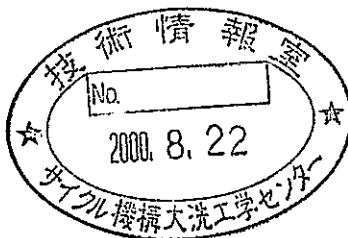


本資料は 1999年 8月 9日付で
登録区分変更する。 [技術展開部技術協力課]

地層処分の性能評価手法及び モデルの高度化に関する研究

(核燃料サイクル開発機構 研究概要)



2000年2月


株式会社 三菱総合研究所

本資料は、核燃料サイクル開発機構の開発業務を進めるために作成されたものです。したがって、その利用は限られた範囲としており、その取扱には十分な注意を払ってください。この資料の全部または一部を複写・複製・転載あるいは引用する場合、特別の許可を必要としますので、下記にお問い合わせください。

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

Inquires about copyright and reproduction should be addressed to:

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

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

1999

地層処分の性能評価手法及びモデルの高度化に関する研究

大久保博生*

要 旨

本研究では、以下の検討を行った。

- (1) 第2次取りまとめを中心とする既存の評価手法・モデルに関する課題の検討
- (2) 不均質媒体中での核種移行及びコロイド影響評価モデル・手法に関する研究
- (3) (1) で抽出された課題及び(2) で研究された先進的評価モデルの適用性を踏
えた、今後の研究課題に関する検討

その結果、第2次取りまとめ以降の研究の方向性が明らかにされた。

本報告書は、株式会社三菱総合研究所が核燃料サイクル開発機構の委託により
実施した研究成果に関するものである。

機構担当部課室：2000年レポートチーム 研究調整グループ

*株式会社 三菱総合研究所

Study on the Advanced Performance Assessment Methods/Models for Geologic Disposal

Hiroo Ohkubo*

Abstract

This year, three tasks have been done ;

- (1) discussion for the issues on existing assessment method/model in JNC's H12 report
- (2) research on the advanced model and methodology for analysis and evaluation of nuclide migration and colloid in heterogeneous media, and
- (3) discussion on future research subjects, based on the issues in (1) and focused on how to apply the advanced assessment models researched in (2).

Through these efforts, a future research direction after H12 report has been clarified.

This work was performed by Mitsubishi Research Institute, Inc. under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison : R&D Coordination Group, Geological Isolation Research Project

* Mitsubishi Research Institute, Inc.

目 次

	頁
1. はじめに	1-1
2. 既存の評価手法・モデルに関する課題の検討	2-1
2.1 既存モデルの特徴及び問題点	2-1
2.2 課題の抽出	2-6
2章の参考文献	2-8
3. 先進的な評価モデル及び手法に関する研究	3-1
3.1 コロイド解析法	3-3
3.1.1 環境中におけるコロイドの重要性	3-3
3.1.2 研究の成果	3-3
3.2 MD法/均質化法	3-5
3.2.1 分子シミュレーション法	3-5
3.2.2 均質化法	3-6
3.2.3 まとめ	3-7
3.3 自由エネルギー最小化法	3-10
3.3.1 はじめに	3-10
3.3.2 研究の成果	3-11
3章の参考文献	3-12
4. 今後の研究課題に関する検討	4-1
5. おわりに	5-1

謝 辞

表 目 次

	頁
表 2-1 「安全評価のシナリオ」に関する JNC 殿の問題意識の例……………	2-3
表 2-2 「核種移行解析モデル」に関する JNC 殿の考え方……………	2-5
表 2-3 システム性能の総合的解析で考慮する不確実性……………	2-7
表 3-1 先進的な評価モデルとアプローチ手法……………	3-2
表 3-2 今後の研究課題……………	3-4
表 3-3 MD/HA 結合解析による今後の研究テーマ……………	3-9

目 次

	頁
図 4-1 先進的評価手法を組み合わせた核種移行解析フレーム	4-3
図 4-2 先進的評価手法の隆起・侵食シナリオへの適用概念	4-4

1. はじめに

核燃料サイクル開発機構（以下、JNC）殿では、高レベル放射性廃棄物の地層処分の研究開発に関わる中核推進機関として、我が国の当該研究開発成果を集約し、「わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性」―地層処分研究開発第2次取りまとめ―（以下：第2次取りまとめ、という。）を取りまとめ、昨年11月に国に提出された。この第2次取りまとめは、地層処分の技術的信頼性を示すとともに、2000年以降実施される処分予定地の選定ならびに安全基準の策定に対する技術的拠り所を与えることが求められている。

第2次取りまとめにおける安全評価（性能評価）に用いている核種の熱力学データや分配係数等の基礎的な物性値については、JNC殿のデータ取得・評価方法や値について国内外の専門家によるレビューを受けること、またOECD/NEA（経済協力開発機構／原子力機関）によって国際的に構築されているデータベースを利用すること等により、データの品質及び信頼性についてコンセンサスが得られつつある。

一方、評価モデルについては、現在のところ一般的に幅広く認知されている経験則や現象論に基づくマクロ的な評価モデルが採用されているが、今後は現象の詳細な理解や普遍的な理論に基づく評価モデルの方向に高度化を図り、安全評価の信頼性を一層向上していくことが必要である。

そこで本研究では、核種移行評価上重要な不均質媒体中での核種移行及びコロイドの影響評価モデルについて、既存モデルの問題点を整理するとともに、将来的な研究の方向性及び見通しを明らかにするため、マイクロ及びマクロの双方の観点から普遍的な理論に基づくモデルの検討を行う。

2. 既存の評価手法・モデルに関する課題の検討

2.1 既存モデルの特徴及び問題点

JNC 殿が発表した第 2 次取りまとめ (JNC, 1999) ⁽²⁻¹⁾ で述べられているように、地層処分システムの安全評価では、取り扱う対象が天然の地層という不均質で大きな空間領域を有するシステム要素であり、また、評価期間が非常に長期間に亘るため、現象に忠実なモデルや現実的条件で取得された信頼性の高いデータをもとに、地質環境の不均質性や現象の時間的推移の予測に伴う不確実性に対して十分な保守性を見込んだ解析を行うことが基本的な考え方となっている。

また、地層処分計画を研究開発の段階から実施段階に進めることについての技術的な判断材料となることを意図しており、従って、わが国の幅広い地質環境やそれに応じた処分場に対して適用性のある、信頼性の高い安全評価手法を開発することが目的の一つとなっている。

このため、評価解析モデルでは、適宜保守性を失わないように簡易化した決定論的数学モデルを開発・整備し、システムの多様性と評価における不確実性の取り扱いを積極的に検討している。

このような原則に基づくモデル体系は、JNC 殿自身、表 2-1 に示されるようないくつかの問題意識を持ちつつ、評価の本質（基本的な目標、考え方等）を損なうことがないよう、現状までに蓄積された様々の実験・実測データや国内外の情報・専門家知見等より、表 2-2 に示すような考え方にに基づき、具体的な解析・評価が行われている。

