

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06212

研究課題名(和文)粘性土の酸化還元サイクルにおける嫌気性復元力の定義と工学的パラメーターへの実装

研究課題名(英文) Definition of anaerobic resilience in oxidative reduction cycle of clayey soil and its implementation on the engineering parameters

研究代表者

日野 剛徳 (Hino, Takenori)

佐賀大学・低平地沿岸海域研究センター・教授

研究者番号：20295033

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：現在の粘性土の酸化還元状態が嫌気性復元力およびその限界を基準にどのレベルに達しているかを定量的に解釈できるようになれば、地層中の粘性土における物理化学的性質と工学的性質との間の矛盾点の解消などに貢献することができる。研究の結果：1)574日に及ぶ定期的な酸化還元サイクルを与えた粘性土の酸化還元電位・pH・電気伝導率に大きな変化は生じなかった；2)透水性は高くなった；3)地盤環境の変遷に関する解析的検討に際し、実現象に符合させるために透水性を高め操作する工夫は理学的視点に矛盾しない、などのことがわかった。

研究成果の概要(英文)：If it is possible to quantitatively interpret the current level of oxidation-reduction state of clayey soil reached anaerobic restoring ability and to what level it reaches based on the limit, it can contribute to the elimination of contradictions between physico-chemical and engineering properties in clayey soil in the formation. The following representative results on the research were obtained: 1) There was no significant change in oxidation-reduction potential, pH and electric conductivity of clayey soil which gave periodic redox cycle of 574 days; 2) Permeability of the clayey soil increased; 3) In the analytical study on the change of the ground environment, the method which of manipulating the permeability to a high level in order to conform to the actual phenomenon does not contradict the scientific point of view.

研究分野：地盤工学

キーワード：粘性土 酸化還元環境 物理化学的性質 透水係数 堆積環境

1. 研究開始当初の背景

有明海沿岸低平地域における第四紀の地層群(第四系と呼ぶ)を具体的な研究の対象として、酸化還元特性の実態を調査してきた。その結果、地域・深さによって酸化還元特性の程度は異なることがわかってきた。当地において完新世の地層群(完新統と呼ぶ)に属する海成粘性土層や非海成粘性土層は、現世の干潟・海底や同海域に注ぐ川べりの粘性土にそれらの起源を見出すことができる。後者の粘性土の酸化還元電位を測定すると、表層のごくわずかの層厚を除き、深さ方向に直ちに還元特性(嫌気的性質)を示す。当地の完新統は、このような還元特性のもとで大気との接触から遠ざかるように形成されてきたものである。当地の完新統が地層形成後も堆積時の環境をとどめている場合、なお還元特性にあると考えられる。酸化還元電位の測定値がプラスの値からなり、酸化特性(好氣的性質)を示す場合、完新統には2次的地盤環境の変化が生じていると考えなければならない。このような粘性土における酸化還元特性の変化は、今日のヒ素による地下水汚染のメカニズムに関連付けられるようになってきている。

図1のような工学的視点にとどまることなく、図2のように堆積時の環境を復元し、これに各検討結果を照らして両者のギャップを見極め、この経緯のメカニズムが現在の地盤環境に及ぼす影響を明らかにする手法を用いてみる。例えば、図1における酸化還元電位(ORP)、pHおよび塩濃度等、粘性土の液相の性質と見なせる現在の地盤環境を図2に照らすと、堆積時に比べ異常な酸化還元電位の分布を示していることになる。pHも酸性に傾き、強い塩分溶脱現象が生じている。さらに、粘性土の固相および液相の性質と見なせる生物必須元素の変化も著しく、全有機炭素と全窒素の比(C/N比)としての計算は不可能になってしまっている、などのように、地盤環境の変化に関する検討に際し経時変化を伴う解釈が可能になる(下山ら, 2010)。

他方、上記の手法に基づく解釈にはなおもチャレンジ性が避けられない。すなわち、上記の地盤環境の変化をもたらす主な要因は地下水の移流拡散現象と考えられるが、この検討には必ず水の流入と流出に関する現象の導入が必要になる。この現象が事実の場合、粘性土には常に酸素がもたらされ、生物起源パイライト(FeS₂)の酸化・溶解に伴い色調は赤褐色化(赤さび化)し、強酸性に転じる。結果として、海成層・非海成層判別の根拠となる海成粘性土層中の貝殻は溶解されなければならない。実際の結果は図2のように、粘性土の色調は暗灰色であり、貝殻も原型をとどめる形で検出されている。

2. 研究の目的

粘性土からなる地層の酸化特性(好氣的性質)が確認された場合、この状態はどのレベ

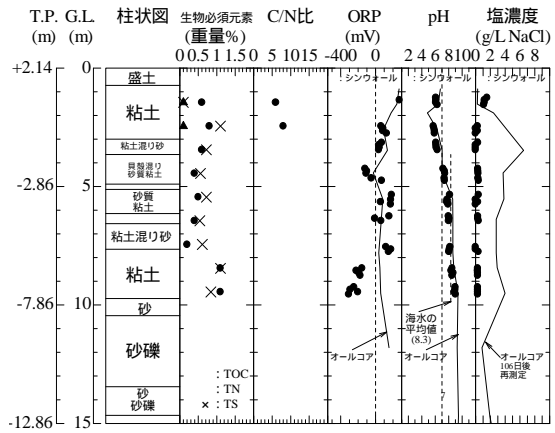


図1 工学的視点に基づく地盤調査結果の一例(通常はT.P., G.L.および柱状図のみ)

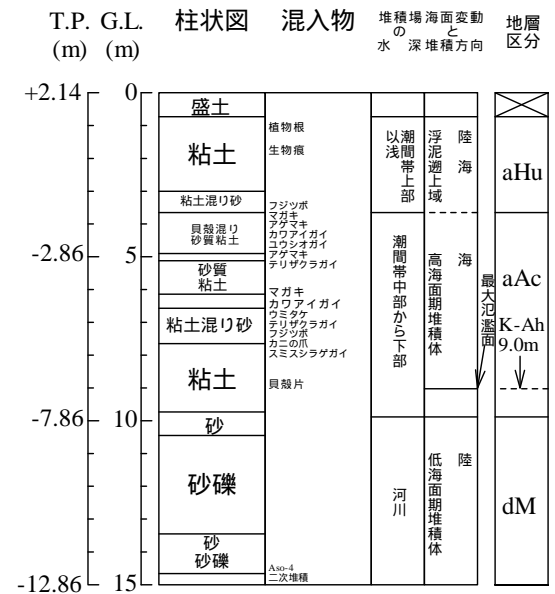


図2 堆積時の地盤環境復元の一例

ルに達しているのか、もとの還元特性(嫌氣的性質)に転じるものなのか、などのことについて不明な点が尽きない。本研究では：粘性土に周期的な酸化還元環境の変化を与えた場合にどのレベルのサイクルで完全に還元特性をとどめられないようになるか；同周期的変化のもとで溶存濃度等はどのように変化するのか；粘性土における嫌気性還元力をパラメーターとして定義し、粘性土の透水係数や拡散係数などの工学的パラメーターに実装させることは可能か、からなる3つの視点に基づいてそれぞれの検討を行った。

3. 研究の方法

(1) 実験的検討 佐賀県小城市芦刈町で採取した海成粘性土を実験に供した。表層において酸化が進行している粘性土と進行していない粘性土をそれぞれ採取した。酸化が進行している粘性土の場合、より酸化を進めるために含水比が変わらないように注意して繰返しを行い、28日間養生した。微視的土構造の検討に際しては、走査型電子顕微鏡

(SEM)を用いて観察を行った。圧密試験のために再圧密試料を作製した。酸化が進んでいない粘性土を十分に練返し、貝殻等を取り除き 30kN/m²で2週間圧密して作製した。その後、圧密試験に供した。酸化が進んだ粘性土と進んでいない粘性土の比較のために、圧密試験時に1%の過酸化水素水(H₂O₂)に侵漬することで酸化特性の加速をもたらした。さらに、粘性土の液性限界における水分保持量以上となる含水比の持続のもとで、574日に及び長期的な酸化還元サイクルを与え、酸化還元電位(ORP)、pHおよび電気伝導率(E_c)の計測を続けた。

