

## 顕微赤外分光法による流紋岩質火山ガラス含水量定量のためのモル吸光係数の決定

### Determination of molar absorptivities for the IR microspectroscopy of water contents in rhyolitic volcanic glasses

# 奥村 聡[1], 中嶋 悟[2], 嶋野 岳人[3], 中村 美千彦[4]

# Satoshi Okumura[1], Satoru Nakashima[2], Taketo Shimano[3], Michihiko Nakamura[4]

[1] 東工大・理・地惑, [2] 東工大・理工・流動機構(地惑), [3] 東大・地震研, [4] 東北大・理・地球物質科学

[1] Earth and Planetary Sci, T.I.T, [2] Interactive Research Center, Tokyo Inst. Technol., [3] ERI, Univ. Tokyo, [4] Inst. Mineral. Petrol. Econ. Geol., Tohoku Univ.

黒曜石を標準試料として、顕微赤外分光計による含水量定量に必要なモル吸光係数を決定した。まず数産地の黒曜石の全含水量を、カールフィッシャー滴定法、示差熱重量測定法により定量した。同じ試料の両面研磨薄片に対して顕微赤外分光計でスペクトル測定し、OH基とH<sub>2</sub>O分子の吸光度と薄片の厚さの間に、検量線を引いた。OH基、H<sub>2</sub>Oの吸光度からそれぞれ求まる含水量の和が、上記の方法で定量された含水量であると考え、全サンプルに対し最小二乗法を使うことでモル吸光係数を求めた。このモル吸光係数は含水量が数 wt%以下の流紋岩組成の試料に対し適用することができ、顕微赤外分光法による火山ガラスの含水量の定量が可能となった。

フーリエ変換赤外分光法は、火山ガラス中の含水量を定量するために一般的に用いられている。含水量を定量するために必要となるモル吸光係数は、理想的には試料と同組成で含水量の異なる合成試料を作り、検量線を引くことで決定されるが、このような合成試料を均質に作成するのは簡単ではない。そこで本研究では、非常に均質な流紋岩組成の天然黒曜石を標準試料とし、顕微赤外分光計による赤外吸収スペクトル測定を行い、X-OH基の伸縮振動による3550cm<sup>-1</sup>付近の吸収帯、H<sub>2</sub>O分子の変角運動による1630cm<sup>-1</sup>の吸収帯に対するモル吸光係数を決定した。

本研究で用いた黒曜石は、和田峠東餅屋産をはじめとする日本国内の数産地のものである。ガラス部分の化学組成は、SiO<sub>2</sub> = 74.78wt%の流紋岩組成である。ほとんどの試料は透明なガラスであるが、微小な結晶を含むものもある。

黒曜石の全含水量は、粉体試料に対して、カールフィッシャー滴定法、示差熱重量測定法により定量した。Newman et al. (1986)によると、粒径が小さく表面積が大きな試料ほど吸着水が多くなり、100 μm程度では完全に除去することは難しくなるとしている。しかし、粒径の大きな粉末では、本来ガラスに含まれている水を測り損ねる可能性があるため、本研究では、試料を粉末にしたのち、十分な時間デシケーターの中に保存することで、吸着水の影響をできるだけ除去した。

顕微赤外分光計用試料としては、一つの産地の黒曜石に対して、30-100 μm程度の数種類の厚さの両面研磨薄片を製作した。薄片の厚さは、レーザー共焦点顕微鏡により±0.1 μmの誤差で測定した。顕微赤外分光計によるスペクトル測定は、アパーチャサイズを50×50 μmとして、微小結晶などを避けて行った。また、両面研磨薄片への吸着水の影響を確かめるため、加熱ステージで薄片を加熱しながら顕微赤外分光計でスペクトル測定を行った。加熱は室温から200 °Cまで行い、130 °Cまでは3550cm<sup>-1</sup>、1630cm<sup>-1</sup>の吸光度について、ほとんど変化が見られなかった。この結果から、両面研磨薄片の表面への吸着水は、ほとんど存在しないと考えた。

黒曜石両面研磨薄片での水の赤外吸収帯は、3550cm<sup>-1</sup>付近に見られるX-OH基の伸縮振動によるもの、1630cm<sup>-1</sup>付近に見られるH<sub>2</sub>O分子の変角運動によるものが確認された。それ以外にも水の吸収帯として、5200cm<sup>-1</sup>、4500cm<sup>-1</sup>付近の吸収帯が報告されているが、本研究ではそれらの吸収帯は非常に小さく、ほとんどの両面研磨薄片では確認されなかった。3550cm<sup>-1</sup>、1630cm<sup>-1</sup>の吸収帯についてベースラインを引き、吸収帯の高さを吸光度とした。全薄片のスペクトル測定の結果から、X-OH基、H<sub>2</sub>O分子の吸光度それぞれについて、吸光度と薄片の厚さをプロットし、最小二乗法で直線近似し、これを検量線とした。

Lambert-Beerの法則によると、吸光度はモル吸光係数と試料中の濃度と試料の厚さの積に比例する。また、X-OH基の形とH<sub>2</sub>O分子の形で存在する含水量の和を全含水量とすると、

$$\text{全含水量} = \text{X-OH基の形の含水量} + \text{H}_2\text{O分子の形の含水量} = \left( \frac{3550\text{cm}^{-1}\text{の吸光度}}{\{(\text{試料の厚さ}) \times (3550\text{cm}^{-1}\text{のモル吸光係数})\}} + \left( \frac{1630\text{cm}^{-1}\text{の吸光度}}{\{(\text{試料の厚さ}) \times (1630\text{cm}^{-1}\text{のモル吸光係数})\}} \right) \right)$$

の関係式が成り立つ。しかし、Stolper(1982)などによると、ガラス中のX-OH基の濃度とH<sub>2</sub>O分子の濃度の比は、全含水量により変化する。そのため、3550cm<sup>-1</sup>と1630cm<sup>-1</sup>の吸光度の比をとり、その比が等しい結果について上記の関係式を導いた。すなわち、3550cm<sup>-1</sup>と1630cm<sup>-1</sup>の吸光度が、全含水量の変化と線形関係があると思わ

れる結果を使った。それらの関係式に対して、最小二乗法を使うことで(3550 $\text{cm}^{-1}$ のモル吸光係数)と(1630 $\text{cm}^{-1}$ のモル吸光係数)を求めた。

このようにして求めたモル吸光係数は、Newman et al. (1986)などの報告値とほぼ同等であり、流紋岩組成のガラスに対して適応できる普遍的な値であると考えられ、顕微赤外分光法による火山ガラスの含水量の定量が可能となった。