

論文 コンクリート腐食性の地盤における硫酸イオン濃度について

佐藤 俊幸^{*1}・松下 博通^{*2}

要旨：コンクリートの化学的腐食を促進するものに硫酸イオンがあり，これを多量に含む土のひとつにぼたがある。このぼたを用いた地盤と新第三紀泥岩層の造成地盤における住宅基礎コンクリートには同様の劣化損傷が報告されている。劣化の主原因は，硫酸イオンの濃集現象にあり，硫酸イオンの起源がぼたあるいは泥岩中に存在する黄鉄鉱の酸化であることから，地盤に含まれる硫酸イオン濃度について地質学と農学の既往文献調査をおこなった。その結果，海成層それも泥質な岩石に多くの硫酸イオンが含まれ，岩石が酸化することにより硫酸イオンが増加し，コンクリートに対して腐食性の地盤となることを提示した。

キーワード：化学的腐食，硫酸塩劣化，硫酸イオン，ぼた，泥岩，黄鉄鉱，海成層

1. はじめに

本論文では，まず，ぼた地盤と新第三紀層による造成地盤における基礎コンクリートの劣化崩壊現象を述べた。次に，硫酸イオンの起源が海成層に数%含まれる黄鉄鉱にあり，その酸化による生成物であることを概説した。そして，地質学と農学の既往文献をもとにした各地層に含まれる硫酸イオン濃度を整理し，全硫酸と水溶性硫酸の考察をおこなった。その結果，海成層に含まれる硫酸イオン濃度は，各国規準からみた化学的腐食作用の厳しい濃度範囲に入ることが判明した。最後に，コンクリートを腐食させる地盤環境要因をまとめた。

2. 基礎コンクリートの硫酸塩劣化事例の概要

2.1 ぼた地盤による硫酸塩劣化事例

佐藤ほか¹⁾によれば，ぼた山を切り崩して造成した海岸に近い沖積低地に建築された家屋の事例では，約 10 年後の 1980 年頃より不具合が生じ，15 年ほどでいずれの基礎にも何らかの劣化あるいは崩壊現象が発生した。被害の実態は，(a)劣化した基礎の周囲には生成された結晶により霜柱のように盛り上がった床下土からなること，(b)基礎表面には白色の針状あるいは粉状の結晶

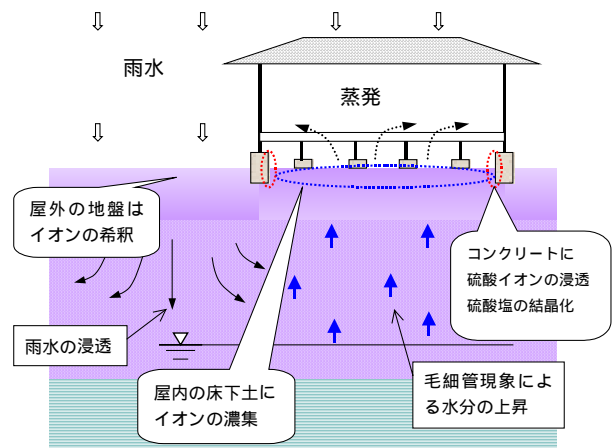


図 - 1 土に接する基礎コンクリートの環境

が付着しひび割れが観察されること，(c)白色結晶をブラシで取除いた跡は表層モルタルが脱落しベージュ色変質と骨材露出が観察されることが報告された。床下土は，高含水比，ナトリウムおよび硫酸イオンの濃集が確認され，地下水も，温泉水あるいは海水に近い硫酸イオン濃度を有することが明らかとなった。

2.2 新第三紀層地盤による硫酸塩劣化事例

高谷²⁾によれば，以前より日南海岸に分布する泥岩中から多量の塩類が溶出することに気付いており，宮崎市内の住宅団地における束石の崩壊した床下の塩類集積は，泥岩中に含有する塩

*1 (株)建設技術研究所 地質センター九州地質室 (正会員)

*2 九州大学大学院 工学研究院建設デザイン部門教授 工博 (正会員)

類に起因した硫酸ナトリウムであることを明らかにし、床下土表層の塩類濃集と束石崩壊が土中の含水比により決定されると述べている。

2.3 硫酸イオンの濃集機構

このように、ぼたと新第三紀泥岩の地層による地盤に接したコンクリートの硫酸塩劣化は、図 - 1 に示すような地中水分の動きに支配された地盤環境により形成されたイオンの濃集現象が長い期間をかけて進行することによりコンクリート表面から硫酸イオンが浸透し、コンクリート成分と反応して新たな化合物を生成し、劣化崩壊する現象と想定された。

3. 海成層に含まれる黄鉄鉱について

3.1 硫酸イオンと黄鉄鉱の成因

一般に、海水に含まれる硫酸イオン濃度は、2,649mg/kg と多い³⁾。この硫酸イオンは、内湾や潟の泥質土中で硫酸還元菌の作用により黄鉄鉱として固定される。固定された黄鉄鉱は、海底では非常に安定しているため、海成層中に卓越する硫化鉱物としてよく知られている⁴⁾。

この黄鉄鉱の形状については、博多湾埋立地からのボーリングにより得られたコア中の鉱物を電子線マイクロアナライザー(EPMA)にて元素確認した後、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果がある⁵⁾。写真 - 1 に示す様に、霜柱状の束が重なる全体像を有し、個々は直径数 μm 大の小さな半球ドームから 5~30 μm 程度のやや大きな半球ドームの様な形態を有するフランボイダル型黄鉄鉱と、一辺が 100 μm 程度の明瞭で

平滑な結晶面を有する自形型黄鉄鉱が観察された。前者は洪積固結粘土層の土砂試料から、後者は新生代古第三紀の炭質頁岩の岩石試料から抽出した鉱物である。

固結度が高く地質年代の古い地層中の黄鉄鉱は、容易に酸化されない平滑な結晶面を有すが、比較的固結度の低い新第三紀以降の地層中の黄鉄鉱は、結晶度の低い容易に酸化されやすい状態と判断される。

3.2 黄鉄鉱の酸化と硫酸イオンの増加

新第三紀以降の地層は、軟岩あるいは弱固結のため乾湿繰り返しにより元の泥土にもどりやすい。このため、岩石中に固定されていたフランボイダル型黄鉄鉱も容易に酸化され、元の硫酸イオンへ戻る。よって、新第三紀以降の地層は、元の状態を掘削で乱すことや切取により新しい面を暴露することにより酸化が進み、硫酸イオン濃度が増加することが予想される。

ここに硫酸イオン濃度の増加に関するデータがある。これは、海上埋め立てされたぼた地盤からのボーリング試料のデータで、分析終了後、そのまま放置していた残試料について追加試験をおこなった⁵⁾。分析の要領および結果は、図 - 2 に示すように、当初のデータでは、全硫酸が 1.7~5.7% に対して水溶性硫酸が 0.1~0.4% の水溶性化率 7% であったが、約 2 ヶ月の空气中放置後は、水溶性硫酸が 0.2~0.9% となり水溶性化率が 18% と 1.5 から 3 倍に増加していることが確認された。このことは、海成層からなる泥岩などの軟質な地層を人為的に攪拌して持ち出された



(1) 洪積固結粘土中の黄鉄鉱全体像 (2) 同左の近接像 (フランボイダル型) (3) 第三紀頁岩層中の黄鉄鉱 (自形型)

写真 - 1 黄鉄鉱の走査型電子顕微鏡像 (スケールバーの長さ 100 μm =0.1mm)

土砂が、ほぐされて空气中に放置されることにより、元々有していた水溶性硫酸イオンに加えて新たに溶出した硫酸イオンにより濃度が増加することを示している。

4. 各地盤の硫酸イオン濃度

4.1 各地盤に含まれる硫酸イオン濃度について

今回の検討に用いた硫酸イオン濃度の分析値⁶⁾は、地質学と農学の既往文献調査による解析および検討結果である。

(1) ぼた地盤

日本に分布する主要な炭田は、北海道と常磐地方および九州北西部にあった。今回の検討に用いたものは、九州北西部の分析値で、基礎コンクリートが実際に劣化損傷した地盤の分析値であるため、きわめて高い水溶性硫酸イオン濃度と低いpHが確認される。しかし、未だに残るぼた山表層の硫酸イオン濃度は低く、pHも10とアルカリ性を示していた。これは、いわゆる「風化ぼた」であり、長い間の降雨により硫酸イオンが溶脱され、アルカリが沈着した結果の地盤と判断される。

(2) 新第三紀層

日本に分布する新第三紀層は、北海道から本州北東部の広い範囲および本州南西部と九州の海岸沿いに点在して認められる。農学における酸性土壌の事例は、水田の客土に泥岩が混じった事例や造成された茶畑での樹木枯死の事例で、低いpHと数%に達する全硫酸が確認されている。基礎コンクリートの劣化事例のある宮崎層群といわき市内の湯長谷層群では、パイプ腐食対策のために事前調査されたものもある。

(3) 第四紀洪積層

日本に分布する第四紀洪積層は、主要な平野周辺の後背台地に認められ、一般に問題となるのは黄鉄鉱を多く含む海成層の固結粘土である。農学における被害が報告されているのは、台地造成畑地に局部的に分布する炭化木混じりの黒灰色泥土で、pHが2以下という強酸性を示し耕作土とならない事例があり、これは、まさしく

[試料の放置状態と調整方法]

放置状態 ボーリングコアをよくほぐした状態の土質試料
 (分析室内) ビニール袋に入れ封をしない状態で2ヶ月間放置
 試料を袋から出し磁製皿に1日間広げる
 調整方法 試料25g秤量
 試料に水を125ml加え、250ml入のポリ容器に密封
 (土:水 = 1:5)
 水平振とう器(3往復/秒, 50mmストローク仕様)1時間
 遠心分離器(3000RPM)10分
 上澄み液をろ過(1μm), ろ液100ml
 試験方法 イオンクロマトグラフィー

[水溶性硫酸の増加率]

試料名	全硫酸	水溶性硫酸	2ヶ月後の	水溶性硫酸の 増加率 (倍/2ヶ月)
	SO ₄ (%)	SO ₄ (%)	水溶性硫酸 SO ₄ (%)	
浚渫砂礫	1.69	0.100	0.225	2.3
浚渫シルト	2.58	0.131	0.381	2.9
沖積粘性土層	2.31	0.267	0.754	2.8
沖積礫質土層	2.35	0.397	0.603	1.5
第三紀炭層	5.74	0.331	0.868	2.6

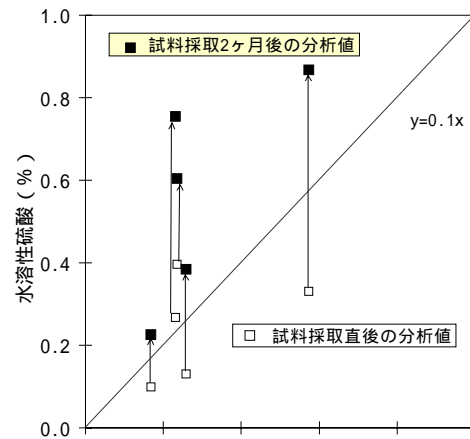


図 - 2 2ヶ月放置後の水溶性硫酸イオン濃度 (分析方法と増加率)

黄鉄鉱の生成していた環境がそのまま陸地化した状態と考えられ、開墾することにより空気が供給され急激な酸化が進行したと想定される。また、地質的堆積環境の推定としてS(イオウ)が分析された研究報告もある。

(4) 第四紀沖積層

日本に分布する第四紀沖積層は、主要な平野および河川沿いに認められ、一般に問題となるのは黄鉄鉱を多く含む海成層の粘性土である。農学における典型的な例は、干拓地における土壌の強酸性化であり、海底の土が干上がることにより空気にふれ、黄鉄鉱が酸化して硫酸イオ

表 - 1 既往文献調査結果による各地盤の硫酸イオン濃度の平均値の幅および水溶性化率

地盤名	硫黄換算値 S (%) *1	黄鉄鉱換算値 FeS ₂ (%) *2	全硫酸 T-SO ₄ (%)	水溶性硫酸 W-SO ₄ (%)	水溶性化率*3 W-SO ₄ /T-SO ₄ (%)	試料数
ぼた地盤	(0.5 ~ 4.7)	(1.9 ~ 18)	1.5 ~ 14.1	0.05 ~ 0.65	7.8	52
新第三紀泥岩層	(0.3 ~ 1.0)	(1.1 ~ 3.8)	0.9 ~ <u>3.0</u>	0.03 ~ 0.20	2.6	94
洪積固結粘土層	(0.2 ~ 0.8)	(0.8 ~ 3.1)	0.7 ~ 2.5	<u>0.02</u> ~ 0.04	3.5	40
沖積粘土層	(0.2 ~ 0.7)	(0.8 ~ 2.8)	<u>0.6</u> ~ 2.2	0.14 ~ <u>1.14</u>	34.0	55

*1: 全硫酸 SO₄: 32+16×4=96 に対する硫黄 S: 32 への (換算値)

*2: 全硫酸のすべての S が黄鉄鉱とした場合の FeS₂: 56+32×2=120 への (換算値)

*3: 水溶性化率は全データの散布図から得られた直線回帰の係数を水溶性硫酸の全硫酸に対する百分率として表す

注) 全硫酸および水溶性硫酸の欄の下線をした数字は全地盤の最低値と最高値を示す (ぼた地盤を除く)

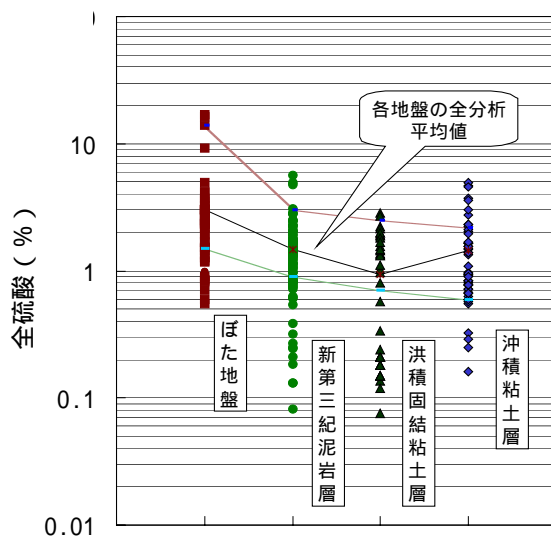


図 - 3 各地盤の硫酸イオン濃度(全硫酸)

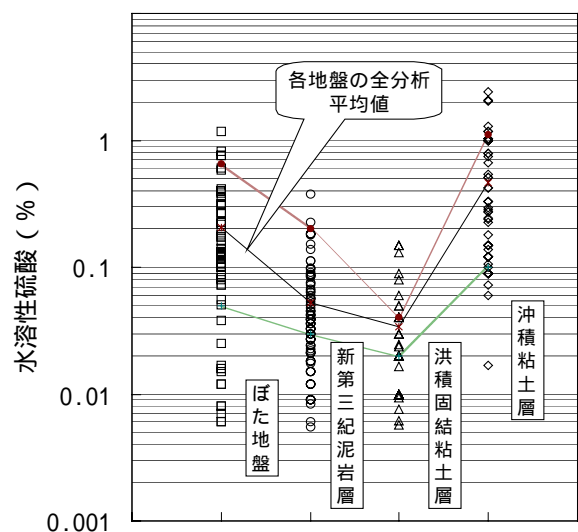


図 - 4 各地盤の硫酸イオン濃度(水溶性硫酸)

ンや水素イオンが多量に生成し、pH も 7 から 3 以下と極端な低下を生じることが報告されている。新設した水田内の用水路に堆積した泥土が、渇水期の空気接触により酸化し出水期に酸性水を発生した事例も報告されている。

4.2 硫酸イオン濃度の検討

(1) 全硫酸と水溶性硫酸

前述した文献調査における硫酸イオン濃度は、全硫酸で 0.075 ~ 16.9%、水溶性硫酸で 0.006 ~ 2.4%と大きな幅を有すが、各地盤における平均値の幅および換算値をまとめると表 - 1 に示すとおりである。この平均値の幅からみると、全硫酸は、コンクリート崩壊事例を含むぼた地盤における 10% 以上の高濃度データを除いたとこ

ろ、ほぼ 0.6 ~ 3.0% (6,000 ~ 30,000ppm) の範囲に入り、水溶性硫酸は、0.02 ~ 1.14% (200 ~ 11,400ppm) の範囲に入ることが判明した。さらに、各地盤の全硫酸のイオン濃度を図 - 3 に、水溶性硫酸のイオン濃度を図 - 4 に示す。図中の全分析値の平均値によれば、全硫酸は、ぼた地盤、新第三紀泥岩層、沖積粘土層そして洪積固結粘土層の順に多く、水溶性硫酸は、沖積粘土層、ぼた地盤、新第三紀泥岩層そして洪積固結粘土層の順に多いことが明らかとなった。

(2) 各国規準について

コンクリート構造物の設計・施工に関する内外の規準・指針および委員会報告では、化学的な腐食環境区分についての定量的指標として硫

酸塩が広く認識されており、対策についても具体的な規定を設定している規準類が多い⁷⁾。これら規準類のうち水中に含まれる硫酸イオン濃度についてまとめると図 - 5 に示すとおりである。

これによれば、対策が必要となる下限濃度は、0.015～0.04% (150～400ppm)、非常に厳しいと判定する濃度は、0.2～1.0% (2,000～10,000ppm)以上と幅がある。

今回の対象としている地盤の水溶性硫酸イオン濃度の平均値は、図 - 5 中に表現してみると、前述したように、最も低い洪積固結粘土層でさえも対策が必要となる下限濃度と同程度の 0.02～0.04% であり、沖積粘土層は非常に厳しい濃度の 0.14～1.14% の範囲にはいる。よって、既往の規準類に照合した結果、コンクリートに対して腐食性の地盤であることは明らかである。

5. コンクリート腐食性地盤の指標

5.1 コンクリート腐食性地盤の定義

コンクリート腐食性地盤とは、沖積粘性土層の分布する埋立地や低地、洪積固結粘土層や新第三紀泥岩層の分布する台地から丘陵地を主体とする地盤で、もともと海底に堆積した泥土が圧密、脱水、固結化の過程を経て今は陸地となっている軟岩から未固結の地層に相当する地盤である。これら地盤は、海水起源の硫酸イオン

が硫酸還元菌の働きにより生成された黄鉄鉱を数%含み、海水中で安定であったこの黄鉄鉱が、空気と水の存在する陸上で再び水溶性硫酸イオンとして溶出し、同時に増加した水素イオン濃度により pH が 2～3 の硫酸酸性地盤を形成することにある。その結果、この地盤に接するコンクリートは、硫酸イオンが濃集する環境におかれた場合、数年から十数年の間で硫酸塩劣化を受け、その表面からポロポロに侵されると定義する。

5.2 コンクリートに対する腐食危険度の提案

腐食性地盤となる要因は、表 - 2 のようにまとめられる。コンクリートに対して腐食性となる地盤環境については、硫酸イオンが溶出しやすく酸性化が進行する環境であることをさす。

まず、毛管現象によって地盤中を上昇してきた硫酸イオンを含む水分は、地盤表層で蒸発しイオンが濃集する。これは、地下水位が浅く変動しやすいこと、吸水あるいは保水能力が高いこと、直接に降雨が当たらない位置であることなどを満足するほど危険度が高いと判断される。

次に、濃集した硫酸イオンは、地盤と接するコンクリート表面から内面へと濃集する。このとき、地盤表層の硫酸イオンは過飽和濃度に達した状態で、硫酸塩の結晶水を有す塩または無水塩としてコンクリート表面に付着する。これ

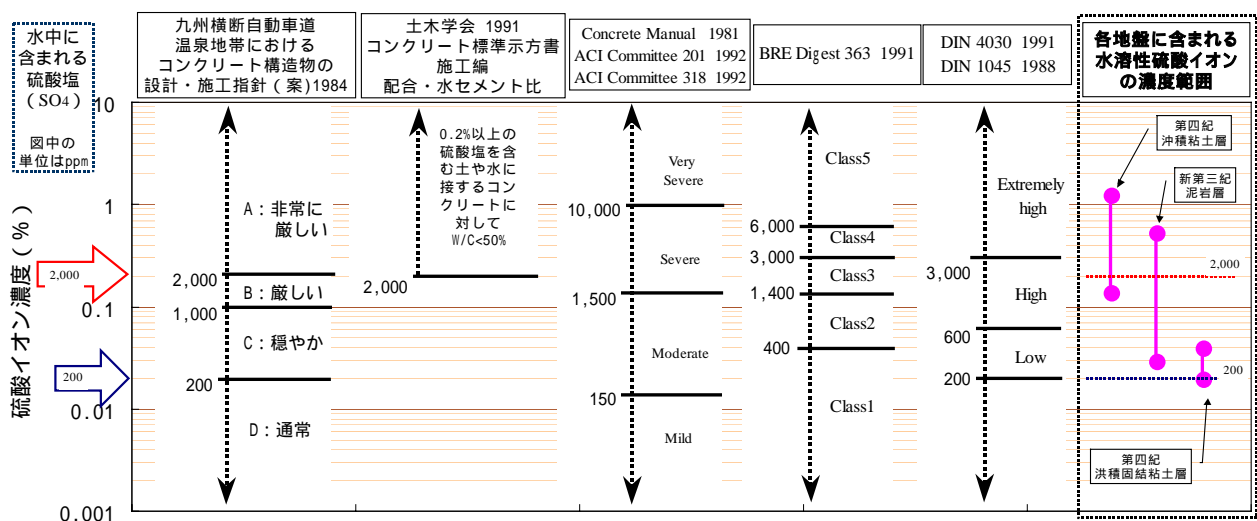


図 - 5 各国規準類からみた化学的腐食作用の厳しさ

表 - 2 硫酸性の地盤となる地形，地質，気温および地盤環境条件

危険度		A：高い		B：中位		C：低い	
地形	標高	0 ~ 5m		5 ~ 50m		50 ~ 200m	
	対応する位置	埋立地		低地		台地 丘陵地	
地質	地層名	沖積層 洪積層		新第三紀層		古第三紀層	
	岩種	泥・粘土・泥岩		砂・砂岩		砂礫・礫岩	
	堆積環境 (識別化石)	海成層 (貝化石含む)		汽水成層 (貝化石と植物化石の混在)		淡水成層 (植物化石含む)	
気温		高い		(20)		低い	
地盤環境	含水比	高い		(25%)		低い	
	地下水位	浅い・変動する				深い・変動しない	
	吸水性 (透水性)	高い		大きい (透水係数 10^{-5} cm/s)		低い 小さい	
	含有物	腐植物含む・微生物多い		腐植物なし・微生物少ない			
	土の pH	強酸性 (5.6 未満)		~ 弱酸性		~ 中性 (7.0)	
	水溶性硫酸 SO_4^{2-}	0.2%以上 (2000ppm 以上		0.2 ~ 0.02%		200ppm 未満)	

は，地盤に接するコンクリート部分の環境であり，硫酸イオンの濃集から劣化現象への進行を左右すると考えられる。

さらに，濃集が進むと，地盤表層からコンクリート表面まで過飽和となり，常にコンクリート表面へ水溶性イオンを供給していることになる。これは，地盤の有す全硫酸塩の量と水溶性化率に依存しており，酸性化の進む状態にほぐされた盛土地盤ほど危険性が高いと判断される。

最後に，地盤の酸化を進行させる環境は，気温または地温が高く，地盤中の硫酸イオンの溶出が進行し，pH が酸性側へと変化する。

6. まとめ

本研究の結果，以下のことが提示された。

- (1)地質学と農学の既往文献調査の結果，新第三紀泥岩層，洪積固結粘土層，沖積粘土層に含まれる硫酸イオン濃度は，既往の規準類に照合した結果，コンクリートに対して腐食性の地盤であることが明らかとなった。
- (2)これら地盤は，海水起源の黄鉄鉱を数%含み，海水中で安定であったこの黄鉄鉱が，空気と水の存在する陸上で再び水溶性硫酸イオンとして溶出し，硫酸酸性地盤を形成する。
- (3)コンクリートに対して腐食性となる地盤環境は，地層に含まれる黄鉄鉱が酸化され，

硫酸イオンの溶出が進行する環境をさす。

- (4)実際の現場では，元の状態を掘削で乱すことや切取により新しい面を暴露することにより酸化が進み，コンクリートに対して強い腐食環境を与えることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 佐藤俊幸，松下博通，徳永雄司：ぼた造成地における住宅コンクリート基礎の劣化崩壊について，コンクリート工学年次論文集，Vol.23，No.2，pp.673-678，2001.6
- 2) 高谷精二：束石崩壊の発生した地域にみられる塩類集積現象について，土と基礎，Vol.31，No.1，pp.101-104，1983.1
- 3) 半谷高久，小倉紀雄：水質調査法，丸善，1995
- 4) 湊 正雄：地層学，岩波書店，1953
- 5) 佐藤俊幸，松下博通：地質的要因からみたコンクリート腐食性地盤の分布と性状，九州大学工学集報，Vol.74，No.4，pp.299-306，2001.6
- 6) 佐藤俊幸，松下博通：コンクリート腐食性地盤における硫酸イオン濃度，九州大学工学集報，Vol.74，No.6，pp.635-643，2001.11
- 7) 九州橋梁・構造工学研究会：厳しい腐食性地下埋設コンクリート構造物の耐久性に関する設計ガイドライン，pp.72-85，1985.10