

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	圧密粘土間隙中における水分子の構造とダイナミクスに関する研究
Title(English)	Studies on Structural and Dynamical Properties of Water Molecules in Compacted Clays
著者(和文)	深津勇太
Author(English)	Fukatsu Yuta
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10496号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:塚原 剛彦,加藤 之貴,竹下 健二,木倉 宏成,鷹尾 康一郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10496号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

圧密粘土間隙中における水分子の構造とダイナミクスに関する研究  
Studies on Structural and Dynamical Properties of Water Molecules in Compacted Clays

深津 勇太

高レベル放射性廃棄物の処分方法として期待される地層処分の長期安全性を評価するには、緩衝材として用いられる圧密ベントナイト中における水及び放射性核種の移行挙動の解明が不可欠である。その際、ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトは経年劣化により変性シイライト化を起こすため、モンモリロナイト中の水及びイオンの拡散挙動に対するイライト化の影響を明らかにする必要がある。本研究では、核磁気共鳴 (NMR) 分光法とレーザー拡散法を組み合わせ、圧密モンモリロナイト及び圧密イライト中における水及びイオンの分子構造、運動及び拡散挙動について検討している。本論文は全5章から構成されており、各章の要約は以下の通りである。

第1章「Introduction」では、地層処分システムの緩衝材として用いられる圧密ベントナイト中において、その主成分であるモンモリロナイトが持つ“膨潤性”と“陽イオン交換性”といった機能が放射性核種の漏洩及び移行の抑制に重要な役割を果たすことを示すと共に、これら機能がモンモリロナイトのイライト化によって受ける影響を評価することの重要性について述べた。さらに、圧密モンモリロナイト及び圧密イライトのナノスケール間隙中における水分子及びイオンの拡散挙動を解明することの意義を示した上で、現在まで明らかとなっている知見と課題を整理し、本研究の目的を示した。

第2章「Size and Temperature Effects on Structures and Molecular Motions of Water Confined in 1 ~ 10 nm-scale Silica Pores」では、NMR 分光法を用いて、空間サイズが規格化された多孔質シリカ中における水の凍結現象及び水分子の構造と動的挙動について検討した。毛管凝縮によってナノ空間中に水を充填できるシステムを構築し、細孔径 2.58 nm から 30.0 nm までの4種類の多孔質シリカ細孔中に選択的に水を充填することに成功した。各試料の NMR スペクトルの温度依存性を測定したところ、スペクトルのピーク面積比の変化から、細孔径 2.58 nm 中では 200 K、6.48 nm 中では 233 K、14.4 nm 及び 30.0 nm では 253 K において、水の凝固点を確認した。しかし、凝固点以下の温度においても僅かに水のピークが観察されたことから、いずれの細孔中にも凍結しない水が存在することが分かった。すなわち、細孔中の水は、細孔中心付近に存在し凍結するバルク水と凝固点以下でも凍結しない表面近傍の吸着水の二相で形成されることが示された。凝固点以下におけるピーク面積比から吸着相厚さを算出した結果、細孔径 2.58 nm 中の吸着相厚さは約 0.38 nm で、剛体球としての水分子1個の直径と一致した単分子層である反面、細孔径 6.48 nm、14.4 nm、30.0 nm 中の吸着相厚さは 0.64 ~ 0.74 nm の二分子層あるいは三分子層であることが分かった。さらに、スピン-格子緩和速度 ( $1/T_1$ ) 測定を行い、吸着相中の水分子運動の空間サイズ効果を検討した。10 nm スケールの細孔では二分子または三分子層の吸着水がバルク水と分子交換するため、バルク水の量に応じて吸着水の分子運動は変化すること、一方、1 nm スケールの細孔においては、水分子交換を起こさない単分子層の水に支配されるため、水の運動状態は一意に決まることが明らかとなった。これらの結果から、ナノ空間中の水分子挙動について、バルク相と吸着相の二相モデルでは無く、単分子層と多分子層を考慮した分子描像を提案した。

第3章「Comparative Evaluation of Structure and Dynamics of Water in Compacted Montmorillonite and Illite」では、NMR 分光法を用いて、圧密モンモリロナイト及び圧密イライト中における水の凍結現象及び水分子の構造と動的挙動について比較検討した。NMR スペクトルのピーク面積比の温度依存性を調べたところ、圧密モンモリロナイト及び圧密イライト中には、273 ~ 263 K において凍結する水と、その凝固点以下でも凍結しない水が共存することが分かった。すなわち、圧密粘土中においても、凍結するバルク水と凍結しない表面吸着水の二相構造を形成していることが示唆された。そこで、これら水分子のスピン-格子緩和時間 ( $T_1$ ) 分布測定を行い、バルク水と吸着水の運動状態の違いを調べた。その結果、凝固点より高い温度領域において、圧密モン

モリロナイトは層間と粒子間隙中の水に帰属される二つの  $T_1$  分布ピークが観測されたのに対し、層間の無い圧密イライトでは、粒子間隙中の水に帰属される  $T_1$  分布ピークのみが観測された。一方、凝固点以下のバルク水が凍る温度領域では、圧密モンモリロナイト及び圧密イライトいずれにおいても、バルク水よりも分子運動の非常に遅い吸着水に帰属できる  $T_1$  分布ピークが確認できた。この  $T_1$  分布ピークは二つの緩和成分を持っていたことから、圧密粘土中における吸着水は細孔構造の違いに関わらず、表面に固定化した単分子層と多分子層で構成されていることが明らかとなった。

第4章「Diffusion Behavior of Water and Ions in Compacted Clays」では、 $\text{SrSO}_4$  沈殿反応によって 10 nm スケールの間隙を選択的に閉塞させ、1 nm スケール間隙のみが存在する圧密イライトを調整した。具体的には、 $\text{SrCl}_2$  水溶液及び  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液をそれぞれ圧密イライト試料の両側から拡散させ、圧密イライト中において  $\text{Sr}^{2+}$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  とを反応させた。反応後の圧密イライトを中性子ラジオグラフィーによって測定したところ、 $\text{SrSO}_4$  沈殿によって 10 nm スケール間隙が閉塞したことを確認した。沈殿形成した圧密イライト中においてトレーサー ( $\text{HTO}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{22}\text{Na}^+$ ) 拡散実験を行って、吸着相における水及びイオンの拡散挙動を検討した。その結果、沈殿形成前の大きな間隙が存在する圧密イライトにおいては、いずれのトレーサーも拡散するが、沈殿形成後の圧密イライトでは、1 nm スケール間隙中の電気二重層によって生じる陰イオン排除効果によって、 $^{36}\text{Cl}$  の拡散のみが完全に遮断されることを見出した。さらに、沈殿形成前後の  $\text{HTO}$  及び  $^{22}\text{Na}^+$  の実効拡散係数  $D_e$  を比較したところ、これらの  $D_e$  値は沈殿形成によって 2.5~4.0 倍程小さくなるが、 $^{36}\text{Cl}$  のように完全に拡散は遮断されないことが分かった。この結果は、吸着相が支配的な 1 nm スケール空間であっても、水及び陽イオンは拡散移行することを示しており、圧密モンモリロナイトのイライト化は、核種移行の抑制能力の明確な低下を招くことが確認できた。

第5章「Concluding Remarks」では、各章において得られた結果を総括し、本論文の結論とした。

以上より、本論文は圧縮ベントナイト中における水及びイオンの拡散挙動に対するイライト化の影響を明らかにし、地層処分の長期安全性のためのバリアシステム設計において重要な知見を示した。