風化に伴う大谷石の色調変化の定量化とその原因に関する検討

宇都宮大学大学院　学生会員　○井上　達也
日東ベスト㈱　齋藤　友彦
宇都宮大学大学院　正会員　清木　隆文

1. 研究背景及び目的

栃木県宇都宮市は大谷石（流紋岩質熔結凝灰岩）の産地であり，味のある自然な色合いを持つことで有名である．よってこの岩石は主に建築材料として広く利用されてきた．しかし現場では，色が一様に変化せず変色の程度に差が生じてしまうものや，変色速度が予測できないものなど，未だ色調に関する問題点も多い．そこで本研究では「どこの時点から色調がおこるのか」という変色域の決定と，色調の還元過程から，大谷石が変色する原因およびその特性把握を主な目的とする．

2. 試験概要

2.1 分光測定試験

この試験は，対象物に光を照射して反射光を取り込み，その光の波長から色調を数値として検出する，分光測定器（MINOLTA社製 CM-508i）を用いて色調変化の定量化を試みた．試験の対象とした試料を**表−１**に示す．

表−1 分光測定試験対象試料表

試料名	保存環境
① 採石後1週間経過した試料(ミソ無)	屋内
② 採石後1週間経過した試料(ミソ有)	屋内
③ 虎杢（とらもく）	屋内
④ 採石後1ヶ月経過した試料	屋内
⑤ 採石後3ヶ月経過した試料	屋内
⑥ 採石後6ヶ月経過した試料	屋内
⑦ 採石後9ヶ月経過した試料	屋内
⑧ 採石後12ヶ月経過した試料	屋内
⑨ 採石後12ヶ月以上経過した試料	屋外

本試験によって測定した色調値と，実際に肉眼で見た変色度合の二つを総合的に比較して，経過日数と色調変化の関係性と，どの時点から変色したといえるか，という変色域の決定を目的とする．また，採石後も比較的変色しにくいとされる虎杢(とらもく)の色調値との比較を視野に入れて試験を行った．

2.2 液体サンプル塗布による色調還元試験

採石後時間が経過し，赤褐色に変色した大谷石表面の色調は，レモン果汁ベースの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，石材の専門業者間では実際に業務で使用されている．そこで本試験では，変色した大谷石石材に数種類の液体を塗布し，液体塗布後の色調変化を比較することで，色調を還元する成分の特定を目的とする．また，大谷石表面の色調を，変色後（赤褐色）から，変色前（淡緑色）に戻す工程から，変色の原因と赤褐色を呈する成分の特定を目的とする．試験対象とした試料には，採石後 12 ヶ月以上経過した明らかに赤褐色に変色した大谷石試料を用いた．

3. 試験結果および考察

3.1 分光測定試験について

縦軸に色調値 a^*，横軸に経過日数(day)をとったグラフに，対象試料①～⑨について測定した平均色調値 a^* をプロットした（**図−1**）．ここで色調値 a^*は，プラスの値が大きければ赤が，マイナスの値が大きければ緑が強くなることを表す．試料①，②と試料④～⑦を比較するとその色調値に差が生じた．また，試料④～⑦と試料⑧，⑨の間にはさらに大きな色調値の差が生じた．

この結果から，色調値は採石から 1 ヶ月の間に緑色系から赤色系に推移し，採石から 9 ヶ月以降にさらに赤色系へと推移すると推測する．肉眼での比較においても，試料①，②は淡緑色を呈し，試料④～⑦はやや赤褐色を呈していることが観察できた．

さらに試料①と②について，平均色調値 a^*を約 1 ヵ月間計測した．その結果，試料①，②の平均色調値 a^*は, 1 ヶ月で−2.06 から−1.73 まで推移した. 試料④（採石後 1 ヶ月経過）の色調値−0.85 と比較すると，試料①，②の色調値の推移量は大きくない結果となった．しかし，肉眼での比較において試料①，②は 1 ヶ月でやや赤褐色を呈することが確認できた．この結果より，平均色調値の変色域は$(-2.06<a^*<-1.73)$程度であり，この変色域内で肉眼でも確認可能な色調変化が起こったとするしきい値となることが推測される．試料③(虎杢)に関して，試料⑧と比較すると，同程度の経過日数でも，圧倒的に試料③の色調値が低い事が確認できた．

キーワード　大谷石　色調変化　色調還元
連絡先 〒321-8585 栃木県宇都宮市陽東 7-1-2 宇都宮大学大学院工学研究科 岩盤工学研究室
TEL：028-689-6218

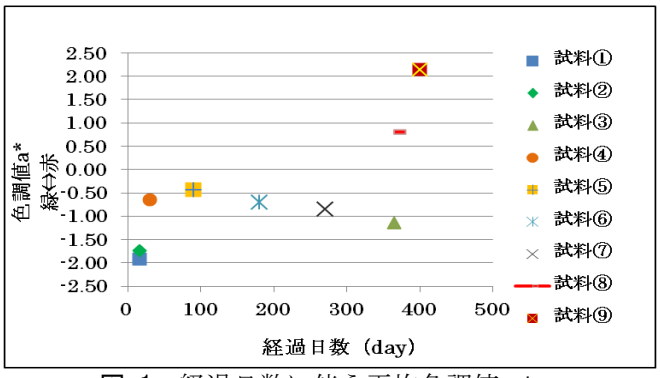

図-1　経過日数に伴う平均色調値 *a**

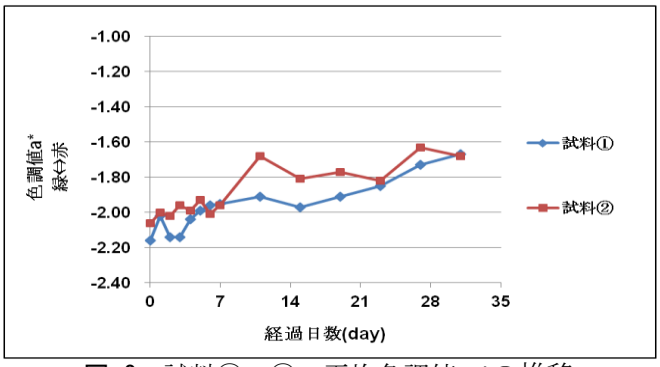

図-2　試料①，②の平均色調値 *a**の推移

3.2　液体塗布による色調還元試験

数種類の清涼飲料水を塗布した結果，炭酸水，ビタミン C, クエン酸の三つの成分が還元作用の要因ではないかと推測した．そして，それぞれの液体を塗布した結果，効果時間に差はあったが，ビタミン C（L－アスコルビン酸）とクエン酸は変色した大谷石の色調を新鮮な頃の淡緑色に戻すことが確認できた（表-2）．

表-2　液体塗布試験結果

液体サンプル名	効果の有無 効果時間	色調値の変化	
		前	後
炭酸水	効果無	1.59	1.67
L-アスコルビン酸 (ビタミン C)水溶液	即効性	1.11	－3.86
クエン酸水溶液	遅効性	1.45	－2.58

また L-アスコルビン酸，クエン酸はともに還元剤であるため，試料に希塩酸(質量比 10%濃度)を塗布し，同様の色調還元が起こるのかを検討した結果，試料は淡緑色を呈した．さらに所々黄褐色に変色している様子が見られた（図-3）．これらは L－アスコルビン酸，クエン酸のどちらでも見られなかった反応であることから，黄褐色の変色は塩素(Cl)に関係があると思われる．

ここに参考文献[1)]より

$Fe+2HCl \rightarrow H_2+FeCl_2$【淡黄色】　(1)

$2FeCl_2+Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$【黄褐色】　(2)

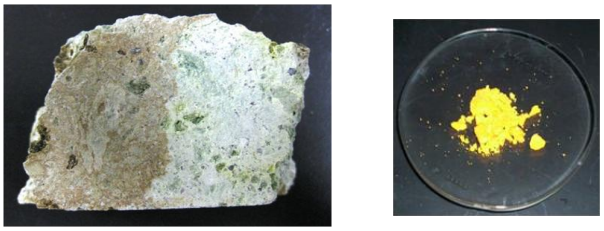

図-3　左：希塩酸塗布試料（試料右半分に塗布）
右：塩化鉄(Ⅲ）六水和物 [1)]

(1)式で生じた塩化鉄（Ⅱ）の無水物は淡黄色粉末で，さらに反応が進むと(2)式の反応が起こり，図-3 のような黄褐色を呈す．よって，大谷石表面には鉄(Fe)が存在すると推測される．よって，参考文献 [1)]より

$Fe(OH)_2+H_2O+1/2O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3$【赤褐色】　(3)

と反応が記述できる．自然界では(3)式の反応が起こっている可能性が最も高い．しかしながら，鉄化合物は岩石に含まれていると思われるため，純粋な水酸化鉄（Ⅱ）ではなく，他の化合物（水和物等）と混在していると考えられる．また，赤褐色に変色した大谷石試料表面の鉄元素の存在も確認された[2)]．

4.　まとめ

経過日数と色調値の変化の関係と，色調値と肉眼で確認できる色調を総合的に判断した事で，色調変化の変色域のしきい値の設定が可能になった．また，色調を還元する工程より，鉄元素が大谷石を赤褐色に変色させる要因の一つとなる可能性が確認された．

5.　今後の課題

・変色域の特定について

今回推定した変色域は，ミソの含有量が異なる場合であっても適応されるのか検討し，肉眼でも確認可能な変色域の明確化を図ることが課題である．

・変色原因について

具体的な鉄化合物の特定，鉄の酸化還元速度と液体塗布による即効性，遅効性との関連性，鉄元素の含有量について，元素分析のサンプル数を増やすことが課題である．

参考文献

1)経済産業省HP・化学工業統計月報　（2012年1月確認）
http://www.meti.go.jp/statistics/data/h2d4k00j.html

2)木村理沙子，高葉悠，清木隆文: 大谷石の岩石構造推定に関する試み，土木学会第 39 回関東支部技術発表会講演概要集，Ⅲ-4，2012.