



# 先端研究施設共用イノベーション創出事業【産業戦略利用】 フォトンファクトリーの戦略的産業利用

課題番号： 2007I003  
研究責任者： 坂本 浩幸、株式会社太平洋コンサルタント  
利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-9A  
利用期間： 平成 19 年 12 月～平成 20 年 11 月

## 人工バリア材に含まれる Ca の XAFS による状態分析 XAFS analysis of the structure of Ca in the artificial barrier materials.

坂本 浩幸<sup>1</sup>、芳賀 和子<sup>1</sup>、柴田 真仁<sup>1</sup>、大和田 仁<sup>2</sup>、黒澤 進<sup>2</sup>、山田 憲和<sup>3</sup>、中澤 俊之<sup>3</sup>、  
胡桃澤 清文<sup>4</sup>、佐藤 努<sup>4</sup>、沼子 千弥<sup>5</sup>

Hiroyuki Sskamoto<sup>1</sup>, Kazuko Haga<sup>1</sup>, Masahito Shibata, Hitoshi Owada<sup>2</sup>, Susumu Kurosawa<sup>2</sup>,  
Norikazu Yamada<sup>3</sup>, Toshiyuki Nakazawa<sup>3</sup>, Kiyofumi Kurumisawa<sup>4</sup>, Tsutomu Sato<sup>4</sup>, Chiya Numako<sup>5</sup>

<sup>1</sup>太平洋コンサルタント、<sup>2</sup>原子力環境整備促進・資金管理センター、<sup>3</sup>三菱マテリアル  
<sup>4</sup>北海道大学大学院、<sup>5</sup>徳島大学

<sup>1</sup>Taiheiyo Consultant, Co. Ltd., <sup>2</sup>Radioactive Waste Management Funding and Research Center

<sup>3</sup>Mitsubishi Material, Co. Ltd., <sup>4</sup>Hokkaido University, <sup>5</sup>Tokushima University

**アブストラクト：** TRU 廃棄物処分の長期にわたる安全性を評価し合理的な処分を実施するためには、人工バリアの長期にわたるバリア性能を評価することが重要な課題となっている。人工バリアとしてはセメントとベントナイトが想定されており、セメントーベントナイトの相互作用によって生じる現象の解明が重要であると考えられるが、結晶性の低い Ca 化合物の分析が困難であるため現象解明の障壁になっている。そこで、本研究では、測定対象物の結晶性に影響を受けない XAFS 分析を低結晶性 Ca 化合物の測定に適用し、その適用性を評価した。また、相互作用により生成した二次鉱物を定量的に分析する方法を検討した。

英文アブストラクト： In order to evaluate the long-term performance of TRU waste disposal system and to carry out rational disposal, it is important to evaluate the artificial barrier performance.

Cement and bentonite are assumed as an artificial barrier, and the elucidation of the interaction of a cement-bentonite is considered to be important. However, since analysis of low crystalline Ca compound is difficult, a phenomenon cannot be clarified. In this research, we measured the low crystallinity Ca compound with the XAFS analysis which is not influenced by crystallinity, and evaluated the applicability of XAFS analysis. Moreover, we examined how to analyze quantitatively the secondary mineral generated by the interaction.

**キーワード：** TRU 廃棄物処分、Ca 状態分析、XAFS 分析、人工バリア材、長期性能評価

### 1. はじめに：

日本のエネルギー政策の重要な柱となっている原子力発電は、発電所で使用した使用済燃料を再処理し、燃料として利用できるウラン・プルトニウムを回収して再利用する核燃料サイクルの確立を基本方針としている。放射性廃棄物を安全かつ合理的に処分することは、重要な課題である。使用済燃料の再処理および MOX 燃料加工に伴って発生する廃棄物の内、高レベル廃棄物を除く長半減期低発熱放射性廃棄物を TRU 廃棄物と呼ぶ。比較的半減期の長い放射性元素を多く含む TRU 廃棄物の処分では、セメント系材料と粘土系材料（ベントナイト）を組み

