

粘土ゲル中の水の自己拡散係数の NMR による計測

Measurement of the water self-diffusivity in clay gels by nuclear magnetic resonance

中島 善人[1]

Yoshito Nakashima[1]

[1] 産総研

[1] AIST

<http://www.gsj.go.jp/~yoshito/myhome.htm>

粘土ゲル中の水分子の自己拡散係数をプロトン NMR で計測した。サンプルはモンモリロナイト、ヘクトライト、スチープンサイト、膨潤性雲母の4種である。温度は約 20-60C、含水量は約 60-100wt%である。この実験データを、結合水をまとった粘土粒子がランダムに空間にばらまかれており、その間隙をぬって自由水が酔歩するというモデルでフィッティングした。含水量が 85-100wt%程度のデータについては、このモデルで説明可能であることがわかった。推定された結合水の厚さは、ヘクトライトとスチープンサイトについては約 1nm、モンモリロナイトは約 8nm、膨潤性雲母は約 4nm である。

モンモリロナイトなどの膨潤性粘土鉱物は地下水位より深い地層では多量の水を含み、多孔質な粘土ゲルになっている場合が多い。粘土ゲルはサブミクロンサイズの微細粒子のパッキングからなるので、浸透率は低い。その結果、ダルシー流れではなく、拡散が主要な物質移動メカニズムになる。したがって、粘土ゲル中の拡散係数は、地下の粘土層（難透水層）中の物質移動を支配する重要な量である。とりわけ、水は地下水資源として重要な物質であり、しかも水以外物質の拡散係数もゲルの含水量に強く依存していることがわかっている。粘土中の水分子の拡散係数は、地下水理学上大きな輸送特性である。しかし、粘土ゲル中の水の拡散係数の温度・含水量依存性を系統的に計測し、かつそのデータを統一的なモデルで解釈を試みた研究はすくない。そこで、この研究では、水分を多量に含む粘土ゲル中の水分子の自己拡散係数をプロトン NMR（核磁気共鳴）で計測した。目的は、自己拡散係数の温度と含水量への依存性を、ゲルの空隙構造と関連付けて解釈することである。

サンプルは天然モンモリロナイト、合成ヘクトライト、合成スチープンサイト、合成膨潤性雲母の4種である。いずれもナトリウムが主要な交換性陽イオンである。実験手法は、磁場勾配パルスを併用したスピン・エコー法を用いた。典型的な NMR パラメーターは、NMR シグナルのエコー時間 28 ms、磁場勾配パルス間隔 14 ms、パルス幅 0.7 ms、磁場勾配の強度 0-2 T/m である。サンプルの条件は、温度は約 20-60C、含水量は約 60-100 wt%であった。実験の結果、4種の粘土すべてについて、ゲルの含水量の低下とともに、拡散係数も低下することがわかった。バルクの水で規格化された自己拡散係数は、含水量に関する単純な関数に従うことがわかった。具体的な関数形は、ヘクトライトとスチープンサイトについては指数関数、モンモリロナイトと膨潤性雲母については二重指数関数である。自己拡散係数の活性化エネルギーは、バルクの水の値とほぼ同じであった。したがって、上記の関数形は温度に依存しない。

次の酔歩モデルで、実験データの解釈を試みた。粘土粒子がランダムに3次元空間にばら撒かれており、その間隙をぬって自由水（バルクの水と同じ物性をもつ）がランダムウォークして拡散する。含水量が減ると、酔歩の障害物としての粘土粒子の数密度が上がり（多孔質媒体の屈曲度が上がり）、その結果水の自己拡散係数が低下するというメカニズムである。ただし、粘土鉱物の表面は負に帯電しておりその結果、厚さ数 nm の水を結合水（水和水）としてひきつけて、実質的な粘土鉱物の体積を増加せしめている。実験データを3次元のランダム媒質中の酔歩シミュレーション結果に fitting させると、含水量が約 85wt%以上の water-rich なゲルのデータについては、このモデルで説明可能であることがわかった。粘土表面付近の結合水のおよその厚さは、ヘクトライトとスチープンサイトについては 1 nm、モンモリロナイトは 8 nm、膨潤性雲母は 4 nm とそれぞれ推測された。この厚さは、ほかの研究（中性子散乱、分子動力学法）の結果とほぼ調和的であり、このランダム媒質モデルの正しさを示唆している。

参考文献

Nakashima, Y. (2000) Clays Clay Miner. 48, 603-609.

Nakashima, Y. (2001) Amer. Miner. 86, 132-138.

Nakashima, Y. (2001) Magn. Reson. Imaging (in press)