

大谷石の風化による色調変化と 鉱物組成との関連について

中澤 彩¹・中川 生恵²・菊池 健太³・清木 隆文^{4*}

¹仙台市役所(〒980-8671 宮城県仙台市青葉区国分町3丁目7-1)

²株式会社カラーズ(〒328-0124 栃木県栃木市野中町1382-2)

³岩手県庁(〒020-8570 岩手県盛岡市内丸10-1)

⁴宇都宮大学大学院工学研究科(〒321-8585 栃木県宇都宮市陽東7丁目2番1号)

*E-mail: tseiki@cc.utsunomiya-u.ac.jp

大谷石は耐火性、耐震性に優れ、軟らかく加工がし易い一方で、風化の進行がはやく、それに伴う色調変化や岩石表面の欠落がよく見られる。本研究では風化に伴う構成鉱物の変化と大谷石に含まれるミソに着目し、大谷石表面の色調変化の特性把握と原因の探求を試みた。また大谷石を構成し塩類風化を起こす鉱物と風化の関連を確かめた。乾湿繰り返し試験を行い、乾湿履歴に伴う大谷石の構成鉱物の変化、色調値の変化、浸漬溶液の水質変化、浸漬溶液の溶存酸素量の変化を分析した。X線粉末回折試験の結果から、試験後の試料から試験前には検出されなかったGoethiteのピークが検出された。また、分光測定試験の結果から、急激な水分の浸透および乾燥を伴う条件では黄色系への色調値の変化が見られた。

Key Words : *Oya tuff, weathering process, colour tone change, mineral components, salt weathering*

1. はじめに

(1) 研究背景と目的

栃木県宇都宮市は代表的な堆積軟岩である大谷石(流紋岩質熔結凝灰岩)の産地であり、耐火性、耐震性に優れている。また、硬岩と比較して軟らかく、加工し易い点から、建築材料として広く利用されてきた。しかし、大谷石は硬岩と比較して風化の進行がはやく、それに伴い色調変化や強度変化、岩石表面の欠落がよく見られる。数年経過した大谷石表面は、凹凸やミソの欠落により穴ができ強度低下につながっている¹⁾。これまでに大谷石等の堆積軟岩について、乾湿履歴や凍結融解履歴により発生した風化現象についての研究は数多くあるものの、風化に伴う色調変化の原因を探求した研究は少ない。既往の研究²⁾より、採石後10年、30年経過した大谷石壁面において、ミソ周辺での変色が確認され、Montmorillonite (モンモリロナイト)が検出された。よって、ミソの主鉱物であるMontmorilloniteが、ミソおよびミソ周辺を赤褐色に変色させる原因のひとつであると報告した。そこで本研究では、大谷石を構成する鉱物と色調変化の関係および大谷石に含まれるミソが色調変化に与える影響について着目し、風化に伴う大谷石の色調変化の原因究明を試みる。また、本研究では、塩類風化の原因となる、硫酸イオン、カルシウムイオン、ナトリウムイオンの発生

源はどこなのか、大谷石のどの鉱物が主に風化の原因となっているのか、ということを確認するため、大谷石を構成している個々の鉱物に注目して調べた。ここに大谷石の風化のメカニズムを解明することを目的とする。

(2) 研究手順

本研究では、風化に伴う大谷石の色調変化を視覚的に捉え分析する目的で、乾湿繰り返し試験を行い大谷石に人為的風化を与えた。乾湿履歴に伴う色調の変化を数値で表すために、分光測定器を用いて色調値を測定した。試験に伴い、風化に伴う大谷石の構成鉱物の変化を把握するためにX線粉末回折試験(XRD, X-Ray Diffraction meter)(以下、X線粉末回折試験)を行った。また、大谷石を浸漬させた溶液を用いて、光源に高周波誘導プラズマを利用し溶液中の成分を分析するICP(Inductively Coupled Plasma)発光分析(以下、ICP発光分析)を行い、浸漬溶液中の成分の特定と変化の検討を行った。さらに、大谷石に含まれるミソ部分においても乾湿履歴を与え、画像解析ソフトImage-Pro ver.4.0(MECIA CYBERNETIC社製)(以下、Image-Pro)により、ミソ部分および変色部分の観察を行った。

