

凍土中で凍らない水の測定法とモデル

UNFROZEN WATER IN FROZEN SOILS: MODELS AND METHODS OF OBSERVATION

渡辺晋生¹
Kunio WATANABE¹

¹ 三重大学大学院生物資源学研究科(〒514-8507 三重県津市栗真町屋町1577)

Abstract

Soil always contain an amount of unfrozen water even when the temperature of the environment is below 0°C. In this paper, we explain how van der Waals forces and Gibbs-Thomson effect cause moisture not freezing phenomenon, and describe the characteristics and limits of application of several estimation models of unfrozen water amount (UWA) in soils. We also present an overview of measurement methods of UWA and show unfrozen water curve (the relationship between UWA and temperature) for some types of soils received by pulsed NMR method. In addition, the application of TDR method to frozen soil is investigated based on the “mixture model”. The derivation of unfrozen water curve from the soil water retention curve through generalized form of Clausius Clapeyron equation is also discussed.

Key Words : unfrozen water, frozen ground, NMR, TDR, soil water retention curve

1. はじめに

土中には0°C以下に冷やされても凍結しない水(不凍水)が存在する。不凍水の量は粒径分布や比表面積、鉱物組成や有機物量など土質によって異なり¹⁾、温度低下に伴い減少する。不凍水量の減少は、凍土の強度や透水性^{2),3)}、凍土中の微生物活性⁴⁾を劇的に変化させる。また、凍土の熱的性質も、不凍水量や水量によって大きく変化する。凍土中では温度勾配にしたがい不凍水が流動する^{5),6)}。不凍水の流動は、凍結・融解に晒される土壌中の、水のみならず化学物質やコロイド粒子の再配分を引き起こす。このため、地盤改良や廃棄物・化学物質漏洩防止に凍土を利用する場合、寒冷な農地の水・溶質管理を考える場合、融雪水による土壌浸食や凍土地帯の水・熱循環を予測する場合、土中の不凍水量やその挙動をよく理解することが重要である。また、不凍水は土に限らず、様々な多孔質体や粉体中に存在する。このため、土中の不凍水に関する知見は植物の耐寒性⁷⁾や不凍タンパク質⁸⁾、燃料電池の性能向上^{9),10)}など、様々な分野に応用されている。そこで、ここでは凍土中の不凍水の測定法と、不凍水量の推定モデルの現状と問題点を述べる。

2. 不凍水量の測定

(1) 種々の測定法

凍土中の不凍水量については、これまでに多くの測定法が提案されている。水が氷に相変化する際の体積変化を利用する体積膨張法¹¹⁾、凍結潜熱を利用する氷点降下法、乾燥試料を氷と接触・平衡させ、試料の水分変化を測定する接触法¹²⁾はその歴史も古く、比較的容易に不凍水量を測定できるが、測定に時間を要する、精度が十分でないなどの問題を伴う。水と氷の赤外線吸収係数の違いを利用するフーリエ変換赤外分光(FTIR)法や、磁場中の水と氷のプロトンの誘電緩和時間の違いを利用する核磁気共鳴(NMR)法^{13),14)}は、液状水と氷の物性の違いを直接測定する手法であり、迅速且つ正確に不凍水量を測定できる一方、機器が高価である、試料を現場でそのまま測定できないなどの問題を内包する。水と氷の比熱の違い、潜熱を利用した各種カロリーメータ法¹⁵⁾⁻¹⁸⁾も比較的用いられる方法であるが、現場やカラム実験での不凍水量のモニターには利用できない。

時間領域反射率測定(TDR)をはじめとする土の比誘電率測定は、比較的安価で簡単、迅速、且つ非破壊に土中水分量や溶質濃度を推定できるため、現場やカラム実験に利用される^{19),20),21)}。しかしながら、凍土の比誘電率と不凍水量の関係は、土質や地温変化、さらには含水量の影響を受ける^{22),23)}。このため、凍土の不凍水量を推定する場合、市販の誘電率測定型土中水分計の測定値をそのまま利用することはできず²⁴⁾、用途に応じた検量線を別途用意する必要がある。

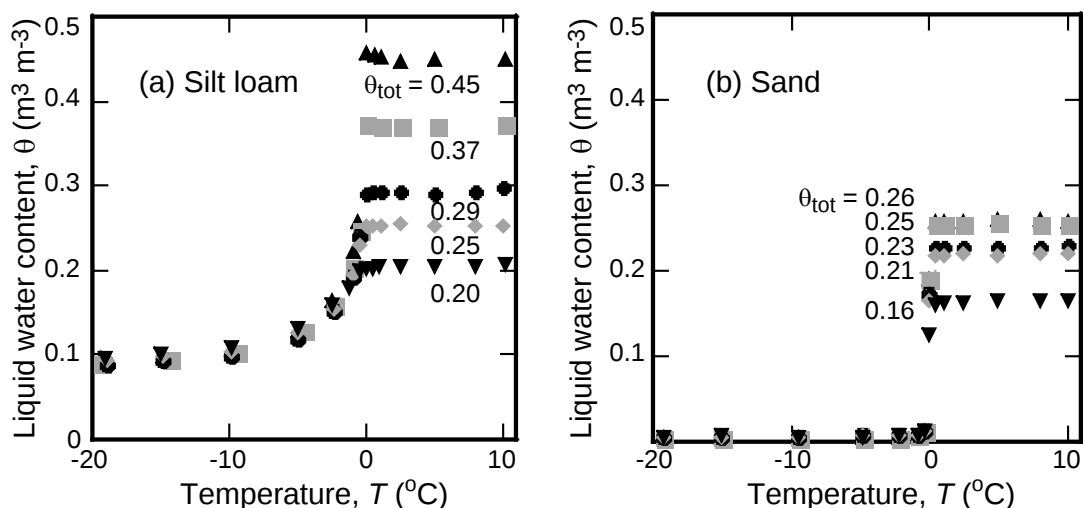


Fig.1 Liquid water content of (a) Silt loam and (b) Sand with different total water content, θ_{tot} measured by pulsed NMR.

Table 1 Properties of soil samples

Sample	Texture	Slope
Sand	Tottori dune	S
Sand2	Toyoura	S
Silt loam	Fujinomori	SiL
GB	Glass beads	Si
Clay1	Bentonite	C
Clay2	Kaolinite	C
Andisol1	Hokkaido	SiL
Andisol2	Nagano	-
Andisol3	Mie	C
Andisol4	Kumamoto	-
Loam1	Kagawa	L
Loam2	Okinawa	L

ところで、土の保持する水分量と土中水の圧力の関係を土の水分保持特性と呼ぶ。土の乾燥過程と凍結過程における土粒子周囲の液状水膜の形状の相同性を仮定し、水-空気と水-氷の表面自由エネルギー差を等しいと見なせば、相平衡の状態方程式を介して水分保持曲線から土の不凍水量曲線(温度と不凍水量の関係)を導くことができる^{25), 26)}。不凍水量に相当する低水分領域の水分保持曲線は、露点計測型の水ポテンシャル計等で比較的容易に測定できる。仮定の検討は未だ必要ではあるが、こうした水分保持曲線と不凍水量曲線の関連づけは、凍土中の水・熱同時移動の数値計算にも有用である^{27), 28), 29)}。

凍土中の不凍水量の測定法については、測器の価格や測定できる試料の制約(サイズや破壊・非破壊など)、測定時間や精度にそれぞれ長所短所があり、現状では、予算や用途に応じて選択せざるをえない。いずれの手法も、概ね同等の不凍水量を評価できると考えられてはいるが、より簡便かつ正確に現場で不凍水量を測定できる手法の開発が今後期待される。

(2) NMR法とTDR法による測定

異なる含水率に調整したシルトロームと砂(Table 1)の不凍水量をパルス型NMRで測定した²³⁾。Fig. 1に温度と土中の液状水量の関係を示す。図中、0°C以

下の液状水量は不凍水量であり、全水量(0°C以上の水分量)と不凍水量の差は含氷量を示す。シルトローム中では、温度低下に伴い徐々に不凍水量が減少したが、-20°Cにおいても0.1 m³m⁻³程度の水が未凍結状態を維持した。一方、砂中では0°C~-1°Cの範囲でほとんどの全ての水が凍結した。いずれの土についても、全水量(氷量)が異なっても、ほぼ同一の不凍水量曲線となった。不凍水量曲線には飽和度依存性はなく、不飽和土の場合、0°Cから含水率が飽和土の不凍水量曲線と一致する温度まで、土中に氷は存在しないといえる。

次に、NMR法で使用した土と同じ全水量、乾燥密度、温度の土の比誘電率をTDR法で測定した。尚、凍土のように液状水量が少ない試料の比誘電率を測定する場合は、純水の比誘電率のみならず、空気あるいは絶乾試料の比誘電率も正しく測定できるよう、(特にセンサープローブが短い場合)TDRの波形解析に留意が必要である。Fig. 2に土の比誘電率と温度の関係を示す²³⁾。0°C以上においては、比誘電率は概ね一定値となったが、高含水率の試料ほど、温度低下に伴い比誘電率が増大した。これは液状水の比誘電率の温度依存性による。0°C以下においては、温度が下がるほど比誘電率が減少した。これは、凍結の進行に伴う不凍水の減少に起因する。ところで、これらの土の不凍水量曲線(Fig. 1)は、-1°C以下においては、全水量にかかわらず同じ曲線で示された。しかしながら比誘電率と温度関係は、-1°C以下においても、全水量が少ないほど小さくなった。凍土の比誘電率には、氷の量とその比誘電率あるいは氷の存在に起因する不凍水の比誘電率の変化が影響していると考えられる。

ここで、TDR法で測定した比誘電率とNMR法で測定した液状水量を比較した(Fig. 3)。図中、未凍結の試料を白抜き、0°C以下の試料を中塗りの点で示した。尚、0°C以下の試料については、低温の試料ほど低水分側に位置する。ところで、土の比誘電率 ϵ_r と液状水量 θ の関係はしばしば3次式で近似される。

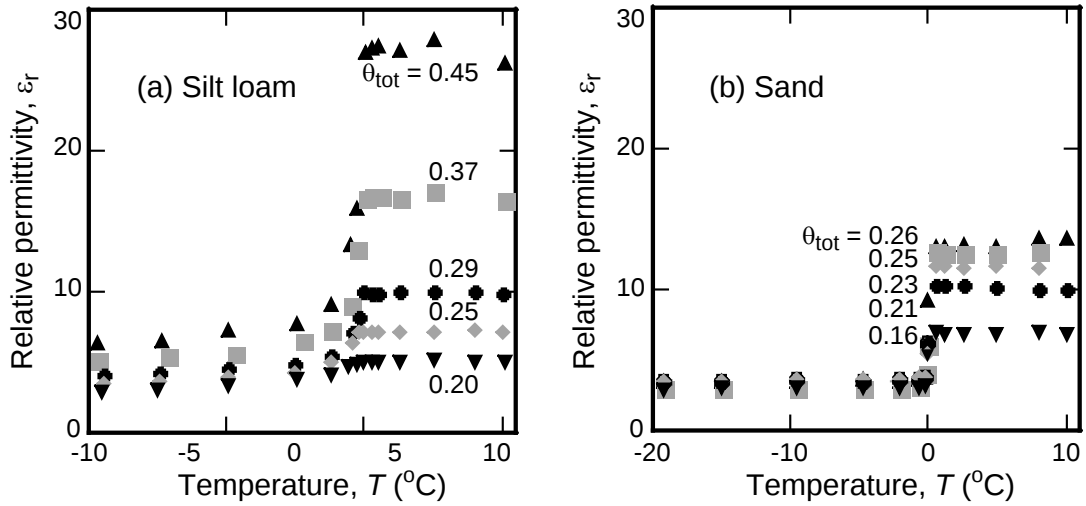


Fig.2 Relative permittivity of (a) Silt loam and (b) Sand with different total water content, θ_{tot} measured by pulsed NMR.

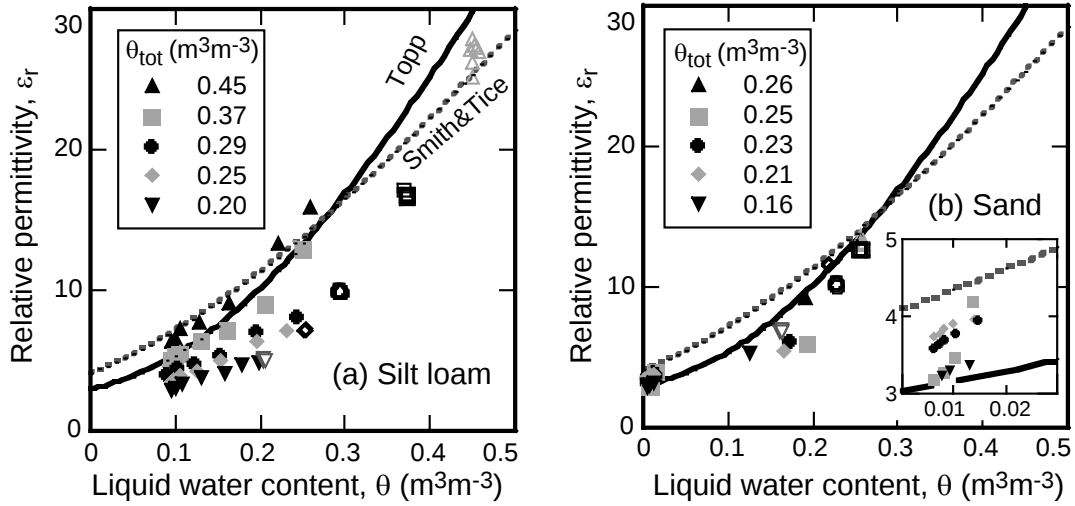


Fig.3 The relationship between the liquid water content and relative permittivity of (a) Silt loam and (b) Sand. The closed and open markers indicate samples at subzero and above-zero temperatures. The solid and dashed lines were estimated by the equations proposed by Topp³⁰⁾ and Smith and Tice³¹⁾, respectively.

$$\epsilon_r = A\theta^3 + B\theta^2 + C\theta + D \quad (1)$$

ここで、 A, B, C, D は任意の係数である。Toppら³⁰⁾は数十種の土の ϵ_r - θ 関係を調べ、多くの土に適用できる式(1)の係数を経験的に示した(Table 2)。Smith and Tice³¹⁾は凍土中の不凍水量をNMR法で測定し、凍土についての式(1)の係数を提案した(Table 2)。Fig. 2にはこれらの式も併記した。砂については、未凍土と凍土の違いにかかわらず、ToppやSmith and Ticeの式は、液状水量と比誘電率の関係を概ね表すようにも見える(ϵ_r が1異なると θ が0.05異なる)。また、 -0.1°C 以下では不凍水量がほとんど変化しないことから、凍土の不凍水量を3次の検量線を用いて ϵ_r から推定する場合、定数項 D の値が特に重要となる。シルトロームについては、常温において、比誘電率がTopp式による推定値より小さくなった。これは吸着水の比誘電率がバルクの水より低いことによる。また、 0°C 以下においては、同じ液状水量であっても、氷量が増すほど比誘電率が上昇した。こ

のため、こうした土において、氷量(全水量)の違いを考慮せず、飽和凍土を用いて検量線を作成すると、不飽和凍土の不凍水量を過小評価することになる。3次の検量線を用いる場合は、前もって幾つかの飽和度の凍土について検量線を作成し、実際の全水量に応じてこれを内挿する³²⁾などの工夫が必要である。

(3) 凍土の比誘電率と混相モデル

異なる比誘電率を持つ n 相が混合した場合、マクロにみた混合相の比誘電率 ϵ_r は次式で表される。

$$\epsilon_r^\alpha = \sum_{j=1}^n \theta_j \epsilon_j^\alpha \quad (2)$$

ここで、 θ_j は j 相の体積割合、 α は形状因子であり、理想的な球体が溶媒に分散した系では $1/3$ となる³³⁾。Rothら³⁴⁾は、土粒子が水や空気と混合した場合、 α は $1/3 \sim 1$ 程度になることを示し、汎用的には $\alpha = 0.5$ とすることを提案している。

土粒子の誘電率を ϵ_s とすれば、不飽和土の見掛けの比誘電率 ϵ_r は次式で示される。

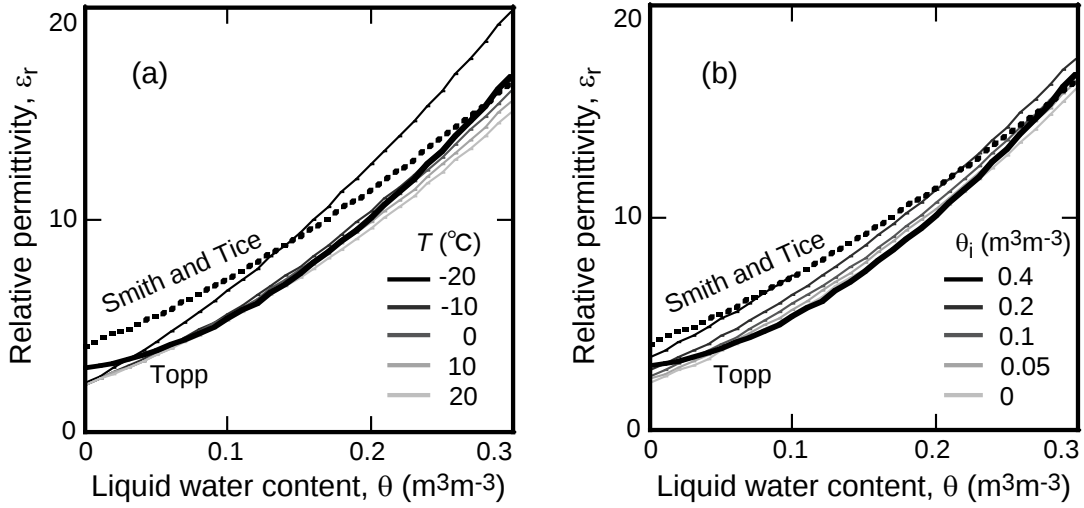


Fig. 4 Change in relative permittivity of soil depending on (a) temperature and (b) ice content estimated by the mixing model (Eq. 5) with $\epsilon_a = 1$, $\epsilon_s = 4.5$, $\epsilon_i = 3.6$, $\theta_s = 0.45$ and $\alpha = 0.5$.

$$\epsilon_r^\alpha = \theta_s \epsilon_s^\alpha + \theta_i \epsilon_i^\alpha + (1 - \theta_s - \theta) \epsilon_a^\alpha \quad (3)$$

ここで、 θ_s は固相率である。尚、空気の比誘電率 ϵ_a は約1、石英や長石の比誘電率は3~4、カオリナイトやイライトなど粘土鉱物は10~20程度である³⁵⁾。また、液状水の比誘電率 ϵ_l は温度(T)依存性を持つ。

$$\epsilon_l = 88.15 - 0.414T + 0.00131T^2 + 0.0000046T^3 \quad (4)$$

凍土の場合は、氷の相が式(3)に加わる。すなわち、氷の誘電率と体積割合をそれぞれ ϵ_i 、 θ_i とすれば、

$$\epsilon_r^\alpha = \theta_s \epsilon_s^\alpha + \theta_i \epsilon_i^\alpha + \theta_l \epsilon_l^\alpha + (1 - \theta_s - \theta - \theta_i) \epsilon_a^\alpha \quad (5)$$

ここで、全水量を θ_{tot} ($\theta_l = \theta_{tot} - \theta$)とし、式(5)を変形すれば、凍結過程にある土の液状水量を比誘電率から推定することができる。

$$\theta(\epsilon_l^\alpha - \epsilon_i^\alpha) = (\epsilon_r^\alpha - \epsilon_a^\alpha) - \theta_s(\epsilon_s^\alpha - \epsilon_a^\alpha) - \theta_i(\epsilon_i^\alpha - \epsilon_a^\alpha) \quad (6)$$

吸着水(不凍水)の誘電率はバルクの水より低いと考えられるので、こうした項を加えれば、式(6)をより現実的なモデルにすることも可能である^{36), 37)}。

ところで、式(3)の右辺を θ_s について整理し、完全混相($\alpha = 1/3$)を仮定すれば、式(3)は式(1)と同型となり、各係数の値を求めることができる。

$$\begin{aligned} A &= (\epsilon_l^\alpha - \epsilon_a^\alpha)^3 \\ B &= 3(\epsilon_l^\alpha - \epsilon_a^\alpha)^2 (\theta_s \epsilon_s^\alpha - \theta_s \epsilon_a^\alpha + \epsilon_a^\alpha) \\ C &= 3(\epsilon_l^\alpha - \epsilon_a^\alpha) (\theta_s \epsilon_s^\alpha - \theta_s \epsilon_a^\alpha + \epsilon_a^\alpha)^2 \\ D &= (\theta_s \epsilon_s^\alpha - \theta_s \epsilon_a^\alpha + \epsilon_a^\alpha)^3 \end{aligned} \quad (7)$$

$\epsilon_a = 1$, $\epsilon_s = 80$, $\theta_s = 0.45$ とすると、それぞれの値はTable 2となる。これらの係数を使った場合と、Topp式、Smith and Ticeの式を比較すると、常温の各種の土に対し、全体的によく傾向を示すようにフィッティングしたTopp式に対し、Smith and Ticeの式は液状水量が少ない凍土に特化しており高含水率の土の水分量を過小評価すること、 $\alpha = 1/3$ を仮定した混相モデルは全体の水分量を過小評価しがちであることが分かる。尚、係数Aは、理論的には正の値をとるべき係数といえる。

混相モデルは理論モデルであり、必ずしも全ての土を良く表すわけではないが、凍土の比誘電率の温

Table 2 Coefficient of Eq. 1.

	Eq.7	Topp ³⁰⁾	Smith and Tice ³¹⁾
A	36.27	-76.7	-33.47
B	41.56	146	64.95
C	15.87	9.3	24.82
D	2.02	3.03	4.09

度や水量依存性を評価することができる。Fig. 4に様々な温度、含水率の凍土について、混相モデルで算出した比誘電率と不凍水量の関係を示す。同じ比誘電率の凍土であっても温度が10℃異なれば、あるいは含水率が0.1異なれば、不凍水量が0.05 m³m⁻³程度異なることがわかる。凍土の不凍水量はわずかにあるため、こうした読み違いの占める割合は相対的に大きい。現場でTDRなどの誘電率計を用いる場合、比誘電率のこうした変化を季節変化や空間変動と解釈し間違えないよう留意が必要である。

(4) 水分保持曲線からの推定

土中水の圧力は大気圧より低く、このため土は水を保持する。土中水圧 h と土が含む水の量(体積含水率 θ)の関係は、土の水分保持曲線と呼ばれ、土中の物質移動の予測や植物の水ストレスを考える上で必要不可欠な特性である。

不飽和土の θ は土粒子間の毛管保水や土粒子表面への吸着の形態に依存し、乾燥とともに、圧力の高い(エネルギー状態がバルクに近い)水から蒸発する。一方、土が凍結する場合、土粒子と氷間の不凍水膜の厚さは、液状水-氷界面の毛管力や土粒子表面の表面力に依存し³⁸⁾、温度の低下とともに毛管力や表面力の影響の弱い水から順に凍結する。すなわち、乾燥過程と凍結過程では、土中の水の分布形状やエネルギー状態を概ね同様と見なすことができる^{25), 26)}。ところで、水と氷が共存する系においては、相平衡の状態方程式であるクラウジウス-クラペイロン式(GCC式)が成立する。

$$v_l \frac{dP_l}{dT} - v_i \frac{dP_i}{dT} = \frac{L_f}{T} \quad (8)$$

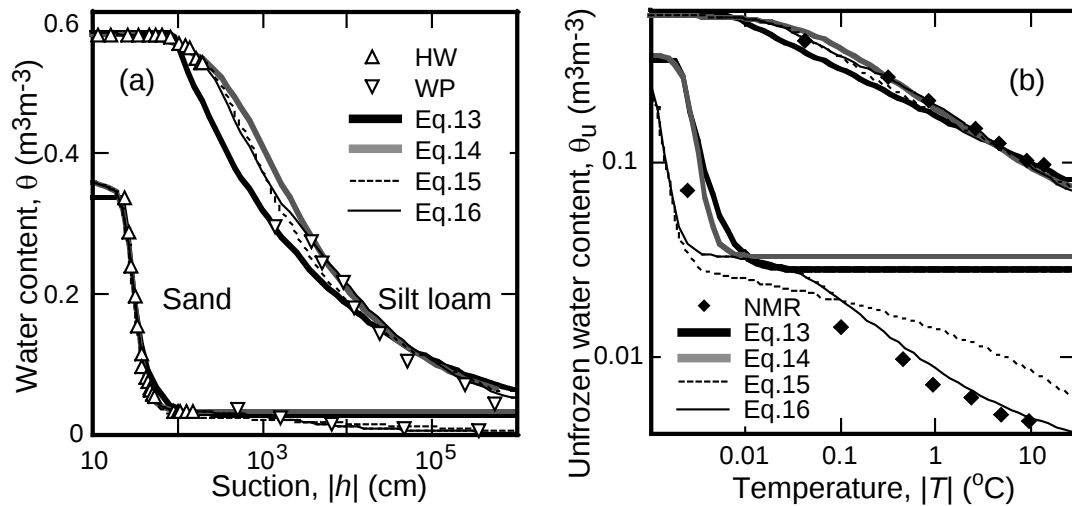


Fig. 5 (a) Soil retention curve of Silt loam and Sand measured by hanging water method and water potential meter, and (b) unfrozen water curve estimated from (a) through Eq. 9.

ここで、 P_1 と P_i は水と氷の圧力、 v_1 と v_i は水と氷の比容積である。系が溶質を含む場合は、濃度に比例した凝固点降下項が式(8)に加わる。ここで、凍土中の不凍水についてもGCC式が成り立つとし、不飽和土の凍結過程における氷圧の変化を無視できるとすれば、式(8)より不凍水圧と温度の関係が導かれる。

$$h = \frac{L_f}{g} \ln \frac{T}{T_m} \quad (9)$$

ここで、 $\rho g h = P_1$ であり、 T_m は水の融点、 T は不凍水の温度(K)である。尚、Koopman and Miller²⁶⁾は、毛管保水が卓越する砂やシルト質土の場合、気液界面と気氷界面の表面自由エネルギーの比を用いた式(9)の補正を提案しており、Black and Tice³⁹⁾は、これを実験的に検証している。

凍結過程と乾燥過程の水膜の相同性の仮定と式(9)を用いることで、室温の土の水分保持曲線と凍土の不凍水曲線は互に変換可能となる。Fig. 5aに吸引法と露点計測式水ポテンシャル計で測定したシルトロームと砂の水分保持曲線を示す。図中には式(13)–(16)でフィッティングした曲線も示した。Fig. 5bに、この水分保持曲線と式(9)から導いた不凍水曲線を示す。図中にはNMR法で測定した不凍水量の実測値も併記した。図中、水分保持曲線からの換算値と実測の不凍水曲線はよく一致しており、これらの土については上述の仮定が有効であることがわかる。

3. 不凍水量の推定モデル

(1) 理論モデル

土中の不凍水の存在機構は、主に3つの要因からなる³⁸⁾。まず、土中水の表面自由エネルギーは固相(土粒子、氷)の表面力によって低下する。このため、固相表面の近傍に膜状に存在する水の凝固点はバルクの水より低くなる。仮に、表面力にvan der Waals力のみを考えた場合、固相表面近傍の水の凝

固点は次式で表され、表面に近づくほど低下する。

$$\Delta T = -\frac{A_H T_m}{6\pi\rho_i L_f d^3} \quad (10)$$

ここで、 $\Delta T = T_m - T$ は凝固点降下、 A_H はHamaker常数、 ρ_i は氷の密度、 d は固相表面からの距離である。土粒子-水間の A_H は通常 $-10^{19} \sim -10^{21}$ J程度であり^{40), 41)}、式(10)から、土粒子表面近傍の数分子層内の水は -30°C 以下に冷やされても凍結しないことがわかる。尚、荷電表面においてはvan der Waals力に加えCoulomb力の影響も式(10)に加わる⁴²⁾。次に、土中の水の凝固点は土粒子間隙の界面曲率によって降下する。半径 r の円柱状の氷を考えた場合、その凝固点はGibbs-Thomson効果で表される。

$$\Delta T = \frac{T_m \gamma}{\rho_i L_f r} \quad (11)$$

ここで、 γ は氷-水間の界面自由エネルギーである。式(11)から、半径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の粒子間隙や固相表面の細孔内の水は、 0.25°C 以下に冷やされないで凍結しないことがわかる。さらに、土中の水の凝固点は溶解物質によっても降下する⁴¹⁾。

式(10)、(11)によれば、土中では温度が低下するにつれ、固相表面からの距離が遠い水および径が大きな孔内の水から順に凍結し、不凍水量が減少する。この際、表面力が卓越する土や温度範囲では、不凍水量の減少傾向は式(10)にしたがい、温度の $-1/3$ 乗に比例する。また、温度と圧力が一定であれば、不凍水量は比表面積、交換性陽イオン量や溶質の種類と量などによる。Table 1に示す種々の不飽和土について測定した不凍水量と温度の関係をFig. 6に両対数で示す。いずれの土の $\log \theta_u - \log \Delta T$ 関係もほぼ線形(累乗関数)となった。それぞれの土の回帰直線の比例係数をTable 1に示す。有機物を含まない不飽和な砂やシルトローム(下層土)、耕作地のローム土(生土)、火山灰起源の異なる各地の黒ぼく土(生土)については、いずれも不凍水量が温度の $-1/3$ 乗に概ね比例した。これらの土中では、水を含む半径

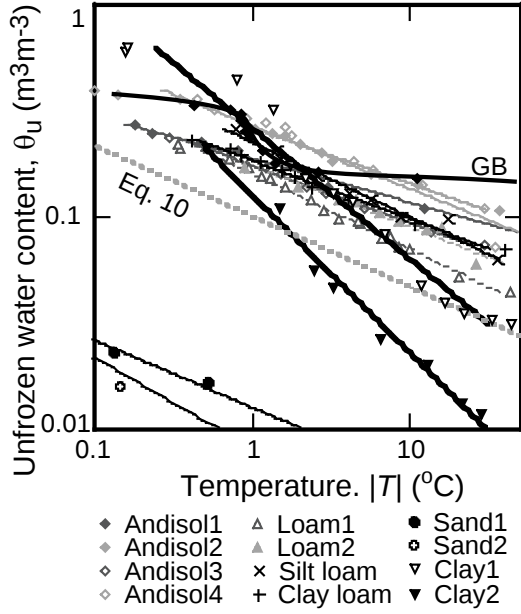


Fig. 6 Unfrozen water curves of 13 samples.

0.1 μm 以下の細孔がほとんど存在せず、表面力による不凍水の保持が支配的であると考えられる。黒ぼく土は微細な土粒子がシルトから砂程度の団粒を形成し、団粒間の粗間隙と団粒内の微細間隙を併せ持つ土と考えられているが、こうした構造に由来する不凍水量曲線の変化は、 -1°C 以下の温度範囲ではほとんど確認できなかった。一方、粘土や、ガラスビーズについては、Fig. 6の回帰直線の傾きが $-1/3$ より急になった。これは、こうした微細間隙を多く含む土については、不凍水量に対する式(11)の寄与が無視できないことを示唆している。

Table 2のGBは、粒径を均一に揃えた(2.2 μm)ガラス粉体であり、粒子表面に3 nm程度の細孔を多く有する。ここで、ガラスビーズの細孔径分布をBET法で測定し、対応する凝固点降下を式(11)から換算した。次に、表面力の影響範囲を粒子表面から10 nmまでと仮定して、式(12)と足し合わせた(Fig. 7)。図から、式(10)と式(11)の和で不凍水量を概ね表されることが確認できる。Watanabe and Mizoguchi⁴¹⁾は表面力と間隙曲率の効果に溶質の寄与も加え、異なる溶質濃度で飽和した粘土やシルトロームの不凍水量曲線を、比表面積、細孔分布関数、溶質濃度を用いて表した。また、Watanabe and Flury³⁾は土を毛管の束と考え、未凍土の水分保持曲線と式(10)、式(11)から凍土の不凍水量と不飽和透水係数の関係を導いている。

(2) 経験モデル

不凍水量の理論モデルは、多くの物性値を要したり、算出が複雑な場合があり、数値計算等への応用や現場での簡便な不凍水量推定に必ずしも向いているとは言い難い。そこで、不凍水量と温度の関係は、古くより、土の比表面積や活性度、粘土鉱物の種類や量などを用いて、経験的に累乗関数や多項式で近似されてきた^{43), 44)}。中でも最も単純且つ広く用いられているのは以下の近似式であろう^{45), 46)}。

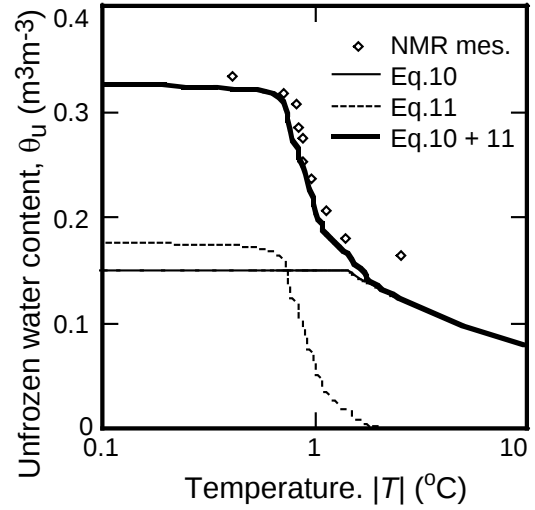


Fig. 7 Unfrozen water curve of uniform sized glass beads (GB), which surface contains nano-pores.

$$\theta_u = a(-T)^b \quad (12)$$

ここで、 a , b は土固有の定数と言われている。ただし、式(12)は式(10)と同型をしており[$\theta_u = dS = (-A_H T_m S^3 / 6\pi\rho_s L_f)^{-1/3} \times (-T)^{-1/3}$]、 a は比表面積 S に比例した定数と見なせる。また、細孔分布に極端な偏りがある土でなければ、Fig. 6より b は微細間隙の割合(あるいは細粒分)に比して $-1/3$ より小さくなる定数と見なすことができる。

(3) 水分保持曲線との連携

土壌物理学の分野では、これまで、土の水分保持曲線を表す様々な関数モデルが提案されてきた⁴⁷⁾。凍土中の水移動の数値計算^{29) 48)}によく使われるモデルとしては、Brooks and Corey⁴⁹⁾のモデル

$$S_e = \begin{cases} |ah|^{-n} & h < -1/\alpha \\ 1 & h \geq -1/\alpha \end{cases} \quad (13)$$

や、van Genuchten⁵⁰⁾のモデル

$$S_e = (1 + |ah|^n)^{-m} \quad (14)$$

がある。ここで、 $S_e = (\theta - \theta_r) / (\theta_s - \theta_r)$ は有効飽和度、 θ_s と θ_r は飽和および残留含水率、 α と n , $m = 1 - 1/n$ はそれぞれ水分保持曲線の空気侵入値と傾きを決めるパラメータである。式(13) (14)とも、不凍水曲線に換算した際重要となる低水分領域では、水分量が $|h|$ の(式(9)で換算すれば $|T|$)の累乗になるのは、式(10)と同様である。Fig. 5bに式(9)を介してこれらのモデルから推定した不凍水量曲線を示す。シルトロームについては、いずれのモデルも不凍水量を比較的よく表した。一方、砂については、不凍水量が少なく残留含水率 θ_r 以下となるため、両モデルとも不凍水量曲線を表すことができなかった。低水分領域の水分減少を表せるよう、式(14)を改良したモデルに、例えばFayer and Simmons⁵¹⁾のモデルがある。

$$\theta = \chi(h)\theta_a + (\theta_s - \chi(h)\theta_a) \left[1 + (ah)^n \right]^{-m} \quad (15)$$

ここで、 $\chi = 1 - \ln(-h)/\ln(-h_m)$, h_m は $\theta = 0$ となる炉乾

状態に相当する土中水圧力、 θ_a は水分保持曲線の形状を与えるパラメータである。また、Durner⁵²⁾は式(14)を2本足し合わせることで、マクロポアや団粒構造などに起因する水分保持曲線の変化を表現した。

$$S_e = w_1 \left[1 + (\alpha_1 h)^{n_1} \right]^{-m_1} + w_2 \left[1 + (\alpha_2 h)^{n_2} \right]^{-m_2} \quad (16)$$

ここで、 $w_1 + w_2 = 1$ は重み係数である。Fig. 5bに式(9)を介してこれらのモデルから推定した不凍水量曲線を示す。式(15)は h_m に向けて液状水量を対数関数で減少させるため、不凍水量曲線の曲率を上手く表わすことができない。一方、式(16)は、パラメータを多く要するが、水分保持曲線、不凍水量曲線ともよく表すことができるモデルだと言える。尚、いずれのモデルを用いる場合においても、凍結面近傍（ -0.1°C 近傍）の激しい不凍水量変化を再現するため、 $-1000 < h < -500$ cm付近の水分保持曲線の形状を決めるパラメータ調整に留意が必要がある。

