講座

テフラ学 (第 5 回) : 火山ガラスの 主成分元素組成とテフラ層の対比

長 橋 良 隆^{*1, a}・片 岡 香 子^{*2}

キーワード：テフラ層，火山ガラス，EPMA，主成分元素組成，対比

I. は じ め に

テフラ層が相互に対比できたことの感動や，テフラ層対比に基づく研究の進展あるいは新たな研究が展開できることの期待感は，町田 (1977) の「火山灰は語る」がまさに語っている。始良 Tn 火山灰 (町田・新井, 1976; AT) ほどの広域テフラ層の発見でなくとも，自らの研究資料に基づいてテフラ層を相互に対比したことがある人であれば，町田 (1977) のように追体験したであろう。また，テフラ層が相互に対比できることや広域テフラ層の発見は，テフラ研究者としての醍醐味を味わうのみならず，結果そのものが関連分野にも大きな影響を与える。

地質時代のテフラ層を相互に対比するということを丁寧にいうと，異なる地点のテフラ層が同じ時期の爆発的噴火活動に由来する産物と同定し，なおかつ地質学的にほぼ同時に堆積したものと認定できることである。給源近傍から遠隔地まで野外で途切れることなく追跡できれば，相互に対比できることは明らかであるが，テフラ層が欠けることなく側方へ連続することは一般的には望めない。

それでは，実際のテフラ層対比はどのようにして行われているのか。例えば，野外やボーリングコアにおけるテフラ層の層相とルーペによる構成粒子の観察，さらに上・下位層を含むテフラ層の層序関係などから，つまり一次記載の段階でも相互に対比を行える場合がある。もちろん，ある限られた堆積盆地内においても，類似する層相や構成粒子の特徴を示すテフラ層は複数出現する

が，それぞれのテフラ層の層相上の特徴をきちんと把握し，テフラ層の層序関係を組み合わせることで検討すれば，かなりの枚数のテフラ層が相互に対比できる。しかし，野外とルーペによる観察を主とする方法では，より多くのテフラ層が対比できることや異なる堆積盆地間のテフラ層が対比できることの根拠として弱いと捉えられ，他者を説得する他の資料を揃えることが求められる。そのため資料として，顕微鏡によるテフラ粒子の観察 (本講座第 4 回「テフラと火山碎屑堆積物を構成する粒子の形態と組成」) の他に，テフラ粒子の岩石学的特徴がよく利用される。

テフラ層を特徴づける岩石学的検討には，様々な手法があり，それぞれに長所や短所がある。具体的な手法については，日本第四紀学会編 (1993) や町田・新井 (2003) によく整理されているので，それらの概要や手法に言及することはしない。ここでは，電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) 分析による火山ガラスの主成分元素組成分析とテフラ層対比の実際について述べる。これを取り上げる理由は，火山ガラスはテフラ層の主たる構成粒子であり，狭義のマagma (メルト) の主成分元素組成は岩石学・火山学の基本的情報として不可欠であること，テフラ層対比の根拠としてよく利用されていること，いまや EPMA は各研究機関に 1 台は導入されているからである。

II. EPMA 分析

EPMA 分析において，元素分析のために電子顕微鏡

2013 年 7 月 22 日受付，2014 年 3 月 22 日受理。

*1 福島大学共生システム理工学類 〒960-1296 福島市金谷川 1 番地。

*2 新潟大学災害・復興科学研究所 〒950-2181 新潟市西区五十嵐 2 の町 8050。

*a Corresponding author : nagahashi@sss.fukushima-u.ac.jp

に備える検出器は2種類ある。一つは波長分散(WDS)型検出器であり、もう一つはエネルギー分散(EDS)型検出器である。簡単にそれぞれの特徴を述べると、WDS型検出器は、特性X線スペクトルの分解能が高く、高いS/Nをもつ。そのため、主成分元素だけでなく、微量成分元素の定量も可能である。その反面、比較的高い照射電流を必要とするので、試料に与える損傷が大きく、電子線照射時間とともにアルカリ元素の計数値が漸減する。また、1つの検出器につき1元素の定量であり、多チャンネル化による多元素の同時分析を実現しているが、主成分9元素を同時には行えない。一方、EDS型検出器は特性X線の分解能はWDS型検出器より劣るが、多元素を同時に定量分析できることが最大の利点である。また、検出感度が高いため、WDS型に比べると照射電流を1桁程度下げることができ、電子線照射による試料の損傷が分析値に与える影響もほとんどないとされる。ただし、S/Nが低いため検出限界はWDS型検出器より劣り、元素の含有量にもよるが、測定精度も一桁程度低いとされる。

福島大学では、汎用型の走査電子顕微鏡とEDS型検出器を組み合わせ分析を行っている。分析方法と分析装置の詳細については、長橋ほか(2003)に記述しているが、2009年12月にアナライザーとEDS型検出器をオックスフォード社製INCA x-act・SDD(Silicon Drift Detector)タイプ検出器に更新した。また、補正方法は、アナライザーによる通常の補正に加えて、標準となる天然の火山ガラスを6試料準備し、その蛍光X線分析による分析値を真の値と見なし、EDS分析値を補正する方法を行っている(長橋ほか, 2003)。なお、長橋ほか(2003)以降、安山岩組成の火山ガラスに対応するため、日本電子製のCs人工ガラス($\text{SiO}_2=56.90\text{ wt.}\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3=17.54\text{ wt.}\%$, $\text{MnO}=0.65\text{ wt.}\%$, $\text{MgO}=8.69\text{ wt.}\%$, $\text{CaO}=6.23\text{ wt.}\%$)を補正のための標準ガラスとして加えている。

図1は2003~2012年にEDS分析を行った始良Tn(AT)火山灰の生の分析値と補正後の分析値である。図1でのプロット1点は、その日に分析した値10数個の平均値であり、合計62日分のデータとなる。図1-aをみると、値が徐々にあるいは急に変化していることが分かる。まずはこの期間に分析装置に発生した大きな出来事を振り返る。

2003年6月: EDS感度不良・分解能悪化

2003年9月: EDS検出器窓の交換

2005年3月: スペクトル分解能悪化

2007年12月: 建物耐震化工事に伴う装置移動のため

EDS検出器取り外しと再取り付け

2008年4月: 建物耐震化工事終了に伴う装置移動のため

EDS検出器取り外しと再取り付け

2009年5~7月: アナライザー付属PCとHDD交換

2009年12月: SDDタイプのEDS型検出器に更新

2011年3月: SEM本体の高圧ケーブル、高圧タンク、電子銃の交換

図1-aの生の分析値の変化時期は、以上の大きな出来事とほぼ対応している。すなわち、2003年はEDS検出器窓の交換、2007年末から2008年4月にかけては建物改修に伴う装置移動とEDS検出器取り外し、2009年末はEDS検出器の更新にあたる。これらの時期には、アルカリ元素(とくに Na_2O)の値の落ち込みと、それに伴う SiO_2 値の上昇が顕著である。一方、2006年から2007年にかけての値の変化は、急激な変化ではなく、徐々に変化し、その傾向が2009年まで続いている。これは装置全体の状態変化と言えるが、とくにEDS型検出器の経年に伴う変化によるところが大きいだろう。

次に、長橋ほか(2003)の方法を適用した補正後の値の変化をみると(図1-b)、先ほどみた生の分析値の変化にもかかわらず、補正後の値の変化が小さいことがわかる。生の分析値の変化が激しい時期であっても、補正後の値は他の時期とほぼ同程度の値となっており、再現性が良いことが分かる。ただし、 FeO^* については、補正後の値の経年変化の幅は、生の分析値とあまり変わらない。

同じ試料を分析していても生の分析値が変化する要因は、分析試料の研磨度合いや蒸着膜の厚さの違い、装置状態の経年変化、装置不調をきっかけとした装置状態の急変などがある。理想的にはその都度、アナライザーに格納するスタンダードの再取り込みを行えば、それ以前と比較しうる値となるはずであるが、スタンダードの取り込みは多元素を同時にはできない。そのため、スタンダードの再取り込みによるピーク強度の元素間バランスが変化することにより、分析値そのものの再現性を維持することが難しい場合がある。著者もスタンダードの再取り込みを何度も繰り返し試したことがあるが、アルカリ元素の Na_2O と K_2O のバランスをとることが難しく、思うような結果が得られなかった。また、一般に、装置状態の経年変化、例えば、照射電流の安定度の変化、検出器窓の汚れ、検出器半導体そのものの経年変化など、徐々に進行するトータルとしての装置状態の変化には気づかない場合がある。長橋ほか(2003)の補正方法を提

図 1 福島大学における 2003～2012 年までの始良 Tn (AT) 火山灰の生の EDS 分析値と補正後の EDS 分析値

案したのは、正確度の高い値を追求するとともに長期間にわたって装置状態を把握するため、また系統誤差をできるだけ小さくし、他の研究機関の分析結果とも比較しうる値の再現性を求めたからである。

