

# スコリア、溶岩およびマントルゼノリスにおけるかんらん石中の Feの酸化数と析出物の解析および高温酸化プロセスの解明 江島 輝美

平成 22 - 24 年度 島根大学大学院総合理工学研究科マテリアル創成工学専攻 博士後期課程

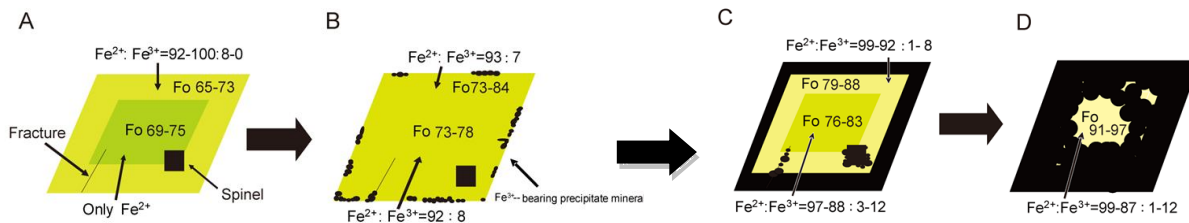
現所属 九州大学大学院比較社会文化研究院 学術研究員

## 1. はじめに

マグマから生成した造岩鉱物は、生成時の状態を保持していると想定されることが多いが、実際はマグマが固結した後の冷却過程で鉱物の化学組成や状態が変化している。本研究では、地殻の火成岩や上部マントルを構成する造岩鉱物の中で最も重要なもののひとつであるかんらん石に関して、高温酸化の過程で生じる変化をマクロオーダーからナノオーダーまでの観察と分析により解明し、かんらん石中の  $\text{Fe}^{3+}$  の生成から析出物形成に至るプロセスを明らかにした。

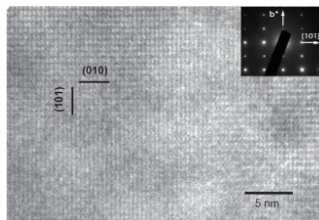
## 2. 溶岩・スコリアのかんらん石斑晶における Fe の酸化数と析出物の研究

山口県萩市笠山安山岩質スコリアおよび安山岩質玄武岩溶岩、長崎県五島列島福江島黒島玄武岩溶岩、上熊本県阿蘇米塚産スコリアは高温酸化の進行に伴って赤色化している。本研究では、このような溶岩およびスコリアにおけるかんらん石斑晶では高温酸化によって析出物が斑晶外縁部に生成し、酸化の程度が高くなると析出物の量が増加し、かんらん石の化学組成が次第に Mg に富むようになることを明らかにした(第 1 図)。また、本来かんらん石中には存在しにくい  $\text{Fe}^{3+}$  がかんらん石斑晶中に一定量存在することをメスバウアー分光法等によって証明した。

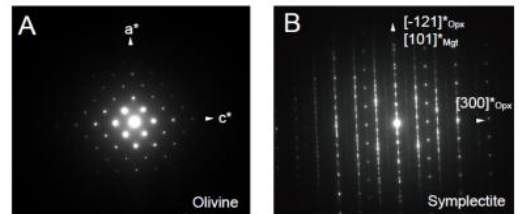


第1図. 酸化プロセスにおけるかんらん石斑晶中の析出物晶出とかんらん石の化学組成の関係概念図

高分解能透過型電子顕微鏡観察より、かんらん石斑晶中の  $\text{Fe}^{3+}$  は不純物や析出物によるものでなく、かんらん石構造中に存在する(第 2 図)。また、析出物である磁鉄鉱、斜方輝石は、かんらん石とは共軸関係をもつ(第 3 図)。



第2図.  $\text{Fe}^{3+}$ を含むかんらん石の格子像



第 3 図. かんらん石母晶と(A)と析出物の磁鉄鉱(B)の電子線回折像

### 3. マントル由来のゼノリスにおけるかんらん石中の鉄の酸化数の研究

島根県隠岐島大久産アルカリかんらん石玄武岩中のレルブライトゼノリスにおけるかんらん石に少量の  $\text{Fe}^{3+}$  が含まれることをメスバウアー分光法により明らかにした。このかんらん石中の  $\text{Fe}^{3+}$  の形成時期および酸化の初期状態の解明のために、ゼノリスと玄武岩との接触部にみられる褐色部を詳細に記載・分析した。褐色部におけるラマン分光分析の結果、かんらん石のほかに磁鉄鉱および赤鉄鉱の Fe-O 振動が確認された。しかし、高分解能透過型電子顕微鏡観察の結果では、かんらん石のみで磁鉄鉱・赤鉄鉱は検出されなかった。この結果は、かんらん石構造中に相に成長する前の磁鉄鉱および赤鉄鉱構造のクラスターが存在していることを示す。また、褐色部にみられる析出相は高温酸化の影響により生成する鉱物であるため、本ゼノリス中のかんらん石における  $\text{Fe}^{3+}$  は、ゼノリスがマグマに取り込まれ上昇する過程での高温酸化の影響で形成したと結論される。

## 4. 考察

### 1) かんらん石の酸化プロセス

従来提案されているかんらん石の酸化プロセスモデルは、加熱実験の結果に基づくもので、かんらん石の高温酸化による析出物の晶出順は、加熱温度の上昇によってライフーナイト→赤鉄鉱→磁鉄鉱の順と定式化されていた。しかし、本研究結果によれば、1) 溶岩とスコリアにおけるかんらん石斑晶では、析出相として磁鉄鉱、赤鉄鉱、Mgフェライト、エンスタタイトが認められたが、ライフーナイトが全く認められないこと、2)  $\text{Fe}^{3+}$  がかんらん石の M2、M1 の両配位席に分布していること、3) 磁鉄鉱のクラスターが、かんらん石中に存在し、かつ磁鉄鉱ドメインが母相のかんらん石と共軸関係をもって成長していることから、マグマ固結時の温度からの冷却過程における析出物の晶出順は、磁鉄鉱→赤鉄鉱→ライフーナイトの順と定式化される。

### 2) マグマ固結温度からの冷却過程でのかんらん石構造中における $\text{Fe}^{3+}$ の生成から析出物晶出プロセス

ステージ①:かんらん石中の  $\text{Fe}^{2+}$  の一部が  $\text{Fe}^{3+}$  に遷移し、空席が形成する(かんらん石構造中に  $\text{Fe}^{3+}$  が存在)。  
ステージ②:酸化が進むとかんらん石構造中の一部が磁鉄鉱もしくは赤鉄鉱構造に変化する(かんらん石構造中に磁鉄鉱、赤鉄鉱クラスターが存在)。ステージ③:かんらん石構造中に赤鉄鉱構造が形成されると、(001)または(100)に平行に空席が連なり、転移芯を形成する。ステージ④:転移芯に析出物として磁鉄鉱、赤鉄鉱が形成し発達する(析出鉱物の晶出)。

### 3) 溶岩およびスコリアが高温酸化を受ける地質環境

本研究で解明されたで示したようなマグマから常温までの冷却過程におけるかんらん石の高温酸化は、スコリア丘、溶岩堤防、溶岩トンネル、いくつも重なった薄い溶岩層のような熱を保持しやすい環境下において顕著に観察される。

公表論文① 江島輝美, 赤坂正秀:電子マイクロプローブ分析によるかんらん石中の  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比の見積もり:メスバウアー分光法による検証. 岩石鉱物科学, 40 巻, pp. 55-62, 2011. ② Terumi EJIMA, Masahide AKASAKA and Hiroaki OHFUJI: Oxidation state of Fe in olivine in a lherzolite xenolith from Oku district, Oki-Dogo Island, Shimane Prefecture, Japan. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, Vol. 106, pp. 246-254, 2011. ③ Terumi EJIMA, Masahide AKASAKA, Takashi NAGAO and Hiroaki OHFUJI: Oxidation state of Fe in olivine in andesitic scoria from Kasayama volcano, Hagi, Yamaguchi Prefecture, Japan. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, Vol. 107, pp. 215-225, 2012. ④ Terumi EJIMA, Masahide AKASAKA, Takashi NAGAO and Hiroaki OHFUJI: Oxidation state of Fe and precipitates within olivine from orthopyroxene-olivine-clinopyroxene andesite lava from Kasayama volcano, Hagi, Yamaguchi, Japan. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, Vol. 108, pp.25-36, 2013.