

パルス型NMR法による塩を含む土の不凍水量測定

三重大学生物資源学研究科 ○渡辺 晋生
三重大学生物資源学部 溝口 勝

表1. 土試料の諸物性値

土試料	藤森土	Bentonite
比表面積 (m ² g ⁻¹)	24.5	80.9
最適含水比 (%)	45.3	431.4
乾燥重量 (g)	1.18	0.21

1. はじめに

土中には0℃以下でも凍結しない不凍水が存在する。この不凍水は凍上現象において大きな役割を担っている。すなわち、不凍水量は0℃付近の温度で大きく変化し、凍土の強度、透水係数、熱伝導率などに影響を与える。これまでの凍上解析は塩を含まない水分と熱の同時移動を扱ってきたが、塩を含む土では凍上量が減少すること、あるいは海岸近くや洞窟などで凍結に際し凍結面近傍に塩分が集積する現象が報告されるようになり、塩を含む凍上解析が求められるようになってきた。

土が塩を含むと、土粒子間の相互作用の変化に伴い土中水の凝固点降下が生じ、土の不凍水量にも大きな影響を与えることが考えられる。そこで本研究では土中の不凍水量に与える塩の影響を評価するため、パルス型NMR(核磁気共鳴)装置を用いて塩を含む土の不凍水量を測定した。

2. 実験方法

実験に用いた試料は、藤森土とベントナイトである。試料の物性値を表1に示す。藤森土はシルト質を61%有す凍上性の高い土である。ベントナイトはモンモリロナイトを主成分とする膨潤性の高い粘土である。塩はNaCl、KCl、MgCl₂の3種類を用いた。これらを純水に溶かし、それぞれ9種の濃度(10, 3, 2, 1, 0.5, 0.1, 0.05, 0.01, 0%)の溶液を用意した。

凍土中の不凍水量の測定には、パルス型NMR装置PRAXIS-2(測定周波数10.7 MHz、試料直径25mm)を用いた(図1)。

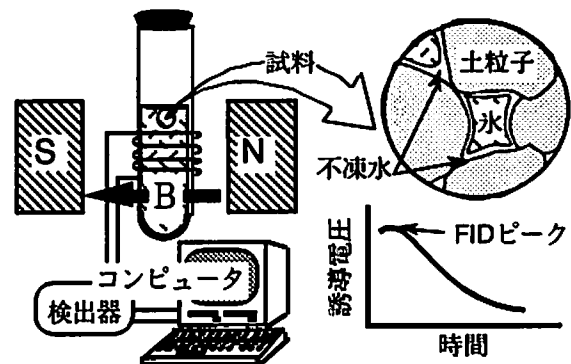


図1. 装置の概要

土試料は塩溶液で飽和し(藤森土は含水比50%、ベントナイトは500%)、室温で24時間以上放置した。この試料を-40℃で凍結させ、-40℃から10℃の温度範囲でFID(自由誘導減衰)信号のピーク値を求め、不凍水量に換算した。

3. 実験結果

図2にNaCl溶液で飽和した藤森土中の不凍水量を、図3にベントナイト中の不凍水量を示す。図中、FJは藤森土に純水を加えた試料を、BNはベントナイトに純水を加えた試料を示す。また、10%、1%等はその濃度のNaCl溶液で飽和した試料を示す。左軸の不凍水量は土試料(100g)に対する不凍水(g)の割合であり、凝固点以上の温度域では初期含水比に等しい。

この不凍水量を試料の比表面積で割ることで、試料の平均の不凍水膜厚 d が求められる。この値を右軸に示した。横軸は融点 T_m からの温度差（過冷却度 $\Delta T = T_m - T$ ）である。

温度が低下（過冷却度が增大）すると共に、不凍水量は急激に減少した。また、NaCl濃度が高い試料ほど不凍水量は多くなった。凝固点降下のため、塩を含む試料の不凍水量は 0°C 以下でもしばらくの間初期含水比を維持している。このような塩濃度依存性はKCl、 MgCl_2 溶液で飽和した試料でも同様に見られた。藤森土よりベントナイトの不凍水量が多くなったのは、ベントナイトでは粒子表面近くのカチオンの量がより多く、粒子表面の不凍水膜厚さが厚くなったためと考えられる。

ここで、不凍水膜厚 d を図中実線のように $d = d_0 - b \cdot \log(\Delta T)$ で回帰した。全ての試料において $R^2 > 0.96$ と高い相関が得られた。このときの係数 d_0 と b の値の溶液のモル濃度に対する変化を藤森土については図4に、ベントナイトは図5にそれぞれ示す。 d_0 、 b ともに溶質のモル濃度の増加に伴い大きくなった。ベントナイトのこれらの値は藤森土の値より大きくなった。また異なる溶質で比較すると、 $\text{NaCl} < \text{KCl} < \text{MgCl}_2$ の順で大きくなった。これは、溶質の電離度の差、塩イオンと粘土表面の相互作用の差によると思われる。

4. おわりに

本研究によって、塩を含む土の不凍水膜厚が過冷却度の関数で示されることがわかった。また、このときの係数 d_0 、 b の土質、溶質、溶液濃度による依存性が示された。今後は試料粒子の表面状態や粒子-水分子間の相互作用にイオンが与える影響を考慮し、これらの係数を理論的に解釈する必要がある。

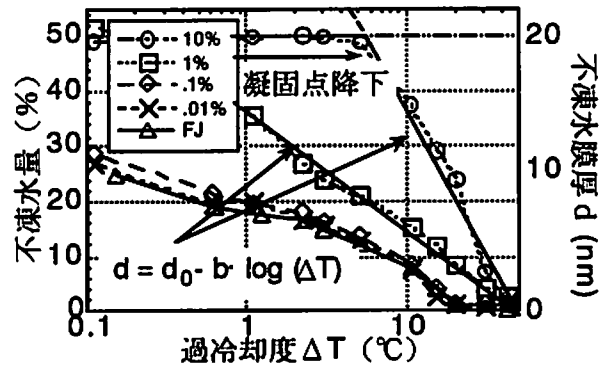


図2. 藤森土の不凍水量

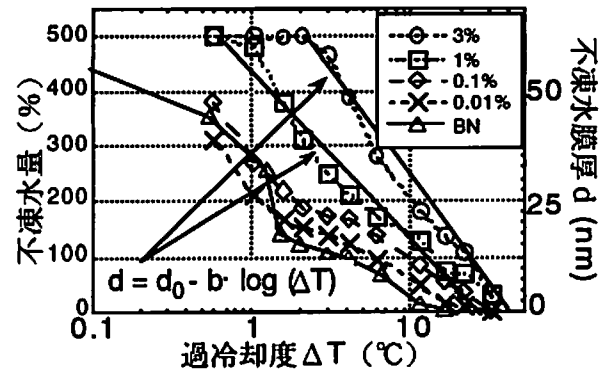


図3. ベントナイトの不凍水量

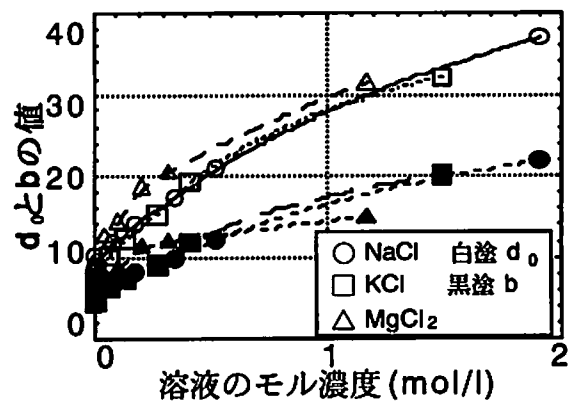


図4. 藤森土の d_0 と b の値

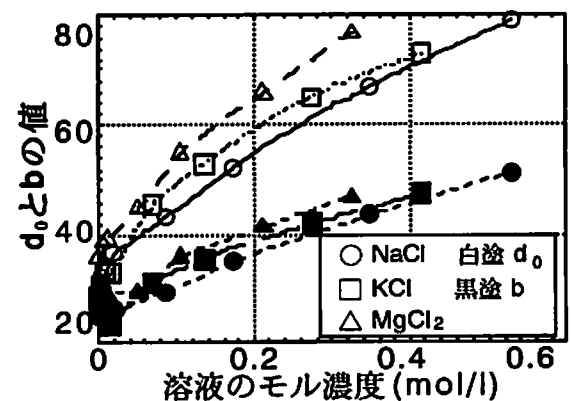


図5. ベントナイトの d_0 と b の値