

[97] 骨材の水酸化ナトリウム溶液により抽出される非晶質ケイ酸に関する鉱物化学的研究

正会員○藤原 靖（大成建設技術研究所）

正会員 金子誠二（大成建設技術研究所）

正会員 内藤隆史（大成建設技術研究所）

1. はじめに

骨材のアルカリ骨材反応性の有無を検討する方法として、ASTM-C-289（化学法）や粉末法によるX線回折法が実施されている。しかしASTM-C-289（化学法）は無害と有害（あるいは潜在的有害）との境界線上に位置した場合および、潜在的有害の解釈もむずかしい。また被害例としてクリストバライトやトリジマイトを含有しない骨材の場合もあり、本方法だけではアルカリ骨材反応性の検討方法として不十分である。

そこで日本各地で使用されている川砂利、砕石でASTM-C-289（化学法）によりそれぞれ無害、潜在的有害、有害に判定されるものを数種類づつ選び出し水酸化ナトリウム溶液で抽出されるケイ酸量について検討して、骨材の有害、無害判定に対する本方法の有効性について考察した。

検討内容については以下の3点である。

- 1) 水酸化ナトリウム溶液で抽出されるケイ酸量に及ぼす水酸化ナトリウム溶液の濃度、試料と溶液との比率、抽出時間の影響
- 2) ASTM-C-289で抽出されるケイ酸量と最大水酸化ナトリウム溶液抽出ケイ酸（最大ケイ酸抽出量）との比較
- 3) 輝石安山岩の変質状態と最大水酸化ナトリウム溶液抽出ケイ酸（最大ケイ酸抽出量）との関係

2. 供試試料と実験方法

2.1 供試試料

表-1 供試試料

ASTM C-289による判定		
無害	潜在的有害	有害
A-1 石英安山岩質結晶 凝灰岩	B-1 輝石安山岩	C-1 輝石安山岩
A-2 含石英複輝石安山岩	B-2 玄武岩	C-2 輝石安山岩
A-3 石英安山岩	B-3 輝石安山岩	C-3 斜方輝石安山岩
A-4 硬質砂岩	B-4 輝石安山岩	C-4 石英安山岩
A-5 北海道産砂利	B-5 角閃石安山岩	C-5 オパール珪石

2.2 実験方法

2.2.1 試料の調整

骨材を岩石ハンマーで碎いた後、これをステンレス製の乳棒、乳鉢で粉碎し水洗しながら0.25mmと0.074mmのふるいを通過させた。脱イオン水で洗浄して0.25mm～0.074mm粒径の試料とした。

2.2.2 溫度条件

全てホットプレートによる加熱で気泡が弱く出る程度の沸騰（90°±20°C）とした。

2.2.3 水酸化ナトリウム溶液の濃度の影響についての検討

試料と水酸化ナトリウム溶液との比率を1:50とし、抽出時間を30分として水酸化ナトリウム溶液の濃度が0.5N、1N、2N、4Nにおける抽出量を検討した。

2.2.4 試料と水酸化ナトリウム溶液との比率の影響についての検討

水液化ナトリウム溶液の濃度を2N、抽出時間を30分として試料と水酸化ナトリウム溶液との比率が1:1、1:10、1:50、1:100における抽出量を検討した。

2.2.5 抽出時間の影響

水酸化ナトリウム溶液の濃度を2N、試料と水酸化ナトリウム溶液との比率を1:50として、抽出時間が1分、30分、60分、90分、120分、180分、240分における抽出量を検討した。

2.2.6 水酸化ナトリウム溶液可溶ケイ酸の定量

抽出液を適当に希釈し、モリブデンイエロー法により比色定量した。¹⁾

3. 結果と考察

3.1 諸要因が水酸化ナトリウム溶液によるケイ酸の抽出量に与える影響

ASTM-C-289で無害とされる石英安山岩質結晶凝灰岩(A-1)、潜在的有害とされる輝石安山岩(B-1)、有害とされる輝石安山岩(C-1)、オパール(C-5)について水酸化ナトリウム溶液で抽出されるケイ酸量に及ぼす水酸化ナトリウム溶液の濃度、試料と溶液との比率、抽出時間の影響について検討した。

図-1には4Nにおけるケイ酸抽出量を100%とした時の濃度とケイ酸抽出量との関係を示している。ケイ酸抽出量は水酸化ナトリウム濃度の増加とともにほぼ直線的に増加している。1Nでは4Nの約50%に相当し、2Nでは約70%に相当している。抽出液の濃度を2N以上に高濃度にしても抽出効果はさほど上らず、実験操作上高アルカリによる危険性が大きくなるだけである。

図-2には試料と2N水酸化ナトリウム溶液の比率が1:100におけるケイ酸抽出量を100%とした時の試料と溶液との比率とケイ酸抽出量との関係を示している。ケイ酸抽出量は1:1から1:50までは比率の増加とともに増している。しかし1:50、1:100では大きな違いは見られない。したがって、サンプリング誤差の軽減および抽出効率などからみると比率を1:50以上にする必要性は考えられない。

図-3には抽出時間240分におけるケイ酸抽出量を100%とした時の抽出時間とケイ酸抽出量との関係を示している。抽出量の絶対量が少ないA-1は時間の経過とともに徐々にケイ酸が溶出している。これに対してB-1、C-1、C-5は180分経過した時点での抽出量は約100%となっている。これはB-1、C-1、C-5に含有されている非晶質のケイ酸が抽出されたものと考えられる。特にC-5は大部分が非晶質のケイ酸であるにもかかわらず120分で完全に抽出されている。これに対してA-1の場合、180分を経過してもケイ酸の抽出量は完全に一定とならない。従ってこれは非晶質のケイ酸が抽出されているのではなくて、結晶質のケイ酸含有鉱物がわずかずつ溶解しているものと考えられる。

ここでは上記の処理程度で一定となるケイ酸の抽出量を最大ケイ酸抽出量と仮定する。以上の結果から最大ケイ酸抽出量は2Nの水酸化ナトリウム溶液で、試料と溶液との比率を1:50とし、抽出時間を180分としたものに相当する。この最大ケイ酸抽出量を得た時点の試料と処理前の試料の粉末法によるX線回折結果を比較するとA-1

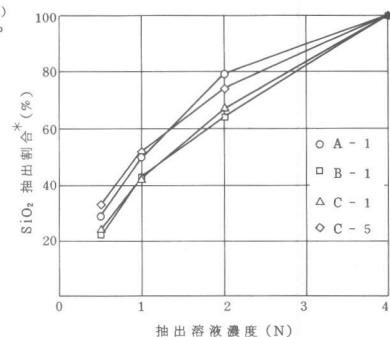


図-1 ケイ酸抽出量に及ぼす抽出溶液濃度の影響

*4(N)における抽出量を100%とした時の各濃度における抽出量の割合

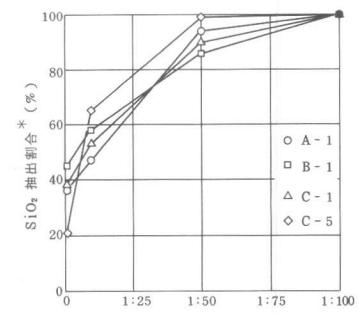


図-2 ケイ酸抽出量に及ぼす試料と溶液との比率の影響

*1:100における抽出量を100%とした時の各比率における抽出量の割合

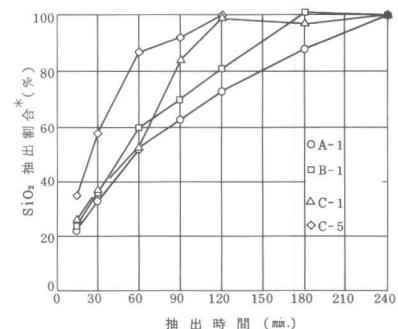


図-3 ケイ酸抽出量に及ぼす抽出時間の影響

*240 minにおける抽出量を100%とした時の各時間における抽出量の割合

～C-5 試料すべて長石および石英の回折ピークの変化はみられない。

以上から溶解度が最も高く反応性が高い非晶質のケイ酸含有量の評価方法として試料と2N水酸化ナトリウム溶液との比率が1:50、抽出時間180分間処理で得られる最大ケイ酸抽出量が有効であると考えられる。

3.2 ASTM-C-289法で抽出されるケイ酸量と最大ケイ酸抽出量との比較

最大ケイ酸抽出量に対するASTM-C-

表-2 ケイ酸の抽出量

289法により抽出されるケイ酸の割合について検討した。

ASTM-C-289法は試料と溶液との比率が1:1であり原液のケイ酸濃度($m\text{mol}/\ell$)をScとしているので重量換算式は以下の通りである。

$$\text{SiO}_2(\%) = \text{Sc} \times 60 \times \frac{25}{1000} \times \frac{1}{25} \times \frac{1}{1000} \times 100$$

ASTM C-289による判定											
No.	無害			潜在的有害			有害			ASTM C-289 (a)	2NNaOH 1:50 180 min (a)×100 (b) %
	ASTM C-289 (a)	2NNaOH 1:50 180 min (a)×100 (b) %	ASTM C-289 (a)								
A-1	0.19	3.03	6.3	B-1	1.64	5.38	30.5	C-1	3.49	15.12	23.1
A-2	0.85	4.62	18.4	B-2	2.84	10.20	27.8	C-2	1.39	17.10	8.0
A-3	0.19	2.40	7.9	B-3	2.69	11.95	22.5	C-3	3.85	20.23	19.0
A-4	0.20	1.10	18.2	B-4	3.23	13.02	24.8	C-4	0.28	1.82	15.4
A-5	0.13	2.32	5.6	B-5	1.45	5.40	26.9	C-5	—	90.23	—

(a) : ASTM-C-289法で抽出されるケイ酸量、(b) : 2N水酸化ナトリウム
試料・溶液比1:50、抽出時間180分間で抽出される最大ケイ酸量 SiO₂%

表-2にASTM-C-289法の抽出さ

れるケイ酸と最大ケイ酸抽出量と前者の後者に対する割合を示している。ASTM-C-289法で抽出されるケイ酸量は最大ケイ酸抽出量の約6%から約31%までの範囲にあり、ASTM-C-289法の溶解シリ力量は非晶質ケイ酸の量比を同一条件で比較していないことが明らかである。そこで最大ケイ酸抽出量を用いて非晶質ケイ酸の含有量の多少からアルカリ骨材反応性についてみるとASTM-C-289法で潜在的有害となっているB-1、B-5および有害となっているC-4は最大ケイ酸抽出量が5%以下と少ないので無害な骨材と考えられる。逆にASTM-C-289法で潜在的有害となっているB-3、B-4は最大ケイ酸抽出量が12%以上と多く有害な骨材と考えられる。

以上からASTM-C-289法で潜在的有害と判定される場合や境界線上に位置する場合に、補助手段として最大ケイ酸抽出量を検討することは有効であると考えられる。

表-3 輝石安山岩の鉱物の状態

	a			b			c			d			e			
	鉱物名	大きさ	量	変質	鉱物名	大きさ	量	変質	鉱物名	大きさ	量	変質	鉱物名	大きさ	量	変質
斑晶	斜長石	0.3~0.1	微	土	斜長石	1.0~0.1	中	土	斜長石	2.0~0.1	多	+	斜長石	2.0~0.1	多	++
	紫蘇輝石	1.0~0.3	中~少	土	斜方輝石	1.0~0.1	中	土	斜方輝石	1.0~0.1	中	+	斜方輝石	1.0~0.1	中	++
	かんらん石	1.5~0.5	中	土	单斜輝石	1.0~0.1	少	土	单斜輝石	0.3~0.1	中	+	单斜輝石	1.0~0.1	中	++
					磁鉄鉱	0.3~0.1	少		磁鉄鉱	0.2~0.1	少		磁鉄鉱	0.2~0.1	少	
石基	斜長石	<0.1	多	土	斜長石	<0.1	多	土	斜長石	<0.2	多		斜長石	<0.1	多	
	紫蘇輝石	<0.1	多	土	輝石	<0.1	中	土	輝石	<0.1	中	++	輝石	2.0~0.1	多	++
	磁鉄鉱	<0.1	少	土	鉄鉱物	<0.1	少		磁鉄鉱	<0.1	少		磁鉄鉱	<0.02	少	
	ガラス	中	土	ガラス	中~少	+		ガラス	中~少	++		ガラス	中	++		
ケイ酸	17.10%			15.12%			13.02%			11.95%			5.38%			

(大きさ: mm, 変質(粘土鉱物化及び脱ハリの程度): 土見られない, +弱い, ++中, +++強, ケイ酸: 最大ケイ酸抽出量)

3.3 輝石安山岩の変質状態と最大ケイ酸抽出量との関係

使用した輝石安山岩は国内各地で産出しているものであり、その鉱物組成および特徴について表-3に偏光顕微鏡による観察結果を示している。

a 試料は斑晶・石基の斜長石・紫蘇輝石が新鮮であり、石基のガラスが量として中程度でかつ全く脱ハリを受けていない。b 試料は斑晶・石基の斜長石・斜方輝石・单斜輝石が新鮮であり、石基のガラスが量として中ないし少程度でかつ若干脱ハリを受けている。また微量ではあるがクリストバライトの微小結晶集合体を含んでいる。

c 試料は斑晶・石基の斜長石・斜方輝石・单斜輝石が新鮮でなく、わずかに粘土鉱物化している。石基のガラスが量として少であり脱ハリを受けている。d 試料は斑晶の斜長石が局部的に絹雲母もしくは緑泥石などの粘土鉱

物に変質しており、斜方輝石・単斜輝石が結晶周辺部より粘土鉱物化している。石基の輝石が粘土鉱物化しているものがあり、ガラスは量として中程度であり脱ハリを受けている。e 試料は斑晶の輝石が完全に粘土鉱物に変質しており稀に単斜輝石の残存鉱物が見られる。ガラスは量として中程度であり完全に脱ハリしており、また2次生成の水酸化鉄により汚染されている。

これらの輝石安山岩の最大ケイ酸抽出量は表-3に示したように5%から17%まで差異がありASTM-C-289法では有害から潜在的有害、無害の範囲となっている。抽出処理前後の粉末法で測定したX線回折図(図-4)を比較するとa、e試料はほとんど変化がみられないが、b、c、d試料の場合 $2\theta = 21.9$ の回折ピークがケイ酸抽出処理の結果小さくなっている。この回折ピークは α -クリストバライトの $I = 100$ のピークと斜長石のピークであるが、 α -クリストバライトの $2\theta = 28.4^\circ$ 、 31.4° のピークや斜長石の $2\theta = 23.5^\circ$ 、 24.2° 、 27.8° のピークには変化がみられない。²⁾これは二村、福島の報告と一致しておらず、 α -クリストバライトの結晶度の相違によるものか、水酸化ナトリウム溶液への溶解度の相違によるものか、別の原因によるものか不明である。

試料の構成鉱物の状態とケイ酸抽出量の関係をみるとガラスが脱ハリを受けていないものでかつ輝石が新鮮な状態にあるものほどケイ酸の抽出量が大きい。脱ハリを受けかつ輝石が粘土鉱物化するに従ってケイ酸の抽出量は減少している。

一般に水酸化ナトリウム溶液で抽出されるケイ酸は非晶質ケイ酸であると考えられている。これらのケイ酸は热水実験により結晶化することが知られている。³⁾また粘土鉱物化している輝石安山岩はいわゆるグリーンタフ地域にあり、热水変質作用で形成された変質帯を伴い貫入している地域に産するものである。従って輝石安山岩の場合、新鮮なもの程最大ケイ酸抽出量が大きく、热水変質の変質程度が強くなるにつれて最大ケイ酸抽出量が減少している。

以上から輝石安山岩の場合新鮮なもの程アルカリ骨材反応性を有すると考えられる非晶質ケイ酸を多く含有している。また热水変質を受けるに従ってアルカリ骨材反応を生じる可能性が小さくなると考えられる。しかしながら热水変質を強く受けると輝石の粘土鉱物化が著しくなりコンクリート用骨材として適当でないと考えられる。

4.まとめ

- (1) 試料と2N水酸化ナトリウム溶液との比率が1:50、抽出時間180分間の処理で得られるケイ酸量(最大ケイ酸抽出量)がアルカリ骨材反応性の高い非晶質ケイ酸含有量の評価方法として有効であると考えられた。この最大ケイ酸抽出量はASTM-C-289法の補助手段として有効であると考えられた。
- (2) 輝石安山岩は新鮮なもの程アルカリ骨材反応性を有すると考えられる非晶質ケイ酸を多く含有しており、热水変質を受けたもの程含有量が低下すると考えられた。

参考文献

- 1) 地球科学的試料の化学分析法2:地質調査所化学分析法 1978
- 2) 二村誠二・福島正人:コンクリート用碎石のアルカリシリカ反応機構.第7回コンクリート工学年次講演会論文集 1985
- 3) 水谷伸治郎:ケイ酸鉱物とケイ質堆積物.科学 1976

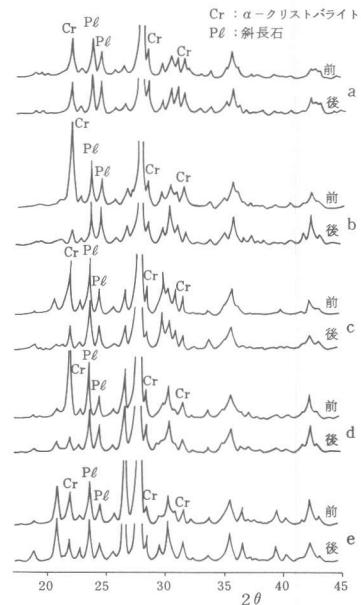


図-4 最大ケイ酸抽出処理前後のX線回折図