



分子動力学法によるスメクタイトに 対するSrの収着構造の研究

鈴木 覚 河村 雄行*

東海事業所 環境保全・研究開発センター - 処分研究部
*東京工業大学 理学部

Study on Molecular Structure of Adsorbed Strontium Ion at the Interlayer
Space of Smectite by Molecular Dynamics Simulations

Satoru SUZUKI Katsuyuki KAWAMURA*

Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works
*Faculty of Science, Tokyo Institute of Technology

Sr型スメクタイト水和物の分子動力学計算を行い、スメクタイトのシロキサン表面上のSrの収着構造について研究した。Sr型スメクタイト中のSrと酸素の動径分布関数を解析したところ、第一水和圏の水分子が255pmの位置にあり、それとほぼ同じ距離にシロキサン表面の最近接の酸素のピークであることが分かった。酸素の積算配位数の解析からは、第一水和圏の水分子は約6個で、シロキサン表面の最近接酸素の個数は約1個であった。分子動力学計算より得られた動径分布関数は、モンモリロナイトに収着したSrのEXAFS解析より得られる動径分布関数をよく再現していた。

Bentonite, which is a promising candidate buffer for the high level radioactive waste (HLW) will be used to restrict migration of radionuclides in the HLW deposit as a result of sorption of cation by Smectite. In order to elucidate the sorption structure of cation, for example strontium, the molecular structure of adsorbed strontium at the interlayer space of Smectite was studied by the molecular dynamics (MD) simulations of Sr type smectite. According to a radial distribution function (RDF) between Sr and Oxygen (O) of water or siloxane surface, O atoms of the first hydration shell were distant from Sr by 255pm, while those of siloxane surface was placed at 256pm. The running coordination numbers of oxygen atom were calculated to be ca.6 and ca.1 for O_{H_2O} and O_{clay} , respectively, and thus Sr were surrounded by 7 oxygen atoms. The RDFs of Sr by this MD simulations well demonstrated those by EXAFS analysis of Sr sorbed on smectite.

キーワード

分子動力学法, スメクタイト, ストロンチウム, 収着, 高レベル放射性廃棄物

Molecular, Dynamic Simulations, Smectite, Strontium, Sorption, High Level Radioactive Waste



鈴木 覚
放射化学研究グループ所属
博士研究員
ベントナイトの核種移行過程に関する研究に従事
理学博士



河村 雄行
地球惑星科学科 教授
分子シミュレーション
鉱物の物理化学実験
理学博士

1. はじめに

ベントナイトは、高レベル放射性廃棄物の地層処分における化学的・物理的緩衝材の有力な候補材料の一つである¹⁾。緩衝材であるベントナイトの役割の一つとして、ガラス固化体から溶出してきた放射性物質の“移行遅延効果”が期待されている。具体的には、ベントナイトの低い透水性を

利用した地下水流による移行の抑制と放射性物質の収着による移行遅延である。

ベントナイトは粘土鉱物であるスメクタイトを主成分とし、その他に石英や長石類などが含まれた混合物である。膨潤性や陽イオン収着特性などのベントナイトの機能は、主としてスメクタイトの特性である。物質移行の遅延特性は、スメクタイト表面におけるイオン等の収着メカニズムと密接に関係があると考えられている²⁾。従来、パッチ収着試験により収着の分配係数を取得し、イオン強度やpHに対する分配係数の変化から収着メカニズムを推定する、という試みが多く行われてきた^{3),4)}。これに対して、詳細な分子レベルの構造を知るために、広域X線吸収端微細構造解析(EXAFS)がしばしば用いられるようになってきた⁵⁾⁻⁷⁾。X線回折法が結晶のような規則構造を持つ物質の構造解析に使用されるのに対して、EXAFSは着目する元素の周辺の局所構造(100pm程度まで)を反映するので、規則構造を持たないイオンの収着構造等の研究に対して有力な手法である。Chen et al.⁵⁾やCole et al.⁷⁾は、いくつかの粘土鉱物に対するSrの収着構造についてEXAFSにより研究を行った。彼らは、動径分布関数及びその解析から得られる水和数やSr-O原子間距離を水溶液の値と比較し、Srが水和した状態でスメクタイト表面に収着されている(外圏錯体: outer sphere complexes)と結論した。

しかし、EXAFS解析だけで、陽イオンの収着構造を完全に決定できるわけではない。EXAFSでは、第一配位圏の酸素間距離や配位数を導出することはできるが、詳細な構造の情報には乏しい。例えば、イオンの水和構造の解析においては、散乱原子は酸素のみが考慮されているが、陰イオン等も考慮しなければならない場合、解析は極端に難しくなり、特に、配位数の絶対値に関してはその決定に大きな任意性が生じる⁸⁾。Chen et al.⁵⁾は、EXAFS解析より得られる配位数は、20%程度の不確実性を持つと記述している。

これらの問題を解決する手段の一つとして分子動力学法(MD法)やモンテカルロ法などの分子シミュレーション法がある。分子シミュレーションでは化学結合論と統計熱力学に基づいて対象となる系の物性や構造を計算する方法である。電解質溶液の分子シミュレーションについては多くの研究があり、シミュレーションとEXAFSの結果の

対比により、水和構造について詳細な研究が行われている⁸⁾⁻¹⁰⁾。また、10年ほど前から、スメクタイト-水混合系の分子シミュレーションも盛んに行われるようになった。Oxford大学のSkipperらのグループは、モンテカルロ法や分子動力学法により、さまざまな交換性陽イオンの層間における分布や運動について研究を行った^{11),12)}。Kawamura et al.¹³⁾は、Na型スメクタイトのMD計算を行い、X線回折法より得られるスメクタイトの底面間隔の変化を再現した。また、鈴木、河村¹⁴⁾は、Naスメクタイトの層間水の振動スペクトルをMD法より解析し、層間水の赤外スペクトルと分子レベルの構造の関係について議論した。このように、分子シミュレーションの結果と様々な実験結果を対比することで、観測の妥当性やそのモデルの検証ができるだけでなく、実験的には不可能であった配位構造や局所的な物性などについても詳細に調べるのが可能である。

