

物理化学的見地からのいわゆるヘドロの 工学的性質について

ON THE ENGINEERING PROPERTIES OF THE SOCALLED HEDORO
FROM THE PHYSICO-CHEMICAL POINTS OF VIEW

松尾 新一郎*・嘉門 雅史**

By Shinichiro Matsuo and Masashi Kamon

1. 実態とその問題点

近年、環境汚染に関する社会的関心が高まり、海岸・港湾地域におけるヘドロ公害が大きくクローズアップされている。大阪港、神戸港をはじめ東京・名古屋など主要港湾航路上に層状の堆積がみられるようになり、港湾計画そのものの再検討がせまられるような大問題となりつつある。さらに、ヘドロ層は浚渫工事において著しい障害となり、これの堆積した海底における航路浚渫では水深の増加が期待できないだけでなく、逆に水深の減少さえ生じている場合もある。一方、産業廃棄物の集積によるヘドロ化では、田子の浦港に象徴されるように悪臭対策、漁業補償等が必要とされるまでに至っている。また、海岸構造物の建設時、あるいは埋立時におけるヘドロ対策（その対策として、パンブロック工法²⁾が開発され活用されつつあるが）などについて解決されるべき点が多い。さらに、関西新国際空港建設などでは用地の必要性から、近海における大規模埋立の可能性も考えられる。このとき、海底に存在するヘドロ処理、および埋立用土としてのヘドロ利用が要望され、材料学的な究明は緊急の課題である。

ところで、この「ヘドロ」という言葉はきわめて曖昧なもので、その語源・定義は明確にされていない。まず語源については、灰泥・維泥などの変化したものといわれるが定かではない。広辞苑では、「へなつち」として粘土の発音がなまって、へな（埴）となり、黒くて粘気のある水底の泥土をさすという項がある。ヘドロのへは泥につく接頭辞とみなされることもあるが、語源的には上記のものが混合されて、慣用的に使われるようになったと考えるのが妥当なようである。定義については、現代基礎用語辞典（昭和47年版）に、「元来、河口・沼・湖

・湾の底に堆積する超軟弱な泥のことで、神奈川県津久井郡などの方言とも、土木・漁業関係の職業語ともいわれている。駿河湾・東京湾などにおいては、工場廃水や産業廃棄物による公害問題で汚染物質を含む泥そのものをヘドロというようになった」とある。また、土木関係、特に港湾関係では、「ヘドロとは、港湾地帯の海底表層によく見受けられるもので、含水比の非常に高い軟泥から、浮泥と呼ばれる液状の沈泥までを総称したもの³⁾」

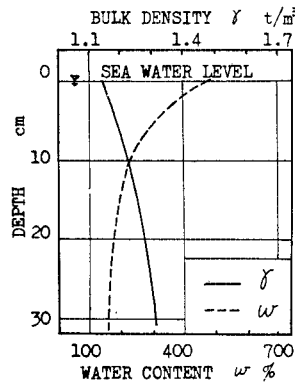


Fig. 1 Density and water content (after Nakata)

とされている。著者は、これまで土質工学の立場からヘドロを扱ってきたが、以上のことがらを考慮して、各地域によってその内容も変化に富んでいるものの、一応ヘドロを定義し、「自然的、人工的要因によって発生した微細粒子が、海底表層上に浮遊し

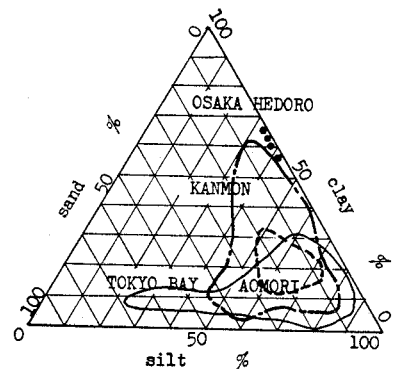


Fig. 2 Grain size distribution (after Nakata)

* 正会員 工博 京都大学教授 工学部土木工学科

** 学生会員 工修 京都大学大学院 博士課程

堆積したもの」と表現することができる。

物理的、力学的特性については、次のような報告がなされている³⁾。

(1) 自然含水比が非常に高く、通常 150~250% 程度であるが、表面(海底面)近くでは 400% 程度もある。その例は Fig. 1 のように示される。

(2) *N* 値はほぼ 0 であり、レッドによる測深では重錘が自沈する。音響測深の場合は、ヘドロの表面で音波が反射されるので、この両者に差が生じる。この差を浮泥層と称す場合もある。

(3) 粒度組成は、シルト分が多く 50~90% で、粘土分が 10~50%、砂分 3~30% となっている (Fig. 2)。

(4) 粒子比重は 2.5~2.8 程度、単位体積重量は海底面直下では 1.1~1.2 t/m³、下層でも 1.2~1.2 t/m³ である。

(5) 有機物量は地域により差がみられる。

(6) 層厚は海底地形、堆積時間により一定しない。

以上のように、これまでの報告ではヘドロを単に力学的、物理的にのみ取扱っている。

本研究は、これに対しヘドロの物理化学的な特性を究明して、その実態を有機的に明らかにし、土質工学的応用上の基礎となる諸性質の解析を行なっている。ここで取上げたヘドロは、大阪府堺港航路上⁴⁾に浮遊、堆積した物質である。ヘドロの発生源としての人工的要因、すなわち工場排水等中の汚染物質については、あまり明確ではなく、自然的要因、すなわち浚渫などによる海底掘削、河川からの土砂の流入などの要因の占める割合が大きいものと考えられる。

試料の採取は、レッド測深と音響測深とによって決定されたヘドロ層(層厚 20~100 cm)の中間に、サクションポンプを固定して吸い上げた。このような採取方法からも明らかなように、用いたヘドロは液状のきわめて微細な物質で、いわゆる浮泥⁵⁾とよばれることもある。最も河口付近のものを S1、沖合のものを S4 というように試料番号をつけている。

なお、実験の過程において試料の乾燥状態が入らないように(乾燥による微小粘土粒子の凝集を防止する)、

常に湿潤条件下で実験は行なわれている。

2. 構成要素

まずはじめに、用いたヘドロの組成分析として有機成分と無機成分についての解析結果を述べる。

(1) 有機成分

ヘドロは海水中に存在するものであるから、未分解の粗大有機物、粒子に吸着されていると予想される腐植などをはじめ、貝殻中の炭酸塩や残存塩化物、硫化物の含有が考えられ、ヘドロの組成分析としてまずはじめに有機成分の含有量を示す。結果は Table 1 のとおりである。強熱減量法は試料を 700~800°C の高温で焼結するため、結晶鉱物中の結合水が消失重量として含まれる。よって重クロム酸カリ法によるものが試料の有機成分とみなすことができる。用いたヘドロは重クロム酸カリ法で 5.4% を示し、それが海水中にあって有機物分解度が低く、Cl の妨害作用もあることから考えて、用いたヘドロの有機成分は大なるものと結論できる。

