

論文 コンクリート構成物へのイオン吸着とイオン浸透の関係

山田 一夫*1・檜森 恵大*2・富田 さゆり*3・市川 恒樹*4

要旨: コンクリートへのイオン浸透に及ぼす、イオン吸着の影響を種々のデータから検討した。広く、セメント由来の Ca アルミネート系層状水和物による Cl 固定は、コンクリートへの Cl 浸透を遅延すると見做されてきた。しかし、この Cl 固定は固液間の置換が素早く起きているイオン交換であり、浸透には影響しないことが理論的に予測されており、Cl 濃度を変化させた浸透実験でもその正しさが示された。アルカリ金属イオンは炭酸化セメントペーストにイオン吸着するが、この吸着もまたイオン浸透には影響しない。一方、Cs⁺イオンの浸透では、Cs が骨材に不可逆的に吸着されることから、著しい浸透遅延が起きることが分かった。

キーワード: 吸着、イオン交換、拡散、Cl、アルカリ金属

1. はじめに

コンクリートへのイオン浸透は耐久性や放射性廃棄物処分において重要である。塩害予測に係わる Cl 浸透に関して、Ca アルミネート系層状水和物(AFm)による Cl 「固定」は Cl 浸透を遅延すると考えられてきた^{例えば 1, 2)}。しかし、AFm による Cl 固定は、モノサルフェートを NaCl 溶液に浸漬すると数時間という短時間に置換反応が進むように、AFm 層間のアニオン交換サイトにおけるイオン交換であり、静電力による結合は常に固液間で交換が起きており、AFm に「固定」された移動しない Cl が存在しているわけではない。AFm による Cl⁻イオンのイオン交換反応による吸着は Cl 浸透には影響しないと予想できる³⁾。固相とイオンの相互作用について、固定、吸着、収着など様々な呼び方がなされている。以下では溶解再析出や、中性分子の吸着などは考えず、イオン交換による固液間の平衡状態を考え、液相から固相に特定のイオンが移動する現象を「吸着」と称する。

一方、アルカリ金属イオンについては、ポルトランドセメントの水和物とほとんど相互作用しないため、セメント硬化体を水に浸漬するとアルカリ金属イオンは全量が拡散則に従い溶出する。セメントペーストとアルカリ金属イオンが相互作用するのは、ポゾラン反応や Ca 溶脱などにより C-A-S-H の C/S 比が下がった場合で、アルカリ金属イオンの吸着が起き、pH が低下する。また、セメントペーストが炭酸化すると、非晶質アルミノケイ酸水和物によるアルカリ金属吸着が起きる可能性が指摘されている⁴⁾。これらの反応は Cl の AFm による固定と同じくイオン交換と考えられるため、Cs⁺イオン浸透は遅延されないと予想できる。

ところが、Cs⁺イオンについては、イオン交換反応ではあると考えられるが、粗骨材にも浸透し、ある種の鉱物に不可逆的に強固に吸着されることが分かっており⁵⁾、一旦吸着した Cs⁺イオンはイオン交換されにくい性質を持つ。イオン浸透を考える際には、イオンの移動速度と、イオンと固相の間の反応速度の大小が重要で、通常のイオン交換速度はコンクリート空隙内のイオン浸透速度よりも十分に早い⁶⁾が、骨材と Cs⁺イオンの相互作用は、福島第一原子力発電所事故後の放射性 Cs による汚染が土壌に留まり移動しないことから分かるように、吸着は早い⁷⁾が、一旦吸着した後の交換が遅いため、浸透遅延を起こす可能性がある。

このようにイオン吸着がイオン浸透に及ぼす影響には議論の余地がある。そこで本研究では、筆者らがこれまで種々の研究で測定してきた Cs⁺イオンと Cl⁻イオンの浸透プロファイルを比較し、AFm による Cl⁻イオン吸着、炭酸化ペーストもしくは骨材による Cs⁺イオン吸着がイオン浸透にどのように影響を与えるかを再検討する。Cl⁻イオンと Cs⁺イオンの浸透深さの違いに関する議論は古くからあり⁸⁾、イオンと細孔表面の電荷の相互作用などの考えもある⁹⁾が、ここでは、両イオンの浸透深さの相対関係をもとに吸着の影響について議論を進める。