(3) 大谷石に含まれるミソについて

大谷石に含まれる、含水量の多い沸石および

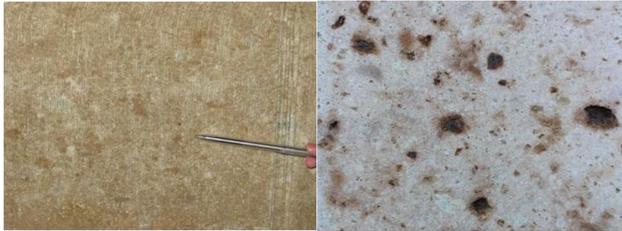


図-1 全体が赤く変色



図-2 ミソ周辺が赤く変色



図-3 斑点状に変色

Montmorilloniteの粘土鉱物から成っている軟らかい褐色の部分のことをミソという。Montmorilloniteは膨潤性粘土鉱物であり、大谷石のミソに含まれるMontmorilloniteは鉄を多量に含むとされている³⁾。また、採石後、ミソは空気に触れると緑色から赤褐色へと変化する。

2. 風化に伴う色調変化と試料の採取について

(1) 風化に伴う大谷石の変色の種類について

大谷石の変色は地上地下、置かれる環境条件によって異なることが観察される。多くの大谷石は風化に伴い赤褐色に変色する。赤褐色に変色する状態として、全体が赤みを帯びたように変色する状態(図-1)、ミソ周辺が赤く変色した状態(図-2)、斑点状に変色した状態(図-3)の3種類に大別される。

(2) 試料の採取

大谷石採石地下空間より、切り出して間もない淡緑色の新鮮な試料、切り出してから数週間経過および3カ月経過した試料を試験観察に用いた。

3. 試験方法および観察方法

(1) ミソ部分の観察

画像解析ソフトImage-Proにより、乾湿履歴を与えた新鮮な大谷石試料のミソ部分およびミソ周辺の基質部の観察を行った。蒸留水およびpH5の硫酸を大谷石試料へ滴下した後、炉乾燥機の下で24時間の自然乾燥を行い、これを1サイクルとして4サイクル行った。各サイクルの自然乾燥後に試料表面を対象に観察を行った。

(2) 走査型電子顕微鏡による観察

走査型電子顕微鏡(FE-SEM,EDX)で新鮮および風化した状態の大谷石試料表面を高倍率で観察し、観察領域に含まれる元素の定量分析を行った。

表-1 定量分析結果

構成元素	原子数濃度(%)	
	乾湿履歴なし	乾湿履歴あり
O	64.71	63.16
Na	0	0.84
Mg	2.49	2.08
Al	5.99	6.64
Si	19.98	21.88
Ca	1.06	0.82
Fe	5.77	4.58
合計	100	100

(3) 分光測定試験

風化に伴う大谷石の色調変化を数値で表すために、分光測定器を用いて色調値の測定を行った。分光測定器の色調表色系は、 $L^*a^*b^*$ であり、 L^* 値は暗明の程度(黒が0、白が100)、 a^* 値は赤色系と緑色系の程度(赤が正、緑が負)、 b^* 値は黄色系と青色系の程度(黄が正、青が負)を表わす。

(4) X線粉末回折試験

風化に伴う大谷石の構成鉱物の変化を調べるためにX線粉末回折試験を行った。X線は、固体物質を構成する結晶に当たると、その一部は回折を起こす。また、回折強度のピーク高さは、試料に含まれる結晶物の含有量とその結晶の結晶度によって決まる。

(5) ICP発光分析

新鮮および風化した状態の大谷石を浸漬させ、その浸漬した水溶液の成分を分析し、大谷石中に水が媒介することで溶出する元素の特定およびその変化について、ICP発光分析装置を用いて分析した。

(6) 乾湿繰り返し試験

6.5cm×6.5cm×4.8cmの直方体に形成した新鮮な大谷石試料を用いて、24時間の浸漬、24時間の炉乾燥を1サイクルとして、乾湿繰り返し試験を8サイクル行った。浸漬溶液には蒸留水と栃木県の雨水の硫酸濃度を再現したpH5の硫酸を用いた。試験項目は、ICP発光分析、分光測定試験、X線粉末回折試験、溶存酸素量測定である。

4. 試験結果および考察

(1) ミソ部分の観察

a) ミソに含まれる鉱物の分析

ミソに含まれる鉱物を特定するために、新鮮なミソ、採石後数週間経過したミソ、採石後3カ月経過したミソを用いてX線粉末回折試験を行った。その結果、すべての試料からMontmorillonite、Clinoptilolite(クリノタイライト、単斜プチロル沸石)、Quartz(石英)、Albite(曹長石)、Muscovite(白雲母)、Saponite(サポナイト)が検出された。Feを多く含むとされるMontmorilloniteとSaponiteの含有を確認することができた。

b) Image-Proによる観察

Image-Proを用いて、乾湿履歴を与えたミソ部分およびミソ周辺の基質部の観察を行った結果、ミソ周辺での変色が確認された。また、Image-Proの機能を用いて2値化を行い、試料全体に対するミソ部分および変色部の面積比を測定したところ、試験開始から4サイクル目にかけて面積比が大きくなっていることが確認された(図-4, 図-5: 白色がミソ部分および変色部)。

c) 走査型電子顕微鏡による観察

乾湿履歴を与えたミソおよび乾湿履歴を与えていないミソを対象に走査型電子顕微鏡を用いてミソ表面の微細構造の観察と観察領域内の定量分析を行った。その結果、ミソは全体として蜂の巣のような穴が無数に開いた結晶が密集しており、その結晶が層状に並んでいた。あるいは、水が入り込めるような穴が無数にあるひだ状の結晶で構成されていることがわかった。また、定量分析結果より、すべての試料からFeが検出され、ミソにFeが含まれていることの確認ができた(表-1)。

(2) 乾湿履歴に伴う色調変化

蒸留水、希硫酸を用いた乾湿繰り返し繰り返し試験の各サイクルの炉乾燥後に分光測定試験を行った。分光測定試験の結果、浸漬条件や浸漬溶液の違いによる影響は見られず、大谷石表面を構成する鉱物の違いによる色調値の変化が見られた。用いた新鮮な大谷石試料(試料1~12)は、1サイクル目以降は、試料表面を構成する鉱物に関係なく、すべての試料が同様の变化を示す傾向を見せた。緑色系と赤色系の程度を示す a^* 値では、1サイクル目以降、色調値の減少傾向あるいは一定の値を推移する傾向が見られ、緑色系から赤色系への変化はあまり見られなかった。青色系と黄色系の程度を示す b^* 値では、すべての試料において値の増加が見られた(蒸留水: 図-6, pH5の希硫酸: 図-7)。 b^* 値において試料3, 試料9の1サイクル目における急激な色調値の増加は、試料表面に大きなミソがあったことが原因と考えられる(図-7)。 浸漬の際にミソがミソ周辺の基質部に流れ出し、試料表面にミソが付着したためと考えられる。急激な水分の浸透および乾燥を伴う条件では、色調値 a^* はあまり変化を見せず、色調値 b^* は青色系から黄色系への変化を見せることが分かった。分光測定器による色調値の測定とともに、肉眼による試料表面の観察も行った。その結果、色調値 b^* の変化は確認できたが、色調値 L^* および色調値 a^* の変化を確認することはできなかった。このことから、色調値による分析と肉眼による観察との間には差があり、数値での変化があったとしても肉眼では確認できない変化もあることが分かった。

(3) 乾湿履歴に伴う大谷石の構成鉱物の変化

大谷石の乾湿繰り返し試験後に各試料表面の基質部を削り取り、X線粉末回折試験およびX線粉末回折試験による簡易定量分析を行った。また、乾湿繰

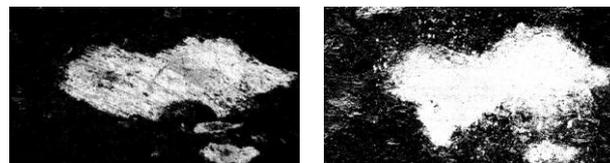


図-4 蒸留水滴下試料(左: 試験前, 右: 4サイクル目)

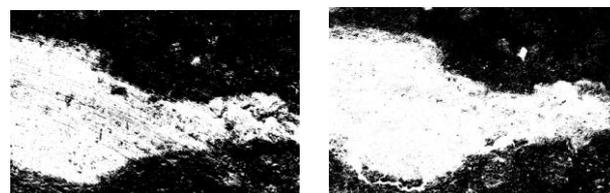


図-5 pH5の硫酸滴下試料
(左: 試験前, 右: 4サイクル目)

表-2 塩類析出試験での試料の観察結果

試料名	硫酸溶液噴霧後8週間経過した試料			
	2mg/lの硫酸溶液		20mg/lの硫酸溶液	
	色・状態	析出物	色・状態	析出物
アロフェン (栃木県鹿沼市産)	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
大谷石	緑色	変化なし	濃い緑色	白く細かい 斑点状の析出物
灰長石 (北海道フゴッペ産)	変化なし	変化なし	変化なし	白い析出物
クリノタイト (島根県玉造産)	変化なし	変化なし	変化なし	白い析出物
ミソ(大谷石)	緑色	変化なし	灰緑色	白く細かい 斑点状の析出物
モンモリロナイト (山形県大江月布産)	固形物	変化なし	固形物	粉末状の白い析出物

り返し試験に用いた試料と同様の採石後3カ月経過した試料を対象にX線粉末回折試験を行い、これを試験開始前の試料の鉱物組成とした。X線粉末回折試験の結果、試験前の試料では検出されなかったGoethite(ゲイサイト, 針鉄鉱: $\alpha\text{-FeOOH}$)が検出された。Goethiteは岩石中のFe成分が酸化することで生成される水酸化鉄(III)であり、黄褐色や赤褐色を呈する鉱物である。分光測定試験の結果を踏まえて考察すると、Goethiteの生成に伴い色調値 b^* が黄色系へと変化したと考えられる。

(4) 乾湿履歴に伴う浸漬溶液の変化

大谷石試料浸漬後の浸漬溶液を対象にICP発光分析を行った結果、すべての試料からNa, Si, Mn, S, Fe, Mg, Ca, Znが検出された。蒸留水に浸漬させた試料ではNa, Si, Mnの変化が見られ、pH5の硫酸に浸漬させた試料ではNa, Mn, Sに大きな変化が見られた(図-8, 図-9)。 検出されたNa, S, Fe, Mg, Caは、大谷石を構成する成分から溶出したと考えられる。一方でX線粉末回折試験の結果、Mnを含むAnorthite(灰長石: $(\text{Ca}_{0.715}\text{Mn}_{0.196}\text{Na}_{0.045})(\text{Al}_{1.911}\text{Si}_{2.08}\text{O}_8)$)が検出された。しかし、12個中1個の大谷石試料のみからの検出だったので、信頼性は低い。ICP発光分析の結果だけから見ると、大谷石を構成する主要な鉱物に含まれていないMnおよび浸漬溶液に不溶であるSiは、大谷石を構成する成分および特定の鉱物から溶出したとは考えにくい。X線粉末回折試験の結果を併せて検討すると、Siと