III. 主成分元素組成による火山ガラスの対比

ここでは、実際に分析した火山ガラスの主成分元素組成を用いて、その再現性と対比について述べる。比較す

るテフラ試料は、始良 Tn (AT) 火山灰、阿蘇 4 (Aso-4) 火山灰 (町田ほか, 1985)、鬼界-葛原 (K-Tz) 火山灰 (町田・新井, 1983) の 3 層である。具体的には、琵琶湖高島沖コア試料の BT10 (AT)・BT22 (Aso-4)・BT25 (K-Tz) 火山灰層 (吉川・井内, 1991)、長野県高野層 2004 年コア試料の TKN2003 (Aso-4)・TKN2288 (K-Tz) 火山灰層 (長橋ほか, 2007)、長野県野尻湖 NJ88 コア試料の BW1021 (AT)・BW3913 (Aso-4) 火山灰

図2 始良 Tn (AT) 火山灰, 阿蘇4 (Aso-4) 火山灰, 鬼界-葛原 (K-Tz) 火山灰の対比
分析試料の詳細については本文を参照のこと。

層(野尻湖火山灰グループ, 1993)である。これらの分析値は、長橋ほか(2004a, 2007)および長橋・石山(2009)で公表している。さらに、未公表分析値であるが長野県高野層2007年コア試料のTKN2-0078(AT)火山灰層(長橋ほか, 2008)の分析値も用いた。これらの分析は各コアで行っており、分析用プレパラートの作成と研磨および分析日・分析者は各コアで異なる。

3層の補正後の値を SiO_2 -酸化物図にプロットした(図2)。Aso-4は、3地点(高島沖・高野層・野尻湖コア)の値が同じ領域に、同じ程度のばらつきでプロットされる。また、ATは3地点ともに SiO_2 量の幅が狭く、集中した領域にプロットされる。K-Tzは2地点(高島沖・高野層コア)のみの値であるが、ATよりも SiO_2 量がやや多く、ATと一部が重なってプロットされる。これらの3層のプロットがそれぞれで重なることは、採取地点・分析者・分析日などが異なっても、系統誤差が小さく、再現性が良いことを示している。

Aso-4について詳しくみると、 SiO_2 量にやや幅があること、CaO量に違いがあり2つのグループに分かれることは、3地点とも共通している。Aso-4の SiO_2 量

表1 始良 Tn (AT) 火山灰, 阿蘇4 (Aso-4) 火山灰, 鬼界-葛原 (K-Tz) 火山灰の火山ガラス化学組成の平均値と標準偏差

Oxide (wt.%)	AT		Aso-4 (1)		Aso-4 (2)		K-Tz	
	mean	s.d.	mean	s.d.	mean	s.d.	mean	s.d.
SiO_2	77.27	0.29	70.88	0.37	71.85	0.37	77.82	0.33
TiO ₂	0.18	0.09	0.45	0.09	0.46	0.11	0.25	0.11
Al_2O_3	12.82	0.13	15.69	0.17	15.25	0.23	12.51	0.17
FeO*	1.35	0.16	1.90	0.22	1.72	0.21	1.18	0.15
MnO	0.05	0.07	0.09	0.10	0.09	0.09	0.05	0.07
MgO	0.16	0.06	0.49	0.11	0.36	0.09	0.20	0.09
CaO	1.22	0.09	1.59	0.11	1.16	0.11	1.13	0.10
Na_2O	3.46	0.15	4.57	0.14	4.46	0.11	3.44	0.18
K_2O	3.50	0.12	4.34	0.13	4.66	0.17	3.42	0.08
N=	60		40		12		41	

に幅があることや、CaO量やFeO*量が異なる2つのグループに分かれることは既に知られている特徴である(奥村, 1991など)。しかし、福島大学の分析では、FeO*について異なる2グループに分離出来ていない。平均値で見ると(表1), CaO量の異なる2グループはFeO*

量も異なるので、分析点数を増やせば CaO と同様にプロット図でも区別出来るはずである。

AT と K-Tz のように、近似した主成分元素組成をもつ火山ガラスの区別は次のように考える。図 2 を見ると、K-Tz のプロットの一部は AT の領域と重なるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}^* \cdot \text{CaO}$ 量は AT よりも若干であるが、少ない領域にプロットされる。また、平均値をみても (表 1)、値そのものがプロットと同様の傾向であり標準偏差も大きく異ならないため、異なるグループと判断できる。一方、 K_2O 量は、K-Tz の SiO_2 量が AT よりやや多いためにプロット範囲がずれているように見える。しかし、 K_2O 量そのものは AT と K-Tz とともに同程度であり (表 1)、 K_2O 量からは両者を区別できない。以上のように、福島大学の分析では、AT と K-Tz の火山ガラスを多数点分析することで、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2\text{-FeO}^* \cdot \text{SiO}_2\text{-CaO}$ 図から両者を区別することができる。

では、未知の 1 試料を AT あるいは K-Tz のどちらであるか知りたい場合にどうするか。まず、比較・対照元となる AT と K-Tz の分析点数を十分に持ち合わせていることが前提となる。そのうえで、未知試料についても分析点数を増やし、未知試料の分析結果が AT あるいは K-Tz のどちらの組成範囲に属するかを比較・対照元のデータとともに慎重に検討する必要がある。また、分析値の再現性が悪い場合、あるいは確実に分析値から異同を判断したい場合は、比較・対照元の試料と未知試料の分析を同じ分析ルーチンで実施すると良い。なお、たとえば比較・対照元となる分析結果を十分に持ち合わせていても、未知試料の火山ガラスの分析点数が少なければ、テフラ層の対比ができないのは当然である。

以上のことは、火山ガラスの主成分元素組成から、物質としての異同を判断する場合であり、実際のテフラ層対比は火山ガラスの主成分元素組成のみからは行わない。

IV. テフラ層対比の実際

テフラ層の構成粒子のほとんどが火山ガラスからなり、その他に特徴となる鉱物がほとんど含まれない場合、火山ガラスの主成分元素組成からテフラ層の対比を検討することは有効である。しかし、テフラ層対比の多くは、層相の特徴と岩石学的特徴、テフラ層序と年代学的資料とを組み合わせることで実施されている。黒川 (2005) は、テフラ層対比の着眼点と実践的な方法について丁寧記述しているので、ぜひ参照していただきたい。

ここでは、数値年代や微化石の生層準などの年代学的

資料を含む総合的検討によるのではなく、テフラ層対比の岩石学的検討について考える。まず、いまのところ、どんなテフラ層でもこれをやれば対比できるという唯一無二の方法はなく、複数の項目を組み合わせる検討するのが実際である。テフラ層対比のための決定的な分析方法を模索する努力はあつてしかるべきだが、著者らはテフラ層の対比にかかる労力はできるだけ少ない方が良いと考えている。それでもテフラ層対比は容易でない。また、テフラ層を火山学的あるいはマグマ学的にも検討したい、あるいは他者が利用できる資料の蓄積として最低限の項目は揃えておきたいといった場合に、必要な項目とは何か。それは、構成粒子・マフィック鉱物の組み合わせや個数比、火山ガラスの形態、火山ガラスの主成分元素組成である。火山ガラスの屈折率もこれに加えるべきものの一つであり、テフラ層の対比によく利用されている。しかし、火山ガラスの屈折率によるテフラ層対比の検討も、先に述べた火山ガラスの主成分元素組成による検討と同様に、1 片ごとのデータがわかるような屈折率の値分布 (例えば、屈折率のヒストグラムなど) により行うのが基本であり、屈折率のレンジやモード値のみの提示や検討では十分でない場合がある。また、化学組成や含水量によって値が変化する火山ガラスの屈折率は、同じ屈折率を示したとしても、主成分元素組成が必ずしも一致するとは限らないことに注意が必要である (長橋ほか, 2004b)。火山ガラスの主成分元素組成は、対比の検討の項目 (元素) が増えるというだけでなく、いまや EPMA 分析は、屈折率測定の間断効率性と大きく変わらないことも利点であろう。

実際のテフラ層対比は、対比候補のテフラ層についてのみ分析を行うのではなく、調査対象としている地域のテフラ層の層相と層序を明らかにした上で、できるだけ多くのテフラ層について系統的に分析を実施するのが良い。テフラ層対比についての検討は、これらの分析項目の内容が一致あるいは近似するものを取り出すのであるが、それを層序学的に相互に比較・検討するのが良い。その最大の利点は、類似する性質を持つテフラ層の対比を見誤らないことと、より多くのテフラ層が対比できる可能性が高まることにある。

