

## 大谷石の化学的風化による力学的性質の変化予測について

宇都宮大学大学院 学生会員 ○佐藤 陽  
宇都宮大学大学院 正会員 清木 隆文

## 1. はじめに

岩石表面に石膏などの硫酸塩鉱物を析出する塩類風化は、盤膨れや建築物の劣化の主要因として、各地で報告されている<sup>1)</sup>。塩類風化とは、岩石中の空隙間を移動している溶液が蒸発し、石膏(gyp- sum) ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )などの二次鉱物が析出して、その際に生じる結晶圧とともに、周囲の岩石を破壊していく現象である。この石膏などの二次鉱物が析出する塩類風化のメカニズムとして、岩石の置かれた環境の変化に伴い、堆積岩に微量に含まれている黄鉄鉱の酸化などの化学的風化が生じ、それに伴い方解石が溶解することによって、石膏が析出し、岩石の風化が進行すると考えられている。また、他の供給源としては、雨水や地下水による硫酸イオンの供給<sup>2)</sup>、ゼオライトや粘土鉱物のイオン交換による、カルシウムイオン、ナトリウムイオンの供給も塩類風化に影響を及ぼす可能性があると考えられる。栃木県宇都宮市で産出される大谷石(流紋岩質熔結凝灰岩)は、硬岩と比較しても軟らかく、加工しやすい一方で、風化の進行が早いため、強度低下や変色、硫酸塩鉱物の析出や岩石表面の欠落がみられる。これまでの研究では、外気にさらされている大谷石の壁面において、石膏やミラビル石 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )あるいはテナルダイト( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )が析出していることが確認されている<sup>3)</sup>。

本研究では、大谷石地下採掘場から切り出されて間もない新鮮な試料(以下、新鮮な試料)において、石田らの微細黄鉄鉱抽出法<sup>4)</sup>により、塩類風化の要因と考えられている、黄鉄鉱(pyrite)の抽出を試みた。また、黄鉄鉱抽出法により、抽出した鉄などの重鉱物の特定を行うため、走査型電子顕微鏡による試料の観察、X線粉末回折試験による構成成分の特定を行った。雨水や地下水による硫酸イオンの供給も考えられることから、新鮮な大谷石に蒸留水と硫酸をそれぞれ噴霧し、塩類が析出するか試みた。塩類の析出を確認した試料において、X線粉末回折試験と針貫入試験を行い、試料表面の強度と構成成分の関係を考察した。また、大谷石の主成分である、クリノプチロライト系ゼオライトと、スメクタイトなど

キーワード 塩類風化 大谷石 石膏 X線粉末回折試験  
連絡先 〒321-8585 栃木県宇都宮市陽東7丁目1番2号

の粘土鉱物からイオン交換により、カルシウムイオン、ナトリウムイオンが、供給されていることを確認するとともに、イオン交換を行い、得られた溶液にICP発光分析を行うことで、イオン交換によって溶出した元素の定量化を試みた。また、以上の観察、試験より、大谷石の風化のメカニズムを考察した。

## 2. 対象とした現場における大谷石の風化と採取について

## (1) 観察・試験で用いた試料

本研究で、観察、試験に用いた、試料は切り出して間もない大谷石の新鮮な試料を採取した。この採取した試料は、切り出して年月が経過するとともに、色調が変色し、石膏が析出することが確認されている。

## 3. 観察分析と室内試験

## (1) 観察分析について

## a) 走査型電子顕微鏡による観察分析

走査型電子顕微鏡(FE-SEM.EDX)による観察分析を行い、観察領域に含まれている元素を定性的調べた。

## (2) 室内試験について

## b) 黄鉄鉱抽出試験

大谷石試料が炭酸塩鉱物を含むことも考えられるため、前処理の段階で、希塩酸により、炭酸塩鉱物の溶出を行った。希塩酸処理後、濃度3%のフッ化水素酸(以下、HF)を用い、ガラス質の溶出を行った。HF処理後、1.1.2.2-テトラブプロモエタンを用いて、重鉱物の分離を行うことで、黄鉄鉱や他の重鉱物の抽出を行う。

## c) X線粉末回折試験

大谷石が風化することにより、成分が変化していると考え、X線粉末回折試験を行い、化学組成の変化を調べた。

## d) 外的要因による塩類の析出確認試験

10m×15cm×15cmの新鮮な大谷石に対して、蒸留水、雨水の硫酸濃度と仮定した2mg/lの硫酸溶液、雨水

の硫酸濃度の10倍と仮定した20mg/lの硫酸溶液の3種類を毎日50ml噴霧し、1週間ごとに表面を削り、試料を採取した。また、2mg/lの硫酸に大谷石の試料を底面から2cm浸すことで、毛管現象による塩類の析出についても確認を行った。試験は7週間行った。

e) pHの違いによる塩類の析出試験

5m×5cm×5cmの新鮮な試料に対して、pH2, 3, 4, 5の4種類の硫酸を用いて、毎日10ml噴霧することで、塩類の析出確認と、強度の変化を調べる。針貫入試験は、5日ごとに行い、採取した試料において、X線粉末回折試験を行うことで、塩類の析出を確認する。試験は15日間行った。

f) 大谷石のイオン交換量測定試験

5m×5cm×5cmの新鮮な試料に対して、pH3の硫酸1ℓに浸け、イオン交換を行う。24時間ごとに、大谷石試料を新たに用意したpH3の硫酸1ℓに浸け、イオン交換を行う。試験は10日間行った。

4. 試験結果と考察

(1) 黄鉄鉱抽出試験で抽出した重鉱物について

大谷石の新鮮な試料について、黄鉄鉱抽出試験を行い、抽出した重鉱物について、X線粉末回折試験を行った。その結果、試料からは黄鉄鉱は検出されなかった(図-1)。X線粉末回折試験の定性分析から、今回抽出された重鉱物の1つは、マグネタイト( $Fe_3O_4$ )と考えられる。黄鉄鉱が含有されることを確認する目的で、抽出した試料に対して、走査型電子顕微鏡による観察分析を行った。その結果、今回の観察分析では、黄鉄鉱を確認することはできなかった(図-2)。

(2) 外的要因による塩類の析出確認試験について

1週間ごとに採石場から採取した大谷石試料に対し、X線粉末回折試験を行った結果、蒸留水と2mg/lの硫酸を噴霧した試料では、7週目までは、石膏などの塩類の析出を確認することはできなかった(図-3, 図-4)。20mg/lの硫酸を噴霧した試料において、X線粉末回折試験を行った結果、3週目以降の試料から、石膏が検出された(図-5)。2mg/lの硫酸に浸した試料において、X線粉末回折試験を行った結果、4週目以降の試料から、石膏が検出された(図-6)。

(3) pHの違いによる塩類の析出試験

5日ごとに採取した試料に対し、X線粉末回折試験を行った結果、pH5を噴霧した試料では、15日目以降の試料から、pH2, pH3, pH4を噴霧した試料では、5日目以降の試料から、石膏が検出された(図-7~図-10)。

