

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 29 日現在

機関番号：12604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400319

研究課題名(和文)地質環境中のマトリックス拡散現象の研究

研究課題名(英文)Study of matrix diffusion in geological environment

研究代表者

中田 正隆(Nakata, Masataka)

東京学芸大学・教育学部・教授

研究者番号：80180305

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：サポナイト層状粘土鉱物中のマトリックス拡散を、ポジトロニウム分光によりオンゲストロームスケール空間を直接プローブすることにより調べた。原子吸光法によって得られたセシウム濃度の距離依存性データから、拡散係数が 2×10^{-7} [cm²s⁻¹]と評価された。ここで得られた拡散係数は、ミクロ孔領域の空隙だけでなく、巨視的な空隙も全て含んだ拡散係数である。一方、ポジトロニウム分光により得られたオンゲストローム空間深さ依存性データから、拡散係数を 3×10^{-8} [cm²s⁻¹]と評価された。ここで得られた拡散係数は、マトリックス拡散係数に相当する。ナノ空孔を介した拡散係数が、およそ一桁小さいことがわかった。

研究成果の概要(英文)：In the present work, the matrix diffusion of Cs for saponite layered mineral is studied directly probing angstrom-scale pores by positronium annihilation spectroscopy. The diffusion coefficient of 2×10^{-7} [cm²s⁻¹] is conventionally evaluated from the distance-dependent data of Cs concentration obtained by atomic absorption spectrometry, which corresponds to the diffusion constant through open spaces with a wide variety of size. On the contrary, the distance-dependent data of Angstrom-scale open space probed by positronium revealed the matrix diffusion constant of 3×10^{-8} [cm²s⁻¹], which is one order of magnitude lower than that of conventional diffusion.

研究分野：岩石鉱物学

キーワード：地質環境 物質移行 オンゲストローム空間 ポジトロニウム

1. 研究開始当初の背景

天然の地質環境中における物質の移動(物質移行)は、活断層での地震発生、ガス資源貯蔵、地殻の長期安定性、廃棄物処分など、様々な地球規模の現象と関連しており、適切に理解することは不可欠である。翻って、2011年3月11日に発生した東北地方太平洋沖地震、および、二次災害的に引き起こされた福島第一原子力発電所での放射性物質拡散事故は、より高精度な物質移行モデルの必要性を露呈した。地質環境中で物質は地下水とともに移行し、1. 岩盤の亀裂を介して起こる動的な移流、2. 岩盤基質部での静的な分子拡散、これら二つの効果によって進行する(図1参照)。後者はマトリックス拡散現象と呼ばれ、物質移行の遅延が期待できるため、放射性廃棄物地層処分や二酸化炭素貯留の観点から注目されている現象である。マトリックス拡散はフィールドおよびラボスケールで盛んに研究されており、拡散係数が予測される値よりも30から50倍高い値を例外なく示している(例えば、ネバダ州ユッカ山地、スウェーデンエスバ島など)。このことは、これまで見出されてこなかったよりミクロな物質移行経路の存在を示唆するとともに、移行遅延に期待されるべきマトリックス拡散現象に対する考え方の見直しの必要性を示唆している。

2. 研究の目的

我々はサブナノからナノメートルスケールの空隙を介した物質移行に着目し、電子と陽電子の結合状態であるポジトロニウム(Ps)を用いた物質中の空隙解析を推進している。これまで、天然の堆積岩や鉱物中のマトリックス中にオンゲストロームスケールの空隙が存在することを初めて実験的に示した。オンゲストロームスケールの空隙は、従来用いられている空隙計測法である水銀圧入法やガス吸着法の検出限界値以下であり、これまで報告されている最小スケールの空隙およそ100 nmを1000倍下回る。さらに、

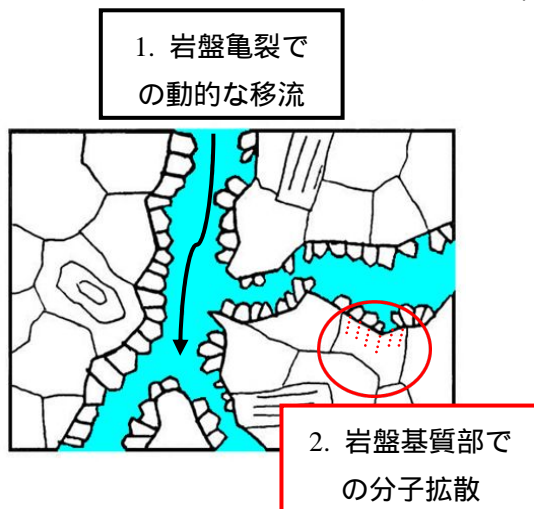


図1 地質環境中の物質移行

陽電子寿命-運動量相関(AMOC)計測を組み合わせるにより、オンゲストロームスケールの空隙を介して物質が移行することを見出した。これらの事実は、オンゲストロームスケールの空隙を介したマトリックス拡散が、もはや物質移行遅延ではなく、移行に十分に貢献することを示唆している。本研究課題では、このような研究背景を踏まえて、マトリックス拡散現象に焦点を当てる。マトリックス拡散係数を決定し、物質移行への寄与を定量的に評価することが目的である。

3. 研究の方法

本研究課題では、堆積岩や鉱物中の物質移行の一つの要素であるマトリックス拡散現象に焦点を当てる。はじめに目的試料について、溶液または気体を用いた物質拡散試験を推進する。試料深さ方向に対して移行物質濃度を原子吸光法で調べ、深さ依存性を求める。得られるデータからFickの第2法則により拡散係数が決定される。ここで求められる拡散係数は、物質移行全体の拡散係数に相当する。平行して、Ps分光を推進し、これまで検出されていないミクロな物質移行経路を調べる。移行物質がオンゲストロームスケールの空隙を占有すると空隙サイズや量が変化するため、これらの深さ依存性データからFickの第2法則によりマトリックス拡散係数が求められる。以上の作業により、全体の拡散に対するマトリックス拡散の寄与を評価する。

4. 研究成果

本研究課題の内容は、大きく分けて岩石・鉱物試料の調達と調整、透過型拡散試験、Ps分光法による空隙の調査である。初年度に当たる平成25年度は、試料の調達と調整、透過型拡散試験を推進した。試料として、地質環境中に豊富に存在する層状粘土鉱物であるサポナイト試料を調達した。切削、研磨、ケミカルエッチングなどを行い、拡散試験やPs分光実験に適した形状を作成した。試料のナノ組織構造、相、結晶粒サイズなどの評価をX線回折測定(XRD)測定により行った。試料表面の形状、マイクロクラックの状態は、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。試料調整後、塩化セシウム水溶液を用いた透過拡散実験を行った。拡散試験後のスメクタイト試料に対して、適当な厚さに切り出す解体作業を行った。切り出した試料に対して、硝酸でセシウムを溶出し、その後原子吸光法によりセシウム濃度の評価を行った。上流からの距離が長くなるにつれて、セシウム濃度は減少した。

2年目に当たる平成26年度はPs分光法によるミクロ孔領域の空隙の調査を行った。まず、ナノ空間近傍に存在する物質によってオルトポジトロニウム(o-Ps)運動量分布が影響されることを確かめるために、種々のアルカリ金属を導入した石英ガラスについて、

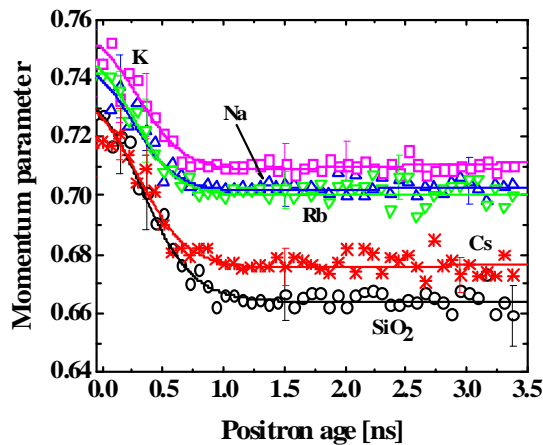


図 2 種々のアルカリ金属を導入した石英ガラスについて得られた消滅ガンマ線光子運動量パラメータ positron age 依存性

AMOC 計測を推進した。図 2 に消滅ガンマ線光子運動量パラメータの positron age 依存性を示す。アルカリ金属を導入することにより、運動量パラメータが高運動量領域で有意に増加する様子がわかる。セシウムを導入したサポナイト試料についても同様に AMOC 計測を行った(図 3)。セシウムを導入した試料について、AMOC 測定により得られた消滅ガンマ線光子の運動量パラメータが、高運動量領域で有意に上昇することが確認された。導入するセシウムが増加すると、さらに上昇した。このことは、Ps 寿命計測により検出されたナノ空間の近傍に存在するセシウムを *o*-Ps が敏感に検出していることを示しており、物質移行の直接検出を遂行していくための指針が得られた。AMOC 計測と平行して同時係数ドップラー拡がり (CDB) 測定も推進したが、有意な元素依存性は得られなかった。CDB 測定により得られる運動量分布には、*o*-Ps に加えて自由な陽電子、パラポジトロニウムの消滅に起因する運動量分布が、時間に対して積分されて測定されているためと考えられる。このため、今後ナノ空間近傍の元素分析には、CDB 測定ではなく AMOC 計測が有用であることが明らかになった。

拡散試験後に深さ方向に切り出したサポナイト試料について *o*-Ps 寿命計測により、ナノ空間サイズの評価を行った。全ての試料について、二つの *o*-Ps 成分が得られた。一番上流の試料では *o*-Ps 寿命が 2 ns で対応する相対強度が 15 %、もう一つの *o*-Ps 寿命が 25 ns で対応する相対強度が 12 %であった。25 ns に相当する長い *o*-Ps 相対強度が、上流からの距離が長くなるにつれて減少した。当研究グループでは、これまでポジトロニウム分光法と分子動力学計算 (MD) を用いて、粘土鉱物中には層間以外にもオングストロームスケールの空隙サイトが存在することを示している。MD がシミュレートした二つの局所分子構造を図 4 に示す。一つは層間にナノシートが 1 枚挿入されたタイプの分子構造で、

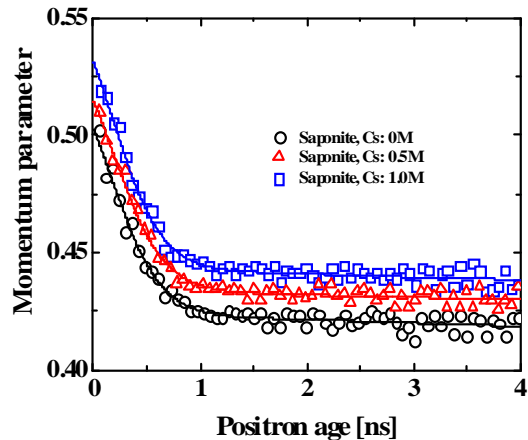


図 3 セシウムを導入したサポナイトについて得られた消滅ガンマ線光子運動量パラメータ positron age 依存性

もう一つはナノシートが 2 枚挿入されたタイプの分子構造である。ここでは、ナノシートが 1 枚挿入されたタイプのものを type A、2 枚挿入されたタイプのものを type B と呼ぶことにする。二つの局所構造 type A と type B の中に存在するオングストロームスケールの空隙が、二つの *o*-Ps 成分に相当するものと推測できる。水分子が誘起するナノシート自己集積化現象の研究から、type A は水和が十分に進んだ状態で支配的であり、type B は絶乾状態 (水分子がない状態) で支配的であることがわかっている。セシウムイオンは水和度が低いイオンであるため、セシウム導入量が高くなると先述した水分子が誘起する自己集積化を抑制する。自己集積化が抑制された状態では type B が残存しており、結果として type B 中の空隙に相当する長い *o*-Ps 相対強度

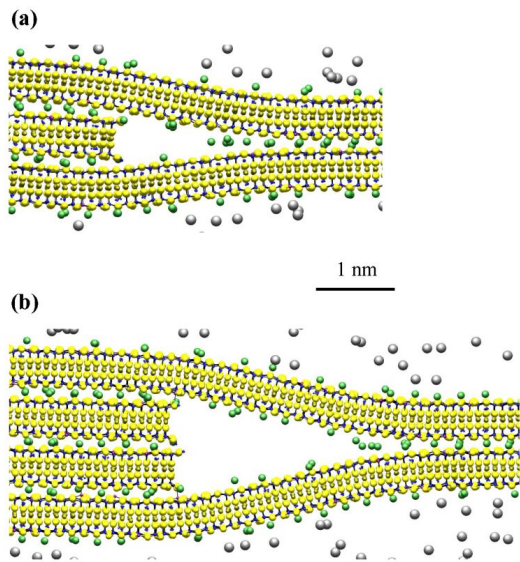


図 4 分子動力学計算がシミュレートした局所分子構造。(a)は層間に 1 枚のナノシートが挿入されたタイプ (type A)、(b)は層間に 2 枚のナノシートが挿入されたタイプ (type B) を示す。

が高くなる。長い *o*-Ps 相対強度が、上流からの距離の減少とともに増加する傾向は、サポナイトに含有するセシウム量が上流ほど高くなることを示している。これら一連の *o*-Ps 実験の結果により、*o*-Ps がナノ空間を介した物質移行（マトリックス拡散）のプロープに有効であることが実証された。

最終年度である平成 27 年度は、25 年度と 26 年度に得られた空隙サイズ、空隙近傍元素データを総合解析し、マトリックス拡散現象に焦点を当てた。先ず、原子吸光法によって得られたセシウム濃度の距離依存性データから、Fick の第 2 法則により拡散係数が 2×10^{-7} [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$] と評価した。ここで得られた拡散係数は、ミクロ孔領域の空隙だけでなく、巨視的な空隙も全て含んだ拡散係数である。一方 *p*-Ps 寿命測定の高さ依存性データから、Fick の第 2 法則によりマトリックス拡散係数を拡散係数を 3×10^{-8} [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$] と評価した。ここで得られた拡散係数は、マトリックス拡散係数に相当する。ナノ空孔を介した拡散係数が、およそ一桁小さいことがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 28 件)

Quantitative Elucidation of Cs Adsorption Sites in Clays: Toward Sophisticated Decontamination of Radioactive Cs, K. Sato, K. Fujimoto, W. Dai, and M. Hunger, *J. Phys. Chem. C* 120, 1270–1274 (2016). 査読有

群馬県伊香保温泉おはぐろの湯の含マンガン温泉沈殿物の XPS による研究, 剣持好司, 八田珠郎, 中田正隆, *資源地質* 65(1), 5-12 (2015). 査読有

熱水環境における天青石の炭酸塩化: 炭酸水素ナトリウム溶液を用いた実験, 佐伯卓彦, 中田正隆, 小室光世, *資源地質* 65(1), 13-22 (2015). 査読有

熱水環境における 2 M 型珪灰石の炭酸塩化: 炭酸ナトリウム溶液を用いた実験, 廣瀬慎, 中田正隆, 小室光世, *資源地質* 65(1), 23-28 (2015). 査読有

Enhancement of molecular sensitivity in positron emission tomography with quantum correlation of γ -ray photons, K. Sato and Y. Kobayahi, *Rev. Sci. Instrum.* 86, 0543011-0543014 (2015). 査読有

Irradiation toughening in a hierarchical structured alloy, Defeng Guo, Xiaohong Li, Ming Li, Yindong Shi, Guosheng Zhang, Kiminori Sato, Zhengjun Zhang, and Xiangyi Zhang, *Scripta Materialia* 108, 64-67 (2015). 査読有

Element specificity of ortho-positronium annihilation for alkali-metal loaded SiO₂ glasses, K. Sato and T. Hatta, *J. Chem. Phys.* 142, 094307-1-094307-5 (2015). 査読有

Reduction of local stress concentration on

nanosheet in layered nanoparticles with water molecules, Kiminori Sato, Kazuomi Numata, and Koichiro Fujimoto, *Inter. J. Nanoscience* 14, 14600191-14600194 (2015). 査読有

Self-assembly influenced by geometrical orientation of nanosheet in layered nanoparticles, Kazuomi Numata and Kiminori Sato, *Inter. J. Nanoscience* 14, 14600181-14600184 (2015). 査読有

Grain-Boundary Structures Associated with Ionic Transport in Gd-doped Ceria Nanostructured Electrolyte, Kiminori Sato, *J. Phys. Chem. C* 119, 5734-5738 (2015). 査読有

Molecular study of Cs and CO₂ adsorption sites in smectite nanoparticles, Kiminori Sato and Kazuomi numata, *Inter. J. Eng. Prac. Res.* 4, 1-4 (2015). 査読有

Study of Pore Sites Introduced by Mechanochemical Milling in Saponite Nanoparticles by Positronium Spectroscopy, K. Numata and K. Sato, *Mater. Sci. Ener. Eng.*, 621-625 (2015). 査読有

Study of reversibility of self-assembly in saponite layered nanoparticles, K. Numata and K. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys. conf. series* 2, 0112091-0112096 (2014). 査読有

Study of self-assembly for mechanochemically-milled saponite nanoparticles, K. Numata, K. Sato, and K. Fujimoto, *Jpn. J. Appl. Phys. conf. series* 2, 0112031-0112037 (2014). 査読有

Long-term self-assembly of smectite nanoparticles influenced by the states of the interlayer cations, K. Sato, K. Numata, W. Dai, and M. Hunger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 10959-10964 (2014). 査読有

Quartz formation in natural environment with respect to diffusion-reaction of water molecules in nano-scale open spaces, K. Sato, *Int. J. Env. Eng.* 6, 324-332 (2014). 査読有

Tunable states of interlayer cations in two-dimensional materials, K. Sato, K. Numata, W. Dai, and M. Hunger, *Appl. Phys. Lett.* 104, 1319011-1319015 (2014). 査読有

