

火山ガラスのESDによる定量化学分析技術に関する改善点

岩崎仁美・榊原正幸

Some improvements of quantitative analytical techniques of volcanic glass shards by means of energy dispersion X-ray microanalyzer

Hitomi Iwasaki and Masayuki Sakakibara

Abstract

The results of quantitative chemical analysis on volcanic glass shards are discussed with examination of analytical technique. The apparatus being used is Oxford Link ISIS energy dispersion X-ray microanalyzer (EDS) with JEOL JSM-5400 scanning electron microscope (SEM). Some analyzed samples are AT ash in the Sadohara-cho, Miyazaki Prefecture and Hirano tephra in the Nomura-cho, Ehime prefecture.

The results show that ①The available finest 15kV acceleration voltage, 4.00×10^{-10} A beam current of exposed electron beam and 30 seconds of acquisition live time, ②the volcanic glass shards show low K₂O contents in the edge, which is changed in quality, ③analytical technique is that the use of polished internal surface of glasses until a thickness of glass shards become about half, ④The data of glass shard should be checked and selected by H₂O contents.

I. はじめに

火山ガラスの化学組成分析は、テフラの対比や岩石学的検討に欠かせない手法である。一般に、火山ガラスの主成分はX線マイクロアナライザーによって測定されている。X線マイクロアナライザーには波長分散型(WDS)とエネルギー分散型(EDS)がある。前者は高精度の定量が可能であるが、感度が低いために大きな試料電流を必要とし、非晶質物質である火山ガラスを分析する際、電子線ダメージによって軽元素(特に、NaおよびK)が分析点か

らはじき出され、正しい値が得られない(Keller, 1981; Nielsen and Sigurdsson, 1981; Hunt and Hill, 1993)。一方、EDSは高感度であるため小さな試料電流で十分に定量分析を行え、試料ダメージはほとんど考慮する必要がない。また、従来指摘されていた軽元素での分析精度に関してX線検出器の改良で分解能は向上し軽元素の定量分析も充分に行えるようになった。

今回、火山ガラスの定量分析は愛媛大学理学部生物地球圏科学科に設置している走査電子顕微鏡(JEOL JSM - 5400)にOxford社製X線検出器を装

* 愛媛大学大学院理工学研究科生物地球圏科学専攻 Graduate school of Science and engineering, Ehime University, Matuyama, Ehime 790-8577, Japan

** 愛媛大学理学部生物地球圏科学科 Department of Biology and Earth Science, Faculty of Science, Ehime 790-8577, Japan

着したEDSを使用した。本研究で分析に用いた試料は宮崎県佐土原町において採取した始良Tnテフラ（以下、ATと呼ぶ）中の火山ガラス片および愛媛県野村町のテフラ（以下、HIRANOと呼ぶ；岩崎・榊原，2002, 2003）である。

本報告では、火山ガラスの分析を行うに当たって、薄片試料の作成方法および分析の際に考慮すべき問題点について議論する。

II. 火山ガラスを分析する際の問題点

1. X線ダメージによる元素移動

一般に、電子線の照射によって得られるガラスや鉱物中のNaやKのX線強度は、時間とともに著しい減衰を示す。さらに、日本電子データ株式会社は、同一条件で測定した場合、ガラス中のNaおよびKが鉱物と比較して電子線に対しはるかに不安定であるとEPMAの分析技術講習テキストの中で報告している。つまり、非晶質のガラスを分析する際にKのX線は顕著に減衰し、Si、CaおよびMgのX線強度は増加する傾向にある。したがって、分析条件によっては、 K_2O 含有量は本来の含有量よりも少なめに、 SiO_2 、 MgO および CaO 含有量は多めに検出されると考えられる。

これらの問題点を踏まえると、加速電圧および測定時間によって、火山ガラスの化学分析値は大きく変動すると予想される。そこで、本研究では測定時間に関して予備実験を行った。その結果、測定時間の長い場合（50秒以上）NaおよびKの分析精度が低く、短い場合（20秒）Fe等の金属元素の分解能が減少することが明らかになった。

以上の結果を踏まえ、加速電圧を15Kvおよび10Kvに設定して、比較分析を行った。火山ガラスの測定条件は走査電子顕微鏡下で5000倍、電流値 4.00×10^{-10} A、測定時間30secで平均濃度分析を行った。測定対象元素はSi、Ti、Al、Fe、Mn、Mg、Ca、

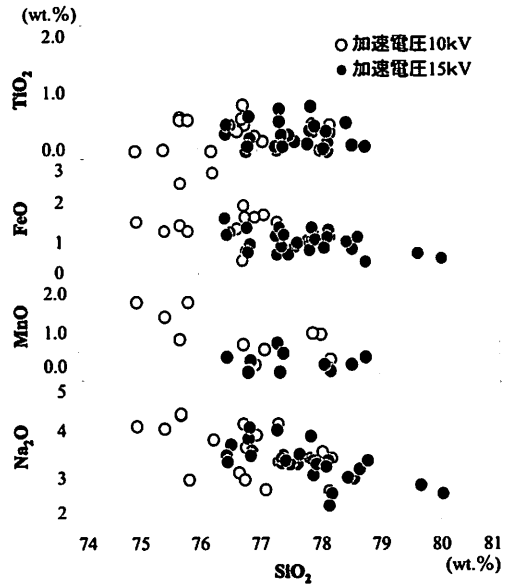


図1 加速電圧によるHIRANOの火山ガラスの化学組成変化

NaおよびKの9元素である。測定に用いた試料はHIRANOである。この結果を図1に示す。

10Kvにおいて SiO_2 含有量は75~78%を示すのに対し、15Kvにおいてそれは76.5~79%とやや収束する。また、FeO、MnOおよび Na_2O 含有量も15Kvのデータが10Kvのそれよりも収束するという結果が得られた。FeOおよびMnOは金属元素であるため、10Kvより15Kvにおいて安定した定量値を示したと考えられる。

したがって、分析対象元素すべてにおいて満足する分析値を得るためには、加速電圧15Kvで分析することが望ましいと考えられる。

2. 火山ガラスの変質

火山ガラスは非晶質である。そのため、地層に含まれる火山ガラスは、その化学成分が地下水や降水によって溶脱し、変質する可能性が大きい。今回、火山ガラスの変質の状態を明らかにするため、HIRANOに含まれる火山ガラス片の分析を行った。火山ガラス片の測定条件は加速電圧15Kvで、その他の条件については1と同様である。

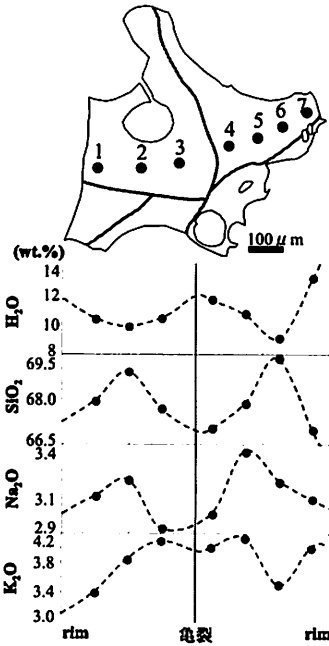


図2 HIRANOの単一火山ガラス片における化学組成変化

図2は、火山ガラス片の周縁部から核部へかけて点分析した結果をハーカー図に示したものである。SiO₂、Na₂OおよびK₂O濃度は、周縁部および亀裂周辺で低く、核部付近で高いという傾向が認められる。特に周縁部および亀裂から100 μm以上離れた位置で各濃度は最高値を示している。これらのデータは、火山ガラス片の周縁部および亀裂周辺が幅数100 μmの領域において変質し、上記の元素が溶脱している可能性が大きいことを示唆している。

さて、Anderson (1973) は、X線分析による“不足分”をH₂Oであるとし、H₂Oを含有させた合成ガラスの分析値から検量線を作成した。その結果、X線分析による“不足分”がH₂Oであるとしている。マグマ中の含水量は一般的に玄武岩組成で1~2 wt.%, 安山岩からデイサイト組成で2~3 wt.% (Sakuyama, 1979), デイサイトから流紋岩組成で2~7 wt.%である (Carmichael, 1979)。Anderson (1973) の結果にしたがって、HIRANOのH₂O含有量を見積もった (表1)。見積もられたHIRANOのH₂O含有量は6.0~13.1wt.%であるが、これはマグ

表1. 従来の分析試料作成方法によるHIRANOの代表的な火山ガラス片の化学組成

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ | 71.32 | 70.22 | 69.80 | 69.24 | 70.11 |
| TiO ₂ | 0.46 | 0.54 | 1.47 | | 0.39 |
| Al ₂ O ₃ | 12.00 | 11.50 | 11.43 | 11.65 | 11.09 |
| P ₂ O ₅ | | | | | |
| FeO | 1.39 | 0.25 | 0.60 | 1.48 | 0.76 |
| MnO | 0.87 | 0.39 | 0.06 | 0.99 | |
| MgO | 0.37 | 0.13 | 0.34 | 0.56 | 0.57 |
| CaO | 0.67 | 1.00 | 0.84 | 0.69 | 1.11 |
| Na ₂ O | 2.51 | 1.64 | 2.31 | 2.26 | 2.45 |
| K ₂ O | 2.68 | 2.50 | 2.34 | 2.24 | 2.51 |
| Total | 91.99 | 87.95 | 89.21 | 87.85 | 88.79 |
| * H ₂ O | 8.01 | 12.05 | 10.79 | 12.15 | 11.21 |

* Anderson (1973) に基づき100%から Total 値を差し引いたものをH₂Owt.%とする。

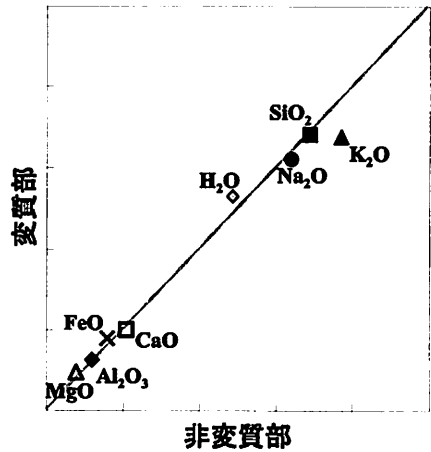


図3. HIRANOの火山ガラス片によるアイソコン図 (Grant,1986)。変質部は図2のNo.1、非変質部は図2のNo.2の分析値を採用した。

マ中の含水量と比較して明らかに大きい。木村 (1994) はこの原因として水和水の付加を挙げている。火山ガラスには、主要元素のほか1~7%程度の水和水が含まれ、水和水はおよそ数千~数万年で数mm進行すると見積もられている (木村, 1994)。したがって、HIRANO中のガラス片は完全に水和水していると考えられる。

図3は図2で示したNo.1とNo.2のデータのアイソコン図 (Grant, 1986) である。No.2が比較的新鮮な部分の組成で、No.1はより水和水した値であると仮定して作成した。これによれば、H₂Oの増加に対し

て、水和したガラスの K_2O 量は明瞭に減少し、 Na_2O 量もやや減少している。その他の元素はほとんど移動していない。このことは、水和の過程で、ガラス中の K_2O および Na_2O が周縁部や割れ目に沿って溶脱しやすいということを示唆している。以上の結果に基づくと、ガラス片の周縁部および亀裂周辺から数 $100\mu m$ 以上離れた核部に電子線を照射することによって、火山ガラスの変質による影響を最小限に抑えることができる。また、一試料から多数の火山ガラスを分析するもしくは一つの火山ガラス片における分析点を増やし、著しくトータルの低い、すなわち H_2O wt.%の多い、分析値を除くことによって分析の正確さを確保することが可能である。

3. 薄片試料作成方法による影響

従来のEDSに用いる薄片試料は以下の手順に従っている（たとえば、奥村, 1991; 黒川, 1999; 図4参照）。

- ① スライドガラス上にアクリル板などで仕切りをつける
- ② 仕切りの中に火山ガラスを乗せる
- ③ 常温硬化型エポセツトもしくは通常のペトロポキシを用い、火山ガラスを封入する

- ④ ペトロポキシ硬化後、火山ガラス片が表面に露出する程度まで研磨する
- ⑤ #0.25 μm までポリッシュする
- ⑥ 蒸着する

このように、従来の薄片作成方法はスライドガラス上に火山ガラス片を載せ、エポキシで封入するといういたって簡単な方法である。特に、工程④において火山ガラス片が表面に露出する程度の研磨では変質の影響を最小限に抑えることは難しく、変質部を分析する可能性が極めて高いと考えられる。また、電子線が試料へ侵入すると、X線は発生領域の深さや横方向への広がりを持ち、その空間分解能に限界がある。さらに、火山ガラス片は斑晶鉱物と違い不定形であるため、分析する部分により厚さが異なっている。そのため、X線の発生領域の深さより薄い部分を測定すると、その励起範囲はエポキシ剤等の樹脂にまでおよび測定値にばらつきが生じる。

このような問題点を解決するため、本研究で新たな火山ガラス片の分析試料作成法を提案する。本研究において変質部および電子線励起範囲を考慮した薄片試料作成方法を以下に示す（図4参照）。

- ① あらかじめ、長軸径をそろえた火山ガラス片を用意する。本研究では $0.5\sim 1.0mm$ 径の火山が

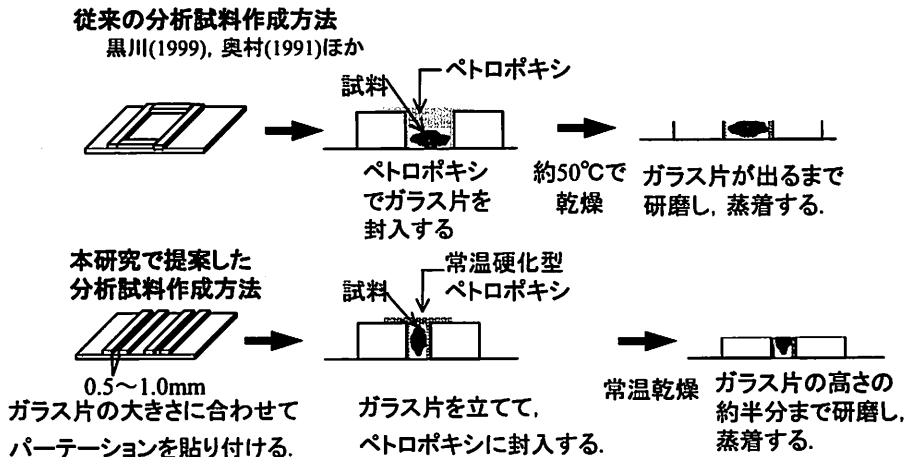


図4 火山ガラス片の分析試料の作成方法

ラスを使用した。最大粒径がそれ以下の場合はやむを得ず0.25~0.5mm径を使用した。

- ② スライドガラス上に火山ガラス片の粒径にあわせ、スライドガラスを細く切ったものなどで仕切りを作る。
- ③ 火山ガラス片を仕切りの中に縦に乗せる。
- ④ 常温硬化型ペトロポキシで火山ガラスを封入する。
- ⑤ ペトロポキシ硬化後、火山ガラス片の長軸径がほぼ1/2になるまで研磨する。
- ⑥ 25 μ mまでポリッシュする。
- ⑦ 蒸着する。

工程③において縦方向に封入することで電子線による励起範囲よりも大きく火山ガラスの厚さを確保し、工程⑤において火山ガラスの約半分まで研磨することで、変質していない核部を分析することができる。

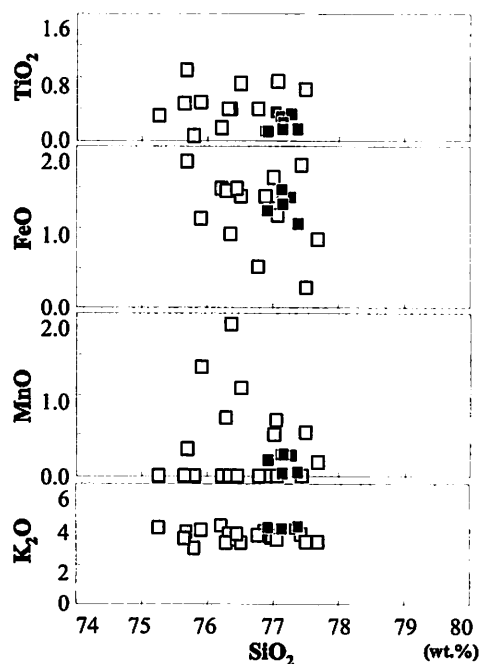


図5 分析試料作成方法の違いによる始良Tnテフラの火山ガラス片の化学組成。黒四角：新たに提案した分析試料作成方法による火山ガラスの化学組成。白四角：黒川（1999）などの従来の方法による火山ガラスの化学組成

各火山ガラスの化学組成は平均値（ $n=4\sim5$ ）を採用した。火山ガラスの測定条件は5000倍で加速電圧15kv、電流値 4.00×10^{-10} A、測定時間30secで平均濃度分析を行った。測定対象元素はSi、Ti、Al、Fe、Mn、Mg、Ca、NaおよびKの9元素である。これらの実験にはATおよびHIRANOを用いた。HIRANOの代表的分析値を表1および2に示す。

火山ガラスの測定結果は従来の方法と本研究で提案した新しい方法とで大きな違いがある（図5および6）。ATでは、従来の試料作成方法では、 SiO_2 の組成範囲の幅は、 SiO_2 が約3 wt.%, TiO_2 が約1

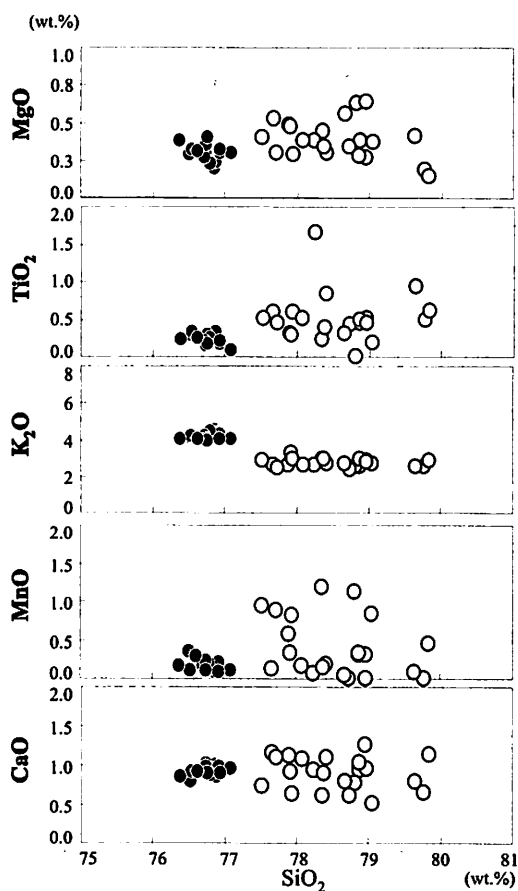


図6 分析試料作成方法の違いによるHIRANOの火山ガラス片の化学組成。黒丸：新たに提案した分析試料作成方法による火山ガラスの化学組成。白丸：黒川（1999）などの従来の方法による火山ガラスの化学組成

表2. 本研究で提案した分析試料作成方法による
HIRANOの代表的な火山ガラス片の化学組成

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ | 69.22 | 69.90 | 69.65 | 70.47 | 71.84 |
| TiO ₂ | 0.29 | 0.19 | 0.08 | 0.26 | 0.21 |
| Al ₂ O ₃ | 11.84 | 11.98 | 11.85 | 12.09 | 12.54 |
| P ₂ O ₅ | 0.15 | 0.09 | 0.31 | 0.10 | 0.09 |
| FeO | 0.78 | 0.91 | 0.72 | 0.89 | 0.90 |
| MnO | 0.07 | 0.14 | 0.09 | 0.31 | 0.15 |
| MgO | 0.21 | 0.24 | 0.27 | 0.27 | 0.36 |
| CaO | 0.77 | 0.85 | 0.87 | 0.74 | 0.82 |
| Na ₂ O | 2.75 | 2.78 | 2.85 | 3.12 | 3.34 |
| K ₂ O | 3.94 | 3.82 | 3.66 | 3.82 | 3.79 |
| Total | 90.03 | 91.11 | 90.35 | 92.09 | 94.05 |
| * H ₂ O | 9.97 | 8.89 | 9.65 | 7.91 | 5.95 |

* Anderson (1973) に基づき100%から Total 値を差し引いたものを H₂Owt.%とする。

wt.%, FeOが約2 wt.%, MnOが約2 wt.%, MgOが約1 wt.%, CaOが約1.5wt.%, Na₂Oが約1 wt.%およびK₂Oが約1 wt.%であるのに対し, 本研究で提案した方法ではSiO₂が約1 wt.%, TiO₂が約0.5 wt.%, FeOが約0.5wt.%, MnOが約0.5wt.%, MgOが約0.5wt.%, CaOが約0.5wt.%, Na₂Oが約0.5wt.%およびK₂Oが約0.5wt.%と明瞭にデータが収束している。また, HIRANOでも本研究で提案した方法で得られたすべての元素の分析値がより収束した値を示している(図6)。以上のように, 本研究で提案した分析試料作成法は従来の方法と比較して, より収束した値を示す。

以上の結果に基づくと, EDSによる火山ガラスの定量分析時の電子線強度, 変質および試料の形状に関する問題点を改善できると考えられる。

III ま と め

テフラ中の火山ガラス片のEDSによる定量分析精度を高める分析条件および試料作成方法について検討した。その結果, 分析精度にかかわる以下のような要因が明らかとなった; ①火山ガラスの電子線によるダメージと分析精度との関係を考慮すると,

分析条件として加速電圧15kv, 電流値 4.00×10^{-10} A, 測定時間30秒が最善であると考えられる, ②周縁部および亀裂から数100 μ m以上離れた火山ガラス片の核部を分析することで, 火山ガラスの水和・変質の影響を最小限に抑えることができる, ③一試料から多数の火山ガラスを分析するもしくは一つの火山ガラスにおける分析点を増やし, 著しくH₂Owt.%の多い分析値を除くことによって, 分析の正確さを確保することが可能である, ④本研究で提案した火山ガラス分析試料作成法は電子線による励起範囲および変質の影響を考慮しており, 定量分析において極めて有効である。

引 用 文 献

- Anderson, A. T., 1973, The before-eruption water content of some high-alumina magmas. *Jour. Petrol.*, 13, 531-552.
- Carmichael, I. S. E., 1979, Glass and the glassy rocks. In Yoder H. S. Jr. eds. The evolution of the igneous rocks. Fifteenth anniversary perspectives., Princeton University Press, Princeton NJ., 233-244.
- Grant, J. A., 1986, The Isocon Diagram-A Simple Solution to Gresens' Equation for Metasomatic Alteration. *Economic Geology*, 81, 1976-1982.
- Hunt, J. B. and Hill P.G., 1993, Tephra geochemistry: a discussion of some persistent analytical Problems. *Holoc.*, 3, 271-278.
- 岩崎仁美・榊原正幸, 2002, 日本地質学会第108年学術大会講演要旨集, 246.
- 岩崎仁美・榊原正幸, 2003, 日本地質学会第109年学術大会講演要旨集, 311.
- Kekker, J., 1981, Quaternary tephrocronology in the Meditterrenian. In Self S. and Sparks, R. S. J. eds., *Tephra studies*, Reidel, Dordrecht, 227-

244.

- 木村純一, 1994, エネルギー分散型X線マイクロアナライザーによる火山ガラス分析の定量化学分析. 福島大学理科学報, 54, 19-31.
- Nielsen, C. H. and Sigurdsson, H., 1981, Quantitative method for electron microprobe analysis of sodium in natural and synthetic glasses. *Am. Min. S. J.* 66, 547-552.
- Sakuyama, M., 1979, Lateral variation of H₂O contents in Quaternary magma of Northeeastern Japan. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 1979, 103-111.