

大谷石の色調変化プロセスの原因究明及び類似石との比較検討

宇都宮大学	学生会員	○堀内 泰我
宇都宮大学大学院	正会員	清木 隆文
宇都宮大学名誉教授		中村 洋一

1. はじめに

(1) 研究の背景

大谷石は(おおやいし)栃木県宇都宮市で採石される石材であり、全国各地で建材として利用されている。大谷石は石英(Quartz)やテクトケイ酸塩鉱物である灰斜プチロル沸石(Clinoptilolite Ca)、フィロケイ酸塩鉱物である緑泥石(Chlorite)等で構成されている。フィロケイ酸塩鉱物とは SiO_4 四面体が二次元的に連結し層状構造を成している鉱物であり、雲母や粘土鉱物等がこれにあたる。テクトケイ酸塩鉱物は SiO_4 四面体が三次元的に連結し立体的な網目構造を成している鉱物であり、長石や沸石がこれにあたる。さらに大谷石の特徴として「ミソ」と呼ばれる褐色物質や緑色物質が濃集した箇所が存在する。

(2) 研究の目的

前述したように、大谷石には「ミソ」と呼ばれる、褐色物質や緑色物質が濃集している箇所が存在する。ミソは非常に脆く崩れやすいため、剥離や欠落のような経年劣化が発生する。さらに褐色物質や緑色物質が風雨によって流出したことを起因とする色調変化が課題となっている。本研究では色調変化のプロセスを明らかにするため、大谷石とその類似石について粉末X線回折分析(X-ray powder diffraction test, 以下XRD)による結晶相の同定や、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(Inductively Coupled Plasma, 以下ICP)を用いた溶液の元素測定、走査型電子顕微鏡での表面観察を行い、考察を行った。さらに大谷石と類似石の異なる点について比較を行い、違いが出る原因を確認することを目的とした。

(3) 大谷石の類似石

本節では、大谷石と同じ凝灰岩であり、形成された年代が同時期であると考えられている類似石について紹介する。なおa)及びb)の石材については産出量が少なく、商業的な採石を終了している。

a) 徳次郎石

徳次郎石(とくじらいし)は、栃木県宇都宮市徳次郎町から採石される。大谷石と比較すると細粒物質で構成されており、やや青みを帯びた灰白色で薄層からなる成層構造を持つこともある。大谷石と比較すると風化による岩質劣化が少ない。

b) 板橋石

板橋石は、栃木県日光市板橋で採石される。板橋石にはミソがなく、全体が均一な灰白色であり、緻密な構造をしている。日光石とも呼ばれる。

c) 虎杓大谷石

大谷石は地下水位より低い位置で採石されるが、虎杓(とらもく)大谷石は地下水位より高い位置から採石される。虎杓大谷石は採石した後に色調が変化しない石材であり、一般に大谷石より強度が高いとされている。

2. 試験項目

(1) 大谷石の色調変化プロセスの調査試験

本試験では、縦横50mm高さ60mmの直方体にカットした大谷石サンプルをバットに入れ、1ヶ月ごとに期間を分け最大4ヶ月継続して屋外で暴露した。暴露した大谷石について上部と下部からサンプルを採取し、分析を行った。上部は雨水を直接受ける位置にあり、下部はバットに溜まった雨水に接触し続ける位置にある。まずXRDを行い、得られた回折強度のデータから、参照強度比法を用いて結晶相の重量比の測定を行った(図-1)。なおXRDの原理上、非晶質であるフィロケイ酸塩鉱物の重量は考慮していない。得られた結果から暴露を継続することにより、多孔質で吸水性の高いClinoptilolite Caが乾湿繰り返し作用で抜け落ち、硬度が高いQuartz等で構成される基質部分が残ったと考えられる。さらに緑色を呈すChloriteの抜け落ちは白色化の一因と考えられる。

キーワード 大谷石, 風化, 色調変化

連絡先 〒321-8585 栃木県宇都宮市陽東7-1-2 宇都宮大学陽東キャンパス TEL: 028-689-7042 E-mail: r189336@cc.utsunomiya-u.ac.jp

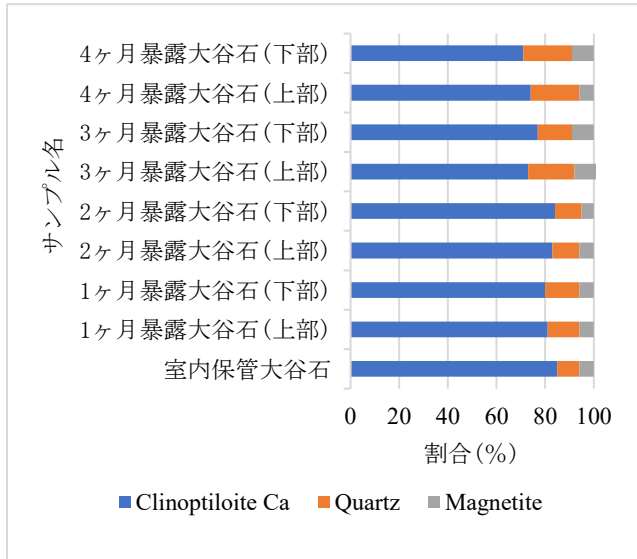


図-1 参照強度比法による結晶相の重量比

(2) 類似石の成分と大谷石との比較

本試験では、大谷石の類似石について基本的物理特性の測定と、構成されている成分の特定を行い、大谷石と異なる点について考察を行った。乾燥密度は、60±5℃の炉乾燥を48時間行った石材の質量を体積で除すことで求めた。吸水率及び有効間隙率は、間隙内の空気を水道水で置換した飽和質量を測定することで求めた(表-1)。

次に、XRDによる鉱物の同定を行った。同定の結果、大谷石と類似石の大きな違いは Clinoptilolite Ca か 曹長石(Albite)が含まれている点であると特定した。Clinoptilolite Ca 及び Albite はどちらもテクトケイ酸塩鉱物の一種として分類される。両者の違いは Ca か Na に富むかの違いである。既往の研究¹⁾から、大谷層においては貝化石やサンゴ化石が産出したことがわかっている。これにより、火山灰質の物質が海水中に堆積する際に、サンゴや貝殻等の遺骸と共に堆積し Ca が富む環境で生成されたものが大谷石となり、一方で海水が卓越し Na に富む環境で生成されたものが類似石となった事が一因と考えられる。

(3) 大谷石表面処理剤を用いた調査試験

本試験では、色調変化に影響を及ぼす可能性がある成分を調査した。まず、大谷石表面処理剤を大谷石サンプルに塗布または1時間浸漬を行う。次に表面処理剤を十分に自然乾燥させた後、大谷石サンプルを雨水に1週間浸漬させる。その後、色調変化に影響を及ぼす成分が溶け出したと考えられる浸漬液を ICP で分析した。試験の結果は図-2 の通りである。

表-1 大谷石及び類似石の基本的物理特性

岩石名	乾燥密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	有効間隙率 (%)
大谷石	1.42	22.51	31.88
徳次郎石	1.44	27.03	38.86
板橋石	1.77	13.28	23.49
虎壺大谷石	1.33	24.89	33.05

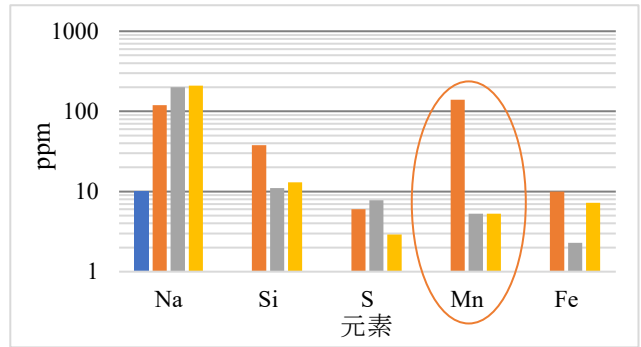


図-2 大谷石表面処理剤実験の溶液中元素濃度

図-2 大谷石表面処理剤実験の溶液中元素濃度

試験により大谷石表面処理剤によって Mn の流出が抑制されていると判明した。雨水により溶けだした Mn イオンは、空気に触れると酸化し、不溶性の酸化マンガン(III)“(Mn₂O₃)”を析出する。析出した酸化マンガン(III)は褐色を呈するため、色調変化に与える影響は大きいと考える。

3. まとめ及び今後の課題

試験により、大谷石を風雨に暴露すると、テクトケイ酸塩鉱物の Clinoptilolite Ca が流出することが判明し、さらに脆いフィロケイ酸塩鉱物の Chlorite が抜け落ちる事が白色化の一因と結論づけた。また ICP による試験から、雨水によって Mn が流出し、色調変化に影響を与えていると結論づけた。これらの実験から、目的とした色調変化プロセスの原因を究明することができた。今後の課題として、テクトケイ酸塩鉱物とフィロケイ酸塩鉱物の吸水率の違いや、流出が及ぼす強度への影響を計測する必要がある。

参考文献

1) 独立行政法人産業技術総合研究所地質調査総合センター, 吉川敏之, 山本孝弘, 中江訓, 地域地質研究報告, 5万分の1地質図幅, 新潟(7)第103号, NJ-54-30-1 宇都宮地域の地質, pp32 (2010)