安山岩のアルカリシリカ反応性鉱物および 反応生成物について[†]

西山 孝* 寺尾 哲史** 中野 錦一***

Alkali-Reactive Minerals and Reaction Products in Some Andesites

by

Takashi NISHIYAMA*, Satoshi TERAOKA** and Kinichi NAKANO***

Alkali-silica reactions have a harmful effect on some andesites. In the present paper, the alkali-silica reactions in andesitic rocks were examined by means of optical and X-ray diffraction analyses and the standard test with mortar bars (ASTM C227). Furthermore, by the microscopic examination of the dyed thin section made from a mortar bar, various types of reaction products including cracks and spherules were identified and distinguished. The contents of alkali-reactive minerals such as cristobalite, tridymite, and glass, which are present in andesites, are irregular and change very much with the location. The results of the test on mortar bars had no direct correlation with any kind of alkali-reactive minerals. It is difficult to determine the role of these alkali-reactive minerals in the expansive alkali-silica reaction, because there are many factors in the reaction.

Key words : Alkali-silica reaction, Reaction product, Cristobalite, Tridymite, Glass

1 はじめに

近年安山岩の骨材に起因するアルカリシリカ反応の被害がしばしば報告され、その対策が急がれている。^{1)~8)}そこで本研究では安山岩中に存在するアルカリシリカ反応性鉱物がどのような分布をしているか、またモルタルバー試験によって形成されたアルカリシリカ反応生成物がどのような形状になっているかについて検討した。なおモルタルバー試験ではセメントのアルカリ含有量を Na_2O 当量 1.6 % の高い値に調整し、アルカリシリカ反応を促進させた。

2 試料

本研究で用いた岩石試料は第三紀の安山岩岩体から採取されたものである。一般に同一岩石種であってもその構成鉱物や組織は産出箇所によって多少とも異なっているので、上記の岩体中の水平方向に約 300 m、垂直方向に約 150 m の範囲から 36 個の岩石試料を採取し、これらを研究試料として用いた。

3 造岩鉱物

採取した岩石試料の特徴と造岩鉱物は肉眼観察、偏光顕微鏡観察、X 線粉末回折分析などにより岩石の特徴を調べたが、造岩鉱物の中で、鱗珪石（トリディマイト）、クリストバル石、火山ガラスなどのアルカリシリカ反応を引き起すとされている鉱物^{9), 10)}、およびア

ルカリシリカ反応には非反応性であるが膨張などによりコンクリートに悪い影響を与えるモンモリロナイトや沸石のような鉱物はとくに詳細に検討し、Table I では有害鉱物としてまとめた。

3・1 肉眼観察

試料は全般的に灰色のものが多く、暗褐色を呈するものもあり、いずれの試料も細粒で肉眼では斑晶は認められない。孔げきは試料によって異なり、小さなもの（2 mm 以下）が多数みられる試料（Fig. 1 (a)）もあるが、ほとんど存在しない試料もある。孔げきの存在する試料では、孔げき中にクリストバル石が晶出していることが多い。また流理方向にそって白いフィルム状のペグマタイトイド（多くは鱗珪石よりなる）がみられる試料もある（Fig. 1 (b)）。

3・2 偏光顕微鏡観察

顕微鏡下では、斑晶としては斜長石、輝石、石英などがみられるが、全般的に斑晶は少なく、無斑晶の試料も多い。石基の組織は塊状、ガラス基流理質、隠微晶質なものなどいろいろな場合があり、流理構造のみられるものも存在する。石基中の鉱物としては斜長石、斜方輝石、オパサイト、火山ガラス、モンモリロナイトなどで、斜方輝石はしばしば針状あるいは短冊状の微斑晶としても含まれている。アルカリシリカ反

[†] 本報を「安山岩のアルカリシリカ反応（第1報）」（Alkali-Silica Reactions in Some Andesites, I）とする。

原稿受理 昭和62年11月2日 Received Nov. 2, 1987

* 正会員 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshida-hommachi, Sakyo-ku, Kyoto

** 亀山高校 亀山市本町, Kameyama High School, Hommachi, Kameyama

*** 正会員 大阪セメント(株)中央研究所 大阪市大正区南恩加島, Research Laboratory, Osaka Cement Co., Ltd., Minamiokajima, Taisyō-ku, Osaka

(a) Cristobalite crystals in the cavities (Sample No. 84-05).

(b) Pegmatitoid containing tridymite, zeolite and montmorillonite (Sample No. 85-02).

Fig. 1. Handspecimens.

応性鉱物の産状は次のとおりである。

クリストバル石：鏡下ではクリストバル石は屋根瓦状の特徴的な模様がみられ、孔げきや石基中に微小な鉱物として産出している (Fig. 2 (a), (b))。したがって一般に孔げきの多い試料にクリストバル石も多い。

鱗珪石：鱗珪石にはくさび状の双晶がみられる。多量に含まれている試料ではペグマタイトイドの部分に集中していることが多く、沸石、モンモリロナイトと共生している場合もある (Fig. 2 (c), (d))。

火山ガラス：一般に石基には火山ガラスが含まれているが、隠微晶質でほとんどガラスを含まない試料もみられる。また火山ガラスは脱バリ作用により変質鉱物になっているところも観察される (Fig. 2 (e), (f))。

3・3 X線粉末回折分析

X線粉末回折分析では、各試料について全岩分析を行うとともに、試料によっては孔げき中の鉱物およびペグマタイトイドの部分についても分析した。その結果、普遍的に検出される鉱物は、斜長石、斜方輝石、石英、方解石、針鉄鉱などである。また有害鉱物の鱗珪石、モンモリロナイト、沸石も比較的容易に判定できるが、クリストバル石のX線粉末回折分析による同定は極めて困難である。すなわち、クリストバル石では最強の回折線 ($d=4.05 \text{ \AA}$) は、斜長石の回折線と重なり、二番目の回折線 ($d=2.485 \text{ \AA}$) も斜方輝石あるいは方解石、曹長石の回折線と重なり、さらに三番目、

(a), (b): Cristobalite (Cr) forming minute square crystals as a cavity filling (a): Ordinary illumination, (b): The same view with X nicols. Thin section No. 85-05.
(c), (d): Tridymite (Tr) showing euhedral crystals and zeolite (Ze) in pegmatitoid (c): Ordinary illumination, (d): The same view with X nicols. Thin section No. 84-19).
(e), (f): Alteration glass (Gl) (e): Ordinary illumination, (f): The same view with X nicols. Thin section No. 85-10).

Fig. 2. Microphotographs of minerals involved in the alkali-silica reaction.

四番目の回折線は斜長石、曹長石と重なるからである。火山ガラスが、多量に存在する場合は $d=4\sim 3.5\text{ \AA}$ 付近に幅の広いハローが認められる (Fig. 3).

Fig. 3. X-ray diffraction patterns showing the broad reflection at about 4-3.5 Å of glass.

4 有害鉱物とセメントのアルカリ含有量 1.6 % (Na_2O 当量) によるモルタルバー試験の膨張率

すでに述べた方法により各試料から検出された有害鉱物を定性的にまとめると Table I のようになる。この表から明かなように、試料ごとに含まれている有害鉱物種およびその量は変化し、きわめて不規則になっている。そこでこれらの有害鉱物と膨張率との関係を調べるために、試料の産出位置、セメントのアルカリ含有量 1.6 % (Na_2O 当量) によるモルタルバー試験の 26 週間後の膨張率、ならびに有害鉱物種とその量を比較検討した。結果は Fig. 4 のようになり、クリストバル石は調査域の上部の東側および西側中央よりに多く、中央部および西端には少ない、鱗珪石は上部中央西よりの部分に少なく、火山ガラスは西側中央よりの上部および東部下側に多いなど各鉱物分布の特徴をみいだすことができる。しかしながら同図にみられるようにこれらの鉱物の分布と膨張率との間には直接的な関係をみい出すことはできない。このことは従来からも指摘されているように、特定の 1 種の有害鉱物が、とくにアルカリシリカ反応に関与しているのではなく、これら有害鉱物の 2 種類以上がアルカリシリカ反応に複雑に関与しているものと推察される。また著しい膨張をしめす試料と比較的膨張率の小さい試料が接して産出している箇所があり、かつ、この部分には有害鉱物が多量に検出されていることを考えあわせると、これらの試料の膨張にはベシマム量が反映されているものと考えられる。

Fig. 4. The correlation among locality of samples, reactive mineral, and expansion. The symbols as in Table I.

5 セメントのアルカリ含有量 1.6 % (Na_2O 当量) によるモルタルバー試験法により生成されたアルカリシリカ反応生成物の顕微鏡観察

モルタルバー試験により生成されたアルカリシリカ反応生成物の一部ではひびわれを起こし、コンクリートの表面に滲み出しているところも存在するが、内部に存在するアルカリシリカ反応生成物は、モルタル中や多数発生している小さなクラック中に散在しており顕微鏡による観察を必要とする。そこでまず実体顕微鏡によりアルカリ反応生成物の外観を観察し、次に偏光顕微鏡により内部構造を調べた。

5・1 実体顕微鏡による観察

モルタルバー供試体の破断面を拡大すると、モルタル中には $0.2\sim 0.5\text{ mm}$ 程度の球形状の物質やクラックの充てん物としてアルカリシリカ反応生成物がみら

Table I. Description of samples.

		Color	Cavity	(1) Harmful mineral					Rock forming mineral except (1) ²⁾	Expansion (%)
				Cristobalite	Tridymite	Volcanic glass	Montmorillonite	Zeolite		
85-01	Whole rock	Pale gray	◎	●		▲	◆		Pl, Opx, Cal, Op	0.05
85-02	Whole rock	Pale gray	◎		■	▲	◆		Pl, Op, Cal, Ge	0.02
	Pegmatitoid	White			■		◆	★		
85-03	Whole rock	Gray	○		■		◆	★	Pl, Opx, Op, Cal, Ge	0.04
	Pegmatitoid	White			■		◆	★		
85-04	Whole rock	Dark gray	◎		■		◆		Pl, Op, Qz, Opx, Ge	0.65
	Pegmatitoid	Pale brown			■		◆	★		
85-05	Whole rock	Dark gray	○		■		◆		Pl, Qz, Opx, Ge	0.22
85-06	Whole rock	Dark brown	○		■		◆		Pl, Qz, Op, Opx, Ge	0.24
85-07	Whole rock	Gray	○	●		▲	◆		Pl, Opx, Cal	0.04
85-08	Whole rock	Dark gray	○	●		▲	◆		Pl, Qz, Opx, Cal	0.35
85-09	Whole rock	Gray	◎	●		▲	◆		Pl, Opx	0.03
	Cavity filling	White		●	■		◆			
85-10	Whole rock	Dark gray	◎	●		▲	◆		Pl, Opx, Ge, Op	0.16
	Cavity filling	Brown		●			◆			
85-11	Whole rock	Dark gray	◎	●		▲	◆		Pl, Qz, Opx, Ge	0.28
	Cavity filling	White		●			◆			
85-12	Whole rock	Dark brown	○			▲	◆		Pl, Opx, Qz, Cal, Ge	0.47
85-13	Whole rock	Gray	○			▲	◆		Pl, Qz, Opx	0.41
85-14	Whole rock	Dark gray	○			▲	◆		Pl, Qz, Opx, Ge	0.44
	Pegmatitoid	Pale yellow					◆	★	Cal	
85-15	Whole rock	Dark gray	○		■	▲	◆		Pl, Opx, Op, Ge	0.57
85-16	Whole rock	Gray	×		■	▲	◆		Pl, Opx, Qz, Cal, Ge	0.46
	Pegmatitoid	Brown, White			■		◆			
84-01	Whole rock	Gray	◎	●		▲			Pl, Opx, Op	
