

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

安田 敦*

(2010年8月2日受付, 2011年3月8日受理)

FT-IR Micro Reflectance Measurements of Water Content in Melt Inclusions

Atsushi YASUDA*

A technique based on micro reflectance spectroscopy using a vacuum Fourier Transform infrared (FT-IR) spectrometer has developed for the quantitative measurement of dissolved water in melt inclusions in phenocrysts. The technique is superior in sample preparation to the conventional transmission method, which requires doubly polished samples with known thickness. Four synthesized glass samples with H₂O contents ranging 1.17 to 4.05 wt% were examined in this study. A linear correlation between the logarithm of reflectance intensities around 3650 cm⁻¹ by H-bearing species and the water content of the glasses is obtained. At the lateral resolution of 30 μm, the precision of the measurement caused by random error is 0.23 wt% (1σ), and the value is low enough to apply the technique to the measurement of dissolved water in melt inclusions. A method which corrects possible contamination of inclusion spectra by the olivine host is also proposed.

Key words: FTIR, reflectance measurement, melt inclusion, olivine contamination

1. はじめに

揮発性成分は火山噴火をコントロールする主要な要素の一つであり、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は、噴火現象の定量的理解のために欠かせない。マグマ溜まりや火道を上昇するマグマ中の揮発性成分量を斑晶ガラス包有物や石基ガラスから読み出して、マグマの上昇速度や噴火様式変化と揮発性成分量との関係を議論するなど、火山噴火の研究においては、これらのガラス中の揮発性成分を定量分析する必要に迫られる機会が多い(例えば、Roggensack *et al.*, 1997; Metrich *et al.*, 2001)。

火山噴出物の定量分析にこれまでしばしば利用されてきた Fourier transform infrared (FT-IR) 透過法分析は、試料中を通過する赤外光の吸収量を測定する分析方法で、非破壊かつ高精度でガラス中の水や二酸化炭素の定量が行える(例えば、Stolper, 1982; Dixon *et al.*, 1995)。しかしながら、透過光の強度を測定して定量分析を行うためには、非常に薄い両面研磨片(厚さ数 10 μm)を分析試料として準備しなければならず、壊れやすい斑晶ガラス包有物や石基ガラスの分析は容易ではなかった。この

ため、電子線マイクロプローブによる微小領域の組成分析にくらべて測定の数居が高く、H₂O量を含むデータセットでマグマの組成変化を議論した例は未だ限定的である(例えば、Bureau *et al.*, 1998; Luhr, 2001; Saito *et al.*, 2001; Wallace, 2005)。

一方、反射法による FT-IR 分析は、試料表面で反射してくる反射光を検出器に導いて分光分析を行う方法である。赤外光をガラスのような透明な試料に照射すると、大部分の光エネルギーは透過するが、一部は表面で反射したり散乱したりする。屈折率 1.5 程度の火山ガラス試料に空気あるいは真空中から光を入射した場合には、照射したエネルギーのおよそ 5% が反射される。光の反射は試料と光(電磁波)の相互作用のため、光のもぐり込みの深さは光の入射角度、波数、試料の屈折率に依存するが、通常、1~数 μm である(Grzechnik *et al.*, 1996; 田隅, 1994)。反射法は、透過法のような両面研磨試料が不要であることや試料の厚さ測定が不要なことなど、試料準備の面で透過法よりもすぐれており、多数の試料を簡便に分析するには有効な方法と提案されている(Grzechnik *et al.*, 1996; Moore *et al.*, 2000; Hervig *et al.*, 2003)。しか

* 〒113-0032 東京都文京区弥生 1-1-1
東京大学地震研究所物質科学研究部門
Earthquake Research Institute, Univ. Tokyo, Yayoi
1-1-1, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0032, Japan

Corresponding author: Atsushi Yasuda
e-mail: yasuda@eri.u-tokyo.ac.jp

しながら、得られる信号強度が透過法と比べると著しく低く、比較的大きな対象でしか十分な分析精度を確保できないため、天然試料の解析に用いた例としては石基ガラス(例えば, Larson, 2008)などに限定されており、珪晶ガラス包有物のような微小領域分析には適用されていなかった。本研究では、バックグラウンドノイズの低減のために光路を真空にした真空型顕微赤外 FT-IR を用いるとともに、積算時間を増やすなど分析条件を整えることによって、珪晶ガラス包有物の反射法分析を初めて実現した。本報では、分析手法について紹介するとともに、現時点での分析誤差や珪晶ガラス包有物測定における課題について述べる。

2. 顕微 FT-IR システムの概要

本研究では、東京大学地震研究所に設置されている真空型顕微赤外 FT-IR 分光光度計(日本分光製 FT-IR-660 plus (光源+干渉計)と IRT-30VC (顕微ユニット+検出器)を組み合わせたもの)を使用した。光源は高輝度セラミック光源、ビームスプリッターは Ge/KBr、検出器はミッドバンド MCT 検出器、顕微分析のための 32 倍カセグレン対物鏡(開口角 45 度)を備えている。分析領域は、対物カセグレン鏡と MCT 検出器の間に置かれたアパーチャと呼ばれる絞り機構を使って、一辺が 1 μm 単位の矩形に設定できる。また、CCD カメラと 20 倍の光学レンズが顕微システムに組み込まれており、アパーチャによって制限された分析領域を、PC を介して可視光による全体画像上に重ねて表示できる。分析試料は PC 制御の XYZ 三軸移動ステージ上に置いてあり、試料室を排気後もモニター上で試料を観察しながら分析位置を自在に選ぶことができる。

