

水銀圧入式ポロシメーターおよび 岩石の内部空隙寸法分布の測定への適用

林 為人¹⁾・高橋 学²⁾

1. はじめに

岩石の透水特性や力学特性などは、岩石の種類、年代、風化の程度などによって大きく変化する。これらの岩石の物性値を検討する場合、岩石内部に存在しているポアやマイクロクラックなどの空隙の量、およびその構造に関する情報を知ることが非常に重要である。岩石の空隙率は、試料の飽和含水状態の質量と乾燥状態の質量との差から簡単に測定することができるが、この測定では内部空隙の寸法に関する情報を得ることができない。

岩石の内部空隙の寸法を評価する手法として、電子顕微鏡や偏光顕微鏡による直接観察の方法があげられるが、比較的広い観察範囲における空隙寸法の定量評価は大きな労力を要する。それと比

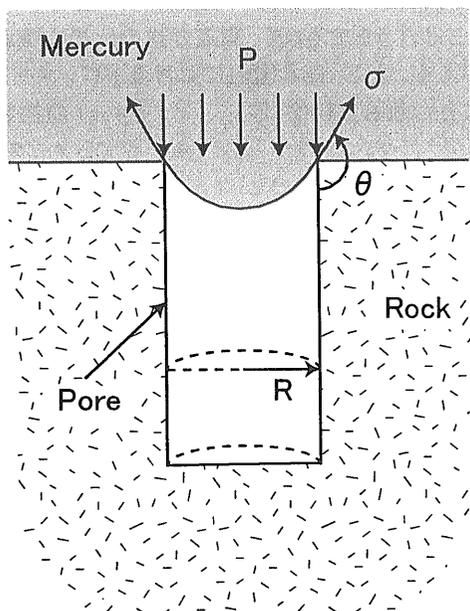
較すると、水銀圧入式ポロシメーターは岩石の内部空隙の寸法分布を直接測定できるほぼ唯一の実用的、実施簡便な方法である。American Society for Testing and Materials (略称ASTM) は、1984年に土質および岩石を対象とするポロシメーターによる空隙の寸法分布測定法のスタンダードを制定し、1992年に同スタンダードの再確認を行った。ポロシメーターで測定できる空隙寸法の範囲は装置の水銀圧入圧力の負荷能力等によって決まるが、ASTM (1999) によれば、典型的な場合では空隙の直径が $2.5 \times 10^{-3} \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 程度とされている。

2. ポロシメーターの測定原理

通常の液体(水や低粘性の樹脂など)を岩石に浸透させる場合は、真空引きを行いながら飽和させたり、空隙と液体の毛細管現象によって浸透させることができる。しかし、接触角(濡れ角, contact angle)が 90° 以上ある液体は、表面張力のために自分自身では細孔内へは入っていくことができない。

比重が13.546(20℃)の水銀は、その融点が -38.86°C であり、常温環境で液状を呈する唯一の金属である。また、水銀の接触角は接触する物質によって 125° から 150° 前後までの範囲において変化し、 90° を大幅に上回る値を示す。なお、水銀の表面張力は接触する気体および温度に依存し、約 480dyn/cm ($1\text{dyn} = 10^{-5}\text{N}$)である。この値は、水の表面張力(約 73dyn/cm)と比べると、大きな値であることが分かる。

したがって、岩石試料中の細孔(空隙)に水銀を入れるためには外部から圧力を加える必要がある。



第1図 水銀圧入原理の模式図。

1) 地質調査所 環境地質部(重点研究協力員)
2) 地質調査所 環境地質部

キーワード: ポロシメーター, 岩石, 空隙率, 空隙の寸法分布

水銀を試料の細孔に浸入させる条件は、圧入圧力 P が水銀の表面張力 σ による抵抗を超えることである(第1図を参照)。Washburnは1921年に水銀圧入式ポロシメーターによる多孔質材料の空隙寸法の測定原理および測定手順を提案した。Washburn(1921)によれば、空隙の形状を円筒形とした場合、その半径 R と圧入圧力 P との関係は次式で表される。

$$R = -2\sigma \cos \theta / P \quad (1)$$

ここで、 σ は水銀の表面張力、 θ は水銀の接触角である。

堆積岩の場合、内部空隙のほとんどは球形に近似できるポアなので、(1)式を用いることが妥当と考えられる。一方、花崗岩などの深成岩の場合は、内部空隙がほとんど亀裂であるため、空隙の形状は円筒形よりむしろ平行板状のものとして仮定するほうが实际的である。ここで、亀裂状の空隙の断面形状を長方形とし、亀裂の幅がその長さ比べてはるかに小さいと仮定すると、亀裂幅 W と圧入圧力 P との関係は次式で近似的に表すことができる。

$$W = -2\sigma \cos \theta / P \quad (2)$$

水銀圧入式ポロシメーターはこの原理を利用して、圧入圧力と水銀の圧入量を測定することにより、試料の空隙率およびそれらの寸法分布を得ることができる。ポロシメーターで測定される空隙の寸法はその形状により幾何学的パラメータの意味が異なるが、(1)式と(2)式との右辺が等しいので、本稿では円筒形空隙の半径 R および亀裂状空隙の開口幅 W の両者とも細孔半径と称する。

いま、平均的な値として、表面張力 σ を 480 dyn/cm 、接触角 θ を 141.3° とすると、(1)式から次の近似式が得られる。

$$R = 0.749/P \quad (3)$$

ここで、 P の単位は MPa 、 R の単位は μm ($1 \mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$) である。例えば、圧入圧力を $P = 200 \text{ MPa}$ と仮定すると、このとき水銀を圧入した細孔の半径は(3)式より $R = 3.7 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ と求められる。

また、Rootare and Prenzlöw (1967)によれば、内部空隙の幾何学形状についての仮定をせずに、ポロシメーターによる水銀圧入の圧力～圧入量の関係から内部空隙の比表面積を求めることができるとされている。具体的には、圧力 P が水銀を圧入

する仕事量と、空隙の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が等しいとして、次式に示す比表面積 S_v (単位質量あたりの表面積、次元は $[\text{L}^2/\text{M}]$) の算出式を導いた。

$$S_v = -\frac{1}{M\sigma \cos \theta} \int_0^{V_{\text{MAX}}} PdV \quad (4)$$

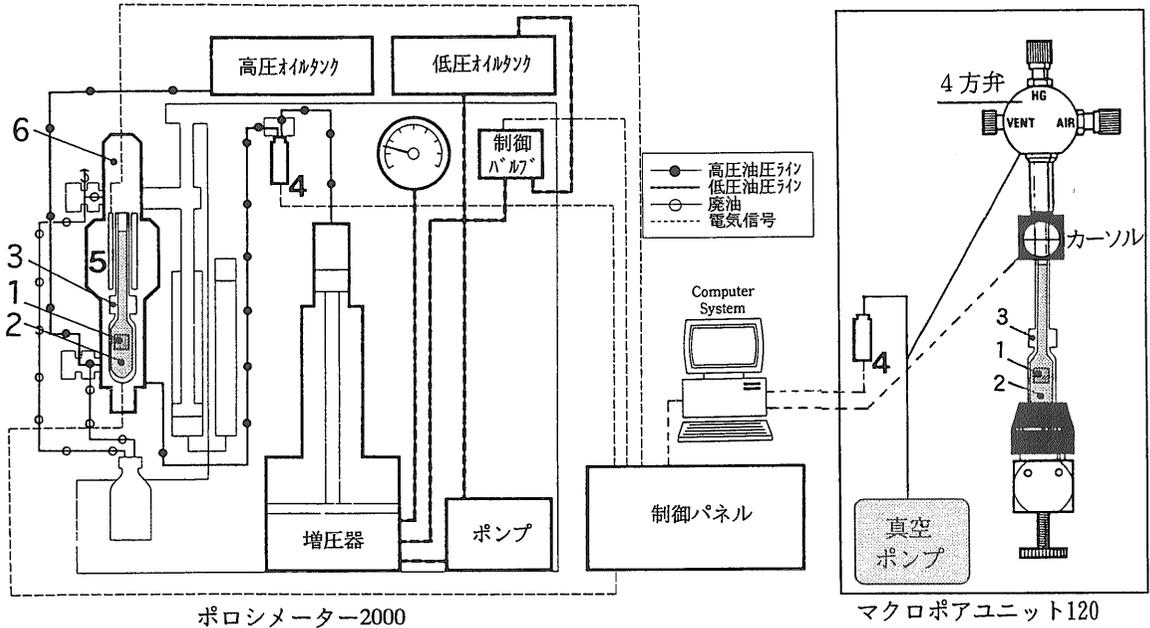
比表面積 S_v は水銀圧入全過程(圧入圧力: $0 \sim 200 \text{ MPa}$ 、圧入量: $0 \sim V_{\text{MAX}}$)における PdV の積分、水銀の定数 σ 、 θ および試料の質量 M から求められる。

