

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25887040

研究課題名(和文)地殻から上部マントル環境下におけるかんらん石の3価鉄の存在状態と存在領域の解明

研究課題名(英文)Oxidation states of iron and occurrence of ferric iron in olivine at the upper mantle condition

研究代表者

江島 輝美(Ejima, Terumi)

独立行政法人産業技術総合研究所・地圏資源環境研究部門・研究員

研究者番号：70712173

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)： マントル由来のゼノリス中のかんらん石のFe³⁺の存在および存在状態を調べ、マントル条件下におけるかんらん石中のFe³⁺の存在領域を推定した。研究の結果、Fe³⁺はかんらん石構造中に少量存在し、大陸下のマントル由来のかんらん石の全Feの3%がFe³⁺であること、島弧下のマントル由来のかんらん石は全Feの6%のFe³⁺を持つことが明らかとなり、島弧側のマントルは大陸側よりも酸化環境にあった可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)： Several types of mantle xenoliths have been investigated to determine oxidation state of Fe and Fe³⁺ distribution in olivine at upper mantle condition. The results in the present study indicate that olivine in the mantle xenoliths contains a small amount of Fe³⁺ and that oxidation state of Fe within olivine in the mantle xenoliths from the upper mantle under the island arc and the continent are 94:6 and 97:3, respectively. The fact indicates that the upper mantle under the island arc is in more oxidized condition than that under the continent. This result gives a new view on the redox condition of the upper mantle.

研究分野：鉱物学

キーワード：かんらん石 メスバウアー分光分析 HRTEM Fe酸化数 マントルゼノリス

1. 研究開始当初の背景

近年、マントル構成鉱物におけるFeの酸化状態が注目され(McCammon, 2006), 超高压条件下でのFe³⁺に関する実験的研究が行われている。かんらん石構造中の3価の陽イオンの存在は欠陥構造を生じさせ、かんらん石の欠陥構造は、マントルにおける物質循環の要因ともなっているかんらん石の流動性に関係するため、マントル条件下でのかんらん石中のFe³⁺の有無とその量は注目される。しかし、マントルにおけるかんらん石のFe³⁺に関する研究は極めて少なく、高压条件下でのかんらん石におけるFe³⁺の普遍性の解明は十分ではない。

2. 研究の目的

本研究ではマントルにおける圧力条件が異なるゼノリス試料(レールゾライト, スピネルレールゾライト, 沈積岩各種)中のかんらん石のFe³⁺の有無および存在状態を調べることによって、マントル条件下におけるかんらん石中のFe³⁺の存在状態を解明し、かんらん石中のFe³⁺の存在領域を推定することを目的とする。

3. 研究の方法

これまでに知られている圧力条件の違うゼノリス試料(レールゾライト+スピネルレールゾライト+沈積岩各種)を収集し、岩石学的記載から地表での変質作用を受けていないと判断されるものを選定し、そのかんらん石について、化学組成、元素濃度分布、鉄の酸化数、顕微鏡オーダーからナノスケールまでの包有物・析出物の有無について記載・分析を行い、変質の程度の評価を厳密に行う。次に、選定した試料内のかんらん石中にFe³⁺が存在するか否かを明らかにし、Fe³⁺を含むかんらん石の生成条件を解明する。Fe³⁺が検出されたマントルゼノリス試料中のかんらん石において、Fe³⁺がかんらん石構造中に存在するのか、かんらん石中の微細なFe³⁺を含む析出相(ライフーナイトなど)に起因するものかを明らかにする。これらの結果から島弧下および大陸下からもたらされたゼノリスにおけるかんらん石中のFe³⁺の存在状態を解明する。

使用した分析装置を以下に示す。

- 電子線微小部分分析装置 (EPMA: JEOL JXA-8800M, JXA-8530F)
- X線粉末回折装置 (XRD: RIGAKU RINT 粉末X線ディフラクトメーター)
- 走査型電子顕微鏡 (SEM)
- 透過型電子顕微鏡 (TEM: JEOL JEM-2010)
- メスバウアー分光分析装置 (TOPOLOGIC SYSTEMS)
- ラマン分光分析装置 (Micro Raman spectroscopy system Ram532)

4. 研究成果

【研究試料のテクトニックセッティング】

本研究では、(I)大陸下部のマントルよりもたらされたと考えられるTariat地域産の洪水玄武岩中のマントルゼノリスおよび、(II)沈み込み帯に位置するマントルよりもたらされたと考えられる日本産のマントルゼノリス及びかんらん岩中のかんらん石を研究対象とした。

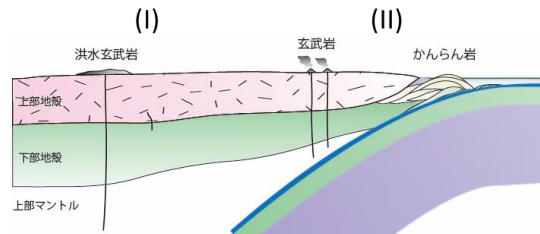


図1. 本研究試料がもたらされたと考えられるマントルのテクトニックセッティング

(I)モンゴル Tariat 地域産の洪水玄武岩中のマントルゼノリス(レールゾライトゼノリス)

【地質概要】

本研究試料を採取したモンゴル Tariat 地域は、洪水玄武岩中にさまざまな種類のマントルゼノリスが産することで知られている。



図2. 試料採取地の位置図

【記載】

かんらん石 (Fe_{0.90}Fe_{0.10})、単斜輝石 [(Na_{0.17}Ca_{0.71}Mg_{0.81}Fe_{0.09}Al_{0.20})Σ2.00(Si_{1.89}Al_{0.11})Σ2.00O₆]、斜方輝石 [(Mg_{0.85}Fe_{0.09}Al_{0.04}Ca_{0.02})(Si_{1.89}Al_{0.11})O₃] およびスピネル [(Mg_{0.81}Fe²⁺_{0.22})Σ1.03(Al_{1.80}Cr_{0.17})Σ1.97O₄] よりなる。かんらん石、斜方輝石、スピネルは均質である。単斜輝石の粒子はリム(1 μm ~ 50 μm 程度)にシンプレクタイトが観察される。この部分は、本体の単斜輝石よりもNaおよびAl含有量の少ない輝石と長石に近い組成を持つガラスからなる。

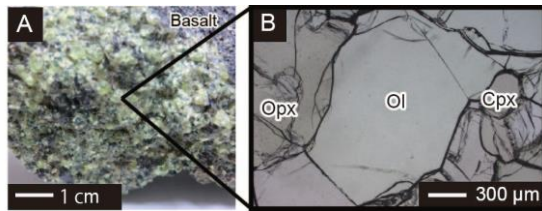


図3. 試料写真(A)およびレールズライトゼノリス中心部の偏光顕微鏡写真(オープンニコル)(B)
Ol:かんらん石、Cpx:単斜輝石、Opx:斜方輝石

【構成鉱物の Fe 含有量と Fe 酸化数】

メスバウアー分光分析に用いた粉末試料は、玄武岩とゼノリスの接触部分を避けゼノリスの中心部から分離した斑晶を用いた。メスバウアー分光分析の結果、かんらん石、斜方輝石、単斜輝石およびスピネルの $Fe^{2+}:Fe^{3+}$ の比は、97(1):3(1) 85(8):15(1) 74(4):26(3) 66(8):34(5)であった。

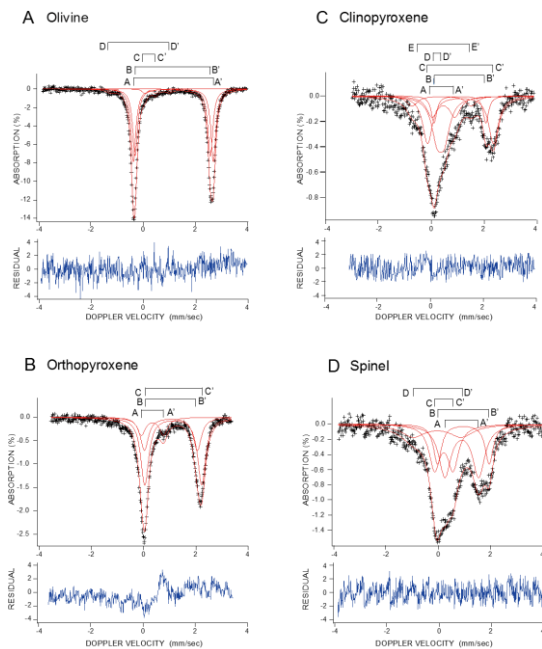


図4. レールズライトゼノリスの構成鉱物のメスバウアースペクトル
(A) CC' , かんらん石の 6 配位席の Fe^{3+} 。(B) AA' , 単斜輝石の Fe^{3+} (C) AA' , 斜方輝石の Fe^{3+} 。(D) CC' , スピネルの Fe^{3+}

【かんらん石の純度評価】

かんらん石から検出される Fe^{3+} は、2 通りの存在状態が知られている。かんらん石構造中、またはナノオーダーの微細なライファーナイト相中である。従って、かんらん石中から Fe^{3+} が検出された場合、 Fe^{3+} の存在状態を確認する必要がある。

本試料中のかんらん石の Fe^{3+} は、EPMA およ、Raman 分光分析、TEM による観察結果(図5)から、かんらん石中の Fe^{3+} はライファーナイト等の析出物や不純物によるものではなく、かんらん石の

構造中に存在すると結論された。

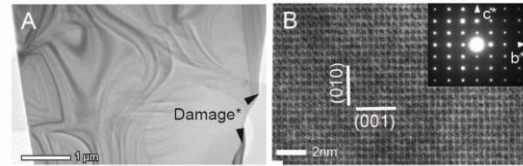


図5. Fe^{3+} が検出されたかんらん石の薄膜(A)および高分解能透過型電子顕微鏡像(B)
かんらん石以外の相は確認されなかった。
*薄膜試料作成時の Ga イオンビームによるダメージ

【玄武岩との接触部分のマントルゼノリスおよび玄武岩中のかんらん石の Fe 酸化数】

マントルのコアから玄武岩との接触面のかんらん石の $Fe_{L\beta}/Fe_{L\alpha}$ 比を用いた、Fe 酸化数の見積もりを行った (EPMA 法)。EPMA 法では、 $Fe_{L\beta}/Fe_{L\alpha}$ の比が小さいほど Fe^{3+} の含有量が多い(Albee and Chodos, 1970)。図6に分析点を示し、表1に測定点の Fe 含有量 (apfu) と $Fe_{L\beta}/Fe_{L\alpha}$ の比を示した。

分析の結果、コアから玄武岩との接触面にかけて、かんらん石の Fe 含有量は増加し、 Fe^{3+} 量は減少している。また、マントルゼノリスを捕獲している玄武岩中のかんらん石の Fe は、ゼノリスコアのかんらん石よりも Fe^{3+} に乏しい (表1)。

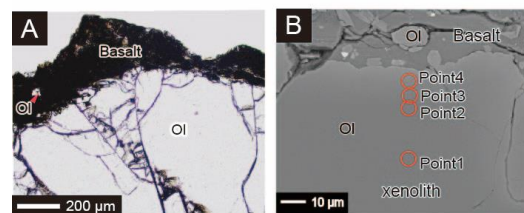


図6. マントルゼノリスの玄武岩との接触面のかんらん石の偏光顕微鏡写真(A)と反射電子像(B)。赤丸は分析点

表1.かんらん石の Fo 含有量(Mg/(Mg+Fe))と $Fe_{L\beta}/Fe_{L\alpha}$ 比

	Point1	Point2	Point3	Point4
Mg/(Mg+Fe) (mol%)	90	89	86	79
$I(Fe_{L\alpha})/I(Fe_{L\beta})$	0.63	0.65	0.68	0.70

	Xenolith	Basalt
Mg/(Mg+Fe) (mol%)	90	73
$I(Fe_{L\alpha})/I(Fe_{L\beta})$	0.63	0.70

【考察・まとめ】

このゼノリスを捕獲している玄武岩および玄武岩との接触部のかんらん石の Fe^{3+} の量はコアの Fe^{3+} の量よりも少なかった。マグマ中のかんらん石斑晶が Fe^{3+} を含まず、マントルゼノリスの構成鉱物すべてが少量の Fe^{3+} を含むという事実は、マグマに取り込まれる以前にスピネルレールズライトゼノリス中の構成鉱物が全 Fe の 3%の Fe^{3+} の存在できる環境下に置かれたことを示唆する。

(II) 日本のマントルゼノリスおよびマントル物質 (レーブルライトゼノリス、ハルツパージャイト、沈積岩、かんらん岩)

1. 島根県隠岐の島大久
2. 佐賀県高島、北海道日高



図7. 日本における研究試料の採取地域位置

1. 島根県隠岐の島大久

島根県隠岐の島大久地域および黒島は、日本におけるマントルゼノリスの有名な産地の一つである。玄武岩中に、スピネルレーブルライトゼノリス～沈積岩(長石岩、輝岩、かんらん岩)等の様々なマントルゼノリスが観察される。

本研究では、Ejima et al. (2011)において、かんらん石中に少量の Fe^{3+} を含むと報告のあった (i)レーブルライトゼノリスに加え、今回新たに採取した(ii)2 種類の沈積岩を対象に研究を行った。

(i) レーブルライトゼノリス

隠岐の島大久地域のレーブルライトゼノリス中のかんらん石には全Feの約6%の Fe^{3+} が含まれることが、報告されている(Ejima et al. 2011)。Ejima et al. (2011)は、隠岐の島大久地域に産するレーブルライトゼノリス中のかんらん石に少量の Fe^{3+} (0.02 apfu)が存在することを報告し、 Fe^{3+} がマントル条件下で生成した可能性と、ゼノリスが玄武岩マグマに取り込まれて上昇する過程で高温酸化を受けたことにより生成した可能性を指摘した。本研究では、ゼノリスが玄武岩マグマの熱による高温酸化の影響を検討するために、ゼノリスの宿主玄武岩との接触部におけるかんらん石のリムに見られる幅 300 μm の褐色部を詳細に観察・分析した(図6)。

【記載】

ゼノリスの玄武岩との接触部におけるかんらん石のリムにみられる褐色部は、Fo含有量が 69 mol%のかんらん石であった。これはゼノリス中心部分のかんらん石(Fo 81 mol%)

に比べて Fe 含有量が高い。

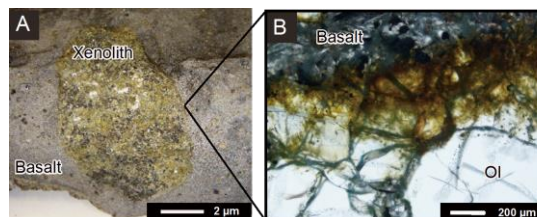


図8. マントルゼノリスの試料写真(A)およびマントルゼノリスの玄武岩との接触面のかんらん石の偏光顕微鏡写真(B)

【リムにできた析出物の同定】

褐色部のラマン分光分析の結果、赤鉄鉱及び磁鉄鉱の Fe-O 振動が検出された(図10)。褐色部の高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)観察では、かんらん石の(001)面に平行に転位芯様構造が発達していることが確認された(図11)。また電子線回折では、c 軸方向にストリークが観察された。しかし、HRTEM 観察では、ラマン分光分析結果から予想された赤鉄鉱、磁鉄鉱、あるいは存在する可能性のあるライフナイトは認められなかった。この結果は、褐色部の電子線微小部分分析ではかんらん石の組成のみであり、不純物相が検出されなかったことと調和的である。したがって、ラマン分光分析で認められた褐色部の赤鉄鉱および磁鉄鉱の Fe-O 振動ピークは赤鉄鉱および磁鉄鉱の相の存在を示すものではなく、かんらん石構造中に赤鉄鉱および磁鉄鉱の構造に相当する部分が存在することを示すと考えられる。

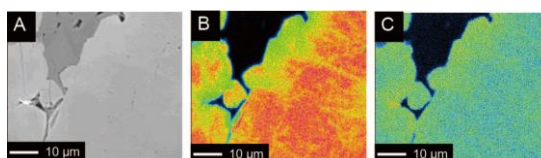


図9. 玄武岩との接触部のかんらん石の赤褐色部の電子像(A)、Mg の元素濃度分布図(B)、Fe の元素濃度分布図

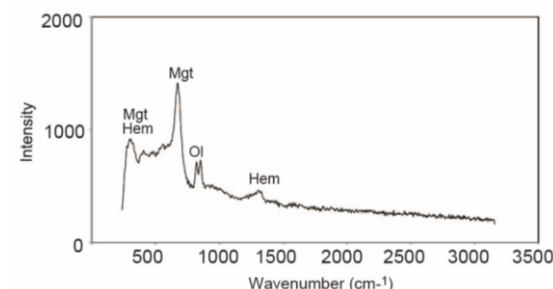


図10. 玄武岩との接触部のかんらん石の赤褐色部のラマンスペクトル

Ol:かんらん石、Mgt:磁鉄鉱、Hem:赤鉄鉱

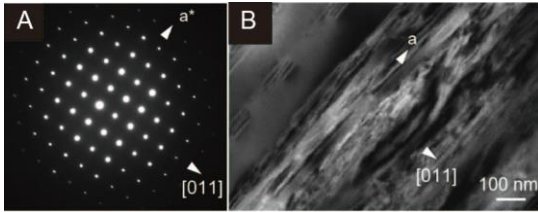


図11. 玄武岩との接触部のかんらん石の赤褐色部の電子線回折像(A)およびTEM像

【考察・まとめ】

褐色部がゼノリスの玄武岩との接触部におけるかんらん石にのみ存在する産状と上記の観察・分析結果から、ゼノリスの溶岩接触部におけるかんらん石では、1) 高温酸化のために、リムの部分で Fe^{2+} の一部が Fe^{3+} に変化し、それに伴って6配位席に空席が生じた；2) 高温酸化の進行に伴い Fe^{3+} が増加し、かんらん石構造中に磁鉄鉱もしくは赤鉄鉱構造のクラスターが生じた；3) 赤鉄鉱構造クラスターが形成された部分では(001)面に平行に空席の層が生じ、転位芯が形成された。

このモデルによれば、さらに高温酸化が進むと転位芯に磁鉄鉱、赤鉄鉱が晶出し、析出物として成長することになる。かんらん石の加熱実験による従来の酸化プロセスモデルでは、加熱温度の上昇に伴って、ライフナイト→赤鉄鉱→磁鉄鉱の順に析出する。他方、大久産レルズライトゼノリス中のかんらん石では、かんらん石構造中に磁鉄鉱構造および赤鉄鉱構造クラスターが形成されていることは、冷却過程におけるかんらん石の高温酸化プロセスを示すものである。かんらん石の加熱実験の結果と合わせると、加熱温度の低下に伴う析出物の生成順は、磁鉄鉱→赤鉄鉱→ライフナイトとなるが、磁鉄鉱、赤鉄鉱が初めに生成するとかんらん石構造を持つライフナイトの形成は難しくなると考えられる。実際に、かんらん石の褐色部にはライフナイトは認められない。

(ii) 沈積岩

新たに大久地域の玄武岩から7試料のゼノリスを採取した。その中で、地表での風化の影響が少ない2種類の試料について、研究を行った。1つはかんらん石、単斜輝石、斜方輝石、スピネルからなる捕獲岩で、5 mmほどの幅の輝石のレイヤーを持つ(図12A)。もう片方は、輝石とかんらん岩の2つのレイヤーからなる捕獲岩である(図12B)。

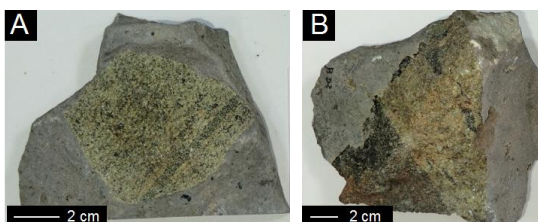


図12. 隠岐の島大久地域の沈積岩試料写真。

【Feの組成と Fe^{3+} の含有量】

顕微鏡観察の結果、沈積岩は磁鉄鉱の包有物を多く含むためメスバウアー分光分析に不向きであった。従って、EPMA法によりFe酸化数を見積もった。表2にかんらん石の平均Fo含有量および平均 $\text{FeL}_\beta/\text{FeL}_\alpha$ を示した。沈積岩Aでは、 Fe^{3+} が検出された。一方、沈積岩Bでは、 Fe^{3+} は検出されなかった。

表2 沈積岩中のかんらん石のFo含有量(Mg/(Mg+Fe))と $\text{FeL}_\beta/\text{FeL}_\alpha$ 比

	沈積岩A	沈積岩B
Mg/(Mg+Fe) mol%	87	82
$\text{FeL}_\beta/\text{FeL}_\alpha$	0.66	0.72

2. 佐賀県高島、北海道日高

佐賀県高島の東側の海岸より玄武岩中の3種類のゼノリスを採取した。すべての試料が風化の影響を受けていた。風化の影響の最も少ない1試料を研究試料とした。また、島弧の縁辺の北海道日高地域のかんらん岩を購入し、研究試料とした。

【Feの組成と Fe^{3+} の含有量】

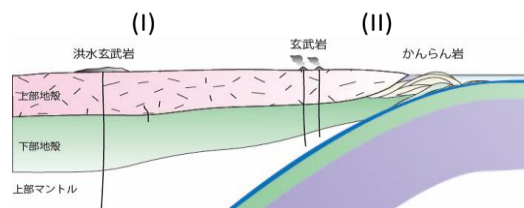
風化の影響の見られた日高産の沈積岩からは Fe^{3+} は検出されなかった。一方、日高産のかんらん岩からは少量の Fe^{3+} が検出された。

表3 高島産沈積岩と日高産かんらん岩中のかんらん石のFo含有量(Mg/(Mg+Fe))と $\text{FeL}_\beta/\text{FeL}_\alpha$ 比

	高島	日高
Mg/(Mg+Fe) mol%	83	90
$\text{FeL}_\beta/\text{FeL}_\alpha$	0.71	0.67

【全体の考察及びまとめ】

本研究の結果、(I)のマンタルのかんらん石の全Feの3%が Fe^{3+} であり、(II)のマンタルのかんらん石は全Feの6%が Fe^{3+} であることが明らかになった。この結果は、島弧側の上部マンタルは大陸側よりも酸化環境にある可能性を示唆する。しかし、(II)で採取されたレルズライトゼノリス試料は、交代変成作用の影響を受けており、さらに高温酸化の影響がみられるため、 Fe^{3+} の量がマンタルの値を示していない可能性も高い。一方、同じ地域より採取された他の沈積岩では、少量の Fe^{3+} が検出されたものとされなかったものの2種類が確認された。これらの岩石には、顕著な酸化の影響は観察されなかった。従って、島弧側の酸化還元状態は不均質性があると考えられる。今後、さらなる検討が必要である。



<引用文献>

① Albee, A.L. and Chodos, A.A., 1970: Semiquantitative electron microprobe determination of Fe²⁺/Fe³⁺ and Mn²⁺/Mn³⁺ in oxides and silicates and its application to petrologic problems. American Mineralogist, Vol.55, pp.491-501.

②Ejima, T. Akasaka, M. 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, Vol. 106, pp.246-254.

③ McCammon, C.A. 2006: Microscopic to macroscopic behavior: The influence of iron electronic state. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, Vol.101, pp.130-140.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

1) Terumi Ejima¹, Masahide Akasaka², Takashi Nagao³ and Hiroaki Ohfuji⁴: Occurrence of Fe³⁺ and formation process of precipitates within oxidized olivine phenocrysts in basalt lava from Kuroshima volcano, Goto islands, Nagasaki, Japan, Mineralogical Magazine, (in press).

[学会発表] (計 3 件)

1) 江島輝美、赤坂正秀: 熊本県阿蘇上米塚産スコリアにおける高温酸化の影響: スコリア構成鉱物の高温酸化による変化. 日本鉱物科学会 2014 年度年会、R7-06、熊本大学、2014 年 9 月

2) Terumi Ejima, Masahide Akasaka and Hiroaki Ohfuji : Ferric iron within olivine in a lherzolite xenolith from Oku district, Oki-Dogo Island, Shimane Prefecture, Japan, 21th General Meeting of the International Mineralogical Association, Johannesburg, South Africa, (September, 2014).

3) 江島輝美、小山内康人、大藤弘明: モンゴル Tariat Depression 産スピネルレーブルライトゼノリスにおける構成鉱物中の Fe の酸化数: 特にかんらん石中の Fe³⁺ の意義、日本地球惑星科学連合 2014 年度大会、SCG61-07、横浜、2014 年 5 月

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

江島輝美 (Ejima, Terumi)

国立開発法人産業技術総合研究所地圏資源環境研究部門 特別研究員

研究者番号: 70712173

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: