

非晶質マグネシウムケイ酸塩の生成と結晶化

Formation and Crystallization of Amorphous Magnesium Silicate

*西木 悠人¹、新橋 美里¹、佐藤 努²、大竹 翼² (1. 北海道大学大学院工学院、2. 北海道大学大学院工学研究院)



背景

放射性廃棄物人工バリア

緩衝材 (bentonite)

- 膨潤性
- イオン交換能
- 低透水性

を示す smectite を主成分とした粘土岩

- 放射性核種拡散の抑制

セメント間隙水 (アルカリ性)

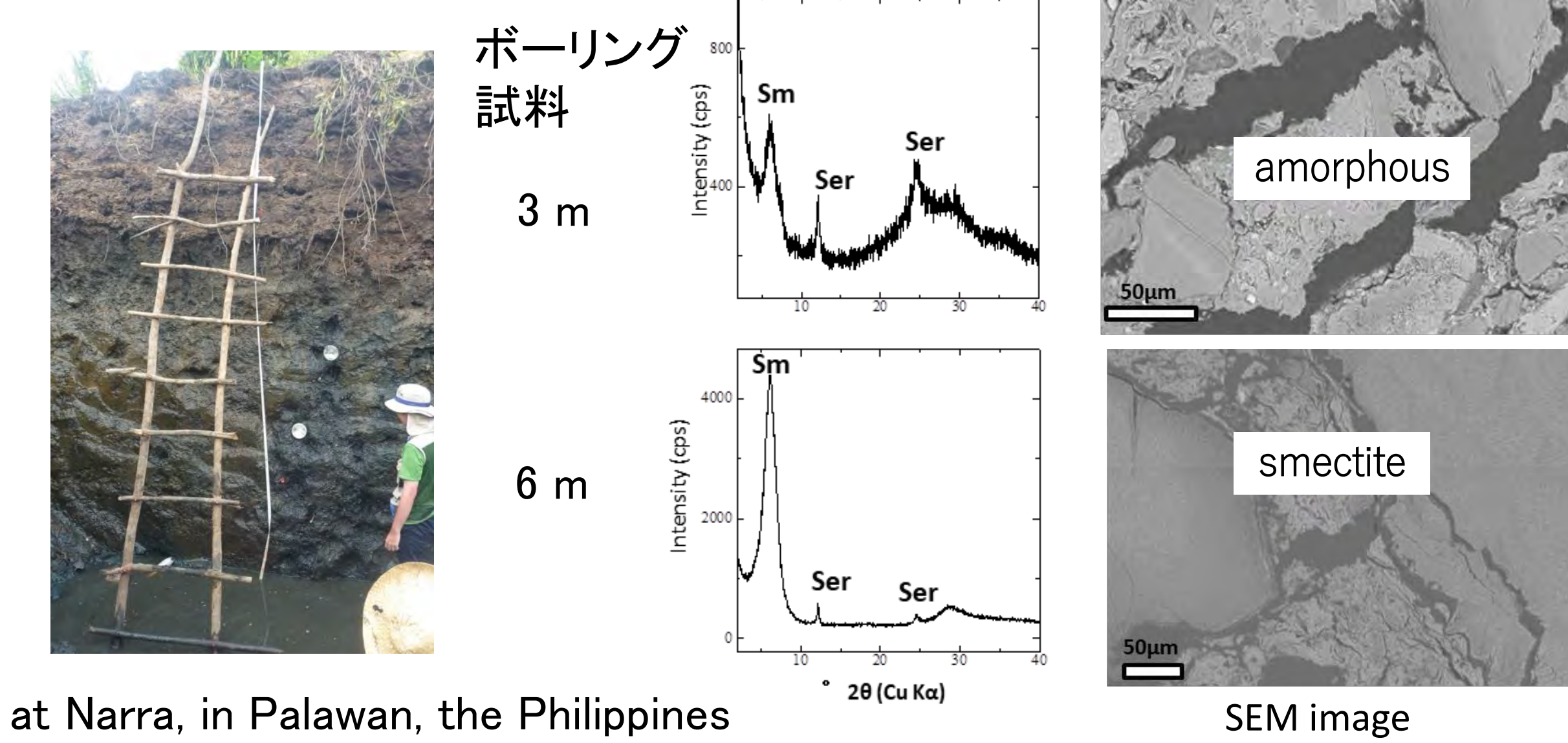
- bentonite を溶解させ、二次生成物ができる可能性

地層処分の安全評価において、セメント間隙水による緩衝材の長期的な変質挙動の解明が不可欠である。

→ 二次生成物のキャラクタリゼーションが課題である。

ナチュラルアナログ研究

【長期間におけるアルカリ性地下水とMg-鉱物の相互作用】 Shimbashi et al., 2018, Minerals (第33回の本セミナーで発表済み)



