# 色調還元試験による大谷石の色調変化の原因究明

首都高技術(株) 折笠 智紀
宇都宮大学大学院 学生会員 多田 海成
宇都宮大学大学院 正会員 ○清木 隆文

## 1. はじめに

栃木県宇都宮市は代表的な堆積軟岩である大谷石(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．また，大谷石は硬岩に比べて軟らかく，加工しやすい点から，主に建築材料として広く利用されてきた．その一方で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．また，大谷石の風化に伴う色調変化の原因究明のために様々な液体サンプルを用いて大谷石表面に塗布し，その還元後の色調の様子から明らかにしようとする研究[1]も行われている．

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と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．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の究明ならびにその特性把握を主な目的とする．

## 2. 研究手順

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，還元後の色調がどのくらい持続するものなのか，測定を2週間に渡り行った．さらに，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と疑問があったため，走査型電子顕微鏡(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消滅し塗布の前後において強度面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．

変色の原因を探るため，エネルギー分散型X線分析装置(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(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．

## 3. 観察・試験結果

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整理して示す(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おり，毒性が低く，天然材に近いものを採用した．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とがわかる．また，針貫入試験を実施した結果(表-1)，液体サンプルの塗布前後2週間において大きな差は見られなかった．

表-1 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C10wt% | 3.32 | 0.17 | 0.051 |
| ビタミンC30wt% | 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 |

*ビタミンC：L-アスコルビン酸

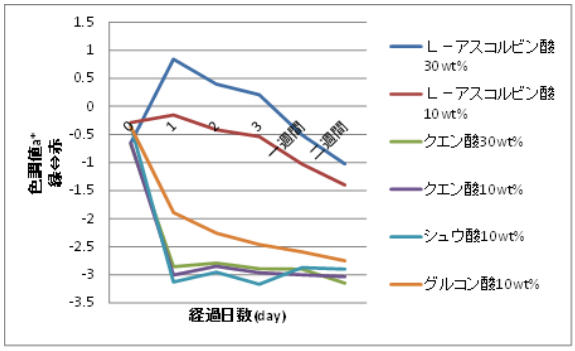


図-1 経過日数に伴う色調値の推移

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が確認できた．なお，大谷石における各構造の構成比(%)を表-2に示す．ここに，構成比とは，大谷石においてどのくらいの割合で対象の構造が存在するかを表す1つの指標である．この構成比と今回観察できた構造を比較したところ一致していた．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の鉱物が挙げられる．図-2～4に試料表面を観察した際に確認できた鉱物構造を示す．一例として，シュウ酸塗布前後の試料表面を示す．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-5のSi(ケイ素)の割合の多さからそれが確認できる．

キーワード 色調還元試験，大谷石，風化，SEM画像，EDX，針貫入試験
連絡先 〒321-8585 宇都宮市陽東7丁目1番2号 宇都宮大学大学院工学研究科 E-mail：tseiki@cc.utsunomiya-u.ac.jp

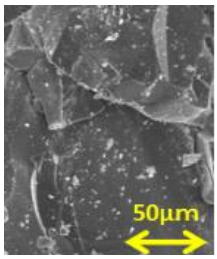


図-2
塗布前

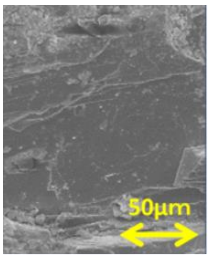


図-3
塗布後 1 週間

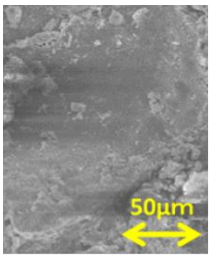


図-4
塗布後 2 週間

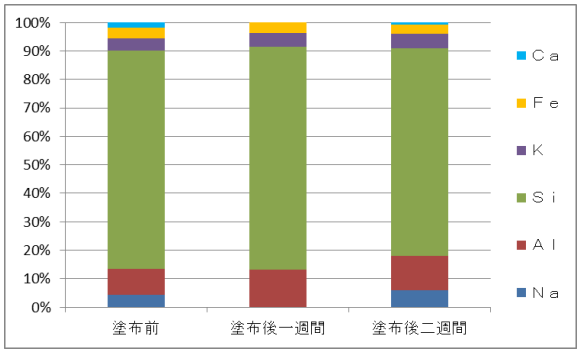


図-5 シュウ酸塗布の際の元素定量分析結果

表-2 大谷石における各構造の構成比(%)[2)]

| 岩屑状 | 柱状 | 平滑 | スポンジ |
|---|---|---|---|
| 83.0 | 5.4 | 3.4 | 8.2 |

EDX による定量分析は，Si(ケイ素)の割合が高く(図-5)，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(表-3)．

## 4. 考察・まとめ

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とがわかる．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．この原因として考えられているのは，参考文献[3),4)]より，

$$Fe(OH)_2+H_2O+1/2O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3 \quad \cdots(1)$$

と考えられる．(1)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なったと推定される．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．

図-2～4 は，一例として，シュウ酸塗布前後の試料表面を示したものである．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-5 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-3)．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-6 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．その結果，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された．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((1)式)する可能性が高いことが確認された．これにより，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)が自然にさらされ，時間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．

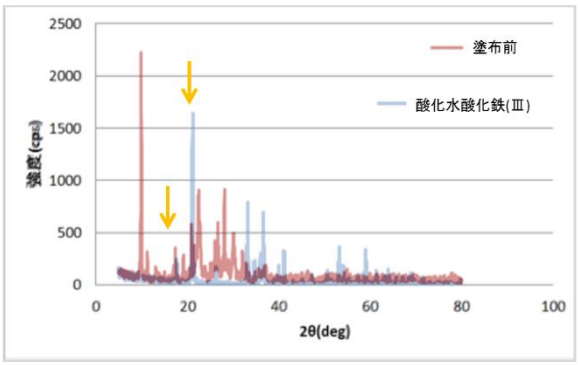


図-6 鉄化合物と大谷石のピークの比較

表-3 同定された鉱物とその化学式

| 鉱物名(和名) | 化学式 |
|---|---|
| Clinoptilolite (単斜プチロル沸石) | $(Na,K)_6(Al_6Si_{30}O_{72})20H_2O$ |
| Quartz(石英) | $SiO_2$ |
| Anorthite(灰長石) | $CaAl_2Si_2O_8$ |
| Gismondine (ギズモンド沸石) | $Ca[Al_2Si_2O_8]\cdot 4.5H_2O$ |

## 5. 今後の課題

今回の色調還元試験では濃度を 10wt%，30wt%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等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 0.1wt%，0.5wt%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) 齋藤友彦，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-5，2012.

2) 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-15，2013.

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

4) 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.529，703-704，1994.