

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23740390

研究課題名(和文)地球表層環境における鉱物表面/水/有機物界面の構造解析

研究課題名(英文)Structure of Mineral Surface/Water/Organic compound interfaces on the Earth Surface Environment

研究代表者

佐久間 博(SAKUMA, Hiroshi)

独立行政法人物質・材料研究機構・環境再生材料ユニット・主任研究員

研究者番号：20400426

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：主たる成果として、カルサイト( $\text{CaCO}_3$ )表面のイオンが人工海水中に含まれる $\text{MgSO}_4$ に置換されると、表面がより親水性になることを理論計算から発見した。このことが、石油の貯留岩であるチョークに人工海水を注入した際に、石油の回収率増進がみられることの原因の一つである。環境中に存在する2価の毒性イオンである $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ はカルサイトに取り込まれやすく、 $\text{Sr}^{2+}$ は取り込まれにくいことが分かった。また $\text{Ni}^{2+}$ は表面のイオン置換で安定に存在できることがわかった。毒性元素の存在形態を理論計算から予測することに成功した。

研究成果の概要(英文)：We revealed using density functional theory that  $\text{MgSO}_4$  incorporation in a calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) surface renders the surface more water wet. This is a mechanism of enhanced oil recovery using  $\text{MgSO}_4$ -dissolved artificial sea water. We have used density functional theory to predict the ion exchange energies for divalent cations  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , and  $\text{Pb}^{2+}$  into a calcite surface in equilibrium with water. Calcite can be a sink for toxic divalent cations,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , whereas  $\text{Sr}^{2+}$  substitutes endothermically.  $\text{Ni}^{2+}$  substitution is favored at the mineral-fluid interface compared with bulk substitution, which agrees with experimental data.

研究分野：岩石・鉱物・鉱床学

科研費の分科・細目：地球惑星物質

キーワード：固液界面 石油の回収率増進 カルサイト 親水性 密度汎関数理論 表面X線散乱 吸着水 白雲母

### 1. 研究開始当初の背景

水溶液中の鉱物表面におけるイオンや有機分子の収着・脱着挙動の理解は、地球表層環境における毒性元素の回収や石油の回収率向上において重要である。

天然に存在する層状・針状鉱物は表面積が広く、物質と条件によってはヒ素等の毒性元素の回収に役立つことがわかってきた(例えば Fukushi *et al.*, 2003)。高レベル放射性廃棄物の地層処分において、金属容器と岩盤間の緩衝材に使われる層状粘土鉱物は放射性核種を収着させ、外部への拡散を防ぐ効果を期待されている。鉱物表面へのイオンの収着挙動を理解するには、イオンの水和錯体構造や水分子の配位数を知ることが重要である。これはイオンの水和形態により鉱物表面・イオン間相互作用が大きく変化するためである。

そこでEXAFS等によりイオンの水和錯体構造を測定する研究が行われているが、データ解析が困難である場合が多い。

一方、収着とは逆の脱離挙動の制御は、特に石油の回収率向上において大きな課題である。石油は主要なエネルギー資源として産業革命以降利用されてきた。今後、太陽・水力等の自然エネルギーや原子力エネルギーの利用が進んでも、この先 20 年は輸送・材料に関する主要な資源であり、石油の枯渇が問題である。現状で石油の回収率は 30% 程度であり、残りの 60~70% は貯留岩の孔隙にトラップされて回収できない。そこで、石油の表面張力や鉱物表面の濡れ性を改質することで回収率の向上を目指す研究が必要である。

### 2. 研究の目的

鉱物表面近傍における水・イオン・有機分子の収着形態の解明は、毒性元素の回収・石油の回収率向上・新規有機/無機複合体の材料設計など多くの研究分野で重要である。本研究は、X 線 crystal truncation rod (CTR) 散乱実験と第一原理電子状態・古典分子動力学計算を組み合わせ、鉱物表面/水溶液/炭化水素分子界面の構造を 1 Å 以下の分解能で決定し、鉱物表面近傍におけるイオン・有機分子の収着形態、および構造とダイナミクスの関係を理解することを目的とする。

