

地層処分システム性能評価手法の 高度化に関する研究（IV）

技術資料		
開示区分	レポートNo.	受領日
Z	J1222 98-005	1998.6.15

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。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 98-005

1998年2月

地層処分システム性能評価手法の 高度化に関する研究(IV)

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キュリ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：090D0125

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 98-005
February, 1998

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

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 systematics of thermodynamic data of Cm, 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.:090D0125

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

はじめに	1
1 地球化学反応シミュレーション手法の適用性の検討	3
1.1 これまでの経過	3
1.1.1 溶液構造論によるシミュレーション手法	3
1.1.2 热力学データ	4
1.2 本年度の検討概要	5
1.2.1 HNC 方程式の解析手法の改良	5
1.2.2 Cm の热力学データの整備	6
1.3 検討結果	6
1.3.1 溶液構造論によるシミュレーション手法	6
(1) HNC 方程式によるイオン分布の解析	6
(2) 改良手法による HNC 方程式の結果	24
(3) まとめ	35
1.3.2 热力学データの検討	36
(1) 目的	36
(2) Cm の热力学データ	36
(3) 錯体の安定度定数からの推定	43
(4) Cm のギブズエネルギー	50
(5) まとめ	52
1.4 検討結果のまとめ	53
1.4.1 溶液構造論によるシミュレーション手法	53
1.4.2 热力学データの検討	54
2 地層処分性能評価シナリオに関する FEP の検討	55
3 重要課題の検討	59

あとがき 63

参考文献 65

付録

- A. シナリオ解析サポートシステムの検討資料 67
- B. シナリオに関するワークショップ資料 73
- C. 階層 FEP マトリクスに基づくシナリオ解析情報の整理 119

表 目 次

	ページ
表1 GC法に用いる中点ポテンシャルと面間隔	26
表2 GC法に用いる中点ポテンシャルと表面電位	29
表3 GC法に用いる中点ポテンシャルと電解質濃度の関係	31
表4 アクチナイトおよびランタナイトの電子配置	37
表5 Cmの熱力学データ	38
表6 アクチナイトおよびランタナイトの熱力学データの比較 (1) Ln ³⁺ An ³⁺ の標準生成エンタルピー	39
表7 アクチナイトおよびランタナイトの熱力学データの比較 (2) Ln ₂ O ₃ An ₂ O ₃ の標準生成エンタルピー	40
表8 アクチナイトおよびランタナイトの熱力学データの比較 (3) LnF ₃ (aq) AnF ₃ (aq) の標準生成エンタルピー	40
表9 アクチナイトおよびランタナイトの熱力学データの比較 (4) LnCl ₃ (aq) AnCl ₃ (aq) の標準生成エンタルピー	41
表10 アクチナイトおよびランタナイトの熱力学データの比較 (5) LnBr ₃ (aq) AnBr ₃ (aq) の標準生成エンタルピー	41
表11 アクチナイトおよびランタナイトの熱力学データの比較 (6) LnI ₃ (aq) AnI ₃ (aq) の標準生成エンタルピー	42
表12 標準生成エンタルピー ΔH _f ⁰ 平均値	42
表13 アクチナイトのギブズエネルギー ΔG _f ⁰	43
表14 Cm(III)錯体の安定度定数	44
表15 Componentの熱力学データ	46
表16 錯体安定度定数から逆算したギブズエネルギー (1)	47
表17 錯体安定度定数から逆算したギブズエネルギー (2)	48
表18 錯体安定度定数から逆算したギブズエネルギー (3)	49
表19 Cm錯体のギブズエネルギーのまとめ (1)	50
表20 Cm錯体のギブズエネルギーのまとめ (2) 固相	51

表 21	FEP データベースに関する検討課題	55
表 22	インフルエンス・ダイヤグラムで考慮すべきと 指摘を受けた FEP 例	55
表 23	FEP スクリーニングや方法論に関する検討課題	56
付・表 1	いくつかの処分場設計ケース	90

図 目 次

	ページ
図1 2枚の平行平板内のイオンの位置と座標.....	12
図2 HNC 積分方程式の解析領域の体系	19
図3 HNC 積分方程式の計算フロー	21
図4 改良 HNC 法と GC 法の解析結果の比較.....	27
図5 面間隔をパラメータとした HNC 法と GC 法の結果の比較	28
図6 表面電位をパラメータとした HNC 法と GC 法の比較	30
図7 電解質濃度をパラメータとした HNC 法と GC 法の比較	32
図8 改良の有無による HNC 法の結果の相違.....	33
図9 イオンの相対濃度分布の計算結果の比較 (無限遠のバルク濃度との比)	34
図10 シナリオ解析フレーム (FEP をコアと考えた場合)	57
図11 シナリオ解析サポートシステム (データベースをコアと考えた場合)	58
 付・図 1 シナリオの分類.....	78
付・図 2(1) HLW 地層処分の多重防護システム	80
付・図 2(2) HLW 地層処分の外乱からの隔離効果	81
付・図 3(1) 日本の地質環境の地形学的パターン	83
付・図 3(2) 日本の地質環境のパターン	84
付・図 4 立体画像系での大断層概念図	85
付・図 5 透水性に関する水理学的パラメータ	87
付・図 6 ニアフィールド概念図	88
付・図 7 放射性核種の移行経路	89
付・図 8 断層に関する研究フローチャート	91
付・図 9 活断層の移動	92
付・図 10 活断層の地球物理学的調査に関する応用研究	93
付・図 11 断層による垂直変位の断層からの距離依存性	94
付・図 12 兵庫県南部地震による地下水変化の分布	95

付・図 13	地震に関する研究フローチャート	96
付・図 14	ある鉱山の観測系で記録された地震による震動の比較	97
付・図 15	あるボアホールで記録された地震による水圧変化	98
付・図 16	地震による地下水圧変化（加速度の比）の比較	99
付・図 17	隆起／沈降・侵食(削剥)／堆積に関する研究フローチャート ·	100
付・図 18	地下水循環の模式図	101
付・図 19	最終氷期における最高位の海水準	102
付・図 20	北上丘陵と下北半島での隆起の例	103
付・図 21	山岳地帯での最近の侵食率	104
付・図 22	第四紀における垂直方向の変位	105
付・図 23(1)	侵食率の標高依存性の例	106
付・図 23(2)	平均侵食深の経時変化特性の例	107
付・図 23(3)	平均侵食速度の経時変化特性の例	108
付・図 23(4)	全国の平均侵食速度の比較	109
付・図 23(5)	高山系における平均侵食速度の例	110
付・図 23(6)	河川系における平均侵食速度の例	111
付・図 23(7)	その他の平均侵食速度の例	112
付・図 24	気候（海水準）変動に関する研究フローチャート	113
付・図 25	海水準変動曲線	114
付・図 26	平均降水量変動図	115
付・図 27	日本における過去 10 万年の気候変動	116
付・図 28	東アジアの永久凍土帶	117

は じ め に

動燃事業団殿（以下、PNC 殿と略記）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（以下、「H3 レポート」という）⁽¹⁾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」（H12 レポート）という）に対する課題が示された。

このような背景の下に、PNC 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、特にペ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。

一昨年及び昨年度は、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）の検討を行い、シナリオ設定やスクリーニングの方法論に関する検討を行った。また、ペ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理論的検討を行った。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関係）について、ウラン、アメリシウムを対象とした確認を行った。さらに、第 2 次取りまとめに向けて重要な課題について、ワークショップの開催を含めた検討を行った。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のご指導をいただいた。ここに深く謝意を表する次第である。

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. 地球化学反応シミュレーション手法の適用性の検討

1.1 これまでの経過

1.1.1 溶液構造論によるシミュレーション手法

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小であり、数 10 Å 以下と考えられている。そのような微小間隙に存在する水は、通常のバ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、がどの様な状態にあるかを、単純なバ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。

(1) 1994 年度⁽²⁾

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。そのため、まず第一段階として、微小間隙水中でのイオン分布を古典的な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について調査した。さらにこの手法をウランの溶解度評価に応用し、微小間隙の水中では、従来のバルク水に対する評価手法から得た溶解度とは異なる値が算出される可能性を示した。

(2) 1995 年度⁽³⁾

微小間隙の場合には、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、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 (HNC) 近似の 2 つの方法について概要を示した。

(3) 1996 年度⁽⁴⁾

溶液構造論の立場から活量係数を求める手順について調査を行った。その結果、イオンの活量係数は静電ポテンシャルに起因するため、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が明らかとなった。なお、直接相関関数 $c_{ij}(r)$ を表すのに PY 近似を採用すると、過剰エネルギー $-E^{ex}$ は解析解として与えられ、活量係数を算定する解析解も既に求められている。

次に、HNC 法を用いて静電ポテンシャル分布の試解析を行った。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、これを全相関関数 $h(r)$ のみを未知数とする非線形の積分方程式とし、アルゴリズムが単純な繰り返し収束計算法を用いて解析した。その結果、HNC 法と古典的な Gouy-Chapmann 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明らかとなった。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。

1.1.2 热力学データ

热力学データベースに収納されているデータは、多くの場合、標準状態に対しての値が記載されている。一方、高レベル廃棄物地層処分の場合には、地温や廃棄体からの発熱による温度上昇などが原因となって、热力学データの温度補正を必要とする場合が少なくないが、データベースによっては、ギブズエネルギー（生成自由エネルギー） ΔG のみが記載され、生成エンタルピー ΔH が欠けている場合が多く見られる。そのため、温度による影響を推測する上では、実測の完了を待たずに ΔH の概略を簡便に推測する方法が必要である。

(1) 1994 年度⁽²⁾

生成自由エネルギー ΔG 、生成エンタルピー ΔH が未知の錯体に関して、それらの概略値を簡便に推測するために利用可能な方法として、 ΔG と ΔH の線形補間、静電パラメータによる整理、量子化学的手法、について調査を行った。

(2) 1995 年度⁽³⁾

OECD/NEA の U に関する熱力学データには、一部生成エンタルピーが欠けている化学種があるため、これを経験則から補った。経験則としては、まず、 ΔG と ΔH の両者が既知の U 錯体に関して ΔG と ΔH との回帰直線関係をあらかじめ得ておき、この関係式から、内挿により、未知の ΔH の値を推測した。

(3) 1996 年度⁽⁴⁾

OECD/NEA の Am に関する熱力学データに対して、欠損する ΔH の値を、経験則から補った。また、同じ錯イオンと結合した錯体の ΔG の値を、最外殻の電子配置が類似した Pu、Eu、Al のそれと比較した。そして、生成自由エネルギーの相関を見る限り、Am(III) と Eu との間の相関が最も高く、Al が最も低いことが明らかとなった。

1.2 本年度の検討概要

1.2.1 HNC 方程式の解析手法の改良

イオンの動径分布関数を求める近似の一つである Percus-Yevik 近似は、既に解析解が与えられているので応用が容易である。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

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

PY 近似 :

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

HNC 近似 :

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

一方、HNC 近似は PY 近似よりも近似の度合いが緩く、優れていると言われているが、残念ながら一般的な解析解が与えられておらず、その解を得るには数値解析手法に頼らざるを得ない。そのため、昨年度は繰り返し収束法による試計算を行った。しかし、そこでは HNC 積分方程式の定積分を実効可能な範囲とするため、単純に 2 枚の平行平板の中点で $h=0$ とする境界条件を採用した。この物理的意味は、無限遠方でのイオンの密度分布を基準とした場合、中点において密度分布のズレがもはや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小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、中点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、本年度は、より現実的な境界条件を設定して解析できるよう手法の改良を行った。

1.2.2 Cm の熱力学データの整備

Cmは高レベル廃棄物に含まれるが、その半減期が他の TRU 核種に比べて短いため、あまり重要視されてはおらず、熱力学データは極めて乏しい。そこで、まず、ランタナイトとアクチナイトの熱力学データの類似性を調査し、電子配置の類似したランタナイトがアクチナイトのアナログとなり得るかを検討した。

次に、アクチナイト同志の類似性を確認し、化学アナログとしてAmのデータをCmに代用することが妥当であるかを検討した。さらに、現存する錯体の安定度定数を元にCm水性錯体の、また、エンタルピーおよびエントロピーを元にCm固相の、各々のギブズエネルギーを推定した。

1.3 検討結果

1.3.1 溶液構造論によるシミュレーション手法

(1) HNC 方程式によるイオン分布の解析

(1-1) 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 HNC 近似がある、2枚の平行平板を対象とした場合には、HNC 積分方程式の境界条件として、2枚の平行平板の中点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、昨年度の解析では、単純に全相関関数 $h=0$ とした。この物理的意味は、中点ではイオン同志の相互作用による密度分布のズレ（無限遠方での分布に比較しての）が無くなることと等価である。従って、中点 ($x=d/2$) では分布のズレが無くなり、動径分布関数は $g(d/2)=1$ 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に問題が残ることを指摘した。

ここでは、昨年度の解析方法を中点で折り返し対称条件を付した手法へ改良することが目的である。

(1-2) HNC/MSA 方程式

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、一昨年度報告書⁽⁴⁾を参照のこと）

HNC 近似：

$$\ln g(x) + \frac{u(x)}{kT} \cong h(x) - c(x) \quad (1.2.1)$$

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、 $x < a/2$ では、当然 $g(x) = 0$ である。すなわち、粒子同志や壁面へのめり込みはない。また、 $u(x)$ は、着目する帶電壁面から 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。

2) 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。

$$h_{ij}(r_{12}) = c_{ij}(r_{12}) + \sum_{m=1}^Q \rho_m \int h_{im}(r_{23}) c_{mj}(r_{13}) dr_3 \quad (1.2.2)$$

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 に与える全影響を示す。

$c_{ij}(r_{12})$: 成分 i と成分 j の直接相関関数

ρ_m : 成分 m の個数密度

r_{12} : 位置ベクトル ($r_{12} \equiv r_2 - r_1$)

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、 $\rho_i g_{ij}(r)$ 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。

$$h_{ij}(r) + 1 = g_{ij}(r) \quad (1.2.3)$$

上記の O-Z 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 O-Z 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。

$$g_{\alpha i}(r_{21}) = \exp \left(-\beta u_{\alpha i}(r_{21}) + \sum_{m=1}^Q \rho_m \int_{-\infty}^{\infty} h_{\alpha m}(r_{23}) c_{im}(r_{13}) dr_3 \right) \quad (1.2.4)$$

ここで、

$u_{\alpha i}(r_{21})$: 化学種 α の粒子 2 と化学種 i の粒子 1 の間の相互作用ポテンシャル

さて、化学種 α を無限の半径を有する帯電した剛体球とし、これが平行平板を構成するとみなす。当然密度は $\rho_\alpha \rightarrow 0$ である。また、 α 以外の化学種は直径が a の剛体球イオンとし、バルク溶液は MSA 近似で表されるとする。この時、2枚の平行平板間の間隔を $2t$ とする。

平均球面近似 (MSA) は、直接相関関数がポテンシャルの線形関数で近似できるとするものであり (キューサック, 構造不規則系の物理(上), 150p. Lebowitz and Percus, Phys. Rev., 144, 251(1966). McQuarrie, 「Statistical Mechanics」, p355.)、

$$g_{ij}(r) = 0, \quad r < R_{ij} \quad (1.2.5)$$

$$c_{ij}(r) = -\beta u_{ij}(r), \quad r > R_{ij} \quad (1.2.6)$$

$$\text{ただし、 } \beta = \frac{1}{kT}$$

○-Z方程式を解くことによって、剛体球半径の内側では直接相関関数 $c_{ij}(r)$ を、外側では動径分布関数 $g_{ij}(r)$ を、各々求めようとする近似である。従って、剛体球イオンの場合には、直径に相当する距離を境にポテンシャル関数が切り替わるから、 $c_s(r)$ を電荷を持たない剛体球の直接相関関数とすると、 $c_s(r) + z_i z_j c_d^{sr}(r)$ は直径より短い距離 (sr : short range) における（帯電した）イオンの非クーロン的部分の直接相関関数となり（Henderson and Blum, J. Electroanal. Chem., 111(190)217.）、直径を越える距離ではクーロン力に帰因するポテンシャルのみが有効となるので、

$$c_{ij}(r) = -\beta \frac{e^2 z_i z_j}{\epsilon r}, \quad r > R_{ij} \quad (1.2.7)$$

よって、直接相関関数は短距離力と長距離力の線形和として、次のように近似できる。

$$c_{ij}(r) = c_s(r) + z_i z_j c_d^{sr}(r) - \frac{\beta e^2 z_i z_j}{\epsilon r} \quad (1.2.8)$$

ここで、(1.2.5)式と(1.2.6)式の条件は、PY近似と等価である（Henderson and Blum, J. Electroanal. Chem., 111(190)217.）から、電荷を持たない剛体球の直接相関関数を示す $c_s(r)$ に対しては、Wertheim (Phys. Lettes, 10, 321(1963).) によって得られた剛体球に対する PY 近似の解析解がそのまま利用できる。そして、 $[0, \infty]$ の積分区間を、 $[0, R_{ij}]$ と $[R_{ij}, \infty]$ の 2 つの区間に分割して、 R_{ij} の内側では $g_{ij}(r) = H_{ij} - 1 = 0$ より、○-Z方程式から $c_{ij}(r)$ が求められる。しかも、PY 近似では解析解があるので非常に解析が容易となる。また、 R_{ij} の外側で $c_{ij}(r)$ が既知であるから、○-Z方程式から $g_{ij}(r)$ が求められる。

バルク溶液中のイオンの直接相関関数を MSA 近似した場合、イオン i の動径分布関数を示す HNC 方程式は、円筒座標系では次のような式で表される。

$$g_{oi}(x) = \exp \left(-\beta u_{oi}(x) + 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{os}(y) dy \int_0^{\infty} c_s(s) z dz \right)$$

$$+ 2\pi z_i \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{\alpha d}(y) dy \int_0^{\infty} c_d^{sr}(s) z dz \\ - \frac{2\pi \beta e^2 z_i}{\epsilon} \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{\alpha d}(y) dy \int_0^{\infty} \frac{z dz}{s} \quad (1.2.9)$$

ただし、 $\rho_{\alpha s}(y) = \sum_{m=1}^n \rho_m h_{\alpha m}(y)$

$$\rho_{\alpha d}(y) = \sum_{m=1}^n z_m \rho_m h_{\alpha m}(y)$$

$$c_{im}(s) = c_s(s) + z_i z_m c_d^{sr}(s) - \frac{\beta e^2 z_i z_m}{\epsilon s}$$

x はイオン 1 と平板までの、 y はイオン 3 と平板までの、各々鉛直距離、 s はイオン 1 とイオン 3 の間の距離である。

$$x \geq 0, y \leq 0 \quad s^2 = z^2 + (x + |y|)^2 \\ x \geq 0, y \geq 0 \quad s^2 = z^2 + (x + y)^2 \\ z dz = s ds$$

対称性から、 $g_{\alpha i}(x) = -g_{\alpha i}(-x)$

(1.2.9)式の y に関する積分区間を、次のように分割する。

$$(-\infty, \infty) = (-\infty, -t - d - a/2] \cup [-t - d - a/2, -t + a/2] \cup [-t + a/2, 0] \\ \cup [0, t - a/2] \cup [t, t + d + a/2] \cup [t + d + a/2, \infty)$$

また、電気中性条件から、次式が成り立つから、 $\sum_{m=1}^n z_m \rho_m = 0$

結局、(1.2.9)式は次のようになる。

$$g_{\alpha i}(x) = \exp \left(-\beta u_{\alpha i}(x) + 2\pi \int_0^{t-a/2} K(x, y) \rho_{\alpha s}(y) dy \right. \\ \left. + 2\pi \int_{t-a/2}^{t+d+a/2} K(x, y) \rho_{\alpha s}(y) dy + 2\pi \int_{t+d+a/2}^{\infty} K(x, y) \rho_{\alpha s}(y) dy \right)$$

$$\begin{aligned}
& + 2\pi z_i \int_0^{t-a/2} L(x,y) \rho_{ad}(y) dy + 2\pi z_i \int_{t+d+a/2}^{\infty} L(x,y) \rho_{ad}(y) dy \\
& + \frac{2\pi\beta e^2 z_i}{\epsilon} \int_0^{t-a/2} (x+y+|x-y|) \rho_{ad}(y) dy \\
& + \frac{2\pi\beta e^2 z_i}{\epsilon} \int_{t+d-a/2}^{\infty} (x+y+|x-y|) \rho_{ad}(y) dy \Big) \quad (1.2.10)
\end{aligned}$$

$$K(x,y) \equiv \int_{x+y}^{\infty} s c_s(s) ds + \int_{|x-y|}^{\infty} s c_s(s) ds$$

$$L(x,y) \equiv \int_{x+y}^{\infty} s c_d^{sr}(s) ds + \int_{|x-y|}^{\infty} s c_d^{sr}(s) ds$$

区間 $(t-a/2, t+d+a/2)$ ではイオンは存在しないから、この範囲の積分は(1.2.10)式には現れない。ここで、積分領域を $|x| \leq t$ すなわち、平板の内側のみに制限すれば、 $s > a$ の条件では、イオン 1 と 3 とが接していないから当然クロン力により項以外の寄与は 0 であるので、 $c_d^{sr}(s), c_s(s)$ ともに 0 である。よって、HNC 方程式は、

$$\begin{aligned}
g_{\alpha i}(x) = & \exp \left(-\beta u_{\alpha i}(x) + 2\pi \int_0^{t-a/2} K(x,y) \rho_{as}(y) dy \right. \\
& - 2\pi \rho_T \int_{t-a/2}^{t+d+a/2} K(x,y) \rho_{as}(y) dy + 2\pi \int_{t+d+a/2}^{\infty} K(x,y) \rho_{as}(y) dy \\
& + 2\pi z_i \int_0^{t-a/2} L(x,y) \rho_{ad}(y) dy + 2\pi z_i \int_{t+d+a/2}^{\infty} L(x,y) \rho_{ad}(y) dy \\
& \left. + \frac{2\pi\beta e^2 z_i}{\epsilon} \int_0^{t-a/2} (x+y+|x-y|) \rho_{ad}(y) dy \right. \\
& \left. + \frac{2\pi\beta e^2 z_i}{\epsilon} \int_{t+d-a/2}^{\infty} (x+y+|x-y|) \rho_{ad}(y) dy \right) \quad (1.2.11)
\end{aligned}$$

区間 $[t-a/2, t+d+a/2]$ では $\rho_{as}(y) = -\sum_{i=1}^n \rho_i \equiv -\rho_T$ とする。

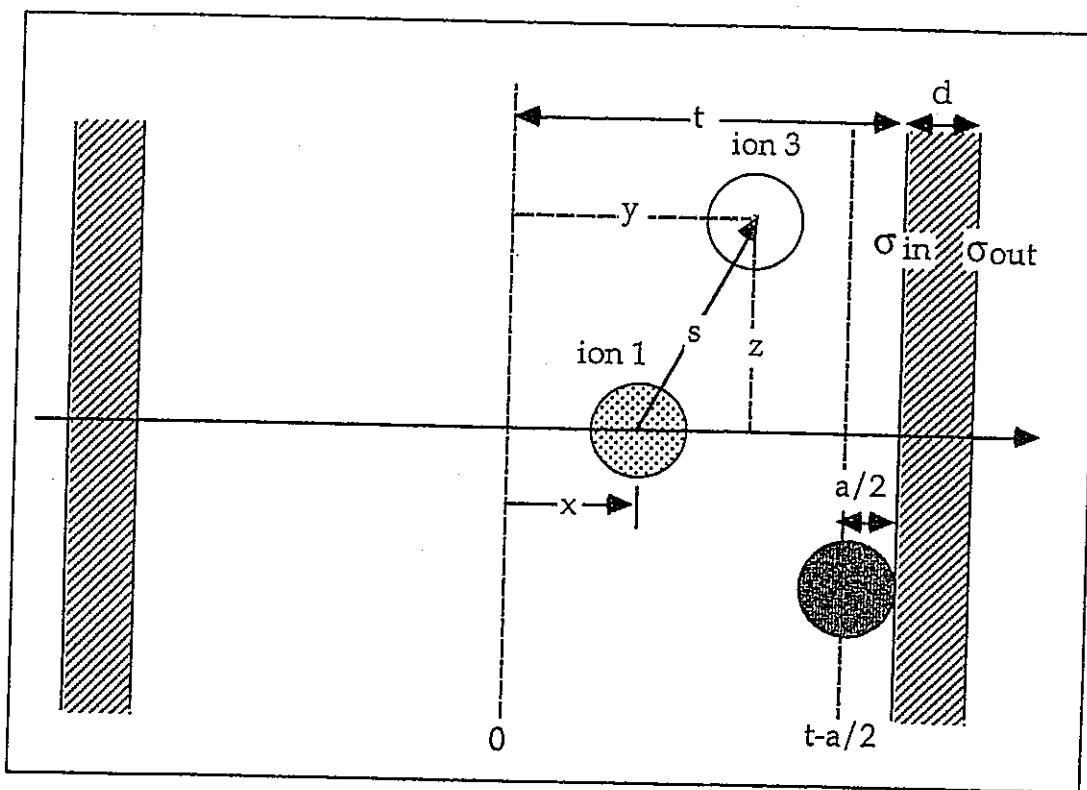


図1 2枚の平行平板内のイオンの位置と座標

相互作用ポテンシャル $u_{\alpha i}(x)$ は、剛体球-剛体壁に関する項 $u_{\alpha i}^*(x)$ と、静電項 $u_{\alpha i}^{el}(x)$ とに分離することができ、 $u_{\alpha i}^*(x)$ は剛体球に対する PY 近似式を直接相關関数に取り入れているので、(1.2.11)式において既に考慮されていることになる。また、静電項は Gauss の法則から、 $0 \leq x < t$ 、 $t+d < x$ の範囲では、次のように与えられる。

$$-\beta u_{\alpha i}^{el}(x) = \frac{2\pi\beta e z_i}{\epsilon} \left[(x + t + d + |x - t - d|) \sigma_{out} + (x + t + |x - t|) \sigma_{in} \right] \quad (1.2.12)$$

ただし、 σ_{in} 、 σ_{out} ：剛体壁面の内部、外部の電荷密度

方程式(1.2.11)を解くには境界条件が必要となるが、電位固定型の境界条件と、電荷固定型の境界条件の2通りの設定が可能である。

3) 電荷固定境界条件

電荷固定型の境界条件の場合、単純に $\sigma_{in} = \sigma_{out} \equiv \sigma_0$ とすれば、(1.2.12)式を(1.2.11)式に代入し、2枚の剛体壁の間の領域、すなわち $x \leq t - a/2$ では、イオン1と3との間が極く短いとき以外は相関が無く、 $K(x, y)$ と $L(x, y)$ は0となるから、

$0 \leq x \leq t - a/2$ のとき

$$g_{\alpha i}(x) = \exp \left\{ \frac{4\pi\beta e z_i \sigma_0}{\varepsilon} (2t + d) + [J_1(x) + J_2(x)] \right. \\ + 2\pi \int_0^{t-a/2} K(x, y) \rho_{as}(y) dy + 2\pi z_i \int_0^{t-a/2} L(x, y) \rho_{ad}(y) dy \\ + \frac{2\pi\beta e^2 z_i}{\varepsilon} \int_0^{t-a/2} (x + y + |x - y|) \rho_{ad}(y) dy \\ \left. + \frac{4\pi\beta e^2 z_i}{\varepsilon} \int_{t+d+a/2}^{\infty} y \rho_{ad}(y) dy \right\} \quad (1.2.13)$$

ただし、
 $J_1(x) \equiv -2\pi\rho_T \int_{t-a/2}^{t+d+a/2} K_1(x, y) dy$

$$J_2(x) \equiv -2\pi\rho_T \int_{t-a/2}^{t+d+a/2} K_2(x, y) dy$$

$x \geq t + d + a/2$ のとき

$$g_{\alpha i}(x) = \exp \left\{ \frac{8\pi\beta e z_i \sigma_0}{\varepsilon} x + [J_1(x) + J_2(x)] \right. \\ + 2\pi \int_{t+d+a/2}^{\infty} K(x, y) \rho_{as}(y) dy + 2\pi z_i \int_{t+d+a/2}^{\infty} L(x, y) \rho_{ad}(y) dy \\ + \frac{2\pi\beta e^2 z_i}{\varepsilon} \int_{t+d+a/2}^{\infty} (x + y + |x - y|) \rho_{ad}(y) dy \\ \left. + \frac{4\pi\beta e^2 z_i}{\varepsilon} x \int_0^{t-a/2} \rho_{ad}(y) dy \right\} \quad (1.2.14)$$

4) 電位固定境界条件

剛体壁外面と内面の電位が等しいとすると、 $\phi_0 = \psi_0$

$0 \leq x \leq t - a/2$ のとき

$$g_{\alpha i}(x) = \exp \left\{ -\beta e z_i \psi_0 + [J_1(x) + J_2(x)] \right. \\ \left. + 2\pi \int_0^{t-a/2} K(x,y) \rho_{\alpha s}(y) dy + 2\pi z_i \int_0^{t-a/2} L(x,y) \rho_{\alpha d}(y) dy \right. \\ \left. + \frac{2\pi \beta e^2 z_i}{\varepsilon} \int_0^{t-a/2} (x+y-2t+|x-y|) \rho_{\alpha d}(y) dy \right\} \quad (1.2.15)$$

$x \geq t + d + a/2$ のとき

$$g_{\alpha i}(x) = \exp \left\{ -\beta e z_i \psi_0 + [J_1(x) + J_2(x)] \right. \\ \left. + 2\pi \int_{t+d+a/2}^{\infty} K(x,y) \rho_{\alpha s}(y) dy + 2\pi z_i \int_{t+d+a/2}^{\infty} L(x,y) \rho_{\alpha d}(y) dy \right. \\ \left. - \frac{2\pi \beta e^2 z_i}{\varepsilon} \int_{t+d+a/2}^{\infty} (x+y-2(t+d)-|x-y|) \rho_{\alpha d}(y) dy \right\} \quad (1.2.16)$$

剛体壁の内側のみを考える場合には、式(1.2.13)に着目すればよいから、 $x' = t - x$, $y' = t - y$ の変数変換により、与式の積分を簡単化することができる。

$a/2 \leq x' \leq t$ の場合

$$g_{\alpha i}(x) = \exp \left\{ -\beta e z_i \psi_0 + [J_1(x) + J_2(x)] \right. \\ \left. + 2\pi \int_{a/2}^t K(x',y') \rho_{\alpha s}(y') dy' + 2\pi z_i \int_{a/2}^t L(x',y') \rho_{\alpha d}(y') dy' \right. \\ \left. - \frac{2\pi \beta e^2 z_i}{\varepsilon} \int_{a/2}^t (x'+y'-|x'-y'|) \rho_{\alpha d}(y') dy' \right\} \quad (1.2.17)$$

5) MSA の解析解

平面球体近似(MSA)に対しては、次の解析解が与えられている。(Lozada-Cassou, M. and Diaz-Herrera, E., J. Chem. Phys., 92(1990)1194.) まず、バルク溶液中のイオンの(非電荷の)剛体部分に対する直接相関関数は、

$$s c_s(s) = -\gamma_1 s - \frac{6\eta}{a} \gamma_2 s^2 - \frac{\eta}{2a^3} \gamma_1 s^4 \quad (1.2.18)$$

ただし、

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{1}{6} \pi a^3 \sum_{i=1}^n \rho_i \\ \gamma_1 &= (1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4 \\ \gamma_2 &= -(1 + \frac{1}{2}\eta)^2 / (1 - \eta)^4 \end{aligned}$$

この式は、前述のように Wertheim のPY近似式に対する解析解と同じものである。また、 $s \rightarrow \infty$ で直接相関関数はクーロン力によるものが支配的となるので、 $c(s) \rightarrow -\beta u(r)$ となるから、直接相関関数の短距離力の部分 $c_d^{sr}(s)$ は $c(s) = c_d^{sr}(s) - \beta u(s)$ の関係を持つ (Henderson and Blum, J. Chem. Phys., 69(1978)5441.) はずである。よって、 $c_d^{sr}(s) = c(s) + \beta u(s) = c(s) + \beta \frac{z_i z_j e^2}{\epsilon s}$ となるから、この解は既に解析的に得られていて (Henderson and Blum, J. Chem. Phys., 69(1978)5441. 中の(44)式)、以下に示すとおりである。

$$s c_d^{sr}(s) = \begin{cases} \frac{e^2 \beta}{\epsilon} \left\{ 1 - 2 \frac{\Gamma}{1 + \Gamma a} s + \left(\frac{\Gamma}{1 + \Gamma a} \right)^2 s^2 \right\}, & s \leq a \\ 0, & s > a \end{cases} \quad (1.2.19)$$

ただし、

$$\Gamma = \frac{\sqrt{1 + 2\kappa a} - 1}{2a}$$

$$\kappa^2 = \frac{4\pi\beta e^2}{\epsilon} \sum_{i=1}^n \rho_i z_i^2$$

$$\eta = \frac{1}{6} \pi a^3 \sum_{i=1}^n \rho_i$$

積分のカーネル（核）に対して、非電荷の剛体球ポテンシャルによる部分と、短距離力（short range）による部分と分離して

$$K(x, y) \equiv K_1(x, y) + K_2(x, y) \quad (1.2.20)$$

$$L(x, y) \equiv L_1(x, y) + L_2(x, y) \quad (1.2.21)$$

ただし、

$$K_1(x, y) \equiv \int_{x+y}^{\infty} s c_s(s) ds \quad (1.2.22)$$

$$K_2(x, y) \equiv \int_{|x+y|}^{\infty} s c_s(s) ds \quad (1.2.23)$$

$$L_1(x, y) \equiv \int_{x+y}^{\infty} s c_d^{sr}(s) ds \quad (1.2.24)$$

$$L_2(x, y) \equiv \int_{|x+y|}^{\infty} s c_d^{sr}(s) ds \quad (1.2.25)$$

(1.2.22)式に(1.2.18)式を代入すると、

$0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq a - x$ のとき

$$K_1(x, y) = \frac{1}{2} \gamma_1 [(x+y)^2 - a^2] + \frac{2\eta}{a} \gamma_2 [|x+y|^3 - a^3] + \frac{\eta\gamma_1}{10a^3} [|x+y|^5 - a^5] \quad (1.2.26)$$

$$L_1(x, y) = \frac{e^2 \beta}{\epsilon} \left\{ [a - |x+y|] - \frac{\Gamma}{(1+\Gamma a)} [a^2 - (x+y)] + \frac{1}{3} \left(\frac{\Gamma}{1+\Gamma a} \right)^2 [a^3 - |x+y|^3] \right\} \quad (1.2.27)$$

$x - a \leq y \leq x + a$ のとき

$$K_2(x, y) = K_1(x, -y) \quad (1.2.28)$$

$$L_2(x, y) = L_1(x, -y) \quad (1.2.29)$$

上記以外のとき

$$K_1(x, y) = K_2(x, y) = L_1(x, y) = L_2(x, y) = 0 \quad (1.2.30)$$

6) $J_1(x), J_2(x)$ の陽的関数

(1.2.13)式～(1.2.17)式中の $J_1(x), J_2(x)$ についても、陽的関数が既に与えられている。(Lozada-Cassou, M. and Diaz-Herrera, E., J. Chem. Phys., 92(1990)1194.)

$$J_1(x) \equiv -2\pi\rho_T \int_{t-a/2}^{t+d+a/2} K_1(x,y) dy$$

$$J_1(x) = \begin{cases} F(x), & a/2 \leq t \leq \frac{2}{3}a \text{ and } 0 \leq x \leq \min\left(\frac{3}{2}a-t, t-a/2\right) \\ 0, & \text{上記以外の時} \end{cases}$$

(1.2.31)

$$J_2(x) \equiv -2\pi\rho_T \int_{t-a/2}^{t+d+a/2} K_2(x,y) dy$$

$$J_2(x) = F(-x), \quad a/2 \leq t \text{ and } \max\left(0, \frac{3}{2}a\right) \leq x \leq t-a/2$$

(1.2.32)

ただし、

$$F(x) \equiv 2\pi\rho_T \left\{ \frac{1}{6} \gamma_1 [(t-a/2+x)^3 - 3a^2(t-a/2+x) + 2a^3] \right.$$

$$+ \frac{\eta\gamma_2}{2a} [(t-a/2+x)^4 - 4a^3(t-a/2+x) + 3a^4]$$

$$\left. + \frac{\eta\gamma_1}{60a^3} [(t-a/2+x)^6 - 6a^5(t-a/2+x) + 5a^6] \right\}$$

(1.2.33)

(1-3) 数値解法

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、これに $h(r) = g(r) - 1$ 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。

$$h_{\alpha i}(x) + 1 - \exp \left\{ -\beta e z_i \psi_0 + [J_1(x) + J_2(x)] \right.$$

$$\left. + 2\pi \sum_{m=1}^n \rho_m \int_{a/2}^t K(x',y') h_{\alpha m}(y') dy' \right.$$

$$\begin{aligned}
& + 2\pi \sum_{m=1}^n \rho_m z_i \int_{a/2}^t L(x', y') h_{cm}(y') dy' \\
& - \frac{2\pi\beta e^2 z_i}{\epsilon} \sum_{m=1}^n z_m \rho_m \int_{a/2}^t (x' + y' - |x' - y'|) h_{cm}(y') dy' \Big\} = 0 \quad (1.3.1)
\end{aligned}$$

ただし、

$$\rho_{as}(y) = \sum_{m=1}^n \rho_m h_{cm}(y)$$

$$\rho_{ad}(y) = \sum_{m=1}^n z_m \rho_m h_{cm}(y)$$

上記の式中には指數関数項が含まれる非線形方程式であり、その解法としては、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. and 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、昨年度と同様この方法を用いた。

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 $h(x)$ 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 $h(x)$ 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。

$$\begin{aligned}
h_{ci}^{new}(x) &= -1 + \exp \left\{ -\beta e z_i \psi_0 + [J_1(x) + J_2(x)] \right. \\
&+ 2\pi \sum_{m=1}^n \rho_m \int_{a/2}^t K(x', y') h_{cm}^{old}(y') dy' \\
&+ 2\pi z_i \sum_{m=1}^n \rho_m \int_{a/2}^t L(x', y') h_{cm}^{old}(y') dy' \\
&\left. - \frac{2\pi\beta e^2 z_i}{\epsilon} \sum_{m=1}^n z_m \rho_m \int_{a/2}^t (x' + y' - |x' - y'|) h_{cm}^{old}(y') dy' \right\} \quad (1.3.2)
\end{aligned}$$

繰り返し法の手順については、既に報告 (Lozada-Cassou, M. and R.Saaedra-Barrera, 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。以下にその手順を簡単に示す。

- 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、(1.3.2)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。

3) 境界条件

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。1.3.1 項(1)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。

$$\sigma = \sqrt{2\epsilon kT} \left[\sum_i \rho_i^0 \left(e^{-Z_i e \psi_0 / kT} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (1.3.3)$$

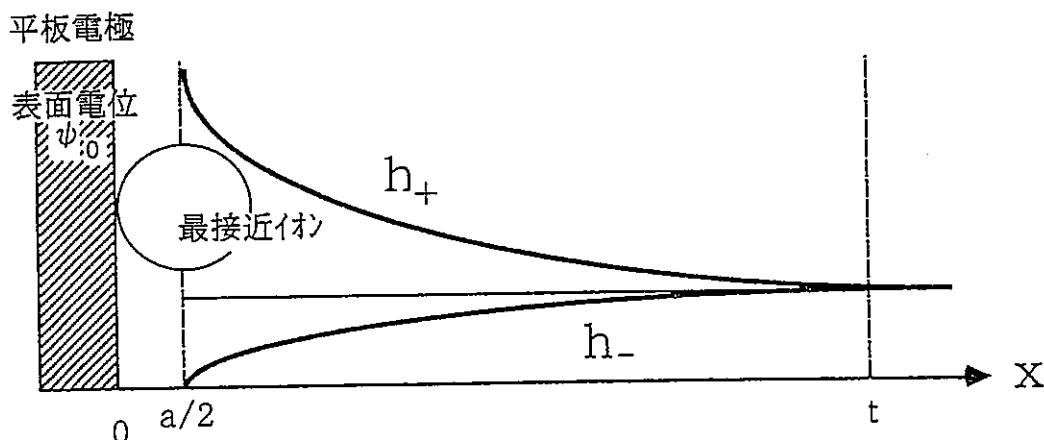


図 2 HNC 積分方程式の解析領域の体系

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。

$$\int_{a/2}^d h(t) K(x, t) dt \cong \sum_{n=1}^N \left[h\left(\frac{a}{2} + [n-1]\Delta t\right) K\left(x, \frac{a}{2} + [n-1]\Delta t\right) + h\left(\frac{a}{2} + n\Delta t\right) K\left(x, \frac{a}{2} + n\Delta t\right) \right] \Delta t / 2 \quad (1.3.4)$$

ここで、Nは空間メッシュ数、メッシュ間隔は $\Delta t = \frac{(t - a/2)}{N}$ 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た。

(1.3.4)式の積分は"x"ごと、すなわち左辺の $h_i(x)$ の空間メッシュ点毎に行う。式の右辺の値を計算するのに必要な定数のうち空間座標によらない定数は繰り返し計算にはいる前に一度計算しておけばよいが、関数K, Lの値は繰り返し何度も計算する必要がある。空間座標x, t及びイオンの半径aは通常Åの単位で表わされる量があるので、他の定数類の組み合わせ単位に表われるmあるいはcm単位を使用するとその絶対値が著しく小さくなりexp中でoverflow/underflowを引き起こす場合がある。FORTRANプログラムによる実際の数値計算ときには、空間座標x及びtはイオン半径aで規格化して、1に近いorderの数にして計算した。

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、K, Lの関数は繰り返し計算のループの中に含むように、計算流れを設定した。また、計算上非常に小さな値（例えば、a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a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注意した。

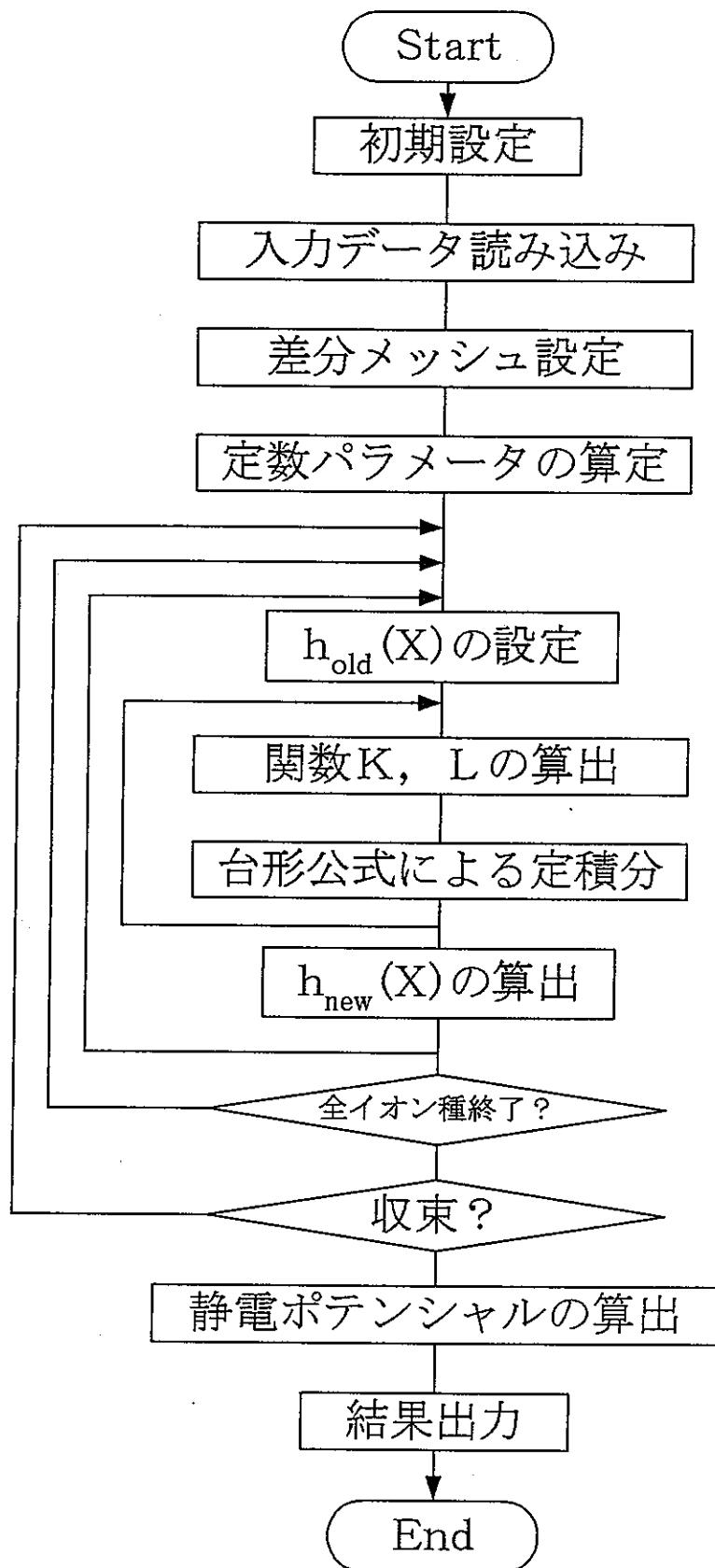


図3 HNC 積分方程式の計算フロー

6) 緩和計算

h の旧値（初期値）をもとにして(1.3.2)式の積分値が計算できれば、とりあえず h の新値は求まるはずである。ところが、式中の右辺第 2 項は \exp の項であるためしばしば発散する。そのため、これを避ける工夫が必要になる。まず、 h の初期値が適切に与えられていれば、それをもとにして得られた新値と同じ手順で更新する場合に (iteration) 、1 回の iteration あたりの解の更新の程度を緩やかにしたほうが当然数値的には安定になる。すなわち、

$$\lambda \cdot h_{\text{new}} + (1 - \lambda) \cdot h_{\text{old}} = h_{\text{new}'} \quad (1.3.5)$$

という処理を各繰り返し回ごとに行う。ここで、 λ は $0 \sim 1$ の定数であり、プログラムでは入力データとしている。解の収束判定は次式の条件式で行った。

$$\frac{|\Delta_{\text{new}} - \Delta_{\text{old}}|}{\text{Max}(\Delta_{\text{new}}, \Delta_{\text{old}})} \leq \delta, \quad (1.3.6)$$

$$\Delta = \sum_{\text{species}} \sqrt{\sum_{\text{meshes}} (h_{\text{new}} - h_{\text{old}})^2}$$

δ は入力で指定する収束判定条件である。

(1.3.2)式から明らかなように、 h の新値は全てのイオン種の全ての空間座標点について一度に計算される訳ではなく、イオン種ごと空間座標点ごとに 1 つずつ計算される。今回は、 h の新値が全て決まってから上述の(1.3.5)式を適用して次の iteration に進むかわりに、 h の新値が一つ求まるごとにこの置き換えを実行した。

(1.3.2)式で h の新値を計算する順序は、まず、イオン種を固定して全空間座標点についての値を計算し、次に、全てのイオン種について同様の手順を繰り返すか、あるいはその逆に最初に空間座標点を固定して全イオン種についての解を求める事から始めるか、のいずれでもよいが、上述のようにして(1.3.2)式を適用していく場合には空間座標点とイオン種のループのどちらを先に回すか、更に、ループを上下どちらから回すかで数値的な発散が避けられたり、そうでなかったりする。このプログラムでは下から空間座標点のループを回し、その外側で入力順にイオン種のループを回した。

7) 初期条件

収束判定条件が同じであれば、条件を満たす解を得るのに必要な iteration の回数は初期条件にも依存する。体系左側の境界条件が平板の静電場で与えられていることから、未知関数 $h_i(x)$ の初期条件として、

$$h_i(x) = \exp\left(-\frac{ez_i\psi}{kT}\right) - 1 \quad (1.3.7)$$

ただし、

$$\psi = \psi_0 \exp(-\lambda_d x)$$

という形を仮定した。これは、極板上の電荷による静電場がデバイ長程度で shield されるということを想定している。ここで $h_i(x)$ は勿論(1.3.1)式を満足しないが、デバイ長に比べてイオンの半径が十分小さい場合の解には近いはずである。

8) ポテンシャル分布

HNC 方程式の数値解として得られるイオン濃度の空間分布から、平行平板間の静電ポテンシャル ψ の分布が計算できる。これまでの記述から明らかのように、ここで求まる静電ポテンシャルは HNC 方程式そのものとは独立であり、ここで解が再び HNC 方程式にフィードバックされることはない。あくまで HNC 方程式が剛体球の密度分布を求めるものだからである。ポテンシャル分布は、HNC 方程式から得られるイオンの密度分布 ρ を基に、次の Poisson の式を数値的に積分することで得られる。

$$-\frac{\partial \psi^2}{\partial x^2} = \frac{1}{\epsilon} \sum_{i=1}^n \rho_i \quad (1.3.8)$$

1 次元の体系では、平板表面から中点 $d/2$ までの範囲が積分の対象になる。ただし、HNC 方程式のときと異なり、体系の左端、 $x=0$ までが積分領域に含まれる。(1.3.8)式は 2 階の微分方程式であるので、解を求めるにはイオン濃度の空間分布の他に境界条件が 2 つ必要である。平板表面は表面電位 ψ_0 に固定されているので、これを体系左側の境界条件とした。また、折り返し対称を仮定しているので、体系右側では静電場が 0、すなわち、 $d\psi/dx=0$ を境界条件とした。

(1.3.8)式を差分化し、空間メッシュ幅は、先の HNC 方程式の数値解で用いたものをそのまま転用した。HNC 方程式の解を右辺に代入して、(1.3.8)式を平板 1 次

元の微分方程式の形に書き直すと、

$$-\frac{\partial \psi^2}{\partial x^2} = \frac{e}{\epsilon} g(x) \quad (1.3.9)$$

となる。

ここで、 $g(x) = \sum_i z_i [1 + h_i(x)]$ は座標点 x におけるイオンの荷電の和、 z_i は

i 番目のイオンの電荷である。

上記の微分方程式は離散化して、3重対角型の行列を係数とする連立1次方程式とし、後退代入法で解いてポテンシャル分布を求めた。

(2) 改良手法による HNC 方程式の結果

(2-1) 目的

境界条件を改良した HNC 積分方程式で得られた結果と、改良前の HNC 法による結果、および Gouy-Chapmann 理論による結果とを比較し、改良による結果の相違を示すことが、ここでの目的である。

(2-2) GC 理論との比較

1) 平行平板に対する GC 理論の解析

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

$$\frac{d\psi}{dx} = \text{Sgn}(\psi_e) \sqrt{\frac{2000 N_A kT}{e}} \left\{ \sum_i c_i \left(e^{-z_i e \psi / kT} - e^{-z_i e \psi_e / kT} \right) \right\}^{1/2} \quad (2.2.1)$$

ただし、 $\text{Sgn}(\psi_e)$: ψ_e の符号

ψ_e : 2枚の平行平板の中点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 のモル濃度

上記の常微分方程式は繰り返し計算の必要がない Chan らのアルゴリズム (J. Colloid. Int. Sci., 77(1980)283.) により解析した。解析手順を簡単に以下に示す。

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

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

$$\frac{dX}{dY} = \text{Sgn}(\psi_e) \frac{1}{Y \sqrt{\sum_i c_i (Y^{-z_i} - Y_e^{-z_i})}} \quad (2.2.2)$$

dX/dY が Y のみの関数で表されたから (Y_e 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。この式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 ψ_0 から Y_0 、また中点電位 ψ_e から Y_e (予測値) を、各々設定する。
- ② Y_e を与える位置の変数 X を $X = 0$ とし、中点($X=0$)から平板表面($X=d$)に向かって積分する。
- ③ Y_e を積分の開始点とし、 Y を微小量増大させて $Y = Y_e + \Delta Y$ とし、 dX/dY を求める。
- ④ Simpson の公式による数値積分から X を算定する。
- ⑤ $Y = Y_0$ の時点で積分を終了し、その時得られた X を面間隔 d に対応する値とする。
- ⑥ 中点電位 ψ_e を変えて ②～⑤の操作を繰り返す。
- ⑦ 中点電位 ψ_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 ψ_e を、この関係の内挿によって得る。
- ⑨ 面間隔 d 、表面電位 ψ_0 、中点電位 ψ_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、

$$\frac{dY}{dX} = \text{Sgn}(\psi_e) Y \sqrt{\sum_i c_i (Y^{-z_i} - Y_e^{-z_i})} \quad (2.2.3)$$

の形式で、Runge-Kutta 法で解く。

2) HNC 法と GC 法の結果の相違

図 4 に、改良 HNC 法と GC 法のポテンシャル分布の解析結果の一例を比較して示す。この解析では、面間隔を 12.5 \AA 、電解質は 1-2 型で濃度 $2.8 \times 10^{-3}\text{ M}$ として、イオンサイズは 2.26 \AA 、表面電位を -45.3 mV とした。この図からわかるることは、表面電位が同じであっても、HNC 法が常に GC 法よりもポテンシャル（の絶対値）が高いことである。これは、改良前の HNC と定性的に同じ傾向であった。しかし、電解質濃度がこの程度であれば、HNC 法と GC 法とのポテンシャル値の相違はそれほど顕著ではない。

① 面間隔の影響

次に、イオンサイズ、表面電位、電解質条件をすべて一定値に固定し、面間隔のみをパラメータにして、比較を行った。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、および、その他の解析条件は表 1 に示す通りである。結果を図 5 に示すが、表面電位の絶対値が比較的大きい条件のため、改良 HNC 法と GC 法との一致は余り良くない。いずれの面間隔の場合も、常に GC 法の中点ポテンシャルは HNC 法のそれよりも（絶対値として）小さな値をとる。これは、昨年度示した改良前の HNC 法との比較の場合と同じ傾向である。

表 1 GC 法に用いる中点ポテンシャルと面間隔

面間隔 / 2 (\AA)	Chan のアルゴリズムによる 中点ポテンシャル (mV)	計算条件	
3.61	-22.5	表面電位	-50.0 mV
5.40	-11.6	電解質	1-2型
7.20	-5.47	濃度	0.5M
9.00	-2.42	イオン直径	3.60\AA
10.8	-1.01		

* 面間隔は、イオンサイズの 1, 1.5, 2, 2.5, 3 倍とした。なお、1 倍のケースでは、解析上は、面間隔とイオン直径は同じ値に設定できないので、3.60 ではなく、3.61\AA と端数が付いている。

** 電解質濃度はベントナイト間隙水組成を PHREEQE で推定した結果を元に、 Na_2SO_4 の 1-2 電解質に置き換えて算定した。

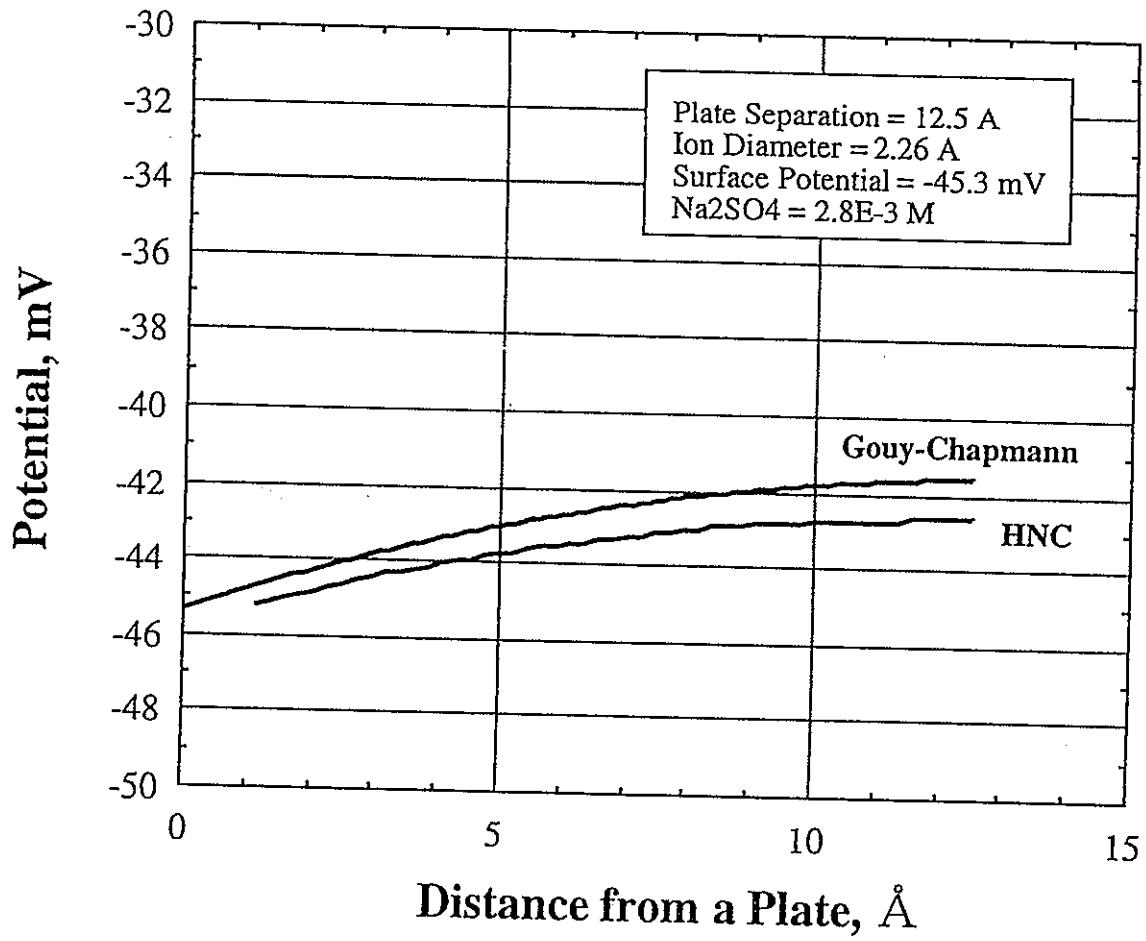


図4 改良 HNC 法とGC法の解析結果の比較

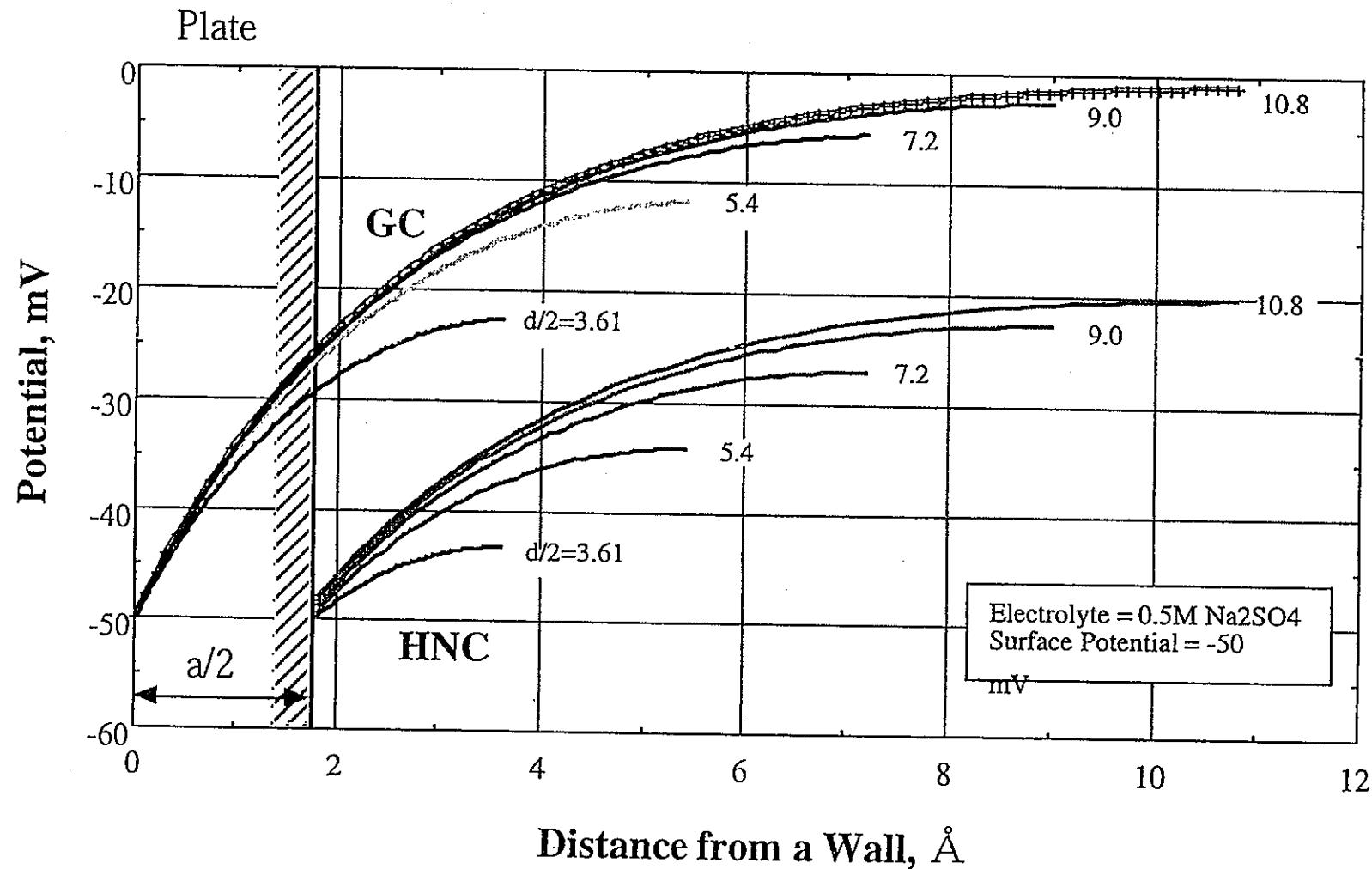


図 5 面間隔をパラメータとした HNC 法と GC 法の結果の比較

② 表面電位の影響

次に、面間隔、イオンサイズ、表面電位、をすべて一定値に固定し、表面電位のみをパラメータにして、比較を行った。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、および、その他の解析条件は表 2 に示す通りである。結果を図 6 に示すが、改良 HNC 法では表面電位の値によって中点ポテンシャルの値も連動して変化するが、GC 法では表面電位の変化の割には中点ポテンシャルの値の変化はそれほど大きくななく、ほぼ同じである。また、常に GC 法の中点ポテンシャルは HNC 法のそれよりも（絶対値として）小さな値をとる。

表 2 GC 法に用いる中点ポテンシャルと表面電位

表面電位 (mV)	Chan のアルゴリズムによる 中点ポテンシャル (mV)	計算条件	
-50.0	-5.47	電解質濃度	0.5M
-40.0	-3.91	電解質	1-2型
-30.0	-3.09	面間隔 / 2	7.20 Å
-20.0	-1.95	イオン直径	3.60 Å
-10.0	-0.901		

③ 電解質濃度の影響

次に、面間隔、イオンサイズ、表面電位、をすべて一定値に固定し、電解質濃度のみをパラメータにして、比較を行った。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、および、その他の解析条件は表 3 に示す通りである。結果を図 7 に示すが、電解質濃度が高くなるほど、いわゆる電気二重層の圧縮がきつくなり、イオン密度が高くなるので、イオン間の相互作用が増し、結果として常に GC 法と改良 HNC 法の乖離は大きくなる傾向となる。

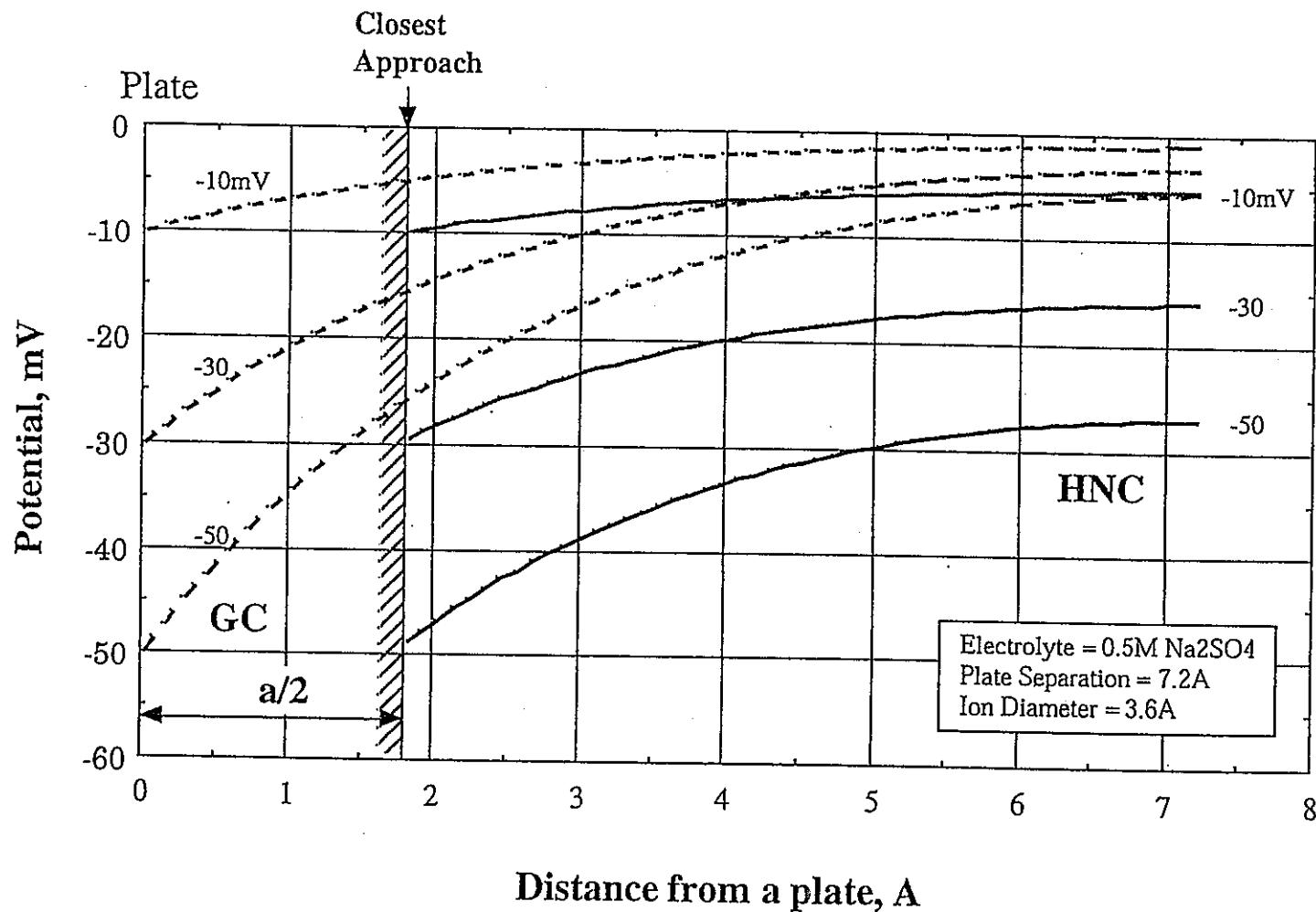


図 6 表面電位をパラメータとした HNC 法と GC 法の比較

表3 GC法に用いる中点ポテンシャルと電解質濃度の関係

電解質濃度 (M)	Chan のアルゴリズムによる 中点ポтенシャル (mV)	計算条件	
0.5	-5.47	表面電位	-50.0mV
0.05	-33.0	電解質	1-2型
0.005	-47.3	面間隔/2	7.20Å
0.0005	-49.7	イオン直径	3.60Å

(2-3) HNC法の改良の有無による相違

改良前後のHNC法の相違は、境界条件の違いであるから、両者の相違が最も大きく現れるのは、イオン間の相互作用が強く現われ、中点でのイオン密度分布が無限遠方のバルク溶液と大きく異なる場合である。これは、面間隔が狭く、表面電位が小さく、かつ電解質濃度が高い、という条件により達成される。ここでは、以下の条件を採用した。

- 電解質濃度 0.5M (1-2型)
- 表面電位 8.2mV
- 面間隔/2 3.61Å
- イオン直径 3.60Å

結果を図8に示す。これより改良の有無により相違があることがわかる。特に、中点でのズレを厳密に取り扱った境界条件を採用しているため、中点ポテンシャルは改良前よりも高くなり、改良の効果が現れている。また、表面電位の絶対値を大きく取った場合には、改良前後の相違は余り顕著には現れてこない。なお、この図にはGC法による結果も示したが、HNC法に比べポテンシャル分布はずいぶん異なる結果となった。すなわち、イオンの存在密度が高い条件では、イオン間の相互作用が大きく、平板間距離が短い場合には、イオンのサイズを考慮しないGC法では静電ポテンシャルを過小評価し、最終的には図9に示すようにイオン濃度分布も過小評価することになる。

