

石灰質砂岩の炭素 14 を指標とする風化評価 ーコンクリート風化のナチュラルアナログ研究としてー

南 雅代¹⁾・池田晃子¹⁾・吉田英一²⁾・田中 剛³⁾

1) 名古屋大学年代測定総合研究センター 〒464-8602 名古屋市千種区不老町

2) 名古屋大学博物館 3) 名古屋大学大学院環境学研究科

【はじめに】

コンクリートの組織劣化は、コンクリート中の余剰水分に大気からの炭酸ガスが溶け込んで(水+二酸化炭素; HCO_3^-)化学反応(“中性化”)をおこし、コンクリート中の酸化カルシウムが水酸化カルシウム、さらには炭酸カルシウムに変化することによって生じる。したがって、コンクリート中の炭素の挙動は組織変化を直接に反映すると考えられる。本来、石灰分は地質時代の石灰岩起源であり、新鮮なコンクリート中に放射性炭素は全く含まれない。しかし、新鮮なコンクリートが大気からの HCO_3^- と反応すれば、時間と共に多量に現生の放射性炭素を含むことになり、コンクリート中での ^{14}C 濃度の増加が期待される。つまりコンクリートの組織変化速度を見積もることが可能になると考えられる。

田中ほか(2008)は、十分な幅の風化(劣化)断面を持つ地質時代の石灰質砂岩を模擬物質として、予備的なコンクリート風化のナチュラルアナログ研究を行った。その結果、石灰質砂岩の風化変質部は風化を受けていない新鮮な部分に比べてほぼ 10 分の 1 の炭素量であり、また、現代炭素を含んでいることが明らかになった。石灰質砂岩においては、カルシウムの大部分が炭酸カルシウムとして含まれていると考えられ、石灰質砂岩の風化がコンクリートの風化に直接結びつくわけではないものの、風化によるコンクリートの組織変化に対する 1 指標を与える可能性がある。本研究では、さらに石灰質砂岩の風化断面を細分化し、風化部分の炭酸成分の溶出、現生の炭素への置換の様子を詳細にみることを目的とした。

【試料】

分析試料は、宮城県東北部の本吉群南三陸町歌津海岸に露出する三疊系平磯層から採集した(図 1 中の館浜と浪板)。平磯層は、基底礫岩・砂岩を主とし、デイサイト凝灰岩を挟むと報告されている(竹内ほか, 2005)。平磯層を含む中-下部三疊系の稲井層群は、全域を通じて岩相変化は少なく、その他は浅海から陸だな海域での堆積物である。本地域の石灰質砂岩は、溶解しやすい石灰粒が砂岩の中に混在して生成されたと思われる。

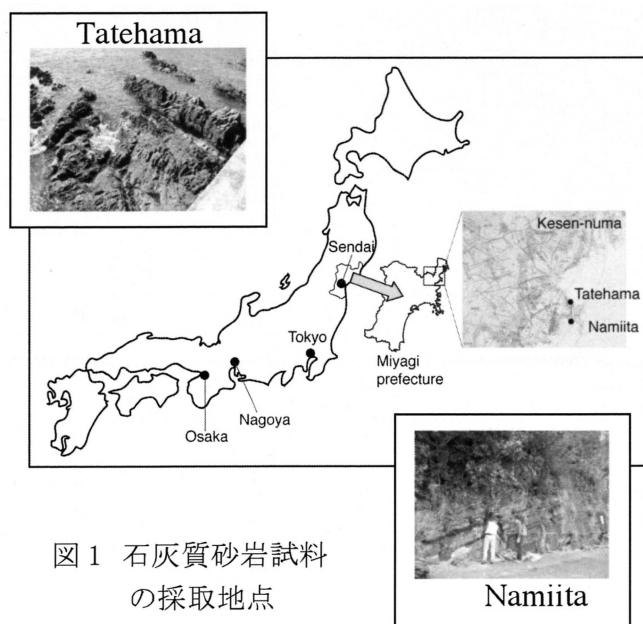


図 1 石灰質砂岩試料の採取地点

図 2 に、館浜における試料採取地点の露頭および試料写真を示す。表面部が風化し、変色しているのが観察される。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、元素の濃集分布を把握するために、走査型 X 線分析顕微鏡 (Scanning X-ray Analytical Microscope, SXAM) を用いて、Ca、Fe、M 等の元素イメージングを行なった。また、岩石表面から岩石内部方向に 5mm から約 1cm 厚さに岩石を 6 部分にスライスし (図 2 中の 1 から 6)、風化部分と風化していない部分に分けた。