以下の議論を理解しやすくするため、本研究で考慮しているセメント系材料へのイオン浸透に影響する要因を図-1にまとめる。セメント系材料へのイオン浸透は、その空隙を浸透経路とする吸着を伴う拡散であると考えられる。空隙は量もイオン浸透量としては影響するが、浸透深さには連結性、あるいは屈曲度が決定因子となり、空隙量は無関係である³⁾。吸着は前述の数種類がある。

*1 国立環境研究所 福島地域協働研究拠点フェロー 工博 (フェロー会員)

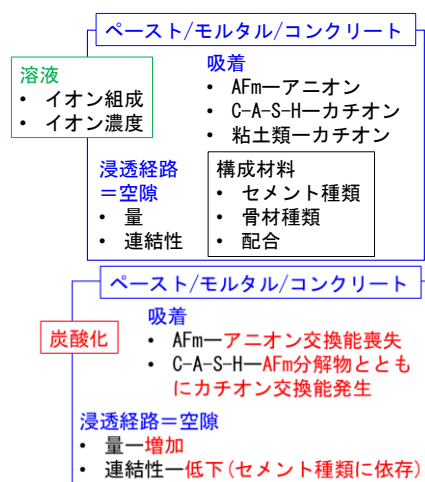
*2 北海道大学大学院 工学部

*3 (株) 太平洋コンサルタント ソリューション技術部

*4 北海道大学大学院 工学部名誉教授/国立環境研究所 客員研究員 工博

浸透経路と吸着は炭酸化によっても変化する。炭酸イオンとの反応により空隙は減少するが、連結性を低下させていた C-A-S-H が分解するため、セメントペースト全体での浸透抵抗性がどのように変化するかは測定しなければ分からない。また、吸着への影響は AFm によるアニオン交換性が喪失し、セメント水和物の炭酸化によりカチオン交換性が発生する⁴⁾。

このような特性を有する材料を、あるイオン組成の溶液に浸漬することになる。吸着は複数のイオンが競争する反応となる。イオン交換反応は電荷中性を厳密に保つため、吸着イオン等量は常に一定であるが、異なるイオンが複数存在する場合、その濃度比が吸着比率に依存し、よってあるイオンの吸着挙動は変化し、浸透深さの濃度比依存性が存在する可能性がある。各因子は複雑に相互作用するため、簡単には説明できない。例えば、可逆的吸着するイオンであれば浸透深さにイオン濃度依存性はないが、不可逆的吸着が起きるならばイオン濃度が浸透に影響するはずである。



図ー1 セメント系材料へのイオン浸透に影響する因子一覧と炭酸化による変化の例

このような全体像を理解したうえで、本報告で考慮した着眼点を整理する。吸着に影響する因子として、溶液のイオン濃度、炭酸化、骨材種類を取り上げ、浸透イオンとして固相と異なる相互作用をする Cs⁺イオンと Cl⁻イオンを同時に考慮した。浸透経路に影響する因子としてはセメント種類と炭酸化を考慮した。なお、本報告の議論で用いたデータは意図して設計された実験ではないため系統だったものではないが、イオン浸透に与えるイオン吸着の役割を論じるには有効なものである。

2. 比較する実験データ

2.1 OPC ペースト⁸⁾

水結合材比(W/C)が 60%の普通ポルトランドセメント(OPC)ペーストを作製し、ブリーディングがなくなるまで繰り返し、径 3cm 高さ 5cm に成形し、28 日間封緘養

生した。一部の試料は 20℃、60%RH、CO₂濃度 5%の中性化槽内で促進炭酸化させた。フェノールフタレイン溶液による発色では 3~4mm が中性化した。その後、減圧飽水し、7 日間 0.5M の CsCl 溶液に浸漬した。Cs と Cl の浸透プロファイルを電子線プローブ微小分析(EPMA)により測定した。以下、浸漬温度は室温である。

2.2 石灰石骨材モルタル⁹⁾

OPC もしくは B 種フライアッシュセメント(FAC)と純度の高い石灰石砕砂(LS)を用い、水結合材比 W/B を 50%、砂結合材比(S/B)を 3.0 とし、4×4×10 cm の角柱モルタルを作製した。OPC は 20℃28 日間、FAC は 40℃28 日間、それぞれ湿空養生した後、4×4 cm の浸透面以外は樹脂塗装した。一部の試験体は、前記と同様に促進炭酸化させ、フェノールフタレイン溶液による中性化深さは、OPC モルタルで 3~4 mm、FAC モルタルで 7 mm であった。

