



結晶質岩を対象とした連成現象が長期挙動におよぼす 影響に関する研究（2012 年度）

（委託研究）

Theoretical Study of Rock for Estimating Long-term Behavior (FY2012)

(Contract Research)

市川 康明 木本 和志 佐藤 稔紀 丹野 剛男
引間 亮一 真田 祐幸

Yasuaki ICHIKAWA, Kazushi KIMOTO, Toshinori SATO, Takeo TANNO
Ryoichi HIKIMA and Hiroyuki SANADA

地層処分研究開発部門
東濃地科学研究ユニット

Tono Geoscientific Research Unit
Geological Isolation Research and Development Directorate

March 2014

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)
より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail: ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,
Japan Atomic Energy Agency.
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail: ird-support@jaea.go.jp

結晶質岩を対象とした連成現象が長期挙動におよぼす影響に関する研究（2012 年度）
（委託研究）

日本原子力研究開発機構 地層処分研究開発部門 東濃地科学研究ユニット
市川 康明*, 木本 和志*, 佐藤 稔紀, 丹野 剛男^{*1}, 引間 亮一^{*2}, 真田 祐幸

（2013 年 11 月 1 日受理）

岩盤は様々な階層の不連続面群と非均質鉱物を内包した複合材料である。巨視的な不連続面群を除いた基質部分の岩石スケールでみると、結晶質岩は個々の結晶と粒界および粒子内における微視亀裂の集合体である。結晶質岩の変形・破壊に関わる力学挙動は、個々の結晶の形状・物性と上述の亀裂の微視的挙動を理解すればよい。しかしながら、岩石を構成する鉱物の結晶、特に、花崗岩の石英と黒雲母中には多くの微視亀裂が存在し、これが起点となって粒界を超え、長石中に破壊亀裂が進展することが多い。この現象を理論的に取り扱うのは簡単でないが、石英や長石等のケイ酸塩鉱物を主成分とする岩石の破壊と、それに伴う亀裂進展の機構については、1970 年代から力学的要因のみならず化学的要因と結びつけて盛んに議論がなされている。

本研究は、結晶質岩の長期挙動を解明することを目標にしている。第 2 章では、岩石の微視レベルの破壊機構に深く関わっている各鉱物の圧縮応力下の化学反応による溶解現象を確認するために、石英単結晶供試体を用いた圧縮試験を試み、溶解および再沈殿した石英表面の形状をレーザー共焦点顕微鏡で観察し、各種条件下における溶解速度を実験的に算定している。また、溶解した試料の表面を共焦点走査型レーザー顕微鏡 (CLSM) で分析することで試料の表面の溶解された部分、再沈殿が起こった部分を観察した。最終的にこれらの実験結果を利用して圧力と溶解速度の関係式および、温度と溶解速度の関係式を求め、石英の溶解特性を考察する。

花崗岩中には多数、かつ、多種多様な微細亀裂が存在しており、その微細亀裂の進展によって長期の変形破壊挙動が支配されていることは、上述のとおりである。第 3 章では、結晶質岩の不均質性に起因する超音波の散乱・減衰挙動について実験的に調べた。実験には粗大結晶粒をもつ典型的な岩石である花崗岩のコアサンプルを用い、透過波の計測を行った。超音波計測には圧電型探触子を主として用いるが、その応答特性を明確にするために、レーザー振動計と基準試料を用い、探触子の周波数応答関数の推定を最初に行った。つぎに、岩石試料の透過波に見られる位相スペクトル構造の伝播距離に応じた変化に着目し、岩石の不均質性による散乱減衰が、透過波振幅の減衰だけでなく、伝播時間、有効受信波形帯域にどのような影響を与えるか定量的に評価を行ない、簡易な理論モデルによる実験結果解釈の裏付けを示した。以上の結果、透過波の位相構造には均質材に比較して顕著な乱れがあり、その原因は鉱物結晶粒界における散乱に起因した超音波の分散性によることが分かった。

本報告書は、日本原子力研究開発機構との委託研究契約に基づき、岡山大学が実施した研究の成果に関するものである。

東濃地科学センター（駐在）：〒509-6132 岐阜県瑞浪市明世町山野内 1-64

※1 技術開発協力員（現：株式会社 3D 地科学研究所）

※2 技術開発協力員（現：西松建設株式会社）

* 岡山大学

Theoretical Study of Rock for Estimating Long-term Behavior (FY2012)
(Contract Research)

Yasuaki ICHIKAWA*, Kazushi KIMOTO*, Toshinori SATO, Takeo TANNO^{※1},
Ryoichi HIKIMA^{※2} and Hiroyuki SANADA

Tono Geoscientific Research Unit
Geological Isolation Research and Development Directorate
Japan Atomic Energy Agency
Akiyo-cho, Mizunami-shi, Gifu-ken

(Received November 1, 2013)

Rock mass is a complex material including several classes of discontinuities and inhomogeneous/anisotropic minerals. We know that crystalline rock is a complex of minerals, grain boundaries and microcracks. Deformation and failure mechanism may be understood, when we characterize correctly the microscale composition and grain boundary properties. However rock-forming minerals, especially quartz and biotite of granite, involve a lot of microcracks. A microcrack propagation is initiated by these existing crack tips, and runs into feldspar domain beyond the grain boundary.

In Chapter 2 we performed pressure dissolution experiments using specimens of single crystal quartz, since the dissolution reaction is engaged with a deformation and failure process of polycrystalline rock. After applying stress the surface of contacted area of quartz was observed by CLSM (confocal laser scanning microscope) and found traces of dissolution and reprecipitation. The series of experiments were managed by a flow-through type changing temperature, pH and applied stress.

In Chapter 3 the attenuation of ultrasonic waves in rock is investigated experimentally using an intact of coarse-grained granite core sample. For ultrasonic measurements, piezoelectric transducers are used in a through-transmission mode. With the estimated response function, phase and amplitude spectra of the transmitted ultrasonic waves are investigated quantitatively to evaluate the attenuation and change in travel time. The experimental results are interpreted with the help of one-dimensional numerical simulation of ultrasonic wave propagation in inhomogeneous media. As a result, it was shown that the scattering at grain boundary cause significant dispersion in the wave field to perturb phase structure of the transmitted ultrasonic wave pulse.

Keywords: Long-term Behavior, Crystalline Rock, Pressure Dissolution, Microcrack,
New Dissolution Rate Equation

This work was performed by Okayama University under contract with Japan Atomic Energy Agency.

※1 Collaborating Engineer (Present affiliation 3D Geoscience, Inc.)

※2 Collaborating Engineer (Present affiliation Nishimatsu Construction Co., Ltd.)

* Okayama University

目次

1. 序論	1
2. 各種 pH、温度、応力条件下における石英の圧力溶解実験	3
2.1 個体表面の圧力溶解モデル	4
2.2 石英の溶解挙動について	4
2.2.1 石英の結晶構造と溶解挙動	4
2.2.2 石英の溶解度	8
2.3 石英の溶解速度に関する理論	9
2.3.1 化学平衡と平衡定数	9
2.3.2 非平衡化学反応の現象論記述	10
2.3.3 石英の溶解に関する力学・化学連成現象	17
2.3.4 石英の圧力溶解に適用できる新しい溶解式の提案	21
2.4 石英の圧力溶解実験	21
2.4.1 実験の方法と試料	21
2.4.2 実験の手順	23
2.4.3 実験結果	24
2.4.4 石英の圧力溶解実験に対する現状のまとめ	35
3. 花崗岩コアにおける超音波の散乱・減衰挙動に関する研究	37
3.1 実験手法	37
3.1.1 計測システムの構成	37
3.1.2 圧電超音波探触子	38
3.1.3 実験供試体	38
3.2 探触子応答特性の定量評価	40
3.3 レーザー振動計による計測結果	50
3.3.1 探触子の表面振動	50
3.3.2 アルミ供試体の透過波	52
3.3.3 遅延時間スペクトル	52
3.3.4 花崗岩供試体に対する結果	54
3.4 伝播に伴う透過波波形の変化	56
3.5 一次元モデルを用いた透過超音波の理論解析	58
3.5.1 基礎方程式	58
3.5.2 解析解	60
3.5.3 無限領域に介在する非均質層	61
3.5.4 数値計算例	62
4. まとめ	67
参考文献	68

CONTENTS

1. Intriduction	1
2. Dissolution of quartz experiment on pH, temperature and pressure.....	3
2.1 Pressure dissolution	4
2.2 Pressure dissolution model on the surface of the solid	4
2.2.1 Crystal structure and dissolution behavior of the quartz	4
2.2.2 Solubility of the quartz	8
2.3 Dissolution behavior of the quartz.....	9
2.3.1 Chemical equilibration and equilibrium constant	9
2.3.2 Phenomenological theory of non-equilibrium chemical reaction	10
2.3.3 Couple phenomenon of the mechanics and chemistry about the quartz.....	17
2.3.4 Applicable dissolution rate model on the pressure dissolution of the quartz...	21
2.4 Pressure dissolution of quartz experiment	21
2.4.1 Experimental method and specimen.....	21
2.4.2 Experimental procedure.....	23
2.4.3 Result of the experiment	24
2.4.4 Summary of pressure dissolution of the quartz at present.....	35
3. Foundation study of elastic wave propagation of the crystalline rock core	37
3.1 Experimental method	37
3.1.1 Measurement system	37
3.1.2 Piezoelectric transducers.....	38
3.1.3 Measurement method	38
3.2 Frequency response of piezoelectric transducers	40
3.3 Experimental result by a laser vibrometer	50
3.3.1 Surface vibration of piezoelectric transducers.....	50
3.3.2 Transmitted ultrasonic waves on specimen.....	52
3.3.3 Retardation time spectra.....	52
3.3.4 Experimental result on granite	54
3.4 Change of transmitted wave form	56
3.5 Numerical analysis of transmitted ultrasonic waves using one - dimensional model	58
3.5.1 Goveming equation	58
3.5.2 Analysis solution	60
3.5.3 Inhomogeneous media in infinite domain	61
3.5.4 Numerical simulation.....	62
4. Summary	67
References	68

図リスト

図 2.1 多孔質岩における圧力溶解の概念図	3
図 2.2 粒界表面における圧力溶解モデル	4
図 2.3 SiO_4 の四面体構造	6
図 2.4 高 pH 水溶液中における石英の溶解挙動	6
図 2.5 pH の関数としての石英の溶解速度 R と種々のイオン強度の 25°C のシリカ表面における pH の関数としての SiO^- の濃度	7
図 2.6 pH と温度の関数としての石英の溶解度	8
図 2.7 pH と Eh によるシリカ溶解物質の種類	10
図 2.8 反応の進捗とポテンシャルエネルギーの変化	15
図 2.9 Arrhenius プロット	15
図 2.10 石英の圧力溶解実験で用いた試料	22
図 2.11 実験装置の写真	22
図 2.12 実験装置の模式図	23
図 2.13 ICP-AES 装置 (SHI Vista-PRO)	24
図 2.14 走査型レーザー共焦点顕微鏡 (Olympus 製 OLS1100)	25
図 2.15 レーザー共焦点顕微鏡の模式図	25
図 2.16 実験後の試料表面 : (a) 25.27 MPa, 70°C ; (b) 7.32 MPa, 70°C	26
図 2.17 実験後の試料の表面 (19.5 MPa, 80°C)	27
図 2.18 実験後の試料の表面 (7.33 MPa, 80°C)	28
図 2.19 実験後の試料の表面および断面 (7.32 MPa, 70°C)	29
図 2.20 累積 Si 濃度 C_{Si} と時間の関係 (昨年度の結果)	31
図 2.21 累積 Si 濃度 C_{Si} と時間の関係 (本年度の結果)	31
図 2.22 溶解速度と温度の関係 : 昨年度までの結果	33
図 2.23 溶解速度と温度の関係 : 今年度の結果を追加	33
図 2.24 累積 Si 濃度と時間の関係 : 今年度の実験結果 (温度 35°C, pH 11.7)	34
図 2.25 35°C における溶解速度と圧力の関係	35
図 2.26 60°C における溶解速度と圧力の関係	35
図 3.1 超音波計測装置の構成	39
図 3.2 供試体の外観, 寸法および計測点位置を示すための座標系	39
図 3.3 花崗岩供試体の細断順序	40
図 3.4 送受信点の配置	40
図 3.5 レーザー振動計を用いて計測した速度波形と変位波形	41
図 3.6 速度波形の振幅および位相スペクトル (アルミブロック供試体, レーザー計測)	42
図 3.7 変位波形の振幅および位相スペクトル (アルミブロック供試体, レーザー計測)	42
図 3.8 超音波探触子 B2C10N を用いて計測した透過波形 (アルミブロック供試体) : 緑の線はガ ウス窓関数により直達波部分を取り出したもの	43
図 3.9 振幅および位相スペクトル (アルミブロック供試体) : 探触子 B2C10N で計測した波形か ら計算	43
図 3.10 超音波探触子 B2C10N の周波数応答関数 R_v および R_u : 上段は振幅, 下段は位相を表す	45

図 3.11 超音波探触子 B2C10N の周波数応答関数 S_v および S_u : 上段は振幅, 下段は位相を表す	45
図 3.12 花崗岩供試体を用いレーザー振動計で計測した X 軸方向の透過波波形: 送信探触子は B2C10N, 上段は速度波形, 下段は変位波形を示す	46
図 3.13 花崗岩供試体を用いレーザー振動計で計測した Y 軸方向の透過波波形: 送信探触子は B2C10N, 上段は速度波形, 下段は変位波形を示す	47
図 3.14 レーザー振動計で計測した透過波の振幅および位相スペクトル: 花崗岩供試体, X 軸方向の透過波, 送信探触子は B2C10N	47
図 3.15 レーザー振動計で計測した透過波の振幅および位相スペクトル: 花崗岩供試体, Y 軸方向の透過波, 送信探触子は B2C10N	48
図 3.16 超音波探触子で計測した透過波の電圧波形: 花崗岩供試体, X 及び Y 軸方向の透過波, 送受信探触子とも B2C10N	49
図 3.17 超音波探触子で計測した透過波の振幅および位相スペクトル: 花崗岩供試体, X 及び Y 軸方向の透過波, 送受信探触子とも B2C10N	49
図 3.18 レーザー計測結果と応答関数を使い再構成した速度波形の比較: 花崗岩供試体, X 軸方向の透過波, 探触子は B2C10N	50
図 3.19 レーザー計測結果と応答関数を使い再構成した速度波形の比較: 花崗岩供試体, Y 軸方向の透過波, 探触子は B2C10N	50
図 3.20 圧電超音波探触子(B2C10N) の表面振動: 振動速度の時間波形, 周波数スペクトル	51
図 3.21 アルミ供試体を用いて計測した透過波速度振幅の走時プロット	52
図 3.22 レーザー振動計により計測したアルミ供試体の透過波波形: 振動速度の時間波形, 周波数スペクトル	53
図 3.23 アルミ供試体の透過波波形と参照波形から計算した遅延時間スペクトル	54
図 3.24 花崗岩供試体を用いて計測した透過波速度振幅の走時プロット	55
図 3.25 花崗岩供試体の透過波波形: 透過方向: x 軸, スキャン方向: y 軸の場合	55
図 3.26 花崗岩供試体の透過波波形と参照波形から計算した遅延時間スペクトル (透過方向: x 軸, スキャン方向: y 軸の場合)	56
図 3.27 厚さ 25, 50, 75 および 100mm の供試体を用いて計測した透過波の時間波形: 圧電探触子 B2C10N による計測結果	57
図 3.28 透過距離による周波数スペクトルの変化	57
図 3.29 透過距離による遅延時間スペクトルの変化	58
図 3.30 区分的に一定の材料定数を持つ非均質一次元弾性棒	59
図 3.31 解析モデル 1: 二層構造の繰り返しによる周期構造	63
図 3.32 透過波および反射波の振幅スペクトルと透過波の遅延時間スペクトル (周期構造, 層数 $n=40$ の場合)	63
図 3.33 解析モデル 2: 層厚, 材料定数ともランダムにばらつきを与えた場合	64
図 3.34 透過波および反射波の振幅スペクトルと透過波の遅延時間スペクトル: ランダム構造, 層数 $n=40$ の場合	66
図 3.35 シミュレーション結果 (透過波の周波数スペクトル): 透過波および反射波の振幅スペクトルと透過波の遅延時間スペクトル (ランダム構造, 層数 $n=40$ の場合)	66

表リスト

表 2.1 走査型レーザー共焦点顕微鏡（OLS1100 システム）の仕様	26
表 2.2 溶解速度(mol/cm ² s) と時間の関係：昨年度までの実験	32
表 2.3 溶解速度(mol/cm ² s) と時間の関係：今年度の実験	32
表 2.4 溶解速度（mol/cm ² s）と時間の関係	34

This is a blank page.

1. 序論

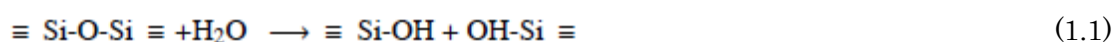
岩盤は様々な階層の不連続面群と非均質鉱物を内包した複合材料である。巨視的な不連続面群を除いた基質部分の岩石スケールでみると、結晶質岩は個々の結晶と粒界および粒子内における微視亀裂の集合体である。結晶質岩の変形・破壊に関わる力学挙動は、個々の結晶の形状・物性と上述の亀裂の微視的挙動を理解すればよい。しかしながら、岩石を構成する鉱物の結晶、特に、花崗岩の石英と黒雲母中には多くの微視亀裂が存在し、これが起点となって粒界を超え、長石中に破壊亀裂が進展することが多い。この現象を理論的に取り扱うのは簡単でないが、微視亀裂の石英や長石等のケイ酸塩鉱物を主成分とする岩石の破壊と、それに伴う亀裂進展の機構については、1970年代から力学的要因のみならず化学的要因と結びつけて盛んに議論がなされている(Atkinson and Meredith¹⁾ 参照)。それらの研究の出発点は、破壊力学に基づく破壊靱性値K_{IC}の算定であるが、例えば岩石に長期の載荷をした場合、K_{IC}より遥かに小さい値で亀裂が進行して破壊に至ることが知られてきた。これを亜臨界亀裂進展(subcritical crack growth)²⁾現象と呼んでいる。

結晶質岩の微視亀裂の進展についての研究では、花崗岩の破壊に至るような変形挙動は微視亀裂の進展によってもたらされ、また微視亀裂の進展について、多くの亀裂は粒界ではなく岩石を構成する鉱物の結晶、特に石英粒子に内在する微視亀裂が起点となって粒界を超え、長石中に亀裂が進展し、亀裂が大きく成長する場合が多いことが明らかとなった^{3),4),5)}。また、ケイ酸塩鉱物における亀裂進展の研究では、様々な条件下における石英の圧力溶解に関する実験を行うとともに圧力溶解現象の理論の構築を行った^{6),7),8),9),10)}。

本研究では、結晶質岩の長期挙動を解明するために、第2章で古典破壊力学理論を概括し、亜臨界亀裂進展を取り上げて、力学・化学連成現象の立場からその原因を考察する。また、多結晶質岩石の微視レベルの破壊機構に深く関わっている各鉱物の圧縮応力下の化学反応による溶解現象を確認するために、石英単結晶供試体を用いた圧縮試験を試み、溶解および再沈殿した石英表面の形状をレーザー共焦点顕微鏡で観察し、各種条件下における溶解速度を実験的に算定している。なお、この実験は、恒温庫中でpH調整済の溶液を流下させる開放系(flow-through)で実施する。花崗岩中には多数、かつ、多種多様な微細亀裂が存在しており、その微細亀裂の進展によって長期の変形破壊挙動が支配されていることは、上述のとおりである。第3章では、この亀裂群の様態を知るために、弾性波速度を計測している。

岩石中には多くのケイ酸塩鉱物が含まれている。花崗岩の主な造岩鉱物は、石英(SiO₂)・長石(アルミノケイ酸塩)・黒雲母(層状ケイ酸塩)である。花崗岩はケイ酸塩鉱物が集合した多結晶体であると言える。

ケイ酸塩鉱物は強アルカリの条件下でなければ、一般に、水に難溶である。しかしながら、一定以上の応力が作用すると、いわゆるシロキサン(siloxane)が加水分解されて水に溶け出す¹⁾。その反応は、



と書かれる。水の供給量に応じてこの反応が制御されるのは、言うまでもない。

石英や長石等の鉱物が応力負荷条件下で溶解することによって岩石の時間依存変形・破壊挙動が生ずるのは、1) 微視亀裂先端部における応力集中に起因する場合、2) 石英粒子等が接触した粒子間において圧力溶解反応を起こす場合、があると考えられる。これらはいずれも力学的作用と化学反応場が複合した連成現象である。この時に、温度場と水の流れ場も重要な働きをしている。

なお、多結晶金属の破壊現象では結晶欠陥の転位が卓越するが、多数の微視亀裂を内包する結晶質岩を対象とした場合、特に、本研究で取り扱った中低レベルの応力・温度下では転位現象は優位でないのここでは取り上げない。

岩石の力学的性質を評価するために、弾性波速度計測が行われているが、その結果から算出される弾性係数等の値には、誤差のみならずある程度の不確実性を伴う。これは、岩石が様々な大きさの鉱物の集合体であるとともに、内部に割れ目や空隙を含んだ複雑な不均質材であるためである。そのため、同じ岩種であっても、構成鉱物の割合、粒径分布、割れ目、空隙、クラックの状態により測定結果に差が生じる。岩石中の弾性波は、結晶粒界やき裂により複雑に散乱され、その結果、伝播につれ大きく減衰する。また、伝播途上で経由する鉱物の種類や割合、向きに応じて伝播時間、すなわち位相情報も影響を受け、均質材の場合とは異なる結果を与える。逆に言えば、岩石中を伝播した弾性波の振幅や位相には、岩石の不均質性や損傷度に関する情報が含まれていることを意味する。例えば、粗大な結晶から成る岩石は細粒なものより高周波成分を強く減衰させることが予想される。また、マイクロクラックの向きに偏りがあれば、個々のクラックサイズは小さくとも、弾性波の挙動にはクラック方向に応じた異方性が現れると考えられる。さらに、このようなき裂や結晶粒による影響が予め定量的に評価できれば、岩石内部の割れや界面といったマクロな非均質性を切り分けて正確に評価することにもつながる。ただし、弾性波計測の結果から上述のような不均質性や損傷等の有用な情報を取り出すためには、岩石における弾性波の散乱および減衰挙動メカニズムを明らかにし、計測可能かつ利用可能な弾性波の特徴がいかなるものか明らかにしておく必要がある。

そこで第3章では、粗大結晶粒をもつ典型的な結晶質岩である花崗岩のコアサンプルを用いて超音波の計測を行い、岩石の不均質性に起因する弾性波の散乱や減衰が、透過超音波波形にどのような形で現れるかについて詳細に検討を行った。また、その結果を踏まえ、今回用いた岩石試料に対する超音波伝播の簡単なモデルを提案し、計測波形の解釈に有用であることを示した。

2. 各種 pH、温度、応力条件下における石英の圧力溶解実験

圧力溶解現象は、上部地殻における延性及び可逆性変形を及ぼすメカニズムとして広く知られており、過去に理論的、実験的な研究が行われてきた。また圧力溶解現象によって、岩盤不連続面や粒状体の透水性に大きな影響があることが確認されている。

多孔質な岩石に圧力や温度を作用させると、岩石構成粒子間における応力集中のために粒子表面が溶解することがある。溶解された物質は拡散作用により粒子間の間隙へと移動するが、間隙内における溶質が過飽和になれば、間隙表面で再沈殿が起こる。このように、圧力溶解現象は、(1)岩石構成粒子間の接触面における溶解現象、(2)接触面から間隙への拡散現象、(3)鉱物表面における沈殿現象という一連のプロセスから成っているが、これらのうちで最も遅いプロセスが全体の圧力溶解挙動を支配することが知られている。花崗岩のような間隙率の小さな岩石では、粒子の自由表面積が小さいため沈殿現象が発生しにくく圧力溶解の影響が非常に小さいと考えられる。一方、珪質砂岩のような比較的大きな間隙率を有する岩石は圧力溶解の影響を強く受けると考えられる。これらの岩石から成る岩盤内部においては、溶解、拡散、沈殿のプロセスを通じて個々の結晶粒子の構造が変化し、変形や圧密が引き起こされる。なお、水を媒介とした粒界拡散に関わるクリープは、圧力溶解クリープ、溶解沈殿クリープ、溶質移動によるクリープ等の名称で呼ばれている。これらのクリープの構成則を知ることは、高レベル放射性廃棄物が埋設される予定である地殻内部の地質体のレオロジーを明らかにする上で重要である。圧力溶解における簡単な概念図を図2.1に示す。

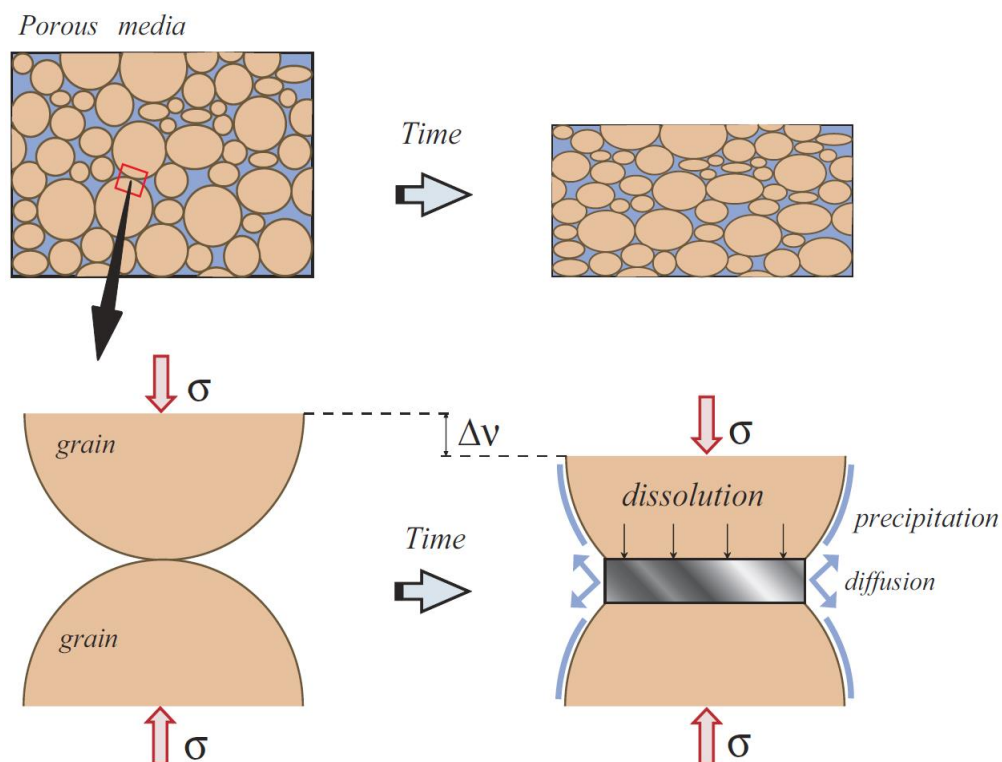


図 2.1 多孔質岩における圧力溶解の概念図

2.1 個体表面の圧力溶解モデル

粒子表面における圧力溶解では、粒子・粒子間の境界（粒界）表面が水に侵されるとともに、固体相の差応力を支えるという両方の性質が満たされなければならない。この粒界の溶解に関わる構造について、これまでに幾つかのモデルが提案されている（図 2.2）。この内、島状構造モデル（Island-Channel Model）では固相が島状になって噛み合っており、その間を流体相が満たしていると考えられる。この時、流体相は静水圧状態であり、固相のみが差応力を伝える。圧力溶解は格子欠陥などの特異点で起こり、固体内部に向かって進行する。この他には、粒界の水の薄層が高い粘性を持つため粒界におけるせん断応力を支えるとする粘性フィルムモデル（Water Film Diffusion Model）や、水が排除された固体表面で溶解が起こるとする自由表面圧力溶解モデル（Free Face Pressure Solution Model）がある。本研究では、試料表面を走査型レーザー共焦点顕微鏡（Confocal Laser Scanning Microscope: CLSM）で観察し、溶解表面の形状を特定することによって島状構造モデルが妥当であることを示す。

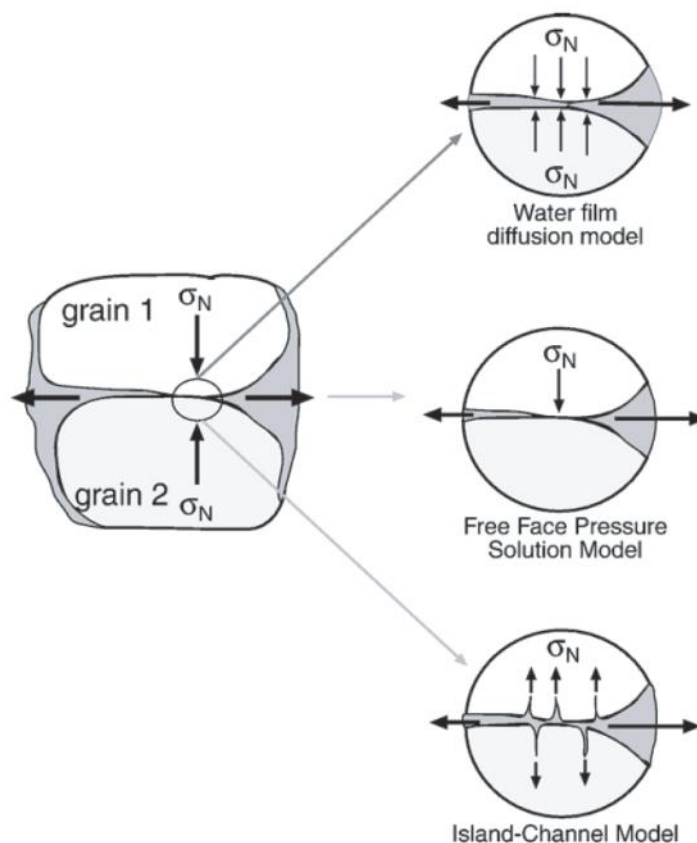


図 2.2 粒界表面における圧力溶解モデル

2.2 石英の溶解挙動について

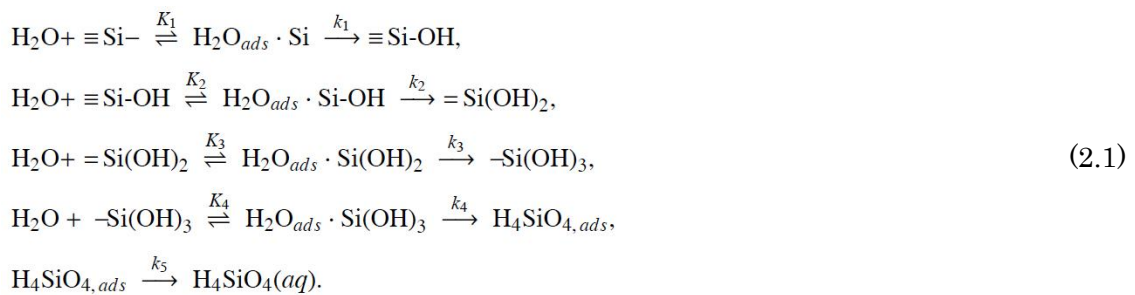
2.2.1 石英の結晶構造と溶解挙動

ケイ酸塩鉱物、特に石英では固体圧に依存した溶解（pressure solution）や、温度・化学条件（pH 等）に依存した溶解が問題となる。

石英を構成する原子であるケイ素は、ケイ素原子同士の結合よりもケイ素原子と酸素原子の結合のほうがより強固となるという特徴を持つ。ケイ酸塩鉱物は、ケイ素原子と4個の酸素原子が3