但し、簡易なモデルは、計算速度が速く、また入出力関係のレスポンスが明確であるため、因果関係の把握が容易化されるというメリットがある反面、あるパラメータ（又はその組み合わせ）やモデル構造に対して比較的感度の高いケースでは、非保守側（楽観側）への偏りが大きくなる可能性を否定することはできないと考えられるため、例えば安全対策のバリア性能上の効果をこのようなモデル体系で定量的に評価しようとする場合には、この点についての留意も必要ではないかと考えられる。

また、JNC 殿のモデルに対する専門家の意見等（本編付録 A 参照）によると、既存モデル体系への問題点として下記のもものが指摘される。

- ・速度論的モデルと平衡論的モデルの適用範囲の明確化
- ・亀裂ネットワークやその表面の不均質性、亀裂充填鉱物のモデルへの組み込み
- ・実験的研究と理論的体系化の双方向からのアプローチによる信頼性向上化
- ・現状で未考慮の FEP の組み込み
- ・生物圏モデルの信頼性向上化

表 2-1 「安全評価のシナリオ」に関する JNC 殿の問題意識の例

人工バリアの設置環境にかかわる特性	地下水化学	<ul style="list-style-type: none"> ・ 隆水系低 pH 型地下水については、信頼性のある深部地下水データが得られていない。
	水理	<ul style="list-style-type: none"> ・ 掘削影響領域の大きさや透水性は、掘削方法以外にもサイトの応力状態（応力の大きさ、主応力の方向など）、岩盤の力学特性や亀裂特性（亀裂の方向や頻度など）、坑道の大きさや形状などのサイト固有の影響を受けるだけでなく、同じサイトでも測定場所によって大きなばらつきがあることから、定量的な評価は非常に難しい。
人工バリア及び母岩に期待される安全機能にかかわる現象と特性	間隙水化学	<ul style="list-style-type: none"> ・ 圧縮ベントナイト中の水の熱力学的・電気化学的性質については、まだ明らかになっていない部分が多い。 ・ 長期的な観点からは、腐食生成物の変遷の他にも、間隙水中の溶質の拡散、ベントナイトの化学的特性（交換性陽イオン組成や酸・塩基解離度）の変化に伴う間隙水組成の継続的な変動が予想されるが、間隙水化学の時空間分布については、実験や天然現象などによる裏付けがない上に、解析評価においても未解決な部分が多い。 ・ 圧縮ベントナイト間隙中での C や S の長期的な酸化還元挙動が明らかになっていない。
	沈殿／溶解	<ul style="list-style-type: none"> ・ 溶解度の温度依存性については、25℃以外の温度で溶解度評価するための十分な熱力学データが世界的にも整備されていない。
	拡散／収着	<ul style="list-style-type: none"> ・ ベントナイト間隙中での核種の拡散は、ベントナイトの間隙構造（間隙径や移行経路）や、間隙中の電場勾配、ベントナイト表面との静電的物理的相互作用などの様々な物理化学的な影響を受ける。さらに、間隙水中の核種の移行は、固相に収着されることにより遅延される。これらの現象は間隙水の水質や、その中での核種の化学形の影響も受ける。これらの現象を表現する拡散係数として、固相への収着による遅延を含む“見かけの拡散係数と、固相への収着による遅延を含まない“実効拡散係数”が定義されている。 ・ スメクタイトへの収着には、一部の元素に対し、非可逆な収着も知られている。これは、本来、分配係数の概念とは相いれないものであるが、非可逆収着を可逆と取り扱うことは、核種移行評価の観点からは、一般に保守側である。

安全機能に影響を与える可能性のある現象	有機物／微生物	<ul style="list-style-type: none"> ・フミン酸の挙動や有機物と核種の錯生成に関しては、いくつかのモデルが提案されているが、有機物自体が起源により異なり、溶液条件によってその特性が変化することが知られているので、一般化した定量的な議論をするのは現状では困難である。 ・微生物は、放射性元素を含む間隙水中の一部の元素の酸化還元反応に影響を及ぼすことが考えられるが、それは、反応速度論の問題であり、微生物の活性の程度にも影響され、現状では、定量的な影響評価を行う段階にまで研究が進んでいない。
	コロイド生成／移行	<ul style="list-style-type: none"> ・コロイドは、その粒子の大きさのためマトリクス拡散が生じにくかったり、あるいは亀裂表面への収着性が核種のそれよりも低い場合が予想されるので、核種移行の遅延効果を減少させる恐れがある。 ・コロイドが亀裂内を移行するときに、亀裂表面の形状によって物理的にトラップされることが考えられる（フィルター効果）が、現時点では実際の亀裂表面においてどの程度の効果があるか、十分な知見は得られていない。
	ガス生成／移行	<ul style="list-style-type: none"> ・炭素鋼オーバーパックの水との反応による腐食に伴い発生する水素ガス、放射性分解による水素ガスの発生、微生物によるメタンガスの生成などの可能性は、いずれも核種移行への影響は考えにくい。
	放射線分解／放射線損傷	<ul style="list-style-type: none"> ・ガラス固化体中に存在する核種からの放射線が、間隙水の放射線分解による化学環境の変化と、ガラス固化体や緩衝材の放射線損傷による性能の変化が考えられるが、いずれも核種移行への有為な影響を与えるとは考えられない。
	緩衝材の変質	<ul style="list-style-type: none"> ・ベントナイトは、曝される環境条件（温度、溶液組成など）によっては、主要構成鉱物であるスメクタイトの層間陽イオンの交換やスメクタイトの鉱物学的変化、また、溶性ケイ酸などの沈殿によるセメンテーションが起こり、緩衝材の諸特性などに影響を及ぼすこと（収着性能の低下、膨潤性能や自己シール性の低下、拡散挙動の変化、透水係数やクリープ特性の変化）も考えられるが、いずれも顕著で即時的なものではないと考えられる。但し、より多くのデータの蓄積や速度論的評価の必要なケースもあり得る。
	亀裂への緩衝材の侵入	<ul style="list-style-type: none"> ・JNC 殿の地層処分基盤研究施設（ENTRY）の緩衝材流出挙動試験設備での試験結果より、緩衝材は長期に亘って大きな密度変化はなく、緩衝材の特性（遅延・抑制機能、コロイドフィルター効果など）が維持されると考えられる。

