

炭素・酸素同位体分析による実構造物中のコンクリートの中性化進行評価  
Evaluation of carbonation process in concrete with analysis of carbon and oxygen isotopes

浅原良浩<sup>1\*</sup>, 南雅代<sup>2</sup>, 丸山一平<sup>1</sup>, 吉田英一<sup>3</sup>  
Yoshihiro Asahara<sup>1</sup>, Masayo Minami<sup>2</sup>, Ippei Maruyama<sup>1</sup>, Hidekazu Yoshida<sup>3</sup>

<sup>1</sup>名古屋大学環境学研究科・<sup>2</sup>名古屋大学年代測定総合研究センター・<sup>3</sup>名古屋大学博物館  
<sup>1</sup> Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8601, Japan  
<sup>2</sup> Center for Chronological Research, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8602, Japan  
<sup>3</sup> The Nagoya University Museum, Chikusa, Nagoya 464-8601, Japan

\* Corresponding author. E-mail: asahara@eps.nagoya-u.ac.jp

Abstract

Carbon and oxygen isotopes including radiocarbon have been applied to concrete in order to estimate progression and age of carbonation in concrete. Concrete cores from a building constructed in 1967 on the campus of Nagoya University, Japan, were collected in 2008, and were investigated for  $^{14}\text{C}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ , and  $\text{CO}_2$  content. The amount of carbon dioxide was 9 % at the concrete surface where the concrete is highly carbonated, decreasing with depth, and was 1 % at the depth where carbonation is hardly observed. The measured  $^{14}\text{C}$  values were 139 to 148 pMC at the carbonated surface and 71 to 86 pMC at the depth of less carbonation, decreasing from the surface down to the depth. These profiles can be interpreted as the following: (1) Comparison of C and O isotope data including  $^{14}\text{C}$  from the concrete with those from cements and fresh concrete reveals that the carbon dioxide at the depth of less carbonation was fixed in the construction time of the building, and that the primary  $\text{CO}_2$  originated from cements (marine limestone origin) and direct absorption of atmospheric  $\text{CO}_2$  in 1967 throughout the whole of the concrete. (2) After the correction for  $^{14}\text{C}$  value of the primary  $\text{CO}_2$ , the age of carbonation at the concrete surface (1 cm) can be estimated by the  $^{14}\text{C}$  dating coupled with the atmospheric  $^{14}\text{C}$  curve over the past 50 yr (Hua and Barbetti, 2004). Most part of  $\text{CO}_2$  in the surface concrete is estimated to be absorbed and fixed in 2–4 years after the construction.

*Keywords: radiocarbon;  $^{13}\text{C}$ ;  $^{18}\text{O}$ ; concrete; carbonation*

1. はじめに

現在、日本においては昭和 30～40 年代の高度経済成長期に造られたコンクリート構造物の老朽化が進行しており、これらのコンクリート構造物の維持管理のための適切な診断の必要性が高まっている。コンクリート構造物の主な劣化要因のうち、中性化はすべてのコンクリート構造物に関わる現象である。コンクリートの中性化の予測、評価は、今後の建築ストックの有効利用において重要な役割を果たすと考えられるが、様々な要因によって、現状ではまだ適切な中性化進行予測がなされているとは言いがたい (e.g. 丸山ほか, 2010)。中性化は、コンクリートの主成分であるセメント水和物に大気からの二酸化炭素が溶け込むことにより進行する。セメント水和物は  $\text{pH}>13$  の高アルカリ物質であり、コンクリートの空隙内を拡散しながら浸

入してきた二酸化炭素と反応し、炭酸カルシウムなどの炭酸塩を生成する。この中性化による大きな問題は、炭酸塩化したコンクリート部分の pH 低下である。中性化により pH が 11 より低くなると、コンクリート構造物内の鉄筋を覆う酸化鉄の不動態膜が破壊され、水および酸素の供給により鉄筋腐食が生じる。鉄筋腐食の進行は、鉄筋断面積の減少、鉄筋のコンクリートに対する付着力の減少、コンクリート剥落によるコンクリート断面の減少、等を伴い、構造物の耐震性能を低下させる(e.g. 浜田, 1969; 和泉・押田, 1989)。

筆者らは、コンクリートの中性化の進行速度やひび割れの形成時期の特定などコンクリート構造物の時系列変化を推定する新たな手法として  $^{14}\text{C}$  法に着目した(浅原ほか, 2010; 丸山ほか, 2010)。コンクリート中の主要成分であるセメントは、石灰岩と粘土質材料を混合・粉砕し、高温で焼成して作られる。このセメントに細骨材(砂)と粗骨材(砕いた石や砂利)、水、混和剤などを混ぜ合わせることによって、コンクリートは作られる。本来、セメント中の石灰分は地質時代の石灰岩起源であり、新鮮なセメント中の炭素には放射性炭素  $^{14}\text{C}$  は全く含まれない( $^{14}\text{C}$ -free carbon)と予想される。しかし、新鮮なコンクリートが大気からの  $\text{CO}_2$  と反応すれば、時間とともにコンクリート中の炭酸カルシウム量が増加するとともに、反応時の大気中の放射性炭素  $^{14}\text{C}$  濃度を記録すると期待される。つまり、中性化の進行度と時期の把握が可能となろう。田中ほか(2008)、南ほか(2009)はコンクリートの模擬物質として三畳紀の石灰質砂岩を用い、風化に伴って岩石表面部から内部へ  $^{14}\text{C}$  量が増加していることを見出している。コンクリート構造物への  $^{14}\text{C}$  法の適用例としては、有泉ほか(1960)が放射性炭酸ガスをトレーサとして利用し、モルタルの中性化現象を解析した例、Krishnamurthy *et al.* (2003)がコンクリート表面に二次的に析出したエフロレセンス(二次的に析出したカルサイト)に対し形成年代決定を試みた例があるが、中性化時期を推定するためにコンクリートコア試料に適用した例はない。一方、加速器質量分析計による  $^{14}\text{C}$  濃度測定は現在の大気  $\text{CO}_2$  に含まれる  $^{14}\text{C}$  量の約 1/1000 まで可能であることから、コンクリートへのわずかな  $\text{CO}_2$  吸収の検知も期待でき、コンクリート中性化の初期段階の評価やコンクリート深部におけるわずかな中性化の進行程度の評価に利用できる可能性がある。

以上のような考えに基づき、浅原ほか(2010)、丸山ほか(2010)は、高度経済成長期に建築された名古屋市内のコンクリート構造物に対し、 $^{14}\text{C}$  法によるコンクリートの約 40 年間の中性化進行プロセスの評価が可能かどうかの検討を試みた。名古屋大学内の昭和 42 年竣工のコンクリート構造物のコア試験体に対して、 $^{14}\text{C}$  濃度、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  値、 $\text{CO}_2$  濃度の深度プロファイルを作成した結果、それぞれ表層で高く、深部(内部)で低くなる傾向が得られた。このコア試験体の  $^{14}\text{C}$  濃度深度プロファイルを大気  $\text{CO}_2$  の  $^{14}\text{C}$  濃度の経年変動プロファイル(Hua and Barbetti, 2004)と直接対比することで、建設年代の情報があれば、中性化時期を推定できる可能性があることがわかった。一方、 $^{14}\text{C}$  濃度は、フェノールフタレインの呈色反応によって評価される中性化フロントよりも数 cm 奥まで高い数値を保持していることも確認された。この深部に含まれる  $\text{CO}_2$  が、セメントなどの材料に初生的に(建築時に)含まれる  $\text{CO}_2$  なのか、大気  $\text{CO}_2$  が深部まで徐々に浸透した  $\text{CO}_2$  なのか、を明らかにすることが、中性化現象に対する  $^{14}\text{C}$  法の感度・精度を評価する上で重要であるが、深部  $^{14}\text{C}$  の起源を特定するには至っていない。

