

# 地下水中炭酸水素イオンによるセメント系材料の溶脱抑制効果

## 背 景

低レベル放射性廃棄物の余裕深度処分施設では、空洞支保、コンクリートピット、人工バリア(低拡散層)、充填材など様々な部位にセメント系材料が使用される計画となっており(図 1)、TRU および高レベル放射性廃棄物処分においても使用が検討されている。余裕深度処分施設の安全評価では、セメント系材料の長期的な劣化を考慮する必要があり、その評価期間としておよそ数千年以上が期待されている(図 2)。このような長期的評価には諸現象をモデル化した解析コードが必要となるが、地下水との接触による溶脱<sup>\*1</sup>評価に対しては、純水を用いた浸漬試験による現象解明やモデル化は進みつつあるものの、地下水中の各種イオンが溶脱に及ぼす影響については未だ不明な点が多い。安全評価の信頼性向上や施設設計の合理化を図るために、地下水中の各種イオンがセメント系材料の溶脱に及ぼす影響を実験的に解明していくことが求められている。

## 目 的

地下水中の代表的陰イオン成分である炭酸水素イオンに着目し、セメント系材料の溶脱に及ぼす影響を実験的に評価する。

## 主な成果

純水および濃度の異なる炭酸水素ナトリウム( $\text{NaHCO}_3$ )溶液へのセメントペースト供試体の浸漬試験を実施し(表 1)、溶出成分や供試体固相について分析した結果、炭酸水素イオン( $\text{HCO}_3^-$ )がセメント系材料の溶脱に及ぼす影響について以下の成果を得た。

### 1. 溶出成分分析

- (1) 浸漬溶液の  $\text{HCO}_3^-$  濃度が高くなるほど、浸漬溶液の pH 上昇量が小さくなり(図 3)、Ca や Si の溶出量が少なくなることが認められた。
- (2) 余裕深度処分試験空洞地下水の  $\text{HCO}_3^-$  濃度に比較的近い  $\text{NaHCO}_3$  溶液( $\text{HCO}_3^-$  濃度:  $40 \text{ mg/dm}^3$ )への浸漬では、純水に浸漬した場合と比較し、Ca 溶出量が本実験の浸漬試験期間内で 1/10 程度に抑制された(図 4)。

### 2. 固相変化分析

- (1) 浸漬溶液の  $\text{HCO}_3^-$  濃度が高くなるほど、供試体内部の Ca/Si モル比<sup>\*2</sup>の低下領域は小さくなり、 $\text{HCO}_3^-$  濃度が 40 および  $400 \text{ mg/dm}^3$  の溶液浸漬では明確な低下領域は認められなかった(図 5)。また、 $\text{NaHCO}_3$  溶液に浸漬した場合は、溶脱による組織の多孔化と関連付けられるビッカース硬さ<sup>\*3</sup>の低下領域も認められなかった。
- (2) EPMA (Electron probe microanalyzer) を用いた供試体表面層の微小領域の元素分布分析によって Ca の濃縮層が認められ、X 線回折分析により Calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) の沈殿層であることを明らかにした。

以上の結果から、 $\text{NaHCO}_3$  溶液に浸漬した場合のセメント系材料の溶脱抑制効果は、浸漬溶液中の  $\text{HCO}_3^-$  と供試体から供給される  $\text{Ca}^{2+}$  による Calcite 沈殿反応、ならびに表面に生成した Calcite 層による物質移動性の低下に起因すること明らかにし、その効果は  $\text{HCO}_3^-$  濃度に応じて定量評価できる可能性を示した(図 6)。

## 今後の展開

より詳細なメカニズムを解明するとともに、Calcite 沈殿による溶脱抑制効果を長期的に評価可能な解析コードの開発を行う。また、地下水暴露実験を実施し、実環境における溶脱抑制現象の解明を目指す。

**主 担 当 者** 地球工学研究所 バックエンド研究センター 主任研究員 蔵重 勲

**関連報告書** 「地下水中炭酸水素イオンによるセメント系材料の溶脱抑制メカニズムに関する検討(その 1)」  
電力中央研究所報告:N06028 (2007 年 XX 月)

\*1: セメント硬化体が長期間水と接することにより、水酸化カルシウムなどのセメント水和物が徐々に溶出し、セメント硬化体組織が多孔化する現象。

\*2: Ca/Si モル比:セメント硬化体の主要成分である Ca と Si のモル比。Ca は比較的溶解しやすいセメント水和物である Portlandite ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) の構成元素であり、セメント硬化体の溶脱進展の評価指標として、セメント硬化体中の Ca/Si モル比分布がよく用いられる。

\*3: ビッカース硬さ:主に金属材料の硬さに関する指標の一つ。試験方法は JIS Z 2244「ビッカース硬さ試験-試験方法」に定められている。セメント硬化体の硬さや空隙率の評価に適用した研究例もある。

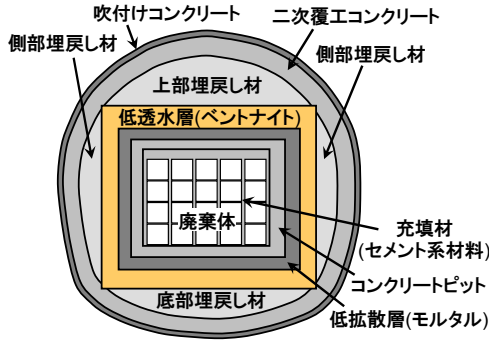


図1 余裕深度処分施設の概念図(検討例)  
様々な部位にセメント系材料が用いられる。

表1 浸漬試験に用いた純水および NaHCO<sub>3</sub> 溶液  
余裕深度処分試験空洞周辺地下水の HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度は 40mg/cm<sup>3</sup>程度である。

