

地盤中の汚染物質輸送に関するパラメータの分子シミュレーションによる推定

八戸工業大学大学院 学生会員

立花大地

八戸工業大学大学院 正会員

金子賢治・田中 昇

八戸工業大学大学院 フェロー会員

熊谷浩二

1. はじめに

地盤中の汚染物質の拡散や吸着を予測するための解析手法である移流分散解析は、浸透流解析によって求めた流速、帯水層内での物質の拡散に関する拡散係数、地盤中への物質の吸着に関する分配係数等を用いて解析を行う。地盤中の汚染物質の移流分散および吸着現象は、土粒子間を流れる水の流れや分子の運動など微視的な要因に支配されると考えらる。著者らは、移流分散解析に分子レベルのミクロなスケールの要因を反映したマルチスケール移流分散解析の確立を目指している。本文では、マルチスケール移流分散解析手法の概要を示し、ミクロスケールにおける分子シミュレーションの解析例を示す。

2. マルチスケール移流分散解析手法の概要

(1) 概要

図-1 にマルチスケール移流分散解析の概念を示す。移流分散解析¹⁾は、地理データや地質データを用いて作成した対象領域を離散化し、浸透流解析により求めた地下水の流れと拡散係数、分配係数等のパラメータを用いて巨視的な汚染物質の拡散を計算する。拡散係数や分配係数等のパラメータはミクロスケールにおける土粒子の結晶構造や水分子、汚染物質分子の運動により定まると考えられる。さらに、分子の運動は分子構造や分子の電荷に支配されて生じる。

本解析手法においては、まず、分子レベルのスケールにおいて解析対象となる物質の化学式から分子のモデリングを行い、分子軌道法³⁾により最適化構造と各原子の電荷を求める。次に、算出した分子の最適化構造と電荷をミクロスケールにおいて分子動力学法²⁾に適用し吸着および拡散

シミュレーションにより分配係数や拡散係数を求める。最後に、求めた分配係数や拡散係数を移流分散方程式のパラメータとして用いてマクロスケールにおける汚染物質の移流分散解析に適用し水質汚染や土壌汚染などの予測を行う。

(2) 移流分散解析（マクロスケール解析）

移流分散方程式¹⁾は一般に次式で表される。

$$R_d \frac{\partial C}{\partial t} = D_{ij} \frac{\partial^2 C}{\partial x_i \partial x_j} - U_i \frac{\partial C}{\partial x_i} - \lambda R_d C \quad (1)$$

上式の右辺第一項は分散項、第二項は移流項であり、第三項は遅延・減衰項である。ここで、 D_{ij} は拡散係数、 U_i は流速、 λ は減衰定数、 C は濃度である。また、 R_d は遅延係数と呼ばれ、土粒子への吸着量が濃度に依存しないと仮定して $R_d = 1 + (\rho_d/\varphi)K_d$ で与えられる。ここで、 ρ_d と φ は、それぞれ、地盤の乾燥密度と間隙率である。

例えば、物質の土粒子間の移動は、ミクロスケールにおいて土粒子結晶間を水分子に囲まれて汚染物質分子が移動していることになる。この時、物質分子と土粒子間に化学的な力が作用することで土粒子結晶に物質分子が引きつけられ吸着が起きる。本手法においては、このようなパラメータを決定するために分子シミュレーションを用いる。

(3) 分子シミュレーション（ミクロスケール解析）

a) 分子動力学法

分子動力学法では多数の原子・分子からなる集合を取り扱うことができ、初期状態とポテンシャル関数、分子構造や電荷を与え、各分子あるは原子をニュートンの運動方程式に従い原子・分子の運動を追跡する計算手法である。本マルチスケール解析手法では、分子動力学を用いた解析に

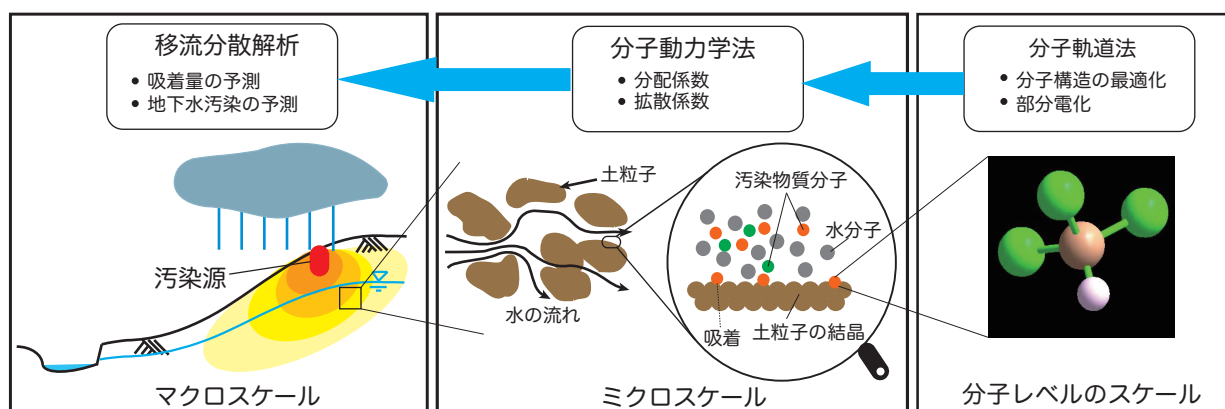
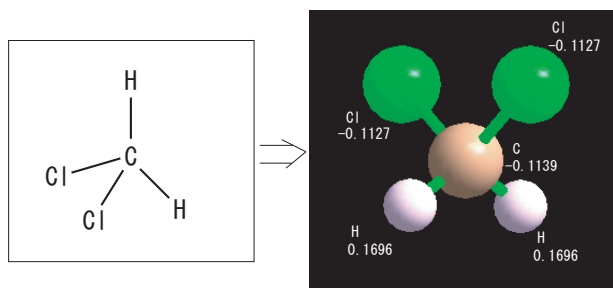