3. ポロシメーター装置および測定手順

3.1 装置

水銀圧入式ポロシメーターの代表的なメーカーとしては、イタリアのカルロ・エルバ(Carlo Erba)社(1991年頃、ファイソズ(Fisons)社に買収された)、米国のマイクロメリティクス(Micromeritics)社、米国のクアンタクロム(Quantachrome)社、米国のアメリカンインストルメント(American Instrument)社などがある。これらのメーカーが生産しているポロシメーターは同一測定原理に基づいていることは言うまでもなく、測定方式や仕様も概ね同様である。また、日本国内におけるポロシメーターの保有台数も比較的多い。インターネットの検索ページで“ポロシメーター”あるいは“ポロシメータ”を入力したら、数10件のヒットがある程である。それらを辿っていくと、国立大学のほか、多くの地方自治体の“工業試験場”や“産業技術センター”などが保有していることがわかった。また、材料分野、とりわけ、窯業、セラミックスなどの分野はポロシメーターを多用している印象を受けた。天然の土質および岩石を対象とする地質、地盤工学、資源工学などの分野では、ポロシメーターを活用しているのは主に大学や国立研究所などの研究機関であり、実務レベルでの活用は少ないようである。

地質調査所環境地質部が保有している測定システムはカルロ・エルバ社製のポロシメーター2000で、その概要は第2図および写真1に示すとおりである。また、測定試料および水銀を入れる試料容器(Dilatometer、以下ではディラトメーターと称す



第2図 水銀圧入式ポロシメーター測定システムの模式図。1：岩石試料，2：水銀，3：ディラトメーター，4：圧力計，5：高圧オートクレーブ，6：高圧オイル。

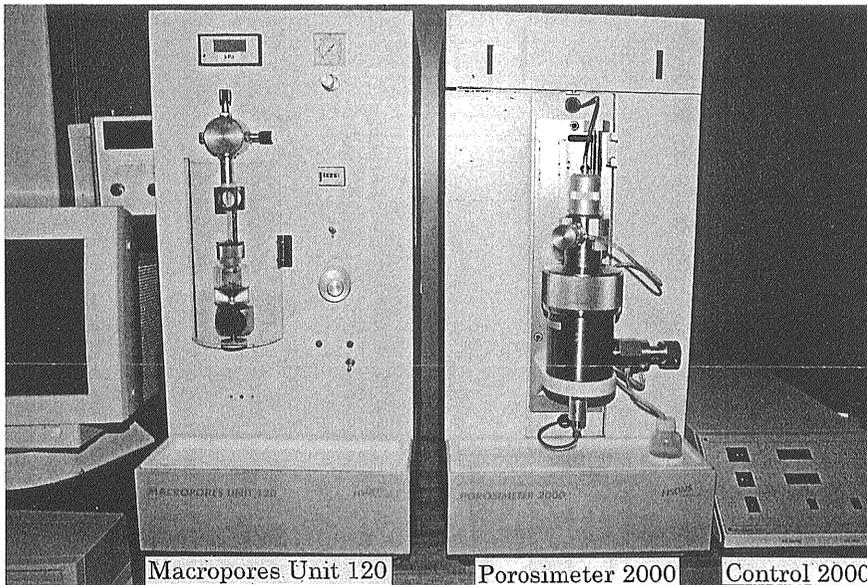


写真1
カルロ・エルバ社のポロシメーター。

る)の概要を第3図および写真2に示す。本システムは、マクロポアユニット120型とポロシメーター2000型から構成されているが、通常、全システムをポロシメーターと呼ぶことが多い。

マクロポアユニットを用いて、試料の真空脱気およびディラトメーターへの水銀注入などの準備作業

とマクロポアの測定を行う。マクロポアユニットでの測定は真空～1大気圧の圧力範囲において行われる。ただし、エアコンプレッサーなどからマクロポアユニットに空気圧を導入すれば、圧力測定の範囲を最大300kPaまで拡張することが可能である。第2図と第3図に示したように、水銀の圧入は

ディラトメーターを縦に置いて行っているため、真空状態でもキャピラリー内の水銀柱の高さによる圧力は試料に加わる。通常、試料からキャピラリー内の水銀柱の上面までの高さを10cmとしているので、試料に加わる当該圧力は 1.33×10^2 MPaとなる。したがって、マクロポアユニットで測定できる空隙の細孔半径の上限は約 $56 \mu\text{m}$ である。一方、その細孔半径の測定下限は、圧力の測定範囲を約1大気圧までとした場合、約 $7.4 \mu\text{m}$ となる。なお、マクロポアユニット120では、水銀の圧入に伴う水銀柱の液面レベルの変化は肉眼で検出し、測定するようになっている。

ポロシメーター2000では、1大気圧～200MPaの圧力範囲において水銀の圧入を行う。細孔半径の測定範囲は約 $3.7 \times 10^3 \mu\text{m} \sim 7.4 \mu\text{m}$ である。ポロシメーター2000では、圧入した水銀の体積は静電容量方式で測定されている。

水銀そのものは圧入圧力を受けると体積が収縮するため、岩石試料に圧入した水銀の体積量の測定結果は、水銀のみを満した同一ディラトメーターで取得したブランクデータで補正している。また、本研究では解析に用いた水銀の表面張力を $\sigma = 480 \text{dyn/cm}$ 、接触角を $\theta = 141.3^\circ$ とした。

3.2 測定手順

ポロシメーターを用いて岩石の内部空隙の寸法分布を測定する手順としては次のとおりとした(第2図・写真1, 第3図・写真2を参照)。

- 1) 乾燥状態の岩石試料を入れたディラトメーターをマクロポアユニットにセットし、15分以上真空脱気を行う。
- 2) ディラトメーターに水銀を満す。
- 3) 空気弁を適宜に解放してディラトメーター内の圧力状態を真空状態から大気圧へ徐々に上昇させながら、水銀の圧入量と圧力を測定する。

第1表 岩石試料一覧。

岩石名	記号	産地	年代
稲田花崗岩	IG	茨城県	60Ma
Westerly granite	WG	米国ロードアイランド州	
幌別安山岩	HA	北海道	新第三紀鮮新世
オコツナイ層 石英安山岩質火砕岩	OP	北海道	新第三紀中新世
白浜砂岩	SS	和歌山県	新第三紀中新世中期 15Ma
Berea sandstone	BS	米国 オハイオ州	古生代石炭紀350Ma
来待砂岩	KS	島根県	新第三紀中新世中期 14Ma
多胡砂岩	TS	群馬県	新第三紀中新世前期 17Ma
明世累層 凝灰質細粒砂岩	AS	岐阜県	新第三紀中新世前期 16Ma
白河熔結凝灰岩	SWT	福島県	第四期更新世1Ma
荻野凝灰岩	OT	福島県	新第三紀中新世中期 15Ma
田下凝灰岩	TT	栃木県	新第三紀中新世中期

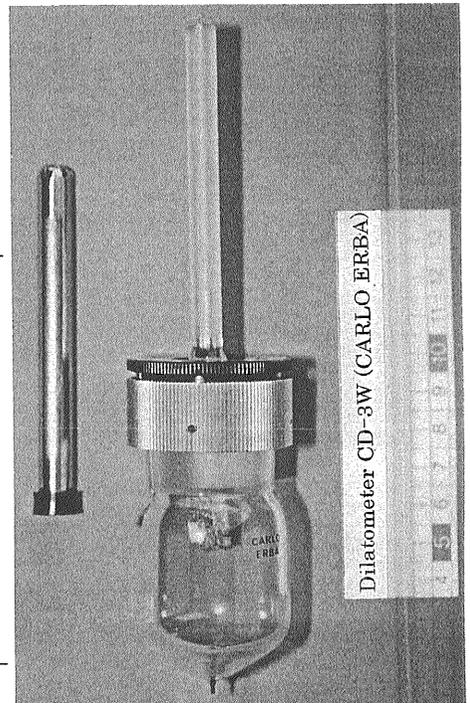
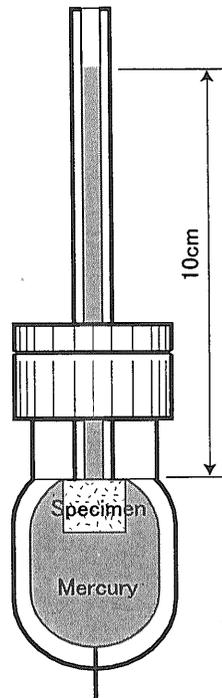
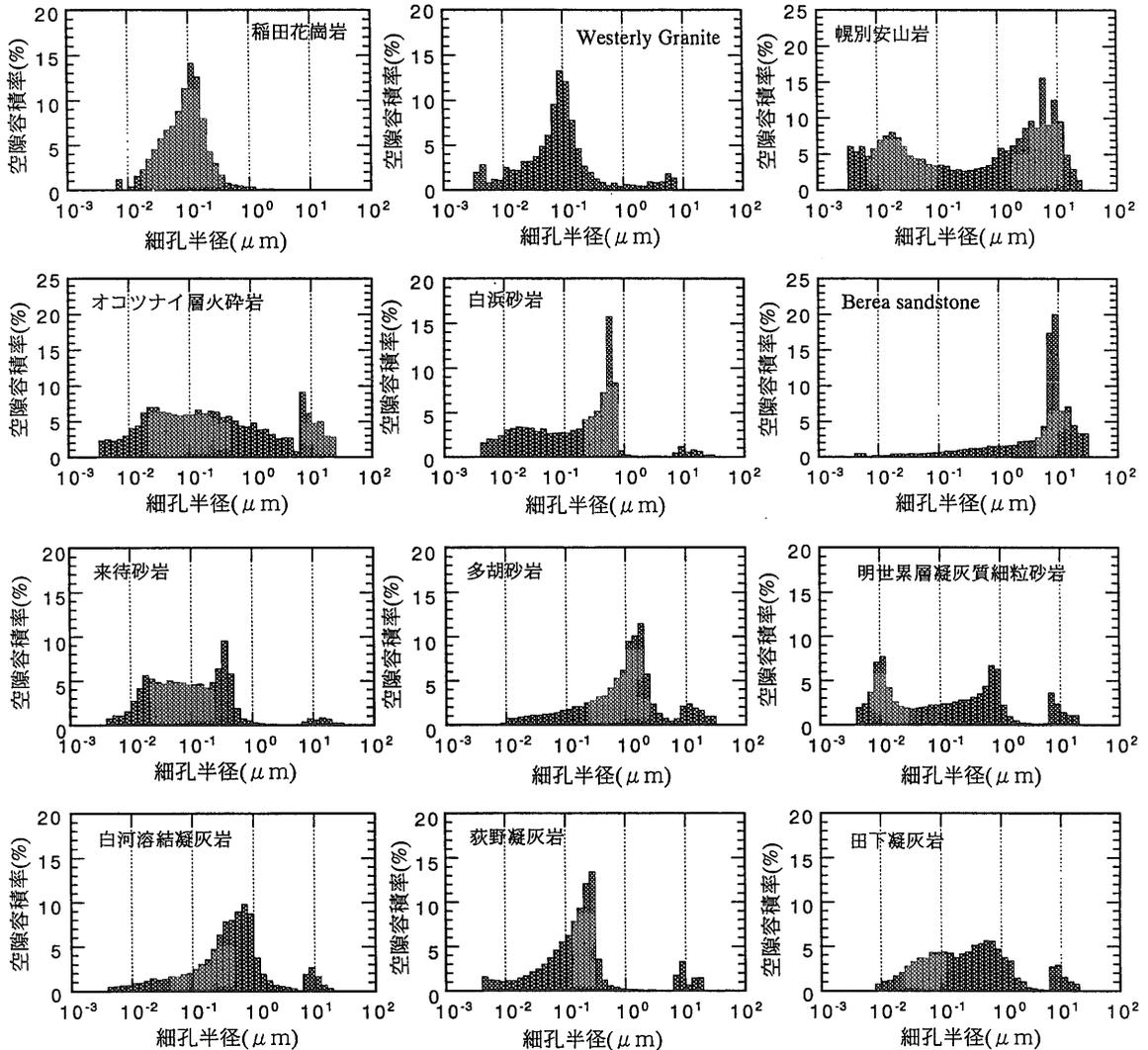


写真2 ディラトメーター。

第3図
ディラトメーター
の模式図。



第4図 各種岩石における内部空隙の細孔半径の頻度分布。

- 4) ディラトメーターをマクロポアユニットからポロシメーター2000のオートクレーブに移設する。オートクレーブ内への高圧オイルの注入速度を一定にして、圧力を大気圧から最高200MPaまで上昇させながら、水銀の圧入量と圧入圧力を測定する。この昇圧過程の所用時間はポンプの注入速度および試料の空隙量によって異なるが、1～2時間程度である。
- 5) データ解析を行う。解析には試料の体積が必要となるので、用いた試料の質量および乾燥状態の密度は予め測定しておく必要がある。

4. いくつかの岩石の測定例

4.1 測定試料

岩石の内部空隙の空隙率や寸法分布などは、岩石の種類、採取地点、年代、風化の程度などによって異なることはいうまでもない。様々な種類の岩石における内部空隙の寸法分布に関する基本的な知見を得るとともに、これらのデータを蓄積する目的で、収集可能な各種岩石の内部空隙の寸法分布を測定した。

水銀圧入式ポロシメーターによる内部空隙の寸法分布測定に用いる岩石試料としては、計12産地

から採取した花崗岩、安山岩、火砕岩、砂岩、凝灰岩とした。本稿で用いるこれらの岩石の名称と記号、産地および地質年代を第1表に示す。測定個数は1岩種につき各1試料とした。

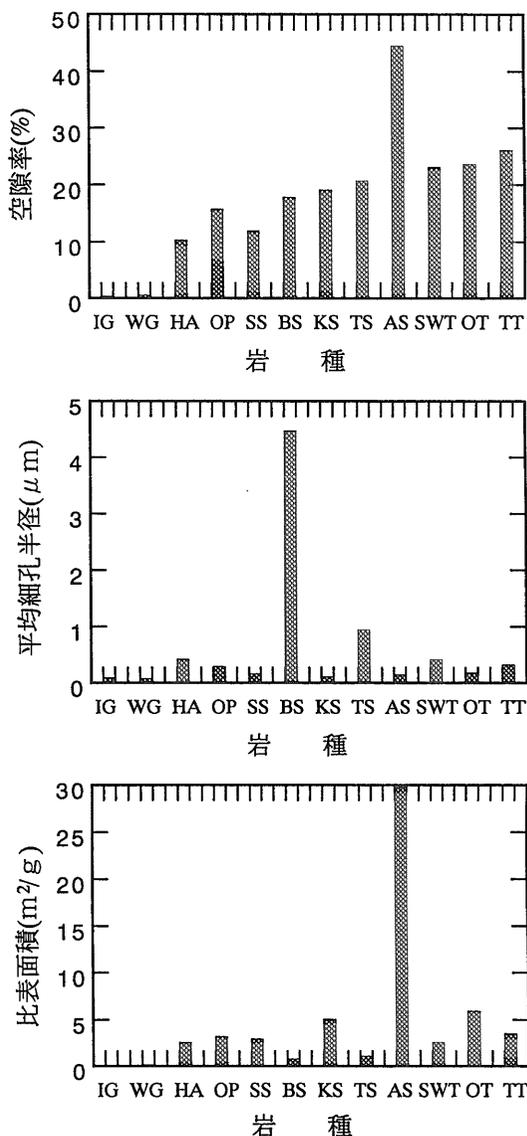
試料の形状は非整形のものとし、その大きさは装置の測定可能な最大空隙量(約400mm³)およびディラトメーターの大きさを考慮して決定した。空隙率が最も大きい明世累層凝灰質細粒砂岩の場合、試料の質量が約1g、空隙率の最も小さい稲田花崗岩の場合は約17gとした。試料内の空隙に含有水分が存在する場合、それが水銀の完全圧入を妨げる原因となるため、含水を除去する必要がある。花崗岩以外の試料は、110℃の乾燥炉内において約48時間程度乾燥させたあと、シリカゲル入りのデシケーターにて測定に用いるまで保管した。一方、花崗岩は加熱すればマイクロクラックが発生するので、シリカゲル入りのデシケーターに一ヶ月以上放置して乾燥させた。

4.2 測定結果

各岩種における内部空隙の細孔半径の頻度分布を第4図に示す。横軸は上記(1)および(2)式による細孔半径を対数で示し、縦軸の空隙容積率はそれぞれの細孔半径分布範囲における空隙量と全体の空隙量との比(%)を表している。同図から、それぞれの岩種は互いに異なる分布形状を示し、砂岩あるいは凝灰岩に分類される同種の岩石であっても、産地が異なっていれば、空隙の分布形状(単一ピーク型、複数ピーク型など)、分布範囲、分布の集中度合いなども異なることが分かる。