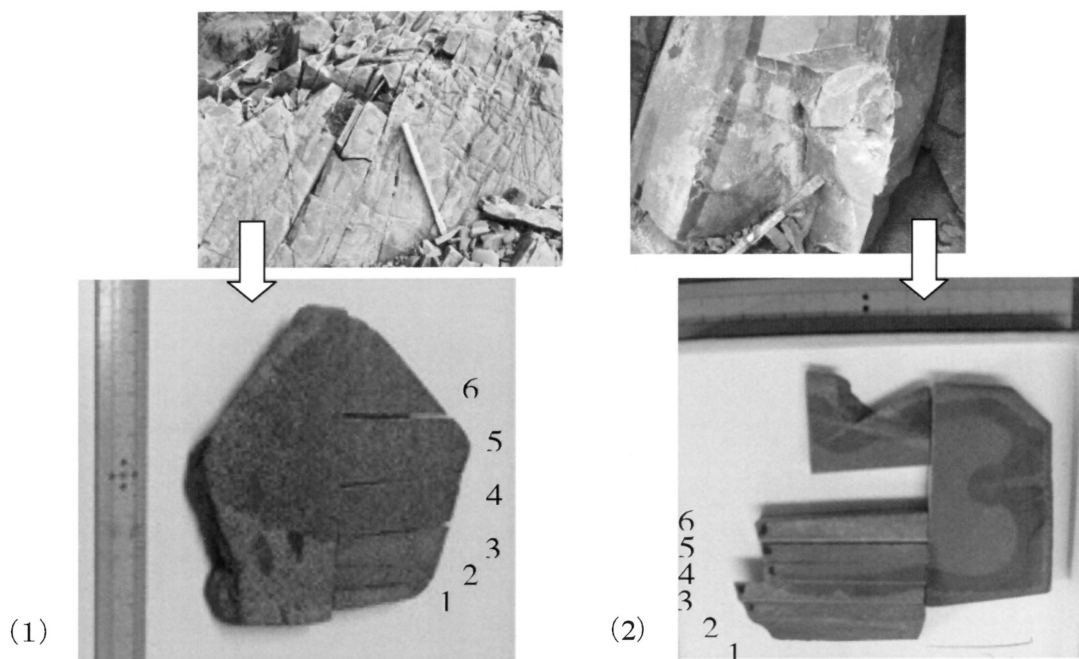


図 2 分析に用いた石灰質砂岩: (1) 館浜で採取 (2) 浪板で採取

【実験方法】

岩石表面の風化した部分から、岩石内部の風化していない部分にかけて分割した試料をそれぞれを乳鉢で粉砕した。粉砕した試料を 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℃で 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 (HVEE model 4130-AMS) によって ^{14}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。一部の試料片に関しては、名古屋大学年代測定総合研究センターの波長分散型蛍光 X 線分析装置 (Shimadzu XRF-1800) により、主成分元素存在度を測定した。ガラスビーズは、試料 0.7g とホウ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 6.0g を混合し、1000℃で 15 分×2 回溶融することにより作成した。

また、切り分ける前の石灰質砂岩風化断面片の元素イメージングを、堀場製作所の SXAM (XDT-2000V) を用いて行なった。SXAM は、X-Y 走査試料台の走査試料に X 線ガイドチューブで絞った一次 X 線を照射し、試料から放射された蛍光 X 線を計測することによって、蛍光 X 線強度の走査画面と蛍光 X 線エネルギースペクトルを得る装置である。

【実験結果】

1. SXAM 化学分析

図 3 に、館浜試料の結果を示す。図 3 に示すカラーマッピングは、図の右側に付けたスケール色の変化が蛍光 X 線のカウント数に対応し、1 つの元素に対しては、色が赤に近いほど相対的に数が多いことを示す。明瞭ではないが、Fe、Mn、Cl 等は、試料の下側（風化部分）に元素が濃集しており、また、Ca の著しい溶脱が生じていることがわかる。

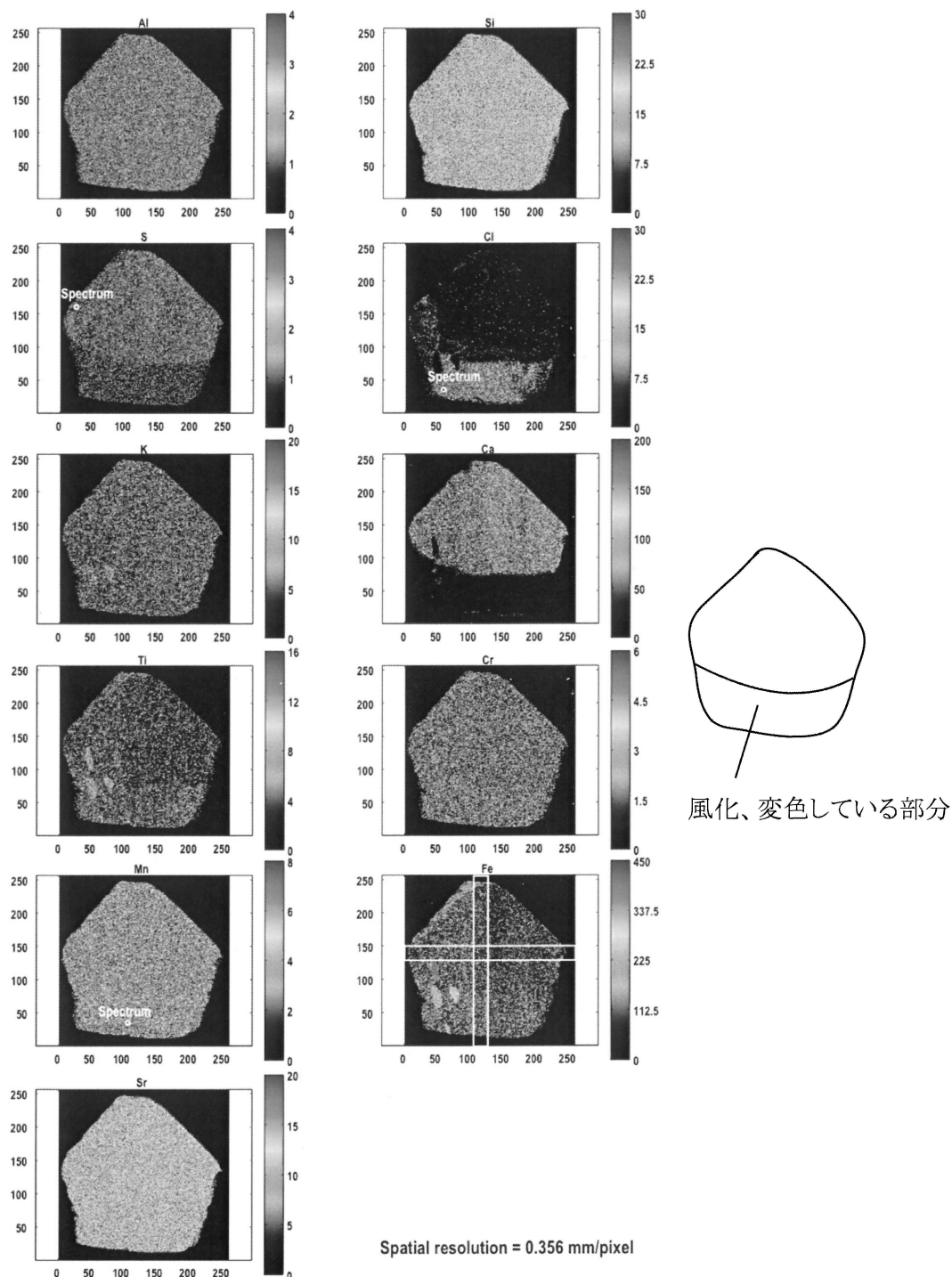


図 3 館浜石灰質砂岩の風化断面の元素マッピング

図4に、浪板試料のSXAMによる測定結果を示す。館浜試料と同様に、風化を受けている試料の上下と右側にFeおよびMnが濃集しており、一方、Caの溶脱が生じている。岩石の風化に伴い、風化の進んだ部分へのFeやMnの濃集は、若い堆積岩や花崗岩においても見られる現象である（e.g., 栗山ほか, 2006; Yoshida et al., 2006）。肉眼観察に基づく変色部分（図2）において、風化による二次的な元素移動が生じていることがわかる。館浜、浪板いずれの石灰質砂岩試料においても、風化部分において石灰成分が溶脱し、酸素濃度の高い岩石表面部で、FeおよびMnを含む二次鉱物が沈殿したと考えられる。

