

分子動力学法によるモンモリロナイト層間の膨潤特性評価

Swelling Properties of Montmorillonite Clay Minerals from Molecular Dynamics Method

*四辻 健治¹, 舘 幸男¹, 河村 雄行²

¹原子力機構, ²岡山大学

放射性核種の移行経路の一つと考えられる粘土鉱物層間の膨潤挙動とその安定性を評価するため、モンモリロナイト層間を対象に、鉱物の層電荷と対イオンのバリエーションを考慮して、層間の水分子数に対する底面間隔および系の混合過剰エンタルピーの挙動を、分子動力学法を用いて評価した。

キーワード：地層処分、性能評価、分子動力学法、モンモリロナイト層間、膨潤特性

1. 緒言

原子力機構では、地層処分において性能評価上重要な核種移行現象に対する理解を深めるとともに、現象論的収着・拡散モデルの開発とその高度化、さらには実験や分析による直接観察が困難なプロセスの理解やデータの補完等に資するため、分子動力学法 (molecular dynamics ; MD) などの分子シミュレーションを用いた評価手法の開発を進めている。地層処分システムのバリア材として予定されている圧縮ベントナイトは、一般に膨潤特性を有する Na 型モンモリロナイトを主成分に持ち、高い止水性が期待されている。しかしながらシステムの変遷に伴う交換性陽イオン (対イオン) のタイプの変化により膨潤特性が損なわれて止水性が低下したり、またベントナイト間隙構造の変化により核種移行現象に影響を及ぼす可能性がある。これらのことを実際の鉱物試料を用いて系統的に検証することは困難である。そこで本報告では、放射性核種の移行経路の一つと考えられるモンモリロナイト層間を対象に、含水量に対する鉱物層間幅の安定性や、ベントナイト緩衝材の止水性に影響を及ぼすと考えられる膨潤挙動とそのメカニズムを調べるため、鉱物の層電荷と対イオンのタイプを系統的に変化させて古典 MD 計算を実施した。その際、層間幅の安定性を定量的に評価するため系の混合過剰エンタルピーを、また膨潤挙動の定量的評価のため層間の底面間隔を、層間の水和水分子数をパラメータとして計算した。

2. 解析手法

本報告で用いる古典 MD 計算では、計算コードとして MXDORTO/MXDTRICL システム[1]を、また相互作用ポテンシャルとして全自由度分子モデル (BMH-EX 型) [2]を採用した。この相互作用モデルは、分子内・分子間を含む全ての原子に対する原子間相互作用を考慮し、水の密度、自己拡散係数、比誘電率など幅広い水の物性値に対して、実測データとおおむね整合的な値が得られている[2]。本報告では、水分子と対イオンを含むモンモリロナイト層間を対象に、層間の水和水分子数をパラメータとして、層間の底面間隔および系の混合過剰エンタルピーを、 $T = 298.15 \text{ K}$, $P = 0.1 \text{ MPa}$ の NTP アンサンブル (等温・等圧の統計集団) で計算した。

3. 解析結果

まず膨潤挙動に対する層電荷の影響を見るため、Na 型モンモリロナイトを対象に同形置換の量を変化させて、その依存性を評価した。水和水分子数に対する混合過剰エンタルピーの形状から、水分子層が 3 層以上の高水和状態まで比較的容易に膨潤すると考えられる層電荷の範囲と、ほとんど膨潤しないと思われる層電荷の範囲が存在することが示唆された。次に、対イオンのタイプによる影響を評価するため、層電荷を一定にし、対イオンのタイプを変えて計算した。例として Na 型 (図 1) と Ca 型 (図 2) の結果を示す。混合過剰エンタルピーを比較すると、Ca 型は $n = 1 \sim 5$ に亘ってほぼ連続的に安定しているのに対し、Na 型では安定な水和状態が離散的に存在している。これは対イオンのタイプに依存した水和力の差に起因するものと考えられ、一般に対イオンの変化が膨潤挙動に影響を及ぼすことが示唆される。MD 計算によるこれらの結果は、XRD による分析データとも整合的である。

※本報告は、経済産業省委託事業「平成 27 年度 処分システム評価確証技術開発」の成果の一部である。

参考文献

[1] 平尾一之, 河村雄行(1994): パソコンによる材料設計, 裳華房, 東京.

[2] 河村雄行(2004): ベントナイト中の物質移行モデルの高度化研究(III), JNC TJ8400 2004-028.

*Kenji Yotsuji¹, Yukio Tachi¹ and Katsuyuki Kawamura²

¹Japan Atomic Energy Agency, ²Okayama Univ.

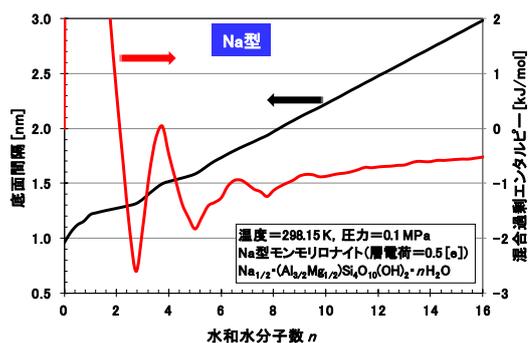


図1 Na型モンモリロナイト層間の底面間隔(黒, 左縦軸)と系の混合過剰エンタルピー(赤, 右縦軸)。横軸は水和水分子数

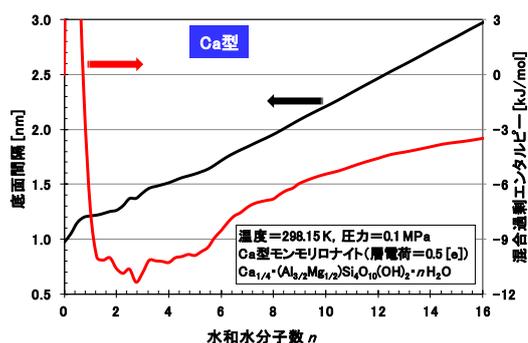


図2 Ca型モンモリロナイト層間の底面間隔(黒, 左縦軸)と系の混合過剰エンタルピー(赤, 右縦軸)。横軸は水和水分子数