

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 16 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23654182

研究課題名(和文)火山噴出物中の揮発性成分定量分析に関する新手法の開発

研究課題名(英文)Development of a new method to measure volatile content in small volcanic glasses

研究代表者

安田 敦 (YASUDA, ATSUSHI)

東京大学・地震研究所・准教授

研究者番号：70222354

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：火山噴出物中の揮発性成分を簡単に定量できる方法として、顕微FTIR反射分光法の開発をおこなった。機器の整備によってS/Nを大幅に向上させ、玄武岩～流紋岩組成に対応する検量線を作成した。加えて、班晶ガラス包有物の分析が容易に行えるように、視野内にある班晶が測定スペクトルに与える影響を補正する方法を開発した。今回開発した方法で、20～30ミクロンサイズの試料の水の定量分析が0.3wt%程度の分析精度で可能になった。分析時間は22分/1試料である。この方法は片面研磨試料で分析が可能のため、壊れやすい試料や微小な試料の分析に威力を発揮する。

研究成果の概要(英文)：A method to quantify water content in small volcanic glasses has been developed. The technique uses Fourier transform infrared (FT-IR) micro reflectance spectroscopy, and thus does not require a doubly polished sample. For standards, we synthesized 32 glasses with different water concentrations ranging from basaltic to rhyolitic composition. An empirical relationship was established between total water contents and the negative peak heights of reflectance spectra. To apply the technique to natural samples of various shapes, we developed a method to correct the spectrum of melt inclusion contaminated with host minerals. As a result, the water content now can be quantified with reasonable accuracy (< 0.3 wt%) for melt inclusions having diameter as small as 20 micron with a typical measuring time of 22 min.

研究分野：マグマ学，火山学

科研費の分科・細目：地球惑星科学 ・ 岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：マグマ FTIR 含水量 顕微分析 メルト包有物

## 1. 研究開始当初の背景

水や二酸化炭素といった揮発性成分は、減圧によってマグマから分離する時に著しく体積膨張するため、火山噴火をコントロールする主要な要素の一つと考えられている。また、鉱物の晶出順序を変化させ、マグマの組成変化にも大きく寄与する。加えて、マグマの粘性にも大きな影響を与える。これらの理由から、噴火の推移とともにマグマ中の揮発性成分量がどのように変化したかを知ることが、噴火現象の定量的理解のために欠かせない。実際、噴火現象の理論的研究では、マグマの上昇速度や噴火様式変化を揮発性成分量をパラメータとして議論した例が多い。ところが、その重要性にもかかわらず、天然試料の分析においては十分な量と質のデータが提出できておらず、理論を検証するためのデータが不足しているのが現状であった。これは揮発性成分分析の困難さに起因する。マグマ溜まりにおける揮発性成分量や火道を上昇するマグマ中の揮発性成分量は、斑晶ガラス包有物や石基ガラスに対する機器分析から読み出すことが原理的には可能である。しかしながら、このような数十マイクロサイズの微小試料について、揮発性成分を正確に定量分析することは容易ではない。従来の分析では、非常に高額な装置と高い分析技術が必要な方法（二次イオン質量分析装置や顕微ラマン分析装置）や難しい分析前処理を必要とする方法（顕微 FT-IR(フーリエ変換赤外分光計)透過法測定)などしか有効な測定方法が無く、ごく少数の研究者しか使いこなせていなかった。このため、データの効率的な生産方法の確立が必要とされていた。

## 2. 研究の目的

本研究では、火山噴出物中の揮発性成分を簡便かつ実用的な分析精度で定量するための新たな手法の確立を目指した。より具体的には、顕微 FT-IR を用いた「反射法」測定を極めることにより、斑晶ガラス包有物のような 20x20 ミクロンサイズの微小領域の揮発性成分定量分析を行う総合的な手法を立ち上げることを狙った。

顕微 FT-IR 装置は比較的安価で普及している分析装置である。この装置の性能を高め、シグナル・ノイズ比を十分に向上させることができれば、分析前処理が容易な「反射法」を使って微小な試料の揮発性成分の定量分析を実現することができる。

反射法の最大の長所は分析試料作成の容易さにある。従来の透過法測定では、厚さ数十マイクロンの平行両面研磨試料をあらかじめ作成しなければならないが、強度の異なる結晶とガラス部分が共存する状態が普通である火山噴出物のような試料から平行両面

研磨試料を作るのは困難を極め、分析前の試料準備時に貴重な試料を破損して分析不能となることも多かった。反射法ならば試料の片面研磨で良く、試料の厚さも薄くする必要がないため、誰にでも簡単に試料作成ができる。また、分析準備に必要な時間も大幅に短縮できるので、多くの試料について揮発性成分量を決定することが可能になる。

## 3. 研究の方法

顕微 FTIR 反射法による揮発性成分の定量分析の実現のために以下の3つに取り組んだ。

### (1) シグナル・ノイズ比の改善

反射信号は微弱なため、定量精度を向上させるためにはシグナル・ノイズ比の改善が不可欠である。この目的のため、光路の排気と高性能検出器の導入という2つの対策を試みた。

### (2) 検量線の作成

ガス圧高圧装置で玄武岩組成から流紋岩組成におよぶ 32 個の含水ガラスを合成した。それらの含水量は 0.14 から 5.1wt%にわたっている。これらの標準試料を用いて、FTIR 反射分光法でスペクトルを採り、水による反射信号変化の大きさと試料の含水量との間の関係を調べた。

### (3) スペクトルからの班晶の影響の除去

班晶ガラス包有物のような天然の微小試料を計測する場合には、分析の視野内に班晶が入ってきてしまうことがある。この班晶の影響をスペクトルの解析時に適切に除去できるような手法を確立できれば、分析可能な対象を大きく拡大することができる。

## 4. 研究成果

装置の改良、データ解析手法の確立によって、実用的な分析精度(0.3wt%)で 20 ミクロンサイズの班晶ガラス包有物の含水量定量ができるようになった。この方法によって、今後は多数の火山噴出物の含水量定量分析が行われ、噴火における水の役割の解明が大きく進展することが期待できる。以下に、主要な成果について記す。

### (1) シグナル・ノイズ比の改善

ロータリーポンプを使って赤外光源から検出器に到る全光路を数十 Pa 以下に排気しることによって、S/N が図 1 の d から c に向上した。また、高性能の検出器を導入することによって、S/N が図の b から a に向上した。これらの組み合わせによって、ガラスの反射スペクトルの質は劇的に向上し、水による吸収ピークの定量が精度よく行える用になった。

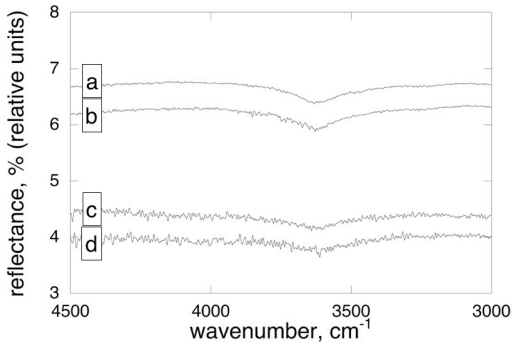


図1. 装置環境による反射スペクトルの違い. 3.4wt%の水を含む玄武岩質合成ガラスの測定.

### (2) 検量線の作成.

スペクトルのピーク高さを読み取るプログラムを作成した. 個人の主観による読み取り値の変動を防ぎ, 一定の質でデータ生産を行うために有効である. このプログラムを用いて, 合成ガラス 32 個のスペクトルから検量線を作成した. 弱い組成依存性が存在するため, 玄武岩組成, 安山岩組成, 流紋岩組成の 3 つに検量線を分けて表示する (図2). 分析サイズによる影響も調べたが, 100 ミクロン角と 30 ミクロン角の視野サイズでは誤差を超えて有為な差はみられなかった.

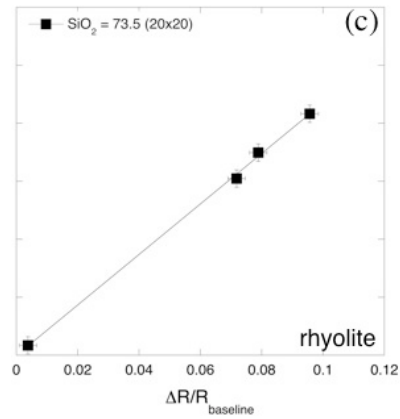
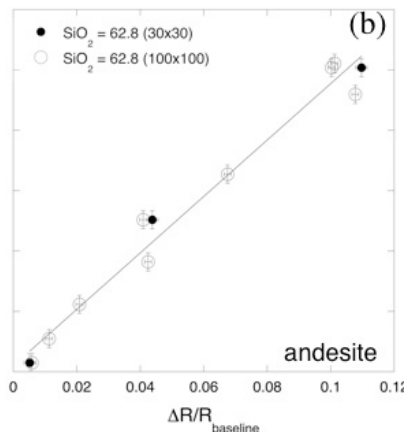
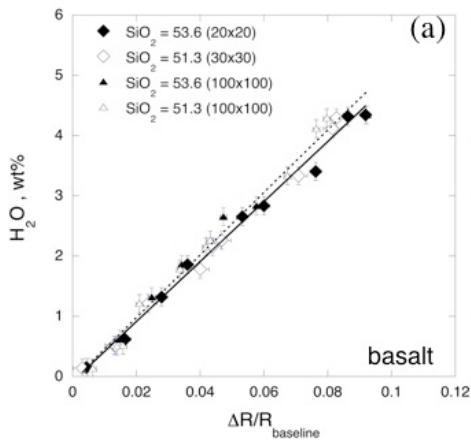


図2. 検量線.

### (3) 班晶オーバーラップ補正法の開発

班晶メルト包有物を分析する場合に分析視野の一部に班晶が入ってしまい, その反射スペクトルが目的とするガラスのスペクトルに重畳してしまう場合がある. この班晶オーバーラップの影響を取り除くためには, 視野内に入った班晶の量を適切に見積る必要がある. この目的のためには, 波数 800-1300cm⁻¹ のスペクトルを用いることが有効であることを明らかにした.

このスペクトル範囲では, かんらん石, 斜方輝石, 斜長石といった班晶鉱物の反射スペクトルとガラスのスペクトルの形状が大きく異なる (図3).

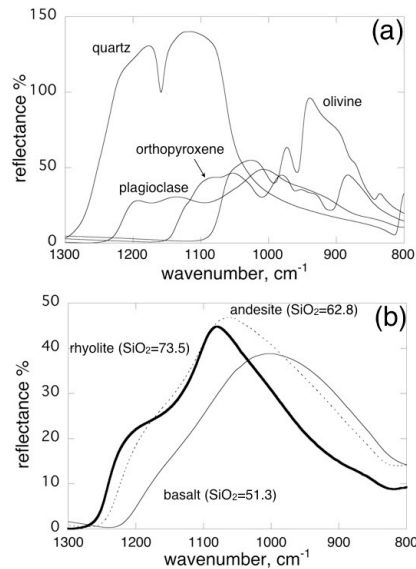


図3. 反射スペクトルの差異. (a) 班晶 (b) ガラス.

このため, 観察スペクトルをガラスの反射スペクトルと班晶の反射スペクトルとの線形結合とみなしてデータ処理をすることによって, 重畳した班晶の量 (面積) が算出できる (図4). 含水量計算は 2000-5500cm⁻¹ の

波数範囲のスペクトルを用いるが、このオーバーラップした班晶量分だけスペクトルを補正してから、含水量計算のピーク処理を行うことによって、正しい含水量を求めることができる。30%程度の班晶量までは、補正法が有効であることが確認できた。

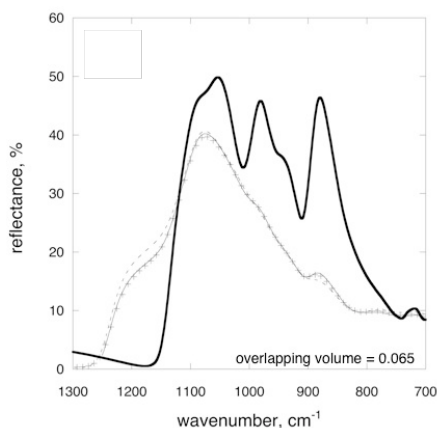


図4. カーブフィッティングによる班晶オーバーラップ量の見積もり。

#### (4) 天然岩石への応用

##### ① 霧島新燃火山噴出物

2011年霧島新燃火山噴出物の含水量定量を実施した。使用した試料は2011年1月27日の噴火で放出された灰色軽石のかんらん石斑晶中に含まれるガラス包有物で、13個の試料の分析を顕微FT-IR反射分光法で行い、含水量を1.6~5.5 wt%と決定した。高含水量のものを飽和圧力に換算すると約250MPaとなる。また、斑晶とガラス包有物の形状から判断して、これらガラス包有物はマグマ上昇時にかんらん石斑晶に捕獲されたものと思われる。こうした一連の分析結果から、灰色軽石に対応する玄武岩質安山岩マグマの由来する深度について物質科学的に強い制約を与えることができた。

##### ① 富士火山宝永噴火噴出物

富士火山1707年宝永噴火では、玄武岩質マグマと珪長質マグマの混合が噴火の様式に大きな影響を与えたことが知られている。この珪長質マグマの存在した深度と噴火のメカニズムを明らかにするために、宝永噴火の白色軽石中に含まれる斜方輝石中のガラス包有物を顕微FT-IR反射分光法で分析するとともに、共存する鉱物と石基ガラスの組成をEPMAで分析した。

斜方輝石斑晶中のガラス包有物は、4~4.5 wt%の水を含んでおり、これは1~1.5 kb程度の飽和圧力に相当する。一方、共存する角閃石の組成からは平均1.1 kb、両輝石の組成からは平均1.4 kb、石基ガラスの組成からは1 kbの圧力が得られた。複数の手法による圧

力の推定値が収束しており、白色軽石のもになった珪長質マグマ溜まりの存在した圧力は1~1.5 kbと考える蓋然性は高い。すなわち、深度4~6 kmに相当する。ガラス包有物の含水量を考慮すると、マグマ溜まりにおいて珪長質マグマは噴火前に揮発性成分に飽和していたことが示唆される。ホスト鉱物の斜方輝石の形状やガラス包有物内部の気泡の存在量も、水に飽和したマグマから斜方輝石が結晶化する際にガラス包有物が捕獲されたという考えと調和的である。簡便に含水量測定が行えるメリットを生かした本研究によって、宝永噴火の噴火過程を理解する上で重要な知見を得ることができた。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

① Atsushi Yasuda, A new technique using FT-IR micro-reflectance spectroscopy for measurement of water concentrations in melt inclusions, EPS, 査読あり, Vol. 66, 2014, DOI: 10.1186/1880-5981-66-34

② Yuki Suzuki, Atsushi Yasuda, Natsumi Hokanishi, Takayuki Kaneko, Setsuya Nakada, Toshitsugu Fujii, Jun-ichi Hirabayashi, Syneruptive deep magma transfer and shallow magma remobilization during the 2011 eruption of Shinmoe-dake, Japan-Constraints from melt inclusions and phase equilibria experiments-, JVGR, 査読あり, Vol. 257, 2013, 184-204

③ 安田 敦, 顕微FT-IR反射分光法による斑晶ガラス包有物の含水量測定, 火山, 査読あり, Vol. 56, No. 2-3, 2011, 41-49

〔学会発表〕(計 10 件)

① 安田 敦, FT-IR 顕微反射分光法による微小な火山ガラス試料の揮発性成分定量, 火山学会秋季大会, 2013年9月30日, 猪苗代町。

② Toshitsugu Fujii, Depths of two magma chambers of the Fuji 1707 eruption, IAVCEI, 2013年7月24日, 鹿児島。

③ Yuki Suzuki, Syneruptive deep magma transfer and shallow magma remobilization during the 2011 eruption of Shinmoe-dake, Japan-Constraints from melt inclusions and phase equilibria experiments-, IAVCEI, 2013年7月24日, 鹿児島。

④ Atsushi Yasuda, Quantitative analysis of water concentration in melt inclusions by reflectance micro-FTIR spectroscopy, IAVCEI, 2013年7月23日, 鹿児島。

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者 安田 敦 (YASUDA Atsushi)  
東京大学・地震研究所・准教授

研究者番号：70222354

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし