

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta stavební

Katedra hydrotechniky hydromeliorací a krajinného inženýrství



Diplomová práce

Snímkování procesu zamrzání a tání vody v pórovitém prostředí pomocí
magnetické rezonance

Magnetic resonance imaging of freezing and melting of water in porous
media

Vypracoval: Bc. Jan Sklenář

Studijní program – STAVEBNÍ INŽENÝRSTVÍ

Studijní obor – Inženýrství životního prostředí

Vedoucí práce: doc.Ing. Michal Sněhota Ph.D.

Praha 2022

Prohlašuji, že jsem Diplomovou práci na téma “Snímkování procesu zamrzání a tání vody v pórovitém prostředí pomocí magnetické rezonance” zpracoval samostatně za použití uvedené literatury a pramenů a za odborných konzultací doc. Ing. Michala Sněhoty Ph. D a Ing. Tomáše Prince.

V Praze dne

.....

Jméno a příjmení

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: Sklenář	Jméno: Jan	Osobní číslo: 468211
Zadávající katedra: Katedra hydromeliorací a krajinného inženýrství		
Studijní program: Stavební inženýrství		
Studijní obor: Inženýrství životního prostředí		

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce: Snímkování procesu zamrzání a tání vody v pórovitém prostředí pomocí magnetické rezonance	
Název diplomové práce anglicky: Magnetic resonance imaging of freezing and thawing of water in porous media	
Pokyny pro vypracování: Proveďte rešerši literatury na téma snímkování pórovitého prostředí pomocí magnetické rezonance. Seznamte se s teorií snímkování nukleární magnetickou rezonancí. Vyhodnotte datový soubor získaný při experimentu se snímkováním procesu zamrzání a tání ve vzorcích písku, půdy a směsi písku a půdy. Výsledky podrobně analyzujte, vhodně prezentujte a diskutujte.	
Seznam doporučené literatury: Články v odborných časopisech indexovaných v databázi WOS a dalších relevantních časopisech. Hillel D., Environmental Soil Physics, Academic Press, 2006	
Jméno vedoucího diplomové práce: doc. Ing. Michal Sněhota Ph.D.	
Datum zadání diplomové práce: 22.2.2022	Termín odevzdání DP v IS KOS: 15.5.2022 <small>Údaj uveďte v souladu s datem v časovém plánu příslušného ak. roku</small>
Podpis vedoucího práce	Podpis vedoucího katedry

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

<i>Beru na vědomí, že jsem povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je nutné uvést v diplomové práci a při citování postupovat v souladu s metodickou příručkou ČVUT „Jak psát vysokoškolské závěrečné práce“ a metodickým pokynem ČVUT „O dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací“.</i>	
Datum převzetí zadání	Podpis studenta(ky)

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu této závěrečné práce panu doc. Ing. Michalovi Sněhotovi Ph. D, za vedení, odbornou pomoc a konzultace při vytváření tohoto díla. Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Tomáši Princovi, za odbornou pomoc a konzultace při analýze dat a vytváření výstupů experimentu.

Tato diplomová práce vznikla v rámci výzkumného projektu 21-09093S Vícefázové proudění, transport a změny struktury zeminy související se zamrznáním a rozmrznáním vody v podpovrchových vrstvách, podpořené Grantovou agenturou České republiky a projektem SGS20/157/OHK1/3T/11, podpořeným ČVUT v Praze.

ANOTACE

Náplní této práce je výzkum pórového prostředí při procesech zamrzání a tání, pomocí snímkování nukleární magnetickou rezonancí (MRI). Dále pak popis experimentu a vyhodnocení získaných snímků pomocí sekvence multi-slice multi-echo (MSME).

Experiment byl proveden na MRI skeneru s magnetem 4,7 Tesla, ve vědeckém centru IBG-3 v německém Forschungszentrum Jülich. Snímkovány byly tři druhy pórového materiálu po dvou vzorcích na každý. Získaná data byla vizualizována a analyzována spolu s návazností na teplotní okrajové podmínky. Metodika experimentu byla detailně popsána, aby bylo umožněno co nejvěrnější opakování.

Vzorky zpočátku promrzaly rychleji a s přibývajícím zmrzlou částí se i přírůstky zmenšovaly. Promrzání vzorku mělo píستový charakter. Nejrychleji promrzal jeden ze vzorků směsi písku a půdy. Podobnou rychlostí promrzal i vzorek písku. Zvláštností bylo, že druhý vzorek směsi půdy a písku promrzal výrazně pomaleji než první. Nejpomaleji promrzal vzorek čisté půdy. Průběh tání byl významně kratší, než průběh mražení a fronta tání vytvářela konkávní tvar. Vzorky, které promrzly do hloubky alespoň 3 cm. Při následném tání tály i shora a ve středu horní poloviny vzorku se vytvářela čočka zmrazeného materiálu.

Použitá sekvence snímkování MSME se ukázala být plnohodnotně použitelnou pro vzorek písku. U vzorků obsahujících půdu již nezachytily signál vody obsažené v malých pórech, takže bylo podle snímků možné vyhodnotit postup promrzání, ale pro další analýzy by již byla data nedostatečná. Proto byla experimentálně použita i sekvence ZTE (zero time echo), která by měla zachytit i signál vody v malých pórech. Budoucí zpracování dat získaných pomocí ZTE je v této práci pouze nastíněno v diskusi.

KLÍČOVÁ SLOVA

fázová přeměna; tání; mrznutí; nukleární magnetická rezonance; pórové prostředí

ABSTRACT

The scope of this work is to investigate the pore environment during freezing and thawing processes using nuclear magnetic resonance imaging (MRI). Furthermore, the description of the experiment and the evaluation of the obtained images using a multi-slice multi-echo (MSME) sequence.

The experiment was carried out on an MRI scanner with a 4.7 Tesla magnet, at the IBG-3 science center in Forschungszentrum Jülich, Germany. Three types of pore material were imaged, two samples for each. The acquired data were visualized and analyzed together with the relation to the temperature boundary conditions. The methodology of the experiment was described in detail to allow for the most faithful replication.

Samples initially froze faster and increments decreased as the frozen portion increased. The freezing of the sample was of a piston-like nature. One of the sand/soil mixture samples froze fastest. The sand sample froze at a similar rate. The second sample of the soil-sand mixture froze significantly slower than the first. The pure soil sample froze the slowest. The thawing time was significantly shorter than the freezing time and the thawing front formed a concave shape. Samples that froze to a depth of at least 3 cm. During the subsequent thawing, the top also thawed and a lens of frozen material formed in the centre of the upper half of the sample.

The MSME imaging sequence used proved to be fully applicable to the sand sample. For the soil-containing samples, the signal of water contained in the small pores was no longer captured, so that it was possible to assess the freezing progression from the images, but the data would be insufficient for further analysis. Therefore, a zero time echo (ZTE) sequence was also used experimentally to capture the signal of water in small pores. Future processing of the data obtained by ZTE is only outlined in the discussion in this paper.

KEYWORDS

phase transformation; thawing; freezing; nuclear magnetic resonance imaging; pore environment

Obsah

1. Úvod	9
2. Cíle.....	9
3. Základní principy MRI.....	10
3.1 Spin	10
3.2 Vytváření signálu	11
3.3 Relaxační procesy MRI	11
3.4 Gradienty	12
3.5 Spin – Echo sekvence	13
3.6 Transformace signálu v obraz	14
4. Rešerše	15
4.1 Experimentální výzkum a modelování zamrzání a tání porézního prostředí	15
4.2 Výzkum chování vody v porézního prostředí pomocí NMR	22
4.3 Výzkum zamrzání a tání pomocí NMR technologie	26
4.4 Závěr rešerše	28
5. Metodika	28
5.1 Vzorky porézních materiálů a vzorkovnice	29
5.2 Způsob měření a regulace průběhu mražení	32
5.3 Magnetická rezonance a snímkovací sekvence	33
5.4 Zpracování a analýza dat z MRI	35
6. Výsledky	36
6.1 Testovací vzorek 1_1 ST	37

6.2	Vzorek 1_3 ST	38
6.2.1	Preferenční cesty tání vzorku 1_3 ST	42
6.3	Vzorek 1_4 SK	43
6.4	Vzorek 1_5 SK	47
6.5	Vzorek 1_6 KK	50
6.6	Vzorek 1_7 KK	51
6.7	Průběhy teplot úspěšně snímkaných vzorků	54
6.8	Čela a rychlosti promrzání úspěšně snímkaných vzorků	56
7.	Diskuse	56
7.1	Časový krok mezi získanými snímky	57
7.2	Vliv metody hutnění vzorků na zamrzání	57
7.3	Izolace pomocí vakua	57
7.4	Preferenční cesty tání vzorku 1_3 ST	58
7.5	Limity snímkovací sekvence MSME a možné východisko	58
8.	Závěr.....	60

1. Úvod

Vlivem globálního oteplování, se začínají měnit podmínky v oblastech jinak do nedávna stabilních permafrostů. (Hinzman et al., 2005) V těchto oblastech jsou zpravidla lidská sídla a technické stavby zakládány právě na trvale zmrzlé zemi, která byla považována za stabilní. Vlivem těchto faktorů byl obnoven zájem o modelování procesů zamrzání a tání porézního prostředí. (Kurylyk and Watanabe, 2013; Zak et al., 2018) Pro ověření správnosti výstupů těchto modelů jsou však zapotřebí experimentálně získaná data z reálných vzorků.

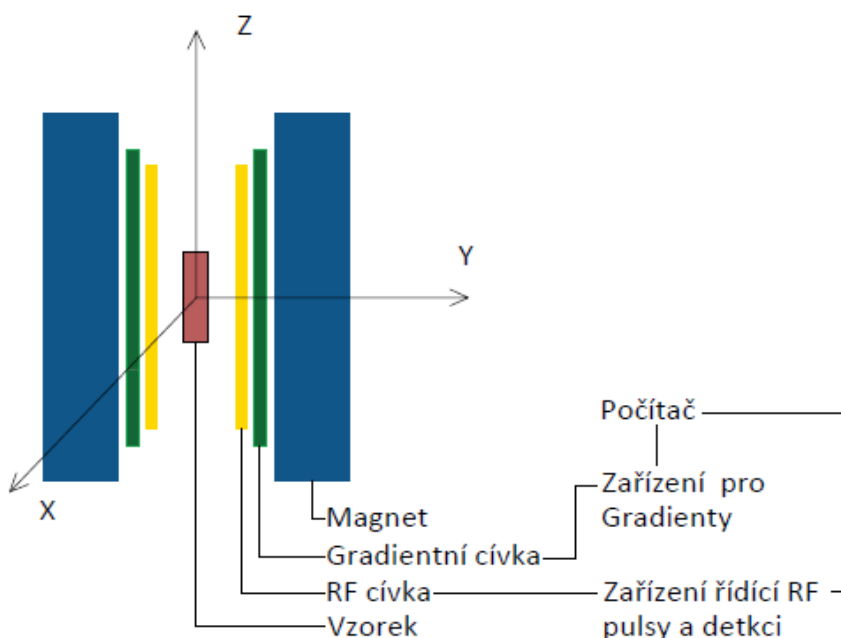
Byl proveden experiment snímkování procesu zamrzání a tání v nukleární magnetické rezonanci (MRI). Jeho průběh byl detailně popsán, aby umožnil co nejvěrnější opakování. Získaná data byla analyzována a diskutována, aby bylo možné použití pro ověření dat získaných pomocí numerických modelů.

2. Cíle

Cílem diplomové práce bylo seznámení se s teorií snímkování nukleární magnetickou rezonancí. Provedení rešerše na téma snímkování pórovitého prostředí pomocí magnetické rezonance. Vyhodnocení získaných dat pomocí sekvence MSME z experimentu se snímkováním procesu zamrzání a tání ve vzorcích písku, půdy a směsi písku a půdy. Provedení podrobné analýzy, prezentace výsledků a diskuse.

3. Základní principy MRI

Magnetická rezonance (obrázek 1) je neinvazivní tomografická metoda s jejíž pomocí lze nahlédnout nejen do nitra lidského těla, ale i do dalších materiálů, jako jsou tekutiny a pórové materiály. Podmínkou pro použití MRI je obsah jader s nenulovým magnetickým momentem ve sledovaném materiálu. MRI je odvozena z technologie NMR (nukleární magnetická rezonance), jejímž výstupem je signál. NMR se hojně využívá k analýze chemických a fyzikálních vlastností molekul například v chemii. MRI rozvíjí NMR technologii převodem signálu na obraz. V následujících odstavcích se pokusím velmi zjednodušeně popsat základní principy probíhající v MRI (obrázek 1).



Obrázek 1.: Schéma MRI s vertikální cívkou

3.1 Spin

Spin je elementární vlastnost vyjadřující vnitřní moment hybnosti částice (elektronu, protonu a neutronu). Má velikost $1/2$ a může být pozitivní nebo negativní. Atomy s nepárovými spiny, jako například Vodík, mají nenulový magnetický moment. Když umístíme tyto atomy do magnetického pole o síle B_0 , tak se jejich spiny budou orientovat ve směru siločar magnetického pole. Spin je schopen absorbovat foton o Larmorově frekvenci ω v závislosti na gyromagnetickém koeficientu γ a síle B_0 [1].

$$\nu = \gamma * B_0 \quad [1]$$

Při absorbování energie spin obrátí svou polaritu z pozice S-J J-S na S-S J-J. Při opačném přechodu naopak energii vydává.

3.2 Vytváření signálu

Statické magnetické pole B_0 vytváří rovnovážnou magnetizaci M_0 . Za předpokladu že, magnetické pole B_0 je rovnoběžné s osou z, pak magnetizace M_0 je rovna M_z a současně nejsou přítomny magnetizace ve směru os x a y. Pro vychýlení magnetizace od osy z slouží radiofrekvenční (RF) pulsy na rezonanční frekvenci ν , které jsou kolmé na vektor magnetizace M_z .

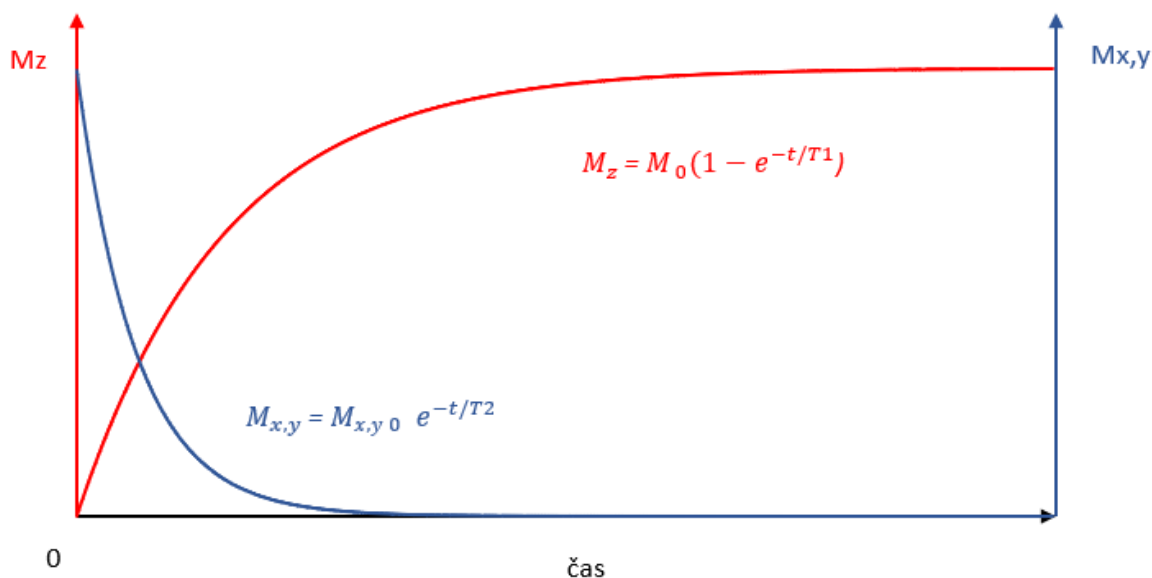
Každý jeden puls je schopen snížit vektor magnetizace na $M_z=0$. Po ukončení tohoto pulsu se magnetické pole M_0 vrací zpět do rovnovážné pozice, která je určena statickým magnetickým polem B_0 . Signál zachycený v MRI vychází ze změn polarit popsaných v kapitole *Spin* a z koncentrace protonů s nepárovými spiny. Pomocí výše popsaného RF pulsu vysílají vychýlené spiny signál i v jiném směru než ve směru M_z .

3.3 Relaxační procesy MRI

Relaxační proces T_1 popisuje návrat vektoru magnetizace spinů z vychýlené pozice, jíž bylo dosaženo pomocí RF pulsu, do pozice rovnoběžné s vektorem M_z . T_1 je konstantní a zpravidla je rovna nebo delší než T_2 (obrázek 2).

T_2 je konstanta popisující dobu, po kterou spiny vydávají signál do roviny x-y. Tento signál FID (free induction decay) se vlivem dvou faktorů postupně vytrácí. Prvním faktorem je chování spinů po RF pulsu, při kterém se pohybují ve fázi, ale po jeho ukončení začíná být pohyb neuspořádaný. Spiny konají náhodný pohyb a tím ovlivňují sousední. Kvůli chování spinů se tento jev nazývá spin-spin relaxace, nebo relaxační čas T_2 .

Druhým faktorem je nehomogenita statického magnetického pole B_0 v prostoru. Když se mění toto pole, mění se rovněž Larmorova frekvence [1]. Tento účinek se označuje jako T_2^* . Kombinací těchto dvou faktorů je získán signál FID.



Obrázek 2.: Graf podélné a příčné magnetizace v závislosti na parametrech T_1 a T_2 .

3.4 Gradienty

Součástí zařízení MRI jsou gradientní cívky, které přidávají nebo ubírají lineární závislost statickému magnetu. Využíváme tři druhy magnetických gradientů. G_V gradient výběru řezu, G_Φ fázový gradient a G_f frekvenční gradient.

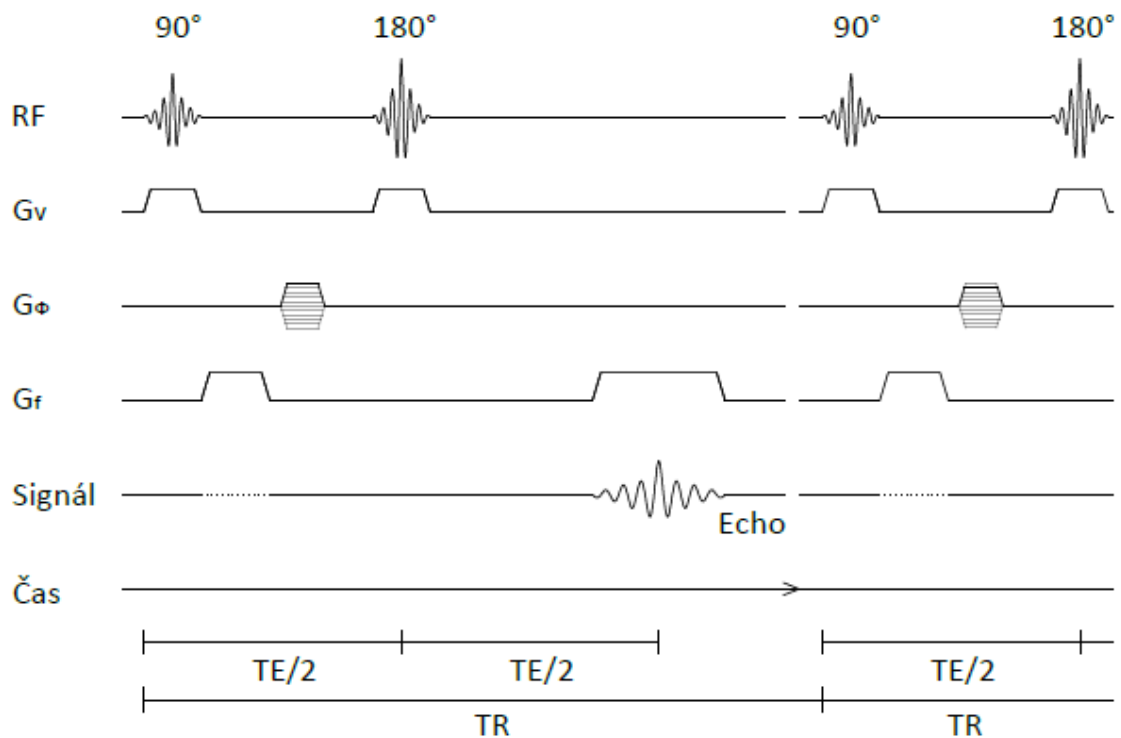
Pro získání signálu z určitého plátku vzorku se aplikuje magnetický gradient, který je použit současně s RF pulsem. Frekvence RF pulsu odpovídá Larmorově frekvenci ve zvolené oblasti a ve směru aplikovaného gradientu. Signál je následně detekován pouze ze spinů v rovině kolmé na gradient. Proto se tento gradient nazývá výběrový G_V .

Pomocí G_Φ získáváme prostorovou informaci o umístění spinů v plátku. Gradient působí podél plátku a působí na statické magnetické pole. Spiny, které jsou blíže tomuto gradientu, začnou precesovat rychleji a ty co jsou dále naopak zpomalí. Po vypnutí gradientu rychlost precese zůstává. Společně se vzorkováním signálu je aplikován frekvenční gradient G_f a to kolmo na gradient fázový.

Pro gradientní pulsy existuje mnoho spínacích sekvencí, které jsou optimalizovány k získávání signálu z určitého druhu vzorku. Ke snímkování pŕdy jsou vhodné sekvence založené na základech sekvence Spin-Echo, která je popsána v následujícím odstavci.

3.5 Spin – Echo sekvence

Pro snímkování na MRI jsou používány různé sekvence jejichž úkolem je zajistit co nejlepší signál pro daný snímkový objekt. Sekvence spin-echo (obrázek 3), nebo také multi-slice multi-echo (MSME) sekvence, je vhodná pro objekt, který obsahuje struktury s velmi podobnými T_1 hodnotami, a naopak hodnoty T_2 jsou rozdílné.



Obrázek 3.: Diagram pulsní sekvence Spin-Echo. Gradienty se na požadované hodnoty nedostanou okamžitě, stejně tak se ihned nevypnou. Proto jsou zobrazeny pomocí lichoběžníku. Průhledné části G_ϕ znázorňují předchozí nebo budoucí pulsy. Tučně je pak puls dané TR.

Při sekvenci spin echo dojde pomocí G_f k ovlivnění spinů po 90° RF pulsu. Tento signál je pak pomocí dalšího frekvenčního gradientu rekonstruován, a to v čase TE, kdy dochází ke vzorkování signálu. Tento trik se provádí kvůli krátké příčné magnetizaci některých vzorků. Vektor spinů relaxuje příliš rychle, než aby byla RF cívka po pulsu schopna včas vzorkovat FID. Takže ačkoli FID po 90° RF pulsu vzniká, tak není zaznamenáno (v diagramu naznačeno tečkami).

180° RF puls aplikovaný přesně v $TE/2$ je aplikován rovněž s G_v . Tento puls převrátí magnetizační vektory, které se již relaxovaly do směru vektoru M_z o 180°. Vektory se pak

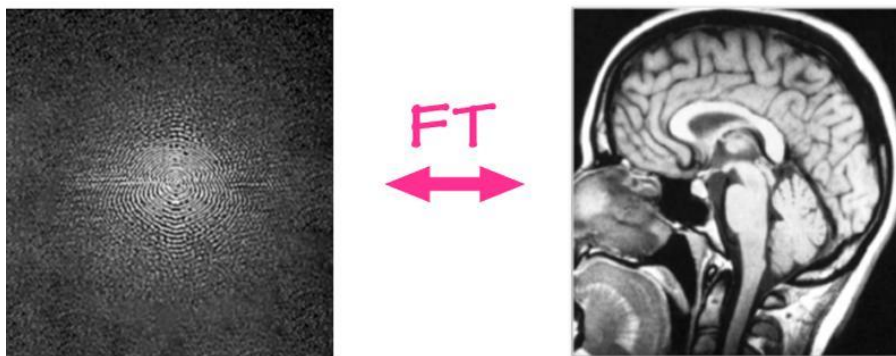
tedy vrací ze směru $-M_z$ do roviny x-y, kde je zachyceno FID Echo. Vektory se dále relaxují do rovnovážné polohy ve směru M_z .

Doba mezi počátečním 90° RF pulsem, po kterém proběhne celá sekvence až po relaxování spinů do rovnovážné polohy a dalším 90° RF pulsem, který znovu zahájí tuto sekvenci, se nazývá T_R . Následující sekvence jsou pro jeden plátek, kromě G_Φ , který se mění. Jedna sekvence (jedna T_R) je zaznamenána jako jedna řádka v k-space (viz kapitola 3.6). Pomocí změn časů T_R a T_E jsme schopni ovlivnit jaké konkrétní spiny chceme na výsledném výstupu pozorovat. Do hry pak dále vstupují faktory stínění a koncentrace. Ty ovlivňují délku FID a s tím i délky časů, po které jsme schopni přijímat signál z daného místa FOV.

3.6 Transformace signálu v obraz

Signál se převádí pomocí Fourierovi transformace, což je matematická mechanika pro převod signálu na frekvenci. Samotná sekvence obsahující RF puls a gradienty se provádí tolikrát, kolik je bodů ve zvolené prostorové mřížce (FOV). Pro 256 bodů v jednom řezu proběhne 256 různých sekvencí, které jsou ovlivněné i polohou bodu samotného. Výstupem bude 256 různých signálů s prostorovou informací, které vyplní k-space.

K-space představuje dvoj nebo troj rozměrný prostor, ve kterém jsou zaznamenány signály z jednotlivých sekvencí MRI. Obsahuje surová data, která jsou následně převedena Fourierovou transformací na obraz. Takto se získá jeden plátek zkoumaného objektu. Plátek je tvořen voxely. Voxel je trojrozměrný ekvivalent pixelu. Fourierova transformace umožňuje i převod obrazu na signál (obrázek 4). Toho lze využít při vizuálních úpravách snímků, kdy lze v k-space odstranit některé šумы a tím zlepšit kvalitu snímku.



Obrázek 4.: Ukázka snímku převedeného pomocí Fourierovi transformace do k-space (Převzato z ("k-space," n.d.)).

4. Rešerše

4.1 Experimentální výzkum a modelování zamrzání a tání porézního prostředí

Prohloubení výzkumu týkající se transportu vody a pohybu zemního krytu někdejších permafrostů, je potřebné pro přesnější predikci chování zemního krytu, v již probíhajících klimatických změnách. Porézní materiály s obsahem vody, jsou při procesu zamrzání a tání vystavovány více vlivům, které ovlivňují pohyb jejich struktur. Typický jev je zvětšení objemu kapalné vody při fázové změně na led. To způsobuje zvýšení tlaku v dané oblasti, který působí na kapalnou vodu a vytlačuje jí do okolních pórů nebo na povrch. (Miller, 1972) se věnuje zamrzání a mrazovému zdvihání nasycené a nenasycené půdy. U nenasycené půdy ke zdvihání v určitých případech při promrznutí nemusí vůbec dojít. U nasycené půdy dochází podle (Miller, 1972) k primární a sekundární fázi vzdouvání. Bylo prokázáno že nasycená půda je schopna vytvořit vyšší maximální zdvihací tlak v půdě než půda nenasycená. Přesto může být zdvihání nenasycených půd významným činitelem. V půdě se projevují různé půdní síly, které jsou složitě předvídatelné. Kryosání je jev nastávající v nenasycené půdě při snižování teploty. Když od povrchu dochází k promrznání vrstev půdy, voda v pórech tvoří krystalky ledu, které tlačí půdní hmotu směrem k povrchu. Tím se zvětšují póry, které však nejsou zcela zaplněny ledovými krystalky, vzniká podtlak a dochází k sání nezamrzlé vody ke krystalkům ze spodních vrstev půdy (Cousy, 2005).

První průkopníci výzkumu v oblasti matematického modelování zamrzání půd publikovali výsledky své práce již ve čtyřicátých letech 20. století (Schofield and Da Costa, 1938). Následně přišla prodleva a nové výzkumy se začaly objevovat až v sedmdesátých letech dvacátého století (Williams, 1964). V této době byl rovněž zahájen vývoj prvního matematického modelu založeného na termodynamice, který podobně jako mnoho dalších vycházel z Clapeyronovy [2] rovnice, případně její modifikace.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad [2]$$

Kde:

dp – rozdíl v tlaku (Pa)

dT – rozdíl teplot (K)

ΔH – změna entalpie (latentní teplo) (J)

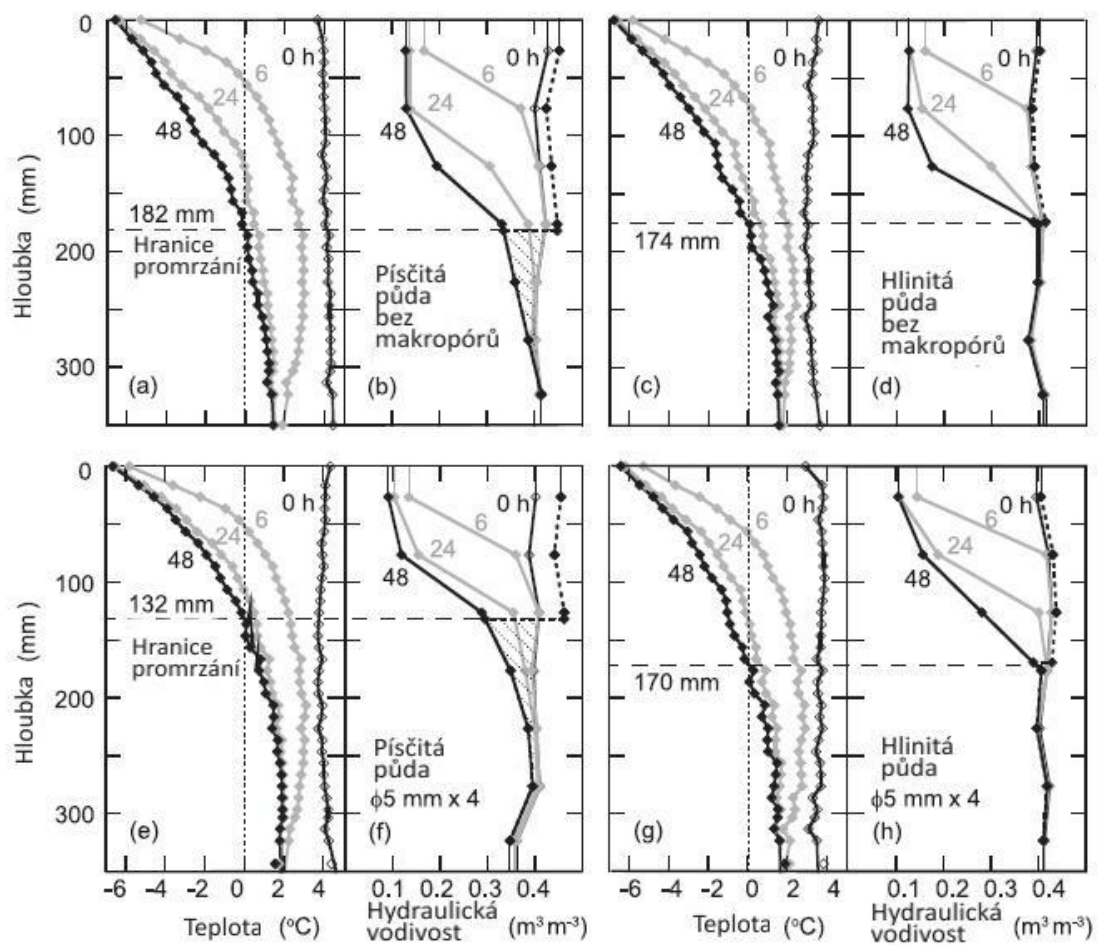
T – teplota (K)

ΔV – specifický objem (m^3)

Modely pracující na základech Clapeyronovy rovnice (Harlan, 1973; Tan et al., 2011) mají při termodynamické nerovnováze omezený rozsah platnosti. Například když dochází k rychlejšímu poklesu teplot, nemusí se led vytvářet rovnovážně a rovnice je následně neplatná. Při nedodržení předpokladu rovnovážného stavu, mají tyto modely tendenci nadhodnocovat rychlost tvorby ledu. Většina modelů předpovídá obsah ledu ve zmrzlých půdách na základě předpokladu podobnosti retenční křivky (označované SWC) a křivky zamrznání půdy (označované SFC). Retenční křivka vyjadřuje závislost sacího tlaku na obsahu kapalné vody. Křivka zamrznání vyjadřuje vztah mezi teplotami a obsahem kapalné vody v materiálu. Dle (Koopmans and Miller, 1966) existuje podobnost křivek pro půdy ve kterých dominantně působí buď síly kapilární (typicky písek), nebo sorpční síly (typicky jíly). Ovšem půdy, které jsou čistě těchto druhů se v přírodě vyskytuje menšina. Pro zjednodušení vztahu mezi rozdílně nasyceným SFC a SWC se používá předpoklad, že obsah kapalné vody je nezávislý na počátečním celkovém obsahu vody. Kapalná voda se nachází v půdách, které jsou pod vlivem mrazu (teploty pod 0°C), ale voda v pórech vlivem vnitřních sil v půdě a minerálního složení, může mít stále kapalné skupenství. Pro studium pohybu kapalné vody se používají metody jako nukleární magnetická rezonance (NMR) (Dohnal et al., 2013; Merz et al., 2018), reflektometrie v časové doméně (TDR) (Watanabe and Kugisaki, 2017) a ultrazvukové techniky (Christ and Park, 2009). U metod NMR a TDR může nesprávné zohlednění signálu z ledové fáze při analýze obsahu kapalné vody vést až k mylným závěrům, že obsah kapalné vody je závislý na počátečním celkovém obsahu vody (Kurylyk and Watanabe, 2013).

(Watanabe a Kugisaki, 2017) se zabývali efektem cest preferenčního proudění na rychlost promrznání a tvar retenční křivky. V přírodě jsou preferenční cesty tvořeny například kořeny rostlin, prasklinami v podloží a chodbami vyhloubenými živočichy. Současně používané výpočetní modely na základech Clapeyronovy rovnice, s preferenčním

proudění ve zmrzlých půdách neuvažují. Pro rozšíření poznání v této oblasti provedli zmrazovací experiment s nenasycenými vzorky půd hlinitých a písčitých. Pro srovnání byly použity vzorky s makropóry a bez nich. Makropóry byly ve vzorku napodobeny pomocí čtyř otvorů o průměru 5 mm, které procházely celým vzorkem. Pro sledování postupu promrzání a měření obsahu nezamrzlé vody použili metodu TDR. Na vzorku, který byl hutněn do 350 mm vysokého válce, rozmístili po 50 mm TDR sondy a tenzometry. Vzorky byly mražené shora, použité chladicí médium není v článku uvedeno. Zmrazovací experiment probíhal 48 hodin a jeho průběh byl měřen každé 2,5 minuty. Průběh experimentu a měřené veličiny jsou patrné na Obrázku 5.



Obrázek 5: Profily teplot po výšce vzorku (a, c, e, g) a hydraulická vodivost (b, d, f, h) ve vzorcích bez makropórů (a-d) a s makropóry (e-h) během mrazícího experimentu s písčitou půdou (a, c, e, g) a hlinitou půdou (b, d, f, h) (Upraveno z Watanabe a Kugisaki, 2017)

Vzorek písčité půdy bez makropórů promrzl za 48 hodin do hloubky 182 mm vzorek s makropóry za stejnou dobu promrzl jen do hloubky 132 mm. U vzorku hlinité půdy byl

efekt podobný, ale méně výrazný. Bez makropóru promrzl vzorek do 174 mm a s makropóry do 170 mm. Po zmražení byla na vzorku shora provedena infiltrační zkouška se stálým vodním sloupcem 150 mm. Okolní teplota vzorku byla 4°C, tím bylo simulováno tání sněhové vrstvy. Infiltrační rychlost byla zpočátku u vzorků s makropóry a bez nich stejná. Infiltraci bránily ledové „zátky“ vytvořené v makropórech. U vzorku písčité hlíny v okamžiku, kdy „zátky“ uvolnili preferenční cestu (15 hodin po zahájení rozmrazovací fáze) došlo k prudkému nárůstu infiltrace. Vzorek s hlinitou půdou měl obdobný průběh infiltrace u obou variant.

(Watanabe a Kugisaki, 2017) uvádějí že za pomalejší průběh zmrazování vzorků s makropóry by mohly stát vodní páry, které prostupovaly ze spodní části vzorku a následně vytvořily ledovou „zátku“. Rovněž upozorňují na potřebu dalšího výzkumu v této oblasti. Ze zmrazovací fáze experimentu je zřejmé že preferenční cesty by mohly mít u některých typů půd nezanedbatelný vliv na predikci promrzání, a proto by měl být jejich vliv zahrnut i do matematických modelů. Autoři studie konstatují, že pro učinění závěru je však počet testovaných vzorků nedostatečný.

(Williams, 1964) prováděl měření obsahu kapalně vody pomocí kalorimetrické metody. Pro změření obsahu se využívá znalosti spotřeby energie při fázové přeměně. Samotný kalorimetr byl tvořen nádobou z akrylátového skla, ve které se nacházelo pouzdro se vzorkem. Celá nádoba byla naplněna ethylen-glykolem. Ke vzorku a jeho okolí byla zavedena teplotní čidla. Teplotní měření dosahovala přesností $\pm 0,05$ °C. tyto nepřesnosti nastávaly především v rozmezí teplot 0 až -1 °C, kdy dochází k přeměně kapalně vody. Závěr výzkumu uvádí kalorimetrickou metodu, jako schopnou určit obsah kapalně vody ve vzorku. Přesnost tohoto měření však není ověřena jinak než výpočtem.

(Watanabe a Flury, 2008) vytvořili model, který popisuje proudění vody v zamrzajících půdách. Pro fungování modelu byl zaveden předpoklad, že pórový systém půdy lze zjednodušit na svazek válcových kapilár. Dále autoři studie předpokládali působení Gibbs-Thomsonova efektu, při kterém dochází k zamrzání kapalně vody, při postupném snižování teploty, ze směru od středu kapiláry. Model měl sloužit k demonstraci změn hydraulické vodivosti v závislosti na teplotě. Pro účely ověření navrženého konceptu použili tři půdní vzorky, u nichž jak experimentálně, tak výpočtetně zjistili všechny potřebné hodnoty vlastností (objemová hmotnost, hydraulická vodivost, zrnitost, minerální

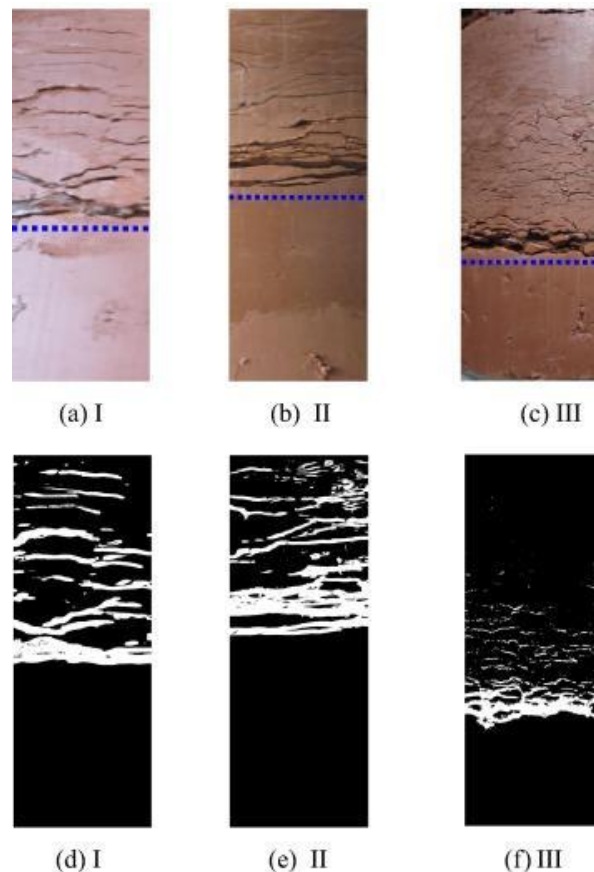
skladbu, míru nasycení a další). Model aplikovali na jeden vzorek písku a dva vzorky rozdílné hlinité půdy. Autoři konstatovali, že i když by měla být půda kompletně zmrzlá (konstantní teplota 0 °C v celém vzorku), tak v ní může existovat kapalná voda. Ta díky vlivu povrchových sil částic půdy, minerálních látek a zakřivením pórů nezamrzne (prostředí bylo modelováno v rozmezí teplot 0 až 1°C). Dalším faktorem při promrzání je velikost Hamakerovi konstanty¹ půdních minerálů. U hlinitých půd docházelo k pozvolnému snižování obsahu kapalné vody, zatímco u písku, zřejmě vlivem větších průměrů kapilár, došlo k promrznutí v kratším rozmezí teplot blízkých nule. Model byl srovnáván s hodnotami hydraulické vodivosti v experimentálně zkoumaných půdách z literatury. Model kapilárních svazků dobře funguje díky nezanedbání průběžného zamrzání pórů, kdy se vlivem většího objemu ledu kapiláry částečně až úplně uzavírají. Průběžné zamrzání bylo reprezentováno právě zamrzání kapilár od středu.

(Zak et al., 2018) vytvořil dvourozměrný termomechanický model zamrzání v kapalinou nasyceném porézním prostředí v mikroměřítku jednotlivých pórů zachycující změnu hustoty. Model byl založen na předpokladech, že modelovaný objem je složen z pevných částic a je obklopen pouze fázově se měnícím prostředím. Model byl aplikován na geometricky pravidelné uspořádání teoretických půdních zrn v mikroměřítku. Hraniční podmínka na horním okraji modelovaného prostoru, byla otevřená a model tak mohl v tomto směru projevoval zdvihání. Jako počáteční bod promrzání určili levý spodní roh. V závěru autoři uvádějí, že model je možné aplikovat i v rámci obecné konfigurace geometrie pórového prostoru.

(Lai et al., 2014) zkoumali zamrzání nasycených půd citlivých na mráz. Při experimentech se zaměřovali na získání dat zdvihání vlivem mražení, teplotního gradientu a migrace vlhkosti. Vzorky byly testovány v nádobě XT5405B. K promrzání docházelo shora přes desku, která byla ochlazována pomocí alkoholu. Deska současně vytvářela tlak (u vzorku I 50 kPa, u vzorků II a III 100 kPa). Zdola docházelo rovněž pomocí alkoholu k ohřívání vzorku. Tím byly vytvořeny teplotní gradienty, jejichž efekt byl rovněž zkoumán. Alkohol umožňoval nastavení zmrazovací teploty až do -40 °C s odchylkou 0,5 stupně. Zdola měl

¹ Hamakerova konstanta je soubor konstant, který vystupuje ve vztazích, odvozených pro výpočet vzájemných disperzních interakcí dvou makroskopických útvarů a obsahuje veličiny charakterizující vlastnosti těchto útvarů. (Převzato z Znamenáček et al., 2005)

vzorek možnost odběru vody beztlakým systémem založeným na Mariottově lahvi. Vzorky byly z prachového jílu. Na obrázku 6 byly patrné trhliny vznikající působením napětí ve vzorku a ledových čočkách. Rovněž je patrný rozdíl v působení nadložního tlaku, kdy se na vzorku II vlivem vyššího nadložního tlaku projevovaly větší trhliny až u hranice zámrazné fronty. Tlak zhoršuje podmínky pro tvorbu ledových čoček.



Obrázek 6: Snímky experimentálních vzorků po experimentu. Modrá čára zobrazuje konec zámrazné fronty (mražení probíhalo shora). Vzorky I a II byly chlazeny na teplotu $-1,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ a zdola zahřívány na $+1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Experiment trval 90 hodin. Vzorek III byl chlazen na teplotu $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ a zdola zahříván na $+2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Experiment trval rovněž 90 hodin. (Převzato z Lai et al., 2014)

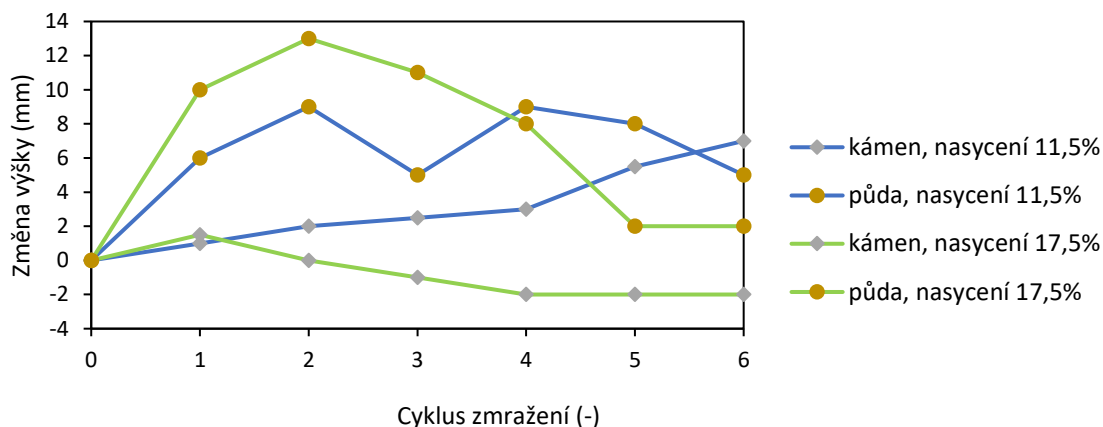
Po provedení experimentů autoři studie vytvořili matematický model založený na pěti základních předpokladech: 1) pohyb půdních částic při migraci vody je zanedbatelný. 2) Darcyho zákon platí pro migrující vodu během procesu zamrzání. 3) zemina byla konsolidovaná a její stlačitelnost je zanedbatelná. 4) změna všech složek půdy je v procesu zamrzání zanedbatelná. 5) půda je izotropní a elastická. Výsledné řídicí rovnice byly velmi

nelineární, protože koeficienty těchto rovnic se časem měnily a vzájemně se ovlivňovaly. Model byl následně nasazen na testované vzorky a vypočtené hodnoty postupu fronty zamrzání a zdvihání, odpovídali experimentálně naměřeným hodnotám.

V závěru článku se autor v několika bodech zmiňuje o zjištění existence jevu kryosání ve vzorcích, který byl popsán v této práci již dříve. Byly ovšem zjištěny nerovnoměrnosti v distribuci vody, kdy tvorba ledových čoček, za zvyšujícího se tlaku nadloží a klesající teploty, se stává obtížnější. Prachový jíl je zřejmě díky své konzistentnosti vhodný pro matematické modelování, ale vzhledem k zanedbání možnosti výskytu větších zrn nebo agregátů není model aplikovatelný pro celou řadu odlišných přirozených prostředí.

(Viklander and Eigenbrod, 2000) zkoumali vliv zmrazovacích cyklů na pohyb kamenů v půdě o různém nasycení. Z dřívějších studií je známo, že na pohyb kamenů v půdě má na pórovitost prostředí zásadní vliv. Při vyšší objemové pórovitosti se v důsledku zmrazovacích cyklů kameny pohybují dolu a při nižší naopak stoupají (Viklander, 1998). Použitá hlinitopísčítá půda měla známé charakteristiky (křivku zrnitosti, objemovou hmotnost, optimální nasycení pro optimální modifikovanou Proctorovu zkoušku a další). Pro experiment byly vytvořeny vzorky o třech různých mírách nasycení. První odpovídal optimální míře pro maximální modifikovanou Proctorovu zkoušku 11,5 %, pro druhý a třetí vzorek bylo nasycení zvýšeno oproti optimálnímu o +3 % = 14,5 % a o +6 % = 17,5 %. Vzorky byly zhutněny ve válcových vzorkovnicích z plexiskla o výšce 250 mm a průměru 100 mm. Na vnitřní stěny vzorkovnic byl před naplněním nanesen tuk, aby se tím zamezilo zkratkovému proudění vody po stěnách. Zmrazovací cykly probíhaly v mrazící místnosti. Aby bylo dosaženo jednosměrného promrzání, byl vzorek umístěn v boxu s minerální vatou po stranách a ze dna vyhříván podložkou o teplotě 0 – 3 °C. Pro část vzorků byla připravena podložka, do které proudila voda a vzorky ji tak mohly vsakovat.

Vzorky byly vyhodnocovány po každém z 6 mrazících cyklů, kdy u jedné série vzorků byla nejnižší teplota -5 °C a při druhé -10 °C. Rozdíly mezi sériemi nenaznačovaly, že by teplota měla zásadní vliv. Jak vyplývá z obrázku 7, zásadní rozdíly byly mezi vzorky s rozdílným nasycením, kdy ve vzorcích s nejnižší mírou 11,5 % nasycení vystoupal kámen až o 10 mm. Ve vzorku s nejvyšším stupněm nasycení 17,5 % kámen naopak klesl o 2 mm.



Obrázek 7: Graf znázorňující pohyb kamene a horní hrany půdy při experimentu (Data převzata z Viklander a Eigenbrod, 2000)

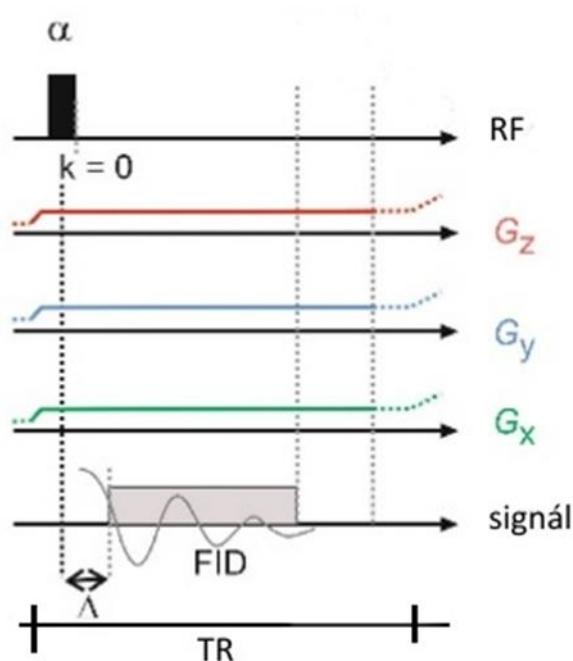
Dle (Viklander a Eigenbrod, 2000) za posuny kamenů vzhůru během cyklů stojí jeho vyšší tepelná vodivost oproti okolí, takže se skrz něj rychleji ohřeje zemina kolem a ta se uvolní do dutiny, která se vytvoří při zamrznutí. Poznatky z tohoto článku jsou sice známé již delší dobu (Corte, 1963), ale je vhodné je zde uvést. V dříve trvale zamrzlých oblastech by s tímto jevem nemuselo být počítáno a mohl by ovlivnit konstrukce, které jsou v těchto oblastech vybudovány.

4.2 Výzkum chování vody v porézního prostředí pomocí NMR

Pro výzkum v oblasti porézního prostředí, je vhodné používat moderní neinvazivní metody, jako je právě MRI, která je velmi rozšířenou technikou pro zkoumání interakce vody a pórů. Oproti jiným metodám má však úskalí například v citlivosti na obsah paramagnetických látek, které by měly být ve vzorcích eliminovány. Paramagnetické látky se v přírodních půdách a zeminách běžně vyskytují, je tedy třeba kontrolovat jejich obsah ve vzorku. Voda se v přírodním prostředí vyskytuje obvykle v malých pórech a její zobrazovací doby času relaxace T1 a T2 jsou celkem krátké, navíc se snižující se saturací se doby ještě zkracují. Aby bylo zachyceno FID i z malých pórů, používají se pro kvantitativní zobrazování pulsní sekvence s velmi krátkými dobami detekce (Pohlmeier et al., 2018).

Velikost pórů je obvykle menší než jeden voxel FOV, takže naměřený signál pro jeden voxel vychází z průměru signálu nad ním. Na podobném principu funguje i rentgenová tomografie, která ovšem dosahuje vyššího rozlišení snímku. MRI je ovšem všestrannější nástroj, který umožňuje díky širokému nastavení pulsní sekvence cílit na určitý kontrast

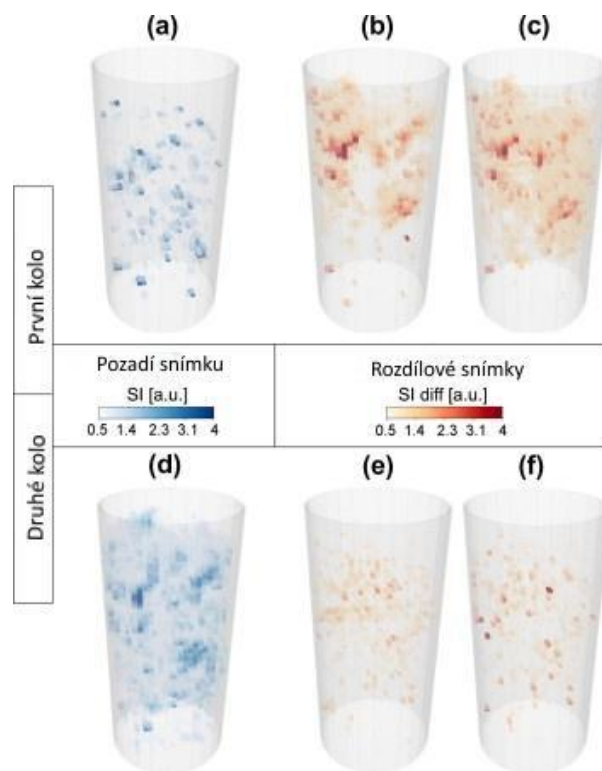
vázané vody v pórech různé velikosti. Nesprávné zacílení se na určitý kontrast může vést k chybnému vyhodnocení získaných dat. Možnost nastavení kontrastu je současně výhodou i nevýhodou MRI (Koptuyug, 2012). Pro zobrazování tekutin v porézním prostředí se obvykle používají například metoda SPRITE. Jedná se o jednobodovou metodu založenou na využití času T_1 , je vhodná pro kvantitativní snímky s krátkými FID a umožňuje krátké časy TR. Výhodou je, že při jejím využití je intenzita signálu proporcí k vlhkosti (Balcom et al., 1996). Metoda spin echo, použitá i tomto v experimentu, je založená na detekci času T_2 . podrobněji je metoda vysvětlena v části 2.5. Sekvence ZTE, která byla rovněž použita v tomto experimentu, byla vyvinuta v medicínském prostředí pro vizualizaci kostí, kde jsou časy T_1 a T_2 extrémně krátké (Sun et al., 2013). V experimentu, jenž je popisován v této práci, byla sekvence ZTE použita pro vzorky s obsahem písčité půdy Kaldenkirchen, která má velké množství jemných pórů a přes úplnou saturaci by nemusel být jejich signál sekvencí MSME zachycen. Sekvence ZTE začíná selektivním tvrdým vysokofrekvenčním pulsem. Všechny tři gradienty prostorového kódování jsou zapnuty po celou dobu TR. K získání signálu využívá přímo FID, který je snímán po „mrtvém“ čase Δ . Diagram sekvence je zobrazen na obrázku 8 (Haber-Pohlmeier et al., 2021).



Obrázek 8: Diagram pulsní sekvence ZTE (upraveno z Haber-Pohlmeier et al., 2021)

Na ČVUT FSv se tým výzkumných pracovníků rovněž věnuje zobrazování porézního prostředí pomocí MRI. Některé jejich studie jsou zde uvedeny.

(Jelinkova et al., 2011) zkoumali průtok vody a transport rozpuštěných látek v neporušeném vzorku půdy během opakující se rybníkové infiltrace pomocí MRI. Zaměřili se rovněž na účinky zachyceného vzduchu na preferenčního proudění. Neporušené půdní vzorky byly odebrány pomocí válečku s čelní řeznou hranou z půdního B horizontu. Ke snímkování použili horizontální MRI s magnetem o velikosti magnetické indukce 4,7 T. K monitorování sloužila sekvence (MSME). Infiltrační experiment byl proveden přímo v MRI skeneru. Pro trasování proudění byl použit paramagnetický stopovač dusičnan nikelnatý. Vzhledem k potřebě zachycení poměrně rychlého procesu infiltrace použili krátkou dobu opakování TR, při které nelze kvantitativně zjistit obsah veškeré vody a experiment tak sloužil k obecnému sledování změn proudění. Obrázek 9 vyobrazuje intenzity signálu v jednotlivých voxelech. Pro porovnání autoři vytvořili snímky pomocí CT a spojili je s daty získanými pomocí MRI.



Obrázek 9: Snímky (a),(b),(c) zobrazují první kolo infiltrace. Snímky (d),(e),(f) zobrazují druhé kolo infiltrace téhož vzorku. Snímky (a) a (d) zobrazují stav vzorku před zahájením infiltrace ($t = 0$ min). Snímky (b),(c),(e) a (f), zobrazují rozdíl v nárůstu intenzity signálu oproti stavu na snímcích (a) a (d). Časový interval mezi snímky (a) a (b) byl 0,25 min, a mezi (a) a (c) 0,8 min. Ve druhém kole byly intervaly shodné. (Upraveno z Jelinkova et al., 2011)

(Jelinkova et al., 2011) dále zjistili, že první infiltrace do suchého vzorku probíhala konstantně. Druhá infiltrace do již mokrého vzorku probíhala pomaleji. Dle hypotézy by mohl být příčinou vzduch, zachycený v pórech, který následně blokoval preferenční cesty.

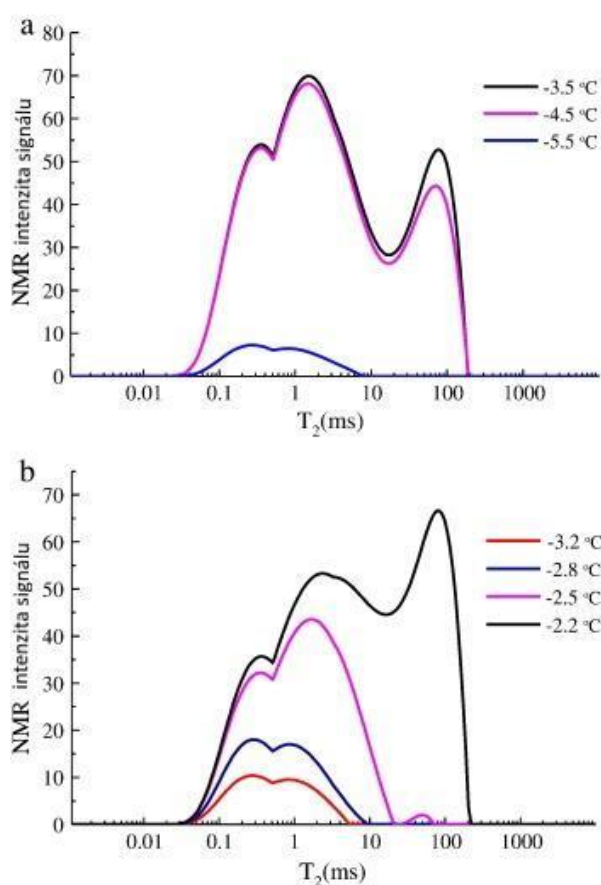
(Dohnal et al., 2013) navazují na výzkum (Jelinkova et al., 2011), kdy prováděli výzkum za účelem potvrdit hypotézu o vlivu zachyceného vzduchu na proudění. Pro experiment odebrali neporušené vzorky ze stejného místa jako (Jelinkova et al., 2011). Výzkum doplnili o použití numerického modelování založeného na Richardsonově rovnici. K odvození map vzduchových pórů použili data magnetické rezonanční relaxometrie. Při této metodě probíhá získávání jednoho plátku snímku mnohonásobně déle než získání plátku k určení množství vody. Vlivem nemožnosti zcela přesného určení hodnot voxelů obsahující vzduch vytvořili 3 scénáře, podle kterých byl objem vzduchových voxelů ve vzorku 1,1 %, 2,2 % a 4,4 %. V diskuzi se (Dohnal et al., 2013) zmiňují o potížích s relevancí naměřených hodnot na čele infiltrace, kde přes využití MRI s krátkou dobou akvizice (19 s) je stále infiltrace rychlejší. Výsledkem výzkumu bylo potvrzení hypotézy o vlivu vzduchu na blokování průtoku.

(Merz et al., 2018) prováděli výzkum v oblasti půdní evaporace, blíže se pak zaměřili na vrstvu půdy, která je na rozhraní půda-vzduch. Měřili dva vzorky výšky 60 mm (písečná půda a hlinitá půda) a vzorek výšky 500 mm (písečná půda). Průběh vysychání, zobrazovaný pomocí profilu efektivního nasycení, byl srovnáván s předpovědními matematickými modely. První model byl založen na Richardsově rovnici a druhý byl vytvořen spojením modelování chování vody, páry a tepla. Pomocí NMR byly ve vzorcích průběžně měřeny T_1 a T_2 spektra. Používali sekvence pro objemová měření, která jsou charakteristická snímáním signálu neprodleně po RF pulsu. Vzorky byly umísťovány do NMR pomocí laboratorního zdviháku, aby bylo zajištěna vždy stejná pozice v cívce. Vysoký vzorek byl skenován po 10 částech.

Z výsledného srovnání naměřených a vypočtených hodnot efektivní nasycenosti bylo zřejmé, že na rozhraní půda-vzduch, kde se tvoří krusta s téměř nulovým nasycením, Richardsova rovnice neodpovídá reálnému nasycení. Spojený numerický model pak relativně odpovídal naměřeným hodnotám, tudíž je vhodné při výpočtu nasycenosti půdy uvažovat rovněž i tok páry a tepla.

4.3 Výzkum zamrznání a tání pomocí NMR technologie

(Tian et al., 2014) zkoumali charakteristiky zmrazování a rozmrazování tří různých půd pomocí NMR. Následné vyhodnocení bylo provedeno z dob relaxace T_2 a měřených FID. Identifikovali prahovou hodnotu T_2 pro definici vázané vody. Použité vzorky byly směsí hlinité a písčité frakce v poměrech 3/7, 1/1 a 7/3. Vzorky byly hutněny po vrstvách na požadovanou objemovou hmotnost a následně saturovány deionizovanou vodou. Tento postup byl zvolen, aby bylo zamezeno heterogenitám. Vzorky byly chlazeny v lázni mimo NMR, kde byly několik hodin, aby vzorky dosáhly požadované teploty v celém svém objemu. Vzorek byl následně přemístěn do zkumavky a vložen do NMR. Aby nedocházelo k rozmrazování vzorku teplotou zkumavky, byla zkumavka po celou dobu ochlazována dusíkem na přibližně stejnou teplotu jako vzorek.



Obrázek 10: Graf zobrazuje distribuční křivky T_2 vzorku se směsí v poměru 3/7. a) při procesu zmrazování, b) při procesu rozmrazování (Upraveno z Tian et al., 2014)

V článku se autoři rovněž zabývali hledáním hysterezního chování. Na obrázku 10 jsou znázorněny distribuční křivky T_2 , pro vzorek s poměrem frakcí 3/7. Na grafu a) dochází

k zamrznání a na b) k rozmrznání. Na grafu zamrznání je patrný peek intenzity signálu v okolí $T_2 = 100$ ms. Ten byl způsoben přítomností větších pórů, ve kterých dochází k pomalejšímu zamrznání. Při rozmrznání nejprve rozmrazují menší póry a tento peek se dostaví až při nejvyšší teplotě měření. Hysterezní chování článek potvrdil, ale zároveň upozorňuje na různé průběhy při projevech pórů nebo kapilár.

(Tian et al., 2018) hledali pomocí NMR postup pro stanovení celkového adsorpčního a kapilárního obsahu nezamrzlé vody. Hledali dále rozdílnou hodnotu T_2 pro adsorpční a kapilární kapalnou vodu. Vycházeli z teorie, že na každý druh působí jiný typ síly. Samotný experiment prováděli na MiniMR systému. Pro vytvoření stabilního magnetického pole, udržovali teplotu magnetu na $32 \text{ °C} \pm 0,01 \text{ °C}$. Pro experiment vytvořili dvě sady vzorků o třech různých složeních. Vzorky vytvořili smícháním určitých poměrů písku a jílovité hlíny. Vzorky plnili po vrstvách a pěchovali teflonovým pěchem, aby maximálně zamezili vniknutí paramagnetických částic do vzorku. Vzorky byly následně umístěny do vakuovací nádoby, kde byly 3 hodiny. Následně byly zality deionizovanou vodou a vakuovány na jednu hodinu znovu. Závěrem byly na 24 hodin ponořeny do deionizované vody. Jedna sada vzorků byla použita k vysoušecímu experimentu (vysoušení pomocí tlaku). Tento experiment byl proveden kvůli ověření výsledků zmrazovacího experimentu. Vzorky pro zmrazovací experiment chladili v lázni od teploty $7,5 \text{ °C}$ do -25 °C . Zmrazování prováděli velmi pozvolně, kdy po každém $0,3$ až 1 °C rozdílu čekali na promrznutí celého vzorku. Tento postup zvolili, aby nedošlo k vytvoření ledových krystalků větších, než je patrné lidským okem. Pro NMR snímkování byla následně použita pulsní sekvence CPMG. Nalezli prahovou hodnotu relaxační doby T_2 kapalné vody, mezi absorpčním a kapilárním režimem.

(Georgiadis a Ramaswamy, 2005) prováděli experiment za účelem prověřování vhodnosti použitých materiálů, k použití v MRI při současném zmrazování vzorků. Experiment byl proveden v MRI s horizontální cívkou o $B_0 = 4,7 \text{ T}$. Vzorkovnice byly vyrobeny z Derlinu (materiál z umělé hmoty). V rámci experimentu zmrazovali tři vzorky. Jeden vzorek s čistou vodou v komůrkové nádobě, další byl naplněn hrubými skleněnými kuličkami o průměru $8,47 \text{ mm}$ a poslední byl naplněn jemnými skleněnými kuličkami o průměru $2,03 \text{ mm}$. Vzorek byl ochlazován zespodu pomocí ethylenglykolu. Na rozhraní voda-vzduch se

při snímkování vytvářejí nežádoucí artefakty, tudíž se snažili před experimentem veškeré vzduchové póry odstranit.

Pórovitost naměřená pomocí MRI oproti vypočtené dosahovala odchylky 2 %. Dalším zjištěním bylo, že voda se pomocí energie ze samotného snímkování za dobu 341 s ohřeje maximálně o 0,015 °C. Na snímcích vzorku s většími kuličkami pozorovali konvexní tvar postupové linie promrzání. Konvexnost se s postupným promrzáním zvyšovala. U vzorku s menšími kuličkami byla konvexnost výrazně menší. Vzorek s čistou vodou, který byl rozdělen na komůrky, měl v každé komůrce konkávní tvar postupové linie promrzání. Důvodem pro tento tvar postupové linie u všech vzorků bylo teplo od stěn vzorkovnice. Rozdíl v konkávnosti mezi vzorky se skleněnými kuličkami spočívá ve velikosti kuliček. Sklo má vyšší tepelnou vodivost než voda a ve středu vzorkovnice je vyšší hustota skla než na krajích. Menší kuličky jsou dále konzistentněji rozloženy ve vzorkovnici. Jedním z nežádoucích artefaktů, které se na snímcích objevovaly, bylo zobrazované chladící médium. Ethylenglykol ($C_2H_4(OH)_2$) obsahuje vodík a je následně vidět na snímcích.

4.4 Závěr rešerše

Pro účely našeho výzkumu jsem se snažil hledat články obsahující zobrazovací metody. Těchto článků však není příliš mnoho. Proto jsem hledal inspiraci i mimo tento úzký obor. V článku Georgiadis, který se nejvíce podobal v této práci analyzovanému výzkumu, byly uvedeny důležité poznatky, jak správnou přípravou vzorků předejít nežádoucím artefaktům. Poukazovaly na odstranění veškerých vzduchových pórů. Dále jsem sledoval použité způsoby chlazení a chladící média (Ethylen, Ethylenglykol, plynný dusík). Někteří používají způsob chlazení, kdy vzorek vychladí na požadovanou teplotu mimo snímkovací prostor a pak vzorek uchovávají v tomto stavu.

5. Metodika

V následujících bodech je popsána metodika experimentu a použité materiály a technologie. Experiment byl proveden za účelem získání dat o postupu promrzání skrze tři druhy uměle vytvořených homogenních vzorků plně saturovaných porézních materiálů. Snímkování vzorků bylo provedeno pomocí MRI technologie v ústavu IBG3 německého

Forschungszentrum Jülich (FZJ) v roce 2019. Vzorky byly přichystány do vzorkovnice, která byla následně vsunuta do MRI. V průběhu snímkování vzorků probíhalo současně jejich ochlazování plynným dusíkem. Díky změně skupenství vody vlivem teploty z kapalného na pevné se změnil i vlastnosti atomů vodíku a relaxační čas jejich spinů se dramaticky snížil, takže na výsledném snímku se zmrzlá oblast nezobrazí. Následná fáze tání byla vyvolána pouze ukončením přívodu dusíku a o zvýšení teploty vzorku se postaralo okolní prostředí. V průběhu experimentu byly monitorovány teplotní okrajové podmínky.

5.1 Vzorky porézních materiálů a vzorkovnice

Experiment byl prováděn na uměle vytvořených vzorcích z křemičitého písku, směsi křemičitého písku a písčité půdy Kaldenkirchen (tabulka 1) a písčité půdy Kaldenkirchen samotné. Použitý písek byl křemičitý písek ze Střelečské pískovny ST 03/08, který byl již při jiných experimentech používán (Princ et al., 2020). Vzorky byly připraveny do vzorkovnic do výšky v rozmezí 40 - 50 mm, vnitřní průměr vzorkovnice byl 29 mm. Pro dosažení plné saturace vzorků byl materiál do vzorkovnice ukládán ve vrstvách. Každá vrstva byla saturována destilovanou a deionizovanou vodou. Vrstva byla vždy po saturaci jemně zhutněna. Počet vrstev se pohyboval okolo třinácti. Následně byl do vzorku vtlačen značkovač, což byla plastová hadička naplněná minerálním olejem, spojená do prstence. Použití minerálního oleje je vhodné, protože obsahuje atomy vodíku. Olej současně zůstává kapalným i při teplotách pod bodem mrazu. Značkovač sloužil k záznamu pohybu horních vrstev vzorku při promrzání. Nad vzorkem byl umístěn skleněný disk o tloušťce 1 cm, který rovnoměrně odváděl teplo ze vzorku. Uprostřed disku byl malý otvor, skrz nějž bylo do vzorku zavedeno optické vlákno s čidlem ke sledování teploty. Kolem disku byla omotána plastová páska zajišťující minimální spáru mezi vzorkovnicí a diskem. Možnost pohybu disku zůstala zachována. Vzorky byly před samotným snímkováním mírně přelity vodou, aby byl vzorek po celou dobu experimentu plně saturován a nedošlo k odpařování ze sledované matrice. První vzorek byl vytvořen za účelem odhalení možných chyb při vytváření vzorku, otestování funkčnosti systému mražení a všech ostatních komponent nezbytných k experimentu. Rovněž bylo cílem ověřit předpoklad vhodnosti sekvence MSME pro snímkování.

