

平成 21 年 6 月 14 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19540501

研究課題名(和文) 水和・溶媒和粘土鉱物の組織構造

研究課題名(英文) Texture and structure of hydrated and solvated clay minerals

研究代表者 河村 雄行(KAWAMURA KATSUYUKI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：00126038

## 研究成果の概要：

水和・溶媒和組織構造を観察する実験と、数値組織モデルを作成するためのコンピュータシミュレーションをおこなった。

研究室に既設の X 線回折装置に付属の簡易小角散乱測定アタッチメントを用いて、X 線小角散乱測定をおこなった。溶媒に不飽和系、飽和分散系それぞれに、試料容器を開発した。簡易小角では X 線がラインビームであるので、通常のポイントビームと異なり、さらなる補正手続きが必要で、そのコンピュータプログラムを開発した。解析は新たに開発した自作プログラムによりおこなった。X 線小角散乱実験を実施し、解析手法を構築した。実験は、水に不飽和な系と水に分散系でおこなった。不飽和系では、相対湿度の上昇に伴って、構成粒子の次元から、楕円体から球状へ変化していることがわかった。分散系では円板状から、凝集しやすい系では楕円体となっていることがわかった。

組織構造のメソスケールシミュレーションは、専用のメソスケール粒子動力学プログラムを開発した。原子 100 個程度を 1 個のメス粒子とし、粘土分子内、分子間の相互作用に従い、差分方程式を用いて多体系の運動方程式を解いた。粒子間の相互作用は分子シミュレーションで用いている原子間相互作用モデルから計算されるものと調和的なものを設定した。相互作用パラメータと計算条件により、多様な粘土組織構造が生成されることがわかった。

実験観察とメソスケールシミュレーションから有効な粘土組織モデルが導出・提案できることがわかった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2008 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学 ・ 岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：粘土、粘土鉱物、粘土分子、スメクタイト、分子シミュレーション、分子動力学法、X線小角散乱、分子動力力学法

### 1. 研究開始当初の背景

地球最表層固体物質、すなわち土壌や堆積物、堆積岩などの多くは粘土鉱物を本質的に含み、石英や長石などの造岩鉱物や水溶液などと共に構成され、複雑な組織構造をもっている。一方、原子力発電における使用済み燃料の処理などから高ないし低レベルの放射性廃棄物が生じ、その地層処分において用いられる人工バリア材としては、粘土鉱物と石英砂の混合物を押し固めた物が用いられることが考えられており、これは人工堆積物・岩とも言える。また、堆積岩地層への処分では、周囲の堆積岩が天然バリアとして機能することが期待される。

このような物質はナノスケールにおいて非均質複合材料物質であり、粘土鉱物が一般に極めて小さな微粒子であることから、複雑な組織構造をもっているものとされている。たとえば代表的な粘土鉱物の1つであるスメクタイト（モンモリロナイト、バイデライトなど）は1ナノメートルの厚さと数10nmから1 $\mu$ mの広がりをもつ層状体が数層から数10層重なって積層体を形成しているとされており、粘土鉱物積層体微粒子が、造岩鉱物、間隙水としての水・水溶液、空隙などとともに集まって数 $\mu$ mの団粒構造をつくり、さらにそれが集まって粘土（ベントナイト）を形成しているという、複雑な階層構造をしていると考えられている。ただしこのような組織構造が定量的に観測されているということではなく、証明されているわけではない。

粘土鉱物はまた有機化合物と組み合わせられて、有機粘土ナノコンポジットとして種々の機能材料に用いられている。

ここで述べたような物質系において、それらの弾性および塑性変形、透水、拡散などの挙動において、組織構造が大きく関わり、しばしばそれらの挙動を定量的に決定付けている。

### 2. 研究の目的

本研究はベントナイトなどの粘土・土壌や粘土質堆積岩の組織構造を、広角と小角X線回折・散乱実験、分子シミュレーション計算、そして新たに開発するメソスコピックコンピュータシミュレーションを駆使して解明するものである。それらを併せて、粘土鉱物積層体の積層数分布（鉱物サイズ分布）、粘土鉱物層間距離分布（水和数分布）、間隙サイズ分布などの解析手法を構築し、それらを定量的に明らかにする。

本研究で求められた組織構造は、堆積岩・堆積層の生成環境、続成作用のプロセスなどの解明のための必須の情報であるとともに、それらが接している大気・地表水との相互作用、吸着分子の化学構造とプロセスの解明にもちいられる。さらに、分子シミュレーションによる局所構造物性とともに、均質化解析に用いられ、ナノ〜ミクロ〜マクロ統合力学解析に用いられ、化学結合と原子・分子からのマクロ物質の精密な長期挙動予測が可能となる。有害廃棄物処分の人工バリアの性能予測、堆積岩や堆積層の変形・透水などの本質的かつ精密な解析が可能となる。

### 3. 研究の方法

[X線回折実験と解析]

研究代表者の研究室には3台の試料水平型（ $\theta$ - $\theta$ 駆動型）X線回折装置が設置されており、各種特性X線（Cr、Cu、Mo、Ag）による散乱・回折実験が可能となっている。これらの装置には本研究代表者が製作した3種の温度・湿度・圧力・雰囲気制御試料室が備えられている。これらの既設のX線回折装置を用い、広角散乱・回折法と小角散乱法を併用し精密な回折・散乱強度データを取得する。その測定結果は中距離ないし長距離構造に関する種々の情報を含んでいる。スメクタイトの場合では、10Åから18Åの底面間隔ピーク形状を詳細に解析するとともに、小角領域、数nm（数10Å）から100nmのメソスコピック構造に

関する情報、すなわち粒子間、粒子形状などの情報を得る。

解析は、広角散乱に関しては、確率過程を用いたモデル計算により行い、正問題として扱い、実験データとの比較を行う。

小角散乱法については、通常のGuinierプロット、動径分布関数、Debye-Buecheプロットなどを用いて可能な限りの情報を取得し、後述のメソスケールシミュレーションとの比較により組織構造の検討を行う。

水に加えて有機イオン・溶媒を用いた系に測定対象を広げ、水・水溶液系との違いを観察する。すなわち、分子双極子や誘電率の違いによる組織構造の違いを系統的に測定する。

#### [分子シミュレーション計算]

粘土鉱物間、粘土鉱物-水・水溶液界面、粘土鉱物-造岩鉱物粒界などの局所構造と局所物性の情報を得るため、分子動力学シミュレーションを行う。計算には河村が開発してきたMxdorto/mxdtriclとその並列計算版を、機能拡張して用いる。原子間相互作用モデルはH2O系と各種粘土鉱物のための汎用モデルを中心に 2003 年頃に本研究者が精密なモデルを提案しており、それを用いる。系の空間スケールとして3次元系で、周期境界条件のサイズが10nm (100Å) 程度までであり、そこでの局所構造と局所物性を調べることになる。このような系は粘土鉱物粒子(分子)を1ないし数個を含むものである。造岩鉱物はマクロ粒子であり、このような系の中では表面を与えるものとして含まれる。粘土鉱物表面・端面のモデルは一部は使用段階にあり、さらにこれを広げる。計算される構造物性としては、粒界水に形成される電気2重層、拡散層の構造・拡散係数・粘性など、粘土鉱物分子の弾性変形挙動、粘土鉱物と造岩鉱物の表面での水と塩水溶液の濡れ性などである。さらに有機イオンや有機溶媒を含む原子・分子間相互作用モデルの開発を行う。

さらに、水・水溶液を間隙水とする系に加えて、有機溶媒を間隙液体とする系について分子動力学法シミュレーションを行い、H19年度と同様な局所構造と局所物性の解析を行う。有機分子の場合には水分子と同

様かそれ以上に分子間・分子集団の配向性が重要となる。そのような構造と局所物性の関係を明らかにする。

#### [メソスコピックコンピュータシミュレーション]

分子動力学法シミュレーションに比べて1桁以上空間的に大きな系を扱うため、原子を個別の運動の単位としては扱えない。したがって粗視化を行うことになる。そのために1nm厚のスメクタイト分子を、径1nmの「球状粒子」の集合体とし、そのような集合体(粗視化高分子)を多数(数100個から数1000個)含む系を構成し、球状粒子間の相互作用を与え、粒子(分子)動力学法シミュレーションを行う。これには確率過程も含める。このようなメソスコピックシミュレーションのアルゴリズムとコードを新たに開発する。系は当面は2次元とする。

有機イオン・溶媒を用いた系に測定対象を広げ、水・水溶液系との違いを観察する。すなわち、分子双極子や誘電率の違いによる組織構造の違いを系統的に測定する。

開発されたコンピュータコードを用いて、粒子連結長・面積を変え、粒子間の相互作用を変化させて、粘土組織を生成する。生成した構造から広角X線回折・散乱強度パターンおよび小角散乱強度パターンの構造に対する系統的变化を検討する

#### [総合]

以上の結果を総合して、粘土、粘土質堆積岩、有害廃棄物処分人工バリア体、有機-粘土ナノコンポジットなどの組織構造を取りまとめる。さらに、ナノ-マイクロマクロ統合力学解析に対して、解析に利用可能なマイクロ組織構造モデルを提案する。

