

JAERI - M  
89-211

セメントモルタル中の<sup>137</sup>Csの拡散に関する研究

1989年12月

武部 慎一・下岡 謙司・歳本 譲・和達 嘉樹

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1989

---

編集兼発行 日本原子力研究所  
印 刷 株原子力資料サービス

セメントモルタル中の<sup>137</sup>Cs の拡散に関する研究

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部

武部慎一・下岡謙司・蔵本 譲 \*・和達嘉樹

(1989年11月21日 受理)

低レベル放射性廃棄物の人工バリア性能を高度化することを目的として、セメントモルタルを不透水化処理(XYPEX処理)した供試体に対する<sup>137</sup>Cs の浸透実験を行った。その結果、不透水化処理した供試体深部における<sup>137</sup>Cs 濃度は、未処理の供試体の場合に比較して1桁程度低くなることを見出した。この供試体表面へ拡散浸透した<sup>137</sup>Cs の濃度分布から計算により求めたみかけの拡散係数は、未処理の供試体の場合では  $9.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{day}$  であったのに対して、不透水化処理した供試体の場合では  $4.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{day}$  となった。このような不透水化処理を行うことにより、セメントモルタルのみかけの拡散係数を小さくすることができることが分った。

Studies on Diffusion of  $^{137}\text{Cs}$  in Cement Mortar

Shinichi TAKEBE, Kenji SHIMOOKA, Yuzuru KURAMOTO<sup>\*</sup>  
and Yoshiki WADACHI

Department of Environmental Safety Research  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received November 21, 1989)

Penetration experiment of  $^{137}\text{Cs}$  into the impermeable cement mortar which has been treated by the impermeable reagent (XYPEX reagent) was carried out in order to advance the performance of engineered barrier for Low Level Radioactive Waste.

The result showed that the radioactive concentration at deeper region in the impermeable cement mortar specimen was decreased about 1 order of magnitude below that in the untreated specimen. Diffusion coefficient calculated from the radioactive concentration of  $^{137}\text{Cs}$  in the cement mortar specimen was  $9.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{day}$  for untreated cement mortar specimen and  $4.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{day}$  for the impermeable cement mortar specimen, respectively.

Treatment of cement mortar by the impermeable reagent was found to be effective to reduce the value of apparent diffusion coefficient for  $^{137}\text{Cs}$  in the cement mortar.

Keywords: Diffusion,  $^{137}\text{Cs}$ , Impermeable Cement Mortar, Impermeable Reagent, Diffusion Coefficient, Engineered Barrier, LLRW

---

\* JAPAN XYPEX Co. Ltd.

## 目 次

1. 概 要 .....	1
2. 実験方法 .....	2
2.1 セメントモルタル供試体 .....	2
2.2 放射性核種浸透実験 .....	3
3. 実験結果及び考察 .....	4
4. まとめ .....	6
謝 辞 .....	6
参考文献 .....	7

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental method .....	2
2.1 Cement mortar solidified product .....	2
2.2 Permeation test of radionuclide .....	3
3. Results and discussion .....	4
4. Conclusions .....	6
Acknowledgement .....	6
References .....	7

## 1. 概 要

これまで原子力発電所から発生した放射性廃棄物は発電所内に保管貯蔵され、電力の原子力依存が増すに従い、放射性廃棄物の発生量も年々増大している。そのため、我が国においても、低レベル放射性廃棄物の陸地処分（浅地中埋設）の計画が進められており、それに先駆けて種々の安全性試験研究が進められている<sup>1)-6)</sup>。

現在、計画中の青森県六ヶ所村における低レベル放射性廃棄物の浅地中埋設においては、原子力発電所から発生した濃度上限値以下の低レベル放射性廃棄物を対象としている<sup>7)</sup>。将来、濃度上限値以上の低レベル放射性廃棄物の処分においては、人工バリアである廃棄物パッケージ（固体化体、容器）および処分施設（コンクリートピット）の高度化による放射性核種の封じ込め性能の向上が期待されている。以上のことから、これらの材料として最も広く使用されるコンクリートの高度化について開発を行う必要がある。

コンクリートの高度化（不透水化）については、施工方法、内部添加法（PIC等）の他、表面塗布による不透水化等が提案され、一部は既に実用化されている。ここでは、従来の施工法を変えずに、簡便な方法として期待できる表面塗布による不透水化処理を選び、表面塗布剤には、セメントと同様な無機質であるコンクリート不透水化処理剤（市販の XYPEX 剤<sup>\*1)</sup>）を選んだ。

この不透水化の原理は、2つの反応メカニズムで説明される。1つはコンクリート内部のCa(OH)<sub>2</sub>と水溶性珪素化合物（基本組成 Na<sub>2</sub>O・ $\alpha$ SiO<sub>2</sub>）との反応による不溶性纖維状（C-S-H系）結晶等の成長によるコンクリート内部の不透水化であり、もう1つはマグネシアを含んだシリカの水溶性弗化化合物（基本組成 MgSiF<sub>6</sub>）との反応による不溶性 CaF<sub>2</sub> 及び不溶性 MgSiO<sub>3</sub> 系結晶の生成による不透水化である。これらの2つの反応は連鎖的に進行し、これら結晶の成長にしたがってコンクリート内部の空隙、細孔が埋められ、コンクリート内部構造が緻密化され、その結果、コンクリートが不透水化されるのである。特徴的なのは、反応水が供給されれば連続的に反応は進み、コンクリート内部の結晶化（不透水化）が進行することである。しかし、実際の反応の機序やメカニズムは複雑であり、ここには基本的原理を示すにとどめた。

本報では、このようなコンクリート不透水化処理剤を用いたセメントモルタルの放射性核種の封じ込め性能を明らかにするため、強アルカリ性下の条件においてもイオンとして溶存し<sup>8)</sup>、セメントモルタルに対して比較的大きな拡散係数を与える<sup>137</sup>Cs<sup>9)</sup>を使用した浸透実験を行った。本放射性核種移行浸透実験は、浅地中埋設において、埋設構造物に想定される水接触ケースとして、セメントモルタルの端面から放射性水溶液が接触するケースを想定し、供試体の上面から放射性水溶液を接触させて浸透実験を行い、供試体中へ浸透した放射性核種の浸透濃度分布からみ

\*1 : XYPEX 剤

本XYPEX剤は、ジャパン・ザイペックス(株)により開発された表面塗布ないしは充填法によるコンクリート不透水化（緻密化）処理剤である。本XYPEX剤は、コンクリート内のCa(OH)<sub>2</sub>を活用して、セメント供試体の結晶組織と同じ不溶性の結晶を生成し、空隙を充填することにより、コンクリートを緻密構造化し、その結果、コンクリートを不透水化するものである。さらに、生成した結晶は、コンクリートをアルカリ性に維持する働きを持ち、コンクリートの耐久性を大きくしている等、優れた効果があるといわれている。

かけの拡散係数を求め、セメントモルタルの不透水化処理によるバリア性能の向上を評価した。

## 2. 実験方法

### 2.1 セメントモルタル供試体

実験に使用したセメントモルタル供試体は以下のように製作した。セメントモルタル供試体材料にはセメント（ポルトランドセメント）および砂（豊浦標準砂）を使用し、セメント／砂比0.5、水／セメント比0.6で混練し（生コンの状態を想定して製作時の水分量は反応水量（水／セメント比0.4）に比べて20%程度高い値を使用）、振動充填しつつ $5\text{ cm}\phi \times 12\text{ cmh}$ のプラスチック製型枠に流し込み、余分な水分を逐次除去した後（水／セメント比はほぼ0.4の状態に近づく）、3日間の水中養生を行った。その後、型枠を取り外し、供試体上面より約2mm厚さで不透水化処理剤の塗布処理を行い、1日気乾養生を行った。次いで、供試体をパレット内に入れ水を張り、下端部を水中浸透養生21日間行った。その期間中の最初の7日間は、表面からの急激な水分の蒸発を防ぐため、供試体の上面に3回／1日の割合で水を噴霧し、さらに、7日間気乾養生を行った。この期間中に不透水化処理により結晶増殖が十分内部まで進行していることが確認されている<sup>10)</sup>。その後、供試体上面におけるブリージング等<sup>\*2</sup>の影響を排除するため、供試体の上部より1cmを切断し、さらに、浸透試験用カラム寸法（ $5\text{ cm}\phi \times 10\text{ cmh}$ ）に合うように下部より約1cmを切断した。両切断面は、共に放水ブラッシングして平滑な面を形成した。供試体は、それぞれ5個製作し、その内の2個を放射性核種浸透実験に供し、残りは物理化学的特性および分配係数の測定に供することとした。