表 2-2 「核種移行解析モデル」に関する JNC 殿の考え方

<p>解析対象とする核種移行経路</p>	<ul style="list-style-type: none"> 処分場から生態圏に至るまでの天然バリア中での核種の移行経路は、一般に複数の地質構造や断層を経て非常に複雑で長い経路となると考えられるが、特定のサイトを対象としない現在の研究開発の段階では、複数の地質構造を含む大きなスケールの水理地質構造を設定することは困難である。
<p>人工バリア性能評価モデルの設定</p>	<ul style="list-style-type: none"> ニアフィールドアプローチ（人工バリアと地下坑道からの調査が容易で特性を把握しやすい近傍の比較的狭い領域の岩盤からなるニアフィールドの挙動に力点をおいて安全性を示す評価法）を具体化するため、人工バリア近傍の比較的狭い領域の岩盤に対して、移行経路の不均質性を考慮してモデルを作成する。このため、掘削影響領域を通過する地下水流量は、確率論的手法である3次元亀裂ネットワークモデルを用いた水理解析により求める。但し、モデル変更ケースとして、掘削影響領域を多孔質媒体として扱い、核種吸着を考慮する。 他のモデル変更ケースとして、ガラス固化体と緩衝材との間にオーバーパック腐食生成物層（均質多孔質媒体）を仮定し、腐食生成物層での核種移行及び遅延効果を考慮している。
<p>天然バリア性能評価モデルの設定</p>	<ul style="list-style-type: none"> 3次元亀裂ネットワークモデルや、3次元連続体モデル解析結果との比較を通じた結果、わが国の岩盤に対しては、岩種にかかわらず、亀裂の透水量係数の不均質性に着目し、透水量係数の異なる複数の1次元平行平板モデルを重ね合わせたモデルを適用する。但し、亀裂ネットワーク構造にかかるデータ（亀裂の方向性、大きさ、頻度など）の不確実性は顕著ではない。 モデル変更ケースの一つとして、コロイドの影響を、母岩及び断層に対するレファレンスケースのモデルに核種のコロイドへの収着ファクター（但し、分配係数データは少なく、よくわかっていない）を反映した遅延係数及び流速を定式化することによって、検討している。 天然現象に起因する変動シナリオ（隆起・侵食、気候・海水準変動）では、天然バリア中の核種移行に関するパラメータの時間変化を取り扱うための計算コード体系を用いる。
<p>断層中核種移行解析モデルの設定</p>	<ul style="list-style-type: none"> 処分場下流側の断層に対し、母岩中の亀裂と同様、岩石基質部への拡散を考慮した1次元平行平板モデル（断層内部での不均質性は未考慮）を適用（但し、モデル変更ケースにおいて多孔質モデルによる評価を実施）する。
<p>生物圏モデル</p>	<ul style="list-style-type: none"> レファレンスバイオスフィア概念（処分場に起因する放射性核種が生物圏に流入することによって生じると考えられる放射線影響について、計算する基盤を与えるために必要な仮定の集合）の構築アプローチにおいて、各コンパートメント間の移行係数を与えて求めるコンパートメントモデルの平衡解を用いて、線量換算係数を求める。 モデルの不確実性に関する検討として、河川水／平野モデルでは考慮しなかった帯水層をモデルに取り込んだ解析を行う。

2.2 課題の抽出

第2次取りまとめでは、評価における不確実性への対応として、「データの不確実性」については、パラメータ変動幅を与えた上での感度解析を、「モデルの不確実性」については、複数のパラメータの相関性や新たに追加されるFEPに基づく変数もしくは数式の追加等によるモデルの変更を、また、「シナリオの不確実性」については、パラメータの時間的変化を考慮したモデル構造の変更を行っている（表2-2参照）。このようなアプローチ法は、予測的意味合いの低い安全評価において保守的モデルを前提とした考え方に基づいたものと考えられる。

他方、このような評価手法やモデル体系を設定したJNC殿自身、表2-1に示すように、より広範な知識・情報をバックグラウンドとしている一方で、いくつかの問題意識をもっていたことも否めない。だからこそ、不確実性解析に主眼が置かれてきたとも言えよう。その結果として、表2-3に示すようなバリア性能への大きな影響要因を絞ることができたと言える。即ち、

- ① 水理
- ② ガラス溶解
- ③ 収着（含、コロイド）
- ④ 隆起・侵食シナリオ

である。特に、④については、深度変化に伴う水理学的、化学的環境条件変化（例えば、酸化性地下水との混合による核種収着あるいは溶解度の変化）が含まれよう。

第2次取りまとめでは、これらの要因をシステム性能の総合的解析ケースに位置付けて解析・評価しているが、より理想的には、熱力学的—水理学的—力学的—化学的連成解析モデルと核種移行解析モデルとをリンクした時空間的複合モデル体系の中で、これらの要因を総合的に評価すべきとも考えられよう。しかし、このようなモデルは複雑で計算速度の低下を招くことは否めないため、地質圏においても例えばコンパートメントモデルのような巨視化の考え方を部分的に取り入れることが考えられよう。

また、①～③については、評価対象の不均質性をMD法、MO法から求められるミクロ物性等からマクロ系に反映する均質化法の適用により、不確実性を伴う実験・実測データ等の理論的裏付け（科学的根拠付け）に用いることが考えられ

る。

これらの先進的評価モデルや手法についての大学での研究事例は、前年度報告書（MRI, 1999）⁽²⁻²⁾においても述べている通りである。その他にも、不確実性や不均質性解析といった観点を重視した手法（例えば、摂動法、フラクタルなど）を適宜取り込むことも考えられよう。

こういったやや異なる視点から作成されるモデル解析手法の考え方やメリットが安全評価の考え方に適合するかどうかを検討することも課題の一つと言えよう。

以上の検討結果並びに専門家の意見等（本編付録 A 参照）より、前年度の専門家からの研究会でのコメント等も鑑みると、第 2 次取りまとめで用いられている核種移行解析評価モデル体系はそのほとんどをクリアしていると考えられるが、敢えて課題としてリストアップすると、次の 4 点が抽出される。

- ① 不確実性の低減化
- ② 適用範囲の拡大化（もしくは適正化）
- ③ 保守的仮定からの解放
- ④ モデルの検証方法の明確化

表 2-3 システム性能の総合的解析で考慮する不確実性

- データの不確実性
 - ・ 核種移行に大きく影響する流速にかかわるパラメータの 1 つである透水量係数分布の不確実性
 - ・ 線量への換算結果の最大値に最も寄与する Cs-135 について、その核種移行率への影響が大きいことが示されたガラス溶解速度の不確実性
 - ・ 亀裂性岩盤中での核種移行遅延に大きく寄与するマトリクス拡散に関して、その遅延効果に寄与する分配係数の不確実性
- モデルの不確実性
 - ・ コロイドによる核種移行
- シナリオの不確実性
 - ・ 隆起・侵食による将来的な影響

出典：JNC, 1999⁽²⁻¹⁾

2 章 の 参 考 文 献

- (2-1) JNC:「わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性―地層処分研究開発第2次取りまとめ―分冊3 地層処分システムの安全評価」JNC TN1400 99-023 (1999).
- (2-2) MRI:「不均質媒体中での核種移行解析手法の高度化に関する研究（コア研究協力）」JNC ZJ1400 99-010(1999).

3. 先進的な評価モデル及び手法に関する研究

2章で抽出された第2次取りまとめ（JNC, 1999）⁽³⁻¹⁾の核種移行解析モデル・手法関連の課題として、不確実性の低減化、適用範囲の拡大化、保守的仮定からの解放、モデルの検証方法の明確化という4つの視点が指摘された。他方、前年度に各大学の協力を受けて実施した先進的な評価モデル（MRI, 1999）⁽³⁻²⁾では、MD法、MO法といったミクロ的な視点に基づくモデル化のアプローチと、核種移行モデルのようなJNC 殿が従来から採用しているマクロな観点からのアプローチとをリンクしたり（均質化法）、双方から得られる結果を総合的に分析するといったアプローチ（コロイド影響評価）、あるいは気・液・固の多相系を同時に扱うことができる自由エネルギー最小化法などが提案された。

そこで、本年度は、1章で述べているように、不均質媒体中での核種移行及びコロイドの影響評価モデルについて、ミクロ及びマクロの双方の観点から普遍的な理論に基づくモデルを検討するため、次の3つのモデル解析フレームに関する研究を進めた（表3-1参照）。

- ① MO法—マクロ的コロイド評価法
- ② MD法—均質化法
- ③ 自由エネルギー最小化法—コンパートメントモデル化法

表 3-1 先進的な評価モデルとアプローチ手法

研究対象系	不均質媒体中での核種移行モデル		不均質媒体中でのコロイドの影響評価モデル	
アプローチ方法	(a) 分子シミュレーション法による移行モデル	(b) 自由エネルギー最小化法による移行モデル	(a) 分子軌道法による解析モデル	(b) マクロ的な観点による解析モデル
ミクロ的な観点によるモデル化	MD法		MO法	
マクロ的な観点によるモデル化		自由エネルギー最小化法		コロイド解析方法の検討
物質移動方程式への組み込み方法	均質化法	コンパートメントモデル化法		分配係数等への反映方法

注) MD法：分子動力学法

MO法：分子軌道法

3.1 コロイド解析法

3.1.1 環境中におけるコロイドの重要性

重金属イオンや有機系高分子、化学物質などの環境汚染物質の移行は、溶存種（イオンや分子）ばかりではなく、コロイド粒子の影響を強く受ける場合があることが指摘されてきている。

これらコロイド粒子は、地下水中でイオンなどの溶存種とは全く異なった挙動、即ち、Filtration や分解・凝集、周囲の地下水の平均流速より速い速度での移行などの特異的な挙動を示すことが知られている。従って、コロイドの存在を考慮しないで予測された環境汚染物質の移行挙動評価結果は、実際の遅延と比較して過大評価している可能性がある。しかしこのようなコロイドの特異移行に関しては、現象的にもまた理論的にもまだ十分には解明されていない。

そこで、環境中において重金属イオンや有機系高分子、化学物質などの環境汚染物質のコロイド形成並びにそれに伴う移行挙動の変化について解明することの必要性が強調される。

本研究では、環境汚染物質としてウラン（U）を取り上げる。

3.1.2 研究の成果

本研究は下記の3つの研究から構成される。

第1は、代表的な地下水コロイドの1種であるフミン酸を考える。しかし、フミン酸の組成、構造、粒径分布、密度などは地下水ごとに異なり統一したものとして取り扱うことは困難である。そこで本研究では、分子軌道法による構造評価を行い、フミン酸の代替分子として取り扱うことができる分子の可能性を検討した。具体的には、フミン酸同様にフェニル基とカルボキシル基を有する *o*-サリチル酸を取り上げ、別途 EXAFS 実験⁽³⁻³⁾ を通して評価されている U(VI) -フミン酸錯体との比較を通して、その可能性を検討した。

第2は、U の環境中（地下水中）における移行挙動に関する基礎的知見を得る目的とした。特に第1の研究で検討した、典型的な地下水コロイドとしてフミン酸の模擬分子としての *o*-サリチル酸を取り上げ、U がサリチル酸と結合することによって、どのような移行挙動を示すのかについて検討した。

第 3 は、 UO_2^{2+} の水和数の推定を行った。第 1 の研究で、水和水の影響を無視しての最適構造評価を行ったが、より精度の高い評価を行うためには水和水の影響を考慮する必要があり、そのための基礎的な知見の取得を目的とした。

その結果、下記の結論を得た。

- ① UO_2^{2+} のフミン酸錯体を模擬する分子として *o*-サリチル酸を用いた結果、 UO_2^{2+} とサリチル酸が 1:2 錯体を形成することが最も安定であり、 UO_2^{2+} の最適構造がフミン酸錯体とほぼ一致することがわかった。また、フロンティア電子密度の評価から、錯体を形成することで UO_2^{2+} が地層構成鉱物などと相互作用することなく移行できる可能性があることを示した。
- ② U(VI) -サリチル酸錯体の移行挙動をカラム実験により観察した結果、①での予想通り、錯体は石英粉末と強い相互作用をすることなくカラム内を移行することがわかった。一方、 UO_2^{2+} は石英粉末と強い相互作用を起こすことでカラム内に保持された。錯体の移行挙動は、単純な移流拡散方程式でフィッティングできた。
- ③ 提唱されている計算方法に従い UO_2^{2+} の水和数を評価した結果、水和数 $n=5$ であることを再確認した。これは、津島ら⁽³⁻⁴⁾の計算結果と一致している。なお、今後の研究課題として考えられるものを表 3-2 に示した。

表 3-2 今後の研究課題

観点	
コロイドの形成	<ul style="list-style-type: none"> ・地下水コロイド表面における相互作用（収着）サイトの不均質性の考慮 ・地下水コロイド中の酸化還元反応へ寄与するものの考慮 ・フミン酸の場合のように、起源ごとに構造などの特性が異なることへの配慮
コロイドの物質輸送	<ul style="list-style-type: none"> ・フィルトレーションをはじめとする粒子と固相との相互作用メカニズムの定量的モデル化の必要性 ・コロイドによる核種移行が重要となるパラメータ領域の明確化の必要性 ・地下水コロイドの粒径、組成、濃度、さらには擬似コロイドを形成する核種の組成や濃度などを In-Situ に測定する手法の開発・確立の必要性
量子化学計算の展開	<ul style="list-style-type: none"> ・ウランなどの重金属で重要となる相対論の考慮の仕方のさらなる検討 ・ウランなどの重金属に適用できる基底関数の整備並びにより高速な計算を可能とする計算仮定の確立 ・固液界面での水分子や水和水の影響、表面における原子の緩和や欠陥の影響、さらに界面の固相の変質など、固相の溶解・変質と液相中の核種の接近・結合などの系を取り扱うため、分子軌道法と分子動力学法やモンテカルロ法を有機的に結合していくことの必要性

3.2 MD 法／均質化法

3.2.1 分子シミュレーション法

(1) はじめに

地層処分の人工バリア物質をはじめ、地球表層及び浅部の環境、即ち室温常圧付近の環境においては、鉱物や材料物質の表面には水分子などが吸着しており、結晶粒子の間にも水分子などが存在して、場合によっては薄膜水・水溶液を、さらには間隙水を形成していると考えられる。このような局所の水の原子・分子レベルでの構造と物性は、水に関する飽和と不飽和にかかわらず、水分子と分子集合の存在下におけるそれらの全体、即ち材料や岩石としての性質を大きく左右するものである。

しかしながら、そのような表面・界面近傍の水・水溶液の構造や物性を観測する手段は極めて限られ、あるいは観測不可能である。また得られる情報の質と量も限られたものである。

本研究では、これらの物質を原子・分子の集団として扱い、分子シミュレーション法を用いて、水和粘土鉱物や界面近傍の動的構造モデルを構築し、局所の物性、例えば境界面からの距離の関数としての粘性などの定量的な予測を行うことを試みた。

(2) 研究の成果

このような分子シミュレーション計算の有効性は、その入力情報（前提条件）である原子・分子間相互作用モデルの構造や物性の再現性に関する精度に決定的に依存している。ここでは、以下の項目に関する研究を行った。

- ① H₂O 系を始め必要な原子間相互作用モデルの新たな構築、あるいは精密化
- ② 粘土単結晶の性質として、吸着・膨潤挙動
- ③ 主として層間でのすべりによる粘性挙動
- ④ 2次元に無限の粘土分子と外部水の接触において、水・水溶液の構造と物性の分子動力学計算結果を、石英と MgO 表面の場合と対比
- ⑤ 端面を持つ粘土分子の分子シミュレーション計算へのアプローチ

⑥ 必要とされる大規模シミュレーション計算に対処する方法

その結果、

- ① MD 計算と実験との結果の比較を通じた計算モデルの妥当性が検証されると同時に、今後の大規模（長時間化、系の大きさ（長さ）、ステップ数などに留意した高精度）計算による精密化が必要であること
- ② 端面を含む粘土分子の端面近傍での各イオンや H₂O 分子の吸着メカニズム及び水・溶質への拡散への影響、系の局所と全体の粘性への端面の寄与などの詳細検討を通じた端面構造の修正・精密化の必要性

が認識されると同時に、

- ③ MPI (Message Passing Interface) ライブラリを用いた MD 法プログラム MXDORTO の並列化プログラムの開発の大規模分子シミュレーション計算の高効率化への寄与

が、いくつかの計算例を通じて定量的に把握された。

今後は、非経験的分子軌道法や第一原理的固体電子論計算を援用した多体ポテンシャルモデルの開発や、複雑な問題の分子シミュレーション計算モデルへの転換方法などが課題と考えられるが、いずれにしても、大規模なシミュレーション計算は実行しなければならず、その場合には、SMP-ネットワーク階層分散型の大規模並列計算システムが適切かつ十分に有効であろう。

3.2.2 均質化法

(1) はじめに

緩衝材の挙動を解明する上で本質的な現象は、

- ・ 水の出入り（浸透、圧密）
- ・ 粘土鉱物積層体の内外部を満たす溶液中における各種イオンの拡散
- ・ 粘土鉱物表面におけるイオンの吸着
- ・ 溶液との反応による粘土鉱物の変質

であると考えられる。これらの現象の物理化学的意味は全て、従来の方法では理論的にも実験的にも不分明である。「粘土の吸着とは何か」と問うことは、化学反応論の本質に迫ることである。ベントナイト緩衝材の挙動は、真の意味では、

分子レベルの粘土鉱物と溶液の挙動を解明すると共に、マイクロとマクロを結ぶ手段が揃って初めて明らかになろう。

(2) 研究の成果

ベントナイト系緩衝材を対象に、緩衝材中における物質拡散とそれに伴う物理化学的特性や力学特性の変化を評価する方法として、分子シミュレーション法の一つである分子動力学法（MD）と均質化法（HA）を融合した新しい結合解析法が提案されている（MRI, 1999）⁽³⁻³⁾。本年度は、さらに検討を進展させ、均質化法について以下の成果が得られた。

- ① 多成分混合溶液が多孔質媒体を拡散する問題を混合体理論の立場から考察し、特に、Fickの法則と線形吸着等温式を仮定した場合の局所形の微分方程式が導出された。また、その過程において、より一般的な条件において成立する方程式系との関係が整理された。
- ② ①で導出された飽和地盤内の移流拡散による溶質移動の支配方程式において吸着を湧き出し項として扱うことによって、ベントナイトの拡散問題に均質化法を適用した例題を示した。これにより、ベントナイトの吸着が、微視構造を考慮した核種の時間的な拡散挙動に強く影響し得ることが示唆された。

従って、今後は、不均質系での吸着の物理化学的メカニズムの詳細な究明が重要な課題であると考えられた。

3.2.3 まとめ

高レベル放射性廃棄物の地層処分計画では圧縮ベントナイト緩衝材は、放射性核種の拡散を遅延させるために重要な役割を果たす。しかしながら、地層処分に必要な超長期の挙動に関連して、その物理化学的な特性は良くわかっていないことが多い。本研究では、モンモリロナイト水和物に分子動力学を適用して粘土鉱物ならびに周辺の水の物性を求め、この物性を均質化法に用いて粘土の透水挙動を評価した（分子動力学法と均質化法の結合解析）。その結果、以下の結論を得た。

- 1) モンモリロナイト粘土の膨潤が分子動力学計算で精度良く再現された（実

験結果と一致)。

- 2) モンモリロナイト鉱物表面近傍では表面電荷の影響により水分子は構造化され(氷化作用)、粘性が大きくなる。
- 3) モンモリロナイト層状体にせん断力を与えてせん断粘性を計算した結果、その値は小さい(水の10倍程度)。
- 4) 分子動力学計算で得られた粘土鉱物表面近傍の水の粘性分布を使って、均質化法によりベントナイト粘土の透水係数を評価した。その結果は、既存の実験報告(Pusch, 1994)⁽³⁻⁵⁾と良く一致し、本手法の有効性が示された。
- 5) モンモリロナイト層状体のせん断粘性が小さいので粘性による変形は瞬時に終息することと、透水係数が 10^{-11} [cm/s]程度で極めて小さいことを考え併せると、ベントナイト粘土の長期変形挙動はほぼ水の出入りによる変形(圧密挙動)に支配されていることがわかる。因みに、透水係数が 1×10^{-11} [cm/s]で動水勾配が損失水頭値で2.6(地下深部で掘削を考慮して定常状態の約100倍を想定)である場合、水が1cm移動するのに1200年以上の時間を要する。

ここでは1種類の端成分を有する粘土鉱物モデルについて計算結果を示した。しかしながら、置換性のイオンを含んだ複雑な構造を有する粘土鉱物や、複雑に固溶した粘土鉱物、欠陥等の構造不正を含んだ構造についても容易に計算可能であり、従来のこの種の計算に比べ遥かに実際的であると考え。今後、分子動力学法と均質化法とを結合した解析(MD/HA結合解析)フレームを用いた研究テーマとして考えられるものを表3-2に示した。

表 3-3 MD/HA 結合解析による今後の研究テーマ

緩衝材の長期力学特性評価手法の確立	分子動力学 (MD) モデルの高度化と均質化解析 (HA) に必要な物性値の設定	より精密で汎用性のある MD モデルを確立する。また、原子間力顕微鏡 (AFM) や放射光による X 線吸収微細構造 (XAFS) 装置を用いて粘土鉱物表面及び内部の構造特性データを取得する。
	圧密 HA コードの開発と長期力学挙動解析	オーバパックの沈下現象を基本メカニズムに基づいて評価するために、緩衝材のマイクロ構造とマイクロ物性から出発してマクロな挙動を評価する圧密 HA コードを開発する。長期の変形を支配する 2 次圧密挙動において、クリープが支配的要因であるかの如き議論が多く見られるが、モンモリロナイト積層体に対してひずみ速度を与えた MD 解析の結果と浸透 HA 解析の結果を併せると、ベントナイトの長期力学挙動は、変形が進むにつれてモンモリロナイト積層体の層間距離が縮まって透水係数が小さくなることにより生じた現象であると判断される。大規模 MD 解析や三次元圧密 HA コードの開発を初めとした、より精密な解析と同時に、実験的な検証が望まれる。
緩衝材中の物質移行評価モデルに関する研究	MD モデルの高度化と HA に必要な物性値の設定	MD イオン拡散モデルを構築し、塩素イオン、カルシウムイオン存在下での緩衝材中の物質拡散 HA に必要な各イオンの拡散係数や水の粘性係数等のマイクロ物性値を取得する。また、MD モデルとそれにより取得した物性値の妥当性を評価するために、核磁気共鳴 (NMR) 装置を用いて拡散場における分子構造と其中的の拡散現象を測定する。
	拡散解析 HA コードの開発とシミュレーション解析	粘土中における物質拡散に関する物理化学的メカニズムは不明なことが多い。このため、粘土鉱物表面における吸着現象を分配係数で表現したり、拡散係数に経路の屈曲度 (tortuosity) 等の見掛けの係数を導入して現象にフィットさせる解析が広く行われている。これに対して、結合解析では上記のような見掛けの係数によるフィッティングを必要としない。こうして、塩素イオン、カルシウムイオン等が存在する拡散場における緩衝材の物理化学的特性とマクロ挙動を直接的に評価することができる。

3.3 自由エネルギー最小化法

3.3.1 はじめに

(1) 目的

従来、物質移行・化学反応連成解析コードでは、化学反応を詳細に解析しようとする、計算時間や収束性などが制約となり、現実的な時間内で答えを得ようとするならば、化学反応をかなり簡素化しなければならない制約があった。このような制約に対して、化学反応の解析に重点を置いた物質移行・化学平衡連成解析モデルを開発することを目的とする。

(2) 開発の経過

化学反応の解析に重点を置いて作成した物質移行・化学平衡連成解析モデル「Gibbs free Energy Oriented mass Transport analysis code」（略称「GEOT」）は、化学平衡計算コードに比較的単純化したコンパートメントモデルによる移行計算コードを組み合わせて、地下水中の成分（気相・液相・固相）が互いに化学平衡を保ちつつ移流拡散／分散により移行する現象を評価可能なコードである。

現バージョンは、コンパートメント間の物質移動に関しては適正に計算可能であることを、

- ・移流移行モデル
- ・拡散移行モデル
- ・移行係数モデル

の事例計算を通じて確認した（MRI, 1999）⁽³⁻²⁾。

一方、化学平衡計算部分については、「PHREEQE」などに用いられている平衡定数法ではなく自由エネルギー最小化法を用いた。これは、気・液・固の多相系を同時に扱うことができ、拡張性が高いためである。しかし、現在解析のサブコードとして組み込んでいる「MPEC2」（Uchida, 1987⁽³⁻⁶⁾；内田, 1984⁽³⁻⁷⁾）のバージョンでは、

- ①取り扱う化学種を全て移動性の化合物と見なしているため、固相も移動種と扱われてしまう。（「GEOT」側の修正点）

②液相は理想溶体としてしか扱われていず、現実の水溶液系、特にイオンを含む系に拡張されていない。（「MPEC2」側の問題点）

などの制約があり、コードそのものとしては必ずしも完成していない。

3.3.2 研究の成果

そこで、本年度は、「GEOT」の適用性を高めるため、処分において着目すべき水溶液系に対し適応可能となるよう、自由エネルギー最小化法サブコードに必要な改善点の検討を行った。その結果、以下の点が明らかとなった。

- ・化学平衡解析部分には自由エネルギー最小化法に立脚したサブコード「MPEC2」を組み込んで使用しているが、事例計算から「MPEC2」は水性錯体（特にイオン）を含む系に対して適用性が低いことがわかった。
- ・上記の理由は、「MPEC2」が採用している自由エネルギー最小化法が非化学量論的方法に基づくものであり、標準生成自由エネルギー（ギブズエネルギー）の基準点が異なる相が共存する場合には、系の全自由エネルギーの最小化条件では平衡点を探索できないことが原因であることがわかった。（イオン種はプロトンが、非イオン種は単体が、各々エネルギーの0基準となっている。）
- ・化学量論的手法を用いて、反応前後の自由エネルギーの差が0となる定式化を採用することにより、標準生成自由エネルギーの基準点のずれを克服し、平衡組成を求めることが可能であることがわかった。
- ・化学量論的手法を用いた汎用計算コード「VCS」（Smith and Missen, 1982）⁽³⁻⁸⁾を調査し、事例解析からイオン種を含む平衡組成の解析に適用可能であることを確認した。今後、「VCS」コードを「GEOT」のサブコードとして組み込み、より拡張性の高い連成解析モデルとなるよう修正を行うことが必要と考えられる。

3 章 の 参 考 文 献

- (3-1) JNC : 「わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第 2 次取りまとめ—分冊 3 地層処分システムの安全評価」 JNC TN1400 99-023 (1999).
- (3-2) MRI : 「不均質媒体中での核種移行解析手法の高度化に関する研究 (コア研究協力)」 JNC ZJ1400 99-010(1999).
- (3-3) M.A. Denecke et al. : Annual Report 1995、Forschungszentrum Rossendorf e.V.、pp.87 (1995).
- (3-4) 津島他 : 原子力バックエンド研究、Vol. 6、No. 1 (in press).
- (3-5) R.Pusch : 「Waste Disposal in Rock」 Elsevier、Amsterdam (1994).
- (3-6) M.Uchida : 「MPEC2 : A Code for Multi-phase Chemical Equilibria」Compt. Chem.、11 (1)、19 (1987).
- (3-7) 内田 : 「自由エネルギー最小化法による多相化学平衡計算コード : MPEC」 JAERI-M 84-143、8月 (1984).
- (3-8) W.R.Smith and R.W.Missen : 「Chemical Reaction Equilibrium Analysis : Theory and Algorithms」 John Wiley & Sons(1982).