式(13)～(16)のような水分保持関数は、不飽和透水係数の導出⁵³⁾にも用いられるため、土中の水・熱移動の数値計算には欠かせない関数モデルである。土の凍結・融解過程においては、高含水量の凍土の融解や、融雪水の浸潤など飽和近く（ $h = 0$ cm）から、マイナス数十 $^\circ\text{C}$ の凍土（ $h < -10^5$ cm）まで、土中水が様々な圧力変化に晒される。このため、凍土の数値計算においては、広い圧力範囲において水分保持曲線のみならず不凍水量曲線も評価できるモデルを、土質に応じて選択することが必要である。

4. おわりに

凍土中でも凍結しない水、不凍水について、その測定例と測定法を幾つかの土に対して示した。また、混相モデルに基づき、凍土の比誘電率の温度および水量依存性や、経験的検量線の係数の意味を考察した。NMR法のように水分子の物性そのものを直接計測する方法であっても、氷や土の構造変化を正しく検討しないと、不凍水量を誤評価することがある。特に誘電率を利用した土壌水分計は、値をブラックボックス的に提示する製品が多いため、検量線に乾燥密度や温度、全水量（含水量）の影響を如何に加味するか、凍土に応用する前に検討が必要であろう。

土粒子の表面力と粒子間隙の界面圧力に基づき、不凍水の存在機構を論じた。また、こうした理論に基づき、不凍水量推定への応用例や経験的モデルの関数の解釈を示した。一方、土の不凍水量曲線と水分保持曲線の類似性がしばしば述べられる。そこで、相平衡の状態方程式を介して水分保持曲線から不凍水量を推定する方法と留意点をまとめ、その際に適した関数モデルを検討した。

凍土中の物質移動を論じる場合、不凍水量と全水量を同時に明らかにすること、不凍水量の変化のみならず挙動も明らかにすることが重要である。また、融雪水の浸潤や凍上現象など、対象に応じて不凍水量の空間変動や非平衡性、凍結・融解に伴うヒステ

リシスも検討されるべきであろう。今後は、より汎用性の高いモデルやパラメータ推定法の構築や、現場で簡単迅速且つ正確に不凍水量と全水量を同時測定できる方法の開発、さらには、数値計算とあわせて現象の理解が進むことが期待される。

参考文献

- 1) Anderson, D.M. and Tice, A.R. (1972): Predicting unfrozen water contents in frozen soils from surface area measurements, *Highw. Res. Rec.*, **393**, 12-18.
- 2) McCauley, C.A., White, D.M., Lilly, M.R. and Nyman D.M. (2002): A comparison of hydraulic conductivities, permeabilities and infiltration rates in frozen and unfrozen soils, *Cold Reg. Sci. Tech.*, **34**, 117-125.
- 3) Watanabe, K. and Flury, M. (2008): Capillary bundle model of hydraulic conductivity for frozen soil, *Water Resour. Res.*, **44**, W12402, doi:10.1029/2008WR007012.
- 4) Watanabe, K. and Ito, M. (2008): In situ observation of the distribution and activity of microorganisms in frozen soil, *Cold Reg. Sci. Tech.*, **54**, 1-6.
- 5) Hoekstra, P. (1966): Moisture movement in soils under temperature gradients with the cold-side temperature below freezing, *Water Resour. Res.*, **2**, 241-250.
- 6) Fukuda, M., Orhun, A. and Luthin, J.N. (1980): Experimental studies of coupled heat and moisture transfer in soils during freezing, *Cold Reg. Sci. Tech.*, **3**, 223-232.
- 7) Sparks, J.P., Campbell, G.S., Black, R.A. (2001): Water content, hydraulic conductivity and ice formation in stems of *Pinus contorta*: a TDR case study, *Oecologia*, **127**, 468-475.
- 8) Zepeda, S., Yokoyama, E., Uda, Y., Katagiri, C., Furukawa, Y. (2008): In situ observation of antifreeze glycoprotein kinetics at the ice interface reveals tow-step reversible adsorption mechanism, *Cryst. Growth. Des.*, **8**, 3666-3672.
- 9) He, S. and Mench, M.M. (2006): One-dimensional transient model for frost heave in polymer electrolyte fuel cells. I. Physical Model, *J. Electrochemical Soc.*, **153**, A1724-A1731.
- 10) Thompson, E.L., Jorne, J., Gu, W. and Gasteiger, H.A. (2008): PEM fuel cell operation at -20°C . I. Electrode and membrane water storage, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, B625-B634.
- 11) Push, R. (1979): Unfrozen water as a function of clay microstructure, *Proc. 1st Int. Symp. Ground Freezing*, Elsevier Sci. Pub. Comp., Amsterdam, 157-162.
- 12) Akimov, Y.P., Yershov, E.D. and Cheveryov, V.G. (1984): Contributed Soviet papers: The physicochemical nature of the formation of unfrozen water in frozen soils, *Proc. 4th Int. Conf. Permafrost*, Univ. Alaska Fairbanks, Fairbanks, 195-199.
- 13) Tice, A.R., Burrous, C.M. and Anderson, D.M. (1978): Determination of unfrozen water in frozen soil by pulsed nuclear magnetic resonance, *Proc. 3rd Int. Conf. Permafrost*, National Academy Press, Washington D.C., 149-155.
- 14) Tice, A.R., Oliphant, J.L., Nakano, Y. and Jenkins, T.F. (1982): Relationship between the ice and unfrozen water phases in frozen soil as determined by pulsed nuclear magnetic resonance and physical desorption data. *Rep. 82-15*, U.S. CRREL, Hanover.
- 15) Kolaian, J.H. and Low, P.F. (1963): Calorimetric determination of unfrozen water in montmorillonite paste, *Soil Sci.*, **95**, 376-383.

- 16) Anderson, D.M. and Tice, A. (1973): The unfrozen interfacial phase in frozen soil water systems, *Ecol. Study*, **4**, 107-125.
- 17) Anderson D.M, and Tice, A. (1971): Low temperature phases of interfacial water in clay-water systems, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **35**, 47-54.
- 18) Kozloski, T. (2003): A comprehensive method of determining the soil unfrozen water curves. 1. Application of the term of convolution, *Cold Reg. Sci. Tech.*, **36**, 71-79.
- 19) Patterson, D.E. and Smith, M.W. (1981): The measurement of unfrozen water content by time-domain reflectometry: Results from laboratory test, *Can. Geotech. J.*, **18**, 131-144.
- 20) Spaans, E.J.A. and Baker, M. (1995): Examining the use of time domain reflectometry for measurement of liquid water content in frozen soil, *Water Resour. Res.*, **31**, 2917-2925.
- 21) Seyfried, M.S. and Murdock, M.D. (1996): Calibration of time domain reflectometry of measurement of liquid water in frozen soils. *Soil Sci.*, **161**, 87-98.
- 22) Yamanaka, T. and Kaihotsu, I. (2003): TDR Measurement of soil moisture in a cold-arid region :Effects of temperature variation and soil freezing/melting phenomena. Soil moisture monitoring in diverse regions. Electronic monograph 1, Terrestrial Environment Research Center, Univ. of Tsukuba, 1-7.
- 23) Watanabe, K. and Wake, T.: Measurement of unfrozen water content and relative permittivity of frozen unsaturated soil using NMR and TDR, *Cold Reg. Sci. Tech.*, in review.
- 24) Yoshikawa, K. and Overduin, P.P. (2005): Comparing unfrozen water content measurements of frozen soil using recently developed commercial sensors, *Cold Reg. Sci. Tech.*, **42**, 250-256.
- 25) Williams, P. (1964): Unfrozen water content of frozen soil and soil moisture suction, *Geotechnique*, **14**, 231-246.
- 26) Koopmans, R.W.R. and Miller, R.D. (1966): Soil freezing and soil water characteristic curves, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **30**, 680-685.
- 27) Zhao, L., Gray, D.M., and Male, D.H. (1997): Numerical analysis of simultaneous heat and mass transfer during infiltration into frozen ground, *J. Hydrol.*, **200**, 345-363.
- 28) Stähli, M., Jansson, P.-E. and Lundin L.-C. (1999): Soil moisture redistribution and infiltration in frozen sandy soils, *Water Resour. Res.*, **35**, 95-103.
- 29) Hansson, K., Šimůnek, J., Mizoguchi, M., Lundin, L.-C. and van Genuchten, M.T. (2004): Water flow and heat transport in frozen soil: Numerical solution and freeze-thaw applications, *Vadose Zone J.*, **3**, 693-704.
- 30) Topp, G.C., Davis, J.L. and Annan, A.P. (1980): Electromagnetic determination of soil water content: Measurements in coaxial transmission lines, *Water Resour. Res.*, **16**, 574-582.
- 31) Smith, M.W. and Tice, A.R. (1988): Measurement of the unfrozen water content of soil: Comparison of NMR and TDR methods. *Rep.* 88-10, U.S. CRREL, Hanover.
- 32) 和気朋己 (2008):凍結過程における不飽和土中の水・熱移動, 三重大学修士論文, p127.
- 33) Landau, L.D. and Lifshitz, E.M. (1959) *Electrodynamics of continuous media*, 井上健男・安河内昂・佐々木健訳, 東京図書, 296p
- 34) Roth, K., Schuln, R., Flühler, H. and Attinger, W. (1990): Calibration of time domain reflectometry for water content measurement using a composite dielectric approach, *Water Resour. Res.*, **26**, 2267-2273.
- 35) Olhoeft, G.R. (1981): Electrical properties of rocks, *Physical Properties of Rocks and Minerals*, Y.S. Touloukian, C.Y. Ho and R.F. Roy et., McGraw-Hill, New York, pp.257-329.
- 36) Birchak, J.R., Gardner, C.G., Hipp, J.E. and Victor, J.M. (1974): High dielectric constant microwave probes for sensing soil moisture, *Proc. IEEE*, **62**, 93-98.
- 37) Bittelli, M., Flury, M. and Roth, K. (2004): Use of dielectric spectroscopy to estimate ice content in frozen porous media, *Water Resour. Res.*, **40**, W04212.
- 38) Dash, J.G., Fu, H. and Wettlaufer, J.S. (1995): The premelting of ice and its environmental consequences, *Rep. Prog. Phys.*, **58**, 115-167.
- 39) Black, P.B. and Tice, A.R. (1989): Comparison of soil freezing and soil water curve data for Windsor sandy loam., *Water Resour. Res.*, **25**, 2205-2210.
- 40) Israelachvili, J.N. (1992): *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed., Academic, London, 450p
- 41) Watanabe, K. and Mizoguchi, M. (2002): Amount of unfrozen water in frozen porous media saturated with solution. *Cold Reg. Sci. Tech.*, **34**, 103-110.
- 42) Wettlaufer, J.S. (1999): Impurity effect in the premelting of ice, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 2516-2519.
- 43) Dillon, H.B. and Andersland, O.B. (1966): Predicting unfrozen water contents in frozen soil, *Can. Geotech. J.*, **3**, 53-60.
- 44) Anderson, D.M. and Tice, A.T. (1972): Predicting unfrozen water contents in frozen soils from surface area measurements, *Highw. Res. Record.*, **393**, 12-18.
- 45) Anderson, D., Tice, A. and McKim, H. (1973): The unfrozen water content and the apparent heat capacity in frozen soils, *Proc. 2nd Int. Permafrost Conf.*, National Academy of Science, Washington, D.C., 289-295.
- 46) Smith, M. and Tice, A. (1988): Measurement of unfrozen water content of soils, *Proc. 5th Int. Permafrost Cons.*, Tapir Pub., Trondheim, 473-477.
- 47) 坂井勝, 取出伸夫 (2009):水分保持曲線と不飽和透水係数の水分移動特性モデル, 土壌の物理性, **112**, 61-73.
- 48) Flerchinger, G.N. and Saxton, K.E. (1989): Simultaneous heat and water model of a freezing snow-residue-soil system: I. Theory and development, *Trans. ASAE*, **32**, 565-571.
- 49) Brooks, R.H. and Corey, A.T. (1964): Properties of porous media affecting fluid flow, *J. Irrig. Drainage Div., ASCE Proc.*, **72**, 61-88.
- 50) van Genuchten, M.Th. (1980): A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, *Soil Soc. Am. J.*, **44**, 892-898.
- 51) Fayer, M.H. and Simmons, C.S., (1995): Modified soil water retention functions for all matric suctions, *Water Resour. Res.*, **31**, 1233-1238.
- 52) Durner, W. (1994): Hydraulic conductivity estimation for soils with heterogeneous pore structure, *Water Resour. Res.*, **30**, 211-223.
- 53) Mualem, Y. (1976): A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media, *Water Resour. Res.*, **12**, 513-522.

(2009. 3. 31受理)