

土壌吸着水の磁気的研究を省みて

—吸着水分子の配向構造とその分子運動を探る手法の提案—

佐藤 裕 一*

A New Approach to Determine the Orientational Structure and
Motional Pattern of the Adsorbed Water Molecules on the Soils.

Yuichi SATO

Faculty of Agriculture, Iwate University

I はじめに

土壌水の物性に関する研究成果について測定の方法および研究の立場から、赤江¹⁾は熱力学的性質、動的性質、密度、電気的性質および磁気的性質に分け整理した。その中で土壌水のもつ磁気的性質を測定して、土壌吸着水の物性を探ろうとする試みは、A. G. Pickett と M. M. Lecomte²⁾によって初めて行われたとみてよい。

筆者は広幅核磁気共鳴装置を使用して、粘土粒子表面に吸着する土壌吸着水の配向構造と、その分子運動の様態を解明する方法を模索してきた。そこで、核磁気共鳴による既往の土壌吸着水研究の成果を紹介し、最後に筆者が提案する解析の方法を概説して、今後の研究の方向を展望したい。

II 核磁気共鳴の原理と測定法

1. 原理

磁気共鳴には核磁気共鳴と電子スピン共鳴とがある。前者は Nuclear Magnetic Resonance, 後者は Electron Spin Resonance で各々N.M.R, E.S.Rと略称される。両方とも核および電子のスピンによって発生する磁場の大きさとその方向から核や電子をもつ分子の位置、および運動の情報が得られる。本文では核磁気共鳴について述べよう。

核磁気共鳴には高分解能核磁気共鳴と広幅核磁気共鳴があり、前者は有機化学の分野で、後者は固体、特に高分子物質構造の中の水素原子の位置や運動の解明に使用されてきた。

原子を構成する原子核は核スピンを有し、原子番号と質量数によってスピン量子数が異なる。質量数および原子番号が共に偶数の場合にはスピン量子数 $I = 0$ 、質量数が奇数ならば原子番号のいかにかわらず $I = \frac{1}{2}$,

$\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$ ……の半奇数値となる。また、質量数が偶数で原子番号が奇数の場合には $I = 1, 2, 3, \dots$ の整数値をとる。従って $I \neq 0$ の場合に核は磁気モーメントをもち、 μ は次式で表わされる。

$$\mu = \gamma \cdot \hbar \cdot I$$

ただし、 γ は磁気回転比、 \hbar は換算プランク定数で $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (h はプランク定数)、 I はスピン量子数。

このような磁気モーメント μ をもつ原子核を1個の小磁石棒に例えることができる。この核を水素原子核 H_1 とし、主磁場 H_0 の中に入れると、図-1に示すように主磁場の方向を軸として才差運動をする。そのような状態の中で、主磁場と直角方向から交番磁場を与え、その周波数が小磁石棒の才差運動周波数と同じになったとき、水素原子核 H_1 が共鳴したと言う。

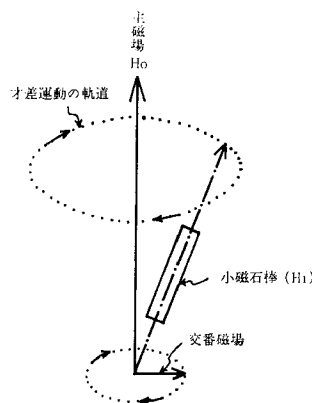
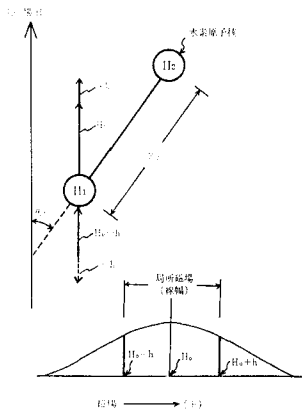


図-1 核の才差運動の原理

次に水素原子核 H_1 の近くに他の水素原子核 H_2 が存在する系を考えてみよう。図-2に示すように、核 H_1 は

*岩手大学農学部

主磁場 H_0 の他に核 H_2 のスピンのよって生ずる磁場を受ける。水素原子核のスピ量子数は $I = 1/2$ であるから、核 H_1 および H_2 のエネルギーのとりうる方向は主磁場と同方向の低エネルギー状態と、反対方向の高エネルギー状態である。