- 一次鉱物の間隙を埋めるように、Fe,Mgを含むケイ酸塩が二次相として沈殿形成していた。
- 二次生成相：非晶質相 (浅部) → 結晶質相 (深部)

アルカリ環境下におけるMgO-SiO₂-H₂O系での地質学的反応機構

- ① 非晶質相の生成 (Magnesium Silicate Hydrates; M-S-H)
- ↓
- ② 鉱物への結晶化

本研究での目的

アルカリ環境下のMgO-SiO₂-H₂O系での非晶質沈殿物(M-S-H)の反応機構を理解する基礎的実験を行う。(バックエンド分野だけでなく、幅広い資源工学、環境工学、地球惑星科学といった分野への適用を目指す。)

- ① 非晶質相(M-S-H)の生成プロセスにおいて、どのような反応が律速となっているのかを速度論的に理解する。

- ② 非晶質相(M-S-H)から結晶質相への結晶化プロセスにおいて、こういった鉱物種に相変化していくのかを実験的観点から実証する。

フロー式実験

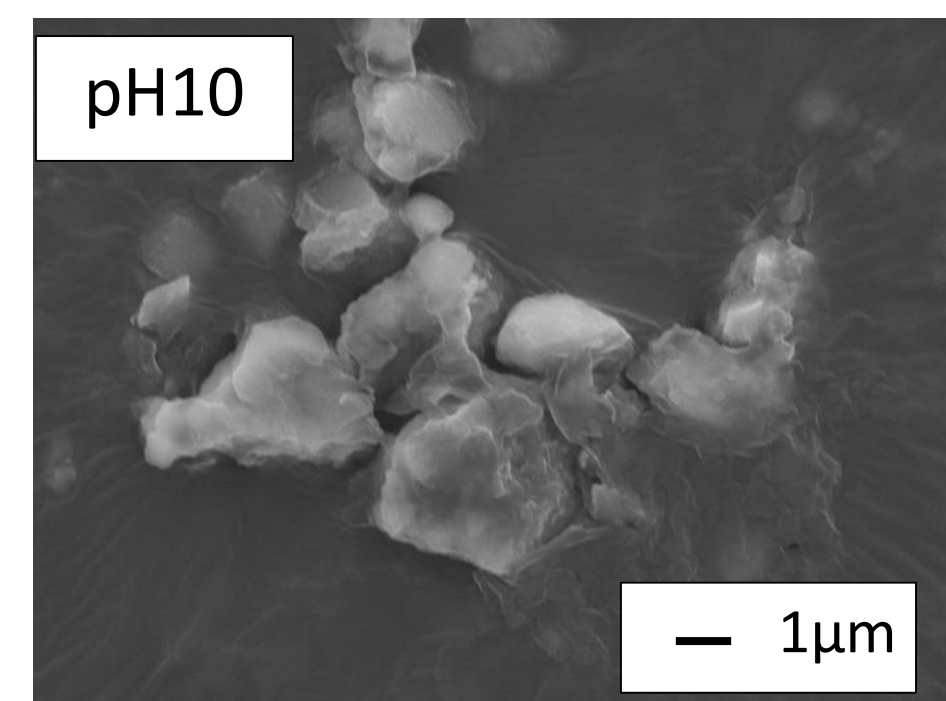
M-S-Hが生成するまでのプロセス

- Mg鉱物の溶解
- M-S-Hの沈殿

それぞれの反応速度を溶液濃度から算出した。②のみ

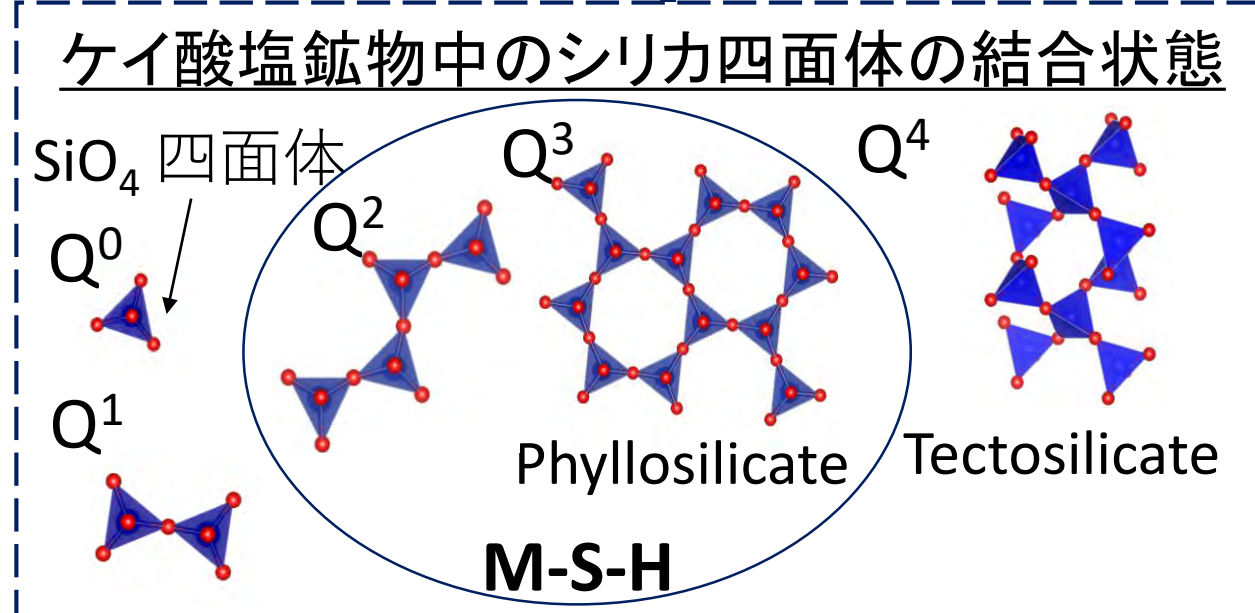
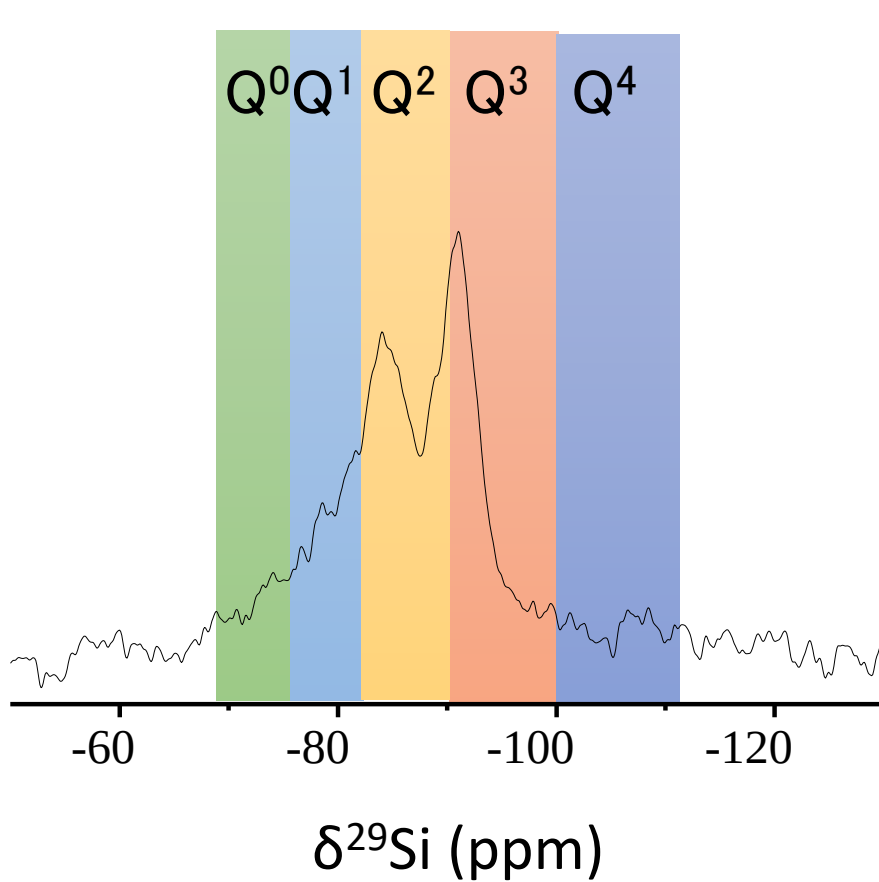
Na₂SiO₃ 1.5mM

