放射性セシウムで汚染された土壌浄化のための亜臨界水イオン交換システムの開発

(3) 分子動力学計算と第一原理計算によるバーミキュライトからの Cs 脱離機構の解析

Development of Subcritical Water Ion Exchange System for Cleaning of Soil contaminated by Radioactive Cesium

(3) Analysis of Desorption Mechanism of Cs from Vermiculite by Molecular Dynamics and First-principles Calculations

*渡邊真太，福田達弥，殷 祥標，針貝美樹，中瀬正彦，竹下健二
東京工業大学 科学技術創成研究院 先導原子力研究所

汚染土壌処理とその効率化のために、亜臨界水イオン交換を用いた粘土鉱物からの Cs 脱離過程における Cs イオンの高速交換反応挙動を解明する必要がある。これに資する目的から、本研究では、分子動力学計算と第一原理計算を用いて、代表的な粘土鉱物であるバーミキュライト中での Cs イオンの挙動を原子・分子スケールで評価・解析した。

キーワード：放射性セシウム，汚染土壌，粘土鉱物，亜臨界水，イオン交換，分子動力学計算，第一原理計算

【緒言】福島第一原子力発電所事故により発生した放射性 Cs は、土壌の分級細粒物に含まれる粘土鉱物層間に高選択吸着されている。我々のグループでは、亜臨界水を用いて、高選択吸着された Cs イオンを高速かつ高効率に取り除く研究を行っている。一方で、粘土鉱物に取り込まれた Cs イオンと亜臨界水中のイオンとの原子・分子スケール高速交換反応機構については明確に解明されていない。したがって、実際の土壌処理、廃棄物減容システムへの適用に向けて、Cs イオンの高速交換反応挙動を明確に解明する必要がある。これに資する目的から、本研究では、分子動力学(MD)計算と第一原理計算を用いて、代表的な粘土鉱物であるバーミキュライト中および固液界面での Cs イオンの挙動を原子・分子スケールで評価・解析した。

【計算】MD 計算は、力場パラメータとして clayff を用い、等温定圧アンサンブル(NPT アンサンブル)にて 100 ps のタイムスケールで行った。その際の温度および圧力は、常温常圧下モデルとして、300 K, 0.1 MPa、亜臨界水下モデルとして、523 K, 4 MPa とした。各 MD 計算において、Cs の平均 2 乗変位(Mean Square Displacement: MSD)を計算し、拡散係数を算出した。さらに、密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理計算により、電子状態および構造特性解析を行った。単位格子の層間にアルカリ金属および $Mg(H_2O)_6^{2+}$を挿入したモデルで計算を行い、Cs の層間への固定化を解析した。DFT 計算は、QUANTUM-ESPRESSO コードを用いて、Projector aurgumented-wave 法により実施した。

【結果・考察】MD 計算により得られた 100 ps 後のスナップショットを Fig. 1 に示す。常温常圧下を想定したモデル 1-3 において、Cs イオンが取り込まれた層は、10.5 - 11.5 Å 程度まで収縮し、安定的に固定化されることが分かった。亜臨界水下を想定したモデル 4 では、層間の H_2O 分子、$Mg(H_2O)_6^{2+}$錯体が、層間を広げることで、Cs イオンは層内をランダムウォークによって拡散することが可能となることが示唆された。拡散係数について、常温常圧下モデル 1-3 と亜臨界水下モデル 4 とを比較すると、後者の方が 5-10 倍程度大きくなり、層間吸着して固定化している Cs がランダムウォークによって拡散しやすくなることが分かった。さらに、第一原理計算により電子密度を解析し、層間に固定化される Cs および $Mg(H_2O)_6^{2+}$錯体の構造特性についても評価・解析したので報告する。

【付記】本研究は、科学研究費補助金基盤研究（B）（一般）「金属イオンを含有した亜臨界水による土壌粘土鉱物からの Cs 脱離に関する研究（課題番号 18H03398）」及び環境省環境研究総合推進費「汚染土壌浄化・再利用と廃棄物高減容化を目指した亜臨界水処理システムの開発」の成果の一部である。

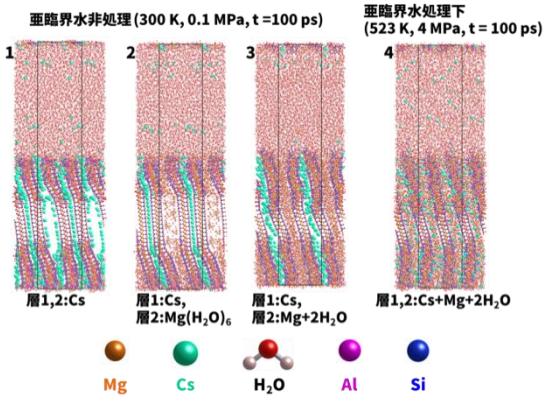

Fig. 1. MD 計算結果
100 ps 後のスナップショット
モデル 1. 層 1 : Cs イオン，層 2 : Cs イオン
モデル 2. 層 1 : Cs イオン，層 2 : $Mg(H_2O)_6^{2+}$錯体
モデル 3. 層 1 : Cs イオン，層 2 : Mg イオン ＋H_2O
モデル 4. 層 1 : Cs イオン ＋Mg イオン ＋H_2O,
層 2 : Cs イオン ＋Mg イオン ＋H_2O

* Shinta Watanabe, Tatsuya Fukuda, Xiangbiao Yin, Miki Harigai, Masahiko Nakase and Kenji Takeshita
[1] Laboratory for Advanced Nuclear Energy, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology