

論文 石灰石を多量に含む炭酸化したセメント硬化体における炭素同位体を用いた起源分析手法の検討

矢野 慧一*1・依田 侑也*2・北垣 亮馬*3・伊藤 茂*4

要旨: コンクリートに大気中の CO₂ を吸収させて CaCO₃ として固定化する取組みが注目されているが、骨材として石灰石を含む場合、既存手法では CaCO₃ が大気 CO₂ 由来か石灰石由来か判別できない。本論文では放射性炭素 ¹⁴C に着目し、石灰石を多量に含むセメント硬化体における試料前処理手法及び炭素起源の分析手法を検討した。具体的には、大気 CO₂ で炭酸化させたセメント硬化体と石灰石、アルミナの混合試料を調製し、CO₂ ガス化・炭化処理の後、炭素含有率及び同位体比を測定した。得られた結果と試料組成から推定される値はよく一致し、大気由来炭素の起源分析の妥当性を示すとともに、前処理方法による課題を抽出した。

キーワード: セメント硬化体, 石灰石, 大気 CO₂, 放射性炭素同位体

1. はじめに

コンクリートは、水に次いで世界で2番目に使用されている材料であり、全世界の CO₂ 排出量の約 8% を占める¹⁾²⁾。近年、コンクリート由来の CO₂ 排出量を低減するために、コンクリート原料の中で最も CO₂ 排出量が多いポルトランドセメントを産業副産物である混和材に高置換したコンクリート³⁾や、練混ぜ・養生時に CO₂ を活用してコンクリートに固定化する技術⁴⁾⁵⁾、コンクリート製造時に大気 CO₂ 由来の炭素系材料を混和して貯留する技術⁶⁾の開発が積極的に進められている。この潮流の中、供用中のコンクリートが大気中の CO₂ を吸収・固定化する現象に再度注目が集まっている⁷⁾。

コンクリート中には、セメントの水和反応により生成した水酸化カルシウム等が存在し、高いアルカリ性を示す。アルカリ性の細孔溶液と大気が接触すると大気中の CO₂ が溶解し、カルシウムイオン (Ca²⁺) と反応して炭酸カルシウム (CaCO₃) としてコンクリート中に固定され、細孔溶液はアルカリ性から中性へと偏る。これら一連の現象は、コンクリート工学分野では炭酸化現象（または中性化現象）として古くから知られていた⁸⁾。

一方、最近の脱炭素技術の文脈を踏まえると、本現象は、炭素除去技術またはネガティブエミッション技術における、直接空気回収・炭素貯留 (DACCS; Direct Air Capture and Carbon Storage) に関する技術の一つとみなせる⁹⁾。炭素会計におけるカーボンクレジット創出の観点では測定・報告・検証が必須であり、コンクリートへの大気 CO₂ の吸収・固定量を測定評価する手法の確立は不可欠である。

ここで課題となるのが、コンクリートの骨材やセメントの少量混合成分として用いられる石灰石である。石灰

石の主成分は炭酸カルシウム (CaCO₃) であり、コンクリート中に大気 CO₂ を吸収・固定した結果として生成する CaCO₃ と化学式が同一である。これまで、コンクリート材料に含まれる CO₂ を定量する手法として、全炭素分析装置を用いた燃焼分解-赤外線吸収法、熱重量-示差熱分析法 (TG-DTA)、熱重量-質量分析法 (TG-MS)、X線回折装置を用いたリートベルト法が主に検討されてきた¹⁰⁾。しかし、いずれの手法においても、コンクリート骨材として石灰石を含む場合、分析された CaCO₃ が大気 CO₂ 由来か石灰石由来か判別することはできない。

本研究では、放射性炭素 (¹⁴C) に着目した。自然界の炭素には質量数の異なる同位体が3種類存在し、大気中では ¹²C が約 98.89%、¹³C が約 1.11%、¹⁴C は ¹²C に対して 1.25×10^{-12} の割合で存在する¹¹⁾。¹²C と ¹³C は安定同位体である一方、¹⁴C は放射性同位体として知られ、その半減期は 5,730 年である。現在日本に存在している石灰岩の多くは、2~3 億年前に堆積した CaCO₃ の殻を持つ生物礁であり¹²⁾、半減期を考慮すると、石灰岩に含まれる ¹⁴C はほぼ 0 とみなせる。すなわち、¹⁴C と ¹²C の同位体比の測定により、試料中炭素の起源を分析し、大気 CO₂ 由来の炭素含有率を評価できる可能性がある。

