

水分存在下におけるオキシ水酸化鉄の変化

— γ -FeOOH (lepidocrocite) —

片岡一郎・中城秀水

(農学部応用分析化学研究室)

The Change of Ferric Oxyhydroxide in the Presence of Moisture

— γ -FeOOH (lepidocrocite) —

Ichiro KATAOKA and Hidemi NAKASHIRO

Laboratory of Applied Analytical Chemistry, Faculty of Agriculture

Abstract : Ferric oxides (α , γ) and oxyhydroxides (α , β , γ) can be considered to be a reflector of the environment in the formation of weathering products or soils. For examples, the soils in the internal part of the European Continent are classified by the color of surface soil which is due to the influence of plant growth but the soils in the climatic zone of monsoon by the color of subsoil which is due to iron compounds as coloring agents.

Red soils are found in the higher temperature districts such as Southeastern Asia and the South Sea Islands but brown or chestnut soils in the higher temperature districts in the internal part of the Continent. Therefore, it seems that not only higher temperature but also the repetition of wetting and drying are necessary for the formation of red soils.

It has been pointed out that red soils in Japan would be formed in the Diluvial-Inter-glacial periods.^{1, 2, 3)} The data in the previous paper⁴⁾ demonstrated that α -Fe₂O₃ and α -FeOOH were found in the red soils on Hazeyama coastal terrace^{9, 10)} formed in the Diluvial-Inter-glacial periods and α -Fe₂O₃ was dominant in the soil on the older higher terrace than the middle.

Ferric oxyhydroxides transfer to α -Fe₂O₃ in an electric oven (dried conditions) at a temperature higher than about 300°C as shown in Fig. 1.

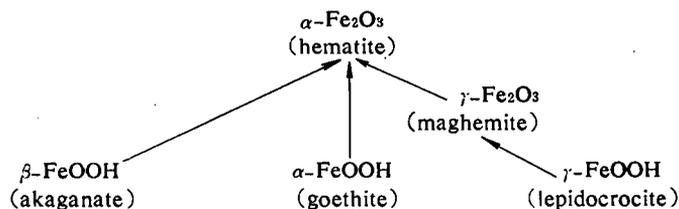


Fig. 1 Transformation from ferric oxyhydroxides to α -Fe₂O₃.

In the laboratory, it is impossible to pursue the phenomena such as the solution of iron from rocks, precipitation, aging and crystallization on the same conditions as the natural environments, because such experiments require extremely longer times. Therefore, in this experiment, 90 or 100°C was chosen as one of the medium temperature between a high temperature in an electric oven and an ordinary temperature on natural conditions and also an out-door experiment was made in contrast to the medium temperature.

This time, γ -ferric oxyhydroxide synthesized from ferrous chloride solution was chosen as the sample for aging but in synthesis, pure γ -ferric oxyhydroxide could not be obtained (α form was mixed).

Aging of the sample was made on the following conditions.

- 1) Repetition of wetting and drying (or grinding) (90°C, out-door temperature).
- 2) Always stagnant or dried condition (90°C)
- 3) Periodic heating (3 \leftrightarrow 90°C, dried condition).

4) Addition of salt.

The period of the experiments was 19 months.

The aging products were examined by X-ray diffraction, magnetic susceptibility and supplementally by infrared absorption spectrum, crystallite-size, specific surface area, apparent density, color and electron-microscope photography.

The results obtained were as follows :

1) Differing from the conditions of the higher temperature and dryness in an electric furnace, the phenomenon of disappearance of γ -FeOOH and the formation of α -FeOOH was found by the repetition of wetting and drying at 90°C. Addition of K_2CO_3 promoted this phenomenon.

2) Standing at 90°C on the stagnant condition for 19 months promoted most sufficiently the phenomenon above mentioned. (In natural environment, the temperature of water under a stagnant condition is lower, so the repetition of wetting and drying is more important.)

3) The repetition of wetting and drying at an out-door temperature showed the small effect for aging owing to the lower temperature but the tendency of disappearance of γ form and the formation of α form were found.

4) Further experiments were required for the effects of salt and pH.

5) This time, the mixture of γ and α ferric oxyhydroxide was used as a starting sample and as the result, the phenomenon of disappearance of γ form and the formation of α form was found. The relation between the use of pure γ form and the formation of α form should be examined next.

緒 言

酸化第二鉄 (α , γ) およびオキシ水酸化鉄 (α , β , γ) は風化産物や土壌の生成環境の反映者と考えられる。たとえば、ヨーロッパ大陸内部の土壌は植物生育の影響の大きい表土の色で分類されるが、貿易風気候帯の土壌は着色剤たる鉄化合物による下層土の色で分類される。

赤色土は東南アジアや南洋諸島のような高温地方にみられるのに対し、大陸内部の高温地方では褐色土や栗色土がみられる。それ故、高温のみならず、乾湿のくりかえしが赤色土生成の条件として必要ではないかと推定される。

Fig. 1 は、乾燥、高温 (約300°C以上) の電気炉中でのオキシ水酸化鉄の α -Fe₂O₃ への変化を示したものである。

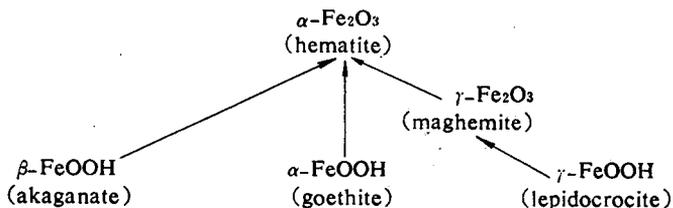


Fig. 1 Transformation from ferric oxyhydroxides to α -Fe₂O₃

しかし、自然条件は、このような乾燥高温ではなく、乾湿のくりかえしや共存物質の影響を受ける。酸化鉄、オキシ水酸化鉄を通じて最も赤味の強いものは α -Fe₂O₃ であり、亜熱帯の貿易風気候帯下の赤色土には、 α -Fe₂O₃ が多く含まれていると考えられている。日本の古赤色土¹⁻³⁾ は洪積世の間氷期 (暖期) の生成によるものとされ、筆者⁴⁾ も、洪積世の間氷期に形成されたとされる高知県東部の柵山 (ハゼヤマ) 海岸段丘^{9,10)} の高位および中位段丘の赤色土について、両者ともに鉄の形態は α -FeOOH および α -Fe₂O₃ であり、生成時期のより古い高位の方が、中位段丘形成時にも風化をうけて、一層赤味が強く、 α -Fe₂O₃ が優勢であることを報告した。これらの鉄は母材である砂岩、頁岩中に一次鉱物としてあったものではなく、風化過程で生じたものと考えられる。火

成的な原因の鉄鉱床は別として、赤色土の鉄は、主として2価の鉄として岩石中にあったものが風化して変化したものと考えられる。

自然環境下での岩石中の鉄の溶出、沈殿、老化、結晶化などの変化を実験室で追跡するには、極めて長時間を要し、不可能である。したがって、本研究では、自然環境としての室外放置のほかに、乾燥、高温の電気炉内での条件と、自然環境の条件との中間として、中間温度(90°C, 100°C)をえらび、水分の存在、乾湿のくりかえし、塩類共存の条件をえらび、実験材料としては、今回は、まず、 γ -FeOOH (lepidocrocite) の変化を検討するために、Fe(II)の鉄塩溶液から、これを合成し、上記条件での変化を2ヶ年間にわたり追跡した結果、水分存在下の中間温度では、乾燥、高温の条件と異り、 γ -FeOOH が α -FeOOH へと変化することを知ったので、その概要を報告する。

実験装置

X線回折

回折装置 島津製作所製自記X線回折装置(VD-1型)使用。

回折条件 既報⁵⁾のとおり。

磁化率

島津製作所製磁気天秤使用⁴⁾。

赤外線吸収スペクトル

島津製作所製自記赤外分光光度計(IR27G)使用、KBr法で測定。

結晶子粒度

X線回折を利用して求める単結晶の大きさ^{7,8)}を上記回折装置を使用し、既報⁵⁾と同じ条件で測定。使用した標準物質の回折線および半値巾は、つぎのとおりである。

	標準物質					
	KCl		石英		CaSO ₄ ·2H ₂ O	
回折線, θ (度)	25.9	18.0	17.0	13.2	14.9	7.5
半値巾 ($\times 10^{-3}$) ラジアン	3.6	3.1	3.7	3.9	4.1	4.6

比表面積

柴田化学機械工業製迅速表面積測定装置(SA-1000)使用。脱気試料に、低温でN₂を吸着させ、BETの多分子層吸着式により、試料の比表面積を算出した。

みかけの比重

一定容の容器に、試料を、土壌の容積重測定の場合の密状態に相当するように、密につめ、(g/c.c)を求め、粒子凝集度変化のある程度の目安にした。

色

Munsell 記法による⁶⁾。

電子顕微鏡写真

日立製作所製電子顕微鏡(HS-7S)使用。

SYNTHESIZED SAMPLES

To 200 ml of 6 N-HCl was added 40 g of powdered iron. The mixed solution was shaken for 30 min. and filtered. The filtrate (100 ml) was aerated for *b* hr after 100 ml of

water and a ml of pyridine had been added. The coagulum (ferric oxyhydroxide) was filtered, washed with water and acetone successively and dried in air¹¹⁾.

Sample 1 $a=70$ ml, $b=100$ hr

Sample 2 $a=70$ ml, $b=50$ hr

Sample 3 $a=50$ ml, $b=100$ hr

The x-ray diffraction lines of **Sample 1, 2 and 3** synthesized were (L+G) mixture as shown in Table 1.

Table 1. X-ray diffraction lines of samples synthesized

γ -FeOOH L d (Å)	α -FeOOH G d (Å)	Sample 1 L+G	Sample 2 L+G	Sample 3 L+G
6.27 V S (100)		V S (100)	V S (100)	V S (100)
	4.18 V S (100)	S	S	M
3.28 V S		M	S	V S
	2.69 M	S	W	W
2.47 V S		M	V S	V S
	2.45 S	S		

L: γ -FeOOH (lepidocrocite) G: α -FeOOH (goethite)

EXPERIMENTS

Exp. 1 Repetition of Wetting (W) and Drying (D) at 90°C

No. 1 (WDG) G: Grinding

Sample 1 (10 g) was placed in a flat-bottomed evaporating dish (8 cm in diameter), 15 ml of water was added to the sample and the moistened sample was dried for about 4 hr. at 90°C in a thermostat. After drying, the Sample was allowed to cool for 45 min. in a desiccator and was grinded lightly in a mortar. Water (15 ml) was added to the sample in the dish and the sample was dried again as mentioned above. Since the particle of the sample became gradually smaller as a result of the repetition of **W-D-G**, the amount of water to be added to the dried sample was soon decreased to 10 ml and to 5 ml near the end of the experiment. Drying of sample, to which 5 ml of water was added, took about 2 hr. at 90°C. In No. 1 (WDG), the repetitions of **W-D-G** were 208 times.

No. 2 (WD)

Sample 3 was used for aging. In No. 2 (WD), the treatment of grinding was omitted. Sample 3 (10 g) was taken in a flat-bottomed evaporating dish. The amount of water to be added to the dried sample was 25 ml at the beginning of the **W-D** repetition and 20 ml from 35 rounds to the end. The standing hours of the moistened sample in a thermostat (90°C) were 6 hr. in every repetition. The repetitions of **W-D** were 98 times.

No. 3 (K₂CO₃, WDG)

Water under a weathering environment contains H₂CO₃ and it combines to form the salts with alkali or alkaline earth metals which dissolved from rocks in weathering. Such salts are

considered to be related in aging of iron-containing weathering products.

In No. 3 (K_2CO_3 , WDG), K_2CO_3 which gives the solution an alkaline reaction by hydrolysis was chosen as the salt to be added at the beginning of the W-D-G repetition.

Sample 1 (10 g) was taken in a flat-bottomed evaporating dish (8 cm in diameter) and 15 ml of 1N- K_2CO_3 solution was added to the sample. The moistened sample was dried at 90°C, allowed to cool in a desiccator and was used as the starting sample of No. 3 (K_2CO_3 , WDG).

To the starting sample was added 15 ml of water, the moistened sample was dried for 6 hr. at 90°C, allowed to cool for 45 min. in a desiccator and was grinded lightly in a mortar. Thus, the repetition of W-D-G was made. The amount of water to be added to the dried sample was decreased to 10 ml from 50 rounds (the standing hours of the moistened sample in a thermostat (90°C) were 4 hr.) and to 5 ml from 85 round to the end (standing hours, 2 hr.). The repetitions of W-D-G were 126 times.

No. 4 (K_2CO_3 , WD)

In No. 4 (K_2CO_3 , WD), the treatment of grinding was omitted. Sample 3 (10 g), to which 15 ml of 1N- K_2CO_3 solution was added and dried at 90°C, was allowed to cool in a desiccator used as the starting sample of No. 4 (K_2CO_3 , WD).

To the starting sample was added 25 ml of water. The moistened sample was dried for 6 hr. at 90°C and was allowed to cool for 45 min. in a desiccator. Thus, the repetition of W-D was made. The amount of water to be added to the dried sample was decreased to 20 ml from 27 rounds (the standing hours in a thermostat were 6 hr.) and to 15 ml from 62 rounds to the end (standing hour, 4 hr.). The repetitions of W-D were 103 times.

No. 5 (W) — always stagnant condition.

Sample 1 (5 g) was taken in a weighing bottle, water was added to the sample sufficiently and the sample under the stagnant condition was allowed to stand for 19 months at 90°C, used as a comparative sample for the repetition experiment of W-D.

No. 6 (D) — always dry condition

Sample 1 was allowed to stand for 19 months at 90°C and used as a comparative sample for the repetition experiment of W-D.

Exp. 2 Repetition of Wetting (W) and Drying (D) at Out-door

The temperature near the sample was from 6 to 54°C during the whole period of this experiment.

No. 11 (WDG)

Sample 1 (10 g) was taken in a flat-bottomed evaporating dish (8 cm in diameter), 15 ml of water added to the sample, dried at out-door, allowed to stand for 45 min. in a desiccator and grinded lightly in a mortar. Thus, the repetition of W-D-G was made. The amount of water to be added to the dried sample was decreased to 10 ml from 17 rounds to the end, because the particle of the sample became gradually smaller as a result of the repetition of W-D-G. The standing hours of the moistened sample at out-door were 24 hr. in every

repetition. The repetition of **W-D-G** were 58 times.

No. 12 (K_2CO_3 , WDG)

Sample 1 (10 g), to which 15 ml of 1 N- K_2CO_3 solution was added in a flat-bottomed evaporating dish, dried for 24 hr. at out-door, was used as the starting sample of **No. 12** (K_2CO_3 , WDG).

To the starting sample was added 15 ml of water, the moistened sample was dried at out-door. Thus, the repetition of **W-D-G** was made. The amount of water to be added to the dried sample was decreased to 10 ml from 36 rounds to the end. The standing hours at out-door were 24 hr. in every repetition. The repetitions of **W-D-G** were 61 times.

Exp. 3 Periodic Heating No. 21 (D, 3 \leftrightarrow 90)

sample 1 (5 g) was taken in a weighing bottle, allowed to stand for 30 min. in a thermostat (90°C), for 30 min. at room temperature, for 30 min. in a refrigerator (3°C), for 30 min. at room temperature and for 30 min. in a thermostat (90°C) again. Thus, the periodic heating of **Sample 1** from 3 to 90°C was repeated 157 times.

Exp. 4 Aging of Sample in Salt Solntion (90, 100°C)

Sample 2 or 3 (2 g) was taken in a 50-ml Erlenmeyer flask, 50 ml of the salt solution mentioned below added to the sample, the flask stoppered lightly with a cork and the aging experiments were made for 1, 3, 10 or 30 hr. As salts, K_2CO_3 which gives the solution an alkaline reaction by hydrolysis, KCl (neutral salt) and NH_4Cl which gives the solution an acidic reaction by hydrolysis were chosen. The contents of the experiment are shown in the following table.

Exp. No.	Sample used	Salt	Temperature (°C)
No. 31 (90°C, K_2CO_3)	Sample 2	4 N- K_2CO_3	90
No. 32 (100°C, K_2CO_3)	Sample 3	4 N- K_2GO_3	100
No. 33 (90°C, KCl)	Sample 2	4 N-KCl	90
No. 34 (100°C, KCl)	Sample 3	4 N-KCl	100
No. 35 (90°C, NH_4Cl)	Sample 2	4 N- NH_4Cl	90
No. 36 (100°C, NH_4Cl)	Sample 3	4 N- NH_4Cl	100

The aging conditions of samples in the experiments from Exp. 1 to Exp. 4 are shown in table 2.

Table 2. The aging conditions of samples

Experiment	Number	Starting sample	Aging		
			temperature (°C)	repetition treatment	repetition (times)
Exp. 1	No. 1 (WDG)	Sample 1	90	W-D-G	208
	No. 2 (WD)	Sample 3	90	W-D	98
	No. 3 (K ₂ CO ₃ , WDG)	Sample 1+K ₂ CO ₃	90	W-D-G	126
	No. 4 (K ₂ CO ₃ , WD)	Sample 3+K ₂ CO ₃	90	W-D	103
	No. 5 (W)	Sample 1	90	W	(19 months)
	No. 6 (D)	Sample 1	90	D	(19 months)
Exp. 2	No. 11 (WDG)	Sample 1	out-door	W-D-G	58
	No. 12 (K ₂ CO ₃ , WDG)	Sample 1+K ₂ CO ₃	out-door	W-D-G	61
Exp. 3	No. 21 (D, 3 ↔ 90)	Sample 1	3 ↔ 90	D	(157)
Exp. 4	No. 31 (90°C, K ₂ CO ₃)	Sample 2+K ₂ CO ₃	90	W	(1, 3, 10) (or 30 hr.)
	No. 32 (100°C, K ₂ CO ₃)	Sample 3+K ₂ CO ₃	100	W	
	No. 33 (90°C, KCl)	Sample 2+KCl	90	W	
	No. 34 (100°C, KCl)	Sample 3+KCl	100	W	
	No. 35 (90°C, NH ₄ Cl)	Sample 2+NH ₄ Cl	90	W	
	No. 36 (100°C, NH ₄ Cl)	Sample 3+NH ₄ Cl	100	W	

結果および考察

以下の説明で、L line は γ -FeOOH (L), G line は α -FeOOH (G) の回折線を示す。

[1] 湿潤 (W) および乾燥 (D) のくりかえし (90°C) — Exp. 1 の結果

Table 3 は No. 3 (K₂CO₃, WDG) における X線回折線の相対強度の変化を示したものである。

Table 3. The change of relative intensities of X-ray diffraction lines in No. 3 (K₂CO₃, WDG)

d (Å)		Repetition of wetting and drying (times)				
L line	G line	0	34	70	95	126
6.27		V S (100)	S	M	—	—
	4.18	S	V S (100)	V S (100)	V S (100)	V S (100)
3.28		M	M	—	—	—
	2.69	S	M	V S	V S	M
2.47		M	—	V S	—	—
	2.45	S	V S	V S	S	V S

L: γ -FeOOH (lepidocrocite) G: α -FeOOH (goethite)

Table 3 の示すように、L line の強度は、W-D のくりかえし回数が増すとともに減少し、くりかえしの95回で、L line は消失し、G line の強度が、出発試料と比べると増加した。

Table 4 は No. 1 (WDG) の回折線強度の変化を示したものである。

Table 4. *The change of relative intensities of X-ray diffraction lines in No. 1 (WDG)*

d (Å)		Repetition of wetting and drying (times)				
L line	G line	0	66	107	148	208
6.27		V S (100)	V S	S	S	S
	4.18	S	V S (100)	V S	V S	V S (100)
3.28		M	S	S	V S	M
	2.69	S	S	S	V S	M
2.47		M	V S	V S (100)	V S (100)	—
	2.45	S	—	V S	V S	V S

L: γ -FeOOH (lepidocrocite) G: α -FeOOH (goethite)

Table 4 の示すように、L line の強度は W-D のくりかえし回数が増すとともに、段々と減少し、G line の強度は増加したが、L line が、No. 3 (K_2CO_3 , WDG) の場合のように消失することはなかった。これらの結果は、W-D のくりかえしでの、 α -FeOOH (G) の生成にともなう γ -FeOOH (L) の消失が、 K_2CO_3 の存在によって、大きく、影響をうけたことを示す。

Table 5 は No. 4 (K_2CO_3 , WD) の回折線強度の変化を示したものである。

Table 5. *The change of relative intensities of X-ray diffraction lines in No. 4 (K_2CO_3 , WD)*

d (Å)		Repetition of wetting and drying (times)	
L line	G line	0	103
6.27		V S (100)	V S (100)
	4.18	M	S
3.28		V S	M
	2.69	W	W
2.47		V S	S
	2.45	—	S

L: γ -FeOOH (lepidocrocite) G: α -FeOOH (goethite)

No. 4 (K_2CO_3 , WD) は、grinding の処理を省略したものであるが、やはり、 α -FeOOH (G) の生成にともなう L line の弱化を示した。No. 3 (K_2CO_3 , WDG) と No. 4 (K_2CO_3 , WD) を比べると、grinding の効果もみのがしえない。

Table 6 は No. 2 (WD) の回折線強度の変化を示したものである。

No. 2 (WD) と No. 4 (K_2CO_3 , WD) および No. 1 (WDG) を比べると、湿潤、乾燥のくりかえしのもとでの γ -FeOOH の消失— α -FeOOH の生成は K_2CO_3 の存在、grinding によって影響されることがわかる。

Table 7 は W-D 処理の比較としての No. 5 (W) —常時湛水、90°C、19ヶ月、および No. 6 (D) —常時乾燥、90°C、19ヶ月の回折線の強度変化を示したものである。

Table 6. The change of relative intensities of X-ray diffraction lines in No. 2 (WD)

d (Å)		Repetition of wetting and drying (times)			
L line	G line	0		98	
6.27		V S (100)		V S (100)	
	4.18		M		S
3.28		V S		V S	
	2.69		W		W
2.47		V S		S	
	2.45		—		M

L: γ -FeOOH (lepidocrocite) G: α -FeOOH (goethite)

Table 7. The change of relative intensities of X-ray diffraction lines in No. 5 (W) and No. 6 (D)

d (Å)		starting sample Sample 1		No. 5 (W) after 19 months (90°C)		No. 6 (D) after 19 months (90°C)	
L line	G line						
6.27		V S (100)		—		V S (100)	
	4.18		S		V S (100)		S
3.28		M		—		V S	
	2.69		S		M		W
2.47		M		—		V S	
	2.45		S		S		S

Table 7 の結果によれば、90°Cで、19ヶ月間、常時湛水にすれば、これまでに記した何れの場合よりも、その影響が大きく、 γ -FeOOH が完全に消失するとともに α -FeOOH が生成している。なお、乾燥、0°C、19ヶ月では明らかな結果はみられない。

(2) 戸外放置 (Exp. 2 の結果)

Table 8. The change of relative intensities of X-ray diffraction lines in No. 12 (K₂CO₃, WDG)

d (Å)		Repetition of wetting and drying (times)			
L line	G line	0	26	44	61
6.27		V S (100)	S	V S	V S
	4.18		S		V S (100)
3.28		M	V S	V S	S
	2.69		M	M	M
2.47		M	V S (100)	V S	V S
	2.45		S		V S (100)

L: γ -FeOOH (lepidocrocite) G: α -FeOOH (goethite)

戸外での乾湿くりかえし実験の結果のうち、**sample 1** に K_2CO_3 を加えて湿潤、乾燥、すりつぶしをくりかえした **No. 12** (K_2CO_3 , **WDG**) の結果を Table 8 に示す。

Table 8 の **No. 12** (K_2CO_3 , **WDG**) の結果によれば、 α -FeOOH の回折線強度の若干の増大はみられるが、 γ -FeOOH については明らかな変化がみられない。

Table 9 には、 K_2CO_3 無添加の **No. 11** (**WDG**) の場合を示したが、**No. 12** (K_2CO_3 , **WDG**) と同じ傾向を示し、戸外での乾湿くりかえしは、 γ -FeOOH と α -FeOOH の消長についての若干の傾向を示しているようであるが、 $90^\circ C$ での実験に比べると、その変化がおそいようで、もっと長期のくりかえし実験を要するものと考えられる。

Table 9. The change of relative intensities of X-ray diffraction lines in No. 11 (**WDG**)

d (Å)		Repetition of wetting and drying (times)							
L line	G line	0		36		43		58	
6.27		V S		V S		V S		V S	
	4.18	(100)	S	(100)	S	(100)	S	(100)	S
3.28		M		S		S		S	
	2.69		S		S		S		W
2.47		M		S V		S		S	
	2.45		S		V S		V S		M

L: γ -FeOOH (lepidocrocite) G: α -FeOOH (goethite)

[3] Periodic heating (Exp. 3 の結果)

Sample 1 を用いて、乾燥状態のまま、 $3^\circ C$ から $90^\circ C$ までの間を往復変化させた **No. 21** (**D 3** \leftrightarrow **90**) についての結果を Table 10 に示した。

Table 10. The change of relative intensities of X-ray diffraction lines in No. 21 (**D 3** \leftrightarrow **90**)

d (Å)		Periodic heating			
L line	G line	0		157 rounds	
6.27		V S		V S	
	4.18	(100)	S		V S
3.28		M		V S	
	2.69		S		W
2.47		M		V S	
	2.45		S	(100)	S

L: γ -FeOOH (lepidocrocite) G: α -FeOOH (goethite)

No. 21 (**D 3** \leftrightarrow **90**) は、ほとんど変化を示していない。

Table 11 は、Exp. 1 および Exp. 2 の各試料の磁化率の経時変化を示したものである。

磁化率の測定結果の中で、その変化が明らかなものは **No. 5** (**W**) であり、その値が 4.27×10^{-4}

Table 11. The change of magnetic susceptibility of samples under aging treatments

Magnetic susceptibility (emu g ⁻¹)	Aging stage		
	June 1974 (beginning)	October 1974	January 1976
No. 1 (WDG)	4.27×10^{-4}	2.72×10^{-4}	2.65×10^{-4}
No. 3 (K ₂ CO ₃ , WDG)	4.27×10^{-4}	3.25×10^{-4}	3.15×10^{-4}
No. 11 (WDG)	4.27×10^{-4}	3.99×10^{-4}	3.75×10^{-4}
No. 12 (K ₂ CO ₃ , WDG)	4.27×10^{-4}	3.67×10^{-4}	3.47×10^{-4}
No. 2 (WD)	2.19×10^{-4}		1.84×10^{-4}
No. 4 (K ₂ CO ₃ , WD)	2.19×10^{-4}		1.80×10^{-4}
No. 5 (W)	4.27×10^{-4}		4.33×10^{-5}
No. 6 (D)	4.27×10^{-4}		4.19×10^{-4}

から 4.33×10^{-5} というように約 $\frac{1}{10}$ に低下している。No. 5 (W) は 90°C, 常時湛水下に長期放置したものであり, γ -FeOOH の消失と α -FeOOH の生成という一連の変化が最も明らかであった試料であって, 常磁性の γ -FeOOH がこわれて, 反磁性の α -FeOOH の生成へと進んだことを示している。他の試料においても, いずれも, 磁化率が減少し, γ -FeOOH の消失— α -FeOOH の生成の変化を物語っている。これらの結果は, X線回折線の消長とよく一致している。

[4] 塩類添加, 90°C, 100°C での老化 (Exp. 4 の結果)

Sample 2 および Sample 3 を用い, K₂CO₃, KCl, NH₄Cl を添加して, 湛水状態下に, 90°C, 100°C で放置した結果を, Table 12 ~ 17 に示す。

Table 12. The change of relative intensities of X-ray diffraction lines in No. 31 (90°C, K₂CO₃)

d (Å)		Standing hours. (hr)				
L line	G line	0	1	3	10	30
6.27		V S (100)	V S (100)	V S (100)	V S (100)	V S (100)
	4.18	S	S	V S	V S	V S
3.28		S	S	S	S	S
	2.69		W	W	W	W
2.47		V S	V S	V S	V S	V S
	2.45	—	V S	S	S	V S

L: γ -FeOOH (lepidocrocite) G: α -FeOOH (goethite)

Table 13. *The change of relative intensities of X-ray diffraction lines in No. 32 (100°C, K₂CO₃)*

d (Å)		Standing hours (hr)									
L line	G line	0		1		3		10		30	
6.27		V S		V S		V S		V S		V S	
	4.18	(100)	M	(100)	S	(100)	S	(100)	S	(100)	V S
3.28		V S		S		V S		V S		V S	
	2.69		W		W		W		W		W
2.47		V S		V S		V S		V S		V S	
	2.45		—		M		S		S		S

L : γ -FeOOH (lepidocrocite) G : α -FeOOH (goethite)Table 14. *The change of relative intensities of X-ray diffraction lines in No. 33 (90°C, KCl)*

d (Å)		Standing hours (hr)									
L line	G line	0		1		3		10		30	
6.27		V S		V S		V S		V S		S	
	4.18	(100)	S	(100)	S	(100)	S	(100)	S		V S
3.28		S		S		S		S		M	
	2.69		W		W		W		W		M
2.47		V S		V S		S		V S		S	
	2.45		—		—		S		S		V S

L : γ -FeOOH (lepidocrocite) G : α -FeOOH (goethite)Table 15. *The change of relative intensities of X-ray diffraction lines in No. 34 (100°C, KCl)*

d (Å)		Standing hours (hr)									
L line	G line	0		1		3		10		30	
6.27		V S		V S		V S		—		—	
	4.18	(100)	M	(100)	S	(100)	S		V S		V S
3.28		V S		S		V S		—		—	(100)
	2.69		W		W		W		S		S
2.47		V S		V S		V S		M		—	
	2.45		—		—		S		V S		V S

L : γ -FeOOH (lepidocrocite) G : α -FeOOH (goethite)

Table 16. The change of relative intensities of X-ray diffraction lines in No. 35 (90°C, NH₄Cl)

d (Å)		Standing hours (hr)									
L line	G line	0		1		3		10		30	
6.27		V S		V S		V S		V S		V S	
	4.18	(100)	S	(100)	S	(100)	S	(100)	S	(100)	V S
3.28		S		S		S		S		S	
	2.69		W		W		W		W		M
2.47		V S		V S		V S		V S		V S	
	2.45		—		—		S		S		—

L: γ -FeOOH (lepidocrocite) G: α -FeOOH (goethite)Table 17. The change of relative intensities of X-ray diffraction lines in No. 36 (100°C, NH₄Cl)

d (Å)		Standing hours (hr)									
L line	G line	0		1		3		10		30	
6.27		V S		V S		S		—		—	
	4.18	(100)	M	(100)	S		V S		V S		V S
3.28		V S		S		W		—		—	(100)
	2.69		W		W		M		S		V S
2.47		V S		V S		—		M		M	
	2.45		—		—		V S		V S		V S

L: γ -FeOOH (lepidocrocite) G: α -FeOOH (goethite)

Table 15 の No. 34 (100°C, KCl) は, L line が完全に消失して, α -FeOOH の生成をみ, Table 17 の No. 36 (100°C, NH₄Cl) においても, ほぼ L line が消失して, α -FeOOH の生成をみている。

Table 18 は塩類添加放置試料の磁化率の経時変化を示したものである。

Table 18. The change of magnetic susceptibility of samples under aging treatments with salts

Magnetic susceptibility (emu g ⁻¹)	Standing hours (hr)				
	0	1	3	10	30
No. 31 (90°C, K ₂ CO ₃)*	1.59 × 10 ⁻⁴	1.66 × 10 ⁻⁴	1.71 × 10 ⁻⁴	1.73 × 10 ⁻⁴	1.71 × 10 ⁻⁴
No. 32 (100°C, K ₂ CO ₃)**	2.19 × 10 ⁻⁴	1.77 × 10 ⁻⁴	2.06 × 10 ⁻⁴	2.06 × 10 ⁻⁴	2.03 × 10 ⁻⁴
No. 33 (90°C, KCl)*	1.59 × 10 ⁻⁴	1.65 × 10 ⁻⁴	1.67 × 10 ⁻⁴	1.67 × 10 ⁻⁴	1.39 × 10 ⁻⁴
No. 34 (100°C, KCl)**	2.19 × 10 ⁻⁴	2.04 × 10 ⁻⁴	1.94 × 10 ⁻⁴	4.91 × 10 ⁻⁵	4.01 × 10 ⁻⁵
No. 35 (90°C, NH ₄ Cl)*	1.59 × 10 ⁻⁴	1.64 × 10 ⁻⁴	1.65 × 10 ⁻⁴	1.77 × 10 ⁻⁴	1.64 × 10 ⁻⁴
No. 36 (100°C, NH ₄ Cl)**	2.19 × 10 ⁻⁴	2.10 × 10 ⁻⁴	1.62 × 10 ⁻⁴	4.90 × 10 ⁻⁵	3.99 × 10 ⁻⁵

* Sample 2 was used, ** Sample 3 was used

pH の高い条件は γ -FeOOH の生成に不都合であるとして、加水分解をなしてアルカリ性を呈する K_2CO_3 の添加を試みた結果、Exp. 1 および 2 では、水のみの場合よりは、 K_2CO_3 添加の方が、 γ -FeOOH の消失—— α -FeOOH 生成の過程が進んだ。

しかし、Exp. 4 では、中性付近 (KCl 添加) あるいは、酸性 (NH_4Cl 添加) の方が、 K_2CO_3 添加の場合より、上記の過程が進んだ。これらは、X線回折線の消長からみたものであるが、反磁性の α -FeOOH の生成にもとづく磁化率の減少として、目立つのは、No. 34 (100°C, KCl) と No. 36 (100°C, NH_4Cl) である。

γ -FeOOH の消失—— α -FeOOH の生成の過程に対しての pH あるいは共存塩類の影響については詳細な検討を要する。

〔5〕 その他の事項

赤外線吸収スペクトル、色、比表面積、みかけの比重、結晶子粒度の測定についても、各試料にまたがり行なったが、特に論ずべきものはみあたらなかった。たとえば、Sample 1 の出発時の値は、色：7.5 YR 6/8、比表面積：37.4 $m^2 g^{-1}$ 、みかけの比重 (密状態)：0.430、結晶子粒度： 1.4×10^3 ($d=6.27 \text{ \AA}$ について)、 1.5×10^3 ($d=3.28 \text{ \AA}$ について)、 4.2×10^2 ($d=2.47 \text{ \AA}$ について) などの値を示し、老化処理の進むとともに示した値は、バラツキも比較的大きく、X線回折、磁化率ほどの傾向はつかめなかった。

* No. 3 の最終処理物について、その一部をとり、電子顕微鏡で、ランダムに数10視野を写真にとってみるに、数視野の中に、 γ -FeOOH あるいはそれらしきものが散見されたが、このものが、 γ -FeOOH のいわゆる「形態粒子」であるかどうかは、速断できない。

以上の諸実験からみれば、中間温度、常時湛水という条件は、 γ -FeOOH の消失とそれともなう α -FeOOH の生成という現象に大きく影響するようである。しかしながら、自然環境を考えると、常時湛水は一般に低温である。したがって、序文にのべたように、貿易風気候帯についての老化を検討するには、乾湿のくりかえしの方が意義があるものと考えられる。

なお、本実験では、 γ 型と α 型の mixture が合成試料としてえられ、やむをえず、これを出発試料として用いたが、このような条件で、 γ 型が消失するとともに、 α 型の生成増加をみたのは、 α 型が出発時から共存したためか、共存しなくてもそうなるのかは、純粋試料でさらに検討すべきである。しかし、合成試料は、同じ合成法でも、純品がえられたり、 $\alpha+\gamma$ (FeOOH)、 $\gamma+\beta$ (FeOOH)、 α (FeOOH)+ α (Fe_2O_3) というように、ちょっとした条件の変化で、混合物がえられたりする。したがって、自然環境での風化、老化過程では、むしろ本報のような場合が一例として参考となるのではなからうか)

要 約

1) オキシ水酸化鉄の自然環境下での変化を追跡するために、まず、その1つとして、 γ -FeOOH をえらび、それを合成して出発試料となし、便法として、自然環境と、乾燥高温の電気炉内温度の中間温度 (90°C あるいは 100°C) をえらび、種々の方法で、一定期間 (最高19ヶ月) 放置した。また、参考のため、戸外放置も行なった。

2) これらの実験において、 γ -FeOOH の消失とそれともなう α -FeOOH の生成という現象がみられた。(乾燥高温の電気炉内変化と異なる)

3) γ 型の消失—— α 型の生成は、90°C での乾湿のくりかえしによっておこるが、予め、 K_2CO_3 を添加しておけば、一層早い。

4) 90°C、常時湛水長期放置は全実験中、最も十分に、上記の変化がみられた。(自然環境では、

常時湛水状態は一般に低温であり、貿易風気候帯では、乾湿のくりかえしの方が意義があるものと考えられる)

5) 戸外での乾湿のくりかえしは、90°Cの場合よりもおそいが、やはり、 r 型の消失—— α 型の生成の傾向がいくぶんうかがわれる。

6) 塩類の種類、pH などの関係は、詳細な検討が必要である。

終りに、千葉大学井上勝也、東工試浅田栄一の両先生より、種々有益なご教示を賜り、当学部醱酵および醸造学研究室の山本晋平先生に電子顕微鏡写真の撮影を願ったので、深甚の謝意を表します。

文 献

- 1) 松井健・加藤芳朗：日本の赤色土壌の生成時期，生成環境に関する二，三の考察，第四紀研究，2，161-179 (1964)
- 2) 松井 健・加藤芳朗：中国・四国地方およびその周辺における赤色土の産状と生成時期，資源イ報，64，31-48 (1963)
- 3) 加藤芳朗：地球科学講座，第11巻，第四紀，p. 196，共立出版，東京 (1972)
- 4) 片岡一郎，小野敏：高位・中位段丘赤色土の鉄の形態——庐山台地，高知大学学術研究報告 23，農学(2)，1-18 (1974)
- 5) 片岡一郎・香川恭子・北村哲朗：合成酸化鉄およびオキシ水酸化鉄の表面積，結晶子粒度および酸に対する溶解度，高知大学学術研究報告 24，自然科学(8)，1-13(1975)
- 6) 農林省振興局研究部監修，標準土色帖，東京
- 7) Klug, H. P. and Alexander, L. E., "X-ray Diffraction Procedures." p. 491, Wiley, J., and Sons, New York (1967)
- 8) 浅田栄一，貴家恕夫，大野勝美：基礎分析化学講座 24，X線分析，p. 92，共立出版，東京 (1968)
- 9) 吉川虎雄・貝塚爽平・太田陽子：地理評，37，627-648 (1964)
- 10) 吉川 治・黒田登美雄・瀧湖博美：日本地質学会関西支部報，No. 71，西日本支部報，No. 54，合併号 p. 9 (1971)
- 11) 片岡一郎・藤本 弘：土壌遊離酸化鉄研究用基礎試料の作製法 (その2)，土肥誌，30，127-129 (1959)

(昭和51年7月2日受理)

(昭和51年11月12日分冊発行)

