

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 ラーマン・モハマド・マジブル

普通ポルトランドセメント (OPC) は、低レベル放射性廃棄物ならびに TRU 廃棄物処分システムでの使用が計画されている。セメントが水と化学反応を起こすと、処分場環境は高 pH 条件が期待されることになるが、この高 pH 条件はアクチニドなどの放射性核種の閉じ込め性向上や低溶解性につながる。様々な放射性核種に対するセメントの高い吸着性は、核種の環境中への放出を遅延・低減させることになる。C-S-H ($\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$) ゲルは、OPC の主要な水和生成物である。また OPC の水和初期においては、C-S-H はエトリンガイト ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$; Aft) と共存することになる。これらの相と地下水との相互作用が、処分場環境中での核種の長期的な化学挙動を決定する。放射性廃棄物処分の長期安全評価を実施するにあたっては、これらの相の長期的溶解現象を解明する必要がある。本論文は、C-S-H ゲルの溶解のモデル化とエトリンガイト共存下における溶解現象に関して検討したものである。論文は 6 章から構成される。

第 1 章では、セメント構成成分の水和や溶解に関する既往の研究がレビューされ、とくにこれまで提唱されてきている様々な C-S-H ゲルの溶解モデルの特徴とその欠点が整理されるとともに、本論文の目的が述べられている。

第 2 章では、C-S-H ゲルの溶解現象の中で、Ca と Si のモル比 (C/S 比) が 1 以上の領域におけるモデル化が行われている。これまでの実験的研究から、 $\text{C/S} > 1$ の領域では、C-S-H ゲルは Ca(OH)_2 と CaH_2SiO_4 の固溶体であり、その溶解は両成分が非調和に溶解すると考えられている。本論文では、 Ca(OH)_2 と CaH_2SiO_4 が Margules タイプの固溶体を形成するとともに、固溶体中の活量が Guggenheim と Prausnitz モデルで記述されると仮定して、その非調和溶解現象のモデル化が行われている。固溶体中の活量は、固体の C/S 比や溶液中の Ca や Si の溶存成分、ならびにそれらの濃度に依存するとし、さらに固溶体の 2 成分の一方のモル分率が 0 の極限で活量が純粋固相と一致するなどの条件のもとで、実験結果より評価し、モデル中のただ一つの経験的パラメータをフィッティングパラメータとすることで求めている。このように求めた活量値をモデルの入力値とすることで、定量的なモデルが提唱されている。モデルから計算された C-S-H と溶解平衡にある溶液中の Ca や Si 濃度、pH は実験結果と良い一致を見せている。フィッティングパラメータがただ 1 つであり、その他の全てのモデル化プロセスが熱力学に従っている唯一のモデルであると判断される。

第 3 章では、 $\text{C/S} < 1$ の領域における溶解現象のモデル化が行われている。基本的なモデル化のプロセスは、 $\text{C/S} > 1$ の場合と同じであるが、 $\text{C/S} < 1$ の領域では C-S-H ゲルを構成する主要成分が Ca(OH)_2 と CaH_2SiO_4 から SiO_2 と CaH_2SiO_4 に変わることに着目している。固体成分から Ca がより一層溶脱し SiO_2 が主体的となることで、固相の構造として SiO_2 のネットワークが形成され、構造の不規則性が強くなると考えられる。本論文では、この不規則性が経験的パラメータと有機的な関係があることが議論され、経験的パラメータが唯一に設定できないことを示している。その上で、フィッティングパラメータとしての経験的パラメータ数を 2 セット設定することでモデル化が可能であるとし、モデル化が行われている。本論文で得られたモデルによる計算結果は、実験結果と良い一致を見せている。

第 4 章では、C-S-H ゲルがエトリンガイトと共存する系における溶解現象が検討されている。別途行われた C-S-H ゲルとエトリンガイト共存系における溶解実験から、固相と溶

解平衡にある液相中の Ca 、 Si 、 SO_4^{2-} 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 濃度が得られている。本論文では、まず単純に、C-S-H ゲルとエトリンガイトが独立に溶解すると仮定して、液相成分濃度が計算されている。その結果、実験結果とモデルに基づく計算結果との間には、全成分とも大きな差異があることが示されている。本論文ではC-S-Hゲル中の SiO_2 層中の Si と SO_4^{2-} 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ との置換にその原因を求め、それぞれの成分ごとに置換反応が物理化学的にどのように影響を及ぼし、その結果差異が生じているのかを定性的に議論している。

第5章では、第4章で議論した SiO_2 層中の Si と SO_4^{2-} 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ との置換反応が可能であるのか否かについて、分子軌道法計算に基づいて議論が行われている。本論文では、C-S-Hゲル自体をシミュレーションすることは不可能であることから、 Si 原子2個ならびに5個の直鎖型シリカ構造を設定し、置換反応の前後における系全体での自由エネルギー変化と、活性化エネルギーの見積が行われている。自由エネルギー変化の評価結果から、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ との置換反応では、シリカ構造体の違いや Si 原子の位置に依存するが、置換後の自由エネルギーが置換前よりも小さいことが示される一方、 SO_4^{2-} との置換反応では、 Si 原子2個のシリカ、および5個のシリカでは末端の Si 原子との置換の場合に、自由エネルギーは置換後の方が小さいことが示されている。さらに、 Si 原子2個のシリカ構造体との置換反応に関しては、遷移状態構造を仮定し、そこでの系の自由エネルギーの上昇から活性化エネルギーの見積も行われ、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ との置換反応では室温で反応が起こり得るが、 SO_4^{2-} との置換反応では起こりにくいことが明らかにされている。この傾向は、定性的には実験結果と一致しており、C-S-Hゲルとエトリンガイト共存系における溶解現象に及ぼす置換反応の影響に対する示唆が与えられている。

第6章では、第2章から第5章までに得られた本論文の結論がまとめられている。

以上要するに、本論文ではセメントの主要水和成分であるC-S-Hゲルの溶解現象を熱力学的に取り扱ったモデルが提唱されるとともに、C-S-Hゲルが水和の進行にともない徐々に形成されるエトリンガイトと共存する場合、エトリンガイトから溶出する SO_4^{2-} や $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ との置換反応が系全体に溶解現象に重要な影響を及ぼすことを、熱力学と量子化学に基づいて明らかにしたものである。これらの成果は、システム量子工学、とくに放射性廃棄物処分の長期的安全評価の信頼性向上に寄与するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。