HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	EPMAによる火山ガラス組成分析：Na損失の検証と分析条件の提案
Author(s)	松本, 亜希子; 宮坂, 瑞穂; 中川, 光弘
Citation	北海道大学地球物理学研究報告, 78, 1-9
Issue Date	2015-03-19
DOI	https://doi.org/10.14943/gbhu.78.1
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/58236
Type	departmental bulletin paper
File Information	GBHU_78_p1-.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学地球物理学研究報告
Geophysical Bulletin of Hokkaido University, Sapporo, Japan
No. 78, March 2015, pp. 1 − 9
doi : 10. 14943 / gbhu. 78. 1

論説

EPMA による火山ガラス組成分析：Na 損失の検証と分析条件の提案

松本亜希子・宮坂　瑞穂・中川　光弘
北海道大学大学院理学研究院自然史科学分野

（2014 年 12 月 8 日受理）

Analysis of volcanic glass compositions using WDS-EPMA: Examination of Na Migration and Proposal of Analytical condition

Akiko MATSUMOTO, Mizuho MIYASAKA, and Mitsuhiro NAKAGAWA
Natural History Sciences, Graduate School of Science, Hokkaido University

(Received December 8, 2014)

We examined the analysis method of the compositions of volcanic glass using WDS-EPMA, focusing on Na migration caused by electron-beam bombardment. As a result of the comparison among the beam current in 10 μm square area, it is concluded that Na migration occurs in any cases at 15 kV. During the first 30 seconds, Na decay is not observed, and therefore, the detection of Na must be finished within the first 30 seconds. Considering the variations of other elements, the 15 kV accelerating voltage and 7 nA beam current with raster scanning of 10 μm square area is the best condition for the determination of volcanic glass compositions. This can prevent "grow-in" of Si and Al, as well as can make smaller the deviations of the minor elements. Using this condition, we can discuss the variations of volcanic glass compositions (except for Na) without any corrections.

Ⅰ. は　じ　め　に

火山ガラス組成は，その噴出マグマの特徴を示すことはもちろん，その粘性からマグマ上昇・噴火プロセスを議論したり，斑晶鉱物中のメルト包有物においては，含水量と併せることでマグマ生成条件を議論することができることから，これまで多くの岩石学的研究で用いられてきた（例えば，Takeuchi and Nakamura, 2001；Portnyagin et al., 2007；Matsumoto et al., 2013）．また，地質学的分野においては，テフラ層の対比における主要なツールとなっている（例えば Santacroce et al., 2008）．火山ガラス組成は，電子プローブマイクロアナライザー（以下，EPMA）により簡単に分析ができる．しかしその一方で，火山ガラスは水を多く含みビーム照射によるダメージに弱いので，分析条件には十分注意が必要である．特に Na の移動は，多くの研究者

によって指摘されており，大きな課題である（後述）．最近我々は，EPMA による火山ガラス組成の分析条件の再検討を行なった．本論では，その結果を基づいて EPMA による火山ガラス組成分析の推奨条件を提案する．

Ⅱ．EPMA による火山ガラス組成分析手法に関する従来の研究

これまで，EPMA による火山ガラス組成分析の条件は，多くの研究者によって検討されてきた．その中でも，ビーム照射による Na の移動（以下，Na 損失）が数多く報告されている．これは，電子ビーム照射による温度上昇がアルカリ元素をイオン化させ移動させてしまうことが原因と考えられており（Lineweaver, 1962；Vassamillet and Caldwell, 1969），Si に富み且つ含水量が多い試料ほど，その影響が大きい傾向があると指摘されている（例えば，Kushiro, 1972；中村・宮城，1994）．その対策として，(1) ビーム径を広げて（～30 μm），Na 損失の影響を軽減させたり，(2) Na 損失の経時変化を直線近似し補正する手法が提案されている（Nielsen and Sigurdsson, 1981；Spray and Rae, 1995；Morgan and London, 1996）．しかし，(1) については Na 損失は軽減されるものの，実際の火山ガラスは，発泡していたり，マイクロライトが晶出していたりするので，そのような広い領域を分析できるものは限られている．また (2) については，微小領域分析は可能であるが，複数点の分析を行い補正式を導き出すので，結果としてある程度の分析領域を必要とするため，現実的ではない．野口ほか（2006）では，それら問題点を解消するために，5 μm 径のビームで定量分析点とその直近の補正用分析点の 2 点を分析することで，Na 損失を補正する手法を提案した．しかし，その 2 点間でも Na の減衰率の違いが見られることから，複数の補正用分析点のデータを基に，もっとも減衰率が近い補正用データを用いて補正することを推奨しており，分析点が確保できない試料にはやはり不向きであると思われる．このように，これまでの研究によって，様々な手法が提案されてきたが，現実に即した簡便な手法の確立が必要である．本論では，様々なタイプの試料を用いて，Na 損失を最小限にとどめる分析条件を見出し，その妥当性を議論する．

Ⅲ．手　　法

本研究では，以下の 7 試料を用いた．(1) Lipari 黒曜石（イタリア），(2) Edziza Sheep Track テフラ（カナダ），(3) Laki1978 年噴火降下火山灰（ハワイ），(4) Old Crow テフラ（給源不明：アラスカ－カナダ・ユーコン州に分布），(5) 屈斜路火砕流 IV HP スコリア（北海道），(6) 有珠 1663 年噴火降下軽石（北海道），(7) 支笏降下軽石　A タイプ（北海道）．これらの試料はいずれも石基鉱物が殆ど晶出していない．ちなみに，試料 (1)～(4) については，INTAV の火山ガラス分析条件検証プロジェクトにより提供された試料である（Kuehn et al., 2011）．これら試料について研磨薄片を作成し，カーボンコーティングを行なった．分析は，北海道大学理学部所有の

波長分散型 EPMA（JXA-8800R：4 分光器付属（TAP・TAP・PET・LIF）を用いて行なった．測定元素と分光結晶の組み合わせは次のように設定した．

分光結晶　TAP：Na・Mg・Si・Al，PET：K・Ca・Ti・P，LIF：Fe・Mn

測定時間　ピーク：10-60 秒，バックグラウンド：5-30 秒

Na については後述するように 30 秒以内に計測を終了するように設定した．全ての分析に ZAF 補正を適用した．

Ⅳ．結果と考察

1．X 線強度の時間変化

Figure 1 に，Lipari の黒曜石の 10 nA・7 nA・5 nA における Na・Si・K の X 線強度の時間変化を示す．Na 損失は，全ての電流条件において起きており，ビーム径が小さいほどその傾向が強く，30 μm 径になると減衰は見られない（Fig. 1a）．しかし，電子ビーム照射後 30 秒以内に注目すると，どのような条件においても Na は減衰しておらず，安定した X 線強度が出ていることが分かる．

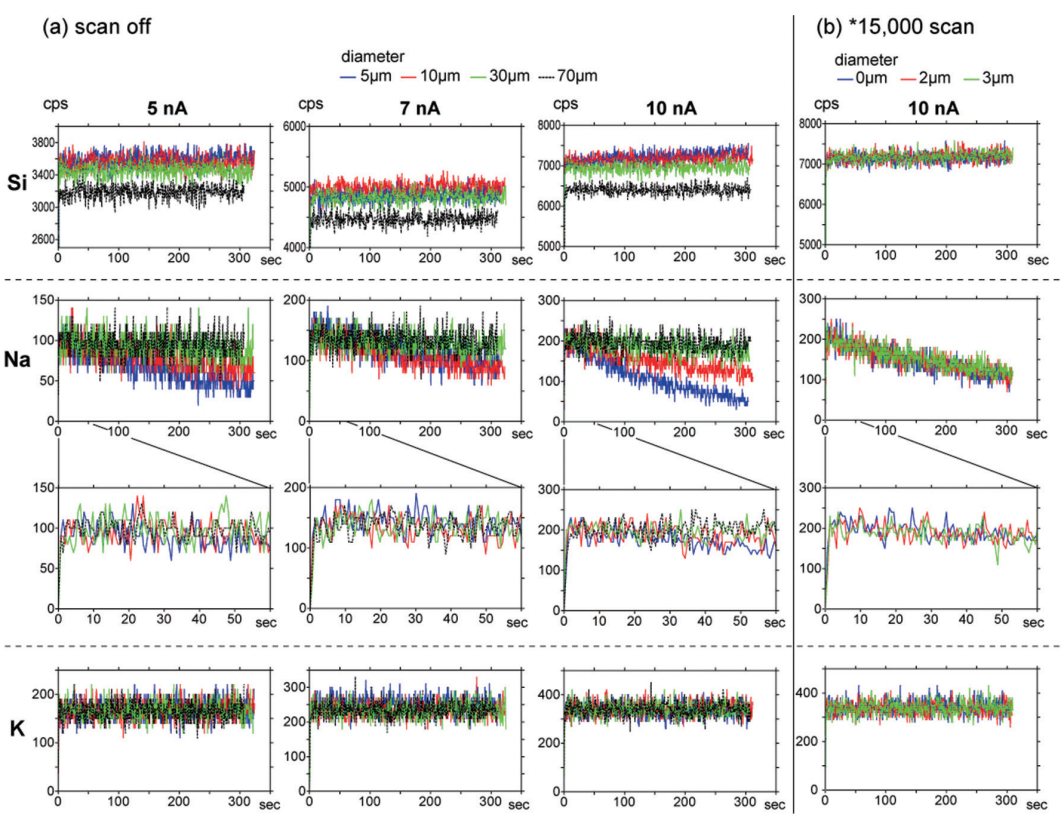

Fig. 1. Temporal changes of X-ray intensities of Na, K, Si using defocused beams. Results using raster beam of 10 μm square area are also shown.

このことから，ビーム照射後 30 秒以内に Na の計測を終了させることが重要であると考えられる．ちなみに，K はビーム径や電流値によらず一定の強度を保っており，時間変化は見られない．Si は，10 nA・5–10 μm 径ビームの条件において，時間と共に X 線強度がやや増加しており，Na 損失による増加（grow-in）が起きていると考えられるが，7 nA・5 nA の場合は増加が起きていない．また，10 nA・15,000 倍のスキャンビームでの時間変化も確認した（Fig. 1b）．ビーム径を変化させても大きな違いはなく，10 μm 径ビームと同じ傾向を示すことがわかる．

2．試料タイプの違いによる Na 損失の変化

上述した複数の試料について定量分析を行い，電流値 10 nA におけるビーム径 2 μm と 15,000 倍のスキャンビーム（10 μm 四方スキャン）の違いを検証した．ちなみに，実際の試料を分析するにあたり，10 μm 四方以上の範囲を測定することは難しいため，この 2 つの条件で比較した．また，一般に電子ビーム径は対物絞りの条件で大きく変化し，ソフトウエア上で 10 μm と選択しても実際はそれより小さくなっていることがある．スキャンビームの方が，装置および調整者に依存せず確実に 10 μm 四方の領域になるため採用した．その結果（100% 換算値）を Fig. 2 に示す．

スコリア（Laki・屈斜路 HP）おいては，ビーム径の違いによる Na の変化は見られない．一方，軽石・黒曜石では 10 μm 四方スキャンの方が Si が低く Na が高くなる傾向がみられ，ビーム径を絞ったことによる Na 損失が起きていると考えられる．黒曜石と軽石を比較すると，軽石の方がその変化量が大きい（Na_2O：0.4–0.8 wt.%；SiO_2：0.4–0.6 wt. %）．また，生データの総重量 % の違いと Na_2O 量の違いを比較すると，総重量 % の変化が大きいほど，Na 損失の程度が大きいようである（Fig. 2g）．これらは，従来の研究で指摘されているように，高シリカで含水量が多いほど減少しやすいという特徴（Kushiro, 1972；中村・宮城，1994）と調和的であり，Na 損失の影響を受けやすい軽石における分析条件を確立することが重要であるといえる．

3．電流値の違いによる Na・K・Al・Si の挙動関係

ここでは，明瞭な Na 損失が認められる有珠 1663 年噴火降下軽石と中程度の Na 損失を示す Lipari の黒曜石について，Na と他の元素（K・Si・Al）との関係を検討する．電子ビームは 15000 倍スキャンビーム（10 μm 四方領域）とし，電流値変化による定量値の変動を比較した（Fig. 3）．有珠降下軽石をみると，10 nA → 7 nA の変化により Na が高くなっており，従来の研究で指摘されているように，10 nA において Na 損失の影響があると見られる（Fig. 3 左）．また，Na の増加とともに Si は減少しているが，Al に大きな変化はない．K についてもほぼ一定である．これは，電流値増加による損失が K には起きていないこと，そして Na 損失による X 線強度の増加（grow-in）が Si のみ起きており Al には起きていないことを反映していると考えられる．しかし，7 nA → 5 nA の変化ではこれら元素の挙動が異なる．10 nA → 7 nA の変化と同様に，電流値を下げたことによって Na は増加しており，7 nA においても Na 損失の影響があることが示唆

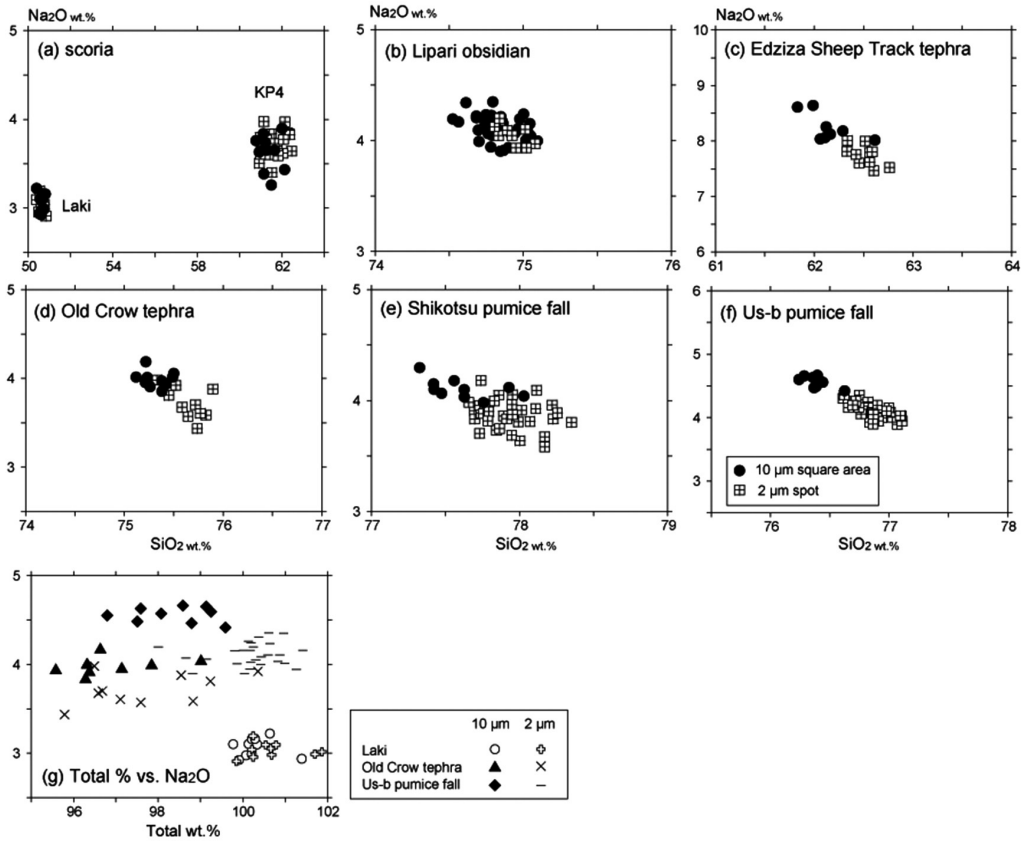

Fig. 2. SiO_2 vs. Na_2O plots of volcanic glass compositions of various types of materials. (a) scoria, (b) obsidian, and (c)-(f) pumice. Relationship between total wt.% and Na_2O content is also shown (g). Although there are no change of Na contents depending on beam diameter in scoria samples, obsidian and pumices exhibit Na migration clearly at smaller beam diameter.

される．しかし，Na の増加とともに Si も増加しており，その一方で Al と K は減少している．これらの元素挙動は，Na 損失の影響とは考えにくく，電流値を下げたことにより K・Al そのものの X 線強度が下がることで Si（そして Na）の X 線強度が増加したと思われる．実際，5 nA の Al はばらついており，P/B 比が低くなっている可能性が考えられる．この特徴は Lipari の黒曜石にも現れている（Fig. 3 右）．10 nA → 7 nA の変化においては 4 元素に大きな変化は認められない．しかし 7 nA → 5 nA の変化においては，有珠降下軽石と全く同じ挙動を示している．このことからも，7 nA → 5 nA の変化においては，Na 損失の影響が軽減されるだけでなく，他元素の X 線強度の低下に伴う変動も同時に起きている可能性が示唆される．

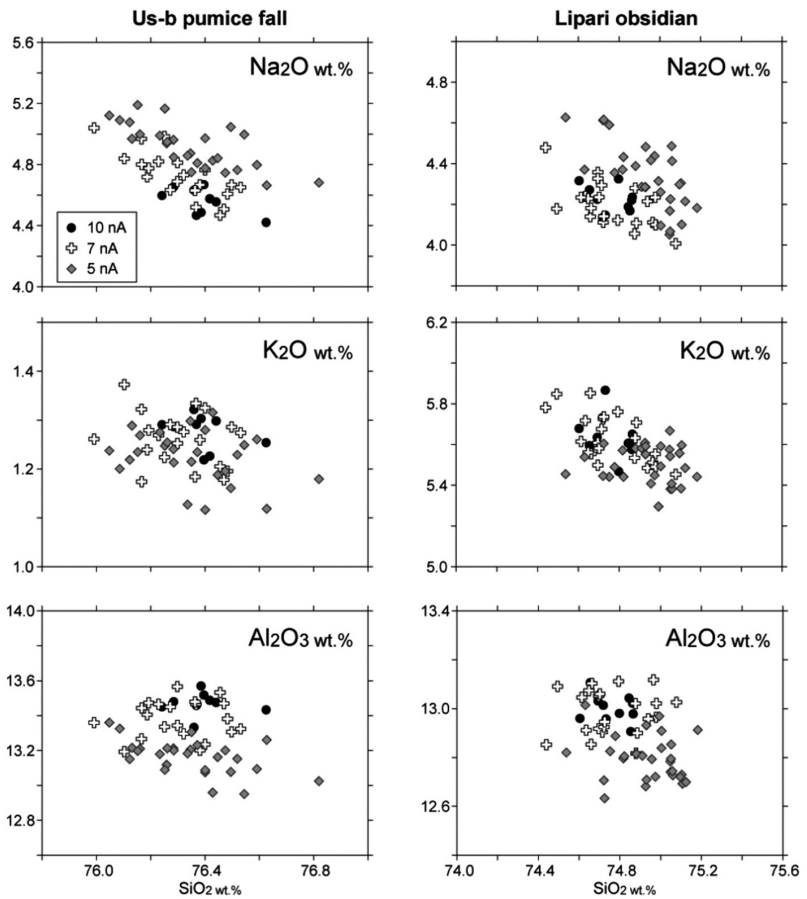

Fig. 3. Comparison among the quantitative results of volcanic glass compositions at various beam currents (10, 7, and 5 nA) with raster scanning (10 μm square area). (a) Usu 1663 pumice fall; (b) Lipari obsidian.

4．分析条件の提案

以上の結果より，10 μm 四方領域の分析では 15 kV・7 nA が最適であると考えられる．推奨される測定条件を Table 1 にまとめた．この条件であれば，総分析時間が約 330 秒で，Ti・Fe・Mg といった流紋岩質ガラスにおける微量元素において標準偏差を約 20% 以内（Lipari 黒曜石を除くと 15% 以内）に抑えることが可能である（Table 2）．また，試料（1）～（4）の分析結果と XRF データを比較すると，K はやや高いが，それ以外はほぼ等しい．従って，この推奨分析条件は十分妥当であるといえる．但し，Lipari 黒曜石における 30 μm 径ビームのデータから分かるように，推奨条件においても Na 損失が起きている可能性がある．従って，本推奨条件で求められた Na については，細かい議論に用いるべきではないと思われる．

Table 1. Recommended condition for volcanic glass analysis using WDS-EPMA.

Elem.	Cryst.	Peak (s)	BG (s)	No of BG	Order
Na	TAP	10	10	2	1
Si	TAP	30	10	2	1
K	PET	15	5	2	1
Fe	LIF	45	20	2	1
Mg	TAP	60	30	2	2
Al	TAP	30	30	2	2
Ca	PET	20	10	2	2
Mn	LIF	45	20	2	2
Ti	PET	60	30	2	3
P	PET	30	10	2	4

15 kV Accelerating voltage
7 nA Probe current
10 μm square raster scanning beam

Table 2. The representative compositions of volcanic glasses determined by WDS-EPMA at the recommended condition in this study. Recommended values determined by XRF as well as the composition of Lipari obsidian glass using 30 μm diameter beam (without Na migration) are also shown.

EPMA data													
Sample		SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	total	n
Us-b	ave.	76.32	0.14	13.45	1.88	0.14	0.25	1.84	4.70	1.24	0.04	100.0	10
	dev.	0.12	0.02	0.07	0.05	0.02	0.01	0.05	0.15	0.05	0.04		
	%	0.2	13.7	0.5	2.6	16.2	3.8	2.5	3.1	3.7	90.8		
Lipari	ave.	75.36	0.059	12.64	1.53	0.07	0.04	0.72	4.14	5.48	0.02	100.0	20
	dev.	0.12	0.015	0.09	0.04	0.01	0.01	0.03	0.10	0.07	0.02		
	%	0.2	26.1	0.7	2.4	21.1	21.3	4.7	2.4	1.2	149.1		
EST	ave.	62.70	0.23	17.21	4.58	0.13	0.12	1.08	8.22	5.69	0.04	100.0	18
	dev.	0.22	0.03	0.11	0.08	0.02	0.01	0.09	0.30	0.12	0.03		
	%	0.4	12.3	0.7	1.7	17.1	9.5	8.6	3.6	2.1	70.4		
Laki	ave.	50.95	3.04	12.64	14.18	0.24	5.52	9.60	2.99	0.50	0.33	100.0	19
	dev.	0.18	0.04	0.09	0.11	0.02	0.05	0.10	0.11	0.03	0.05		
	%	0.4	1.4	0.7	0.8	9.0	0.8	1.1	3.6	6.0	13.4		
Old-C	ave.	75.77	0.30	12.45	1.66	0.06	0.29	1.43	4.03	3.99	0.03	100.0	20
	dev.	0.16	0.02	0.08	0.03	0.02	0.01	0.06	0.12	0.11	0.03		
	%	0.2	6.3	0.7	1.8	33.8	5.1	4.0	2.9	2.8	81.4		
Lipari-30 μm	ave.	74.40	0.05	12.92	1.48	0.07	0.03	0.71	4.41	5.91	0.00	100.0	
XRF bulk data*													
Lipari		74.91	0.08	13.29	1.55	0.07	0.04	0.75	4.15	5.16	0.01	100.0	
EST		62.16	0.23	18.01	4.63	0.13	0.12	1.11	8.25	5.31	0.05	100.0	
Laki		50.31	3.14	13.10	14.36	0.23	5.36	9.77	2.92	0.47	0.35	100.0	
Old-C		75.65	0.32	13.04	1.67	0.06	0.29	1.46	3.71	3.71	0.07	100.0	

n：Number of analysis, EST：Edziza Sheep Track, Old-C：Old Crow.
*：XRF data are referred from Kuehn et al. (2011).
% = deviation/average*100

V. ま と め

今回，波長分散型EPMAを用いて，火山ガラス組成分析の条件を検証した結果，以下のことが明らかになった．

１．ビーム径30 μmでは，10 nA・7 nA・5 nAのいずれの条件でもNa損失は起きないが，10 μm以下の場合はNa損失は避けられない．しかし，電子ビーム照射後30秒間は，どの条件もNa損失が殆ど起きておらず，電子ビーム照射後30秒以内にNaの計測を終わらせることで，Na損失を軽減させることができる．

２．低Siの苦鉄質ガラスに比べ，高Siの流紋岩質ガラスの方がNa損失が起きやすい．また，黒曜石より軽石の方が損失の程度が大きく，含水量が多い試料ほどNaが損失しやすいことを反映していると思われる．

３．10 μm四方領域の分析において，電流値10 nA → 7 nAでは，Na損失の軽減によるSiの減少が起きているが，電流値7 nA → 5 nAでは，Na損失の軽減に加えてK・AlのX線強度低下に伴う定量値の変動が起きている可能性がある．

４．今回の検討の結果，火山ガラスのEPMA分析の条件は，15 kV・7 nA（10 μm四方領域のスキャン，Naは照射開始30秒以内に計測終了）が推奨される．この条件であれば，石基鉱物の多い試料や細かく発泡した試料，そして斑晶鉱物中のメルトインクルージョンなど，さまざまな産状の試料に対応でき，かつ補正作業等の手間がかからない点で非常に簡便な手法である．但しNaについてはビームダメージによる損失が起きている可能性があるため，細かい議論には用いるべきではない．

謝辞　本研究を進めるにあたり，北海道大学の栗谷豪氏には有益なご助言をいただいた．北海道大学の野村秀彦氏・中村晃輔氏には試料作成に協力していただいた．以上の方々に深く感謝致します．

文　献

Kuehn, S.C., Froese, D.G. and Shane, P.A.R., 2011. The INTAV intercomparison of electron-beam microanalysis of glass by tephrochronology laboratories: Results and recommendations. Quaternary International, 246, 19-47.

Kushiro, I., 1972. Effect of water on the composition of magmas formed at high pressures. Journal of Petrology, 13, 311-334.

Lineweaver, J.L., 1962. Oxygen outgassing caused by electron bombardment of glass. Hournla of Applied Physicis, 34, 1786-1791.

Matsumoto, A., Nakagawa, M., Amma-Miyasaka, M. and Iguchi, M., 2013. Temporal variations of the petrological features of the juvenile materials during 2006 to 2010 from Showa crater, Sakurajima volcano, Kyushu, Japan. Bulletin of Volcanological Society of Japan, 58, 191-212.

Morgan, VI G.B. and London, D., 1996. Optimizing the electron microprobe analysis of hydrous alkali aluminosilicate glasses. American Mineralogist, 81, 1176-1185.

中村美千彦・宮城磯治，1994．ガラスの EPMA 分析における Na-loss に対する含水量の効果．火山学会秋季大会予稿集．

Nielsen, C.H. and Sigurdsson, H., 1981. Quantitative methods for electron microprobe analysis of sodium in natural and synthetic glasses. American Mineralogist, 66, 547–552.

野口聡・森下知晃・寅丸敦志，2006．EPMA を用いたガラスの微小領域分析時の Na 損失に対する補正について．岩石鉱物科学，33，85–95．

Portnaygin, M., Hoernle, K., Plechov, P., Mironov, N. and Khubunaya, S., 2007. Constraints on mantle melting and composition and nature of slab components in volcanic arcs from volatiles（H_2O, S, Cl, F）and trace elements in melt inclusions from the Kamchatka arc. Earth and Planetary Science Letteres, 255, 53–69.

Santacroce, R., Cioni, R., Marianelli, P., Sbrana, A., Sulpizio, R., Zanchetta, G., Donahue, D.J. and Joron, J.L., 2008. Age and whole rock-glass compositions of proximal pyroclastics from the major explosive eruptions of Somma-Vesuvius: a review as a tool for distal tephrostratigraphy. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 177, 1–18.

Spray, J.G. and Rae, D.A., 1995. Quantitative electron-microprobe analysis of alkali silicate glasses: a review and user guide. Canadian Mineralogist, 33, 323–332.

Takeuchi, S. and Nakamura, M., 2001. Role of precursory less-viscous mixed magma in the eruption of phenocryst-rich magma: evidence from the Hokkaido-Komagatake 1929 eruption. Bulletin of Volcanology, 63, 365–376.

Vassamillet, L.F. and Caldwell, V.E., 1969. Electron-probe microanalysis of alkali metals in glasses. Journal of Applied Physics, 40, 1637–1640.