- 固相分析
- ・ FE-SEM 観察とEDS分析



- ・ 非晶質
- ・ モル比 Mg/Si = 1.4

- ・ ²⁹Si MAS NMR 解析



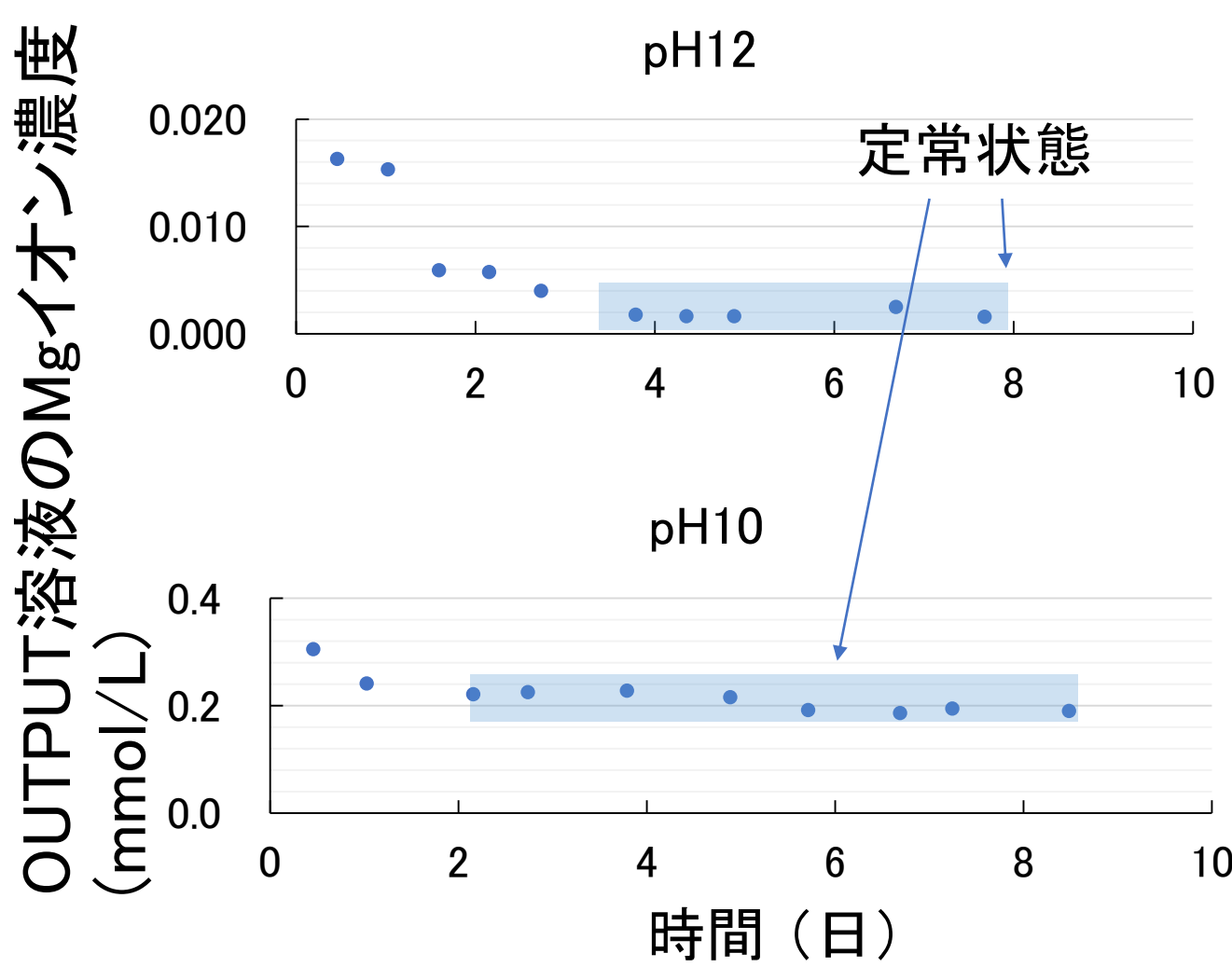
化学組成・シリカ結合

↓

M-S-Hの生成を確認できた。

- 液相分析

- ・ ① Mg鉱物の溶解



反応速度 ([X]_{SS}: 定常状態におけるOUTPUT溶液のX(aq)の濃度、*r*_{flow}: ポンプの流量)

