

京都大学 工学部 松尾新一郎, ○嘉門雅史, 上村克己

1. はじめに

前報まででは軟弱粘土と有機物の作用に関し概括的な意味での工学的性について明らかにした。本報告ではこれらの工学的性質の変化を整理して、さらに粘土鉱物と腐植酸との結合の機構について単一粘土鉱物系の結合の機構から自然粘性土における結合形態を推察してゆこうとするものである。

2. 有機物による工学的性質の変化

土中の有機物が軟弱粘土に付与する工学的性質の変化についてこれまでの研究によって明らかにされた諸点を要約すると以下のようになる。

(1)有機物によって団粒が形成される。(2)コンシステンシーの変化、特にLLの増加が著しい。(3)懸濁液の場合は粒子比重が減少するにもかかわらず沈降速度が大でかつ最終沈積量も小さい。(4)圧縮性は大きくなる。(5)強度は有機物量の増大(2~5%)にともなう増大する。

これまでの結果は有機物総量の変化が土性にどのように影響するかを議論している。しかし土中有機物の形態はきわめて複雑多岐にわたるものであるから、有機物の各成分がどのように反応しあっているかを検討することが不可欠となるであろう。よってここでは、比較的取扱いやすい土中腐植酸を分別抽出し、これと粘土鉱物との反応の機構を説明して上述の工学的性質発現の基本的背景を検討する。

3. 有機物と粘土粒子との反応の機構

/, 試料調整法 ———— 自然粘性土として大阪南港粘土を用い、腐植酸もこの粘土から抽出した。単一粘土鉱物としては、ベントナイト、カオリナイトを用いている。まず単一鉱物系の有機物調整は、前報の方法で抽出した腐植酸を無機イオンを除くためにイオン交換樹脂(アンバーライト120, 400)に通して精製し、これをpH 3.6, 5.4, 7.0, 9.0, 12.0 に調整し粘土10mgに対し10, 20, 50, 100mgを加え8時間以上振とうし遠心分離した。また自然粘性土についてはH₂O₂, NaOHで有機物量を調整し、

熊田らの方法により有機物の分別抽出を行い、その構成腐植の形態を求めている。結果は表一に示すとおりである。

2. 単一粘土鉱物系における反応の機構 ———— X線回折によって粘土鉱物の(001)面間隔を測定し粘土鉱物層間への有機物の吸着による層間変化を図一に示す。カオリナイトでは層間の変化がないのに対し、ベントナイト

表一 含有有機物の総量と抽出分別

試料粘土3g

処 理 法	N-1	N-2	N-3	N-4	N-5
	H ₂ O ₂			NaOH	未処理
① 有機物含有量 %	1.69	2.22	3.54	3.37	4.36
② 有機物量 mg	50.7	66.6	106.2	101.1	130.8
③ 遊離型腐植酸量 mg	8.3	11.6	14.3	11.4	19.4
④ 遊離型腐植酸量 mg	2.5	4.2	6.6	6.0	10.3
⑤ 遊離型フルボ酸量 mg	5.8	7.4	7.7	5.4	9.1
⑥ 結合型腐植酸量 mg	5.6	7.4	12.3	11.3	14.0
⑦ 結合型腐植酸量 mg	1.2	2.8	6.7	5.9	8.0
⑧ 結合型フルボ酸量 mg	4.4	4.6	5.6	5.4	6.0
⑨ 全抽出腐植量 mg	13.9	19.0	26.6	22.7	33.4
⑩ 抽出率 %	27.4	28.5	25.0	22.5	25.5
⑪ 遊離型割合 %	59.4	61.1	53.8	50.2	58.1
⑫ PQ %	26.6	36.8	50.0	52.4	54.8
⑬ PQ ₁ %	30.1	36.2	46.2	52.6	53.1
⑭ PQ ₂ %	21.4	37.8	54.5	52.2	57.1
⑮ 遊離型腐植酸割合 %	67.6	60.0	49.6	50.4	56.3
⑯ 遊離型フルボ酸割合 %	56.9	61.7	57.9	50.0	60.3

(注) 遊離型, NaOH抽出部. 遊離型割合, ③/②. 結合型, Na₂B₄O₇抽出部. PQ, 全腐植酸割合, ⑫/⑨. PQ₁, ⑬/⑨. PQ₂, ⑭/⑨. 遊離型腐植酸割合, ③/⑨. 遊離型フルボ酸割合, ④/⑨.

で酸性側に層間吸着による(001)面間隔の増大がみられる。腐植酸の添加量が大きくなるとそれに比例して層間の増大がみられる。これは酸性側で腐植酸のCOOH基、エノール性OH基の解離がおさえられるから、粘土鉱物—腐植酸間の負電荷による反発がなくなり層間に吸着されやすくなったものであろう。赤外線吸収スペクトル分析(KBr錠剤法)の結果を図-2に示す。腐植酸の添加により 3400 cm^{-1} 付近の結合OH、 1600 cm^{-1} 付近のC=O、 800 cm^{-1} 付近の芳香環の吸収の増大が現われている。これは粘土鉱物と腐植酸を重ね合わせた感じのものであるが、 1600 cm^{-1} 付近のC=O振動によるピークがpHの増大にともない低波数側へと移動しておりカルボン酸の塩形成によるものと予想される。DTAの結果を図-3に示す。腐植酸の発熱ピークが

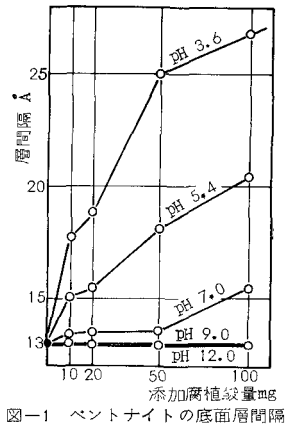


図-1 ベントナイトの底面層間隔

350°C 付近にあらわれている。以上の結果から腐植酸はベントナイトの層間に吸着されるがカオリナイトでは層間吸着は起らず、表面吸着および混合効果を示すのみであることがわかる。

3. 自然粘性土における反応の機構——用いた粘性土に含まれる有機物の形態分別は表-1に示している。単一鉱物系での知見をもとにX線回折からモンモリロナイト群とカオリナイト群との相対比を出し有機物量との関係を調べると図-4のようになる。有機物の増加とともにモンモリロナイト群が減少していることから自然粘性土においても有機物はモンモリロナイト群の層間に選択吸着されることがわかる。赤外線吸収スペクトル分析では有機物の減少とともにOH、 CH_2 、 CH_3 、CO基のピークの減少がみられる。これからみて、自然粘性土における有機物はモンモリロナイト群への層間吸着以外は、主に表面吸着およびイオン交換反応が多数を占めているものと思われる。

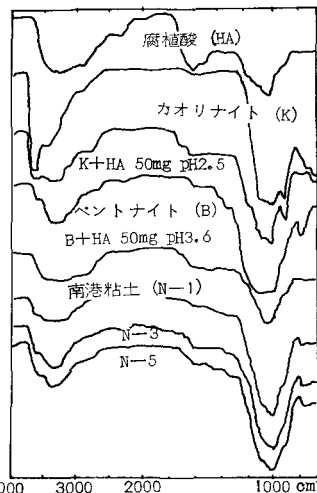


図-2 赤外線吸収スペクトル分析

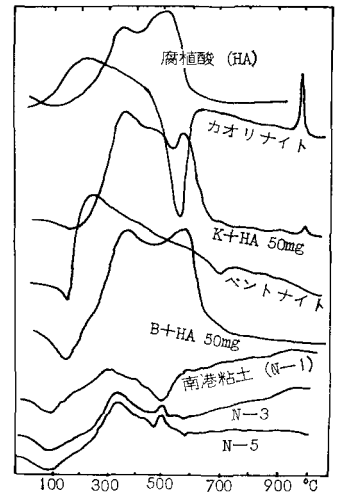


図-3 示差熱分析曲線

4. おわりに

軟弱粘土における有機物の役割をマクロな工学的性質からミクロな粘土粒子との関係へと展開しては握ってきた。しかし結合の定量的表現は今後の課題として残されている。

(参考文献) 1) 松尾, 嘉門: 土木学会関西支部年講, 1971, 1972. 2) 熊田, 大田: 土肥誌, 1965. 3) Martinez and Rodriguez, Z. Pflanzenern. Bodenkunde, 1969.

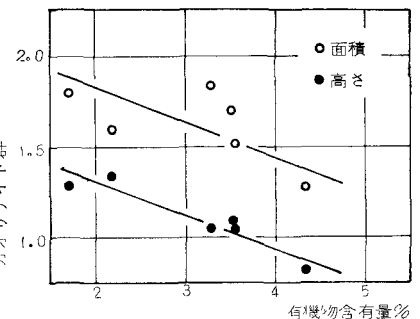


図-4 自然粘性土のX線回折