

分光測色法によるスコリアの色変化測定と加熱再現実験

山野井勇太***・中嶋 悟***・奥村 聡***・竹内晋吾**

(2004年3月18日受付, 2004年9月9日受理)

Color Change Measurements of a Scoria and Simulation Heating Experiments
by Spectro-colorimetryYuta YAMANOI***, Satoru NAKASHIMA***, Satoshi OKUMURA***
and Shingo TAKEUCHI**

In order to study quantitatively color changes of basaltic scoria erupted at Takatsukayama, North-east Izu, Japan, the scoria colors were measured by spectro-colorimetry and described in the international standard color space (CIE $L^*a^*b^*$). The color values [a^* (red) and b^* (yellow) values] of Takatsukayama scoria cone increase from margin to center, indicating their color change from black to red. The bulk chemical compositions of scoria, including total Fe content, remain almost unchanged despite the color variations. On the other hand, the FeO (Fe^{2+}) contents determined by the phenanthroline method have a good linear relation with a^* values (red) of scoria. Under the optical microscope, the red parts are not found in the black scoria, whereas the red scoria have red parts in the groundmass and the olivine phenocryst. For dull red scoria, the red parts are observed only in the groundmass. These indicate that red parts appear first in the groundmass and then in the olivine phenocryst. Visible and Raman microspectroscopy indicated the presence of hematite in these red parts.

A series of heating experiments of the black scoria under an atmospheric condition at 500–1150°C were conducted to simulate the color changes of Takatsukayama scoria. The heated scoria showed the increases in a^* and b^* values (i.e. red coloring). The FeO (Fe^{2+}) contents of the heated scoria had similar linear correlation with a^* values (red) as for natural ones. The presence of hematite was also found by visible and Raman microspectroscopy.

These results imply that the increases in a^* and b^* values (red coloring) of Takatsukayama scoria can be explained by the high temperature oxidation of Fe^{2+} , resulting in the formation of hematite first in the groundmass and then in the olivine phenocryst. Since the direction of the red coloring is oblique to the depositional sequences of the cone, the high temperature oxidation process might have occurred after the scoria deposition from the center of a heat source to the outer parts.

Key words: color, scoria, spectro-colorimetry, oxidation, hematite

1. はじめに

火山噴出物の色は、火山噴出物を観察する際に容易に得られる情報であり、火山噴出物の分類要素の一つである (Cas and Wright, 1987). しかし、物質の色の記載は観察者や観察条件によって異なる事が知られている (Wyszecki and Stiles, 1982). 特に、露頭での観察においては、観察条件の違いによって岩石・土の色の記載が異

なってくる可能性がある。そこで、色を客観・定量化できる分光測色法を用いて色空間 (CIE $L^*a^*b^*$ 表色系) に表現し、岩石・土の色を客観・定量化する研究が進められてきた (Nagano and Nakashima, 1989; Nagao and Nakashima, 1991; 中嶋, 1994a; 1994b). この分光測色法を用いて、森泉・中嶋 (2000) では火山噴出物の色と噴火様式の関係について、宮城・東宮 (2002) では火山

* 〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1
東京工業大学大学院理工学研究科広域理学講座
Interactive Research Center of Science, Tokyo Institute of Technology, O-okayama 2-12-1, Meguro-ku, Tokyo 152-8551, Japan.

** 〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

東京工業大学大学院理工学研究科地球惑星科学専攻
Department of Earth and Planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology, O-okayama 2-12-1, Meguro-ku, Tokyo 152-8551, Japan.

Corresponding author: Yuta Yamanoi
e-mail: yuta@geo.titech.ac.jp

灰の色と火山弾の接地温度との関係について検討した。しかし、これらの研究では、火山噴出物の色の定量化はされているものの、火山噴出物の色変化の機構については触れられていない。

一方、火山噴出物の色の原因や色変化の機構についてはいくつかの研究がある (Tait *et al.*, 1998; Paulick and Franz, 1997; Polacci *et al.*, 2001). Tait *et al.* (1998) は、色と岩石磁気学的手法を用いて軽石の酸化機構を検討し、軽石の赤色化の原因はチタノマグヘマイトの生成によるものであることを示した。Paulick and Franz (1997) は、3価鉄の酸化物の微結晶の大きさ及び空間分布と、黒色・淡黄褐色・褐色という軽石の色の違いに相関があることを示した。Polacci *et al.* (2001) は、鉱物種・気泡の量・気泡のサイズ分布と、白色・灰色という軽石の色の違いに相関があることを示した。しかしながら、これらの研究では、火山噴出物の色は定性的にしか表現、記載されていない。

本研究では、分光測色法によって火山噴出物の色を定量的に測定・表現するとともに、化学的・分光学的手法を用いて色の原因物質を調べることによって、火山噴出物の色変化機構を検討する。ここではまず、過去の研究によって黒色と赤色の噴出物が報告されているスコリア丘に注目し、火山噴出物を分光測色法で測定し、CIE L*a*b* 表色系を用いて色を定量化する。そして、黒色から赤色にわたるスコリアの色の変化を再現するため、スコリアの加熱実験を行う。最後に、色の変化の原因と推定される天然試料と実験生成物中の鉄の化学形態に注目し、化学的・分光学的手法を用いて色変化の原因物質を調べる事で、スコリア丘内部でのスコリアの色変化の原因を検討する。

2. 試 料

本研究では、13.2 万年前に形成した玄武岩質の高塚山スコリア丘 (小山・他, 1995) を研究対象とした。高塚山は伊豆半島東部に位置し、東伊豆単成火山群と呼ばれる 70 個余りある単成火山の一つである (Hamuro, 1985)。採石場として用いられていたために、山体の南半分が切り崩され山体の北半分が残されており、スコリア丘内部の広範囲の断面を見ることが出来る。その露頭の噴出物、堆積構造などの記載は、小山・他 (1995) において研究されている (Fig. 1)。小山・他 (1995) によると、スコリア丘内部の堆積構造は、露頭の中央部ではハンモック状に山体の内側に向かって、露頭の縁部では山体の外側に向かって、層理が傾斜している (Fig. 1)。さらに、露頭中央部のスコリアは赤く焼け、その中には溶結している部分もあることから、その周辺が火道の直近であると

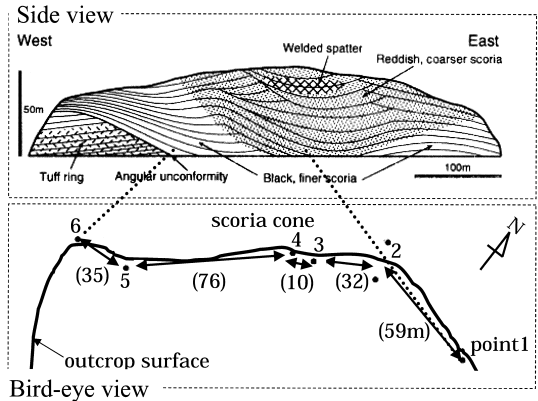


Fig. 1. Sketch of an outcrop of a scoria cone of Takatsukayama Volcano from Koyama *et al.* (1995) with locations (Point1 to 6) for color measurement and sampling in this study. Numbers in parentheses are distances (m) between these locations by trigonometrical measurements. Based on duplicate measurement of distance between Point1 and Point2, the errors are ± 5 m.

推定されている。

本研究では、この高塚山の黒色から赤色に変化するスコリアの色に注目した。そして、高塚山露頭断面において東西横方向に代表的な 6 つの地点 (Point1~6) を選定し、黒色から赤色へと変化するスコリアの現場色測定と試料採取を行った。小山・他 (1995) による露頭の記載と本研究による 6 つの地点 (Point1~6) の位置関係を Fig. 1 に示す。Fig. 1 内の括弧内の数字は三角測量によって測定した各 Point 間の距離 (m) である。Point2 を 2 回三角測量することにより距離の誤差を算出すると、その誤差は ± 5 m 程度である。

3. 方 法

3-1 スコリアの色測定方法

本研究では、火山噴出物の色を分光測色計で測定し、その結果を CIE L*a*b* 表色系で表現する (中嶋, 1994 a; 1994 b)。CIE L*a*b* 表色系は、国際照明委員会 (CIE) が 1976 年に物体の反射色表現方法の標準として推奨した色空間である (Wyszecki and Stiles, 1982)。CIE L*a*b* 表色系は一定の観察条件下で標準観察者が知覚する色を表しており、観察者および観察条件の違いによる色の表現の違いを除去し、客観・定量的に色を表現することができる。CIE L*a*b* 色空間を Fig. 2 に示す。L* 値は 0~100 の値をとり、明度を表す。a* 値は+が赤、-が緑を、b* 値は+が黄、-が青を表し、それぞれの値が

大きいほど濃い色となる。さらに、本研究では、CIE $L^*a^*b^*$ 表色系の条件として、観察視野は 10° 視野、光源は D_{65} (昼間の太陽光) を採用した。