図-1 マルチスケール移流分散解析の概念



(a) 分子構造式 (b) 最適化された分子構造
図-2 分子軌道法による解析結果

より移流分散解析に用いるパラメータを決定する。

b) 分子軌道法

分子軌道法とは、化学反応や化学結合に直接関与する外殻の価電子のみを計算に取り入れ、各原子に固有の値を用いて近似法により計算を行う方法であり、分子構造のエネルギーが最も低く安定している最適化構造、分子を構成する各原子の電荷の計算を行う手法である。本解析手法においては、分子軌道法を用いて汚染物質分子などの最適化された分子構造、電荷を算出し、分子動力学に適用する。

3. ミクロスケール解析例

ここで、マルチスケール移流分散解析手法のミクロスケール解析例として粘土中のジクロロメタンの吸着シミュレーションについて示す。まず、ジクロロメタンの化学式 CH_2Cl_2 より適当に原子を配置し(図-2(a))、分子軌道法により最適化構造と電荷の計算を行った。図-2(b)に計算の結果得られたジクロロメタンの最適化構造と電荷を示す。分子軌道法により、エネルギー最小となり安定な各原子間の距離および角度が算出され最適化構造となる。

次に、算出した最適化構造、電荷を用いて分子動力学法による吸着シミュレーションを行う。分子間の相互作用を表すポテンシャル関数は次式を用いた。

$$E = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \quad (2)$$

ここで E はエネルギー、 A, B はパラメータ、 r は分子間距離である。吸着シミュレーションの様子を図-3に示す。代表体積要素を立方体領域として周期境界条件を仮定した。粘土結晶のアルミナ八面体を上下に層状に配置し、ジクロロメタン分子を水分子と共に領域左端からランダムに流入させ、分子運動を解析した。

移流分散方程式の遅延項は汚染物質の地盤への吸脱着により拡散の速度が低下することを表しており、遅延項に用いられる分配係数 K_d は、次式のように定義される。

$$K_d = \frac{\text{吸着した溶質の質量/固体部分の質量}}{\text{溶液の体積あたりの溶質の質量}} \quad (3)$$

本解析においては、ジクロロメタン分子のうち粘土結晶に引き寄せられ接触し運動が妨げられた場合を吸着と定義し

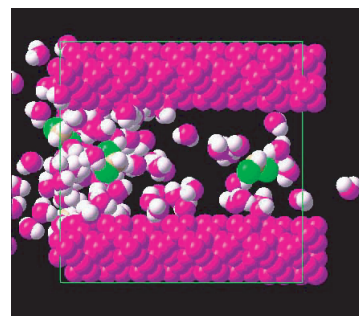


図-3 吸着シミュレーション

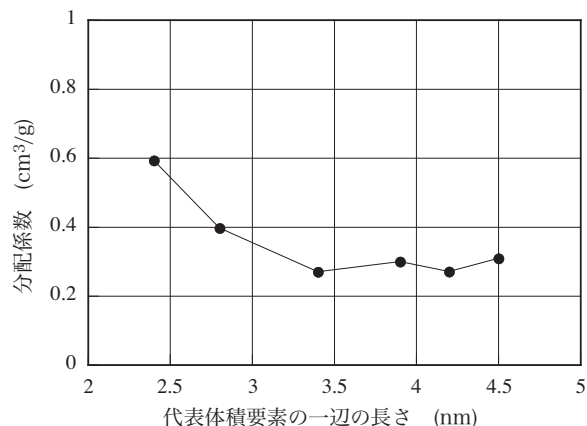


図-4 解析結果

た。ここではジクロロメタン濃度を $0.12\text{cm}^3/\text{g}$ とし、立方体とした代表体積要素の大きさ変化させた場合の解析を行い、分配係数を算出した。

図-4に代表体積要素の一辺の長さで解析の結果得られた分配係数を示す。解析領域が増えるにしたがい分配係数が減少し、代表長さを 3.5nm 程度以上で約 cm^3/g の値となった。Gillham らは、砂質土中のテトラクロロエチレン、ヘキサクロロエタンの分配係数を測定し、それぞれ、 $0.20\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.31\text{cm}^3/\text{g}$ という結果を得ている⁴⁾。本文における計算結果は汚染物質、地盤とも異なる条件で行っているが、オーダー的には妥当な計算結果が得られているといえる。

4. 結論

本文ではマルチスケール移流分散解析手法の基本的な概念を示し、ミクロスケールにおける簡単な吸着シミュレーションの解析例を示した。今後、種々の検討を行ってミクロスケールの特性を反映したマルチスケール移流分散解析手法を確立し、地盤中の汚染物質の挙動について様々な角度から考察を行いたい。

参考文献

- 1) Batu, V: Applied Flow and Solute Transport Modeling in Aquifers –Fundamental Principles and Analytical and Numerical Methods, CRC Press, 2006.
- 2) N. Tanaka and O. Nomura, J. Chem. Phys., Vol. 77, 1373, 1982.
- 3) 大澤映二, 片岡洋右: 分子動力学法とモンテカルロ法, 講談社, 1999.
- 4) Gillham, R. W., et. al.: A device *in situ* determination of geochemical transport parameters 1. Retardation, *Ground Water*, 28, 666-672, 1990.