

東濃地科学センターにおける 火山ガラスの化学組成分析手法

－ EPMA を用いた主要元素分析及び LA-ICP-MS による微量元素分析－

Analytical Method for Chemical Compositions of Volcanic Glasses
in Tono Geoscience Center

-Quantitative Measurements of Major Elements by using EPMA
and Minor Elements by LA-ICP-MS-

鏡味 沙耶 横山 立憲 梅田 浩司

Saya KAGAMI, Tatsunori YOKOYAMA and Koji UMEDA

核燃料・バックエンド研究開発部門

東濃地科学センター

地層科学研究部

Geoscientific Research Department

Tono Geoscience Center

Sector of Nuclear Fuel, Decommissioning and Waste Management Technology Development

August 2021

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Testing

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの転載等の著作権利用は許可が必要です。本レポートの入手並びに成果の利用(データを含む)は、
下記までお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト (<https://www.jaea.go.jp>)
より発信されています。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究連携成果展開部 研究成果管理課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail: ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.
Reuse and reproduction of this report (including data) is required permission.
Availability and use of the results of this report, please contact
Institutional Repository Section,
Intellectual Resources Management and R&D Collaboration Department,
Japan Atomic Energy Agency.
2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail: ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2021

東濃地科学センターにおける火山ガラスの化学組成分析手法 —EPMA を用いた主要元素分析及び LA-ICP-MS による微量元素分析—

日本原子力研究開発機構 核燃料・バックエンド研究開発部門

東濃地科学センター 地層科学研究部

鏡味 沙耶[※]、横山 立憲、梅田 浩司^{*}

(2021 年 6 月 4 日受理)

高レベル放射性廃棄物や TRU 廃棄物の地層処分において長期的な安全性を確保するために、地質環境の長期安定性を評価し、地質変動の将来予測をすることは重要である。特に、第四紀（約 260 万年前～）の地質イベントに対して年代を把握することは必要不可欠であり、その手法として放射年代測定が用いられることが多い。しかし、放射年代測定に供する地質試料が得られない場合もあり、それを補完する方法として、火山碎屑物（テフラ）を年代指標とした編年技術（テフロクロノロジー）が用いられることがある。テフロクロノロジーは、火山活動が活発な日本列島において特に有効な技術である。テフロクロノロジーでは、テフラの特徴を把握することが重要であり、その構成鉱物種や火山ガラスの形状、主要・微量元素の化学組成を得ることで起源（給源）の推定や広域に分布するテフラ同士の比較（対比）が可能となる。日本原子力研究開発機構東濃地科学センター土岐地球年代学研究所では、テフロクロノロジーに必要な化学組成分析の技術整備を実施しており、電子プローブマイクロアナライザを用いた火山ガラスの主要元素化学組成の分析手法に加え、レーザーアブレーション装置を試料導入系として備えた誘導結合プラズマ質量分析装置を用いた微量元素化学組成の分析手法を整備した。本稿では、その前処理及び測定手法について報告する。

東濃地科学センター：〒509-5102 岐阜県土岐市泉町定林寺 959-31

※博士研究員

*弘前大学

**Analytical Method for Chemical Compositions of Volcanic Glasses
in Tono Geoscience Center
-Quantitative Measurements of Major Elements by using EPMA and Minor Elements
by LA-ICP-MS-**

Saya KAGAMI[※], Tatsunori YOKOYAMA and Koji UMEDA^{*}

Geoscientific Research Department, Tono Geoscience Center
Sector of Nuclear Fuel, Decommissioning and Waste Management Technology Development
Japan Atomic Energy Agency
Izumi-cho, Toki-shi, Gifu-ken

(Received June 4, 2021)

To make a contribution to safety assessment for geological disposal of high level radioactive and/or TRU waste, we need to assess long-term stability of geological environment and predict long-term changes of geotectonic events that will occur in the future, especially for Quaternary period (~2.6 million years ago-present). In the most case, we investigate chronological data of geological events by radiometric dating. When some geological samples have no objects to which radiometric dating method can be applied (e.g., zircon, biotite, wood fragments and plant residues), we can use tephrochronology, which is geological dating method using each layer of tephra (erupted volcanic ash), for dating of geological layers. This chronological method is essential in Japan, where volcanism is very active. Tephra is usually characterized by petrographic characteristics and/or chemical composition (mainly major elements) of volcanic glasses and/or minerals in tephra.

In Tono Geoscience Center (Japan Atomic Energy Agency), we develop an analytical technique of chemical composition including trace elements of volcanic glasses for detailed tephra identification. In this paper, we report a sample preparation procedure and analytical methods of chemical compositions of individual volcanic glass shards by using an electron probe microanalyzer and a laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometer.

Keywords: Tephrochronology, Volcanic Glass, Tephra Identification, LA-ICP-MS, Quantitative Measurement, Minor Elements, EPMA

※ Post-Doctoral Fellow

* Hirosaki University

目 次

1. はじめに	1
2. 試料の洗浄・篩別	3
2.1 概要	3
2.2 使用する装置・器具類	3
2.3 試料の洗浄	3
2.4 篩別	6
3. 試料の包埋・研磨	7
3.1 概要	7
3.2 使用する装置・器具類	7
3.3 樹脂包埋	9
3.4 研磨	12
4. 局所分析のための火山ガラス試料の事前評価	17
4.1 概要	17
4.2 使用する装置	17
4.3 画像の取得	17
5. EPMA を用いた主要元素分析	20
5.1 概要	20
5.2 使用する装置・標準試料	20
5.3 炭素蒸着	21
5.4 EPMA を用いた定量分析	22
6. LA-ICP-MS による微量元素分析	29
6.1 概要	29
6.2 使用する装置・標準試料	29
6.3 分析準備	30
6.4 試料の分析	37
6.5 分析終了時の手順	43
6.6 データ解析及びデータの取り出し	43
6.7 濃度計算	46
7. おわりに	48
謝辞	48
参考文献	49

Contents

1. Introduction	1
2. Sample washing and sieving method	3
2.1 Overview	3
2.2 Instrument and implement	3
2.3 Sample wash	3
2.4 Sieving	6
3. Sample mounting and polishing method	7
3.1 Overview	7
3.2 Instrument and implement	7
3.3 Embedding	9
3.4 Polishing	12
4. Sample selection for micro-analyses	17
4.1 Overview	17
4.2 Instrument	17
4.3 Image Acquisition	17
5. Analysis for major elements by using EPMA	20
5.1 Overview	20
5.2 Instrument and standard samples	20
5.3 Carbon coating	21
5.4 Procedure of EPMA analysis	22
6. Analysis for minor elements by LA-ICP-MS	29
6.1 Overview	29
6.2 Instrument and standard samples	29
6.3 Procedure of analysis preparation	30
6.4 Procedure of sample analysis	37
6.5 Finishing after analysis	43
6.6 Analysis and drawing of data	43
6.7 Calculation of mass fraction	46
7. Concluding remarks	48
Acknowledgements	48
References	49

1. はじめに

噴火によって放出される火山碎屑物（テフラ）は、広域かつ短時間で堆積するため、テフラ層は地史や考古学の編年において鍵層となる。このテフラを用いた年代学研究であるテフロクロノロジー（火山灰編年学）では、テフラの精確な同定と噴出年代の決定が重要である。テフラの同定は、火山ガラスや鉱物の岩石鉱物学的特徴（構成鉱物組み合わせや屈折、ガラスの形態など）や主要元素組成の比較によって行われるのが一般的である。また、火山ガラスの微量元素組成を比較することで、より詳細にテフラを対比することができる（例えば、吉川, 1990¹⁾; 田村・山崎, 2004²⁾）。従来の微量元素分析では、テフラから火山ガラスを分離（ガラスの純化）し酸分解する湿式分析が行われてきたが、この手法によって得られるガラスの微量元素組成は、純化の程度（鉱物の混入など）に大きく影響されることがある。また、ガラス粒子ごとの元素組成のばらつきを評価することはできない。このような問題を解決するために、近年では、レーザーアブレーション（LA）を導入系に備えた誘導結合プラズマ質量分析法（LA-ICP-MS）によって個々の火山ガラスを直接分析する手法が対比において有効であることが示されている（例えば、Kimura et al., 2015³⁾; Maruyama et al., 2016⁴⁾; 生田ほか, 2016⁵⁾; 古澤, 2017⁶⁾; 石丸ほか, 2019⁷⁾; 石丸ほか, 2020⁸⁾）。日本原子力研究開発機構 東濃地科学センターでは、テフロクロノロジーのためにテフラを精確に同定するため、電子線マイクロアナライザ（EPMA）を用いた火山ガラスの主要元素分析と LA-ICP-MS による微量元素分析の技術整備を行った。

火山ガラスの化学組成分析における手順のフロー図を図 1.1 に示す。本稿は、東濃地科学センターで整備した火山ガラスの一連の化学組成分析法をまとめたものであり、分析試料の作製や分析に至るまでのノウハウを詳細に記載した。現地調査などで採取したテフラ試料について、その洗浄・篩別の方法（2 章）、包埋・研磨などの局所分析に対する前処理の方法（3 章）、局所分析のための試料の事前評価の方法（4 章）、EPMA を用いた主要元素分析の方法（5 章）、LA-ICP-MS による微量元素分析の方法（6 章）を工程順に記載した。詳細な各器具・装置の使用方法については、それぞれの取扱説明書を参照すること。ただし、装置の操作に関して注意すべき点は、本稿に特筆した。また、各工程で使用する装置・器具類を示す際には、その例として製品名を記載した。

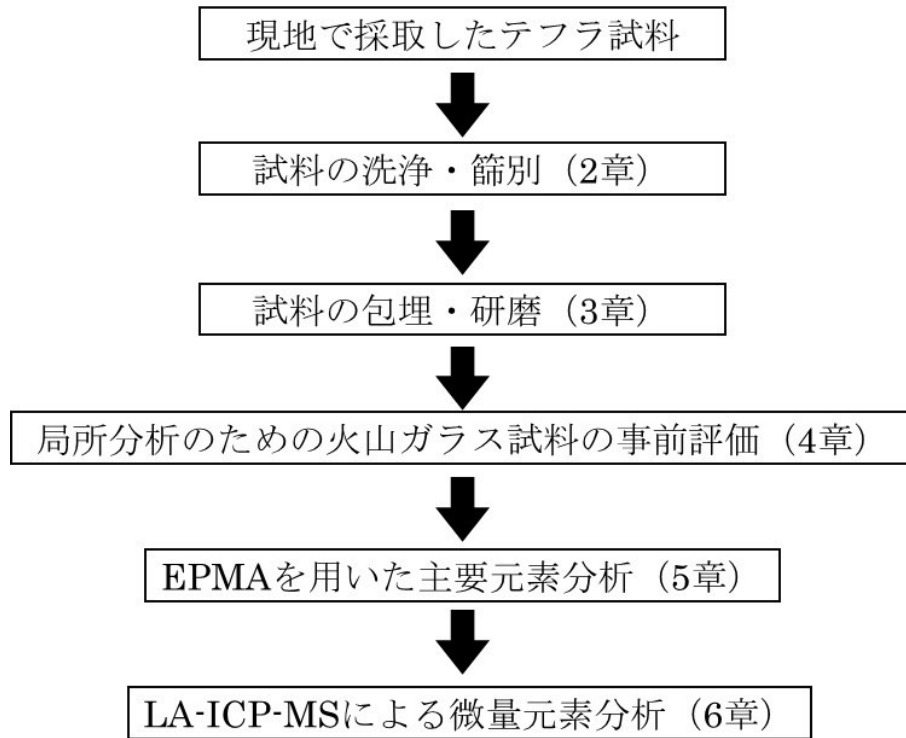


図 1.1 火山ガラスの化学組成分析のフロー図

2. 試料の洗浄・篩別

2.1 概要

現地調査などで採取されたテフラ試料には、泥や周りにあった植生の根などが付着しているため、洗浄によりこれらを取り除く必要がある。テフラの構成物として鉱物や火山ガラス及び岩片があるが、本稿に記載した主要・微量元素分析は主に火山ガラスを対象とする。分析を効率的に行うために火山ガラスのサイズを篩別により一定にしておくが良い。本章では、採取した試料の洗浄法及び、試料の篩別法について記載する。

2.2 使用する装置・器具類

テフラ試料の洗浄及び篩別で使用する装置や器具類を表 2.1 に示す。

表 2.1 試料の洗浄及び篩別で使用する装置・器具類

品 名 (例)	用 途
超音波洗浄器 (アズワン株式会社製 ASU-6M)	試料の洗浄
送風低温恒温器 (ヤマト科学株式会社製 DNE601)	試料の乾燥
秤 (Sartorius AG 株式会社製 ED822)	試料の秤量
ガラスビーカー (300 mL)	試料の洗浄、攪拌、回収
攪拌棒 (薬さじなどでも可)	試料の攪拌
超純水	試料の洗浄、攪拌
アルミホイル	試料の保存
メッシュクロス (株式会社ニチカ製 目開き : 350 μm , 120 μm , 73 μm)	試料の篩別
はさみ	メッシュクロスの裁断
薬包紙	試料の回収、保存
篩の枠、ふた、受け皿 (金属による汚染を防ぎたい場合は、フッ素樹脂製の篩の枠を使用)	試料の篩別
小袋 (株式会社生産日本社製 ユニパック)	試料の保存

2.3 試料の洗浄

(1) 試料名を記載した 300 mL のガラスビーカーに試料を 50 g 程度分取する。試料の全量

及び、分取した試料の重量、分取後の残試料の重量は、分取の段階で大きなロスがないか確認のために秤量しておくことが望ましい。

- (2) ガラスビーカーに超純水を約 200～300 mL 加え、攪拌棒で 1 分かき混ぜる（図 2.1）。複数の試料の洗浄を同時に行っている場合は、異なる他の試料へ混入することを防ぐため、攪拌棒も試料ごとに別のものを使い、それぞれが区別できるように印をつけておく（図 2.1）。



図 2.1 試料の攪拌

- (3) テフラに付着している木片などの不純物や泥を分離させるため、攪拌したビーカーを 5 分間超音波洗浄する（図 2.2）。



図 2.2 超音波洗浄

- (4) 超音波洗浄の後 1 分間静置し、テフラに付着していた木片などの不純物や泥を水面に浮かせる。
- (5) 不純物や泥で懸濁した水を捨てる。
- (6) (2) から (5) の作業を繰り返す（目安 10～15 回程度）。回数は、試料の状態によるが、超音波洗浄後 1 分間静置させたとき、水が透き通ってきたら十分に洗浄できたと判断する。
- (7) 洗浄後は、ビーカーのまま恒温器で 80 °C に加熱し乾燥させる（12 時間程度）（図 2.3）。



図 2.3 恒温器を用いた試料の乾燥

- (8) 乾燥後はごみの混入を防ぐため、アルミホイルでふたをする（図 2.4）。



図 2.4 乾燥させた試料の保存

2.4 篩別

篩別では、目開きが $350\ \mu\text{m}$ 、 $120\ \mu\text{m}$ 、 $73\ \mu\text{m}$ の 3 種類のメッシュクロースを使う。このとき、テフラの粒径は、 $350\ \mu\text{m}$ 以上、 $120\ \mu\text{m}$ 以上 $350\ \mu\text{m}$ 以下、 $73\ \mu\text{m}$ 以上 $120\ \mu\text{m}$ 以下、 $73\ \mu\text{m}$ 以下に分けられる。篩の網目に試料が詰まり、他の試料へ混入することを防ぐため、各目開きのメッシュクロースを試料ごとに準備し、交換する。篩の枠は試料ごとに水で洗浄し、よく乾燥させて同じものを繰り返し使用する。

- (1) 各目開きのメッシュクロースをはさみで裁断し、図 2.5 のように篩の枠を連結して固定する。篩の枠に上から下へ順に、目開きが $350\ \mu\text{m}$ 、 $120\ \mu\text{m}$ 、 $73\ \mu\text{m}$ のメッシュクロースを、最下段に受け皿、最上段には蓋をセットする（図 2.5）。



図 2.5 メッシュクロースをセットした篩

- (2) 2.3 で乾燥させた試料を図 2.5 の最上段に入れ、蓋をしてよく振とうする。その際、メッシュクロースが外れないように気を付ける。
- (3) 1 分程度振とうした後、篩の中で舞い上がっている微粒子を沈めるために、30 秒程度静置する。
- (4) 各目開きのメッシュクロースに残っている試料を薬包紙に移し、試料名とサイズを記入して小袋（ユニパック）に入れておく。薬包紙に移す際に、大雑把な粒度分布や篩別の工程でロスした試料量を把握しておくため、秤量も行う。
- (5) 一番下の受け皿に残った試料（ $73\ \mu\text{m}$: ※）も（4）と同様に回収する。
※テフラの構成粒子種を知っておくことを目的に、（5）で回収した $73\ \mu\text{m}$ 以下の試料を用いて X 線回折分析（XRD）を行っても良い。

3. 試料の包埋・研磨

3.1 概要

EPMA を用いた分析や LA-ICP-MS による分析では、表面を観察・分析するために試料を研磨して平滑な試料面を準備する必要がある。本稿では、これらの分析のための試料の前処理方法として、エポキシ系樹脂内に試料を包埋し、研磨する手法を採用した。試料同士が重ならないように樹脂に包埋し、包埋した試料は炭化ケイ素研磨剤及びダイヤモンドペーストを用いて研磨を行う。研磨は、偏光顕微鏡（反射像）で試料の表面状態を確認しながら進める。

3.2 使用する装置・器具類

テフラ試料の樹脂包埋及び表面研磨において使用する装置や器具類を表 3.1 に示す。

表 3.1 試料の樹脂包埋及び表面研磨で使用する装置・器具類（1/3）

品 名（例）	用 途
研磨盤（#320） （アイエムティー株式会社製 ムラクモ）	マウント成型プラカップの底面の研磨
床置き型平面研磨機 （株式会社マルトー製 パワーラップ ML-412）	マウント成型プラカップの底面の研磨
実体顕微鏡 （株式会社ニコン製 SMZ800N）	包埋する試料の観察
光ファイバーライト （ハヤシレピック株式会社製 LA-HDF158A）	包埋する試料の観察
秤 （Sartorius AG 株式会社製 ED822）	樹脂の秤量
コンパクトタイプ静電気除去装置 （春日電機株式会社製 KD-110）	試料の静電除去
真空乾燥機 （アズワン株式会社製 AVO-200NB）	樹脂作製時の空気抜き及び硬化
ベルトジスクサンダー （リョービ株式会社製 BDS-1000）	硬化した樹脂のバリ取り、粗研磨
研磨・琢磨装置 （Struers ApS 製 s-5629）	包埋試料の研磨・琢磨
超音波洗浄器 （アズワン株式会社製 ASU-6M）	研磨試料の洗浄
定温乾燥機 （アズワン株式会社製 DOV-300）	研磨試料の乾燥

表 3.1 試料の樹脂包埋及び表面研磨で使用する装置・器具類 (2/3)

品 名 (例)	用 途
ペトリ皿 (Corning Inc.製 FALCON® 351006)	試料の分取
エタノール	各器具の洗浄
紙製ウェス (日本製紙クレシア株式会社製 キムワイプ®)	各器具の洗浄
超透明両面接着シート (株式会社ニトムズ製 100×100)	試料の貼付け、保持
はさみ	超透明両面接着シートの切断
マウント成型プラカップ (φ = 25 mm) (アイエムティー株式会社製 S61IM-POM25)	樹脂成型、試料包埋
メイクアップスポンジ	試料の貼付け
ピンセット	試料のハンドピック
プラスチックパラフィンフィルム (Bemis Company Inc.製 パラフィルム)	試料の保存 (塵などの混入防止)
樹脂 (主剤) (Struers ApS 製 Specifix Resin 樹脂)	試料の樹脂包埋
樹脂 (硬化剤) (Struers ApS 製 Specifix Resin-20 硬化剤)	試料の樹脂包埋
攪拌棒 (つまようじなど)	樹脂の攪拌、樹脂の気泡抜き
樹脂攪拌用容器	樹脂の攪拌
ゴムマット	樹脂の成型プラカップからの取り外し
消しゴム (砂消しゴム)	両面シートの取り外し
ガラス盤	試料の研磨
炭化ケイ素研磨剤 (#4000)	試料の研磨
偏光顕微鏡 (ライカマイクロシステムズ株式会社製 DM 2700 P)	試料マウントの表面観察
研磨盤 (ダイヤモンド研磨用) (Struers ApS 製 Mol、アイエムティー株式会社製 センバ)	試料の研磨
ダイヤモンドペースト (Struers ApS 製 粒径 1/4, 1, 3 μm)	試料の研磨
ダイヤモンドスラリー (アイエムティー株式会社製 粒径 1/4, 1, 3 μm)	試料の研磨

表 3.1 試料の樹脂包埋及び表面研磨で使用する装置・器具類 (3/3)

品 名 (例)	用 途
超純水	試料の洗浄
ガラスビーカー (100 mL)	試料の洗浄
アルミ ホイル	試料の乾燥
小袋 (株式会社生産日本社製 ユニパック (S・4))	試料の保存
デシケーター (アズワン株式会社製 スペースドライ (SD・3))	試料の保管

3.3 樹脂包埋

- (1) 2章の手順で準備した試料の一部をペトリ皿に分取し、蓋をする。
- (2) 樹脂硬化後にマウント成型プラカップの底面から試料マウント(両面シート)が剥がれにくくなることもあるため、あらかじめ底面を#320の研磨盤で粗研磨しておく。
- (3) マウント成形プラカップの側面を使って超透明両面接着シートに円を書き、円に沿ってシートをはさみで切る。エタノールを紙製ウェスに染みこませ、マウント成形プラカップの汚れや超透明両面接着シートに円を書くときに付着したペンのインクを拭き取しておく。
- (4) マウント成形プラカップに試料名など印を書き、樹脂の硬化後に取違いが生じないように注意する。
- (5) 空気が入らないように注意しながら、超透明両面接着シートを(2)で粗研磨したマウント成形プラカップの底面に貼る。超透明両面接着シートを少しめくりマウント成形プラカップの底面に貼付け、指や爪を使って外側に空気を追い出すよう残りの部分を貼ると良い(図 3.1)。底面と超透明両面接着シートの間に空気が入ると硬化後の試料マウント表面が平滑にならず上手く研磨できないため、上から押さえてしっかり貼付ける。



図 3.1 超透明両面接着シートのマウント成形プラカップ底面への貼付け

- (6) マウント成形プラカップの底面に張付けた超透明両面接着シートの保護フィルムを剥がし、試料を貼付ける粘着面を出す。
- (7) ペトリ皿の蓋を開ける際などに静電気で試料が飛ばないように、静電気除去装置を近くに置いて以下の貼付け作業を実施する。3 cm×1 cm 程度に切断したメイクアップスポンジで (1) でペトリ皿に分取した試料に触れて取り、超透明両面接着シートの上に軽く触れて試料をのせる (図 3.2)。試料は、強く押さずとも超透明両面接着シートに貼つく。強く押しつけると試料 (特に火山ガラス) が割れる可能性があるため注意する。



図 3.2 静電気除去装置とスポンジを用いた試料の貼付け

- (8) (7) を繰り返す、鉱物や火山ガラスがなるべく重ならないように、かつマウント成形プラカップの底面の端にのせすぎないように注意し、十分な試料量を超透明両面接着シートに貼る。

- (9) 光ファイバーライトを用いて実体顕微鏡で観察しながら、重なっている鉱物や火山ガラスがあれば、ピンセットを使ってその重なりを除去する（図 3.3）。ただし、火山ガラスをピンセットで強く挟むと割れて飛散し、細かい粒子となって鉱物や周囲のガラスに付着する、あるいは他の試料マウントへの混入する原因となるため慎重に行う。また、埃やゴミが付着している場合も、ピンセットを使って除去すると良い。

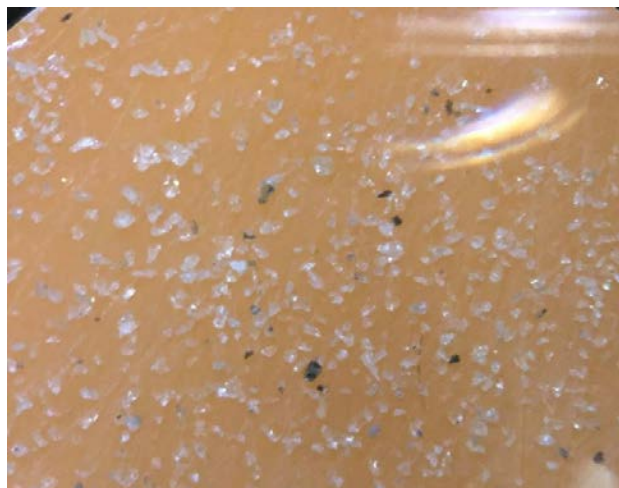


図 3.3 試料を貼付けた超透明両面接着シートの実体顕微鏡写真

- (10) 貼付けが完了したら、マウント成形プラカップ（側面）を上からはめて、埃やゴミが入らないようにパラフィンフィルムをかぶせる（図 3.4）。



図 3.4 パラフィンフィルムをしたマウント成形プラカップ

- (11) 樹脂の準備を行う。エポキシ系樹脂（本稿では Specifix Resin 樹脂（主剤）と Specifix Resin-20 硬化剤（硬化剤）を使用：表 3.1）を主剤：硬化剤＝7：1 の割合になるように、樹脂攪拌用容器に硬化剤、主剤の順で秤量し、攪拌棒でよく混ぜる（約 3 分）。な

お、硬化剤 (Specifix-20) はアミン系の刺激臭があるので、換気扇の近くや窓を開けるなど十分な換気をしながら直接吸引しないように注意して実施する。樹脂合計量 8 g でマウント約 2 個分に相当する。

- (12) 樹脂から空気を抜くため、樹脂が入った樹脂攪拌用容器を真空乾燥機に入れる。真空乾燥機の真空ポンプ側のバルブが開いており、大気側のバルブが閉じていることを確認して真空ポンプをオンにする。
- (13) 約 5 分真空引きをして、樹脂の発泡がおさまってきたら、真空ポンプとつながっているバルブを閉め、真空ポンプのスイッチを切る。大気とつながっているバルブを少しずつ開けて真空乾燥機内を大気圧に戻す。
- (14) 空気を抜いた樹脂を取り出し、マウント成形プラカップに上から樹脂を少しずつ流し込み、試料が完全に埋もれ、1 cm 程度の厚みになるくらいまで入れる。
- (15) 樹脂を流し込んだら、樹脂の硬化を促進させるため真空乾燥機に入れ、加熱する（真空引きをせずに、40 °C で 2 時間程度）。また、気泡が試料面側に生じていないか確認しながら硬化させる。樹脂が固まっていない状態で気泡が確認された際は、つまようじなどで気泡を上面に動かし、試料面から逃がす。
- (16) 樹脂を完全に硬化させるため 60 °C に昇温させ、一晩加熱する。
- (17) 樹脂が完全に硬化したら、真空乾燥機から取り出し冷ます。
- (18) ゴムマットの上に硬化した試料が入ったマウント成形プラカップを置き、その側面を足で踏みながらマウント成形プラカップと樹脂の隙間に空気を入れることで、樹脂包埋された試料を外す。硬化時に加熱された樹脂マウントが完全に冷める前の方が外れやすい。マウント成形プラカップから取り外した試料マウントには、試料名が記載されていない状態になるので、すぐに側面に試料名を書いておく（3.4 (2) の段階で試料マウントの試料面の裏側に試料名を記載する）。

3.4 研磨

- (1) 砂消しゴムを用いて、3.3 の手順で作製した試料マウントの試料面についている両面粘着シートを削る。このシートは、粘着力のある層（マウント成形プラカップ底面側）、粘着層を保持するシート、粘着力のある層（試料を貼付けた側）の 3 層でできているため、すべての層を削り取る。
- (2) マウント成形プラカップから取り外した後の試料は、試料面と反対側の面の端は鋭くな

っていることが多いので、ベルトジスクサンダを用いて削り、樹脂の高さが 7～8 mm になるようにする (3.3 (18) で、試料マウントの試料面の裏側に試料名を記載すると、この研削の際に文字が消える可能性がある)。この作業は、試料の表面分析の際に高さを調整しやすくするため、また、試料面の研磨作業中に怪我をしないようにするために実施する。

(3) 試料マウントの試料面の裏側に試料名を記入する。

(4) ガラス盤に炭化ケイ素研磨剤 (#4000) をまき、少量の水を加えて研磨する。試料面は、円を描くのではなく直線状に動かしながら、ガラスの全面を使用して研磨する。長時間の研磨により鉱物や火山ガラスなどの試料が樹脂から脱離しないように、表面状態を肉眼や偏光顕微鏡で観察しながら研磨する。図 3.5 (右上) のように試料面がすべて摺りガラス状になり、試料がマウントの表面に出てきたことが確認できたら、#4000 の研磨は終了する。試料がマウントの表面に出ているかどうかの確認は、偏光顕微鏡の反射像 (図 3.5 右下) で確認する。

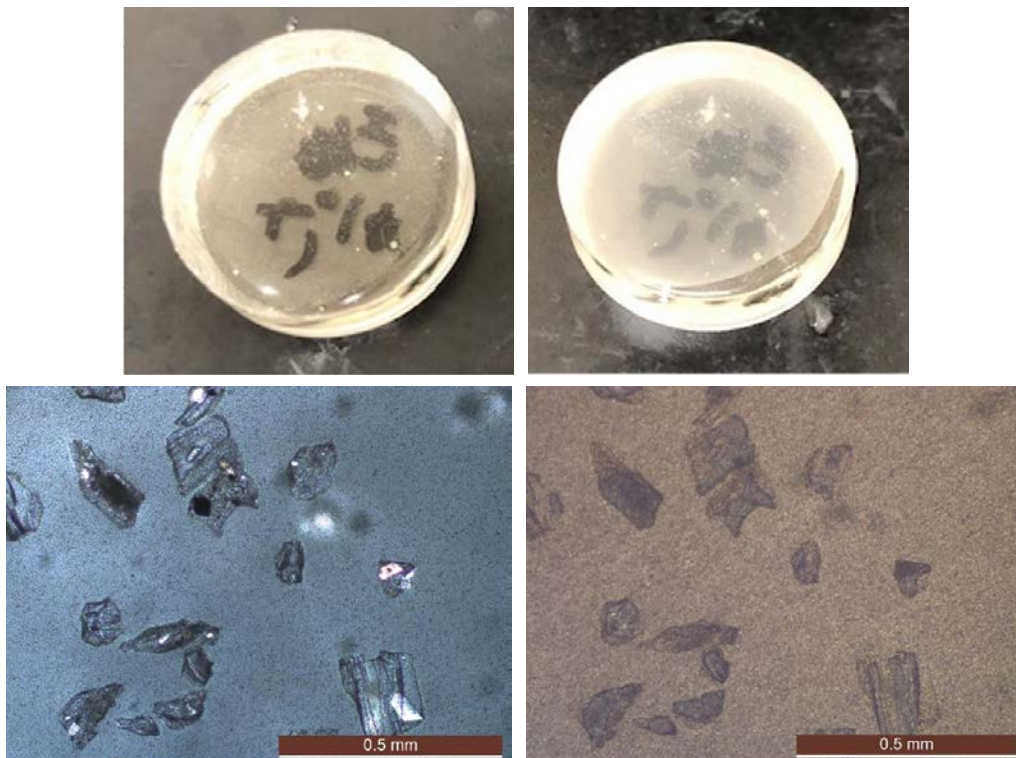


図 3.5 (左上) #4000 の研磨前の試料面の様子、
(右上) #4000 の研磨後の試料マウント表面の様子、
偏光顕微鏡下での#4000 の研磨後の試料マウント表面の (左下) 透過像、(右下) 反射像

(5) 試料マウントに付着した研磨剤を落とすため、中性洗剤と水道水で洗った後、水の入ったガラスビーカーに入れ、超音波洗浄器で 10 分間洗浄する。次のステップで行うダイ

ヤモンドペーストを用いた研磨時に試料に付着した研磨剤が混ざらないようによく洗浄しておく。また、研磨剤は手にも多量に付着しているため、よく手を洗うこと。

- (6) 洗浄した試料マウントを $3\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで研磨する。研磨・琢磨装置に、 $3\ \mu\text{m}$ 用の研磨盤 (Mol もしくはセンバ) を貼り、研磨盤に $2\sim 3\ \text{mm}$ 程度押出したダイヤモンドペーストを塗布する (研磨盤の $4\sim 5$ か所)。さらに、研磨盤に $3\ \mu\text{m}$ 用ダイヤモンドスラリー (粒子がコロイド状で沈殿することなく懸濁している液) を霧吹きで数回吹き付け、試料マウント表面を研磨する。研磨盤の回転数は $250\sim 300\ \text{rpm}$ 程度とし、一箇所に押し当てて研磨するのではなく、盤の中心から端まで動かしながら研磨する。また、研磨の方向が偏らないように、適宜試料マウントを指で回転させながら研磨する。研磨盤が乾かないように注意しながら適宜スラリーを吹き付ける。図 3.6 のように研磨面が揃ってきたら、 $3\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストでの研磨は終了する。

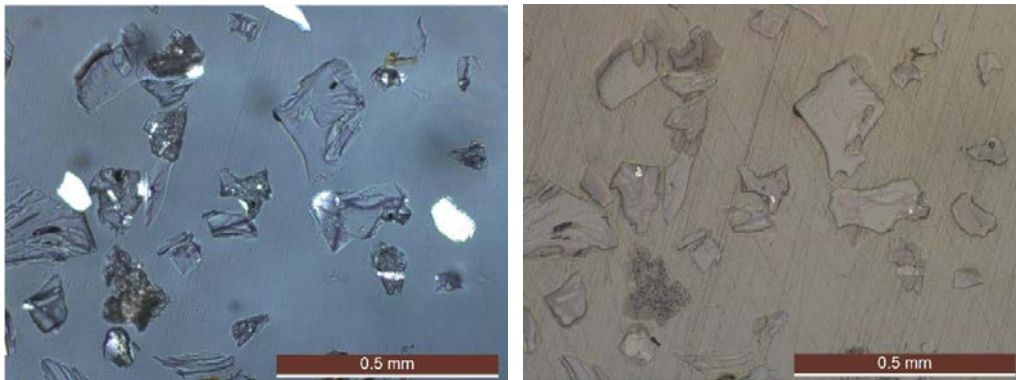


図 3.6 偏光顕微鏡下での $3\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで研磨後の試料マウント表面の
(左) 透過像、(右) 反射像

- (7) (5) の手順を繰り返す。その間に、先ほど研磨で用いた研磨盤の片付けとして、研磨盤を水道水で洗浄し、回転盤に再度貼り付けて水分を飛ばす。研磨盤の表面が乾いてきたら回転を止め、自然乾燥する。
- (8) 洗浄した試料マウントを $1\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで研磨する。 $3\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストでの研磨と同様に、研磨琢磨装置に $1\ \mu\text{m}$ 用の研磨盤 (Mol もしくはセンバ) を貼り、研磨盤に $2\sim 3\ \text{mm}$ 程度押出したダイヤモンドペーストを塗布する (研磨盤の $4\sim 5$ か所)。研磨盤に $1\ \mu\text{m}$ 用ダイヤモンドスラリーを吹き付け、 $3\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストでの研磨と同様に研磨する。試料面の傷が少なくなり、平坦な度合いが図 3.7 のようになったら、 $1\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストでの研磨は終了する。

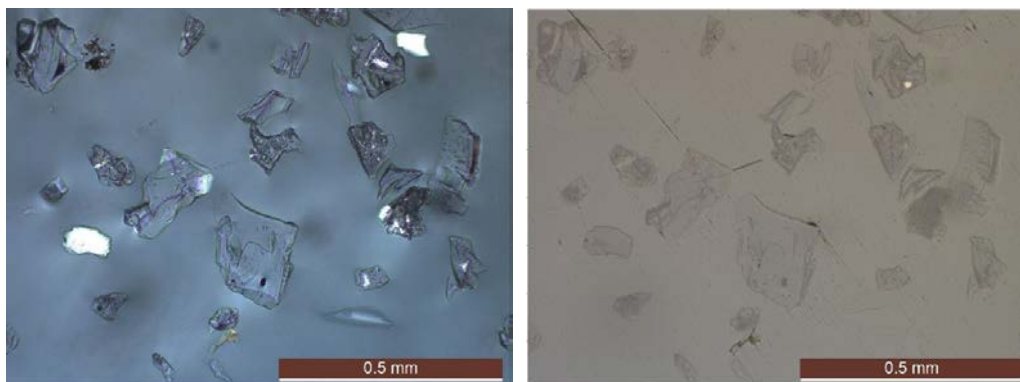


図 3.7 偏光顕微鏡下での $1\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで研磨後の試料マウント表面の
(左) 透過像、(右) 反射像

(9) (7) の手順を繰り返す。

(10) $1/4\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで研磨を行う。 $3\ \mu\text{m}$ 及び $1\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストでの研磨と同様に研磨・琢磨装置に、 $1/4\ \mu\text{m}$ 用の研磨盤 (Mol もしくはセンバ) を貼り、研磨盤に $2\sim 3\ \text{mm}$ 程度押出したダイヤモンドペーストを塗布する (研磨盤の $4\sim 5$ か所)。研磨盤に $1/4\ \mu\text{m}$ 用ダイヤモンドスラリーを吹き付け、研磨する。試料面の傷がより目立たなくなり、平坦な度合いが図 3.8 のようになったら、 $1/4\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストでの研磨は終了する。

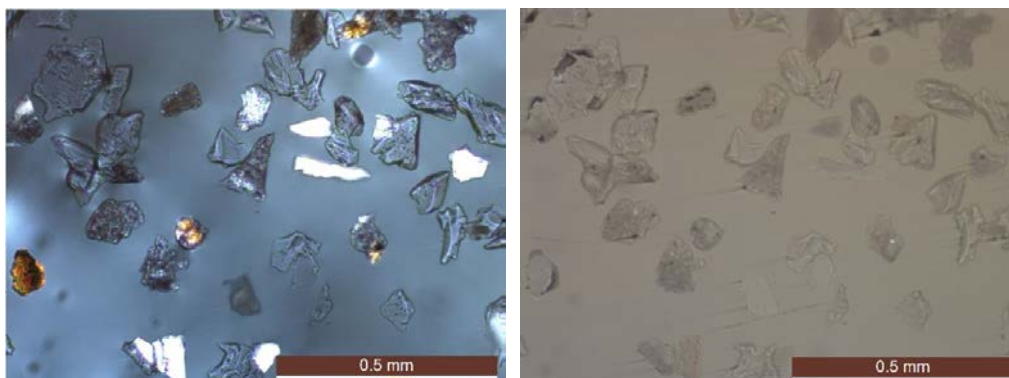


図 3.8 偏光顕微鏡下での $1/4\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで研磨後の試料マウント表面の
(左) 透過像、(右) 反射像

(11) (7) の手順を繰り返す。

(12) 超純水で洗浄するため、別に準備した超純水洗浄用ガラスビーカーに入れて超音波洗浄を 15 分行う。超純水を入れ替えてもう一度超音波洗浄を 15 分行う。

(13) 試料面に触れないように注意してアルミホイルの上に取り出す。試料面を紙製ウェスで軽くふき、水跡が残らないようにする。

(14) 試料マウントを定温乾燥機に入れ、50 °Cで一晩乾燥させる。

(15) 乾燥したら、試料面に触れないように取り出し、小袋に入れてデシケーターなどの除湿された環境で保管する。

◆試料の樹脂包埋の手法として、本稿で紹介した方法の他に東濃地科学センターでは重鉍物スクリーニングなどの際にスライドガラスに試料を並べる手法を採用している。詳細は、代永ほか（2018）⁹⁾を参照。ただし、火山ガラスは重鉍物に比べ小さく扁平なものがあるため、研磨することで試料表面を露出させる際に、試料を保持する樹脂がスライドガラスから剥離してしまうことがある。一方で、本稿の試料を樹脂に包埋する手法では、樹脂が硬化し、マウント成形プラカップから外した段階で試料の表面を容易に露出できる利点がある。ただし、研磨によって樹脂から試料が脱離する可能性があるので、注意すること。

4. 局所分析のための火山ガラス試料の事前評価

4.1 概要

EPMA を用いた分析や LA-ICP-MS による分析を行う前に、種々の分析で良好なデータを得るため、試料マウント内の火山ガラスの分布状態及び表面状態などを把握し、分析する火山ガラスを決定する。ここではデジタルマイクロスコープ等を用い、試料マウントに包埋した鉱物や火山ガラスの透過像及び反射像を取得する。例えば、EPMA の二次電子像下での観察では、鉱物と扁平した火山ガラスを見分けることが難しいことがあり、火山ガラスのみの化学組成を取得したい場合は、あらかじめデジタルマイクロスコープ等の透過像の観察により鉱物と火山ガラスを判別しておくことが効率的である。また、火山ガラス中にマイクロライトなど包有物がなければあらかじめ確認した上で、分析する粒子を選定することで火山ガラスの化学組成を適切に取得することができる。

4.2 使用する装置

分析する火山ガラスを選定するにあたって使用する装置を表 4.1 に示す。本章では、デジタルマイクロスコープを使用した場合の手順を示す。

表 4.1 火山ガラスの選定で使用する装置

品 名 (例)	用 途
デジタルマイクロスコープ (株式会社キーエンス製 VHX-6000) もしくは撮影機能付き光学顕微鏡	試料マウントに包埋した鉱物及び火山ガラスの画像取得

4.3 画像の取得

- (1) 試料面の研磨や裏側の平滑化の際に試料が斜めになっていることがあるため、マウント成形プラカップを図 4.1 の向きで使い、試料マウントの試料面がカップの上端に揃うようにはめ込み、マウント全体の試料面の高さを一定にする。



図 4.1 画像取得する際の試料マウントのセッティング

- (2) 画像撮影する前に、デジタルマイクロスコープのホワイトバランスを整える。
- (3) 試料の透過像と反射像を「画像連結」の「2D 連結」で撮影する（図 4.2 左）。マウントの端点で「端点をセット」をクリックし、「連結開始」すると撮影が始まる。試料がマウント全体に包埋されている場合、撮影する倍率の目安として×50 で撮影する。デジタルマイクロスコープの「照明・明るさ」の「同軸落射」の設定で反射像を取得し、「リング照明」を利用して透過像のような（実際には透過していない）画像を取得できる（図 4.2 右）。



図 4.2 画像撮影の操作画面（左）画像連結、（右）照明・明るさの調整

- (4) (3) とは別に、試料面の 1/4 ずつの領域を×300 で 2D 連結画像モードにて撮影する。試料の粒径にもよるが、取得した画像を A3 用紙に印刷した際に、火山ガラスを判別しやすい画像（図 4.3）となる。

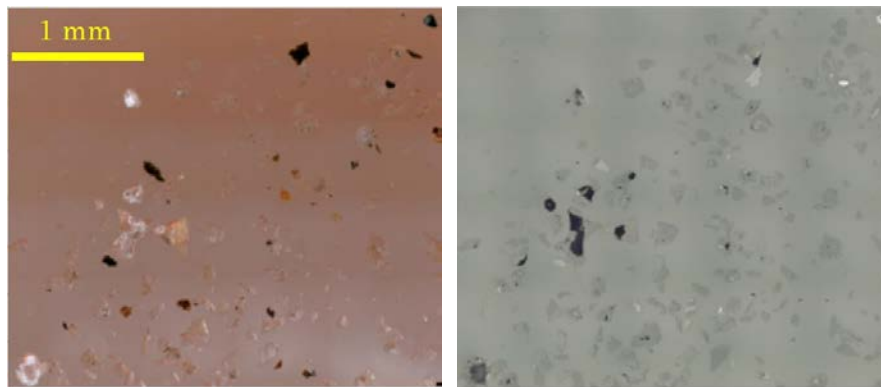


図 4.3 試料の（左）透過像、（右）反射像

- (5) 得られた透過像と反射像を見比べながら、マイクロライトなど包有物が含まれていない火山ガラスを判別する。

5. EPMA を用いた主要元素分析

5.1 概要

EPMA を用いた元素分析では、電子線を鉱物などの試料に照射し、試料表面から生じる特性 X 線の波長と強度から各元素の濃度を定量する。なお、EPMA を用いた定量分析は、濃度既知の標準試料と分析試料（ここでは火山ガラス）の信号強度を比較することで定量する手法であるため、標準試料と分析試料の状態を類似させておくことで良好なデータを取得できる。例えば、照射された電子が試料に帯電するのを防ぐため、試料マウント表面には炭素を塗布する（カーボンコーティング）が、この厚さが標準試料と分析試料とで異なると定量分析の結果に影響を与えることがあるため注意する。本章で紹介する EPMA を用いた元素分析の手順において、機器操作の詳細については、「JXA-8530F フィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザの取扱説明書」を参照のこと。

5.2 使用する装置・標準試料

EPMA を用いた火山ガラスの主要元素分析において使用する装置や標準試料を表 5.1 に示す。

表 5.1 EPMA を用いた主要元素分析で使用する装置・標準試料

品 名（例）	用 途
炭素蒸着装置 （サンヨー電子株式会社製 QUICK CARBON COATER SC-701CT）	EPMA 分析の前処理
ブランクマウント （分析試料と同様の手法で作成した空マウント）	炭素蒸着の膜厚評価
電子プローブマイクロアナライザ （日本電子株式会社製 JXA-8530F）	元素分析
標準鉱物試料のセット （Astimex Standards Ltd.製 ASTIMEX MINM25-53）	定量分析の標準試料
標準ガラス試料 （National Institute of Science and Technology (NIST) 製 SRM 620）	定量分析の標準試料
Aso-4（広域テフラ）火山ガラスのガラスビードを包埋した標準試料マウント	定量分析の標準試料
AT（広域テフラ）火山ガラスの試料マウント	定量分析の真度評価
炭素テープ	試料の導通確保

5.3 炭素蒸着

- (1) 炭素蒸着装置は、チャンバー内の防塵と除湿状態を維持するため、真空中に引いた状態で電源を切っているため、電源投入後に「VENT」を押して大気圧にする（図 5.1 左）。試料マウントを炭素蒸着装置のチャンバー内の土台に置いた時、試料面が土台の上面から、約 1.9 cm になるようにスライドガラスなどを試料マウントの下において試料面の高さを調節する（図 5.1 右）。



図 5.1 炭素蒸着装置（左）全体（右）チャンバー内の写真

- (2) 炭素蒸着の膜厚評価のため、試料を包埋していないブランクマウント（3 章の試料の包埋の際に作製すると良い）を土台にセットし、真空引きをする。炭素蒸着装置は、真空中で炭素棒同士を接触させ、繰り返し通電することで蒸気状になった炭素を試料マウント表面に付着させるシステムであるため、接触している炭素棒の先端の状態やチャンバー内の真空の圧力などによって、蒸着の状態（特に厚み）が大きく変化する。そのため、ブランクマウントを蒸着することで通電回数と膜厚との関係をあらかじめ評価する。蒸着の膜厚を評価する際は、マウントの厚さや色によって表面の色調が変わるため、樹脂の種類やマウントの厚さを試料マウントと同一条件にしたブランクマウントを用意しておくことが望ましい。
- (3) 炭素蒸着装置の「VACCU MONITOR」の針が下限（高真空）になるまで真空引きし、「COAT」を押して蒸着する（図 5.1 左）。蒸着を均質に行うため、2 回の蒸着（通電）を行う。蒸着後は炭素蒸気により真空度が一時的に下がるので、高真空に戻るのを待ってから、残りの回数分の蒸着を行う。目安としては、2 回の蒸着後に 5 回の蒸着（合計 7 回）を行う。
- (4) 蒸着終了直後は、炭素蒸気により真空度が一時的に下がるので、再度高真空になるまで待った後、「VENT」を押して大気圧にしてブランクマウント（※）を取り出す（図 5.1 左）。
※ブランクマウントに蒸着された炭素は、1/4 μm のダイヤモンドペーストで研磨することで容易に剥がすことができるため、膜厚評価で繰り返し使用することが可能で

ある。

- (5) ブランクマウントに蒸着された炭素の膜厚が適当(※)か確認する。適当であれば、同じ操作を試料マウントにも適用する。チャンバー内の土台上でマウントを置く場所によっても膜厚が変化するので、試料マウントもブランクマウントと同じところに置く。蒸着の濃さが薄い場合は、蒸着回数を増やすか、炭素棒をクリーニングし、炭素棒同士との接触面を平らにする、もしくは新品に交換する。蒸着を剥がしたブランクマウントを用いて再度(1)～(4)の操作を行い、膜厚評価を行う。

※炭素蒸着の濃さが適当かどうかは、標準試料を包埋したマウントに施した(施されている)炭素蒸着の濃さに依存する。標準試料を包埋したマウントの膜厚とブランクマウントや試料マウントの膜厚を目視で比較しておおよその厚さを確認する。標準試料を購入した際やメンテナンスした際には、標準試料を包埋したマウントと一緒にブランクマウントなど蒸着の濃さを評価できるものを蒸着しておくことが望ましい。

- (6) 炭素蒸着装置使用後は、真空中に引いた状態で、電源を切る。

5.4 EPMA を用いた定量分析

- (1) EPMA のサンプルホルダーに以下の試料をセットし(図 5.2)、試料面の高さを一定に合わせる。

標準試料：

標準鉍物試料のセット (ASTIMEX MINM25-53)

標準ガラス試料 (NIST SRM 620)

Aso-4 火山ガラスのガラスビードを包埋した標準試料マウント (Aso-4 b-W)

2 次標準試料：

AT 火山ガラスの試料マウント (AT)

また、電子線の照射による試料マウント表面への帯電(チャージアップ)を防ぐため、炭素テープでサンプルホルダーと試料マウントを貼り繋ぎ(4 か所程度)、導通を確保する。EPMA の試料室にサンプルホルダーをセットする。

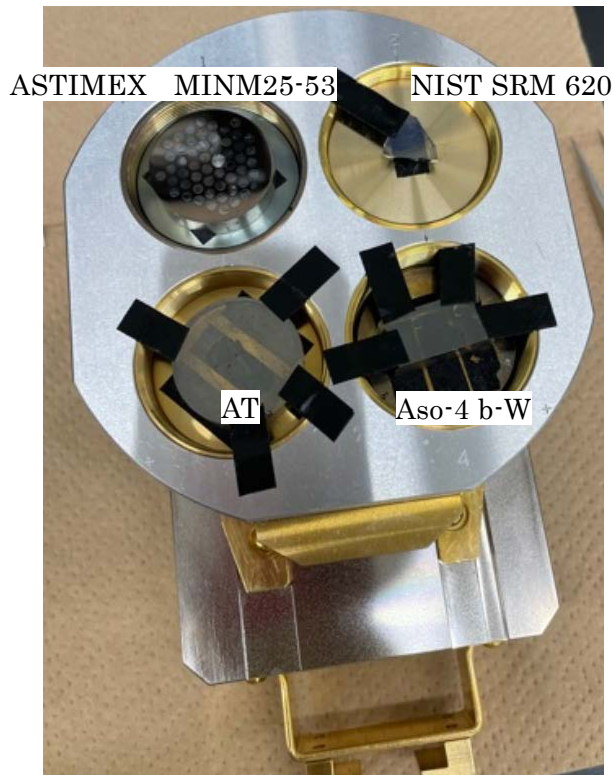


図 5.2 標準試料をサンプルホルダーにセットした例

- (2) 30 分～1 時間程度かけて、試料室を真空引きする。定量分析の場合は、大気の干渉による電子線や特性 X 線の散乱を防ぐため、試料室の真空度を 2×10^{-4} Pa 以下にすることが望ましい。
- (3) 定量分析のために標準試料を分析することで機器の較正を行う（以下、「標準試料分析」と記載）。測定元素のピーク位置を決定するため、ピークサーチを 2 回の繰り返し（サーチ回数：2）で行う（図 5.3）。次に、信号強度と濃度の関係を決めるために、標準試料の繰り返し分析をする。標準試料の 10 点を分析点として設定し（※）、繰り返し分析を行い、その信号強度の平均値（average）を用いる。その際、繰り返し分析のばらつきは「SV」として表示される。同一標準試料の 10 点の分析点から得られる分析値（カウント値[cps]で表記される）の再現性として、 $SV/average (\%) < 0.5\%$ を目指す。なお、標準試料分析における表面観察は二次電子像（EPMA の操作画面で「SEI」と表示：図 5.4）で行うこと。また、照射電流の過度な上昇を防ぐため、観察時には「EPMA」モード（図 5.4）の最小電流値に設定すること。標準試料分析は、実試料の分析と条件を揃えるため、火山ガラスの定量分析を行う際の照射電流と同じ電流値（ 6×10^{-9} A）とビーム径（5 μm ）で行うこと。各元素の標準とする試料、分析時間や回折に用いる分光結晶、その他の設定については、表 5.2 に示してある。また、標準試料分析の基本条件は、ユーザーレシピの中の「tephra_std_serial_analysis.cnd」に保存してある（図 5.5）。

※分析点を設定する場合は、XY 座標設定後に必ず「JOG」（図 5.6）を押す。JOG を押さずに位置を設定した場合、分析の際に設定した分析点の位置からずれてしまう恐れがある。

表 5.2 標準試料分析の分析条件

	標準試料名	鉱物種 (ガラス等含む)	積分時間 [s]	BG [s]	BG 位置	Channel	分析順	結晶系	Diff /Int	検出する 特性 X 線
Na	NIST SRM620*	Glass	12	6	4/6	1	1	TAPH	Diff	Kα
Mg	ASTIMEX MINM25-53**	Periclase	30	15	5/7	1	2	TAPH	Diff	Kα
F	ASTIMEX MINM25-53	Fluorite	30	15	3/5	1	3	TAPH	Diff	Kα
Si	Aso-4 b-W***	Glass bead	30	15	5.5/6.5	2	1	TAP	Diff	Kα
Al	Aso-4 b-W	Glass bead	30	15	4/6	2	2	TAP	Diff	Kα
Mn	ASTIMEX MINM25-53	Rhodonite	30	15	4/5	3	1	LIF	Int	Kα
Fe	ASTIMEX MINM25-53	Hematite	30	15	4/5	3	2	LIF	Int	Kα
K	ASTIMEX MINM25-53	Orthoclase	30	15	2.4/3	4	1	PETH	Int	Kα
Ca	NIST SRM 620	Glass	30	15	6/3	4	2	PETH	Int	Kα
Cl	ASTIMEX MINM25-53	Tugtupite	30	15	2/2	4	3	PETH	Int	Kα
S	ASTIMEX MINM25-53	Anhydrite	30	15	2/5	4	4	PETH	Int	Kα
P	ASTIMEX MINM25-53	Apatite	60	30	5/7.5	5	1	PETH	Int	Kα
Ti	ASTIMEX MINM25-53	Rutile	30	15	3/3	5	2	LIFH	Int	Kα
Cr	ASTIMEX MINM25-53	Chromium oxide	30	15	4/4	5	3	LIFH	Int	Kα

標準試料: 標準鉱物試料のセット及び標準ガラス試料

BG: バックグラウンド測定時間

BG 位置: バックグラウンド高角側/低角側位置

*NIST SRM 620: National Institute of Standards and Technology より購入

**ASTIMEX MINM25-53: Astimex Standards Ltd. より購入

***Aso-4 b-W: Kimura et al., 2018¹⁰⁾ (元素濃度は、湿式データを参照)

※計測方法はすべて定時間法



図 5.3 ピークサーチ画面

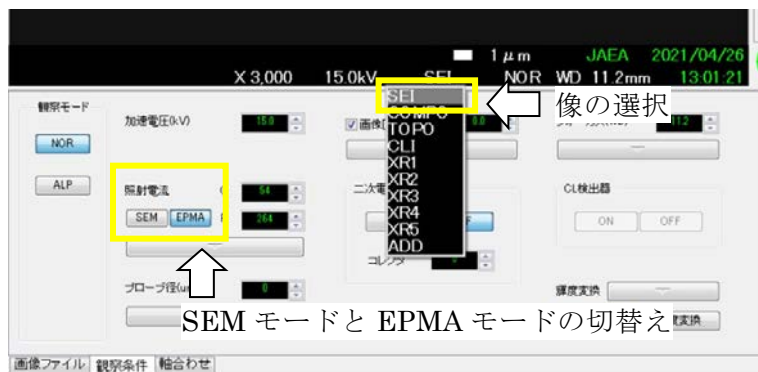


図 5.4 試料の表面観察における操作画面

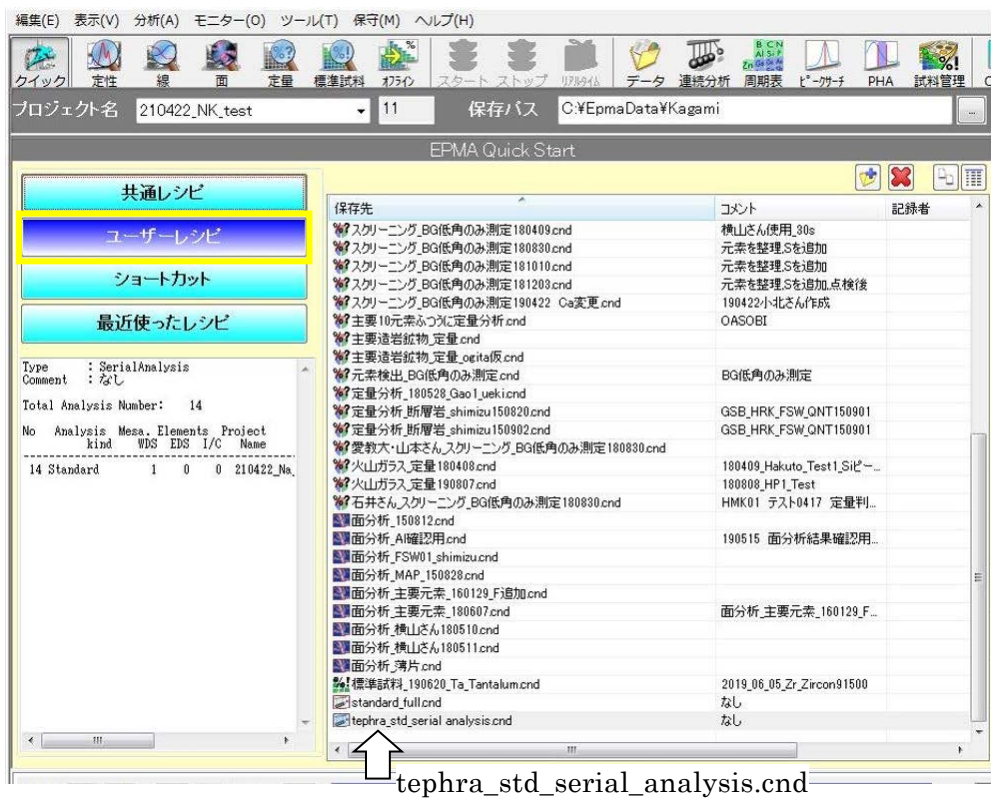


図 5.5 標準試料分析における基本条件の保存先



図 5.6 JOG の操作パネル

- (4) すべての元素に対する標準試料分析が終わったら、定量性を評価するため、表 5.2 に示した標準試料及び 2 次標準試料を対象に複数点ずつ定量分析する。ユーザーレシピの中に保存してあるファイル「Quantitative_measurement_volcanic glass.cnd」を開き、(3) の標準試料分析で得られた結果を定量分析に用いる標準試料として選択する（図 5.7）。その他の定量分析における基本条件は、ファイルに保存されている。保存されている基本条件における定量補正法に関しては、ZAF 法を採用している。

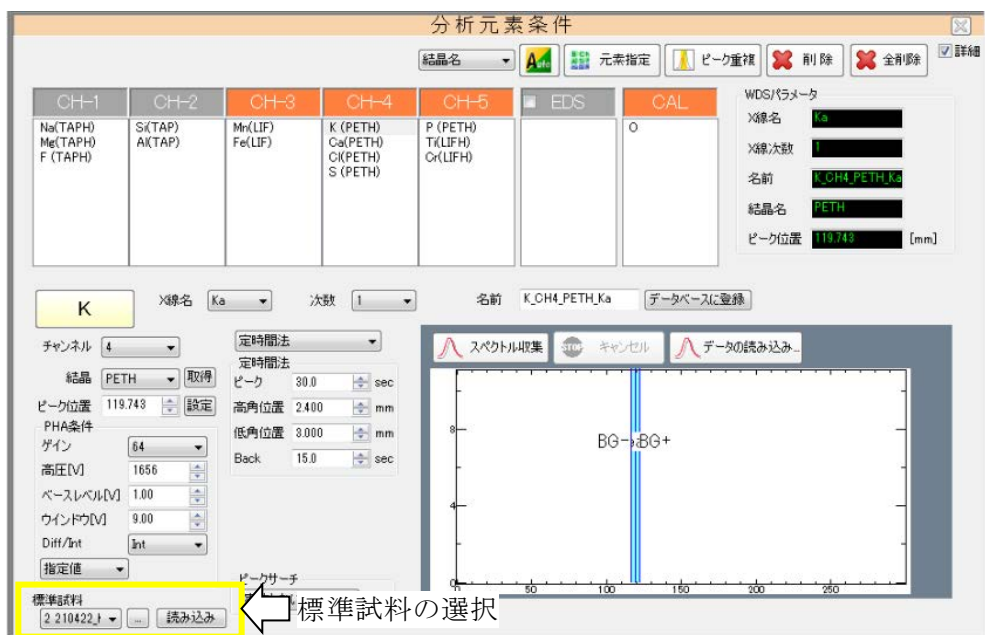


図 5.7 EPMA での定量分析に用いる標準試料を選択する際の操作画面

- (5) 標準試料の定量分析では、その標準試料を標準とした元素の定量値（例えば、Aso-4 b-W であれば Si と Al の定量値）が 0.5%以下で標準試料の推奨値と一致しているか確認する。2 次標準試料（AT）の分析では、濃度合計値が 90～100wt%となり、各元素濃度が文献値（古澤 2017⁶⁾）と良い一致を示しているか確認する。Relative difference (RD)

$$= \frac{\text{分析値} - \text{文献値}}{\text{文献値}} \times 100 (\%)$$
とした時、本稿では、RD が SiO_2 では約 2%以下、 Al_2O_3 では約 5%以下、 FeO 、 CaO 、 K_2O では約 10%以下、 Na_2O では約 15%以下であることを基準とした。文献値からの差異が大きい元素については、(3) の標準試料分析において、ピーク位置のずれや分析点の試料表面の状態が悪いなどの要因が考えられるため、(3) と (4) を繰り返して行う。

- (6) (5) までの手順で定量分析における基本条件の調整が適切に終了したら、EPMA の試料室から標準試料を包埋したマウントをセットしたサンプルホルダーを取り出し、テフラを包埋した試料マウントをセットしたサンプルホルダーと交換する。十分な真空度 (2×10^{-4} Pa 以下) になるまで真空引きし、4 章の手法であらかじめ選定した火山ガラスについて二次電子像で観察（照射電流の過度な上昇を防ぐため「EPMA」モードの最小電流で観察）した後、分析点を決定して 6×10^{-9} A の照射電流で定量分析を行う。
- (7) 試料マウントに火山ガラス以外が含まれる場合は、代永ほか (2018) ⁹⁾にあるスクリーニングシートを編集したファイルを使用して鉱物同定を行うことができる。濃度合計値が 90%を超えており、 $\text{SiO}_2 > 65\text{wt}\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 > 10\text{wt}\%$ を条件にガラスと判定する。

6. LA-ICP-MS による微量元素分析

6.1 概要

LA-ICP-MS は、レーザーアブレーション装置で鉱物などの試料にレーザーを照射し、そのエネルギーで蒸発・微粒子化した試料を ICP 質量分析装置のプラズマ中でイオン化し、質量電荷比の違いによって分離された各イオンの量を測定する手法である。本稿での LA-ICP-MS による元素分析では、複数の濃度既知の標準試料を用いた検量線法を採用し、分析試料（ここでは火山ガラス）にレーザーを照射して、得られる信号強度から元素濃度の定量分析を行う。LA-ICP-MS による微量元素分析では、5 章の EPMA を用いた主要元素分析で使用した試料マウントを分析の対象とする。

本章で紹介する LA-ICP-MS による元素分析において使用する装置の基本的な使用方法については、各装置の取扱説明書を参照すること。ただし、装置の操作において、注意すべき操作や手順を間違えやすい操作などは特筆している。6.3、6.4 節では、2 つの装置（LA 装置及び ICP 質量分析装置）を順序に従って扱う必要があるため、LA 装置の工程は【LA】、ICP 質量分析装置の工程は【ICP-MS】とそれぞれ記載した。

6.2 使用する装置・標準試料

LA-ICP-MS による火山ガラスの微量元素分析において使用する装置や標準試料を表 6.1 に示す。

表 6.1 LA-ICP-MS による微量元素分析で使用する装置・標準試料

品 名 (例)	用 途
レーザー照射装置 (193 nm エキシマレーザー) (Photon Machines Inc.製 Analyte G2 ATL Excimer laser)	レーザー照射による 試料のアブレーション
誘導結合プラズマ質量分析装置 (アジレント・テクノロジー株式会社製 7700Xs)	質量分析
標準ガラス試料 (National Institute of Science and Technology (NIST) 製 SRM 614, 612, 610)	チューニング試料 定量分析の標準試料
標準ガラスビード試料のセットを包埋した標準試料マウント (Max Planck Institute for Chemistry 製 MPI-DING の中の ATHO-G)	定量分析の標準試料
Aso-4 (広域テフラ) 火山ガラスのガラスビードを包埋した 試料マウント	定量分析の真度評価
AT (広域テフラ) 火山ガラスの試料マウント	定量分析の真度評価

6.3 分析準備

- (1) EPMA で分析した際に試料マウントの試料面に蒸着した炭素は、研磨などで剥がさなくても分析は可能であるが、ブランクが上がることがあるので、特に数 ppm 程度の濃度を定量する場合は、LA-ICP-MS による分析の前に蒸着した炭素を剥がしておく。蒸着したまま定量分析を実施する場合は、レーザーを用いて分析前にアブレーション（プレアブレーション）することで蒸着を剥がすことができるが、その際は（2）に記載した手順の「Evacuate」前に実施すること。

- (2) 【LA】 サンプルホルダーに、以下の標準試料をセットする。

検量線を得るための標準試料：

標準ガラス試料（NIST SRM 610, NIST SRM 612, NIST SRM 614）

ATHO-G が包埋されている標準試料マウント（ATHO-G）

2 次標準試料：

Aso-4 火山ガラスのガラスビードを包埋した試料マウント（Aso-4 b-W）

AT 火山ガラスの試料マウント（AT）

また、同じホルダーにテフラ試料を包埋した試料マウントをセットする（図 6.1）。LA 装置内（サンプルチャンバー）にサンプルホルダーを入れ、LA 装置の電源を入れる。LA 装置操作ソフトウェア「Chromium 2.3」を立ち上げ、レーザー発生源の ArF ガスの圧力が十分であること（Pressure：約 5600 mbar 以上）を確認する（図 6.2）。圧力が不十分であれば、ArF ガスの交換を行う（交換直後は 6000 mbar 程度となる）。また、屋外のボンベ庫の窒素ガスの残量とバルブの開閉状態を確認し（図 6.3）、レーザー光路を窒素ガスでパージする。LA 装置背面にある「MS Trigger Out」の端子に、ICP 質量分析装置に動作開始の信号（トリガー）を送るためのケーブルをつなぐ（図 6.4）。サンプルホルダー交換後は、サンプルチャンバー内は大気状態になっているため、「Gas Controls」の「Evacuate」を押して He ガスと入れ替える（図 6.5）。サンプルホルダー内に多量の大气が残ったまま、プラズマを点火し、He ガスを流すと点火したプラズマが消えるため、必ずプラズマ点火前に「Evacuate」を行う。

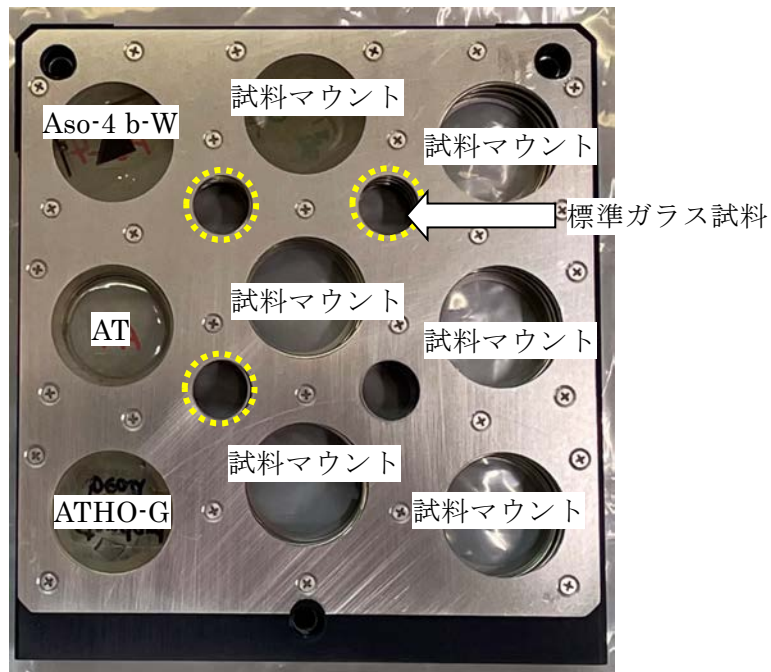


図 6.1 サンプルホルダーに標準試料と分析試料をセットした例
(標準ガラス試料は点線の円の箇所にセットする)

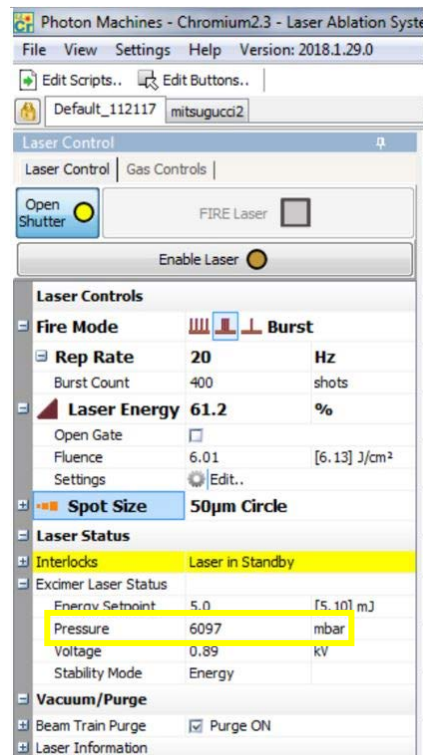


図 6.2 Chromium 2.3 での ArF 圧力の確認



図 6.3 ボンベ庫内の窒素ボンベ

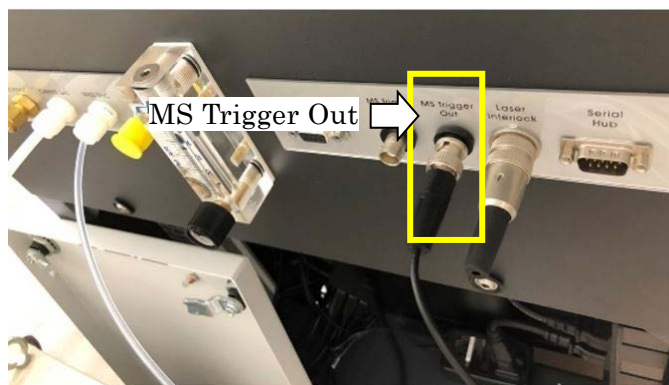


図 6.4 LA 装置背面にある MS Trigger Out の端子

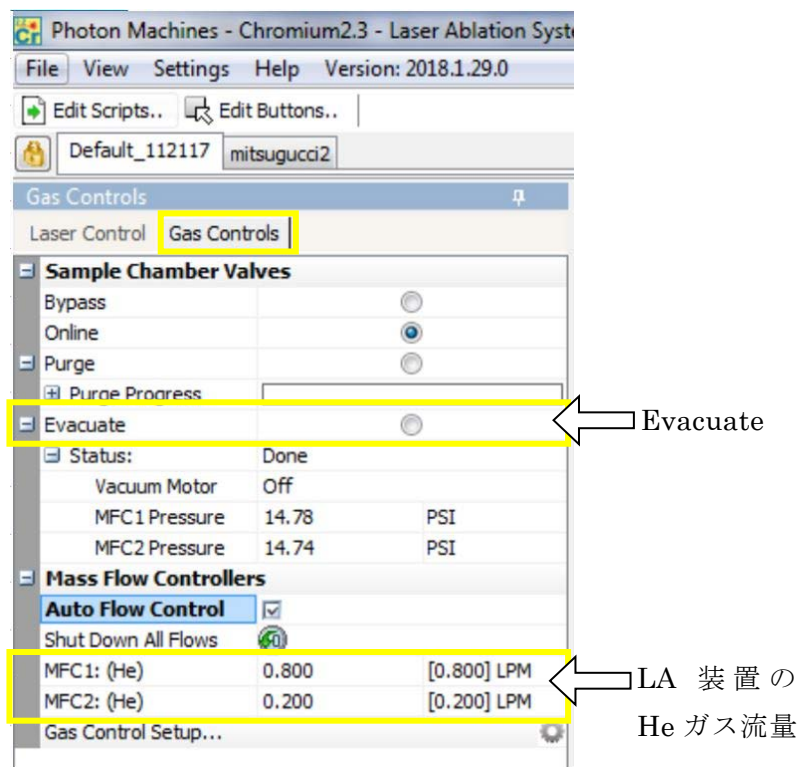


図 6.5 LA 装置の He ガス流量操作画面

- (3) 【ICP-MS】 サンプリングコーンとスキマーコーン、トーチは、液体試料（湿式）分析用と使い分けるため LA 用パーツを取り付ける。LA 装置から導入される試料（エアロゾル）は、粒度が不揃いで、かつ LA の発振周波数に応じた不均質が生じるため、ICP 質量分析装置での信号の安定性を高めるため、試料（エアロゾル）を ICP 質量分析装置に導入する直前に、シグナルスムーザー（例：100 mL ポリ容器に直径 8 mm のビーズを詰めたもの；図 6.6）を導入すると良い。ICP 質量分析装置の排熱・冷却するための冷却水循環装置の電源を入れる（熱排気のための排気ファン（常時稼働）はその稼働を確認すること）。



図 6.6 シグナルスムーザー

- (4) 【LA】 Evacuate 終了後に LA 装置の He ガス流量を 0 L/min にする（デフォルトの設

定では、Evacuate 終了後に設定値までメインガス（MFC 1）、補助ガス（MFC 2）が自動で導入される設定になっているため、手動でガスの流量を 0 L/min にしておく（図 6.5）。

- (5) 【ICP-MS】 ICP 質量分析装置のソフトウェア「Mass Hunter」を立ち上げる。上部にある「設定」から「サンプル導入」をクリックする。プロパティにあるサンプル導入は、「その他」を選ぶ（図 6.7）。「サンプル導入」の選択はプラズマ点火後に変更できないため、必ずプラズマ点火前に行う。また、本稿の LA での分析ではペリスタリックポンプを使用しないため、「ペリポンプ間欠動作」及び「SC 冷却」のチェックを外す（図 6.7）。その後、Mass Hunter 上部「プラズマ」横の「▼」から「プラズマオン」を選択し、プラズマを点火する。

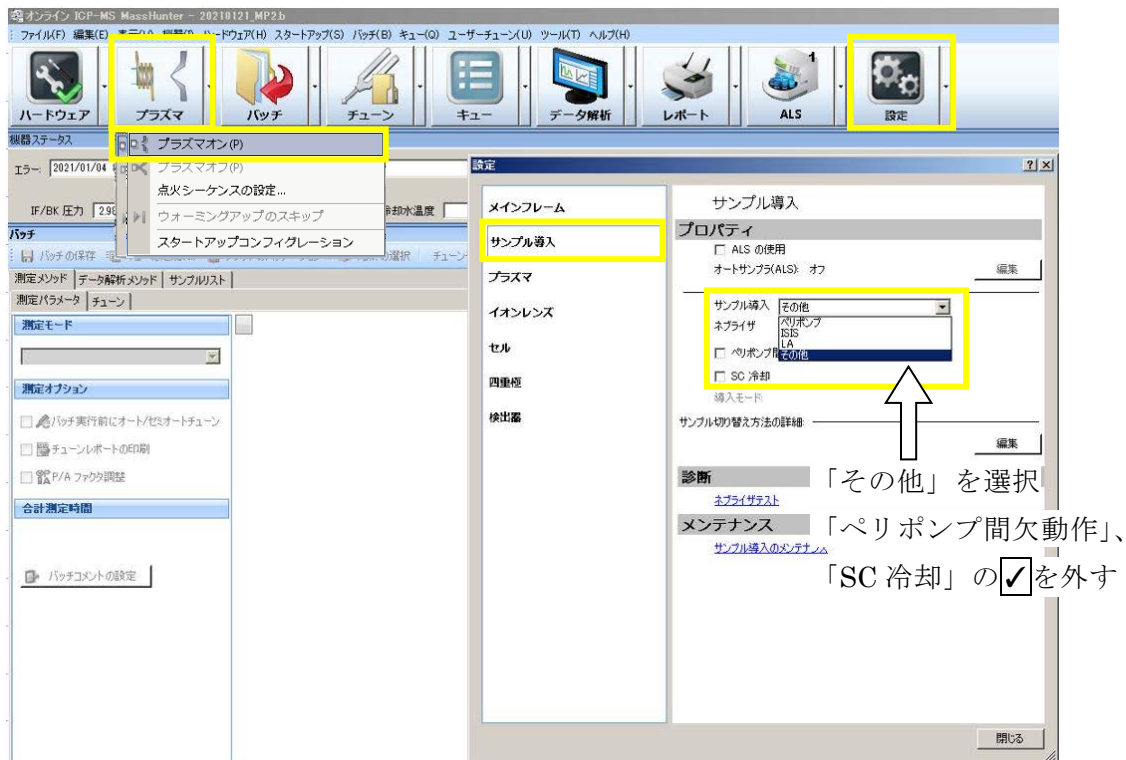


図 6.7 「サンプル導入」の設定に関する操作画面

- (6) 【LA】 プラズマ点火後、図 6.5 の「LA 装置の He ガス流量」を操作し、LA 装置の He キャリアガス（メインガス[MFC 1]と補助ガス[MFC 2]の両方）を流す（※）。He キャリアガスは、概ね MFC 1 = 0.9 L/min、MFC 2 = 0.1 L/min で最適と考えられるが、分析装置の利用履歴を記したログノートを参照し、直近の火山ガラスの測定条件を参考にすること。

※急激に He ガスを流すとプラズマが消えてしまう恐れがあるため、He ガス流量はゆっくり増やすこと（図 6.5 の「LA 装置の He ガス流量」を操作し、0.5 L/min ずつ増やした値を約 10 秒ごとに設定する）。

- (7) 【ICP-MS】 Mass Hunter の「バッチ」横の「▼」をクリックし、「新しいバッチフォルダ」から、直近の火山ガラスの分析条件（バッチ）を元に新しいバッチを作る（図 6.8）。
 前回用いたバッチを参照に新しいバッチを作成した場合は、前回分析した時の Ar キャリアガス量で ICP 質量分析装置に Ar ガスが流れている状態となるので、この段階でプラズマが安定するまで 1 時間程度待つ。また、微量元素を高感度に検出するため、本稿では、質量分析装置に付随するコリジョンリアクションセル（CRC）を用いる。Mass Hunter 上部の「バッチ」をクリックし、「チューン」のタブにあるパラメータから「セルガス」を操作して（図 6.9 上）、CRC に投入するセルガス（He ガス）の配管をあらかじめ（10 mL/min 程度で 10 分以上）パージしておく。



図 6.8 バッチフォルダを作成する操作画面

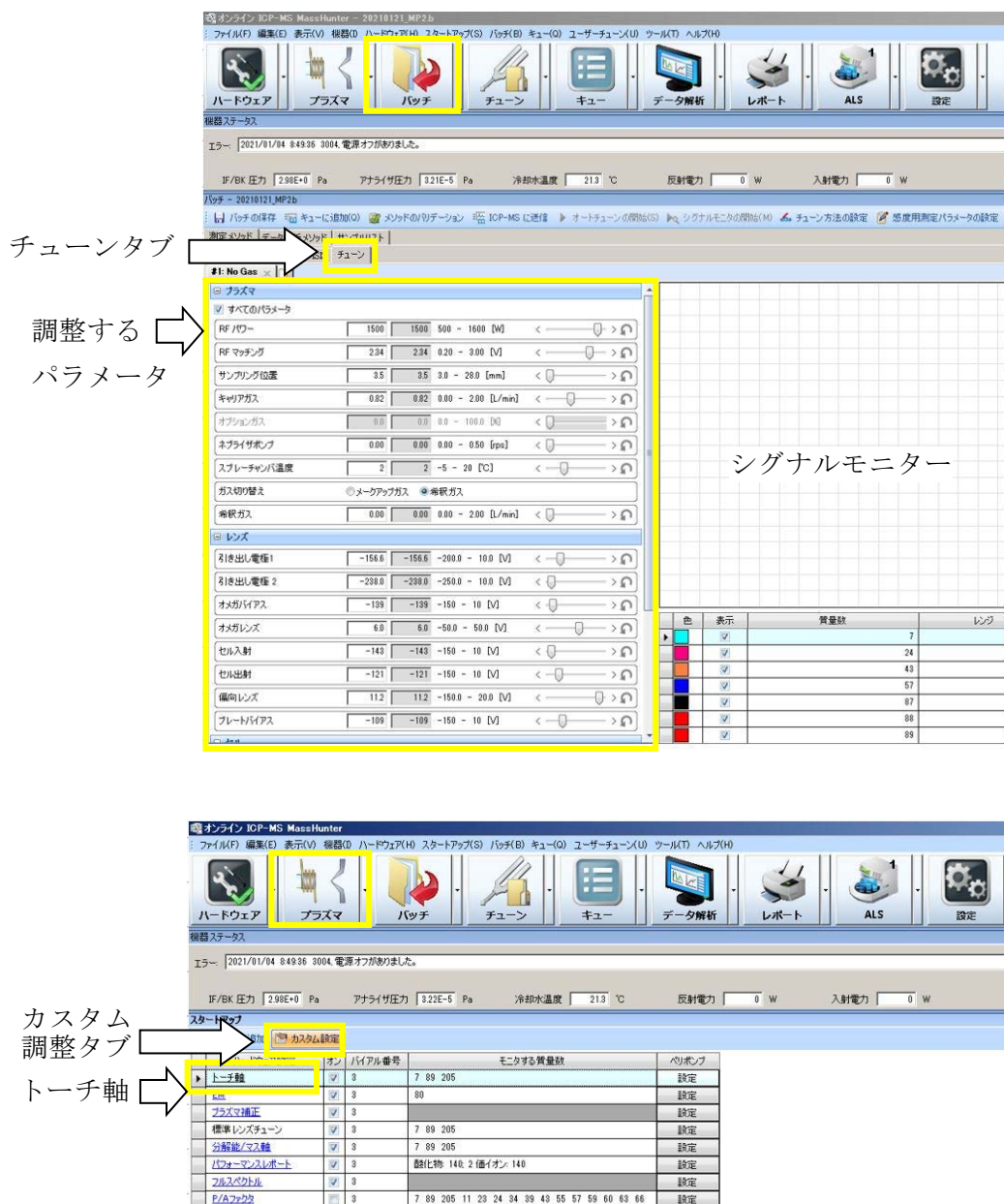


図 6.9 チューニングの操作画面（上） トーチ軸の調整（下） そのほかのパラメータの調整

- (8) 【LA】 LA 装置の CCD カメラ下で火山ガラスの分析点を探して、座標を決定するために、LA 装置の CCD カメラによるモザイク写真撮影機能（図 6.10）で試料マウントの試料面の写真を撮影する。試料マウントの広い領域にテフラ試料を包埋した場合は、1 つの試料マウントの試料面に対して写真撮影に数分程度要することがある。なお、この工程は（7）のプラズマが安定するまでの時間に行うと効率的である。

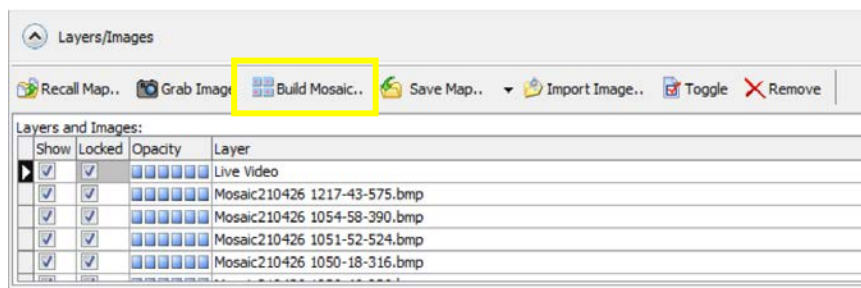


図 6.10 モザイク写真撮影機能の操作画面

- (9) 【LA】【ICP-MS】分析装置の感度調節のため、チューニングを行う。標準試料（NIST SRM 610）を LA 装置でライン走査アブレーションし、ICP 質量分析装置で信号強度をモニターすることでチューニングを行う。チューニング時の LA 装置の条件を表 6.2 にまとめた。LA 装置側からライン走査アブレーションにより NIST SRM 610 が ICP 質量分析装置に導入されている時に、ICP 質量分析装置側の Mass Hunter 上部の「プラズマ」をクリックし、「カスタム調整」のタブにある「トーチ軸」からトーチ軸の自動調整を行う（図 6.9 下）。その後、Mass Hunter 上部の「バッチ」をクリックし、「チューン」のタブにあるパラメータ（ガス流量やレンズ電圧、サンプリング位置など）を操作し、「シグナルモニター」で各元素の信号強度を見ながら調整する（図 6.9 上）。また、CRC ガスを約 3 mL/min で流す。表 6.2 の条件で NIST SRM 610 からの信号強度をモニターしたとき、 $^{238}\text{U} > 100,000$ cps、酸化物生成比（ $^{232}\text{Th}^{16}\text{O}/^{232}\text{Th}$ ） $< 0.5\%$ を目標とする。

表 6.2 チューニング時の LA 装置の条件

エネルギー密度（フルエンス）	7.3 J/cm ²
周波数	10 Hz
レーザー径・形	20 μm 四角のライン走査分析
LA 装置の He ガス流量	計 1.0 L/min (メイン[MFC1] : 0.9 L/min+補助[MFC2] : 0.1 L/min)

- (10) 【ICP-MS】チューニングによって得られたその日の適切な分析条件及び標準試料（NIST SRM 610）の信号強度（分析感度）や酸化物生成比は、印刷もしくはデータファイルなどで記録・保存しておく。また、過去に記録された条件や感度と比較して、その日の分析装置や装置セッティングに異常がないか把握する。

6.4 試料の分析

- (1) 【LA】火山ガラスの分析では、LA 装置の分析条件を表 6.3 のように設定している。ただし、分析当日のチューニングから確認される ICP 質量分析装置の検出感度や分析試料の火山ガラスの大きさによって、エネルギーやショット数、レーザー径を都度調整す

る。4 章で判別した火山ガラス（可能であれば、濃度計算では Si 濃度で規格化するため EPMA で Si 濃度を分析したもの）に対して、分析点を設定する。LA 装置の分析点の設定で画面内の任意の点に分析点を設定した時は、最後に必ず「Go To」を押し（図 6.11）、設定した点が画面の中央にくることを確認する（以下、LA 装置で分析点を決めた際、すべてにおいて実施すること）。検量線を得るための標準試料である NIST SRM 614、NIST SRM 612、ATHO-G、及び 2 次標準試料である Aso-4 b-W、AT、分析対象の試料マウント中の火山ガラス 4 個（4 粒子）を 1 ルーチンとし、分析点をセットする（※）。標準試料によるブラケットティング補正（6.7 節参照）により元素濃度を定量するため、ルーチンの最後には、必ず NIST SRM 614、NIST SRM 612、ATHO-G を分析して終了する（図 6.12）。

※ 1 ルーチン分を作成し、それを複製するようにルーチンごとに分析点をセットすると効率的である。

表 6.3 火山ガラス分析時の LA 装置の条件

エネルギー密度 (フルエンス)	5～10 J/cm ²
周波数	10 Hz
レーザー径・形	30 μm 円
LA 装置の He ガス流量	計 1.0 L/min (メイン[MFC1]: 0.9 L/min+補助[MFC2]: 0.1 L/min)
レーザー照射時間 (ショット数)	20 s (10 Hz×20 s=200 shots)

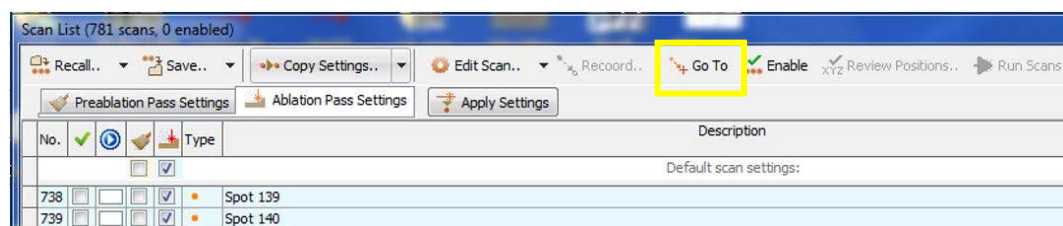


図 6.11 分析点及び分析条件を設定する LA 装置の操作画面

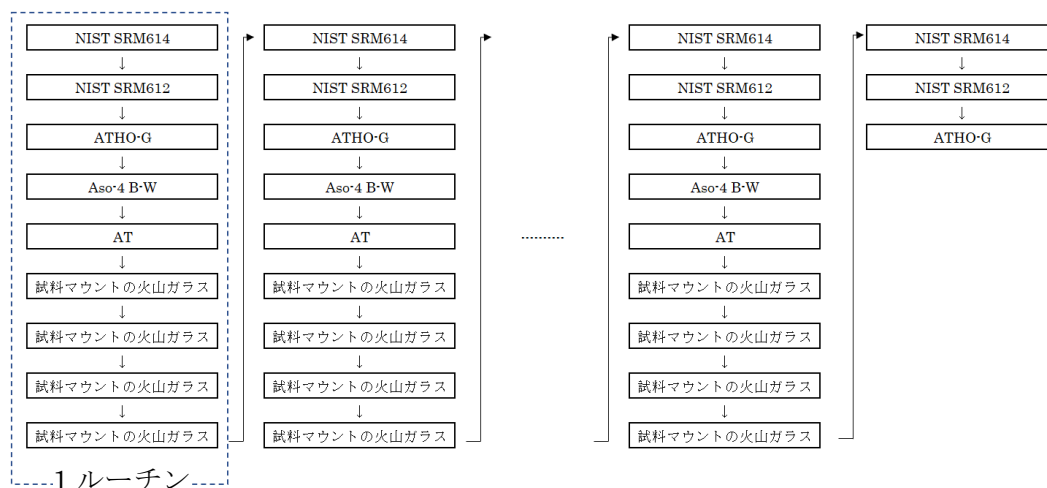


図 6.12 分析点のセット

(2) 【ICP-MS】 Mass Hunter で、微量元素分析を行うためのバッチを作成する。最適なガス流量や ICP 質量分析装置のイオン光学系などのセッティングは日によって変動するため、既定の値ではなく、チューニングで定めたパラメータを用いる。測定元素と積分時間は表 6.4 にまとめた。また、「バッチ」の「サンプルリスト」タブからサンプルリストを作成する。(1) の LA 装置でセットした分析点の順に、「サンプル名」と「ファイル名」を記入する (図 6.13)。

表 6.4 測定元素と積分時間

元素	測定質量数	積分時間 (s)	元素	測定質量数	積分時間 (s)
Si	29	0.01	Eu	153	0.05
Sc	45	0.05	Gd	157	0.05
V	51	0.05	Tb	159	0.05
Rb	85	0.05	Dy	163	0.05
Sr	88	0.05	Ho	165	0.05
Y	89	0.05	Er	166	0.05
Zr	90	0.05	Tm	169	0.05
Nb	93	0.05	Yb	172	0.05
Cs	133	0.05	Lu	175	0.05
Ba	137	0.05	Hf	178	0.05
La	139	0.05	Ta	181	0.05
Ce	140	0.05	Pb	208	0.05
Pr	141	0.05	Th	232	0.05
Nd	146	0.05	U	238	0.05
Sm	147	0.05			

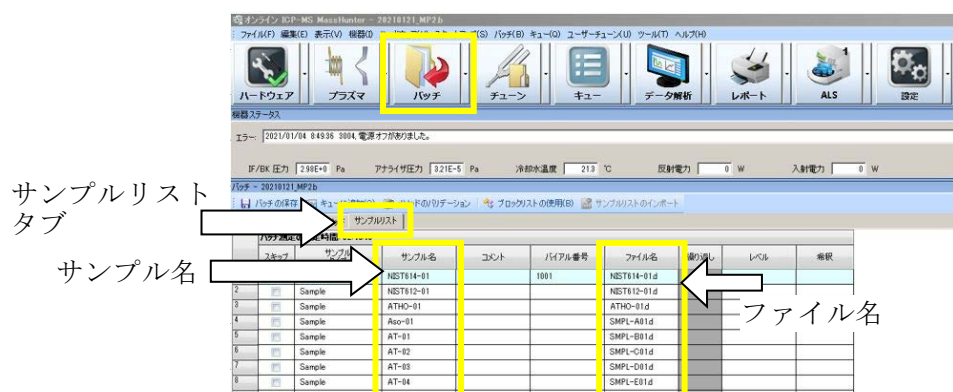


図 6.13 サンプルリストの作成画面

- (3) 【LA】【ICP-MS】LA 装置でセットした分析点数（図 6.14）と Mass Hunter で登録した分析数（サンプルリストの番号）が一致しているか確認する。

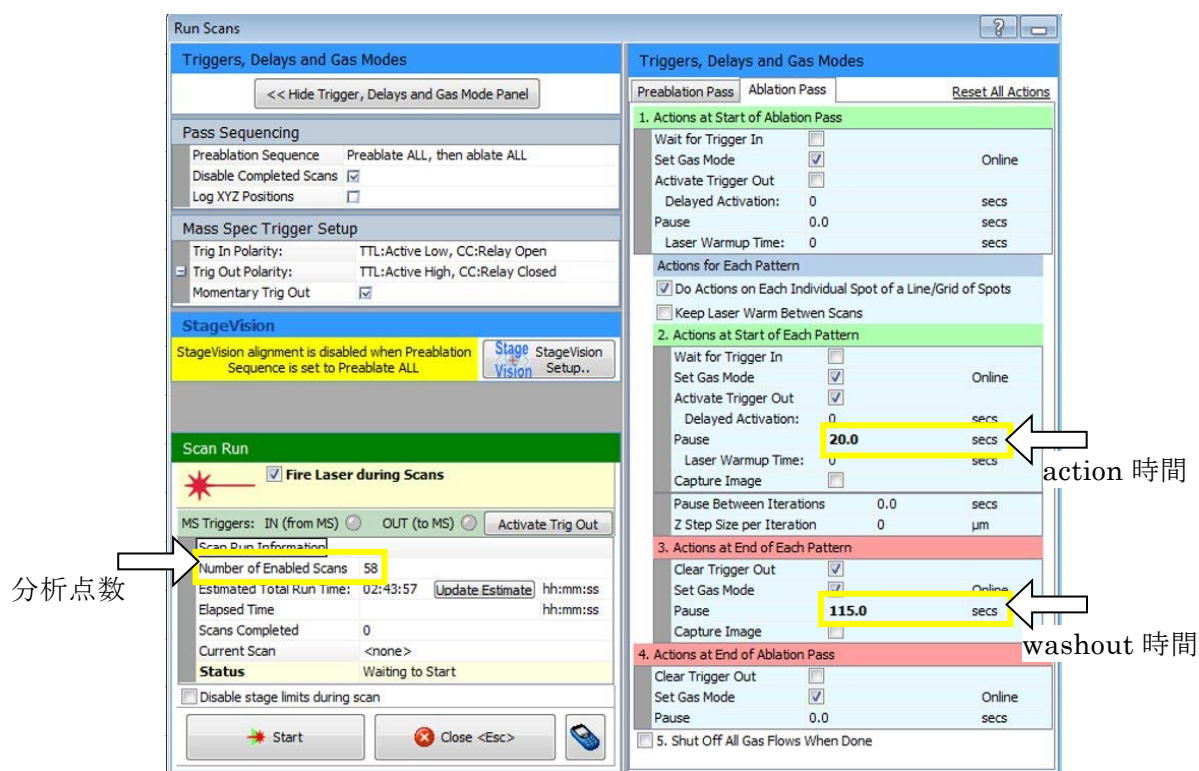


図 6.14 分析点数の確認及びレーザー照射のタイミングを決定する操作画面

- (4) 【LA】LA 装置から ICP 質量分析装置へ分析を開始するためのトリガーを送り、実際にレーザーを照射し始めるまでの待機時間（action 時間）と、レーザー照射後に試料がチューブなどを介して完全に ICP 質量分析装置に運ばれ、経路上から試料がなくなるまでの時間（信号強度が BG 程度まで落ちるまでの時間：washout 時間）を設定する（※）。本稿の手法では、それぞれ 20 秒、115 秒もしくは 20 秒、75 秒に設定しているが、LA

装置から ICP 質量分析装置までの距離（チューブの長さ）やシグナルスモザーの形状によって適切な時間は変わる。試料の分析条件と同様の条件で NIST SRM 610 にレーザーを照射し、LA 装置のトリガー発信から、レーザー照射中及びレーザー照射後までの信号強度の変動を図 6.9（上）の「シグナルモニター」で確認することで、action 時間や washout 時間を適宜調整する（図 6.14）。

※LA 装置のトリガー発信から ICP 質量分析装置が受信するまでには数秒のラグがある。また、レーザーの発振から ICP 質量分析装置の検出部に試料が届くまでにも数秒のラグがある。LA 装置と ICP 質量分析装置の同期のためには、これらのラグを事前に把握しておく必要がある。

- (5) 【ICP-MS】LA 装置と ICP 質量分析装置の分析準備が完了したら、Mass Hunter で「バッチの保存」をクリックし、分析条件を保存する（図 6.15）。「キューに追加」をクリックすると、ICP 質量分析装置が LA 装置からのトリガー受信を待機する状態（Mass Hunter のリアルタイム表示画面にある「再測定」ボタンが押せる状態）になる（図 6.16）。

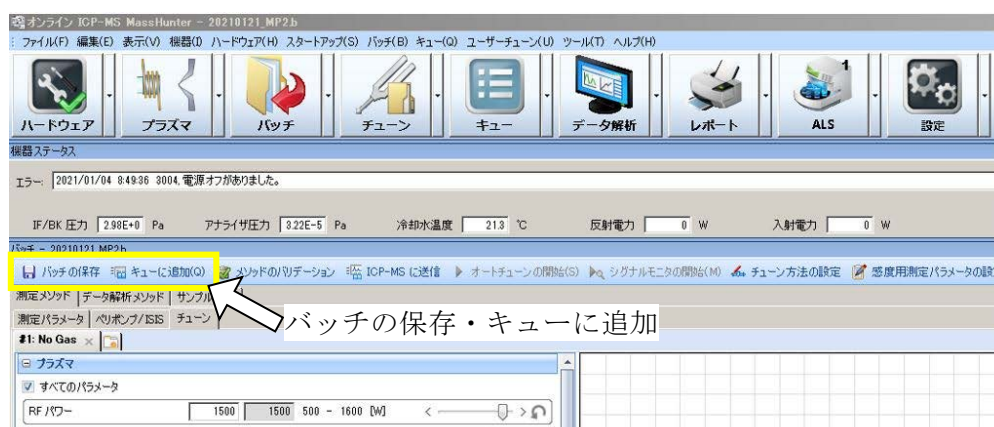


図 6.15 分析開始時の操作画面

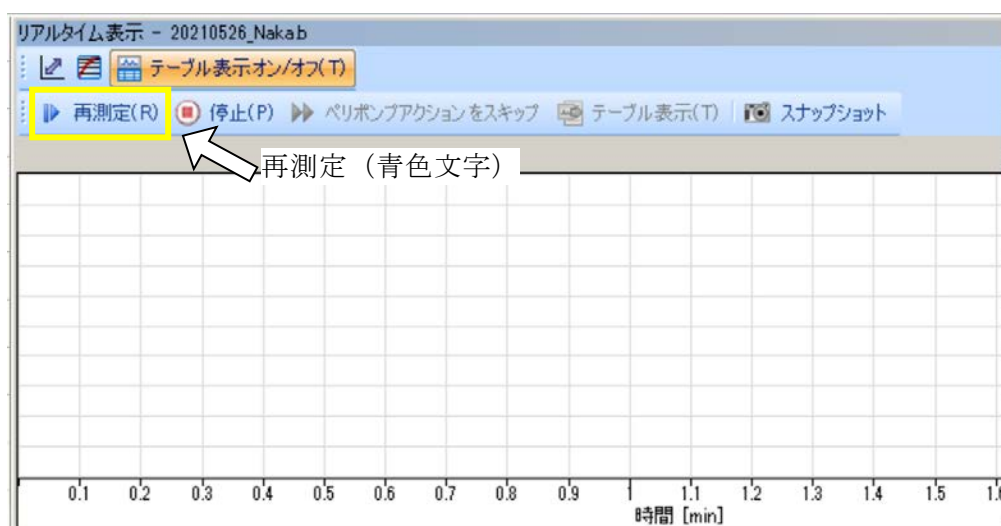
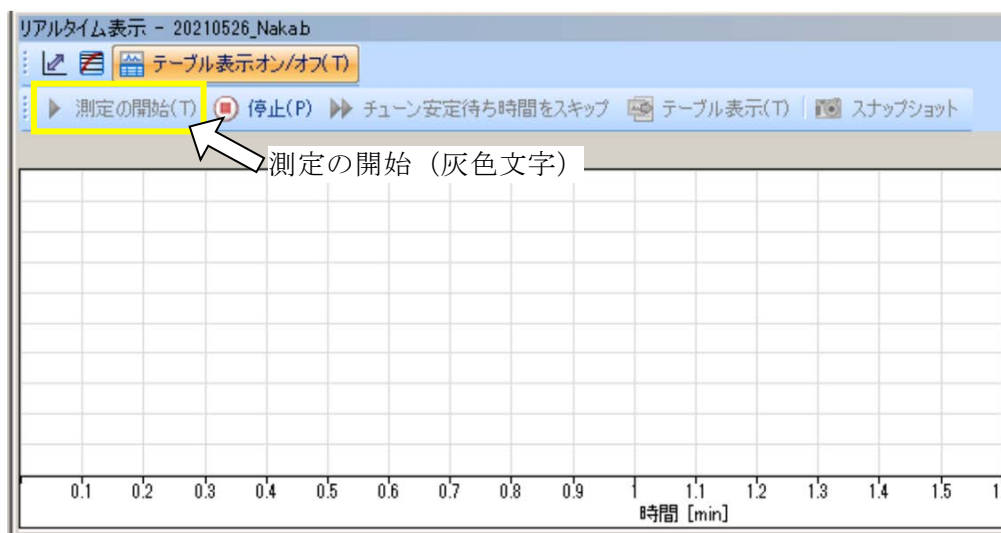


図 6.16 ICP 質量分析装置が LA 装置からのトリガー受信の（上）待機前、（下）待機状態

- (6) 【LA】 ICP 質量分析装置が LA 装置からのトリガーを待機する状態になったことを確認して、レーザー照射をスタートする（※）。

※本稿の手順に従い、あらかじめ分析点を設定した場合は、自動での連続分析を開始させることが可能である。一方で試料が小さいなど、分析箇所を確認しながら測定する必要がある場合は、レーザーのトリガー入力を試料ごとに手動で行う（スタートすること、1点ずつの分析も可能である）。

- (7) 【ICP-MS】 分析が始まると、データ解析ソフトウェアが自動で立ち上がり、各試料の測定が終わると解析ソフトウェアに試料名と測定結果が逐次表示される。上のタブにある「カウント」をクリックして、信号強度を確認する（図 6.17）。



図 6.17 データ解析ソフトウェアの操作画面

6.5 分析終了時の手順

- (1) 分析終了後、ICP 質量分析装置の Mass Hunter 上部の「プラズマ」横の「▼」から「プラズマオフ」を選択し、プラズマを消す。
- (2) LA 装置の He ガス流量を 0 L/min にして、LA 装置の電源を切る。CRC ガスや LA 装置に使っていた窒素ガスのバルブを閉める。
- (3) プラズマを消した直後は、プラズマ発生箇所付近は高温になっているので、5 分以上経ってから、冷却水循環装置の電源を切る。また、分析終了後にサンプリグコーンとスキマーコーン、トーチなどのプラズマ周りのパーツを交換する必要がある際は、完全に冷めてから交換する。

6.6 データ解析及びデータの取り出し

- (1) Mass Hunter のデータ解析ソフトウェアを用いてデータを取り出す。データ解析ソフトウェアの上のタブにある「解析メソッドの編集」をクリックし (図 6.17)、「データ解析メソッド」をクリックしてから「データファイルを開く」をクリックし、NIST SRM 612 のデータを開く (図 6.18 上)。「メソッドテーブル-分析対象物リスト」にある Si (最も安定した信号が期待できる) の行をクリックすると、タイムチャート上に NIST SRM 612 の Si のスペクトルが表示される (図 6.18 下)。そのスペクトルを参照して適宜積分区間 (時間) を決め、「バッチ一覧に戻る」をクリックする。積分区間の選択においては、各分析から得られるスペクトルの最初の 0~5 秒 (LA の「action 時間」の信号) を積分した値をバックグラウンドとし、試料のスペクトルのうち比較的平滑で安定している 5 秒の区間 (サンプリグ時間とする) を積分した値を試料の分析値として用いる。解析方法を更新するためのポップアップが出てくるので、「はい」を選択して更新する。データ解析ソフトウェアの上のタブにある「バッチの処理」をクリックす

ること、すべての分析データに適用される（図 6.17）。選択した積分区間を反映した各試料のバックグラウンドの値、各試料の積分値が図 6.17 に示す部分に出力されるため、エクセルにコピーして保存する。

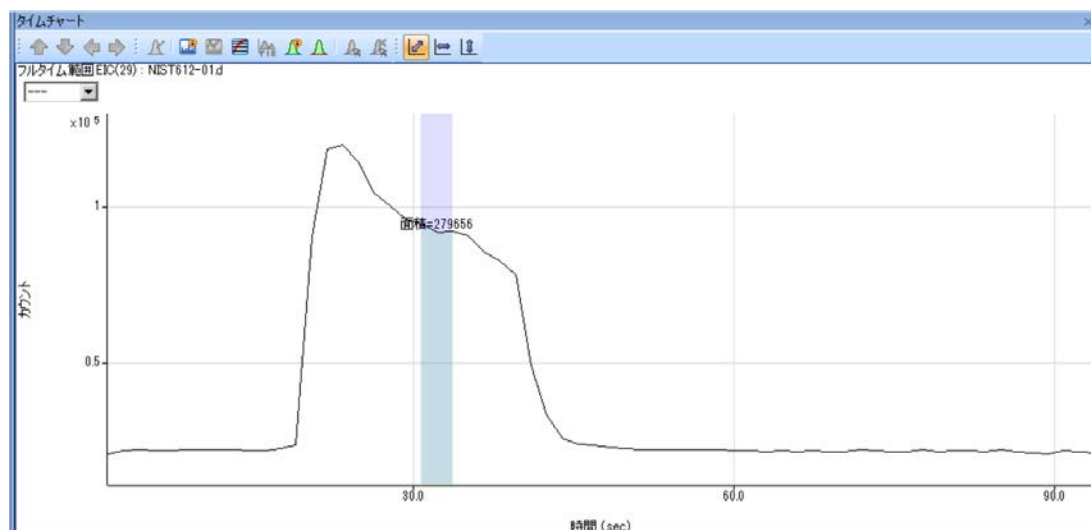
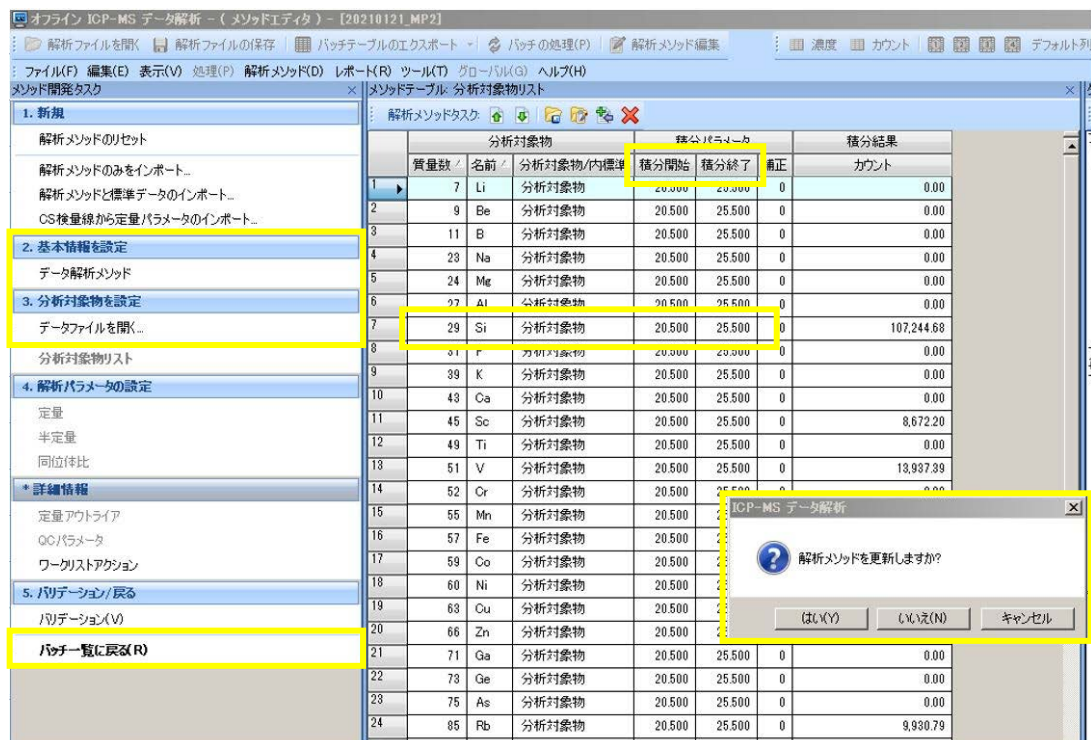