次に、有機成分の分解度を検定する。これは含有する

Table 1 Organic Component

| Organic Content | | Humic Acid Content | |
|------------------|-------------------|--------------------|----------------------------|
| by Bichromate M. | by Ignite Loss M. | Degree of Humin | Humic Acid (Organic Basis) |
| 5.40% | 15.44% | 9.2 | 4.50% |

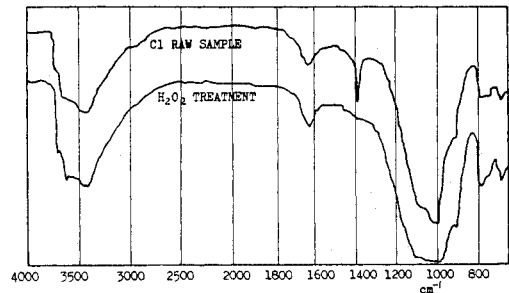


Fig. 3 Infra-red spectral analysis

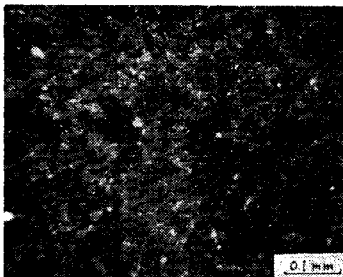


Photo. 1 Humic acids (Bright parts are clay minerals)



Photo. 2 Air dried humic acids



Photo. 3 Air dried humic acids

腐植酸をアルカリ浸出 (0.2 N, NaOH で溶出させ、その後 0.2 N, HCl で腐植酸を沈殿させる) させたものであって、Table 1 にあわせ示した。腐植酸含有量は対有機物量比で 4.50% と小さいが、溶液中では相当大きい体積をもち、高い活性を示すものである。光学顕微鏡で観察すれば、Photo 1 のように綿毛状であることが確認された。さらに気乾した腐植酸の形態は、後述する走査型電子顕微鏡を用いて観察すると Photo 2, 3 のようになる。これは腐植酸のみを浸出、洗浄し自然乾燥したものであり、不定形な山脈状物質や、微小径の凝集体らしいものがみられ、1つ1つの構造単位は不明である。一方、赤外線吸収スペクトル分析結果は Fig. 3 のようである (ここでは KBr 錠剤法を用いている)。ヘドロを有機物処理 (H_2O_2 処理) したものと、未処理のものとのスペクトル図である。図において C-1 は有機物と粘土鉱物の共存状態を示している。 H_2O_2 処理によって、 1380 cm^{-1} の鋭いピークが消滅しているが、このピークは $-C-CH_3$ 、 $-CHO$ 、有機イオウ化合物、有機ハロゲン化合物⁹⁾であり、これらのうち、ここでは有機物を構成する結合として $-C-CH_3$ が妥当であろう。その他に有機物の主要な結合基である $-OH$ 基は、粘土鉱物の $-OH$ に包含されて確認はできないが、 H_2O_2 処理によって 3400 cm^{-1} の結合ピーク (OH 吸収) が、 3640 cm^{-1} のピーク (粘土鉱物の八面体層中の OH 基による吸収) と比較して、高さの減少していることにより有機物による OH の存在が知られる。また腐植酸の特徴的のピークである $1600\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ のピークは、同じく粘土鉱物の OH に包含されているものと思われる。

(2) 無機成分

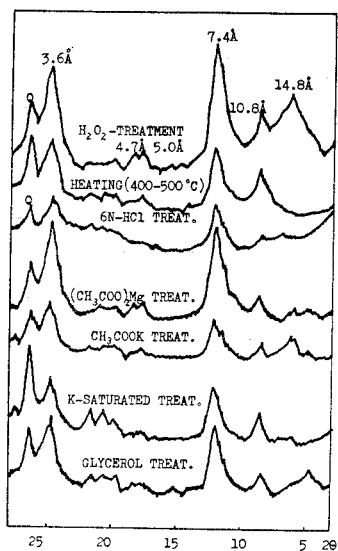


Fig. 4 (a) X-ray diffraction, S1

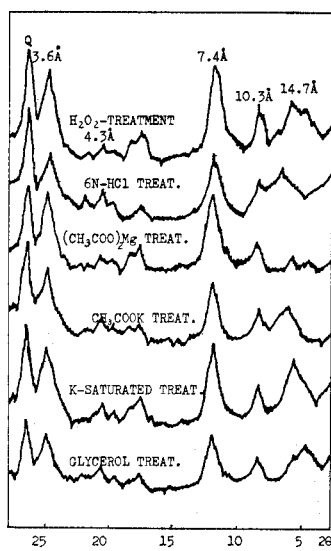


Fig. 4 (b) X-ray diffraction, S4

ヘドロの構成要素としての有機成分は 5.4% という値がえられたので、残りの無機成分に関する組成分析を述べる。後述するごとく、試料として用いたヘドロは、 5μ 以下の粘土分を 60~70% 含んでおり、この粘土分がヘドロの土性にきわめて重要な影響を持つものと考えられる。よって、ここでは X 線回折、電子顕微鏡、DTA、赤外線吸収スペクトル分析、化学分析などを用いて含有粘土鉱物の同定と定量を行なっている。

a) X線回折分析

ヘドロに含有される結晶性粘土鉱物の判定にきわめて有力である。試料調整は有機物処理し沈降法によって採取した 2μ 以下の粒子を、アルコールサスペンション良定方位法で回折試料とした。また、同定には試料の薬品処理、熱処理を用いている⁷⁾。結果は Fig. 4 のとおりである。含有される粘土鉱物はハロイサイト、加水ハロイサイト、カオリナイトのカオリン系と、モンモリロナイト、バイデライトのモンモリロナイト系、およびイライト、クロライト、パーミキュライトである。一方、定量は回折図の回折基底線からのピークの高さ H^0 、および回折線と基底線とで閉じられた領域の面積 A^0 より求める簡便法を用いて、相対比で表わしている (Fig. 5 参照)。Table 2 のようになり、粘土鉱物の相対比率はカオリン系が過半数となる。さらに X 線回折による有機物との結合性に関する検討として Table 3 のような結果がえられている。ここではヘドロ中に含まれている腐植酸を再添加して、メチルアルコール洗浄による結合性の差とともに示している。表から明らかなように、有機物を処理せず、かつ界面遊離イオンを含有した場合には 21.5 \AA の明確なピークが存在し、有機物と粘土鉱物との複合体の形成が予想される。さらに腐植酸を添加した

