

## 花崗岩の化学的風化における変質特性に関する実験的研究

高屋康彦（東京大学空間情報科学研究センター）

花崗岩地形の形成過程を理解するためには、酸性条件下の化学的風化で生成される二次生成物の特徴をとらえる必要がある。そのため本研究では、風化変質実験を実施した。実験では同一形状に整形した花崗岩および鉱物4種（黒雲母、斜長石、アルカリ長石および石英）と酸溶液とを56日間反応させ、試料表面の化学組成をXPSで求めた。低pH条件下の花崗岩の変質では、黒雲母が顕著に溶解してケイ素酸化物（水酸化物）が形成された。中性から弱酸性条件下では、斜長石の溶解によるpH増が黒雲母からの鉄酸化物（水酸化物）の沈殿を促進した。同時に、黒雲母の溶解による水溶液中のMgなどの陽イオンの存在が斜長石の変質におけるアルミニウム酸化物（水酸化物）の沈殿を遅らせた可能性がある。このような構成鉱物間の相互関係は、黒雲母の反応性を高めている。野外での花崗岩風化の特徴の一つである鉄錆の生成は、斜長石の溶解によって促されることが明らかになった。

キーワード：花崗岩、化学的風化、変質、XPS、黒雲母、斜長石

### I はじめに

地殻を構成する主要な岩石の一つである花崗岩は、風化作用によってマサ土へと分解される（松倉ほか1983）。この土層が地表で受ける侵食作用は、花崗岩の織りなす多様な地形（たとえば、ペディメント、インゼルベルク）の形成要因の一つとなっており（Twidale 1982；池田 1998）、風化生成物の特徴やその形成に関する知見は、花崗岩地形を理解する上の基礎データとなる。

花崗岩の露頭でこのマサ土を観察すると、風化の進んだ上部ほど酸化鉄や粘土を多く含むことがわかる（北川 1999）。これらは化学的風化によって岩石中の黒雲母や長石から生じた二次鉱物である。花崗岩の風化の根本的特徴は、各構成鉱物が異なる変化を示すことにあり（Meunier and Velde 1976, 1979；Eswaran and Bin 1978a, b, c；Gilkes et al. 1980；歌田 2003）、それに伴って岩石物性や強度が変化する（木宮 1975a, b, 1981；鈴木ほか 1977；松倉ほか 1983）。

化学的風化とは、地表付近にある岩石が大気や水

との相互反応によって変質することである。この間の反応は複数の段階からなり、初期には主に溶解が卓越し、後に生成物（二次鉱物）が形成される。このように変質とは化学的性質（化学組成）の変化であると同時に、より安定な鉱物への変化でもある。そのため花崗岩の化学的風化の全容を明らかにするには、その間の一連の反応としての変質特性をとらえる必要があろう。本研究では、初期溶解から二次生成物の形成までの反応を見据えた人工的風化変質実験およびそこで得られた試料の表面分析を実施した。以下、既存の研究結果や問題点を整理し、本研究の目的を述べる。

花崗岩類の化学的風化を解明するために行われた実験では、溶解反応もしくは二次生成物を扱ったものが多い。高屋・廣瀬（2009）は花崗岩の溶解は物性や有色鉱物の影響を受けると報告した。それに対して二次生成物を観察した例として、小林ほか（1993）によるpH4の硝酸溶液を流通させる実験（50°C、半年間）では斜長石表面に鉄を含むスメクタイトを、秦（1999）によるpH4の炭酸水溶液を流通させる実験（22°C、1年間）においてはAlや

Si からなる薄層の生成物が確認されている。Kobayashi and Sakamoto (2001) は、pH 3 の酸溶液（塩酸、硝酸、硫酸）を流す実験（55°C, 824 日間）で斜長石がスメクタイトに、黒雲母が雲母粘土鉱物や雲母粘土鉱物とバーミキュライトの混合層鉱物に変質したと報告した。Afifi et al. (1985) は、pH 2-5 の酸溶液を流す実験（室温, 1 年間）において pH 4 で黒雲母から非膨潤性の 14Å 粘土鉱物が生成すると述べた。以上、生成物の形成はいずれも pH 3-4 の酸性~弱酸性条件下であり、構成鉱物の中では黒雲母と斜長石が変質しやすいことがわかった。

これらの事実は、天然の露頭から採取した風化花崗岩の分析結果として報告されている黒雲母からの鉄鉱物（ゲーサイト、ヘマタイト）の生成（柿谷・河野 1972; 三浦 1976; Gilkes and Suddhiprakarn 1979a, b; 長沢・森嶋 1990; 足立ほか 1998; Murakami et al. 2003）、雲母および長石類からのアルミニウム鉱物（ギブサイト、ペーサイト）やアルミニウムを含む粘土鉱物（カオリナイトなど）の生成（Eswaran and Bin 1978c; Lee et al. 1995; Walker et al. 1995）と調和的である。しかし、二次生成物の生成条件とその種類については不明な点が多い。その原因は、岩石を扱う場合は複数の構成鉱物の反応が混在することにある。このように複雑化した反応の中から岩石特有の特徴を見出すには、花崗岩とその構成鉱物を同一条件で反応させる実験をしてそれぞれの結果を比較する必要がある。

過去の多くの化学的風化に関する実験では、試料を粉砕して反応を加速する操作がなされてきた。その理由は、生成物を得るには長い時間を要することにある。ただし、これらの人為的操作が行き過ぎると、天然の現象からかけ離れてしまう危険がある（一國 1992）。この問題を回避する方法の一つに、粉砕をしない試料と技術進歩の著しい表面分析法の組合せがある。比較的短期の室内実験における粉砕

をしない単結晶試料の変質は表層のわずかな領域（数十 nm~数  $\mu\text{m}$ ）に限られており、表面分析はその特徴をとらえる有効な手段となる（Hamilton et al. 2000）。

そこで本研究では、酸性条件下の花崗岩の風化変質の間に試料表面に形成される二次生成物の特徴をとらえることを目的とした実験を行った。実験では、花崗岩と花崗岩の主要構成鉱物 4 種をそれぞれ酸溶液と反応させた。試料は粉砕せずに同一形状に整形したものを用いた。その後、試料表面を XPS（X 線光電子分光分析）で分析して化学組成を求め、鉱物単体と花崗岩の結果を比較した。なお、本実験は高屋（2009）と同一のものであり、同研究では溶液特性（pH, Eh および主成分の濃度）の変化から二次生成物が沈殿したことを示唆する結果を報告している。本稿ではその研究成果を適宜引用しながら直接固体試料を分析して得た結果をもとに議論を進める。

## II 実験および分析方法

### 1. 出発物質（SM）

実験には、花崗岩（Gr）1 試料、花崗岩構成鉱物として鉄雲母（黒雲母の端成分で鉄に富む）（Ann）、曹長石（斜長石の端成分で Na に富む）（Ab）、微斜長石（三斜晶系のカリ長石）（Mc）および石英（Qtz）の単結晶 4 試料の計 5 試料を使用した。それぞれの産出地点を表 1 に示す。試料として用いた花崗岩は香川県高松市産の庵治花崗岩であり、白亜紀後期の新期領家帯に属する（石原 1991）。この花崗岩の構成鉱物として、斜長石、石英、アルカリ長石および黒雲母が同定された<sup>1)</sup>。それらのモード組成は、斜長石 37.6%、アルカリ長石 26.4%、石英 29.4%、黒雲母 6.5%、ホルンブレンド 0.1%、その他 0.2% であり、角閃石はほとんど含まない（沓掛ほか 1979）。鉄雲母および微斜長石は、インドの Nellore, Andhra Pradesh に産出する。曹長石および石英は、それぞれカナダ・オンタリオ州の

表1 試料の産出地点とカサ密度  
Table 1 Sampling points and bulk density of experimental samples

Sample name	Location	Bulk density
		g/cm <sup>3</sup>
Granite (Gr)	Aji-cho, Takamatsu, Kagawa, Japan	2.65
Annite (Ann)	Nellore, Andhra Pradesh, India	2.83
Albite (Ab)	Dunganon Township, Ontario, Canada	2.62
Microcline (Mc)	Nellore, Andhra Pradesh, India	2.56
Quartz (Qtz)	Minas Gerais, Brazil	2.64

表2 試料の化学組成  
Table 2 Chemical compositions of samples

	Granite	Annite	Albite	Microcline	Quartz
SiO <sub>2</sub> (wt%)	72.14	33.12	65.09	66.83	97.48
TiO <sub>2</sub>	0.31	2.17	ND	ND	ND
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.55	15.83	20.24	18.30	ND
FeO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.62	27.75	ND	ND	ND
MnO	0.05	0.19	0.01	0.00	0.00
MgO	0.84	3.31	0.27	0.25	0.24
CaO	2.85	0.60	2.74	0.64	0.59
Na <sub>2</sub> O	3.83	0.31	9.72	3.38	0.09
K <sub>2</sub> O	2.45	9.32	0.75	11.17	ND
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.07	0.01	ND	0.00	ND
Total	99.71	92.61	98.82	100.57	98.40

ND: not detected.

(高屋 (2009) による. 一部改変).

Dunganon Township およびブラジル・ミナスジェライス州に産する.

各試料の化学組成を表2に示す<sup>2)</sup>. いずれの試料においても, それぞれの典型的な組成を示した. 主な特徴として全鉄 (FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の濃度は花崗岩では2.62%であり, 鉄雲母では27.75%であった. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の濃度は曹長石で20.24%と最も高く, 石英を除いた4試料の中では花崗岩の14.55%が最も少なかった. これらの試料を10.0×10.0×3.0 mmの同一形状に整形した. 鉄雲母以外の4試料については, 10.0×10.0 mmの片面を0.25 μmのダイヤモンドペーストで研磨した後, アセトンおよび超純水で超音波洗浄を行った. 鉄雲母に関しては, 10.0×3.0

mmの一方の側面をシアノアクリレート系接着剤で固定し, 10.0×10.0 mmの基底面の片方にスコッチ製テープを貼り, 劈開に沿って薄くはがして新鮮な面を露出させた. これらをシリカゲルの入ったデシケーター中で24時間乾燥させ, 実験の出発物質 (SM) とした.

## 2. 実験方法と化学組成・表面特性の分析方法

実験は単純な閉鎖系かつ一定量の試料と溶液を一度に容器に入れて反応させるバッチ式で行った. pHを1.0, 3.0, 4.0および5.0に調整した塩酸水溶液50.0 mLの入ったスチロール容器に整形した岩石鉱物試料1個を入れて反応させ, 蓋をして25.0°Cの

インキュベーターに保管した。試料は研磨した面（鉄雲母は新鮮な面）を上にして容器底の中央に静置した。一つの初期 pH 条件について同じ系を三つ用意し、7, 21 および 56 日後に終了させた。

21 日および 56 日後の固体試料については、表面の化学組成を求めるため、XPS（X 線光電子分光, VG SCIENTA ESCA300）による分析を行った。XPS 分析装置の概要および分析法については八田（1997）によるレビューに詳しい。測定条件としては、 $1.0 \times 10^{-7}$  Pa の超高真空中で X 線出力を 2.4 kW とし、中和銃を使用した。解析においては汚染元素としての C1s の結合エネルギー（284.5 eV）で補正を行い、バックグラウンド処理に Shirley 法を使用した。

試料の最表層の分析を行うため、光電子を検出する角度（TOA）を 90, 70, 50 および 30 度と変化した。90 度のときの分析深さは約 5.0 nm であり、角度が小さくなるほど浅くなる。化学組成の決定には Si2p, Al2p, Fe2p, Ca2p, Mg2p, K2p, O1s および Na1s の光電子ピークを使用した<sup>3)</sup>。また、花崗岩の出発物質および実験後の試料表面をデジタルマイクロスコープ（キーエンス VH-8000）で観察した。

### III 表面特性の変化

すでに述べたように花崗岩が風化すると鉄やアルミニウムを含む二次鉱物が生成されることが知られている。そこで本実験の XPS による表面化学組成の分析結果において Fe, Al および Si の 3 元素の濃度変化を追うこととする。各初期 pH 条件のケースの 21 日および 56 日後の結果を試料ごとにまとめたものを図 1~5 に示す。各元素濃度は生成物の厚みを評価するために、TOA（表層からの深さと読み替えることができる）との関係として整理した。なお、各元素濃度の変化として単に増加および減少と記した場合は実験前（出発物質：SM）を基準<sup>4)</sup>にした実験前後の増減を意味することとし、pH 条件の違い

や時間経過に伴う変化の傾向およびその特徴を述べる。

#### 1. 花崗岩

花崗岩の初期 pH=5.0 の 21 日後および 56 日後の試料では、TOA が 30 度のときに Fe の濃度が実験前に比べて顕著に増加した（図 1-a, b）。初期 pH=4.0 では 56 日後の試料で Fe 濃度が著しく増加した（図 1-b）。時間の経過に伴う変化に着目すると、初期 pH=5.0 のときは実験開始から 21 日後までの間に、初期 pH=4.0 のときは 21 日後から 56 日後の間に濃度増が認められた。

Al の濃度は、すべての pH 条件下で出発物質（SM）より減少した。特に初期 pH=1.0 でその傾向は著しかった（図 1-c, d）。これらの濃度減は実験開始から 21 日後までの間に生じていた。Si においては、初期 pH=3.0 および 1.0 で濃度増が認められた（図 1-e, f）。経時変化でみれば、初期 pH=1.0 では実験開始から 21 日後までに濃度が増加しており、初期 pH=3.0 においては 21 日後から 56 日後までに増加が進んでいた。このうち初期 pH=3.0 の 56 日後の試料表面をデジタルマイクロスコープで観察すると、黒雲母の結晶の縁部が部分的に脱色し、劈開（図中の矢印）に沿って分解している様子が認められた（図 6-d）。初期 pH=1.0 の 56 日後の試料では、黒雲母がほとんど消失しており、その場所が穴（図中の矢印）となっていた（図 6-e）。これらの結果は、黒雲母の溶解が優先的に進んだことを示している。また、初期 pH=4.0 および 5.0 では Si の濃度が減少した。

#### 2. 鉄雲母

鉄雲母の初期 pH=4.0 においては、56 日後の試料で Fe の濃度が実験前に比べて著しく増加した（図 2-b）。この変化は、21 日後から 56 日後までの時間変化で生じたものである。Al の濃度はすべての pH

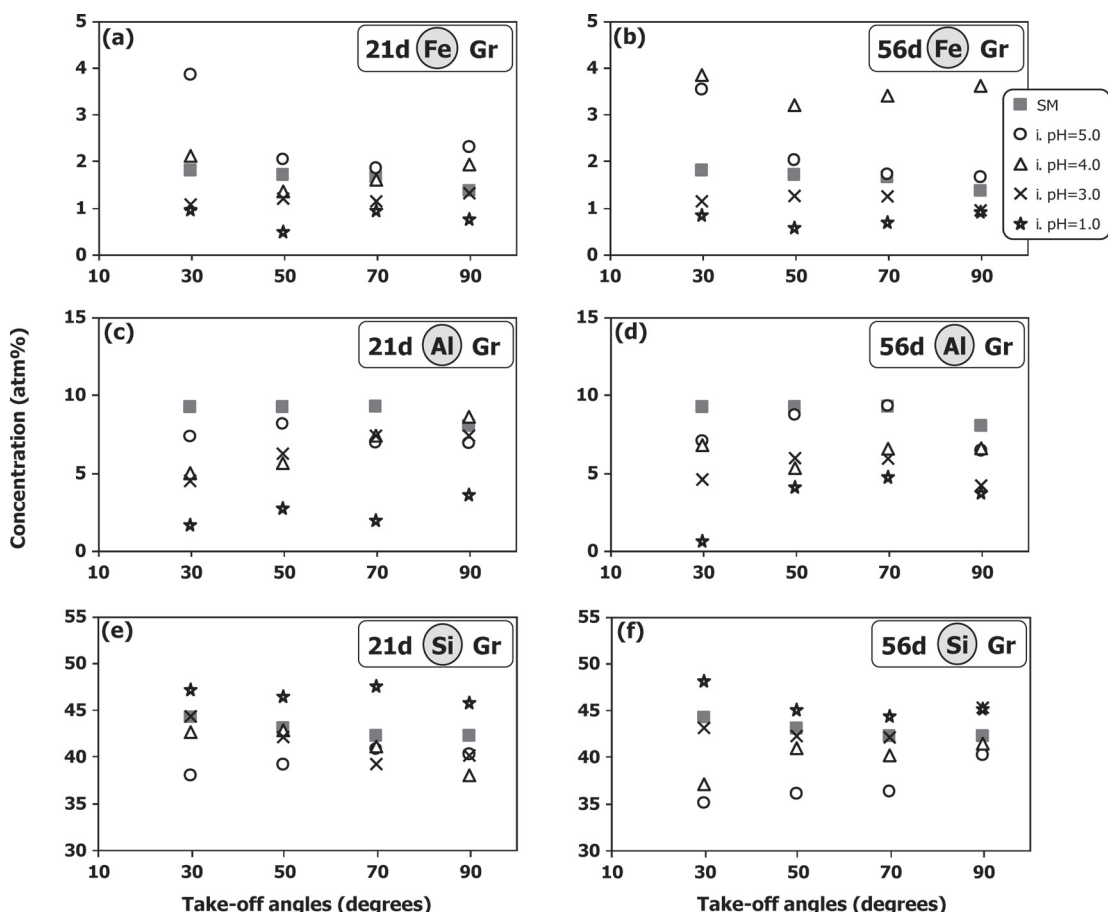


図1 実験前後の花崗岩表面のFe, Al およびSiの濃度と光電子取出し角 (TOA) との関係 (出発物質 (SM) および各初期 pH (i. pH) 条件下の試料)  
(a) Fe (21 日後), (b) Fe (56 日後), (c) Al (21 日後), (d) Al (56 日後), (e) Si (21 日後), (f) Si (56 日後)

Fig. 1 Changes in Fe, Al and Si atm% with take-off angle before and after the granite experiment for 21 and 56 days under various initial pH conditions

条件下で出発物質より減少した (図 2-c, d)。その傾向は特に初期 pH=4.0 のときに顕著であった。

Si の濃度は、初期 pH=5.0 の 56 日後の試料で増加が認められた (図 2-f)。この変化は 21 日後から 56 日後までの時間経過で生じたものである。そのほか初期 pH=4.0 の TOA=30 度、初期 pH=3.0 の TOA=50 度を除くすべての TOA 条件および初期 pH=1.0 の全 TOA 条件の 21 日後および 56 日後の試料において、Si の濃度が実験前より増加した (図

2-e, f)。そのうち初期 pH=1.0 のケースの増加は最も著しく、21 日後から 56 日後までの間に増加していた。また、初期 pH=4.0 の 56 日後では著しい減少が認められた。

### 3. 曹長石

曹長石の初期 pH=5.0 においては、21 日後の試料で TOA が 30 度のとき、56 日後の試料で TOA が 30 度および 50 度のとき、Al の濃度が実験前に比べ

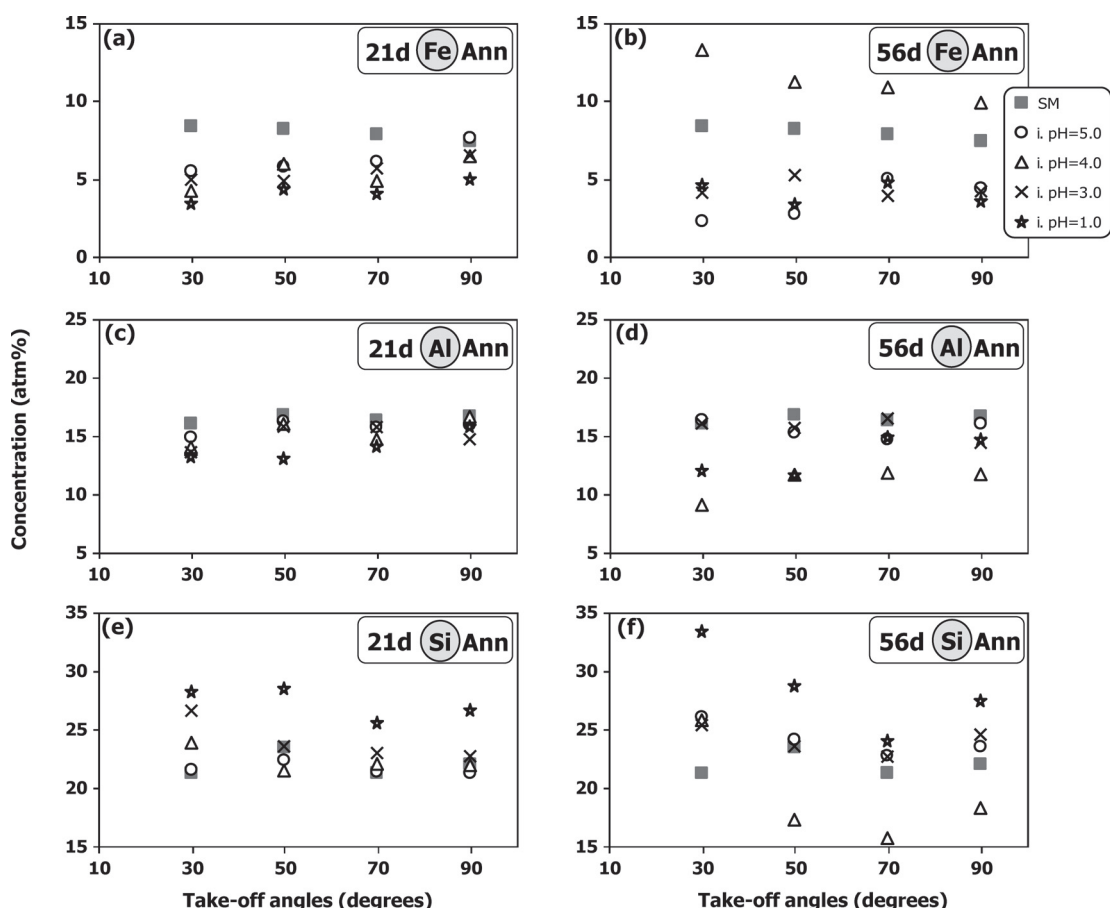


図2 実験前後の鉄雲母表面のFe, Al およびSiの濃度と光電子取出し角 (TOA) との関係 (出発物質 (SM) および各初期 pH (i. pH) 条件下の試料)  
(a) Fe (21 日後), (b) Fe (56 日後), (c) Al (21 日後), (d) Al (56 日後), (e) Si (21 日後), (f) Si (56 日後)

Fig. 2 Changes in Fe, Al and Si atm% with take-off angle before and after the annite experiment for 21 and 56 days under various initial pH conditions

てわずかに増加した (図 3-a, b). この結果は 21 日から 56 日後までの時間経過で Al 濃度の高い部分が厚みを増したことを示している. 初期 pH=4.0 では, 21 日後の試料で TOA が 30 度のときのみ Al の濃度がわずかに増加した. これは濃度増が最表層に限られていたことを示す結果である. 同ケースの 56 日後では, すべての TOA で顕著に濃度増が認められた.

Si の濃度においては, 初期 pH=3.0 の 21 日後および初期 pH=1.0 の 21 日および 56 日後の試料で実

験前からの増加が認められた (図 3-c, d). 特に初期 pH=1.0 においては, 実験開始から 56 日後の時間変化において継続的に増加が認められた. また, 初期 pH=4.0 では Si の濃度が減少していた.

#### 4. 微斜長石

微斜長石では, 初期 pH=5.0 のケースの 21 日後の試料ではすべての TOA のときに, 56 日後では 70 および 90 度のときのみ, Al 濃度の実験前からのわ



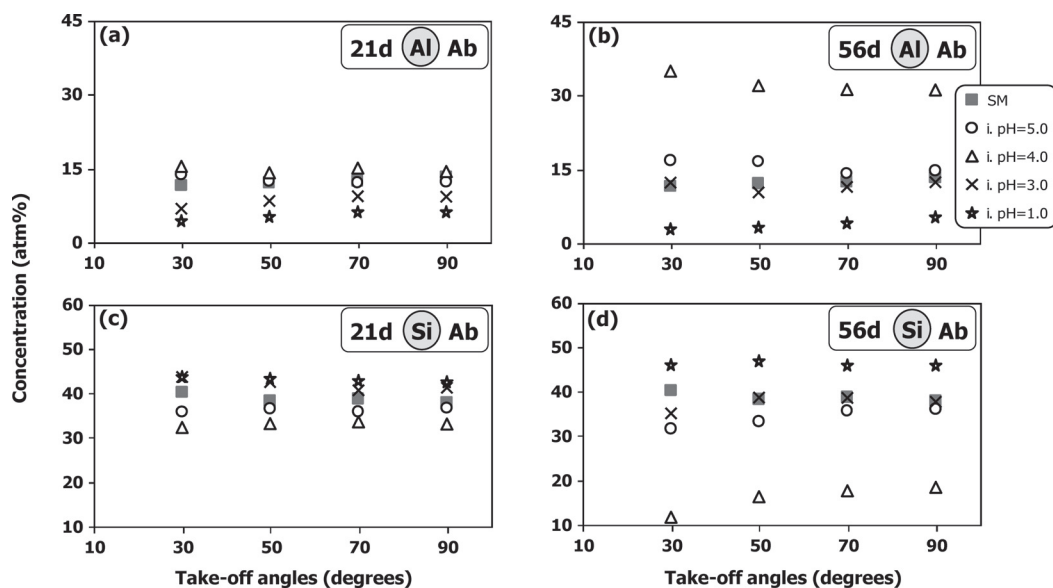


図3 実験前後の曹長石表面のAlおよびSiの濃度と光電子取出し角（TOA）との関係  
（出発物質（SM）および各初期pH（i. pH）条件下の試料）

(a) Al (21日後), (b) Al (56日後), (c) Si (21日後), (d) Si (56日後)

Fig. 3 Changes in Al and Si atm% with take-off angle before and after the albite experiment for 21 and 56 days under various initial pH conditions

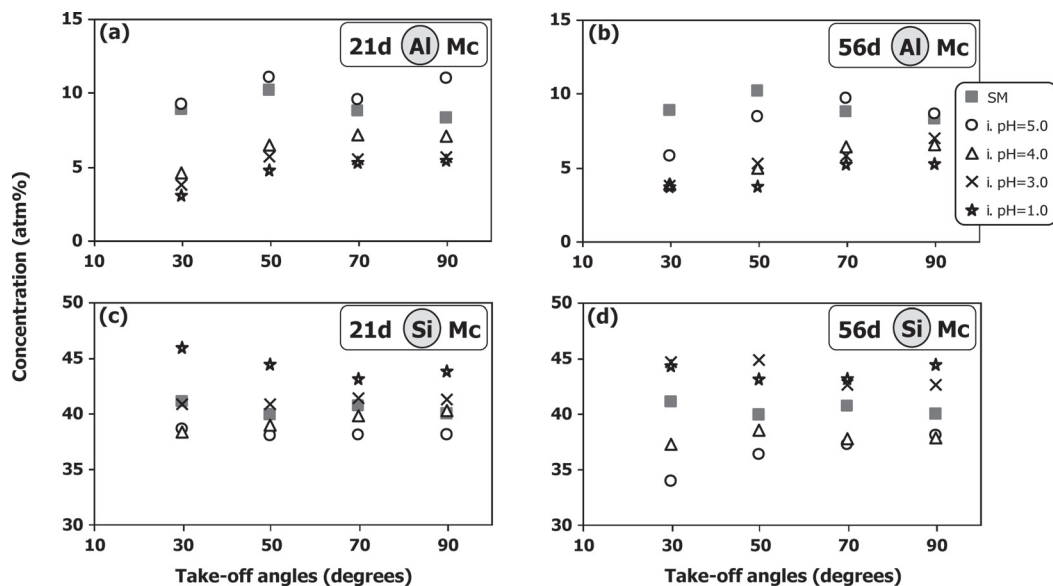


図4 実験前後の微斜長石表面のAlおよびSiの濃度と光電子取出し角（TOA）との関係  
（出発物質（SM）および各初期pH（i. pH）条件下の試料）

(a) Al (21日後), (b) Al (56日後), (c) Si (21日後), (d) Si (56日後)

Fig. 4 Changes in Al and Si atm% with take-off angle before and after the microcline experiment at 21 and 56 days under various initial pH conditions

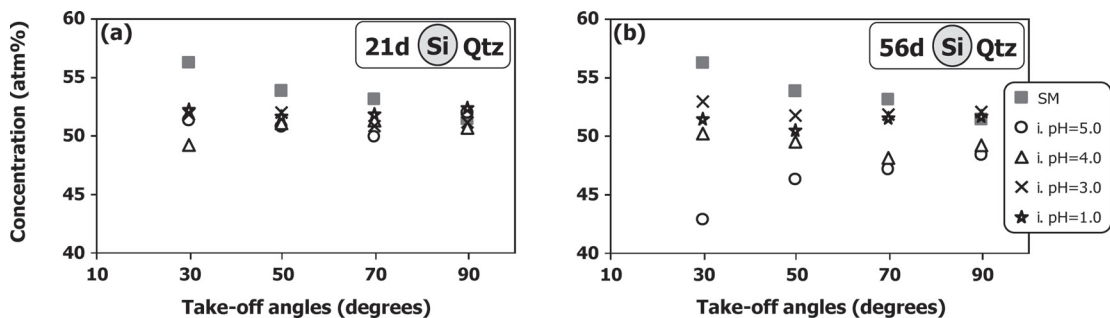


図5 実験前後の石英表面のSiの濃度と光電子取出し角 (TOA) との関係  
(出発物質 (SM) および各初期 pH (i. pH) 条件下の試料)  
(a) Si (21 日後), (b) Si (56 日後)

Fig. 5 Changes in Si atm% with take-off angle before and after the quartz experiment at 21 and 56 days under various initial pH conditions

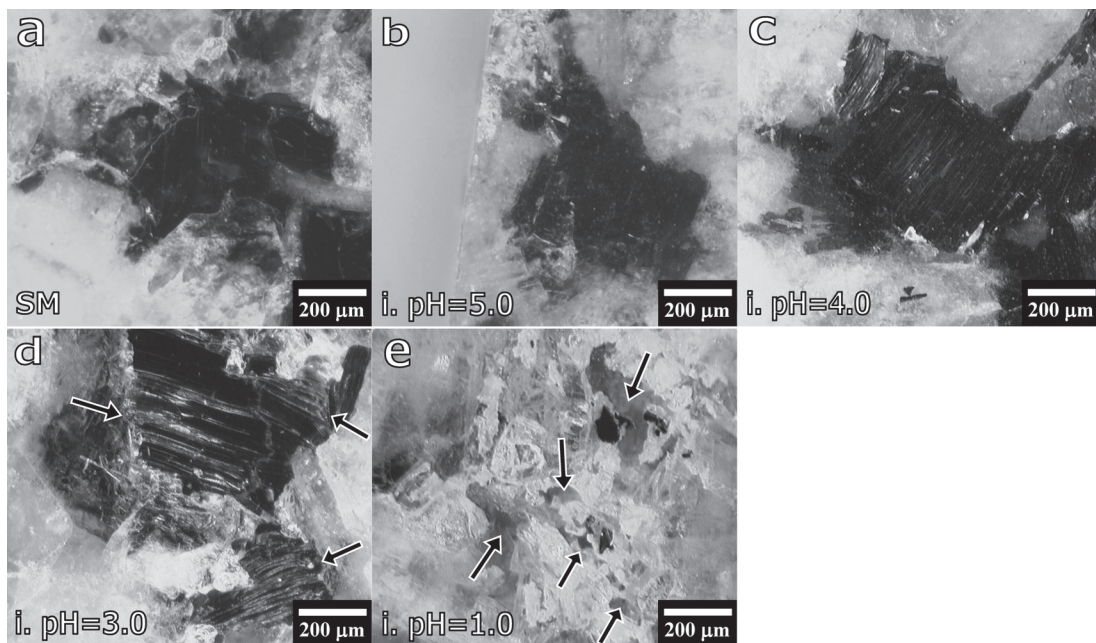


図6 花崗岩中の黒雲母結晶のデジタルマイクロスコープ写真  
(出発物質 (SM) および各初期 pH (i. pH) 条件下の 56 日後の試料. 矢印は (d) では劈開の方向, (e) では穴の位置を指す.)

(a) 出発物質, (b) 初期 pH=5.0, (c) 初期 pH=4.0, (d) 初期 pH=3.0, (e) 初期 pH=1.0  
Fig. 6 Digital microphotographs of biotite grains in granite before and after the 56-day experiment under various initial pH conditions

ずかな増加が認められた (図 4-a, b). これらは実験開始から 21 日後までに増加した濃度値が, その後 56 日後までの間に表層部のみで減少に転じたことを示す結果である.

Si の濃度に関しては, 初期 pH=3.0 の 56 日後および初期 pH=1.0 の 21 日および 56 日後で実験前からの増加が認められた (図 4-c, d). 時間経過に伴う濃度変化でみれば, 初期 pH=3.0 では 21 日後から



56 日後までにおいて、初期 pH=1.0 では実験開始から 21 日後までの間で増加していた。

## 5. 石英

石英の初期 pH=5.0 および 4.0 では、21 日後および 56 日後の試料において Si の濃度が実験前に比べて減少した（図 5-a, b）。特に初期 pH=5.0 では、21 日後から 56 日後の間の減少が著しかった。初期 pH=3.0 および 1.0 の 21 日後の試料においてはすべての pH 条件下で減少が認められた。同 pH 条件の 56 日後の試料では、TOA が 70, 50 および 30 度のときに、同様の濃度減が認められた。

## IV 考 察

### 1. 鉄、アルミニウムおよびケイ素酸化物（水酸化物、水和物）の生成

XPS による表面分析の結果において Fe, Al および Si の濃度が実験前より増加していたケースが認められた。これらは表面における二次生成物の形成を示唆する結果である。以下、元素ごとに生成物の形成について議論を行うこととする。

実験の前後で Fe 濃度の増加が認められたのは、花崗岩の初期 pH=5.0 の 21 日後および 56 日後、初期 pH=4.0 の 56 日後、鉄雲母の pH=4.0 の 56 日後の試料であった。これらのケースでは、同時に Si と Al の濃度が減少しており、表面に二次生成物として鉄酸化物（または水酸化物）（たとえば、ゲーサイト、ヘマタイト）が形成されたと考えられる。

Al の濃度が実験の前後で増加したケースは、曹長石の初期 pH=5.0 および 4.0 の 21 日後および 56 日後、微斜長石の pH=5.0 の 21 日後および 56 日後の三つの pH 条件であった。さらにこのとき Al の濃度増に伴って Fe および Si 濃度が減少していた。ここで生成物の組成を判断する簡易的な指標となる Al/Si 濃度（atm%）比を曹長石の初期 pH=4.0 の 56 日後の試料で計算してみると、最表層部を示す TOA

が 30 度のときの値は実験の前後で 0.29 から 3.00 へと変化していた。この比は花崗岩の風化生成物として一般的に知られている粘土鉱物のハロイサイトやカオリナイトでは 1.0 となる。今回はそれより大きい結果となった。したがって、これらのケースでは表面にアルミニウム酸化物（または水酸化物）（たとえば、ギブサイト、ペーマイト）が沈殿形成されたと考えられる。

Si の濃度増は多くのケースで認められた。花崗岩では二つ（初期 pH=3.0 の 56 日後、初期 pH=1.0 の 21 日後および 56 日後）、鉄雲母では四つ（初期 pH=5.0 の 56 日後、初期 pH=4.0, 3.0 および 1.0 の 21 日後および 56 日後）、曹長石では二つ（初期 pH=3.0 の 21 日後および初期 pH=1.0 の 21 日および 56 日後の試料）、微斜長石では二つ（初期 pH=3.0 の 56 日後および初期 pH=1.0 の 21 日および 56 日後の試料）の pH 条件下の試料であった。

花崗岩の初期 pH=3.0 および 5.0 のケースの 56 日後の TOA が 90 度のときの Si/Al 濃度（atm%）比（Al/Si の逆数）は、初期 pH=3.0 では実験前の 5.29 から 10.89 に、初期 pH=1.0 では 12.22 にまで増加した。曹長石では特に初期 pH=1.0 の TOA が 30 度のときには、Si/Al 濃度比が 56 日間の実験で 3.50 から 15.91 にまで増加した。微斜長石では、初期 pH=1.0 の TOA が 30 度のときの Si/Al 濃度比は、56 日間で 4.66 から 12.07 にまで達した。これらのケースではケイ素酸化物（または水酸化物）（たとえば、非晶質シリカ）が形成されたと考えられる。それとは対照的に、石英においては Si 濃度の減少が認められ、その傾向は特に初期 pH=5.0 および 4.0 のときに顕著であった。これらのケースにおいてもケイ素酸化物（水酸化物または水和物）が形成されたとと思われる。

以上、花崗岩および花崗岩構成鉱物のすべてにおいて広範囲の pH 条件下でケイ素酸化物が形成されたことを示す結果が得られた。それらの中には Si の

濃度が増加したケースと減少したケースがある。おそらく複数の形成メカニズムが存在すると考えられる。

## 2. 表面特性と溶液特性の比較

本実験の花崗岩の変質においては、中性から弱酸性下では鉄酸化物（または水酸化物）、酸性から強酸性下ではケイ素酸化物（または水酸化物）の形成が認められたケースがあった。ここでは一般的な自然の環境に近い中性から弱酸性下の変質に着目し、それらのケースの表面の特徴（III 章および IV 章の 1）と高屋（2009）の報告した同実験の溶液の解析から得られた特徴を比較して反応のメカニズムを議論する。また中性から弱酸性下では、鉄雲母においても鉄酸化物（または水酸化物）の生成が確認されているため、併せて議論を進める。

表面分析によって二次生成物の存在を確認したケースは、花崗岩では初期 pH=5.0 および 4.0、鉄雲母では初期 pH=4.0 であった。それに対して、実験中の溶液の性質を解析した結果において鉄が酸化して  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  として沈殿し得る状態にあったのは、花崗岩および鉄雲母ともに初期 pH=5.0 および 4.0 のケースであった（高屋 2009）。

まず花崗岩においては、鉄酸化物（水酸化物）が沈殿する結果が得られた pH 条件が、表面分析（初期 pH=5.0 および 4.0）と溶液（初期 pH=5.0 および 4.0）で一致した。さらにその時期に着目すると、表面分析では初期 pH=4.0（56 日後）より初期 pH=5.0（21 日後および 56 日後）で早かった。溶液側の解析では、初期 pH=4.0 より初期 pH=5.0 でより早い時期に水酸化鉄の沈殿を生じる状態になっており、その原因は斜長石の溶解による pH 増と考えられている（高屋 2009）。すなわち、表面および溶液の両方で初期 pH=5.0 でより早く生成物を生じる結果が得られた。両者間で生成に関する特徴が一致したことから、花崗岩では溶液の解析から鉄

酸化物（水酸化物）の有無を推し量ることができることがわかった。

次に鉄雲母において鉄酸化物（水酸化物）の沈殿を示唆する結果が得られたケースは、表面分析では初期 pH=4.0 のときのみ、溶液では初期 pH=5.0 および 4.0 であり（高屋 2009）、両者間で pH の範囲が異なっていた。表面分析で初期 pH=5.0 のときに鉄酸化物を確認できなかった理由としては、第 1 に pH が増加しなかったことが挙げられる。花崗岩で pH 増の原因となっていた斜長石がこのケースでは存在しないのである。その他の理由としては、鉄雲母を含む黒雲母の溶解から水酸化鉄の沈殿の一連の反応を規定するのは（すなわち律速段階）は最初の溶解であるとされ、鉄酸化物の沈殿は溶解したその場ですぐ生じることが挙げられる（永野 2000；Murakami et al. 2003）。すなわち、実際に分析をした鉄雲母の表面（基底面）では溶解があまり進まなかったために沈殿が生じなかったと考えられる。黒雲母の縁部の溶解速度は、基底面のそれより 2 桁大きいと報告されており（Turpault and Trotignon 1994）、本実験でも縁部でより反応が進んだと思われる。さらに容器内の濃度は一様ではなく、溶解速度が結晶面によって著しく異なる黒雲母ではその偏りは大きくなりやすい。鉄雲母の単結晶では、溶液の解析のみによって実際の鉄酸化物の有無を評価することはできないことが明らかになった。

以上、表面特性と溶液特性の比較においては、両者は花崗岩では一致、鉄雲母では一部不一致となった。この違いは次節で議論する。

## 3. 花崗岩の変質特性

花崗岩の変質の特徴として、中性から弱酸性下では斜長石の溶解が進んで pH が増加し、それによって黒雲母から溶出した鉄が鉄酸化物（水酸化物）となって沈殿していた。酸性下では黒雲母の溶解が卓越し、ケイ素酸化物（水酸化物）が形成された。こ

れらの中から花崗岩に特有の性質を抽出するために、鉱物単結晶との間で反応の特徴を比較した結果、以下の二つの相違点が見つかった。

第1の相違点は、花崗岩と鉄雲母の間にあり、鉄酸化物（水酸化物）の形成に関するものである。花崗岩では、初期 pH=5.0 でその形成が認められたが、同 pH 条件の鉄雲母のケースでは確認できなかった。さらに鉄雲母で生成物を初めて確認したのは 56 日後（初期 pH=4.0）であったが、花崗岩では 21 日後（初期 pH=5.0）と早かった。これらの主要因は、すでに言及した通り、花崗岩で斜長石の溶解が同時に進行して pH が増加した結果、より早く沈殿が生じること、鉄雲母単体のケースでは同様の pH 増が認められないことにあると考えられる。次に挙げられる要因は、試料の物理的性質の違いである。上述したように鉄雲母は単一の結晶であるため、結晶面の違い（縁部と基底面）が実験容器内の反応の進行に反映されやすい。それに対して、花崗岩に含まれる各鉱物の結晶の向きは不規則である。その上本実験で採用した庵治花崗岩は細粒の鉱物結晶からなるため、縁部が比較的多く露出しており、単結晶に比べて速やかに溶解が進むと考えられる。実際、表面と溶液の特徴が一致しており、場所による偏りが少なく、比較的一様に変質が進んだことが伺える。