### 3. 研究の方法

研究では、X 線 CTR 散乱実験と分子シミュレーションを同時平行で実施し、鉱物表面における水・イオン・炭化水素分子の収着構造を高分解能で解明する。X 線 CTR 散乱実験は年間 2 週間程度のビームタイムが割り当てられており、その中で効率的な実験を行う。また水溶液の塩・有機物濃度の微調整が可能な試料セルを作製する。分子シミュレーションはこれまでの経験を生かして第一原理電子状態計算と古典分子動力学計算を併用する。

### 4. 研究成果

#### (1) カルサイト (CaCO<sub>3</sub>) 表面のイオン置換による表面改質

これまで低コスト・低環境負荷で如何に石油の回収率を増進させるかについて研究が盛んに行われている。最近ノルウェーの研究グループは、主要な貯留岩の一つであるチョーク(未固結の石灰岩)に人工海水を注入することで、石油の回収率を 60% まで上昇させることができることを発見した(例えば Zhang *et al.*, 2007, *Colloid Surf. A*, **301**, 199-208)。しかしながら、そのメカニズムは未解明である。

人工海水を用いた石油の回収率向上メカニズムを理解するうえで鍵となる実験事実を以下に示す。

- 人工海水中に陽イオンとして Ca<sup>2+</sup> が Mg<sup>2+</sup> が存在し、陰イオンとして SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> が存在すると石油の回収率が増進
- これら陽イオンのみ、または陰イオンのみを含む人工海水では回収率の増進は見られない。
- SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> はチョーク中の鉱物表面に吸着する。吸着量は高温で増加する。

これらの実験結果をもとに、我々は、Mg<sup>2+</sup> と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の存在がチョークの主要鉱物であるカルサイト表面の親水性・親油性に与える影響について、第一原理電子状態計算を用いて研究を実施した。

図 1 にカルサイトの {10.4} 面における水単分子層の吸着構造を示す。

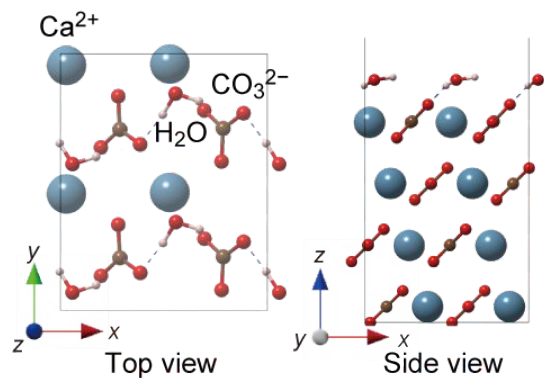


図 1. 第一原理計算により求めたカルサイト {10.4} 劈開面上の水単分子層。

これは、Ca-CO<sub>3</sub> 一組に対して、水 1 分子が吸着した構造をとり、過去の同様の第一原理計算や古典計算と同じ構造を示した。

ここで表面の Ca-CO<sub>3</sub> 一組を Mg-SO<sub>4</sub> に置換した場合の水の安定構造を図 2 に示す。

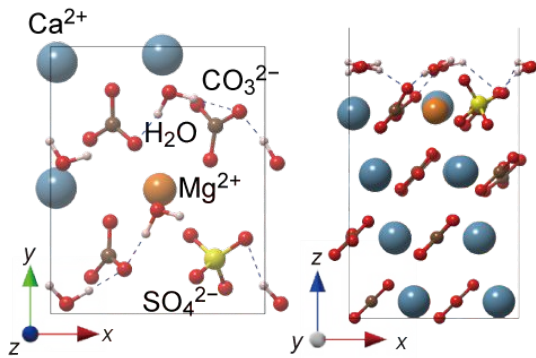


図2．第一原理計算により求めた、表面のイオン置換後の水単分子層の安定構造。

図1と2の比較からわかるように、Mg-SO<sub>4</sub>のイオン置換による水単分子層の吸着構造の変化は小さい。この構造とイオン置換前の構造の吸着エネルギーを比較すると、イオン置換後の吸着エネルギーが低く、つまりより安定して吸着することがわかった。また、水分子の吸着エネルギーと実験から求まっているイオンの水和自由エネルギーには比例関係があることがわかった。