場合にも同様の傾向を示し、 17.0 \AA のピークもみられている。これに対し、 H_2O_2 処理を行なうと有機物の粘土鉱物への吸着ピークはほとんど消滅し、これは界面遊離イオンを洗浄した場合によりはっきりと出ている。以上から、有機物と粘土鉱物の複合体は界面イオンの共存下で形成されやすいことが考えられ、そ

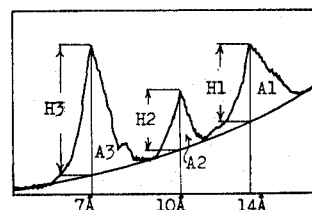


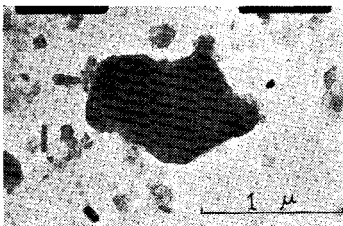
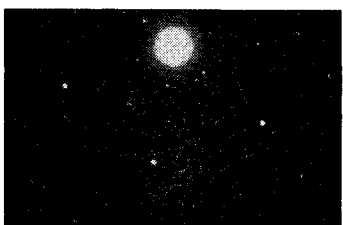
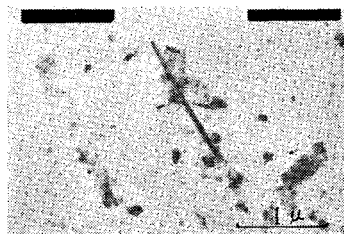
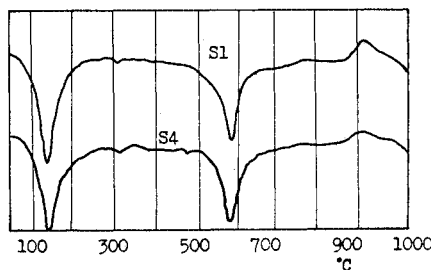
Fig. 5 Schematic picture for quantitative analysis by X-ray diffraction

Table 2 Relative Content of Clay Minerals by X-ray Diffraction

| Sample | Kaolin | Illite | Ver.+Mont. | Remarks | |
|--------|--------|--------|------------|---------|---|
| S1 | 62.0 | 20.0 | 18.0 | Height | H ₂ O ₂ treatment Ca-saturated |
| | 75.0 | 7.5 | 17.5 | Area | |
| | 56.5 | 20.3 | 23.2 | Height | |
| | 57.1 | 11.6 | 31.3 | Area | |
| S4 | 50.9 | 25.5 | 23.6 | Height | H ₂ O ₂ treatment Ca-saturated |
| | 54.0 | 14.4 | 31.6 | Area | |
| | 49.0 | 18.4 | 32.6 | Height | |
| | 44.8 | 9.5 | 45.7 | Area | |
| | | | | Area | |

Table 3 X-ray Diffraction Data for Clay-Organic Complexes

| | Organic content (%) | Peak angstrom (Å) | |
|--|----------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| | | washing by CH ₃ OH | non washing |
| H ₂ O ₂ -treatment | 1.9 | non | 21.5 Å, very weak |
| | 1.9 +Humic acid, 0.5 | 19.6 Å, 17.0 Å, weak | 22.1 Å, weak |
| non-treatment | 5.4 | 17.0 Å, weak | 21.5 Å, strong |
| | 5.4 +Humic acid, 0.5 | 21.5 Å, 17.0 Å, weak | 21.5 Å, 17.0 Å, strong |

**Photo 4** Kaolinite**Photo 6** Kaolinite (center), Halloysite (right hand)**Photo 5** Electron diffraction, under half (for Photo 4)**Photo 7** Halloysite (needle like), Montmorillonite (the others)**Photo 8** Diatomaceous earth**Fig. 6** D.T.A.-curve

の層間への吸着は無極性溶媒で除去される程度の弱いものであることが推定される。

b) 電子顕微鏡による観察

懸濁法を用いて観察した一例は **Photo 4~7** のとおりである。含有鉱物は不定形粒子が多く、カオリナイトの定形粒子は少ないものである。確認された粘土鉱物は **a)** に述べたもののほかに、ディッカイトとみられる鉱物の存在があった。また、**Photo 8** (走査型電子顕微鏡像) にみられるようなケイソウ土が相当含まれている。

c) 示差熱分析

熱的な特性は不定形粒子の含有が大なためか、ピークは幅広であり、**Fig. 6** の DTA-曲線はハロイサイトとモンモリロナイトの共存状態のような曲線を示すにとどまっている。

d) 赤外線吸収スペクトル分析

Fig. 3 におけるピーク位置は、さきに示したモンモリロナイト、カオリナイト、ハロイサイトの存在に矛盾しない。1620 cm⁻¹ の吸収⁷⁾ はモンモリロナイトの層間水および吸着水によるものと思われる。また 1000~1500 cm⁻¹ の幅広のピークは Si-O の伸縮振動を示している。

e) 化学分析

系統的なケイ酸塩全分析法に基づく結果は **Table 4** のとおりである。ケイバン比 (SiO₂/Al₂O₃) は 4.46 となり、全体的にみて塩基性鉱物であることを示している。分析値 K₂O が 2.1% であるということは、K の含有量が 10% であるイライト系粘土鉱物が、全量に対してほぼ 20% であることを示し、X線回折結果とよく一致している。

以上の結果をまとめて、ヘドロは無定形腐植を含有する有機質粘土であり、未分解性有機物を相当量含んでいる。含有鉱物としては石英、長石の一次鉱物のほ

Table 4 Chemical Analysis

| Composition | Content(%) |
|--------------------------------|------------|
| SiO ₂ | 42.33 |
| TiO ₂ | 2.04 |
| Al ₂ O ₃ | 16.09 |
| Fe ₂ O ₃ | 2.48 |
| FeO | 2.37 |
| MnO | 1.98 |
| CaO | 0.62 |
| MgO | 6.27 |
| Na ₂ O | 2.46 |
| K ₂ O | 2.11 |
| H ₂ O(+) | 5.44 |
| H ₂ O(-)+Organic. | 15.68 |
| Sum | 99.87 |

かに、モンモリロナイト、ハロイサイト、カオリナイト、イライト、クロライト、パーミキュライトなどの粘土鉱物が存在する。粘土鉱物の含有比率からは、カオリン系がイライト系の約 2~2.5 倍量となっている。一般に海底における安定鉱物はイライト系およびクロライトであり、陸水成の粘土鉱物のそれがカオリン系であること¹⁰⁾から、試料として用いたヘドロは海成の粘土鉱物とともに、河川からの流入による陸成粘土鉱物を多量に含むものである。このことは逆に、ヘドロの生成に対し河川からの流入土砂が大きく関与していることを示している。以後の各章においては、巨視的な意味での工学的性質を決定づける因子として有機成分に着目し、それが無機成分にどのように相関するかという点について物理化学的な説明を試みている。

3. 化学的性質

前章においてヘドロ粒子そのものについての有機成分、無機成分組成を示したが、ここではヘドロの物理的、力学的挙動の基礎となる化学的性質、特にヘドロの溶媒成分と粒子界面について述べる。

まず、粒子界面のイオン性を左右する懸濁液 pH は電気ポテンシオメータで測定の結果、海水の pH が 8.24 であるのに対し 8.01 であった。

また、用いたヘドロの陽イオン吸着量および塩基置換容量 (CEC) は Table 5 のとおりである。ヘドロの界面陽イオンが CEC をはるかに越えるのは、粒子に付着する塩類、特に NaCl, MgCl₂ などの影響である。さらに、ヘドロの塩基置換容量におよぼす有機成分の影響については Fig. 7 のようである。ヘドロを H₂O₂ で処理し、そ

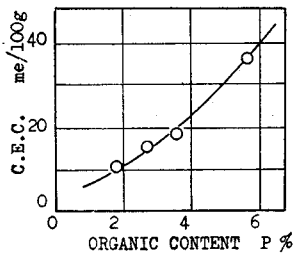


Fig. 7 C.E.C.

Table 5 Interfacial Ions of Hedero

| Interfacial cations (Adhesive+Adsorbed) (me/100 g) | | | | | |
|--|-----------------|-----------------|------|-------|-------|
| Na | K | Mg | Ca | H+Al | Sum |
| 103.1 | 6.3 | 27.0 | 12.3 | | 148.7 |
| Interfacial adsorbed cations (me/100 g) | | | | | |
| Na | K | Mg | Ca | H+Al | Sum. |
| 15.3 | 5.5 | 17.2 | 7.5 | | 35.5 |
| Interfacial anions (%) | | | | | |
| Cl | SO ₄ | CO ₃ | | | |
| 1.88 | 0.49 | | | | |
| Cation Exchange Capacity (me/100 g) | | | | | |
| 37.4 | | | | | |

の処理量を変えることによって含有有機成分量を調整している。有機成分の減少とともに CEC は小さくなっている。別に抽出した腐植酸について CEC を実測すると 297 meq/100 g という大きい値がえられ、用いたヘドロの有機成分が高活性体であることを示唆している。

4. 物理的性質

物理的挙動について、物理定数、粒度分布をそれぞれ Table 6, Fig. 8 に示す。さきに言及したように有機成分と無機成分との相関を明らかにする意味で、比重とコンシステンシーとについて示したものが Fig. 9, 10 で

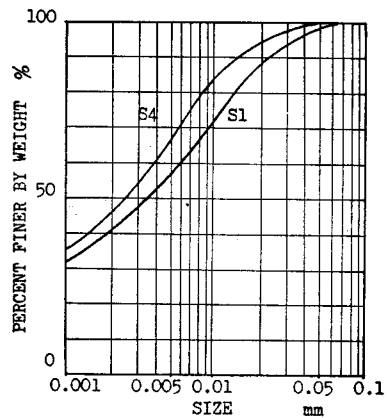


Fig. 8 Grain Size Distribution

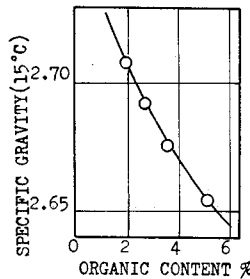


Fig. 9 Specific Gravity

Table 6 Physical Properties

| | |
|---------------------|-------|
| Liquid Limit (%) | 120.6 |
| Plastic Limit (%) | 36.9 |
| Plastic Index | 83.7 |
| Activity | 0.81 |
| Shrinkage Limit (%) | 30.1 |
| Specific Gravity | 2.658 |

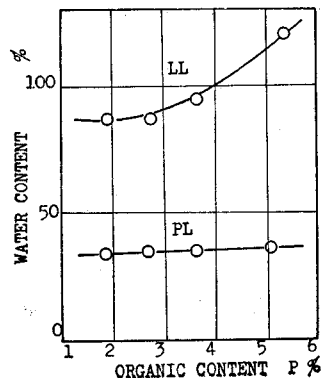


Fig. 10 LL and PL

ある。無機成分の比重を r_s 、有機成分の比重を r_0 とし、有機成分量を $P\%$ とすれば、粒子比重 r は

$$r = \frac{r_s \cdot r_0}{r_0 + (r_s - r_0)P/100}$$

となる。Fig. 9 の結果を代入して、 $r_s=2.740$ 、 $r_0=1.674$ がえられる。またコンシステンシーにおいては、有機成分量に変化しても塑性限界にほとんど差がみられない。しかし、液性限界は有機成分量約3%の増加により、30%の増大となる。これは ① 有機成分の高いCEC量による保水性が大きいこと、② 有機成分が粘土粒子の凝集作用にあざかり、また粘土鉱物との結合によってせん断抵抗を高めているためと考えられる。

5. 沈降特性

ヘドロの物理化学的特性が顕著に示される現象として沈降特性をあげることができる。ヘドロが堆積した場合、その粒子構造は堆積の過程と応力履歴をも含めた環境条件によって決定される。沈降特性を左右する要因として、次の諸点が考えられる¹¹⁾。

- (i) 懸濁液の濃度
- (ii) 溶液の特性
- (iii) 土粒子以外の固体(たとえば有機物など)の性状
- (iv) 界面をも含めた土粒子の性状

ここで用いているヘドロは、その環境条件が海水中であること。特性を決定する因子として有機成分に着目していることなどから、(i) と (iii) の場合について解説する。実験の方法は次のとおりである。

① 有機成分量4段階試料の作成(H_2O_2 処理による): Table 7 のとおりである。

Table 7 Arranged Organic Component
(by H_2O_2 Treatment)

| | B1 | B2 | B3 | B4 |
|-------------------|------|------|------|------|
| Organic component | 5.4% | 3.6% | 2.7% | 1.9% |

② ①の試料について含水比を求め、炉乾重量にして0.5, 1.0, 2.0 g となるよう正確にひょう量し、沈降容器(25 cc メスシリンダー)にとる。

③ 海水を加えて 25 cc とし、24 時間放置する。

④ その後1分間、激しく振とうし、1時間放置する。

⑤ これを1分間、静かに上下逆転させる方法でかくはんし静置した後、このスラリー界面の沈下を測定する。

沈降におよぼすかくはん条件の影響は、上記の手法でほぼ乱れを除去することができ、かつ分散よく測定しうるものである。また、実験はスラリー界面の沈下を測定して、スラリー内部の沈降状態は検定していない。しかし、現実の問題となるのは界面の沈下であり、また

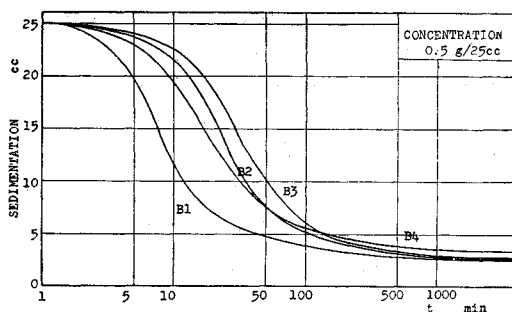


Fig. 11 (a) Sedimentation curve

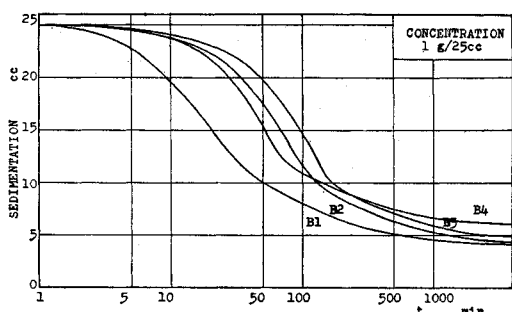


Fig. 11 (b) Sedimentation curve

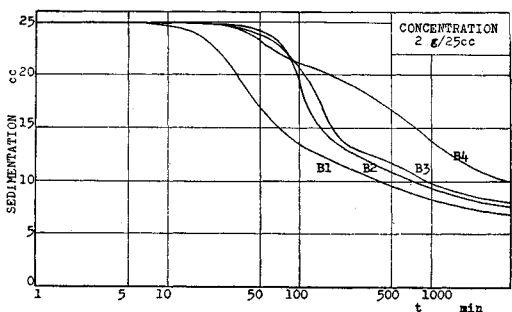


Fig. 11 (c) Sedimentation curve

スラリー界面は、沈降粒子中の最小径の粒子の沈降を表わしているなどの点から妥当な方法だと考えている。

沈降状態は Fig. 11 のようで、沈降速度は Fig. 12 のようになった。有機成分量の増加とともに最大沈降速度は増大しており、沈降の中期において等速沈降領域が存在する。最終沈積量は Fig. 13 のとおりである。以上の結果から、① 海水中では有機成分がスラリー界面の沈降速度を著しく増大させ、しかも最終沈積量を減少させる。② 有機成分は安定な団粒を形成し、Photo 1 のような凝集体をなしているものと思われる。

一般に土粒子は凝集すると沈降速度が増大し、最終沈積量は高くなるとされている¹²⁾が、凝集には2つのパターンがあると考えられる。すなわち、有機物などに起因する安定な団粒による凝集と、電解質によって生じる綿毛化凝集である。沈降速度は前者が大であり、最終沈積

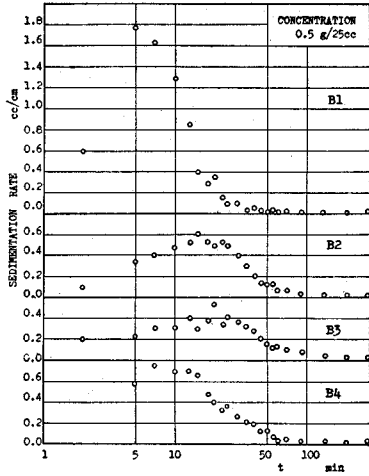


Fig. 12 (a) Sedimentation Rate

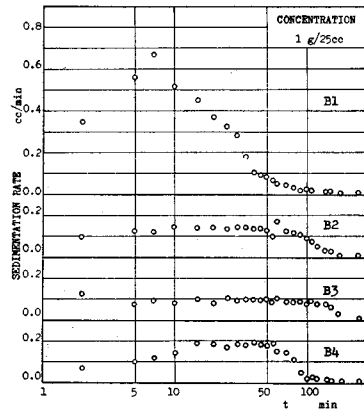


Fig. 12 (b) Sedimentation Rate

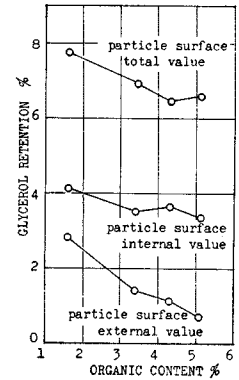


Fig. 14 Glycerol Retention Values of Hedro

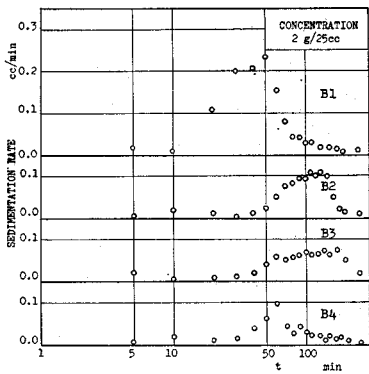


Fig. 12 (c) Sedimentation Rate

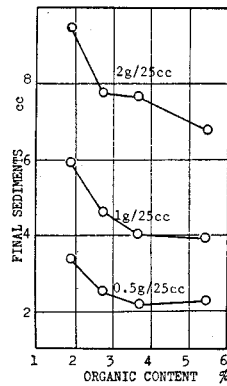


Fig. 13 Final Sediments

のままでは表わしている。全表面は試料をアルコール置換して乾燥したものに対する保持量であり、外表面については、これをさらに500°C以上、4時間加熱して鉱物粒子中の内表面、すなわち層間表面を除去して保持量を求めたものである。図によれば、有機物量の増大にともなって保持量は減少し、有機物の安定団粒を示している。

6. 力学的性質

ここでは圧密とせん断を取扱っているが、おもに物理化学的特性として、土粒子と含有する

有機成分との関係について記述する。有機成分量の調整を行なった湿潤試料を、真空ポンプで予備排水して側方拘束圧密試験、一面せん断試験に供している。

圧密結果の $e \sim \log p$ および \sqrt{e} 法で整理した c_v の変化は Fig. 15, 16 のとおりである。用いたヘドロ中

量は後者が大である。ここでは B1 の場合が前者に相当し、B4 の場合

Table 8 Aggregated Particle Size (μ)

| B1 | B2 | B3 | B4 |
|------|------|------|------|
| 4.85 | 2.27 | 1.82 | 2.52 |

が後者となる。なお、等速沈降領域が明確に現われていて、かつ粒子相互間の影響も小さいと考えられるスラリー濃度 1 g/25 cc の場合について、Stokes の法則から凝集粒径を算定すると Table 8 のようになる。有機成分の存在は凝集径を大幅に増大させていることがわかる。なお、有機物による安定な団粒に関しては以下の検討を行なっている。

有機物が粒子を結合させ、さらに粘土鉱物の層間に吸着されて団粒化をきたしている場合には、マスとしての表面積は減少し、かつ粒子の内表面も減少するはずである。そこで、土粒子表面へのグリセロール吸着量を測定すると Fig. 14 のようになる。この方法は、110°C グリセロール雰囲気中における土粒子表面へのグリセロール分子吸着が、単分子層吸着であることを前提として表面積を測定する手法である¹³⁾。ヘドロは多種粘土鉱物の混合系であるから、表面積とせずにグリセロール保持量

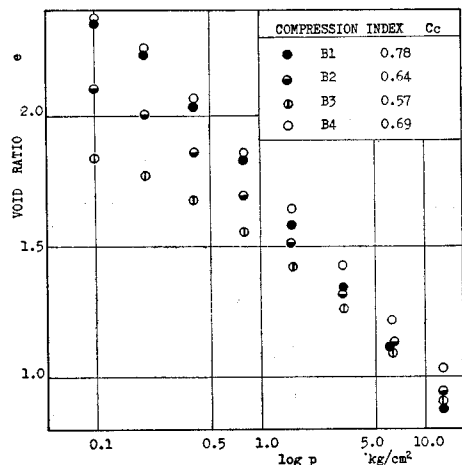


Fig. 15 $e \sim \log p$ Relations

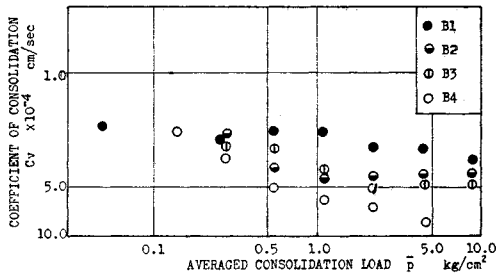


Fig. 16 $c_v \sim \bar{p}$ Relations

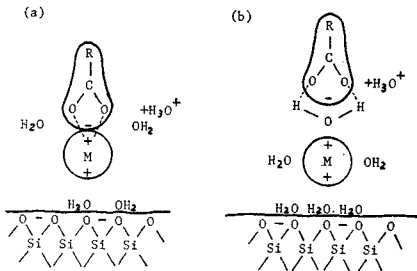


Fig. 17 Mechanism of interaction of humic acids with mica-type clay surface through polyvalent cation bridges (from Greenland, 1970), (a) humic anion associated directly with cation, (b) humic anion associated with cation via a water bridge

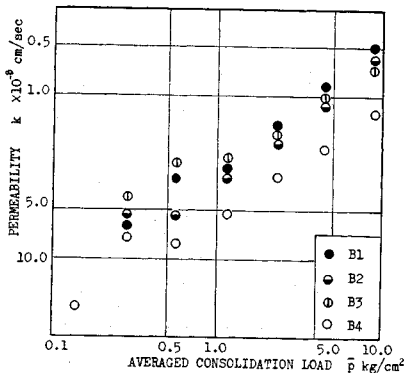


Fig. 18 Permeability

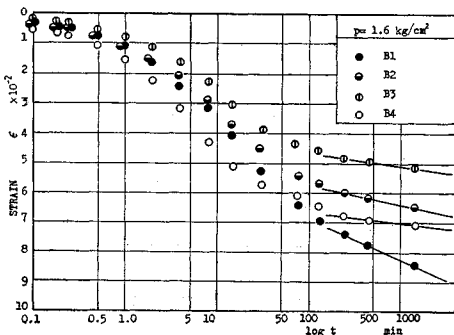


Fig. 19 $\epsilon \sim \log t$ Relations

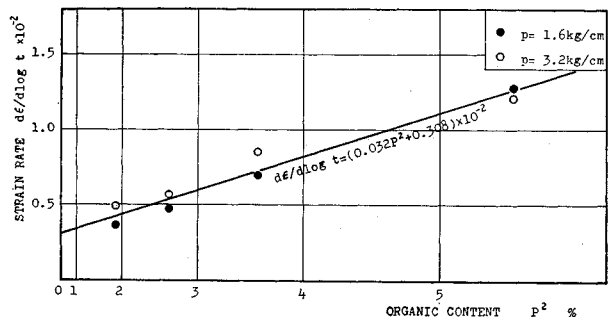


Fig. 20 Strain Rate

の有機成分は圧縮指数 C_c を増大させ、圧密係数 c_v を減少させる。これは有機物が粘土鉱物と結合（粘土鉱物と有機物質との種々の結合のうちでも、特に腐植酸中の陰イオンが海水中の陽イオンと強い結合をなし、海水と有機成分との相乗作用（Fig. 17 のような有機物と粘土粒子との陽イオン架橋¹⁴⁾がその有力な結合作用と予測される）の結果、圧密を遅延させているためと考えられる。同様なことが透水性の変化についてもいうことができ Fig. 18 のように有機物は透水係数を減少させている。また二次圧密については、その表示方法としてたとえば Fig. 19 の沈下量～時間曲線において、 $t=24$ 時間での傾き $d\epsilon/d \log t$ で整理した。二次圧密については、 L_0 によれば3つのタイプに分類され¹⁵⁾、有機質土では Terzaghi タイプの二次圧密を考えることは危険である。用いたヘドロは有機複合体と考えているが、チュウ積粘土層上に浮遊、堆積したもので、さきの構成要素に関する検討結果、および Fig. 19 の沈下曲線からみて Terzaghi タイプとして考えることが可能である。いま、圧密荷重 1.6, 3.2 kg/cm² の場合を有機成分量の変化とともに表わせば Fig. 20 のようになる。二次圧密は有機成分量とともに増大している。二次圧密は一般に間げき水圧の消散後における粒子の再配列によって生じるとされているが、この図は、その支配的要因の1つが有機成分であることを示しており、図のような放物線近似をすれば次式のようなになる。

