

# コンクリート風化の超長時間評価指標としての 石灰質砂岩の $^{14}\text{C}$ 存在度変化

田中 剛<sup>1)</sup>・南 雅代<sup>2)</sup>・吉田英一<sup>3)</sup>・吉田鎮男<sup>4)</sup>

- 1) 名古屋大学大学院環境学研究科地球環境科学専攻  
〒464-8601 名古屋市千種区不老町 TEL:052-789-2595  
e-mail: tanakat@nagoya-u.jp
- 2) 名古屋大学年代測定総合研究センター
- 3) 名古屋大学博物館
- 4) (株) 東電設計

## 1. はじめに

コンクリートに従来以上の長期間耐久性が求められるにつれて、コンクリート劣化の定量的評価が問題となりつつある。たとえば、低レベル放射性廃棄物の隔離には、1000 年を超える耐久性を持つコンクリートが期待されている。

コンクリートの劣化は、究極的には組織あるいは物理強度の変化として評価されるべきものである。しかし、組織あるいは物理強度の変化は、岩石と同様にコンクリートの化学組成にも反映されると考えられる。どのような化学成分が組織劣化の指標につかえるか？コンクリートの化学的風化は、そこに含まれる石灰分と、水+二酸化炭素 ( $\text{HCO}_3^-$ ) の反応による組織劣化だとみなされよう。地球化学的に風化作用は、様々なアルカリ元素が移動し易い指標元素であろうが、大粒の骨材を含み、不均質なコンクリートでは、その定量性から最も信頼出来る指標は、炭素14であると考えられる。なぜなら、アルカリ元素は微量元素としてコンクリート中に偏在するが、炭素は石灰分としてセメント中での主成分元素の一つで、その挙動は石灰分の組織変化を直接に反映する。石灰分の起源は、地質時代の石灰岩であるから、新鮮なコンクリート中に炭素14は全く含まれない。新鮮なコンクリートが長い時間をかけ、 $\text{HCO}_3^-$ と反応すれば、反応程度が大きくなればなるほど、(その反応がセメントを溶かす方向でも石灰分を再沈殿する方向でも)、 $\text{HCO}_3^-$ は大気/地下水からの成分であるから、たつぷりと炭素14を含んでおり、コンクリート中に炭素14が増加すると期待される。

## 2. コンクリート風化におけるナチュラルアナログの考え方

コンクリートの劣化は、きわめて長い時間をかけてゆっくりと進行する。したがって室内実験で作られた風化部分をはぎ取り、その炭素14を測定するのは、風化部分量が小さく極めて困難である。本研究には、コンクリート模擬物質として十分な幅の風化(劣化)断面を持つ地質時代の石灰質砂岩の天然露頭断面を用いる。新鮮な石灰質砂岩の中に炭素14は存在しない。どのような露頭環境にある試料が研究目的に合致するかを模式的に図1に示した。まず、風化速度の定量的把握には、風化が始まった時間を特定する事が必要である。一般に風化した部分は強度が減少し、削剥されやすいので、河床で常時流水に曝されている堅岩の表面は新鮮である。

(図1の右方)(風化物質の蓄積が少ないので通常の地質の研究ではこのような所で試料を採取する)。場所によっては、石灰質砂岩の河床が段丘堆積物に覆われている場所もある(図1中央)。このような場所では、段丘堆積物に覆われた時から流水による表面削剥が止まる。しかし、 $\text{HCO}_3^-$

を含む地下水は常時流れているであろうから、地下水による石灰質砂岩の化学風化は進行する。すなわち、段丘堆積物に覆われた時から現在までの風化断面が形成される。段丘堆積物の中に木片を見出す事が出来たら、段丘の堆積年代、すなわち、風化断面の形成が始まった時間を特定出来る。試料として、その風化断面試料ならびに風化を受けていない堅岩を採集する。