これらの結果は、人工海水中に Mg<sup>2+</sup> と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> が存在し、置換反応によりカルサイト表面に取り込まれると、カルサイト表面がより親水性になり、吸着した油分子が表面から脱離しやすくなることを示唆している。この表面の親水性・親油性は界面エネルギーおよび接触角の値として定量的に議論した。

本成果の一部を国際誌に報告した (*J. Phys. Chem. C*, 2014)。

### (2) カルサイト (CaCO<sub>3</sub>) 表面のイオン置換による毒性元素の安定性

環境中に存在する2価の毒性イオンである Ni<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> の、カルサイト表面や結晶内部への取り込み挙動に関して(1)と同様の手法を用いた第一原理計算を実施した(図3)。

カルサイト表面、結晶内部どちらにおいても、Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> の取り込みは発熱反応でありカルサイトに取り込まれやすく、Sr<sup>2+</sup> の取り込みは吸熱反応であり、カルサイトに取り込まれにくいことが分かった。これらの結果は、実験的に得られているイオンの分配係数の結果と調和的である。この研究の結果からカルサイトは、Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> と安定な固溶体を形成することができることが予測できる。これらのイオンが結晶表面と内部でどちらに安定して存在できるかを考察するため、それぞれの状態におけるエネルギーを比較した結果、Ni<sup>2+</sup> は表面で安定に存在できることがわかった。このような結果は実験で測定することが困難であり、毒性元素の存在形態を

理論計算から予測することに成功した。

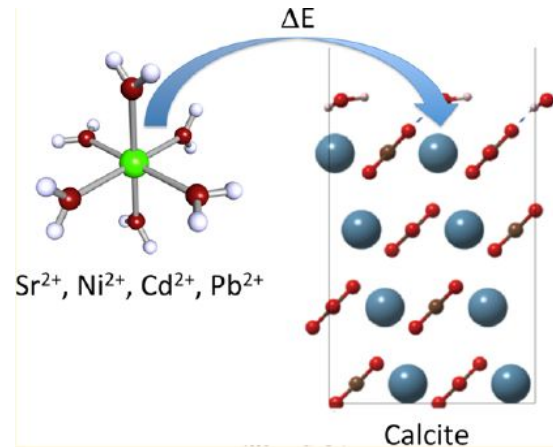


図3．カルサイト表面と内部への2価陽イオンの取り込みに関する第一原理計算。Reprinted with permission from Andersson *et al.*, 2014, *Langmuir*, in press. Copyright (2014) American Chemical Society.

本成果を国際誌に報告した。(*Langmuir*, 2014)

### (3) X線CTR散乱法によるカルサイト/人工海水界面の構造解析

過去の MgSO<sub>4</sub> を溶解させた人工海水による研究 (Zhang *et al.*, 2007, *Colloid Surf. A*, **301**, 199-208) から、石油の貯留岩であるチョークに 70 以上の高温で人工海水を注入すると、石油の回収率が増進することが知られている。そこで本研究では、まず 70 以上の高温でチョークの主要構成鉱物であるカルサイトの表面がどのような構造を持つかを調べることを目的とした。

この目的の達成のために、X線CTR散乱法を適用するが、70 以上の高温を実現できる試料セルの作製が必要である。図4に制作した高温用セルを4軸の回折計にセットした状態を示す。試料セルをラバーヒーターで加熱し、その温度を精密に制御することで、室温から 90 まで安定に試料の温度制御ができるようになった。

この試料セルを使用して、カルサイト表面/人工海水界面のX線CTR散乱測定を高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリー-BL-4C で実施した。現状では予備的な結果であるが、室温から 60 付近まではCTR散乱プロファイルに変化はなく、70 以上の高温で徐々にCTR散乱プロファイルに変化が見え始めた。このことは70 以上の高温でカルサイト表面の構造が変化していることを示唆している。今後詳細に結果を検討し、論文として公表する予定である。

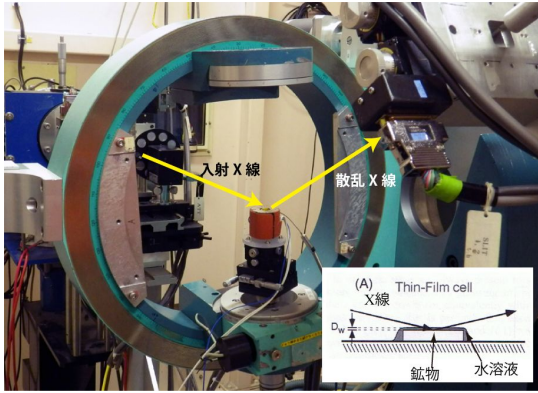


図4 高温用試料セルを4軸回折計にセットしたところ。

本成果の一部を KEK Photon Factory Activity Report (2013) に報告した。

(4) 白雲母表面間の接着エネルギーに吸着イオンが果たす役割

地球表層環境において、鉱物表面 / 水界面は断層のすべり運動にも大きな影響を与えていると考えられる。これまでの先行研究から、断層には多くの層状ケイ酸塩鉱物が含まれており、これらの層状ケイ酸塩鉱物が低摩擦係数を示すことが知られていた。この低摩擦係数の原因として、層状鉱物の層間の結合エネルギーが小さく、層間ですべりが起きているという理論が提唱されている (Moore and Lockner, 2004)。また水を含有すると摩擦係数が低下することも報告されている。

水を含むと摩擦係数が低下することに対して、先行研究では層間に吸着した水が潤滑剤の役割を果たすと議論されており、その吸着水が安定に存在するかどうかについて、第一原理電子状態計算および熱力学を使用して研究した。

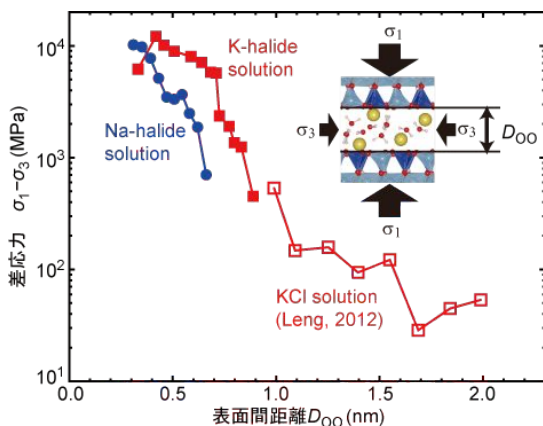


図5 白雲母表面間の距離と表面間の塩水を排出するのに必要な差応力の計算値。

図5に白雲母表面間に挟まれた塩水がどの程度の差応力に耐えて表面間に安定に存在

するかに関する計算結果を示す。結果として 300 K の条件下で、塩水を白雲母表面間から完全に排出するために必要な差応力は 10 GPa 程度であり、容易に排出できないことが分かった。このように表面に吸着した水が、高差応力下でも安定して存在し、高い潤滑効果を達成し得ることがわかった。

本成果を国際誌 (*J. Geophys. Res.*, 2013) に報告した。

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 9 件)

M.P. Andersson, H. Sakuma, S.L.S. Stipp, Strontium, nickel, cadmium and lead substitution into calcite, studied by density functional theory, *Langmuir*, In press. 査読有

佐久間博、川野潤、鉱物表面 / 流体界面の構造：表面 X 線 CTR 散乱法による直接観察、*地球化学*, **48** (2014) 31-38. 査読有

H. Sakuma, M. Andersson, K. Bechgaard, S. Stipp, Surface Tension Alteration on Calcite, Induced by Ion Substitution, *Journal of Physical Chemistry C*, **118** (2014) 3078-3087. 査読有

H. Sakuma, H. O. Sørensen, J. Kawano, H. Nakao, Y. Yamasaki, Structure at Calcite/Salt Solution Interfaces, *KEK, Photon Factory Activity Report 2012*, #30 Part B (2013) 90-90. 査読無

H. Sakuma, Adhesion Energy between Mica Surfaces: Implications for the Frictional Coefficient under Dry and Wet Conditions, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **118** (2013) 6066-6075. 査読有

H. Sakuma, H. Nakao, and Y. Yamasaki, Can Ion Pairs Adsorb on a Negatively Charged Mica Surface in Aqueous Solution?, *KEK, Photon Factory Activity Report 2011*, #29 Part B (2012) 86-86. 査読無

H. Sakuma, T. Kondo, H. Nakao, and K. Kawamura, Observation of the Structure of Adsorbed Water on a Mica Surface to Understand the Mechanism of Creeping Faults, *KEK, Photon Factory Activity Report 2011*, #29 Part A Highlights (2012) 42-43. 査読無

佐久間博、ナノ薄膜水による断層すべり面の潤滑：クリープ断層のメカニズム解明に向けて、放射光、25、No.4、(2012) 213-221. 査読有

H. Sakuma, H. Nakao, Y. Yamasaki, K. Kawamura Structure of Electrical Double Layer at Mica/KI Solution Interface, *Journal of Applied Solution Chemistry and Modeling*, 1 (2012) 1-5. 査読有

〔学会発表〕(計 9 件)

佐久間博, M. P. Andersson, K. Bechgaard, S.L.S. Stipp, イオン交換によるカルサイトの表面改質, 2013 年度 日本地球化学会年会, 筑波大学, 2013.9.12. 招待講演

佐久間博, 雲母表面の吸着水の安定性：摩擦強度に与える影響の考察, 第 57 回粘土科学討論会, 高知市文化プラザかるぽーと, 2013.9.4.

H. Sakuma, M. P. Andersson, S. L. S. Stipp, Wettability alteration of calcite surface induced by ion exchange, Goldschmidt 2013, Florence, 2013.8.30.

佐久間博, 超薄膜水による鉱物の摩擦係数低下とその安定性の検証, JpGU Meeting 2013, 幕張メッセ, 2013.5.24.

佐久間博, Henning O. Sorensen, 川野潤, 雲母・カルサイト/水界面の構造, JpGU Meeting 2013, 幕張メッセ, 2013.5.20. 招待講演

佐久間博, 河村雄行, 雲母表面間の水の排出に必要な最小差応力の推定, 日本鉱物科学会 2012 年年会, 京都大学吉田キャンパス, 2012.9.19.

H. Sakuma, K.Kawamura, Structure and Stability of Montmorillonite Edges: A Density Functional Theory Study, Asian Clay 2012, Ewha Womans Univ., Seoul, Korea, 2012.9.7.

H. Sakuma, K.Kawamura, A Mechanism and Stability of Water Lubrication Between Mineral Surfaces, Joint Symposium of Misasa-2012 and Geofluid-2, Misasa, Tottori, JAPAN, 2012.5.20. 招待講演

佐久間博, 鉱物表面近傍の水・水溶液の構造と物性：実験と電子状態および分子シミュレーション計算, 2011 年第 2 回水科学研究会, 東京海洋大学, 2011.5.7.

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

佐久間 博 (SAKUMA, Hiroshi)  
物質・材料研究機構・  
環境再生材料ユニット・主任研究員  
研究者番号：20400426

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし