

令和元年6月19日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04640

研究課題名(和文) X線・中性子散乱による粘土鉱物中における核種のメソスコピックスケール収着挙動評価

研究課題名(英文) Mesoscopic investigation of nuclide sorption behavior on clay minerals by X-ray and neutron scattering

研究代表者

遠藤 仁 (Endo, Hitoshi)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・准教授

研究者番号：40447313

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高レベル放射性廃棄物(HLW)の地層処分において重要となる粘土鉱物を対象に、ナノメートルからサブミクロンのメソスコピックな長さスケールにおける構造解析ならびにその中の水の動的性質を解明し、粘土鉱物中の核種の収着・移行評価を分子論的に理解することを目的とし、実際に地層処分に用いられるベントナイトを圧密し、水で膨潤させたものを各種調製し、各種陽イオン(Na, K, Ca, Mg)に対する構造変化及び水のダイナミクスを、X線小角散乱法及び中性子準弾性散乱法を用いて定量的に調査した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により粘土鉱物のメソスコピックな構造及び水の状態に関する情報と放射性核種の収着・移行現象の相関を解明することで、これまでブラックボックス化されていたミクロとマクロを繋ぐ、より科学的に妥当なパラメータを与える。また、近年、シェールガス採掘のための資源探査の分野でも、岩石のメソスコピック構造評価にSAXSが利用され始めており、本研究を、今後、工学的な利用が進むと考えられる深部地質媒体という場の理解に小角散乱実験手法を用いる端緒と位置付けることもでき、関係分野への大きな波及も期待出来る。

研究成果の概要(英文)：Deep geological disposal of high-level radioactive waste (HLW) from used nuclear fuel is currently the most realistic method in the world. On the other hand, there are still a lot of difficulties to proceed the method. One of the significant difficulties is the adequate assessment of its long-term stability. With the deep geological disposal, HLW is insulated from our living area by two barriers, that is, natural barrier represented by host rock and engineered barrier with vitrified waste, overpack seal, and consolidated bentonite buffer. Clay minerals are the major component in not only the host rock but also the buffer materials, so that sorption behavior of radioactive nuclear species and water in the clay materials are of urgent importance for the application of the deep geological disposal. In this study, the mesoscopic structure of clay minerals and the water dynamics in them were studied by small-angle x-ray scattering and quasi-elastic neutron.

研究分野：中性子散乱

キーワード：バックエンド 地層処分 粘土鉱物 水のダイナミクス X線小角散乱 中性子準弾性散乱 中性子散乱 ベントナイト

1. 研究開始当初の背景

使用済核燃料の再処理によって生じる高レベル放射性廃棄物(High-level radioactive waste: HLW)は、地下 300 メートル以深の安定した地層に埋設するという「地層処分」によって最終処分されるというのが、現時点における我が国の基本方針である[1]。しかしながら、地層処分の長期安全性を担保する個々の要素に関する科学的理解については十分と言えない部分もあり[2]、処分地を決定するための諸手続きも滞っているのが現状である。地層処分では、母岩という天然バリアと、ガラス固化体及びそれを覆うオーバーパックや緩衝材等の人工バリアによって人間の生活環境から隔離される。従って、人工バリア及び天然バリアの定量的性能評価が地層処分において重要であり、特に天然バリアである母岩中に大量に含まれ、また人工バリア材としても用いられる粘土鉱物中の核種の収着・移行評価が、地層処分に関する研究の中心的な役割を担っている。現行の評価法として、ペレット状の圧密鉱物試料を用いた核種の拡散実験や粉末状試料を用いた収着実験が主に用いられ、例えば岩石などの固相と地下水などの液相における放射性核種の収着による濃度比である収着分配係数 (Distribution Coefficient: K_d) と呼ばれるパラメータを測定値として得ている。しかしながら、図1に示す通り、同様の液相条件 (pH や核種濃度など) における各種岩石への K_d 値に関して数桁以上のばらつきが存在する。また、従来のモデルで考慮されている粒界、空隙、亀裂中の移流拡散に加え、収着状態で拡散が進行する表面拡散などの未知の拡散メカニズムの可能性も指摘されている。最近の測定技術や計算機の進歩により、X線吸収分光や分子動力学計算などを用いた分子原子レベルの知見も急速に蓄積されつつあるが、これらのミクロスコピックな知見と上述のマクロスコピックな実験データの間を繋ぐには、粘土鉱物の亀裂・空隙・粒界・層間などの階層的構造及びその中の核種とその移動媒体である水の状態に関する情報が未だ不足している。

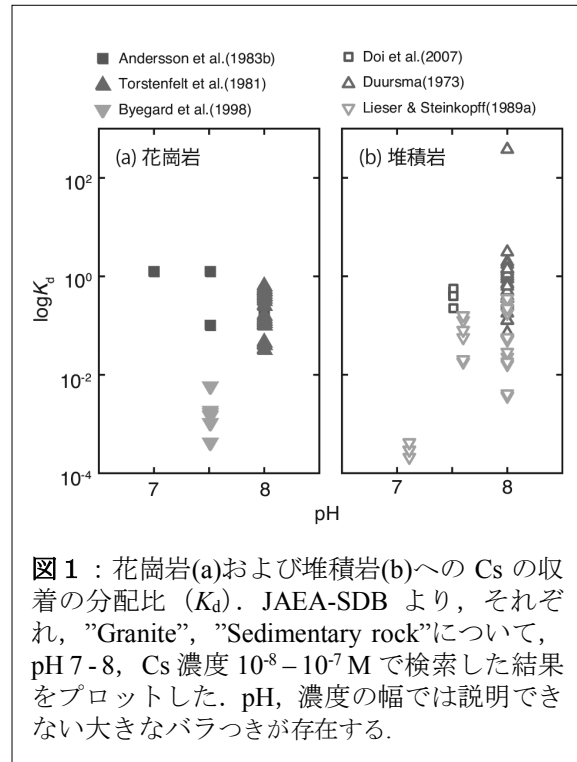


図1：花崗岩(a)および堆積岩(b)へのCsの収着の分配比 (K_d)。JAEA-SDBより、それぞれ、"Granite", "Sedimentary rock"について、pH 7-8, Cs濃度 10^{-8} - 10^{-7} M で検索した結果をプロットした。pH, 濃度の幅では説明できない大きなバラつきが存在する。

2. 研究の目的

粘土鉱物の基本構造は、図2に示す通り Si (または Al) -O 四面体シートと Al (または Mg 等) -O 八面体シートが積層した構造で、層間には陽イオンが存在する。特にモンモリロナイトのような鉱物では、層間の陽イオンが水和状態を維持し、イオン交換性・可塑性・粘着性・水による膨潤性などの特性を有する。これらの性質は、「四面体シートと八面体シートの積層の組み合わせ」、「四面体シートや八面体シートの同形置換」、「層間陽イオンの種類」に基本的に依存する。更に、粘土鉱物は自然界ではミクロン以下の微細粒子として存在するので、粒子の会合状態や粒子中に存在する数十～数百層に及ぶ積層ドメイン等の複雑な高次構造を有する。従って、粘土鉱物中の核種の収着は、これらの高次構造にも影響を受けるはずであるが、粘土鉱物の高次構造に着目した研究例は多くない。本研究では、X線小角散乱法(Small-angle X-ray Scattering: SAXS)を用いて、温度・圧力・溶液の水素イオン指数等の種々の条件における対象とする粘土鉱物の高次構造を定量的に決定し、セシウムなどの処分上重要となる核種 (あるいはその安定同位体) の収着挙動と高次構造の相関を明らかにする。併せて、中性子準弾性散乱法(Quasi-elastic Neutron Scattering: QENS)を用いることで、核種の移動媒体である水の粘土鉱物中における拡散挙動も定量的に評価する。これらのメゾスコピックな時空間スケールにおける情報を用い、粘土鉱物中の核種の収着・移行評価を分子論的に理解することを目的とする。

