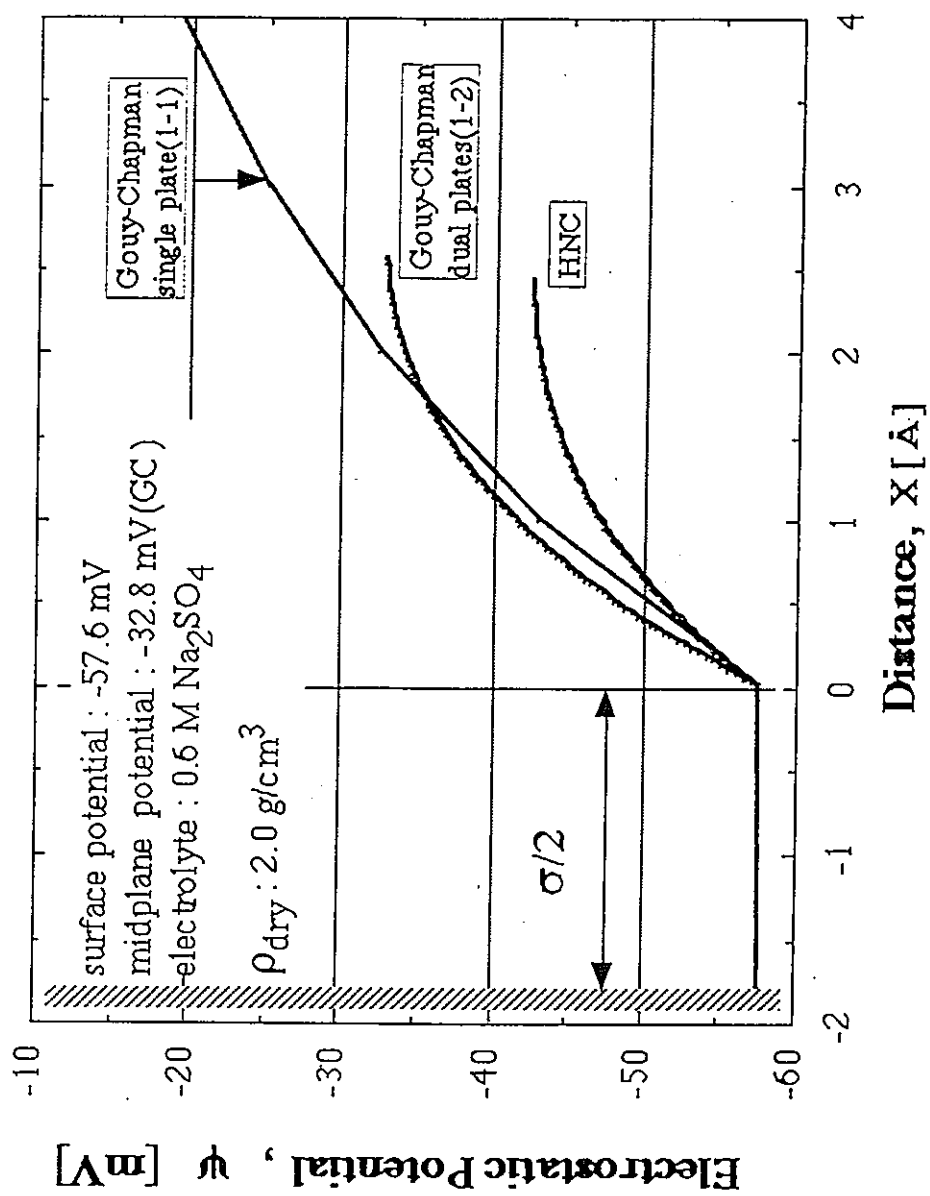


図10(2) HNC法とGouy-Chapman式によるポテンシャル分布の比較

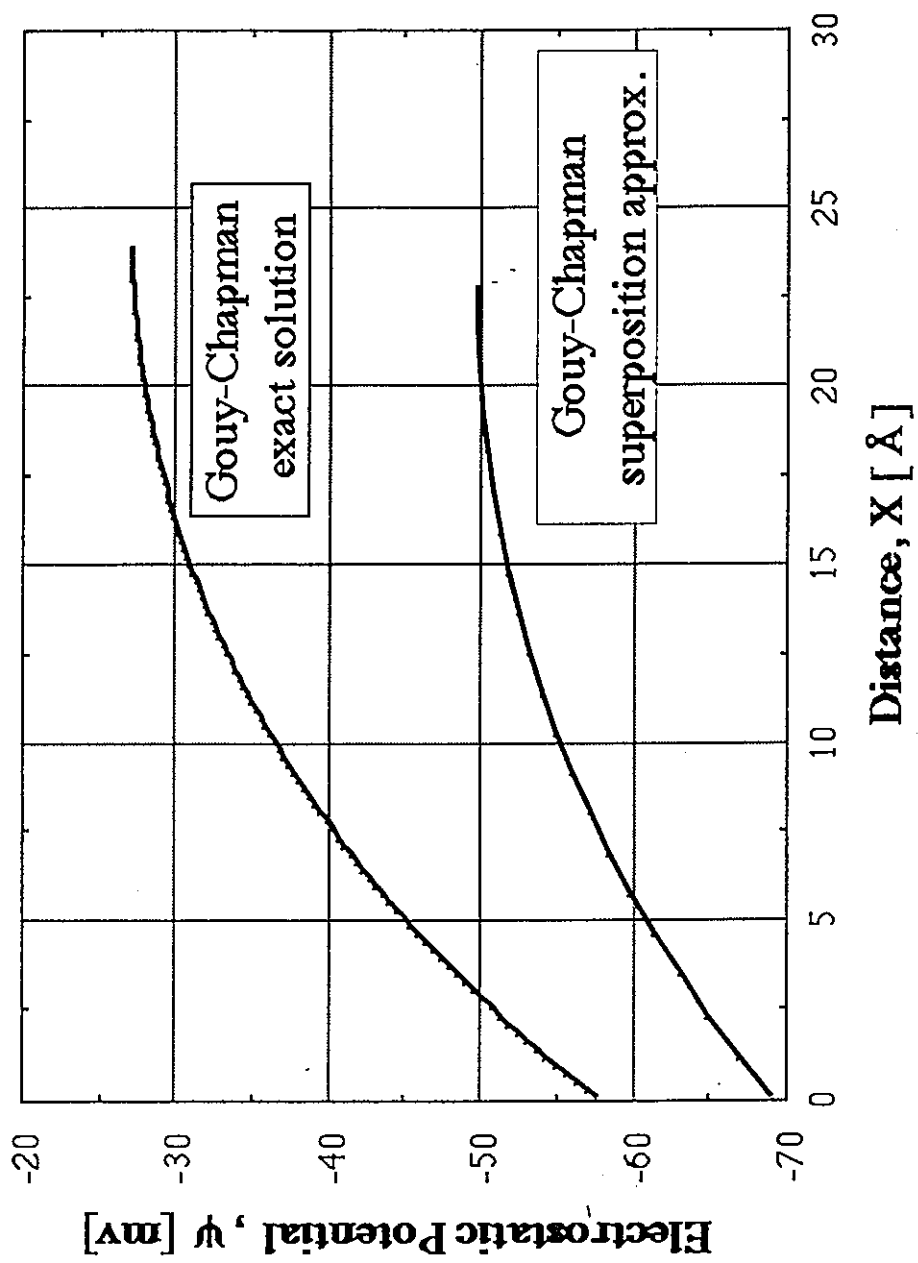


図10(3) G-C法の1-1電解質重ね合わせ近似と1-2電解質厳密解との比較

3.3.5 まとめ

圧縮されたベントナイト中のイオンの移行経路は極めて微少であり、数 10\AA 以下と考えられている。そのような微少間隙に存在する水中でのTRU核種や長半減期のFP核種などの溶解度を評価する上では、従来の活量係数を推定する手法がそのまま適用できない可能性が高いので、微少間隙水に適用可能な手法について検討を行った。

微少間隙では、間隙幅がイオンサイズの数倍程度となり、イオンサイズを無視した古典的手法である電気二重層モデルの適用性に限界があるため、溶液構造論を用いて活量係数を算定する必要がある。溶液構造論の立場から活量係数を算定する場合も、基本的には溶液中のイオンの配向と分布を求める必要があり、これはイオンの動径分布関数を求めることに帰着する。しかし、動径分布関数の算定には多数のイオン間の相互作用を考慮した多体問題を解く必要があり、一般には複雑で解析的に解くことができない。そのために導入された近似として Percus-Yevik 近似および Hyper-netted Chain 近似の2つの方法について調査を行った。

具体的には、解析解が得られているPY近似に関して、

- ・剛体球イオンを仮定した活量係数の算定手順の文献調査
- ・PY近似による活量係数と Debye-Hückel 近似による活量係数との比較

また、PY近似よりもHNC近似が優れていると言われているHNC近似について、

- ・数値解析手法

調査を行った。その結果、以下の知見が得られた。

(1) ベントナイトの間隙構造

本報告で議論する場合の間隙幅には、層状体の間と重層体の間の2通りの可能性があり、圧縮密度が低い場合には後者が、圧縮密度が高い場合には前者が各々対応するものと考えられる。その場合、電気二重層をモデル化するには、固体の表面がどのような機構で電位あるいは電荷を発現しているかを十分考慮しなければならない。

(1-1) 高圧縮状態

圧縮される間隙は層状体の間であり、この場合、電気二重層の壁面はモンモリロナイトの2:1構造の置換原子価に起因する電荷に支配されている。これは結晶構造に起因するためパーマメントに保存されるから、電荷固定型の電気二重層が形成される。そして、電荷が構造に起因するため、プロトン吸着による表面電荷の発現を前提とす

る必要はなく、単純な Helmholtz モデルや拡散二重層モデルが適用できると考えられる。

(1-2) 低圧縮状態

重層体の間隙が圧縮されるので、電気二重層の壁面は、2 : 1 構造端面の破壊原子価によって発現する。この場合は、表面シラノール基等の解離によって電荷が発生するので、pH や電解質濃度などの溶液側条件で電荷量は変化する。従って、ポテンシャル-電荷変化型の電気二重層が形成される。言葉を変えると、結晶端面へのプロトンの吸着を前提とするため、Stern モデルや電気三重層モデルによって、解析をする必要がある。

(2) 溶液構造論と活量係数

イオンの活量係数は静電ポテンシャルに起因するから、静電ポテンシャルに起因する Helmholtz の自由エネルギー A^{el} と関係づけられ、さらに、Helmholtz の自由エネルギー A^{el} 静電ポテンシャルに起因する内部エネルギー U^{el} を温度 $\beta (=k T)$ に関して積分すればよい。ここで、内部エネルギーとしては、静電エネルギーに起因する過剰エネルギー E^{ex} を考えればよいから、結局、活量係数を算定するには、静電エネルギーに起因する過剰エネルギー E^{ex} を求めればよいことになる。

直接相関関数 $c_{ij}(r)$ を表すのに PY 近似を採用すると、静電エネルギーに起因する単位体積当たりの過剰エネルギー E^{ex} は解析解として与えられ、そして、1-1 電解質の場合には活量係数も簡単に次式で示される。このようにして、溶液構造論の立場から、平均活量係数を算定することが可能となる。(各変数の意味は 3.3.2 項参照のこと)

$$\ln \gamma_{\pm}^{el} = \frac{x(1+2x)^{1/2} - x - x^2}{4\pi(c_1 + c_2)R^3}$$

(3) HNC 方程式によるイオン分布の解析

多体ポテンシャル問題をクラスター展開によって近似的に解く場合、その解法として、HNC 近似が挙げられる。ここでは、直接相関関数に MSA 近似を取り入れた HNC 法を用いて、動径分布関数の試解析を行った。

(3-1) 積分方程式

HNC方程式は、動径分布関数と全相関関数の2つのパラメータで記述されているため、全相関関数 $h(r)$ のみを未知数とする方程式にする。(各変数の意味は 3.3.3 項参照のこと)

$$h_i(x) + 1 - \exp\left[-\beta z_i e \varphi(0) + 2\pi\rho A(x) + 2\pi \sum_j \rho_j \int_{\sigma/2}^{\infty} h_j(t) K(x,t) dt + \frac{2\pi\beta z_i e^2}{\varepsilon} \sum_j z_j \rho_j \int_{\sigma/2}^{\infty} h_j(t) L(x,t) dt\right] = 0$$

上記の式は、指数関数項が含まれる非線形積分方程式であり、Fredholm型やVolterra型の線形方程式の解法は全く使えない。当然ながら連立代数方程式に還元してmatrixのわり算によって解を求める方法も使えない。

(3-2) 数値解法

非線形方程式の解法としては、アルゴリズムが単純な繰り返し収束計算法を用いた。

繰り返し収束計算を行うために、HNC積分方程式の左辺 $h(r)$ を残して、他を右辺に移項する。さらに、右辺の各項の全相関係数 $h(r)$ は旧値を、左辺のそれを新値とすれば、次のような定式化がなされる。(各変数の意味は 3.3.3 項参照のこと)

$$h_i^{\text{new}}(x) = -1 + \exp\left[-\beta z_i e \varphi(0) + 2\pi\rho A(x) + 2\pi \sum_j \rho_j \int_{\sigma/2}^{\infty} h_j^{\text{old}}(t) K(x,t) dt + \frac{2\pi\beta z_i e^2}{\varepsilon} \sum_j z_j \rho_j \int_{\sigma/2}^{\infty} h_j^{\text{old}}(t) L(x,t) dt\right]$$

繰り返し法は、解析の領域を有限の差分メッシュに分割し、各メッシュ点、各イオン種毎に初期値を与え、上記式の右辺を計算する。右辺が得られたならば、左辺の新値 h^{new} を計算する。右辺の h^{old} を新値 h^{new} に更新して、右辺を計算する。上記手順を繰り返し、旧値と新値の差が許容範囲に収まった段階で、そこでの新値を求める解とする。

(4) HNC方程式と Gouy-Chapman 理論と比較

イオンのサイズを考慮したHNC積分方程式で得られたイオン分布と、それを考慮しないGouy-Chapman理論によるイオン分布とを比較し、イオンサイズの有無による相違を示した。

(4-1) 平行平板に対するGC理論の一般解

Gouy-Chapman 理論の元になる方程式は2階の非線形常微分方程式である。これを解く場合には、“ねらい打ち法”などの繰り返し収束計算法が採用される。しかし、一般には、収束計算は煩雑であるので、適当な変数変換を施して、繰り返し計算の必要がないアルゴリズムを検討した。その結果、平行平板の面間隔 d を既知数としてはじめに与えるのではなく、表面電位 φ_0 および中点電位 φ_c を最初に与えて、与式を満足する d を求める、Chan らの“逆の発想”を採用することによって、簡易な Runge-Kutta 法によってポテンシャル分布を求める方法を示した。

(4-2) ポテンシャル分布の比較

HNC法とGC法から得られた静電ポテンシャル分布を比較すると、表面電位が同じであっても、HNC法が常にGC法よりも（絶対値が）高い中点ポテンシャルを示す傾向があることが判った。また、電解質濃度が高くなると、HNC法とGC法との相違は増大する傾向が認められた。なお、1-1 電解質の単一平板に対する解はGC法に近い結果を与えるが、中点ポテンシャルではズレが大きくなる。さらに、重ね合わせ近似で平行平板内でのポテンシャル分布を近似する方法は厳密解とは一致しないことが判った。

3.3.6 今後の課題

これまでの検討で、HNC法を用いてポテンシャル分布を算定すること、溶液構造論から活量係数を算定すること、がいずれも実施可能であることを示した。しかし、今回の検討についても、単純化や省略などを行った部分があり、今後はこれらの箇所を検討する必要があると考える。以下に、今後の検討を継続すべき課題項目を述べる。

(1) HNC方程式と活量係数

イオンの活量係数は静電ポテンシャルに起因するから、静電ポテンシャルに起因する Helmholtz の自由エネルギー A^{el} と関係づけられ、さらに、Gibbs-Helmholtz の式を積分することから、Helmholtz の自由エネルギー A^{el} を得るには、静電ポテンシャルに起因する内部エネルギー U^{el} を温度 $\beta (=k T)$ に関して積分すればよいことが判る。

$$\beta A^{el} = - \int_0^\beta U^{el} d\beta'$$

ここで、内部エネルギーとしては、静電エネルギーに起因する過剰エネルギー E^{ex} を考えればよいから、活量係数の算定には、静電エネルギーに起因する過剰エネルギー E^{ex} を求めればよい。

$$\beta \frac{A^{el}}{V} = \beta \frac{A - A_0}{V} = \int_0^\beta E^{ex}(\rho, \beta') d\beta'$$

さらに、過剰エネルギーについては、動径分布関数から以下のように定式化されているので、

$$E^{ex} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \rho_i \rho_j \int_0^\infty \frac{\partial \beta(u_{ij})}{\partial \beta} g_{ij}(r) 4\pi r^2 dr$$

結局のところ、動径分布関数（あるいは全相関関数 $h(r) = g(r) - 1$ ）が与えられれば、上記式を順次遡ってゆくことで、活量係数の算定が可能となる。

現在、HNC方程式の解析プログラムでは、活量係数の算出までは含まれていないので、今後の改良が必要である。なお、過剰エネルギーを Helmholtz 自由エネルギーの立場からではなく、Gibbs 自由エネルギーの立場から解釈することも可能 (Friedman, H. L., Ionic Solution Theory, p191, Interscience, 1962) であり、この立場についても検討する。

(2) HNC方程式の境界条件

本検討では、HNC積分方程式の定積分を実行可能な範囲とするため、単純に2枚の平行平板の中心で $h=0$ とする境界条件を採用した。この物理的意味は、中心ではイオン同士の相互作用による密度分布のズレ（無限遠方での分布と比較しての）が無くなることと等価である。しかし、特にイオンサイズに比べて極端に微少な間隙幅のケースでは、近接イオン間の強い相互作用のため、イオンの排除などが起こり、中心においても分布のズレが依然として残っている可能性が高い。そのため、HNC方程式の適用性を高めるには、より現実的な境界条件を設定して解析する必要がある。

なお、2枚の平行平板に対する境界条件を厳密に取り込んだ評価手法については、報告例 (Lozada-cassou, M., J. Chem. Phys., 80(1984)3344. Lozada-Cassou, M., & Diaz-Herrera, E., J. Chem. Phys., 92(1990)1194.) があるので、今後これを参考に、手法の改良を行うことができる。

(3) イオン半径の違い

解析の都合上、考慮するイオン種に拘わらず、全てのイオンの半径は等しいものと仮定した（これをPrimitive Modelと呼ぶ）が、これが正しいものではないことは自明である。そのため、イオン半径の異なる混合電解質に対しての解析手法を調査検討する必要がある。これに関しては、混合物に対するPY近似の解析例 (Adelman & Deutch, J. Chem. Phys., 59(1973)3971.) が報告されているので、これを参考にすることができる。

