論文　石灰石骨材の岩石・鉱物学的特徴とアルカリシリカ反応性の評価

山戸　博晃[*1]・広野　真一[*2]・中島　隆甫[*3]・鳥居　和之[*4]

要旨：本研究では，わが国で製造されている石灰石骨材の岩石・鉱物学的特徴を調べるとともに，ASTM C1260 による石灰石骨材のアルカリシリカ反応性の評価の適合性を検討した。その結果，モルタルバーを作製する際の骨材の粒度調整に注意を払うことにより，ASTM C1260 により石灰石骨材のアルカリシリカ反応性の評価が可能であることが明らかになった。また，石灰石骨材の化学成分分析より，シリカ量が 5%の閾値で，石灰石骨材の不純物（隠微晶質石英や頁岩，チャートなどのはさみの混入）の１次的なスクリーニングが可能であった。

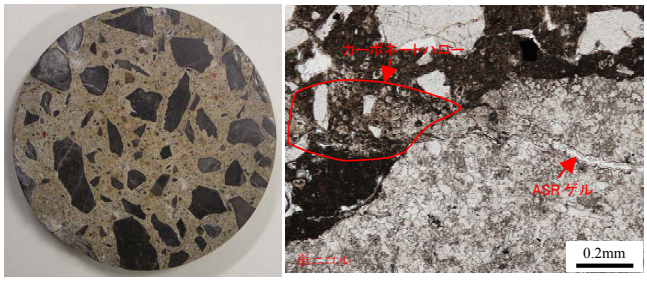
キーワード：ASR，石灰石骨材，遅延膨張型骨材，ASTM C1260，偏光顕微鏡観察

1. まえがき

従来，わが国の石灰石骨材は不純物が少なく，アルカリシリカ反応（ASR）が発生しないものとされてきたが，採掘場の切羽により石灰石の品質が変動することもあり，そのアルカリシリカ反応性を適切な試験法で判定する必要がある。その一方で，アメリカやカナダ，中国などでは，**写真-1**（カナダ・ケベック州，鉄塔基礎コンクリート）に示すように，石灰石骨材中の隠微晶質石英による遅延膨張による ASR 劣化が発生している。また，沖縄では，石灰石骨材に混入した安山岩（石灰岩への貫入岩）が鉄筋破断をともなう，深刻な ASR 劣化を発生した事例がある。さらに，石灰岩鉱山の周囲には，頁岩やチャート，砂岩などの堆積岩の互層があり，これらの岩石が混入する石灰石骨材は ASR が発生する可能性がある。最近の AAR 国際会議では，Katayama [1)]の研究により，これまでアルカリ炭酸塩岩反応（ACR）とされてきた AAR 劣化の形態が隠微晶質石英による遅延膨張型の *ASR* によるものであることが明らかになっている。

一方，コンクリート標準示方書や JASS 5 の改定（2009 年）以後，石灰石骨材はコンクリートの乾燥収縮の低減効果があり，ASR の問題もないとされており，一般のコンクリート構造物だけでなく，とくに長期の供用期間が要求される原子力発電所や放射性廃棄物の処理施設などへ使用される機会が増えてきている [2)]。また，わが国では，石灰石骨材にも JIS A1145（化学法）および JIS A1146（モルタルバー法）が無批判に適用されている現状がある。しかし，隠微晶質石英による遅延膨張性を有する石灰石骨材にそれらの試験法は適用できないのは自明なことである [3)]。このため，石灰石骨材の品質管理の一環として，わが国でも石灰石骨材に適した ASR 試験法の規格が必要とされている。近年，欧州では，RILEM AAR-5 の活動の中で，石灰石骨材の ASR 試験法（マイクロコンクリートバー法）が提案されている [4)]。しかし、その試験はドロマイト質石灰石を対象としたものであり，かつ実績は中国の石灰石骨材に限られており，試験法の適用範囲は十分には確認されていない。これまでの石灰石骨材の ASR 試験法の議論の中では，ASTM C1260 は骨材の粒度調整の段階で軟質の反応性鉱物が流出するので，石灰石骨材の ASR を適切に評価できないとの指摘があった。しかし，前述したように，わが国の石灰岩骨材の ASR は，石灰石そのものに含まれる隠微晶質石英だけでなく，安山岩や頁岩，チャートなどの他の岩石の混入によるものも想定されるので，実際に，わが国の石灰石骨材に対しての ASTM C1260 による適用性とその課題を明らかにすることが重要であると考えられる。

そこで本研究では，わが国の石灰石骨材の ASR 試験法を確立することを目的として，わが国で産出する 9 種類の石灰石骨材を対象にして，それらの化学成分分析，X 線回折分析，偏光顕微鏡観察と化学法（JIS A1145），促進モルタルバー法（ASTM C1260）を実施し，その結果



（左：コア，右：コアの薄片試料）

写真-1　石灰石骨材の隠微晶質石英による ASR 事例

*1 金沢大学　理工研究域環境デザイン学系主任技術職員　(正会員)
*2 金沢大学　自然科学研究科環境科学専攻博士後期課程
*3 金沢大学　大学院自然科学研究科環境デザイン学専攻
*4 金沢大学　理工研究域環境デザイン学系教授　(正会員)

表-1　石灰石骨材の産地と物理的性質

産出地	石灰石骨材の略号	最大寸法(mm)	密度(g/cm^3)	吸水率(%)	備考
信越	A	5	2.62	1.5	同一産地、純度の高い石灰岩
信越	B	20	2.70	0.6	
信越	C	25	2.64	1.2	同一産地、純度の高い石灰岩
信越	D	40	2.67	1.4	
東海	E	20	2.71	0.5	同一産地、はさみが存在
東海	F	20	2.71	0.4	
東海	G	20	2.66	1.5	若干のはさみが存在
近畿	H	20	2.70	0.3	純度の高い石灰岩
東北	I	20	2.69	0.4	不純物を比較的多く含有

表-2　石灰石骨材の化学成分(%)

石灰石	Ig.loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	MnO
A	43.62	0.28	0.10	0.10	55.31	0.43	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
B	43.64	0.06	0.04	0.16	55.48	0.55	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
C	43.54	0.15	0.12	0.50	54.96	0.67	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.04
D	44.47	1.55	0.15	0.93	42.86	10.27	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.03
E	43.09	1.17	0.15	0.08	53.60	1.52	0.01	0.01	0.03	0.01	0.06	0.03
F	35.31	15.95	2.67	0.66	41.46	2.76	0.02	0.23	0.64	0.09	0.04	0.03
G	40.89	5.20	0.77	0.58	50.42	1.88	0.01	0.05	0.11	0.06	0.02	0.02
H	43.63	0.06	0.05	0.06	55.62	0.44	0.00	0.00	0.01	0.00	0.14	0.01
I	39.68	6.02	1.60	1.15	48.31	2.34	0.69	0.12	0.14	0.08	0.02	0.04

を岩石鉱物学的試験により検証した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究に使用した石灰石骨材は，中部地方，近畿地方および東北地方から集めた，9 種類の石灰石骨材（コンクリート用骨材として使用されているもの(路盤砕石用(F)を含む)）である。石灰石骨材の産地および物理的性質を**表－1** に示す。石灰石骨材 A(信越地方，密度:2.62g/cm^3、吸水率:1.5%)と石灰石骨材 B(信越地方，密度:2.70 g/cm^3，吸水率:0.6%)は同一の産地のものであり，純度の高い石灰岩から製造されている。石灰石骨材 C(信越地方，密度：2.64 g/cm^3，吸水率：1.2%)と石灰石骨材 D(信越地方，密度：2.67 g/cm^3，吸水率：1.4%)は石灰岩骨材 A および B と同一の産地であり，製造会社が異なるものである。また，石灰石骨材 E(東海地方，密度:2.71 g/cm^3，吸水率:0.5%)と石灰石骨材 F(東海地方，密度：2.71 g/cm^3，吸水率：0.4%)は岐阜県と三重県とで近接する産地であるが，この採掘場では石灰岩に頁岩やチャートなどのはさみが存在しているのが特徴である。さらに，石灰石骨材 G(東海地方，密度:2.66 g/cm^3，吸水率:1.5%)にも若干のはさみが存在する。石灰石骨材 H(近畿地方，密度：2.70 g/cm^3，吸水率：0.3%)は純度の高い石灰岩から製造されている。石灰石骨材 I(東北地方，密度：2.69 g/cm^3，吸水率：0.4%)はシリカ質の不純物を石灰岩中に比較的多く含有するのが特徴である。なお，骨材の粒度調整に関しては，粉砕方法の異なる 2 種類の骨材粉砕機を使用して，原石の粉砕および水洗の工程を丁寧に実施した。一方，ASTM C1260 に使用したセメントは普通ポルトランドセメント(セメント協会，密度：3.16g/cm^3，等価アルカリ量：0.68%)である。