図—2 局所磁場の発生と共鳴スペクトル

核 H_1 は H_2 から磁場を受けるが、その磁場の大きさは核 H_1 と H_2 を結ぶ H_1-H_2 と、主磁場 H_0 の方向とのなす角 θ_{12} および核 H_1 と H_2 間の距離 r_{12} によって異なる。図—2に示すように、核 H_1 は主磁場 H_0 の他に核 H_2 からも磁場を受けて、合磁場が作用するとみることができる。このような系において、核 H_1 が共鳴したときのスペクトルを模式的に表わすと図—2のようになる。同図において横軸を磁場、縦軸をスペクトル強度（同じ周波数で共鳴している核の数に比例する）とすると、共鳴している核の中で高エネルギー状態にある核の受ける磁場は主磁場 H_0 の左側に、低エネルギー状態の核の受ける磁場は主磁場の右側に表われる。筆者の測定によって得たスペクトルは、図—2に示すスペクトルの微分型である。従来から微分型スペクトルの山と谷との距離は周波数、または磁場の単位で表わし線幅（Line Width）と言われているが、抽象的呼称であるので筆者は局所磁場と呼ぶことにした。

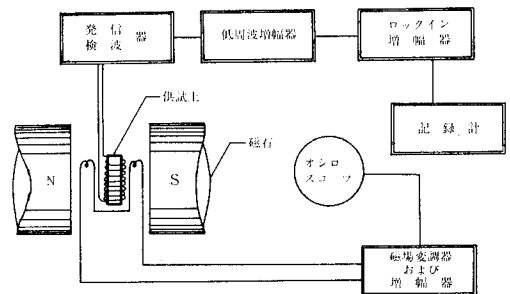
2. 供試土の作成と測定

測定に使用する供試土重は使用するプローブの形状と大きさにより異なるが、筆者は2種類のプローブを使用した³⁾。その一つは室温時の測定に使用するもので、供試土重は約1gでよい。他の一つは、低温状態において使用するプローブで数十mgの供試土をガラス管に封入して測定する。勿論、供試土は多いほうがよく、少ないと共鳴スペクトルの強度が小さいので記録計の感度を上げなければならず、時にはノイズが入ってスペクトルの解析がやゝ困難になる場合がある。従って含水量の少ない供試土では供試土量を多くする必要がある。

供試土としてカオリナイト、モンモリロナイトおよびアロフェン粘土を使用した。筆者の場合には、その研究目的が粘土粒子表面に吸着する吸着水分子の構造と運動状態を知ることであり、粘土表面に吸着するイオンの影響を十分に考慮する必要があった。すなわち、吸着イオンの水和性が大きかったり、イオンの磁気モーメントが大きいと、イオンに水和し拘束された水の中の水素原子核や、イオン自身の核の影響が吸着水分子中の水素原子核におよぶからである。従って粘土粒子表面の吸着力や、粘土粒子を構成する原子からの影響だけを捉えるには不都合となる。

そこで筆者は粘土粒子表面に吸着する吸着水分子への攪乱や、イオンの水和による拘束を少なくするため、カリウム(K)イオンで飽和させた供試土を使用した。

測定装置のダイアグラムは図—3に示す。同図に示す発信器で周波数を走引し共鳴周波数（磁場）を探す。共鳴はオシロスコープにより探知し、発信器から発せられる周波数が共鳴周波数と同じになると、発信用コイルの電流に負荷が生じ、電流に変化が現われる。これを増幅して記録する。



図—3 核磁気共鳴装置の概略

Ⅲ 既往の研究成果

核磁気共鳴によるこれまでの土壌吸着水の研究成果は線幅や、縦・横緩和時間をスケールとして整理されてきた。上述したように線幅は微分型の共鳴スペクトルの山と谷間の距離を磁場あるいは周波数で表わし、その大小をもとに比較し考察された。筆者が局所磁場と称している値に相当する。局所磁場（線幅）の大小から原子核間距離や、水素原子の運動の激しさの情報が得られる。

他方で縦・横緩和時間の測定から、吸着水分子の速さの指標となる相関時間、すなわち吸着水分子運動が平均的平衡位置に復帰するまでの時間を測定し、自由水や水の相関時間と比較する方法がある。

A.G.PichettとM.M.Lemco²⁾はベントナイトおよびカオリナイト粘土で、同じくT.H.Wu⁴⁾はモンモリロナイトやカオリナイト粘土等で含水比と線幅の関係を求めて

いる(図-4)。同図から線幅は含水比の増加と共に漸次減少の傾向を示している。また、同じ含水比における線幅はベントナイトあるいはモンモリロナイト粘土の方が、カオリナイト粘土に比べて大きい。

筆者はK-カオリナイト、K-モンモリロナイトおよびアロフェン粘土を使用し、吸着水分子層数と局所磁場の関係を求めた⁵⁾。図-5にその結果を示す。同図から局所磁場はカオリナイト粘土で2段階に変化し、モンモリロナイト粘土で3段階変化、そうしてアロフェン粘土では漸次減少の傾向を示している。

吸着水分子の運動に関し J.R.Zimmerman と J.A.Lasater⁶⁾ がシリカゲルに吸着した吸着水の縦および横緩和時間を測定した(図-6)。同図から相関時間が被ふく度 θ によって3段階に異なることを示した。すなわち、 $0 < \theta < 0.02$, $0.02 < \theta < 1.0$ および $1.0 < \theta < 2.0$ の3段階で相関時間は各々 $5 \times 10^{-7} \sim 1.5 \times 10^{-7} \sim 5.5 \times 10^{-10}$, $5.5 \times 10^{-10} \sim 2.5 \times 10^{-10}$ (秒)となる。同図から明らかのように、 $0.02 < \theta < 1.0$ の間で曲線の勾配が大きいのは吸着1分子層完成するまではシリカゲル表面の吸着座の相違が相関時間に反映しているものと推察される。

筆者が得た局所磁場も、カオリナイトやモンモリロナイト粘土の吸着1分子層完成段階まで漸次減少している結果と一致する。

R.T.PearsonとW.Derbyshire⁷⁾はシリカゲル表面に吸着する水が2種類の異った緩和時間を有し、その一つは-196℃でも凍結しない水と、他の一つは-120℃になる

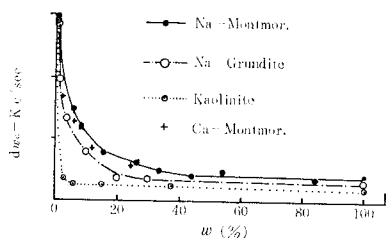


図-4 Line width and Moisture content (after T. H. Wu)

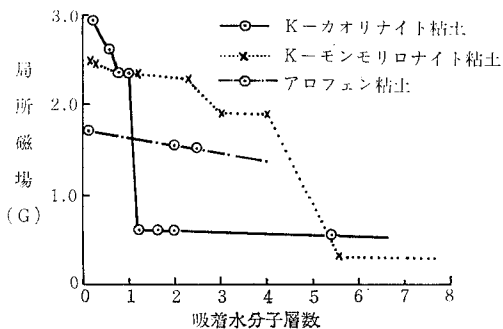


図-5 局所磁場と吸着水分子層の関係

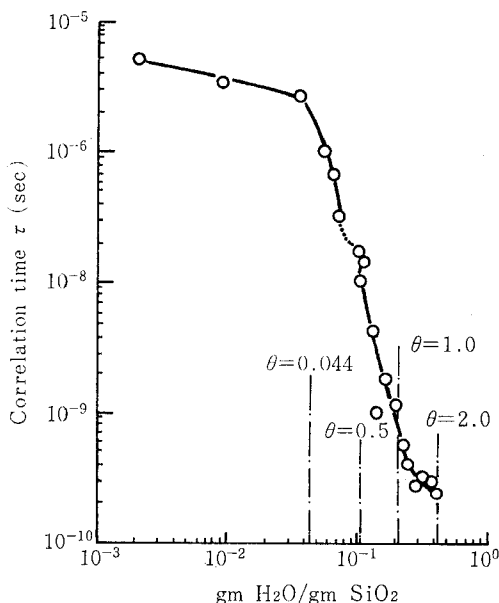


図-6 Nuclear correlation times calculated on the basis of the Bpp theoretical model. (after J. R. Zimmerman and J.A. Lasater)

とゆっくり運動する水であり、この2種類の水は室温でゆっくりとプロトンの交換が行われると述べている。

筆者はカオリナイト粘土に吸着する吸着1分子層の運動が約-130℃で固定化し、2分子層は-104℃以下になって固定化することを明らかにした⁸⁾。また、アロフェン粘土の吸着1~2分子層ではやむ高い-55℃から分子運動の固定化が始まることを知った⁸⁾。

吸着水分子の粘土粒子表面における配向については古くから B.Hendricks と M.E.Jefferson⁹⁾ によって「氷様構造」が示唆されていた。

J.Graham, F.Walker, G.W.West¹⁰⁾等はパーミクライト粘土のシリカ層間に吸着した吸着2分子層の水分子がシリカ表面に直角な軸のまわりに回転していると推察した。さらに吸着水中の2個の水素原子を結ぶ方向がシリカ表面と45°の角をなしていると示唆している。

D.E.Woessner と B.S.Snowden, JS等¹¹⁾は配向したモンモリロナイト粘土で線幅に相当する $T_{2\rho}^*$ を測定した。その結果を表-1に示す。同表は吸着水分子が粘土表面で配向していることを示唆する報告である。同表の中で θ は配向粘土粒子表面への法線と主磁場 H_0 のなす角である。

筆者は従来から行われている線幅の値を比較しただけでは、土壌吸着水の物理性が半定量的にしか把握できぬと考え、次に述べる2次モーメント値による定量的解析の方法を提案した。

表一 Values of several Oriented clay samples measure at three different Values of the Orientation θ' of the clay plates in the magnetic field.

Sample	T_1^* (90°) (m. sec.)	T_2^* (60°) (m. sec.)	T_3^* (50°) (m. sec.)	$T_3^* (\theta') / T_1^* (50°)$
La Montmor. (Melle-Eouache)	0.168	0.103	0.127	0.53
Ca Montmor. (Wyoming)	0.086	0.117	0.129	0.72
Ca Montmor. (Oxay)	0.086	0.122	0.140	0.61
Ca Montmor. (Taratia)	0.113	0.138	0.178	0.62
Ca Hectorite	0.185	0.198	0.220	0.84

after D.K. Wessinger and H.S. Snowden, JR.

IV 吸着水の構造や運動の定量的な解析のための提案

吸着水分子の配向やその分子運動の特性は、粘土粒子が水分子に与える物理・化学的性質の反映である。従って、吸着水分子の配向やその分子運動の様子を明らかにするためには、粘土粒子それ自身、すなわち粘土粒子をも含めた粘土粒子～吸着水分子系の中のすべての構成原子から与えられる磁場を考えなければならない。実測のスペクトルから得られる吸着水分子の中の水素原子が受ける磁場には、粘土格子中の原子核の核スピンの影響が及んでいるからである。特に、粘土粒子表面に直接吸着している吸着第1分子層に与える粘土構成原子の影響は大きいものとする。

筆者はそこで吸着水分子は基より、粘土粒子を構成している原子核の核スピンをも考慮したすべての磁場を2次モーメントで計算する方法を提案した⁵⁾。2次モーメントとは、すべての原子核の核スピンにより水素原子の受ける磁場が主磁場 H_0 からどれ程 偏っているのか、すなわち水素原子核の受ける磁場の主磁場からの「偏り」を示す指標である。

次に2次モーメント計算の考えかたを述べよう。2次モーメントを求める意味は、実験により得られた共鳴スペクトルから計算する実測2次モーメントと、以下に述べる理論2次モーメントを比較・検討できるところにある。実測2次モーメントは実測した共鳴スペクトルから容易に計算できる¹²⁾。

粘土粒子および吸着水分子の中のすべての原子が固定している場合の理論2次モーメントは、Van Vleckの¹³⁾ 次式から次のような考えかたに基づき誘導できる。

$$\langle \Delta H^2 \rangle = \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{N_s} \sum [I_p(I_p+1)]^2 \cdot \hbar^2 \gamma_p^2 \sum_{j \neq k} r_{jk}^{-6} \cdot (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)^2 + \frac{9}{4} \sum_{j \neq f} I_f(I_f+1) \hbar^2 \cdot \gamma_f \cdot r_{jf}^{-6} (3 \cos^2 \theta_{jf} - 2)^2 \quad \text{---(1)}$$

但し、 N_s : 共鳴にたざさわる水素原子核の総数、 I_p : 水素原子核のスピン量子数、 \hbar : 換算プランク定数、 γ_p : 水素原子核の磁気回転比、 θ_{jk} : 水素原子核 H_j と H_k

を結ぶベクトル H_j-H_k と主磁場 H_0 のなす角、 I_f : 異種原子核のスピン量子数、 γ_f : 異種核の磁気回転比、 θ_{jf} : 水素原子核 H_j と異種核 H_f を結ぶベクトル H_j-H_f と主磁場のなす角、 r_{jk} : 水素原子核 H_j と H_k 間の距離、 r_{jf} : 水素原子核 H_j 異種核 H_f 間の距離。

(1)式を粘土粒子-吸着水分子系の理論2次モーメント計算に援用するには、次のような仮定と考えかたをすればよい。

(仮定1) : 原子核対 H_j-H_k 、 H_j-H_f が粘土粒子のC軸周辺に一樣に分布している。この仮定は図-6に示すように、ガラスサンプラー面への法線G軸と、粘土粒子のC軸が角 β をなして無数に存在すると考えることである。

(仮定2) : 粘土粒子のC軸がG軸のまわりに一樣に分布している。

(仮定3) : 粘土粒子のC軸が、ガラスサンプラー面とG軸の間に一樣に分布している。ガラスサンプラー上に粘土粒子を配向させると考える場合には、配向密度分布関数 $Q(\beta)$ を求めて計算する。

(仮定4) : 粘土粒子表面の負電荷はすべてカリウムイオンで飽和しているものとする。カオリナイト粘土の場合負電荷は $5 me/100 g$ 程度であり、粘土粒子表面に等分布吸着していると仮定し、カリウムイオン1個の占有面積を計算すると約 100 \AA^2 となり、その数は少ない。また、カリウムの磁気回転比は0.260と小さく、水素原子核に与える磁場の影響は無視してよい。

(仮定5) : 相隣の粘土粒子に吸着している水分子の中の水素原子同士の磁氣的相互作用はないものとする。

以上のような仮定に基づき、理論2次モーメントの計算に必要な「ユニット」を定める必要がある。ユニットとは原子核の組合せ、すなわち原子核対 H_j-H_k を定めるにあたって、原子核間距離 r_{jk} および原子核対の方向

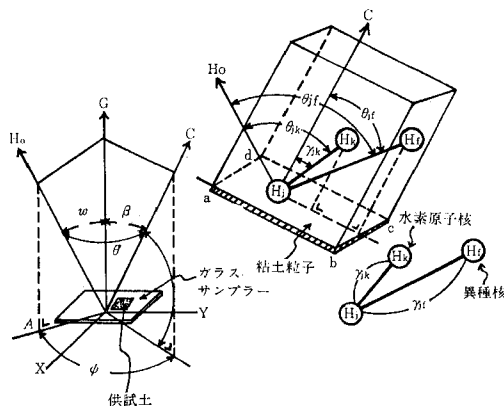


図-7 主磁場 H_0 、ガラスサンプラー面への法線Gと粘土粒子C軸の関係

と粘土粒子表面とのなす角 α_{jk} の同じ組合せがでてくる。この同じ組合せが生ずるまで計算で考慮すべき原子核の範囲を広げてゆく。この考慮すべき原子核の最小範囲を「ユニット」と呼んでいる。

次に、水素原子核 H_j が H_k に与える影響と、異種核 H_f が水素原子核 H_j に与える磁場による理論2次モーメント計算の考えかたはまったく同じである。従って、以下では水素原子核同士が相互に与える磁場による理論2次モーメント計算の考えかたを述べよう。

図-6に示す主磁場 H_0 と水素原子核対 H_j-H_k とのなす角 θ_{jk} は ϕ, ψ, β および ω の関数で表わすことができる。(1)式第1項の $(3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)^2$ のみが θ_{jk} と関わりをもっており、理論2次モーメントは $\phi, \psi, \beta, \omega$ の関数となる。

仮定1から原子核対 H_j-H_k が粘土粒子のC軸のまわりに一様に分布しているの、図-6に示す ϕ についてC軸のまわりに空間平均する。さらに仮定2では、C軸がG軸のまわりに一様に分布しているのであるから、 ψ についてG軸のまわりに空間平均する(実際には ϕ または ψ について一度空間平均すればよい)。仮定3から、G軸とガラス面とのなす $0^\circ \sim 90^\circ$ の間を β について空間平均する。従って、配向試料の場合には配向密度分布関数を考慮して空間平均する¹⁴⁾。

図-6に示す主磁場 H_0 とG軸のなす角 ω は、実験時任意に変えることができる。従って、配向密度分布関数 $Q(\beta)$ がわかっており、粘土粒子の格子構造が明らかな場合には、粘土粒子表面に吸着する水分子の配向構造の解明に適用できる。

(1)式右辺第1項の $(3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)^2$ を ϕ, ψ および β で空間平均した次式を計算する。

$$\langle (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)^2 \rangle_{\phi, \psi, \beta} \quad \text{---(2)}$$

(2)式を(1)式に代入し計算すると、水素原子核が相互に与える磁場の理論2次モーメント $\langle \Delta H^2 \rangle_{\text{Rigid}}$ は(3)式のように整理できる¹⁴⁾。

$$\langle \Delta H^2 \rangle_{\text{Rigid}} = (H_{p0} - H_{p2} \sin^2 \omega + H_{p4} \sin^4 \omega) + (H_{f0} - H_{f2} \sin^2 \omega + H_{f4} \sin^4 \omega) \quad \text{---(3)}$$

(3)式の右辺第1、および第2項は水素原子核が相互に与える磁場と、異種核が水素原子核に与える磁場の理論2次モーメントである。 $H_{p0}, H_{p2}, H_{p4}, H_{f0}, H_{f2}$ および H_{f4} は定数である。それ等の値は原子核間距離 r_{jk}, r_{jf} および原子核対 H_j-H_k, H_j-H_f の方向と粘土粒子表面とのなす角 α_{jk}, α_{jf} から計算する。

V 実測および理論2次モーメントの比較

カオリナイト粘土に吸着する吸着1分子層の固定状態(約 -130°C で吸着1分子層の分子運動は固定化され

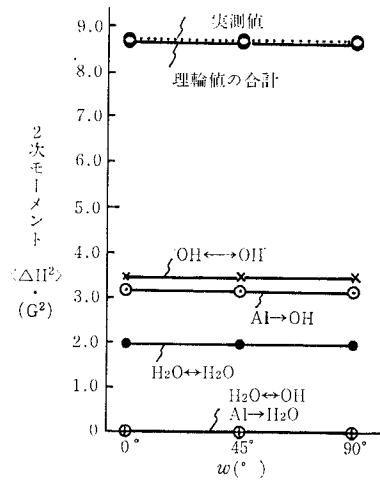


図-8 カオリナイト粘土における吸着1分子層の理論および実測2次モーメント (…○…印は3~4回の実測から得られた実測値の平均である)

る)¹⁵⁾における実測2次モーメントと、筆者が提案した(3)式から計算した理論2次モーメントを図-8に示す。同図に示す2次モーメントは、カオリナイト粘土粒子のランダム配向状態における値である。従って、主磁場の方向とG軸のなす角 ω のいかにかわらなくとも2次モーメントは一定である。実測2次モーメントと理論2次モーメントは極めてよい一致を示す。