そこで本研究では、コンクリートの中性化フロントより深部に含まれる  $^{14}\text{C}$  の起源解析と、大気  $\text{CO}_2$  のコンクリートへの吸収過程の解明のため、以下の分析を行った。まず、(1)名古屋大学内のコンクリート構造物のコア試験体について、より深部も含めた  $^{14}\text{C}$  深度プロファイルを作成し、深部ほど低下するのか、深部では一定となるのか、を確認した。(2)コンクリート材料(セメントおよび混和剤)、および“新鮮な”コンクリートの  $^{14}\text{C}$  濃度、 $\text{CO}_2$  濃度を測定し、初生的に含まれる炭素の起源を評価した。(3)コア試験体、コンクリート材料、“新鮮な”コンクリートの炭素・酸素の安定同位体分析も行うことにより、中性化進行のメカニズムも併せて検討した。以上の結果に基づき、浅原ほか(2010)、丸山ほか(2010)による中性化時期の推定値を再検討した。

## 2. 試料および分析法

コンクリート試料は、昭和40年代に建てられた名古屋大学理学部E館(地上5階, 地下1階)から採取した。試料の詳細は、浅原ほか(2010)、丸山ほか(2010)で報告している。当該建物は、昭和42年(西暦1967年)竣工の西部分と昭和45年に増築された東部分から構成されている。本研究に用いたコンクリートコア試料は、耐震改修工事が始まった平成20年10月(2008年)に採取した。いずれも、昭和42年に竣工した部分からの採取であり、それぞれ1階の西側外壁(試験体名RKW-2)、屋上の南西庇(試験体名RSW-2)からである。1階西側外壁の試料のコア長は約20cm、屋上の庇の試料は約15cmであり、コア径はともに9cmである。1階西側外壁のコア採取地点は、建物内の廊下の端の天井裏部分である。コアは建物内側(廊下側)から建物外側に向かって採取された。外側部分にはモルタルや仕上げ塗料があり、外側からの中性化進行はほとんど見られなかった。屋上の南西庇のコアは、建物の屋上から外側に向かって採取された。コンクリートの中心部分には防水シートがあり、防水シート側からの中性化進行は見られない。肉眼観察およびフェノールフタレイン法により、RKW-2ではコア表面(建物内側)から50mm深まで、RSW-2ではコア表面(建物外壁)から22mm深まで中性化が進んでいることが確認された。コアの表面から4~30mm毎にダイヤモンドソーを用いてスライスしたものをメノウ製ボールミルで粉末化し、 $^{14}\text{C}$ 濃度、および炭素・酸素安定同位体比の測定用試料とした。

また、コンクリート材料の試料として、現在市販されている普通ポルトランドセメント(OPC)と研究用セメント(特N)を準備した。市販品には、JIS規格品として不純物(産業副産物)を5%まで混和することが許されていることから、主に炭酸カルシウムなどを含むと考えられる。また、混和剤の試料として高性能AE減水剤(チューポールHP-11、竹本油脂製)を準備した。チューポールHP-11の主成分はポリカルボン酸コポリマーである。混和剤試料については、リン酸で分解・遊離した $\text{CO}_2$ 成分と混和剤全体の炭素成分(燃焼で発生した $\text{CO}_2$ 成分)の両方を分析した。また、“新鮮な”コンクリート(FC)の試料を平成22年(2010年)に作成した。硬化後(型枠に入れて1日後)、すぐに大気と遮断したものである。この一部を、上記のコンクリートコア試料と同様の手順で粉末化し、測定用試料とした。

$^{14}\text{C}$ 濃度測定用の前処理は次のとおりである。試料を85%リン酸によって分解し、発生した試料ガスを二酸化炭素ガス精製ガラスラインにて精製した。精製された二酸化炭素ガスを鉄触媒下、水素を用いて650℃で6時間加熱して還元し、グラファイトを作成した。このグラファイトをアルミニウム製ターゲットホルダーに詰め、名古屋大学年代測定総合研究センターのタンデム加速器質量分析計(HVEE model 4130-AMS)によって $^{14}\text{C}$ 濃度を測定した。標準試料としてはシュウ酸NIST-SRM4990Cを用いた。

併せて、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ の測定を安定同位体比質量分析計システム(サーモフィッシャーサイエンティフィック社製DELTA V Plus + GasBench)により行った。コンクリート粉末試料を反応用サンプル容器に入れ、セプタム付きキャップをした後、Heで容器内をパージした。その後容器内にシリンジで100%リン酸を滴下し、24時間反応させた後、オートサンプラーでHeキャリアーガスにのせて質量分析計で計測した。このとき発生した二酸化炭素ガスの体積から、試料中の $\text{CO}_2$ 含有量を求めた。これらの $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ の測定はSIサイエンス社に依頼した。

## 3. 結果

コア試験体、コンクリート材料のセメントと混和剤、および“新鮮な”コンクリート(FC)の $\text{CO}_2$ 含有量、 $^{14}\text{C}$ 濃度、 $\delta^{13}\text{C}$ 値、 $\delta^{18}\text{O}$ 値の結果をTable 1に示す。

コア試験体の $\text{CO}_2$ 量は、RKW-2(1階西側外壁)、RSW-2(屋上庇南西)ともに最表層部で8.9~9.1%と高く、深部に向かって減少し、フェノールフタレインの呈色部分(深部)では約1%でほぼ一定となる。RKW-2では55 mm以深(55-115 mm)で1.3~1.5%、RSW-2では34 mm以深(34-146 mm)で1.0~

**Table 1** Data for  $^{14}\text{C}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  content of concrete cores, cements, cement admixture, and fresh concrete.

sample		$\text{CO}_2$ (%)	$\text{R-}^{14}\text{C}$ conc. ( $\times$ modern $^{14}\text{C}$ ) <sup>a</sup>	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (‰) <sup>b</sup>	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (‰) <sup>b</sup>	total C (%)
concrete core "RKW-2"	0 - 10 mm	9.05	1.4432 $\pm$ 0.0040	-17.0	15.9	
	10 - 30 mm	6.29	0.9786 $\pm$ 0.0029	-20.1	16.5	
	30 - 55 mm	4.74	0.8720 $\pm$ 0.0027	-22.0	15.3	
	55 - 85 mm	1.51	0.7108 $\pm$ 0.0023	-23.2	13.1	
	85 - 115 mm	1.34	0.7465 $\pm$ 0.0024	-22.9	14.0	
concrete core "RSW-2"	0 - 4 mm	8.91	1.4750 $\pm$ 0.0040	-9.4	20.2	
	4 - 12 mm	4.83	1.3914 $\pm$ 0.0038	-12.9	21.2	
	12 - 22 mm	4.53	1.1351 $\pm$ 0.0033	-16.0	21.5	
	22 - 34 mm	1.68	0.8187 $\pm$ 0.0026	-17.4	17.4	
	34 - 52 mm	1.02	0.8227 $\pm$ 0.0026	-22.8	13.7	
	52 - 68 mm	1.63	0.8624 $\pm$ 0.0031	-22.3	13.9	
	68 - 88 mm	1.08	0.8564 $\pm$ 0.0034	-22.3	14.0	
	88 - 108 mm	0.97	0.8445 $\pm$ 0.0031	-22.6	14.1	
	108 - 126 mm	1.03	0.8254 $\pm$ 0.0031	-21.9	14.1	
	126 - 146 mm	1.28	0.7921 $\pm$ 0.0030	-21.3	13.2	
cement admixture (air-entraining and high range water-reducing admixture: CHUPOL HP-11, Takemoto Oil & Fat Co., Ltd)	total carbon		0.0033 $\pm$ 0.0002	-28 °		13
			0.0025 $\pm$ 0.0002	-27 °		16
	$\text{CO}_2$ component	0.003	—	-28 °		13
cement (commercial OPC, production year=2010)		1.28	0.1169 $\pm$ 0.0069	1.4		20.4
			0.1184 $\pm$ 0.0068			
cement (research OPC, production year=2010)		0.05	—	-19.5		15.2
fresh concrete (production year=2010)		0.89	0.5695 $\pm$ 0.0026	-12.3		14.3

A part of data for  $^{14}\text{C}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  of concrete cores was reported by Asahara *et al.* (2010) and Maruyama *et al.* (2010).

<sup>a</sup>  $^{14}\text{C}$  background was corrected by measurement of graphite target chemically-synthesized from oxalic acid. Error of  $^{14}\text{C}$  value is  $\pm 1\sigma$ .

<sup>b</sup> Errors of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values are both  $\pm 0.2\%$  ( $2\sigma$ ).

<sup>c</sup> The values for  $\delta^{13}\text{C}$  were measured by the AMS. Error is  $\pm 1\%$  ( $1\sigma$ ).

1.6 %である。熱重量測定(TG)の結果(丸山ほか, 2010)からも同様の $\text{CO}_2$ 量の値が得られており, また, 最表層部の水酸化カルシウムはすべて炭酸化し, 炭酸カルシウムに置き換わっていることが確認されている。 $^{14}\text{C}$ 濃度については, 試験体RKW-2の最表層部(0-10 mm)で144 pMC(percent modern carbon), 試験体RSW-2の表層部(0-4 mm, 4-12 mm)で148 pMC, 139 pMCと非常に高く, 深部に向かって減少する。深部ではほぼ一定であり, RKW-2では71~75 pMC, RSW-2では79~86 pMCである。コア試験体の深度方向の $^{14}\text{C}$ 濃度と $\text{CO}_2$ 含有量の変化には明瞭な相関関係が見られる。

$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値は, 最表層部で最も高く, RKW-2では-17.0 ‰, RSW-2では-9.4 ‰である。深部に向かって減少し, 深部では-23.2~-21.3 ‰とほぼ一定となる。また,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 値も, 最表層部で最も高く, RKW-2では15.9 ‰, RSW-2では20.2 ‰である。深部に向かって減少し, 深部では13.1~14.1 ‰とほぼ一定となる。コア試験体の深度方向の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値と $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 値の変化には明瞭な相関関係が見られる。

なお, フェノールフタレイン呈色部分から求めた中性化領域は22 mm以浅(平均)であるが, RSW-2の22-34 mmフラクションについては,  $\text{CO}_2$ 量,  $^{14}\text{C}$ 濃度はともに比較的低い(1.7 %, 82 pMC)ものの, 中性化領域をわずかに含んでいるため $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値と $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 値は中性化領域の特徴を少し反映している。

市販OPCと研究用セメント(特N)の $\text{CO}_2$ 量は, それぞれ1.3 %, 0.05 %であり, 研究用セメントには $\text{CO}_2$ はほとんど含まれていない。市販OPCの $^{14}\text{C}$ 濃度は11.8 pMCと低いが,  $^{14}\text{C}$ -free carbonではない。市販品, 研究用それぞれの $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値は1.4 ‰, -19.5 ‰,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 値は20.4 ‰, 15.2 ‰であり, 市販品と研究用では $\text{CO}_2$ 量, 同位体組成ともに全く異なることがわかる。混和剤(高性能AE減水剤, チューポールHP-11)は, 全体に対する炭素含有量(燃焼分)は13~16 %であり, その $^{14}\text{C}$ 濃度は0.25~0.33 pMCと非常に低く,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値は-28~-27 ‰と低い。一方, リン酸で分解・遊離した $\text{CO}_2$ 量は0.003 %とわずかである。FC中の $^{14}\text{C}$ 濃度は57 pMCであり, 海洋石灰岩と大気 $\text{CO}_2$ の中間的な値となっている。この $\text{CO}_2$ 量は0.89 %であり,

$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 値はそれぞれ $-12.3\%$ ,  $14.3\%$ である.

#### 4. 考察

##### 4.1. コンクリート中の $\text{CaCO}_3$ の $^{14}\text{C}$ 濃度深度プロファイル

コア試験体の $^{14}\text{C}$ 濃度 (Fig. 1) を大気 $^{14}\text{C}$ 濃度の経年変動と比較することにより, コンクリートに吸収され炭酸塩として固定された大気 $\text{CO}_2$ の年代を推定する (浅原ほか, 2010; 丸山ほか, 2010). まず, Fig. 2にHua and Barbetti (2004)がまとめた北半球の大気 $^{14}\text{C}$ 濃度の経年変動を示す. 1950年~1960年代前半の大気圏核実験により $^{14}\text{C}$ が生成され, 1964年をピークに大気中の $^{14}\text{C}$ 量は指数関数的に減少している. この時期は日本の高度経済成長期とも重なっており, この時期に建築されたコンクリート構造物の場合, 大気 $^{14}\text{C}$ 濃度の経年変動と対比することにより中性化進行時期の推定が可能と考えられる. 今回対象とした建物は1967年竣工である. このコア試験体最表層部の $^{14}\text{C}$ のすべてが1967年建築後に大気から侵入した $\text{CO}_2$ 起源であり, 毎年一定の割合で大気 $\text{CO}_2$ を吸収した, と仮定する. この場合, この大気 $^{14}\text{C}$ 濃度の経年変動 (Hua and Barbetti (2004)のNH zone 2)との比較から, 最表層部の $\text{CO}_2$ の大部分は建築後18年以内 (14~18年)に大気から吸収されたと見積もられる.

$\text{CO}_2$ 量,  $^{14}\text{C}$ 濃度はコア試験体の深部に向かって減少するが, RKW-2 (1階西側外壁)の55 mm以深 (55~115 mm), RSW-2 (屋上庇南西)の34 mm以深 (34~146 mm)ではそれぞれ1.0~1.6%, 71~86 pMCとほぼ一定の値を示し,  $^{14}\text{C}$ を含む $\text{CO}_2$ が中性化フロントよりさらに5~10 cm深くまで一定量含まれていることがわかる. また, これらの深部の $^{14}\text{C}$ 濃度は低いものの, セメントの主原料である石灰岩の値 ( $^{14}\text{C} = 0$  pMC)とは全く異なり, 比較的高い値を示す. これは, コンクリート深部の $\text{CO}_2$ が, 大気起源の $\text{CO}_2$ と石灰岩起源のセメントに元々含まれる $^{14}\text{C}$ -free carbonの $\text{CO}_2$ の, 少なくともこれら2つの混合物であることを示唆している. 深部の $\text{CO}_2$ が1967~2008年 (建築年~試料採取年)の大気起源の $\text{CO}_2$ と石灰岩起源の $\text{CO}_2$ の2成分の混合物と考えると, この深部に含まれる $\text{CO}_2$ のうち, RKW-2では46~73%, RSW-2では53~84%が大気起源と見積もられる (この寄与率の計算に使用したデータ, 同位体分別の補正法, などは4.3章に詳説している).

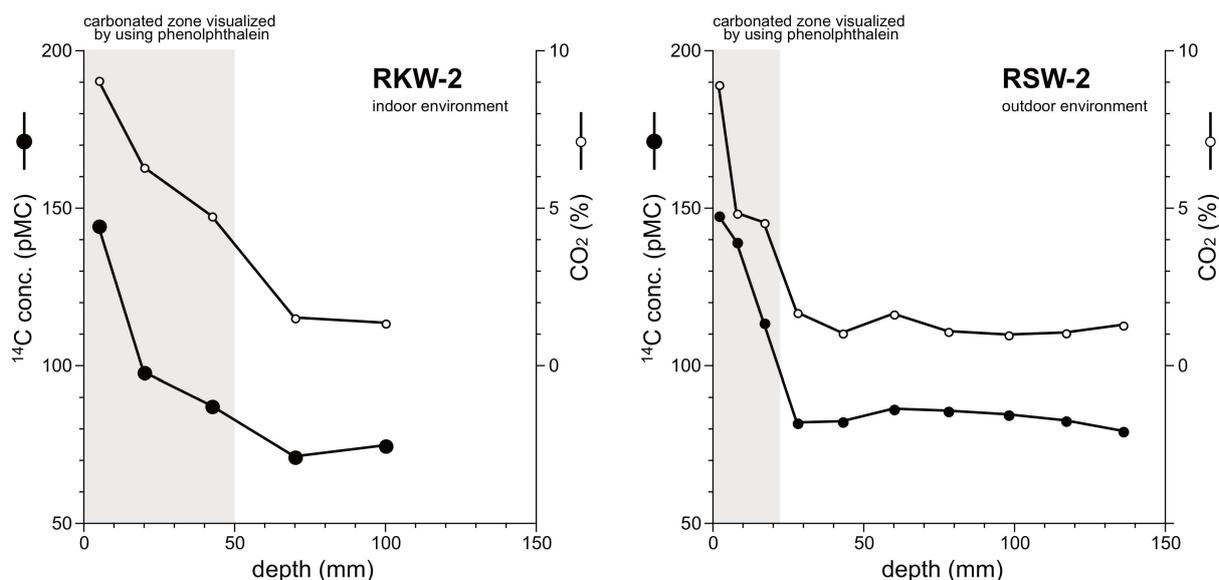


Fig. 1 Depth profiles for  $^{14}\text{C}$  and  $\text{CO}_2$  contents of concrete core samples.

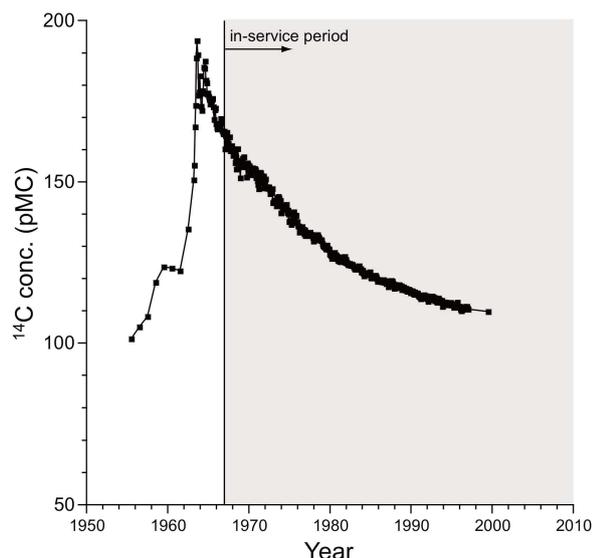


Fig. 2 Atmospheric  $^{14}\text{C}$  curve for the Northern Hemisphere (Hua and Barbetti, 2004)

このコンクリートコア深部の $\text{CO}_2$ が、セメントなどの材料に初生的に(建築時に)含まれる $\text{CO}_2$ なのか、40年間に大気 $\text{CO}_2$ が深部まで徐々に浸透した $\text{CO}_2$ なのか、を明確にすることが、中性化の進行度や時期をより正確に決定するために重要である。このコンクリート深部の $\text{CO}_2$ の起源について、4.2章および4.3章で考察する。

#### 4.2. コンクリート深部の $\text{CaCO}_3$ の炭素・酸素同位体組成

コンクリート深部の $\text{CO}_2$ の起源を詳細に探るため、まず、炭素・酸素の安定同位体比のデータを加え、検討する。 $^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$ 図、 $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$ 図をFigs. 3, 4にそれぞれ示す。

この深部の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値は $-23 \sim -21 \text{ ‰}$ と、大気 $\text{CO}_2$ の値( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \approx -8 \text{ ‰}$ )や海洋起源の石灰岩の値( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \approx 0 \text{ ‰}$ )より大幅に低く、前節で述べたような、コンクリート表面から吸収された大気 $\text{CO}_2$ と石灰岩起源の $\text{CO}_2$ の単純な2成分混合では説明できない(Fig. 3)。RSW-2の最表層部(0–4 mm)では $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -9 \text{ ‰}$ と大気の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値にほぼ一致するが、RKW-2の最表層部(0–10 mm)では $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -17 \text{ ‰}$ と、大気の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値より明らかに低い。また、さらに深部に向かって $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値はさらに減少している。一方、深部の $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 値は $13 \sim 14 \text{ ‰}$ であり、大気 $\text{CO}_2$ の値( $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 40 \text{ ‰}$ )や海洋石灰岩の値( $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 20 \sim 30 \text{ ‰}$ )とは異なるが、 $\text{CaCO}_3$ の酸素同位体組成を考える場合、水分子からの酸素原子の寄与も考慮する必要がある。

$\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$ 図(Fig. 4)で示されるように、コンクリート表層部の $\text{CaCO}_3$ の炭素・酸素同位体組成は、陸水において大気 $\text{CO}_2$ と平衡状態で生成される $\text{CaCO}_3$ の同位体組成( $\delta^{13}\text{C} \approx -10 \text{ ‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} \approx 25 \text{ ‰}$ )にほぼ一致するが、深部の同位体組成は明らかに異なる。この深部の同位体組成は、高アルカリ環境下で形成される $\text{CaCO}_3$ の同位体組成に類似していることから、高アルカリ性環境下で大気 $\text{CO}_2$ から $\text{CaCO}_3$ が形成される時の速度論的同位体分別(e.g. Turner, 1982; Létolle *et al.*, 1990; Kosendnar-Legenstein *et al.*, 2008)によるものと解釈される。具体的には次のように考えられる。大気からの $\text{CO}_2$ はコンクリートの細孔を通じて内部へ侵入し、高pH細孔溶液に拡散、溶解し、炭酸カルシウムを生成する。



この高いpH環境下では、 $^{13}\text{CO}_2$ に比べ軽い $^{12}\text{CO}_2$ がより選択的に細孔溶液に溶解、溶解した $\text{CO}_2$ はすぐに $\text{CaCO}_3$ を形成する。この非平衡過程によって、大きな同位体分別を受けた炭酸カルシウム( $\delta^{13}\text{C} = -35 \sim -18 \text{ ‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = 8 \sim 18 \text{ ‰}$ )が形成されると考えられている。実際、高アルカリ性の天然水から沈殿したカルサイト、コンクリート橋の劣化部分のコンクリートコア、コンクリートに析出する二次鉱物のカルサイト、中世などの歴史的建築物のモルタル、などに含まれる $\text{CaCO}_3$ の炭素・酸素同位体分析から、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値が $-20 \sim -30 \text{ ‰}$ と大気 $\text{CO}_2$ の値( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \approx -8 \text{ ‰}$ )より大幅に低いものがあることが報告されている(e.g. Barnes and O'Neil, 1969, 1971; Neal and Stanger, 1984; Macleod *et al.*, 1990, 1991; Dietzel *et al.*, 1992; Krishnamurthy *et al.*, 2003; Kosendnar-Legenstein *et al.*, 2008)。コア試験体の表層部から深部の $\text{CaCO}_3$ の炭素・酸素同位体組成は、Fig. 4に示された、現在の様々なコンクリート中の $\text{CaCO}_3$ の同位体組成とよく一致している。

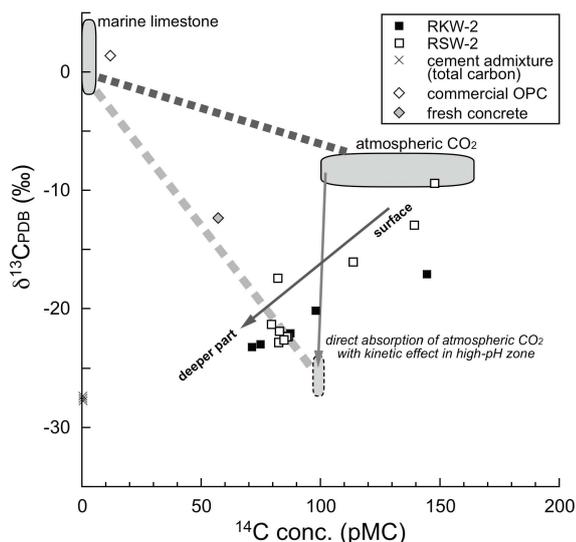


Fig. 3  $^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$  plot for concrete core samples, cement admixture, cement, and fresh concrete.

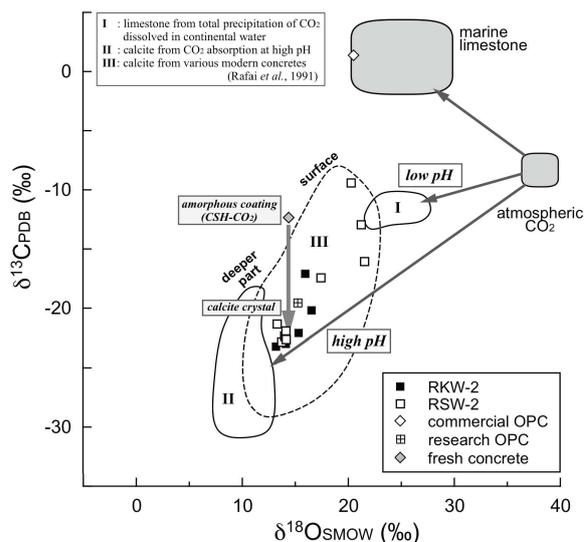


Fig. 4  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$  plot for concrete core samples, cements, and fresh concrete.

以上のことから、次のようなシナリオが考えられる。まず、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$ ) が多量に存在する細孔にコンクリート表面から $\text{CO}_2$ が侵入し、高pH細孔溶液内で大きな同位体分別を受けながら $\text{CaCO}_3$ が形成される。その結果、細孔溶液中のpHは低下する。pHが低下した細孔溶液内では $\text{CaCO}_3$ 形成時の同位体分別の程度が小さくなるため、細孔溶液のpHの低下とともに、すなわち、 $\text{CaCO}_3$ の生成量が増加するとともに、新たに生成される $\text{CaCO}_3$ の同位体分別の程度は小さくなる。最終的には、ほぼ炭酸化した状態では細孔溶液のpHは8を下回るようになり、陸水と大気 $\text{CO}_2$ が平衡状態で $\text{CaCO}_3$ が生成される時と同じようなpHの環境となる。これらのプロセスがコンクリート表面から深部に向かって徐々に進行した結果が、コア試験体中の $\text{CaCO}_3$ の $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 値の深度方向の変化 (Fig. 4) として記録されていると解釈できるであろう。

### 4.3. コンクリートの $^{14}\text{C}$ 濃度、炭素・酸素同位体組成の初生値

4.2章で述べたように、コンクリート中の $\text{CaCO}_3$ の炭素・酸素の安定同位体組成は、特に深部の $\text{CaCO}_3$ については、高アルカリ環境下での速度論的同位体分別を考えることで解釈できたが、4.1章で述べたように、深部の $\text{CO}_2$ の炭素は、46~84%が大気起源であるものの、大気 $\text{CO}_2$ 以外を起源とする成分も含まれている。大気 $\text{CO}_2$ 以外にコンクリートに初生的に含まれる $\text{CO}_2$ としては、具体的には、セメントをはじめ、混和材などコンクリート材料やセメント材料に加えられる物質によるもの、または、コンクリートやセメント製造時の工程における反応過程 (同位体分別を含む) での生成物が考えられる。混和剤、2種類のセメント、FCの $^{14}\text{C}$ を含む炭素・酸素同位体組成からコンクリートに初生的に含まれる $\text{CO}_2$ の起源を検討する。

#### 4.3.1. 混和剤

混和剤である高性能AE減水剤チューポールHP-11の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値は-28~-27 ‰と低く、コンクリート深部の $\text{CO}_2$ の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値に類似しているものの、 $^{14}\text{C}$ 濃度は0.25~0.33 pMCと非常に低く、コンクリート深部の $\text{CO}_2$ の $^{14}\text{C}$ 濃度とは明らかに異なる。チューポールHP-11には $^{14}\text{C}$ がほとんど含まれていないが、これは、チューポールHP-11の主成分が原油 ( $^{14}\text{C} \approx 0$  pMC) を原料にした化学合成物質であるためと考えられる。ただし、今回分析した混和剤チューポールHP-11は、昭和42年竣工の理学部E館のコンクリートに使われた混和剤と同じではなく、当時の混和剤の原材料は原油ではなく木材などから抽出したリグニン ( $^{14}\text{C} \approx 100$  pMC) などを利用していただ可能性もある。しかしながら、チューポールHP-11の炭素含有量は13~16 %であるもののコンクリートに加えられる混和剤の量は通常1 %またはそれ以下であること、また、リン酸で分

解・遊離するCO<sub>2</sub>量は0.003 %とわずかであることから、混和剤中の炭素が100 pMC程度の<sup>14</sup>Cを含み、その一部が何らかの化学反応により深部CO<sub>2</sub>に寄与していると仮定しても、コア試験体の深部のCO<sub>2</sub>に対する混和剤の寄与の程度は極めて小さいと考えられる。

#### 4.3.2. セメント

市販OPCと研究用セメント(特N)のCO<sub>2</sub>含有量は、それぞれ1.3 %, 0.05 % (CaCO<sub>3</sub>量に換算すると2.9 %, 0.11 %に相当)と大きく異なり、研究用セメントにはCO<sub>2</sub>はほとんど含まれていない。市販OPCには、JIS規格品として、不純物(産業副産物)を5%まで混和することが許されており、鉄鋼スラグなど石灰石の粉末などを含めることが多い。市販OPCにはこのような海洋石灰岩起源のカルサイトが含まれているため、研究用セメントよりCO<sub>2</sub>含有量が高くなっていると考えられる。このことは、市販OPCの $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値(1.4 ‰)、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 値(20.4 ‰)が海洋石灰岩の値( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \approx 0 \text{ ‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 20 \sim 30 \text{ ‰}$ )にほぼ一致することからも裏付けられる。一方、研究用セメント中のCO<sub>2</sub>の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 値(-19.5 ‰, 15.2 ‰)は海洋石灰岩の値とは明らかに異なり、高アルカリ環境下で生成したCaCO<sub>3</sub>の炭素・酸素同位体組成に類似していることから、この研究用セメント中にわずかに含まれるCO<sub>2</sub>の大部分はセメント製造時または保管時に大気から吸収されたものと推察される。

<sup>14</sup>C濃度に関しては、市販OPCでは11.8 pMCと低いものの、完全な<sup>14</sup>C-free carbon(0 pMC)ではなく、一定量の大气起源のCO<sub>2</sub>を含んでいると考えられる。研究用セメントは、CO<sub>2</sub>含有量が低かったため<sup>14</sup>C濃度は未測定であるが、その炭素・酸素同位体組成から大部分が大气起源と推定されることから、その<sup>14</sup>C濃度は100 pMC程度と予想される。市販OPCに含まれる1.3 %のCO<sub>2</sub>の中に、研究用セメントに0.05 %含まれる大気CO<sub>2</sub>(<sup>14</sup>C  $\approx$  100 pMC)が同等量含まれ、残りが海洋石灰岩起源のカルサイト(<sup>14</sup>C  $\approx$  0 pMC)であると仮定すると、これらの混合物の<sup>14</sup>C濃度は4 pMCとなる。セメントの保管状態や製造過程によっては、大気から吸収されるCO<sub>2</sub>量がこの研究用セメントのCO<sub>2</sub>量の数倍になりこともあるかもしれない。その場合、仮定した混合物の<sup>14</sup>C濃度も数倍となり、市販OPCの<sup>14</sup>C濃度に近づく。

以上のことから、今回分析した市販OPC中のCO<sub>2</sub>は、大气起源のCO<sub>2</sub>を1割程度含んでいるものの、不純物として含まれる海洋石灰岩起源のカルサイト中のCO<sub>2</sub>が主成分であると解釈できる。

#### 4.3.3. “新鮮な”コンクリート(FC)

FC中のCO<sub>2</sub>含有量は0.89 %である。4.3.2で説明した市販OPCがFC中に25 %含まれていると仮定すると、0.89 %の中の0.32 %分(寄与率36 %)のCO<sub>2</sub>はセメントそのものに含まれているものであり、残りの0.55 %分(寄与率64 %)のCO<sub>2</sub>は、他のコンクリート材料からの寄与がないとすると、コンクリートの製造から硬化までの過程で大気CO<sub>2</sub>から取り込まれたものと考えられる。

この寄与率に基づき計算した、FCの<sup>14</sup>C濃度と炭素・酸素の安定同位体組成を実測値と比較してみる。

(1) <sup>14</sup>C濃度. 富士六合目の2006年生育のハイ松の葉片の<sup>14</sup>C濃度(105.1 pMC: 中村ほか, 2008), 名古屋市内にある名古屋大学東山キャンパス内の2005年および2008年生育の松葉の<sup>14</sup>C濃度(101.9 pMC, 100.7 pMC: 中村ほか, 2010)から、FCを作成した2010年の大気CO<sub>2</sub>の<sup>14</sup>C濃度を100 pMCとする。この大気CO<sub>2</sub>が高pH環境下のコンクリートに固定される際には同位体分別を受ける。 $\delta^{13}\text{C}$ は-17 ‰シフトするが、<sup>14</sup>Cではおよそ2倍シフトすることから、吸収されるCO<sub>2</sub>の<sup>14</sup>C濃度は97 pMCとなる。市販OPCの<sup>14</sup>C濃度が11.8 pMCであることから、FC中のCO<sub>2</sub>がこの大気CO<sub>2</sub>とセメントの2成分の単純な混合物として計算すると、その<sup>14</sup>C濃度は66 pMCとなる。この値は、FC中の<sup>14</sup>C濃度の実測値57 pMCに近い。

(2) 炭素・酸素の安定同位体組成. 市販OPC中のカルサイト成分の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値は1.4 ‰,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 値は20.4 ‰である。一方、大気CO<sub>2</sub>の同位体組成は $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \approx -8 \text{ ‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \approx 40 \text{ ‰}$ であるが、CO<sub>2</sub>がコンクリートに吸収される際には高pH環境下で大きな同位体分別を受けるため、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \approx -25 \text{ ‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \approx 10 \text{ ‰}$ まで変化すると考えられる(Kosendnar-Legenstein *et al.*, 2008)。この2成分の混合物として $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値と

$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 値を計算すると、その同位体組成は $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \approx -16 \text{ ‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 14 \text{ ‰}$ となる。この値は、FCの実測値 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -12.3 \text{ ‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 14.3 \text{ ‰}$ に近い。

セメント中の $\text{CO}_2$ の寄与率を36%, 大気 $\text{CO}_2$ の寄与率を64%として計算した場合のFC中の $\text{CO}_2$ の $^{14}\text{C}$ 濃度と炭素・酸素同位体組成は、実測値に比較的近い値となっている。しかしながら、寄与率をそれぞれ50%と仮定した場合、計算値は、 $^{14}\text{C}$ 濃度 = 54 pMC,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -12 \text{ ‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 15 \text{ ‰}$ となり、より実測値に近づき、一致する。今回分析したFCに含まれている $\text{CO}_2$ の起源として、当初は $\text{CO}_2$ 含有量に基づきセメントと大気からの寄与をそれぞれ36%, 64%と推定したが、実測値の $^{14}\text{C}$ 濃度と炭素・酸素同位体組成に基づくと、大気からの寄与率は当初の推定値よりやや低く、セメントと大気からの寄与率はそれぞれ50%であると考えられる。 $\text{CO}_2$ 量を $\text{CaCO}_3$ 量に換算すると、今回分析した市販OPC中の $\text{CaCO}_3$ 量は2.9%であり、今回のFCを作る際に用いたOPCには $\text{CaCO}_3$ が4.0%含まれていたことになる。この4.0%という $\text{CaCO}_3$ 量は、普通ポルトランドセメントに混和することが許されている5%(JIS規格)を十分下回っている。

#### 4.3.4. 建築時にコンクリートに含まれる $\text{CO}_2$ の起源

今回分析したコア試験体の深部に含まれる $\text{CO}_2$ の起源について、FC中の $\text{CO}_2$ の $^{14}\text{C}$ 濃度と炭素・酸素同位体組成と対比しながら検討する。

このFCの炭素・酸素同位体組成( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -12.3 \text{ ‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 14.3 \text{ ‰}$ )は、コア試験体の深部の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値(-23.2~-21.3 ‰)とは10 ‰程度の差があるが、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 値(13.1~14.1 ‰)とは差はほとんどない。 $^{14}\text{C}$ 濃度については、FCは57 pMCであるが、コア試験体の深部は71~86 pMCで少し異なる。しかしながら、FC試料の作成時期は2010年であり、コア試験体が採取された理学部E館の建築時期(1967年)とは異なるため、 $^{14}\text{C}$ 濃度について対比するためには、大気 $\text{CO}_2$ の $^{14}\text{C}$ 濃度を1967年当時の $^{14}\text{C}$ 濃度に置き換えて計算する必要がある。また、同じ理由で、当時使われた普通ポルトランドセメントに含まれる $\text{CO}_2$ の $^{14}\text{C}$ 濃度も、今回分析した2010年の普通ポルトランドセメントの値より少し大きくなる可能性もあるが、セメント中の海洋石灰岩起源のカルサイトの寄与がかなり大きいことを考慮すると、それほど大きな違いは生じないと考えてよい。Hua and Barbetti (2004)のNH zone 2のデータから、1967年の日本における大気 $\text{CO}_2$ の $^{14}\text{C}$ 濃度は162 pMCである。この大気 $\text{CO}_2$ がコンクリートに固定される際の同位体分別を考慮すると、吸収される $\text{CO}_2$ の $^{14}\text{C}$ 濃度は156 pMCになる。1967年時のFCに含まれる $\text{CO}_2$ として、1967年の普通ポルトランドセメントに含まれる $\text{CO}_2$ ( $^{14}\text{C} \approx 12 \text{ pMC}$ )と1967年の大気から吸収された $\text{CO}_2$ ( $^{14}\text{C} = 156 \text{ pMC}$ )の1:1混合によるものを仮定すると、その $^{14}\text{C}$ 濃度は84 pMCと見積もることができる。このFCの $^{14}\text{C}$ 濃度の見積値は、コア試験体深部の $^{14}\text{C}$ 濃度の範囲内(71~86 pMC)である。

以上のように、FCをコア試験体の深部と対比すると、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 値、 $^{14}\text{C}$ 濃度は一致しているが、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値に10 ‰の差が見られる。この差は、コンクリート硬化後にコンクリート内で進行する炭酸化で起こる同位体組成変化(Rafai *et al.*, 1991; 1992)に対比させることで説明できると考えられる。Rafai *et al.* (1991, 1992)は中性化メカニズムを探るため、中性化実験において炭素・酸素同位体組成の時系列変化を調べている。セメント材料の混合・水和反応後、1日目のコンクリート内に含まれる $\text{CO}_2$ の炭素・酸素同位体組成( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -20 \sim -10 \text{ ‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 10 \sim 15 \text{ ‰}$ )が、今回分析したFCの値に類似している。数週間から1ヶ月後には、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 値はほぼ一定のまま、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値は-30~-25 ‰まで低下する。この数週間から1ヶ月後の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 値は、コア試験体深部の値にほぼ一致する。この炭素・酸素同位体組成の時系列変化(特に $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値の低下)は、コンクリート硬化時に存在していた非晶質の $\text{CaCO}_3$ が高アルカリ性環境下でカルサイトに結晶化する過程で起こっていると解釈されている(Rafai *et al.*, 1991; 1992)。非晶質 $\text{CaCO}_3$ からカルサイト結晶への変化の詳細は次のとおりである。珪酸三石灰 $\text{C}_3\text{S}$ ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ )、珪酸二石灰 $\text{C}_2\text{S}$ などを主成分とする普通ポルトランドセメントに水を加えると、 $\text{C}_3\text{S}$ 粒子などの表面に珪酸カルシウム水和物 $\text{CSH}$ ( $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )を形成しコンクリートは硬化するが、この時 $\text{CO}_2$ は $\text{CSH}$ と錯体を形成する

(非晶質の $\text{CaCO}_3$ )とされている。このCSHが $\text{CO}_2$ と反応すると、CSHは分解し、シリカゲルが分離し、カルサイトが形成される。このようなコンクリート硬化後の反応過程で、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値は-12 %から-22 %に低下し、その結果、 $^{14}\text{C}$ 濃度も同位体分別により84 pMCから82 pMCに低下すると考えられる。

コンクリート硬化後に $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値を低下させる要因として、大気 $\text{CO}_2$ の付加も考えられる。FCと今回分析したコア試験体のセメント比率が同じとすると、FCの $\text{CO}_2$ 含有量(0.89 %)は、コア試験体の深部の $\text{CO}_2$ 量(1.0~1.6 %)とほぼ同じ、またはやや少ないと考えられる。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値については、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -25 \%$ の大気 $\text{CO}_2$ の付加は、FCの $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値を低下させ、コア試験体深部の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値(-23.2~-21.3 %)に近づける効果があるが、 $^{14}\text{C}$ 濃度については156 pMCの大気 $\text{CO}_2$ が付加されるので、FCの $^{14}\text{C}$ 濃度を大幅に増加させる。例えば、FC中の $\text{CO}_2$ 量の10%相当の大気 $\text{CO}_2$ を付加させるだけで、 $^{14}\text{C}$ 濃度は82 pMCから88 pMCに増加し、コア試験体深部の $^{14}\text{C}$ 濃度の範囲(71~86 pMC)を超え、一致しないようになる。したがって、コンクリート硬化後の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値の低下の要因としては、大気 $\text{CO}_2$ の付加の影響は小さく、コンクリート硬化後の非晶質 $\text{CaCO}_3$ のカルサイトへの結晶化の反応過程によるものと考えられる。

#### 4.4. コンクリートの中性化時期の推定

以上のことから、理学部 E 館のコア試験体の深部の  $\text{CO}_2$  は、コンクリート硬化後1ヶ月の間にコンクリート全体に初生的に固定された  $\text{CO}_2$  と考えられる。したがって、このコア試験体深部の  $\text{CO}_2$  を表層部の  $\text{CO}_2$  から差し引くことにより、建築後に大気から吸収された  $\text{CO}_2$  量とその  $^{14}\text{C}$  濃度を正確に求めることができる。

2つのコア試験体の表層部、RKW-2の0-10 mmとRSW-2の0-12mm、について計算を行う。まず、コア試験体RKW-2の深部(55-115 mm)では、 $\text{CO}_2 = 1.43 \%$ 、 $^{14}\text{C} = 72.9 \text{ pMC}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = 23.1 \%$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 13.6 \%$ 、コア試験体RSW-2の深部(34-146 mm)では、 $\text{CO}_2 = 1.17 \%$ 、 $83.4 \text{ pMC}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = 22.2 \%$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 13.8 \%$ 、である。表層部の  $\text{CO}_2$  からこの深部の  $\text{CO}_2$  を差し引くことにより、理学部 E 館が建築された1967年から2008年までに表層部に固定された  $\text{CO}_2$  の量とその  $^{14}\text{C}$  濃度、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  値を求める。この  $\text{CO}_2$  の  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  値と大気の  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  値( $\approx -8 \%$ )の差から求めた同位体分別係数から、コンクリートに固定された“大気” $\text{CO}_2$  の  $^{14}\text{C}$  濃度を補正して求めることができる。RKW-2の最表層部0-10 mmでは、建築後に大気から吸収された  $\text{CO}_2$  の  $^{14}\text{C}$  濃度は160 pMC、RSW-2の表層部0-4 mmと4-12 mmではそれぞれ157 pMC、158 pMC、と求められる。

これらの  $^{14}\text{C}$  値に基づき、コア試験体の中性化進行時期の推定を改めて行う。毎年一定の割合での大気  $\text{CO}_2$  の吸収を仮定した場合、大気  $^{14}\text{C}$  濃度の経年変動(Hua and Barbetti, 2004)との比較から、表層部の  $\text{CO}_2$  の大部分は、RKW-2 については建築後2年以内、RSW-2 については建築後3~4年に大気から吸収されたと見積られる。すなわち、これらの表層1cm部分の中性化が2~4年の間に進行していたことになる。当初見積もった中性化の期間(14~18年)より大幅に短くなっているのは、建築時にコンクリート全体に初生的に含まれている  $\text{CO}_2$  の補正と、大気からの  $\text{CO}_2$  が固定されるとき同位体分別の補正を行うことにより、大気から吸収された  $\text{CO}_2$  の  $^{14}\text{C}$  濃度の見積値がコンクリート表層部(パルク)の実測値より9~19 pMC高くなったためである。このことは、 $^{14}\text{C}$  法によって中性化時期を正確に推定するためには、これらの補正が非常に重要になることを示している。

#### 5. 今後の展望

今回行ったコンクリートコア試料の放射性炭素および炭素・酸素安定同位体の分析結果は、様々な新しい可能性を示唆するものである。コンクリートコアに適用した $^{14}\text{C}$ 法は、日本の高度経済成長期以降に建築されたコンクリート構造物の中性化の進行時期や速度の推定に有効な手段として利用できることが明らかとなった。また、コンクリートのひび割れに対し、ひび割れ面の中性化した部分の $^{14}\text{C}$ 濃度を測定することに

より、その形成時期の推定が可能となろう。また、炭素・酸素安定同位体比は中性化のメカニズムを解明する手がかりとなることから、コンクリートコア試料に $^{14}\text{C}$ 法を併用することにより、これらの深度プロファイルから空間的かつ時間的に中性化進行プロセスを検討できる。今後、“新鮮な”コンクリートを使った実験的検討や供用年数の異なる様々な実構造物への $^{14}\text{C}$ 法の適用を行い、この $^{14}\text{C}$ 法による中性化時期の推定値の妥当性を検証するとともに、中性化進行プロセスに関する知見を集積したいと考えている。

## 6. 謝辞

本研究は、名古屋大学年代測定総合研究センター「平成22年度加速器質量分析計共同利用」の成果である。加速器質量分析計による $^{14}\text{C}$ 測定は中村俊夫教授によるものである。本研究を進めるにあたって、名古屋大学の田中剛名誉教授から有益な御助言を賜った。岩石のスライスに関しては、名古屋大学博物館の與語節生氏にお世話になった。厚くお礼申し上げます。また、本研究は、平成20年度名古屋大学総長裁量経費(研究奨励費, 研究代表 浅原良浩)および平成21~22年度科学研究費補助金(挑戦的萌芽研究 No.21654070, 研究代表 南雅代)の助成を受けて行われた。

## 7. 引用文献

- 有泉昌, 近藤紀, 蒔田実 (1960) 放射性炭酸ガスによるコンクリート中性化現象の測定. セメント技術年報 **14**, 513-519.
- 浅原良浩, 南雅代, 丸山一平, 吉田英一, 田中剛 (2010) 放射性炭素を用いたコンクリートの中性化時期の推定. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書 **XXI**, 53-60.
- Barnes, I. and O'Neil, J.R. (1969) The relationship between fluids in some fresh alpine-type ultramafics and possible Modern serpentinization, western United States. *Bull. Geol. Soc. Amer.* **80**, 1947-1960.
- Barnes, I. and O'Neil, J.R. (1971) Calcium-magnesium carbonate solid solutions from Holocene conglomerate cements and travertines in the Coast Range of California. *Geochim. Cosmochim. Acta* **35**, 699-718.
- Dietzel, M., Usdowski, E. and Hoef, J. (1992) Chemical and  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ - and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -isotope evolution of alkaline drainage waters and the precipitation of calcite. *Appl. Geochem.* **7**, 177-184.
- 浜田稔 (1969) コンクリートの中性化と鉄筋の腐食. セメント・コンクリート **272**, 2-18.
- Hua, Q. and Barbetti, M. (2004) Review of tropospheric bomb  $^{14}\text{C}$  data for carbon cycle modeling and age calibration purposes. *Radiocarbon* **46**, 1273-1298.
- 和泉意登志・押田文雄 (1989) 経年建築物におけるコンクリートの中性化と鉄筋の腐食. 日本建築学会構造系論文報告集 **406**, 1-12.
- Kosednar-Legenstein, B., Dietzel, M., Leis, A. and Stingl, K. (2008) Stable carbon and oxygen isotope investigation in historical lime mortar and plaster – Results from field and experimental study. *Appl. Geochem.* **23**, 2425-2437.
- Krishnamurthy, R.V., Schmitt, D., Atekwana, E.A. and Baskaran, M. (2003) Isotopic investigations of carbonate growth on concrete structures. *Appl. Geochem.* **18**, 435-444.
- Létolle, R., Gégout, P., Maranville-Regourd, M. and Gaveau, B. (1990) Carbon-13 and oxygen-18 mass spectrometry as a potential tool for the study of carbonate phases in concretes. *J. Amer. Ceram. Soc.* **73**, 3617-3625.
- Macleod, G., Hall, A.J. and Fallick, A.E. (1990) An applied mineralogical investigation of concrete degradation in a major concrete road bridge. *Mineral. Mag.* **54**, 637-644.

- Macleod, G., Fallick, A.E. and Hall, A.J. (1991) The mechanism of carbonate growth on concrete structures, as elucidated by carbon and oxygen isotope analyses. *Chem. Geol.* **86**, 335-343.
- 丸山一平・浅原良浩・南雅代・吉田英一 (2010) 同位体分析による実構造物中の中性化進行評価の試み. セメント・コンクリート論文集 **64**, in press.
- 南雅代・池田晃子・吉田英一・田中剛 (2009) 石灰質砂岩の炭素14を指標とする風化評価 -コンクリート風化のナチュラルアナログ研究として-. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書 **XX**, 71-80.
- 中村俊夫・渡邊隆広・松中哲也・西村弥亜・朱立平・太田友子・南雅代 (2008) 標高5000mのチベット高原に生育する植物は低地の植物より<sup>14</sup>C濃度が高いのか?. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書 **XIX**, 110-116.
- 中村俊夫・太田友子 (2010) 環境試料の<sup>14</sup>C濃度変動 -名古屋大学東山キャンパスに生育する松の葉の<sup>14</sup>C濃度の経年変動と生育場所依存性-. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書 **XXI**, 126-135.
- Neal, C. and Stanger, G. (1984) Calcium and magnesium hydroxide precipitation from alkaline groundwaters in Oman, and their significance to the process of serpentinization. *Mineral. Mag.* **48**, 237-241.
- Rafai, N., Létolle, R., Blanc, P., Person, A. and Gégout, P. (1991) Isotope geochemistry (<sup>13</sup>C, <sup>18</sup>O) of carbonation processes in concretes. *Cem. Concr. Res.* **21**, 368-377.
- Rafai, N., Létolle, R., Blanc, P., Gégout, P. and Revertegat, E. (1992) Carbonation-decarbonation of concretes studied by the way of carbon and oxygen stable isotopes. *Cem. Concr. Res.* **22**, 882-890.
- 田中剛・南雅代・吉田英一・吉田鎮男 (2008) コンクリート風化の超長時間評価指標としての石灰質砂岩の<sup>14</sup>C存在度変化. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書 **XIX**, 66-72.
- Turner, J.V. (1982) Kinetic fractionation of carbon-13 during calcium carbonate precipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 1183-1191.

## 日本語要旨

コンクリート構造物の中性化の時期や速度の推定を行うため, 昭和40年代に建築された実構造物のコア試験体の<sup>14</sup>C濃度,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  値,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  値, CO<sub>2</sub>濃度の深度変化を調べた. CO<sub>2</sub>含有量は, 最表層部で9%と最も高く, 深部に向かって減少し, 中性化がほとんど進んでいない深部では1%であった. 最表層部の<sup>14</sup>C濃度は139~148 pMCであり, 深部に向かって減少し, 深部では71~86 pMCであった. これらの深度プロファイルから以下の結論が得られた. (1) <sup>14</sup>C,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  データから, コア試験体深部のCO<sub>2</sub>は建築時に初生的に取り込まれたものであり, 材料であるセメント由来のCO<sub>2</sub>(主に海洋石灰岩起源)とセメント製造時からコンクリート硬化後1ヶ月くらいの間にコンクリート全体に初生的に固定されたCO<sub>2</sub>(1967年の大気起源)の2成分の混合物であることが明らかとなった. (2) コア試験体の表層1cm部分のCO<sub>2</sub>について, 建築時にコンクリート全体に初生的に含まれたCO<sub>2</sub>を補正し, 建築後に吸収されたCO<sub>2</sub>の量と<sup>14</sup>C値を求めた. 大気CO<sub>2</sub>の<sup>14</sup>C濃度の経年変動データを参照することにより, この<sup>14</sup>Cの補正值から中性化時期を推定したところ, 表層部の中性化は建築後2~4年の間に進行していたことが明らかになった.