(2) 解析的検討 有明海沿岸低平地域における地盤環境の解析的検討として、1次元問題に対する Ogata (1970) の解法(式1)を用いることにより、移流拡散メカニズムについて検討した。

$$\frac{c(z,t)}{c_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{z - v_s \cdot t}{2(D_e \cdot t)^{1/2}} \right) + \exp \left(\frac{v_s \cdot z}{D_e} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{z + v_s \cdot t}{2(D_e \cdot t)^{1/2}} \right) \right]$$

・・・式1

ここに、De=有効拡散係数、v_s=浸透速度、c₀=初期濃度。なお、浸透速度 v_s は土の透水係数(k)、動水勾配(i)および間隙率(n)からなる関数であり、しばしば解析者の判断が求められるパラメーターとなる。

4. 研究成果

(1) 地盤工学的性質の変化 粘性土の酸化の前後における地盤工学的性質の変化を表1に示す。酸化の進行について、色調の変化と酸化還元電位(ORP)の値が増加している点から判断した。土粒子の密度(ρ_s)は、酸化によってやや小さくなった。液性限界(w_L)は酸化によって小さくなるが、塑性限界(w_p)はあまり変化しなかった。pHに認められる値の低下は生物起源パイライト(FeS₂)の酸化による硫酸イオンの生成の影響と考えられる。強熱減量(L_i)値は酸化の前後でほぼ同じ値となった。含有される有機物について、この程度の酸化では影響を受けないものと考えられる。

(2) 微視的土構造の観察 佐賀県窯業技術センターにおける走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた微視的土構造の観察を行った。写真1に、粘性土が酸化する前の観察結果を示す。同写真より、薄片もしくは数枚の紙が重なったような土粒子が画面中央部に確認できる。この薄片上の土粒子表面には、規則正しく並んだ多数の細孔が確認できることから、珪藻等の植物プランクトンの遺骸の一部と考えられる。また、写真中央部やや右側に生物起源パイライト(FeS₂)が確認できる。写真2に、酸化した粘性土の観察結果を示す。あらかじめ1%の過酸化水素水(H₂O₂)で強制的に

表1 粘性土の酸化前後における物理化学的性質の変化

	酸化前	酸化後
自然含水比 w _n (%)	198.7	199.4
土粒子密度 ρ _s (g/cm ³)	2.662	2.581
液性限界 w _L (%)	150.5	129.2
塑性限界 w _p (%)	71.8	70.9
塑性指数 I _p	78.7	58.3
酸化還元電位 ORP (mV)	100	240
pH	8.3	7.6
強熱減量 L _i (%)	13.5	13.0

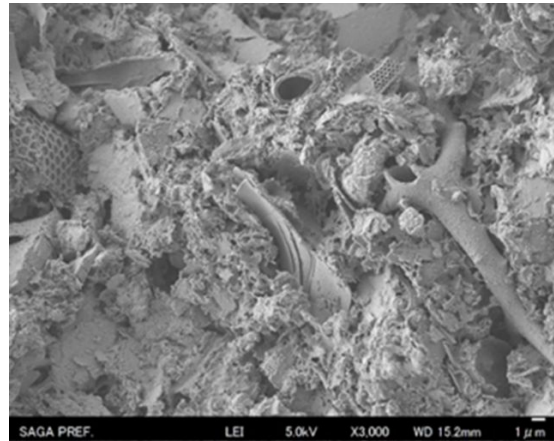


写真1 酸化前の粘性土のSEM観察(3000倍)

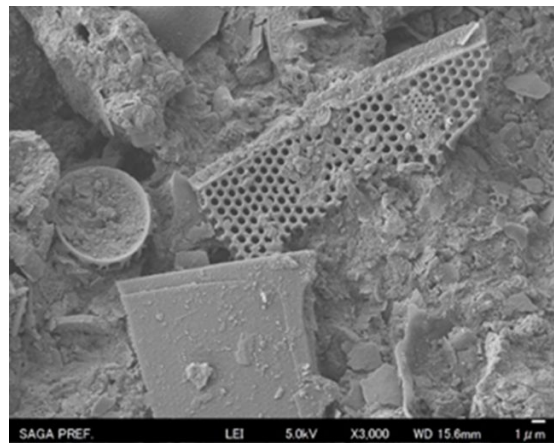


写真2 酸化後の粘性土のSEM観察(3000倍)

酸化を促進させたものである。写真1の場合と同様に、珪藻遺骸や植物の碎片、板状の土粒子が確認できる。他方、生物起源パイライト(FeS₂)は確認できず、写真1と比較すると土粒子がさらに細片化した様相を呈しているのがうかがえる。

(3) X線回折試験結果 図3は、酸化の前後における粘性土のX線回折試験結果を示したものである。両試料ともに石英、灰曹長石、カオリナイト、マシコバイトが検出されている。また、反射角5°~10°、20°~25°、28°~33°および50°付近では差異が確認できるものの、酸化の前後で明瞭な変化は認

められなかった。

(4) 圧密特性 図4は、圧密試験結果から得られた圧縮曲線を示したものである。同図より、初期間隙比が酸化前に比べ酸化後で低いのは、供試体を浸漬させた過酸化水素水 (H_2O_2) の影響で表面が軟らかくなり、圧密されたことによるものと考えられる。酸化が進むと圧縮指数 (C_c) はわずかに低下し、圧密降伏応力 (p_c) は増加する。酸化に伴い圧密降伏応力が増加する原因として、粘性土に含まれる生物起源パイライト (FeS_2) が酸化の影響でイオン化され、酸素イオンと結合し酸化鉄が生成されることで土粒子相互の凝集力が増したことによると考えられる。図5は、粘性土の酸化前後における透水係数 (k) と空隙比 (e) の関係を示したものである。同図から、酸化前後の粘性土ともに空隙比の減少にしたがって透水係数は減少する。また、空隙比が一定の状態では酸化前後の粘性土における透水係数が大きい。図4に示した圧縮曲線と併せて考察すると、空隙比が2.5前後において酸化前後の粘性土は降伏状態にある。図5より、空隙比が2.3~2.5における酸化前後の透水係数は近い値を示している。空隙比が2.5より大きくなると、酸化前後の透水係数の差は大きくなり、空隙比が2.3より小さくなると酸化前後の透水係数の差は小さくなる傾向といえる。このような図5に認められた空隙比と透水係数の関係は、酸化前に浸漬させた過酸化水素水 (H_2O_2) とピュレットから通水させた過酸化水素水によって、粘性土に酸化の影響が生じ、通水経路が形成されたことによるものと考えられる。平均圧密圧力の増加によって粘性土が圧密降伏応力状態になると、それまでの微視的土構造が大きく変化することで透水係数の差が小さくなったと考えられる。

(5) 長期保存による酸化の進行 574日に及ぶ長期的な酸化還元サイクルを与えた粘性土の酸化還元電位 (ORP), pH および電気伝導率 (E_c) の計測を行った。同計測の実施に際し、含水比の大きな変化を避けるために粘性土と容器の総重量を記録し、水分蒸発による乾燥が生じないようにした。また、常に酸素が供給されるように配慮し、保存容器は開封状態で温度変化が少ない環境を保った。保存容器中の粘性土をよく攪拌した後に3項目の計測を行った。酸化還元電位の経時変化を図6に示す。計測の開始後225日までは値に大きな変化はなく、以後は小さな増減があるものの、ゆっくりと増加する傾向がみられた。また、計測の際に色調の変化に注意したが、表面から5mm前後の厚さで赤色に変化するのみで、攪拌後採取時とほぼ同じ色調に戻った。pHの経時変化を図7に示す。小さな増減はあるものの、ほぼ7を示しているのがわかる。酸化還元電位の値はやや増加傾向に転じた

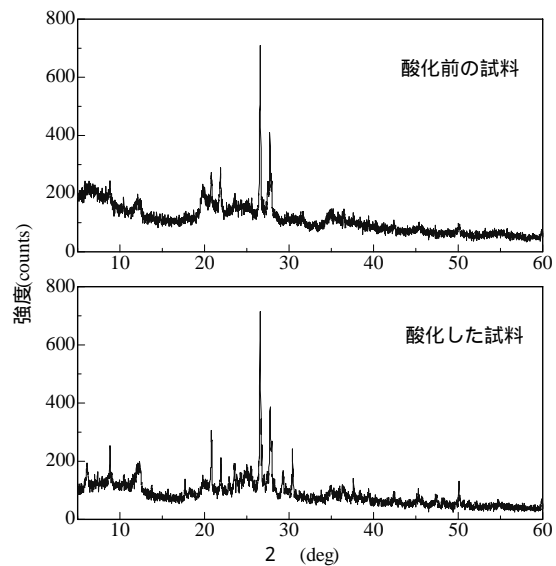


図3 有明粘土試料のX線回折試験結果

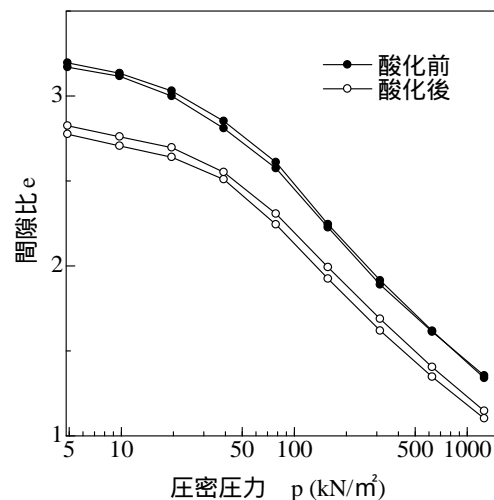


図4 有明粘土試料の圧縮曲線

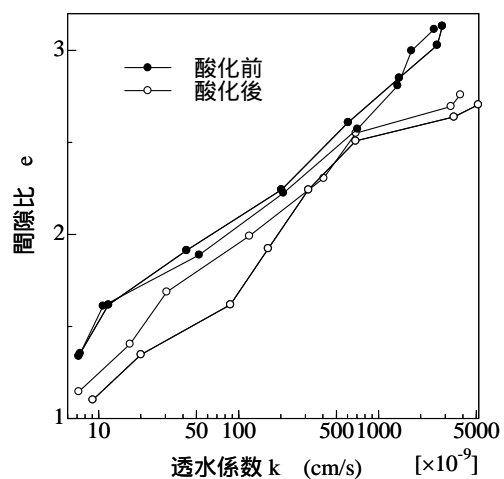


図5 空隙比と透水係数の関係

ことから、酸化の進行による硫酸イオンの生成によってpHが低下することが推測されたが、サイクル開始後574日現在、pHの低下

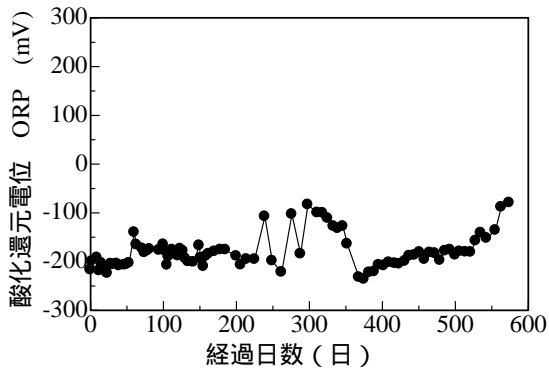


図6 酸化還元電位の経時変化

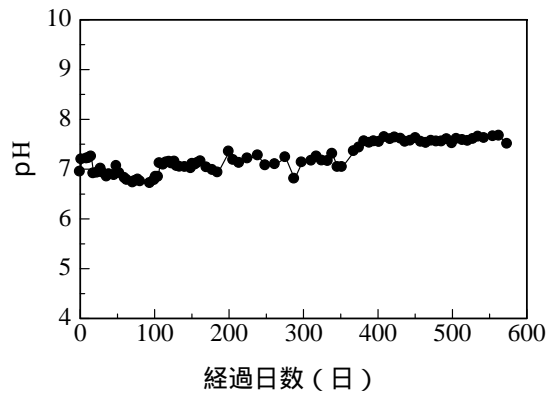


図7 pHの経時変化

は確認できていない．前述の過酸化水素水 (H_2O_2) による強制的な酸化を与えた粘性土についてはpHの低下が確認できていることから、さらに酸化が進行した場合にpHも低下するものと考えられる．電気伝導率 (E_c) の経時変化を図8に示す．採取時は 10mS/cm 程度であったが、小さな増減を繰り返しながら時間経過とともにやや低下する傾向を示した．酸素が供給される環境であっても顕著な酸化は進まず、還元特性への還元力が大きいことがわかる．

(6) 有明海沿岸低平地域における地盤環境の解析的検討 前述の式(1)に基づき、次のような条件によって有明海沿岸低平地域における塩濃度(塩化ナトリウム(NaCl))に基づく地盤環境の解析的検討を行った．有明海の塩分を参照することにより、海成粘性土層における間隙水の初期塩分は 20g/L と仮定した．25における間隙水中の塩化ナトリウム(NaCl)の拡散係数(D_0)は $0.05\text{m}^2/\text{年}$ とした．土中では流路の曲率が拡散の効率を妨げ、その影響は曲率抵抗係数()と呼ばれるパラメーターによって表される． $=0.5$ と仮定すると、粘性土中の塩化ナトリウムの有効拡散係数(D_e)は $0.025\text{m}^2/\text{年}$ と計算できる．浸透速度 v_s は、透水係数(k)、動水勾配(i)および間隙率(n)の関数である．透水係数を 10^{-9}m/s 、動水勾配を $0\sim 0.5$ 、間隙率を 0.7 とすると、 $v_s=0\sim 0.02\text{m}/\text{年}$ のように推定することができる．さらに、1次元解析における境界条件は次のようである： $z=0$ (地面)、 $c=0$ ．

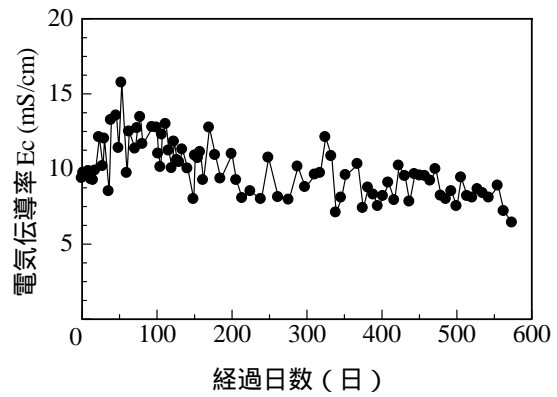


図8 電気伝導率の経時変化

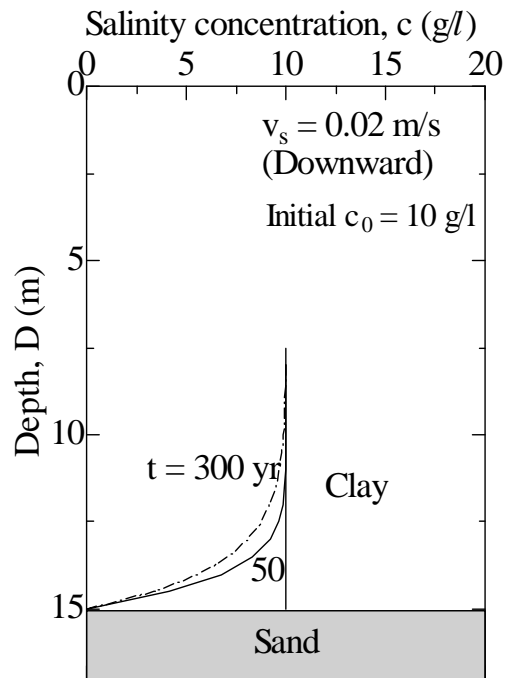


図9 塩濃度が更新世砂礫層に及ぼす移流

拡散の影響に関する解析的表現

および z , $c=0$. 以上の解析条件によって得られた結果の一例が図9である．透水係数の値を高める操作によって解析結果は実測値に近づくことが考えられるが、前述までの実験結果に照らせば当該操作は主観的なものではなく、サイクル的な酸化還元環境の変化による影響の結果としての粘性土の変質を表現していることが示唆される．

5. まとめ

- 1) 粘性土の酸化によって地盤工学的性質は変化し、pH、土粒子の密度、液性限界は低下する．
- 2) 過酸化水素水を用いた粘性土の酸化に伴い、土粒子の細片化が進行する様相が確認できた．X線回折の実施により、粘土鉱物の変化は少ないものと考えられる．
- 3) 酸化環境で圧密した粘性土の圧縮曲線を比較すると、圧密降伏応力は酸化後に高くなり、圧縮指数は高くなった．酸化の進行によ

り間隙比は小さくなるが、透水係数は大きくなる。酸化による微視的な土構造の変化によるものと考えられる。

4) 574 日に及ぶ長期的な酸化還元サイクルを与えた粘性土酸化還元電位, pH, 電気伝導率について, 期間中の顕著な変化は認められなかったことから, 粘性土の還元特性への還元力は強いと考えられる。

5) 地盤環境に関する解析的検討の際に必要な水の流入出や透水係数の高めの設定などの条件設定は, 理学的見解との間で符合する。

<引用文献>

下山正一, 松浦浩久, 日野剛徳: 佐賀地域の地質, 地域地質研究報告, 5 万分の 1 地質図幅, 福岡 (14) 第 71 号, NI-52-11-9, (独) 産業技術総合研究所地質調査総合センター, 97p, 2010.

Ogata, A. (1970). Theory of dispersivity in a granular medium, US Geological Survey, Professoins Paper.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

Chai, J.-C., Hino, T., Shen S.-L. and Carter, J. P. : Holocene deposits in Saga Plain: Leaching mechanism and soil sensitivity, Geotechnical and Geological Engineering, Vol. 35, No. 5, pp.2107-2122, DOI: 10.1007/s10706-017-0231-y, 2017.

Chai, J.-C., Hino, T. and Shen, S.-L. : Characteristics of clay deposits in Saga Plain, Japan, Proceedings of the Institution of Civil Engineers, ICE Publishing, DOI: 10.1680/jgeen.16.00197, 2017.

日野剛徳, 根上武仁, 柴錦春, 姫野季之, 陣内隆文: 土の活性度と物理化学的性質に関する一考察, 低平地研究, No.25, pp.27-32, 2016.

Himeno, T., Lam, L. G., Manandhar, S. and Hino, T. : Density of Holocene sand layer and regional characteristics of Quaternary in lowlands of the northern coast of Ariake sea, Proceedings of the 10th International Symposium on Lowland Technology, ISLT 2016, International Association of Lowland Technology (IALT), Mangalore, India, 2016.

[学会発表](計 3 件)

谷口和弥, 日野剛徳: 六角川河口域における完新統の鋭敏性と圧縮性, 平成 27 年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集, CD-ROM, 第 部門, pp.281-282,

2016.

今泉郁也, 日野剛徳, 姫野季之: 有明海北岸低平地における完新統砂層の密度特性と更新統の地域的性質, 平成 27 年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集, CD-ROM, 第 部門, pp.283-284, 2016.

田中文也, 日野剛徳, 姫野季之: 鋭敏性・圧縮性の視点に基づく多久佐賀道路地盤の地域的・深さ的性質, 平成 27 年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集, CD-ROM, 第 部門, pp.457-458, 2016.

[図書](計 0 件)

[産業財産権] 出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他] ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

日野 剛徳 (HINO, Takenori)
佐賀大学・低平地沿岸海域研究センター・
教授
研究者番号: 2 0 2 9 5 0 3 3

(2) 研究分担者

柴 錦春 (CHAI, Jinchun)
佐賀大学・工学(系)研究科(研究院)・
教授
研究者番号: 2 0 2 8 4 6 1 4

(3) 研究分担者

根上 武仁 (NEGAMI, Takehino)
佐賀大学・工学(系)研究科(研究院)・
講師
研究者番号: 3 0 3 2 5 5 9 2