Tabulka 1: Charakteristiky půdy Kaldenkirchen (hodnoty převzaty z Haber-Pohlmeier et al., 2021) a křemičitého písku.

Druh	Textura/zrnitost (hmotnostní %)			Obsah Fe (hmotnostní %)	Pórovitost (cm ³ /cm ³)	Obsah org. Uhlíku (hmotnostní %)
Písčitohlinitá Kaldenkirchen	Písčitá	Hlinitá	Jílovitá	0,25	0,4	1
	73	23	4			
Křemičitý písek – ST 03/08	> 0,8 mm	0,8 - 0,315 mm	<0,315 mm	0,04	-	0
	5,2	92,4	2,4			

Po dokončení snímkování byly 4 vzorky, které byly zachovány, převezeny zpět na Fakultu stavební ČVUT. Dále na nich bylo provedeno v rámci jiného projektu snímkování pomocí ultrazvukové metody. Pro potřeby tohoto experimentu byla na vzorcích měřena pórovitost a objemová hmotnost suchého vzorku ρ_d (tabulka 2). Ve vzorcích byla obnovena plná saturace a byly zváženy, tím byla získána hmotnost nasyceného vzorku m_s . Následovalo vysušení, po kterém byla zvážena hmotnost suchého vzorku m_d . Díky tomu mohla být odečtena hmotnost vody ve vzorku m_w . Protože objemová hmotnost vody je $\rho_w = 1 \text{ g/cm}^3$, pak V_w je roven m_w . Díky znalosti objemu nasyceného vzorku V_s a předpokladu plného nasycení, byla vypočtena pórovitost p [3].

$$p = V_w/V_s \quad [3]$$

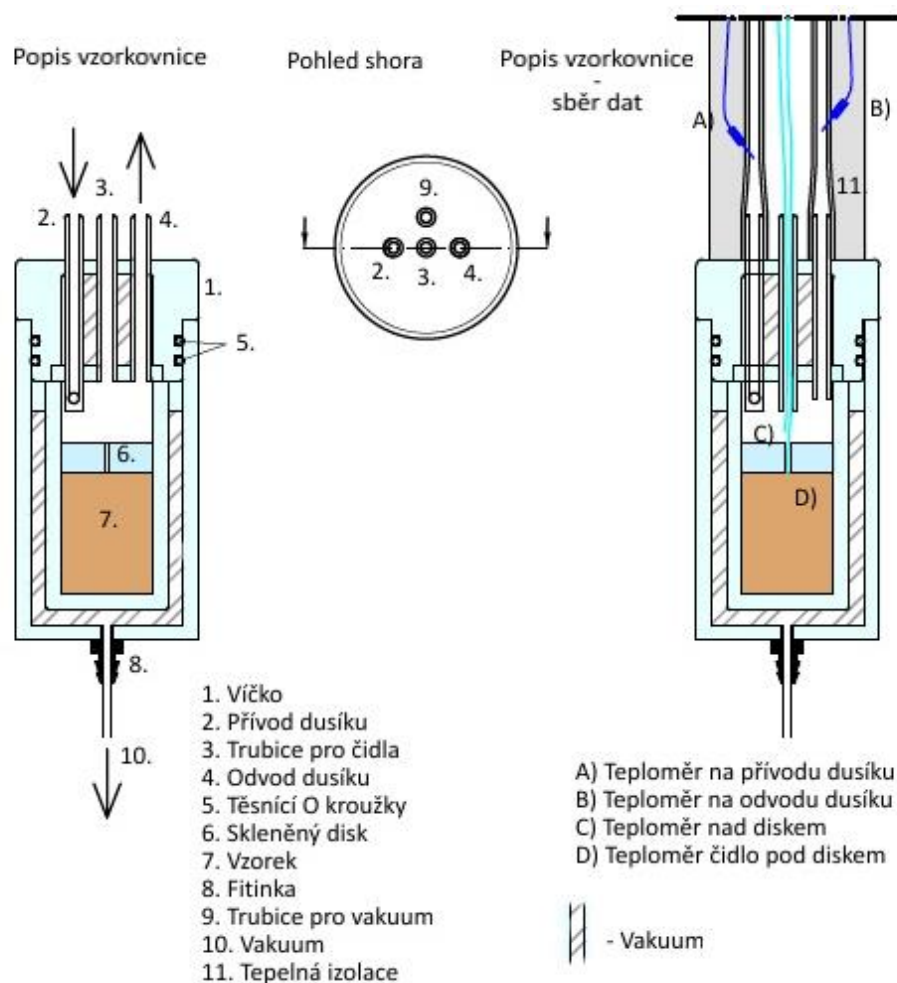
Dále díky znalosti hmotnosti suchého vzorku m_d a objemu nasyceného vzorku V_s , byla vypočtena objemová hmotnost suchého vzorku ρ_d [4]

$$\rho_d = m_d/V_s \quad [4]$$

Tabulka 2: Vytvořené a snímkové vzorky. (Kald. = hlinitopísčité půda Kaldenkirchen; ρ_d = objemová hmotnost vysušeného vzorku (g/cm³); p = pórovitost (cm³/cm³))

Vzorek	Materiální složení (hmotnostní %)	Použité MRI sekvence	Poznámka	ρ_d (g/cm ³)	p (cm ³ /cm ³)
1_1 ST	100 % Písek	MS4E	Testovací	-	-
1_3 ST	100 % Písek	MS4E	Úspěšný	1,77	0,49
1_4 SK	50 % Písek 50 % Kald.	MS4E a ZTE	Úspěšný	-	-
1_5 SK	50 % Písek 50 % Kald.	MS4E a ZTE	Úspěšný	1,62	0,48
1_6 KK	100 % Kald.	MS4E a ZTE	Neúspěšný	1,50	0,60
1_7 KK	100 % Kald.	MS4E a ZTE	Úspěšný	1,51	0,53

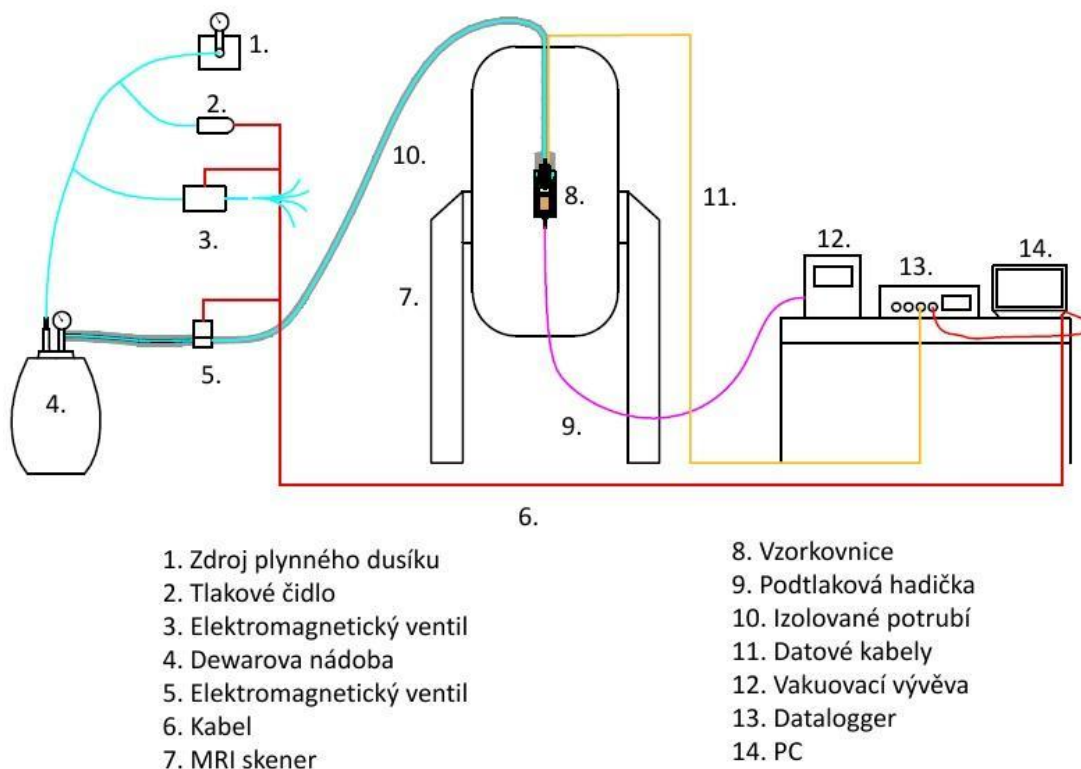
Vzorkovnice byla vyrobena z extrudovaného plexiskla, jehož tepelná vodivost je 0,18 W/(m.K). Skládá se z několika dílů slepených do sebe tak, aby vytvářely prostor pro vzorek a prostor okolo vzorku (obrázek 11). Prostor okolo vzorku byl určen k vytvoření izolační vrstvy. Izolační vrstva je rovněž vytvořena ve víčku vzorkovnice, aby nedocházelo k tepelným ztrátám při průchodu dusíku. V izolačních vrstvách byl pomocí vakuovací vývěvy udržován tlak v rozmezí 60 – 100 mBar, to přibližně odpovídá tepelné vodivosti 0,023 W/(m.K) (Wu et al., 2009). Víčko má integrované trubičky pro zapojení čtyř hadic. Trubička 9. prochází pouze skrze horní vrstvu víčka a slouží k připojení k vakuovací vývěvy. Trubička 2. prochází skrze obě vrstvy víčka až nad skleněný disk. Pro dosažení rovnoměrné distribuce dusíku, byla trubička zespodu zaslepena a otvor byl vytvořen v jejím boku. Otvor byl nastaven v tečném směru vzorkovnice. Vytvářel se tak turbulentní vír. Trubička 3. byla umístěna uprostřed víčka a procházela skrze ni optická čidla teploty bez ohybů. Trubička 4. sloužila k odvodu odpadního dusíku.



Obrázek 11: Schéma vzorkovnice s popisem.

5.2 Způsob měření a regulace průběhu mražení

Vzorek byl mražen pomocí plynného dusíku, který byl vytlačován z 25 litrové Dewarovy nádoby (LIN 25LD, Lineq). Jako hnací médium zde sloužil plynný dusík z rozvodu v objektu, který byl přiveden do Dewarovy nádoby (obrázek 12). Na větvi přívodu do nádoby byl umístěn přetlakový ventil a tlakové čidlo. Ventil pak při překročení požadovaného tlaku v systému vypouštěl dusík do místnosti. Tato sestava zajišťovala stálý tlak v systému, ta se obvykle pohybovala kolem 5 Bar. Nádoba a vzorek byly propojeny pomocí potrubí, na kterém byl umístěn elektromagnetický kryo ventil. Ten reguloval průtok dusíku potrubím tak, aby byla trvale udržována teplota -30 °C na přívodu dusíku do vzorkovnice. Do jádra byla zavedena trubice se suchým dusíkem z místního laboratorního rozvodu, pro zajištění stálého proplachování jádra magnetu. To zabraňovalo vzniku kondenzátu na vzorkovnici. Vzniklý kondenzát by se následně zobrazoval ve snímcích, jako silný signál a byl by nežádoucím artefaktem snímků. Hadice přivádějící a odvádějící dusík byli vyrobeny z PVC. Hadice byly izolovány pomocí kvalitní kaučukové izolace Kaiflex ST tloušťky 19 mm (Kaimann GmbH, Hövelhof), aby byly minimalizovány teplotní ztráty. Systém byl v průběhu experimentu upravován až do fáze, kdy byl autonomně schopen udržovat konstantní teplotu -30 °C po dobu zmrazovací fáze. To umožnilo provádět experiment i přes noc. Odladování systému je patrné na grafech průběhu teplot u prvních třech vzorků.

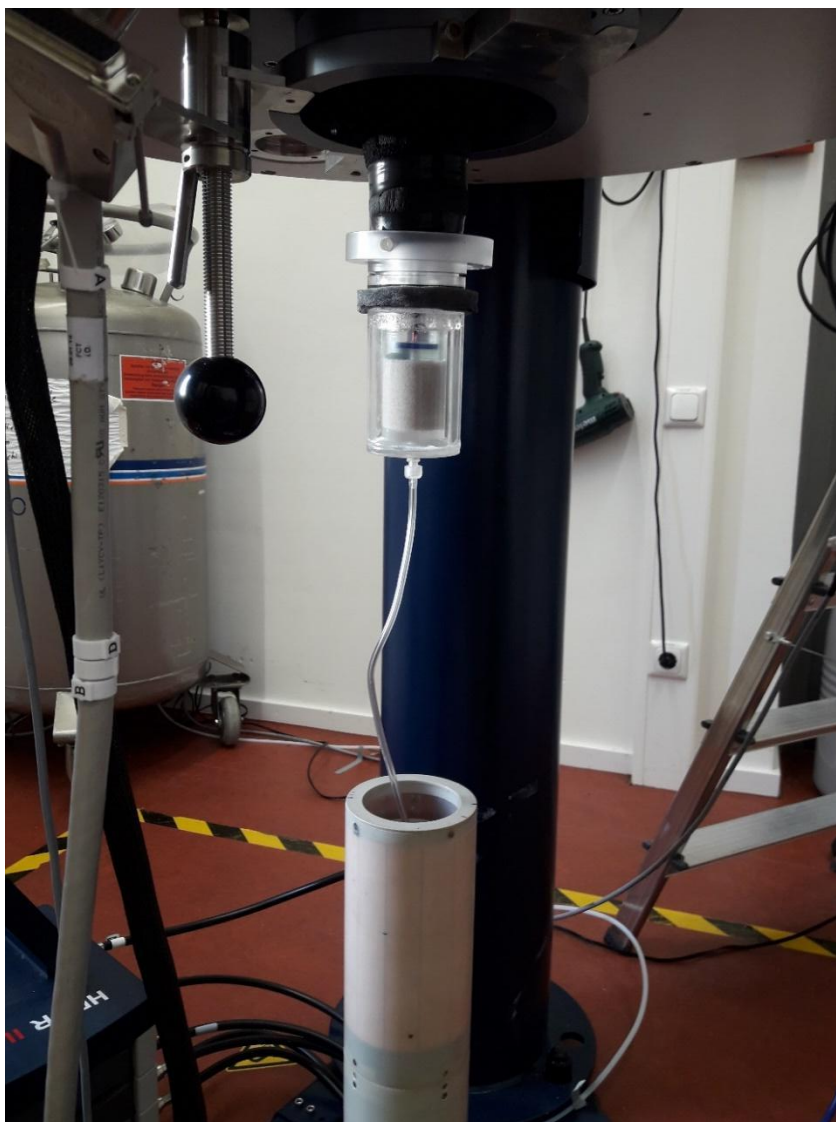


Obrázek 12: Celkové schéma experimentální sestavy.

Teploty byly sledovány na čtyřech místech. A) z výdechu trubice N₂ B) z odvodných trubic ze vzorkovnice C) teplota nad skleněným diskem D) teplota skleněného disku. (Zakreslení umístění viz. obrázek 11). Teploměry A) a B), které nebyly ve snímané oblasti, obsahovaly i paramagnetické materiály. Teploměry C) a D), které se nacházely ve snímané oblasti byly z optických vláken. Data z čidla A) sloužila k ovládání elektromagnetického ventilu 5. na přívodu dusíku (obrázek 12).

5.3 Magnetická rezonance a snímkovací sekvence

Výzkum byl prováděn na zařízení Bruker Magnet System 200'154 Ascend s magnetem 4,7 Tesla ve vědeckém centru IBG-3. Systém byl řízen konzolí Bruker Avance III a softwarem Paravision 6 od výrobce Bruker. Vzorkovnice byla uchycena do radiofrekvenční (RF) cívky a pro lepší vystředění byl kolem ní navlečen prstenec z porézního materiálu mirelon. RF cívka se vzorkovnicí byly následně vsunuty do jádra MRI skeneru (obrázek 13).



Obrázek 13: Vzorkovnice se vzorkem křemičitého písku před zasunutím do RF cívky a následně do jádra MRI (foto: doc. Ing. Michal Sněhota Ph. D).

K pořízení signálů byly použity dvě sekvence MSME a ZTE (zero time echo). Snímky vytvořené sekvencí MSME měly rozměr 256×256×36 pixelů. Celkově jedna sekvence trvala přibližně 17 minut, což je i čas mezi jednotlivými snímky. Detailně byla sekvence MSME popsána v kapitole 2.5.

Snímek vytvořený sekvencí ZTE měl rozměry 128×128×128 pixelů. Jedna sekvence trvala 11 minut. Snímkování u vzorků 1_4 SK, 1_5 SK, 1_6 KK a 1_7 KK probíhalo tak, že nejprve byla spuštěna sekvence MSME (17 minut) a hned po ní sekvence ZTE (11 minut). Krok mezi jednotlivými získanými snímky každé sekvence byl tedy 28 minut.

Po ukončení fáze mrazení nastala fáze tání. Ta probíhala bez použití prostředků k ohřevu vzorku a spoléhá pouze na okolní teplo 20 °C. Proces tání do původního stavu trval maximálně pětinu času potřebného k promrznutí. Získané snímky byly však o to zajímavější.

5.4 Zpracování a analýza dat z MRI

Pro zpracování zrekonstruovaných dat z MRI byl použit program ImageJ (Rasband, n.d.), který je vhodný k práci se snímky s velkými objemy dat. ImageJ umožňuje široké použití maker v základních programovacích jazycích jako je Python nebo Java. Dále pak má svůj jazyk ijm, který je podobný Javě. Tento jazyk byl při našem výzkumu použit, protože je v něm předpřipraveno velké množství maker k práci se snímky. Použití maker je při práci se snímky téměř nevyhnutelné, protože zpracování tak velkého množství dat manuálně by bylo časově příliš náročné.

Výstupem z MRI byly jednotlivé složky obsahující vždy jeden řez voxelových dat. Tyto voxelové řezy bylo třeba spojit dohromady, aby vytvořily jeden kompletní trojrozměrný snímek reprezentující daný čas experimentu. Tyto snímky byly dále spojeny v celou sekvenci, která tvoří jeden soubor dat analyzovaných danou sekvencí MRI. Na takto zkompletovaných snímcích bylo třeba provést ještě řadu úprav.

1) Úprava jasu

Na každém snímku bylo třeba trvale změnit jas, tak aby bylo možné pozorovat získaná data. Tato úprava nepodléhala žádné sofistikované metodě nebo principům.

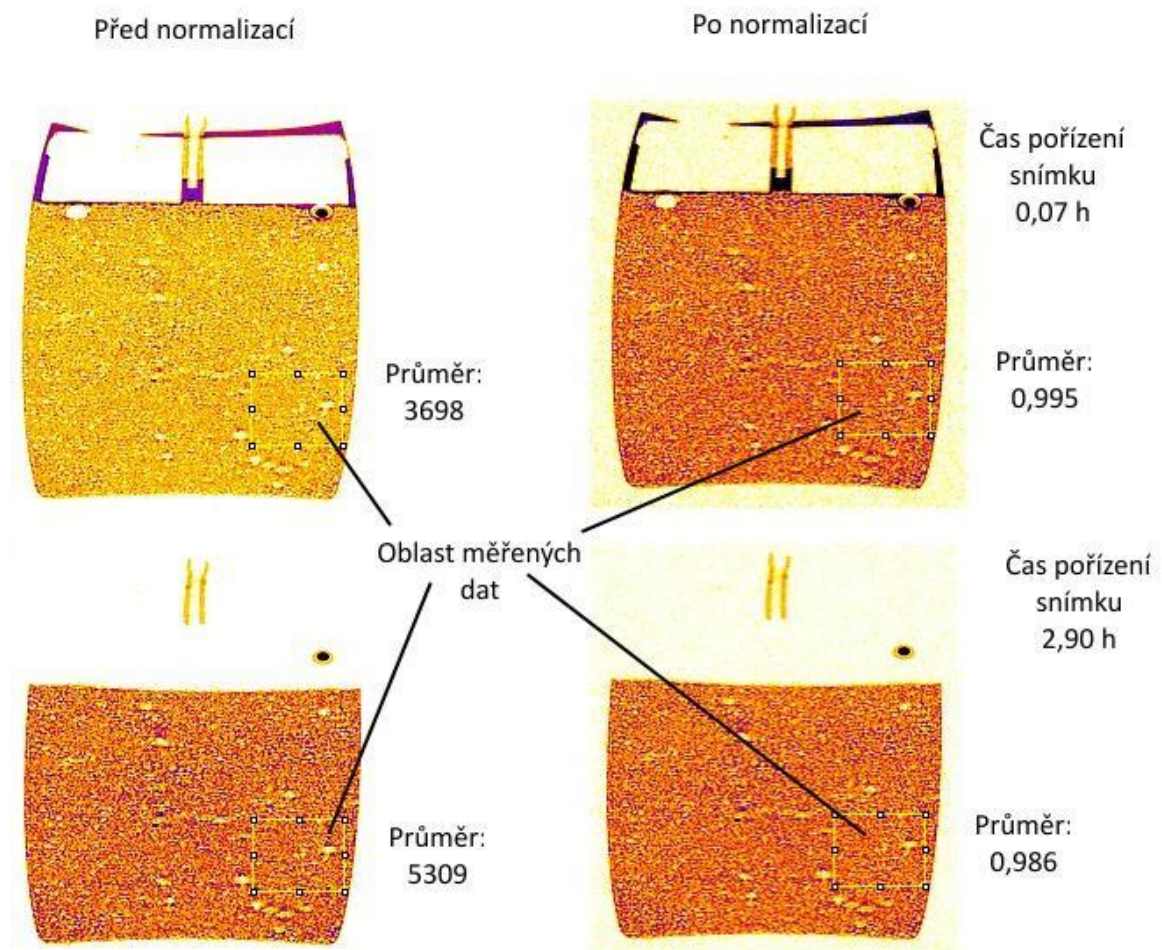
2) Převedení z voxelového měřítka na metrické

Měřítka snímků bylo upraveno na základě znalosti reálných rozměrů vzorku. Vzhledem k mírné soudkovitosti snímků, byly parametry šířky a výšky vzorku na snímku voleny pomocí interpolace. K úpravě měřítka byl použit nástroj programu ImageJ „Set Scale“.

3) Normalizace snímku

V průběhu chladicí fáze, kdy na úvodním snímku bývá nad skleněným diskem patrná vrstva tekuté vody a na následujících snímcích již vlivem zmrazení není, docházelo k výkyvům kontrastu (obrázek 14). Tento jev byl odstraněn pomocí normalizace snímků. Při

normalizaci se z referenční části snímku v daném čase (kvádr ve středu snímku kde v průběhu experimentu nedojde k promrznutí) zjistí průměrná hodnota signálu a následně se s ní celý snímek v daném čase vydělí. Tím byl získán stabilní kontrast na všech snímcích v průběhu experimentu.



Obrázek 14: 2D Snímky vzorku 1_3 ST zobrazující efekt normalizace. Vlevo jsou snímky před normalizací. Vpravo jsou snímky po normalizaci. Srovnány jsou snímky ze stejného místa i času. Průměr vyjadřuje průměrné hodnoty signálu z dané oblasti. Hodnoty by měly být mezi snímky v různých časech velmi podobné, protože se jedná o stejnou doposud neovlivněnou oblast.

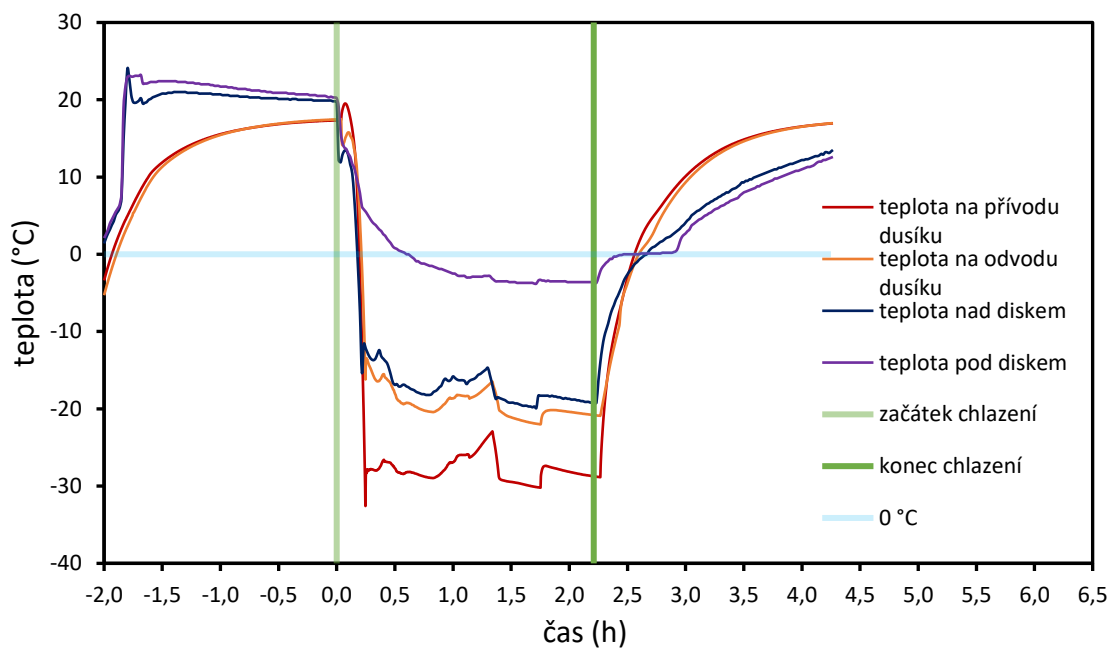
6. Výsledky

Vyhodnocování snímků bylo pro účely této diplomové práce zaměřeno primárně na ty získané, pomocí sekvence MSME, kterou byly snímkovány všechny vzorky. Vyhodnocení zahrnuje vykreslení průběhu teplot na všech vzorcích a dokumentaci postupu zamrznání a tání. Analýza snímků získaných pomocí metody ZTE není součástí této Diplomové práce.

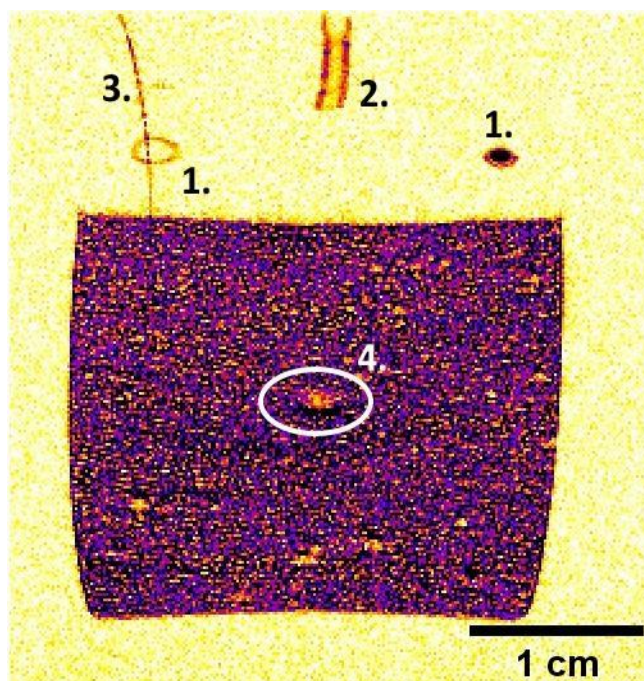
6.1 Testovací vzorek 1_1 ST

Při prvním experimentu byl dusík dávkován manuálně, což mělo neblahý vliv na stálost intenzity chlazení vzorku (obrázek 15). Požadované teploty -30 °C na přívodu dusíku bylo dosaženo za 0,23 hodiny. Ochlazení skleněného disku ve styku se vzorkem na teplotu 0 °C trvalo 0,70 hodiny. Po ukončení mrazící fáze se teplota na přívodu dusíku zvýšila nad nulu za 0,46 hodin, ale teplota disku setrvala na teplotě kolem 0 °C ještě 0,76 hodiny po vypnutí chladicího systému.

Mražení vzorku trvalo 2,2 hodiny, to stačilo na promrznutí vzorku do hloubky 0,5 cm. Na obrázku 16 je znázorněn tento stav. U dalších vzorků již došlo k hlubšímu promrznutí.



Obrázek 15: Vykreslení průběhu teplot na testovacím vzorku 1_1 ST.

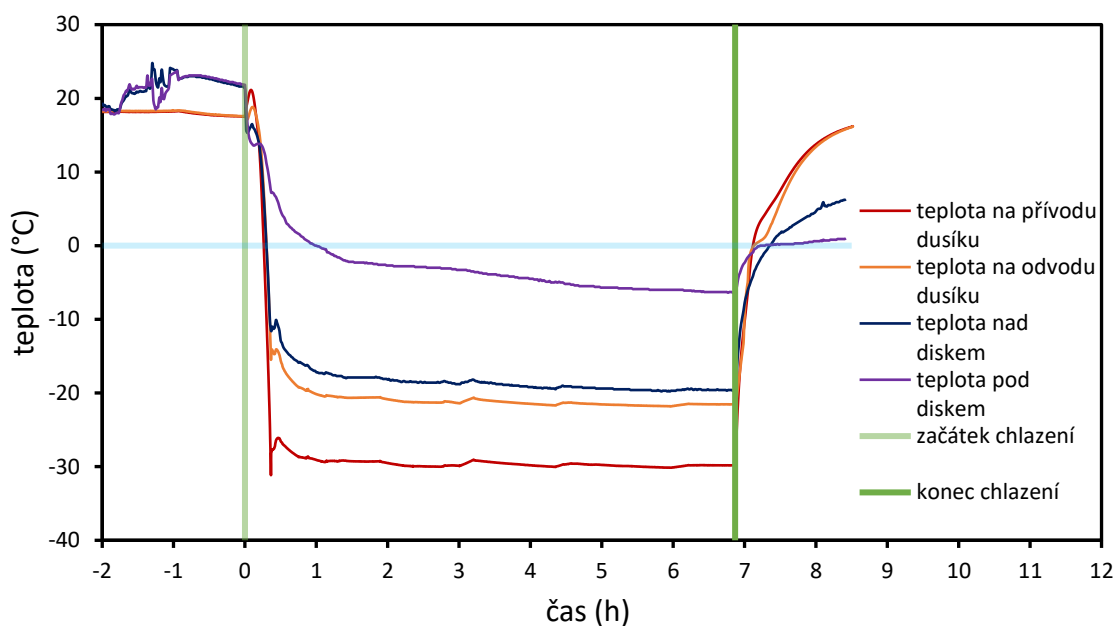


Obrázek 16: Snímek ze středu vzorku 1_1 ST. v okamžiku maximálního promrznutí v čase 2,03 hod. Na snímku jsou patrné neobvyklé jevy 1. značkovač, tmavý bod je minerální olej značkovače, ale patrný je i spoj bez oleje 2. otvor pro optická čidla ve skleněném disku 3. nežádoucí artefakt, pravděpodobně siločára 4. vzduchová bublina vzniklá pravděpodobně nedokonalou saturací

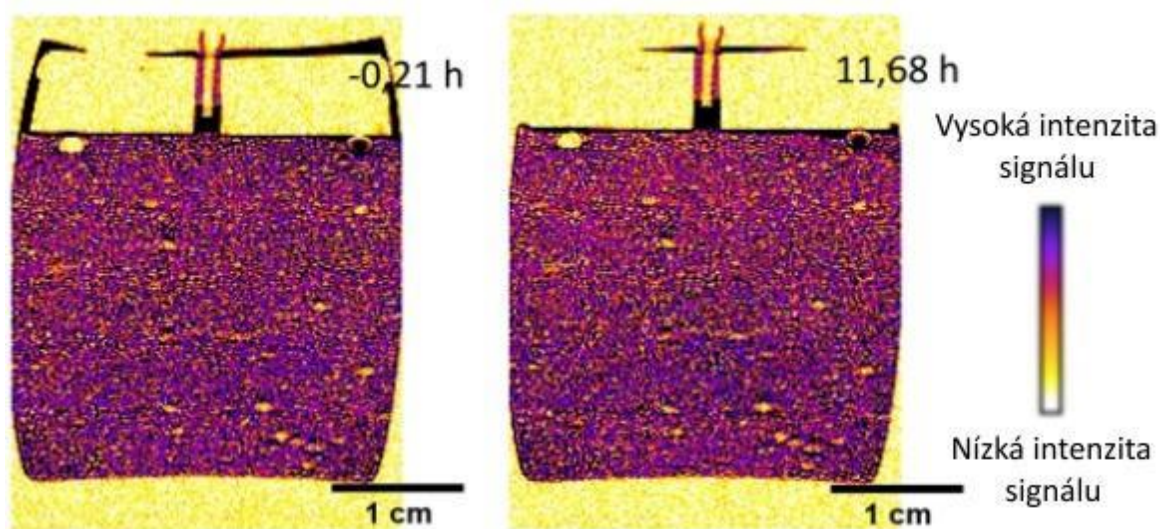
6.2 Vzorek 1_3 ST

Proces mražení byl již částečně automatizován, ale zprvu nebyl systém osazen přetlakovou sestavou (obrázek 12 komponenty 2. a 3.). V systému na úseku od laboratorního rozvodu po elektromagnetický ventil 5. (obrázek 12) vznikaly přetlaky vyvolané laboratorním rozvodem dusíku. Při nich stoupl tlak až na 8 Bar. Po otevření ventilu 5. se následně přetlak přenesl do celého systému. Byl aplikován pokus systém regulovat pomocí trvalého částečného upouštění dusíku na ventilu 3. (obrázek 12), ale vyvolával nestabilitu, která je na obrázku 17 patrná rozkolísáním teplot.

Experiment trval téměř 12 hodin. Za tu dobu bylo pořízeno 42 snímků s krokem trvajícím 17 minut. Proces mražení probíhal na vzorku po dobu téměř 7 hodin. Tím bylo dosaženo promrznutí vzorku do hloubky 3,43 cm. Díky snížení objemové hmotnosti zmrzlé vody, plné saturaci a zhuštění, byl na značkovači pozorovaný zdvih o 0,13 cm, při maximální hloubce promrznutí oproti počátečnímu stavu.

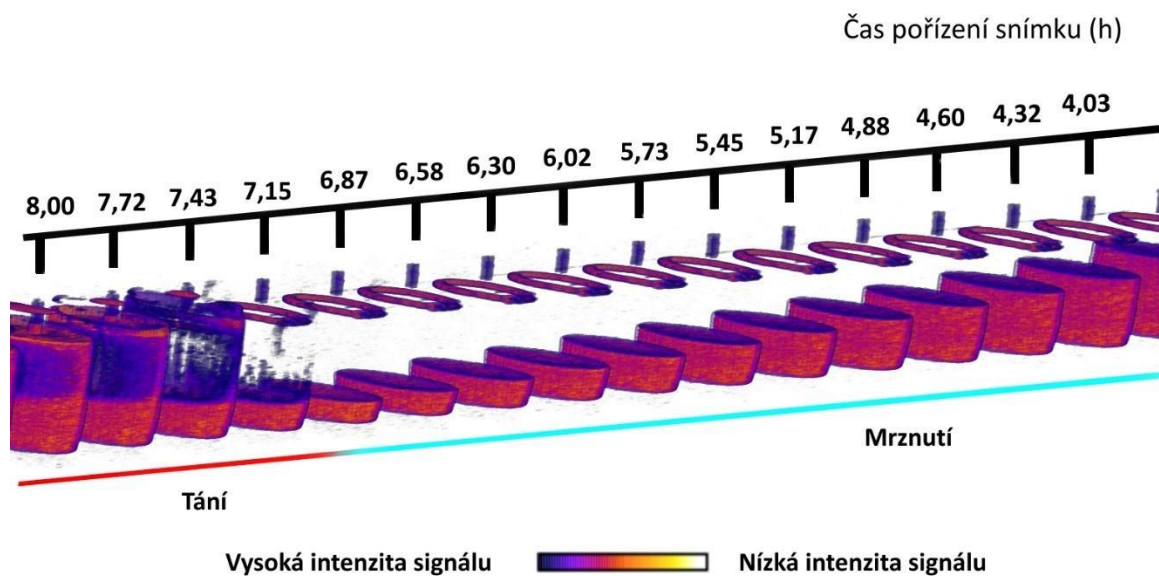


Obrázek 17: Vykreslení průběhu teplot na vzorku 1_3 ST v průběhu fáze chlazení.



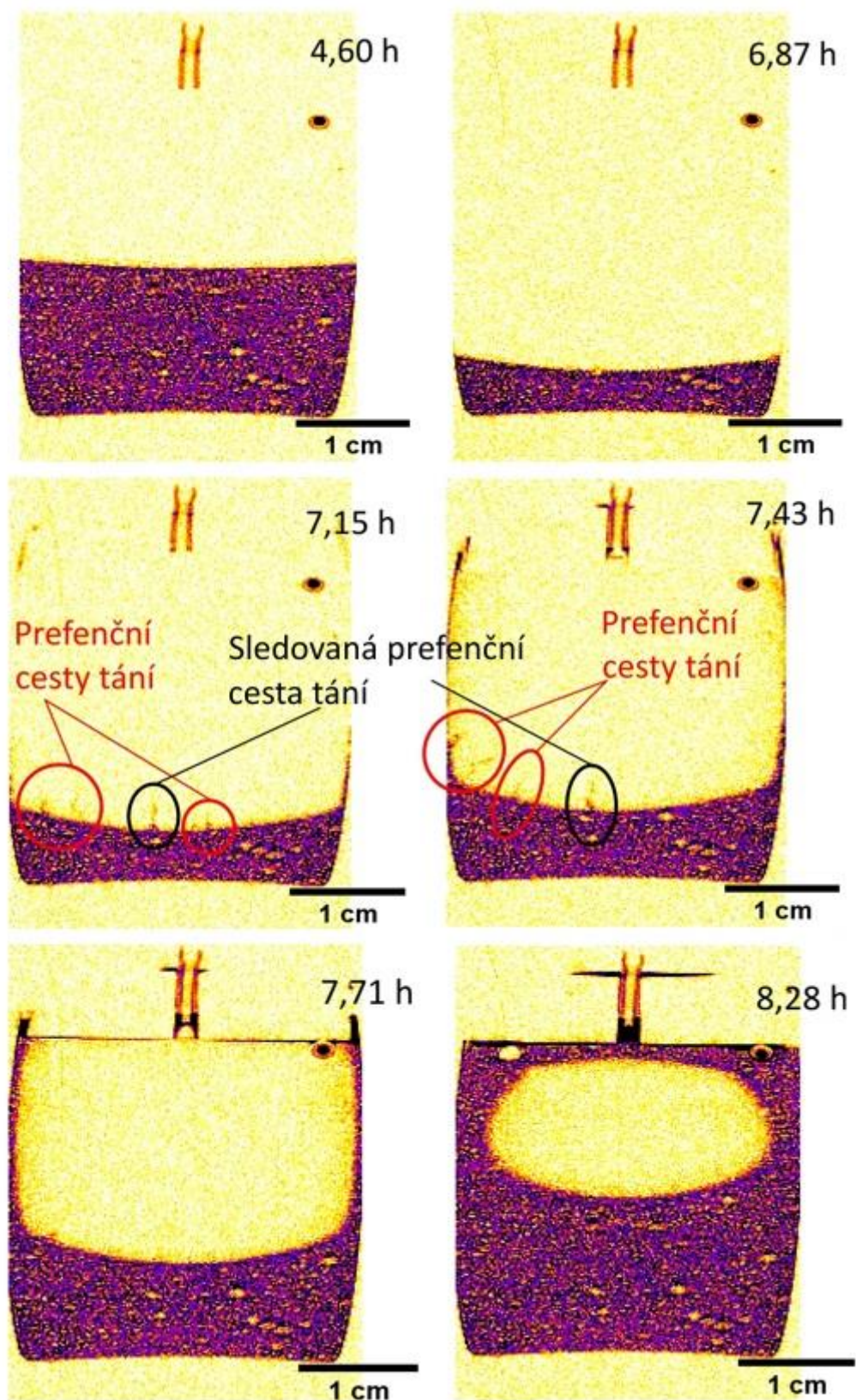
Obrázek 18: První (-0,21 h) a poslední (11,68 h) snímek ze sekvence vzorku 1_3 ST.

Vzorek byl připraven mírně přelitý, což je patrné z obrázku 18, kde je na snímku z času - 0,21 h vidět vrstva vody (vysoká intenzita signálu) nad diskem. Díky tomu zůstal vzorek plně saturovaný po celou dobu experimentu. Na snímku z času 11,68 h je patrné že docházelo k intenzivnímu odparu.



Obrázek 19: 3D zobrazení vzorku 1_3 ST v průběhu dynamické fáze mrznutí a následného tání. Promrzání probíhá až do času 6,87, po kterém byl chladicí systém vypnut. Od snímku z času 7,15 již dochází k rozmrazování vzorku.

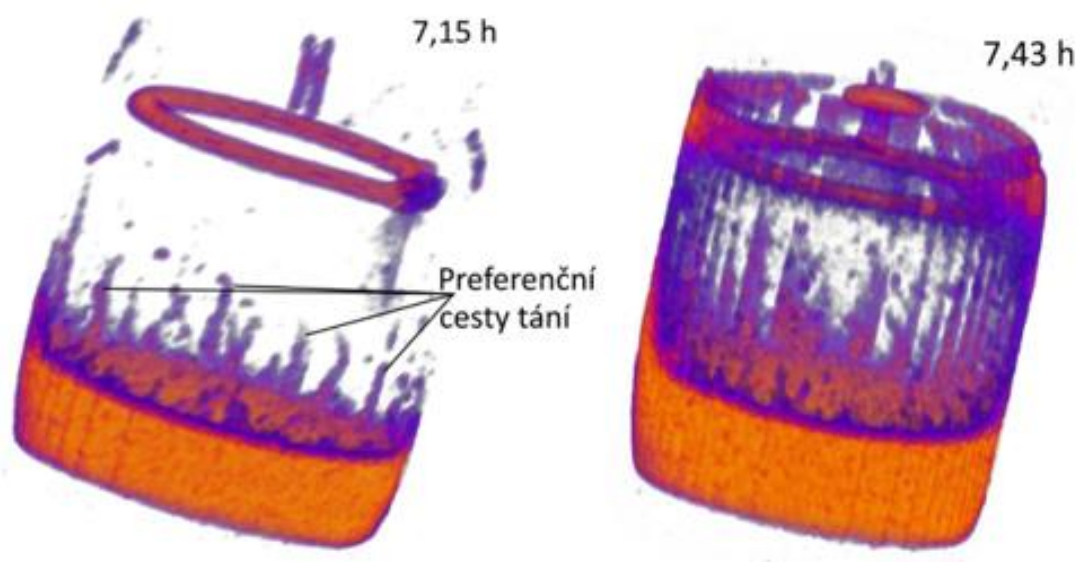
Postup promrzání byl v úvodu intenzivní s přibývajícím hloubkou se přírůstky zmrzlé části zmenšovaly. Postup je zobrazen na obrázku 37. Čelo promrzání bylo při nižší míře promrznutí rovnoběžné s rovinou skleněného disku. S rostoucí hloubkou promrznutí čelo nabývalo mírně konkávního tvaru. Při tání vzorek nejprve rozmrazil podél stěn v důsledku tepla přiváděného stěnami, jak je patrné z obrázku 19 a 20. Na prvním snímku v rozmrazovací fázi (pořízen v čase 7,15 h) jsou patrné zajímavé preferenční cesty tání. Ty se vyskytují i na dalším snímku z času 7,43. Na snímku z času 8,28 již dochází k tání i shora. Celkové tání vzorku, od vypnutí chladicího systému, do vzniku snímku po, kterém již nelze pozorovat další změny, trvalo 1,98 hodiny.



Obrázek 20: 2D snímky vzorku 1_3 ST v průběhu snímkování ze stejné pozice uprostřed vzorku.

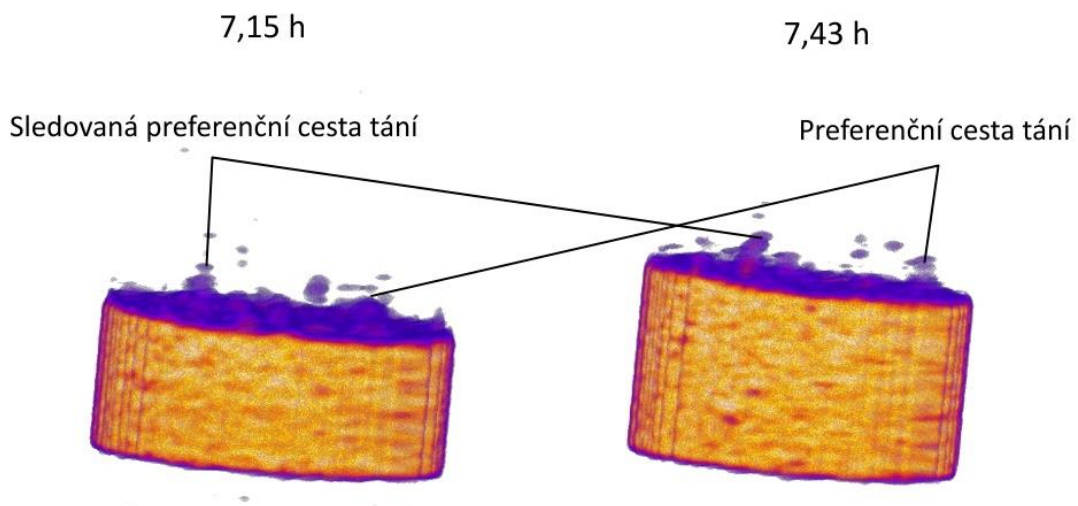
6.2.1 Preferenční cesty tání vzorku 1_3 ST

Preferenční cesty tání byly pozorovány pouze u vzorku písku 1_3 ST v časech 7,15 h a 7,43 h. Cesty byly na snímcích rozmístěny nesystematicky, což vyvrací možnost, že se jedná o artefakty MRI. Pro potvrzení existence preferenčních cest tání, byla na obrázku 20 zvolena ke sledování cesta blízko středu vzorku, která se opakuje na snímcích v čase 7,15 h a 7,43 h. Délka cesty v čase 7,15 h je 0,34 cm a v čase 7,43 h 0,36 cm. Byly vytvořeny 3D snímky, na kterých měli být cesty potvrzené (obrázek 21). Ze snímku v čase 7,15 h jsou cesty patrné, ale není možné určit, zda procházejí středem nebo podél stěn vzorkovnice. Také nebylo možné s jistotou určit sledovanou preferenční cestu. Na snímku z času 7,43 h již nelze rozeznat preferenční cesty od tání od stěn vzorkovnice.



Obrázek 21: 3D snímky vzorku 1_3 ST, vytvořené za účelem potvrzení existence preferenčních cest tání.

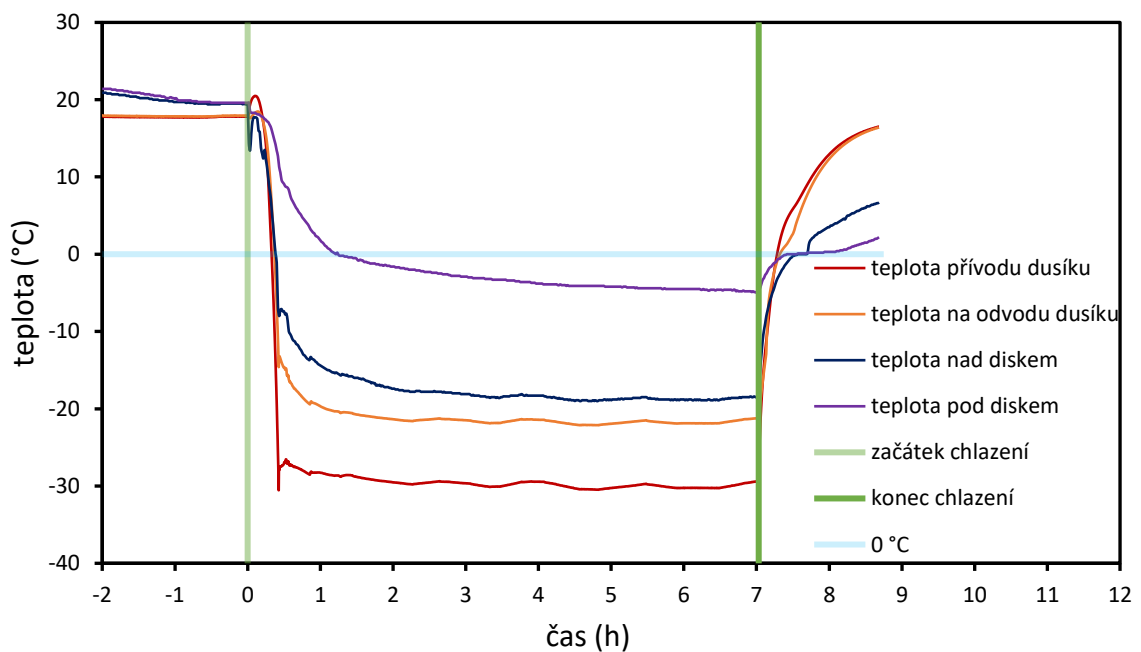
Ze středu snímků byl vyříznut váleček o průměru 1,2 cm, ve kterém se sledovaná preferenční cesta nachází, tím bylo dosaženo odstranění možných klamných cílů, které vznikaly podél stěny vzorkovnice. Při analýze snímků vyříznutých válečků (obrázek 22), byla sledovaná preferenční cesta objevena a lze potvrdit její existenci.



Obrázek 22: 3D snímky vyříznutých válečků ze vzorku 1_3 ST. Na snímcích je viditelná sledovaná cesta preferenčního tání.

6.3 Vzorek 1_4 SK

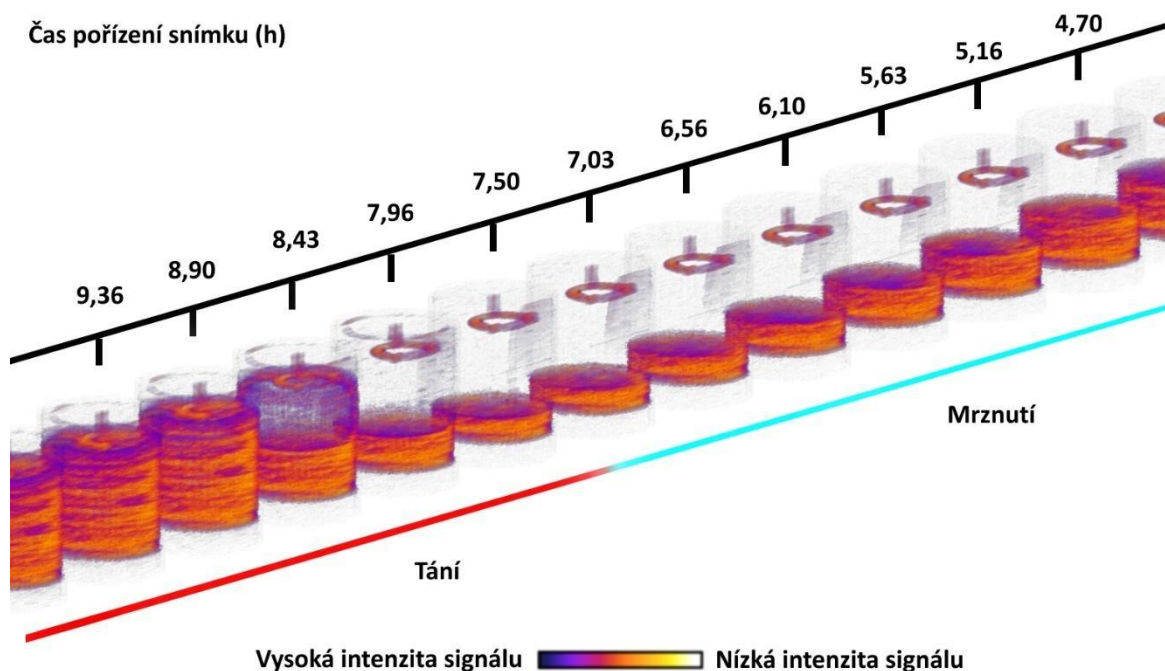
Průběh fáze mražení byl automatizován, probíhal bez větších obtíží, jak je patrné z obrázku 23. Experiment trval přibližně 15 hodin a bylo vytvořeno 33 snímků sekvencí MSME. Posledních šest snímků (posledních 2,3 hodiny experimentu) již nedocházelo k pozorovatelným změnám.



Obrázek 23: Vykreslení průběhu teplot na vzorku 1_4 SK v průběhu fáze chlazení.

Vzorek byl vysoký 4,95 cm a promrzl do hloubky 3,77 cm, což mělo opět vliv na pohyb značkovače. Ten vystoupal o 0,11 cm, ale po roztání vzorku se zcela nevrátil do své původní polohy a zůstal o 0,02 cm nad ní. Podobně je na tom skleněný disk, který zůstal v poloze, kam jej zvýšený objem vzorku vyzdvihl. Pravděpodobně došlo ke vzpříčení mezi stěnami vzorkovnice. Konečnou polohu disku lze odvodit z obrázku 23, ze snímku v čase 11,23 h, kde evidentně ústí otvoru zůstává nad povrchem vzorku.

Ze srovnání obrázků 19 a 24, je patrné, že snímky vytvořené na vzorku 1_4 SK vykazují dle očekávání nižší koncentraci signálu, než u snímků vzorku 1_3 ST. Na snímcích vzorku 1_4 SK (obrázek 24 a 25) jsou rovněž viditelné vrstvy, které vznikly technikou hutnění vzorku. Dále je na obrázku 24 viditelný „šum“, který lze odstranit, ale již by mohlo dojít ke ztrátě dat v zájmové oblasti. Vzorek byl přelitý, ale jak je patrné z obrázku 25, tak se veškerá nadbytečná voda odpařila.

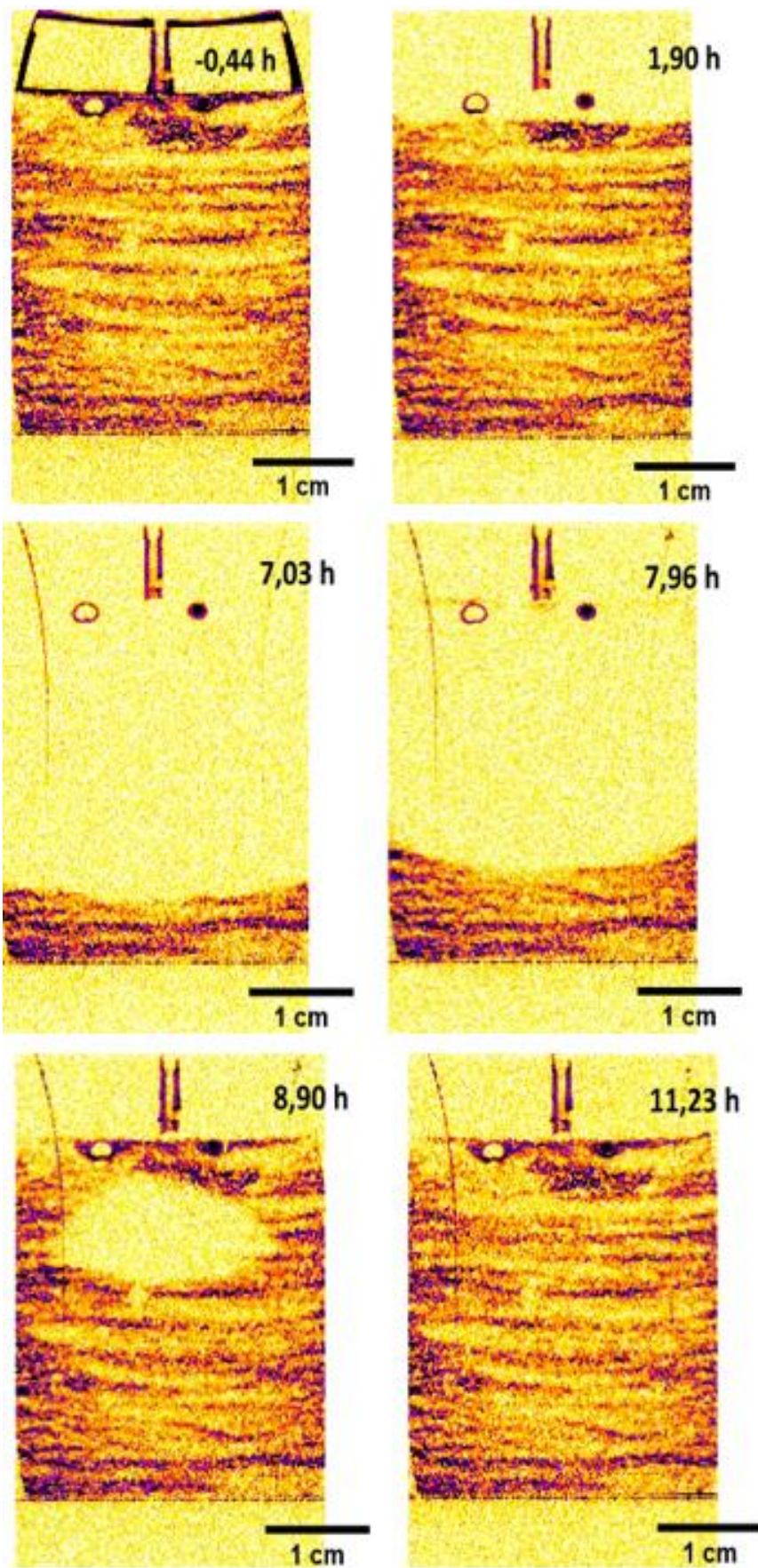


Obrázek 24: 3D zobrazení vzorku 1_4 SK v průběhu mrznutí a následného tání. Promrzání probíhá až do času 7,03, po kterém byl chladicí systém vypnut. Od snímku z času 7,50 již dochází k tání vzorku. Snímky byly získány pomocí sekvence MSME.

Na snímcích vzorku 1_4 SK jsou patrné dva nežádoucí artefakty (obrázek 25). Linie na spodku snímku. Důvod jejího vzniku není jasný. Tato linie se po celou dobu snímkování objevila pouze u vzorku 1_4 SK. Dalším jsou čáry, které se začínají objevovat od času 2,83

a s každým následujícím snímkem zesilují svou intenzitu. Na snímcích vzorku 1_4 SK nejsou viditelné žádné cesty preferenčního tání, jako tomu bylo na snímcích vzorku 1_3 ST.

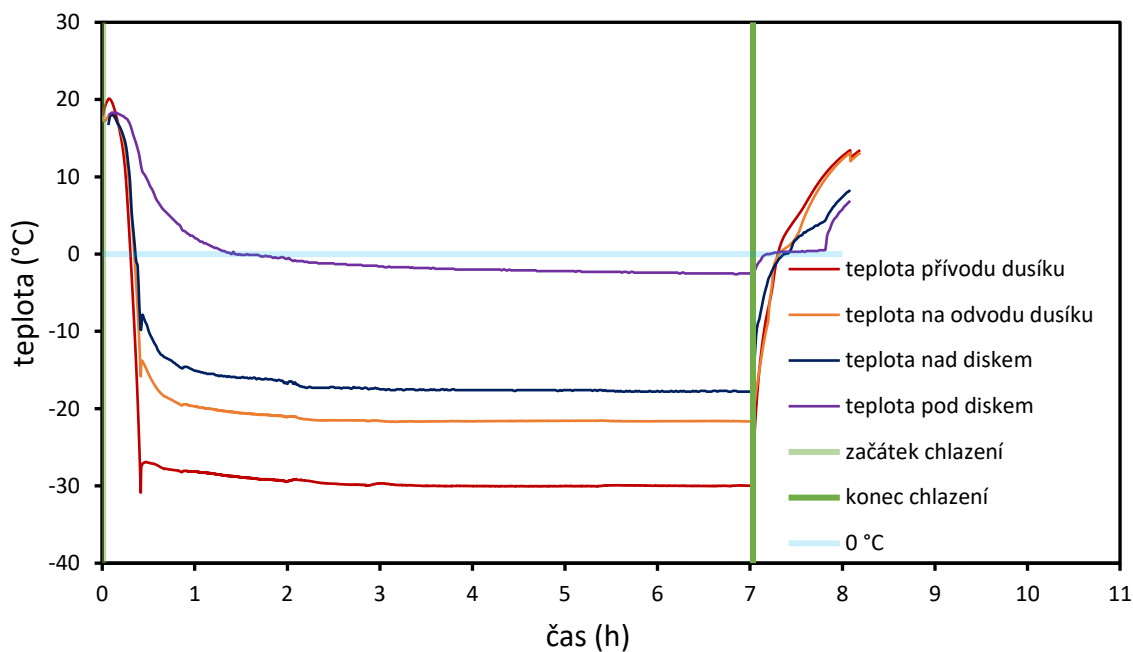
Tání vzorku probíhá podobně jako u vzorku 1_3 ST, kdy nabývá fronta odspodu konkávního tvaru a v konečné fázi se ve středu vytvoří zmražený útvar tvaru čočky. Vzhledem ke kroku snímků 28 minut je proces tání hůře zaznamenán.



Obrázek 25: 2D snímky vzorku 1_4 SK z průběhu snímkování ze stejného místa ze středu vzorku. Snímky byly získány pomocí sekvence MSME.

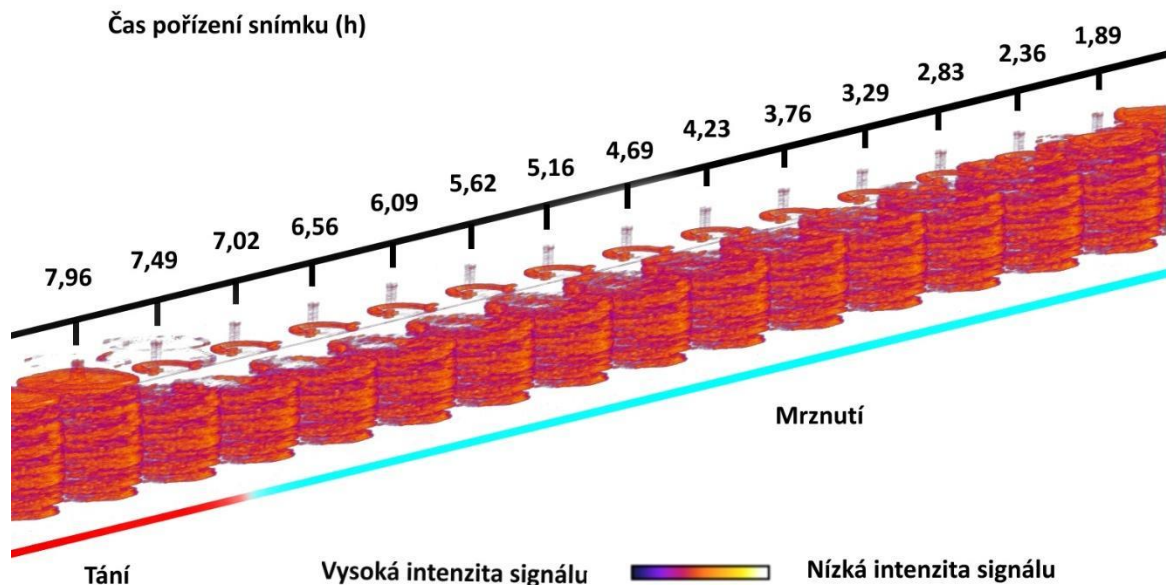
6.4 Vzorek 1_5 SK

Průběh teplot byl ochuzen o úvodní data, kdy bylo opožděně zapnuto čtecí zařízení (obrázek 26).



Obrázek 26: Vykreslení průběhu teplot na vzorku 1_5 SK v průběhu fáze chlazení.

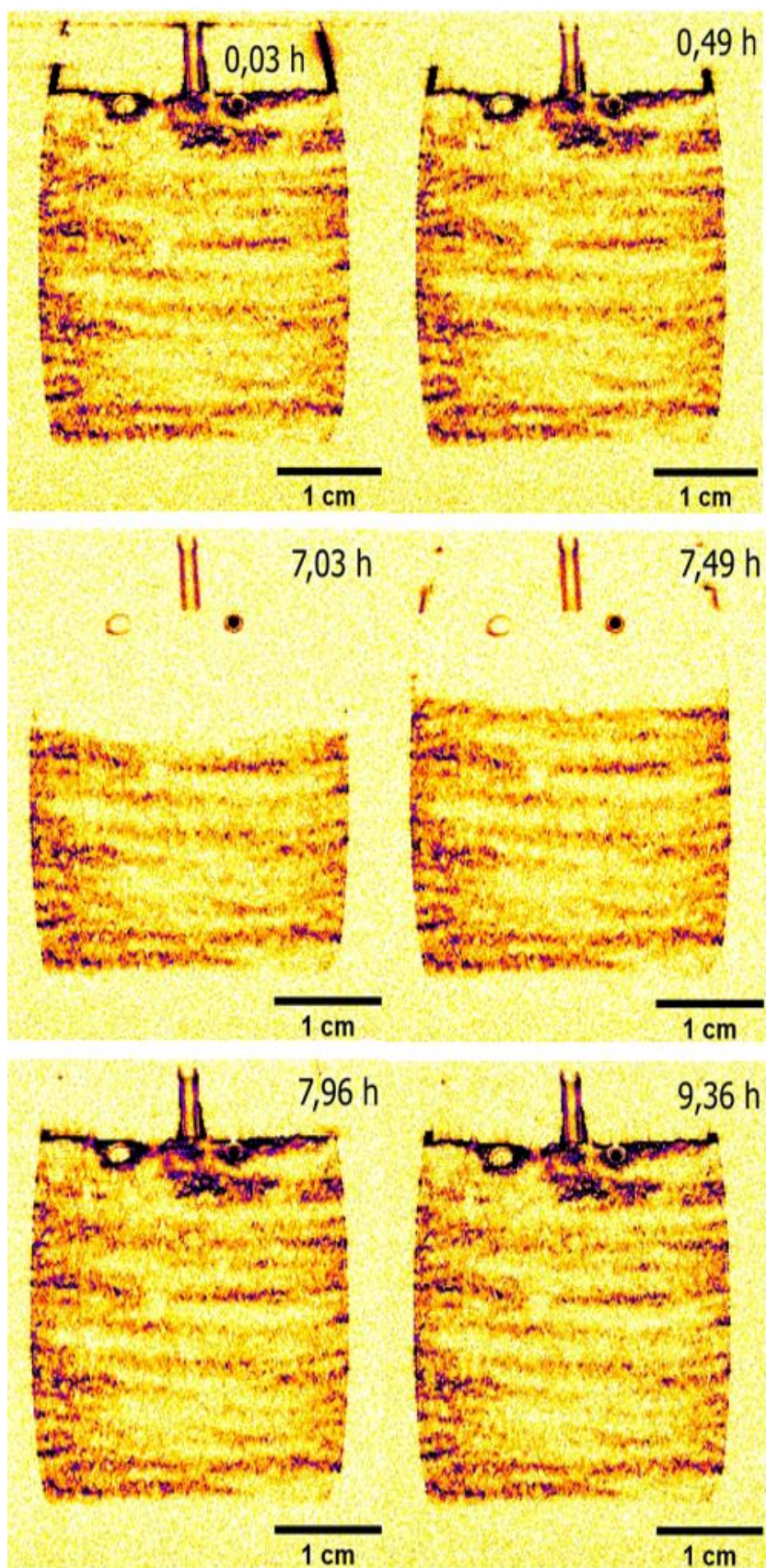
Experiment trval přibližně 9,36 hodiny a bylo vytvořeno celkem 20 snímků vzorku 1_5 SK sekvencí MSME. Vzorek byl vysoký 4,97 cm a promrzl do hloubky 1,65 cm. Značkovač se zdvihl pouze o 0,02 cm a po roztání vzorku se vrátil zpět do původní pozice. Vzorek 1_5 SK promrzal výrazně pomaleji než vzorek 1_4 SK, při tom by měly promrzat stejnou rychlostí. Oba vzorky jsou stejného složení a výrobního postupu. Shodný byl i způsob chlazení, který však nedosahoval stejných výsledků (viz kapitola 6.8 *Průběhy teplot úspěšně snímkaných vzorků*). Vzhledem k nižší koncentraci vody lze usuzovat, že mohl být vzorek 1_5 SK intenzivněji zhutněn a byla by tím snížena pórovitost vzorku. Vzorek 1_5 SK je dle nízké intenzity signálu ve středu vzorku více zhutněn ve středu než podél krajů. (obrázek 28)



Obrázek 27: 3D zobrazení vzorku 1_5 SK v průběhu mrznutí a následného tání. Promrzání probíhá až do času 7,02, po kterém byl chladicí systém vypnut. Od snímku z času 7,49 je vzorek již ve fázi tání. Snímky byly získány pomocí sekvence MSME.

Na prvním snímku z času 0,03 h (obrázek 28) je v horní části viditelná linie. Podobná linie byla na spodku všech snímků vzorku 1_4 SK. U vzorku 1_5 SK se tato linie vyskytla pouze na prvním snímku.

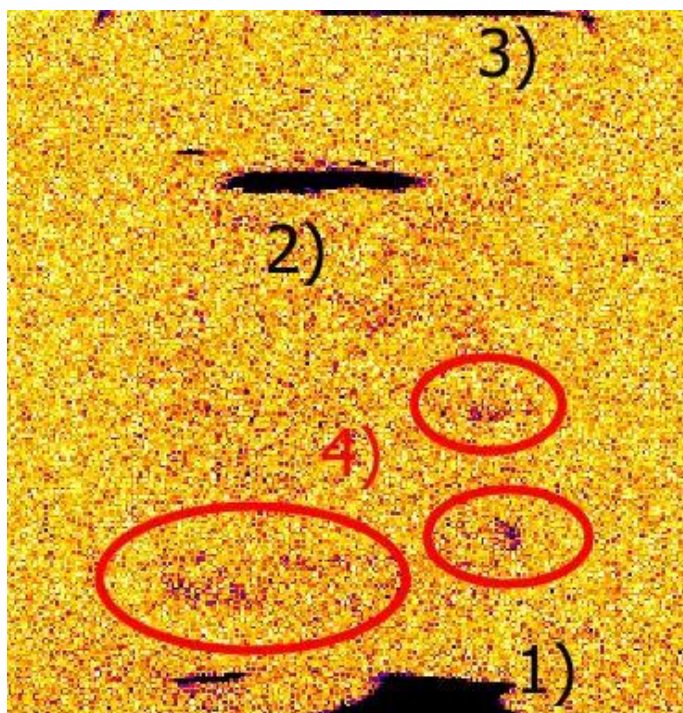
Tání vzorku trvalo necelou hodinu a z dynamické fáze byl pořízen pouze jeden snímek z času 7,49 (obrázek 25). Ze snímků není patrné, zda se vytvořila v konečné fázi tání ve středu vzorku čochka zmražené půdy či nikoliv. U vzorků 1_3 ST a 1_4 SK trvalo přibližně hodinu, než začal vzorek tát i shora. Tuto dobu zřejmě trvalo, než se ohřál skleněný disk. U vzorku 1_5 SK, kde hlavní fáze tání trvala méně než hodinu, tak mohl vzorek rychleji roztát od spod a od stěn dříve, než se ohřál skleněný disk.



Obrázek 28: 2D snímky vzorku 1_5 SK z průběhu snímkování ze stejného místa ze středu vzorku. Snímky byly získány pomocí sekvence MSME.

6.5 Vzorek 1_6 KK

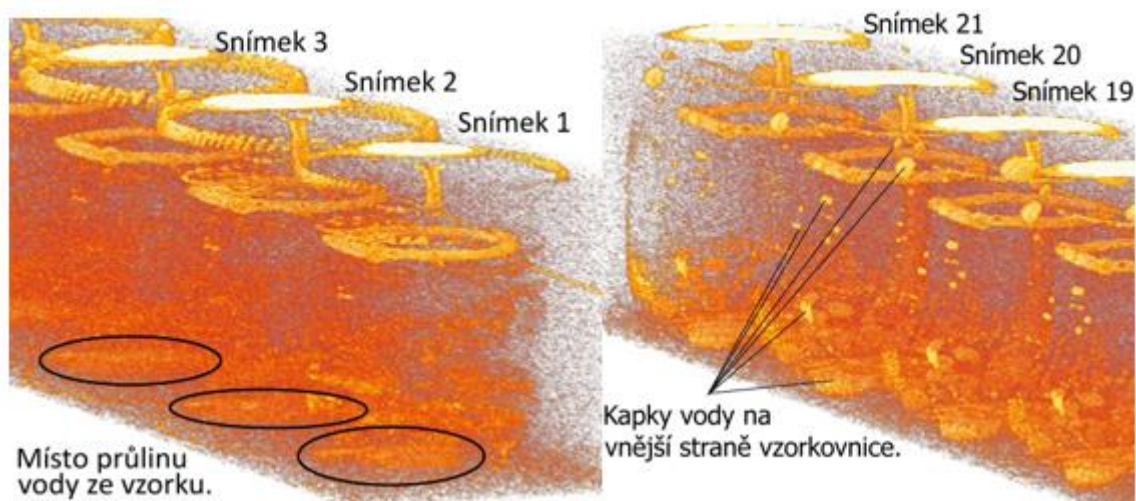
V čase 0,52 byl experiment ukončen, protože se na prvních snímcích ukázala prolínající voda (obrázek 29). Došlo k selhání vzorkovnice a voda prolínala z nádoby se vzorkem do vakuovaného prostoru. Bylo však rozhodnuto v experimentu pokračovat jakožto s nesaturovaným vzorkem.



Obrázek 29: 2D obrázek z prvního snímku vzorku 1_6 KK, pořízeného pomocí sekvence MSME. Obrázek pochází z okraje vzorku, na kterém došlo k úniku vody do vakuovaného prostoru. 1) Uniklá voda ze vzorku, 2) Značkovač, 3) Voda nad skleněným diskem, 4) Jedny z mála viditelných saturovaných pórů.

Podtlak na vakuovaného prostoru způsobil odsávání vody ze vzorku, a jeho úroveň saturace se tak po dobu experimentu snižovala. Získaný signál ze vzorku 1_6 KK pomocí sekvence MSME měl kvůli průlinu vody velké kontrastní rozdíly. Na jedné straně byl velmi intenzivní signál z míst, kde se koncentrovala voda, a na druhé v průběhu snímkování snižující se intenzita signálu ze vzorku. Na snímcích je jen stěží možné analyzovat postup promrzání a data nelze v požadované přesnosti odečíst.

Vzorek lze použít pro tvrzení, že snímkování pomocí sekvence MSME není vhodné pro nenasyčené prostředí s malými póry, jako tomu je u půdy Kaldenkirchen. Na výsledných snímcích lze pozorovat pohyb vody ve vakuovaném prostředí (obrázek 30).

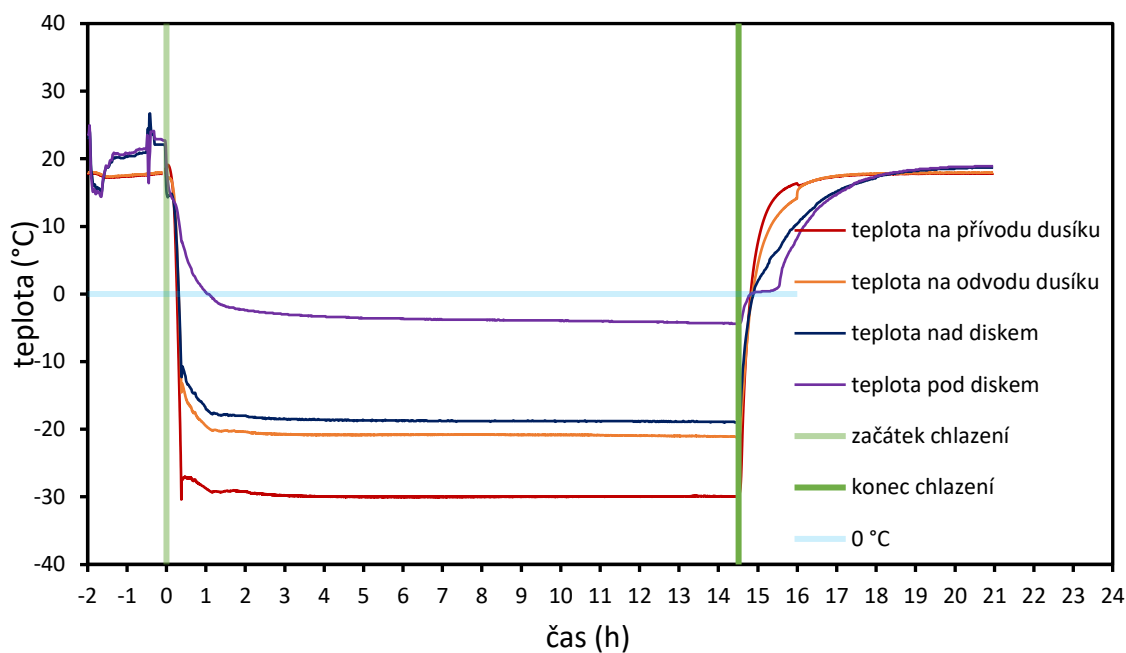


Obrázek 30: 3D snímky vzorku 1_6 KK z úvodu a konce experimentu. Na snímcích 1-3 je viditelný zvětšující se průlin ze vzorkovnice. Na snímcích 19-21 je viditelná voda ve vakuovaném prostoru.

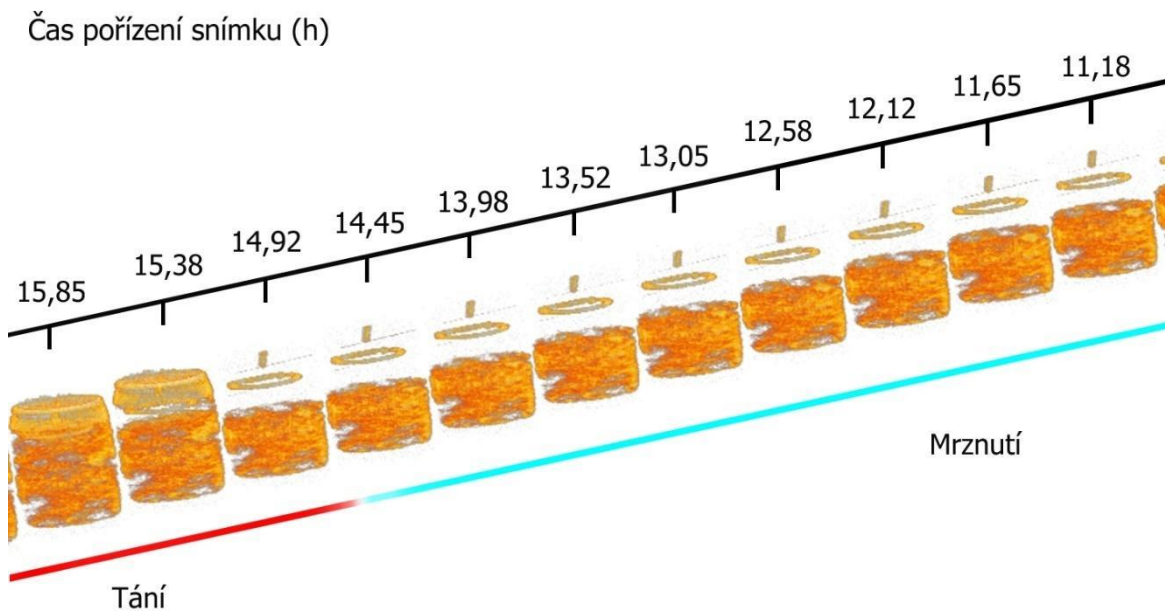
6.6 Vzorek 1_7 KK

Celý experiment trval téměř 21 hodin, z toho fáze mrznutí trvala 14,5 hodiny. Vzorek byl vysoký 4,94 cm, promrzl do hloubky 1,87 cm, ale na pohyb značkovače to nemělo vliv. Bylo vytvořeno 45 snímků pomocí sekvence MSME. Chladicí systém fungoval bez sebemenších potíží. Jak je patrné z obrázku 31 po úvodní hodině již držel stabilně $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ na přívodu dusíku.

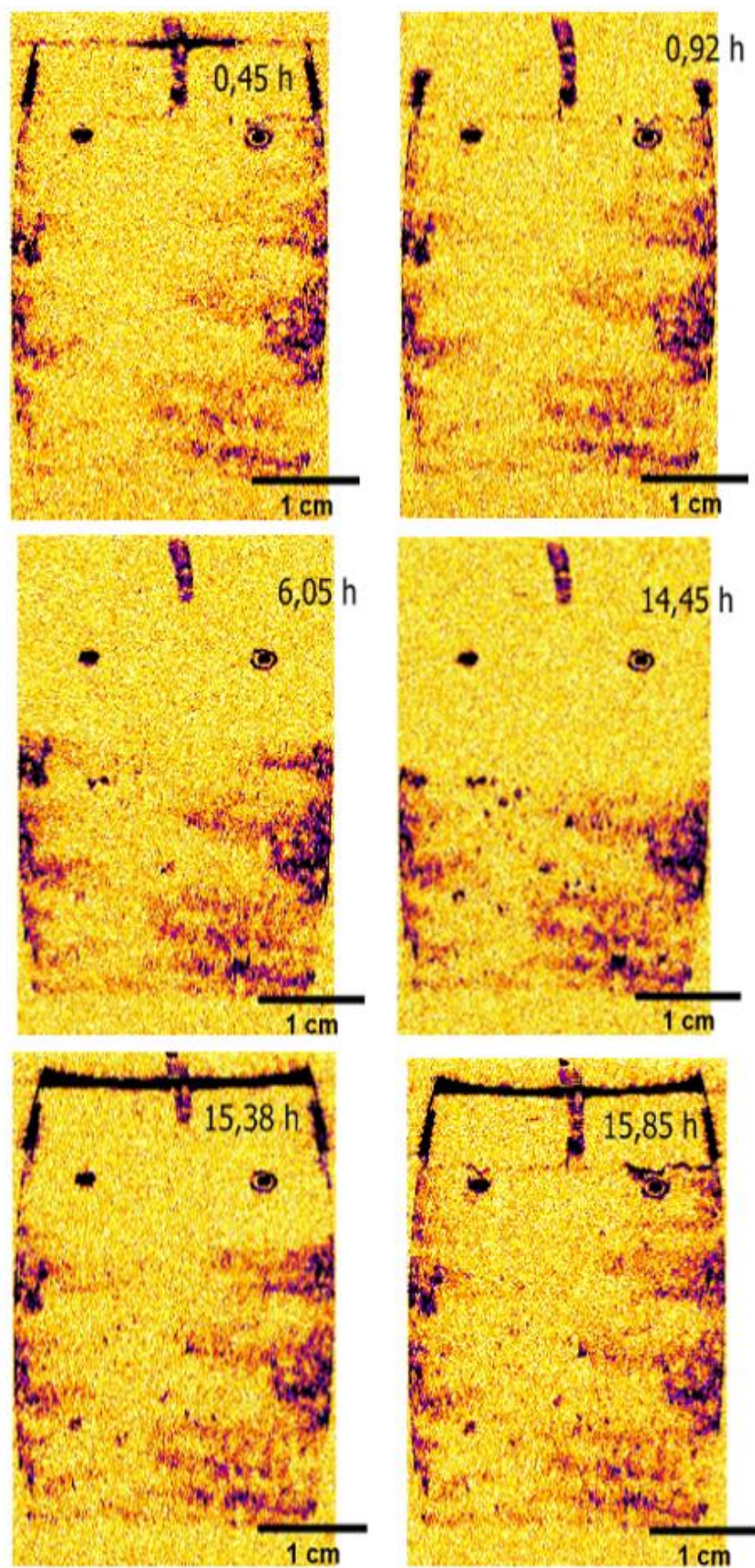
Z obrázku 32 a 33 je patrné, že byt je půda plně saturovaná, tak obsah převážně malých pórů zapříčinil, že množství získaného signálu pomocí sekvence MSME je oproti vzorku směsi písku a půdy (vzorky 1_4 SK a 1_5 SK) nižší. Přesto lze ze snímků vyčíst průběh mrznutí a tání. Je ovšem evidentní, že pomocí sekvence MSME nebyla zachycena všechna voda obsažená v jemných pórech vzorku. Na obrázku 33 jsou viditelné změny v kontrastu v oblasti vzorku, která nezamrzla. S postupem promrzání nezamrzlé póry zvyšují intenzitu signálu. Ta po roztání vzorku klesá, ale některé nově vzniklé póry s vyšší intenzitou setrvávají. Dále je na prvním snímku z času 0,45 viditelná linie nad skleněným diskem.



Obrázek 31: Vykreslení průběhu teplot na vzorku 1_7 KK v průběhu fáze chlazení.



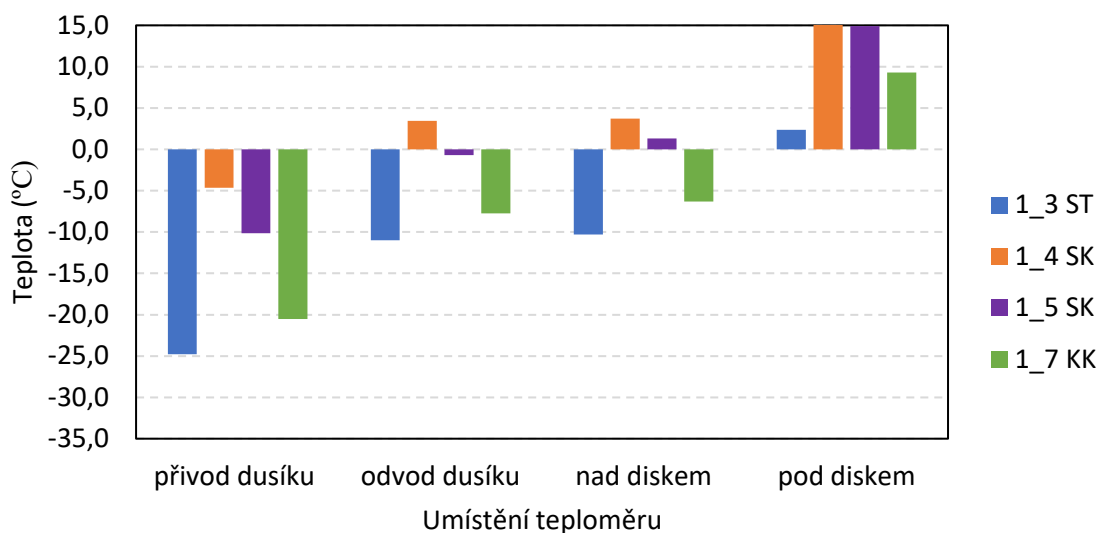
Obrázek 32: 3D zobrazení vzorku 1_7 KK v dynamickém úseku průběhu mrznutí a následného tání. Promrzání probíhá až do času 14,45 po kterém byl chladicí systém vypnut. Od snímku z času 14,92 již dochází k tání vzorku. Snímky byly získány pomocí sekvence MSME.



Obrázek 33: 2D snímky vzorku 1_7 KK z průběhu snímkování ze stejného místa ze středu vzorku. Snímky byly získány pomocí sekvence MSME.

6.7 Průběhy teplot úspěšně snímkových vzorků

Úspěšně snímkovány byly vzorky 1_3 ST, 1_4 SK, 1_5 SK a 1_7 KK. Po spuštění chladicího systému proběhlo intenzivní ochlazení v místech kontrolních teploměrů a po dosažení -30 °C na přívodu dusíku nastala menší vlna oteplení. Úvodní 0,8 h, byly teploty rozkolísané a vzorky vzájemně vykazovali rozdílné hodnoty (obrázek 34).

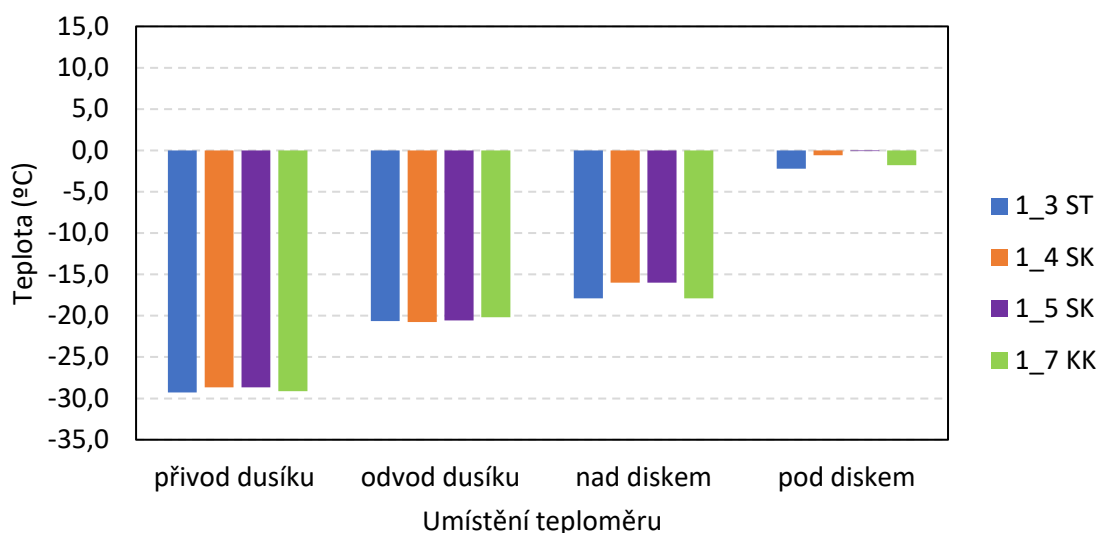


Obrázek 34: Zobrazení dosažených na teploměrech 0,35 hodiny po spuštění chladicího systému. Vzorek 1_4 SK a 1_5 SK se ochlazoval nejpomaleji.

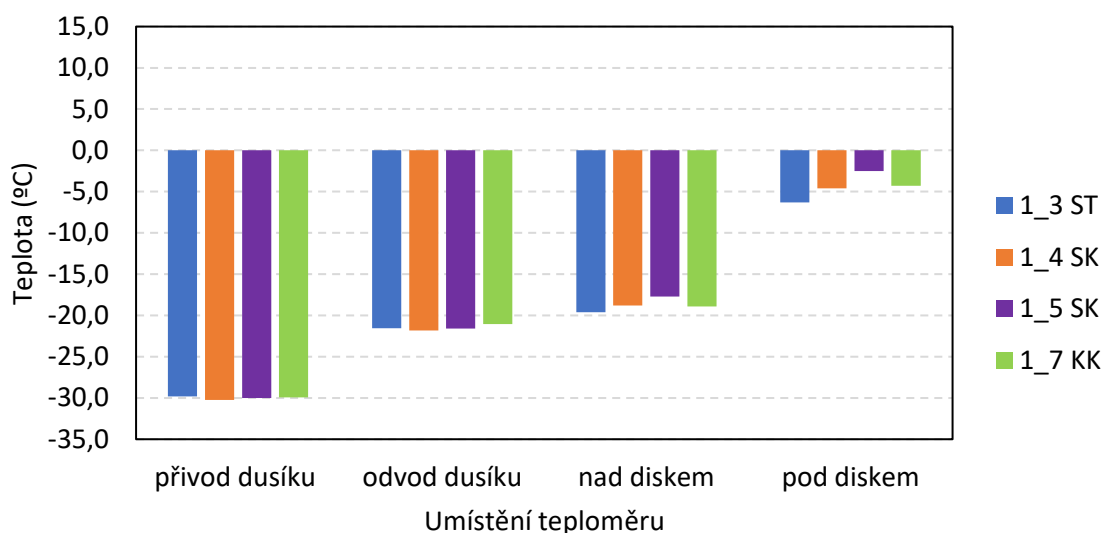
Stabilizace na většině teploměrů nastala po 1,5 h od začátku chlazení. Od této chvíle vykazovala většina teploměrů konstantní teplotu (obrázek 35 a 36). Teploměr pod diskem vykazoval stálé mírné snižování teploty. Pozoruhodné je, že teploty vzorků 1_5 SK a 1_7 KK klesali v tomto místě až o polovinu pomaleji, než u ostatních vzorků (tabulka 3). Teplota vzorku 1_5 SK klesla v čase 6,5 h pouze k -2,5 °C (obrázek 34). To mělo pravděpodobně vliv na rychlost promrzání vzorku (obrázek 35).

Tabulka 3: Rychlosti klesání teploty pod diskem úspěšně snímkových vzorků.

Vzorek	Rychlost klesání teploty pod diskem (°C/h)	
	v časovém rozmezí 1,5 - 6,5 h	v časovém rozmezí 6,5 - 14 h
1_3 ST	-0,82	-
1_4 SK	-0,80	-
1_5 SK	-0,48	-
1_7 KK	-0,32	-0,08



Obrázek 35: Zobrazení dosažených na teploměrech 1,50 hodiny po spuštění chladícího systému.



Obrázek 36: Zobrazení dosažených na teploměrech 6,50 hodiny po spuštění chladícího systému.

