

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 1 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2012

課題番号：21360460

研究課題名（和文）固有安全性を有する自己フィードバック型核種閉じ込めセメントバリアの開発

研究課題名（英文）Development of cementitious safety barrier inducing a self-feedback function of nuclide enclosure

研究代表者

新堀 雄一（NIIBORI YUICHI）

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90180562

研究成果の概要（和文）：本研究では、処分システムの構築に必要となるセメント系材料と陰イオン核種（ I^- , IO_3^- ）との相互作用について、地下水により飽和する環境を想定して調査した。その結果、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（初期の Ca/Si モル比 1.6 程度）は、埋め戻し後の冠水状態においても、少なくとも Ca/Si モル比 0.4 までの劣化変質であれば、ヨウ素の移行抑制機能を維持することが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：Interaction of iodine ions (I^- , IO_3^-) with altered Calcium Silicate Hydrate (CSH) was examined, by considering the condition saturated with groundwater. The results showed that CSH altered from 1.6 to at least 0.4 in Ca/Si molar ratio underwent the retardation effect for iodine ions, after backfilling the repository system of radioactive wastes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
2010 年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2011 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2012 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：原子力エネルギー、バックエンド、処分システム、放射性廃棄物、セメント系材料、陰イオン性核種、陽イオン性核種、ヨウ素

1. 研究開始当初の背景

放射性廃棄物の処分システムには、陽イオン性核種の移行を遅延させる人工バリアが存在するものの、ヨウ素、塩素やテクネチウムなどの陰イオン性核種の移行を遅延させる効果は期待できない。一方、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(CSH)は、構造が不安定であることが結果的に様々な核種を内包する能力を持つ。セメント系材料は、地下における処分場構築のために多量に用いられることから、それらを改良し、陰イオン性核種を安定化できれば、

建設材料としてのセメント系材料が、処分場の閉鎖後においてその力学的な安定性を要求されなくなった後にも、核種移行に対する化学的なバリア機能を有することになる。

2. 研究の目的

本研究では、処分システムが地下水により飽和する環境を想定し、陰イオン性核種の安定化を促進する CSH ゲルの CaO と SiO_2 とのモル比（以下、Ca/Si 比と呼称する）を実験的に探索し、そのメカニズムを明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

図1に基本的な試料の調整およびヨウ素イオンとCSHとの吸着実験の手順を示す。炭酸の影響を防ぐために、窒素雰囲気において実験を行い、温度は室温 298 K に維持した。ヨウ素の吸着実験は以下(a)および(b)の2種類について行った。(a)CSHを調整する際に同時にヨウ素を添加する共沈試料、(b)調整したCSHにヨウ素を添加する水和試料である。共沈試料は、CaOとSiO₂を秤量し、水和させる段階において液相濃度が所定濃度(0.5 mM、1.0 mM および 10 mM)となるようにKI溶液あるいはNaI溶液を添加した。また、共存イオンとしてNaイオンの影響を調べる際にはNaClを加えてNaイオンを所定濃度に調整した。そして、これらを含む遠沈管を恒温振とう器において温度 298 K で7日間振とうした(振とう速度 120 strokes/min)。なお、水和試料は、共沈試料と同様にCSHを調整し、7日間恒温振とう器内で養生した後に、ヨウ素溶液を添加した(ヨウ素との反応時間は7日間)。養生期間7日間において溶液中のCa、SiおよびNa濃度は定常なることを確認した。

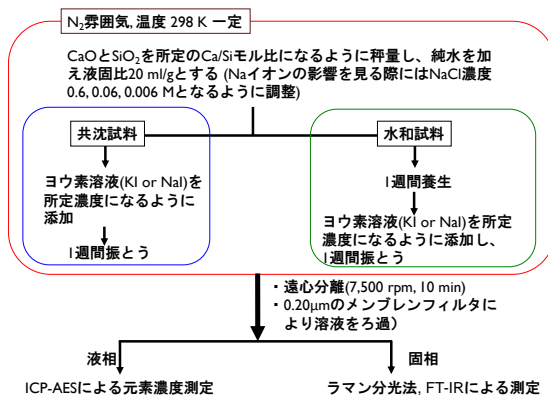


図1 試料調整および吸着実験の概要

表1に各試料を調整した際に用いた、CaO、SiO₂ および添加した蒸留水の量の一例を示す。また、図2は調整して得たCSHを示している。CaOは和光純薬工業製を用い、SiO₂はフュームドシリカ(日本アエロジル社製 AEROSIL300(BET 比表面積 300±30 m²/g))を用いた。なお、液固比は 20 とした。反応させた各試料は遠心分離(7,500 rpm、10 min)で固液分離したのち、メンブレンフィルター(0.20 µm)にてさらに濾過し、液相と固相とに分離した。液相は pH および酸化還元電位の測定を行い、溶液のヨウ素の化学形態を確認した。さらに元素濃度は、Si、Ca および I を ICP-AES によって、また Na をナトリウムイオン電極によって測定した。固相は冠水状態においてレーザーラマン分光光度計(日本分光株式会社製 NRS-3300、励起波長 532 nm)にてラマン

スペクトルの測定を行った。また、乾燥状態においてフーリエ変換赤外分光スペクトル(堀場製作所製 FT-730)、SEM 像(日立製作所製 Miniscope TM-1000)およびX線回折パターン(Rigaku 社製 RAD-IC および同社製 RINT 2000)を取得した。

表1 CSHの調整例

Ca/Siモル比	CaO [g]	SiO ₂ [g]	H ₂ O [ml]
1.8	0.9	0.54	28.7
1.5	0.8	0.57	27.4
1.0	0.7	0.75	29.0
0.8	0.6	0.8	28.1
0.5	0.4	0.86	25.1
0.1	0.1	1.07	23.4

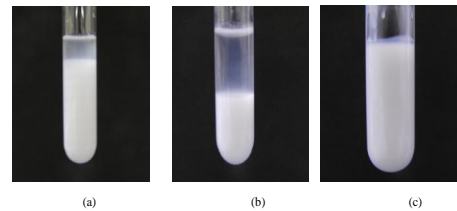


図2 調整したCSH (Ca/Siモル比=(a)0.5、(b)1.0、(c)1.8)

図3にヨウ素の化学種に及ぼす酸化還元電位(縦軸)およびpHの影響を示す。地下環境では、酸化還元電位は低く、ヨウ素はヨウ化物イオン(I⁻)により主に存在し、地上に近くでは酸化雰囲気となり、ヨウ素酸イオン(IO₃⁻)になる。表1に示した試料のpHは10~12にあり、その酸化還元電位は100 mV から 300 mV の範囲にあることから、ヨウ素は主にヨウ化物イオンとして存在している。そこで、本研究では、ヨウ素酸イオンに調整する際には、酸化剤として亜塩素酸ナトリウムを所定量添加し、酸化還元電位がIO₃⁻の領域にあることを確認した。

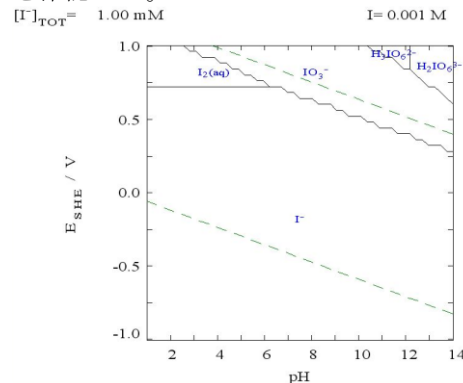


図3 ヨウ素の化学形態

4. 研究成果

(1) ヨウ化物イオンとCSHとの相互作用

陰イオン性核種であるヨウ素の化学形態としてヨウ化物イオン(I⁻)に着目し、陽イオン

性核種(Eu(III))とも対比しながら、核種とCSHとの相互作用を検討した。実験では、CSHのCa/Si比を0.1~1.8の所定値(6点)に調整し、処分場の再冠水を考慮して乾燥過程を経ないCSH試料を用意した。3.研究の方法において述べたように、核種との収着の手順にも着目し、CSHの合成・養生後に核種を収着させる水和試料と、CSHの合成時に核種を投入して養生する共沈試料を、窒素雰囲気、室温環境において各々用意した。ここではヨウ化カリウムを用いて、ヨウ化物イオンの濃度を1.0 mMに調整した。

図4に分配係数とCa/Si比との関係を示す。ここでは、Noshita et al. (2001)によってなされた乾燥させたCSHやCSHに構造が類似している天然鉱物との分配係数も併せて示している。その結果、ヨウ化物イオンはCa/Si比が小さくなるに従い分配係数が若干低下する傾向があるものの、0.1~1.8においてCSHゲルと強い相互作用を示すことが明らかになった。この傾向は水和試料および共沈試料の双方において見られ、乾燥させた試料とは明らかに異なる。

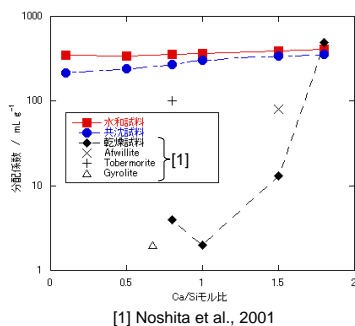


図4 I⁻の分配係数とCa/Si比との関係

そこで、CSHの構造および核種の結合状態を把握するために、XRD、FT-IRおよびラマン分光を用いた構造解析を行った。XRDではCa/Si比0.1以外の試料においてCSHの構造を持つことを確認した。また、FT-IRではヨウ素によるCSHの結合の変化は認められなかったが、ラマン分光スペクトルより、何れの試料もCa/Si比の上昇に伴い、CSH内のシリカの架橋酸素が解重合する傾向にあることが分かった。

さらに、ヨウ化物イオンの濃度を10 mMとした場合、1 mMの場合以上にCSHゲルはヨウ化物イオンの安定化に寄与することが明らかになった。また、10 mMのI⁻を用いると、ろ液におけるCa濃度の増加およびSi濃度の低下が1 mMのヨウ化物イオンの実験に比較して顕著になった。

以上の結果から、CSHは乾燥を経ない場合、周囲に水分子があることにより構造を変化させ、収着性を高めることにより安定化する

ことが示唆された。また、その収着機構は、Ca/Si比が0.1といった低い場合にも見られることから、主にSiO₂の四面体がCaイオンの介在によりヨウ化物イオンを安定化していることが考えられる。

一方、比較のために陽イオン核種としてEu(III)を用いた場合について、CSHとEu(III)との相互作用を蛍光寿命(堀場製作所製FluoroCube 3000U, 励起波長390 nm(LED), ⁵D₀→⁷F₁準位への遷移による592 nmの強度に着目)によって同定したところ、CSHの存在しない場合の加水分解種に比較して、CSHが共存する場合は蛍光寿命が明らかに長くなった。蛍光の強度は金属イオンの周囲にOH振動子が存在すると急激に減衰するため、蛍光寿命が長くなったことは、Eu(III)が水和水を外してCSHの構造内に安定に存在することを意味している。

以上より、CSHは冠水環境において陽イオン核種および陰イオン核種ともに構造内に安定化させることが明らかになった。本研究では、このCSH自体の安定化作用を自己修復性(自己フィードバック性)と呼称する。

(2) ヨウ素酸イオンとCSHとの相互作用

前述のように、ヨウ素は、陰イオン性核種として、ヨウ化物イオンのみならず、ヨウ素酸イオンといった化学形態を取る。これは図3に示したように酸化還元電位が高い雰囲気想定される。特に生物圏に近いアクセス坑道においてもその維持にセメントが利用されることから、処分場閉鎖後(埋め戻し後)において変質したセメント系材料とヨウ素酸イオンとの相互作用は極めて重要である。そこで、本実験では、亜塩素酸ナトリウムを用いてヨウ素溶液の酸化還元電位を調整し、ヨウ素酸イオンとCSHとの相互作用を調べた。

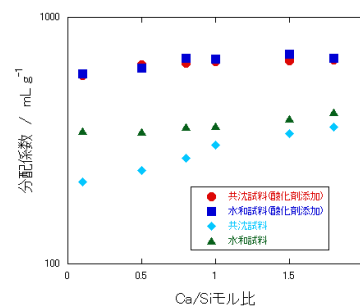


図5 IO₃⁻の分配係数とCa/Si比との関係

図5にヨウ素酸イオンの分配係数を示す。ここで酸化剤添加と記載されているのが、ヨウ素酸イオンを指し、比較のために、ヨウ化物イオンの分配係数も併せて示している。この図から分かるように、CSHは仮にセメント系材料の変質が進み、Caが脱離したのちも、

Ca/Si モル比で 0.1~0.4 程度まではヨウ化物イオンのみならずヨウ素酸イオンに対しても高い吸着性を維持することが確認できる。

図 6 は実験終了時におけるろ液中の Ca 濃度および Si 濃度を水和試料および共沈試料において示したものである。ここでも図 5 と同様に、ヨウ素酸イオン（酸化剤添加と記載）とヨウ化物イオンとの双方を示している。なお、CSH とヨウ素との反応時間(図 1 参照)を 7 日間より長く 30 日としても、溶液中の Ca 濃度、Si 濃度およびヨウ素の濃度は変化しない。図 6 より、何れの試料も Ca/Si モル比が増加するに従って、Ca 濃度が上昇し、Si 濃度が減少する傾向がある。但し、これらの濃度から CSH の Ca/Si モル比を求めたところ、初期に設定したモル比との違いは僅かである。

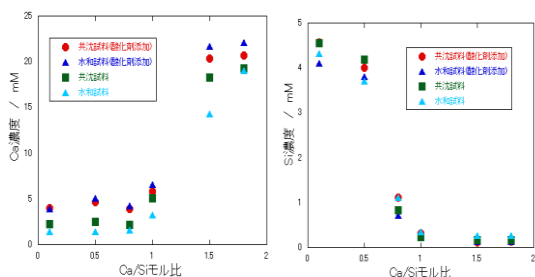


図 6 実験終了時におけるろ液中の Ca 濃度 (左図)および Si 濃度(右図)

一方、ラマンスペクトルにおいて、共沈試料では、Ca/Si モル比が 1.0 以上でシリカ四面体の重合度を示す $Q^1(870\text{ cm}^{-1})$ および $Q^2(1010\text{ cm}^{-1})$ のピークが消え、 610 cm^{-1} 付近にピークが現れた。また、水和試料においては、すべての試料において CSH のラマンスペクトルと同様のスペクトルとなった。共沈試料は、水和試料の安定化した状態を模擬することから、 IO_3^- の場合、CSH の構造は 7 日間では安定になっていないことが示唆された。

(3) ヨウ化物イオンと骨材との相互作用

セメントに天然鉱物のひとつであるハイドロタルサイト(Layered Double Hydroxide : $(Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O)$ 、以下 LDH と略記)を骨材に利用するとヨウ化物イオンの安定化をより強固にすることが期待される。LDH は、Al と Mg の水酸化物からなるホスト層の層間に OH^- や CO_3^{2-} が取り込まれた層状構造を取る。層間の CO_3^{2-} がアニオンと置換することにより、アニオンを構造内部に安定化させる性質を持つ。そこで、CSH と LDH とが共存する系において I との吸着実験を行った。

表 2 に実験条件を示す。ここでは、地層処分システムに用いるセメント構造材を考慮し、CSH の Ca/Si モル比の比較的高い 1.8、1.5 および 1.0 の 3 種類で実験を行うこととした。LDH の添加量は CSH 量(CaO および SiO_2

の合計の添加量)に等しい。

表 3 に本 CSH と LDH との共存系における各 Ca/Si 比における分配係数を示す。これらの値は図 4 および図 5 に比較して明らかに大きくなる。

表 2 CSH と LDH との共存系の調整

Ca/Si モル比	CaO [g]	SiO_2 [g]	H_2O [ml]	ヨウ素 溶液 [μ l]	LDH [g]
1.8	0.9	0.54	28.7	59.4	1.44
1.5	0.8	0.57	27.4	56.7	1.37
1.0	0.7	0.75	29.0	60.0	1.45

表 3 LDH 添加 CSH 試料により I の分配係数

Ca/Siモル比	分配係数 [mL g ⁻¹]
1.8	1694
1.5	1871
1.0	1672

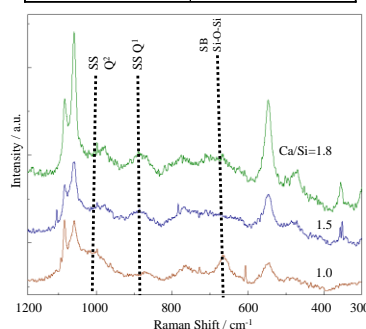


図 7 LDH およびヨウ化物イオンを添加した際の CSH 試料のラマンスペクトル

図 7 に LDH 添加 CSH のヨウ素吸着実験後のラマンスペクトルを示す。ここで SS とは対称伸縮振動、SB は対称変角振動を意味している。それぞれの Ca/Si モル比で Q^1 、 Q^2 のピークが僅かに確認できるほか、 550 cm^{-1} 付近ハイドロタルサイトのピークが現れていることから各々の構造の存在を確認できる。なお、 1050 cm^{-1} および 1080 cm^{-1} は LDH の持つ CO_3^{2-} に起因する。

(1) および (2) では、Ca が溶離することによって変質した CSH(二次鉱物)とヨウ素との相互作用に着目していたが、地層処分システムの構築において、骨材として LDH のような無機イオン交換体を積極的に添加することにより、ヨウ素の移行をさらに遅延させることが期待できる。

(4) ヨウ化物イオンと CSH との相互作用に及ぼすナトリウムイオンの影響

(1) から (3) まではヨウ化物イオンとしてヨウ化カリウムを用いていたが、ここでは、CSH とヨウ素との相互作用に及ぼすナトリウムイオンの影響を把握するためにヨウ化ナトリウムを用いた。また、実験条件として、CSH の Ca/Si モル比を 0.4 から 1.6 の所定値に設定

した。実験では溶液中のヨウ化物イオン濃度（初期 0.5 mM）、Ca 濃度および Si 濃度のみならず、Na 濃度も追跡した。なお、実験は、何れの試料も CSH ゲル等の固相とヨウ化物イオンとの接触時間を等しく設定した。

図 8 に共沈試料におけるヨウ化物イオンの初期添加量からの減少量、および水和に要した水の減少量を示す。ヨウ化物イオンはおおよそ初期値の 4 割から 5 割まで減少している。一方、CSH は水和物であるため、CSH の生成により水分子が全体の 3~4 割程度が CSH に固定化されることが分かる。すなわち、ヨウ化物イオンは主に CSH が生成する際の水和により CSH に固定化されることが示唆される。なお、溶液に残った水の量は、CSH を 0.2 μm のフィルタによって濾過し、得られた濾液の量から求めた。また、Na イオン濃度の依存性を見ると、Na イオン濃度が上昇するにつれてややヨウ化物イオンの減少量が増加する傾向にあるものの、大きな変化はない。また、NaI を用いた場合、Ca/Si 比の影響も小さく、比較的小さい Ca/Si 比 0.4 においてもヨウ化物イオンの CSH への収着が確認できる。

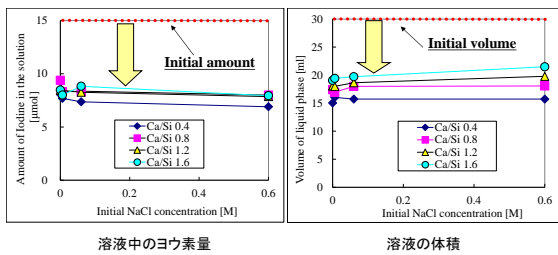


図 8 共沈試料における液相中のヨウ素の物質質量（左図）および液相の体積（右図）

図 9 に、水和試料について図 8 と同様にヨウ素量と液相量を各 Ca/Si モル比および Na 濃度において示す。図から分かるように水和試料、すなわち、CSH ゲルの生成後にヨウ化物イオンを加えた場合も、共沈試料と同様にヨウ素はほぼ同程度に CSH に固定化されている。また、水和に利用される水の量も共沈試料とほぼ等しい。このことから、ヨウ化物イオンは水和水を通して固定化されることが考えられる。また、ヨウ素の収着は Ca/Si 比に大きく左右されないことから、ここでもケイ素四面体の電荷と Ca イオンがヨウ化物イオンの収着に寄与することが示唆された。

図 10 は実験終了時(7日後)における Ca 濃度および Si 濃度を示したものである。Ca 濃度は Na 濃度の上昇に伴い、増加する傾向がある。一般に、CSH は Na イオンが共存すると Ca と置換することが知られており、本実験系においても Na 濃度が初期濃度から 10% から 20%程度減少した。しかし、溶液中のこれらイオンの絶対量は小さいため、CSH 自体

の Ca/Si モル比の経時変化は無視できるほどに小さい。すなわち、CSH 中には多くの Ca が存在する。一方、ラマンスペクトルから Q^1 と Q^2 との強度比を求めたところ、Na 濃度に依存しないことが明らかになった。

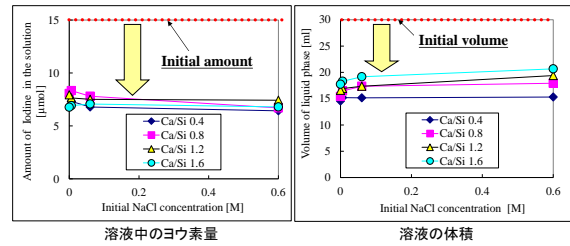


図 9 水和試料における液相中のヨウ素の物質質量（左図）および、液相の体積（右図）

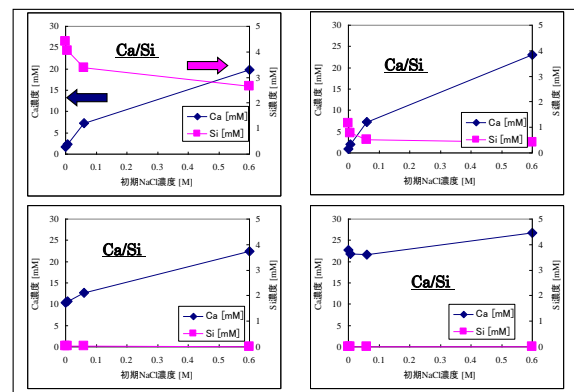


図 10 初期 Na イオン濃度に対する実験終了時の Ca 濃度および Si 濃度

これまで CSH とヨウ素との収着は $\equiv\text{SiOCa} + \text{I}^- \rightarrow \equiv\text{SiOCaI}$ のようなシリカ四面体に Ca が介在した静電的なものと考えられており、以上の結果はそれに調和的である。さらに、冠水状態（乾燥させない条件）では、CSH の層間における水分子がヨウ素の安定化に大きく寄与することが示唆された。実際の処分場では本実験において設定した液固比 20 よりも遥かに液固比は小さく、水和する水分子が相対的に多くなり、ヨウ素をさらに固定化することが期待される。

以上の(1)~(4)の検討に加え、Ca を含む高 pH 水の岩石へ連続注入を行い、乾燥過程を経ない場合でも CSH が岩石表面に析出することを確認した。これらより、CSH を主成分とするセメント系材料（初期の Ca/Si モル比 1.6 程度）は、埋め戻し後の冠水状態においても、少なくとも Ca/Si モル比 0.4 までの劣化変質であれば、ヨウ素の移行抑制機能を維持することが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 6 件）

- ① Yuichi Niibori, Taihei Funabashi and Hitoshi Mimura, Some Experiments on Sorption Behavior of Iodide ions into CSH Gel under the Condition Saturated with Saline Groundwater, Materials Research Society Symp. Proc. (Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXVI), 査読有, 2013, 印刷中
DOI: 10.1557/opl.2012.1715
- ② Yuichi Niibori, Kyo Komatsu and Hitoshi Mimura, Deposition of Calcium-Silicate-Hydrate Gel on Rough Surface of Granite from Calcium-rich Highly Alkaline Plume, Materials Research Society Symp. Proc. (Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXV), 査読有, 1475, 2012, 349-354
DOI: 10.1557/opl.2012.598
- ③ Taihei Funabashi, Yuichi Niibori, and Hitoshi Mimura, Sorption Behavior of Eu(III) into CSH Gel in Imitated Saline Groundwater, Proceedings of WM2012 (HLW, TRU, LLW/ILW, Mixed, Hazardous Wastes & Environmental Management), 査読有, Paper No. 12145, 2012, 1-11
- ④ Yuichi Niibori, Keisuke Shirai, Hiroaki Yoshikawa, Hitoshi Mimura, Identification of Eu(III) Sorption into CSH Gel by the Changes of Fluorescence Emission Spectrum and BET Surface Area, Proceedings of WM2011 (HLW, TRU, LLW/ILW, Mixed, Hazardous Wastes & Environmental Management), 査読有, Paper No. 11192, 2011, 1-8
- ⑤ Keisuke Shirai, Yuichi Niibori, Akira Kirishima, Hitoshi Mimura, Sorption Behavior of Iodine on Calcium Silicate Hydrates Formed as a Secondary Mineral, Proceedings of the 13th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management (ICEM 2010), 査読有, 2010, 237-242
DOI: 10.1115/ICEM2010-40089
- ⑥ Masayuki Narita, Yuichi Niibori, Hitoshi Mimura, Akira Kirishima and Joonhong Ahn, Sorption Behavior of Eu(III) Into Calcium Silicate Hydrate (CSH) Gel With Relatively Low Ca/Si Ratio <1.0, Proceedings of WM2010 (HLW, TRU, LLW/ILW, Mixed, Hazardous Wastes & Environmental Management), 査読有, Paper No. 10096, 2010, 1-9

[学会発表] (計 8 件)

- ① 古谷 純、新堀雄一、三村 均、塩水系地下水におけるカルシウムシリケート水和物へのヨウ素の収着挙動の評価、日本

- 原子力学会、2013年03月27日、東大阪
- ② 古谷 純、新堀雄一、桐島 陽、三村 均、ヨウ化物イオンに対するセメント系材料の塩水系地下水環境下のバリア機能、日本原子力学会東北支部研究交流会、2012年12月07日、仙台
- ③ 船橋泰平、新堀雄一、三村 均、海水系地下水におけるカルシウムシリケート水和物とヨウ素との相互作用、日本原子力学会、2012年3月19日、福井
- ④ 船橋泰平、新堀雄一、三村 均、海水系地下水におけるカルシウムシリケート水和物へのEu(III)の収着挙動の同定、日本原子力学会、2011年3月11日(CD-ROM公表)、東京
- ⑤ 船橋泰平、新堀雄一、三村 均、レーザーラマン分光法を用いたEu(III)の収着によるカルシウムシリケート水和物の構造変化の同定、日本原子力学会、2010年9月17日、札幌
- ⑥ 業田真行、船橋泰平、新堀雄一、桐島陽、三村 均、Ca/Si比の異なるCSH相への核種の収着挙動、日本原子力学会、2010年3月28日、水戸
- ⑦ 白井啓介、船橋泰平、新堀雄一、桐島陽、三村 均、高pH領域におけるヨウ素とカルシウムシリケート水和物との相互作用、日本原子力学会、2010年3月28日、水戸
- ⑧ 業田真行、新堀雄一、三村 均、桐島 陽、Joonhong Ahn、水和状態におけるセメント系材料への各種の吸着挙動 - 処分システムにおけるセメント利用の効果 -、2009年8月21日、六ヶ所村
第5回量子エネルギー工学フォーラム、

[その他]

ホームページ等

<http://db.tohoku.ac.jp/whois/view?l=ja&u=a0f21740a16e2fd1eeab1f9ef0b882de&c=0>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

新堀 雄一 (NIIBORI YUICHI)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：90180562

(2) 研究分担者

桐島 陽 (KIRISHIMA AKIRA)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：00400424

(3) 連携研究者

三村 均 (MIMURA HITOSHI)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：10091753