

未固結堆積物・岩石における間隙構造の可視化手法

廣野哲朗* 高橋学** 林為人**

核種の地下水による移流・拡散を想定した地下水シナリオの予測精度の向上のため、透水係数等の移行速度の評価に加え、岩石・岩盤中の移行経路の解析が必要である。この経路の解析において、従来、光学顕微鏡レベルでの可視化・観察が行われてきたが、近年では新しい可視化手法の開発および画像処理技術の向上により、面的はもとより3次元的に、より高い分解能で間隙構造を把握することが出来るようになってきた。そこで本論では、岩石の内部微小構造のデータベース化を意識した各種可視化手法のクロスチェックのために、X線CT装置による内部構造の非破壊観察、着色樹脂を間隙部分に浸透させる方法、共焦点レーザー顕微鏡による間隙可視化、走査型電子顕微鏡による間隙の観察、水銀圧入法による間隙径分布の測定、原子間力顕微鏡による間隙可視化を行った。さらに可視化した間隙の幾何学的情報をもとに、等価管路モデルによる透水係数の推定を行った。各手法のそれぞれの長所・短所の比較の結果、間隙の3次元像を得るためににはマイクロフォーカスX線CTと共に共焦点レーザー顕微鏡が、透水係数の推定には水銀圧入ボロシメーターとAFMが効果的な装置と言える。

Keywords: 微小間隙, X線CT, CSLM, AFM, SEM, 水銀圧入法, 等価管路モデル, 透水係数

It is necessary to visualize and characterize pore geometries in rocks for accurate estimation of underground flow system. Recent technological development provides three dimensional observation of internal structure of rock with high resolution. X-ray computerized tomography (CT) medical scanner, optical microscope observation of void space dyed with colored resin, Confocal Scanning Laser Microscope (CSLM), mercury intrusion porosimetry and Atomic Force Microscope (AFM) were used as tools to visualize pore networks. By comparison of each advantage and disadvantage, it is concluded that micro-focus X-ray CT system is the most effective for three-dimensional pore visualization, and the usage of AFM combined with the data of pore size distribution obtained by mercury intrusion porosimetry is the most suitable for the permeability estimation.

Key words :pore geometry, X-ray CT, CSLM, AFM, SEM, mercury intrusion porosimetry, equivalent channel model, permeability

1はじめに

核種の地下水による移流・拡散を想定した地下水シナリオは、高レベル放射性廃棄物の地層処分にとって最も重要なかつ予測精度を向上させなければならない事象の1つである。このためには岩石・岩盤中の移行経路の確定と移行速度（透水係数や拡散係数、貯留係数等）の評価といった2つの軸から研究開発を促進する必要がある。移行速度の評価として、原位置の透水試験による透水係数や貯留係数などが行われているが、必ずボーリング孔を利用した測定が必要となるため制約が存在する。そのため、掘削試料および仮想の岩石試料を用いた透水試験が重要と言える。難透水性岩石の透水試験には、Transient Pulse法、Oscillation (Sinusoidal)法、Flow Pump法などが開発され、手法的にはほぼ完成された状況である。しかし、地下深部を想定した高間隙水圧・高封圧領域における貯留係数の実態解明や間隙の形状変化は不明であり、残された課題と言える。一方、移行経路の確定においては対象とする領域がkmオーダーからnmオーダーにわたり、かつ対象となる岩石・岩盤の種類による間隙構造の特徴付けおよびその定量化が必要である。また、岩盤中の地下水の移行経路としては亀裂の存在も考えなければならない。その他、溶存成分の鉱

物表面への吸着効果などによる非ダルシー性を評価するためにも、微小間隙の情報が必要である。このように、移行経路の確定には間隙構造の全容把握が重要であり、まずそれを可視化する手法が必要である。従来、光学顕微鏡レベルでの可視化・観察が行われてきたが、近年では新しい可視化手法の開発および画像処理技術の向上により面的はもとより3次元的に、より高い分解能で間隙構造を把握することが出来るようになってきた。したがって、本文では岩石の内部構造のデータベース化を意識した各種可視化手法のクロスチェックのために、それぞれの具体的なデータ取得と短所・長所について整理したので報告する。

2間隙可視化の手法の概略

岩石・堆積物内の間隙部分の可視化には、どのサイズの間隙を対象としているのか、どのスケールでの解析を目的としているのかによって適当な手法を選択しないといけない。まず、ミリメートルから数センチスケールでの間隙可視化には、X線CT装置がその候補に挙げられる。これは、X線の吸収の度合いから物質の内部構造を非破壊で観察する手法である。マイクロメートルからミリメートルでの可視化では、着色させた樹脂を試料の間隙部分に浸透させ、それを光学顕微鏡下で観察する方法や、蛍光剤を混ぜた樹脂を同様に間隙部分に浸透させ、それを蛍光検出器付きの共焦点レーザー顕微鏡で観察する方法が挙げられる。さらにマイクロメートル以下のスケールでの可視化では、走査型電子顕微鏡や原子間力顕微鏡による観察が候補に挙げられる。その他、広いスケール範囲をカバーする手法

Pore space visualization in unlithified sediments and rocks, by Tetsuro Hirano(t-hirano@spa.att.ne.jp), Manabu Takahashi, Weiren Lin
* 東京工業大学大学院 理工学研究科 理学研究流动機構 Interactive Research Center of Science, Tokyo Institute of Technology
〒152-8551 東京都目黒区大岡山2-12-2

** 産業技術総合研究所 深部地質環境研究センター 地殻物性チーム Rock Physics Team, Research Center for Deep Geological Environments, AIST
〒305-8567 茨城県つくば市東1-1-1

として、水銀圧入法が頻繁に用いられる。これは接触角の大きい水銀の特性を利用し、多孔質媒体の間隙径分布を求める手法である。本論では、堆積物・岩石内の間隙可視化のために、これらの各手法を実際に試みた。以下に各手法の方法論とその優位点および欠点について、それぞれ報告していく。

3 X 線 CT 装置による内部構造の非破壊観察

3.1 測定原理

X 線 CT (Computerized Tomography) はさまざまな光路で入射し透過させた X 線の強度を測定し、サンプル内部の X 線吸収係数の空間分布を示す画像を計算機で再構築する装置である[1]。非破壊で内部の構造の観察が可能であるため、主に医療の現場で頻繁に使用されるが、堆積物や岩石等の地質媒体での使用も多い[2,3]。

X 線が物質を通過する際には、X 線の散乱・吸収が生じ、透過後の強度は減少する。この散乱・吸収は X 線のエネルギーに依存し、レイリー散乱（原子核による光子散乱）、光電効果（電子による光子吸収・輻射）およびコンプトン散乱（電子と光子の非弾性衝突）が挙げられる。低原子番号の元素もしくは高エネルギーの X 線に対してはコンプトン散乱が、高原子番号の元素もしくは低エネルギーの X 線に対しては光電効果が支配的な素因であり、可視光で有効なレイリー散乱による寄与は少ない[4]。また、X 線吸収係数は物質の密度と化学組成にも依存し、密度が高いほどもしくは高原子番号の元素を多く含むほど、その吸収係数は大きい。この X 線吸収係数は通常、水と空気の係数で規格化され（水の CT 値は 0、空気の CT 値は -1000）、無次元の CT 値として表されることが多い。