次元の立体で構成されている正四面体構造が基本結晶構造を形成している。地殻の鉱物の中でケイ酸塩鉱物が大半を占めるのはこのSi-O結合の安定性のためであり、ケイ酸塩鉱物は正四面体の頂点に位置する元素が何であるかにより区別される(図2.3)。その中で正四面体の4頂点の酸素原子が全て共有結合されるとシリカ(SiO₂)となり、シリカで構成される鉱物の一つが石英である。

水中における石英の溶解に関与する一連の挙動は、以下のとおりである：最初に水分子がSiO₄四面体の酸素原子表面に吸着される反応が起こる。その際に、水の水素原子がSiO₄四面体の結合部分であるシロキサン結合(Si-O-Si)のSiとOの間に入ってその結合が解除される(図2.4)。水分子の吸着は瞬時に起こる平衡反応であり、その平衡定数をKとする。水素原子によって他のSiO₄四面体と結合している箇所が全て解除されると、切り離されたSiO₄四面体はそれぞれの頂点に水素原子が配置されたH₄SiO₄となって水に溶解する。この加水分解過程が律則となっており、反応速度をkとする。石英の溶解挙動は、化学式(2.1)で表される¹¹⁾。



ここで、ads は吸着状態を表し、(aq)は溶液中に溶解した状態を示している。また、この過程を模式的に図2.4に示している。この図からも判るように、この加水分解反応では最後にOH⁻基が残る、pHが上昇する。

シリカは両性酸化物の一種であり、したがって、強酸性および強塩基性の条件下で可溶性であるが、中性付近では安定である。強塩基性の水溶液中では、H₄SiO₄は弱酸として振る舞う。pHが9より高い水溶液では、シリカは



として溶解する。すなわち、このときの卓越化学種は最早H₄SiO₄(aq)ではなく、プロトンが脱離したH₃SiO₄⁻である。さらに高いpH下では、プロトンが最終に



と脱離する。式(2.1)～(2.3)が最終的にpH>12の溶液中で石英が溶解する過程を示している。

石英の溶解速度と温度およびpHの関係は、前述のように、多くの研究結果が報告されている。Brady & Walther¹²⁾は25℃および60℃における石英の溶解速度をpHの関数として示している。強塩基性の水溶液中では、溶解速度は表面負電荷に正比例する。ただし、表面負電荷はイオン強度やpHによって変化する(図2.5)。

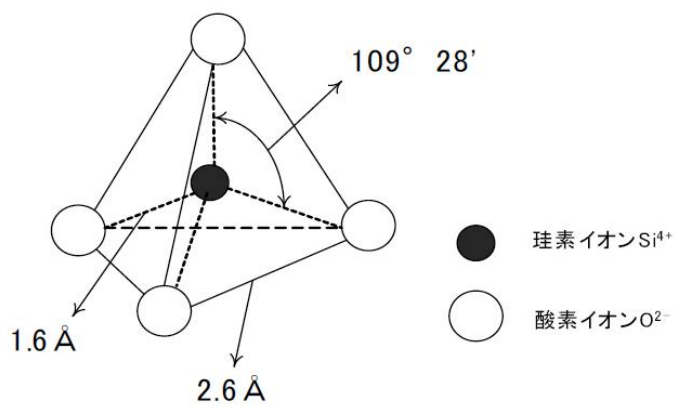


図 2.3 SiO_4 の四面体構造

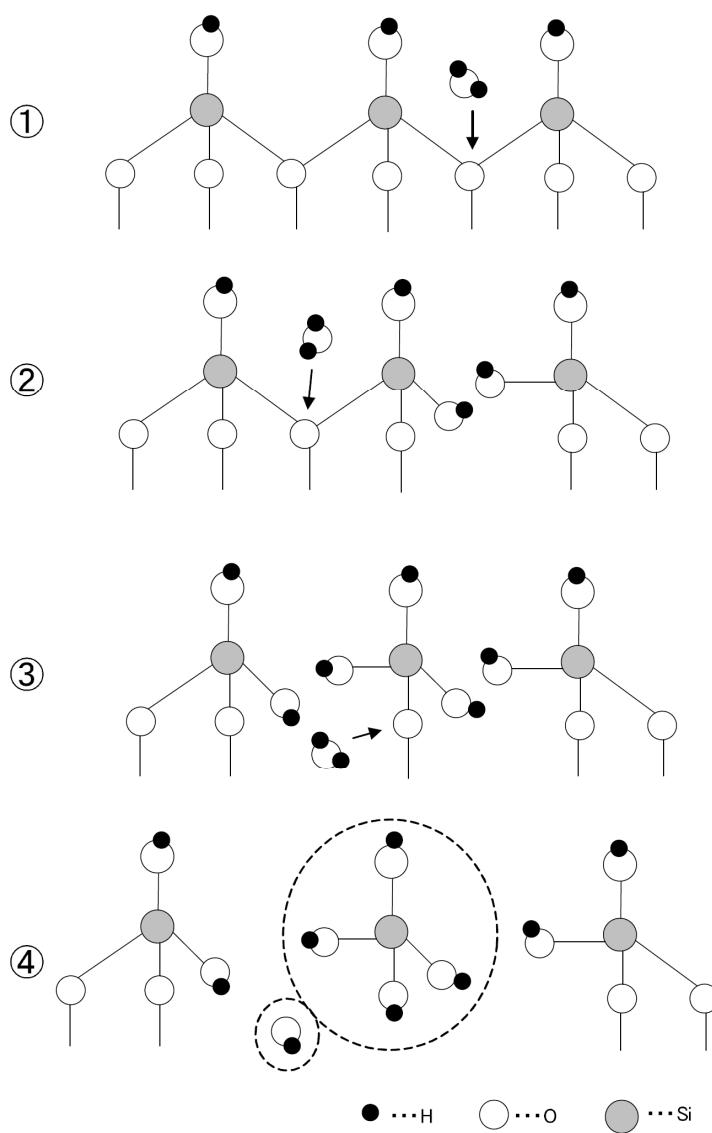
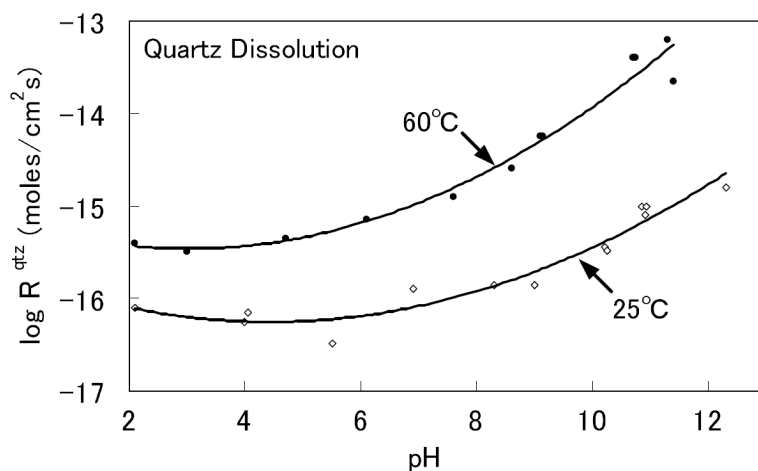


図 2.4 高 pH 水溶液中における石英の溶解挙動



(a) pH の変化に伴う石英の溶解速度の変化

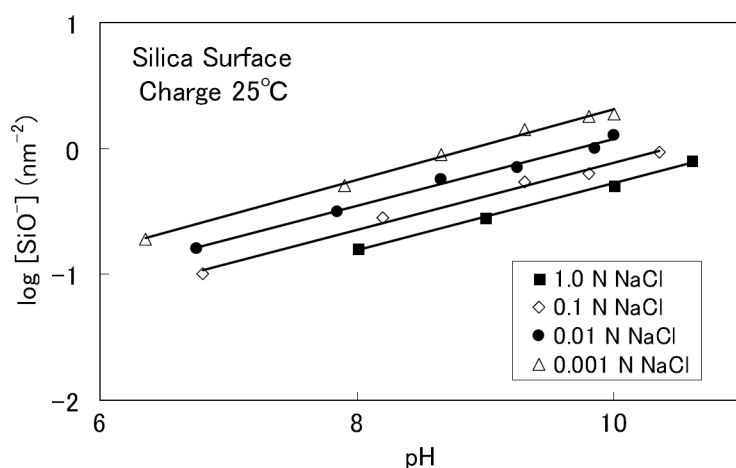
(b) pH の変化に伴う SiO⁻の濃度の変化

図 2.5 pH の関数としての石英の溶解速度 R と種々のイオン強度の 25°C のシリカ表面における pH の関数としての SiO^- の濃度

活性化エンタルピー変化は、中性付近では 11kcal/mol であるが、pH 8 では 13kcal/mol, pH11 では 23 kcal/mol に増加する。一方, Ganor, Mogollon & Lasaga¹³⁾はカオリンの溶解について pH の影響を調べている。その結果によると、吸着されたプロトン H^+ の濃度に比例して溶解速度が増加している。

また、高い間隙水圧の下では図 2.4 で示した水分子の運動が活発になり、水素原子が四面体の結合部分に付着する機会が増える。その結果、高い間隙水圧下では溶解が進む。

Dove¹⁴⁾によって提案された石英の溶解速度式を挙げる。

$$\begin{aligned} \text{Rate} = & \exp^{-10.7 \pm 1.1} \cdot T \exp\left(\frac{-66 \pm 2.3}{10^{-3}RT}\right) (\theta_{>SiOH})^1 \\ & + \exp^{4.7 \pm 0.8} \cdot T \exp\left(\frac{-82.7 \pm 2.1}{10^{-3}RT}\right) (\theta_{>SiO_{tot}})^{1.1 \pm 0.06} \end{aligned} \quad (2.4)$$

ここで、Rate [mol/m²・s] は石英の溶解速度、T [K] は絶対温度、R [KJ/K・mol] は気体定数、 $\theta_{>\text{SiOH}}$ は表面錯体としてのSiOHの表面被覆率、 α_{OH^-} は水酸基の活量である。Dove⁶⁾の実験結果を基に $\theta_{>\text{SiOH}}$ を推定すると、以下の式を得る。

$$\theta_{>\text{SiOH}} = -0.0114x^2 + 0.168x + 0.3648, \quad x = \ln(\alpha_{\text{OH}^-}) \quad (2.5)$$

2.2.2 石英の溶解度

石英の沈殿プロセスを明らかにする上で、シリカの溶解度は重要である。これまでにシリカ多形に対して pH や温度の関数としての溶解度が Fleming & Crerar¹⁵⁾によって報告されている (図 2.6)。シリカの溶解と沈殿の反応度を議論する場合の基本は、鉱物層と溶液の間の平衡な溶解に対する関係である。順反応と逆反応が平衡する簡単なシナリオは以下のとおりである。



本研究で設定している pH 条件は 11.7 と比較的高いため、弱酸性の H₄SiO₄ は解離して以下のようなになる¹⁶⁾。



また、本研究の実験においては pH を調整するために NaOH 水溶液を使用しているが、Na のような溶質は溶媒の特性を変えることでシリカの溶解度を増加させることが報告されている¹⁷⁾。したがって、高い pH 条件下における石英の沈殿現象を評価する際には、溶存種や溶解度の影響が考慮されなければならない。

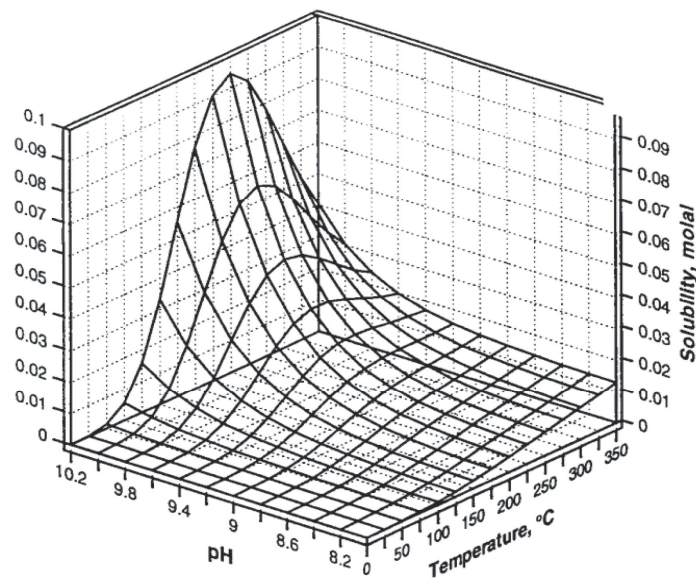


図 2.6 pH と温度の関数としての石英の溶解度

2.3 石英の溶解速度に関する理論

地球化学では、堆積岩中において低温度下であっても、固体圧が載荷されると鉱物は溶解し、その溶解物質が拡散や移流によって近隣に移動し、その結果、続成作用が惹き起こされることが知られている¹⁷⁾。この作用は典型的な鉱物の圧力溶解の一例である。図 2.7 は pH と Eh によるシリカ溶解物質の種類を示したものである¹⁶⁾。

岩石および鉱物、特に石英が力学・化学の連成作用によって大きく変形することは、多くの研究者が報告している。Brady and Walther¹²⁾は様々な pH 条件下（温度 25℃）で石英の溶解実験を行い、pH 5-12 における多くのケイ酸塩鉱物に対する溶解のメカニズムについて言及している。Yasuhara et al.¹⁸⁾、安原他¹⁹⁾は塊状の岩石を詰めた実験からケイ酸塩鉱物から成る岩石の溶解、拡散、沈殿に対する温度と圧力の影響を調べ、溶解モデルを提案している。彼らは粒子間の接触応力が大きくなると急激に圧力溶解が進み、初期間隙が塞がれることを明らかにした。ただし、この圧力溶解とその後の圧密の作用には、それが開始される閾値がある¹⁸⁾。

2.3.1 化学平衡と平衡定数

いま、化学平衡時の反応式を化学量論関係式によって

$$\sum_{\alpha=1}^N \nu_{\alpha} X_{\alpha} = 0 \quad (2.8)$$

と記すことにする。反応進度 ξ はこの反応中では一様であって、

$$\nu_{\alpha} d\xi = dn_{\alpha} \quad (2.9)$$

で定義される。一方、Gibbs 自由エネルギー $G(P, T, n_{\alpha}) = \sum \mu_{\alpha} n_{\alpha}$ は化学エネルギーを表しているが、化学平衡時には正反応と逆反応が釣り合っ見かけ上反応が止まっているので、Gibbs 自由エネルギー G は

$$dG = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dn_{\alpha} = 0 \quad (2.10)$$

となり、極小値をとる。式(2.9)を式(2.10)に代入し、共通項 $d\xi$ を省くと、

$$\sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha} = 0 \quad (2.11)$$

を得る。また、溶液中では化学ポテンシャル μ_{α} は $\mu_{\alpha}(P, T, a_{\alpha}) = \mu_{\alpha}^0(P, T) + RT \ln a_{\alpha}$ と与えられるので、これを式(2.11)に代入し、標準状態における反応 Gibbs 自由エネルギー ΔG^{θ} を

$$\Delta G^{\ominus} = \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha}^0 = -RT \sum_{\alpha} \ln a_{\alpha}^{\nu_{\alpha}} = -RT \ln \left[\prod_{\alpha} a_{\alpha}^{\nu_{\alpha}} \right] \quad (2.12)$$

と書くことができる。これより、平衡定数 K を

$$K \equiv e^{-\Delta G^{\ominus}/RT} = \prod_{\alpha} a_{\alpha}^{\nu_{\alpha}} \quad (2.13)$$

と定義する。 $\Delta G^{\theta} = \Delta H^{\theta} - T(\Delta S^{\theta})$ であるので、この式は

$$K = e^{-\Delta H^\circ/RT} e^{(\Delta S^\circ)/R} \quad (2.14)$$

とも書くことができる。溶液が希薄な場合は $\gamma_a = 1 \Rightarrow a_a = \gamma_a x_a = x_a$ としてよく、平衡定数は式(2.13) から

$$K = \prod_a x_a^{\nu_a} \quad (2.15)$$

となる。以上の関係は質量作用の法則(law of mass action)と呼ばれている。

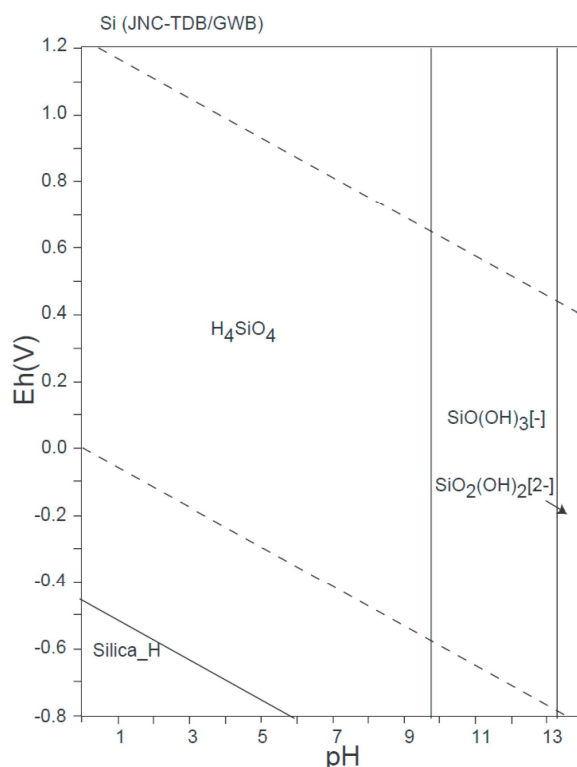


図 2.7 pH と Eh によるシリカ溶解物質の種類

2.3.2 非平衡化学反応の現象論記述

化学反応は、現代量子化学の観点からすると、電子雲(electron cloud)の結合・乖離に関連した複雑な過程である。様々な化学反応を簡単な数式に書き下すことは不可能であり、個々の現象を簡易な実験式に書き下す現象論記述が往々にして用いられる。ここでは、現象論記述を中心とした化学反応理論の大略を纏めておく。

(a) 反応速度と反応次数

前項と同じく化学量論関係式を式(2.8), 反応進度 ξ を式(2.9)で導入する。反応速度 w はこの反応進度 ξ を用いて

$$w = \frac{d\xi}{dt} \quad (2.16)$$

と書かれる。成分 X_α のモル濃度を $[X_\alpha]$ とすると、上記反応が平衡でない場合の反応速度は、現象論記述として

$$w = \frac{1}{\nu_\alpha} \frac{d[X_\alpha]}{dt} = k \prod_\alpha [X_\alpha]^{p_\alpha}, \quad p = \sum_\alpha p_\alpha \quad (2.17)$$

と与えられることが多い。ここで、 p_α は成分 X_α の反応次数(order of reaction)、 p は全反応次数(overall reaction order)と呼ばれる。 k は反応速度定数(reaction rate constant)と呼ばれ、一般に温度の関数となる(後述)。式(2.17)から明らかなように、反応式は一般に非線形方程式となる。

例.1：単純な1次反応式全反応次数が1である1次反応(first order reaction)を与える最も簡単な反応式



を考える。時刻 t において消費された反応物質Aの濃度を x とする。 $t=0$ におけるAの濃度が初期条件として a と与えられていると、時刻 t におけるAの濃度は $(a-x)$ 、反応生成物Bの濃度は x である。反応が1次反応であるので、Aの濃度に関する微分方程式は

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad (2.19)$$

と書くことができる。初期条件 $x(t=0) = 0$ の下でこの微分方程式を解くと、Aの濃度が

$$[A] = a - x = a e^{-kt} \quad (2.20)$$

と求まる。

反応物質Aの濃度が半分になる時間を半減期(half-life)といい、 $t_{1/2}$ と記す。上述の1次反応の半減期は $t_{1/2} = \ln 2 / k$ であり、初期濃度に依存しない。

例.2：2次反応式2次反応(second order reaction)を与える反応式



を考える。時刻 t における反応生成物Cのモル濃度を x とする。A, Bの初期濃度を、それぞれ、 a, b とすると、時刻 t ではA, Bの濃度は $(a-x), (b-x)$ となる。したがって、2次反応(A, Bに関して各1次)を与える反応方程式は

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (2.22)$$

と書くことができる。

AとBの初期濃度が等しい場合($a=b$)、方程式(2.22)の解は

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt \quad (2.23)$$

と与えられる。その半減期は $t_{1/2}=1/kt$ であり、初期濃度に反比例する。

A の初期濃度が B の濃度に比べて著しく小さい場合 ($a \ll b$)、 x は a を超えることがないので、 $b \gg x$ であり、 $b-x \approx b$ が成立する。したがって、方程式(2.22)は

$$\frac{dx}{dt} \approx kb(a-x) = k'(a-x), \quad k' = kb \quad (2.24)$$

と近似され、1次反応式(2.19)と同じ形になる。 k' を擬1次反応定数(pseudo-first order rate constant)と呼ぶ。

(b) 素反応と複合反応

化学反応は、一般に簡単な素反応(elementary reaction)が組み合わさって形成される複合反応(complex or composite reaction)であることが多い。素反応を表す反応式の左辺にある反応物質の分子数は、1分子から3分子であり、それぞれ、単分子反応、2分子反応、3分子反応(unimolecular/bimolecular/termolecular reaction)と言われる。単分子反応は1次、2分子反応は2次、3分子反応は3次の反応次数であると考えられる。逆に、1次の反応次数を有する反応が単分子反応であるとは限らない(2次、3次の反応次数についても同様)。

例.3：2素過程から成る単分子反応式2過程の単分子反応から成る素過程



を考える。ここで、 k_1, k_2 はそれぞれの素過程の反応定数である。Aの時刻 t における消費量を x 、初期濃度を a とすると、例.1で示したように第1の素過程の濃度は

$$[A] = a - x = a e^{-k_1 t} \quad (2.26)$$

と与えられる。一方、Bの濃度を $y=[B]$ とすると、Bの収支は両過程を併せて

$$\frac{dy}{dt} = k_1(a-x) - k_2 y$$

と書くことができる。これに式(2.26)を代入すると、Bの濃度 y に関する微分方程式が

$$\frac{dy}{dt} + k_2 y = k_1 a e^{-k_1 t} \quad (2.27)$$

と得られる。 $t=0$ における初期条件は $y=0$ であるので、 k_1 と k_2 が異なる場合、微分方程式(2.27)の解は

$$y = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (2.28)$$

となる。この $y(t)$ は $t_{\max} = \ln(k_1/k_2)/(k_1 - k_2)$ のときに最大値をとる。なお、Cの濃度 $z=[C]$ は $x+y+z=a$ から求められる。

$k_1 \gg k_2$ の場合、第 1 過程の反応が律速(rate-determining) となり、逆の場合は第 2 過程が律速となるのは明らかであろう。

例.4：中間体 C が生成される反応式平衡状態で中間体(intermediate) C が生成される 2 素過程より成る反応



を考える。ここで、第1反応式の正反応の反応定数が k_1 、逆反応の反応定数が k_{-1} 、第2反応式の反応定数が k_2 であるとする。

いま、中間体 C は平衡状態で定常的に生成されているので

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[C] - k_2[C] = 0$$

である。これより、

$$[C] = K[A][B], \quad K = \frac{[C]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \quad (2.30)$$

を得る。ここで、 K は平衡定数である。一方、第 2 反応式から

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[C] = k[A][B], \quad k = k_2 K = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (2.31)$$

である。したがって、反応物質 A , B から反応生成物 D を得るという全体反応の観点からは、上記反応は2次であり、反応定数が $k=k_2 K$ で与えられる。

例.5：酵素反応生化学で重要な酵素反応も例.4と同じ形式で書かれる。いま、酵素(enzyme)を E 、基質(substrate)を S 、中間錯合体(intermediate complex)を ES 、生成物を P と書くと、反応系は



と表される。これをMichaelis-Menten機構(Michaelis-Menten structure)と呼ぶ。この反応系の全ての反応式は

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_1[S][E] + k_{-1}[ES], \quad (2.33)$$

$$\frac{d[E]}{dt} = -k_1[S][E] + (k_{-1} + k_2)[ES], \quad (2.34)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[ES], \quad (2.35)$$

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[S][E] - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0 \quad (2.36)$$

と書かれる。ただし、式(2.36)では中間錯合体が平衡反応で生成されるという仮定を使った。この式(2.36)から

$$[ES] = K[E][S], \quad K = \frac{[ES]}{[E][S]} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \quad (2.37)$$

を得る。全体反応から見て生成物Pの反応速度を $v = d[P]/dt = -d[S]/dt$ とすると、式(2.33), (2.37) から

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = \left(\frac{k_1}{K} + k_{-1} \right) [ES] \quad (2.38)$$

である。

一方、酵素は一種の触媒であるから、反応前後でその総量は変わらない。酵素の初期量を $[E]_0$ とすると

$$[E] + [ES] = [E]_0 = \text{constant} \quad (2.39)$$

である。式(2.37)を式(2.39)に代入して

$$[E] = \frac{[E]_0}{1 + K[S]} \quad (2.40)$$

を得る。式(2.40) を式(2.38) に代入すると、最終的に Michaelis-Menten 反応速度式が

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]}, \quad K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (2.41)$$

と得られる。 K_M はMichaelis定数と呼ばれている。

式(2.41)で $[S] \rightarrow \infty$ とすると、

$$v \rightarrow k_2[E]_0 \quad (2.42)$$

であり、これは、基質の高濃度領域では酵素濃度を増加させても分解速度は増加しないことを示している。

(c) 反応速度の温度依存性：Arrhenius プロット

反応速度定数 k は、一般に温度 T に依存して変化し、実験的に

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (2.43)$$

と書けることが知られている (Arrheniusの式)。ここで、 R は気体定数であり、 A は頻度因子 (frequency factor) と呼ばれる。 E_a は活性化エネルギー (activation energy) であり、原系から遷移状態を経て生成系に移る過程における遷移状態と原系の状態とのエネルギー差に相当する。図2.8 に反応の進行に伴うポテンシャルエネルギー変化を模式的に示す。なお、反応の進捗は統計熱力学的には反応系の原子配置の変化を表している。

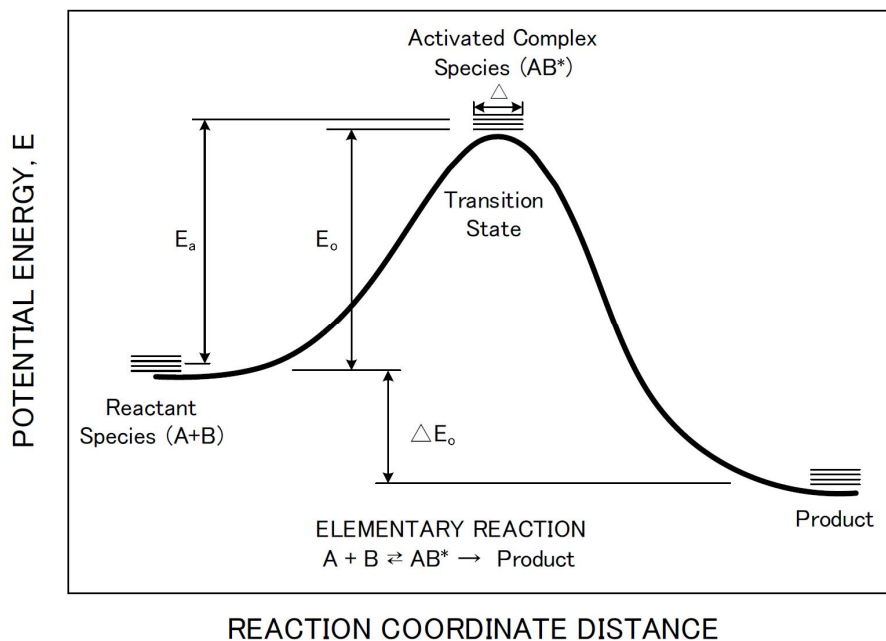


図 2.8 反応の進捗とポテンシャルエネルギーの変化

式(2.43) の自然対数をとると

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.44)$$

である。したがって、実験値から $\ln k$ と $1/T$ の図を作成すると、切片から A 、傾きから E_a が求められる (Arrhenius プロット: 図2.9)。なお、反応定数 k の分子レベルの意味付けが遷移状態理論でなされている。

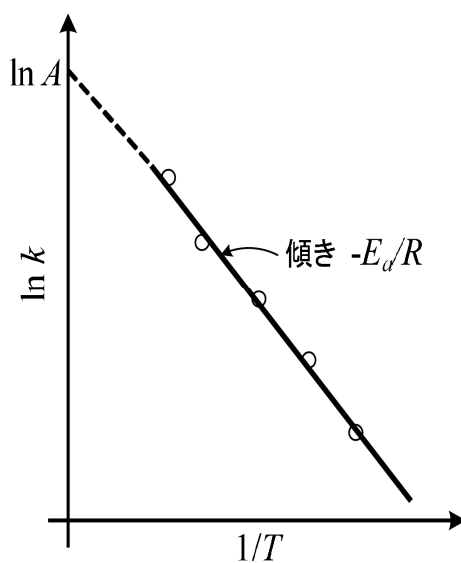


図 2.9 Arrhenius プロット

(d) 遷移状態理論

例 4 で示した中間体が平衡状態で生成されるという理論は、Eyring 等による遷移状態 (transition state) 理論に繋がっており、中間体は活性錯合体(activated complex)に相当している。

原系A, Bから生成系Pを生じる2分子反応で、中間体である活性錯合体 $AB^\ddagger$ が生じる反応を考える (遷移状態を表す記号として $\ddagger$ を付す) :



この式は平衡反応であり、その平衡定数を $K^\ddagger$ とすると、式(2.30)より

$$K^\ddagger = \frac{[AB^\ddagger]}{[A][B]} \quad (2.46)$$

である。活性錯合体 $AB^\ddagger$ の存続時間(lifetime)は極めて短く、 10^{-13} 秒以下であるので、 $A+B \rightarrow P$ を1反応過程と見なしてその反応定数を k とする :



一方、 $AB^\ddagger \rightarrow P$ の反応定数を $k^\ddagger$ とすると、P の生成反応速度は

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A][B] = k^\ddagger[AB^\ddagger] \quad (2.48)$$

と書くことができる。式(2.31)より

$$k = k^\ddagger K^\ddagger \quad (2.49)$$

である。この平衡定数 $K^\ddagger$ は、式(2.14), (2.15)より、遷移状態の標準反応Gibbs自由エネルギー $\Delta G^{\ddagger}$, 標準反応エンタルピー $\Delta H^{\ddagger}$, 標準反応エントロピー $(\Delta S^{\ddagger})^\circ$ を使って

$$K^\ddagger = e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT} = e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT} e^{(\Delta S^{\ddagger})^\circ/R} \quad (2.50)$$

と表すことができる。

一方、Eyring 等はポテンシャルエネルギーの微視レベルのパスを議論して反応定数 $k^\ddagger$ が

$$k^\ddagger = \frac{k_B T}{h} \quad (2.51)$$

と求まることを示した。ここで、 $k_B=R/N_A$ はBoltzmann定数、 $h=6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ はPlanck定数である。したがって、式(2.49) の反応定数は

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT} = \left(\kappa \frac{k_B T}{h} e^{(\Delta S^{\ddagger})^\circ/R} \right) e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT} \quad (2.52)$$

と表せることになる。ただし、遷移状態の不確定性を考慮して、透過係数(transmission coefficient) κ を導入している($\kappa < 1$)。

溶解現象が一次反応と仮定すると、溶解速度 $v = \rho_r \cdot k \cdot X_{ads}$ と表すことができる。ここで、 ρ_r は反応表面における反応物の密度、 X_{ads} は反応物の反応表面（吸着サイト）における濃度である。なお、 X_{ads} はプロトン濃度（すなわち、pH条件）をパラメータとするFreundlichの等温吸着によって以下の手順で決定する。活量係数(activity coefficient) γ を1とすると、プロトン H^+ の濃度はその活量から求めることができる。いま、反応係数 k は温度、固体圧力、間隙水圧の関数であるとし、それらの影響を、それぞれ、 k_T , k_o , k_v で表す。 k_T は当然ながら、Arrheniusプロットで求められる。 k_o と k_v はGibbs自由エネルギーを介して求めることができる。

以下では、前節で得られた実験結果を整理して反応係数 k を求めることにする。

2.3.3 石英の溶解に関する力学・化学連成現象

石英と水の反応は、形式的には



と表される。ここで、 $K^\ddagger$ は平衡定数であり、 $k^\ddagger$ は正反応の反応定数である。なお、具体的な素反応過程が模式的に図2.4 に示してある。もし、上記の正反応過程が一次反応であれば、反応速度 v は

$$\frac{v}{\rho_r} = k \cdot X_{ads} \quad (2.54)$$

と書くことができる。ここで、 $k [s^{-1}]$ は反応定数であり、温度やpH等の関数となっている。また、式(2.49)より、 $k = k^\ddagger K^\ddagger$ である。また、 X_{ads} は反応サイトにおける反応基（この場合はプロトン H^+ ）の濃度であり、 $\rho_r [mol \cdot cm^{-2}]$ は鉱物表面における反応基の密度である²⁰⁾。

(a) 温度の影響

温度の影響は、Arrhenius プロットで評価することができる。すなわち、反応定数 k が

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (2.55)$$

と書けるとする（Arrhenius の式）。ここで、 R は気体定数、 A は頻度因子、 E_a は活性化エネルギーである。式(2.55)より

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.56)$$

であるので、実験値から $\ln k$ と $1/T$ の図を作成すると、切片から A 、傾きから E_a が求められる（Arrhenius プロット：図2.9）。

Arrhenius式(2.55)に遷移状態理論の活性錯体の式(2.54)を導入する（ただし、 $\gamma_A = \gamma_B = \gamma^\ddagger = 1.0$ ）と、Arrhenius式のパラメータは

$$k = e \frac{k_B T}{h} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger} e^{\Delta S^\ddagger / R} e^{-E_a / RT} \quad (2.57)$$

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R}, \quad E_a = \Delta H^\ddagger + RT \quad (2.58)$$

と書かれる。

(b) 固体圧の影響

溶解現象では固体部にひずみエネルギーとして蓄えられていたエネルギーが解放される。この事を考慮すると、石英の溶解に対する固体圧の影響は、Arrhenius の式(2.58)を参考にしながら、

$$k = A^\ddagger e^{E_\sigma / RT} \quad (2.59)$$

と書くことができる。ここで、 E_σ は固体圧（応力）に関わるエネルギーであり、 $A^\ddagger$ は係数である。式(2.59) を応力Arrhenius 式(stress-Arrhenius equation) と呼ぶことにする。

いま、石英が超弾性体であると仮定し、内部エネルギーを $u(\varepsilon, s, c_\alpha)$ とする。ここで、 ε はひずみ、 s は単位質量当りのエントロピー、 c_α は化学種 α の濃度であるとする。なお、石英の結晶は硬いので微小ひずみ仮説を導入している。このとき、Cauchy 応力 σ は

$$\sigma = \frac{\partial u}{\partial \varepsilon} \quad (2.61)$$

と計算される。式(2.60) を再度微分すると、弾性テンソル D_{ijkl} が

$$D_{ijkl} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{kl}} \left(\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_{ij}} \right) = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{ij}} \left(\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_{kl}} \right) = \frac{\partial \sigma_{kl}}{\partial \varepsilon_{ij}} = D_{klij} \quad (2.61)$$

と求められる。超弾性体の仮定の下で弾性テンソル D_{ijkl} は対称であることに注意されたい ($D_{ijkl} = D_{klij}$)。

エンタルピー $h(\sigma, s, c_\alpha)$ は

$$h(\sigma, s, c_\alpha) = u(\varepsilon, s, c_\alpha) - \sigma : \varepsilon \quad (2.62)$$

と定義される。このとき、ひずみは

$$\begin{aligned} dh &= du - d(\sigma : \varepsilon) = T ds - \varepsilon : d\sigma \\ \Rightarrow \quad \varepsilon &= -\frac{\partial h}{\partial \sigma} \end{aligned} \quad (2.63)$$

と計算される。式(2.63) をもう一度、微分すると

$$C_{ijkl} = \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \sigma_{kl}} = -\frac{\partial}{\partial \sigma_{kl}} \left(\frac{\partial h}{\partial \sigma_{ij}} \right) = -\frac{\partial}{\partial \sigma_{ij}} \left(\frac{\partial h}{\partial \sigma_{kl}} \right) = \frac{\partial \varepsilon_{kl}}{\partial \sigma_{ij}} = C_{klij} \quad (2.64)$$

である。ここで、 C_{ijkl} はコンプライアンステンソルである。

以上より、内部エネルギーのうち、応力・ひずみによる力学的エネルギー増分が

$$\sigma_{ij} \frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} D_{ijkl} \varepsilon_{kl} \varepsilon_{ij} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} C_{ijkl} \sigma_{kl} \sigma_{ij} \right) \quad (2.65)$$

と求められることが判る。したがって、力学・化学連成現象における力学的エネルギー E_o を

$$E_o = \frac{1}{2} D_{ijkl} \varepsilon_{kl} \varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} C_{ijkl} \sigma_{kl} \sigma_{ij} \quad (2.66)$$

と定義する。

(c) 間隙水圧の影響

間隙水圧の影響は、式(2.54) から評価することができる。すなわち、活量係数 γ を 1 として、

$$\left(\frac{\partial k}{\partial p} \right)_T = - \frac{k}{RT} \left(\frac{\partial \Delta G^{\circ \ddagger}}{\partial p} \right)_T = \frac{k}{RT} \varepsilon_v, \quad (2.67)$$

$$\varepsilon_v = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T$$

である。ここで、 ε_v は間隙水圧 p によって生じる固体部（石英粒）の体積変化（ひずみ）である。この結果、間隙水圧の影響は Arrhenius の式(2.53) と同様に、

$$k = A^\ddagger e^{E_v/RT} \quad E_v = \int \varepsilon_v dp \quad (2.68)$$

と書くことができる。ここで、 $A^\ddagger$ は係数であり、物理的には Arrhenius のパラメータ A と相似の意味を有する。

(d) 化学系の影響評価

平衡定数 $K^\ddagger$ は、鉱物表面における化学種の吸脱着特性から求めることができる。そのために、Langmuir 平衡吸着等温式を導入する。

いま、鉱物表面の吸着率 θ を

$$\theta = \frac{\text{既に吸着済のサイトの数}}{\text{吸着サイトの全数}} \quad (2.69)$$

と定義する。Langmuir の吸着モデルではつぎの仮定に基づいている。

- 1) 単分子吸着層が形成される。
- 2) 完全に平坦な固体表面に一定数 N の吸着点があり、吸着の条件は全ての吸着点で同一である。
- 3) 異なった吸着点で吸着された分子間での相互作用はない。吸着された分子は隣接した分子の吸着条件に影響を及ぼさない。

いま、分圧 P_α の下における気体中の成分物質 α の吸着率を k_a 、脱離率を k_d とする。反応理論に従うと、吸脱着平衡反応が

$$- \frac{d(1 - \theta)}{dt} = \frac{d\theta}{dt} = k_a P_\alpha N(1 - \theta) - k_d N\theta = 0 \quad (2.70)$$

と書ける。これより、

$$\theta = \frac{k_a P_\alpha}{k_d + k_a P_\alpha} = \frac{b_\alpha P_\alpha}{1 + b_\alpha P_\alpha} \quad (I\alpha) \quad (2.71)$$

が得られる。ここで、

$$b_{\alpha} = \frac{k_a}{k_d} \quad (2.72)$$

は（化学種 α に対する）吸着係数と呼ばれる。

分圧 P_{α} と吸着率 θ の関係をプロットすると双曲線になるが、式(2.72) を

$$\frac{1}{\theta} = 1 + \frac{1}{b_{\alpha} P_{\alpha}} \quad (!\alpha) \quad (2.73)$$

と書き換えると $1/\theta$ と $1/P_{\alpha}$ は直線関係となり、その傾きから b_{α} が求められる (Langmuir プロット)。

式(2.72)で $b_{\alpha} P_{\alpha} \ll 1; (!\alpha)$ のとき、すなわち、分圧が非常に小さいか、吸着率が小さい場合には

$$\theta = b_{\alpha} P_{\alpha} \quad (!\alpha) \quad (2.74)$$

となり、これは線形吸着等温式として知られる。一方、 $b_{\alpha} P_{\alpha} \gg 1; (!\alpha)$ のとき、すなわち、高圧または強い吸着を示すときには

$$1 - \theta = \frac{1}{b_{\alpha} P_{\alpha}} \quad (!\alpha) \quad (2.75)$$

となる。

理想気体あるいは希薄溶液では濃度 c_{α} は分圧 P_{α} に比例する。したがって、多孔質体中を希薄な多成分溶液が流れる場合には、式(2.72) は

$$c_{\alpha}^* = \frac{b_{\alpha} c_{\alpha}}{1 + b_{\alpha} c_{\alpha}} \quad (!\alpha) \quad (2.76)$$

と解釈される。ここで、 c_{α}^* 、 c_{α} は、それぞれ固体中および溶液中における α -成分の濃度である。また、 $b_{\alpha} c_{\alpha} \ll 1; (!\alpha)$ の場合の吸着等温式(2.77) は

$$c_{\alpha}^* = K_{\alpha}^d c_{\alpha} \quad (!\alpha) \quad (2.77)$$

である。この $K_{\alpha}^d (= b_{\alpha})$ を分配係数と呼ぶ。

鉱物表面における結晶格子には、一般に、結晶欠陥が観察されるが、このような非均質な表面における化学種の吸着には、経験的なべき乗則に基づく Freundlich 吸着の考え方が適用できる。

$$\theta = K_{\alpha}^d (P_{\alpha})^{1/m} \quad (!\alpha) \quad (2.78)$$

ここで、 $K_{\alpha}^d (= b_{\alpha})$ は前述の分配係数、 m は実験から求まる定数である。式(2.78)と同様に、分圧を濃度に置き換えて

$$c_{\alpha}^* = K_{\alpha}^d (c_{\alpha})^{1/m} \quad (2.79)$$

と書くことにする。なお、Freundlich 吸着を採用した場合、等温吸着式(2.77) は

$$c_{\alpha}^* = \frac{b_{\alpha} c_{\alpha}^{1/m}}{1 + b_{\alpha} c_{\alpha}^{1/m}} \quad (2.80)$$

と変更される。これを、Langmuir-Freundlich 等温吸着式と呼ぶことにする。

2.3.4 石英の圧力溶解に適用できる新しい溶解式の提案

石英の圧力溶解現象は、石英の表面に吸着した水が SiO のボンドを切っていく過程であり、したがって、Langmuir-Freundlich 等温吸着式(2.81)で吸着項が評価できるとすると、

$$X_{\text{ads}} = F \frac{b_{\alpha}(c_{\alpha})^{1/m}}{1 + b_{\alpha}(c_{\alpha})^{1/m}} \quad (2.81)$$

と書ける。ここで、 F は鉱物（石英）表面における最大吸着率、 b_{α} は式(2.73)で導入された吸着係数である。

石英の圧力溶解が pH に依存しているとする、式(2.82)の c_{α} の代わりにプロトンの活量 a_{H^+} を用いればよい。この場合、式(2.82)を式(2.54)に導入すると、溶解速度 v が

$$v = \rho_{\text{T}} \cdot k \cdot F \frac{b_{\alpha}(a_{\text{H}^+})^{1/m}}{1 + b_{\alpha}(a_{\text{H}^+})^{1/m}} \quad (2.82)$$

と計算される。

さらに、温度、固体圧、間隙水圧の条件を評価するために、式(2.55), (2.59), (2.69) を式(2.83)を代入すると、最終的に、石英の圧力溶解を評価する以下の Freundlich-Langmuir 圧力溶解式 (FLDmodel) が求められる。

$$v = \rho_{\text{T}} \cdot F \cdot A^* e^{-E_a^*/RT} e^{E_{\sigma}/RT} e^{E_v/RT} \frac{b_{\alpha}(a_{\text{H}^+})^{1/m}}{1 + b_{\alpha}(a_{\text{H}^+})^{1/m}} \quad (2.83)$$

ここで、

$$b_{\alpha} = e^{(\Delta S^{\ddagger}/R)} e^{-(\Delta H^{\ddagger}/RT)}, \quad a_{\text{H}^+} = \gamma c_{\text{H}^+} \quad (\gamma \approx 1) \quad (2.84)$$

と置いた。

2.4 石英の圧力溶解実験

2.4.1 実験の方法と試料

実験には石英単結晶から削り出した大きさの異なる 2 種類の円柱形の試料を用いた。両試料の形状を図 2.10 に示す。試料 A は直径 3 mm、高さ 5 mm、試料 B は直径 10 mm、高さ 5 mm である。本実験では両試料を接触・加圧して溶解状態を観測した。

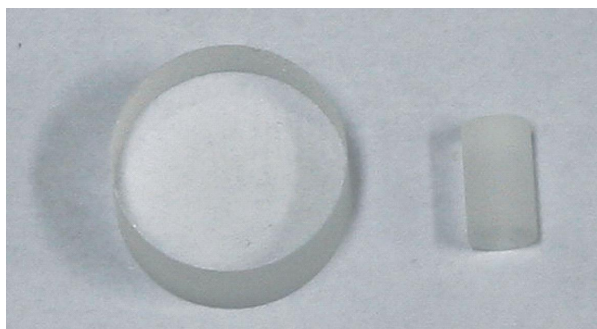
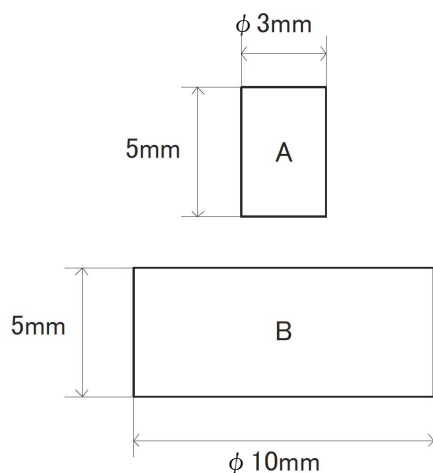
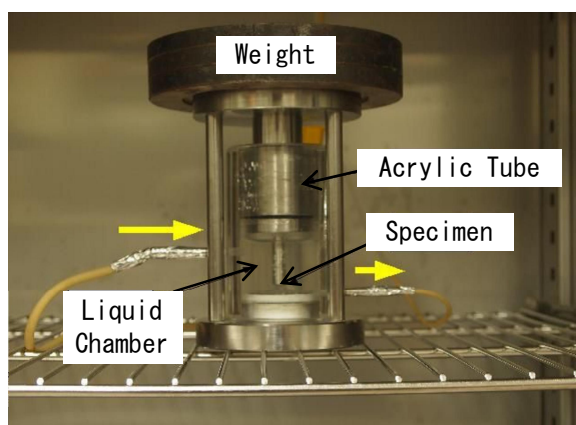


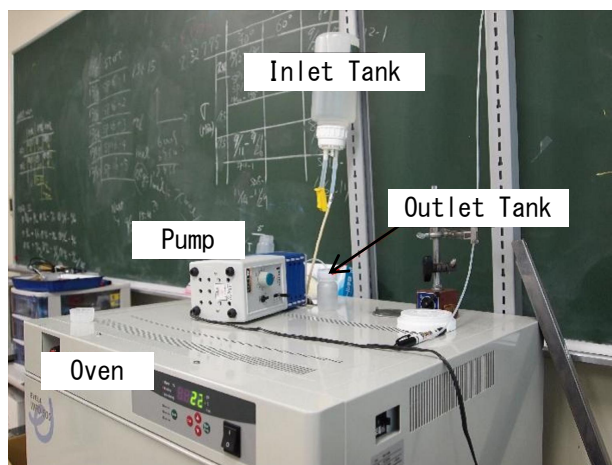
図 2.10 石英の圧力溶解実験で用いた試料

実験は温度制御が可能な恒温庫(Oven)内に载荷装置を入れ、温度を設定して実施した（本年度の研究では $35\sim 80^{\circ}\text{C}$ とした）。pH 条件(pH11.7)を整えるために pH 調整された水酸化ナトリウム水溶液を恒温庫外部に設置した流入タンク(Inlet Tank) に入れ、水位差によって载荷装置内に水溶液を送出する。流量は载荷装置内のバルブ(Control Valve)で調節する。なお、流入の速度は約 $0.15\pm 0.05\text{ ml/h}$ である。試料を通過した溶液はペリスタポンプ(Pump)によって吸い上げられ、流出タンク(Outlet Tank)に溜まる。

なお、流入の速度は約 $0.15\pm 0.05\text{ ml/h}$ である。また、長時間に渡って安定的に载荷が可能なように、载荷板上部にステンレス鋼のウェイトを置き、死荷重による载荷を行った（载荷圧 $7.2\sim 25.27\text{MPa}$ ）。図 2.11 に実験装置の写真、図 2.12 に実験装置の模式図を示す。



(a) 恒温庫 (Oven) 内の供試体



(b) 実験装置の全体

図 2.11 実験装置の写真

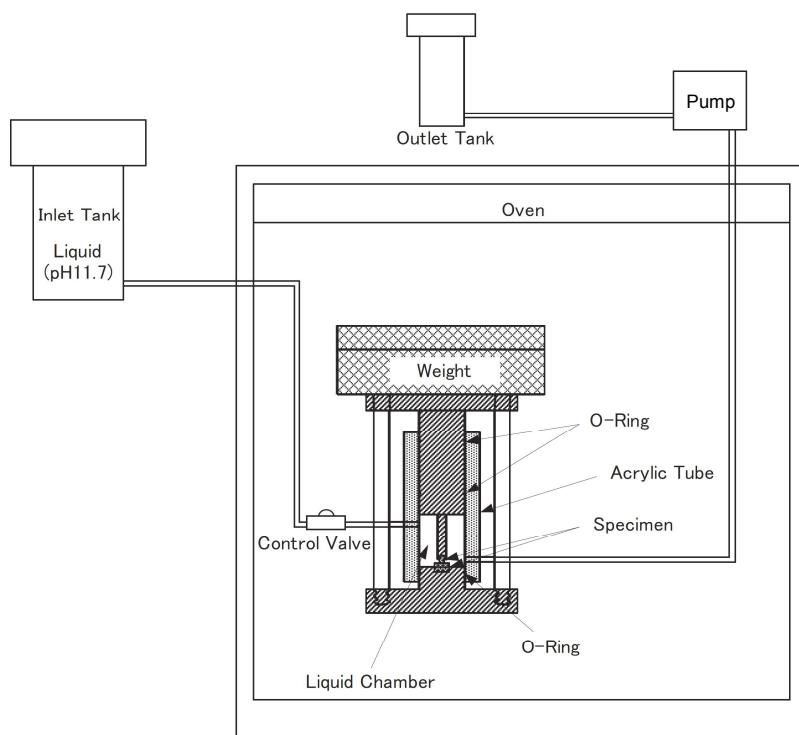


図 2.12 実験装置の模式図

2.4.2 実験の手順

実験の手順は以下のとおりである。

1. 載荷装置に試料 B をセットし、その上に試料 A をセットする。
 2. pH 11.7 に調整した水酸化ナトリウム水溶液を流入タンクに入れる。
 3. 載荷装置上部にウェイトを置き、圧力をかける。
 4. 水溶液が一定量流れるようにバルブを調節し、載荷装置内に水溶液を流す。
 5. 恒温庫の温度を調整する。
 6. ペリスタポンプを使って溶液を吸い上げ、流出タンクに溜まった溶液を 3～4 日に 1 度、回収する。
 7. 試料表面を走査型レーザー共焦点顕微鏡(Confocal Laser Scanning Microscope: CLSM)で観察する。
 8. 回収した溶液を高周波誘導結合プラズマ原子発光分光法(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry: ICP-AES)で分析し、Si 濃度を求める。
- 今回の分析に用いたセイコー電子工業(SII)製 Vista-Pro の写真を図 2.13 に示す。



図 2.13 ICP-AES 装置 (SII Vista-PRO)

2.4.3 実験結果

(1) 走査型レーザー共焦点顕微鏡観察

載荷実験の終了後に試料を取り出し、載荷面の状態を走査型レーザー共焦点顕微鏡(Confocal Laser Scanning Microscope; CLSM)で観察した。走査型レーザー共焦点顕微鏡(Olympus 製 OLS1100: 図 2.14, 図 2.15)は、共焦点光学系を用いて高解像度、高コントラストの観察像を得ることができる。また、光軸方向の解像度が飛躍的に向上しており、二次元画像、三次元画像の取り込み、さらには取り込んだ画像の画質改善、線幅、段差形状の計測など、様々な観察表示機能を持っている。

走査型レーザー共焦点顕微鏡はレーザービームを対物レンズで微小なスポットに絞り、試料上を X-Y 方向に走査して試料からの反射光を検出器で捉え、モニター上に試料像を出力する。通常の光学顕微鏡では合焦位置以外の光が合焦位置の結画像と重なり、全体的にぼやけた像になってしまうのに対し、共焦点(コンフォーカル)光学系では、合焦位置(共焦点面)にピンホールをおくことにより、合焦位置以外からの光を排除する事ができるので、合焦点以外からの光は画像中においては暗黒になり、特定の平面では極めて鮮明な像が得られる。光学系全体が上下方向に指定した間隔で移動可能であり、各位置で得られた鮮明な画像を重ね合わせると、三次元画像を得ることができる。さらに、レーザー共焦点顕微鏡で撮影した画像のデータは、設定した画像の範囲(例えば 1024×1024 pixel など)で個々の画像のピクセルが高さと強度の値を持っているから、撮影した画像を数値的に利用することができる。

本実験で用いた OLS1100 システムを構成するユニットおよびその仕様を表 2.1 に示す。

レーザー共焦点顕微鏡で観察された試料の表面を二次元コントラスト像で図 2.16 に示す。図 2.16(a) は 25.27MPa で 70°C、図 2.16(b) は 7.32MPa で 70°C のものである。図 2.17, 図 2.18 は温度 80°C において、それぞれ、応力状態が(c)19.5 MPa, (d)7.33 MPa の二次元、三次元イメージである。二次元イメージ図では色の濃さが標高を表している。すなわち黒く写っているところ

が表面の標高が低いことを表し、白く写っているところが標高が高いことを表している。図 2.16(a)を見ると、左上から右下にかけてに黒い箇所（標高の低い箇所）が数箇所確認できる。これは溶解によるものであると推定される。また、図 2.16(b)を見ると相対的に白い箇所（標高の高い箇所）が確認できる。これは溶解した試料が再沈殿したものであると推定される。

図 2.19 は(b) の条件下における接触面（試料 B）の拡大図と断面図である。表示されているグラフは、ラインの引かれた断面の標高を表している。なお、図 2.17(b)、図 2.18(b) の三次元イメージ図からも、溶解した部分や再沈殿した部分を容易に推定することができる。

なお、試料 B の試料 A との接触面における溶解の痕跡は、試料 A の円周に沿って観察された。これは試料 A の円周上に応力が集中した可能性を示唆しており、圧力溶解現象（表面溶解、拡散、沈殿）をモデル化、解析する際には注意が必要である。70℃もしくは 80℃ で高圧という条件下においては溶解した部分が比較的多く観察されたが、温度が低く、特に低圧の場合には溶解がほとんど観察されなかった。これらの観察結果から、従来の報告のとおり、圧力溶解現象は温度と圧力に依存しており、高温・高圧ほど溶解が進むと言える。



図 2.14 走査型レーザー共焦点顕微鏡(Olympus 製 OLS1100)

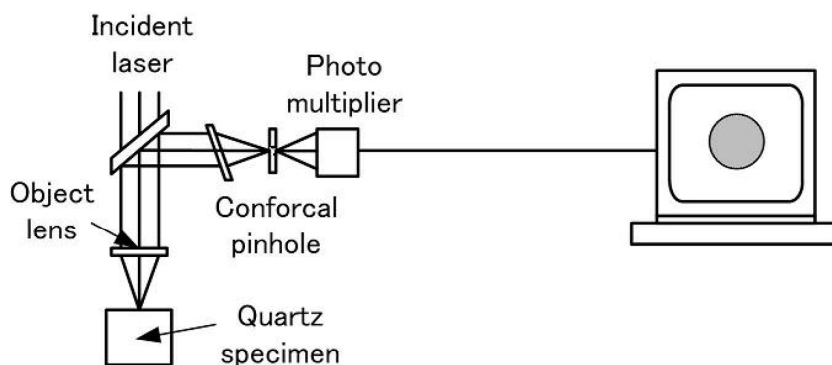
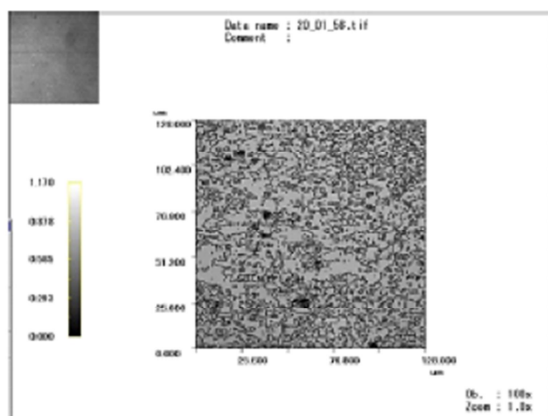


Image observation system

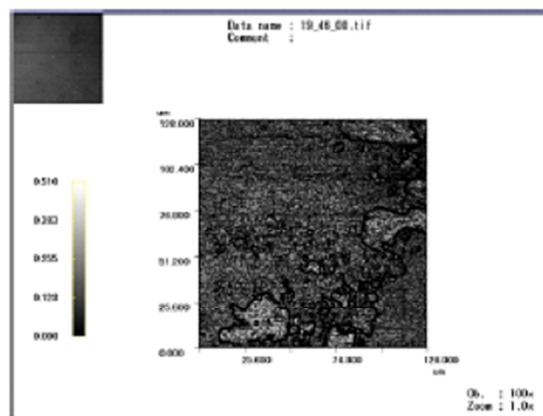
図 2.15 レーザー共焦点顕微鏡の模式図

表 2.1 走査型レーザー共焦点顕微鏡（OLS1100 システム）の仕様

ユニット	仕様
Ar レーザー	5 mW 出力・直線偏光 強制空冷 Ar イオンレーザー（488 nm） 消費電力 100 V, 10 A(max)
走査方式	ガルバノメータスキャナ 2 台による光偏向
シャッター	非走査時レーザー遮断
走査範囲	視野数 18 の円に内接する正方形領域， または視野数 16 の円に内接する 4 : 3 の長方形領域 Digital zoom : 1 倍から 6 倍まで
ピンホール	円形ピンホール
光検出器	フォトマルチプライヤ
Z レボルバ	レボルバ上下方式，電動対物切替 分解能 0.01 μm
AF	レーザー反射式
寸法 (mm)	860(幅)×1120(奥行)×1218(高さ)
質量	170 kg

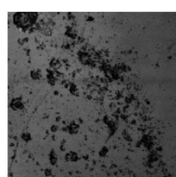


(a)

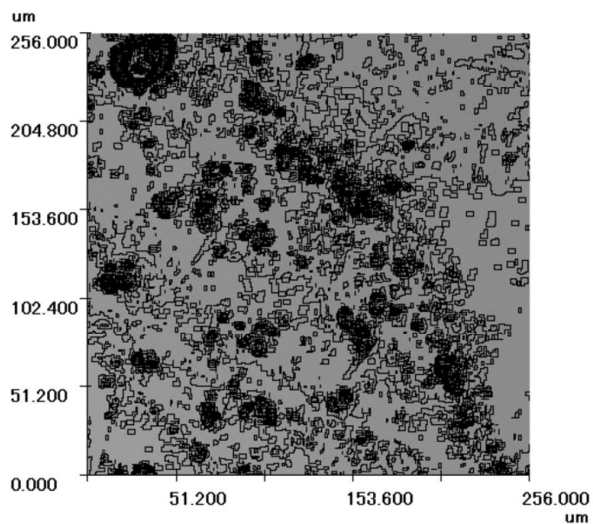
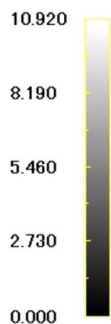


(b)

図 2.16 実験後の試料表面 : (a)25.27MPa, 70°C ; (b)7.32MPa, 70°C

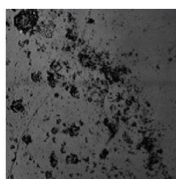


Data name : 18_55_34.tif
Comment :

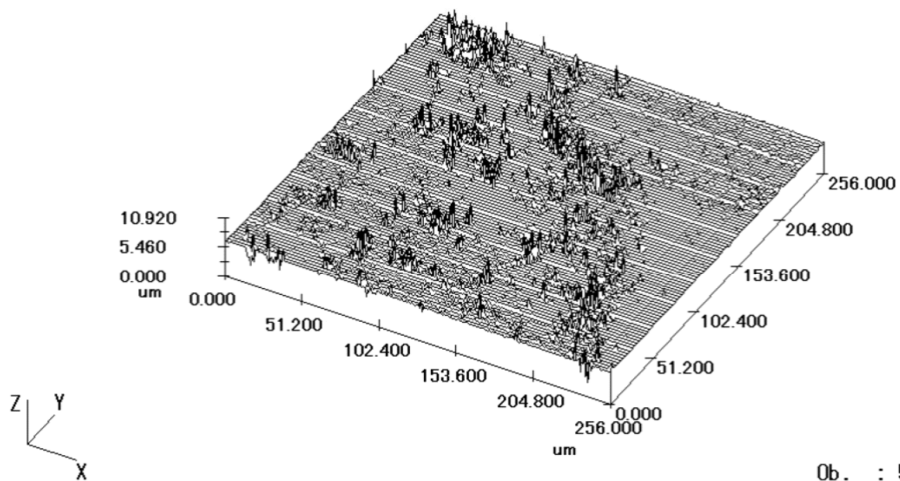


(a) 2 次元

Ob. : 50x
Zoom : 1.0x



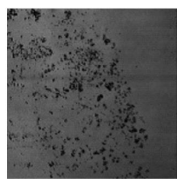
Data name : 18_55_34.tif
Comment :



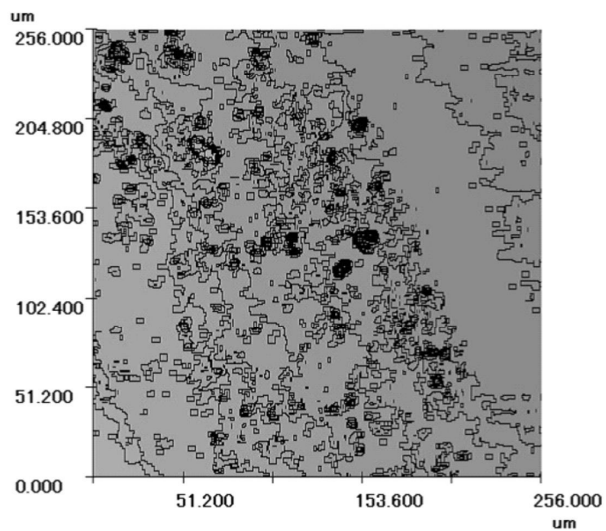
(b) 3 次元

Ob. : 50x
Zoom : 1.0x

図 2.17 実験後の試料の表面 (19.5 MPa, 80°C)

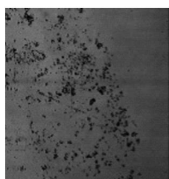


Data name : 18_42_02.tif
Comment :

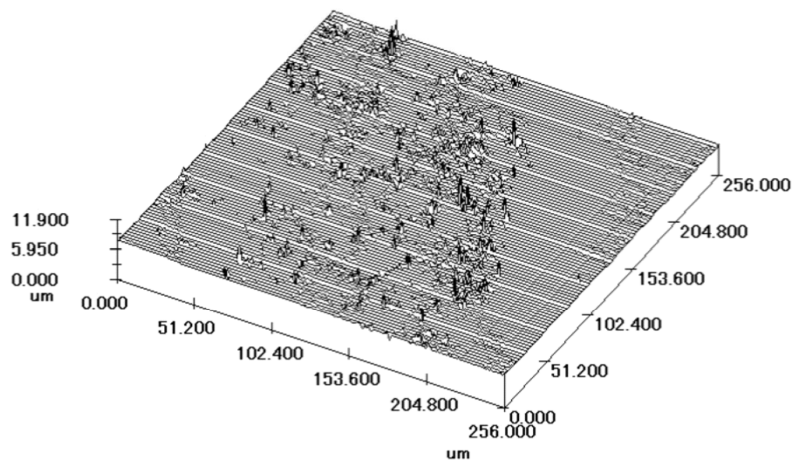


(a) 2 次元

Ob. : 50x
Zoom : 1.0x



Data name : 18_42_02.tif
Comment :



(b) 3 次元

Ob. : 50x
Zoom : 1.0x



図 2.18 実験後の試料の表面 (7.33 MPa, 80°C)

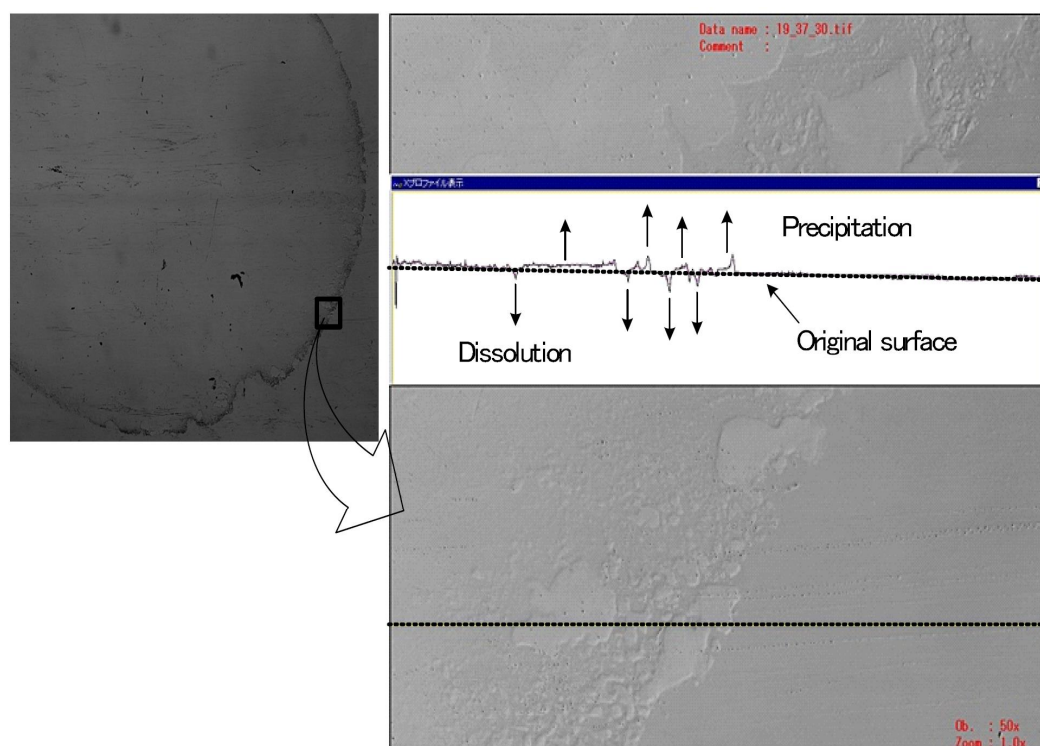


図 2.19 実験後の試料の表面および断面（7.32 MPa, 70°C）

(2) ICP-AES による Si 濃度分析

ICP-AES は発光分光分析法の一手法である。分析試料にプラズマのエネルギーを外部から与えると含有されている成分元素（原子）が励起される。励起された原子が低いエネルギー準位に戻るときに発光線（スペクトル線）が放出されるので、その発光線の波長から含有元素を同定し、その強度から各元素の含有量を求める方法である。

プラズマの生成には、まず、アルゴンガスを流し、トーチ管の先端部に置いたワークコイルに高周波電流を流す。この高周波電流によりトーチ管内に生成される電磁場がアルゴンガスを電離し、プラズマが生成される。プラズマは高い電子密度と高温（10,000K）を持ち、このエネルギーにより試料を励起発光させる。溶液試料は霧化された状態でトーチ管の中央の細管よりプラズマ内に導入される。ICP-AES 装置は試料の前処理（溶液化）が必要ではあるものの、微量の元素を高精度で測定できるのが特徴である。ICP 発光分光分析法は同様の目的で使用される原子吸光法と比較して以下に示す特長を持つ。

- ・多元素同時分析，逐次分析が可能。
- ・検量線の直線範囲が広い。
- ・化学干渉，イオン化干渉が少なく高マトリックス試料の分析が可能。
- ・高感度である（検出下限は大半の元素に対して 10ppb 以下）。
- ・測定可能元素が多い。原子吸光法で困難な Zr, Ta, 希土, P, B など分析できる。
- ・安定性がよい。

これらの特長の大半は光源としているプラズマの構造，特性により生じている。

分析の手順は以下のとおりである。

1. NaOH を 0.5 mol 含む Si の標準溶液を希釈して分析に用いる標準溶液を 6 種類作成する (50.0, 16.67, 5.56, 1.85, 0.62, 0.21ppm)。
2. 標準溶液を ICP-AES にセットし、濃度と発光線の強度の関係を求めてグラフにする。
3. 希釈した実験溶液を ICP-AES にセットし、標準溶液のグラフを利用して求めることができる発光線の強度から濃度を求める。

本研究では、pH は 11.7 で固定し、40, 60, 80 °C の温度条件下において、7.3, 13.7, 19.5MPa の圧力を加えて、flow-through 実験を行った場合と、35、50、70 °C の温度条件下において、7.3, 25.1MPa の圧力を加えて flow-through 実験を行った場合を分析対象とした。

ICP-AES による分析の結果として得られた溶解速度の測定結果を表 2.2, 表 2.3, 累計 Si 濃度 C_{Si} と時間の関係を図 2.20, 図 2.21 に示す。

なお、溶解速度(mol/cm²s)の求め方は以下の通りである。

1. ICP-AES によって各時間における Si 濃度 (濃度変化量と時間の関係) を求める。
2. 各時間における Si 濃度を積分することで累積 Si 濃度 C_{Si} を求める。
3. 求めた累積 Si 濃度 C_{Si} に溶解した Si の体積を乗じて物質質量 n を求める。
4. 求めた物質質量 n を接触面の表面積と時間で除することで溶解速度(mol/cm²s) を求める。

・温度による溶解への影響

温度と溶解速度の関係を調べる。図2.22, 図2.23によると、同じ圧力下において、溶解速度は温度にほぼ正比例している。また、表2.2, 表2.3より、実験期間中において溶解速度の顕著な変化はなく、安定して溶解が継続していると言える。つぎに、図2.20, 図2.21から累積Si濃度C_{Si}と時間の関係を調べると、累積Si濃度は、時間の経過とともに増加するが、しだいに変化量が少なくなり、一定値に収束すると推定される。しかしながら、低温(40°C)の12-15日におけるSi濃度変化量は前日期間(9-12日)と比較すると増加している。そのため実験期間の延長による更なる経過観察の必要があると言える。

図2.22, 図2.23によると、7.3MPa, 13.7MPa, 19.5MPaおよび25.3MPaの圧力条件下での溶解速度式(一次近似式)は次のようになった。

$$\ln R = 0.0696T(^{\circ}\text{C}) - 27.8 \quad (\text{pH: 11.7, 応力: 7.33MPa}) \quad (2.85)$$

$$\ln R = 0.0434T(^{\circ}\text{C}) - 25.9 \quad (\text{pH: 11.7, 応力: 13.7MPa}) \quad (2.86)$$

$$\ln R = 0.0675T(^{\circ}\text{C}) - 27.3 \quad (\text{pH: 11.7, 応力: 19.5MPa}) \quad (2.87)$$

$$\ln R = 0.0652T(^{\circ}\text{C}) - 27.0 \quad (\text{pH: 11.7, 応力: 25.3MPa}) \quad (2.88)$$

・圧力による溶解への影響

本年度の実験において、温度35°C, pH11.7の下で、圧力7.32, 13.71, 21.42MPaを加えてflowthrough実験を行った場合を図2.24に纏めている。この図と前述の図2.23 (pH11.7; 40, 60, 80°C; 7.3, 13.7, 19.5MPa)を併せて考察する。

低圧力(7.3MPa)条件下では、中圧力(13.7MPa)、高圧力(21.4MPa)と比較すると累積Si濃度は小さい。中圧力と高圧力を比較した場合、最終的には高圧力の累積Si濃度が中圧力を上回っている。そのため、同温度条件においては圧力が高くなるほど溶解量が増加すると言える。また、図2.25, 図2.26と表2.4に示すように、溶解速度は概ね圧力に比例して大きくなる。しかしながら、測定結果は温度差による溶解速度の違いほど顕著なものではなく、固定温度における溶解速度のばらつきも観察されたため、結果の解釈には慎重を要する。

温度による溶解への影響と同様に、累積Si 濃度 C_{Si} は時間の経過と共に増加するが、次第に変化量が少なくなり、ある一定値に収束する。また、表2.4を見ると、溶解速度の変化量は温度によって異なっており、高温ほど溶解速度の変化量が顕著である。Renard, Ortoleva & Gratier²¹⁾はこの現象について、高压、高温下においては溶解を引き起こす駆動力が強まり、反応が起こり易くなると説明している。実験結果を整理して、溶解速度式がつぎのように求まった。

$$\ln R = 0.0337\sigma(\text{MPa}) - 25.2 \quad (\text{pH: 11.7, 温度: } 40^{\circ}\text{C}) \quad (2.89)$$

$$\ln R = 0.0269\sigma(\text{MPa}) - 22.4 \quad (\text{pH: 11.7, 温度: } 80^{\circ}\text{C}) \quad (2.90)$$

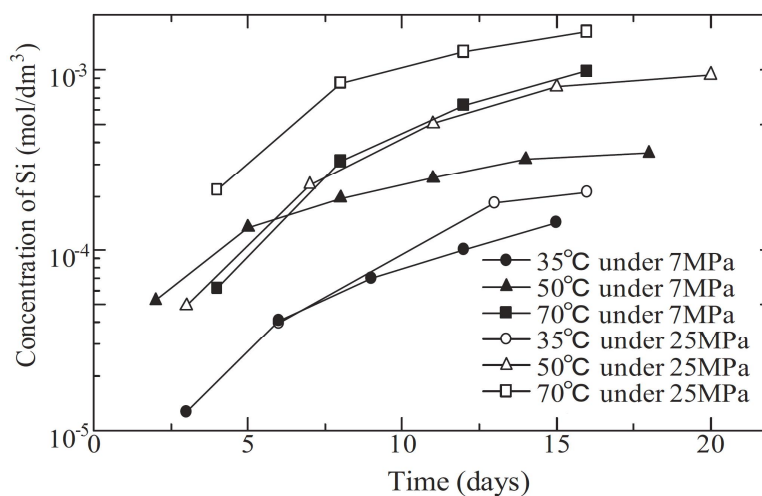


図 2.20 累積 Si 濃度 C_{Si} と時間の関係（昨年度の結果）

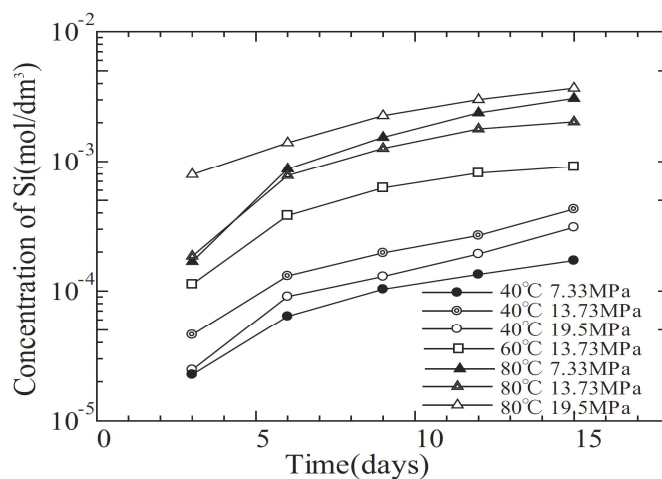


図 2.21 累積 Si 濃度 C_{Si} と時間の関係（本年度の結果）

表 2.2 溶解速度(mol/cm²s) と時間の関係：昨年度までの実験

days	7.33MPa		17.3MPa			19.5MPa	
	40°C	80°C	40°C	60°C	80°C	40°C	80°C
1							
2							
3	1.61E-11	1.20E-10	3.26E-11	8.02E-11	1.32E-10	1.75E-11	5.62E-10
4							
5							
6	1.46E-11	2.51E-10	3.02E-11	9.54E-11	2.01E-10	2.35E-11	2.14E-10
7							
8							
9	1.42E-11	2.40E-10	2.57E-11	8.91E-11	1.85E-10	1.70E-11	2.76E-10
10							
11							
12	1.26E-11	2.69E-10	2.55E-11	7.81E-11	1.85E-10	1.98E-11	2.70E-10
13							
14							
15	1.29E-11	2.59E-10	3.80E-11	6.10E-11	1.45E-10	2.84E-11	2.57E-10
total rate (R)	1.41E-11	2.28E-10	3.04E-11	8.08E-11	1.71E-10	2.12E-11	3.16E-10

表 2.3 溶解速度(mol/cm²s) と時間の関係：今年度の実験

days	7.33MPa			25.27MPa		
	35°C	50°C	70°C	35°C	50°C	70°C
2		5.64E-11				
3	8.95E-12			2.95E-10	3.49E-11	
4			3.28E-11			1.15E-10
5		3.44E-11				
6	9.98E-12			1.40E-11		
7					5.53E-11	
8		2.47E-11	6.65E-11			1.67E-10
9	1.02E-11					
10				4.61E-11		
11		2.22E-11			6.82E-11	
12	1.06E-11		7.99E-11			1.27E-10
13				1.25E-11		
14		2.33E-11				
15	1.23E-11				7.46E-11	
16			8.59E-11	1.15E-11		1.13E-10
17						
18		1.74E-11				
20					5.50E-11	
total rate (R)	1.04E-11	2.76E-11	6.63E-11	1.27E-11	5.86E-11	1.31E-10

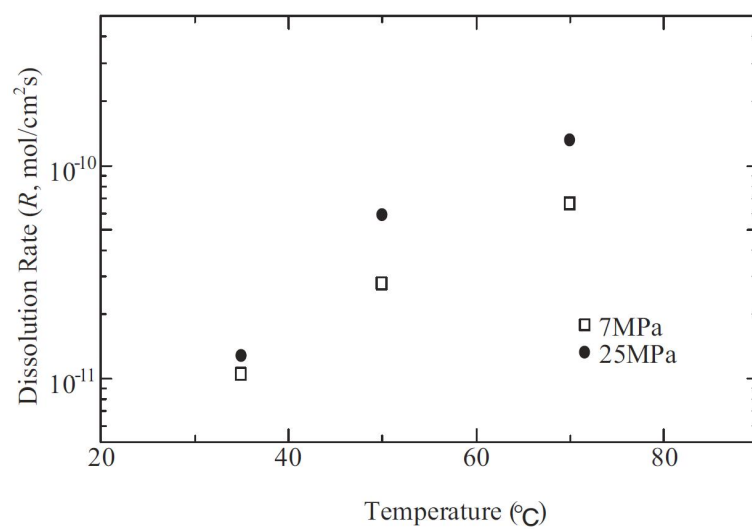


図 2.22 溶解速度と温度の関係：昨年度までの結果

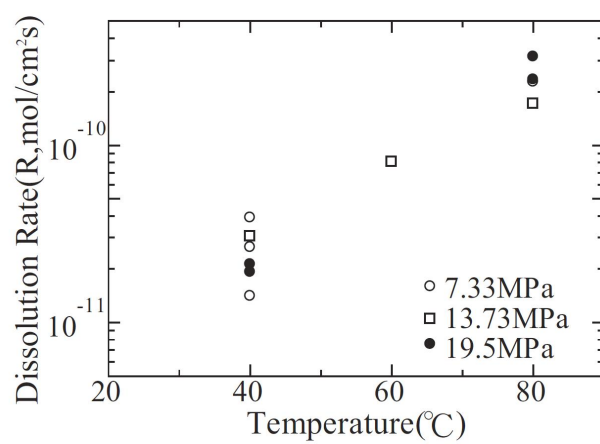


図 2.23 溶解速度と温度の関係：今年度の結果を追加

表 2.4 溶解速度 (mol/cm²s) と時間の関係

days	7.32MPa	13.71MPa	21.42MPa
3	8.95E-12	2.91E-11	
4			1.84E-11
6	9.98E-12		
7		2.05E-11	
8			2.16E-11
9	1.02E-11		
10		2.28E-11	
12	1.06E-11		2.59E-11
13		1.86E-11	
15	1.23E-11		
16			3.00E-11
17		1.47E-11	
total rate (R)	1.04E-11	1.89E-11	2.40E-11

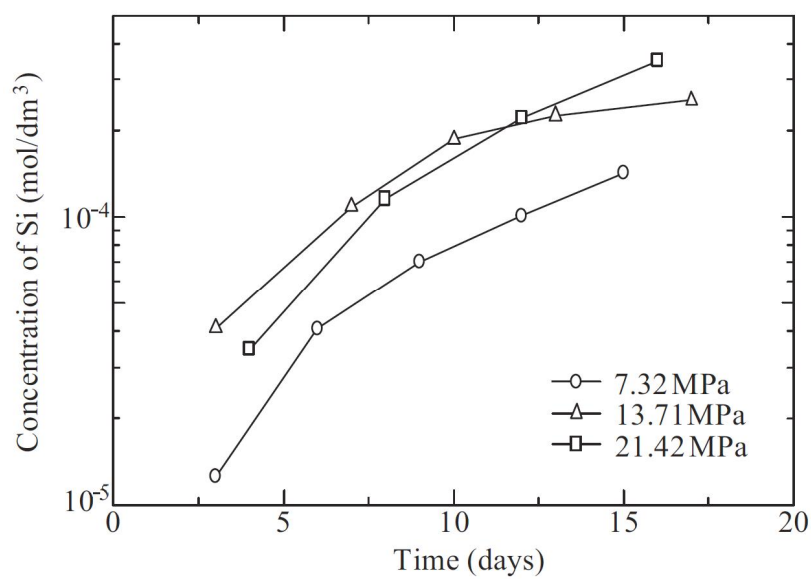


図 2.24 累積 Si 濃度と時間の関係：今年度の実験結果（温度 35°C, pH11.7）

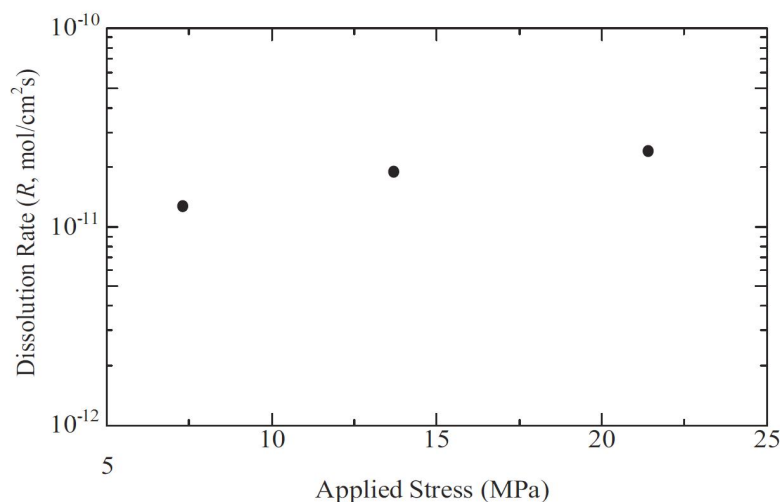


図 2.25 35°C における溶解速度と圧力の関係

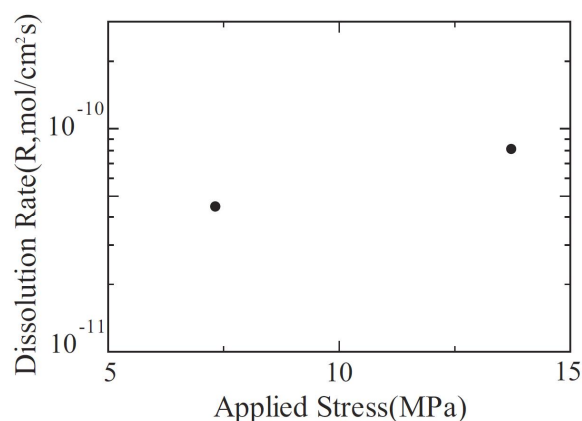


図 2.26 60°C における溶解速度と圧力の関係

2.4.4 石英の圧力溶解実験に対する現状のまとめ

本実験研究では、高レベル放射性廃棄物の処分が想定される大深度における石英の溶解特性を調べることを目的とし、pH を 11.7 に固定して 4 種類の圧力、6 種類の温度条件下で 15～20 日間の flow-through 実験を行った。実験終了後に載荷面の状態を走査型レーザー共焦点顕微鏡 (CLSM) で観察した結果、図 2.16、図 2.19 で示したように、色の濃淡 (モノクローム) で表す 2 次元イメージグラフから、相対的に黒く映っている箇所を溶解箇所、相対的に白く映っている箇所を再沈殿箇所であると推定した。同様に、3 次元イメージ (例えば、図 2.17、図 2.18)、断面図 (例えば、図 2.19) から、試料表面の標高差から溶解、再沈殿の発生箇所を推定した。なお、溶解面のモデルについては観察の結果、表面に幾つかの凹凸が確認されたため、島状構造モデル (Island-Channel Model) が妥当であると考えている。

最も顕著に溶解が観察されたのは高温、高圧の条件時であり、下部試料の表面に上部試料が接

触した環状の溶解痕を確認した。低温、低圧条件下の試料では溶解の痕跡はほとんど確認されなかった。この結果は過去の研究報告と一致するものであり、高圧、高温下においては溶解を引き起こす駆動力が強まり、反応が起こり易くなるためであると考えられる²¹⁾。なお、溶解の駆動力として、Shimizu²²⁾は石英砂の圧力溶解実験において、(1) 静水圧による効果、(2) 差応力による効果、(3) 弾性ひずみエネルギーによる効果を提案しており、本研究が目的とするような地下深部においてはその他の要因に比べ、差応力による効果が大きいと報告している。溶解速度と個体部に働く応力の関係を明らかにすることは特に重要である。

高温、高圧条件下で観察された環状の溶解痕については、実験環境もしくは試料の表面粗さに基づく圧力の偏りが原因の可能性が高い。この結果、圧力の偏りによって応力が変化(増加)し、溶解速度が速くなった可能性がある。先に述べた通り、応力は他の要因よりも顕著に溶解に影響を及ぼすため、均等に圧力が及ぶように、実験環境の改善が必要である。また、実験中においてもウェイトを装置に乗せる際や、恒温庫のドアの開閉には注意を要する。

ICP-AES による分析結果について記述する。ICP-AES による Si 濃度の測定によって、Si 濃度と時間の関係、および、溶解速度と時間の関係、溶解速度式が求められた。温度による溶解への影響を分析した結果(図 2.22, 図 2.23)、同一圧力下においては溶解速度が温度に比例していることが確認された。また、圧力による溶解への影響を分析した結果、圧力が大きい程 Si 濃度の変化量も大きく、溶解速度が圧力に比例して大きくなることが確認された。累積溶解濃度については、時間の経過に伴い増加量が緩やかになり次第に一定の値に収束する。実験より求めた溶解速度と温度の関係、また、溶解速度と圧力関係を以下に示す。

$$\ln R = 0.0696T(^{\circ}\text{C}) - 27.8 \quad (\text{pH: 11.7, 応力: 7.33MPa}) \quad (2.91)$$

$$\ln R = 0.0434T(^{\circ}\text{C}) - 25.9 \quad (\text{pH: 11.7, 応力: 13.7MPa}) \quad (2.92)$$

$$\ln R = 0.0675T(^{\circ}\text{C}) - 27.3 \quad (\text{pH: 11.7, 応力: 19.5MPa}) \quad (2.93)$$

$$\ln R = 0.0652T(^{\circ}\text{C}) - 27.0 \quad (\text{pH: 11.7, 応力: 25.3MPa}) \quad (2.94)$$

$$\ln R = 0.0337\sigma(\text{MPa}) - 25.2 \quad (\text{pH: 11.7, 温度: } 40^{\circ}\text{C}) \quad (2.95)$$

$$\ln R = 0.0269\sigma(\text{MPa}) - 22.4 \quad (\text{pH: 11.7, 温度: } 80^{\circ}\text{C}) \quad (2.96)$$

今後の研究課題として、以下の事柄をあげておく。本研究では、走査型レーザー共焦点顕微鏡による表面観察によって高温、高圧下では溶解現象が容易に観察され、ICP-AES による Si 濃度分析の結果から、石英の溶解速度と圧力、温度との関係が定量的に評価された。しかしながら、今回までの実験数では十分とは言えず、地層処分の実情に即しているとは言えない。そのため、今後の研究の展望としては、データの正確さを向上させるために引き続き圧力溶解実験を行うことと並んで、反応式に関わる理論式の向上も図られなければならない。

CLSM の観察結果から、溶解表面を島状構造モデル(Island-Channel Model) に類似すると判断したが、反応部の先端における加速度的反応進展現象(溝が深く掘れていく現象)は、上手く表現できていない。また、本実験では pH 調整のために flow-through 実験を行っているため、移流を考慮する必要がある、間隙内濃度の定義が複雑になる。そのため、開放系(flow-through)だけではなく、閉鎖系(closed) 実験によって間隙内濃度を評価する実験も追加して実施する必要があるが、その場合には pH の変化に伴う溶解度の変化も考慮することが重要であると考えられる。

3. 花崗岩コアにおける超音波の散乱・減衰挙動に関する研究

岩石の力学的性質を評価するために、弾性波速度計測が行われているが、その結果から算出される弾性係数等の値には、誤差のみならずある程度の不確実性を伴う。これは、岩石が様々な大きさの鉱物の集合体であるとともに、内部に割れ目や空隙を含んだ複雑な不均質材であるためである。そのため、同じ岩種であっても、構成鉱物の割合、粒径分布、割れ目、空隙、マイクロクラックの状態により測定結果に差が生じる。岩石中の弾性波は、結晶粒界や割れ目により複雑に散乱され、その結果、伝播につれ大きく減衰する。また、伝播途上で経由する鉱物の種類や割合、向きに応じて伝播時間、すなわち位相情報も影響を受け、均質材の場合とは異なる結果を与える。逆に言えば、岩石中を伝播した弾性波の振幅や位相には、岩石の不均質性や損傷度に関する情報が含まれていることを意味する。例えば、粗大な結晶から成る岩石は細粒なものより高周波成分を強く減衰させることが予想される。また、マイクロクラックの向きに偏りがあれば、個々のクラックサイズは小さくとも、弾性波の挙動にはマイクロクラックの方向に応じた異方性が現れると考えられる。さらに、このようなマイクロクラックや結晶粒による影響が予め定量的に評価できれば、岩石内部の割れ目や界面といったマクロな非均質性を切り分けて正確に評価することにもつながる。ただし、弾性波計測の結果から上述のような不均質性や損傷等の有用な情報を取り出すためには、岩石における弾性波の散乱および減衰挙動メカニズムを明らかにし、計測可能かつ利用可能な弾性波の特徴がいかなるものか明らかにしておく必要がある。

そこで本研究では、粗大結晶粒をもつ典型的な結晶質岩である花崗岩のコアサンプルを用いて超音波の計測を行い、岩石の不均質性に起因する弾性波の散乱や減衰が、透過超音波波形にどのような形で現れるかについて詳細に検討を行った。また、その結果を踏まえ、今回用いた岩石試料に対する超音波伝播の簡単なモデルを提案し、計測波形の解釈に有用であることを示した。

以下では、岩石試料を使った超音波計測実験の方法について述べ、つぎに、計測結果として透過超音波の時間波形と周波数スペクトルを示す。続いて、実験結果の解釈と考察を述べ、散乱や減衰について検討する上で、振幅スペクトルだけでなく、位相スペクトルにも非常に有用な情報が含まれていることを述べる。最後に、一次元不均質媒体における波動伝播解析を行い、実験結果の解釈に有用な知見が得られることを示し、本論文の結論と今後の課題について述べる。

3.1 実験手法

3.1.1 計測システムの構成

本研究に用いた超音波計測装置の構成を図3.1に示す。図3.1(a)は、送信、受信とも圧電型トランスデューサ(探触子)を用いた場合を、図3.1(b)は、送信には圧電探触子を、受信にはレーザードップラー振動計を用いた場合の構成である。両者とも超音波の送信は、パルサー/レシーバと呼ばれる装置により発生させた高周波の矩形電圧を圧電探触子に印加することで行なう。受信において、圧電探触子を用いる(a)の場合では、受信探触子からの電圧波形はパルサー/レシーバに送られ、増幅された後オシロスコープ上で表示とデジタルデータの保存が行われる。一方、受信時にレーザードップラー振動計を用いる場合は、レーザードップラー振動計本体に内蔵された増幅回路で処理された波形を直接オシロスコープに転送して、波形の表示と保存が行なわれる。なお、超音波の計測では圧電探触子を用いることが一般的だが、本研究でレーザードップラー振動計を併用する理由は以下の通りである。

圧電探触子では、供試体表面の超音波振動が探触子内部の圧電素子で電気信号に変換される。圧電素子のひずみと発生電圧の間には、明確な物理的因果関係があるが、実際探触子に使用されている圧電素子は、音響インピーダンスや振動モードの調整のため、素子自体が複合材料になっ

ていることや、音響整合層や減衰材が付加されているため、電圧を歪みや速度に換算することは簡単ではない。一方、レーザードップラー振動計では、供試体にレーザ光を照射し、その反射光のドップラーシフトを計測することで、試料表面の速度が直接計測できる。ただし、レーザ振動計による計測はノイズが多く、試料表面の状態にも影響を受けやすいという点が問題であり、また、計測機の位置や向きを精確に調整する必要があることから計測には手間がかかる。そこで、本研究では、感度が高く簡便な計測方法である圧電探触子での計測を主として行うが、その結果を物理的に明確な形に変換するために、レーザ振動計による結果を用いて探触子のキャリブレーションを行う。具体的には、受信探触子を、速度を電圧に換算する線形システムとみなし、周波数応答関数の推定を行う。推定した応答関数の逆を電圧波形に作用させることで、受信探触子の応答特性を補正し、速度波形へと換算することができる。

3.1.2 圧電超音波探触子

実験に用いた探触子は、公称中心周波数2.0 MHz、円形の振動子を持つ垂直縦波探触子で、振動子径は直径10 および20mm のものを使用した。探触子と供試体のカップリングには市販の縦波用接触媒質（グリセリンペースト）を用い、パルサー/レシーバからの印加電圧は、幅0.26 μ sec、電圧400V の矩形パルス波である。なお、レーザ振動計による岩石試料の超音波計測においては、十分な反射光を得るために供試体表面に厚さ0.4mm 程度のアルミシールを測定対象領域に貼付した。

3.1.3 実験供試体

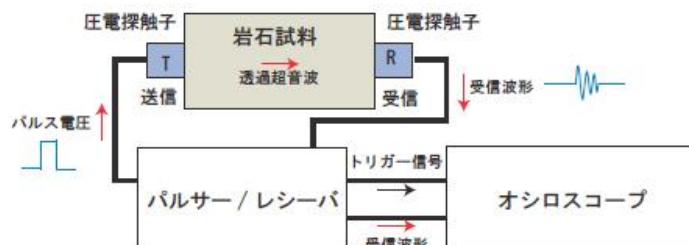
実験に用いたアルミブロックおよび花崗岩供試体の外観と寸法を図3.2に示す。アルミニウムは均質な材料であるため、花崗岩サンプルを用いて計測した結果との比較を行う基準供試体としてアルミブロックを用いる。花崗岩供試体は、岡山県岡山市万成地域で採石された万成花崗岩であり、表面を観察した限り供試体を横断するようなき裂はなく顕著な風化も認められない。本花崗岩供試体の、主要構成鉱物は図3.2に示したように、石英、黒雲母、斜長石およびカリ長石であり、それぞれ、黒、透明、白、ピンク色を呈する部分が該当し、粒径サイズは数mm から数cm 程度と非常に大きく肉眼で十分に識別可能なサイズである。なお、以下では、計測位置や超音波の透過方向を表わすために、図3.2に示したxyz 直交座標系を用いる。レーザ振動計を用いた計測では、基準供試体、花崗岩供試体とも透過距離50mm となる方向の透過波を計測する。すなわち、このときの超音波透過方向は、基準供試体ではz 軸方向、花崗岩供試体ではx あるいはy 軸方向である。一方、花崗岩供試体のz 軸方向への透過波は、送受とも圧電探触子を用いて計測した。なお、後で述べる通り、z 軸方向への透過波計測は、透過方向を変えず、距離だけを変化させたときの挙動を調べるために、花崗岩供試体を細断して順次小型のブロックを切り出して透過波計測を行なう。これら小ブロックにおける計測にも送受とも圧電探触子を用いることとした。

本研究では、伝播距離の違いによる透過超音波の変化について調べるために図3.2(b)に示した岩石試料を、図3.3に示す手順で切断し、順次小型のブロックを切り出すことで、25、50、75 および100mm の透過距離で計測を行った。

ただし、レーザ振動計による計測は、圧電探触子による計測に比べ、位置ぎめ等のセットアップに多くの時間がかかるため、必要最小限の計測だけを行った。その際の、計測点位置を図3.4に示す。圧電探触子を用いた場合、計測方向は万成花崗岩の小型ブロックも含め、x, y, z の各軸方向の透過波を計測した。その際送受信探触子はx, y, z 軸上で正対するように配置した。一方、レーザ振動計による計測では、探触子直下の点を中心として水平方向に-8 mm から+8 mm ま

で0.5mm 間隔でスキニングを行い, 計測を行った。なお, レーザー振動計による計測において, 超音波の透過方向は, アルミブロック供試体ではz 軸, 花崗岩供試体ではx およびy 軸とした。したがって, レーザー振動計を用いる場合, 透過距離はアルミブロック, 花崗岩サンプル, とともに約50 mmとなる。

(a) 超音波計測システム 1 (送受とも超音波探触子を使用)



(b) 超音波計測システム 2 (受信のみレーザー振動計を使用)

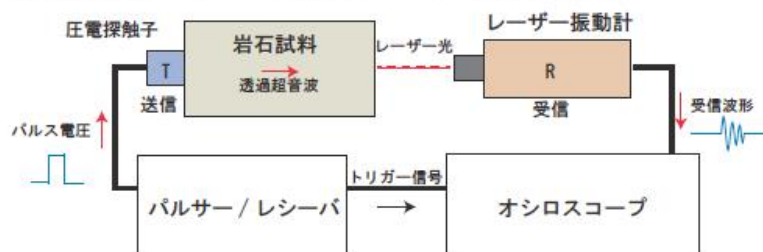
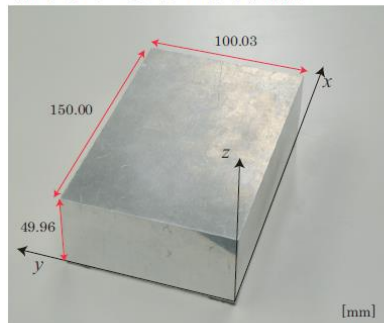
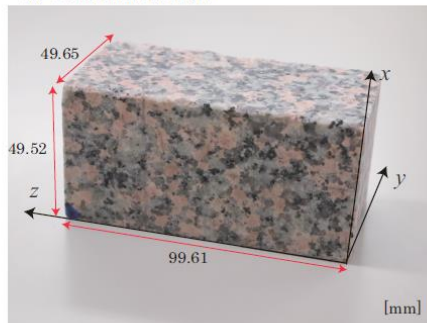


図 3.1 超音波計測装置の構成

(a) アルミニウムブロック供試体



(b) 万成花崗岩供試体



(c) 万成花崗岩の構成鉱物

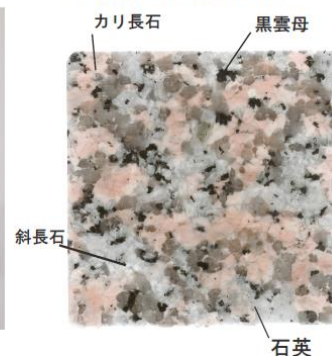


図 3.2 供試体の外観, 寸法および計測点位置を示すための座標系

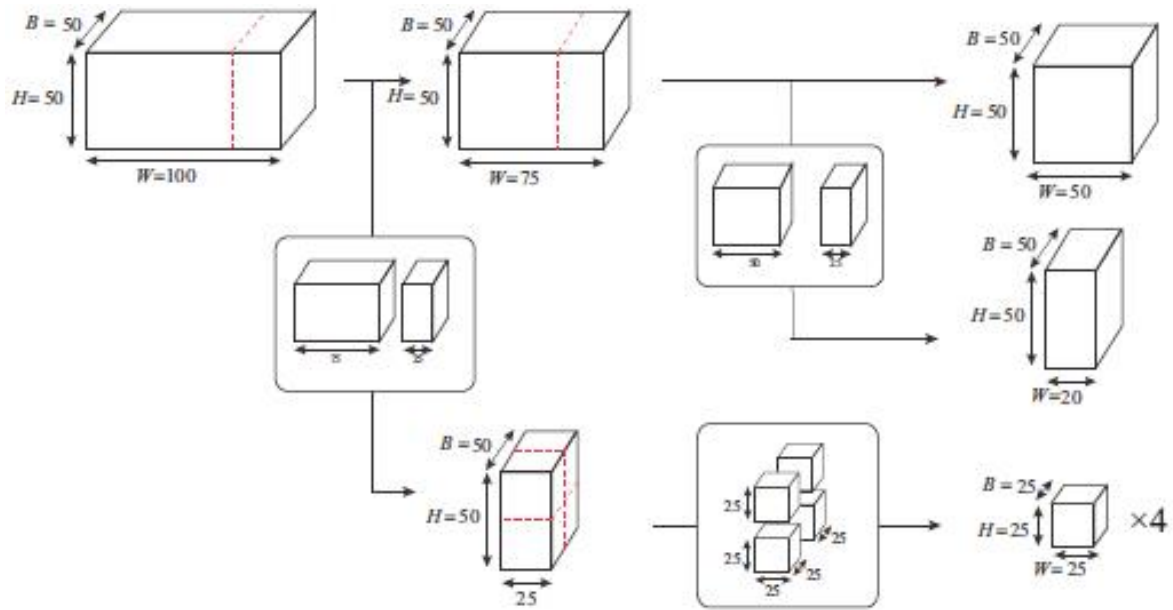


図 3.3 花崗岩供試体の細断順序

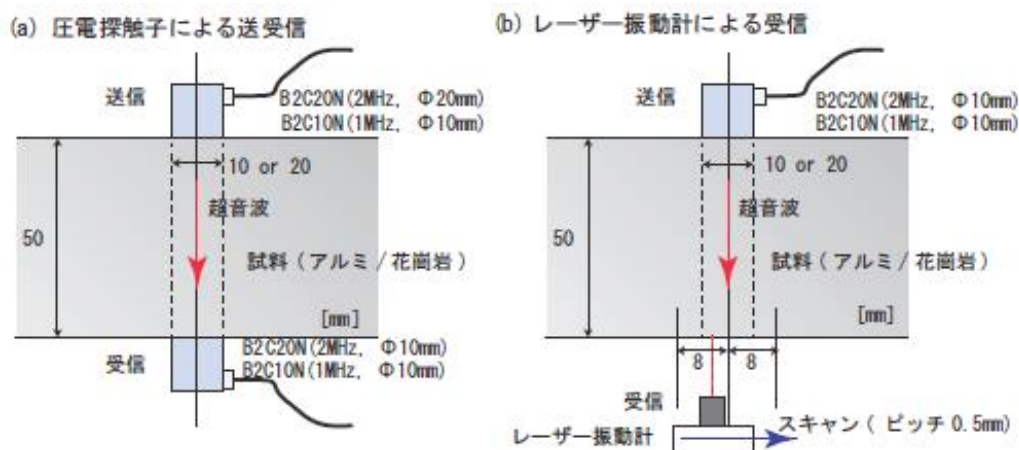


図 3.4 送受信点の配置

3.2 探触子応答特性の定量評価

超音波探触子は圧電素子を用いて、機械的な振動を電圧波形に変換する。そのため、計測波形の振幅値は振動量の大小を反映した値にはなるものの、速度や変位といった物理的意味は持たず、計測値の相対的な評価しかできず、別途測定された物理計測結果との関連付けや比較評価が難しい。一方、レーザードップラー振動計では、反射レーザー光のドップラーシフト量から測定対象物の速度を計測でき、周波数帯域も数 kHz から 20MHz 程度までと極めて広い。そこで、本節ではレーザ計測結果と超音波探触子による結果を比較し超音波探触子の応答特性を定量的に評価する。これにより、超音波探触子により得られる波形の性質を明らかにするとともに、圧電センサーを岩石試料を対象とした超音波計測に用いることの得失を議論する。

図 3.5 にアルミブロック供試体を用いてレーザー振動計により計測した透過波の波形を示す。送信は 2MHz、振動子径 10φ の探触子(B2C10N)を用いており、透過距離(アルミブロック厚)は 50mm である。レーザー振動計による受信は、送信探触子直下を中心として、±8mm の範囲を 0.5mm 間隔で計 33 点とした。図 3.5 は、これらの波形のうち探触子径内に入る±5mm の範囲で得られた波形を平均したものである。レーザー振動計では、速度波形が得られるため、これを時間について積分することで、変位波形にすることができそれを示したのが図 3.5 下のグラフである。なお、速度波形はグラフ作成にあたりオフセット分を取り除いている。

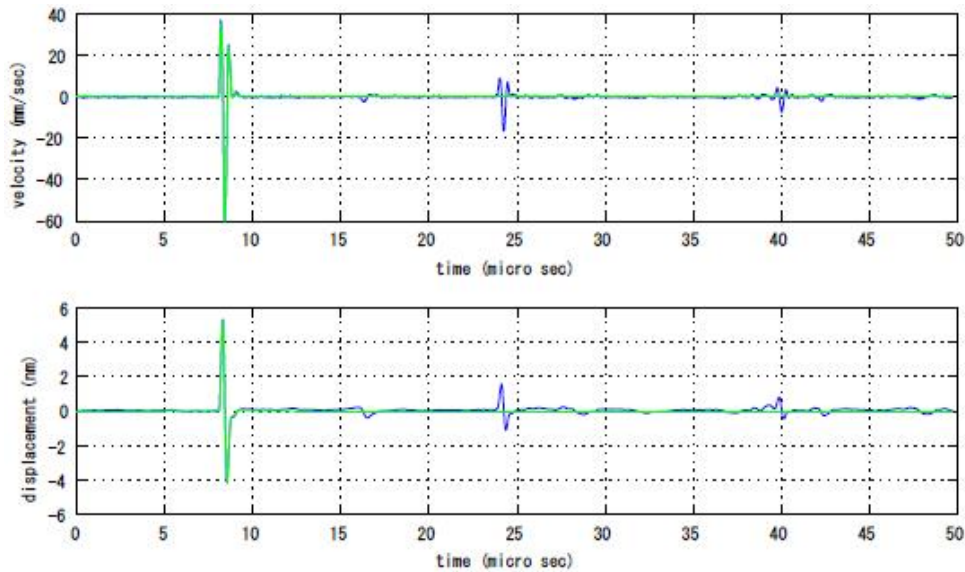


図 3.5 レーザー振動計を用いて計測した速度波形と変位波形

これらの波形の周波数成分を調べるために、初動の部分をガウス関数窓により取り出し、フーリエ変換による周波数スペクトルを計算した結果を図3.6および図3.7に示す。窓関数で取り出した波形部分は図3.5に緑の線で示した通りであり、直達波である初動部分と後続の反射波がこの場合は完全に分離されていることが確かめられる。図3.6は速度波形を、図3.7は変位波形をフーリエ変換したものである。なお、本論文で用いるフーリエ変換対の定義は以下の通りである。

$$F(\omega) = \mathcal{F}(f) := \int f(t)e^{-i\omega t} \quad (3.1)$$

$$f(t) = \mathcal{F}^{-1}(F) := \frac{1}{2\pi} \int F(\omega)e^{+i\omega t} \quad (3.2)$$

ここに $f(t)$ は時間波形を、 $F(\omega)$ はそのフーリエ変換を表し ω は角周波数である。速度 $v(t)$ は変位 $u(t)$ の微分であるため、各々のフーリエ変換 $V(\omega)$ と $U(\omega)$ の間には $V(\omega) = -i\omega U(\omega)$ の関係がある。そのため、図3.6,図3.7は、振幅スペクトルは速度波形の方が高い周波数側にピークがあり、位相スペクトルは $-i$ 分の差だけがあり傾きは完全に一致している。なお、位相スペクトルの傾きがほぼ直線になっているということは、入射波の位相構造がよく保存されていることを意味し、波動の分散性や複数伝播経路の影響を受けていないことを示している。

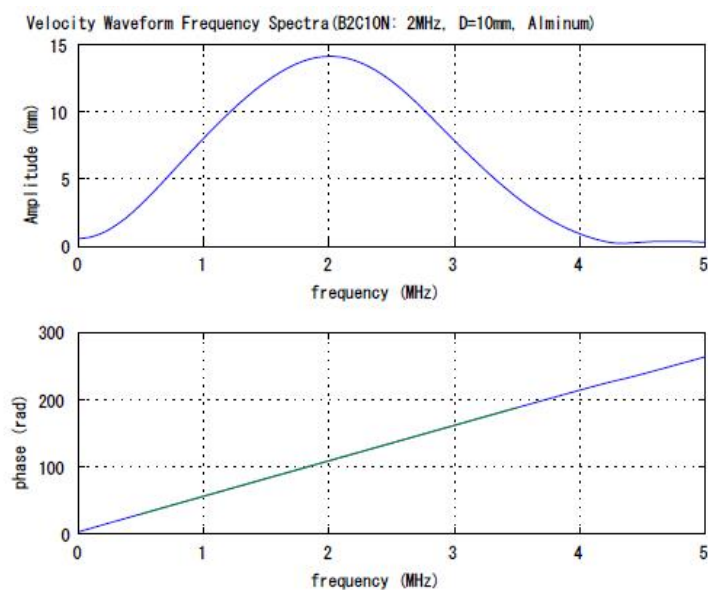


図 3.6 速度波形の振幅および位相スペクトル（アルミブロック供試体，レーザー計測）

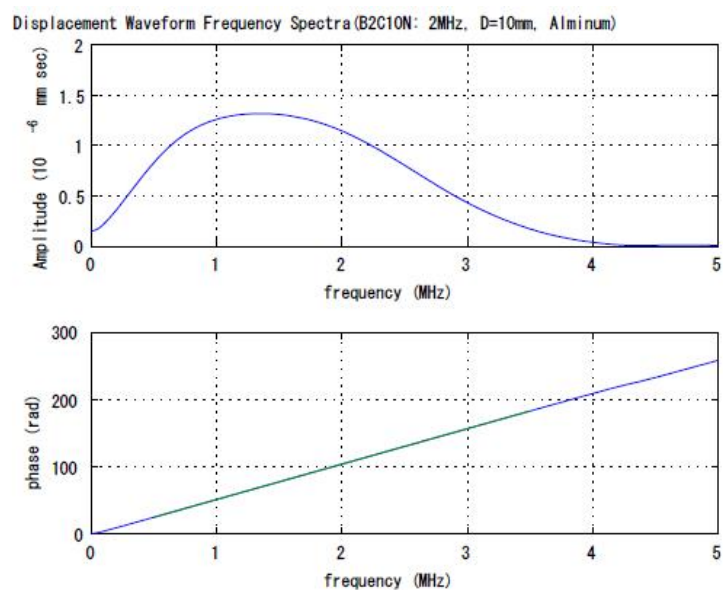


図 3.7 変位波形の振幅および位相スペクトル（アルミブロック供試体，レーザー計測）

つぎに、送信側と同じ超音波探触子(B2C10N)を用いて計測した超音波波形を図3.8に、その周波数スペクトルを図3.9に示す。これらのグラフに示されるように、探触子による計測波形はレーザー計測した速度波形と形状は似ているものの上下が反転しており、周波数成分も2MHzより若干低い側にピーク周波数を持つことが分かる。上下の反転は、探触子を押す方向の速度成分がレーザー振動系では正の速度として、圧電素子では負の電圧(圧縮ひずみ)として計測されることによると考えられる。また、周波数ピークのシフトは探触子の応答感度が2MHzよりも低周波側にあることを示唆している。

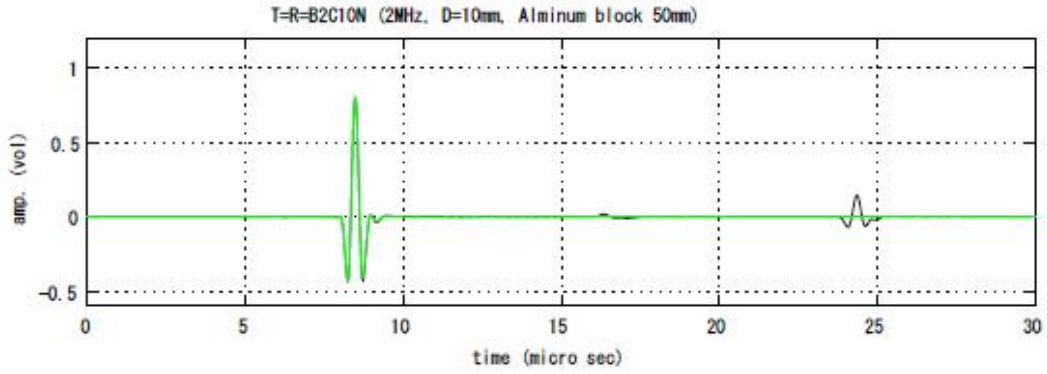


図 3.8 超音波探触子 B2C10N を用いて計測した透過波形（アルミブロック供試体）：緑の線はガウス窓関数により直達波部分を取り出したもの

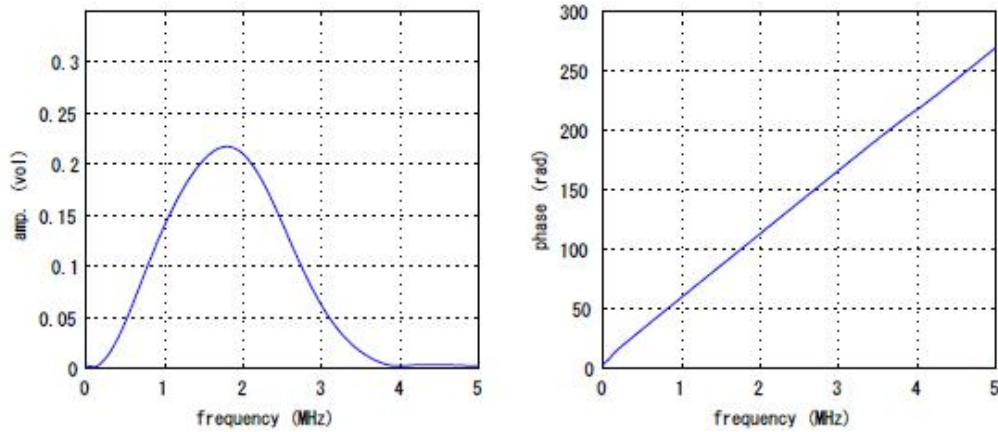


図 3.9 振幅および位相スペクトル（アルミブロック供試体）：探触子 B2C10N で計測した波形から計算

ここで、探触子の受信時応答特性を定量的に評価するために、つぎのような応答関数 $R_v(\omega)$ を定義し、実験結果から数値的に求める。

レーザー振動計により観測された速度波形を $v_L(t)$ そのフーリエ変換を $V_L(\omega)$ とする。同様に、超音波探触子で計測した時間波形を $a_T(t)$ 、フーリエ変換を $A_T(\omega)$ とする。ここで、レーザー振動系で計測された波形 $v_L(t)$ は、試料表面の振動であり、探触子で計測された波形 $a_T(t)$ は $v_L(t)$ が変換された結果と考えられる。すなわち、 $a_T(t)$ は入力 $v_L(t)$ に対する応答とみなすことができ、両者を関係づける応答関数が存在するといえる。いま、超音波探触子は線形時間不変システムであると仮定すれば、入出力波形は、周波数域において

$$A_T(\omega) = R_v(\omega)V_L(\omega) \quad (3.3)$$

と、周波数応答関数 R_v を用いて表すことができる。同様に、レーザー振動計計測から得た変位波形のスペクトルを $U_L(\omega)$ とすれば、 $A_T(\omega)$ との関係はある応答関数 $R_u(\omega)$ を用いて

$$A_T(\omega) = R_u(\omega)U_L(\omega) \quad (3.4)$$

と表せる。ただし、 $V_L = -i\omega U_L$ だから $R_u = -i\omega R_v$ の関係があり、両者は独立でないことからどちらか一方を求めれば十分である。また、式(3.3), (3.4) の逆関係は

$$V_L(\omega) = S_v(\omega)A_T(\omega), \quad (S_v = R_v^{-1}(\omega)) \quad (3.5)$$

$$U_L(\omega) = S_u(\omega)A_T(\omega), \quad (S_u = R_u^{-1}(\omega)) \quad (3.6)$$

と表され、 $S_v(\omega)$ および $S_u(\omega)$ は探触子で計測した超音波波形を、それぞれ速度と変位波形に換算する働きをする。時間波形が必要な場合は、 $V_L(\omega)$ や $U_L(\omega)$, $A_T(\omega)$ 等を式(3.2) に従いフーリエ逆変換すればよい。

なお、応答関数 $R_v(\omega)$ は既知の入力 V_L と出力 A_T のペアが得られている場合、

$$R_v(\omega) = \frac{A_T(\omega)}{V_L(\omega)} \quad (3.7)$$

のスペクトル除算により求めることができる。ただし、計測波形を用いて式(3.7) を計算する場合、計測信号の帯域外では分母の関数 $V_L(\omega)$ の値が非常に小さく、除算により計測ノイズが増幅され意味のある結果が得られなくなる。そこで、Wiener フィルター

$$\Phi(\omega) = \frac{|V_L|^2}{|V_L|^2 + \varepsilon^2 V_{Lmax}^2}, \quad (V_{Lmax} = \max |V_L(\omega)|) \quad (3.8)$$

をかけ

$$R_v(\omega) \simeq \frac{A_T(\omega)}{V_L(\omega)} \Phi(\omega) \quad (3.9)$$

により R_v を求める。なお、式(3.8) のパラメータ ε はノイズレベルに応じて調整する定数である。

以上の方法により、超音波探触子 B2C10N の応答関数 R_v および S_v を求めた結果をそれぞれ図 3.10 および図 3.11 に示す。図 3.10 の結果より、以下のことが言える。

- 応答関数の振幅分布より、探触子はバンドパスフィルターのとして機能することが分かる。
また、振幅分布にフラットな領域が無いことから、2MHz 近傍の信号が入力された場合も、入力と応答波形には違いが生じると予想される。
- 位相スペクトルはごく低周波の領域を除いて、4MHz 付近まではほぼ直線的に変化する。これは、4MHz 程度の周波数帯域では探触子は遅延回路のような応答を示し、位相構造自体に大きな変化を起こさないことを意味する。

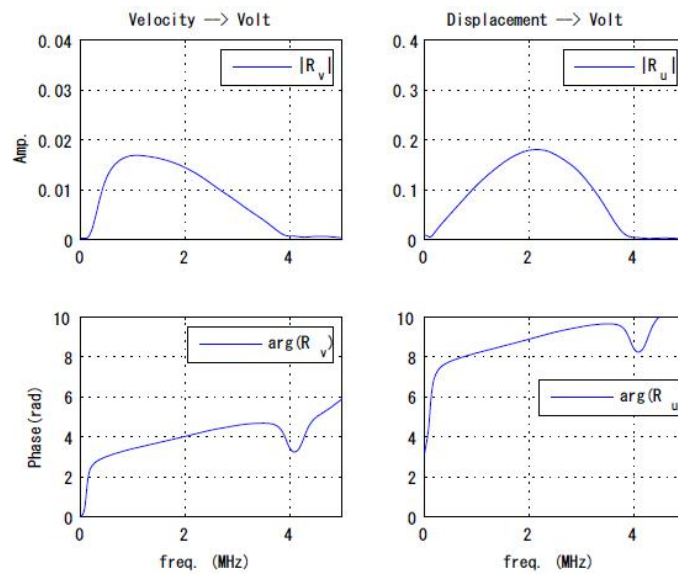


図 3.10 超音波探触子 B2C10N の周波数応答関数 R_v および R_u : 上段は振幅, 下段は位相を表す

一方, S_v および S_u は図3.11に示すとおりであるが, 位相スペクトルは4MHz 程度まで漸減を続け, これは S_v , S_u が R_v , R_u の逆であることから遅延回路の逆, すなわち位相を一律に進展させる役割を果たすことは自明である。振幅スペクトルに現れるピークは, 探触子で取得した波形を速度や変位波形に換算する際, ピーク周辺の周波数成分を大きく増幅させることが必要であることを意味する。従って, ピーク周辺の周波数成分にノイズが混入するなどの理由で, 当該周波数成分が持つ数値の信頼性が低い場合には, 速度あるいは変位波形への変換が困難になると言える。ただし, 位相構造については, ピーク間隔が振幅スペクトルのピーク間隔より明らかに広く, この区間では位相情報の回復が容易であることも分かる。以上より, 波形データの形状から情報を読み取る場合には振幅スペクトルのピーク間隔内において, 位相情報を読み取る場合には S_v , S_u のピーク間隔内の周波数帯域において行う必要があると言える。

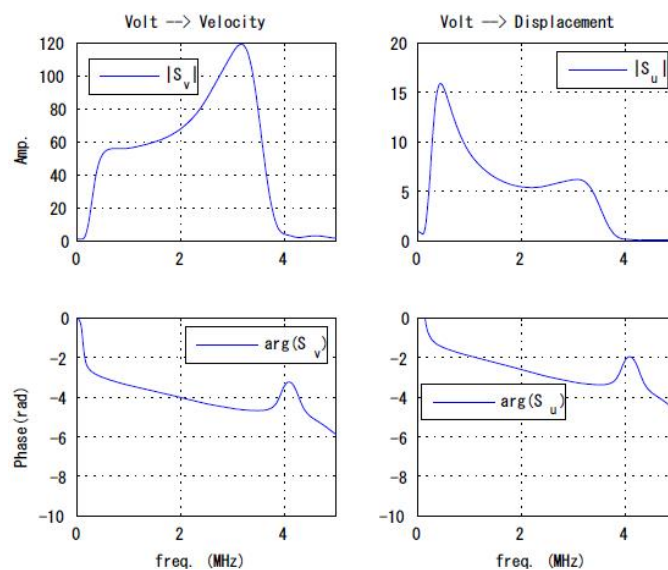


図 3.11 超音波探触子 B2C10N の周波数応答関数 S_v および S_u : 上段は振幅, 下段は位相を表す

花崗岩供試体を用いて行なった透過波計測の結果を、レーザー振動計、超音波探触子を用いた場合について以下、順に示す。なお、送信探触子はここでも2MHz、振動子径10mmのB2C10Nである。

図3.12はX軸方向への透過波形をレーザー振動計により計測し、その結果を速度および変位波形を示したものである。変位レベルは2nmと、同じ厚さのアルミ供試体を透過する波形の場合の最大振幅5nmに対し半分弱であり両者に大きな差はない。しかしながら、速度波形についてはアルミ供試体が60mm/sec程度が最大値であったのに対し、花崗岩供試体ではわずか5mm/sec程度と一桁以上小さい。このため、レーザー振動計の計測信号はS/N比が極めて低く、計測時に2000回以上もの平均化処理を経てようやく透過波のエコーを認識できるといった具合でありレーザー振動計感度の限界に近い微弱な信号を計測していると言える。なお、速度振幅に比較して変位振幅の低下が顕著でない理由は、変位への寄与が相対的に少ない高周波成分が減衰したためと考えられる。同様に、Y軸方向の透過波をレーザー計測した結果を図3.13に示す。この方向は速度振幅ではX軸方向の約半分程度とさらに小さく、到達時間もX軸方向に比べて幾分遅い。ただし、波形形状は大きく変化していないように見える。これら図3.12,図3.13に示した波形をフーリエ変換して得た、振幅および位相スペクトルを図3.14と図3.15に示す。アルミブロック供試体の場合は、2MHz周辺にあったフーリエ振幅のピークは両者とも大きく低周波側にシフトし、およそ500kHz程度になっていることが分かる。さらに、Y軸方向の透過波については1MHz以上の成分もほとんど失われていることが分かる。一方で、位相構造は2MHz近傍までほとんど直線的に変化しており、方向に寄らず入射波形の位相情報をよく保持していることが示されている。このことは、高周波成分の振幅は大部分が失われているが、位相に関する情報は保持されており、それを利用して超音波の位相速度を算出することができるという重要な意味を持つ。

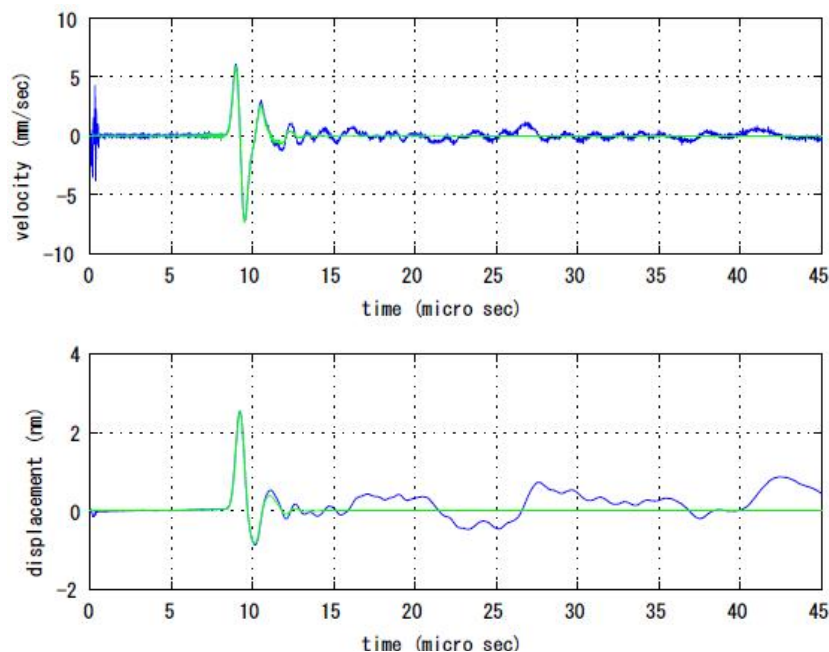


図 3.12 花崗岩供試体を用いレーザー振動計で計測した X 軸方向の透過波波形：送信探触子は B2C10N、上段は速度波形、下段は変位波形を示す

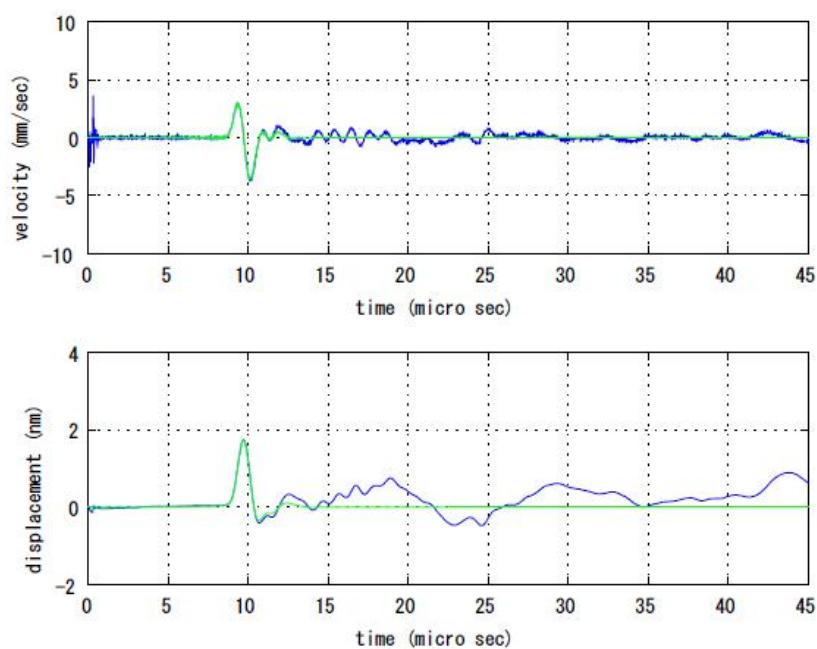


図 3.13 花崗岩供試体を用いレーザー振動計で計測した Y 軸方向の透過波波形：送信探触子は B2C10N，上段は速度波形，下段は変位波形を示す

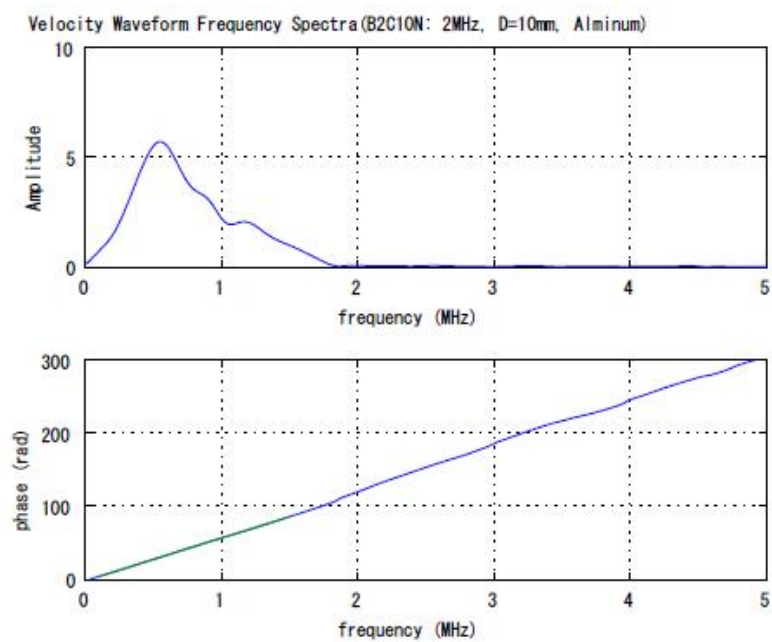


図 3.14 レーザー振動計で計測した透過波の振幅および位相スペクトル：花崗岩供試体，X 軸方向の透過波，送信探触子は B2C10N

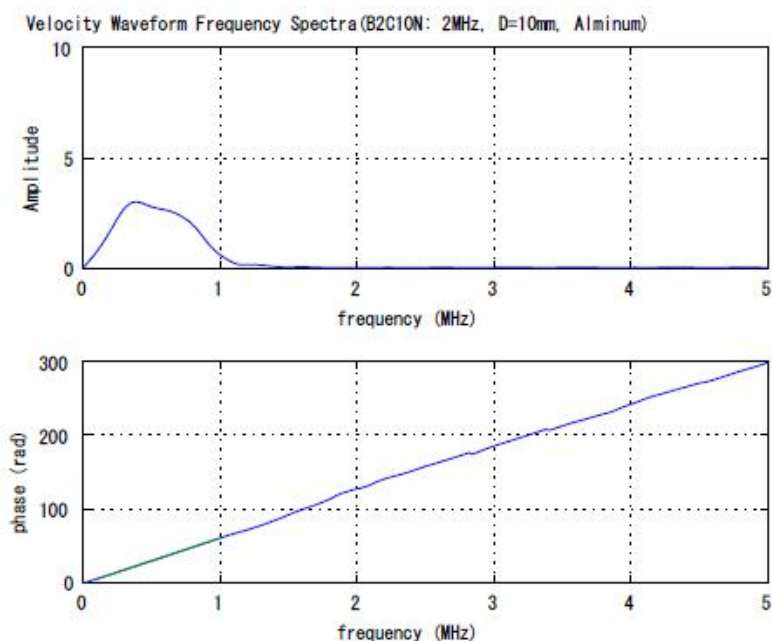


図 3.15 レーザー振動計で計測した透過波の振幅および位相スペクトル：花崗岩供試体，Y 軸方向の透過波，送信探触子は B2C10N

つぎに，花崗岩の透過波を超音波探触子(B2C10N)を使って受信した場合の結果を図3.16に示す。上段にはX 軸方向の，下段にはY 軸方向への透過波波形を示しており，緑の線はこれまで同様，初動部分を取り出すべくガウス窓をかけて得られた波形である。これらの波形を比較すると，形状は互いに似ているものの，Y 軸方向への透過波の振幅が明らかに小さく，到達時間にも若干の遅れが認められる。また，各々の方向への透過波波形の周波数成分は，図3.17に示すとおりであり，位相スペクトルに大きな差は無いが，フーリエ振幅はY 軸方向の場合，ピーク位置が低周波側に寄っている。以上の傾向はレーザー振動計による計測結果と全て一致しており，探触子を用いた場合も透過波の特徴をよくとらえているということが分かる。ただし，X 軸方向への透過波が持つ1 から2MHz 程度の範囲の周波数成分はレーザー振動計による結果よりも小さく，これは超音波探触子の応答関数 $R_v(\omega)$ が1MHz 付近から減少する関数となっている結果とも整合する。

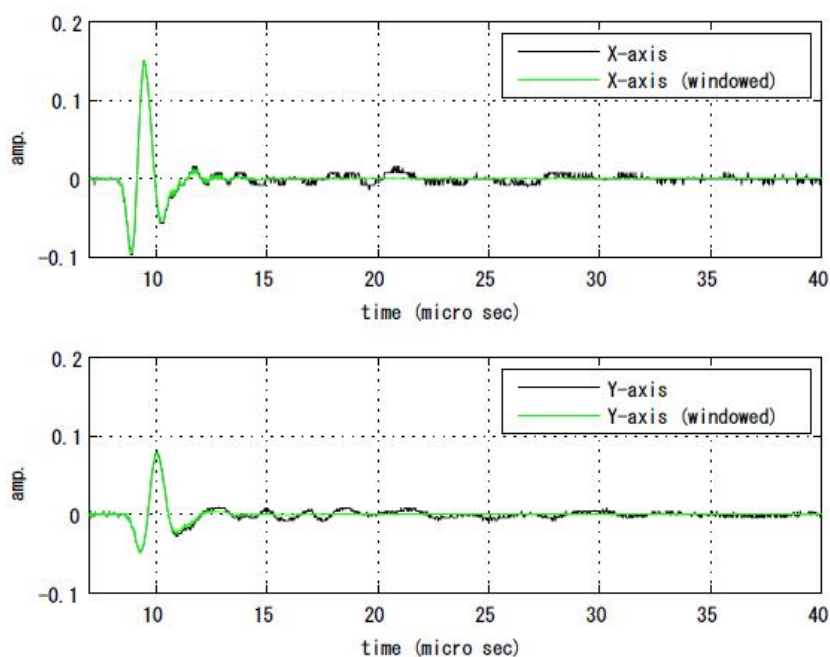


図 3.16 超音波探触子で計測した透過波の電圧波形：花崗岩供試体，X 及び Y 軸方向の透過波，送受信探触子とも B2C10N

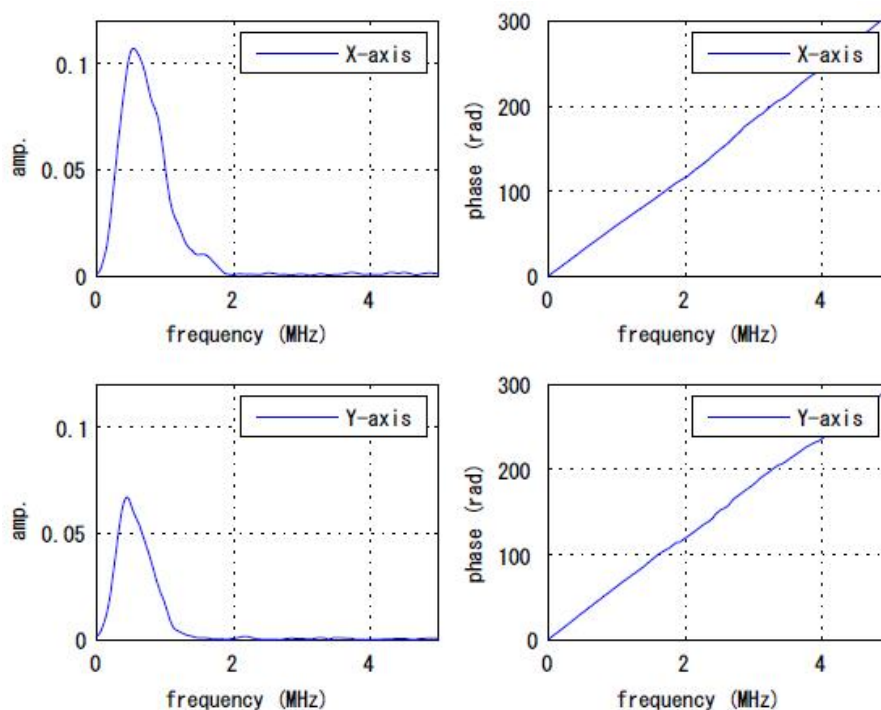


図 3.17 超音波探触子で計測した透過波の振幅および位相スペクトル：花崗岩供試体，X 及び Y 軸方向の透過波，送受信探触子とも B2C10N

最後に、逆応答関数 $S_v(\omega)$ を用いて、図3.16に示した電圧波形から速度波形への変換を行なった結果を示す。速度波形への変換は、アルミニウム供試体の透過波から推定した $S_v(\omega)$ に探触子で計測した花崗岩を透過する超音波波形 $a(t)$ のフーリエ変換 $A(\omega)$ を作用させ、その結果をフーリエ逆変換する。すなわち

$$\tilde{v}(t) = \mathcal{F}^{-1} \{ S_v(\omega) A(\omega) \} = \mathcal{F}^{-1} \left\{ \frac{A(\omega)}{R_v(\omega)} \right\}, \quad (A(\omega) = \mathcal{F} \{ a(t) \}) \quad (3.10)$$

により速度波形 $\tilde{v}(t)$ を再構成する。図3.18はこのようにして得られたX軸方向の速度波形をレーザー振動計により計測した前出(図3.12)の結果と比較したものである。図3.19には、Y軸方向の透過波の場合について同様な結果を示す。これらの結果より、透過波の周波数帯は500kHz程度と入射波に比べて極めて低いにも関わらず、再構成された波形はレーザー計測結果とよく一致しており、応答関数の推定が適切に行われていることを示している。

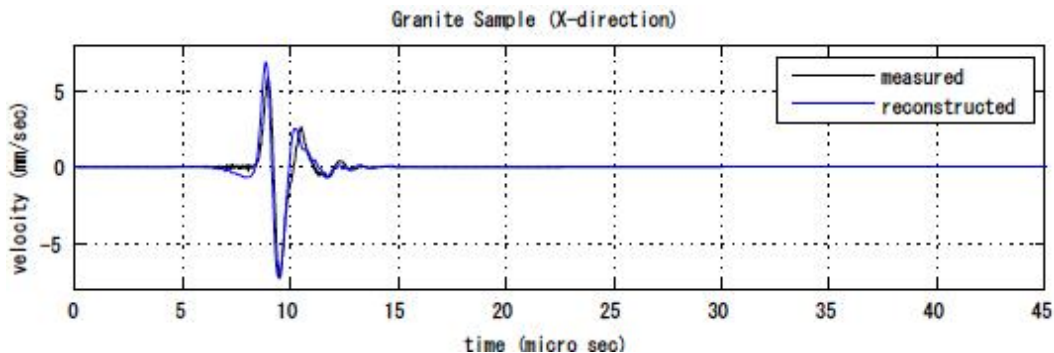


図 3.18 レーザー計測結果と応答関数を使い再構成した速度波形の比較：花崗岩供試体，X軸方向の透過波，探触子は B2C10N

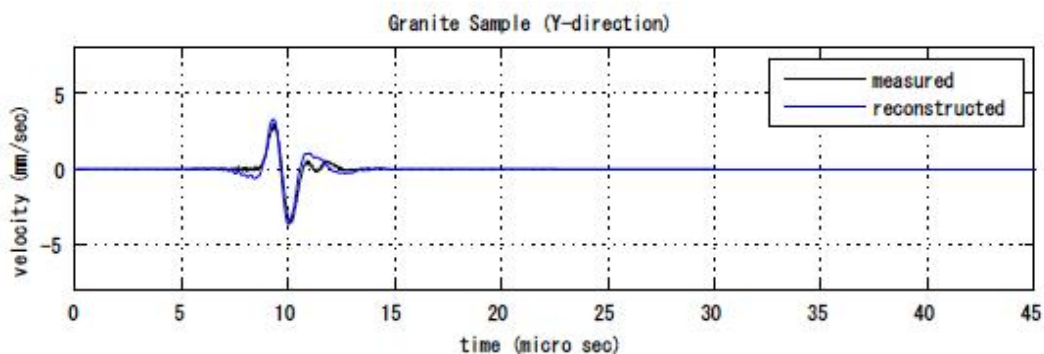


図 3.19 レーザー計測結果と応答関数を使い再構成した速度波形の比較：花崗岩供試体，Y軸方向の透過波，探触子は B2C10N

3.3 レーザー振動計による計測結果

3.3.1 探触子の表面振動

圧電探触子によって励起される超音波のパルス形状や周波数成分について調べるため、はじめにレーザー振動計を用いて探触子表面の振動を計測した。その際、探触子を駆動するための電圧

波形は、振幅100V、幅 $0.25\mu\text{sec}$ の矩形波とし、レーザーによる振動計測は、探触子振動面を他の物体に接触させず、空気中で自由に振動させた状態で行った。このようにして計測した振動速度の時間波形を図3.20(a)に、それをフーリエ変換することにより計算した周波数スペクトルを同図(b)に示す。ここで、フーリエ変換の定義は

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt \quad (3.11)$$

とした。なお、時間波形のグラフにおいて、青の線が計測した波形を示し、緑の線は圧電素子の厚み振動に起因する大きな振幅を持つ初動部分を、平均 a 、標準偏差 σ のガウス窓関数

$$G(t, a, \sigma) = \exp\left(-\frac{(t-a)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.12)$$

を作用させて取り出した結果を示したものである。また、周波数スペクトルは、窓関数を作用させた波形に対して得られたものを示しており、青が振幅を、緑が位相(πrad)を意味する。時間波形に見られる正弦波に近い形状をした初動パルスに対して、後続の波は、圧電素子や圧電素子背後にある減衰材内部を多重反射したものと考えられ、これらは、探触子を被検査材に接触させて駆動した場合、探触子内部の多重反射の影響は軽減され、通常ほとんど観測されないものである。したがって、入射波形に関する情報としては、初動部分に着目することが妥当と考え、ここでは、ガウス窓によるフィルターをかけることとした。

探触子の公称周波数は2MHzだが、図3.20(b)の結果を見ると、ピーク周波数は1.5MHz程度であることが分かる。これは、探触子の中心周波数が、通常、パルス-エコー法による底面エコー波形の周波数解析によって決められるのに対し、ここでは探触子表面の振動を直接測っているため、測定方法の違いに起因すると考えられる。実際、つぎに示す、透過波波形ではピーク周波数は2MHz周辺にあり、このことは、探触子を供試体に接触させた場合と、空気中で自由に振動させた場合では、少なくとも振幅に関しては応答が異なることを意味している。一方、位相について見ると、およそ100kHzから4MHz程度の周波数帯では、ほぼ直線となっており、位相のよく揃った振動が励起されていることが分かる。

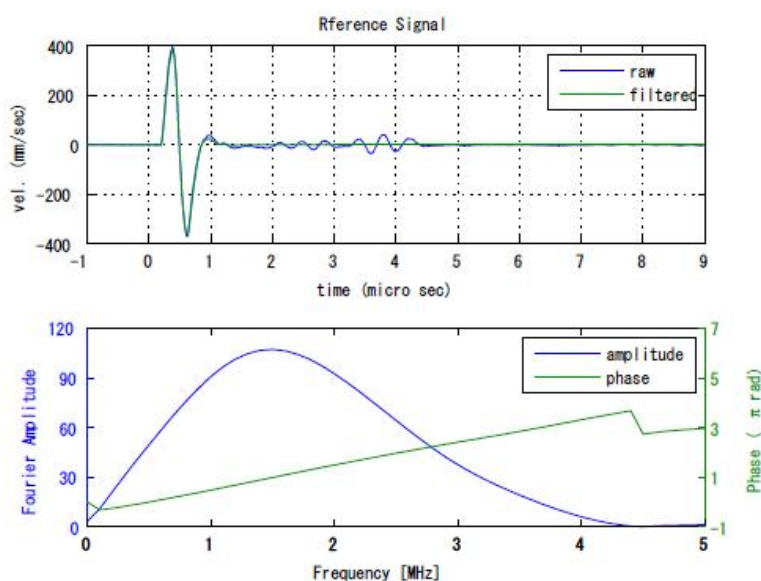


図 3.20 圧電超音波探触子(B2C10N) の表面振動：振動速度の時間波形、周波数スペクトル

3.3.2 アルミ供試体の透過波

つぎに、アルミブロックを透過した超音波をレーザー振動計で計測した結果を図3.21および図3.22に示す。このうち、図3.21は、横軸に時間、縦軸に計測点の探触子中心軸からの距離をとり、透過波の速度振幅をカラー表示したものである。8 μ 秒程度の位置に、直達波が24 μ 秒付近に供試体厚さ方向を一往復した後、底面に到達した反射波がはっきりと現れている。また、探触子径内の観測点である距離-5mmから+5mmの範囲では、直達波の到達時刻にほとんど差が見られず、ほぼ平面波とみなしてよい波動場になっていることが分かる。

一方、図3.22は、観測点距離-5mmから5mmの範囲で得られた速度波形を加算平均したものであり、図3.20同様、上が時間波形を、下が周波数スペクトルを示している。また、ガウス窓関数により初動を切り出した点も先ほどと同じであるが、ここで窓関数によりフィルターをかける理由は、探触子内部の多重反射波の影響を除去するためではなく、供試体内部でモード変換した波や多重反射した波の影響を取り除くためである。これらのグラフより、周波数成分は公称周波数の通り約2MHzにピークを持ち、帯域も100～200kHzの低周波数から4MHz程度までの広い範囲の周波数成分を含むことが分かる。さらに、位相はほぼ直線的な分布をしており、初期（励起時）の構造がよく保持されていることを示している。

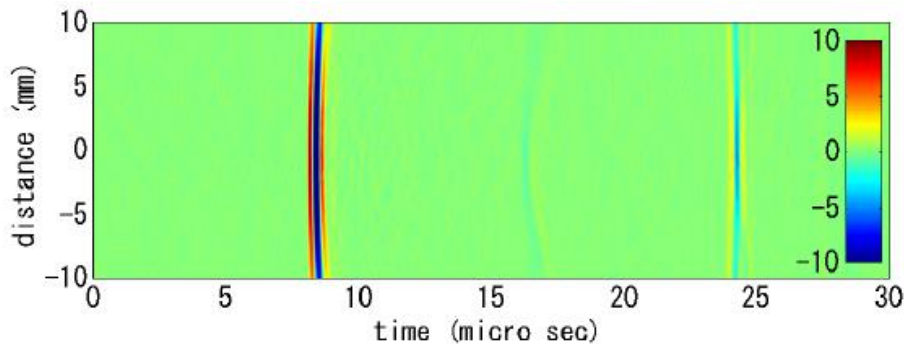


図 3.21 アルミ供試体を用いて計測した透過波速度振幅の走時プロット

3.3.3 遅延時間スペクトル

位相スペクトルから透過波の到達時間を計算する方法について述べる。超音波探触子やレーザー振動計で観測された透過波の到達時刻を s とし、時間波形を $a_s(t)$ と表す。この透過波は、 $a_0(t)$ で表される入射波が透過に要する時間 s だけ遅れて観測されたものと考え、両者の関係は

$$a_s(t) = a_0(t - s) \quad (3.13)$$

となる。ここで、 $a_s(t)$ のフーリエ変換を $A_s(\omega)$ 、 $a_0(t)$ のそれを $A_0(\omega)$ とすると、

$$A_0(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} a_0(t) e^{i\omega t} dt \quad (3.14)$$

より、 $A_s(\omega)$ は $A_0(\omega)$ を用いて

$$A_s(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} a_0(t-s)e^{i\omega t} dt = \int_{-\infty}^{+\infty} a_0(\tau)e^{i\omega(\tau+s)} d\tau = A_0(\omega)e^{is\omega} \quad (3.15)$$

と書ける。したがって、 $A_s(\omega)$ と $A_0(\omega)$ の位相をそれぞれ $\phi_s(\omega)$ および $\phi_0(\omega)$ とすると、両者の差は $\omega s = \phi_s(\omega) - \phi_0(\omega)$ である。よって、遅延時間 s は

$$s = \frac{d}{d\omega} (\phi_s(\omega) - \phi_0(\omega)) \quad (3.16)$$

により、位相スペクトルの角周波数軸に対する勾配として得られる。なお、遅延時間 s は、 $a_0(t)$ と $a_s(t)$ が式 (3.13) の関係にある場合、式 (3.16) により一定値として与えられるが、実際には二つの信号の間に式 (3.13) の関係が正確に成り立つことはなく s は ω の関数となる。そこで、信号 $a_s(t)$ に対して

$$S(\omega) = \frac{d\phi_s(\omega)}{d\omega} \quad (3.17)$$

とおき、同様に

$$S_0(\omega) = \frac{d\phi_0(\omega)}{d\omega} \quad (3.18)$$

として、それぞれ $a_s(t)$ および $a_0(t)$ の遅延時間スペクトルと呼ぶことにする。このとき、遅延時間 s は

$$s = s(\omega) = S(\omega) - S_0(\omega) \quad (3.19)$$

と表され、 $s(\omega)$ が一定値に近い程、二つの信号が式 (3.13) の関係によく適合しており、遅延時間あるいは伝播速度が曖昧さなく決定できることを意味する。

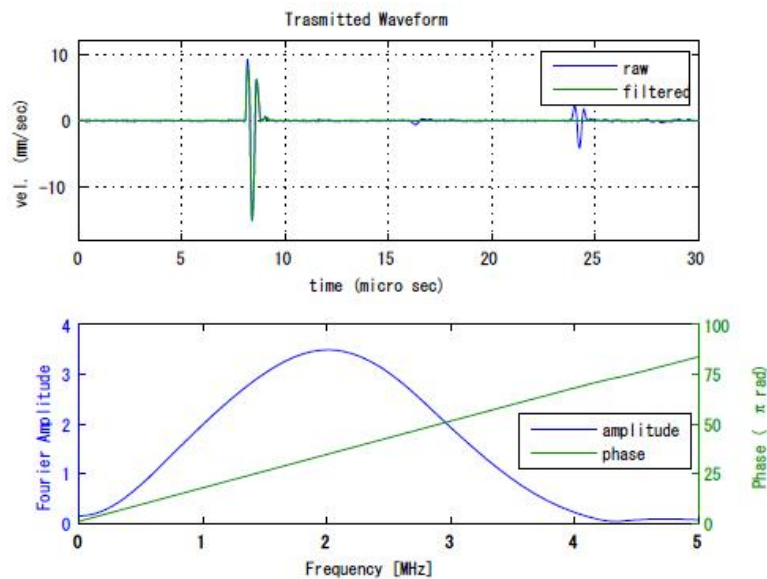


図 3.22 レーザー振動計により計測したアルミ供試体の透過波形：振動速度の時間波形，周波数スペクトル

以上のような考えの下、探触子表面振動の速度波形（図3.20）とアルミ供試体の透過波形（図3.22）について遅延時間スペクトルを計算した結果を図3.23に示す。ここで、青の線が探触子表面振動の、緑の線が透過波形の遅延時間スペクトルを表している。両者とも4MHz程度まで直線に近い形状をしている。これら二つのスペクトルの差を計算し、300kHz から3.5MHz までのデータについて示したものが、図中の黒丸のプロットである。これは、アルミ供試体を透過する超音波の透過時間を表しており、その平均は $7.91 \mu \text{ sec}$ 、標準偏差は $0.036 \mu \text{ sec}$ であった。一方、各周波数における遅延時間と、透過距離が50mm であることを踏まえて縦波の位相速度を算出するとその平均は6.32km/sec、標準偏差は0.029km/sec となることが分かった。

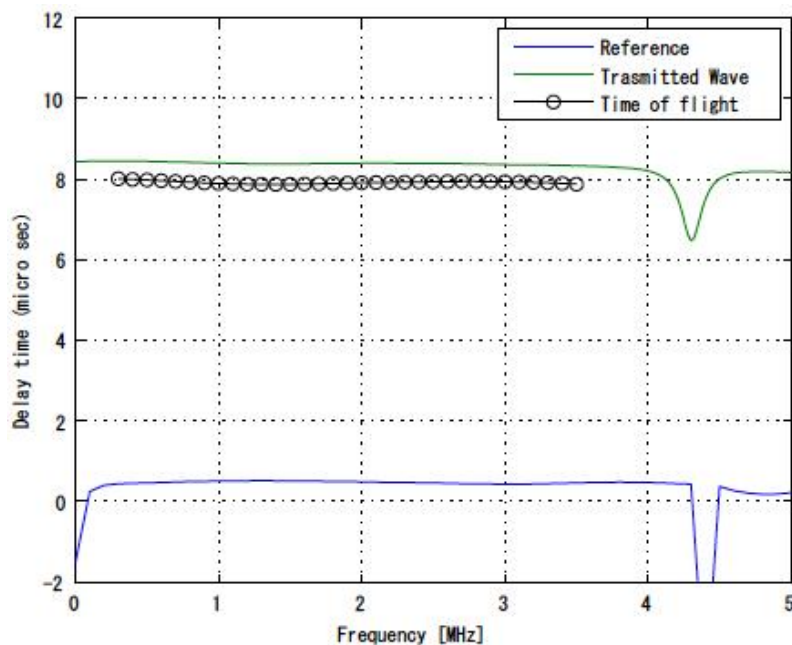


図 3.23 アルミ供試体の透過波波形と参照波形から計算した遅延時間スペクトル

3.3.4 花崗岩供試体に対する結果

花崗岩供試体において計測した透過波の時間波形を、図 3.24 に示す。この結果は計測範囲を探触子中心軸から $\pm 8\text{mm}$ の範囲にとり、その間を 0.5mm 間隔、計 33 点で計測した振動速度波形を走時プロットとして表示したものである。直達波の波面が $9 \mu \text{ sec}$ 付近に明瞭に見られるが、その形状はアルミブロックの場合と異なりやや湾曲して、球面波になっているように見える。また、直達波の背後に続く形で後続の波が $10 \mu \text{ sec}$ 以後も長期間に渡って現れており、特に、観測点距離が負の側にその傾向が強い。この結果より、花崗岩中の超音波は顕著な分散性を示し、分散の程度は場所により異なることが分かる。

つぎに、図 3.24 に示した結果のうち、観測点距離-5 から 5mm の範囲で得られた波形を加算平均した結果を図 3.25 に示す。この結果は、送信探触子の径内、すなわち $y = -5 \sim 5\text{mm}$ の範囲の観測点で既述の通り、送信は 2MHz の探触子で行っているが、ここに示した周波数スペクトルを見ると、ピーク周波数が 500kHz 程度となっており、振幅スペクトルの形状も図 3.22 のような釣鐘型にはなっていない。位相スペクトルは、2MHz 程度までは直線的な変化を示しているが、この結果を遅延時間スペクトルとして表示すると、図 3.26 に示すとおりであり、フラットな形状

にはなっていない。特に、振幅スペクトルから明らかなように、2MHz以上の範囲では透過波の振幅は非常に小さく、遅延時間スペクトルにも大きなスパイク状のピークが見られる。2MHz以下の範囲では遅延時間スペクトルは穏やかな変動を示しているが、概ね $1\mu\text{sec}$ 程度のばらつきがある。実際、300kHz から 1.8MHz の範囲のデータを用いて透過波の伝播時間を計算すると、その結果は図 3.26 の白丸で示したようになり、伝播時間の平均は $8.90\mu\text{sec}$ 、標準偏差は $0.234\mu\text{sec}$ となり、位相速度で示せば平均 5.62km/sec 、標準偏差 0.150km/sec とアルミ供試体の結果よりもばらつきが一桁大きい。

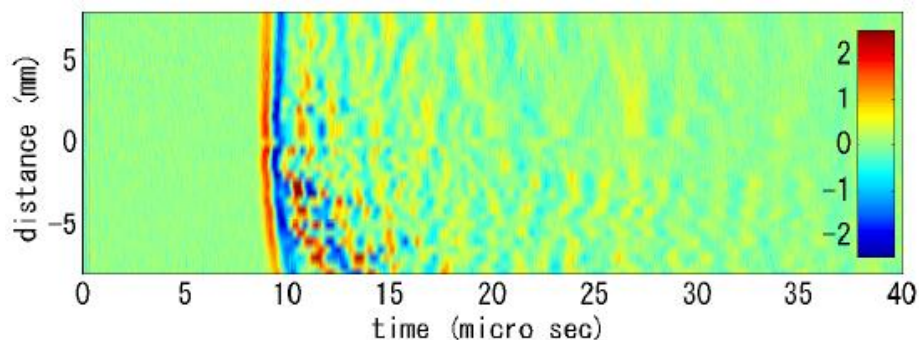


図 3.24 花崗岩供試体を用いて計測した透過波速度振幅の走時プロット

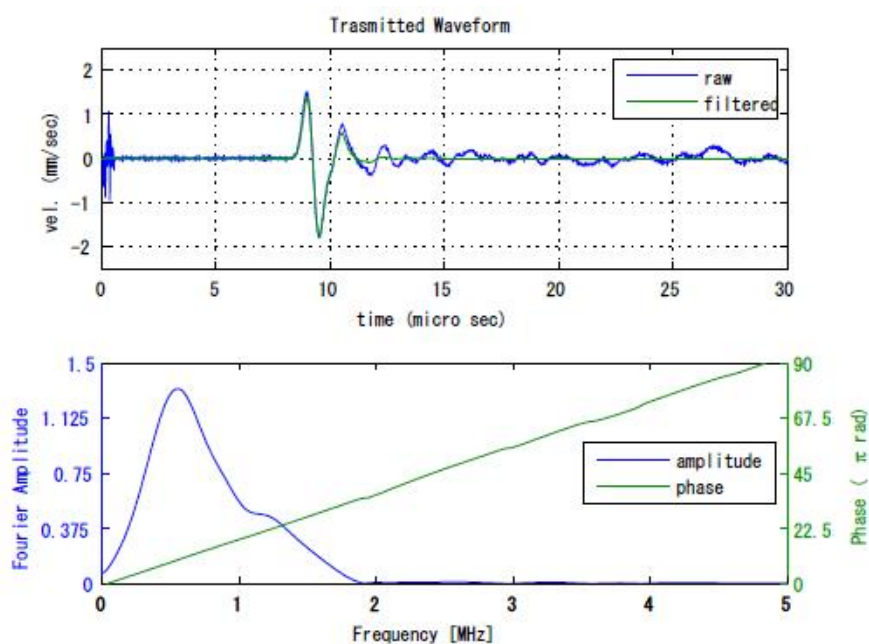


図 3.25 花崗岩供試体の透過波波形：透過方向：x 軸，スキャン方向：y 軸の場合

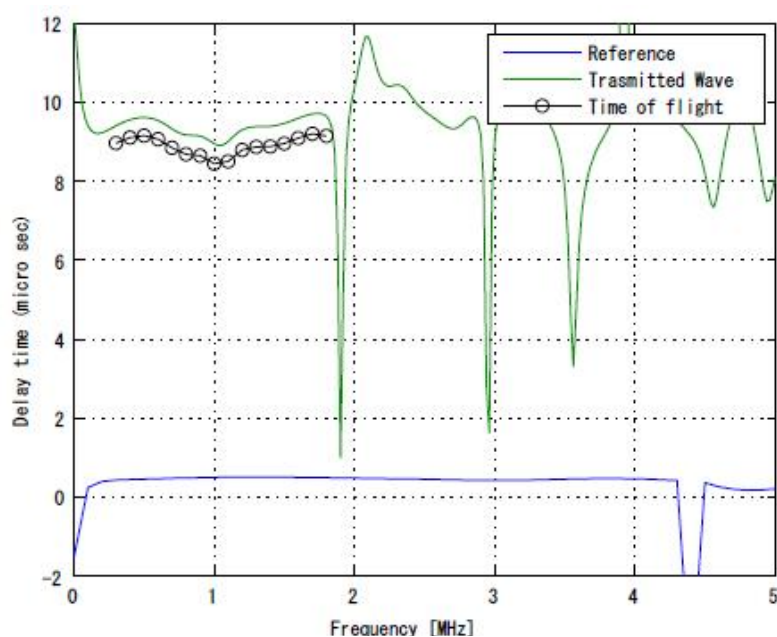


図 3.26 花崗岩供試体の透過波波形と参照波形から計算した遅延時間スペクトル（透過方向：x 軸，スキャン方向：y 軸の場合）

3.4 伝播に伴う透過波波形の変化

高さ 100mm の花崗岩供試体を，図 3.3 に示した順序で細断し，厚さ 25, 50, 75 および 100mm の供試体を順次切り出すことで，4 つの異なる透過距離において超音波の計測を行った。このように供試体を物理的に切断して透過距離を変化させる理由は，岩石供試体には個々の非均質性だけでなく，固体差を示す可能性もあるためである。

図 3.27 に，各透過距離において得られた超音波の時間波形を示す。このグラフでは，横軸（時間）の範囲は全て同じだが，縦軸（電圧）は波形を見易くするために，異なるスケールとしている。いずれのグラフでも，初動部分のパルスが明瞭に識別できるが，そのピーク値は，透過距離の増加に伴い著しく低下し，透過距離 100mm の場合のピーク値は 25mm の場合の 1/20 程度でしかない。また，初動パルス背後に続く波の振幅は，伝播距離の増加に伴い相対的に大きくなり，透過波がある種の分散性を示すことが分かる。

図 3.28 は図 3.27 に示した波形の初動部分をガウス窓で切り出し，フーリエ変換を行なって得た，振幅および位相スペクトルである。位相スペクトルは，ほぼ直線的な変化を示しており，入射波の位相構造がある程度保たれている。一方，振幅スペクトルについては，透過距離の増加に従い，パルス波形部分から，高周波成分が抜け落ち，ピークが低周波側にシフトするとともに，スペクトルの幅も痩せていく様子が見られる。また，振幅スペクトルのピーク位置は 500kHz，波長で言えばおよそ 10mm 以下となっても低周波側へピークシフトを続けるように見える。このことは，周波数 500kHz 程度の帯域では，本研究に用いた花崗岩サンプルを均質材とみなすことはできないということを意味している。圧電超音波センサーによる送受信が，通常数百 kHz 以上の帯域で用いられることを踏まえれば，岩石の超音波検査の解釈において均質材に対する結果からの類推は，定性的な議論にとどめるか，非常に慎重にあるべきということを示すと考えられる。

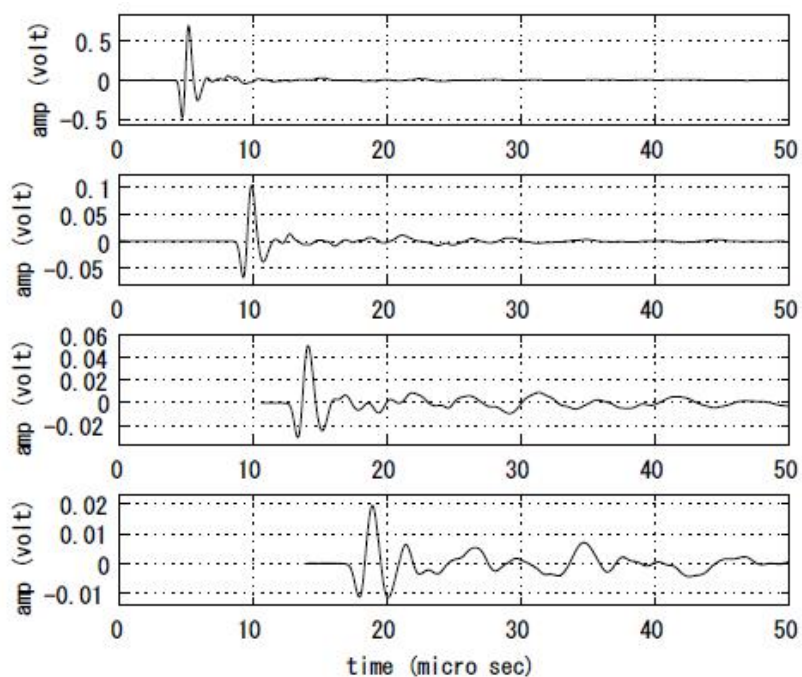


図 3.27 厚さ 25, 50, 75 および 100mm の供試体を用いて計測した透過波の時間波形：圧電探触子 B2C10N による計測結果

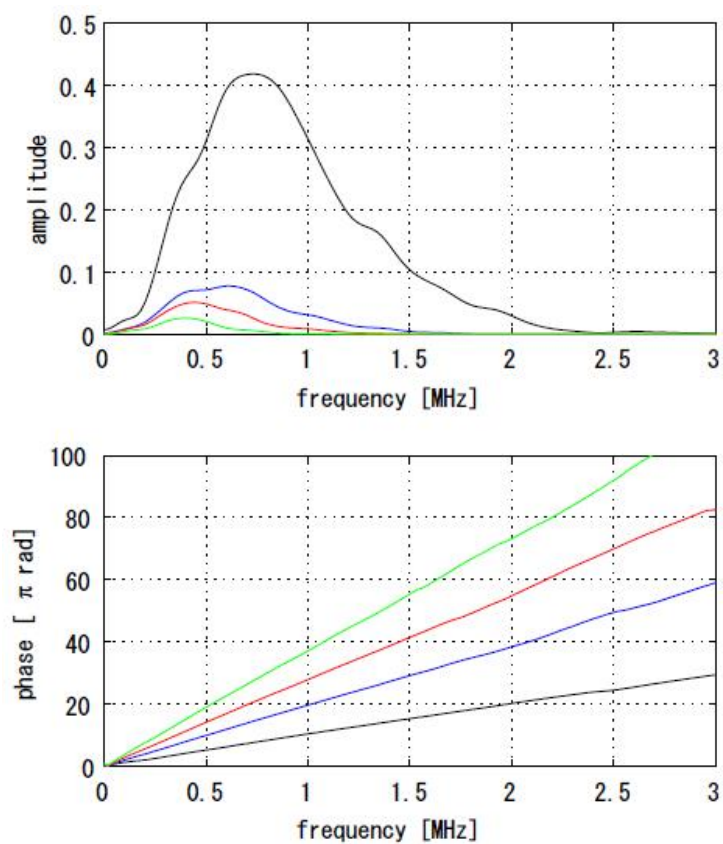


図 3.28 透過距離による周波数スペクトルの変化

図 3.29 に、各透過距離における遅延時間スペクトルを示す。ここでは、基準波形の遅延時間スペクトルとして、探触子表面の振動速度波形に対する結果を同時に示しており、また、各透過距離における結果は、受信探触子の応答関数が有する位相成分を相殺するように補正したものである。圧電探触子を用いて計測した場合も、超音波による震動が探触子の振動面で平均化されるものの、均質材に対する結果のように遅延時間スペクトルが平坦にはならない。また、透過距離が大きくなるにつれ、遅延時間の乱れは大きく、遅延時間スペクトルの比較的平坦な周波数帯域が狭くなる傾向がみられる。特に、透過距離 100mm の場合は、周波数 1MHz 程度の範囲のみに着目したとしても、遅延時間には 2~3 μ sec 程度の変動が見られ、供試体が持つ非均質性の影響をより強く受けるという結果となった。このことは、単に供試体サイズを大きくしただけでは、平均的な挙動を捉えやすくなるということではないことを意味する。

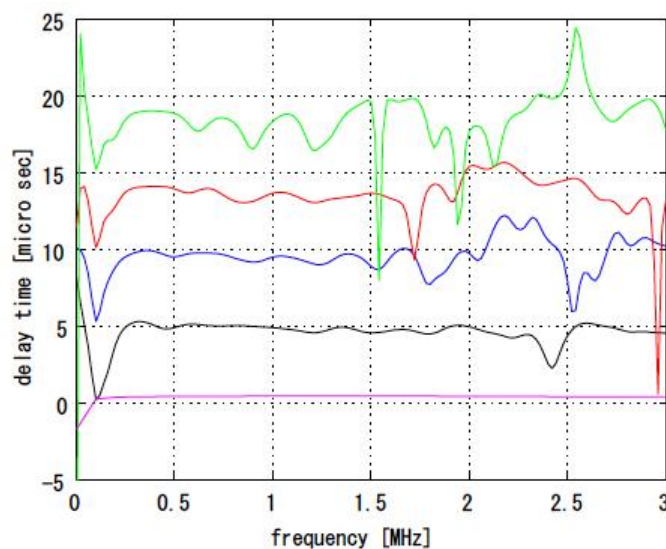


図 3.29 透過距離による遅延時間スペクトルの変化

3.5 一次元モデルを用いた透過超音波の理論解析

ここでは、一次元非均質媒体に対する波動方程式の解を用いて、これまでに得られた実験結果の解釈を行う。

3.5.1 基礎方程式

岩石試料の一次元超音波伝播解析のモデルとして、図3.30に示すように、区分的には一定の材料定数を持つセグメントの集合から成る一次元弾性棒を考える。全体空間座標を x 、時間を t 、ヤング率および密度分布をそれぞれ E 、 ρ とし、ひずみ ε と応力 τ の間にフック則

$$\tau = E\varepsilon \quad (3.20)$$

が成り立つとすれば、変位の運動方程式は

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(E \frac{\partial u}{\partial x} \right) - \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0 \quad (3.21)$$

となる。ここに、 $u(x, t)$ は部材軸方向変位を表し、ひずみ ε との関係は $\varepsilon = du/dx$ である。一定の材料定数を持つ区間に、左から順に0 を始まりとして区間番号をつける。ただし、区間0 と区間 $n + 1$ は半無限領域であるものとしておく。ここで、区間 i は $\{x\} = (a_{i-1}, a_i)$ を占めるとすれば、ヤング率 $E(x)$, 密度 $\rho(x)$ は

$$E(x) = E_i, \quad \rho(x) = \rho_i \quad (x \in (a_{i-1}, a_i), i \in \mathbb{Z}) \quad (3.22)$$

と、定数 $\rho_i, E_i (i = 0, 1, \dots, n + 1)$ を用いて表すことができる。これらの定数と、各区間の左端部を原点にとった局所座標 x_m を用いれば、式(3.21) は、区間毎の支配方程式として次のように表すことができる。

$$c_m^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x_m^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0, \quad \left(c_m := \sqrt{\frac{E_m}{\rho_m}}, \quad m \in \mathbb{Z}, x_m \in (0, h_m) \right) \quad (3.23)$$

ここに、 h_m は領域 m の長さを、 c_m は位相速度を表す。ここで、式(3.23) の時間に関するフーリエ変換をとれば、

$$\frac{d^2 \bar{u}}{dx_m^2} + k_m^2 \bar{u} = 0, \quad \left(k_m := \frac{\omega}{c_m}, m \in \mathbb{Z} \right). \quad (3.24)$$

となる。なお、フーリエ変換の定義は

$$\bar{u}(x, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} u(x, t) e^{-i\omega t} dt. \quad (3.25)$$

とするが、以下ではフーリエ変換であることを意味する記号は省略する。なお、区間どうしの接合部では変位および応力の連続条件

$$u|_{x_m=h_m} = u|_{x_{m+1}=0}, \quad \tau|_{x_m=h_m} = \tau|_{x_{m+1}=0}. \quad (3.26)$$

を課することとする。

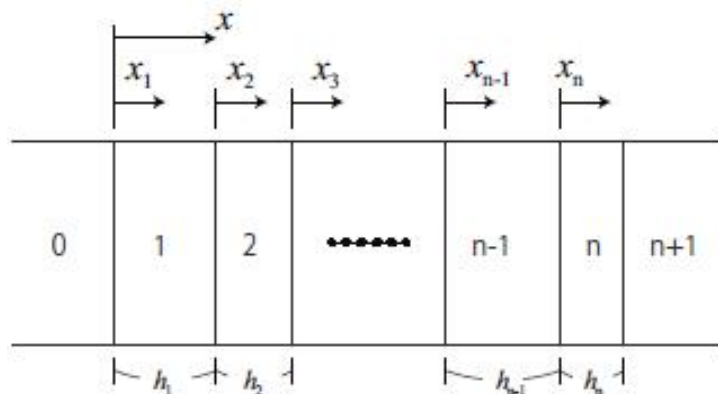


図 3.30 区分的に一定の材料定数を持つ非均質一次元弾性棒

3.5.2 解析解

式(3.24)の一般解は、未知係数 A_m, B_m を用いて

$$u(x_m) = A_m e^{ik_m x_m} + B_m e^{-ik_m x_m} \quad (3.27)$$

と表すことができる。したがって、応力は

$$\tau(x_m) = ik_m E_m (A_m e^{ik_m x_m} - B_m e^{-ik_m x_m}) \quad (3.28)$$

となり、変位 u と応力 τ を成分にもつ解ベクトルの表現は

$$\begin{Bmatrix} u \\ \tau \end{Bmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ ik_m E_m & -ik_m E_m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{ik_m x_m} & 0 \\ 0 & e^{-ik_m x_m} \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} A_m \\ B_m \end{Bmatrix} \quad (3.29)$$

となる。ここで、

$$S_m = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ ik_m E_m & -ik_m E_m \end{pmatrix}, \quad \Phi(x_m) = \begin{pmatrix} e^{ik_m x_m} & 0 \\ 0 & e^{-ik_m x_m} \end{pmatrix} \quad (3.30)$$

および

$$\mathbf{U}(x_m) = \begin{Bmatrix} u(x_m) \\ \tau(x_m) \end{Bmatrix}, \quad \mathbf{A}_m = \begin{Bmatrix} A_m \\ B_m \end{Bmatrix} \quad (3.31)$$

と表せば、式(3.29)を次のように簡潔に表すことができる。

$$\mathbf{U}(x_m) = S_m \Phi(x_m) \mathbf{A}_m \quad (3.32)$$

この表現式を用いれば、式(3.26)で表される連続条件が

$$S_{m+1} \Phi(x_{m+1} = 0) \mathbf{A}_{m+1} = S_m \Phi(x_m = h_m) \mathbf{A}_m \quad (3.33)$$

と表される。これより、 A_m に関する再帰関係式：

$$\mathbf{A}_{m+1} = S_{m+1}^{-1} S_m \Phi(x_m = h_m) \mathbf{A}_m \quad (3.34)$$

が得られる。式(3.34)右辺の未定係数ベクトル $\mathbf{A}_m$ に掛かるマトリクスを

$$\mathbf{T}_m = S_{m+1}^{-1} S_m \Phi(x_m = h_m) \quad (3.35)$$

とおけば、任意の整数 m について $\mathbf{A}_{m+1}$ と $\mathbf{A}_0$ の関係を表す式が

$$\mathbf{A}_{m+1} = \mathbf{T}_m \mathbf{T}_{m-1} \cdots \mathbf{T}_1 \mathbf{T}_0 \mathbf{A}_0 = \mathbf{T} \mathbf{A}_0 \quad (3.36)$$

のように得られる。ただし、

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} = \prod_{j=0}^m \mathbf{T}_m, \quad (3.37)$$

とし、 T の成分を用いて式(3.36)を表せば

$$\begin{pmatrix} A_{m+1} \\ B_{m+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} \quad (3.38)$$

となる。

3.5.3 無限領域に介在する非均質層

ここで、領域0 と $n+1$ が半無限領域である場合について考える。領域0 から右方向への入射波が与えられるとき、領域 $n+1$ では左側への進行波は存在しない。そのため $B_{n+1} = 0$ とおき、入射波変位を

$$u^{in}(x, \omega) = A^{in}(\omega) e^{ik_0 x} \quad (3.39)$$

すなわち、 $A_0 = A^{in}$ と書く。このとき、式(3.40)は

$$\begin{pmatrix} A_{n+1} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A^{in} \\ B_0 \end{pmatrix} \quad (3.40)$$

となるので、これを解いて

$$\frac{B_0}{A^{in}} = -\frac{T_{21}}{T_{22}}, \quad \frac{A_{n+1}}{A^{in}} = T_{11} - \frac{T_{21}}{T_{22}} T_{12} = \frac{|T|}{T_{22}} \quad (3.41)$$

を得る。この結果より、入射波 u^{in} に対して領域0 に発生する後方散乱波は

$$u^{sc} = B_0 A^{in} e^{-ik_0 x} = -\frac{T_{21}}{T_{22}} A^{in} e^{-ik_0 x} \quad (3.42)$$

と表され、領域0 から $n+1$ への透過波は

$$u^{thr} = A_{n+1} A^{in} e^{ik_{n+1} x_{n+1}} = \frac{|T|}{T_{22}} A^{in} e^{ik_{n+1} x_{n+1}} \quad (3.43)$$

と書くことができる。なお、 $S^{-1}_{m+1} S_m$ を具体的に計算すれば、音響インピーダンス $Z_i = \rho_i c_i$ を用いて

$$S^{-1}_{m+1} S_m = \frac{1}{2Z_{m+1}} \begin{pmatrix} Z_m + Z_{m+1} & -Z_m + Z_{m+1} \\ -Z_m + Z_{m+1} & Z_m + Z_{m+1} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \xi_m & 1 - \xi_m \\ 1 - \xi_m & 1 + \xi_m \end{pmatrix}, \quad \left(\xi_m = \frac{Z_m}{Z_{m+1}} \right) \quad (3.44)$$

となる。よって、 T_m は

$$T_m = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (1 + \xi_m) e^{ik_m h_m} & (1 - \xi_m) e^{-ik_m h_m} \\ (1 - \xi_m) e^{ik_m h_m} & (1 + \xi_m) e^{-ik_m h_m} \end{pmatrix} \quad (3.45)$$

と得られ、 T_m の成分は

$$T_m = \begin{pmatrix} a & b \\ b^* & a^* \end{pmatrix} \quad (3.46)$$

と表されることが分かる。よって T についても成分間に

$$T_{11} = T_{22}^*, \quad T_{12} = T_{21}^* \quad (3.47)$$

の関係が成り立ち、 T の行列式を

$$|T| = |T_{22}|^2 - |T_{21}|^2 \quad (3.48)$$

と表すことができる。ここで、式(3.41) で与えられる二つの量は、それぞれ変位の反射係数と透過係数の意味を持つため、

$$\chi = \frac{B_0}{A^{in}}, \quad \gamma = \frac{A_{n+1}}{A^{in}} \quad (3.49)$$

と置くと、透過係数 γ は、反射係数 χ を用いて

$$\gamma = (1 - |\chi|^2) T_{22}^* \quad (3.50)$$

と表すことができる。この結果は、透過係数と反射係数の大小に関する相反性を意味している。

3.5.4 数値計算例

岩石試料を透過した超音波の周波数スペクトルを、前項で示したモデルを用いて求めることを考える。ここで、透過距離は100mmとし、入射波は完全なパルスすなわち、時間域ではディラックのデルタ関数であり、周波数域では全周波数成分を均等に含む $A^{in}(\omega) \equiv 1$ と表される場合について計算を行う。このような入射波を励起することは実験ではできないが、理論上は全ての周波数に対する系の応答を見ることができ、系の周波数応答そのものを調べることができる。

(a) 周期構造

はじめに簡単な場合として、2層材料の繰り返しによって構成される周期構造について計算を行う。モデルは、図3.31に示すものを用いる。

この図に示したように、各層は一定の厚さ2.5mmで計40層とし、二層材料の密度 ρ と剛性 E はそれぞれ以下のように与えた。

材料1: $\rho = \rho_1 = 2.5 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ $E = E_1 = 55.625 \text{kg/m}^3$

材料2: $\rho = \rho_2 = 2.5 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ $E = E_2 = 75.625 \text{kg/m}^3$

なお、これらの定数から計算される各材料の位相速度 c_1 および c_2 は

$$c_1 = \sqrt{\frac{E_1}{\rho_1}} = 4.72 \text{km/sec}, \quad c_2 = \sqrt{\frac{E_2}{\rho_2}} = 5.50 \text{km/sec} \quad (3.51)$$

である。したがって、 $H = 100 \text{mm}$ の層を透過するのに要する時間 T_f は

$$T_f = \frac{H}{2(c_1 + c_2)} = 19.7 \mu\text{sec} \quad (3.52)$$

となる。

以上の条件で計算を行った反射波と透過波の振幅スペクトルを図3.32に示す。横軸は周波数を縦軸は入射波の振幅で正規化した反射および透過波振幅を表す。透過波振幅 $A_{trn}(\omega)$ は、大抵の周波数ではほぼ1であり、入射波と同程度の透過波が得られるが、0.5MHzや1.5MHz等、特定の周波数では非常に小さな透過波振幅となり、それに代わり反射波が大きな振幅を持つことが分かる。このように、音響インピーダンスのコントラストがあまり大きくないにも関わらず反射が卓越する理由は、媒体が周期性を持つために、各層が入射波に対して同様な応答をする周波数が存在し、そのような周波数では各層から位相の揃った反射波が発生し、結果として入射波の大部分を打ち消すような効果を生むためと考えられる。ここで、同図の下側に示した遅延時間スペクトルを見ると、 $A_{trn} \approx 1$ の透過波優位の周波数帯では遅延時間 $20 \mu\text{sec}$ 程度でほぼ T_f に一致する。一方、反射波優位の周波数帯では遅延時間スペクトルに大きな乱れが見られ、特に反射波が卓越する部分では遅延時間は小さな値をとることが分かる。入射波と逆位相の反射波が生じた結果、位相角が小さな値をとるためであり、上に述べた、反射優位の周波数帯が存在することの理由を裏付ける結果であると言える。

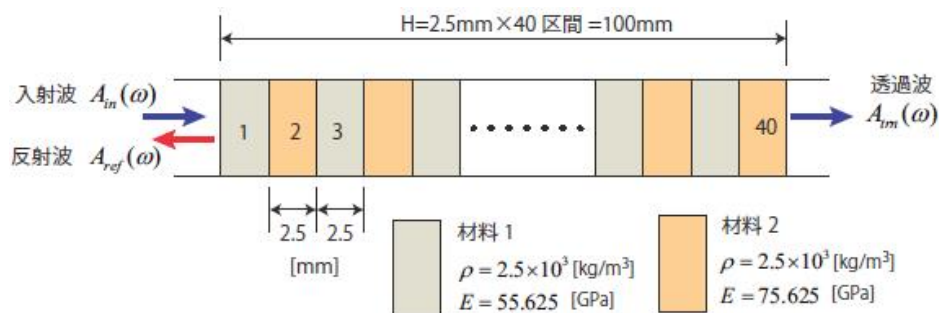


図 3.31 解析モデル 1：二層構造の繰り返しによる周期構造

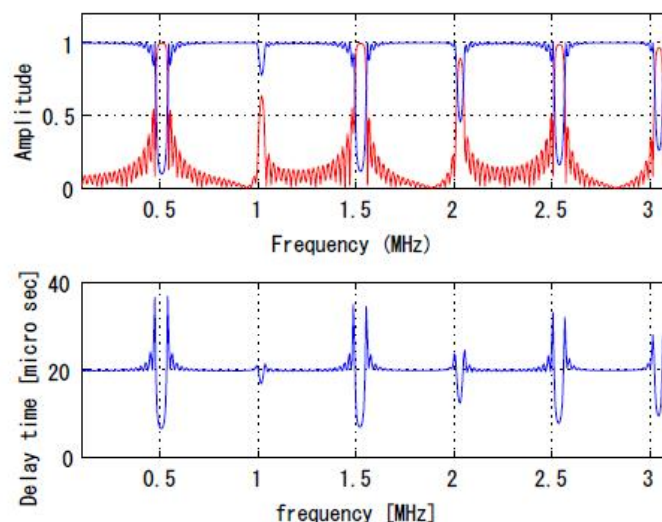


図 3.32 透過波および反射波の振幅スペクトルと透過波の遅延時間スペクトル（周期構造，層数 $n=40$ の場合）

(b) ランダム構造

つぎに、岩石の不均質性を考慮するために、伝播経路上の結晶粒1つ1つを異なる密度と弾性定数を持つ領域としてモデル化することを考える。そのために領域1 から n を n 個の結晶粒とみなしたモデルを用いて、上と同様な計算を行う。ただし、超音波伝播経路上の結晶粒の大きさは様々であり、弾性係数も鉱物種や結晶方向に起因してばらつきがあるため、ここでは、各層の厚さおよび密度と剛性を、ランダムにある範囲のばらつきをもって与える（図3.33）。

具体的には、第 m 層の密度 ρ_m と剛性 E_m をつぎのようにする。

$$\rho_m = (1 + \beta_m)\bar{\rho}, \quad (\bar{\rho} = 2,500[\text{kg/m}^3], |\beta_m| < 0.1) \quad (3.53)$$

$$E_m = (1 + \gamma_m)\bar{E}, \quad (\bar{E} = 75.625[\text{GPa}], |\gamma_m| = 0.4) \quad (3.54)$$

ここに、 ρ , E の上付きバーは平均値を、 β_m , γ_m は平均値からの偏差を表す。これら偏差の値は上に示した範囲の値をとる、一様乱数により与えた。なお、層数は $n = 30$ から40 で計算を行っており、各層の厚さは層間の位置座標 X_m を

$$X_m = (m + \alpha)h, \quad (|\alpha| < 0.4) \quad (3.55)$$

と与えることで設定した。ここに、 $h = H/n$ は平均層厚を、 X_m ($m = 0, 1, \dots, n$)は第 m 層と $m + 1$ 層の界面位置の座標を、 α は X_m のばらつきの程度を表す乱数を意味する。

以上のような条件に対して行なった計算のうち、層数 $n=40$ の場合の結果を図3.34に示す。この図は、上が反射(赤)および透過(青)波振幅を、下が遅延時間のスペクトルを示したものである。周期構造の場合と異なり、透過波振幅の周波数依存性に明確な傾向は見られないが、大部分の周波数において透過波振幅が0.8から1.0程度と透過優位であることが示されている。また、遅延時間スペクトルは、平均的には 20μ 程度だが、その変動幅は周期構造の場合のように極端に大きな周波数帯も無いものの、フラットな部分も現れないことが分かる。

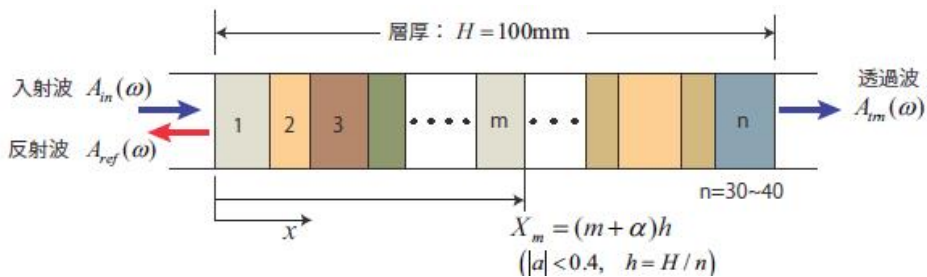


図 3.33 解析モデル 2：層厚、材料定数ともランダムにばらつきを与えた場合

(c) 実験結果解釈への利用

花崗岩中を伝播する超音波は、結晶粒界で細かな屈折を繰り返しながら伝播し、その結果送信点と受信点を結ぶ波動の伝播経路が複数存在しうると考える必要がある。それらの経路毎の波動伝播が、上に述べた一次元モデルで表現されると考えるならば、伝播経路が複数あることに対応させ、複数の異なる計算モデルを用いて得られた透過波を重ね合わせることで観測波形と比較すべき結果を合成することができると考えられる。そこで、上で述べた計算条件のもと層数 $n=30$ か

ら40 に対して得られた透過波振幅 $A_{trn}(\omega)$ の加算平均 $\langle A_{trn}(\omega) \rangle$ を計算する。図3.35はその結果を振幅スペクトルおよび遅延時間スペクトルとして示したものである。振幅スペクトルを見ると、500kHz 程度までは透過波振幅が単調に低下し、それ以上の周波数では大きな変化が見られなくなることが分かる。このような傾向は単一の一次元モデルの計算結果には見られないものであり、異なる経路から来る超音波の干渉により、経路長の変化に敏感な高周波側の振幅が相対的に小さくなっていると考えられる。また、これに対応して遅延時間スペクトルは500kHz 程度まで、それ以上の周波数領域に比べて比較的平坦でありばらつきが小さくなっている。なお実際には、透過波振幅は高周波極限ではゼロに漸近するものと予想されるが、そのような挙動は一次元モデルの解からは得られないことも、この結果から分かる。これは、散乱体の形状による効果が一次元モデルには全く反映できないためである。具体的には、散乱体は波長に対して小さい場合には弱い散乱源、大きい場合は相対的に強い散乱源として振る舞い、このことは透過波の周波数依存性に影響する。一方、一次元モデルにおける散乱源である各層の界面は、曲率が無限大すなわち波長に比べて非常に大きい散乱体として振る舞い、どのような波長の波に対しても同じ強度の散乱源になる。したがって、一次元モデルでは散乱体応答の周波数依存性が考慮されず、図3.35のように高周波側の挙動が適切に表現できないことになる。さらに、今回の計算条件ではヤング率や密度の値は、石英や長石を念頭においた数値を与えており、き裂や粒界水の影響はモデル化されていない。き裂や水は鉱物結晶と比べて著しく小さな剛性と密度を持つ領域としてモデル化すべきであるため、そのサイズや密度が小さくとも、透過波や反射波の形成に大きな影響を与える可能性があると考えられるが、これらの点は今後の検討課題である。

40%の範囲内で区間境界を移動させ、区間長にばらつきを持たせることにした。同様に、密度はばらつきを10%、弾性係数は25%のばらつきを与えた。なお、密度と弾性係数の平均値はそれぞれ、

$$\bar{\rho} = 2.5 \times 10^3 \text{ kg/m}^3, \bar{E} = 75.625 \text{ GPa} \quad (3.56)$$

と与え、このとき縦波速度は5,500m/sec となる。これらの条件で、区間数を変えて計算したスペクトル $A_{n+1}(\omega)$ の加算平均 $\langle A_{n+1} \rangle$ を計算し、それを透過超音波のスペクトルとみなす。なお、複数のスペクトルを加算する理由は、実際には花崗岩のような不均質材中の超音波の場合、一つの伝播経路を通り超音波が伝播すると考えることができず、観測点へ到達する超音波はある広がりをもった伝播経路をとると考えなければならない。その理由は、伝播経路、すなわち幾何光学(波線理論)でいうところの波線の定義が、波面の法線ベクトルを接ベクトルにもつ曲線のことであることを踏まえれば、不均質材における波面形状の局所的変化に起因して波線も不規則かつ細かく蛇行するためである。

図3.35の上のグラフは、以上のような条件で計算した周波数スペクトル $\langle A_{n+1} \rangle$ の振幅(絶対値)を示したものである。ここでは、入射波に帯域制限がないため、周波数ゼロから高い周波数までゼロでない振幅値が得られている。ただし、1MHz と2.2MHz 付近には不均質性の周期性に起因するストップバンドと思われる周波数帯が存在し、それらをまたいで振幅値は低周波から高周波側へ、次第に減少していく様子が見られる。なお、このような高周波側への振幅の低減傾向は、 $\langle A_{n+1} \rangle$ の計算に用いた個々のスペクトル $A_{n+1}(\omega)$ には見られないものである。

図3.35の下には、 $\langle A_{n+1} \rangle$ から計算した遅延時間スペクトルである。遅延時間スペクトルは、透過波の角周波数成分の到達時間を示したもので、

$$\text{到達時間} \simeq \frac{\text{透過距離}}{\text{平均速度}} = \frac{100 \text{ mm}}{5.5 \text{ km/sec}} = 18.2 \mu \text{ sec}$$

と概ね一致している。ただし、ストップバンド周辺では位相構造が乱れている。また、それ以外の周波数領域でもスペクトルは完全にはフラットにならず、0～0.5MHz程度の低周波域でも、遅延時間スペクトルには1 μ secの変動が現れており、前節で示した実験結果と整合する傾向が得られている。以上より、位相構造の著しい乱れは、不均質性の周期性に起因するストップバンドの発生、遅延時間スペクトルの細かい振動は岩石の物性値や結晶粒サイズのばらつきによるものと推定することができる。

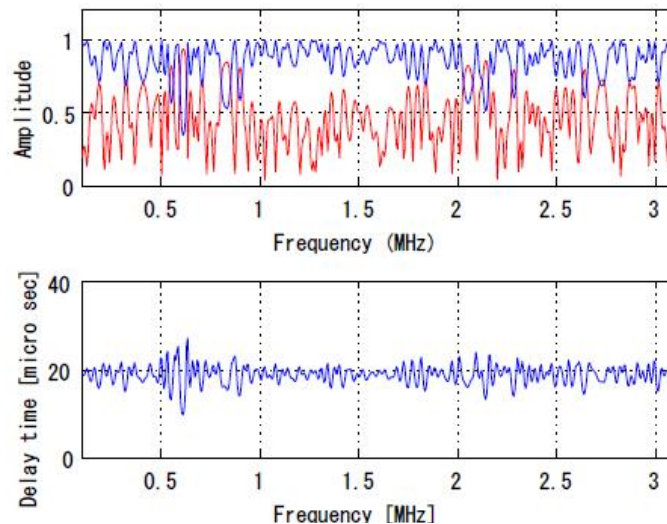


図 3.34 透過波および反射波の振幅スペクトルと透過波の遅延時間スペクトル：ランダム構造，層数 $n=40$ の場合

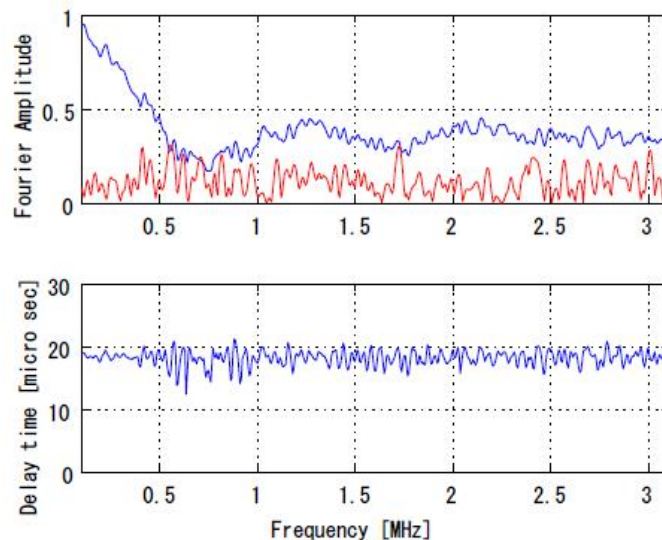


図 3.35 シミュレーション結果（透過波の周波数スペクトル）：透過波および反射波の振幅スペクトルと透過波の遅延時間スペクトル（ランダム構造，層数 $n=40$ の場合）

4. まとめ

本年度の研究では、結晶質岩の長期挙動を解明するために、以下の2つのテーマに焦点を当てた研究を実施した。

- (1) 石英の溶解に関する理論的並びに実験的研究
- (2) 結晶質岩の弾性波速度伝播に関する実験的研究

石英の溶解に関する理論的並びに実験的研究では、石英供試体を恒温庫の中に入れて死荷重によって載荷し、一定のpHの溶液を流下しながら石英の溶解濃度を測定するという開放系(flowthrough)実験を実施した。本年度の実験によって初めて、様々な温度条件、化学条件(pH)の下における石英の溶解速度を得ることができた。また、これまでの圧力溶解の理論をレビューするとともに、第3章で得られた実験結果を基に、温度・溶液(pH)・固体圧力と溶液の間隙水圧を変数とした石英に対する溶解速度式を提案した。この理論溶解度式は上記(2)の実験結果に基づくものであるが、化学反応と力学現象を一般的に結び付けるものであり、これまで化学分野では一般的に考慮されていなかった固体圧や溶液の(間隙)圧力の反応場への影響を取り込んでおり、今後の発展が期待できると考えている。

結晶質岩の弾性波速度伝播に関する実験的研究では、代表的な結晶質岩である花崗岩のコアサンプルを用いて超音波伝播速度を計測し、数百kHz～数MHz帯の弾性波の位相や周波数等をはじめとする伝播特性を調べた。これにより、超音波を使った弾性定数推定の適用範囲や妥当性を検討するための基礎的知見を得た。

参考文献

- 1) Atkinson, B.K., Meredith, P.G.: “The theory of subcritical crack growth with applications to minerals and rocks”, *Fracture Mechanics of Rock*, Academic Pr., pp.111-166 (1987).
- 2) Atkinson, B.K.: “Subcritical crack propagation in rocks: theory, experimental results and applications”, *J. Struct. Geol.*, 4(1), pp.41-56 (1982).
- 3) 市川康明: “長期岩盤挙動評価のための微視的観点による基礎的研究 (核燃料サイクル開発機構委託研究成果報告書)”, 名古屋大学, JNC TJ7400 2003-002 (2003).
- 4) 市川康明: “長期岩盤挙動評価のための微視的観点による基礎的研究 (核燃料サイクル開発機構委託研究成果報告書)”, 名古屋大学, JNC TJ7400 2004-014 (2004).
- 5) 市川康明: “結晶質岩を対象とした長期岩盤挙動評価のための理論的研究 (核燃料サイクル開発機構委託研究成果報告書)”, 名古屋大学, JNC TJ7400 2005-003(2005).
- 6) 市川康明, 瀬野康弘, 中間茂雄, 佐藤稔紀: “結晶質岩を対象とした長期岩盤挙動評価のための理論的研究 (委託研究)”, *JAEA-Research* 2008-005 (2008).
- 7) 市川康明, 瀬野康弘, 平野享, 中間茂雄, 松井裕哉: “結晶質岩を対象とした長期岩盤挙動評価のための理論的研究 (委託研究)”, *JAEA-Research* 2008-090 (2008).
- 8) 市川康明, 崔定海, 平野享, 松井裕哉: “結晶質岩を対象とした長期岩盤挙動評価のための理論的研究 (委託研究)”, *JAEA-Research* 2009-027 (2009).
- 9) 市川康明, 崔定海, 丹野剛男, 平野享, 松井裕哉: “結晶質岩を対象とした長期岩盤挙動評価のための理論的研究 (委託研究)”, *JAEA-Research* 2011-007 (2011).
- 10) 市川康明, 丹野剛男, 引間亮一, 真田祐幸, 松井裕哉, 佐藤稔紀: “結晶質岩を対象とした長期挙動におよぼす影響に関する研究 (2010年度) (委託研究)”, *JAEA-Research* 2012-003 (2012).
- 11) Lasaga, A.C.: *Kinetic theory in the earth science*, Princeton Univ. Pr (1998).
- 12) Brady, P.V., Walther, J.V.: “Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C”, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 53, pp.2823-2830 (1989).
- 13) Ganor, J., Mogollón, J.L., Lasaga, A.C.: “The effect of pH on kaolinite dissolution rates on activation energy”, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 59(6), pp.1037-1052 (1995).
- 14) Dove, P.M.: “The dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions at 25°C to 300°C”, *American J. Sci.*, 294, pp.665-712 (1994).
- 15) Fleming, B. A., Crerar, D. A.: “Silicic acid ionization and calculation of silica solubility at elevated temperature and pH application to geothermal fluid processing and reinjection”, *Geothermics*, Volume 11, Issue 1, pp.15-29 (1982).
- 16) 竹野直人: “Eh-pH図アトラス 熱力学データベースの相互比較”, 地質調査総合センター研究資料集, No.419 (2005).
- 17) Stumm, W., Morgan, J.J.: “Aquatic chemistry; Chemical equilibria and rates in natural waters”, John Wiley and Sons, Inc., pp.1-87 (1996).
- 18) Yasuhara, H., Elsworth, D., Polak, A.: “A mechanistic model for compaction of granular aggregates moderated by pressure solution”, *J. Geophys. Res.*, 108 (B11) (2003).
- 19) 安原英明, 木下尚樹, 繰上広志, 中島伸一郎, 岸田 潔: “温度・応力に依存する化学溶解・沈殿現象を考慮した珪質岩石の透水性経時評価”, *土木学会論文集C*, 63(4), pp.1091-1100 (2007).

- 20) Renard, F., Ortoleva, P., Gratier, J.P.: "Pressure solution in sandstones: influence of clays and dependence on temperature and stress", *Tectonophys.*, 280, pp.257-266 (1997).
- 21) Shimiz, I.: "Kinetics of pressure solution creep in Quartz: theoretical consideration", *Technophysics*, 245, pp.121-134 (1995).

This is a blank page.

国際単位系（SI）

表 1. SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質량	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表 2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m ²
体積	立法メートル	m ³
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s ²
波数	毎メートル	m ⁻¹
密度, 質量密度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m ²
比体積	立方メートル毎キログラム	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m ²
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
量濃度 ^(a) , 濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³
質量濃度	キログラム毎立法メートル	kg/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈折率 ^(b)	(数字の) 1	1
比透磁率 ^(b)	(数字の) 1	1

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) ともよばれる。

(b) これらは無次元量あるいは次元 1 をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の 1 は通常は表記しない。

表 3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位			
	名称	記号	他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン ^(b)	rad	1 ^(b)	m/m
立体角	ステラジアン ^(b)	sr ^(c)	1 ^(b)	m ² /m ²
周波数	ヘルツ ^(d)	Hz		s ⁻¹
力	ニュートン	N		m kg s ⁻²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²	m ⁻¹ kg s ⁻²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N m	m ² kg s ⁻²
仕事率, 工率, 放射束	ワット	W	J/s	m ² kg s ⁻³
電荷, 電気量	クーロン	C		s A
電位差 (電圧), 起電力	ボルト	V	W/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻¹
静電容量	ファラド	F	C/V	m ⁻² kg ⁻¹ s ⁴ A ²
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻²
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A/V	m ⁻² kg ⁻¹ s ³ A ²
磁束	ウェーバ	Wb	Vs	m ² kg s ⁻² A ⁻¹
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²	kg s ⁻² A ⁻¹
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m ² kg s ⁻² A ⁻²
セルシウス度 ^(e)	セルシウス度 ^(e)	°C		K
光束度	ルーメン	lm	cd sr ^(c)	cd
照射度	ルクス	lx	lm/m ²	m ⁻² cd
放射性核種の放射能 ^(f)	ベクレル ^(d)	Bq		s ⁻¹
吸収線量, 比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	m ² s ⁻²
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量	シーベルト ^(g)	Sv	J/kg	m ² s ⁻²
酸素活性化	カタール	kat		s ⁻¹ mol

(a) SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやコヒーレントではない。

(b) ラジアンとステラジアンは数字の 1 に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の 1 は明示されない。

(c) 測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。

(d) ヘルツは周期現象についてののみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてののみ使用される。

(e) セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。

(f) 放射性核種の放射能 (activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。

(g) 単位シーベルト (PV.2002,70,205) についてはCIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

表 4. 単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘着力のモーメント	パスカル秒	Pa s	m ⁻¹ kg s ⁻¹
表面張力	ニュートンメートル	N m	m ² kg s ⁻²
角速度	ニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²
角加速度	ラジアン毎秒	rad/s	m m ⁻¹ s ⁻¹ =s ⁻¹
角速度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s ²	m m ⁻¹ s ⁻² =s ⁻²
熱流密度, 放射照度	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg s ⁻³
熱容量, エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m ² kg s ⁻² K ⁻¹
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	m ² s ⁻² K ⁻¹
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg	m ² s ⁻²
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ kg s ⁻²
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m kg s ⁻³ A ⁻¹
電荷密度	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ s A
表面電荷	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² s A
電束密度, 電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² s A
誘電率	ファラド毎メートル	F/m	m ⁻³ kg ⁻¹ s ⁴ A ²
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s ⁻² A ⁻²
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	m ² kg s ⁻² mol ⁻¹
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	m ² kg s ⁻² K ⁻¹ mol ⁻¹
照射線量 (X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ s A
吸収線量率	グレイ毎秒	Gy/s	m ² s ⁻³
放射強度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m ⁴ m ⁻² kg s ⁻³ =m ² kg s ⁻³
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m ² sr)	m ² m ⁻² kg s ⁻³ =kg s ⁻³
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m ³	m ⁻³ s ⁻¹ mol

表 5. SI 接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 ²⁴	ヨ	Y	10 ⁻¹	デシ	d
10 ²¹	ゼ	Z	10 ⁻²	センチ	c
10 ¹⁸	エクサ	E	10 ⁻³	ミリ	m
10 ¹⁵	ペ	P	10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ¹²	テ	T	10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁹	ギ	G	10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁶	メガ	M	10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ³	キロ	k	10 ⁻¹⁸	アト	a
10 ²	ヘクト	h	10 ⁻²¹	ゼプト	z
10 ¹	デカ	da	10 ⁻²⁴	ヨクト	y

表 6. SIに属さないが、SIと併用される単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1 h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86 400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	′	1′=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	″	1″=(1/60)′=(π/648000) rad
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm ² =10 ⁴ m ²
リットル	L, l	1 L=11=1 dm ³ =10 ³ cm ³ =10 ⁻³ m ³
トン	t	1 t=10 ³ kg

表 7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位で表される数値
電子ボルト	eV	1 eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J
ダルトン	Da	1 Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg
統一原子質量単位	u	1 u=1 Da
天文単位	ua	1 ua=1.495 978 706 91(6)×10 ¹¹ m

表 8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1 MPa=100 kPa=10 ⁵ Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1 mmHg=133.322 Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1 nm=100 pm=10 ⁻¹⁰ m
海里	M	1 M=1852 m
バイン	b	1 b=100 fm ² =(10 ⁻¹² cm) ² =10 ⁻²⁸ m ²
ノット	kn	1 kn=(1852/3600) m/s
ネーパ	Np	SI単位との数値的な関係は、 対数量の定義に依存。
ベレル	B	
デジベール	dB	

表 9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
エル	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N
ポアズ	P	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1 Pa s
ストークス	St	1 St=1 cm ² s ⁻¹ =10 ⁻⁴ m ² s ⁻¹
スチルブ	sb	1 sb=1 cd cm ⁻² =10 ⁴ cd m ⁻²
フオット	ph	1 ph=1 cd sr cm ⁻² 10 ⁴ lx
ガリ	Gal	1 Gal=1 cm s ⁻² =10 ⁻² ms ⁻²
マクスウェル	Mx	1 Mx=1 G cm ² =10 ⁻⁸ Wb
ガウス	G	1 G=1 Mx cm ⁻² =10 ⁻⁴ T
エルステッド ^(c)	Oe	1 Oe ≡ (10 ³ /4π) A m ⁻¹

(c) 3 元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「 ≡ 」は対応関係を示すものである。

表 10. SIに属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位で表される数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
レントゲン	R	1 R=2.58×10 ⁻⁴ C/kg
ラド	rad	1 rad=1 cGy=10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 ⁻⁹ T
フェルミ	f	1 フェルミ=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット		1 メートル系カラット=200 mg=2×10 ⁻⁴ kg
トル	Torr	1 Torr=(101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm=101 325 Pa
カロリ	cal	1 cal=4.1858 J (「15°C」カロリー), 4.1868 J (「IT」カロリー) 4.184 J (「熱化学」カロリー)
ミクロン	μ	1 μ=1 μm=10 ⁻⁶ m