4. 今後の研究課題に関する検討

本研究では、まず2章で第2次取りまとめの核種移行解析評価モデル体系についての課題を抽出し、次に、3章で、大学での先進的評価モデルに関する調査を行った。そこで、ここではこれらの検討結果並びに専門家の意見等（本編付録A参照）を踏えた上で、今後のモデル開発等の研究の方向性についての考察を行った。

その結果、今後のモデル開発に求められる視点をリストアップすると以下のようになる。

① リアリティ（精度）の向上化

－観測データ（静的／動的）を直接反映できるフレームづくり⇒汎用化
（データ加工過程の排除）

→不確定性の低減化への寄与

→適用範囲の拡大化への貢献

→保守的仮定からの解放

EX. 3次元化（不均質性の考慮）

非定常化（突発性の考慮）

非近似化（マイクロ理論解析結果の反映）

.....

－（緩衝材の変質・変形、ガス・コロイド等による移行過程の考慮など）
特殊ではあるが重要な対象 FEP／シナリオの網羅的反映

EX. 複数事象の同時的取り扱い（連成化（変数間、定数間）、
非線形化、ポテンシャル理論）

② 計算の高速化（リアルタイム化等）

－最小限必要とされる精度を保證する範囲でのモデルの近似化

EX. GEOTにおける準動学的モデル

－計算アルゴリズムの改良化

EX. 逆ラプラス変換法

－並列演算化（システム分散制御（ハード的インテグレーション可能性も含む））

EX. MD/HA 結合解析

－その他

（プログラム言語、ハード面での新技術投入）

このようなモデル開発視点に基づいて、3章の先進的評価手法を組み合わせると、どのような核種移行解析フレームが考えられるかを検討した（図 4-1 参照）。ここに示す解析フレーム概念を実際に開発していくには、小規模なモデルから出発し、モデルの特徴や計算効率を把握しながら、改善を施しつつ段階的に大規模化を志向する、といったアプローチをとるのが適当と考えられる。一例として、隆起・侵食シナリオへの適用概念を図 4-2 に示す。

このような解析結果は、安全評価といった従来の視点からの取り組みのみならず、今後は、より効果的かつ緻密な人工バリア設計への反映といった視点にも適用していくことが可能と考えられる。例えば、安全評価上重要と考えられるシナリオ・事象等の発生（不確実性）を考慮した、より安心感の高い人工バリアとして、核種収着性や亀裂充填性を高めたバリアの最適構成（社会的受容性を考慮した不確実性下の最適化もしくは意思決定問題）などへの応用である。

また、HLW地層処分の性能評価での対象期間の設定いかんによっては、考慮すべきFEP間の因果関係や生物圏の取り扱いモデルの詳細度・信頼度さらに、モデルの検証方法や他の安全指標との比較方法が問題となり得るため、こういった視点からの研究開発も今後求められるべき方向の一つと考えられよう。

