微生物腐食を受けたコンクリートの鉱物学的研究: (1)ジャロサイトの存在とその生成機構

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2021-07-19 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 田崎, 和江, 森, 忠洋, 野中, 資博, 野田, 修司, Tazaki, Kazue, Mori, Tadahiro, Nonaka, Tsuguhiro, Noda, Shuji メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00061651

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.

粘土科学　第30巻　第2号　91－100（1990）

報　文

微生物腐食を受けたコンクリートの鉱物学的研究
(1)　ジャロサイトの存在とその生成機構

田崎和江・森　忠洋*・野中資博**・野田修司***

島根大学理学部地質学科
＊島根大学農学部生物資源化学科
＊＊島根大学農学部地域開発科学科
〒690　松江市西川津町1060
＊＊＊島根県立工業技術センター化学科
〒699-01　島根県八束郡東出雲町出雲郷219

Mineralogical Investigation of Microbially Corroded Concrete
—Formation of Jarosite on Corroded Portland Cement—

Kazue TAZAKI, Tadahiro MORI*, Tsuguhiro NONAKA**, Shuji NODA***

Department of Geology, Shimane University,
* Department of Biochemical Engineering, Shimane University.
** Department of Agricultural Engineering,Shimane University,
Nishikawatsu, Matsue, Shimane 690
*** Institute of Industriral Science and Technology, Shimane,
Adakae, Higashiizumo 699-01

Abstract

Concrete sewer pipe was heavily corroded by sulfate which was produced by sulfur oxidizing bacteria in the Ohmuta region of Japan. The corroded materials were studied mineralogically to gain a better understanding of the corrosion mechanism. The formation of jarosite $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, as a result of reaction between sulfate and hydration products of portland cement, were found in the most corroded part of concrete sewer pipe. The sulfate-generated corrosion is grouped into several zones on the base of differences in the mineral formation of secondary products:

Zone A & B; Jarosite formation zone,　　Zone C; Fe-rich zone,
Zone D; gypsum formation zone,　　Zone E; Fe-rich zone,
Zone F; Cracking zone,　　Zone G; Fresh concrete zone.

Zones A-E in the corroded parts include expansion, loss strength and stiffness and disintegration, whereas Zones E and F show cracking and brown rim stained with iron oxides. In Zone G, ettringite crystals are formed under conditions of high pH. Since hydrated cements

1990年（平成2年）1月12日受付，1990年（平成2年）3月22日受理.

containing considerable amount of large ettringite crystals show high strength but no expansion.

In order to evaluate the relative effects of corrosion of concrete, the rates of K-feldspar dissolution have been analized by EDAX-step scanning. The dissolution process of K-feldspar was observed that Al and K contents were rapidly decreased near rim, within 2μm region, whereas Fe content was increased.

The results of these analyses indicate that the effect of K component from K-feldspar dissolution is important factor to form jarosite at pH of 3.5～4.0. The dissolution mechanism of K-feldspar and the addition of Fe component are changed significantly due to the corrosion of concretes.

Key words : corroded portland cement, jarosite, concrete sewer pipe, sulfur oxidizing bacteria, corrosion mechanism.

1. はじめに

コンクリート構造物の劣化現象は，土木建築工学関係分野のみならず大きな社会問題となっている．劣化の原因として，アルカリシリカ反応，アルカリ炭酸塩岩反応，アルカリ・シリケート反応，塩化物，硫酸塩類による膨張反応，粘土鉱物の膨潤，濁沸石のレオンハルダイト沸石化，乾燥によるコンクリートの収縮，凍結融解などが考えられてきた（有泉，1979[1]）．さらに，ひびわれを無数に含む砕石の使用，過大な水－セメント比，気泡の存在も劣化の原因となる．チャート，珪質粘板岩などの珪酸質堆積岩からなる骨材やバーミキュライトや雲母類粘土鉱物を含む骨材に被害が見出された（立松他，1986[2]，森野他，1987[3]）．

コンクリート構造物の劣化現象の中で，最近注目されているのはイオウ化合物による膨張反応である．これは，嫌気条件下での硫化水素生成とそれに引き続いて起こる硫酸の生成によってコンクリートが劣化する現象である．この2つの反応は，それぞれ硫酸塩還元菌およびイオウ酸化細菌によっておこる生物反応なので，この現象をコンクリートの微生物腐食とよんでいる．

筆者らはこれまでコンクリートの微生物腐食機構の解明とその対策に関して，衛生工学的，生物学的，土木工学的立場から検討を行ってきた[5,6]．また，田崎らは粘土鉱物学的立場から有機物による鉱物化に関する研究を行っている[7,8,9]．本研究では下水処理場のヒューム管の腐食に関して，主として岩石鉱物学的見地に立って検討を行った．特に，既往の文献には見られないジャロサイトの存在を確認したので，その生成メカニズムについて考察を行う．

