

色調還元に基づいた大谷石の色調変化の原因に関する検討

折笠 智紀¹・多田 海成²・清木 隆文^{2*}

¹首都高技術株式会社 (〒105-0001 東京都港区虎ノ門3-10-11 虎ノ門PFビル)

²宇都宮大学大学院 工学研究科 (〒321-8585 宇都宮市陽東7-1-2)

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

栃木県宇都宮市に産する大谷石(軽石火山礫凝灰岩)は硬岩に比べて軟らかく、風化の影響を受けやすく、それに伴って色調変化や岩石表面の剥離などの現象が多数報告されている。大谷石の色調変化については、その表面に鉄成分が存在するために変色する可能性が示唆されているが、未だ明確な原因が確認されていない。また、自然な色合いの変化は大谷石のもつ大きな特徴の一つであるが、色が一様に変化しないことは石材の品質として、色調に関する問題点も多い。そこで、本研究では大谷石表面に存在するとされている鉄成分の特定に重点を置き、変色した大谷石の色調を還元させた後、色調値の測定、構成鉱物の比較、表面構造の観察、構成元素の特定をすることによって、大谷石が変色する原因について検討する。

Key Words : *Oya tuff, colour tone change, colour tone reduction test, microscopic view iron componentss*

1. はじめに

栃木県宇都宮市北西部に位置する大谷地区は大谷石(軽石火山礫凝灰岩)の産地であり、これらは耐震性、耐火性に優れ、味わいのある自然な色合いを持つことで有名である。さらに、大谷石には虎杓(とらもく)と呼ばれる、採石当初から、それ以上変色が進行しない部位が存在し、これらは一般的な大谷石よりも強度が高いとされる。色調や強度など、同じ大谷石でありながら違いが生じる原因は、未だ明らかになっていない。また、大谷石の色調変化については、その表面に鉄成分が存在するために変色するとされ、その可能性が示唆されているが、未だ明確な原因が確認されていない¹⁾²⁾³⁾⁴⁾。自然な淡緑色からの色合いの変化は大谷石のもつ大きな特徴の一つであるが、その色が一様に変化せず変色の程度に差があるものや、変色速度が予測できないものなど、依然として色調に関する問題点も多い。そこで、大谷石が変色する原因の究明ならびにその特性把握を主な目的とする。このために、大谷石表面に存在すると推定される鉄成分の検出を主眼に置き、変色した大谷石の色調を還元させた後、色調値の測定、構成鉱物の比較、表面構造の観察、構成元素の特定を試みる。

2. 実験手順

(1) 概要

肉眼で確認できる程度に赤褐色に変色した大谷石試料に対して、色調還元試験により元の淡緑色に還元させた後、色調を定量化するため、分光測定器によって表面の色調値を測定した。この際、還元後の色調持続を確認するために、測定を2週間実施した。さらに、色調還元試験が大谷石表面の中で起こっているのか、薬品を塗布したことにより赤褐色部分が溶けて内部の新鮮な淡緑色の部分が露出しているのか疑問があったため、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, 以下 SEM)により塗布の前後の表面観察を行った。また、薬品を塗布した影響により大谷石表面の鉱物構造等が崩れ塗布の前後において強度に変化が出る可能性があるため、針貫入試験によって換算一軸圧縮強さを測定し、表面観察の結果と関連付けた。また、変色の原因を探るため、エネルギー分散型X線分析装置(Energy Dispersive X-ray spectromete, 以下 EDX)により大谷石の構成元素の特定をした後、定量定性分析を行った。そして、それらの構造がどのような鉱物から成り立っているかを明確にするため、X線粉末回折試験(X-Ray Diffraction meter test, 以下 XRD)を行った。さらに、大谷石表面に存在する鉄化合物の特定のために、XRDを用いて大谷石表面のピーク値と考えられる鉄化合物のピーク値を測定し比較を試みた。

表-1 液体サンプル

サンプル名	化学式
①ビタミンC*	C ₆ H ₈ O ₆
②クエン酸	C ₆ H ₈ O ₇
③シュウ酸	C ₂ H ₂ O ₄
④グルコン酸	HOCH ₂ (HCOH) ₄ COOH
⑤アンモニア水	NH ₃
⑥アセトン	CH ₃ COCH ₃
⑦酢酸	CH ₃ COOH

*ビタミンC：L-アスコルビン酸

(2) 液体塗布による色調還元試験について

大谷石は採石後、時間の経過と共に元の淡緑色から赤褐色に変色してしまうことが問題視されている。一方で、赤褐色に変色してしまった大谷石の表面色調は、レモン果汁をベースにした清涼飲料水で新鮮な頃のような淡緑色へと戻すことが可能であり、石材の専門業者の間で使用されている。既往の研究³⁾では、炭酸水、ビタミンC (L-アスコルビン酸水溶液)、クエン酸の3種類の液体サンプルに着目し、液体塗布試験を行っている。その結果、ビタミンC (L-アスコルビン酸水溶液)、クエン酸の2種類のサンプルについて効果が確認された。また、ビタミンCを塗布してから、大谷石試料表面に淡紫色の変色を確認された。これは、変色した大谷石表面に鉄が存在しているためとされている。そこで、本研究では、色調還元試験において、既往の研究³⁾で使用された液体サンプルと新たな液体サンプルで塗布試験を実施し、液体サンプルの色調還元の効果の有無と持続性を確認した。また、塗布による色調還元の効果がある場合、液体サンプルの成分が作用する仕組みとそのメカニズムの解明を試み、色調変化の原因について整理した。いずれの試料も、石材業者が切り出したもの、かつ屋外で保管されていた岩石で、自然乾燥状態にあるものである。また、肉眼で明らかに変色を確認できる採石後約1年経過した大谷石試料を実験に用いる。使用する液体サンプルを表-1に示す。なお、ここで使用した薬品は毒性が低く、天然材に近いものを使用した。①～④は還元剤として比較的認知されているため使用した。また、①、②は既往の研究通りの効果を示すのか、③、④は還元剤としての効果が見られるのか、⑤は大谷石中には鉄成分が存在するとされていたので、鉄(II)イオンにアンモニア水を加えると水酸化鉄(II)の緑白色沈殿を生じる、鉄(III)イオンにアンモニア水を加えると水酸化鉄(III)の赤褐色沈殿を生じるという実験より、その効果が確認するために、⑥は変色を一種の汚れと想定し、拭い去ることが可能か試した。また、⑦は自然から採取でき、効果があつた際には有効的に活用できることを想定してそれぞれを使用した。

(3) 分光測定試験について

この試験は、現場や供試体の風化程度を色調で判断するために、色調値を測定するものである。本研究では、風化に伴う大谷石の色調の変化また、還元後の表面の色調を数値で表すためにMINOLTA社製の分光測定器 CM-508iを用いて、試料の色調変化の測定を行った。分光測定器の色調表色系は、 $L^*a^*b^*$ である。ここに、 L^* 値は明暗の程度(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)を表わす指標となっている。この表色系を用いて、岩石の色調を数値で定量化して表現する。この表色系は、人が知覚できる僅かな色の差を見分けられる比較的簡単な表色系である。この表色系の他に、コンピュータ等で使用されているRGB表色系があるが、これはRGBと $L^*a^*b^*$ の変換式が必要になるため、本研究では、 $L^*a^*b^*$ を用いることとした。大谷石の各表面において、分光測定器で25点測定する。分光測定器が一回に測定可能な有効直径は8 mmであるため、少し余裕をみて各試料の対象範囲を60 mm×60 mmと設定した。また、得られた測定値の最大値、最小値から各3点を除外し、計19点の測定値の平均値を色調値とした。なお、測定回数と測定回数の内平均値として使用した値は平均値と標準偏差の関係から決定した。

(4) 電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM. EDX)について

この観察に使用される測定機は、SEMによって、種々の無機物質の形態を高倍率で観察することが可能である。また、EDXにより、観察領域内に含まれている元素を定性的、定量的に測定可能である。

このSEMにより、色調還元試験が大谷石表面下で行われているのか、薬品を塗布したことにより赤褐色部分が溶けて内部の淡緑色の部分が露出されているのではないか、見た目では確認できない色調還元前後の大谷石の試料表面の状態の確認、また、大谷石の構成元素の特定をした後、定量定性分析を行い大谷石表面の変色の原因の特定を目的とした。この観察、前節で使用した試料に対し各試験を行った後、表面の一部を採取しそれを対象試料とする。

(5) X線粉末回折試験について

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し、その回折方向と、回折強度は、物質特有のものである。また、回折強度のピークの高さは、試料の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。

大谷石は風化することにより、大谷石中の成分が変化しその影響で色調変化が起これと考えられている。そこで、対象試料の鉱物組成を調べることを目的とし、XRD試験を行った。

大谷石表面に存在するとされている鉄成分の特定のために、純粋な鉄化合物についても測定を試みピーク値が一致するかも確かめた。

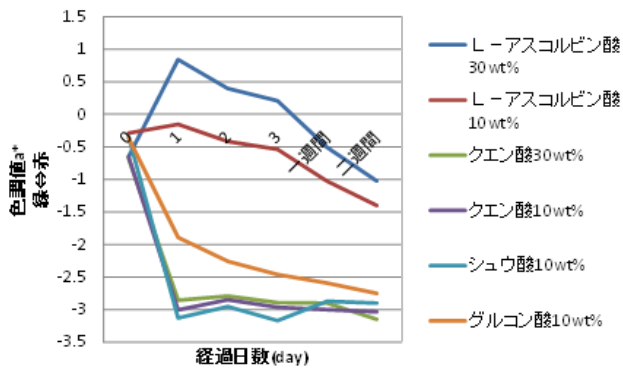


図-1 経過日数に伴う色調値の推移

(6) 針貫入試験について

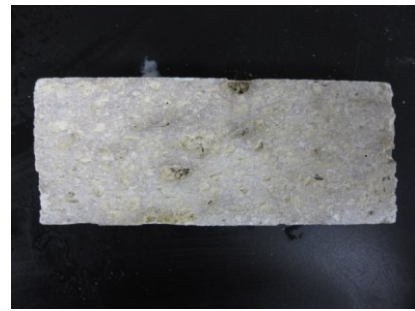
この試験で用いる試験機は、軟岩ペネトロ計ともいう。試験機の握り部には、針貫入勾配と換算一軸圧縮強さの相関図が装備されており、軟岩、安定処理した固結土等の一軸圧縮強さをサンプリングなしで、即座に判定できる。主に、トンネルやダム等の工事現場で、管理試験等に応用されている。通常、対象試料において、針が10 mm貫入したことを確認後、ペネトロメーターを静かに引き抜き、貫入力量を読むが、もし、岩石が硬く、10 mm貫入する前に貫入力量が100 Nに達した場合は、静かに引き抜き、貫入深さを記録する。その後、NP値（針貫入勾配）を算出（ $NP = \text{貫入力量} / \text{貫入量} [N/mm]$ ）し、強度インデックスより換算し、NP値より換算一軸圧縮強さ（ kN/m^2 ）を求める。この結果より、大谷石表面の色調還元前後の強度に違いがあるのか把握することを目的とする。

3. 観察・試験結果

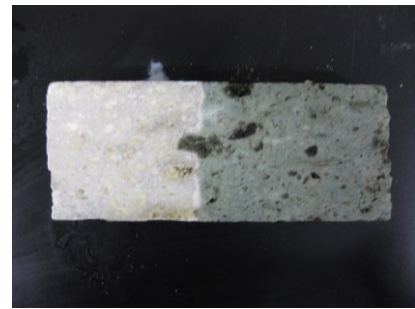
(1) 液体塗布による色調還元試験について

以下に色調還元試験に使用した液体サンプルと還元後の色調値の測定結果を示す(図-1)。なお、ここで使用した薬品は還元剤として比較的認知されていて、毒性が低く、天然材に近いものを使用した。液体サンプル塗布前(以下、塗布前)を0日とし、塗布後2週間とを比較すると塗布の前後で色調が還元されている。ここに、液体サンプル塗布による色調還元試験を行った結果の一例を示す(写真-1)。ビタミンC(L-アスコルビン酸水溶液)、シュウ酸は、効果が出るまでの時間として即効性であった。また、クエン酸、グルコン酸は遅効性であった。なお、アンモニア水、アセトン、酢酸においては効果が見られなかった。ここに、即効性とは液体を塗布した後、瞬時に淡緑色を呈することを意味するものとした。

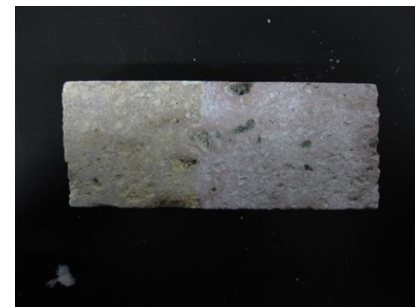
既往の研究³⁾に示されたとおり、ビタミンC塗布後に淡紫色の変色が確認できた。新鮮な頃の大谷石



(a) 液体塗布前



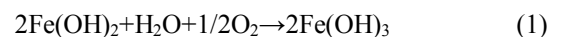
(b) 液体塗布直後



(c) 液体塗布1日後

写真-1 変色大谷石へのL-アスコルビン酸水溶液の塗布後の色調変化の様子

は淡緑色であるが時間の経過に伴い赤褐色に変色する。試料はこの赤褐色に変色したものを塗布前として使用し、ビタミンC塗布により瞬時に淡緑色を呈したがその後の経過に伴って淡紫色の変色が見られるようになる。ここで参考文献^{5),6)}より、大谷石表面が新鮮な頃の淡緑色から赤褐色に変色する要因として、大谷石中に微量に存在する水酸化鉄(II)が自然に晒され、時間の経過と共に水酸化鉄(III)が生成することで変色すると推定されるので、化学式より、



の反応が起こっている可能性が高い。一方で、色調還元は上記水酸化鉄(III)がビタミンC(L-アスコルビン酸)、シュウ酸、クエン酸、グルコン酸により還元されてIII価からII価へと転じ緑白色を呈する反応(2)式が起こっていると考えられる。

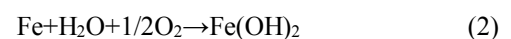


表-2 針貫入試験結果

試料名	換算一軸 圧縮強さ (MPa)	標準偏差	変動係数 [#]
塗布前	3.48	0.22	0.064
ビタミン C* 10wt%	3.32	0.17	0.051
ビタミン C* 30wt%	3.54	0.28	0.079
クエン酸 10wt%	3.63	0.16	0.045
クエン酸 30wt%	3.44	0.31	0.090
シュウ酸 10wt%	3.30	0.25	0.075
グルコン酸 10wt%	3.56	0.38	0.106

表-3 大谷石における各構造の構成比(%)⁴⁾

岩屑状	柱状	平滑	スポンジ
83.0	5.4	3.4	8.2

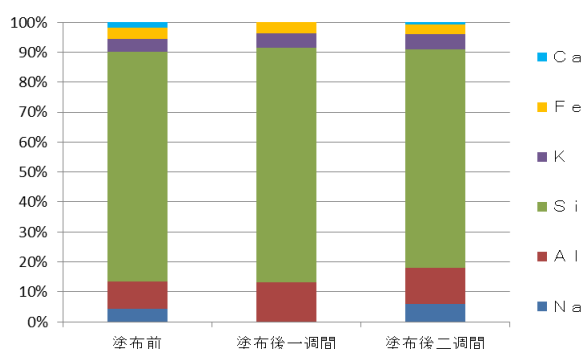


図-2 EDX によるシュウ酸塗布の際の元素定量分

また、ビタミン C を塗布した後、紫色を呈するのは、赤褐色から淡緑色に還元された後、水酸化鉄 (II) が再び酸化され微量に水酸化鉄 (III) が生成されたからと推定される。

(2) 針貫入試験の結果

針貫入試験の結果を示す (表-2)。塗布前と塗布後 2 週間において、換算一軸圧縮強さに大きな差は見られない。色調の変化が大谷石の表面で起こっているため、大谷石岩体そのものに影響を及ぼさないと考えられる。

(3) 電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, EDX) について

SEM により塗布の前後で試料表面を観察した結果、各試料から塗布の前後において大谷石特有の鉱物構造 (岩屑状, 柱状, 平滑, スポンジ状) が確認できた。これらの構造の構成比を表-3 に示す。ここで、大谷石特有の鉱物構造の例として沸石や石英などが挙げられる。写真-2 に試料表面を観察した際に確認できた鉱物構造の一例を示

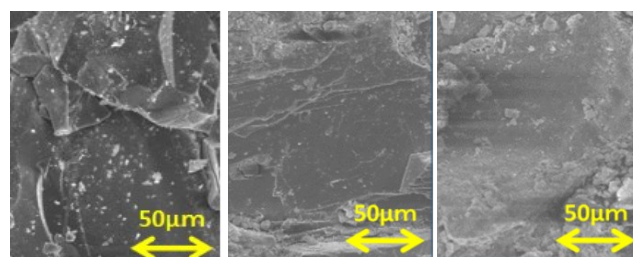


写真-2 シュウ酸塗布前後の大谷石表面の様子

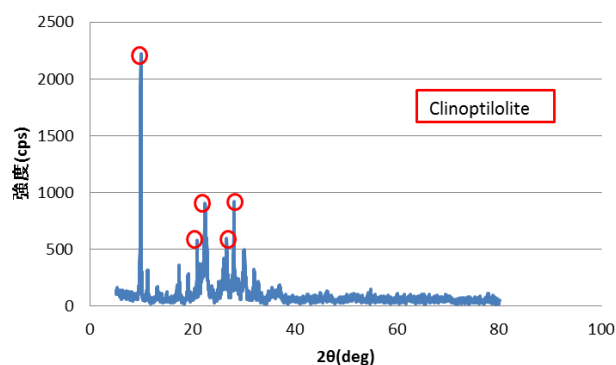


図-3 XRD による大谷石中の Clinoptilolite の検出

す。なお、SEM による観察の倍率は表面の全体構造が把握しやすい 300 倍とした。写真-2 は、一例としてシュウ酸塗布前後の試料表面であり、塗布の前後において大谷石特有の平滑な構造が確認できる。この平滑な構造は、石英など角錐状の鉱物表面である。石英は Si (ケイ素) が主要な鉱物要素であるため、図-2 の Si (ケイ素) の割合の多さからこのことが確認できる。

EDX による定量分析は、Si (ケイ素) の割合が高く (図-2)、次に Al (アルミニウム) が高い結果となった。これらは、XRD による含有鉱物の結果から得られた鉱物の化学式と一致する (図-3, 表-4)。

4. まとめおよび今後の課題

(1) まとめ

本研究では大谷石表面に存在するとされている鉄成分の特定に重点を置き、変色した大谷石の色調を還元させた後、色調値の測定、構成鉱物の比較、表面構造の観察、構成元素の特定をすることによって、大谷石が変色する原因の究明ならびにその特性把握を試みた。

経過日数に伴う色調値の推移 (図-1) より、L-アスコルビン酸を塗布した試料において塗布後 1 日の色調値が上がっている。これは、L-アスコルビン酸を塗布したことによって大谷石表面が淡紫色に変色したためである。この原因は、参考文献^{5),7)}より、(I) 式の反応が起こっていると考えられる。(I) 式より淡い緑色を呈する水酸化鉄 (II) が酸化され微量に水酸化鉄 (III) が生成され淡紫色に

表-4 同定された鉱物とその化学式

鉱物名(和名)	化学式
Clinoptilolite (単斜ブチロル沸石)	$(\text{Na,K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})20\text{H}_2\text{O}$
Quartz(石英)	SiO_2
Anorthite(灰長石)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Gismondine (ギズモンド沸石)	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$

なつたと推定される。その他塗布した試料に関して、色調値-3.00 前後に収束しているため効果に持続性があると考えられる。

写真-2 は、一例として、シュウ酸塗布前後の試料表面である。塗布の前後において大谷石特有の平滑な構造が見られることから表面における化学的反応によって色調が還元されたと考えられる。図-2 より、Si (ケイ素)の割合が一番高く、次に Al (アルミニウム)が高い結果となった。これは、含有鉱物の結果から得られた鉱物の化学式と一致する(表-1)。この結果として考えられるのは、鉱物組織を構成する主要構成要素が Si (ケイ素)であるためである。また、大谷石を構成する主要鉱物が沸石、石英、長石などであるため、それらを構成する元素の Si (ケイ素)、Al (アルミニウム)の割合が高くなったと考えられる。

大谷石中に存在するとされる鉄成分の特定のために鉄化合物のピーク値と大谷石のピーク値を XRD により測定した。図-4 より、一例として酸化水酸化鉄(III)のピーク値を比較の対象としたが、回折強度に差は見られるがほぼ同じ位置でピークが確認できる部分が存在した。また、この結果より L-アスコルビン酸を塗布したことによる変色から推定された水酸化鉄(III)の存在((I)式)の可能性が高いことが確認された。これより、大谷石が赤褐色に変色する要因として、大谷石中に微量に存在する水酸化鉄(II)が自然に晒され、時間の経過に伴って水酸化鉄(III)の生成する反応を起こすことが支配的であると考えられ、還元剤で緑白色の II 価に還元されることで大谷石表面の色調が元に戻ると推測される。

(2) 今後の課題

今回の色調還元試験では濃度を 10 wt%, 30 wt%と設定した。色調変化の防止手法の一つとして今回のように薬品を使用するならば、使用量を少なくしてコスト面等

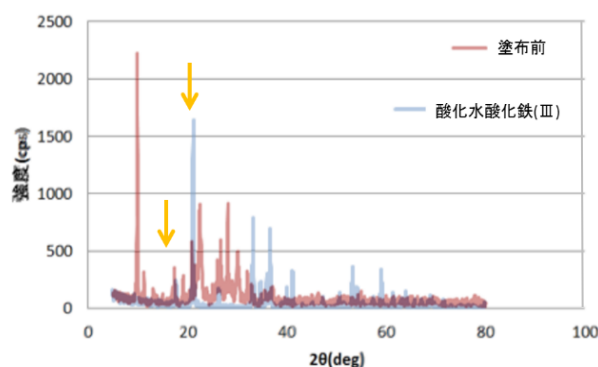


図-4 XRD による鉄化合物と大谷石の比較

を抑えることが必須である。これらを考慮した上で、濃度を 0.1 wt%, 0.5 wt%など比較的薄くして効果が見られるかの検討が必要である。また、塗布後の経過日数に伴う色調値の推移を確認する際、今回の測定では塗布後2週間までとしたが、還元後の色調を維持できる期間を確認するためには、1年、2年の長めのスパンで確認する必要がある。

参考文献

- 1) 瀬川隆太, 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, pp. 477-482, 2005.
- 2) 林 聖也, 高梨倫明, 佐藤陽, 清木隆文(2011): 大谷石類似石の工学的性質の比較と大谷石の自硬性に関する研究, 第 40 回岩盤力学に関するシンポジウム講演論文集, 土木学会, 6p., CD-ROM, pp.381-386, 2011.
- 3) 齊藤友彦, 井上達也, 中澤 彩, 清木隆文: 風化に伴う大谷石の色調変化の定量化とその原因究明の試み, 土木学会第39回関東支部技術発表会講演概要集, III-5, 2p, 2012.
- 4) 坂田裕樹, 島田大輔, 清木隆文: 大谷石と大谷石類似石の強度発現の仕組みに関する検討, 土木学会第 40 回関東支部技術発表会講演概要集, III-15, 2p, 2013.
- 5) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭 編: 『化学辞典』 東京化学同人 p.529, pp.703-704, 1994.
- 6) 改訂 3 版 化学便覧 基礎編 II 日本化学会 編 p.338, 339, 340, 1984.
- 7) 経済産業省・化学工業統計月報 (2014年1月確認)
<http://www.meti.go.jp/statistics/data/h2d4k00j.html>.

CONSIDERATION ON FACTOR FOR COLOUR TONE CHANGE OF OYA TUFF BASED ON COLOUR TONE REDUCTION PROCESS

Tomoki ORIKASA, Kaisei TADA and Takafumki SEIKI

Colour tone of Oya tuff is easily changed on the surface because of weathering from light green to red-brown. It is very serious for the mesons to product wall blocks and segments because of guaranteeing product quality. The colour tone of surface will change light greenish to red-brownish. The authors focus on key-factor of those phenomena based on chemical reduction test on the surface and microscopic view

of the Oya tuff. And then we also checked the influence to the process to the surface strength. We took into consideration to iron components and colour tone change based on needle penetration test, XRD, SEM observation, EDX. And we try to clear chemical reaction process of colour tone change of Oya tuff.