カルシウムシリケート水和物への SeO_4^{2-} および SeO_3^{2-} の収着挙動

Sorption Behaviors for Selenate and Selenite Ions onto Calcium Silicate Hydrate

*関 亜美[1]，前田 一樹[1]，千田 太詩[1]，新堀 雄一[1]
[1]東北大学

本研究では、カルシウムシリケート水和物（C-S-H）へのセレン酸イオン（SeO_4^{2-}）および亜セレン酸イオン（SeO_3^{2-}）の収着挙動を評価した。Se 濃度 1 mM とし収着実験を行った結果、収着率は SeO_4^{2-} では 47~70%、SeO_3^{2-} では 98~99%と SeO_3^{2-} はほぼ 100%収着し、また高 Ca/Si モル比であるほど収着率が高かった。

キーワード：カルシウムシリケート水和物、セレン酸イオン、亜セレン酸イオン、収着

1. 緒言　セメントの主成分であるカルシウムシリケート水和物（C-S-H）は、放射性廃棄物処分場周辺の地下水流動場において二次鉱物としても生成する。C-S-H はこれまで、陽イオン核種に対する収着能が報告されている一方で、溶液中でオキソアニオンの形態を取り得る核種については検討例が少ない。本研究では、前報[1]に続き液相中で陰イオンの形態をとり、処分システムにおける被ばく線量支配核種の一つであるセレン（Se-79、半減期 30 万年）に着目し、冠水環境において生成する C-S-H に対するセレン酸イオン（SeO_4^{2-}）および亜セレン酸イオン（SeO_3^{2-}）の収着挙動を評価した。

2. 実験　C-S-H への SeO_4^{2-} および SeO_3^{2-} の収着実験は、Ca/Si モル比 0.4, 0.8, 1.2, 1.6、液固比 20 となるようにフュームドシリカ、CaO、および 1 mM Na_2SeO_4 または Na_2SeO_3 を混合し、25℃および 120 strokes/min に設定した恒温振とう器を用いて 7 日間養生した。養生後、遠心分離（7500 rpm、10 min）および 0.20 μm シリンジフィルターを用いたフィルター濾過により固液分離し、イオンクロマトグラフ法により液相中の SeO_4^{2-} および SeO_3^{2-} 濃度を測定し、収着率および収着分配係数 K_d を得た。固相については、レーザラマン分光光度計および X 線回折装置を用いて構造を解析した。

3. 結果と考察　図 1 に C-S-H（Ca/Si モル比 0.4, 0.8, 1.2, 1.6）への SeO_4^{2-} および SeO_3^{2-} の収着率を示す。収着率は SeO_4^{2-} では 47~70%、SeO_3^{2-} では 98~99%となり、いずれの形態においても高 Ca/Si モル比であるほど収着率は高かった。これは、Ca/Si モル比 1.2 以上では C-S-H 表面が正に帯電するために[2]、陰イオンとの相互作用が起こりやすいことによる。また、Se の形態により収着率には大きな差が見られており、各形態と陽イオンである Ca イオンとの親和性に一因があると考えられる。一方、ラマン分光法による C-S-H 内のシリカ鎖の重合度分析では Se の有無による大きな差異は生じず、XRD により取得した C-S-H の結晶ピークもほぼ同様であったことから、本研究の条件では Se の収着が C-S-H の構造を変化させていないと言える。Ca/Si モル比への収着率の依存性は、C-S-H 中の Ca が Se の収着に寄与していることを示唆する。今後、収着率に及ぼす濃度および収着時間の影響を調べるなど、その収着形態については更なる検討を要する。

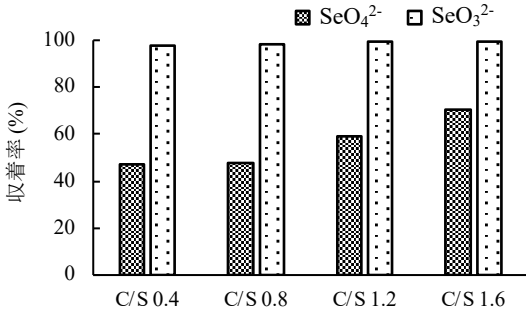

図 1 SeO_4^{2-} および SeO_3^{2-} の収着率

参考文献：

[1] 関ら：日本原子力学会 2022 年春の大会講演予稿集 2H01 (2022), [2] Saito et al., Proc. of WM2015, Paper No. 15247 (2015).

謝辞：本研究の一部は JSPS 科研費 JP21H04664 および JP22K14627 の成果である。ここに記して謝意を表す。

*Tsugumi Seki[1], Kazuki Maeta[1], Taiji Chida[1] and Yuichi Niibori[1]
[1]Tohoku Univ.