減圧飽水し、非炭酸化 OPC モルタルを 2 種類の条件、0.5 M と 3 mM の CsCl 溶液にそれぞれ 28 日間浸漬した。0.5 M 溶液浸漬後は EPMA により、3 mM 浸漬後は試料を表面から研削し研削粉を湿式分析することで、Cs と Cl の浸透プロファイルを測定した。

炭酸化試験体は減圧飽水後、焼却飛灰浸出液との接触を想定し、Na 濃度 2.7 M、K 濃度 1.3 M、Ca 濃度 1.4 M、Cl 濃度 6.6 M、Cs 濃度 3 mM とし、28 日間浸漬した。比較のために、非炭酸化モルタルでも同様の浸漬を行った。分析は前記のように研削と湿式分析により、Cs と Cl の浸透プロファイルを測定した。

2.3 砕石山砂 OPC コンクリート¹⁰⁾

OPC、山砂、ホルンフェルス砕石からなる W/C が 50%のコンクリートを作製した。調査を表ー1に示す。40℃で1か月養生し、3×5×3 cm のブロック試験体を径 10 cm 高さ 20 cm の円柱試験体から切り出した。3×5 cm の面を浸漬面とし、残りの面を樹脂被覆した。一部の試験体は、前記と同様に促進炭酸化させた。フェノールフタレインによる発色では中性化深さは 7 mm であったが、熱分析によると炭酸化は 10 mm まで及んでいた。山砂の陽イオン交換容量(CEC)は 0.36 eq/kg であった。砕石の CEC は測定していない。非炭酸化、および炭酸化試料を減圧飽水し、0.1 M の CsCl と SrCl₂ 混合溶液に 56 日間浸漬し、Cs と Cl の浸透プロファイルを EPMA により分析した。

2.4 川砂利モルタル

OPC、川砂利を 5 mm 以下に粉碎した砕砂を用い、W/C が 55 %、S/C が 3.0 のモルタルを作製し、室温で3か月以上封緘養生した。なお、川砂利粉碎物の陽イオン交換容量は 0.14 eq/kg であった。5×2×5 cm の直方体をより大きなブロックから切り出し、5×2 cm の浸透面以外を樹脂塗装し、減圧吸水により飽水状態としてから、3.5 μM の CsCl 溶液に 453 日間浸漬した。浸漬溶液には ¹³⁷Cs を添

加し、切断面を濃度既知の試料とともにイメージングプレートに暴露するオートラジオグラフィにより¹¹⁾、Csの浸透プロファイルを得た。

表－1 コンクリート調査

W/C	単位量(kg/m ³)				空気量
	W	C	S	G	
55%	163	296	825	999	4.6%

W：水，C：OPC，S：細骨材（山砂），G：粗骨材（碎石）

3. 結果と考察

3.1 OPC ペーストへの浸透

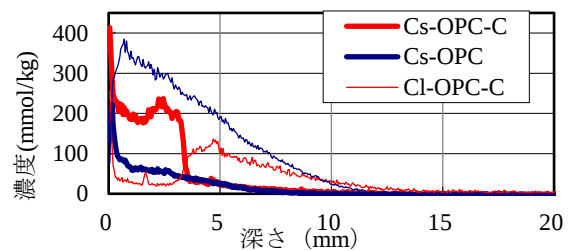
図－2に OPC ペーストへの Cs と Cl の浸透に及ぼす炭酸化の影響を示す。太線で示す Cs の浸透プロファイルを見ると、表層 1 mm 以下において濃縮が認められるが、これは別途測定で確認されているが Ca 溶脱により低 Ca/Si 比となった C-A-S-H によるアルカリ金属の吸着効果と考えられる。炭酸化により Cs の吸着は著しく増大したが、5 mm 以深で赤線(炭酸化)は青線(健全)より上に位置し、浸透深さはやや大きくなった。細線で示す Cl の浸透深さは従来の報告通り⁷⁾、Cs よりも若干大きい。炭酸化により、Cl 吸着量は大幅に減少し、浸透深さは Cs と同様に炭酸化により若干増加した。Cl 吸着量の減少は Cl 吸着して生成する Friedel 氏塩の元となる AFm の分解によるものと考えられるが、表層に認められる濃縮の原因は不明である。従来の説明では、Cl は Friedel 氏塩に固定されることで浸透抑制されると考えられているので、炭酸化により Friedel 氏塩が生成しなくなり、Cl 固定も無くなったために浸透深さが大きくなったとも考えられるであろう。しかし、Cs は炭酸化により吸着が起きたが、浸透深さは逆に大きくなったため、Cs と Cl の浸透深さにここで認められた吸着は影響せず、炭酸化により空隙の連結性が増加し、両イオンともに浸透を促進したと考えれば炭酸化の影響を説明できる。詳細は 3.3 節参照。

3.2 石灰石モルタル OPC へのイオン浸透の濃度依存性

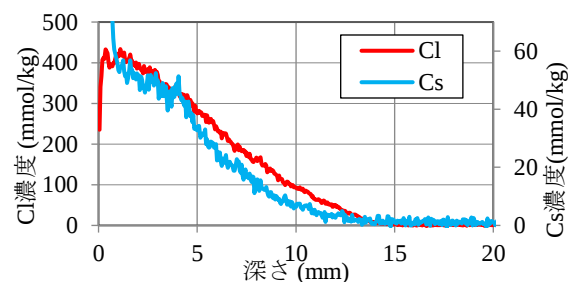
図－3に非炭酸化石灰石 OPC モルタルへの濃度 0.5 M の CsCl 溶液からの Cs と Cl の浸透プロファイルを示す。Ca 溶脱によると考えられる Cs の表面濃縮部分は表示していない。吸着に影響しない石灰石砕砂の影響は両イオンの浸透の序列に影響はなく、OPC ペーストの場合と同様、浸透深さは Cl の方が少し大きく、Cl は AFm による吸着があるため、Cs よりも 1 桁大きいモル濃度となった。Cs と Cl の濃度には大きな差があることから、Cs と Cl が同時に浸透しているのではなく、Cl は何らかの別のアニオンとの交換反応により浸透しているはずである。Na, K の測定も行っており、Cs 浸透した領域から等モルの Na 及び K の溶出が認められており、Cs 浸透はアルカリ金属イオンとの交換反応であることが示唆される。Cl

については、初期のモノ/ヘミカーボネートの CO_3^{2-} と置換・吸着され、 CO_3^{2-} は CH と反応し炭酸カルシウムと OH⁻ となり、OH⁻ が Cl⁻ の対となり溶出したものと考えられる。

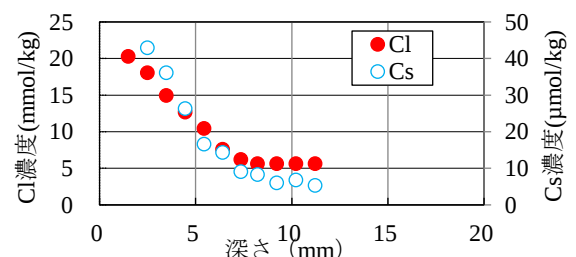
図－4に同じ試料を 2 桁低い濃度の 3 mM の CsCl 溶液に浸漬した際の Cs と Cl の濃度プロファイルを示す。濃度はそれぞれ低下したが、Cs と Cl の浸透深さは近かった。アルカリ金属イオンはセメントペーストや石灰石とほとんど相互作用しないため、イオン浸透を見かけの拡散係数 D_a で表現すると、 D_a は約 $3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ で 100 nM～100 mM の範囲で濃度依存性はないことが示されている¹¹⁾。Cl 浸透深さは図－3と比較すると低濃度で半減しているように見えるが、Cl 分析の定量下限値に近く、低濃度側の測定ができていない、あるいはもともとセメントに含有されていた Cl 濃度となり、浸透深さが適切に測定できていない可能性もある。少なくとも、Cs と Cl で 7 mm までの浸透プロファイルは同様であり、Cl が吸着により浸透遅延しているとは言えない。後述するが不可逆的吸着の影響がある場合は浸透深さに顕著に影響するので、Cl の吸着は可逆的であり影響はほとんどない。



図－2 OPC ペースト Cs, Cl 浸透プロファイル(0.5 M CsCl 溶液, 7 日間浸漬, 凡例は元素-セメント種類-炭酸化の有無で, C は炭酸化を示す)⁸⁾



図－3 非炭酸化石灰石 OPC モルタルの Cs, Cl 浸透プロファイル(0.5 M CsCl 溶液, 28 日間浸漬)⁸⁾



図－4 非炭酸化石灰石 OPC モルタルの Cs, Cl 浸透プロファイル(3 mM CsCl 溶液, 28 日間浸漬)⁹⁾

3.3 炭酸화가空隙構造に及ぼす影響

図-5に、石灰石 OPC/FAC モルタルへの模擬飛灰溶液からの Cs と Cl の浸透プロファイルについて、炭酸化の有無ごとに示す。実線で示す非炭酸化条件では、Cs、Cl とともに、OPC よりも FAC の方が浸透深さは半分以下と小さく、FAC の方が、物質浸透抵抗性がより高いという一般的傾向となった。

OPC について炭酸化の影響に着目すると、炭酸化により、Cs は吸着量が増え、Cl は減少した。しかし、浸透深さへの影響は両者ともに小さかった。これは OPC ペーストの場合と同様である。

FAC について炭酸化の影響に着目すると、炭酸化により、Cs の吸着量は増え、かつ、浸透深さが明瞭に増大し、OPC と同程度となった。Cl は炭酸化部分の吸着量はあまり変わらなかったが、Cs と同様に、浸透深さは明瞭に増大し、OPC と同程度となった。混合セメントの Cl 浸透が炭酸化で促進される点は古くから指摘されており¹²⁾、本研究でも同様の結果となった。

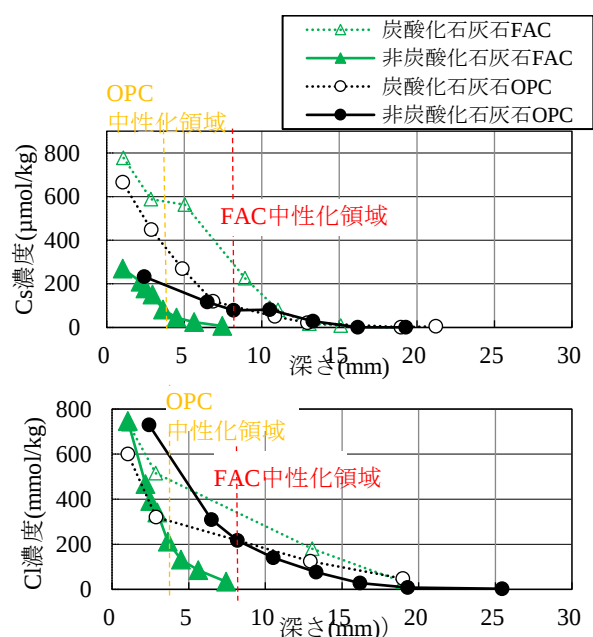


図-5 石灰石 OPC/FAC モルタルへの Cs(上)と Cl(下)の浸透に及ぼす炭酸化の影響(模擬飛灰溶液+3 mM CsCl 溶液, 28 日間浸漬)⁹⁾

ここで、炭酸化がイオン浸透に与える機構について空隙と吸着の観点から考察する。

まず非炭酸化状態の OPC と FAC について考える。水銀圧入法による空隙率は OPC で 14.7 %, FAC で 15.6 % と近く、セメント種類によらず Cs、Cl とともに表層近くでのそれぞれの吸着量は近い値であり、それぞれの浸透深さも同等である。したがって、FAC の浸透抑制効果は空隙の連結性が小さいためと考えられる。OPC と FAC の

水和物で異なるのは C-A-S-H の C/S 比がより小さく、A/S 比がより大きいことであり、この組成の C-A-S-H が形成する空隙の屈曲度が大きく、連結性が低いことが原因であると推定される。C-A-S-H の微細構造観察から、FAC の C-A-S-H の形状が OPC と異なることは指摘されているが¹³⁾、その連結性は浸透試験を行わなければ分ならず、浸透抵抗性が高い系の C-A-S-H の形状がフォイル状であることから、C-A-S-H の結晶形状が空隙の連結性に影響していると考えられているのである。

通常、炭酸化により空隙率は低下する。OPC では 14.7 % から 12.0 % へ、FAC では 15.6 % から 14.7 % へそれぞれ低下した。ち密さという点では、炭酸化により、よりち密になると言える。しかし、理論的には空隙量が減っても浸透深さは変わらない。例えばある固体に直径 1 mm と 0.1 mm の直線状空隙があったとして、m 固液間の相互作用がなければ、浸透量は 100 倍違うが、浸透深さは同じである。しばしば、「ち密になったために浸透が抑制された」と説明されるが、ち密という意味が空隙率という意味とするならば、ち密さと浸透には関係がない点には注意が必要である。

一方で吸着に関しては、OPC の炭酸化により Cs は増加、Cl は減少と逆の影響を受けているが、浸透深さは、炭酸化しない状態と同等であったため、吸着の影響はないと言える。よって、石灰石 OPC モルタルの系では炭酸化による浸透への影響は、炭酸化が起きても空隙の連結性は同等に保たれており、イオン浸透特性は変化しなかったと考えられる。

炭酸化により FAC での Cs と Cl の浸透は、非炭酸化状態よりも著しく増加し、OPC と同等になったのであるから、非炭酸化状態での連結性の小さい FAC の水和物が炭酸化により分解し、この分解生成物の空隙の連結性は OPC と同等になったと考えられる。

3.3 骨材による Cs 吸着のイオン浸透への影響

図-6に Cs 吸着能がある山砂を用いた非炭酸化 OPC コンクリートを、濃度 0.1 M の CsCl と SrCl₂ 混合溶液に 56 日間浸漬した場合の Cs と Cl の浸透プロファイルを示す。Cs と Cl の濃度には石灰石モルタルと同様の差があり、Cl 濃度は Cs 濃度よりも 1 桁大きい、浸透挙動は明らかに異なり、Cs の浸透深さは Cl のおよそ半分程度であり、見かけの拡散係数は 1/4 程度となる。

図-7に Cs 吸着能がある川砂利を粉砕して作製した砂を用いた非炭酸化 OPC モルタルへの、濃度 3.5 μM の CsCl 溶液からの Cs の浸透プロファイルを示す。Cl は評価していない。測定は 435 日で行ったが、この浸透が拡散現象であるとする、56 日時点の浸透プロファイルは、x 軸を $\sqrt{(435/56)} = 2.8$ 分の 1 にすればよいので、56 日時点の推定値も同時に表示する。浸透深さを深部の一定値

から変動の標準偏差を超えた位置とすると、材齢 56 日で比較すると、図-6 の 0.1 M の Cs の浸透深さは約 12 mm であるが、3.5 μ M では約 3 mm と 1/4 であり、見かけの拡散係数に換算すると 1/16 にも小さくなる。

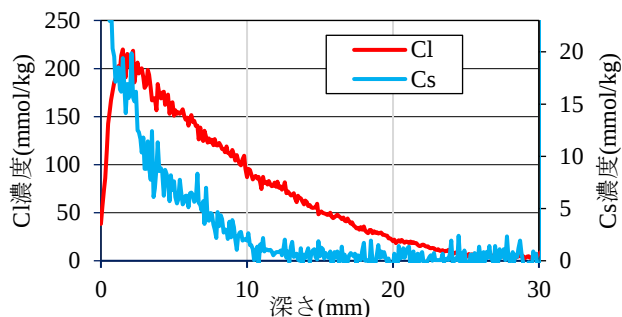


図-6 非炭酸化砕石山砂 OPC コンクリートへの Cs, Cl 浸透プロファイル(0.1 M CsCl, SrCl_2 混合溶液, 56 日間浸漬)¹⁰⁾

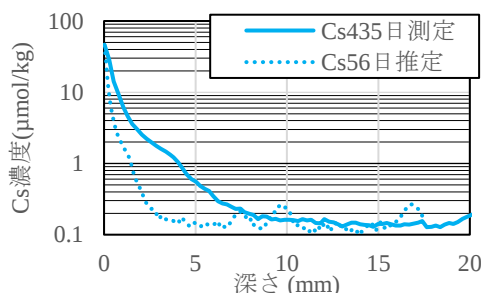


図-7 非炭酸化川砂利粉砕物 OPC モルタルへの Cs, Cl 浸透プロファイル(3.5 μ M CsCl 溶液, 435 日間浸漬)

これら 2 ケースの実験結果は、Cs が骨材に選択的かつ不可逆に吸着された可能性を示唆している。骨材のイオン交換容量は、図-6 の場合で 0.36 eq/kg、図-7 の場合で 0.14 eq/kg であり、さらにコンクリートとモルタルによる骨材含有量の違いがあるので図-6 の場合の方が吸着容量はさらに大きくなるが、図-7 の場合に Cs 浸透が小さいのであるから、Cs 吸着能がある骨材を含む系では、明らかにイオン濃度依存性を受けたと言える。なお前述のように Cs 吸着能がない石灰石モルタルでは広い濃度範囲で見かけの拡散係数に濃度依存性はない¹¹⁾。骨材による Cs 吸着は、1 荷のカチオンの吸着であることから電荷保存のために何らかのカチオンとのイオン交換によるものであると考えられる。Cs は他のアルカリ金属イオンよりも水和エネルギーが小さいため、粘土による吸着の Cs イオン選択性が高いことも選択的にイオン交換による Cs 吸着が起きる原因と考えられる¹⁴⁾。また、一般に、Cs イオン選択性は吸着量が小さい条件で桁違いに著しく大きくなるため¹⁵⁾、特に吸着がイオン浸透に及ぼ

す影響は低濃度で大きくなる。ただし、可逆的なイオン交換ではこのような浸透深さの著しい減少は説明できない。Cs の岩石によるイオン交換反応は、一旦吸着した後、脱着が起きにくくなるという何らかの特異的な機構があるものと推定される。

このような Cs 吸着を起こす鉱物相の解明は今後の課題である。Cs がある種の粘土鉱物などに吸着されることはよく知られているが、骨材にも Cs は吸着する⁵⁾。

3.4 不可逆的吸着がある条件での炭酸化がイオン浸透に及ぼす影響

図-8 に、炭酸化の有無が、Cs 吸着能がある砕石山砂 OPC コンクリートへの Cs と Cl の浸透プロファイルに及ぼす影響を示す。これは非炭酸化の場合の図-6 に炭酸化の場合のデータを追記したものである。Cl に着目すると、炭酸化領域では AFm 系水和物の分解により、Cl 固定能が失われるため、低濃度になる。炭酸化領域を超えて非炭酸化条件よりも多少深部へ浸透したが、深部の非炭酸化領域での濃度は近いものであった。これは空隙中の自由 Cl-イオン濃度プロファイルは、炭酸化の有無によりあまり違いがないということを示唆している。この結果は図-5 の Cs 吸着能がない石灰石 OPC モルタルと同様である。

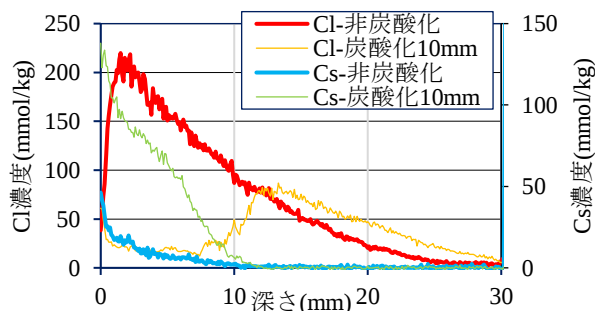


図-8 非炭酸化および炭酸化砕石山砂 OPC コンクリートへの Cs, Cl 浸透プロファイル(0.1 M CsCl, SrCl_2 混合溶液, 56 日間浸漬)¹⁰⁾

Cs に着目すると、炭酸化により Cs 濃度は 1 桁増加したが、浸透深さはほぼ同等であった。この現象はここまで説明してきた複数の事例と同様であり、その機構を改めて考える。

促進炭酸化により C-A-S-H と AFm 系水和物が炭酸 Ca、シリカゲル、アルミナゲルに分解するが、アルカリ金属イオンの存在下では非晶質アルミノシリケート水和物が生成すると推定される。この際、IV 配位のアルミナ四面体がシリカ四面体を置換すると、Al と Si の電荷の差を補償するため、Al サイトにはアルカリ金属イオンなどが

帯同する。炭酸化による Cs 濃度の増加は、この際に生じるカチオン交換サイトによる Cs 吸着と推定できる⁴⁾。このような現象が起き、かつ空隙の連結性が炭酸化により変化しないとすれば、浸透深さが炭酸化により変化しないということは、非晶質アルミノシリケート水和物中の Al サイトによる Cs 吸着はイオン選択性が強いものではなく、可逆的な吸着であり、イオン浸透には影響しないものと推定できる。

4. まとめ

イオン浸透に吸着が及ぼす影響について、主に既存のデータをもとに考察を行った。吸着としては以下の3種類を考慮した。

- ・ AFm 系水和物による Cl 吸着
- ・ セメントペーストの炭酸化による Cs 吸着
- ・ 骨材による Cs の吸着

さらに吸着による浸透遅延の有無を確認するため、以下の要因を考慮した。

- ・ イオン濃度
- ・ 吸着挙動が異なる Cs と Cl の浸透深さの比較
- ・ 炭酸化による Cs と Cl 吸着の変化

この結果、可逆的なイオン交換反応と考えられる AFm による Cl 吸着と炭酸化ペーストによる Cs 吸着は浸透深さに影響しておらず、理論的予測を裏付ける結果であった。一方、Cs の骨材による吸着はイオン交換反応とは考えられるが、不可逆であり、一旦吸着すると脱着しないためと考えられ、著しい浸透遅延を引き起こした。

したがって、水溶性 Cs を含む放射性 Cs に汚染した焼却灰などをセメント固型化する際、このような不可逆的に Cs を吸着する骨材と組み合わせることで、Cs 溶出抑制効果を期待することができる。

謝辞 本研究の一部は、文部科学省英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業 JPJA20P12345678 の助成を受けた。丸山一平教授から示唆に富む意見を頂戴した。謝意を表する。

参考文献

- 1) Hirao, H., Yamada, K., Takahashi, H. and Zibara, H.: Chloride Binding of Cement Estimated by Binding Isotherms of Hydrates, *Journal of Advanced Concrete Technology*, No. 3, pp.77-84, 2005
- 2) Yuan, Q., Shi, C., Schutter, G. De, Audenaert, K. and Deng, D.: Chloride binding of cement-based materials subjected to external chloride environment – A review, *Construction and Building Materials*, Vol. 23, pp. 1-13, 2009
- 3) Ichikawa, T.: Theory of Ionic Diffusion in Water-saturated Porous Solid with Surface Charge, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol. 20, pp. 430-443, 2022.
- 4) Haga, K., Watanabe, S., Yamada, K.: Quantification of interaction between alkali metal ions and C-(A-)S-H/cement paste for a wide range of ion concentrations. 15th International Congress on the Chemistry of Cement, Prague, 339, 2019.
- 5) 山田一夫, 横川将也, 川上隆, 佐川康貴: 粗骨材へのイオン浸透の測定例, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.44, pp.382-387, 2021.
- 6) Kumar, A. and Roy, B.D.M.: Retardation of Cs⁺ and Cl⁻ Diffusion Using Blended Cement Admixtures, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.96, pp.356-360, 1986
- 7) Goto, S. and Roy, D.M.: Diffusion of ions through hardened cement paste, *Cement and Concrete Research*, Vol.11, pp.751-757, 1981
- 8) 国立環境研究所: 平成 24 年度環境中の放射性物質の動態解明及び放射性物質に汚染された廃棄物等の効率的な処理処分等研究委託業務報告書, 2013
- 9) 国立環境研究所: 平成 25 年度環境中の放射性物質の動態解明及び放射性物質に汚染された廃棄物等の効率的な処理処分等研究委託業務報告書, 2014
- 10) 東京大学: 合理的な処分のための実機環境を考慮した汚染鉄筋コンクリート長期状態変化の定量評価, 令和 3 年度日本原子力研究開発機構英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業, 2021
- 11) Yamada, K. et al.: Experimental Study Investigating the Effects of Concrete Conditions on the Penetration Behaviors of Cs and Sr at Low Concentration Ranges, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol.19, pp.756-770, 2021.
- 12) Ngala, V.T. and Page, C.L: Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 27, 995-1007, 1997
- 13) Girão, A.V., Richardson, I.G., and Brydson, R.M.D.: Composition, morphology and nanostructure of C-S-H in white Portland cement-fly ash blends hydrated at 85 °C, *Adv. Appl. Ceram.* 106, 283-293, 2007
- 14) 市川恒樹, 山田一夫, 芳賀和子: セシウム吸着剤を用いた放射性セシウム汚染廃棄物の超減容化処理ーイオン交換体とイオン交換反応ー, *環境放射能除染学会誌*, Vol.10, pp.77-96, 2022
- 15) 山田一夫, 市川恒樹, 遠藤和人, 三浦拓也, 大迫政浩: 放射能汚染した飛灰洗浄液から Cs 濃縮するための吸着材の性能評価の事例, *環境放射能除染学会誌*, Vol. 11, pp. 3-13, 2023