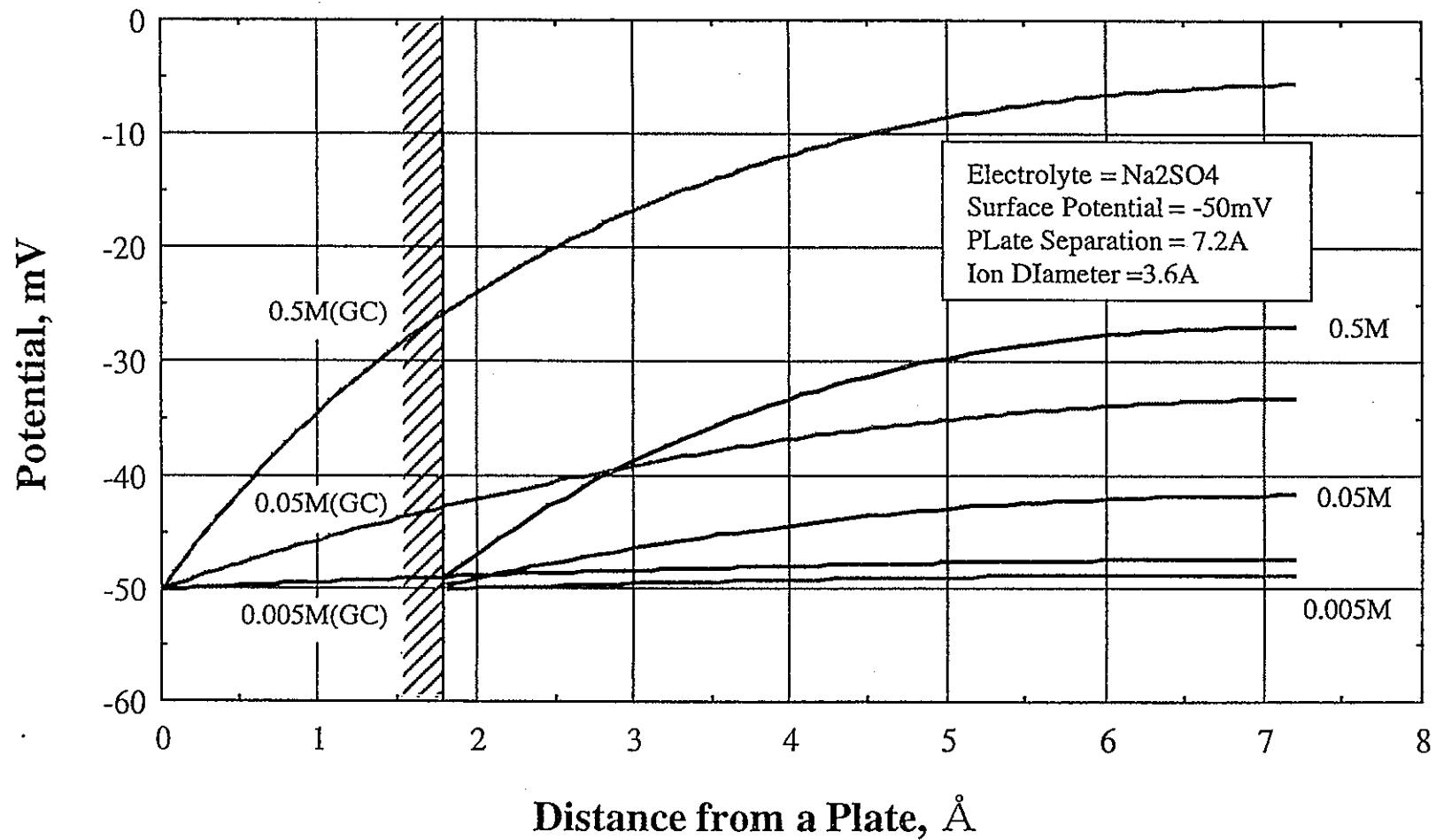


図 7 電解質濃度をパラメータとした HNC 法と GC 法の比較

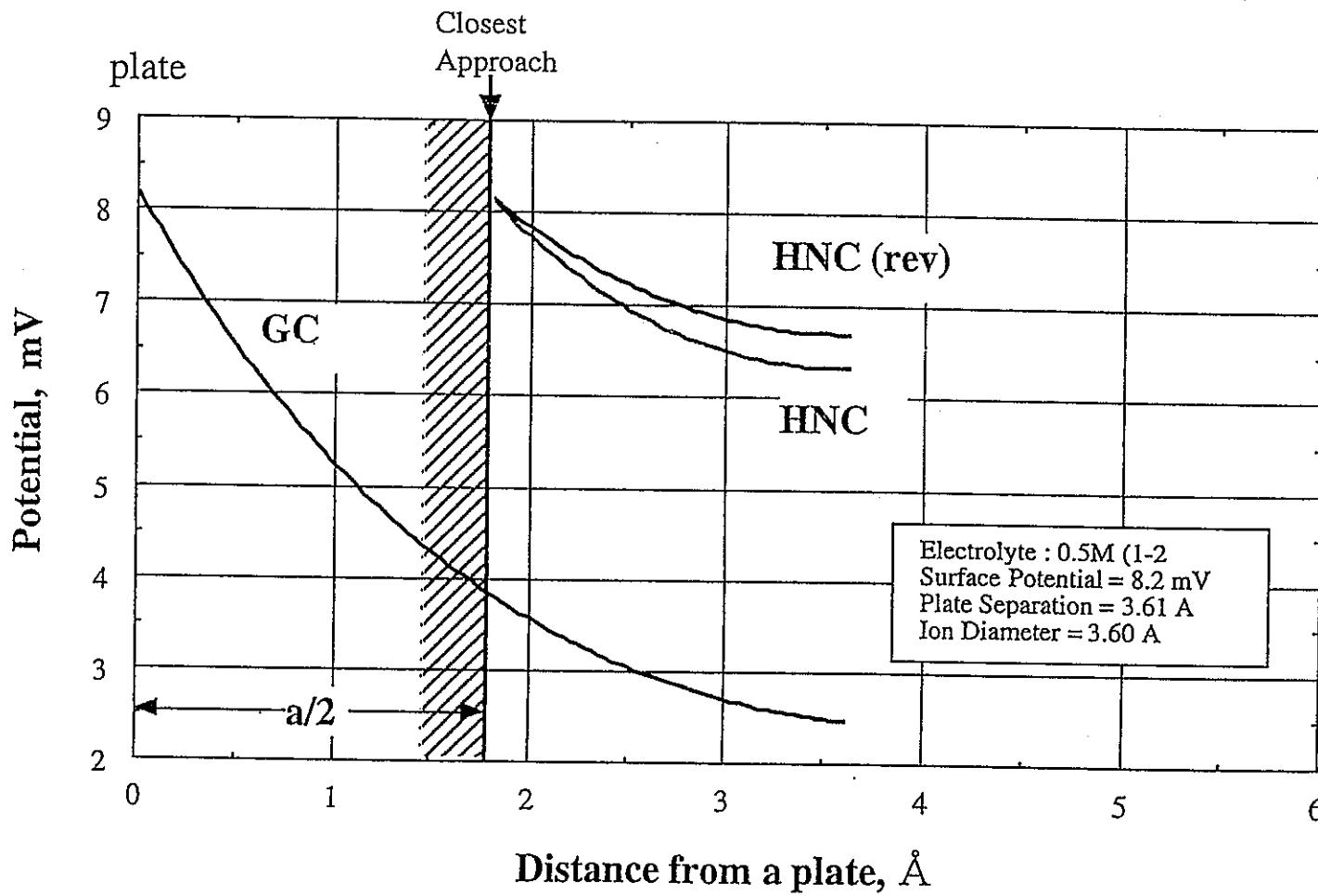


図 8 改良の有無による HNC 法の結果の相違

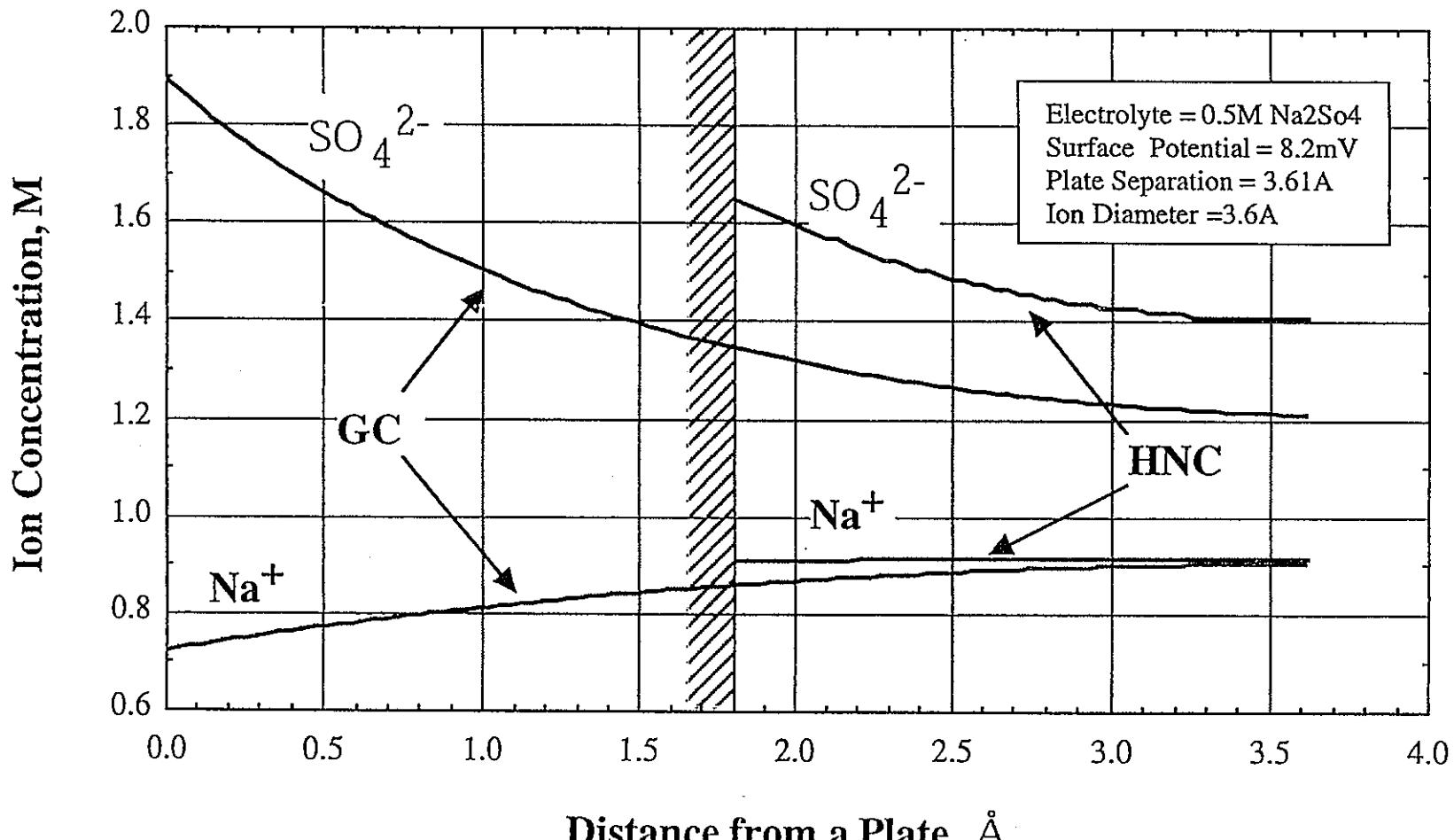


図9 イオンの相対濃度分布の計算結果の比較
(無限遠のバルク濃度との比)

(3) まとめ

HNC 近似を用いて、接近した 2 枚の帯電平板内のイオンの分布を解析するには、HNC 積分方程式の境界条件として、2 枚の平行平板の中点で折り返し対称条件を付す必要がある。昨年度までの解析では、単純に全相関関数 $h=0$ とし、中点でのイオン同志の相互作用による密度分布のズレがなくなる条件を採用した。しかし、この条件は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に問題が残ることを指摘した。今年度は、

- 昨年度の解析方法を中点で折り返し対称条件を付した手法へ改良すること
- 境界条件を改良した HNC 積分方程式により得られた結果と Gouy-Chapmann 理論による結果とを比較すること

の 2 点を目的として検討を行い、手法の改良を完了した。また、改良した手法を用いて解析を進め、次のような結果が得られた。

① HNC 法と GC 法の比較

改良 HNC 法と GC 法のポテンシャル分布は、表面電位が同じ場合、HNC 法が常に GC 法よりもポテンシャル（の絶対値）が高い。しかし、電解質濃度がある程度低ければ、HNC 法と GC 法とのポテンシャル値の相違はそれほど顕著ではない。

• 面間隔の影響

イオンサイズ、表面電位、電解質条件をすべて一定値に固定し、面間隔のみをパラメータにして比較を行った。表面電位の絶対値が比較的大きい条件では、改良 HNC 法と GC 法との一致は余り良くなく、常に GC 法の中点ポテンシャルは HNC 法のそれよりも（絶対値として）小さな値をとる。

• 表面電位の影響

改良 HNC 法では表面電位の値によって中点ポテンシャルの値も連動して変化するが、GC 法では表面電位の変化の割には中点ポテンシャルの値の変化はそれほど大きくなく、ほぼ同じである。また、常に GC 法の中点ポテンシャルは HNC 法のそれよりも（絶対値として）小さな値をとる。

• 電解質濃度の影響

電解質濃度が高くなるほど、いわゆる電気二重層の圧縮がきつくなり、イオン密度が高くなるので、イオン間の相互作用が増し、結果として常に GC 法と改良 HNC 法の乖離は大きくなる傾向となる。

1.3.2 热力学データの検討

(1) 目的

Cmは高レベル廃棄物に含まれるが、その半減期が他の TRU 核種に比べて短いため、あまり重要視されてはいない。確かに天然バリアのような移行距離の長い媒体では移行中に減衰してしまい、Cm自身が安全性に直接及ぼす効果はほとんどないと言える。しかし、人工バリアのような比較的移行パスの短い領域では、移行に要する時間が短く、Cmの影響は意外に大きく現れると考えられる。その意味では、Cmの水性錯体や固相の熱力学データを元に、Cmの影響の有無を確認すべきであるが、Cmの熱力学データは意外に乏しい。それを補う意味で、Amのデータを流用することが行われる場合があるが、果たして、それが妥当であるか否かは十分吟味されているとは言えない。本節では、その点を確認し、Cmに関する化学種のギブズエネルギーを推定することを目的とする。

(2) Cmの熱力学データ

(2-1) 原子の電子配置

アクチナイトおよびラントナイトの電子配置を表 4 に示す。Cmは f 軌道に 7 個、d 軌道に 1 個の電子が配置し、これはGdと同じである。Yが $(\text{Kr})4\text{d}^15\text{s}^2$ の電子配置を持ち、 $\text{La}(\text{Xe})5\text{d}^16\text{s}^2$ と類似の性質を示すように (S. Cotton, 「Lanthanides and actinides」, p13, Macmillan, 1991) 、CmとGdにも類似の性質が期待できる。

表4 アクチナイトおよびランタナイトの電子配置

Lanthanides		Actinides	
La	(Xe) $5d^1 6s^2$	Ac	(Rn) $6d^1 7s^2$
Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	Th	$6d^2 7s^2$
Pm	$4f^3 6s^2$	Pa	$5f^2 6d^1 7s^2$
Nd	$4f^4 6s^2$	U	$5f^3 6d^1 7s^2$
Pr	$4f^5 6s^2$	Np	$5f^4 6d^1 7s^2$
Sm	$4f^6 6s^2$	Pu	$5f^6 7s^2$
Eu	$4f^7 6s^2$	Am	$5f^7 7s^2$
Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$
Tb	$4f^9 6s^2$	Bk	$5f^9 7s^2$
Dy	$4f^{10} 6s^2$	Cf	$5f^{10} 7s^2$
Ho	$4f^{11} 6s^2$	Es	$5f^{11} 7s^2$
Er	$4f^{12} 6s^2$	Fm	$5f^{12} 7s^2$
Tm	$4f^{13} 6s^2$	Md	$5f^{13} 7s^2$
Yb	$4f^{14} 6s^2$	No	$5f^{14} 7s^2$
Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	Lr	$5f^{14} 6d^1 7s^2$

(2-2) Cmに関する文献データ

Cmの熱力学データは乏しく、限られた化学種のデータが示されているにすぎない。表5に、アクチナイトの物性値に関する集大成ともいべき Kats らの著書 (J.J. Kats, G.T. Seaborg and C.R. Morss, 「The Chemistry of the Actinide Elements」 vol.2, Table 17.14, 1986.) に記載されている数値を示す。

ギブズエネルギーとエンタルピーの両方のデータが存在する化学種はわずか4種類のみで、これまでのように、この2つのデータの回帰分析から、欠損するどちらか一方のデータを推測するという方法は使えない。

表 5 Cmの熱力学データ

化学種	状 態	ΔG_f^0 (kJ/mol)	ΔH_f^0 (kJ/mol)	S^0 (J/k mol)
Cm	g	350±2	387.4±2.1	197.3
Cm ²⁺	aq	(-239)	(-222)	(-1)
Cm ³⁺	aq	(-594)	-615±5	(-194)
Cm ⁴⁺	aq	-295±25	(-379±9)	(-426)
CmO ₂	c	-974	-911±6	(87)
Cm ₂ O ₃	c	-1804	-1682±12	(161)
Cm(OH) ₃	c	(-1166)		
CmF ₃	c		(-1599±18)	
CmF ₄	c		(-1689)	
CmCl ₂	c		(-516)	
CmCl ₃	c	(-897)	(-947±8)	(166±8)
CmOCl	c	-911	-963±7)	105±21
CmBr ₃	c		(-808±15)	

□内は今回の推定値 () 内は文献中の推定値

上記のデータのうち CmO₂(c) と Cm₂O₃(c) に関しては、推定値ながらエンタルピーとエントロピーのデータが揃っているため、次式を用いてギブズエネルギーを推定することができる。

$$\begin{aligned}
 \text{CmO}_2 &= \text{Cm}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - \text{e}^- \\
 \Delta G_f^0(\text{CmO}_2) &= \Delta H_f^0(\text{CmO}_2) \\
 &\quad - 298.15 \times [S^0(\text{CmO}_2) - S^0(\text{Cm}^{3+}) - 2S^0(\text{H}_2\text{O}) \\
 &\quad \quad \quad + 4S^0(\text{H}^+) + S^0(\text{e}^-)] \\
 &= -973.9 \text{ [kJ/mol]}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Cm}_2\text{O}_3 &= 2\text{Cm}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} - 6\text{H}^+ \\
 \Delta G_f^0(\text{Cm}_2\text{O}_3) &= \Delta H_f^0(\text{Cm}_2\text{O}_3) \\
 &\quad - 298.15 \times [S^0(\text{Cm}_2\text{O}_3) - S^0(\text{Cm}^{3+}) \\
 &\quad \quad \quad + 3S^0(\text{H}_2\text{O}) - 6S^0(\text{H}^+)] \\
 &= -1804.0 \text{ [kJ/mol]}
 \end{aligned}$$

この推測値の大凡の妥当性は、 $\text{AnO}_2(\text{c})$ に対する Th(-1168.7), Pa(-1044), U(-1031.8), Pu(-1022), Np(-998) の値、および $\text{An}_2\text{O}_3(\text{c})$ に対する U(-1382), Np(-1448), Pu(-1580) の値（表 13 参照）から見て、それほどおかしなものではない。ただし、推測が可能なものはこれだけで、あとは情報不足のため推測は行えない。そこで、次善策としてランタナイトの物性値を元に推測可能かどうか検討した。そのために、まず、ランタナイトとアクチナイトのデータを比較する必要がある。以下に、比較の結果を示す。

表 6 アクチナイトおよびランタナイトの熱力学データの比較 (1)

Ln^{3+} An^{3+} の標準生成エンタルピー (kJ/mol)

Lanthanides	$2\Delta H_f^0$	Actinides	$2\Delta H_f^0$	An/Ln
La	-1419	Ac	(-1256)	
Ce	-1401	Th		
Pm	-1412	Pa		
Nd	-1393	U	-978	0.702
Pr	-1376	Np	-1054	0.766
Sm	-1382	Pu	-1184	0.857
Eu	-1211	Am	-1233	1.02
Gd	-1374	Cm	-1230	0.895
Tb	-1396	Bk	-1202	0.861
Dy	-1392	Cf	(-1154)	
Ho	-1414	Es	(-1192)	
Er	-1416	Fm	(-1184)	
Tm	-1410	Md	(-1020)	
Yb	-1349	No	(-740)	
Lu	-1405	Lr	(-1246)	

() 内は推定値

表7 アクチナイトおよびランタナイトの熱力学データの比較（2）

 Ln_2O_3 An_2O_3 の標準生成エンタルピー (kJ/mol)

Lanthanides	ΔH_f^0	Actinides	ΔH_f^0	An/Ln
La	-1794	Ac	(-1756)	
Ce	-1796	Th		
Pm	-1823	Pa		
Nd	-1808	U	(-1456)	
Pr	(-1813)	Np	(-1522)	
Sm	-1824	Pu	(-1656)	
Eu	-1651	Am	-1690	1.02
Gd	-1816	Cm	-1682	0.926
Tb	-1865	Bk	(-1694)	
Dy	-1863	Cf	-1653	0.900
Ho	-1881	Es	(-1696)	
Er	-1898	Fm	(-1694)	
Tm	-1889	Md	(-1535)	
Yb	-1815	No	(-1260)	
Lu	-1878	Lr	(-1766)	

() 内は推定値

表8 アクチナイトおよびランタナイトの熱力学データの比較（3）

 $\text{LnF}_3(\text{aq})$ $\text{AnF}_3(\text{aq})$ の標準生成エンタルピー (kJ/mol)

Lanthanides	ΔH_f^0	Actinides	ΔH_f^0	An/Ln
La	-1715	Ac	(-1634)	
Ce	-1706	Th		
Pm	-1712	Pa		
Nd	-1703	U	-1495	0.877
Pr	(-1694)	Np	-1533	
Sm	-1697	Pu	-1598	0.942
Eu	-1612	Am	-1623	1.07
Gd	-1693	Cm	-1621	0.957
Tb	-1704	Bk	-1607	0.943
Dy	-1701	Cf	(-1583)	
Ho	-1713	Es	(-1609)	
Er	-1715	Fm		
Tm	-1711	Md		
Yb	-1680	No		
Lu	-1709	Lr		

() 内は推定値

表9 アクチナイドおよびランタナイドの熱力学データの比較（4）

 $\text{LnCl}_3(\text{aq}) \quad \text{AnCl}_3(\text{aq})$ の標準生成エンタルピー (kJ/mol)

Lanthanides ΔH_f^0	Actinides ΔH_f^0	An/Ln
La -1211	Ac (-1154)	
Ce -1202	Th	
Pm -1207	Pa	
Nd -1198	U -990	0.826
Pr (-1189)	Np -1028	
Sm -1192	Pu -1093	0.917
Eu -1107	Am -1118	1.01
Gd -1188	Cm -1116	0.939
Tb -1199	Bk -1102	0.919
Dy -1197	Cf (-1078)	
Ho -1208	Es (-1104)	
Er -1210	Fm (-1133)	
Tm -1206	Md (-1039)	
Yb -1176	No (-896)	
Lu -1204	Lr (-1131)	

() 内は推定値

表10 アクチナイドおよびランタナイドの熱力学データの比較（5）

 $\text{LnBr}_3(\text{aq}) \quad \text{AnBr}_3(\text{aq})$ の標準生成エンタルピー (kJ/mol)

Lanthanides ΔH_f^0	Actinides ΔH_f^0	An/Ln
La -1074	Ac (-993)	
Ce -1065	Th (-712)	
Pm -1071	Pa (-804)	
Nd -1061	U -854	0.804
Pr (-1053)	Np -892	
Sm -1056	Pu -957	0.906
Eu -971	Am -981	1.01
Gd -1052	Cm -980	0.932
Tb -1063	Bk -966	0.909
Dy -1060	Cf -968	0.913
Ho -1072	Es	
Er -1073	Fm	
Tm -1070	Md	
Yb -1040	No	
Lu -1068	Lr	

() 内は推定値

表 11 アクチナイトおよびランタナイトの熱力学データの比較 (6)
 $\text{LnI}_3(\text{aq})$ $\text{AnI}_3(\text{aq})$ の標準生成エンタルピー (kJ/mol)

Lanthanides	ΔH_f^0	Actinides	ΔH_f^0	An/Ln
La	-880	Ac		
Ce	-871	Th		
Pm	-877	Pa		
Nd	-876	U	-659	0.793
Pr		Np	-697	
Sm	-862	Pu	-762	0.884
Eu		Am	-787	
Gd	-857	Cm	-785	0.916
Tb		Bk	-771	
Dy	-866	Cf	-747	0.862
Ho	-877	Es	-773	0.881
Er	-878	Fm		
Tm	-876	Md		
Yb	-844	No		
Lu	-873	Lr		

() 内は推定値

これらの化学種の標準生成エンタルピーは $\text{An}/\text{Ln} \approx 0.8 \sim 1.0$ であり、アクチナイトの値はランタナイトのそれよりもわずかに小さい。また、同じ錯体に対するアクチナイト同志、ランタナイト同志の値はほとんど差がなく、平均に対する相対標準偏差は、最も大きい An^{3+} の場合でも約 9 % であり、ほぼ一定と見なせる。このことを利用して、HATCHES のデータベースでは、Amの固相の熱力学データがそのまま Cm に適用されているケースがある。電子配置が類似する Cm と Gd の比は、上記の表のデータだけに限られるものの、 0.928 ± 0.02 とほぼ一定であるが、肝心の Gd のデータが限られているため、Gd の値から推定することはできない。

表 12 標準生成エンタルピー (kJ/mol) ΔH_f^0 平均値*

	Lanthanides		Actinides	
	average	std	average	std
M^{3+}	-1383	51	-1147	106
MF_3	-1698	27	-1580	53
MFCl_3	-1193	27	-1075	53
MBr_3	-1057	26	-943	49
MI_3	-869	11	-748	46

* 推定値は除く。

次に、同一錯体種のギブズエネルギーを比較した。表13に結果を示す。 An^{3+} (aq) や An^{4+} (aq) のように徐々に値が大きくなる傾向を示すものが多いが、 An^{2+} (aq) のようにランダムな傾向のものもあり、必ずしも全てにわたって系統的な変化を見せているとは言えない。従って、アクチナイドの系列からの推定も困難であるといえる。特に、化学アナログとして Am のデータを Cm に適用することは、エンタルピーに対してはかまわないが、ギブズエネルギーに対しては疑問であり、当然、錯体の生成定数と同じと見なすことには慎重になるべきである。なぜならば、ギブズエネルギーを基準として、錯体の生成定数が算定されるからである。

表13 アクチナイドのギブズエネルギー ΔG_f^0 (kJ/mol)

化学種	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
An(g)		556.4	527	491	421	305	242	350
An^{2+} (aq)	(-142)	(134)	(22)	(-28)	(-64)	(-241)	-377	(-239)
An^{3+} (aq)	(-617)	(-339)	(-431)	-480.7	-517.1	-579	-599	(-594)
An^{4+} (aq)		-705	(-567)	-530.9	-502.9	-482	-347	-295
$\text{AnO}_2(\text{c})$		-1168.7	(-1044)	-1031.8	-1022	-998		
$\text{An}_2\text{O}_3(\text{c})$				(-1382)	(-1448)	(-1580)		
$\text{An(OH)}_3(\text{c})$	(-1207)				(-1093)	(-1157)	(-1168)	(-1166)
$\text{AnF}_3(\text{c})$				-1433	(-1460)	-1516.4		
$\text{AnF}_4(\text{c})$				-1820	(-1784)	(-1753)		
$\text{AnCl}_2(\text{c})$								
$\text{AnCl}_3(\text{c})$	(-973)			-798.7	(-832)	-892	-911	(-897)
$\text{AnOCl}(\text{c})$						-882	-901	-911
$\text{AnBr}_3(\text{c})$				-673	-706	-768	(-787)	

(3) 錯体の安定度定数からの推定

Kats らの著書 (J.J. Kats, G.T. Seaborg and C.R. Morris, 「The Chemistry of the Actinide Elements」 vol.2, Table 9.3, 1986.) には、水性錯体に関する安定度定数の値が記載されているため、これから、ギブズエネルギーの逆推定を試みた。推定の対象となるのは、イオン強度と温度が既知のものであり、活量補正には Davies の式を用いた。(ただし、イオン強度が 0.5M を越える濃厚溶液は Davies の式の適用限界を越えるため、補正是不正確であるので、評価の対象としない。)

表 14 Cm(III)錯体の安定度定数

ligands	状 態	安定度定数	イオン強度	温度	方 法
F ⁻	β_1	2.21×10^3	0.50		extraction
	β_2	1.50×10^6	0.50		extraction
	β_3	1.2×10^9	0.50		extraction
	β_1	4×10^2	1.0		extraction
SCN ⁻	β_1	1.53	1.0		extraction
	β_2	4.08	1.0		extraction
NO ₃ ⁻	β_1	2.2	1.0	30	extraction
	β_2	1.3	1.0	30	extraction
SO ₄ ²⁻	β_1	22	2.0	25	extraction
	β_2	73	2.0	25	extraction
	β_1	32	2.0	25	extraction
	β_2	241	2.0	25	ion exchange
C ₂ O ₄ ²⁻	β_1	9.1×10^5	0.2		solubility
	β_3	1.40×10^{10}	0.2		ion exchange
Cl ⁻	β_1	1.6			ion exchange
	β_2	0.9			ion exchange
CH ₃ COO ⁻	β_1	114	0.5	20	ion exchange
	β_2	1240	0.5	20	ion exchange
citrate	β_1	10.69 ($\log \beta$)	0.1		extraction
	β_2	11.93 ($\log \beta$)	0.1		extraction
OH ⁻	K ₃	24.0 ($\log \beta$)	補正済み	25	推定値

安定度定数から、錯体のギブズエネルギーを求めるには、錯体を構成するコンポーネントのギブズエネルギーが必要となるので、表 15 にそれらの数値をまとめて示す。また、ギブズエネルギー（表 16～表 18）を算定する手順を以下に示す。

① 反応の平衡定数を逐次安定度定数から求める。 $\log K_n = \sum_{i=1}^n \log \beta_i$

② 反応の自由エネルギー変化を求める。 $\Delta G_r = -RT \ln K_n$

③ 錯体のギブズエネルギーを求める。

$$\Delta G_{f, \text{complex}} = \Delta G_r + \sum_i n_i \Delta G_{f, \text{reactant } i} - \sum_{j \neq \text{complex}} n_j \Delta G_{f, \text{product } j}$$

④ 活量補正が必要な場合には、次の Davies 式を用いる。

$$\log K_{\text{corr}} = \log K_n + 0.511\Gamma \left\{ \frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} - 0.3\mu \right\}$$

$$\Gamma = \sum_i (Z_{\text{product}, i})^2 - \sum_j (Z_{\text{reactant}, j})^2$$

μ : イオン強度

z : リガンドの電荷

表 15 Component の熱力学データ

Component	ΔG_f [kJ/mol]	ΔH_f [kJ/mol]	S [J/mol/K]	Source
Cm ⁺³	-594	-222	-194	KAI & SEABORG
e ⁻	-157	-136.4	69.8	NUREG
H ⁺	0	0	0	definition
H ₂ O	-237.14	-285.83	69.95	OECD/NEA
OH ⁻	-157.22	-230.015	-10.9	OECD/NEA
F ⁻	-281.523	-335.35		OECD/NEA
Cl ⁻	-131.217	-167.08		OECD/NEA
Br ⁻	-103.85	-121.41		OECD/NEA
I ⁻	-51.724	-56.78		OECD/NEA
CO ₃ ⁻²	-527.899	-675.23	-50	OECD/NEA
SO ₄ ⁻²	-744.004	-909.34		OECD/NEA
PO ₄ ⁻³	-1025.491	-1284.4		OECD/NEA
NO ₃ ⁻	-110.794	-206.85		OECD/NEA
Acetate ⁻ (CH ₃ COO ⁻)	-369.31	-486.01		Atkins
Oxalate ⁻² (C ₂ O ₄ ⁻²)	-674	-825		化学便覧
Cm(OH) ₃ (c)	-1166			KAI & SEABORG
CmO ₂ (c)	-974	-911	87	KAI & SEABORG
Cm ₂ O ₃ (c)	-1804	-1682	161	KAI & SEABORG
CmCl ₃ (c)	-897	-974	166	KAI & SEABORG
CmOCl(c)	-911	-963	105	KAI & SEABORG

KAI & SEABORG : J.J. Kats, G.T.Seaborg and C.R.Morss, 「The Chemistry of the

Actinide Elements」 vol.2, Table 17.14, 1986.

OECD/NEA : S.L. Phillips, et al., Thermodynamic Tables for Nuclear Waste Isolation,
NUREG/CR-4864, 1988.

Atkins : P.W. Atkins, 「Physical Chemistry」 5th edition , C8, Oxford, 1994.

表 16 錯体安定度定数から逆算したギブズエネルギー (1)

Species	$\log K$	μ	$\log K_{corr}$	Reaction	ΔG_r	ΔG_f
					[kJ/mol]	[kJ/mol]
Cm+4						
	52.4			$Cm+3 = Cm+4 + e^-$	-71.5	-508
CmO2+						
	-98.1			$Cm+3 + 2H_2O = CmO2+ + 4H^+ + 2e^-$	134	-620
CmO2+2						
	-130			$Cm+3 + 2H_2O = CmO2+2 + 4H^+ + 3e^-$	177	-420
CmOH+2						
	-5.3	0.1	-6.18	$Cm+3 + H_2O = CmOH+2 + H^+$	8.43	-823
Cm(OH)2+						
	-9.36			$Cm+3 + 2H_2O = Cm(OH)2+ + 2H^+$	12.8	-1056
CmF+2						
	4.13			$Cm+3 + F^- = CmF+2$	-5.63	-881
CmF2+						
	7.5			$Cm+3 + 2F^- = CmF2+$	-10.2	-1167
CmF3(aq)						
	10.7			$Cm+3 + 3F^- = CmF3$	-14.6	-1453
CmCl+2						
	0.2			$Cm+3 + Cl^- = CmCl+2$	-0.273	-725
CmCl2+						
	-0.05			$Cm+3 + 2Cl^- = CmCl2+$	0.0682	-856
CmSO4+						
	1.25			$Cm+3 + SO_4^{2-} = CmSO4+$	-1.71	-1340
Cm(SO4)2-						
	1.8			$Cm+3 + 2SO_4^{2-} = Cm(SO_4)^{2-}$	-2.46	-2084
CmPO4(aq)						
	20			$Cm+3 + PO_4^{3-} = CmPO_4$	-27.3	-1647
CmH2PO4+2						
	22.2			$Cm+3 + 2H^+ + PO_4^{3-} = CmHPO_4+2$	-30.3	-1650
CmNO3+2						
	0.94			$Cm+3 + NO_3^- = CmNO_3+2$	-1.28	-706
Cm(NO3)2+						
	1.11			$Cm+3 + 2NO_3^- = Cm(NO_3)^{2+}$	-1.51	-817

出典：芦田，渋谷，レベル廃棄物地層処分システムの性能評価のためのCmに関する熱力学データ整備，PNC8410 95-402, 1996 年。

表 17 錯体安定度定数から逆算したギブズエネルギー（2）

Species	$\log K$	μ	$\log K_{corr}$	Reaction	ΔG_r	ΔG_f
					[kJ/mol]	[kJ/mol]
CmO ₂ (c)				CmO ₂ + e ⁻ = Cm ⁺³ + 2H ₂ O - 4H ⁺	-63.03	-974
Cm(OH) ₃ (c)	46.2			Cm(OH) ₃ = Cm ⁺³ + 3H ₂ O - 3H ⁺	-23.9	-1329
CmOH(CO ₃)(c)	17.5			CmOH(CO ₃) = Cm ⁺³ + H ₂ O - H ⁺ + CO ₃ ⁻²	9.59	-1349
Cm ₂ O ₃ (c)	7.03			Cm ₂ O ₃ = 2Cm ⁺³ + 3H ₂ O - 6H ⁺	-95.4	-1804
	69.96					

出典：芦田，渋谷，高レベル廃棄物地層処分システムの性能評価のためのCmに

関する熱力学データ整備，PNC8410 95-402，1996年。

注) Cm₂O₃ (c)は J.J. Katz, G.T. Seaborg and C.R. Morris, 「The Chemistry of the Actinide Elements」 vol.2, Table 17.14, 1986. に記載の値から、表 5 にあるようにギブズエネルギーを推定し、 $\log K$ 値を逆算した。

表 18 錯体安定度定数から逆算したギブズエネルギー（3）

Species	$\log K$	μ	$\log K_{corr}$	Reaction	ΔG_r	ΔG_f
					[kJ/mol]	[kJ/mol]
CmF+2						
	3.34	0.5	1.95	Cm+3 + F- = CmF+2	-2.663	-878
CmF2+						
	9.52	0.5	10.26	Cm+3 + 2F- = CmF2+	-14.0	-1171
CmF3						
	18.60	0.5	24.92	Cm+3 + 3F- = CmF3	-334.0	-1473
CmAcet						
	2.06	0.5	0.66	Cm+3 + CH ₃ COO- = CmCH ₃ COO+2	-0.907	-964
Cm(Acet)2						
	3.09	0.5	1.61	Cm+3 + 2CH ₃ COO- = Cm(CH ₃ COO) ₂ +	-1.53	-1334
CmOxal+						
	5.96	0.2	3.98	Cm+3 + Oxal-2 = CmOxal+	-5.43	-1273
Cm(Oxal)2-						
	10.15	0.2	8.17	Cm+3 + 2Oxal-2 = Cm(Oxal)2-	-11.2	-1953
CmCite(aq)						
	10.69	0.1	8.43	Cm+3 + Cite3 = CmCite	-11.5	
Cm(Cite)2-3						
	22.62	0.1	10.80	Cm+3 + 2Cite-3 = Cm(Cite)2-3	-14.7	
CmOH+2						
	6.67	0.1	5.92	Cm+3 + OH- = CmOH+2	-8.07	-759
Cm(OH)2+						
	12.06	0.1	10.93	Cm+3 + 2OH- = Cm(OH)2+	-14.9	-923
CmOH+2						
	6.44	0	6.44	Cm+3 + OH- = CmOH+2	-8.79	-760
Cm(OH)2+						
	12.3	0	12.3	Cm+3 + 2OH- = Cm(OH)2+	-16.8	-925
CmCO3+						
	6.65	0.1	5.14	Cm+3 + CO ₃ -2 = CmCO ₃ +	-7.02	-1129
CmOH+2						
	-7.7	?	?	Cm+3 + H ₂ O - H+ = CmOH+2	10.5	-821

出典：芦田，渋谷，高レベル廃棄物地層処分システムの性能評価のためのCmに

関する熱力学データ整備，PNC8410 95-402, 1996年。

J.J Kats, G.T.Seaborg and C.R. Morss, 「The Chemistry of the Actinide Elements」 vol.2, Table 17.14, 1986.

(4) Cmのギブズエネルギー

表 19 に、これまでに整理したギブズエネルギーの推定値および文献値をまとめて示す。

表 19 Cm錯体のギブズエネルギーのまとめ (1)

Species	ΔG_f^0 (kJ/mol)	Method	Source
Cm ⁺³	-594	E°	KAI
Cm ⁺⁴	<u>-508?</u>	Stability	HATCHES
	-295	E°	KAI
CmO ₂ ⁺	-620	Stability	HATCHES
CmO ₂ ⁺²	-420	Stability	HATCHES
CmOH ⁺²	-823	Stability	HATCHES
	-821	Stability	Edelstein
	<u>-759</u>	Stability	Wimmer
	<u>-760</u>	Stability	Fanghänel
Cm(OH) ₂ ⁺	-1056	Stability	HATCHES
	-923	Stability	Wimmer
	-925	Stability	Fanghänel
CmF ⁺²	-881	Stability	HATCHES
	-878	Stability	KAI
CmF ₂ ⁺	-1167	Stability	HATCHES
	-1171	Stability	KAI
CmF ₃ (aq)	-1453	Stability	HATCHES
	-1473	Stability	KAI
CmCl ⁺²	-725	Stability	HATCHES
CmCl ₂ ⁺	-856	Stability	HATCHES
CmSO ₄ ⁺	-1340	Stability	HATCHES
Cm(SO ₄) ₂ ⁻	-2084	Stability	HATCHES
CmPO ₄ (aq)	-1647	Stability	HATCHES
CmH ₂ PO ₄ ⁺²	-1650	Stability	HATCHES
CmNO ₃ ⁺²	-706	Stability	HATCHES
Cm(NO ₃) ₂ ⁺	-817	Stability	HATCHES
CmC ₂ O ₄ ⁺	-1273	Stability	KAI
Cm(C ₂ O ₄) ₂ ⁻	-1953	Stability	KAI
CmCH ₃ COO ⁺²	-964	Stability	KAI
Cm(CH ₃ COO) ₂ ⁺	-1335	Stability	KAI
CmCO ₃ ⁺	-1129	Stability	Wimmer

E° : 標準電極電位より

Stability : 錯体安定度定数より

水性錯体では、 Cm^{+4} のギブズエネルギーが、HATCHES のデータベースに記載の平衡定数から逆算した場合と、電極電位から推定した値とでは倍の違いがあり、これが最も大きな矛盾を示している。また、平衡定数が同程度であっても、それをギブズエネルギーに引き直した場合、 CmOH^{+2} に見られるように、若干異なる数値になることがわかった。

Cm の固相については、ギブズエネルギーに関してアクチナイド間のアノログが成り立たないことは表 13 に示したとおりであり、HATCHES のように Am のデータを Cm に流用することは妥当とは言えない。そこで、今回、表 20 に掲げる固相に関しては、 Cm そのもののデータを評価した。その結果、HATCHES の平衡定数から算定した値は矛盾することがわかった。

表 20 Cm 錯体のギブズエネルギーのまとめ（2）固相

Species	ΔG_f^0 (kJ/mol)	Method	Source
$\text{CmOH}(\text{CO}_3)$ (c)	-1349?	Stability	HATCHES
Cm(OH)_3 (c)	-1166		KAI
	-1330?	Stability	HATCHES
CmO_2 (c)	-974	G=H-TS	KAI
	-974?	Stability	HATCHES
Cm_2O_3 (c)	-1804	G=H-TS	KAI
CmCl_3 (c)	-897		KAI
CmOCl (c)	-911		KAI

HATCHES, Wimmer, Fanghäel, Edelstein のデータは以下から引用した
：芦田，渋谷，高レベル廃棄物地層処分システムの性能評価のための Cm に関する熱力学データ整備，PNC8410 95-402, 1996 年。

(5) まとめ

高レベル廃棄物に含まれながら、その半減期が他の TRU 核種に比べて短いため、あまり重要視されてはいない Cm に関して、その熱力学データを再評価し、以下の結果が得られた。

- ① Cm の熱力学データは乏しく、Kats らの著書 (『The Chemistry of the Actinide Elements』 vol.2, Table 17.14, 1986.) に記載されているもので、ギブズエネルギーとエンタルピーの両方のデータが存在する化学種はわずか 4 種類のみであった。よって、この 2 つのデータの回帰分析から、欠損するどちらか一方のデータを推測するという方法は使えない。
- ② 推定値ながらエンタルピーとエントロピーのデータが揃っている $\text{CmO}_2(\text{c})$ と $\text{Cm}_2\text{O}_3(\text{c})$ に関して、ギブズエネルギーを推定した。その結果、 $\text{AnO}_2(\text{c})$ に対する他のアクチナイド元素の値と比較して、妥当な推定値を得た。
- ③ 電子配置の類似したランタナイトとアクチナイドのエンタルピーデータを比較した。そして、これらの化学種の標準生成エンタルピーの比は $\text{An}/\text{Ln} \approx 0.8 \sim 1.0$ であり、アクチナイドの値はランタナイトのそれよりもわずかに小さいことがわかった。特に電子配置が類似する Cm と Gd の比は 0.928 ± 0.02 とほぼ一定であるが、肝心の Gd のデータが限られているため、Gd の値から Cm の値を推定することはできない。
- ④ 同じ錯体に対するアクチナイド同志、ランタナイト同志のエンタルピーの値はほとんど差がなく、平均に対する相対標準偏差は、最も大きい An^{3+} の場合でも約 9 % であり、ほぼ一定と見なせる。
- ⑤ 水性錯体に関する安定度定数の値から、ギブズエネルギーの逆推定を試みた。その結果、 Cm^{+4} のギブズエネルギーが、HATCHES のデータベースに記載の平衡定数から逆算した場合と、電極電位から推定した値とでは倍の違いがあり、これが最も大きな矛盾を示した。また、平衡定数が同程度であっても、それをギブズエネルギーに引き直した場合、 CmOH^{+2} に見られるように、若干異なる数値になることがわかった。

⑥ Cmの固相については、ギブズエネルギーに関してアクチナイト間のアナログが成り立たず、HATCHES のようにAmのデータをCmに流用することは妥当とは言えない。そこで、今回、6種類の固相に関するデータを抽出した。

1.4 検討結果のまとめ

1.4.1 溶液構造論によるシミュレーション手法

(1) 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 近似がある。昨年度の解析では、HNC 積分方程式の境界条件として単純に全相關関数 $h=0$ とする条件を採用した。しかし、2枚の平行平板を対象とした場合には、2枚の平行平板の中点で折り返し対称条件を付す必要があるので、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、昨年度の境界条件の適用性に問題が残る。そのため、昨年度の解析方法を中点で折り返し対称条件を付した手法へ改良した。

(2) 改良手法による HNC 方程式の結果

境界条件を改良した HNC 積分方程式で得られた結果と、改良前の HNC 法による結果、および Gouy-Chapmann 理論による結果とを比較し、改良による結果の相違を示した。

改良 HNC 法と古典的手法である GC 法のポテンシャル分布は、表面電位が同じ場合、HNC 法が常に GC 法よりもポテンシャル（の絶対値）が高くなる傾向があること、しかし、電解質濃度がある程度低ければ、HNC 法と GC 法とのポテンシャル値の相違はそれほど顕著ではないこと、がわかった。

1.4.2 热力学データの検討

(1) Cmの热力学データ

Cmは高レベル廃棄物に含まれるが、その半減期が他の TRU 核種に比べて短いため、あまり重要視されておらず、热力学データは意外に乏しい。それを補う意味で、Amのデータを流用することが行われる場合があるが、それが妥当であるか否かは十分吟味されているとは言えない。その点を確認し、Cmに関する化学種のギブズエネルギーを推定した。

(2) Cmの热力学データの評価結果

Cmの热力学データは乏しく、ギブズエネルギーとエンタルピーの両方のデータが存在する化学種はわずか4種類のみであり、この2つのデータの回帰分析から、欠損するどちらか一方のデータを推測するという方法は使えなかった。

同じ錯体に対するアクチナイト同志、ランタナイト同志のエンタルピーの値はほぼ同じと見なせることができた。

水性錯体に関する安定度定数の値から、ギブズエネルギーの逆推定を試みた。その結果、 Cm^{+4} のギブズエネルギーが、HATCHES のデータベースに記載の平衡定数から逆算した場合と、電極電位から推定した値とでは倍の違いがあり、どちらかの値が間違っていると思われる。（恐らく前者）

Cmの固相については、ギブズエネルギーに関してアクチナイト間のアナログが成り立たず、HATCHES のようにAmのデータをCmに流用することは妥当とは言えないこともわかった。

2. 地層処分性能評価シナリオに関する FEP の検討

昨年度⁽⁴⁾より、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から組織された委員会の検討課題となっている項目を、①FEP データベース、②インフルエンスダイヤグラムで考慮すべき FEP、③FEP スクリーニングや方法論、という 3 つのフレーム毎に分類・整理した。その結果を表 21、表 22、表 23 に示す。

表 21 FEP データベースに関する検討課題

- ・ FEP データベースの中身が変わっていく軌跡の保存可能性
- ・ FEP の選別過程の効率化（例えば、サブグループに分けた議論の実行）
- ・ 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
- ・ FEP 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 FEP 群の異なりに対する取り扱い方
- ・ 対象 FEP 情報の詳述度（例えば、重要だが、ないデータの取り込み方）
- ・ FEP 分類軸のとり方（例えば、機能で分ける）

表 22 インフルエンス・ダイヤグラムで考慮すべきと指摘を受けた FEP 例

- ・ 設計的なファクター（例えば、緩衝材厚、埋設密度）
- ・ グラウト、埋め戻し材等
- ・ 製造欠陥
- ・ 施工
- ・ 放射線損傷
- ・ ファーフィールド鉱物

表 23 FEP スクリーニングや方法論に関する検討課題

- ・ 時間軸の明確化
- ・ FEP の分類／階層化の仕方（例えば、腐食モード／パラメータ又はモデル連鎖との関係）
- ・ 直接的影響以外のパスの取り扱い方（例えば、H₂ガス発生による応力発生のルート）
- ・ FEP とシナリオの関係の明確化
- ・ 変動ケースの扱いの明確化
- ・ FEP や FEP 間のインフルエンスの重要度の基準の考慮の必要性

このうち、②の考慮すべき FEP は、一般には、検討対象とすべきシナリオ毎に異なり得ると考えられるため、具体的にワークショップ等を開催して検討する（第3章参照）ものとし、ここでは、①の FEP データベースと③の FEP スクリーニングや方法論に関する検討結果を示す。

シナリオ解析を行う上では、高レベル放射性廃棄物地層処分の性能評価に関する様々な特質・事象・プロセス（FEP）を基盤とし、これに関連したデータ情報や解析モデル体系を整備していく必要がある。

図 10 に FEP をコアと考えた場合のシナリオ解析フレームの概念を示す。すでに FEP リストを特性・プロセス軸と処分場システムを構成する場の軸、の 2 軸より成るマトリクスに断層状に整理したもの（階層 FEP マトリクス）が PNC 殿によって開発されている。さらに、FEP データベースは、この階層 FEP マトリクスの他に、FEP 間の因果関係や FEP を取り扱うべきモデル等を記述した個別 FEP 情報（付録 A 参照）、特に、FEP 間の因果関係をマトリクス形式に表現した相関 FEP マトリクスとそれから自動的に FEP 連鎖（シナリオ）を生成するインフルエンスダイヤグラムから構成される⁽¹⁹⁾。

具体的に作成されたシナリオに沿って、性能評価計算を行うためには、解析モデル体系に必要な諸データを設定しなければならない。また、これらのデータの設定に当っては、シナリオ内容によっては、複数のパラメータを同時に連動させるようなデータセットを決めるべきケースも一般にはあると考えられる。

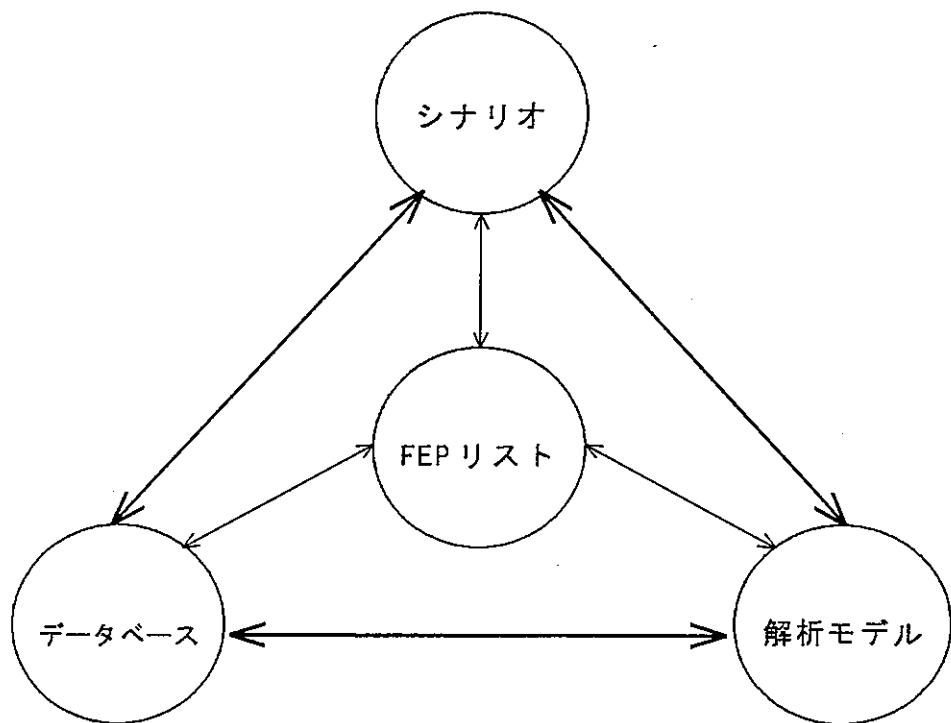


図 10 シナリオ解析フレーム（FEP をコアと考えた場合）

こうしたシナリオ計算を実行するにあたっては、各分野の専門家の意見も含めたデータ・情報を効率的に反映させたシナリオ解析サポートシステムを構築しておく必要があると考えられる。図 11 には、解析モデル、パラメータ、FEP の各フェーズ（階層）毎に、連鎖（モデル連鎖の例を付録 A に添付）を自動的に作成し、これらに関連するデータ・情報を必要に応じて活用することによって、最終的には、あるシナリオの性能評価計算とその計算結果の解釈をサポートするためのシステムを提示している。

MRI⁽²⁰⁾では、FEP 連鎖とパラメータ連鎖を階層的に含むシステムに対して、データベースシステムから提供される情報を反映し得るシステム（シナリオ自動展開ツール）の検討・開発を行っている。

このようなシナリオ解析サポートシステムでは、異なる様々な分野の専門家の多種多様な知見をまとめていく必要があるため、例えば FEP 連鎖やパラメータ連鎖上に重要度を付与し、不必要と判断される FEP やパラメータあるいはそれらの（因果）関係を表わす連鎖をスクリーニングしていくことができるといった柔軟性も求められている。MRI⁽²⁰⁾では、客観的情報・データに対し、専門家等の主観

的 importance 度判定結果をも加味できる方法として階層分析 (AHP) 法とクロスインパクト (XI) 法を組み込んだシステムを検討開発している。

また、文献(21)では、シナリオ解析に必要なモデル体系とそれに入力すべきデータ情報源（含、エキスペート知見）とをリンクした包括的なシステム解析管理ツール概念が提示されている。

今後は、これらのシステム概念に基づき、データベース情報とシナリオ自動展開ツールとが相互に機能し合える効果的な情報総合管理システムを構築していくことが望まれる。

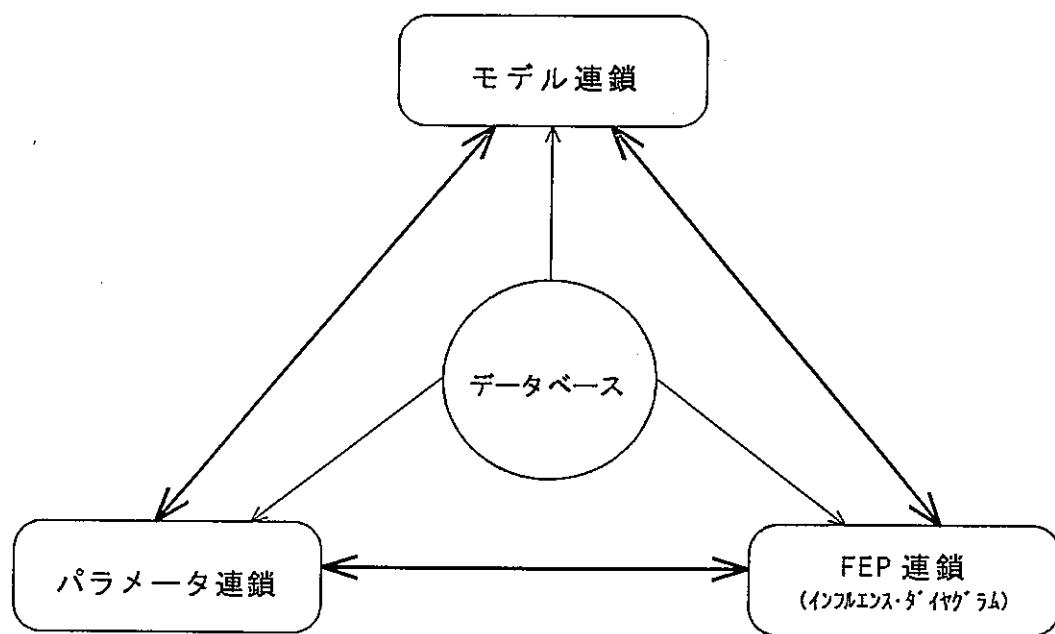


図 11 シナリオ解析サポートシステム（データベースをコアと考えた場合）

3. 重要課題の検討

PNC 殿の H 3 レポート⁽¹⁾後の次期とりまとめに向けた重要課題として、

- (1) 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
- (2) モデル化の方法論の検討
- (3) 地質環境情報の性能評価への貢献に関する検討
- (4) 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。このうち、(1)に関しては、第 2 章でも検討を行っている。

また、PNC 殿が検討しているシナリオを構成する FEP の階層マトリクスには、“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。

昨年度は、そのような“イベント”的一つとして、“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、ワークショップを含めた検討を行った。⁽⁴⁾

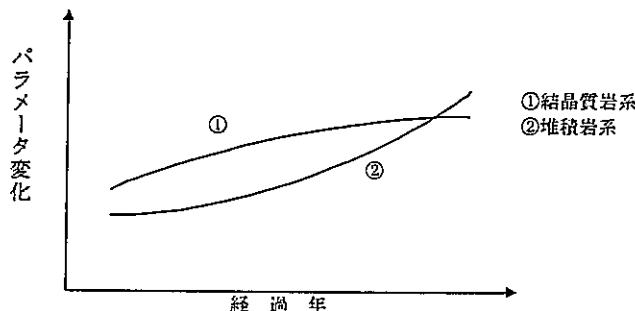
本年度は、日本の原子力委員会（AEC）指針でも取り上げている下記の 5 つのシナリオ

- ① 火成活動
- ② 地震・断層
- ③ 隆起・侵食
- ④ 気候変動
- ⑤ 人間活動

のうち、②③④に関するワークショップ開催を通じた専門家間の具体的検討を行った。その検討資料を付録 B に添付する。これらの資料等をもとに、各シナリオの基本ケースの解析に必要な前提条件や想定等について検討が行われた。その結果、地震・断層、隆起・侵食、気候変動の各シナリオのニアフィールド基本解析フレームの考慮事項として下記に示す提案が行われた。

(1) 地震・断層シナリオ

- 活断層の分布（処分場との相対的位置関係；30 km以遠）、規模(限界ライン M7～M8.5)及び頻度（サイトへの繰り返し的影響評価フレーム（地震揚水による滯水層変化一一過的だが一））
- NF境界での水頭変化（地下水流量変化）の想定（複数事象発生の累積効果を考慮、結晶質岩系の長期的变化はない）
- 動水勾配と地下水密度の変化は無視し得るほど小さいと想定
- 断層運動（特に伸長下の）による亀裂開口増大化とそれによる緩衝材の侵食・NF母岩への侵入（緩衝材密度低下、緩衝材中実効拡散係数への影響）
- 地震揚水による温度変化は無視
- 断層運動に伴う地下水化学変化の想定（深部塩水侵入）⇒塩淡境界変動のロジックの明確化
- 影響伝播特性の恒久的变化をもたらす反復的断層変位の規模
- 処分場閉鎖後期間（ ≥ 1000 年）の区切り方
- 結晶質岩系／堆積岩系の違いの反映（堆積岩系では、50万年後も続く緩衝材の押出し（extrusion）による密度低下に伴うオーバーパック沈降の影響の考慮）



(2) 隆起・侵食シナリオ

- 隆起率一定（結晶質岩系 1 mm/年、堆積岩系 0.5 mm/年）及び侵食率＝隆起率の保守的想定
- 標高 50m の処分場深度の想定（結晶質岩系 1000m、堆積岩系 500m）
- 処分場（NF（10m 厚）を含む／含まない）の完全露出ケース（堆積岩系）は対象外

- (処分場深度変化による) 岩石負荷変化（垂直／水平応力変化）に対する
NF 静水圧変化の考慮
- 隆起 1000m 毎に地形勾配 0.1 増大化を想定（準平源化より保守的）、これに
伴う動水勾配増加
- 酸性天水(%)の深度低下に伴う増大化 (pH/Eh の変化)
- 地表温度 10°C 及び地温勾配 35°C/km を想定（但し、地温変化の地下水化学
への影響は無視）

(3) 気候変動シナリオ

- 氷河の直接的作用を除き、気候変動（10万年周期）に伴う海面変動、温度
変化（凍結土形成）、降水量変化を評価対象
- 涵養率や地面の凍結による局所的動水勾配変化と地下水の流れ方向と流量
の変化の NF への影響は隆起・侵食を伴わなければ無視
- 海面変動の緩傾斜の海岸域における応力状態の周期的変動や急傾斜の海岸
域での最大氷河期における海食の応力状態への影響も同様に無視
- 氷山の近隣での亀裂開口に沿って流れ込む酸化性表層水（淡水）の深部へ
の循環も同様に無視
- 海水面変動による塩淡混合層の地下での移動に伴う NF 地下水化学の変化
(但し、処分場は緩斜面の海岸にあり、現時点で周囲の地下水は塩水である
ケース)
- 結晶質岩系／堆積岩系への影響は同一となり得る。

あとがき

前年度に引き続き、委員会ワークショップ等の形式により、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の検討
- 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とキュリ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、FEPデータベースとシナリオ自動展開ツールを有効活用したシナリオ解析サポートシステムの構築の必要性が提示された。また、②では、溶液構造論によるシミュレーション手法改良化と他の手法との比較検討結果及びキュリウムの熱力学データ評価結果が得られた。さらに、③では、一例として取り上げられた地震・断層、隆起・侵食、気候変動の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、上記シナリオ解析サポートシステムの具体的検討・開発、緩衝材の化学的解析理論の検討並びに未評価の他の核種の熱力学データのシステムティクスの確認、今回とりあげなかったシナリオ(Ex.人間活動シナリオ)への専門家知見反映などのプロセスを通じた第2次取りまとめに向けての他の重要課題(Ex.不確実性解析手法等の適用性)の検討、などが考えられる。

参 考 文 献

- (1) 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 一平成3年度一」 PNC TN1410 92-081 (1992).
- (2) (株)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」 PNC ZJ1211 95-005 (1995).
- (3) (株)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 ZJ1222 96-006 (1996).
- (4) (株)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(III)」 PNC ZJ1222 97-002 (1997).
- (5) キューサック：「構造不規則系の物理(上)」 p150.
- (6) Lebowitz and Percus, Phys.Rev., 144,251 (1966).
- (7) McQuarrie : 「Statistical Mechanics」 Harper Collins, p355 (1976).
- (8) Henderson and Blum, J.Electroanal. chem., 111,217.
- (9) Wertheim, Phys.Rev.Letters, 10,321 (1963).
- (10) M.Lozada-Cassou and E.Diaz-Herrera, J.Chem.Phys., 92,1194 (1990).
- (11) Henderson and Blum, J.Chem.Phys., 69,5441 (1978).
- (12) M.Lozada-Cassou and R.Saaedra-Barrera, J.Chem.Phys., 77,5150 (1982).
- (13) Chan, et al., J.Colloid.Int.Sci., 77,283 (1980).
- (14) S.Cotton : 「Lanthanides and Actinides」 Macmillan, p13 (1991).
- (15) J.J.Kats, G.T.Seaborg and C.R.Morss : 「The Chemistry of the Actinide Elements」 Vol.2 (1986).
- (16) S.L.Phillipes et al., : 「Thermodynamic Tables for Nuclear Waste Isolation」 NUREG/CR-4864 (1988).
- (17) P.W.Atkins : 「Physical Chemistry」 5th edition, C8, Oxford (1994).
- (18) 芹田, 渋谷 : 「高レベル廃棄物地層処分システムの性能評価のためのCmに関する熱力学データ整備」 PNC 8410 95-402 (1996).

- (19) 動力炉・核燃料開発事業団：「動燃事業団における FEP 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 FEP の検討会 (1996).
- (20) (株)三菱総合研究所：「地層処分システム隔離性能に関する稀頻度事象定量化手法の検討(V)」 PNC ZJ1222 97-003 (1997).
- (21) M.J.Apted ed. : 「The Assessment Model Flowchart as an Interface to Scenario - Modelling】 QSCI-9709-1, to appear.

付 錄 A

シナリオ解析サポートシステムの検討資料

本文第2章で述べているように、PNC 殿では、FEP データベースシステムのサブシステムの一つとして、「個別 FEP 情報」を検討している。その一例として、“日本列島の地質学的位置”に関する FEP 記述例を以下に添付する。

また、同様に、第2章で考察しているシナリオ解析サポートシステムの構成要素の一つと考え得る「モデル連鎖」について、PNC 殿の性能評価解析モデル体系の例を添付する。

A. 1 個別 FEP 情報の一例

Technical Memo (Geological Stability)

WBS No.	2. 1	Author	N. Nakatsuka, K. Umeda, T. Tkakagi			
Subject	Geological positions of the Japanese Island					
1. Definition of the subject						
It is important for assessing the long-term stability of geological environment to characterize the geological and tectonic setting of Japan.						
The purpose of this subject is to summarize the geological history of the Japanese Islands based on the literature survey.						
2. Background information						
(1) History of the oceanic plate motion around the Japanese Islands (e.g.[1] [2][3] [4] [5] [6] [7] [8])						
70Ma: Starting of subduction of the Pacific plate under the Eurasian plate						
30Ma: Change for the west-northwest direction of the Pacific plate motion (velocity of the plate motion: approximately 10cm/year)						
Starting of opening of the Japan Sea?						
15Ma: Right rotation of the southwest Japanese Island Left rotation of the northeast Japanese Island						
Subduction of the Philippine Sea plate under the southwest Japanese Island (velocity of the plate motion: approximately 6cm/year)						
13Ma: Completion of rotation of the northeast Japanese Island						
5Ma: Collision and accretion of the Tanzawa block(Izu-Bonin Arc)						
1.5Ma: Change for the west-northwest direction of the the Philippine Sea plate motion						
0.7Ma: Change of the plate boundary between the north America plate and the Eurasian plate ? (Central Hokkaido → East margin of the Japan Sea)						
0.5Ma: Collision of the Ashigara region and the Izu peninsula						

(2) Fluctuation of the Pacific plate motion : JACKSON episodes (e.g.[9] [10] [11])

The direction of the Pacific plate motion has fluctuated periodically the range from N30W to N90W since 37Ma.

3 . Our point of view

It may be considered as follows:

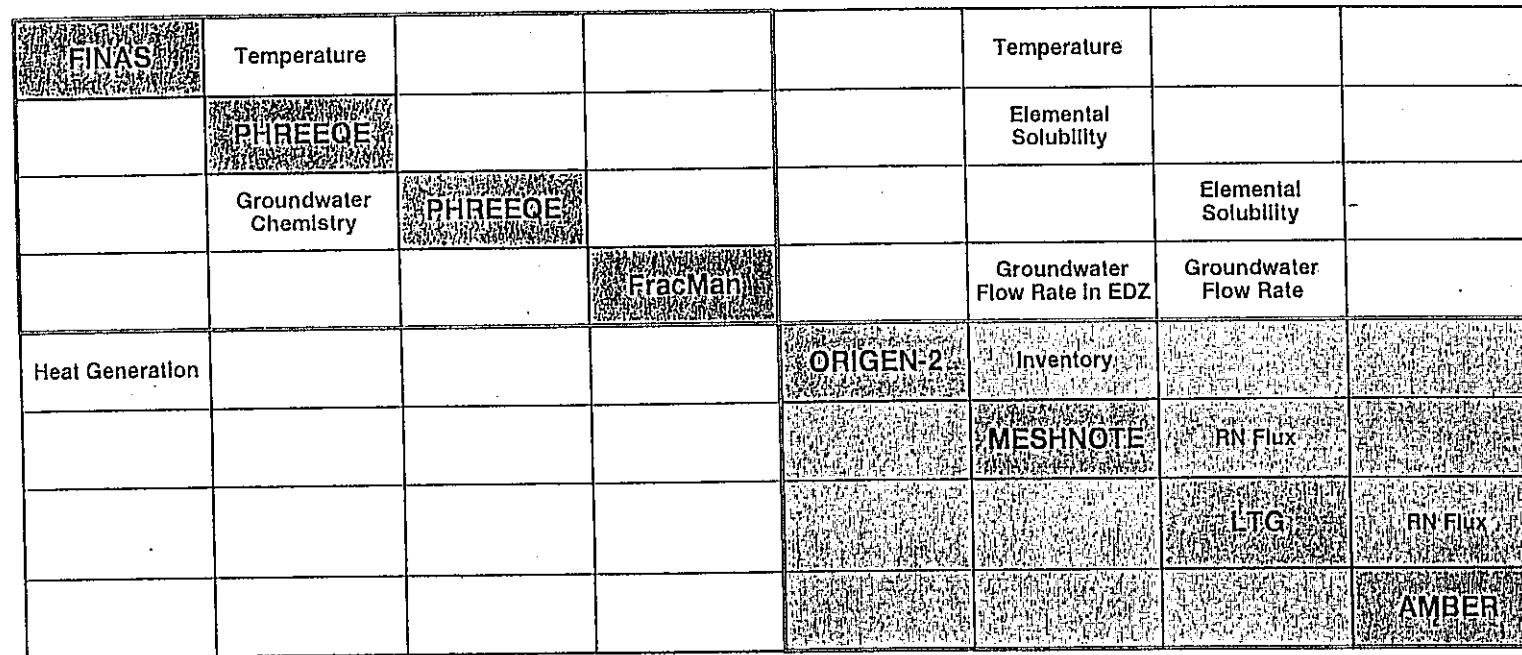
- 1) The placement of the plates around the Japanese Islands(arc-trench system) has been formed basically about thirteen million years ago.
- 2) The direction and velocity of the Pacific plate motion have been constant since 13Ma.
(velocity of the plate motion: approximately 10cm/year)
- 3) The geological and tectonic setting of Japan have been stable since 1.0Ma～0.5Ma.
- 4) There are no factors which will be cause to change the plate motions for one hundred thousand years in the future (e.g.the collision of crustal blocks).
(10km/a hundred thousand years, as 10cm/year)

4 . Reference

- [1] Torii,(1983,)Rock Magnetism and Paleogeophysics,10,77
- [2] Nakamura, K.(1983) Bull. Earthq. Res. Inst., 58, p.711
- [3] Kobayasi, Y.(1983) Chikyu Monthly, 5, p.510.
- [4] Hirooka, et al.(1983)
- [5] Seno, T. and Maruyama, S.(1984) Tectonophysics, 102(53).
- [6] Maruyama, S.(1984) Chikyu Monthly, 6,p.29.
- [7] Kimura, G. (1985) Kagaku, 55, p.24.
- [8] Maruyama S. and Seno, T.(1985) Plate motions around Japan and orogenetic movement. Kagaku, 55, 32-41.
- [9] Jackson, E. D. and Shaw, H. R.(1975): Stress fields in central portions of the Pacific plate: Delineated in time by linear volcanic chain. Jour. Geophy. Res., 80, p1861-1874
- [10] Masuda, F.(1984) Sedimentary basins in arc-trench system as a high-sensitive recorder of oceanic plate motion. Mining Geology, 34(1), p.1-20.
- [11] Masuda, F.(1993) Rhythmic movement of the earth. Iwanami, 136pp.

Model Chain for the Reference Case

NF Thermal Field	Bentonite Porewater Chemistry	Far-field Geochemistry	Block Hydrology	Radionuclide Migration
------------------	-------------------------------	------------------------	-----------------	------------------------



付 錄 B

シナリオに関するワークショップ資料

本年度に行われたシナリオワークショップでは、下記のテーマに関する発表・議論が行われた。

- (1) シナリオ解析に関する原子力委員会（AEC）指針
- (2) PNC 殿 H-12 レポート（性能評価）における基本ケースの定義
- (3) 地質環境の長期的安定性
- (4) 地質科学研究のまとめ
- (5) シナリオ解析フレームの概要
- (6) 地震・断層/隆起・侵食/気候変動の各シナリオ解析におけるデータ設定例

このうち、ここでは、第3章での検討対象としているシナリオ（地震・断層、隆起・侵食、気候変動）に関連した発表の資料（主なもの）を以下に添付する。

B.1 シナリオ解析に関する原子力委員会（AEC）指針

(1) シナリオ解析の対象として以下の 2 種類のシナリオがあげられる。(付・図 1 参照)

- 人間活動、自然現象を起因とする人間環境への影響可能性を有するシナリオ（隔離不全シナリオ）
- 地下水流によって、放射性核種が生態圈へ輸送されるシナリオ（地下水シナリオ）

(2) 自然現象の潜在的影響は、それらの発生規模、正則性、地域的変動性に関する既存の知識に基づいて推定する。

(3) 将来の人間活動の潜在的影響は、以下の 2 種類があげられる。

- 意図的侵入行為
- 偶発的侵入行為

しかし、前者に関しては、世界的にも検討している、又は、すべきと明確に断定している例がない。後者のものについて、現状の行動パターンの想定に基づいて推定する。

(4) 影響解析方法

① 隔離不全シナリオ

- 自然現象については、適切な立地選定と、必要に応じた適当な工学的対策に基づく安全性は維持されているものとする。
- 人間侵入については、国際的に受け入れられるアプローチに従って、偶発的侵入を考察対象とする。

② 地下水シナリオ

- 突発的及び緩慢な自然現象の潜在的影響の検討・解析が必要である。
- 基本シナリオでは処分システムの性能を決定する主要現象を扱う。
- 變動シナリオでは、基本シナリオ以外の想定やパラメータに基づくケースを扱う。

③ その他

- 考えられる全ての特質、事象、プロセス (FEP) を包括的に解析するのは不可能である。
- モデルやパラメータを変化させた準定量的解析方法に基づき、低確率発生シナリオを検討することは可能である。

Scenario Classification

Scenario classification based on
the impact of HLW disposal on the human environment

- Groundwater scenario
(Radionuclide transport to the human environment by groundwater)
- Isolation failure scenario
(Direct release of radionuclide to the human environment)

Potential radiological impacts of geological disposal
on the human environment

Groundwater scenario

Isolation failure scenario

Natural phenomena

Groundwater flow

Seismic activity
and fault movement

Volcanic activity

Uplift/
subsidence/
denudation

Climatic and
sea-level
changes

Human activities

付・図1 シナリオの分類

B.2 PNC 殿 H-12 レポート（性能評価）における基本ケースの定義

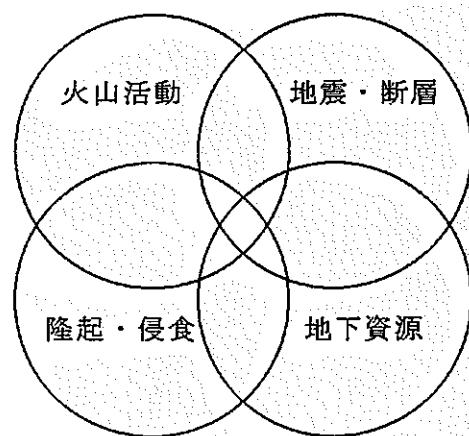
(1) 主要な境界条件

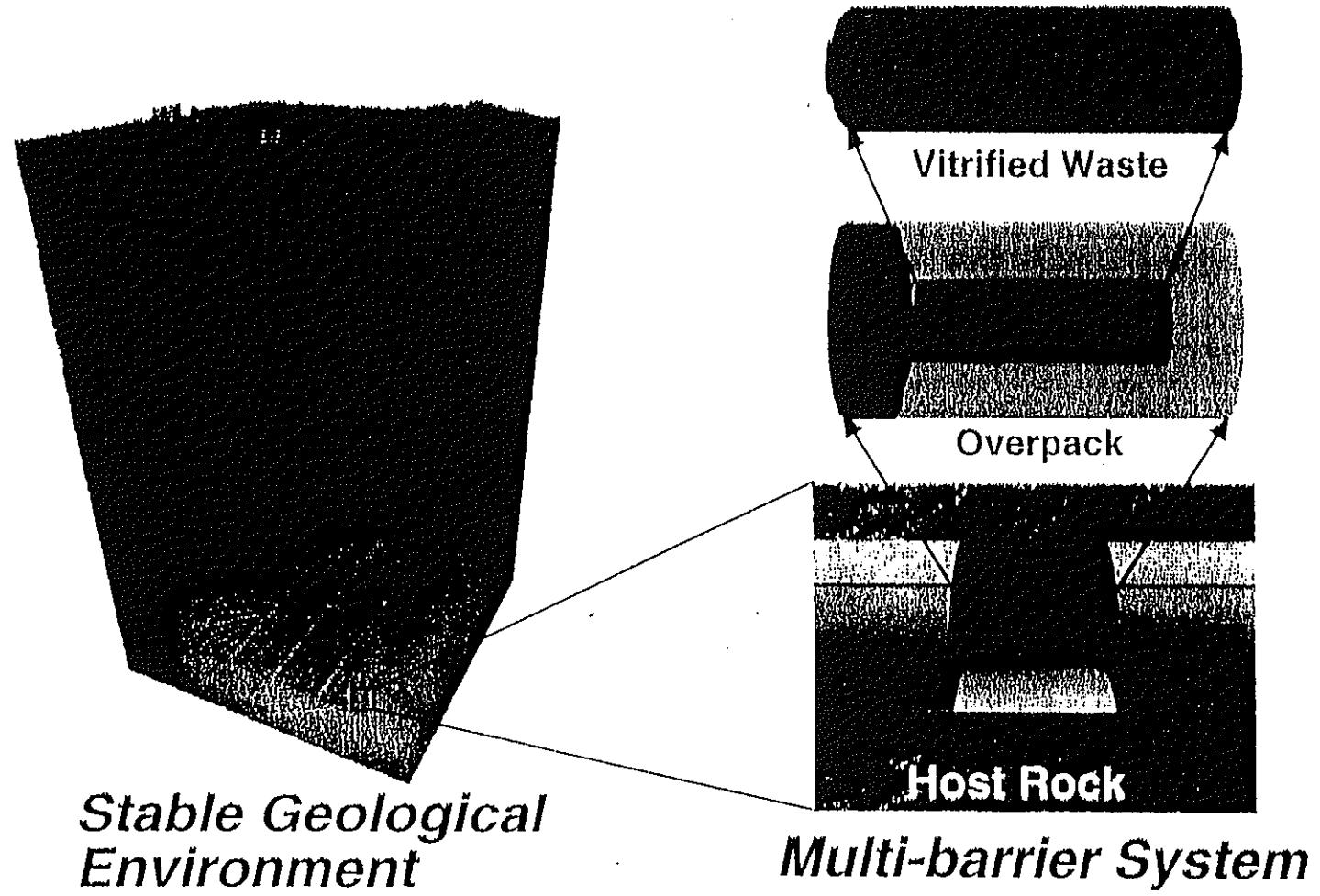
- ① 規制的基準：未定
- ② サイト：未定
- ③ 地質学的構造：結晶質岩／堆積岩
- ④ 公表：西暦 2000 年 3 月
- ⑤ 作業形態：関連組織内の協力
- ⑥ 行政機関による公式のレビュー

(2) 処分場概念

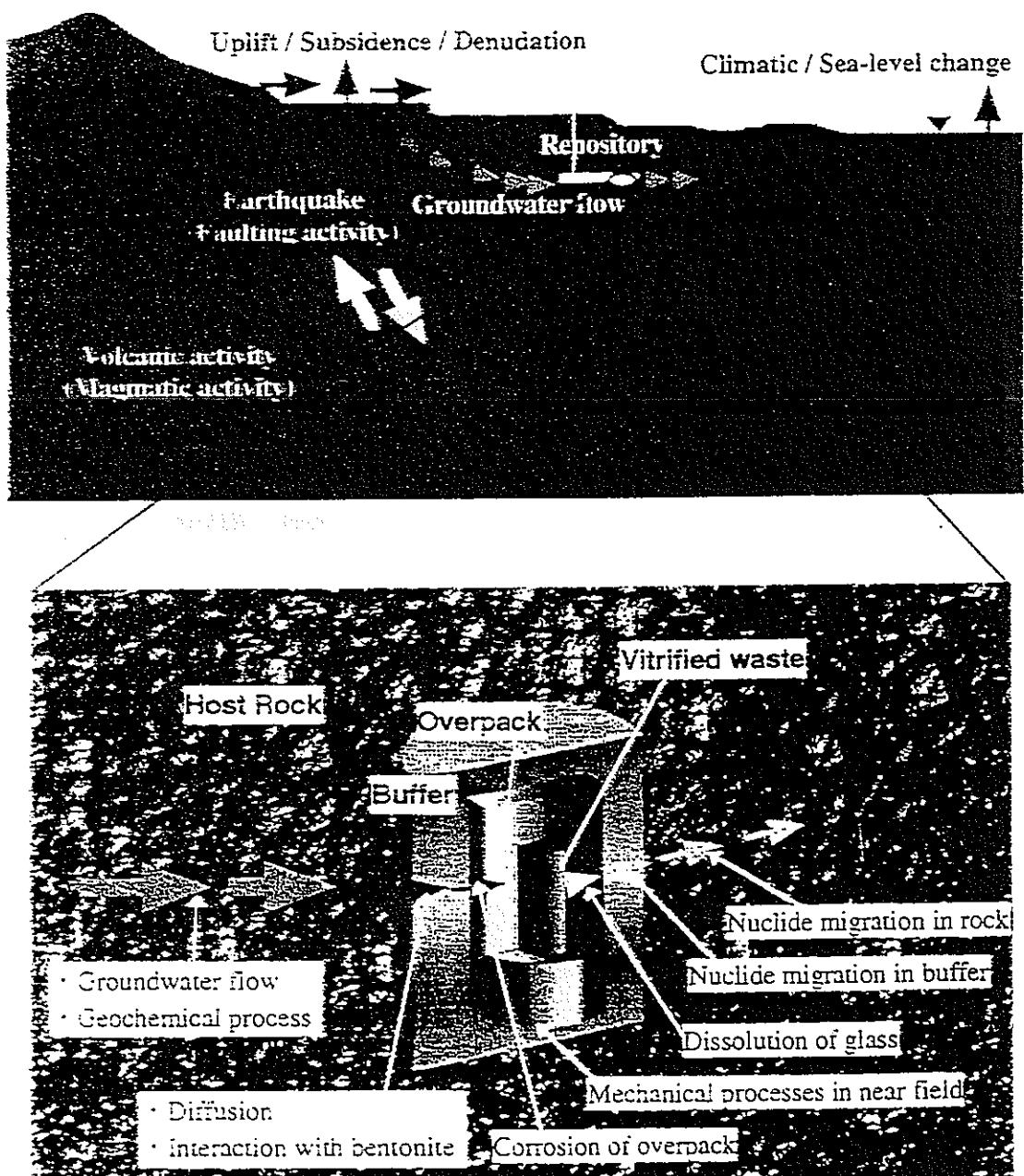
付・図 2 に示すような安定な地質環境における多重防護システム（母岩、オーバーパック、ガラス固化体）

(3) 評価のための事象・プロセス





付・図 2(1) HLW 地層処分の多重防護システム

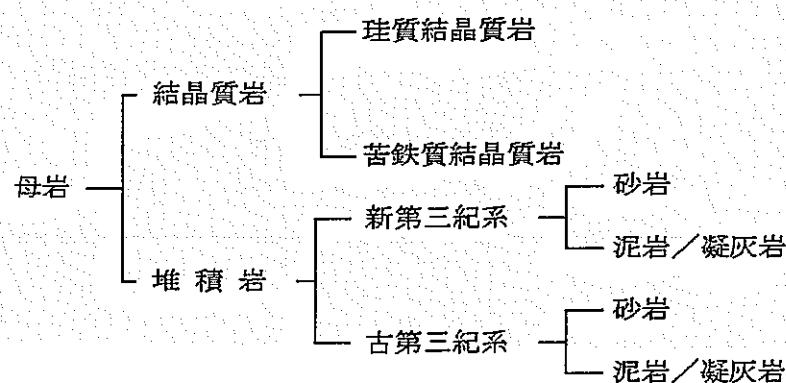


付・図 2(2) HLW 地層処分の外乱からの隔離効果

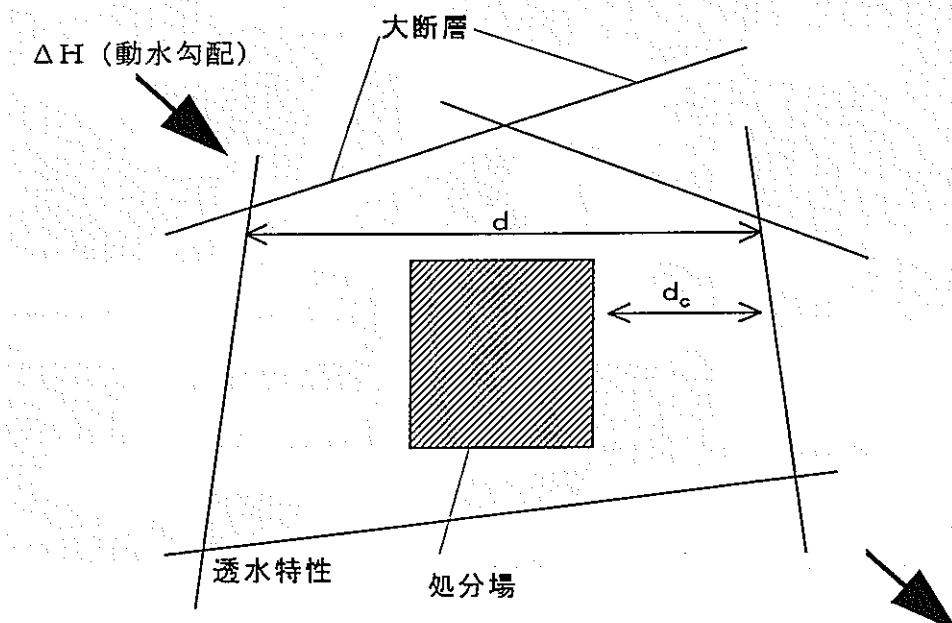
(4) 日本の地質環境の地形学的パターン分け(付・図3参照)

- ① 山岳／盆地／丘陵／平野／海／孤島
- ② 山岳／丘陵／海
- ③ 山岳／海（岸）

(5) 母岩のタイプ分け

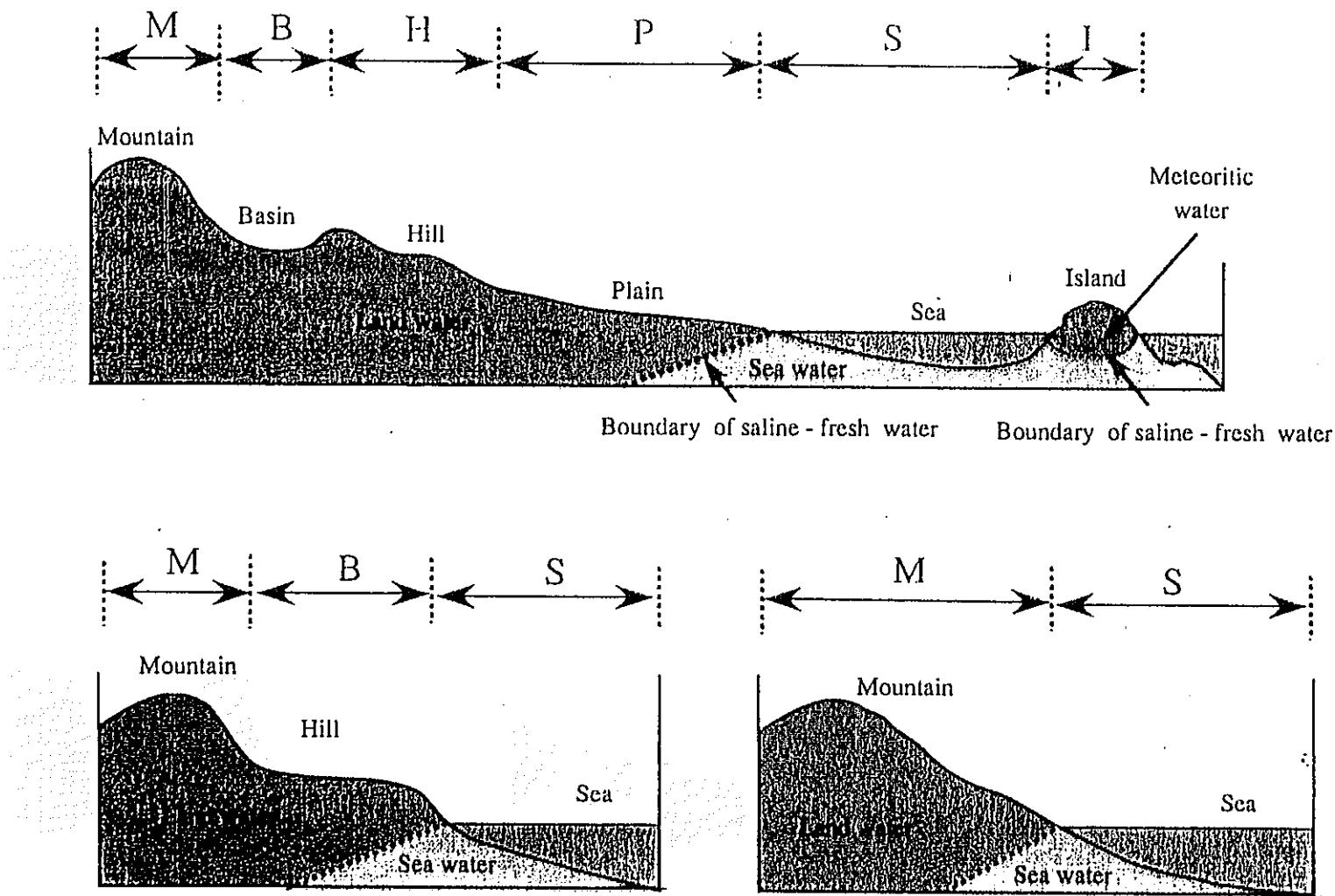


(6) 処分場のレイアウト

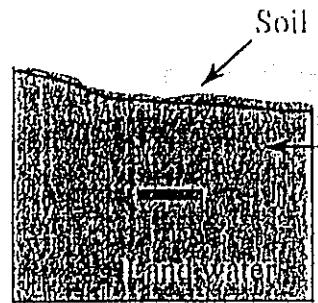


ここで、 d_c : 大断層までの最短距離 ($\sim 100\text{ m}$, 200 m では大きすぎる)

(付・図4参照)

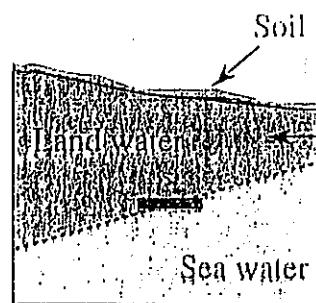


付・図 3(1) 日本の地質環境の地形学的パターン



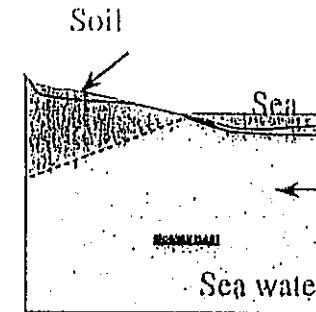
Land water pattern

[Topography: M, B, P]



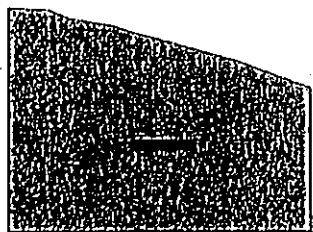
Mixed water pattern

[Topography: M, B, P, I]



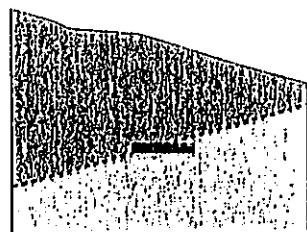
Sea water pattern

[Topography: M+S, B+S, P+S, I+S]



Land water pattern
(Bare rock case)

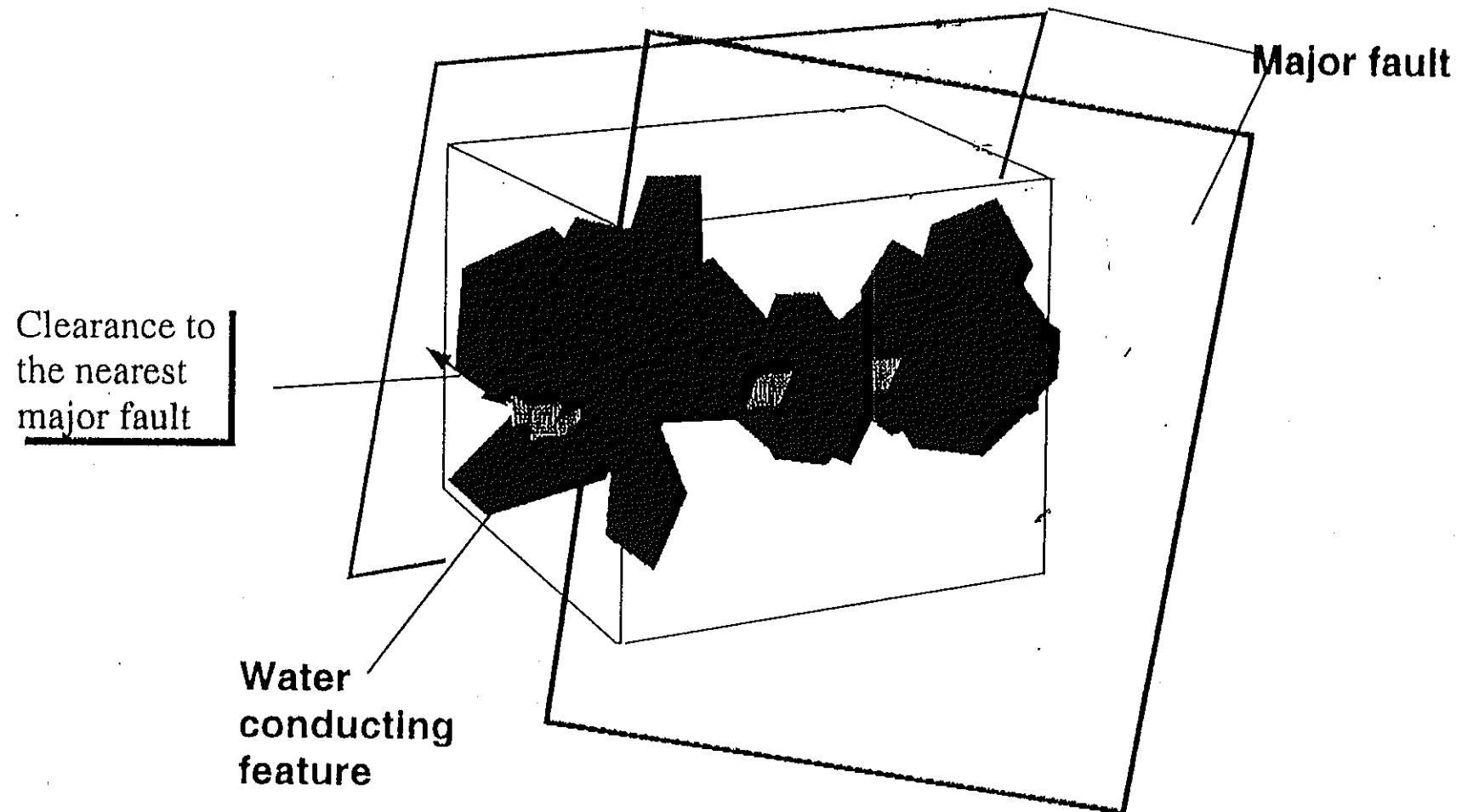
[Topography: M]



Mixed water pattern
(Bare rock case)

[Topography: M]

付・図 3 (2) 日本の地質環境のパターン



付・図4 立体画像系での大断層概念図

(7) 水理学的パラメータ（付・図5参照）

- 空隙率（亀裂開口幅、亀裂の方向）
- 透水係数

(8) 処分場ニアフィールドパラメータ（付・図6参照）

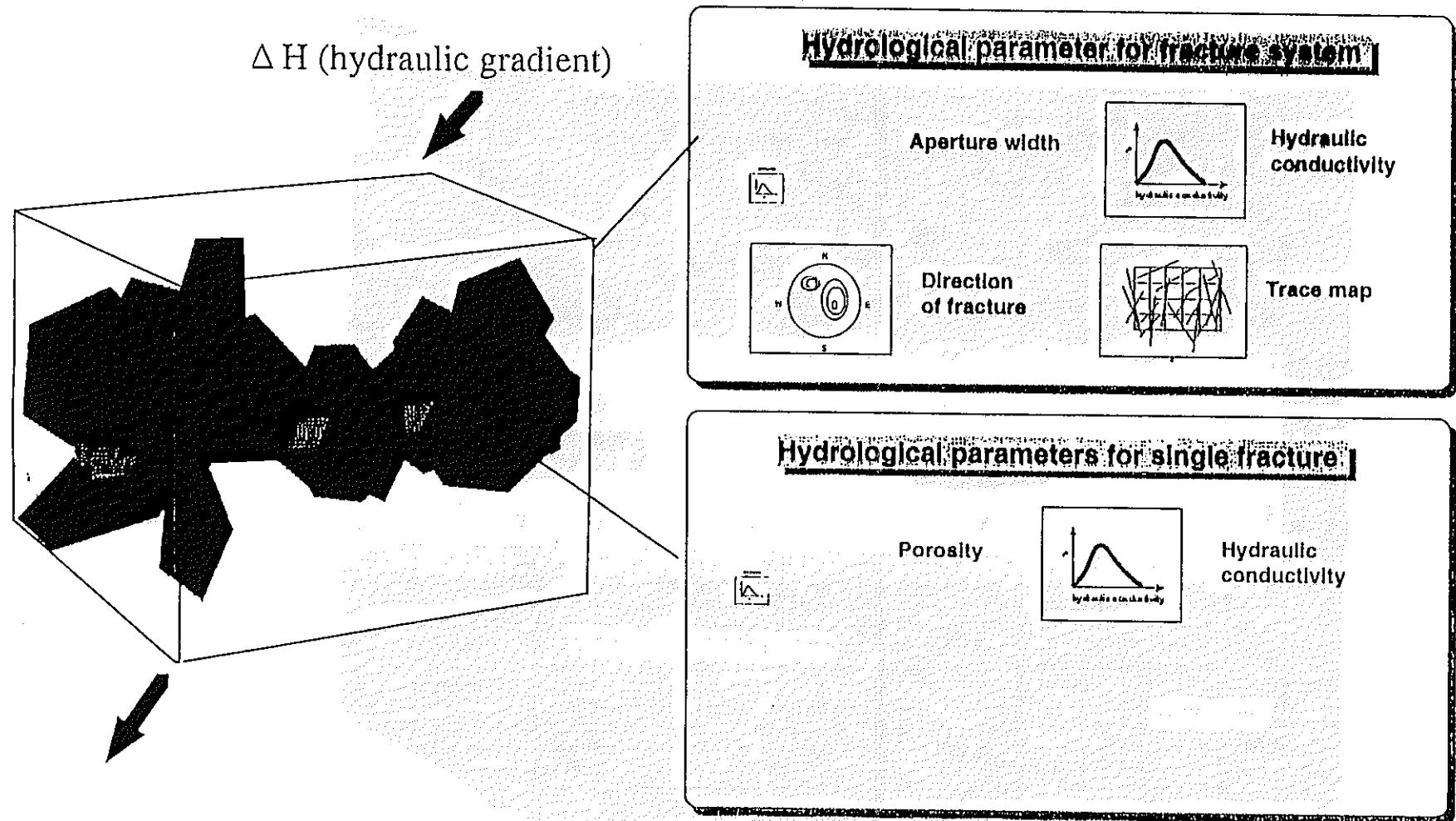
- 設計パラメータ
- 輸送パラメータ
- 移流／分散／マトリクス拡散

(9) 放射性核種の経路（付・図7参照）

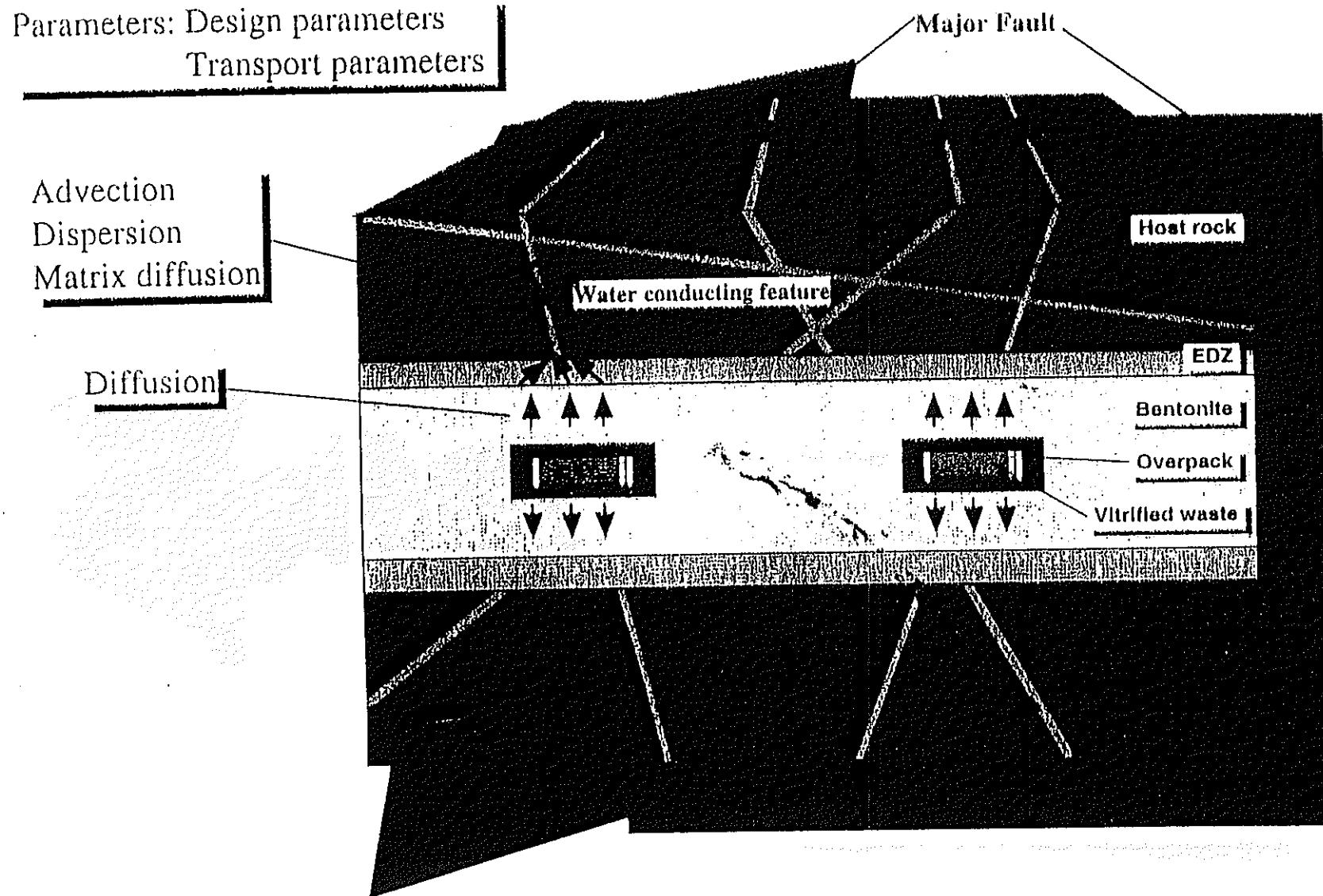
- 地下水移行による生態圏への放出
- 深部井戸（滯水層）からの採取

(10) 基本ケース（付・表1参照）

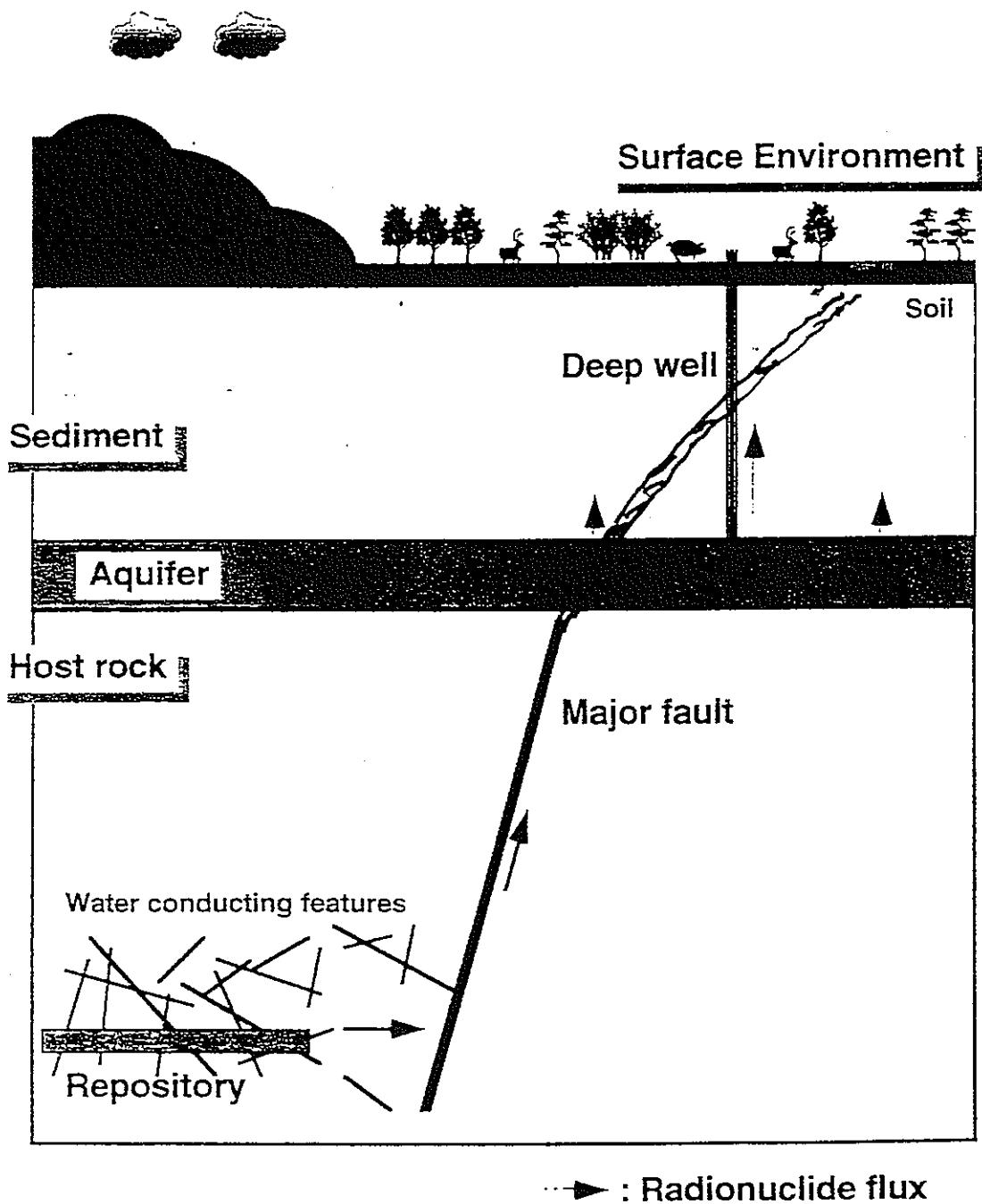
- オーバーパック : 炭素鋼
- 緩衝材 : クニグルV 1 70%, ケイ砂 30%
- 固化体設置 : 水平
- 母岩の種類 : RM1
- 深度 : 1000m



付・図 5 透水性に関する水理学的パラメータ



付・図 6 ニアフィールド概念図



付・図7 放射性核種の移行経路

付・表1 いくつかの処分場設計ケース

Variation of Repository Design					
Overpack	Buffer Materials	Emplacement	*Rock Types	**Depths	Reference Case
Carbon steel	Kunigel V1-100%	Horizontal	6	3	
	Kunigel V1-70%, Sand-30%	Horizontal	6	3	Rock Type : RM1 Depth : 1000m
	Kunigel V1-100%	Vertical	6	3	
	Kunigel V1-70%, Sand-30%	Vertical	6	3	
Carbon steel-Titanium composite	Kunigel V1-100%	Horizontal	6	3	
	Kunigel V1-70%, Sand-30%	Horizontal	6	3	
	Kunigel V1-100%	Vertical	6	3	
	Kunigel V1-70%, Sand-30%	Vertical	6	3	
Carbon steel-Copper composite	Kunigel V1-100%	Horizontal	6	3	
	Kunigel V1-70%, Sand-30%	Horizontal	6	3	
	Kunigel V1-100%	Vertical	6	3	
	Kunigel V1-70%, Sand-30%	Vertical	6	3	

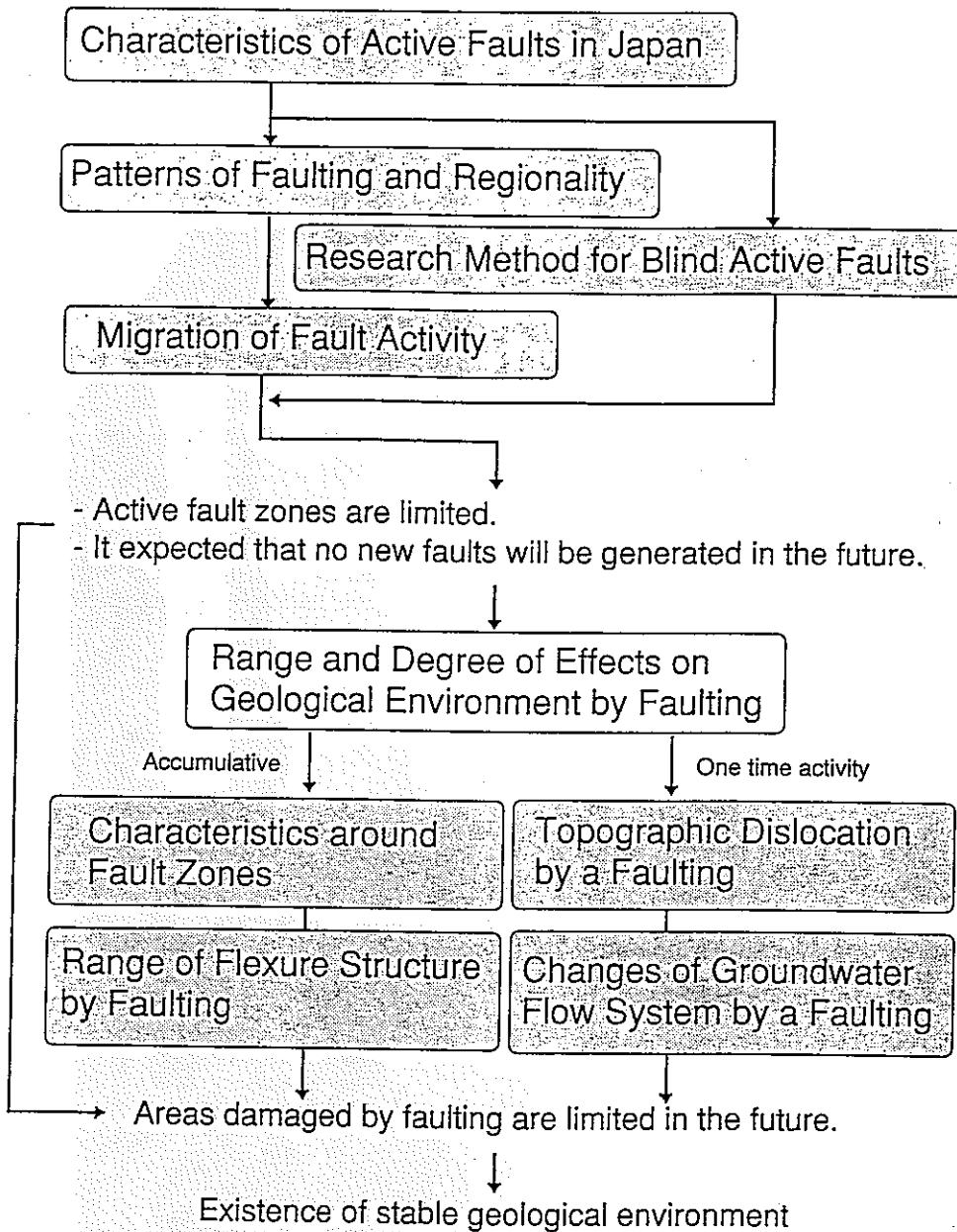
* Rock types : RM1,RM2,RM3,RM4,RM5,RM6

** Depths : 300m,500m,1000m

For Reference Case

- Kd(Kunigel V1-100%) ≈ Kd(Kunigel V1-70%,Sand-30%)
- Thermal conductivity(Kunigel V1-100%) < Thermal conductivity(Kunigel V1-70%,Sand-30%)
- Swelling pressure(Kunigel V1-100%) > Swelling pressure(Kunigel V1-70%,Sand-30%)

B.3 地震・断層シナリオ関連資料

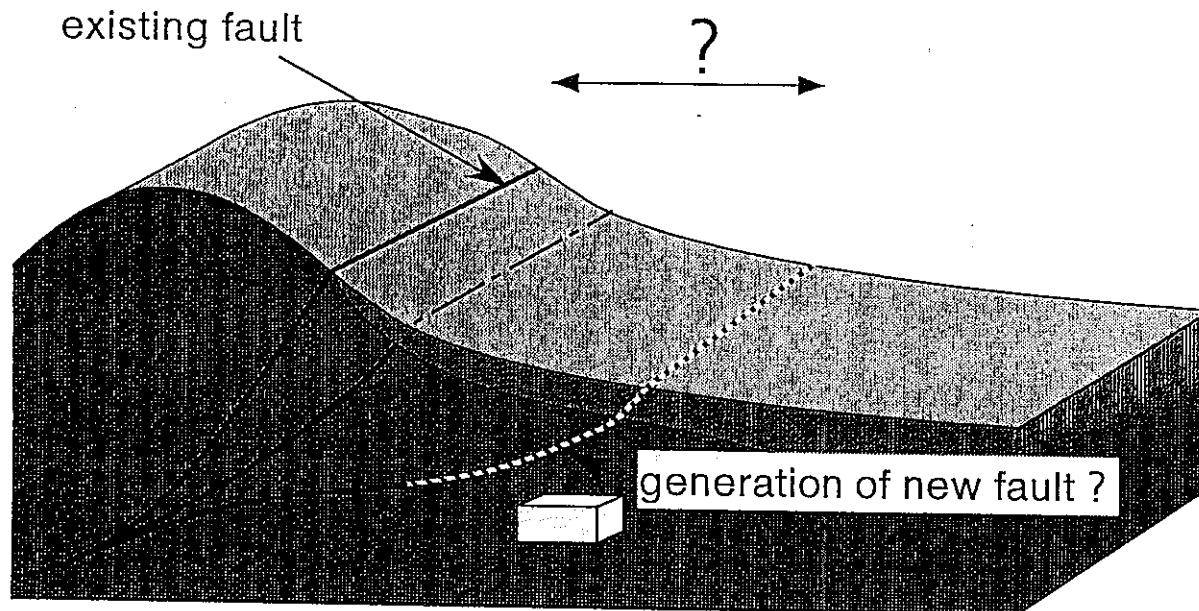


Conceptual Flowchart of Study on Faulting

付・図8 断層に関する研究フローチャート

Concept about Migration of Fault Activity

<Example of Reverse fault>



付・図9 活断層の移動

Applied studies of geophysical investigation for active faults

- Seismic reflection survey for active faults

Methods: Mini-impactor, Mini-vibrator

Target depth: 0～2km under the surface

- Airborne geophysical survey around active faults

Methods: Electromagnetics, Aeromagnetics, Gamma-ray spectrometer

Target depth: 0～a few hundred meters under the surface

- Seismic reflection profiling for sea floor

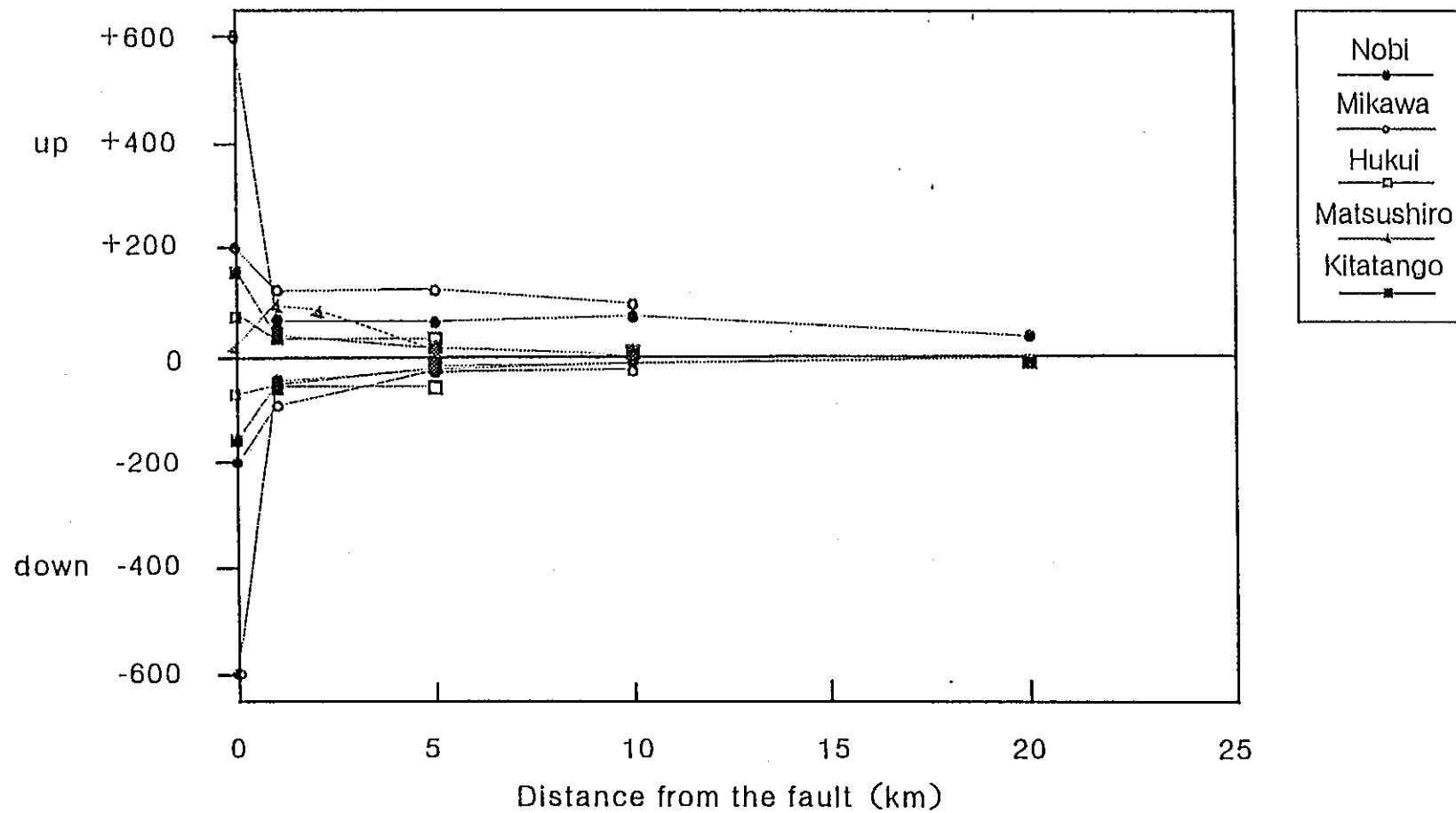
Methods: Sonoprobe, piston coring

Target depth: 0～30m under the sea floor

- Gravity prospecting for active faults

- Microearthquake observation

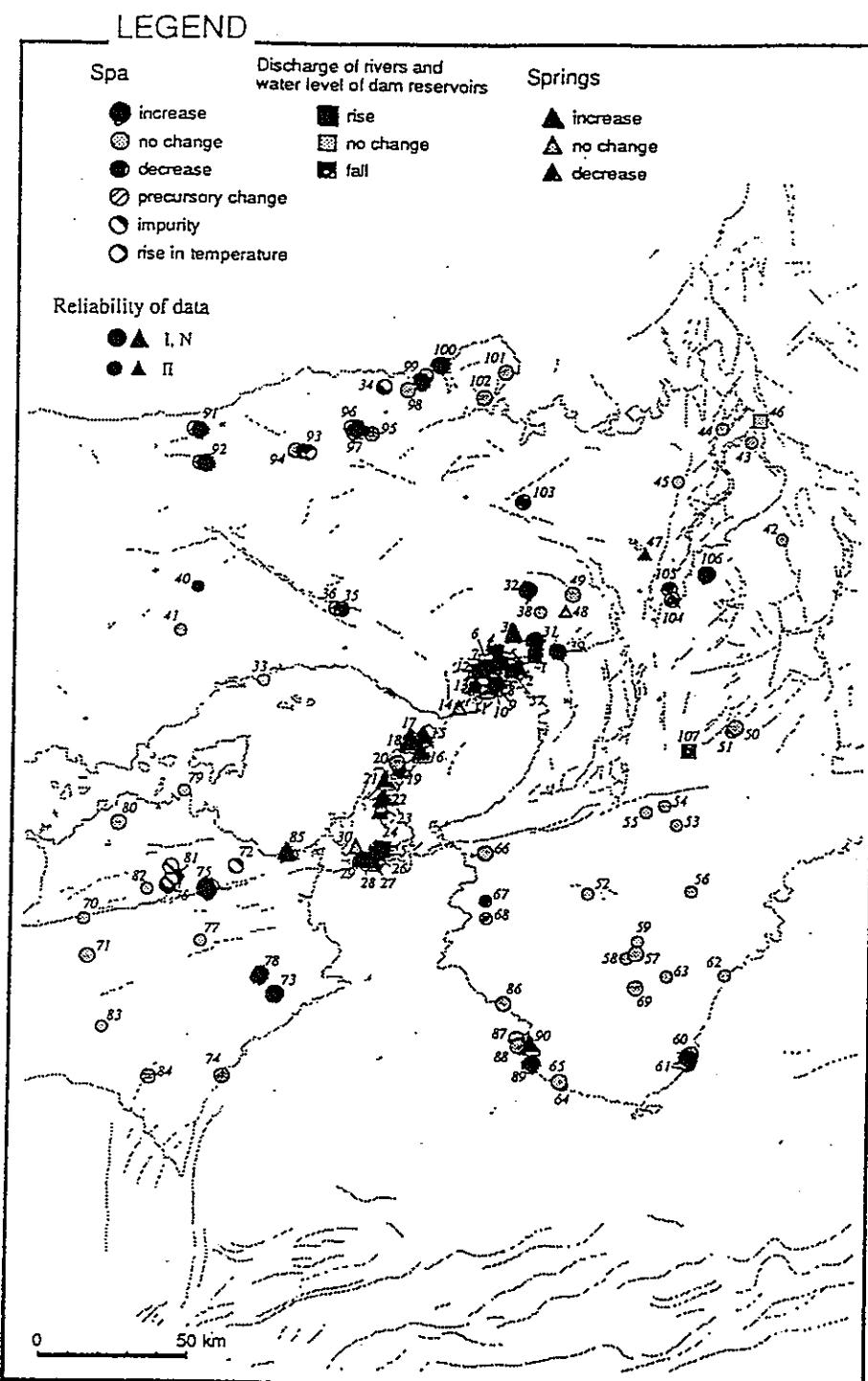
Vertical dislocation (cm)



Topographic dislocation by faulting

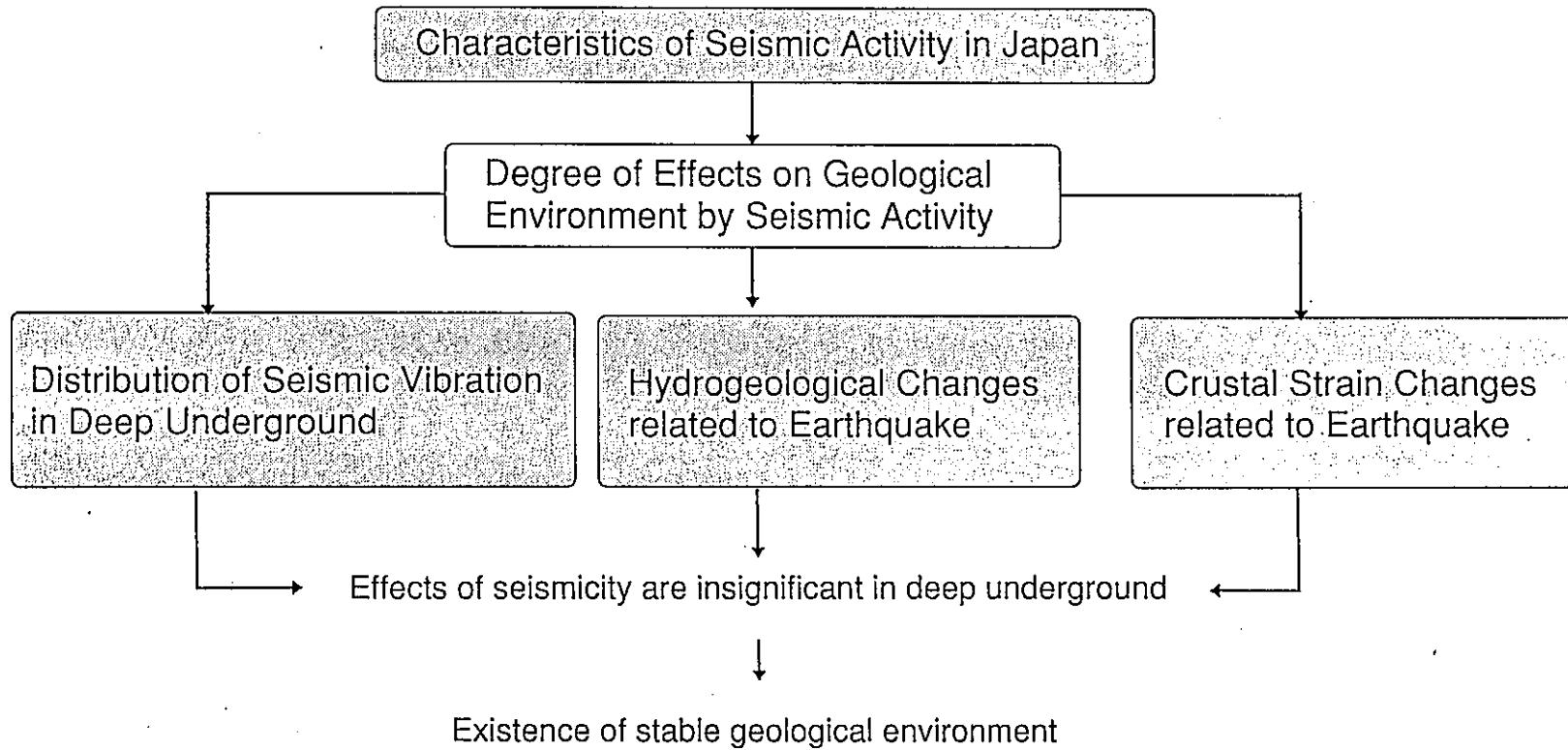
(出典 : Tanaka and Chigira, 1997)

付・図 11 断層による垂直変位の断層からの距離依存性



Distribution of coseismic groundwater changes
of the Hyogoken-nanbu earthquake
(Toda et al., 1995)

付・図 12 兵庫県南部地震による地下水変化の分布



Conceptual Flowchart of Study on Seismicity

付・図 13 地震に関する研究フローチャート

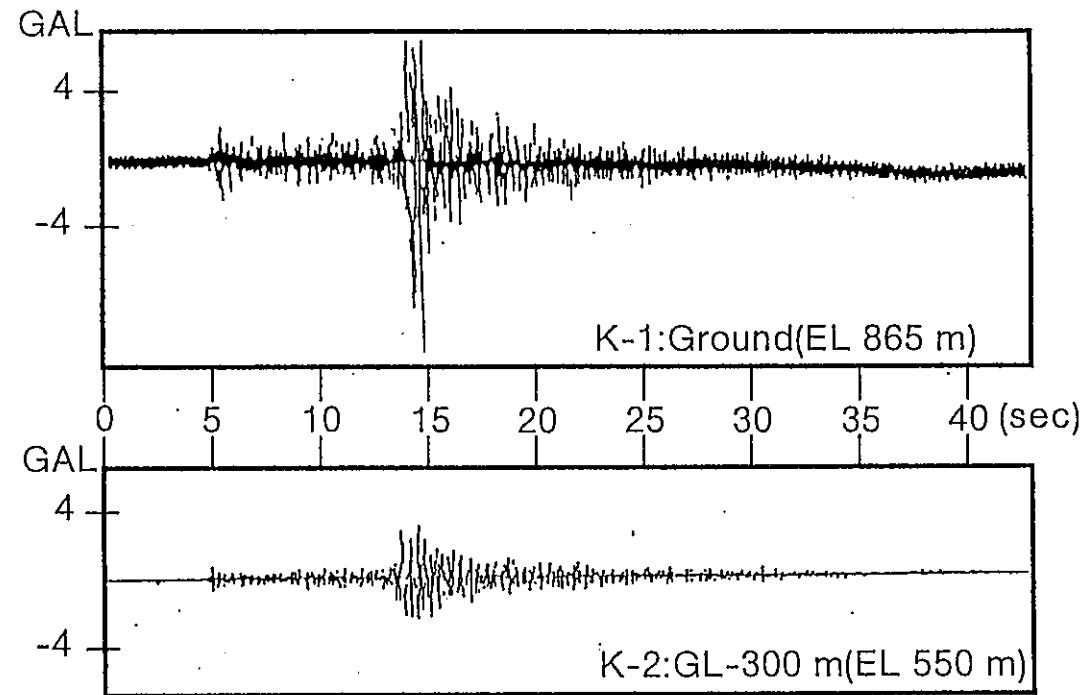
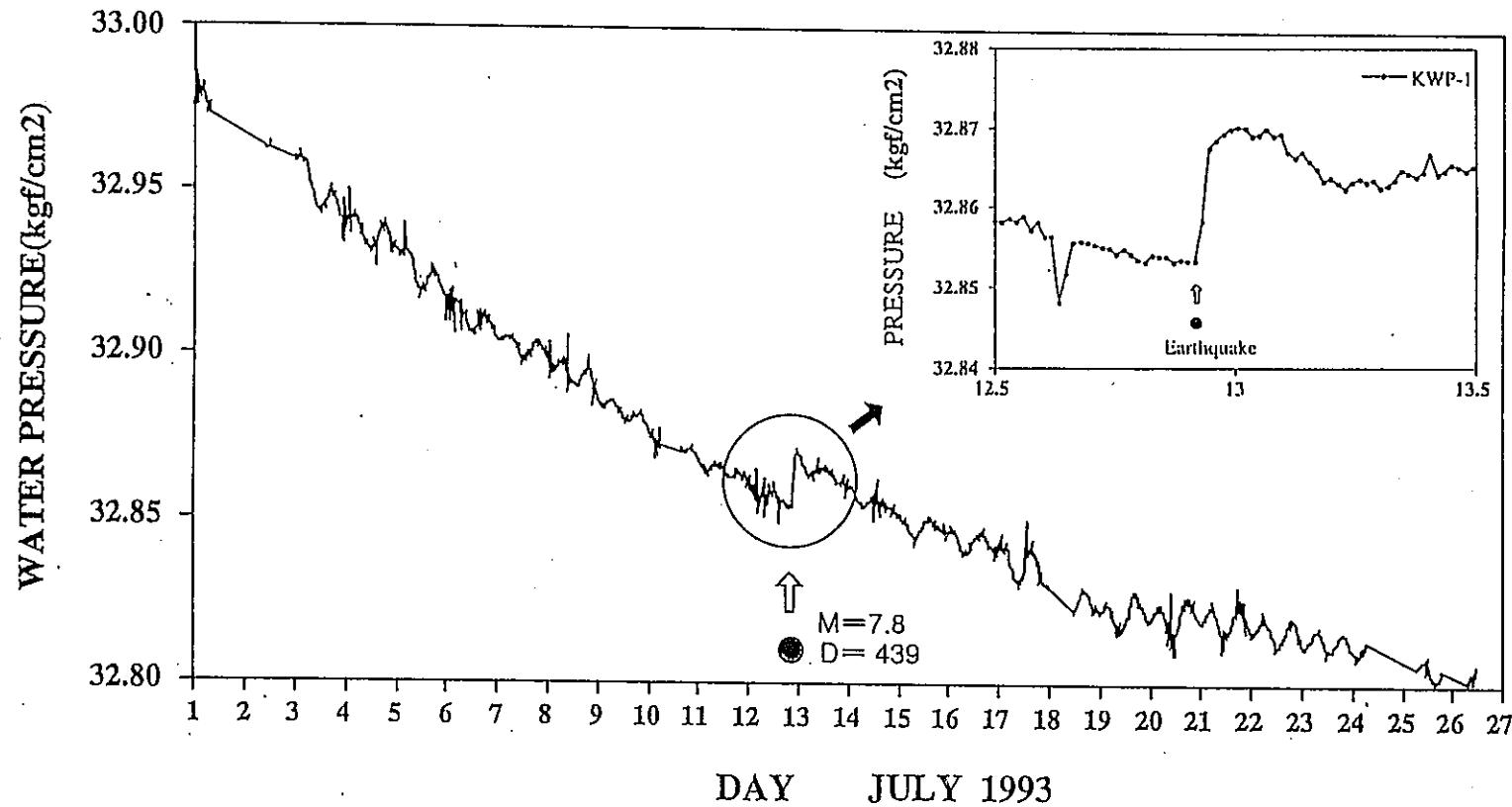


Fig.19 Comparison of Ground Motion Recorded at K-1 and K-2
(Earthquake Motion Example on 27th Jan.1991,Magnitude 4.6
Hypocentral Distance 58.1 km)

付・図 14 ある鉱山の観測系で記録された地震による震動の比較



The water pressure record at KWP-1 borehole during July.1 to July.26, 1993.

付・図 15 あるボアホールで記録された地震による水圧変化

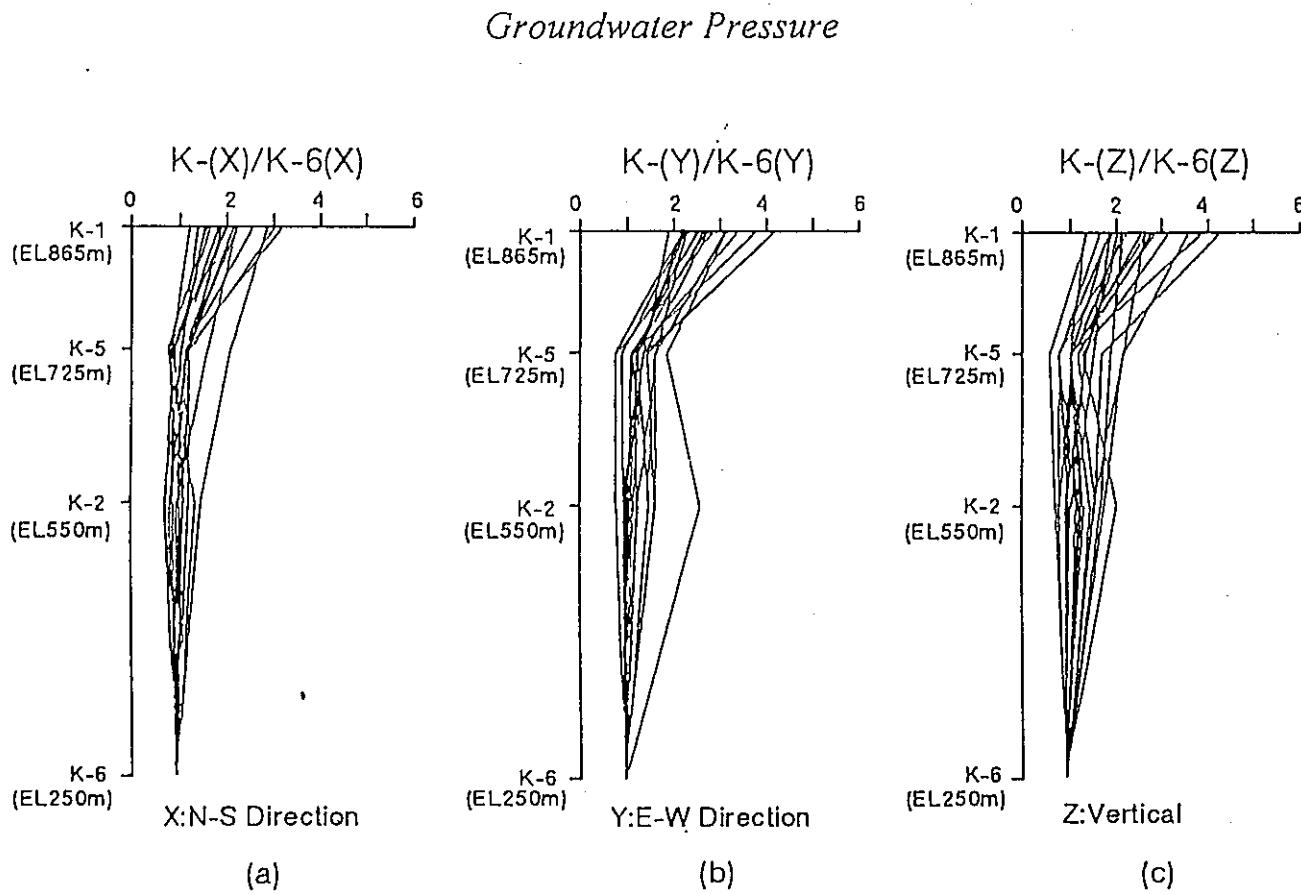
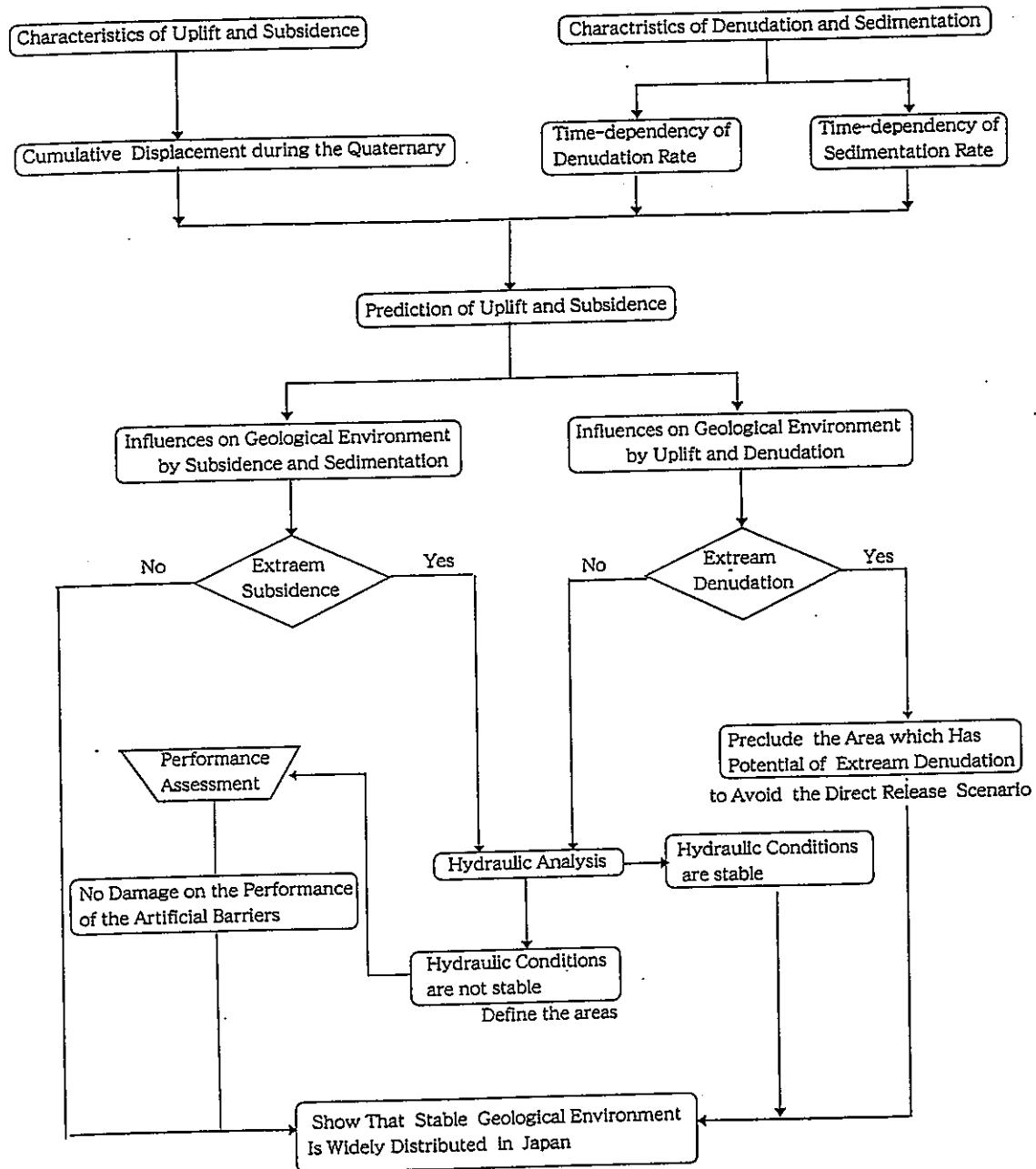


Figure 4. Ratio of acceleration of earthquakes between the K-6 seismograph and another seismographs. (a) N-S direction, (b) E-W direction, (c) vertical direction. This figure includes 41 earthquakes motions observed during the period from January 1991 to December 1994 [Shimizu et al., 1996].