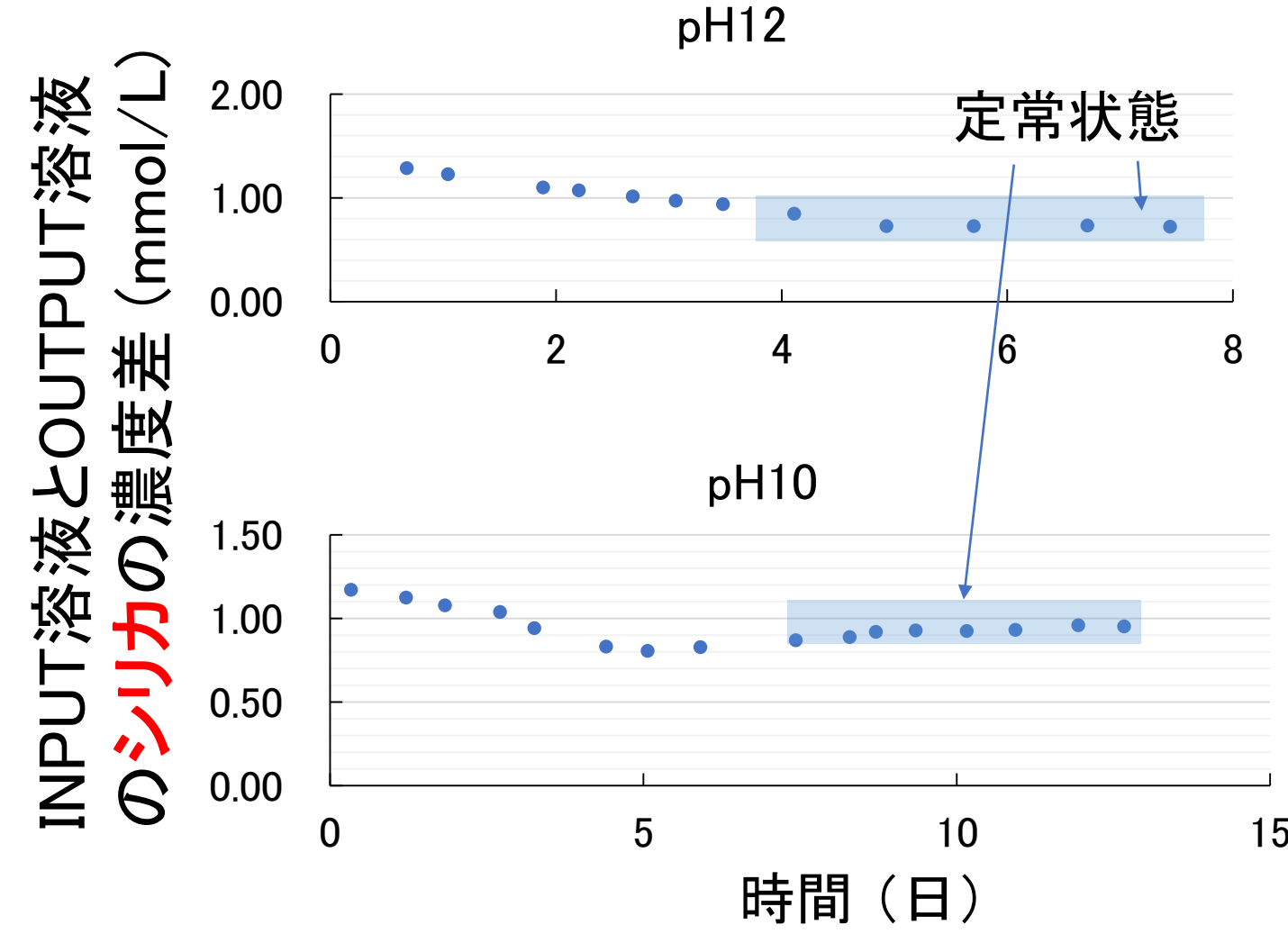
$$R_{dis} = \frac{[Mg^{2+}]_{SS} (mmol/L)}{1000 (mmol/mol)} \times \frac{r_{flow} (mL/min)}{60 (s/min) \times 1000 (mL/L)} = \frac{3.0 \times 10^{-12} (mol/s) \dots pH12}{3.2 \times 10^{-10} (mol/s) \dots pH10}$$

Pokrovskyn and Schott (2004) による溶解速度データに一致

$$R_{pre} = \frac{[SiO_2]_{SS} (mmol/L)}{1000 (mmol/mol)} \times \frac{r_{flow} (mL/min)}{60 (s/min) \times 1000 (mL/L)} = \frac{1.2 \times 10^{-9} (mol/s) \dots pH12}{1.6 \times 10^{-8} (mol/s) \dots pH10}$$

$R_{dis} \ll R_{pre} \Rightarrow$ M-S-Hの生成プロセスにおいて、Mg鉱物の溶解が律速となっている。

- ・ ② M-S-Hの沈殿



バッチ実験

酸化マグネシウム (MgO)

フュームドシリカ (SiO₂)

