

水熱条件下でのホウケイ酸ガラス固化体組成の安定相鉱物

月村勝宏* 松久幸敬* 金井 豊** 平井寿子***

Tsukimura, Katsuhiko, Matsuhisa, Yukihiko, Kanai, Yutaka and Hirai, Hisako (1991) Alteration of borosilicate glass under water saturated condition. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 42 (6/7), p.333-336, 1fig, 4tab.

Abstract: In the long term of the high-level nuclear waste disposal, the dissolving rates of radionuclides from the waste will be controlled by the altered crystalline phases secondarily formed in the borosilicate glass by reaction with ground water. We have determined the altered crystalline phases formed from borosilicate glass in a hydrothermal experiment. Borosilicate glass powder (50mg, $\text{Si}_{40} \text{B}_{20} \text{Al}_4 \text{Li}_{12} \text{Na}_{14} \text{K}_3 \text{Ca}_2 \text{Fe}_5 \text{O}_{146}$) and 200 μl of water were put into a gold capsule (4cm long and 5mm ϕ) and reacted at 300 $^{\circ}\text{C}$ and 300 bars for 2 weeks with a cold-seal type hydrothermal high pressure apparatus. After the reaction the liquid phase was analyzed with atomic absorption spectroscopy and the solid phases with x-ray powder diffraction and analytical electron microscopy. The liquid phase contains 90% of K, 75% of Na and 6% of Li but less than 1% of Ca and Fe. The solid phases were found to be zeolite and smectite. The zeolite is isostructural with analcime $\text{Na}_2(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ or Ca-analcime $\text{Ca}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and contains Ca and Si as major constituents but does not contain Al. Although our analytical electron microscope cannot detect B even if the phase contains B, the zeolite may contain B instead of Al. The remaining x-ray powder diffraction peaks are from smectite. Since our smectite contains Fe, Al and Si, but no Na, the expected chemical composition of the smectite is $\text{Li}_{0.33}(\text{Al}, \text{Fe})_2 \text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O}$.

要 旨

高レベル放射性廃棄物はホウケイ酸ガラス固化体として処理され、地層中に処分される。処分の長期的な安全性を評価するには、ホウケイ酸ガラスと地下水とが直接反応する場合をも検討する必要がある。ホウケイ酸ガラスは、地下水と長期間接触していると、結晶質の変質相に変化する。本研究では、ホウケイ酸ガラス $\text{Si}_{40} \text{B}_{20} \text{Al}_4 \text{Li}_{12} \text{Na}_{14} \text{K}_3 \text{Ca}_2 \text{Fe}_5 \text{O}_{146}$ の水熱処理(300 $^{\circ}\text{C}$, 300bar)を行い、変質相の種類について検討を行った。X線回折および分析電顕による分析の結果、変質相はゼオライトとスメクタイトであることが明らかになった。これらの相には軽元素であるLiやBが含まれている可能性が高い。

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物はホウケイ酸ガラス固化体として処理され、地層中(500-1000m)に処分することが検

討されている。ガラス固化体はキャニスターやオーバーバックで保護されているので、放射性核種は地層中にもれ出しにくく、人間の生活圏に達する可能性は低い。しかし、キャニスターやオーバーバックが長期にわたって地殻変動や腐食に耐えることを実証することは難しいので、安全サイドを取るとの観点から、ガラス固化体と地下水が直接接触することまで想定して、そのときに放射性核種が地下水へどのくらい溶出するかを評価する必要がある。

長期にわたる水への成分の溶出を評価するには、ガラス固化体の変質を考慮する必要がある。一般に、ガラス固化体が埋められる地下500-1000mでは水の流速は遅く(例えば1m/年以下)、長期間同じ水がガラス固化体に触れている。このような状態が長期間続くと、ガラス固化体は水と反応して新たに結晶質の変質鉱物相の集合に変化する。この鉱物の種類および、その鉱物種中の核種の化学ポテンシャルの値は、核種の水への溶出を評価す

*鉱物資原部

**地殻化学部

***東京工業大学

Keywords : borosilicate glass, hydrothermal experiment, alteration products, zeolite, clay minerals, smectite

る上で重要である。Ishiguro *et al.* (1983) およびMura-kami and Banba (1984) は100°Cにおいて、Yanagisawa and Sakai (1987, 1988) はそれぞれ160-210°C, 50-240°Cの領域で、ガラス固化体と水との反応実験を行っている。これらの実験でも反応後にガラス表面に変質相ができている。Sasaki *et al.* (1982) は100°C, 220°C, 300°Cにおいて28日間のガラス固化体の熱水実験を行っている。100°Cおよび220°Cの実験ではあまり変質が進んでいないが、300°Cでは完全に変質しており、変質鉱物は輝石、長石、スメクタイト、含水カルシウムシリケート、珪亜鉛鉱であると報告している。本研究では、Sasaki *et al.* (1982) と同様な組成のホウケイ酸ガラス粉末および蒸留水を用いて、水熱反応実験を行い、変質鉱物相の種類について詳細な検討を行った。

2. 実 験

2.1 水熱反応実験

ホウケイ酸ガラス粉末50mgと蒸留水200 μ lを直径5mm, 長さ4cmの金カプセルに封入した。ホウケイ酸ガラスの組成は $Si_{40}B_{20}Al_4Li_{12}Na_{14}K_3Ca_2Fe_5O_{146}$ であり、粉末の大きさは約100 μ mである。この金カプセルをテストチューブ型水熱反応装置に入れ、300°C, 300barの条件下で2週間反応させた。金カプセルを水熱反応装置から取り出した後、金カプセルを切り開き、液を採取し、残りの反応生成物を蒸留水で洗浄し乾燥させた。反応生成物を実体顕微鏡下で観察すると、生成物は50-300 μ mの透明な結晶と、細かい粉末 (<10 μ m) で黄色の不透明な物質の2種に分けられる。

2.2 液の分析 (原子吸光)

液中のNa, K, Ca, Mg, Fe, Liの分析を原子吸光分析法 (空気-アセチレン炎) により行った。分析装置は日本Jarrel Ash社AA-8500型である。測定波長は5890 Å (Na), 7665 Å (K), 4227 Å (Ca), 2852 Å (Mg), 2483 Å (Fe), 6708 Å (Li) である。

2.3 反応生成物の分析

X線粉末回折法により反応生成物の同定を行った。装置は回折線側にグラファイト分光結晶のある回転対陰極型 (理学RAD-rA) である。電圧・電流は40kV, 150mA, 走査速度は4°/分, 時定数は0.5秒である。反応生成物は微粒子を多く含むので、化学分析には分析電子顕微鏡 (日本電子200CX) を用いた。この分析電子顕微鏡は回折図形で鉱物種を同定しながら化学分析が行える。加速電圧は200kVである。今回用いた分析電顕ではNaより重い元素のみが分析できる。したがって、ガラス固化体の主成分であるLiおよびBの分析はできない。

Table 1 Chemical composition of fluid (ppm).

Na	K	Ca	Mg	Fe	Li
8020	455	4.7	n.d.	2.0	462

Table 2 Number of atoms in fluid and solid phases ($\times 10^6$ mole).

	Before reaction		After reaction
	Glass	Fluid	Solid
Na	153	115	38
K	33	30	3
Ca	22	0	22
Fe	55	0	55
Li	131	8	123

3. 結 果

第1表に反応後の液の組成を示す。出発物質であるガラス固化体の組成と反応後の液の組成とを比較してみると、Naの75%, Kの90%が液に溶けたが、Liの溶出率は6%, CaとFeの溶出率は1%以下であり、Li, Ca, Feのほとんどが固相にとどまっている (第2表)。反応生成物における最大原子数の元素はSi, Bを除くとLiであり、反応前に比べNaと逆転している。

反応生成物のX線粉末回折の結果を第1図に示す。これらの回折線はゼオライトとスメクタイトによるものである。ゼオライトはアナルサイム $Na_2(AlSi_2O_6)_2 \cdot 2H_2O$ またはCa-アナルサイム $Ca(AlSi_2O_6)_2 \cdot 2H_2O$ と回折図形が類似しており (第3表)、これらの鉱物と同構造である。ゼオライト以外の回折線はスメクタイトによるものである (第4表)。

反応生成物のうち50-300 μ mの透明な結晶については単結晶四軸自動回折計 (理学AFC-5) を用いて回折線を測定した。この結果、この透明な結晶はゼオライトの多結晶であった。

分析電顕で10数個の粒子の回折図形を観測した結果、ゼオライトとスメクタイトだけが同定された。このゼオライトは主成分としてCaとSiを含むが、Alを含んでいない。LiまたはBを含むかは確認できなかった。スメクタイトは $a \cdot b$ 面上の回折図形だけが観測された。回折図形は斑点状のものからリング状のものまで存在するが、すべての結晶についてd値はほぼ同一である。スメクタイトが主成分として含む元素の組み合わせはFe-Si, およびFe-Al-Siの2種類である。LiとBを主成分として含むか

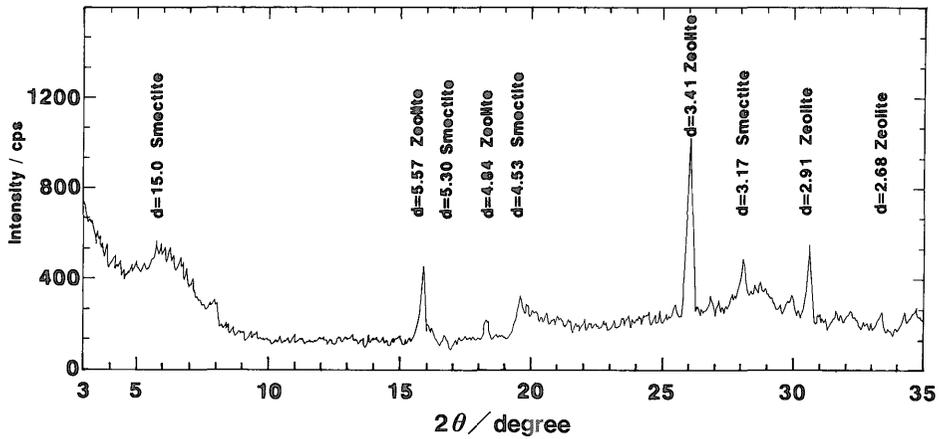


Fig.1 X-ray powder pattern of solid phases.

Table 3 X-ray powder pattern of analcime.

$\text{Na}_2(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ JCPDS 19-1180	This study		$\text{Ca}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{BSi}_2\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$d(\text{\AA})$	I_{obs}	$d(\text{\AA})$	I_{obs}	I_{cal}
5.60	60	5.57	40	92
4.85	20	4.84	10	16
3.43	100	3.41	100	100
2.927	50	2.91	40	32
2.693	16	2.68	10	0
2.506	14	2.52	3	36

Table 4 X-ray powder pattern of smectite.

Hayashi(1963)		This study	
$d(\text{\AA})$	I_{obs}	$d(\text{\AA})$	I
15.7	133	15.0	60
5.34	13	5.30	2
4.53	30	4.53	15
3.12	37	3.17	7
2.59	13	2.56	4
1.503	11	1.515	12

はスメクタイトの場合も確認できなかった。

4. 考 察

今回の熱水実験で生成したゼオライトおよびスメクタイトではAlの位置をBが置換している可能性がある。Al

とBはともに3価の陽イオンなのでAlの位置をBが置換し得る。天然に産するゼオライトおよびスメクタイトでAlの位置をBが置換したとの報告はないが、長石 NaBSi_3O_8 (Milton *et al.*, 1960)および人工ゼオライトZSM-5 (Howden, 1985)ではそれが報告されている。これらの結晶ではAlの4配位の位置をBが置換している。今回の分析法(分析電顕)では軽元素であるBを検知することはできないが、今回生成したゼオライトおよびスメクタイトに、Alを置換してBが含まれる可能性は残されている。また、出発物質のガラス固化体はBを主成分として含むので、反応生成物中のいずれかの相にBが含まれる可能性は高い。

ゼオライトはX線回折の結果、アナルサイム $\text{Na}_2(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ またはCa-アナルサイム $\text{Ca}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と同構造であると判明した。一方、分析電顕による化学分析からはCaとSiが検知された。Alが検知できないことから、Ca-アナルサイムのAlがBに置換したゼオライト $\text{Ca}(\text{BSi}_2\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が生成した可能性が高い。アナルサイムの結晶構造 (Ferraris *et al.*, 1972) を基にX線粉末回折強度を計算し(第3表)、測定値と比較したが、Bを含むか否かについては、測定値の誤差が大きいため確認できなかった。

電顕による化学分析によると、スメクタイトはFe-Siを主成分とするものと、Fe-Si-Alを主成分とするものの2相がある。スメクタイトの一般式は、 $\text{X}_{0.33}\text{Y}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ である。ここで、X(交換性陽イオン)=Na, Li, Ca/2であり、Y=Al, Fe, Mgである。今回の電顕による分析では主成分としてFe, Al, Siが含まれているが、NaとCaが含まれていない。スメクタイト中のLiの分析はできなかったが、固相に多量のLiが存在しているはずなので、

Xの位置にはLiが入っている可能性は高い。したがって、予想される化学式は $\text{Li}_{0.33}(\text{Al}, \text{Fe})_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ である。また、出発物質であるホウケイ酸ガラスはBを多量に含むので、Alの位置をBが置換している可能性もある。

今回の水熱実験においては、反応の温度や圧力条件(300°C, 300bar)がSasaki *et al.* (1982)と同じであるだけでなく、ガラス固化体の組成もSasaki *et al.* (1982)とほぼ等しい。今回の実験結果とSasaki *et al.* (1982)の実験結果を比較すると、ガラス固化体が完全に変質した点で一致したが、生成した変質相の種類ではくい違いがある。今回生成した相はス멕タイトとゼオライトであるが、Sasaki *et al.* (1982)はス멕タイトの他に、輝石、長石、含水カルシウムシリケート、珪亜鉛鉱の生成を報告しており、ゼオライトの生成を確認していない。生成した相の違いの原因として、出発物質であるガラス固化体と水との重量比の違いがある。今回の実験はガラス1に対して水4の割合であるが、Sasaki *et al.* (1982)はガラス1に対して水10の割合である。Sasaki *et al.* (1982)では水の割合が多いので、Bがほとんど液相に溶けてしまい、Bを含むゼオライトができずに、代りに輝石、長石、含水カルシウムシリケートができたと説明できる。生成する変質相は反応した水の量によっても変化する。

地熱勾配(30-60°C/km)やガラス固化体の発熱を考慮に入れると地層中に埋められたガラス固化体の温度は50-150°Cの範囲になるが、今回の実験はこれより温度の高い300°Cで行った。これは温度を上げることにより反応速度を上げ、短期間の実験で長期の現象を実現させるためである。天然においてゼオライトやス멕タイトは水が存在するときの100°C前後の安定な鉱物相である。したがって、LiやBのような軽元素を多量に含むガラス固化体組成の場合も、ゼオライトやス멕タイトは水が存在するときの100°C前後の安定な鉱物相である可能性は高い。

一般にゼオライトやス멕タイトは多様な元素を取り込み易いので、多くの放射性核種が水溶液相に溶け出さずに、ガラス固化体の変質により生成したゼオライトやス멕タイト中に残る可能性が高い。これらの変質相にそれぞれの核種がどのくらいとどまるかを求めることが次の重要な課題である。

謝辞 本報告をまとめるに当り貴重な助言をしてくださ

った青木正博氏(鉱物資源部)に心より感謝の意を表します。

文 献

- Howden, M. G.(1985) Zeolite ZSM-5 containing boron instead of aluminium atoms in the framework. *Zeolites*, vol. 5, p.334-338.
- Ferraris, G., Jones, D. W. and Yerkess, J.(1972) A neutron-diffraction study of the crystal structure of analcime, $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 135, p.240-252.
- Ishiguro, K., Kawanishi, N., Sasaki, N., Nagaki, H. and Yamamoto, M.(1983) Growth of surface layer during the leaching of the simulated waste glass and its barrier effects on the leaching. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 15, p.135-142.
- Milton, C., Chao, E. C. T., Axelrod, J. M. and Grimaldi, F. S.(1960) Reedmergnerite, NaBSi_3O_8 , the boron analogue of albite, from the Green River formation, Utha. *Am. Mineral.*, vol. 45, p.188-199.
- Murakami, T. and Banba, T.(1984) The leaching behavior of a glass waste form-Part I: The characteristics of surface layers. *Nuclear Technology*, vol. 67, p.419-428.
- Sasaki N., Komarneni, S. and Roy, R.(1982) Alteration of glass and crystalline ceramic nuclear waste formes under hydrothermal conditions. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 62, p.649-655.
- Yanagisawa, F. and Sakai, H.(1987) Effect of iron and potassium contents in simulated borosilicate glass on its leaching behaviors at hydrothermal conditions. *Geochemical Journal*, vol. 21, p.209-217.
- and ——— (1988) Leaching behavior of a simulated nuclear waste glass in groundwater of 50-240°C. *Applied Geochemistry*, vol. 3, p.153-163.

(受付:1991年2月6日;受理:1991年4月20日)