

令和 5 年 5 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20348

研究課題名（和文）天然有機物によるセメント系材料の変質は放射性廃棄物処分場の安全性に影響するか

研究課題名（英文）Influences of natural organic matters altering cementitious materials to the safety of radioactive waste disposal

研究代表者

戸田 賀奈子（Toda, Kanako）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・助教

研究者番号：00908387

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、Ca、Mg、Naを陽イオンに持つケイ酸水和物のC-S-H、M-S-H及びN-A-S-Hの放射性核種(RI)吸着サイトや拡散場を決定する微細構造への天然有機物(NOM)の寄与と、その変質分布を総合して評価することで、NOMによる様々なセメント系材料への変質影響を示した。土壌由来の天然有機物であるアルドリッチフミン酸を用いた各ケイ酸水和物の合成実験と変質試験より、C-S-HやM-S-HのSi重合、すなわちその低結晶性鉱物としての構造を変質させる可能性が示唆された。また、各ケイ酸水和物に対し、NOMが吸着・拡散する可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究結果の学術的意義は、不定形の高分子である天然有機物と低結晶性の鉱物の相互作用を明らかにしようとする点にある。現代の技術では分析が困難な複合試料であるが、天然で生じうる現象のため、この新たな研究領域の開拓は、天然有機物-セメント系材料-放射性核種間作用の理解を推進する研究の前章と位置付けられる。社会的意義は、放射性廃棄物処分場で実際に起こりうる天然有機物による建設材料マトリックスの変質を明らかにすることで、現場施工に適した建設材料の判断基準の一つとして活用することが想定でき、その安全性向上に資することができる。

研究成果の概要（英文）：This study evaluated the contribution of natural organic matter (NOM) to the structures of C-S-H, M-S-H, and N-A-S-H which are silicate hydrates with Ca, Mg, and Na cations, respectively, by synthesis experiments of those phases in coexistence of model NOM. Also, NOM's diffusion to those silicate hydrates were evaluated by batch alteration experiments. These silicate hydrates are matrices of construction material candidates in deep geological disposal sites, which could be altered by NOMs dissolved in groundwater, hence influence the radionuclide (RI) sorption capacity. This study suggested the possibility of alteration on Si polymerization states of C-S-H and M-S-H by model NOM. It was also suggested that NOM may sorb and diffuse to all silicate hydrates. Overall, NOMs may change the RI sorption capacity of those silicate hydrates. N-A-S-H was suggested as most resistant to the alteration of the structure followed by M-S-H then C-S-H, C-S-H being the most vulnerable to the alteration.

研究分野：応用鉱物学、セメント化学

キーワード：セメント系材料 C-S-H M-S-H N-A-S-H 天然有機物

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

セメントを構成する Ca ケイ酸水和物(C-S-H)は、合成有機物の作用により微細構造や物性が変化することが知られている<sup>1</sup>。放射性廃棄物処分場での利用が検討されている様々なセメント系材料の構成相には C-S-H、Mg ケイ酸水和物(M-S-H)、Na ケイ酸アルミネート水和物(N-A-S-H)等が存在する。各々独自の微細構造を持ち<sup>2,3</sup>、マクロな材料としての性能も異なるため、RIの収着能や拡散性も異なる。地下水に溶存する天然有機物(NOM)が様々なセメント系材料の放射性核種(RI)の収着・拡散能力を変え、その RI バリア性能に影響する可能性があるが、その全容は明らかになっていない。

### 2. 研究の目的

本研究は、C-S-H、M-S-H 及び N-A-S-H の RI 収着サイトや拡散場を決定する微細構造への NOM の寄与と、その変質分布を総合して評価することで、NOM による様々なセメント系材料への変質影響を明らかにする。

### 3. 研究の方法

(1) ケイ酸水和物相に対する NOM の影響を確認するために、C-S-H、M-S-H 及び N-A-S-H をモデル NOM とするアルドリッチフミン酸(土壌由来の市販の有機物)共存下で合成した。それぞれの合成方法は、先行研究で用いられた液固比と養生時間を用いるため、ケイ酸水和物の種類により異なる。それぞれアルドリッチフミン酸の添加量は、順に初期固体量に対して最大 20、20、5 wt%とした。C-S-H と M-S-H は、陽イオン/Si 比に幅を持つ。今回は、一般的に建設材料初期に生成しやすい、存在が認められている最大の陽イオン/Si 比のケイ酸水和物を合成した。得られた固体サンプルを用い、 $^{29}\text{Si}$  核磁気共鳴( $^{29}\text{SiNMR}$ )によりケイ酸のネットワーク構造を、X 線回折分析(XRD)により結晶構造を評価した。

(2) 施工済みの建設材料に対する NOM の影響を確認するために、直径 1.2 cm、高さ 1.0 cm の C-S-H、M-S-H 及び N-A-S-H の円柱状の固化体を作成し、アルドリッチフミン酸溶液と反応させ、セメント系材料の施工後に対する NOM 作用による変質領域を明らかにする。アルドリッチフミン酸の濃度は、我が国の高濃度の NOM を含む地下水組成を最高値の参考にし、ブランク試料と合わせて 0 と 150 ppm に設定した。顕微ラマン分光分析および走査型電子顕微鏡(SEM)観察に供し、NOM による変質の分布を得た。特に変質が認められたケイ酸水和物に対して、同心円状に分割した固化体に対し、 $^{29}\text{SiNMR}$  測定を行った。

実験(1),(2)の結果を統合し、NOM による代表的なセメント系材料の変化の影響範囲とその特徴を明らかにする。

### 4. 研究成果

(1) 生成物に対する XRD の測定から、アルドリッチフミン酸の添加量にかかわらず、C-S-H、M-S-H および N-A-S-H の生成が確認された。 $^{29}\text{SiNMR}$ (図 1)より、C-S-H と M-S-H は、アルドリッチフミン酸の添加量を増加すると、各ピークの強度比が変化、すなわちその Si 重合度に変化が認められた。C-S-H はシリカが鎖状を示すが、その鎖長が伸びる、すなわち重合が促進される方向に変化した。また、M-S-H はシリカが層状を示すとされているが、その層の大きさが減少する、すなわち重合が妨げられる変化が認められた。一方、N-A-S-H は Si の重合度に

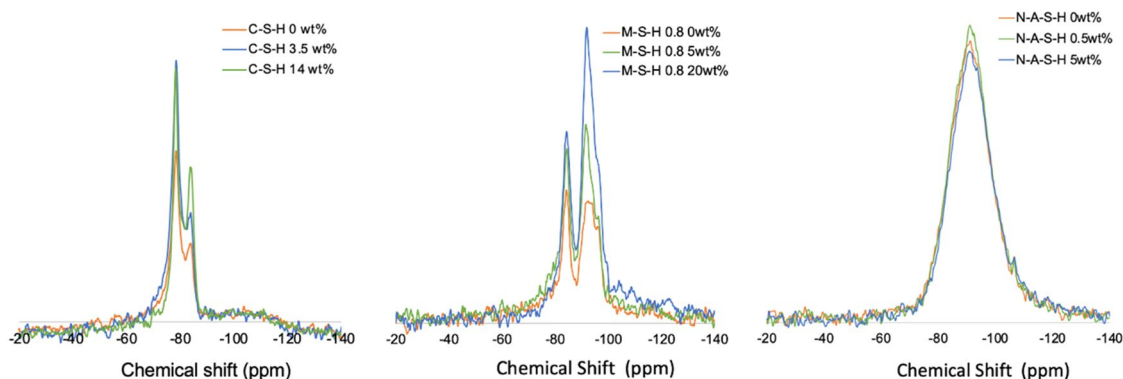


図 1. アルドリッチフミン酸量を変化させ合成した C-S-H、M-S-H および N-A-S-H の  $^{29}\text{SiNMR}$  スペクトル

有意な変化は認められなかった。以上の陽イオンが異なるケイ酸水和物に対するアルドリッチフミン酸の影響は、それぞれ異なることが示唆された。この違いが生じた理由は、それぞれの陽イオンとアルドリッチフミン酸の錯体形成のしやすさ、実験条件の液固比や合成に必要なタイムスケールの違いによる有機物との反応時間の違いなど、様々な要因が考えられる。短期間の合成試験において、少なくとも C-S-H と M-S-H はアルドリッチフミン酸が存在することにより Si の重合度に変化が生じ、その性状に影響する可能性が示唆された。

(2) 図 2 に、変質試験後の試料の断面図を示す。C-S-H および M-S-H は、どちらも茶色で示されるアルドリッチフミン酸が固化体内部に拡散していることがわかる。一方、N-A-S-H は有意な変色は認められなかった。それぞれの試料を顕微ラマン分光分析のライン測定に供し、有機物による蛍光バックグラウンドの高さからアルドリッチフミン酸の収着範囲を比較した結果、C-S-H や M-S-H に比べ少なくはあるが、N-A-S-H も表層にアルドリッチフミン酸が収着することが示された(図 2 右)。一方、SEM による陽イオン/Si 比の変化を半定量的に確認したところ、どの試料もアルドリッチフミン酸を添加していない系との差は認められなかった。しかし、C-S-H 試料の外周部にあたる固相を、<sup>29</sup>SiNMR 測定に供したところ、(1)で明らかとなった C-S-H の Si 重合度の変化と類似する変質が生じることが示唆された。以上より、本実験において、アルドリッチフミン酸は固化体中に拡散し、元素組成への有意な影響はないものの、C-S-H や M-S-H からなるセメント系材料は月単位の反応時間でも Si 重合度を変化させる可能性が示された。

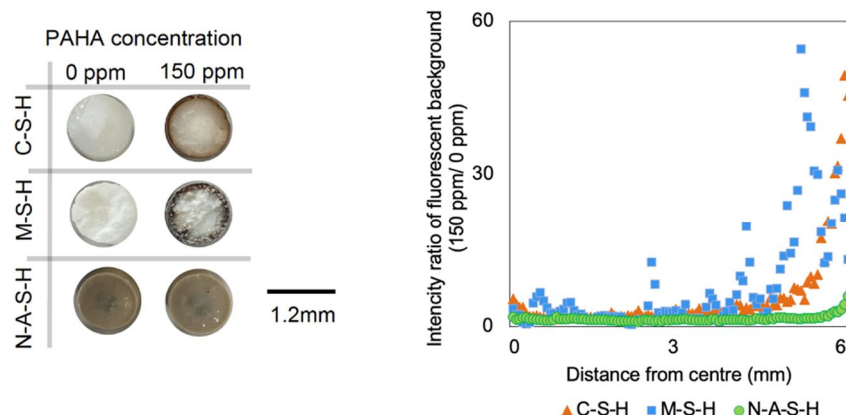


図 2.0 および 150 ppm のアルドリッチフミン酸(PAHA)溶液と 1 ヶ月反応した試料の断面図(左)。断面図の中心から外周に向けて線分析した顕微ラマン分光分析結果(右)。反応溶液のアルドリッチフミン酸濃度が 150 ppm の系と、0 ppm とした系の比を示す。

以上より、土壌由来の天然有機物であるアルドリッチフミン酸は、C-S-H や M-S-H の Si 重合、すなわちその低結晶性鉱物としての構造を変質させる可能性が示唆された。セメント系材料のマトリックスとなるケイ酸水和物においては、アルドリッチフミン酸が収着・拡散する可能性がある。以上の変質により、セメント系材料の RI 収着・拡散能力が変化する可能性は十分にあることが示唆された。

#### <参考文献>

1. Toda, K. *et al.* Effects of Lignosulfonate on Synthesis Products of the Pozzolanic Reaction. *Cement* **9**, 100042 (2022).
2. Chiang, W. S. *et al.* Multiscale structure of calcium- and magnesium-silicate-hydrate gels. *J. Mater. Chem. A* **2**, 12991–12998 (2014).
3. Provis, J. L. & Bernal, S. A. Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. *Annu. Rev. Mater. Res* **44**, 299–327 (2014).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Kanao Toda, Takumi Saito
2. 発表標題 Influence of humic acid to structure of matrices in cementitious materials
3. 学会等名 Interfaces Against Pollution: Chemical and Biological Perspectives (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------