$$\frac{d\epsilon}{d \log t} = aP^2 + b$$

$$= (0.032 P^2 + 0.308) \times 10^{-2}$$

ここで P は有機成分量 (%) で、 aP^2 が有機成分による項、 b は粒子吸着水による項であると考えられる。

上式によって巨視的ではあるが、二次圧密を支配する要素としての有機物（セメンテーション作用）と吸着水（粘性抵抗）との作用を分離することができる。

一方、強度特性については在来型一面せん断試験を行った。一面せん断試験はいくつかの欠陥を有するものであるが、ヘドロのごとき軟弱で自立しえない供試体の

小さい荷重領域では有効に利用しうる。変位量とせん断応力との関係は **Fig. 21** のとおりであり有機物は強度を増大させる効果をもっている。この理由として、まず第1に有機成分が粘土鉱物に吸着されそのセメンテーション効果によるものである。さらに土構造が関与する。粘性土の応力-ひずみ曲線において、ランダム構造したものはピークが現われず、綿毛

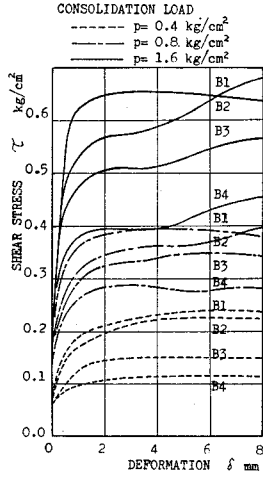


Fig. 21 $\tau \sim \delta$ Relations

化したり配向構造をもったものにピークが生じるといわれている¹⁶⁾。 **Fig. 21** から明らかなように、海中ではヘドロ粒子は有機成分量に関係なくピークは明確には現われず、ランダムな構造をとっていると考えられる。しかし、せん断破壊時には粒子配列は破壊面に沿った粒子間の微小な相互作用が必要となり、平行または平行に近い配列となりやすい。平行配列を作るに必要なエネルギーまたは力は強度発現の主成分となる。前述のように有機成分は安定な団粒を形成しているものであるから、これがせん断抵抗を示し粒子配向に対する抵抗力となっている。以上の2点から、有機成分による粒子結合がせん断抵抗を高めていると考えられる。

7. 粒子間構造

すでにふれたように粘性土の特徴を決定する重要な因子の1つに土構造が考えられている。土構造とは種々の粒径を持った土粒子が、境界条件と初期条件との差によって過去に受けた物理化学的作用力の結果にほかならない。よって現在の土構造を知って、ある程度過去に経てきた環境と今後の土の挙動とを推定することが可能になりつつある。ここでは土構造を定量的に表現する手法として、Kozeny-Carman の式^{17), 18)}を、直接的に形態観察をする手段として走査型電子顕微鏡¹⁹⁾を用いている。

Kozeny-Carman の式は粒子配列の立場から、次のように変形される。

$$\sqrt{K_0} \cdot S = \left(\frac{1}{k} \cdot \frac{e^3}{1+e} \right)^{\frac{1}{2}}$$

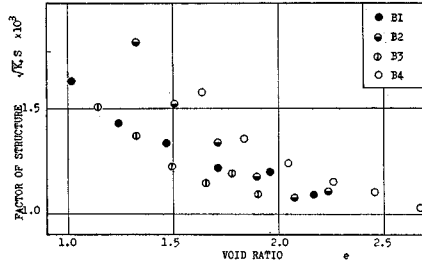


Fig. 22 $\sqrt{K_0}S \sim e$ Relations

ここで K_0 : 間げきの流れの曲折度に相当し構造を表わすもの、 S : 間げきの湿潤表面積 (完全飽和の時は比表面積に相当する)、 k : 透水係数、 e : 間げき比

上式を用いて圧密時の粒子構造の変化は **Fig. 22** のようになる。 e の減少すなわち荷重の増加とともに $\sqrt{K_0}S$ は増し、土粒子配向による構造変化、すなわち初期のランダム構造が圧密の進行とともに配向構造に変化することを示している。図で有機物の存在は粒子配向をわずかに阻害していることがわかる。

次にこの時の実際の粒子配列をみるために走査型電子顕微鏡を用いて観察した。走査型電子顕微鏡は従来の透過型電子顕微鏡と比較して数々の利点 (焦点深度が大きく立体感を持った像がえられ、試料面の走査範囲が大で、供試体の作成が容易である) を有し、土の構造を解明する上で、きわめて有力な機器である。試料作成法は次のとおりである。

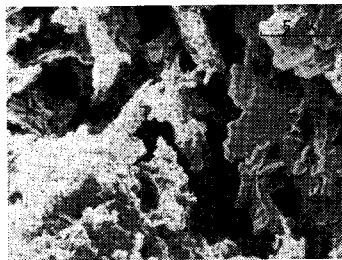


Photo 9 P1, vertical section through consolidated Hedero ($p=3.2 \text{ kg/cm}^2$), freezing dried and peeled



Photo 10 P2, vertical section through consolidated Hedero ($p=12.8 \text{ kg/cm}^2$), freezing dried and peeled

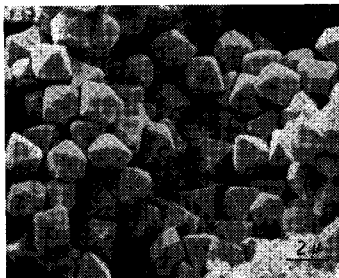


Photo 11 Ball like materials in consolidated Hedero

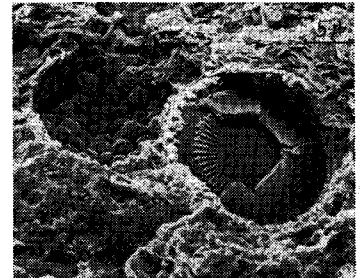


Photo 12 Diatomaceous earth and ball like materials

(i) 圧密供試体から、 $10 \times 10 \times 5$ mm の直方体試料をナイフなどで切り出す。

(ii) 凍結乾燥法、自然乾燥法、または臨界点法で水分を除去する²⁰⁾。ここでは凍結乾燥法を用いている。凍結乾燥法は、試料に溶媒置換 ($\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ の順に置換する) を実施し、最後のペンタン液中で液体窒素によって -130°C まで冷却して、その後真空中で昇華させる。

(iii) 観察面の作成。これには、ナイフ切断面に接着テープを 50~100 回軽く押しつけ、切断による乱れ部分を取り除く。

(iv) 試料台の上に導電性接着材 (たとえばドータイト) で固定する。

(v) 真空蒸着装置中で、放電防止のためのカーボン蒸着、二次電子発生効率促進のための金蒸着を行なう。

臨界点法は操作があまりに複雑になりすぎ、一般的でないため省略した。また自然乾燥法は乾燥による収縮 (約 8%²¹⁾) のため供試体の乱れが大きい。一方、著者らが用いている凍結乾燥法は、溶媒置換を実施して液体窒素と試料とが直接接しないから、発生する窒素ガス膜によってできる氷の結晶による乱れは除去されている。以上から、凍結乾燥法では、乾燥による試料の乱れはさきわめて小さいものである。

圧密において載荷重の小さい所 P1 (圧密荷重 3.2 kg/cm^2) と、載荷重の大なる所 P2 (圧密荷重 12.8 kg/cm^2) についての結果を示せば **Photo 9, 10** のとおりである。写真は、ともに圧密方向に対して平行な面、すなわち鉛直断面の粒子の配列を示しており、圧密荷重は写真の上下の方向から作用しているものである。P1 状態では載荷重が小さいから縦方向 (鉛直方向) の間げきの発達が特徴的にみられ、全体としてランダムな構造を示している。一方、P2 状態では圧密の進行にともなう配向によって粒子の充てんが生じている。なお単一粒子の配列は明確ではなく、凝集体 (パケットあるいはクラスター) の形態を取っているのが観察される。

また、ヘドロ中には **Photo 8, 11, 12** に示すようなケイソウ土、パイライトと思われるボール状物質 (等軸晶系) が粘土鉱物のマトリックス中の各所にみられ、一次鉱物である石英、長石、雪母などとともに圧密構造の不連続性を形成している。

8. 結 論

著者らはヘドロの処理、処分を究極の目的とするが、ここではその基礎的研究として物理化学的な観点から工学的性質を報告した。特に土質工学的応用をはかる場合、土性を決める主要因と考えられる有機成分につい

て、それがいかなるもので無機成分とどのように相関しあっているかを解明した。結果を整理すると次のようになる。

(1) 用いたヘドロの有機成分と無機成分とについて、それぞれの定性、定量分析により、ヘドロが粘土鉱物と有機物との複合体であることが明らかになった。

(2) ヘドロの置換性陽イオンを明らかにし、有機物と粘土鉱物の CEC の変化を求めた。

(3) 比重、コンシステンシーにおよぼす有機成分の影響を明らかにした。

(4) 沈降特性において、生じる安定な団粒が大きな役割をはたすことを示した。

(5) 力学的性質では、変形量として圧密特性、強度量としてせん断特性によって、有機物と粘土粒子の相互作用を明らかにし、有機物の存在が、変形量は大きいが増加することを示した。

(6) この時の土構造の変化については、その状況を間接的には $\sqrt{K_0}S$ の変化によって説明し、直接的には走査型電子顕微鏡によって構造を把握することができた。さらに、ヘドロ中に含有される有機物、ケイソウ土、ボール状物質などの形態を明らかにした。

なお本研究にあたり実験の一部をともした元大学院生 坂瑛一郎君に深く感謝する次第である。

参 考 文 献

- 運輸省第3港湾建設局編：浚渫施工に関する技術的対策 (浮泥問題)，第18回直轄港湾技術研究会，pp. 1~39, 1967.
- 松尾新一郎・佐々木 伸：界面活性剤による埋立地の土質安定工法，土と基礎 (特集号)，No. 4，pp. 70~75, 1961.
- 中田邦夫：ヘドロ，土と基礎，Vol. 18, No. 9，pp. 43~44, 1970.
- 大阪府堺港湾事務所編：堺航路浚渫工事の問題点と浮泥調査について，pp. 93~118, 1967.
- 松尾新一郎・嘉門雅史：埋立用土としての浮泥の工学的性質について，第15回土質工学シンポジウム，pp. 99~104, 1971.
- 有機合成化学協会編：有機化学ハンドブック，技報堂，pp. 702~716, 1959.
- 粘土ハンドブック編集委員会編：粘土ハンドブック，pp. 432~436, 技報堂，1967.
- Johnson, L.J., Matelski, R.P., and Engle, C.F.: Clay Mineral Characterization of Modal Soil Profiles in Several Pennsylvania Counties. Soil Scie. Soc. Amer., Proc., Vol. 27, pp. 568-572, 1963.
- 服部共生・古川久雄・川口桂三郎：タイ国水田土壌の粘土鉱物にかんする 2, 3 の考察，東南アジア研究，Vol. 3, No. 3，pp. 151~160, 1965.
- 須藤俊雄：粘土鉱物，pp. 181~188, 岩波全書 178, 1953.
- Olphen, H. van: An Introduction to Clay Colloid Chemistry, pp. 1~29, John Wiley & Sons, 1963.
- Lambe, T.W.: The Structure of Compacted Clay, Proc. ASCE, Vol. 84, SM 2, pp. 1654-1~33, 1958.
- Diamond, S., and Kinter, E.B.: Surface Areas of Clay Minerals as Derived from Measurements of Glycerol Retentions, Proc. 5th Nat. Conf. Clays and Clay

- Minerals, pp. 334~347, 1956.
- 14) Greenland, D.J. : Interactions between Humic and Fulvic Acids and Clays, Soil Science, Vol. 111, No. 1, pp. 34~41, 1971.
 - 15) Lo, K.Y. : Secondary Compression of Clays, Proc. ASCE, Vol. 87, SM 4, pp. 61~87, 1961.
 - 16) たとえば山内豊聡 : 土の物理化学的性質, 土質力学, 第1章, pp. 77~78, 技報堂, 1969.
 - 17) Yong, R.N., and Warkentin, B.P. : Introduction to Soil Behavior, pp. 379~382, Macmillan, 1966.
 - 18) 浅川美利 : 土質工学における粘土構造の問題, 表面, Vol. 8, pp. 784~806, 1970.
 - 19) Brost, R.L., and Keller, W.D. : Scanning Electron Micrographs of API Reference Clay Minerals, Tokyo, Vol. 1, pp. 871~931, 1969.
 - 20) Gillott, J.E. : Study of the Fabric of Fine-Grained Sediments with the Scanning Electron Microscope, J. Sedimentary Petrology, Vol. 39, No. 1, pp. 90~105, 1969.
 - 21) Barden, L., and Sides, G. : Sample Disturbance in the Investigation of Clay Structure, Geotechnique, Vol. 21, No. 3, pp. 211~222, 1971.

(1972. 2. 3・受付)
(1972. 9. 2・再受付)