もう一つの相違点は、花崗岩と2種の長石との間に認められた中性から弱酸性下におけるアルミニウム酸化物（水酸化物）の有無である。長石ではその存在が認められたが、花崗岩では確認されなかった。溶液の性質として花崗岩で認められた斜長石溶解による pH 増は、曹長石単体のケースにも共通した特徴であり、生成物を生じない理由としては不適当である。両者の違いは鉱物種の数、すなわち花崗岩における他の鉱物の存在にある。複数の鉱物からなる花崗岩の溶液中には、長石単結晶の溶液に比べてより多種の成分（Mg, Fe 等）が存在する。ここで水溶液中の Mg イオンは方解石の沈殿を抑制し

(Compton and Brown 1994)、シリカコロイドを分散して沈殿を妨げるとの報告がある (Weng 1995)。このような観点に立てば、アルミニウム酸化物（水酸化物）の沈殿が認められなかったという本実験の花崗岩の変質の特徴を説明することができる。この現象に関する詳しい検証は今後の課題としたい。

以上、花崗岩とその構成鉱物単結晶の結果を精査した結果、中性から弱酸性下の花崗岩の変質の特徴として、黒雲母と斜長石の間に次のような関係が認められた。(1) 斜長石の溶解による pH 増は、鉄酸化物（水酸化物）の沈殿を促進する；(2) 黒雲母から溶出した Mg 等の水溶液中の溶解成分が、アルミニウム酸化物（水酸化物）の沈殿を遅らせる可能性がある。この相互関係は、結果的に中性から弱酸性下の花崗岩の風化変質の間の黒雲母の反応性を高めていると考えられる。

同実験における溶液の解析からも斜長石の反応性が高いことが指摘されている (高屋 2009)。本稿では反応の本質により深く迫るべく、固体試料の表面の性質を直接とらえる新たなアプローチを実施した結果、花崗岩中の斜長石と黒雲母の間に存在する相互関係の存在が明らかになった。すなわち、黒雲母からの鉄鉱物の生成には斜長石が重要な役割を担う。各種条件を制御した室内実験から導き出されたこの成果は、いわゆる“鏽”と呼ばれる天然の風化花崗岩に認められる褐鉄鉱などの鉄鉱物の形成メカニズムを説明し得ると考えられる。花崗岩の風化の最大の特徴はマサ化であり、その根本原因は各構成鉱物が異なる風化特性を示すことにあるといえる。本稿ではその一つである黒雲母の変質による鉄酸化物（水酸化物）の生成の特徴を明らかにすることができた。構成鉱物同士が互いに影響を及ぼし合うという岩石特有の現象の一部を顕現できたことは、岩石の化学的風化の複雑なメカニズムを紐解く上での礎の一つになるだろう。今後は、その他の鉱物間の関係性、化学的風化の進行に伴う物理的変化としてのク

ラックや節理の形成メカニズム，酸素の少ない地下深部などのあらゆる環境下の反応の解明に向けた新たな研究が期待される。

## V ま と め

酸性下の花崗岩の化学的風化における変質の特徴として，中性から弱酸性条件下では，表面に露出した黒雲母と斜長石の結晶が速やかに水溶液と反応する。そのとき斜長石の溶解が進行して pH が増加し，黒雲母から溶出した鉄が酸化物（水酸化物）となって沈殿する。低 pH 条件下では，黒雲母の溶解が卓越し，表面にはケイ素酸化物（水酸化物）が形成される。

中性から弱酸性条件下の花崗岩の風化変質においては，岩石中に含まれる黒雲母と斜長石との間に次のような関係がある。斜長石の溶解による pH 増が，黒雲母の変質における鉄酸化物（水酸化物）の沈殿を促進する；黒雲母の溶解による水溶液中の溶解成分（たとえば Mg）の存在が，斜長石の変質におけるアルミニウム酸化物（水酸化物）の沈殿を抑える可能性がある。この鉄酸化物（水酸化物）は花崗岩の露頭でよく見られる鉄錆であると考えられる。花崗岩中の黒雲母と斜長石の間のこのような相互関係は，中性から弱酸性下の風化変質における黒雲母の反応性を高めている。

本研究を進めるにあたり，国際農林水産業研究センターの八田珠郎博士には多大な御協力・御助言を戴きました。キーエンス社の濱崎純行氏にはデジタルマイクロスコープによる試料観察の際に御協力頂きました。ここに記して感謝致します。

（投稿 2010 年 1 月 8 日）

（受理 2010 年 11 月 13 日）

## 注

- 1) 鉱物の同定の際には，花崗岩試料をめのう乳鉢で微粉碎し，XRD（X 線回折分析装置：リガク RAD-X システム）にて分析を行った。
- 2) 化学組成を求めるため，XRF-WDS（波長分散型蛍光

X 線分析装置：リガク システム 3270）で主要 10 化学種（ $\text{SiO}_2$ ， $\text{TiO}_2$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ， $\text{MnO}$ ， $\text{MgO}$ ， $\text{CaO}$ ， $\text{Na}_2\text{O}$ ， $\text{K}_2\text{O}$  および  $\text{P}_2\text{O}_5$ ）について定量分析を行った。分析にあたり，各試料をめのう乳鉢で微粉碎し，油圧式のプレス機によりペレットを圧縮成形した。

- 3) 各試料の XPS 分析による化学組成の決定に使用した光電子ピークは以下の通りである：花崗岩（ $\text{Si}2p$ ， $\text{Al}2p$ ， $\text{Fe}2p$ ， $\text{Ca}2p$ ， $\text{Mg}2p$ ， $\text{K}2p$ ， $\text{O}1s$  および  $\text{Na}1s$ ）；鉄雲母（ $\text{Si}2p$ ， $\text{Al}2p$ ， $\text{Fe}2p$ ， $\text{Ca}2p$ ， $\text{Mg}2p$ ， $\text{K}2p$  および  $\text{O}1s$ ）；曹長石（ $\text{Si}2p$ ， $\text{Al}2p$ ， $\text{Ca}2p$ ， $\text{O}1s$  および  $\text{Na}1s$ ）；微斜長石（ $\text{Si}2p$ ， $\text{Al}2p$ ， $\text{K}2p$ ， $\text{O}1s$  および  $\text{Na}1s$ ）；石英（ $\text{Si}2p$  および  $\text{O}1s$ ）。 $2p$ ， $1s$  などの添え字は対象とした原子軌道を示す。
- 4) 実験前からの濃度変化をとらえるために出発物質（SM）の分析値を基準にした。なお，XRF で求めた化学組成（表 2）とは表面とバルク（粉末）の違いによってその値が若干異なる。

## 文 献

- 足立香織・鈴木和博・長沢敬之助 1998. 愛知県東部，新城トーナライトにおける黒雲母のパーミキュライト化過程。粘土科学 38：103-112.
- 池田 碩 1998. 『花崗岩地形の世界』古今書院。
- 石原舜三 1991. 庵治石：その利用と地質的背景。地質ニュース 441：60-67.
- 一國雅巳 1992. 岩石の風化に由来する物質。日本化学会編『陸水の化学』季刊化学総説 14：16-24. 学会出版センター。
- 歌田 実 2003. 六甲花崗岩類の変質作用——鉱物変化と帯磁率変化。地学雑誌 112：360-371.
- 柿谷 悟・河野忠臣 1972. 風化花崗岩中の黒雲母の変質。粘土科学 12：51-62.
- 北川隆司 1999. 花崗岩のマサ化のメカニズムと斜面崩壊。粘土科学 39：37-44.
- 木宮一邦 1975a. 花こう岩類の物理的風化指標としての引張強度——花こう岩の風化・第 1 報。地質学雑誌 81：349-364.
- 木宮一邦 1975b. 三河・富草地域の花こう岩礫の風化速度——花こう岩の風化・第 2 報。地質学雑誌 81：683-696.
- 木宮一邦 1981. 三河高原の風化殻とその形成時期——花こう岩の風化・第 3 報。地質学雑誌 87：91-102.
- 杵掛敏雄・端山好和・本間弘次・正岡邦夫・宮川邦彦・仲井 豊・山田哲雄・吉田 勝 1979. 小豆島および讃岐東部の領家帯。地質学論集 17：7-67.
- 小林祥一・坂本尚史・柿谷 悟 1993. 地表条件下における花崗岩の人工変質——酸性雨の岩石鉱物に与える影響の研究（その 2）。粘土科学 33：81-91.



- 鈴木隆介・平野昌繁・高橋健一・谷津栄寿 1977. 六甲山地における花崗岩類の風化過程と地形発達との相互作用. 中央大学理工学部紀要 20: 343-389.
- 高屋康彦 2009. 酸性条件下の花崗岩の風化変質における黒雲母および斜長石の反応性とそれに及ぼす pH の影響. 地形 30: 289-303.
- 高屋康彦・廣瀬 孝 2009. 花崗岩の化学的風化における溶解特性に関する実験的研究. 地理学評論 82: 389-402.
- 長沢敬之助・森嶋 光 1990. 福島県小野新町付近に産する風化黒雲母について. 粘土科学 30: 101-108.
- 永野哲志 2000. 測色法による水酸化鉄結晶化の速度論. 中嶋 悟編『水・岩石相互作用の機構と速度』月刊地球 22: 429-434. 海洋出版.
- 秦 明德 1999. 長期間の化学的風化実験による花崗閃緑岩の変質. 粘土科学 38: 233-245.
- 八田珠郎 1997. XPS (ESCA) による鉱物の表面分析技術. 鉱物学雑誌 26: 198-202.
- 松倉公憲・前門 晃・八田珠郎・谷津栄寿 1983. 稲田型花崗岩の風化による諸性質の変化. 地形 4: 65-80.
- 三浦 清 1976. 鳥取花崗岩に見られる黒雲母の特殊変質とその応用地質学的意義. 応用地質 17: 168-175.
- Afifi, A. A., Bricker, O. P. and Chemerys, J. C. 1985. Experimental chemical weathering of various bedrock types at different pH-values 1. Sandstone and granite. *Chemical Geology* 49: 87-113.
- Compton, R. G. and Brown, C. A. 1994. The inhibition of calcite dissolution/precipitation:  $Mg^{2+}$  cations. *Journal of Colloid and Interface Science* 165: 445-449.
- Eswaran, H. and Bin, W. C. 1978a. A study of a deep weathering profile on granite in Peninsular Malaysia: I. Physico-chemical and micromorphological properties. *Soil Science Society of America Journal* 42: 144-149.
- Eswaran, H. and Bin, W. C. 1978b. A study of a deep weathering profile on granite in Peninsular Malaysia: II. Mineralogy of the clay, silt and sand fractions. *Soil Science Society of America Journal* 42: 149-153.
- Eswaran, H. and Bin, W. C. 1978c. A study of a deep weathering profile on granite in Peninsular Malaysia: III. Alteration of feldspars. *Soil Science Society of America Journal* 42: 154-158.
- Gilkes, R. J. and Suddhiprakarn, A. 1979a. Biotite alteration in deeply weathered granite: I. Morphological, mineralogical and chemical properties. *Clays and Clay Minerals* 27: 349-360.
- Gilkes, R. J. and Suddhiprakarn, A. 1979b. Biotite alteration in deeply weathered granite: II. The oriented growth of secondary minerals. *Clays and Clay Minerals* 27: 361-367.
- Gilkes, R. J., Suddhiprakarn, A. and Armitage, T. M. 1980. Scanning electron microscope morphology of deeply weathered granite. *Clays and Clay Minerals* 28: 29-34.
- Hamilton, J. P., Pantano, C. G. and Brantley, S. L. 2000. Dissolution of albite glass and crystal. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64: 2603-2615.
- Kobayashi, S. and Sakamoto, T. 2001. Artificial alteration of granite under earth surface conditions: Studies on the influence of acid rain on rocks and minerals (part 3). *Clay Science* 10: 349-367.
- Lee, M. R., Waldron, K. A. and Parsons, I. 1995. Exsolution and alteration microtextures in alkali feldspar phenocrysts from the Shap granite. *Mineralogical Magazine* 59: 63-78.
- Meunier, A. and Velde, B. 1976. Mineral reactions at grain contacts in early stages of granite weathering. *Clay Minerals* 11: 235-240.
- Meunier, A. and Velde, B. 1979. Weathering mineral facies in altered granites; The importance of local small-scale equilibria. *Mineralogical Magazine* 43: 261-268.
- Murakami, T., Utsunomiya, S., Yokoyama, T. and Kasama, T. 2003. Biotite dissolution processes and mechanisms in the laboratory and in nature: Early stage weathering environment and vermiculitization. *American Mineralogist* 88: 337-386.
- Turpault, M. P. and Trotingnon, L. 1994. The dissolution of biotite single crystals in dilute  $HNO_3$  at 24°C: Evidence of an anisotropic corrosion process of micas in acidic solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58: 2761-2775.
- Twidale, C. R. 1982. *Granite landforms*. Amsterdam: Elsevier.
- Walker, F. D. L., Lee, M. R. and Parsons, I. 1995. Micropores and micropore texture in alkali feldspars: Geochemical and geophysical implications. *Mineralogical Magazine* 59: 505-534.
- Weng, P. F. 1995. Silica scale inhibition and colloidal silica dispersion for reverse osmosis systems. *Desalination* 103: 59-67.

## **Experimental Study on Alteration Characteristics during Chemical Weathering of Granite**

TAKAYA Yasuhiko (Center for Spatial Information Science, University of Tokyo)

This study aimed to elucidate the alteration characteristics during chemical weathering under acidic conditions for a better understanding of granite landform evolution. The 56-day alteration experiment was carried out in a closed system, where the effect of solution pH on reaction was examined using acidic solutions of various pH values. The chemical composition of the altered surface was determined using the X-ray photoelectron spectroscopy technique. The specific characteristics of granite as a rock were investigated by a comparison with the results of its constituent minerals (single crystals of annite, albite, microcline, and quartz).

During the surface alteration of granite, Fe-oxides and Si-oxides were formed. Under neutral to slightly acidic conditions, plagioclase dissolved, and then pH increased. Dissolved iron from biotite smoothly precipitated as Fe-oxides. Under low pH conditions, the dissolution of biotite was predominant, and Si-oxides were formed. In the alteration of granite under neutral to slightly acidic conditions, two effects were seen: 1) the increase in pH due to plagioclase dissolution promoted Fe-oxides precipitation; and 2) the presence of some species in aqueous solution due to biotite dissolution probably inhibited Al-oxides precipitation. These effects increase the reactivity of biotite and allow easier formation of iron minerals during granite weathering in the natural environment.

**Key words:** granite, chemical weathering, alteration, X-ray photoelectron spectroscopy, biotite, plagioclase