

凝灰岩の塩類風化に関する一実験

An Experiment on Salt Weathering of Tuff

山田 剛*・松倉公憲**

Takeshi YAMADA and Yukinori MATSUKURA

I. はじめに

最近20～30年の多くのフィールド調査や室内実験によって、塩類風化が岩石劣化の重要なプロセスのひとつであることが明らかにされてきた（たとえばEvans, 1970; Goudie, 1985; Matsukura and Kanai, 1988; Goudie and Viles, 1997）。塩類風化はalveolesやhoneycombs、tafoniやcavernous weatheringなど多くの地形発達において重要な役割を果たしている。塩類風化は特に乾燥地域(Goudie and Day, 1980)や海岸周辺地域(Mottershead, 1989)にみられるが、たとえば南極大陸(Prebble, 1967)などでは、岩石砕屑物の生産にも貢献している。さらには火星のいくつかの地形にも影響していることも報告されている(Clark, 1993)。また最近では、建築物や石造文化財などの塩類風化による劣化が社会問題となっている(例えば Winkler, 1994; Cooke, 1994)。

塩類風化の数多くの実験から、一般的に溶解度が高く、水和して体積膨張する Na_2SO_4 と MgSO_4 による風化速度は速いことが知られている。中でも、 Na_2SO_4 による風化速度が大きいという主張が多いが、Goudie (1985)のように MgSO_4 の方が Na_2SO_4 より風化速度が大きいという研究もある。このように塩類風化のメカニズムに関して

は、明らかにされていない点も少なくない。そこで本研究では、数種の塩を用いた風化実験によってそれぞれの塩の岩石に与える影響の違いを比較した。また、塩類風化のしやすさに影響する岩石物性を考察した。

II. 実験

1) 実験に使用した岩石と塩溶液

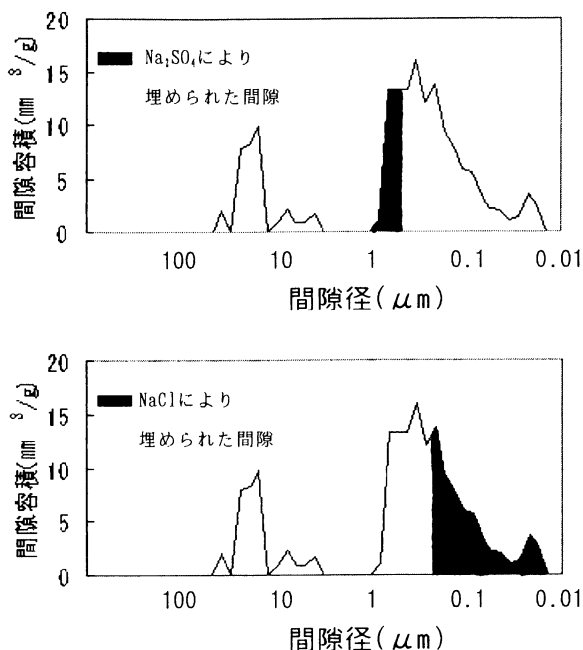
従来の室内実験では、間隙率の大きい石灰岩が使用されることが多かった。しかし、日本には石灰岩の分布面積が狭いうえに実験に適した間隙率の大きい石灰岩はほとんど分布しない。そこで、今回の実験では間隙率が大きく強度の小さい凝灰岩(大谷石)を使用した。

大谷石は栃木県宇都宮市大谷町で採石される凝灰岩で、海水中に堆積したデイサイトまたは流紋岩質の軽石塊と同質の火山灰からなり、粗い堆積層理を示す。軽石塊はしばしば、変質して暗緑～暗褐色のFeに富むモンモリロナイトの塊となり「みそ」と呼ばれている。大谷石の鉱物組成をXRD(X線粉末回折法)により求めると、大半は石英からなり、その他は斜ブチロル沸石と曹長石であった。モンモリロナイトはX線の回折強度が低く明瞭ではない。

