

パルス核磁気共鳴法(P-NMR)を用いた凍結融解時における土壌の不凍水分量測定

長岡技術科学大学 学 〇森山哲成 正 陳劍 杉本光隆

1. はじめに

水の凝固点以下の土壌では、土壌粒子の毛管作用や表面張力のため、一部の土中水が凍結せずに残留している。これらの不凍水は、土壌の熱的および力学的特性に影響を及ぼし、土壌の水分移動と凍上現象を支配する重要な要素である。したがって、凍結土壌に対する不凍水分量と間隙水の分布及び影響を解明することは、地盤工学における熱・水・力学連成問題に取り組む上で重要である。しかしながら、凍結及び融解中の不凍水の変化は非常に複雑であり、乾燥密度、初期水分量、土壌タイプ、塩分等の影響が不凍水分量と間隙水分分布の変動に及ぼす検討は十分に行われていない。本研究では、不凍水分量を評価するための正確で用途の広い非破壊的な手法として広く認められているパルス核磁気共鳴法(P-NMR)¹⁾を用い、3種類の土壌の凍結融解における初期水分量と乾燥密度の影響を調査し、不凍水分の挙動を解明することを目的とする。

2. 実験方法

2.1 実験装置

本研究で使用した P-NMR 装置を写真-1 に示す。装置はサンプルの励起及び NMR 信号の検出を行うプローブ、磁場を発生するための磁石ユニット、ラジオ波を作り出

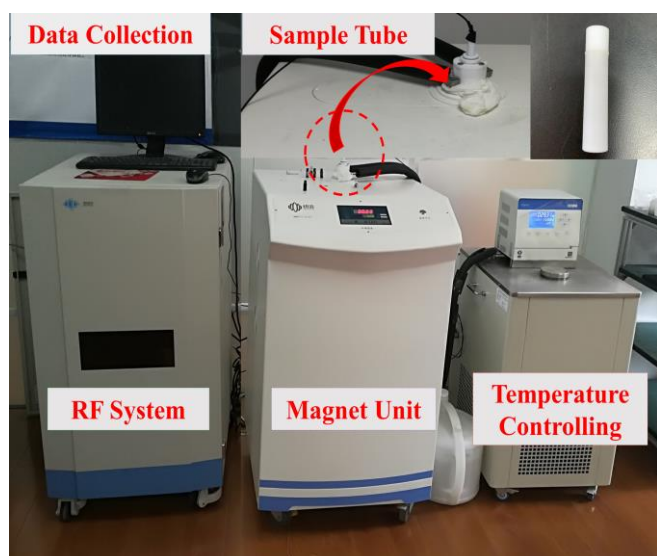


写真-1 P-NMR 実験装置

す高周波発生装置、温度制御システム、検出した NMR 信号を増幅・検波する受信システムで構成されている。磁石ユニット内の永久磁石の温度は、 $-25\sim 35^{\circ}\text{C}$ の範囲で安定した磁場を生成するために、非線形温度制御を使用して正確に調整を行い、サンプルの温度を $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ の精度に制御した。この装置では、不活性で分解可能なフロンナート液体 (FC-770) を冷媒液体として使用し、作成した試料の内、有効な範囲は、直径 8.5 mm、高さ 20 mm、サンプルの冷却速度は $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ であった。

2.2 データ整理

P-NMR で記録される磁気共鳴信号は自由誘導減衰 (FID) 曲線に沿って指数関数的に減衰する²⁾。この信号は、土壌温度と不凍水分量、および凍結土壌内の間隙水分分布の関係を決定するために使用されるが、ピーク値は液体の間隙水と氷の両方からの影響を受けるため、不凍水が過大評価される。そのためキュリーの法則を用い、温度補正を行い、不凍水分量を次式により決定した。

$$W_u = \frac{W_0 F_m}{(aT_m + b)} \quad (1)$$

ここで、 W_u 、 W_0 、 T_m 、 F_m は、それぞれ土壌の不凍水分量、初期水分量、温度、様々な温度で測定された最初のパルス振幅である。 a と b は、線形近似パラメータである。 T_2 分布は、フーリエ変換を使用して FID 曲線から取得される凍結及び融解中の微細間隙水分分布の影響を考慮している。多孔質媒体では、水プロトンの T_2 は通常、高速拡散となる³⁾ため、表面緩和時間 T_{2s} が支配的となり次式で表される。

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2s}} = \rho_2 \left(\frac{S}{V} \right) = \rho_2 \left(\frac{F}{R} \right) \quad (2)$$

ここで、 R 、 F 、 ρ_2 、 S 、 V はそれぞれ細孔半径、一定の形状係数、 T_2 表面緩和率、細孔壁の面積、流体体積である。 T_2 分布が FID 曲線から決定されると、飽和多孔質媒体の微細間隙水分分布を推測できる。

キーワード P-NMR, 不凍水, 毛管作用, 間隙水分分布, 凍結融解

連絡先 〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1 長岡技術科学大学 TEL0258-47-6000

2.3 実験手順

本研究では、中国のハルビン市で収集された、シルト質粘土、中砂、細砂を使用した。それぞれの粒度分布を図-1に示す。試料は、115°Cで1日乾燥させた後、2 mmのふるいを通過させた。次に、蒸留水を試料に加え、48時間密閉して試料全体に均一な含水量を確保した。最後に、土壌をサンプルチューブに充填し、P-NMR 実験装置により FID 及び T_2 分布曲線を観測した。試料の温度は段階的に、1, 0, -0.5, -1, -1.5, -2, -2.5, -3, -4, -5, -6, -8, -14, -17°Cと下降させた。また、融解時は同様の経路で温度を上昇させた。各温度ステップは15分間維持することで熱平衡状態とした。作成した試料の詳細を表-1に示す。

3 実験結果

異なる試料の不凍水分量-温度関係を図-2(a)に示す。シルト質粘土は粒子の表面積が大きいので、同じ温度において最大の不凍水分量を保持しているが、細砂と中砂を比較すると不凍水分量は類似している。異なる初期含水量によるシルト質粘土の不凍水分量-温度関係を図-2(b)に示す。初期含水量が大幅に違う場合でも土壌が完全に凍結すれば、特定の土壌タイプの不凍水分量はほぼ同じであった。また、不凍水分率の変化は温度が低下するにつれて過冷却、急速冷却、安定相の3段階のステップに分けられる。乾燥密度が異なるシルト質粘土試料の不凍水分量-温度関係を図-2(c)に示す。凍結融解時のシルト質粘土の不凍水分量-温度関係を図-2(d)に示す。凍結曲線と融解曲線に氷の非平衡成長による見かけ上のヒステリシス現象が生じている。

4 まとめ

本研究では、P-NMR を用い、凍結時における不凍水分の3段階凍結過程、融解時のヒステリシス現象といった挙動を明らかにした。

【参考文献】

- 1) Kruse, A. M., et al. 2017. "Adsorbed cation effects on unfrozen water in fine-grained frozen soil measured using P-NMR." *Cold Reg. Sci. Technol.*, 142, 42-54.
- 2) Ishizaki, T., Maruyama, et al.1996. "Premelting of ice in porous silica glass." *J. Cryst. Growth*, 163, 455-460.
- 3) Jaeger, F., et al. 2010. "Proton NMR relaxometry as a useful tool to evaluate swelling processes in peat soils." *Open Magn. Reson. J.*, 3,27-45.

表-1 作成した試料の詳細

No.	Soil type	Dry density (g/cm ³)	Mass water content (%)	Saturation ratio (1)	Freeze/thaw
1	SC	1.57	20	0.606	Y
2	SC	1.57	25	0.758	N
3	SC	1.57	33 (S)	1	Y
4	SC	1.47	37.8 (S)	1	N
5	SC	1.67	30.6 (S)	1	Y
6	FS	1.57	12	0.569	Y
7	FS	1.57	21.1 (S)	1	Y
8	MS	1.57	23.4 (S)	1	Y
9	MS	1.47	27.1 (S)	1	Y

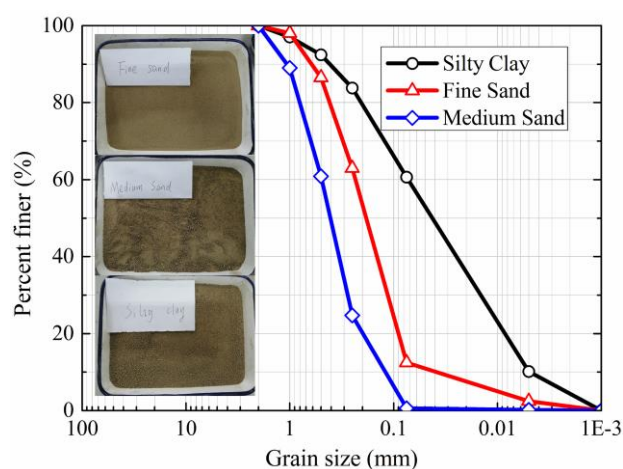


図-1 使用試料の粒度分布

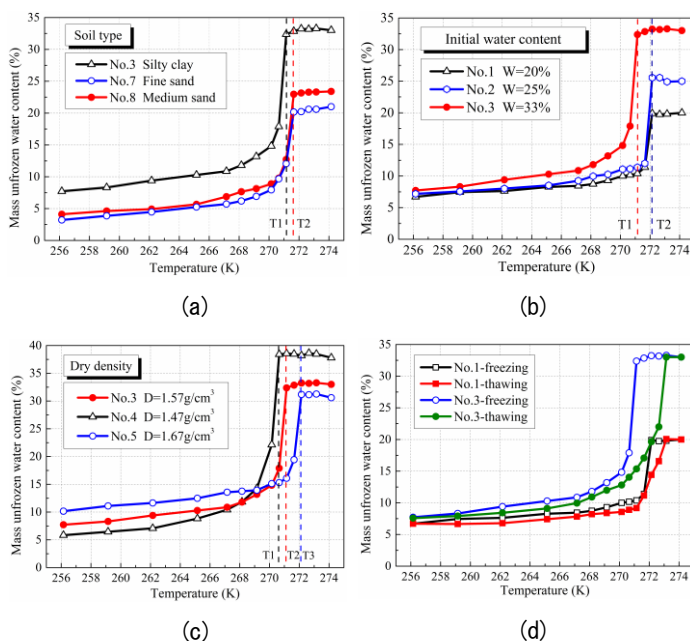


図-2 実験結果 (a) 異なる試料の不凍水分量-温度関係、(b) 異なる初期含水量による不凍水分量-温度関係、(c) 乾燥密度が異なる試料の不凍水分量-温度関係、(d) 凍結融解時の不凍水分量-温度関係