

パルス型NMRを用いた凍土中の不凍水量測定

石崎 武志 (北海道大学低温科学研究所)

1. 緒言

凍土中には0℃以下でも凍結しない水が存在する。これを不凍水と呼ぶ。凍土中に不凍水が存在するため、土が凍結しつつある時に、水が凍土中に引き寄せられアイスレンズとして析出し凍上現象が生ずる(石崎, 1991)。また、不凍水量は温度により大きく変化するため、凍土の力学的強度、電気的性質や透水性等の諸物性値は温度に強く依存する。

不凍水が存在する理由について微視的な立場からの説明はなされていない。しかし、界面化学の立場からは、氷と微粒子とが直接接触した界面エネルギー密度 σ_{is} よりも、両者が不凍水をはさんで接した界面自由エネルギー密度、すなわち、氷と不凍水間の界面エネルギー密度 σ_{iw} と不凍水と微粒子間の界面エネルギー密度 σ_{ws} との和が小さいためと考えられる(Kuroda, 1985)。

$$\Delta\sigma = \sigma_{is} - (\sigma_{iw} + \sigma_{ws}) > 0 \quad (1)$$

凍土中の不凍水量の測定は、水と氷の比熱の違いと、氷の融解熱を利用したカロリメータ法、氷と不凍水の誘電率の違いを用いるTDR(時間領域誘電率測定)法、プロトンの緩和過程が氷と不凍水では異なることを利用したパルス型NMR法やプロトンによる中性子の散乱過程を見る準弾性中性子散乱法(Maruyama et al., 1992)などがある。

本研究では、パルス型NMR装置を用い、大谷石、藤の森粘土の不凍水量の温度依存性を測定し、試料の比表面積から、各温度における平均の不凍水膜厚さを求めた。

2. 測定方法

凍土中の不凍水量測定装置としては、核磁気共鳴装置PRAXIS-2(測定周波数10.7MHz、試料直径25mmφ)を用いた。PRAXIS-2のブロック図を図1に示す。装置はNMR信号検出器、インターフェイスボックス、マイクロコンピューター部分からなる。インターフェイスボックスには、試料に高周波パルスを与えるためのトリガーボードと検出したNMR信号の増幅器が設置されている。試料周囲には、NMR信号を検出するためのコイルと静磁場を与えるための永久磁石が設置されている。

次に、測定原理について簡単に説明する。土試料中の水分子のプロトンはスピンの由来する磁気モーメントを持っている。土粒子が静磁場中に置かれると、プロトンがコマの様に歳差運動を始める。これは、ラーモアの歳差運動と呼ばれる。そこで、歳差運動と同じ周波数の振動磁場を与えると、プロトンの磁気モーメントが、静磁場の方向から少しずつ傾いていく。磁気モーメント軸の静磁場からの傾き角は、振動磁場(高周波パルス)を加えている時間 t に比例するので、 t を適当に選ぶことにより、90°、180°傾けることができる。ここでは、90°パルスを用いた。90°に磁化の方向を傾けた後でパルスを切ると、再び元の平衡状態に回復していく。この過程を緩和と呼ぶ。このときに生ずる磁化の変化を

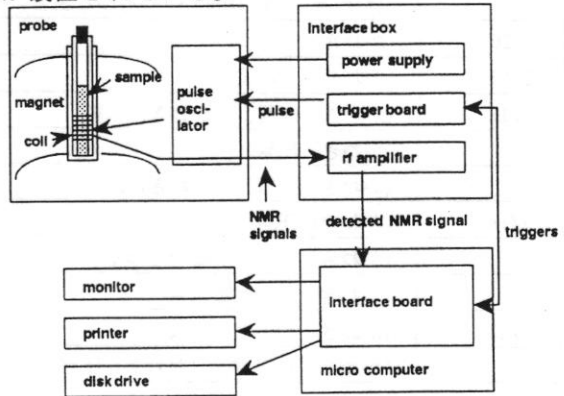


図1 パルス型NMR装置の構成図

検出コイルで測定する。NMRのFID (自由誘導減衰) 信号の強さは、氷と不凍水中のプロトンの量により決まる。しかし、氷のFID信号は、極めて早く減衰するため、検出されたFID信号は、不凍水中のプロトン数に比例する。ここでは、FID信号のピーク値から不凍水量を求めた。

測定方法の検定のために、体積含水率の異なる試料(粉末状にした大谷石)のFIDのピーク値を求めた。図2に示したようにFIDのピーク値と試料の体積含水率がほぼ比例した。この結果から、パルス型NMRによる不凍水分測定法の妥当性が改めて確認された。

実験の前に、試料に水を加え十分に飽和させる。次に、試料を-30℃で凍結させ、-30℃から+20℃までの測定温度でFIDのピーク値を求めた。測定結果の一例を図3に示す。FIDのピーク値は、未凍結温度領域で見られるように、含水率が一定であっても温度と共に直線的に変化するので、不凍水量は、未凍土部分の外挿値(A)とFIDのピーク値(B)と未凍結時の体積含水率(θ_0)

から次式で求めた。

$$\theta_u = (B/A) \theta_0 / \rho_d \quad (2)$$

ここで、 ρ_d は乾燥密度

さらに、不凍水膜厚さの平均値(d)は、不凍水量(θ_u)をBET(窒素吸着)法で求めた比表面積(S)で割り次式で求めた。

$$d = \theta_u / S \quad (3)$$

3.測定試料

測定に用いた凍土試料は、大谷石(ブロック状、パウダー状)と藤の森粘土の3種類である。それぞれの試料の比表面積と造岩鉱物を表1に示す。パウダー状の大谷石は、

ブロック状のものを細かく粉砕したものである。土試料を110℃炉乾燥してから、所定の含水比になるように蒸留水を加えた。次に土試料を乾燥密度が1g/cm³、容積が20cm³になるよう調節してサンプルチューブに詰めた。ブロック状の大谷石に関しては、直径20mm、長さ50mmの円柱試料を作成し、水で十分飽和してサンプルチューブに入れ、その後24時間真空脱気を行なった。作成した試料の乾燥密度、含水比、体積含水率をそれぞれ飽和試料について表2に、不飽和試料について表3に示す。

表1 測定試料の比表面積と造岩鉱物

	大谷石	藤の森粘土
比表面積 (m ² /g)	17.2	24.5
造岩鉱物	クリノプチロライト クロライト	石英、カオリン モンモリロナイト

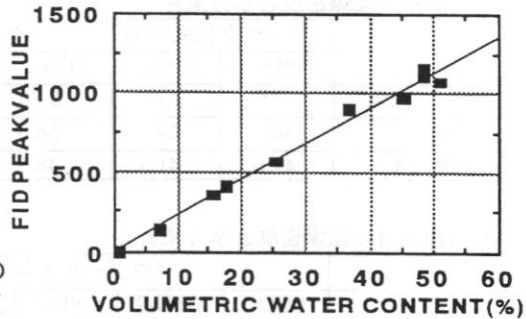


図2 FIDピーク値と体積含水率の関係

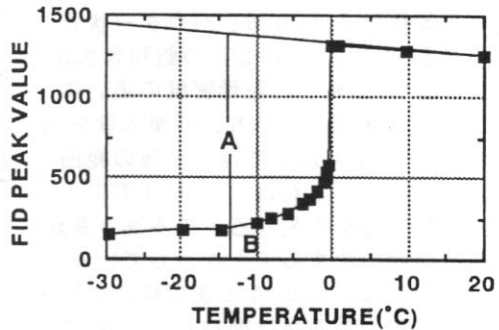


図3 FIDピーク値と温度の関係

表2 飽和試料の乾燥密度と水分条件

試料	ブロック状大谷石		パウダー状大谷石		藤の森粘土
	OBS-1	OBS-2	OPS-1	OPS-2	FUS-1
乾燥密度 (g/cm ³)	1.38	1.40	0.86	0.86	0.99
含水比 (%)	30.3	29.6	56.3	55.9	58.8
体積含水率 (%)	41.6	41.5	48.5	48.2	58.3

表3 不飽和試料の乾燥密度と水分条件

試料	パウダー状大谷石					
	OPU-1	OPU-2	OPU-3	OPU-4	OPU-5	OPU-6
乾燥密度 (g/cm ³)	0.94	0.94	0.93	0.93	1.02	0.98
含水比 (%)	0.6	7.3	17.0	27.2	35.9	45.9
体積含水率 (%)	0.6	6.9	15.7	25.2	36.6	45.0

4. 測定結果

4.1 不凍水量と温度の関係

ブロック状大谷石とパウダー状大谷石の不凍水量と温度の関係を図4に示す。ブロック状大谷石(OBS-1、OBS-2)の飽和含水比の平均値は30.0%、パウダー状大谷石(OPS-1、OPS-2)の飽和含水比の平均値は56.1%と、乾燥密度の違いにより約2倍ほど異なる。一方、不凍水量を比較すると、-0.4℃以下では、2%の範囲内で一致している。これは、-0.4℃以下では、間隙構造の全く異なる土の不凍水量が土粒子の量だけで決まることを示している。すなわち、これは、-0.4℃までに、土粒子骨格が作る間隙の毛管水は凍結し、-0.4℃以下では大部分の不凍水が粘土粒子表面の吸着水として存在していることを示唆している。-30℃において、ブロック状大谷石の不凍水量の平均値は6.1%、パウダー状大谷石の不凍水量の平均値は4.7%であった。凍土中の不凍水量(θ_u)と融点からの温度差($T_m - T$)の関係を両対数で表したものを図5に示す。また、累乗式で両者を回帰すると右下の式が得られた。

回帰式の相関係数は、0.97~0.98の高い値が得られた。

次に、含水比の異なるパウダー状大谷石の不凍水量と温度の関係を図6に示す。

含水比が7.3%の試料(OPU-1)の曲線は、温度によって変化していない。これは、土中水のほとんどが-30℃まで不凍水として存在し、氷の析出がないことを示している。含水比が17.0%以上の試料では、温度が低下すると共に急激に不凍水量が減少する。

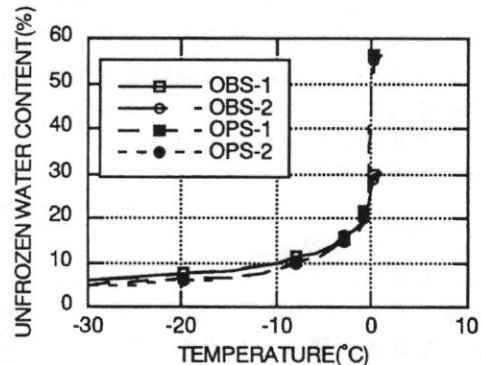


図4 不凍水分量の温度依存性

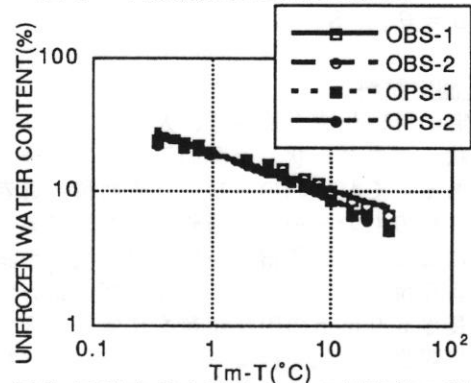


図5 不凍水量と融点からの温度差の関係

OBS-1 : $\theta_u = 19.8 \times (T_m - T)^{-0.30}$
 OBS-2 : $\theta_u = 18.9 \times (T_m - T)^{-0.29}$
 OPS-1 : $\theta_u = 19.7 \times (T_m - T)^{-0.37}$
 OPS-2 : $\theta_u = 19.1 \times (T_m - T)^{-0.37}$

図5に示した方法で、不凍水量 (θ_u) と $T_m - T$ の間の関係をそれぞれ以下のように回帰した。

- OPU-1 : $\theta_u = 7.2 \times (T_m - T)^{-0.09}$
 - OPU-2 : $\theta_u = 14.2 \times (T_m - T)^{-0.28}$
 - OPU-3 : $\theta_u = 16.2 \times (T_m - T)^{-0.33}$
 - OPU-4 : $\theta_u = 17.1 \times (T_m - T)^{-0.33}$
 - OPU-5 : $\theta_u = 18.7 \times (T_m - T)^{-0.35}$
- 含水比が17.0% (OPU-2) から56.3%の試料 (OPU-5) の -1°C の不凍水量を比較すると、14.2%から19.7%まで5.5%という狭い範囲であるが、単調に増加している。一方、 -30°C の不凍水量は、OPU-1からOPS-1までのすべての試料で4.7%~5.0%の範囲内で一致した。

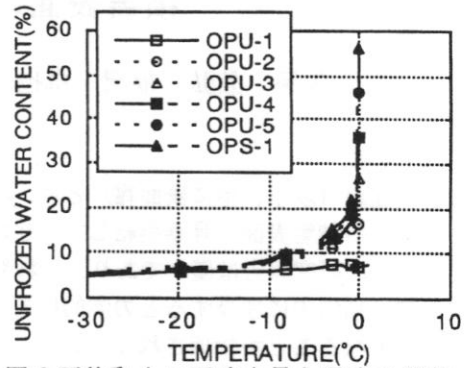


図6 不飽和土の不凍水量と温度の関係

4.2 不凍水膜厚さと温度の関係

飽和した大谷石試料の平均の不凍水膜厚さと温度の関係を図8に示す。不凍水膜厚さ (d) と融点からの温度差 ($T_m - T$) との関係を、不凍水量と同様に以下の累乗式で近似した。

- OBS-1 : $d = 11.2 \times (T_m - T)^{-0.30}$
- OPS-1 : $d = 11.5 \times (T_m - T)^{-0.37}$

ここで、 d の単位はnmである。

以上の結果から、パウダー状大谷石の不凍水膜の厚さは -1°C で115Å、 -10°C で50Åとなる。水分子を直径3.3Åの球形と仮定すると、 -1°C で水分子が35個、 -10°C で水分子が15個程度で、土粒子表面に薄膜を形成していることになる。

以上、概略的な計算ではあるが、土粒子表面の不凍水膜の厚さがいかに薄いものか理解することができる。

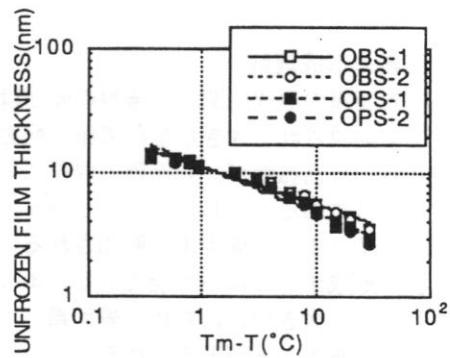


図7 不凍水膜厚さと融点からの温度差の関係

5.まとめ

パルス型NMRを用いて、凍土試料の不凍水量を測定し、比表面積で割ることにより平均の不凍水膜厚さを求めた。不凍水量と不凍水膜厚さは、融点からの温度差 ($T_m - T$) の累乗式で良く近似できることが分かった。また、本研究に於て用いたパルス型NMR装置による不凍水量測定法は、迅速でかつ再現性の良いデータを与えることが確認された。今後は、本装置を用い土粒子表面の性質と不凍水膜厚さの関係について検討していきたい。

文 献

- 石崎武志, 1991: 凍上現象の物理、日本結晶成長学会誌、18, 2, 181-187.
- Kuroda, T. 1985: Theoretical study of frost heaving. In Proc. 3rd Intl. Symposium on Ground Freezing, 1, 39-46.
- Maruyama, M., Bienfait, M., Dash, J. G. and Coddens, G. 1992: Interfacial melting of ice in graphite and talc powders. Journal of Crystal Growth, 118, 33-40.