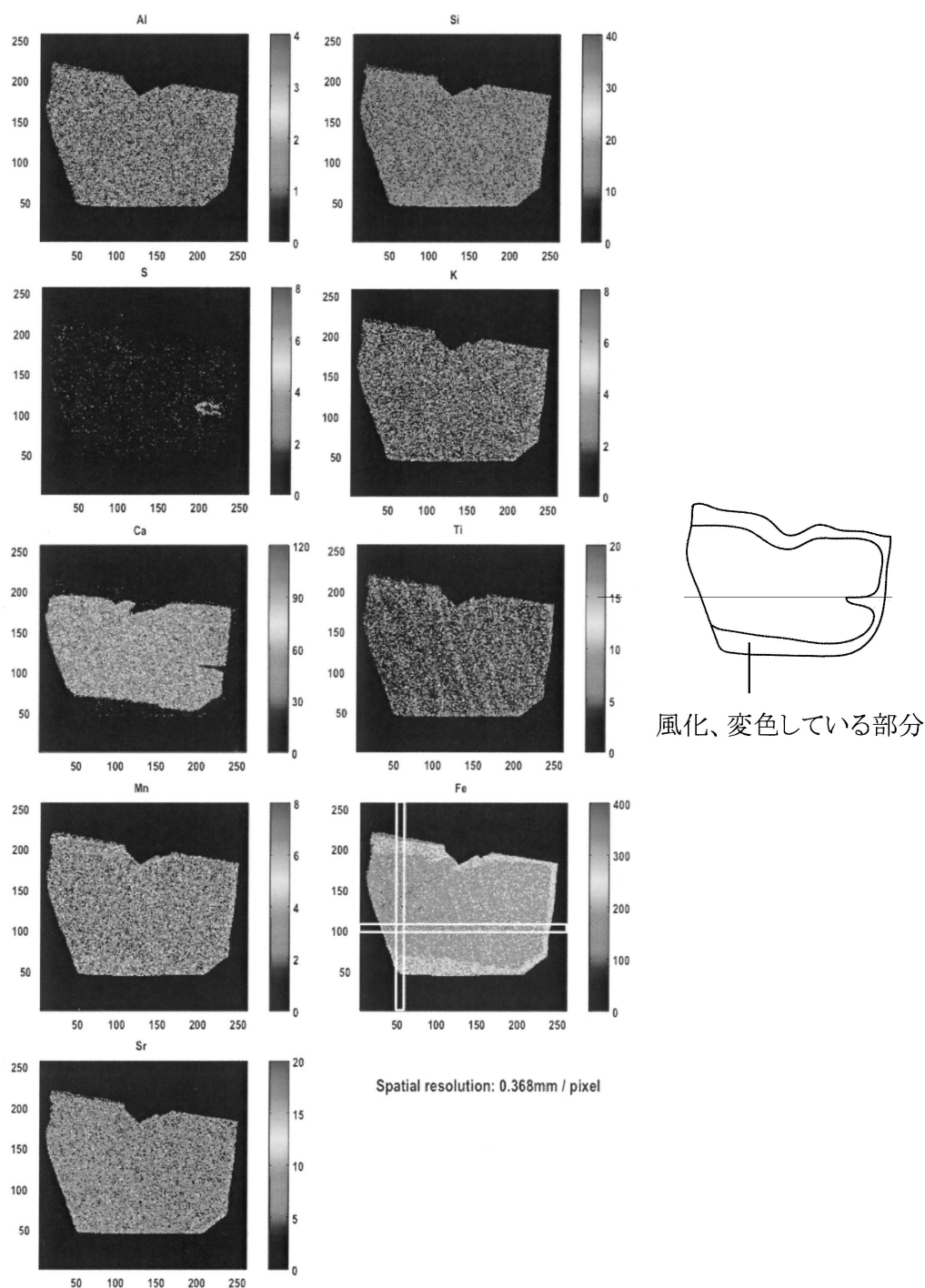


図4 浪板石灰質砂岩の風化断面の元素マッピング

2. XRF 分析

図 2 の試料断片 1 (岩石表面の風化部分) から 4 (未風化の部分) についての XRF 分析結果を表 1 に示す。また図 5 に、いくつかの元素に関して Ti 濃度で規格化した濃度変化を試料断片毎に示す。この結果から、浪板の石灰質砂岩は、岩石表面部に向かうほど Ca の濃度が低くなり、溶脱が進んでいると考えられるのに対し、館浜の石灰質砂岩は、同様に表面の風化部分で Ca の濃度が低いものの、最表面部では Ca の濃度が逆に少し高くなっていることがわかる。他の元素に対しても、浪板の石灰質砂岩は岩石表面部に向かうほど濃度が高いのに対し、館浜の石灰質砂岩は最表面部では濃度が逆に少し低くなっている。館浜と浪板の試料は、同じ石灰質砂岩でも館浜試料の方が Fe および Mg の含有量が低い等、化学組成がかなり異なっており、風化の受け方も異なっていたと考えられる。栗山ほか (2006) は、砂岩礫においては風化部の構造がエッジ形成タイプ (風化部の先端と溶在酸素の拡散・浸透に遅延が生じるために、酸化フロント先端部分へ Fe が濃集している)、玄武岩では漸移的变化タイプ (Ca を多く含む斜長石等の造岩鉱物の溶脱によって、空隙が新たに形成されるため、酸化フロントと風化部の先端がほぼ一致) であり、岩石組織の違いと構成鉱物の成分や溶解の仕方の違いによって、風化の受け方が異なる可能性があるとして報告している。風化部において、館浜試料はエッジ形成タイプの元素濃集、浪板試料は漸移的变化タイプの元素濃集を示している。今後、館浜と浪板の試料の鉱物粒子の大きさ、空隙率を測定して、同じ石灰質砂岩試料で風化の拡散・浸透が異なった原因を明らかにする必要がある。コンクリートにおいては、70~80% を占めている骨材 (砂、砂利、碎石等) がコンクリートの元素・鉱物組成を決定し、この骨材の性質がコンクリートの風化 (劣化) の受け方を左右する。したがって、風化によるコンクリート中の元素の溶脱の仕方が骨材の種類によって変化し、定量的な風化指標に用いるには難しいと考えられる。

