

MIGRATION 2011 参加報告

館幸男*1 小林大志*2

第13回地層中におけるアクチニドと核分裂生成物の化学および移行挙動に関する国際会議 (MIGRATION 2011) が、中国の北京大学にて9月18日-23日の6日間にわたり開催された。MIGRATION 会議は、アクチニドや核分裂生成物の溶解度、錯形成、人工バリアや岩石中の収着・拡散、有機物・コロイド・微生物との相互作用等の地層処分核種移行に係る幅広いテーマをカバーし、実験と分析の基礎科学を中心としつつ、モデリングやデータベース開発など、最終的な性能評価への反映までも念頭においている点が特徴である。1987年から隔年で、ヨーロッパ、北米を中心に、近年はアジアを加えて、持ち回りで開催されており、今回は、1997年の日本(仙台)、2003年の韓国に続く、3回目のアジア開催であった。今回の会議への参加者は約250名であり、本会議を中心的に運営してきているドイツ、米国を筆頭に、中国をはじめとするアジアからの参加者が多く、また、最近の各国の処分計画の進展も反映してフランス、スイス、北欧からの参加者が多かった。

会議のスタイルは従来通りで、参加者全員が一同に会してのオーラルセッションと、2日目と3日目の夜のポスターセッションから構成される。ポスターセッションの件数も多く、非常に盛り上がるのも本会議の特徴であり、ポスターセッションがある2日間は朝8:30から夜10:00まで非常に密度の濃いものである。初日のオープニングセッションと4日目の午前、中国の原子力政策、放射性廃棄物の管理・処分計画、処分場の候補サイト調査、関連基礎研究などの動向を紹介する特別セッションが開催された。

会議のセッションは、大きく3つのテーマ(アクチニドと核分裂生成物の溶液化学、放射性核種の移行挙動、地球化学・物質移行モデリング)、18のサブテーマが設定され、それぞれのテーマ毎に展開された。目新しい点としては、近年当該分野でも重要性を増しつつある、計算科学のセッションが新たに設けられていた点である。以下、主要なセッションの概要について、オーラルセッションでの海外からの報告内容を中心に紹介する。ここで紹介する内容は、報告者の関心領域に偏っており、網羅性やバランスに欠ける点をお断りしておく。なお、プログラム、(恐らく今までで最も分厚い) アブストラクトブックは、会議ホームページ (<http://www.chem.pku.edu.cn/migration2011/>) で閲覧可能であるので、詳細はそちらをご参照頂きたい。

[溶解度/溶解反応]のセッションでは、フランス CNRS-Subatech の Grambow らが、欧州各研究機関の共同研究とし

て近年進められている使用済燃料の総合的な溶解モデル確立に向けた取り組みについて紹介した。ドイツ ITU の Fellhauer ら、ロシア Moscow 大学の Petrov らは高塩濃度水溶液中 (NaCl, CaCl₂) における Np(V), Np(VI) の溶解度 (中性 pH 条件~アルカリ pH 条件) について、XANES/EXAFS, UV-vis, SEM-EDS, XRD などを用いた固相分析のデータと併せて議論した。希薄水溶液中では Np(V), Np(VI) は水酸化物として沈殿するが、高塩濃度条件下では、Na や Ca などを含んだ固相を形成するため、溶解度の解析には、まず固相組成を明らかにすることが重要であるとの認識が示された。ドイツ Gorleben, Asse や米国 New Mexico の WIPP では、処分環境として想定されている地層が岩塩層であることから、関連する研究機関では、高塩濃度条件下での核種溶解度の把握やソースタームの整備に対する関心が高い。