高塚山スコリア丘の Point1~6 (Fig. 1) において、露頭面でのスコリアの色測定を現場で行い、またスコリア試料を採取し実験室に持ち帰って色測定を行った。以下に、露頭および実験室でのスコリアの色測定方法 (粉体と塊断面) を示す。

3-1-1 露頭での色測定方法

露頭は、分級の悪い降下スコリア堆積物からなり、火山灰や細粒スコリアから成る基質中に数 10 cm 以下のスコリア塊が含まれる。Point1~6 の露頭の表面を約 10 cm 深さまでスコップ又はハンマーで剥いで、露出したスコリア質の本質岩塊表面と基質を分光測色計 (MINOLTA CM2002) を用いて複数ヶ所 (5~10 ヶ所) 測定した。分光測色計の有効測定径は直径 8 mm である。測定の際は、付属白色板で白色校正してから、測定口を露頭表面のなるべく平らな部分にあてて測定した。また、試料から直接反射してくる正反射光は除去する機構を用いて分光測色を行った。分光測色計の測定精度は、白色校正後白色板を 10 秒間隔で 30 回測定した場合、 $\Delta E^*_{ab} [=(\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{0.5}]$ が 0.03 以下である。

3-1-2 採取したスコリアの色測定方法

スコリア粉体での色測定のために、各 Point で露頭の表面を剥いてからスコリアを無作為に採取した。採取したスコリアの中から、直径 2~3 cm 程度のスコリアを約 100 g になるように複数個集めた。水、脱イオン水、エタノール中で超音波洗浄をした後、ヘキサソールと共に振動ミルで粉体にした。粉体にしたスコリアを 110°C のオーブンで 48 時間乾燥させ、ヘキサソールを除去した。そして、粉

体試料を、底面が分光測色計の有効測定径 (8 mm 径) よりも大きい透明なガラスビンに入れて、ガラスビンの底面から分光測色計で測定を行った。

また、スコリア塊断面での色測定のために、Point1~6 からおよそ 5~10 cm 径のスコリア塊を採取した。それらをスコリアの中心部を通るように岩石カッターで切断し、切断面を 220 番から 2400 番の耐水研磨紙を用いて順次研磨した。研磨された断面の中心を通るように約 45° の角度で 4 つの軸を取り、それぞれの軸上の研磨表面を 5 mm 間隔で分光測色計を用いて色測定を行った。

断面の色測定部分は、以下のような座標 X, Y で表す。4 つの軸のうち、1 つの軸を X 軸として、X 軸に垂直な軸を Y 軸とする。さらに、X 軸と Y 軸の交点を (0, 0) とする。試料測定部の移動は、電動ステージを用いて行った。電動ステージの位置精度は $\pm 1\mu\text{m}$ 程度である。試料断面周縁部では、8 mm の分光測色計の有効測定径内を試料がおおいつくせない状態となり、反射率が下がり L^* 値 (白) が小さくなる。そこで、 L^* 値が測定点内側よりも小さくなった時、その測定点を断面の縁とし、その測定点よりも中心側を試料断面とした。

3-2 スコリア加熱実験方法

黒色から赤色にわたる高塚山スコリアの色の変化を再現するために、スコリアの加熱実験を行った。Point6 で採取した黒色スコリアを粉体とし、約 0.5 g を石英ガラス容器に測りとり、マッフル炉 (KDF S70) で加熱した。加熱は、500, 700, 900, 1000, 1150°C で 10 分から 24 時間行った。Table 1 に加熱実験条件を示す。実験雰囲気は大気である。マッフル炉の温度誤差は、試料の取り出し等での扉の開閉の効果を考慮すると、最大 $\pm 10^\circ\text{C}$ 程度である。一定温度で一定時間加熱した試料をマッフル炉から取り出し、室温で放冷させた。加熱後の試料は非加熱天然粉体試料と同様の方法で色測定を行った。

3-3 化学的・分光学的手法

天然スコリアおよび加熱実験生成物の色変化の原因を探るために、スコリア薄片の観察、蛍光 X 線分析装置による全岩化学組成の測定、フェナントロン法による試料中の 2 価鉄の定量、顕微可視・ラマン分光計による可視光吸収スペクトルとラマンスペクトルの測定を行った。

3-3-1 スコリア薄片観察

Point1~6 で採取した天然スコリアの薄片、および Point5 で採取したおよそ 5~10 cm 径のスコリアを塊のままマッフル炉で 500°C 、20 時間加熱した後のスコリアの薄片を作成した。スコリア加熱実験の出発試料としては、火道直近と考えられる赤色スコリア堆積部 (小山・他, 1995) から最も遠く火道からの影響が最も低いと考

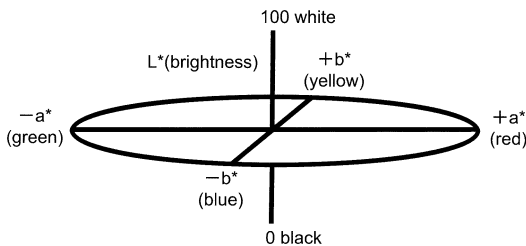


Fig. 2. $L^*a^*b^*$ color space (CIE 1976) used in this study for quantitative description of scoria colors. The L^* value is the psychometric brightness and corresponds to black ($L^*=0$) and white ($L^*=100$), and the a^* and b^* values are psychometric chromaticness. Plus value of a^* corresponds to red color, minus one to green. Plus b^* value corresponds to yellow color, minus one to blue.

えられる Point6 で採取した黒色スコリア (Fig. 1) が適切である。しかし、Point6 ではスコリアが細粒で 5~10 cm 径のスコリアを複数個採取することが困難だったため、Point5 で採取した黒色スコリアを用いた。薄片製作では、研磨による岩石の損失を少なくするために空隙を樹脂で埋めてから行い、作成した薄片を光学顕微鏡で観察した。Point1 と Point6 で採取した天然スコリア薄片については、EPMA (JEOL JXA-8800) により反射電子像を撮影し、元素マッピング測定を行った。

3-3-2 全岩化学組成測定方法

採取したスコリアと加熱実験生成物の全岩化学組成を、後藤・巽 (1991) の方法に基づき、蛍光 X 線分析装置 (RIGAKU Symaltics 3550) で測定した。測定した試料を Table 1 に示す。

3-3-3 2 価鉄の定量方法

フェナントロリン法 (Fritz and Popp, 1985) を用いて、

Table 1. Experimental conditions and analyzed samples by XRF and the phenanthroline method (marked by circles).

Sample	temperature (°C)	duration (hour)	XRF analysis	Phenanthroline method
Point1	Not heated ¹⁾		○	○
Point2	Not heated		○	○
Point3	Not heated		○	○
Point4	Not heated		○	○
Point5	Not heated		○	○
Point6 ²⁾	500	2		○
		4		
		6		○
		8		
		10		
		12		
		14		
		16		○
		18		
		20		
		22		
Point6 ²⁾	700	24	○	○
		1		○
		3		
		6		
		9		○
		12		
		15		
		18		○
		21		
Point6 ²⁾	900	24	○	○
		1		○
		2		○
		3		
		4		
		5	○	○
Point6 ²⁾	1000	10 min.		○
		50 min.		
		100 min.		○
		150 min.		
		200 min.	○	○

¹⁾ "Not heated" means unheated samples.

²⁾ Heating experiments were conducted for the scoria of Point6.

各 Point で採取したスコリアと加熱実験生成物の 2 価鉄含有量を測定した (Table 1)。フェナントロリン法は、フェナントロリンが 2 価鉄と結合して発色する性質を利用し、2 価鉄・フェナントロリン錯体に対応する 512 nm の吸光度を比色計によって測定する方法である。1.10-フェナントロリン 1 水和物を硫酸で溶解した溶液と、岩石試料をフッ化水素酸で溶解した溶液を混合することによって、2 価鉄・フェナントロリン錯体を生成させる。比色計 (HITACHI U-2800) で測定したこの混合溶液中の 512 nm の吸光度から、検量線を用いて溶液中の Fe²⁺ 含有量を定量し、溶解した岩石試料の質量から試料中の Fe²⁺ 含有量を算出した。検量線作成のための標準岩石試料は JA-2, JB-2, JB-3 を用いた。標準岩石試料の全岩化学組成は Imai *et al.* (1995) によった。

3-3-4 可視光吸収スペクトルとラマンスペクトルの測定方法

試料中の鉄の化学形態を調べるために、天然スコリアと加熱実験生成物の薄片試料の可視光吸収スペクトルとラマンスペクトルを、顕微可視・ラマン分光計によって測定した。測定に用いた顕微可視・ラマン分光計は、光学顕微鏡 (オリンパス BX50) に分光器 (Acton Research SP306) と CCD 検出器 (Andor DV420-OE) を組み合わせたものである (Fig. 3)。可視光吸収スペクトル測定

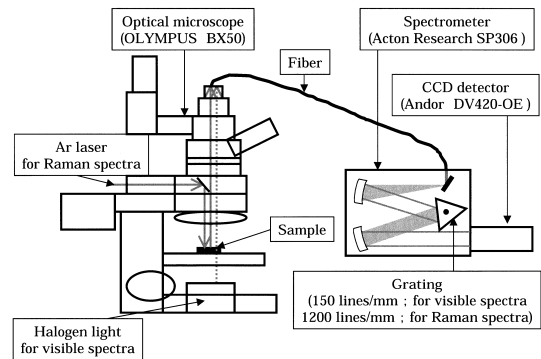


Fig. 3. Schematic configuration of the visible and Raman microspectorometer. This instrument is composed of an optical microscope (OLYMPUS BX50), a dispersive spectrometer with 3 grating monochromators (Acton Research SP306) and a CCD detector (Andor DV420-OE). The dotted gray arrow is the light pathway for measuring visible absorption spectra under the microscope by using 150 lines/mm grating (400~800 nm). The gray arrows are the light pathway for measuring Raman spectra with 514.5 nm Ar laser excitation by using 1200 lines/mm grating (100~2100 cm⁻¹).

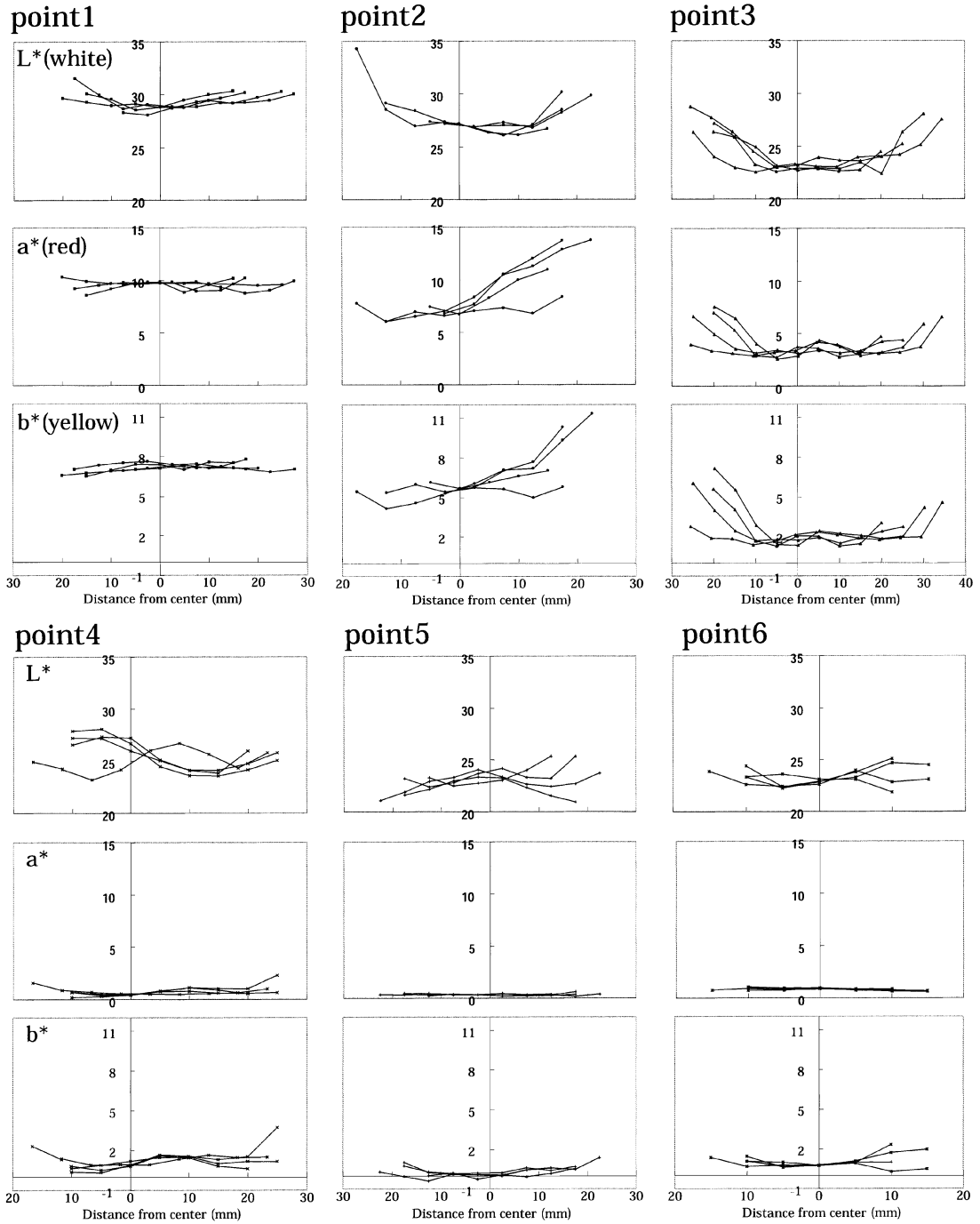


Fig. 6. Spatical variations in colors of scoria sections. Since $\Delta E^*_{ab} [= (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{0.5}]$ is smaller than 0.03, the errors are within symbol sizes. The L^* , a^* and b^* values increase from point6 to point1. They increase from the interior to the scoria surface.

にあるが、900℃と1000℃ではやや減少傾向にある。ただし、どの温度でも急激な変化ではない。また、 a^* と b^* 値はどの温度で加熱をしても、出発物質の a^* と b^* 値に比べ増加している。すなわち、スコリアは加熱により a^* と b^* 値が増加する(赤色化する)事が確かめられた。各温度の色変化傾向を見ていると、 a^* 値はどの温度でも初期の数時間で急激に増加し、その後もゆるやかに増加する傾向がある。 b^* 値は、 a^* 値とほぼ同様な増加傾向を示す。実験生成物の測色値の a^* - b^* 図をFig. 8に示す。各温度毎に直線的なトレンドを示し、 b^* と a^* 値の比(以下 b^*/a^* と略す)は一定温度で一定の傾向を示し、高温ほど小さくなる。

4-3 化学的・分光学的測定

4-3-1 スコリア薄片観察

各 Point の天然スコリアの薄片試料の顕微鏡観察で

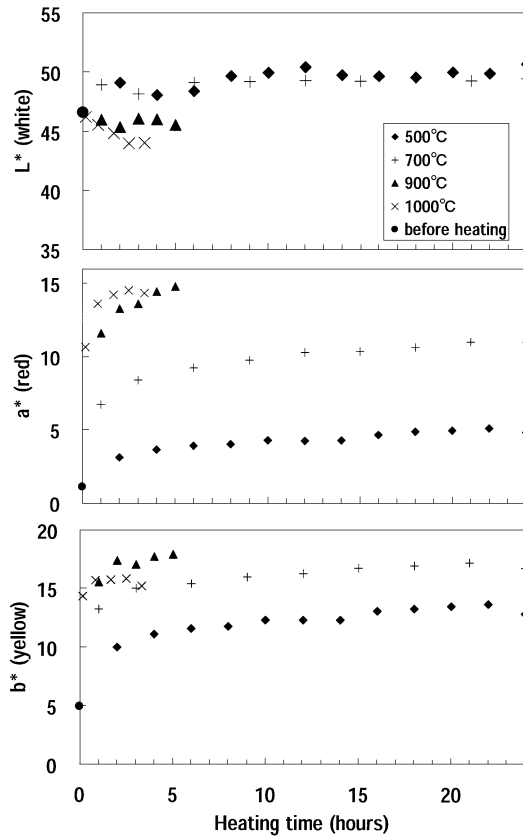


Fig. 7. Temporal changes in the L^* , a^* and b^* values for the heated scoria powders (starting powder from Point6). The errors are standard deviations (1σ) and are within symbol sizes. All the a^* and b^* values increase with the heating time.

は、宮島・他(1985)、Hamuro(1985)に報告されているように、最大1mmのカンラン石および最大300 μm の斜長石の斑晶が認められた。石基部分は約10 μm ~1mm程度の気泡を含む。直径1cm、高さ2mmの円筒形整形試料を作成し、その体積と質量から、スコリアの固相密度を2,600~3,000 kg/m^3 とすると、算出される発泡度は約40~50%である。顕微鏡下での薄片観察においては、石基鉱物相の判別は困難であった。Point1とPoint6で採取したスコリアの薄片試料の反射電子像と鉄に関する元素マップをFig. 9に示す。高塚山スコリアの石基鉱物は約10 μm のカンラン石、単斜輝石、鉄チタン酸化物、斜長石で、その石基鉱物の間にわずかにガラスがある。Point1で採取したスコリアではカンラン石の縁と割れ目の部分に反射電子像において高輝度で鉄の濃度が高い部分が認められる(Fig. 9a)。これはPoint6で採取したスコリアでは見られなかった(Fig. 9b)。

Table 2に各 Point の天然スコリアの薄片試料及び加熱したスコリアの薄片試料中に観察された斑晶と石基の色の記載をまとめる。Point1で採取した薄片試料では、縁と割れ目の部分に赤色部分を持ち中心部が淡緑色なカンラン石斑晶と赤色石基が観察された。Point2では、縁と割れ目の部分に赤色部分を持ち中心部が淡緑色なカンラン石斑晶及び赤色石基と黒色石基が観察された。Point3とPoint4では、全体が淡緑色カンラン石斑晶及び赤色石基と黒色石基が観察された。Point5とPoint6では、淡緑色カンラン石斑晶と黒色石基のみが観察され

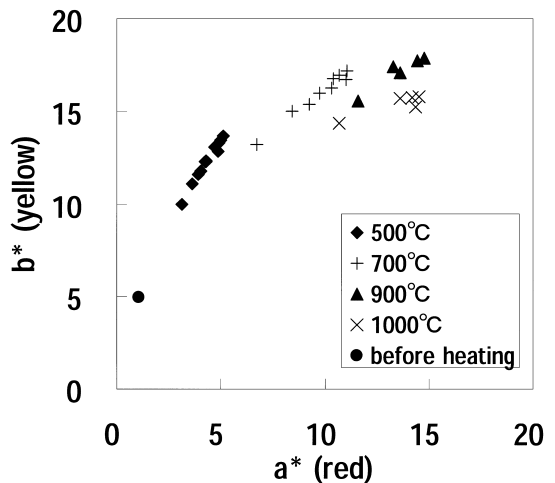


Fig. 8. Variations in colors of heated scoria in an a^* - b^* diagram. The errors are standard deviations (1σ) and are within symbol sizes. The ratio of b^* to a^* (b^*/a^*) is dependent on the heating temperature.

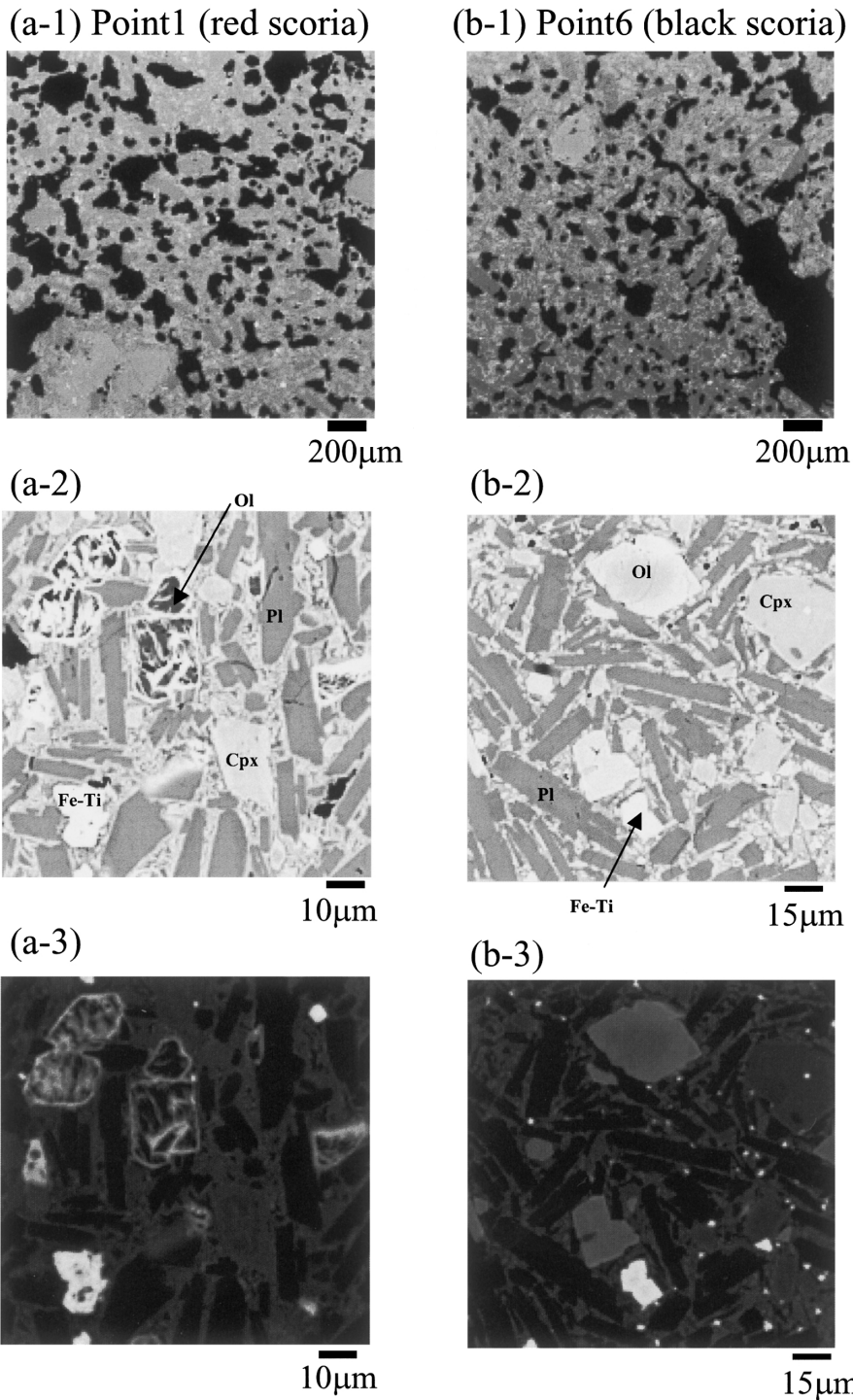


Fig. 9. Back scattered electron images of red and black natural scoria and X-ray (Fe) intensity maps. (a) Red scoria sampled at Point1: (1) low magnification, (2) high magnification, (3) X-ray (Fe) intensity map at the same high magnification as in (2). (b) Black scoria sampled at Point6: (1) low magnification, (2) high magnification, (3) X-ray (Fe) intensity map at the same high magnification as in (2). Ol, Pl, Cpx and Fe-Ti represent olivine, plagioclase, clinopyroxene and Fe-Ti oxide, respectively.

た、加熱したスコリアの薄片試料においては Point2 で採取した試料と同様の斑晶と石基の色の組み合わせであった。

4-3-2 全岩化学組成測定

蛍光 X 線分析による試料の全岩化学組成を Table 3 に示す。各 Point の天然試料および実験生成物の全岩化学組成には有意な変化は認められない。試料中の遷移金属元素含有量等に注目し、試料中の SiO₂、全鉄 (Fe₂O₃ 換算)、TiO₂ 含有量に対する測色値 L* 値 (白)、a* 値 (赤)、b* 値 (黄) の変化を Fig. 10 に示す。スコリア試料中の SiO₂、全鉄 (Fe₂O₃ 換算)、TiO₂ の含有量は L*、a*、b* 値に関係なくほぼ同じである。

4-3-3 2価鉄の含有量

まず、標準試料から求めたフェナントロリン法による 2 価鉄含有量の検量線を Fig. 11 (a) に示す。512 nm の吸光度と標準試料溶解溶液中の Fe²⁺ 含有量 (ppm) 間に直線関係があり、この検量線は火山岩中の Fe²⁺ 定量に用いることができることを示している。

測定試料、比色計による 512 nm の吸光度、検量線より算出したスコリア試料溶解溶液中の Fe²⁺ の濃度、スコリア試料中の FeO 含有量 (Fe²⁺ 濃度を FeO 重量% に換算)、測色値を Table 4 に示す。また、スコリアの赤色化に注目し、赤色の指標である a* 値 (赤) と FeO (Fe²⁺) 含有量との関係を見るために、試料中の FeO (Fe²⁺) の重量% と測色値 a* 値との関係を Fig. 11 (b) に示す。高塚山スコリアの化学組成に類似している標準試料 JB-3 の FeO 含有量の測定結果と Imai *et al.* (1995) による FeO 含有量の差を FeO 含有量の誤差とすると、±0.36% である。a* 値が増加するにつれて試料中の FeO (Fe²⁺) 含有量がほぼ直線的に減少する。さらに、天然試料の a* 値と試料中の FeO (Fe²⁺) 含有量との関係 (直線的傾向) と、実験生成物のそれとは類似している。しかし、a* 値が 15 付近の最も赤いスコリア粉体では、同じ a* 値に対して天然試料の FeO (Fe²⁺) 含有量が実験生成物のそれより若干大きい。

4-3-4 可視光吸収スペクトル・ラマンスペクトル

天然試料と加熱実験生成物中のカンラン石斑晶と石基 (Table 2) について、顕微鏡下で可視光吸収スペクトル測定を行った。カンラン石斑晶部分では 10 倍の対物レンズを、石基部分では 100 倍の対物レンズを用いた。天然試料と加熱実験生成物のカンラン石斑晶赤色部、天然試料の淡緑色部、天然試料と加熱実験生成物の石基赤色部、および天然試料の石基黒色部の典型的な可視光吸収スペクトルを Fig. 12 に示す。天然試料のカンラン石斑晶淡緑色部 (Fig. 12 (a) (3)) では近紫外部分 (400 nm 付近) に吸光度が増加する以外は、目立った吸収帯が無い。一方、加熱実験生成物のカンラン石斑晶赤色部 (Fig. 12 (a) (2)) では、短波長側 (400~550 nm) に吸収帯が見ら

Table 2. Description of colors of phenocrysts and groundmass for the sample thin sections under an optical microscope.

Sample	phenocryst		groundmass	
	plagioclase	olivine	red part	black part
	red part ¹⁾	pale green part		
Point 1	○ ²⁾	○	○	○
Point 2	○	○	○	○
Point 3	○	○	○	○
Point 4	○	○	○	○
Point 5	○	○	○	○
Point 6	○	○	○	○
Heated scoria	○	○	○	○

¹⁾ Red parts in crack or rim.

²⁾ "○" means presence.

Table 3. Chemical compositions of natural and heated scoria powder samples.

	Natural samples						Experimental products				Error (%)
	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4	Point 5	Point 6	500°C ¹⁾ 24 hours	700°C 24 hours	900°C 5 hours	1000°C 100 mins	
SiO ₂	49.76	49.72	49.97	50.17	50.34	49.70	50.39	50.23	50.15	50.06	0.5 ²⁾
TiO ₂	0.99	0.99	0.99	1.00	1.00	0.98	0.99	0.99	0.99	0.99	4.2
Al ₂ O ₃	18.51	18.62	18.62	18.68	18.72	18.40	18.72	18.65	18.57	18.61	1.3
Total Fe ₂ O ₃	10.90	10.91	10.94	10.96	11.03	10.91	11.03	11.02	10.99	10.99	1.7
MnO	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	5.0
MgO	5.99	6.31	6.34	6.53	6.50	6.36	6.48	6.47	6.48	6.44	1.9
CaO	10.27	10.20	10.38	10.38	10.43	10.31	10.42	10.42	10.40	10.41	1.0
Na ₂ O	2.62	2.65	2.61	2.53	2.56	2.41	2.47	2.54	2.42	2.51	3.8
K ₂ O	0.48	0.47	0.48	0.47	0.48	0.47	0.48	0.47	0.47	0.47	2.8
P ₂ O ₅	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	5.7
Total	99.86	100.24	100.69	101.07	101.42	99.91	101.35	101.13	100.84	100.84	

¹⁾ Temperature and heating time of experiments

²⁾ A standard deviation (1σ)

れる。天然試料のカンラン石斑晶赤色部 (Fig. 12 (a) (1)) においても強度は弱いものの短波長側 (400~550 nm) に弱い吸収帯が見られる。天然試料の石基黒色部 (Fig. 12 (b) (3)) では、可視光領域全体に強い吸収が見られる。一方、天然試料の石基赤色部 (Fig. 12 (b) (1)) と加熱実験生成物の石基赤色部 (Fig. 12 (b) (2)) では、短波長側 (400~550 nm) に吸収帯が見られる。これらの可視光吸収スペクトルより、カンラン石斑晶と石基の赤色部において、赤色を示す短波長側 (400~550 nm) の吸収帯が確認された。

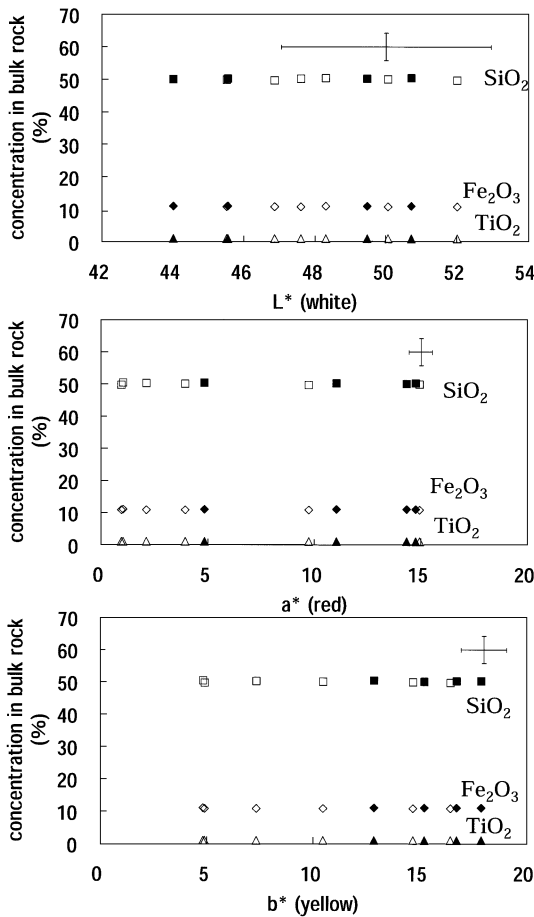


Fig. 10. Relationship between the L*, a* and b* values and the SiO₂, total Fe (as Fe₂O₃) and TiO₂ contents in the bulk rock. The solid symbols represent the results of heated scoria and the open symbols represent the results of natural scoria. The bars represent maximum standard deviations (1σ). The bulk chemical compositions of scoria remain almost unchanged despite the color variations.

上記の天然試料と加熱実験生成物のカンラン石斑晶赤色部 (Fig. 12 (a) (1), (2)), 淡緑色部 (Fig. 12 (a) (3)), 石基赤色部 (Fig. 12 (b) (1), (2)), および黒色部 (Fig. 12 (b) (3)) の同じ場所におけるラマンスペクトルを Fig. 13 に示す。また、得られたラマンシフトのピーク的位置 (cm⁻¹) とその帰属を Table 5 に示す。表中の O は架橋酸素

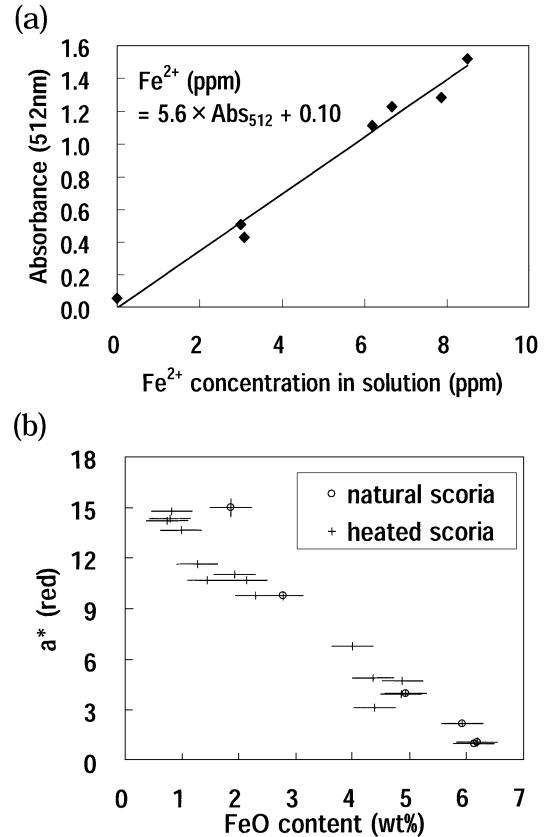


Fig. 11. (a) Absorbance at 512 nm (Abs_{512}) as a function of Fe²⁺ concentration (ppm) for solutions of standard rock samples determined by the phenanthroline method (Fritz and Popp, 1985). The regression line gives the relation: $Fe^{2+} \text{ (ppm)} = 5.6 \times Abs_{512} + 0.10$. (b) Relationship between a* values and FeO contents (wt%) in the scoria powders. The circle symbols represent the results of natural scoria. The cross symbols represent the results of heated scoria. The error bars of FeO content (wt%) are based on these for the standard rock JB-3. The error bars of a* values represent standard deviations (1σ). Both the natural scoria and heated scoria show the similar linear relation between a* values (red) and FeO contents.

Table 4. Iron contents and color values: Absorbance at 512 nm, Fe²⁺ and FeO contents, and L*, a* and b* values of natural and heated scoria powders.

Sample	Temperature (°C)	Duration (hour)	Absorbance (512nm)	Fe ²⁺ concentration (ppm)	FeO content (wt%)	L* (white)	a* (red)	b* (yellow)
Point 1	Not heated ¹⁾		0.246	1.48	1.86 ³⁾	45.53 ± 0.65 ²⁾	14.97 ± 0.56	14.69 ± 0.58
Point 2	Not heated		0.385	2.26	2.77	52.02 ± 2.96	9.73 ± 0.25	16.45 ± 1.06
Point 3	Not heated		0.509	2.95	4.94	50.06 ± 1.19	3.95 ± 0.13	10.45 ± 0.95
Point 4	Not heated		0.653	3.76	5.93	47.61 ± 0.84	2.13 ± 0.13	7.32 ± 0.41
Point 5	Not heated		0.787	4.51	6.19	48.31 ± 0.59	1.05 ± 0.26	4.83 ± 0.63
Point 6	Not heated		0.849	4.85	6.13	46.87 ± 1.45	0.97 ± 0.08	4.90 ± 0.44
Point 6	500	2	0.658	3.78	4.39	49.10 ± 0.51	3.12 ± 0.06	9.97 ± 0.21
		6	0.622	3.58	4.86	48.41 ± 0.15	3.91 ± 0.02	11.58 ± 0.08
		16	0.651	3.75	4.88	49.69 ± 0.21	4.68 ± 0.04	13.09 ± 0.04
		24	0.584	3.37	4.37	50.72 ± 0.15	4.85 ± 0.03	12.84 ± 0.06
Point 6	700	1	0.436	2.54	4.00	48.91 ± 0.17	6.72 ± 0.07	13.22 ± 0.12
		9	0.330	1.95	2.30	49.21 ± 0.14	9.75 ± 0.05	15.98 ± 0.09
		18	0.259	1.55	2.14	49.54 ± 0.10	10.66 ± 0.08	16.94 ± 0.13
		24	0.262	1.57	1.93	49.48 ± 0.19	11.03 ± 0.11	16.74 ± 0.25
Point 6	900	1	0.160	1.00	1.27	45.97 ± 0.26	11.61 ± 0.17	15.57 ± 0.34
		2	0.111	0.72	0.99	45.35 ± 0.44	13.27 ± 0.18	17.41 ± 0.38
		5	0.104	0.68	0.83	45.55 ± 0.15	14.77 ± 0.03	17.89 ± 0.08
Point 6	1000	10 min.	0.205	1.25	1.45	46.20 ± 0.30	10.66 ± 0.08	14.34 ± 0.14
		100 min.	0.091	0.61	0.74	44.83 ± 0.44	14.20 ± 0.12	15.75 ± 0.18
		200 min.	0.081	0.55	0.79	44.01 ± 0.50	14.34 ± 0.18	15.22 ± 0.26

¹⁾"Not heated" means unheated samples.

²⁾A standard deviation (1σ)

³⁾The uncertainty is 0.36% (see text).

素を、Tは4配位のSiあるいはAlを表す。ラマンシフトの帰属は、Hart *et al.* (1976), Kolesov and Tanskaya (1996), de Faria *et al.* (1997), Sharma *et al.* (1997)によった。カンラン石斑晶ではカンラン石に特徴的なラマンシフトが、石基ではガラスに特徴的なラマンシフトが観察された。また、天然試料と加熱実験生成物のカンラン石斑晶と石基のいずれにおいても、赤色部(400~550nmに可視光吸収のあるタイプ; Fig. 12 (1), (2))のラマンスペクトル(Fig. 13 (1), (2))ではFe₂O₃(赤鉄鉱)によるラマンシフトが観察された。一方、カンラン石斑晶淡緑色部および石基黒色部(Fig. 12 (3))のラマンスペクトル(Fig. 13 (3))ではFe₂O₃(赤鉄鉱)によるラマンシフトは観察されない。

5. 議論

5-1 高塚山スコリアの色の定量的評価

高塚山スコリアの色を定量的に測定した結果、Point6からPoint1に向かって、露頭での測定と採取したスコリア塊断面での測定では、スコリアのL*値(白)、a*値(赤)、b*値(黄)が増加した。また、採取したスコリア粉体での測定ではa*とb*値が増加する傾向があった。さらに、およそ5~10cm径のスコリア塊では、表面から内側に向かってL*、a*、b*値が減少していくことがわかった。

本研究では、同一地点で採取した試料の測色値が、試

料の状態や測定方法により異なる値を示した。そこで、まず測定された測色値の違いについて議論する。分光測色法により測定した測色値(特にL*値)は、Nagao and Nakashima (1991; 1992)により試料の粒径や水分量に依存することが知られている。露頭での測定、スコリア粉体での測定、スコリア塊断面での測定を比較すると、露頭での測定とスコリア塊断面での測定では、Point6からPoint1へとa*とb*値とともにL*値も増加した。一方、粉体での測定ではL*値は50±5とほぼ一定の値であった。よって、これらの測定方法において考えられる条件の違い(試料の表面状態や分光測色計の測定孔と試料表面の距離の違い、さらには岩石組織の違い等)が、主にL*値に影響する事が確かめられた。露頭での測定とスコリア塊断面での測定の際のL*値は、取り扱いに注意を要する。

しかしながら、粉体ではL*値がほぼ一定のまま、Point6からPoint1に向かってa*とb*値が増加しており、このa*とb*値の変化はスコリアの本質的な変化(赤色化)を示していると考えられる。本研究での露頭での測定と粉体での測定の結果では、絶対値は少し異なるものの、a*とb*値の変化傾向はほぼ等しいため、露頭での測定は試料の色変化傾向をつかむためには有効である。

5-2 加熱によるスコリアの色変化

黒色スコリアを大気中で加熱することによって、a*値

(赤)と**b***値(黄)が増加した(Fig. 7, Fig. 8). 小山・他(1995)では、露頭中央部のスコリアは赤く焼け、その中には溶結している部分もあり、そこが火道の直近であると推定している。本研究の加熱実験により、小山・他(1995)において示唆された高塚山スコリアの赤く焼けるという赤色化の現象が、定量的に確かめられた。また、1,150°Cでの加熱実験において溶結が認められたことは、露頭中央部での溶結が高温加熱で説明できることを示唆している。

天然スコリア粉体での色測定結果(Table 4, Fig. 5)と加熱実験生成物の色測定結果(Fig. 8)とを比較すると、各Pointのスコリアの**a***と**b***値は、Point6で採取した**a***と**b***値の低い黒色スコリアの加熱によって得られたスコリアの**a***と**b***値でほぼ再現する事ができる。例えば、Point4のスコリアの**a***と**b***値は、Point6のスコリアを約500°Cで2時間よりも短い時間で加熱した際に得られると予想される粉体の色に対応する。同様に、Point

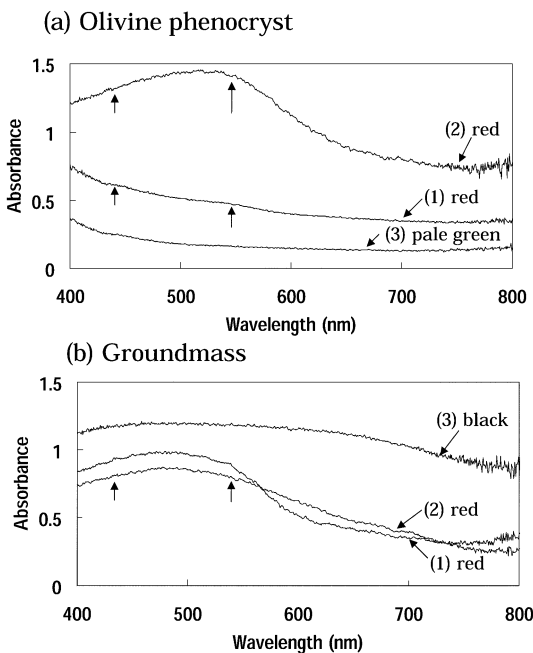


Fig. 12. Typical visible spectra for the scoria thin section. (a) Olivine phenocryst: (1) red part of natural scoria, (2) red part of heated product, (3) pale green part of natural scoria. (b) Groundmass: (1) red part of natural scoria, (2) red part of heated products, (3) black part of natural scoria. Absorption bands (400~550 nm) in the red parts of natural scoria (1) and heated products (2) are similar to those of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Nagano *et al.*, 1999; 2002).

3のスコリアは約500~700°Cで約8時間以内、Point2のスコリアは約700°Cで約9~12時間、そしてPoint1のスコリアは1000°C以上かつ1150°C未満で約1~2時間加熱した際に得られると予想される粉体の色に対応している。よって、高塚山スコリアの色の変化は黒色スコリアの高温加熱による**a***と**b***値の増加(赤色化)によって説明することが可能である。

本研究では、赤色化の温度・時間の推定の際に、スコリア粉体の加熱実験結果を用いているが、より定量的に天然スコリア塊の赤色化の温度・時間を推定するには、より天然条件に近いスコリア塊を用いた実験を系統的に

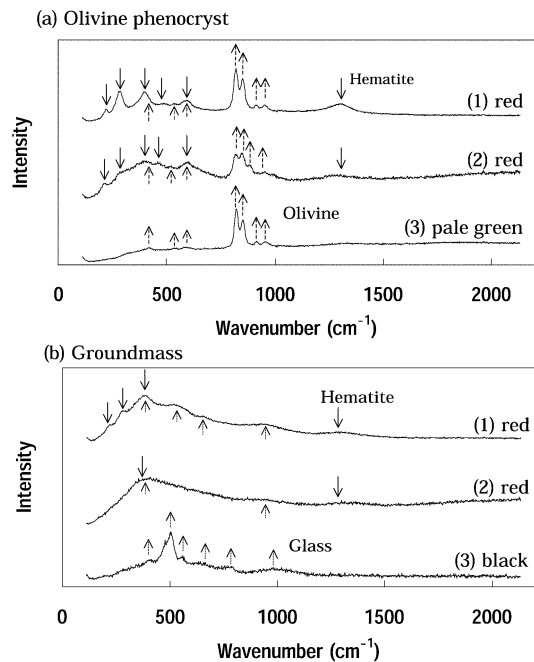


Fig. 13. Typical Raman spectra for the scoria thin section. (a) Olivine phenocryst: (1) red part of natural scoria, (2) red part of heated product, (3) pale green part of natural scoria. (b) Groundmass: (1) red part of natural scoria, (2) red part of heated product, (3) black part of natural scoria. Assignments of Raman bands are after Hart *et al.* (1976), Kolesov and Tanskaya (1996), de Faria *et al.* (1997) and Sharma *et al.* (1997). Solid arrows in (a) (1), (a) (2), (b) (1) and (b) (2) indicate Raman bands due to hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Dotted arrows in (a) indicate Raman bands due to olivine and those in (b) indicate Raman bands due to glasses. Raman spectra in the red parts of natural scoria (1) and heated product (2) have Raman bands due to hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

行う必要がある。さらに加熱温度によって b^*/a^* が異なる原因の解明や速度論的理解等が課題である。

5-3 天然試料と加熱実験生成物の色変化機構

高塚山スコリア丘の各 Point の測色値 (Table 4, Fig. 5) と蛍光 X 線分析による全岩化学組成結果 (Table 3, Fig. 10) とを比較すると、全岩化学組成がほぼ一定にもかかわらず測色値は異なる事がわかる。特に、遷移金属元素の全 Fe, Ti の含有量に注目しても有意な差が見られない。一方、天然試料と実験生成物の a^* 値 (赤) とフェナントロリン法による FeO (Fe^{2+}) 含有量 (Fig. 11) を見ると、 a^* 値と FeO (Fe^{2+}) との間に線形に近い相関が見られる。蛍光 X 線分析により、全鉄含有量はすべてのスコリアにおいてほぼ一定であるので、FeO (Fe^{2+}) 含有量の変化は $Fe^{2+}/total\ Fe$ の変化とほぼ線形関係にある。よって、スコリアの赤色化 (主に a^* 値の増加) は Fe^{2+} の酸化 ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$) によるものと考えられる。

天然スコリアと加熱したスコリア中のカンラン石斑晶には、縁と割れ目の部分に赤色部分を持つものと持たないものとのが、石基部分には赤色部と黒色部が観察された (Table 2)。よって、スコリアの赤色化はカンラン石斑晶と石基部分の赤色化が原因と考えられる。

天然試料および実験生成物のカンラン石斑晶赤色部と石基赤色部の顕微可視スペクトル (Fig. 12 (1), (2)) に

は、400~550 nm の吸収帯が存在する。この吸収帯は Nagano *et al.* (1999; 2002) で報告されている Fe_2O_3 (赤鉄鉱) の可視光吸収スペクトル (550 nm から短波長側への急激な吸収帯) と類似している。同様に、顕微ラマンスペクトル (Fig. 13 (1), (2)) においても、 Fe_2O_3 (赤鉄鉱) に特徴的なラマンピークが観察された。加熱生成物の Fe_2O_3 (赤鉄鉱) のラマンピークにおいて、強度が低下しピーク幅が大きくなっているのは、 Fe_2O_3 (赤鉄鉱) の生成量の違いや結晶度の違いが反映されていると考えられる (Turrell, 1996)。したがって、カンラン石斑晶と石基赤色部の色の原因は Fe_2O_3 (赤鉄鉱) の生成だと考えられる。カンラン石が酸化されることによって Fe_2O_3 (赤鉄鉱) が生成されることは、McKernan and Carter (1989) の結果と調和的である。また、Point1 で採取した赤色スコリア中のカンラン石においては、縁と割れ目部分に鉄含有量の高い部分が観察されており (Fig. 9a)、カンラン石では主に縁の部分に Fe_2O_3 (赤鉄鉱) が生成されていると考えられる。石基部分においては微小なため顕微鏡で確認できなかったが、石基鉱物のカンラン石、単斜輝石、鉄チタン酸化物の含鉄鉱物やガラス中の鉄の酸化等により Fe_2O_3 (赤鉄鉱) が生成されていると考えられる。

以上より、スコリアの a^* 値 (赤) と b^* 値 (黄) の増加

Table 5. Results of Raman spectroscopy for natural and heated scoria thin sections.

		Raman frequency (cm^{-1})							
olivine phenocryst			groundmass						
pale green parts of natural scoria (Fig. 13(a)(3))	red parts of natural scoria (Fig. 13(a)(1))	red parts of heated product (Fig. 13(a)(2))	black parts of natural scoria (Fig. 13(b)(3))	red parts of natural scoria (Fig. 13(b)(1))	red parts of heated product (Fig. 13(b)(2))	assignment ¹⁾			
	220	220		220		Hematite D_{3d}^6 crystal space	A_{1g}		
	280	280		280		Hematite D_{3d}^6 crystal space	E_g		
				380	400	Hematite D_{3d}^6 crystal space	E_g		
			400	380	400	Glass	T-O-T ²⁾		
	400	400				Hematite D_{3d}^6 crystal space	E_g		
420	400	400				Olivine SiO_4^{2-}	bending		
	490	470				Hematite D_{3d}^6 crystal space	A_{1g}		
			500	520		Glass	T-O-T		
540	540	530				Olivine SiO_4^{2-}	bending		
			560			Glass	T-O-T		
580	590	600				Olivine SiO_4^{2-}	bending		
	590	600				Hematite D_{3d}^6 crystal space	E_g		
			650	660		Glass	T-O-T		
			780			Glass	T-O-T		
820	820	820				Olivine SiO_4^{2-}	stretching		
850	850	850				Olivine SiO_4^{2-}	stretching		
920	920	890				Olivine SiO_4^{2-}	stretching		
				940	920	Glass	T-O-T		
960	950	960				Olivine SiO_4^{2-}	stretching		
			1000			Glass	T-O-T		
	1300	1300		1300	1300	Hematite	two magnon scattering		

¹⁾ The assignments are after Hart *et al.* (1976), Kolesov and Tanskaya (1996), de Faria *et al.* (1997) and Sharma *et al.* (1997).

²⁾ O represents a bridging oxygen and T indicates tetrahedrally coordinated Si or Al.

(赤色化)の原因は、全岩化学組成変化を伴わず、カンラン石斑晶および石基中の Fe^{2+} が Fe^{3+} へと高温酸化し、 Fe_2O_3 (赤鉄鉱) が生成するためであると考えられる。

5-4 高塚山スコリア丘の赤色化過程

天然スコリアの薄片試料の斑晶と石基の観察 (Table 2) から、Point6 から Point1 へのスコリアの赤色化においては、まず石基部分が赤色化し、ついでカンラン石斑晶が赤色化している。よって、スコリア中の Fe^{2+} の Fe^{3+} への酸化は、まず石基中の Fe^{2+} の酸化が先におこり、次にカンラン石斑晶中の Fe^{2+} の酸化がおこると考えられる。加熱実験生成物の薄片中では、カンラン石斑晶と石基中のどちらにも赤色部が観察された。これは、本研究の加熱条件 (500°C, 20 時間) では石基とカンラン石両方で Fe^{2+} の酸化が進行してしまった可能性がある。

本研究での色測定範囲では、小山・他 (1995) で記載されているように、高塚山スコリアの堆積構造は、水平面に対して東側に傾いている (Fig.1)。それに対し、 a^* 値 (赤) と b^* 値 (黄) の変化傾向は水平方向で、堆積構造と斜交している。よって、堆積時点では、スコリアの色は a^* と b^* 値が低く (黒色)、堆積後に高温加熱による酸化によって a^* と b^* 値が増加 (赤色化) し、赤いスコリアができたと考えられる。

5-5 分光測色法の発展

本研究では、分光測色法により野外における露頭での色測定とスコリア粉体での色測定を行い、高塚山スコリアの赤色化を定量的に示した。その結果、露頭での測定結果から試料の本質的な色変化の傾向をつかむことが可能であると示した。また、高塚山スコリアの色の定量測定結果とその色変化の再現実験結果を対比することにより、スコリアの赤色化の温度・時間スケールを見積ることが可能であることを示した。本研究では、天然試料と加熱実験生成物の粉体での色を比較しスコリアの赤色化の温度・時間スケールを見積っているが、今後より天然に近い系での研究を行うことによって、より現実的なスコリア丘の赤色化の詳細な温度・時間スケール、さらにはスコリア丘の堆積・冷却過程の議論が可能となると考えられる。

これまで、火山噴出物の赤色化過程についての考察では、高温酸化であるという定性的な議論にとどまっていたが、定量的な色測定によって定量的な温度・時間スケールの議論が可能となる。今後、さまざまな色を持つ火山噴出物の色測定を系統的に行うことによって、噴火過程で変化した色から、火道浅部から噴出・堆積までの温度・時間スケールの制約が可能となると考えられる。

6. 結 論

本研究では、天然試料の色測定と加熱実験を行うことにより、高塚山スコリアの色を定量的に解析し、その色変化機構を検討した。その結果、以下のことが明らかになった。

1) 高塚山スコリア丘の色は、露頭での測定、スコリア塊断面での測定、粉体での測定いずれにおいても、火砕丘の外側から中心部に向かって水平方向に a^* 値 (赤) と b^* 値 (黄) が増加する傾向がある。高塚山スコリア塊の内部では、外側の L^* 値 (白)、 a^* 値 (赤)、 b^* 値 (黄) が最も高く (赤く)、内側ほどこれらの値が低い (黒い)。

2) 500~1000°C における大気下での加熱によって、高塚山スコリアは a^* 値 (赤) と b^* 値 (黄) が増加し、赤色化する。また、 b^*/a^* は一定温度で一定の傾向を示し、高温ほど小さくなる。

3) 天然スコリア、加熱実験生成物のいずれも、全岩主要化学組成 (特に全鉄) はほぼ一定であるが、 FeO (Fe^{2+}) 含有量が赤色化に伴い大きく減少し、 a^* 値 (赤) と FeO (Fe^{2+}) 含有量の間にはほぼ直線の関係が認められた。

4) 天然スコリアでは赤色化が進むと、まず石基中に赤色部が観察され、ついでカンラン石斑晶中に赤色部が観察される。また、加熱実験生成物薄片中のカンラン石斑晶と石基においても赤色部が観察された。

5) 顕微可視スペクトル測定により、天然スコリア、加熱実験生成物薄片中のカンラン石斑晶赤色部と石基赤色部に 400~550 nm の吸収帯を確認した。これは Fe_2O_3 (赤鉄鉱) のそれと類似である。

6) 顕微ラマンスペクトル測定により、上記赤色部に Fe_2O_3 (赤鉄鉱) の特徴的なラマンピークを確認した。

7) 以上の測定結果から、スコリアの a^* 値 (赤) と b^* 値 (黄) の増加 (赤色化) は、全岩化学組成変化を伴わず、石基およびカンラン石斑晶中の Fe^{2+} が Fe^{3+} へと高温酸化し、 Fe_2O_3 (赤鉄鉱) 等が生成することによるものと考えられる。また、このスコリアの Fe^{2+} の Fe^{3+} への酸化過程は、まず石基中の Fe^{2+} の酸化が先におこり、次にカンラン石斑晶中の Fe^{2+} の酸化がおこると考えられる。

8) 高塚山スコリアの黒色から赤色への変化は堆積構造に斜交しており、スコリアの堆積後の高温加熱過程によって、熱源に近い Point1 から Point6 に向かって酸化が進行し、赤色化したものと考えられる。

謝 辞

中央農業センター土壌肥料部土壌診断研究室の森泉美穂子氏には、さまざまな助言を頂いた。フェナントロリ

ン法の測定に際しては、東京工業大学大学院理工学研究科地球惑星科学専攻の平田岳史氏、大野 剛氏にご指導いただいた。また、原稿の修正にあたり、東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻の岩森 光氏、東京大学地震研究所の嶋野岳人氏に建設的なご意見を頂いた。ここに、感謝の意を記す。

引用文献

- Cas, R. A. F. and Wright, J. V. (1987) **Volcanic successions modern and ancient**. Appendix 1. Methods used in studying modern pyroclastic deposit. Allen & Unwin, London, 469–478.
- de Faria, D. L. A., Silva, S. V. and de Oliveira, M. T. (1997) Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*, **28**, 873–878.
- Fritz, S. F. and Popp, R. K. (1985) A single-dissolution technique for determining FeO and Fe₂O₃ in rock and mineral samples. *Amer. Mineral.*, **70**, 961–968.
- 後藤 篤・巽 好幸 (1991) 蛍光 X 線分析装置による岩石試料の定量分析 (I). 理学電気ジャーナル, **22**, 28–44.
- Hamuro, K. (1985) Petrology of the Higashi-Izu Monogenetic Volcano Group. *Bull. Earthq. Res. Inst.*, **60**, 335–400.
- Hart, T. R., Adams, S. B. and Temkin, H. (1976) Raman scattering from phonons and magnons in α -Fe₂O₃. In *Proceedings of the 3rd International conference on Light Scattering in Solids*, edited by M. Balkanski, R. Leite and S. Porto. Flammarion, Paris, 259–263.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1995) 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference samples, “Igneous rock series”. *Geostandards Newsletter*, **19**, 135–213.
- Kolesov, B. A. and Tanskaya, J. V. (1996) Raman spectra and cation distribution in the lattice of olivine. *Material Research Bulletin*, **31**, 1035–1044.
- 小山真人・早川由紀夫・新井房夫 (1995) 東伊豆単成火山地域の噴火史 2: 主として 32 ka 以前の火山について. 火山, **40**, 191–209.
- McKernan, S. and Cater, C. B. (1989) The growth of hematite by oxidation of iron-bearing olivine. *Ultra-microscopy*, **30**, 256–262.
- 宮城磯治・東宮昭彦 (2002) 色変化に基づく火山灰加熱温度の推定: 三宅島火山 2000 年 8 月 18 日火山弾の着地温度への適用. 火山, **47**, 757–761.
- 宮島 宏・吉田武義・青木謙一郎 (1985) 東伊豆単成火山群の地球化学的研究. 核理研研究報告, **18**, 158–174.
- 森泉美穂子・中嶋 悟 (2000) 火山噴出物の色測定と水・岩石相互作用. 月刊地球, **22**, 435–439.
- Nagano, T. and Nakashima, S. (1989) Study of colors and degree of weathering of granitic rocks by visible diffuse reflectance spectroscopy. *Geochem. Journal*, **23**, 75–83.
- Nagao, S. and Nakashima, S. (1991) A convenient method of color measurement of marine sediment by chromameter. *Geochem. Journal*, **25**, 187–197.
- Nagao, S. and Nakashima, S. (1992) The factors controlling vertical color change of North Atlantic abyssal plains sediments. *Marine Geology*, **109**, 83–94.
- Nagano, T., Mitamura, H., Nakayama, S. and Nakashima, S. (1999) Formation of goethite and hematite from neodymium-containing ferrihydrite suspensions. *Clays and Clay Minerals*, **47**, 748–754.
- Nagano, T., Isobe, H., Nakashima, S. and Ashizaki, M. (2002) Characterization of iron hydroxides in a weathered rock surface by visible microspectroscopy. *Applied Spectroscopy*, **56**, 651–657.
- 中嶋 悟 (1994 a) 分光学. 飯山敏道・河村雄行・中嶋 悟共著, 実験地球化学, 東京大学出版会, 110–151.
- 中嶋 悟 (1994 b) 地球色変化「鉄とウランの地球化学」. 近未来社, 名古屋, 292 p.
- Paulick, H. and Franz, G. (1997) The color of pumice: case study on a trachytic fall deposit, Meidob volcanic field, Sudan. *Bull. Volcanol.*, **59**, 171–185.
- Polacci, M., Papale, P. and Rosi, M. (2001) Textural heterogeneities in pumices from the climactic eruption of Mount Pinatubo, 15 June 1991, and implications for magma ascent dynamics. *Bull. Volcanol.*, **63**, 83–97.
- Sharma, S. K., Cooney, T. F., Wang, Z. and van der Laan, S. (1997) Raman band assignments of silicate and germanate glasses using high-pressure and high-temperature spectral data. *Journal of Raman Spectroscopy*, **28**, 697–709.
- Tait, S., Thomas, R., Gardner, J. and Jaupart, C. (1998) Constraints on cooling rates and permeabilities of pumice in an explosive eruption jet from colour and magnetic mineralogy. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **86**, 79–91.
- Turrell, G. (1996) The Raman effect. In *Raman microscopy: Developments and Applications*, edited by G. Turrell and J. Corset. Academic Press, London, 1–25.
- Wyszecki, G. and Stiles, W. S. (1982) **Color science: concepts and methods, quantitative data and formulas**. John & Wiley, New York., 950 p.

(編集担当 岩森 光)