

[1124] 珪質堆積岩のアルカリ反応性の新しい評価方法

正会員 ○白木亮司（東京大学生産技術研究所）  
 正会員 丸 章夫（地質鉱物エンジニアリング）  
 正会員 小林一輔（東京大学生産技術研究所）

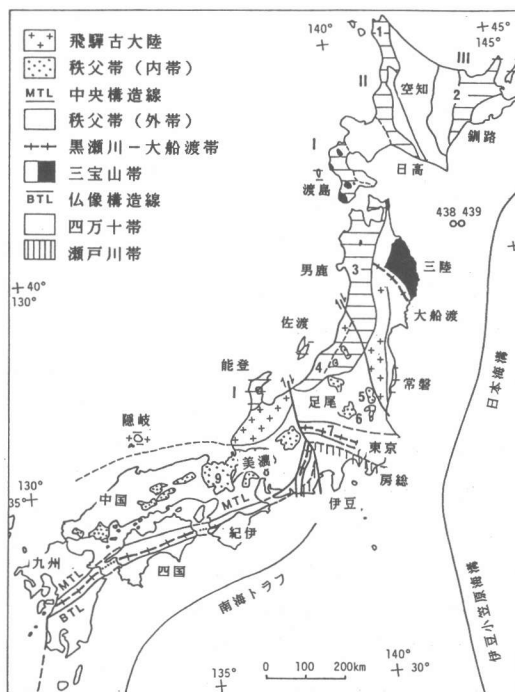
1、はじめに

アルカリ骨材反応を起こす反応性鉱物を含む岩石は、火成岩、堆積岩および変成岩の多くの岩石種にわたっているが、わが国の地質構造を考えると、堆積岩がその約50%の面積を占めることから、骨材として利用される割合も高いと考えられる。

この堆積岩に含まれる有害鉱物に潜晶質石英がある。著者らはこの潜晶質石英を含む骨材の化学法における溶出シリカ量と粉末X線回折から求めた石英の結晶度との間に高い相関関係があり、X線データからアルカリ反応性が推定できるということを示す報告した[1]。当研究は、研究対象を潜晶質石英を含む割合が比較的低い珪質な堆積岩（砂岩）にも広げ、その結果から、堆積岩のタイプによって溶出シリカと石英の結晶度との関係が異なり、よって、堆積岩の種類を把握することにより、より詳細にアルカリ反応性を推定することができることを示すものである。

2、潜晶質石英について

潜晶質石英から成る岩石にチャートがある。このチャートは、珪質微化石や海底火山活動により生じた熱水性シリカ沈澱物のような非生物起源の珪質堆積物などが海底に堆積し、その後の続成作用によって固く、ち密な岩石に変化した堆積岩である。図-1はわが国におけるチャート質岩石の分布を示している。これら岩石の起源となった珪質堆積物の堆積年代は古生代オルドビス紀から新生代第三紀におよんでいる。これらの堆積物は非晶質であり、オパールAと呼ばれるが、これが堆積後の続成作用によりオパールCT（クリストバライト、トリディマイトの不完全結晶）をへて潜晶質石英に変化して行く。この続成作用による石英への変化は温度と時間の関数であり、古い時代の珪質堆積物はほぼ潜晶質石英に変化しているが、東北地方や北海道の一部の珪質堆積物（図-1中の横線を施した地域）



1：天北、2：北見、3：秋田、4：新潟、5：八溝  
 6：葛生、7：秩父、8：犬山、9：丹波

図-1 わが国におけるチャート質岩の分布 (Iijima and Utada [2] による)

は主として第三紀に堆積しており、その一部は未だチャート化せず、非晶質のオパールAゾーン、オパールCTゾーンおよび石英ゾーンに分帯できるところもある [3、4]。また、これらの珪質堆積物は主に珪藻(Diatom)が堆積したものであり、それ以前の珪質堆積物が放射虫(Radiolaria)や海面骨針(Sponge spicule)を主な起源とする点でも大きく異なっている。また、これらのチャート質岩が花崗岩の貫入などにより熱変成をうけ、結晶粒の大きな、いわゆる、ノバキュライトタイプのチャートに変化しているものも存在する。

日本のチャートは通常頁岩と互層をなし、層状に産することから、層状チャートと呼ばれる。したがって、チャートから成る骨材は大抵頁岩を伴っている。また、層状チャートが堆積岩中につきやすく遍在するため、まわりの堆積岩(粘板岩、砂岩など)を含んでいることが多い。一方、チャート質岩を含まない堆積岩にも風化碎屑物としてのチャート片が含まれていることが多く、また、それらの堆積岩中の石英が潜晶質石英化している例も多い。