¹⁴C を用いたセメント硬化体の同位体分析として、丸山らによるコンクリートの中性化進行評価の検討¹³⁾、Wang らによる気中炭酸化セメントペーストの炭素起源解明の検討¹⁴⁾が報告されている。しかし、石灰石を多量に用いたセメント硬化体に含まれる大気 CO₂ 由来の炭素量を、¹⁴C により評価した例はない。本論文では、石灰石を混合した炭酸化セメント硬化体を用いて、同位体分析の前処理方法の検討、及び、試料中の大気 CO₂ 由来の炭素含有率の評価を検討した。具体的には、大気 CO₂ で炭

*1 清水建設 (株) 技術研究所 建設基盤技術センター 博士 (工学) (正会員)

*2 清水建設 (株) 技術研究所 建設基盤技術センター 主任研究員 工博 (正会員)

*3 北海道大学大学院 工学研究院 空間性能システム専攻 教授 工博 (正会員)

*4 (株) パレオ・ラボ AMS 年代測定施設 副社長

酸化させたセメントペーストと石灰石、アルミナの混合試料を調製し、加熱ガス化またはリン酸溶解ガス化の前処理による CO₂ ガス化・炭化処理の後、加速器質量分析法により炭素同位体比を測定した。同時に、CO₂ ガス量または元素分析により炭素含有率を得た。¹⁴C 濃度及び炭素含有率の測定値から大気 CO₂ 由来の炭素含有率を算出し、試料の混合比から推定される値と比較評価した。

2. 検討概要

2.1 試験材料

(一社)セメント協会の研究用セメントを用いて、水セメント比 50%でセメントペーストを作製した。1年以上封緘養生したセメント硬化体を乳鉢により微粉末化し、清水建設(株)技術研究所(東京都江東区)の室内空気(室温 20±2°C, 相対湿度 60±10%)に1ヶ月程度曝露することで、大気由来の CO₂ を吸収・固定化させた(以下、炭酸化 CP)。この炭酸化 CP に石灰石(清水工業社製ネオフロー)及びアルミナ(高純度化学研究所製 α-アルミナ)を所定の重量比で添加し、再度乳鉢で粉碎混合することで、大気 CO₂ と石灰石に由来する炭素の割合を変えた試料を調製した。試料水準を表-1に示す。

2.2 熱重量分析

試料 20 mg 程度を熱重量分析装置(NETZSCH 社製 TG-DTA 2010SA)に導入し、毎分 50 mL の窒素気流下、毎分 10°C の昇温速度で 20°C から 1000°C まで熱重量分析を行った。得られた熱重量カーブにおいて、CaCO₃ の脱炭酸に由来する 600°C から 900°C までの重量減少を基に、試料中の炭素含有率を算出した。

2.3 炭素含有率測定及び同位体分析

試料前処理、炭素含有率測定、同位体分析は、パレオ・ラボの AMS 年代測定施設(群馬県桐生市)で実施した。

(1) 試料前処理—加熱ガス化

10~30 mg の粉末試料を錫カップに包み、元素分析計(Elementar 社製 vario MICRO cube)にて高純度ヘリウム(>99.9999%)雰囲気中で酸化タングステン、助燃剤の高純度酸素(>99.99995%)と共に 1150°C で加熱することで、CO₂ ガス化と同時に炭素含有率の測定を行った。CO₂ ガスをガラス製気体精製ライン(光信理化学製作所製)で回収し、触媒の鉄粉(高純度化学研究所製 3-5 μm, 99.9%) 2.2 mg と高純度水素(>99.99999%)と共にグラファイト還元用管状炉(光信理化学製作所製)にて 650°C で 6 時間反応させて水素還元・炭化処理を行い、グラファイトを生成させた。調製後の試料をペレットとしてアルミニウム製ターゲット・ホルダーに押し込み、測定を行った。なお、測定時のバックグラウンド算出用として安息香酸(富士フィルム和光純薬社製)を 2 個、基準試料として IAEA 標準物質の C7(シュウ酸)を 1 個準備し、同様に

表-1 試料水準の一覧

| 記号 | 炭酸化 CP | 石灰石 | アルミナ |
|----------------|--------|--------|--------|
| CP05-LS0-AL95 | 5 wt% | 0 wt% | 95 wt% |
| CP05-LS10-AL85 | 5 wt% | 10 wt% | 85 wt% |
| CP05-LS50-AL45 | 5 wt% | 50 wt% | 45 wt% |
| CP10-LS0-AL90 | 10 wt% | 0 wt% | 90 wt% |
| CP10-LS10-AL80 | 10 wt% | 10 wt% | 80 wt% |
| CP10-LS50-AL40 | 10 wt% | 50 wt% | 40 wt% |
| CP50-LS0-AL50 | 50 wt% | 0 wt% | 50 wt% |
| CP50-LS10-AL40 | 50 wt% | 10 wt% | 40 wt% |
| CP50-LS50-AL0 | 50 wt% | 50 wt% | 0 wt% |
| CP0-LS50-AL50 | 0 wt% | 50 wt% | 50 wt% |

試料前処理及び測定を行った。

(2) 試料前処理—リン酸溶解ガス化

炭酸塩処理装置(IONPLUS 社製 CHS2)を用いて、ガラス瓶内で 500 mg 程度の粉末試料を 0.4 mL のリン酸水溶液(富士フィルム和光純薬社製特級試薬 85%)に 80°C で 10 分溶解し、CO₂ ガス化した。この CO₂ ガスの圧力及び体積から、試料の炭素含有率を算出した。CO₂ ガスをグラファイト精製装置(IONPLUS 社製 AGE3)で精製後、触媒の鉄粉(ニラコ製 250 mesh, 99+%) 2.2 mg 及び高純度水素(>99.99999%)と共に 580°C で 2 時間水素還元・炭化処理を行い、グラファイトを生成させた。調製後の試料をペレットとしてアルミニウム製ターゲット・ホルダーに押し込み、測定を行った。なお、測定時のバックグラウンド算出用として IAEA 標準物質の C1(大理石)を 2 個、基準試料として C2(石灰岩)を 1 個準備し、同様に試料前処理及び測定を行った。

(3) 炭素同位体分析

1.5 SDH Pelletron 加速器質量分析計(米国 NEC 製 Compact AMS)を用いて、試料に含まれる炭素成分を加速器により高エネルギー化し、質量分析部で分離後、半導体検出器で分析を行い、¹²C に対する ¹³C 及び ¹⁴C の同位体比(それぞれ ¹³C/¹²C 比, ¹⁴C/¹²C 比)を測定した。測定は 5 分×8~10 回を実施し、分析値の平均と標準偏差を算出した。なお、現代炭素濃度程度(~10⁻¹²)の ¹⁴C/¹²C 比測定における標準偏差は 0.25%程度である¹⁵⁾。

(4) δ¹³C

試料炭素の ¹³C/¹²C 比における基準試料の ¹³C/¹²C 比からのずれを千分率で示した δ¹³C(単位:‰)を算出した。

(5) ¹⁴C 濃度

試料炭素の ¹⁴C/¹²C 比は、¹³C/¹²C 比を用いて同位体分別効果の補正を行った。同位体分別効果は、物理的・化学的な過程により試料への同位体の取込み比率が変化する現象であり、実験中のガス化やグラファイト化の際に生じる。この ¹³C/¹²C 比の変化から ¹⁴C/¹²C の変化を見積

表-2 異なる試料前処理方法における同位体分析の結果の比較

| 記号 | 試料前処理方法 | 試料量 [mg] | 炭素回収量 [mg] | 炭素含有率 [%] | $\delta^{13}\text{C}$ [‰] | ^{14}C [pMC] |
|----------------|----------|-------------|---------------|--------------|------------------------------|--------------------------|
| CP05-LS0-AL95 | 加熱ガス化 | 36.34 | — | 0.40 | — | — |
| | リン酸溶解ガス化 | 495.94 | 1.39 | 0.30 | -21.72±0.23 | 97.56±0.24 |
| CP05-LS10-AL85 | 加熱ガス化 | 9.98 | — | 1.50 | — | — |
| | リン酸溶解ガス化 | 444.58 | 5.66 | 1.30 | -3.21±0.31 | 21.76±0.10 |
| CP05-LS50-AL45 | 加熱ガス化 | 16.15 | — | 6.50 | — | — |
| | リン酸溶解ガス化 | 510.35 | 3.28 | 0.60 | 2.33±0.53 | 4.44±0.05 |
| CP10-LS0-AL90 | 加熱ガス化 | 17.45 | — | 0.70 | — | — |
| | リン酸溶解ガス化 | 503.24 | 2.97 | 0.60 | -21.21±0.26 | 97.17±0.23 |
| CP10-LS10-AL80 | 加熱ガス化 | 8.89 | — | 1.90 | — | — |
| | リン酸溶解ガス化 | 538.80 | 6.46 | 1.20 | -6.39±0.19 | 35.35±0.12 |
| CP10-LS50-AL40 | 加熱ガス化 | 8.45 | — | 8.00 | — | — |
| | リン酸溶解ガス化 | 522.01 | 6.65 | 1.30 | -1.20±0.44 | 10.07±0.07 |
| CP50-LS0-AL50 | 加熱ガス化 | 30.87 | 0.94 | 3.30 | -20.07±0.17 | 97.93±0.24 |
| | リン酸溶解ガス化 | 444.18 | 6.61 | 1.50 | -27.45±0.18 | 97.95±0.26 |
| CP50-LS10-AL40 | 加熱ガス化 | 21.28 | 0.88 | 4.41 | -12.21±0.15 | 71.43±0.19 |
| | リン酸溶解ガス化 | 453.58 | 5.82 | 1.30 | -13.05±0.17 | 71.50±0.19 |
| CP50-LS50-AL0 | 加熱ガス化 | 11.82 | 1.03 | 9.11 | -5.85±0.14 | 34.53±0.13 |
| | リン酸溶解ガス化 | 509.89 | 6.67 | 1.30 | -5.03±0.37 | 35.82±0.14 |
| CP0-LS50-AL50 | 加熱ガス化 | 13.99 | 0.75 | 5.95 | 1.07±0.30 | 0.54±0.02 |
| | リン酸溶解ガス化 | 441.83 | 1.66 | 0.40 | 0.83±0.13 | 0.40±0.02 |

り補正した。その後、標準現代炭素に対する試料炭素の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を示す pMC (percent Modern Carbon) の値を算出した。pMC 値は 1950 年の大気 ^{14}C 濃度を 100 pMC とし、測定された ^{14}C 濃度を表した値であり、 $\delta^{13}\text{C} = -25\%$ 相当になるよう ^{14}C 濃度を規格化してから算出した。

3. 検討結果

3.1 熱重量分析の結果

炭酸化 CP 及び石灰石の TG-DTA における 600°C から 900°C までの重量減少率より、試料中の CaCO_3 に由来する炭素含有率はそれぞれ 4.39% 及び 12.0% と推定された。

3.2 炭素含有率測定及び同位体分析の結果と考察

各試料の前処理方法ごとの試料量、炭素回収量、炭素含有率、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 ^{14}C 濃度の測定値を表-2 に示す。表中の測定値の誤差は 1σ (σ は標準偏差) を表す。なお、一部の試料はリン酸溶解ガス化による同位体分析の結果のみを示した。各試料の炭素含有率及び ^{14}C 濃度について、推定値及び補正値を表-3 に示す。推定値及び補正値については、それぞれ 3.2.(2) 及び 3.2.(6) にて詳細を述べる。

(1) 異なる前処理方法で得られた炭素含有率

図-1 に、加熱ガス化処理で得られた炭素含有率 (A_{TG}) とリン酸溶解ガス化処理で得られた炭素含有率 (A_{PD}) の

関係を示す。炭素含有率が 2.0% 未満の試料では両者の値は概ね一致しているが、2.0% 以上では両者の数値は大きく乖離し、 A_{TG} と比べて A_{PD} は過小評価されていることが示唆された。すなわち、本検討におけるリン酸溶解ガス化の前処理条件では、炭素含有率が 2.0% 以上の試料は完全には溶解せず、試料中炭素の一部のみがその後の同位体分析に供されたと考えられる。

(2) 炭素含有率の測定値と推定値の比較

表-3 に示す各試料の炭素含有率及び ^{14}C 濃度の推定値は、以下の式(1)から求めた。

$$A_{est} = \sum A_i \times R_i, \quad {}^{14}\text{C}_{est} = \sum A_i \times R_i \times {}^{14}\text{C}_i \quad (1)$$

ただし、 i は各成分、 A_i は TG-DTA から得られた各成分の炭素含有率、 R_i は表-1 に示す各成分の混合比、 ${}^{14}\text{C}_i$ は表-2 に示す各成分の ^{14}C 濃度であり、大気 CO_2 を吸収した炭酸化 CP 及び石灰石の ^{14}C 濃度をそれぞれ 100 pMC、0 pMC とし算出した。

炭酸化 CP を含む試料において、 A_{TG} はいずれも A_{est} より大きかった。この理由として、 A_{TG} は試料中の全炭素に由来する一方、 A_{est} は TG-DTA の 600°C から 900°C までの重量減少を基に算出しており、この温度範囲では検出されない、大気 CO_2 を吸収・固定化した鉱物及、非晶質ゲル¹⁶⁾が存在すると考えられる。炭酸化 CP とアルミナの

表-3 炭素含有率及び ^{14}C 濃度の測定値 (加熱ガス化), 推定値, 補正值

| 記号 | 測定値 (再掲) | | 推定値 | | | | 補正值 | | | |
|----------------|--------------------|----------------------------|---------------------|--------|------|-----------------------------|---------------------|--------|------|-----------------------------|
| | 炭素含有率 A_{TG} [%] | $^{14}\text{C}_{TG}$ [pMC] | 炭素含有率 A_{est} [%] | | | $^{14}\text{C}_{est}$ [pMC] | 炭素含有率 A_{adj} [%] | | | $^{14}\text{C}_{adj}$ [pMC] |
| | | | 大気 CO_2 由来 | 石灰石 由来 | 合計 | | 大気 CO_2 由来 | 石灰石 由来 | 合計 | |
| CP05-LS0-AL95 | 0.40 | — | 0.22 | 0.00 | 0.22 | 100.0 | 0.33 | 0.00 | 0.33 | 97.9 |
| CP05-LS10-AL85 | 1.50 | — | 0.22 | 1.20 | 1.42 | 15.5 | 0.33 | 1.20 | 1.53 | 21.6 |
| CP05-LS50-AL45 | 6.50 | — | 0.22 | 6.00 | 6.22 | 3.5 | 0.33 | 6.00 | 6.33 | 5.6 |
| CP10-LS0-AL90 | 0.70 | — | 0.44 | 0.00 | 0.44 | 100.0 | 0.66 | 0.00 | 0.66 | 97.9 |
| CP10-LS10-AL80 | 1.90 | — | 0.44 | 1.20 | 1.64 | 26.8 | 0.66 | 1.20 | 1.86 | 35.2 |
| CP10-LS50-AL40 | 8.00 | — | 0.44 | 6.00 | 6.44 | 6.8 | 0.66 | 6.00 | 6.66 | 10.2 |
| CP50-LS0-AL50 | 3.30 | 97.93±0.24 | 2.20 | 0.00 | 2.20 | 100.0 | 3.32 | 0.00 | 3.32 | 97.9 |
| CP50-LS10-AL40 | 4.41 | 71.43±0.19 | 2.20 | 1.20 | 3.40 | 64.7 | 3.32 | 1.20 | 4.52 | 72.1 |
| CP50-LS50-AL0 | 9.11 | 34.53±0.13 | 2.20 | 6.00 | 8.20 | 26.8 | 3.32 | 6.00 | 9.32 | 35.2 |
| CP0-LS50-AL50 | 5.95 | 0.54±0.02 | 0.00 | 6.00 | 6.00 | 0.0 | 0.00 | 6.00 | 6.00 | 0.5 |

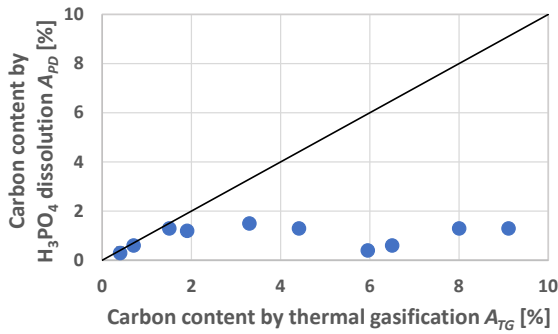


図-1 異なる前処理方法で得られた炭素含有率の比

混合試料 (CP05-LS0-AL95, CP10-LS0-AL90, CP50-LS0-AL50) における A_{est} と A_{TG} の関係を図-2 にプロットすると, 両者は良い相関を示した。 A_{TG} は A_{est} の 1.5 倍程度であり, この値は過去文献値 (1.4 倍程度)¹⁷⁾ と矛盾しない値であった。

(3) 異なる前処理方法で得られた $\delta^{13}\text{C}$ 及び ^{14}C 濃度

2 通りの前処理方法にて同位体測定を行った 4 水準 (CP50-LS0-AL50, CP50-LS10-AL40, CP50-LS50-AL0, CP0-LS50-AL50) の $\delta^{13}\text{C}$ 及び ^{14}C 濃度を比較した。 $\delta^{13}\text{C}$ は, 試料間の大小関係は一致したが, 異なる前処理方法による同一試料の測定値は乖離した。これは, リン酸溶解ガス化において試料全体が溶解していないこと, 及び, 溶解時の同位体分別効果の影響が考えられる。一方, ^{14}C 濃度は概ね一致しており, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比による同位体分別効果の補正処理の有効性が確認された。

(4) $\delta^{13}\text{C}$ の測定結果

炭素源として炭酸化 CP のみを含む CP50-LS0-AL50 の $\delta^{13}\text{C}$ は -20% 程度であったが, 石灰石の混合比の増加とともに $\delta^{13}\text{C}$ も増大し, 炭素源として石灰石のみを含む

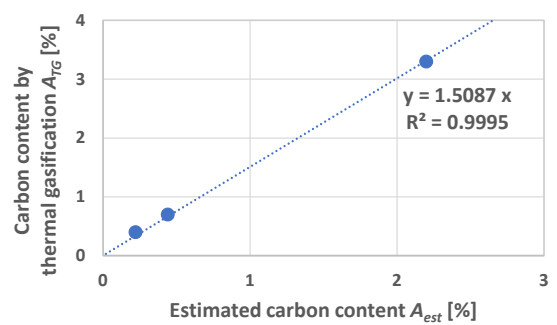


図-2 炭素含有率の測定値と推定値の比較

CP0-LS50-AL50 の $\delta^{13}\text{C}$ は +1% 程度であった。大気 CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ は -9.5% 程度¹⁸⁾ であり, 炭酸化 CP 由来の $\delta^{13}\text{C}$ がこの値より小さい理由として, 同位体分別効果が考えられる。すなわち, 大気 CO_2 の吸収により CaCO_3 が析出する反応速度は ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C の順に速いため, CaCO_3 に取り込まれる ^{13}C の量は ^{12}C より少なくなる^{13),19)}。事実, 大気 CO_2 により炭酸化させたセメントペーストにおいて, $\delta^{13}\text{C}$ が -20~-30% 程度の値を示す報告がある¹⁴⁾。一方, 生物礁由来の石灰石の $\delta^{13}\text{C}$ は -3.3~+2.4% であり²⁰⁾, 今回得られた石灰石由来の $\delta^{13}\text{C}$ と矛盾しない値であった。

(5) ^{14}C 濃度の測定結果

CP50-LS0-AL50 の ^{14}C 濃度は 97.93 pMC であり, 石灰石の混合比の増加とともに ^{14}C 濃度は減少し, CP0-LS50-AL50 の ^{14}C 濃度は 0.54 pMC であった。炭酸化 CP 由来の ^{14}C 濃度が大気 ^{14}C 濃度 (101.1 pMC¹⁸⁾) より小さい理由として, 建物給気口付近の大気 CO_2 に含まれる排ガスの影響, 及び, セメントに含まれる炭素源の影響が考えられる。なお, 2.3.(5) に示す補正処理により, ^{14}C 濃度は同位体分別効果の影響を受けない。前者では, 石油化

学製品の燃焼に由来するCO₂の¹⁴C濃度がほぼ0のため、その排ガスを含む外気の給気により¹⁴C濃度が小さくなる可能性がある。後者は、セメントに含まれる炭酸塩鉱物の¹⁴C濃度が小さい場合に、炭酸化CPの¹⁴C濃度が低く出ると考えられる。但し、研究用セメントは石灰石などの炭酸塩鉱物を含まない²¹⁾ため、後者の影響は無視できると考え、前者の影響のみを考慮して考察を行った。

(6) 炭素含有率及び¹⁴C濃度の推定値の補正の検討

同位体分析により得られた測定値を用いることで、推定値の補正を検討した。表-3に示す各試料の炭素含有率及び¹⁴C濃度の補正値は、以下の式(2),(3)より求めた。

$$A_{adj} = \sum k_i^A \times A_i \times R_i \quad (2)$$

$$^{14}C_{adj} = \sum k_i^{14C} \times A_i \times R_i \times ^{14}C_i \quad (3)$$

ただし、 k_i^A 及び k_i^{14C} はそれぞれ各成分の炭素含有率及び¹⁴C濃度の補正係数であり、3.2.(2)で述べた A_{est} と A_{TG} の関係、CP50-LS0-AL50 及び CP0-LS50-AL50 の¹⁴C濃度の測定値を基に、以下の3つの補正係数を決定した。なお、それ以外の補正係数は全て1とした。

$$k_{CP}^A = 1.51, k_{CP}^{14C} = 97.93 \text{ [pMC]}, k_{LS}^{14C} = 0.54 \text{ [pMC]}$$

炭素含有率及び¹⁴C濃度について、加熱ガス化により得られた測定値、推定値、補正値の関係をそれぞれ図-3及び図-4に示す。いずれの図においても、推定値では直線上から乖離している点が確認されるが、補正値では概ね直線近傍に位置した。すなわち、石灰石を多量に含む炭酸化したセメント硬化体においても、放射性炭素を用いた炭素起源分析の有効性が示されたと考えている。

(7) 大気CO₂由来の炭素含有率の評価

加熱ガス化により炭素含有率及び¹⁴C濃度を測定した4水準の内、炭酸化CPを含む3水準（CP50-LS0-AL50, CP50-LS10-AL40, CP50-LS50-AL0）について、大気CO₂由来の炭素含有率 (A_{atm}) を以下の式(4)より算出した。

$$A_{atm} = A_{TG} \times ^{14}C_{TG} \div k_{CP}^{14C} \quad (4)$$

ただし、 k_{CP}^{14C} は3.2.(6)で定義した補正係数である。ここでは、吸収した大気CO₂の¹⁴C平均濃度として用いた。

A_{atm} と A_{TG} の関係を図-5に示す。各水準における A_{atm} の値は、大気CO₂由来及び石灰石由来の合計値の A_{TG} に依存せず、3.2~3.3%程度の値を示した。これらの試料における大気CO₂由来の炭素含有率の補正値 ($k_{CP}^{14C} \times A_{CP}$) は3.32%であり、両者の値はよく一致した。すなわち、石灰石を多量に含むセメント硬化体においても、炭素含有率、¹⁴C濃度、大気CO₂の¹⁴C平均濃度より、大気CO₂由来の炭素含有率を推定できることが示唆された。

(8) 試料前処理方法に関する考察

加熱ガス化は、表-3及び3.2.(6)で述べたように、得られた試料の炭素含有率が、試料の混合比から推定される炭素含有率と良い一致を示しており、有機炭素・無機炭素を問わず、試料中の全炭素がガス化されて測定に供

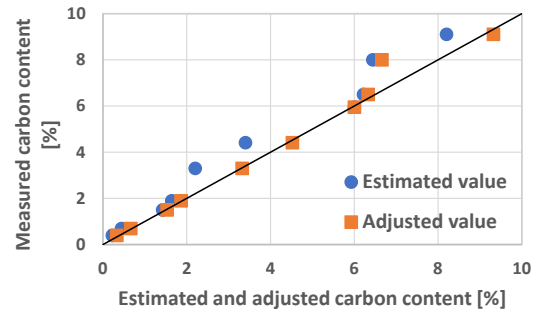


図-3 炭素含有率の測定値、推定値、補正値

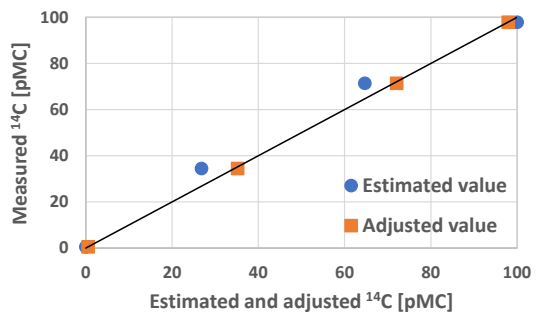


図-4 ¹⁴C濃度の測定値、推定値、補正値

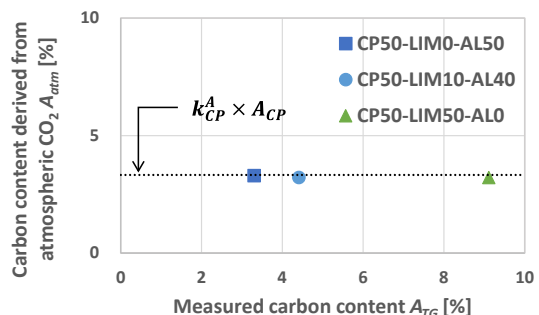


図-5 大気CO₂由来の炭素含有率の比較

されていると考えられる。一方で、加熱ガス化における試料の上限量は30mg程度であり、試料の代表性の確保に技術的な課題があるため、試料数を増やすことで代表性を確保することが望ましい。

リン酸溶解ガス化は、試料の上限量が500mg以上と大きく、試料の代表性を確保しやすいと考えられる。また、リン酸溶解の性質上、無機炭素のみが溶解・ガス化するため、試料に含まれる有機炭素の影響を受けにくい利点がある。一方で、3.2.(1)で述べたように、炭素含有率の大きい試料においては試料中炭素の一部のみが溶解・ガス化してしまう懸念があり、試料の均一性が担保できないことがある。これは、強いアルカリ性を示すセメント硬化体がリン酸を中和してしまうことも一因と考えられる。なお、Wangら¹⁴⁾のリン酸溶解条件（試料200mgに対してリン酸5mL、80°Cで一晩溶解）は、本論文のリ

ン酸溶解条件(試料 500 mg に対してリン酸 0.4 mL, 80°C で 10 分溶解)と比較して CO₂ ガス化を促進する条件であり, リン酸溶解ガス化の前処理条件については今後検討を進める予定である。

4. まとめ

本論文では, 放射性炭素同位体である ¹⁴C に着目し, 石灰石を多量に含む炭酸化させたセメント硬化体における試料前処理手法及び炭素起源の分析手法を検討した。元素分析及び同位体分析により得られた結果は, 石灰石の混合比にかかわらず, 試料組成から推定される炭素含有率及び同位体比の値とよく一致し, セメント硬化体に吸収・固定される大気由来炭素の起源分析の妥当性を示した。また, 試料の前処理方法が測定結果に与える影響を分析し, 前処理方法における課題を抽出した。

参考文献

- 1) Scrivener, K. L., John, V. M., Gartner, E. M.: Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry, *Cement and Concrete Research*, Vol.114, pp.2-26, 2018
- 2) Monteiro, P. J. M., Miller, S. A., Horvath, A.: Towards sustainable concrete, *Nat. Mater.*, Vol.16, pp.698-699, 2017
- 3) 和地正浩, 米澤敏男, 三井健郎, 井上和政: 高炉スラグ高含有セメントを用いたコンクリートの性質, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.32, No.1, pp.485-490, 2010
- 4) 渡邊賢三, 横関康祐, 坂井悦郎, 大門正機: γ -2CaO·SiO₂を用いたセメント系材料の炭酸化養生による高耐久化, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.26, No.1, pp.735-740, 2004
- 5) Monkman, S., MacDonald, M., Hooton, R. D., Sandberg, P.: Properties and durability of concrete produced using CO₂ as an accelerating admixture, *Cement and Concrete Composites*, Vol.74, pp.218-224, 2016
- 6) 幸田圭司, 久保昌史, 山本伸也, 田中博一: バイオ炭を混和した環境配慮型コンクリートの基礎物性, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.45, No.1, pp.1222-1227, 2023
- 7) Kopitha, K., Elakneswaran, Y., Kitagaki, R., Saito, R., Tsujino, M., Nishida, A., Senboku, H., Hiroyoshi, N.: N-methyldiethanolamine (MDEA) as an effective CO₂ absorbent for direct air capture (DAC) in cement-based materials, *Chem. Eng. J.*, Vol.475, 146067, 2023
- 8) 野口貴文: 建築分野における中性化/炭酸化の新たな視点, *コンクリート工学*, Vol.61, No.9, pp.748-753,

2023

- 9) 経済産業省: ネガティブエミッション市場創出に向けた検討会とりまとめ, 2023年6月
- 10) 長瀬孝宏, 高橋晴香, 芳賀和子, 丸山一平: コンクリート材料に含まれる CO₂ 定量方法に関する検討, *コンクリート工学*, Vol.61, No.9, pp.818-823, 2023
- 11) Libby, W. F.: Radiocarbon dating, *Nobel Lectures: Chemistry, 1942-1962*, pp.593-610, 1960
- 12) 石灰石鉱業協会: 石灰石の話, pp.3-4, 2005
- 13) 丸山一平, 浅原良浩, 南雅代, 吉田英一: 同位体分析による実構造物中のコンクリートの中性化進行評価の試み, *セメント・コンクリート論文集*, Vol.64, No.1, pp.139-146, 2010
- 14) Wang Z., Aili, A., Minami, M., Maruyama, I.: Verification Method of Direct Air Capture by Cementitious Material Using Carbon Isotopes, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol.21, Issue 11, pp.934-940, 2023
- 15) Kobayashi, K., Niu, E., Itoh, S., Yamagata, H., Lomtadze, Z., Jorjoliani, I., Nakamura, K., Fujine, H.: The compact ¹⁴C AMS facility of Paleo Labo Co. Ltd., *Japan Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 259(June), pp.31-35, 2007
- 16) 山田英夫, 原尚道: Ca(OH)₂-H₂O-CO₂系における非晶質炭酸カルシウムの変化, *石膏と石灰*, No.194, pp.3-12, 1985
- 17) 取違剛, 横関康祐, 吉岡一郎, 盛岡実: 炭酸化したセメント系材料における CO₂ 固定量の評価手法および物性変化に関する研究, *土木学会論文集 E2 (材料・コンクリート構造)*, Vol.77, No.2, pp.37-54, 2021
- 18) Minami, M., Kato, T., Horikawa, K., Nakamura, T.: Seasonal variations of ¹⁴C and δ^{13} C for cave drip waters in Ryugashi Cave, Shizuoka Prefecture, central Japan, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 362(November), pp.202-209, 2015
- 19) Ambers, J.: Stable carbon isotope ratios and their relevance to the determination of accurate radiocarbon dates for lime mortars, *Journal of Archaeological Science*, Vol.14, pp.569-576, 1987
- 20) Craig, H.: The geochemistry of the stable carbon isotopes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.3, Issues 2-3, pp.53-92, 1953
- 21) 依田侑也, 相川豊, 新大軌, 坂井悦郎: 鉱物組成が異なるセメントの水和発熱量と圧縮強度の関係, *セメント・コンクリート論文集*, Vol.68, No.1, pp.118-125, 2014