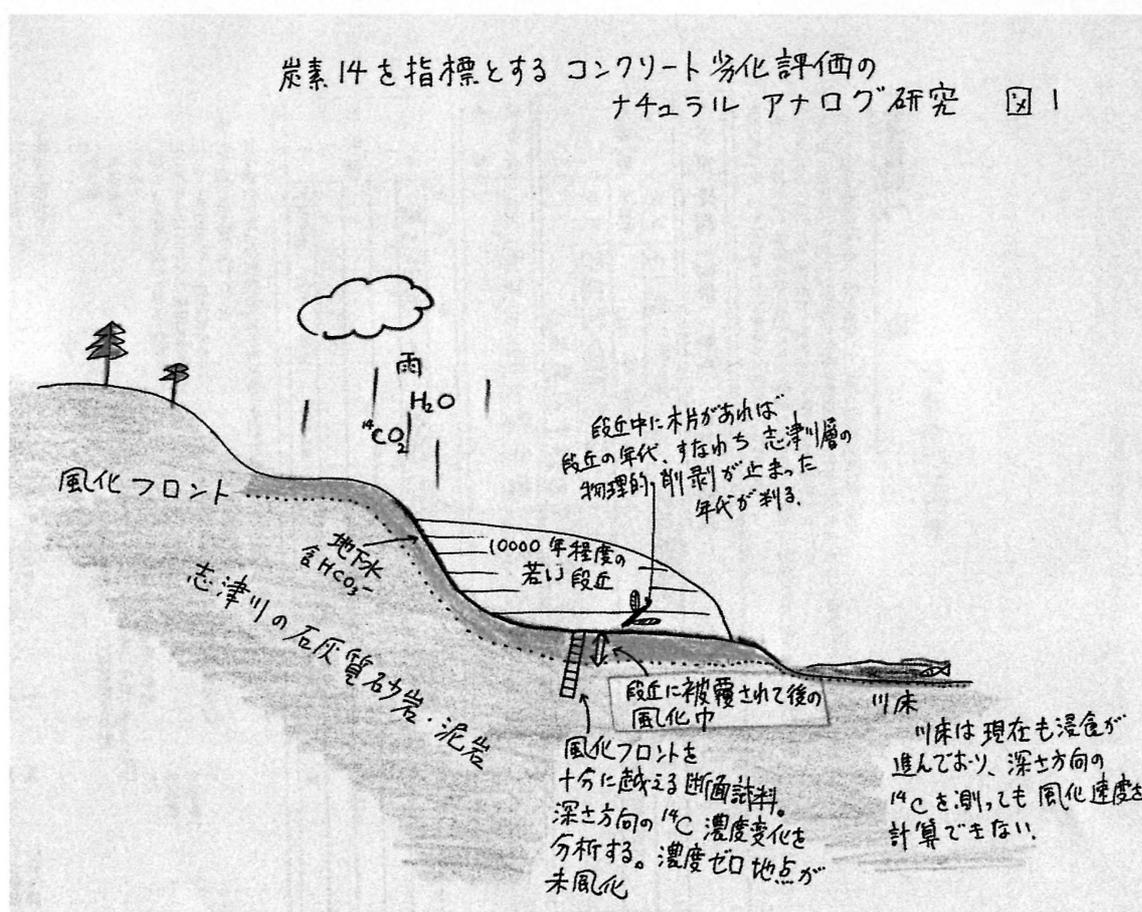


図 1 : 石灰質砂岩の風化断面を用いたコンクリート風化のナチュラルアナログの考え方。

### 3. 試料

分析試料は宮城県北東部の太平洋に面した本吉郡歌津町浪板に露出する三疊系平磯層から採集した (図 2)。竹内ほか(2005)によれば、平磯層は、一部陸成層とみなされる基底礫岩・砂岩を主とし、デイサイト凝灰岩を挟んでいる。平磯層を含む稲井層群は全域を通じて岩相変化は少なく、基底の一部は陸生層であるが、その他は浅海から陸だな海域での堆積層とされている。試料採集地層は、魚竜の一種である『稲井竜』の化石が発見された地層としても有名である。この地層が陸に近い海域での堆積物であったが故に、溶解しやすい石灰粒が砂岩の中に混在した石灰質砂岩が生成されたものと思われる。試料採集地点における、試料採取後の露頭断面写真を図 3 に示す。採取した試料は図 3 に映し込まれたタガネの位置にあり、タガネの左方約 10cm のところには幅約 2cm の風化断面が観察される。この石灰質砂岩の風化断面の鉱物学的、地球化学的、更には炭素 14 の変化を、コンクリートの長時間風化のナチュラルアナログとみなし得よう。

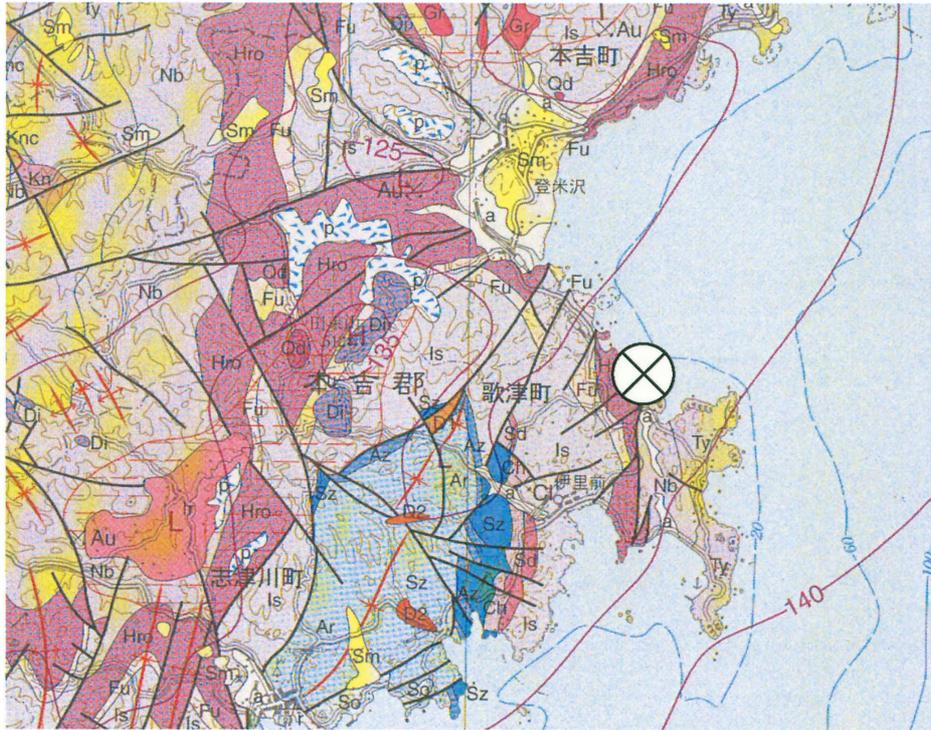


図 2 : 石灰質砂岩試料の採取地域の地質 (竹内ほか、1/20 万 一関図幅) および採集地点。図中の紫色 (Hro) 部分が三疊紀稲井層群中の平磯層および大沢層の分布域を示す。



図 3 : 分析に供した石灰質砂岩試料 06100303 の採取跡。左方に風化断面が観察される。タガネの全長は 18cm。

#### 4. 元素存在度のプロファイル

採取した岩石試料の風化面を垂直に切る方向で岩石をスライスし、その断面において、珪素、アルミニウム、鉄、カルシウム、チタン、マンガン およびカリウムの元素分布（特性エックス線強度分布）を図4に示す。相対スケールは図の右側に付けたスケールに示す。この図において試料の堆積面はほぼ立っており、チタンや鉄の分布に見られる左上から右下に走る濃淡模様が、試料本来の堆積構造に由来するものと考えられる。鉄およびマンガンは、試料の上下と右側（マンガンは計数が少ないこともあり、明瞭には認めにくい）に元素が濃集している。岩石の風化に伴い風化の進んだ部分への鉄やマンガンの濃集は、若い堆積岩や花崗岩においても良く見られる現象である（たとえば、栗山ほか、2006, Yoshida et. al., 2006）。もっとも著しい特徴は、鉄が濃集している風化部分にカルシウムがほとんど検出されない（溶脱してしまっている）ことである（図4において二つの元素分布領域を注意深く対比されたい）。

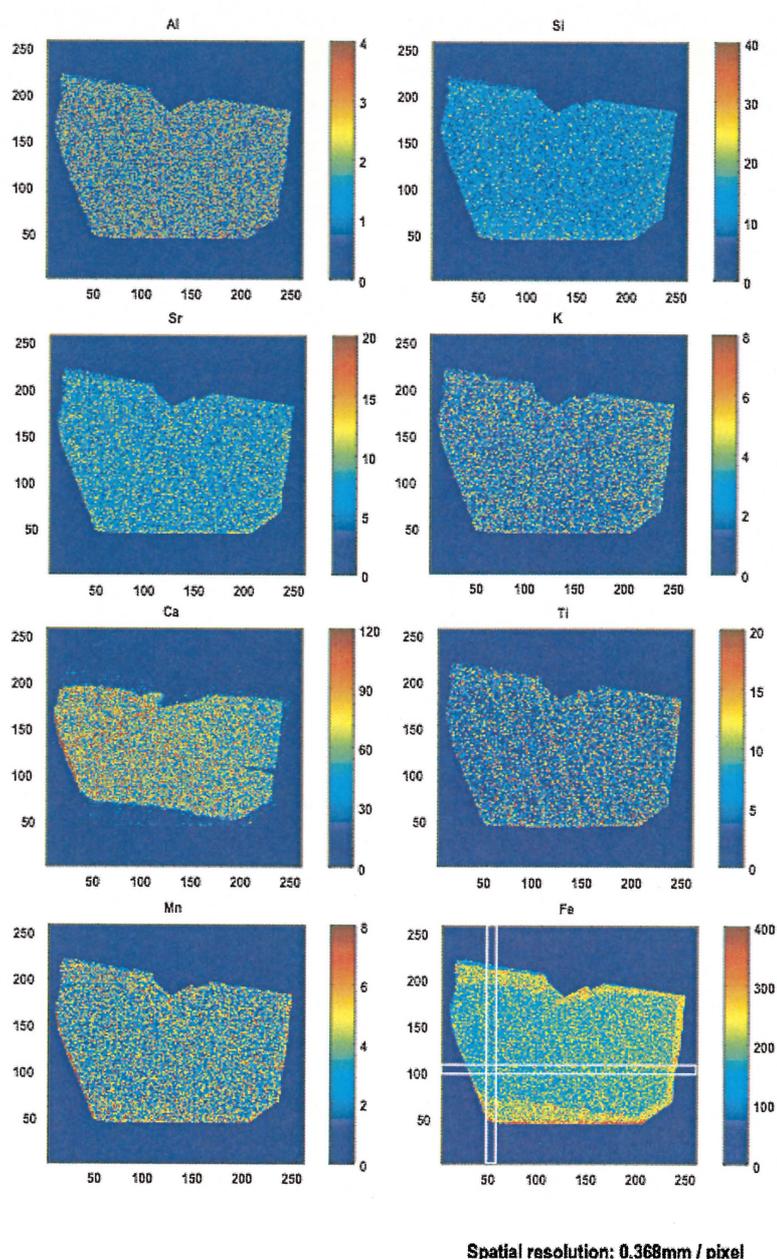


図4：石灰質砂岩 06100303 の風化断面の元素存在度プロファイル。

## 5. 炭素 14 濃度のプロファイル

### 5-1 測定概要

石灰質砂岩試料 06100303 を風化面に直交した約 1cm 厚さの断面にスライスした。岩石表面の変質部と、岩石内部の変質していない部分に分け、それぞれを乳鉢で粉砕した。粉砕した粉末試料を 85%リン酸によって分解し、発生した試料ガスを、二酸化炭素ガス精製ガラスラインの真空中にて精製した。精製された二酸化炭素ガスを鉄触媒下、水素を用いて、650℃に 6 時間加熱して還元し、グラファイトを作成した。このグラファイトをアルミニウム製のターゲットホルダーに詰めて、名古屋大学年代測定総合研究センターの加速器質量分析計によって  $^{14}\text{C}$  濃度を測定した。標準試料としてはシュウ酸 (NIST SRM4990C) を用いた。

### 5-2 測定結果

表 1 に、リン酸分解を行なった際の炭素収量、得られた二酸化炭素の炭素安定同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ ) の結果を示す。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  の測定は、名古屋大学年代測定総合研究センターの気体用質量分析計 (Finnigan MAT-252) を用いて行なった。

表 1. 石灰質砂岩試料の炭素収量、炭素安定同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ ) の結果

分析試料	試料量 (g)	炭素量 (mg)	炭素収率 (%)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (‰)
未変質部	0.51747	7.71	0.11%	+1.31
変質部-1	0.70888	0.105	0.015%	+3.45
変質部-2	1.13576	0.167	0.015%	---
変質部-3	6.28842	1.16	0.018%	---

表 1 から判る様に、変質部は、変質していない部分に比べて、ほぼ 10 分の 1 の炭素量である。上記 4 においても議論をしたように、変質を受けかなりの炭酸成分が抜け出していることがわかる。分析した石灰質砂岩の試料は、海岸で採取されたものであり、海水による風化・浸食の影響を受けていると考えられる。北緯 40 度における表層海水の  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  値は+2‰位と報告されており (Kroopnick *et al.*, 1977)、南三陸町歌津の海岸での海水の  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  値が+2‰かどうかは、今の段階では不明であるが、変質部は、海水の  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  の影響を受けて、値が変化したことが示唆される。

次に、石灰質砂岩の  $^{14}\text{C}$  測定結果を表 2 に示す。 $^{14}\text{C}$  濃度値は、同時に測定している  $\delta^{13}\text{C}$  を用いて conventional  $^{14}\text{C}$  年代 (同位体分別補正  $^{14}\text{C}$  年代) を算出したものであるが、これまでの議論から明らかなように、年代“値”は全く意味を持たない値である。

これらの結果から、石灰質砂岩試料の変質を受けていない新鮮な部分は  $^{14}\text{C}$  を全く含んでおらず、変質を受けた部分は明らかに  $^{14}\text{C}$  を含んでいることがわかる。