(4) 誘電率の影響

溶液構造モデルでは、水をモデル化せず、誘電率 ϵ を与える連続媒体として仮定している。この場合、従来はバルク水に対する比誘電率(25℃で78.5)をそのまま与えるケースが殆どである。しかし、本報告が対象とする微少間隙では、帯電した粘土表面においてイオンに対する静電力の束縛が強く、間隙内の水はもはやバルクの水と同じ振る舞いをしないと予想される。これを、水分子の挙動として、イオンと同時に多体問題に組み入れるには、モンテカルロ法などの手法を検討する必要がある。しかし、現状では、計算負荷が非常に大きく、簡易に溶解度推定手順に組み込むことは実際上は不可能に近い。そのため、当面、従来の考え方を踏襲して、誘電率 ϵ' を与える連続

媒体として取り扱うこととするのが現実的である。ただし、その場合には、もはやバルクと同じ誘電率を採用することはできない。

帯電した平板を含む体系での誘電率については、すでにPB方程式に立脚した検討例 (Gur, Y., et al., J. Colloid Int. Sci., 64 (1978) 326, 64 (1978) 333) があり、以下の連立方程式を解くことによって、誘電率を平板からの位置の関数として示すことができる。詳しい説明は文献に譲るが、Poisson の式から誘電率が電場Eの関数として示されるところに解析の糸口がある。

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{\sum_{i=1}^N n_i^0 z_i \exp\left(-\frac{ez_i\Psi}{kT}\right)}{\varepsilon + \frac{d\varepsilon}{dE}}$$

$$E = -\frac{d\Psi}{dx}$$

上記の式からは、誘電率は電解質濃度に依存することが推測でき、ベントナイトの圧縮とともに間隙水中の電解質濃度が上昇することは、実験的にも理論解析的 (Ohe, T. & Tsukamoto, T., Nucl. Technol., in press) にも確認されており、もはや誘電率を一定として取り扱うことは正しくないことは自明である。

3.4 熱力学データの検討

3.4.1 Amの熱力学データ

OECD/NEAのAmに関する熱力学データを表3に掲げる。AmデータはIII価の化学種に対するものが殆どで、IV価は極めて限られている。

Amデータでは、一部生成エンタルピーがかけている化学種があるため、これを経験則から補うこととした。経験則としては、まず、図11に掲げる ΔG と ΔH との関係を得た。これは、Amの価数を見捨て、表3にある全ての化学種を無作為に比較した結果である。また、III価のデータのみを抽出して、同様のグラフにしたものが、図12である。両者を比較すると、後者の方がばらつきが少ないことが判る。

表3 Amの熱力学データ

カテゴリー	化学種	ΔG_f^0 (kJ/mol)	誤差 (kJ/mol)	ΔH_f^0 (kJ/mol)	誤差 (kJ/mol)
Ions	Am+2	-376.780	15.236	-354.633	15.890
	Am+3	-598.698	4.755	-616.700	1.500
	Am+4	-346.358	8.692	-406.000	6.000
Oxides	AmO2(cr)	-874.492	4.271	-932.200	3.000
	AmO2+	-739.796	6.208	-804.260	5.413
	AmO2+2	-585.801	5.715	-650.760	4.839
	Am2O3(cr)	-1613.32	9.242	-1690.400	8.000
Hydroxides	AmOH+2	-799.307	6.211	-827.191	
	Am(OH)2+	-992.495	5.860	-1034.308	
	Am(OH)3(am)	-1213.082	5.861	-1270.799	
	Am(OH)3(aq)	-1163.422	5.547	-1217.559	
	Am(OH)3(cr)	-1223.356	5.861	-1281.814	
Carbonates	Am2C3(cr)	-156.063	42.438	-151.000	42.000
	AmCO3+	-1171.120	5.069	-1225.812	
	Am(CO3)2-	-1724.706	5.332	-1819.311	
	Am(CO3)3-3	-2269.159	5.976	-2403.019	
	Am2(CO3)3-4				
	AmO2(CO3)3-5				
	Am(CO3)5-6	-3210.227	7.919		
	Am2(CO3)3(cr)	-2971.743	15.795		
	AmCO3(OH)(cr)	-1404.828	9.307		
Fluorides	AmF+2	-899.628	5.320	-934.745	
	AmF2+	-1194.851	5.082	-1251.254	
	AmF3(cr)	-1518.833	13.099	-1588.000	1.300
	AmF3(g)	-1159.331	15.148	-1166.900	14.765
	AmF4(cr)	-1616.833	20.064	-1710.000	20.000
Chlorides	AmCl+2	-735.909	4.768		
	AmCl3(cr)	-910.650	2.290	-977.800	1.300
	AmOCl(cr)	-902.538	6.726	-949.800	6.000
Bromides	AmBr3(cr)	-786.531	11.228	-810.000	10.000
	AmOBr(cr)	-861.372	13.413	-893.000	12.000
Iodides	AmI3(cr)	-613.309	9.216	-612.000	7.000
Sulfides	AmSO4+	-1364.678	4.776	-1433.325	
	Am(SO4)2-	-2117.530	6.267	-2240.458	
Nitrate	AmNO3+2	-717.083	4.908	-739.039	
Phosphate	AmH2PO4+2	-1752.974	5.763	-1849.617	
Others	SrAmO3(cr)			-1539.000	4.100
	BaAmO3(cr)			-1544.600	3.400
	Cs2NaAmCl6(cr)	-2164.816	4.864	-2315.800	1.800

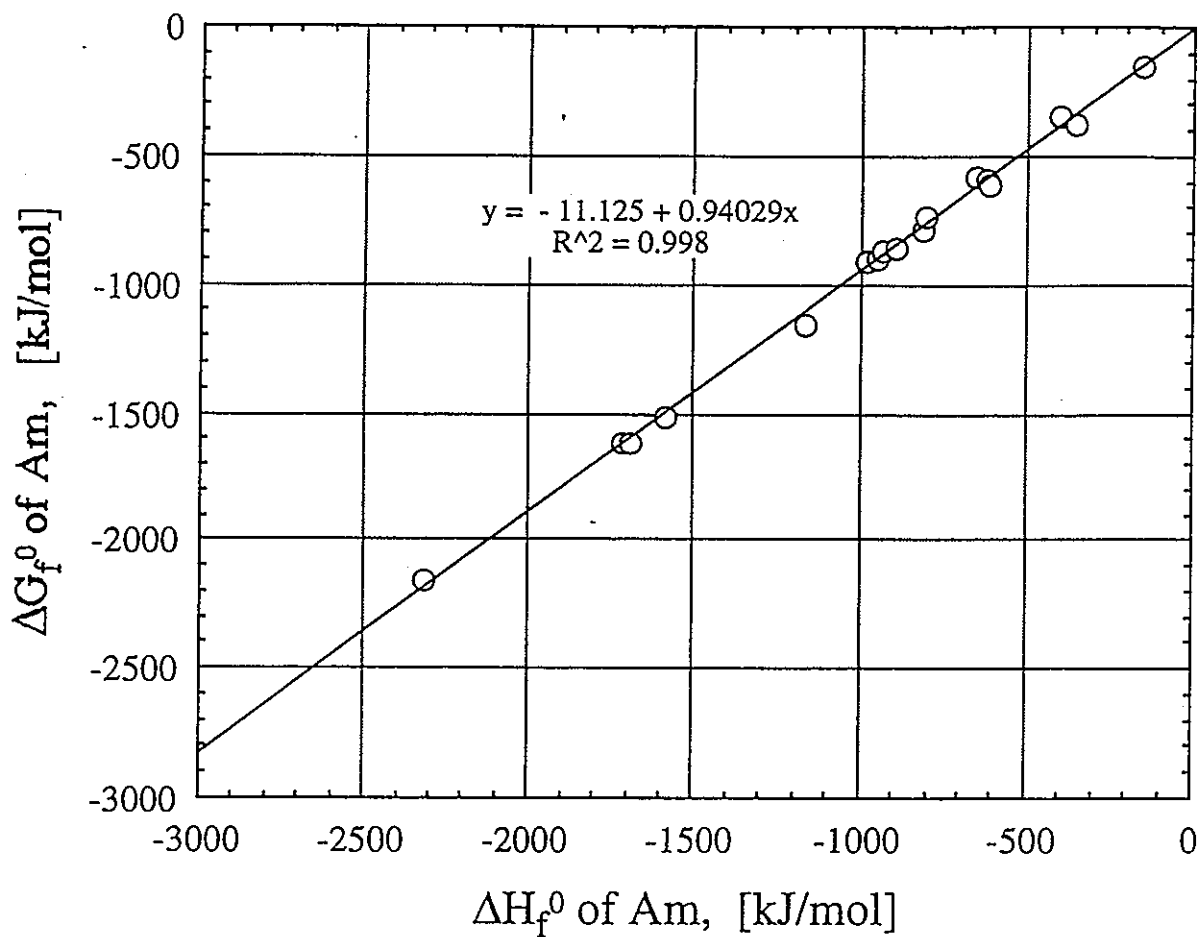


図 11 Amの ΔG と ΔH との関係

3.4.2 システマティクスによる欠損データの推定

欠損データの推定には、Ⅲ価のAmのみを抽出した関係を用いた。推定式は直線回帰式

$$\Delta H_f^0 = 29.746 + 1.072\Delta G_f^0$$

である。上記式による推定値を表 3 中の□で囲った範囲に示す。

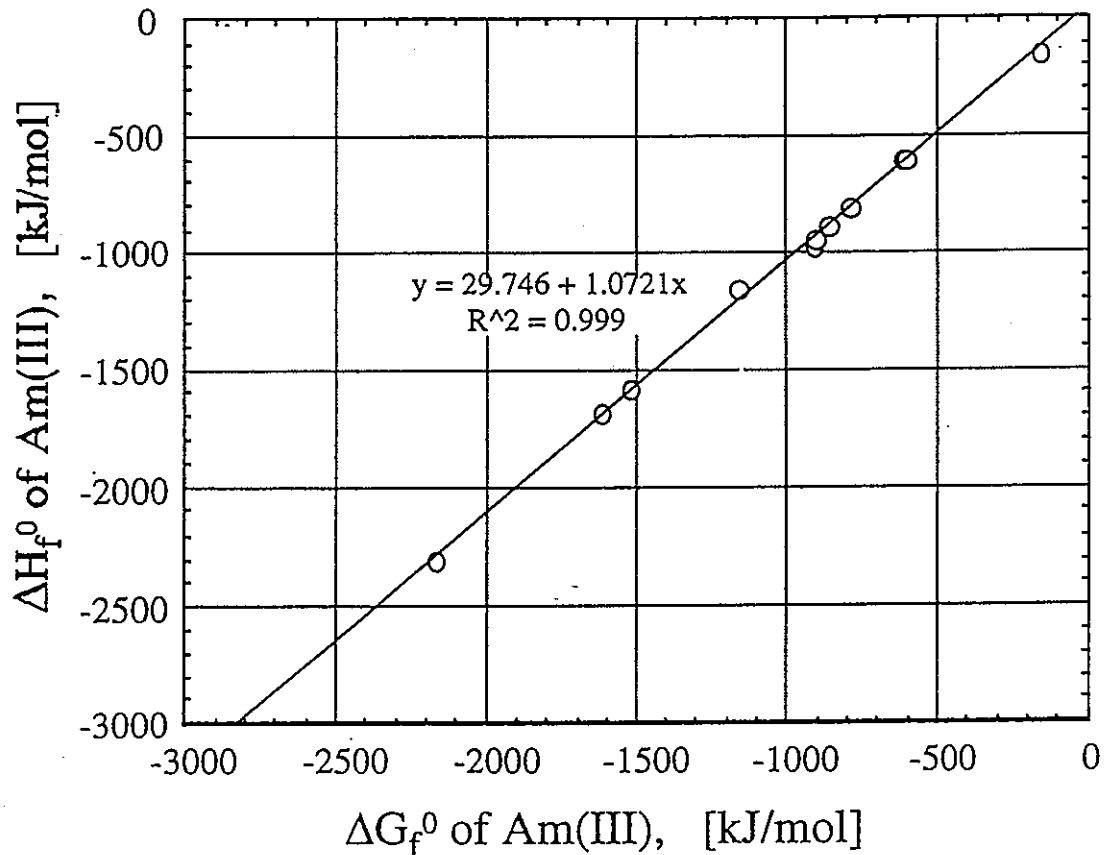


図12 Am(III) の ΔG と ΔH との関係

米国の熱力学データ (Phillips, S.L. et al. "Thermodynamic Tables for Nuclear Waste Isolation", NUREG/CR-4864, Sandia National Laboratories, (1988).) には、OECD/NEAデータベースでは欠損しているデータの数値が記載されており、今回の回帰分析で得た数値と、NUREGの数値とを比較した。結果を図13に示す。今回得た値が、いずれもNUREGの値よりも、全体的にやや小さめの生成自由エネルギー値を与えている。

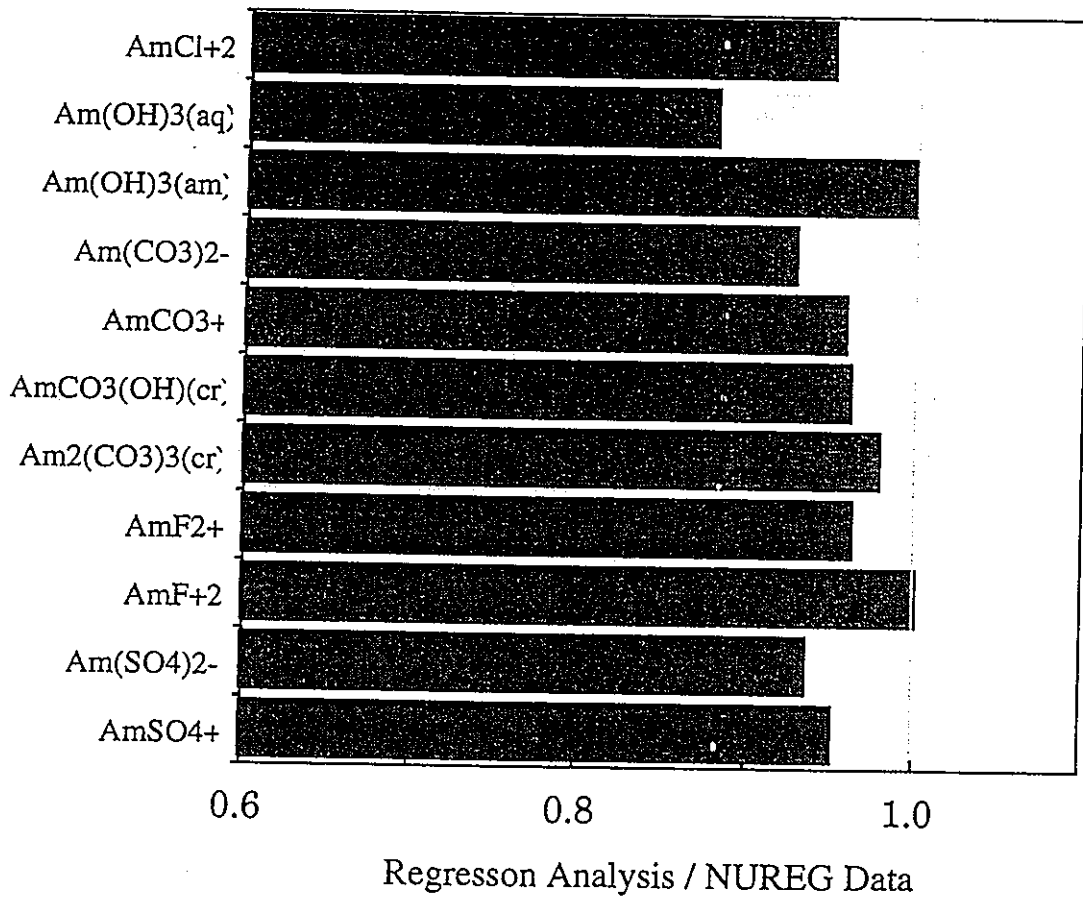


図 13 回帰分析結果のNUREGデータとの比較

3.4.3 III価のEu、Pu、Alデータとの比較

Amと同じIII価の価数を有するEu、Pu、Alの熱力学データとAm(III)データとの比較を行った。これらの元素の電子配置は次のようであり、最外殻電子の配置では、EuあるいはPuの配置がAmのそれに近い。よって、これらの元素の錯体生成自由エネルギーはAm(III)のそれとの相関が高いものと期待できる。

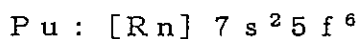
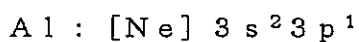
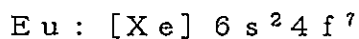
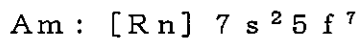


表4 III価のAm、Eu、Pu、Alの熱力学データ

化学種	ΔG_f^0 (kJ/mol)	化学種	ΔG_f^0 (kJ/mol)	化学種	ΔG_f^0 (kJ/mol)	化学種	ΔG_f^0 (kJ/mol)
Icons							
Am+3	-598.698	Pu+3	-578.600	Eu+3	-576.200	Al+3	-439.530
Oxides							
Am ₂ O ₃ (cr)	-1613.320			Eu ₂ O ₃ cubic	-1564.900	Al ₂ O ₃ corundum	-1582.300
Hydroxides							
AmOH+2	-799.307			EuOH+2	-766.300	AlOH+2	-698.310
Am(OH) ₂ +	-992.495	PuOH+2	-770.300	Eu(OH) ₂ +	-965.800	Al(OH) ₂ +	-905.160
Am(OH) ₃ (am)	-1213.082	PuO ₂ (OH)(am)	-1056.000				
Am(OH) ₃ (aq)	-1163.422			Eu(OH) ₃ (s)	-1198.900	Al(OH) ₃ (aq)	-1104.430
Am(OH) ₃ (cr)	-1223.356	Pu(OH) ₃ (s)	-1157.000			Al(OH) ₃	
Carbonates							
AmCO ₃ +	-1171.120			EuCO ₃ +	-1150.500		
Am(CO ₃) ₂ -	-1724.706			Eu(CO ₃) ₂ -	-1709.200		
Fluorides							
AmF+2	-899.628			EuF+2	-877.000	AlF+2	-811.820
AmF ₂ +	-1194.851			EuF ₂ +	-1172.700	AlF ₂	-1123.900
AmF ₃ (cr)	-1518.833	PuF ₃ (s)	-1516.400	EuF ₃ (s)			
Chlorides							
AmCl+2	-735.909			EuCl+2	-710.500		
AmCl ₃ (cr)	-910.650			EuCl ₃ (s)	-855.800		
AmOCl(cr)	-902.538			EuOCl(s)	-854.400		
Bromides							
AmBr ₃ (cr)	-786.531			EuBr ₃ (s)	-716.000		
Sulfides							
AmSO ₄ +	-1364.678	PuSO ₄ +	-1343.000	EuSO ₄ +	-1341.200		
Am(SO ₄) ₂ -	-2117.530			Eu(SO ₄) ₂ -	-2094.600		
Nitrate							
AmNO ₃ +2	-717.083			EuNO ₃ +2	-691.300		