### 3、実験方法

#### (3.1) 骨材試料:

全国各地から22種類の堆積岩骨材を集めた。これらの岩石は偏光顕微鏡観察によると、表-1の様に3つのグループに分類される。グループ(1)の岩石は潜晶質石英を含む割合が大変小さく、石英に富む砂岩(14種類)

である。写真-1にそのうちのひとつである骨材Aの偏光顕微鏡像を示す。グループ(2)の岩石はチャートおよびチャートと頁岩、粘板岩、砂岩などの混合物で潜晶質石英を含む割合が大きい骨材(7種類)である。写真-2および3は骨材TとOの偏光顕微鏡写真で、それぞれ、チャート、頁岩の部分である。グループ(3)の岩石は結晶粒の大きなノバキュライトタイプのチャート

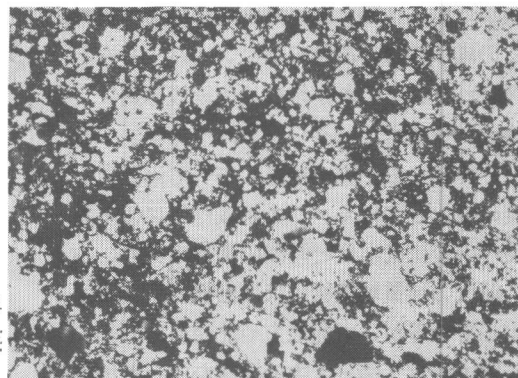
(1種類)である。写真-4と5は骨材Vの潜晶質石英の部分と再結晶化の著しい部分の偏光顕微鏡像である。写真-4を見るとグループ(2)のチャートと同様に見えるが、両者の潜晶質石英部分を走査型電子顕微鏡で観察すると(写真-6、7)、ノバキュライトタイプのチャートは結晶形の発達がよく、はるかに大きな粒径をもっていることがわかる(両写真の倍率の違いに注意)。また、再結晶化の著しい部分は波動消光を示し、結晶に歪を受けていると考えられるが、この骨材はこのような部分の占める割合が高い。

表-1 試料の岩石種と産地

グループ	岩石種	骨材記号および産地
(1)	砂岩	A (岐阜)、B (愛知)、C (新潟)、D (東京) E (東京)、F (東京)、G (東京)、H (東京) I (東京)、J (東京)、K (東京)、L (茨城) M (茨城)、N (福島)
(2)	チャートまたはチャート、頁岩粘板岩、砂岩の混合物	O (広島)、P (広島)、Q (岐阜)、R (神奈川) S (神奈川)、T (栃木)、U (岩手)
(3)	ノバキュライトタイプのチャート	V (広島)

1 mm

写真-1 骨材Aの偏光顕微鏡像(潜晶質石英の少ない砂岩)(クロスニコル)



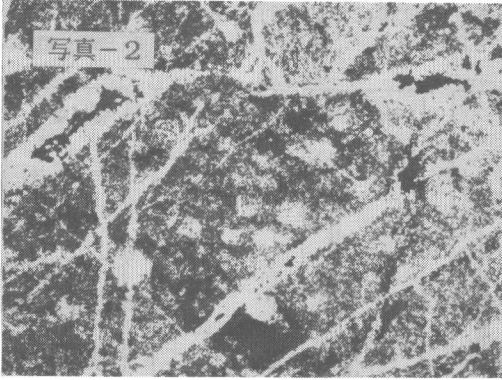


写真-2

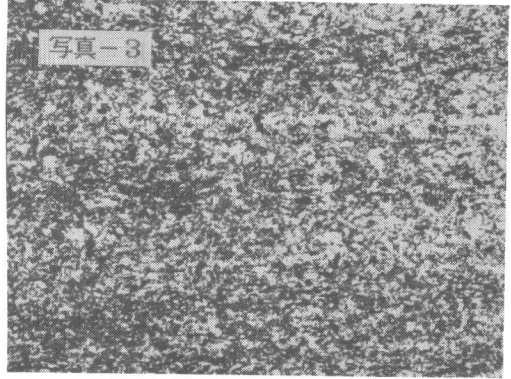


写真-3

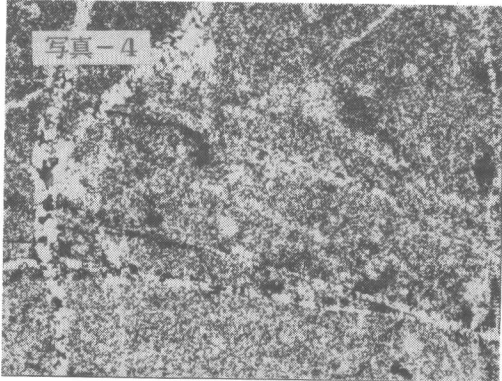


写真-4

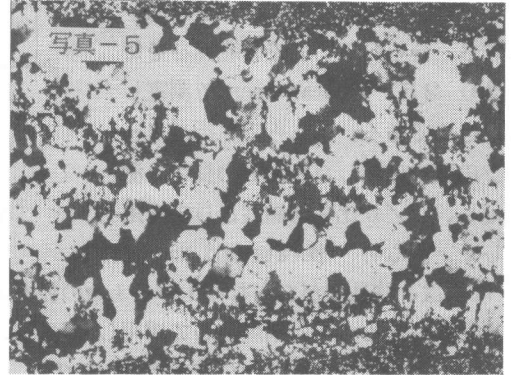


写真-5

(どの写真も) 1mm, クロスニコル

写真-2 骨材Tの偏光顕微鏡写真(チャート)  
 写真-4 骨材Vの偏光顕微鏡写真  
 (ノバキュライトタイプチャート)

写真-3 骨材Oの偏光顕微鏡写真(頁岩)  
 写真-5 骨材Vの偏光顕微鏡写真  
 (再結晶化の著しい部分)



写真-6 骨材Vの潜晶質石英部分の走査電子顕微鏡写真(1万倍)

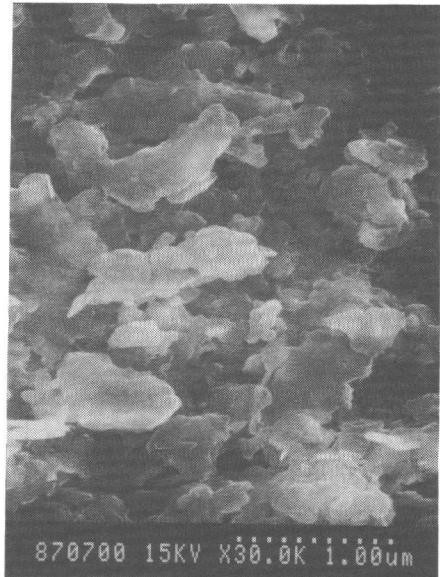


写真-7 骨材Qの潜晶質石英部分の走査電子顕微鏡写真(3万倍)

(3.2) 化学法： ASTM C-289に基づき、各試料について行った。

(3.3) 石英の結晶度： 石英の結晶度 (Crystallinity Index, C.I.) の測定には粉末X線回折を用いる Murata and Norman [5] の方法を採用した。この方法は  $2\theta = 68^\circ$  における回折ピークの形状の差を利用するものである。図-2は試料-A、D、R、Qについてのこれらのピークを示したもので、CuK $\alpha$  (30 kV, 15mA) を用いて  $2\theta$  の  $66^\circ$  から  $69^\circ$  までの範囲をを毎分  $0.25^\circ$  の scan speedで測定したものである。これらの回折パターンの図中に示した a, b の長さを測定し、 $a/b$  比を結晶度として採用した。なお、Murata and Norman