図 6.18 (上) 解析メソッドを編集する操作画面、(下) 積分区間を決めるスペクトル画面 (タイムチャート)

- (2) 分析における時間の情報を含む信号強度のデータを出力する。図 6.19 のようにデータを全選択し、データ解析ソフトウェアの「ツール」の「アクション」から「Tabulate Chart2 時間分析データを csv 形式に変換_バッチフォルダの下に別々のファイル」を

クリックする。各試料のエクセルファイルが作成される。「Tabulate SelectedCharts1 一つのファイルのタブ別」をクリックすると、一つのエクセルファイルに全データがまとめられる。

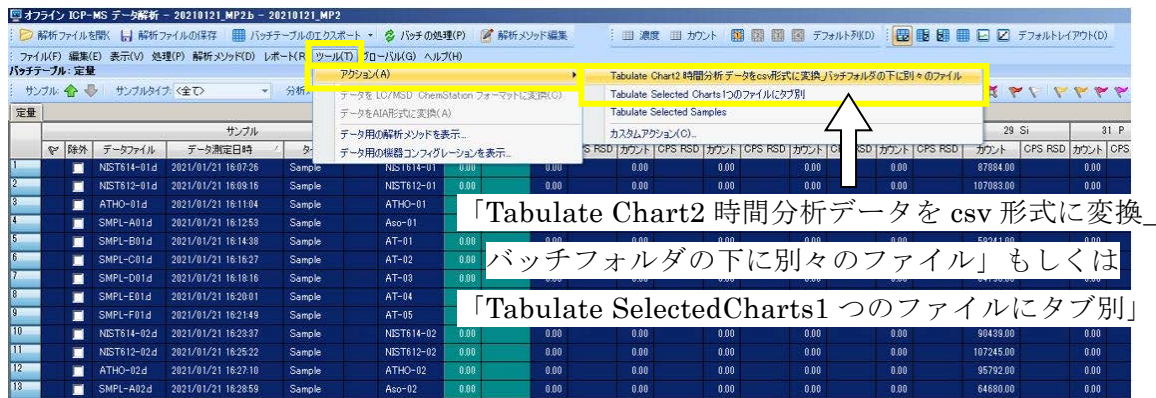


図 6.19 時間変動の信号強度のデータを取り出す際の操作方法

- (3) 試料の濃度計算では、基本的には NIST SRM 612、NIST SRM 614、ATHO-G を用いた 3 点検量線法を採用する。ただし、一部の元素に対して、検量線の内挿となる 2 点検量線法を採用した方が良い場合もある (※)。例えば、検量線に用いる標準試料に含まれる Pb、Th、U 濃度は、それぞれ NIST SRM 614、ATHO-G、NIST SRM 612 の順に高い。Pb、Th、U 濃度が ATHO-G と NIST SRM 612 の間の値となる試料に対しては、ATHO-G と NIST SRM 612 を用いた 2 点検量線法を用いて濃度計算を行う。具体的な計算手法は 6.7 節に記載する。

※ 2 点検量線法を採用する元素の例

- Pb、Th、U :

3 つの標準試料のうち、濃度の最も低い NIST SRM 614 を除いた ATHO-G と NIST SRM 612 を用いた 2 点検量が適している場合が多い。

- Pr、Sm、Eu、Gd、Hf、Ta :

3 つの標準試料のうち、濃度の最も高い NIST SRM 612 を除いた、NIST SRM 614 と ATHO-G を用いた 2 点検量線法（未知試料の濃度が NIST SRM 614 に含まれる濃度より低い場合も含む）が適している場合が多い。

- (4) 2 次標準試料 Aso-4 b-W や AT の分析結果から約 10%以下 (Sc や V などの比較的質量数の小さい元素は約 20%以下) の再現性が得られているか確認する。また、得られた結果を文献値 (古澤, 2017⁶⁾; Maruyama et al., 2017¹⁰⁾; Kimura et al., 2018¹¹⁾) と比較し、分析の真度を確認する。文献値からの相対差 Relative difference (RD)

$$= \frac{\text{分析値} - \text{文献値}}{\text{文献値}} \times 100 (\%)$$

とした時、本稿では各元素における RD が±約 20%以下であることを基準とする。分析結果の再現性が悪い、もしくは RD の絶対値が大きい場合

は、十分な信号強度が得られていない分析点（粒子）がないか、また分析時間に対する信号強度の変動プロファイルが標準試料のプロファイルと著しく異なる分析点（粒子）がないかを確認する。各分析点の信号強度や信号強度の変動プロファイルに問題がない場合は、検量線の再現性そのものに問題があると考えられ、検量線に用いる標準試料の再選定が必要となる。

6.7 濃度計算

試料 A の元素 X について濃度を計算する場合を記載する。6.6 (1) で得られた各元素の信号強度の積分値を $I(\text{counts})$ とする。検量線に使う標準試料を std1、std2、std3 で表記し、バックグラウンドを BG で表記する。smp は標準試料及びサンプル（火山ガラスの粒子）であり、std1、std2、std3 及び A を指す。

元素によって積分時間が異なるため、単位時間当たりのカウント数 I' (cps) に換算する。各元素の積分時間 T は、表 6.4 にある積分時間 (Si は 0.01 秒、Si 以外は 0.05 秒) であり、 k は試料のサンプリング時間 (5 秒) 中に繰り返されたサンプリング周期数である。ここで k (サンプリング周期数) はサンプリング時間をサンプリング周期で割り四捨五入して整数に丸めたものである。サンプリング周期は、分析したバッチの「測定メソッド」から「測定パラメータ」をクリックすると表示される (図 6.20)。例えば、表 6.4 の条件で測定した場合のサンプリング周期は、1 周期あたり 1.465 秒である。

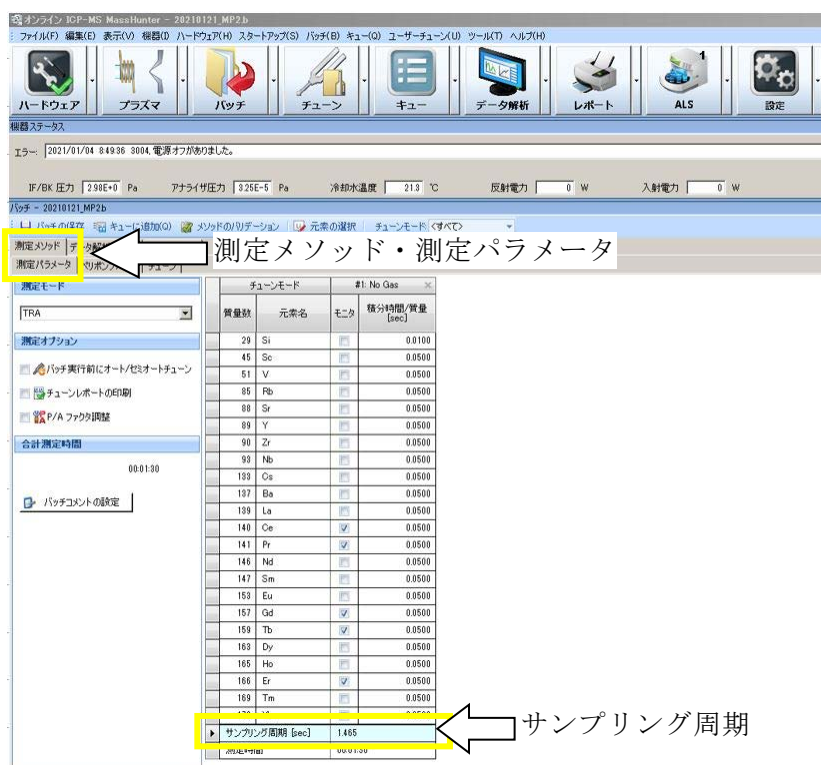


図 6.20 サンプリング周期の確認画面

ここで、単位時間当たりのカウント数 I' (cps)と積分値 I (counts)、及び各元素の積分時間 T とサンプリング周期数 k の間には次の関係が成り立つ。

$$I' = \frac{I}{T \times k}$$

サンプリング時間の単位時間当たりのカウント数から BG の単位時間当たりのカウント数を差し引く。

$$S_{\text{smp}} = I'_{\text{smp}} - I'_{\text{BG}}$$

ここで、 S_{smp} は試料から得られる単位時間当たりの各元素のカウント数となる。

次に、Si を内標準として規格化する。

$$R_{\text{smp}} = \frac{S_{\text{smp}}}{S_{\text{smp}}^{\text{Si}}}$$

ここで、 $S_{\text{smp}}^{\text{Si}}$ は Si の単位時間当たりのカウント数を示す。

std1、std2、std3 の R_{smp} と、それらに含まれる既知の各元素濃度（それぞれ C_{std1} 、 C_{std2} 、 C_{std3} とする）から、std1、std2、std3 の回帰直線を求め、その傾きを SLP 、y 切片を INC とする。各元素の検量線を一次関数 $y = ax + b$ で表した時、元素 X の検量線は、以下のように表される。

$$\frac{C_A^X}{C_A^{\text{Si}}} = SLP^X \times R_A^X + INC^X$$

従って、試料 A の元素 X の濃度は、以下の式で得られる。内標準元素を Si としているので、試料 A の Si 濃度 (C_A^{Si}) が必要であるが、本稿では 5 章の EPMA 分析から得られた濃度を用いる。

$$C_A^X = \frac{R_A^X - INC^X}{SLP^X} \times C_A^{\text{Si}}$$

7. おわりに

本稿は東濃地科学センターでの火山ガラスの化学組成分析手法についてまとめたものであり、筆者らが作業中に得たノウハウも併せて記載した。火山ガラスに焦点を当てた前処理法・分析手法を紹介したが、分析対象とする試料の形状や元素濃度に応じて分析工程を見直し改良していく必要がある。また、火山ガラスに限らず、鉱物の化学組成分析を行う場合も、この手法を元に手法を開発することができ、応用可能である。

なお、本稿で用いた各装置の詳細な使用方法、メンテナンス、トラブルシューティングなどは、各装置の手順書や取扱説明書に従う。ただし、装置の操作において、注意すべき操作や手順を間違えやすい操作などは本稿に特筆した。

謝 辞

株式会社古澤地質の古澤明博士には、Aso-4 火山ガラスのガラスビードを包埋した標準試料マウント Aso-4 b-W をご提供いただきました。元株式会社ペスコの吉川清盛氏には、試料の前処理における研磨作業においてご助言をいただきました。また、岐阜大学小嶋智教授には、本稿で用いた写真の火山ガラス試料を提供していただきました。ここにお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 吉川清志, 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, vol.99, 1990, pp.743-758.
- 2) 田村糸子, 山崎晴雄, 北陸層群のテフロクロノロジー —テフラ層序および広域テフラ層との対比に基づく北陸層群の堆積年代—, 地質学雑誌, vol.110, 2004, pp.417-436.
- 3) Kimura, J., Nagahashi, Y., Satoguchi, Y. and Chang, Q., Origins of felsic magmas in Japanese subduction zone: Geochemical characterizations of tephra from caldera-forming eruptions <5 Ma, Geochemistry, Geophysics, Geosystems, vol.16, 2015, pp.2147-2174.
- 4) Maruyama, S., Hattori, K., Hirata, T. and Danhara, T., A proposed methodology for analyses of wide-ranged elements in volcanic glass shards in widespread Quaternary tephra, Quaternary International, vol.397, 2016, pp.267-280.
- 5) 生田正文, 丹羽正和, 檀原 徹, 山下 透, 丸山誠史, 鎌滝孝信, 小林哲夫, 黒澤英樹, 國分(齋藤)陽子, 平田岳史, 歴史時代に噴出した同一火山由来の軽石層の同定: 宮崎平野で見出された桜島文明テフラの例, 地質学雑誌, vol.122, 2016, pp.89-107.
- 6) 古澤 明, レーザーアブレーション ICP 質量分析装置を用いた火山ガラスの分析による十和田カルデラ起源大不動テフラと八戸テフラの識別, 地質学雑誌, vol.123, 2017, pp.765-776.
- 7) 石丸恒存, 尾方伸久, 花室孝広, 島田顕臣, 國分(齋藤)陽子, 浅森浩一, 丹羽正和, 島田耕史, 渡邊隆広, 雑賀 敦, 末岡 茂, 小松哲也, 横山立憲, 藤田奈津子, 清水麻由子, 小川大輝, 地質環境の長期安定性に関する研究 年度報告書(平成 30 年度), JAEA-Research 2019-006, 2019, 66p.
- 8) 石丸恒存, 尾方伸久, 國分(齋藤)陽子, 島田耕史, 花室孝広, 島田顕臣, 丹羽正和, 浅森浩一, 渡邊隆広, 末岡 茂, 小松哲也, 横山立憲, 藤田奈津子, 清水麻由子, 小北康弘, 鏡味沙耶, 後藤翠, 地質環境の長期安定性に関する研究 年度報告書(令和元年度), JAEA-Research 2020-011, 2020, 67p.
- 9) 代永佑輔, 清水麻由子, 佐野直美, 植木忠正, 吉川清盛, 丹羽正和, 東濃地科学センターにおける電子プローブマイクロアナライザを用いた化学組成分析に基づき重鉱物組成を迅速に推定するための試料処理及び分析手順, JAEA-Testing 2018-001, 2018, 38p.
- 10) Maruyama, S., Danhara, T. and Hirata, T., Re-identification of Shishimuta-Pink tephra samples from the Japanese Islands based on simultaneous major- and trace-element analyses of volcanic glasses, Quaternary International, vol. 456, 2017, pp.180-194.
- 11) Kimura, J., Chang, Q. and Furusawa, A., Analysis of matrix effect in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for rhyolitic glass: Critical evaluation with new Aso-4 b-W synthetic glass blocks, Geochemical Journal, vol.52, 2018, pp.227-240.

This is a blank page.

