

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

宇都宮大学 学生会員 ○ 齊藤友彦
 宇都宮大学大学院 学生会員 井上達也
 仙台市役所 中澤彩
 宇都宮大学大学院 正会員 清木隆文

1. はじめに

1.1 研究背景と目的

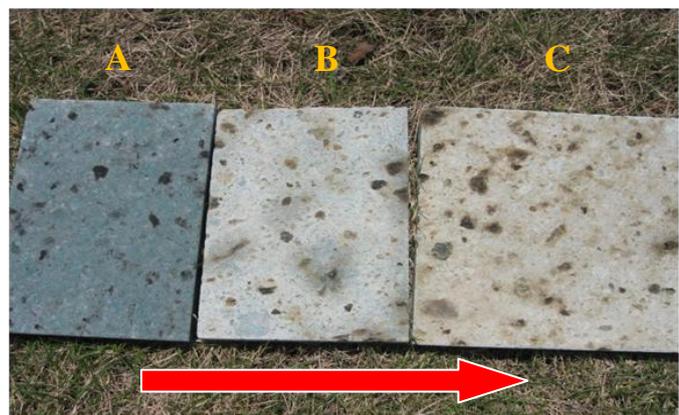
栃木県宇都宮市は代表的な堆積岩である大谷石（流紋岩質熔結凝灰岩）の産地であり、これらは耐震性、耐火性に優れ、味のある自然な色合いを持つことで有名である。大谷石は硬岩に比べて軟らかく、加工しやすい点から、主に建築材料として広く利用されてきた。しかし一方で風化の影響を受けやすく、それに伴って色調変化や岩石表面の剥離などの現象もしばしば見られている。こうした風化現象に伴う諸問題については、乾湿履歴や凍結融解履歴¹⁾、あるいは含水比²⁾などに着目し、以前から数多くの研究が行われてきた。しかし未だ大谷石の色調変化については、明確な原因が確認されていない。自然な色合いの変化は大谷石のもつ大きな特徴の一つであるが、色が一樣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、依然として色調に関する問題点も多い。そこで本研究ではまず「どこの時点から色調が変化したとみなせるのか」を肉眼と装置で計測した色調値から総合的に判断し、さらに色調を還元すると考えられる液体サンプルの使用によって、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。こうした諸問題の予測、解決ができれば、大谷石の更なる活用の幅が広がり、延いては栃木県産の石材をさらに広めていくきっかけになると期待される。

1.2 大谷石の概要

大谷石の産出地である大谷町は、栃木県宇都宮市の中心部から北西 7km に位置し、標高 200m の丘陵地帯にある。この地域の地質は足尾帯に属し、中・古生代のチャート・砂岩・頁岩などから成る古代三紀の基盤岩、大谷層から成る新三紀層、宝木礫層と北関東ローム（宝木粘土層）から成る第四紀の洪積層から構成されている。大谷石は今から 2000 万年前の新生第三紀中新世の前半に、流紋岩質の海底火山の爆発により噴出し、火山灰や軽石などが海水中に堆積し凝結してできた凝灰岩の一種である。また、ミソと呼ばれる、含水量の多い沸石およびモンモリロナイト等の粘土鉱物から成っている軟らかい褐色の部分が斑点状に含まれている。大谷石は軟らかいため加工がしやすく、耐震性、耐火性に優れている反面、非常に風化しやすく、特にミソ部分は劣化して欠落し易い性質がある³⁾。

1.3 風化に伴う大谷石の変色の仕方について

大谷石は風化に伴い、採石年数や置かれた環境条件によって変色の仕方が異なる。一般的に採石して間もない湿潤状態の大谷石は深青色を示すが、乾燥するに従って淡緑色を呈し、歳月とともに次第に赤褐色に変色する傾向がある。



図—1 大谷石の色合いの移り変わり⁴⁾

A:採石後1週間以内 B:採石後約1カ月 C:採石後約2カ月

キーワード 大谷石, 表面色調, 色調還元,

連絡先〒321-8585 宇都宮市陽東7丁目1番2号 宇都宮大学 工学部 E-mail : t082818@cc.utsunomiya-u.ac.jp

2. 試験概要

2.1 分光測定試験

(1) 目的

本試験によって得られる色調値と肉眼での見え方を総合して、どこからが変色であるのか、あるいはどの時点から変色したと区別できるのかを検討するため、変色域を決定する。この変色域は、個人差が生じ易い色調というものを扱う際に、一つの指標となり得る。

(2) 試験方法

本試験では、ミノルタ社の分光測定器（機器名）を使用する。これ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変化を数値として検出するものである。

(3) 対象試料

経過年数や採石環境、保存環境の異なる大谷石試料において、肉眼で赤く変色が確認できるものから7サンプル、採石後1週間経過した試料で未だ肉眼で変色が確認できないものから2サンプルの計9サンプルを実験対象とした。また対象範囲は全試料 60mm×60mm とする。ここで試料③～試料⑨の色調値は変色ラインの上限を絞るのに利用し、試料①と試料②は、採石後の日数経過に従い色調値を約1ヵ月間測定して、平均色調値、最大色調値の時間的推移を調べる。

表—1 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（ミソなし）	屋内
② 採石後1週間経過した試料（ミソあり）	屋内
③ 虎空（とらもく）	屋内
④ 採石後1カ月経過した試料	屋内
⑤ 採石後3カ月経過した試料	屋内
⑥ 採石後半年経過した試料	屋内
⑦ 採石後9カ月経過した試料	屋内
⑧ 採石後1年経過した試料	屋内
⑨ 採石後1年以上経過した試料	屋外

2.2 液体サンプル塗布による色調還元試験

(1) 目的

採石後時間が経過し、赤褐色に変色してしまった大谷石の表面色調は、レモン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、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の表面を変色前の色調に戻すという工程を再現し、変色する原因や赤褐色を呈する成分を探ることを主な目的とした。

(2) 試験方法

本試験では全体的に変色が目視で確認できる大谷石試料を対象に液体サンプルを塗布し、色調の変化を観察する。このとき、液体が触れて瞬時に色が戻るものを「即効性」、液体塗布直後は変化がなくても次第に色調が戻っていくものを「遅効性」と定義する。また、2.1節で用いた分光測定器を使用し、肉眼での比較だけでなく色調値の面からも変色還元度合いを算出する。そして変色還元を引き起こす可能性のある成分について、その成分特性から大谷石が赤褐色に変色する原因について検討する。

(3) 対象試料と液体サンプル

肉眼で明らかに変色が確認できる、⑧採石後1年経過した大谷石試料を用いる。使用した液体サンプルは結果の欄に示す。

3. 試験結果および考察

3.1 分光測定試験について

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、まとめたものを **図-2** に示す。ここで、色調値 a^* と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それぞれ強くなることを表す。試料⑥（採石後 1 ヶ月経過したもの）が、試料④（採石後 9 ヶ月経過したもの）や、試料⑤（採石後半経過したもの）よりも高い変色値を示したことから、変色の程度は経過日数だけでなく石材の採石環境や保存環境も影響すると考えられる。また、試料③の色調値 -1.15 付近で、十分赤く変色している様子が肉眼でも確認できた。

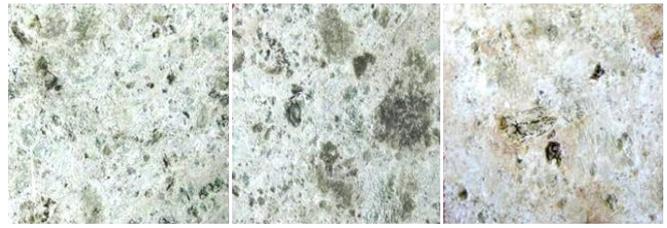
図-3、**図-4**は試料①と②について、経過日数に伴う平均色調値 a^* を約1ヵ月間測定した結果である。始めの1週間は毎日測定し、そこでの変化が僅かであったので、2週目以降は計測間隔を3日毎に広げて推移の経過を観察した。また、ここでの経過日数0dayは、採石後1週間経過したものと定める。この結果から、試料①、②の平均色調値 a^* の推移幅、ともに $+0.43$ の変色で肉眼でも違いを認識できる。よって平均色調値の変色域 ($-2.06 < \text{平均色調値 } a^* < -1.73$) の範囲において、肉眼でも確認可能な色調変化が起こる。

さらに **図-5** に示す通り、色調変化を部分的に捉えた最大色調値に着目すると、試料②についてはミソ周辺の色調値がいずれも変色域の数値を上回っている。すなわち、色調変化を部分的に捉えた場合、変色域の数値を上回る観測点が複数なければ肉眼による変色の確認は難しいと考えられる。

3.2 液体塗布による色調還元試験

レモンをベースにした清涼飲料水で変色した大谷石の色調が新鮮な頃の淡緑色に戻ることが可能なことから、還元作用の要因として炭酸、ビタミン C、クエン酸の三つに着目し、何種類かの液体サンプルを試料に塗布した結果を **表-2** に示す。これより、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ることがわかった。よって変色した大谷石表面の赤い成分は、クエン酸もしくはビタミン C と反応する物質を含む可能性が高い。

ここで、クエン酸に着目して調べたところ、金属イオンを不活性化し、錯体を作る作用をもつことなどから、赤く変色した成分は鉄やカルシウムなどのイオンが大気中の汚れと結びつき、表面に固着したものであると推測される。



試料① -2.16 試料② -2.06 試料③ -1.15

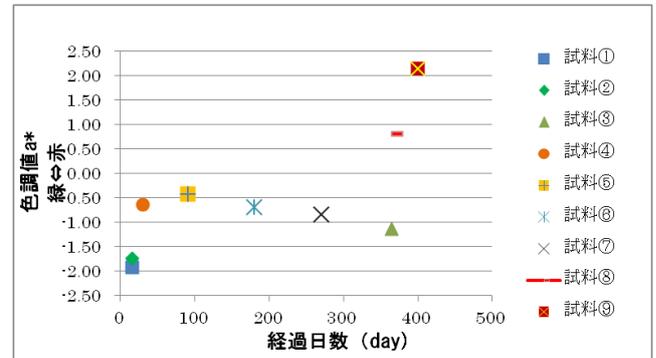


図-2 経過日数に伴う平均色調値 a^*

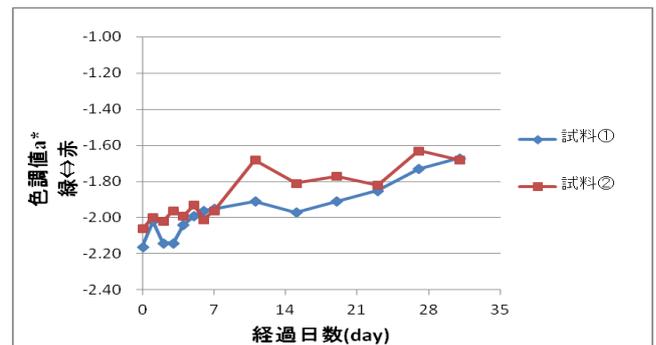


図-3 試料①、②の平均色調値の推移



図-4 写真左：試料① -1.73 （経過日数27day）
写真右：試料② -1.63 （経過日数27day）

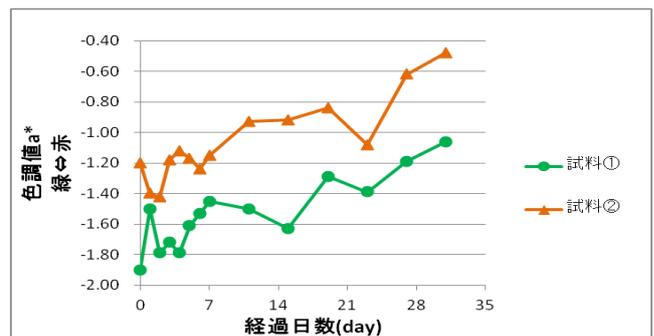


図-5 試料①、②の最大色調値の推移

表—2 液体サンプル塗布の結果

	ビタミンC	クエン酸	レモン果汁	効果が出るまでの時間
1.ビタミンCを多く含む清涼飲料水 A	○	-	○	即効性
2.炭酸水	-	-	-	効果なし
3.ビタミンCを多く含む清涼飲料水 B	○	○	-	即効性
4.ビタミンCを多く含む清涼飲料水 C	○	-	○	即効性
5.栄養ドリンク	-	○	-	効果なし
6.ビタミンCを多く含む清涼飲料水 D	○	-	○	遅効性
7.ビタミンCを多く含む清涼飲料水 E	-	-	○	即効性
8.L-アスコルビン酸(ビタミンC)水溶液	○	-	-	石に着色するが即効性あり
9.クエン酸水溶液	-	○	-	遅効性

※ レモン果汁・・・記載はないがレモンのクエン酸が入っている

表—3 液体サンプル塗布前後の色調値 a^*

	液体塗布前	液体塗布後
1.ビタミンCを多く含む清涼飲料水 A	0.94	-2.61
2.炭酸水	1.59	1.67
3.ビタミンCを多く含む清涼飲料水 B	0.95	-4.37
4.ビタミンCを多く含む清涼飲料水 C	0.75	-2.30
5.栄養ドリンク	1.32	0.98
6.ビタミンCを多く含む清涼飲料水 D	1.11	-2.54
7.ビタミンCを多く含む清涼飲料水 E	0.50	-3.18
8.L-アスコルビン酸(ビタミンC)水溶液	1.11	-3.86
9.クエン酸水溶液	1.45	-2.58

また表—3にも示した通り、液体塗布前と後で分光測定器を用いて色調値を測定したところ、肉眼での観察結果と同様に、色調の還元が起こることが確認された。

4. まとめおよび今後の課題

4.1 まとめ

大谷石の肉眼でも確認可能な変色域は $-2.06 < \text{平均色調値 } a^* < -1.73$ 付近であるとの仮説が立てられる。また色調変化を面で捉えると変色が見られないものでも、部分的に赤く変色が見られる個所も存在する。しかし表面を分割したその点が密集、あるいは過半数以上が変色域を上回っていなければ、肉眼での確認は難しいと思われる。そして、その変色を引き起こす原因については現在のところ、鉄やカルシウムなどのイオンが大気中の汚れと結びつき、表面に固着したものと推測される。

4.2 今後の課題

- ・ EDX を使用した試料表面の元素分析 (Fe や Ca が増加しているか検討)
- ・ 変色を引き起こす原因の特定

<参考文献>

- 1) 瀬川隆大, 永岡智子, 清木隆文(2005): 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.
- 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集, CD-ROM, 土木学会, pp. 381-386.
- 3) 中澤 彩, 菊池 健太, 清木 隆文, 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38回関東支部技術研究発表会講演概要集, 2ps, CD-ROM, III-10, 2011.
- 4) 山南石材店ホームページ(http://ohyaishi.com/news/post_359.html) (2012年1月確認)