3.2 実施内容

今回、撮影に用いた装置は産業技術総合研究所地質調査総合センター所有の日立メディコ社製の医療用 X 線 CT 装置 CT-W2000 である (Fig. 1a)。この装置は 768 素子の高圧キセノンガス検出器を持ち、X 線源と検出器が一体で回転する第 3 世代型の特徴を備えた CT 装置である。搭載している X 線管球は Cu と Al で、2000kHz の高周波インバータ一制御により連続 X 線を発生させる。最大 X 線管電圧は 130kV、最小スライス厚は 1mm、最小撮影領域直径は 160mm である。出力される画像は TIFF 形式で保存され、最大 512 x 512 のピクセル数と 16bit による階調表示をもつ。この出力像の画像解像度は 0.31mm/pixel であるため、本 X 線 CT 装置の実質的な空間分解能は 0.31mm と言える。

X 線 CT 装置による粘土の非破壊観察結果を示す (Fig. 1b)。この粘土は地質学的には遠洋性粘土と呼ばれ、国際深海掘削計画第 185 次航海によって、伊豆-ボニン海溝の東、約 100km に位置する深海底から掘削、採取された試料であ

る。粘土鉱物の相対量比としては、カオリナイトが 4.8%、クロライトが 5.2%、イライトが 54.1%、スマクタイトが 35.9% である。鉱物粒子のモード径（最頻度粒子径）は 2-4 μm である。この X 線 CT 画像では、密度差もしくは化学組成差に依存した CT 値のコントラストによって、層状構造（ラミネーション）が顕著に認められる。中央左の部分には内部に包有されている CT 値の高い物質（おそらくマンガンノジュール）が認められる。しかし、間隙部分を認識できるほどの画像解像度はない。次に、別の堆積物の観察結果を示す (Fig. 1c)。これは同様に深海底から採取された火山灰を挟むシルト質堆積物である。粘土鉱物の相対量比としては、カオリナイトが 3.5%、クロライトが 18.3%、イライトが 51.6%、スマクタイトが 26.6% である。鉱物粒子のモード径（最頻度粒子径）は 70-80 μm である。この X 線 CT 画像では、中央部に CT 値の高い部分および層状構造の乱れが観察される。前者は地層面と平行な形状でかつ碎屑性であるためラミネーションに、後者は虫食い状であるため生物擾乱による乱れと考えられる。先の画像と同様に、間隙部分を認識することは出来ない。

3.3 検討結果

X 線 CT 装置を用いた堆積物の観察の結果、次のような優位点と欠点が挙げられる。優位点として、非破壊で内部の構造を観察できること、特別な試料の準備が不要、スラ

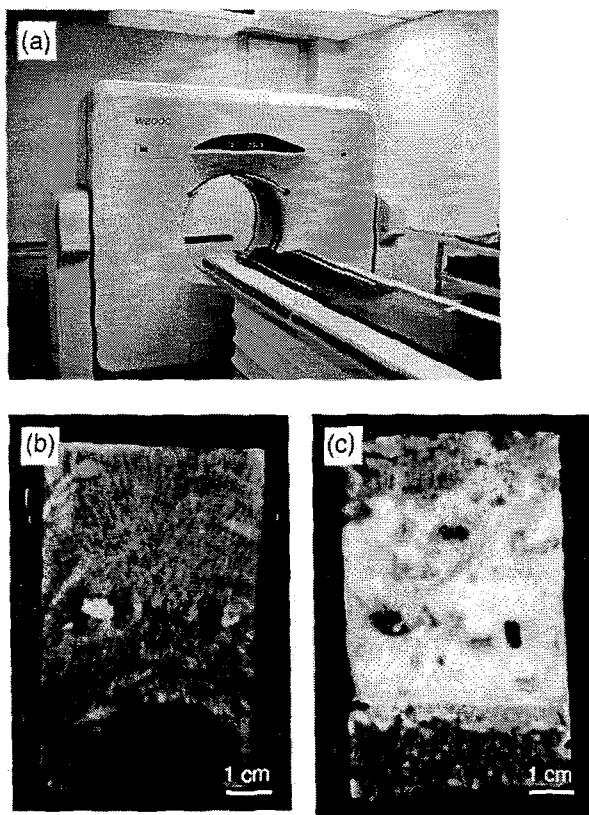


Fig.1 (a) Photo image of the medical X-ray CT scanner W2000. (b) X-ray CT image of clayey sediment. (c) X-ray CT images of volcanoclastic clayey sediment.

イス撮影を行った場合には3次元像が得られる等が挙げられる。一方、欠点として、解像度が0.3mmであるため堆積物中の間隙部分の認定まではできないことと密度と化学組成の両方に依存するCT値の取り扱いが難しいことが挙げられる。しかし、近年、マイクロフォーカスX線CTの開発が進み、数ミクロンレベルの解像度を持つに至っており、この医療用X線CTでの解像度の問題を克服する装置となりえるだろう。

4 着色樹脂を間隙部分に浸透させる方法

4.1 実施内容

次に、間隙構造の可視化のために、着色した樹脂を間隙に埋め込む方法を試みた。着色した樹脂を間隙部分に埋め込み、その光学顕微鏡下の画像を元に、着色部とそれ以外の部分に2値化を行い、間隙部のみを選択、可視化する手法である。以下にその手順を説明する[5]。

まず、着色樹脂をエポキシ系樹脂に適当な染料を混合させて作成する。樹脂と染料の相性が重要で、相性が悪い場合、染料がコロイド状になったり、全く混ざらなかったりする。今回は「ペトロポキシ154」というエポキシ系樹脂に市販の赤色の水彩絵の具を混合させた。どの色の染料を使うかは、試料によって異なり、今回の試料は鏡下において青系の鉱物（石英など）が多いため、赤色を採用した。青色顔料を用いた例も報告されている[6-8]。試料への樹脂の埋め込みの手順を説明する。あらかじめ樹脂のみを真空状態で脱気し、次に樹脂中にチップサイズの試料を浸し真空状態で脱気させる。真空状態で脱気する時間は真空ポンプの性能に左右されるが、今回は計20分ポンプを稼働させ、最後に真空状態のまま一晩放置した。次にその試料の薄片を作成していく。また、樹脂が間隙のすみずみまで浸透しているかどうかを確認するために、あらかじめ、樹脂を埋め込んでいない試料の薄片を作成しておき、それらを比較することも有効である。

従来、鏡下画像の取り込みには写真が使われてきた。しかし、この方法では、フィルムの感度や撮影条件（露出など）、現像条件によって画像の濃淡や色合いなどが一定にならず、各フィルム間での写真画像の比較は難しい。そのため、顕微鏡に192万画素のCCDカメラ（日本ポラロイド社製デジタルマイクロスコープカメラ）を装着し、鏡下の画像を直接、デジタル画像として取り込む方法を採用した。取り込んだ光学顕微鏡下の画像を示す(Fig. 2a)。試料は赤石山脈に露出する犬居層群から採取した。犬居層群は、block-in matrix構造や複合面構造が発達する著しく剪断をうけた砂岩や泥岩から主に構成され、メランジと記載される。着色した間隙部分は面構造と平行なクラックとして認められる。ちなみに、画像の総画素数は1600pixel×1200pixel、色表現は1677万色である(1枚の画像は約5

メガバイトの容量でTIFF形式)。顕微鏡の光源はハロゲンランプ（色温度3200度）である。この際、1pixelが実際のどのくらいの長さに対応しているのかを確認するため、スケールバーも同じ倍率で取り込んでおく。今回は数10ミクロンオーダーでの間隙構造の可視化を目的にしているため、画像解像度を1.47mm/pixelと設定した。1pixelをどの長さにするかは、どのスケールでの解析を目的にしているかによって異なる。しかし、取り込んだデジタル画像の総画素数や画像解像度、色数等は、2次的に変更可能である。