表 1 館浜および浪板石灰質砂岩断片の主成分元素存在度 (wt%)

Sample No.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Tatehama 1	71.2	0.25	12.92	3.03	0.05	1.36	1.12	4.43	1.86	0.07
Tatehama 2	72.5	0.26	13.28	3.04	0.06	1.35	0.26	4.41	1.92	0.07
Tatehama 3	72.4	0.27	13.34	3.08	0.06	1.39	0.92	4.44	1.86	0.07
Tatehama 4	62.9	0.22	11.77	2.56	0.05	1.25	10.22	3.65	1.62	0.06
Namiita 1	61.9	0.95	15.18	9.10	0.10	4.44	2.31	3.38	0.56	0.25
Namiita 2	56.5	0.87	14.13	7.80	0.08	4.06	7.73	3.04	0.52	0.23
Namiita 3	53.0	0.78	13.51	7.11	0.08	3.88	11.33	2.84	0.50	0.22
Namiita 4	53.1	0.79	13.50	7.10	0.08	3.93	11.29	2.82	0.51	0.22

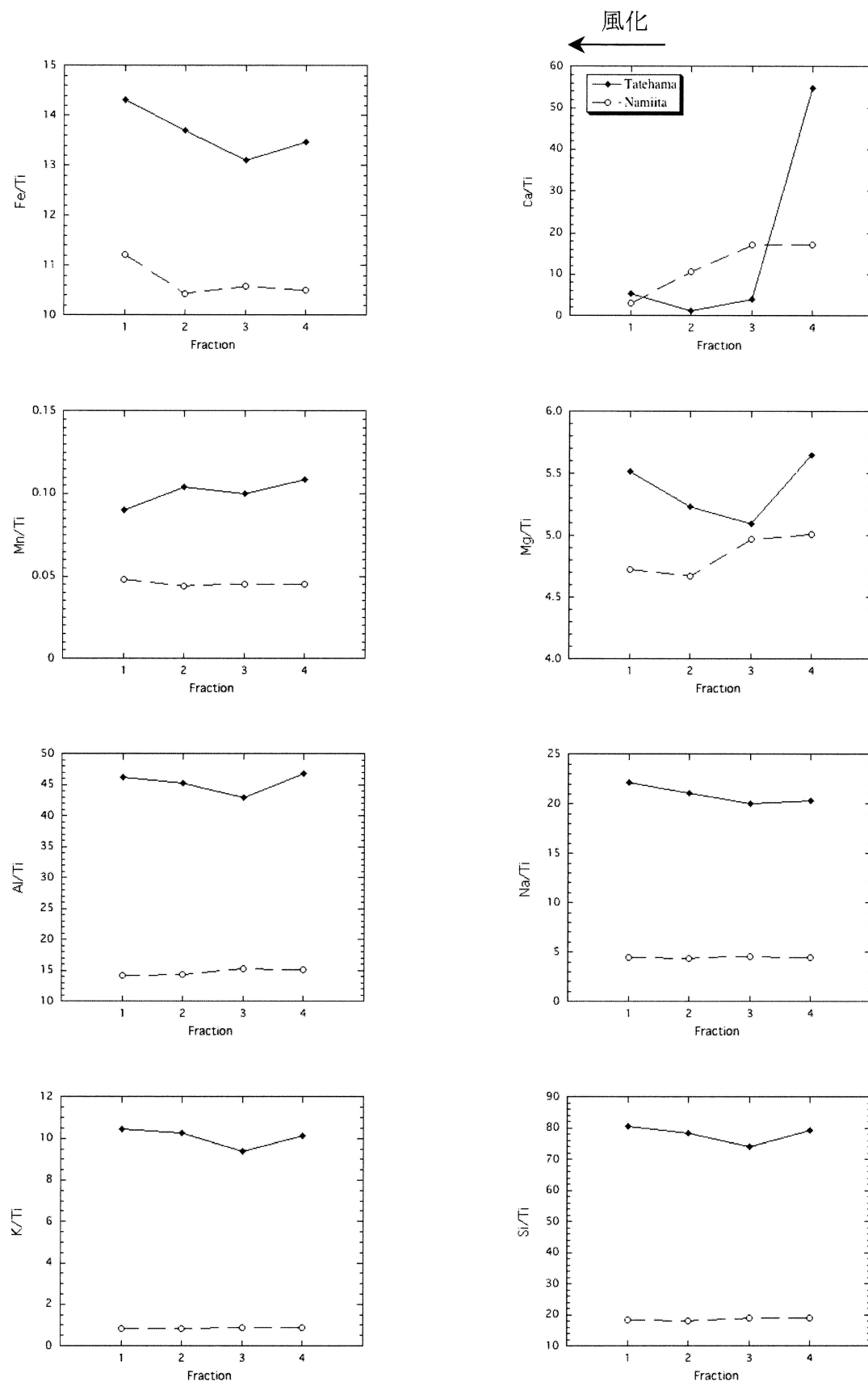


図5 館浜および浪板石灰質砂岩の風化に伴う元素存在度変化

3. 炭素含有量および ^{14}C 濃度測定

表 2 に、館浜および浪板石灰岩試料の断片毎の炭素含有量および ^{14}C 濃度の測定結果を示す。また、風化に伴う炭素含有量の変化を図 6 に示す。いずれの石灰質砂岩も、風化部は、未風化の部分に比べて、ほぼ 100 分の 1 の炭素含有量であり、風化を受けてかなりの炭酸成分が抜け出していることがわかる。浪板試料は岩石表面部に向かうほど炭素濃度が低くなっており、館浜試料も同様の傾向が見られるが、最表面部では濃度がわずかに高くなっている。この傾向は、図 5 中の Ca 濃度変化と同じである。 Ca と炭素の溶脱が、どのような関係にあるかをみるために、同じグラフ上にプロットしたのが図 7 である。この図から、 Ca よりも炭素の方が風化に鋭敏であることがわかる。

図 8 に、石灰質砂岩の風化に伴う ^{14}C 濃度変化を示す。館浜、浪板いずれの石灰質砂岩も、風化を受けていない新鮮な部分は ^{14}C を含んでおらず、風化を受けた部分は現生の ^{14}C の混入が見られた。特に、館浜試料の最表面部に含まれる ^{14}C はほぼ現生のものであることがわかる。館浜石灰質砂岩は図 1 中の写真に示すように、常に海水がかかる場所から採取したため、風化部は海水の影響がでていると考えられる（図 3 の風化部分への Cl の元素濃集もこのことを支持する）。館浜、浪板試料いずれも、炭素含有量が最小のフラクションにおいて、回収炭素量が少なく ^{14}C 濃度測定ができなかったが、今後、この部分の ^{14}C 濃度測定を行うとともに、炭素が石灰質砂岩の風化部でどのような相に入っているのかを明らかにしていく必要がある。

表 2 館浜および浪板石灰質砂岩の炭素含有量および ^{14}C 濃度

Sample fraction	Carbon (wt%)	^{14}C concentration ($\times \text{modern } ^{14}\text{C}$)	Lab. Code # (NUTA2-)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
Tatehama 1	0.06	1.10352 $\pm$ 0.00592	13180	-6.8
Tatehama 1.5*	0.02	0.55141 $\pm$ 0.00307	12388	3.4
Tatehama 2	n.d.	n.d.	---	---
Tatehama 3	0.001	n.d.	---	---
Tatehama 4	1.20	0.00629 $\pm$ 0.00029	13181	1.9
Tatehama 5*	1.49	0.00364 $\pm$ 0.00040	12386	1.3
Tatehama 6	1.67	0.00256 $\pm$ 0.00027	13182	-0.4
Namiita 1	0.001	n.d.	---	---
Namiita 2	0.56	0.01221 $\pm$ 0.00031	13575	0.0
Namiita 3	1.31	0.00416 $\pm$ 0.00028	13183	1.3
Namiita 4	1.23	0.00349 $\pm$ 0.00024	13576	2.0

*“Tatehama 1.5”および“Tatehama 5”の値は、田中ほか (2008)の表 2 のデータから再計算を行なった値である。

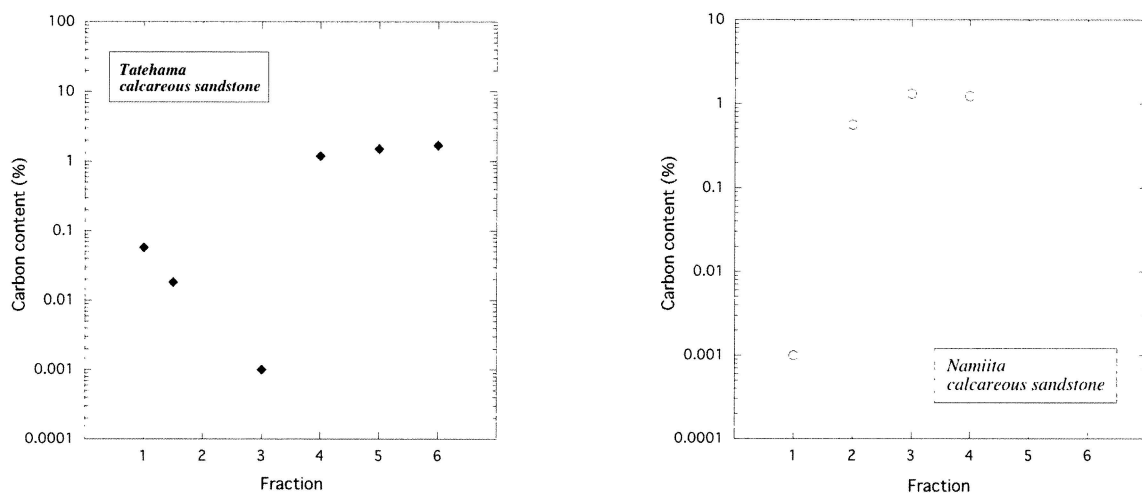


図 6 館浜および浪板石灰質砂岩の風化に伴う炭素含有量変化

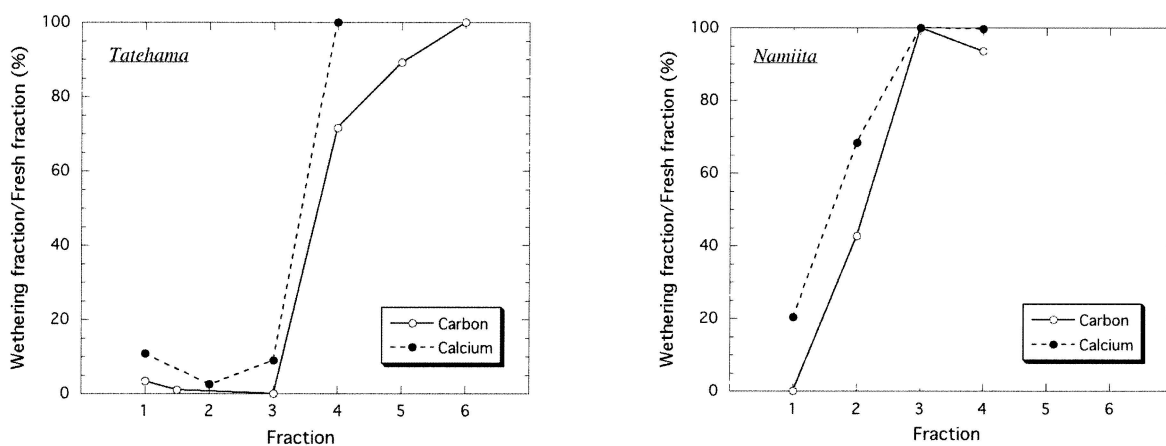


図 7 館浜および浪板石灰質砂岩の風化に伴う炭素とカルシウムの溶脱

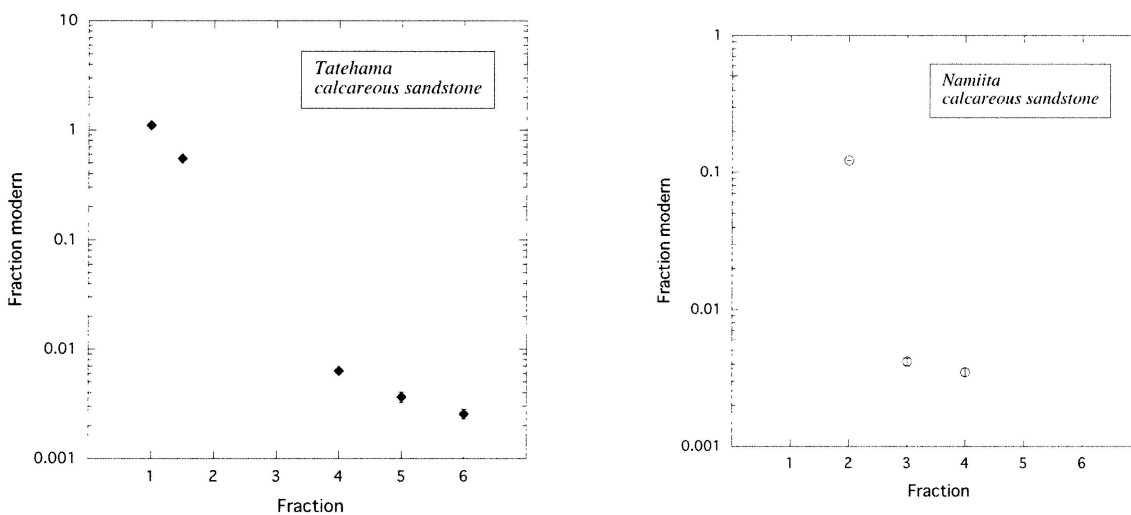


図 8 館浜および浪板石灰質砂岩の風化に伴う ^{14}C 濃度変化

【考察】

岩石の風化現象は、化学的には岩石-水反応に伴う鉱物の溶解や沈殿等の二次的な元素の移動によって進行する。本研究の石灰質砂岩試料も風化部において Ca が著しく溶脱し、その他の主成分元素に関しては、館浜試料では明らかに増加、浪板試料ではわずかに減少している。館浜と浪板試料の風化による元素の溶脱・付加の仕方の違いは、両者の試料の構成鉱物・空隙率の違いによるものと考えられる。また、館浜、浪板試料ともに、風化には雨水との反応が関係していると考えられるが、館浜試料においては、特に海水がかかる場所に位置していたため、最表面部は海水との反応が効いて、浪板試料とは異なる元素の挙動を示したと考えられる。一方、 ^{14}C を風化指標として用いる場合、新鮮な石灰質砂岩中の石灰分は地質時代の石灰岩起源であり、 ^{14}C は含まれないことから、外から付加された ^{14}C が極微量でも鋭敏に検出可能であることが本研究から明らかになった。館浜、浪板試料いずれも、風化が進むとともに濃度が上昇しており、石灰質の岩石に対して ^{14}C 濃度を普遍的な風化指標として用いることが可能であることが示唆された。今後は、別の地域の石灰質の岩石の分析を行うとともに、建造年代の明らかな人口のコンクリート試料に対しての適用を試みる予定である。

【謝辞】

岩石スライスに関しては名古屋大学博物館の與語節生氏に、試料採取に関しては（株）東電設計の吉田鎮男氏に、XRF 分析においては名古屋大学年代測定総合研究センターの鈴木和博教授ならびに後藤晶子博士にお世話になりました。ここに記して感謝の意を申し上げます。

【引用文献】

- 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, 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.
- 田中 剛・南 雅代・吉田英一・吉田鎮男 (2008) 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}C 存在度変化. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, XIX, 66-72.
- Yoshida, H., Yamamoto, K., Yogo, S. and Murakami, Y. (2006) An Analogue of matrix diffusion enhanced by biogenic redox reaction in fractured sedimentary rock. Journal of Geochemical Exploration, 90, 134-142.

A weathering assessment of calcareous sandstone using radiocarbon -A natural analogue study for weathering of concrete construction-

Masayo Minami¹, Akiko Ikeda¹, Hidekazu Yoshida² and Tsuyoshi Tanaka³

1) Center for Chronological Research, Nagoya University, Nagoya 464-8602

2) The Nagoya University Museum, Material Research Section, Nagoya 464-8601

3) Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Nagoya 464-8601

Weathering rinds in two Triassic calcareous sandstones collected from Tatehama and Namiita at the Sanriku seashore, northeast Japan, were investigated to clarify the process of elemental migration, especially modern radiocarbon (^{14}C) accumulation caused by atmospheric CO_2 , during chemical weathering. Major element and carbon concentrations together with ^{14}C abundances were measured across weathering rinds of the sandstones. Specific depletion of calcium and carbon concentrations, and enrichment of iron concentration were observed in the weathering rinds for the both calcareous sandstones. The result indicates that calcareous phase in weathering rinds has been leached, and that ferrous ion has been accumulated in the rims by oxidization after migration under reducing subsurface during chemical weathering. It is noted that the Tatehama and Namiita sandstones have different behavior of migration for some elements such as calcium and magnesium in the extreme rims: a little enrichment and gradual depletion for the Tatehama and Namiita samples, respectively. The difference might be due to seawater-rock interaction because the Tatehama sample occurs near seashore lapped by wave and the Namiita sample does not. On the other hand, the both sandstones show the same ^{14}C accumulation behavior in weathering rinds. ^{14}C was not detected in the fresh fractions of the calcareous sandstones, due to ^{14}C -free (dead) carbon contained in a fresh Triassic limestone, while modern ^{14}C was detected in the weathering rinds. The modern ^{14}C could be originated from atmospheric CO_2 . From this study, ^{14}C is found to be a sensitive and general index of weathering of calcareous stones. Therefore, ^{14}C could be used as a sensitive index of concrete weathering.