

論文の内容の要旨

論文題目 Mechanochemical process of H₂ generation by wet grinding of silicate minerals

– Experimental approach and implications to natural fault zone –

(岩石の湿式粉碎による水素の生成機構と天然断層帯におけるその意義)

氏名 亀田 純

活断層近傍の土壤中における水素の濃度異常が報告されて以来、断層活動あるいは地震活動と水素の挙動の関連性について多くの研究がなされてきた。活断層に沿って高濃度で検出される水素ガスは、一般に、破碎された珪酸塩鉱物の新生表面と地下水とのメカノケミカル反応によって生成されると考えられている。岩石粉碎時の水素生成に関しては、2、3の室内実験により確認されているものの、岩石試料を手で粉碎するなどの手法に依存しているため、試料粉碎を制御することが困難であり、いずれも水素生成反応の定量的理解には至っていない。そこで本研究では、雰囲気制御可能なボールミルを使用して岩石の湿式粉碎実験を行い、粉碎後の試料の表面積変化から新生表面の生成量を見積もることにより、試料粉碎の進行度を評価した。さらに、このようにして得られる新生表面の生成量と水素の生成量を比較することにより水素生成反応の定量化を試みるとともに、それぞれの試料に見られる水素生成機構について検討した。

第1章では、花崗岩および石英、カリ長石、黒雲母、白雲母の単結晶粉末を実験試料とし、湿式粉碎実験により個々の試料の水素発生能力を見積もった。実験の結果、粉碎時間と共に、試料の比表面積および反応容器内の水素濃度が一様に増加する傾向が得られた。比表面積変化から試料新生表面の生成量を見積もり、水素の生成量と対比させると、これ

らの間に直線的な関係があることが明らかとなった。その直線の傾きは、個々の試料の水素発生能力として捉えることができる。それぞれ、 $4.4 \times 10^{-3} \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (石英)、 $1.0 \times 10^{-3} \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (カリ長石)、 $3.8 \times 10^{-2} \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (黒雲母)、 $2.4 \times 10^{-2} \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (白雲母)、 $5.2 \times 10^{-3} \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (花崗岩)、という水素発生能力が得られた。得られた水素発生能力を比較すると、黒雲母と白雲母は非常に高い水素発生能力を示すことが分かった。このような、層状珪酸塩鉱物で見られる高い水素発生能力は、結晶内の水酸基の存在に起因するものと考えられる。

第 2 章では、層状珪酸塩鉱物粉碎時の水素生成に関する水酸基の影響を検討するため、粉碎媒体として D_2O を使用して粉碎実験を行った。四重極型質量分析計を用いて D_2 の定量を行った結果、 D_2 は全水素量の 10%にも満たず、残りの 90%以上は HD および H_2 で構成されていることが分かった。このことから、水素生成に関して水酸基起源の H 原子が重要な役割を果たしていると推測することができる。このことは、次章で述べるように、層状珪酸塩の乾式粉碎によっても水素生成がみられることにより支持される。

第 3 章では、カオリナイトの乾式粉碎時に見られる水素発生機構を、XRD, FT-IR, 比表面積分析の手法を用いて検討した。カオリナイトの乾式粉碎において、粉碎時間の増加と共に、容器内の水素濃度が上昇する傾向が得られ、10 時間粉碎では、その濃度は 156 ppm ($0.35 \mu\text{mol}$)に達する。また、FT-IR によってカオリナイト中の OH 基の伸縮振動、変角振動の吸収を見ると、粉碎時間と共に、いずれも一様に強度低下が見られることが分かった。従来の研究をもとに考察すると、以下のような機構が水素発生に関与していると考えられる。すなわち (1) カオリナイトの乾式粉碎による、層間剥離で特徴づけられる結晶性の低下と、それに伴う OH 基の減少、(2) 結晶構造から解放された OH 基のプロトトロピー効果等による水分子への変化、(3) カオリナイト表面のメカノラジカルとこれらの水分子の反応による水素生成、である。また、粉碎作用により生成されるメカノラジカルは、直接 OH 基と反応することで、水分子の形成を経ることなく水素を生成する可能性も考えられる。いずれの機構においても、カオリナイト中の OH 基の水素原子から水素分子が形成されることは確かであり、このようにしてできる水素が、先に示されたような黒雲母及び白雲母で見られる高い水素発生能力と関連していると考えられる。