著者らの知る限り、スメクタイトに対する収着構造のシミュレーション結果をEXAFS等の実験的手法による結果と直接比較した研究例はない。そこで本研究では、交換性陽イオンがSrであるスメクタイト(以下、Sr型スメクタイト)について、MD法により層間のSrの収着構造について研究した。第一水和圏の原子間距離や配位数をSrCl₂溶液と比較し、電解質溶液と層間水におけるSrの配位構造の違いについて検討した。また、MD計算より得られる動径分布関数を、EXAFS解析より得られる動径分布関数と比較し、調和的な結果が得られていることを確認した。

Srは核分裂生成物であり、使用済み燃料には多量に含まれているが、その半減期が28.8年と短いため、高レベル放射性廃棄物の地層処分における重要核種には含まれていない。しかし、TRU廃棄物の地層処分においては、安全評価上重要な元素の一つである¹⁵⁾。TRU廃棄物の地層処分においても人工バリア材の一つとしてベントナイトの使用が検討されており、核種移行遅延効果が期待されている。また、化学的挙動が比較的単純で取り扱いやすいため、これまでベントナイト中におけるイオンの拡散メカニズムの研究や、収着メカニズムの研究に多く使用されてきた。例えば、Muurinen et al.¹⁶⁾は、ベントナイト中のSrの拡散係数を取得し、収着の分配係数が高い条件にも関わらず、極めて大きな拡散フラックスが存在すること

を見出した。この現象は、負に帯電したスメクタイト表面付近に濃集した Sr^{2+} イオンが拡散に寄与するためであると考えられており、表面拡散現象と呼ばれている。しかし、その現象の地層処分システムに対する重要性や、メカニズムの詳細については十分に解明されておらず、現在もベントナイト中の核種移行特性を評価する上で、論点の一つとなっている^{17)~19)}。

2. 研究手法

2.1 分子動力学法について

物質の性質を原子論的な立場から研究する手法の一つとして分子シミュレーションがある。分子シミュレーションでは対象となる物質を原子または分子から構成される粒子集団とみなして、粒子間にある相互作用を与えてその系のふるまいを調べる。結晶や液体などを扱う分子シミュレーション法として、分子動力学法 (Molecular Dynamics Simulation; MD法) とモンテカルロ法 (Monte Carlo Simulation; MC法) がある。MD法は、与えられた相互作用のもとで個々の粒子を運動させ、それぞれの粒子の座標と速度の時間変化から諸性質を決定する方法である。一方、MC法は系のミクロ状態にある相互作用エネルギーを変数とする確率密度関数に従って出現させ、粒子の空間分布から諸性質を決定する手法である。これら二つの方法は熱平衡状態では同じ物性値を与える。しかし、MC法が系のエネルギーが最小となる平衡状態についてのみ結果が得られることに対して、MD法では粒子を運動させるため、結晶の相転移挙動などの非平衡挙動を伴う現象を扱うことができる点が異なる。MD法より分かることとして、対象物質の熱力学的性質、結晶構造の温度、圧力変化、相転移挙動、輸送係数 (粘性、自己拡散係数) 及び分子振動スペクトルなどの分光学的性質などが挙げられる。このような利点と計算機能力の急激な発展から MD法は、鉱物、セラミックス、ガラスの物性や半導体の結晶成長、液体や超臨界流体の構造解析及び蛋白質などの有機物質の構造解析など幅広い分野で普及しつつある。

分子動力学法には、原子間 (分子間) 相互作用の与え方によりいくつかの異なる手法がある。その代表的なものを挙げると、分子軌道を毎ステップ計算し原子間ポテンシャルを決定する方法 (非経験的、第一原理的) と、もう一つは、実際の物

性を再現するようにポテンシャル関数を経験的に決定する方法がある。後者は古典的 MD法とも呼ばれており、本論ではこちらの手法を使用している。両者を比較すると、第一原理的 MD法の方が分子軌道を毎ステップ解くという点においては、古典的 MD法に比べより厳密である。しかし、扱うことができる粒子数は少ないので、粘土鉱物の物性や液体の構造のように、解析にある程度大規模な粒子系が必要な計算には、古典的 MD法が適していると言える。

次に、分子動力学計算の流れについて簡単に述べる。MD計算では、粒子間相互作用に基づいてそれぞれの粒子に働くエネルギーと力を計算し、運動方程式を解いて全粒子の速度と位置の記録を繰り返す。個々の粒子に働く力は粒子間ポテンシャルの勾配の総和として計算される。N個の粒子を含む系の粒子間相互作用には、2体、3体、...、N体間相互作用がある。例として2体間相互作用について考えてみる。粒子i、j間の二体間ポテンシャル関数を u_{ij} と表わすと、粒子iに働く力 F_i は、

$$F_i = - \sum_j F_{ij}$$

$$F_{ij} = - \nabla u_{ij} \quad \dots\dots(1)$$

と求められる。ここで F_{ij} は2体中心力 (二つの粒子の中心を結ぶ方向にのみ働く力) である。MD計算で取り扱う粒子の運動はニュートンの運動方程式に従っており、粒子iの位置 r_i と速度 v_i は次のように記述される。

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \Delta t v_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 a_i(t)$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \Delta t a_i(t) \quad \dots\dots(2)$$

計算を行う際には、Verletのアルゴリズムにより微小時間間隔 (Δt) ごとに全粒子の位置と速度の計算と記録が行なわれる。また、計算の過程において必要に応じて系の温度、圧力、体積、内部エネルギーを制御する。このようにして記録された粒子の運動に関する情報を統計的に解析し結晶構造や物性などのデータを取得する。

2.2 計算条件と解析方法

本研究では、Srが交換性陽イオンとして層間に

収着しているケースについて、MD計算を行った。スメクタイトの主要な収着サイトとしては、層間などのシロキサン表面とシート状の結晶の破断面である端面が考えられる。しかし、全比表面積のうち端面が占める割合は1%未満であると見積もられるため²⁰⁾、主要な収着サイトはシロキサン表面であると考えられる。なお、計算は交換性陽イオンが全てSrで占められたSr型スメクタイトについて行われた。

スメクタイトは、化学組成の違いにより6種類程度に分類される。天然に産するスメクタイトの多くは、モンモリロナイトとバイデライトの中間的な化学組成を持つ²¹⁾。ここでは、バイデライト (beidellite) の化学組成を持つ2八面体型スメクタイトのシミュレーションを行った。理想的なバイデライトの化学組成式は、

$$X_{1/3z} Al_2(Si_{11/3} Al_{1/3}) O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O \quad \dots (3)$$