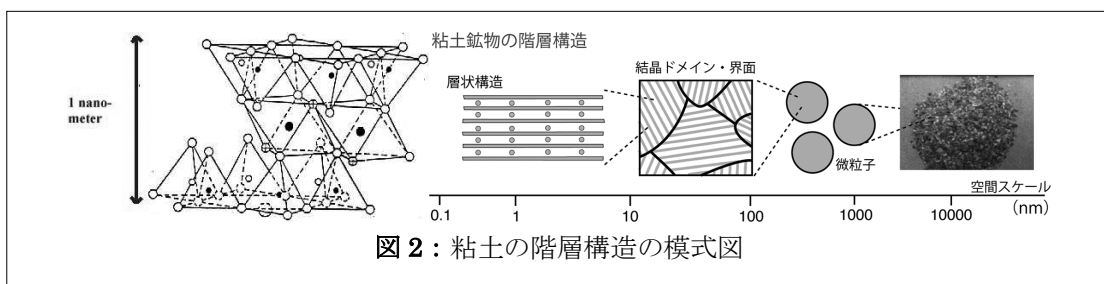


図2：粘土の階層構造の模式図

1) 本申請書における「メゾスコピックな時空間スケール」とは、空間において1～数百ナノメートル程度、時間において1～数百ナノ秒程度のスケールと定義する。

3. 研究の方法

SAXS 法では、散乱角数度以下に散乱される X 線強度を測定することで、数ナノメートルからサブミクロンにおけるメゾスコピックな長さスケールの微粒子の構造及びその内部情報を得ることができる。従って、SAXS 法を粘土鉱物に適用した場合、メゾスコピックな構造として微細粒子中の結晶ドメインの積層数や、層間隔、シートの厚みや面方向の広がりが理論解析で定量的に評価可能となる。本研究の特色及び独創的な点は、粘土鉱物の構造解析の主軸として SAXS 法を用いることで、核種の収着による粘土鉱物の構造変化、特にこれまで殆ど研究例が無かった「シート層間隔」と「積層数」の変化等のメゾスコピック構造を正確に評価できることである。更に水分子の時空間情報をナノ秒・ナノメートルオーダーで測定できる QENS 法を用い、粘土鉱物中の水のダイナミクスを測定する。水は粘土中で、シート構造の間のナノメートルオーダーの空間に二次元的に拘束され、また粘土鉱物表面は様々に電荷を帯びている為、バルク水とは相当異なった拡散挙動を示すことが予想されるが、未だ系統的な研究例は少ない。QENS 法を適用することで、HLW の地層処分性能評価上重要となる粘土鉱物中の水のミクロスコピックな状態を明らかにする。

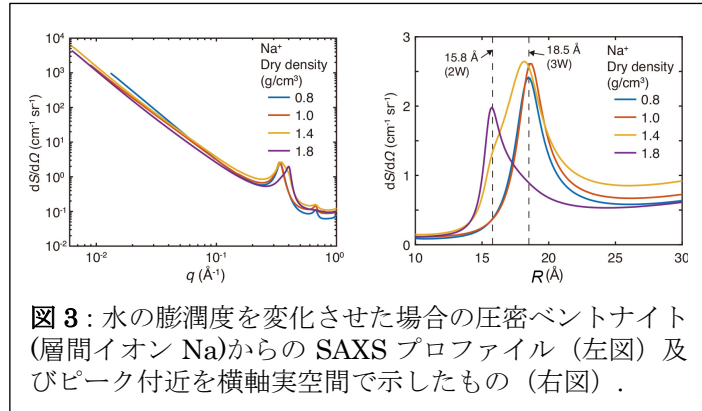


図 3：水の膨潤度を変化させた場合の圧密ベントナイト（層間イオン Na）からの SAXS プロファイル（左図）及びピーク付近を横軸実空間で示したもの（右図）。

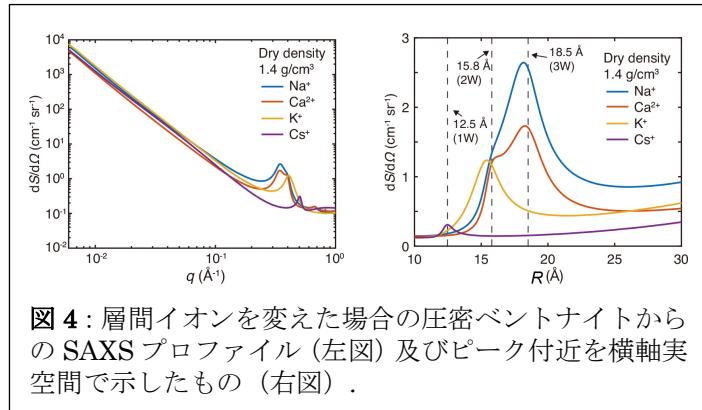


図 4：層間イオンを変えた場合の圧密ベントナイトからの SAXS プロファイル（左図）及びピーク付近を横軸実空間で示したもの（右図）。

4. 研究成果

SAXS 測定用に厚密したベントナイトを用いて小角散乱測定を行なった。図 3 に、層間イオンを Na のみとし、水の膨潤度を変化させることにより乾燥密度を 0.8 g/cm^3 から 1.8 g/cm^3 まで変化させた場合の散乱プロファイルの変化を示す。散乱ベクトル $q = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ 付近のピークは、001 面の層間距離に由来するものであるが、圧密度が小さくなる（膨潤度が大きくなる）と層間が 15.8 \AA から 18.5 \AA に不連続に変化し、これは水の層が 2 層から 3 層へ変化することを示唆するものである。図 4 には関連のイオン種を変えた場合の圧密ベントナイトからの散乱プロファイルを示す。イオンの核種により、ピーク位置及びプロファイル形状が大きく変化するが、基本的に層間における水の層が 1 ~ 3 層へ、共存は見られるものの不連続に変化していることが明らかとなった。

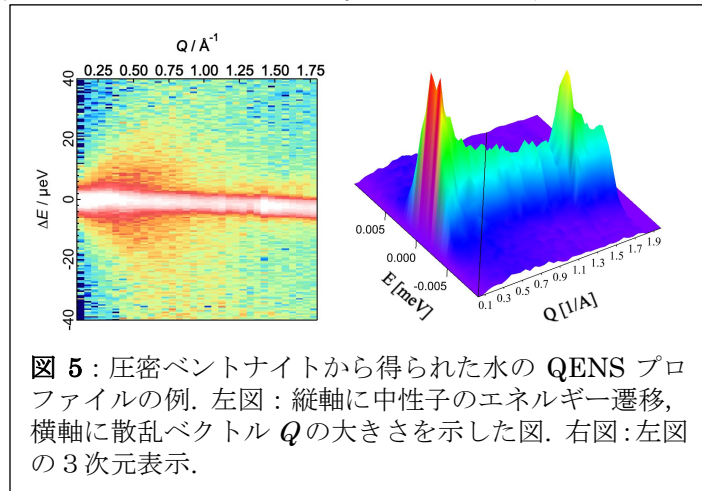


図 5：圧密ベントナイトから得られた水の QENS プロファイルの例。左図：縦軸に中性子のエネルギー遷移、横軸に散乱ベクトル Q の大きさを示した図。右図：左図の 3 次元表示。

図 5 に温度 300K における層間イオン Na の圧密ベントナイト（水の体積分率 50%）から得られた QENS の散乱プロファイルを示す。エネルギー遷移 $\Delta E = 0$ である弾性散乱成分が明瞭に観測された。この成分は系内の水のダイナミクスを反映するものであることが分かっているので、例えばジャンプ拡散モデル[3]を用いて、図 6 に示す通り純水の同一温度における拡散係数 D と滞在時間 τ を各温度で比較すると、明瞭な違いが観測された。具体的には圧密ベントナイト中の水は、クレイの層間に閉じ込められ、その運動性が純水と比較して著しく低くなることが定量的に示された。

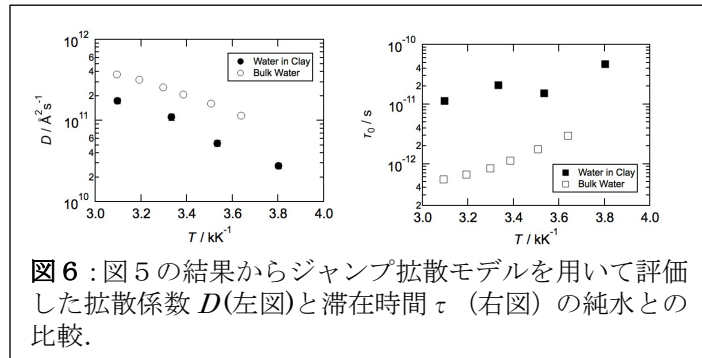


図 6：図 5 の結果からジャンプ拡散モデルを用いて評価した拡散係数 D (左図) と滞在時間 τ (右図) の純水との比較。

引用文献：[1] 経済産業省資源エネルギー庁他『地層処分基盤研究開発に関する全体計画【研究開発マップ】（平成25年度～平成29年度）』。[2] 日本学術会議高レベル放射性廃棄物の処分に関する検討委員会「回答高レベル放射性廃棄物の処分について（2012年9月11日）」。[3] 例えば M. Beé 著 “Quasielastic Neutron Scattering”, Adam Hilger: Bristol (1988) 第5章参照。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 6 件）

- ① Hitoshi Endo, Tatsuro Oda, Masahiro Hino, Takuya Hosobata, “Current Status of the Neutron Resonance Spin Echo Spectrometer on BL06 “VIN ROSE” at MLF, J-PARC” *Physics B* **564**, 2019, 91-93.
- ② Ryoichi Kajimoto, Tetsuya Yokoo, Mitsutaka Nakamura, Yukinobu Kawakita, Masato Matsuura, Hitoshi Endo, Hideki Seto, Shinichi Itoh, Kenji Nakajima, Seiko Ohira-Kawamura, “Status of neutron spectrometers at J-PARC” *Physics B* **564**, 2019, 148-152.
- ③ Ryuhei Motokawa, Tohru Kobayashi, Hitoshi Endo, Junju Mu, Christopher D. Williams, Andrew J. Masters, Mark R. Antonio, William T. Heller, Michihiro Nagao, “A Telescoping View of Solute Architectures in a Complex Fluid System” *ACS Central Science* **5**, 2019, 85-96.
- ④ Tatsuro Oda, Masahiro Hino, Hitoshi Endo, Norifumi L. Yamada, Yuji Kawabata, Hideki Seto, “Observation of 400-kHz TOF-MIEZE Signals” *JPS Conf. Proc.* **22**, 2018, 011029(1-7).
- ⑤ Takuya Hosobata, Masahiro Hino, Hisao Yoshinaga, Toshihide Kawai, Hitoshi Endo, Yutaka Yamagata, Norifumi L. Yamada, Shin Takeda, “Precision Mechanical Design of 900 mm Long Ellipsoidal Neutron-focusing Supermirror for VIN ROSE at J-PARC/MLF” *JPS Conf. Proc.* **22** 2018, 011010(1-8).
- ⑥ Shin TAKEDA, Takuya HOSOBATA, Yutaka YAMAGATA, Masahiro HINO, Tatsuro ODA, Hitoshi Endo, Norifumi L. YAMADA, Shin-ya MORITA, Michihiro Furusaka, “A focusing test of a multiple segmented ellipsoidal neutron-focusing mirror for a compact-focusing SANS instrument” *JPS Conf. Proc.* **22** 2018, 011013(1-8).

〔学会発表〕（計 3 件）

- ① 発表者名：Hitoshi Endo, 発表演題：Current Status of BL06 VIN ROSE at MLF J-PARC, 会議：International Workshop on Neutron Spin-Echo Spectroscopy 2018 - 40 years of NSE user operation, 日程：2018年10月9日, 場所：ラウエ・ランジュヴァン研究所, Grenoble, France.
- ② 発表者名：Hitoshi Endo, 発表演題：Current status of neutron resonance spin echo spectrometers BL06 VIN ROSE at MLF, J-PARC, 会議：The 8th workshop on Inelastic Neutron Spectrometers - WINS2018, 日程：2018年7月19日, 場所：City University of Hong Kong, Hong Kong.
- ③ 発表者名：遠藤 仁, 発表演題：動き始めた BL06 中性子共鳴スピネコー分光器群 “VIN ROSE”, 会議：2017年度量子ビームサイエンスフェスタ, 日程：2018年3月2 - 4日, 場所：茨城県立県民文化センター.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ：<https://researchmap.jp/hitendo/>

（※詳細は研究者にのみ公開のため、ログインが必要）

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：元川 竜平

ローマ字氏名：MOTOKAWA, Ryuhei

所属研究機関名：日本原子力研究開発機構

部局名：原子力科学研究部門 物質科学研究センター

職名：研究主幹

研究者番号（8桁）：50414579

研究分担者氏名：斉藤 拓巳

ローマ字氏名：SAITO, Takumi

所属研究機関名：東京大学

部局名：大学院工学系研究科

職名：准教授

研究者番号（8桁）：90436543

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。