2.2 試験方法

(1) 石灰石骨材の岩石・鉱物学的試験

石灰石骨材の粉末試料（90μm 以下）を使用して，蛍光X線分析により化学成分を測定するとともに，X 線回折分析により含有する鉱物組成を調べた。また，薄片試料(20μm)を作製し，偏光顕微鏡観察により石灰石骨材の反応性鉱物の同定や不純物の含有形態の確認を行った。

(2) 石灰石骨材のアルカリシリカ反応性試験

現行の化学法(JIS A1145)により骨材のアルカリシリカ反応性を調べるとともに，外部よりアルカリが常に供給される，より厳しい養生条件であり，遅延膨張型骨材にも適用できるとされる促進モルタルバー法（ASTM C1260，温度 80 度の 1N・NaOH 溶液への浸せき）を実

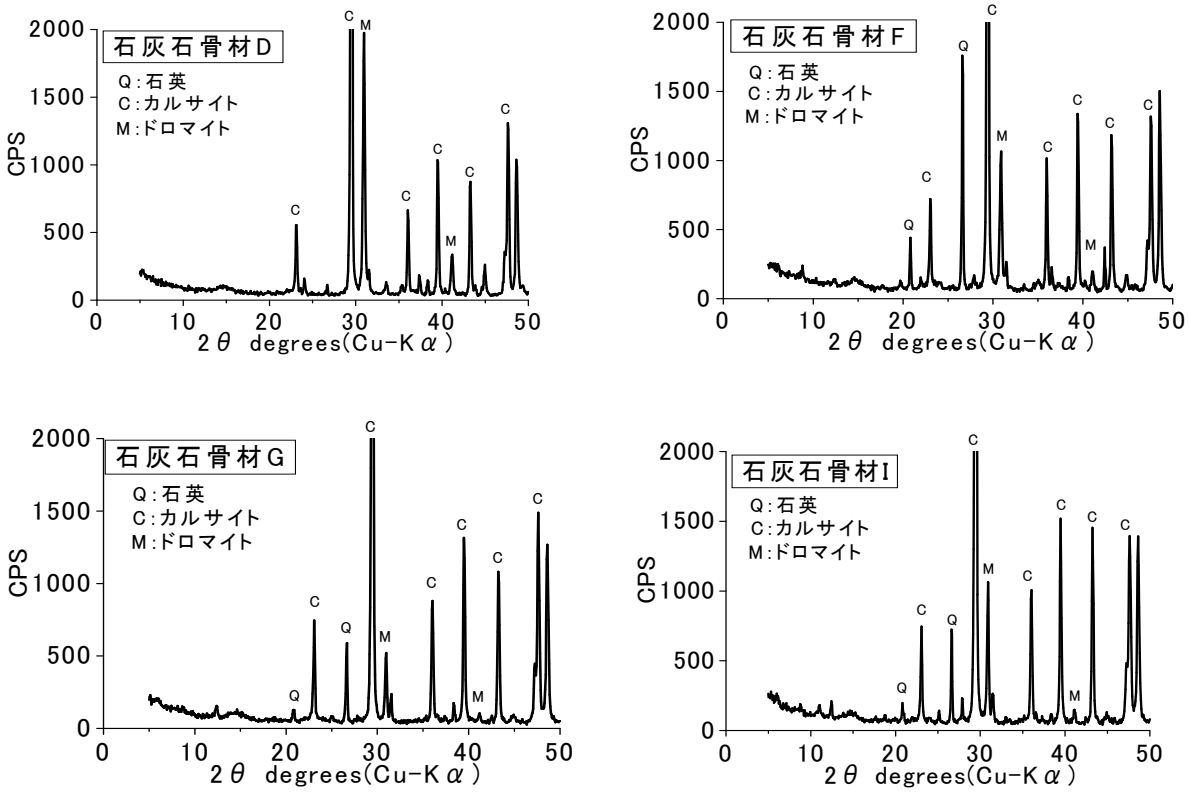


図-1　石灰石骨材のＸ線回折結果

施した。判定方法は，14 日材齢にて 0.1%未満（無害），0.1～0.2%（無害と有害の両者が存在する），0.2%以上（有害）と判定する。また，促進モルタルバー試験終了後，破断面の ASR ゲルの生成状況を酢酸ウラニル蛍光法により調べるとともに，偏光顕微鏡により薄片研磨試料（20μm）の ASR の発生状態を観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 石灰石骨材の岩石・鉱物学的特徴

（1）化学成分および鉱物組成

石灰石骨材の化学成分を**表-2** に示す。わが国の石灰石には，高純度なものが多く，骨材として使用されるものについても構成鉱物は方解石（$CaCO_3$）が 90%以上であるものが多い。その一方で，石灰石鉱山の切羽での品質管理が不十分であると，前述したように，石灰岩以外の堆積岩や火山岩が混入する場合があることが知られている。したがって，石灰石骨材の不純物量が多くなると，化学成分分析においてシリカやアルミナ，鉄などの含有成分が増大することになる。本測定の結果において，石灰岩以外の堆積岩（はさみ）が混入していると想定された石灰石骨材 F，G および I では，シリカ分，アルミナ分，アルカリ分の含有量が他のものよりも増大していた。その一方で，石灰石骨材 D はマグネシウム分を多く含有していることから，ドロマイト質石灰石である可能性が

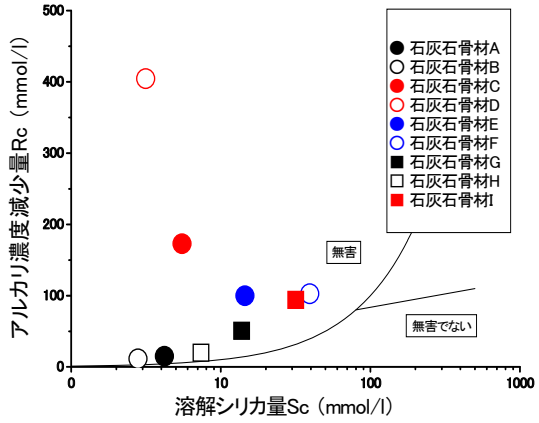


図-2　石灰石骨材の化学法（JIS A1145）による判定結果

あった。以上の結果より，石灰石骨材の品質管理では，カナダなどで実施しているドロマイト質骨材（$CaMg(CO_3)_2$）の判定方法と同様に，骨材の ASR 試験を実施する前の 1 次スクリーニングとして化学成分のシリカ分（$Si0_2$）やアルミナ分（Al_20_3）を指標とすることが有効であると考えられた。

石灰石骨材のＸ線回折分析の結果を**図-1** に示す。石灰石骨材 F，G および I には頁岩やチャートにより石英(α-Quartz)の大きなピークが存在した。また，石灰石骨材 D は方解石($CaCO_3$)とドロマイト（$CaMg(CO_3)_2$）とが混在しているのが確認できた。

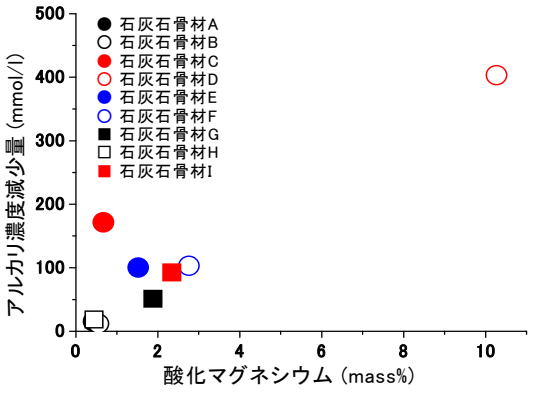


図-3　化学法のアルカリ濃度減少量と酸化マグネシウム含有量の関係

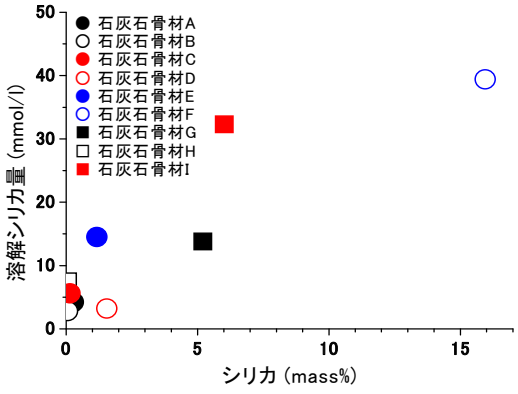


図-4　化学法の溶解シリカ量とシリカ含有量の関係

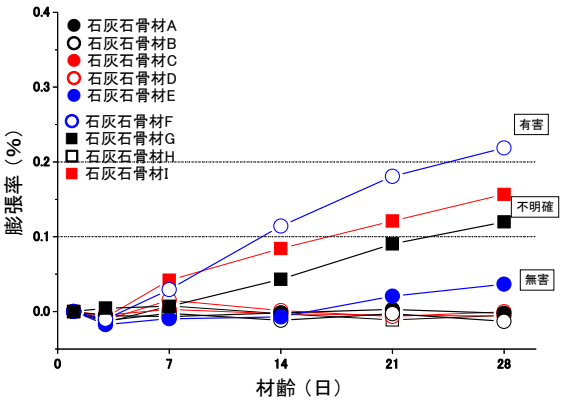


図-5　促進モルタルバー法(ASTM C1260)における膨張挙動

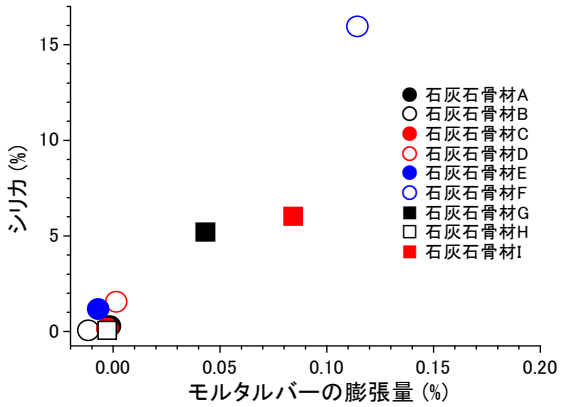


図-6　シリカ含有量とモルタルバーの膨張量(14 日材齢)の関係

3.2 石灰石骨材のアルカリシリカ反応性の評価

(1) 化学法 (JIS A1145) による判定結果

石灰石骨材の化学法(JIS A1145)による判定結果を図-2 に示す。石灰石やドロマイト骨材(構成鉱物の方解石($CaCO_3$)やドロマイト($CaMg(CO_3)_2$))は，化学法により適切に判定できないもの(アルカリ溶液と反応するので，化学法そのものが適用できない)の 1 つである。このことは，現行の化学法(JIS A1145)の基になった ASTM C289 に適用できない岩種の 1 つとして明確に記載されている。今回の石灰石骨材の判定結果でも，不純物をほとんど含有しない石灰石骨材 A，B，C，D および H は，化学法の溶解シリカ量(Sc)が 10mmol/l 以下となり，その判定結果は「判定規格外」となった。同様に，それら以外の石灰石骨材も化学法によりいずれも「無害」と判定された。その中で，同一の産地である石灰石骨材 E と F を比較すると，不純物(シリカ分)を多く含むものほど，溶解シリカ量(Sc)が大きくなる傾向が明確に認められた。

化学法(JIS A1145)のアルカリ濃度減少量(Rc)，溶解シリカ量(Sc)と化学成分分析からのマグネシウム分(MgO)，シリカ分(SiO_2)との関係を図-3 および図-4 に示す。ドロマイトを含有する石灰石骨材 D は，化学法にてアルカリ濃度減少量(Rc)が非常に大きな値になった。これは，ドロマイト($CaMg(CO_3)_2$)と水酸化ナトリウム(NaOH 溶液)との反応により，化学法の試験中にアルカリが炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)となり消費されたことによるものである。また，石灰石骨材の化学成分のシリカ分が多いものほど化学法の溶解シリカ量(Sc)も大きくなる傾向があり，化学法(JIS A115)の溶解シリカ量(Sc)は ASR の判定の目安として使用できる可能性が認められた。

(2) 促進モルタルバー法(ASTM C1260)による判定結果

促進モルタルバー法(ASTM C1260)における石灰石骨材含有モルタルの膨張挙動を図-5 に示す。化学成分分析より不純物を含有しないと判定された石灰石骨材 A，B，C，D，E および H は 28 日材齢までの測定期間中にまったく膨張が発生しなかった(当然ながら反応がまったく生じていないと想定できる)。それに対して，石灰石骨材 F，G および I は測定材齢 7 日以後にモルタルバーの膨張が発生し，とくに石灰石骨材 F は ASTM C1260 の判

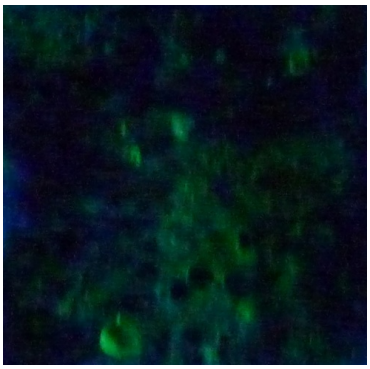
定基準により「不明確」と判定された。石灰石骨材 F，G および I は化学成分分析よりシリカ分を多く含んでいるものであり，**図-6** に示すように，石灰石骨材のシリカ分の含有量と促進モルタルバー法の膨張量(14 日材齢)との間には比例関係が認められた。今後さらに実際に ASR が発生した石灰石骨材を含めて，石灰石骨材の試料数を増やす必要があるが，本研究の範囲内では，化学成分分析におけるシリカ分が 5 %以上であるものを「要注意」として，次の段階での促進モルタルバー法を実施する際にシリカ分の閾値として用いることは妥当であると考えられた。

3.3 酢酸ウラニル蛍光法による観察結果

促進モルタルバー試験終了後の破断面（25mm×25mm）の酢酸ウラニル蛍光法による蛍光発色状況を**写真-2** に示す。促進モルタルバー法（ASTM C1260）の判定結果で「不明確」となった石灰石骨材 F では石灰石骨材とその周囲が緑色に発色しており，ASR ゲルの発生が確認できた。その一方で，ASTM C1260 による判定結果が「無害」となった石灰石骨材 G および I は蛍光発色がまったく観察されなかった。これは，石灰石骨材 G および I では促進モルタルバーの膨張量が小さく，酢酸ウラニル蛍光法で識別が可能である ASR ゲルの生成量にまで至っていなかったことによるものと考えられた。

3.4 偏光顕微鏡によるモルタル薄片の観察結果

モルタルバー試験終了後（28 日材齢）の薄片試料の偏光顕微鏡観察の結果を**写真 - 3** に示す。促進モルタルバー法により膨張が発生しなかった石灰石骨材では，骨材およびその周囲の微細なひび割れの発生が観察されなかった。一方，促進モルタルバー法により膨張が発生したものでは，膨張量が大きくなるとともにモルタルバー内部のひび割れの数及びその幅が増大した。また，偏光顕微鏡観察を通して，促進モルタルバー法により実際に反応している骨材の岩種を明確に特定することも可能になった。すなわち，石灰石骨材 F および G では，石灰石骨材に混入したチャート粒子がもっとも反応しており，チャート粒子から微細なひび割れ（ASR ゲルが充填）がセメントペーストへ進展していた。これらの石灰石骨材の ASR はチャートや頁岩にのみ発生しており，石灰岩には ASR が発生していなかった。このため，石灰岩に混入した堆積岩（チャートや頁岩）が ASR の発生の原因であることから，石灰岩鉱山での品質管理（チャートや頁岩などの選別と除去）が対策として求められた。それに対して，石灰石 I は石灰石粒子そのものから微細なひび割れが多数発生しており，石灰石に含有される隠微晶質石英が ASR の発生原因であると推定された。しかし，隠微晶質石英の量は多くはないので，実際に有害な ASR が発生するかは不明である。以上より，偏光顕微鏡による



石灰石骨材 F

写真-2　酢酸ウラニル蛍光法による蛍光発色状況(25㎜×25㎜)

モルタルバーの観察を併用すると，石灰石骨材の ASR の程度と反応性を有する岩種が特定できるので，石灰石骨材の ASR 判定に有効であった。

3.5 石灰石骨材の ASR 評価法の提案と今後の課題

石灰石骨材の ASR 判定のフローチャート(案)を**図－7** に示す。最初に，石灰石骨材の化学成分分析によるマグネシウム分(2%)の含有量および偏光顕微鏡による観察結果に基づいて，石灰石骨材かドロマイト質石灰石骨材かの判定を実施する [5)]。この際に，ドロマイト質石灰石骨材と判定された骨材は岩石・鉱物学的試験として，カナダの骨材品質試験(CSAA 23.2-15A)を実施すると良い。一方，石灰石骨材と判定された骨材では，シリカ分の含有量(5%)によりさらに 1 次的なスクリーニングを実施し，シリカ分を 5%以上含有するものは，促進モルタルバー法(ASTM C1260)またはマイクロコンクリートバー法(RILEM AAR-5)により骨材の ASR の可能性を詳しく調べる。また，骨材の ASR 試験において「有害」と判定または重要な構造物(厳しい使用・環境条件を含む)ものは，さらに促進コンクリートバー法(RILEM AAR-4，温度 60℃)を実施し，コンクリートの実際の配合で ASR の可能性を判定する。

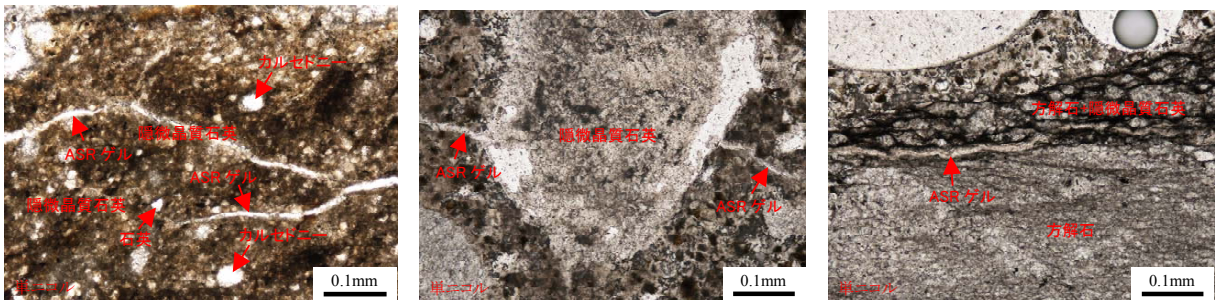
4. 結論

石灰石骨材の岩石・鉱物学的特徴と ASTM C1260 による ASR 判定の確立を目的として，わが国で産出する 9 種類の石灰石骨材を対象にして石灰石骨材の各種 ASR 試験を実施した。

本研究で得られた主要な結果をまとめると以下のようである。

(1) モルタルバー作製の際の粒度調整時に隠微晶質石英を流失させないように注意することにより，ASTM C1260 により石灰石骨材のアルカリシリカ反応性の評価が可能であった。

(2)化学法(JIS A1145)において，不純物を含有しない石灰



石灰石骨材 F　　石灰石骨材 G　　石灰石骨材 I

写真-3　モルタルバー試験終了後（28 日材齢）の薄片試料の偏光顕微鏡観察の結果

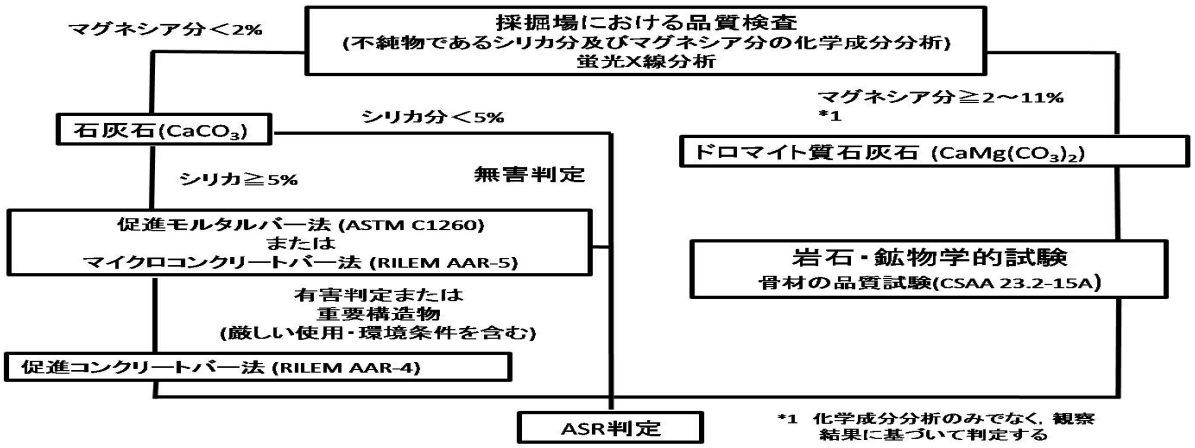


図-7　石灰石系骨材の ASR 判定のフローチャート(案)

石骨材は，溶解シリカ量が 10mmol/l 以下で「判定規格外」となった。また，シリカ質の不純物を含む石灰石骨材は溶解シリカ量が大きくなる傾向が認められた。

(3) 促進モルタルバー法(ASTM C1260)において，シリカ質の不純物を含む石灰石骨材はいずれも膨張が発生し，化学成分のシリカ含有量が多いものほど促進モルタルバー法の膨張量が大きくなる傾向が認められた。

(4)化学成分分析値のシリカ量(5%)の閾値を設定することにより，石灰石骨材の ASR の可能性を判断するための 1 次スクリーニングが可能となった。

(5) 偏光顕微鏡の観察より，石灰石骨材の ASR 発生には，石灰石に含まれるはさみ(頁岩およびチャートなど)が反応するもの(石灰石骨材 F および G)と，石灰石中のシリカ質不純物(隠微晶質石英)が反応するもの(石灰石骨材 I)の両者が存在した。

本研究では，不純物を多く含む石灰石骨材を全国的に収集することに努めてきたが，大学機関による骨材採取およびその調査には限界があり，今後，石灰石鉱業協会やセメント協会による全国を網羅した本格的な詳細調査が待たれる。

謝辞：本研究は，平成 23 年度科学研究費助成事業（奨励研究：23920013）により実施したものである。

参考文献

1) T.Katayama: The so-called alkali-carbonate reaction (ACR) –Its mineralogical and geochemical details, with special reference to ASR, Cement and Concrete Research, Vol.40, pp.643-675, 2010.

2) 川端雄一郎，山田一夫，古賀裕久，久保善司：アルカリシリカ反応を生じた構造物の診断に対する技術者の意識調査―ASR 診断の現状とあるべき姿研究委員会の活動―，コンクリート工学，Vol.50, No.7, pp.593-600, 2012.

3) 多田克彦，高尾昇，山田一夫，河野広隆：石灰石骨材がコンクリートの諸特性に及ぼす影響―微粒分量，乾燥収縮，ASR，硫酸塩劣化，圧縮強度―，コンクリート工学，Vol.50, No.10, pp.904-911, 2012.

4) RILEM AAR-5: Rapid preliminary screening test for carbonate aggregates, Alkali-reactivity and prevention-Assessment, specification and diagnosis of alkali-reactivity,RILEM TC 191-ARP, pp.787-792, 2005.

5) 石灰石鉱業協会：石灰石骨材とコンクリート, 2005.