

〈特別研究課題〉 酸化による内部微細構造変化に着目した
泥岩のマルチスケール力学理論の構築
助成研究者 名古屋工業大学 京川 裕之



酸化による内部微細構造変化に着目した 泥岩のマルチスケール力学理論の構築

京川 裕之
(名古屋工業大学)

Establishment of Multiscale Mechanical Theory of Mudstone Focusing on Internal Microstructural Changes due to Oxidation

Hiroyuki Kyokawa
(Nagoya Institute of Technology)

Abstract :

This study investigates the oxidation of mudstone containing pyrite, along with changes in mineralogy, microstructure, and mechanical properties, and conducted a review to contribute to the development of mechanical theories. To reproduce the oxidation of mudstone in natural ground conditions in laboratory experiments, an oxidation experiment method using ozone as an oxidizing agent is proposed. The validity of the proposed method is verified using XRD and mercury intrusion porosimetry, demonstrating the effectiveness of ozone in oxidizing mudstone from the perspectives of chemical reactions and microstructural changes.

To investigate changes in mechanical properties due to oxidation, uniaxial compression tests are also conducted using mudstone specimens oxidized by hydrogen peroxide. The results suggested that the strength reduction of mudstone due to oxidation is caused by the weakening of the soil particle structure, resulting from the generation of pores due to the disappearance of pyrite and the dissolution of other minerals.

1. はじめに

黄鉄鉱 FeS_2 を含む海成泥岩は熱帯地域を中心に世界中に広く分布しており、特に、プレートの付

加体で形成される日本では沿岸部だけでなく内陸部にも存在する。この黄鉄鉱からは植物から供給される有機酸および微生物による酸化溶解によって硫酸が発生するため、土壌の不毛化や水質悪化に加え、地盤の脆弱化(風化作用)を引き起こし、北陸地方など斜面崩壊等の原因となっている^{1), 2)}。Woo et al. (2013)³⁾は、泥岩中の黄鉄鉱に着目した力学実験を行っているが、黄鉄鉱の酸化とその力学影響は未だ体系化されていない。理由として、数十年の長い年月を要する地盤中の酸化現象が室内実験で再現困難なこと、また黄鉄鉱の酸化による地盤の内部構造の変化について精緻な分析が行われていないことにある。

一般的な酸化剤であり、酸性化土壌の評価として学会基準⁴⁾でも用いられる過酸化水素は、地盤中の有機酵素と反応して高温となり、酸素を発生させる。この反応は非常に激しく、泥岩の内部構造を破壊してしまうため、然地盤における緩慢な酸化とは大きく異なる。そこで本研究では、過酸化水素に代わる強力な酸化剤としてオゾンを用いる。オゾンはガス・液体の両相で存在でき、飽和・不飽和の岩石試料の酸化剤として利用できる可能性がある。また、オゾンは生成の際の放電電圧を変化させることで、容易に溶液内の溶解オゾン濃度を一定に制御でき、低い濃度でも高い酸化力を有することから、安定して酸化反応を制御できる。本研究では、オゾンの酸化剤としての有用性を確認するため、黄鉄鉱を含む岩石へのオゾン水の酸化反応を評価する。また、力学試験用の供試体作製を念頭に置いたブロックサンプルの酸化手法を確立する。これらの検討において、各種微細構造分析を行うことにより、酸化に伴う鉱物結晶反応とナノスケールの間隙構造変化を整理する。また本研究では、別途実施した過酸化水素で強制的に酸化した供試体の一軸圧縮試験から、酸化による間隙構造と巨視的な力学特性との関係についても考察する。

2. 実験試料および黄鉄鉱の酸化反応

2.1 実験試料

本研究の実験では、石川県七尾市および珠州市で採取した珪藻泥岩を統一して使用した。未酸化の珪藻泥岩の元素組成および含有鉱物を調べるため、粉末化した試料に対して蛍光X線分析(XRF)ならびにX線回折分析(XRD)を行った。XRFの結果を表1、XRDの結果を図1に示す。XRFおよびXRDの結果より鉱物の同定を行うと、試料中には石

表1 試料の元素質量(XRF)

成分名	分析値 (mass%)
C	6.1386
O	61.1785
Na	0.1354
Mg	0.2427
Al	3.2292
Si	27.9849
P	0.0107
S	0.8748
Fe	0.2053

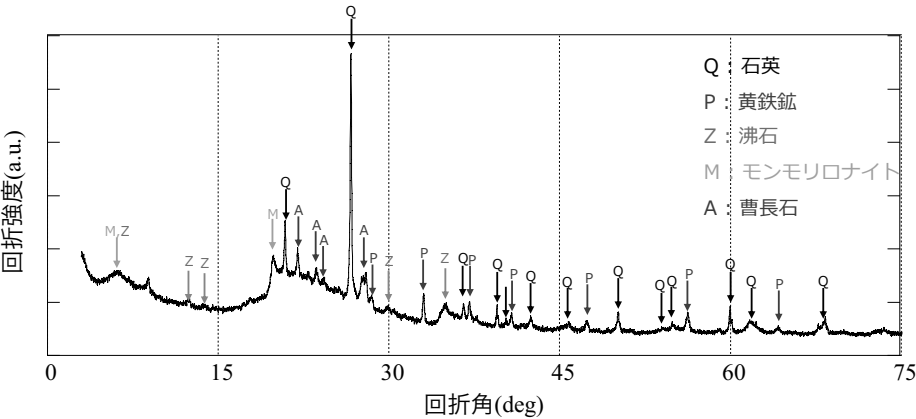
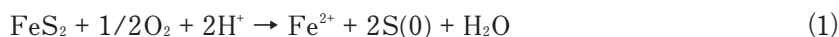


図1 試料の鉱物組成(XRD)

英，沸石，モンモリロナイト，曹長石が含まれていることが確認された。これらの鉱物は火山地帯に位置する日本の地盤内に一般的に含まれている鉱物である。そして，これらの鉱物に加えて，本研究の着目鉱物の黄鉄鉱が含まれていることから，この岩石が未酸化状態であると判断した。

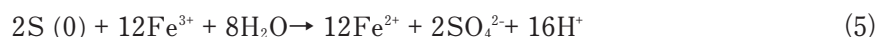
2.2 黄鉄鉱の酸化反応式および分析手法の選定基準

久馬(2001)⁵⁾によると，掘削や陸化等の影響で地盤内に酸素が存在する環境では，黄鉄鉱(FeS_2)は以下の酸化反応式に従って酸化される。



この初期酸化反応では，まず式(1)において黄鉄鉱が消失し，単体硫黄($\text{S}(0)$)と二価の鉄イオン(Fe^{2+})が生成される。これら生成物は式(2)，(3)で酸化され，硫酸イオン(SO_4^{2-})は地盤の酸性化を引き起こし，三価の鉄イオン(Fe^{3+})は酸化剤として式(1)，(3)の反応を促進する。また，この初期酸化反応は半減期がおおよそ1000日の式(2)の鉄の酸化を律速反応として非常に緩慢に進行する。

さらに，この初期反応の進行に伴い地盤が酸性化すると，三価の鉄イオンが地盤内に安定して存在可能になることで，酸化反応が以下の反応式に従い加速的に進行することも知られている。



また，本研究で酸化剤として使用するオゾンは，式(6)の電子の数に対応して酸化反応を促進すると考えられる。



これらの反応を踏まえて，本研究では各酸化反応における反応物・生成物量を計測することで，酸化反応の進行状況を把握している。

3. 珪藻泥岩粉末の酸化実験

3.1 実験装置および実験方法

本研究では，オゾンの酸化効果を確認するために，珪藻泥岩粉末とオゾン水を混合させるバッチ試験を行った。実験装置の概要を図2に示す。本研究では，酸素ガスに放電を加えることで高濃度のオゾンガスを生成するLOG_LC400G(エコデザイン株式会社)を使用し，この放電電圧により実験中のオゾン濃度を制御した。

真空乾燥した粉末試料を使用した。ガラス瓶内において，この粉末試料と純水を固液比1:20で混合し，スターラーにより攪拌することで，試料全体を均一に反応させた。また，反応溶液中に200 ppmのオゾンガスを通気し，溶媒中に溶解しているオゾン濃度を飽和させることで，試料とオゾンとを接触させた。事前検討より，この通気条件下での溶解するオゾン濃度は，通気開始から約50分で一定値に達し，溶解濃度は0.000833 M(0.04wt%)になることを確認している。

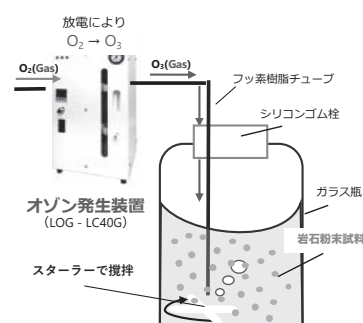


図2 実験装置概要(バッチ試験)

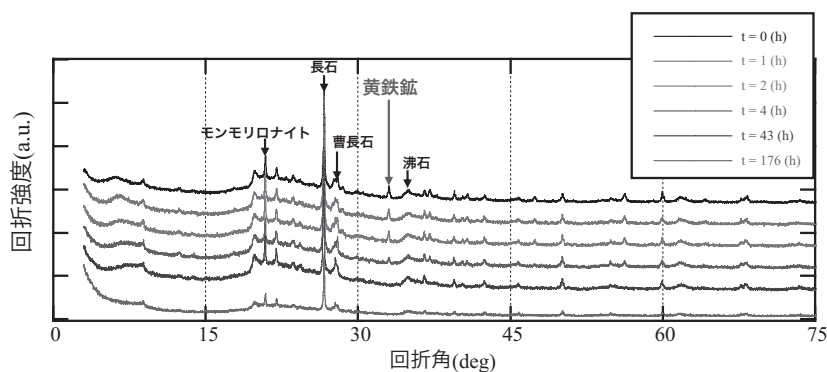


図3 通気開始からの経過時間と攪拌試料の固相部分の鉱物組成分析(XRD)

3.2 実験結果

図3にオゾン通気時間ごとの固相部のX線回折分析の結果を示す。本論文でのX線回折分析の結果の整理では、理解の観点から、各鉱物の持つ回折強度のピークの中で、他の鉱物と被らないピークのみを示している。反応初期より黄鉄鉱の回折強度の減少が確認され、43時間では黄鉄鉱のピークが消失していた。このことから、初期酸化反応における黄鉄鉱の消失に対して、オゾンは促進効果があることが確認された。また、黄鉄鉱以外の鉱物の回折強度に顕著な変化は見られず、オゾンは黄鉄鉱の酸化反応のみに作用していることが示唆された。

4. 珪藻泥岩の固形試料のオゾン水利用した酸化処理実験

4.1 実験装置および実験方法

珪藻泥岩の固形試料をオゾン水で酸化処理し、酸化による岩石の微細構造への影響を評価した。実験装置の概要を図4に示す。ここでは、固形試料はステンレス製のろ過槽に入れて、3Dプリンタで作成したろ過槽台で底を浮かせることで、養生中にオゾン水が固形試料の全方向から均一に浸透するように設計した。この固形試料は包丁およびノコギリを用いて成形した後、真空乾燥して使用し、実験中は固形試料をオゾン水で十分に浸漬させ、その固液比は1：100とした。なお、水銀圧入法(MIP)による測定を考慮して5mm角程度に試料を成形し、複数個の試料に対してオゾン水での酸化処理を実施した。

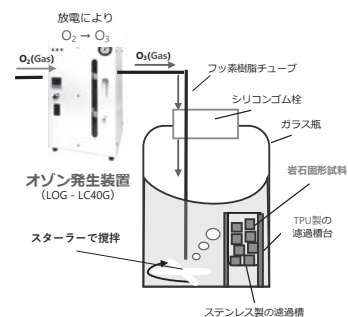


図4 実験装置概要(固形試料)

4.2 酸化処理後の試料の様子

経過時間ごとの試料断面の様子を写真1に示す。なお、1次元的な浸透状況が確認しやすいように、試料表面の方向(浸透方向)を揃えて示している。変色部はオゾン水に触れている試料表面から試料内部に向かって拡大しており、特にはじめの190時間で変色が約1mm程度進行していることから、表層部ではオゾン水の浸透および酸化反応が活発であることが確認された。一方、その後の変色拡大は緩慢で、約2mm以上の浸透は非常に緩慢であることが確認された。



写真1 試料中央の断面
(左から48h, 190h, 336h, 504h)

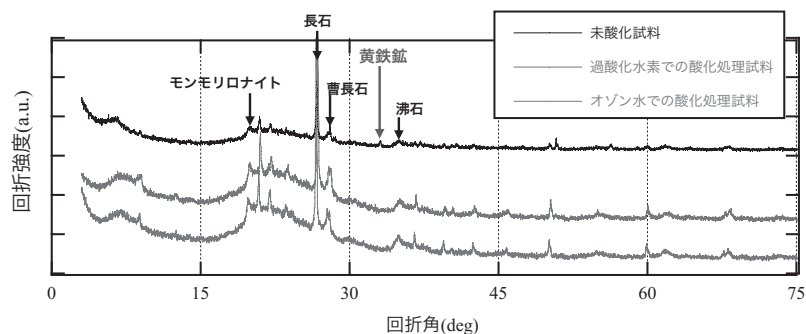


図5 酸化処理ごとの固形試料の鉱物組成分析(XRD)

4.3 ブロック酸化による鉱物変化および微細構造変化

オゾン水で酸化処理した固形試料のX線回折分析の結果を図5に示す。ここでは、比較として、10%の過酸化水素を用いて同様の5mm角固形試料を試料内部まで完全に变色させた試料の分析結果を示す。結果より、オゾン水および過酸化水素のいずれに処理においても、黄鉄鉱が消失し、その他の鉱物変化は確認されなかった。

各酸化処理の間隙構造への影響を定量的に評価するため、MIPを用いて、固形試料の間隙サイズの分布(Log微分細孔容積)と間隙の積算量(積算細孔容積)の分析を実施した。なお、測定では最大圧力は400 kPaとしたが、測定時に高圧領域において試料の破壊に起因する急激な体積増加および測定結果にノイズが確認された。このことを踏まえ、本論文では試料破壊が生じた細孔径50 nm以下の範囲の結果は参考値とし、50 nm以上の範囲で考察を行った。

はじめに、過酸化水素とオゾン水で処理した固形試料および未酸化試料のlog微分細孔容積と細孔直径の関係を図6示す。過酸化水素での酸化処理では、未酸化試料と比較して、800~1000nm付近での細孔容積が増加し、細孔分布のピークが大きな細孔径側へ移動している様子が確認された。一方、オゾン水での酸化処理では同様に800~1000nm付近でのピーク量は増加したが、その移動は確認されず、増加量も過酸化水素と比較して小さかった。

次に、積算細孔容積と細孔直径の関係を図7に示す。いずれの酸化処理においても未酸化試料より積算細孔容積は増加したが、オゾン水による処理では、過酸化水素処理と比較して、その積算量は小さかった。過酸化水素は、その激しい反応で土粒子を不自然に破壊し、間隙径は大きく、積算間隙容積も増大したことが考えられる。一方で、オゾン水の酸化は、低い濃度帯を維持し、安定し

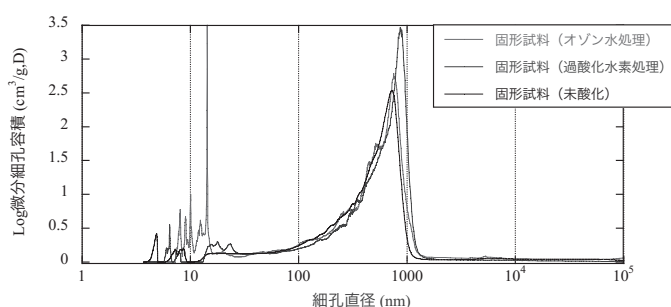


図6 各固形試料の細孔分布

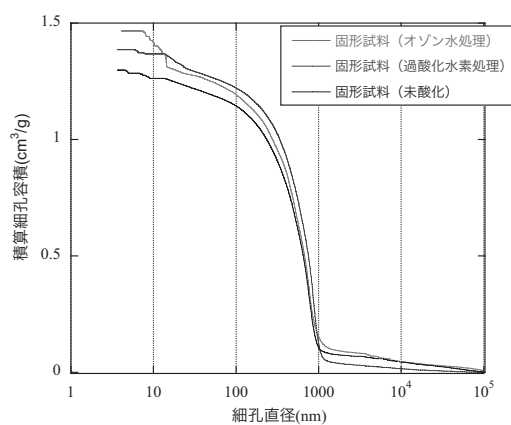


図7 固形試料の積算細孔容積

た酸化を再現できることから珪藻構造を破壊しないことで、過酸化水素よりも未酸化試料に近い間隙分布になり、間隙容積も小さい値になったと考えられる。

5. 酸化泥岩供試体の一軸圧縮試験

5.1 実験方法

泥岩の強度変形特性に対する酸化の影響を系統的に調べるため、オゾンとは異なり過酸化水素水で簡易的に酸化させた泥岩を用いて一軸圧縮試験を実施した。供試体として、円柱状に成形した未酸化泥岩(直径2cm×高さ4cm)を過酸化水素水の濃度と浸漬時間を変化させた複数の条件で強制的に酸化させ、その後乾燥させたものを使用した。また、本研究で実施した浸漬時間では、図8に示されるように泥岩中に未酸化の部分が残った。そのため、供試体を高さ方向に垂直に切断したときの断面について、断面積全体に対する白色に変色した部分(酸化部)の面積の割合を用いた。

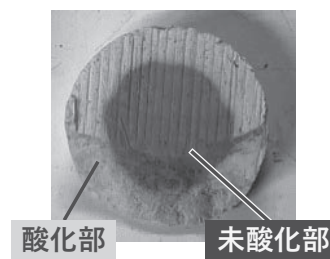


図8 酸化後供試体断面

5.2 実験結果

図9に一軸圧縮試験の結果を示す。なお凡例については、x 日間y%の過酸化水素水に浸漬させた供試体をxy%供試体として示している。図より、断面積比 α と一軸圧縮強度 q_u には強い相関があり($R^2 = 0.8582$)、泥岩は過酸化水素により酸化されると強度が低下する。これは、過酸化水素による酸化の影響で間隙が拡大したことが原因であると推測される(詳細は後述)。

また図9の14d10%供試体結果では、断面積比が0.9とほぼ全体が酸化されており、近似直線から大きく下がった一軸圧縮強度を示している。このように泥岩の大部分が酸化すると、強度が大きく低下する可能性があるかと推察される。ただし本研究では、酸化がほぼ又は完全に進行しきった供試体を作成することができず、さらなる検討が必要である。なお、供試体を十分に酸化させるため、本研究では標準よりも小さな供試体を用いたが、同一の濃度と浸漬日数の供試体を用いた結果のばらつきの様子から、上記の強度に関する考察に大きな影響は無いものと考えられる。

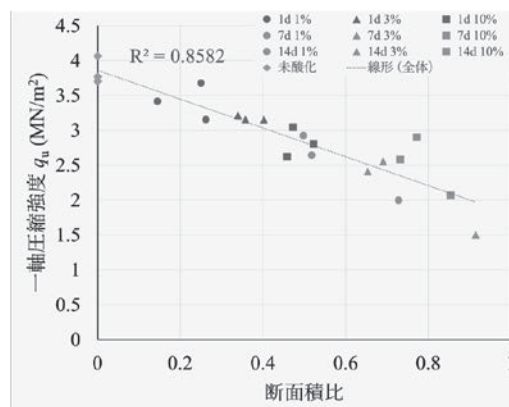


図9 供試体の断面積比 α に対する一軸圧縮強度 q_u の変化

5.3 泥岩の内部構造変化が力学特性に及ぼす影響

以上の観察・試験結果と考察を踏まえ、泥岩の酸化による内部構造の変化の様子、およびそれが泥岩の力学特性に影響を与える可能性について、以下のことが考えられる。概要を図10に示す。図6および7に示される細孔分布の変化より、浸漬酸化させる過程で全ての間隙が等しく拡大したことがわかる。この間隙の拡大により、供試体の土粒子構造が弱化し、強度が低下したといえる。一方、未酸化泥岩が自然界で酸化作用を受けると、黄鉄鉱が酸化する途中でジャロサイトや石膏などが間隙内に生成し間隙量が減少するため、酸化進行とともに強度が増加する可能性がある。しかし

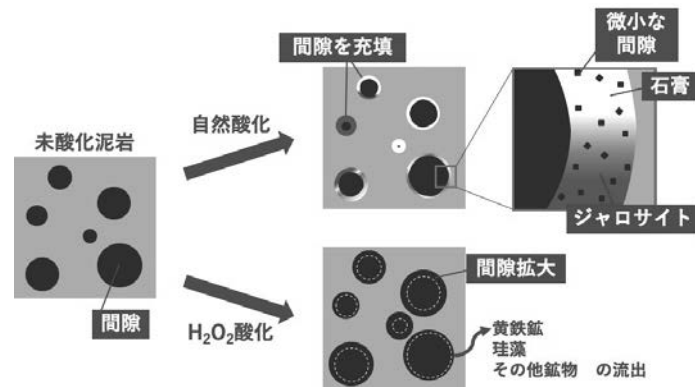


図10 泥岩が受ける酸化作用および内部構造変化の概念図

ながら，このような二次生成物が土粒子骨格中で強度の増進に寄与するかどうか本研究では明らかにすることができず，今後より詳細な研究が必要である。

6. まとめ

本研究では，黄鉄鉱を含む泥岩の酸化，それに伴う鉱物および微細構造に加え，力学特性の変化を整理し，力学理論構築に資する考察を行った．オゾンを用いた酸化実験より，最も緩慢な鉄イオンの酸化反応まで安定して完了できること，また鉱物構造を不自然に破壊しないことが示され，過酸化水等と比較して，泥岩を酸化する酸化剤としてオゾンが有効であることが示された。

また酸化による力学特性の変化を検討するため，過酸化水素を用いて簡易的に酸化させた泥岩供試体を用いて一軸圧縮試験を実施した．実験結果に対する水銀圧入法の試験結果から，泥岩の酸化による強度低下は，酸化に伴った黄鉄鉱の消失および他鉱物の溶解による間隙の拡大に起因した土粒子構造の弱化でと考えられた。

今後は，オゾンを使用して自然な酸化を施した供試体について力学試験を実施し，その詳細を分析する必要がある．また，化学平衡計算およびそれを考慮した力学解析にも着手しており，実験結果を参考に理論構築および数値解析技術の開発にも取り組んでいく。

参考文献

- 1) Zheng, G., Liang, S., Lang, S., Ma, X., Liang, M., Xiang, W.: Pyrite in Sliding Mud: A Potential Indicator of Landslide Development, Journal of Earth Science, Vol. 21, No. 6, pp.954-960,2010.
- 2) 重松宏明，東慎吾，池村太伸，澤本洋平，林宗平，能澤真周，八嶋厚，黄鉄鉱に起因する酸性化が粘性土の土質特性に及ぼす影響評価，土木学会論文集，Vol.62，No.2，pp.429-439，2006.
- 3) Woo, I., Kim, J. G., Lee, G. H., Park, H. J. and Um, J. G.: Evaluation of the impact of pyrite oxidation on rock characteristics and environment by laboratory tests, Environmental Earth Sciences, Vol. 69, pp. 1821-1829, 2012.
- 4) 公益社団法人地盤工学会，地盤材料試験の方法と解説(第一回改訂版)，丸善出版，pp.379-392，2020.
- 5) 久馬一剛，熱帯土壌学，名古屋大学出版会，pp.200～226，2001.