EGJ
Engineering Geology of Japan

EPMA および XRF 分析による火山ガラスの化学組成：入戸および阿蘇 4 火砕流堆積物の例

曽根原 崇文 [1)]

要旨　入戸火砕流堆積物（入戸と略）および阿蘇 4 火砕流堆積物（阿蘇 4 と略）を対象に，火山灰や軽石の火山ガラスを EPMA および XRF により分析した．

EPMA 分析値は既往分析値と特に差異は無く，入戸ガラスは均質な高シリカ流紋岩組成，阿蘇 4 ガラスはやや組成幅のある流紋岩組成（低シリカ寄りの分析値が多い）を示す．採取層準，火山灰の粒径・形態，火山灰と軽石の違いでは，化学組成に大きな差異は認められない．

XRF による入戸ガラスの分析値は，EPMA と同様に均質な組成を示す．一方，阿蘇 4 ガラスは，EPMA 結果を反映し，XRF でも低シリカ寄りの分析値を示す．バルク分析値（XRF）は粒子ごとの分析値（EPMA）の平均的組成を示すと言える．

阿蘇 4 ガラスのうち強熱減量の大きな試料は，XRF 分析で Al_2O_3 がやや高く，Na_2O がやや低い傾向がある．これは火山灰粒子表面に形成された風化生成物による影響と推定される．

キーワード：火山ガラス，EMPA，XRF，姶良 Tn，阿蘇 4，風化

1. はじめに

本研究は，著者が大学院在籍時に取り組んだ研究に係る火山ガラスの化学分析結果をとりまとめたものである．先ずこの研究に取り組むに至った背景について触れ，次に火山ガラスの化学分析手法について概観し，何故 2 つの手法で火山ガラスの化学分析をしたのか理由を説明し，その経緯を踏まえ本研究の意味合いについて述べる．

陥没カルデラを形成するような破局的な火砕流噴火では，カルデラ内外に大量の軽石流ないし火山灰流堆積物（イグニンブライト）が形成される．このような破局噴火をもたらしたマグマの性状を岩石学的手法により検討するには，イグニンブライトに含まれる軽石などの本質岩片を分析試料として用いることが通常である．しかし，厚く堆積したイグニンブライトはしばしば溶結しており，また，古い火山岩では脱ガラス化作用などにより本質岩片と火山灰基質の分離が難しいことが多い．このため，化学分析ではイグニンブライトのバルク試料を用いることがある．一方で，噴火・堆積過程で分級作用が生じることなどから，イグニンブライトのバルク試料の化学組成をマグマ組成として扱うことについては疑問も提示されている．そこで曽根原・原山（2006）は白亜紀濃飛流紋岩を例としてこの問題を検証し，その結果，濃飛流紋岩の全岩化学組成は噴出したマグマの平均的組成を示すという結論に至った．ただし，その際の検討で本質岩片と火山灰基質を比較したところ，本質岩片はわずかではあるが苦鉄質組成に偏る傾向を示すという新たな検討課題が生じた．曽根原・原山（2006）は，この傾向の理由として，本質岩片は組成累帯したマグマ溜まりにおける発泡度のやや低い部分に多く由来し，逆に火山灰基質はより発泡度の高い珪長質な部分に多く由来するのではないかという仮説を提示した．しかし，濃飛流紋岩は古い火山岩であり，変質作用の影響も拭いきれないことから，この仮説は新しい時代のイグニンブライトを対象として検証する必要があった．そこで著者は本邦の代表的な第四紀イグニンブライトである入戸火砕流堆積物と阿蘇 4 火砕流堆積物を対象として，上記仮説の検討を試みることにした．イグニンブライトを形成するマグマには，比較的均質な組成のものと，ある程度の組成バリエーションを有するものが知られており（例えば，Hildreth, 1981），入戸火砕流堆積物は前者の，阿蘇 4 火砕流堆積物は後者の例に

Engineering Geology of Japan, No. 6, 5–19 (2016)

Chemical composition of volcanic glass samples determined by EPMA and XRF: Examples of the Ito and the Aso-4 pyroclastic flow deposits

Takafumi Sonehara[1)]

sonehara@geohiruzen.co.jp
[1)] Hiruzen Institute for Geology and Chronology, Co. Ltd.,
2-5 Nakashima, Naka-ku, Okayama 703-8252, Japan

[1)] 株式会社蒜山地質年代学研究所
〒703-8252　岡山市中区中島 2 番地 5

2016 年 5 月 30 日受付，2016 年 7 月 29 日受理． © 2016 Hiruzen Institute for Geology and Chronology. All rights reserved.

該当する．したがって，この 2 つのタイプを検討対象とすることで，この課題がより一般的なものに発展するのではないかと期待した．検討手法としては，本質岩片と火山灰基質に共通するマグマ由来物質である火山ガラスを対象とし，その化学組成を比較することを考えた．以上が，著者が火山ガラスの化学分析に取り組むことに至った背景である．

さて，火山ガラスの化学分析は，火山灰編年学（テフロクロノロジー）分野でよく実施されている．その分析手法としては，火山灰粒子ごとの主成分元素組成を求める電子線マイクロアナライザー（EPMA）による分析，ある程度の量の火山灰粒子からなるバルク試料を対象とし主成分・微量元素組成を求める誘導結合プラズマ発光分析（ICP-AES），同じくバルク試料を対象とし微量元素に特化した機器中性子放射化分析（INAA）などが挙げられる（町田・新井，2003）．また，最近ではレーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法（LA-ICP-MS）による火山灰粒子レベルの微量元素分析値も報告されている（例えば名内ほか，2011）．これらのうち EPMA は多くの大学・研究機関に配備されており，これまでに数多くの分析値データが蓄積されている．EPMA による分析は，試料に電子線を照射することで励起される特性 X 線の強度が元素含有量に比例することを利用して化学組成を求めるものであり，特性 X 線の検出方法の違いにより波長分散型（WDS）とエネルギー分散型（EDS）に区別される．火山ガラスの分析に関して言えば，WDS と EDS には次のような特徴がある．WDS は EDS に比べ特性 X 線を区別する分解能が高く精度がよいが，照射電流が大きいため，アルカリ元素（特に Na）の特性 X 線強度の減衰が発生しやすく，アルカリ元素含有量が正確に測定できない可能性がある．一方，EDS は照射電流が相対的に小さいため，WDS よりもアルカリ元素の特性 X 線強度の減衰は起こりにくいとされるが，特性 X 線の分解能が悪く，WDS に比べ分析精度がよくない．前者の問題については，例えばビーム径を大きくすることで単位面積当たりの照射電流を小さくし，また照射時間を短くすることで特性 X 線強度の低下の影響を抑えるという方法（例えば奥村，1991）や Na の特性 X 線強度の減衰を補正する方法（例えば野口ほか，2004）などがある．また，後者については，いくつかの火山灰ガラスからなる標準試料を蛍光 X 線（XRF）分析により測定して，その分析値を標準試料の値とし，標準試料を基準として EDS 分析値を補正するという方法が試みられている（長橋ほか，2003）．

先に述べた課題に取り組むに当たり，微細な発泡により極薄となった火山ガラスからなる軽石や火山灰を分析する必要があったため，著者は信州大学設置の EPMA（EDS）を用いて火山ガラスの化学分析を行うことを試みた．しかし，上述のように EDS では分析の確度や精度の問題があり，先ずはそれを検討する必要があった．そこで他機関の分析機器との比較のため，火山灰ガラスの分析値を既に多数公表していた東京大学海洋研究所（現東京大学大気海洋研究所）設置の EPMA（WDS）を利用させてもらい，火山ガラスの化学分析を行った（2004 年 4 月）．また，比較検討のために信州大学設置の XRF（WDS）によるバルク試料の分析も行った（2004 年 12 月および 2005 年 2 月）．その結果，EDS による火山ガラスの化学分析は，他機関の分析機器および XRF による分析結果と遜色ない程度の確度であることが確認され，分析値の公表も行った（牧野ほか，2006）．この時，分析精度の向上とビーム照射時間短縮のため他機関の EDS 分析条件より照射電流を大きく設定したが，その代わり Na の特性 X 線強度の減衰が生じたため，WDS 分析条件に近いレベルまでビーム径を大きくして回避することになり，結果として著者が目指していた微小領域の測定が困難になるという新たな課題が生じた．そして最終的に著者は火山ガラスの化学分析を中断し，別の研究を進めた．

以上のような経緯があり，比較検討の過程で得た，データの信頼性が高いと推定される EPMA（WDS）や XRF（WDS）による分析値は未公表のままとなっていた．しかし，入戸および阿蘇 4 火砕流堆積物は，いずれも本邦における代表的な広域テフラである姶良（あいら）Tn 火山灰と阿蘇 4 火山灰の供給源に当たる火砕流堆積物であり，その分析値はテフラ対比等の基礎データに資すると考えられる．そこで，10 年以上前に得た分析データではあるが，今回それを報告する．この EPMA 分析値自体は既往分析値と特に

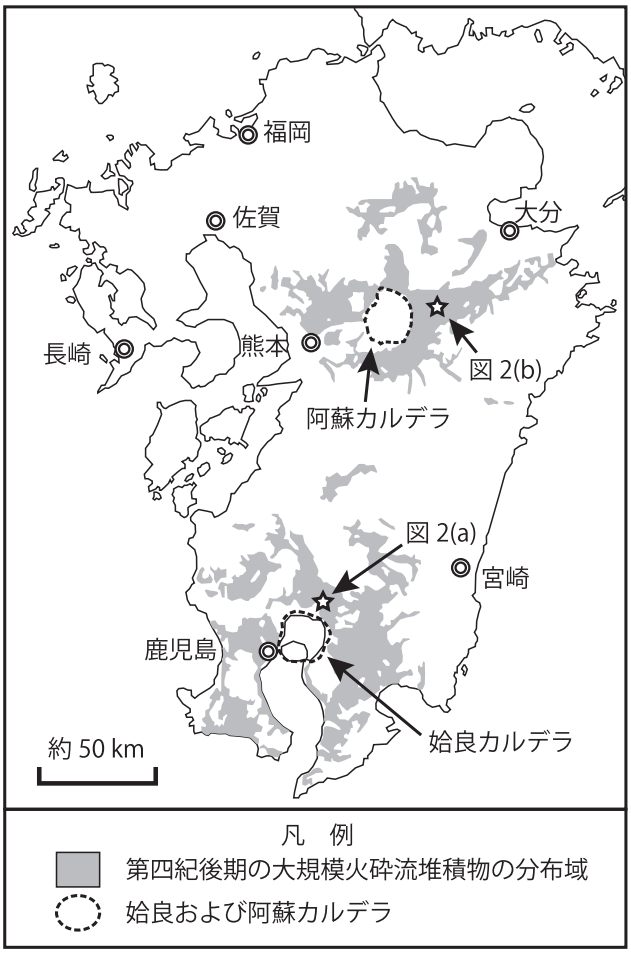

図 1　九州の第四紀後期大規模火砕流の分布域．高橋・小林（1999）を基に作成．姶良カルデラ周辺に分布するものは入戸火砕流堆積物に，阿蘇カルデラ周辺に分布するものは阿蘇 4 火砕流堆積物にほぼ対応する．

差異はないものの，本研究では火山灰ガラスの粒径・形態による比較，火山灰ガラスと軽石ガラスの比較といった既往研究にはあまりない視点から検討を行った．また，EPMA による粒子レベルの分析値と XRF によるバルク試料の分析値の比較により，バルク分析値が示す意味や風化による元素移動について若干の考察を行った．なお，両堆積物の火山ガラスに関する微量元素データは蓄積が少ないことから , 本研究にはそれを補足する意味合いもある .

最後に用語について付記する．本研究では，火山灰（径＜ 2mm）に含まれるガラス片を「火山灰ガラス」，軽石（火山礫，火山岩塊：径＞ 2mm）の石基ガラスを「軽石ガラス」とする．また，火山灰ガラスと軽石ガラスの総称あるいは両者を区別しない場合は「火山ガラス」と呼ぶことにする．

2. 分析試料

2. 1. 地質概説

2. 1. 1. 入戸火砕流堆積物（姶良 Tn テフラ）

姶良 Tn テフラは，鹿児島湾北部に位置する姶良カルデラ（図 1）を噴出源とし，約 2.6－2.9 万年前に噴出した降下軽石および大規模火砕流堆積物とそのコ・イグニンブライト火山灰（co-ignimbrite ash）である（町田・新井，2003）．この噴火は，大規模なプリニアン噴火に始まり，水蒸気マグマ噴火を経て，最終的に破局的な火砕流噴火に至り，それぞれ大隅（おおすみ）降下軽石（100km^3），妻屋（つまや）火砕流堆積物（6km^3），入戸火砕流堆積物（200km^3）を形成した（町田・新井，2003）．一般に AT 火山灰と呼ばれる姶良 Tn 火山灰（＞ 150km^3）は，入戸火砕流の主に上部を占めていた火山灰が風により広範囲に降下堆積したコ・イグニンブライト火山灰である（町田・新井，2003）．入戸火砕流堆積物の大部分は非溶結であるが，姶良カルデラの北方地域ではユニット中部が溶結している（横山，2003）．

姶良 Tn テフラは，輝石流紋岩質の火山ガラスに富むテフラで，ユニット全体にわたり均質な組成をなす（町田・新井，2003）．既往研究（津久井・荒牧，1990；河合・三宅，1999 など）に基づくと，斑晶鉱物は，主に石英，斜長石，斜方輝石，単斜輝石，ホルンブレンド，鉄チタン酸化鉱物からなる．火山ガラスは，大隅降下軽石では軽石型を主体とするが，他はバブル型が主体である（町田・新井，2003）．

九州南部でシラスと呼ばれる堆積物の大部分は，入戸火砕流堆積物（厳密には非溶結部）に当たる（横山，2003）．なお，入戸火砕流堆積物の名称の由来である入戸という地名は，本来「いりと」と読む（横山，2003）が，本論では横山（2003）と同様に，既に定着している「いと」という名称を用いる．

2. 1. 2. 阿蘇 4 火砕流堆積物（阿蘇 4 テフラ）

阿蘇 4 テフラは，熊本県東部に位置する阿蘇カルデラ（図 1）を噴出源とし，約 8.5－9 万年前に噴出した大規模火砕流堆積物（＞ 200km^3）とそのコ・イグニンブライト火山灰（＞ 400km^3）である（町田・新井，2003）．阿蘇カルデラは，約 26 万年前以降 4 サイクルの大規模火砕流噴火を繰り返し，阿蘇 4 はその中の最大かつ最新のテフラである（町田・新井，2003）．阿蘇 4 火砕流噴火は，珪長質から苦鉄質マグマへの組成変化を基に 2 つのサブサイクルに区分されている（Kaneko *et al.*, 2007 など）．カルデラ東部に分布する阿蘇 4 火砕流堆積物は阿蘇 4A と阿蘇 4B の 2 ユニットに大別され（小野ほか，1977），それぞれがサブサイクルに対応する（Kaneko *et al.*, 2007）．カルデラから約 70km までの範囲で谷を埋めて数十 m の層厚をなすところは，ユニット最下部と上部を除き，溶結しているものが多い（町田・新井，2003）．

阿蘇 4 テフラは，ユニットごとで組成が若干異なるが，全体として輝石角閃石デイサイト質の，結晶にやや富むガラス質火山灰からなる（町田･新井，2003）．カルデラ周辺に分布する火砕流堆積物は珪長質軽石だけでなく，苦鉄質スコリアや縞状軽石を含むユニットがある（Kaneko *et al.*, 2007 など）．斑晶鉱物は主に斜長石，ホルンブレンド，斜方輝石，単斜輝石，鉄チタン酸化鉱物からなる（Kaneko *et al.*, 2007 など）．火山ガラスはバブル型が多い（町田･新井，2003）．

なお，阿蘇カルデラの噴出物区分は，小野･曽屋（1968）および渡辺・小野（1969）により「Aso-4」等と表記されたが，和名表記は示されていない．和名表記については，文献によってハイフンを入れるものと入れないものがあるが，本論では町田・新井（2003）などにならい，ハイフンを入れず「阿蘇 4」等と表記する．

2. 2. 試料採取位置

2. 2. 1. 入戸火砕流堆積物

試料採取位置は鹿児島県霧島市国分重久（こくぶしげひさ）（図 2a）で，小林（1996）のルート 1 の一部に当たる．ここでは大隅降下軽石，妻屋火砕流堆積物，そして入戸火砕流堆積物からなる一連の堆積物が分布する（図 3a）．分析に供した火山灰および軽石の採取露頭は，図 2a・3a の I3，I4 および I6 である．I3 は入戸火砕流堆積物の最下部である．I4 は溶結部の直下の層準に当たる．I6 は溶結部よりも上位層準である．

2. 2. 2. 阿蘇 4 火砕流堆積物

試料採取位置は大分県竹田市萩町南河内（おぎまちみなみがわち）（図 2b）で，町田（1996）で示された露頭の近傍に当たる．ここでは阿蘇 3 および阿蘇 4 の火砕流噴火間に形成された阿蘇 4/3 降下火砕物と，その上位を覆う阿蘇 4A 火砕流堆積物（非溶結），そして阿蘇 4B 火砕流堆積物（溶結）が分布する（図 3b）．分析に供した火山灰および軽石の採取露頭は，図 2b･3b の B1 および B2 である．B1 は阿蘇 4A 火砕流堆積物の下部である．B2 は同堆積物の上部で，直上の層準は赤色酸化している．

2. 3. 試料採取

草かき鎌や手鍬を用いて露頭面を整形し，1m×1m 程度の新鮮な面を露出させ，そこを試料採取範囲とした．軽石

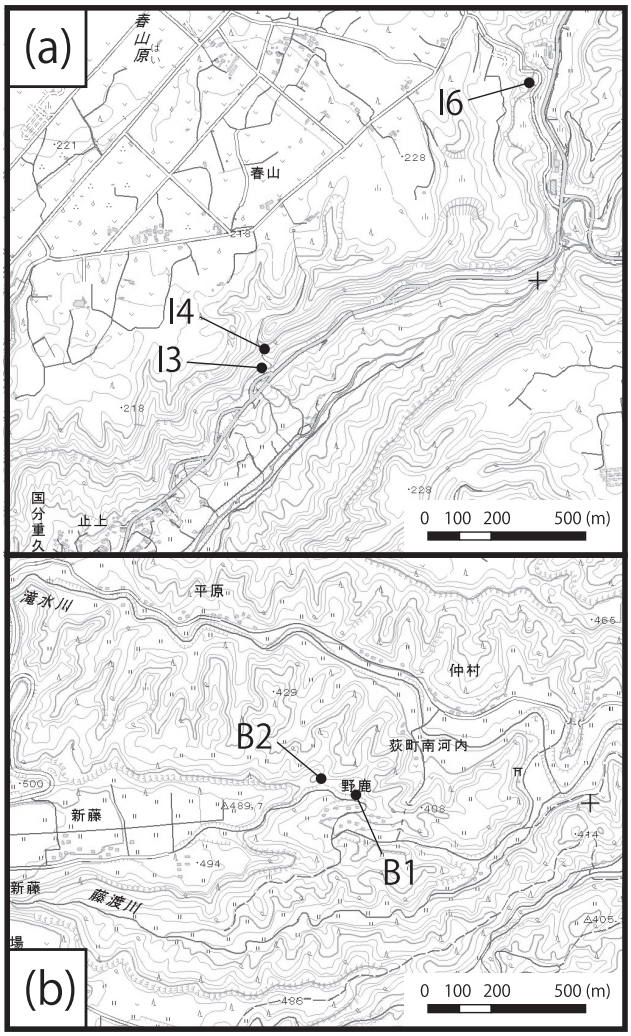

図 2　試料採取位置図．(a) 入戸火砕流堆積物の試料採取位置．(b) 阿蘇 4 火砕流堆積物の試料採取位置．基図は地理院地図の標準地図（25000）を使用．

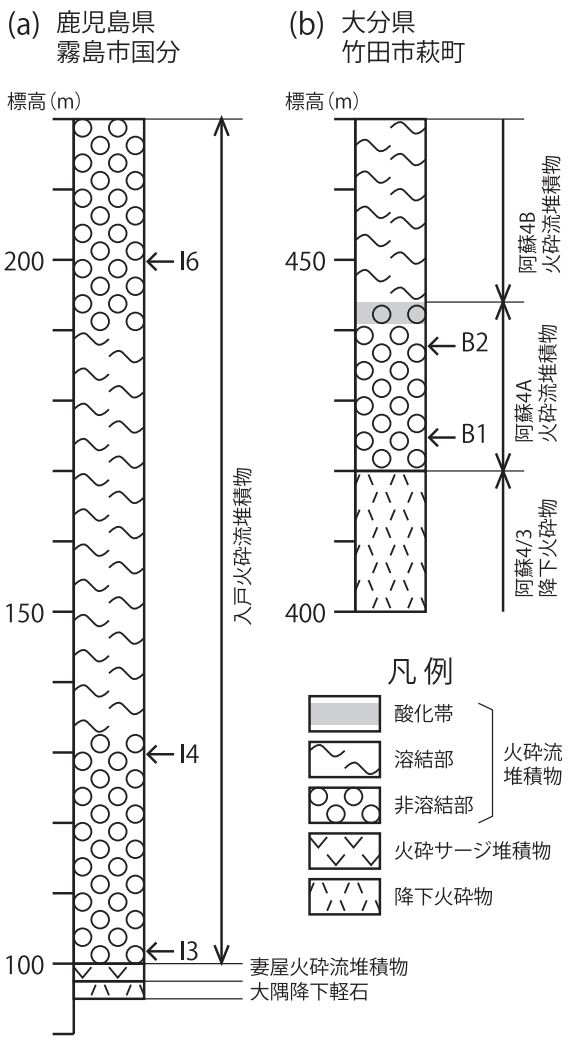

図 3　柱状図．(a) 入戸火砕流堆積物の試料採取層準．(b) 阿蘇 4 火砕流堆積物の試料採取層準．

（XRF 分析用）については大きなものを 10 個程度採取した．また，火山灰試料（小さな軽石を含む）については 5～10kg 程度を採取し，ビニル袋に収めた．

2. 4.　試料分離

作業フローを図 4 に示す．また，下記の分離作業で準備し，実際に EPMA および XRF 分析に供した試料の一覧を表 1 に示す．

2. 4. 1.　火山灰試料

(1) 篩い分け

先ず乾式で篩い分けを行い，礫分（径＞ 2mm）と砂泥分（径＜ 2mm）に分離した．次に砂泥分を湿式にて篩い分けし，各フラクションに分離した．分離した試料は必要に応じて二分法で縮分し，極細粒（62.5－125 μm），細粒（125－250 μm）および中粒（250－500 μm）のフラクションをイオン交換水にて超音波洗浄した．

(2) 水簸

透明な調理用ボール大小 2 個とスクリュー付き電動ドリルないし調理用ハンドミキサーを用いて，図 4 のように，水中撹拌により火山ガラスと鉱物を分離した．撹拌速度は変圧器を用いて機材の通常設定よりも低速にし，火山ガラスのみが浮き上がり始める速度およびスクリューの位置を調整した．この段階での分離が概ね成功しているかどうかについては偏光顕微鏡を用いて確認した．この分離方法の利点は，重液分離よりも短時間に大量の試料を扱え，化学的混染の問題がないこと，また，失敗しても何度でもやり直せることである．欠点は，スクリューの形状，回転速度や高さに画一的な設定がなく，経験則に基づくこと，また，極細粒フラクションでの分離が不十分であること（後述）である．

分離した試料は必要に応じて二分法により縮分し，約 6g の試料を超音波洗浄し，火山ガラス内の包有水に影響を与えない温度（50－70℃程度）に恒温器を設定し，乾燥させた．

(3) 電磁分離

電磁分離機を使用する前に，ネオジム磁石により試料から強磁性フラクションを取り除いた．次にアイソダイナミックセパレーター（FRANTZ 社製，信州大学設置）を用いて弱磁性フラクション（火山ガラス）を分離した．

(4) 鏡下確認

XRF 分析に供する試料については，最終的に実体顕微鏡および偏光顕微鏡にて純度を確認し，必要に応じて結晶，岩片および変質したガラス片等の不純物を取り除いた．純化の程度は吉川（1993）を参考に 98% 程度を目安とした．ただし，極細粒フラクション（分離は入戸火砕流堆積物のみ）については，水簸では斜長石を効果的に分離することができず，純度は 95% 程度に止まった．また，微細な気泡を含む火山ガラス（特に粒径の大きなもの）は，透過光で清澄に見えないものがあり，実際には気泡表面に風化生成物が付着している粒子が多く含まれている可能性がある．

なお，今回分析した試料に含まれている主な鉱物は次の通りである．

入戸火砕流堆積物：苦鉄質鉱物は斜方輝石を主体とし，単斜輝石，ホルンブレンドおよび鉄チタン酸化鉱物を含む．また，わずかに黒雲母も認められた．これは噴出マグマ由来かどうか不明であるが，同火砕流堆積物のガスパイプ（吹き抜けパイプ）中の火山豆石から黒雲母の報告がある（加藤・野村，1989）．珪長質鉱物は斜長石を主体とし，石英を含む．

阿蘇 4 火砕流堆積物：苦鉄質鉱物はホルンブレンドおよび斜方輝石を主体とし，単斜輝石および鉄チタン酸化鉱物を含む．珪長質鉱物は斜長石からなる．

(5) 火山ガラスの分類

EPMA 分析に供する試料のうち中粒フラクションについては，町田・新井（2003）による火山ガラスの形態区分に基づき，バブル型（平板状，Y 字状），軽石型（繊維状，スポンジ状）およびその他（不定形）に区分し，実体顕微鏡を用いてピッキングにより数十個程度分取した．

なお，火山ガラスには無色なものと褐色なものが認められた．色調の違いは化学組成の違いを反映している可能性がある．しかし，厚さによっても見え方が異なり，見かけだけでは分類が難しいことから，本研究では色調による区分はしない．

2. 4. 2. 軽石試料

軽石の表面に付着した火山灰を水洗によりできるだけ除去し，恒温器で乾燥させた．乾燥後，乾燥重量を測定し，XRF 分析に供することができる量の試料を選出した．軽石試料は薄刃の岩石カッターで表面を切り捨て，乾燥・粉砕しやすいようにいくつかの試片にスライスした．スライスした試片はイオン交換水にて超音波洗浄し，恒温器にて乾燥させた．乾燥した試料は鉄乳鉢を用いて火山灰サイズに粉砕した．粉砕した試料は，湿式で篩い分けをし，それ以降は火山灰試料と同じ方法で分離・精製を行った．

なお，一部の軽石試料は，粉砕した各フラクションの重量が XRF 分析に供する量に満たなかったので，極細粒･細粒・中粒のフラクションを混合してビードを作成した．

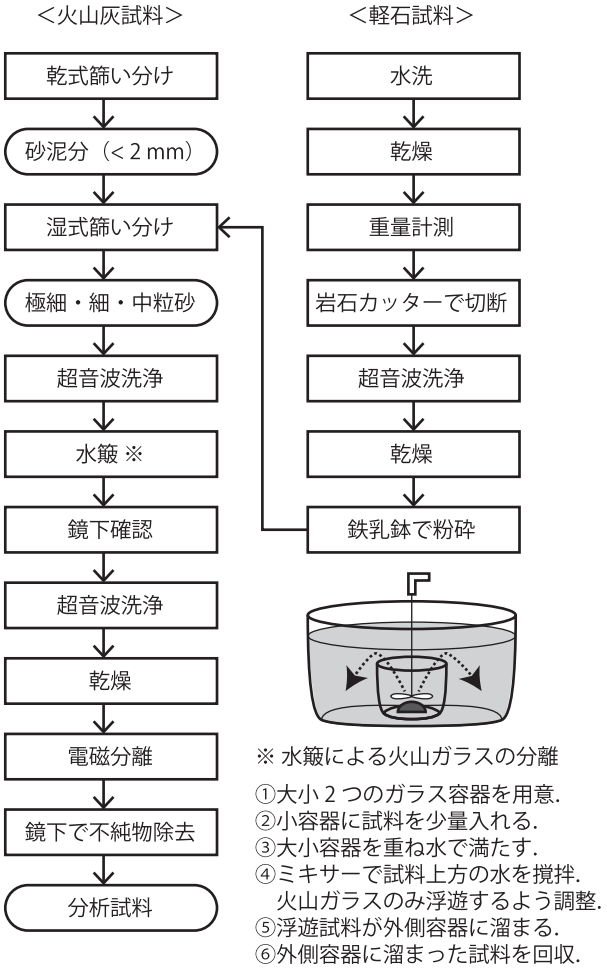

図 4　試料分離フロー図.

表 1　分析試料一覧．試料の種類とその分析数．Ito：入戸火砕流堆積物，Aso-4A：阿蘇 4A 火砕流堆積物，vf：極細粒フラクション，f：細粒フラクション，m：中粒フラクション，bw：バブルウォール型，pm：軽石型，†：粉砕した軽石試料を分別したもの．カギ括弧内の数値は中粒フラクションを細分したもの．

Sample type		Ito		Aso-4A	
		EPMA	XRF	EPMA	XRF
ash	vf	0	1	0	0
	f	73	2	23	3
	m	111	2	123	3
	[bw]	[58]	-	[50]	-
	[pm]	[53]	-	[63]	-
	[others]	[0]	-	[10]	-
pumice	vf†	-	1	-	0
	f†	-	2	-	0
	m†	-	2	-	2
	f & m†	-	0	-	1
	vf, f & m†	-	2	-	0
	not sieved	4	-	19	-
total		188	12	165	9

3. 分析方法

3. 1. EPMA

分析用薄片は奥村（1993）にならい，エポキシ樹脂（ペトロポキシ 154）で試料をスライドガラスに固定し，研磨薄片を作成した．スライドには細粒フラクションおよび火山灰ガラスの形態別の中粒フラクションに分けて封入した．また，分析値の確認のため，一定のストイキオメトリーをもつ斜長石や輝石も封入した．

分析には東京大学海洋研究所（現東京大学大気海洋研究所）設置の JEOL JCXA-733 を使用した．分析条件は，同機器を使った既往報告（Furuta *et al.*, 1986；奥村，1991 など）と同様に，加速電圧 15kV，照射電流 12nA，プローブ径 20 μm，ピーク強度測定 10 秒×2 回，バックグラウンド強度測定 5 秒×2 回とし，Bence-Albee 法（Bence and Albee，1968）により補正した．スタンダード試料は，Na：曹長石（天然），Mg：ペリクレース（合成），Al：コランダム（合成），Si：石英（合成），K：氷長石（天然），Ca：珪灰石（合成），Ti：ルチル（合成），Mn：テフロ石（合成），Fe：赤鉄鉱（天然）である．

測定箇所の選定では，入射電子の拡散範囲を考慮し，できるだけ火山ガラスの露出幅が広い部分を対象に測定した．とりわけ軽石型火山灰や軽石は火山ガラスの壁が薄いため，幅が広い部分を探して測定を行った．

なお，分析確度の確認のため，SiO_2 含有量が 60－70wt. % の合成ガラス（glass A，glass D，NBS611）も合わせて測定した．

3. 2. XRF

分離・精製した火山ガラス試料は，メノウ乳鉢を用いて粉末試料とした．粉末試料 2.5g 程度をマッフル炉にて強熱（3 時間，約 900℃）した．強熱減量を求めた後，粉末試料 2.000g を融剤の四ホウ酸リチウム 4.000g と混合し，フィリップス社製 NP1234 ビードサンプラーでガラスビードを作成した．

分析方法は三宅ほか（1996）および津金・三宅（2001）に従った．分析には信州大学理学部のフィリップス社製 PW2400 型蛍光 X 線分析装置を使用した．本分析は低希釈率ガラスビードを用いた主成分および微量元素分析であり，主成分元素の検量線は地質調査所の標準試料を，微量元素の検量線は試薬を用いて作成した標準ガラスを使用している（三宅ほか，1996；津金・三宅，2001）．今回の分析では，主成分元素については 3 回測定を行い，その算術平均を求めた．また，微量元素については V・Cr・Co・Ni・Zn・Ga・Rb・Sr・Y・Zr・Nb・Ba・La・Ce の 14 元素を分析した．

4. 分析結果

4. 1. EPMA

EPMA による合成ガラスの分析結果を表 2 に示す．NBS611 は微量元素を多く含む合成ガラスであるため，参照値（reference value）が定められていない Mg（微量）を 0wt. % とし，100% に規格化した．いずれの合成ガラスの分析値も参照値に近い結果が得られている．また，WDS における懸案のアルカリ元素も問題なく測定できている．

EPMA による試料の分析結果は表 3 の通りである．分析値は 100% に規格化し，採取層準，粒径，火山灰ガラスの形態ごとにその平均値および標準偏差を示した．分析数と規格化前の合計値も合わせて示した．火山ガラスは H_2O 等を含有することから一般に分析値の合計は 100% よりも数 % ほど低い．今回の合計値は 96－97% 程度が多く，後述のバルク試料の強熱減量（3－4 wt. % 程度）ともほぼ整合的な値である．ただし，一部の試料（I6・火山灰・中粒・バブル型）はそれに比べて高い．

4. 2. XRF

XRF 分析結果を表 4 に示す．主成分元素の値は未規格化で示した．合計値は 98% 後半から 99% 前半である．入戸火砕流堆積物の火山ガラスは，SiO_2＝77 wt. %（未規格化）前後の値を示す．ただし，純度がやや低い極細粒砂フラクション（I4-1-1-vfG）は他フラクションに比べ SiO_2 含有量がやや低いなどわずかな差が認められる（表 4）．阿蘇 4 火砕流堆積物の火山ガラスは，SiO_2＝70 wt. %（未規格化）前後の値を示す．強熱減量の値は 3－4 wt. % 程度のものが多いが，阿蘇 4 の火山灰ガラスは 4－5 wt. % とやや高い．

表 2　EPMA 分析結果（合成ガラス）．参照値（ref.）と 5 回測定の平均値（mean）および標準偏差（dev.）．NBS611：微量元素を多く含む合成ガラスのため，100% に規格化した値で比較．カギ括弧内の数値は規格化前の合計平均値およびその標準偏差．

Sample		SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	n	total
glass A	ref.	71.34	0.03	1.54	0.09	-	2.01	10.99	13.02	0.61		99.63
	mean	71.48	0.04	1.46	0.11	0.02	2.04	11.48	13.11	0.54	5	100.27
	dev.	0.43	0.03	0.02	0.03	0.02	0.06	0.10	0.17	0.02		0.44
glass D	ref.	60.00	4.90	17.50	0.09	-	4.20	3.00	0.80	10.00		100.49
	mean	60.24	5.09	17.00	0.08	0.00	4.10	3.08	0.58	9.98	5	100.14
	dev.	0.19	0.11	0.13	0.03	0.00	0.05	0.05	0.03	0.11		0.33
NBS611	ref.	71.79	0.06	1.99	0.06	0.06	-	11.97	13.96	0.11		100.00
	mean	71.37	0.07	2.02	0.06	0.07	0.08	12.10	14.19	0.06	5	100.00 [97.55]
	dev.	0.28	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.13	0.19	0.01		- [0.39]

表３　EPMA 分析結果（火山ガラス）．試料タイプごとの平均値（mean）および標準偏差（dev.）を示す．各酸化物の含有量は合計を 100% に規格化したもので，total† は規格化前の合計を示す．FeO*：全鉄を２価とした値．Ito：入戸火砕流堆積物，Aso-4A：阿蘇 4A 火砕流堆積物，f：細粒フラクション，m：中粒フラクション，bw：バブル型，pm：軽石型，n：分析数．

Unit name	Locality	Sample type	Grain size	Shape type		SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	n	total†
Ito	I3	ash	f	bw & pm	mean	78.38	0.14	12.12	1.16	0.05	0.13	1.11	3.44	3.46	19	96.26
					dev.	0.18	0.02	0.08	0.06	0.03	0.01	0.04	0.13	0.07		0.81
Ito	I3	ash	m	bw	mean	78.27	0.14	12.16	1.21	0.05	0.14	1.12	3.46	3.46	24	97.43
					dev.	0.17	0.02	0.11	0.06	0.03	0.01	0.04	0.09	0.08		1.04
Ito	I3	ash	m	pm	mean	78.30	0.14	12.18	1.21	0.05	0.13	1.12	3.40	3.47	19	95.25
					dev.	0.18	0.02	0.11	0.06	0.03	0.01	0.03	0.09	0.07		0.49
Ito	I4	ash	f	bw & pm	mean	78.38	0.14	12.20	1.13	0.05	0.13	1.13	3.32	3.52	30	97.59
					dev.	0.17	0.02	0.08	0.10	0.02	0.01	0.03	0.11	0.11		1.42
Ito	I4	ash	m	bw	mean	78.15	0.14	12.23	1.21	0.04	0.13	1.13	3.38	3.57	18	98.69
					dev.	0.15	0.02	0.09	0.06	0.02	0.01	0.02	0.08	0.11		0.78
Ito	I4	ash	m	pm	mean	78.45	0.13	12.21	1.01	0.05	0.13	1.16	3.31	3.53	16	96.97
					dev.	0.23	0.03	0.13	0.15	0.02	0.01	0.04	0.08	0.12		0.87
Ito	I6	ash	f	bw & pm	mean	78.20	0.14	12.23	1.19	0.05	0.14	1.09	3.43	3.54	24	97.70
					dev.	0.23	0.03	0.10	0.11	0.03	0.01	0.06	0.10	0.09		1.19
Ito	I6	ash	m	bw	mean	78.04	0.14	12.23	1.22	0.06	0.14	1.13	3.47	3.58	16	99.11
					dev.	0.14	0.02	0.12	0.07	0.03	0.01	0.04	0.12	0.10		0.53
Ito	I6	ash	m	pm	mean	78.10	0.14	12.28	1.21	0.05	0.13	1.11	3.38	3.60	18	97.57
					dev.	0.17	0.02	0.10	0.06	0.03	0.01	0.03	0.11	0.12		0.87
Ito	I4 & I6	pumice	-	-	mean	77.97	0.13	12.32	1.13	0.02	0.13	1.19	3.51	3.59	4	96.39
					dev.	0.32	0.01	0.14	0.13	0.03	0.01	0.03	0.17	0.03		0.29
Ito	(all data)				mean	78.25	0.14	12.21	1.17	0.05	0.13	1.12	3.40	3.52	188	97.38
					dev.	0.22	0.02	0.11	0.10	0.03	0.01	0.04	0.12	0.11		1.41
Aso-4A	B1	ash	f	bw & pm	mean	71.73	0.45	15.19	1.66	0.12	0.46	1.41	4.54	4.44	10	97.64
					dev.	0.46	0.04	0.17	0.09	0.03	0.05	0.19	0.13	0.10		0.92
Aso-4A	B1	ash	m	bw	mean	72.03	0.45	15.08	1.60	0.12	0.43	1.29	4.53	4.46	38	97.99
					dev.	0.61	0.03	0.29	0.13	0.03	0.07	0.21	0.09	0.15		0.79
Aso-4A	B1	ash	m	pm	mean	71.74	0.47	15.26	1.58	0.11	0.47	1.43	4.50	4.43	52	97.44
					dev.	0.43	0.03	0.19	0.16	0.03	0.04	0.11	0.14	0.11		1.45
Aso-4A	B1	ash	m	others	mean	71.31	0.49	15.38	1.63	0.13	0.51	1.53	4.55	4.48	10	97.39
					dev.	0.32	0.03	0.10	0.13	0.03	0.03	0.06	0.07	0.10		0.89
Aso-4A	B2	ash	f	bw & pm	mean	71.60	0.46	15.26	1.63	0.12	0.48	1.47	4.44	4.53	13	96.36
					dev.	0.42	0.03	0.17	0.24	0.03	0.05	0.10	0.12	0.13		2.03
Aso-4A	B2	ash	m	bw	mean	71.78	0.45	15.21	1.63	0.11	0.44	1.32	4.52	4.55	12	98.50
					dev.	0.59	0.02	0.38	0.17	0.03	0.07	0.23	0.13	0.22		0.83
Aso-4A	B2	ash	m	pm	mean	71.74	0.46	15.25	1.58	0.11	0.47	1.42	4.49	4.49	11	97.30
					dev.	0.48	0.02	0.15	0.15	0.02	0.05	0.12	0.18	0.12		0.99
Aso-4A	B1	pumice	-	-	mean	71.47	0.47	15.33	1.59	0.12	0.49	1.52	4.66	4.36	19	96.25
					dev.	0.33	0.03	0.17	0.14	0.04	0.03	0.07	0.15	0.06		1.48
Aso-4A	(all data)				mean	71.74	0.46	15.22	1.60	0.12	0.46	1.41	4.53	4.45	165	97.49
					dev.	0.51	0.03	0.24	0.15	0.03	0.05	0.17	0.14	0.14		1.39

(April 4 - 6, 2004)

表 4 XRF 分析結果（火山ガラス）．各酸化物の含有量は測定値で，100% に規格化はしていない．Fe_2O_3*：全鉄を 3 価とした値．Ito：入戸火砕流堆積物，Aso–4A：阿蘇 4A 火砕流堆積物，vf：極細粒フラクション，f：細粒フラクション，m：中粒フラクション，†：粉砕した軽石試料を分別したもの．

Unit	Ito	Ito	Ito	Ito	Ito	Ito	Ito	Ito	Ito	Ito	Ito	Ito
Locality	I4	I4	I4	I4	I4	I4	I4	I4	I4	I4	I4	I4
Sample type (pumice no.)	ash -	ash -	ash -	ash -	ash -	pumice (I4-LP1)	pumice (I4-LP1)	pumice (I4-LP1)	pumice (I4-LP1)	pumice (I4-LP1)	pumice (I4-P1)	pumice (I4-P2)
Grain size	m	m	f	f	vf	m†	m†	f†	f†	vf†	vf, f & m†	vf, f & m†
Sample name	I4-1-1-mG	I4-Mx-mG	I4-1-1-fG	I4-Mx-fG	I4-1-1-vfG	I4-LP1-mG	I4-LP1-mG(2)	I4-LP1-fG	I4-LP1-fG(2)	I4-LP1-vfG	I4-1-1-P1-G	I4-1-1-P2-G
SiO_2	77.25	77.36	77.08	77.23	76.87	77.39	77.32	77.09	77.50	76.59	76.91	76.79
TiO_2	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
Al_2O_3	12.29	12.32	12.44	12.31	12.53	12.20	12.21	12.12	12.22	12.25	12.19	12.21
Fe_2O_3*	1.29	1.27	1.20	1.29	1.18	1.16	1.14	1.07	1.04	1.02	1.26	1.27
MnO	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
MgO	0.15	0.14	0.15	0.15	0.18	0.14	0.14	0.13	0.14	0.15	0.15	0.15
CaO	1.16	1.14	1.25	1.15	1.34	1.15	1.12	1.16	1.13	1.22	1.18	1.20
Na_2O	3.33	3.28	3.34	3.30	3.34	3.36	3.34	3.39	3.32	3.37	3.33	3.24
K_2O	3.58	3.62	3.52	3.62	3.55	3.67	3.68	3.65	3.66	3.58	3.69	3.78
P_2O_5	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
total	99.25	99.35	99.20	99.26	99.22	99.28	99.15	98.82	99.23	98.39	98.92	98.85
LOI	2.97	3.04	3.07	3.26	3.21	3.45	3.28	3.49	3.28	3.35	3.48	3.56
V	5.6	4.3	5.0	4.9	5.7	3.5	1.6	2.9	4.2	4.7	4.3	5.7
Cr	6.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Co	3.1	-	2.4	4.7	4.4	-	5.8	4.0	2.3	1.8	-	-
Ni	0.4	-	0.4	0.5	0.8	0.2	0.2	0.1	-	-	-	0.1
Zn	31.7	31.7	29.5	34.2	27.7	24.9	27.2	24.9	29.9	25.8	18.9	13.2
Ga	11.6	12.7	13.2	12.8	12.9	13.1	12.8	12.7	12.7	12.8	12.7	12.7
Rb	141	140	137	140	140	136	133	133	134	132	134	133
Sr	87.1	85.0	91.0	87.4	97.0	86.3	83.1	85.8	85.3	91.5	89.1	87.1
Y	24.5	22.3	22.5	22.8	22.9	23.1	22.6	22.0	22.4	22.1	22.5	22.6
Zr	121	122	120	122	129	127	123	124	124	128	126	129
Nb	7.0	7.0	6.5	6.5	6.6	6.9	6.5	7.1	7.5	6.6	6.7	6.4
Ba	485	514	503	511	495	512	488	502	504	487	494	505
La	24.0	34.8	24.7	28.3	26.6	27.8	24.4	28.0	29.7	27.6	28.5	26.3
Ce	66.0	61.8	59.6	58.8	56.6	60.3	58.6	54.9	57.8	59.8	62.8	58.0
Date	12/29/04	02/09/05	12/29/04	02/09/05	12/29/04	12/29/04	02/09/05	12/29/04	02/09/05	12/29/04	12/29/04	12/29/04

Unit	Aso-4A	Aso-4A	Aso-4A	Aso-4A	Aso-4A	Aso-4A	Aso-4A	Aso-4A	Aso-4A
Locality	B1	B1	B1	B1	B2	B2	B1	B1	B1
Sample type (pumice no.)	ash -	ash -	ash -	ash -	ash -	ash -	pumice (T1-P1)	pumice (T1-P2)	pumice (T1-P11)
Grain size	m	m	f	f	m	f	m†	m†	f & m†
Sample name	T1-Mx-mG1	T1-Mx-mG2	T1-Mx-fG1	T1-Mx-fG2	B2-Mx-mG	B2-Mx-fG	T1-P1-mG	T1-P2-mG	T1-P11-G
SiO_2	70.57	70.41	70.26	70.50	69.51	69.76	70.28	70.44	70.67
TiO_2	0.46	0.47	0.47	0.47	0.50	0.49	0.44	0.45	0.46
Al_2O_3	15.84	15.69	15.83	15.72	16.82	16.43	15.10	15.16	15.31
Fe_2O_3*	1.85	1.81	1.83	1.76	1.74	1.61	1.79	1.80	1.69
MnO	0.10	0.11	0.11	0.11	0.10	0.10	0.11	0.11	0.11
MgO	0.54	0.53	0.55	0.52	0.53	0.49	0.46	0.47	0.48
CaO	1.54	1.55	1.59	1.55	1.53	1.50	1.42	1.44	1.47
Na_2O	3.92	3.96	3.92	3.95	3.87	3.96	4.19	4.38	4.14
K_2O	4.54	4.52	4.49	4.50	4.31	4.39	4.70	4.58	4.65
P_2O_5	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.09	0.09	0.09
total	99.48	99.16	99.17	99.18	99.02	98.83	98.57	98.93	99.06
LOI	4.39	4.34	4.48	4.56	5.04	4.70	3.65	3.53	4.16
V	22.0	23.1	22.0	24.2	23.8	23.0	20.2	21.0	21.2
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Co	1.2	8.4	4.6	1.6	3.6	1.0	3.2	2.8	4.5
Ni	4.3	4.1	5.5	4.0	5.3	3.8	0.7	0.7	1.3
Zn	53.6	59.0	56.6	59.8	53.4	53.7	55.7	53.3	55.8
Ga	15.9	16.7	16.1	16.0	17.5	16.8	16.0	15.8	15.6
Rb	152	149	151	149	147	148	149	146	147
Sr	259	258	259	254	251	249	244	247	259
Y	31.8	31.8	32.1	32.5	35.2	35.1	31.8	31.3	31.9
Zr	269	268	271	270	288	285	272	272	273
Nb	12.2	12.1	12.0	12.6	13.2	13.9	12.6	12.2	12.7
Ba	690	693	654	665	685	641	664	699	637
La	34.9	30.4	33.3	28.9	33.9	33.2	32.4	37.6	35.2
Ce	76.5	81.1	76.8	79.9	76.6	74.4	72.6	75.7	84.4
Date	02/09/05	02/09/05	02/09/05	02/09/05	02/09/05	02/09/05	02/09/05	02/09/05	02/09/05

5. 考察

5. 1. EPMA 分析値

5. 1. 1. 入戸火砕流堆積物

図 5 に今回の分析値と町田・新井（2003）による既往分析値のコンパイルをプロットした SiO_2 －酸化物図を示した．プロットはいずれも主成分元素を 100% に規格化したものである．

今回の分析値（計 188 点）は，既往分析値（WDS および EDS の両方を含む）が示す組成範囲と整合的である（図 5a）．

火山灰ガラスを層準（I3，I4，I6）で比べた場合，分析値はほぼ同じ範囲（SiO_2＝78 wt. % 程度）を示す（図 5b）．また，火山灰ガラスの粒度で比べた場合，細粒フラクションと中粒フラクションに大きな差は無く，ほぼ同じ組成範囲を示す（図 5c）．さらに火山灰ガラス（中粒フラクション）の形態で比べた場合，バブル型と軽石型に大きな差は無く，ほぼ同じ組成範囲を示す（図 5d）．ただし，細かく見ると，I4 の軽石型火山灰ガラスにはやや FeO* が低い試料も認められる（図 5b，d）．

軽石ガラスの分析値は少ないが，火山灰ガラスと比べた場合，その組成範囲内の値を示す（図 5c）．

以上のように，測定数は少ないものの，入戸火砕流堆積物に含まれる火山ガラスは，層準，粒度，形態，および火山灰か軽石かの違いにかかわらず，極めて均質な組成（SiO_2＝78 wt. % 程度）を示す．これまでの研究から姶良 Tn テフラは比較的均質な流紋岩質ガラスからなること（町田・新井，2003）が分かっていたが，今回の分析結果はそれを追認したものと言える．

5. 1. 2. 阿蘇 4 火砕流堆積物

図 6 に今回の分析値と町田・新井（2003）による既往分析値のコンパイルおよび Kaneko *et al.*（2007）による分析値をプロットした SiO_2 －酸化物図を示した．プロットはいずれも主成分元素を 100% に規格化したものである．

今回の得られた分析値（計 168 点）は，既往分析値（WDS および EDS の両方を含む）が示す組成範囲と整合的である（図 6a）．ただし，今回の測定では，苦鉄質スコリアや縞状軽石を含む相対的に苦鉄質なユニットの試料は分析していないため，Kaneko *et al.*（2007）で示されたデイサイト組成の火山ガラスの分析値は得られていない．

今回の分析値のプロットは連続的な分布を示すが，SiO_2 = 71－72 wt. % のクラスターと SiO_2＝72－73 wt. % のクラスターに分かれる傾向が認められ，前者の方が優勢である（図 6）．このように組成幅がありバイモーダルな組成を示すことについては，遠方域に堆積した阿蘇 4 テフラの既往研究（奥村，1991 など）でも報告されており，給源近傍に堆積した火砕流堆積物においても同様の傾向が認められたと言える．

火山灰ガラスを層準（B1，B2）で比べた場合，分析値はほぼ同じ範囲を示す（図 6a）．また，火山灰ガラスの粒度で比べた場合，細粒フラクションと中粒フラクションに大きな差は無く，ほぼ同じ組成範囲を示す（図 6b）．さらに火山灰ガラス（中粒フラクション）の形態で比べた場合，バブル型と軽石型に大きな差は無く，ほぼ同じ組成範囲を示す（図 6c）．ただし，その他のタイプ（不定形）は，低シリカクラスターの範囲を示す（図 6c）．

軽石ガラスは測定数が相対的に少ないが，火山灰ガラスと比べた場合，前者は後者の組成範囲のうち，低シリカクラスターの範囲を示す（図 6b）．

阿蘇 4 火砕流堆積物はいくつかのサブユニットに区分されており，今回測定した試料はそのうちの一つである阿蘇 4A であるが，既往分析値と同様に火山ガラスは組成幅（SiO_2＝71－73 wt. % 程度）を有することが確認された．この特徴は層準，粒度，形態（バブル型・軽石型）の違いにかかわらず，共通した特徴である．なお，軽石ガラスや不定形の火山灰ガラスは，SiO_2 含有量がやや低い範囲を示すが，これは分析数が少ないためによるかもしれず，系統的な差があるかどうかは不明である．

5. 2. XRF 分析値（主成分）

5. 2. 1. 入戸火砕流堆積物

図 7 に今回の XRF による分析値と EPMA による分析値をプロットした SiO_2 －酸化物図を示した．また，長橋ほか（2003）による火山灰ガラスの XRF 分析値（1 点のみ）も合わせて示した．プロットはいずれも主成分元素を 100 % に規格化したものである．

XRF による火山ガラス試料のバルク分析値は，EPMA による粒子ごとの分析値のプロットとほぼ同様の組成範囲を示す．既往の XRF による AT 火山灰の分析値（長橋ほか，2003）に比べると，やや高シリカではあるが，比較的類似した組成を示す．なお，試料の純度の低い極細粒フラクション（図 7 で SiO_2 含有量が一番低い火山灰ガラス）については，Al_2O_3 や CaO もわずかに高いことから，斜長石の混入の影響を反映しているかもしれないが，Na_2O には違いは見られず断定はできない．

XRF の分析値は少ないが，火山灰ガラスおよび軽石ガラスを比べた場合，両者ともほぼ同様の組成を示しており，これは EPMA による分析結果と同様である．

以上のように，XRF によるバルク試料の分析においても，入戸火砕流堆積物に含まれる火山ガラスは，火山灰および軽石ともに SiO_2＝78 wt. % 前後の比較的均質な組成を示すと言える．

5. 2. 2. 阿蘇 4 火砕流堆積物

図 8 に今回の XRF による分析値と EPMA による分析値をプロットした SiO_2 －酸化物図を示した．また，柚原ほか（2010）による軽石ガラスの XRF 分析値も合わせて示した．プロットはいずれも主成分元素を 100% に規格化したものである．

XRF による分析値は，既往の XRF による軽石ガラスの分析値（柚原ほか，2010）とほぼ同様の組成を示す．EPMA 分析値と比べた場合，XRF の分析値は EPMA の分析値とほぼ同様の組成を示すものの，EPMA の組成範囲の低シリカ側にデータが集中する．EPMA 分析値でも低シリカ側のクラスターのプロットが多いことから，この偏

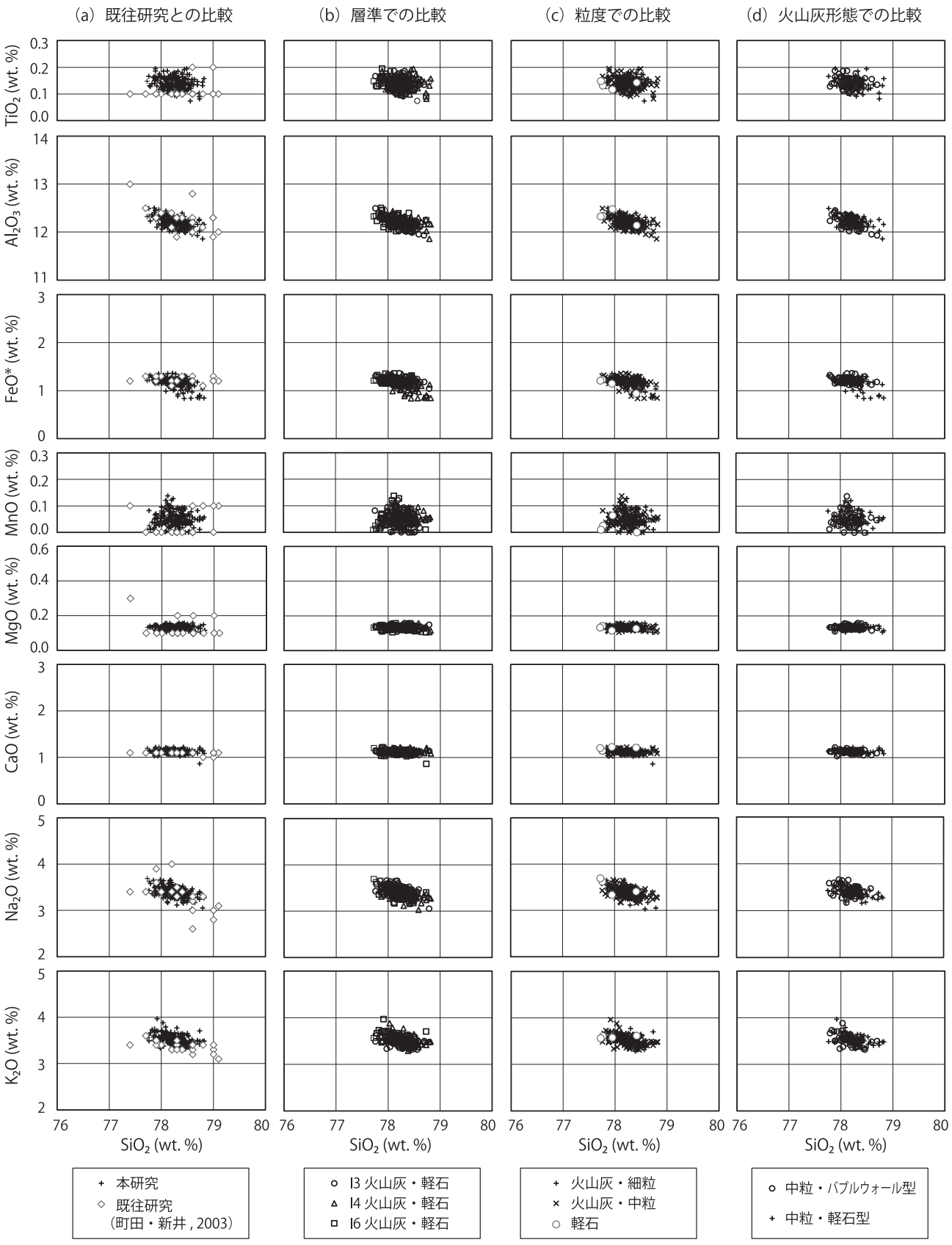

図 5　SiO_2 ー酸化物図（EPMA・入戸・火山ガラス）．町田・新井（2003）による既往研究のコンパイルを比較のために示す．

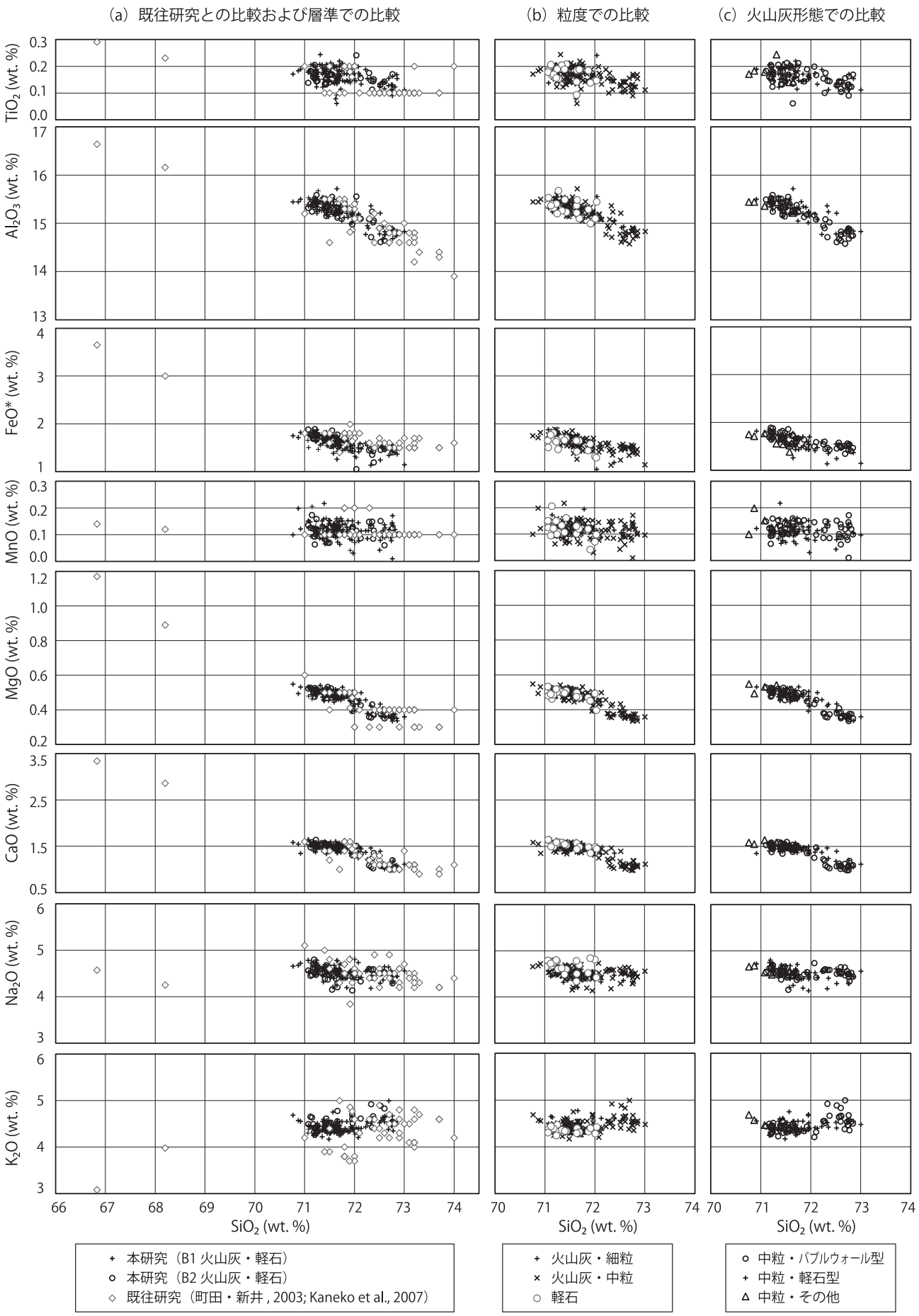

図 6　SiO_2 一酸化物図（EPMA・阿蘇 4・火山ガラス）．町田・新井（2003）による既往研究のコンパイルおよび Kaneko *et al.*（2007）の分析値を比較のために示す．

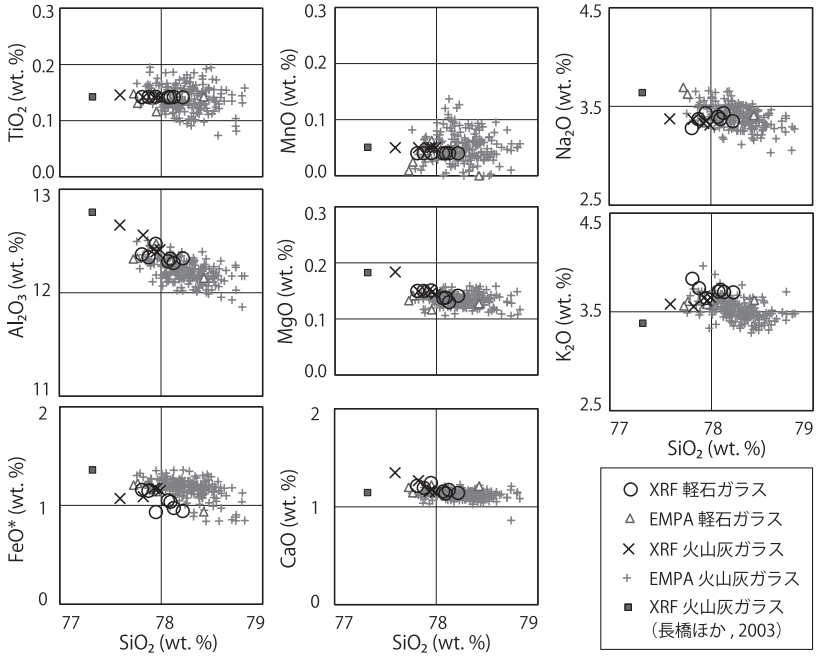

図 7　SiO_2 ー酸化物図（XRF・入戸・火山ガラス）．EPMA による分析値および長橋ほか（2003）による XRF 分析値を比較のために示す．

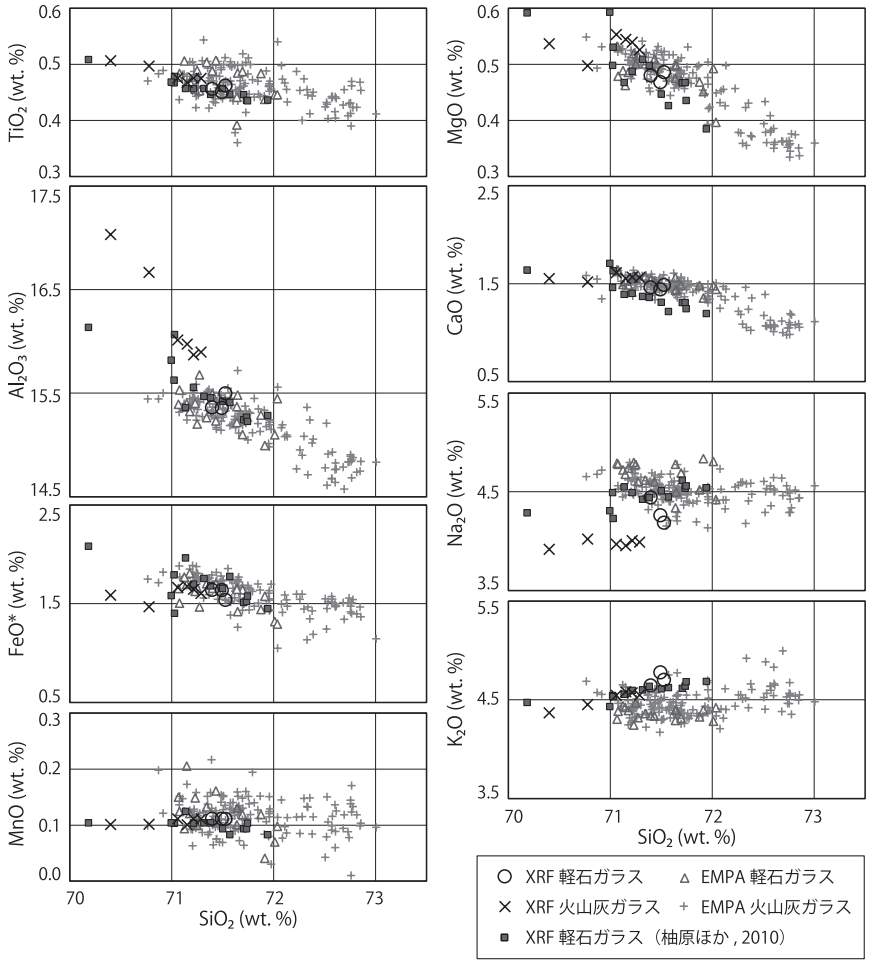

図 8　SiO_2 ー酸化物図（XRF・阿蘇 4・火山ガラス）．EPMA による分析値および柚原ほか（2010）による XRF 分析値を比較のために示す．

りは組成バリエーションの頻度を反映した結果と考えられる．

XRF 分析による火山灰ガラスおよび軽石ガラスを比べた場合，前者がやや低シリカ側に偏る傾向がある．火山灰ガラスは，EPMA データや軽石ガラスの XRF データがなすトレンドに比べ，Al_2O_3 がやや高く，Na_2O がやや低い傾向が認められる．Al_2O_3 が高い理由として，斜長石がうまく分離できていないことが挙げられるが，CaO がそれに対応して多いわけではなく，また，Na_2O については逆に少ない傾向があることから，それは否定される．この違いとして考えられるのは，火山ガラスの風化である．火山ガラスは鉱物に比べ風化しやすく，風化生成物としてハロイサイトなどが形成され（例えば河野，1996），また，水和に伴い Na の溶脱が起こりやすい（荒牧・原村，1966）．軽石ガラスと火山ガラスの強熱減量を比べた場合，前者が 3.5－4.2 wt. % であるのに対し，後者は 4.3－5.0 wt. % と高い傾向がある（表 4）．したがって，火山ガラスが高 Al_2O_3，低 Na_2O の傾向を示すのは，風化生成物による影響である可能性が高い．

5. 3. XRF 分析値（微量成分）

5. 3. 1. 入戸火砕流堆積物

既往の ICP-AES および XRF 分析値との比較をするため，横軸に 100% に規格化する前の TiO_2 (wt. %) を採った変化図を作成した（図 9）．Ti は HFS（high field strength）元素で変質において動きにくい元素とされ，また，TiO_2（規格化）は EPMA 分析値とも調和的で，組成幅も少ない．縦軸に採った元素は，珪長質マグマに比較的多く含まれ，かつ XRF でよく分析が行われている Rb，Sr，Y，Zr，Nb，Ba とした．

図 9 の通り，これら 6 元素は既往分析値とほぼ同じ範囲を示す．入戸火砕流堆積物の火山ガラスは，主成分元素と同様に，微量元素においても均質な組成であると言える．

5. 3. 2. 阿蘇 4 火砕流堆積物

入戸火砕流堆積物と同様に，横軸に 100% に規格化する前の TiO_2 (wt. %) を採った変化図を作成した．

図 10 の通り，Rb，Sr，Y，Zr，Nb，Ba は既往分析値とほぼ同じ範囲を示す．ただし，Sr については既往データ範囲（およそ 150－250 ppm）の高 Sr 側に偏っている．Sr が高い理由として斜長石の混入の影響が懸念されるも

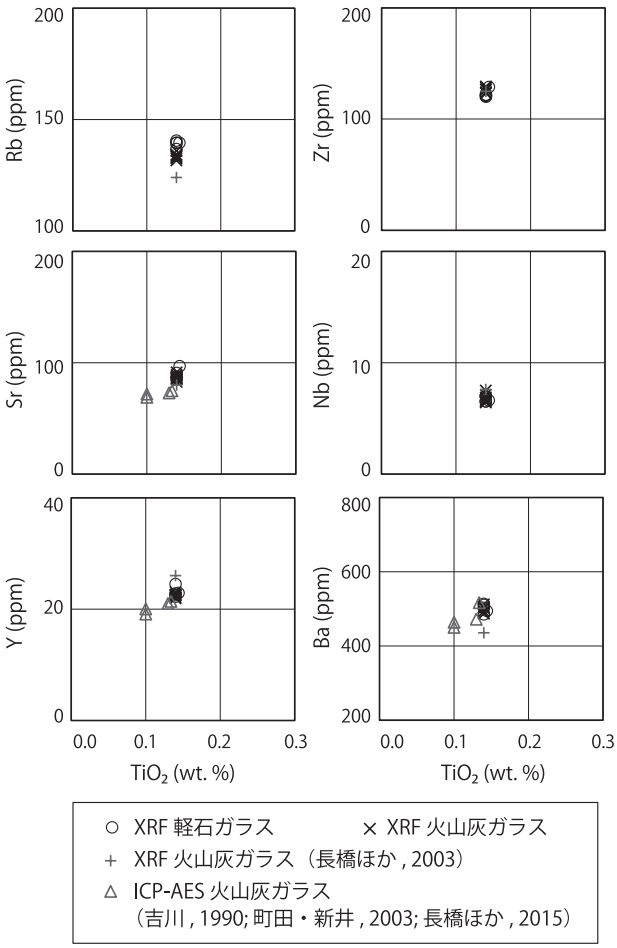

図 9　TiO_2 －微量元素図（XRF・入戸・火山ガラス）．XRF および ICP-AES による既往分析値（吉川，1990；町田・新井，2003；長橋ほか，2003；長橋ほか，2015）を比較のために示す．

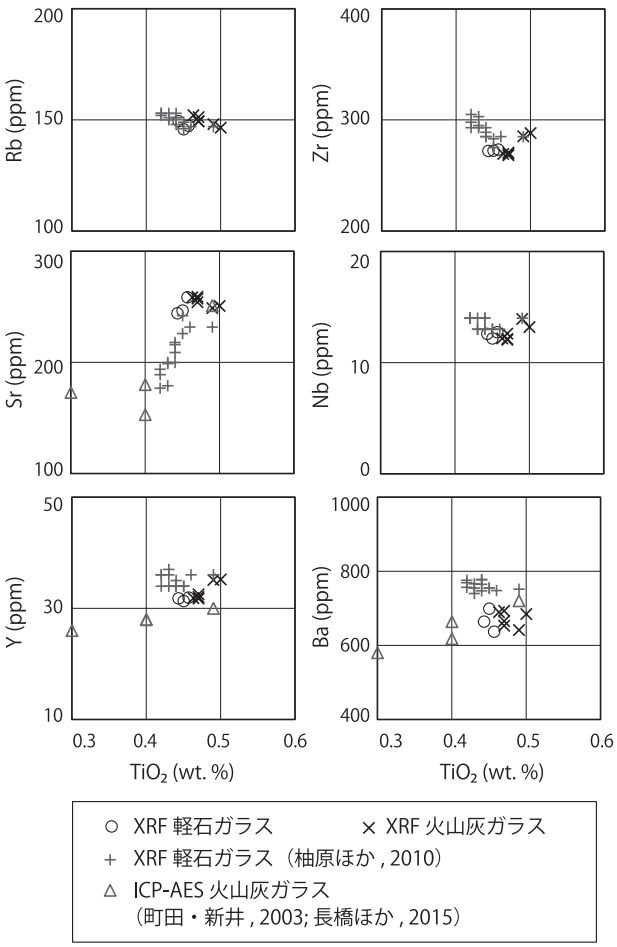

図 10　TiO_2 －微量元素図（XRF・阿蘇 4・火山ガラス）．XRF および ICP-AES による既往分析値（町田・新井，2003；柚原ほか，2010；長橋ほか，2015）を比較のために示す．