で表される。ここで、Xは交換性陽イオン(Na⁺, Ca²⁺, Sr²⁺等)、zはその価数、nは水分子数である。表1に計算条件及び水和層、含水率との関係をまとめた。計算は、水分子数n = 3及び7の系について行われた。これらの値は、それぞれ2水和層及び3水和層に相当する¹³⁾。バイデライトでは、4面体層の一部のSi⁴⁺はAl³⁺により置換されており、スメクタイトの層電荷は-0.33eである。この層電荷は交換性陽イオンで補償されている。MD計算においては、周期境界条件が適用されており、ユニットセルには、化学式(3)で表されるスメクタイトが72分子含まれる。

スメクタイト-水複合系を同時に表す相互作用モデルとして、以下のような2体項 $u_{ij}(r_{ij})$ と3体項 $u_{ijk}(r_{ij}, r_{jk}, r_{ik})$ の原子間相互作用ポテンシャルモデルを採用した²²⁾。

$$u_{ij} = z_i z_j e^2 / 4 \pi \epsilon_0 r_{ij} + f_o(b_i + b_j) \exp[(a_i + a_j - r_{ij}) / (b_i + b_j)] + D_{1ij} \exp(-c_{1ij} / r_{ij}) + D_{2ij} \exp(-c_{2ij} / r_{ij}) \quad \dots (4)$$

$$+ D_{3ij} \exp[-c_{3ij} / (r_{ij} - r_{3ij})] - c_{ij} / r_{ij}^6 \quad \dots (4)$$

$$u_{ijk}(r_{ij}, r_{jk}, r_{ik}) = f_a [\cos(\alpha_{ijk} - \alpha_0)] - 1 / \sqrt{k_1 k_2} k_1 = 1 / [\exp\{g(r_{ij} - r_{jk})\} + 1] \quad \dots (5)$$

2体項の第1項は静電相互作用エネルギー、第2項は近接反発相互作用エネルギー、第3項は動径方向の共有結合エネルギー、第4項は分子間力エネルギーを表す。なお、各パラメーターの詳細な解説については省略する。静電相互作用は長距離相互作用であるため、その総和を計算する際に式1の力及びポテンシャルエネルギーは距離に対して収束しない。そこで、静電相互作用の総和についてはEwaldの方法を用いて計算を行っている²³⁾。3体項は主に共有結合の角度成分を表しており、水分子のsp³混成軌道によるH-O-H結合角を再現する²⁴⁾。原子間ポテンシャル関数は、すべての原子間の相互作用を記述しており、実際の計算においては分子内、分子間の区別はない。また、全粒子は全自由度で運動する。表2にSr型バイデライト水和物の各原子及び原子間のポテンシャルパラメーターを示す。Si-O、Al-O、O-H(スメクタイト8面体シート)及びO-H(水分子)間については、共有結合を考慮した。原子間のイオン結合性は、静電相互作用項において形式電荷を減ずることで表現されている。スメクタイトの骨格を構成するSi、Al、O、Hのポテンシャルパラメーターは、バイデライトと同じ構造を持つ白雲母の結晶構造を再現するように決定されている²²⁾。また、層間の水分子のパラメーターは、-20 から100 °Cまでの広い温度範囲で、バルク水の物性(密度、粘性など)を再現するように決定されている(図1; 河村私信)。

Sr及びClイオンのポテンシャルパラメーターは、25 °C、0.1MPa条件下における水和構造が再現されるように、最初に水分子96分子に対して1分子のSrCl₂が溶解した系(0.57mol/kg相当、以

表1 スメクタイトの含水率の表現方法の関係

Number of water, n ^{*1}	Number of water layer	Water/Sr ²⁺ ion ^{*2}	Mass Fraction [wt%] ^{*3}	Mass Fraction [mg/g clay] ^{*4}
3.0	2	18	12.8	147.3
7.0	3	42	25.6	343.6

* 1 [Sr_{1/6}Al₂(Si_{11/3})O₁₀(OH)₂·nH₂O]中の水分子数n
* 2 水分子数/交換陽イオン数

* 3 重量比:水重量/(水重量+粘土重量)
* 4 重量比:水重量/粘土重量

表2 イオンの原子間ポテンシャルパラメーター（スメクタイトを構成するパラメーター；河村私信，Sr及びイオンのパラメーター；本研究）

ion	z_i	m_i	a_i	b_i	c_i
O	- 1.2553	16.00	1.903	0.15	29.60
Si	2.4	28.09	0.908	0.09	0.00
Al	2.25	26.98	1.015	0.08	0.00
H	0.34	1.01	0.081	0.044	0.00
O (H ₂ O)	- 0.72	16.00	1.8331	0.138	23.88
H (H ₂ O)	0.36	1.01	0.1594	0.041	0.00
Sr	2.0	87.62	1.4224	0.0846	18.4
Cl	- 1.0	35.45	1.920	0.090	30.0

covalent bond (radial)	D_{ij}	B_{ij}	D_{2ij}	B_{2ij}	D_{3ij}
Si O	34300	4	- 3121	2	
Al O	26778	4	- 1936	2	
H O	6931.9	5.52	- 1442.1	2.76	
H O (H ₂ O)	- 1137	2.72	0	2.2	1
	15.7	9.1	1.16		

covalent bond (angular)	f_k	j_k	k_1	k_2
H O H (H ₂ O)	0.000126	99.5	1.41	9.8

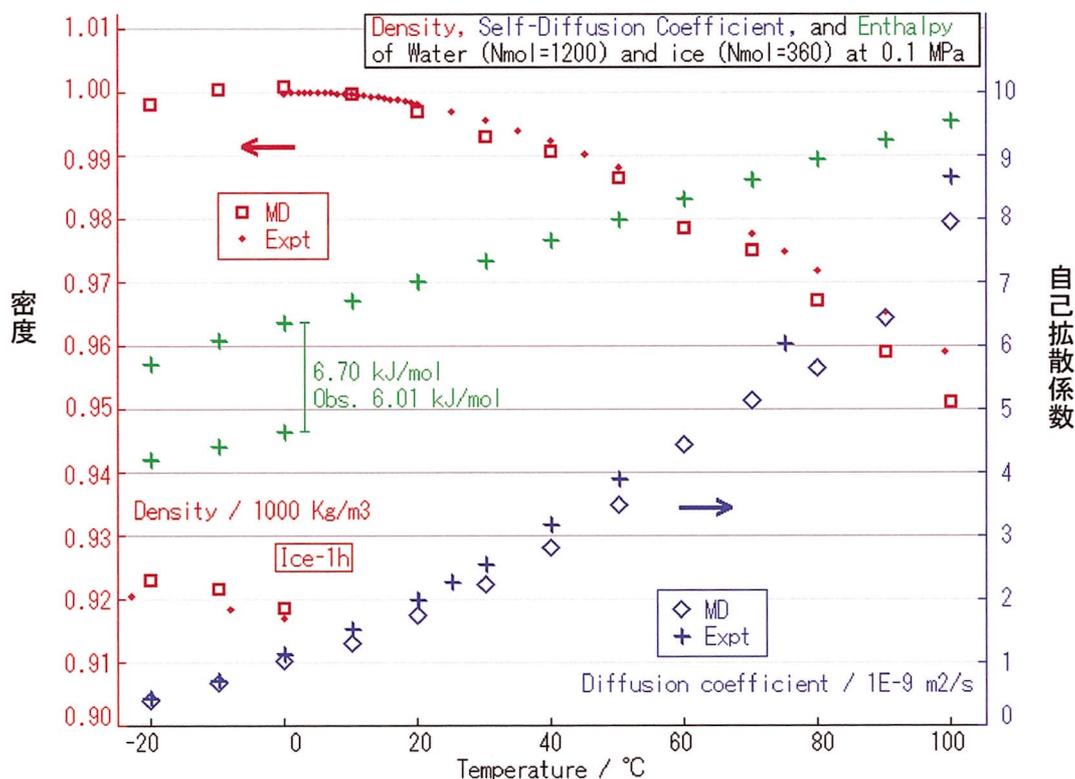


図1 分子動力学計算によるバルク水の物性と実験との比較（河村私信）

下ではmol/kgをmと表す)のMD計算より試行錯誤的に最適化した。その後、より大規模な系(H₂O = 1536分子, SrCl₂ = 216分子, SrCl₂濃度0.0405 mに相当)で計算を行い, Sr及びClの水和構造が実測値を再現することを確認した。EXAFS等からは、配位数に比べ原子間距離の方が精度よく決定できるため⁵⁾, 原子間距離を優先してポテンシャルパラメーターを決定した。また、水溶液の密度は、実測値(0.5 m, 1.0701 g/cm³)に対して、計算結果は1.0679 g/cm³でやや小さな値であった。その他の実験値との詳細な比較については後述する。

MD計算にはMXDORTO(1 CPU)²⁵⁾及び並列計算機用プログラムMXDORTOP(河村, 私信)を使用した。コンピューターは1 CPUの計算についてはPC/AT互換機(CPU: Pentium III; 550 MHz)を使用し、並列計算では4台のPC/AT互換機(CPU: Pentium III; 700 MHz)をTCP/IP接続した自作の並列計算機を使用し、合わせて並列計算用ソフトウェアMPI/Pro(MPI Software Technology, Inc.)を使用した。

全ての計算は、温度、圧力をステップ毎にスケリング制御し、粒子数N、温度298 K、圧力0.1 MPa一定の条件で行われている(NT Pアンサンブル)。MD計算のステップ間隔0.4 fs(フェムト秒 = 10⁻¹⁵秒)で総時間ステップ数は解析に応じて10000-100000ステップ(40 ps: ピコ秒 = 10⁻¹²秒)で変えている。ただし、解析用のシミュレーションを行う前に系が熱平衡状態に達していることを確認した。

動径分布関数は粒子位置の空間相関関数の解析により得ることができる。動径分布関数 $g(r)$ は、静的構造因子 $S(k)$ により次式のように表される。

$$g(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int [S(k) - 1] \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{k} \quad \dots\dots(6)$$

ここで、 ρ は粒子の数密度で、 \mathbf{k} と \mathbf{r}_{ij} はそれぞれ波数ベクトルと位置ベクトルである。静的構造因子はシミュレーションで得られる粒子位置ベクトル \mathbf{r}_{ij} を用いて、

$$\begin{aligned} S(\mathbf{k}) &= \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_{j=1}^N \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right|^2 \right\rangle \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \left[\sum_{j=1}^N \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right]^2 + \left[\sum_{j=1}^N \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right]^2 \right\rangle \quad \dots\dots(7) \end{aligned}$$

により与えられる。一方、積算配位数 $R.C.N(r)$ は次式により計算される。

$$RCN(r) = \int_0^r g(r') dr' \quad \dots\dots(8)$$

3. 結果と議論

3.1 SrCl₂水溶液のシミュレーション

ストロンチウムイオンの水和構造について検討するために、動径分布関数及び積算配位数を導出した(図2;表3)。Sr-O_{H₂O}の第一水和圏及び第二水和圏の水分子は255-257 pm及び約500 pmにあり、これらの値の濃度に対する変化は少ない。SrCl₂濃度が0.04 mではSrとClイオンは600 pm以上離れているが[図2(a)], 0.5 mの条件では、Srの近くにClが存在するようになる。Sr-Cl間の距離は266 pmで、Srの第一水和圏の酸素の距離に近い。酸素の積算配位数は塩濃度が高くなるに従い、約

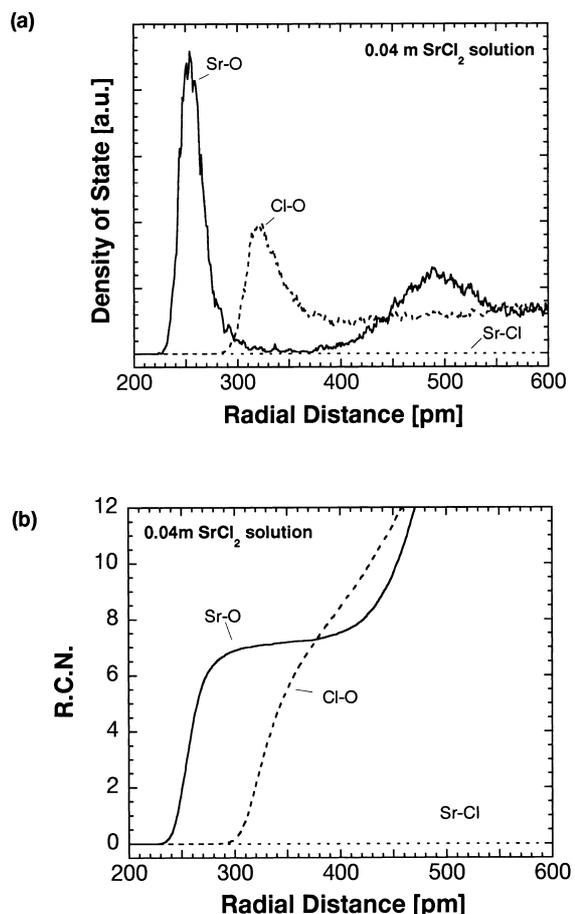


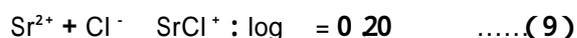
図2 SrCl₂溶液(0.04 m)中のSr-O, Cl-O及びSr-Clイオン間の動径分布関数(a)及び積算配位数(b)

表3 SrCl₂水溶液の溶液構造(温度298K)のシミュレーションによる結果とEXAFS法及びX線解析法による結果の比較。C:濃度, C.N.:配位数, N.A.:未解析

C [mol/kg]	Sr O _{H2O} [pm]	C.N. O	C.N. Cl	method	reference
0.04	255	7.2	0.0	MD	This study
0.50	257	4.0	3.0	MD	This study
0.22	265	8.3	0	MD	Palmer et al. (1996) ⁹⁾
1.10	263	9.8	0	MD	Spoehr et al. (1988) ¹⁰⁾
1.35	260-270	N.A.	N.A.	MD	Seward et al. (1999) ²⁷⁾
0.10	257	7.8	0	EXAFS	Seward et al. (1999) ²⁷⁾
2.60	260	7.9	0	XRD	Albright (1972) ²⁸⁾

7個(0.04mSrCl₂)から4個(0.5mSrCl₂)まで減少するが、塩素の積算配位数は逆に増加している。0.5mの濃度では、塩素の配位数は2個以上になっており、溶液中でSr_mCl_n塩化物錯体(m=1, n=1)が形成されていることを示している。塩素と酸素の積算配位数の和は約7個で、塩濃度による変化はほとんどない(表3)。このように、Srイオンの第一水和圏の水分子の一部は、塩濃度が高くなるに従いClイオンと置換するが、水分子と塩素の総配位数は7個程度であると考えられる。

常温常圧下における過去のEXAFS解析及びMD法による研究では、Srは塩化物錯体を形成しないと考えられている。これまで、実験的手法またはMD法により得られた、Srの水和数は8-10個程度の範囲にあり、常温常圧下において、Srはほぼ単独のイオンとして存在するとされている⁸⁾。ここで、式9のような、塩化物錯体SrCl₂の錯生成定数²⁶⁾を用いて、SrCl₂溶液中におけるSrの溶存状態について解析すると、中性付近においては0.5mでSrCl⁺錯体が主要な化学種となる。



このように、熱力学データから推定されるSrの溶存状態は本研究の結果を支持する。また、Seward et al.²⁷⁾は、MD法により溶存化学種の割合を導出し、常温常圧下においては全Srの約60%が単独のイオンとして存在するが、その他は塩化物錯体となることを報告している。このように、常温常圧下においても、濃度が高くなるとSrの塩化物錯体が存在する可能性は高い。

仮に塩化物錯体が形成されていたとしても、酸素と塩素の距離が近くピークが重なっている場合、EXAFS解析では両者を区別することはできな

い⁸⁾。したがって、EXAFSによる解析では、酸素の配位数を過剰に見積もっている可能性がある。一方、MDでは、水分子と塩素を区別して解析ができるので、このような問題は起こらない。文献^{8,10)}と本研究で結果が違う理由としては、使用している相互作用モデルの違いが挙げられる。Spoehr et al.¹⁰⁾は、Sr-水分子間の二体間相互作用エネルギーを*ab initio*計算より決定し、より簡単な原子間相互作用関数で*ab initio*計算の結果を再現するようにパラメーターを決定している。Palmer et al.⁹⁾らの計算については、ポテンシャルパラメーターの決定方法については情報がないため、本研究のパラメーターの決定方法と厳密に比較することはできない。本研究で用いた水のモデルは、バルク水の密度、粘性、自己拡散係数、構造、振動スペクトルを再現することが分かっているが、誘電率に関してはバルク水の半分程度である(河村,私信)。そこで、誘電率が大きくなるように形式電荷を変更したポテンシャルパラメーターを使用して、SrCl₂溶液のMD計算を行ったが、結果に大きな変化はなく、SrCl⁺錯体の形成が認められた。このことから、SrCl⁺錯体の形成は誘電率の違いと直接関係ないと考えられるが、今後、本研究で決定された原子間相互作用関数のパラメーターについても、量子計算の結果と比較する必要がある。以上のように、過去のMDの結果とは異なる部分もあるが、実験的に得られているSr-O原子間距離、水溶液の密度及びSrCl⁺錯体の存在が再現できることから、本研究で決定したパラメーターを使用してSrの収着構造の研究を進めた。

一方、塩素イオンの第一水和圏の距離はCl-O距離は320pmであり、塩濃度が高くなってもこの距離はあまり変化しない。酸素の配位数は約8個であり、Srの配位数と水分子の配位数の合計は約9

個であった。この値は実験的に求められている値 8 2 8 9個²⁸⁾ に近い値であると判断できる。

3 2 Sr型スメクタイトのシミュレーション

図3にSr型スメクタイトの(010)方向から見た瞬間断面構造を示す。この図から、Sr型スメクタイトにおいては、Srが水 粘土界面付近に存在する様子が示されている。この構造は水分子数 n に関係なく同様であった。より詳細な、Srの収着構造の瞬間構造を図4(a)に示す。Srの周囲には6個の水分子が存在し、そのうち5個はシロキサン表面に平行な平面内にあり、残りの1個はその上部に配位している。2万ステップ計算時(8 ps間)のSrのxy方向の軌跡をシロキサン表面の構造とともに図4(b)に示した。Srは酸素の六員間でもどれか一つの酸素の周辺を運動している。この様子から、Srはシロキサン表面の酸素1個と相互作用していることがわかる。

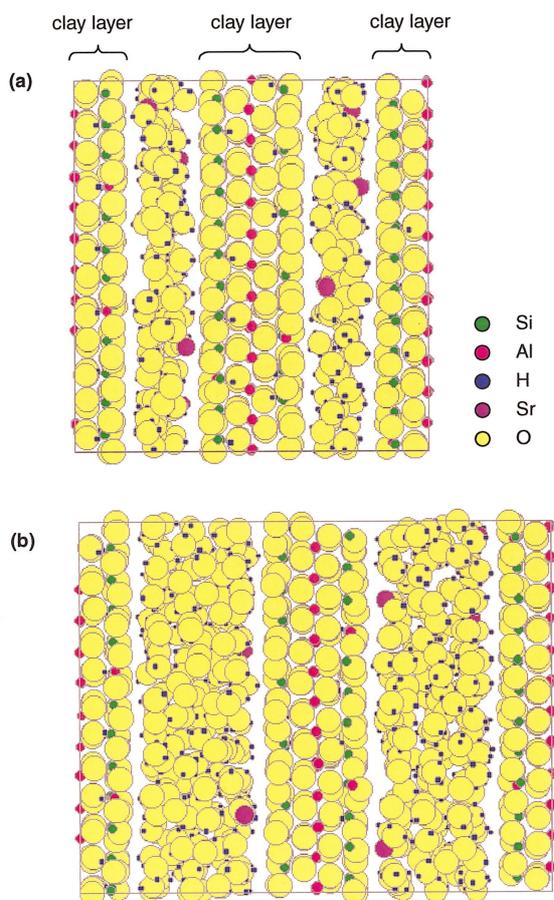


図3 Sr型スメクタイトの瞬間構造
(b軸が紙面に垂直) 水分子(a) $n = 3.0$,
(b) $n = 7.0$

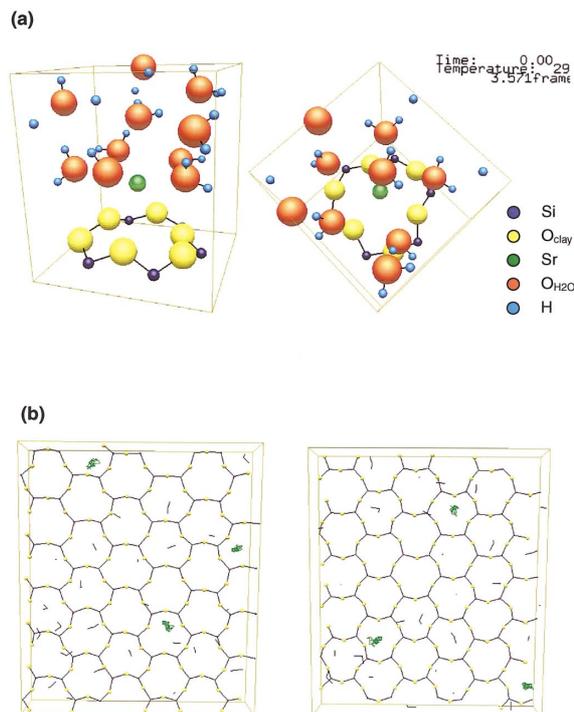


図4 スメクタイト層間のSrの収着構造の図示
(可視プログラムMDviewを使用)

- (a) シロキサン表面上における元素の3次元分布(左右の図で視点位置が異なる; 水分子数 $n = 7.0$)
(b) シロキサン表面の瞬間構造(C軸が紙面に垂直)とSrの軌跡(緑線; 8 ps; 水分子数 $n = 7.0$)

動径分布関数と積算配位数により、収着構造について詳細に検討した。なお、以下では水分子及びシロキサン表面の酸素を、それぞれ O_{H_2O} 及び O_{clay} と表す。水分子数 $n = 3.0$ の条件では、Sr- O_{H_2O} の動径分布関数より、第一水和圏の水分子の酸素は255pmの距離にあり、第二水和圏の水分子は488-492pmの距離にある〔図5(a)〕。Sr- O_{clay} の最近接距離も256pmに弱いピークがあり、Sr- O_{H_2O} とほぼ同じ距離にある。酸素の積算配位数を計算したところ、第一配位圏の O_{H_2O} 及び O_{clay} の配位数はそれぞれ5.3個と1.5個であった〔図5(b)〕。値に若干の差はあるものの、この結果は、前述の図4(a)の瞬間構造の観察結果を裏付ける結果であった。表4に示したようにSr-O距離、酸素の総配位数に関して、スメクタイトに収着されたSrの配位構造は、水溶液中の配位構造とほぼ同じであった。なお、水分子数 n による動径分布関数、積算配位数の変化はほとんどなかった(表4)。

鉱物表面における収着構造の定性的な分類法として、外圏型錯体(outer sphere complex)及び

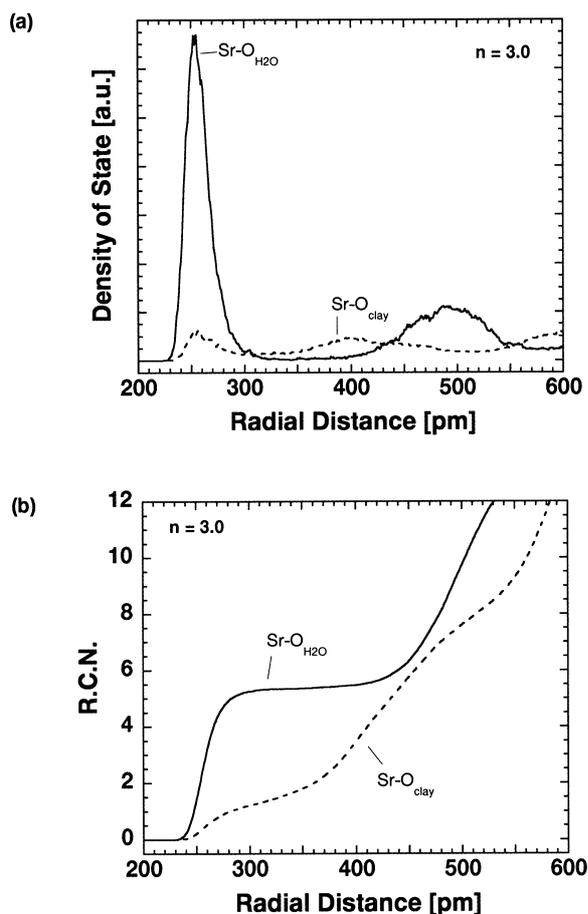


図5 Sr-O_{clay}及びSr-O_{H2O}の動径分布関数(a)と積算配位数(b) (水分布数n = 7.0)