また、給源近傍の火砕流堆積物と遠方テフラ層とを対比する場合は、層相が全く異なるため、その対比の論証はより慎重になされるべきである。1.8~1.6 Ma の 3 層の広域テフラ層 (穂高-Kd39・恵比須峠-福田、大峰-SK110 テフラ層) について、給源近傍の火砕流堆積物と遠方テフラ層とが対比できたのは、近接した層位にある

3層の岩石学的特徴がそれぞれ異なり、その層序関係が給源近傍でも遠方地でも同様に認められたことが大きな根拠となっている(長橋ほか, 2000)。

引用文献

- 黒川勝己(2005) テフラ学入門—野外観察から地球環境史の復元まで—, 205 p, 地学団体研究会.
- 町田 洋(1977) 火山灰は語る, 249 p, 蒼樹書房.
- 町田 洋・新井房夫(1976) 広域に分布する火山灰—始良 Tn 火山灰の発見とその意義—. 科学, 46, 339-347.
- 町田 洋・新井房夫(1983) 鬼界カルデラ起源の新広域テフラと九州における更新世後期大火砕流の噴出年代, 火山, 28, 206.
- 町田 洋・新井房夫(2003) 新編 火山灰アトラス [日本列島とその周辺], 336 p, 東京大学出版会.
- 町田 洋・新井房夫・百瀬 貢(1985) 阿蘇4火山灰—分布の広域性と後期更新世指標層としての意義—. 火山, 30, 49-70.
- 長橋良隆・石山愛子(2009) 長野県野尻湖底ボーリング(NJ88) コア試料の編年の再構築とテフラ層の火山ガラス化学組成, 野尻湖ナウマンゾウ博物館研究報告, no. 17, 1-57.
- 長橋良隆・里口保文・吉川周作(2000) 本州中央部における鮮新-更新世の火砕流堆積物と広域火山灰層との対比および層位噴出年代, 地質学雑誌, 106, 51-69.
- 長橋良隆・吉田武義・中井聡子・奥平敬元(2003) XRF 分析との比較によるテフラガラス片のEDS分析結果の評価と補正, 第四紀研究, 42, 265-277.
- 長橋良隆・吉川周作・宮川ちひろ・内山 高・井内美郎(2004a) 近畿地方および八ヶ岳山麓における過去43万年間の広域テフラの層序と編年—EDS分析による火山ガラス片の主要成分化学組成—. 第四紀研究, 43, 15-35.
- 長橋良隆・吉川周作・宮川ちひろ・内山 高・里口保文(2004b) 火山ガラスの主要成分含有量と屈折率との関係, 第四紀研究, 43, 345-352.
- 長橋良隆・佐藤孝子・竹下欣宏・田原敬治・公文富士夫(2007) 長野県, 高野層ボーリングコア(TKN-2004)に挟在する広域テフラ層の層序と編年, 第四紀研究, 46, 305-325.
- 長橋良隆・高橋敦子・佐藤孝子・田原敬治・公文富士夫(2008) 火山ガラスの化学組成に基づくボーリングコア間の対比—高野層 TKN2004 コアと TKN2007 コアの例—. 日本第四紀学会講演要旨集, no. 38, 104-105.
- 日本第四紀学会編(1993) 第四紀試料分析法, 1 試料調査法, 77 p; 2 研究対象別分析法, 556 p, 東京大学出版会.
- 野尻湖火山灰グループ(1993) 野尻湖の湖底ボーリング試料 NJ88 の火山灰層, 野尻湖発掘調査団編著「中部日本における最終氷期の古環境—野尻湖底ボーリングコア分析—」, 地団研専報, no. 41, 1-26.
- 奥村晃史(1991) 火山ガラスの主成分組成に基づくテフラの対比-EPMA, 月刊地球, 13, 169-174.
- 吉川周作・井内美郎(1991) 琵琶湖高島沖ボーリングコアの火山灰層序, 地球科学, 45, 81-100.

Tephrology (part 5) : Major element composition of volcanic glass shards and tephra beds correlation

Yoshitaka Nagahashi^{*1, a} and Kyoko S. Kataoka^{*2}

Keywords : tephra bed (layer), volcanic glass shards, EPMA, major element composition, correlation

*1 Faculty of Symbiotic Systems Science, Fukushima University, 1 Kanayagawa, Fukushima, 960-1296, Japan.

*2 Research Institute for Natural Hazards and Disaster Recovery, Niigata University, 8050 Ikarashi 2, Nishi-ku, Niigata, 950-2181, Japan.

*a Corresponding author : nagahashi@sss.fukushima-u.ac.jp