のの，純度の低い極細粒フラクションと細粒・中粒フラクションで Sr 含有量に大きな差は無く（表 4），既往分析値は今回の分析値のばらつき以上の範囲を示すことから，必ずしもそれが原因とは言えない．また，同一機器による測定である柚原ほか（2010）の XRF 分析値自体が組成幅を持っており，この組成幅は噴出したマグマ自体の組成バリエーションの可能性がある．なお，ICP-AES による既往報告値は低 Sr 含有量のものが多い（3 試料）が，高 Sr のものも 1 試料あり，分析手法間の系統的な差とは言えない．

阿蘇 4 火砕流堆積物の火山灰ガラスは，主成分元素（Al_2O_3，Na_2O）では風化による影響が認められたが，微量元素（Rb，Sr，Y，Zr，Nb，Ba）ではそれを示唆するような分析手法・機器の違いや試料の違いを超える顕著な傾向は認められない．風化作用の初期段階では，Na や Al といった主成分元素に比べ，イオン半径の大きな元素は相対的に移動が起こりにくいものと考えられる．

6. 結論

代表的な広域テフラである姶良 Tn 火山灰および阿蘇 4 火山灰の供給源に当たる入戸火砕流堆積物および阿蘇 4 火砕流堆積物を対象とし，それに含まれる火山灰および軽石の火山ガラスの化学組成を EPMA（WDS）および XRF（WDS）分析により求めた．

EPMA による分析値（主成分 8 元素を 100% に規格化）は既往分析値とほぼ同じ組成範囲を示す．入戸火砕流堆積物の火山ガラスは比較的均質な高シリカ流紋岩組成（SiO_2: ca. 78 wt. %），阿蘇 4 火砕流堆積物の火山ガラスは SiO_2 で数 wt. % 程度の組成幅をもつ流紋岩組成（SiO_2: 71 – 73 wt. %）という従来の研究で指摘されていた特徴を追認した．試料数は少ないものの，今回分析した限りでは，採取層準，火山灰の粒径（細粒・中粒），形態（バブル型・軽石型）の違いにより，火山ガラスの化学組成に大きな差異があることは認められなかった．また，火山灰と軽石の違いでも，火山ガラスの化学組成に大きな差異は確認されなかった．

XRF による分析値（主成分 8 元素を 100% に規格化）は EPMA による分析値とほぼ同じ組成範囲を示す．相対的に均質な入戸火砕流堆積物の火山ガラスは，XRF 分析値もまとまった組成を示す．一方，組成幅のある阿蘇 4 火砕流堆積物の火山ガラスは，EPMA で組成幅の低シリカ寄りの分析値を示すものが多かったことを反映し，XRF 分析でも低シリカ寄りの分析値が得られた．XRF による火山灰粒子のバルク分析値は，火山灰粒子の個別分析値（EPMA）の平均的組成を示していると判断される．

XRF による微量元素分析値（Rb，Sr，Y，Zr，Nb，Ba など）は，既往分析値の範囲内の組成を示す．今回得られた分析値と既往分析値のばらつきは，分析手法・機器および試料の違いに起因する差を含むが，主成分元素と同様に，入戸火砕流堆積物の火山ガラスは比較的均質な組成を示す．一方，阿蘇 4 火砕流堆積物の火山ガラスは，既往分析値を考慮すると Sr 含有量に組成幅がある．

阿蘇 4 火砕流堆積物の火山灰ガラスのうち，相対的に強熱減量の大きい試料（4 – 5 wt. %）は，XRF 分析で Al_2O_3 がやや高く，Na_2O がやや低い傾向が認められた．これは斜長石粒子の混入では説明できず，火山ガラス粒子表面に形成されたハロイサイト等の風化生成物による影響と推定される．一方，その他の主成分および微量元素については風化を示唆する傾向は認められず，これら試料は化学的風化の初期段階にあると考えられる．

謝辞

本研究を進めるに当たり，大学院在籍時の指導教員である信州大学の原山　智教授には，当初の研究課題についての議論をはじめ，分析対象の選定および分析手法についての議論のほか，試料調整方法に関する指導，合成ガラス（glass A，glass D，NBS611）の提供，ならびに草稿に対しての助言をいただきました．EPMA 分析に当たっては東京大学海洋研究所の石井輝秋博士（現公益財団法人深田研究所）に便宜を図っていただきました．また，同研究所の町田嗣樹博士（現早稲田大学）には機器利用の仲介をしていただくと共に分析の指導をしていただきました．XRF 分析に当たっては信州大学の津金達郎さんにお世話になりました．1 名の匿名査読者の方と蒜山地質年代学研究所の藤原　誠博士には小論を改善するに当たり助言をいただきました．以上の方々に心より御礼申し上げます．

引用文献

荒牧重雄・原村　寛（1966）火山ガラスの加水に伴う Na_2O の溶脱－実験的研究－．地質学雑誌，**72**，69-73.

Bence, A. E. and Albee, A. L. (1968) Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. *Journal of Geology*, **76**, 382-403.

Furuta, T., Fujioka, K. and Arai, F. (1986) Widespread submarine tephras around Japan-Petrographic and chemical properties. *Marine Geology*, **72**, 125-142.

Hildreth, W. (1981) Gradients in silicic magma chambers: Implications for lithospheric magmatism. *Journal of Geophysical Research*, **86**, no. B11, 10153-10192.

Kaneko, K., Kamata, H., Koyaguchi, T., Yoshikawa, M., Furukawa, K. (2007) Repeated large-scale eruptions from a single compositionally stratified magma chamber: An example from Aso volcano, Southwest Japan. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **167**, 160-180.

加藤祐三・野村隆士（1989）パイプを伴う火砕流堆積物中の火山豆石．岩鉱，**84**，97-103.

河合小百合・三宅康幸（1999）姶良 Tn テフラの粒度・鉱物組成－広域テフラの地域的変異の一例－．地質学雑誌，**105**，597-608.

河野元治（1996）地殻表層の風化環境で生成される非晶質物質．鉱物学雑誌，**25**，111-124.

吉川清志（1990）ICP 発光分析を用いたテフラの同定法とその応用．地学雑誌，**99**，743-758.

吉川清志（1993）ICP 発光分析法．日本第四紀学会編，第四紀試料分析法，東京大学出版会，東京，164-177.

小林哲夫（1996）姶良カルデラ北方地域の加久藤火砕流堆積物以

降の火砕流層序．日本第四紀学会第四紀露頭集編集委員会編，第四紀露頭集－日本のテフラ，308.

町田　洋（1996）阿蘇東麓における阿蘇 4 テフラと阿多テフラ．日本第四紀学会第四紀露頭集編集委員会編，第四紀露頭集－日本のテフラ，56–57.

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．東京大学出版会，東京，336p.

牧野州明・津金達郎・曽根原崇文・三宅康幸（2006）浅間火山 2004 年 9 月の噴出物の石基ガラスの含水量測定．火山，**51**，151–159.

三宅康幸・津金達郎・金井哲男・池元壮彦（1996）珪酸塩岩石試料の主成分の蛍光 X 線分析－低希釈率ガラスビードの作成と迅速分析の精度－．信州大学理学部紀要，**31**，105–117.

長橋良隆・中井聡子・吉川清志・奥平敬元・吉川周作・吉田武義（2015）火山ガラスの主成分・微量元素組成に基づくテフラ層の岩石学的特徴－大阪層群と琵琶湖高島沖コアに挟まるテフラ層の例－．地球科学，**69**，205–222.

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**，256–277.

名内理恵・森下知晃・田村明弘・荒井章司・佐藤　暢・市山祐司（2011）海洋底から採取された火山ガラスの主要・微量元素組成：深海底岩石試料データベース（GANSEKI）の利用．地質学雑誌，**117**，591–596.

野口　聡・森下知晃・寅丸敦志（2004）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.

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.

奥村晃史（1993）波長分散型 EPMA 法（WDS）．日本第四紀学会編，第四紀試料分析法，東京大学出版会，東京，177–189.

小野晃司・松本徰夫・宮久三千年・寺岡易司・神戸信和（1977）竹田地域の地質 . 地域地質研究報告（5 万分の 1 図幅），地質調査所，145p.

小野晃司・曽屋竜典（1968）阿蘇カルデラの火砕流の層序．地質学雑誌 **74**，101.

曽根原崇文・原山　智（2006）イグニンブライトに対する全岩化学分析の意義：後期白亜紀の濃飛流紋岩瀬戸川火山灰流シートの本質岩片とマトリックスの化学組成の比較．地球科学，**60**，93–111.

高橋正樹・小林哲夫（1999）フィールドガイド日本の火山－ 5，九州の火山．築地書館，東京，152p.

津金達郎・三宅康幸（2001）デイサイト溶岩の流動・固結過程の解明のための石基組織の研究．科学研究費補助金基盤研究（C）(2)研究成果報告書（平成 11 ～ 12 年度）（課題番号 11640447），23–35.

津久井雅志・荒牧重雄（1990）姶良火砕噴火のマグマ溜り．火山，**35**，231–248.

横山勝三（2003）シラス学－九州南部の巨大火砕流堆積物．古今書院，東京，177p.

柚原雅樹・松田芳諒・平塚晃大・宮崎桂輔（2010）阿蘇－ 4 火砕流堆積物中の火山ガラスと軽石の蛍光 X 線分析．福岡大学理学集報，**40**，217–231.

渡辺一徳・小野晃司（1969）阿蘇カルデラ西側，大峰付近の地質．地質学雑誌，**75**，365–374.