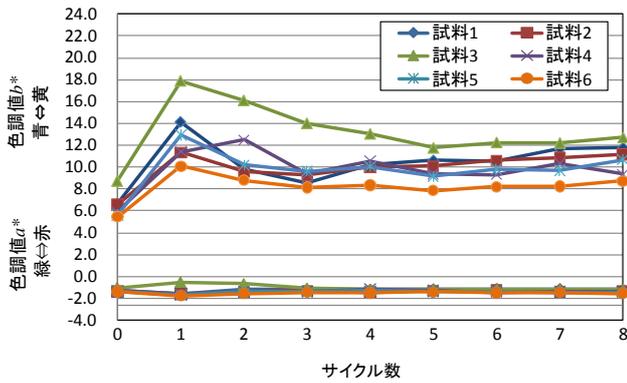


図-6 蒸留水に浸漬させた試料の色調値の変化

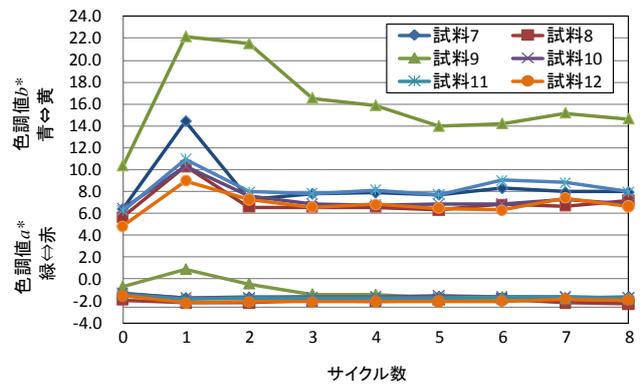


図-7 pH5の硫酸に浸漬させた試料の色調値の変化

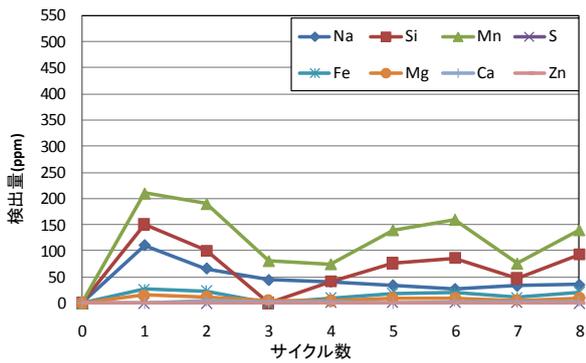


図-8 試料浸漬後の蒸留水のICP発光分析結果

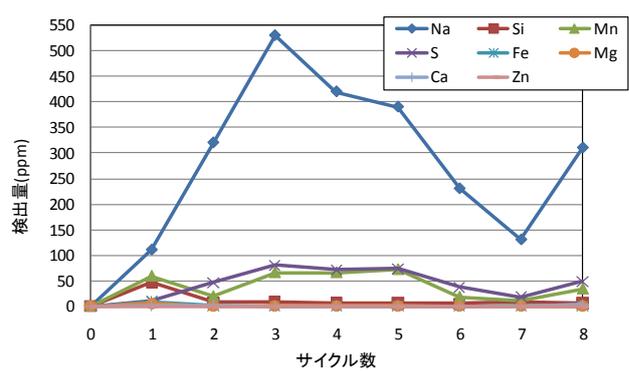


図-9 試料浸漬後のpH5の硫酸のICP発光分析結果

Mnは大谷石を構成する鉱物中に非結晶あるいは結晶度の低い状態で存在あるいは基質部をつなぐ鉱物に含まれている可能性がある。

(5) 塩類析出試験

塩類風化を強制的に発生させるために、選択した鉱物(表-2)に2mg/lの硫酸溶液、20mg/lの硫酸溶液の2種類を噴霧し、乾燥させた結果、目視による観察結果を表-2に整理した。アロフェン(栃木県鹿沼市産)以外の試料からは、それぞれ、色の変化、状態の変化、析出物が確認された。

5. 色調変化の原因および塩類風化について

(1) 大谷石の構成鉱物と色調変化の関係について

本研究では、風化に伴い大谷石に含まれるFeが酸化し、酸化鉄が生成することで大谷石の色調変化に影響を与えていると考えた。大谷石試料を対象に乾湿繰り返し試験を実施し、色調変化と大谷石を構成する鉱物の変化を分析した結果、色調値の変化においては黄色系と青色系の程度を表わす色調変化 b^* において、すべての試料が青色系から黄色系へと変化した。また、X線粉末回折試験の結果、Goethite(針鉄鉱)が検出された。Goethite(α -FeOOH)は岩石中のFe成分が酸化することで生成される水酸化鉄(III)であり、黄褐色や赤褐色を呈する鉱物である。これらのことから、大谷石試料を浸漬させたことで、大谷石中の鉱物に含まれる Fe^{3+} が酸化し水酸化鉄となり、

大谷石試料を炉乾燥させたことで大谷石試料中の水分が脱水しGoethiteが生成される。Goethiteは黄褐色あるいは赤褐色の沈殿となり試料表面に析出したことで、色調値 b^* において黄色系へと変化したと推定される。よって、大谷石中に含まれるFeの酸化が色調変化を起こす要因の一つであると考えられる。

(2) ミソが色調変化に与える影響について

大谷石試料のミソ部分およびミソ周辺の基質部に乾湿履歴を与え、Image-Proを用いて試料表面の観察を行った結果、ミソおよびミソ周辺でのひび割れ部分とミソ周辺での変色が確認された。また、画像全体に対するミソ部分および変色部分の面積比を測定した結果、時間経過に伴い面積比が大きくなっていることが確認できた。この結果から、乾湿履歴に伴いミソおよびミソ周辺ではひび割れが生じ、変色が広がることが確認できた。これらのことから、

- ① ミソの主鉱物であるMontmorillonite等の粘土鉱物が水分を吸収し膨潤することで、ミソ部分およびミソ周辺にひび割れが生じる。
 - ② ひび割れ部分に再び水分が浸透し、水分が蒸発することで試料表面に残ったFeが酸化し、ミソ周辺の基質部に黄色あるいは赤褐色の沈殿が生じる。
- ことで色調変化が起こると推測される。

(3) 塩類を析出した鉱物の観察

a) X線粉末回折試験

大谷石、およびその関連鉱物の塩類析出試験によ

り、それぞれの試料で、構成成分が変化したかどうかを調べるため、X線粉末回折試験を行った。その結果、20mg/lの硫酸溶液を噴霧した大谷石、2mg/l、20mg/lの硫酸溶液を噴霧した Clinoptilolite、20mg/lの硫酸溶液を噴霧したミソ（大谷石）のXRD分析結果から、石膏(Gypsum, 化学式： $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の硫酸塩鉱物)のピークが検出された。また、20mg/lの硫酸溶液を噴霧した灰長石（北海道フゴッペ産）のX線粉末回折試験の結果から、Alunogen (化学式： $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$)のピークが検出された。また、20mg/lの硫酸溶液を噴霧した Mont-morillonite (山形県大江月布産)のX線粉末回折試験の結果から、Thenardite(化学式： Na_2SO_4 の硫酸塩鉱物)のピークが検出された。

b) 走査型電子顕微鏡

アロフェン(Allophane)の定量分析結果から、Al(アルミニウム)の含有率が一番高く、次いでSi(ケイ素)の含有率が高かった。2mg/l、20mg/lの硫酸溶液を噴霧したあとも大きな変化は見られなかった。大谷石の定量分析結果から、Si(ケイ素)の含有率が一番高く、次にAl(アルミニウム)の含有率が高かった。また、20mg/lの硫酸溶液を噴霧した大谷石のSEM画像から、細かい板状、柱状、板状の結晶集合体(図-10)が確認され、これらの集合体の主成分はCa(カルシウム)とS(硫黄)であった。

硫酸溶液噴霧前の灰長石(アノーサイト, Anorthite, 北海道フゴッペ産)の定量分析の結果をみると、主にSi(ケイ素)を含んでいるが、硫酸溶液噴霧後は、Al(アルミニウム)とS(硫黄)が大部分を占めていた。また、硫酸溶液噴霧後の灰長石(北海道フゴッペ産)のX線粉末回折試験の結果から、Alunogen(アルノーゲン)【 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 】のピークが検出されたことから、Alunogen(図-11)が析出したと考えられる。

硫酸溶液噴霧後の Clinoptilolite(島根県玉造産)(図-12)からは、細かい板状の結晶(図-13)と板状の結晶(図-14)の集合体を確認でき、集合体の主成分は、Ca(カルシウム)とS(硫黄)を多く含んでいる。

硫酸溶液を噴霧する前のミソ(大谷石)の定量分析結果から、Si(ケイ素)とFe(鉄)、Al(アルミニウム)が大部分を占めていることが確認されたが、硫酸溶液噴霧後はCa(カルシウム)とS(硫黄)の含有率が増加している。SEM画像からも柱状の結晶が確認された。

硫酸溶液噴霧後の Montmorillonite(山形県大江月布産)のSEM画像から、針状の結晶が確認された(図-15)。硫酸溶液噴霧前や、2mg/lの硫酸溶液を噴霧したミソ(大谷石)は、Al(アルミニウム)やSi(ケイ素)が主成分であったが、この針状の結晶はNa(ナトリウム)とS(硫黄)が主成分である。また、X線粉末回折試験結果から芒硝石(Thenardite)【 Na_2SO_4 】のピークが検出されたことから、この結晶は芒硝石(Thenardite)であると考えられる。