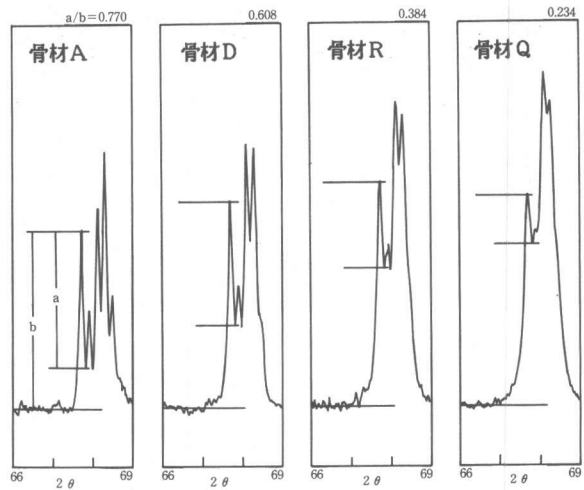


図-2 骨材A、D、R、QのX線回折図

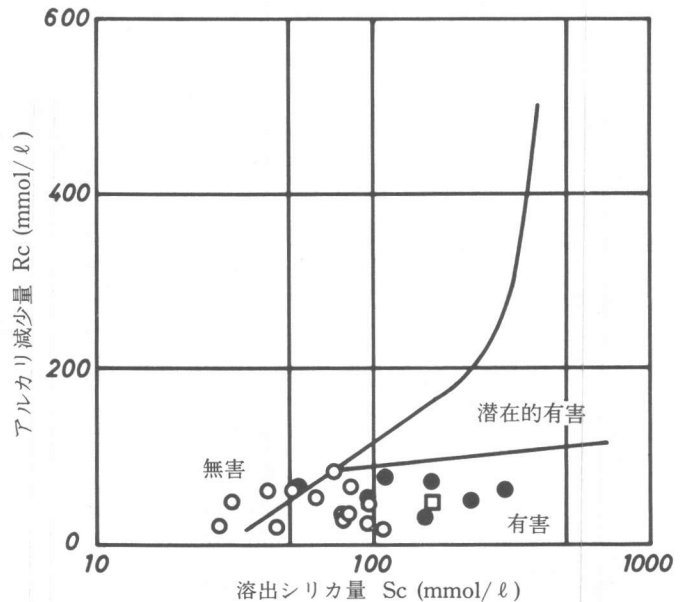
[5] は、結晶度がおおむね1から10の範囲にはいるようにこの  $a/b$  比に16.7という定数をかけたものを結晶度として採用したが、ここでこの値を採用すると10を越える試料もあり、また、この値が本質的な意味を持たないので、当研究では  $a/b$  の比を直接結晶度とした。

#### 4、結果

図-3に化学法の結果を、図-4に化学法で得られた溶出シリカ量 (Sc) とX線回折で得られた結晶度 (C.I.) の関係を示す。

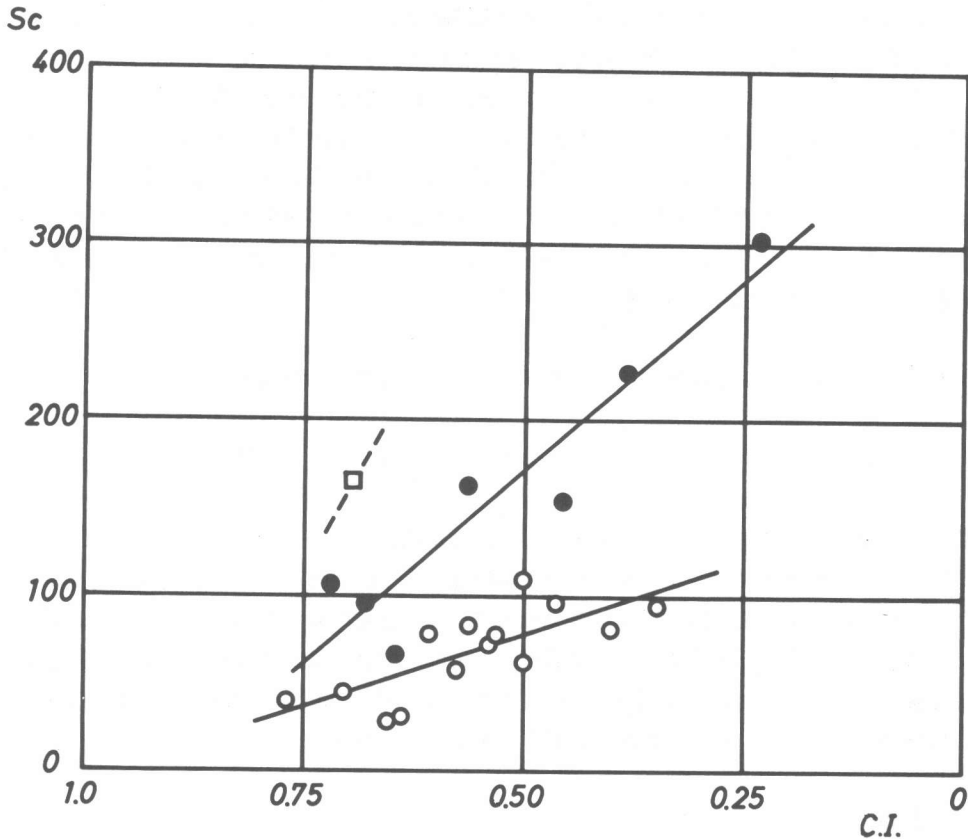
#### 5、考察

化学法の結果では、図-3から明かな様に、無害領域にはいる試料が5種類、その他の17試料はすべて有害領域に入り、潜在的有害域に入る試料はない。各試料を通じて特徴的なことは Rc が比較的小さく ( $Rc < 84 \text{ mmol/l}$ )、各試料間であまり差がないことである。このことは、アルカリ溶液に溶出したのは主としてシリカ鉱物



凡例：○グループ(1), ●グループ(2), □グループ(3)

図-3 化学法の結果



凡例： ○グループ（1）； ●グループ（2）； □グループ（3）

図-4 溶出シリカ量（Sc）と石英の結晶度（C.I.）の関係

（この場合石英）であり、化学法の結果に対しては各試料をScの差でキャラクタライズできることを意味している。

一方、図-4は溶出シリカ量と結晶度の関係を示している。なお、横軸は逆方向にとってあり、グラフの右に行くほど結晶度が低くなる。この図によると、グループ（1）と（2）で溶出シリカ量と石英の結晶度の間には相関関係が成立するが、両グループ間でこの関係が異なっているように見える。つまり、（1）のグループでは結晶度の減少にともなって溶出シリカ量が余り増加しないが、グループ（2）ではより大きな割合で溶出シリカ量が増加する。また、グループ（3）は現在のところ1試料しか結果がでていないが、図中の点線により示されるようなグループ（2）よりさらに高い割合で変化することが予想される。このことは各試料の岩石学的な特徴を考慮すると、以下のように解釈される。

グループ（1）の砂岩は潜晶質石英を余り含まず、溶出シリカ量および結晶度の値を支配するのは主として粒径の大きな、結晶性のよい石英であり、これらの結晶度の変化は溶出シリカに余り影響を与えないと考えられる。それに対して、潜晶質石英を多く含むグループ（2）の岩石は、7試料の結晶度の変化の範囲が広い。これは、先にも述べたように、続成作用の程度が反映しているからであろう。また、結晶度の変化に対する溶出シリカ量の変化の割合がグループ（1）よ

り大きいのは、同じ結晶度の場合、両者の石英の結晶としての安定性に差がないと仮定すると、潜晶質石英の粒子径が小さいことによるものと思われる。さらに、グループ(3)のノバキュライトがグループ(2)より変化率が大きくなると思われるのは、粒径の差の影響よりも、結晶格子の歪により結晶の内部エネルギーが大きくなり、結晶の不安定性が大きくなることの影響の方がより大きいことによると思われる。何故ならば、写真-6、7で示したように、グループ(3)の骨材Vに含まれる潜晶質石英はグループ(2)のものよりはるかに大きいからである。

なお、実験データからグループ(1)と(2)の溶出シリカ量と結晶度を関係づける関係式をもとめると、それぞれ次式のようになる。

$$y = -166x + 161 \quad [\text{グループ(1)}]$$

$$y = -440x + 391 \quad [\text{グループ(2)}]$$

ここで、yは溶出シリカ量(mmol/l)、xは結晶度である。

今回の結果は化学法における溶出シリカ量がほぼ石英の結晶度の関数として表し得ることを示したが、その関係が石英の種類によって異なっていることも明かとなった。このことは、シリカのアルカリへの溶解という現象がその結晶度だけの関数ではなく、そのほかの要因も存在することを示唆している。これらの要因の寄与の定量的把握はアルカリシリカ反応のメカニズムの解明や、反応速度論的アプローチに大きく貢献するものと思われる。

## 6、まとめ

1) 珪質堆積岩の溶出シリカ量と石英の結晶度の間には高い相関関係があり、結晶度から溶出シリカ量を推定できる。

2) 石英の結晶度の変化に対する溶出シリカ量の変化の割合は、砂岩、チャート質岩石、ノバキュライト質チャートの順に大きくなる。

## 参考文献

- [1] 白木亮司、丸 章夫、小林一輔：潜晶質石英を含む骨材のアルカリ反応性に対する新しい評価方法(I)、生産研究、第40巻、第3号、1988、pp. 159-162
- [2] Iijima, A. and Utada, M.: Recent developments in the sedimentology of siliceous deposits in Japan. Siliceous Deposits in the Pacific Region (Ed. Iijima et al) Chap. 4, 1983, pp. 45-46, Elsevier, 472pp.
- [3] Mitsui, K. and Taguchi, K.: Silica mineral diagenesis in Neogene Tertiary shales in the Tempoku District, Hokkaido, Japan. Jour. Sediment. Petrol. vol. 47, No. 1, 1977 pp. 158-167
- [4] Iijima, A. and Tada, R.: Silica diagenesis of Neogene diatomaceous and volcaniclastic sediments in northern Japan: Sedimentology, vol. 28, 1981, 185-200
- [5] Murata, K. J. and Norman, M. B.: An index of crystallinity for quartz. Am. Jour. Sci. vol. 276, 1976, pp. 1120-1130