2. 実験方法

2.1 試料

Fig.1は本研究で調査した福岡県大牟田市の腐食した下水管（ヒューム管）を示す．腐食部分は喫水線よ

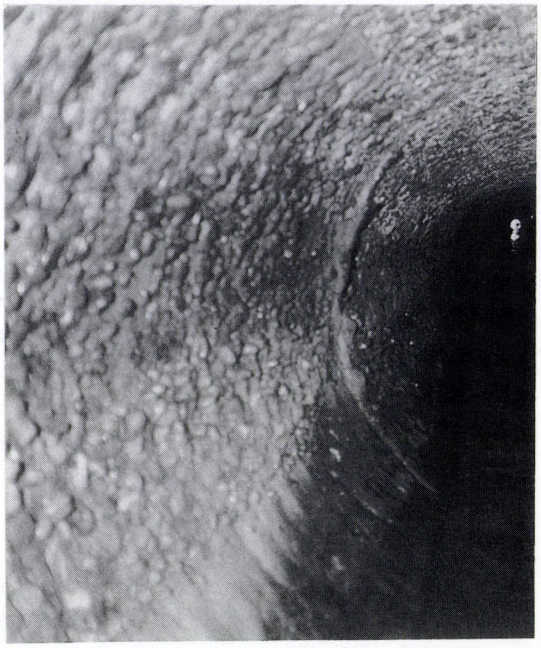

Fig. 1 Corroded concrete sewer pipe. The diameter of the pipe is 1m.

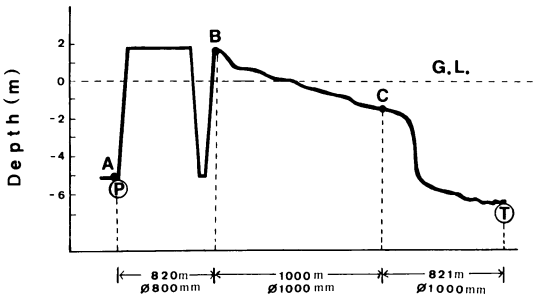

Fig. 2 Vertical profile of sewer pipe in Ohmuta Treatment plant. Ⓟ,A : Pumping station, Ⓣ : Treatment plant, B-C : Interval B-C for measurements of gas and temperature.

り上部の空気に接触した部分であった．その部分には白い柔らかなパテ状物質が多量に存在するか，または，それらが剥離して砂利や鉄筋が露出していた (Fig.1)．一方，喫水線より下方の下水が流れている部分は嫌気的な条件下にあり全く腐食していなかった．試料は改良工事の際に地上部へ取り出された管（内径1 m，長さ1.5m，管壁の厚さ約9 cm）からコアサンプラーで採取した直径10cmの円柱である．それらは下水管の喫水部(左，右)，管頂部および底部の4ケ所から採取した．本試験では，そのうちの喫水部左（1－0－①）と右（1－0－②）を用いた．地上部に取り出された下水管はFig.2に示すように圧送管出口（地点B）から約1 km後の自然流下下水管である（地点C）．B－C間は常時数ppmから400ppm程度の硫化水素にさらされており，管内気温は一年間で10℃～30℃程度の範囲で変動している．

腐食はヒューム管敷設以降の約12年間にわたって進行したと考えられる．

2.2 実験方法

腐食したコンクリートは，室温で乾燥した後，最も腐食のはげしい最先端部を走査型電子顕微鏡およびX線粉末回折用に供し，残りの部分を薄片作成試料にあてた．薄片試料は，自然状態をこわさず，シアノボンドで固定した後，研磨をおこなった．実験に用いた装置と測定条件は，次のとおりである．

X線粉末回折分析は，理学電機㈱製ガイガーフレックスD－1形2013X線回折装置を使用し，カウンターモノクロメーターによるCu Kα線を用い，電圧35kV，電流20mAで測定を行った．

偏光顕微鏡観察は，平行および直交ニコルを使用し，岩石，鉱物の同定および反応生成物の観察を行った．水酸化鉄の存在および元素の濃度分布は，同じ薄片を用いて，カーボンまたは金を蒸着した後，走査型電子顕微鏡で詳しく検討した．

走査型電子顕微鏡は，日立製作所製S－2100型および日本電子製JSM－T220Aを用い，加速電圧20～25 kVで観察した．エネルギー分散分析は，走査型電子顕微鏡にそなえつけられた，堀場製作所製EMAX3000エネルギー分散型X線分析装置により，加速電圧20kVで分析した．定量分析は，すべて酸化物として扱うとともに，分析装置のデータ処理機能として付加されているZAF補正法によった．なお，エネルギー分散法による分析では，NaやMg分析値は，真の値より低くなるが，本研究に用いた試料には，ほとんどNaやMgがみとめられなかったため，標準物質による比較検討は行っていない．

コンクリートの腐食した最先端部の物質は，懸濁液にして支持膜を張ったマイクログリッド上にのせ，透過型電子顕微鏡で観察した．透過型電子顕微鏡は，日本電子製のJEM2000EXを用い，加速電圧160kVで観察した．

3. 実 験 結 果

3.1 偏光顕微鏡観察

コンクリートの新鮮部分の薄片を偏光顕微鏡で観察すると，石英・カリ長石・斜長石・泥岩・砂岩・礫岩・石灰岩およよび微化石がみとめられる．これらの骨材はふちどりされたセメント水和鉱物により固定されており，基部には，セメントの水和反応により生じた細粒のエトリンガイトがみとめられる．骨材の表面は，平滑で，ひび割れや隙間はなく，酸化鉄のしみ込みも認められない．

