

セメントの化学的挙動と長期安定性 —Atkinsonらの“放射性廃棄物処分施設のpH変遷”に関する論文からの演繹—†

坂本浩幸^{††}、芳賀和子^{††}

放射性廃棄物処分システムの中でセメント系材料は、①廃棄物埋設施設の施設構造材（躯体コンクリート）、②放射性廃棄物を物理的に不動化する固型化材および③廃棄物固化体と施設の間にある空隙を埋める充填材として使用される。これら処分システムに使用されているセメントは、処分環境を高いアルカリ性に保つことによりTRU核種を含む多くの放射性核種の溶解度を下げ、かつ、吸着・収着等の化学的な現象に基づく核種の移行抑制に寄与している。放射性廃棄物処分システムの安全性が長期にわたって確保されるためには、セメントのアルカリ性に基づく核種の移行抑制機能が長期間維持されることが前提となるが、そのためには処分システムのアルカリ性環境の長期変化を合理的に予測評価する必要がある。Atkinsonらは、廃棄物処分システムのpH変化をポルトランドセメント硬化体の主な構成物であるカルシウムシリケート水和物の溶解特性と地下水によるセメント成分の溶出から評価する方法を提案している。

本報告では、Atkinsonらによって提案された処分環境のpH評価手法とその手法の基礎となっているセメント水和物溶解特性研究の現況を紹介する。

Keywords : pH、セメント、C-S-H、溶解度、廃棄物、処分施設

In the radioactive waste disposal system, cement materials have been used as (1) structural materials in disposal facilities, (2) solidifying materials for enclosing radioactive nuclides, and (3) internal filling mortar for the space between the waste and the concrete. One of the important features of cement materials is its ability to establish a high pH in the water within the repository. A high pH is beneficial because in this condition the solubilities of many radionuclides, especially TRU, in aqueous solution are low. It is necessary to maintain the high degree of sorption of radionuclides based on the high pH for the long term safety of the system. Then the important thing is to gain a reasonable evaluation of the pH within the repository. Atkinson et al. have presented a method of evaluating pH in the leaching groundwater from cement. They predicted the dissolution property of cement based on a simplified model using equilibrium data for the CaO-SiO₂-H₂O system. In the present report, we explain the Atkinson proposed method of evaluating the pH in the repository. Our studies on solubility of cement hydrate are also discussed.

Keywords : pH, cement, C-S-H, solubility, radwaste, repository,

1. はじめに

放射性廃棄物処分システムの中でセメント系材料は、①廃棄物埋設施設の構造材（躯体コンクリート）、②放射性廃棄物の固型化材および③廃棄物固化体と施設間の充填材として使用される。放射性廃棄物の処分を合理的に実施するためには、セメントが本来持っている放射能の移行阻止能を的確に評価し、安全評価シナリオの中に組み入れることが重要であると考えられる。これら処分システムに使用されたセメントは、放射性廃棄物を固型化するとともに、処分環境を高いアルカリ性によりTRU核種を含む多くの放射性核種の溶解度を下げ[1]、吸着・収着等により核種の移行抑制に寄与する。

セメントのアルカリ性は、セメント原料に含まれるNaおよびKとセメントの主な構成成分であるCaの溶解現象によって発現する。土木・建築産業界では一般にセメントの高アルカリ性は地上構造物の鉄筋コンクリートに使われた鉄筋の腐食防止に効果があるとして積極的に利用されており、大気中に含まれる炭酸

ガスによるアルカリ性の中和がその効果を損なうことが知られている。

一方、放射性廃棄物処分システムは地下構造物であり、それに使用されたセメントのアルカリ性は、地上構造物に比較して炭酸等の供給が少ないことから、施設閉鎖後も長期間維持されると予想される。しかしながら、TRU等の長半減期核種を含む廃棄物の処分では、安全評価の対象となる期間は極めて長くなり、放射性核種の溶解度を下げる上で重要な処分システム中のセメントによるアルカリ性保持状況を長期にわたって予測することが重要な課題となる。Atkinsonら[2-5]は、簡単な輸送モデルを用いてポルトランドセメント硬化体の主な構成物であるカルシウムシリケート水和物の溶解特性と地下水によるセメント成分の溶出から廃棄物処分システムのpHの経時変化を評価する手法を提案している。

本報告では、放射性廃棄物処分システムにおけるセメントの役割とセメントの化学的特性およびAtkinsonらの提案した廃棄物処分システムのpH変化評価手法について解説する。

2. 放射性廃棄物処分システムにおけるセメントの役割

放射性廃棄物処分システムにおけるセメントの放射能隔離機能は、①セメントの水和反応の進行に伴う強度発現、②微細な

† Chemical Characteristics and Long-term Stability of the Cement : Deduction from A. Atkinson's articles on "Evolution of pH in a radwaste repository", by Hiroyuki Sakamoto, Kazuko Haga

†† 秩父小野田株式会社中央研究所 〒285 千葉県佐倉市大作2-4-2 Chichibu Onoda Cement Corporation Central Research Laboratory

空隙構造の形成による廃棄物の不動性や空間的な隔離性の確保および③地下水の低透水性、低拡散性を確保する物理的側面と、セメント水和物の溶解に伴うセメント間隙水の高pH化による①放射性核種の溶解度の低下、②水和物に対する核種吸着性の向上、③金属製容器等の腐食速度の低減および④微生物活動の抑制などの化学的側面に分けて考えられる。

物理的な隔離機能については、廃棄物の弁別、工学的操作性の確保、保管および輸送時の安全確保等廃棄体作製から廃棄物埋設処分に至る比較的短い期間での機能保持が評価対象となっており、埋設施設閉鎖後の長期間にわたる地下水に対する低透水性や放射性核種の拡散抑制機能を長期にわたって評価することはされていない。

一方、化学的な隔離機能については、放射性核種の溶解度の低下やセメント水和物に対する放射性核種の吸着・吸収性等を化学平衡論的に取り扱うことで非常に長期間にわたる評価が可能である（ただし時間経過に伴う特性変化を考慮しない）。放射性核種の溶解度の低下は、セメント水和物溶解に伴うセメント間隙水の高pH化によるものであり、セメント成分の地下水による溶出や地下水に含まれる炭酸塩等との反応によって次第に変化するものと考えられる。処分環境のpHは、多くの放射性核種の溶解度を制限する重要なパラメータであり、TRU等の長半減期核種を多く含む廃棄物処分の安全性を検討する場合には長期のpH変化を合理的に評価することが必要となる。

3. セメントの主な水和反応と溶解特性

ポルトランドセメントの主要成分は、CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃およびSO₃から成り、普通ポルトランドセメント（以下OPC）ではCaOおよびSiO₂が全体の85%程度を占めている。ポルトランドセメントの主要鉱物は、エーライト(3CaO·SiO₂)、ビーライト(2CaO·SiO₂)、アルミネート相(3CaO·Al₂O₃)、フェライト相(4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃)およびセメントの粉碎工程で添加される2水セッコウ(CaSO₄·2H₂O)の5種類で構成されている。OPC

ではこれらの鉱物の中でエーライトとビーライトが約75 Wt%を占めている。

ポルトランドセメントは、水と混合すると複雑な水和反応過程を経て硬化するが、主要鉱物のエーライトおよびビーライトは、種々のCaO/SiO₂モル比を持つ非晶質な水和物(nCaO·SiO₂·mH₂O、以下C-S-H)と水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)を生成する。なお本報告では、C-S-HおよびCa(OH)₂が共存するC-S-Hをカルシウムシリケート水和物と定義する。

ポルトランドセメントは、水と接触した直後からCaを溶出し、その水は高いアルカリ性を示す。セメント水和物の溶解度はCa(OH)₂が最も高く、飽和溶液のpHは12.5になる。Ca(OH)₂を除く主なセメント水和物も11.5から12.5程度のpHとなる溶解特性[6]を有している。

C-S-H中のCaおよびSiの溶解度は、そのCaO/SiO₂モル比によって変化することが知られており、CaO/SiO₂モル比が高いほどCaの溶解度が高くなる[7-9]。CaO/SiO₂モル比1.8のC-S-Hの飽和溶液のpHは、Ca(OH)₂のpHと同程度になる。また、アルミネート相およびフェライト相とセッコウの反応によって生成するエトリンガイト(3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O)やモノサルフェート(3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·12H₂O)の飽和溶液のpHは、水溶液中のOH濃度からそれぞれ11.5および12.3と計算される。

したがって健全な（中性化していない）OPC硬化体の間隙水pHは、Ca(OH)₂と共存するNaおよびKの溶解により12.5から13.5程度になる。

主なセメント水和物の溶解度をTable. 1 [7]に、AtkinsonがGreenbergらの報告したカルシウムシリケート水和物の溶解データ [7]を固相のCaO/SiO₂モル比と液相の成分濃度の関係に整理した結果をFig. 1 [2]に示す。

4. Atkinsonらの提案した廃棄物処分システムの長期pH変化の評価手法 [2,5]

これまでに述べたように健全なセメントの間隙水は、pH12.5を超える高アルカリ性を示す。地上構造物のセメントのアルカ

Table1. Solubility of cement hydrate phases at 25°C [2]

Phase	Disp'n	Aqueous Phase Concentration, mM/L				
		[Ca]	[Si]	[Al]	[SO ₄]	[OH]
Ettringite	×	1.47	-	0.45	1.00	3.3
Hydrogarnet	×	6.14	-	4.57	-	25.8
Monosulphate	2	6.84	-	3.52	<0.010	21.0
	5	5.05	-	2.70	0.018	18.6
Gehlenite hydrate	1	2.00	0.010	0.97	-	6.5
	6	0.91	0.027	0.61	-	4.0
Tobermorite	2	1.01	0.343	-	-	1.45
	7	0.48	0.393	-	-	0.92
Hydrocalcite	3	-	-	0.014	-	0.033
	5	-	-	0.008	-	0.060
C-S-H 0.9	70day	1.67	0.135	-	-	3.13
C-S-H 1.3	70day	9.75	0.012	-	-	18.5
C-S-H 1.7	70day	20.34	0.006	-	-	40.5

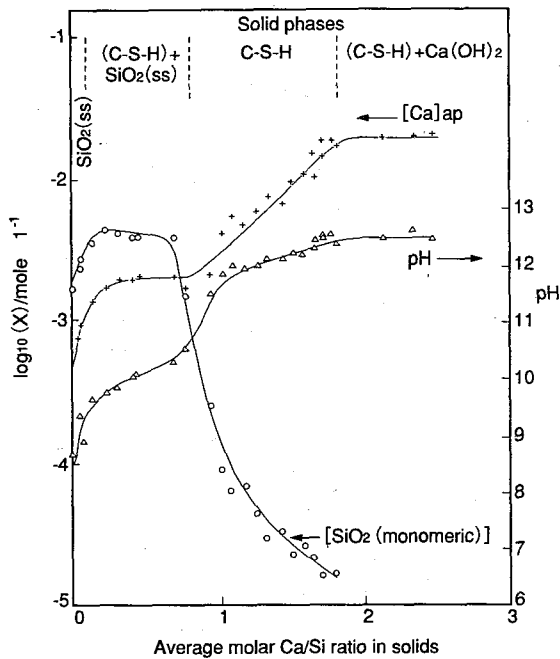


Fig.1 The composition of the aqueous phase when solids in the CaO-SiO₂-H₂O system having various Ca/Si ratios are equilibrated with water [6].

り性を中和する反応としては、大気中に含まれる炭酸ガスとセメントのCaが反応して炭酸カルシウム(CaCO₃)を生成する炭酸化が知られており、鉄筋コンクリート構造物の耐久性評価指標の1つになっている。一方、地下に建設された構造物の中和反応は、一般的に地下水から供給される炭酸濃度が低く、供給量も少ないことから建物の供用期間内に問題となることはない。しかしながら、TRU廃棄物等の処分においては安全評価の対象となる期間が非常に長く、また、廃棄物処分システムの高アルカリ性は放射性核種の溶解度を制限する重要なパラメータであることから長期間にわたるpH変化の過程を評価する手法の確立が必要である。

Atkinsonらは、廃棄物処分システムの時間経過に伴うpH変化について、「時間経過に伴う処分場のpH変化の過程は、高pHを与える液相の化学種が処分場から失われるか、または処分場の液相から取り除かれることによって決定される。これは、地下水中への溶出、地下水成分との反応および処分場の構成成分の間での化学反応によって生じる。」と述べている。つまり、処分システムの長期にわたるpH変化の過程は、セメント成分(特にCaおよびSi)が地下水に溶解して処分システムから溶出したり、地下水成分および骨材等とセメントが反応することを検討することで評価できると報告している。

Atkinsonは、ポルトランドセメントの溶解によるpH緩衝機能をその主要水和物相であるカルシウムシリケート水和物の溶解に支配されるものとして地下水によるセメント成分の溶出をモデル化してモデルに基づく評価を行っている。モデルに適用すべきカルシウムシリケート水和物の溶解度は、Greenbergらが広範囲にわ

たるCaO/SiO₂モル比について溶解度データ[7]を報告しており、これを用いて水和物組成が変化する過程を評価している。Greenbergらの溶解度データは、1965年に報告されたものである。しかしながら、Atkinsonら[8]およびFujii et al.[9]が報告した比較的新しい溶解度データとほぼ一致している。また、Atkinsonらが自ら測定したデータをモデルに適用して評価した結果、pH変化の過程およびpH維持期間の評価結果もほぼ一致している。

4.1 処分システムからの溶出のモデル化

Atkinsonらは、地下水の流れに対して処分システムの存在が大きな影響を与えない(処分システムの状態に関わらず流入する地下水流束が一定である)との前提の基に、処分システムからのセメントの溶出を評価している[3]。

処分システムから地下水に溶解する様々な成分の処分システムからの放出率 F は、以下のように与えられる。

$$\frac{dF}{dt} = \frac{JC_1}{LC_0} \quad (1)$$

ここで、 t は経過時間(s)、 J は処分システムに流入する地下水流束(ms^{-1})、 L は地下水の流れの向きに平行な処分システムの長さ(地下水が通過する処分システムの長さ)(m)、 C_1 は地下水中の成分濃度(溶解度)($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)、 C_0 はその成分の処分システム内の初期の平均濃度(セメント成分の初期濃度)($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)を示す。

式(1)は、処分システムを通過する地下水量 $V(\text{m}^3)$ に関する $dV/dt(\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1})$ と初期のセメント量 $M_0(\text{kg})$ を用いて次式のように表現できる。

$$\frac{dF}{dt} = \frac{C_1}{n_0 M_0} \cdot \frac{dV}{dt} \quad (2)$$

ここで、 n_0 は単位セメント中に含まれる溶解成分の濃度($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

式(2)は、処分システムからの溶解成分の溶出に重要なパラメータである V/M_0 に注目して、セメントの溶解試験と処分システムの経過時間との関係を次式のように表現できる。

$$t(\text{経過時間}) = \frac{C_0 L}{J} \cdot \frac{V}{M_0(\text{実験値})} \quad (3)$$

ここで、 C_0 は処分システムの単位体積当たりのセメントの量($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)、 $V/M_0(\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$ はセメントの溶解試験で得られる溶出液量とセメント量の関係を表す。

したがって、処分施設閉鎖後(地下水が流入した後) t 時間経過した処分システムのpHは、セメントの溶出試験で得られる溶出液量の増加に伴うpHの変化(V/M_0 とpHの関係)を測定することで評価できる。

4.2 溶出モデルの前提条件と適用範囲

このモデルでは流入する地下水の流束が一定であることが前提となっているが、モデルが成立するためには地下水流束以外に以下のような条件を満たしていることが必要である。

(1) 地下水位

処分システムは、帯水層（地下水で飽和した地層中）に設置されている。

(2) 地下水の流入量と流向

地下水の流速は一定であり、かつ処分システムに流れ込み、流れ出す処分システムの長さは常に一定である。

(3) セメント成分の溶解

カルシウムシリケート水和物が主な水和相となり、Greenbergらの評価した溶解度データ[7]に従って溶解するものとしている。ただし、モデルに適用するに当たって溶解度はパラメータとして扱われているので、対象となる成分の溶解度あるいは溶出過程(V/M₀)が評価・確認されている場合にはそのデータを適用して問題ない。

また、処分システムが設置されている環境温度は一定(Atkinsonは25℃で測定したデータを使用している)。溶解度が大きく変動するような温度変化は生じないと仮定している。

(4) 処分システムからのセメント成分の溶出の均一性

地下水中へのセメント成分の溶出は、処分システム内部で均一に生じているとしている。

(5) 処分システムを通過する地下水流束の範囲

システムから溶出するセメント成分の量を決定しているものは、システムを通過していく地下水量とセメント成分の地下水への溶解度であり、溶出するセメント成分の総量は両者の積で表される。