物理的特性として有効間隙率を浸水法で計測

* 第一学群・自然学類・学生(現在、筑波大学生命環境科学研究科・大学院生)

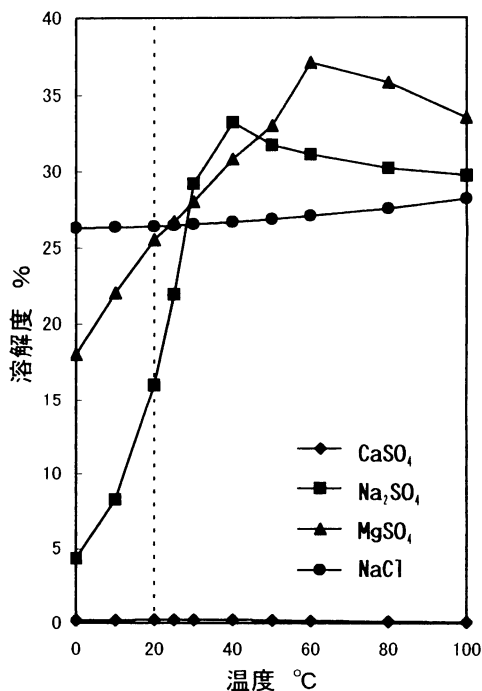
** 地球科学系



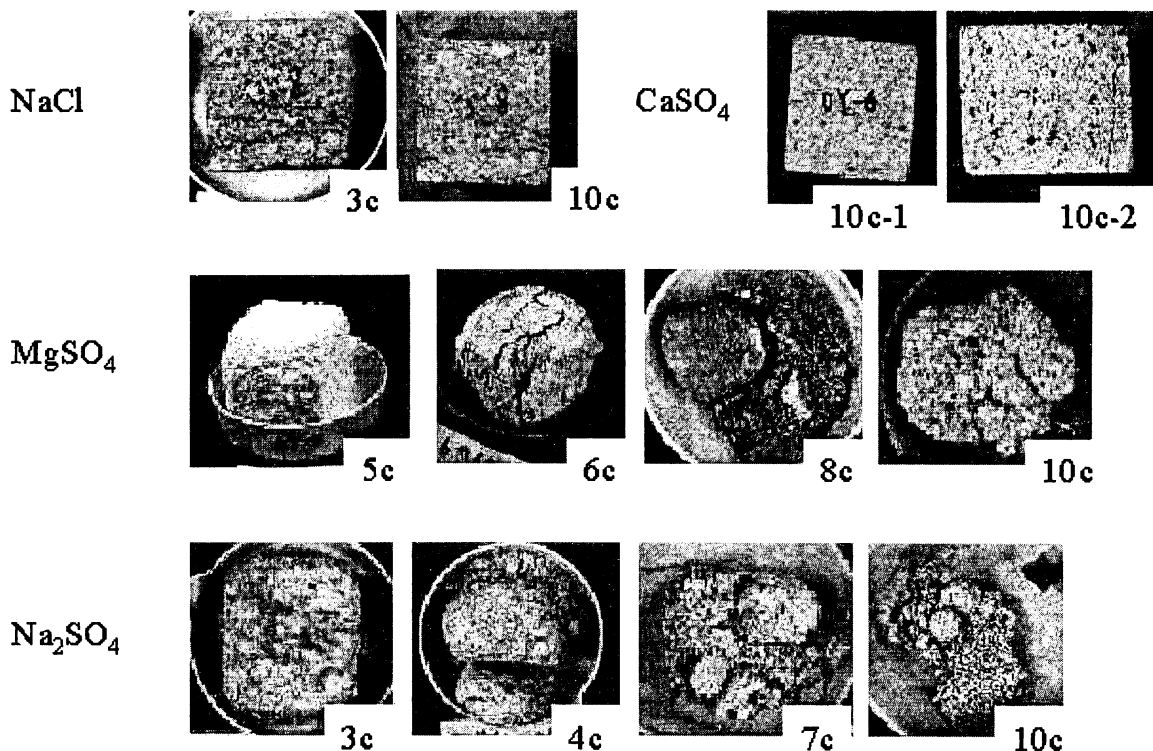
第1図 大谷石の間隙径分布

した。また、カルロ・エルバ社製のポロシメーター2000を用いて間隙径分布 (PSD) を測定した。この装置は、真空状態から約200 MPaまで徐々に加圧することによって岩石試料内に水銀を圧入して、圧入圧力と水銀圧入量を測定する仕組みとなっている。間隙形状を円形と仮定すれば、間隙の寸法 (細孔半径) および比表面積を求めることができる。その結果、間隙率は22.4%と高く、卓越する間隙径は $10^{-2} \sim 10^{-1} \mu\text{m}$ と比較的小さなものが多い (第1図)。

今回の実験で使用した塩溶液はすべて20°Cにおける飽和溶液とした。各溶液0°C~100°Cにおける溶解度に関するグラフを第2図に示した。20°Cにおける溶解度の値をもとに各溶液の飽和溶液を作成した。溶液に使用した塩 (蒸留水1000cm³に加えた塩の量) はNa₂SO₄ (16.0g)、MgSO₄ (25.5g)、CaSO₄ (0.21g)、NaCl (26.4g)の単独の塩溶液と、Na₂SO₄+MgSO₄ (16.0g+25.5g)、Na₂SO₄+CaSO₄ (16.0g+0.21g)、MgSO₄+CaSO₄ (25.5g+0.21g)、Na₂SO₄+MgSO₄+CaSO₄ (16.0g+25.5g+0.21g)の複数の塩を混合した溶液である。なお、



第2図 塩の溶解度



第3図 岩石破壊と塩結晶の析出（それぞれの写真の右下の数字は実験のサイクル数）

実験条件によって塩類風化以外の風化が起こる可能性があるため、比較のために蒸留水による実験もあわせて行った。

2) 実験手順

実験は室温がほぼ20℃の、ただし湿度はコントロールされていない環境下で、以下のような手順で行われた。

- (1) 1辺が5cmの立方体に整形した大谷石の試料を9つ作成する。
- (2) 9つ全ての試料を105℃で2日間乾燥させる。
- (3) 20℃の室温で12時間放置したのち、それぞれの試料の重量を計測する。
- (4) 20℃の室内で、用意された8種類の溶液（ Na_2SO_4 、 MgSO_4 、 CaSO_4 、 NaCl 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{MgSO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{CaSO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4+\text{CaSO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{MgSO}_4+\text{CaSO}_4$ の各飽和溶液）と蒸留水に大谷石の試料を2mmメッシュの袋に入れた状態で完全に溶液中に浸し、飽和させる。

(5) 溶液から取り出した試料を、50℃で5日間炉乾燥させる。

(6) 室温になるまで乾燥させた後、写真を撮影すると同時に袋に残った試料の重量を計測する。

(7) (4)から(6)の過程を1サイクルとして合計10サイクルの実験を行う。

(8) 10サイクル終了後、試料を数回蒸留水に浸して塩を溶解させて取り除いた後、105℃で2日間乾燥させて、袋に残った径が2mm以上の試料の重量を計測する。

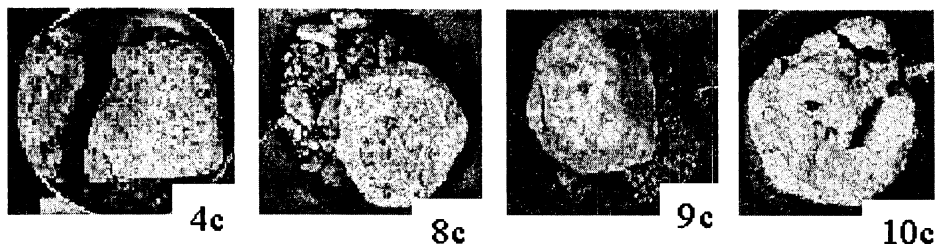
III. 実験結果

1) 岩石の破壊と塩結晶の析出

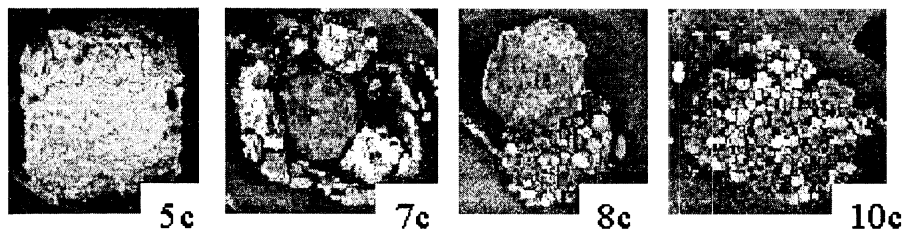
実験における岩石破壊の様子および塩結晶の析出の様子を第3図と第4図に示した。最初に岩石破壊の様子を述べる。

一種類の塩しか含まない塩溶液についての結

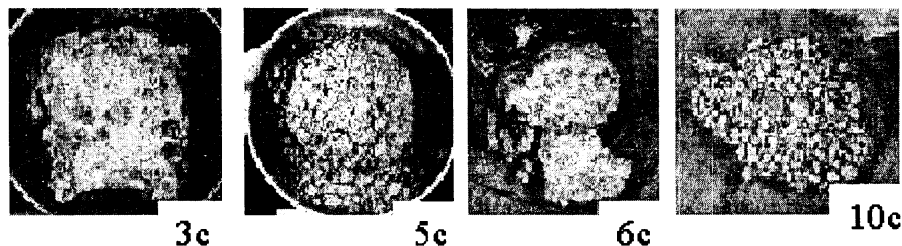
$MgSO_4$
+ $CaSO_4$



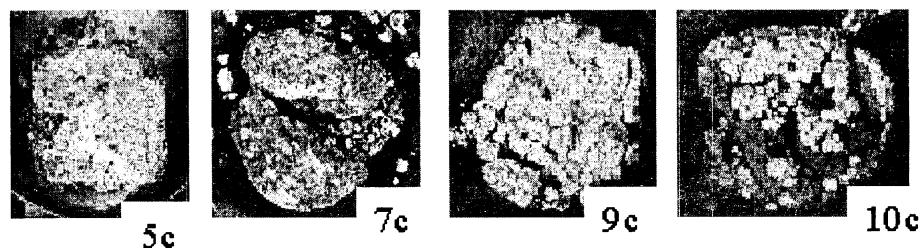
Na_2SO_4
+ $MgSO_4$



Na_2SO_4
+ $CaSO_4$



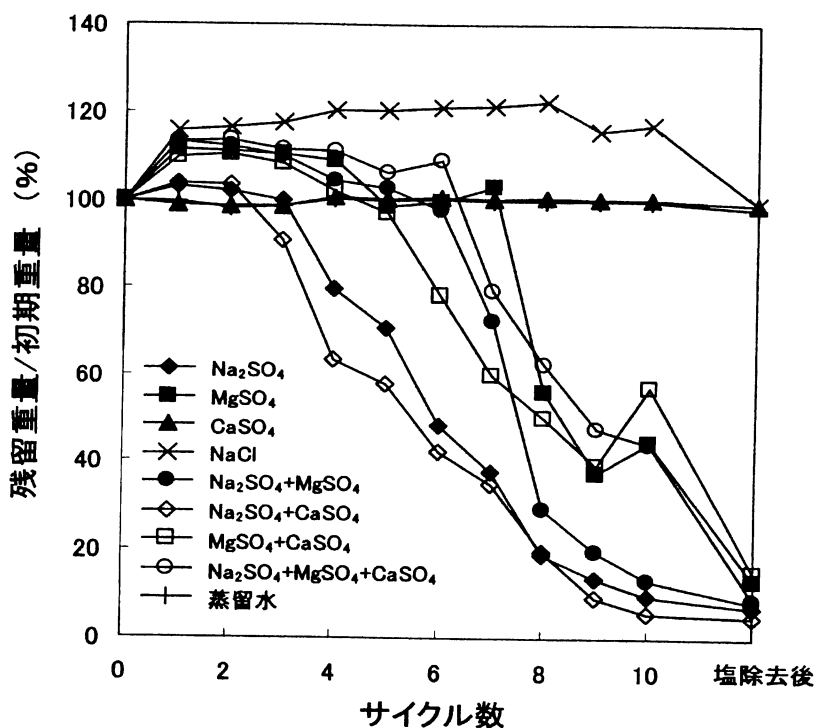
Na_2SO_4
+ $MgSO_4$
+ $CaSO_4$



第4図 岩石破壊と塩結晶の析出（それぞれの写真の右下の数字は実験のサイクル数）

果（第3図）を最初に述べる。NaClは岩石表面に塩が析出するのが観察されたが、岩石破壊は確認できなかった。CaSO₄は10サイクル目に岩石に割れ目が入ったが、それ以外に岩石表面にほとんど変化はなかった。MgSO₄の場合は岩石表面を塩結晶が殻状に覆っていて、6サイクル目から岩石が膨らみはじめ、数本の割れ目が入っていく。Na₂SO₄は岩石の破壊が激しかった。この溶液では、サイクルの進行にともなって、岩石表面から徐々に崩れていったが、風化の最終生成物は直径3mmほどのそぼろ状のものであった。

次に2種類の塩を含む塩溶液による破壊の様子を第4図に示した。MgSO₄+CaSO₄の場合はMgSO₄と同様の破壊形態をとり、岩石表面を塩結晶が殻状に覆って、2サイクル目から岩石が膨らみはじめ、数本の割れ目が入っていく。すなわち、MgSO₄+CaSO₄の方がMgSO₄に比べて早い段階で割れ目を生成させた。Na₂SO₄+CaSO₄は見かけ上最も岩石の破壊が激しかった。この溶液では、Na₂SO₄と同様の破壊形態をとった。Na₂SO₄+MgSO₄はMgSO₄、MgSO₄+CaSO₄と同様の破壊形態をとった。3種類の塩（Na₂SO₄+MgSO₄+CaSO₄）を含む塩溶液



第5図 実験サイクルの進行にともなう大谷石の残留重量率の変化

では、MgSO₄、MgSO₄+CaSO₄と同様の破壊形態をとったが、特に保水性の高い粘土質の物質が形成されていた。一方、蒸留水を用いた実験では岩石の破壊は全く確認されなかった。

次に塩結晶の析出の様子を述べる。溶液に含まれている塩の量が多い場合は析出量が多いが、その量が少ないと析出量が少なかった。たとえば、1000 cm³の水に0.21 gしか溶解しないCaSO₄の場合は10サイクル経過後においても塩の結晶はほとんど析出しなかった。NaClとNa₂SO₄、Na₂SO₄+CaSO₄のケースでは岩石表面での析出は少ない。MgSO₄、MgSO₄+CaSO₄のケースでは実験サイクルの進行とともに岩石表面を徐々に塩結晶が覆っていく。Na₂SO₄+MgSO₄とNa₂SO₄+MgSO₄+CaSO₄のケースでは塩が団粒状に固まって形成されていた。これらの塩は特に8サイクル以降は直径3mmの団粒状の固まりとして観察される。

2) 析出した塩の分析結果

実験中に網から抜け落ちた径が2mm以下の剥落した塩を採取しX線回折による分析を行った。結果として以下のような塩が確認された。Na₂SO₄ではテナルダイト (Na₂SO₄)、MgSO₄ではヘキサハイドライト (MgSO₄·6H₂O) とエプソマイト (MgSO₄·7H₂O)、Na₂SO₄+MgSO₄ではテナルダイト、ヘキサハイドライトとエプソマイトのほかブレダイト (Na₂Mg[SO₄]₂·4H₂O) が確認された。MgSO₄+CaSO₄ではヘキサハイドライトとエプソマイトのほか石膏 (CaSO₄·2H₂O) が確認された。Na₂SO₄+MgSO₄+CaSO₄ではテナルダイト、ヘキサハイドライト、エプソマイト、ブレダイト、石膏が確認された。CaSO₄の場合は剥落した塩がなかったので分析できなかったが、石膏の析出があったものと想定される。解析の結果に一部斜ブチロル沸石、石英がみられるが、これは析出した塩をサンプリングしたときに岩石の一部が含まれてしまったものであろう。

3) 残留重量変化

重量変化の結果を第5図に示した。10サイクル終了時点での残留重量をもとに以下の4つのグループに分けることができる。

(1) 残留重量が実験開始時の重量の20%以下になったもの

[Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{MgSO}_4$, $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{CaSO}_4$] このグループは比較的早いサイクルから重量減少が始まる。中でも、 $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{CaSO}_4$ が一番早く、減少も著しかった。 Na_2SO_4 は $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{CaSO}_4$ にくらべて、重量減少の始まる時期は遅いが10サイクル終了時点ではほぼ同じ重量になった。 $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{MgSO}_4$ は、はじめ MgSO_4 と同じ変化を示すが、7サイクル目あたりから Na_2SO_4 と同じ変化を示すようになった。

(2) 残留重量が実験開始時の重量の50%前後になったもの

[MgSO_4 , $\text{MgSO}_4+\text{CaSO}_4$, $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{MgSO}_4+\text{CaSO}_4$] このグループは(1)のグループより重量減少が始まる時期が遅い。

(3) 残留重量が実験開始時の重量の120%前後になったもの

[NaCl] NaCl は今回の実験で唯一重量が増加した塩である。

(4) 残留重量が実験開始時の重量の100%前後になったもの

[CaSO_4 , 蒸留水] このグループは重量変化はほとんどなかった。

さらに10サイクル終了後、蒸留水によって塩を取り除いた後の試料の重量(第5図の塩除去後)は、上記の(1)と(2)および(3)と(4)の2つのグループに分けることができる。

(1)と(2)残留重量が実験開始時の重量の20%以下になったもの

[Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{MgSO}_4$, $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{CaSO}_4$, MgSO_4 , $\text{MgSO}_4+\text{CaSO}_4$, $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{MgSO}_4+\text{CaSO}_4$] このグループは、重量が実験前に比べて20%以下に減少している。10サイクル終了時点で50%程度しか減少していなかった(2)も、塩を取り除いた後は(1)とほぼ同じ値を示した。

(3)と(4)残留重量が実験開始時の重量の100%前

後になったもの

[NaCl , CaSO_4 , 蒸留水] このグループは、塩を取り除くとほとんど実験前と重量が変わらなかった。

IV. 考察およびまとめ

1) 残留重量変化と岩石破壊

残留重量変化について10サイクル時点で、実験に使用した溶液を4つのグループに分けることができた(第5図)。(1)~(4)のグループの順に実験結果を考察する。

(1) [Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{MgSO}_4$, $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{CaSO}_4$]のグループはさらに Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{CaSO}_4$ と $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{MgSO}_4$ の2つのグループに分けることができる。 Na_2SO_4 と $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{CaSO}_4$ の場合は、実験開始直後の重量増加も5%以下と少ない。これは、 Na_2SO_4 と CaSO_4 の溶解度が比較的小さく、岩石の隙間に侵入した溶液にあまり塩が含まれていないためである。2サイクル以降、サイクルの進行とともに重量減少を続けるが、各サイクル毎の減少率にはほとんど差がない。 Na_2SO_4 と $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{CaSO}_4$ は岩石破壊の形態からもこのことが言え、サンプルの稜の部分を徐々に剥落させる。一方、 $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{MgSO}_4$ は上記2つのものとは重量減少のパターンが若干異なっている。1~5サイクル目までは後述する(2)のグループと同様の動きをしているが、6~8サイクル目で急激に重量を減少させ、8~10サイクル目では上記の2溶液と同一の減少パターンを示している。これは、複塩としてできたブレードイトを含む場合の特徴とも考えられる。

(2) [MgSO_4 , $\text{MgSO}_4+\text{CaSO}_4$, $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{MgSO}_4+\text{CaSO}_4$]のグループは実験開始直後に重量が10%前後増加して、その後も4~6サイクルあたりまでほぼ一定の重量を示している。サイクル毎の重量変化率は前述した(1)のケースとほとんど変わらない。10サイクル終了後、蒸留水によって塩を取り除いた後の重量が、(1)のケースとほぼ同じ値をとることから、岩石に付着している塩が多いことがわかる。岩石破壊のプロセスは、岩石表面をかさぶた状の結晶が覆い、それにより岩石内部

の間隙に侵入している溶液が蒸発しようとして外向きに圧力をかける。この圧力が塩の結晶圧とともに岩石に割れ目を生じさせていくものと考えられる。しかし、8サイクル目に岩石が割れたためかさぶた状の結晶が崩れ、その後は、このかさぶた状の結晶を観察することはできなかった。これは1~8サイクル目まで成長を続けた岩石を覆う殻状の結晶が、岩石が割れてそれぞれの体積が小さくなったことにより、その後は1回のサイクルで殻状結晶が破壊を起こすまで成長したと考えられる。また、 $MgSO_4$ と $MgSO_4 + CaSO_4$ が10サイクル目に重量が増加しているのは、塩の結合力が強いために、袋のメッシュに塩が付着したためと考えられる。

(3) $[NaCl]$ は実験開始から8サイクル目まで徐々に重量増加を続け、その後多少の増減はあるものの120%前後の値をとる。10サイクル終了後に塩を取り除いた後の試料重量は99%と、ほとんど実験前と変化がなかった。今回の実験に使用した硫酸塩とは違い、岩石の表面にあまり塩が析出しないが、重量が増えているということは $NaCl$ の吸湿性が高いために岩石内部に塩溶液のままに貯め込まれていることが考えられる。

(4) $[CaSO_4, 蒸留水]$ のグループはほとんど実験前と実験後で重量に変化がなかった。

今回の実験に使用した溶液は20℃における飽和溶液で、 $CaSO_4$ は溶解度が0.205%と非常に低かった。すなわち、溶液に含まれている塩が少なかったため変化がみられなかったと考えられる。しかし、フィールド調査からは塩類風化した地形にこの $CaSO_4$ の塩結晶が存在していることが多数報告されている（たとえばGoudie, 1984）。そのような地域では何らかの形で $CaSO_4$ が多量に供給されていることが予想される。また、 $CaSO_4$ のみの溶液では岩石形態に変化がほとんどみられなかったが、 Na_2SO_4 や $MgSO_4$ と混合したときにより多くの割れ目を発生させた。その理由については不明であるが、Zehnder (1996)は混合溶液中では $CaSO_4$ の溶解度が上昇するとしており、このことが関係している可能性もある。

2) 岩石の間隙径と塩結晶

今回実験に使用した大谷石は、第1図に示したような間隙径分布を持つ。従来の塩類風化実験に使用された岩石は石灰岩が主である。その中でも魚卵状石灰岩(oolitic limestone)を使用している場合が多い（たとえばNavarro and Doehne, 1999; Goudie, 1999）。Navarro and Doehne (1999)では、その魚卵状石灰岩を使用した実験で、塩によって充たされる間隙の大きさの範囲が限定されているとしている。Navarro and Doehne (1999)では Na_2SO_4 と $NaCl$ しか扱っていないが、 Na_2SO_4 は約0.9~2 μm 、 $NaCl$ は約0.02~0.3 μm の間隙を埋めている。この実験は湿度を35%と60%にコントロールしており、本実験と実験条件が異なっているが、本実験に用いた大谷石に当てはめた場合、第1図に示すように $NaCl$ のケースではかなりの間隙体積に塩が析出できるが、 Na_2SO_4 の場合にはごく少量の間隙体積にしか析出できない。このことと破壊のしやすさとの関係については不明であり、今後さらに検討を要する。

今回の実験から溶解量が岩石破壊に重要なパラメータであることがわかった。たとえば $CaSO_4$ のような溶解度の低いものは徐々にしか岩石を破壊できない。それに対して、 $MgSO_4$ のような溶解度の高いものは一度に大きく岩石を破壊させることができる。

今回の実験では、実験中に岩石表面を観察するだけであったが、実験途中の岩石試料をカットするなどして岩石の内部でどのように塩が結晶化しているのか、その際に岩石の間隙径分布の変化も知る必要がある。また、 $CaSO_4$ が他の塩も含む混合溶液のときに破壊が促進されるメカニズムについても調べる必要がある。

謝辞

間隙径分布の計測は、地質調査所の所有のCARLOELBA社製Porosimeter2000によるものである。快く使用を認めていただいた同所の高橋学主任研究官、ならびに測定にご協力いただい

た筑波大学地球科学系の小口千明博士に記して感謝申し上げます。

文献

- Clark, B. C. (1993): Geochemical components in Martian soil. *Géochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 4575-4581.
- Cooke, U. R. (1994): Salt weathering and the urban water table in deserts. In: *Rock Weathering and Landform Evolution* (Eds. D. A. Robinson and R. B. G. Williams). Chichester: Wiley, 193-205.
- Evans, I. S. (1970): Salt crystallization and rock weathering: a review. *Revue de Géomorphologie Dynamique*, 19, 153-177.
- Goudie, A. S. (1984): Salt efflorescences and salt weathering in the Hunza Valley, Karakoram Mountains, Pakistan. In: *Proceedings, International Karakoram Project* (Ed. K. Miller). Cambridge: University Press, 605-615.
- Goudie, A. S. (1985): *Salt Weathering*. Research Paper, School of Geography. University of Oxford, 33, 31p.
- Goudie, A. S. (1999): Experimental salt weathering of limestones in relation to rock properties. *Earth Surface Processes and Landforms*, 24, 715-724.
- Goudie, A. S. and Day, M. (1980): Disintegration of fan sediments in Death Valley, California, by salt weathering. *Physical Geography*, 1, 126-137.
- Goudie, A. S. and Viles, H. A. (1997): *Salt Weathering Hazards*, John Wiley and Sons. Chichester, 241p.
- Matsukura, Y. and Kanai, H. (1988): Salt fretting in the valley cliff of the Asama Volcano Region, Japan. *Earth Surface Processes and Landforms*, 13, 85-90.
- Mottershead, D. N. (1989): Rates and patterns of bedrock denudation by coastal salt spray weathering: a seven-year record. *Earth Surface Processes and Landforms*, 14, 383-398.
- Navarro, C. R. and Doehne, E. (1999): Salt weathering: Influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth Surface Processes and Landforms*, 24, 191-209.
- Prebble, M. M. (1967): Cavernous weathering in the Taylor Dry Valley, Victoria Land, Antarctica. *Nature*, 216, 1194-1195.
- Winkler, E. M. (1994): *Stone in Architecture*. Springer-Verlag, Berlin. 313p.
- Zehnder, K. (1996): Gypsum efflorescence in the zone of rising damp. Monitoring of slow decay processes caused by crystallizing salts on wall paintings. In: *Proceedings, 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone* (Ed. J. Riederer). Berlin: Ernst und Sohn, 1669-1678.