

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	原子核工学	専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（工学）
学生氏名： Student's Name	深津 勇太		指導教員（主）： Academic Advisor(main)	塚原 剛彦	
			指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	小原 徹	

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「Studies on Structural and Dynamical Properties of Water Molecules in Compacted Clays（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）」と題し、5 章より構成されている。

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、経年劣化によるモンモリロナイトのイライト化の影響を評価することの重要性について指摘した。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、本研究では核磁気共鳴（NMR）分光法及びトレーサー拡散試験によって圧密粘土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することを目的とした。

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（細孔径 2.58 ~ 30.0 nm）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。NMR スペクトルの温度依存性を調べ、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 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を見出した。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-格子緩和時間（ 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、その凝固点以下において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、 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で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、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、表面に固定化した単分子層と多分子層で構成され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、 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、中性子ラジオグラフィ測定によって 1 nm スケール間隙のみが存在する圧密イライトを作製できたことを確認した。沈殿形成した圧密イライト中においてトレーサー（ HTO , ^{36}Cl , $^{22}\text{Na}^+$ ）拡散実験を行い、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}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 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}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、本論文は圧密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。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻：	原子核工学	専攻
Department of		
学生氏名：	深津 勇太	
Student's Name		

申請学位 (専攻分野)：	博士	(工学)
Academic Degree Requested	Doctor of	
指導教員 (主)：	塚原 剛彦	
Academic Advisor(main)		
指導教員 (副)：	小原 徹	
Academic Advisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis is composed of 5 chapters entitled "Studies on Structural and Dynamic Properties of Water Molecules in Compacted Clays". In chapter 1, it was shown that the aim of this thesis was to clarify the effect of illitization of compacted bentonite on diffusion behavior of water and ions for deep geological disposal. In chapter 2, the measurement system was developed for water confined in nanometer-scale silica pores by using nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, and structure and dynamics of water confined in the pores was investigated at various temperatures. Based on the results of NMR spectra and spin-lattice relaxation times (T_1), novel molecular model consisting of a bulk phase and an adsorbed phase with monolayer and multilayer could be proposed. In chapter 3, structure and dynamics of water in compacted montmorillonite and illite were comparatively evaluated by low-field NMR. The results of the T_1 distribution clearly showed that adsorbed water in compacted clays consists of a monolayer immobilized on the surface and a multilayer. In chapter 4, tracer through-diffusion experiments were performed in compacted illite where celestites were precipitated into the pores. The results showed that water and cations could diffuse even in 1 nm-scale pores, and anions didn't pass through the pores due to the anion exclusion effect. In chapter 5, the contents obtained in each chapter were summarized. Consequently, we succeeded to confirm that the effect of illitization on diffusion behavior of water and ions in compacted bentonite. This thesis have important implications for understanding of migration behavior of radionuclides under deep geological environments, and is useful to design engineered barrier systems having long-term storage stability.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).