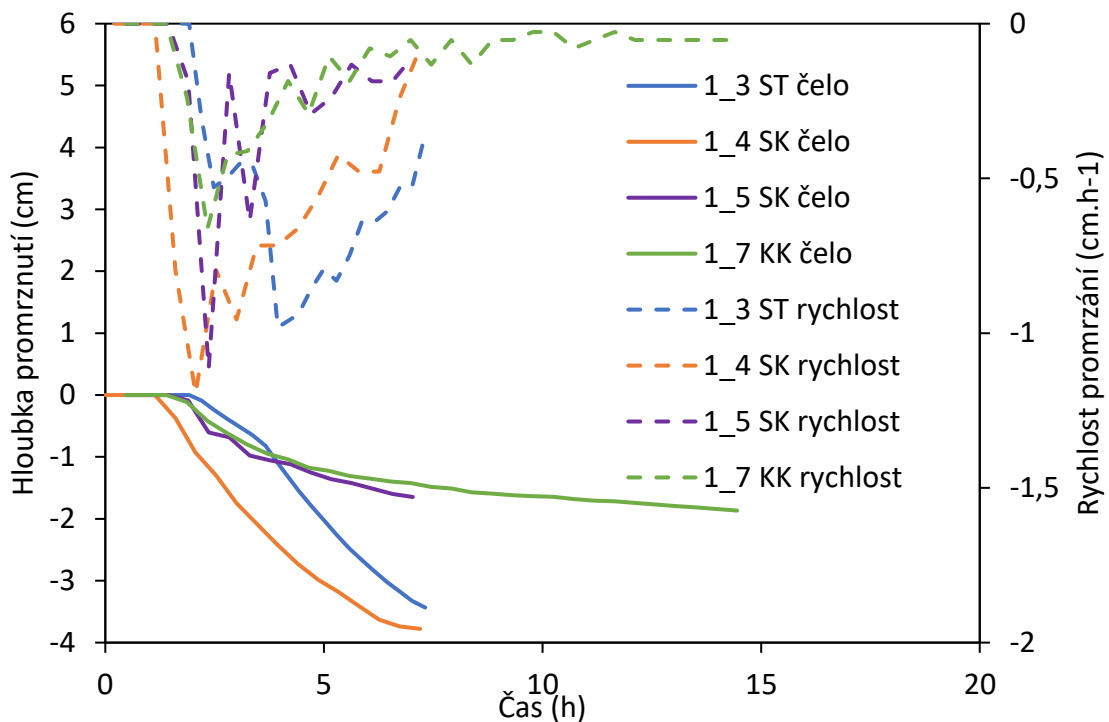
Ve fázi tání vzorků byla sledovaná teplota pod 1 °C nejdéle pod diskem (tabulka 4). Podle tohoto údaje lze určit dobu tání jen orientačně, protože některé vzorky tály do středu.

Tabulka 4: Časy od ukončení fáze chlazení po dosažení teploty 1 °C ve sledovaných místech.

Vzorek	Doba od konce mražení po dosažení 1 °C (h)			
	přívod dusíku	odvod dusíku	nad diskem	pod diskem
1_3 ST	0,26	0,39	0,57	1,55
1_4 SK	0,28	0,36	0,68	1,28
1_5 SK	0,30	0,39	0,42	0,78
1_7 KK	0,32	0,37	0,42	1,00

6.8 Čela a rychlosti promrzání úspěšně snímkaných vzorků

Všechny vzorky zpočátku promrzali s velkými přírůstky, které se s přibývajícím hloubkou zmenšovaly. Postup promrzání vzorků nepochybně souvisí s teplotami dosahovanými ve vzorkovnici. U vzorků s nejrychlejším postupem promrzání (vzorky 1_3 ST a 1_4 SK), bylo dosaženo i nejvyšší rychlosti snižování teploty pod skleněným diskem (tabulka 3, obrázek 37). Vzorek 1_5 SK, který by měl teoreticky promrzat stejnou rychlostí jako vzorek 1_4 SK, promrzal výrazně pomaleji. Jak již bylo zmíněno v kapitolách 6.4 *Vzorek 1_5 SK* a 6.7 *Vyhodnocení průběhu teplot úspěšně snímkaných vzorků*, existují dvě teorie, proč tomu tak je. Nejpomaleji promrzal vzorek 1_7 KK, který byl čistě z půdy.



Obrázek 37: Zobrazení postupu čel promrzání a postupové rychlosti, pro vzorky 1_3 ST, 1_4 SK, 1_5 SK a 1_7 KK.

7. Diskuse

Použití MRI, jak bylo již dříve prokázáno (Georgiadis and Ramaswamy, 2005; Tian et al., 2018), je vhodné pro neinvazivní zkoumání změny skupenství vody v písku a půdě a jejich směsi. Tento výzkum se zabýval rozšířením znalostí v oblasti a získáním exaktních dat pro

ověření funkce numerického modelu. Pro navazující výzkum se získanými daty vyplynulo množství podnětů pro inovace a vylepšení, která jsou diskutována v této kapitole.

7.1 Časový krok mezi získanými snímky

Při výzkumu bylo u některých vzorků testováno použití sekvence MSME a ZTE zároveň. To bylo provedeno tak, že se sekvence po každém snímku střídaly. Čas mezi jednotlivými snímky byl součtem dob trvání obou sekvencí, tedy 28 minut. Ve fázi mrznutí byl tento krok vyhovující. Ve fázi tání již nikoliv, protože probíhalo významně rychleji a například u vzorku 1_7 KK byly získány pouze 2 snímky z této fáze, kterou lze označit za zajímavou. Snížení času mezi kroky by bylo dosaženo použitím pouze jedné sekvence. Další možností by bylo zpomalit proces tání. Zde se nabízí kontrolovaně pokračovat v chlazení dusíkem o teplotě těsně nad bodem tání vody, nebo kontrolovat teplotu v okolním prostředí (laboratoři).

7.2 Vliv metody hutnění vzorků na zamrzání

Bylo pojato podezření, že vzorek 1_4 SK byl hutněn nižší intenzitou než vzorek 1_5 SK. Protože byt se jedná o teoreticky stejné vzorky, tak vykazují různou dynamiku zamrzání. Bohužel byl vzorek 1_4 SK po experimentu zlikvidován, takže není možné toto tvrzení prokázat. Bylo však navrženo řešení, díky němuž nebude moct být podezření pojato.

Hutnění bylo realizováno pomocí ručního plastového pěchu. U vzorků 1_4 SK, 1_5 SK a 1_7 KK je pozorovatelná vyšší intenzita signálu z okrajů vzorku. Za tím zřejmě stojí nerovnoměrnost hutnění. Bylo by vhodné použít systémovou metodu, která není závislá na citu lidské ruky, například na principu Proctorovy zkoušky, kdy je na zeminu puštěno závaží se stanovenými parametry hmotnosti, rozměr, výšky puštění a opakování. Pomocí perforovaného závaží s průměrem podstavy o milimetr menším, než průměr vzorku by mohlo být dosaženo rovnoměrného zhutnění po maximální ploše vzorku. Dále by tím byla dána intenzita hutnění.

7.3 Izolace pomocí vakua

Ve vakuovaných dutinách vzorkovnice, které sloužili jakožto tepelná izolace, byl tlak na během experimentů v rozmezí 60–100 mBar. To přibližně odpovídá tepelné vodivosti

0,023 W/(m.K). Tepelná vodivost vzduchu za standardního atmosférického tlaku je 0,026 W/(m.K) (Wu et al., 2009). Z těchto údajů lze odvodit, že efektivita izolování pomocí vakua o „vysokém“ tlaku nebude příliš vysoká. Při snížení tlaku o jeden řád by již bylo docíleno tepelné vodivosti okolo 0,007 W/(m.K) (Wu et al., 2009). Díky účinnější tepelné izolaci vzorku by mohlo být docíleno snížení efektu tání vzorku od stěn vzorkovnice.

7.4 Preferenční cesty tání vzorku 1_3 ST

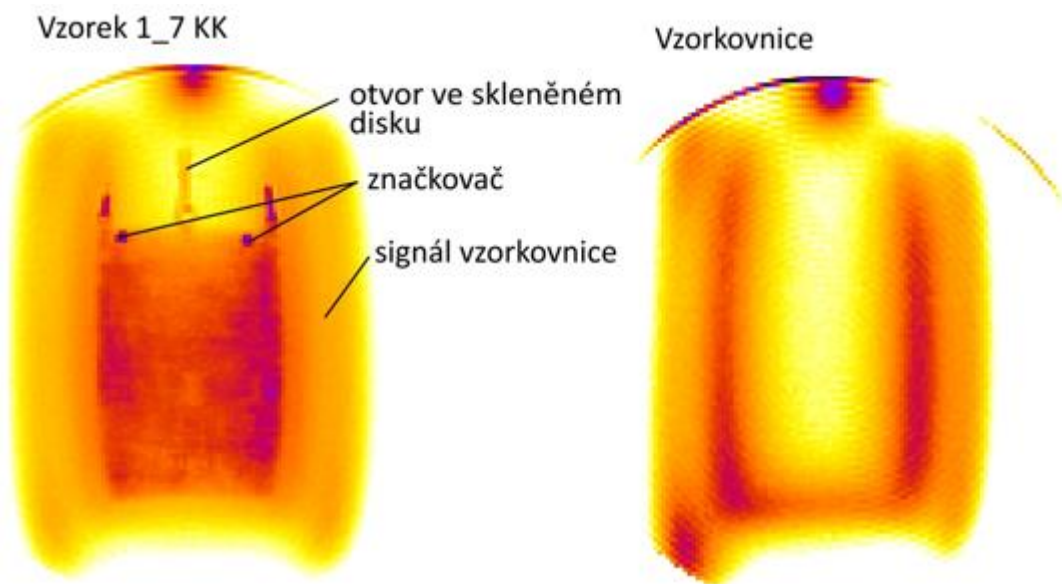
Preferenční cesty v přírodním prostředí vznikají například praskáním zemního krytu, prorůstáním kořeny rostlin, nebo působením živočichů (Watanabe a Kugisaki, 2017; Lai et al., 2014). Vznik preferenčních cest působením vegetace nebo živočichů je v našem případě vyloučen. Praskliny by musely kvůli omezenému prostoru uvnitř vzorkovnice vznikat horizontálně, podobně jak je uvedeno v (Lai et al., 2014), kteří se zabývají výzkumem jílovité půdy, jež je na tento jev choulostivá.

V odborné literatuře nebyly nalezeny žádné poznatky o vzniku preferenčních cest při tání zmrzlého pórového prostředí. Jedná se patrně o nový poznatek, který by měl být v budoucích výzkumech zdůvodněn.

7.5 Limity snímkovací sekvence MSME a možné východisko

Jak vyplynulo z výsledkové části, snímky vzorků jemného pórovitého prostředí obsahující půdu Kaldenkirchen (1_4 SK, 1_5 SK, 1_6 KK a 1_7 KK) získané pomocí sekvence MSME, dosahují dostatečné intenzity signálu pro určení postupu promrzání a tání. Jak bylo již dříve prokázáno, v přírodních půdách s obsahem malých pórů a s obsahem paramagnetických látek (např.: Kaldenkirchen) není voda v těchto pórech při použití sekvence spin echo viditelná, protože časy relaxace spinů jsou v těchto pórech extrémně krátké (Císlarová et al., 2002). Pro detekci vody zavřené v malých pórech jsou vhodné inovativní sekvence s velmi krátkými časy detekce (řády milisekund) (Haber-Pohlmeier et al., 2021). Jednou z možností je sekvence nulového času echa (zero echo time, ZTE), která nebyla k výzkumům týkajících se mrznutí pórovitého prostředí dosud použita. Při experimentech v rámci výzkumu představeného v této diplomové práci byla metoda sekundárně použita, jakožto experimentální metoda, s jejíž pomocí by bylo možné získat kvalitní data i z prostředí, které je tvořeno velmi malými póry.

Předběžně zpracované snímky získané sekvencí ZTE dávají slibné výsledky (obrázek 38 a 39). Byla získána vyšší intenzita signálu než pomocí sekvence MSME. Na snímcích se bohužel zobrazuje i vzorkovnice z extrudovaného plexiskla (polymethylmetakrylát, chemický vzorec: $(C_5O_2H_8)_n$), které obsahuje atomy vodíku. Z tohoto důvodu byl vytvořen i snímek samotné vzorkovnice, kterou by mělo být možné odečíst od vytvořených vzorků. Zatím nebyla vyvinuta spolehlivá metoda, která by takový odečet umožnila bez ztráty platného signálu ze vzorku. Vytvoření spolehlivé metody bude vyžadovat velké množství času a významné prohloubení znalostí oblasti analýzy obrazu. Z těchto důvodů nebyla analýza těchto snímků zahrnuta do této diplomové práce. Kontrast snímku vzorkovnice samotné, se nelineárně liší od kontrastu vzorkovnice na snímku se vzorkem. Řešením by mohlo být opakování experimentu se vzorkovnicí z jiného materiálu, který by nevytvářel žádné artefakty a současně s nízkou tepelnou vodivostí.



Obrázek 38: 2D snímky vytvořené pomocí sekvence ZTE nejsou upraveny do patřičného měřítka. Vlevo snímek Vzorku 1_7 KK v čase 0,63 (dle obrázku 31). Vpravo snímek samotné vzorkovnice.

Vzorek 1_7 KK



Vzorkovnice



Obrázek 39: 3D snímky vytvořené pomocí sekvence ZTE nejsou upraveny do patřičného měřítka. Vlevo je snímek vzorku 1_7 KK získaný přibližně v polovině chladicí fáze. Vpravo je snímek samotné vzorkovnice.

8. Závěr

Experiment snímkování procesů zamrzání a tání vody v nasyceném pórovitém prostředí pomocí magnetické rezonance dokázal, že se jedná o funkční neinvazivní metodu, kterou lze sledovat promrzání pórového prostředí.

Sestava použitá k experimentu se celkově osvědčila. Po odladění byl systém chlazení dusíkem schopen autonomně udržovat stabilní požadovanou teplotu chlazení. Značkovač na bázi minerálního oleje, vkládaný do vzorku, umožnil sledování pohybu materiálu vlivem mrznutí.

Promrzání vzorků probíhalo vždy ze začátku s velkými přírůstkami, které se postupně s přibývajícím hloubkou promrznutí zmenšovaly. Nejrychleji promrzal vzorek písku a směsi písku a půdy. Nejrychleji postupovalo čelo mrznutí rychlostí 1,1 – 1,2 cm/hod. Druhý, teoreticky stejný vzorek směsi písku a půdy promrzal pomaleji. Hypotézu, že je to způsobeno intenzivnějším zhutněním pomaleji promrzajícího vzorku, nebylo možné

prokázat. Nejpomaleji promrzal vzorek samotné půdy, který v okamžiku hlavního peaku promrzal rychlostí 0,7 cm/hod. Čela promrzání měla pístový charakter.

Při tání měla fronta tání konkávní tvar a vzorek postupně začínal tát podél stěn. U vzorků, které promrzly alespoň do hloubky 3 cm, docházelo k tání i shora, takže poslední zmrzlá část vzorku byla ve středu horní poloviny. U vzorku písku (1_3 ST) se po ukončení mrazicí fáze objevily cesty preferenčního tání. U všech vzorků fáze tání trvala významně kratší dobu než fáze mražení. Data získaná z tohoto experimentu budou podkladem pro ověření správné funkce numerického modelu tohoto prostředí.

Použitá sekvence snímkování MSME prokázala, že je dostatečně efektivní pro získání dat o promrzání nasycených vzorků půdy, ale není schopna zachytit signál vody z malých pórů, které půda obsahuje. Proto získaná data pomocí této sekvence nejsou vhodná pro kvantitativní analýzu obsahu tekuté vody ve vzorku.

Použitá Literatura

- Balcom, B.J., MacGregor, R.P., Beyea, S.D., Green, D.P., Armstrong, R.L., Bremner, T.W., 1996. Single-point ramped imaging with T-1 enhancement (SPRITE). *J. Magn. Reson. A* 123, 131–134. <https://doi.org/10.1006/jmra.1996.0225>
- Christ, M., Park, J.B., 2009. Ultrasonic technique as tool for determining physical and mechanical properties of frozen soils. *Cold Reg. Sci. Technol.* 58, 136–142. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2009.05.008>
- Císlarová, M., Vogel, T., Votrubová, J., Robovská, A., Smiles, D., 2002. Searching below thresholds: Tracing the origins of preferential flow within undisturbed soil samples. *Geophys. Monogr.-Am. Geophys. UNION* 129, 265–274.
- Corte, A.E., 1963. PARTICLE SORTING BY REPEATED FREEZING AND THAWING. *Science* 142, 499–+. <https://doi.org/10.1126/science.142.3591.499>
- Coussy, O., 2005. Poromechanics of freezing materials. *J. Mech. Phys. Solids* 53, 1689–1718. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2005.04.001>
- Dohnal, M., Jelinkova, V., Snehota, M., Dusek, J., Brezina, J., 2013. Tree-Dimensional Numerical Analysis of Water Flow Affected by Entrapped Air: Application of Noninvasive Imaging Techniques. *Vadose Zone J.* 12. <https://doi.org/10.2136/vzj2012.0078>
- Georgiadis, J.G., Ramaswamy, M., 2005. Magnetic resonance imaging cooled of water freezing in packed beds from below. *Int. J. Heat Mass Transf.* 48, 1064–1075. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2004.09.041>
- Haber-Pohlmeier, S., Caterina, D., Blumich, B., Pohlmeier, A., 2021. Magnetic Resonance Imaging of Water Content and Flow Processes in Natural Soils by Pulse Sequences with Ultrashort Detection. *Molecules* 26. <https://doi.org/10.3390/molecules26175130>
- Harlan, R.L., 1973. Analysis of coupled heat-fluid transport in partially frozen soil. *Water Resour. Res.* 9, 1314–1323.
- Hinzman, L.D., Bettez, N.D., Bolton, W.R., Chapin, F.S., Dyrgerov, M.B., Fastie, C.L., Griffith, B., Hollister, R.D., Hope, A., Huntington, H.P., Jensen, A.M., Jia, G.J., Jorgenson, T., Kane, D.L., Klein, D.R., Kofinas, G., Lynch, A.H., Lloyd, A.H., McGuire, A.D., Nelson, F.E., Oechel, W.C., Osterkamp, T.E., Racine, C.H., Romanovsky, V.E., Stone, R.S., Stow, D.A., Sturm, M., Tweedie, C.E., Vourlitis, G.L., Walker, M.D., Walker, D.A., Webber, P.J., Welker, J.M., Winker, K.S., Yoshikawa, K., 2005. Evidence and Implications of Recent Climate Change in Northern Alaska and Other Arctic Regions. *Clim. Change* 72, 251–298. <https://doi.org/10.1007/s10584-005-5352-2>
- Jelinkova, V., Snehota, M., Pohlmeier, A., van Dusschoten, D., Císlarova, M., 2011. Effects of entrapped residual air bubbles on tracer transport in heterogeneous soil: Magnetic resonance imaging study. *Org. Geochem.* 42, 991–998. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.03.020>
- Koopmans, R.W., Miller, R.D., 1966. SOIL FREEZING AND SOIL WATER CHARACTERISTIC CURVES. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 30, 680-. <https://doi.org/10.2136/sssaj1966.03615995003000060011x>

- Koptyug, I.V., 2012. MRI of mass transport in porous media: Drying and sorption processes. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 65, 1–65. <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2011.12.001>
- k-space [WWW Document], n.d. . Quest. Answ. in MRI. URL <http://mriquestions.com/what-is-k-space.html> (accessed 5.11.22).
- Kurylyk, B.L., Watanabe, K., 2013. The mathematical representation of freezing and thawing processes in variably-saturated, non-deformable soils. *Adv. Water Resour.* 60, 160–177. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2013.07.016>
- Lai, Y.M., Pei, W.S., Zhang, M.Y., Zhou, J.Z., 2014. Study on theory model of hydro-thermal-mechanical interaction process in saturated freezing silty soil. *Int. J. Heat Mass Transf.* 78, 805–819. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.07.035>
- Merz, S., Balcom, B.J., Enjilela, R., Vanderborght, J., Rothfuss, Y., Vereecken, H., Pohlmeier, A., 2018. Magnetic Resonance Monitoring and Numerical Modeling of Soil Moisture during Evaporation. *Vadose Zone J.* 17. <https://doi.org/10.2136/vzj2016.10.0099>
- Miller, R.D., 1972. FREEZING AND HEAVING OF SATURATED AND UNSATURATED SOILS. Highway Research Board 1–11.
- Pohlmeier, A., Garre, S., Roose, T., 2018. Noninvasive Imaging of Processes in Natural Porous Media: From Pore to Field Scale. *Vadose Zone J.* 17. <https://doi.org/10.2136/vzj2018.03.0044>
- Princ, T., Fideles, H.M.R., Koestel, J., Snehota, M., 2020. The Impact of Capillary Trapping of Air on Saturated Hydraulic Conductivity of Sands Interpreted by X-ray Microtomography. *Water* 12. <https://doi.org/10.3390/w12020445>
- Rasband, W., n.d. ImageJ, 1.52p. National Institutes of Health, USA.
- Schofield, R., Da Costa, J., 1938. The measurement of pF in soil by freezing-point. <https://doi.org/10.1017/S0021859600051042>
- Sun, Y., Ventura, M., Oosterwijk, E., Jansen, J.A., Walboomers, X.F., Heerschap, A., 2013. Zero Echo Time Magnetic Resonance Imaging of Contrast-Agent-Enhanced Calcium Phosphate Bone Defect Fillers. *Tissue Eng. Part C-Methods* 19, 281–287. <https://doi.org/10.1089/ten.tec.2011.0745>
- Tan, X., Chen, W., Tian, H., Cao, J., 2011. Water flow and heat transport including ice/water phase change in porous media: Numerical simulation and application. *Cold Reg. Sci. Technol.* 68, 74–84. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2011.04.004>
- Tian, H.H., Wei, C.F., Lai, Y.M., Chen, P., 2018. Quantification of Water Content during Freeze Thaw Cycles: A Nuclear Magnetic Resonance Based Method. *Vadose Zone J.* 17. <https://doi.org/10.2136/vzj2016.12.0124>
- Tian, H.H., Wei, C.F., Wei, H.Z., Zhou, J.Z., 2014. Freezing and thawing characteristics of frozen soils: Bound water content and hysteresis phenomenon. *Cold Reg. Sci. Technol.* 103, 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2014.03.007>
- Viklander, P., 1998. Laboratory study of stone heave in till exposed to freezing and thawing. *Cold Reg. Sci. Technol.* 27, 141–152. [https://doi.org/10.1016/s0165-232x\(98\)00004-4](https://doi.org/10.1016/s0165-232x(98)00004-4)
- Viklander, P., Eigenbrod, D., 2000. Stone movements and permeability changes in till caused by freezing and thawing. *Cold Reg. Sci. Technol.* 31, 151–162. [https://doi.org/10.1016/s0165-232x\(00\)00009-4](https://doi.org/10.1016/s0165-232x(00)00009-4)
- Watanabe, K., Flury, M., 2008. Capillary bundle model of hydraulic conductivity for frozen soil. *Water Resour. Res.* 44. <https://doi.org/10.1029/2008wr007012>

- Watanabe, K., Kugisaki, Y., 2017. Effect of macropores on soil freezing and thawing with infiltration. *Hydrol. Process.* 31, 270–278. <https://doi.org/10.1002/hyp.10939>
- Williams, P.J., 1964. Unfrozen Water Content of Frozen Soils and Soil Moisture Suction. *Géotechnique*.
- Wu, H., Grabarnik, S., Emadi, A., de Graaf, G., Wolffenbuttel, R.F., 2009. Characterization of thermal cross-talk in a MEMS-based thermopile detector array. *J. Micromechanics Microengineering* 19, 074022. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/19/7/074022>
- Zak, A., Benes, M., Illangasekare, T.H., Trautz, A.C., 2018. Mathematical Model of Freezing in a Porous Medium at Micro-Scale. *Commun. Comput. Phys.* 24. <https://doi.org/10.4208/cicp.OA-2017-0082>
- Znamenáček, J., Jirát, J., Nič, M., 2005. Co je co v povrchové a koloidní chemii.