天然の断層内では、様々な化学組成を持った地下水が破碎された鉱物や岩石と反応していると考えられる。そこで第 4 章では、水素発生に関する流体の組成の影響を検討するため、pH およびイオン強度を調整した粉碎媒体を用いて湿式粉碎実験を行った。実験試料として、合成石英、石英+黒雲母の混合粉体、花崗岩を使用した。合成石英の場合、pH 5 を境とし、それ以上の pH 領域では水素発生量に大きな変化は見られないものの、pH 5 以下では、急激に発生量が減少することが明らかになった。また全 pH 領域を通じて、イオ

ン強度依存性は見られなかった。この発生量の変化は、石英表面のメカノラジカルと、溶液内の OH^- の反応により水素が生成されていると考え、よく説明することができる。すなわち、酸性領域では、溶液内の OH^- の濃度低下による水素生成量の減少が起こり、一方、塩基性領域では負に帯電した石英界面と OH^- との間に静電相互作用による斥力が働き、メカノラジカルとの反応が阻害され、その結果水素の生成量が抑制されるものと推測される。一方、石英+黒雲母の混合粉体および花崗岩では、 Fe(II) が存在するため、酸性領域で H^+ の還元反応による水素発生が予想されたが、水素生成量に関する pH 依存性は見られなかった。このことから、石英+黒雲母の混合粉体および花崗岩の粉碎においても、生成された水素の大部分はメカノケミカル反応によりもたらされていることが明らかになった。

第 5 章では、これまで報告されている 2 種類の活断層沿いの水素濃度異常について、本実験で得られた結果をもとに考察を加えた。始めに、西南日本に発達する活断層周辺の土壌内に見られる水素濃度異常について、水素の観測地点近傍に湧出する湧水の pH との関連性を検討した。この結果、比較的酸性の湧水ほど、水素の濃度異常値が大きくなるという興味深い傾向が得られた。この傾向は、水素発生において、流体の pH 依存性がほとんどみられないことと（第 4 章）、一見すると矛盾するように思われる。しかし、断層内において酸性流体が循環する場合、長石の分解反応による層状珪酸塩鉱物化などの変質作用が進行することを考えると、水素発生能力の高い層状珪酸塩鉱物の含有量が上昇することにより、断層そのものの水素発生能力が高められることが予想される。水素濃度異常と湧水の pH との関連性は、このような断層内物質の水素発生能力を反映している可能性が示唆される。次に、1995 年の兵庫県南部地震を引き起こした野島断層において、掘削コア内の水素濃度が分析されており、この分析で得られた水素濃度異常と、コアから観察される断層岩分布との関連性について考察した。水素濃度は、野島主剪断面の上盤側において観察される破碎帯内において、異常を示すことが報告されている。この破碎帯内における濃度分布を詳細に見ると、破碎帯の端部から中心部に向かって、徐々に濃度が高くなり、変質/破碎の最も強い中心部の両境界層において最大の濃度異常が見られ、さらに中心部に向かうと急激に濃度が小さくなる、という傾向が得られた。また、この濃度プロファイルは、中心部から見て深部および浅部に向かってほぼ対称形を成している特徴がある。この破碎帯内において、中心に向かうにつれて水素濃度が増加する傾向は、変質による層状珪酸塩鉱物の増加と破碎による鉱物新鮮表面の増加と調和的である。しかし最も変質/破碎の進んだ中心部では、極微粒の物質が充填されており、断層活動時に生成される鉱物の新生表面の生成量が小さかったために、水素の生成量もその両境界層に比べて小さかったと考えられる。中心部は、それを取り囲む破碎帯よりも相対的に透水率が小さいことが予

想されるため、境界部において多量に生成された水素は、破碎帯の端部に向かって拡散が進むと考えられる。このような水素の発生とその拡散様式によって、掘削コアで認められる水素濃度異常パターンが形成されたと推測される。