次に取り込んだデジタル画像中の間隙だけを可視化するために、Macintosh用画像処理・解析ソフト、Ultimage Pro/J ver.2.6.3 (Graftek, Rio Grande Software社製)を使用した。対象物の長さや形状などを測りたいのであれば、それらのカラーや濃淡情報は必ずしも必要なく、むしろ、測定対象物だけに1という値を与える、それ以外には0を与えて、対象物だけを抜き出してしまった方がコンピュータの負担も軽い。そのため、色の3原色R, G, Bごとに濃淡情報を2つの値に置き換えてしまう2値化を行う。各原色の濃淡画像を2値化して対象物を際立たせるためには、濃淡画像中の対象物の濃淡レベルがどのくらいなのか、その範囲の上限値と下限値を設定する必要がある。次に、その上限値と下限値に挟まれる範囲内の濃淡レベルの画素に1を、それ以外の画素に0を与える変換処理を行う。この2値化のための上限値と下限値はしきい値(threshold)と呼ばれる。今回の試料では、赤色を呈す間隙構造を示す画素を1にし、それ以外を0と設定することによって、間隙構造のみを選択した画像へと変換した。その際のしきい値の設定条件はFig. 2bに、2値化された間隙画像をFig. 2cにそれぞれ示す。この2値画像計測において最も重要なのはこのしきい値の設定で、この設定の善し悪しはそのまま画像計測の精度に反映されてしまう。この設定に人為的な要素が入ることは否めないので、いくつか条件を変えて以下の連続の解析を行い、最後にその設定差が解析結果に与える誤差を確認する必要がある。しかし人間が手でトレースするなどといった従来の方法よりはるかに客観性は高い。また2値画像計測の前に、エッジ処理等を行い、間隙とそれ以外の部分との境界を強調することも有効である。

間隙とそれ以外の部分に2値化されたデジタル画像をもとに、先ほどと同じ画像解析ソフト、Ultimage Proによって、その間隙構造の定量的な評価も可能である。この2値化された画像をさらにthresholdingすることによって、間隙率を自動計算することができる。その結果、画像全体での間隙率は3%と求められる。一方、同じ試料における水飽和法による間隙率は3.7%である。この微小な差は、2次元断面での間隙率は切断する面によっては3次元での値と異なり、かつ樹脂の粘性は水に比べてはるかに高いため、水が入り込める微小な間隙に樹脂が入り込めないといつ

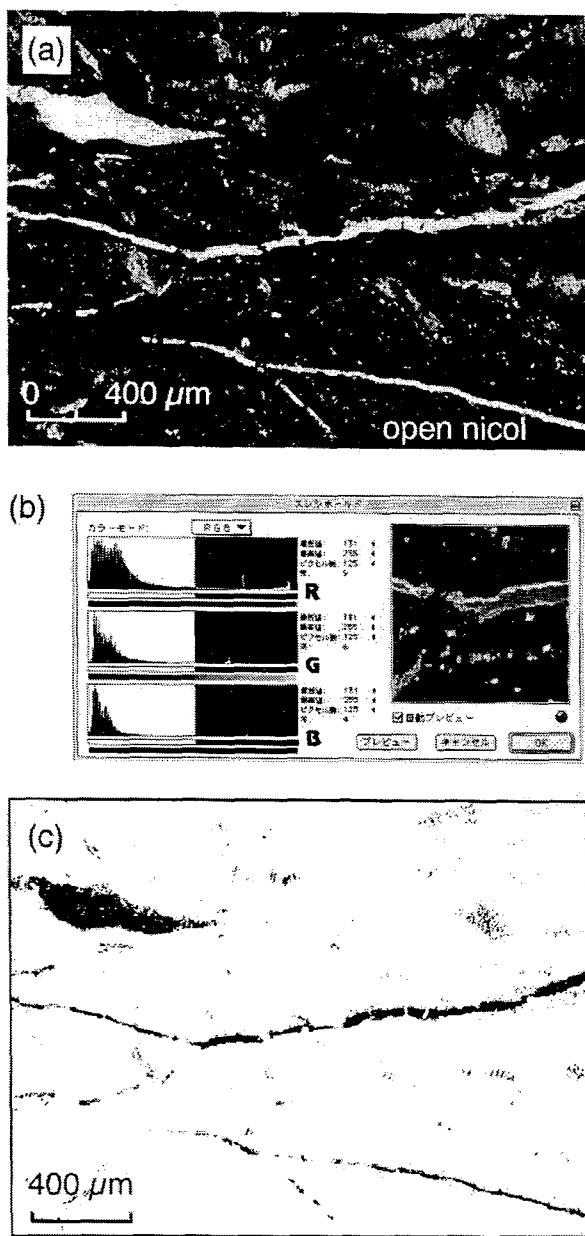


Fig.2 (a) Digitized microscopic optical image of void structure filled with red colored epoxy for a thin section. (b) Thresholding condition for void structure, applying three thresholds for red (R), green (G) and blue (B). (c) Segmented binary image of void structure.

た問題も存在する。また、間隙の形態解析によって、各間隙（オブジェクト）の形態に関するあらゆるパラメーターを引き出すことができる。間隙の面積や周囲長、最長軸の方向、橢円近似、全体に対する面積比率などである。

4.2 検討結果

以上、着色樹脂を間隙部分に埋め込む方法では、次のような優位点と欠点が挙げられる。優位点としては、2値化した間隙画像を用いてそれに関する幾何学的な情報が解析可能な点が挙げられる。しかし、欠点として、樹脂を用

いているため、その粘性の高さによってサブミクロンレベルの細かな間隙部分には浸透できず、そのサイズの解析が出来ない点が挙げられる。また2次元的な情報しか読みとることが出来ない点も欠点である。

5 共焦点レーザー顕微鏡による間隙可視化

5.1 測定原理

樹脂を間隙部分に埋め込んで観察する方法としては、前述した光学顕微鏡による観察のほかに、共焦点レーザー顕微鏡（Confocal Laser Scanning Microscope, 略して CLSM）も近年、頻繁に使用されている[9]。1999年に出版された Physics and Chemistry of the Earth (A) の第 24 卷、第 7 号にはこの CLSM による間隙可視化の特集号が掲載されている[10]。

共焦点光学系とは、レーザ光を試料面に照射し、反射光をピンホールを通して検出器に集光させる。焦点の合っている場所からの反射光の大部分はピンホールを通過するが、焦点の合っていない場所からの反射光は、ピンホールの部分で広がってしまうため、ピンホールを通過する光量が激減する。このため、焦点が合った部分だけの画像を得ることができる仕組みである。この共焦点系の概要図を Fig. 3 に示す。実際は各深度における反射光の強度分布を、共焦点光学系を経て PC にデジタル情報として記録し、2 次元で走査させ 2 次元像を構築させる。さらにステージの高さ方向を段階的に変えることによって、異なる高さの共焦点画像を上で 3 次元構築し、焦点深度の深い 3 次元画像を得ることができる顕微鏡である。レーザーの種類には ArKr レーザー（波長 488, 568, 647nm）などが用いられ、その波長と空間分解能は次の関係をもつ。

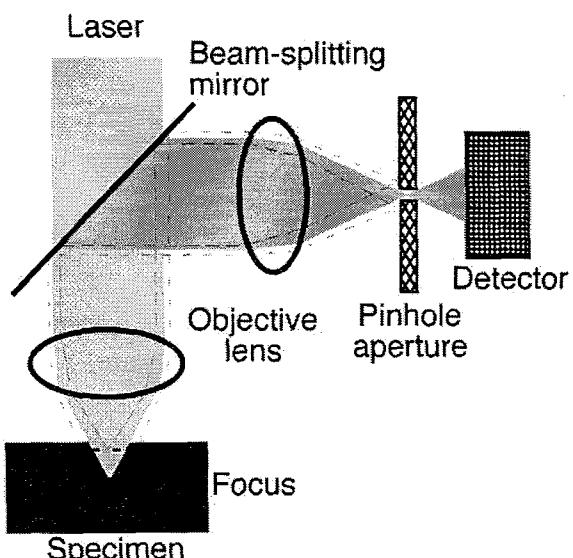


Fig.3 Schematic diagram of Confocal Laser Scanning Microscope.

分解能=定数 × 入射レーザーの波長 / N.A.

上記のレーザーの場合、最大の分解能はおよそ $0.2 \mu\text{m}$ 程度である。さらに、蛍光剤を混ぜた樹脂を先の手法と同様に間隙に浸透させ、レーザー照射によって励起、発光した蛍光を CLSM で像を結ばせ、間隙の 3 次元構造を得ることも行われている[9]。

5.2 検討結果

この手法では、間隙の 3 次元構造をミクロンレベルの解像度で得ることができる。しかし、不透明な鉱物の場合、レーザーの減衰が激しく、深度方向の情報を得ることが困難である。透明な鉱物を多く含む岩石、例えば石英質砂岩では、 $200 \mu\text{m}$ 程度まで深度情報を得ることができる。また、先の手法と同じく、樹脂を間隙部分に埋め込んでいるため、高い粘性をもつ樹脂はサブミクロンスケールの間隙部分に進入することができない。この装置自体の解像度および樹脂の粘性の問題によって、実用的な解像度は数ミクロンから数 10 ミクロンと言える。

6 走査型電子顕微鏡による間隙の観察

6.1 実施内容

走査型電子顕微鏡による岩石中の間隙構造の可視化は古くから行われている[11,12]。和泉砂岩とベレア砂岩の表面を研磨し、イオン・スパッタ法によって白金で金属コーティングした後、走査型電子顕微鏡（日立製 S-2250N）を用いて観察を行った結果を Fig. 4 に示す。観察時の加速電圧は 20kV である。SEM 画像は試料から放出される 2 次電子の強さの相対的な差を示しており、この 2 次電子の放出は試料表面の化学組成や入射電子との角度、電位分布によって異なるため、SEM 画像が単純に鉛直方向での情報とは一致しないが、その相対的なコントラストによって、間隙部分の認定が可能である。和泉砂岩では、数 $100 \mu\text{m}$ 径の砂粒子とその周辺のセメント部およびセメント部内の微小な間隙が認められる。ベレア砂岩では、セメント部が存在せず、約 $100 \mu\text{m}$ 径の砂粒子とその周辺の間隙部との区別が顕著に認められる。

次に、粘土の間隙構造の観察結果を Fig. 5 に示す。先の X 線 CT のによる観察に用いた試料 (Fig. 1b) と同一のものであり、粘土鉱物の相対量比は、カオリナイトが 4.8%、クロライトが 5.2%、イライトが 54.1%、スメクタイトが 35.9% である。水分を多く含む海底堆積物等では、試料中の間隙水の脱水を行わなければならない。この脱水には、単純に試料を自然乾燥もしくはオーブンで乾燥 (50°C で 24 時間) させる方法と、凍結乾燥法 (freeze drying)、臨界点乾燥法 (critical point drying) が用いられている。自然乾燥・オーブン乾燥では、脱水時に水の表面張力もしくは水自体の移動に伴い微細な粘土粒子が移動して原形組織が変化する

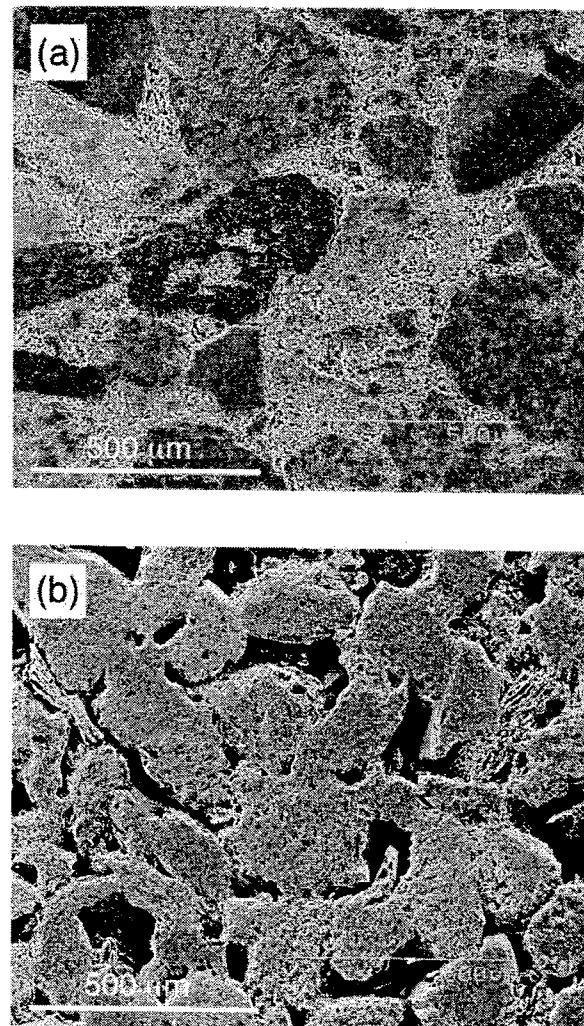


Fig.4 SEM images of rock samples. (a) Izumi sandstone. (b) Berea sandstone.

可能性が強い。そこで、近年、電子顕微鏡を用いた粘土の微細構造の観察には凍結乾燥法による脱水が行われるようになってきた[13-15]。粘土の脱水のための凍結乾燥法は、次の手順である。

- (1) 試料を必要な大きさに切り出す。ここでは 1cm^3 程度の立方体に整形した。
- (2) エタノール液に試料を 1 ヶ月浸して、水をエタノールに置換させる。
- (3) 第三ブチルアルコール液に試料を 1 ヶ月浸して、エタノールを第三ブチルアルコール液に置換させる。
- (4) 第三ブチルアルコール液から試料を取り出し、液体窒素で冷却された容器に入れ、瞬間凍結させる。
- (5) あらかじめ 10°C 以下に冷却した真空デシケーターに凍結した試料を入れ、冷温状態を維持したまま真空ポンプで圧力を下げ、第三ブチルアルコールを昇華させる。以上で凍結乾燥させた粘土試料が出来上がる。一方、オーブンでの乾燥では、試料を適当な大きさに切り出した後、 50°C の恒温槽に 24 時間入れ、間隙水の脱水・乾燥を行う。

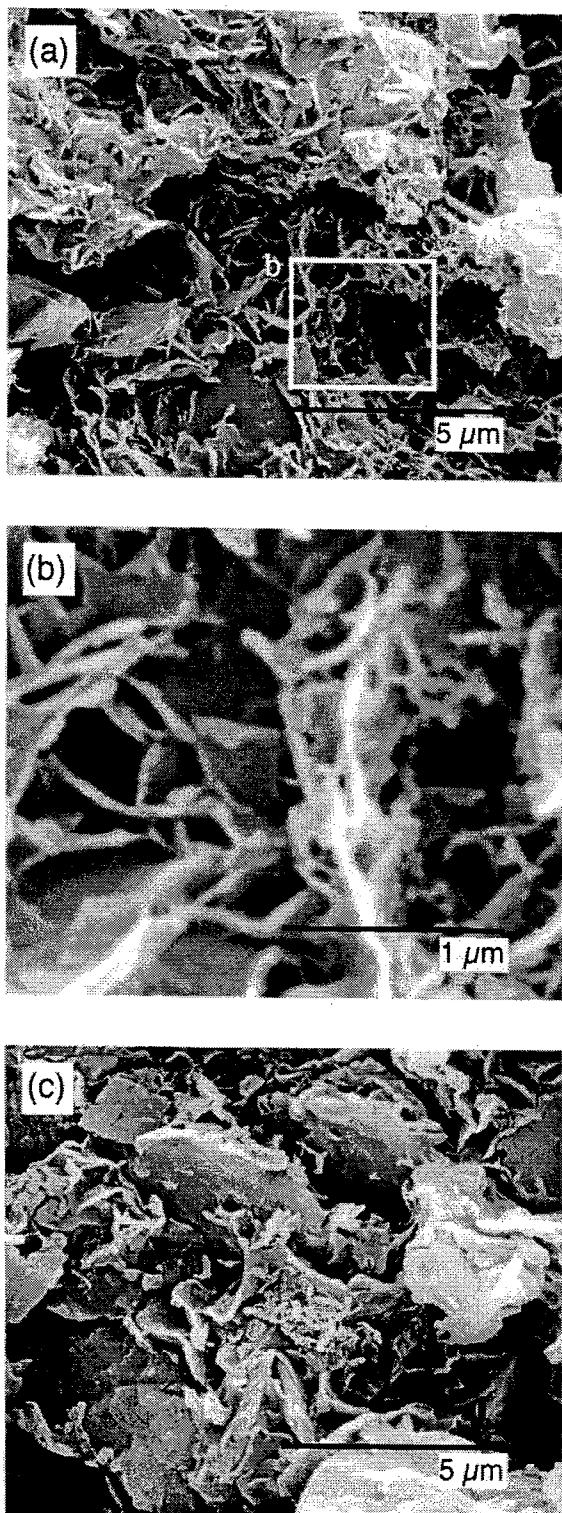


Fig.5 (a) SEM image of clayey sediment dried by the T-butyl alcohol freeze drying method. (b) SEM image of clayey sediment dried by oven drying method.

先ほど X 線 CT 装置で観察を行った遠洋性粘土を、イオン・スパッタ法によって白金で金属コーティングした後、走査型電子顕微鏡（日立製 S-2250N）を用いて、微細構造の観察を行った。観察時の加速電圧は 20kV である。Fig. 5a は凍結乾燥処理後の試料の SEM 画像、Fig. 5b はその拡大

領域での SEM 画像、および Fig. 5c はオーブンで脱水させた試料での SEM 画像を示す。Fig. 5a ではミクロンサイズ以下のサイズの粘土が面と稜もしくは面と面が接している状態 (FE and FF contact) が保存されている。さらに拡大した Fig. 5b で、その粘土鉱物粒子の接触状態が認められる。一方、Fig. 5c では、ミクロンサイズ以下の粒子が少なく、3-5 μm 径の粒子表面に平行に付着しているのが認められる。FE and FF contact の構造は顕著ではない。よって、この SEM 像は明らかに凍結乾燥させた状態での Fig. 5a と異なる。このように、ほぼ粘土鉱物粒子だけで構成される遠洋性粘土堆積物の SEM 観察には凍結乾燥法が有効である。しかし、粘土鉱物をあまり含まない試料（例えばシルト質堆積物）では、両者の処理による微小構造の差に大差はない[16]。粘土鉱物の量比によって、どの乾燥処理方法を用いるかを決定するのが賢明と言える。

6.2 検討結果

以上、走査型電子顕微鏡を用いた間隙構造の可視化では、次のような優位点と欠点が挙げられる。優位点として、数 100nm レベルまでの解像度での観察が可能である。しかし、先にも述べたように、SEM 画像は試料から放出される 2 次電子の強さの相対的な差を示しており、この 2 次電子の放出は試料表面の化学組成や入射電子との角度、電位分布によって異なるため、SEM 画像が単純に鉛直方向での情報とは一致しない。そのため、その画像は画像解析等の定量的な解析には向かない。さらに、粘土の場合、脱水処理が必要となり、試料準備に時間を要する。ベントナイトに第三ブチルアルコール凍結乾燥処理を行った場合、その透水性の悪さに起因して、その処理に数ヶ月を要する。

7 水銀圧入法による間隙径分布の測定

7.1 測定原理

水銀は接触角が大きいため、常圧では細孔まで入り込むことが出来ない。この特性を利用し、水銀の圧力を段階的に変えることによって間隙径を調べる装置が水銀圧入ボロシメーターである (Fig. 6a)。水銀の接触角はモンモリロナイトに対しては 139°、イライトに対しては 149°、石英に対しては 130° である。Fig. 6b に示す、この接触角 (θ) と水銀の圧入圧力 (P)、水銀の表面張力 (σ) および間隙径 (R) には次の関係が得られている[17]。

$$R = -2\sigma \cos \theta / P$$

さらに間隙に水銀を圧入する際の水銀の仕事量は間隙内部表面を水銀で濡れさせるために水銀の表面張力による抵抗を克服する仕事量と等しく、これは圧入量と比表面積 (S_v) との次の関係式を導く[18]。

$$S_v = - \int_0^{V_{max}} P dV / (M \sigma \cos \theta)$$

M は試料の質量である。以上の 2 式に基づき、水銀の圧入

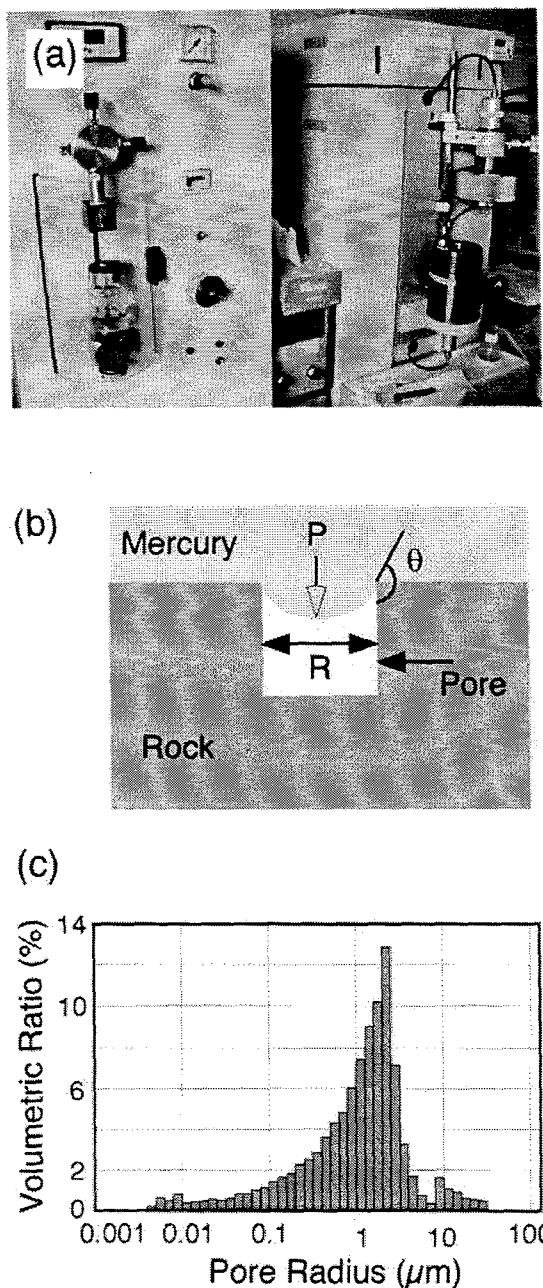


Fig.6 Mercury Intrusion Porosimetry. (a) Photo image of the equipment. (b) Relationship between pressure of mercury and pore size. (c) Pore size distribution of clayey sediment.

圧力を段階的に変化させながら、各圧力における水銀の圧入量を測定し、各間隙径における体積頻度を計算することができる。

7.2 実施内容

今回、測定に使用した装置は産業技術総合研究所地質調査総合センターに導入されている Carlo Erba 製ポロシメーター 2000 である。-13.3kPa から 200MPa まで段階的に加圧させることができ、細孔半径の測定範囲は $3.7 \times 10^{-3} \sim 56 \mu\text{m}$ である。今回は水銀と試料間の接触角は 141.3° ，

水銀の表面張力は 480 dyn/cm として計算を行っている。Fig. 6c はシルト質堆積物での測定結果を示している。

7.3 検討結果

水銀圧入法では、各間隙径におけるその体積頻度を求めることができる。これが、本手法の最大の優位点といえる。一方、欠点としては、水銀の圧入圧力と間隙径との関係において、間隙の 2 次元断面を円と仮定していること、外部と繋がっている間隙ではその外側の孔を測定するため眞の間隙径を過小評価してしまうこと、試料整形時にできた表面の凹凸を間隙と見なし、数 $10 \mu\text{m}$ 以上の間隙径の体積頻度のデータの信頼性が低いなどが挙げられる。

8 原子間力顕微鏡による間隙可視化

8.1 測定原理

原子間力顕微鏡 (AFM : Atomic Force Microscope) は走査型トンネル顕微鏡 (STM : Scanning Tunneling Microscope) の一種で、絶縁体の表面を観察する方法として、1986 年に Binning らによって開発された[19]。原子間力顕微鏡の原理は走査型トンネル顕微鏡の応用であるため、初めに後者について解説を行う。走査型トンネル顕微鏡とは、鋭く尖った金属の針 (探針) を導電性の試料表面に 1nm 程度まで近づけ、探針と試料間に電圧をかけることによって生じるトンネル電流をモニタしながら、探針を試料表面で走査し、その表面凹凸の像を得る手法である。1982 年に Binning と Rohrer によって発明された[20]。探針と試料間を流れるトンネル電流はその距離に強く依存し、距離が 0.1nm かわるとトンネル電流は一桁変化する。そのため、鉛直方向 (探針と試料間の方向) の分解能が非常に高く、 0.1nm オーダーである。さらに、トンネル電流の大半は針先端の原子一個から一番近い試料表面の原子に流れ、横方向へのトンネル確率は低いため、走査方向 (試料面方向) での分解能も非常に高い (0.1nm オーダー)。しかし、この手法ではトンネル電流を用いているため、導電性の試料しか観察できないといった問題点が存在する。そこで、試料と探針間での原子間力を使用して、絶縁体表面の観察を可能にしたものが原子間力顕微鏡である。この装置の原理は、トンネル電流が流れない絶縁体表面の凹凸を探針のついた小さなてこ (カンチレバー) を使って走査し、さらにそのてこのたわみを STM の探針で読みとるものである (Fig. 7a)。具体的には、カンチレバーを試料表面に近づけると (距離が 0.1nm オーダー)、Lennard-Jones 型のポテンシャルで近似されるように、遠距離でファンデルワールス力による引力が、近距離で電子雲の重なりによる斥力が働く。この原子間力によって、レバーが引力もしくは斥力によって上下方向にたわむ。レバーの背面は導体になっており、そのたわみ量をこの上方に設置した STM によって読みとる。力

はバネ定数とたわみ量の積から計算され、この力（または力の勾配）を一定にすることで、STM 同様、試料表面の微細形状を知ることができるのである。そこで、鉱物粒子の部分とそれ以外の間隙部分に凹凸をつけ、その表面を AFM で測定することによって間隙の可視化を行うことが可能である[21]。以下にその手順を解説する。

試料は静岡県赤石山脈に分布する寸又川層群から採取した砂岩である。本層群は陸源性のターピタイト起源の砂岩泥岩を主体とする地層からなり、砂岩層や泥岩層を挟む上部白亜系である。試料はまず、チップ状に整形した後、観察面を #800 程度の研磨剤を用いて 10 分間、研磨する。そして、アセトンに溶解する樹脂（例えばアロンアルファ）を観察面に塗付し、間隙に浸透させる。樹脂が十分に浸透・固化するよう 1 晩、放置する。次にその面を徐々に研磨し、最終的にはダイヤモンド研磨機において $1\text{ }\mu\text{m}$ の研磨剤を用いて 10 分間、研磨する。最後に、間隙に埋め込んだ樹脂を溶解させ間隙部分にくぼみを付けさせるため、試料をアセトンに 1 晩、浸しておく。以上の作業によって、くぼんだ間隙部分と研磨された面とに凹凸がついた観察

面が出来上がる。硬岩の場合、必ずしも樹脂を観察面に塗付する必要はないが、軟らかい堆積岩などの場合、研磨の際に粒子の脱落により間隙が広がる可能性があるため、樹脂を用いるほうが望ましい。

8.2 実施内容

本研究で使用した原子間力顕微鏡はセイコーインスツルメント社製の Nanopics である (Fig. 7b)。この装置の分解能は垂直方向 0.5nm 、走査方向 1nm で、走査範囲は垂直方向で $\pm 10\text{ }\mu\text{m}$ 、走査方向で $500\text{nm} \sim 1\text{mm}$ 角である。走査時間は、1 フレームあたり 12 秒～1792 秒と可変である。探針のバネ定数は約 3N/m （コンタクトモード）である。AFM による試料表面の分析結果を Fig. 8a に示す。測定条件は走査範囲 1mm 角、走査速度 $380\text{ 秒}/1\text{ フレーム}$ 、探針にかかる力は 500mV （引力モード）である。但し、試料と探針間の原子間力は、装置上の設定や試料の化学組成に依存する。この力の条件と原子間力との関係は厳密には不明である。また、同じ観察領域の SEM 像を Fig. 8b に示す。両者の画像の比較の結果、AFM で観察される像は SEM 像と非常によく一致していることがわかる。数 $10 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の径をもつ砂粒子の周囲には微小な凹部（径もしくは幅が $1 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 程度）が分布し、複数の砂粒子の隙間の領域には比較的大きな凹部（径が $20 \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ ）が認められる。しかし、AFM 像の左上の領域にはおそらく探針の引っかかりによると考えられるノイズが若干認められる。画像として両者を比較した場合、AFM 像より SEM 像のほうが若干、高解像度に見えるのは、デジタルに変換された AFM 画像は 512×512 画素で 1677 万階調の情報をもつものに対し、SEM 画像は最大 1280×960 画素で 256 階調の情報をもつことに起因する。しかし、深さ方向に対する情報量としては AFM 像のほうが SEM 像より格段優れており、定量的な数值（深度）として表すことが可能である (Fig. 8c)。

観察の結果、砂粒子の周辺に凹部が分布することが多い、砂粒子表面に凹凸はほとんど認められないといった観察事実が明らかになった。さらに AFM 像と SEM 画像は非常によく一致する。また、研磨された試料表面に AFM および SEM で観察される凹部は間隙に、平坦面は固体部分である粒子に相当すると言える。さらに、AFM 像での凹部は間隙に相当するため、ある深さでしきい値を設定し、それより浅い部分（粒子部）と深い部分（間隙部）とに 2 値化することによって、間隙分布の 2 次元像へと変換が可能である。このしきい値の設定のために水飽和法で測定した有効間隙率を基準として用いた。しきい値を少しずつえてゆき、それによる選択された間隙部分の面積比率がその有効間隙率と同じになるように設定を行う。なお、この設定において、画像解像度より大きな間隙のみでの補正した間隙率の計算に水銀ポロシメーターを用いた間隙径分布も必要である。この 2 値化によって間隙部分のみを選択し

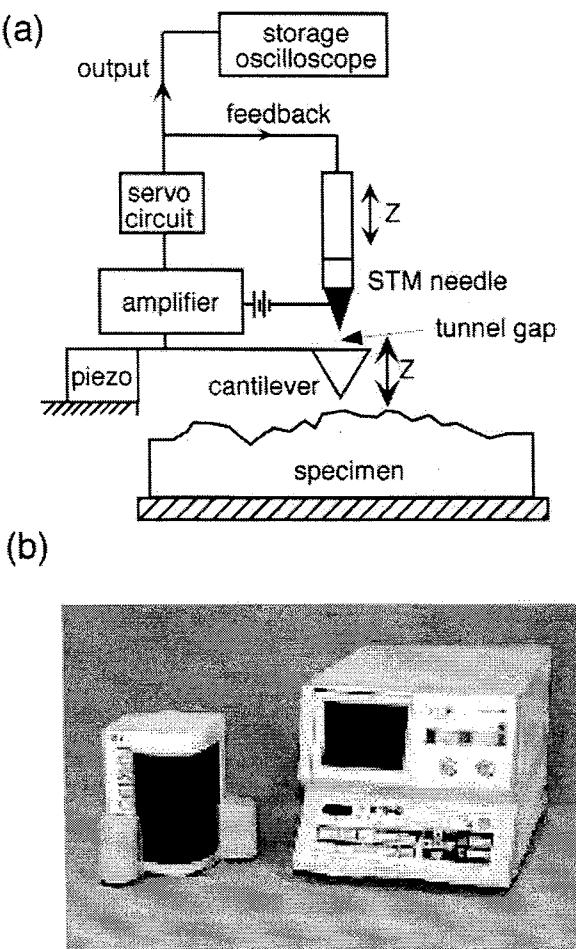


Fig.7 Atomic Force Microscope. (a) Photo image of the equipment. (b) Schematic diagram of the equipment.

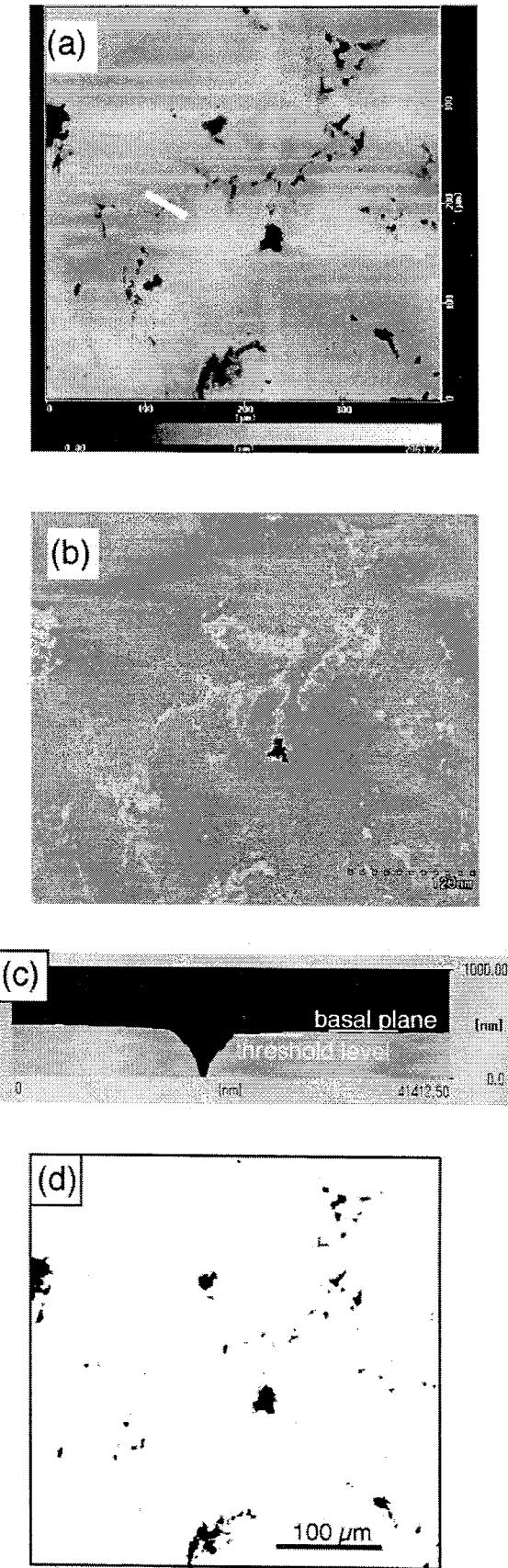


Fig.3 AFM image of the polished surface of Sumatagawa sandstone. (b) SEM image of the same area to AFM image. (c) Profile of the AFM image along while line in a. (d) Segmented pore image.

た画像を Fig. 8d に示す。さらにこの 2 値化画像を、粒子解析によって間隙の幾何学的な情報（例えば間隙径分布）を解析することも出来る。

8.3 検討結果

原子間力顕微鏡は 0.1nm レベルの解像度をもち、さらに深さ方向に定量性をもつ。そのため、表面凹凸情報から間隙部分の定量的な同定が可能であり、SEM などと比較して顕著な優位性をもつ。しかし、CSLM のように間隙の 3 次元像を可視化することは難しい。

9 等価管路モデルによる透水係数の推定

AFM によって可視化した画像を粒子解析することによって得られた間隙径分布データおよび水銀圧入法による間隙径分布データを等価管路モデルに入力し、透水係数の推定が可能である。等価管路モデルとは、多孔質媒体における透水経路を Hagen-Poiseuille の円筒形直管内の層流状態での粘性流と仮定し、ミクロな間隙での移流を反映させた透水係数を評価するモデルである。細管内の流れのフラックスは以下の関係式で示すことができる。

$$Q = \pi \nu R^4 I / 8\mu$$

Q はフランクス、 ν は流体の密度、 R は円筒の半径、 I は動水勾配、 μ は流体の粘性係数である。このモデルには、キャピラリーモデル、動水半径モデル (Kozaeny-Carman Equation)、マーシャル確率論モデル、ジャン-ホルツ確率論モデルなどが提案されている[22]。キャピラリーモデルでは、円筒形の細管でのフランクスの総和をダルシー則と対応させ固有透水係数 (K) に変換するモデルである。

$$K = \phi \sum r_i^2 f(r_i) / 8$$

ϕ は間隙率、 r_i は間隙の半径、 $f(r_i)$ は全間隙容積に占める任意の間隙寸法の容積比である。動水半径モデルは、間隙の表面積から細管の半径を導き、同様にダルシー則と対応させ固有透水係数 (K) に変換するモデルである。

$$K = C_s \phi R_H^2$$

C_s は形状ファクター、 R_H は動水半径（間隙の容積/間隙の表面積）である。

先の間隙径分布データを元に、以上のモデルを採用し、推定した透水係数を Table 1 に示す。また、同一岩体から採取した試料を室内試験で測定した固有透水係数も示す。測定時の条件は、拘束圧 0.5MPa、定水位法による測定である。それを比較すると、実際の測定値と推定した値はかなり異なる。特に、キャピラリーモデルは 4 枠も大きい値を示す。これは間隙を単に連結した円筒と仮定していることに起因するであろう。その他のモデルでは誤差は 1 枠程度であるので、この誤差の範囲で有効性をもつ。しかし、等価管路モデルでは実際の間隙の屈曲性や連結性の取り扱いが難しい。また、このモデルではマイクロクラックの取

り扱いが困難であり、鉱物表面での水分子の吸着性などを考慮できない。本論で紹介した各手法で可視化した間隙構造のデータをより実用的に用いるためには、以上の問題を考慮したモデルの改良が必要とも言える。

10 まとめ

以上のように、堆積物・岩石中の間隙の可視化およびその定量的評価のために、X線CT装置による内部構造の非破壊観察、着色樹脂を間隙部分に浸透させる方法、共焦点レーザー顕微鏡による間隙可視化、走査型電子顕微鏡による間隙の観察、水銀圧入法による間隙径分布の測定、原子間力顕微鏡による間隙可視化、及び等価管路モデルによる透水係数の推定を行った。各手法の優位点と欠点をTable2に示す。X線CTでは非破壊で3次元像を得ることができ、マイクロフォーカスのX線を用いることによって数ミクロンレベルの解像度を持ち、かなり有力な装置である。但し、CT値の物理的な取り扱いが難しい、着色樹脂を用いる方法では、間隙のみを光学顕微鏡下で可視化することができるが、樹脂の粘性の問題や2次元像に限定されるとい

った欠点をもつ。CSLMでも同様に樹脂の問題をもつが、唯一、ミクロンスケールでの間隙の3次元像を得ることができる(但し、レーザーの減衰による深度の限界がある)。SEMでは、より高倍率での観察が可能であるが、2次電子の相対的強度を示しているSEM画像の物理的な取り扱いが困難で、定量的な解析に用いることが出来ない。一方、AFMではさらに高倍率での観察が可能で、深さ方向に定量性をもつため、その方向にしきい値を設定することによって間隙の2次元像を得ることができる。水銀圧入法では、間隙径の過小・過大評価の問題をもつが、比較的、容易に間隙径分布データを得ることができる。また、間隙の幾何学的情報を用いて透水係数を推定するため、等価管路モデルを採用した。このモデルには間隙径分布のデータが必要であるため、AFMおよび水銀圧入法が有効である。また、各手法に適する適さないといった分類分けも考慮する必要がある。一般に粘土試料は軟らかいため、原子間力顕微鏡の観察には適さない。カンチレバーで試料表面を操作する際、レバーが粘土粒子を引っかけてしまうためである。それ以外の手法では、岩種を問わず、幅広く応用が可能である。

Table1 Permeability estimation by equivalent channel model.

Methods	Models	Intrinsic Permeability (darcy)
Mercury Intrusion Porosimeter	Capillary Model	3.32×10^{-2}
	Hydraulic Radius Model	3.31×10^{-5}
Atomic Force Microscope	Marshall Probabilistic Model	7.66×10^{-5}
	Kuang-Holtz Probabilistic Model	7.85×10^{-6}
Tri-axial compression machine	Capillary Model	1.05×10^{-1}
	Hydraulic Radius Model	3.13×10^{-5}
		1.03×10^{-6}

Table2 Advantages and disadvantages of each method for pore space visualization.

Methodology	Advantage	Disadvantage
X-ray CT Scan	nondestructive observation three-dimensional image	physical treatment of CT number two-dimensional image
Colored epoxy resin	pore space visualization	not so good resolution ($10 \mu m$) high viscosity of agent
CSLM	three-dimentional image	limited vertical profile ($200 \mu m$) high viscosity of agent
SEM	high resolution (100nm)	physical treatment of grading data long period of t-butyl replacement
Mercury Intrusion Porosimeter	pore size distribution easy measurement	throat-shaped pore compaction of friable specimen
AFM	quantitative topological data high resolution (10nm)	error of threshold at depth at profile impossible observation of friable specimen

以上、これらの各手法の優位点と欠点を考慮した結果、間隙の3次元像を得るためにマイクロフォーカスX線CTと共に焦点レーザー顕微鏡が、透水係数の推定には水銀圧入ポロシメーターとAFMが効果的な装置と言える。今後はこれらの手法を用いて、地下深部の岩石・岩盤の間隙構造の定量的評価およびそのデータベース化に向けて取り組んでいきたい。

引用文献

- [1] 岩井喜典: CTスキャン, コロナ社, 東京, 288p (1979).
- [2] Arthur, J. R. E. : New techniques to measure new parameters, *Proc. of Roscoe Material Symp. on Stress-Strain Behaviour of Soil*, Cambridge, pp.340-346 (1971).
- [3] Petrovic, A. M., Siebert, J. R., Rieke, P. E. : Soil bulk density analysis in three dimensions by computer tomography imaging, *J. Petrol. Sci. Eng.* **4**, pp.155-168 (1982).
- [4] 中野司, 中島善人, 中村光一, 池田進: X線CTによる岩石内部構造の観察・解析法. 地質学雑誌 **106**, 363-378 (2000).
- [5] 廣野哲朗, 中嶋悟: 画像処理・解析を用いた堆積岩中の間隙構造の可視化とその定量的評価. 地質学雑誌 **106**, 165-168 (2000).
- [6] 安部正治: 岩石の空隙を薄片で探る. 地質ニュース **404**, 60 (1988).
- [7] 高橋学, 薮自求, 大和田朗, 石島洋二: 青色顔料を混合した樹脂によるポア観察について. 応用地質 **33**, 50-62 (1992).
- [8] 薮自求, 大和田朗, 高橋学, 楠瀬勤一郎, 石島洋二: 砂岩の内部構造とその透水特性について. 地質ニュース **439**, 50-53 (1991).
- [9] Fredrich, J. T., Menendez, B. and Wong, T. -F. : Imaging the pore structure of geomaterials, *Science* **268**, pp.276-279 (1995).
- [10] Fredrich, J. T. : 3D imaging of porous media using Laser Scanning Confocal microscopy with application to microscale transport processes. *Physics and Chemistry of the Earth* **24**, 551-561 (1999).
- [11] Dullien, F. A. L. : *Porous media*. Academic Press, San Diego, pp.5-115 (1979).
- [12] 山口徹治, 磯部博志, 中山真一: 花崗岩内の微小間隙構造の解析. 放射性廃棄物研究 **3**, 99-107 (1997).
- [13] 滝沢茂: 凍結乾燥処理された不安定含水鉱物のSEM観察. 鉱物学雑誌 **26**, 211-214 (1997).
- [14] 滝沢茂, 川田多加美, 大野良樹: 含水未固結堆積物の固結および凍結乾燥法. 地質学雑誌 **101**, 941-944 (1995).
- [15] Takizawa, S., Ogawa, Y. : Dilatant clayey microstructure in the Barbados decollement zone. *Jour. Struct. Geol.* **21**, 117-122 (1999).
- [16] 廣野哲朗, 塩野正道, 小川勇二郎, 坂本竜彦, 中嶋悟, 小泉格: 凍結乾燥法で脱水させた含水未固結粘土の走査型電子顕微鏡観察. 地質学雑誌 **106**, 909-912 (2000).
- [17] Wachburn, E. W. : Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material. *Proc. National Academy Science* **7** 115-116 (1921).
- [18] Rootare, H. M., Prenzlow, C. F. : Surface areas from mercury porosimeter measurements. *J. Physical Chemistry* **71**, 2733-2736 (1967).
- [19] Binning, G., Quate, C.F., Gerber, CH. : Atomic force microscope, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930-933 (1986).
- [20] Binning, G., Rohrer H. ; The scanning tunneling microscope. *Sci. Am.* **253**, 40-46 (1985).
- [21] 廣野哲朗, 林為人, 中嶋悟, 高橋学: 原子間力顕微鏡を用いた地質媒体中の微小間隙の認定とその定量的評価. 応用地質 **42**, 23-29 (2001).
- [22] 林為人, 高橋学, 西田薰, 張銘: 透水挙動に関する等価管路モデルおよび堆積岩への適応例. 応用地質 **39**, 533-539 (1999).