



Title	パルス型NMR装置を用いた不凍水量の測定
Author(s)	石崎, 武志; 福田, 正己; 平野, 敦
Citation	低温科学. 物理篇, 50, 69-75
Issue Date	1992-03-25
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/18605">http://hdl.handle.net/2115/18605</a>
Type	bulletin (article)
File Information	50_p69-75.pdf



[Instructions for use](#)

## パルス型 NMR (核磁気共鳴) 装置を用いた 不凍水量の測定\*

石 崎 武 志・福 田 正 己

(低温科学研究所)

平 野 敦

(北海道大学大学院環境科学研究科)

(平成3年11月 受理)

### I. はじめに

凍土中には、0°C 以下でも液体状態を保つ水が存在する。これを不凍水と呼ぶ。不凍水の量は土質、温度に依存して大きく変化する。そのため、凍土の強度、透水係数、熱伝導率、電気比抵抗などといった諸性質は強く温度に依存する。不凍水量は温度が低下すると共に減少し、土粒子周囲に存在する不凍水膜の厚さも薄くなる<sup>1)</sup>。このため温度が低下すると共に、凍土の透水係数は急激に減少する<sup>2)</sup>。凍上現象は、温度勾配下での不凍水の流れにより規定されるため、凍上現象を理解するためにも、不凍水の物理化学的性質を明らかにすることが重要である。

不凍水量の測定には、水と氷の物性値の差に着目し、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<sup>1)</sup>、土中水の凍結温度を求める氷点降下法<sup>3)</sup>、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<sup>4)</sup> などが使われている。今回紹介するパルス型 NMR 法<sup>5)</sup> は、凍土試料に一定時間磁場をかけた後のプロトンの緩和過程が固体の氷と不凍水では異なることを利用している。

### II. 不凍水量を決定する要因

不凍水が存在する理由についての微視的立場からの十分な説明はなされていない。しかし、界面化学の立場からは、氷と土粒子とが直接接触した界面の自由エネルギー密度  $\sigma_{is}$  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すなわち氷と不凍水間の界面の自由エネルギー密度  $\sigma_{iw}$  と不凍水と土粒子間の界面の自由エネルギー密度  $\sigma_{ws}$  との和が小さいことが原因と考えられている<sup>6,7)</sup>。

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

(1) 式の条件は、不凍水が土粒子表面で安定に存在することを示している。

不凍水が存在する理由は、土粒子がバルクの水 (表面効果を無視しえる水) よりも低い化学

\* 北海道大学低温科学研究所業績 第3513号

ポテンシャルを持っているため、ともいうことができる。この土中水の化学ポテンシャルを低下させる原因として以下の3点があげられる。

(1) 凝固点に及ぼす溶質の影響

土中水には、各種溶質が含まれているので、土中水は凝固点降下を生ずる。その濃度が低い場合には、凝固点はラウールの法則<sup>9)</sup>に従って低下する。すなわち、凝固点降下度( $\Delta T_f$ )は重量モル濃度( $C$ )を用いて次式で表される。

$$\Delta T_f = K_f C \quad (2)$$

ここで  $K_f$  はモル凝固点降下量である。

(2) 凝固点に及ぼす毛管の影響

土はその空隙の連続した構造から、しばしば毛管の束として考えられる。この毛管内の水は、毛管の壁面と相互作用して凹状の液面を構成しバルクの水より化学ポテンシャルが低下している。この水が凍結したとき、氷の化学ポテンシャルはバルクの水と変わらないと仮定すると、凝固点降下量( $\Delta T_f$ )は、毛管の半径( $r$ )を用いて以下のように表される。

$$\Delta T_f = \frac{2 V_w T_m \sigma_{iw}}{L r} \quad (3)$$

ここで  $V_w$  は水の比容積、 $T_m$  はバルクの水の凍結温度(K)、 $L$  は凍結潜熱である。

(3) 土粒子表面の吸着力場の影響

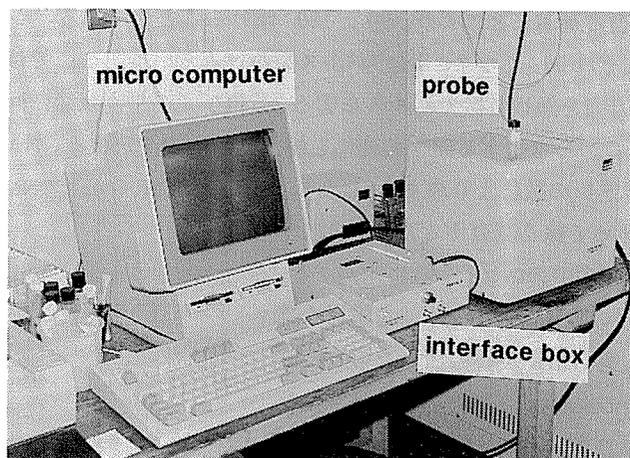
粘土粒子表面が水に接すると表面イオンが部分的に解離して、粘土粒子表面が負に帯電する。電場の影響で、表面近くの液相に次式で表される陽イオン分布ができると考えられている<sup>9)</sup>。これを電氣的拡散二重層とよんでいる。

$$C = C_0 \exp(-e\Psi/kT) \quad (4)$$

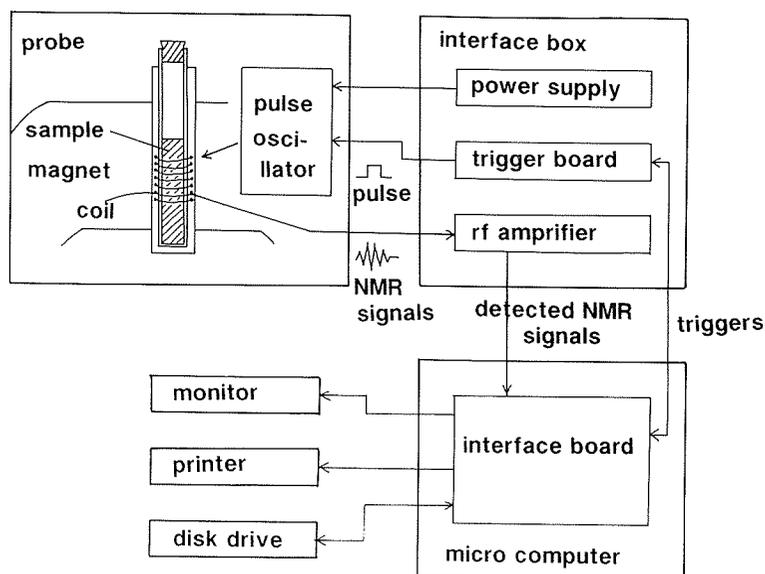
ここで  $e\Psi$  は  $e$  の一価陽イオンがバルク溶液に対して相対電位  $\Psi$  をもつ電場中に存在するとき、そのイオンが持つ電氣的エネルギーである。 $C_0$  は、バルク溶液の濃度、 $k$ 、 $T$  はそれぞれボルツマン定数、絶対温度である。ここで粘土粒子の表面電荷は負であるので、 $\Psi$  も負の値を取り、右辺は、 $C_0$  より大きな値をとる。陽イオン濃度は(4)式で示される様に、土粒子表面近くで大きな値をとる。陽イオン濃度は(4)式で示される様に、土粒子表面近くで大きくなるため、表面近くに吸着されている水の凝固点降下量は大きくなる。これら、(1)、(2)、(3)の要因が影響して土の不凍水量が決まる。

### III. パルス型 NMR 装置

パルス型 NMR(各磁気共鳴)装置としては、PRAXIS-II(米国、プラクシス社製)を用いた。装置の写真を第1図に示す。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部分からなる。装置のブロックダイアグラムを第2図に示す。計測とシステムの制御には、IBM-PC コンピューターが用いられている。インターフェイスボックスには、試料



第1図 パルス型 NMR (核磁気共鳴) 装置の写真



第2図 パルス型 NMR 装置のブロックダイアグラム

に高周波パルク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。試料容器の周囲には、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はじめ。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振動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  $\alpha$  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、 $90^\circ$ 、 $180^\circ$ 傾けることができる。この様に振動磁場をかけることを、それぞれ $90^\circ$ パルス、 $180^\circ$ パルスをかけるという。ここでは、 $90^\circ$ パルスを用いた。 $90^\circ$ 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。このとき生ずる磁化の変化を検出コイルで測定する。NMR 信号の強さは、氷と不凍水中のプロトンの数により決まる。しかし、氷の FID 信号は、極めて速く減衰するため、検出された FID 信号は、不凍水中のプロトン数に比例する。そのため、NMR 信号の強さから不凍水量を求めることができる。パルス型 NMR 装置の仕様を第 1 表に示す。NMR の原理の詳細は、文献<sup>10)</sup>を参照された

第 1 表 パルス型 NMR 装置の仕様

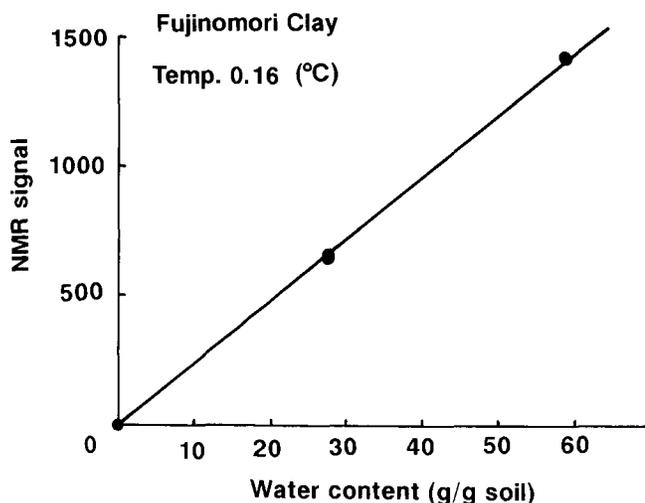
核種	プロトン(水素原子)
試料容器の外径	10mmか25mm
永久磁石の強さ	2.51kgauss
振動磁場の周期	10.72MHz
$90^\circ$ パルス幅	$4\mu\text{s}$ (10mm)、 $12\mu\text{s}$ (25mm)

#### IV. 実験方法

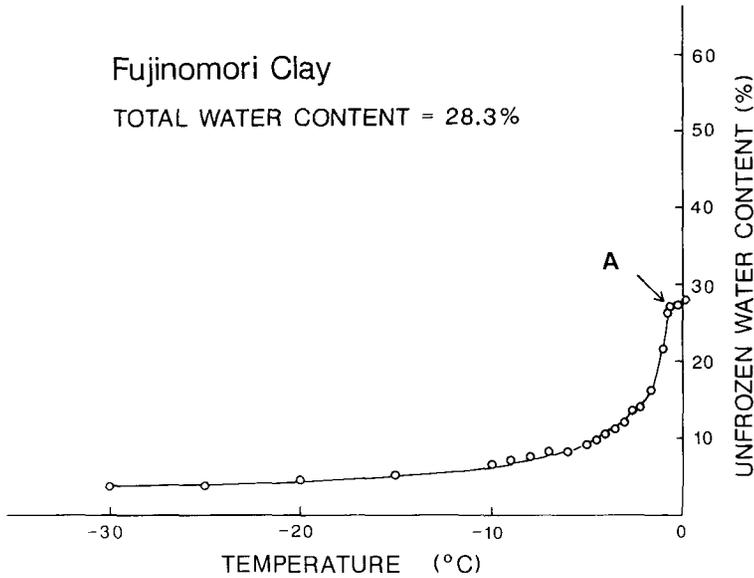
実験には  $420\mu\text{m}$  のふるいを通した藤の森粘土を用いた。土試料の諸物性値は、文献<sup>11)</sup>を参照されたい。土試料を  $110^\circ\text{C}$  炉乾燥してから、所定の含水比になるよう蒸留水を加えた。次に、土試料を乾燥密度が  $1\text{g}/\text{cm}^3$ 、容積が  $10\text{cm}^3$  になるよう調整してサンプルチューブにつめた。このサンプルチューブを恒温水槽に入れ  $-30^\circ\text{C}$  で凍結し、土試料内の温度がほぼ一定になるのを確認した後で NMR 装置に試料を移して測定を開始した。測定は、 $90^\circ$ パルスを  $0.2$  秒ごとにかき、 $40\mu\text{s}$  後の FID(自由誘導減衰)値を読むことにより行った。次に恒温水槽の温度を所定の試験温度に設定し、不凍水量を繰り返し測定した。

#### V. 実験結果と考察

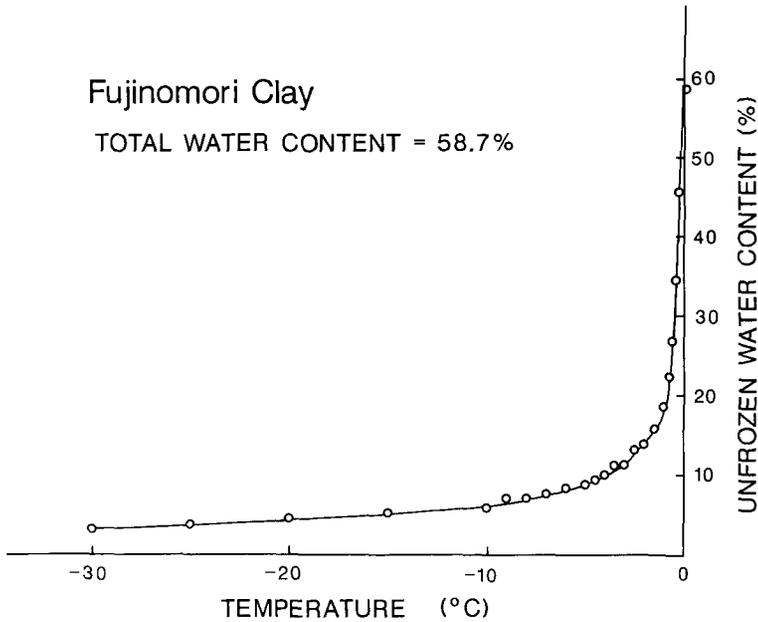
藤の森粘土の不凍水量の測定を初期含水比が  $0\%$ 、 $28.3\%$ 、 $58.7\%$ (飽和条件)で行った。含水比が  $0\%$  の条件での実験は、測定システムのチェックのために行った。未凍土条件( $0.16^\circ\text{C}$ )での含水比と FID 値の関係を第 3 図に示す。含水比が大きくなるに従って、FID 値もほぼ直線的に増大している。初期含水比がそれぞれ  $28.3\%$ 、 $58.7\%$  での不凍水量の測定結果を第 4 図、第 5 図に示す。これらの結果を比較すると、A 点( $-0.74^\circ\text{C}$ )よりも温度の低い領域で、ほぼ両者の不凍水量は一致し、高い領域では、

第 3 図 藤の森粘土の未凍土中の含水比と NMR 信号の関係( $0.16^\circ\text{C}$ )

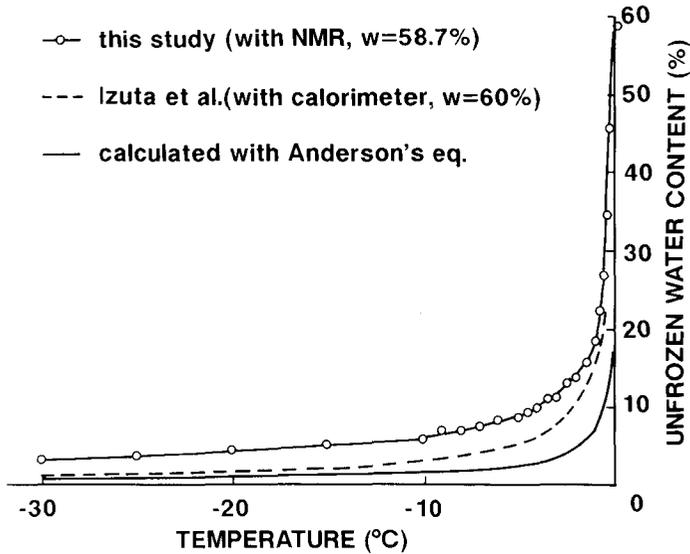
第4図でほぼ一定値を示し、第5図でさらに増加することを示している。初期含水比が58.7%の場合(第5図)、不凍水量は、 $-30^{\circ}\text{C}$ で3.5%の値を示し、 $-80^{\circ}\text{C}$ では、1.2%であった。土試料の比表面積が $24.5\text{ m}^2/\text{g}$ であるので、土表面に一様に水分子が分布すると仮定すると $-80^{\circ}\text{C}$ で不凍水膜の厚さは5オングストローム程度の値となる。これは、水分子にして2分子層の厚さに対応している。



第4図 藤の森粘土の不凍水量と温度の関係(初期含水比  $w=28.3\%$ )



第5図 藤の森粘土の不凍水量と温度の関係(初期含水比  $w=58.7\%$ )



第6図 パルス型NMRにより求めた藤の森粘土の不凍水量と  
カロリメータ法<sup>(2)</sup>、Andersonらの経験式<sup>(3)</sup>との比較

第6図には、藤の森粘土の飽和条件での測定結果と伊豆田ら<sup>12)</sup>によるカロリメータによる測定結果、次に示したAndersonら<sup>13)</sup>の経験式による結果との比較を示す。

$$\ln W_u = a + b \ln S + c s^d \ln(-\theta) \quad (5)$$

ここで  $W_u$  は、温度が  $\theta$  (°C) のときの不凍水量 (g/100 g)、 $S$  は比表面積 ( $m^2/g$ )、 $a, b, c, d$  は、それぞれ 0.2618, 0.5519, -1.449, -0.264 である。NMR による結果は、カロリメータによる結果より 2% 程度大きい。これは、カロリメータの方法では、 $-60$  °C で不凍水量が零となるよう計算しているためと考えられる。また、Anderson らの経験式による計算結果は、実測値の三分の一程度の値となった。これは、経験式による不凍水量推定の難しさを示している。

## VI. 結 論

パルス型 NMR (核磁気共鳴) 装置を用いて、凍土中の不凍水量測定を行うと共に従来の測定手法との比較を行った。藤の森粘土の不凍水量は、初期含水比で決まる所定の温度より低い温度範囲で、初期含水比に依存しないことがわかった。カロリメータ法と Anderson らの経験式により求めた不凍水量は、共にパルス型 NMR による結果より小さい値を示した。不凍水量が測定法により異なった値を示すことが何に起因するのか、さらに異なった測定法の相互比較を行いその原因を明かにする必要がある。今回の実験によって、パルス型 NMR 法は、簡易で迅速な不凍水量の測定を可能にするため、有効な手法であることがわかった。

今後、土質、塩分濃度などを変えた実験を行い、不凍水量に与える各種要因の影響の度合を明かにすると共に、不凍水の物理化学的性質を明かにして行きたい。

## 文 献

- 1) Williams, P. J. 1964 Unfrozen water content of frozen soils and soil moisture suction. *Geotechnique*, **14**(3), 231-246.
- 2) Burt, T. P. and Williams, P. J. 1976 Hydraulic conductivity in frozen soils. *Earth Surface Process*, **1**, 349-360.
- 3) 石崎武志 1980 不飽和土の於ける氷点降下量の測定. 凍上災害の予測に関する基礎研究(文部省科学研究費自然災害特別研究, 代表者木下誠一)1-5.
- 4) Patterson, D. E. and Smith, M. W. 1980 The use of time domain refractometry for the measurement of unfrozen water content in frozen soils. *Cold Regions Science and Technology*, **3**, 205-210.
- 5) Tice, A. R., Burrous, C. M. and Anderson, D. M. 1978 Determination of unfrozen water in frozen soil by pulsed nuclear magnetic resonance. In Proc., 3rd Intl. Conf. on Permafrost, 149-155.
- 6) Uhlmann, D. R., and Jackson, K. A. 1966 Frost heave in soils: the influence of particles on solidification. In *Physics of Snow and Ice*, (H. Ôura, ed.), Vol. 1, Part 2, 1361-1373.
- 7) Kuroda, T. 1980 Theoretical study of frost heaving. In Proc. 3rd Intl. Symp. on Ground Freezing, **1**, 39-46.
- 8) たとえば, 佐野瑞香 1989 化学熱力学, 基礎化学選書, 裳華房, 150 pp.
- 9) 岩田進午, 三輪睿太郎, 井上隆弘, 陽 捷行訳 1980 土壌の化学(Bolf, G. H. and Bruggenwert, M. G. M. 著), 学会出版センター, 309 pp.
- 10) Farrar, T. C. and Bekker E. D. 1971 *Pulse and Fourier Transformation NMR*, Academic Press, New York. 115 pp.
- 11) 石崎武志, 福田正己, 賈 偉一 1990 走査型電子顕微鏡写真による土の粒度分布と凍上性. 低温科学, 物理編, **49**, 65-73.
- 12) 伊豆田久雄, 生頼孝博, 山本英夫, 岡本 純, 高志 勤 1982 土木学会第37回年次学術講演会, 講演概要集, **3**, 285-286.
- 13) Anderson, D. M. and Tice, A. R. 1972 Predicting unfrozen water content in frozen soils from surface area measurements. *Highway Research Record*, **393**, 12-18.

## Summary

The unfrozen water content of Fujinomori clay was measured with pulsed nuclear magnetic resonance. The experimental results showed that the initial water content did not exert an influence on the value of unfrozen water content below a specific temperature determined by the initial water content. The measured results were compared with the data obtained with calorimetry. The calculated data using Anderson's empirical formula showed smaller values of unfrozen water content than those obtained by NMR technique. Further research is necessary to clarify the reason of those discrepancies. It was revealed that the pulsed nuclear magnetic resonance technique was effective in determining the unfrozen water content because of its ease and rapidity of measurement. Further tests will be conducted at different temperatures and levels of water contents in different soil types to show the relationship between ice and unfrozen water in partially frozen soil.