

マイクロ波信号領域における粘土の誘電特性

宮本英揮*・下町多佳志**・筑紫二郎***・安永円理子***

Dielectric Properties of Clays in Microwave Frequency

Hideki MIYAMOTO*, Takashi SHIMOMACHI**, Jiro CHIKUSHI*** and Eriko YASUNAGA***

* Graduate School of Education, Saga University, 1 Honjo-machi, Saga city, Saga 840-8502, Japan

** Faculty of Environmental Studies, Nagasaki University, 1-14 Bunkyo-machi,
 Nagasaki city, Nagasaki 852-8521, Japan

*** Biotron Institute, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku,
 Fukuoka city, Fukuoka 812-8581, Japan

Abstract

Time domain reflectometry (TDR), measuring dielectric properties, has widely been applied to monitor volumetric water content (θ) and bulk electrical conductivity (σ_b) in soil. TDR is, however, not applicable to clays due to the inadmissible energy loss of emitted microwave signals. To reveal the response of the clays to the signals, by using a vector network analyzer we measured the spectra of real (ϵ') and imaginary (ϵ'') part of complex permittivity in the frequency of 0.1 to 3.0 GHz for kaolinite and bentonite having different θ -values. Besides the distinct ϵ'' - and ϵ' -spectra for θ , for kaolinite we found that the relation of ϵ' versus θ can be given by a unique expression within a range of examined frequency, and σ_b can be estimated from ϵ'' -values at around 0.3 GHz with relatively small errors. Although the σ_b values for the bentonite, estimated by the present method, included unacceptable large errors, the relations of ϵ' versus θ were adequately determined in whole examined frequencies. Judging from the gradient of ϵ' - θ relations for bentonite, we suggested that the signals with higher frequency should provide more sensitive determination of θ than that with lower frequencies.

Key words : Dielectric relaxation spectroscopy, Real and imaginary part of complex permittivity, Frequency, Volumetric water content, Electrical conductivity

1. はじめに

有明海沿岸の干拓農地には、軟弱な粘土が広く堆積している。この干拓農地の土壌は粘土分を多く含むために難透水性を示すこと、また地表面下 30~50 cm の位置に地下水が存在することから、干拓農地は慢性的な排水不良問題を抱えている。農地の高度利用が進むなか、こうした排水不良地の生産性向上のためには、排水対策のさらなる拡充に加え、土壌水分量の動向を中長期的に監視し、作物根圏の水分環境の最適化を図ることが重要で

ある。

近年、時間領域反射法 (TDR)、時間領域透過法 (TDT)、地中レーダー法 (GPR) などのマイクロ波信号を利用した土壌水分計測が実施されている。これらの手法は、測定対象土壌にマイクロ波信号を与え、その反射、透過、散乱特性に基づき、体積含水率を評価するものである。なかでも、土壌科学分野では、Topp *et al.* (1980) の報告以降、土中に埋設した金属プローブに与えた広帯域ステップパルス信号の反射特性から体積含水率を決定する TDR が広く普及している。

* 佐賀大学大学院教育学研究科 〒840-8502 佐賀市本庄町 1

** 長崎大学環境科学部 〒852-8521 長崎市文教町 1-14

*** 九州大学生物環境調節センター 〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

キーワード : 誘電緩和分光法, 複素誘電率の実数部および虚数部, 周波数, 体積含水率, 電気伝導度

TDRは優れた手法であるが、高導電性土壌に対する適用限界があると認められている (Dalton and van Genuchten, 1986; Mojid *et al.*, 1998)。ケーブルテスターを利用したTDRは、プローブ先端部に向けてステップパルス信号を発信し、先端部で反射されて戻った反射信号を時間領域で計測する原理となっている。ところが、ステップパルス信号がプローブを往復する過程では、その電気エネルギーが周囲の土壌に吸収されることにより、信号の減衰が生じる。信号の減衰量は、電気エネルギーを吸収し易い高導電性土壌ほど大きく、所定の閾値を超えると反射波の振幅がゼロになることにより、水分計測が実施できない (Dalton and van Genuchten, 1986; Mojid *et al.*, 1998)。こうした現象は、塩類土壌をはじめ、粘土分を多く含む土壌にも共通する現象である (Mojid *et al.*, 2003)。

粘土に対するTDRの適用限界には、水分量が強く関与している。粘土は、表面に多量のイオンを保持し、電気的な中性を保っている。この粘土と水とを混合すると、混合試料に導電性が発現する。液相のイオン濃度は水分量と連動して変化するため、粘土の電気伝導度は水分量とともに変化する (Mojid and Cho, 2006)。すなわち、絶乾状態から水分飽和に至る湿潤過程で増大して極大値を示し、さらなる湿潤により、再び減少する特性を持つ (Mojid and Cho, 2006)。こうした粘土の特性を反映して、TDRによる既往の粘土の水分計測は、導電性が極端に高くない条件、すなわち体積含水率が $0.4 \sim 0.5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ 以下 (Dasberg and Hopmans, 1992; Dirksen and Dasberg, 1993)の水分不飽和条件や、 $0.8 \sim 0.9 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ を超える水分飽和条件 (Mojid *et al.*, 2003)に限定されている。ところが、前述の干拓農地土壌の体積含水率は $0.57 \sim 0.84 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ で推移し (Sridharan *et al.*, 2000)、土壌が強い導電性を示す状態にあることが原因で、TDRが適用できない。

TDRにおけるステップパルス信号の減衰防止措置の一つに、PVCチューブやフッ素樹脂などの絶縁体による感知部の被覆が挙げられる (Kelly *et al.*, 1995; Nichol *et al.*, 2002; 宮本ら, 2007)。感知部の被覆は、電極表面で生じるイオンの伝導による放電を抑制する効果があり、実際にカオリナイトの水分計測に適用した報告もある (宮本ら, 2007)。その一方で、被覆による計測精度の低下や、被覆材を含めたプローブの校正が必要になることが、被覆を行う場合の問題点として指摘されている (Robinson *et al.*, 2003; Mojid *et al.*, 1998)。

感知部の被覆とは別の手法として、TDRやTDTなどの時間領域波形を周波数領域波形に変換し、高導電性土壌の水分計測に活用する研究が報告されている (Jones

and Or., 2001)。粘土においても、 $50 \sim 75 \text{ MHz}$ 以下のラジオ波領域の周波帯において、複素誘電率の実数部および虚数部の周波数特性、すなわち誘電緩和スペクトルが計測されている (Fernando *et al.*, 1977; Campbell, 1990)。TDRの測定結果が、反射信号の実効周波数に依存することが指摘されたことを契機に、一部の研究者の間で、マイクロ波領域の誘電緩和スペクトルが計測されるようになっている (Robinson *et al.*, 2003, 2005)。

誘電緩和スペクトルの計測には、ベクトルネットワークアナライザーを利用して誘電体に交流信号を印加し、その応答を計測する誘電緩和分光法が利用されている。コロイド化学分野では、粘土表面の界面現象および結合水構造の検証のために、同法を利用してラジオ波以下の周波帯における誘電緩和スペクトルが計測されている (Lockhart, 1980a, 1980b; Kaviratna *et al.*, 1996; Arroyo *et al.*, 2000)、近年のエレクトロニクス発展に伴いマイクロ波領域のスペクトルの計測例も増えている (Saarenketo, 1998; Ishida *et al.*, 2000, 2003)。誘電緩和分光法は、現在もなお研究途上の手法であるが、こうした手法を導入することによって、TDRが適用できなかった水分条件においても、粘土の誘電特性を評価できる可能性が高い。

そこで、本研究では、マイクロ波信号に対する粘土の誘電特性ならびにその誘電特性に及ぼす水分量の影響を検討することを目的として、次の2つの実験を行った。第一に、交流場における自由水の分極ならびにエネルギー吸収特性を検討するために、電気伝導度が異なる水を対象に、市販のネットワークアナライザーおよび開放型プローブを利用して、マイクロ波領域における誘電緩和スペクトルを計測した。第二に、水分量を調整したカオリナイトおよびベントナイトについても同様の計測を実施し、水分量の増減に対する各粘土の誘電緩和スペクトルの応答ならびにその特徴を調べた。また、得られた誘電緩和スペクトルをもとに、誘電緩和分光法による高水分粘土の水分量および電気伝導度の計測の可否と、計測に適した信号周波数を検討した。

2. マイクロ波領域の水の誘電緩和

電気陰性度が異なる水素および酸素原子から構成される水分子は、電気的な異方性、すなわち極性を持っている。電場が印加されない場では、個々の水分子が熱運動によりランダムに配向するため、水分子群は全体として極性を示さない。しかし、水分子群に電場を与えると、各々の分子の電気双極子が電場の方向に回転して配向することにより、配向分極が生じる。分極のスケールは、複素誘電率の実数部 (ϵ') として測定され、誘電体による

電気エネルギーの蓄電を表す物理量として扱われている。

ラジオ波やマイクロ波領域の交流場でも、分子が電場の反転とともに回転運動を行うことにより、配向分極が生じる。しかし、電場の反転速度の上昇、すなわち周波数の増加とともに回転速度が増加すると、周囲の分子との摩擦力の増大にともなって回転運動が鈍化することにより、電場と回転運動との間に位相差が発生する。位相差は複素誘電率の虚数部 (ϵ'') として観測され、誘電体による電気エネルギーの吸収を表す尺度として扱われている。このような配向分極の周波数特性により、 ϵ' および ϵ'' は周波数とともに変化、すなわち誘電緩和を示す。

交流場における誘電体の複素誘電率 (ϵ^*) は、 ϵ' 、 ϵ'' 、虚数単位 $j (= \sqrt{-1})$ を利用して、次のように表される。

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (1)$$

ここで、イオンを含む導電性の誘電体中では、上述の回転運動に加え、イオンが電極表面に移動して放電することによっても、電気エネルギーが吸収される。イオン濃度が高いほど、またイオンの変位に費やすことができる時間が長い低周波の交流場ほど、放電量は大きくなる。そのため、高導電性溶液の誘電体や低周波の交流場に置かれた誘電体は、エネルギーを大きく吸収することになる。そのため、(1)式中の ϵ'' は、配向分極成分 (ϵ_p'') および電気伝導度成分 (ϵ_i'') の和として次式で定義される。

$$\epsilon'' = \epsilon_p'' + \epsilon_i'' = \epsilon_p'' + \frac{\sigma}{2\pi f \epsilon_0} \quad (2)$$

ここで、 σ は電気伝導度 (Sm^{-1})、 f は周波数 (Hz)、 ϵ_0 は真空中の誘電率 ($= 8.85 \times 10^{-12} \text{F m}^{-1}$) を示す。また、(2)式は次のように変形できる。

$$\sigma = 2\pi f \epsilon_0 (\epsilon'' - \epsilon_p'') \quad (3)$$

ϵ'' と ϵ_p'' との差、すなわち電気伝導度成分が既知である場合、(3)式から電気伝導度を評価することができる。

3. 実験方法

3.1 装置の概要

実験装置の概略を図-1に示す。誘電緩和スペクトルの計測は、ベクトルネットワークアナライザ (HP8714 ES, Agilent Technologies) と 85070E 誘電体プローブ・キット (Agilent Technologies) とを組み合わせ実施した。

ケーブルテスターを利用した現行の TDR では、最大で 1.75 GHz の周波数成分を含んだ広帯域信号が利用されているが (Robinson *et al.*, 2003)、本研究に使用したベクトルネットワークアナライザは、この最大周波数

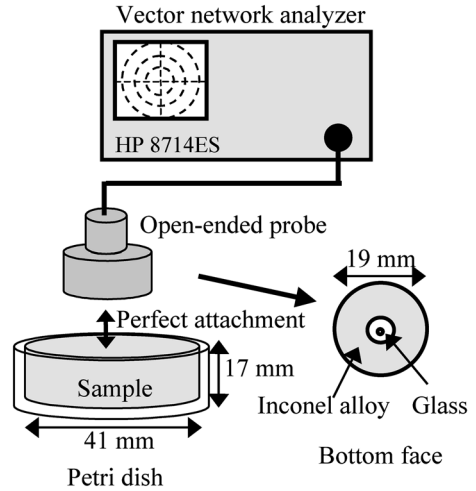


図-1 実験装置の模式図

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup.

を網羅した 300 kHz~3.0 GHz の計測が可能である。85070E 誘電体プローブ・キットは、稼動周波数が 20 MHz~20 GHz (取扱説明書より抜粋) の開放端型の耐熱プローブ、同軸ケーブル、専用ソフトウェアなどで構成されている。耐熱プローブは、アースに接続されたインコネル合金と、ガラスで絶縁した中心導体から成る。プローブ底面の感知部は、凹凸が小さい平面構造を有しており、直径が 20 mm 以上、厚さが 2.2 mm 以上の試料に、完全密着させて利用するものである。同軸ケーブルは、高周波信号の減衰が非常に小さい良質の同軸ケーブルの両端に SMA コネクタが接続されたものであり、接合部のインピーダンス整合にも細心の注意が払われている。

耐熱プローブの校正ならびに誘電緩和スペクトルの計測は、85070E 誘電体プローブ・キットに付属の専用ソフトウェアを利用して実施した。天羽 (1999) と同じ校正条件、すなわちプローブを空気に開放、先端部を短絡、25℃の蒸留水に浸した条件で、周波数を段階的に変化させながら信号の応答を測定、すなわち周波数掃引を行うことにより、プローブの校正を行う仕組みになっている。同様の周波数掃引を測定対象試料に対して実施すると、 ϵ' と ϵ'' の周波数スペクトルが得られる。また、ソフトウェア上で、掃引の周波数間隔を設定でき、また最大で 4 種類のスペクトルデータの一時的な保存および比較を行う機能を持っている。さらに、 ϵ' と ϵ'' の比で表される損失正接や、 $\epsilon' - \epsilon''$ 関係を表す Cole-Cole プロットを同時に表示する機能も内蔵している。

3.2 水の誘電緩和とスペクトル計測

水の誘電緩和とスペクトル測定には、蒸留水および電気伝導度が異なる CaCl_2 溶液 ($0.014, 0.037, 0.074, 0.12, 0.22, 0.35, 0.60, 0.98 \text{ S m}^{-1}$) を用いた。25°C に調整した各液体を内径 41 mm、高さ 17 mm のペトリ皿に注ぎ、耐熱プローブの感知部を、1.0 mm 程度浸水させた。そして、前節で述べたベクトルネットワークアナライザーと 85070E 誘電体プローブ・キットを利用して、1.0 MHz ~ 3.0 GHz の周波数帯における ϵ' および ϵ'' のスペクトルを計測した。スペクトルの計測は 4 反復し、各周波数における 4 回の計測値の平均値を各液体の誘電緩和とスペクトルとした。そして、その分布形態に基づき、水の ϵ' および ϵ'' に及ぼす電気伝導度の影響を検証した。

なお、ベクトルネットワークアナライザーによる周波数掃引の下限値 (1 MHz) は、メーカーが推奨する耐熱プローブの利用下限値 (200 MHz) より低い。そのため、低周波帯のデータには大きなノイズが含まれ、また高導電性の溶液ほど ϵ' が増加したため、本研究では、高精度かつ安定したスペクトルが得られた 100 MHz ~ 3.0 GHz のスペクトルを有効な計測値と考えた。

また、計測の安定化および再現性を確保するために、実験を開始する前にネットワークアナライザーを予熱運転するとともに、実験は恒温恒湿度チャンパー (25°C、湿度 60%) 内で行うこととした。

3.3 カオリナイトとベントナイトの誘電緩和とスペクトル計測

実験に用いた粘土は、カオリナイトとベントナイトの 2 種類である。カオリナイトは鹿児島県入来産であり、その土粒子密度は 2.65 Mg m^{-3} 、塑性限界は 28% (0.28 kg kg^{-1})、液性限界は 72% (0.72 kg kg^{-1}) である (Kanayama *et al.*, 2000)。一方、ベントナイトはモンモリロナイトを主成分とするクミネ工業のクニゲル V1 である。ベントナイトの土粒子密度は 2.6 Mg m^{-3} (カタログより抜粋)、塑性限界は 36.2% (0.362 kg kg^{-1})、液性限界は 479.9% (4.79 kg kg^{-1}) である (朴・甲本, 2000)。

風乾状態のカオリナイトおよびベントナイトを、それぞれガラス板上で蒸留水と攪拌し、混合する蒸留水量を調整することにより、体積含水率が異なるペースト状の水分飽和粘土を作製した。25°C に調整した各試料をペトリ皿に充填し、その表面に耐熱プローブの底面部を密着させた後、前節で述べた同じ手法で、100 MHz ~ 3.0 GHz の周波数帯の平均化した誘電緩和とスペクトルを計測した。計測終了後、105°C のオープン内で試料を乾燥して含水比を求め、乾燥前の各試料が水分飽和状態にあったと考えて体積含水率を算出した。そして、各試料のスペ

クトルを比較することにより、誘電緩和とスペクトルに及ぼす水分量、粘土の種類、周波数の影響を検討した。

4. 結果と考察

4.1 水の誘電緩和とスペクトルの特徴

湿潤状態の粘土中には、水分に加え、液相中に多数のイオンが存在している。粘土の水分量が変化すると、土中水の希釈や濃縮に伴って、イオン濃度が変動して変化する。さらに、粘土表面に存在する結合水は、自由な熱運動を展開する自由水と違って、土粒子に強く拘束された状態にあり、自由水と異なる性質を持つと考えられている。こうした複雑な系の誘電特性を理解するためには、粘土と相互作用を持たない自由水の挙動を理解することが必要である。

自由水の誘電緩和とスペクトルの一例として、蒸留水 (0.0 S m^{-1}) に対する ϵ' 、および蒸留水および電気伝導度が異なる 4 種類の CaCl_2 溶液に対する ϵ'' のスペクトルを図-2 に示す。蒸留水および CaCl_2 溶液の ϵ' は、ほぼ同一勾配で周波数とともに漸減した (CaCl_2 溶液のスペクトルは省略)。一連のスペクトルの類似性は、 ϵ' が電気伝導度に影響されないことを意味する。また、スペクトルの勾配が極大となる周波数、すなわち緩和周波数は 18.2 GHz である (Mashimo *et al.*, 1991)。本研究では、この緩和周波数よりもかなり小さい周波数帯の計測であったため、 ϵ' の低下は小さかった。

蒸留水の ϵ'' は、0.12 GHz を起点として、周波数の増加とともに漸増する傾向がみられた (図-2)。 ϵ'' は、通常、配向分極成分および電気伝導度成分によるエネルギー吸収の和 ((2) 式を参照) として計測されるが、蒸留水は非導電性の媒質であるため、電気伝導度成分はゼロ、すな

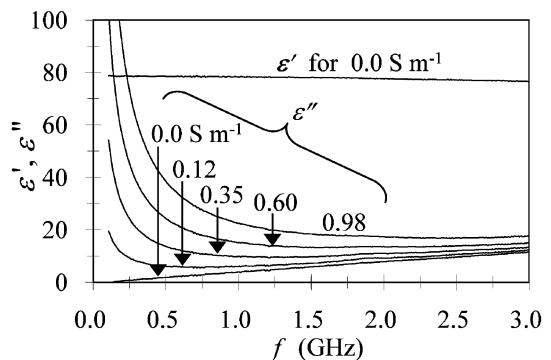


図-2 CaCl_2 溶液における複素誘電率の実数部 (ϵ') および虚数部 (ϵ'') のスペクトル

Fig. 2 Spectra of real (ϵ') and imaginary (ϵ'') permittivity for CaCl_2 solutions.

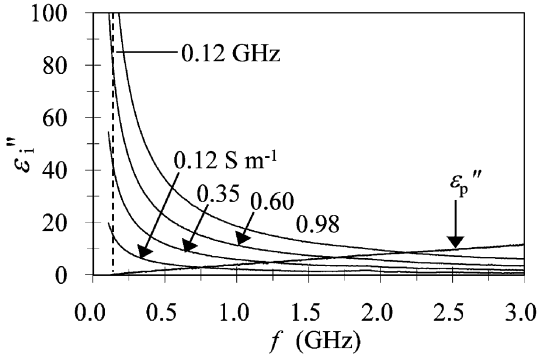


図-3 CaCl₂ 溶液の電気伝導度成分 (ϵ_i'') のスペクトル. 図には配向分極成分 (ϵ_p'') のスペクトルも併記した.

Fig. 3 Spectra of the component of electrical conductivity (ϵ_i'') for CaCl₂ solutions. The component of orientational polarization (ϵ_p'') is also shown in the figure.

わち得られたスペクトルは配向分極成分を表したものと考えられる。回転運動の際に生じる摩擦は、回転速度が大きい高周波ほど大きくなるため、 ϵ'' は漸増したと考えられる。この結果はまた、0.12 GHz 以下の周波数帯では、配向分極によるエネルギー吸収が無視できることを示している。

一方、CaCl₂ 溶液の ϵ'' のスペクトルは、電気伝導度が高いものほど、上方に分布した (図-2)。スペクトルに与える電気伝導度成分の寄与を評価するために、CaCl₂ 溶液の ϵ'' 値から蒸留水の ϵ'' 値、すなわち配向分極成分 (ϵ_p'') を差し引いて算出した ϵ_i'' のスペクトルを、図-3 に示す。なお、図-3 には ϵ_p'' を実線で、またその増加の起点となった 0.12 GHz の位置に垂直破線を追記した。同一周波数で ϵ_i'' のスペクトルを比較すると、電気伝導度が高いものほど上方に分布した。これはイオン濃度が大きい高導電性の水ほど、電気エネルギーを大きく吸収する特性を持つことを示す。また、低周波から高周波に向けて ϵ_i'' が急減し、低周波では顕著だった各溶液間のスペクトルの差異が小さくなった。これは高周波ほど電場の反転周期が小さく、電極表面に到達して放電するイオン数が少なくなること、さらに高周波ほど ϵ'' に占める ϵ_p'' の割合が大きくなることを示している。

ここで、 ϵ'' に基づく電気伝導度計測の有効性を確認するために、全 CaCl₂ 溶液の ϵ_i'' 値 ($=\epsilon'' - \epsilon_p''$) を (3) 式に代入して、電気伝導度 (σ_{cal}) の周波数スペクトルを計算した。その結果の一例として、水の実際の電気伝導度 (σ_{act}) と 0.12, 0.70, 1.30, 3.0 GHz における σ_{cal} との関係

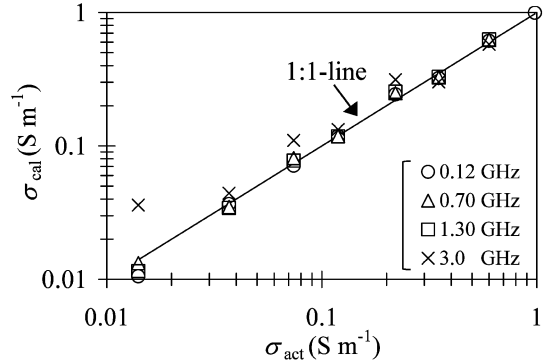


図-4 CaCl₂ 溶液の電気伝導度 (σ_{act}) と (3) 式から評価した電気伝導度 (σ_{cal}) との関係.

Fig. 4 Electrical conductivity (σ_{cal}) estimated from equation (3) for actual electrical conductivity of CaCl₂ solutions (σ_{act}).

を、図-4 に示す。なお、図-4 中の実線は 1:1 線であり、この線と σ_{cal} とのずれが誤差を表す。

0.12, 0.70, 1.30 GHz の σ_{cal} 値は、概ね 1:1 線上に分布し、電気伝導度を適切に評価していることが確認された。一方、3.0 GHz では、前述の三者に比べ 1:1 線とのずれが大きかった。三者と比べ、3.0 GHz における各溶液の ϵ_i'' の差異は小さいこと (図-3)、すなわち電気伝導度変化に対する ϵ_i'' の感度が低いことが、1:1 線とのずれに反映されたと考えられる。この結果は、本研究の計測周波数の範囲では、高周波ほど電気伝導度の計測精度が低下することを示している。誘電緩和分光法で電気伝導度を評価する場合には、周波数に対する媒質の ϵ_i'' の応答を把握した後、適切な周波数において計測を行う必要がある。

4.2 高水分粘土の誘電特性

4.2.1 複素誘電率の実数部 (ϵ') のスペクトル

体積含水率 (θ) が異なるカオリナイトとベントナイトの複素誘電率の実数部 (ϵ') の周波数スペクトルを図-5 に示す。なお、図-5 中には、 θ の極限条件 ($\theta = 1.0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$) として、蒸留水 (DW) のデータを併記した。

カオリナイトの ϵ' のスペクトル (図-5 (a)) は、 θ が大きい試料ほど上方に分布した。 ϵ' 値の差異は、本研究の周波数帯の全域に認められ、また各試料の ϵ' 値が周波数の増加とともに漸減する傾向が見られた。ただし、 ϵ' 値の低下量は、 $\theta = 1.0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ の場合と類似して軽微なものであり、Ishida *et al.* (2000) の報告と一致した変化といえる。

粘土中の水分は、粘土粒子表面に結合水として、また

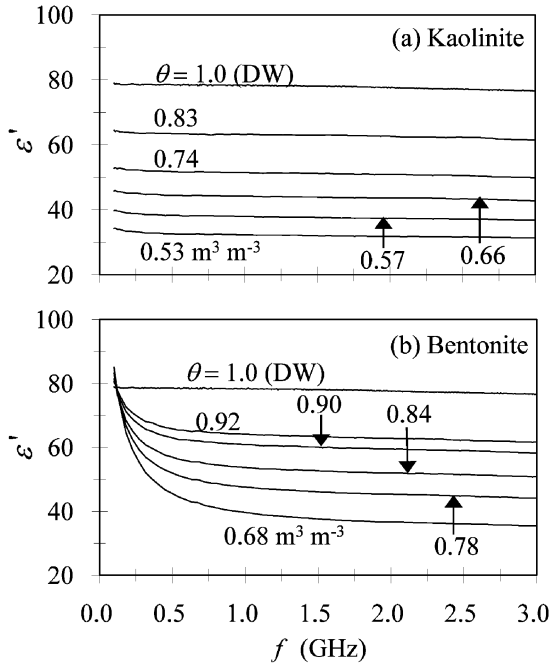


図-5 体積含水率 (θ) が異なる (a) カオリナイトと (b) ベントナイトの複素誘電率の実数部 (ϵ') のスペクトル。

Fig. 5 Spectra of real permittivity (ϵ') for (a) kaolinite and (b) bentonite with different volumetric water content (θ).

間隙中に自由水として存在している。自由水は、4.1節で述べた水溶液と等しい運動の自由度を持つため、粘土との混合の有無に関わらず、類似した誘電特性を示すと考えられる。しかし、自由水よりも強く土粒子に拘束されている結合水は、水分子の回転が電界の反転に対して速やかに追従できない状態にある。そのため、結合水は自由水よりも低い周波数において、回転運動の鈍化が極大となる。こうした運動の自由度の違いにより、結合水の緩和周波数は、自由水よりも小さい (石田, 2003)。Ishida *et al.* (2000) によれば、カオリナイト中の結合水の緩和時間 (τ) は $10^{-7.72 \pm 0.21}$ s であり、そこから得られる緩和周波数 ($=1/2\pi\tau$) は約 0.008 GHz である。この周波数は、本研究の計測周波数より小さかったため、 ϵ' の変化は軽微なものとなったと考えられる。

一方、ベントナイトの ϵ' のスペクトルも、カオリナイトと同様、 θ が大きい試料ほど上方に分布した (図-5 (b))。ただし、カオリナイトの場合と違って、0.12 GHz 以下では、 ϵ' 値が蒸留水 ($\theta=1.0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$) の値を上回ることで、 θ による ϵ' の差異も認められないこと、各試料の

ϵ' が周波数の増加とともに急減したことなどが、ベントナイトの特徴である。類似したスペクトルは、Robinson *et al.* (2003) の総説にも紹介されている。0.12 GHz 以下では自由水の ϵ' 値は一定値 ($=78.5$) で与えられること (図-2) から、観察された現象は、自由水の配向分極の周波数特性のみからは説明できない現象である。すなわち、結合水の配向分極の寄与を示唆するものと考えられる。

ここで、ベントナイトの主成分はモンモリロナイトである。モンモリロナイトの比表面積はカオリナイトの数十倍と非常に大きい (Mitchell, 1993)。そのため、同一水分量で比較すると、全水分に占める結合水の割合は、モンモリロナイトの方が大きい。また、Ishida *et al.* (2000) のデータから算出されるモンモリロナイト中の結合水の緩和周波数は 0.018 GHz であり、カオリナイトよりも高い。こうした特性を考慮すると、ベントナイトが示した ϵ' の強い周波数依存性は、結合水の存在比が非常に大きかったこと、また結合水の緩和周波数が本研究の計測周波帯の下限値に近かったためであると推察される。

4.2.2 体積含水率 (θ) の定量化

図-5 から読み取った 0.30, 0.70, 1.30, 3.00 GHz における ϵ' と θ との関係を示す。図-6 に示す。なお、図中には、多くの土壌に対して高い適合性を示すことが知られる Topp *et al.* (1980) の実験式を実線で併記した。

カオリナイトの ϵ' は、周波数の大小にかかわらず、ほぼ同一勾配で θ の増加とともに直線的に増大した (図-6 (a))。この分布は、 $\theta < 0.7$ の場合を除き、宮本ら (2007) が TDR で得た結果と概ね一致している。また、同じ勾配を持った分布は、図-6 (a) に示さなかった他の周波数においても観察されたことから、本研究の計測周波帯内では、両者の関係に対する周波数の影響は無視できると判断される。本研究の水分条件におけるカオリナイトには、Topp の実験式は適合しないものの、広範な周波数において類似した ϵ' - θ 関係が得られた。そのため、校正式を求めることにより、周波数によらず、 ϵ' 値から θ を同一校正式で決定できると考えられる。

一方、 θ が高いほど ϵ' が大きくなること、また Topp *et al.* (1980) 式が適合しない傾向は、ベントナイトにも共通した (図-6 (b))。しかし、周波数によって ϵ' - θ 関係の勾配が異なり、高周波ほど θ の変化に伴う ϵ' の変化量が大きかった。このようなベントナイトの周波数特性を考慮すると、本法による θ の計測は信号周波数を固定して行うこと、またその周波数に対応する ϵ' - θ 関係の実験式に基づき θ を評価することが必要である。ただし、本研究の計測周波数の範囲では、高周波ほど ϵ' の感

度が高かったため、可能な限り高い周波数において計測を実施することが望ましい。

ベントナイトに対する以上の結果は、計測に供する信号の周波数を適切に選択することにより、誘電緩和分光法で粘土の θ を計測できることを示している。一方、既存のTDRは、広帯域（20 kHz–1.5 GHz; Heimovaara, 1994）のマイクロ波信号に対する応答を計測する技術であるが、 ϵ' が周波数に強く依存する媒質に対する計測では、得られる ϵ' 値を実質的に決定付ける信号の周波数、すなわち実効周波数は必ずしも一定ではない（Robinson *et al.*, 2003, 2005）。計測されたカオリナイトの ϵ' – θ 関係が（図-6（a））、 $\theta < 0.7$ においてTDRの結果（図-6（a）に+印でプロット）と一部乖離したことは、広帯域のステップパルス信号を利用した既存のTDRとの違いである。よって、Robinson *et al.*（2003）は、 ϵ' が強い周波数依存性を示すベントナイトのような粘土に対しては、狭い帯域の電気信号の利用を提案している。しかし、粘土は種類によって異なる誘電緩和スペクトルを持つため（図-5）、計測に有効な周波数が異なるだけでなく

（図-6）、電気信号の減衰も著しい（Mojid *et al.*, 2003）。そのため、既存のTDRと同程度の実用性を備えた狭帯域法を構築するためには、狭帯域信号によるTDRおよびTDTの可否に加え、信号周波数の調整や信号減衰防止措置を併せて検討することが、今後の課題となろう。

本研究に利用した誘電緩和分光法は、強いエネルギー吸収特性を示す粘土に対しても、任意の周波数に対する ϵ' のスペクトルを得ることが可能であり、同時に最も感度が高い周波数を特定することもできる。同法の利用は室内実験に限定されるものの、広範な周波数において、水分量および電気伝導度の増減に対する粘土の誘電特性の応答を検証できる利点は大きいと考えられる。

4.2.3 粘土による電気エネルギーの吸収特性

TDRでは、配向極および電気伝導度成分の寄りによるステップパルス信号の減衰が、粘土の水分計測の障害になっている（Mojid *et al.*, 2003）。粘土のエネルギー吸収特性を調べるために、 θ が異なるカオリナイトおよびベントナイトの ϵ'' のスペクトルを図-7に示す。

カオリナイトの ϵ'' は、 θ と周波数の両者に強く依存し

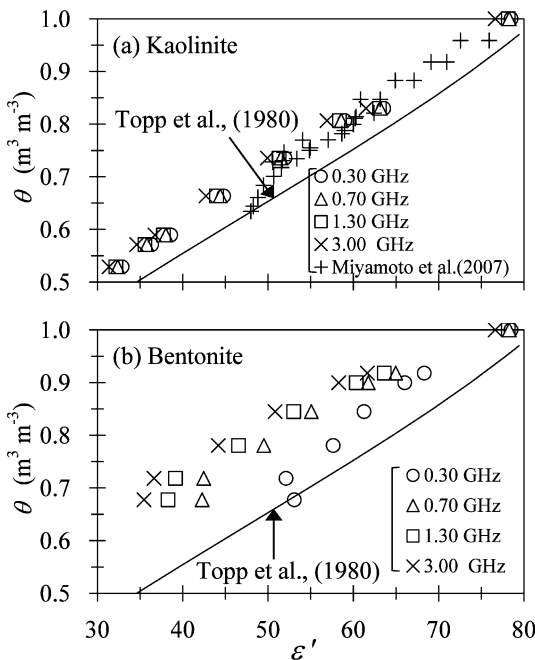


図-6 (a) カオリナイトと (b) ベントナイトの複素誘電率の実数部 (ϵ') と体積含水率 (θ) との関係。

Fig. 6 Volumetric water content (θ) for real permittivity (ϵ') for (a) kaolinite and (b) bentonite.

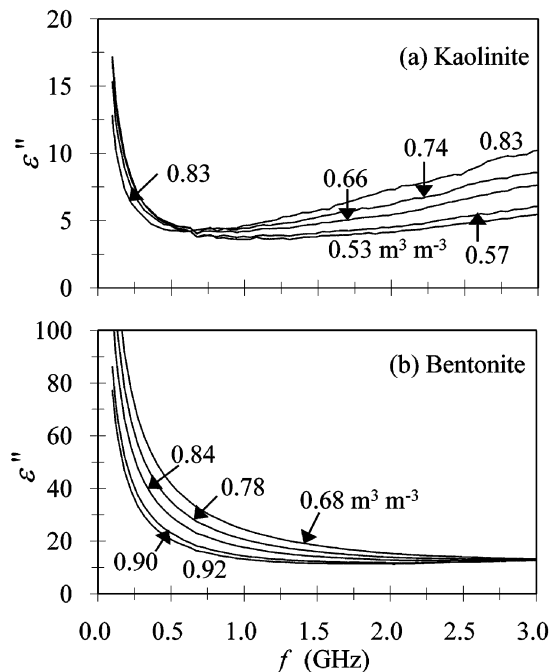


図-7 体積含水率 (θ) が異なる (a) カオリナイトと (b) ベントナイトの複素誘電率の虚数部 (ϵ'') のスペクトル。

Fig. 7 Spectra of imaginary permittivity (ϵ'') for (a) kaolinite and (b) bentonite with different volumetric water content (θ).

た(図-7 (a))。本研究は、カオリナイトの結合水および自由水によるエネルギーの吸収がそれぞれ極大となる周波数の中間領域の計測であるため、得られたスペクトルから ϵ'' が極大となる点を検出することはできなかった。しかし、各 θ に共通して、低周波帯において ϵ'' が大きき値を示したことから、カオリナイトが低周波信号を大きく吸収する性質を持つと判断できる。比表面積が小さいカオリナイトでは、結合水の緩和に伴うエネルギー吸収量は小さいと考えられるため、低周波信号の著しい吸収は、主に電気伝導度成分に起因するものと考えられる。そして、各試料のスペクトルが類似した分布を示したことは、本研究の水分条件では、 θ が変化してもカオリナイトの導電性が大きく変化しないことを示唆している。

また、0.5~1.0GHzを起点として、カオリナイトの ϵ'' が周波数の増加とともに漸増する傾向がみられた(図-7 (a))。この変化は、自由水の配向分極成分(ϵ_p'')のスペクトル(図-3)と類似したものである。また、0.5~1.0GHzを超える高周波数では、高 θ ほど ϵ'' が大きくなる水分量依存性が観察された。

一方、ベントナイトの ϵ'' のスペクトルは、カオリナイトと類似して低周波ほど高い位置に分布した(図-7 (b))。しかし、カオリナイトよりも ϵ'' の数値が大きかったことから、ベントナイトはカオリナイトよりも低周波信号のエネルギーを大きく吸収する特性を持つと分かる。また、 θ によるスペクトルの差異が明確であり、その差が周波数の増加とともに収斂することも、ベントナイトの特徴である。ベントナイトは、カオリナイトよりも比表面積と陽イオン交換容量が大きいこと、土中水のイオン濃度も大きい。そして、 θ の変化によって生じる電気伝導度成分の変化量も大きくなること、 θ による ϵ'' 値の差異に反映されたと考えられる。さらに、 θ の増加とともに減少する電気伝導度成分と、逆に増加する配向分極成分とが互いに相殺し合った結果、 ϵ'' が周波数の増加とともに一定値に収束したと考えられる。

4.2.4 バルク電気伝導度(σ_b)の評価

4.1節では、水のように配向分極成分(ϵ_p'')を個別に評価できる媒質については、誘電緩和分光法で計測した ϵ'' に基づき、電気伝導度を評価することが可能であることを示した。しかし、粘土と水の混合比が、水分量とともに変化する本研究の実験系では、 ϵ_p'' のみを単独で評価することは難しい。そこで、本研究では ϵ_p'' の項を便宜的に無視することにより、(3)式から粘土のバルク電気伝導度(σ_b)を計算した。カオリナイトおよびベントナイトに対する計算結果の一例として、0.30, 0.70, 1.3GHzにおける σ_b - θ 関係を、図-8に示す。

θ の増加に対するカオリナイトの σ_b の変化は、0.30

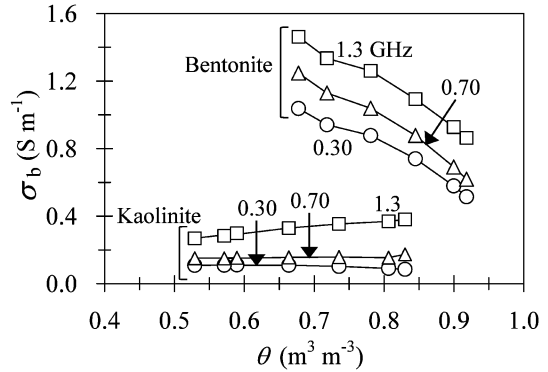


図-8 カオリナイトとベントナイトにおける体積含水率(θ)とバルク電気伝導度(σ_b)との関係。

Fig. 8 Bulk electrical conductivity (σ_b) for volumetric water content (θ) for kaolinite and bentonite.