理論値の合計にしめる構造OHの中の水素原子核や、格子中のアルミニウム原子核および吸着水分子中の水素原子核が与える磁場による理論2次モーメントに注目しよう。

構造OHの中の水素原子核が、他の構造OH中の水素原子核に与える磁場の理論2次モーメント(OH ↔ OH)は 3.48G^2 で、合計理論2次モーメントの約41%をしめている。また、構造OH中の水素原子核が、吸着水分子(H_2O)の中の水素原子核に与える磁場の理論2次モーメント(OH ↔ H_2O)は非常に小さくほぼ零である。このように値が小さいのは、構造OHの水素原子核と吸着水分子中の水素原子核間距離 r が約 2.1\AA と大きいからである。

粘土粒子-吸着水分子系の中で水素原子核に次いで磁気回転比 μ の大きい原子核はアルミニウム原子である。アルミニウム原子核が、構造OHの中の水素原子核に与える磁場による理論2次モーメント(Al → OH)もかなり大きく 3.13G^2 である。また、アルミニウム原子核が吸着1分子層の中の水素原子核に与える磁場の理論2次モーメント(Al → H_2O)は非常に小さくほぼ零となる。

吸着1分子層中の水素原子核が、他の吸着1分子層中

の水素原子核に与える磁場による理論2次モーメント ($H_2O \leftrightarrow H_2O$) は $1.93G^2$ である。

上述のように $OH \leftrightarrow OH$, $Al \rightarrow OH$ による磁場の理論2次モーメントの合計にしめる割合の非常に大きいことがわかる。従って、理論2次モーメントを計算して、吸着水分子の配向構造を明らかにしようとする場合には、粘土格子中の磁気回転比 μ の大きい原子核の磁場は充分考慮すべきである。

VI 吸着水分子の配向構造と分子運動形態解明への展望

吸着水分子は1分子層と言えども室温では分子運動状態にある³⁾。吸着水分子の配向構造とは、 $-180^\circ \sim -170^\circ$ で、吸着水分子が運動しているときの平均的平衡位置に固定した場合の配向構造を言う。

吸着水分子の配向構造を明らかにするには、配向させた粘土で供試土を作成し、吸着1分子層の状態に供試土を水分調整する。図-6に示すように、ガラスサンプラー面(配向粘土試料面)への法線G軸と、主磁場 H_0 とのなす角 ω を $\omega = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ と変化させて実測スペクトルを測定し実測2次モーメントを計算する。

他方では、粘土粒子(結晶構造の明らかな粘土)の表面に吸着する吸着水分子配向のモデルを仮定する。その場合、実測2次モーメントの ω に対する変化を勘案してモデルを仮定すべきであろう。

理論2次モーメントの計算にあたり、粘土粒子の配向密度分布関数 $Q(\beta)$ は次のようにして求める。実測スペクトル観測後の供試土を固定剤にて固定し、走査型電子顕微鏡を使用して断面写真を撮る。その写真を拡大して配向度を計測し関数化する¹⁴⁾。

理論2次モーメントの試算を繰り返し、実測2次モーメントに合致する理論2次モーメントが得られるまでモデルを変えて計算をすすめる。

吸着水分子が粘土粒子表面で配向しているか否かを知るには、 ω に対する実測2次モーメントの変化をみればよい。図-9に示すように、筆者が得た共鳴スペクトルから実測2次モーメントを計算すると、吸着1分子層の配向が明白となった。

吸着水分子の分子運動に規則性があるか否かの情報を得るには、室温状態において、 ω の変化に対する実測2次モーメントの変化をみればよい。図-9に示すようにカオリナイト粘土表面に吸着する1分子層の分子運動には規則性があるものと考えられる。

同図が示すように、吸着水分子の固定時と運動時の実測2次モーメントには大きな相違がある。このように吸着水分子の運動時における2次モーメントが小さいのは水分子、構造 OH およびアルミニウム原子等の運動によ

って磁場が平均化されるからである。

また、実測2次モーメントの ω に対する変化は、固定時と同様に凸形を示しているところから、その分子運動に規則性のあることがわかる。その運動は吸着水分子中の2個の水素原子核を結ぶ $H_f - H_f$ 軸がある角度をなし、粘土粒子C軸の周辺に回転運動しているものと推察される。

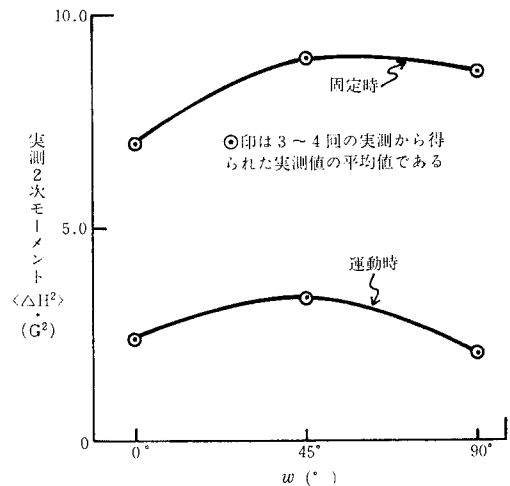


図-9 配向させたカオリナイト粘土表面に吸着した吸着1分子層の固定および運動時の実測2次モーメント

VII あとがき

磁気共鳴による土壤吸着水の研究は数少ないが、線幅の比較による従来からの定性的な研究があり、最近になって、スピン-格子緩和時間の測定による分子運動(水素原子の運動を通して)の速さの研究がなされてきた。

他方で筆者は吸着水分子の配向構造や、吸着水分子がどのように運動しているかに興味をいだき、その解明の方法を模索してきた。その結果、本文では粘土粒子-吸着水分子系のすべての原子核を考慮した理論2次モーメント計算の方法を提案した。

また、実測2次モーメントからカオリナイト粘土粒子の表面に吸着した吸着1分子層が配向構造を有し、その分子運動にも規則性のあることが明らかとなった。

引用文献

- 1) 赤江剛夫：土壤水物性研究の系譜，土壤の物理性，第35号，pp.15~20，1977
- 2) A. G. Pichett and M. M. Lemoine: An Investigation of shear strength of the clay-water system by radio-frequency Spectroscopy, J. Geophys. Res., Vol. 64, pp. 1579~1586

- 3) 佐藤裕一：局所磁場からみた吸着水の特性，一土壤吸着水の磁気的研究一，農土論集，No. 81, pp. 17~24, 1979
- 4) T. H. Wu : A Nuclear Magnetic Resonance study of water in Clay, J. Geophys. Res., Vol. 69; No. 6, pp. 1083~1091, 1964
- 5) 佐藤裕一：プロトンの磁場特性からみた土壤吸着水について，第18回農業土木学会土壤物理研究部会シンポジウム講演要旨，pp. 1~12, 1979
- 6) J. R. Zimmerman and J. A. Lasater : Nuclear Magnetic Resonance Relaxation Studies of Adsorbed Water on Silica Gel. III, J. Phys. Chem. Vol. 62, pp. 1157~1163, 1958
- 7) R. T. Pearson and W. Derbyshire : NMR Studies of Water Adsorbed on a Number of Silica Surfaces. J. Colloid. Inter. Sci. Vol. 46, No. 2, pp. 232~248, 1974
- 8) 佐藤裕一：局所磁場からみたアロフェン粘土吸着水分子の特性，農土論集，No. 82, pp. 9~14, 1979
- 9) S. B. Hendricks and M. E. Jefferson : Structure of Kaolin and Talcpyrophyllite hydrates and their bearing of Water Sorption of clays, American Mineralogist, Vol. 23, pp. 863~875, 1938
- 10) J. Graham, G. F. Walker and G. W. West : Nuclear Magnetic Resonance Study of Interlayer Water in Hydrated Layer Silicates, J. Chem. phys., Vol. 40, No. 2, pp. 540~550, 1964
- 11) D. E. Woessner and B. S. Snowden, JR. : A Study of the Orientation of Adsorbed Water Molecules on Montmorillonite Clays by Pulsed NMR, J. Colloid. Inter. Sci., Vol. 30, No. 1, 1969
- 12) 高分子学会編：高分子測定法，構造と物性下，培風館，pp. 376~377, 1973
- 13) 山口安夫・中島暉共訳：分子磁性と磁気共鳴，培風館，pp. 183, 1974
- 14) 佐藤裕一・佐藤正明・高野尚人・高橋敏晴：N.M.R (核磁気共鳴) による土壤吸着水の研究，一その構造と運動について一，未発表

[1980.2.1.受稿]