

「第15回地中でのアクチニドおよび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 2015)」参加報告

佐藤治夫*1

2015年9月13日(日)～18日(金)、米国ニューメキシコ州サンタ・フェにおいて、「第15回地中でのアクチニドおよび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 2015)」が開催された。この会議は、1987年の初回(ドイツミュンヘン)から2年に1度の割合で開催されており、放射性廃棄物の処理処分に関する課題全般に亘り報告され議論されてきた。今回の会議では、北米やヨーロッパを中心に17ヶ国から200名余りが参加し、約220件報告された。報告はオーラルとポスター形式で行われ、主催者によれば、オーラル65件、ポスター153件、報告に寄与した国は19ヶ国とのことである。日本からの報告は13件(JAEA6件、北大1件、東北大2件、京都大2件、岡山大2件)を数えた。また、今回、中国(本国)からの報告が17件と躍進が目立った。表1にテクニカルセッションについて、専門分野とそのサブテーマおよび報告件数をまとめた一覧を示す。3分野18のサブテーマに分類して報告が行われた。これらに加えて、国際プログラムや米国に特化した特別セッション(処分場科学、汚染サイト、処分場および環境回復プログラム)が設定された。プログラムや著者の発表の都合などですべてをレビューすることはできないが、以下に、各分野の中でも、とくに報告件数の多いテーマについて、オーラル発表を中心にトピックスを紹介する。

サンタ・フェは、標高約2,000mの高地にあるにも関わらず、広大な高原にあるためか山岳地域であることを感じさせない。既に9月の半ばに差し掛かっていることもあり、実際の気温は余り高くはないものの、昼間の日差しはかなり強く、遮る建物も木々もないためか体感温度は実際の気温以上に高い。実際、すべて半袖で過ごした程である。現地に着いた初日の晩、頭痛が激しかったが、これは高山病と考えられ、改めて高地であることを実感した。因みに、頭痛は一晩で慣れたようである。会議場の近くにある中心部の公園で何やら楽しい雰囲気です。祭りが開かれていた。現地の人に聞いた話では、約1週間に亘りサンタ・フェフェスタが開かれているとのことである。

サンタ・フェは7万人弱の人口にも関わらずニューメキシコ州の州都である。南西方向へ約100km離れ、国際空港も有する人口45万人規模の都市のアルバカーキではなくこの地が州都なのは、この都市が合衆国建国前から存在する全米で2番目に古い都市であるなど、歴史的な側面が大きいようである。都市の名前はスペイン語に由来しており、街の雰囲気や住人も、インディアンやヒスパニックが多く、

無論、ハンバーガーやステーキなどもあるが、メキシカン料理が主流であり、米国にいたるよりメキシコの雰囲気に近い。治安も非常に良く、フレンドリーな雰囲気である。

会議のスケジュールは、9月13日(日)にオープニングセッション、14日(月)～18日(金)にテクニカルセッション、17日(木)の夕方にバンケットが開催された。ポスターセッションは月曜と火曜の19:00～22:00に開催された。

オープニングセッションでは、米国とカナダから3件の講演が行われた。米国からは、米国における原子力施設関連サイトとそれらの環境修復および放射性廃棄物管理の現状のほか、米国 Waste Isolation Pilot Plant (WIPP) の現状などについて報告された。カナダからは、放射性廃棄物の処分場の進捗状況などについて報告された。

テクニカルセッションでは、多くの報告と議論があった。表1に示す通り、とくに放射性核種の固液界面反応を含む溶液化学に関する分野の報告が多く、全体の6割以上を占める。ここには収着などの放射性核種の移行遅延に関わる研究も多く含まれている。

まず、アクチニドおよび核分裂生成物の溶液化学の分野(A)についてレビューする。「溶解度と溶解」については、日本、英国、仏国などから、使用済燃料からのアクチニドの浸出に及ぼす放射線の影響などについて報告された。とくに日本(東北大)からは、これまでにない福島原発事故の模擬燃料デブリからの海水条件に対するUの浸出について報告され、マトリクス中のUの量に応じて浸出率も増加することなどが報告された。この現象は、ガラスからの浸出に関する規格化浸出速度と原理的には同じである。そのほか、英国(ケンブリッジ大)からは改良型ガス冷却炉(AGR)の使用済燃料の浸出に及ぼす放射線によるダメージの効果として、浸出初期において浸出率が大きく徐々に減少すること、仏国(CEA)からはMOX使用済燃料の処分環境下(Calovo-Oxfordian粘土層条件)での腐食プロセスとして α 線の効果について報告され、とくに鉄の存在により燃料表面に鉄-炭酸化合物の沈殿が形成されることで、Csの浸出が抑制されることなどが報告された。「無機および有機配位子との錯形成」については、ベルギー、ドイツ、韓国などから、天然有機物と核種との相互作用などについて報告された。ベルギー(SCK・CEN)からは、Boom粘土中の天然有機物とさまざまな陽イオンとの相互作用と粒径との関係について報告され、50kDa(分画分子量50,000)未満の分画の有機物と殆どの陽イオンは結合していることや、20kDa(分画分子量20,000)未満の分画は移動しやすいことなどが報告された。一方、ドイツ(INE)からは、粘土-有機物とIII価のアクチニドやランタニドとの錯形成に及ぼす温度の影響についてTRLFS分析に基づいた報告

Report on the 15th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere "Migration 2015", by Haruo SATO (sato.haruo@cc.okayama-u.ac.jp)

*1 岡山大学 大学院自然科学研究科 産業創成工学専攻

Division of Industrial Innovation Sciences, Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University
〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中 3-1-1

があり、温度上昇に伴い、Cm(III)と酢酸やラクテート(乳酸塩)との錯形成について、結合数が温度と共に増加するなど、興味深い報告があった。「レドックス反応および放射線影響」については、ドイツ(INE)から、マグネタイトのナノ粒子とUの共沈におけるレドックス条件や化学種同定、仏国(CEA)からは、鉄キャニスターと粘土地下水でのPu添加 UO_2 ペレットの浸出に及ぼす放射線の影響などについて報告された。材料は異なるものの、別のサブテーマ「溶解度と溶解」の中でも報告されたように、浸出には鉄の共沈(シデライト: $FeCO_3$)の影響が大きいことなどが改めて報告された。「固液界面反応」については、ドイツ(INE, IRE)、仏国(ナント大)、インド(バーバ原子力研)などから、粘土鉱物へのEu(III)、Cm(III)、Np(V)、U(VI)の収着、核種移行に及ぼす共沈などの遅いプロセス、カルサイトへのIII価の希土類元素の収着、土壤有機物中でのSrおよびCsの結合などについて報告された。粘土鉱物への収着(INE)では、イライトに対する上記元素の分配係数をNaCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$ 条件でpHとの関係を取得すると共に、TRLFSによりCmやEuの収着の化学種分析を行うなど、体系的な報告がなされた。共沈(ナント大)については、 $BaSO_4$ 中へのRaの取込みやカルサイト中への SeO_3^{2-} の取込み、U(VI)-Fe(III)系での共沈について報告された。このうち、Seについては取込みが期待されず、U(VI)-Fe(III)系では、時間と共にFe水酸化物様構造の共沈物が生成するとの報告であった。カルサイトへのIII価の希土類元素の収着(IRE)については、カルサイト-Eu系での共沈に及ぼす硝酸塩の影響について、Y(III)を用いたカルサイト共存系での実験により検討され、Y(III)は少なくともカルサイト表面で2種類の化学種で収着し、 $NaNO_3$ が共存すると脱着が起きるとの報告であった。土壤有機物中でのSrおよびCsの結合(バーバ原子力研)については、とくに分子量も粒径も小さいフルボ酸との相互作用について検討され、イオン形態よりも有機物との結合形態の方が移行しやすく、Csの方がSrよりも移行しやすいこと、Srの方がCsよりも反応性に富んでいることなどが報告された。この結果は、

既に知られている知見であるが、有機物が多価のイオンと錯形成しやすいというこれまでの知見とも整合する。「コロイド形成」については、韓国(KAERI)やスペイン(Amphos 21)などから、Pu水酸化物コロイドの形成や高pH条件でのFe腐食生成物とPu, U, Tcとの相互作用などについて報告された。Puの水酸化物(KAERI)は、pHの増加に伴いコロイド生成と粒径共に増加することなどが報告された。高pH条件でのFe腐食生成物とPu, U, Tcとの相互作用(Amphos 21)については、マグネタイト共存下でPu(IV)が支配的であるもののPu(III)も共存すること、Uは(VI)価が支配的なままであること、Tc(VII)はマグネタイト表面で(IV)価に還元されて存在することなどがXPSやEXAFS/XANES分析など、高度な分析技術を駆使することで明らかにされている。

次に、放射性核種の移行挙動の分野(B)についてレビューする。「拡散および移行プロセス」については、米国(LLNL)、スイス(PSI)、中国(北京大)などから、圧縮ベントナイト中のU(VI)の拡散、イライト中での核種の拡散に及ぼす交換性陽イオンの影響、中国北山花崗岩マトリクス中での TcO_4^- および SeO_3^{2-} の拡散に及ぼすpHの影響などについて報告された。どれも興味深い研究であるが、とくに圧縮ベントナイト(MX80)中のU(VI)の拡散(LLNL)について新しい知見が報告された。U(VI)の透過拡散実験(~6年)に対して、高濃度側および低濃度側リザーバー中の濃度変化や拡散終了時のベントナイト中の濃度分布が時間変化に対して取得され、分配係数や拡散係数(見掛けの拡散係数)の経時変化について考察された。U(VI)の拡散係数は時間と共に低下し、この原因として、U(VI)から(IV)への還元とそれによる内部での沈殿、層間でのゲル層の形成による移行経路における連結性の減少であると考察し、従来のArch's lawを改良した経験式が提案された。これにより現象理解の一端が進んだと理解できるが、今後、このようなプロセス変化を安全評価に対してどのように適用するかが課題であると感じる。また、TcやSeなどのように酸化還元で鋭敏な元素が酸化的な条件で取り扱わ

表1 各専門分野とサブテーマおよび報告件数

分野	サブテーマ*	報告件数
A:アクチノイドおよび核分裂生成物の溶液化学	1) 溶解度と溶解	24
	2) 固溶と二次鉱物相生成	7
	3) 無機および有機配位子との錯形成	24
	4) レドックス反応および放射線影響	12
	5) 固液界面反応	35
	6) コロイド形成	5
	7) 実験手法	11
	8) 計算化学	5
B:放射性核種の移行挙動	1) 動的環境における収着脱着現象	4
	2) 拡散および移行プロセス	15
	3) コロイド移行	2
	4) 微生物および有機物の影響	15
	5) フィールドおよび大規模実験	8
	6) ナチュラル・アナログ	1
C:地球化学および移行のモデリング	1) データ選定および評価	6
	2) 化学と移行の複合	10
	3) モデル開発と応用	8
	4) モデル検証	1
	5) 安全評価と処分場概念	3

*各セッションのセッション名に相当

れている傾向がヨーロッパ（とくにベルギー）ではしばしば見られており、議論の中でも明確になっていないのが気になる。「微生物および有機物の影響」については、英国（マンチェスター大、ラフボロー大）や米国（PNNL）などから、Uの微生物還元、米国 Hanford での汚染された地下水中の I の存在形態、セメント系溶液中での核種移行に及ぼす有機物の影響などについて報告された。このうち、セメント系溶液中での核種移行に及ぼす有機物の影響（ラフボロー大）については、Ni, Cl, U, Am, Eu などの溶解度や拡散に及ぼすセルロースの劣化生成物などの影響について詳細な研究が行われ、クエン酸の添加に伴い Ni の溶解度が上昇すること、Cl はマトリクス中の粒子と結合して存在すること、Ni は顕著な遅延が見られず、セメント添加剤（superplasticizer）の影響は Ni や U(VI) に対しては見られないことなどが報告された。セメント添加剤の化学構造が不明であることや Ni の化学種などが議論となった。Cl はセメント材料中でフリーデル氏塩を形成して取り込まれることや Ni, U(VI), Am, Eu などは炭酸化合物を形成しやすいことなどが知られており、単純ではないように思われる。さらなる研究が必要であると感じる。「フィールドおよび大規模実験」については、スイス（Nagra）、オーストラリア（ANST）、仏国（ナント大）などから、文字通り、地下研での核種移行実験やフィールドでの分布調査に基づく移行評価などについて報告された。とくに比較的管理された環境下での原位置実験として、グリムゼル岩盤研究所での研究（Nagra）が挙げられる。グリムゼルでは、花崗岩マトリクス中の拡散に関する長期試験（ ^3H , ^{22}Na , ^{36}Cl , ^{131}I , ^{134}Cs , ^{133}Ba など）、ベントナイトのエロージョン試験、コロイド移行試験（ ^{22}Na , ^{45}Ca など）など、多くの国際共同プロジェクトが行われており、このうち、原位置でのマトリクス中の ^{134}Cs , ^{22}Na , HTO などの濃度分布から得られた拡散係数（実効拡散係数）や分配係数などが報告された。核種移行を長期的に評価するためには、実験室と原位置試験の整合性が不可欠である。今後とも実験室と組み合わせて実規模スケールでの詳細な調査は有効であると感じる。

最後に、溶液化学および移行のモデリングの分野（C）についてレビューする。中でも最も報告件数の多い「化学と移行の複合」については、フィンランド（ヘルシンキ大）、仏国（CEA）、英国（Amec Foster Wheeler）、スウェーデン（王立工科大）などから、ONKALO 地下研での原位置拡散実験のモデリング、移行と反応を複合させた系での移行のモデリング、地下水化学の変遷シミュレーション、亀裂に高圧が掛かっている系での岩石と地下水の反応（圧力溶解）による亀裂閉塞に関するモデル解析などが報告された。とくに ONKALO での原位置拡散実験（ヘルシンキ大）は大規模実験とも言える。試料採取による応力解放を避ける目的で、原位置で拡散実験（HTO, ^{22}Na , ^{36}Cl , ^{125}I , ^{85}Sr , ^{133}Ba ）を実施し、そのうち、HTO, ^{22}Na , ^{36}Cl の拡散について、実効拡散係数と分配係数との関係から、 ^{36}Cl はイオン排除、 ^{22}Na は表面拡散による効果である。花崗岩マトリクス中でのイオン排除と表面拡散に関する同様な報告はこのほかにも数件あるが、すべて同様な実効拡散係数と分配係数と

の関係に基づく解析的な解釈に留まっており、間隙径と表面での相互作用との関係やそれらに関するエビデンスを含めて詳細に検討する必要があると感じる。圧力溶解（王立工科大）については、岩石に高圧が掛かり、そこに水が存在する場合、岩石同士の接触部分が溶解し、付近で再沈殿することで間隙（亀裂）が閉塞するといった現象で以前から知られているが、この現象による効果を取り込んだ移行経路やマトリクス拡散の抑制に関するモデルについて報告された。国内では安全評価上は取り込まれていないが、以前から、モデル解析や溶解しやすいアルカリ条件での実験的研究などが行われており、溶解変質のプロセスも含めて安全評価での取扱いについて検討が必要であると感じる。

全体を通して、今や溶液中での化学種の変化や固液界面での収着化学種や収着構造の同定など、ナノレベルでの反応を理解する上で TRIFS, EXAFS/XANES などの高度な分析装置が多用されている。研究の質を高める上でもこのような施設の活用を視野に入れる必要があるように感じる。

会議半ばに行われたバンケットでは、昨年（2014年）7月に64歳の若さで他界された、カリフォルニア大学パークレー化学部教授の Heino Nitsche 博士を偲んで、これまでの彼の足跡や業績などについて、親交のあった研究者から紹介や思い出話などがなされた。彼の死は、米国のマスコミにも取り上げられた程で、アクチニド化学の分野について、彼の早い死は大きな損失であると同関係者はコメントしている。アクチニド化学を専門としていなくても、先生をご存知だった人は多かっただろう。

バンケットの最後に、Amphos 21 Consulting の J. Bruno 博士より、次回の会議は、2017年9月24～29日にスペインのバルセロナで開催されることがアナウンスされた。スペインでの開催は1991年以来2度目である。

会議の最後には、主催者から発表に関する総括がなされると共に、今後、力を入れるべきテーマがキーワードで提示されて会議は閉幕した（キーワードは以下の通り）。

- Quantum chemistry study
- Reactive transport modelling
- Natural Analogue
- Link to performance assessment & application

