

## 岩石中のナノポアにおける水の物性変化と拡散現象

## Physicochemical properties of confined water and ionic diffusion phenomenon in nanopore

# 廣野 哲朗[1], 中嶋 悟[2]

# Tetsuro Hirono[1], Satoru Nakashima[2]

[1] 東工大・理工, [2] 東工大・理工・流動機構(地惑)

[1] Interactive Research Center for Sci., TIT, [2] Interactive Research Center, Tokyo Inst. Technol.

地球内部の水は、地球の動的な過程を大きく支配していると考えられている。水は地球内部物質の粘性・強度や拡散の速さに大きく影響し、プレートの沈み込み、脱水、マグマの発生と噴火、岩石の変形、変成作用、流体と物質の移動といった動的過程の基礎物性を左右している。水が多結晶体である実在の岩石のどこにどのような状態で存在しているのかという問題に対し、最近、結晶粒界の薄膜(10 ナノメートル程度)に存在する水分子が、地球内部の水の存在量のかなりを占める可能性が示唆されている。さらにそのような狭い空間における水の分子構造は自由水中とは異なり、より密な構造を持つことも示唆されている。一方、堆積物が地下深部で圧密していく過程では圧力溶解が重要な役割を果たす。その機構は粒子間の水を介した固体粒子の溶解、粒間の水中における溶存種の拡散および沈殿といった3つの素過程からなり、その速度は拡散律速と考えられている。そのような粒間における水は先述の薄膜水に相当し、そこでのイオンの拡散係数は通常自由水中のそれとは異なる可能性がある。よって、この圧力溶解の速度項を厳密化するためには、薄膜水中のイオンの拡散係数を定量的に評価する必要がある。

そこで本研究では、地球内部の水の分子形態の解明およびそこでのイオンの拡散係数の推定を目的とし、次のような実験と分析を計画した。まず、多種の岩種にわたる地質媒体を用いて、実際にイオンの拡散試験を行い、狭い粒間におけるイオンの拡散係数の測定を行った。次に2枚のカバーガラスで挟まれた人工薄膜水を作成し、顕微赤外分光法を用いてその分子構造の解析を行った。

結果として、様々な岩種を含む地質媒体では、間隙水を介する非吸着性のイオンの実効拡散係数は  $De = 0.8 \times p^{2.8} \times Do$  という有効間隙率( $p$ )のべき乗則で大まかには推定が可能である。しかし、ナノポアを含む試料はそれから外れ、ある仮定を用いて逆にナノポア中の間隙水におけるイオンの拡散係数( $Do$ )を推定した結果、自由水中のそれと比べて1桁低い値を示し、ナノポアにおける拡散が遅いことが示唆された。

一方、人工的に作成した薄膜水の顕微赤外分光計による測定の結果、水が存在する空間が狭いほど、水分子の伸縮振動による赤外吸収が低波数側(低エネルギー側)へとシフトする傾向が顕著に認められた。この伸縮振動は水分子間の水素結合距離と強い関係をもつため、この測定結果はナノスケールの狭い空間では水分子間の水素結合距離が短くなっていることを示すと考えられる。

以上のように、ナノスケールからサブミクロンスケールでの空間における水の物性は、自由水のそれと異なると推定される。またその水を介するイオンの拡散係数は自由水中のそれより約1桁、低い値を示す。先に述べたように、堆積物が地下深部で圧密していく過程では圧力溶解が重要な役割を果たし、その速度は粒間水を介した拡散律速と考えられている。また、結晶粒界移動の速度式には結晶粒間水の拡散係数の項が入っている。このように、今回、実験によって求めた狭い粒間における水中のイオンの拡散係数は実測値として大きな意味をもつであろう。