

## セメントからのコロイド放出†

岩井田武志†† 長崎晋也†† 田中 知††

放射性廃棄物処分システムの性能評価にとって、セメントの溶解に伴い放出されるコロイドの核種移行への影響を解明することが重要であると考えられている。そこでセメントを構成する水和物や OPC、低アルカリ性セメントペーストを浸漬した溶液中での微粒子の確認およびそのキャラクタリゼーションを行った。具体的には浸漬液のレーザー回折型粒度分布計による粒度分布測定や、孔径の異なったフィルターでのろ過、また使用したフィルターの表面を SEM を用いて観察した。そして存在するコロイドの種類と放出挙動について考察を行った。

**Keywords:**セメント水和物, 低アルカリ性セメント, 溶解, コロイド

For the safety assessment of radioactive waste disposal, it is important to elucidate the effect of colloids formed due to dissolution of cement on the migration of radionuclides. In this work, we measured whether the colloids generated or not in the solution containing cement hydrates, OPC or low-alkaline cement, characterized them if generated, by a particle counter, filtration technique and observation of the filters with SEM, and discuss the generation and kinds of the colloids.

**Keywords:** cement hydrates, OPC, low-alkaline cement, dissolution, colloids

## 1 序

放射性廃棄物の地層処分においては、セメント系材料を固化媒体、充填材、構造材に用いることが考えられている。そこで長期的なセメントの溶解挙動及びセメントへの核種吸着挙動の予測を行うことが、廃棄物処分システムの安全評価にとって重要である[1]。また放射性核種の移行を評価する際には、地下水中的コロイドの影響を考える必要がある。近年人工バリア材料であるベントナイト、セメントの溶解、流出に伴い放出されるコロイドの存在が指摘され、これらのコロイドのキャラクタリゼーションや核種移行への寄与を解明することが重要であると考えられている[2]。

セメントとは  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を主成分とする無機物 (Mg, K, Na 等の不純物を含む) である。これと砂・砂利・水を適当な割合で混練し、硬化させたものがコンクリートであり、この硬化はセメントが水和し、砂や砂利を固着させることにより発現される。セメント水和物には代表的なものとして  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、およびカルシウム・シリケート水和物 (以下 C-S-H と略記)、ettringite ( $3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ; 以下 AFt と略記)、monosulfate-hydrate ( $3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ; 以下 AFm と略記)、hydrogarnet ( $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 以下  $\text{C}_3\text{AH}_6$  と略記) の 5 種が考えられる。またその他に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が空気中あるいは地下水中の  $\text{CO}_2$  と反応することにより生成する calcite ( $\text{CaCO}_3$ )、Mg を含む hydrotalcite ( $[\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.125}\cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ ) 等が知られている[3]。このようにセメントは様々な固相から構成され、実際の処分環境では溶解に伴いこれらの固相の種類や化学組成に変化が生じることが考えられる[1]。本資料ではセメ

ントを構成する水和物や OPC、低アルカリ性セメントペーストを浸漬した溶液中での微粒子の存在の確認、およびそのキャラクタリゼーションを行なった結果について報告する。

溶液中の微粒子の分散・凝集を支配する要因には粒子の粒径、表面電位、溶液のイオン強度等があり一概には言えないものの、一般に分散し得るコロイドの粒径は  $1\ \mu\text{m}$  以下であると考えられている[4]。そこで本資料中では粒径  $1\ \mu\text{m}$  の微粒子をコロイドと考えた。

## 2. 実験方法

## 2.1 水和物の調製

セメント水和物としてはセメントの水和・溶解に大きな役割を果たすと考えられる、Ca/Si 比 0.6, 1.0, 1.5 の C-S-H, AFt, AFm,  $\text{C}_3\text{AH}_6$  を選定した。これらの水和物作成方法は、Atkins らの文献[5]を参考にした。

(1) C-S-H (Ca/Si モル比=0.6, 1.0, 1.5; 以下 Ca/Si モル比=x のものを C-S-H x と略記)

AEROSIL380 (シリカ微粉末; 日本アエロジル) と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を、窒素雰囲気グローブボックス中で、ホットスターラーを用い約  $60\ ^\circ\text{C}$  で 1 週間加熱混合した。その後孔径  $0.45\ \mu\text{m}$  の親水性 PTFE フィルター (日本ミリポア) を用いたろ過により固液分離を行い、フィルター上の固相を真空乾燥させることで Ca/Si モル比が 0.6, 1.0, 1.5 の C-S-H を作成した。この Ca/Si モル比は固相の化学分析により確認を行なった。

(2) AFt

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  および  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$  をそれぞれ純水で溶解し、溶液中のモル比が 6 : 1 になるように混合した。1 週間静置後、生成した沈殿物をろ過により固液分離しフィルター上の固相を真空乾燥させ AFt を得た。

(3) AFm

$\text{CaCO}_3$  および  $\text{Al}(\text{OH})_3$  をモル比 3 : 2 になるように計

† Colloid generation in cement-water system, by Takeshi Iwaida (iwaida@flanker.q.t.u-tokyo.ac.jp), Shinya Nagasaki and Satoru Tanaka.