表 2. 石灰岩砂岩試料の  $^{14}\text{C}$  測定結果

試料番号	試料説明	$^{14}\text{C}$ 濃度 (/modern $^{14}\text{C} \pm 1\sigma$ )	$^{14}\text{C}$ 年代 (BP+/- $1\sigma$ )	測定番号 (NUTA2-)
1. Ori-1-Cacite	石灰質砂岩 (未変質部分-1)	-0.00004±10.10137	検出限界	12386
2. Ori-2-Calcite	石灰質砂岩 (未変質部分-1)	-0.00137±0.27690	検出限界	12387
3. Alt-Calcite	石灰質砂岩 (変質部分-3)	0.54773±0.00557	4836±45	12388

## 6. 考察

コンクリート劣化の指標は、様々に考えられている。アルカリ元素は、水への溶解度が大きく、測定に有利な指標と考えられるが、本研究では、石灰質砂岩にはアルカリ元素存在度が小さい事もあってか、風化に伴う明瞭な変化は見られなかった。本研究では、鉄およびマンガンの溶脱が明瞭に観察された。元素の中でもっとも明瞭な風化指標は、カルシウム（図4）と炭素（表1：炭酸として含まれる炭素）であった。しかしながら、骨材を含むコンクリートに応用した場合は、元来の新鮮なコンクリート中の値が骨材等の違いにより変化し、一定でないと考えられる。さらには、これらの元素1重量%中の1/100の変動を定量するのは不可能である。

本研究で、風化を被っていない新鮮な石灰質砂岩中の炭素14量は、確実にゼロであることが確認された。名古屋大学の加速器質量分析計の炭素14感度は、0年代値量の約1/1000である（1/1000の劣化/汚染を検出し得る）。石灰質砂岩の風化部分では、炭素の半分が、現生の炭素に置き換割っている事が確認された。本炭素14量法は極わずかな初期風化でも把握する事が出来ることが確認された。

今後、最近建造されたコンクリート建造物中の新鮮なコンクリートには、炭素14が含まれない事を確認すると共に、手法の感度が良い事を利用して、建造年代の明らかな人工のコンクリート試料に対しても適用を試みたい。更には、試料として用いた石灰質砂岩に、力学特性などの工学的検討を加えるならば、工学的劣化度と、炭素14風化度の比較をより確実なものに出来よう。

## 文献

- P.M. Kroopnick, P.M., S.V. Margolis, S.V. and C.S. Wong, C.S. (1977)  $\delta^{13}\text{C}$  variations in marine carbonate sediments as indicators of the  $\text{CO}_2$  balance between the atmosphere and oceans, in: The fate of fossil fuel  $\text{CO}_2$  in the oceans. Andersen, N.R. and Malahoff, A. eds., pp. 295-321, Plenum Press.
- 栗山健弘・吉田英一・山本博文・勝田長貴(2006) 河岸段丘礫の表面風化にみる酸化フロントの形成とその移動速度。地質学雑誌 vol.112, 136-152.
- 竹内 誠・鹿野和彦・御子柴真澄・中川 充・駒沢正夫(2005) 20万分の1地質図幅「一関」。産業技術総合研究所 地質調査総合センター。
- Yoshida H., Yamamoto, K., Yogo, S. Murakami, Y. (2006) An analogue of matrix diffusion enhanced by biogenic redox reaction in fractured sedimentary rock. J. geochemical Exploration, 90, 134-142.

## **$^{14}\text{C}$ abundances: An index for weathering of concrete construction**

**Tsuyoshi Tanaka<sup>1)</sup>, Masayo Minami<sup>2)</sup>, Hidekazu Yoshida<sup>3)</sup>, Shizuo Yoshida<sup>4)</sup>**

1) Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University

Chikusa, Nagoya 464-8601, Japan

2) Center for Chronological Research, Nagoya University

3) Nagoya University Museum, Nagoya University

4) Tokyo Electric Power Services Co., Ltd. (TEPSCO)

### **Abstract**

$^{14}\text{C}$  abundances are measured across a weathering rind formed in Triassic calcareous sandstone.  $^{14}\text{C}$  has not been detected by our sensitive AMS in the fresh sandstone, while about a half amount of the present  $^{14}\text{C}$  is detected in the weathering rind of the sandstone.  $^{14}\text{C}$  is found to be a sensitive index of concrete weathering. The fresh concrete made from natural limestone does not contain any  $^{14}\text{C}$ . Weathering in atmospheric condition will replace the dead carbon in the concrete with radiogenic  $^{14}\text{C}$  and will be able to detect easily.