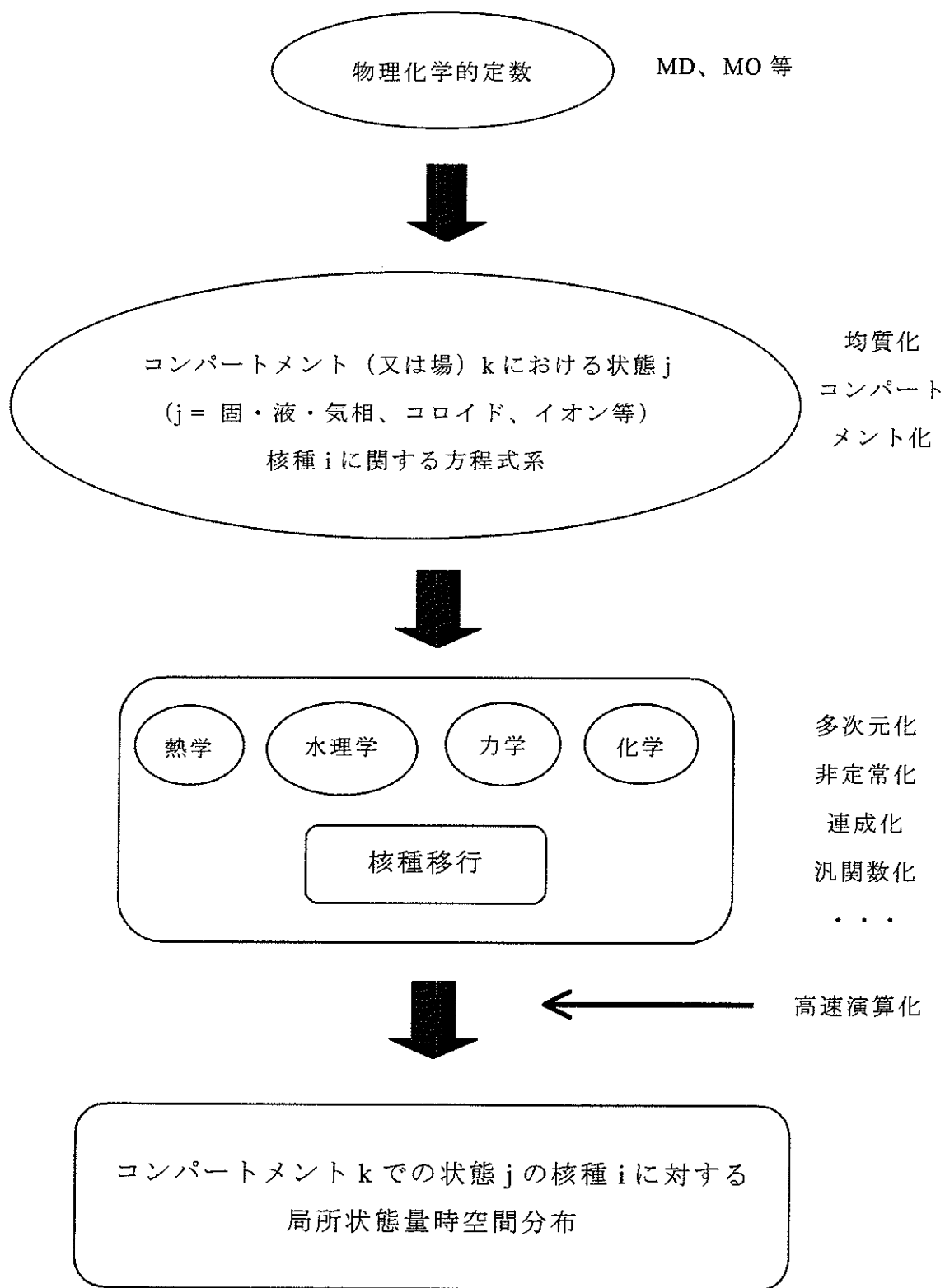


図 4-1 先進的評価手法を組み合わせた核種移行解析フレーム

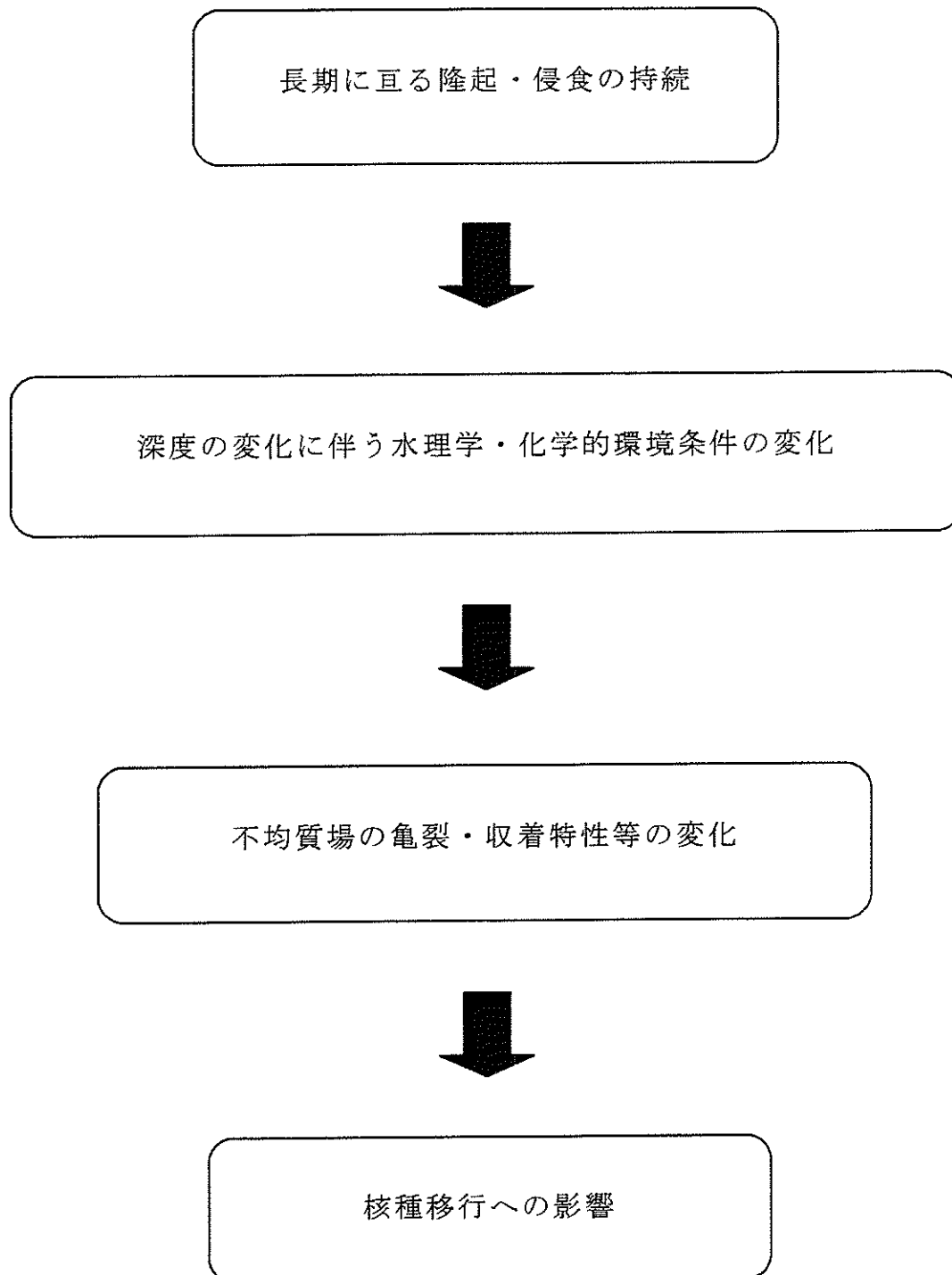


図 4-2 先進的評価手法の隆起・侵食シナリオへの適用概念

5. おわりに

本研究は、最新の研究情報や成果を反映させるとともに多角的な検討を行うため、大学等の広範な分野の専門家の参画のもとで実施した。

(1) 既存の評価手法・モデルに関する課題の検討

核種移行評価上重要である不均質媒体中での核種移行及びコロイドの影響評価モデルについて、専門家のコメント等も反映しつつ、第2次取りまとめを中心とする既存モデルの特徴及び問題点を検討し、課題を抽出した。

(2) 先進的な評価モデル及び手法に関する研究

(2-1) 不均質媒体中での核種移行モデル

核種の移行評価の信頼性を向上させるため、ここではミクロ的な観点として分子シミュレーション法による移行モデル、マクロ的な観点として自由エネルギー最小化法による移行モデルについて研究を行った。また、ミクロ的諸量をマクロ的物質移行解析に組み込むために必要となる均質化法についても研究を行った。

(2-2) 不均質媒体中でのコロイドの影響評価モデル

岩盤や緩衝材中での核種移行解析において課題となっているコロイドの生成による影響の評価について、ここでは、アクチニド元素とその移行に影響を与える可能性のある微粒子の結合性、またアクチニド元素と結合した微粒子の移行挙動について、各種の実験の結果に対するマクロ的観点による解析、及び量子化学計算によるミクロ的観点からの解析検討を実施した。

(3) 今後の研究課題に関する検討

不均質媒体中での核種移行及びコロイドの影響評価モデルについて、(1)で検討された既存モデルにおける課題、及び(2)で研究された先進的な評価モデルの適用性を踏まえて、今後の研究の方向性及び見通しを明らかにした。

謝 辞

本研究は、各専門分野毎に、前年度⁽²⁻²⁾ ⁽³⁻²⁾の研究協力者の一部の各大学の先生方の参画のもとに進めることができた。その結果、既存モデルに関するいくつかの課題を解くべき糸口や先進的評価モデルの適用性を踏えた今後の研究の方向性などについての有意義な知見が得られたと言える。

ここに御協力いただいた諸先生方に深く謝意を表する次第である。

2000年2月

株式会社 三菱総合研究所