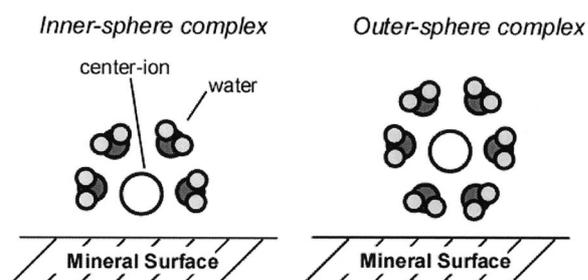


図6 内圏型錯体及び外圏型錯体の吸着構造の模式図

内圏型錯体 (inner sphere complex) という分け方がある⁵⁾⁻⁷⁾。前者は、イオンが水和したまま吸着した構造であり、したがって、鉱物表面とイオンの間には少なくとも一個以上の水分子が存在する(図6)。後者は、水和水の一部が取れ、イオンが鉱物表面と直接相互作用している構造である。これらの構造の違いは、水和エネルギーと関係があると考えられており、水和エネルギーが大きなアルカリ土類金属のイオンの方がアルカリ金属類のイオンに比べ外圏型錯体になりやすいと考えられている。

Chen et al.⁵⁾は、広域X線吸収端微細構造解析によりSrのモンモリロナイトに対する吸着構造を研究した。動径分布関数には第一配位圏の酸素のピークのみが確認され、動径分布関数の解析より、Sr-O距離は257-258pmで配位数は5.7-5.8という結果が得られている(表4)。これらのデータは、温度20Kで測定したX線吸収スペクトルの解析によるものであるが、室温で測定したSrの配位構造と大差はない⁵⁾。Chen et al.⁵⁾は、吸着したSrの動径分布関数が水溶液中のSrの動径分布関数と同じであったことから、第二配位圏の明瞭なピークが観測されないことから、Srは水和した状態で吸着していると考えた。すなわち、Srとスメクタイトのシロキサン表面の間に少なくとも1分子の水分子がある。このような吸着構造は、その他の粘土鉱物(例えば、カオリナイトやイライト)に吸着したSrについても同様であると考えられている⁷⁾。以上のように、EXAFS解析の結果からはSrの吸着構造は、外圏型錯体構造をとると考えられている。これに対して、MD計算の結果は内圏型錯体として吸着することを示唆する結果であったが、MD計算から得られた動径分布関数は、EXAFSのそれとよく似た特徴を持つ。Sr-O_{H2O}の第一配位圏のピークは明瞭であるが、それより遠い位置にある酸素のピークは幅が広い(図5(a))。また、Sr

表4 SrCl₂溶液, Sr型スメクタイトの水和及び吸着構造のシミュレーション結果(298K)とEXAFS解析結果(20K)⁵⁾の比較

sample	Sr-O _{H2O} [pm]	C.N. O _{H2O}	C.N. O _{clay}	Total C.N.	method	reference
0.04maq.	255	7.1		7.1	MD	This study
clay n = 3.0	255	5.3	1.5	6.8	MD	This study
clay n = 7.0	257	5.2	1.8	7.0	MD	This study
clay paste	257-258	5.7-5.8		5.7-5.8	EXAFS	Ref. ⁵⁾

O_{clay} の動径分布関数は、幅の広いピークを持ち、Sr $O_{\text{H}_2\text{O}}$ の第一配位圏のピークに比べて不明瞭である。EXAFS 解析においては、中心元素である Sr からの距離が大きくなるに従い、酸素による散乱 X 線の強度が弱くなるので、MD 計算で観測される第一配位圏以外の不明瞭な散乱ピークは観測されにくいと考えられる。例えば、水溶液中の第二配位圏の酸素による EXAFS ピークは観測されない²⁷⁾。以上で示したように、MD 計算の結果は、少なくとも第一配位圏の EXAFS 解析の結果を十分に再現していると考えられる。このように Sr が内圏型錯体として収着していたとしても、配位数や第一配位圏の Sr-O 間の距離は水溶液中のそれに近い値であり(表 4)、したがって、収着した Sr の EXAFS 解析の結果が水溶液と同じであるからといって、外圏型錯体であることにはならない可能性もある。

3.3 処分研究への応用

ベントナイト中の物質移行挙動はその収着構造と密接に関連があると考えられており、特に拡散過程の数値シミュレーションにおいて重要である²⁾。今のところ、ベントナイトの層間や粒子間隙の溶質の局所的な拡散係数を直接知る実験的手法はない。そのため、Lehikoinen²⁾ は、拡散過程のモデリングにおいて、外圏型錯体を仮定して、層間水やスメクタイト表面近傍の溶質の拡散係数を水の粘性を考慮して設定している。一般に、スメクタイトの水和のため、スメクタイト表面近傍の水の粘性は、沖合いに比べ高いと考えられている。この様子は、電粘性モデル²⁾ や MD 計算²²⁾ から再現されている。しかし、溶質の収着構造が内圏型錯体の構造を呈するならば、表面付近の溶質の拡散係数は、水の粘性で補正されるものとは異なると考えられる。本報では、バイデライトの化学組成を持つスメクタイトについて計算を行ったが、今後は同様のシミュレーションをモンモリロナイトについてもを行い、化学組成や構造の影響を調べていく必要がある。また、拡散実験の結果と比較するために、MD 法により Sr や水分子の自己拡散係数及びその活性化エネルギーを計算し、陽イオンの拡散経路や表面拡散について議論を進めることや、MD 計算により溶質の局所拡散係数を解析し、MD/HA 結合解析法^{22), 29), 30)} によりベントナイト中の拡散過程のシミュレーションを行うこ

とを検討している。

4. おわりに

Sr 型スメクタイト水和物の MD 計算を行い、スメクタイトのシロキサン表面上の Sr の収着構造について検討した。Sr 型スメクタイト中の Sr と酸素の動径分布関数を解析したところ、第一水和圏の水分子が 255 pm の位置にあり、それとほぼ同じ距離にシロキサン表面の最近接の酸素のピークがあることが分かった。酸素の積算配位数の解析からは、第一水和圏の水分子は 6 個で、シロキサン表面の最近接酸素の個数は約 1 個であり、総配位数は 7 個であった。従来、EXAFS の結果等から Sr は水和した状態で収着していると考えられてきたが、本研究より Sr がシロキサン表面に内圏型錯体として収着している可能性が示された。

