クrownモの風化変質とメスバウアースペクトル

Weathering Alteration and the Variation of Mössbauer Spectra for Biotites

河 野 忠 臣 (Tadaomi Kohno)*

柿 谷 悟 (Satoru Kakitani)*

ま え が き

クrownモの風化変質に伴う二次生成鉱物としては既にパーミキュライト、クrownモとパーミキュライトまたはクrownモとクロライトとの混合層鉱物、パーミキュライト・クロライト中間物、カオリナイト、ギブサイトなどが知られており、他に風化の進行と共にクrownモ片の比重低下や屈折率低下なども認められている。ところで筆者らはクrownモの風化過程における Fe イオンの挙動を明らかにするため X線回折などの他、メスバウアースペクトルの測定を行った。クrownモのメスバウアースペクトルに関しては H. Pollak ら (1962)¹⁾, C. L. Herzenberg ら (1968)²⁾, C. S. Hogg ら (1970)³⁾ などの研究があるが、天然の風化クrownモを対象とした研究は C. E. Weaver ら (1967)⁴⁾ や C. M. Rice ら (1969)⁵⁾ などで余り多くないようである。また人工的に風化させたクrownモについては L. H. Bowen ら (1969)⁶⁾ の報告がある。本研究ではクrownモの Fe イオンについて風化度別にメスバウアースペクトルを検討し、X線回折、電子密度分布、顕微鏡観察などの結果を加味してクrownモの風化進行に伴う Fe イオンの変化について述べる。

実 験 結 果

(a) 試 料

試料は主に広島地方に分布する花こう岩中から採取したもので、新鮮な花こう岩からのクrownモを初め、真砂状に風化した部分に至るまでの風化度を異にするクrownモを採取し、磁気分離により精選したものを超音波を用い微細粒にして試料に供した。

(b) X線回折及び電子密度分布

メスバウアースペクトルの測定に供したクrownモ試料の定方位スライドによるX線回折パターンは第1図の通りである。第1図は上の新鮮なものから風化が進んでいると考えられる順に並べたものである。即ちクrownモの底面反射強度の低下と二次

* 広島大学理学部地質学鉱物学教室

生成鉱物による反射強度に基づいた序列であるが、野外における肉眼的な花こう岩の風化度と大略において一致する。またX線回折によって分った各試料における二次鉱物生成状況の概要は第1表の通りである。ところで風化に基づくクロウンモの底面反射強度の低下はすべての底面において一様ではない。この点に注目して S1, U1, N1

第1図 各試料の定方位X線回折図

B : クロウンモ V : パーミキュライト K : カオリナイト

Gi : ギブサイト Go : ゲーサイト

(試料採取地) S1 : 大島* U1 : 元字品** I1 : 似島** K1 : 江田島**
N1, N2 : 那沙美島** A1, A2 : 阿品** * 山口県東部 ** 広島県西部

第1表 各試料におけるクrownモからの二次鉱物の生成状況

	クrownモ	パーミキュ ライト	カオリナイト	ギブサイト	ゲーサイト
S 1	≡	—	—	—	—
U 1	≡	±	±	—	—
I 1	≡	+	+	±	±
K 1	≡	+	≡	±	±
N 1	≡	≡	+	±	±
A 1	≡	≡	≡	±	±
N 2	+	≡	+	±	±
A 2	±	≡	+	±	±

≡ 非常に顕著に認められる ≡ 顕著に認められる
 + 認められる ± わずかに認められる — 認められない

第2図 主な試料の電子密度分布（底面に垂直な方向）

の主な三種の試料について 底面に垂直な方向の 電子密度分布曲線を描いたのが第2図である。即ち三種の試料のうち最も風化の進行した試料 N1 では層間位置と八面体位置の相対的な電子密度の低下が認められるが、前者の電子密度の低下は層間のKイオンが除去され、それに伴う水和によるものであり、後者は八面体位置のFeの減少に基づくものと考えられる。

(c) 顕微鏡観察

主な試料の顕微鏡写真は第3図の通りであるが、この中で新鮮な S1 試料では劈開線は極めて細く表面も鮮やかであり、多色性はクrownモ片全体で均一である。これ

(1) S1

(2) K1

(3) N2

第3図 主な試料の顕微鏡写真
(すべて開放=コル)

に対して K1, N2 などのように風化の進行した試料では主に劈開線と、それに交差する裂目を中心に黒褐色化の現象が認められる。またこのような試料では多色性がクロウンモ片全体で均一でなく、写真で白っぽい部分は多色性が著しくクロウンモの性質を残している部分である。裂目に沿う黒っぽい部分は多色性が極度に弱化しクロウンモの性質を残さず別のものになっていると考えられる。

(d) メスバウアースペクトル

新鮮なものから種々の風化度を示す8個の試料のメスバウアースペクトルを第4図に示した。S1は新鮮な試料のもので対ステンレス鋼 0 mm/sec と 2.5 mm/sec 付近に非対称な強度をもつピーク対が認められるが、この異性体シフト約 1.3 mm/sec と四重極分裂約 2.5 mm/sec とから考えて、このピーク対は八面体 site の high spin Fe^{2+} によるものと考えられる。また各吸収線にはピーク対の内側に肩があるが、このようなラインプロファイルは図中に点線で示したように内側と外側にそれぞれピーク対が存在するためであり、更に 0 mm/sec 付近の吸収線には Fe^{3+} の微小ピーク対もかくされているものと一応考えられる。(図中には点線で示していない) また Fe^{2+} のピーク対は Pollak らや Hogg らが指摘しているように、ウンモ層中の八面体における OH の位置や site の大きさまたは八面体の歪の度合によって、このように二種類のピーク対を生じているものと考えられる。これについて第5図に示した八面体において、OH が対角線の位置にある site (a) と隣合った位置にある site (b) の二種類があり、更にこれら二種類の site はウンモにおける八面体の大きさの違いや歪とも関係するものである。また Hogg らは八面体対称からのずれが大きくなるほど八面体 site の Fe^{2+} の四重極分裂値が小さくなることから、内側のピーク対は歪の大きい site、外側のピー

第4図 各試料のメスバウースペクトル

第5図 八面体におけるOH位置のちがい

ク対は歪の小さい site によるものと考えている。

U1, I1 の試料は肉眼的にまたX線回折結果からも風化は余り進んでいない部類に属するものであるが、メスバウアースペクトルは新鮮な S1 の試料とは大きく異なって Fe^{2+} のピーク対が弱まり、それに代って S1 ではほとんど認められなかった high spin Fe^{3+} のピーク対が顕著に現われる。また U1, I1 の試料についても S1 の場合と同様に二種類の八面体 site に起因するピークの重なりがあるものと考えられるが、 Fe^{2+} のピーク対が弱くまた Fe^{3+} の吸収線も対称的でラインプロファイルのみからは明らかにすることはできない。しかし少なくともクロウンモの風化段階において、かなり早期に Fe^{2+} から Fe^{3+} への移行があることはスペクトルの変化から明らかである。

K1, N1, A1, N2, A2 の試料は中程度以上の風化度のもので、特に A2 は肉眼的にも採取地点の花こう岩は極度に風化し真砂状になっていたものである。またクロウンモ片のX線回折結果もほとんど完全にパーミキュライト、カオリナイトなどの二次生成鉱物に変化しており、風化の最も進行した状態のものと考えられ、メスバウアースペクトルも最終的にはこのようにほぼ完全に Fe^{3+} のピーク対のみのパターンを示すものと考えられる。他の K1, N1, A1, N2 は総じて類似したスペクトルのパターンを示し、U1 と A2 の中間的段階にあると言える。

考 察・ま と め

Bowen らは各種のウンモについて未処理の場合と人工的に層間のカチオンを置換した場合のメスバウアーパラメーターの値を示し、結局層間カチオンの置換によっては八面体 site の Fe の異性体シフトや四重極分裂の値に顕著な変化を認めなかった。しかし彼らは第2表(a)のような測定値を示し、クロウンモやキンウンモのような Tri-octahedral 型とシロウンモのような Di-octahedral 型の間で異性体シフト値には顕著な差異はないけれども、四重極分裂値には両者でかなり差異があることを明らかにしている。ところで筆者らの測定した試料のメスバウアーパラメーターの値は第2表(b)に示した通りであり、四重極分裂値に注目してみると Fe^{2+} の値は Bowen らの示した

第2表 各種試料のメスパウアーパラメーター

	試料	Fe ²⁺		Fe ³⁺	
		I. S.	Q. S.	I. S.	Q. S.
(a)	Trioctahedral 型	1.21±0.02	2.46±0.03	0.52±0.05	0.90±0.05
	Dioctahedral 型	1.23±0.05	2.93±0.12	0.46±0.05	0.68±0.02
(b)	S 1	1.28 1.28	2.05 2.51		
	U 1	1.27	2.46	0.48	0.68
	I 1	1.18	2.34	0.48	0.67
	K 1	1.21	2.33	0.45	0.70
	N 1	1.34	2.53	0.46	0.71
	A 1	1.24	2.40	0.46	0.72
	N 2	1.30	2.57	0.45	0.70
	A 2			0.47	0.67

(注) I. S. : 異性体シフト Q. S. : 四重極分裂
異性体シフトはステンレス鋼に対する mm/sec の値

Trioctahedral 型に近く、Fe³⁺ の値は Dioctahedral 型に近い値となっているが、これは風化による試料の Dioctahedral 化を示しているものかも知れない。

またクロウンモの風化過程における Fe の挙動は、メスパウアースペクトルのパターンの変化から考えて酸化による Fe²⁺ から Fe³⁺ への移行を認めることができるが、この変化は風化度と並行せず風化のかなり早期、即ち二次鉱物の生成が未だ余り顕著でない段階において比較的急激におこり、以後は徐々に変化し最終的には Fe³⁺ のみになるものと考えられる。他方中程度以上の風化段階では二次鉱物が相当量生成しており、スペクトルはクロウンモのみでなく他の二次生成鉱物中の Fe に起因するものが重なり、特に溶出した Fe の一部はゲーサイトの形となってスペクトルに寄与していると考えられる。

また Rice らは新鮮なクロウンモと風化したクロウンモの二種のスペクトルを示し、特に八面体 site の Fe³⁺ が風化によって low spin 状態から high spin 状態へ変化していると考えているが、筆者らの結果からは風化の進行した試料では high spin Fe³⁺ が著しい点は明らかであるが、新鮮な試料において low spin Fe³⁺ の存在が明らかでないので現段階では Rice らの指摘した点に触れることができない。また新鮮な S 1 試料ではスペクトルが著しく非対称な強度をもち、Weaver らや Herzenberg らも同様に非対称なスペクトルを報告している。これは主に試料が板状であるため方向性をもって配列し易いことによる現象と考えられているが、0 mm/sec 付近のピークは

low spin 状態の Fe によるピークと重なるので、スペクトルの非対称性や low spin 状態から high spin 状態への移行並びに風化試料における二種の八面体 site の検討など、更に詳細なスペクトル解析と他の方法を加味して考慮する必要がある。

謝 辞

本研究を行うに当たり終始適切な御指導を頂いた 広島大学理学部梅垣嘉治教授、また実験装置利用の便を計られると共に種々の御助言を頂いた 広島大学教養部好村滋洋助教授、大阪大学教養部島田昌彦氏に深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) Pollak, H., Decoster, M. and Amelinckx, S., Phys. Stat. Sol., **2** 1653 (1962)
- 2) Herzenberg, C. L., Riley, D. L. and Lamoreaux, R., Nature, **219**, 364 (1968)
- 3) Hogg, C. S. and Meads, R. E., Min. Mag., **37**, 606 (1970)
- 4) Weaver, C. E., Wampler, J. M. and Pecuil, T. E., Science, **156**, 504 (1967)
- 5) Rice, C. M. and Williams, J. M., Min. Mag., **37**, 210 (1969)
- 6) Bowen, L. H., Wead, S. B. and Stevens, J. G., Am. Mineral., **54**, 72 (1969)

討 論

松井：この種の研究に Mössbauer 効果を利用する利点はなにか。又、Mössbauer 法は、どの程度本質的な意義を持つのか。

河野：biotite は、風化により interlayer の他、octahedral site の Fe に目立った変化、即ち Fe の減少や二価から三価への移行などがあり、主に後者の点を種々の風化段階について比較的簡単に追求できる。又、未風化の試料では、二つの octahedral site が主に Fe^{2+} の Q. S. 値のちがいとして認められ、この点についても風化変質との関係を見ることができると思う。

柿谷：共同研究者として回答しますと、簡単に Fe^{2+} と Fe^{3+} の値を決めることができると言うだけでなく、化学分析値を、比較検討もできると思う。