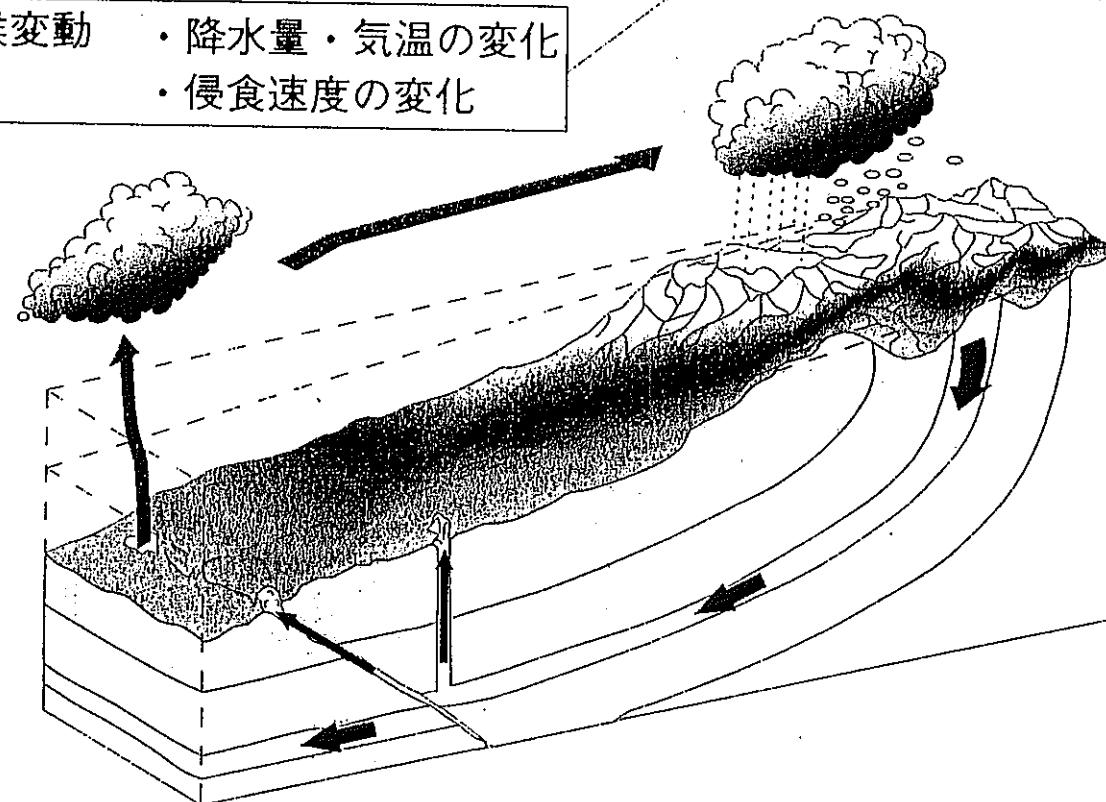
付・図 16 地震による地下水圧変化（加速度の比）の比較

B.4 隆起・侵食シナリオ関連資料



付・図 17 隆起／沈降・侵食（削剥）／堆積に関する研究フローチャート

- 隆起・沈降・動水勾配の変化
 - ・侵食速度の変化
- 侵食
 - ・流路の変化
- 気候変動
 - ・降水量・気温の変化
 - ・侵食速度の変化



模式的な地下水の循環

付・図 18 地下水循環の模式図

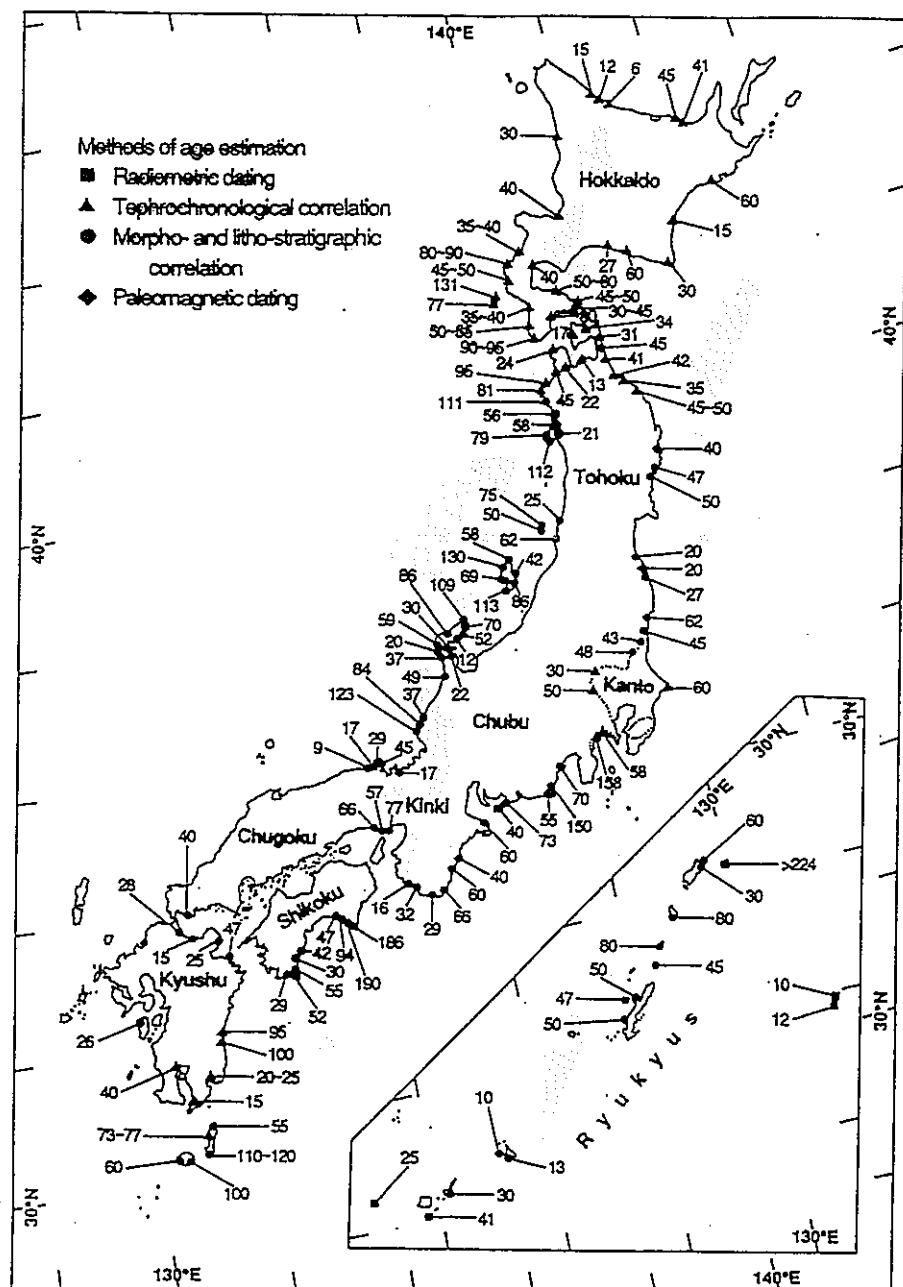


Fig. 6 Representative elevation (m) of shorelines during the high sea-level stand of the last interglacial maximum, correlated to isotope stage 5e.

(compiled from OTA, 1975; YOSHIKAWA (ed.), 1987; JAPAN ASSOC. QUAT. RES. (ed.), 1987; MIYAUCHI, 1988).

付・図 19 最終氷期における最高位の海水準

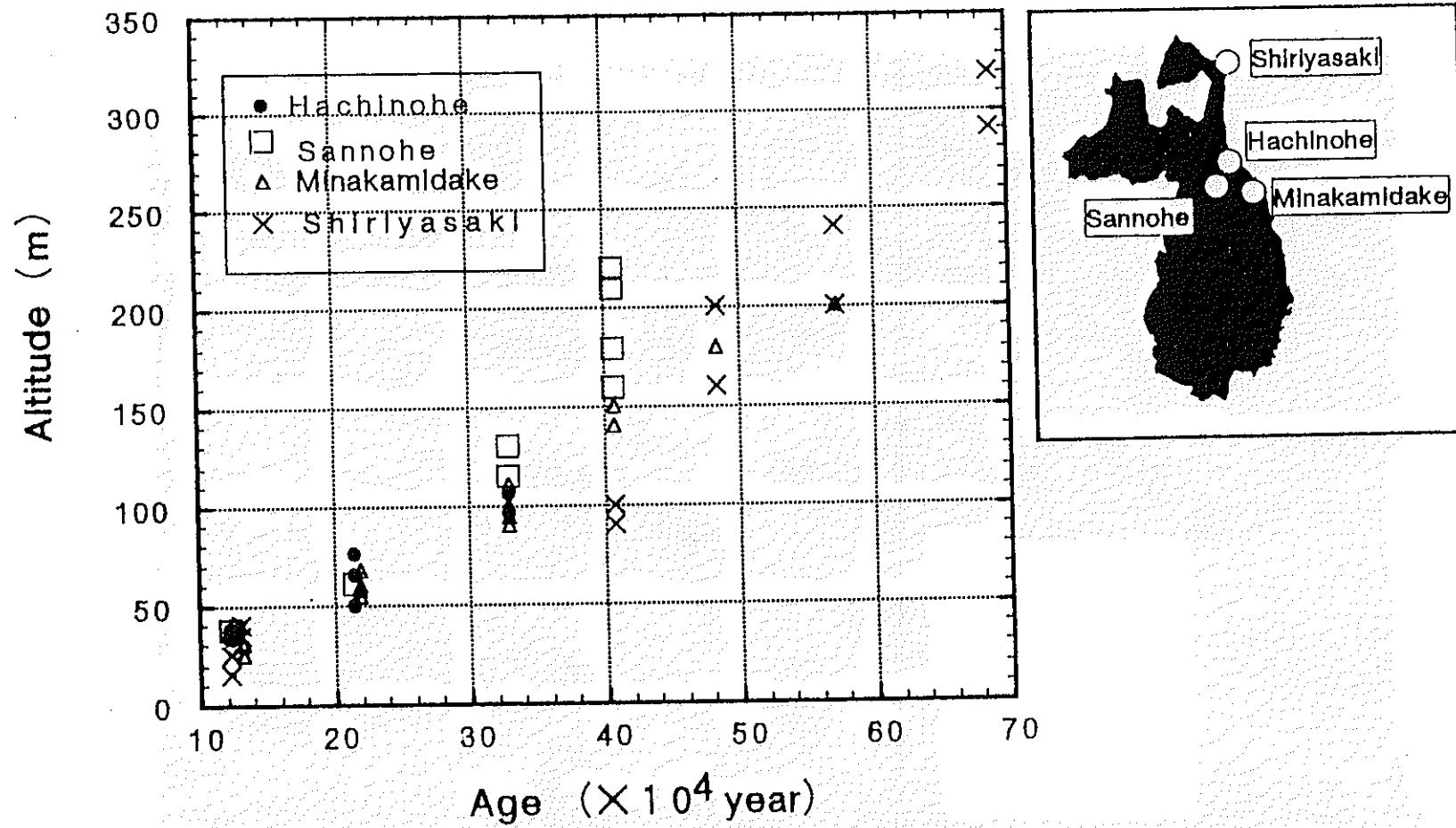
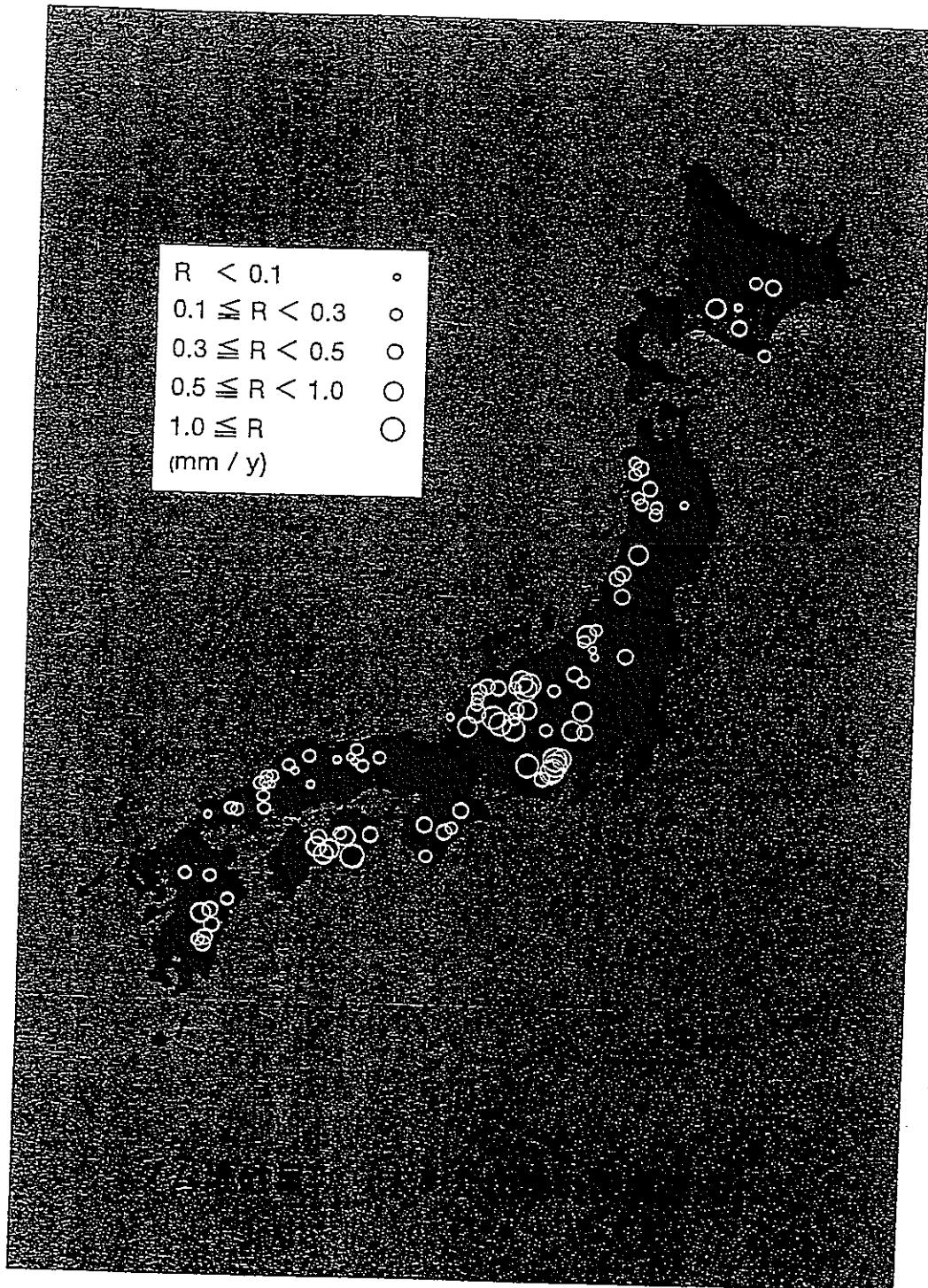


Fig.1 Uplift rate of Kitakami Hills and Shimokita Peninsula from age and altitude of marine terrace.
Uplift rate is almost stable during past some 10^5 years.

付・図 20 北上丘陵と下北半島での隆起の例



付・図 21 山岳地帯での最近の侵食率

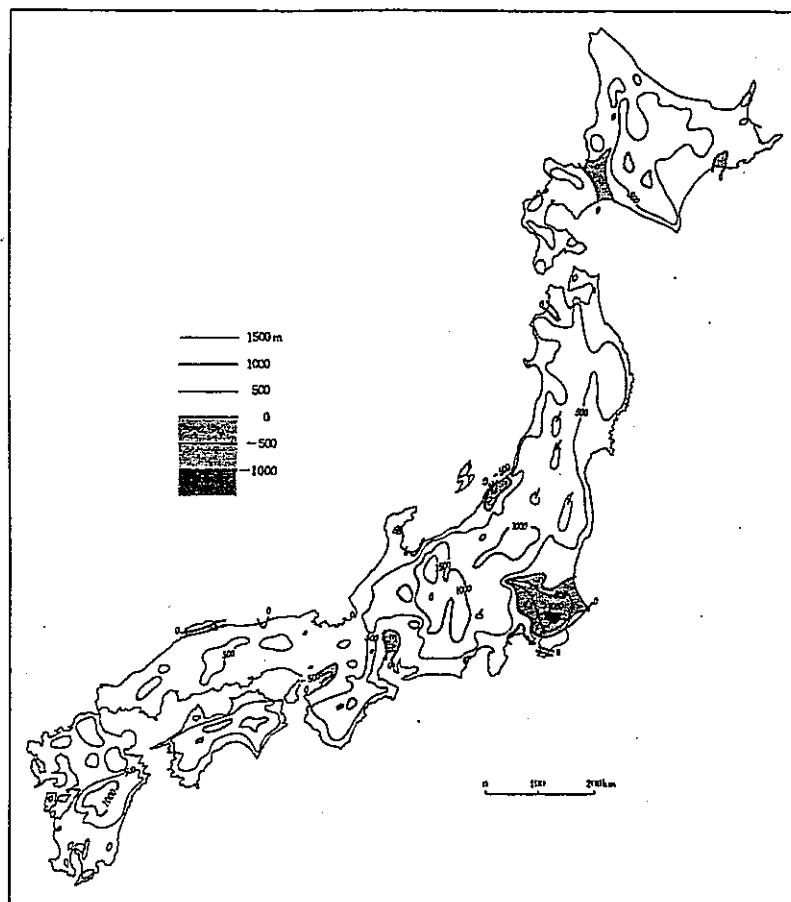
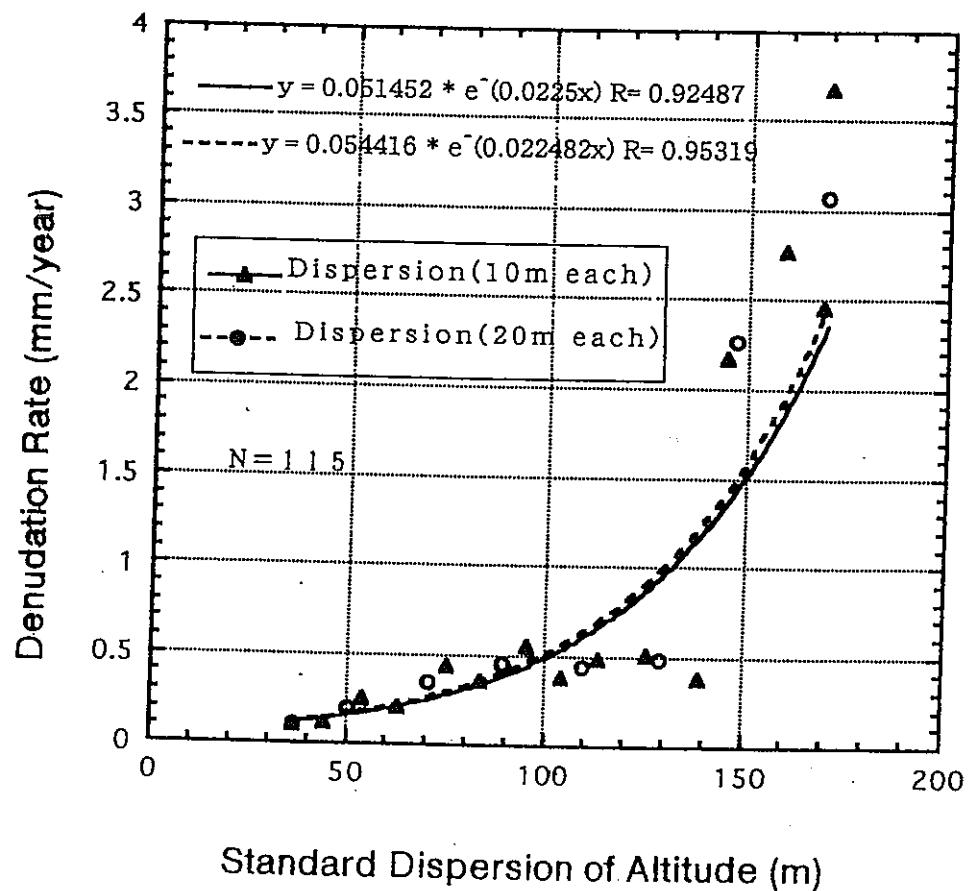
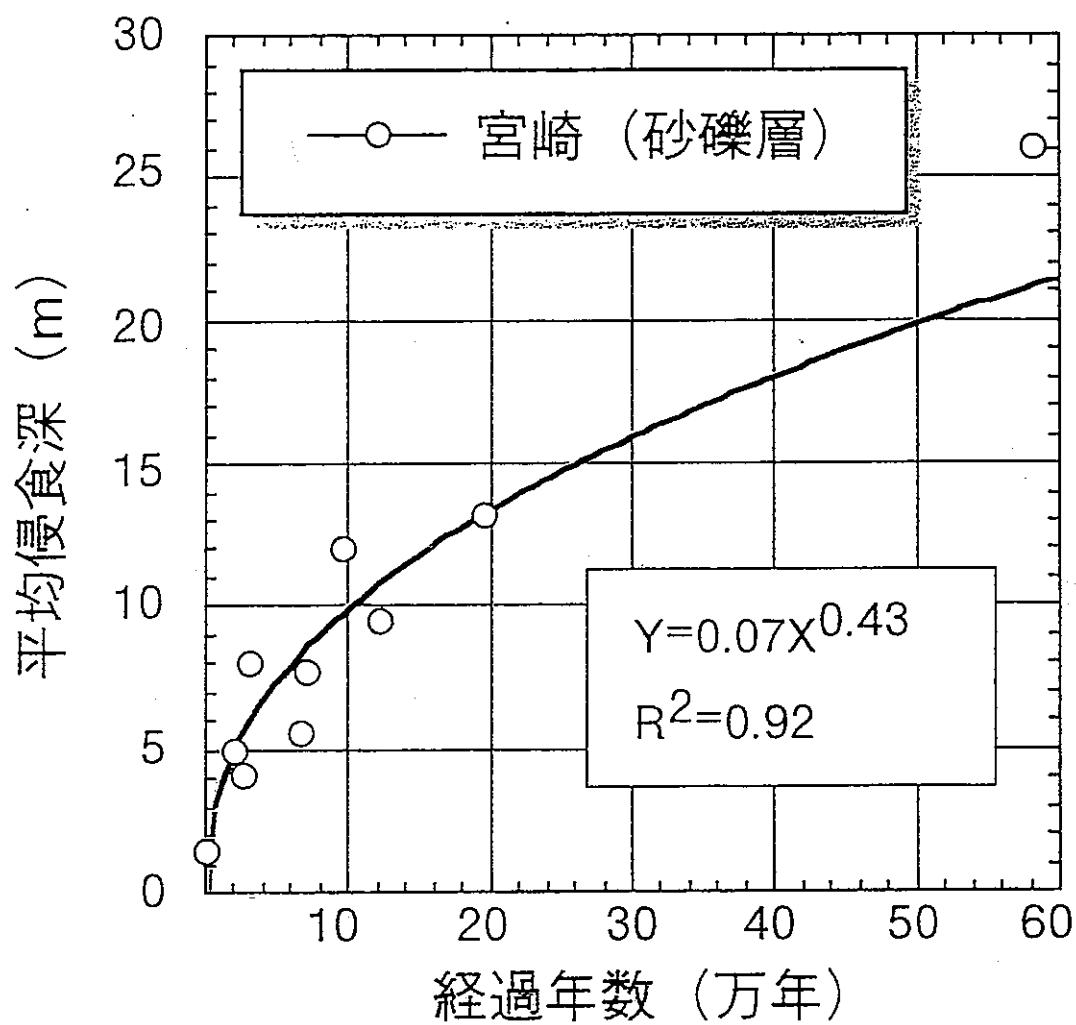


Fig. 5-5. Vertical displacement during the Quaternary (Research Group for Quaternary Tectonic Map, 1969).

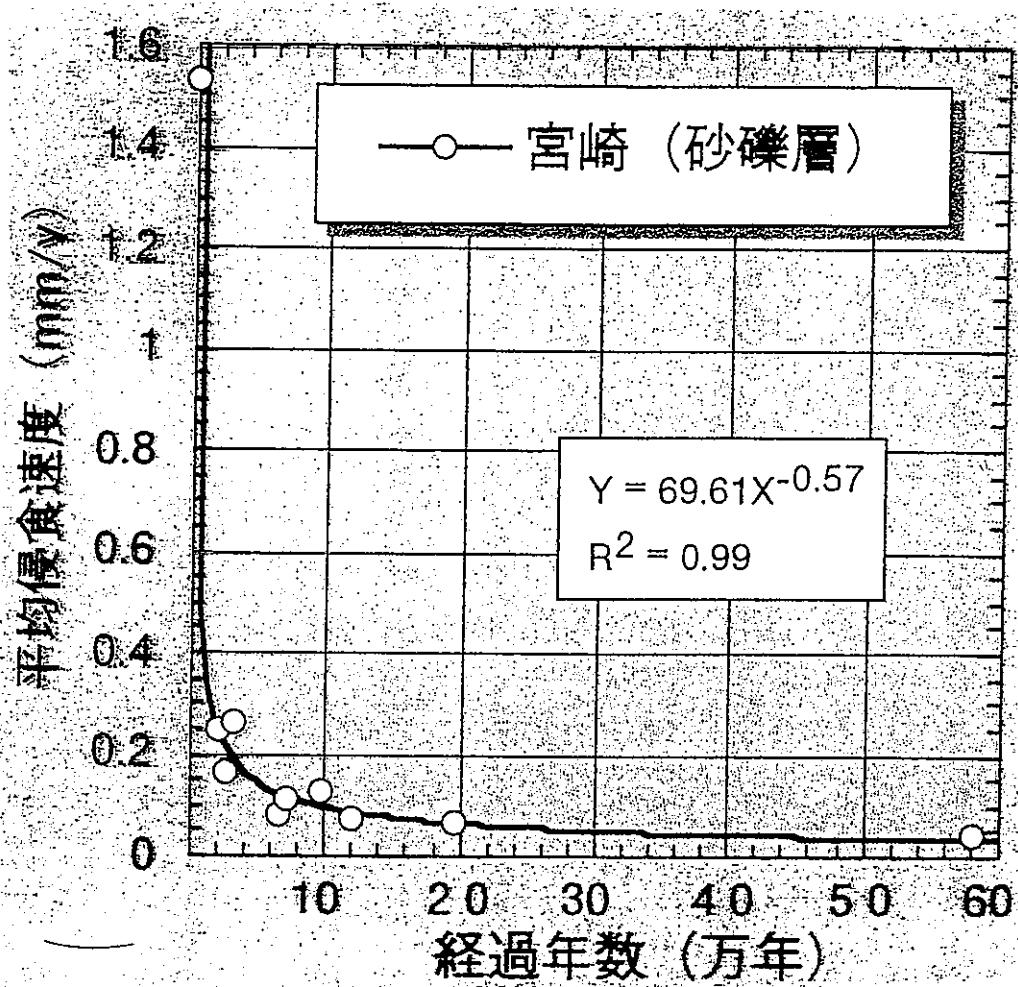
付・図 22 第四紀における垂直方向の変位

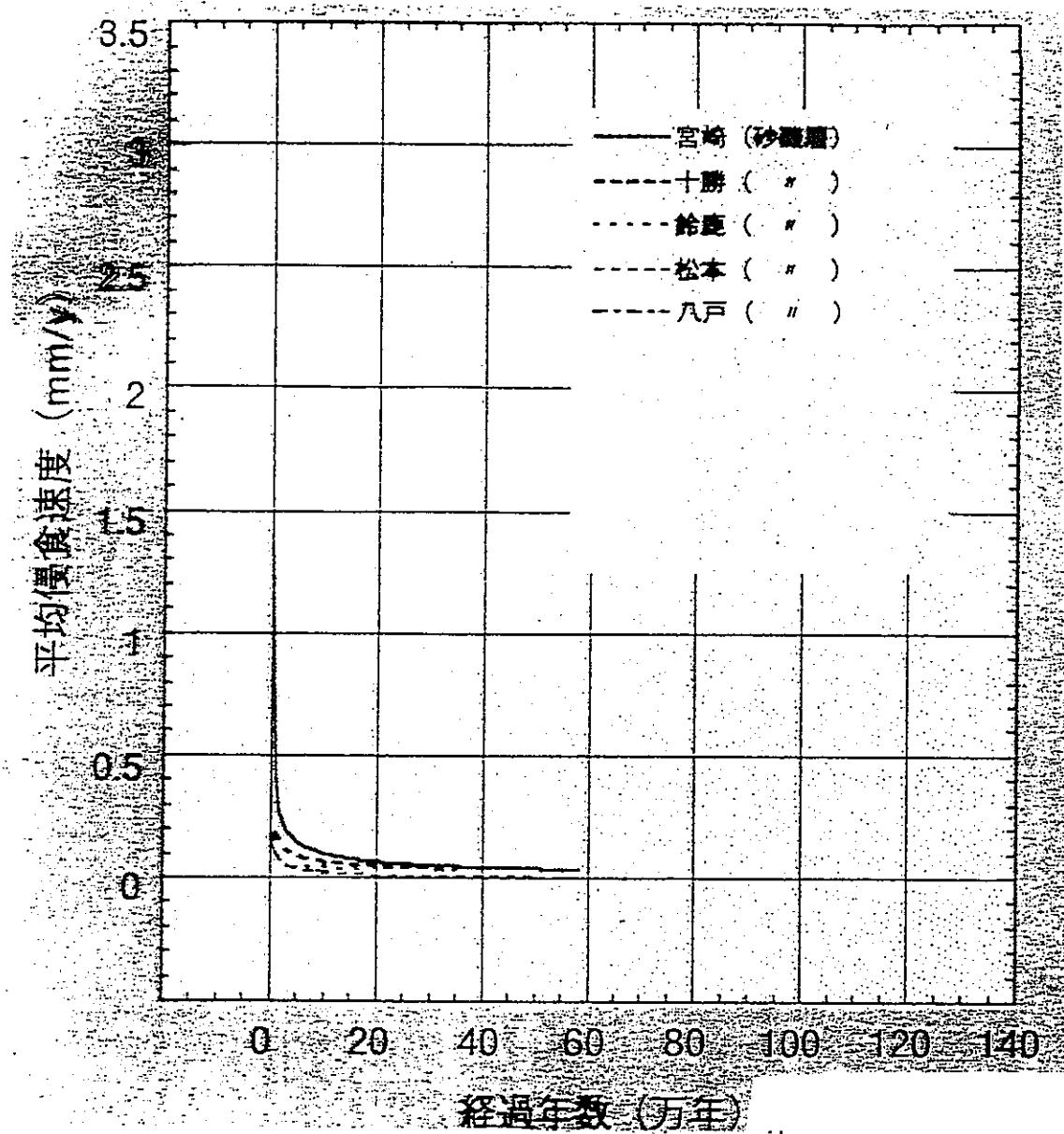


付・図 23(1) 侵食率の標高依存性の例

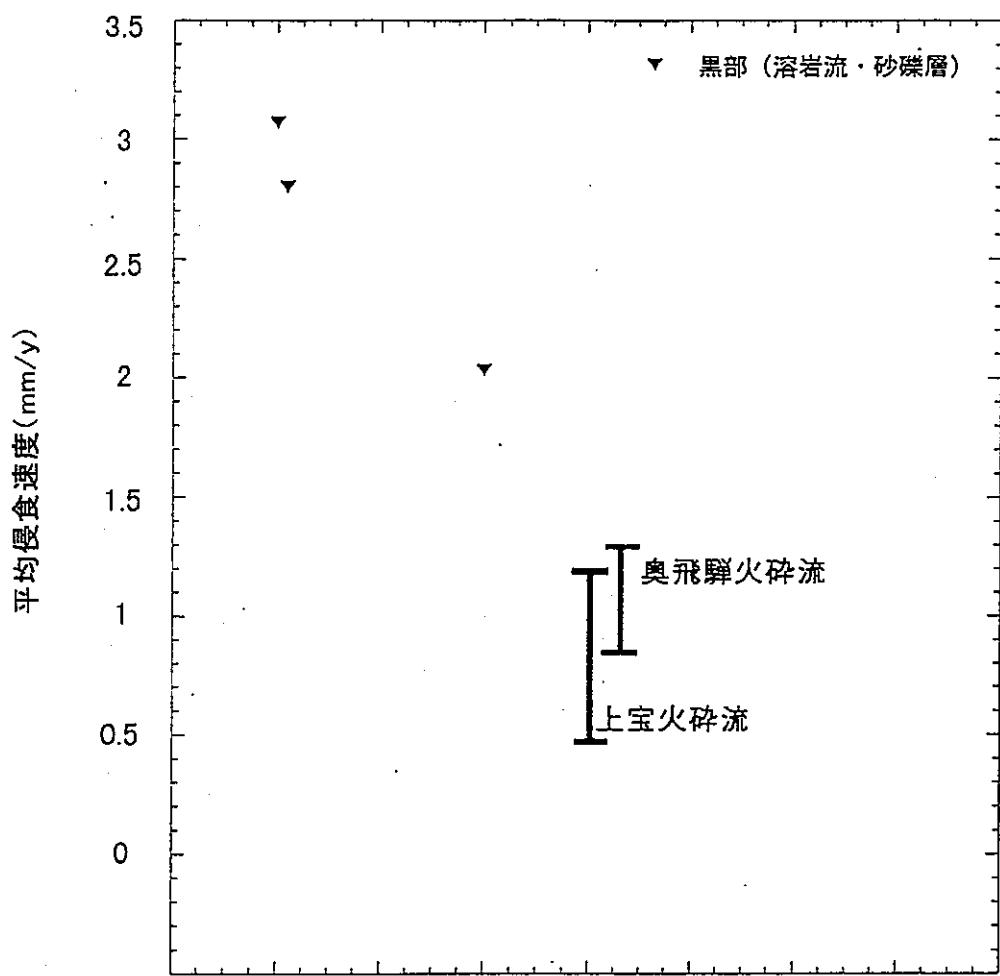


付・図 23(2) 平均侵食深の経時変化特性の例

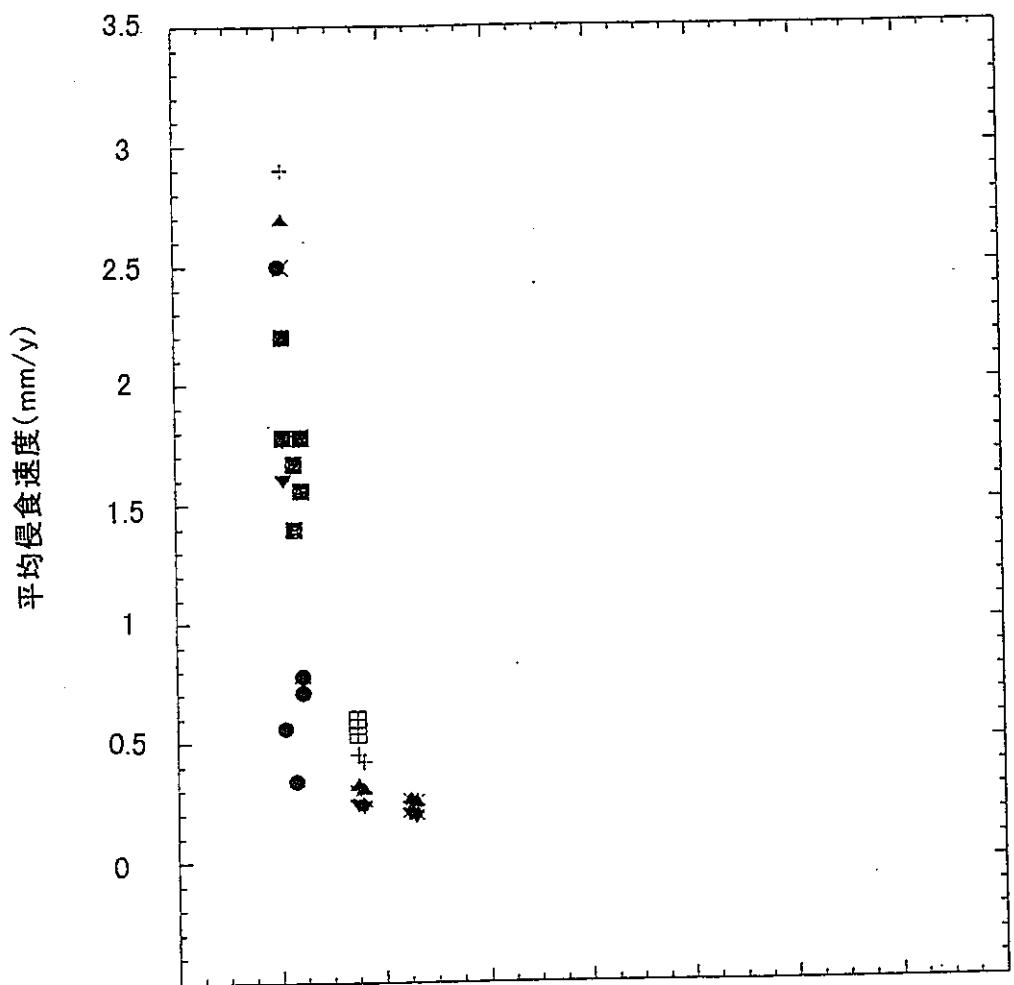




付・図 23(4) 全国の平均侵食速度の比較

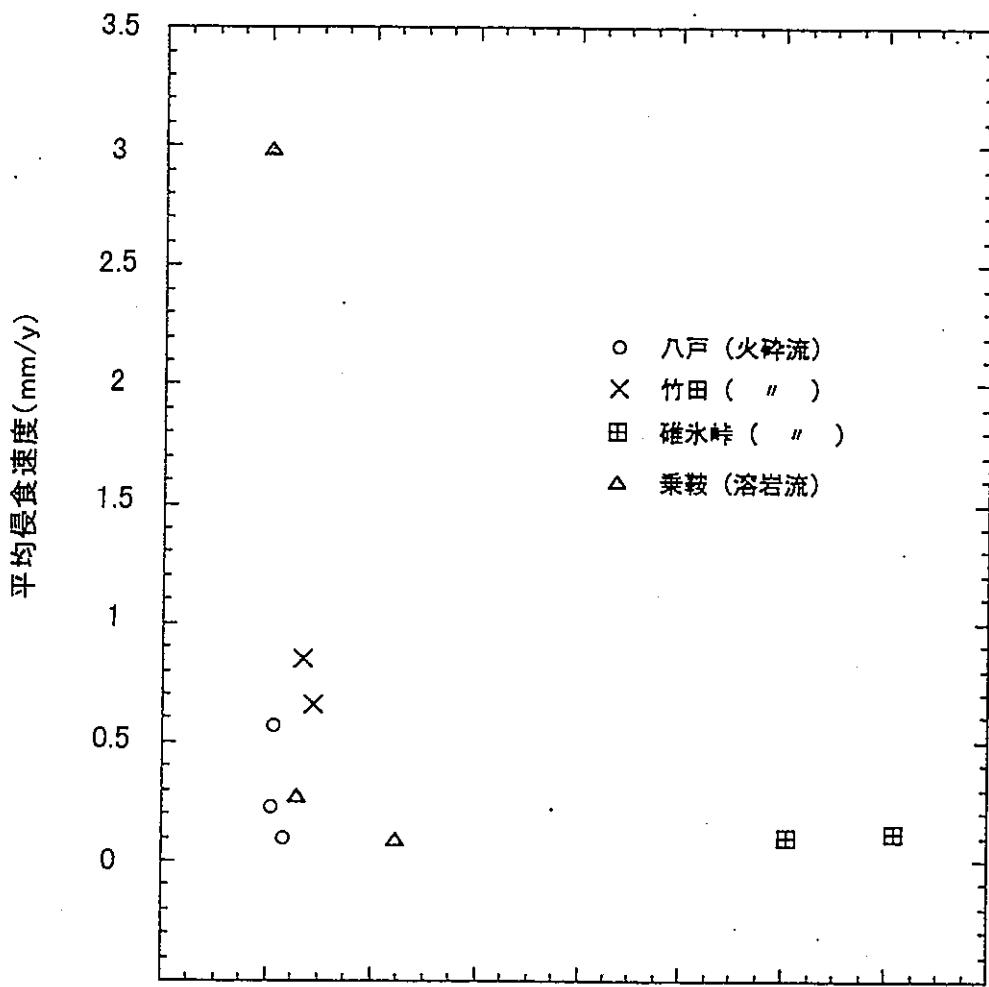


付・図 23(5) 高山系における平均侵食速度の例



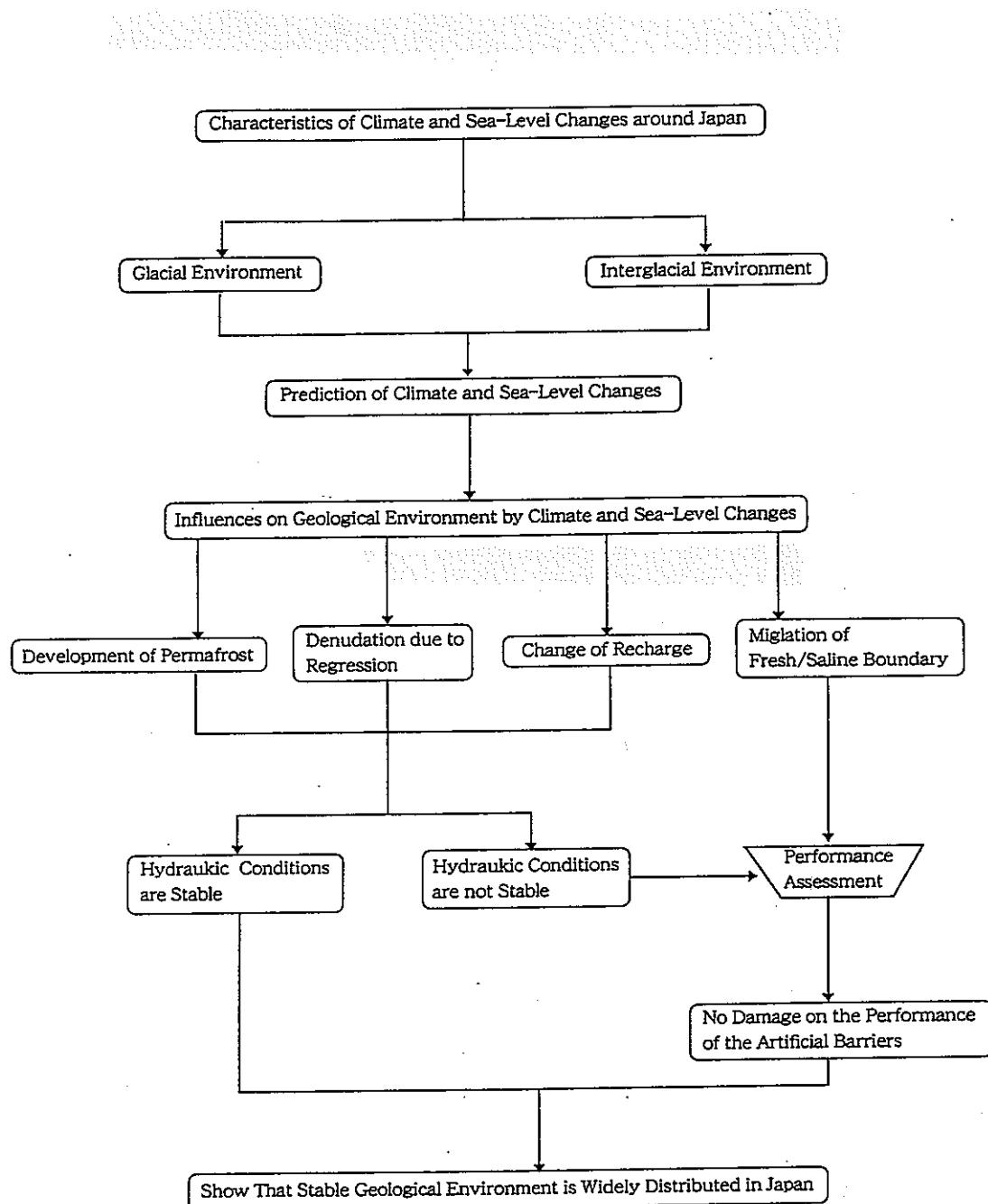
- 沙流川15km (河岸侵速)
- 沙流川30km (河岸侵速)
- ◆ 沙流川35km (河岸侵速)
- 田 沙流川45km (河岸侵速)
- + 碓井川15 (河岸侵速)
- ▲ 碓井川20 (河岸侵速)
- × 碓井川22 (河岸侵速)
- ▼ 碓井川25 (河岸侵速)

付・図 23(6) 河川系における平均侵食速度の例



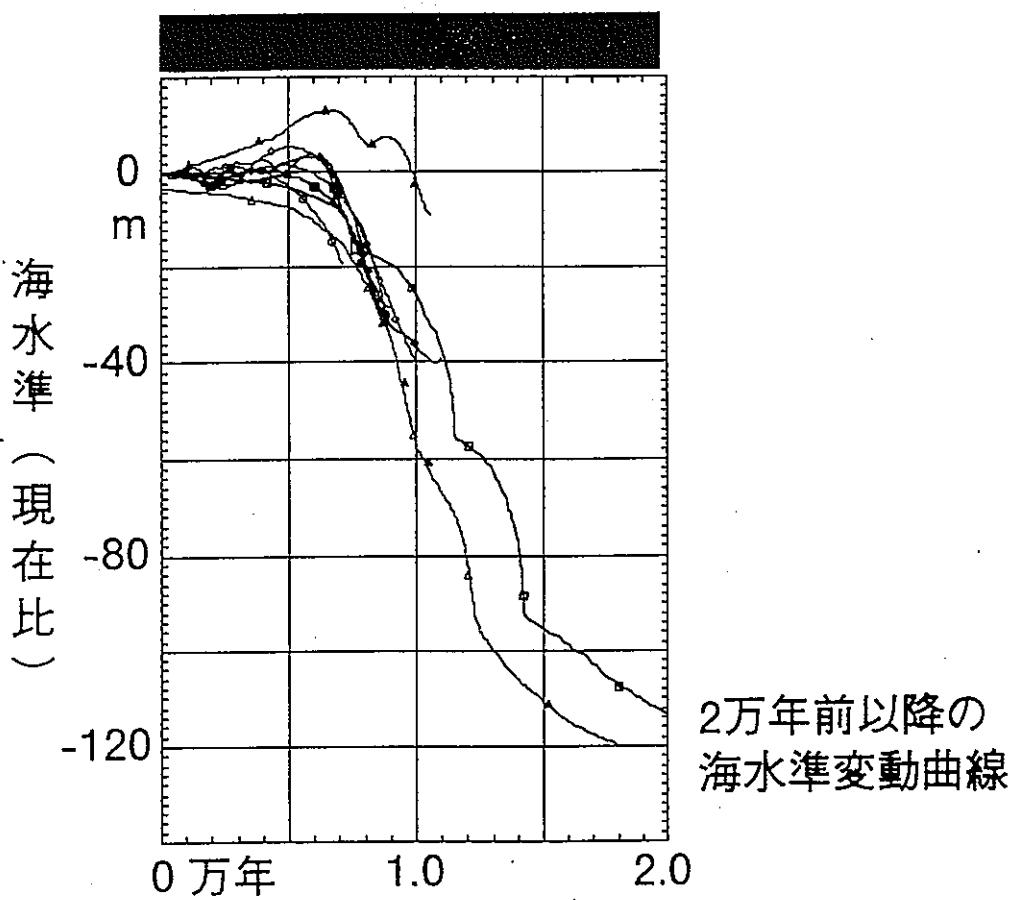
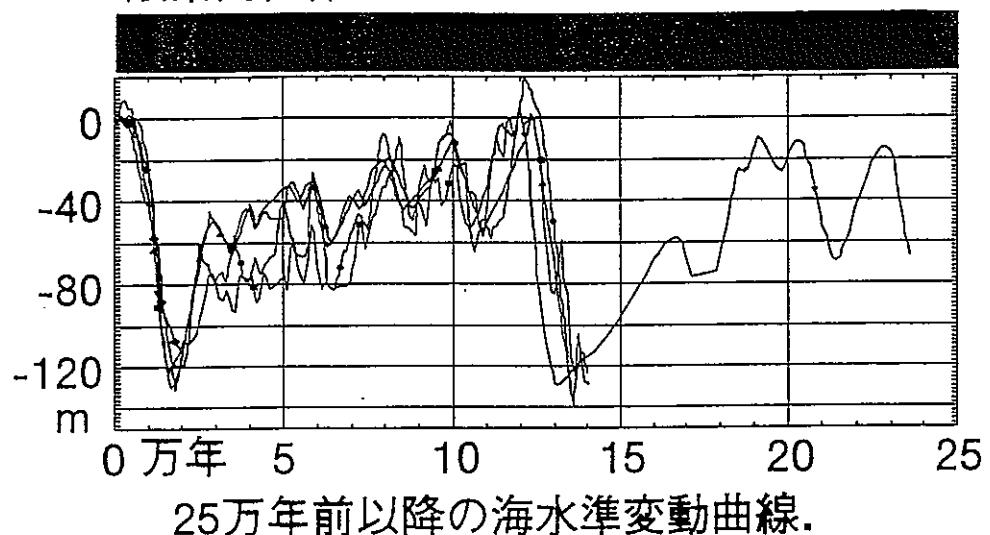
付・図 23(7) その他の平均侵食速度の例

B.5 気候変動シナリオ関連資料

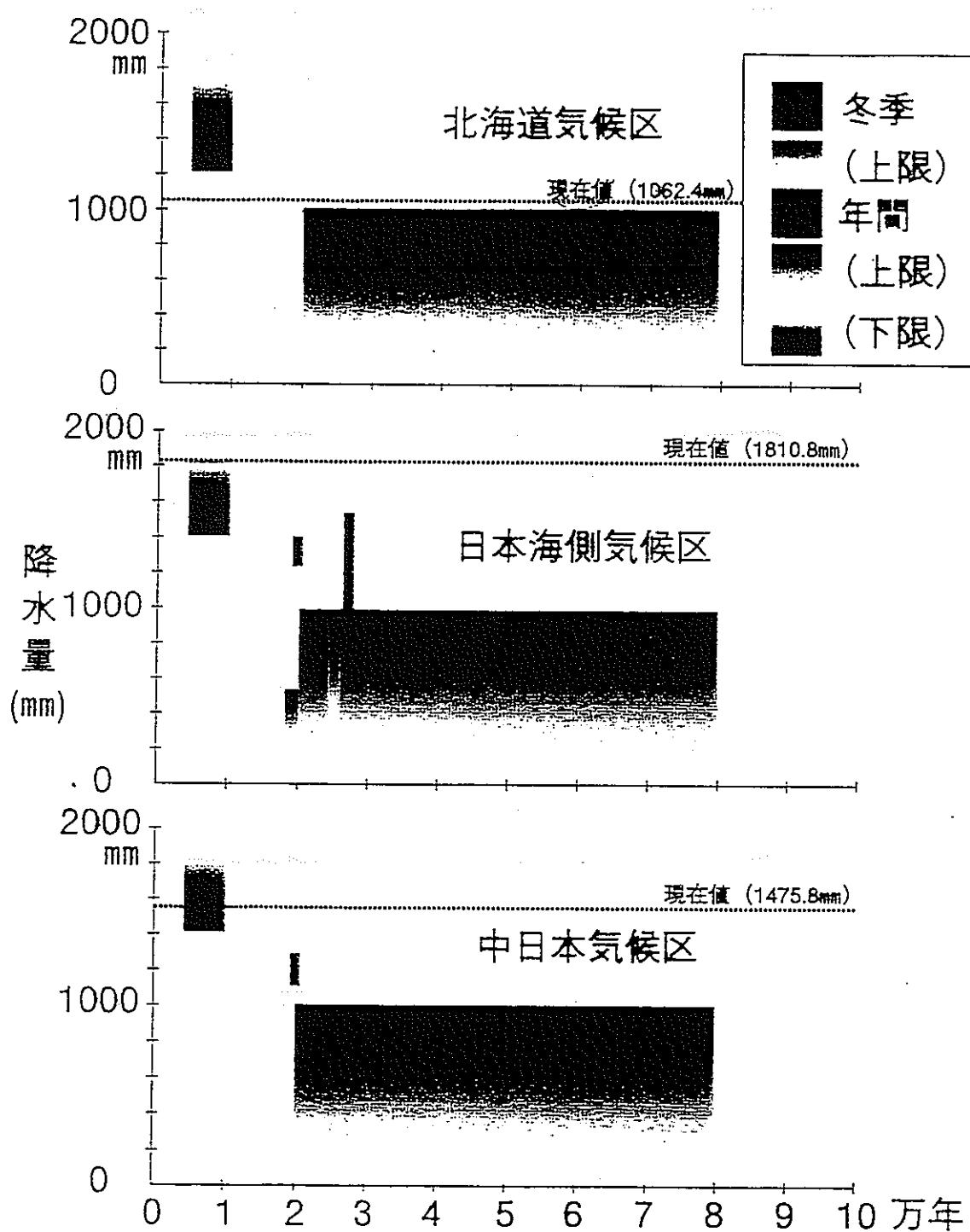


付・図 24 気候（海水準）変動に関する研究フローチャート

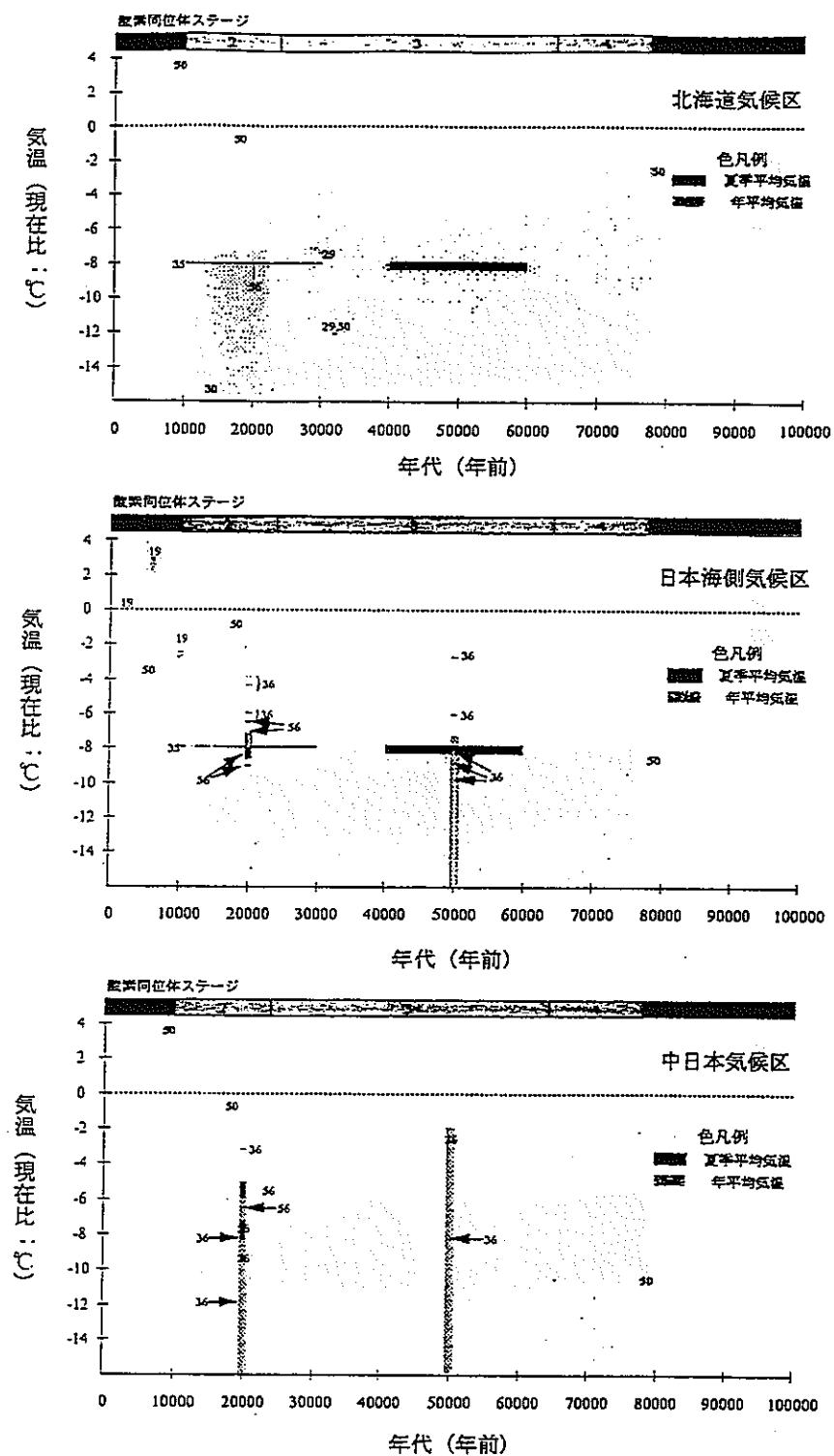
酸素同位体ステージ



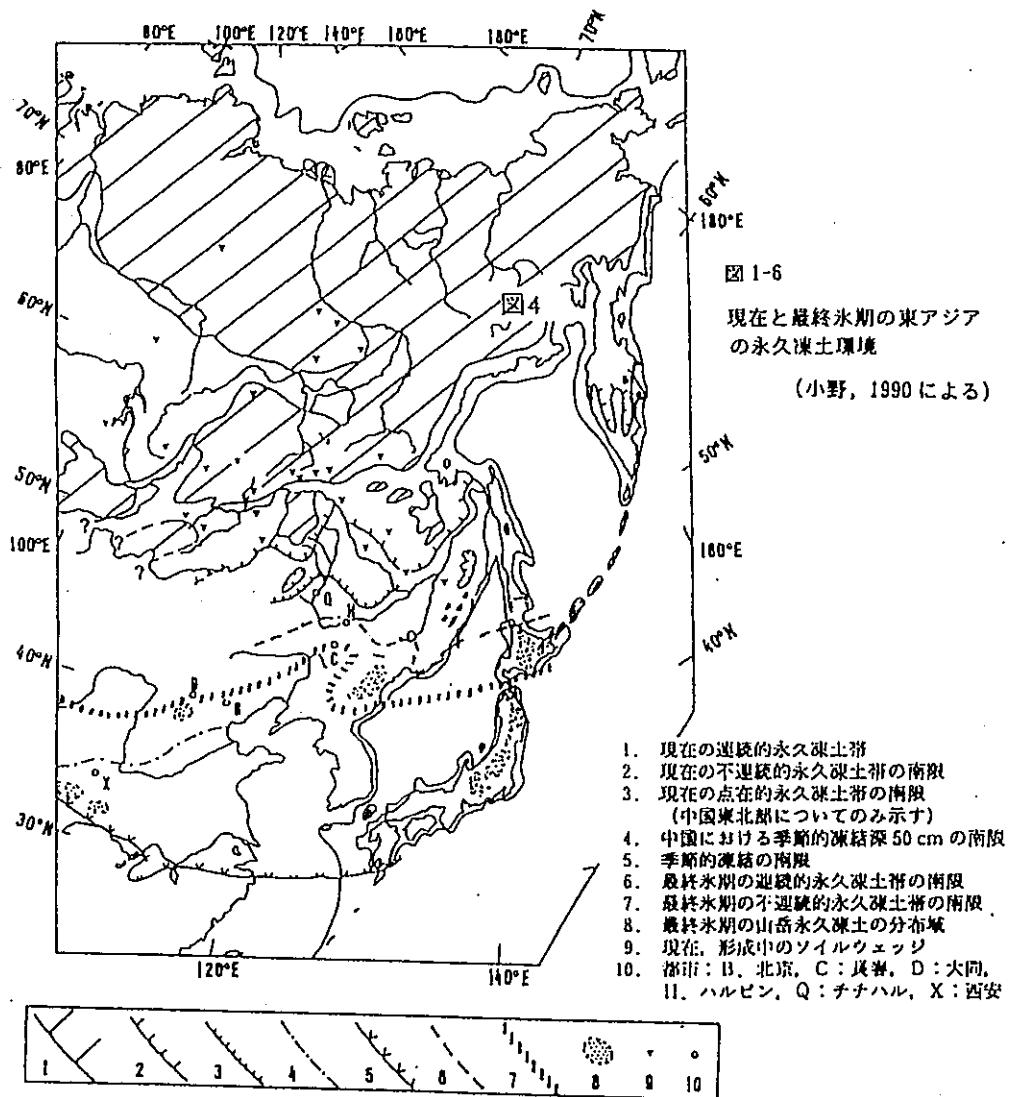
付・図 25 海水準変動曲線



付・図 26 平均降水量変動図



付・図 27 日本における過去 10 万年の気候変動



付・図 28 東アジアの永久凍土帶

付 錄 C

階層 FEP マトリクスに基づく
シナリオ解析情報の整理

前年度⁽⁴⁾並びに本年度（本文3章）の地下水シナリオ解析に関する専門家ワークショッピングでは、以下の4つのシナリオについて、どのような解析内容を設定すべきかに関して具体的な検討が行われた。

- 火山活動シナリオ
- 地震・断層シナリオ
- 隆起・侵食シナリオ
- 気候変動シナリオ

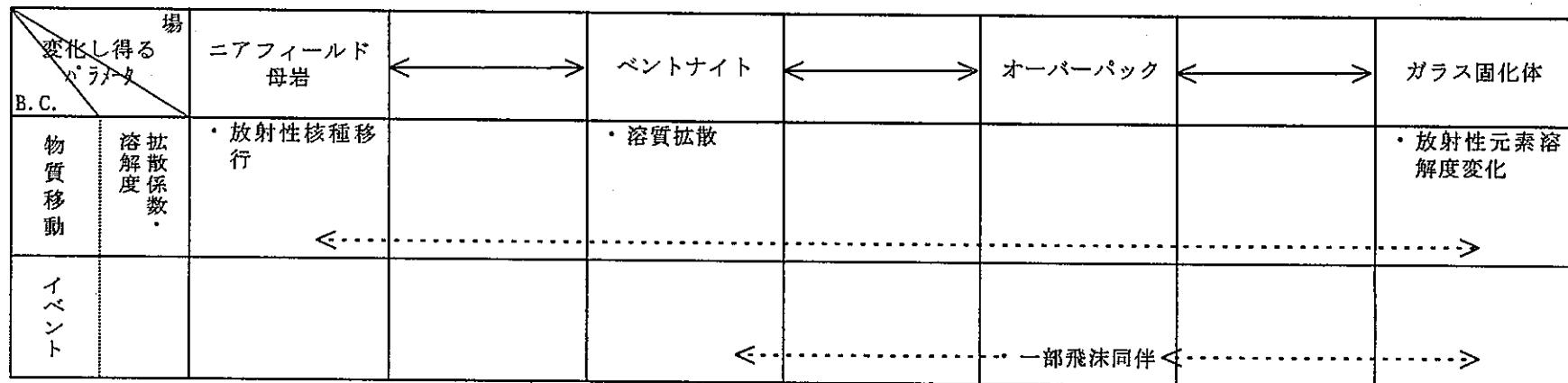
そこで得られた重要課題等をまとめたため、ここでは、FEP階層マトリクス概念⁽⁴⁾に基づき、ニアフィールドにおける熱学的・水理学的・力学的・化学的・放射線学的並びに物質移動・イベントの各カテゴリー別に、各シナリオにおいて影響を受ける可能性のある項目並びに関連パラメータをリスト・アップし、整理した。その結果を以下に示す。このような整理方法は、本文2章でも述べた情報総合管理システムの具体的な情報内容を構成するものとして、今後シナリオ解析システムにおいてさらに更新・活用していくものと考えられる。

火山活動シナリオ基本ケースにおけるニアフィールドへの主な影響

場 変化し得る パラメータ B.C.		ニアフィールド 母岩	ベントナイト	オーバーパック	ガラス固化体	
熱学	温度	↓	↔	↔	↔	↑
水理学	(動水勾配×透水係数) ダルシー流速	・水理学的特性 (但し、対流増△, 地表地形・涵養変化△)				
力学	空隙率	・構造的特性 (亀裂発生) ・力学的応力 (水分を含む岩石の急激な加熱による圧力上昇) ↓				
化学	溶解度 分配係数	・地下水化学組成 (マグマ性地下水の増加)	・物理化学的特性 (放射性元素吸着変化) ・空隙水化学	・空隙水化学		
放射線学						
物質移動	溶解度 拡散係数	・放射性核種移行 ↓	・溶質拡散			・放射性元素溶解度変化 ↑

火山活動シナリオ変動ケース（岩脈貫入）におけるニアフィールドへの主な影響

場 変化し得る パラメタ B.C.		ニアフィールド 母岩	ペントナイト	オーバーパック	ガラス固化体
熱学	温度	△			
水理学	ダルシー流速 (動水勾配×透水係数)	<ul style="list-style-type: none"> 水理学的特性 (但し、热水循環方向変化) 			
力学	空隙率	<ul style="list-style-type: none"> 構造的特性 (新たな気孔 /亀裂充填鉱物生成) 力学的応力 (水分を含む 岩石の急激な 加熱による圧 力上昇) 熱応力 △ 			
化学	溶解度 分配係数	<ul style="list-style-type: none"> 地下水化学組成 (マグマ性 地下水の増 加) 鉱物の熱的変 質 	<ul style="list-style-type: none"> 熱的変質 物理化学的特 性 (放射性元 素吸着変化) 空隙水化学 	空隙水化学	<ul style="list-style-type: none"> ガラス/地下 水反応率
放射線学					



地震・断層シナリオにおけるニアフィールドへの主な影響

場 変化し得る パラメタ B.C.		ニアフィールド 母岩	ペントナイト	オーバーパック	ガラス固化体
熱学	温度				
水理学	(動水勾配×透水係数) ダルシー流速	<ul style="list-style-type: none"> 流量(複数の地震活動の累積的影響) 透水性(構造的特性) 	<ul style="list-style-type: none"> 移流増大(透水路増) 		
力学	破碎開口 空隙率・密度 ペントナイトEDC厚さ・幅	<ul style="list-style-type: none"> 構造的特性 (-岩石層変形 -破碎帶の開口/剪断作用 -鉱物析出) 力学的応力 (ペントナイト膨潤能力低下) 岩体の幾何学的变化 	<ul style="list-style-type: none"> 力学的応力分布(膨潤能力低下) 緩衝材変形/損傷 透水路増 緩衝材厚(破碎帶の詰め込み) 	<ul style="list-style-type: none"> オーバーパック沈降 	<ul style="list-style-type: none"> 廃棄物容器の力学的応力(ペントナイトの膨潤能力低下)
化学	膨潤指數・ガス移行率 核種分配係數・溶解度 (pH,Eh,温度)		<ul style="list-style-type: none"> 膨潤能力低下 (地震/無負荷化) 劣化 (-地下水流量増大 -膨潤能力低下) 空隙水化学 	<ul style="list-style-type: none"> 腐食生成物 	

場 変化し得る パラメタ		ニアフィールド 母岩	→	ペントナイト	→	オーバーパック	→	ガラス固化体
B.C.								
放射線学								
物質移動	拡散係数・遅延係数	<ul style="list-style-type: none"> ・コロド・移行(地下水流れ変化) ・マトリクス拡散・吸着(浸水面積、マトリクス空隙率変化) 		<ul style="list-style-type: none"> ・ペントナイトから の放出変動 ・拡散/移流変化 (-廃棄物容器 の沈下 -オーバーパック 形状/位置変化) 				▷ 溶解限度のな い核種の放出 率増(断層変位 による廃棄物 形状破碎の進 展)

隆起・侵食シナリオにおけるニアフィールドへの影響

場 変化し得る パラメータ B.C.		ニアフィールド 母岩	ペントナイト	オーバーパック	ガラス固化体
熱学	温度	<----->	<----->	<----->	<----->
水理学	ダルシ－流速 (動水勾配×透水係数)	<ul style="list-style-type: none"> 水理学的特性 <ul style="list-style-type: none"> -局地的な水理変化 -構造的特性変化 	<ul style="list-style-type: none"> 移流増大 		
力学	空隙率・厚さ等	<ul style="list-style-type: none"> 構造的特性 力学的応力 <ul style="list-style-type: none"> -岩石層変形 -鉱物析出 -ペントナイト膨潤能力低下 	<ul style="list-style-type: none"> 力学的応力分布(膨潤能力低下) 透水路増加 		<ul style="list-style-type: none"> 廃棄物容器の力学的応力(ペントナイト膨潤能力低下) ガラスの力学的劣化(クラッキング)
化学	ガラス溶解速度 (pH,Eh, 温度) 核種分配係数 ・溶解度	<ul style="list-style-type: none"> 地下水化学(ワーフィート・浅くなり、希釈・酸性化) 鉱物析出 ガス圧変化 	<ul style="list-style-type: none"> 空隙水化学 物理化学的特性(化学的変質作用) 膨潤能力低下(無負荷化による変形/組成変化) 劣化(-地下水水流増大・膨潤能力低下) コロイド形成 	<ul style="list-style-type: none"> 空隙水化学 腐食性生成物 	<ul style="list-style-type: none"> ガラスの溶解率(水化学の変化)
放射線学					

場 変化し得る B.C.		ニアフィールド 母岩	ペントナイト	オーバーパック	ガラス固化体
物質移動	拡散係数・溶解度	<ul style="list-style-type: none"> コロイド移行(地下水流れ変化) マトリクス拡散・吸着(浸水面積、鉱物組成、マトリクス空隙率変化) 遅滞特性 	<ul style="list-style-type: none"> 核種のペントナイトからの放出変動 溶質拡散 拡散移行 <ul style="list-style-type: none"> -力学的変形 -化学的特性変化 -オーバーパック沈下 	<ul style="list-style-type: none"> 吸着、拡散、析出/溶解、コロイド状移行 (希釈された酸性水) 	<ul style="list-style-type: none"> 溶解限度のない核種の放出率増

気候変動シナリオにおけるニアフィールドへの主な影響

場 変化し得る B.C.		ニアフィールド 母岩	↔	ペントナイト	↔	オーバーパック	↔	ガラス固化体
熱学	温度 (気温)							
水理学	ダルシー 流速 (動水勾 配×透水 係数)	・地下水の深 部循環						
力学	空隙率・ 密度・ 厚さ			・塩水の拡大				
化学	pH/Eh 溶解度 分配係数	・地下水 pH 変 化		・空隙水化学	・腐食生成物 ・物理化学的 的特性	・腐食(酸化性 地表水の到 来)		
放射線学								
物質移動	拡散係数							
イベント								