

高塩濃度冠水環境におけるカルシウムシリケート水和物の安定性に関する研究

千田太詩*¹ 船橋泰平*¹ 齋藤雄太*¹ 新堀雄一*¹

本研究では、放射性廃棄物処分場の高塩濃度冠水環境におけるカルシウムシリケート水和物(C-S-Hゲル)の生成および安定性について検討した。乾燥過程を経ないC-S-Hゲルを用い、NaCl濃度(0-600 mM)およびCa/Si比(0.4-1.6)をパラメータとしてC-S-Hゲル生成および安定性を調べた結果、いずれのCa/Si比においてもNaCl濃度にほとんど依存することなくC-S-Hゲルが生成することが示された。また、ラマン分光分析から、C-S-Hゲルを構成するsilicate chainの重合度はNaCl濃度に影響されず、C-S-Hゲル構造に変化は生じないことが明らかになった。これらのことは、高塩濃度環境にあっても冠水状態のC-S-Hゲルが塩水影響による変質を生じることなく安定に存在するとともに、二次鉱物としてのC-S-Hゲル生成も淡水条件と同様に生じることを意味する。

Keywords: カルシウムシリケート水和物, 塩水, ラマン分光, シリケート鎖, 重合度, 二次鉱物

This study discussed the formation and stability of calcium-silicate-hydrate (C-S-H-gel) in the highly saline water. From the experimental results, the formation of C-S-H-gel was not affected by NaCl concentration with up to 600 mM. In addition, Raman spectrum analysis showed that the polymerization degree of silicate chain in the structure of C-S-H-gel was not remarkably affected by the concentration of NaCl. These mean that, even in the condition saturated with highly saline water, C-S-H-gel forms are stable.

Keywords: calcium-silicate-hydrate, saline water, Raman spectrum, silicate chain, polymerization degree, secondary mineral

1 はじめに

我が国の放射性廃棄物処分は、その廃棄物特性に応じて地層処分、余裕深度処分、ピット処分などの形態が提示されているが、いずれにおいても構造材料として多量のセメント系材料を使用することが想定される。処分システムの性能評価では、セメント系材料への核種収着や高pH状態保持による放射性核種の溶解度制限といった核種移行遅延効果が期待されるとともに、セメント系材料の長期的な変質について着目されている[1]。セメント系材料の変質は、セメント系材料自体の構造材料およびバリア材としての性能変化に繋がるのみならず、処分場周辺の地下水環境を大きく変化させる。本研究では、このように性能評価上重要な要素であるセメント系材料の主成分であるカルシウムシリケート水和物(Calcium-Silicate-Hydrate, 以下C-S-Hゲル)に注目する。

処分場閉鎖後、超長期にわたる性能評価期間を通じて、C-S-Hゲルはセメント系材料内に存在するだけでなく、処分場近傍において二次鉱物として生成することが考えられる。セメント系材料からの成分溶出初期にはNaイオンやKイオンの溶出によって、処分場近傍の地下水のpHは12~13程度に達するとされている[2]。また、希釈や移流により処分場から離れるにつれて、pHが通常地下水程度(pH 8程度)に戻る領域が形成される。このようにpHが変動する場において、地下環境に遍在するケイ酸塩鉱物は、高pHでは溶解する一方でpHの低下に従って重合および析出することが予想される。そして、ケイ酸が高濃度に溶存、あるいは過飽和の状態にある条件では、セメント系材料から溶出するCaイオンがケイ酸と高pH条件下で共存することにより、低Ca/Si比のC-S-Hゲルが二次的に生成すると

考えられる。処分場周辺において二次鉱物として生成するC-S-Hゲルには、核種との相互作用や、微細な流路を閉塞することによる核種移行遅延効果も期待される。本研究においても、このような処分場周辺におけるC-S-Hゲル生成による核種移行遅延効果の発現に着目しており、処分環境におけるC-S-Hゲルの生成挙動を明らかにすることを目的としている。

C-S-Hゲルについては、セメント系材料の性能評価の面から従来さまざまな研究がなされており、種々の実験を基にしたCa/Si比の変化に伴う溶液組成変化の検討が行われている(例えば[3][4])。しかし、多くはセメント系材料の健全性が保たれる比較的Ca/Si比が高い領域に着目しており、Ca/Si比が低い領域に着目した事例は少ない。通常の地下水はCaイオンとケイ酸が同程度の濃度(10^{-3} M程度)とされており[5]、セメント成分溶出によるCaイオン濃度上昇を考慮すれば、液相中で生成するC-S-HゲルのCa/Si比は1以上になることが想定される。高濃度Ca(OH)₂溶液と花崗岩を接触させた著者らの先行研究[6]においても、固相表面で直接Caイオンとケイ酸塩鉱物が反応してC-S-Hゲルが生成するより、液相中においてC-S-Hゲルが生成した後に沈殿する可能性が示されており、液相中で生成するような比較的Ca/Si比が高いC-S-Hゲルに着目した検討は重要である。しかし一方で、液相中で生成、沈殿したC-S-Hゲルは周囲に豊富に存在するケイ酸との反応が進展し、Ca/Si比が緩やかに低下する過程が考えられ、処分場周辺において二次鉱物として生成するC-S-Hゲルの安定性や核種との相互作用に関する検討には、Ca/Si比が比較的低い範囲についても考慮する必要がある。また、このような低Ca/Si比に着目することは、Ca成分の溶出によりCa/Si比が低下したセメント系材料の特性を把握する上でも重要である。

一方、地層処分等はまだ候補地選定の段階にあり、さまざまな処分環境条件を想定する必要がある。とくに、本研究において着目するような処分場周辺のC-S-Hゲル生成について検討する際には、地下水組成が大きく影響する可能性がある。これまでの処分施設設計検討では、一般的なモデル地下水として降水系地下水と海水系地下水が挙げられ