(4) 大谷石のイオン交換量測定試験

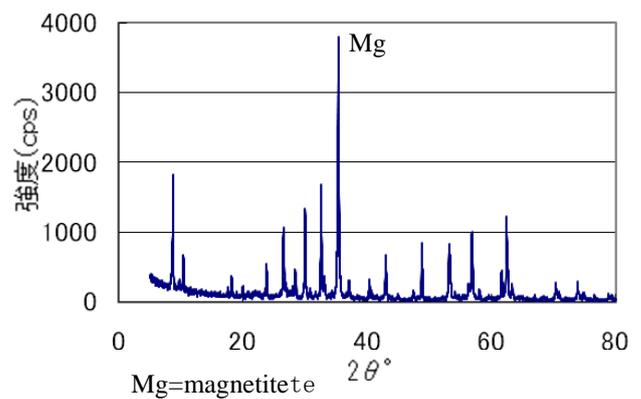


図-1 新鮮な大谷石の重鉱物試料

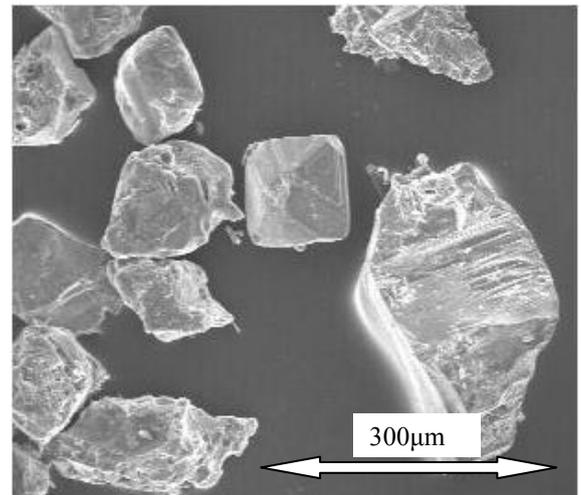


図-2 黄鉄鉱抽出試験により抽出した試料

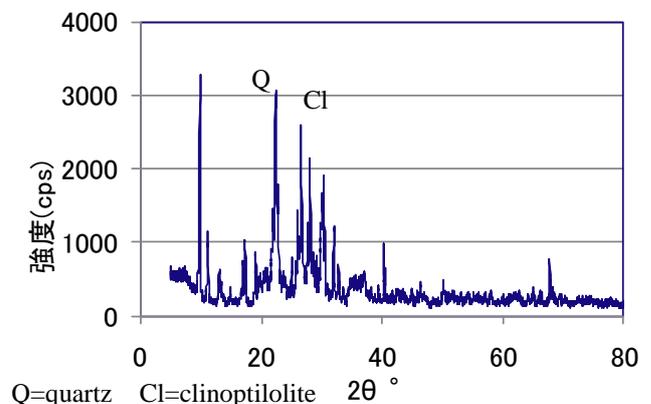


図-3 蒸留水を噴霧した試料(7週間経過)

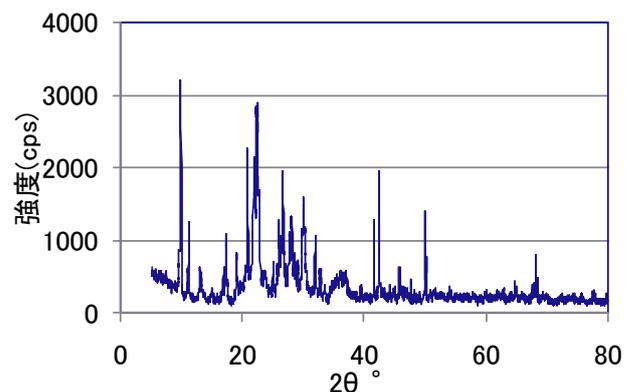


図-4 2mg/lの硫酸を噴霧した試料(7週間経過)

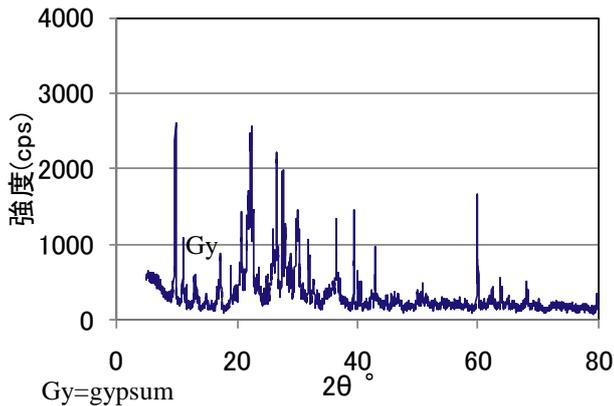


図-5 20mg/lの硫酸を噴霧した試料(3週間経過)

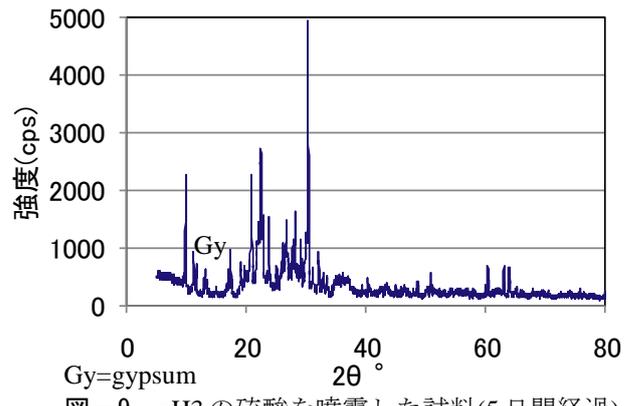


図-9 pH3の硫酸を噴霧した試料(5日間経過)

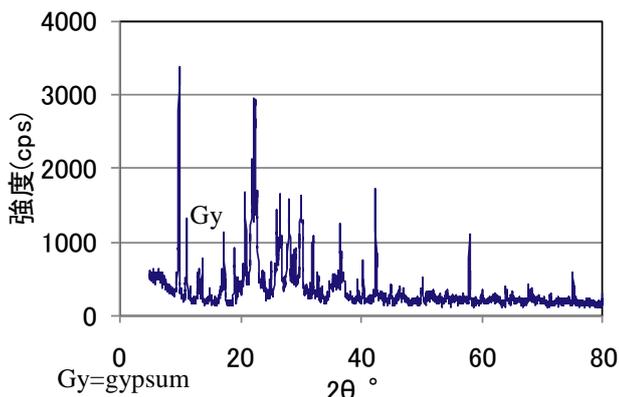


図-6 2mg/lの硫酸に浸した試料(4週間経過)

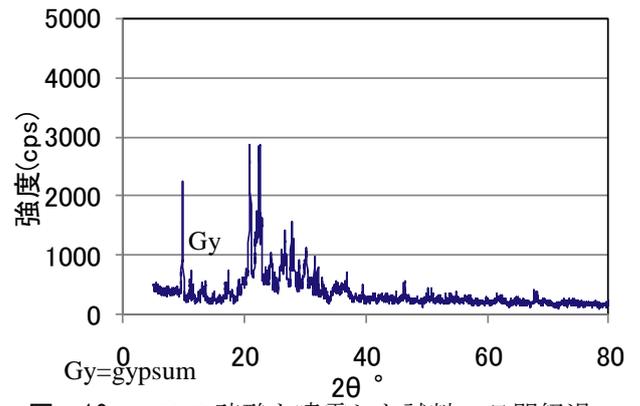


図-10 pH2の硫酸を噴霧した試料(5日間経過)

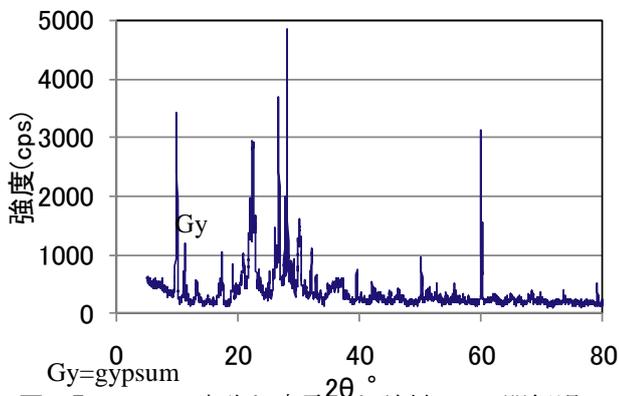


図-7 pH5の硫酸を噴霧した試料(15日間経過)

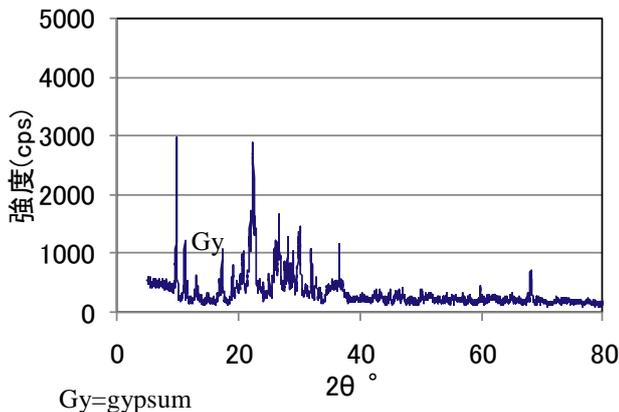


図-8 pH4の硫酸を噴霧した試料(5日間経過)

5cm×5cm×5cmの大谷石の新鮮な試料を、pH3の硫酸溶液1ℓに浸すことで、イオン交換を行うと考えられる。実験で得られた溶液を対象に、ICP発光分析を行うことで、イオン交換によって溶出した元素の定量を試みた(図-11、図-12)。溶出期間は10日間行い、24時間ごとに試料を採取し、試験を行った。分析の結果、カルシウム、ナトリウムとも、試料を硫酸に浸すことにより、溶出することが確認できた。

### 5. まとめ及び今後の課題

#### (1) まとめ

##### a) 実験結果について

走査型電子顕微鏡による観察及び、X線粉末回折試験において、黄鉄鉱の確認を行ったが、今回の実験では、黄鉄鉱を確認することはできなかった。黄鉄鉱抽出試験で抽出された、重鉍物について、X線粉末回折試験を行ったところ、重鉍物の主要なものの一つとして、マグネタイトが検出された。外的要因による塩類の析出確認試験について、20mg/lの硫酸を噴霧した試料においては3週目以降から、2mg/lの硫酸に浸した試料においては4週目以降から、X線粉末回折試験において、それぞれ石膏が検出された(図-5、図-6)。蒸留水と2mg/lの硫酸を噴霧した試料では、7週目まで、石膏などの塩類の析出を確認することはできな

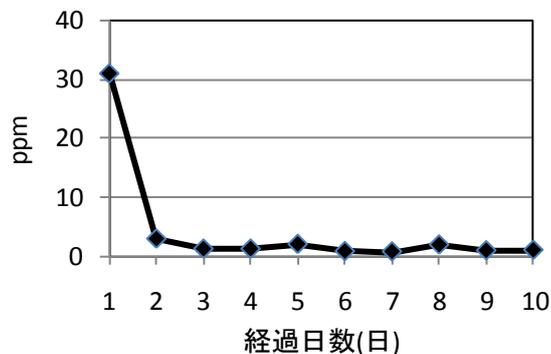


図-11 5cm角の大谷石を浸けた溶液の経過日数とカルシウムイオンの検出量の関係

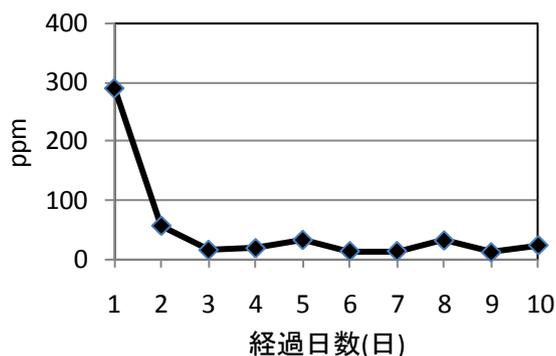


図-12 5cm角の大谷石を浸けた溶液の経過日数とナトリウムイオンの検出量の関係

かった(図-3, 図-4). 20mg/lの硫酸を噴霧した試料と2mg/lの硫酸に浸した試料から, 石膏が析出したことにより, 硫酸イオンが外部から供給されても, 石膏などの塩類が析出すると考えられる. 2mg/lの硫酸を噴霧した試料が7週目までで, 塩類の析出が確認できなかった理由は, 7週間という期間の短さにより, 分析に耐える量が析出するに達していないことなどが考えられる. pHの違いによる塩類の析出試験において, pHの異なる硫酸を噴霧した試料において, いずれの試料からも石膏の析出を確認することができた. pH5を噴霧した試料からは, 15日目以降の試料から, pH2, pH3, pH4の試料からは5日目以降の試料から石膏が析出した. これより, 石膏の析出については, ある一定量の硫酸が大谷石に入り, 大谷石中のカルシウムイオンと反応することによって, 石膏が析出すると考えられる.

#### b) 塩類風化による強度変化のメカニズムについて

以上の, 観察, 試験から塩類風化による強度低下について考察する. 外的要因による塩類の析出確認試験より, 外部から硫酸イオンを供給することにより, 石膏が析出することが確認された. よって, 雨水や地下水などによる硫酸イオンの供給によっても, 大谷石に石膏などの塩類が析出することが考えられる. 塩類の析出に必要な, カルシウムイオン, ナトリウムイオンの主な供給源は, 大谷石中に存在する, クリノプロライト系ゼオライトや, スメクタイトなどの粘土鉱

物によるイオン交換であると考えられる. よって, 塩類風化による強度変化のメカニズムは, ①雨水や地下水により, 硫酸イオンが供給される, ②大谷石中を通る間隙水により, 大谷石中のクリノプロライト系ゼオライトや, スメクタイトなどの粘土鉱物がイオン交換を行い, カルシウムイオン, ナトリウムイオンが, 溶出する③間隙水中の, 硫酸イオン, ナトリウムイオン, カルシウムイオンが, 大谷石表面にまで運ばれ, 結晶が析出する, ④結晶が析出する際に生じる結晶圧によって, 大谷石表面に引張力が生じ, 大谷石の基質が破壊される, ⑤硫酸ナトリウムの結晶は可溶性のため, 析出後に飽和水蒸気量を超えた水分の結露などにより, わずかな水分の中へ溶解する. 石膏は硫酸ナトリウムの結晶であるが, 難溶性なので, 一度析出すると, 析出後に水を介しても, 溶けにくく, 表面に残る. 表面に溶け残った石膏が表面に付着することによって, 一軸圧縮強さが高くなると考えられる.

#### (2) 今後の課題

今後は, 外的要因による塩類の析出確認を継続して行い, 雨水の濃度と仮定した2mg/l硫酸を噴霧した大谷石からの塩類の析出を確認する. また, 風化のモデル化を検討する.

#### 参考文献

- 1) 川野辰康, 小坂和夫: 中世石窟遺構の塩類風化, 応用地質, 43(3), 124-133, 2002.
- 2) 古谷圭一, 津越敬寿: 大谷石暴露法による丹沢山塊酸性成分の評価, 大気環境学会誌, 32(6), 393-403, 19971110
- 3) 佐藤陽, 清木隆文: 風化による大谷石の構成成分と表面色調への影響及び強度変化に関する検討, 第12回岩の力学に関する国内シンポジウム(第29回西日本岩盤工学シンポジウム)講演論文集, 岩の力学連合会, pp737-744, CD-ROM, 2008.
- 4) 石田啓祐, 西山賢一, 佐藤威臣: 泥質岩の風化指標としての微細黄鉄鉱抽出法, 徳島大学総合科学部自然科学研究, 20, 25-33, 2006.