イオン交換水

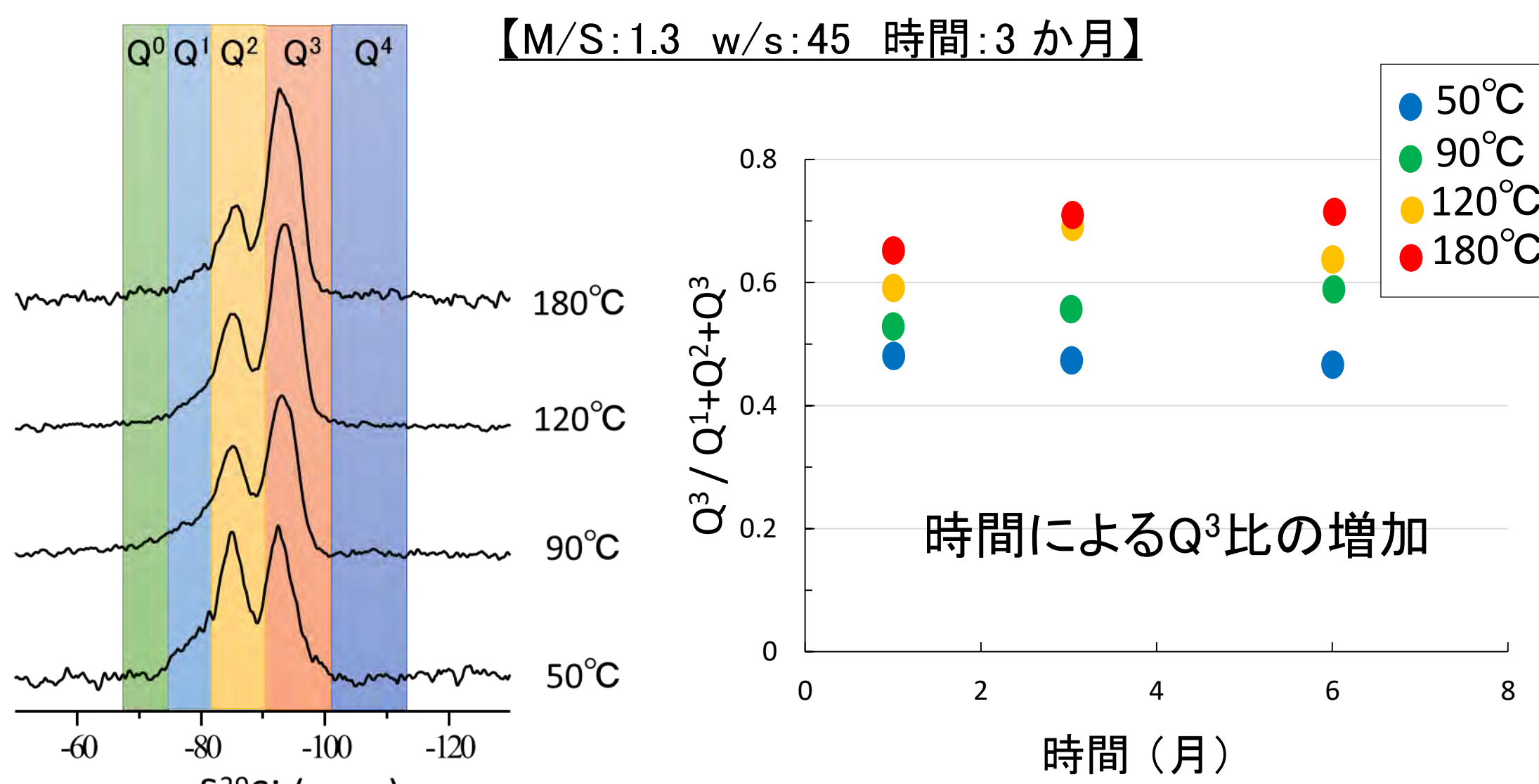
M/S: 反応物MgO/SiO₂ (mol/mol)

w/s: 液固比 (g/g)

温度(°C)	M/S	w/s	時間(月)
25	0.8, 1.3, 1.7	45, 500	0.5, 1, 3, 6
50	0.8, 1.3, 1.7	45, 500	0.5, 1, 3, 6
90	0.8, 1.3, 1.7	45	1, 3, 6
120	1.3	45	1, 3, 6
180	1.3	45	1, 3, 6

- ・ ²⁹Si MAS NMR 解析 (結晶化の進行の定量化)

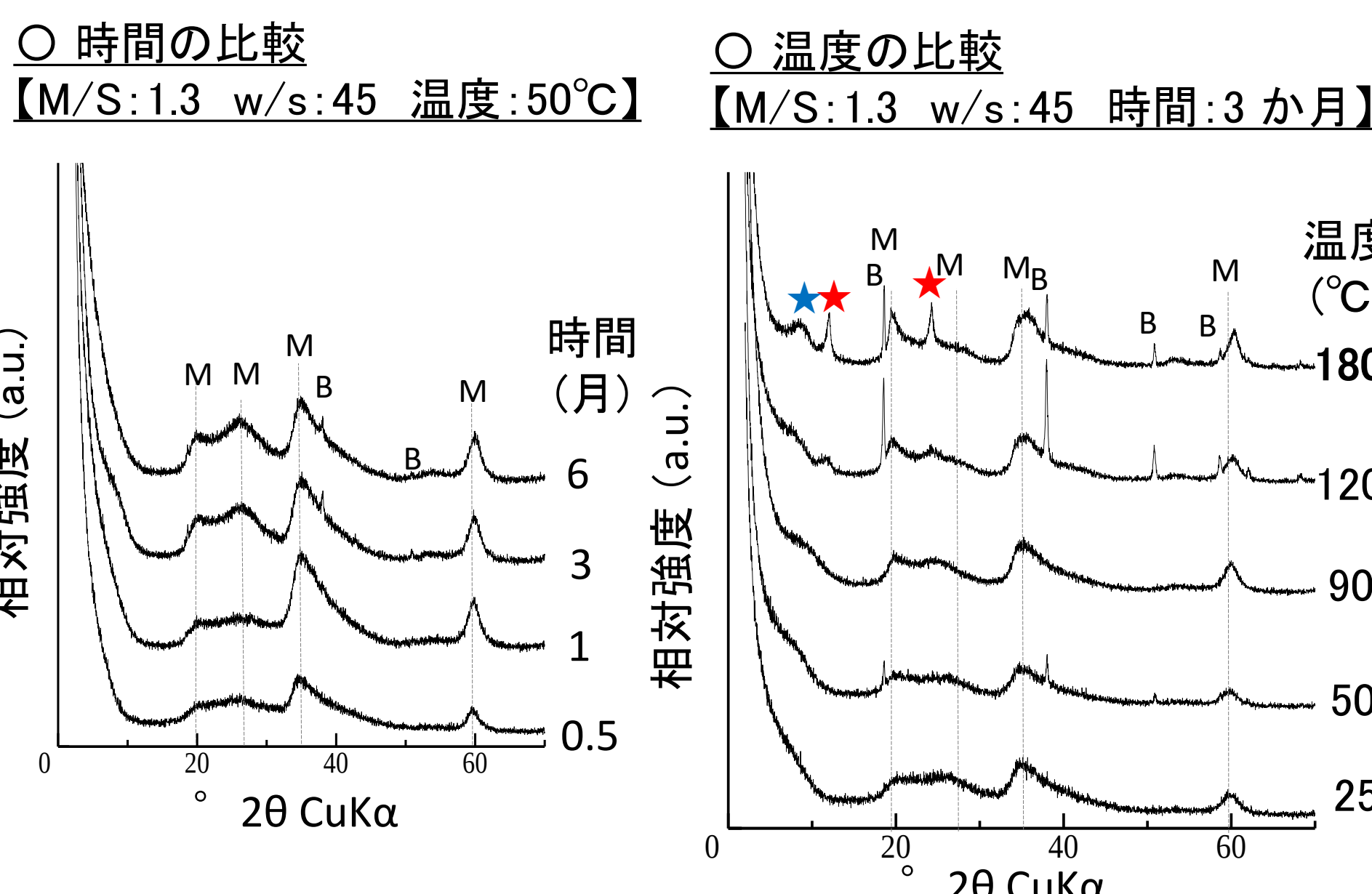
【M/S: 1.3 w/s: 45 時間: 3 か月】



低温での安定性の評価が課題

- ・ XRD 分析 (結晶質鉱物の同定)

M: M-S-H (Nied et al., 2016), B: brucite (Mg(OH)₂), ★: 2:1 phyllosilicate, ★: 1:1 phyllosilicate