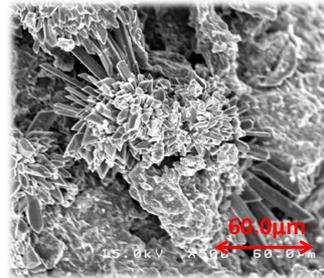


図-10 柱状の結晶集合体

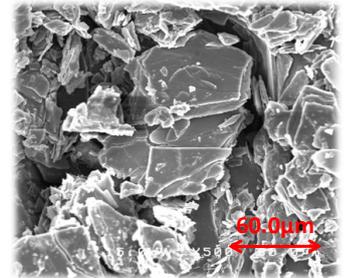


図-11 Alunogenの結晶

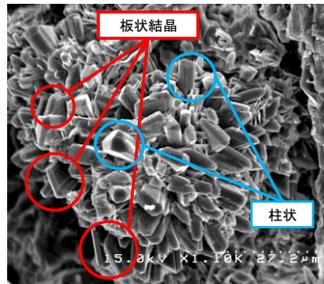


図-12 板状結晶の間隙から柱状の石膏が析出している様子

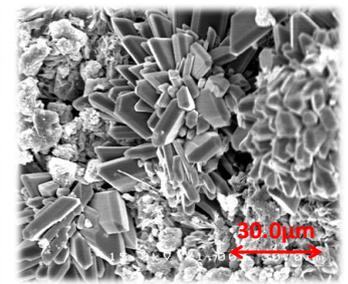


図-13 細かい板状の結晶集合体

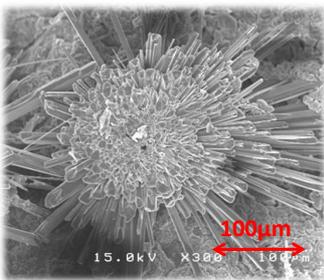


図-14 柱状の結晶集合体

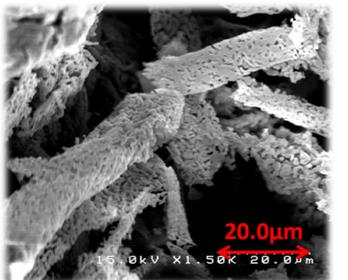


図-15 針状の結晶集合体

6. まとめ

(1) ミソの観察

ミソに含まれる鉱物を特定するため、新鮮な試料、採石後数週間経過した試料、採石後3カ月経過した試料からミソを採取しX線粉末回折試験を行った結果、すべての試料からMontmorilloniteとSaponiteが検出された。Feを多く含むとされるMontmorilloniteとSaponiteがミソに含有していることを確認することができた。湿潤および乾燥による影響を調べるために、大谷石試料のミソ部分およびミソ周辺の基質部に乾湿履歴を与え、Image-Proの機能を用いてミソ部分と変色部分について2値化を行い、画像全体に対するミソ部分および変色部分の面積比を測定した結果、時間経過に伴う面積比の増加が確認できた。また、ミソの構造を観察するため走査型電子顕微鏡を用いて乾湿履歴があるミソと乾湿履歴のないミソの観察を行った。その結果、ミソは全体として蜂の巣のような穴が無数に開いた結晶が密集している箇所と水分が入り込めるような穴が無数にあるひだ状の結晶で構成されている箇所があることが分かった。

(2) 乾湿繰り返し試験

a) 乾湿履歴に伴う色調値の変化

浸漬状態や浸漬溶液の違いによる試験条件の影響はなく、大谷石試料表面を構成する鉱物の違いによる変化が見られた。分光測定試験の結果、急激な水分の浸透および乾燥を伴う条件では、色調値 L^* は白色系から黒色系へ、色調値 a^* は赤色系から緑色系へ、色調値 b^* は青色系から黄色系へと変化することが分かった。

b) 色調変化における数値と肉眼での分析の違い

本研究では大谷石の色調変化を数値で表すために分光測定器を用いて測定するとともに、肉眼による試料表面の観察も行った。その結果、色調値 L^* および色調値 a^* の変化を肉眼の観察では確認できなかった。色調値 b^* の変化は、ミソ周辺や欠落部分等で薄茶色や黄土色に変色している箇所を確認することができた。このため、色調値による分析と肉眼による観察との間に差があり、色調値に変化があったとしても肉眼では確認できない僅かな変化もあることが分かった。

c) 乾湿履歴に伴う浸漬溶液の水質変化

浸漬溶液を対象にICP発光分析を行った結果、すべての試料からNa, Si, Mn, S, Fe, Mg, Ca, Znが検出された。検出されたNa, S, Fe, Mg, Caは、大谷石を構成する成分から溶出したと考えられる。SiとMnは蒸留水およびpH5の硫酸に不溶なことから、大谷石を構成する成分および鉱物から溶出したとは考えにくい。SiとMnについては大谷石を構成する鉱物中に非結晶あるいは結晶度が低い状態で存在、あるいは基質部をつなぐ水溶液中に可溶性の鉱物に含まれている可能性がある。

