

大谷石の色調変化の原因究明に関する実験的検討

宇都宮大学 学生会員 ○折笠 智紀
 日東ベスト (株) 齋藤 友彦
 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。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、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崩れ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

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。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とがわかる。

針貫入試験の結果として、塗布前の換算一軸圧縮強さが3.55MPaに対し、液体サンプル塗布後(以下、塗布後)2週間のL-アスコルビン酸30wt%は3.55MPa、L-アスコルビン酸10wt%は3.28MPa、クエン酸30wt%は3.42MPa、クエン酸10wt%は3.65MPa、シュウ酸10wt%は3.24MPa、グルコン酸10wt%は3.56MPaであった。塗布の前後において大きな差は見られなかった。

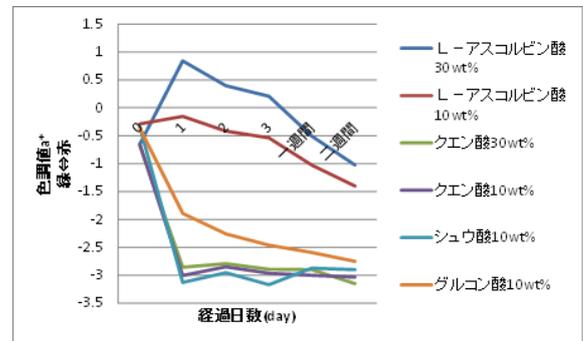


図-1 経過日数に伴う色調値の推移

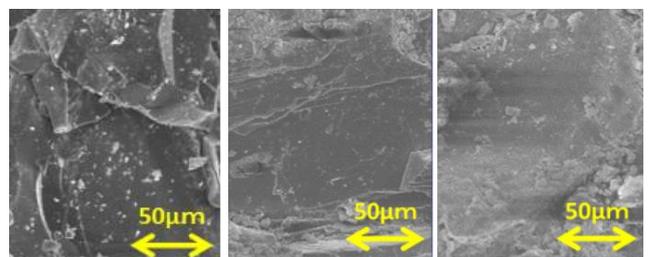


図-2

塗布前

図-3

塗布後一週間

図-4

塗布後二週間

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することができた。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。

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-1)。

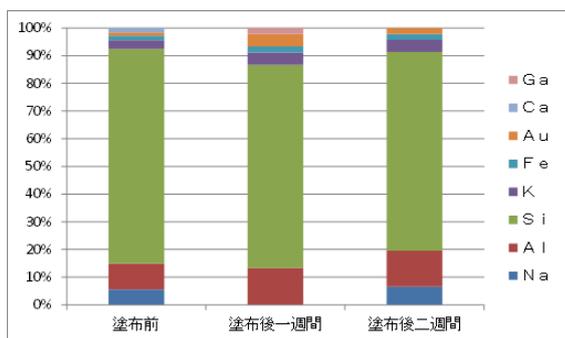


図-5 シュウ酸塗布の際の元素定量分析結果

表-1 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 ₆ Si ₃₀ O ₇₂)20H ₂ O
Quartz(石英)	SiO ₂
Anorthite(灰長石)	CaAl ₂ Si ₂ O ₈
Gismondine (ギズモンド沸石)	Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈] · 4.5H ₂ O

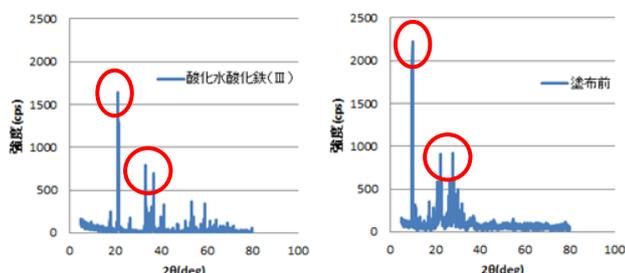


図-6 鉄化合物と大谷石のピークの比較

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、化学式^{2,3)}より、



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-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-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が、大谷石の塗布前のピーク値と類似していることがわかる。二つのピーク値の特徴として、一番長いピークの後に2本のピークがセットとして現れている。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)の可能性が高いことが確認された。これより、赤褐色に変色した大谷石表面には酸化水酸化鉄(III)が存在すると推定する。

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面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) 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, 2012
- 2) 経済産業省・化学工業統計月報 (2012年1月確認) <http://www.meti.go.jp/statistics/data/h2d4k00j.html>
- 3) 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 pp.529, 703-704, 1994