84-02	Whole rock	Dark brown	○		■	▲	◆		Pl, Op, Ge	0.20
84-03	Whole rock	Dark brown	×		■	▲	◆		Pl, Opx, Ge	0.04
84-04	Whole rock	Dark brown	◎	●		▲	◆		Pl, Cal, Ge	0.27
84-05	Whole rock	Gray	◎	●		▲		★	Pl, Opx, Cal, Op, Ge	
84-06	Whole rock	Gray	◎	●	■	▲	◆		Pl, Opx, Op, Cal, Ge	0.18
84-07	Whole rock	Dark gray	◎	●	■	▲	◆		Pl, Opx, Op, Ge	
84-08	Whole rock	Dark gray	×		■				Pl, Qz, Opx	
84-09	Whole rock	Dark gray	○		■	▲	◆	★	Op, Pl, Opx, Ge	0.13
84-10	Whole rock	Dark gray	×		■				Op, Qz, Pl, Opx, Ge	
	Pegmatitoid	White			■		◆		Qz, Pl, Ge	
84-11	Whole rock	Gray	○		■	▲	◆		Op, Pl, Qz, Opx(?), Ge	0.39
	Pegmatitoid	White			■		◆			
84-12	Whole rock	Dark gray	○		■	▲	◆		Op, Pl, Qz	0.32
	Pegmatitoid	White			■		◆	★		
84-13	Whole rock	Brownish gray	◎	●	■	▲	◆		Pl	0.12
84-14	Whole rock	Gray	○			▲	◆		Pl, Qz, Opx, Ge	
84-15	Whole rock	Gray	◎	●	■				Pl, Opx, Op	
84-16	Whole rock	Dark brown	×			▲	◆	★	Pl, Qz, Opx	0.48
84-17	Whole rock	Dark gray	×			▲	◆		Pl, Qz, Opx	0.51
84-18	Whole rock	Dark gray	×			▲	◆		Pl, Qz, Opx	
84-19	Whole rock	Dark gray	◎	●	■	▲	◆	★	Pl, Opx, Op, Ge, Qz	0.04
84-20	Whole rock	Dark brown	○	●	■	▲	◆		Pl, Opx, Op, Ge	

1), 2) Results of thin section examinations and x-ray diffraction analyses
 (Pl: plagioclase, Opx: orthopyroxene, Qz: quartz, Op: opacite, Cal: calcite,
 GE: goethite).

3) volcanic glass and alteration glass.

4) Expansion (%) (age in 26 week). The alkali content is 1.6% (Na₂O equiv.).

Fig. 5. Stereomicrophotographs of products of alkali-silica reaction in mortar.

れ (Fig. 5 (a)~(c)), この球内やクラックの側壁にはアルカリシリカ反応によって晶出した白色~半透明の物質がしばしば認められる。一般にコンクリートの内部に生成されたアルカリシリカゲルは吸水によって膨張、ひびわれを起こし、ゲルは生じたひびわれに沿って移動し、コンクリート内部の気泡の中に貯留すると考えられている^{11), 10)}。したがって球形状の物質の殻はモルタル中の気泡の壁面にアルカリシリカゲルから半透明の物質が晶出して形成されたもので、中空の部分は以前はゲルによって充てんされていたものと考えられる (Fig. 5 (a))。また Fig. 5 (b) にみられるようなひびわれは球壁にゲルが晶出したのちに内部の圧力が高くなり、ゲルが球外へ流出した時にできたものではないかと考えられる。

5・2 偏光顕微鏡による観察

アルカリシリカ反応生成物是非晶質であり、通常の薄片による顕微鏡観察では、その光学的性質から生成物を判定することは難しいので、シアノアクリレートを用いてアルカリシリカ反応生成物、孔¹³⁾げき、クラック¹⁴⁾を赤色に着色させ、その後顕微鏡観察する方法を採用した。アルカリシリカ反応生成物を調べた試料はセメントのアルカリ含有量 1.6 % (Na_2O 当量) によるモルタルバー試験において 26 週間後の膨張率が 0.02 ~ 0.65 % を示した 26 個の供試体で、それぞれ供試体に用いた骨材の鉱物学的性質は 3 章でのべたとおりである。各試料をシアノアクリレートを用いて染色後、薄片を作成し観察した結果は、アルカリシリカ反応が認められるのはモルタル中では球形状の物質およびクラックに、骨材中ではクラックに顕著である。G. M. Idorn¹⁵⁾ はアルカリシリカ反応生成物のくわしい顕微鏡観察を報告しているが、本研究では、骨材とモルタルの境界の反応生成物が少ないのが、一つの特徴である。モルタル中に形成された球形状のアルカリシリカ反応生成物を見ると、膨張率の小さい試料ではアメーバ状あるいは球状をなしており、内部は比較的均一で、外部との境界は不鮮明で漸移しているところが多い

(Fig. 6 I)。膨張率が大きくなるとゲルより晶出した殻がみられるようになり、球形物の外側にはアルカリシリカ反応に関連してできた微細な鉱物が配列している。また殻には種々のひびわれが存在する (Fig. 6 II)。このひびわれの成因については、反応生成物の収縮による場合と内部圧力が高くなり膨張により起こる場合の二つが考えられるが、形成されたクラックが球からモルタル部分へ伸び、モルタルあるいは骨材中のクラックへ連なっているようなクラックは膨張によりできたと推察される。一方、球内に限ってみられるクラックは収縮により発生したものと判断される。つきにクラックについては骨材中のものは骨材の長径、流理構造に沿って発達する傾向があり (Fig. 6 V)、膨張率の小さい試料ではクラックは細く、連続性に乏しく、クラックの発生している骨材の数も少なく、かつ一つの骨材中に複数のクラックが存在することはまれである。一方、膨張率の大きい試料ではクラックは太くなり、骨材からモルタルへ、さらに骨材から骨材へと連続して発達するようになり、一つの骨材のなかで複数のクラックが存在し、枝分かれがみられるようになる。さらにもっとも膨張した試料では骨材中に塊状の反応生成物が認められる (Fig. 6 VI)。モルタル中のクラックも骨材中のものと同様で、膨張率が大きくなるにしたがってクラックの数が増え、幅が太くなり、球形の反応生成物や骨材中のクラックを結んで発達するようになる。

なお、アルカリ反応性鉱物のクリストバル石、鱗珪石、および火山ガラスとアルカリシリカ反応生成物との関連をみると、Fig. 7 (a), (b) にみられるように、鱗珪石の部分で急にクラックの方向が異なったり、クリストバル石の部分でとくに反応生成物が多くできている部分が認められることもあるが、クリストバル石や鱗珪石が直接モルタルに接しているようなところにおいてもアルカリシリカ反応生成物が見られないことがしばしば観察される。しかしながら溶脱されたシリカは流動し別のところたとえばコンクリートの内部の気

I: The irregular shaped products of alkali-silica reaction (Ordinary illumination, Thin section No. 84-03). II: Spherulites of reaction products showing shrinkage cracking after drying (Ordinary illumination, Thin section No. 84-09). III: The reaction products in the air bubble and the surrounding mortar (Ordinary illumination, Thin section No. 85-04). IV: The reaction products in a scattered pattern in the particle (Ordinary illumination, Thin section No. 85-01). V: The distinct, traversing, expansion crack in the particle (Ordinary illumination, Thin section No. 85-10). VI: The massive reaction products and the extensive cracking in the interior of the particle (X nicols, Thin section No. 85-04).

Fig. 6. Transmission microphotographs of products of alkali-silica reaction in dyed thin section made from mortar bars.

Fig. 7. Reaction products surrounding cristobalite. (a) and tridymite. (b) (Cr: Cristobalite, Tr: Tridymite).

泡などに移動していることも考えられるので、アルカリシリカ反応生成物が周辺に存在しないクリストバル石や鱗珪石においても必ずしもシリカの溶脱が起こっていないとは判定できない。

6 おわりに

骨材として多量に使用されている安山岩のアルカリシリカ反応性鉱物およびアルカリシリカ反応生成物について検討した結果、次のようなことが明らかになった。

(1) コンクリート骨材中の有害鉱物とされているクリストバル石、鱗珪石、火山ガラス、モンモリロナイト、沸石について X 線粉末回折分析および偏光顕微鏡観察によってこれら有害鉱物の分布状況を調べたところ、試料採取範囲内だけでも、有害鉱物はきわめて不規則に分布していることが明らかになった。またそれぞれの有害鉱物とセメントのアルカリ含有量 1.6 % (Na_2O 当量) によるモルタルバー試験法により得られた膨張率とを比較すると、膨張率ととくに強い相関関係を示す鉱物は認められず、ここではアルカリシリカ反応に関与している有害鉱物は二つ以上存在していると考えられる。さらにベシマム量からはずれてしまっている試料も存在することから膨張率と反応性鉱物との関係はきわめて複雑になっている。

(2) セメントのアルカリ含有量 1.6 % (Na_2O 当量) によるモルタ

ルバー試験片中のアルカリシリカ反応生成物、孔げき、クラックをシアノアクリレートで赤色に染色した後に顕微鏡観察した。その結果、アルカリシリカ反応はモルタル中では球形状の物質およびクラックとして、骨材中ではクラックとして顕著に観察され、膨張率が大きくなるにしたがって球状物質では殻が形成され、さらにその殻を破ってクラックが発達するようになる。また骨材中のクラックでは膨張率が大きくなるにともなって幅広く、連続するようになり、数も増え、一つの骨材の中に複数のクラックがみられるようになることが判明した。

本研究を行うにあたって京都大学理学部地質学鉱物学教室巽好幸博士には顕微鏡観察において、京都大学工学部資源工学科木村訓技官にはX線粉末回折分析で、また(株)日本地科学社の北川元紀氏には薄片作成にあたってお世話になった。記して感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) 日本材料学会, アルカリ骨材反応に関するシンポジウム (1985).
- 2) 中野錦一, “コンクリート構造物のアルカリ骨材反応による変状とその要因に関する研究, 学位論文” (1985).
- 3) 渋谷長美, 藤崎邦弥, 山本博之, 今立文雄, 堀内しほう, 材料, **35**, 496 (1985).
- 4) 西 晴哉, 水上国男, 今井友宏, 江藤清光, セメント・コンクリート, **435**, 22 (1983).
- 5) 川村満紀, 竹本邦夫, 柳場重正, セメント技術年報, **37**, 136 (1984).
- 6) 福島正人, 二村誠二, セメント・コンクリート, **438**, 8 (1983).
- 7) 森野奎二, 骨材資源, **60**, 184 (1984).
- 8) 喜田大三, 辻 博和, 千野裕之, 骨材資源, **68**, 208 (1986).
- 9) 丸 章夫, セメント・コンクリート, **416**, 129 (1981).
- 10) Ludmila Dolar-Mantuani, “Handbook of Concrete Aggregates”, Chap. 7 (1983) Noyes Publications, New Jersey, USA.
- 11) 森野奎二, セメント技術年報, **38**, 114 (1984).
- 12) 柳場重正, 川村満紀, 岡田光芳, 材料, **26**, 1078 (1987).
- 13) 立松英信, 高田 潤, 骨材資源, 72 (1987).
- 14) 西山 孝, 日下部吉彦, 土木学会論文集, **390**, 107 (1988).
- 15) G. M. Idorn, “Durability of Concrete Structure in Denmark Thesis of the Degree of Doctor of Science”, p. 82 (1967).