※Eu、Pu、AlのデータはNUREG/CR-4864記載の値

これらの元素の熱力学データのうち、類似の錯体同士の生成自由エネルギーを表4に掲げる。また、これらのデータをプロットしたのが、図14である。生成自由エネルギーの相関を見る限り、Euとの相関が最も高く、Alが最も低い。図中の回帰直線は、EuとAmとの相関であり、これから、Am(III)の未知錯体の可能性をEu錯体から概略的に予想することができる。(立体障害などの因子や、電子配置の相違による影響を考慮すれば、必ずしもEu錯体と同様の錯体が生成するとは限らない。)

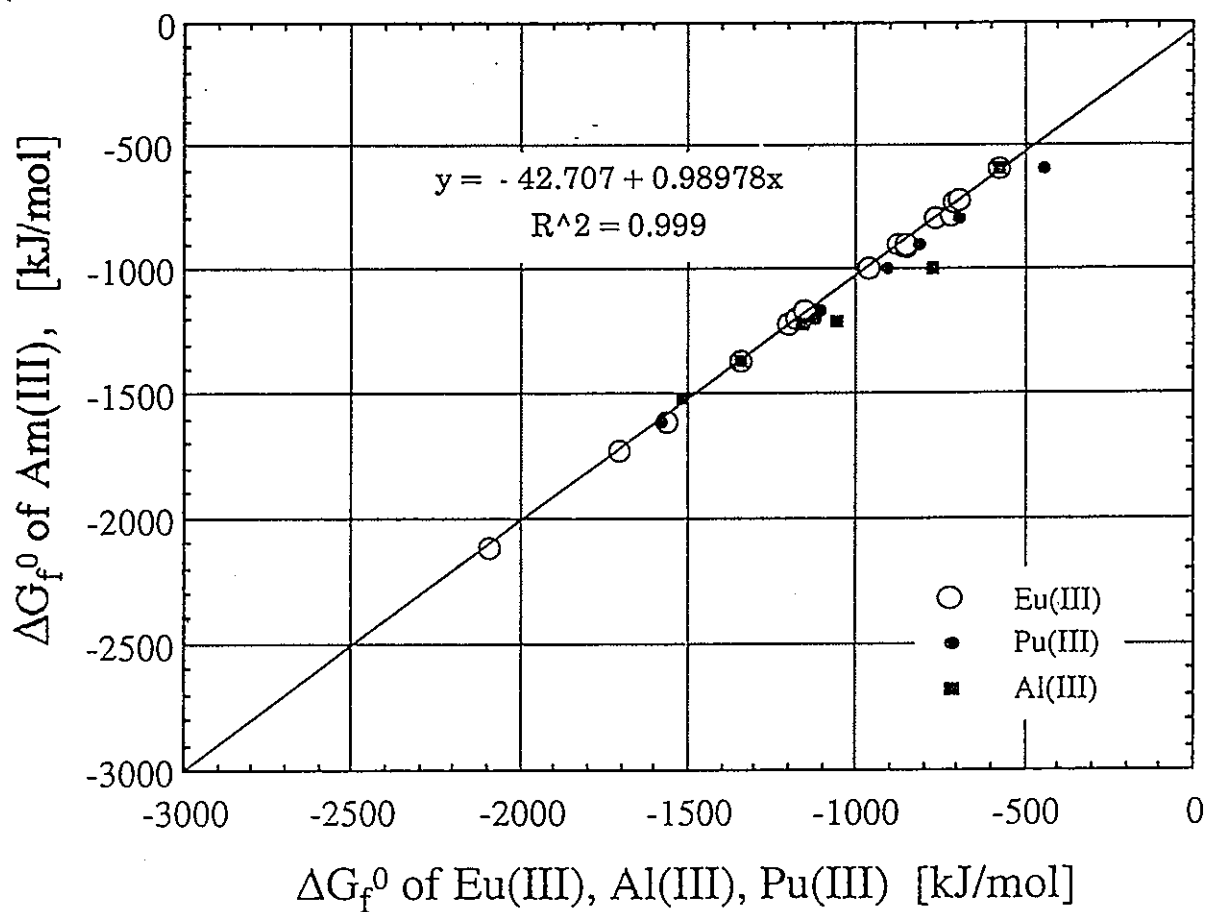


図14 Ⅲ価の元素の錯体生成自由エネルギーの相関関係

あとがき

前年度に引き続き、委員会形式により、以下の検討を行った。

- ① 地層処分性能評価シナリオに関するF E Pの検討及び検討すべきシナリオの設定やスクリーニングに関する方法論検討
- ② ペントナイト空隙水化学に関するモデルの理論的検討とアメリカシウムの熱力学データのシステムティクスの確認
- ③ 第2次取りまとめに向けての重要課題に関するワークショップ開催を含めた検討

その結果、①では、F E P関連情報のデータベース支援システムを利用していく上で留意すべき点が明示された。また、②では、ペントナイトの間隙構造、溶液構造論と活量係数、イオン分布解析法の比較検討結果が得られた。さらに、③では、一例として取り上げられた火成活動シナリオに対する専門家知見の反映プロセスを通じ、今後も各分野の有識者との議論を踏まえつつ第2次取りまとめに向けての各重要課題に取り組んでいくべきことが認識された。

今後の課題としては、F E Pデータベース情報のシナリオ解析への活用方法の検討、本研究で検討したペントナイト空隙水化学解析理論における近似個所の向上化の検討、第2次取りまとめに向けた他の重要課題への検討、などが考えられる。

参考文献

- (1) イスラエルアチヴィリ : 「分子間力と表面力」 マグロウヒル (1991).
- (2) 小峰他、電力中央研究所報告、U90024 (1990).
- (3) 動力炉・核燃料開発事業団 : 「高レベル放射能性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書—平成3年度—」 PNC TN1410 92-081 (1992).
- (4) 動力炉・核燃料開発事業団 : 「動燃事業団におけるF E Pデータベースの現状」 第1回「地層処分性能評価シナリオに関するF E Pの検討会」 (1996).
- (5) ㈱三菱総合研究所 : 「地層処分システム性能評価手法の高度化に関する研究(Ⅱ)」 PNC ZJ 96-006 (1996).
- (6) マーカス : 「液体化学入門」 東京化学同人 (1977).
- (7) Adelman and Deutch, J. Chem. Phys., 59(1973)3971.
- (8) Barrow, G. M. : 「Physical Chemistry」 McGraw Hill (1988).
- (9) Chan, et al, J. Colloid. Int. Sci., 77(1980)283.
- (10) Del Pennino, U., et al., J. Colloid Int. Sci., 84(1981)301.
- (11) Friedman, H. L. : 「Ionic Solution Theory」 Interscience (1962).
- (12) Gur, Y., et al., J. Colloid Int. Sci., 64(1978)326., 64(1978)333.
- (13) Lebowitz and Percus, Phys. Rev., 144(1966)251.
- (14) Low, P. F, Soil Sci. J., 44(1980)667.
- (15) Lozada-Cassou, M., J. Chem. Phys., 80(1984)3344.
- (16) Lozada-Cassou, M. and Diaz-Herrera, E., J. Chem. Phys., 92(1990)1194.
- (17) Lozada-Cassou, M., et al., J. Chem. Phys., 77(1982)5150.
- (18) Montroll, E. W. and Lebowitz, J. L. : 「The Liquid state of Matter: Fluids, Simple and Complex」 North-Holland (1982).
- (19) McQuarrie : 「Statistical Mechanics」 Harper Collins (1976).
- (20) Ohe, T. and Tsukamoto, T., Nucl. Technol., in press.
- (21) Phillips, S. L. et al : 「Thermodynamic Tables for Nuclear Waste Isolation」 NUREG/CR-4864, Sandia National Laboratories (1988).
- (22) Rasaiah, J., 56(1972)3071.
- (23) Rasaiah, J. and Friedman, H. L., J. Chem. Phys., 48(1968)2742.,

50(1969)3965., 56(1972)248.

(24) Waiseman and Lebowitz, J. Chem. Phys., 52(1970)4307, 52(1972)3086.

(25) Wertheim, Phys. Rev. Letters, 10(1963)321.

付 録 A

F E Pデータベースシステム⁽⁴⁾の検討資料

FEPデータベースの範囲

【シナリオ】

地下水シナリオ

- 基本ケース
- 変動ケース

接近シナリオ

【処分システム】

▪ 生物圏

- ファーファイールド母岩
- ニアファイールド母岩
- ベントサイト
- オーバーパツク
- ガラス固化体

( : 現在の対象)

FEEDデータベースの構造

1. 階層FEEDマトリクス
2. 個別FEED情報
3. 相関FEEDマトリクス
4. インフルエンス・ダイアグラム

階層FEPマトリクス

FEPのマトリクス化

- システムを構成する場と現象，特性の分類による理解の進展と網羅性のチェックの容易さ
- 専門分野間のコミュニケーションの促進
- 研究の進展による変更が容易

FEPの階層化

- FEPの詳細度に対する柔軟性，必要に応じてFEPを簡略化あるいは詳細化することが容易
- 専門家間のコミュニケーションの促進
- 研究の進展による変更が容易

	ファーフイールド母岩	ニアーフイールド母岩	ベントナイト	オーバーバック	ガラス固化体
1. 熱的現象・特性	F-1 FF母岩の熱的現象・特性 F-1.1 FF母岩の温度 F-1.2 FF母岩の熱物性	H-1 HF母岩の熱的現象・特性 H-1.1 HF母岩の温度 H-1.2 HF母岩の熱物性	B-1 ベントナイトの熱的現象・特性 B-1.1 ベントナイトの温度 B-1.2 ベントナイトの熱物性 B-1.3 ベントナイトの熱膨張	OP-1 オーバーバックの熱的現象・特性 OP-1.1 オーバーバックの温度 OP-1.2 オーバーバックの熱物性 OP-1.3 オーバーバックの熱膨張	G-1 ガラス固化体の熱的現象・特性 G-1.1 ガラス固化体の温度 G-1.2 ガラス固化体の熱物性 G-1.3 崩壊熱の発生
2. 水理学的現象・特性	F-2 FF母岩の水理学的現象・特性 F-2.1 広域地下水流動 F-2.2 広域水理地質構造	H-2 HF母岩の水理学的現象・特性 H-2.1 HF母岩の地下水流動 H-2.2 HF母岩の水理地質構造 H-2.3 HF母岩の不飽和	B-2 ベントナイトの水理学的現象・特性 B-2.1 ベントナイトの吸水 B-2.2 ベントナイトの水理特性	OP-2 オーバーバックの水理学的現象・特性 OP-2.1 オーバーバックと空脱水の接触 OP-2.2 腐食生成物の水理特性	G-2 ガラス固化体の水理学的現象・特性 G-2.1 ガラス固化体と空脱水の接触
3. 力学的現象・特性	F-3 FF母岩の力学的現象・特性 F-3.1 初期地圧 F-3.2 FF母岩の力学物性	H-3 HF母岩の力学的現象・特性 H-3.1 HF母岩の応力 H-3.2 HF母岩の力学物性	B-3 ベントナイトの力学的現象・特性 B-3.1 ベントナイトの膨潤 B-3.2 ベントナイトの応力 B-3.3 ベントナイトの力学物性 B-3.4 ベントナイトの流出 B-3.5 ベントナイトのクリープ	OP-3 オーバーバックの力学的現象・特性 OP-3.1 オーバーバックの応力 OP-3.2 オーバーバックの力学物性 OP-3.3 オーバーバックの沈下 OP-3.4 オーバーバックの腐食膨張	G-3 ガラス固化体の力学的現象・特性 G-3.1 ガラス固化体の応力 G-3.2 ガラス固化体の割れ
4. 化学的現象・特性	F-4 FF母岩の化学的現象・特性 F-4.1 FF母岩中の地下水化学	H-4 HF母岩の化学的現象・特性 H-4.1 HF母岩中の地下水化学 H-4.2 HF母岩中の腐食組成・特性 H-4.3 HF母岩中のガス(空気) H-4.4 HF母岩中の腐食生物の活動 H-4.5 HF母岩中の有機物 H-4.6 天然コロイドの形成	B-4 ベントナイトの化学的現象・特性 B-4.1 ベントナイト空脱水の化学 B-4.2 ベントナイトの腐食組成・特性 B-4.3 ベントナイト中のガス(空気) B-4.4 ベントナイト中の腐食生物の活動 B-4.5 ベントナイト中の有機物 B-4.6 ベントナイトコロイドの形成 B-4.7 塩の蓄積	OP-4 オーバーバックの化学的現象・特性 OP-4.1 オーバーバックの腐食 (腐食物からの影響を含む) OP-4.1.1 全固真 OP-4.1.2 孔 真 OP-4.1.3 すきま腐食 OP-4.1.4 大気腐食 OP-4.2 水素ガスの発生 OP-4.3 腐食生成物の生成 OP-4.4 腐食生成物コロイドの形成	G-4 ガラス固化体の化学的現象・特性 G-4.1 ガラス固化体の腐食 (腐食生成物の影響を含む) G-4.2 ガラス固化体周囲の空脱水の化学 G-4.3 ガラス固化体の腐食によるコロイドの形成
5. 放射線学的現象・特性	F-5 FF母岩の放射線学的現象・特性 F-5.1 断層破砕帯中の地下水の放射線分解 F-5.2 断層破砕帯周辺の岩石の放射線損傷	H-5 HF母岩の放射線学的現象・特性 H-5.1 HF母岩中の地下水の放射線分解 H-5.2 HF母岩の放射線損傷	B-5 ベントナイトの放射線学的現象・特性 B-5.1 ベントナイト空脱水の放射線分解 B-5.2 ベントナイトの放射線損傷	OP-5 オーバーバックの放射線学的現象・特性 OP-5.1 放射線の透過 OP-5.2 オーバーバックの放射線損傷 OP-5.3 腐食生成物空脱水の放射線分解 OP-5.4 腐食生成物の放射線損傷	G-5 ガラス固化体の放射線学的現象・特性 G-5.1 ガラス固化体中の放射線透過 G-5.2 ガラス固化体の放射線損傷 G-5.3 ガラス固化体周囲の空脱水の放射線分解 G-5.4 ガラス固化体のインベントリ
6. 物質移動現象・特性	F-6 FF母岩の物質移動現象・特性 F-6.1 断層破砕帯中の放射線移行 F-6.1.1 移行/分散 F-6.1.2 拡散 F-6.1.3 収 集 F-6.1.4 沈殿/溶解 F-6.1.5 希 釈 F-6.2 断層破砕帯中のコロイドの移行 F-6.3 断層破砕帯中のガス移行	H-6 HF母岩の物質移動現象・特性 H-6.1 HF母岩中の放射線移行 H-6.1.1 移行/分散 H-6.1.2 拡散 H-6.1.3 収 集 H-6.1.4 沈殿/溶解 H-6.1.5 希 釈 H-6.2 HF母岩中のコロイドの移行 H-6.3 HF母岩中のガス移行 H-6.4 HF母岩空脱水の溶質の移行	B-6 ベントナイトの物質移動現象・特性 B-6.1 ベントナイト中の放射線移行 B-6.1.1 拡 散 B-6.1.2 収 集 B-6.1.3 沈殿/溶解 B-6.2 ベントナイトによるフィルター効果 B-6.3 ベントナイト中のガス移行 B-6.4 ベントナイト空脱水中の溶質の移行	OP-6 オーバーバックの物質移動現象・特性 OP-6.1 腐食生成物中での放射線移行 OP-6.1.1 拡 散 OP-6.1.2 収 集 OP-6.1.3 沈殿/溶解 OP-6.2 腐食生成物中のコロイドの移動 OP-6.3 腐食生成物中のガス移行	G-6 ガラス固化体の物質移動現象・特性 G-6.1 コンクリートな溶出 G-6.2 溶解度制限 G-6.3 ガラス固化体の溶解速度
7. イベント		H-7 集 別		OP-7 オーバーバックの腐食	

特性・プロセス

個別 F E P 情報

1. F E P に関する記述とその評価
 - (1) F E P の記述 ⇒ F E P そのものの内容の記述
 - (2) 因果関係リスト (原因) ⇒ 当該 F E P への影響の記述
 - (3) 因果関係リスト (結果) ⇒ 当該 F E P が及ぼす影響の記述
 - (4) 評価上の取扱い ⇒ 当該 F E P に対し, H 3 報告書での評価内容とそれ以降の評価とに大別して記述
2. モデル化に関する記述 ⇒ 概念モデル, 基礎理論, 数学的定式化 (境界条件を含む), パラメータの種類
3. 文献リスト ⇒ 1., 2. で根拠となる文献リスト
4. 諸外国での取扱い ⇒ 上記取扱いと異なる点に重点を置いた記述

個別 F E P 情報

B-4.5 ベントナイト中の有機物

1. F E Pに関する記述とその評価

(1)内 容

フミン酸やフルボ酸といった有機物は、深部地下水やベントナイトに含まれていると考えられる。有機物は地下水の酸化還元電位を減少させるとともに、炭酸濃度や錯形成配位子濃度を上昇させ、また核種の溶解度を上昇させる可能性がある。

(2)原 因

①B-4.4 ベントナイト中の微生物の活動⇒B-4.5 ベントナイト中の有機物

B-4.4 参照

(3)結 果

①B-4.5 ベントナイト中の有機物⇒B-4.4 ベントナイト中の微生物の活動

B-4.4 参照

(4)当該 F E P の評価上の扱い

(想定期間：閉鎖後)

深部地下水やベントナイトには有機物が極微量しか含まれていないため、有機物の影響を考慮していない。また微生物や酸化剤の作用により有機物が著しく分解されないかぎり、有機物は圧縮ベントナイトの微細構造によりろ過される(吉川ら, 1996)ものと考えられる。

2. モデル化に関する記述

3. 文献リスト

- ・吉川ら(1996): 高レベル廃棄物地層処分システムの圧縮ベントナイト中における微生物の透過性, 動燃技術資料, 準備中

4. 諸外国での取扱い

Kristallin-I (Nagra, 1994)

有機物の分解による影響(ガス発生)は無視する。

個別F E P情報の履歴

F E Pに関する記述とその評価

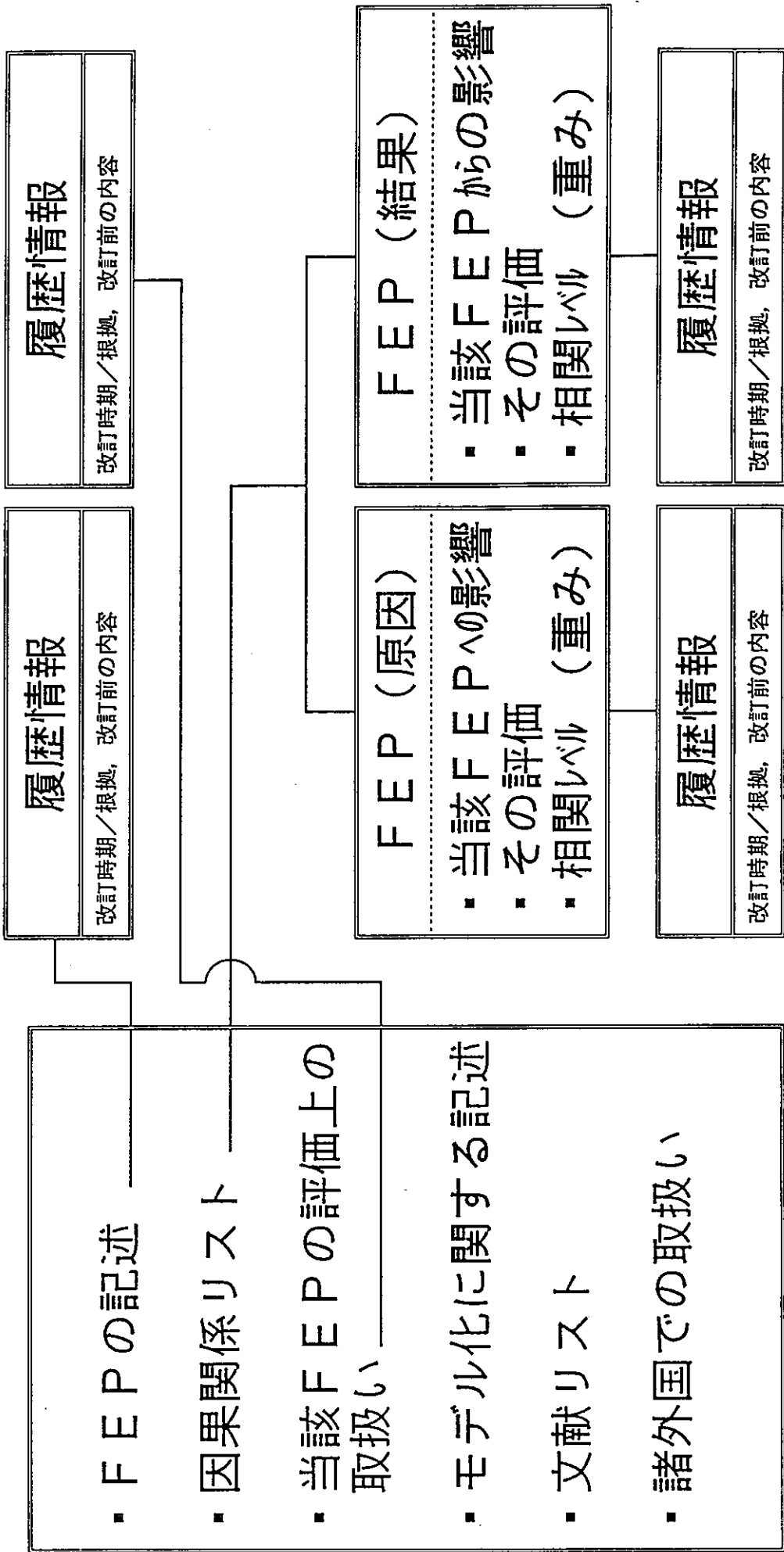
- (1) F E Pの記述
- (2) 因果関係リスト (原因)
- (3) 因果関係リスト (結果)
- (4) 評価上の取扱い

⇒ それぞれ「履歴情報」を従属ファイルとしてリンク

- 過去の履歴（改訂時期，改訂者，改訂理由，改訂前情報）が
トレース可能

個別F E P 情報

【上位ファイル】 ⇐ ⇨ 【下位ファイル】

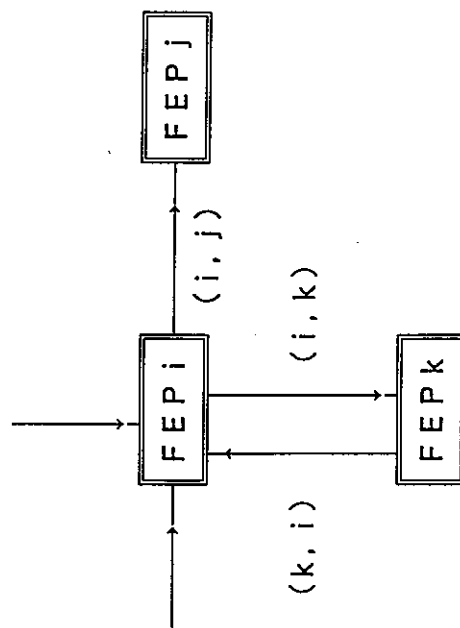


相関FEPマトリクス

- ・ FEP間の因果関係の符号化
- ・ インフルエンシダイアグラムの自動作成

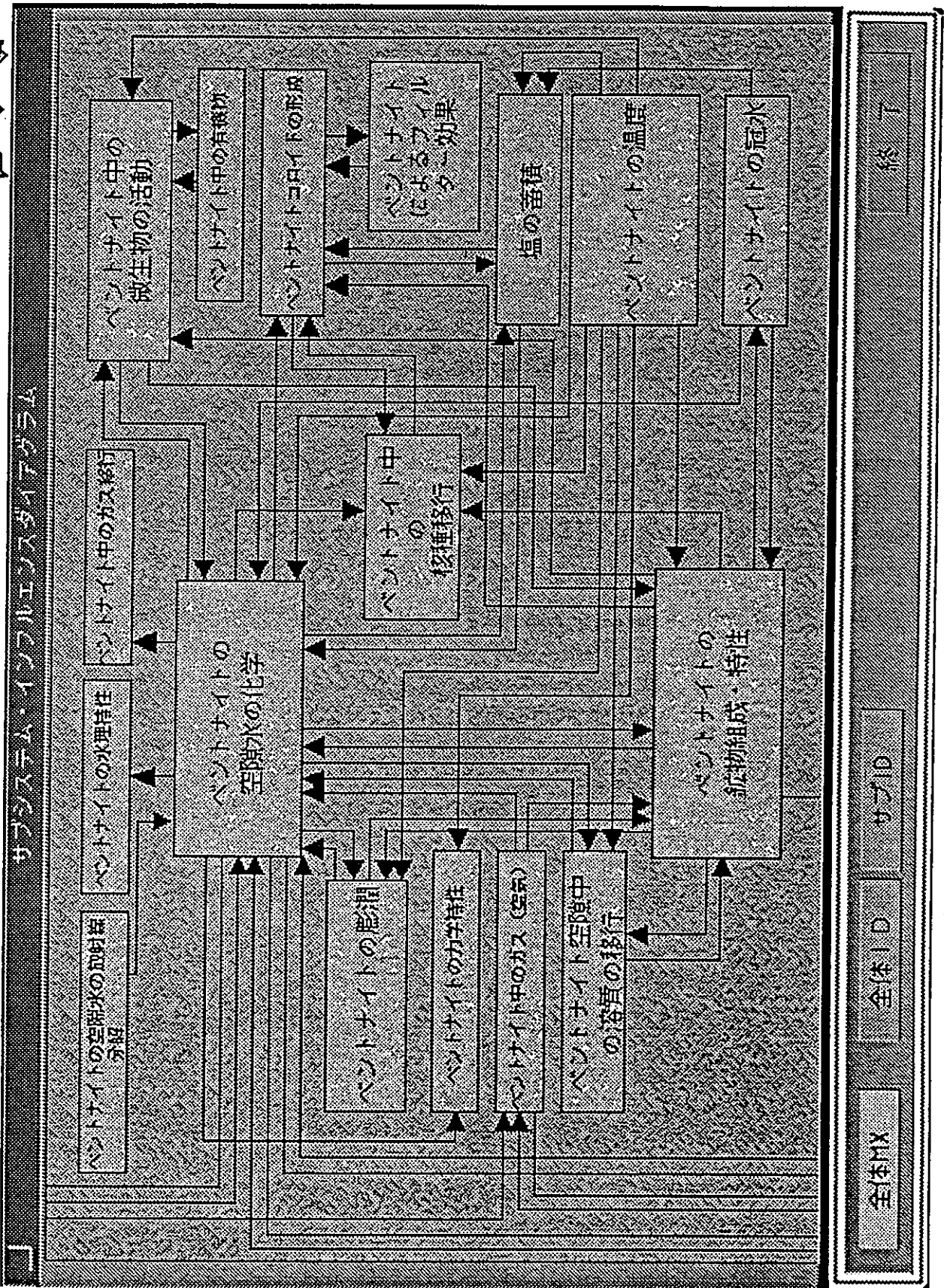
FEPi FEPj FEPk

FEPi	0	1	1
FEPj	0	0	0
FEPk	1	0	0



インフルエンスタジアグラム

- 全体システム
- サブシステム
- ローカル



全体ID

全体ID

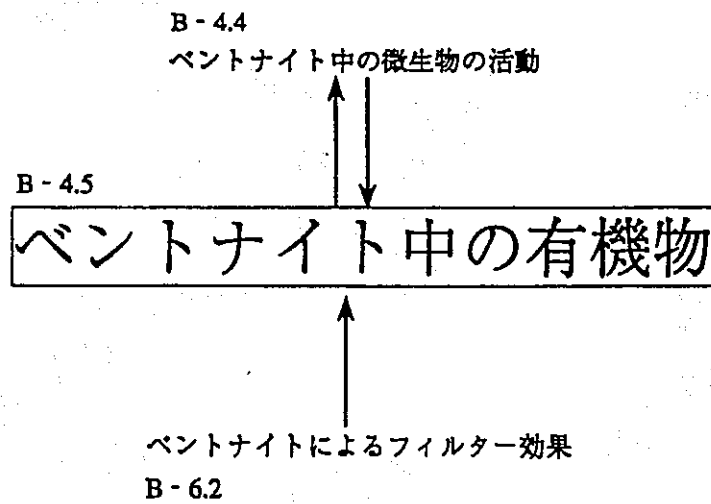
サブID

終了

ローカル・インフルエンスダイアグラム

B-4 ベントナイトの化学的現象・特性

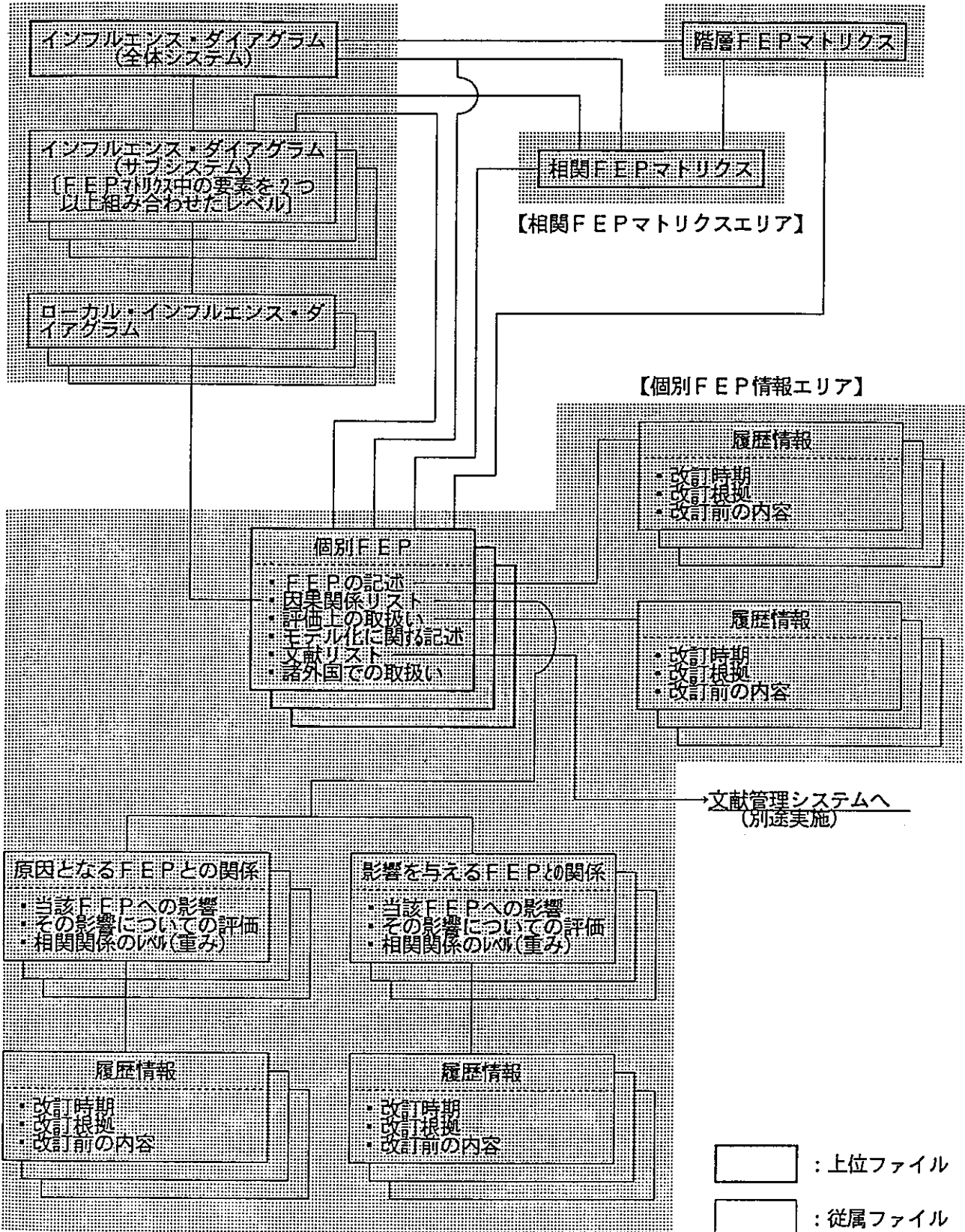
B-4.5 ベントナイト中の有機物



F E P データベースシステムの構成

【インフルエンス・ダイアグラム情報エリア】

【階層F E Pマトリクスエリア】



階層FEPマトリクスの今後の展開

場の拡張

- 生物圏

変動ケースと接近シナリオへの対応

- 地質学的現象（火成活動，断層／地震，隆起／沈降／浸食等）
- 気候変動
- 人間活動
- 臨界
- 隕石の落下，等

階層FEPマトリクスの今後の展開

	生物圏	FF母岩	NF母岩	ベントナイト	オーバーバック	ガラス固化体
1. 熱的現象・特性	BS1	F1	H1	B1	OP1	G1
2. 水理学的現象・特性	BS2	F2	H2	B2	OP2	G2
3. 力学的現象・特性	BS3	F3	H3	B3	OP3	G3
4. 化学的現象・特性	BS4	F4	H4	B4	OP4	G4
5. 放射線学的現象・特性	BS5	F5	H5	B5	OP5	G5
6. 物質移動現象・特性	BS6	F6	H6	B6	OP6	G6
7. イベント	BS7		H-7 掘削		OP-7 オーバーバックの破損	
火成活動 断層/地震 隆起/沈降/侵食 気候変動 人間活動 鉱泉 隕石の落下 等						

特性・プロセス

付 録 B

火成活動に関するワークショップ資料

Volcanism Workshop Assumptions

- Period of Interest for PA Is 1Ma.
- Volcanic Center Lifespan Is 250 ka.
- Direct Intrusion of the Repository Is Not Considered.
- Repository Is Situated at a Depth of 500-1000 m.
- Granite or a Sedimentary Formation Is the Host Rock.
- Stratovolcano, Typical of Japanese Island-Arc Volcanoes (e.g. Mount Fuji).
- Repository Is Located Either 10 km or > 30 km from the Volcanic Center.

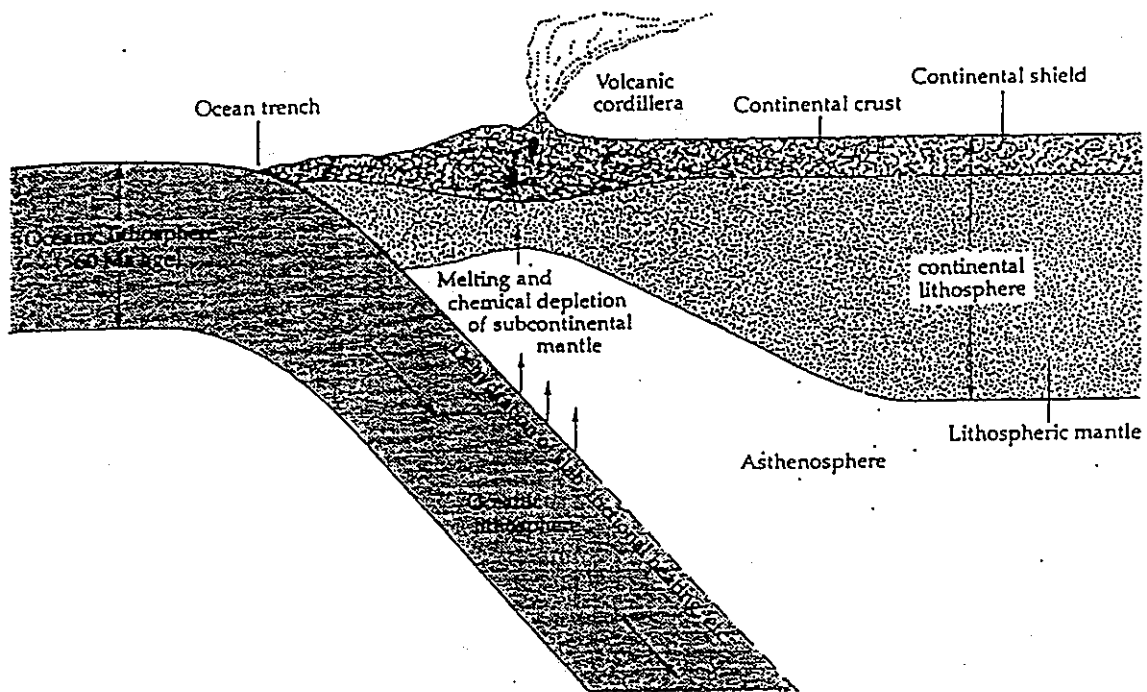


Figure 1. Schematic of Plate Subduction Geometry, Responsible for Current Style of Island-Arc Volcanism in Japan.

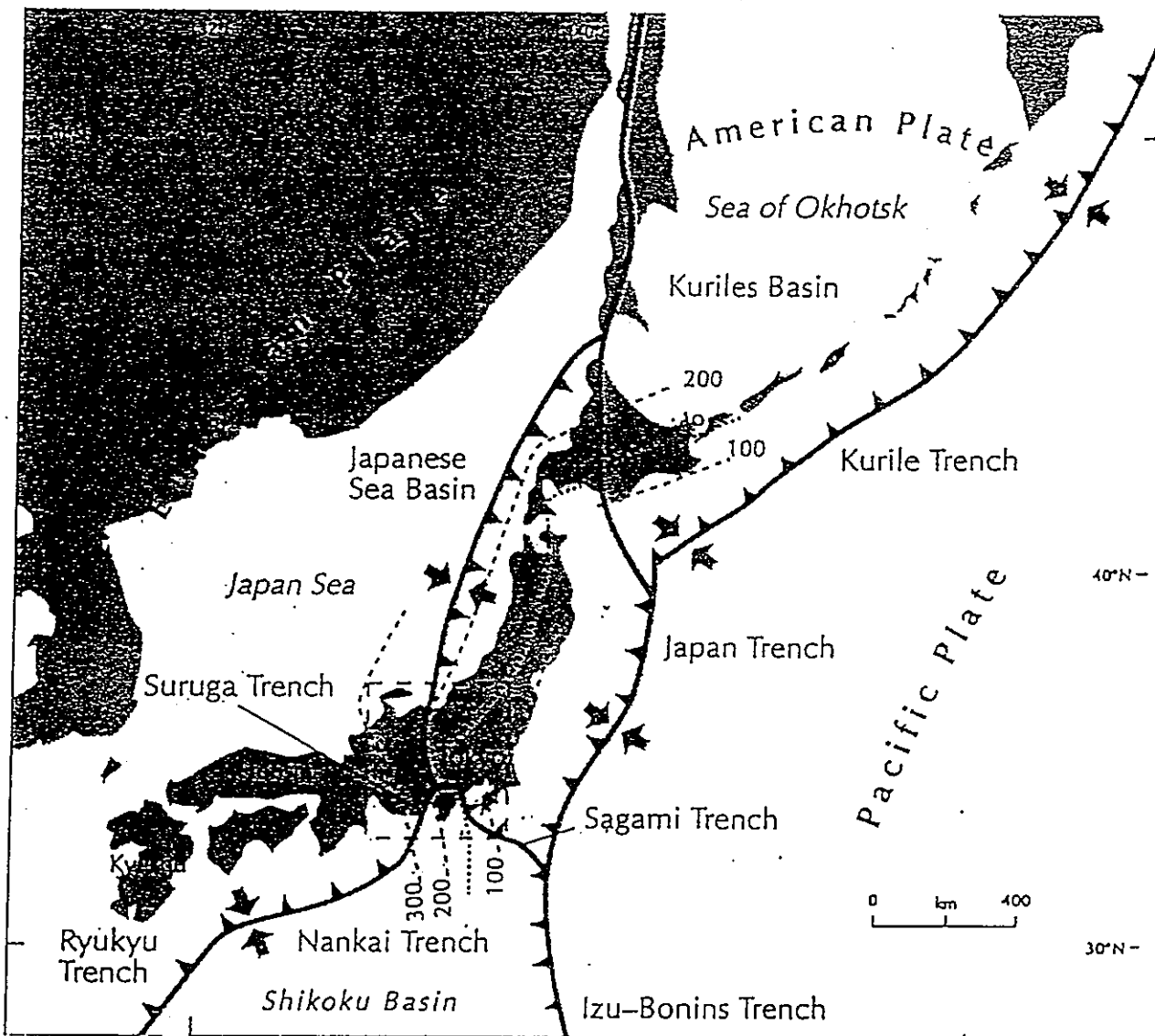


Figure 2. Map View of Plate-Tectonic Framework for Japan.

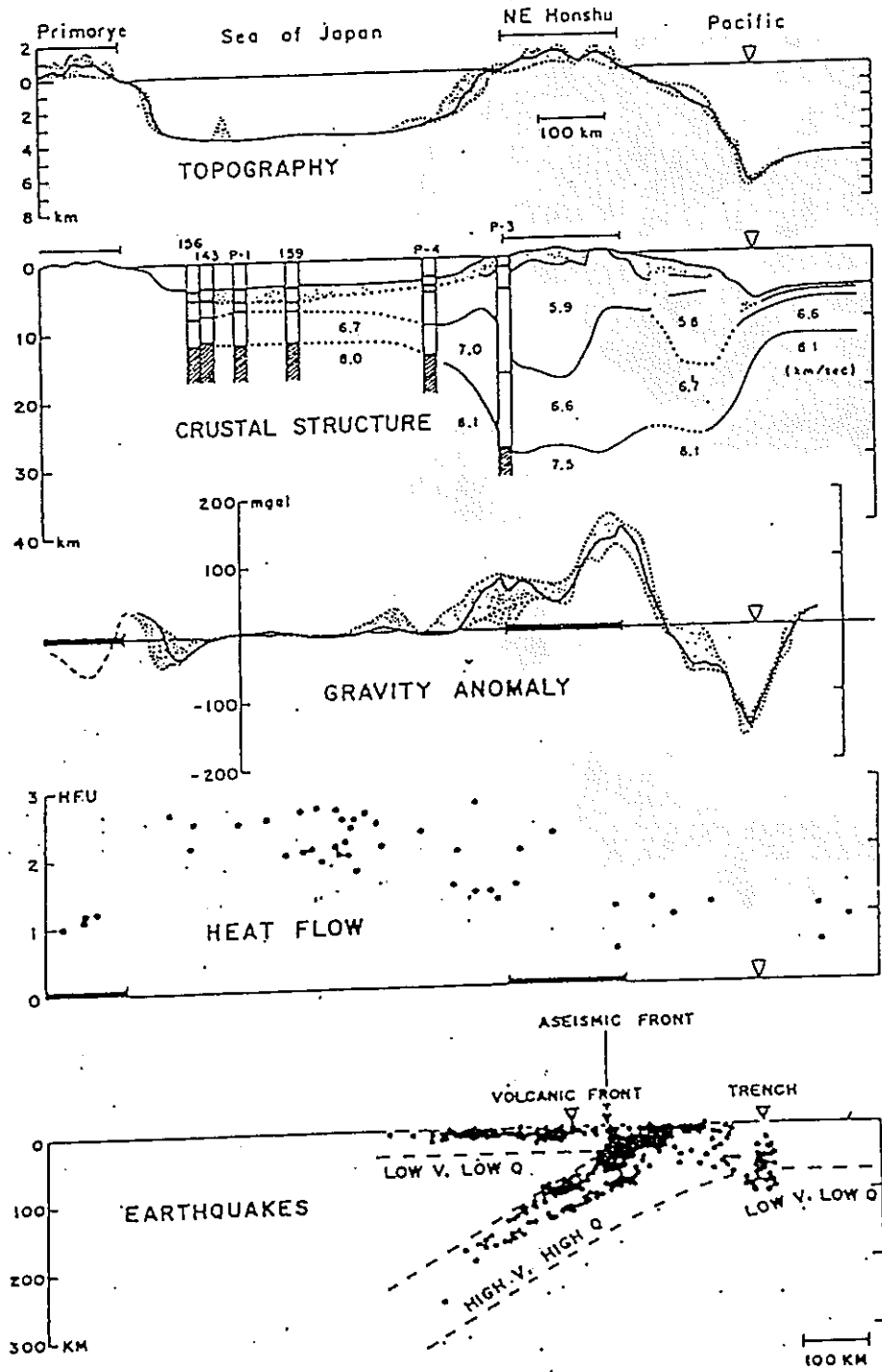


Figure 4. Plate-Tectonic Cross Section of Japan (from Aramaki and Ui, 1982).

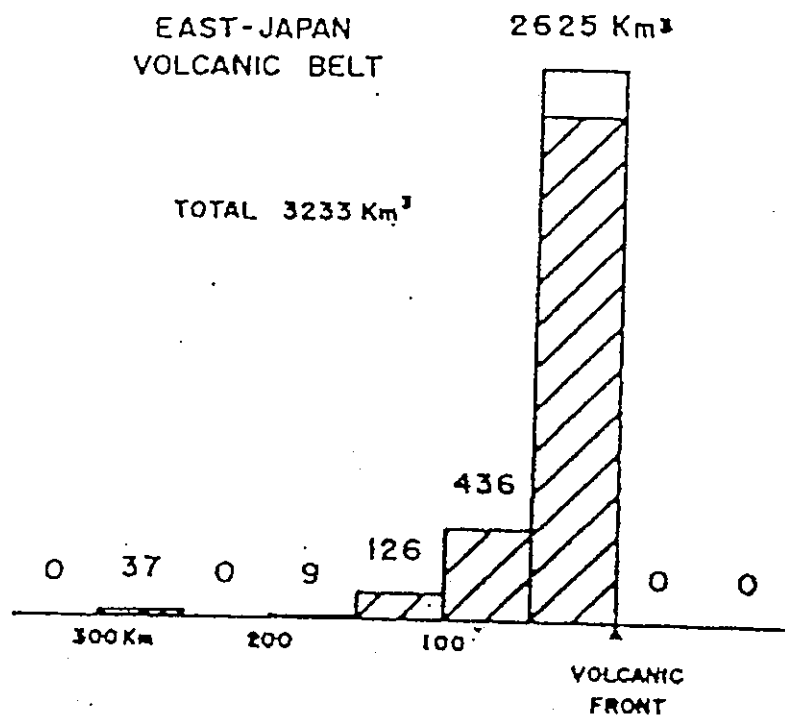


Figure 3. Variations in the Volumes of Quaternary Volcanic Material across Honshu. Hatched areas indicate volcano sources and open areas indicate caldera sources (from Aramaki and Ui, 1982).

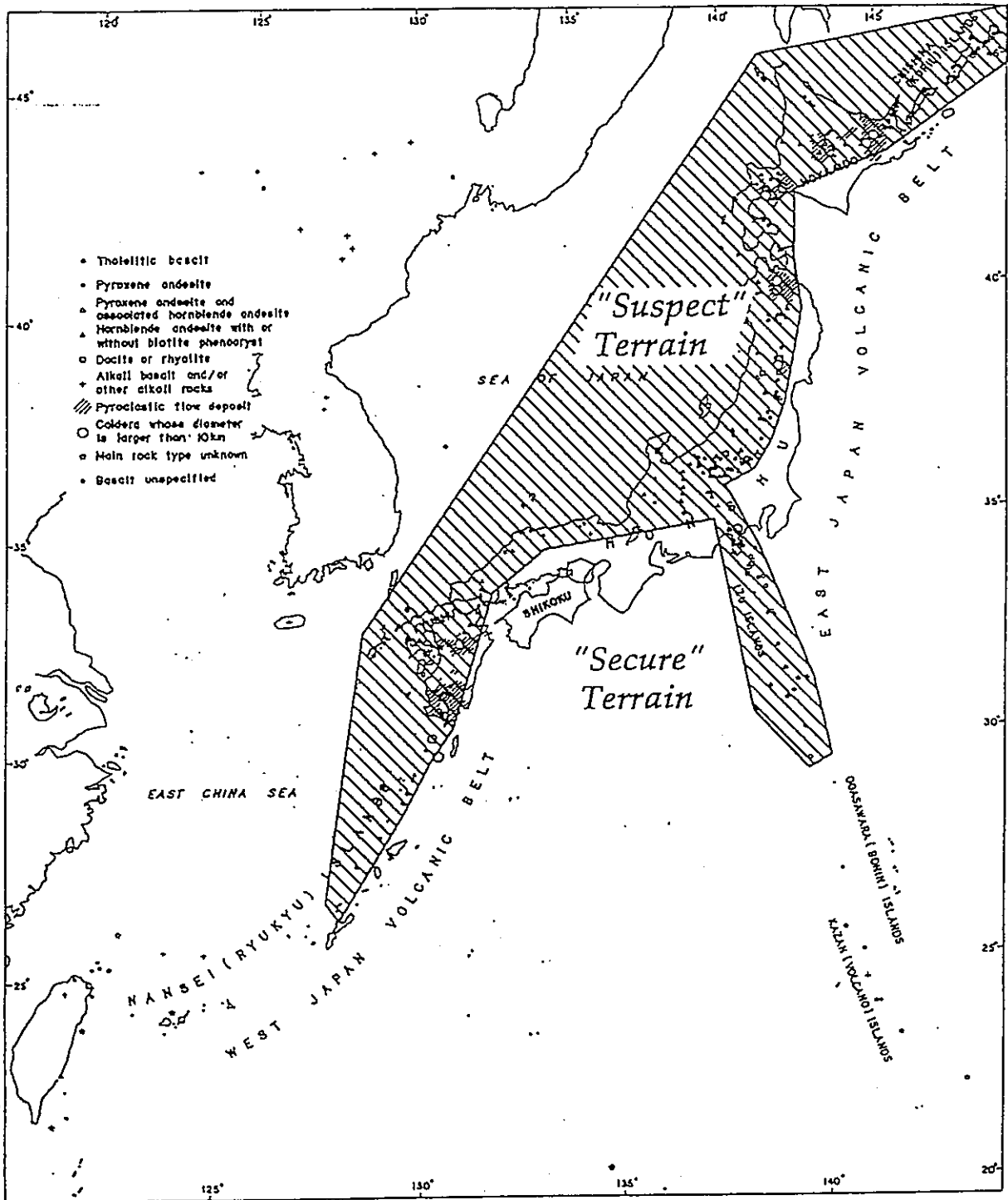


Figure 5 Interpretation of "Suspect" and "Secure" Terrains in Japan (Map from Tanaka and Nozawa, 1977).

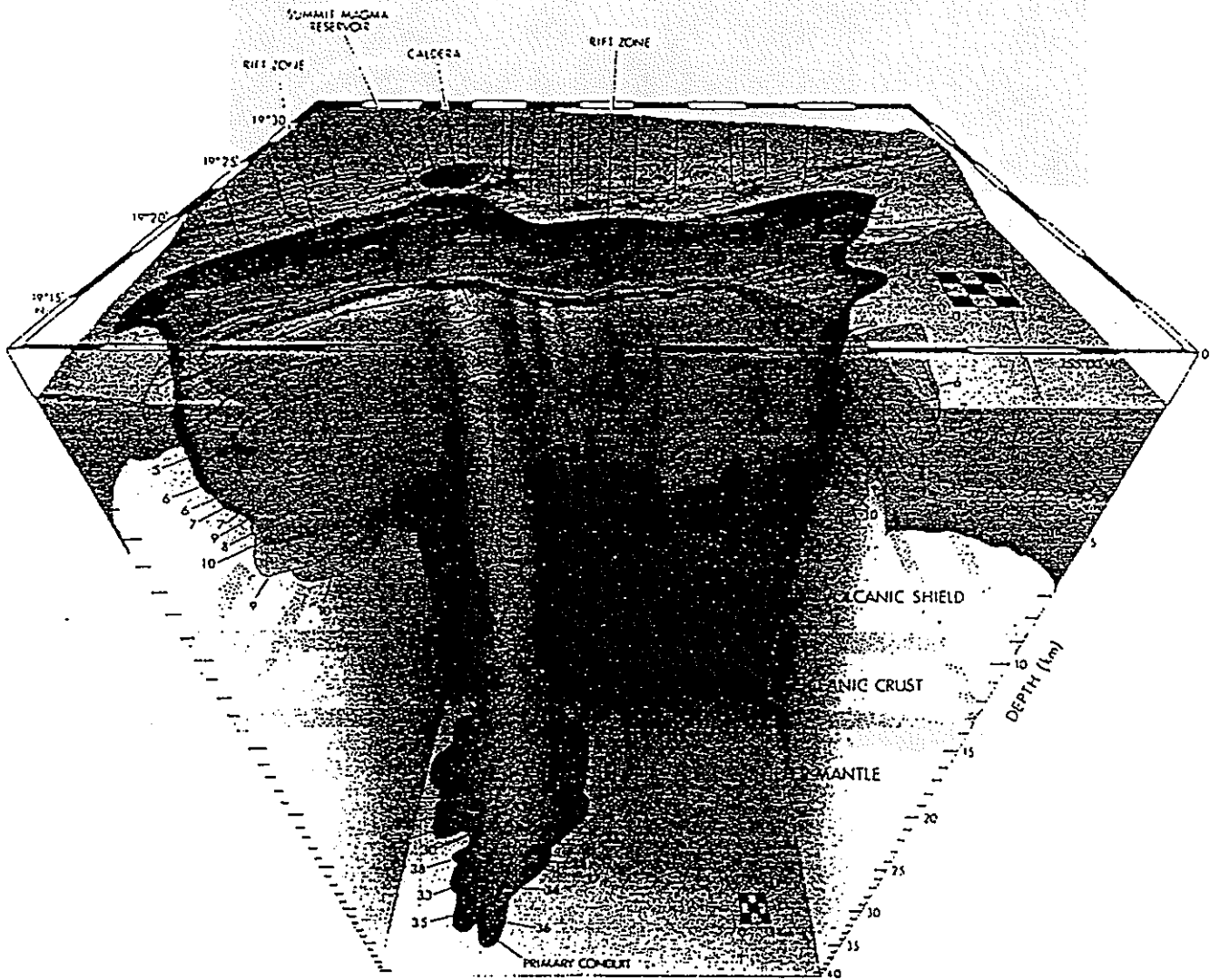
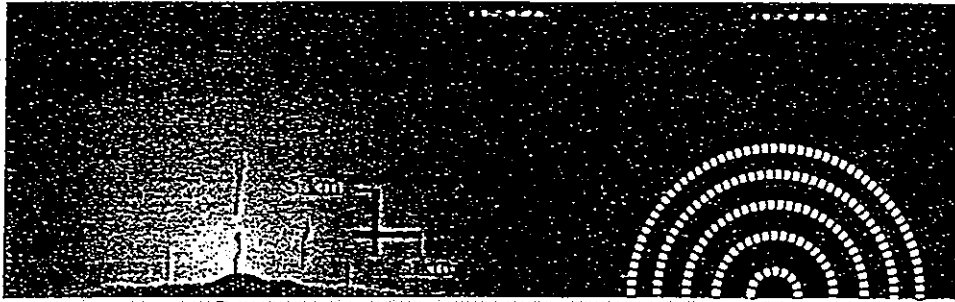
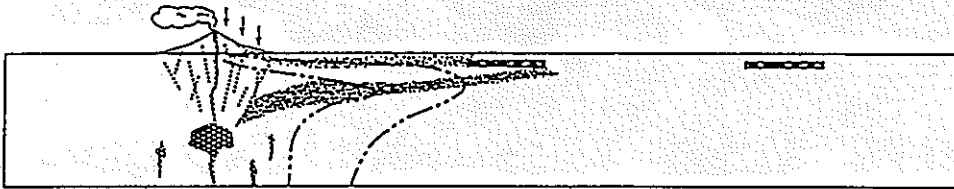


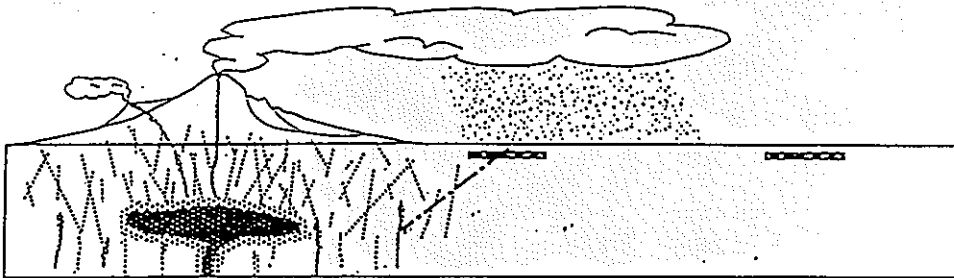
Figure 7. Three-Dimensional Internal Structure of Kilauea Volcano, Hawaii (from Ryan, 1986)