以上のようにして製作した供試体は、実験開始までの間、室温にて水を張ったガラス製の保管容器に保管した後、放射性核種浸透実験に供した。供試体製作から実験開始までの養生期間の合計は42日間である。供試体製作に使用したポルトランドセメントおよび不透水化処理剤の化学組成ならびに豊浦砂の化学組成をTable 1に示す。ポルトランドセメント及び不透水化処理剤の主成分はCaO、SiO<sub>2</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり、不透水化処理剤はポルトランドセメントに比べてCaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が半分以下と低く、MgOは逆に約10倍ほど高い。また、セメントモルタルの未処理供試体および不透水化処理供試体の諸物性をTable 2に示す。同表より明らかなように、不透水化処理によりセメントモルタル供試体の強度（三軸圧縮試験強度）は約15%増加し、インプット法<sup>11)</sup>による水の浸透深さは約95%の低減が見られる。さらに中性化抑制効果（中性化距離）についても約40%の効果、ならびに収縮率の低減効果が認められている。このような効果は、コンクリート内部でのCa(OH)<sub>2</sub>と水溶性珪素化合物（基本組成Na<sub>2</sub>O・ $\alpha$ SiO<sub>2</sub>）と反応による不溶性纖維状（C-S-H系）結晶（アフィライト<sup>12)</sup>等の生成によるため（反応(1)参照）

\*2：ブリージング

ブリージングとは、練り混ぜ水の一部が骨剤やセメント粒子の沈降に伴って上面に集ってくる材料分離の現象を現わす。

かけの拡散係数を求め、セメントモルタルの不透水化処理によるバリア性能の向上を評価した。

## 2. 実験方法

### 2.1 セメントモルタル供試体

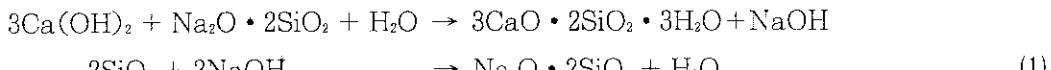
実験に使用したセメントモルタル供試体は以下のように製作した。セメントモルタル供試体材料にはセメント（ポルトランドセメント）および砂（豊浦標準砂）を使用し、セメント／砂比0.5、水／セメント比0.6で混練し（生コンの状態を想定して製作時の水分量は反応水量（水／セメント比0.4）に比べて20%程度高い値を使用）、振動充填しつつ $5\text{ cm}\phi \times 12\text{ cmh}$ のプラスチック製型枠に流し込み、余分な水分を逐次除去した後（水／セメント比はほぼ0.4の状態に近づく）、3日間の水中養生を行った。その後、型枠を取り外し、供試体上面より約2mm厚さで不透水化処理剤の塗布処理を行い、1日気乾養生を行った。次いで、供試体をパレット内に入れ水を張り、下端部を水中浸透養生21日間行った。その期間中の最初の7日間は、表面からの急激な水分の蒸発を防ぐため、供試体の上面に3回／1日の割合で水を噴霧し、さらに、7日間気乾養生を行った。この期間中に不透水化処理により結晶増殖が十分内部まで進行していることが確認されている<sup>10)</sup>。その後、供試体上面におけるブリージング等<sup>\*2</sup>の影響を排除するため、供試体の上部より1cmを切断し、さらに、浸透試験用カラム寸法（ $5\text{ cm}\phi \times 10\text{ cmh}$ ）に合うように下部より約1cmを切断した。両切断面は、共に放水ブラッシングして平滑な面を形成した。供試体は、それぞれ5個製作し、その内の2個を放射性核種浸透実験に供し、残りは物理化学的特性および分配係数の測定に供することとした。

以上のようにして製作した供試体は、実験開始までの間、室温にて水を張ったガラス製の保管容器に保管した後、放射性核種浸透実験に供した。供試体製作から実験開始までの養生期間の合計は42日間である。供試体製作に使用したポルトランドセメントおよび不透水化処理剤の化学組成ならびに豊浦砂の化学組成をTable 1に示す。ポルトランドセメント及び不透水化処理剤の主成分はCaO、SiO<sub>2</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり、不透水化処理剤はポルトランドセメントに比べてCaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が半分以下と低く、MgOは逆に約10倍ほど高い。また、セメントモルタルの未処理供試体および不透水化処理供試体の諸物性をTable 2に示す。同表より明らかなように、不透水化処理によりセメントモルタル供試体の強度（三軸圧縮試験強度）は約15%増加し、インプット法<sup>11)</sup>による水の浸透深さは約95%の低減が見られる。さらに中性化抑制効果（中性化距離）についても約40%の効果、ならびに収縮率の低減効果が認められている。このような効果は、コンクリート内部でのCa(OH)<sub>2</sub>と水溶性珪素化合物（基本組成Na<sub>2</sub>O・ $\alpha$ SiO<sub>2</sub>）と反応による不溶性纖維状（C-S-H系）結晶（アフィライト<sup>12)</sup>等の生成によるため（反応(1)参照）

\*2：ブリージング

ブリージングとは、練り混ぜ水の一部が骨材やセメント粒子の沈降に伴って上面に集ってくる材料分離の現象を現わす。

とマグネシアを含んだシリカの水溶性弗化化合物（基本組成  $MgSiF_6$ ）との反応による不溶性  $CaF_2$  および不溶性  $MgSiO_3$  系結晶（エンスタタイト<sup>13)</sup> の生成によるため（反応(2)参照）と考えられる。



すなわち、このように反応(1)および反応(2)が進行し、セメントモルタル内の結晶化が進みセメントモルタル内部が緻密化され、その結果、セメントモルタルの不透水化が進むとされている。不透水化状況を電子顕微鏡により調べた結果を Photo. 1, 2 に示す。写真より明らかなように、セメントモルタルの場合には C-S-H ゲルの生成が見られるが、針状に成長した結晶は見られない。これに対して不透水化処理により針状結晶（アフィライト）の生成が見られ、セメントモルタル内部の不透水化が進行していることが分かる。

## 2.2 放射性核種浸透実験

浸透実験に使用した放射性核種  $^{137}Cs$  は、英国 Radiochemical Centre 社より日本アイソトープ協会を通じて輸入したものである。この放射性水溶液（原液）の化学形は HC1 酸性の塩化物 ( $^{137}CsCl$ ) であり、その比放射能は  $87Ci/g$  ( $3.22TBq/g$ ) である。実験にあって、この原液を蒸留水で希釈し、 $0.1N\ NaOH$  で中和し、放射能濃度約  $1.3 \times 10^{-1} \mu Ci/ml$  ( $4.8 \times 10^3 Bq/ml$ ) に調整したものと接触液として使用した。

次いで、2.1 節で製作したセメントモルタル供試体を Fig. 1 に示す放射性核種浸透実験用カラム内に固定した後、上部に接触液として  $^{137}CsCl$  水溶液を  $100\ ml$  満たした。カラムに上蓋をして 100 日間室温で放置し、 $^{137}Cs$  を供試体に浸透させた。実験期間中接触液の pH および溶出イオン濃度は、適宜サンプリングを行い測定した。放射性核種浸透実験には、製作した未処理のセメントモルタル供試体 2 個（供試体番号 M-1 および M-2）と不透水化処理セメントモルタル 2 個（供試体番号 Xc-1 および Xc-2）を使用した。また、セメントモルタル、不透水化処理剤（XYPEX 剤）および豊浦砂の分配係数測定は、それぞれバッチ法により行った。測定には、セメントモルタル供試体、不透水化処理剤のみによる供試体および不透水化処理したセメントモルタル供試体をハンマーで約  $2\ mm$  以下に粉粹したものと使用した。測定における  $V$ （溶液体積  $ml$ ）/ $M$ （試料量  $g$ ）は  $20$  とし、豊浦砂の場合のみ溶液の pH を  $0.1N\ Ca(OH)_2$  水溶液により pH11.6 に調整した。それ以外については pH の調整は行わず平衡時の pH（約 pH11.6）により測定した。 $^{137}Cs$  の濃度測定は Ge 半導体  $\gamma$  線測定器（SEIKO EG&G 社製 7000 シリーズ），イオンの濃度測定は  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  についてはイオン電極法<sup>14)</sup>,  $Mg^{2+}$  については UV 分光光度計による方法により行った<sup>15), 16)</sup>。