各岩種の空隙率、平均細孔半径(第4図に示している細孔半径ヒストグラムの積分面積の中心)および比表面積を第5図の棒グラフに示す。同図からは岩石の空隙率と平均細孔半径とは相関関係がないことが分かる。例えば、12岩種の中で空隙率が最も大きく、約45%の明世累層凝灰質細粒砂岩(AS)は、平均細孔半径が比較的小さい。一方、ベレア砂岩(BS)は空隙率が約18%で比較的小さいにもかかわらず、平均細孔半径が非常に大きい値を示している。

比表面積は空隙率に概ね正比例の傾向を示した。また、同様な空隙率の岩種で比較してみれば、平均細孔半径が小さいほど比表面積は大きい。な



第5図 各種岩石の空隙率、平均細孔半径および比表面積。

お稲田花崗岩(IG)およびウェスターリー花崗岩(WG)は空隙率、平均細孔半径および比表面積のいずれもほかの岩種より著しく小さい値を示している。

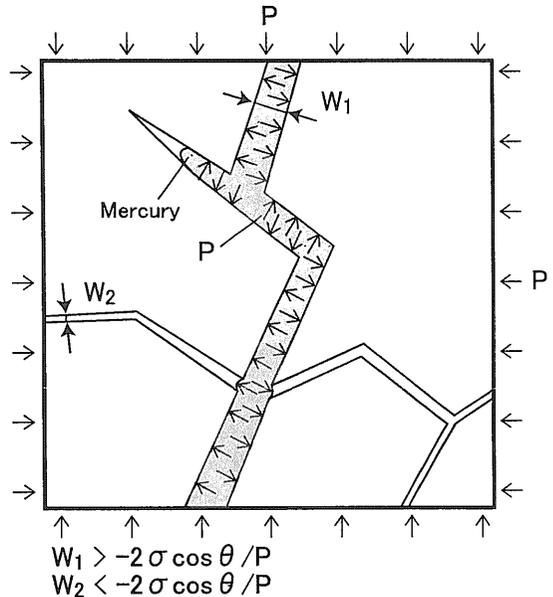
岩石の透水性について考えると、水の流れが層流であるとした場合、すなわち、ダルシー則の条件を満たした場合、断面積が大きな1本の透水経路は、累積断面積がそれに等しい多数の細い透水経路より、透水係数が大きい。したがって、岩石の透水性は一義に空隙率に依存することではなく、その寸法分布特性にも左右されるものである。

5. ポロシメーター測定の問題点

ポロシメーターによる空隙寸法の測定結果については、林ほか(1995)によれば、ポロシメーターで測定した稲田花崗岩のマイクロクラックの開口幅が顕微鏡で観察したそれと概ね整合するとされており、ポロシメーターの測定結果は信頼できると考えられる。しかしながら、ポロシメーターによる空隙寸法測定信頼性を一層向上させ、多岐にわたって広く活用されるためにはより多くのデータの蓄積が必要不可欠である。また、様々な岩石について、内部空隙を直接観察できる偏光顕微鏡や電子走査顕微鏡などの観察結果による検証も重要課題の一つである。

水銀を岩石試料に圧入する際、ディラトメーター内の水銀に圧力を負荷すると同時に、水銀が圧力媒体となって、岩石試料に同一圧力を加えることにもなる。ある圧力レベルでは、(1)式あるいは(2)式で求められる同圧力に対応する細孔半径より大きい空隙には水銀がすでに浸入し、空隙の内表面にも同圧力が負荷される。一方、同細孔半径より小さな空隙には水銀が入っていないので、その内表面には圧力が作用していない(第6図参照)。岩石を構成している鉱物や基質などはこれらの圧力により弾性・塑性的な変形が発生する。そのため、水銀が圧入されていない空隙は小さくなる可能性が高いと予測される。とりわけ、扁平な亀裂はそうでない形状の空隙よりさらにその影響を受けやすいので、花崗岩内のマイクロクラックは水銀の圧入圧力により一部閉鎖することが予想される。

一方、岩石試料全体は水銀の圧入圧力を受けて収縮変形する。ポロシメーターはディラトメーター内の試料と水銀とのトータル体積の減少量で水銀の圧入量を評価するため、この収縮変形量は空隙として見なされることとなる。とりわけ、第4図に示しているように、空隙の寸法分布は細孔半径の対数で整理されているため、収縮変形量と圧入圧力との関係が線形であっても、高い圧力領域での収縮変形、すなわち、比較的寸法の小さい空隙はより顕著に過大評価される恐れがある。内部空隙の容積の減少と試料全体の収縮とは、それぞれ空隙量の過小評価と過大評価の正反対の影響を及ぼすものである。その影響は一部相殺されると考えら



第6図 岩石試料の表面および空隙内部に作用する圧力の模式図。

れる。しかし、すべて相殺されることは期待できないので、この圧力の影響による誤差を解明することが重要課題の一つと考えられる。その第一歩として、空隙率の測定を別の手法(例えば、岩石試料の飽和含水状態と乾燥状態の質量差から空隙率を求める飽和法)で行うなどの検証は近いうちに実施したい。

水銀ポロシメーターは非常に広範囲にわたって圧入圧力を精度よく測定する必要があるためか、現有の各メーカーの装置はいずれも低圧部と高圧部に分けて測定を行っている。今回用いた測定装置では、細孔半径が約 $7.4 \mu\text{m}$ (1大気圧相当)を境界とする上下の2つの領域で、互いに独立となっているマクロポアユニットとポロシメーター2000を用いて測定を行っている。そのためか、第4図の細孔半径分布は約 $7.4 \mu\text{m}$ の付近でやや不連続であると思われる例(例えば、明世累層凝灰質細粒砂岩)が認められた。前述のようにマクロポアユニットに空気圧の圧力源を導入すれば、この境界付近で両ユニットによる測定は $101\text{kPa} \sim 300\text{kPa}$ の圧力範囲においてオーバーラップすることができる。しかし、一旦水銀を岩石試料に圧入したら圧力を除荷しても水銀が完全に抜けて来ないため、同オーバーラップ区間での繰り返し測定を行っても、二回目

の圧力負荷で圧入した水銀の量は一回目の水銀圧入量と異なる。したがって、単純に二回測定するだけではこの問題を解決できるとは限らない。ただし、低圧部と高圧部との測定の境界を試料の空隙分布特性に適すように変更することなどは、細孔寸法測定結果の不連続分布をある程度改善できる可能性があると期待される。このような測定および調整は試行錯誤を要するものと考えられる。

なお、ポロシメーターの測定結果に影響を及ぼすと考えられるもう一つの要因は、結果の解析には水銀の表面張力および接触角を一定の値として用いることである。なぜならば、表面張力および接触角が接触する鉱物・基質の違いや測定環境温度の変動などにより若干変化するためである。理想的なことをいえば、試料の岩種および組成鉱物に合致した水銀の定数を用いるべきであるが、実用上では困難である。また、一定値として用いられる表面張力および接触角は各研究者によってやや異なることもある。

6. まとめ

水銀圧入式ポロシメーターを用いて岩石の空隙率および空隙の寸法分布を測定する手法の原理、装置の概要、測定手順などを紹介した。また、その測定例として、計12産地から採取した花崗岩、安山岩、火砕岩、砂岩および凝灰岩の内部空隙の寸

法分布等を測定した結果を述べた。岩石の種類と産地の違いによって空隙の寸法分布特性が大きく異なり、かつ、その分布特性は空隙率との相関性がないことが明らかになった。

岩石の透水性などの物性値と内部空隙との関連性を検討する際、空隙の寸法分布も空隙率とともに重要な情報となる。それらを測定する手段として、ポロシメーターは比較的实施簡便なので、大いに活用することが望まれる。また、筆者らは今後も岩石の空隙寸法分布などのデータを蓄積していくとともに、本文で述べてきたポロシメーター測定の諸問題点を逐次解決していきたい。

文 献

- American Society for Testing and Materials (1999) : Standard test method for determination of pore volume and pore volume distribution of soil and rock by mercury intrusion porosimetry, Designation D 4404-84 (Reapproved 1992), Annual Book of ASTM Standards, Vol.04.08, p.588-592.
- 林 為人・高橋 学・杉田信隆 (1995) : 稲田花崗岩の温度上昇に伴ったマイクロクラックの開口幅について, 応用地質, Vol.36, p.300-304.
- Rootare, H. M. and Prenzlow, C. F. (1967) : Surface areas from mercury porosimeter measurements, J. Physical Chemistry, Vol.71, p.2733-2736.
- Washburn, E. W. (1921) : Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material, Proc. National Academy Science, Vol.7, p.115-116.

LIN Weiren and TAKAHASHI Manabu (2000) : Mercury Intrusion Porosimetry and Its Application for Determination of Pore Volume Distribution of Rock.

< 受付 : 2000年1月27日 >