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

Oxidation state of Fe within olivine phenocryst in Kami-Kometsuka scoria, Kami-Kometsuka, Aso, Kumamoto Prefecture, Japan: effect of high temperature oxidation on the scoria

江島 輝美(Terumi EJIMA)*,**

The chemical compositions and oxidation states of Fe in olivine phenocrysts in scorias from Kami-Kometsuka, Aso, Kumamoto Prefecture, Japan, were analyzed to evaluate effect of high temperature oxidation on the scoria. The rocks in the interior of the Kami-Kometsuka scoria cone are red-brown and weakly welded, whereas black scoria occurs on the upper zone of the cone. Olivine phenocrysts within the black scoria lack precipitate minerals, but those exposed on the voids contain small amounts of precipitates at their rims. Olivine phenocrysts in the red-brown scoria contain abundant cryptocrystalline precipitates including hematite, magnetite and enstatite. Olivines in the black scoria have normal zoning with Fo₈₇ cores and Fo₆₈ rims and reverse zoning with Fo₆₆ cores and Fo₇₀ rims, whereas those in the red-brown scoria reach 99 mol% Fo. By applying the relationship between FeL_{β}/FeL_{α} -intensity ratios and $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, the $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ of the olivine phenocrysts in the black scoria were determined to be 0–1(2)% at the cores and 3(2)% at the rims. The Fe^{3+} at the rims of the olivine phenocrysts in the black scoria and the cryptocrystalline precipitates and extremely high Fo contents within olivine phenocrysts in the red-brown scoria are due to high temperature oxidation.

Keywords: Olivine, Scoria, Oxidation state of Fe, High temperature oxidation, Kami-Kometsuka

I. はじめに

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、溶岩を構成する鉱物の化学組成や組織が初生的な状態から変化する。このような高温酸化の過程で、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 に富むように変化することが知られている(Haggerty and Baker, 1967; Champness, 1970; Goode, 1974; Nitsan, 1974; Kohlstedt and Vander Sande, 1975; Putnis, 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のスコリア丘を構成する黒色スコリア、赤褐色化した黒色スコ

リア、著しく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(永尾ら, 1996)、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(永尾ら, 1996; Ejima *et al.*, 2008)。また、この地域の赤褐色化した黒色スコリア中では、析出物が生成していないかんらん石斑晶が Fe^{3+} を含むことが報告された(Ejima *et al.*, 2012)。笠山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(永尾ら, 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、 Fe^{3+} を含み、析出物が生成していると考えられる。

doi: 10.2465/gkk.150816

(平成 27 年 8 月 16 日受付, 平成 27 年 10 月 31 日受理, 担当編集委員: 下林典正)

* 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 E-mail: ejima-t@aist.go.jp, olivinefe3@yahoo.co.jp

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

熊本県阿蘇市上米塚スコリアは、笠山スコリア丘と同様の産状を示し、スコリア丘の中心部および下部が溶結するとともに赤褐色化しており、上部に黒色スコリアが分布する。本研究では、上米塚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の産状、化学組成、鉄の酸化数、および析出物を解析し、スコリアの噴出・堆積後の高温酸化の影響を評価した。

II. 地質概説

上米塚スコリア丘は、阿蘇火山の中央火口丘のひとつである。上米塚スコリア丘は、蛇尾から米塚まで続くスコリア丘列のひとつで、杵島岳のN-W方向に位置し、杵島岳とほぼ同時期に形成されたスコリア丘であると考えられている(渡辺, 2001)(Fig. 1)。杵島岳の噴出年代は決定されていないが、杵島岳起源のスコリア層の下にある黒クボ土層の ^{14}C 年代がおおよそ3650年前であり、この年代が杵島岳の噴出年代に近いと考えられている(宮縁・渡辺, 1997)。

上米塚スコリア丘は直径約120 mでスコリア丘の下部は赤褐色化しており(Fig. 2A)、多孔質であるが一部溶結している(Fig. 2B)。その上に多孔質の黒色スコリアが層状に重なっている(Fig. 2C)。スコリア丘底部には、稀に10~50 cm程度の火山弾が存在する(Fig. 2B 上部)。火山弾の表面部分は赤褐色であるが、中心部は黒色を呈す。研究試料として、Figure 2B および 2C で示した露頭より多孔質赤褐色スコリアおよび黒色スコリアを採取した。

III. 実験方法

1. 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合理工学研究科および産業技術総合研究所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、島根大学の装置においては日本電子(株)標準試料のフォルステライト(SiK_α , MgK_α), 赤鉄鉱(FeK_α), 合成 $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (CaK_α), Al_2O_3 (AlK_α), MnO (MnK_α), NiO (NiK_α), 産業技術総合研究所の装置においては日本電子(株)標準試料のフォルステライト(SiK_α , MgK_α), NiO (NiK_α), MnO (MnK_α)およびAstimex Microanalysis Standardsの透輝石(CaK_α)を使用した。

2. $\text{FeL}_\beta/\text{FeL}_\alpha$ 線強度比による $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比の分析

FeL_α と FeL_β 線スペクトル測定には、産業技術総合研究所設置のFe-EPMAを使用した。測定条件は、加速電圧15 kV、試料電流30 nA、ビーム径5 μm 、TAPJ分光結晶(分光器 $R=140$ mm)の L 値が186 mmから193 mm、ステップ間隔0.05 mm、1ステップあたりの測定時間10秒である。なお、TAPJ分光結晶の L 値は、X線発生点から分光結晶までの距離である。この方法の詳細は木村・赤坂(1999)に示されている。得られたスペクトルは最小二乗

法によりローレンツ曲線でフィッティングした。

$\text{FeL}_\beta/\text{FeL}_\alpha$ 強度比より、木村・赤坂(1999)による検量線法を用いて $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$ 比を見積った。検量線の作成のために使用した標準試料は、 $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$ が湿式分析により定量されているパイロープ($\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}: 0.93$), 単斜輝石69-27($\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}: 0.77$)(木村・赤坂, 1999), およびメスバウアー分光分析により定量されているかんらん石($\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}: 0.94$)(Ejima *et al.* 2011)を用いた。検量線は次式で示される: $[I(\text{FeL}_\beta)/I(\text{FeL}_\alpha)] = 0.824 \times (\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}) - 0.0453$ 。ここで、 $I(\text{FeL}_\alpha)$ と $I(\text{FeL}_\beta)$ はそれぞれ FeL_α 線と FeL_β 線の強度を示す。検量線の作成に使用した各鉱物の $\text{FeL}_\beta/\text{FeL}_\alpha$ 強度比と、その回帰値から得られた相対標準偏差は、平均で1.2%であった。また、各分析点について5回の繰り返し測定を行い、 $\text{FeL}_\beta/\text{FeL}_\alpha$ 強度比の平均値とその標準誤差(s.e.)を得た。

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、出力20 mW, スポットサイズは2 μm である。

IV. 結果

黒色スコリアと赤褐色スコリアの構成鉱物の偏光顕微鏡写真(オープンニコル)をFigure 3に示す。また、黒色スコリアの正果帯構造と逆果帯構造を示すかんらん石のコアとリムの化学分析値をTable 1に、赤褐色スコリア中の最大Fo含有量および最小Fo含有量を示すかんらん石の分析値をTable 2に示す。

黒色スコリアは、かんらん石、斜長石、単斜輝石、斜方輝石の斑晶、斜長石、輝石および不透明鉱物の石基からなる。かんらん石斑晶($\text{Fo}_{66}\text{Fa}_{34}$ - $\text{Fo}_{87}\text{Fa}_{13}$)は、コア(Fo_{87})からリム(Fo_{66})に向けてFeが増加する正果帯構造を持つものと、コア(Fo_{66})からリム(Fo_{70})にかけてMgが増加する逆果帯構造をもつ2種類が認められる。逆果帯構造を持つかんらん石では、最も外側のリムが再びFeに富むものもある。かんらん石斑晶は自形から他形で、50-800 μm の大きさであり(Fig. 3A)。自形および他形の不透明鉱物(〜10 μm)を包有している。また空隙に接するかんらん石の空気との接触部分に数 μm 程度の微細な赤鉄鉱が観察された(Figs. 4A-4C)。斜長石の斑晶は、自形から半自形で、汚濁組織のあるものとないものの2種類がある。輝石は、普通輝石とエンスタタイトの2種類が観察される。普通輝石の斑晶は、自形から他形で淡黄色を示す(Fig. 3B)。普通輝石斑晶には、コアからリムにかけてFeが増加する正果帯構造を持つものと、Mgが増加する逆果帯構造を持つものがある。後者の普通輝石斑晶は、リムの部分に融解したような組織を持つものが多い(Fig. 3B)。単斜輝石斑晶は、数十 μm 程度の他形のかんらん石(Fo_{67}), 斜長石、不透明鉱物、流体包有物およびガラス包有物を含む。エンス

Fig. 1. Location map of Kami-kometsuka scoria cone and samples (open circle).

Fig. 2. Outcrop photographs. (A) Kami-kometsuka scoria cone. (B) Red-brown scoria of the scoria cone. (C) Black scoria of the scoria cone.

Fig. 3. Photomicrographs of the black (A), (B), and (C) and red-brown (D), (E), and (F) scorias. Ol, olivine; Aug, Augite; En, Enstatite; V, void.

Fig. 5. Backscattered electron images (A) and (B), and Fe distribution map (C) of an olivine phenocryst in the red-brown scoria. (B) and (C) Enlarged pictures of the white frame part of (A). Ol, olivine; Hem, hematite; En, enstatite Sym, symplectite (magnetite, hematite and enstatite).

タタイトの斑晶は他形で、数十 μm 程度他形のかんらん石(Fo_{66-72})や普通輝石によって周りを覆われている(Fig. 3C)。

赤褐色化したスコリアでは、斑晶の鉱物組合せは黒色スコリアと同じである。しかし、赤褐色部スコリアの斑晶は黒色スコリア中のものと異なる特徴がある。赤褐色部スコ

リアのかんらん石斑晶は、1–5 μm 程度の不定形の赤鉄鉱、エンスタタイト、および1 μm 以下の赤鉄鉱、磁鉄鉱、エンスタタイトからなるシンプレクタイトが生成しており(Figs. 3D and 5)、著しくMgに富む(Fo_{97-99}) (Table 2)。なお、斑晶のかんらん石とは別に、普通輝石斑晶に包有される他形のかんらん石がある。このかんらん石のFo

Table 1. Representative chemical compositions of olivine phenocrysts in the black scoria, at the cores and rims in normal and reverse zonings

	Normal zoning		Reverse zoning	
	Core	Rim	Core	Rim
SiO ₂	40.46	37.60	37.60	37.94
FeO*	12.69	27.43	29.34	26.22
NiO	0.10	0.00	0.03	0.03
MnO	0.25	0.58	0.45	0.53
MgO	47.37	33.73	33.17	36.01
CaO	0.17	0.24	0.22	0.24
Total	101.04	99.58	100.81	100.97
Number of cations on the basis of 4 oxygens				
Si	0.994	1.007	1.003	0.996
Fe	0.261	0.614	0.655	0.576
Ni	0.002	0.000	0.001	0.001
Mn	0.005	0.013	0.010	0.012
Mg	1.736	1.347	1.319	1.409
Ca	0.005	0.007	0.006	0.007
Total	3.003	2.988	2.994	3.001
Fo(mol%)	86.5	68.0	66.3	70.3

* Total Fe as FeO.

含有量は Fo₆₉ で、少量の Fe 酸化物がリムに観察される。普通輝石は中心部分が淡黄色をしており、リムは褐色を示す (Fig. 3E)。リムは、黒色スコリア中のものと同様に融解したような組織を持つ。また、エンスタタイトの斑晶は、黒色スコリア中のものと同様にかんらん石や普通輝石によって取り囲まれている (Fig. 3F)。エンスタタイトを覆っているかんらん石は、シンプレクタイトによって置き換えられており、普通輝石は、濃い橙色を呈する。また、エンスタタイトは、針状の微細な Fe 酸化物を伴う。

黒色スコリア中の正果帯構造および逆果帯構造を示すかんらん石のコアとリムにおける化学組成および Fe 酸化数を $\text{Fe}L_\beta/\text{Fe}L_\alpha$ 強度比によって見積もった結果を Table 3 および 4 に示す。黒色スコリア中の正果帯構造を持つかんらん石斑晶の $\text{Fe}L_\beta/\text{Fe}L_\alpha$ の強度比は、斑晶のコア (Fo₇₈) の部分で 0.77(1)、リム (Fo₇₄) の部分で 0.75(1)、逆果帯構造を持つかんらん石ものは、コア (Fo₇₀) の部分で 0.772(4)、リム (Fo₇₅) の部分で 0.75(1)、普通輝石に包有されているかんらん石 (Fo₆₇) に関しては 0.78(1) であり、リム部分の方が $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比が高い。 $\text{Fe}L_\beta$ 線および $\text{Fe}L_\alpha$ 線の測定箇所には不純物がないことを偏光顕微鏡観察、FE-EPMA による高倍率での反射電子像観察によって確かめた。また、測定点のラマンスペクトルもすべてのピークがラマンデータベースの forsterite R060551 ($\text{Mg}_{1.82}\text{Fe}_{0.18}\text{SiO}_4$) に一致し、不純物は検出されなかった (Fig. 6)。

木村・赤坂 (1999) の検量線法に基づくと、普通輝石に包有されているかんらん石に関しては、 Fe^{3+} は検出されなかった。一方、黒色スコリア中のかんらん石斑晶の $\text{Fe}^{3+}/$

Fig. 4. Backscattered electron images (A) and (C), and Fe distribution map (B) of an olivine phenocryst in the black scoria. (C) Enlarged picture of the white frame part of (A). Ol, olivine; Hem, hematite; V, Void.

ΣFe は斑晶のコアの部分で 1(2)%, リムの部分で 3(2)% であった。したがって、このかんらん石斑晶のリムには、 Fe^{3+} が存在する。

V. 考 察

かんらん石中に Fe^{3+} が存在する理由については、2通りの可能性があげられる。1つは、マグマ混合の影響等によってマグマの酸化還元状態が変化し、還元的な状態から酸化的な状態にマグマが変化した可能性である。もう1つの可能性としては、地表で酸素分圧が高い状態で高温にさらされたことにより、かんらん石のリムで Fe^{2+} の一部が Fe^{3+} に変化したことが挙げられる。

本黒色スコリア中のかんらん石斑晶は、空隙との接触部

Table 2. Chemical compositions of olivine phenocrysts with maximum and minimum Fo contents in the red-brown scoria

	Ave. (<i>n</i> = 32)	Max (Fo)	Min (Fo)
SiO ₂	42.17	42.42	41.98
FeO*	2.31	0.83	3.22
NiO	0.03	0.03	0.02
MnO	0.26	0.28	0.27
MgO	56.15	57.17	55.00
CaO	0.08	0.07	0.05
Total	101.00	100.80	100.54
Number of cations on the basis of 4 oxygens			
Si	0.990	0.991	0.993
Fe	0.045	0.016	0.064
Ni	0.000	0.001	0.001
Mn	0.005	0.006	0.005
Mg	1.965	1.991	1.940
Ca	0.002	0.002	0.001
Total	3.007	3.007	3.004
Fo (mol%)	97.4	98.8	96.5

* Total Fe as FeO.

Table 3. Chemical compositions of olivine in the black scoria at the positions where FeL_β- and FeL_α-intensities were measured

	Normal zoning		Reverse zoning		Olivine*
	Core	Rim	Core	Rim	
SiO ₂	38.78	38.33	37.60	38.72	36.84
FeO**	20.62	22.97	26.61	22.53	28.68
MnO	0.29	0.43	0.46	0.39	0.55
MgO	40.96	38.61	36.02	38.99	33.54
CaO	0.15	0.24	0.22	0.19	0.35
Total	100.80	100.58	100.90	100.82	99.96
Number of cations on the basis of 4 oxygens					
Si	0.992	0.995	0.991	1.000	0.992
Fe	0.441	0.499	0.586	0.486	0.646
Mn	0.006	0.009	0.010	0.008	0.013
Mg	1.562	1.494	1.415	1.501	1.346
Ca	0.004	0.007	0.006	0.005	0.010
Total	3.005	3.004	3.008	3.000	3.007
Fo (mol%)	77.6	74.4	70.1	75.0	66.8

* Olivine inclusions in augite. ** Total Fe as FeO.

Table 4. Profile parameters of FeL_β and FeL_α-lines, intensity ratios of FeL_β against FeL_α [$I(L_{\beta})/I(L_{\alpha})$] in olivine phenocrysts

		L_{α}			L_{β}			$I(L_{\beta})/I(L_{\alpha})$	s.e.***	Fe ³⁺ /ΣFe (%)
		$P.P.^{**}$	$H.W.^{**}$	I^{**}	$P.P.^{**}$	$H.W.^{**}$	I^{**}			
		(mm)	(mm)	(count)	(mm)	(mm)	(count)			
Normal zoning	Core	191	1.76	227	188	1.64	174	0.767	0.010	1(2)%
	Rim	191	1.64	243	188	1.73	183	0.753	0.008	3(2)%
Reverse zoning	Core	191	1.50	263	187	1.62	203	0.772	0.004	0(1)%
	Rim	191	1.68	239	188	1.78	179	0.749	0.008	3(2)%
Olivine*		191	1.53	282	188	1.61	220	0.780	0.013	0(2)%

* Olivine inclusions in augite. ** $P.P.$, peak position; $H.W.$, full width at half maximum; I , intensity. *** s.e., Standard error ($n=5$).**** The radius of the Roland circle (R) is 140 mm.

分において、赤鉄鉱が観察される。この赤鉄鉱の産状は、Haggerty and Baker (1967)や Ejima *et al.* (in press)が報告した噴出後の冷却過程における高温酸化により生成したFe酸化物とケイ酸塩鉱物のシンプレクタイトの産状と類似している。また、このようなシンプレクタイトを持つかんらん石では構造中に少量のFe³⁺が存在することが報告されている(Ejima *et al.*, 2012, 2013, in press)。従って、黒色スコリアのかんらん石のリムから検出されたFe³⁺は、地表噴出後の酸化の影響により形成したと結論される。

多くの先行研究では、Fe³⁺が検出されたかんらん石からナノスケールの磁鉄鉱粒子や、かんらん石の超構造を持つライファーナイト[□Fe²⁺Fe³⁺₂(SiO₄)₂]のナノスケールの層の存在が報告されてきた(Kondoh *et al.*, 1985; Banfield *et al.*, 1990, 1992 他)。そのため、かんらん石からFe³⁺が検出された際、Fe³⁺がFe²⁺を含む包有物や析出物によるものなのか、かんらん石構造中のものなのか、を検証する必要がある。本研究試料においては、FeL_β/FeL_α強度比の測定点(径5 μm)をラマン分光分析計、偏光顕微鏡およびFE

-EPMAを用いて観察・分析した結果、いずれもかんらん石の単相であることが確認された。著者がこれまで行った山口県萩市笠山火山のスコリア・溶岩(Ejima *et al.*, 2012, 2013), 長崎県五島列島玄武岩溶岩(Ejima *et al.*, in press), 島根県隠岐産レールゾライトゼノリス(Ejima *et al.*, 2011)中のかんらん石の研究に示されるように、偏光顕微鏡、ラマン分光分析計、FE-EPMAを用いた観察・分析で不純物が見出されないかんらん石では高分解能透過型電子顕微鏡下でも不純物は存在せず、それらのかんらん石中で検出されたFe³⁺はかんらん石の6配位席に存在する。従って、本研究において上米塚黒色スコリア中のかんらん石で検出されたFe³⁺は、かんらん石の6配位席に存在している可能性が極めて高い。

岩石が大気圧下で酸化を受けた温度は、Koltermann (1962), Haggerty and Baker (1967), Champness (1970)他により行われたかんらん石の加熱実験の結果から推測できる。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

Fig. 6. Raman spectrum of the olivine phenocryst at the positions where the X-ray intensities of the FeL_{β} and FeL_{α} lines were measured.

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。さらに、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。上米塚赤褐色スコリア中のかんらん石に観察されるシンプレクタイトは磁鉄鉱、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、この赤褐色スコリアは噴出後の冷却時もしくは再加熱時に、800℃以上の温度で酸化したと推定される。

謝 辞 本研究に関して大学院在学時からご指導いただき、本論に関してご意見をいただいた島根大学赤坂正秀教授に深く感謝いたします。また、本研究の調査に関してご教示・ご協力いただきました熊本大学吉朝朗教授、島根大学小室裕明教授、本調査でご協力いただきました金沢大学濱田麻希助教、日頃ご討論とご協力をいただいています産業技術総合研究所昆慶明博士、ご討論いただきました山口大学永尾隆志教授、愛媛大学大藤弘明准教授、に深く感謝いたします。また、本論の担当編集委員である京都大学下林典正博士、有益なコメントを下された査読者の名古屋大学加藤丈典准教授およびもう1名の匿名査読者に感謝いたします。本研究に、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. *J. Petrol.*, **41**, 285–304.
- Banfield, J.F., Dyar M.D. and McGuire A.V. (1992): The defect microstructure of oxidized mantle olivine from Dish Hill, California. *Amer. Mineral.*, **77**, 977–986.
- 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.
- Blondes, M.S., Brandon, M.T., Reinfrs, P.W., Page, F.Z. and

- Kite, N.T. (2012): Generation of forsterite olivine (Fo99.8) by subsolidus oxidation in basaltic flows. *J. Petrol.*, **53**, 971–984.
- Champness, P.E. (1970): Nucleation and growth of iron oxides in olivines, $(Mg, Fe)_2SiO_4$. *Min. Mag.*, **37**, 790–800.
- 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. (2011): 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*, **106**, 246–254.
- 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. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, **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. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, **108**, 25–36.
- Ejima, T., Akasaka, M., Nagao, T. and Ohfuji, H.: 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.*, in press.
- Goode, A.D.T. (1974): Oxidation of natural olivines. *Nature*, **248**, 500–501.
- Haggerty, S.E. and Baker, I. (1967): The alteration of olivine in basaltic and associated lavas. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **16**, 233–257.
- 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. *Amer. Mineral.*, **69**, 57–68.
- 木村佳央, 赤坂正秀 (1999): EPMAによる Fe^{2+}/Fe^{3+} および Mn^{2+}/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. *N. Jb. Miner. Monatsh.*, 181–191.
- Kondoh, S., Kitamura, M. and Morimoto, N. (1985): Synthetic laihunite $(\square)_x Fe^{2+}_{2-3x} Fe^{3+}_{2x} SiO_4$, an oxidation product of olivine. *Amer. Mineral.*, **70**, 737–746.
- 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—. 山口大学年次報告書, **4**, 37–44.
- Nitsan, U. (1974): Stability field of olivine with respect to oxidation and reduction. *J. Geophys. Res.*, **79**, 706–711.
- 宮縁育夫, 渡辺一徳 (1997): 埋没黒ボク土層の ^{14}C 年代からみた完新世阿蘇火山テフラの噴出年代. 火山, **45**, 25–32.
- Putnis, A. and Price, G.D. (1979): High-pressure $(Mg, Fe)_2SiO_4$ phases in the Tenham chondritic meteorite. *Nature*, **280**, 217–218.
- 渡辺一徳 (2001): 阿蘇火山の生い立ち—地質が語る大地の鼓動—. 一の宮町, 熊本, 108–111.