†† 東京大学大学院 工学系研究科 システム量子工学専攻 Department of Quantum Engineering and Systems Science, School of Engineering, The University of Tokyo 〒113-8656 文京区本郷 7-3-1

量し、るつぼで混合後、電気炉において1200℃で5時間熱した。冷却後、るつぼでの混合と電気炉での加熱を2回繰り返して、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ を作成した。この $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ とAFtをモル比2:1で純水中に添加し、30分間振盪した。この試料を1ヶ月窒素雰囲気下で保管した。最初の2週間は、毎日1分間振盪を行ない、生成した沈殿物よりAFmを得た。

#### (4) $\text{C}_3\text{AH}_6$

上記で作成した $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ を100℃に熱した純水中に添加し、1ヶ月間窒素雰囲気下で保管し、生成した沈殿物より $\text{C}_3\text{AH}_6$ を得た。ただし最初の2週間は、毎日1分間振盪を行なった。

調製した試料はXRD (RINT-2050, 理学電機)により分析を行い、C-S-H1.5およびAFm以外の試料には目的とした水和物のみが存在することが確認できた。C-S-H1.5には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{CaCO}_3$ が、AFmにはAFtおよび $\text{C}_3\text{AH}_6$ が微量ながら共存していた。

各水和物を純水に1ヶ月間静置浸漬させた時の溶液中のpH測定(電極法; D21-T, 堀場製作所)結果をTable 1に示す。なお本期間内で各水和物浸漬液のpHが安定することは別途確認を行なった。

## 2.2 セメントペースト調製

### (1) OPCペーストの調製

OPCをW/C比33%に対して大気中室温で1ヶ月間密封養生させ、乳鉢で粉砕し粒径150 $\mu\text{m}$ 以下に篩分けした。

### (2) 低アルカリ性セメントペーストの調製

セメントに接触した地下水の初期pHは高pH(12.5~13)になるため、緩衝材として用いるベントナイトや周辺の岩盤の変質がセメント系材料を用いる際の問題の一つとなっている。そこで実験に供する試料としては、接触溶液の低アルカリ化をはかった低アルカリ性セメントを使用した。低アルカリ性セメントは以下のように作成した。

早強セメント(30%)、シリカヒューム(20%)、フライアッシュ(50%)を配合した試料をW/C比50%で混練した。この混練直後のペーストを蓋つきの簡易型枠に入れ密閉した。試料が硬化するまで、試料の均一性を維持すると同時に、ブリージングを防ぐために、密閉後24

時間回転架台上で容器ごと回転させた。その後は容器ごと静置して養生し、混練28日後に簡易型枠より取り外した。混練後28日間は20℃で保管し、それ以降は室温で8ヶ月間放置した。

各セメントペーストを純水に3ヶ月間静置浸漬させた時の溶液のpH測定結果をTable 2に示す。セメント水和物に関しては接触溶液のpH、Ca濃度の安定には13週間程度の浸漬期間が必要という報告[6]があるため、本試験においてはセメントペーストの浸漬期間を3ヶ月とした。表中のOPC50、OPC1000はOPCペーストを液固比50 mL/g、1000 mL/gで、SF50、SF1000は低アルカリ性セメントペーストを液固比50 mL/g、1000 mL/gで、窒素雰囲気グローブボックス中において純水に浸漬した試料を表している。AirOPC、AirSFはそれぞれOPCペーストおよび低アルカリ性セメントペーストを液固比50 mL/gで大気中において純水に浸漬した試料を表している。以後、本資料では各セメントペースト試料をこの表記法で記す。

### 2.3 セメント水和物浸漬液中の微粒子確認実験

- 1) セメント水和物を液固比50 mL/gで1ヶ月間浸漬した。
- 2) 浸漬液50 mLを採取し、レーザー回折型粒度分布計(SALD-2000J, 島津製作所)を用いて、溶液中微粒子の粒度分布を測定した。
- 3) i) 溶液を孔径1 $\mu\text{m}$ のニトロセルロースフィルター(アドバンテック)でろ過し、ろ液の一部を採取しCa、Si、Al、S濃度をICP(ICPS-10004, 島津製作所)により測定した。  
ii) i)のろ液を孔径0.1 $\mu\text{m}$ のニトロセルロースフィルターでろ過し、ろ液の一部を採取してICPによる元素分析を行なった。  
iii) ii)のろ液を限外ろ過フィルター(分画分子量10000, 日本ミリポア)でろ過し、ろ液の元素分析をICPで行なった。
- 4) 使用したフィルターを真空乾燥後、Pt-Pd蒸着してSEM(S-4100, 日立製作所)による表面観察を行った。  
なお、作成した水和物は粒径が150 $\mu\text{m}$ 以下になるよう篩い分けし、試料調製、ろ過および浸漬は室温の窒素

Table 1 pH of aqueous solution containing cement-hydrates

水和物の種類	pH	水和物の種類	pH
C-S-H 0.6	10.33	AFt	11.12
C-S-H 1.0	11.85	AFm	12.09
C-S-H 1.5	12.49	$\text{C}_3\text{AH}_6$	12.17

Table 2 pH of aqueous solutions containing cement-pastes

セメントペーストの種類	pH	セメントペーストの種類	pH
OPC50	12.81	OPC1000	12.18
SF50	11.94	SF1000	11.46
AirOPC	12.84	AirSF	11.82

雰囲気グローブボックスにて行なった。

2.4 セメントペースト浸漬液中の微粒子確認実験

- 1) 低アルカリ性セメントペーストをグローブボックス中（液固比 50 mL/g および 1000 mL/g）と大気中（液固比 50 mL/g）で 3 ヶ月間浸漬させた。
- 2) 浸漬液の溶液中微粒子の粒度分布を、レーザー回折型粒度分布計により測定した。
- 3) i) 浸漬液を孔径 1 $\mu$ m のニトロセルロースフィルターでろ過した。ろ液の一部を採取し、Ca, Si, Al, S 濃度を ICP により測定した。  
 ii) i)のろ液を孔径 0.1 $\mu$ m のニトロセルロースフィルターでろ過し、ろ液の元素分析を ICP で行なった。  
 iii) ii)のろ液を限外ろ過フィルター(分画分子量 10000)でろ過し、ろ液の元素分析を ICP で行なった。
- 4) 使用したフィルターを真空乾燥後、Pt-Pd 蒸着して SEM による表面観察を行った。  
 なお、作成した水和物は乳鉢で粉碎後、粒径が 150  $\mu$ m 以下になるよう篩い分けした。またろ過作業は全て室温の窒素雰囲気グローブボックスにて行なった。

3 実験結果

3.1 セメント水和物中の微粒子確認

3.1.1 粒度分布測定

水和物浸漬液中の微粒子の粒度分布を得るためにレーザー回折粒度分析を行った。しかし溶液が懸濁していた AFm および C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> 以外の試料は、上澄液の粒子濃度が低すぎたために測定が行えなかった。そこで C-S-H, AFt の浸漬液では、試料ボトルを振盪後 30 秒間静置した時点での上澄液を測定した。

C-S-H 1.0 浸漬溶液と AFm 浸漬溶液の粒度分布測定結果を Fig.1 と Fig.2 にそれぞれ示す。Ca/Si 比が小さな C-S-H や AFt では接触液中に粒径 1.0  $\mu$ m 以下の微粒子が存在せず、分散したコロイドが存在する可能性は低いことがわかった。一方 Ca/Si 比の高い C-S-H や AFm, C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> では粒径 1.0  $\mu$ m 以下の微粒子が確認され、AFm, C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> においては目視によっても溶液が懸濁していたことより接触液中にコロイドが分散して存在していると考えられた。

3.1.2 浸漬液の上澄液・ろ液の濃度測定

C-S-H 0.6 と AFm 浸漬溶液の上澄液とろ液中の元素濃度測定結果を Fig.3 と Fig.4 にそれぞれ示す。C-S-H においては Ca/Si 比 0.6 の場合、上澄液を孔径 1.0  $\mu$ m のフィルターでろ過すると Ca が 43.5 %, Si が 15.8 % の濃度減少を示した。これより Ca の濃度減少量が Si に比べ大きいことがわかり、溶液中に浮遊している C-S-H 粒子の

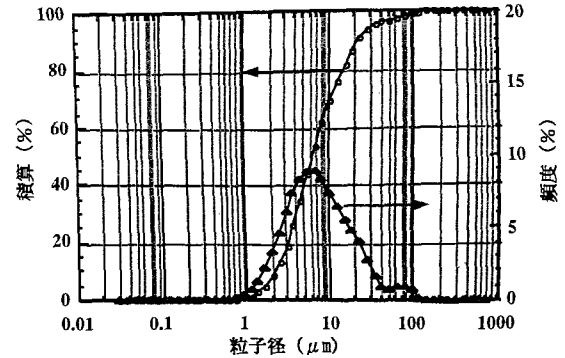


Fig. 1 Size distribution of particles in aqueous solution containing C-S-H 1.0

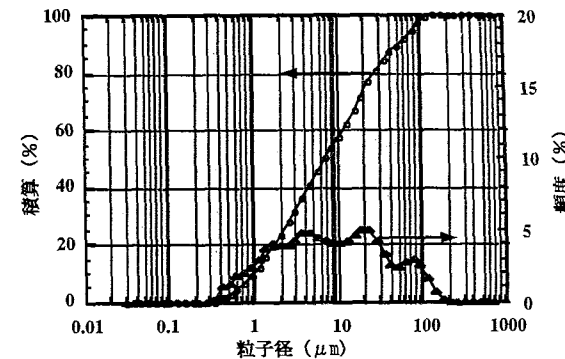


Fig. 2 Size distribution of particles in aqueous solution containing AFm

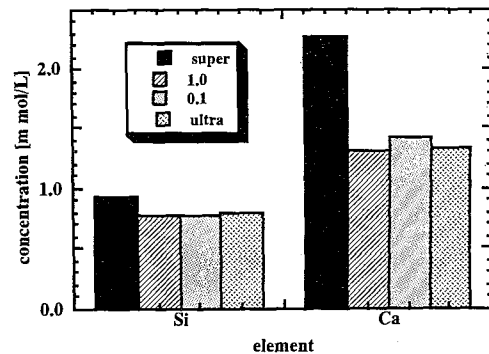


Fig. 3 Fractionation of Ca and Si concentrations in supernatant and filtrate (C-S-H 0.6)

ろ過と同時に、CaCO<sub>3</sub> 粒子もろ過されていると考えられた。Ca/Si 比 1.0 と 1.5 の C-S-H の場合、ろ過による著しい濃度変化は見られなかった。AFt では孔径 0.1  $\mu$ m のフィルターでろ過で若干の Ca 濃度減少が見られたものの、大きな濃度変化はなかった。AFm では上澄液を孔径 1  $\mu$ m のフィルターでろ過することにより Al, Ca, S の濃度がそれぞれ 35.3 %, 29.2 %, 81.4 % の減少を示した。これは上澄液中の孔径 1  $\mu$ m 以上の CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub> 系水

和物がろ過されたためと考えられる。C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>ではAlが孔径1.0 $\mu$ mおよび0.1 $\mu$ mのフィルターでのろ過で減少し、Caが孔径0.1 $\mu$ mのフィルターでのろ過で減少した。

したがってC-S-HではCa、Siの、AFmではAl、S、Caの、C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>ではAl、Caの濃度減少が見られ、それぞれの元素の組成を持つコロイドが、溶液中に存在する可能性が示唆された。また孔径1.0 $\mu$ m以上のフィルターでのろ過で大きな濃度減少が見られた事より、粒径1.0 $\mu$ mより大きな粒子が溶液中に分散している事が推察され、溶液中の安定性を含め今後さらに検討する必要がある。

### 3.1.3 SEM 観察

C-S-H0.6では孔径1.0および0.1 $\mu$ mのフィルター上にC-S-H[7]の粒径数 $\mu$ m以上の粒子が見られた。限外ろ過膜上にはシリカと考えられる数10nmの微粒子の凝集が見られた(Fig. 5)。C-S-H1.0では孔径1.0 $\mu$ mのフィルター上にC-S-H粒子およびCaCO<sub>3</sub>と思われるシャープな劈開面を持ったキューブ状物が見られた。孔径0.1 $\mu$ mのフィルター上にはC-S-Hの粒径1 $\mu$ m以下の粒子が見られた。限外ろ過膜上においては粒径数10nmの微粒子が凝集している状態が観察された。C-S-H1.5では孔径1.0 $\mu$ mのフィルター上にC-S-Hの粒子が見られた。孔径0.1 $\mu$ mのフィルター上ではC-S-Hが圧縮されたような薄片状物の固まりがあった。限外ろ過膜上では数 $\mu$ mの大きさを持つ網目状物が見られたが、この網目状物が何であるかは不明である。しかし限外ろ過を行う前に溶液を孔径0.1 $\mu$ mのフィルターでろ過していることより、限外ろ過中に析出あるいは成長したものであると考えられる。

AFmと同様に溶液の懸濁が見られたC<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>では、孔径1 $\mu$ mのフィルター上で大きさが10 $\mu$ mを超える六角板状物や数 $\mu$ mの板状物、薄片状物が見られた。C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>を除くCaO $\cdot$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系水和物には六角板状や板状の形態を持つものが多く[3]、今回見られた堆積物はこのような準安定的なCaO $\cdot$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の水和物であると考えられる。孔径0.1 $\mu$ m以上のフィルターでは薄片状物の堆積や糸状物が観察された。限外ろ過膜状においては10nm程度の微粒子が凝集している様子が確認された(Fig. 6)。

AFtでは数10nmのアルミナと思われるコロイドが、AFm、C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>では数 $\mu$ mから数100nmのアルミを含んだ水和物微粒子や数10nmのアルミナコロイドが観察できた。しかし3-1-1、3-1-2の実験より限外濾過での濃度減少がほとんど無かったことを考慮すると、CaCO<sub>3</sub>、C-S-Hやアルミ含有水和物に比べ、シリカコロイドやアルミコロイドは存在量が少なく無視しうると考えられる。

## 3.2 セメントペースト浸漬液中の微粒子確認実験

### 3.2.1 浸漬液の粒度分布測定

浸漬液中の粒度分布を得るためレーザー回折粒度分析を行ったが、全ての試料で上澄液の粒子濃度は測定濃度

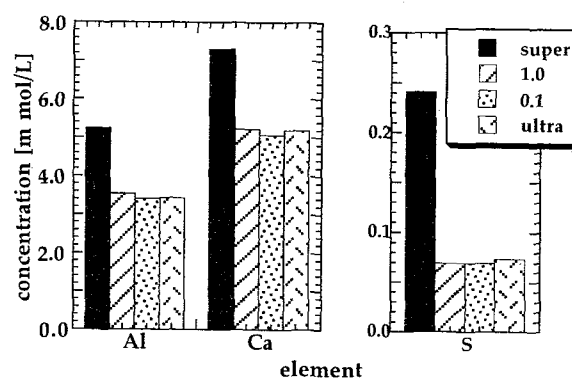


Fig. 4 Fractionation of Ca, Al and S concentrations in supernatant and filtrate (AFm)

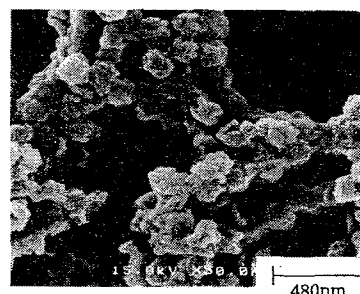


Fig. 5 SEM image of particles from C-S-H on an ultrafilter

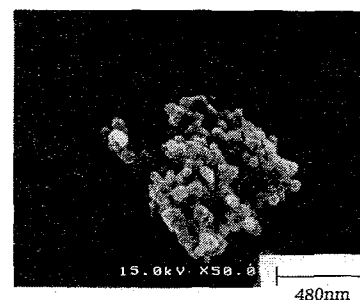


Fig. 6 SEM image of particles from C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> on an ultrafilter

限界以下であった。そこで試料ボトルを振盪後、30秒間静置した時点での溶液の上層液を測定に供した。

OPC50、OPC1000、SF50、SF1000の結果をそれぞれFig.7、Fig.8、Fig.9、Fig.10に示す。グローブボックス中のセメントペースト試料ではOPC、低アルカリ性セメント共に液固比が50 mL/gの際に1 $\mu$ m以下の微粒子の存在が確認された。また液固比1000 mL/gではOPCの場合のみ確認され、液固比が小さな場合に比べ粒径が大きいという結果が得られた。このことは、液固比が小さな条件では粒径の小さな微粒子が放出されやすくなることを示唆している。セメントペーストが溶液と接している際に

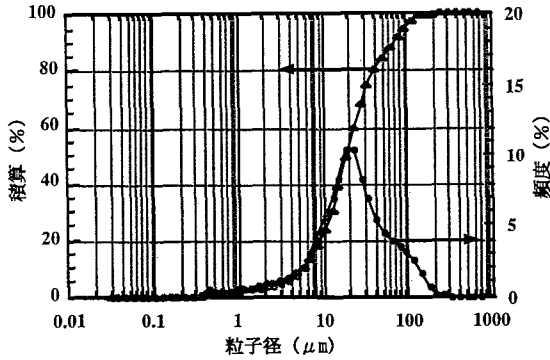


Fig. 7 Size distribution of particles in aqueous solution containing OPC50

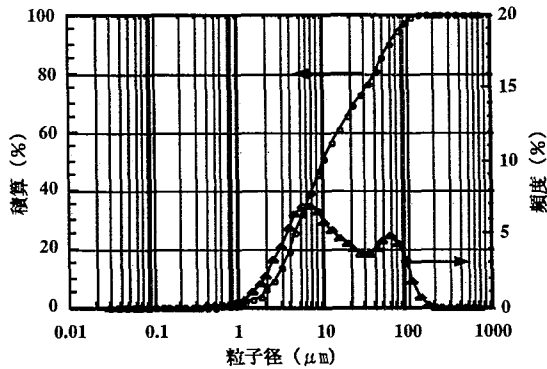


Fig. 8 Size distribution of particles in aqueous solution containing OPC1000

は、液固比が大きくなるに従いセメントの溶解が進行し、セメントペーストを構成する C-S-H の Ca/Si 比は小さくなると考えられている[6]。このように液固比の違いをセメントペースト中の C-S-H の Ca/Si 比の変化として捉え、液固比が小さな条件でよりコロイドが放出され易くなることは、C-S-H での高 Ca/Si 比のサンプルでコロイドが放出され易くなるという結果と一致する。高 Ca/Si モル比の C-S-H では接触溶液の Ca が約  $10^{-2}$  mol/L と高濃度であり、 $\text{CaCO}_3$  が生成しやすい条件であるため、 $\text{CaCO}_3$  の微粒子が生成しやすいことがその原因の一つと考えられるが、液固比とコロイド粒径および放出量との関連性についてはさらに検討を行なう必要がある。また大気中で浸漬を行った AirOPC, AirSF の溶液中粒子の粒径は  $0.7 \mu\text{m}$  から  $200 \mu\text{m}$  であった。

3.2.2 浸漬液中の上澄液・ろ液の濃度測定

各フィルターにおいて、Caが孔径  $1.0 \mu\text{m}$ ,  $0.1 \mu\text{m}$  のろ過で若干減少する以外は大きな濃度減少は見られなかった。また Si と Al の濃度減少が見られないことから、シリカ・アルミナコロイドや  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$  水和物の微粒子等は溶液中の濃度に影響を与えるほどの存在していないと考えられる。なお、今回の測定においては Fe 濃度の測定も予定していたが、濃度が  $0.1 \text{ ppm}$  程度と極

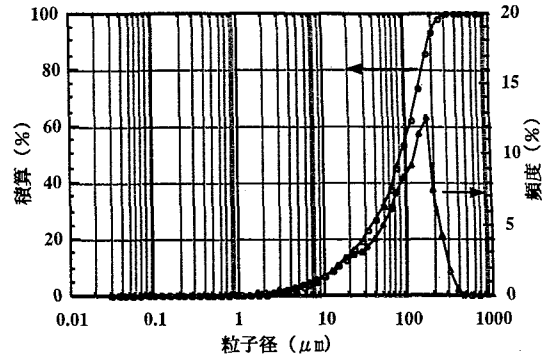


Fig. 9 Size distribution of particles in aqueous solution containing SF50

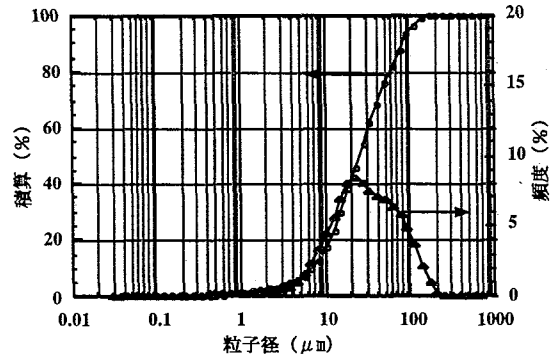


Fig. 10 Size distribution of particles in aqueous solution containing SF1000

めて低く、ICP の測定限界とほぼ同程度であったため測定することができなかった。このことは Fe 起源コロイドの存在量が ICP の検出限界以下であったことを示している。

AirOPC および AirSF における浸漬液の上澄液・ろ液の濃度測定結果をそれぞれ Fig.11 および Fig.12 に示す。

3.2.3 フィルター表面の SEM 観察

OPC50 では孔径  $1.0 \mu\text{m}$  のフィルター上で、C-S-H と思われる数  $10 \mu\text{m}$  から数  $\mu\text{m}$  の粒子がろ過されていた。孔径  $0.1 \mu\text{m}$  のフィルターではシャープな断面および鱗状側面をもった数  $\mu\text{m}$  の物体が観察された。これはろ過中に生成あるいは成長した  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ではないかと考えられる[7]。そのほか圧縮されたような板状物が見られた。限外ろ過膜上ではシリカコロイドが成長したものではないかと考えられるアเมอร์バー上の物体、AFt の可能性が考えられる針状結晶[7]、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と思われる鱗状側面を持った球体や  $\text{CaCO}_3$  のキューブ状の物体が凝集した様子が観察されたが、いずれも粒径が  $0.1 \mu\text{m}$  以上の大きさを持っており、ろ過中に成長したものであると考えられる。

OPC1000 では孔径  $1.0 \mu\text{m}$  のフィルター上で、C-S-H を主体とする網目状の表面を持った  $10 \mu\text{m}$  以上の粒子が、一部  $\text{CaCO}_3$  化したような形状で存在していた。孔径  $0.1 \mu\text{m}$  のフィルターではシリカと思われるヒモ状物や C-S-

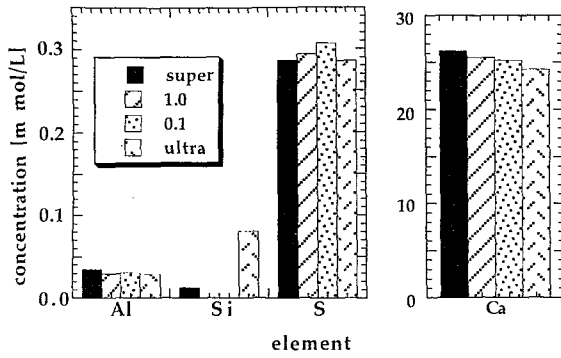


Fig. 11 Fractionation of Ca, Al, Si and S concentrations in supernatant and filtrate (AirOPC)

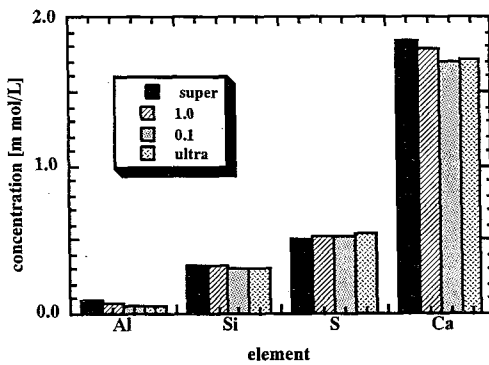


Fig. 12 Fractionation of Ca, Al, Si and S concentrations in supernatant and filtrate (AirSF)

H の 1.0 $\mu\text{m}$  程度の大きさの粒子が見られた。限外ろ過膜においては一辺 5  $\mu\text{m}$  程度の立方体、シリカと思われる直径 5  $\mu\text{m}$  程度の球体の連鎖が見られたが、大きさから考えてろ過中に成長したものであると考えられる。

SF50 では孔径 1.0  $\mu\text{m}$  のフィルター上で、 $\text{CaCO}_3$  の結晶、棒状物、一部  $\text{CaCO}_3$  化した C-S-H を主体とする網目状の表面を持った 10  $\mu\text{m}$  以上の粒子が観察された。また未水和のシリカヒュームではないかと思われる球状の物体が見られた。孔径 0.1  $\mu\text{m}$  のフィルターでは C-S-H の粒子が観察された。

SF1000 では孔径 1.0  $\mu\text{m}$  のフィルター上で C-S-H 以外の物としては、未水和のシリカヒュームおよびシリカヒュームが水和し、表面が C-S-H 化している球状の物体が見られた。孔径 0.1  $\mu\text{m}$  のフィルター上では 500nm 程度の粒子の凝集が観察された。

AirOPC では孔径 1.0  $\mu\text{m}$  のフィルター上で、繊維状の物体が表面に成長した粒子が見られた。孔径 0.1  $\mu\text{m}$  のフィルターでは  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と思われるものや、箔状物が寄り集まってきた様な粒子や環状物が見られた。また限外ろ過膜上には 100nm 程度の大きさの  $\text{CaCO}_3$  の微粒子が観察された (Fig. 13)。

AirSF では孔径 1.0  $\mu\text{m}$  のフィルター上で、C-S-H や  $\text{CaCO}_3$  が見られた。孔径 0.1  $\mu\text{m}$  のフィルターでは粒径 40

nm 程度の微粒子が凝集している様子が観察された (Fig. 14)。限外ろ過膜では繊維状物やひし形をした板状物等が見られたが、いずれも大きさが 1  $\mu\text{m}$  以上あり限外ろ過の際に生成または成長したものであると推察される。

ろ過で用いたフィルターの表面を SEM を用いて観察したところ様々な物体が観察された。しかしろ過中生成・成長したと考えられるものも多く、実際に溶液中に分散し得るコロイドとしては  $\text{CaCO}_3$  および低アルカリ性セメントで見られたシリカコロイドが考えられる。

4 結論

セメントを構成する水和物や OPC・低アルカリ性セメントペーストを浸漬した溶液中での微粒子の確認およびそのキャラクタリゼーションを行った。今回の報告で確認できたコロイド粒子の種類を Table 3 にまとめた。また以下の結果が得られた。

- 1) 純薬合成した水和物の場合、Ca/Si 比が小さな C-S-H や AFt では分散したコロイドが存在する可能性は低いと思われる。一方 Ca/Si 比の高い C-S-H や AFm,  $\text{C}_3\text{AH}_6$  では接触液中にコロイドが分散して存在していることが示唆された。存在するコロイドの種類としては  $\text{CaCO}_3$ 、C-S-H やアルミ含有水和物が考えられ、シリカコロイドやアルミナコロイドは存在量が非常に少ないと推察された。

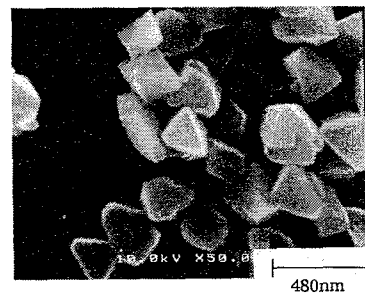


Fig. 13 SEM image of particles from AirOPC on an ultrafilter

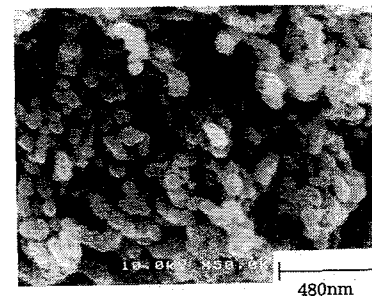


Fig. 14 SEM image of particles from AirSF on an ultrafilter

Table 3 Summary of colloidal particles released from cement

セメント水和物	コロイド粒子の確認	
	レーザー回折	フィルトレーション ( ) は無視できる量
C-S-H 0.6	検出できず	C-S-H
C-S-H 1.0	有	C-S-H, CaCO <sub>3</sub>
C-S-H 1.5	有	C-S-H
AFm	有	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CaSO <sub>4</sub> 系水和物, (Si コロイド), (Al コロイド)
AFt	検出できず	(Al コロイド)
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	有	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系水和物, (Si コロイド), (Al コロイド)
セメントペースト		
OPC50	有	C-S-H
OPC1000	有	一部 CaCO <sub>3</sub> 化した C-S-H
SF50	有	一部 Ca CO <sub>3</sub> 化した C-S-H, Ca CO <sub>3</sub> , 未水和シリカヒューム
SF1000	検出できず	未水和シリカヒューム, 表面が C-S-H 化した水和シリカヒューム
AirOPC	有	Ca(OH) <sub>2</sub> , CaCO <sub>3</sub>
AirSF	有	C-S-H, CaCO <sub>3</sub>

2) セメントペーストの場合、ほぼ全ての試料で、量は少ないがコロイドの存在が確認された。また液固比が小さな条件では粒径の小さな微粒子が放出されやすくなることが示唆された。実際に溶液中に分散しうるコロイドとしては CaCO<sub>3</sub> および存在量は少ないものの、低アルカリ性セメントで見られたシリカコロイドが考えられた。

廃棄物処分システムの性能評価において、溶液中で安定に分散したコロイドに放射性核種が収着することにより、核種が溶液中にイオンとして存在する場合に比べその移動特性を著しく変化させられることが指摘されている[8]。本資料ではセメント起源コロイドの有無およびキャラクターゼーションについて現在までに行なった実験結果を報告した。本資料では主にコロイドのキャラクターゼーションをフィルター上の粒子の形状およびろ過後での濃度変化により推定したのであるが、今後更にコロイドのキャラクターゼーションに関してより詳細に検討する必要があると考えられる。また長期にわたってのコロイドの安定性、コロイドへの核種の収着挙動およびコロイドの天然または人工バリア中での移行挙動についても、今後の研究の進展が不可欠である。

#### 謝辞

本資料は核燃料サイクル開発機構からの受託研究の成果をまとめたものである。実験を行なうにあたり(株)オーテックの芳賀和子氏には OPC 試料および低アルカ

リ性セメントペースト試料を提供していただき、SEM 測定でお世話になった。さらに東京大学の米岡俊明博士、大森ルミ氏には実験および資料の作成で協力していただいた。ここに感謝の意を表します。

#### 参考文献

- [1] 田中 知 他：放射性廃棄物処分システムにおいてセメントに期待される役割。日本原子力学会誌 **39**, 1008-1018 (1997).
- [2] 菅野卓治：深地層中の放射性核種移行におけるコロイドの挙動。日本原子力学会誌 **36**, 279-284 (1994).
- [3] 荒井康夫：セメントの材料化学 (改訂 2 版), 大日本図書 (1991).
- [4] 大木道則 他 編：化学大辞典, 東京化学同人, 東京, 823 (1994).
- [5] Atkins, M. et al.: A Thermodynamic Model for Blended Cement, DoE/HMIP/RR/92/005, Department of the Environment. (1991).
- [6] 芳賀和子 他：放射性廃棄物処理処分におけるセメント系材料の溶解特性。秩父小野田研究報告 (1997).
- [7] 岡村隆吉：セメント・コンクリート, **520**, 50 (1990).
- [8] 長崎晋也：土のコロイド現象の基礎と応用(その 9), 農土誌 **66**, 1261-1269 (1998).