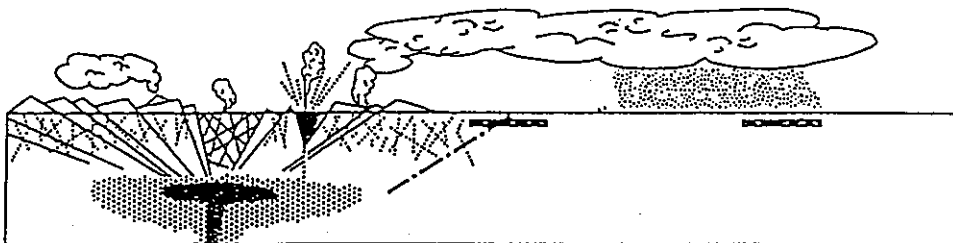
a. $t = \text{today}$



b. Stage 1: $1\text{ka} < t < 100\text{ ka}$

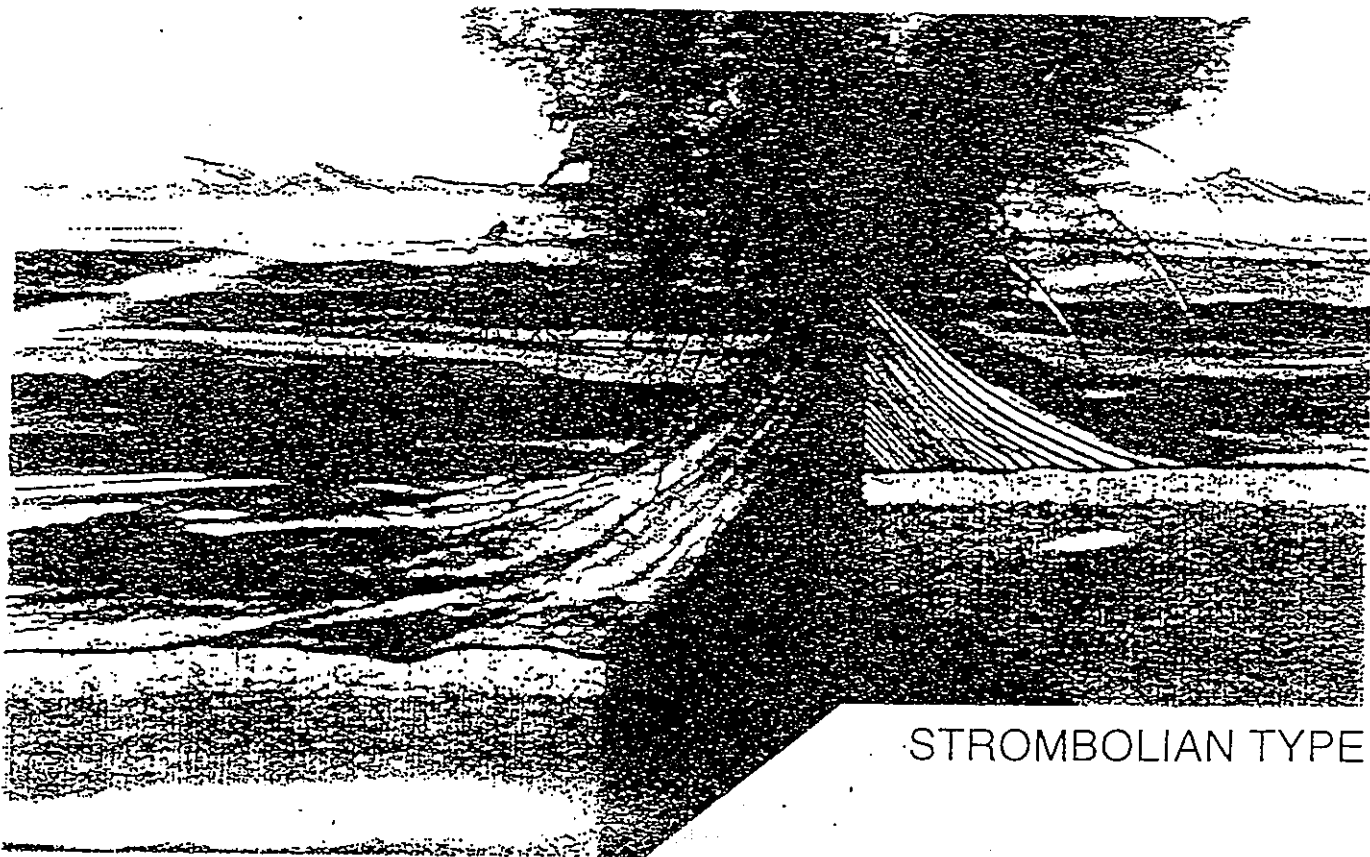


c. Stage 2: $100\text{ ka} < t < 200\text{ ka}$



d. Stage 3: $200\text{ ka} < t < 250\text{ ka}$

Figure 6 Stages of the Reference Case for Volcanism Scenario.



STROMBOLIAN TYPE



PHLEGEAN EXPLOSION

From Time Life Books in

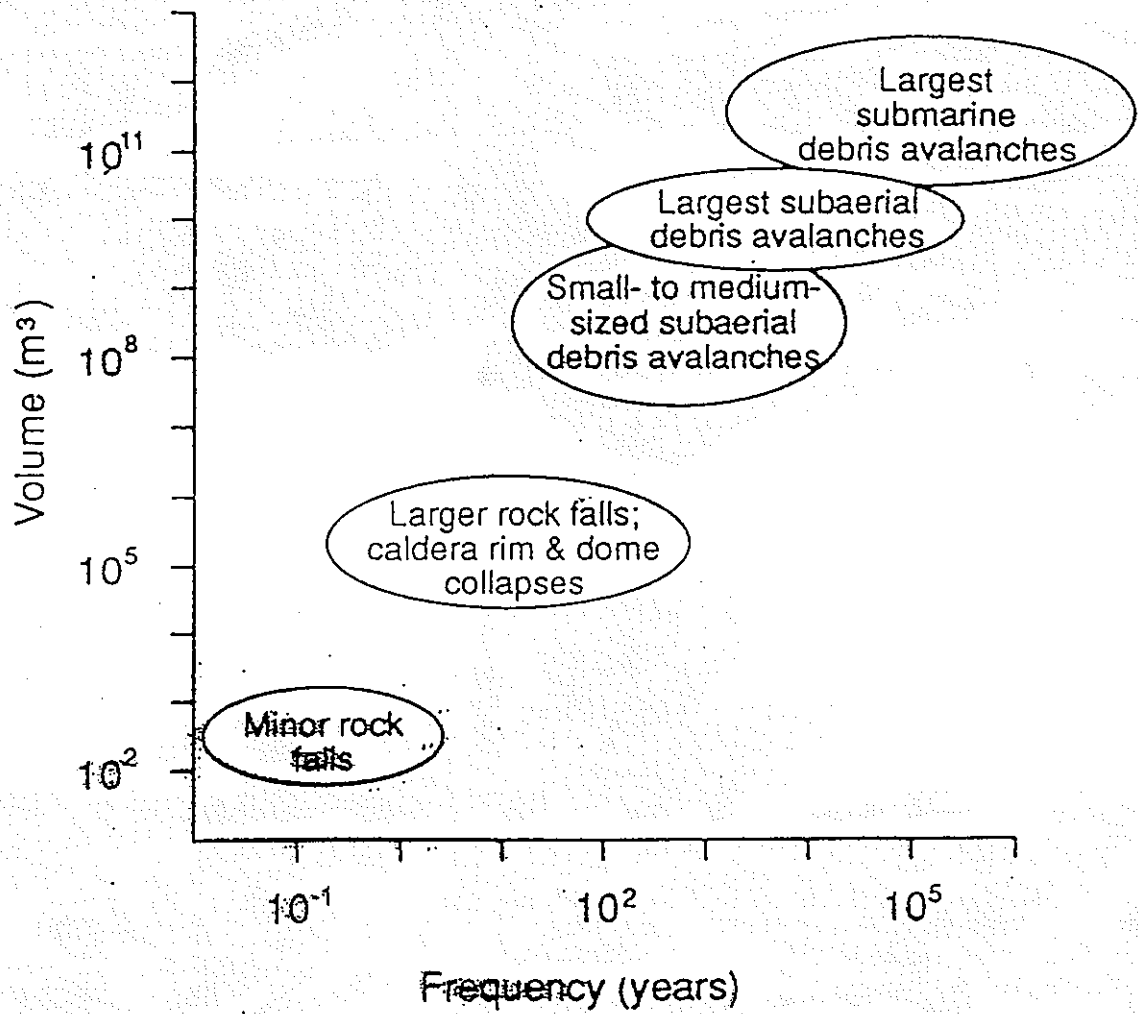


Fig. 1. Volume-frequency plot illustrating the range of scales and repeat-times displayed by collapse events in active volcanic terrains.

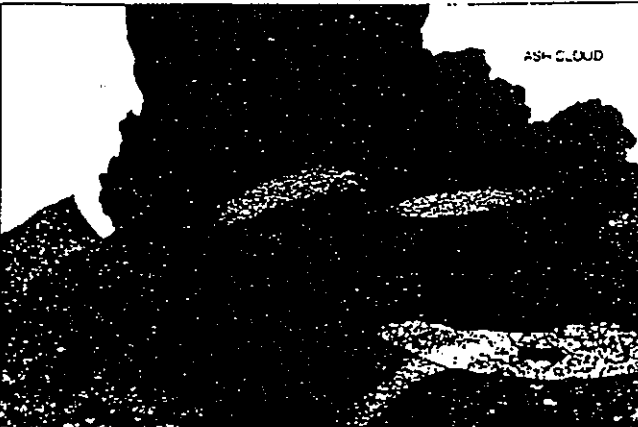
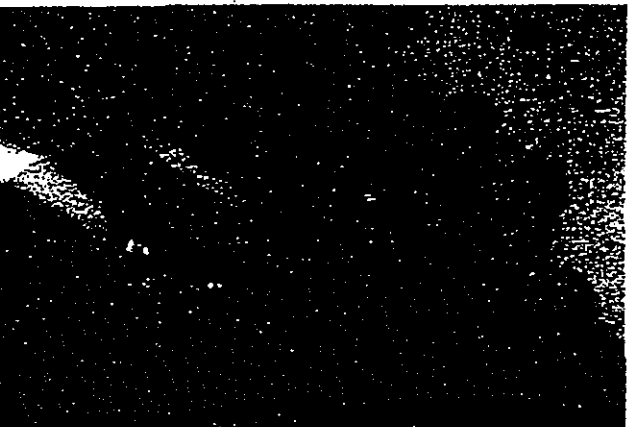
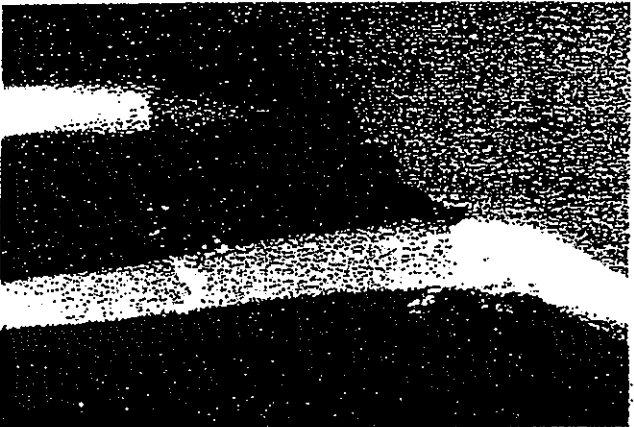
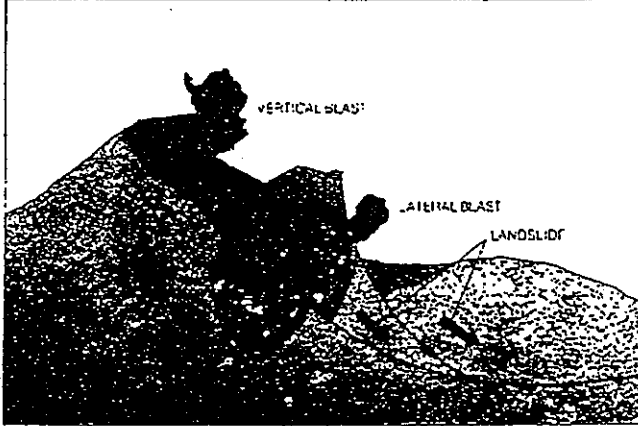
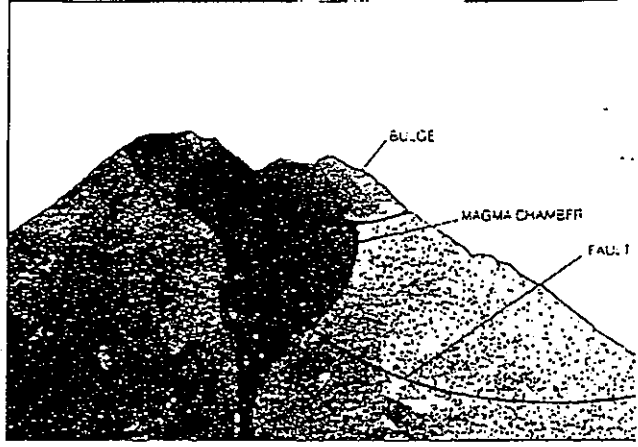
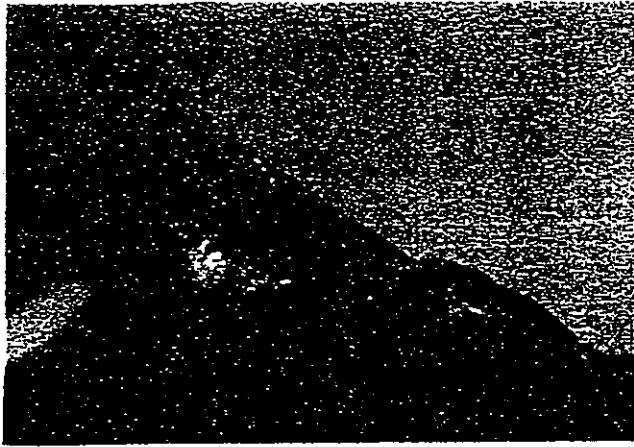


Table 1. *Volumes and runout distances of selected sub-aerial volcanic debris avalanches*

Volcano	Deposit	Volume (km ³)	Runout (km)
Nevado di Colima		22-33	120
Socompa		17	35
Volcán de Colima		6-12	43
Shasta		26	50
Popocatepetl		28	33
Chimborazo	Riobamba	8.1	35
Mawenzi		7.1	60
Akagi	Nashikizawa	4	19
Galunggung		2.9	25
Mount St Helens	1980	2.5	24
Fuji	Gotenba	1.8	24
Shiveluch	1964	1.5	12
Bandai-san	1888	1.5	11
Egmont	Pungarehu	0.35	31
Unzen	1792	0.34	6.5
Asakusa	Migisawa	0.04	6.5

Data from Hayashi & Self (1992), Stoopes & Sheridan (1992), and Wadge *et al.* (in press).

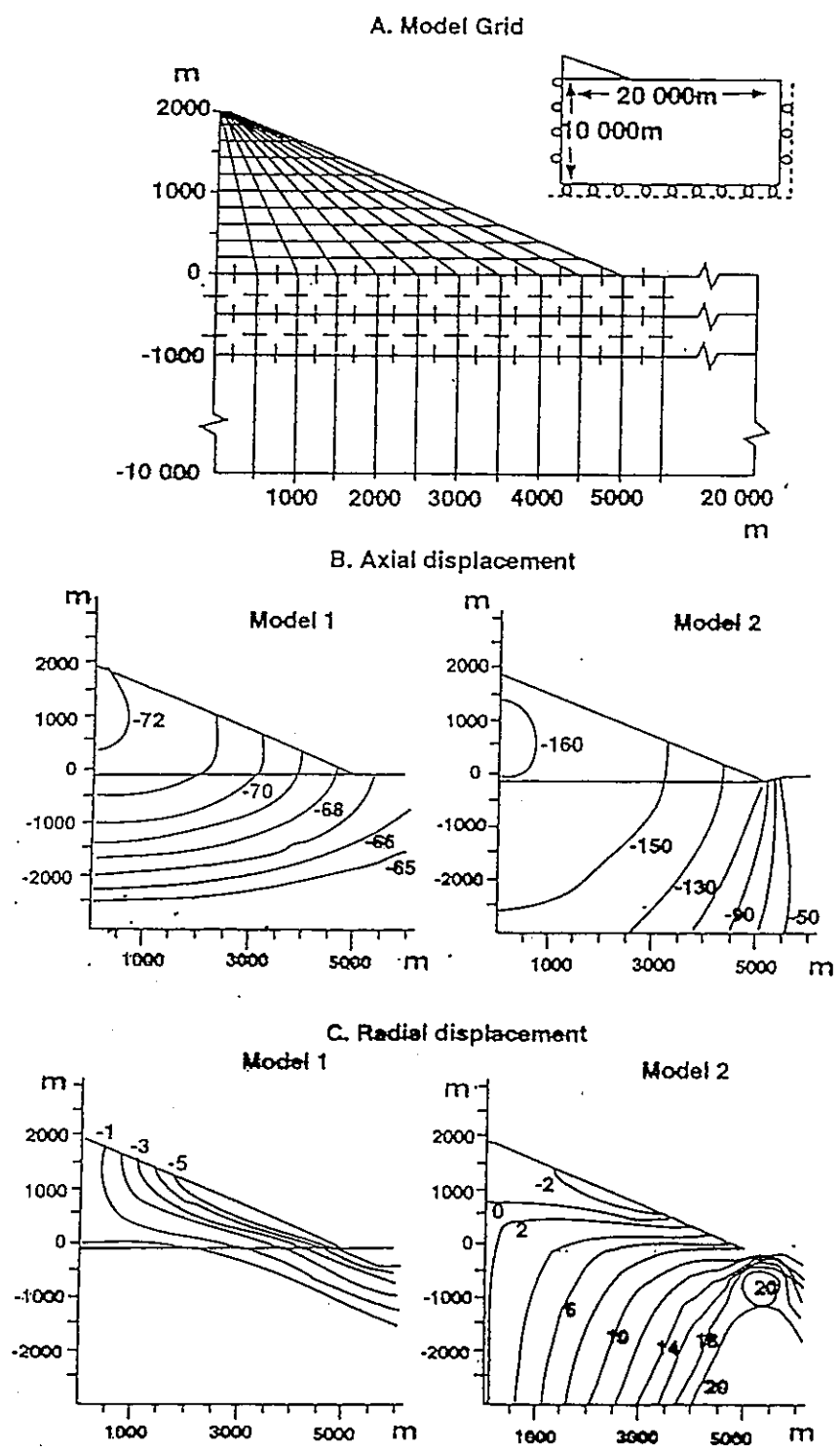


Fig. 8. Numerical models. (A) Model grid with one in every two grid elements displayed for clarity. Inset shows whole model with boundary conditions. (B & C) Displacement fields calculated from the numerical models: 1 (elastic), and 2 (elastoplastic). (B) Axial displacement; (C) radial displacement. Contours are in metres, with the convention: positive = upward or outward, negative = downward or inward.

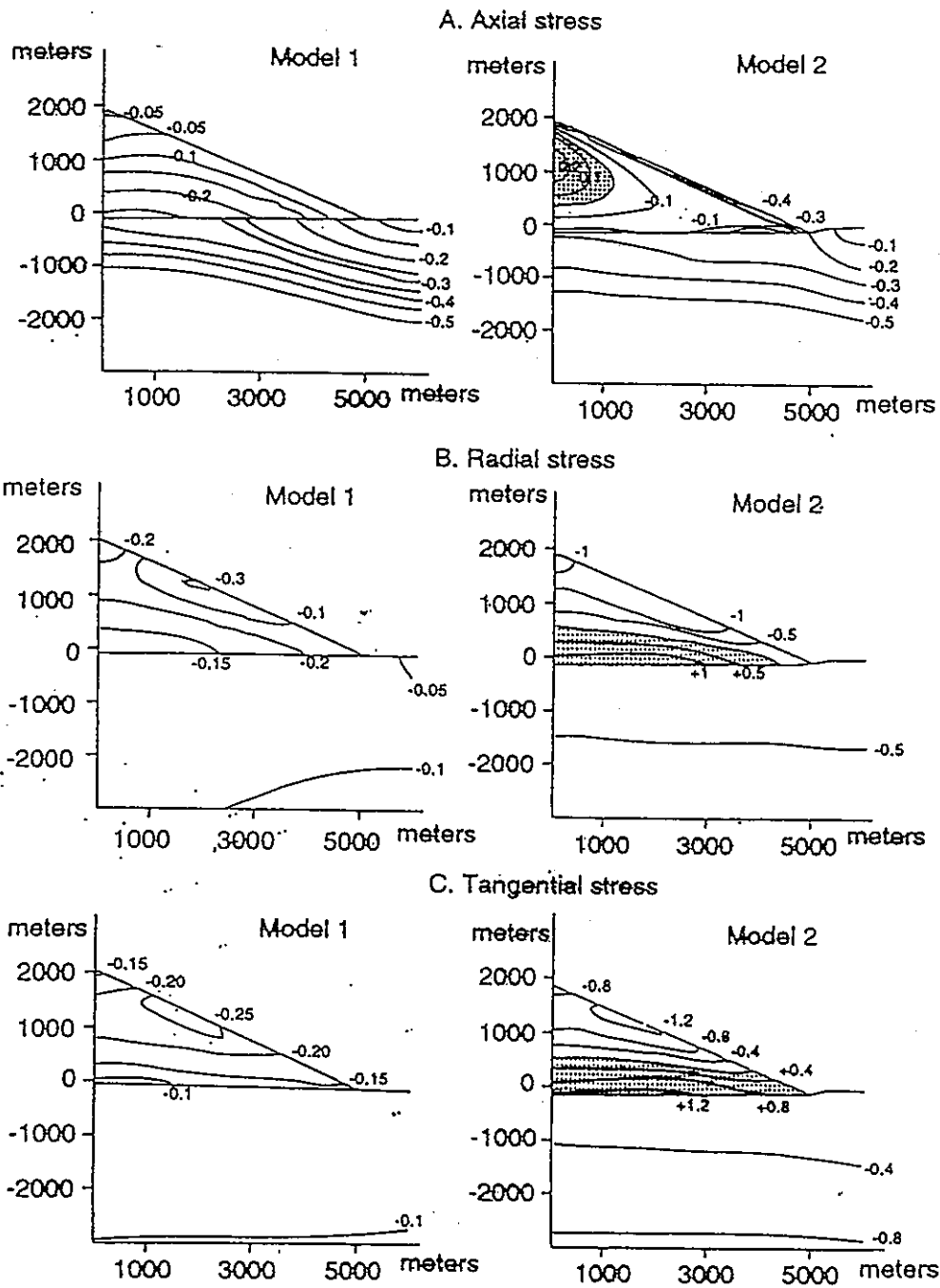


Fig. 9. Numerical models. Stress fields derived from the two models discussed in the text. Model 1 is the purely elastic substratum model, and model 2 is the elastoplastic substratum model. The stress fields along the three axes of the model are shown: (A) axial; (B) radial and (C) tangential. Values are to 10^8 Pa. Shaded portion indicates area of tensile stress. Conventions in the package are: compressive stress = negative, and tensile stress = positive.

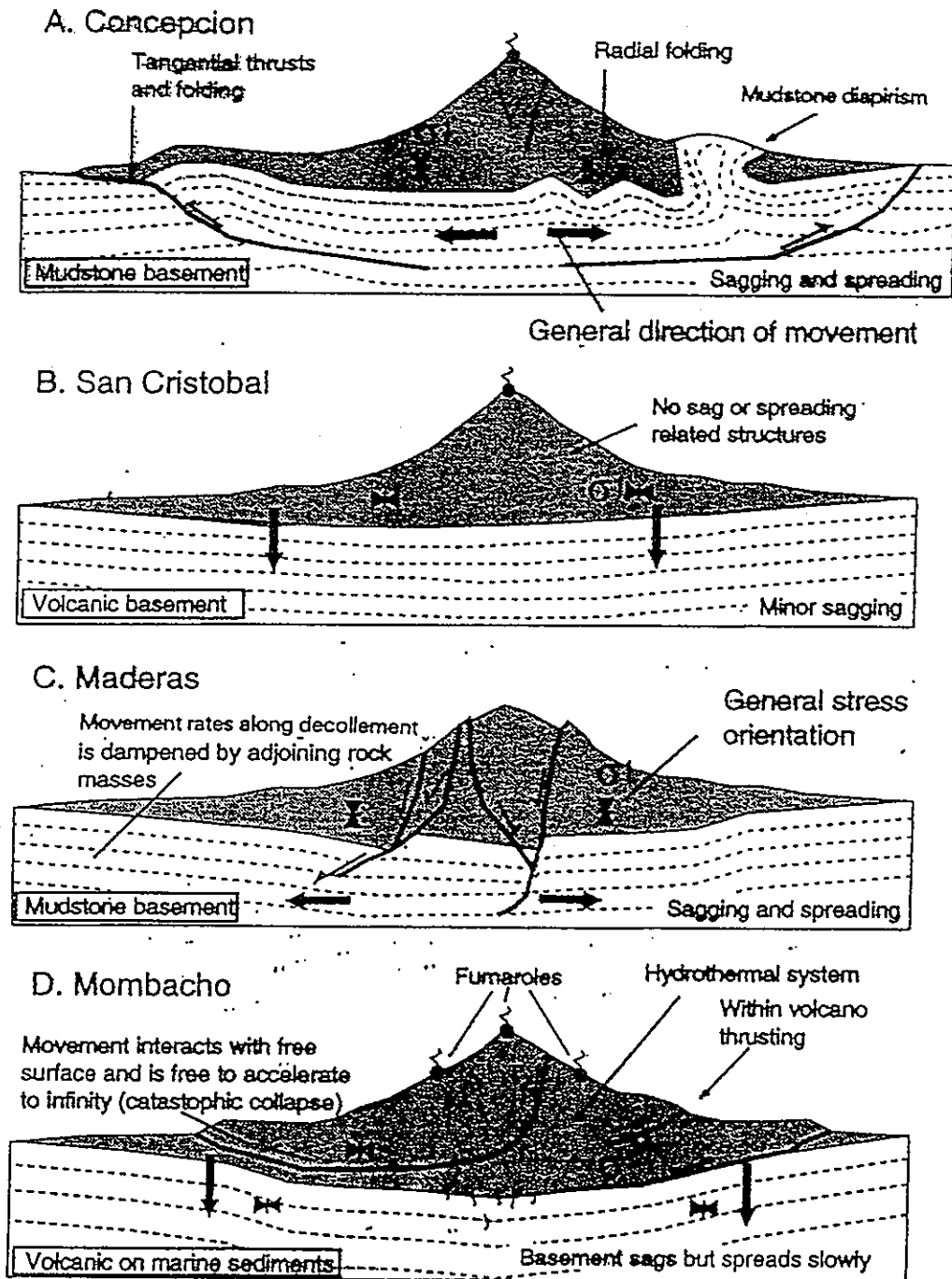


Fig. 10. Representative cross-sections of the volcanoes discussed in the text, illustrating the different responses of cones to different substrata. (A) San Cristobal: on Tertiary volcanic rock. Minor sagging occurs with no plastic or viscous flow in the substratum. The volcano is subjected to compression, but with the small degrees of sagging, stresses are not large enough to initiate failure in the unaltered rocks. (B) Mombacho volcano: on marine rocks under ignimbrite layers. Substratum response is by sagging with slow viscous spreading. Compressional structures form in the cone. Preferential deformation occurs along hydrothermally altered, or active hydrothermal zones. Movement rates are not damped by adjoining masses, but can interact with the free surface. Movement on decollements can thus accelerate to catastrophic failure. (C) Concepcion: on mudstone substratum with low viscosity. Sagging occurs, but the dominant process is the outward flow of substratum, either as diapirs or along decollement planes. This causes spreading and rapid relaxation of compressive stresses. (D) Maderas volcano: on mudstone basement similar to Concepcion. Leaf graben have formed as the volcano has spread and relaxed. A slump feature has formed in the cone but has not led to sector collapse. This is due to reduced slopes, and sharing of deformation between substratum and volcano. Movement rates are damped by the resistance of the adjoining substratum.

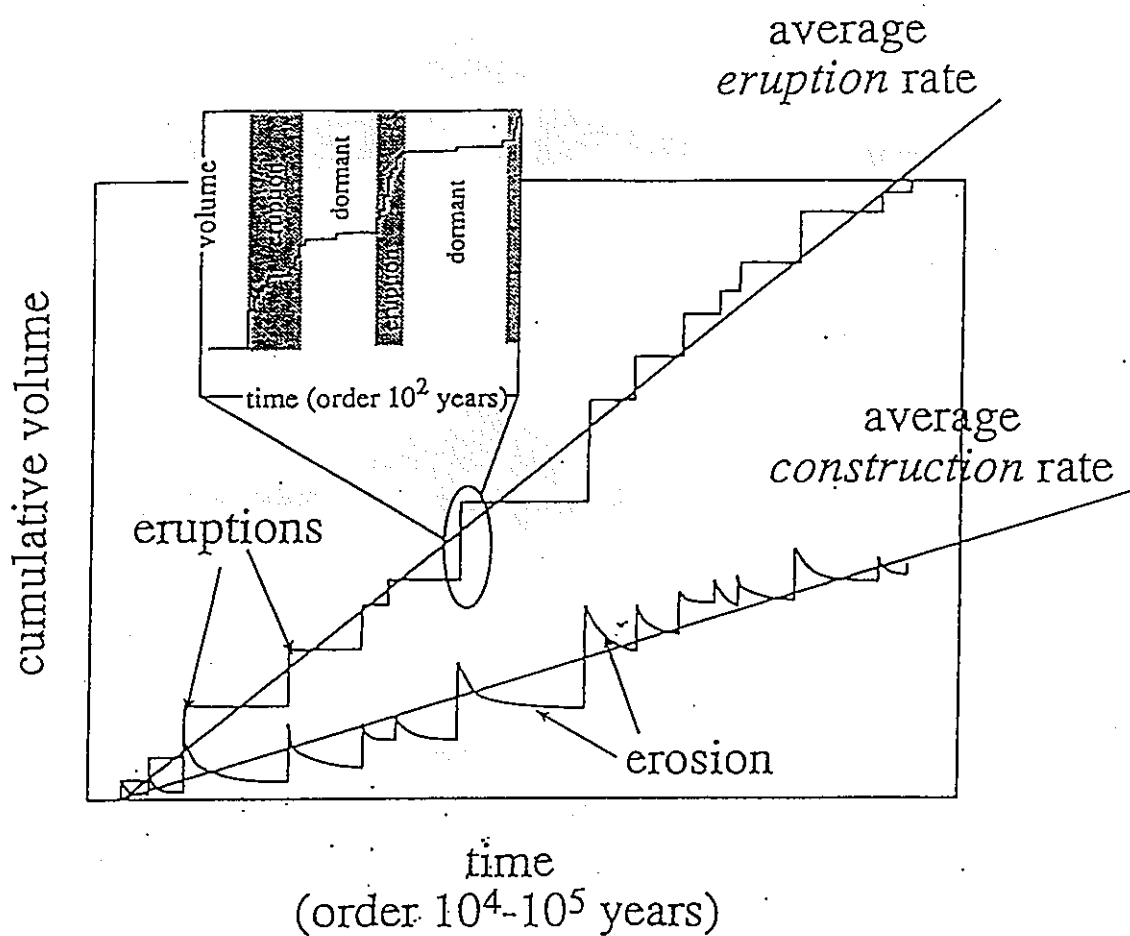


Figure 8. Schematic Representation of Construction and Eruption Rates for a Stratovolcano over Time (from Wadge, 1982).

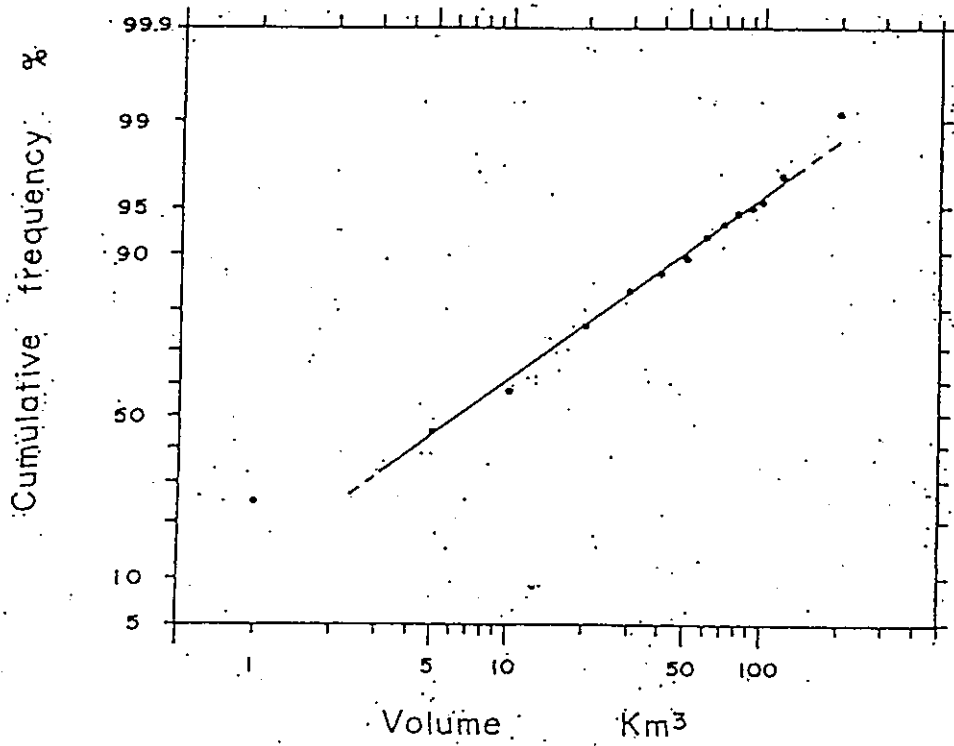


Figure 9. Cumulative Frequency of the Sized of Late Quaternary Volcanic Centers (from Aramaki and Ui, 1982).

Table 1. Japanese Volcanoes

Caldera	Age, 104 years*	Size, km x km	Volume of Ejecta, km ³	Magma Composition, SiO ₂ %	Zoned Chamber	Local Bouguer Anomaly, mgal	Underground Structure	Ring Fault	Lava Domes Arranged in a Ring	Resurgent Dome
Kugucharo	? 4-3C	26x20	90	71-74	no	-46	funnel	none	none	none
Mashu	1.0C-0.7C	7.5x5.5	11	64-68	yes	-10	funnel	none	none	none
Shikotsu	3.2C	17 x 15	125	52-74	yes	-20	funnel	none	none	none
Toyo	(?>4)	15 x 13	40	77	no	-14	funnel	none	none	none
Nigorikawa	1.2C	3 x 3	7	61	no	-4	funnel	none	none	none
Towada stage 2	0.54C	3.5 x 3	10	62-67	no	-15	funnel	none	none	none
Towada stage 1	1.3C-2.5C	11 x 11	50	69-77	no (?)	-15	funnel	none	none	none
Hakone stage 2	6.5F-4.5F	7 x 5	>15	58-63	heterogeneous	-10	funnel	none	none	none
Hakone stage 1	19F-29F	12 x 8	?	?	?	-10	funnel	none	none	none
Aso 4	8F	25 x 18	>80	50-70	yes	-20	funnel	none	none	none
Aso 3	10F	?	>40	55-69	yes		funnel	none	none	none
Aso 2	17F	?	>25	57-66	yes		funnel	none	none	none
Aso 1	37-27F	?	>30	65-67	?		funnel	none	none	none
Kakuro	7F	16 x 16	?>50	67-70	yes	-15	funnel	none	none	none
Aira	2.2C	20 x 20	(300) [†]	73-75	no	-35	funnel	none	none	none
Aza	?6-3C	15 x 12	40	68-70	no	(-10) in graben	funnel	none	none	none
Kikai	0.63C	20 x 17		69-72	no	-25	funnel	none	none	none

* C, radio carbon; F, Fission track.

† Volume for Aira takes lost deposit by erosion and aira-Tn into account.

Table 2. Summary of Anticipated Stage 1 Impacts
(Early Stratovolcano Formation from 1 ka to 10 ka).

Processes	Approach	Expected Impact at 10 km Repository	Expected Impact at > 30 km Repository
Conductive heating from 5-km deep magma chamber and vertical volcanic vent.	Use simple heat conduction models assuming steady magmatic heat input (i.e. ignore pulsed magma input to magma chamber).	minor	nil
Convective heating of groundwater	Use two-phase thermal-hydrological models (e.g., TOUGH, ECLIPSE) assuming steady-state heat input, recharge, and rock properties.	moderate	nil
Mechanical loading of near-field by volcano construction	Calculate progressive increase in rock load assuming steady construction rate.	minor	nil
Topographically driven groundwater flow	Calculate redistribution in heads from creation of 2000-m high volcanic edifice.	minor	nil
Hydrogeochemical evolution	Use equilibrium groundwater models, H-3 initial groundwaters, and magma volatiles to examine progressive changes in composition as a function of two rock types and thermal gradients.	major	minor
Mineralogical changes	Apply thermal, water chemistry, kinetics, and time data to examine degree of alteration of primary rock minerals and EBS materials.	minor	nil
Dike Intrudes Repository	See Table 5	Not Included in Reference Case	Not Included in Reference Case

Table 3. Summary of Anticipated Stage 2 Impacts
(Mature Stratovolcano Formation from 10 ka to 200 ka).

Processes	Approach	Expected Impact at 10 km Repository	Expected Impact at > 30 km Repository
Conductive heating from 5-km deep magma chamber and vertical volcanic vent.	Use simple heat conduction models assuming steady magmatic heat input (i.e. ignore pulsed magma input to magma chamber).	minor	nil
Convective heating of groundwater	Use two-phase thermal-hydrological models (e.g., TOUGH, ECLIPSE) assuming steady-state heat input, recharge, and rock properties.	major	nil
Mechanical loading of near-field by volcano construction	Calculate progressive increase in rock load assuming steady construction rate.	moderate	nil
Topographically driven groundwater flow	Calculate redistribution in heads from creation of 4000-m high volcanic edifice.	moderate	nil
Hydro-geochemical evolution	Use equilibrium groundwater models, H-3 initial groundwaters, and magma volatiles to examine progressive changes in composition as a function of two rock types and thermal gradients.	major	minor
Mineralogical changes	Apply thermal, water chemistry, kinetics, and time data to examine degree of alteration of primary rock minerals and EBS materials.	minor	nil
Dike Intrudes Repository	See Table 5	Not Included in Reference Case	Not Included in Reference Case
Ash-fall deposits	Develop qualitative model for impacts on recharge and chemistry of infiltrating meteoric water.	Not Included in Reference Case	Not Included in Reference Case

Table 4. Summary of Anticipated Stage 3 Impacts
(Caldera Formation from 200 ka to 250 ka).

Processes	Approach	Expected Impact at 10 km Repository	Expected Impact at > 30 km Repository
Conductive heating from 1-km deep magma chamber and vertical volcanic vent.	Use simple heat conduction models assuming steady magmatic heat input (i.e. ignoring pulsed magma input to magma chamber).	moderate	nil
Convective heating of groundwater	Use two-phase thermal-hydrological models (e.g., TOUGH, ECLIPSE) assuming steady-state heat input, recharge, and rock properties.	major	nil
Mechanical loading of near-field by volcano construction	Calculate rock load assuming 'instant' unloading at 200 ka.	moderate	nil
Topographically driven groundwater flow	Calculate redistribution in heads from creation of caldera (loss of volcanic edifice).	moderate	nil
Hydrogeochemical evolution	Use equilibrium groundwater models, H-3 initial groundwaters, and magma volatiles to examine progressive changes in composition as a function of two rock types and thermal gradients.	major	minor
Mineralogical changes	Apply thermal, water chemistry, kinetics, and time data to examine degree of alteration of primary rock minerals and EBS materials.	minor	nil
Dike Intrudes Repository	See Table 5	Not Included in Reference Case	Not Included in Reference Case
Ash-fall deposits	Develop qualitative model for impacts on recharge and chemistry of infiltrating meteoric water.	Not Included in Reference Case	Not Included in Reference Case

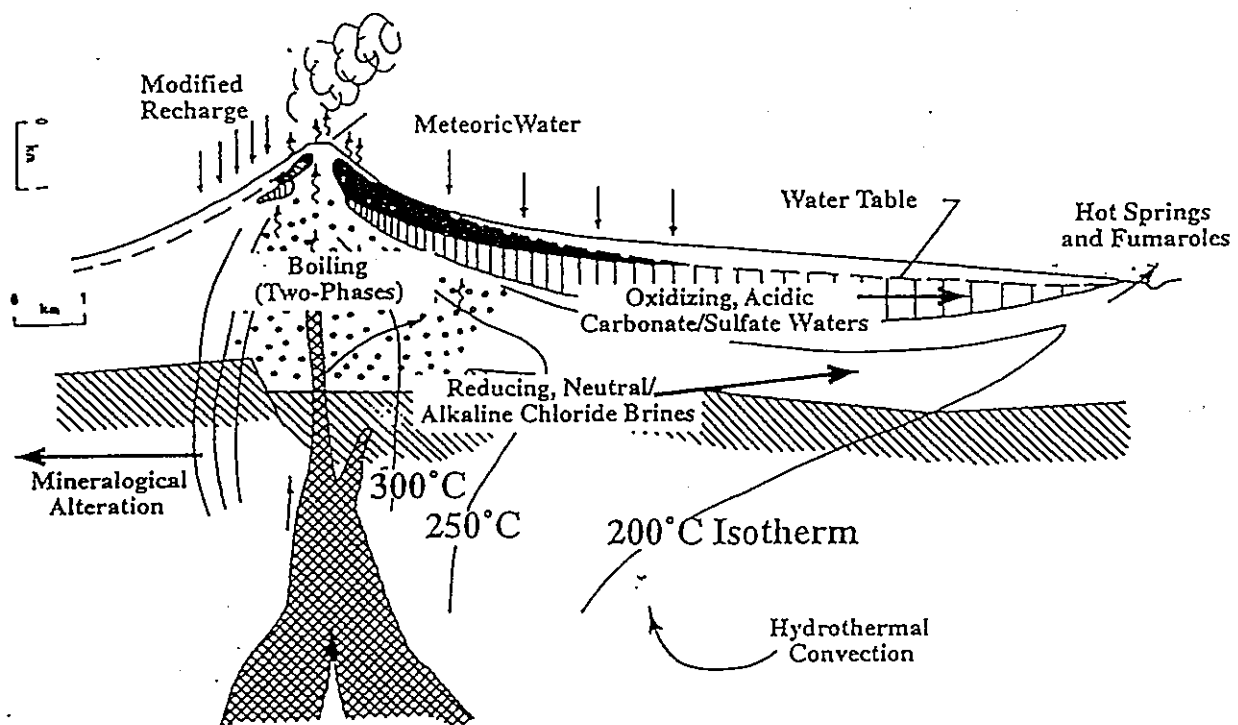


Figure 11. Schematic of Surface Recharge and Subsurface Hydrothermal System Typical of Active Island-Arc Stratovolcano (from Henley et al., 1984).

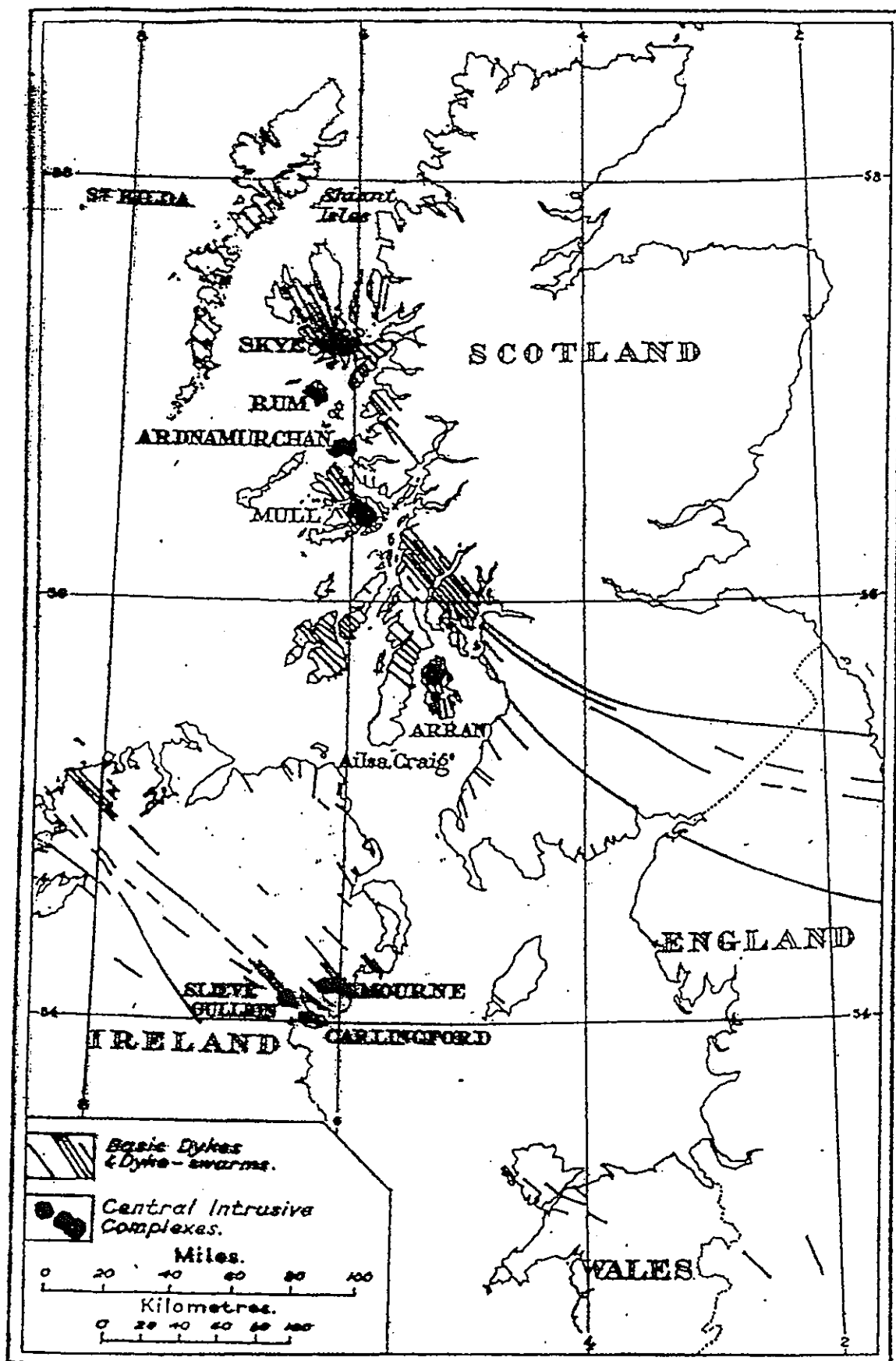


FIG. 2. Map showing Distribution of Tertiary North-west Dykes in Relation to Tertiary Plutonic Districts of the British Isles
 [Rep. from 'The Geology of Ardnamurchan', etc. (Mem. Geol. Surv.), 1930, Fig. 4]

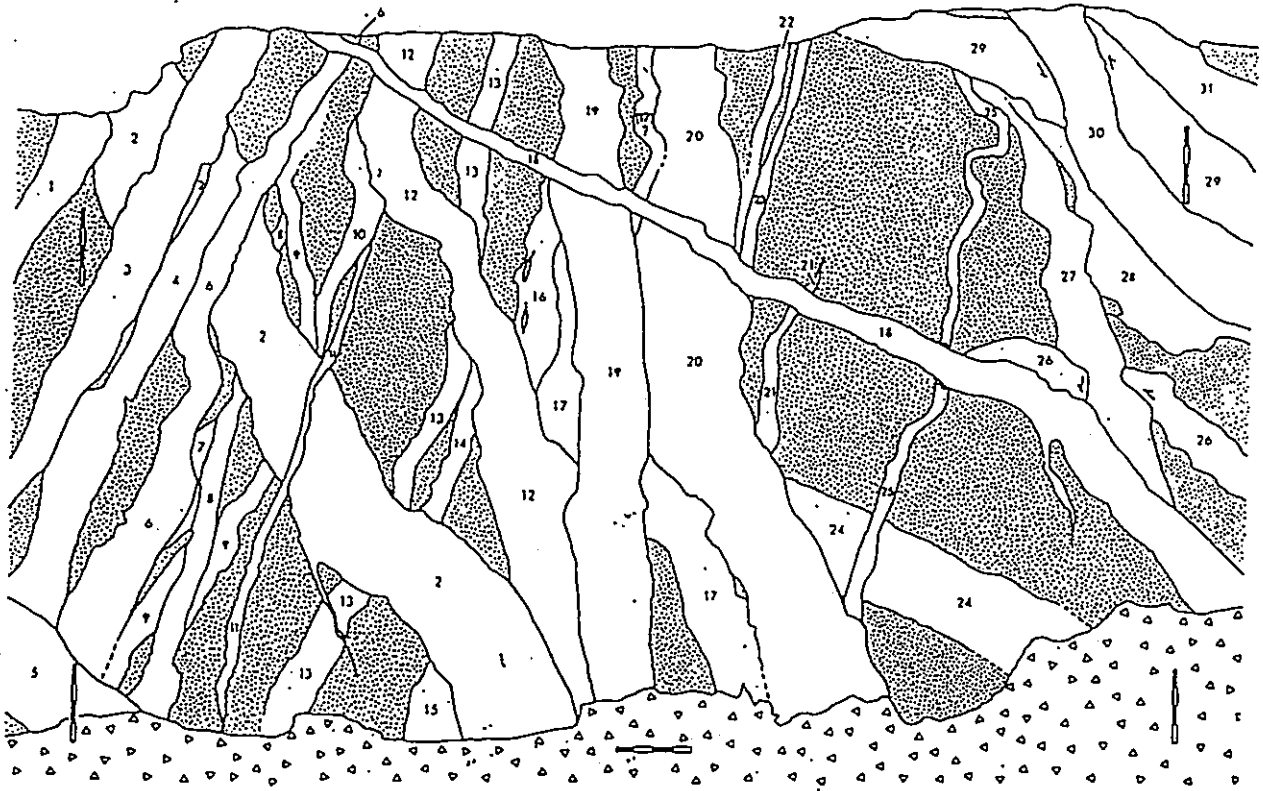


Figure 10. Typical Subvertical Dike Structure (from Ryan, 1988).
Survey poles with 30.5 cm (1 ft) alternating bands provide scale.

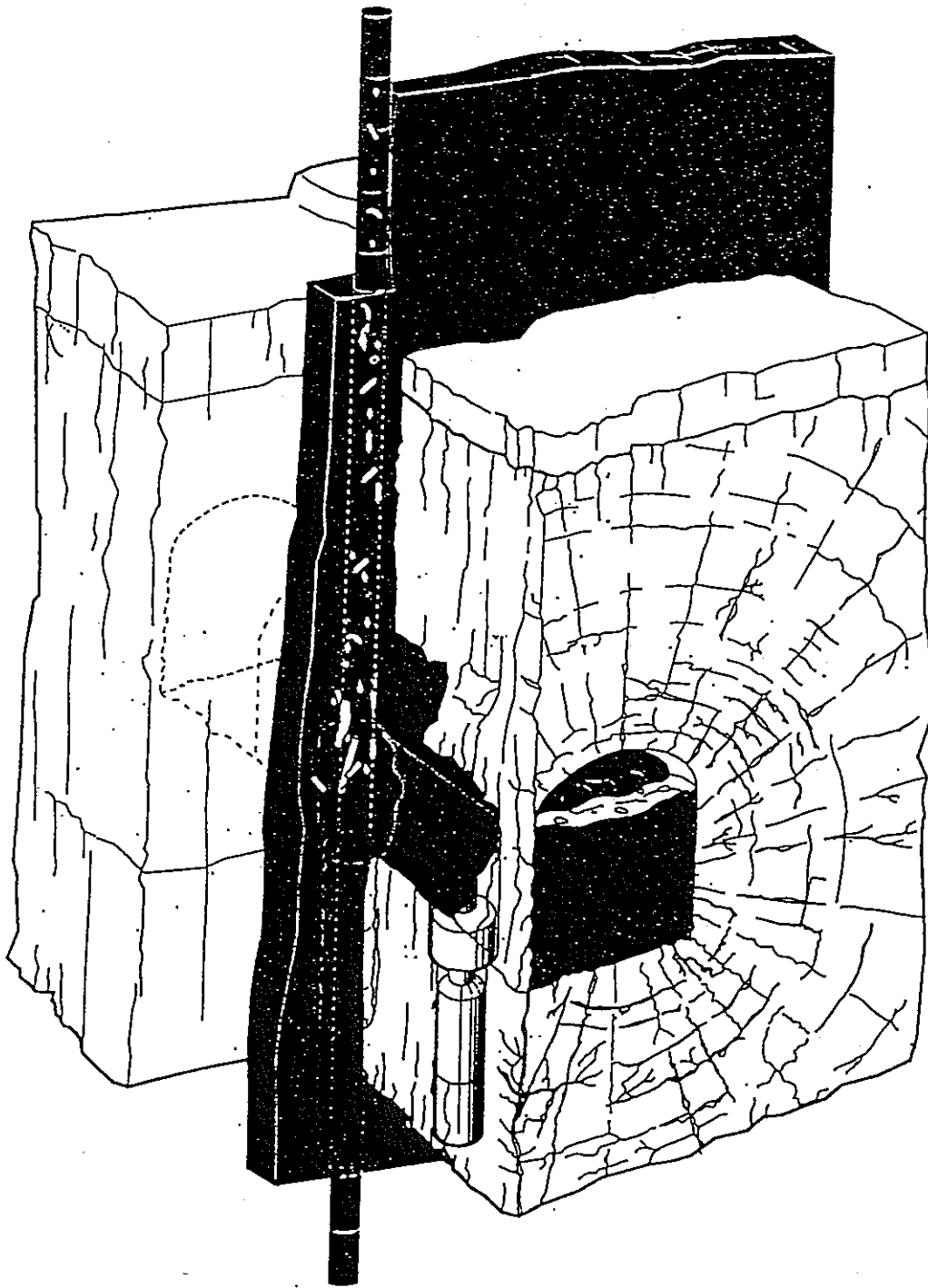


Figure 12. Schematic of Dike Intersecting HLW Repository and Possible Entrainment of Waste Package (from Barr et al., 1993).

Table 5. Summary of Anticipated Impacts from 1-m Wide Dike Intrusion Variant (10 ka to 250 ka).

Processes	Approach	Expected Impact on Repository	Expected Impact on Host Rock
Conductive heating from 1-m wide vertical dike.	Use simple heat conduction models assuming steady magmatic heat input (i.e. ignoring pulsed input) for 1 year.	major	moderate
Convective heating of groundwater	Use two-phase thermal-hydrological models (e.g., TOUGH, ECLIPSE) assuming steady-state heat input and rock properties.	major	moderate
Dike stress impacts	Calculate stress regime in bentonite-waste package system as a result of 1 m wide dike intrusion	moderate	nil
Hydrogeochemical evolution	Use equilibrium groundwater models to examine progressive changes in composition as a function of two rock types, temperature, and gradients.	major	moderate
Mineralogical changes	Apply thermal, water chemistry, kinetics, and time data to examine degree of alteration of primary rock minerals and EBS materials.	major	moderate

Volcanism Workshop Conclusions (1)

- Volcanism in Japan Is Relatively Well-Understood, and the Past 1-2 Ma (Quaternary) of Volcanism and Relatively Stable Plate-Tectonic Conditions Provides a Good Framework for Bounding the Next 1 Ma of Volcanism.
- Regions West of the Quaternary Volcanic (and Eastward 10-20 km) Should Considered "Suspect Terrain" (i.e., Highly Likely that a HLW Repository Would Be ≤ 10 km of a Volcanic Center in the Next 1 Ma).
- Remainder of Japan Is Considered "Secure Terrain" (i.e., Highly Likely that a HLW Repository Would Be > 30 km from a Volcanic Center in the Next 1 Ma).

Volcanism Workshop Conclusions (2)

- **Three Stages of the Reference Case Volcanic Center**
 - Formation of a Stratovolcano (~Mount Fuji) from 1 ka to 100 ka after Repository Closure
 - Steady-State Maturity of Stratovolcano from 100 ka to 200 ka
 - Caldera Formation, Declining into Extinction from 200 ka to 250 ka.
- **Expected Volcanism Impacts on a >30-km Distant Repository Are Nil (Seismic and Heating Effects Overwhelmed by Regionally Persisting Plate-Tectonic Effects)**
- **Expected Impacts on a 10-km Distant Repository Are Moderate**
 - Elevated Temperature from Hydrothermal Convection
 - Changed Groundwater Chemistry
 - Slight Changes in Recharge
- **Dike Intrusion Variant Proposed as Significantly Likely Event**