一方，コンクリートの腐食した部分には，岩石や鉱物の粒子に多くの亀裂がみとめられ，酸化鉄の沈着がある．骨材のまわりをふちどりするセメント水和鉱物は，認められない．

最も著しく腐食した先端部は，やわらかく弛緩しているため，岩石や鉱物の粒子は基部から欠落，離脱し

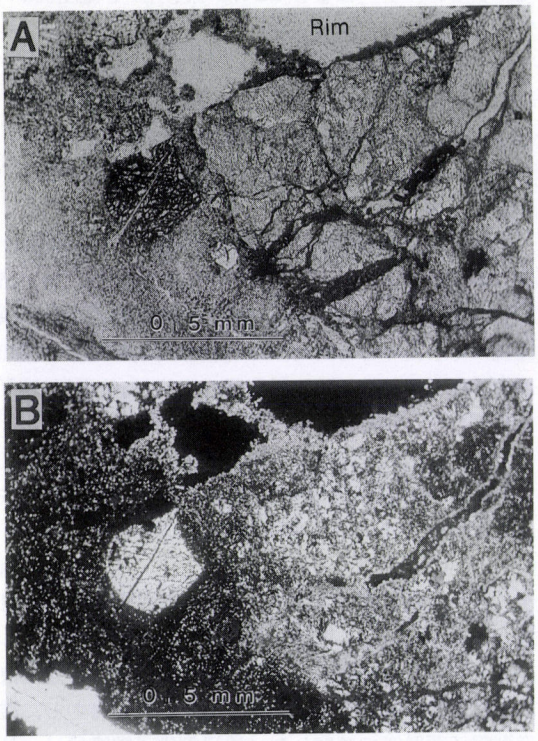

Fig. 3　Polarizing micrographs of polished thin section of concrete (sample 1-0-①) showing cracking and secondary products by corrosion.
A : Opened nichols, B : Crossed nichols.

たり，粒子の外形が溶解のため変形している．基部に生じた亀裂や間隙は，粒子をも切断し，鉱物の硬度も低下していることをしめしている．基部は，平行ニコル下で観察すると，暗褐色から黄褐色を呈し，直交ニコル下では，淡黄色の小粒状結晶が，広く分布している．縦横に亀裂を生じた骨材は，わずかに，もとの鉱物の斑晶を残し，大部分は，二次的に生成した小粒状結晶に置き換えられている（Fig.3）．平行ニコル下では，この部分は暗褐色の酸化鉄の沈着が顕著であり，特に亀裂部分に多くみとめられる．左中央の長石粒には，無数の亀裂がみられ，上方の粒子は欠落し，二次生成物質がふちどりしている．

酸化鉄の沈着部分は，帯状をなし，後述するジャロサイト生成帯とジプサム生成帯を区切っている．さらに，ジプサム生成帯と比較的新鮮な部分との間にも酸化鉄の沈着帯が存在し，両者の境界を鮮明にしている．

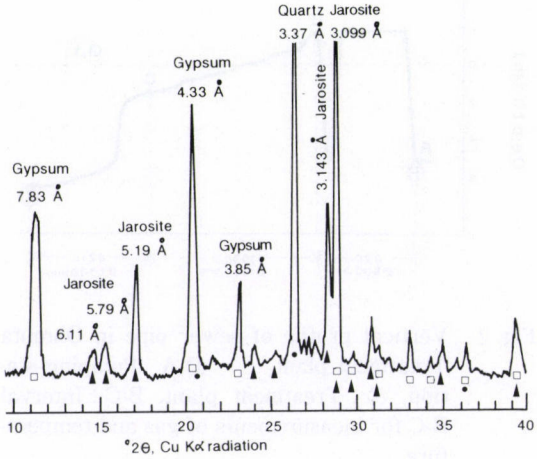

Fig. 4　X-ray powder diffration pattern of the most corroded part of the concrete (Sample 1-0-①).
□ : Gypsum, ▲ : Jarosite, ● : Quartz.

3.2　X線粉末回折結果

最も著しく腐食したコンクリートの先端部から採集した試料（大牟田１－０－①）のX線粉末回折結果をFig.4に示した．ジプサム（$CaSO_4 \cdot 2H_2O$）の特徴回折ピークが，7.83Å(020)，4.33Å(121)，および3.85Å(031；040)にみとめられる他，ジャロサイト $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ の特徴回折ピークが，6.11Å(101)，5.79Å(003)，5.19Å(012)および3.143Å(021)に認められる．3.099Åに，ジャロサイトの最強回折線(113)がジプサムの(141)の回折と重複している．その他，多量の石英（3.37Å）と少量の長石類（3.27Å）の回折線がみとめられる．

試料１－０－②においても同様，最も著しく腐食した部分には多量のジプサム，ジャロサイト，石英が認められる他，長石類も少量存在する．試料１－０－②は，試料１－０－①にくらべ，ジャロサイトよりジプサムの生成が著しい．バーミキュライト，雲母あるいは雲母粘土鉱物，パイライト等は，みとめられない．両試料とも新鮮な部分には，長石の骨材が多くみとめられるが，最も著しく腐食した部分には，少量しか長石はみとめられない．

3.3　走査型電子顕微鏡観察とエネルギー分散分析結果

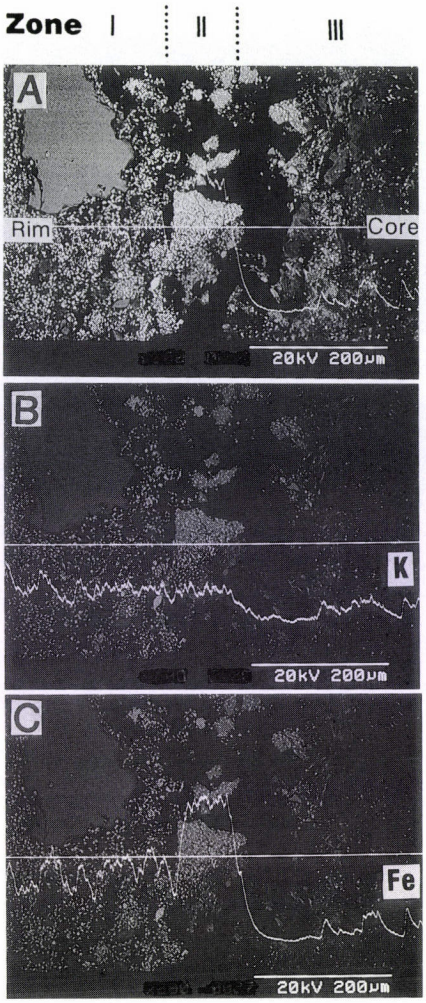

Fig. 5　Energy-dispersive X-ray analyses of the corroded part of the concrete (Sample 1-0-①).
A : Back scattered electron image with Fe content of the polished thin section showing different brightness due to their elemental components.
B : K-line scanning analysis at the center with the back scattered electron image showing relatively high K content at the most corroded part (at the left side in B).
C : Fe-line scanning analysis at the center with the back scattered electron image showing very high Fe content zone II.
Right side of the micrographs is deeper part than the top of the surface (left side).

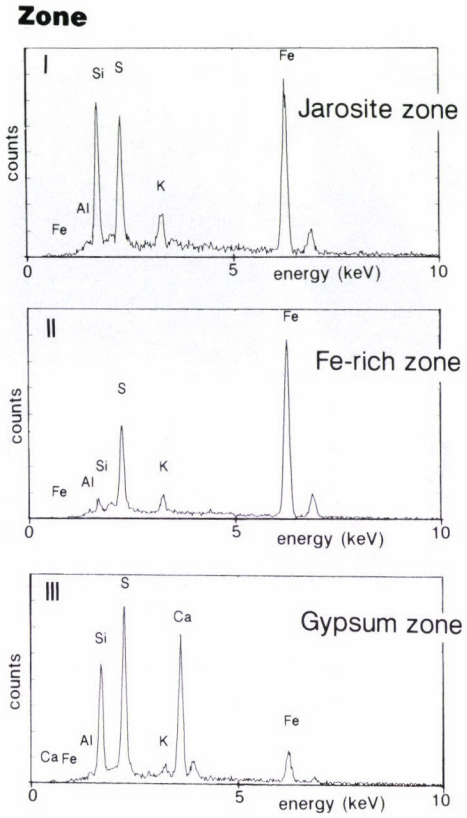

Fig. 6　Energy-dispersive X-ray patterns of area-analyses at Zone I, II and III corresponds to Fig.5.
Zone I shows jarosite and quartz whereas Zone II and III are iron-rich and gypsum-rich zones, respectively.

偏光顕微鏡観察で使用したコンクリート腐食部分の研磨薄片にカーボン蒸着をほどこし，走査型電子顕微鏡による反射電子像(A)と，反射電子像および画像の中央を走査させた線分析（B，C）の結果をFig.5に示した．(B)は，反射電子像の上にカリの線分析結果を，(C)は，同じく反射電子像の上に鉄の線分析結果を示したものである．反射電子像（A）は，重い元素の分布域がより明るくみえ，軽い元素の分布域は，暗くみえる．ほぼ左半分は，小粒状結晶が明るく見え，右半分は，細かい板状結晶が，少し暗くみえることから，生成鉱物が異なっていることを示唆している．灰色の石英が左上隅に見え，真暗に見える部分は，亀裂及び

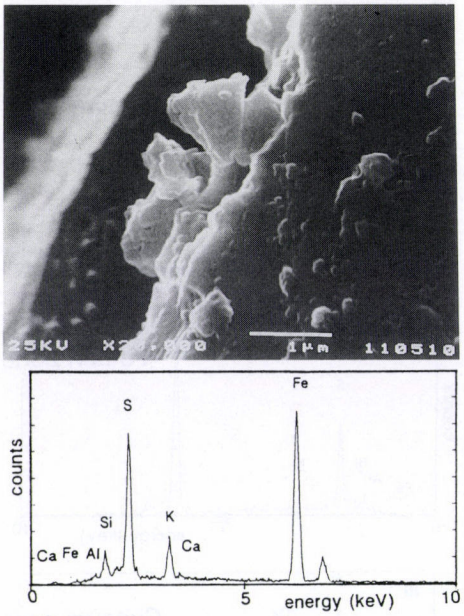

Fig. 7　Scanning electron micrograph of jarosite and its point-analysis.

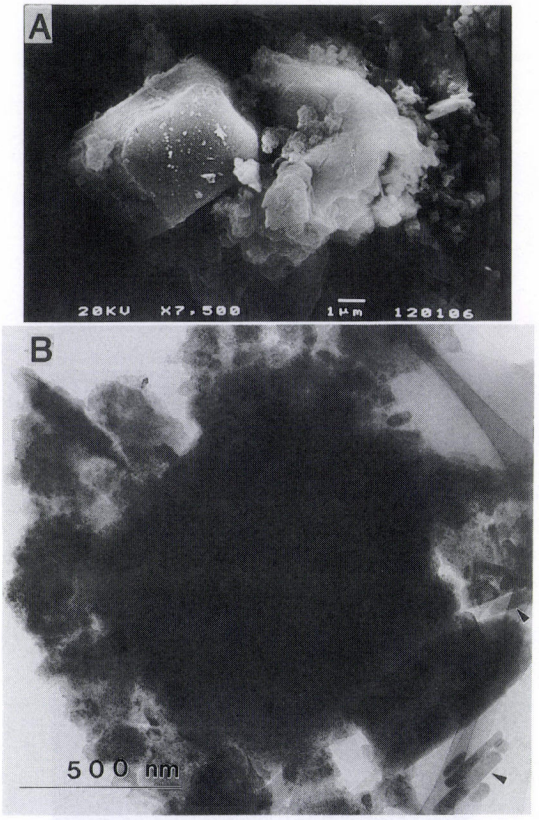

Fig. 8　Scanning electron micrograph of jarosite (A) and transmission electron micrograph of pseudocubic jarosite with granular materials on the surface (B). Arrows show small sulfate crystalline products with jarosite.

間隙である．なお，写真の左端は，最も腐食が著しい部分であり，右側にいくに従って，腐食の程度は，弱くなる．線分析（B）は，Kの濃度分析を示し，左半分が右半分よりKの濃度が少し高くなっていることを表している．線分析（C）は，Feの濃度分布を示し，ほぼ中央で，一段と高い濃度を表し，左半分は右半分より，少し高い濃度を示している．すなわち，KとFeの濃度分布および反射電子像による情報を総合すると，この劣化したコンクリートの最先端部は，大きく三つにわけられ，ここではZone I，Zone IIおよびZone IIIとよぶ．この三つのゾーンは，各々異なった化学組成をもつ二次生成物の存在を示している．

各々のゾーンのエネルギー分散分析（面分析）の結果をFig.6にしめした．

Zone Iは，Si, S, Feが主要成分であり，Kも存在する．このSiは，石英の存在を示し，残りのS, K, Feの組成は，X線粉末回折結果を考えあわせると，ジャロサイトの存在をしめしている．

Zone IIは，Fe, S, Kが存在するが，SとKの含有量は，Zone Iにくらべ少ない．偏光顕微鏡下で，暗褐色の酸化鉄の沈着が認められたこの部分は，エネルギー分散分析でも鉄の豊富な部分であることを示している．

Zone IIIは，Si, S, Caが卓越しており，少量のKおよびFeも認められる．Zone Iと同じく，Siは石英の小粒子の存在をしめし，SおよびCaは，X線粉末回折結果を考えあわせると，ジプサムの存在を示している．

以上三つのゾーンには，石英の骨材の存在の他，コンクリートの腐食にともなって二次的に生成した，ジャロサイトおよびジプサムが存在することを示している．さらに二次生成物のうち，ジャロサイトは，最も著しく腐食した部分に，またジプサムは，それに隣接する酸化鉄の沈着層の下に生成することを表わして

いる．

反射電子像（Fig.5A)からも凡その結晶形態が推定できるが，ジャロサイトの生成ゾーン（Zone Ⅰ）の高倍写真は，より鮮明なジャロサイトの形態を表わしている．ジプサムが長柱状または板状結晶であるのに対して，ジャロサイトは擬立方体に近く(Fig.7)，ハンドピックした試料では，サイコロ状の結晶形態を示す（Fig.8A)．ジャロサイトは，骨材の亀裂のふちの部分から隙間に向かって生成し（Fig.7）その結晶は直径0.3～0.4μmの大きさに成長する（Fig.8A)．この結晶の点分析結果は，Fig.7に示したように，ジャロサイト$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$の組成をあらわしている．ジャロサイトの周囲には，しばしば，小粒の塊が付着している（Fig.8A　右側)．

3.4　透過型電子顕微鏡観察

透過型電子顕微鏡観察も，走査型電子顕微鏡と同じく，腐食したコンクリートの二次生成物が，拍子木状のジプサム，さいころ状または不定形の立方体のジャロサイト，細粒の水酸化鉄であることを示した．さらに，劣化により二次的に生成したと思われる細長い針状または棒状のエトリンガイトも認められる．

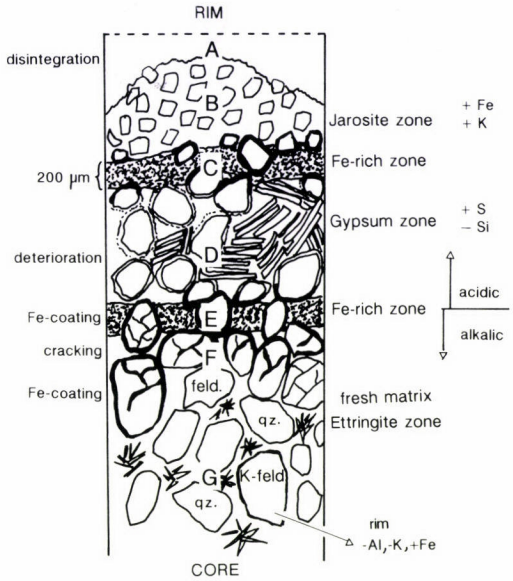

Fig. 9　The corroded concretes show zonal formation of jarosite (A, B), iron-rich zone (C), gypsum (D), iron-rich zne (E), cracking zone (F) and fresh zone (G) on the basis of differences in the crystal habit, the internal structure and the chemistry corresponds to XRD, SEM, EDAX, and TEM data. feld.：Feldspar, qz.：Quartz.

初生的エトリンガイトが高pHで生成するのに対し二次的エトリンガイトは低pHで生成し，両者の結晶形態は異なる．また，拍子木状のジプサムと二次的エトリンガイトの結晶の巾が，後者は0.5μm以下と狭く，その形態から二次的エトリンガイトは初生エトリンガイトやジプサムから区別できる．初生および二次的エトリンガイトについては次報で詳しく述べる．直径1μm前後のジャロサイト結晶のまわりには，しばしば微細粒が付着しており，ジャロサイトの生成過程を示唆している（Fig.8B)．直径200nm前後の小さい拍子木状結晶（Fig.8B右端）もしばしばみとめられるが，その詳細は次報に譲る．

腐食したコンクリートの偏光顕微鏡，走査型電子顕微鏡，エネルギー分散分析，透過型電子顕微鏡，およびX線粉末回折による結果を総合すると，腐食層から新鮮なコンクリートの部分まで，Fig.9に示したように7層の分帯が可能である．

A層：腐食の最も著しい先端は，岩石・鉱物の粒(骨材)の欠落や崩壊がみられ，セメント材の接着力はまったくみられず，軟弱化している．B層：コンクリートの腐食にともなって二次的に生成したジャロサイトが顕著である．C層：200μm前後の厚さで酸化鉄の沈着が顕著である．D層：ジプサムが生成しており，セメントの接着力は弱く，亀裂や酸化鉄の沈着が著しい．E層：200μm前後の厚さで，酸化鉄の沈着がみとめられる．F層：コンクリート腐食の初期反応層には，こまかい亀裂をもった骨材（岩石や鉱物の粒）が多く存在し，その表面には，水酸化鉄の付着が著しい．G層：新鮮で，腐食していないコンクリートの部分には，セメント水和鉱物により岩石および鉱物粒の周囲が，しっかりと固定されている．基部にはセメントの水和反応により生じたエトリンガイトが認められる．

なお，コンクリートの腐食部分に，ジャロサイトが生成した報告例は，ほとんどなく，今回の報告が初めてと考えられるが，ジャロサイトの生成のメカニズムを，次の章で討論する．ジャロサイトの生成には，骨材中のカリ長石の溶解が原因の一つであり，CおよびE層の鉄の沈着はpH変化の履歴を示していると，筆

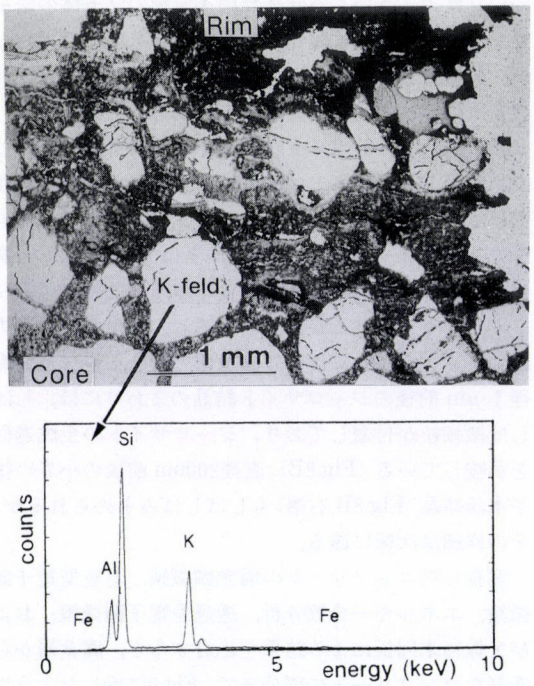

Fig.10　Polarizing micrograph of polished thin section of K-feldspar in the concrete (Sample 1-0-①) and its EDAX pattern around the center.

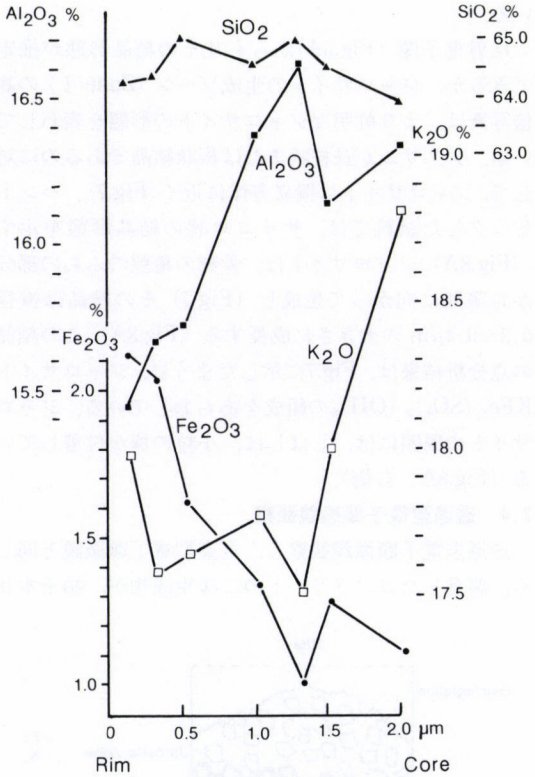

Fig.11　Step-scanning quantitative analysis of the K-feldspar from rim to corner at the cracking zone (Fig.9, F) using EDAX. Each element shows different scale at the vertical axis.

者等は考えている．

4．考　　察

本研究結果は，コンクリートの腐食には，少なくとも数段階あること，腐食の進行はなだらかに進むのではなく，酸化鉄の浸透を境界にもつ段階的反応であることがわかった．コンクリートの腐食にともない，S, K, Fe の付加と Si の溶脱がおこり，ジャロサイトやジプサムが酸性条件下で，二次的に生成される (Fig.9)．ここでは，特にジャロサイトの生成について検討する．ジャロサイトは，鉄鉱床における二次鉱物として，また温泉の沈殿物および土壌中にも，広く自然界に産出する．さらに，ジャロサイトは，pH4以下の酸性の硫酸塩土壌から認められたり (Breemen, 1976)[10]，土壌中の SO_4^{2-}，K^+および非晶質の $Fe(OH)_3$から生成される (Lindsay, 1979)[11]．ジャロサイトは，次のような反応で生成されると考えられる．

$$K^+ + 3\ Fe^{3+} + 2\ SO_4^{2-} + 6\ H_2O \rightarrow KFe_3\ (SO_4)_2\ (OH)_6 + 6\ H^+$$

ここで，加えられる可溶性の陽イオンがない場合，これらは，長石類，雲母類または，粘土鉱物から抽出される．そこで，コンクリート中で，Kをもち，ジャロサイトを生成する可能性のある鉱物を考えると，雲母またはK－長石である．本研究の分析結果では，骨材中に雲母はほとんど認められず，K－長石が多く認められたことから，カリ長石を選んで，詳細な検討を行った．

コンクリート中の比較的新鮮に見えるK－長石の中心部分を，エネルギー分散により，面分析を行うと，Al, Si, K の組成を持ち Fe は，極微量にしか存在しな

い(Fig.10). しかし, ふちから中心にむけて, 0.2～0.5 μm 間隔で点分析を行うと, Al_2O_3, K_2O および Fe_2O_3 の含有量に変化があることが分かった (Fig.11). Al_2O_3含有量は, 中心部の16.1%以上から, ふちにむかった, 15.5%以下へと減少を示している. K_2O 含有量も, 中心付近で18.8%あったものが, ふちの1.5μm 付近では18.0%以下に減少している. 一方, Fe_2O_3含有量は, 逆に, 中心部の1.0～1.3%からふちの部分にかけて, 2.1%へと急増している. SiO_2の含有量は, 64.0～65.0%とほぼ一定している. これらの分析結果は, 腐食コンクリート中のK－長石は, 一見, 浸食されていないように見えても, ミクロンオーダーではすでに, 化学組成に変化を生じていることをしめしている. Tazaki and Fyfe (1987)[12]によるブラジル産マイクロクリン中の風化K－長石が, 縁辺部において, K と Al の溶脱および Fe の付加が認められたことと, 本研究の結果は一致する. さらに, 砂岩中のK－長石の分解は, pH 4の条件下で最大の分解をしめし, 有機酸を付加することにより, その分解は, 加速度的に増加する (Bevan and Savage, 1989)[13]. この時, K のみならず Al も同様に溶出すると報告されており, 本研究の結果とも一致する. また, Thaulow and Knudsen (1975)[14]は, セメント中にオパールを置いた時の境界部を EPMA により線分析し, セメントペーストとオパールの接触部に, 高 SiO_2, 低 CaO, 相当量の K_2O をふくむ反応帯 (約20μm) が存在することを報告している. アルカリ含有量が約1.3%のセメントを使用した場合, 骨材表層に接するモルタル側には, ゲル状物質があり, マトリックス部を溶解し, K 濃度が高くなっているという報告もある (有泉, 1979)[1]. 骨材のアルカリ骨材反応は, 従来, セメント中の K^+や Na^+による OH^-の解離と骨材中のシリカが主役であり, 骨材由来の K^+や Na^+はあまり重要ではないとされてきた. 以上の報告は, コンクリートの腐食に, K^+が大きく関与していることを示している. 骨材のK－長石の変質により溶脱したKと鉄筋や下水中からの Fe 成分の供給および Al と Fe の置換により, 腐食したコンクリート中にジャロサイトが生成したと考えられる.

本研究においては, 立松他 (1986)[2]が報告している $Na_2O-K_2O-SiO_2$系生成物や Mg をもった鉱物, 粘土鉱物は認められなかった. Mehta (1983)[15]は水和反応時に生成したエトリンガイトと腐食により生成する二次的エトリンガイトについて報告しているが, 本研究において, 最も腐食の著しい部分には, 少量の二次的エトリンガイトしか認められず, ジャロサイトとジプサムが主であった. 初生エトリンガイトと二次的エトリンガイトについては次報で詳しく述べる.

一般に, ジャロサイトは, 低 pH とその pH に依存する陽イオン交換能が高い条件下で生成され、FeS_2とは, はっきりと異なる生成領域をもつ. pH が3以下になると Fe^{2+}の酸化によって生成される Fe^{3+}が急激に減少する。

本研究で観察されたE層の酸化鉄帯は, 酸からアルカリに変わることにより鉄が沈着し, C層の酸化鉄帯はさらに pH が急激に低下する領域に相当すると考えられる. 好気性バクテリアの硫黄酸化細菌 (*Thiobacillus* 属)は, O_2による Fe^{2+}から Fe^{3+}の酸化にくらべ5～6倍もの大きさでパイライトを急速に酸化させ, 一般に鉱床排水など pH が3以下の場所で, *T. ferrooxidans* が触媒効果をしめしているのがよくみられる (Nordstrom 1982[13], Taylor et al., 1984[17]). すなわち自然界においてパイライトの酸化する pH は3～3.5であり, ジャロサイトのみが存在する条件は pH が3.5から4の間と, 非常に限定された環境である.

一方, ジャロサイトは, 室温においても合成される. $FeSO_4$と K_2SO_4の溶液に電流を通し, pH 1～2に保つと1～6カ月でジャロサイトが合成できる (Brown, 1978[18]). そして, もし, *T. ferrooxidans* が存在すると, ジャロサイトは数日で生成される (Ivarson et al., 1982)[19]. 可溶性の K, Na, NH_4塩を加えない場合, これらの陽イオンは, 長石類, 雲母, 粘土鉱物などから抽出されて, 数ケ月でジャロサイトにとりかこまれるといわれている (Ross et al., 1982)[20]. これらのことは, 自然界におけるジャロサイトの形成に, *T. ferrooxidans* も関与していることを示唆している. 本研究に使用した試料のC, H, O, N含有量を測定したところ, C／Nが約7であり, バクテリアの関与をうらずけた. 有機物含有量については次報で詳しく述べる予定である.

最近, 小林・宇野 (1990)[21]は, コンクリートの細孔溶液の pH が, コンクリートの炭酸化を促進する新しい要因であることを指摘した. 酸によるコンクリートの腐食とあわせて, 大気中の二酸化炭素による中性化

も，コンクリートを劣化させる．

5. ま と め

約12年間，硫化水素にさらされたコンクリートの腐食部分を，偏光顕微鏡，X線粉末回折，走査型電子顕微鏡，エネルギー分散分析，および透過型電子顕微鏡により，鉱物学的に検討をおこなった．最も腐食の著しい先端部は，骨材の欠落・崩壊がみられ，軟弱化したその部分には，ジャロサイトの生成がみとめられた．ジャロサイトの生成層の直下には，酸化鉄の沈着層があり，その下部のジプサムの生成層をおおっている．また，腐食が進行している部分の骨材には，こまかい亀裂がみられ，鉱物粒子の周囲は，酸化鉄でおおわれている．コンクリートの腐食とジャロサイトの生成は，骨材のカリ長石の溶解が原因の一つであることを，EDAXステップ分析は示した．自然界における，ジャロサイトの生成条件は，pHが3.5から4の限定された環境が考えられ，コンクリートの腐食はなだらかに進むのではなく，段階的に進むことを，今回の分析結果は示している．

謝辞 本実験に用いたコンクリート試料採取にあたり大牟田市下水道部古賀みな子氏に，サンプルの薄片作成については，岡山大学地球内部研究センター麻田斉氏に大変お世話になった．ここに深くお礼を申し上げる．

文 献

1) 有泉 昌 (1979) 粘土科学，**19**，41-55.
2) 立松英信，高田 潤，滝永 進 (1986) 粘土科学，**26**，143-150.
3) 森野奎二，柴田国久，岩月栄治 (1987) 粘土科学，**27**，170-179.
4) 森 忠洋 (1989) 用水と廃水，**31**，391-396.
5) 森 忠洋，古賀みな子，米倉嘉和，堺 好雄，三品文雄，立脇征弘，小泉淳一 (1990) 下水道協会誌，**27**．(印刷中)
6) 野中資博，森 忠洋，服部九二雄 (1990) 農業土木学会論文集，**27**．(印刷中)
7) Mann, H., Tazaki, K., Fyfe, W. S., Beveridge, T. J. and Humphrey, R. (1987) Chemical Geology, **63**, 39-43.
8) Ferris, F.G., Tazaki, K. and Fyfe, W. S. (1989) Chemical Geology, **74**, 321-330.
9) Tazaki, K., Kimura, S., Yoshimura, T., Akai, J. and Fyfe, W. S. (1989) Clays and Clay Minerals, **37**, 219-226.
10) Breemen, N. Van (1976) Agr. Res. Repts., 848, PUDOC, Wageningen.
11) Lindsay, W. L. (1979) Chemical Equilibria in Soils. Wiley-Inter-Science, New York.
12) Tazaki, K. and Fyfe, W. S. (1987) Can. J. Earth Sci., **24**, 506-527.
13) Bevan, J. and Savage, D. (1989) Mineral. Mag. **53**, 415-425.
14) Thaulow, N. and Knudsen, T. (1975) Symp. Alkali-Aggregate Reaction, Protective Measures, 189-195.
15) Mehta, P. K. (1983) Cement and Concrete Research, **13**, 401-406.
16) Nordstrom, D. K. (1982) P.37-56. In L.K.Hossner (ed.) Acid Sulfate Weathering. SSSA Special Publication **10**, Soil Science Society of America, Madison.
17) Taylor B. E., Wheeler, M. C. and Nordstrom, D. K. (1984) Nature, **308**, 538-541.
18) Brown, J. B. (1970) Can. Mineral., **10**, 696-703.
19) Ivarson, K. C., Ross, G. J., and Miles, N. M. (1982) p.57-75, In L.R. Hossner (ed.) Acid Sulfate Weathering. SSSA Special Publication **10**, Soil Science Society of America, Madison.
20) Ross, G. J., Ivarson, K. C. and Miles, N. M. (1982) P.77-94, In L.R. Hossner (ed.) Acid Sulfate Weathering. SSSA Special Publication **10**, Soil Science Society of America, Madison.
21) 小林一輔，宇野祐一 (1990) コンクリート工学論文集，**1**，37-49.