Stability of calcium-silicate-hydrate in the condition saturated highly saline water by Taiji CHIDA (taiji.chida@qse.tohoku.ac.jp), Taihei FUNABASHI, Yuta SAITO, Yuichi NIIBORI

*1 東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻
Dept. of Quantum Science and Energy Engineering, Graduate School of Engineering, Tohoku University
〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-01-2

(Received 14 January 2015; accepted 21 August 2015)

ているが[7], 海水系地下水条件における C-S-H ゲルに関する検討例は少ない. Sugiyama[8]は海水を模擬した NaCl 溶液中における C-S-H ゲルへの Na 収着について検討しており, Na 濃度の上昇に伴って Ca イオンの溶出が促進されることを示している. しかしながら, Sugiyama は合成後に一度乾燥させた C-S-H ゲルを高 NaCl 条件に投入する実験系としており, 処分場冠水以降に想定される高 NaCl 条件下での C-S-H ゲル生成挙動や, 生成後も継続して冠水状態にある C-S-H ゲルの安定性については未だ知見が不足しているといえる. また, 喫緊の課題の 1 つである福島第一原子力発電所の廃炉に伴い発生する事故廃棄物は, 事故時に冷却水として多量の海水が使用された経緯から, 塩分を高濃度に含有すると予想される. そのため, 処分場環境が淡水系地下水であったとしても, 処分場冠水後には廃棄物由来の高塩濃度条件になることが考えられ, このような場における C-S-H ゲルの挙動ならびに核種との相互作用を把握することが重要である.

本研究の特徴として, 処分場冠水後の C-S-H ゲル生成を想定し, 実験過程において C-S-H ゲルの生成から実験終了および分析に供するまで乾燥過程を経ずに C-S-H ゲルを扱うことが挙げられる. 既往の研究では, 前述した Sugiyama のように, C-S-H ゲル合成後に一度乾燥させ, 改めて諸条件の溶液に浸漬して C-S-H ゲルの変質や核種との相互作用を調べるといった手法がとられてきた[8][9]. 対して, 著者らの一連の関連研究では, 冠水後の C-S-H ゲルの状態をより適切に模擬するとともに, 二次鉱物として C-S-H ゲルが生成する際に核種を取り込む効果を調べるために, C-S-H ゲルを乾燥させる過程を経ない実験系を選択している. 著者らの先行研究として, C-S-H ゲルと核種との相互作用に関して, 淡水系における Eu(III)やヨウ化物イオンの C-S-H ゲルへの取り込み, および安定化についての検討がなされている[10][11]. これらの研究では, 蛍光スペクトルやラマンスペクトルから, 準安定な状態にある C-S-H ゲルが核種を取り込むことにより構造の安定化が促進されることを示している.

本論文では, C-S-H ゲルの乾燥過程を経ない実験系による, 処分場冠水後の高塩濃度条件下における C-S-H ゲルの生成および安定性について Ca/Si 比 0.4~1.6 の範囲で検討し, 処分場周辺の地下水環境変化や核種との相互作用についての研究を進める上での基礎的知見を示すことを目的とする.

2 高塩濃度条件下における C-S-H ゲルの安定性に関する実験

2.1 実験手順

C-S-H ゲルの安定性を調べる実験として, Ca/Si 比が異なる C-S-H ゲルを NaCl 溶液内で生成, 所定期間養生し, 液相および固相の分析を行った. 実際の処分場環境条件では, 一度冠水した後は冠水状態が継続すると考えられる. そこで本研究では, C-S-H ゲル生成から安定性の経時変化確認に至るまで乾燥させない状態を保持し, 溶液分析および固相分析に供する際に初めて固液分離する実験系とした.

C-S-H ゲルは, 既往研究で用いられている酸化カルシウムとフュームドシリカを混合する手法により調整した[12][13]. 酸化カルシウム粉末(和光純薬工業)とフュームドシリカ粉末(AEROSIL300, 日本アエロジル株式会社)を Ca/Si モル比が 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 になるように秤量してポリ遠沈管(容量 50 mL)に入れた後, 所定濃度の NaCl 溶液(0 mM, 6 mM, 60 mM, 600 mM)を添加した. 今回の実験では液固比 20 mL/g (酸化カルシウムとフュームドシリカの合計重量 1.5 g, NaCl 溶液体積 30 mL)で固定することとした. 酸化カルシウムは空気中の水分および二酸化炭素と反応して水酸化カルシウムや炭酸カルシウムになりやすいため, 窒素ガスを充填したグローブバック内で試料粉末の秤量および溶液添加を行った. その後, 密封した遠沈管をグローブバックから取り出し, 恒温振とう機内で 25°C に保ちつつ 120 strokes/min の振とう速度で振とうしながら C-S-H ゲルを養生した. 養生期間は 7 日および 30 日とした. なお, 著者らの先行研究の中で養生期間 60 日の試験を実施しており[14], 比較検討のため本論文内においても適宜引用することとした. 養生後, 7500 rpm で 10 分間遠心分離を行い固液分離した. 液相については, 0.20 μ m 孔径のメンブレンフィルターを用いて液相を分離した後, Ca, Si, Na 濃度を ICP-AES (SPS7800, エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製)により測定した. 固相は, 液相と分離後乾燥せず含水飽和を保った状態で, レーザーラマン分光光度計 (NRS-3300, 日本分光株式会社製, 532 nm の YAG レーザーを使用)を用いてラマンスペクトルを取得した. ラマン分析の測定条件を Table 1 に示す.

Table 1 Measurement conditions of Raman analysis.

設定	
露光時間 (sec)	120
積算回数	2
分光器	シングル
BS/DM	BS 30/70
励起波長 (nm)	532
グレーディング (1/mm)	1800
スリット幅	0.5 × 6
CCD温度 (°C)	-49
YAGレーザー径 (μ m)	50~100

2.2 C-S-H ゲル構造とラマン分光

C-S-H ゲルは, 一般的に Fig. 1 のようにトバモライトに類似した SiO₄ 四面体の silicate chain と Ca-O layer に基づく層状の構造を持つとされている[15][16]. この層状構造の中の silicate chain には規則性があり, 結合していない頂点の 1 つが Ca-O layer 層へと向いている SiO₄ 四面体 2 つと, 頂点の 1 つが中間層へと向いている SiO₄ 四面体 1 つの繰り返しと考えられている. そして, この SiO₄ 四面体の名称はシロキサン結合(Si-O-Si 結合)の数によって決められ, Fig. 1 中の Qⁿ の n はその SiO₄ 四面体のシロキサン結合の数(重合度)

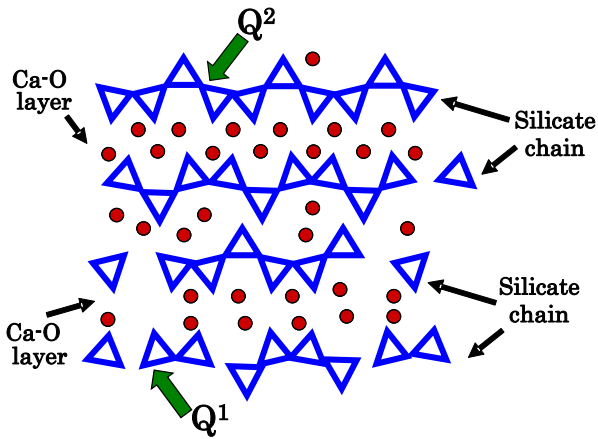


Fig. 1 Illustration of C-S-H-gel structure.

を示す。例えば、 Q^1 ではシロキサン結合を1つしか持たない SiO_4 四面体となり silicate chain が寸断されている状態を示す一方、 Q^2 はシロキサン結合を二つ持つ SiO_4 四面体であるため silicate chain が途切れず重合度が高い状態といえる。このシロキサン結合の数 n の値によってその SiO_4 四面

体の分子振動が異なるため、物質の分子構造などが振動スペクトルとして現れるラマン分光法により、silicate chainの重合度の情報を得ることができる。

3 結果および考察

3.1 C-S-HゲルのCa/Si比に対する塩濃度影響

Fig. 2は、C-S-Hゲル合成から30日間の養生期間をおいたときの液相中のCaおよびSi濃度のNaCl濃度依存性をまとめたものである。なお、30日間の養生期間で平衡に達していることを確認した。まず、NaCl濃度0 mMのときのCaおよびSi濃度を確認すると、Ca濃度は低Ca/Si比(0.4および0.8)では小さく、高Ca/Si比(1.2および1.6)では大きいことに対し、Si濃度は低Ca/Si比で大きく、高Ca/Si比では非常に小さくなった。次に、NaCl濃度の影響を見ていくと、Si濃度は、低Ca/Si比においてNaCl濃度の増加に伴い低下し、高Ca/Si比ではNaCl濃度変化に依存性は見られず液相中のSi溶存がほとんど確認できなかった。一方、Ca濃度は、低Ca/Si比ではNaCl濃度増加に伴って上昇するのに対し、高Ca/Si比ではNaCl濃度0 mMの場合と比べ

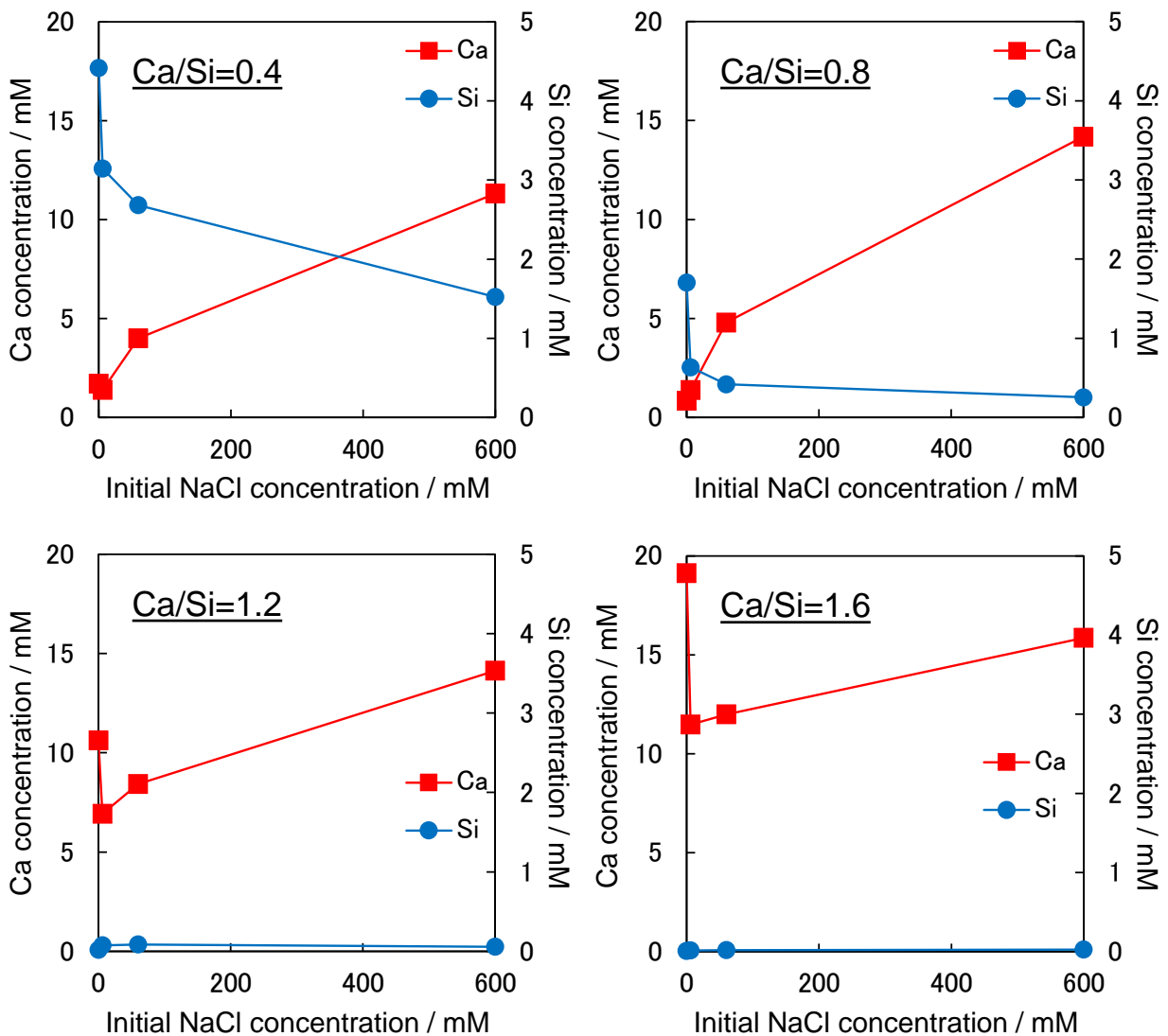


Fig. 2 Concentrations of Ca and Si in liquid phase (curing time: 30 days).

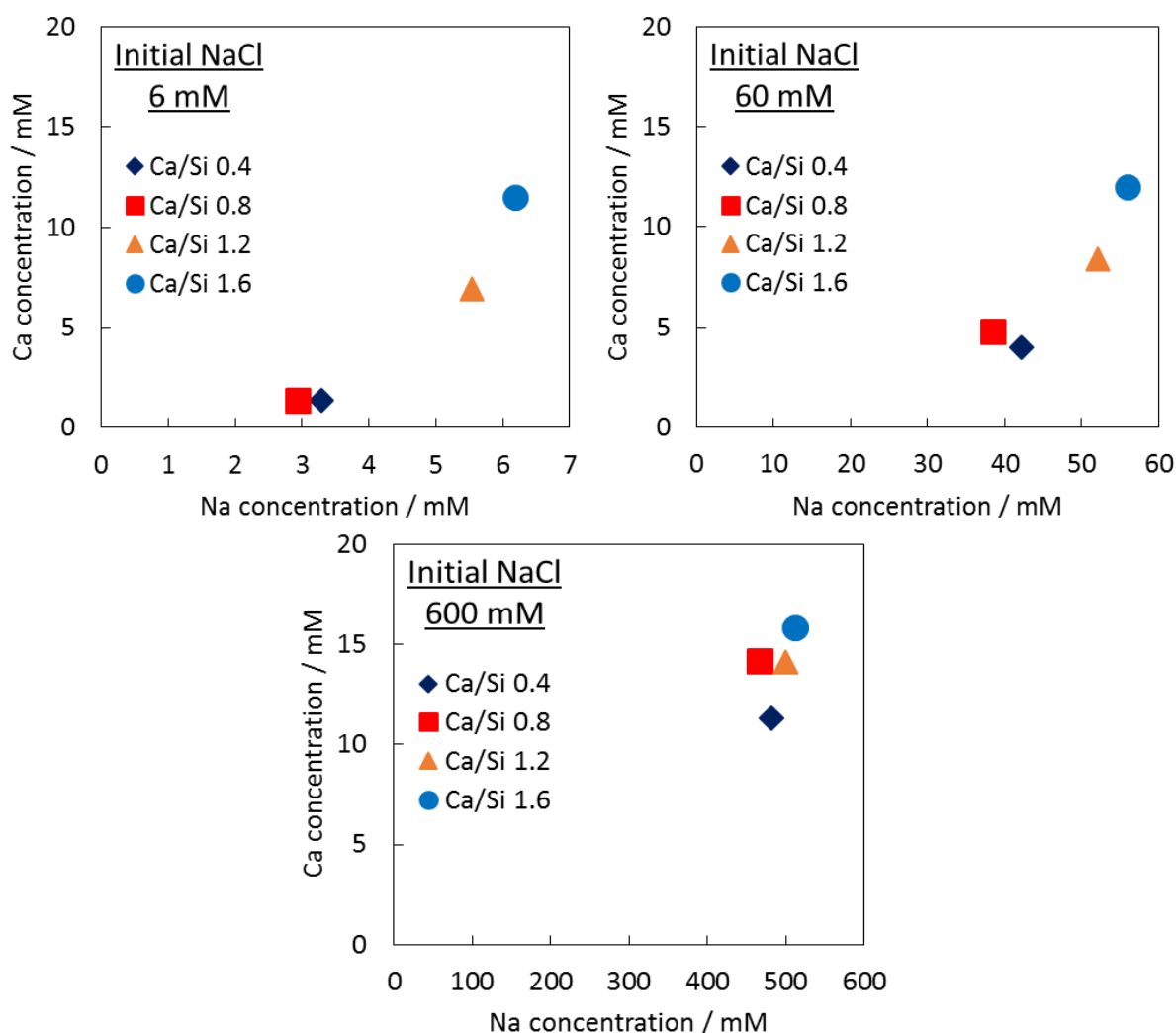


Fig. 3 Relation of Ca and Na concentrations in liquid phase (curing time: 30 days).
(Ca and Na concentrations reached the equilibrium condition.)

て一旦濃度低下が生じた後に NaCl 濃度増加に従って上昇し、NaCl 濃度 600 mM においては各 Ca/Si 比の Ca 濃度がいずれも 10~15 mM 程度の範囲に収まった。NaCl 添加に伴う Ca および Si 濃度の低下は、電解質添加によるイオン強度上昇のために溶存成分が沈殿しやすくなり、Na および Cl を取り込みながら C-S-H ゲルの生成が促進されている可能性がある。また、NaCl 濃度増加に伴う Ca 濃度上昇および Si 濃度低下は、生成した C-S-H ゲルからの非調和溶解によるものと考えられる。

Fig. 3 は、Ca 濃度の変化を Na 濃度変化により整理したものである。Fig. 3 に見られるように、Na 濃度は C-S-H ゲル養生を経て初期設定濃度から低下し、その低下割合は低 Ca/Si 比および低 NaCl 濃度において顕著になった。また、低 Ca/Si 比の Ca 濃度に着目すると、NaCl 濃度 6 mM では Ca 濃度が 0 mM の条件とほぼ変わらないのに対し、NaCl 濃度 60 mM および 600 mM となるにつれて Ca 濃度が大きくなることから、Na と Ca のイオン交換が生じている可能性がある。高 Ca/Si 比においても、低 Ca/Si 比と比べて変化割合は小さいものの、NaCl 濃度 6~600 mM の間において同様の挙動を示していると言える。ただし、溶存する Ca に対して Na が過剰に取り込まれていることは Fig. 3 から明

らかであり、表面錯体生成などのイオン交換以外の要因も考慮する必要があると思われる。このような溶存 Ca と取り込まれた Na の関係については、前述の Sugiyama[8]でも同様の傾向が報告されている。なお、初期濃度 600 mM の高 NaCl 濃度条件では Ca/Si 比間の Ca 濃度および Na 濃度に大きな違いが生じないものの、いずれの Ca/Si 比の C-S-H ゲルについても、NaCl 濃度が 100 mM 程度低下しており、C-S-H ゲルの水和に伴って相当量の Na が取り込まれていると言える。

前述したように、NaCl 濃度 0 mM の条件と比べた場合の NaCl 添加時の Ca および Si 濃度変化はイオン強度上昇に伴う C-S-H ゲルの生成が一因と考えられるが、一方で、添加した NaCl が C-S-H ゲル構造に取り込まれるのみならず、Ca あるいは Si の一部が NaCl と反応して何らかの固相が生成する可能性もある。中村ら[17]は、Cl がエーライト(主に Ca_3SiO_5)の水和時に塩化カルシウムとして固定される可能性を報告しており、高 Ca/Si 比に見られる Ca 濃度の顕著な低下はこの塩化カルシウム生成も要因の 1 つと考えられる。しかし、本検討においては、Cl 濃度の測定や、固相における Cl に関連した生成物の分析等は実施しておらず、今後の研究の中で Cl の影響も併せて考慮する必要がある。

Fig. 4 は、液相の Ca および Si 濃度より求めた、各 NaCl 濃度における C-S-H ゲルの Ca/Si 比の経時変化である。ここで、60 日のデータは先行研究として Funabashi ら[14]が報告した値を用いた。60 日までの養生期間においてほとんど Ca/Si 比に変化が見られず、NaCl 濃度の依存性も確認できなかった。液相中の Ca および Si 濃度は Fig. 2 に示したように NaCl 濃度に応じて増減したが、固相として存在する C-S-H ゲルの Ca および Si 量と比べれば微々たる量であるため、Ca/Si 比変化としては現れなかったと推測される。また、Fig. 4 の Ca/Si 比 1.6 のみ、C-S-H ゲル調整時の CaO と SiO₂ の比率と比較して Ca/Si 比が低くなった。これは、Ca/Si 比が高い C-S-H では Ca の溶解度が高いため、非調和溶解により調整開始時の Ca/Si 比である 1.6 よりも低い Ca/Si 比で固液の Ca が平衡に達したためと考えられる。

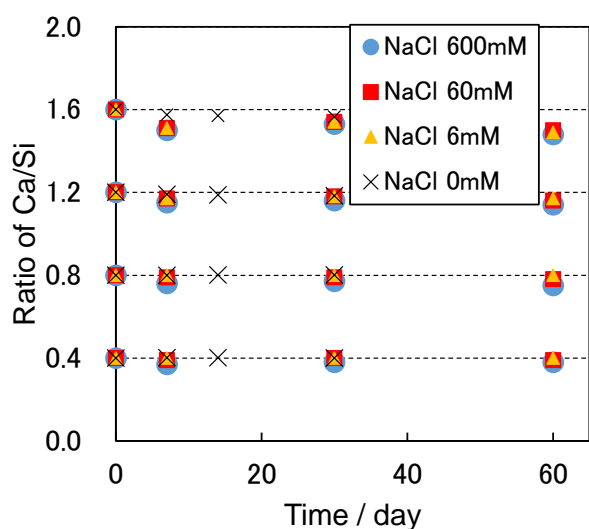


Fig. 4 Dependencies of NaCl concentration on Ca/Si ratio. (Data for curing time 60days was referred from Funabashi et al. (2012)[14])

3.2 ラマン分光法による C-S-H ゲル構造変化に対する塩濃度影響

Fig. 5 は各養生期間における C-S-H ゲルについて取得したラマンスペクトルである。なお、ここでも養生期間 60 日のデータには先行研究で Funabashi ら[14]が得たスペクトルを示した。Ca/Si 比 1.2 および 1.6 の C-S-H ゲルでは Q¹ 対称伸縮振動(870 cm⁻¹)および Q² 対称伸縮振動(1010 cm⁻¹)のピークが確認できたが、Ca/Si 比 0.4 および 0.8 では Q² 対称伸縮振動のみが確認された。そして、養生期間 7 日間および 30 日間と比較して、60 日間では Q¹ および Q² 対称伸縮振動のピークがより顕著になった。これは、養生期間が長くなることによってトバモライトに類似した C-S-H ゲルの構造が安定していき、ラマンスペクトルのピークが明確になるためと考えられる。また、665 cm⁻¹に見られるピークは Si-O-Si 対称変角振動に相当し Si-O-Si を含む試料に広く確認されるものであるが、今回着目する SiO₄ 四面体の重合度との相関は見いだされなため議論には加えない。なお、ここで示した C-S-H ゲルの構造とピークのラマンシ

フトの対応、およびラマンスペクトル測定範囲は Kirkpatrick ら[18]を参照した。なお、本研究で用いたレーザーラマン分光光度計の YAG レーザー径は Table 1 に示すように 50~100 μm と分子構造に対して十分に大きな範囲を分析することが可能であり、測定対象のマクロな特性をよく反映する。

ラマンスペクトルのピーク強度はその振動モードの多寡に比例するが、強度の値そのものは測定ならびに試料ごとに異なるため絶対値による比較評価は困難である。例えば、ベントナイト間隙水の結合状態をラマン分光法で調べた鈴木ら[19]は注目するピークの強度の相対比較を基にした議論を行っており、著者らの先行研究[10][14]においても同様の整理をすることで C-S-H ゲルの構造変化について検討を行っている。そこで、本研究においても、800~1100 cm⁻¹の範囲を抽出してベースライン補正を行った上で、注目するピークである Q¹ および Q² 対称伸縮振動の強度比を Q¹/Q² 比として整理した。ベースライン補正は、測定範囲において最も強度の小さい二点により補正した。NaCl 濃度 0~600 mM における Q¹/Q² 比の経時変化を Fig. 6 に示す。養生期間 60 日の場合の Ca/Si 比 1.2 および 1.6 のデータは Funabashi ら[14]の先行研究のデータをもとにプロットした。Ca/Si 比 0.8 については、Fig. 5 のラマンスペクトルから Q¹ 対称伸縮振動をピークとして確認することは難しいものの、ベースライン補正の結果、該当するラマンシフト位置における強度の値を得ることができたため、高 Ca/Si 比との比較として併せて Fig. 6 に示した。Fig. 6 より、Ca/Si 比 0.8 では Q¹/Q² 比が小さく silicate chain の高い重合度を示す一方、高 Ca/Si 比(1.2 および 1.6)では Q¹/Q² 比が大きくなり silicate chain の重合度が小さいことがわかる。Q¹/Q² 比の時間変化としては、NaCl 濃度 0 mM の場合では養生期間 7~30 日までの期間にわたってほとんど変化が見られないのに対し、NaCl 濃度 6~600 mM の場合では養生期間 7 日および 30 日では Q¹/Q² 比が高めに見積もられたものの養生期間 60 日では Q¹/Q² 比が低下し、NaCl 非共存条件とほぼ同じ Q¹/Q² 比となった。これは、NaCl 共存時は C-S-H ゲルの構造が安定化するまでに NaCl 非共存時よりも時間を要することを示し、Na や Cl の取り込みがその一因であると予想される。液相中の Ca および Si, Na 濃度測定からは 30 日までの間に固液はほぼ平衡に至っていることを確認しているが、C-S-H ゲルの構造の安定はさらに時間を要すると言える。しかしながら、Fig. 5 のスペクトル比較においても NaCl 濃度の依存性は小さいことが示されており、とくに、NaCl 共存条件 60 日養生の Q¹/Q² 比と NaCl 非共存条件を比較すると、NaCl の有無による違いはほとんどないと言える。このことは、C-S-H ゲルを構成する silicate chain の重合度が NaCl 濃度に依存しないことを示す。また、併せて Fig. 4 に示したように、固相の Ca/Si 比の時間変化に及ぼす NaCl 濃度の影響は無視し得ることから、前述のように NaCl 非共存と比べると NaCl 共存下では silicate chain 構造の安定に若干時間を要するものの、Ca/Si 比や silicate chain といった C-S-H ゲル構造の主要な要素が NaCl 共存によって大きく影響を受けることはないと考えられる。

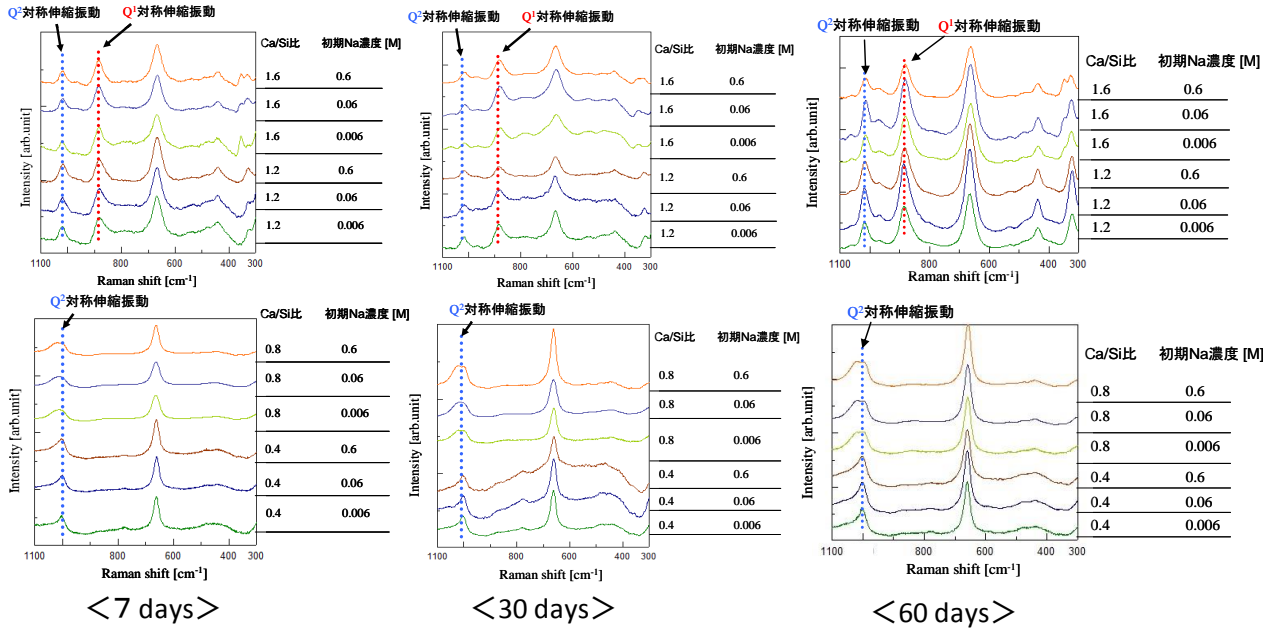


Fig. 5 Raman spectra of C-S-H-gel. (Data for curing time 60days was referred from Funabashi et al. (2012)[14])

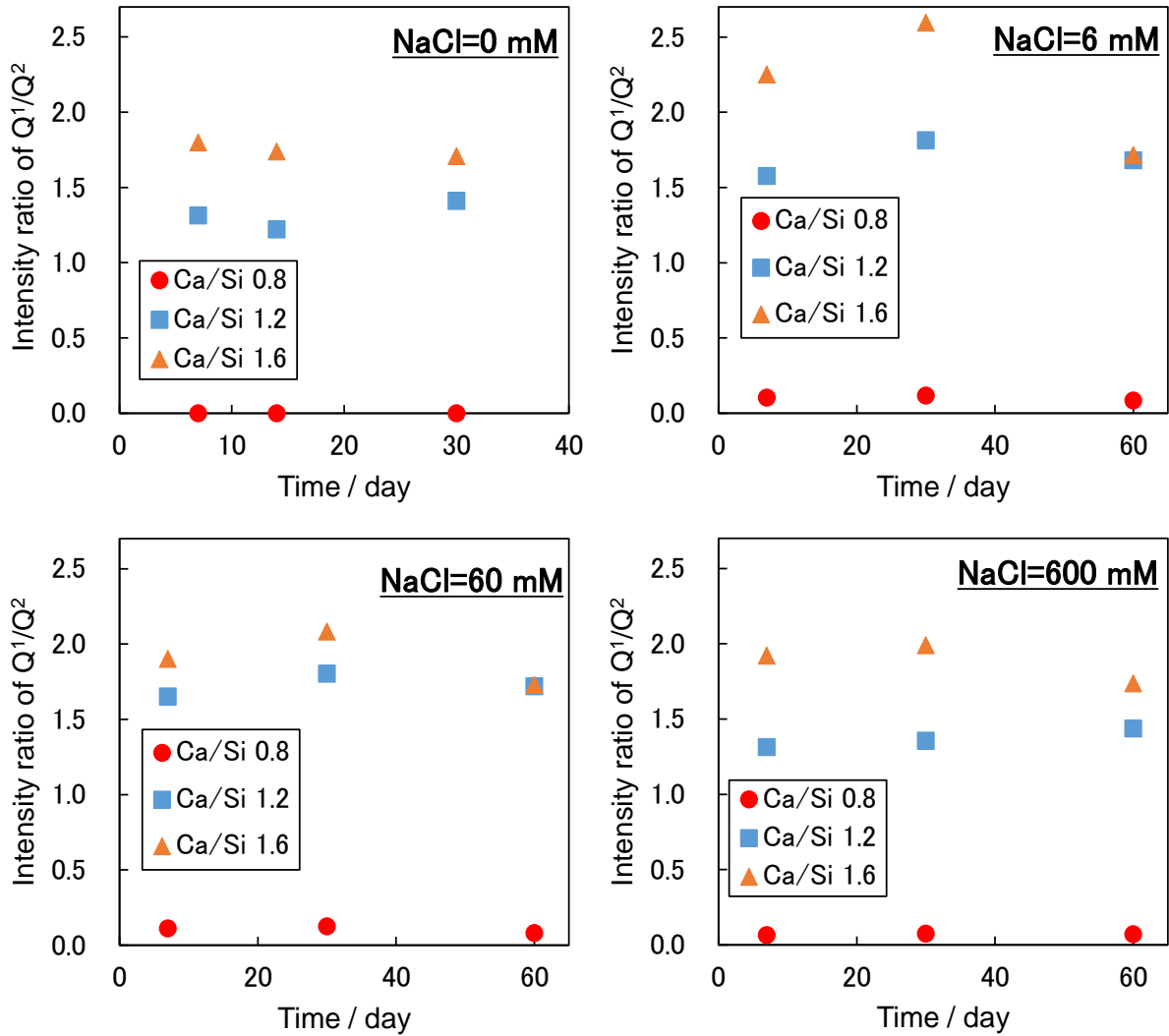


Fig. 6 Influence of NaCl concentration on Q^1/Q^2 ratio of C-S-H-gel. (Data for 60 days was referred from Funabashi et al. (2012)[14])

4 結言

本研究では、放射性廃棄物処分場冠水後の高塩濃度条件下における C-S-H ゲルの生成および安定性について検討した。NaCl 濃度および Ca/Si 比をパラメータとした C-S-H ゲル生成実験より、いずれの Ca/Si 比においても NaCl 濃度にほとんど依存することなく C-S-H ゲルが生成することが示された。また、ラマン分光分析から、C-S-H ゲルを構成する silicate chain の重合度は、NaCl 共存下では silicate chain 構造の安定に若干時間を要するものの、NaCl 濃度に影響されないことが示された。これらのことは、高塩濃度環境にあっても冠水状態の C-S-H ゲルが Ca/Si 比や silicate chain のような構造因子に大きく影響を受けることなく存在するとともに、二次鉱物としての C-S-H ゲル生成も淡水条件と同様に生じることを意味する。一方で、NaCl 共存下における固液平衡時の液相の Ca や Si 濃度の変化、ならびに C-S-H ゲルへの Na の取り込みが少ない分率であるものの確認されており、核種の吸着・脱着のような C-S-H ゲルとの相互作用に影響を及ぼすことも想定しなければならない。本研究は、乾燥過程を経ない冠水状態における C-S-H ゲルと核種との相互作用についての 1 つの基盤となる。

謝辞

本研究は、科学研究費(基盤研究(S)24226021)の一環として実施された。ここに深甚なる謝意を表す。

参考文献

- [1] 電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構：TRU 廃棄物処分技術検討書－第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ－。JNC TY 1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02 (2005).
- [2] Atkinson, A.: The time dependence of pH within a repository for radioactive waste disposal. AERE R 11777, UKAEA (1985).
- [3] Atkinson, A., Hearne, J. A., Knights, C. F.: Aqueous chemistry and thermodynamic modelling of CaO-SiO₂-H₂O Gels. AERE-R12548, UKAEA (1987).
- [4] Sugiyama, D., Fujita, T.: A thermodynamic model of dissolution and precipitation of calcium silicate hydrates. *Cement Concr. Res.*, **36**, pp.227-237 (2006).
- [5] Howard, A. G.: *Aquatic Environmental Chemistry*. Oxford Science Publications, 10-14 (1998).
- [6] 藤田飛天, 新堀雄一, 三村均, 千田太詩, 倉田大輝: Ca イオン含有高アルカリ地下水による花崗岩変質に伴う CSH の生成挙動. 日本原子力学会「2014 年秋の大会」予稿集(CD-ROM), F20 (2014).
- [7] 核燃料サイクル開発機構: 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).
- [8] Sugiyama, D.: Chemical Alteration of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) in Sodium Chloride Solution. *Cement Concr. Res.*, **38**, pp.1270-1275 (2008).
- [9] Poiteau, I., Piriou, B., Fedoroff, M., Barhes, M. G., Marimier, N., Fromage, F.: Sorption Mechanism of Eu³⁺ on CSH Phases of Hydrated Cements. *J. Colloid Interface Sci.*, **236**, pp.252-259 (2011).
- [10] Shirai, K., Niibori, Y., Kirishima, A., Mimura, H.: Sorption Behavior of Iodine on Calcium Silicate Hydrates Formed as a secondary Mineral. *Proc. of ASNE 13th ICEM*, Tsukuba, Japan, October 3-7, 2010, Paper No. ICEM2010-40089, pp.1-6 (2010).
- [11] Niibori, Y., Shirai, K., Yoshikawa, H., Mimura, H.: Identification of Eu(III) sorption into CSH gel by the changes of fluorescence emission spectrum and BET surface area. *Proc. of WM2011 Conference*, Phoenix, AZ, February 27 – March 3, 2011, Paper No. 11192, pp.1-8 (2011).
- [12] Narita, M., Niibori, Y., Mimura, H., Kirishima, A., Ahn, J.: Sorption behavior of Eu(III) into CSH gel with relatively low Ca/Si ratio <1.0. *Proc. of WM2010 Conference*, Phoenix, AZ, March 7-11, 2010, Paper No. 10096, pp.1-9 (2010).
- [13] Niibori, Y., Narita, M., Kirishima, A., Chida, T., Mimura, H.: Fluorescence emission behavior of Eu(III) sorbed on calcium silicate hydrates as a secondary mineral formed without drying process. *Mechanical Engineering Journal*, **1**(4), pp.1-7 (2014).
- [14] Funabashi, T., Niibori, Y., Mimura, H.: Sorption behavior of Eu(III) into CSH gel in imitated saline groundwater. *Proc. of WM2012 Conference*, Phoenix, AZ, February 26 – March 1, 2012, Paper No. 12145, pp.1-11 (2012).
- [15] Iwaida, T., Nagasaki, S., Tanaka, S., Yaita, T., Tachimori, S.: Structure alteration of C-S-H (calcium silicate hydrated phases) caused by sorption of caesium. *Radiochim. Acta*, **90**, pp.677-681 (2002).
- [16] Richardson, G.: The calcium silicate hydrates. *Cement Concrete Res.*, **38**, pp.137-158 (2008).
- [17] 中村明則, 坂井悦郎, 熊田哲也, 大場陽子, 矢野豊彦, 大門正機: エーライトの水和に及ぼす塩化カリウムの影響. 日本化学会誌, **No. 6**, pp.433-437 (1998).
- [18] Kirkpatrick, R. J., Yarger, J. L., McMillan, P. F., Cong, P. Yu.: Raman Spectroscopy of C-S-H, Tobermorite, and Jennite. *Adv. Cem. Based Mater.*, **6**(3), pp.93-99 (1997).
- [19] 鈴木覚, 間中光雄, 森田光男: ベントナイトの間隙水のラマン分光測定. JNC TN8400 2000-020 (2000).