中野政詩博士、名古屋大学 市川康明助教授、柴田雅博副主任研究員には、研究結果について議論していただいた。佐藤治夫副主任研究員には、研究結果の重要性について議論していただいた。解析結果の可視化においては、MDview [著作権: (株)大林組] を使用させていただいた。その他、関係者の皆様に謝意を表する。

参考文献

- 1) 核燃料サイクル開発機構: “わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 地層処分研究開発第 2 次取りまとめ”, 分冊 3, JNC TN 1400 99 023 (1999).
- 2) J. Lehikoinen: “Ion diffusion in compacted bentonite”, POSIVA 99 21 (1999).
- 3) P. Fletcher and G. Sposito: “The chemical modeling of clay/electrolyte interactions for montmorillonite.”, Clay Minerals, 24, 375 391 (1989).
- 4) D. R. Turner, R. T. et al.: “Neptunium (V) sorption on montmorillonite: an experimental and surface complexation modeling study”, Clay. Clay Mineral., 46, 3, 256 269 (1998).
- 5) C. C. Chen, Papelis et al.: “Extended X ray absorption fine structure (EXAFS) analysis of aqueous Sr(II) ion sorption at clay-water interfaces”, in Adsorption of Metals by Geomedia, Academic Press, 333 348 (1998).
- 6) H. A. Thompson, G. A. et al.: “Structure and composition of uranium(VI) sorption complexes at the kaolinite water interface”, in Adsorption of Metals by Geomedia, Academic Press, 349 370 (1998).
- 7) T. Cole, G. Bigoglio et al.: “Diffusion mechanisms of multiple strontium species in clay”, Geochim.

- Cosmochim. Acta, **64**, **3**, 385-396 (2000).
- 8) H. Ohtaki and T. Radnai: "Structure and dynamics of hydrated ions.", Chem. Rev., **93**, 1157-1204 (1993).
 - 9) B. J. Palmer, D. M. Pfund et al.: "Direct modeling of EXAFS spectra from molecular dynamics simulations." J. Phys. Chem., **100**, 13393-13398 (1996).
 - 10) E. Spohr, G. Palinkas et al.: "Molecular dynamics study of an aqueous SrCl₂ solution", J/Phys. Chem., **92**, 6754-6761 (1988).
 - 11) N. T. Skipper: "Monte Carlo simulations of Mg and Na smectites", In: Manning, D. A. C., Hall, P. L. and Hughes, C. R., Geochemistry of Clay Pore Fluid Interactions, **62-76** (1993).
 - 12) K. Refson et al.: "Molecular dynamics simulation of water mobility in smectites", In: Manning, D. A. C., Hall, P. L. and Hughes, C. R., Geochemistry of Clay Pore Fluid Interactions, **62-76** (1993).
 - 13) K. Kawamura et al.: "Swelling properties of smectite up to 90°C: In situ X-ray diffraction experiments and molecular dynamics simulations", Engineering Geology, **54**, 75-79 (1999).
 - 14) 鈴木覚, 河村雄行: "分子動力学法によるNa型スメクタイトの層間水の振動スペクトルの研究", JNC技術資料, TN8400 2001 005 (2001).
 - 15) 核燃料サイクル開発機構, 電気事業連合会共同作業チーム: "TRU廃棄物処分概念検討書", JNC TY 1400 2001 001, TRU TR 2000 01 (2000).
 - 16) A. Muurinen, P. Pentilla et al.: "Diffusion mechanism of strontium and cesium in compacted bentonite", In: Bates, J. K. and Seefeldt W. B. (eds.), Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **84**, 803-812 (1987).
 - 17) D. W. Oscarson: "Surface diffusion: Is it an important transport mechanism in compacted clays?", Clays and Clay Minerals, **42**, 534-543 (1994).
 - 18) 山口徹治, 出光一哉 他: "地層処分のための水鉱物界面における表面拡散(1) 表面拡散の寄与に関する既往の研究からの考察", 日本原子力学会2001年春の年会要旨集, 第III分冊, L29, p. 627.
 - 19) S. Suzuki and H. Sato: "Effects of salinity on diffusivities of iodine, strontium and deuterated water (HDO) in compacted sodium bentonite", submitted to J. Cont. Hydrol.
 - 20) 渋谷朝紀, 小原幸利 他: "スメクタイトの物理・化学的特性及びNaCl溶液中でのH⁺との相互作用", JNC TN8400 99 066, (1999).
 - 21) 粘土ハンドブック, 第2版, 日本粘土学会編, 技報堂出版.
 - 22) Y. Ichikawa et al.: "Unified molecular dynamics and homogenization analysis for bentonite behavior: current results and future possibilities", Engineering Geology, **54**, 21-31 (1999).
 - 23) P. P. Ewald: "Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale", Annalen der Physik, **64**, 253-287 (1921).
 - 24) N. Kumagai et al.: Mol. Simul., **12**, 177 (1994).
 - 25) K. Kawamura, JCOPE, No. 029.
 - 26) D. K. Nordstrom, L. N. Plummer et al.: "Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitations", In Chemical Modeling of Aqueous Systems II. (eds. D. C. Melchior and R. L. Bassett) Amer. Chem. Soc. Symp. Series, **416**, 398-413 (1990).
 - 27) T. M. Seward, C. M. B. Henderson et al.: "An EXAFS study of solvation and ion pairing in aqueous strontium solutions to 300°C", Geochim. Cosmochim. Acta, **63**, 16, 2409-2418 (1999).
 - 28) J. N. Albright: "X-ray diffraction studies of aqueous alkaline earth chloride solutions", J. Chem. Phys., **56**, 3783-3786 (1972).
 - 29) Y. Ichikawa, K. Kawamura et al.: "Mass transport of multicomponents solute in bentonite clay", Materials Research Society Symp. Proc. (in press).
 - 30) 鈴木覚, 藤島敦 他: "圧縮ベントナイトの微細構造のモデル化とMD-HA結合解析法の拡散問題への適用", 粘土科学, **41**, 2 (印刷中).