[錯形成(無機・有機)]のセッションにおいては、アクチニドの加水分解、塩酸錯体および有機酸、フミン酸との錯生成などをテーマとする発表が行われた。アメリカ LANL の Clark (Runde) は、An(V), An(VI) の高濃度 NaCl 水溶液中での炭酸錯体の UV-vis 測定を行い、ピークシフトから An(VI)-CO₃-Cl 錯体の生成を指摘した。韓国 KAERI の Cho らは laser photoacoustic spectroscopy (LPAS) により、試料溶液中に存在する Pu(VI) (50 μM) の加水分解種の定量を行い、加水分解定数を求めた。また、本セッションでは、幾つかの発表において、昇温条件下での錯生成反応についても触れられており、反応速度に関するコメントも見られた。例えば、米国 LBNL の Rao は熱量滴定により U(VI), Np(V) および Pu(VI) の加水分解反応について検討した。U(VI) の場合、多核錯体を含む多種多様な加水分解種が観察された一方、Pu(VI) では 1:1 錯体、2:1 錯体、5:3 錯体など限られた種類の錯体しか測定されず、生成反応速度も U(VI) と比較して遅いなど興味深い報告がなされた。常温下では速度論的に反応が阻害される (もしくは非常に遅い) ことがしばしばあり、速度論に関する議論は、常温での実験データを理解する上での1つの興味深いアプローチであると感じた。ドイツ KIT の Marquardt らは UV-vis, XPS, XANES/EXAFS のデータから Np(IV)-フルボ酸の配位状態、構造について述べた一方、ITU の Buckau はフミン酸と核種の相互作用を記述するための手法としての complexation capacity に基づく見かけの錯生成定数の有効性を再確認した。ドイツ HZDR の Barkleit らは Am(III), Eu(III) と lactatic acid, pyromellitic acid の錯生成について、異なる温度条件下で TRLFS を行い、lactatic acid では ΔH≠0 であるのに対して、pyromellitic acid の場合は吸熱性の錯生成反応であることを示した。

[酸化還元反応]セッションにおいて、スペイン Amphos21 の Bruno は、使用済燃料の直接処分において重要となる放

Report on "MIGRATION 2011 (13th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere)", by Yukio TACHI (tachi.yukio@jaea.go.jp) and Taishi KOBAYASHI

*1 日本原子力研究開発機構 地層処分研究開発部門
Geological Isolation Research and Development Directorate, Japan Atomic Energy Agency
〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-33

*2 Institute for Nuclear Waste Disposal, Karlsruhe Institute of Technology
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, Bldg. 712, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

射線分解と酸化還元環境の変遷について、これまでの実験とモデル化研究のレビューをもとに理解の現状を整理するとともに、過渡的プロセスを定量的に理解するための反応速度評価、FeのTDB整備等を重要課題として指摘した。

ドイツHZDRのKirschらは、様々な鉄酸化物とPu(III)とPu(V)の反応を雰囲気制御下、pH6-8の条件下で調べ、さらにXANES/EXAFSにより価数や吸着形態を分析し、初期の価数によらず、ヘマタイトではPu(IV)が、マグネタイトではPu(III)が支配的であることを確認し、環境条件と反応固相によるPuの吸着形態の関係を示した。フランスGrenoble大学のCharletらは、Callovo-Oxfordian(COX)粘土岩中の構成鉱物とSeの反応を、各種分析手法を適用して調べ、Fe(II)の存在形態によるSe(IV)の還元反応の発生の有無、カルサイトへのSeの取り込み等の観察結果を示し、Seの遅延要因として様々な現象を考慮しようと結論づけた。