熱水環境におけるソーダ珪灰石の炭酸塩化: 炭酸ナトリウム溶液と炭酸水素ナトリウム溶液を用いた実験, 鈴木雄司, 中田正隆, *資源地質* 63, 1-6 (2013). 査読有

硫酸鉛鉱を出発物質とした白鉛鉱の形成: 炭酸水素ナトリウム水溶液を用いた実験, 秀島尉浩, 中田正隆, 小室光世, *資源地質* 63, 143-147 (2013). 査読有

Calcium and Magnesium-bearing Sabugalite from the Tono Uranium Deposit, Central Japan, Masataka Nakata, Eiji Sasao, and Kosei Komuro, *Resource Geology* 63, 404-411 (2013). 査読有

② Simultaneously increasing the magnetization and coercivity of bulk nanocomposite magnets via severe plastic deformation, Hailing Li, Li Lou, Fuchen Hou, Defeng Guo, Wei Li, Xiaohong Li,

Dmitry V. Gunderov, Kiminori Sato, and Xiangyi Zhang, Appl. Phys. Lett. 103, 142406 (2013). 査読有

② Study of Heavily Adhesive Cs in Soil Environment, K. Sato and K. Numata, Inter. J. Env. Sci. Dev. 4, 628-632 (2013). 査読有

③ Self-Assembly of Saponite Nanoparticles Influenced by Interlayer H₂O Molecules, K. Numata and K. Sato, Inter. J. Env. Sci. Dev. 4, 633-636 (2013). 査読有

④ Molecular mechanism of heavily adhesive Cs: why radioactive Cs is not decontaminated from soil, K. Sato, K. Fujimoto, W. Dai, and M. Hunger, J. Phys. Chem. C 117, 14075-14080 (2013). 査読有

⑤ Hydration-induced local molecular structures in nano-layered clay particles, K. Sato and K. Numata, J. Nano- and Electr. Phys. 5, 010021-010023 (2013).

⑥ Positron annihilation sites in nano lead sulphide powders, A.A. Rempel, A.A. Valeeva, K. Sato, and N.S. Kozhevnikova, Journal Physics: Conference Series 443, 0120131-0120133 (2013). 査読有

⑦ Study of Alkali-Metal Vapor Diffusion into Glass Materials, Kiminori Sato, Jpn. J. Appl. Phys. 52, 0866011-0866014 (2013). 査読有

⑧ Evidence for Enhanced Matrix Diffusion in Geological Environment, Kiminori Sato, Koichiro Fujimoto, Masataka Nakata, and Naotatsu Shikazono, J. Phys. Soc. Jpn. 82, 0149011-0149014 (2013). 査読有

〔学会発表〕(計7件)

K. Sato, Study of local molecular and electronic structures created by two-dimensional nanosheets for environmental application, First International Conference on Advanced Materials for Power Engineering, 基調講演, 2015年12月12日, Kottayam, India.

K. Sato, Open space architecture by two-dimensional nanosheets, 2nd International Symposium on Metastable Materials Science & Technology, 招待講演, 2015年10月14日, Quinhuandao, China.

K. Sato, Molecular mechanism of Cs and CO₂ adsorption in saponite two-dimensional nanomaterials, 2014 International Conference on Materials Science and Energy Engineering (CMSEE 2014), 基調講演, 2014年12月13日, Sanya, China.

K. Sato, Study of environmentally functional open space with saponite layered nanoparticles, The Third International Conference on Energy and Environment-Related Nanotechnology (ICEEN 2014), 招待講演, 2014年10月27日, Beijing, China.

K. Sato, K. Numata, and K. Fujimoto, Application of layered nanoparticles to environmental materials, 2nd Japan-China Joint

Workshop on Positron Science (JWPS2013), 招待講演, 2013年12月22日, 産業技術総合研究所.

K. Sato, Molecular studies of Cs adsorption sites in inorganic layered nanoparticles, BIT's 3rd Annual World Congress of Nanoscience and Nanotechnology-2013, 招待講演, 2013年9月27日, Xian, China.

K. Sato and K. Numata, Study of Heavily Adhesive Cs in Soil Environment, 3rd International Conference on Environmental Science and Development, 2013年8月25日, Singapore.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中田 正隆 (MASATAKA NAKATA)
東京学芸大学・教育学部・教授
研究者番号: 80180305

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

佐藤 公法 (KIMINORI SATO)
東京学芸大学・教育学部・准教授
研究者番号: 00401448