しかしながら、地下水流束が非常に小さい(通過速度が非常に遅い)場合には、セメント成分の溶出は拡散現象に支配され、逆に流束が大きい場合にはセメント成分の地下水への溶解速度が支配因子となる。この2つの流束条件に挟まれる地下水流束の範囲では、流出する地下水はセメント成分で飽和されており、処分システムから溶出するセメント成分の総量は、システムから流出する地下水の量とセメント成分の溶解度の積として表現できる(セメント成分の溶出量は地下水流速に比例する)。すなわち、処分システムからのセメント成分溶出の支配因子は、システムから流れ出す地下水そのものである。その地下水はセメント成分の飽和溶液である。

Atkinsonは、モデルを適用できる地下水流束の範囲を、半径20mの処分システムについて検討した結果として、 10^{-12} ms⁻¹から 10^{-6} ms⁻¹としている[2]。

4.3 セメント成分の溶出

Atkinsonによれば、ポルトランドセメントを用いて構築された処分システムの間隙水pHは、セメントに含まれるNa、Kと主な

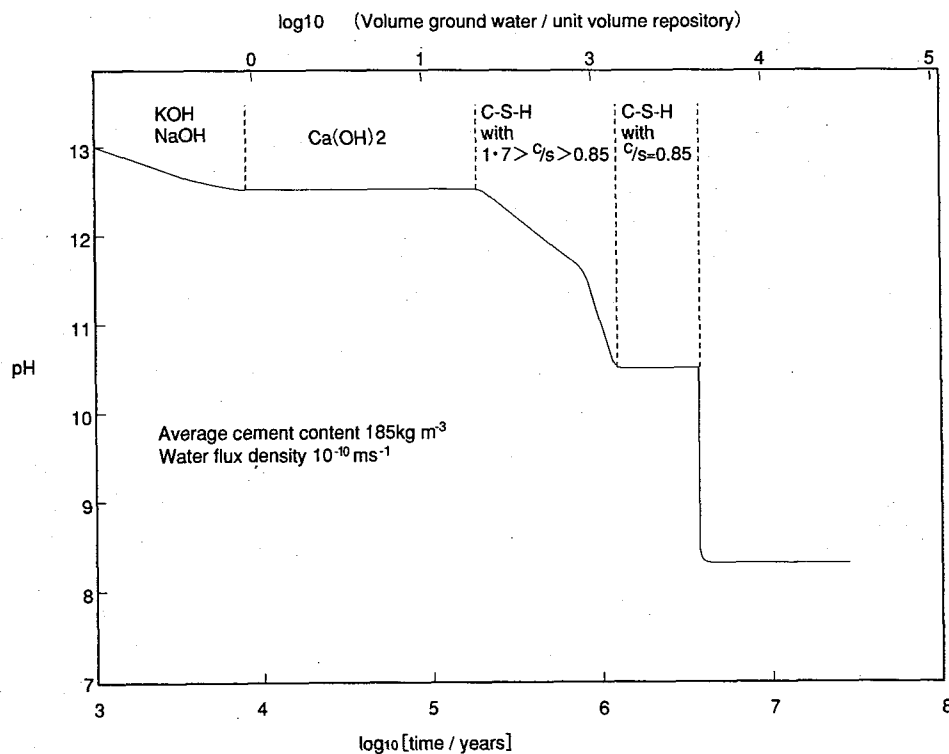


Fig.2 The estimated time dependence of pH within the reference case repository of radius 20 m containing 185 kg m^{-3} cement and situated in a groundwater flux density of 10^{10} ms^{-1} [6].

水和生成物であるカルシウムシリケート水和物の溶解特性に着目すると、次のような変化過程を予測できるとしている。

(1) NaおよびKによるpHの緩衝

処分システムの初期のpHは、セメントに含まれるNaやKの溶解によって13.0から13.5になる。セメントに含まれるNaおよびKはその含有量が少なく、溶解性も高いため処分システムを通過する地下水に溶けだし、比較的短い期間で処分システム外へ溶出する。

(2) Ca(OH)₂によるpHの緩衝

NaおよびKが溶出した後の処分システムのpHは、Ca(OH)₂の溶解によって支配され約12.5になる。例えばOPCのCaO/SiO₂モル比は約3程度であるが、Fig. 2に示されているようにCaはSiに比較して非常に溶解度が高く、セメントの固相からは選択的にCaが溶出する。したがって、固相のCaO/SiO₂モル比は地下水の通過に伴い徐々に低下する。固相のCaO/SiO₂モル比が約1.8まで低下すると、Ca(OH)₂は全て溶解し、C-S-Hが主な固相となる。この期間の処分システムのpHは、Ca(OH)₂の溶解により12.5を維持する。

(3) C-S-HによるpHの緩衝 (Caの選択的溶解)

CaO/SiO₂モル比1.8のC-S-Hと平衡な液相のCaは、依然としてSiより溶解度が高く、(2)と同様に地下水の通過に伴い固相のCaO/SiO₂モル比は徐々に低下する。C-S-Hの溶解度は、そのCaO/SiO₂モル比に依存しており、そのモル比が小さくなるに従ってカルシウムの濃度は低くなり、そのpHも12.5から徐々に低下する。

(4) C-S-HによるpHの緩衝 (CaおよびSiの溶解)

C-S-HのCaO/SiO₂モル比が約0.85程度まで低下すると、液相のCaO/SiO₂モル比と等しくなるためにC-S-Hの溶解に伴う組成変化はなくなる。この時のpHは約10.5で、以後セメント成分が全て処分システムから溶出するまでの期間、処分システムのpHを緩衝する。

Atkinsonが、Greenbergらのカルシウムシリケート水和物溶解度データ[7]を用いて評価した処分システムのpH変化の過程をFig. 2に示す。

4.4 実験

Atkinsonらは、処分システムのpH変化の過程がセメントの主要な水和物であるカルシウムシリケート水和物の溶解現象に支配されていることを確認し、セメントの溶出過程(V/M₀)を評価するためにセメント水和物の溶出試験を実施している。

(1) イオン交換水への溶出試験 [7]

耐硫酸塩性ポルトランドセメント (以下SRPC) を用いてイオン交換水に対するセメントの溶出試験を実施している。

SRPCは、水セメント比0.4で練り混ぜた後、加熱促進養生し、 $2.50 \times 10^{-4} \text{m}$ から $1.25 \times 10^{-4} \text{m}$ に粉碎、分級して用いてい

る。約10gの水和したセメントを気密なポリエチレン製容器に入れ、脱炭酸処理したイオン交換水を加えて、7日間シェーカーで緩やかに攪拌している。7日間経過後、デカントして液相を採取し、残っている固相には新たに脱炭酸処理したイオン交換水が加えられた。液相は $0.2 \times 10^{-6} \text{m}$ のフッ素樹脂フィルター (PTFEフィルター) で濾過した後にpHおよび溶解成分の分析を実施している。

セメントを浸漬するイオン交換水の量は、実験初期の50 mlから実験が進行するに従って最大1000 ml加えられた。

この操作をくり返すことによって試験に用いたセメントを浸漬した水の総量(V)における液相に溶解しているセメント成分と固相の初期量(M₀)との関係 (セメントの溶解過程) を評価している。

SRPCの溶解試験結果 (単位質量未水和セメントに加えた水の総量とpHの関係) をFig. 3に示す。図に示された実線および破線は、カルシウムシリケート水和物の溶解特性[3,4]から予測されるpHの変化を示している。SRPCの溶解特性は、V/M₀が500l/kg以下まではカルシウムシリケート水和物の溶解特性データとよく一致した。しかしながら、V/M₀が1000l/kgを越える領域ではCaおよびSiの溶解挙動にずれが生じた。

この溶解特性データから、地下水流速 10^{-10}ms^{-1} 、単位セメント量 200kgm^{-3} 、地下水が流れる方向に長さ10 mのモデル処分場において予測される経過時間が図上に示されている。この結果は、地下水中に含まれるMg²⁺およびHCO₃⁻のようなセメントと反応して不溶化する成分の濃度が低く (約 $10^{-3} \text{mol l}^{-1}$ 以下)、C-S-Hの溶解を妨害しないことを前提として、100万年以上の非常に長期にわたってセメントが処分場のpHを10.5以上に維持することを示している。

(2) 地下水成分の影響 [5]

地下水成分がセメントの溶解特性に与える影響を評価するために、イオン交換水と同様の方法でOxford Clay模擬地下水に対するセメント水和物の溶解試験を実施している。模擬地下水として、Ca、Si、Mg、Na、K、Sおよび炭酸濃度を調整している。

模擬地下水に浸漬したセメント水和物は、イオン交換水に浸漬した場合に比べpHの低下が早く、小さなV/M₀でpH緩衝能力を失っている。1モルの炭酸塩が1モルのCaと反応してCaCO₃を生成し、pH緩衝システムから取り除かれると仮定すると実験データと溶解度データは良く一致すると報告している。

地下水成分のセメントの溶解特性に与える主な影響は、炭酸塩とセメントとの反応による沈殿の生成による地下水緩衝期間の短縮であり、1モルの炭酸塩が1モルのCaをセメント成分から取り除くとして評価できる。

地下水に含まれる炭酸塩の影響は大きく、 $5.75 \times 10^{-3} \text{mol l}^{-1}$ の炭酸塩を含む模擬地下水を用いた溶出試験結果は、上述

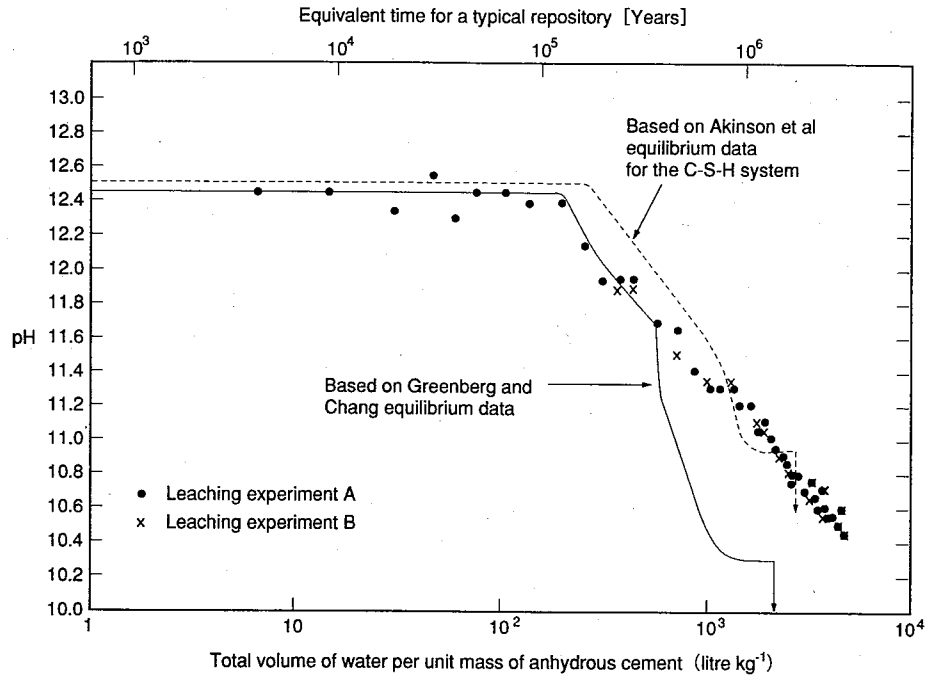


Fig.3 Leaching of SRPC with water. [7]

のモデル処分場での評価結果としてpHが10.5に低下する期間を1/10に短縮させると報告している。

また、地下水に含まれる有機物がセメント水和物の溶解特性に与える影響を評価するため、有機炭素濃度で20 ppmに相当するクエン酸を加えた模擬地下水による溶解試験を実施している。クエン酸を加えた模擬地下水のpH変化の過程は、加えないものと非常によく一致しており、低濃度のクエン酸はセメントの溶解特性に影響を与えないと結論付けている。

(3) 混合セメントの溶解特性 [5]

高炉水砕スラグ (以下BFS) およびフライアッシュ (以下PFA) は、セメントに混合すると水硬性を示すセメント混和材料として古くから用いられている。AtkinsonらはOPCに90% BFSを置換したセメント (以下スラグ混合セメント) とOPCに90% PFAを置換したセメント (以下フライアッシュ混合セメント) についてもSRPCと同様に溶出挙動の評価を実施している。BFSおよびPFAを混合したセメントは、OPCに比べ水和反応速度が遅いためボールミルを用いて粉碎することで促進養生を行い、ペースト状の試料をAr雰囲気中で乾燥した後にSRPCと同様の方法でイオン交換水および模擬地下水に対する溶出挙動を評価している。

スラグ混合セメントは、SRPCと同様に廃棄物処分場を長期間にわたってpH10.5以上に保つと予想しているが、溶解試験で得られたデータは何れもセメント水和物の溶解平衡には到達していないと報告している。この試験で使用されたスラグ混合

セメントのCaO/SiO₂モル比は、1.4以下でありSRPCの2.88に比べ小さいためSRPCの溶解試験初期段階 (Ca(OH)₂の溶解によるpHの緩衝) のように平衡に到達することが非常に困難であると報告している。平衡状態での溶解特性を評価するためには何らかの手段 (たとえばボールミルで粒子をつぶす) を講じる必要があると述べている。

フライアッシュ混合セメントは、スラグ混合セメントよりCaO/SiO₂モル比が小さく、溶解試験の当初から仮定したセメント水和物の溶解平衡から大きくずれている。Atkinsonらはフライアッシュ混合セメントのpHは、OPCとPFAの水和反応が十分進行し溶解平衡に到達した場合、溶解の初期段階から10以下になると予測しており、高いpH雰囲気を持続する材料には適さないとしている。

(4) ケイ酸質骨材との反応 [4]

すべてのSiを含む骨材は、C-S-Hから溶解するCaと長期間にわたり反応し、処分場のpHを下げる可能性 (骨材に含まれるSiがC-S-Hと反応してC-S-HのCaO/SiO₂モル比が低下することでpHが低下する) がAtkinsonらによって指摘されている。骨材に含まれるSiO₂は、その反応速度が非常に遅く (たぶんPFAとの反応より遅い) 地質学的な反応時間をかけてpHを低下させるとしている。

アモルファスおよび結晶性のSiO₂表面でのCaとの反応速度 (25°C)を用いて、直径1 mmの砂500 kgが370 kgのOPCから生成するCa(OH)₂と反応するために必要な時間 (骨材のSiが

Ca(OH)₂と反応してpHが12.45以下になるまでの時間を5
 年以上と評価している。

(5) C-S-Hの結晶化の影響 [4]

これまで検討してきたC-S-Hの溶解特性は、何れも非晶質
 なC-S-Hを対象としているが、天然にはいくつかのカルシウム
 シリケート鉱物が存在している。

Atkinsonらは、英国自然史博物館から入手した7種類の天
 然結晶性カルシウムシリケート水和物を粉碎し、イオン交換
 水に浸漬してpHの測定を実施している。約1/4 gの粉碎した
 鉱物を2 mlのイオン交換水に浸漬しpHを測定した結果、最高
 でも9.6となり同様の組成のC-S-Hと比較して低い値となった。
 現在この原因は明確ではないが、水と溶解平衡に到達する時
 間が非常に長い、もしくは結晶状態ではより高い安定性（低
 い溶解性）を持っていると考えている。

pHの低下に重要な影響を与える長期にわたるC-S-Hの結晶
 化（変成）については将来解明する必要があると述べている。

5. 埋設環境の長期 pH 評価手法適用への課題

Atkinsonらによって提案されたセメント水和物の溶解特性に
 基づくセメント・コンクリートの長期にわたるpH変化挙動評価
 手法を実埋設環境に適用するために明らかにする必要があると
 考えられる課題を検討した。

(1) セメントの溶解特性に関するデータベースの整備・確立

Atkinsonらによって提案された廃棄物処分システムの長期
 pH変化評価手法は、セメント水和物の溶解特性に基づいて評
 価されているにもかかわらず、平衡に達していない溶解試験
 結果から議論が進められている。セメントの溶解試験では、液
 相の分析が中心となっており、モデルの軸になっている固相
 (特にC-S-H)の変化について十分な検討が実施されていない。

地下水成分がセメント水和物の溶解に与える影響について
 も、炭酸塩がCaCO₃の沈殿を生成してpH維持期間を短くす
 る現象を除いて、溶解平衡に至る過程に大きな影響を与えな
 いことを確認しているのみで、溶解度に対する影響は明確に
 されていない。

セメント水和物の溶解平衡および平衡に至る過程を評価し、
 セメントのpH支配因子を明らかにするとともに溶解に与える
 共存イオンの影響を評価することがモデルを適用するための重
 要課題であると考えられる。

また、Ca(OH)₂の溶解度は温度が上昇すると低くなること
 が知られているが、C-S-Hやセメント水和物溶解挙動の温度
 依存性に関する研究は十分にされていない。TRU廃棄物等
 の処分場として想定される地下環境温度での溶解特性につい
 ても検討することが必要となる。

(2) セメント水和物の結晶化（変成）

処分システムのpH変化挙動評価に用いている溶解特性デー
 タは、非晶質な準安定状態のC-S-Hの溶解度に基づいている。
 非晶質で準安定なC-S-Hは、熱力学的により安定な結晶相に
 転移し、溶解特性が変化する可能性を潜在的に有している。

結晶性鉱物の溶解平衡でのpH特性の検討と、処分システ
 ムの環境におけるセメント水和物の結晶化の可能性および結
 晶化が予測される場合にはその時期を検討する必要がある。

(3) 処分システム内のセメント組成の不均質性

Atkinsonらは、処分システムのpH変化を評価する仮定とし
 て処分システム全体を反応セルと見なして、セメント成分が
 常に処分システム内で均質であるとして評価している。また、
 地下水が流入する処分システム表面から徐々にセメントが溶
 解していく評価例として、OPCを185 kgm⁻³使用した処分シ
 ステムに10⁻¹⁰ms⁻¹の流速で地下水が流入した場合、pHの緩衝
 機能を失った（pH10.5以下）面が1.5×10⁵年当たり1 m²づ
 つ内部に移動すると評価している [2]。

一方、処分環境における地下水は、コンクリートに発生し
 た亀裂や施設と地層の界面あるいはコンクリート自身の不均
 質性に起因する比較的粗な部分を選択的に流れるものと予想
 される。

処分システムを通過する地下水の不均質な流れやその地下
 水によって溶出するセメント成分の溶出現象を評価すること
 はきわめて困難であるが、不均質な溶出が処分システムのpH
 変化挙動（あるいは安全評価）に与える影響について検討す
 る必要がある。

(4) 処分システムに流入する地下水に関するデータベースの 整備・確立

処分システムに流入する地下水の流速および炭酸塩等の地
 下水成分は、処分システムのpH変化挙動に密接に関係してい
 る。また、セメント成分の溶出に伴って処分システムの透水
 係数は徐々に変化することが予想される。Atkinsonらの提案
 したモデルでは、処分システムに流入する地下水流速を一定
 であると仮定していることから、長期にわたる処分システム周
 辺の水利特性を考慮した地下水流速を評価する（あるいは地
 下水流速をパラメータとしたモデルを検討する）必要がある。

(5) 実験室時間規模データから実時間規模データへの変換

実験により取得できるデータには時間的な制約があり、長
 期間にわたる化学的環境の評価を行うためには、多くの仮定
 が必要である。セメントの水和や溶解挙動について加速試験
 を行うことにより長期間にわたる化学的環境の変化を評価し
 ているが、実際の自然環境の中での時間経過におけるセメン
 ト水和物の変化を正確に把握することは困難である。そこで
 地下環境で長期間養生されたセメント・コンクリートの水和
 組織および溶解特性の検討を実施するとともに、天然に存在

するセメント水和物に類似した鉱物の溶解特性の評価および地下水による溶出状態の調査等のナチュラルアナログ的手法を用いた検討が重要であると考えられる。

6. 課題解決への取り組みの一例

前節に述べた課題については、すでに研究的な取り組みがいくつか開始されているものと思うが、その一例として筆者らがセメントの溶解特性に関するデータベースの整備・確立を目的として、セメント系材料の溶解特性について行っている実験を紹介したい。

まず、浸漬液を交換する方法で OPC 水和物および合成 C-S-H の溶解特性を評価した [10]。溶解平衡の確認の指標として pH を測定し、1 日当たりの pH 変化が 0.1 以下になったところで浸漬液の交換を実施した。Atkinson らが指摘しているように、C-S-H および OPC 水和物は、CaO/SiO₂ モル比が小さくなるに従って Ca および Si の溶解速度が遅くなる現象が確認された。溶解特性データを固相の CaO/SiO₂ モル比と pH の関係に整理した結果、OPC 水和物の溶解特性は Atkinson らの報告した SRPC の溶解特性とよく一致しており、C-S-H の溶解特性は Greenberg らの C-S-H の溶解特性とほぼ一致した。浸漬液を交換した OPC 水和物の溶出試験結果を Fig. 4 に示す。

合成 C-S-H の溶解特性と OPC 水和物の溶解特性が異なる原因を明らかにするため、OPC 水和物と合成エーライト水和物の溶解特性について検討を実施した [11]。浸漬液を交換する Atkinson らの試験方法では溶解平衡に到達していない可能性が高いため、浸漬液とセメントの液固比を変化させることで固相の溶解

量を変え、大きな V/M_0 での溶解度の経時変化を測定した。OPC 水和物および合成エーライト水和物の溶解特性は、時間とともに合成 C-S-H の溶解特性に近づき、浸漬期間 8 週で大きな液固比の試料を除いて溶解特性が一致した。OPC 水和物および合成エーライト水和物の溶解特性については、浸漬期間も十分ではなく現時点において結論できる状況ではないが、浸漬液交換による溶出試験が溶解平衡に到達していないことがあらためて確認された。共存元素を含まない合成エーライト水和物は、OPC 水和物と比較して溶解速度が速く、OPC 水和物と同様に CaO/SiO₂ モル比が小さくなるに従って Ca および Si の溶解速度が遅くなる現象が確認された。液固比を変化させた固相の CaO/SiO₂ モル比と浸漬液 pH の関係を Fig. 5 に示す。

7. まとめ

Atkinson らによって提案されたセメント水和物の溶解特性に基づく廃棄物処分システムの長期 pH 変動評価手法は、セメント水和物と浸漬する浸漬水の液固比を大きくすることによって効率よく処分システムを通過する地下水流束を加速する合理的な評価方法であり、セメント水和物の溶解挙動に影響を与える様々な要因について広く検討を実施している。

しかしながら、Atkinson らが自らの実験で確かめたとしているセメント水和物の溶解データは、溶解平衡に到達しているデータとは考えられない。液相へのセメント成分の溶解は、その成分が固相中に存在する形態に左右されると論じているにもかかわらず、固相については十分検討されていない。

また、この長期 pH 変動評価手法は、セメント水和物の溶解現

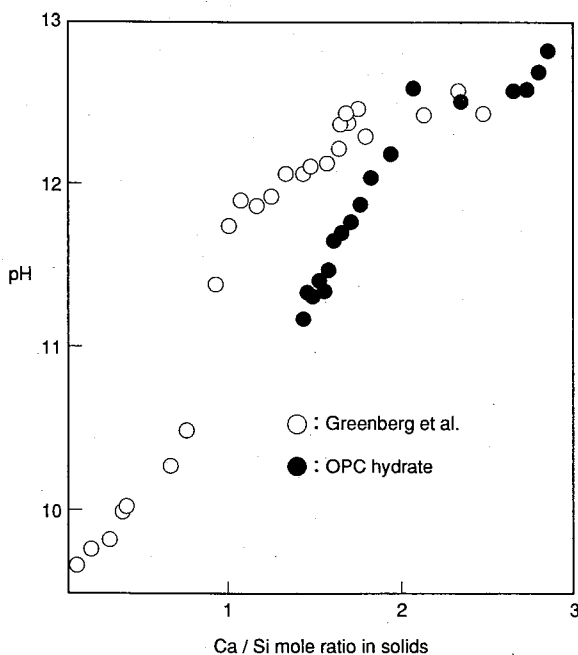


Fig.4 pH of OPC hydrate replaced another water. Compared to Greenberg et al. equilibrium data for the C-S-H system [10].

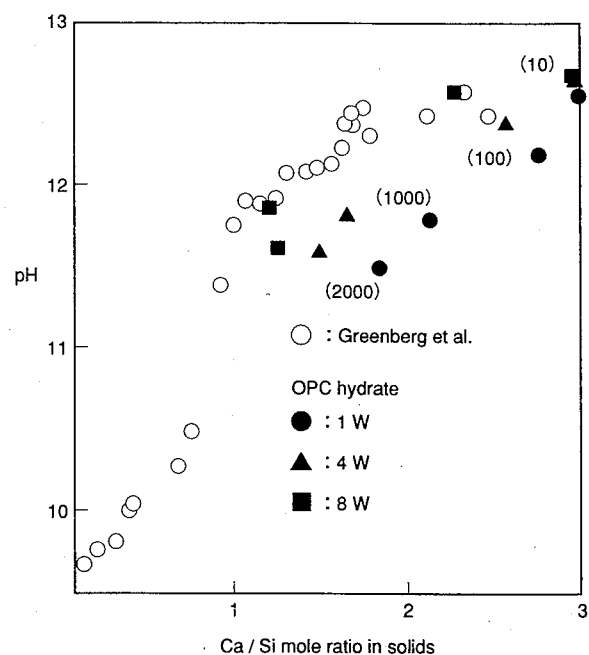


Fig.5 pH of OPC hydrate changed liquid/solid ratio. Compared to Greenberg et al. equilibrium data for the C-S-H system. In parentheses value shows liquid/solid wt% [11].

象を化学平衡論的な立場で取り扱っているため、溶解度に影響を与えるセメント水和物組織 (C-S-Hゲル等) の結晶化 (セメントの変成) や処分システムを取りまく岩盤および処分システムに用いる骨材との反応など化学速度論的な取り扱いを必要とする事象を考慮することができない。

したがって、セメントの長期pH変動評価の信頼性を向上するためには、セメント水和物の溶解特性データを充実し、溶解特性に影響を与える事象 (水和反応の進行、セメント水和物の変成、骨材や岩石との反応等) について検討する必要がある。また、長期材令コンクリートによるセメントの溶解特性の検討や天然に存在するトバモライト等のカルシウムシリケート水和物のナチュラルアナログ的な評価・検討法を開発する必要があると考えられる。

参考文献

- [1] Hoglund, S. et al.: Sorption of Some Fission Products and Actinides in Concrete Systems, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **50**, 683-690 (1985).
- [2] Atkinson, A.: The time dependence of pH within a repository for radioactive waste disposal, AERE R 11777, United Kingdom Atomic Energy Authority (1985).
- [3] Atkinson, A. et al.: Evolution of pH in a radwaste repository, AERE R 12594, United Kingdom Atomic Energy Authority (1987).
- [4] Atkinson, A. et al.: Evolution of pH in a radwaste repository, AERE R 12939, United Kingdom Atomic Energy Authority (1988).
- [5] Atkinson, A. et al.: Evolution of pH in a radwaste repository, AERE R 12961, United Kingdom Atomic Energy Authority (1988).
- [6] Atkins, M. et al.: Cement Hydrate Phases : Solubility at 25 °C, *Cement Concrete Res.*, **22**, 241-246 (1992).
- [7] Greenberg, S. A., Chang, T. N.: Investigation of the Colloidal Hydrated Calcium Silicates. II. Solubility Relationships in the Calcium Oxide-Silica-Water System at 25 °C, *J. Phys. Chem.*, **69**, 182-188 (1965).
- [8] Atkinson, A., et al.: Aqueous chemistry and thermodynamic modelling of CaO-SiO₂-H₂O gels, AERE R 12548, United Kingdom Atomic Energy Authority (1987).
- [9] Fujii, K., Kondo, W.: Estimation of Thermochemical Data for Calcium Silicate Hydrate (C-S-H), *J. Amer. Ceram. Soc.*, **66**, C-220-221 (1983).
- [10] 芳賀和子 他: セメント系材料の溶解特性に関する基礎的検討. 日本原子力学会1996年春の年会要旨集, 大阪, 平成8年3月27~29日, p.662 (1996) 学会誌投稿準備中.
- [11] 芳賀和子 他: セメント系材料の溶解特性に関する基礎的検討 (2). 日本原子力学会1996年秋の大会予稿集, 仙台, 平成8年9月23~25日, 第Ⅲ分冊, p.670 (1996) 学会誌投稿準備中.