供試体に浸透した  $^{137}Cs$  の濃度分布を求めるため、浸透実験終了後の供試体を切削機を用いて、表面より深度  $5\ mm$  までは  $1\ mm$  間隔、深度  $6\ mm$  以降は  $2\ mm$  間隔、深度  $20\ mm$  以降は  $5\ mm$  間隔で切削した。切削により得られた粉末試料中の  $^{137}Cs$  の濃度測定は、この切削粉を  $110\ ^\circ C$  で 6 時間乾燥した後、プラスチック容器（ $8\ cm\phi \times 4\ cmh$ ）に所定量（ $1g \sim 10\ g$ ）分取し、これ

に 50 ml の 1N HCl を加えて、同一の幾何的効率の下で測定した。

### 3. 実験結果及び考察

接触液中の共存イオン濃度および pH の経時変化を Figs. 2 ~ 5 に示す。図より明らかなように、いずれの場合も接触液の pH も反応時間 30 日ではほぼ pH11.6 を示し、平衡に達した。また、浸出イオン濃度は、 $\text{Ca}^{2+}$  では不透水化処理した場合に比べて未処理の方が数 ppm 高い値を示すが、 $\text{Mg}^{2+}$  はその逆に僅かに未処理の方が低い値を示した。さらに $\text{Na}^+$  ではどの場合も 10 ppm 前後のほとんど同じ値を示し、 $\text{K}^+$  では不透水化処理に比べ未処理の方が数 ppm 低い値を示した。また、供試体からの各イオンの浸出量は、未処理の場合では概ね  $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > > \text{Mg}^{2+}$ 、不透水化処理の場合では  $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > > \text{Mg}^{2+}$  の傾向が見られた。

次いで接触液中の放射能濃度の経時変化を調べた。結果を Fig. 6 および Fig. 7 に示す。接触液中の放射能濃度は 100 日経過後、いずれの場合も約 10 ~ 20 % の減少が見られた。この濃度の減少した部分が全て供試体中に浸透したかどうかを確認するため、実験終了後、接触液中の浮遊懸濁物質（セメントコロイドや微細粒子）を  $0.2 \mu\text{m}$  メンブランフィルターで吸引濾過し、フィルターにトラップされた懸濁物質中の放射能濃度を調べた。その結果、いずれの場合も接触液中の放射能量の 1/10,000 程度であり、懸濁物質への  $^{137}\text{Cs}$  の吸着は非常に小さいことが分かった。したがって、接触液中の放射能濃度の減少は、 $^{137}\text{Cs}^-$  として供試体表面への吸着、あるいは内部へ拡散浸透したものと考えられる。

また、バッチ法により強アルカリ性下で測定した各実験材料（セメントモルタル、豊浦砂、不透水化処理剤、不透水化処理セメントモルタル）の分配係数は Table 3 に示したようにいずれも  $1 \sim 14 \text{ ml/g}$  の範囲の小さい値を示した。これは、セメントモルタルから接触液中へ溶出した  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  により、 $^{137}\text{Cs}^+$  のセメントモルタルに対する吸着が阻害されることによるものである。この影響を確認するため、中性化したセメントモルタル（炭酸ガスを吹込み強制的に中性化したもの）について同様に分配係数を測定すると、接触液の pH は 6.2 ~ 6.6 を示し、分配係数は  $40 \sim 100 \text{ ml/g}$  と大きな値を示した。このように、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  による強アルカリ性下でのセメントモルタルへの  $^{137}\text{Cs}^+$  の表面イオン吸着は少なく、供試体内部への拡散が支配的におこっているものと考えられる。

次に、実験後における供試体中の放射能濃度分布を Fig. 8 および Fig. 9 に示す。図から明らかなように放射能濃度は、セメントモルタル供試体および不透水化処理した供試体とともに供試体表面から急激に指数関数的に減少し、深度 10 mm 以下ではコンクリート等で一般的に見られるテーリング的な分布傾向<sup>9)</sup> は見られず、検出限界以下 ( $1 \times 10^{-6} \mu\text{Ci/g}$  以下) の値を示した。さらに、供試体深部における濃度は、不透水化処理の場合の方が未処理の場合よりも約 1 枠低い値を示した。この濃度減少効果は、前述のように不透水化処理によりセメントモルタル内部の結晶化が進行したことによるためと考えられる。また、深度 10 mm 以下において急激に放射性核種濃度が低下した理由は次のように考えられる。供試体作製時に粒径の細かい豊浦砂を使用し十

に 50 ml の 1N HCl を加えて、同一の幾何的効率の下で測定した。

### 3. 実験結果及び考察

接触液中の共存イオン濃度および pH の経時変化を Figs. 2 ~ 5 に示す。図より明らかなように、いずれの場合も接触液の pH も反応時間 30 日ではほぼ pH11.6 を示し、平衡に達した。また、浸出イオン濃度は、 $\text{Ca}^{2+}$  では不透水化処理した場合に比べて未処理の方が数 ppm 高い値を示すが、 $\text{Mg}^{2+}$  はその逆に僅かに未処理の方が低い値を示した。さらに $\text{Na}^+$  ではどの場合も 10 ppm 前後のほとんど同じ値を示し、 $\text{K}^+$  では不透水化処理に比べ未処理の方が数 ppm 低い値を示した。また、供試体からの各イオンの浸出量は、未処理の場合では概ね  $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > > \text{Mg}^{2+}$ 、不透水化処理の場合では  $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > > \text{Mg}^{2+}$  の傾向が見られた。

次いで接触液中の放射能濃度の経時変化を調べた。結果を Fig. 6 および Fig. 7 に示す。接触液中の放射能濃度は 100 日経過後、いずれの場合も約 10 ~ 20 % の減少が見られた。この濃度の減少した部分が全て供試体中に浸透したかどうかを確認するため、実験終了後、接触液中の浮遊懸濁物質（セメントコロイドや微細粒子）を 0.2  $\mu\text{m}$  メンブランフィルターで吸引濾過し、フィルターにトラップされた懸濁物質中の放射能濃度を調べた。その結果、いずれの場合も接触液中の放射能量の 1/10,000 程度であり、懸濁物質への  $^{137}\text{Cs}$  の吸着は非常に小さいことが分かった。したがって、接触液中の放射能濃度の減少は、 $^{137}\text{Cs}^+$  として供試体表面への吸着、あるいは内部へ拡散浸透したものと考えられる。

また、バッチ法により強アルカリ性下で測定した各実験材料（セメントモルタル、豊浦砂、不透水化処理剤、不透水化処理セメントモルタル）の分配係数は Table 3 に示したようにいずれも 1 ~ 14 ml/g の範囲の小さい値を示した。これは、セメントモルタルから接触液中へ溶出した  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  により、 $^{137}\text{Cs}^+$  のセメントモルタルに対する吸着が阻害されることによるものである。この影響を確認するため、中性化したセメントモルタル（炭酸ガスを吹込み強制的に中性化したもの）について同様に分配係数を測定すると、接触液の pH は 6.2 ~ 6.6 を示し、分配係数は 40 ~ 100 ml/g と大きな値を示した。このように、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  による強アルカリ性下でのセメントモルタルへの  $^{137}\text{Cs}^+$  の表面イオン吸着は少なく、供試体内部への拡散が支配的におこっているものと考えられる。

次に、実験後における供試体中の放射能濃度分布を Fig. 8 および Fig. 9 に示す。図から明らかなように放射能濃度は、セメントモルタル供試体および不透水化処理した供試体とともに供試体表面から急激に指數関数的に減少し、深度 10 mm 以下ではコンクリート等で一般的に見られるデーリング的な分布傾向<sup>9)</sup> は見られず、検出限界以下 ( $1 \times 10^{-6} \mu\text{Ci}/\text{g}$  以下) の値を示した。さらに、供試体深部における濃度は、不透水化処理の場合の方が未処理の場合よりも約 1 枠低い値を示した。この濃度減少効果は、前述のように不透水化処理によりセメントモルタル内部の結晶化が進行したことによるためと考えられる。また、深度 10 mm 以下において急激に放射性核種濃度が低下した理由は次のように考えられる。供試体作製時に粒径の細かい豊浦砂を使用し十

分な養生を行ったことにより、供試体内部の深度 10 mm 以下の部分が特に緻密な状態になり、供試体深部における空隙中水分の移動が阻害され、その結果、水の流動に伴う放射性核種の移行が阻害されたこと等が考えられる。

この供試体内部の放射性核種濃度分布傾向の違いについて定量的に評価するため、これらの放射能濃度分布から  $^{137}\text{Cs}$  の拡散係数を以下のように計算した。

セメントモルタル供試体中の  $^{137}\text{Cs}$  の拡散が Fick の拡散式に従うものとすると、(3) 式が基本式となる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3)$$

ただし、D はみかけの拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{day}$ )、C はセメントモルタル中の  $^{137}\text{Cs}$  の濃度 ( $\mu\text{Ci}/\text{ml}$  ( $\text{Bq}/\text{ml}$ ))、x は拡散距離 (cm)、t は拡散時間 (day) である。(3) 式において境界条件は、 $C = C_0$ 、 $x = 0$ 、 $t > 0$ 、初期条件は、 $C = 0$ 、 $x > 0$ 、 $t = 0$  ( $C_0$  は  $^{137}\text{Cs}$  の初期濃度) である。

いま、セメントモルタル試料の表面が、実験中、濃度  $C = C_0$  と見なされる場合は、拡散式(3)の解は(4)式で現わされる。ただし、ここでは  $^{137}\text{Cs}$  の時間による減衰は考慮していない。

$$\frac{C}{C_0} = \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (4)$$

みかけの拡散係数 D を計算するにあたり、表面濃度  $C_0$  の値として便宜上、供試体の表面 1 mm 厚さに存在する全  $^{137}\text{Cs}$  の濃度を用い、拡散距離 x には濃度を測定した各深度から平均深度である 0.5 mm を差し引いた値を使用した<sup>9), 17)</sup>。

計算により得られた理論曲線を Fig. 8 および Fig. 9 に示す。図から明らかなように、表面から約 3 mm までは比較的良い一致が見受けられるが、深部においては多少異なる傾向が見られる。これは、表面における  $^{137}\text{Cs}$  イオンの拡散現象と深部における拡散現象が異なるためと考えられる。このような拡散現象の差は、コンクリートでさらに大きく現われ、2つの拡散式の重ね合せにより説明することが試みられている<sup>16)</sup>。その理由としては、表面付近と深部における空隙孔径の違いや空隙水分量の違い、コンクリート内部の不均一性によるため等が考えられる<sup>18)</sup>。

また、計算により得られた  $^{137}\text{Cs}$  のみかけの拡散係数は、未処理の場合は、M-1 で  $9.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{day}$ 、M-2 で  $9.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{day}$ 、不透水化処理の場合は、Xc-1 で  $4.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{day}$ 、Xc-2 で  $3.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{day}$  が得られた。このように、不透水化処理により  $^{137}\text{Cs}$  の拡散係数はセメントモルタルに比べて約 60 % 小さくなり、セメントモルタル内部の不透水化による  $^{137}\text{Cs}$  の移行阻止効果が認められた。この値については、他の不透水化処理方法による放射性核種を使用した試験結果が報告されていないので比較できないが、以下の水の浸透試験結果からみて次のように考えられる。すなわち、一般のコンクリートの不透水化処理では、処理方法により低減化率はかなり異なり、高性能減水剤を用いた方法では約 45 ~ 70%<sup>19)</sup>、防水剤を用いる方法では約 35 ~ 65 %<sup>20)</sup>、グリコールエーテル誘導体添加法<sup>21)</sup> およびシリカヒューム添加法等では約 60 %<sup>22), 23)</sup>、高水密性コンクリート（グリコーエーテル誘導体とシリカヒュームの組合せ法）における透水性の低減化では約 90 %<sup>24)</sup> 程度である。したがって、本不透水化処理による  $^{137}\text{Cs}$  の拡散係数の低減化率は良い方に分類されよう。このように、本処理方法は、コンクリート表面に塗布するという簡便な方法で  $^{137}\text{Cs}$  の拡散係数の低減化が可能であり、コンクリートの不透水化処理

として有効な方法と考えられる。また、塗布処理という特徴的な方法から考えて、既に施工されたコンクリート構造物等の再生（コンクリートへのアルカリの補給による再生）等により有効な手段であると考えられる。

以上のように、セメントモルタルに対し浸出率が他の放射性核種 ( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ) に比べて高く、拡散係数が大きいといわれている  $^{137}\text{Cs}^{25)-28)}$  についても、みかけの拡散係数が小さく現われたことは、不透水化処理剤 (XYPEX 剤) の塗布処理により、セメントモルタルの不透水化による放射性核種の移行阻止に効果があることが期待される。

#### 4. ま　と　め

以上の結果をまとめると次のようになる。

- ① 各浸出液中の pH は、いずれの場合も反応時間 100 日で約 11.6 に漸近した。また、各イオンの供試体からの浸出傾向はモルタルの場合には  $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ >> \text{Mg}^{2+}$ 、不透水化処理した場合には  $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ >> \text{Mg}^{2+}$  の順であった。
- ② 接触液中の放射能濃度の経時変化については、100 日経過後、いずれの場合も約 10 ~ 20 % の減少が見られた。この放射能濃度の減少した大部分は、 $^{137}\text{Cs}^+$  が供試体表面から内部へ拡散したものと考えられる。
- ③ 供試体中の放射能濃度分布については、不透水化処理、未処理のいずれの場合も供試体表面から急激に指数関数的に減少し、深度 10 mm 以下は検出限界以下の値を示した。また、供試体深部の  $^{137}\text{Cs}$  の濃度分布は不透水化処理した場合、コンクリートで見られるテーリング的な移行現象は見られず、未処理のものに比較して深部濃度が約 1 衍低い値を示した。
- ④  $^{137}\text{Cs}$  のセメントモルタルに対する拡散係数は、未処理のセメントモルタル供試体の場合では  $9.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{day}$ 、不透水化処理した供試体の場合では  $4.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{day}$  を示し、このような不透水化処理を行うことによりセメントモルタルのみかけの  $^{137}\text{Cs}$  の拡散係数を小さくすることができることが分かった。
- ⑤ 結局、本不透水化処理剤 (XYPEX 剤) の塗布処理により、セメントモルタルの不透水化による放射性核種の移行阻止に効果が期待される。

#### 謝　　辞

本報告を作成するにあたり、供試体の作成および供試体の物理化学的性質等の測定に種々の便宜を図って下さった電力中央研究所満木泰郎部長、供試体材料を快く提供して下さったジャパンザイペックス株式会社取締役 笹島義弘氏、貴重な御助言を頂いた浅地処分研究室神山秀雄室長、同研究室副主任研究員山本忠利氏に感謝の意を表します。

として有効な方法と考えられる。また、塗布処理という特徴的な方法から考えて、既に施工されたコンクリート構造物等の再生（コンクリートへのアルカリの補給による再生）等により有効な手段であると考えられる。

以上のように、セメントモルタルに対し浸出率が他の放射性核種 ( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ) に比べて高く、拡散係数が大きいといわれている  $^{137}\text{Cs}^{25)-28)}$  についても、みかけの拡散係数が小さく現われたことは、不透水化処理剤 (XYPEX 剤) の塗布処理により、セメントモルタルの不透水化による放射性核種の移行阻止に効果があることが期待される。

#### 4. ま　と　め

以上の結果をまとめると次のようになる。

- ① 各浸出液中の pH は、いずれの場合も反応時間 100 日で約 11.6 に漸近した。また、各イオンの供試体からの浸出傾向はモルタルの場合には  $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ >> \text{Mg}^{2+}$ 、不透水化処理した場合には  $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ >> \text{Mg}^{2+}$  の順であった。
- ② 接触液中の放射能濃度の経時変化については、100 日経過後、いずれの場合も約 10 ~ 20 % の減少が見られた。この放射能濃度の減少した大部分は、 $^{137}\text{Cs}^+$  が供試体表面から内部へ拡散したものと考えられる。
- ③ 供試体中の放射能濃度分布については、不透水化処理、未処理のいずれの場合も供試体表面から急激に指数関数的に減少し、深度 10 mm 以下は検出限界以下の値を示した。また、供試体深部の  $^{137}\text{Cs}$  の濃度分布は不透水化処理した場合、コンクリートで見られるテーリング的な移行現象は見られず、未処理のものに比較して深部濃度が約 1 衍低い値を示した。
- ④  $^{137}\text{Cs}$  のセメントモルタルに対する拡散係数は、未処理のセメントモルタル供試体の場合では  $9.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{day}$ 、不透水化処理した供試体の場合では  $4.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{day}$  を示し、このような不透水化処理を行うことによりセメントモルタルのみかけの  $^{137}\text{Cs}$  の拡散係数を小さくすることができることが分かった。
- ⑤ 結局、本不透水化処理剤 (XYPEX 剤) の塗布処理により、セメントモルタルの不透水化による放射性核種の移行阻止に効果が期待される。

#### 謝　　辞

本報告を作成するにあたり、供試体の作成および供試体の物理化学的性質等の測定に種々の便宜を図って下さった電力中央研究所満木泰郎部長、供試体材料を快く提供して下さったジャパンザイペックス株式会社取締役 笹島義弘氏、貴重な御助言を頂いた浅地処分研究室神山秀雄室長、同研究室副主任研究員山本忠利氏に感謝の意を表します。

として有効な方法と考えられる。また、塗布処理という特徴的な方法から考えて、既に施工されたコンクリート構造物等の再生（コンクリートへのアルカリの補給による再生）等により有効な手段であると考えられる。

以上のように、セメントモルタルに対し浸出率が他の放射性核種 ( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ) に比べて高く、拡散係数が大きいといわれている  $^{137}\text{Cs}^{25)-28)}$  についても、みかけの拡散係数が小さく現われたことは、不透水化処理剤 (XYPEX 剤) の塗布処理により、セメントモルタルの不透水化による放射性核種の移行阻止に効果があることが期待される。

#### 4. ま　と　め

以上の結果をまとめると次のようになる。

- ① 各浸出液中の pH は、いずれの場合も反応時間 100 日で約 11.6 に漸近した。また、各イオンの供試体からの浸出傾向はモルタルの場合には  $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ >> \text{Mg}^{2+}$ 、不透水化処理した場合には  $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ >> \text{Mg}^{2+}$  の順であった。
- ② 接触液中の放射能濃度の経時変化については、100 日経過後、いずれの場合も約 10 ~ 20 % の減少が見られた。この放射能濃度の減少した大部分は、 $^{137}\text{Cs}^+$  が供試体表面から内部へ拡散したものと考えられる。
- ③ 供試体中の放射能濃度分布については、不透水化処理、未処理のいずれの場合も供試体表面から急激に指数関数的に減少し、深度 10 mm 以下は検出限界以下の値を示した。また、供試体深部の  $^{137}\text{Cs}$  の濃度分布は不透水化処理した場合、コンクリートで見られるテーリング的な移行現象は見られず、未処理のものに比較して深部濃度が約 1 衍低い値を示した。
- ④  $^{137}\text{Cs}$  のセメントモルタルに対する拡散係数は、未処理のセメントモルタル供試体の場合では  $9.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{day}$ 、不透水化処理した供試体の場合では  $4.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{day}$  を示し、このような不透水化処理を行うことによりセメントモルタルのみかけの  $^{137}\text{Cs}$  の拡散係数を小さくすることができることが分かった。
- ⑤ 結局、本不透水化処理剤 (XYPEX 剤) の塗布処理により、セメントモルタルの不透水化による放射性核種の移行阻止に効果が期待される。

#### 謝　　辞

本報告を作成するにあたり、供試体の作成および供試体の物理化学的性質等の測定に種々の便宜を図って下さった電力中央研究所満木泰郎部長、供試体材料を快く提供して下さったジャパンザイペックス株式会社取締役 笹島義弘氏、貴重な御助言を頂いた浅地処分研究室神山秀雄室長、同研究室副主任研究員山本忠利氏に感謝の意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) 山本忠利, 武部慎一, 和達嘉樹 : Radioisotopes, 29, 373 (1980).
- 2) 武部慎一, 山本忠利 : Radioisotopes, 37, 681 (1988).
- 3) 武部慎一, 山本忠利 : JAERI-M 89-011 (1989).
- 4) 岩井重久, 井上頼輝, 西牧研壮 : 日本原子力学会誌, 10, 435 (1986).
- 5) 福井正美, 桂山幸典 : 保健物理, 13, 93 (1978).
- 6) 筒井天尊, 西牧研壮 : 保健物理, 10, 79 (1975).
- 7) 原子力安全委員会放射性廃棄物安全規制専門部会：“低レベル放射性固体廃棄物の陸地処分の安全規制に関する基準値について（中間報告）”，1986.12.19.
- 8) M. Pourbix : "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution", Pergamon press, (1966).
- 9) K. Shimooka, S. Takebe, H. Ii, F. Hirosue, K. Yamada, H. Miyahara and Y. Wadachi: "1989 Joint international waste management conference", Session 19 No.7, Kyoto(1989).
- 10) 笹島義弘 : 私信
- 11) 岡田清, 六車熙 : "コンクリート工学ハンドブック", pp568 (1981).
- 12) 荒井康夫 : "セメントの材料化学" pp39, 大日本図書 (1984).
- 13) 荒井康夫 : "セメントの材料化学" pp125, 大日本図書 (1984).
- 14) 日本工業標準調査委員会 : JIS-K-0122-1981 イオン電極方法通則 (1981).
- 15) F.H.Pollard and J.V.Martin : Analyst, 81, 348 (1956).
- 16) C.K.Marn and J.H.Yoe : Anal. Chem. Acta., 16, 155 (1957).
- 17) 下岡謙司, 武部慎一, 和達嘉樹 : 保健物理, 23, 327 (1988).
- 18) 内川浩 : "セメントコンクリート", 507, pp33 (1989).
- 19) 村田二郎 : "コンクリートの耐久性", セメントコンクリート (1972).
- 20) 村田二郎 : "コンクリートの水密性の研究", 土木学会コンクリートライブラリー7号 (1963).
- 22) 浦野敏明, 佐久田昌治, 和泉澄志, 田中恭一, 杉山雅 : 日本建築学会大会学術講演梗概集, p213 (1986).
- 22) 寒山潔, 中野正一 : "セメント技術年報", 39 (1985).
- 23) 後藤幸正, 尾坂芳夫訳 : "ネビルのコンクリートの特性", pp332 (1982).
- 24) 山崎武久, 小田川雅郎, 佐久田昌治, 斎藤俊夫, 柳橋邦生 : 日本原子力学会「1989 秋の大会」予稿集第Ⅱ分冊, p200 (1989).
- 25) 江村悟, 他 : JAERI-M 5779 (1974).
- 26) H.Matsuzuru, N.Moriyama, Y.Wadachi and A.Ito : Health Phys., 32, 529 (1977).
- 27) H.Matsuzuru and A. Ito : Ann. Nucl. Energy, 4, 465 (1977).
- 28) H.Matsuzuru, N. Moriyama, Y. Wadachi and A. Ito : Atomkernenergie (ATKE), 29, 287 (1977).

Table 1 Chemical composition of Portland cement, Impermeable reagent and Toyoura sand.

Chemical composition	Portland cement (wt%)	Impermeable reagent (wt%)	Toyoura sand (wt%)
C a O	63.8	30.9	88.16
S i O <sub>2</sub>	22.1	20.3	0.17
A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.0	1.7	3.4
F e <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0	4.3	0.63
M g O	1.6	19.4	2.77
N a <sub>2</sub> O	0.35	5.0	0.13
K <sub>2</sub> O	0.54	0.15	D. L.
T i O <sub>2</sub>	0.30	0.18	0.76
S O <sub>3</sub>	2.0	1.0	2.14
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.11	0.20	--
M n O	0.13	0.06	--
TOTAL	98.93	83.19	98.16

D. L. ; detection limit

Table 2 Physicochemical characteristics of cement mortar and impermeable cement mortar.

Physicochemical characteristics	Cement mortar	Impermeable cement mortar	Analytical method
Specific gravity (g/cm <sup>3</sup> )	1.989	2.028	JIS-A-1202-1978
Tri-axial compressive strength (kg/cm <sup>2</sup> )	300	344	JIS-A-1108
Water permeation distance (mm)	84	4	DIN-1048 Permeability test (Input method, Contact time; 4day)
Corrosion ratio	0.210	0.117	Resistance to acid attack test (5%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> soln., Contact time; 100day)
Carbonated thickness (mm)	14.4	8.4	(CO <sub>2</sub> gas conc. 5%, Temp. 30°C, Contact time; 100day)
Drying shrinkage ratio	$1.2 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$	JIS-A-1129 (Measurement of length change, Contact time; 100day)

Table 3  $^{137}\text{Cs}$  distribution coefficients of solidified product material.

Solidified product material.	$^{137}\text{Cs}$ distribution coefficient Kd ( ml/g )
Cement mortal	1 ~ 4
Toyoura sand	2 ~ 8
Impermeable reagent	1 ~ 12
Impermeable cement mortal	2 ~ 14

Conditions ; Sample weight : 5 (g) , Volume of solution : 100 (ml)  
pH of solution : 11.6 , Contact time : 10 (day)

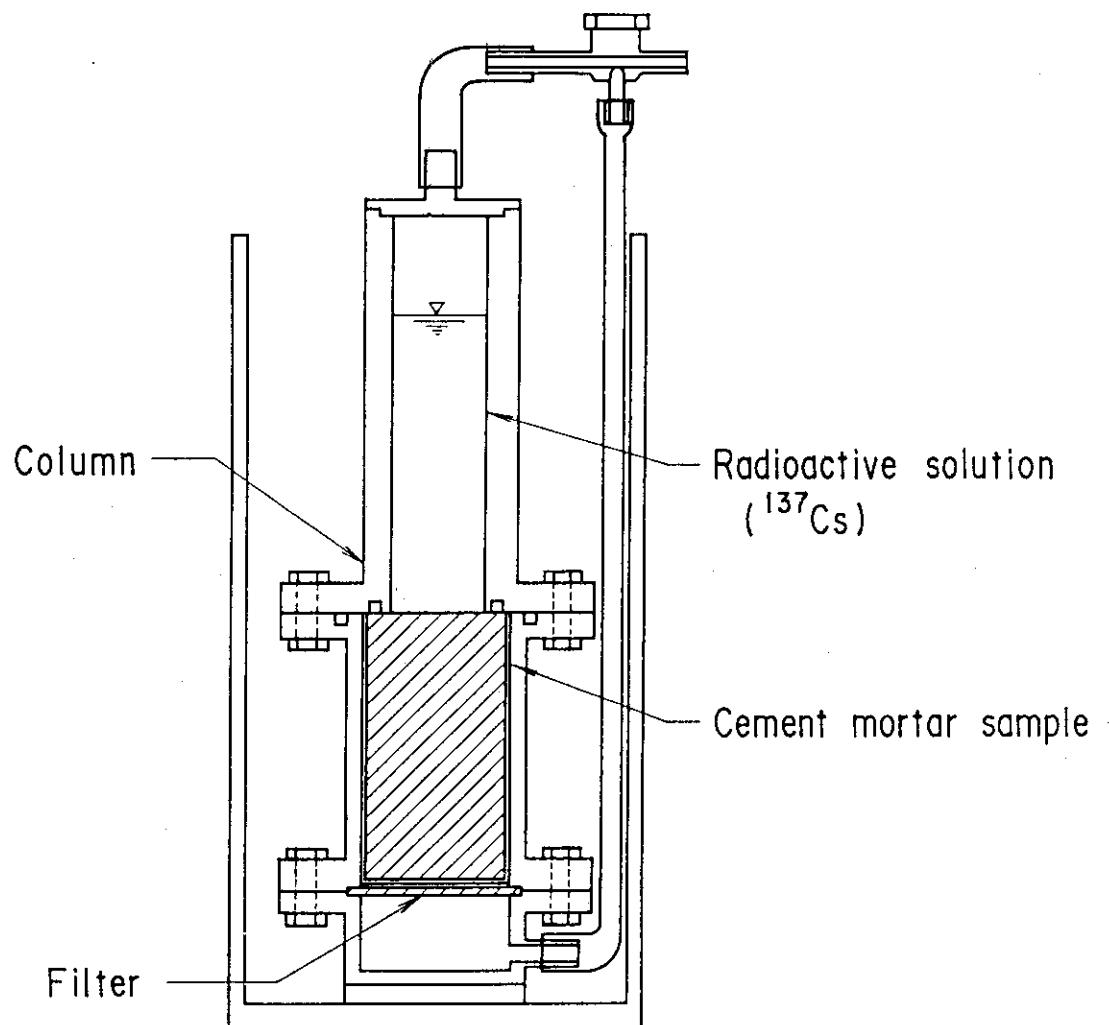


Fig. 1 Apparatus for permeation experiment.

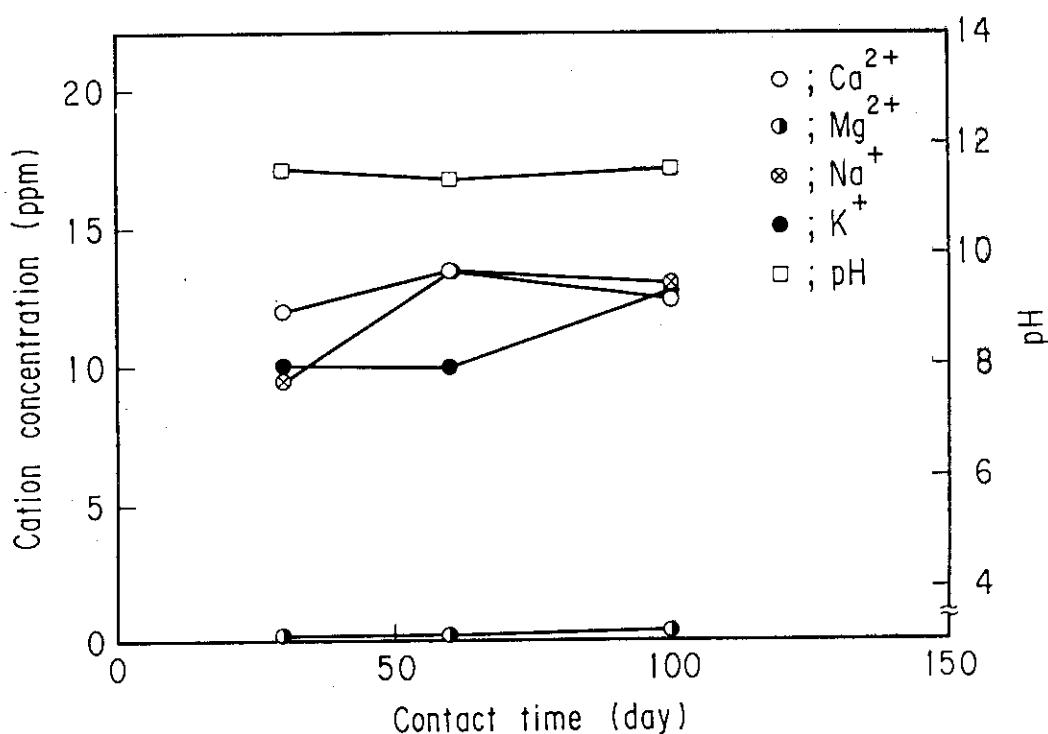


Fig. 2 Cation concentration and pH of the overlaying solution contacted with cement mortar sample (M-1).

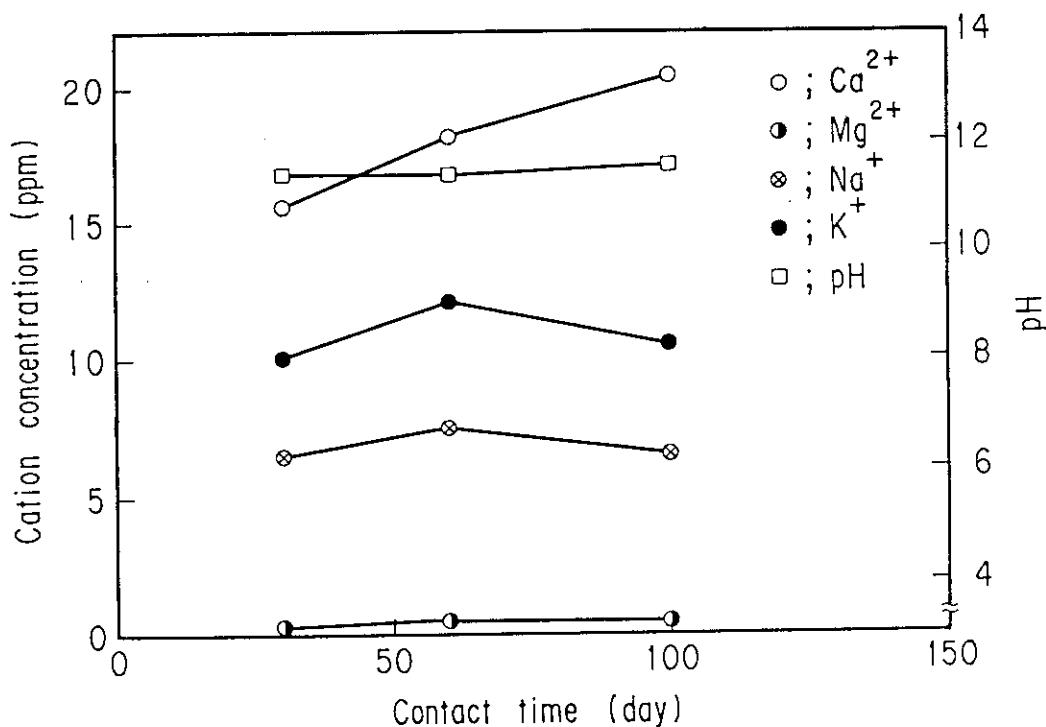


Fig. 3 Cation concentration and pH of the overlaying solution contacted with cement mortar sample (M-2).

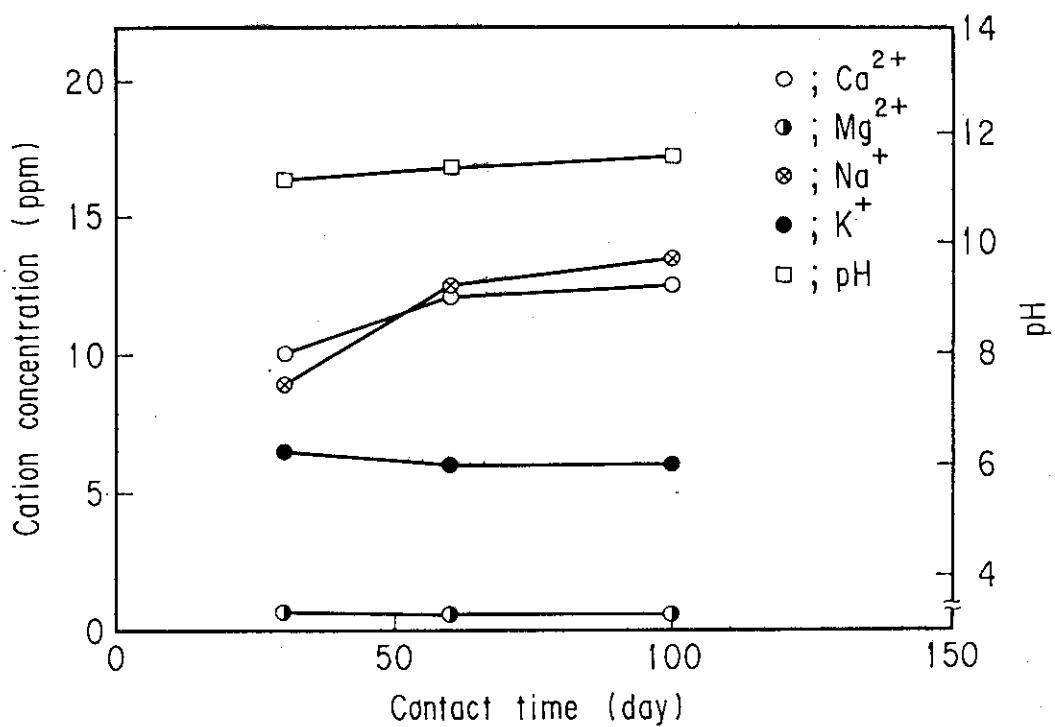


Fig. 4 Cation concentration and pH of the overlaying solution contacted with impermeable cement mortar sample (Xc-1).

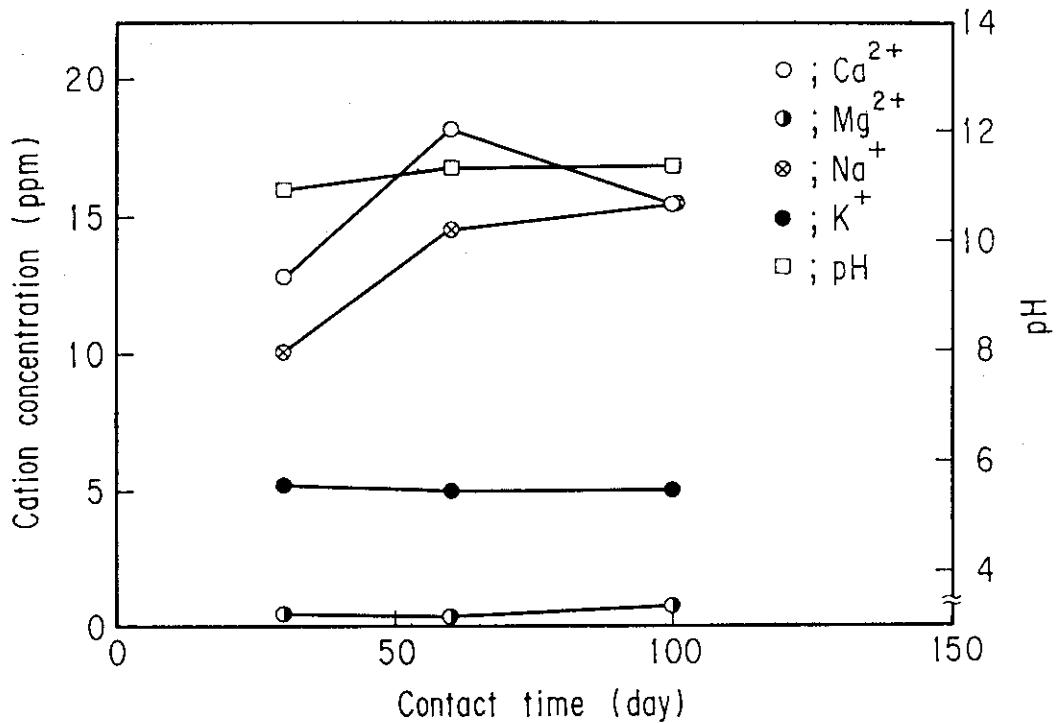


Fig. 5 Cation concentration and pH of the overlaying solution contacted with impermeable cement mortar sample (Xc-2).

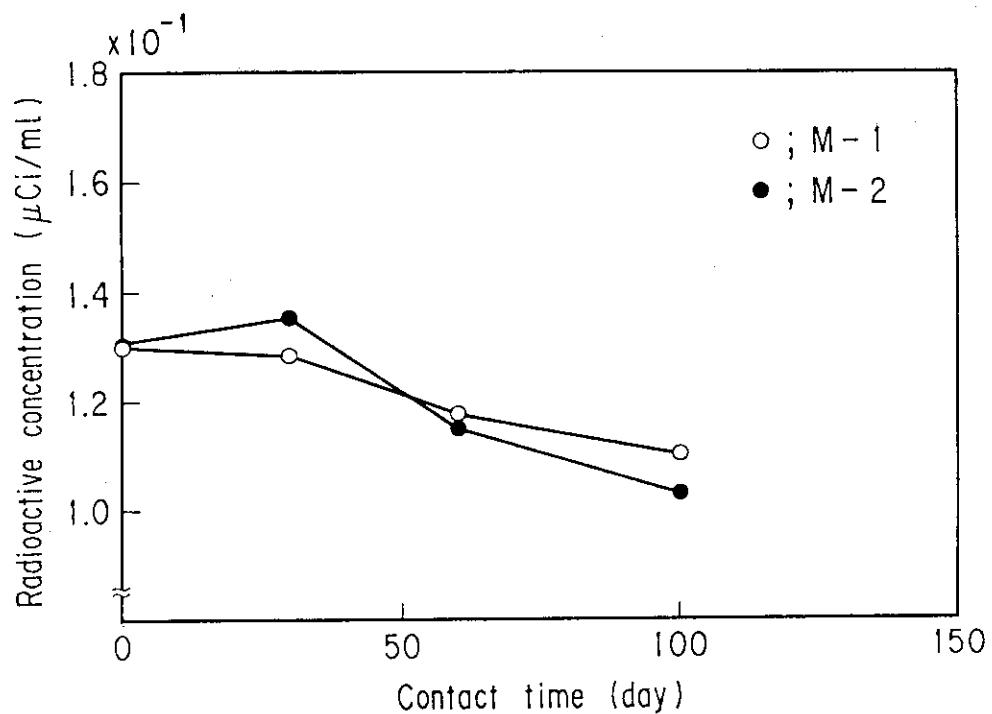


Fig. 6 Radioactive concentration of overlaying solution contacted with cement mortar sample (M-1 and M-2).

