

論文

島根県大根島大塚山赤褐色スコリア中の Mg に富んだかんらん石斑晶の成因

江島 輝美***・赤坂 正秀**

Formation of extremely Mg-rich olivine phenocrysts in Otsukayama scoria from Daikonjima, Shimane Prefecture, Japan

Terumi Ejima*** and Masahide Akasaka**

Abstract

Occurrence and chemical compositions of olivine phenocrysts in red-brown and black scorias from Otsukayama scoria cone, Daikonjima, Shimane Prefecture, Japan, were investigated to evaluate effect of high temperature oxidation on the scoria. The Otsukayama scoria cone consists of black and red-brown scorias of alkaline olivine basalt. Olivine phenocrysts within the black scoria lack precipitate minerals, but alteration minerals occur along fractures and on the rims of olivine phenocrysts. Olivine phenocrysts in the red-brown scoria contain abundant cryptocrystalline precipitates including hematite and enstatite, which are characteristic in scorias and lavas subjected to high-temperature oxidation. Olivine in the black scoria has normal zoning with Fo_{81.2} cores and Fo_{80.3} rims, whereas those in the red-brown scoria reach 97.7 mol% Fo. The cryptocrystalline precipitates and extremely high Fo contents in olivine phenocrysts in the red-brown scoria are due to high temperature oxidation.

Key words: olivine, scoria, scoria cone, high temperature oxidation, precipitates

はじめに

褐色化した溶岩やスコリアは、風化の影響により岩石が変質したためであるとされることが多い。しかし、マグマが地表に噴出し冷却する過程で、あるいは固結して冷却した後に酸素の多い環境で再度加熱される過程で溶岩やスコリアが酸化され、赤褐色化することもある。このような岩石では、鉱物の化学組成や組織が初性的な状態から変化する。この結果、かんらん石中に鉄に富む析出物が生成することがあり、それにとまってかんらん石が Mg に富むことが知られている (Haggerty and Baker, 1967; Champness and Gay, 1968; Champness, 1970; Goode, 1974; Nitsan, 1974; Kohlstedt and Vander Sande, 1975; Putnis and Price, 1979; Johnston and Stout, 1984; Banfield *et al.*, 1990; Ashworth and Chambers, 2000; Blondes *et al.*, 2012; Ejima *et al.*, 2012)。この現象は山口県萩市笠山火山 (永尾ほか, 1996; Ejima *et al.*, 2008) や熊本県阿蘇市上米塚のスコリア丘 (江島・赤坂, 2015; 江島, 2015) を構成する

赤褐色化したスコリア中のかんらん石斑晶においても認められ、かんらん石斑晶中の析出物の種類および量とかんらん石の化学組成の相関性が明らかにされてきた (永尾ほか, 1996; Ejima *et al.*, 2008)。また、笠山および上米塚スコリア丘に産する黒色スコリアや赤褐色化した黒色スコリア中の、析出物が生成していないかんらん石斑晶は、Fe³⁺ を含むことが報告された (Ejima *et al.*, 2012)。これらのスコリア丘は内部が溶結し赤褐色化しており、その表面を球状の黒色スコリアが覆っている (永尾ほか, 1996)。これは、間欠的なマグマの噴火によって形成されたスコリア丘では、火口付近に堆積した火山砕屑物が火口からの断続的熱源の供給により高温状態におかれるためであると考えられる。したがって、同様の構造を持つスコリア丘ではかんらん石斑晶が酸化し、Fe³⁺ を含み、析出物が生成していると考えられる。

島根県大根島大塚山スコリア丘は、笠山スコリア丘や上米塚スコリア丘と同様の産状を示す。本研究では、大塚山スコリアの黒色スコリアと赤褐色スコリア中のかんらん石斑晶の産状、化学組成および析出物を分析、同定し、スコリアの噴出・堆積後の高温酸化の影響を評価した。

地質概説および試料採取地点

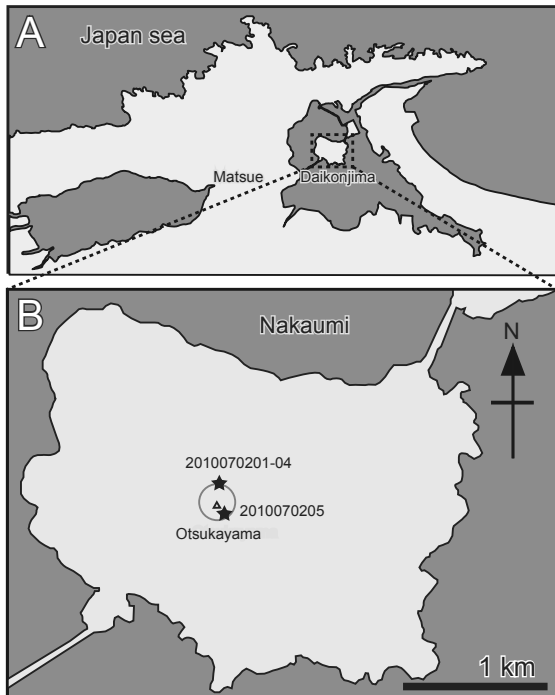
大塚山スコリア丘は、中海に浮かぶアルカリかんらん石玄武岩からなる大根島 (5×4 km) のほぼ中心に位置する (鹿野ほか, 1994) (第1図)。大根島玄武岩の K-Ar 放射年代値は、

* 産業技術総合研究所地圏資源環境研究部門, 〒305-8567 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第7

** 島根大学総合理工学研究科マテリアル創成工学専攻, 〒690-8504 島根県松江市西川津町 1060

* Mineral resources research group, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba Central #7, Tsukuba 305-8567, Japan

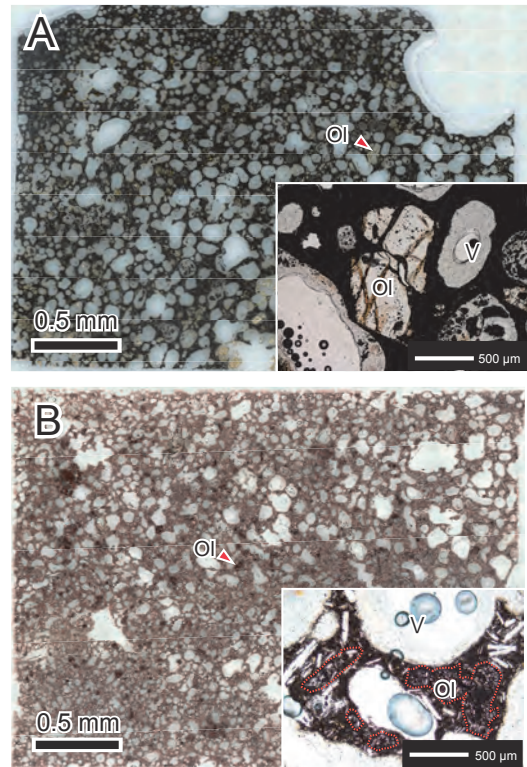
** Department of Geoscience, Faculty of Science and Engineering, Graduate School of Shimane University, Matsue 690-8504, Japan



第1図 鳥根県の大根島の位置 (A), および大塚山スコリア丘位置 (B) とスコリア試料採取地点 (B: ★). Bは、A中の点線枠部分の拡大図.



第2図 大塚山スコリア丘の露頭写真. A. 南側斜面の露頭. B. 南側斜面の赤褐色スコリア. C. 南側斜面下に堆積したスコリア. D. 大塚山スコリア丘北側の道路脇の露頭.



第3図 黒色スコリア (A) と赤褐色スコリア (B) の研磨薄片写真とかんらん石斑晶の偏光顕微鏡写真 (オープンニコル).

Ol: かんらん石, V: 空隙

$0.10 \pm 0.12\text{Ma}$, $0.07 \pm 0.12\text{Ma}$, $0.19 \pm 0.01\text{Ma}$ (Morris *et al.*, 1990; 沢田ほか, 2009) であり, その古地磁気は正帯磁である (Ito, 1970) ことから, およそ 19 万年前の噴火であると考えられている (木村, 2009).

大塚山は, 標高 42.2 m のスコリア丘で, 大根島を構成する玄武岩の供給源の一つである (鹿野ほか, 1994). 噴火口は, スコリア丘の北側に位置していたとされるが, 現在は観察することができない. 南側の露頭では, 風化したスコリアが観察される (第2A図). 大半が土壌化しているが, その中に数 cm 程度の赤褐色のスコリアを観察できる (第2B図). 露頭の下にはさらにスコリアが堆積している (第2C図). 北側の道路には, 比較的風化の影響が少ない黒色から赤褐色のスコリアが観察されるが, これらのスコリアは, 工事の際にスコリア丘から運搬されたものである (沢田ほか, 2009) (第2D図). このため, 黒色スコリアと赤色スコリアとの位置関係についての詳細は不明である.

実験方法

1. 試料

本研究では, 南側の露頭から赤褐色スコリア (2010070205) を, 北側の道路脇から黒色スコリア (2010070204) と赤褐色スコリア (2010070201-03) を採取した (第1図B). 採取したスコリアは, いずれも多孔質であった (第3図).

表1 黒色スコリア中のかんらん石斑晶のリムとコアの平均化学組成.

	Core		Rim	
	Ave. (n = 13)	s.d.	Ave. (n = 13)	s.d.
SiO ₂	39.33	0.34	39.13	0.37
FeO*	17.13	1.20	17.84	1.37
NiO	0.21	0.04	0.18	0.05
MnO	0.27	0.07	0.23	0.06
MgO	43.36	1.02	42.60	1.35
CaO	0.24	0.03	0.25	0.03
Total	100.54		100.23	
Number of cations on the basis of 4 oxygens				
Si	0.993	0.004	0.994	0.003
Fe	0.362	0.028	0.379	0.033
Ni	0.004	0.001	0.004	0.001
Mn	0.006	0.001	0.005	0.001
Mg	1.632	0.028	1.613	0.035
Ca	0.007	0.001	0.007	0.001
Total	3.004		3.002	
Fo(mol%)	81.2		80.3	

* Total Fe as FeO.

表2 赤褐色スコリア中のかんらん石斑晶の平均化学組成.

	Ave. (n = 5)	s.d.
SiO ₂	42.41	0.30
FeO*	1.65	0.33
NiO	0.24	0.04
MnO	0.32	0.04
MgO	55.82	0.45
CaO	0.15	0.06
Total	100.59	
Number of cations on the basis of 4 oxygens		
Si	0.997	0.005
Fe	0.032	0.006
Ni	0.004	0.001
Mn	0.006	0.001
Mg	1.956	0.018
Ca	0.004	0.001
Total	2.999	
Fo (mol%)	97.7	

* Total Fe as FeO.

2. 鉱物の化学分析

鉱物の化学組成と Mg および Fe の元素濃度分布を島根大学総理工学研究所および産業技術総合研究所に設置のフィールドエミッション電子線微小部分分析装置 (FE-EPMA) (JEOL JXA-8530F) を用いて測定した。測定条件は、加速電圧 15 kV、試料電流 20 nA、ビーム径は 5 μm である。標準試料は、単斜輝石 (Cpx69-27: 木村・赤坂, 1999) (CaK_α)、日本電子(株)標準試料のフォルステライト (SiK_α, MgK_α)、赤鉄鉱 (FeK_α)、Al₂O₃ (AlK_α)、MnO (MnK_α)、NiO (NiK_α) を使用した。

3. ラマン分光分析

ラマン分光分析は、産業技術総合研究所設置のラマン分光分析計 (JASCO NRS-5100) を用いて測定した。測定には、固体グリーンレーザー (波長 532 nm) を使用した。出力 20 mW、スポットサイズ 2 μm で、減光器 OD=1 を使用した。

結 果

黒色スコリアと赤褐色スコリアの薄片写真とかんらん石斑晶の偏光顕微鏡写真 (オープンニコル) を第 3 図に、反射電子像および元素濃度分布図を第 4 図、5 図に示す。また、黒色スコリアのかんらん石のコアとリムの化学分析値を表 1 に、赤褐色スコリア中のかんらん石の分析値を表 2 に示す。

黒色スコリアは、かんらん石、斜長石、単斜輝石の斑晶、斜長石、輝石、かんらん石、ガラスおよび不透明鉱物の石基からなる。かんらん石斑晶は、コア (Fo_{81.2}) からリム (Fo_{80.3}) に向けて Fe が若干増加する正累帯構造を持つ。かんらん石斑晶は自形から他形で、~1 mm の大きさである (第 3A 図)。斑晶のリムおよび割れ目に褐色の変質鉱物が観察された。さらに、変質の影響の強い部分では、電子顕微鏡下においてかんらん石斑晶のリムやコアの一部が分解している様子が観察される。かんらん石斑晶は、自形および他形の不透明鉱物 (~10 μm) を包有している。斜長石の斑晶は、自形から半自

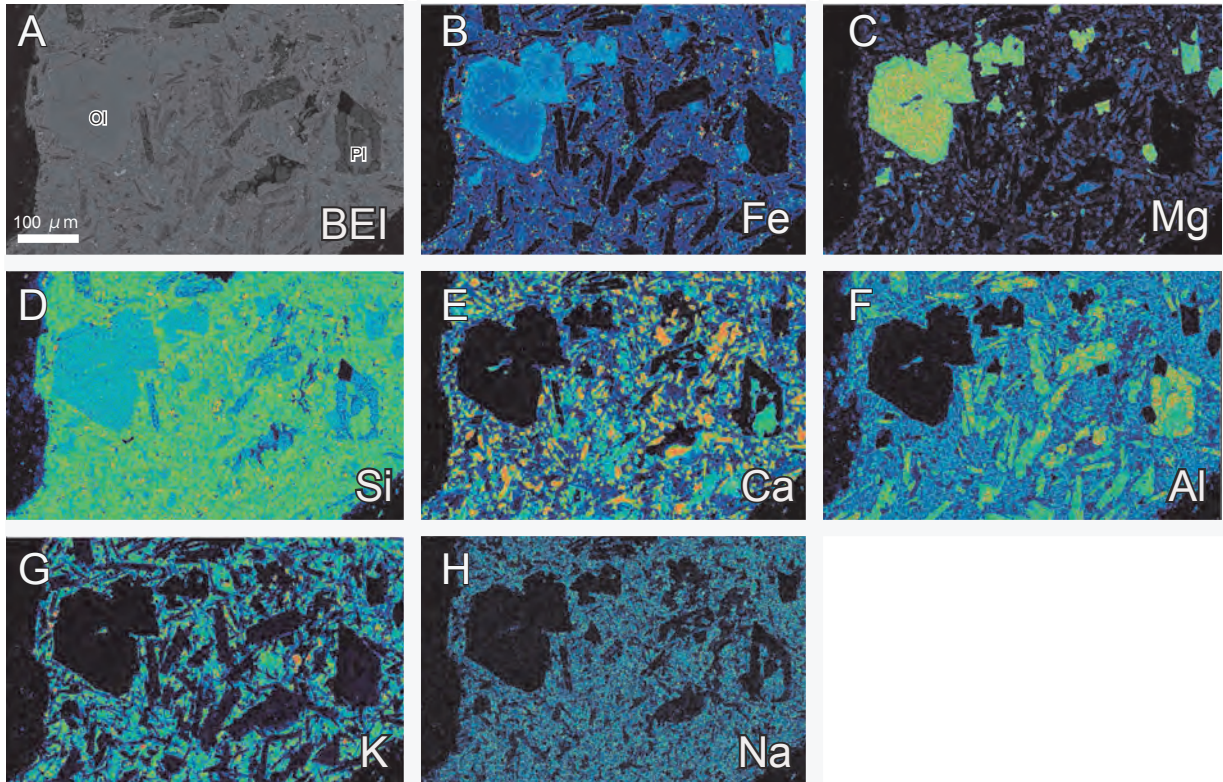
形で、リムの部分に変質している。単斜輝石の斑晶は稀で、半自形から他形である。石基部分の斜長石は、斜長石斑晶のリムと同様に変質しており、第 4 図に示した元素濃度分布図によれば Na, Ca, Si が減少し Al が増加している。

赤褐色化したスコリアでは、斑晶の鉱物組合せや産状は、黒色スコリアと同じである。長石の斑晶や石基における変質部分は同様に存在する。しかし、赤褐色部スコリアと黒色スコリアとでは、かんらん石斑晶の特徴が異なる。赤褐色部スコリアのかんらん石斑晶は、数 nm から数 μm の不定形の鉱物の集合体からなるシンプレクタイトが生成している (第 3B 図、5 図、6 図)。ラマン分光分析によれば、シンプレクタイトは赤鉄鉱およびエンスタタイトからなる (第 7 図)。かんらん石斑晶のマントルからコアの部分に存在するシンプレクタイトの構成鉱物は、サブミクロンオーダーで微細である (第 6B, C 図)。また、コアに存在するシンプレクタイトには、かんらん石の結晶軸方向に沿って成長しているものもある。これらのシンプレクタイトを伴うかんらん石斑晶は、いずれも著しく Mg に富む (Fo_{97.7}) (表 2)。他方、かんらん石斑晶のリムでは、シンプレクタイト中の赤鉄鉱は ~5 nm の不定形で (第 6B 図)、かんらん石斑晶のコアからマントル部に存在するシンプレクタイト中のものより比較的大きい。

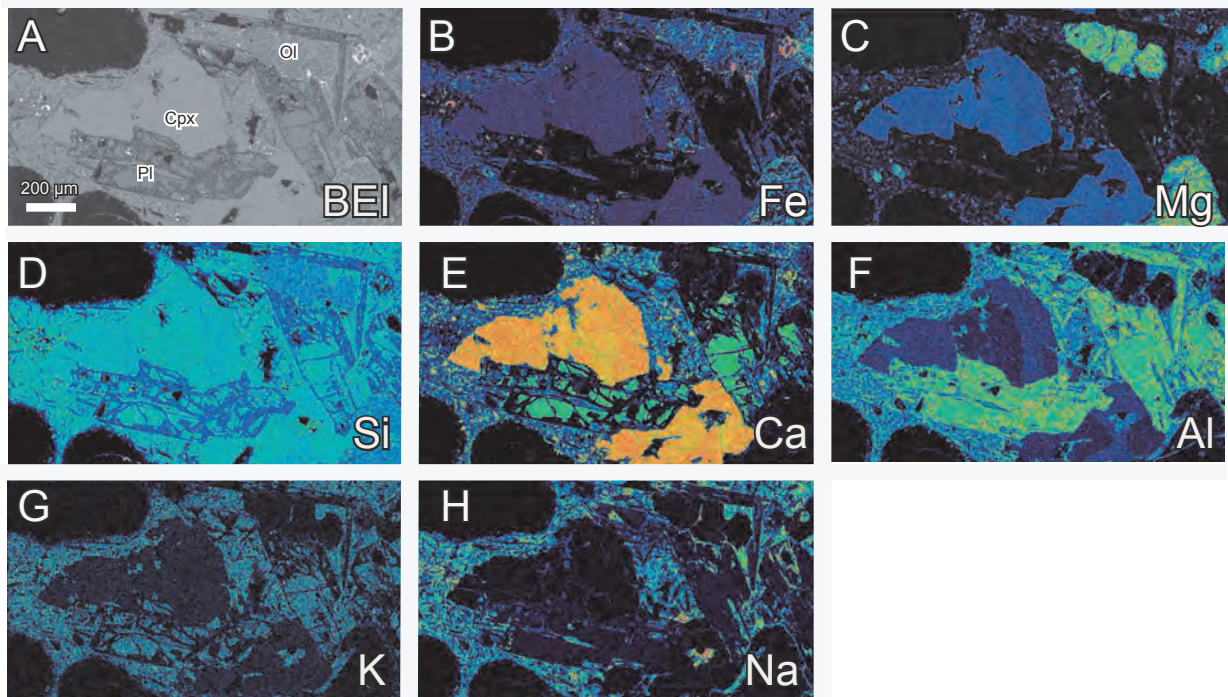
考 察

大塚山スコリア丘は、風化変質しているとされてきた (沢田ほか, 2009)。前章で述べたように、本試料では長石やかんらん石斑晶において変質の影響が観察される。これらの組織と組成により、これらは風化による変質であると考えられる。また、両スコリア中の斜長石の変質の程度に大きな違いは見られず、風化の影響は、スコリアの色と関係なく観察される。したがって、大塚山スコリア丘の風化したスコリアの赤褐色は、風化による変質とは直接関係がないと結論される。

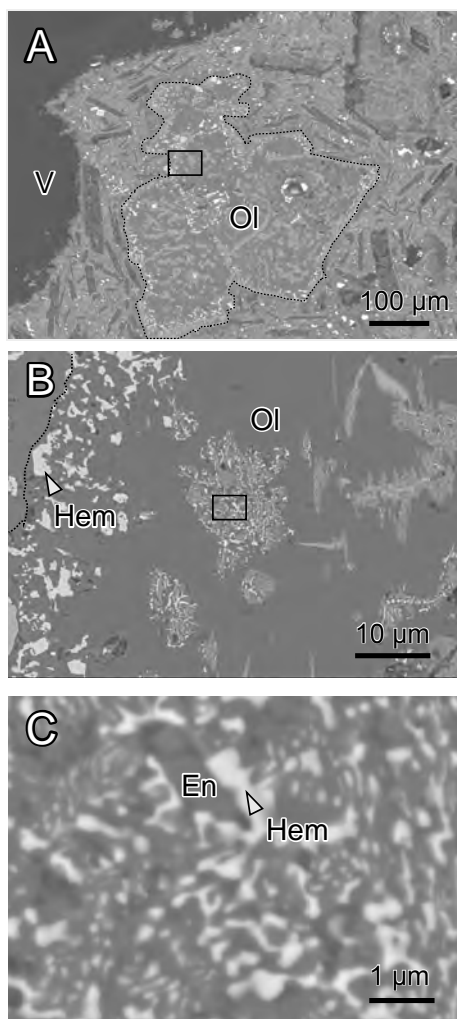
本研究試料における赤褐色スコリアのかんらん石斑晶に存



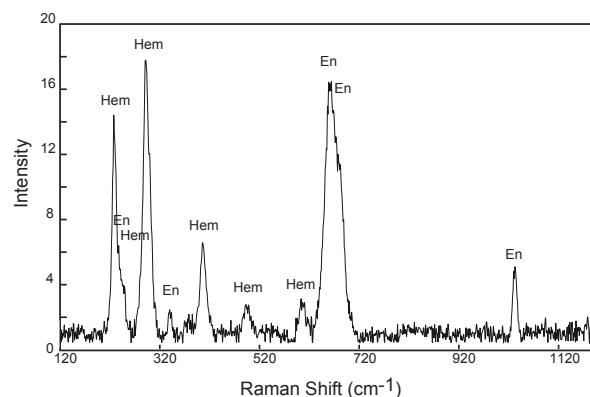
第4図 黒色スコリア中のかんらん石斑晶の反射電子像 (BEI) (A) と Fe (B), Mg (C), Si (D), Ca (E), Al (F), K (G) および Na (H) の元素濃度分布図。
Ol: かんらん石, Pl: 斜長石



第5図 赤褐色スコリア中のかんらん石斑晶の反射電子像 (BEI) (A) と Fe (B), Mg (C), Si (D), Ca (E), Al (F), K (G) および Na (H) の元素濃度分布図。
Ol: かんらん石, Cpx: 単斜輝石, Pl: 斜長石



第6図 赤褐色スコリア中のかんらん石斑晶 (A) とかんらん石斑晶中のシンプレクタイト (B, C) の反射電子像。B および C は、それぞれ A および B 中の枠線の拡大図。Ol: かんらん石, Hem: 赤鉄鉱, En: エンスタタイト, V: 空隙



第7図 赤褐色スコリアのかんらん石斑晶中のシンプレクタイトのラマンスペクトル。
En: エンスタタイト, Hem: 赤鉄鉱

ると結論される。

高温酸化時の温度は, Kolterman (1962), Haggerty and Baker (1967), Champness (1970) などにより行われたかんらん石の加熱実験の結果 (Ejima *et al.*, 2013 の Table 5 を参照) から推測できる。彼らの研究によれば, かんらん石を大気圧下で加熱することによって, もとのかんらん石よりも Mg に富むかんらん石, シリカ鉱物, エンスタタイト, 赤鉄鉱, 磁鉄鉱に分解する。また, かんらん石からの析出物から成るシンプレクタイトの鉱物組合せは, 温度, 加熱時間および粒子サイズにより異なる。大塚山赤褐色スコリア中のかんらん石斑晶中のシンプレクタイトは赤鉄鉱, エンスタタイトからなるが, このような析出物の鉱物組合せは 800℃ 以上で加熱されたかんらん石中に生成する。したがって, 大塚山スコリア丘の赤褐色スコリアは, 800℃ 以上で高温酸化を受けてかんらん石斑晶や石基部に赤鉄鉱が形成したことにより赤褐色化したものであり, 著しく Mg に富んだかんらん石はかんらん石斑晶からの赤鉄鉱の析出によって生成したものである, と結論される。

謝 辞

本研究の調査に関してご協力いただきました島根県自然観察指導員・島根県自然保護レンジャーの門脇和也氏に感謝いたします。また, スコリアの研磨薄片を作成いただきました産業技術総合研究所地質情報基盤センター地質試料調節グループの皆様, 日ごろ討論およびご協力いただいています産業技術総合研究所昆慶明博士に感謝いたします。本研究は, 笹川科学研究助成金の一部を使用しました。記して感謝いたします。

引用文献

- Ashworth, J.R. and Chambers A.D., 2000, Symplectic reaction in olivine and the controls of intergrowth spacing in symplectites. *Jour. Petrol.*, **41**, 285-304.
- Banfield, J.F., Veblen, D.R. and Jones, B.F., 1990, Transmission electron microscopy of subsolidus oxidation and weathering, of olivine. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **106**, 110-123.

在する, 赤鉄鉱とエンスタタイトからなるシンプレクタイトの産状と組織は, Kolterman (1962), Haggerty and Baker (1967), Blondes *et al.* (2012), Ejima *et al.* (2008), Ejima *et al.* (2013), Ejima *et al.* (2015) により報告された噴出後に高温酸化の影響を受けた溶岩及びスコリア中のかんらん石斑晶中のものと類似している。また, Caroff *et al.* (2000) および Clément *et al.* (2007) は, 溶岩中のかんらん石にシンプレクタイトを取り囲むような新鮮なかんらん石リムが存在する場合は, マグマ中でかんらん石斑晶が成長する過程でも同様の組織のシンプレクタイトが形成することを報告している。本研究試料である大塚山スコリア丘に産する赤褐色スコリア中のかんらん石のシンプレクタイトは, Caroff らが報告したシンプレクタイトを取り囲むような新鮮なかんらん石リムが存在しないこと, 自形の斑晶の割れ目やリムに沿ってシンプレクタイトが形成していること, かんらん石斑晶が著しく Mg に富んでいることから, 大気圧下での高温酸化で形成されたものであ

- Blondes, M.S., Brandon, M.T., Reiners, P.W., Page, F.Z. and Kite, N.T., 2012, Generation of forsterite olivine (Fo99.8) by subsolidus oxidation in basaltic flows. *Jour. Petrol.*, **53**, 971-984.
- Caroff, M., Maury, R.C., Cotten, J. and Clément, J.P., 2000, Segregation structures in vapor differentiated basaltic flows. *Bull. Volcanol.*, **62**, 171-187.
- Champness, P.E. and Gay, P., 1968, Oxidation of olivines. *Nature*, **218**, 157-158.
- Champness, P.E., 1970, Nucleation and growth of iron oxides in olivines, $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. *Min. Mag.*, **37**, 790-800.
- Clément, J.P., Caroff, M., Dudoignon, P., Launeau, P., Bohn, M., Cotten, J., Blais, S. and Guille, G., 2007, A possible link between gabbros bearing high temperature iddingsite alteration and huge pegmatoid intrusions: The Society Islands, French Polynesia. *Lithos*, **96**, 524-542.
- Ejima, T., Akasaka, M. and Nagao, T., 2008, Oxidation state and distribution of Fe in olivine from highly oxidized scoria and lava of Kasayama volcano, Hagi, Yamaguchi Prefecture. The 2008 Annual Meeting of the International Union of Crystallography, 501-502.
- Ejima, T., Akasaka, M., Nagao, T. and Ohfuji, H., 2012, Oxidation state of Fe in olivine in andesitic scoria from Kasayama volcano, Hagi, Yamaguchi Prefecture, Japan. *J. Mineral. Petrol. Sci.*, **107**, 215-225.
- Ejima, T., Akasaka, M., Nagao, T. and Ohfuji H., 2013, Oxidation states of Fe and precipitates within olivine from orthopyroxene-olivine-clinopyroxene andesite lava from Kasayama volcano, Hagi, Yamaguchi, Japan. *J. Mineral. Petrol. Sci.*, **108**, 25-36.
- 江島輝美・赤坂正秀, 2015, 熊本県阿蘇市上米塚スコリア丘スコリアの構成鉱物における噴出後の高温酸化の影響. 日本鉱物科学会 2015 年度大会講演要旨集, R1-P05.
- Ejima T., Akasaka M., Nagao T. and Ohfuji H., 2015, Occurrence of Fe^{3+} and formation process of precipitates within oxidized olivine phenocrysts in basalt lava from Kuroshima volcano, Goto islands, Nagasaki, Japan. *Min. Mag.*, **79**, 1-16.
- 江島輝美, 2015, 熊本県阿蘇市上米塚産スコリアのかんらん石斑晶における鉄酸化数と噴出後の高温酸化の影響. 岩石鉱物科学, **44**, 323-328.
- Goode, A.D.T., 1974, Oxidation of natural olivines. *Nature*, **248**, 500-501.
- Haggerty, S.E. and Baker, L., 1967, The alteration of olivine in basaltic and associated lavas. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **16**, 233-257.
- Ito, H., 1970, Polarity transitions of the geomagnetic field deduced from the natural remanent magnetization of Tertiary and Quaternary rocks in southwest Japan. *Jour. Geomagn. Geoelectr.*, **22**, 273-290.
- Johnston, A.D. and Stout, J.H., 1984, A highly oxidized ferrian salite-, kenedyite-, forsterite- and rhonite-bearing alkali gabbro from Kauai, Hawaii and its mantle xenoliths. *Am. Mineral.*, **69**, 57-68.
- 鹿野和彦・山内靖喜・高安克己・松浦浩久・豊遙秋, 1994, 松江地域の地質. 地域地質研究報告 (5 万分の 1 地質図), 地質調査所, p. 81-84.
- 木村純一, 2009, 島弧火山岩と火山作用, 第四期の火山岩. 日本地質学会編集, 日本地質地方誌 6: 中国地方, 朝倉書店, p.360-361.
- 木村佳央・赤坂正秀, 1999, EPMA による $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ および $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 比の見積もり. 鉱物学雑誌, **28**, 159-166.
- Kohlstedt, D.L. and Vander Sande, J.B., 1975, An electron microscopy study of naturally occurring oxidation produced precipitates in iron-bearing olivines. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **53**, 13-24.
- Koltermann, M., 1962, Der thermische zerfall fayalithaltiger olivine bei hohen temperaturen. *Neues Jahrbuch Mineral Monatshelpte*, 181-191.
- Morris, P. A. Miyake, Y. Furuyama, K. and Puelles, P., 1990, Chronology and petrology of the Daikonjima basalt, Nakaumi Lagoon, eastern Shimane Prefecture, Japan. *Jour. Mineral. Petrol. Econ. Geol.*, **94**, 442-452.
- 永尾隆志・蔵本正敏・赤坂正秀・森福洋二, 1996, 高温酸化により形成された異常に Mg に富むカンラン石 — 山口県萩市笠山火山の安山岩質スコリアの例 —. 山口大学機器分析センター報告, **4**, 37-44.
- Nitsan, U., 1974, Stability field of olivine with respect to oxidation and reduction. *Jour. Geophys. Res.*, **79**, 706-711.
- Putnis, A. and Price, G.D., 1979, High-pressure $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ phases in the Tenham chondritic meteorite. *Nature*, **280**, 217-218.
- 沢田順弘・門脇和也・藤代陽子・今井雅浩・兵頭政幸, 2009, 大山, 大根島: 山陰地方中部の対照的な第四紀火山. 地質雑, **115**, 51-70.

(受付: 2015 年 10 月 16 日, 受理: 2015 年 11 月 16 日)