

Title	Color change processes of volcanic materials by spectro-colorimetry and in-situ high temperature visible spectroscopy
Author(s)	山野井, 勇太
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/48784">https://hdl.handle.net/11094/48784</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	やまのいゆうた 山 野 井 勇 太
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 2 1 7 9 0 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 20 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科宇宙地球科学専攻
学 位 論 文 名	Color change processes of volcanic materials by spectro-colorimetry and <i>in-situ</i> high temperature visible spectroscopy (分光測色法と高温その場可視分光法による火山噴出物の色変化過程)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 中 嶋 悟  (副査) 教 授 土 山 明 教 授 近 藤 忠 准 教 授 佐 伯 和 人 准 教 授 廣 野 哲 朗

### 論 文 内 容 の 要 旨

火山噴出物の色は多種多様であり、噴火過程（火道上部での破碎、噴出・飛行・堆積・冷却過程等）の履歴を反映していると考えられる。そこで、本研究では、火山噴出物の色変化の機構と経路を、特に短いタイムスケール（分単位）で解析するために、高温その場顕微可視分光法を開発した。

手法開発は、1) 高温での薄片試料透過吸収スペクトルの時間変化測定、2) 高温での粉体試料の暗視野反射スペクトル・測色値の測定、3) 高温での粉体試料の測色値時間変化の測定と、段階的に行った。

高温その場顕微可視分光法を用いて、まず最も代表的な火山岩構成鉱物であるオリビンについて、600–800°Cでの分単位でのスペクトル・色変化過程を追跡した。オリビン薄片の透過スペクトルの加熱時間変化を、430 nm における吸光度変化によって定量的に表し、またオリビン表面で生成した  $\text{Fe}^{3+}$  が内部へ増加していく拡散モデルで解析できた。

オリビン粉体の従来法（電気炉と分光測色計）による 500–1000°C、50 分–168 時間の加熱色変化実験の結果、オリビンの高温酸化では、まず 430 nm における吸収帯（主に  $\text{Fe}^{3+}$  の配位子場分裂）が増加し、後に 550 nm 付近の吸収帯（ $\text{Fe}^{3+}$  ペアでカップルした遷移）が増加した。実験生成物の電子スピン共鳴法などによる分析から、430 nm の吸収帯はオリビン結晶構造中の  $\text{Fe}^{2+}$  の酸化によって生成した  $\text{Fe}^{3+}$  により、550 nm 付近の吸収帯はヘマタイト（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）様物質が生成したためと考えられる。これらの結果、オリビン粉体の色は、加熱初期に主に  $b^*$  値（黄色さ）が増加し、その後主に  $a^*$  値（赤さ）が増加した。

その他の代表的な造岩鉱物（斜方輝石 [エンスタタイト]・単斜輝石 [ディオプサイド]・角閃石・流紋岩質ガラス [黒曜石]・鉄チタン酸化物）に対し、同様の方法（電気炉と分光測色計）を用いて加熱色変化実験を行った。その結果、オリビンと同様の色変化傾向が見られたが、例えば 700°Cでの  $a^*$ （赤さ）値変化量・速度は、オリビン>角閃石>エンスタタイト>ディオプサイド>流紋岩質ガラスの順で小さくなった。火山噴出物（玄武岩質スコリア・安山岩質軽石・安山岩質火山弾粉体）の 600–800°Cでの加熱による色変化過程においても、上記のオリビンと造岩鉱物の色変化モデルを用いて理解することができた。

以上の研究から、火山噴出物の加熱による色変化過程は、それらを構成する造岩鉱物の色変化で理解でき、まず

$\text{Fe}^{2+}$  の酸化によって生成した  $\text{Fe}^{3+}$  による 430 nm における吸収帯 (主に  $\text{Fe}^{3+}$  の配位子場分裂) が増加して  $b^*$  値 (黄色さ) が増加し、次にヘマタイト ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 様物質が生成して 550 nm 付近の吸収帯 ( $\text{Fe}^{3+}$  ペアでカップルした遷移) が増加して  $a^*$  値 (赤さ) が増加したと考えられる。

本研究で開発した高温その場顕微可視分光法により、火山噴出物とその構成物質 (造岩鉱物・ガラス) の色変化過程、特に初期の速い  $\text{Fe}^{2+}$  の  $\text{Fe}^{3+}$  への酸化過程を追跡することが可能となったので、今後噴火の時間スケールなどへの制約ができることが期待される。

## 論文審査の結果の要旨

火山噴出物の色は多種多様であり、噴火過程 (火道上部での破碎、噴出・飛行・堆積・冷却過程等) の履歴を反映していると考えられるが、従来その記載は言葉によってしか行われていなかった。そこで、山野井氏は、火山噴出物の色変化の機構と経路を、可視分光測色法で定量的に調べ、特に短いタイムスケール (分単位) で解析するために、高温その場顕微可視分光法を開発した。

手法開発は、1) 高温での薄片試料透過吸収スペクトルの時間変化測定、2) 高温での粉体試料の暗視野反射スペクトル・測色値の測定、3) 高温での粉体試料の測色値時間変化の測定と、段階的に行った。

山野井氏は、高温その場顕微可視分光法を用いて、まず最も代表的な火山岩構成鉱物であるオリビン薄片の透過スペクトルの、600–800°Cでの分単位でのスペクトル・色の時間変化を定量的に追跡した。430 nm における吸光度変化は、オリビン表面で生成した  $\text{Fe}^{3+}$  が内部へ増加していく拡散モデルで解析できた。このような初期の拡散によるオリビンの酸化過程とそれに伴う色変化 (黄色化) が、初めて明らかになった。

また、オリビン粉体の従来法 (電気炉と分光測色計) による 500–1000°C、50 分–168 時間の加熱色変化実験の結果、オリビンの高温酸化では、まず 430 nm における吸収帯 (主に  $\text{Fe}^{3+}$  の配位子場分裂) が増加し、後に 550 nm 付近の吸収帯 ( $\text{Fe}^{3+}$  のペアによる電子遷移) が増加した。実験生成物の電子スピン共鳴法などによる分析から、430 nm の吸収帯はオリビン結晶構造中の  $\text{Fe}^{2+}$  の酸化によって生成した  $\text{Fe}^{3+}$  により、550 nm 付近の吸収帯はヘマタイト ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 様物質が生成したためと考えられる。これらの結果、オリビン粉体の色は、加熱初期に主に  $b^*$  値 (黄色さ) が増加し、その後主に  $a^*$  値 (赤さ) が増加した。

山野井氏は、その他の代表的な造岩鉱物 (斜方輝石・単斜輝石・角閃石・流紋岩質ガラス・鉄チタン酸化物) 粉体に対しても、同様の方法を用いて加熱色変化実験を行った。その結果、オリビンと同様の色変化傾向が見られたが、例えば 700°Cでの  $a^*$  (赤さ) 値変化量・速度は、オリビン>角閃石>エンスタタイト>ディオプサイド>流紋岩質ガラスの順で小さくなった。火山噴出物 (玄武岩質スコリア・安山岩質軽石・安山岩質火山弾粉体) の 600–800°Cでの加熱による色変化過程においても、上記のオリビンと造岩鉱物の色変化モデルを用いて理解することができた。

以上の研究から、火山噴出物の加熱による色変化過程は、それらを構成する造岩鉱物の色変化で理解でき、まず  $\text{Fe}^{2+}$  の酸化によって生成した  $\text{Fe}^{3+}$  による 430 nm における吸収帯 (主に  $\text{Fe}^{3+}$  配位子場分裂) が増加して  $b^*$  値 (黄色さ) が増加し、次にヘマタイト ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 様物質が生成して 550 nm 付近の吸収帯 ( $\text{Fe}^{3+}$  のペアによる電子遷移) が増加して  $a^*$  値 (赤さ) が増加するという、色変化機構が初めて明らかになった。また、本研究で開発した高温その場顕微可視分光法により、火山噴出物とその構成物質 (造岩鉱物・ガラス) の色変化過程、特に初期の速い  $\text{Fe}^{2+}$  の  $\text{Fe}^{3+}$  への酸化過程を追跡することが可能となり、今後噴火の時間スケールなどへの制約ができることが期待され、極めて高く評価される。

よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。