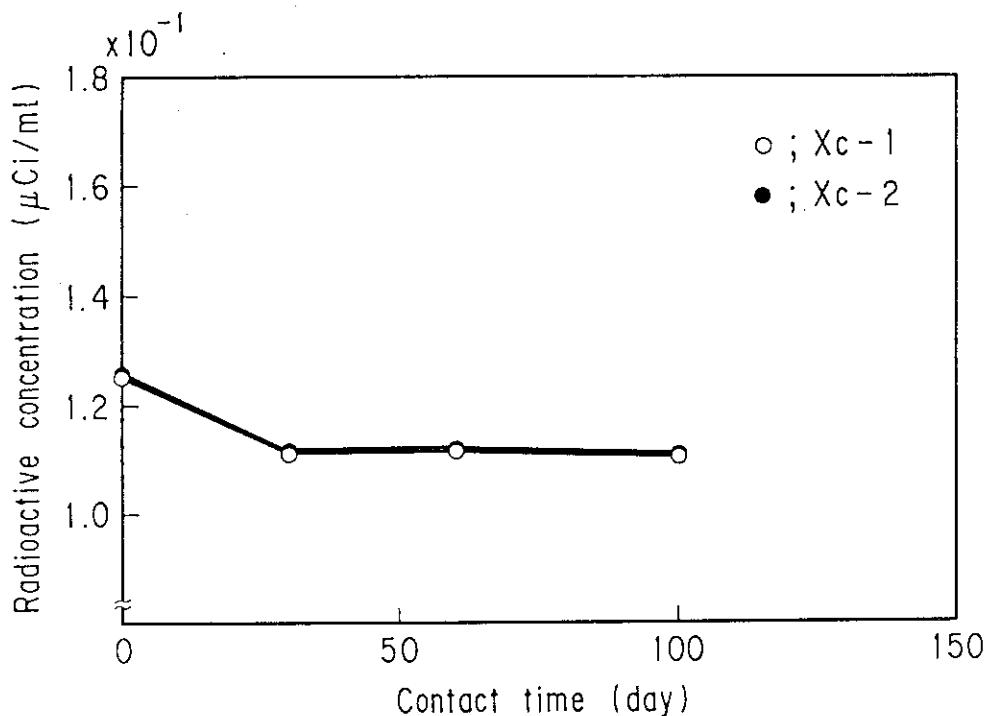


Fig. 7 Radioactive concentration of overlaying solution contacted with impermeable cement mortar sample (Xc-1 and Xc-2).

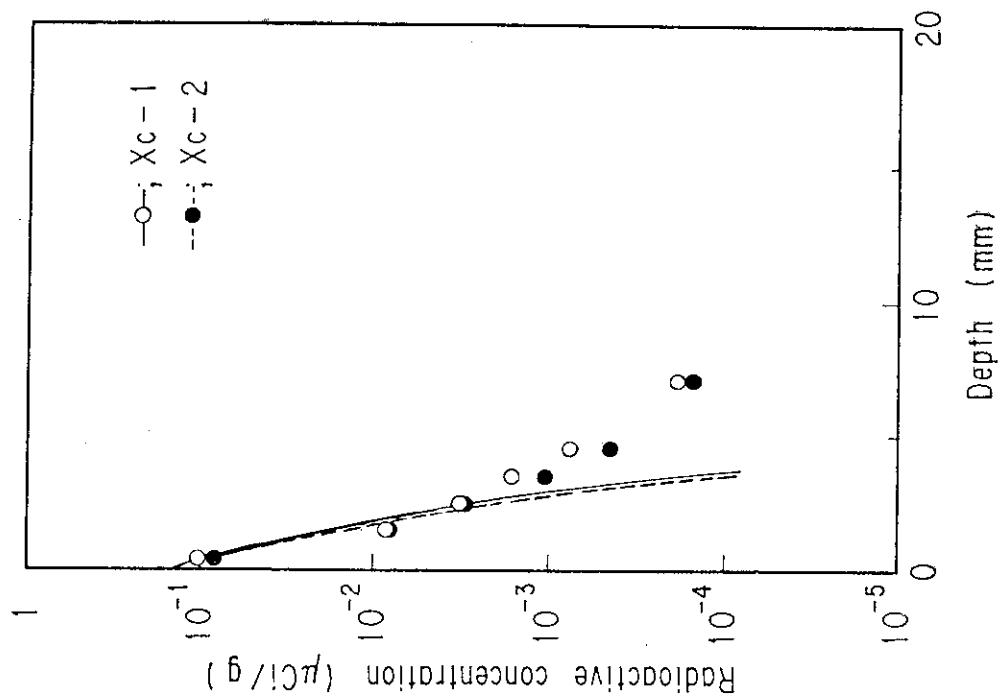


Fig. 8 Distribution of radioactive concentration in cement mortar sample (M-1 and M-2).

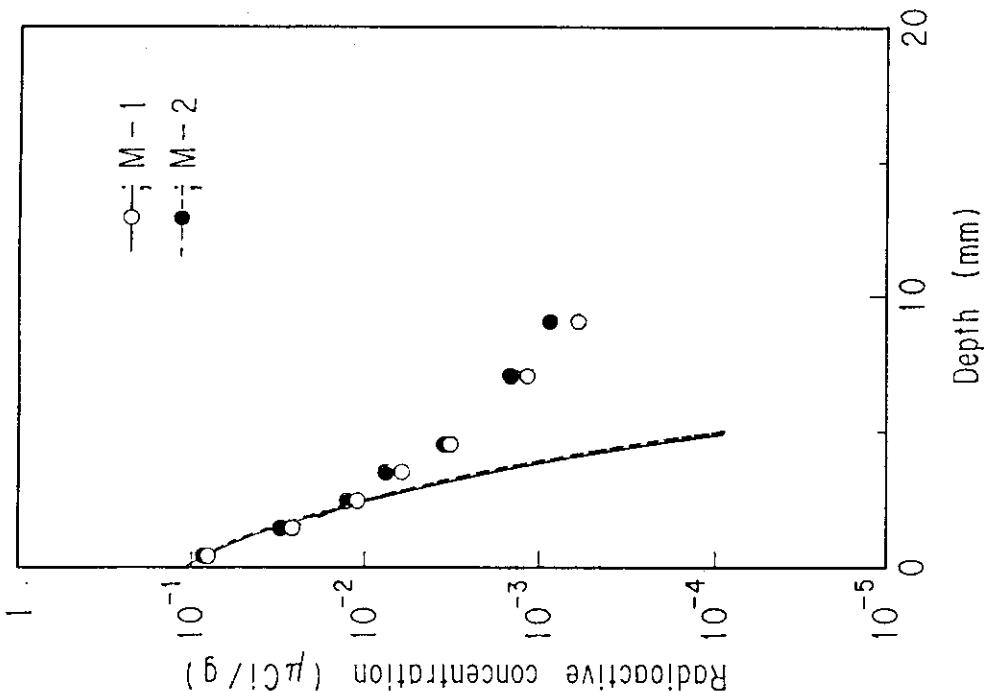


Fig. 9 Distribution of radioactive concentration in impermeable cement mortar sample (Xc-1 and Xc-2).

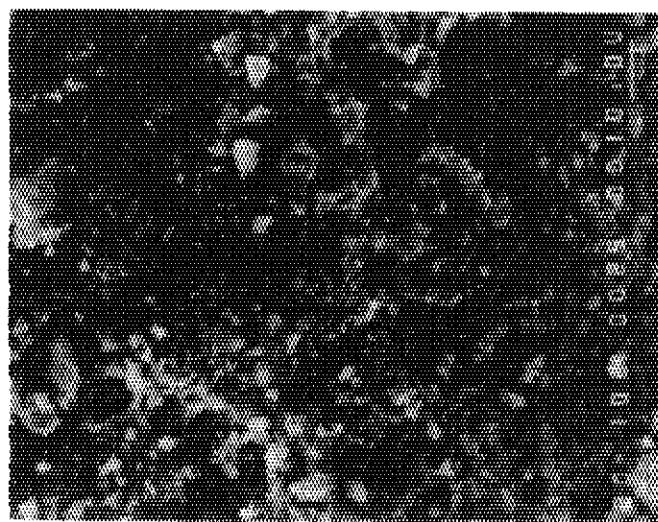


Photo. 1 Surface of cement mortar with electron microscopy.

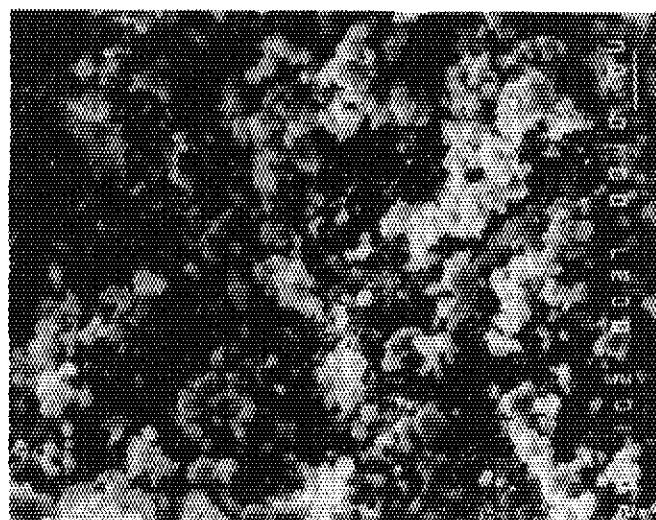


Photo. 2 Surface of impermeable cement mortar with electron microscopy.