

## 放射性炭素を用いたコンクリートの中性化時期の推定 Age determination of carbonation of concrete using radiocarbon

浅原良浩<sup>1\*</sup>, 南雅代<sup>2</sup>, 丸山一平<sup>1</sup>, 吉田英一<sup>3</sup>, 田中剛<sup>1</sup>

Yoshihiro Asahara<sup>1</sup>, Masayo Minami<sup>2</sup>, Ippei Maruyama<sup>1</sup>, Hidekazu Yoshida<sup>3</sup>, Tsuyoshi Tanaka<sup>1</sup>

<sup>1</sup>名古屋大学環境学研究科・<sup>2</sup>名古屋大学年代測定総合研究センター・<sup>3</sup>名古屋大学博物館

<sup>1</sup> Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8601, Japan

<sup>2</sup> Center for Chronological Research, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8602, Japan

<sup>3</sup> The Nagoya University Museum, Chikusa, Nagoya 464-8601, Japan

\* Corresponding author. E-mail: asahara@eps.nagoya-u.ac.jp

### Abstract

Radiocarbon method has been applied to concrete in order to estimate progression and age of carbonation in concrete. Concrete cores from a building constructed in 1967 on the campus of Nagoya University, Japan, were collected in 2008, and were investigated for  $^{14}\text{C}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , and carbon content. The amount of carbon dioxide was 8 % at the concrete surface where the concrete is highly carbonated, decreasing with depth, and was 1 % at the depth where carbonation is hardly observed. The measured  $^{14}\text{C}$  values were 144 to 148 pMC at the carbonated surface and 71 to 82 pMC at the depth of less carbonation, decreasing from the surface down to the depth. These profiles can be interpreted as the following: (1) The age of carbonation in the concrete can be estimated by the variation of  $^{14}\text{C}$  and carbon concentrations, coupled with atmospheric  $^{14}\text{C}$  value at 1967 (~170 pMC: Hua and Barbetti, 2004) and the present one (~100 pMC). Most part of  $\text{CO}_2$  in the surface concrete is estimated to be absorbed and fixed in ten years after construction. (2) The deeper part of the concrete also contains small amount of atmospheric  $\text{CO}_2$ , which is 43 to 78 % of  $\text{CO}_2$  in the deeper part. However,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  value in the deeper part is -25 to -21 ‰, and is significantly lower than those of atmospheric  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}=-8$  ‰) and marine sedimentary limestones with geological ages ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}=0$  ‰). Carbon isotope compositions,  $^{14}\text{C}$  and  $\delta^{13}\text{C}$ , in the deeper part of concrete cannot be explained by a simple mixing of the two components. There are two possible causes of the lowest  $\delta^{13}\text{C}$  value: material originating from cements and/or concrete, and direct absorption of atmospheric  $\text{CO}_2$  by high-pH cement solutions with kinetic effects in the high-pH zone.

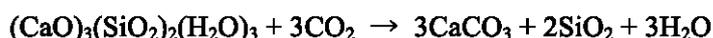
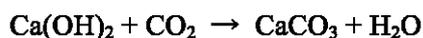
*Keywords: radiocarbon;  $^{13}\text{C}$ ; concrete; carbonation; age*

### 1. はじめに

社会基盤を支えるコンクリート構造物は、その長期耐久性が期待されている一方、劣化が大きな問題ともなっている。現在、日本においては昭和 30~40 年代の高度経済成長期に造られたコンクリート構造物の老朽化が進行しており、これらのコンクリート構造物の健全度診断の必要性が高まっている。

コンクリートの主な劣化要因のうち、中性化はすべてのコンクリート構造物に関わる現象である。中性化は、コンクリートの主成分であるセメント水和物に大気からの炭酸ガスが溶け込むことにより進行する。セメント

水和物は pH>13 の高アルカリ物質であり、コンクリートの空隙内を拡散しながら浸入してきた二酸化炭素と反応し、炭酸塩を生成する。



この中性化による大きな問題は、炭酸塩化したコンクリート部分の pH 低下である。中性化により pH が 11 より低くなると、コンクリート構造物内の鉄筋を覆う酸化鉄の不動態膜が破壊され、水および酸素の供給により鉄筋の腐食が生じる。腐食の進行によりコンクリートにひび割れが生じ、コンクリート構造物の組織・物理強度の変化として現れ、最終的にコンクリート構造物の劣化へと繋がる。

コンクリートの現時点の劣化度については、組織・物理強度、化学組成など様々な評価指標があるが、中性化の進行速度やひび割れの形成時期の特定などコンクリート構造物の時系列変化を診断する方法はほとんどないのが現状である。現在、日本においては高度経済成長期に建築されたコンクリート構造物の寿命を予測したいという社会的要望もあり、コンクリート劣化の“時間軸”に関する新たな手法の開発が期待されている。

本研究では、組織劣化の化学的定量性・感度から信頼性が高く、かつ反応時間の指標としても適用可能な放射性炭素  $^{14}\text{C}$  に着目した。本来、セメントの主要成分である石灰分は地質時代の石灰岩起源であり、新鮮なセメント中の炭素には放射性炭素  $^{14}\text{C}$  は全く含まれない ( $^{14}\text{C}$ -free carbon) と予想される。しかし、新鮮なコンクリートが大気からの  $\text{CO}_2$  と反応すれば、時間とともに多量に放射性炭素  $^{14}\text{C}$  を含むことになり、コンクリート中での増加が期待される。つまり、建築時から現在までの中性化の定量的変化の把握が可能となろう。田中ほか(2008)、南ほか(2009)はコンクリートの模擬物質として三畳紀の石灰質砂岩を用い、風化に伴って岩石表面から内部へ  $^{14}\text{C}$  量が増加していることを見出した。コンクリートへの  $^{14}\text{C}$  法の適用例としては、Krishnamurthy *et al.* (2003)がコンクリート表面に二次的に析出したカルサイトに対し形成年代決定を試みた例があるが、中性化時期を見積もるためにコンクリートコア試料に適用した例はない。一方、加速器質量分析計の  $^{14}\text{C}$  濃度測定の感度は現在の大气  $\text{CO}_2$  に含まれる  $^{14}\text{C}$  量の約 1/1000 と高く、コンクリートへのわずかな  $\text{CO}_2$  吸収の検知も期待でき、コンクリート中性化の初期段階の評価やコンクリート深部におけるわずかな中性化の進行程度の評価に利用できる可能性がある。本研究では、高度経済成長期に建築されたコンクリート構造物に対し、 $^{14}\text{C}$  法によるコンクリートの約 40 年間の中性化の進行速度・時期の推定を試みた。

## 2. 試料採取および分析法

コンクリート試料は、昭和40年代に建てられた名古屋大学理学部E館(地上5階、地下1階)から採取した。この建物は、昭和42年建築の西部分と昭和45年に増築された東部分から構成されている。試料は、コンクリートコア試料として、耐震改修工事が始まった平成20年10月に採取した。1階の西側外壁(昭和42年建築部分)から1箇所、屋上の庇から4箇所の計5箇所である。屋上の庇からの試料採取位置は、南側の庇の昭和42年建築部分と45年建築部分の計2箇所、北側の庇も同様に、昭和42年建築部分と45年建築部分の計2箇所、計4箇所である。1箇所から3本のコア試料を採取し、その内の1本を $^{14}\text{C}$ 分析に使用した。1階西側外壁の試料のコア長は約20cm、屋上の庇の試料は約15cmであり、コア径はともに9cmである。

今回は南西の屋上庇(RSW-2)と1階西側外壁(RKW-2)の2箇所のコア試料(ともに昭和42年建築部分)を使って、表面から5~30mm毎にスライスしたものを粉末化し、 $^{14}\text{C}$ 濃度測定用の試料とした。この粉末試料を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。この二酸化炭素ガスの体積から試料中の $\text{CO}_2$ 含有量を求めた。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

ニウム製ターゲットホルダーに詰め、名古屋大学年代測定総合研究センターのタンデトロン加速器質量分析計 (HVEE model 4130-AMS) 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。