ICP発光分析では、浸漬溶液に大谷石試料を浸漬することで、ミソを構成する主要な鉱物に含まれるFeが溶脱され浸漬溶液中で検出されると考えていたが、蒸留水に浸漬させた試料、pH5の硫酸に浸漬させた試料ともに、検出されたFeは微量であった。

d) 乾湿履歴に伴う大谷石の構成鉱物の変化

試験前と試験後にX線粉末回折試験を行った結果、試験後の試料から試験前の試料からは検出されなかったGoethiteが検出された。水酸化鉄であるGoethiteが検出されたことから、大谷石試料中のFeの酸化が

確認できた。よって、Feの酸化により水酸化鉄であるGoethiteが生成し、大谷石表面に黄色あるいは赤褐色の沈殿をつくることで色調変化に影響を及ぼすと推定した。

(3) 塩類風化について

硫酸溶液噴霧後の、大谷石、クリノタイライト（島根県玉造産）、ミソ（大谷石）から確認された析出物の構成元素がCa（カルシウム）とS（硫黄）だったこと、それぞれの鉱物のX線粉末回折試験結果から、石膏(Gypsum)のピークが検出されたこと、Ca（カルシウム）とS（硫黄）の原子数濃度がほぼ1:1であったことから、それぞれの鉱物から確認された析出物は、石膏(Gypsum) $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ であると考えられる。このことから、Clinoptilolite $[\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_{17})\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ 中のカルシウムイオンと、ミソ（大谷石）中のカルシウムイオンが、硫酸 $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 中の硫酸イオンと化学反応、もしくはイオン交換を起こして、石膏が析出する原因であることがわかった。また、石膏が、Clinoptiloliteの板状結晶の間隙や、ミソ（大谷石）中の結晶の間隙から析出していることから、大谷石にもともとある結晶の間隙に硫酸イオンを供給する雨水などの液体が浸透し、石膏が析出することによって、間隙がさらに大きくなり、大谷石本来の結晶構造の結合力が弱まる可能性から、本来の結晶構造が崩れて風化に至る、ということがわかった。これが塩類風化の発生メカニズムであると考えられる。

参考文献

- 1) 瀬川隆大, 永岡智子, 清木隆文: 堆積軟岩の風化による表面色調および強度の変化に関する研究, 第34回岩盤力学に関するシンポジウム講演論文集, 土木学会 [自由投稿論文], pp.477-482, 2005.
- 2) 関川浩平, 清木隆文, 佐藤陽, 菊池健太: 風化に伴う大谷石の色調変化の原因に関する検討, 土木学会第37回関東支部技術発表会講演概要集, 2ps, CD-ROM, III-1, 2010.
- 3) 土質工学会 土のはなし編集グループ編: 土のはなしII, pp.32-39, 1979.

STUDY ON THE RELATION AMONG COLOUR TONE CHANGES AND MINERAL COMPONENTS FOR WEATHERING OF OYA TUFF

Aya NAKAZAWA, Ikue NAKAGAWA, Kenta KIKUCHI, Takafumi SEIKI

Oya tuff is easy to manufacture but also easy to degrade on its surface by weathering. This study focus on the colour tone change on the surface and salt weathering process with consideration to mineral components of Oya tuff. The authors have carried out XRD, EDX on SEM, ICP with dry-wet cyclic test, accelerating salt weathering test with spraying dilute sulfuric acid. For colour tone change, the Miso, which is a brownish spot of clay mineral in dried Oya tuff, strongly relates with colour tone change and the authors found a key mineral of its change, Goethite. For salt weathering crystalized Gypsum and Thenardite cause change of the crystal structures. The change eventually may induce surface delamination of Oya tuff bricks.