

低磁場核磁気共鳴による重質油汚染コアの非破壊計測

産業技術総合研究所 正会員 中島 善人

1. はじめに

ボーリングコアは開封（破壊検査）する前に、非破壊スキャンしてさまざまな情報を取得しておくのが望ましい。たとえば、人体に有害な物質を含む石油で汚染された土壌コアは、開封前に石油の存在する深度区間と濃度を非破壊で把握しておく、開封後の分析計画が立てやすい。永久磁石をもちいた低磁場核磁気共鳴（nuclear magnetic resonance, NMR）スキャナー（図 1）は、液体の粘性の違いを利用して、時間領域で（イメージングではない）水と油を識別できる計測手法である。この手法を、重質油で汚染された砂質地盤から採取したコアの分析に適用した事例[1]を報告する。

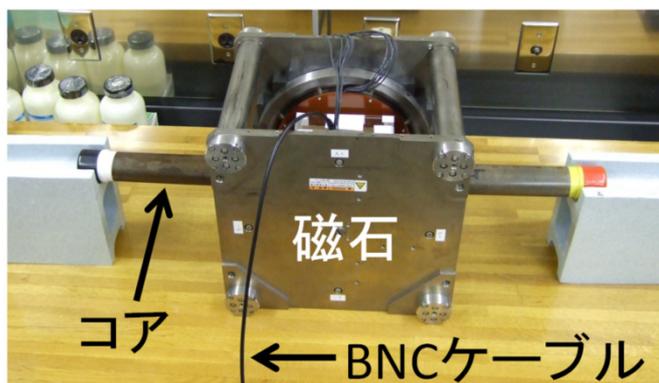


図1 ネオジム磁石をもちいた永久磁石ユニットに重質油で汚染されたコア（長さ約 1m、外径 44mm）を装填した状態。BNC ケーブルは、高周波送受信機および制御用パソコンに接続されている。

2. 重質油で汚染されたコアの NMR 分析およびデータ解析

計測対象のコアは、淘汰のよい砂質土壌サイトの 5 カ所で深度 4m までボーリングしたもので、重質油で汚染された深度区間が確認されている。コアを図 1 の要領で NMR に装填し、砂堆積物の間隙流体（地下水と重質油）中の水素原子核（プロトン）の横緩和波形データを Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) 法で非破壊計測した。横緩和波形は、高周波コイルで励起された核スピンの熱平衡に回帰する過程であり、その振幅は水素原子のモル数に比例し、その減衰の時定数は流体の粘性や飽和度などに依存する。この特性を利用して、コア中の流体の含有量と種類を計測することが time-domain proton NMR relaxometry の基本原理である。

もっとも単純なケースとして、計測した部位の飽和度と空隙サイズが均一で間隙流体の種類が 1 種類と仮定すると、緩和波形 $x(t)$ は減衰成分が 1 種類と近似できる、その場合は、 $x(t) = MO \exp(-t/T2)$ というモデルで最小二乗 fit して MO と $T2$ をコアの部位ごとに求める[1]。ただし、 t は時間、 MO はゼロ時刻に外挿した振幅、 $T2$ は 1 成分 fit したときの横緩和時間である。重質油は水より高粘性なので同じ MO 値に対して、 $T2$ 値はより小さくなるのが期待できる。一方、飽和度と空隙サイズが不均一で間隙流体の種類が複数種類ある、という一般的なケースには、multi-exponential モデル [2] がより適切な可能性がある。すなわち、 $x(t) = \sum a_i \exp(-t/T2_i)$ で未知数 a_i （減衰成分 $T2_i$ に対応するゼロ時刻振幅）を求める。 $T2_i$ は既知量であり、今回は 0.15 ms から 2300ms までの区間を対数的に等間隔に 256 等分した値を採用した（したがって、 $i = 1 \sim 256$ についての和をとる作業である）。今回は、この multi-exponential fit の有用性も試してみた。 $T2_i$ 値に対する a_i の分布（いわゆる $T2$ 分布）の対数平均値を、そのコアの部位の代表値となした。この場合も重質油は水より高粘性なので、同じ飽和度と空隙サイズの場合、重質油の $T2_i$ の対数平均値は水より小さくなるのが期待される。

キーワード： コア、土壌汚染、非破壊計測、オンサイト分析、NMR

連絡先： 〒305-8567 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 7 産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門

URL: <http://staff.aist.go.jp/nakashima.yoshi to/myhome.htm>

コアの 44 部位を解析した結果を、図 2 に示す。透明なプラスチックコア容器の壁から透かして肉眼で見える砂質土壌の状態、油汚染状態かどうかを判断している。図 2 の 3 つの図は、それぞれ、(a) 単一減衰成分モデル $x(0)$ vs T_2 ([1]で採用したプロット形式)、(b) もうひとつの単一減衰成分モデル MO vs T_2 、(c) multi-exponential モデルである。飽和土と不飽和土ではプロトン横緩和時間がかかなり異なるので、油で汚染されていない清浄なコアについては、地下水位(深度約 1m)より深い位置から採取したのか 1m より浅い位置から採取したのかで 2 つのグループに細分してある。油汚染された部位についてはコアを開封して GC-FID 法で油を分析した結果をもちいて、また清浄な地下水で満たされた部位については TDR 検層結果をもちいて、図 2 の横軸(プロトン量)の校正を行った結果、全石油系炭化水素濃度と体積含水率にそれぞれ換算できた。