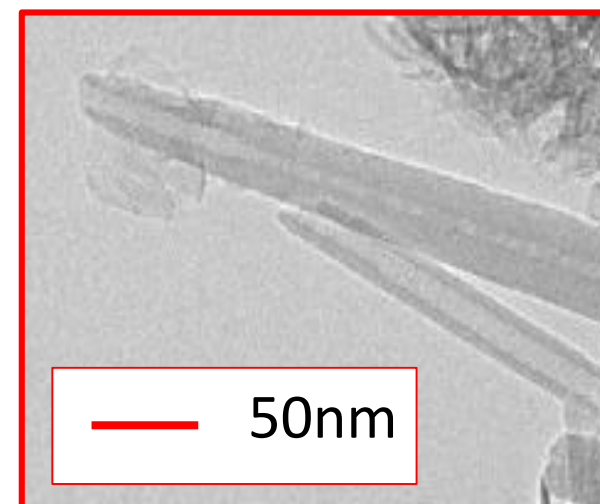
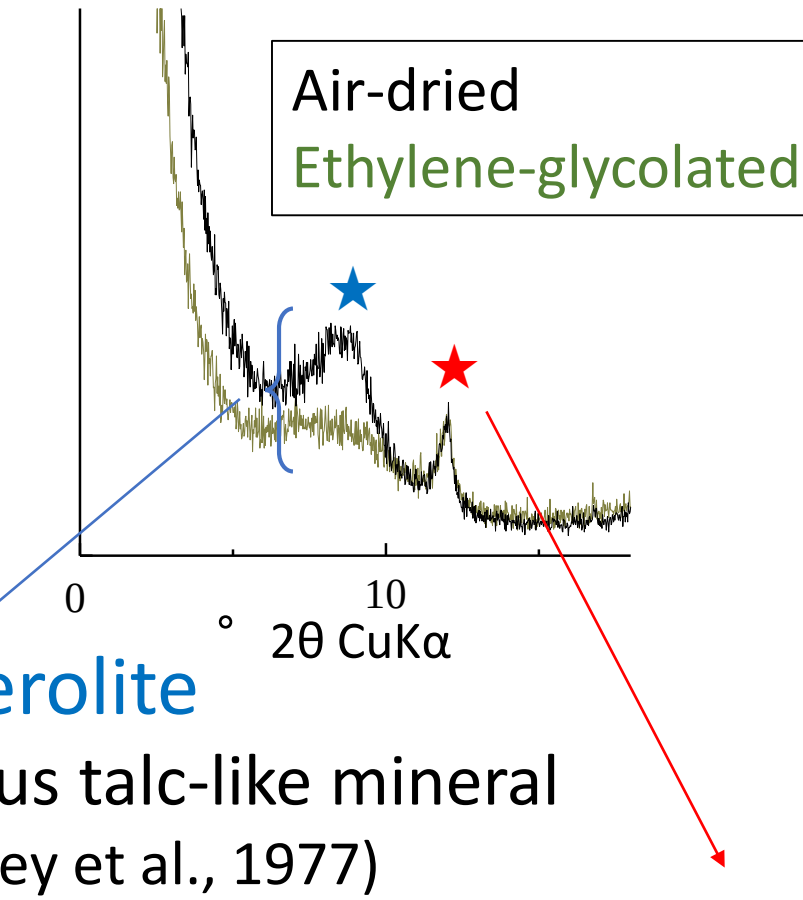


50°Cでわずか6か月という反応時間の下では、目立った変化はなかった。

120, 180°Cの条件において、phyllosilicateの形成が見られた。M-S-Hからの相変化を示唆する。

他に熱分析、赤外分光分析、ラマン分光分析を行っているが、上記の結果と整合的であった。

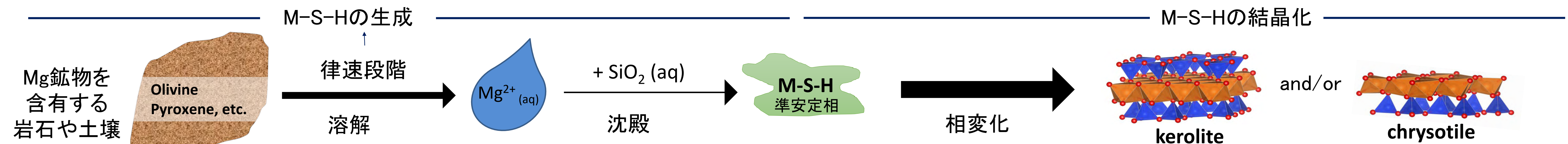
定方位測定



TEM image

管状結晶 ⇒ ★: chrysotile serpentine 族の一種

まとめ・考察



溶存種にMgとSiが豊富にある条件下では、M-S-Hは即座に沈殿することがわかった。一般的にM-S-Hの生成速度は、Mg供給源となる鉱物の溶解速度で評価できる。

M-S-Hから、より安定なkeroliteやchrysotileへの相変化が予測される一方、低温でのM-S-Hの安定性と相変化に関する更なる速度論的研究が必要である。また、実際の天然環境における反応の理解のために、MgO-SiO₂-H₂O系だけでなく、他の元素も含めた多成分系での検討が必要である。