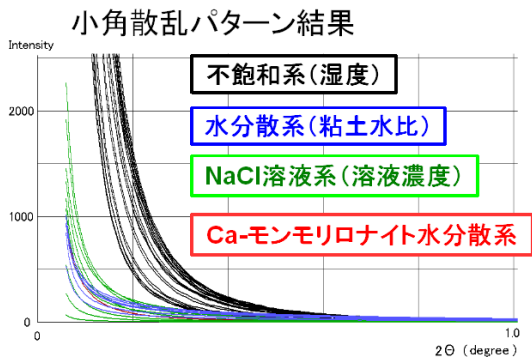
#### 4. 研究成果

水和・溶媒和組織構造を観察する実験と、数値組織モデルを作成するためのコンピュータシミュレーションをおこなった。

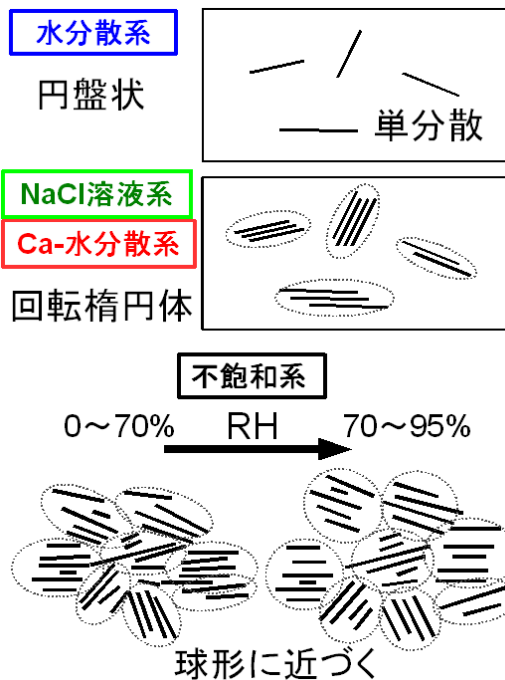
研究室に既設のX線回折装置に付属の簡易小角散乱測定アタッチメントを用いて、X線小角散乱測定をおこなった。溶媒について不飽和系および飽和分散系それぞれに、固有の試料容器を開発した。研究室の簡易小

角散乱装置ではX線がラインビームであるので、通常の専用小角散乱装置で用いられるポイントビームとは異なり、さらなる補正手続きが必要で、そのための解析用コンピュータプログラムを開発した。解析はすべて自作プログラムによりおこなった。

X線小角散乱実験を実施し、解析手法を構築した。実験は、水に不飽和な系と水に分散系でおこなった。測定されたX線小角散乱パターンを次に示す

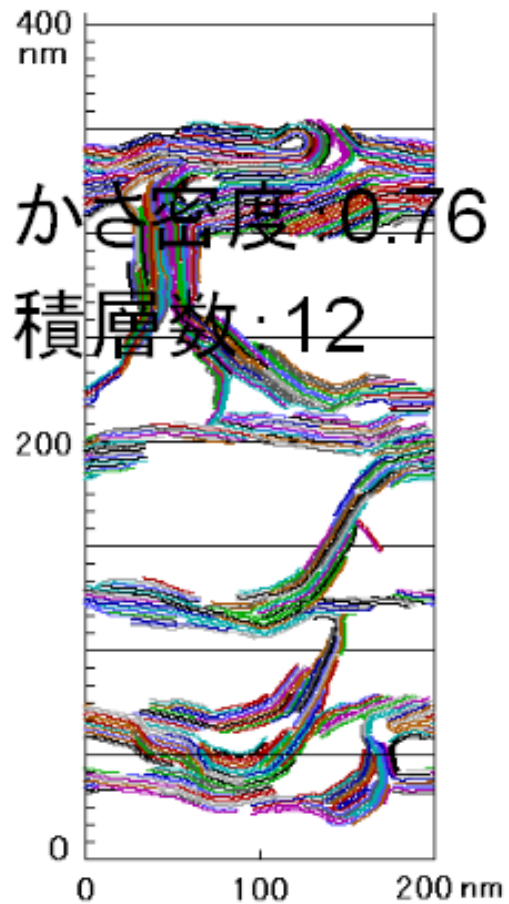


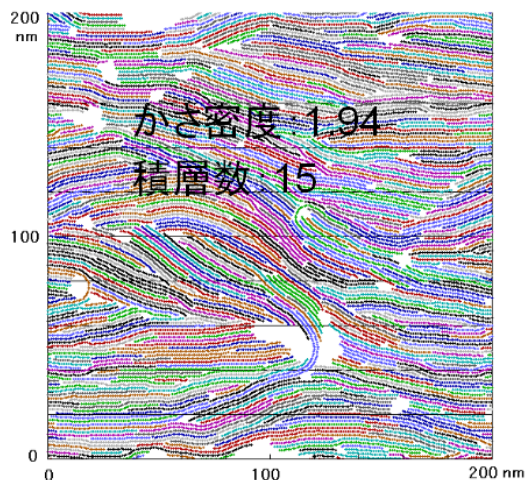
このデータを解析した結果、下図のように、不飽和系では、相対湿度の上昇に伴って、構成粒子の次元から、楕円体から球状へ変化していることがわかった。分散系では円板状から、凝集しやすい系では楕円体となっていることがわかった。



組織構造のメソスケールシミュレーションは、専用のメソスケール粒子動力学法プログラムを開発した。原子100個程度を1個のメソ粒子とし、それをビーズ状に連ねたものを2次元のメソ粘土粒子とした。粒子間の相互作用は分子シミュレーションで用いている原子間相互作用モデルから計算されるものと調和的なものを設定した。粘土分子内、分子間の相互作用に従い、差分方程式を用いて時間発展的に多体系の運動方程式を解いた。これを用いて、空間スケール数10nmから数千nmでのメソスケールのシミュレーション計算が可能となった。

粘土分子間の相互作用や、初期条件などにより、多様な粘土組織構造が生成されることがわかった。下図に、粘土層間相互作用が強い場合と、弱い場合の結果の組織構造を示す。





これら本研究に示し、用いた手法を用いて、実験観察とメソスケールシミュレーションから有効な粘土組織モデルが導出・提案できることがわかった。

#### 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7件)

- ① Hiroshi SAKUMA and Katsuyuki KAWAMURA (2009) Structure and dynamics of water on muscovite mica surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (2009) 4100-4110、査読有.
- ② Morodome, Shoji and Katsuyuki Kawamura (2009) Swelling behavior of Na<sup>-</sup> and Ca-montmorillonite up to 150° C by in situ X-ray diffraction experiments. *Clays and Clay minerals*. Vol. 57, No. 2, 150-160, 2009、査読有.
- ③ Jung Hae Choi, A. H. M. Faisal Anwar. Katsuyuki Kawamura, and Yasuaki Ichikawa (2009) Transport phenomena in kaolinite clay: Molecular simulation,

homogenization analysis and similitude law. *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*. 2009, 33, 687-707. *Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech.*、査読有.

④ Makoto Minase, Mitsuji Kondo, Masanobu Onikata and Katsuyuki KAWAMURA (2008) The viscosity of organic liquid suspensions of trimethyldocylammonium- montmorillonite complexes. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 56 No. 1 49-65、査読有.

⑤ Masashi NAKANO and Katsuyuki KAWAMURA (2008) Estimating the corrosion of compacted bentonite by a concept model based on microbial growth dynamics. *Applied Clay Science*, inpress, doi:10.1016/j.clay.2008.08.009、査読有.

⑥ 河村 雄行 (2008) 鉱物-水系の分子シミュレーション、*地球化学* 42, 115-132、査読有.

⑦ 市川康明・崔 定海・河村雄行・鈴木 覚 (2008) 粘土の移動現象：ナノ物性からマクロ挙動へ。「粘土科学」第47巻 第4号 234-239、査読有.

[学会発表] (計10件)

コンピュータ化学会 (2009年5月21-22日、東京)

- ① 「鉱物表面-水系の分子シミュレーション」河村雄行・佐久間博・諸留章二
- ② 「雲母表面における水和 Li、Na、K、Cs イオンの吸着構造とダイナミクス」  
佐久間博・河村雄行

分子シミュレーション討論会 (2008年11月18日、岡山)

- ③ 「多様な粘土鉱物と水の相互作用—ナノからマクロへ」

河村雄行

粘土科学討論会 (2008年9月4日、那覇)

④ 「雲母表面における水とイオンの構造と挙動：分子シミュレーションとX線反射率測定と比較」

佐久間博・河村雄行

⑤ 「X線小角散乱実験による様々な粘土-水系の構造の解析」

諸留章二・河村雄行

⑥ 「ハイドロタルサイト-水系の分子動力学計算」河村雄行

⑦ 「ナノ物性からマクロ挙動へ：粘土の移動現象」市川康明・Choi Joe・河村雄行

分子シミュレーション討論会(2007年11月27日、金沢)

⑧ 「粘土鉱物間隙水滴の挙動-水不飽和系粘土・岩石の力学に関して」

河村雄行・市川康明

粘土科学討論会 (2007年9月13日、札幌)

⑨ 「メソスケールシミュレーションによる粘土組織の構築」

諸留章二・河村雄行

⑩ 「分子シミュレーションによるイモゴライトの研究-構造、水和、物性など」

河村雄行

〔図書〕(計1件)

① 河村 雄行 (2009) 粘土ハンドブック 第3版 分担執筆、363-372.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河村 雄行 (KAWAMURA KATSUYUKI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：00126038

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし