

細粒火山ガラスのEDSによる定量化学分析技術の開発

Development of quantitative analytical techniques of fine-grained volcanic glass shards by means of energy dispersion X-ray microanalyzer

中村千怜¹ 榊原正幸²

Abstract

Chisato Nakamura¹ and Masayuki Sakakibara²

Tephra is an important natural laboratory for studying processes of magma genesis and eruption. The analysis deficit generally reflects accidental intersection of mounting epoxy adjacent to glass fragments or of unseen microvesicles within glass fragments by the analytical beam. Low totals of the analysis are more common in fine-grained samples (<0.25mm). In this study, quantitative chemical analysis on fine-grained volcanic glass shards (<0.25mm) has been carried out by new technique for mounting small volcanic glass shards. Thin Cu sheet has been used for mounting glass shards. Volcanic glass must be polished until its thickness become about half in pits of the Cu sheet. The result suggests that this method is available for the quantitative analysis of fine-grained glass shards (<0.25mm).

¹愛媛大学大学院理工学研究科

Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama 790-8577, Japan

²愛媛大学理学部地球科学科

Department of Earth Science, Faculty of Sciences, Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama 790-8577, Japan

Key words : tephra, fine-grained volcanic glass, EDS, Cu sheet, analytical technique

はじめに

降下火山砕屑物層・火砕流堆積物などテフラ層の同定・対比には、野外観察に加えて火山ガラス・鉱物の屈折率、本質斑晶鉱物の量比などが主要な示標として用いられてきた(新井ほか, 1977)。しかし、上記の手法によっては、岩石記載的特徴が類似したテフラ層(例えば、同じ火山から繰り返し噴出したもの)の区別が困難な場合もある。そのため、近年、火山ガラスの化学組成分析がテフラの対比や岩石学的検討に用いられるようになった。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、低感度のために大きな試料電流を必要とし、火山ガラスを分析する際、電子線によるダメージによって軽元素(特に、NaおよびK)が減

衰し、正しい値が得られない(たとえば、Keller, 1981; Nielsen and Sigurdsson, 1981; Hunt and Hill, 1993など)。一方、後者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、X線検出器の改良に伴ってその分解能が向上した結果、軽元素の定量分析が充分に行えるようになった。

火山ガラスは非晶質であるため風化に対して脆弱であり、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(岩崎・榊原, 2004)。例えば、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が分かっている(中村, 2005MS)。一般に細粒なガラスほど変質しやすいと考えられている。

従来のEDS分析に用いる火山ガラス薄片の作成方

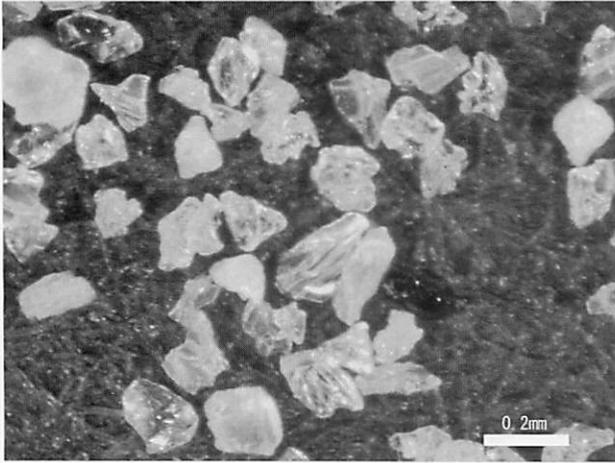


Fig. 1. Photomicrograph of volcanic glass shards in OHT-2 tephra.

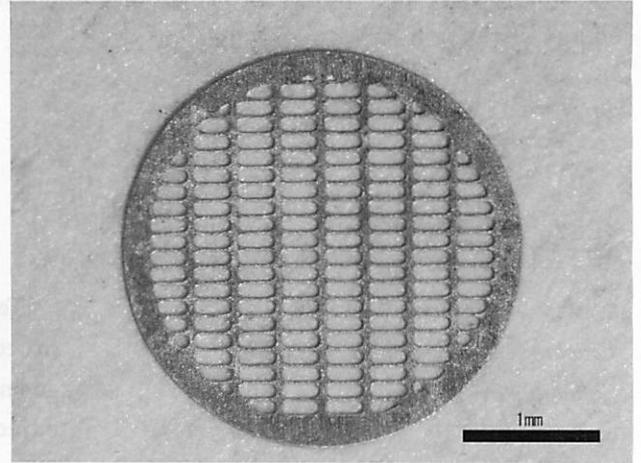


Fig. 2. Photomicrographs of Cu sheets for mounting glass shards.

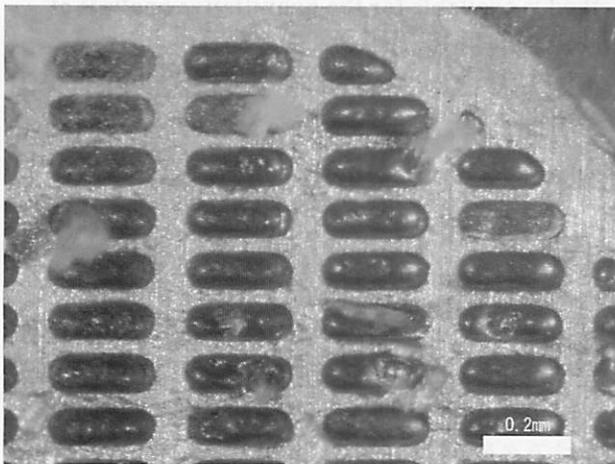


Fig. 3. Photomicrographs of mounted glasses in the Cu sheet.

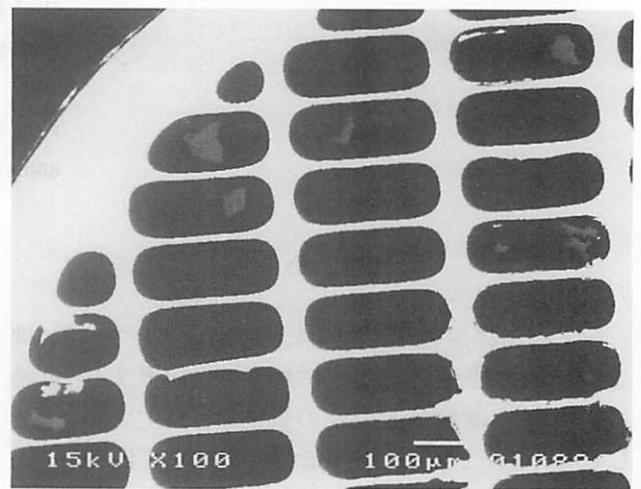


Fig. 4. SEM image of glasses in the sheets.

法は、スライドガラス上に火山ガラス片を載せ、エポキシ樹脂で封入するという簡単な方法である（たとえば、奥村，1991；黒川，1999）。しかしながら、この方法では、火山ガラス片が表面に露出する程度しか研磨しないため、変質の影響を最小限に抑えることが難しく、ガラスの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、X線発生領域の深さや横方向への広がりのため、ガラスの薄い部分を測定すると、測定値にばらつきが生じる（岩崎，2004MS）。

以上のことから、火山ガラス片の周縁部および亀裂周辺から数100 μm 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 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ことが明らかにされた（岩崎・榊原，2004）。ただし、岩崎・榊原（2004）の方法では、長径0.5mm以下のガラス片の研磨試料を作成することは困難であった。そこで、本研究では、従来、まったく分析されなかった長径0.25mm以下の細粒火山ガラスを分析するための薄片試料の作成方法を提案し、その分析例を示す。

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線検出器を装着したEDSを使用した。本研究で分析に用いた試料は愛媛県野村町大田、堆肥場裏の露頭において採取したテフラ（以下、OHT-2と呼ぶ）中の火山ガラス片である。このテフラは水野・吉川（1991）によってNg-1に相当すると考えられている。

試料と分析

(1) 測定に使用した試料

本研究で用いた試料は愛媛県野村町大田、堆肥場裏の露頭において採取したOHT-2中の火山ガラス片を用いた。それらはバブルウォール型～中間型のやや肉厚の白色ガラスである（Fig. 1）。

(2) 従来の薄片作成の問題点

野外で採取したテフラを超音波洗浄で水洗処理し、恒温器で乾燥させた後、その試料を、篩で径4.0mm以上、4.0～2.0mm、2.0～1.0mm、1.0～0.5mm、

0.5～0.25mm、および0.25mm以下の大きさに分別する。分析用試料は、通常径1.0～0.5mmまたは0.5～0.25mmの火山ガラス片を使用し、岩崎・榊原（2004）の手順に従ってガラスを研磨する。しかしながら、OHT-2試料中の火山ガラス片はすべて径0.25mm以下であるため、岩崎・榊原（2004）による薄片作成方法では、微小なガラス片（長径0.25mm以下）を仕切りの中に立てて、封入するという作業が極めて困難であった。

(3) 新しい薄片試料作成方法

本研究における微小なガラス片の薄片試料作成方法を以下に示す。

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。本研究では約0.25mm径の火山ガラスを使用した。以下の作業は実体顕微鏡下で行う。

2 火山ガラス片の長軸径（ここでは0.25mm）の半分よりやや薄くなるように銅製のシートメッシュ（応研商事株式会社製の国産メッシュの75/200メッシュ（厚さは約0.05mm）；Fig. 2）を重ねて（ここでは2枚）エポセットで貼り合わせる。重ねたシートがずれないように、エポセットを硬化させる。

3 スライドガラス上にエポセットを薄くのばして②で作成した銅製シートを貼り付ける。

4 火山ガラス片をスリットの中に立てて入れる。このとき、③で薄くひいたエポセットによってガラス片は弱く固定される（Fig. 3）。

5 エポセットを硬化させ、ガラス片を完全に固定する。

6 乾燥後、シートからはみ出たガラスおよびシート全体をエポセットで封入する。

7 エポセット硬化後、ノギスを用いて火山ガラス片の長軸径がほぼ1/2になるまで1 μm のダイヤモンドスラリーで研磨する。

8 さらに0.25 μm のダイヤモンドスラリーでポリッシュする。

9 蒸着する。

工程④において、板状火山ガラスを立てて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⑦において火山ガラスの約半分まで研磨することで、変質程度の低い核部を分析することができる（Fig. 4）。

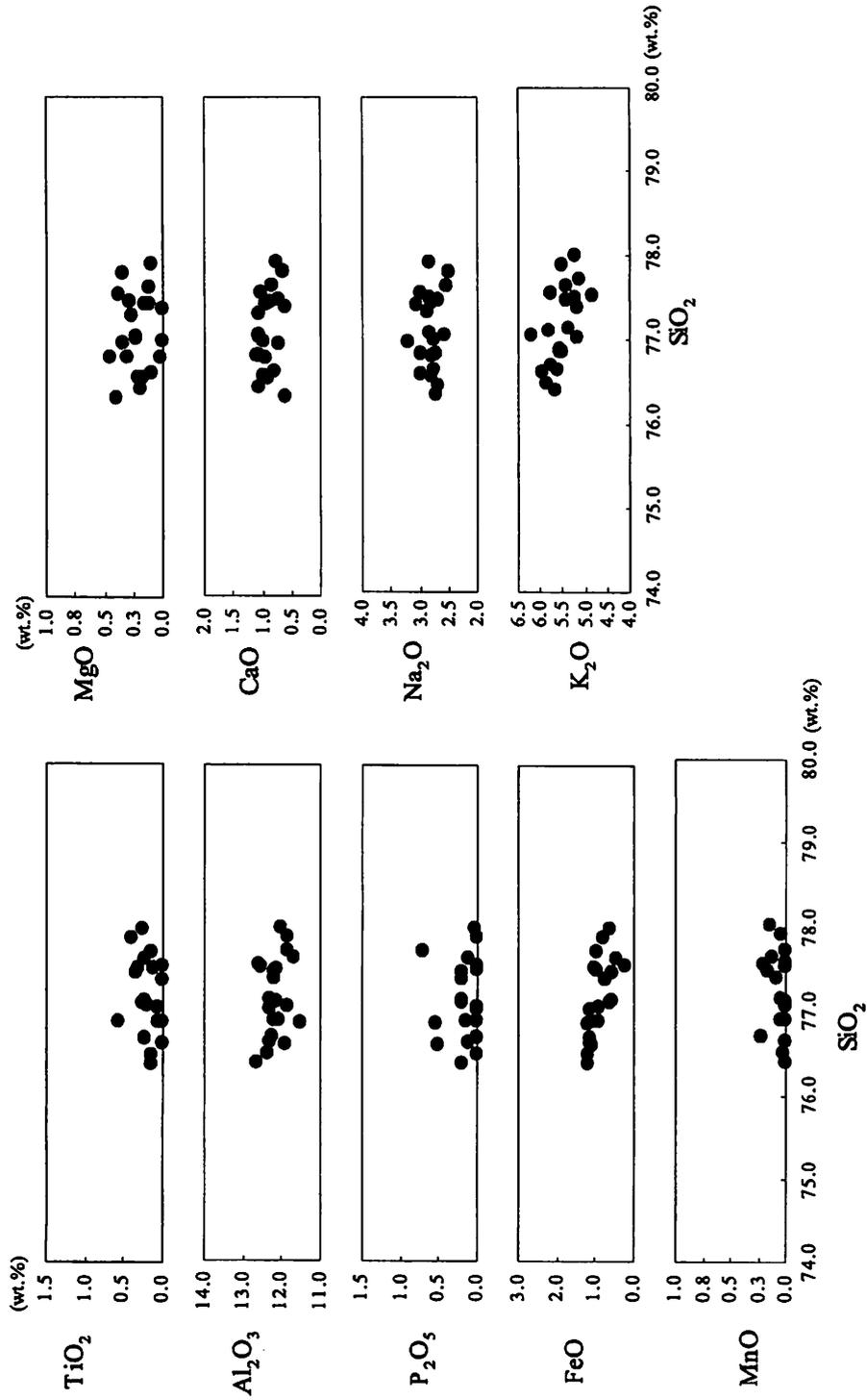


Fig. 5. Harker diagram for volcanic glasses from OHT- 2.

(4) 分析結果

本研究では、長径約0.25mm、厚さ約0.1mmの合計22個の火山ガラスを測定した。これは径0.25mm以下のガラス片では、1個のガラス片で多数の分析点を確保してその平均値を出すということが困難なため、分析ガラス片を多数分析することで分析精度を確保するためである。火山ガラスの測定条件は、倍率5000倍、加速電圧15kv、電流値 4.00×10^{-10} Aおよび測定時間30secである。測定対象元素はSi, Ti, Al, P, Fe, Mn, Mg, Ca, NaおよびKの10元素である。分析値をTable 1に示す。

本研究で提案した方法での組成範囲の幅は、SiO₂が約1.6wt.%, TiO₂が約0.6 wt.%, Al₂O₃が約1.1wt.%, P₂O₅が約0.7wt.%, FeOが約0.9wt.%, MnOが約0.2wt.%, MgOが約0.5wt.%, CaOが約0.5 wt.%, Na₂Oが約0.7wt.%およびK₂Oが約1.4 wt.%と明瞭にデータが収束している (Fig. 5)。

以上のように、本研究で提案した分析試料作成法は細粒火山ガラスの定量分析において極めて有効である。

まとめ

テフラ中の細粒火山ガラス片(長径0.25mm以下)のEDSによる定量分析精度を高める試料作成方法について提案した。その結果、微細な火山ガラス片においても核部を分析することで、火山ガラスの変質の影響を最小限に抑えることができ、一試料から多数の火山ガラスを分析し、著しくH₂O 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、本研究で提案した火山ガラス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、細粒ガラスでの定量分析において極めて有効である。

引用文献

- 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, 2004, 火山ガラスのEDSによる定量化学分析技術に関する改善点. 愛媛大学理学部紀要. 9・10, 9-15.
- 鹿島愛彦・白石邦幸・本村泰久・高橋和・高橋治郎, 1982, 四国西部, 伊予灘海岸および野村盆地の段丘堆積物よりテフラ層の発見とその意義. 愛媛大学紀要自然科学Dシリーズ(地学). 4, 3, 17-26.
- Kekker, J., 1981, Quaternary tephrocronology in the Meditterrenian. In *Self S. and Sparks, R. S. J. eds., Tephra studies*, Reidel, Dordrecht, 227-244.
- 水野清秀・吉川清志, 1991, 中期更新世テフラ, Ng-1火山灰の広域性の検討. 第四紀研究. 30(5), 435-438.
- 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.