

花崗岩内の微小間隙構造の解析[†]山口徹治^{††}、磯部博志^{††}、中山真一^{††}

岩石内におけるイオンの拡散現象を定量的に理解するためには、岩石の間隙構造に関する知見が不可欠である。間隙の大きさが拡散するイオンの大きさや平均自由行程に比べて充分大きいことや、間隙構造が均一であることは、間隙中におけるイオンの挙動にフィックの法則を適用するにあたっての前提条件である。そこで、花崗岩内の微小間隙の構造を水飽和法及び水銀圧入法で解析した。これらの方法は岩石の間隙率及び間隙径を測定する方法として一般的であるが、間隙率が極めて小さい岩石に対して精度のよい結果を得るためには工夫が必要である。水飽和法では、水飽和重量、乾燥重量及び水没重量から間隙率を測定するが、これらのうち水飽和重量が最も大きな誤差を伴いやすく、間隙率の測定精度に影響する。そこで乾燥曲線法を用いて水飽和重量を精度よく測定した。水銀圧入法では、サンプル表面の凹凸が測定誤差をもたらす。また間隙率が小さい岩石に対しては水銀の浸入量が少ないために測定精度が悪くなる。そこで測定を行なう岩石サンプルを直方体に切断加工するとともに、その直方体の試料5片（計約6 ml）を一度に測定に供することにより水銀浸入量を稼いだ。これらの工夫により、茨城県稲田産花崗岩及びカナダ、マニトバ州にあるカナダ原子力公社(AECL)の地下実験施設(URL)から採取した花崗岩（URL花崗岩）の間隙率を精度よく測定することができ、間隙径はほぼ対数正規分布をとることが確認された。稲田花崗岩の間隙率は $(0.49 \pm 0.07) \%$ であり、間隙の直径の最頻値は160 nmであった。SEM観察により大きさが数十～数百nmの間隙の存在が確認された。URL花崗岩については間隙率が $(0.40 \pm 0.10) \%$ 、間隙の直径の最頻値は340 nmであった。これらの花崗岩内におけるイオンの拡散現象に通常のフィックの法則を適用するための前提条件がほぼ満たされていることが確認された。

Keywords: 花崗岩、微小間隙、間隙率、水飽和法、水銀圧入法、間隙径、拡散、SEM観察

Knowledge on microporous structure in rocks is important for quantitative understanding of diffusion of ions in the rock. When the Fickian diffusion theory is applied to the diffusion of ions in rocks, the pore size is assumed to be significantly larger than the diffusing ions and the pore structure is assumed to be uniform. The water saturation method and the mercury intrusion porosimetry were applied to the characterization of micropores in granite. Although these techniques have been commonly used to characterize pores in rocks, special cares are needed for precise measurement of the porosity and the pore size of low-porosity rocks. The water saturation method uses water-saturated weight, submerged weight and dry weight of the rock samples to calculate the porosity. The errors accompanied in the measurements of the water-saturated weight often bring about significant errors in determination of the porosity. Analysis of drying curves of water-saturated weight enabled precise measurements of porosity. In the mercury intrusion porosimetry, a major part of the error in the porosity determination is due to rough surfaces of the sample. For the porosity determination described in this paper, the rock sample was cut into rectangular parallelepipeds, instead of crushing, to reduce the surface roughness. The detection limit of the mercury intrusion is also a cause for the error for low-porosity samples. Five samples whose total volume was 6 ml were simultaneously put in the measurement cell of the porosimeter to increase the amount of intruding mercury. These effort made reliable characterization of pores in a granite from Inada, Ibaraki, Japan and pores in a granite from the Underground Research Laboratory (URL) of Atomic Energy of Canada Limited, Manitoba, Canada. The distribution of the pore diameter of these granites were nearly logarithmic normal. The porosity of Inada granite was determined to be $(0.49 \pm 0.07) \%$ with the modal diameter of 160 nm. The micropores of a few tens to a few hundred nanometers in width were observed by SEM. The URL granite had the porosity of $(0.40 \pm 0.10) \%$ and the modal diameter of 340 nm. The assumptions in applying the Fickian diffusion theory to the diffusion of ions in porous materials were confirmed for these granites.

Keywords: granite, micropore, porosity, water saturation, mercury intrusion, pore diameter, diffusion, SEM observation

1. はじめに

放射性廃棄物の地層処分の安全評価において、岩石内におけるイオンの拡散係数は重要なパラメータの一つである[1]。亀裂性の媒体中では放射性核種は亀裂中の地下水の流れによって運ばれると同時に、亀裂表面から岩体内部へ拡散し、これが放射性核種の移行遅延に重要な役割を果たすと考えられるからである。最近では拡散係数が実験的に取得されるとともに、鉱物表

面近傍におけるイオンの挙動を考慮した拡散モデルも提案されている[2,4]。一方、岩石内におけるイオンの拡散現象については、本質的な部分についての議論が忘れ去られがちである。例えば、フィックの拡散モデルは本来均質な媒体中における拡散現象にのみ適用できるものであるが、これは岩石内におけるイオンの拡散現象に適用できるのであろうか。この問いに答えるための一つのアプローチは、岩石を使って拡散実験を行い、その結果をフィックの法則で予想されるものと照合することである。もう一つは、イオンの拡散経路という観点から岩石内の間隙構造を解明し、その不均質性を把握することである。

不均質性の把握において注目すべきは間隙の大きさ（間隙径）である。フィックの法則を適用するための前提条件として、[1] 間隙径が拡散する粒子の大きさやその平均自由行程よりも十分

[†] Analysis of Microporous Structure in Granite, by Tetsuji Yamaguchi (yamaguch@sparcit.tokai.jaeri.go.jp), Hiroshi Isobe, Shinichi Nakayama

^{††} 日本原子力研究所 環境安全研究部 地質環境研究室 Environmental Geochemistry Laboratory, Department of Environmental Safety Research, Japan Atomic Energy Research Institute 〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

に大きいこと、[2] 間隙径がそろっていることがある。[2] は実際的には間隙径が正規分布あるいは対数正規分布をとること、と言い換えられる。岩石中の実効拡散係数と自由水中の拡散係数が比例関係になく、水和イオン半径が大きいイオンほど実効拡散係数が比例関係から予想される値よりも小さい方へずれるという実験結果[3]は、岩石中で濾過のような現象が起こることを想像させ、前提条件 [1] が花崗岩について成立していない可能性を示している。花崗岩の間隙径は、正規分布ではなく双峰分布(bi-modal)であるという説[5]もあり、前提条件 [2] も花崗岩について成立しない可能性がある。

間隙率は岩石内におけるイオンの実効拡散係数と、両対数グラフで正の相関があることが実験的に知られており[6]、これは多孔質媒体内における拡散の理論からの類推[7]を裏付けている。岩石内の実効拡散係数について議論する場合、岩石の間隙率は不可欠な情報である。地層処分安全評価において実効拡散係数を精度よく見積もるためには、間隙率についての精度の高いデータが求められる。

イオンの拡散経路として、花崗岩内にどのような大きさのすき間がどれぐらいの量存在しているのかという疑問に十分な答えを与えるのは容易ではない。その原因のひとつとして、一般に結晶質岩の間隙率は非常に低く測定が困難なことが挙げられる。過去に西山らはさまざまな岩石の間隙径を水銀圧入法で調べ、花崗岩の孔径は10 nm～10 μ mに広く分布するとした[6]。西山ら[6]のデータでは、比較的大きい間隙(1～10 μ m)もかなり存在するとされている。また、水銀圧入法によって得られた間隙率は水飽和法による値に比べて2倍以上大きくなっている。このような観点から、既存のデータは不完全でありさらなる研究が必要である。Melnik & Skeet [8]は、岩石の間隙率を測定する方法としてよく知られている水飽和法に工夫を加え、間隙率が1%に満たないような岩石に対しても適用できる手法(乾燥曲線法)を開発した。我々はこの方法を採用入れるとともに、岩石の間隙率及び間隙の大きさを測定する方法としてよく知られている水銀圧入法にも工夫を加え、花崗岩のような間隙率の低い岩石の間隙を精密に解析することを可能にした。また走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて花崗岩内に存在する間隙を直接観察することを試みた。この論文ではこれらの手法を詳述するとともに、これによって明らかになった茨城県稲田産の花崗岩(稲田花崗岩)とカナダ、マニトバ州のカナダ原子力公社地下実験施設から採取した花崗岩(URL花崗岩)の間隙率とその孔径分布特性を述べるとともに、拡散現象を論じる際の前提条件を花崗岩について考察した結果について述べる。

2. 実験

2.1 水飽和法

2.1.1 測定試料の準備

岩石サンプルは拡散実験[2, 3]に用いているものと同じ形状のものをを用いた。即ち稲田花崗岩については直径40 mm、厚さ5 mmのディスク、URL花崗岩については直径61 mm、厚さ5 mmのディスクである。これらのサンプルはコアをダイヤモンドカッターで輪切りにしたものである。稲田花崗岩についてはD1、D2、D3、D4の4つのディスクについて測定を行った。URL花崗岩についてはF1、F4、F7、F10、F11、G1、G2の7つのディスクについて測定を行った。

2.1.2 水飽和重量の測定

ピーカーに岩石ディスクと、これが十分に浸る量の脱イオン水を入れた。岩石内の微小な間隙中の空気を完全に追い出すため、このピーカーを真空デシケータにいれ、ロータリーポンプで脱気した。気泡の発生が止まるまで約3日間断続的にロータリーポンプを動かして、デシケータ内を減圧状態に保った。ディスクを取り出し、表面の余分な水を濡れた布で拭き取った。重量を測定するために、これを天秤に針金でつり下げた。30分間1分毎に重量を読みとり、空気中で自然乾燥する岩石ディスクの重量変化(乾燥曲線)を測定した。岩石ディスクは再び水で飽和させ同様の測定を繰り返し、一つの試料について3回ずつ乾燥曲線をとった。この乾燥曲線を解析して得られる水飽和重量と比較するために、通常の方法即ち、水で飽和させた岩石ディスクの表面の水をわずかに湿らせた布でふき取り、速やかに天秤で重さを測定する方法でも水飽和重量を測定した。

2.1.3 水没重量の測定

岩石ディスクを上記の方法で改めて水で飽和させた。これを天秤に針金でつり下げ、ピーカーの水に沈めて水没重量を測定した。針金は1カ所にマークをつけ、水を入れるピーカーの高さは微調整できるようにした。あらかじめ岩石ディスクを乗せない状態で針金をマークのところまで水没させ、この重量をゼロとした。次に水で飽和させた岩石ディスクを乗せ、マークのところまで水没させて重量を読みとった。水飽和から水没重量の測定に至る手順も3回繰り返した。

2.1.4 乾燥重量の測定

岩石ディスクを105℃で20日間乾燥させた。乾燥重量を求める目的は、水飽和重量との差から間隙水の重量(体積)を求めることにある。そのためには、乾燥重量を測定する際には岩石ディスクの外表面は完全な乾燥状態ではなく、実験室内の湿度

と平衡になっていなければならない。水飽和重量を求めた時には岩石ディスクの外表面は完全な乾燥状態ではなく、実験室内の湿度と平衡になっているからである。そこで、105℃で20日間乾燥させた岩石ディスクを実験室内に1時間放置して実験室内の湿度と平衡させた。この岩石ディスクの重量を天秤で3回測定した。

2.2 水銀圧入法

2.2.1 測定試料の準備

URL花崗岩ディスク (G2) をダイヤモンドカッター (BUHLER社製 ISOMET LOW SPEED SAW) で大きさがほぼ10 mm×25 mm×5 mmの小片10個に切り分けた。稲田花崗岩ディスクD2とD4をそれぞれ大きさがほぼ10 mm×25 mm×5 mmの小片5個ずつに切り分けた。切断終了時にできるとがった部分は紙ヤスリで取り除いた。測定サンプルの外表面の粗さが測定結果にどのように影響するかを明らかにするために、稲田花崗岩のコアを破碎して数mm程度の破片を作り、測定試料とした。

2.2.2 水銀圧入

測定にはマイクロメリティクス社製の水銀ポロシメータ、Pore sizer 9310を用いた。この装置の圧力範囲は0.002~207 MPaであり、これは間隙の直径に換算して6 nm~500 μmに相当する。用意した測定用小片5個を一度に測定に供した。岩石の体積としては約6 mlであり、この中には約30 μlの間隙が存在すると予想される。このわずかな間隙を精度よく測定するため、水銀の圧入量を測定するセルとして、0.108 μlきざみで圧入量を検知できるものを利用した。比較のため、稲田花崗岩の破碎小片10個(計約5 g、体積約2 ml)についても同じ装置で測定を行った。

2.3 SEMによる観察

稲田花崗岩の破断面、ダイヤモンドカッターによる切断面、研磨面を観察に供した。破断面は、花崗岩コアをロックハンマーによって整形して得た。ダイヤモンドカッターによって作成した直径40 mm、厚さ5 mmの花崗岩ディスクを扇形に4等分し、1片を切断面の観察に用い、別の1片の片面を鏡面研磨した。研磨は試料の平面性の維持と欠けによる傷の防止に留意して行った。このため、#6000アランダムまでガラス研磨板を用い、1 μmと1/4 μmダイヤモンドペーストにはナイロン製研磨布を用いた。研磨の各段階毎に反射顕微鏡による確認と試料の洗浄を十分にを行った。これにより、鉱物粒子同士の接触部分や劈開を持つ黒雲母や長石にも良好な研磨面を得ることができた。これらの試料面を光学顕微鏡で観察したのち、カーボン蒸着してSEM観察(日立 S-650、島津 Super Scan 330 FEG)を行った。

3. 結果と議論

3.1 水飽和法

水飽和法では間隙率 ϵ を

$$\epsilon = (W_s - W_d) / (W_s - W_u) \quad (1)$$

但し、 W_s : 岩石の水飽和重量

W_d : 岩石の乾燥重量

W_u : 岩石の水没重量

で算出する。ここで、岩石の水飽和重量 W_s と乾燥重量 W_d は間隙率が小さい岩石については極めて近い値になる。したがって W_s と W_d との差を正確に求めるためには、この二つの重量を高い精度で測定する必要がある。乾燥重量の方は誤差をもたらしうな要因は特になく、天秤の精度に近い精度で測定できる。一方、水飽和重量の方は Melnyk & Skeet [8] が指摘するように本質的に、誤差の大きな測定をしてしまう可能性を含んでいる。水飽和重量はサンプル内の間隙を全て水で飽和させ、そのサンプルの重量を測定するので、測定時のサンプル表面の濡れが誤差になるからである。表面の水分を乾いた布等でふき取って重量を測定した場合、間隙内の水まで吸い取ってしまうために、水飽和重量を過小評価する可能性がある。また表面の水分を湿った布等でふき取って重量を測定した場合、表面がまだ濡れているために水飽和重量を過大評価してしまう可能性がある。そこで Melnyk & Skeet [8] は水で飽和させたサンプルを、表面が濡れた状態から空気中で自然乾燥させ、この乾燥曲線を解析して水飽和重量を正確に測定する手法を開発した。この方法の原理を図1に示した。

乾燥曲線としては図1(a)に示すようなものが得られるが、ここに示された重量は図1(b)に示すような表面水の寄与分と、図1(c)に示すような間隙水の寄与分と、サンプル自身の重量から成る。また乾燥過程を3つの段階、即ち全表面が濡れている第一段階、表面の一部が乾燥した第二段階、そして全表面が乾燥した第三段階に分けて考える。全表面が濡れている第一段階では表面水の蒸発は一樣であり、表面水の重量は直線的に減少する。一方、この段階では間隙水は空气に触れていないため蒸発しない。表面水の蒸発が進み、表面が部分的に乾燥している段階では、濡れている表面が少なくなってくるため表面水の重量減少は緩やかになってくる。表面の一部が乾燥した段階で、その部分から間隙水の蒸発が始まり、間隙水の重量が徐々に減少してくる。さらに時間が経過し、全表面が乾燥した第三段階では、表面水の重量はゼロであり、間隙水の重量は蒸発により直

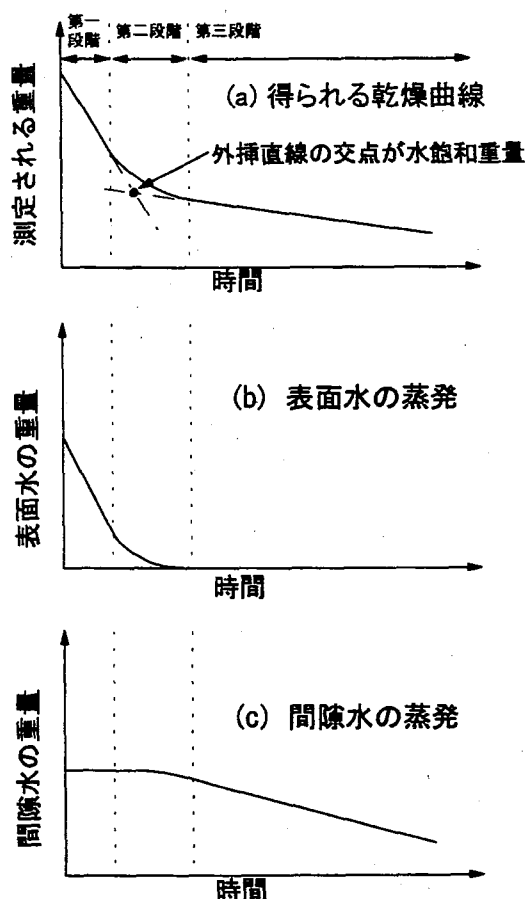


図1 間隙が水で満たされ外表面も水で濡れている岩石サンプルを、空气中で自然乾燥させたときの乾燥曲線を解析することにより、正確な水飽和重量を求める方法[6]の原理。図1(a)中「測定される重量」は表面水の重量、間隙水の重量及び岩石の乾燥重量の和である。

線的に減少していく。観測できる乾燥曲線は、表面水の重量と間隙水の重量と岩石の乾燥重量との和を示しているに過ぎないが、第一段階の直線部分と第三段階の直線部分とを外挿すると、その交点は、間隙水は蒸発しておらず表面水は存在しないサンプルの重量、即ち水飽和重量に相当する。Melnik & Skeet [8]はこの乾燥挙動を、蒸発速度論を考慮して数学的に厳密に記述している。

典型的な乾燥曲線を図2に示した。乾燥曲線は3回とったが、図に示すように解析の結果得られた水飽和重量はほとんど同一の値となった。稲田花崗岩ディスクD1については水飽和重量が $16.811 \pm 0.002 \text{ g}$ と求められた。比較のために、乾燥曲線法を採用入れる以前に行っていた方法すなわち、水で飽和させた岩石サンプルの表面の水をわずかに濡らした布で拭き取り、速やかに重さを測定する方法で水飽和重量を測定したところ、これよりも10~15 mg大きい値が得られた。間隙水の重量、即ち水飽和重量と乾燥重量との差が30 mg程度であることを考えれば、この10~15 mgの誤差は大きいことがわかる。この誤差は間隙率にして0.2%の過大評価をもたらす。我々の過去の研究[2, 3]において間隙率を0.68%としていたのは誤りで、0.5%程度であった可能性がある。全ての試料について測定された水飽和重量を

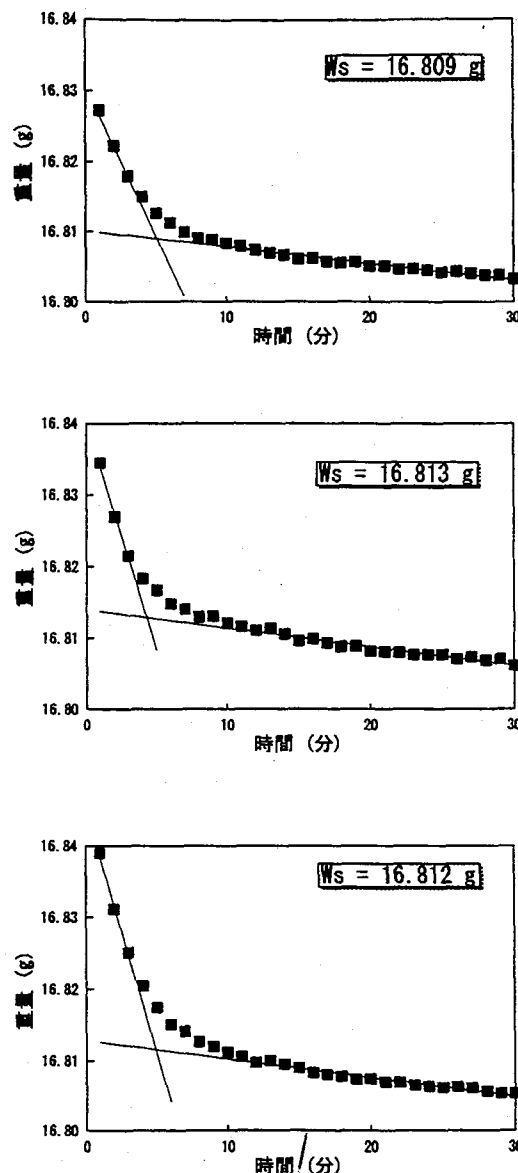


図2 間隙が水で満たされ外表面も水で濡れている岩石サンプルを、空气中で自然乾燥させたときの乾燥曲線及びそれを解析して得られる水飽和重量。同一サンプルについて3回測定した結果。

表1に示した。

水没重量を各サンプルについて3回ずつ測定した結果、2 mg以下のばらつきが見られた。これは主にサンプルを吊した針金をマークのところまで水没させる時の高さの調整誤差である。測定された水没重量を表1に示した。

乾燥重量を測定する際の乾燥時間を決めるために、URL花崗岩のディスクF1を105℃で乾燥させ、重さが一定になるまでの時間を調べた。図3に示すように19日目以後には重量変化がないため、乾燥条件は105℃で20日間とした。なお、Melnik & Skeet [8]では温度を上げず真空乾燥を1~2週間行っている。彼らの実験手順ではまず乾燥重量を測定し、その後水飽和重量及び水没重量を測定しているため、乾燥に際して間隙構造が変化するのを防ぐために加熱しなかったものと考えられる。本研究では先に水飽和重量と水没重量を測定しているため、乾燥により間

表1 稲田花崗岩とURL花崗岩サンプルの水飽和重量、水没重量、乾燥重量の測定結果及びこれから計算した間隙率

サンプル名	水飽和重量、 W_s g	水没重量、 W_u g	乾燥重量、 W_d g	間隙体積 ^a 、 V_p cm^3	岩石体積 ^b 、 V_r cm^3	間隙率 ^c 、 ϵ %
稲田花崗岩						
D1	16.811±0.002 (16.826) ^d	10.428±0.002	16.778±0.001	0.033±0.002	6.383±0.002	0.52±0.03
D2	16.822±0.001 (16.834) ^d	10.446±0.002	16.789±0.001	0.033±0.002	6.376±0.002	0.51±0.03
D3	15.915±0.002 (15.925) ^d	9.882±0.001	15.887±0.001	0.028±0.002	6.033±0.002	0.46±0.04
D4	16.437±0.003 (16.451) ^d	10.222±0.001	16.407±0.001	0.030±0.003	6.215±0.003	0.48±0.05
						平均: 0.49±0.07
URL花崗岩						
F1	33.561±0.001	20.866±0.003	33.522±0.001	0.039±0.001	12.696±0.003	0.31±0.01
F4	32.858±0.001	20.426±0.003	32.802±0.001	0.056±0.001	12.431±0.003	0.45±0.01
F7	35.920±0.001	22.319±0.006	35.861±0.001	0.059±0.001	13.600±0.006	0.43±0.01
F10	35.423±0.001	22.020±0.002	35.365±0.001	0.059±0.001	13.403±0.003	0.44±0.01
F11	35.204±0.003	21.874±0.003	35.148±0.001	0.056±0.003	13.330±0.004	0.42±0.02
G1	61.134±0.002	37.932±0.007	61.044±0.001	0.090±0.002	23.202±0.007	0.39±0.01
G2	32.920±0.001 (32.981) ^d	20.452±0.004	32.877±0.001	0.043±0.001	12.468±0.004	0.34±0.01
						平均: 0.40±0.10

a: $V_p = (W_s - W_d) / \rho$, ρ : 水の密度=1.00 g/cm³b: $V_r = (W_s - W_u) / \rho$ c: $\epsilon = V_p / V_r$

d: 括弧内は従来の方法で測定した値: 水で飽和させたサンプルの表面の水をわずかに湿らせた布で拭き取り、その直後に測定した。

隙構造が変化することを防ぐことよりも、完全に乾燥させることを重視した。乾燥させた岩石ディスクの外表面を実験室内の湿度と平衡させるために放置した際の重量変化を図4に示す。1時間ではほぼ平衡に達していることがわかる。Melnik & Skeet [8]も実験室の湿度と平衡させるのに約1時間かかるとしている。この1時間の重量増加は稲田花崗岩サンプルでは約3.5 mg、URL花崗岩サンプルでは約7 mgであった。ただし、乾燥重量の測定結果のばらつきの幅は小さく、最大でも1 mgであった。乾燥重量の測定結果を表1に示した。なお、岩石サンプルの外表面を実験室の湿度と平衡させる1時間に、内表面すなわち間隙の壁面が、どの程度実験室の湿度と平衡になるのかは不明であることには注意が必要である。

このようにして測定された水飽和重量、水没重量、乾燥重量からサンプルそれぞれの間隙率を計算し、表1に示した。稲田花崗岩サンプル及びURL花崗岩サンプルの間隙率はそれぞれ平均で(0.49±0.07)%及び(0.40±0.10)%と計算された。

3.2 水銀圧入法

破碎した稲田花崗岩サンプルとダイヤモンドカッターで切断した稲田花崗岩サンプルの、水銀圧入法による間隙径分布を図5に示した。孔径はAgterberg et al. [5]の方法にならい、一桁を5等分したヒストグラムで表した。破碎サンプルの結果と、切断サンプルの結果は孔径が400 nm以下では区分間隙率がほぼ一致しているが、孔径が400 nm以上では破碎サンプルのほうが高い値を示している。この差はサンプル形状の差に起因している。即ち破碎サンプルについてはサンプル表面の凹凸にも水銀が圧入さ

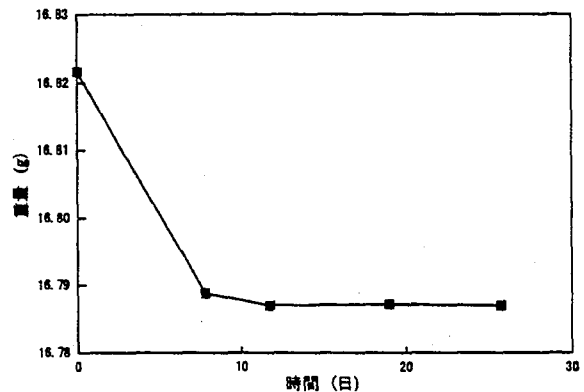


図3 岩石サンプルの乾燥重量を測定するために、岩石サンプルを105℃で乾燥させたときの乾燥曲線。19日目以後は重量の変化は無視できるほど小さい。

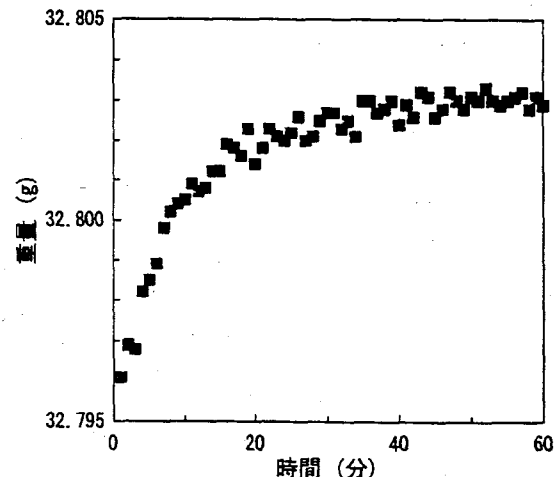


図4 岩石サンプルの乾燥重量を外表面が実験室の湿度と平衡になった状態で測定するために、岩石サンプルを空气中に放置したときの重量変化

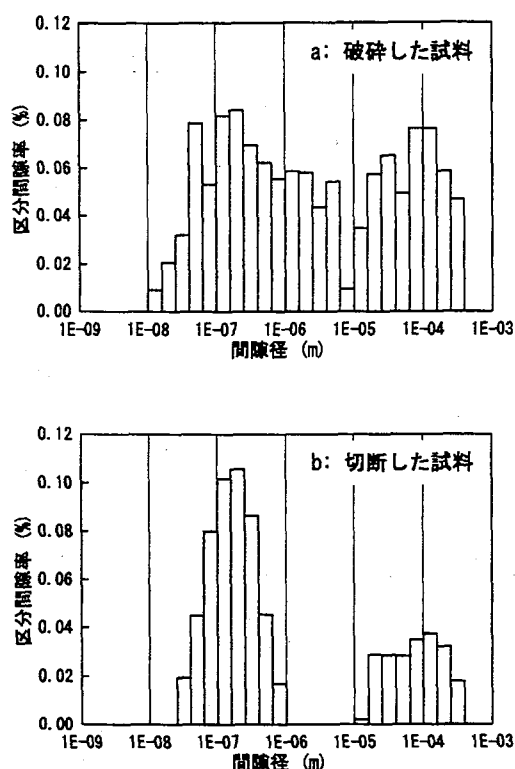


図5 破碎した稲田花崗岩サンプルと、ダイヤモンドカッターで切断した稲田花崗岩サンプルについて、水銀圧入法で測定した間隙径分布

れたと考えられる。切断サンプルについては間隙径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下と、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の二つの領域に分離した孔径分布が得られた。Katsubeら[9, 10]は間隙径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の範囲は無視し、水銀圧入法で測定できる間隙径の範囲を $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下に限定している。水銀ポロシメータの性能上は $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 ($10\text{ }\mu\text{m}\sim 500\text{ }\mu\text{m}$) の大きさの間隙も測定可能であるにもかかわらず、その範囲を無視する理由は、測定サンプルどうし、あるいは測定サンプルと試料容器(ディラトメータ)壁面の接触部分に生じるすき間を検出してしまうからであるとされている。本研究では、水銀の圧力を減圧状態から上昇させながら、測定サンプルと試料容器壁面との接触部分のすきまを目視で確認した。その結果、水銀の圧力を 0.1 MPa (約 1 気圧) まで上昇させた時点でこのすき間が消滅することがわかった。水銀圧 0.1 MPa は孔径 $12\text{ }\mu\text{m}$ に相当する。すなわち Katsube らが間隙径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の範囲のデータを、岩石内の間隙を測定しているとは限らないという理由で無視しているのは妥当であると考えられる。本研究では孔径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下に観測された間隙のみを解析の対象とした。

表2と図6に稲田花崗岩とURL花崗岩について2度ずつ行った測定結果をまとめた。Agterberg et al. [5]のLac du Bonnet花崗岩についての測定結果をあわせて示した。稲田花崗岩の間隙の直径は、最頻値 160 nm の対数正規分布を示している。稲田花崗岩の2回の測定では全間隙率は $0.48\text{ }\%$ および $0.50\text{ }\%$ となっており、水飽和法で得られた値、 $(0.49\pm 0.07)\text{ }\%$ と一致した。孔径

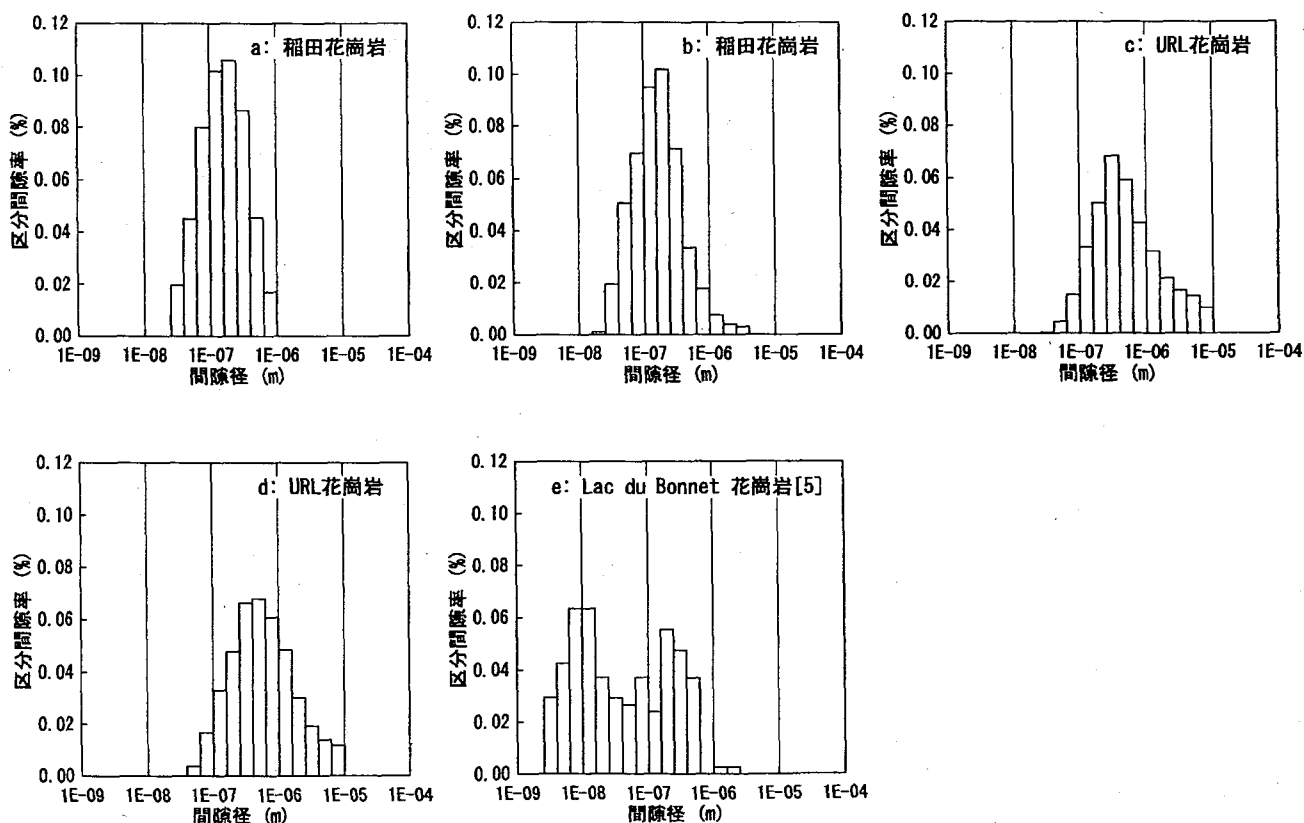


図6 稲田花崗岩、URL花崗岩及びLac du Bonnet花崗岩 [5]の間隙径分布

分布から、稲田花崗岩サンプルの比表面積は70 m²/kgと計算された。URL花崗岩の間隙の直径は、最頻値 340 nmの単峰形 (uni-modal) 分布を示しており、やや非対称性があるがほぼ対数正規分布と言える。全間隙率は0.37 %および0.42 %となっており、水飽和法で得られた値、(0.40±0.10) %と一致した。URL花崗岩サンプルの比表面積は20 m²/kgであった。地下実験施設 (URL) 周辺の花崗岩 (Lac du Bonnet花崗岩) の孔径は、典型的に双峰形 (bi-modal) 分布が見られたが、稲田花崗岩にもURL花崗岩にもそれは見られなかった。

水銀圧入法によって得られた間隙率が水飽和法による値と一致していることから、水銀圧入法で検出された間隙が、水が浸

入してイオンの拡散経路になる間隙そのものであると仮定できる。これらの花崗岩内でイオンの拡散経路になる間隙の大きさは、拡散するイオンの大きさ (水和イオン直径で1 nm程度あるいはそれ以下) に比べて相当大きいことになる。また液体中におけるイオンの平均自由行程は原子間距離程度 (数Å) であることが知られており[11]、間隙はこれらに比べても充分大きい。孔径が正規分布をなすことや、孔径が拡散するイオンより充分大きいことが、通常の拡散方程式を適用するための前提条件であるが、稲田花崗岩もURL花崗岩もこれらの条件をほぼ満たしているものと考えられる。

3.3 SEMによる観察

図7に稲田花崗岩のダイヤモンドペースト1/4 μmの研磨面、ダイヤモンドカッターによる切断面及び破断面の光学顕微鏡像を示す。これらの面をSEMで観察した。研磨面のSEM観察では、鉱物粒界に幅が数十～数百nmの間隙が観察された。その例を図8 (a) に示す。ここでは石英と黒雲母、カリ長石、斜長石との境界に幅が最大約100 nmほどの間隙が見られる。また斜長石の粒内には劈開面と見られる幅数十nmの間隙が観察された。その例を図8 (b) に示す。水銀圧入法の結果は、花崗岩内に円筒近似で直径30 nm～1 μmの間隙があることを示しているが、SEM観察からこの程度の大きさの間隙が実際に存在することが確認された。主に線状のすきまが観察されることから、岩石中には板状の間隙が支配的に存在すると考えられる。水銀圧入法では間隙を円筒と仮定してその直径を見積もっている。間隙が円筒状でない場合には、その大きさの見積もり方も変えなければならないことには注意が必要である。すなわち、円筒近似では次のような式で圧力を直径に換算している。

表2 稲田花崗岩とURL花崗岩について水銀圧入法で得た間隙径分布及び、Lac du Bonnet花崗岩についての文献値[5]

間隙の直径 (nm)	間隙径分布 (%)				
	稲田花崗岩		URL花崗岩		Lac du Bonnet 花崗岩 *
	a	b	c	d	e
6.3 - 10.0	0	0	0	0	0
10.0 - 15.8	0	0	0	0	0
15.8 - 25.1	0	0.001	0	0	0
25.1 - 39.8	0.020	0.019	0	0	0.029
39.8 - 63.1	0.045	0.051	0.004	0.004	0.043
63.1 - 100	0.080	0.070	0.015	0.017	0.063
100 - 158	0.102	0.095	0.033	0.033	0.063
158 - 251	0.106	0.102	0.050	0.048	0.037
251 - 398	0.087	0.072	0.068	0.066	0.029
398 - 631	0.046	0.034	0.059	0.068	0.027
631 - 1000	0.017	0.018	0.043	0.061	0.037
1000 - 1585	0	0.008	0.032	0.049	0.024
1585 - 2512	0	0.004	0.021	0.030	0.055
2512 - 3981	0	0.003	0.017	0.019	0.047
3981 - 6310	0	0	0.014	0.014	0.037
6310 - 10000	0	0	0.010	0.012	0
10000 - 15850	—	—	—	—	0.003
15850 - 25120	—	—	—	—	0.003
全間隙率	0.503	0.477	0.366	0.421	0.496

* 10 試料の測定結果の平均 [5]

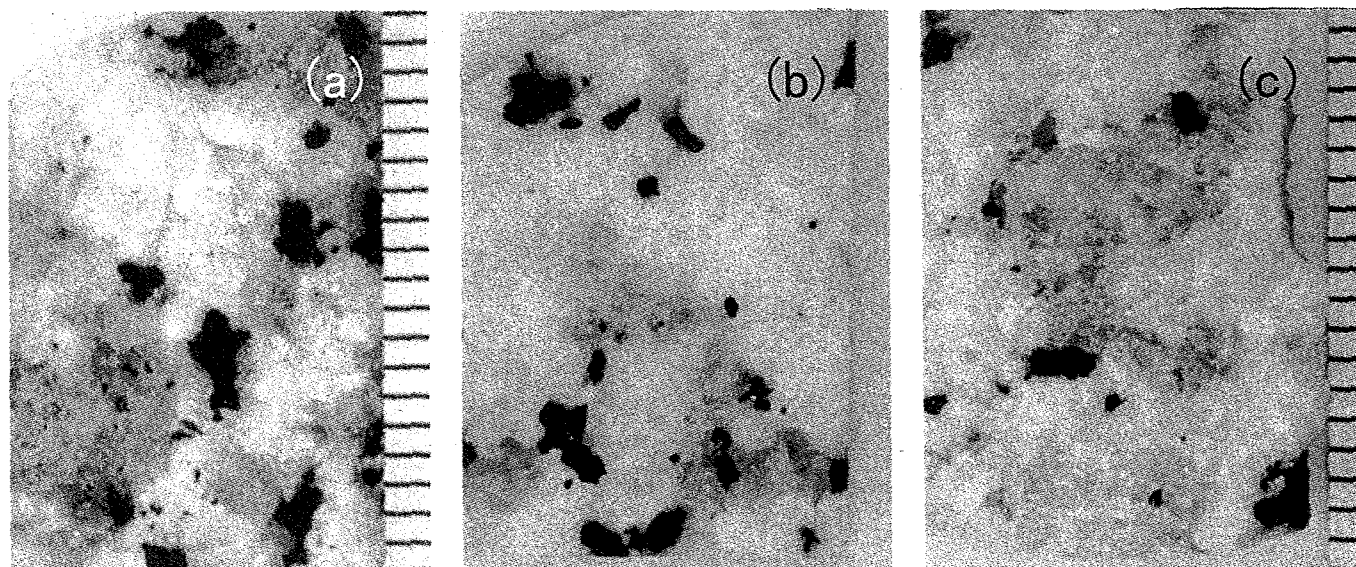


図7 稲田花崗岩試料の研磨面(a)、ダイヤモンドカッターによる切断面(b)、破断面(c)の光学顕微鏡像

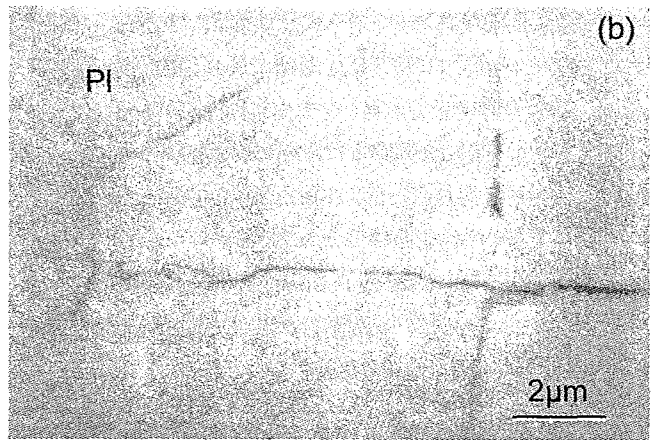
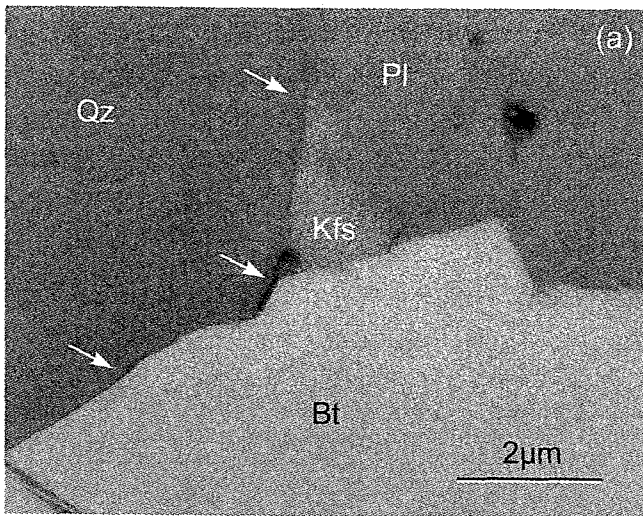


図8 稲田花崗岩試料の研磨面のSEM像。(a) 石英(Qz)、黒雲母(Bt)、カリ長石(Kfs)及び斜長石(Pl)が隣接している場所の一部(矢印)に幅100 nm以下のすきまが見られる。(b) 斜長石の粒子内に見られる幅数十nmの直線状の構造。劈開による割れ目と考えられる。

$$d = -4 \gamma \cos \theta / p$$

(2) ような式で水銀の圧力に関係づけられる¹⁾。

ここで

d : 間隙の直径 (m)

γ : 水銀の表面張力 (0.48 N/m)

θ : 接触角 (一般に130~142度の値が使われており[12-14]、ここでは139度[14]とした)

p : 圧力 (N/m²)

$$w = -2 \gamma \cos \theta / p$$

(3)

円筒近似では式(2)を用い間隙の直径が30 nm~1 μmと見積もられたが、間隙を平行平板状と仮定すればその幅は式(3)によって15 nm~500 nmと見積もられることになる。

図9 (a) 及び図9 (b) はそれぞれ、ダイヤモンドカッターによる切断面及び破断面のSEM像である。表面が粗いために数百nm

もし間隙の形状として平行平板を仮定すればその間隔 w は次の

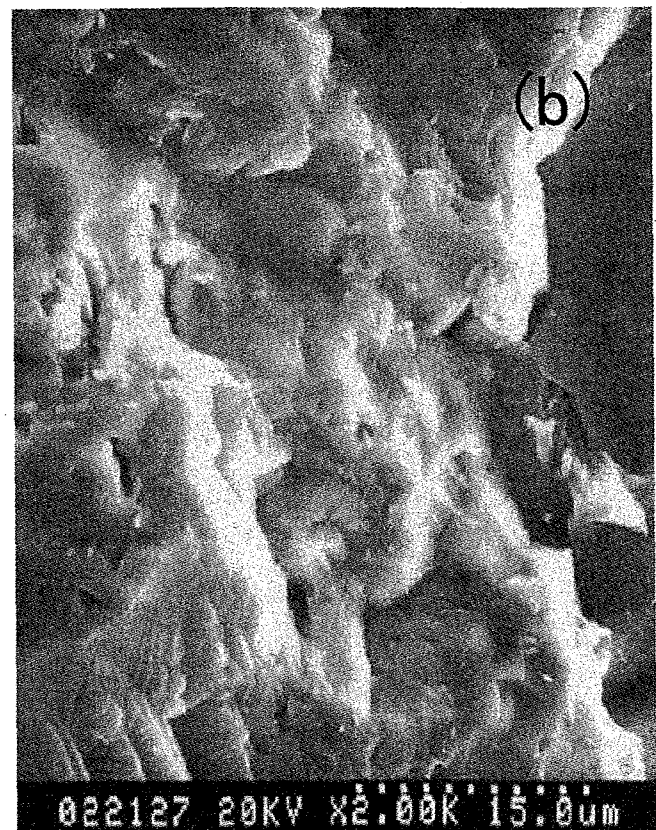
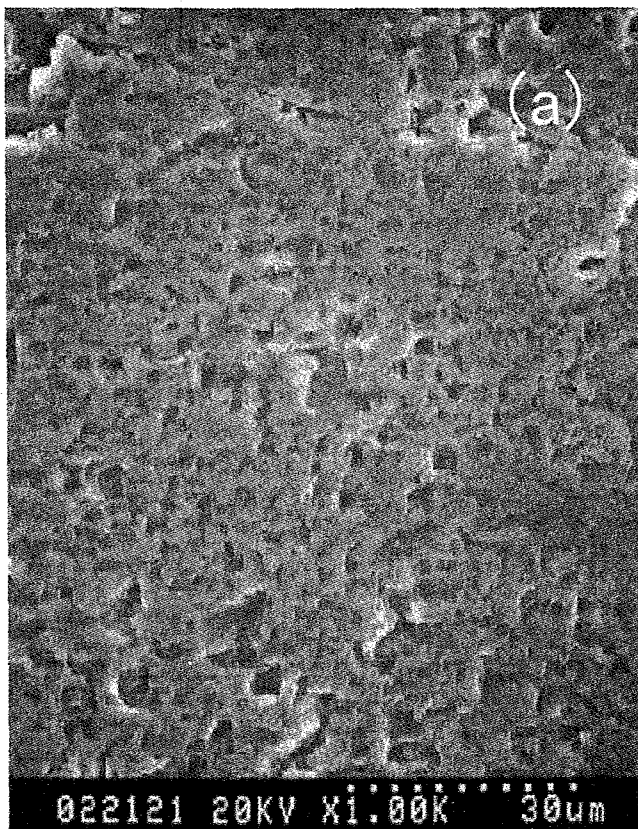


図9 稲田花崗岩試料のダイヤモンドカッターによる切断面(a)及び破断面(b)のSEM像

以下の大きさの構造を観察することができない。このような微細な構造の観察には、ダイヤモンドカッターによる切断面や破断面は不向きであるのは明らかであり、注意深い研磨が必要である。

4. 結論

花崗岩のような間隙率の低い岩石について、測定上の工夫をすることにより間隙率や間隙の大きさを正確に測定することができる。水飽和法を適用するにあたっては乾燥曲線法で水飽和重量を正確に測定することが有効である。水銀圧入法を適用するにあたっては、試料表面の凹凸を少なくしたり、多量の試料を測定にかけることが有効である。微小な間隙をSEMで観察する場合には、試料を注意深く研磨する必要がある。間隙率や間隙径に関する正確な知見は、岩石内における拡散現象の理解のために役に立つものである。稲田花崗岩及びURL花崗岩について、孔径がほぼ対数正規分布をとることや孔径が拡散するイオンより充分大きいことが確認され、これらの岩石内における拡散現象に通常の拡散方程式を適用するための前提条件がほぼ満たされていることがわかった。また岩石の間隙径分布から見積もることができる岩石内の表面積は、岩石への吸着挙動を理解するために重要な知見である。

謝 辞

水飽和法による測定では、カナダ原子力公社ホワイトシエル研究所のT. T. Vandergraaf 博士とM. Duclos 氏にご協力頂いた。水銀圧入法による測定では、日本原子力研究所の松本潤子氏と三輪英章氏にご協力頂いた。SEM観察では、日本原子力研究所の友大隆氏と上塚寛氏にご協力頂いた。カナダ地質調査所のKatsube博士にはこの研究を遂行するにあたり有益なご助言を頂いた。日本原子力研究所の関根敬一博士にはこの論文の草稿に対して貴重なご意見を賜った。これらの方々に御礼申し上げます。

参考文献

- [1] Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation: Research and Development on Geological Disposal of High-Level Radioactive Waste, First Progress Report, PNC TN1410 93-059 (1992).
- [2] Yamaguchi, T. et al.: Consideration on effective diffusivity of strontium in granite. *J. Nucl. Sci. Technol.* **30**, 796-803 (1993).
- [3] Yamaguchi, T. et al.: Effective diffusivity of the uranyl ion in a granite from Inada, Ibaraki, Japan. *J. Contaminant Hydrology*, in press.
- [4] 佐藤治夫, 澁谷朝紀: 緩衝材および岩石への核種の吸着・拡散メカニズム. PNC TN 8410 94-284 (1994).
- [5] Agterberg, F. P., Katsube, T. J., Lew, S. N.: Statistical analysis of granite pore size distribution data, Lac du Bonnet batholith, eastern Manitoba. in *Current Research, Part A, Geological Survey of Canada, Paper 84-1A*, pp. 29 - 38 (1984).
- [6] 西山勝栄 他: 岩石間隙水中のイオンの拡散と間隙の性質. *鉱山地質* **40**, 323-336 (1990).
- [7] Neretnieks, I.: Diffusion in the rock matrix: an important factor in radionuclide retardation? *J. Geophys. Res.* **85**, 4379-4397 (1980).
- [8] Melnyk, T. W., Skeet, A. M. M.: An improved technique for the determination of rock porosity. *Can. J. Earth Sci.* **23**, 1068-1074 (1986).
- [9] Katsube, T. J., Williamson, M. A.: Effect of diagenesis on shale nano-pore structure and implications for sealing capacity. *Clay Minerals* **29**, 451-461 (1994).
- [10] Katsube, T. J., Issler, D. R.: Pore size distributions of shales from the Beaufort-Mackenzie Basin, northern Canada. in *Current Research, Part E, Geological Survey of Canada, Paper 93-1E*, pp. 123-132 (1993).
- [11] イーゲルスタッフ: 液体論入門, 物理学叢書 32, p. 147-149, translated from Egelstaff, P. A.: *An Introduction to the Liquid State* (1971).
- [12] Diamond, S.: Pore size distributions in clays. *Clays and Clay Minerals*, **18**, 7-23 (1970).
- [13] Rootare, H. M.: A review of mercury porosimetry. *Perspectives of Powder Metallurgy*, **5**, 225-253 (1970).
- [14] Good, R. J. and Mikhail, R. S.: The contact angle in mercury intrusion porosimetry. *Powder Technol.*, **29**, 53-62 (1981).

1) 円筒近似と平行平板近似との違いは、円筒近似の場合は水銀の先端が球形であるのに対し、平行平板の場合には円筒形であることによる。圧力がする仕事が表面エネルギーの増加分に等しいという、表面張力に関する基本式は、

$$\text{半径}R\text{の球に対し} \quad 4\pi R^2 \cdot p \cdot dR = d(4\pi R^2) \cdot \gamma \quad (a)$$

$$\text{半径}R、長さL（無限大）の円筒に対し} \quad 2\pi R \cdot L \cdot p \cdot dR = d(2\pi R \cdot L) \cdot \gamma \quad (b)$$

である。式 (a) を水銀圧入法で円筒近似の場合に適用するためには、 $R = -d/2\cos\theta$ とすればよく、式 (2) が得られる。一方、式 (b) を水銀圧入法で平行平板近似の場合に適用するためには、 $R = -w/2\cos\theta$ とすればよく、式 (3) が導かれる。