GHzでは周波数の増加とともに漸減、0.70GHzではほぼ一定で推移、1.3GHzでは漸増するものであり、周波数によって異なった。Ishida *et al.* (2000)によれば、0.745 kg kg⁻¹の水分量を持つカオリナイトの ϵ_p'' は、0.30GHz前後において最小値(約0.2)を示す。彼らが使用した試料が完全水分飽和条件にあったと仮定すると、その θ は0.65 m³ m⁻³程度であったと推察される。これは、本研究に用いた試料の θ の範囲内にある。本研究においても0.30GHzにおける ϵ_p'' 値が0.2であったと考えると、 ϵ'' (=5.0~6.2, 図-7 (a))に占める ϵ_p'' の割合は3~4%と小さい。 ϵ_p'' を無視することにより、若干の過大評価が伴うものの、0.30GHzにおける ϵ'' から得た σ_b は、カオリナイトの実際のバルク電気伝導度を概ね反映していると考えられる。

一方、ベントナイトの σ_b は、周波数によらず、 θ の増加とともに減少する傾向がみられた。ベントナイトの ϵ'' は、カオリナイトよりも大きいため(図-7)、 θ に対する σ_b の変化量も大きい。0.95 m³ m⁻³のモンモリロナイトの ϵ_p'' 値は、1.3GHz前後で最小となり、その値は約8.0である(Ishida *et al.*, 2000)。本研究のベントナイトは完全なモンモリロナイトではないこと、またIshida *et al.* (2000)の試料の θ は本研究の計測レンジより大きいことなどから、本研究のベントナイトにも同じ ϵ_p'' が適用できるわけではない。しかし、最も近い水分状態にある $\theta=0.92$ m³ m⁻³のベントナイトでは、1.3GHzにおける ϵ'' が約12.0であり、Ishida *et al.* (2000)の計測値に近い。すなわち、ベントナイトの ϵ'' に占める ϵ_p'' の割合は大きいと考えられ、得られた σ_b は大きな誤差を含んだ

ものと考えるべきであろう。

本節では、 ϵ'' に基づく粘土の σ_b の決定方法について検討を行ってきた。本研究の実験手法では、 ϵ'' に占める ϵ_p'' の効果を区別して評価できなかったため、各粘土試料の正確な σ_b を決定することはできなかった。特に、ベントナイトのようなエネルギー吸収の著しい粘土では、 ϵ_p'' の評価に関するさらなる検討が必要である。しかし、カオリナイトのように ϵ_p'' が無視できるほど小さくなる周波数域を持つ粘土については、 ϵ_p'' 値が最小となる周波数の ϵ'' 値に基づき、 σ_b を決定できることが見出された。このことから、粘土の種類を限定し、 ϵ_p'' が無視できる周波数を選定することにより、本研究の誘電緩和分光法で θ と σ_b を同時に決定できると考えられる。多種多様な粘土の σ_b を正確に評価するためには、配向分極による損失と θ との関係を検証し、 ϵ'' 、 θ 、周波数の三者の関係を表すモデルの構築が必要である。

5. おわりに

本研究では、マイクロ波信号に対する高水分粘土の応答、ならびに誘電緩和分光法による体積含水率 (θ) およびバルク電気伝導度 (σ_b) の計測の有効性を検証するために、 θ が異なるカオリナイトおよびベントナイトに対する複素誘電率の実数部 (ϵ') および虚数部 (ϵ'') のスペクトルを、0.1 から 3.0 GHz の範囲で計測した。

従来の時間領域反射法 (TDR) は、電気信号の著しい減衰が原因となり、高水分粘土の水分計測に適用できなかった。しかし、誘電緩和分光法を適用することにより、高水分粘土においても ϵ' を広範な周波数に対して決定できること、また得られたスペクトルと各粘土の θ との間に一定の相関性が成立することを見出した。この関係を利用することにより、周波数によらず、カオリナイトの θ を単一の $\epsilon'-\theta$ 関係式で評価することが可能である。また、配向分極によるエネルギー吸収が無視できる 0.3 GHz における ϵ'' 値に基づき、3~4% 以内の誤差で、バルク電気伝導度 (σ_b) を決定することも可能である。一方、ベントナイトは、配向分極によるエネルギー吸収が、カオリナイトよりも遥かに大きいため、本研究の手法では、 ϵ'' 値から σ_b を高い精度で評価することができなかった、しかし、低周波を除けば、カオリナイトと同様に、 ϵ' に基づく θ の評価は可能である。

誘電緩和とスペクトルの計測には、高額なベクトルネットワークアナライザの利用が必要であるだけでなく、計測の安定化および高精度化の観点から、使用環境は室内に限定される。また、バルク電気伝導度の評価方法について、さらなる検討が必要であることも課題の一つである。しかしながら、誘電緩和分光法は、TDR が適用で

きない高水分状態の粘土の θ に加え、粘土の種類を限定すれば、バルク電気伝導度も同時に決定できる利点を兼ね備えているため、室内実験には十分に利用できると考えられる。また、一度の測定で、広範な周波数の信号に対する粘土の応答を検出できることから、誘電緩和分光法はマイクロ波信号を利用したセンサー開発、とりわけ信号の選定ための基礎データを得る目的には、非常に効果的な手法であると考えられる。

今後は、他の粘土に対しても誘電緩和とスペクトルを計測してデータを蓄積するとともに、今回の実験で評価できなかったベントナイトのバルク電気伝導度の計測法や、粘土に適用し得る新たな水分・電気伝導度センサーの開発に着手する予定である。

謝 辞

本研究の誘電緩和とスペクトルの計測は、長崎大学大学院の小橋川千晶氏のご助力を得て行った。ここに記して謝意を表す。

引用文献

- 天羽優子 (1999) : 誘電緩和測定ガイド, <http://atom11.phys.ocha.ac.jp/ftp/pub/tdr/TDR-guide.pdf> (verified 6 March. 2008).
- Arroyo, F.J., Carrique, F., Jiménez-Olivares, M.L. and Delgado, A.V. (2000) : Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions. II. Low-frequency dielectric dispersion. *J. Colloid Interface Sci.*, **229** : 112-122.
- Campbell, J.E. (1990) : Dielectric properties and influence of conductivity in soils at one to fifty megahertz. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **54** : 332-341.
- Dalton, F.N. and van Genuchten, M.Th. (1986) : The time-domain reflectometry method for measuring soil water content and salinity. *Geoderma*, **38** : 237-250.
- Dasberg, S. and Hopmans, J.W. (1992) : Time domain reflectometry calibration for uniformly and non-uniformly wetted sandy and clayey loam soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **56** : 1341-1345.
- Dirksen, C. and Dasberg, S. (1993) : Improved calibration of time domain reflectometry soil water content measurements. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **57** : 660-667.
- Fernando, M.J., Burau, R.G. and Arulanandan, K. (1977) : A new approach to determination of cation exchange capacity. *Soil Sci. Soc. Am. J.*,

- 41 : 818-820.
- Heimovaara, T.J. (1994) : Frequency domain analysis of time domain reflectometry waveforms. I. Measurement of the complex dielectric permittivity of soils. *Water Resour. Res.*, **30** : 189-199.
- 石田智之 (2003) : 誘電率による粒子表面の同定. 土のコロイド現象, 129-142, 学会出版センター, 東京.
- Ishida, T., Kawase, M., Yagi, K., Yamakawa, J. and Fukuda, K. (2003) : Effects of the counterion on dielectric spectroscopy of a montmorillonite suspension over the frequency range 10^5 - 10^{10} Hz. *J. Colloid Interface Sci.*, **268** : 121-126.
- Ishida, T., Makino, T. and Wang, C. (2000) : Dielectric-relaxation spectroscopy of kaolinite, montmorillonite, allophane, and imogolite under moist conditions. *Clays Clay Miner.*, **48** : 75-84.
- Jones, S.B. and Or, D. (2001) : Extending TDR measurement range in saline soils using frequency domain methods. Proc. TDR2001 : The second international symposium and workshop on time domain reflectometry for Innovative geotechnical applications, <http://www.iti.northwestern.edu/tdr/tdr2001/proceedings/Final/TDR2001.pdf> (verified 5 March, 2008).
- Kanayama, M., Ohtsubo, M., Higashi, T., Hiyama, H. and Takayama, M. (2000) : Effect of pore water salinity on the consolidation characteristics of clay, Proc. international symposium on lowland technology, **59** : 97-102.
- Kaviratna, P.D., Pinnavaia, T.J. and Schroeder, P.A. (1996) : Dielectric properties of smectite clays. *J. Phys. Chem. Solids*, **57** (12) : 1897-1906.
- Kelly, S.F., Selker, J.S. and Green, J.L. (1995) : Using short soil moisture probes with high-bandwidth time domain reflectometry instruments. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **59** : 97-102.
- Lockhart, N.C. (1980a) : Electrical properties and the surface characteristics and structure of clays. I. Swelling clays. *J. Colloid Interface Sci.*, **74** (2) : 509-519.
- Lockhart, N.C. (1980b) : Electrical properties and the surface characteristics and structure of clays. II. Kaolinite-a nonswelling clay. *J. Colloid Interface Sci.*, **74** (2) : 520-529.
- Mashimo, S., Umehara, T. and Redlin, H. (1991) : Structure of water and primary alcohol studied by microwave analyses. *J. Chem. Phys.*, **95** (9) : 6257-6260.
- Mitchell J.M. (1993) : Fundamentals of soil behavior, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- 宮本英揮・筑紫二郎・金山素平 (2007) : 被覆型プローブを用いた時間領域反射法による重粘土の水分計測. 農業農村工学会講演要旨集, 196-197.
- Mojid, M.A. and Cho, H. (2006) : Estimating the fully developed diffuse double layer thickness from the bulk electrical conductivity in clay. *Applied Clay Sci.*, **33** : 278-286.
- Mojid, M.A., Wyseure, G.C.L. and Rose, D.A. (1998) : The use of insulated time-domain reflectometry sensors to measure water content in highly saline soils. *Irrig. Sci.*, **18** : 55-61.
- Mojid, M.A., Wyseure, G.C.L. and Rose, D.A. (2003) : Electrical conductivity problems associated with time-domain reflectometry (TDR) measurement in geotechnical engineering. *Geotechnical and Geological Eng.*, **21** : 243-258.
- Nichol, C., Beckie, R. and Smith, L. (2002) : Evaluation of uncoated and coated time domain reflectometry probes for high electrical conductivity systems. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **66** : 1454-1465.
- 朴 鐘華・甲本達也 (2000) : 粘土の収縮限界特性について. 農業土木学会論文集, **207** : 21-27.
- Robinson, D.A., Jones, S.B., Wraith, J.M., Or, D. and Friedman, S.P. (2003) : A review of advances in dielectric and electrical conductivity measurement in soils using time domain reflectometry. *Vadose Zone Journal*, **2** : 444-475.
- Robinson, D.A., Schaap, M.G., Or, D. and Jones, S.B. (2005) : On the effective measurement frequency of time domain reflectometry in dispersive and nonconductive dielectric materials. *Water Resour. Res.*, **41** : W02007, doi : 10.1029/2004WR003816.
- Saarenketo, T. (1998) : Electrical properties of water in clay and silty soils. *J. Applied Geophysics*, **40** : 73-88.
- Sridharan, A., El-Shafei, A. and Miura, N. (2000) : A study on the dominating mechanisms and parameters influencing the physical properties of Ariake clay. *Lowland Technology Int.*, **2** (2) : 55-70.
- Topp, G.C., Davis, J.L. and Annan, A.P. (1980) : Elec-

tromagnetic determination of soil water content : measurements in coaxial transmission

lines. Water Resour. Res., **16** : 574-582.

要 旨

マイクロ波信号に対する高水分粘土の応答を調べるために、体積含水率 (θ) を調整したカオリナイトとベントナイトの複素誘電率の実数部 (ϵ') と虚数部 (ϵ'') のスペクトルを、0.1~3GHz の周波数領域で計測した。そして、周波数に対する ϵ' と ϵ'' の増減、 ϵ' と θ との関係、 ϵ'' に基づくバルク電気伝導度 (σ_b) の計測の可否を検討した。カオリナイトの ϵ' のスペクトルは θ によって大きく異なり、本研究の全周波数領域において ϵ' - θ 関係が一意的に与えられた。ベントナイトにおいても θ によるスペクトルの差異は観察されたが、高周波ほど θ に対する ϵ' の変化が顕著であり、計測の感度が高かった。一方、 ϵ'' のスペクトルの計測結果から、各粘土とも、 θ によらず低周波信号を大きく吸収する特長を持つこと、また ϵ'' に占める配向分極の影響が非常に小さい周波数では、 ϵ'' 値から σ_b の評価が可能であると考えられた。

受稿年月日：2008年4月17日

受理年月日：2008年6月21日