図 2 から明らかなように、重質油を含まない清浄な地下水のみを間隙流体に含む部位は、両対数プロットで傾きが 1 の直線上に乗る。これは、飽和度の低下(間隙水の表面積の増加)がプロトンの横緩和を促進させた結果である[3]。一方、油汚染されている部位(間隙流体が油の部位)は、重質油の桁違いの高粘性のためにプロトン横緩和時間が短くなるので、水色の領域の下方に(T_2 値あるいは T_2 の対数平均値が小さくなる方向に)位置する赤い領域にシフトしている(ただし図 2 では若干の例外のデータ点がある)。したがって、このプロットを用いれば、そのコアの部位が、重質油で汚染されているかどうか、汚染されているとしたら重質油の含有量はどれくらいかの非破壊定量分析が可能になり、開封後の分析計画の立案に貢献できる。なお、図 2 の 3 つのプロット法を比較すると、(a)と(b)はほぼ等価なプロット法と言える(横軸の値が若干シフトしているのみ)。しかし、(c)は、モデルの一般性としては優れているが、地下水のみを間隙流体に含む部位のデータ点が傾き 1 の直線上に乗らない(折れ曲がりが生じる)という点で不自然である。その原因はおそらく、[2]のデータインバージョン(逆ラプラス変換)のアーチファクトと思われる。結論として、プロット法としては、(a)あるいは(b)が推奨される。

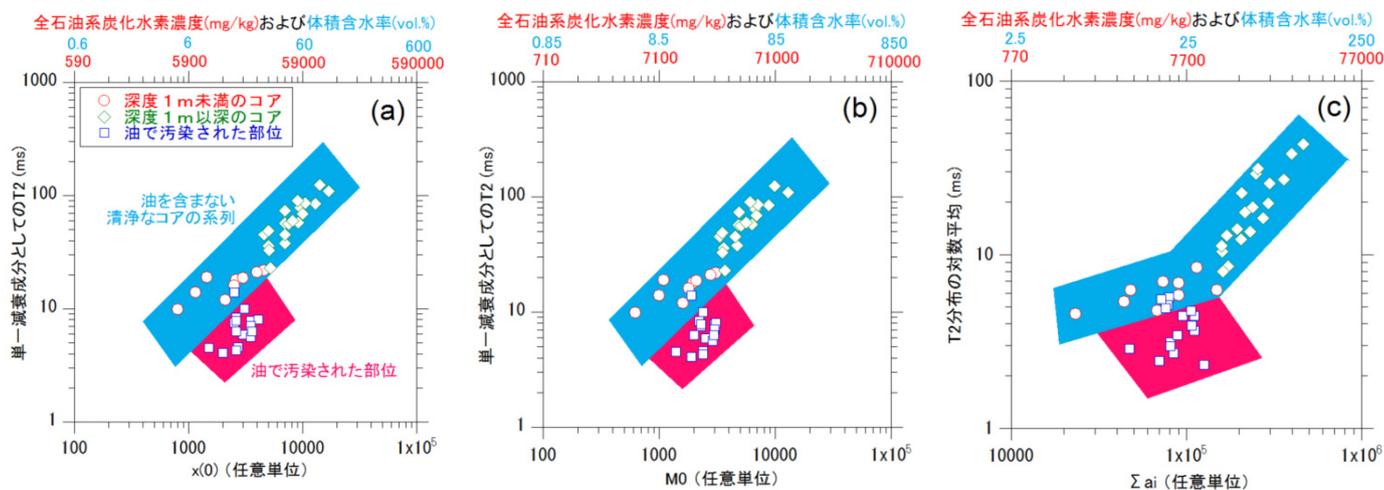


図 2 図 1 の装置で 44 箇所のコアの部位を計った結果を 3 種類でプロット。詳細は本文を参照のこと。

3. おわりに

NMR が油汚染コアの非破壊スキャンに使えることを例証できた。低磁場 NMR 装置は、メンテと操作が簡単で、しかもオンサイト分析に持って行けるほどポータブルなので、今後の土壤汚染研究分野への浸透が期待される。

参考文献

- [1] Nakashima, Y. et al. (2011) Water Air & Soil Pollution, 214, 681-698. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-010-0473-2>
- [2] Borgia, G. C. et al. (2000) Journal of Magnetic Resonance, 147, 273-285.
- [3] D'Orazio, F. et al. (1989) Physical Review Letters, 63, 43-46.