[固液界面反応]のセッションでは、TRLFSやEXAFSをはじめとする分析の手法を適用・改良しながら、吸着メカニズムのより踏み込んだ理解を目指す研究が中心であった。例えば、米国LLNLのZhaoらは、Pu(IV)、Pu(V)、Np(V)のゲータイトへの吸着等温線を、各種質量分析(AMS、HR-MC-ICP-MS、ICP-MS)や液体シンチレーション等を駆使して10オーダーにわたる広い濃度レンジで取得し、 10^{-10} M以下の濃度でのPu(IV)とPu(V)の吸着の類似性/線形性を示す一方、高濃度領域では非線形性と遅い反応が認められ、その原因として高分解能TEM等の観察によってPuコロイドの生成を示した。その他、分析的アプローチとして、米国PNNLのWangらは、液体He冷却による高感度TRLFSによって、Hanford汚染サイトの間隙水中のU(VI)化学種、表面化学種、2次鉱物を同定した。また、ドイツKITのKupcikらは、3価アクチニド/ランタニドのギブサイト等への吸着形態を、TRLFSとEXAFSの組合せによって評価し、bidentate, tridentateを含む複数の化学種の混在を示した。一方、フランスCNRS-SubatechのMontavonらは、COX粘土岩へのCsやNi等の吸着挙動の濃度依存性を調べ、Csについては粘土鉱物を主体とした吸着モデルの加成則によって解釈可能な一方、Niの場合は同様の解釈は困難であることを示した。

[拡散と物質移行]のセッションでは、既にサイト条件を拡散支配となる粘土岩系に絞っているスイスとフランスのグループの発表が目立ち、全体的にも拡散と物質移行に関する発表件数が増加した感がある。スイスPSIのPfungstenらは、Opalinus粘土岩中のCoの明瞭なダブルプロファイルを示し、そのデータを解釈するために、間隙中のpHの不均質な分布、Feイオンとの吸着の競合、吸着サイト(鉱物分布)の不均質性等を様々な考慮した評価結果を示した。比較的単純な化学形をとる核種でさえも、高吸着性核種のデータ取得・解釈にはまだまだ課題があり、より精緻に条件を制御した系での試験データ取得が必要なことが示された。フランスCEAのFrascaらは、スイスとフランスの粘土岩を対象に、Se(VI)とSe(IV)の拡散挙動を、内部プロファイルの取得やXANES/XRFによる価数分析まで踏み込んで

調べ、Se(VI)の比較的単純な挙動に対し、Se(IV)の方はSe(0)への還元を含め非常に複雑な拡散挙動となることを示した。一方で、スイスPSIのVan Loonらは、これまでに蓄積された粘土岩系の膨大な拡散データをもとに、改良版Archie's lawとイオン電荷に応じた有効間隙率を組み合わせた経験則によって、様々な組成の粘土岩系の拡散パラメータを設定するアプローチを報告した。モデル開発と並行して、このような経験則アプローチも、情報が限られている中で性能評価パラメータへ落とし込む手法としては有効であると思われた。

[コロイド・微生物・有機物影響]のセッションでは、URLでの原位置試験や汚染サイトでの移行評価など、サイトスペシフィックな環境/実際のフィールドでの研究報告が目立った。ドイツKITのSchäferらは、スイスグリムゼル原位置試験場でのベントナイトコロイド生成と移行に関するCFMプロジェクトの成果を概括し、原位置で観測された4価金属イオンの岩石-コロイドイオンの3元系の反応が、その収脱着の反応速度まで含めて室内試験データと整合的であること、移行経路の幾何形状や亀裂の不均質性がコロイド移行へ大きく影響することなどを示した。米国Clemson大学のPowellらは、堆積岩-天然有機物-Puの3元系での吸着挙動を様々な条件下で調べ、有機物影響は環境条件に大きく依存することを示し、例えば、ある条件では3元系表面化学種の形成によって吸着が増加する場合や逆に有機物の錯形成の安定性によって吸着が減少するケースもありうることを示した。ドイツHZDRのKrawczyk-Bärschらは、フィンランドONKALO施設の地下深部から採取したバイオフィームとU(VI)の反応を、その間の微生物活動や酸化還元の変遷も確認しつつ調べ、かなりのU(VI)が微生物に取り込まれ、TEM等の分析によってリン酸鉱物の形でセル間に存在していることを示した。以上のように、非常に複雑なアクチニドの3元系の挙動が、URLの深部地質環境や原位置条件といった複雑な環境下で理解されつつあり、大きな進展がみられた。

その他、[実験手法]に関するセッションでは、最新のX線分光法、レーザー誘起蛍光分光法の紹介が行われた。例えば、スイスPSIのGrolimundらは、micro-X線CTとmicro-XRD, micro-XRFを併用することで、Opalinus粘土岩の不均一な間隙構造を明らかにするとともに、その内部を拡散するCsプルームの様子を3次元chemical imagingにより示した。また、[モデル/データベース開発]のセッションでは、日本も参加しているOECD/NEAのTDBや吸着プロジェクトとも関連した報告があった。ドイツHZDRのBrendlerらは、NEAの吸着プロジェクトのPhase IIIでも採用された吸着モデリングにおける不確実性評価手法について報告し、複数のコードを組み合わせた評価ツールによって、吸着モデリングにおける感度の大きいパラメータを特定するとともに、環境条件としてはpH、炭酸、Ca濃度の影響が大きいことなどを示した。また、ベルギーSCK-CENのWangらは、ベルギーの性能評価のための熱力学データベース(MOLDATA)の整備について報告した。NEA、

NAGRA-PSI, LLNL, ANDRA の TDB をベースとし、データの信頼性、網羅性、内部整合性の観点でレビューするとともに、とくに Boom 粘土岩系やセメント系への適用までを念頭に整備されたとのことである。

会議の全体的な印象として、国際的な核種移行研究が大きく 2 つの方向へと深化していると感じた。1 つは最先端の分析アプローチや量子化学計算等を駆使した基礎的メカニズムのより踏み込んだ理解、もう 1 つはサイトスペシフィックな条件下での有機物や微生物影響を含めたより現実的な環境条件や実フィールドでの研究である。従来ランタニド等での研究が多かった最先端の分析技術が、欧米の報告では Pu 等のアクチニドに適用しているのが当たり前になっていること、EU プロジェクトに代表されるように国際協力が非常に活性化していることも非常に印象的であった。EU の核種移行関連プロジェクトの最新動向は、ポスターセッションにおいてシリーズで紹介されており、酸化還元測定手法 (ReCosy)、核種移行における非常に遅い反応プロセス (SKIN)、粘土岩中の高吸着性核種の移行プロセス (CATCLAY)、結晶質岩中の遅延プロセス (CROCK) など、これまでの EU プロジェクト (例えば、FUNMIG) の課題解決に向けて、さらに精力的な活動を展開していく模様である。日本においても、多種にわたる最先端分析アプローチの活用や、多様な地質環境でのサイトスペシフィックな研究アプローチを効果的に吸収していくうえでは、このような国際協力を活用していく必要性を強く感じた。また、コロイドのセッションで、スペイン Amphos21 の Bruno 氏が、「基礎研究、現象理解としての重要性は理解するが、最終的に核種移行にどう影響するのか、性能評価にどう取り込むのか、そこまで踏み込んだ検討を示すべきでは」との発言に端を発し、基礎研究側と性能評価側での議論が盛り上がり、本会議の意義を再確認させられる印象的な場面であった。なお、これまで続けられてきた *Radiochimica Acta* 等の Journal としての会議 Proceedings の発刊も、本会議の特徴の 1 つであったが、毎回論文数の減少傾向が続き、とうとう今回は実現できなくなったとのこと非常に残念である。

これまで本会議はホテルや会議場での開催が多かったが、今回は北京大学のホールをメイン会場とし、レセプションや昼食は学内食堂 (本格的な中華料理と多様な麺メニューを楽しめた) でとるスタイルであった。会場運営等は大学の学生中心で対応されていたが、非常に行き届いた運営であり、今後の会議運営での参考になると感じた。また、会議の合間には北京郊外の万里の長城へのエクスカージョン、北京ダック専門店でのバンケットなど、中国・北京の魅力を堪能できるプログラムが工夫されていた。次回の MIGRATION 2013 は、英国南東部の Brighton で 2013 年 9 月 8 日-13 日に、次々回の MIGRATION 2015 は、米国の New Mexico で開催されることが決定された。