溶液種類	略号	設定濃度 mg/dm <sup>3</sup>		実測濃度平均値 mg/dm <sup>3</sup>		実測pH平均値
		Na <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
純水	P	0	0	0	0	7.0(理論値)
NaHCO <sub>3</sub> 溶液	C4	1.5	4	1.5	5.3	7.6
	C40	15	40	14	40	8.2
	C400	150	400	139	385	8.5

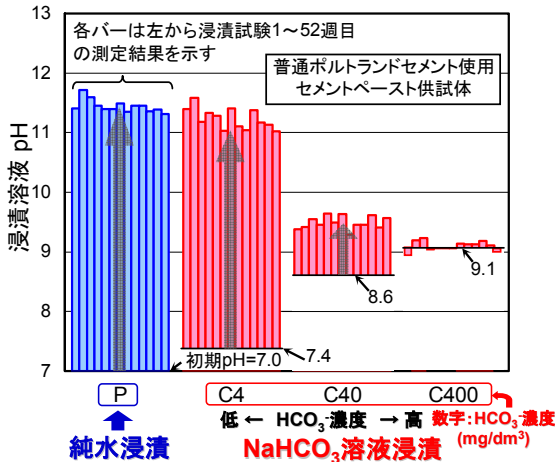
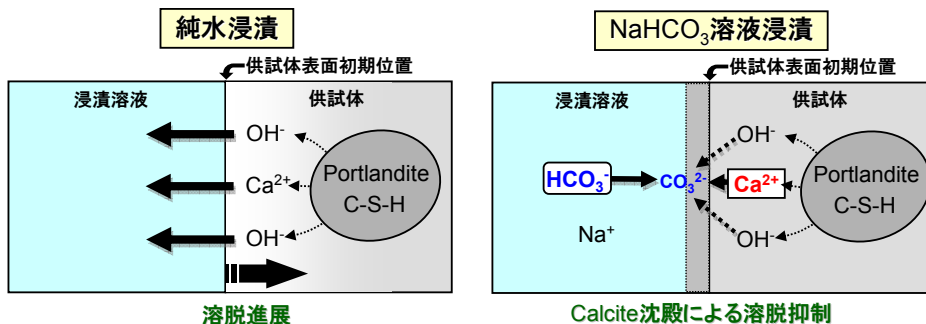


図3 溶液種類によるpH上昇量の相違  
浸漬溶液の HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度が高いほど、  
溶液の pH 上昇が抑制された。



(注) Portlandite(Ca(OH)<sub>2</sub>), C-S-H(mCaO·SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O):主要なセメント水和物

図6 地下水中炭酸水素イオンによる溶脱抑制メカニズムの概念

溶液中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>とセメント系材料中 Ca<sup>2+</sup>が反応し、表面にて Calcite が沈殿することにより溶脱が抑制される。

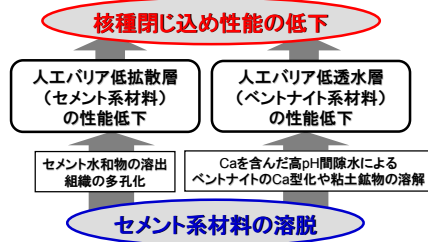


図2 セメント系材料の溶脱評価の必要性  
セメント系材料の溶脱はそれ自体の性能低下を招くだけでなく、ベントナイトのバリア性能の低下も引き起こすことが懸念されている。

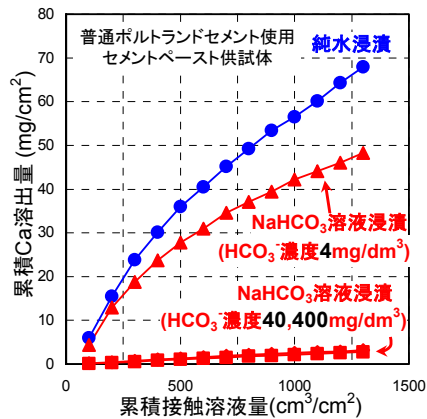


図4 溶液種類による Ca 溶出量の相違

溶液の HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度が高いほど、Ca の溶出が抑制された。

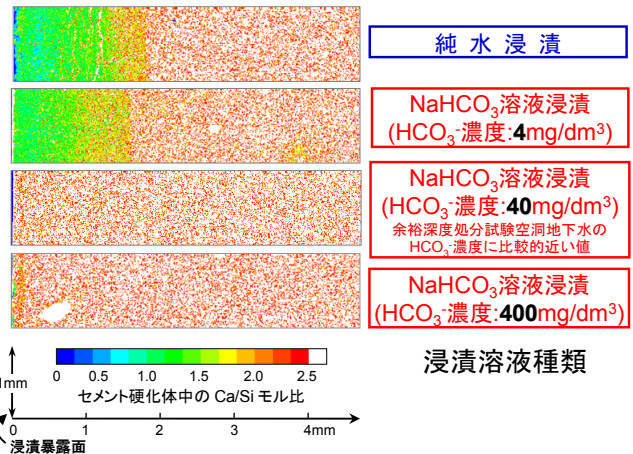


図5 溶液種類による供試体中 Ca/Si モル比分布の相違

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度の高い溶液浸漬では供試体中 Ca/Si モル比の低下深さが明らかに小さく、溶脱が抑制されることを確認した。