合わせた人工バリアを用いて安定な地下に処分することが検討されている。

TRU 廃棄物の処分施設で使用されるセメント系材料とベントナイトは、それぞれ放射性元素の移行を抑制するバリア性能が期待されており、長期のバリア性能の変化を評価することが重要な課題[1]となっている。

セメント系材料とベントナイトの長期の性能変化については、化学反応と物質輸送を連成した解析モデルを用いて評価しているが、短期間の実験で解析モデルを検証することは困難である。セメント系材料とベントナイトの相互作用に関する解析評価では、セメント系材料の主成

分であるCaの溶解、沈殿に関する挙動を把握することが極めて重要であり、どの時期にどの位置でどのような溶解・沈殿現象を生じるかを実験で評価することが急務となっている。セメント系材料とベントナイトの相互作用によって、セメント系材料の水和反応で生成するカルシウムシリケート水和物（以下C-S-H）と同じ鉱物が生成すると考えられているが、C-S-Hは結晶性が低くXRD等の従来の分析技術でその生成を評価することは困難であった。

そこで、本研究は、測定対象物の結晶性に影響を受けないXAFS分析によって、セメント系材料とベントナイトを接触させた試料において相互作用により生成した二次鉱物の位置と量を定量的に分析することを目的として実施した。

放射性廃棄物の処分を合理的に実施するためには、セメント系材料およびベントナイトの長期にわたるバリア性能を適切に評価することは重要であり、人工バリアの性能の評価試験を柱とするコンサルタント事業の重要なポイントとなる。また、セメント系材料とベントナイトの相互作用の現象理解は、長期にわたりバリア性能を維持することが可能なセメント系材料の材料開発に有効な手段となる。

## 2. 実験：

### (1)XAFS測定

Caの蛍光XAFS測定は、BL-9Aに既設のSXモードXAFS測定システムを用いて行った。Ca K-edge (4.038keV) 近傍のX線の減衰を防ぐため、測定は $I_0$ から検出器に至る経路をすべてHeガスで置換して実施した。粉末試料は、SXモード用測定セルの試料ホルダーに試料を固定するために、スコッチテープの粘着面に薄く均質に塗布した状態で測定した。ブロック状のセメントーベントナイト接触試料の測定は、試料ホルダーに固定できる大きさに切断し、接触していた試料界面の位置を明確にするためセメントおよびベントナイトに分離して実施した。ブロック状のセメントーベントナイト接触試料については、試料の分析位置（接触界面からの距離）を正確に測定するため、Z軸方向に稼動するマイクロメータを取付けた試料ホルダーを用いて測定を実施した。

### (2)標準試料

セメントおよびベントナイトに含まれる鉱物のCaに関する基礎データを収集するため、セメント、ベントナイトに含まれるCaを含んだ鉱物および相互作用により生成すると考えられている鉱物を合成したものを標準試料としてXAFS分析を実施した。標準試料は、Ca型ベントナ

ト、Na型ベントナイト、Ca/Si比を0.6、0.83、1.0および1.4に変えて合成したC-S-H、エトリンサイト、モノサルフェート、モノカーボネート、ハイドロガーネットおよびフリーデル氏塩とした。

### (3)模擬変質試料

ベントナイト中に二次鉱物として生成したC-S-Hの分析可能性を確認するとともに、二次鉱物として生成したC-S-Hの定量限界を評価することを目的として、ベントナイトとC-S-Hを混合した模擬変質試料のXAFS分析を実施した。

### (4)相互作用試験試料

セメントーベントナイト相互作用に関するデータの取得を目的として、図-1に示す装置を用いて、セメントーベントナイト接触試料を長期間イオン交換水および人工海水に浸漬した試料を作成した。セメント系材料とベントナイトそれぞれの接触界面における化学的変質や生成した二次鉱物について、Caを対象としたXAFS分析を実施した。

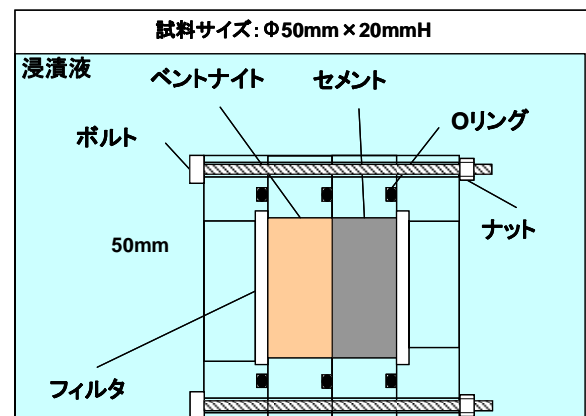


図-1 廃棄物処分環境を模擬したセメントーベントナイト相互作用試験

## 3. 結果および考察：

### (1)標準試料の測定

標準試料のCa K-XANESスペクトルを図-2に、Ca周りの動径構造関数を図-3に示す。

標準試料のXANESスペクトルは、すべてその形状が異なっていたが、エトリンサイトとハイドロガーネット、モノサルフェートとモノカーボネートはそれぞれ類似したスペクトルを示した。エトリンサイトとハイドロガーネット、モノサルフェートとモノカーボネートはそれぞれCa周りの長距離構造が類似していると判断した。

一方、EXAFSスペクトルでは、フリーデル氏塩、モノカーボネートとモノサルフェートが類似しており、ハイドロガーネットとエトリンサイトはあまり類似していなかった。モノカーボネートやモノサルフェートとフリーデル氏塩は

長距離構造は異なっていたが、Ca周りの短距離構造は類似していると考えられる。

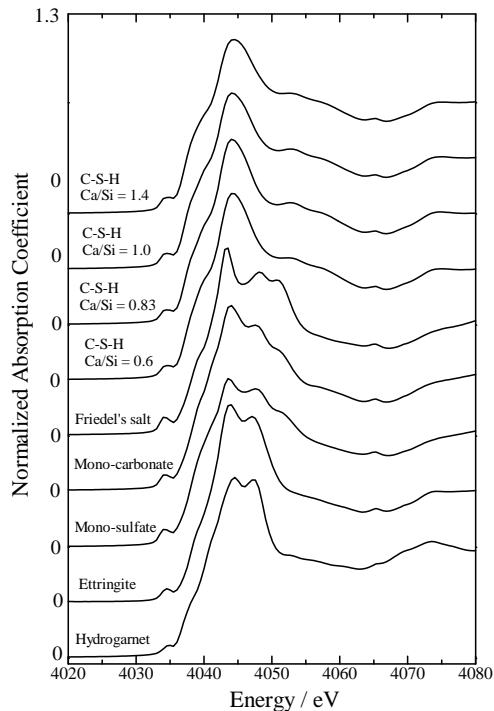


図-2 合成セメント水和物の Ca K-XANES スペクトル

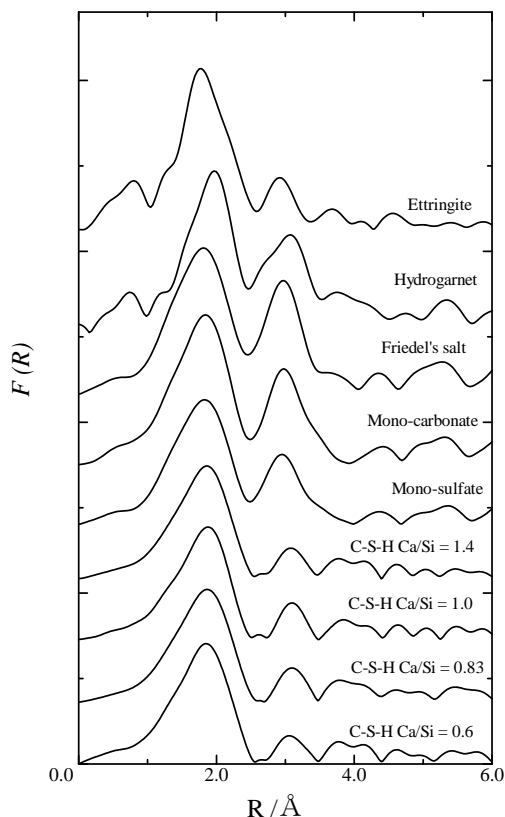


図-3 合成セメント水和物の Ca 周りの動径構造関数

(2) 模擬変質試料の測定

図-4に模擬変質試料の XANES データのパターンフィットの結果を示す。

XAFS スペクトルの加減性を利用し、複数の Ca 化合物が混在している試料からそれぞれの成分比を求めることができるか否かを検討するために、ベントナイトと合成セメント水和物を混合した模擬変質ベントナイトについて XAFS スペクトルの測定を行った。

XANES スペクトルのパターンフィットの結果は、模擬変質試料に含まれる鉱物の Ca の質量割合をよく再現できていることを確認した。しかしながら、Na型ベントナイトを含む試料の解析結果は、何れも Ca型と判断されており、ベントナイトの層間イオンの差を識別することができていない。また、C-S-HのCa/Siの識別も一部の試料で模擬変質試料の構成割合を再現できていないことを確認した。

また、XAFS スペクトルの再現性確認で実施した測定時期の異なる XANES データを用いたパターンフィットでは、模擬変質試料の定量精度が悪くなることを確認しており、模擬変質試料の XAFS データ再現性に影響を与える原因を特定するとともに、測定対象試料と標準試料の状態を常に一定に保持する方法を検討する必要がある。

以上の結果から、XANES データのパターンフィットを適用して実試料の構成鉱物の組成を評価する場合には、以下の点を考慮する必要があることがわかった。

- ①ベントナイトに関してはNa型の場合にも Ca型によって再現されてしまう。
- ②CSHのCa/Siを識別することが困難である。

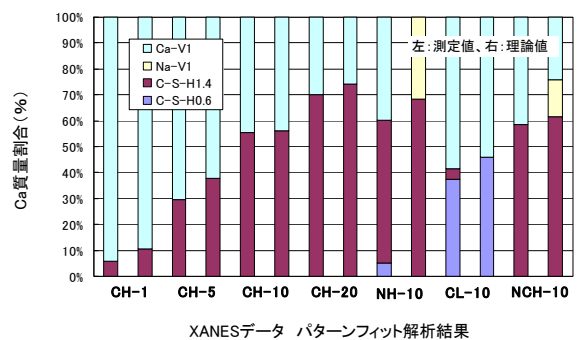


図-4 模擬変質ベントナイトの XANES データパターンフィットの結果

(3) 相互作用試料の測定

イオン交換水浸漬試料の構成鉱物に由来する蛍光強度を図-5に、人工海水浸漬試料の構成鉱物に由来する蛍光強度を図-6に示す。

図は、蛍光強度とパターンフィットにより評価した構成鉱物の組成をかけたグラフである。

パターンフィットで得られた構成鉱物の組成と蛍光強度の積を取ることで、鉱物の存在量を比較している。横軸は試料内における位置で界面( $r=0$ )から正の方向がベントナイト、負の方向がセメント試料である。ただし、ベントナイトのC-S-HはC-S-Hの和、セメントのC-S-HはCa/Si1.4のC-S-Hを示している。

模擬変質試料のXANESデータのパターンフィットではC-S-HのCa/Si比を識別することができていないことから、セメント-ベントナイト接触試料に対しては、ベントナイト側はC-S-H4種類とCa型クニゲルV1の5種類で、セメント側は全てのXANESデータを用いてパターンフィットを行い、試料中の各位置における鉱物組成の変化を求めた。

### 1) 蛍光強度の絶対値

ベントナイト側とセメント側では蛍光強度に大きな差が見られた。バルク試料のセメントの分析ではセメント試料のCa濃度が高すぎるため、自己吸収の影響が大きくなっていると考えられる。イオン交換水に浸漬した試料と人工海水に浸漬した試料のベントナイトのCaは、人工海水に浸漬した試料の蛍光強度が強く、ベントナイトへのCaがより多く移動していると考えられる。

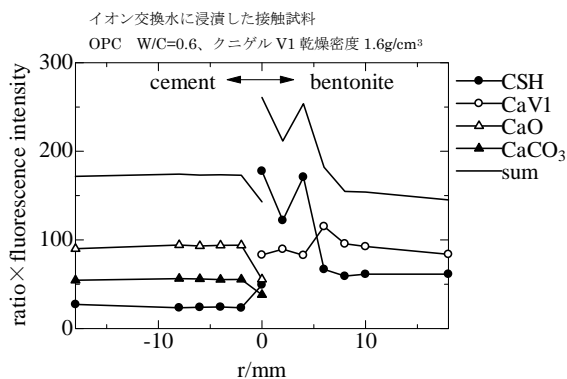


図-5 イオン交換水浸漬試料の構成鉱物由来する蛍光強度

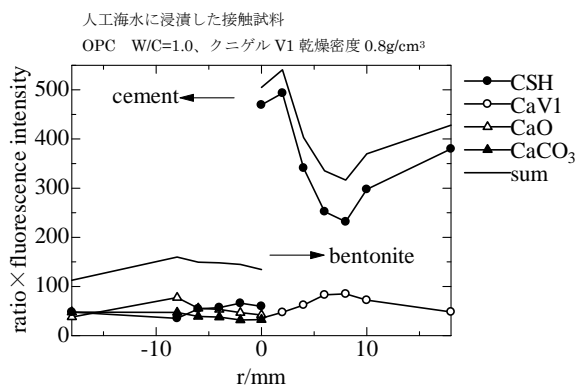


図-6 人工海水浸漬試料の試料構成鉱物由来する蛍光強度

### 2) 試料構成鉱物

イオン交換水に浸漬した試料のベントナイトでは、セメントとの接触から4mmまでC-S-Hが増加していると評価された。ベントナイト接触面近傍のセメントのCaの蛍光強度は低下しており、セメントのCaがベントナイトに移行して界面近傍でC-S-Hを生成したことを裏付ける結果となった。人工海水に浸漬した試料のベントナイトでも同様にセメントとの接触面近傍でC-S-Hの増加が増加していると評価されている。

### 4. まとめ:

本研究では、従来の分析技術で評価することが困難であった、セメント-ベントナイトの相互作用で生成する結晶性の低いC-S-H生成に関する位置および生成量の評価について検討を実施した。これまでの分析手法では相互作用により生成したC-S-Hの存在を直接的に評価することが困難であったが、XAFS分析を適用することによりベントナイト中に生成したC-S-Hの生成位置と生成量の評価が可能であることを確認した。一方、バルク試料のセメント分析では、自己吸収の影響を回避する適正な分析方法を検討する必要があることを確認した。

今後は、セメント-ベントナイト相互作用に係る委託研究（コンサルタント事業）を継続して実施するために有効な分析手段としてXAFS分析技術の向上を図る。また、様々な環境および材料を想定した人工バリアの長期性能評価によって得られたデータを基に、人工バリア性能の維持に適したセメント系材料の開発を行い、新たな事業展開を行う。

### 参考文献

- [1] 電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構、TRU廃棄物処分技術検討書-第2次TRU廃棄物処分研究開発取りまとめ-、JNC TY1400 2005-013・FEPC TRU-TR2-2005-02 (2005)

### 成果発表状況:

- (1) 沼子 千弥、他、粘土とセメントの相互作用に関するXAFSを用いた研究、第52回粘土科学討論会 (2008)
- (2) C. Numako, et al., XAFS studies for evaluation of the barrier system in the geological disposal for radioactive wastes JST International Symposium on "Micro and Trace X-ray Analysis"(2009)
- (3) 坂本 浩幸、他、放射性廃棄物地層処分における人工バリアのCaの状態分析、イノベーションつくば 2008 (2008)
- (4) 坂本 浩幸、他、放射性廃棄物地層処分における人工バリアのCaの状態分析、第26回PFシンポジウム (2009)