測定は、900–7000 cm^{-1} の波数範囲、4 cm^{-1} の波数分解能、20 \times 20 μm から 100 \times 100 μm のアパーチャサイズ範囲で行い、cos 関数をアポダイゼーション関数として用いてインターフェログラムの処理を行った。測定は、シグナル/ノイズ比(S/N)に対する積算回数の影響を調べるために、128 回から 2048 回の積算を行った。測定に要する時間は、2048 回積算の場合で約 25 分である。反射スペクトルの取得は、赤外光の反射率が高い金蒸着板(98.3%; 藤岡, 1967, p 36–43)をリファレンスとして用い、試料と交互に測定して行った。

このシステムの最大の特徴は、光源から検出器に到る光路すべてを、油回転ポンプを用いて 10² Pa まで排気可能なことである。排気に要する時間は光源と干渉計部分が 30 分程度、試料室と検出器部分が約 5 分である。光路を排気する直接的な利点は三つある。まず、光路内の大気に含まれる水蒸気や二酸化炭素を除去することによって

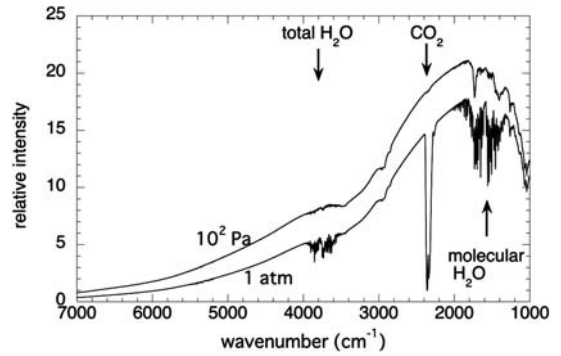


Fig. 1. Reflectance spectra of gold obtained at pressures of 1 atm (10^5 Pa) and 10^2 Pa.

Infrared absorption by water vapor (3650 cm^{-1} by the fundamental stretching vibration and 1630 cm^{-1} by the fundamental bending vibration) and carbon dioxide (2400 cm^{-1} by molecular CO_2) in the sample chamber quite reduced by evacuation.

それらの赤外吸収による影響を低減できるため、非真空型の FT-IR と比べて水蒸気と二酸化炭素測定の波数領域でのバックグラウンドノイズを極めて小さくできることである。二番目は、真空にすることによって光源部分での気体の対流による熱移動が抑制されるため、光源の温度が上昇し赤外放射量が大きくなることである。三番目は、光路内の加熱された空気の揺らぎによって赤外光が光路から外れるのを、真空にすることによって抑制できることである。二番目と三番目の要因によって、全波数領域で検出器に到達するエネルギーが増加した。加えて、光路に不活性ガスを流す方法と比べると温度変化による機器のドリフトが低減し、長時間にわたる測定でも安定したスペクトルが得られるという副次的な効果もあった。これらの相乗効果のために、光路を排気しない時と比べて S/N が大幅に改善し、微弱な赤外吸収の変化についても精度良く定量することが可能になった。

光路を排気することの有効性を示す例として、赤外領域の光に対して反射率が高い金蒸着板を測定した場合の、排気前(1 気圧)と排気後(10² Pa)の反射スペクトルを比較して示す(Fig. 1)。波数 3650 cm^{-1} 付近と波数 1600 cm^{-1} 付近の空気中の水蒸気による吸収、および、波数 2400 cm^{-1} 付近の二酸化炭素による吸収が排気によって大幅に低下するとともに、受光エネルギー量が全波数領域で高くなっており(3650 cm^{-1} では 2 倍程度)、光路を真空にすることの有効性がわかる。

3. 分析試料と FT-IR 試料作成方法

検量線の作成や反射法測定の性能評価は、天然の玄武

Table 1. Data for of transmission measurements at 3650 cm⁻¹.

sample	thickness ^{§1} (μm)	density ^{§2} (g/cm ³)	net absorbance ^{§3}	n ^{§4}	H ₂ O wt% ^{§5}
A1	66	2.79	0.861(3)	5	1.17(02)
A2	37	2.76	1.028(3)	5	2.51(08)
A3	38	2.76	1.091(4)	5	2.60(09)
A4	24	2.71	1.053(5)	5	4.05(21)

§1 Thickness determined using a digital micrometer (Mitsutoyo) with a resolution of 1 μm.

§2 Densities were measured by float/sink method in sodium polytungstate solutions with controlled density (±0.01 g/cm³).

§3 Numbers in parentheses represent 1σ of multiple measurements.

§4 Number of measurements at different positions on the same sample.

§5 H₂O wt% was determined using a transmission extinction coefficient of 72

l/mol-cm; although this value appears to be slightly higher than the reported

values for basaltic glasses (e.g. Dixon et al. 1995), its validity was tested by

Karl-Fischer titration of a glass chip corresponding to the sample A4. Numbers in

parentheses represent expected uncertainties in H₂O content of the samples

determined by error propagation of uncertainties in measuring of absorbance,

density and thickness of the samples.

岩 (SiO₂=49.7, TiO₂=1.1, Al₂O₃=17.0, FeO (total)=10.5, MgO=7.6, CaO=11.2, Na₂O=2.2 (wt%); XRF 分析値, その他の元素は微量のため省略) の粉末に純水を加えて内熱式ガス圧装置で合成した玄武岩質含水ガラスを用いて行った. この含水ガラスは, 予め FT-IR 透過法によって均質性を確認するとともに, 含水量を決定してある (Table 1). 反射法測定では, 透過法測定試料を作成したものと同一の合成試料から直径 200 μm 程度のブロック状の含水ガラス片を新たに切り出し, これらをエポキシ系接着剤 (ペトロポキシ 154) に埋め込んだものを片面研磨 (最終的にはダイヤモンドペースト 1 μm で鏡面研磨) して作成した. 試料の下面からの反射光の混入を避けるため, 透過用試料をそのまま反射法で分析することは行っていない. 試料下面からの反射光は, (1) 下面での屈折率比が高い場合 (例えばガラスと空気), (2) 上面と下面の平行度が良い場合, (3) 下面の平滑度が高い場合, (4) 試料が薄い場合, には顕著になる. このため, 両面平行研磨された透過用試料をそのまま反射光観察した場合には, 数十 μm~100 μm 厚の試料では下面反射光が干渉縞の形成によって確認された. 一方, 下面をエポキシ系接着剤でスライドガラスに貼り付けた試料では, 下面での屈折率比が低く, 上面と下面とが平行でもないため, 下面からの反射光は観察されていない. また, 天然の斑晶ガラス包有物を分析する場合にも, (1) から (4) が満たされる例は極めて稀なことと思われ, 幾つかの予備観察した試料 (かんらん石中のガラス包有物: 厚さ 15~30 μm, 斜長石中のガラス包有物: 厚さ 15~40 μm) では, 下面からの反射光は観察されなかった.

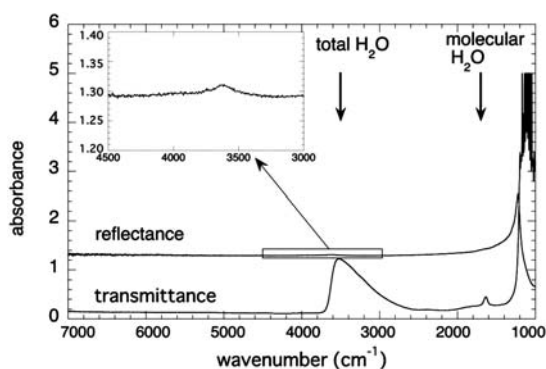


Fig. 2. Comparison of FT-IR reflectance spectrum with transmittance spectrum of hydrous basaltic glass (A3, 2.60 wt% H₂O). Aperture sizes are 50×50 μm for transmission measurement and 100×100 μm for reflectance measurement.

天然試料の分析は, 古富士火山噴出物中の斑晶ガラス包有物について行った. 斑晶ガラス包有物が噴火時に十分に急冷していると考えられる直径 3 cm 以下のスコリアをタングステン乳鉢で粗砕きした後, 篩を用いて 125-250 μm サイズの粒子を集め, その中から実体顕微鏡下のハンドピックによって, 清澄なガラス包有物を含むかんらん石斑晶と斜長石斑晶を選別し分析用の試料とした. これらの斑晶をエポキシ系接着剤に包埋したものをスライドガラスに張り付け, 1200 番の耐水研磨紙で適当なガラス包有物が観察面上に出て来るまで磨いた後, 3 μm および 1 μm のダイヤモンドペーストを用いて鏡面研磨した.

4. 結果と考察

4-1 反射スペクトルの特徴

反射法による含水ガラスのスペクトルの一例を Fig. 2 に示す. 比較のため, 同じ含水量の試料を透過法で測定した結果も併せて示す. 各波数 ν において検出器の受け取るエネルギーを $I(\nu)$ とし, リファレンス測定を添字 0, 試料測定を添字 s で表すと, 反射率は, $R(\nu) = I_s(\nu) / I_0(\nu)$ で定義される. 透過法の場合には, 試料を挟む光路での測定を添字 s で表し, 挟まない測定を添字 0 で表すと, 透過率は, $T(\nu) = I_s(\nu) / I_0(\nu)$ で定義される. この時, 光の吸収には Lambert-Beer の法則, $\log_{10}(I/I_0) = -\epsilon(\nu) cd$, が成立する ($\epsilon(\nu)$ は波数 ν における媒質のモル吸光係数, d は試料厚さ, c は媒質のモル濃度) ため, 吸光度 (absorbance) を $A(\nu) = -\log_{10} T(\nu)$ と定義し, 試料の含水量を重量濃度 C で表現すれば, $C = 18.02A(\nu) / \rho d \epsilon_w(\nu)$ の関係が成立する (田隅, 1994). ただし, ρ

は試料の密度, $\varepsilon_w(\nu)$ は波数 ν における水のモル吸光係数である. 反射法の場合には, 含水量と反射率を関連づける Lambert-Beer の法則のような直接的な関係式は存在しないが, 透過法との比較の便宜上, 反射法においても透過法と同様に吸光度を定義し, 吸光度 $A(\nu) = -\log_{10} R(\nu)$ を用いて表示することにする.

反射スペクトルにおいて, $2000\text{--}7000\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲ではほとんど吸光度が一定だが, $3300\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ 領域に 3650 cm^{-1} 付近をピークとして吸光度のわずかな上昇が見られる (Fig. 2, 拡大部分参照). この波数領域は, 透過スペクトルの場合には試料の含水量に比例して吸光度が高くなることが知られており, OH 基準伸縮振動によるものと考えられている (Stolper, 1982). 1600 cm^{-1} 付近の molecular H_2O 基準変角振動による吸収もわずかに観察できるが, 2000 cm^{-1} 以下の波数範囲はアルミノシリケート自体の構造 (Si, Al-O 結合) に起因する吸収 (Fine and Stolper, 1986) が顕著になりベースラインが大きく変化する位置のため, 小さな信号変化を定量するのは容易ではない.

反射法での OH 基準伸縮振動による 3650 cm^{-1} 付近の吸光度変化量は, 透過法によるスペクトルと比較すると著しく小さく, $1/100$ 程度にすぎない. 透過法による測定では吸光度は試料の厚さに比例するので, 試料の厚さを調整することによって, 計測に最適な大きさに吸光度変化量を調整することが可能だが, 反射法の場合にはそうした調整はできない. このため, 分析精度を向上させるには, バックグラウンドノイズをできるだけ低くして S/N を高めることが重要になる. そこで本研究のように, 光路を排気してノイズレベルを下げるが必要となる. 大気圧下と 10^2 Pa まで排気した場合とで, 含水量の異なる試料 (1.17 wt% と 4.05 wt%) を分析して得られるスペクトルがどの程度異なるかを Fig. 3 に比較して示す. 大気圧下の測定では水による吸収が 3650 cm^{-1} 付近で認められるものの, S/N が悪いため 1.17 wt% 時と 4.05 wt% 時とで吸光度の違いを定量的に議論することは困難であるが, 10^2 Pa まで排気した場合は, 1.17 wt% と 4.05 wt% での吸光度の差を明瞭に確認できる.

4-2 検量線の作成

反射率変化量から含水量を決定する方法として2つの方法が知られている. 一つ目は, 規格化した反射率変化と濃度の間に比例関係が観察されることを利用して経験的に検量線を作成する方法 (Hervig *et al.*, 2003; Moore *et al.*, 2000) であり, もう一つは, 反射スペクトルを Kramers-Kronig (K-K) 変換して吸収定数 κ を求め, これと濃度との関係を求めるという方法である (田隅, 1994, p 63–64; Moore *et al.*, 2000). 反射スペクトルを K-K 変換し

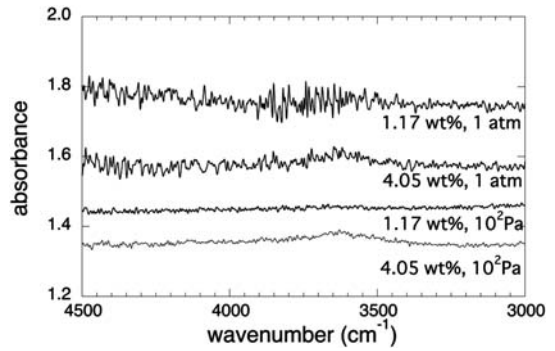


Fig. 3. Effect of evacuation on FT-IR reflectance spectra of hydrous glasses, A1 and A4. Each spectrum consisted of 128 scans from the sample using a $50 \times 50\text{ }\mu\text{m}$ aperture.

て得られる吸収定数 κ は, 透過測定 of 吸光度 A に対応しており, $\kappa = A / (9.212 \pi \nu d)$ (Moore *et al.*, 2000, 式 (5), (6) より) の関係がある. また, K-K 変換を行うことによって同時に試料の屈折率も得られるため, 試料の物性を知るという点で後者の方法はすぐれている. ただし, K-K 変換はもともと垂直入射の光に対する反射スペクトルの解析に用いられており, 今回使用したカセグレン鏡のように開口角が大きく斜め入射光成分の強い反射スペクトルを扱うためには数学的な拡張が必要である. また, K-K 変換を正確に行うためには, 十分に広い波数領域のスペクトルデータが取得されており, かつ, スペクトルの両端が水平になっている必要があるが, 今回の分析ではその条件が満たされていないため, K-K 変換による誤差を評価することが困難である. これらの理由のため, 本稿では, 経験的な定量方法である前者を採用した.

含水量の異なるガラス (Table 1) を用いて, 検量線を作成した結果を Table 2 と Fig. 4 に示す. 得られた反射スペクトルは, まずリファレンスの反射スペクトルで割り算して吸光度の形に直してから, 短波長のノイズを消すために波数領域で 25 個の単純移動平均を行った. 次に, 3150 cm^{-1} と 4400 cm^{-1} の位置を結んでベースラインを引き, 3650 cm^{-1} 近傍のピークからこのベースラインを差し引いた正味のピーク高さ (ΔAbs_{3650}) を求めた (Fig. 4 (a)). このピーク高さを含水量に対してプロットすると直線的な相関関係が得られた (Fig. 4 (b)).

Hervig *et al.* (2003) では, 3650 cm^{-1} 位置での反射率のベースラインからの差を 4000 cm^{-1} 位置の反射率で規格化した $\Delta R_{3650} / R_{4000}$ という量と含水量との関係を使って検量線を引いている. この理由は, 任意の波数における反射率は試料表面の粗さやフォーカス位置によって大きく変化するが, ある波数における反射率によって規格化

Table 2. Analytical conditions and results of FT-IR reflective measurements for plotting regression lines.

No. §1	Sample	Aperture size ($\mu\text{m} \times \mu\text{m}$)	Scan	H ₂ O §2 (wt%)	ΔAbs_{3650}	ΔR_{3650}	$\Delta R_{3650}/R_{\text{base}}$
1	A1	100 x 100	512	1.17	0.0060	0.0688	0.0132
2	A2	100 x 100	512	2.51	0.0184	0.210	0.0405
3	A3	100 x 100	512	2.60	0.0187	0.212	0.0415
4	A1	50 x 50	1024	1.17	0.0062	0.067	0.0142
4*	A1	50 x 50	1024	1.17	0.0059	0.065	0.0131
5	A2	50 x 50	1024	2.51	0.0181	0.197	0.0409
5*	A2	50 x 50	1024	2.51	0.0185	0.210	0.0417
6	A3	50 x 50	1024	2.60	0.0193	0.219	0.0433
6*	A3	50 x 50	1024	2.60	0.0201	0.204	0.0438
7	A4	50 x 50	1024	4.05	0.0287	0.317	0.0620

§1 Asterisk (*) means a measurement at a different position on the same sample.

§2 H₂O contents in hydrous glasses are determined by FT-IR transmission measurement (Table 1).

することによって、これらの影響をある程度は除去可能であることに拠る。今回の解析で用いた吸光度の表現 (Fig.4 (a)) では、log スケール上でのベースラインの引き算のため、ベースラインの反射率で規格化したことになっており、Hervig *et al.* (2003) の取扱いと実質的な違いはない。本研究で得られた反射スペクトルでは、4000 cm^{-1} の位置ではまだ水の影響が見えているため、Hervig *et al.* (2003) とまったく同様の計算は行わなかった。しかしながら、彼らの方法に倣って、ピーク位置 (およそ 3650 cm^{-1}) での反射率変化の大きさをベースラインの反射率で規格化した $\Delta R_{3650}/R_{\text{base}}$ という量 (Fig. 4 (c)) と含水量との関係から検量線を作成した結果 (Fig. 4 (d)) と Fig. 4 (b)) とを比較すると、検量線の正確度にはほとんど違いは見られず、単に傾きの係数が異なるだけであ

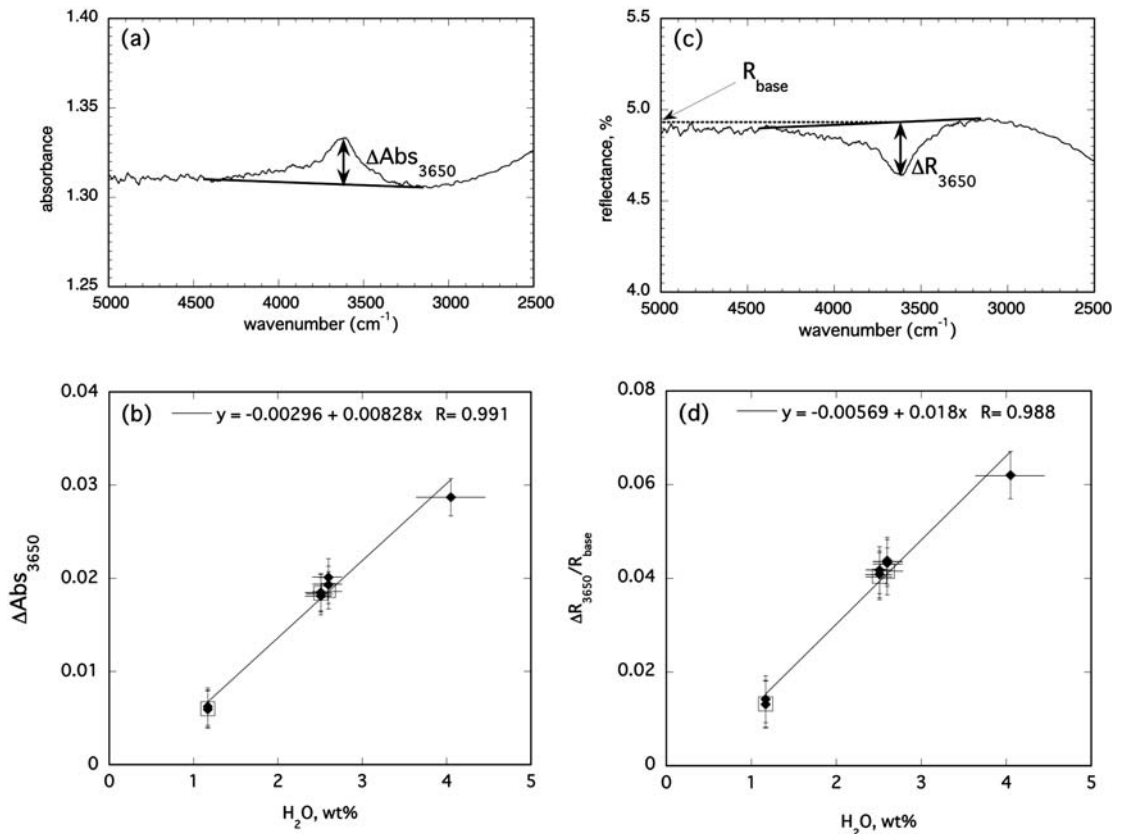


Fig. 4. Detail of a reflectance spectrum showing the definition of (a) ΔAbs_{3650} , and (c) ΔR_{3650} and R_{base} . (b) Plot of ΔAbs_{3650} versus dissolved water content, and (d) plot of $\Delta R_{3650}/R_{\text{base}}$ versus dissolved water content determined by the FT-IR transmission measurement. Solid diamond: $50 \times 50 \mu\text{m}$ aperture, open square: $100 \times 100 \mu\text{m}$ aperture. The horizontal error bars show the uncertainty (2σ) in the water content determined by transmission method (Table 1); where error bars are not shown, the error was smaller than the symbols. The vertical error bars are from Table 3. Regression lines are also shown for plots (b) and (d). Bold solid lines in plots (a) and (c) represent baselines.

る。そこで、以後の議論は吸光度表記を用いて行う。その理由は単に FT-IR システムに付属する解析用ソフトウェアで吸光度表示でのピーク高さ計算が容易であるからである。

本研究で得られた、吸光度と含水量との間の比例係数は、透過法におけるモル吸光係数のような一般的な物質量ではないことに注意したい。本研究で使用した機器には、入射する赤外光の強度分布が光軸に垂直な平面内で完全に均一ではなく中心軸から大きく外れると強度が低下するという性質がある。これは、カセグレン鏡や光源と光軸の構造に由るもので、本機だけではなく通常の顕微 FT-IR 装置には程度の差はあれ不可避の性質と思われる。この性質のため、試料への入射光の強度は入射角度依存性を持つことになり、その程度については機器依存性があることが予想される。計測される反射エネルギー強度はカセグレン鏡の有効入射角度内の角度積分値であるが、物理則として反射率は光線の入射角と試料の屈折率に依存しているため、どの入射角の光線が反射エネルギーの主体をなすかは機器の光学的性質および試料の屈折率に依存することになる。上述の吸光度と含水量との間の比例係数について、具体的にどの程度の機器依存性があるかという問題については、比較する機器を保有していないので現時点ではわからない。

カセグレン鏡や光源と光軸の構造に拠る周辺光量の低下の影響は、比例係数のアパーチャサイズ依存性として現れる可能性がある。そこで、異なる 2 つのアパーチャサイズ (50 $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ と 100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$) で測定を行ってみたが、これらの 2 つのアパーチャサイズに関しては、分析誤差を超えた有意な差はみられなかった (Fig. 4 (b))。

4-3 ノイズレベルと分析条件

反射法による定量分析誤差としては、標準試料に由来する誤差と計測に伴う偶然誤差を考慮する必要がある。前者は、検量線作成に用いる標準試料の標準値 (含水量) の誤差を小さくしたり、標準試料の数やレンジを増やすことによって、誤差を大幅に低減させることが今後可能なので、本稿では機器の性能と分析手法に依存する後者についてのみ議論する。ピーク高さの読み取り精度は、スペクトルの単純移動平均後に残るノイズレベルにほとんど依存しており、このノイズレベルの分析条件依存性について検討をおこなった。測定は試料 A1 (含水量 1.17 wt%) を用いて 2900–4200 cm^{-1} の波数で行い、波数幅 50 cm^{-1} の単純移動平均値と測定値との差の標準偏差 (1σ) をノイズレベルとして計算した。変化させた条件はアパーチャサイズと積算回数である。アパーチャサイズを大きくすると検出器に到達するエネルギー量が大きく

Table 3. Noise level (1σ) in ΔAbs determination at different measurement conditions.

aperture size ($\mu\text{m} \times \mu\text{m}$)	scan number	noise level in ΔAbs (1σ)	equivalent error in $\text{H}_2\text{O wt\%}$ (1σ) ^{§1}
50	128	0.0040	0.49
100	128	0.0024	0.29
100	512	0.0013	0.16
20	1024	0.0046	0.56
30	1024	0.0032	0.39
50	1024	0.0017	0.21
100	1024	0.0008	0.10
30	2048	0.0019	0.23

§1 Equivalent error in $\text{H}_2\text{O wt\%}$ was calculated by dividing noise level in ΔAbs by 0.00828 (the slope of the regression line of Fig. 4(b)).

なるので、ノイズレベルは小さくなる。ただし、顕微システムのハードウェア的な制約から、アパーチャサイズと到達エネルギー量は比例せず、アパーチャの一辺が 200 μm を超えるあたりで頭打ちになる。また、積算回数を増加させることでアパーチャサイズを広げたのと同様にノイズレベルを小さくできる。

Table 3 に測定条件と反射スペクトルのノイズレベルの大きさをまとめた。ノイズレベルの大きさは分析に必然的に随伴する偶然誤差であるが、これに 4–2 節で作成した検量線の傾きを掛けると、含水量の不確定性に換算することが可能であるので、その結果を併せて示した。この換算は検量線の範囲内 (一次式の検量線が有効な範囲内) でのみ有効である。

測定結果は、積算回数を増やすことによって、実用的な程度にまでノイズレベルを低下させることが可能なことを示している。例えば、100 \times 100 μm サイズのアパーチャを使用した場合、128 回積算では、含水量換算で 0.29 wt% の偶然誤差があるが、1024 回の積算にすれば、含水量換算 0.10 wt% の偶然誤差に押さえることが可能である。斑晶ガラス包有物などの微小試料の測定に適当な 30 \times 30 μm サイズのアパーチャを使用した場合でも、2048 回の積算によって偶然誤差は含水量換算で 0.23 wt% にできる。上記のノイズレベルの大きさは試料自体の含水量には依存しないので、含水量の異なる試料を分析した場合についても、偶然誤差の大きさは変わらない。

4-4 ホスト斑晶による汚染の把握と補正

斑晶ガラス包有物のような天然試料の分析の場合には、分析に準備出来る試料の制約から、必ずしも常にアパーチャサイズよりも十分に大きな分析領域を確保できるわけではない。アパーチャサイズぎりぎりの領域の測定をした場合には、意図せずして周囲の斑晶部分の反射光を拾ってしまう可能性がある。このような測定において、計測値に対する斑晶の影響を把握し、それを補正することができれば、測定に対する信頼性を高めることができ

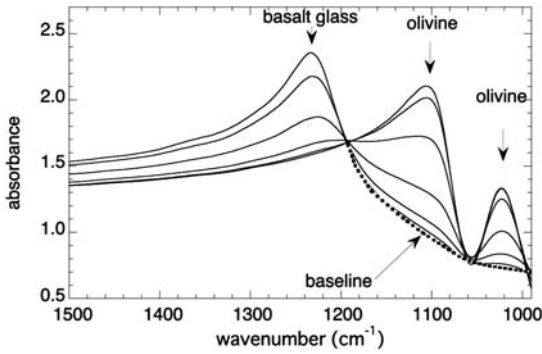


Fig. 5. Variation of reflectance spectra (1024 scans, 30×30μm) changing olivine content within the analytical area. With increasing olivine content absorption around 1000–1200 cm⁻¹ increases.

るとともに、測定対象の選定は容易になる。実際、透過法による分析では、かんらん石斑晶の影響を補正する方法などが提案されている(例えば、Nichols and Wysoczanski, 2007)。そこで反射法においても、かんらん石斑晶に特徴的なスペクトルのピークを用いて斑晶の影響の定量化を試みた。

観察に用いた試料は古富士火山のスコリア噴出物中から採取したかんらん石斑晶(粒径約 0.25 mm, Mg # = 75)に含まれる直径約 50μm のほぼ球形のガラス包有物である。反射面は直径 46μm の円形断面で、上述の検量線を用いると、3.8 wt%含水量と求められた。このガラス包有物と周囲のかんらん石斑晶にまたがるようにアパーチャを設定し、分析視野に入るかんらん石斑晶の量を変化させて反射スペクトルを採取した (Fig. 5)。後述する baseline 部分を除き、アパーチャサイズは 30μm×30μm、1024 回積算で測定している。1000–1200 cm⁻¹あたりにかんらん石に特徴的な Mg, Fe 等の 2 価原子の影響を受けた Si-O 結合による吸収が見られ (Duke and Stephens, 1964)、かんらん石部分の割合が増加するにしたがって吸収ピークの高さは高くなっている。Fig. 5 に示した試料では、1100 cm⁻¹のピークと 1020 cm⁻¹が観察できるが、1100 cm⁻¹のピークはホストのかんらん石の結晶方位によっては十分な強度がない場合がある。一方、1020 cm⁻¹のピークは結晶方位によらずある程度の強度を示すので、かんらん石の汚染の割合を見積もるのに適している。この 1020 cm⁻¹のピーク高さをかんらん石 100%の部分で採取したスペクトルのピーク高さで規格化し、それを 1 から差し引いたものと、3650 cm⁻¹の水による吸収量 (ΔAbs₃₆₅₀) との相関をとると、明確な直線関係が得られる (Fig. 6)。したがって、あらかじめホストかんらん石 100%の部分でのかんらん石の吸収ピーク高さ

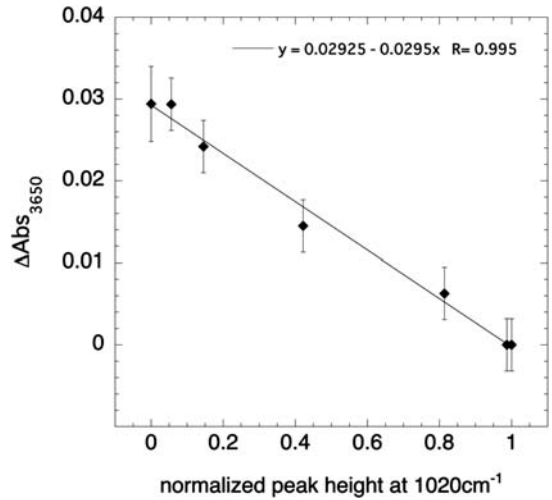


Fig. 6. A plot of ΔAbs₃₆₅₀ versus peak height at 1020 cm⁻¹ shown in Fig. 5. The peak heights are normalized to unity by dividing the peak height corresponding to 100% olivine. Error bars are from Table 3 (1024 scans and 30×30μm except for the upper left one which measured using a 20×20μm aperture).

の測定を行っておけば、ガラス包有物部分の測定において周囲のかんらん石斑晶の汚染が万一起きたとしても、その汚染量を把握して、補正計算によって正しい含水量を求めることができる。

この補正方法では、かんらん石の汚染量を見積もるために 100% ガラス包有物上のスペクトル (baseline) を採取すること必要である。この場合、アパーチャサイズを絞って baseline 用のスペクトルをとる方法が有効である。この波数領域では、反射率が 3650 cm⁻¹あたりと比べて高いため、アパーチャサイズを小さく絞ってもスペクトルのノイズはほとんど変化せず、良質なスペクトルを得ることができる。そこで、例えば、20μm×20μm 程度にまでアパーチャサイズを制限して baseline のみを測定してやることで、斑晶の影響の恐れのない baseline を得ることができる。

玄武岩質の試料の場合、斜長石斑晶中に捕獲されたガラス包有物を目にすることも多い。斜長石の場合も、かんらん石よりもスペクトルの変化量は小さいが 1000–1200 cm⁻¹に特徴的な吸収が存在するため (Fig. 7)、このピークを用いて汚染の把握と補正ができる可能性があるが、この点については稿を改めて報告することにする。

5. まとめと今後の課題

顕微 FT-IR 反射分光法を、斑晶ガラス包有物の分

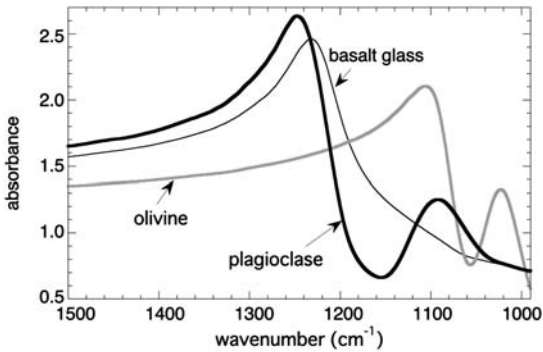


Fig. 7. Representative FT-IR reflectance spectrum of plagioclase. Reflectance spectra of olivine and basaltic hydrous glass are shown for comparison.

析に適用可能な微小サイズに拡張した。火山噴出物中の斑晶ガラス包有物として比較的高い頻度で入手可能な $30 \times 30 \mu\text{m}$ サイズの微小領域の分析において、偶然誤差 $0.23 \text{ wt}\%$ 程度 (1σ) で定量分析できることを確認した。さらに、周囲のかんらん石斑晶による分析データの汚染を把握し、これを補正する方法を提案した。反射法は、透過法のように両面研磨片を作成する必要が無く厚さ計測も不要で、電子線マイクロプローブでの元素測定用の試料片をそのまま顕微赤外分析することができるため、多数の試料を簡便に分析できる極めて有効な方法になりうる。

透過法による測定においては、モル吸光係数の組成依存性が知られており多くの報告がなされている (例えば, Silver *et al.*, 1990)。反射法においても同様に反射率の組成依存性は存在するものと思われ、例えば Hergiv *et al.* (2003) は、合成した玄武岩質ガラス、安山岩質ガラス、流紋岩質ガラスの反射法分析を行い、定量的には取り扱っていないものの、検量線の傾きに有意な差を見いだしている。したがって、反射法測定をより一般的な斑晶ガラス包有物分析方法として普及させるには、検量線の組成依存性を明確にすることが喫緊の課題である。また、定量時の分析誤差全体を小さくするためには、検量線自体の持つ誤差を計測の偶然誤差以下に十分に小さくしてやる必要がある。このためには、より多数かつ広い含水量範囲の標準試料の分析が必要であり、今後のデータ拡充が課題である。

本研究では S/N の向上のために光路の排気という方法を取った。ノイズ低減のためには乾燥窒素を光路に流すという方法もあり、多くの FT-IR 機器においてそのための機構が設けられている。こうした機器でも、赤外放射エネルギーが十分に高い光源を用いて、測定時間を長

くとることによって、反射法によるガラス包有物の含水量定量ができると考えられ、反射法による測定が一般的方法として普及できる可能性がある。

謝 辞

本研究は文部科学省による「地震及び火山噴火予知のための観測研究計画」の支援を受けました。査読を担当された斎藤元治氏と奥村 聡氏、並びに、編集担当の山下 茂氏には本論を改善する上で多数の有益なコメントをいただきました。記して深く感謝申し上げます。

引用文献

- Bureau, H., Metrich, N., Pineau, F. and Semet, M.P. (1998) Magma-conduit interaction at Piton de la Fournaise volcano (Reunion Island): a melt and fluid inclusion study. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **84**, 39–60.
- Dixon, J.E., Stolper, E.M., Holloway, J.R. (1995) An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in Mid-Ocean Ridge Basaltic liquids. Part I: Calibration and solubility models. *J. Petrol.*, **36**, 1607–1631.
- Duke, D.A. and Stephens, J.D. (1964) Infrared investigations of the olivine group minerals, *Amer. Mineral.*, **49**, 1388–1406.
- Fine, G. and Stolper E. (1986) Dissolved carbon dioxide in basaltic glasses: concentrations and speciation, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **76**, 263–278.
- 藤岡由夫 (1967) 分光学, 講談社, 432p.
- Grzechnik, A., Zimmermann, H.D., Hergiv, R.L., King, P. L. and McMillan, P.F. (1996) FTIR micro-reflectance measurements of the CO_3^{2-} ion content in basaltic and leucitic glasses. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **125**, 311–318.
- Hergiv, R.L., Mazdab, F.K., Moore, G. and McMillan, P. F. (2003) Analyzing hydrogen (H_2O) in silicate glass by secondary ion mass spectrometry and reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. in *Melt inclusions in volcanic systems: methods, applications and problems* (De Vivo, B. and Bodnar R.J. eds), 83–103, Elsevier, Amsterdam.
- Larsen, J.F. (2008) Heterogeneous bubble nucleation and disequilibrium H_2O exsolution in Vesuvius K-phonolite melts, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **175**, 278–288.
- Luhr, J.F. (2001) Glass inclusions and melt volatile contents at Paricutin Volcano, Mexico. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **142**, 261–283.
- Metrich, N., Bertagnini, A., Landy, P. and Rosi, M. (2001) Crystallization Driven By Decompression and Water Loss at Stromboli Volcano (Aeolian Islands, Italy). *J. Petrol.*, **42**, 1474–1490.
- Moore, G., Chizmeshya, A. and McMillan, P.F. (2000) Calibration of a reflectance FTIR method for determination of dissolved CO_2 concentration in rhyolitic glasses. *Goechim. Cosmochim. Acta.*, **64**, 3571–3579.
- Nichols, A.R.L. and Wysoczanski, R.J. (2007) Using

- micro-FTIR spectroscopy to measure volatile contents in small and unexposed inclusions hosted in olivine crystals. *Chem. Geol.*, **242**, 371–384.
- Roggensack, K., Hervig, R.L., Mcknight, S.B., Williams, S. N. (1997) Explosive basaltic volcanism from Cerro Negro volcano: influence of volatiles on eruptive style. *Science*, **277**, 1639–1642.
- Saito, G., Kazahaya, K., Shinohara, H., Stimac, J. and Kawanabe, Y. (2001) Variation of volatile concentration in a magma system of Satsuma-Iwojima volcano deduced from melt inclusion analyses. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **108**, 11–31.
- Silver, L.A., Ihinger, P.D. and Stolper, E.M. (1990) The influence of bulk composition on the speciation of water in silicate glasses. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **104**, 142–162.
- Stolper, E.M. (1982) Water in silicate glasses: an infrared spectroscopic study. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **81**, 1–17.
- 田隅三生 (1994) FT-IR の基礎と実際 第2版, 東京化学同人, 230p.
- Wallace, P.J. (2005) Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **140**, 217–240.

(編集担当 山下 茂)