

## 浅間火山 2004 年 9 月の噴出物の石基ガラスの含水量測定

牧野州明\*・津金達郎\*\*・曾根原崇文\*\*・三宅康幸\*

(2005年4月7日受付, 2006年4月18日受理)

Measurement of Water Dissolved in the Groundmass Glass in the Ejecta of  
the September 2004 Eruptions from the Asama Volcano, Central Japan

Kuniaki MAKINO\*, Tatsuro TSUGANE\*\*, Takafumi SONEHARA\*\* and Yasuyuki MIYAKE\*

Infrared absorption spectra were taken to determine concentration of water dissolved in rhyolitic glass of pumice, scoria and andesite fragments ejected by the Asama 2004 September eruptions. As the groundmass in the fragments includes a lot of microlites of plagioclase and pyroxene, thickness of the volcanic glass itself is difficult to measure directly. However, an absorption peak, assigned to volcanic glass, is observed at  $1,850\text{ cm}^{-1}$ , and its peak intensity obtained by a curve-fitting method gives the net thickness of the glass. This net thickness provides the intensities of water per glass thickness without microlite contamination. The relationship between water concentration and two absorption peak-intensity ( $3,570, 1,630\text{ cm}^{-1}$ ) is derived from infrared analyses of the aphyric Wada obsidian, whose water content was determined by Karl Fischer titrator.

Following the above procedure, the water contents in the glass of the pumice of the September 1st eruption, and scoria and andesite fragments of the September 23rd eruption are estimated to be 0.66, 0.1, 0.1–0.2 wt%, respectively. The magma represented by the quenched marginal crust of the pumice preserves considerable amount of water (0.66 wt%) for its shallow location beneath the crater floor, prior to the September 1st eruption. The tensile strength of the cap rock presumably kept sufficient pressure in the top of the magma column to dissolve water into the magma, whereas the magma providing the scoria and andesite fragments of the September 23rd eruption lost most of water.

**Key words:** Asama September eruptions, ejecta, Karl Fischer titrator, infrared absorption, water content

## 1. はじめに

浅間火山は2004年9月1日に噴火以来同年12月まで断続的な噴火活動を続けた。その活動により火山ガラスを含む噴出物も放出された。マグマに含まれる揮発性成分の主成分である水の挙動は火山噴火の機構やその規模を支配する大きな要因の一つであり、とりわけブルカニアン噴火の原因として、マグマ中の水の離溶によって生じた過剰圧の役割が注目されている (Stix *et al.*, 1997)。噴火直前のマグマに含まれる水の量は、本質噴出物の石基ガラスの含水量から推定することができる。しかし、今回の浅間火山の噴出物に含まれる火山ガラスの含水量を測定する場合、噴出物の石基部分は微晶質～隠微晶質

組織を呈した火山ガラスとマイクロライトの集合体であるので、斑晶は除外できたとしてもガラス部分だけを純粋に物理的に分離することは難しい。また、微小領域 (0.1 mm 平方) が測定可能な顕微赤外分光光度計を用いても測定領域内に多数のマイクロライトが存在するのでガラス部分の含水量を直接定量するのは不可能である。本論文では、このような含水量測定における石基鉱物の妨害は、ガラス中の水量とガラス量自体を赤外線分光法で同時に測定することで除外できることを示す。この方法で、浅間9月噴火における本質物中のガラスの含水量を測定し、噴火に伴うマグマの脱水過程について議論する。

\* 〒390-8621 松本市旭 3-1-1  
信州大学理学部地質科学科  
Department of Geology, Faculty of Science, Shinshu  
University, Asahi 3-1-1, Matsumoto 390-8621, Japan.

\*\* 〒390-8621 松本市旭 3-1-1  
信州大学大学院工学系研究科地球環境システム科学専攻

Division of Environmental System Science, Graduate  
School of Science and Technology, Shinshu University,  
Asahi 3-1-1, Matsumoto 390-8621, Japan.

Corresponding author: Kuniaki Makino  
e-mail: makincox@shinshu-u.ac.jp

## 2. 分析試料

この研究で使用した浅間火山の噴出物は、2004年9月1日と23日の噴火で放出された本質物である。9月1日と23日の噴火は、いずれもブルカニアン噴火であり、その噴出物は類質安山岩片、少量のマグマ起源本質物であった。三宅・他(2005)によれば、両噴火の本質物と安山岩片とは以下のようなものである。9月1日の噴火では、噴火に伴って破碎されたマグマ片の周縁部が急冷されて皮殻(厚さ10mm以下)を作ったあと、内部のマグマが遅延発泡したために皮殻はパン皮状に割れてパン皮状軽石を形成した。9月1日噴火の噴出物に占める軽石の割合は7wt%と見積もられている。この噴火で放出された安山岩片は軽石と異なる化学組成なので、今回の噴火のマグマに先だって形成されていた安山岩体の破片と推定される。一方、9月23日の噴火の本質物は黒色で多孔質なスコリア(噴出物に占める割合:15wt%)で、9月1日の軽石と同じ化学組成である。また、9月23日の安山岩片も9月1日の軽石と同じ化学組成をもつ。9月1日の噴火では噴火以前に形成されていた安山岩体の破片と新たに上昇してきたマグマ上部の比較的低温部分が噴出したのに対して、9月23日の噴火では、9月1日に軽石を形成したマグマの残存部が固結してできた安山岩の岩片と、より高温なマグマに由来するスコリアとが噴出したと推察される。

本研究では、今回の噴火に伴うマグマの脱ガス過程について考察するために、9月1日の軽石の皮殻部分(厚さ約3mm)と、9月23日のスコリアと安山岩片を採取して火山ガラスの含水量を検討した。なお、これらの分析試料は三宅・他(2005)で採取されたものである。

また、含水量測定のため標準・参考試料として、斑晶やマイクロライトをほとんど含まない黒曜石を使用した。標準試料として長野県小県郡和田村(現、長和町)産黒曜石を用い、その含水量をカールフィッシャー水分計で定量し赤外分光法の標準試料とした。この黒曜石は和田川河床の転石であり、以下和田黒曜石とよぶ。また、参考試料として、Long Valley calderaのLookout Mountain産黒曜石(以下Lookout黒曜石)も分析した。

## 3. 火山ガラスの含水量測定方法

天然の玄武岩・流紋岩ガラスや合成ガラスの含水量は、加熱真空抽出法や赤外分光法(Newman *et al.*, 1986; Stolper, 1982; Yamashita *et al.*, 1997)で求められている。これらの比較的均質なガラスと異なり、浅間の噴出物である軽石(未発泡の皮殻部分)、スコリアと安山岩片は、斑晶、石基鉱物(主に斜長石と輝石マイクロライト)と火山ガラスの不均質な混合物であるので、ガラス部分の

みを分離して測定することは難しい。しかし、以下に述べるように顕微赤外分光法で得られるガラスと鉱物(輝石と斜長石)の吸収スペクトルは異なることからガラスの吸収ピークを分離できるので、測定領域内のガラスの正味の量を知ることができる。そこで、分離したガラスの吸収ピークの値で水の含有量を規格化することによって、正味のガラス量に対する水の量を求めることとする。なお、流紋岩質火山ガラスの水には、 $\text{H}_2\text{O}$ と $\text{OH}$ が含まれており(Stolper, 1982)、この二種類の水の含有量を合計して含水量とする。このとき主な水の赤外吸収ピークは、 $3,570\text{ cm}^{-1}$ にみられるが、この波数では $\text{H}_2\text{O}$ と $\text{OH}$ による吸収ピークが重なりさらに $\text{H}_2\text{O}$ と $\text{OH}$ による吸収率が異なる(Newman *et al.*, 1986)。従って、 $3,570\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピーク強度と同時に測定できる $\text{H}_2\text{O}$ による $1,630\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピーク強度を併用して含水量を定めることになる。そのため含水量既知の標準試料を使い、水の赤外吸収強度を絶対量へ換算する関係式を導いた。標準試料として使用する和田黒曜石(Table 1)の含水量は、その粒状試料を用いてカールフィッシャー水分計で定めた。

赤外吸収測定には両面研磨した厚さ約0.1mmの板状試料を顕微フーリエ変換赤外分光光度計(以下顕微FT-IR: 日本分光 Janssen MFT-2000 spectrometer)でアパーチャサイズ:0.3–0.1mm平方、積算回数:32回、透過法で測定した。標準試料の厚さは、デジタルマイクロメーター(ID-C112B; Mitutoyo)で測定した。水の主要な吸収帯である $3,570\text{ cm}^{-1}$ に見られるピークの強度は、 $2,570\text{ cm}^{-1}$ と $3,760\text{ cm}^{-1}$ から直線を引き、それをバックグラウンドとするピークの高さを正味の吸収強度とした。 $\text{H}_2\text{O}$ による $1,630\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピーク強度は、吸収スペクトルをカーブフィッティングすること(後述)で定めた。

なお、試料中の鉱物モード量は、電子顕微鏡(JSM-5200LVP; Jeol)の組成像(倍率1000–1500)を画像として取り込み、鉱物ごとに着色したあと、粒子識別プログラム(GSR04: 津金・他, 2006)で解析し求めた(Table 1)。9月1日の軽石では、石基部分のなかでもおおよそ24 vol%のマイクロライトが存在している。ガラス組成はエネルギー分散型マイクロプローブアナライザー(EDX: SEM (JSM-5310E; Jeol)-DX4 (EDAX) システム)で、測定による軽元素のX線強度の減衰を考慮して、照射ビームを0.012mm径に広げて、加速電圧15kV、照射電流700pAで測定した(測定条件詳細は、竹下, 2004を参照)。いずれも流紋岩質で類似した化学組成を示す(Table 2)。

以上の含水量分析条件と方法を具体的に述べる。

Table 1. Modal composition and weight fractions of the Wada and Lookout obsidians and of the Asama pumice.

	Wada obsidian		Lookout obsidian		9.1 Asama pumice	
	vol%	wt%	vol%	wt%	vol%	wt%
plagioclase	0.47	0.57	0.13	0.16	14.68	16.29
opaque	0.02	0.04	0.17	0.40	0.65	1.40
mafic	0.03	0.04	0.45	0.69	8.62	12.13
glass	99.48	99.34	99.24	98.75	76.05	70.19
area (mm <sup>2</sup> )	0.072		0.031		0.088	

mafic: pyroxene ≫ biotite in the Wada obsidian, pyroxene in the Lookout obsidian and the Asama pumice. For calculation of weight fractions, the following density values (g/cm<sup>3</sup>) are assumed; plagioclase = 2.68, opaque (magnetite) = 5.20, pyroxene = 3.40, and glass = 2.33. Area (mm<sup>2</sup>) is measured part for modal composition.

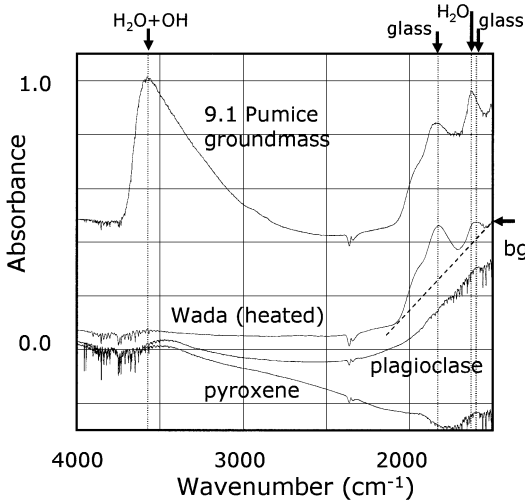


Fig. 1. Infrared absorption spectra of groundmass in 9.1 pumice, Wada obsidian, which is heated and dehydrated, and each of plagioclase and pyroxene powder. The groundmass of the pumice shows complex spectra, which is constituted of absorption bands due to (H<sub>2</sub>O+OH) at 3570 cm<sup>-1</sup>, glass (1,850, 1,610 cm<sup>-1</sup>), H<sub>2</sub>O (1,630 cm<sup>-1</sup>) and microlites (plagioclase and pyroxene). In the Wada obsidian, absorption peaks due to glass are apparent around 1,850 and 1,610 cm<sup>-1</sup>, the latter is close to H<sub>2</sub>O band (1,630 cm<sup>-1</sup>). There is not any characteristic peak for powdered plagioclase and pyroxene from 1,500 cm<sup>-1</sup> to 2,200 cm<sup>-1</sup>. bg: straight background of glass absorbance peak.

Table 2. Chemical composition of volcanic glasses in the Wada obsidian and of the pumice, scoria and andesite fragments from the Asama volcano.

num.	Wada	Lookout	9.1	9.23	9.23
	13	10	Pumice	Scoria	Andesite
			39	7	21
SiO <sub>2</sub>	75.2(7)	75.2(8)	74.9(4)	73.4(9)	76.2(5)
TiO <sub>2</sub>	0.1(1)	n.d.	0.7(1)	0.8(1)	0.7(1)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.6(1)	14.1(1)	11.4(2)	13.0(3)	11.0(3)
FeO	0.6(1)	1.2(1)	3.3(2)	3.9(1)	2.5(1)
MnO	0.1(1)	n.d.	0.0(0)	0.0(0)	0.0(0)
MgO	0.1(1)	n.d.	0.4(1)	0.6(1)	0.2(1)
CaO	0.4(1)	0.3(1)	1.5(1)	2.5(3)	0.9(1)
Na <sub>2</sub> O	3.7(1)	3.2(1)	3.0(1)	3.1(1)	2.6(2)
K <sub>2</sub> O	4.6(1)	4.8(1)	2.6(1)	2.3(1)	3.6(0)
total	97.4	98.8	97.9	99.7	97.7

Analyzed values (wt%) of NBS611 by EDS are consistent with the recommended ones by NITS within an error. For example, analyzed (error); SiO<sub>2</sub> = 72.0 (3) and Na<sub>2</sub>O = 14.0 (1) and recommended; SiO<sub>2</sub> = 71.8 and Na<sub>2</sub>O = 14.0. num: number of analyses. ( ): standard deviation. n.d.: not detectable.

### 3-1 標準試料の含水量

標準試料とした和田黒曜石の含水量はカールフィッシュャー水分計 (MKC-510N; 京都電子工業) で測定した。和田黒曜石は、マイクロライトを極少量含む (約 0.5 vol%) ため、ガラスと鉱物の比重とモード量から計測重量をガラス重量に換算した (Table 1)。ただし、マイクロライトの含水量補正值は相対値で 1.007 なので含水量へはほとんど影響がない。分析試料は、後述のような吸着水問題を解決するため、粒子径を 0.07–0.1 mm にそろえ、120°C に保たれた乾燥炉で 24 時間予備加熱した後、水量を測定した。水量の測定は、1,000°C に加熱した炉に試料を投入後、放出水量変化がなくなった時点で終了とする (おおよそ 30 分程度)。なお、室素ガスに約 5% の酸素を混ぜたキャリアガスを使い加熱により放出される H<sub>2</sub>O と H<sub>2</sub> は全て H<sub>2</sub>O として測定する。加熱終了後、分毎の放出水量のグラフから測定開始と終了時点のバックグラウンド水量値を読み取り積算水量からこのバックグラウンド値を差し引いた値を試料の含水量とする。バックグラウンド値の変動による誤差は、抽出水量で 0.02 mg 程度である。

ところで、測定試料を細かくすると粒子表面に無視できないほど水が吸着することはよく知られている (e.g. Newman *et al.*, 1986)。ガラスに含まれる水の絶対量を定めるには、粉末試料を真空中で加熱し抽出した水素や水をすべて水素に換えてマンメーターで測る方法が一般的であり (Newman *et al.*, 1986; Stolper, 1982; Yamashita *et*

Table 3. Water concentration and data on Karl Fischer and infrared analyses in the Wada and Lookout obsidians.

	Wada			Lookout	
	grain	grain (heated)	plate	grain	plate
size (mm)	0.01-0.007	0.01-0.008	-	0.01-0.07	-
thickness (cm)	-	-	0.0148	-	0.0123
weight (g)	0.13657	0.12293	0.14890	0.27947	-
net water (mg)	914.4	9.6	-	325.9	-
water content (wt%)	0.67	0.01	0.675	0.12	0.124
err	0.01	0.01	0.008	0.01	0.004
method	KF	KF	IR	KF	IR
heating temperature (°C)	1000	400	-	1000	-
ABS (3570cm <sup>-1</sup> )	-	n.d.	1.148	-	0.205
ABS (1630cm <sup>-1</sup> )#	-	-	0.221	-	0.000

Variation of water content in the Wada obsidian is 1% as standard deviation.

KF: Karl Fischer titration method. IR: IR spectroscopy based on the equation (4) (see text). err: analytical error. n.d.: not detectable. -: not determined. #: estimated by the curve-fitting as described in Fig. 4.

al., 1997), この抽出方法における粉末試料の吸着水の問題についても報告されている. Newman *et al.* (1986). によると, 吸着水の影響を取り除くためには, 流紋岩質火山ガラス試料の粒径は 0.15–0.5 mm で, 予備加熱は 150°C, 5.5 時間が適切であるとされた. カールフィッシャー法による水量測定では, 吸着水の混入に加えて, 加熱による発泡や未抽出水の問題点がある. 流紋岩質火山ガラスでは鉱物試料のように加熱による分解で水分の抽出がほぼ瞬時に起きるとは期待できない. それゆえ, 吸着水の影響を除くために粗い粒子試料を使用すると, 内部に水が残留したりあるいは発泡して気泡を生じる. 以上のことを考慮して, 上述した粒状試料の適切な粒度はカールフィッシャー水分計と赤外線分光法を併用して以下のようにして定めた.

和田黒曜石を, メノウ乳鉢で粉碎しふるい分して, 粒度をそろえた粒状試料を予備加熱後 1,000°C でカールフィッシャー水分計により含水量を測定した後, 金属鏡の上におき赤外線反射透過法で 3,570 cm<sup>-1</sup> の吸収強度を測定して残留水や吸着水の無いことを確認する. さらに, 同一試料を一日以上室内に放置後, 120°C で 24 時間乾燥させて, カールフィッシャー水分計で 400°C まで加熱し吸着水を再び測定する. その結果, カールフィッシャー測定法に適した粒子径は 0.07–0.1 mm で, この粒度で予備加熱後の吸着水は測定限界 (0.01%) 以下であり, かつ試料に本来含まれている水は 1,000°C の加熱で完全に脱水する (Table 3). このようにして求めた, 粒状試料による和田黒曜石の含水量は 0.67 (1) % である (Table 3).

### 3-2 赤外線吸収強度と含水量の関係

赤外線は水に強く吸収され, 水の存在形態 (H<sub>2</sub>O (分子水) と OH 基) により吸収波数と吸光係数が異なる.

そのうち主な吸収ピークは, H<sub>2</sub>O による, 5,200, 1,630 cm<sup>-1</sup>, OH による 4,500 cm<sup>-1</sup> であり, さらに 3,570 cm<sup>-1</sup> では H<sub>2</sub>O と OH による重複した強い吸収がみられる (Newman *et al.*, 1986; Stolper, 1982). 黒曜石試料では, 5,200 cm<sup>-1</sup> (H<sub>2</sub>O) と 4,500 cm<sup>-1</sup> (OH) の吸収強度から含水量を求めるが, この 2 つの吸収は弱いため 1 mm 程度の試料厚が必要とされる (Newman *et al.*, 1986). 含水量が低く多数のマイクロライトを含む今回の試料では, 1 mm の厚い板状試料ではバックグラウンドが高くなるので 5,200 cm<sup>-1</sup> や 4,500 cm<sup>-1</sup> の吸収ピークは使えない. 代わりに約 0.1 mm 厚の薄板を用い, 強い吸収を示す 3,570 cm<sup>-1</sup> と 1,630 cm<sup>-1</sup> の吸収強度を測る (Fig. 1).

重複する (H<sub>2</sub>O + OH) の赤外線吸収強度 (3,570 cm<sup>-1</sup>) と H<sub>2</sub>O (1,600 cm<sup>-1</sup>) の吸収強度に対する含水量との関係を定めるには, 含水量の異なる複数のデータが必要となる. 吸着水は無視できる (Newman *et al.*, 1986) 板状試料を使い, カールフィッシャー水分計の加熱温度を調節することで, 和田黒曜石の板状試料を段階的に加熱して, その抽出水量と赤外線吸収強度 (吸光度) との関係を調べた.

まず, 段階加熱により火山ガラスから逸脱した水をカールフィッシャー水分計ではかり, その後顕微 FT-IR で変化した吸光度を測る. 板状試料の 14 点を測定しその平均値を吸光度とした. このような段階加熱を 600, 700, 750, 850°C で 1 時間を目安として 4 回繰り返す (Table 4), 変形や発泡を生じた時点で終了とした. 最終的に抽出積算水量は元の含水量の 8 割程度となり, 積算水量と赤外線吸収強度との間には曲線関係が得られる (Fig. 2).

以上の抽出水量と 3,570, 1,630 cm<sup>-1</sup> の赤外線吸収強度変

Table 4. Data from stepwise heating experiment on a thin plate of Wada obsidian.

	thickness (cm): 0.0148 weight (g): 0.14890			
heating temperature (°C)	600	700	750	850
net water (mg)	174.8	184.7	226.2	185.4
water content (wt%)	0.12	0.12	0.15	0.12
err	0.01	0.01	0.01	0.01
method	KF	KF	KF	KF
ABS (3570cm <sup>-1</sup> )	1.015	0.832	0.584	0.358
ABS (1630cm <sup>-1</sup> )#	0.117	0.056	0.029	0.007

KF: Karl Fischer titration method. IR: derived from infrared absorption intensity by the equation (4) (see text). err: analytical error. #: estimated by the curve-fitting as described in Fig. 4.

化から、含水量と赤外吸収強度との関係式を以下のようにして求めた。H<sub>2</sub>O の重量%を C<sub>H2O</sub>、OH の H<sub>2</sub>O 換算重量%を C<sub>OH</sub> とすると、含水量 C=C<sub>H2O</sub>+C<sub>OH</sub> である。ガラスの単位厚 (cm) あたりの吸光度 abs (abs<sub>355</sub>: 3,570 cm<sup>-1</sup>, abs<sub>16</sub>: 1,630 cm<sup>-1</sup>) と水の濃度には次のような関係がある (Newman *et al.*, 1986).

$$abs_{355} = (\epsilon_1 \cdot C_{H2O} + \epsilon_2 \cdot C_{OH}) \cdot \rho / 18.02 \quad (1)$$

$$abs_{16} = \epsilon_3 \cdot C_{H2O} \cdot \rho / 18.02 \quad (2)$$

ここで、 $\rho$  は密度 (g/cm<sup>3</sup>),  $\epsilon_1, \epsilon_2$ ; それぞれ 3,570 cm<sup>-1</sup> の H<sub>2</sub>O と OH の吸光係数,  $\epsilon_3$ ; 1,630 cm<sup>-1</sup> の H<sub>2</sub>O の吸光係数. 含水量 C (=C<sub>H2O</sub>+C<sub>OH</sub>) を abs<sub>355</sub> と abs<sub>16</sub> で書き表すと、(1), (2) から

$$C = \left[ \frac{1}{\epsilon_2} abs_{355} + \left( \frac{1}{\epsilon_3} - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2 \epsilon_3} \right) abs_{16} \right] \cdot \frac{18.02}{\rho} \quad (3)$$

となる。従って、段階加熱と粒状試料の結果 (Tables 3, 4) から含水量 C に対する abs<sub>355</sub> と abs<sub>16</sub> の係数 ((mol·cm)/cm<sup>3</sup>) が定められる。最小自乗法によると (3) 式は、

$$C = (0.00096(1) \cdot abs_{355} + 0.00090(6) \cdot abs_{16}) \cdot 18.02 / \rho \quad (4)$$

となる。この (4) 式から計算された和田黒曜石と Lookout 黒曜石の含水量とカールフィッシャー法による測定含水量は Fig. 3 に示すように一致する。なお、報告されている吸光係数  $\epsilon$  (Newman *et al.*, 1986) から得られる (4) 式の係数は、abs<sub>355</sub> と abs<sub>16</sub> に対しそれぞれ、0.00100 (2), 0.00080 (8) と算出されれば一致する。

### 3-3 含水量測定に対するマイクロライトの影響

赤外吸光度は厚さと含水濃度に比例する (Lambert-

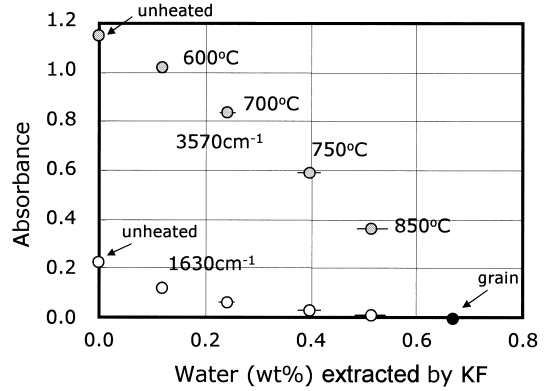


Fig. 2. Variation of extracted water content and absorbance (3,570 and 1,630 cm<sup>-1</sup>) in a thin plate of the Wada obsidian during stepwise heating experiment. Filled circle shows water content from grain fraction heated at 1000°C.

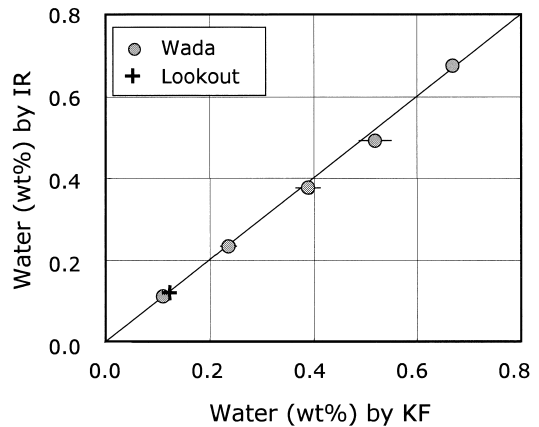


Fig. 3. Comparison between water contents of the obsidians (Wada and Lookout) determined by Karl Fischer titration and by infrared spectroscopy based on the equation (4) combining 3,570 cm<sup>-1</sup> absorbance with 1,630 cm<sup>-1</sup>.

Beer 則; Stolper, 1982) ことから、任意の厚さの薄片の吸光度を単位厚 (cm) に規格化した値から含水量を知ることができる。しかし、すでに述べたように浅間噴出物の石基は、マイクロライト (主に斜長石、輝石) と火山ガラスの不均質な混合物であるので、火山ガラスの正味の厚さを直接計測することはできない。しかし、1,850 cm<sup>-1</sup> 付近のガラスピークを分離することでそのピーク強度 (ABS<sub>18</sub>) からマイクロライトの影響を除いたガラスの正味の厚さ (d) を求めることができる。

ガラスによる赤外線の主な吸収帯は 900-1,200 cm<sup>-1</sup>

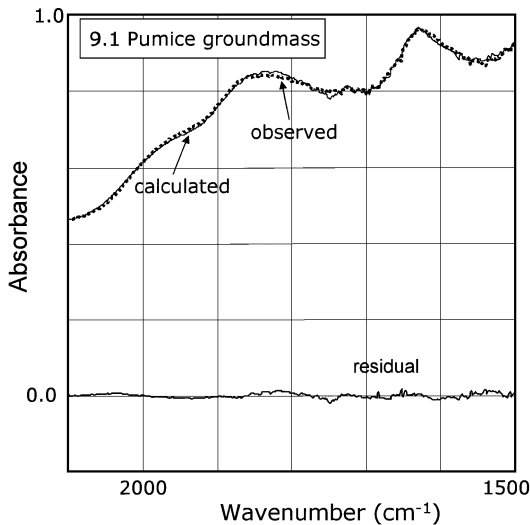


Fig. 4. Comparison between observed IR spectrum and calculated curve by curve-fitting procedure. The fitting curve  $g_c(x)$  is described as followed.  $g_c(x) = a_1 \cdot g_1(x) + a_2 \cdot g_2(x) + a_3 \cdot g_3(x) + a_4 \cdot g_4(x) + a_5 \cdot x + a_6$  ( $x$ ; wave number ( $\text{cm}^{-1}$ )), where fixed curves of  $g_1$ ,  $g_2$ ,  $g_3$  and  $g_4$  are from glass,  $\text{H}_2\text{O}$  at  $1,630 \text{ cm}^{-1}$ , plagioclase and pyroxene spectra, respectively. Coefficients of  $a_1$  (glass),  $a_2$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ),  $a_3$  (plagioclase),  $a_4$  (pyroxene), and  $a_5$  and  $a_6$  are parameters to fit the observed IR spectrum ( $g_o$ ) with the curve ( $g_c$ ). The peak height (absorbance) of glass and  $\text{H}_2\text{O}$  correspond to  $a_1$  and  $a_2$ .

に見られるが、この吸収は水の吸収強度と比べ著しく強く、ガラスと水の吸収ピークを同時に測定することはできないので、代わりに、 $1,800 \text{ cm}^{-1}$ 付近に出現するガラスのサブピークを利用する。石英では、 $1,400 \sim 2,100 \text{ cm}^{-1}$ に鋭いサブピークが複数出現することが知られている (Shinoda and Aikawa, 1994) ので、 $1,800 \text{ cm}^{-1}$ のサブピークはマイクロライト (斜長石、輝石) による吸収である可能性もあるが、粉碎した斜長石と輝石の吸収スペクトルには、 $1,850 \text{ cm}^{-1}$ の波数付近には顕著な吸収ピークは存在しない (Fig. 1)。従って、 $1,850 \text{ cm}^{-1}$ のガラスの吸収ピーク強度から無水の斜長石と輝石の影響を除外した正味のガラスの厚さ (ガラス量) を見積もることができ、ガラスに含まれる水の赤外線吸収強度を正味のガラスの厚さで規格化して含水量の定量ができる。

$2,200 \sim 1,500 \text{ cm}^{-1}$ の赤外線吸収帯では、ガラス ( $1,850$  と  $1,610 \text{ cm}^{-1}$ ) と  $\text{H}_2\text{O}$  ( $1,630 \text{ cm}^{-1}$ ) の2つの吸収ピークとバックグラウンド吸収がみられる (Fig. 1) ので、測定赤外線スペクトルをカーブフィティングして、ガラスお

よび  $\text{H}_2\text{O}$  の吸収ピーク強度を求めることとする。このカーブフィティングには、実際に測定される吸収スペクトルをフィティングのための基準カーブとする。ガラスの基準カーブは、加熱脱水した和田黒曜石 ( $400^\circ\text{C}$  から  $1000^\circ\text{C}$  へと約16日かけて徐々に加熱) の吸収強度から直線バックグラウンドを差し引き求めた (Fig. 1)。 $\text{H}_2\text{O}$  の基準カーブ ( $1,630 \text{ cm}^{-1}$ ) は、加熱前の和田黒曜石から加熱処理した和田黒曜石の吸収スペクトルを除くことで得られる。また、粉碎した斜長石と輝石の湾曲した赤外線吸収スペクトルをそれぞれの基準カーブとする。以上、直線および4種類の基準カーブを用い、測定した  $2,200 \sim 1,500 \text{ cm}^{-1}$  の吸収曲線を最小乗法で近似する。カーブフィティング結果を Fig. 4 に示す。波数域  $2,200 \sim 1,500 \text{ cm}^{-1}$  のカーブフィティングでガラス ( $1,850 \text{ cm}^{-1}$ ) と  $\text{H}_2\text{O}$  ( $1,630 \text{ cm}^{-1}$ ) の2つの吸収ピーク強度 (吸光度) が得られる。このようにして得られたガラスの吸光度 ( $\text{ABS}_{18}$ ) は厚さ ( $d$ ) に比例し、和田黒曜石の実験結果から  $d (\text{cm}) = 0.0333 (1) \cdot \text{ABS}_{18}$  となる (Fig. 5)。

マイクロライトを構成する斜長石と輝石は湾曲したバックグラウンドをつくる (Fig. 1)。このような妨害鉱物の混入がガラスのピーク分離操作に影響をあたえる可能性がある。その影響を見積もるため、斜長石、輝石粉末 (平均径  $0.03 \text{ mm}$ ) を混合して KBr (臭化カリウム) を加えて加圧成形したペレットを和田黒曜石板状試料の上に置いてガラスピークの強度変化を比べた (Fig. 6)。斜長石 16 wt%、輝石 9 wt% の割合で鉱物微粒子を KBr に混入したペレット ( $0.018 \text{ g}$ , 径  $2.5 \text{ mm}$ ) を、板状黒曜石 (厚さ  $0.0066 \text{ cm}$  と  $0.0043 \text{ cm}$ ) に重ねて赤外線測定した。その際、KBr ペレットが赤外線測定視野の 100, 75, 50, 25, 0% となるように設定し、KBr ペレットに含まれる鉱物微粒子と黒曜石の比率を調節し、分析を行った。KBr ペレットを重ねると赤外吸収スペクトルにノイズが多くなるため測定誤差も大きくなるが、斜長石や輝石の微粒子の混入割合が約 40% 程度までは、混入によるガラスのピーク強度 (吸光度) のずれは 1 割以下におさえられる (Fig. 6)。次に、マイクロライトが混入する軽石の石基を測定した結果、軽石板状試料厚は  $0.0085 \text{ cm}$  に対し、吸光度 ( $1,850 \text{ cm}^{-1}$ ) による正味のガラス厚は、 $0.0073 \text{ cm}$  から  $0.0050 \text{ cm}$  と変化し、マイクロライト含有率が場所により不均一であることがわかる。このような正味のガラス厚を表す  $1,850 \text{ cm}^{-1}$  の吸光度の変動に応じて水の  $3,570 \text{ cm}^{-1}$  の吸光度も変化し、両者はほぼ比例関係を保つ (Fig. 7)。このことは、軽石試料の含水量と  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$  比が一定であることと、ガラスのピーク分離が妥当であることを示している。

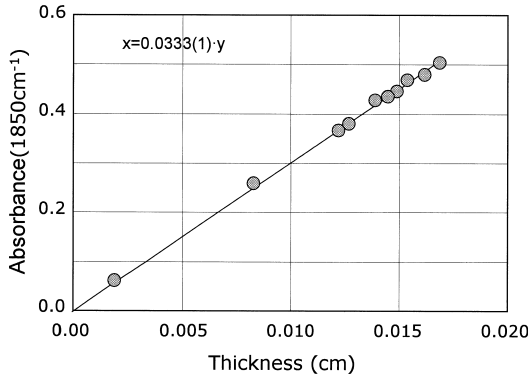


Fig. 5. Relationship between specimen thickness and absorbance ( $1,850\text{ cm}^{-1}$ ) of glasses from Wada obsidian. Lambert-Beer's law is confirmed for obsidian glass.

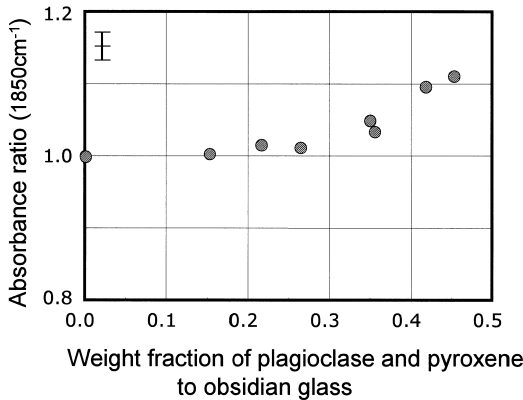


Fig. 6. Effect of powdered plagioclase and pyroxene on absorption intensity ( $1,850\text{ cm}^{-1}$ ) of Wada obsidian glass. The intensity is a relative absorbance of the glass covered by a mixture of KBr, plagioclase and pyroxene to the glass. Below 0.4 in the weight fraction, the relative absorbance is from 1.0 to 1.1.

#### 4. 浅間噴出物の含水量

軽石皮殻部分、スコリア、安山岩片の石基ガラスの含水量は Fig. 7 に示されるように軽石皮殻部分で最も高く、スコリア、安山岩片で低い。軽石皮殻部分とスコリアはマイクロライトの量に応じてガラスの吸光度 ( $1,850\text{ cm}^{-1}$ ) と  $3,570\text{ cm}^{-1}$  の水の吸光度が変動するが、その強度比はほぼ一定であり、軽石皮殻部分、スコリアではガラスの含水量が均質であることを示す。軽石皮殻部分、スコリア、安山岩片の含水量の代表値を Table 5 に示す。軽石の皮殻部分、スコリア、安山岩片の順に含水量の平

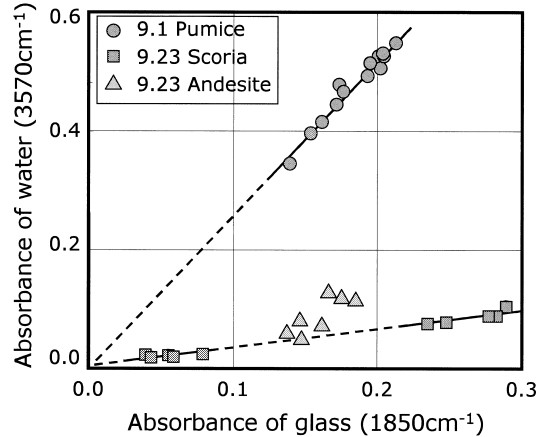


Fig. 7. Absorbance variation of water at  $3,570\text{ cm}^{-1}$  and glass at  $1,850\text{ cm}^{-1}$  in groundmass of the pumice, scoria and andesite fragments from the Asama volcano. Each of plots corresponds to a measured point with varied microlite contents. The pumice and scoria show that absorption intensity of water correlates strongly with that of glass, and their groundmass glasses appear to be almost constant in concentration of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{OH}$ .

均値はそれぞれ、0.66、0.11、0.10~0.18 wt% である (Table 6)。軽石の発泡した部分は、おそらく細かな気泡内壁に付着水が存在するため事実上測定できないが、軽石皮殻は端から発泡部にいたるまで均質な含水量を示し、発泡部に接する部分では 0.60 wt% と含水量はやや低くなる傾向が見られる (Fig. 8)。

#### 5. 浅間火山の噴火過程と含水量変化

以上、浅間の噴出物のようにマクロライトに富むガラス中の含水量の新たな測定方法を述べた。今回報告する含水量測定値は数少ないので、噴火における脱ガス過程を全体的に議論することはできない。しかし、今回の測定結果から、以下のことが推量できる。

9月1日に噴出した浅間火山のパン皮状軽石の急冷された皮殻部分のみ含水量が高く (0.66 wt%)、9月23日噴出物であるスコリアと安山岩片の含水量は低い (0.1~0.2 wt%)。メルト中の飽和含水量は、温度に対し負の、圧力に対しては正の依存性がある (McBirney; 1963, McMillan; 1994)。850°C の流紋岩質メルトが 0.66、0.2 wt% の水を含むには、それぞれ約 40、10 bar (Silver *et al.*, 1990) 以上の圧力が必要となる (温度がより高ければ、飽和含水量は小さくなるのでさらにそれ以上の圧力がかかっていたことになる)。この圧力は、かさ密度を 2.5 g/

Table 5. Representative water content with its infrared absorbance in volcanic glasses of the pumice, scoria and andesite fragments from the Asama volcano.

	9.1 Pumice	9.23 Scoria	9.23 Andesite
water content (wt%)	0.640 (7)	0.106 (4)	0.154 (6)
ABS (3570cm <sup>-1</sup> )	0.505 (4)	0.105 (4)	0.115 (4)
ABS (1630cm <sup>-1</sup> )#	0.082 (2)	0.035 (3)	0.014 (2)
ABS (1850cm <sup>-1</sup> )#	0.202 (2)	0.289 (4)	0.185 (3)
net thickness (cm)	0.0067(1)	0.0096(1)	0.0062 (1)
residual	0.031	0.092	0.045

#: estimated by the curve-fitting as described in Fig. 4.

residual:  $\sum (g_c - g_o)^2$ .  $g_o$ : observed spectrum,  $g_c$ : fitting curve.

( ): analytical error. Number of data is 579 for calculation of curve-fitting.

Table 6. Average water content with its range in volcanic glass of the pumice, scoria and andesite fragments from the Asama volcano.

	9.1 Pumice	9.23 Scoria	9.23 Andesite
average (wt%)	0.66	0.11	0.14
range (wt%)	0.64-0.70	0.07-0.16	0.09-0.19
point	14	10	7
specimen	1	2	2

cm<sup>3</sup>と仮定したマグマ柱のおおよそ 200 m (0.66 wt%), 40 m (0.2 wt%) の深さの静水圧に相当する。しかし、キャップロックの引張強度がその圧力のかかなりの部分を維持していた可能性がある (Self *et al.*, 1979) ので、この軽石をもたらしたマグマ (軽石マグマ) は 200m よりも浅い火口付近に滞在した可能性が高い。軽石マグマよりもスコリアマグマの含水量がかなり少ないのは、① 9月 14-18 日の間の連続噴火によって脱ガスしたあとのマグマが 9月 23 日のスコリアマグマとなっているため、② スコリアマグマが軽石マグマよりもより浅所に定置したため、③ 噴火の際のキャップロックの引張強度が、9月 1日噴火前よりも 9月 23日噴火前の方が小さかったため、などいくつかの理由が考えられる。今後、本論文で述べた方法で、軽石とスコリアの含水量を系統的に多数分析することによって、両マグマの噴火直前の含水量を比較し、噴火に付随して起こった諸現象との比較検討をおこなうことで、浅間 2004 年噴火の際のマグマの上昇・脱ガス・過剰圧の形成過程をより克明に明らかにすることができる」と期待される。

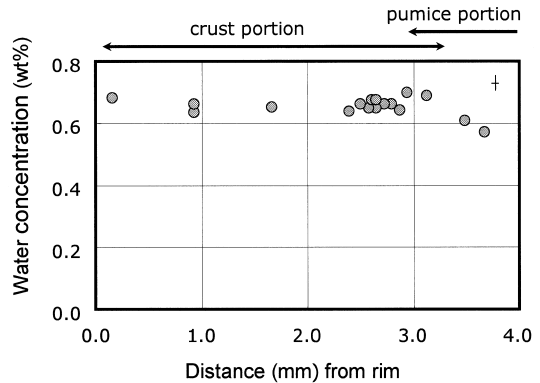


Fig. 8. Homogeneous distribution of water in the glass of the crust portion of the pumice.

## 6. まとめ

1) 火山ガラスとマイクロライトが混在する石基の赤外吸収スペクトルから、ガラスの吸収ピークを分離することでマイクロライトの存在を除外した正味のガラス厚を知ることができる。このことにより水の吸光度を正味のガラス厚で規格化して石基ガラスの含水量を定量できることを示した。

2) 上記の方法によると、2004 年 9月 1日の浅間火山から噴出したパン皮状軽石皮殻部分のガラスの含水量は 0.66 wt% と見積もられ、9月 23日噴火によるスコリアと安山岩片のガラスの含水量は 0.1, 0.1-0.2 wt% である。軽石マグマの高い含水量は、マグマ定置深度における岩圧と火口をふさぐキャップロックの引張強度が圧力を維持していたためと説明できる。

## 謝 辞

この研究をすすめるにあたり、信州大学の 2004 年度プロジェクト推進経費、東京大学地震研究所特定共同研究 B (2003-B-01) 「活火山における噴火様式の時代的変遷と長期噴火予知の基礎的研究 (中川光宏代表)」、日本学術振興会科学研究費補助金 (基盤研究 (C): 17540435) 「浅間火山噴出物の石基組織を利用した噴火予測の研究 (三宅康幸代表)」を充たさせていただいた。

## 引用文献

- McBirney, A. R. (1963) Factor governing the nature of submarine volcanism. *Bull. Volcanol.*, **26**, 455-469.  
 McMillan, P. F. (1994) Water solubility and speciation. *Rev. Mineral.*, **30**, 131-156.  
 三宅康幸・高橋 康・津金達郎・牧野州明・角前壽一・西来邦章・福井喬士・信州大学浅間火山 04 年噴火調査グループ (2005) 浅間火山 2004 年 9月噴火の本質噴



- 出物について. 火山, **50**, 333-346.
- Newman, S., Stolper, E. M. and Epstein, S. (1986) Measurement of water in rhyolitic glasses: calibration of an infrared spectroscopic technique. *Amer. Mineral.*, **71**, 1527-1541.
- Self, S., Wilson, L. and Nairn, I. A. (1979) Vulcanian eruption mechanism. *Nature*, **277**, 440-443.
- Shinoda, K. and Aikawa, N. (1994) Absorption coefficient of overtone and combination modes of quartz. *Mineral. Mag.*, **58**, 601-606
- Silver, L. A., Ihinger, P. D. and Stolper, E. (1990) The influence of bulk composition on the speciation of water in silicate glasses. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **104**, 142-162
- Stix, J., Torres, R. C., Narváez, L. M., Cortés, G. P. J., Raigosa, J. A., Gómez, D. M. and Castonguay, R. (1997) A model of vulcanian eruptions at Galeras volcano, Colombia. *Jour. Volcanol. Geotherm. Res.*, **77**, 285-303.
- Stolper E. (1982) Water in silicate glasses: an infrared spectroscopic study. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **81**, 1-17.
- 竹下欣宏 (2004) 中部日本, 中期更新世古期御嶽火山の火山活動史—テフラ層序学と記載岩石学に基づいて—. 地質雑, **110**, 158-174.
- 津金達郎・牧野州明・三宅康幸・高橋 康 (2006) 浅間火山 2004 年噴火噴出物の鉱物粒径分布とマグマの結晶化過程. 火山, **51**, 49-62.
- Yamashita, S., Kitamura, T. and Kusakabe, M. (1997) Infrared spectroscopy of hydrous glasses of arc magma compositions. *Geochem Jour.*, **31**, 169-174.

(編集担当 岩森 光)