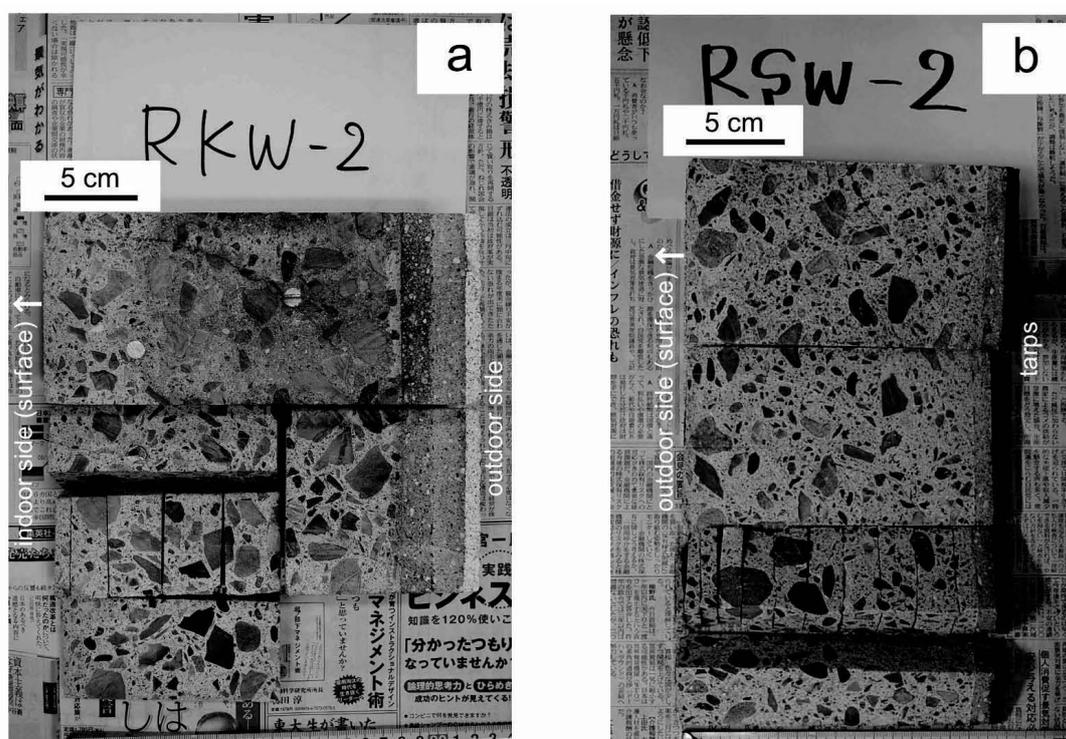
### 3. 結果

#### 3.1. 肉眼観察

1階西側外壁のコア採取地点は、建物内の廊下の端の天井裏部分である。コアは、建物内側(廊下側)から建物外側に向かって採取された。外側部分にはモルタルや仕上げ塗料があり、外側からの中性化進行(二酸化炭素の侵入)はほとんど見られなかった。RKW-2ではコア表面(建物内側)から50mm深まで中性化が進んでいることが、肉眼観察およびフェノールフタレイン法で確認された (Fig. 1a)。

屋上の底のコアは、建物の内側方向から外側に向かって採取された。外側部分には防水シートがあり、外側からの中性化進行は見られない。RSW-2ではコア表面(建物内側方向)から22mm深まで中性化が進んでいることが、肉眼観察およびフェノールフタレイン法で確認された (Fig. 1b)。他の3箇所の屋上底の中性化深度もほぼ同じである。また、屋上底のコアは、昭和42年と45年の建築年の違いにより骨材の大きさと量が異なっていることが肉眼観察で確認された。

中性化深度は、屋内のコンクリート(RKW-2)が屋外のコンクリート(RSW-2)より大きい。中性化深度は、骨材量や含水率などの内的要因と大気炭酸ガス濃度や温度・湿度などの外的要因によって変化する。通常のコンクリート構造物では、屋内は屋外に比較して二酸化炭素濃度が高く、湿度が低いため、屋内の中性化速度は屋外よりも早い(e.g. 浜田, 1969; 和泉・押田, 1989)と考えられていることから、RKW-2とRSW-2の中性化深度の違いも屋内・屋外という環境因子が1つの大きな要因と考えられる。



**Fig. 1** Photos of the concrete cores RKW-2 (outside wall) and RSW-2 (peaked roof), which exhibit carbonation of the surface concrete (left-sided part) at the depth of 50 and 22 mm, respectively. Deeper parts of the cores in the photos (central and right-sided part) show less carbonated zones, which phenolphthalein reacts with to give red color to the top of the cross-sections.

**Table 1** Data for  $^{14}\text{C}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , and carbon contents of the concrete core samples.

sample	$R = ^{14}\text{C conc. (x modern } ^{14}\text{C)}^a$	$^{14}\text{C age (BP)}^b$	$\delta^{13}\text{C (‰)}^c$	$\text{CO}_2 (\%)$	Lab. Code #
RKW-2					
0 - 10 mm	1.44324 $\pm$ 0.00396	-2947 $\pm$ 22	-16	8.149	NUTA2-13872
10 - 30 mm	0.97856 $\pm$ 0.00293	174 $\pm$ 24	-21	5.434	NUTA2-13873
30 - 55 mm	0.87199 $\pm$ 0.00270	1100 $\pm$ 25	-22	4.137	NUTA2-13874
55 - 85 mm	0.71077 $\pm$ 0.00233	2742 $\pm$ 26	-24	0.938	NUTA2-13884
85 - 115 mm	0.74648 $\pm$ 0.00241	2349 $\pm$ 26	-24	0.967	NUTA2-13887
RSW-2					
0 - 4 mm	1.47501 $\pm$ 0.00399	-3122 $\pm$ 22	-8	8.160	NUTA2-13888
4 - 12 mm	1.39136 $\pm$ 0.00384	-2653 $\pm$ 22	-12	5.896	NUTA2-13889
12 - 22 mm	1.13505 $\pm$ 0.00327	-1018 $\pm$ 23	-16	3.998	NUTA2-13890
22 - 34 mm	0.81875 $\pm$ 0.00260	1606 $\pm$ 25	-21	1.348	NUTA2-13891
34 - 52 mm	0.82268 $\pm$ 0.00258	1568 $\pm$ 25	-25	0.722	NUTA2-13892

<sup>a</sup>  $^{14}\text{C}$  background was corrected by measurement of graphite target chemically-synthesized from oxalic acid.

<sup>b</sup> Using data for  $\delta^{13}\text{C}$  value by the AMS measurement, conventional  $^{14}\text{C}$  age was calculated.

<sup>c</sup> Data for  $\delta^{13}\text{C}$  value were measured by the AMS. Error of  $\delta^{13}\text{C}$  value is  $\pm 1\%$  (1 sigma).

### 3.2. 炭素同位体

コンクリートコア試料中の $\text{CO}_2$ 含有量, タンデトロン加速器質量分析計で測定した $^{14}\text{C}$ 濃度および $\delta^{13}\text{C}$  値の結果をTable 1, Fig. 2に示す.

コンクリートの $\text{CO}_2$ 含有量は, RKW-2(1階西側外壁), RSW-2(屋上庇南西)ともにコンクリート最表層部で8.1~8.2%と高く, 深部に向かって減少し, フェノールフタレインの呈色部分(深部)では約1%でほぼ一定となる. RKW-2では55mm以深で0.9~1.0%, RSW-2では22mm以深で0.7~1.3%である. 熱重量測定(TG)の結果(未公表データ)からも同様の $\text{CO}_2$ 含有量の値が得られており, また, 最表層部の水酸化カルシウムはすべて炭酸化し, 炭酸カルシウムに置き換わっていることが確認されている.

$^{14}\text{C}$ 濃度については, 最表層部で144~148 pMC(percent modern carbon)と非常に高く, 深部に向かって減少し, 深部では71~82 pMCでほぼ一定している. コンクリートコア試料の深度方向の $^{14}\text{C}$ 濃度と $\text{CO}_2$ 含有量の変化には明瞭な相関関係が見られる.

## 4. 考察

### 4.1. コンクリートの中性化時期の推定

コンクリートコア試料中の $^{14}\text{C}$ 濃度を大気 $^{14}\text{C}$ 濃度の経年変化と比較することにより, コンクリートに吸収され炭酸塩として固定された大気 $\text{CO}_2$ の年代を推定する. まず, Fig. 3にHua and Barbetti (2004)がまとめた北半球の大気 $^{14}\text{C}$ 濃度の経年変化を示す. 1950年~1960年代前半の大気圏核実験により $^{14}\text{C}$  が生成され, 1964年をピークに大気中の $^{14}\text{C}$ 量は指数関数的に減少している. この時期は日本の高度経済成長期とも重なっており, この時期に造られたコンクリート構造物の場合, 大気 $^{14}\text{C}$ 濃度の経年変化データと対比することにより中性化進行時期の推定が可能と考えられる. 今回対象とした建物は1967年建築である. このコンクリートコア最表層部の $^{14}\text{C}$ のすべてが1967年建築後に大気から侵入した $\text{CO}_2$ 起源であると仮定した場合, この大気 $^{14}\text{C}$ 濃度の経年変化との比較から, 最表層部の $\text{CO}_2$ の大部分は建築後15年以内(12~15年:毎年一定の割合で大気 $\text{CO}_2$ を吸収したと仮定)に大気から吸収されたと推定される.

一方, 深部の $^{14}\text{C}$ 濃度は, RKW-2(1階西側外壁)の55mm以深で71~75 pMC, RSW-2(屋上庇南西)の22mm以深で82 pMCと, セメントの主原料である石灰岩の値(0 pMC)とは全く異なり, 比較的高い値を示す. これは, コンクリート深部の $\text{CO}_2$ が, 大気起源の $\text{CO}_2$ と石灰岩起源のセメントに元々含まれる $^{14}\text{C}$ -free carbonの $\text{CO}_2$ の, 少なくともこれら2つの混合物であることを示唆している. 深部の $\text{CO}_2$ が1967~2008年(建

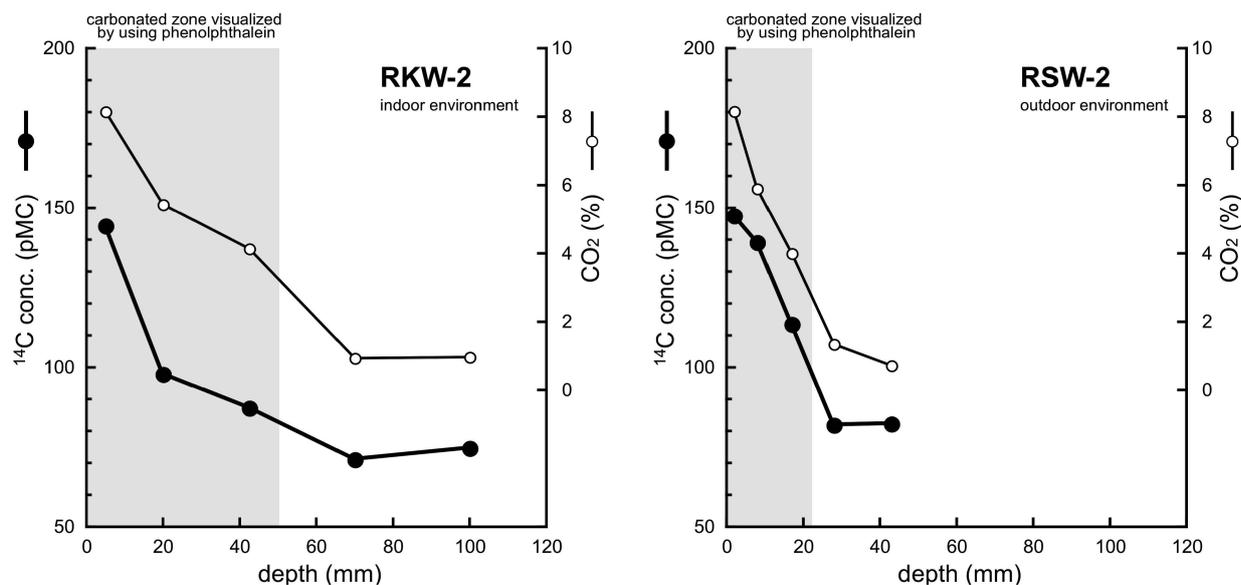


Fig. 2 Depth profiles for  $^{14}\text{C}$  and carbon contents of the concrete core samples.

築年～試料採取年)の大気起源の $\text{CO}_2$ と石灰岩起源の $\text{CO}_2$ の2成分の単純な混合物と考えると、この深部に含まれる $\text{CO}_2$ のうち石灰岩起源は、RKW-2(1階西側外壁)で32～57%、RSW-2(屋上庇南西)で22～50%と見積もられる。すなわち、コンクリート深部においても、43～78%の大気起源の $\text{CO}_2$ が含まれていることになる。このコンクリート深部 $\text{CO}_2$ に含まれる大気起源の $\text{CO}_2$ が建築時からコンクリート全体に初生的に含まれていたと仮定すると、建築後にコンクリート最表層部に大気から吸収された $\text{CO}_2$ に対する $^{14}\text{C}$ 濃度は150～154 pMCと、先に述べた144～148 pMCより数pMC高くなる。この仮定に基づくと、建築後に大気から $\text{CO}_2$ が吸収された期間は数年短く見積もられる。その結果、最表層部の $\text{CO}_2$ の大部分は建築後10年内(8～10年)に大気から吸収されたと見積もられる。

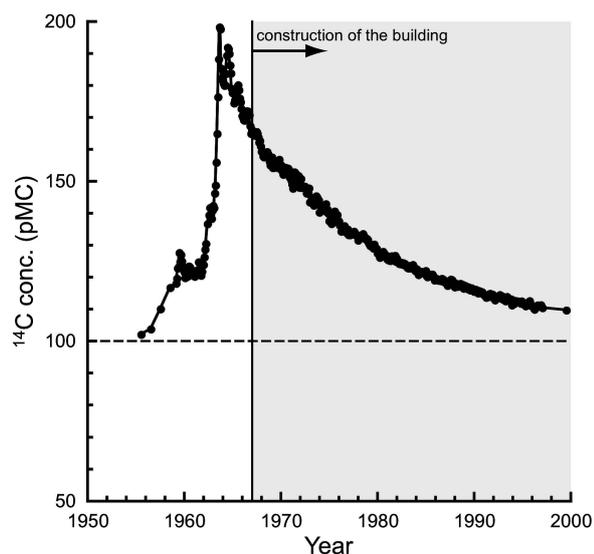


Fig. 3 Atmospheric  $^{14}\text{C}$  curve for the Northern Hemisphere (Hua and Barbetti, 2004).

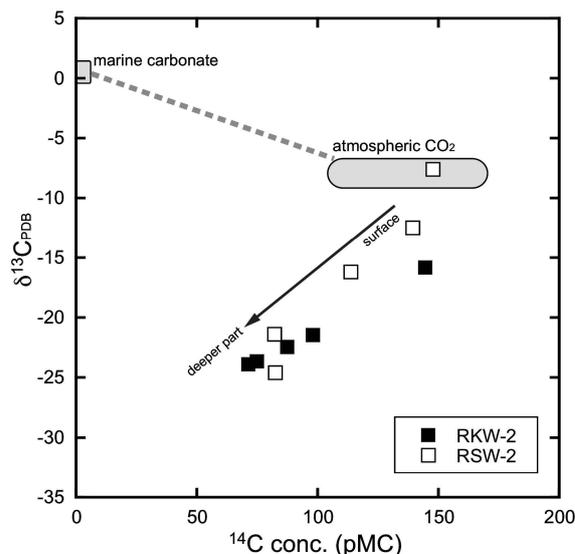


Fig. 4  $\delta^{13}\text{C}$ - $^{14}\text{C}$  plot for the concrete core samples.

## 4.2. コンクリート深部のCO<sub>2</sub>の起源

コンクリート深部のCO<sub>2</sub>の起源をさらに詳細に探るため、炭素安定同位体比の $\delta^{13}\text{C}$ 値データを加え、 $\delta^{13}\text{C}$ - $^{14}\text{C}$ 図にプロットする(Fig. 4). この深部の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値は-25~-21‰と、大気CO<sub>2</sub>の値( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}=-8\%$ )や石灰岩の値( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}=0\%$ )と全く異なり、コンクリート表面から吸収された大気CO<sub>2</sub>と石灰岩起源のCO<sub>2</sub>の単純な2成分混合では説明できない。RSW-2(屋上庇南西)の最表層部(0-4mm)では $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}=-8\%$ と大気の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値と一致するが、RKW-2(1階西側外壁)の最表層部(0-10mm)では $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}=-16\%$ と、大気の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値より明らかに低い。また、さらに深部に向かって $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値はさらに減少している

このコンクリート深部にわずかに含まれるCO<sub>2</sub>の起源を明確にすることが、中性化の進行度や時期を決定するための<sup>14</sup>C法の感度を評価する上で重要であるが、現段階では深部CO<sub>2</sub>の起源は不明確である。この深部にわずかに含まれるCO<sub>2</sub>の起源としては、次の2つの可能性が考えられる。

(1)コンクリートまたはセメントに初生的に含まれるCO<sub>2</sub>。具体的には、混和材などコンクリート材料やセメント材料に加えらるる物質によるもの、または、コンクリートやセメント製造時の工程における反応過程(同位体分別を含む)での生成物が考えられる。新鮮なコンクリートやセメント中のCO<sub>2</sub>の<sup>14</sup>C、 $\delta^{13}\text{C}$ 値(初生値)を決定し、起源特定する必要がある。もし、これらがコンクリート深部のCO<sub>2</sub>の起源である場合、中性化の進行度の定量化が多少複雑化する可能性(デメリット)があるが、一方、<sup>14</sup>C濃度、 $\delta^{13}\text{C}$ 値がセメントの起源(産地)同定に利用できるメリットも期待できる。

(2)高アルカリ性環境下で大気CO<sub>2</sub>からCaCO<sub>3</sub>が形成される時の速度論的同位体分別。高アルカリ性の天然水から沈殿したカルサイト、コンクリート橋の劣化部分のコンクリートコア、コンクリートに析出する二次鉱物のカルサイト、中世などの歴史的建築物のモルタル、などに含まれるCO<sub>2</sub>成分の炭素・酸素同位体分析から、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値が-20~-30‰と大気CO<sub>2</sub>の値( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}=-8\%$ )より大幅に低いものがあることが報告されている(e.g. Barnes and O'Neil, 1969, 1971; Neal and Stanger, 1984; Macleod *et al.*, 1990, 1991; Dietzel *et al.*, 1992; Krishnamurthy *et al.*, 2003; Kosendnar-Legenstein *et al.*, 2008)。これらの低い $\delta^{13}\text{C}$ 値は、高アルカリ性環境下で大気CO<sub>2</sub>からCaCO<sub>3</sub>が形成される時の速度論的同位体分別(e.g. Turner, 1982; Létolle *et al.*, 1990; Kosendnar-Legenstein *et al.*, 2008)として、理論的または実験的に解釈されている。すなわち、大気からのCO<sub>2</sub>はコンクリートの細孔を通じて内部へ侵入し、高pH細孔溶液に拡散、溶解し、炭酸カルシウムを生成する。



この高いpH環境下では、<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>に比べ軽い<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>がより選択的に細孔溶液に溶け、溶解したCO<sub>2</sub>はすぐにCaCO<sub>3</sub>を形成する。この高pH細孔溶液への拡散、溶解過程で $\delta^{13}\text{C}$ は-35~-18‰の大きな同位体分別が起こると考えられている。しかしながら、今回のコンクリートコア試料の $\delta^{13}\text{C}$ 深度プロファイルはRafai *et al.* (1991, 1992)の促進中性化試験の結果とは必ずしも一致しない。炭酸塩化(中性化)した部分の $\delta^{13}\text{C}$ 値が大気との値と-20‰程度の差がある点は類似しているが、Rafai *et al.* (1991, 1992)の実験では表層から深部に向かって $\delta^{13}\text{C}$ 値が高くなる傾向が見られるが、本試料では表層から深部に向かって $\delta^{13}\text{C}$ 値が低くなっている。Rafai *et al.* (1991, 1992)の実験試料と本試料ではCO<sub>2</sub>含有量やCH/CC比(水酸化カルシウム/炭酸カルシウム)が異なることから、さらなる慎重な検討が必要と考えられる。具体的には、本コア試料に対し、炭素同位体( $\delta^{13}\text{C}$ )とともに酸素同位体( $\delta^{18}\text{O}$ )分析も合わせて行うことにより、この同位体分別の可能性を検討する予定である。炭素・酸素同位体の解析は、まだ不明な点も多いコンクリート中性化におけるCO<sub>2</sub>吸収のメカニズムの解明に繋がると期待される。

## 5. まとめと今後の展望

昭和40年代に建築されたコンクリート構造物について、コンクリートコア試料の<sup>14</sup>C濃度、 $\delta^{13}\text{C}$ 値の深度変

化を求めた。(1)  $^{14}\text{C}$ 濃度から、最表層部の $\text{CO}_2$ の大部分は建築後10年以内に大気から吸収されたものであることが示された。(2)  $^{14}\text{C}$ 濃度から、深部(1階西側外壁(室内):55mm以深, 屋上庇南西(屋外):22mm以深)の $\text{CO}_2$ の43~78%は大気起源であることが示された。一方、深部の $\delta^{13}\text{C}$ 値は大気 $\text{CO}_2$ の値や石灰岩の値と全く異なることが明らかとなった。その原因としては、新鮮なコンクリートやセメントに由来するもの、高アルカリ性の環境下で大気 $\text{CO}_2$ から炭酸カルシウムが形成される時の同位体分別、が考えられる。

今回行ったコンクリートコア試料の放射性炭素 $^{14}\text{C}$ および炭素安定同位体 $^{13}\text{C}$ の分析結果は、様々な新しい可能性を示唆するものである。コンクリートコアに適用した $^{14}\text{C}$ 法は、日本の高度経済成長期以降に建築されたコンクリート構造物の中性化の進行時期や速度の推定に有効な手段として利用できると考えられる。また、コンクリートのひび割れに対し、ひび割れ面の中性化した部分の $^{14}\text{C}$ 濃度を測定することにより、その形成時期の推定が可能となろう。また、 $\delta^{13}\text{C}$ 深度プロファイルは、中性化メカニズムを解明する手がかりとなる可能性がある。今後、今回採取したコア試料、結果を活用し、詳細な $^{14}\text{C}$ 濃度深度プロファイルの作成に加え、熱分析や偏光顕微鏡による組織観察なども進め、より詳細な化学分析と解析に取り組む予定である。

## 6. 謝辞

本研究は、名古屋大学年代測定総合研究センター「平成20年度加速器質量分析計共同利用」の成果である。炭素の分離・精製および加速器質量分析計による $^{14}\text{C}$ 測定は、中村俊夫教授、池田晃子技術専門職員によるものである。岩石のスライスに関しては、名古屋大学博物館の與語節生氏にお世話になった。厚くお礼申し上げる。また、本研究は、平成20年度名古屋大学総長裁量経費(研究奨励費)および科学研究費補助金(挑戦的萌芽研究 No.21654070)の助成を受けて行われた。

## 7. 引用文献

- Barnes, I. and O'Neil, J.R. (1969) The relationship between fluids in some fresh alpine-type ultramafics and possible Modern serpentinization, western United States. *Bull. Geol. Soc. Amer.* **80**, 1947-1960.
- Barnes, I. and O'Neil, J.R. (1971) Calcium-magnesium carbonate solid solutions from Holocene conglomerate cements and travertines in the Coast Range of California. *Geochim. Cosmochim. Acta* **35**, 699-718.
- Dietzel, M., Usdowski, E. and Hoef, J. (1992) Chemical and  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ - and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -isotope evolution of alkaline drainage waters and the precipitation of calcite. *Appl. Geochem.* **7**, 177-184.
- 浜田稔 (1969) コンクリートの中性化と鉄筋の腐食. セメント・コンクリート **272**, 2-18.
- Hua, Q. and Barbetti, M. (2004) Review of tropospheric bomb  $^{14}\text{C}$  data for carbon cycle modeling and age calibration purposes. *Radiocarbon* **46**, 1273-1298.
- 和泉意登志・押田文雄 (1989) 経年建築物におけるコンクリートの中性化と鉄筋の腐食. 日本建築学会構造系論文報告集 **406**, 1-12.
- Kosednar-Legenstein, B., Dietzel, M., Leis, A. and Stingl, K. (2008) Stable carbon and oxygen isotope investigation in historical lime mortar and plaster – Results from field and experimental study. *Appl. Geochem.* **23**, 2425-2437.
- Krishnamurthy, R.V., Schmitt, D., Atekwana, E.A. and Baskaran, M. (2003) Isotopic investigations of carbonate growth on concrete structures. *Appl. Geochem.* **18**, 435-444.
- Létolle, R., Gégout, P., Maranville-Regourd, M. and Gaveau, B. (1990) Carbon-13 and oxygen-18 mass spectrometry as a potential tool for the study of carbonate phases in concretes. *J. Amer.*

*Ceram. Soc.* **73**, 3617-3625.

Macleod, G., Hall, A.J. and Fallick, A.E. (1990) An applied mineralogical investigation of concrete degradation in a major concrete road bridge. *Mineral. Mag.* **54**, 637-644.

Macleod, G., Fallick, A.E. and Hall, A.J. (1991) The mechanism of carbonate growth on concrete structures, as elucidated by carbon and oxygen isotope analyses. *Chem. Geol.* **86**, 335-343.

南雅代・池田晃子・吉田英一・田中剛 (2009) 石灰質砂岩の炭素14を指標とする風化評価—コンクリート風化のナチュラルアナログ研究として—. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書 **XX**, 71-80.

Neal, C. and Stanger, G. (1984) Calcium and magnesium hydroxide precipitation from alkaline groundwaters in Oman, and their significance to the process of serpentinization. *Mineral. Mag.* **48**, 237-241.

Rafai, N., Létolle, R., Blanc, P., Person, A. and Gégout, P. (1991) Isotope geochemistry ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) of carbonation processes in concretes. *Cem. Concr. Res.* **21**, 368-377.

Rafai, N., Létolle, R., Blanc, P., Gégout, P. and Revertegat, E. (1992) Carbonation-decarbonation of concretes studied by the way of carbon and oxygen stable isotopes. *Cem. Concr. Res.* **22**, 882-890.

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 $^{14}\text{C}$ 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.

Turner, J.V. (1982) Kinetic fractionation of carbon-13 during calcium carbonate precipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 1183-1191.

#### 日本語要旨

コンクリート中性化の進行速度・時期の推定を行うため、コンクリートへの $^{14}\text{C}$ 法の適用を試みた。名古屋大学内の昭和42年建築のコンクリート構造物について、平成20年に採取したコンクリートコア試料の $^{14}\text{C}$ 濃度、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値、 $\text{CO}_2$ 濃度の深度変化を求めた。 $\text{CO}_2$ 含有量は、コンクリート最表層部で8%と最も高く、深部に向かって減少し、中性化がほとんど見られない深部では1%であった。最表層部の $^{14}\text{C}$ 濃度は144~148 pMCであり、深部に向かって減少し、深部では71~82 pMCであった。これらの深度プロファイルから以下の結論が得られた。(1) 大気 $\text{CO}_2$ の $^{14}\text{C}$ 濃度の経年変化のデータ(~170 pMC (1967年), ~100 pMC (2008年現在): Hua and Barbetti, 2004)と対比することにより、中性化の時期を推定した。その結果、コンクリート最表層部の $\text{CO}_2$ の大部分は建築後10年以内に大気から吸収され、固定されたことが明らかになった。(2) コンクリート深部の $\text{CO}_2$ の43~78%は大気起源である。しかしながら、深部の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値(-25~-21‰)は大気 $\text{CO}_2$ の値( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}=-8‰$ )や石灰岩の値( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}=0‰$ )と全く異なることから、深部の $\text{CO}_2$ はコンクリート表面から吸収された大気 $\text{CO}_2$ と石灰岩起源の $\text{CO}_2$ の単純な2成分混合ではない。この深部の $\text{CO}_2$ の低い $\delta^{13}\text{C}$ 値の原因としては、新鮮なコンクリートやセメントに由来するもの、高アルカリ性の環境下で大気 $\text{CO}_2$ から炭酸カルシウムが形成される時の同位体分別、が考えられる。