

茨城県大子町男体山火山角礫岩類のデイサイト中に発見された 急速に変色する ferrohypersthene 組成のシリカゾル*

田切美智雄**・大場孝信***・藤縄明彦****・木村 真****
・野口高明*****・山崎淳司*****・小池 渉*****

(2015年9月19日受理)

Silica Sol with a Ferrohypersthene Composition and Rapid Change of Color Found in Dacite Lava of the Nantaisan Volcanic Breccia, Daigo Town, Ibaraki Prefecture *

Michio TAGIRI **, Takanoobu OBA ***, Akihiko FUJINAWA ****, Makoto KIMURA ****,
Takaaki NOGUCHI *****, Atsushi YAMAZAKI ***** and Wataru KOIKE *****

(Accepted September 19, 2015)

Abstract

Natural silica sol, whose composition excluding water is close to that of a ferrohypersthene, ($\text{Fe}_{0.7}, \text{Mg}_{0.3}$) SiO_3 was found in dacite lava of the Miocene Nantaisan volcanic breccia in Daigo Town, Ibaraki Prefecture. When a block of lava containing the sol was broken and exposed to the atmosphere, the sol transformed to a gel state. The sol was transparent light green in color, but showed instantaneously changed to be opaque upon exposure to the atmosphere. Several experiments on the sol/gel have been conducted to investigate its physico-chemical character. The X-ray diffractogram of the gel-powder showed a broad halo, suggesting an amorphous state. The sol contains about 50 wt% water. The gel was bleached by ascorbic acid and changed to iron-free silica gel. The sol-gel transition is probably triggered by the dehydration and the iron-oxidation of the sol.

Key words: silica sol, sol-gel transition, ferrohypersthene, color change, oxidation, water content, dacite, Nantaisan volcanic breccia.

*本研究は茨城県自然博物館総合調査の一部として実施された。また、本研究の一部は日本学術振興会科学研究費補助金 (No.11304034) の助成によって実施された (This work was supported by JSPS KAKENHI Grant Number 11304034.)

**日立市郷土博物館 〒317-0055 茨城県日立市宮田町 5-2-22 (Hitachi City Museum, 5-2-22 Miyata-cho, Hitachi, Ibaraki 317-0055, Japan).

***自宅 〒330-0844 さいたま市大宮区下町 3 丁目 711 (3-711 Shimochō, Omiya-ku, Saitama, Saitama 330-0844, Japan).

****茨城大学理学部 〒310-8512 茨城県水戸市文京 2-1-1 (Faculty of Science, Ibaraki University, 2-1-1 Bunkyo, Mito, Ibaraki 310-8512, Japan).

*****九州大学基幹教育院 〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744 (Faculty of Arts and Science, Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka, Fukuoka 819-0395, Japan).

*****早稲田大学理工学術院 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1 (Faculty of Science and Engineering, Waseda University, 3-4-1 Ohkubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555, Japan).

*****ミュージアムパーク茨城県自然博物館 〒306-0622 茨城県坂東市大崎 700 (Ibaraki Nature Museum, 700 Osaki, Bando, Ibaraki 306-0622, Japan).

はじめに

天然産非晶質ケイ酸物質については、材料科学的活用のためにその機能が解明されているが、その生成機構については未知の場合が多い。天然に産する非晶質ケイ酸物質の多くは化学的に不安定で、通常安定的にみられるのは天然ガラスやオパール、メノウ、玉髄、珪藻殻などである。ガラスを除く非晶質ケイ酸物質の多くは隠微晶質で、石英やクリストバライトの微細結晶の集合であることが多い。また、天然の非晶質ケイ酸物質の研究は多数あるが（例えば、Faye and Miller, 1973; deJong *et al.*, 1987; Morel and Hering, 1993; Kimura *et al.*, 2002; Rodgers *et al.*, 2002; Fulignati *et al.*, 2002; Brown *et al.*, 2003; Ishida *et al.*, 2003; Kishor *et al.*, 2003; Chemtob *et al.*, 2010; Chemtob *et al.*, 2012）、天然のシリカゲルの報告は極めて少ない。我々は、中新世の火山

岩中に数十分間に変色する天然シリカゾルを発見した（田切ほか, 2001, 2002）。このゾルは特異な性質をもち、新規の物質の可能性があるため、ゾルの産状、X線回折、変色や脱色の様子、化学組成や含水量、酸化還元の性質などを調べ、記載した。なお、本論文では、このシリカゾルを「滝倉ゾル」と、黒色化したものを「滝倉ゲル」と呼称する。

地質と産状

研究対象とした滝倉ゾルは、茨城県大子町滝倉の男体山火山角礫岩類中の溶岩中に産する（図1）。男体山火山角礫岩類は新生代中新世の海底火山噴出物で、アイスランドグイト質デイサイト溶岩が南北20 km以上にわたって露出している（図2）（高橋ほか, 1995; 天野ほか, 2011）。滝倉ゾルは男体山火山角礫岩類中の

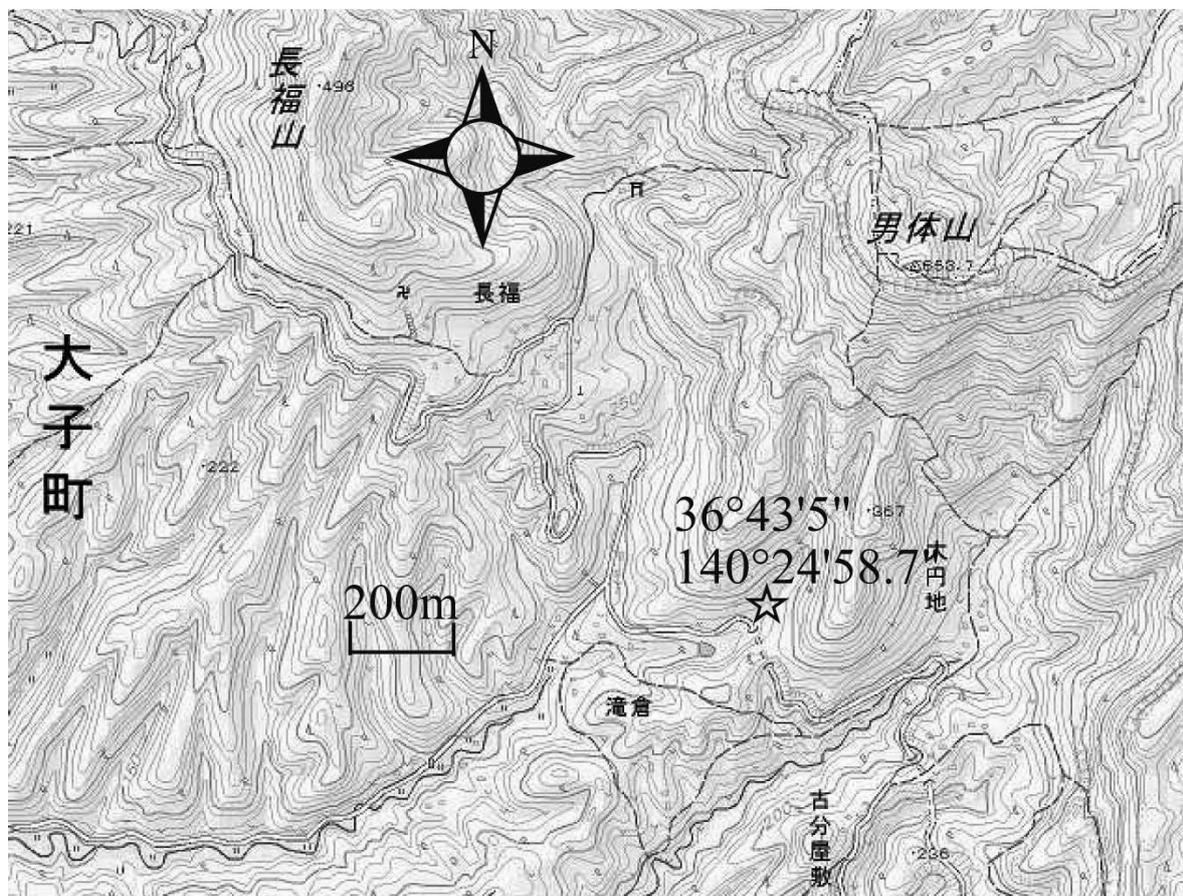


図1. 大子町滝倉付近の滝倉ゲル産出地地図（国土地理院地形図より）。

Fig. 1. Geographical occurrence map of Takikura gel, Takikura, Daigo Town (from geographical map of Geospatial Information Authority of Japan).

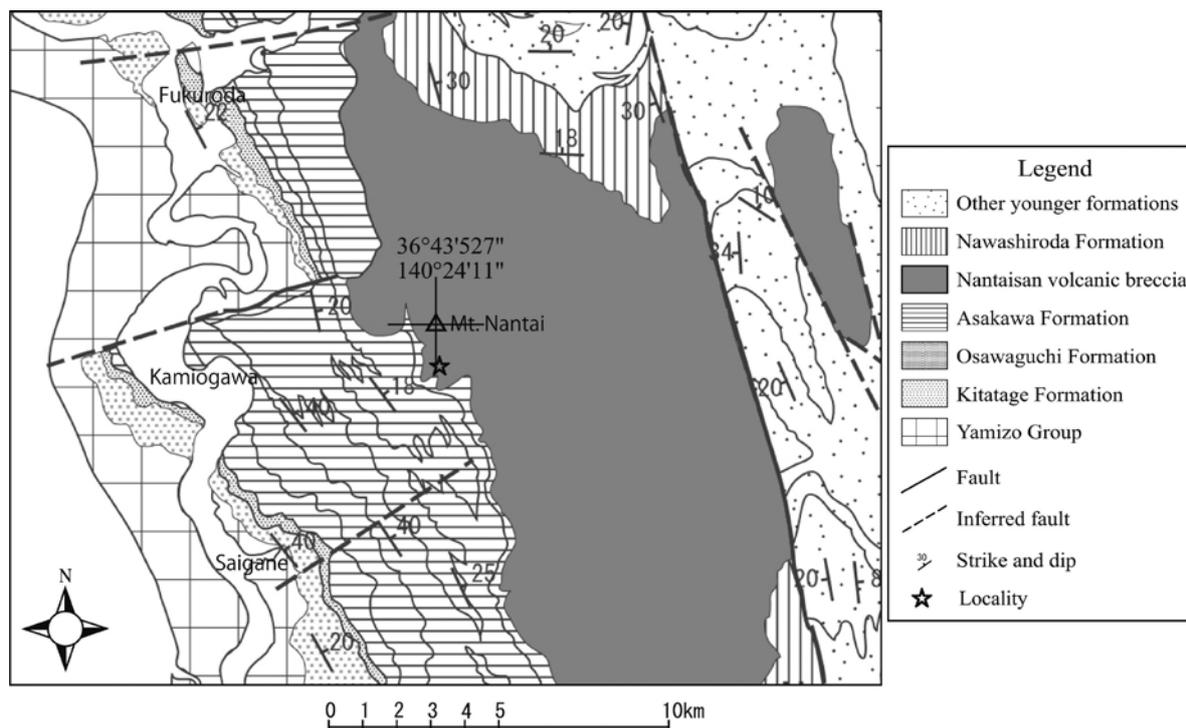


図 2. 滝倉ゲル産地付近の地質図 (天野ほか, 2011 より).

Fig. 2. Geological map of the area of occurrence of Takikura gel (after Amano *et al.*, 2011).

滝倉付近の溶岩にのみ確認される。溶岩は無斑晶質で、ガラス質ないし隠微晶質な石基中に斜長石の微斑晶が少量含まれる。滝倉ゾルはこの溶岩に 5 ~ 20 体積%含まれる (図 3a)。ゾルは最大径 1 cm から 0.1 mm まで様々な大きさで、溶岩の流理に沿って押しつぶされたような扁平なものや不定形な集合体として含まれる。明らかに空洞を埋めたゾルも存在し、ハンマーで破断した瞬間に水が飛散するので、そこにはしばしば遊離した水が多量に含まれる。滝倉ゾルは、新しく割った新鮮な面では透明感のある草色の樹脂状ゾルであるが、数十分間で黒色不透明になる。ほかの鉱物の色に例えると、ゾルは Cr 透輝石に近い。風化面では黒色の樹脂状ゲルで、風化が進んでいる場合は、黒褐色土状物質になって、ゲル中に空洞が生じている。黒色樹脂状ゲルの硬度はモース硬度で 4 以下程度である。

黒色ゲルは、開放ニコル鏡下では不規則な割れ目をもつ様に黄褐色の物質で、溶岩の空洞を埋めるように生じている (図 3b, 3c, 3d)。しかし、形も大きさも様々で、石基との関係も滑らかな境界や入り組んだ境界がある。微斑晶斜長石とは密接に接しており、この場合、ゲルは斜長石と複雑に入り組んで存在する。

この組織は、ゾルがマグマ冷却の最末期に生成したことを示している。ゲルはクリストバル石、アゲート、沸石で一部を充填されることもある。十字ニコル鏡下では黒色ゲルはいくつかの光学的等位の集合からなり、1 個のゲルはいくつかの組織に分かれている。干渉色は茶褐色で、波動消光する。なお、草色の樹脂状ゾルは切断や研磨中に急速にゲルに変化し、ゾルの状態を保つことができないため、薄片観察が不可能である。

滝倉ゾル／ゲルの物理化学的特徴

1. 粉末 X 線回折

黒色ゲルをハンドピックし、粉末 X 線回折を行った。試料採取過程で少量の微細な結晶を除けていない可能性はあるが、黒色ゲルが主成分の試料である。粉末 X 線回折では、結晶度の高い回折ピークは得られず、 $2\theta = 28^\circ$ 付近にピークをもつ極めてブロードな回折波形が得られた (図 4)。非晶質物質の可能性が高い。

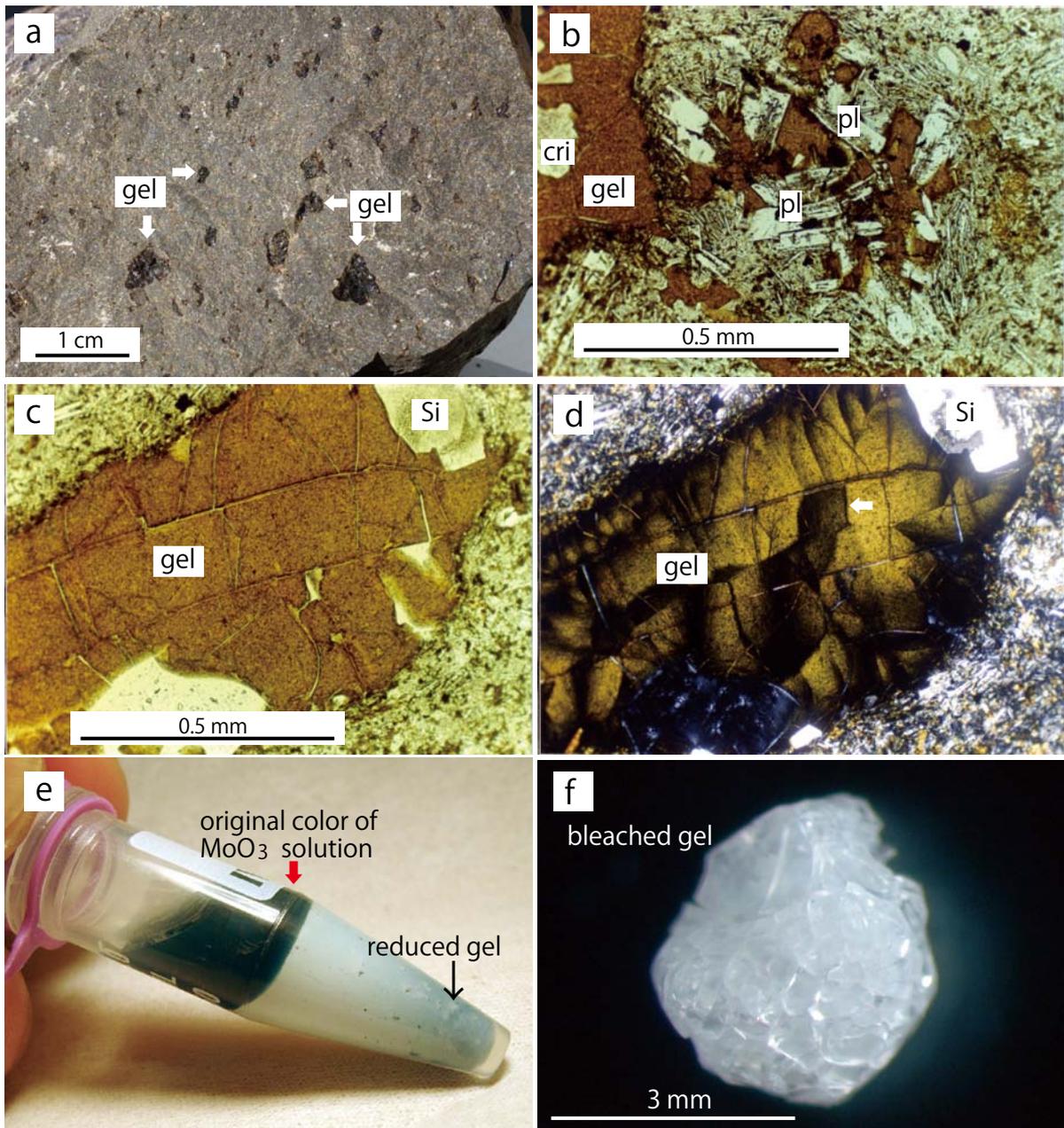


図3. 滝倉ゲルの写真. a: デイサイト中の黒色ゲル, b: 斜長石と共成長関係にある黒色ゲルの薄片写真（開放ニコル）, c: 黒色ゲルの薄片写真（開放ニコル）, d: cのクロスニコル写真, 矢印はゲル内の組織境界, e: MoO_3 シュウ酸溶液中における黒色ゲルの還元変色, f: アスコルビン酸飽和水溶液で脱色されたゲル. pl: 斜長石, cri: クリソバル石, Si: ケイ酸鉱物.

Fig. 3. Photographs of Takikura gel. a: occurrence of black gel in dacite; b: thin section photograph (open nicol) of black gel interstitially growing with plagioclase; c: thin section photograph (open nicol) of black gel; d: crossed nicols photograph of c, the arrow shows a structure-boundary in the gel; e: the color change of black gel after the reduction reaction in MoO_3 oxalic acid solution; f: bleached gel after the treatment by saturated solution of ascorbic acid. pl: plagioclase, cri: cristobalite, Si: silica minerals.

2. 主成分化学組成

黒色樹脂状のゲルの部分をハンドピックで取り出し、粉末にした上で、通常のガラスビード法によりXRF分析試料を作製した。黒色樹脂状のゲルの化学組成を表1に示す。前述したように、ゾルの状態を維

持できないため、ゾルを直接分析することはできない。合わせて母岩のデイサイトの組成も示した。XRF分析ではビード作成の過程で鉄が酸化されるが、2価の鉄として算出している。100%に規格化した値では、 SiO_2 は50.4%、 FeO は34.8%に達する。原子比で表

すと、O=6の輝石の組成に最も近く、ノルム鉱物で表すと、hypersthene 組成が94%以上である。

1枚の薄片中のゲルから18点を選び、EPMA分析を行った。その酸化物計は70.5～77.3 wt%の範囲であり、25%以上の多量のH₂Oが含まれると推定される。分析値を100%に規格化すると、SiO₂は50.4～53.6%、FeOは30.8～33.7%含有する。さらにMgOが7.3～8.2%、Al₂O₃が5.1～5.6%含有されている。そのほかの主成分は、CaOが1%以下、Na₂Oが0.9%以下、K₂Oが0.5%以下である。Clは0.1%程度含まれる。MgOに比してFeOに富むことから、黒色ゲルはferrohypersthene (Fe_{0.7}, Mg_{0.3}) SiO₃の組成に近い。

3. 含水量

新たに割って得られた草色ゾル（実際は黒色ゲルに変化中）を急いでハンドピックし、破碎2分以内に約0.65gのゾル1片をマイクロ天秤に載せ、3分後から重量変化を測定した（図5）。大気中室温の条件下で、30分間に約14%減量し、その後3時間経過すると約19.1%の減量となった。この後白金ルツボに移し、約1000℃で2時間灼熱減量させたところ、約29.6%減量し、合わせて約48.7%の減量となった。FeO含量をもとに3価鉄の補正を行うと、灼熱減量は約33%、合わせて約52%の減量となる。

次にカールフィッシャー試薬を用いた容量滴定法により、ゾル中の水分を測定した。実験概要は次の通りである。装置は自動滴定装置（Metrohm社製702 SM

Titrimo）である。①ゾルを火山岩からハンドピックで分離し、密閉したガラス容器の中に無水メチルアルコール（10 ml）と、ゾル（16 mg, 15.8 mg）を入れ、途中何度か攪拌し約2時間放置した。②自動滴定装置にて標定を行う。③使用した無水メチルアルコールの水分量を測定する。④その抽出液を8 ml量り取り、自動滴定装置で水分量を測定した。結果は以下の式で与えられる。

$$\text{試薬滴下量 (ml)} \times \text{力価 (mg/ml)} / \text{抽出液の量 (ml)} - \text{無水メチルアルコールの水分量 (mg/ml)} = \text{抽出液の水分量 (mg/ml)}$$

$$\text{抽出液の水分量 (mg/ml)} \times 10 \text{ ml} / \text{ゾルの重量 (mg)} \times 100 = \text{ゾルの含水率 (\%)}$$

カールフィッシャー法によって測定された水分は33.5～35.5%であった（表2）。したがって、滝倉ゾルには約35%の水分（自由水+結合水）が含まれる。灼熱減量の約52%を考慮すると、カールフィッシャー法で測定できた結合水のほかに、より結合の強い水分が存在すると推定される。

4. 急速な変色と酸化還元

岩石表面に黒色ゲルが含まれるデイサイト溶岩を割ると、破断面上に草色の樹脂状ゾルが現れる。割った瞬間からこのゾルは変色を始め、急速に黒色ゲルに変化する（図6）。35分後にはゲル全体が黒色に変化し、数年間には黒褐色の土状物質に変化する。変色は割れ口から起きているのではなく、ゾルの組織境界から

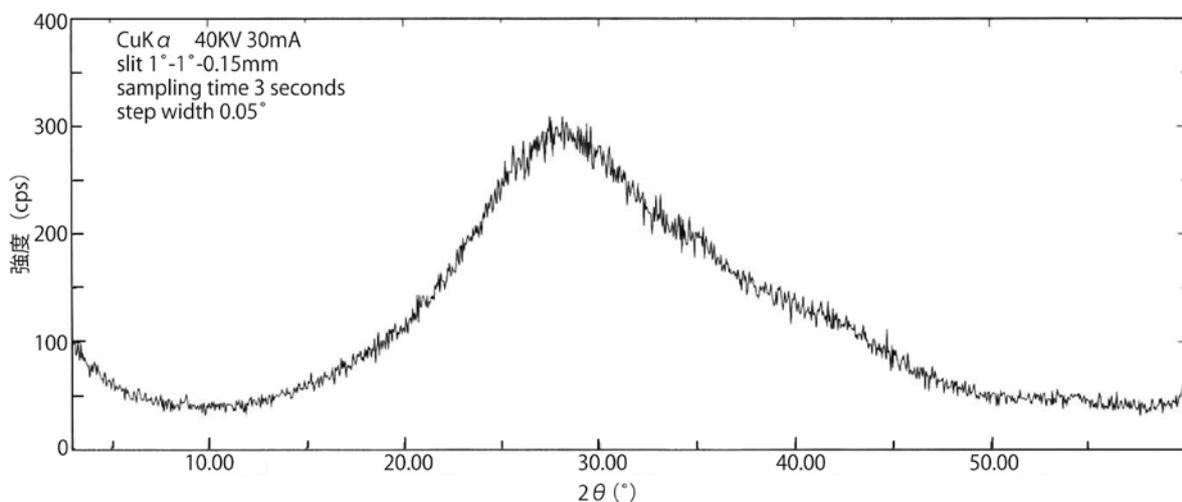


図4. 滝倉ゲルのX線粉末回折図。

Fig. 4. X-ray powder diffractogram of Takikura gel.

表 1. 滝倉ゲルの化学組成とそのノルム鉱物および母岩デイサイトの化学組成.

Table 1. Chemical composition of Takikura gel and its normative minerals, and chemical composition of dacite as a host rock.

Or: orthoclase, An: anorthite, Cor: corundum, Hyp: hypersthene, Qtz: quartz.

oxides	Gel: XRF analysis on glass bead (wt%)						Gel: EPMA analyses on 18 points		Bulk rock composition of dacite (wt%)	
	100% norm.	atomic ratio			oxides	Range				
SiO ₂	49.53	50.40	Si	1.326	1.989	2.652	SiO ₂	37.33~40.11	SiO ₂	65.53
TiO ₂	0.02	0.02	Ti	0.000	0.001	0.001	TiO ₂	0.00~0.10	TiO ₂	0.62
Al ₂ O ₃	3.58	3.64	Al	0.113	0.169	0.226	Al ₂ O ₃	3.71~4.28	Al ₂ O ₃	16.28
FeO	34.23	34.82	Fe	0.766	1.149	1.532	FeO	22.00~26.04	FeO*	6.13
MnO	0.31	0.31	Mn	0.007	0.010	0.014	MnO	0.00~0.25	MnO	0.10
MgO	8.94	9.10	Mg	0.356	0.535	0.713	MgO	5.41~6.17	MgO	0.79
CaO	1.66	1.69	Ca	0.048	0.071	0.095	CaO	0.65~1.03	CaO	4.58
Na ₂ O	0.00	0.00	Na	0.000	0.000	0.000	Na ₂ O	0.25~0.73	Na ₂ O	3.44
K ₂ O	0.01	0.01	K	0.002	0.003	0.004	K ₂ O	0.09~0.35	K ₂ O	2.27
P ₂ O ₅	0.01	0.01	P	0.000	0.000	0.000	P ₂ O ₅	0.00~0.04	P ₂ O ₅	0.25
Total	98.28	100.00	Total	2.618	3.927	5.237	SO ₃	0.00~0.18	Total	100.00
							Cl	0.00~0.12		
							Total	70.5~77.3		

Norm mineral (wt%) of gel					
Or	An	Cor	Hyp	Qtz	Total
0.60	0.79	0.55	94.29	3.77	100.00

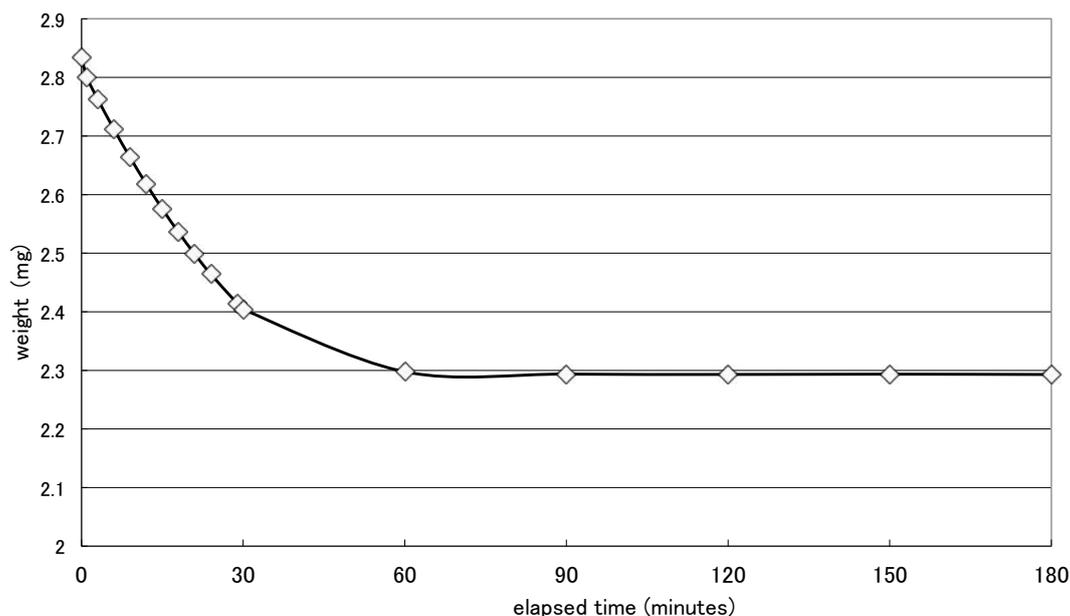


図 5. マイクロ天秤測定によるゾル-ゲル転移時の重量変化.

Fig. 5. The weight change during the sol-gel transition on the microbalance measurement.

始まっているように見える。この変化は主成分である鉄の酸化によると推定し、純水中（室温）、真空中（約 102 Pa）、シュウ酸飽和溶液（室温）中に草色ゾルを置いて変化を止められるか実験を行ったが、変化を止めることはできなかった。

他方、熱水合成実験装置を用いて黒色ゲルの還元を試みた。内部カプセルに Ag₉₀Pd₁₀ (2.5 mm φ)、外部カプセルに Au (5 mm φ) を用い、内部カプセルに黒

色ゲルの微小片を入れ、300℃、0.1 GPa、Fe-FeO バッファーで 24 時間実験した。実験後、原形を留めたまま緑色のゾル様物質が得られ、強力な還元雰囲気では黒色ゲルは還元されることを確認した。この緑色物質は室内放置後、黒色ゲルに戻った。さらに酸化還元反応をみるため、MoO₃ を過剰に加えたシュウ酸飽和溶液（室温）を用意し、黒色ゲルを溶液につけた。当初溶液は黒色であるが、黒色ゲルはすぐに草色に変化

表 2. カールフィッシャー法による水分分析.

Table 2. The water content of sol measured by Karl Fischer method.

standardization to 10 μ l H ₂ O (ml)	factor (mg/ml)	average	tandard deviation	RSD
11.332	0.88246	0.87313	0.015087	1.7280
11.686	0.85572			
11.348	0.88121			
drip (ml) of K.F. reagent to 8 ml anhydrous methanol	water content (mg/ml) in anhydrous methanol	average	standard deviation	RSD
1.600	0.1746	0.1680	0.01518	9.036
1.370	0.1495			
1.560	0.1703			
1.530	0.1670			
1.348	0.1471			
1.736	0.1895			
1.628	0.1777			
drip (ml) to 8 ml of 10 ml methanol containing water extracted from 16 mg sample during 25 minutes	extracted water content (mg/ml) in methanol	→	water content (mg) in 16 mg gel	water content %
6.442	0.5351		5.351	33.45
drip (ml) to 5 ml of 10 ml methanol containing water extracted from 15.8 mg sample during 10 minutes	extracted water content (mg/ml) in methanol	→	water content (mg) in 15.8 mg gel	water content %
4.170	0.5602		5.602	35.46
drip (ml) to 4 ml of 10 ml methanol containing water extracted from 15.8 mg sample during 10 minutes	extracted water content (mg/ml) in methanol	→	water content (mg) in 15.8 mg gel	water content %
3.248	0.5410		5.410	34.24
average (%) of 5 ml and 4 ml cases				34.85

K.F.; Karl Fischer, RSD; relative standard deviation.

し、溶液は薄緑白色に変化した。草色ゾルの場合は変色しなかったが、草色ゾルの周囲の MoO₃ 顆粒は青緑色に変化し、草色ゾルの周囲で強い還元反応が起きていることが示された (図 3e)。このことから、ゾル-ゲル変化に伴って酸化還元反応が起きていると推定される。なお、MoO₃ が還元されることを用いた水素ガスの定性分析は一般的な方法である (例えば、濱上, 1996) が、水素ガスの発生は確認していない。

草色ゾルの変色を止める物質を探す過程で、還元剤であるアスコルビン酸飽和水溶液に黒色ゲルを入れ、還元されるか試験した。溶液は当初無色透明であるが、数時間後黒色ゲルは脱色され、溶液は黄味を帯び、白色の物質が残った (図 3f)。この白色物質からガラスビードを作成し、XRF を用いて半定量分析を行った。結果を 100% に補正すると、SiO₂ が 99.4% で、少量の Fe, Mg, Ca を含む物質であった (表 3)。黒色ゲルの Al, Fe, Mg のほとんどが溶け出し、シリカ骨格が残ったものと推定される。

考 察

特徴的な変色現象を示す滝倉ゾルをデイサイト溶岩中に見出し、その物理化学的性質を調べた。粉末 X 線回折によって得られた波形からは、滝倉ゲルは非晶質物質と考えられ、滝倉ゾルの変色現象はゾル-ゲル変化に伴って起きていると推定される。ゲルの組織構造の解明のため、予察的にラマン分光分析を行ったが、明瞭なラマンスペクトルは得られなかった。ゲルには、SiO₂ と FeO および約 50 重量%の水分が含まれる。草色ゾルから黒色ゲルへの変化は特に FeO の酸化が原因ではないかと推定し、ゾルとゲルの酸化還元実験を予察的に行った。黒色ゲルは強い還元条件下では還元されて草色に変化し、変色が酸化還元反応に起因することが示された。ゾル中での FeO の化学的状態は不明であるが、容易に酸化還元することから、ゾルに含まれる水と結合して水酸化物の状態であると予想される。アスコルビン酸飽和水溶液で黒色ゲルが脱色され、ほぼ SiO₂ のみの白色ゲルが残ったことで、水酸化物での存在説は支持された。ゾル中の FeO は水分と結

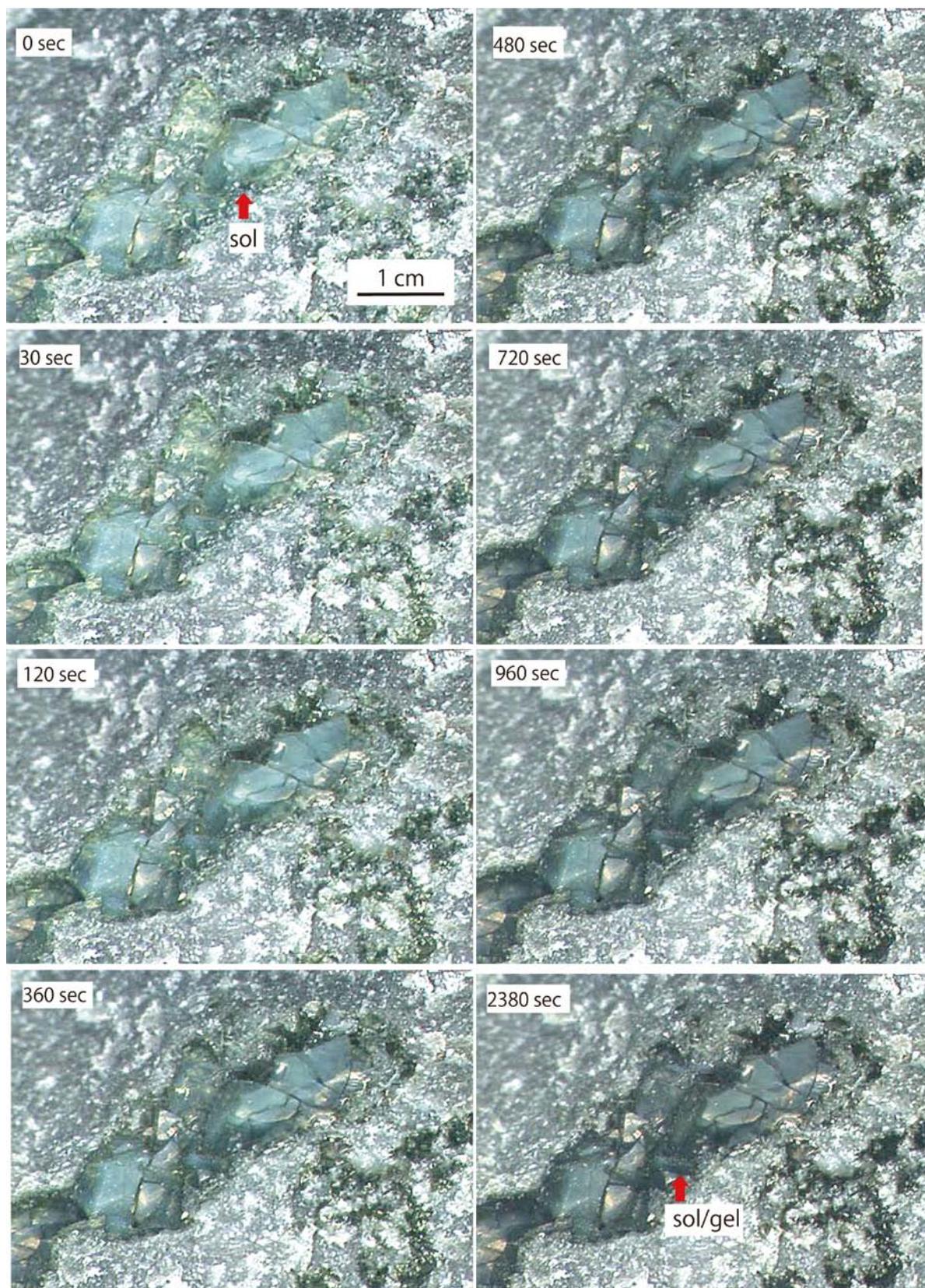


図 6. ゾル-ゲル転移に伴うゾル変色の連続写真 (0 秒~ 39 分 40 秒まで).

Fig. 6. Interval photographs of the sol's color during the sol-gel transition (from Zero seconds to 39 minutes and 40 seconds).

表 3. ガラスビードを用いた蛍光 X 線半定量分析による脱色ゲルの化学組成.

Table 3. Chemical composition of bleached gel by XRF semi-quantitative analyses on glass bead.

No.	bleached gel		100 % normalize	
	1	2	1	2
SiO ₂	53.8	53.9	99.4	94.7
TiO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0
Al ₂ O ₃	0.0	2.7	0.0	4.8
FeO	0.1	0.1	0.2	0.2
MnO	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO	0.1	0.1	0.2	0.1
CaO	0.1	0.1	0.2	0.1
Na ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0
P ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	0.0
Total	54.1	56.9	100.0	100.0

合して Fe²⁺ イオンになっており、酸化によって Fe³⁺ イオンに変化したり、脱水されて Fe₂O₃ に変化する事で変色していると思われる。変色は溶岩が破碎してゾルが大気に晒されることで始まる。ゾルが大気から酸素を吸収して酸化するのであれば、破断された割れ口から変色が始まるはずであるが、変色はゾルの組織境界から始まっており、大気接触面における酸化では説明できない。また、変色に伴う重量減少からは、滝倉ゾルが大気から酸素を吸収して酸化が始まっているようにはみえない。しかし、ゾルからの水分散逸と鉄の酸素の吸収関係をより詳細に検討しなければ、水が分解したかどうかの明瞭な結論は得られない。MoO₃ の実験で溶液やゲルが変色したが、酸化還元によって水素ガスが発生したかどうかは確かめていない。滝倉ゲルの酸化還元反応を詳細に解析することで、変色メカニズムが解明されるであろう。

滝倉ゾルは約 1500 万年前の溶岩中に含まれる。ゾルは微斑晶の斜長石と共生関係にあることから、ゾルは溶岩急冷の最終段階で生成されたものと推定される。破碎によってゾルが大気に晒されるとゾルの変色が始まるので、ゾルが生成してから 1500 万年間、溶岩中の酸化還元状態は当初の状態を保ったままであったことを示している。これまでにこのような変色現象を示すゾルは報告されておらず、滝倉ゾル・ゲルは新たなタイプのシリカゲルである可能性がある。

まとめ

茨城県大子町滝倉の男体山火山角礫岩類のデイサイト溶岩中に、岩石を破碎するとその破断面上で数十分

間に草色から黒色まで変化するシリカゾルを発見した。ゲルの X 線粉末回折では $2\theta = 28^\circ$ 付近にピークをもつ極めてブロードな回折波形が得られ、非晶質物質と判定した。偏光顕微鏡観察では、ゲルは黄褐色の透過色と茶褐色の干渉色を示す。ゲルの化学組成は水分を除くと ferrohypersthene の組成に近く、水分含量は約 50% に達する。変色はゾルに多量に含まれる鉄分の酸化反応によって起こっていると推定した。本報告はゾルの産状と特徴的性質を記載したものである。さらなる性質解明のため、滝倉ゾルを提供する用意がある。

謝 辞

茨城大学機器分析センターの各種機器の使用にあたって技官から支援いただいた。ゾル変色の連続写真撮影では、株式会社キーエンスのご協力をいただいた。東北大学大学院理学研究科大谷研究室と早稲田大学理工学術院物性計測センターラボには顕微ラマン分光装置を使用させていただいた。匿名の二人の査読者からは原稿の完成に不可欠な適切なご指摘を多数いただき、論文とすることができた。以上の方々にお礼申し上げます。

引用文献

- 天野一男・松原典孝・及川敦美・滝本春南・細井 淳.
2011. 棚倉断層の新第三紀テクトニクスと火山活動・堆積作用. 地質雑補遺, 117: 69-87.
- Brown, L.D., A.S. Ray and P.S. Thomas. 2003. ²⁹Si and ²⁷Al NMR study of amorphous and paracrystalline opals from Australia. *Jour. Non-Crystal. Sol.*, 332: 242-248.
- Chemtob, S.M., G.R. Rossman and J.F. Stebbins. 2012. Natural hydrous amorphous silica: Quantitation of network speciation and hydroxyl content by ²⁹Si MAS NMR and vibrational spectroscopy. *Am. Mineral.*, 97: 203-211.
- Chemtob, S.M., B.L. Jolliff, G.R. Rossman, J.M. Eiler and R.E. Arvidson. 2010. Silica coatings in the Ka'u Desert, Hawaii, a Mars analog terrain: A micromorphological, spectral, chemical and isotopic study. *Jour. Geophys. Res.*, 115: E04001.
- de Jong, B.H.W.S., J. van Hoek, W.S. Veeman and D.V. Manson. 1987. X-ray diffraction and ²⁹Si magic-angle-spinning NMR of opals: incoherent long- and short-range order in opal CT. *Am. Mineral.*, 72: 1195-1203.
- Faye, G.H. and R.M. Miller. 1973. "Blue Dragon" basalt from Craters of the Moon National Monument, Idaho: origin of color. *Am. Mineral.*, 58: 1048-1051.

- Fulignati, P., A. Sbrana, W. Luperini and V. Greco. 2002. Formation of rock coatings induced by the acid fumarole plume of the passively degassing volcano of La Fossa (Vulcano Island, Italy). *Jour. Volcano. Geotherm. Res.*, **115**: 397-410.
- 濱上寿一. 1996, 室温作動型光検知式水素ガスセンサーに関する研究. 長岡技術科学大学博士論文, 95 pp.
- Ishida, S., T. Iwamoto, C. Kabuto and M. Kira. 2003. A stable silicon-based allene analogue with a formally sp-hybridized silicon atom. *Nature*, **421**: 725-727.
- Kimura, T., D. Itoh, T. Shigeno and K. Kuroda. 2002. Transformation of layered docosyltrimethyl- and docosyltriethylammonium silicates derived from Kanemite into precursors for ordered mesoporous silicas. *Langmuir*, **18**: 9574-9577.
- Kishor, N.M., M. Fujiwara and Y. Tanaka. 2003. Photocontrolled reversible release of guest molecules from coumarin-modified mesoporous silica. *Nature*, **421**: 350-353.
- Morel, F.M.M. and J.G. Hering. 1993. Principles and Applications of Aquatic Chemistry. 588 pp., Wiley, New York.
- Rodgers, K.A., K.L. Cook, P.R.L. Browne and K.A. Campbell. 2002. The mineralogy, texture and significance of silica derived from alteration by steam condensate in three New Zealand geothermal fields. *Clay Mineral.*, **27**: 299-322.
- 田切美智雄・藤縄明彦・木村 真・野口高明・大場孝信. 2001. 秒速で酸化する火山性珪酸塩ゲル (I) - 中新世海底火山溶岩より. 岩鉱学会平成 13 年度学術講演会演旨, pp. 241, 秋田.
- 田切美智雄・藤縄明彦・木村 真・野口高明・若菜友美・大場孝信. 2002. 秒速で酸化する火山性珪酸塩ゲル (II) - 主成分組成と水. 岩鉱学会平成 14 年度学術講演会演旨, pp. 284, 大阪.
- 高橋正樹・野口高明・田切美智雄. 1995. 希土類元素組成からみた東北日本中新世アイスランドグイトの成因. 地質学論集, **44**: 65-74.

(要 旨)

田切美智雄・大場孝信・藤縄明彦・木村 真・野口高明・山崎淳司・小池 渉. 茨城県大子町男体山火山角礫岩類のデイサイト中に発見された急速に変色する ferrohypersthene 組成のシリカゾル. 茨城県自然博物館研究報告 第 18 号 (2015) pp. 1-10.

中新世男体山火山角礫岩類のデイサイトから鉄紫蘇輝石組成の天然シリカゾルが産する. このゾルを含む溶岩片を大気中で破碎すると, ゾル-ゲル転移が始まり, ゲルに転移する. ゾルは当初は透明な草色で, 極めて急速にその色の変化し, 不透明な黒色になる. このゾルの物理化学的特徴をいくつかの実験によって示した. X 線粉末回折では極めてブロードな波形を示す. ゾルは約 50% の水分を含む. ゲルはアスコルビン酸に漂白されて, 鉄を含まないシリカゲルになる. ゾル-ゲル転移は, ゾルの脱水と鉄酸化によって引き起こされている.

(キーワード): シリカゾル, ゾル-ゲル転移, 鉄紫蘇輝石, 変色, 酸化, 含水率, デイサイト, 男体山火山角礫岩類.