

Online ISSN : 2186-490X  
Print ISSN : 1346-4272

# 地質調査研究報告

BULLETIN OF THE GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Vol. 67 No. 1 2016



論文

1999年台湾集集地震の震源域周辺の扇状地における地震時の井戸水位増加と強震動との関係について  
比嘉万友美・中村 衛・小泉尚嗣・頼 文基 ..... 1

高知県須崎湾における潮位観測 —1946年南海地震前の海水位変化の検証のため—  
梅田康弘・板場智史・細 善信 ..... 11

概報

Whole rock multiple trace element analyses using fused glass bead by laser ablation-ICP-MS  
Toru Yamasaki and Kohei Yamashita ..... 27

---

表紙の写真

野見湾から大谷漁港を望む

四国太平洋沿岸部では、昭和南海地震（1946年12月21日午前4時19分、マグニチュード8.0）の数日前から異常な潮位変化が目撃されていた。写真の大谷漁港では、地震の前夜から複数の漁船が漁に出ていたが、本震の数時間前に帰港したときには、接岸できないほど潮位が著しく低下していた。地震発生の前から小規模な津波が発生していたのではないかと考え、周期や振幅、特に増幅効果を調べるため、野見湾を含む須崎湾の7か所で1年あまり潮位観測を行った。目撃証言については65巻11/12号に、潮位観測は本号に掲載。

(写真・文：梅田康弘)

Cover photograph

View of the Otani fishing port from the Nomi bay

Several days before the Showa Nankai earthquake (04:19 JST Dec. 21, 1946, Magnitude 8.0) occurred, abnormal sea level changes had been observed on the Pacific coast of Shikoku. In the previous night, several fishing boats were out at sea. When they returned to the Otani port a few hours before the earthquake, the sea level had been significantly lowered so that they could not berth. This phenomenon may suggest the possibility that small tsunamis were generated prior to the earthquake. Observation of sea level changes to obtain the data on the period and amplification of tsunamis in the Nomi bay was carried out at seven stations in the bay for more than a year. In this issue, the sea level observation results are described while the eyewitness testimonies were reported in No.11/12, Vol.65.

(Photograph and Caption by Yasuhiro Umeda)

## 1999 年台湾集集地震の震源域周辺の扇状地における 地震時の井戸水位増加と強震動との関係について

比嘉万友美<sup>1</sup>・中村 衛<sup>2</sup>・小泉尚嗣<sup>3,\*</sup>・頼 文基<sup>4</sup>

Mayumi Higa, Mamoru Nakamura, Naoji Koizumi and Wen-Chi Lai (2016) Relation between the strong ground motion and coseismic well water level rises during the 1999 Chi-Chi, Taiwan, earthquake in the alluvial fan near the hypocentral region. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol.67 (1), p.1-10, 7 figs, 2 tables.

**Abstract:** We compared the coseismic well water level rises (Cw) and the strong ground motions during the 1999 Chi-Chi, Taiwan, earthquake in the Quaternary alluvial fan near the hypocentral region using data produced by the dense networks of strong ground motion and groundwater observation. The correlation between the Cw of the shallowest aquifer (Layer 1) and the ground motion response spectra at 1 Hz (Sv(1.0)) is stronger than that at 0.1 Hz (Sv(0.1)). On the other hand, the correlation between the Cw of the deeper aquifers (Layers 2-1, 2-2, 3 and 4) and Sv(1.0) are weaker than that at 0.1 Hz. We also found the good correlation between the Cw and hydraulic conductivity in the all aquifers. It is difficult to estimate Cw only by the spectral amplitude even in a Quaternary alluvial fan, where the geological and geomorphological conditions are similar.

**Keywords:** Taiwan, 1999 Chi-Chi earthquake, groundwater, seismic ground motion, frequency, hydrogeology, response spectrum waveform observation

### 要 旨

1999年台湾集集地震(Mw 7.6)時の震源域近傍の濁水溪扇状地における高密度の井戸水位データ及び強震動データを用いて、地震時の水位増加(Cw)と強震動特性(応答スペクトル値)の関係を検討した。最上部の帯水層(Layer 1: 不圧～部分被圧帯水層)では高周波数側(1 Hz)において両者に相関が見られたが、Layer 1より下部のLayer 2～4(部分被圧～被圧帯水層)のCwは低周波数側(0.1 Hz)の応答スペクトル値と相関が良く高周波数側では相関が悪かった。一方、すべての帯水層について、Cwと透水性との間に強い相関が認められた。地形・地質条件が同様な第四紀堆積層からなる扇状地においても、地震時の井戸水位変化を地震動の特定の周波数帯の強度のみで評価するのは困難である。

### 1. はじめに

地震時に井戸水位が変動する現象が数多く報告さ

れている(例えば、Montgomery and Manga, 2003; 小泉, 2013a)。この現象の要因として、地殻変動(静的体積歪変化や上下変位等)と地震動(動的体積歪変化や透水性の変化・液状化等)の影響が指摘されている(Wang *et al.*, 2001; Lai *et al.*, 2004; 小泉, 2013a)。地震時井戸水位変化の主要因は静的体積歪の変化であるとの報告も多い(例えば、Igarashi and Wakita, 1991; Ge and Stover, 2000; Koizumi *et al.*, 2004a; Ohno *et al.*, 2006; 小泉, 2013b)が、静的体積歪変化と井戸水位変化が対応しないこともある。この場合は、井戸水位変化に与える地震動の影響が、静的体積歪変化の影響よりもより大きいためと解釈されるが(例えば、Matsumoto *et al.*, 2003; 小泉, 2013a)、詳細なメカニズムは明らかになってはいない。

1999年9月21日午前1時47分(現地時刻)に発生した1999年台湾集集地震(Mw 7.6)は台湾中部を南北方向に延びる車籠埔断層(Chelungpu fault; 長さ約80 km)の逆断層運動によってもたらされた(Shin *et al.*, 2000)。高密度の強震観測網(Lee *et al.*, 2001)と地下水資源管理用の多数の観測井戸(Water Resources Bureau, 1999)により、こ

<sup>1</sup> 株式会社琉球サーベイ (Ryukyu Survey Co., Ltd.)

<sup>2</sup> 琉球大学理学部 (Faculty of Science, University of the Ryukyus)

<sup>3</sup> 滋賀県立大学環境科学部 (School of Environmental Science, The University of Shiga Prefecture), 地質調査総合センター活断層・火山研究部門 (AIST, Geological Survey of Japan, Research Institute of Earthquake and Volcano Geology)

<sup>4</sup> 国立成功大学防災研究センター (Disaster Prevention Research Center, National Cheng-Kung University)

\* Corresponding author: Naoji Koizumi, The University of Shiga Prefecture, 2500, Hassaka-cho, Hikone, Shiga, 522-8533, Japan. Email: koizumi.n@ses.usp.ac.jp

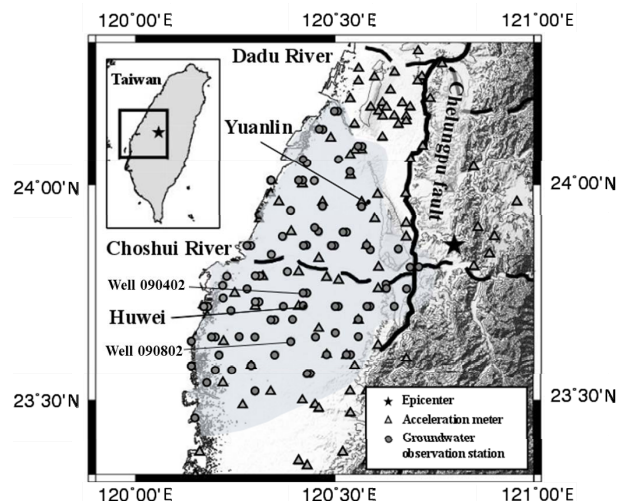


の地震の良好な地震波形データと地震時の井戸水位変化のデータが得られた。これらのデータを用いて、震源域近傍(後述する濁水溪扇状地およびその周辺)における地震時の井戸水位変化に関する分析が行われている。

Chia *et al.* (2001) は、井戸水位の変化量は車籠埔断層から観測井戸までの距離と関連している可能性を指摘した。Wang *et al.* (2001) は、震源近傍の第四紀堆積層からなる濁水溪扇状地 (Choshui River fan) における多数の井戸に認められた地震時の水位増加は液状化によるものとした。また、地震時井戸水位変化量と地震動とを比較し、双方の間にやや高い相関があることを見出した。Wang *et al.* (2003) は、更に解析をすすめ、浅い帯水層 (upper aquifer) の地震時井戸水位変化量と 1 Hz の加速度応答スペクトル値および速度応答スペクトル値との間に強い相関関係があるとする一方、0.1 Hz の加速度応答スペクトル値と浅い帯水層の地震時井戸水位変化量との間には相関はないとした。Lai *et al.* (2004) は地震時井戸水位変化を地震動だけでなく、水文地質条件(帯水層の地質構造や不圧・被圧の違い及び透水性等)とも比較しており、両方に対する考慮が必要とした。このように、濁水溪扇状地における地震時の井戸水位増加の要因については、Wang *et al.* (2001) の主張する液状化か、Lee *et al.* (2002) の主張する地震時の静的体積歪変化によるのか、議論があったが、Koizumi *et al.* (2004b) は、静的体積歪変化に基づく井戸水位が低下するはずで観測事実を説明できないとし、Wang *et al.* (2001) の主張を支持した。なお、液状化とは、地震動によって間隙水圧が増加した結果、有効応力が0になった状態を一般に指す(國生, 2005)。地表で液状化が確認されたのは濁水溪扇状地の一部であるが(Wang *et al.*, 2001), より広い範囲で井戸水位が増加していることを考慮すれば、1999年集集地震による強震動で、濁水溪扇状地の広い範囲で間隙水圧が増加し、一部の場所では有効応力が0になったと考えるのが妥当だろう。揺れで間隙水圧が上昇することは実験的にも確かめられているからである(國生, 2005)。

以上の中で、地震動と井戸水位変化量との関係について最も定量的な解析を行っているのは、Wang *et al.* (2003) である。Lai *et al.* (2004) が指摘するように、地震時井戸水位変化は、地震動の大きさと水文地質条件に依存する。しかし、第四紀堆積層の扇状地というように水文地質条件をある程度限定すれば、特定の周波数の加速度応答スペクトル値あるいは速度応答スペクトル値のみで、地震時の井戸水位変化量(地下水圧変化量)を評価できるというのが Wang *et al.* (2003) の主張である。ただし、Wang *et al.* (2003) では、地震時の井戸水位変化量の評価を行った「浅い帯水層」の具体的な条件が示されていない。

本研究では、Lai *et al.* (2004)と同様に、水文地質条件や深さが異なる5つの帯水層(Layer 1, 同2-1, 同2-2, 同3, 同4)のそれぞれについて、地震時の井戸水位変化を調べ



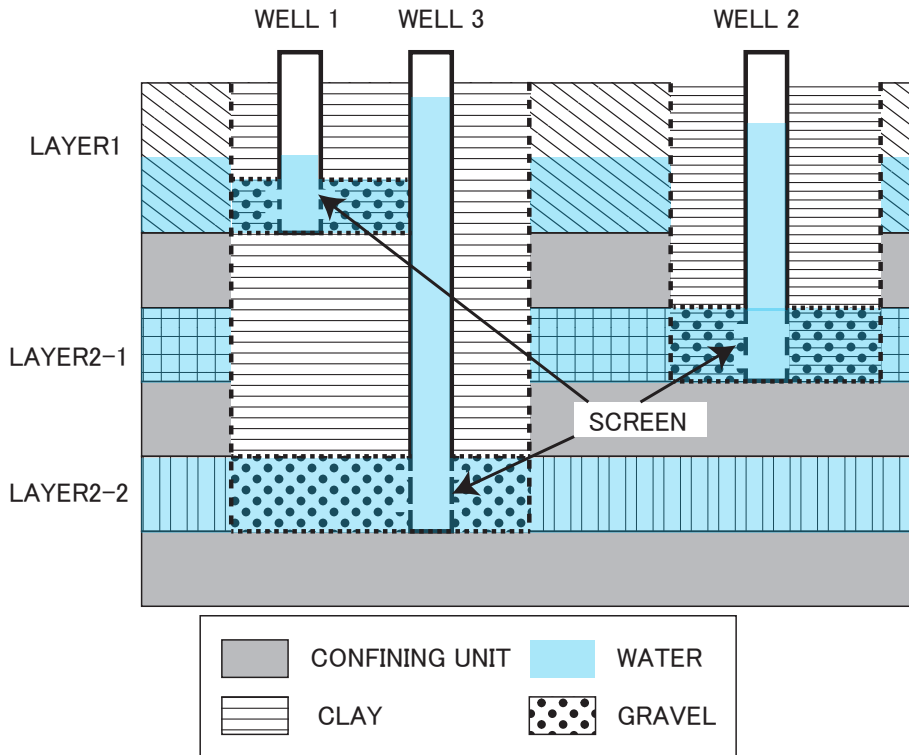
第1図 1999年集集地震の震央と車籠埔断層 (Chelungpu fault) と観測点の位置。△は地震観測点(加速度計を設置)で○は地下水観測点。影の部分は濁水溪扇状地。員林市 (Yuanlin) と雲林県の虎尾鎮 (Huwei) の位置も示す。観測井戸である Well 090402 と Well 090802 については第4図参照。

Fig. 1 Location of the epicenter of the 1999 Chi-Chi earthquake, the Chelungpu fault and observation stations. The triangles and the circles denote acceleration seismometer stations and groundwater observation stations, respectively. The shadow area is Choshui alluvial fan. The locations of Yuanlin and Huwei are also shown. As to Well 090402 and Well 090802, refer to Fig.4.

た。Layer 1の多くは不圧帯水層であるが一部被圧になっている所もあるので不圧～部分被圧帯水層とし、Layer 2～4の多くは被圧帯水層であるが、一部不圧の所もあるため部分被圧～被圧帯水層と表記する。地震動の特性としては、Wang *et al.* (2003)と同様に、低周波数側 (0.1 Hz) と高周波数側 (1 Hz) の地震動応答スペクトル値を用いる。Wang *et al.* (2003) のいう「浅い帯水層」を特定するとともに、井戸水位変化の評価法を検証することを試みた。

今回用いた台湾の地下水観測井戸は、台湾經濟部水資源局が管理している (Water Resources Bureau, 1999)。この観測井戸の本来の目的は、人工的な揚水の影響の監視であり、以下の特徴がある。複数の帯水層が存在する場合、多くは1つの掘削孔に複数の観測井戸が設置されている。この際、異なる帯水層の影響を避けるため、1つの掘削孔では、隣り合わない帯水層が観測対象とされている。さらに、掘削孔内の帯水層と帯水層との間には粘土を詰め、異なる帯水層の影響が及ぶのを防いでいる。第2図のようなケースでは、まず Layer 2-2の帯水層まで孔を掘り、Layer 2-2の層準にスクリーン(地下水を取水するための孔やスリット)の入った井戸管(第2図の Well 3)を





第2図 観測井戸の構造と帯水層との関係を示す模式図。

Fig. 2 The schematic diagram of the observation wells and aquifers.

入れる。Layer 2-2 に相当する層準に砂利を入れ、その上に Layer 1 の下端まで粘土を詰めて Layer 2-2 の水が他の帯水層に漏れないようにする。次に、Layer 1 の下部に相当する深度にスクリーンの入った別の井戸管 (Well 1) を入れ、スクリーンのある Layer 1 の下部に砂利を入れた後、地表付近まで粘土を詰める。結果として、Layer 1 と Layer 2-2 の地下水頭を井戸水位として観測できる2つの井戸 (Well 1 と Well 3) が1度の掘削作業で作成できることになる。Layer 2-1 については、別途掘削して井戸 (Well 2) を作る。このようにすると、低コストで近接して複数の観測井戸を作ることができるが、観測井戸近傍の帯水層同士(第2図ではLayer 1 と Layer 2-2) は粘土で仕切られているだけなので、帯水層毎に井戸を掘削する場合に比べて、構造的には弱くなる可能性がある。

## 2. 観測と解析手法

### 2.1 観測地域の概要と観測井戸

1999年台湾集集地震の際に活動した車籠埔断層は、台中盆地西縁の山地境界に位置する逆断層である。本研究では、集集地震の震源に近い台湾中西部の濁水溪扇状地にある井戸を対象とした(第1図)。車籠埔断層の下盤に位置する台中盆地(濁水溪扇状地はその南半分を占める)

は古第三紀～新第三紀層の上に第四紀層の堆積した場所で、その上部を構成する沖積層は礫・砂・粘土よりなる。一方、上盤側は丘陵地を構成し、鮮新世～更新世に堆積したと考えられる砂層やシルト層・礫層および砂岩や泥岩が分布する(上島ほか, 1999; 高橋, 2000)。濁水溪扇状地は3つの難透水層によって分けられた主に4つの帯水層からなるとされており(Hsu *et al.* 2000), Lai *et al.* (2004) では上位からLayer 1, Layer 2-1 と Layer 2-2(Hsu *et al.* (2000) ではこれを1つにしている), Layer 3, Layer 4とした。

### 2.2 観測データ

井戸水位データは台湾經濟部水資源局から提供を受けた。台湾中西部における地下水観測点(第1図)は77点あり、上述のように、1箇所に複数の井戸があるため観測井戸数は202本である。そのうち、Lai *et al.* (2004) では、集集地震時に観測データのある168本の観測井戸のデータを使っていたが、このうちの4本にも集集地震時に欠測があることが判明したため、本研究では、これらを除いた164本の観測井戸の水位データを使用した。解析対象期間は1994年1月1日～2000年12月31日であり、観測井戸によっては一部に欠測もある。サンプリング間隔は1時間、井戸水位データの刻み幅は1 cm である。後

述する解析では、Lai *et al.* (2004)と同様に、2 cm以上の井戸水位変化を有意と判断した。観測点によっては観測装置の時計に時刻ずれがあったことが知られているが、時刻ずれに関する公式な報告はないため、時刻の補正は行っていない。また、各観測井戸における1999年集集地震前に測定されていた透水係数 (Hydraulic conductivity)のデータも使用する。ただし、上述の164本の井戸のうち、4本については透水係数のデータがなかった。

地震波形データは、台湾交通部中央気象局が管理している地震波形記録(全441点)のうち、震源域近傍の99点(第1図)のデータを用いた。サンプリング間隔は0.01秒である(Lee *et al.*, 1999)。

### 2.3 地震時の井戸水位変化量

井戸水位観測データから地震時の井戸水位変化を調べた。集集地震の発生時刻は1999年9月21日午前1時47分(現地時刻)であるため、地震発生直後(午前2時)の水位データと地震発生直前(午前1時)の水位データの差が地震時の井戸水位変化となるはずである。しかし、水位計の時刻が正確ではない観測点もあるとされていることから、地震発生前後で、水位が大きく変化している時刻の水位データとその1時間前の水位データとの差を地震時井戸水位変化量とした。結果として、午前1時~午前2時の(本来あるべき)水位変化量を使った井戸が12本、午前0時~1時の水位変化量を使った井戸が142本であった。午前0時~2時に1時間あたり2 cm以上の水位変化がなかった10本の井戸については水位変化なしとした(第1表)。

### 2.4 地震動の応答スペクトル

応答スペクトルは、様々な固有周期・減衰定数を持つ1自由度系の最大応答値として定義される量(例えば、大崎, 1997)で、地震動の周波数別の強度の指標として、土木・建築分野をはじめ強震動を扱う分野で広く用いられている。Wang *et al.* (2003)は、集集地震に伴う井戸水位変化と地震動との関係の解析に応答スペクトルを用いており、本研究でもこれを踏襲する。なお、応答スペクトルには、絶対加速度応答スペクトル(Sa)、速度応答スペクトル(Sv)と変位応答スペクトル(Sd)があるが、これらには、およそ  $Sa(f)/(2\pi f) = Sv(f) = 2\pi f * Sd(f)$  の関係がある。したがって、周波数を固定すると定数倍の関係となるため、いずれか1つの応答スペクトルとの相関を調べれば十分である。

減衰定数  $h = 0.05$  とし、上下・東西・南北成分の加速度波形記録を用いて応答スペクトルを計算した。水平動成分の応答スペクトルは東西・南北成分の応答波形のベクトル合成値、3成分の応答スペクトルは上下動・水平動成分の応答波形のベクトル合成から計算した。

応答スペクトル分布の計算は先行研究と比較するた

第1表 それぞれの帯水層における地震時井戸水位変化(Cw)の増減の数。

Table 1 Coseismic well water level change (Cw) at each aquifer.

Aquifer	Coseismic Well Water Level Change			Total
	Rise	Fall	No change	
Layer 1	25	8	5	38
Layer 2-1	38	2	2	42
Layer 2-2	29	3	1	33
Layer 3	35	2	1	38
Layer 4	11	1	1	13
Total	138	16	10	164

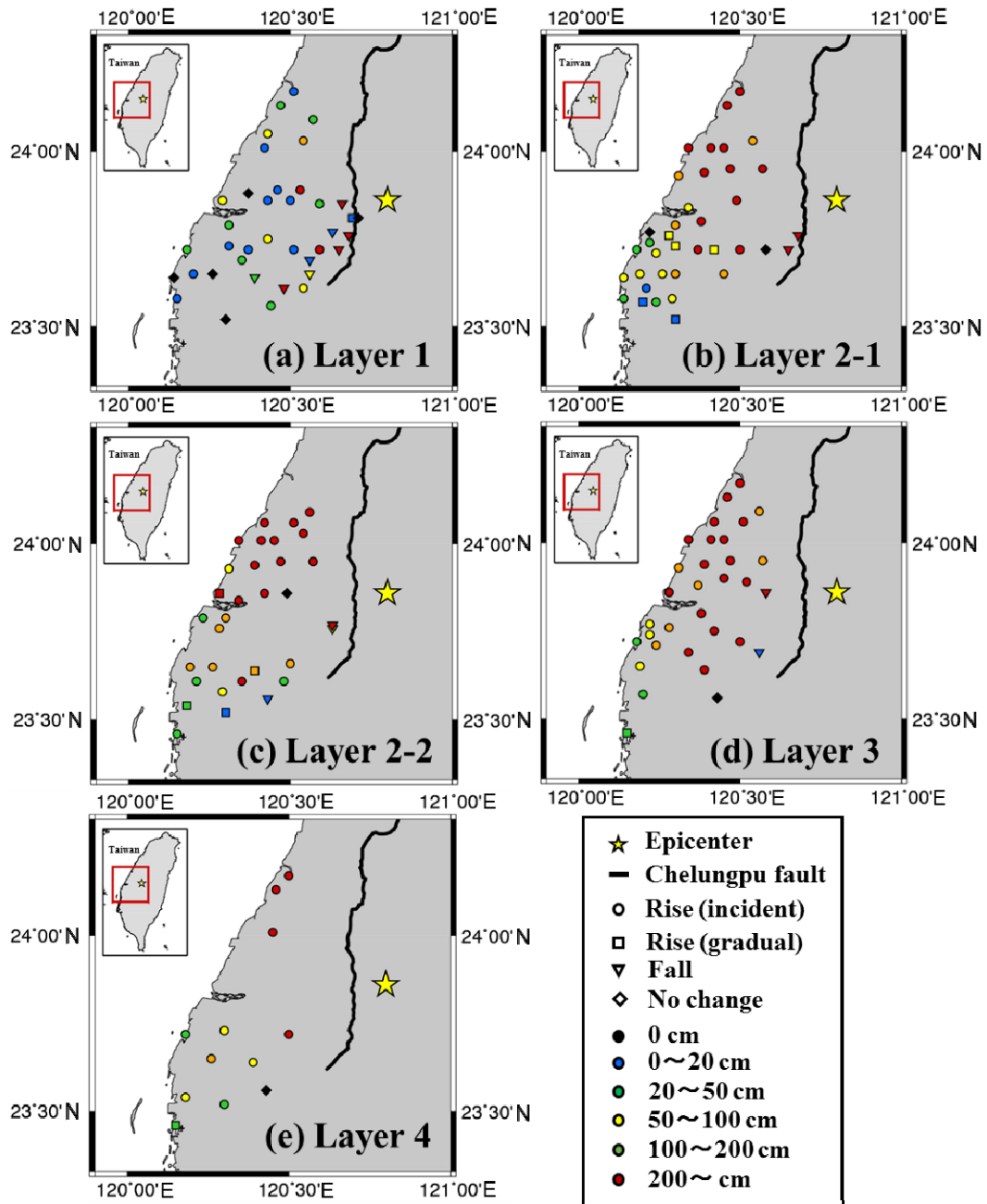
めに周波数0.1 Hzと1 Hzで作成した。これはWang *et al.* (2003)が0.1 Hzと1 Hzの2種類の周波数域で応答スペクトルを計算し、地震時井戸水位変化量との関連を調べたことによる。また観測井戸の位置は必ずしも地震観測点位置と一致していないため、観測井戸での応答スペクトル値は、Generic Mapping Tools (Wessel and Smith, 1991)のsurfaceコマンドを用いて井戸周辺の加速度計で得られた応答スペクトル値分布に適合する曲面を自然3次スプライン補間して計算させ、その曲面から観測井戸での値を推定した。なお、特に書かれてはいないが、Wang *et al.* (2003)が使っているのは3成分合成の応答スペクトルと思われる。

## 3. 結果

### 3.1 地震時井戸水位変化

上述の定義に基づく地震時井戸水位変化として、最大1,109 cmの水位低下、最小2 cm(本研究の閾値)の水位増加を確認できた。これらの水位変化を帯水層ごとに第1表および第3a-3e図に示す。Layer 1(不圧~部分被圧帯水層)では他の帯水層に比べて水位が低下した観測井戸が多かった。また、(地震時水位変化が0であった観測井戸5本を除く) Layer 1の33本の井戸のうち、約75%に相当する25本で地震後1カ月以内に地震前の水位まで回復していた。他方、Layer 2-1, 2-2, 3, 4(部分被圧~被圧帯水層)では、地震時井戸水位変化が0であった観測井戸5本を除く121本の井戸のうち、地震後1カ月以内に地震前の水位まで回復したのは、約45%の55本であった。

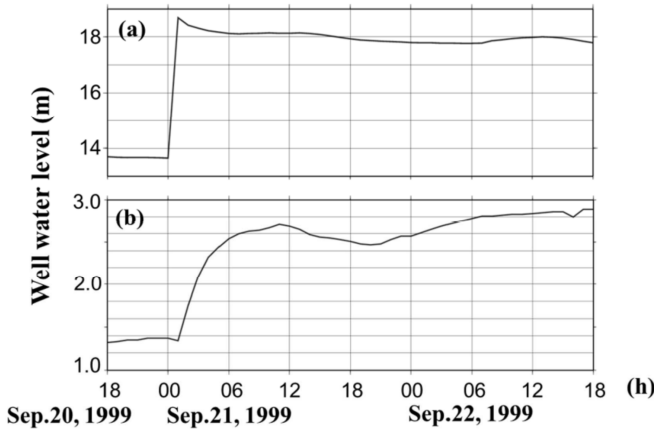
濁水溪扇状地内の観測井戸では、地震時に水位が増加した井戸(138本)と低下した井戸(16本)があるが(第1表, 第3a-e図)、水位低下した井戸に関しては、一定レベルのせん断応力を堆積物が繰り返し受けたことによる地層内の空隙増加が原因と考えられ(Wang *et al.*, 2001)、水位増加した井戸とは地震時水位変化のメカニズムが異



第3図 地震時水位変化の帯水層毎の分布. a:Layer 1,b:Layer 2-1,c:Layer 2-2, d:Layer 3, e:Layer 4.

Fig. 3 Distribution of the coseismic groundwater level changes. a:Layer 1,b:Layer 2-1,c:Layer 2-2, d:Layer 3, e:Layer 4.





第4図 1999年集集地震時の井戸水位増加の例。水位の値は標高で示してある。(a) Well 090402 (第1図)における急激な水位増加。(b) Well 090802 (第1図)におけるゆっくりした水位増加。

Fig. 4 Example of the coseismic well water level rises caused by the 1999 Chi-Chi earthquake. The water level is expressed as altitude. (a) Rapid water level rise at Well 090402(Fig.1). (b) Gradual water level rise at Well 090802(Fig.1).

なると考えられるため、以降の解析では濁水溪扇状地内の水位増加した観測井戸のデータのみを使用する。さらに、地震時井戸水位変化には急激な水位増加(第4a図)とゆっくりした水位増加とがみられた(第4b図)。強震動による地下水圧増加は急激に生じる現象と一般に考えられることと、穏やかな水位増加は変化幅を見積もるのが困難なため(長期間になると雨の影響等も考慮しなければならぬため)、ゆっくりした水位増加の井戸のデータは使用しないようにした。また、1時間サンプリングであることと、上述のように時計がずれている可能性があることを考慮し、変化が生じてから2つめの水位データまでに水位増加が終了する(地震発生後2時間以内に水位増加が終了する)水位変化のみを3.3以降の解析に用いた。このような水位変化をした井戸は122本あった。内訳は、Layer 1が24本、Layer 2-1が29本、Layer 2-2が25本、Layer 3が34本、Layer 4が10本であった。

### 3.2 応答スペクトル

0.1 Hz と 1 Hz における、水平動成分の速度応答スペクトル値の分布を第5図に示す。全般に、車籠埔断層に近いほど値が大きく、離れるにつれて小さくなっている。(a: 0.1 Hz) は断層の北側で値が大きく、(b: 1 Hz) は断層に沿って南側および震央付近で値が大きくなっている。

### 3.3 応答スペクトルと水位変化量との相関

全ての帯水層 (Layer 1 ~ 4) に関して、3成分合成・水

平動成分・上下動成分それぞれの応答スペクトルと地震時井戸水位変化量(増加量)との相関係数を算出した。相関係数を求めるにあたっては、Wang *et al.* (2003) と比較するために、Wang *et al.* (2003) と同様に観測結果を指数関数近似した上で求めている(第2表)。

帯水層ごとに相関係数を比較すると、Layer 1(不圧~部分被圧帯水層)では、高周波数側(1 Hz)において応答スペクトルと水位変化量との相関が、低周波数側(0.1 Hz)に比べて少し高かったが、Layer 2~4(部分被圧~被圧帯水層)では低周波数側(0.1 Hz)の方が相関が高かった(第2表)。また、Layer 1では、相関係数が高い場合でも0.56と頭打ちの傾向が見られるのに対し、Layer 2~4では0.6を越える場合が多く認められ、最大0.80に達するケースも複数ある。水平動成分と上下動成分でみると、Layer 1では水平動成分の方が上下動成分より相関が高いが、Layer 2~4では上下動成分の方が水平動成分より相関が高かった。

Layer 1~4での周波数ごとの水平成分応答スペクトルと水位変化量との相関図を第6図に示す。(a), (d), (f), (h), (j)については相関が悪い( $r = 0.06 \sim 0.42$ )ため、近似曲線を示していない。

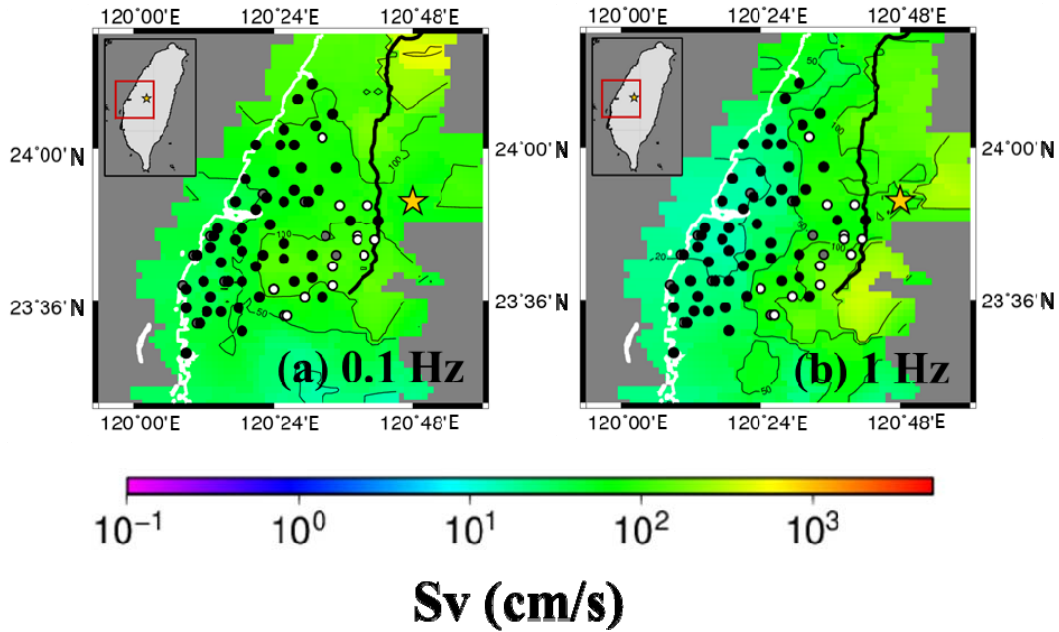
### 3.4 透水係数と地震時井戸水位変化量との相関

今回使用した観測井戸は、1999年の集集地震発生以前に、水資源局によって透水係数(Hydraulic conductivity)が求められているので、その値と地震時水位変化量とを比較した。透水係数が大きくなるにつれて水位変化量も大きくなる傾向にある。Layer 1で中程度の相関( $r = 0.69$ )、Layer 2~4では強い相関( $r = 0.88 \sim 0.98$ )がみられた。Layer 1~4における相関係数を第7図に示す。地震時井戸水位変化( $C_w$ )は、地震動の応答スペクトルの振幅に対する相関より透水係数に対する相関の方が高い。

## 4. 考察

Layer 1の水位変化量は地震動の水平動成分の方が上下動成分より相関が高く、Layer 2~4では上下動成分の方が水平動成分より相関が高い。それぞれの理由についてはよくわからない。

Layer 1で相関係数に頭打ちの傾向が見られる理由を考える。Layer 1はLayer 2~4よりも浅いために土圧が低く、地震動によって地下水圧が上昇した場合、比較的低い圧力で周囲の土圧と等しくなるので地下水圧の上昇が抑えられ、一定レベル以上に $C_w$ が増加できなかつたと考えられる。他方、Layer 1より深く、主に被圧帯水層であるLayer 2~4では、土圧が高いために地下水圧自体もかなり高くなることができ、結果として揺れの強さに応じて $C_w$ が増加できたのだろう。したがって、浅いLayer 1では応答スペクトルと $C_w$ の相関があまり大きく



第5図 0.1 Hz と 1 Hz における水平動成分の速度応答スペクトルの分布と井戸水位変化との比較。☆印は1999年集集地震の震央。●は水位増加，○は水位低下，灰色の○は水位変化なしを示す。Sv は速度スペクトルの振幅を示す。太い線は車籠埔断層。

Fig. 5 Distribution of the horizontal spectral responses in 0.1 Hz and 1 Hz and coseismic well water level changes. The star is the epicenter of the 1999 Chi-Chi earthquake. The closed, open and gray circles show coseismic rises, coseismic falls and no change in well water level, respectively. Sv is spectral velocity. The bold line shows the Chelungpu fault.

第2表 3成分合成・水平動成分・上下動成分における地震動の速度応答スペクトルの振幅と地震時井戸水位変化 (Cw) との相関係数。

Table 2 Correlation coefficient between each velocity response spectrum and coseismic well water level change (Cw).

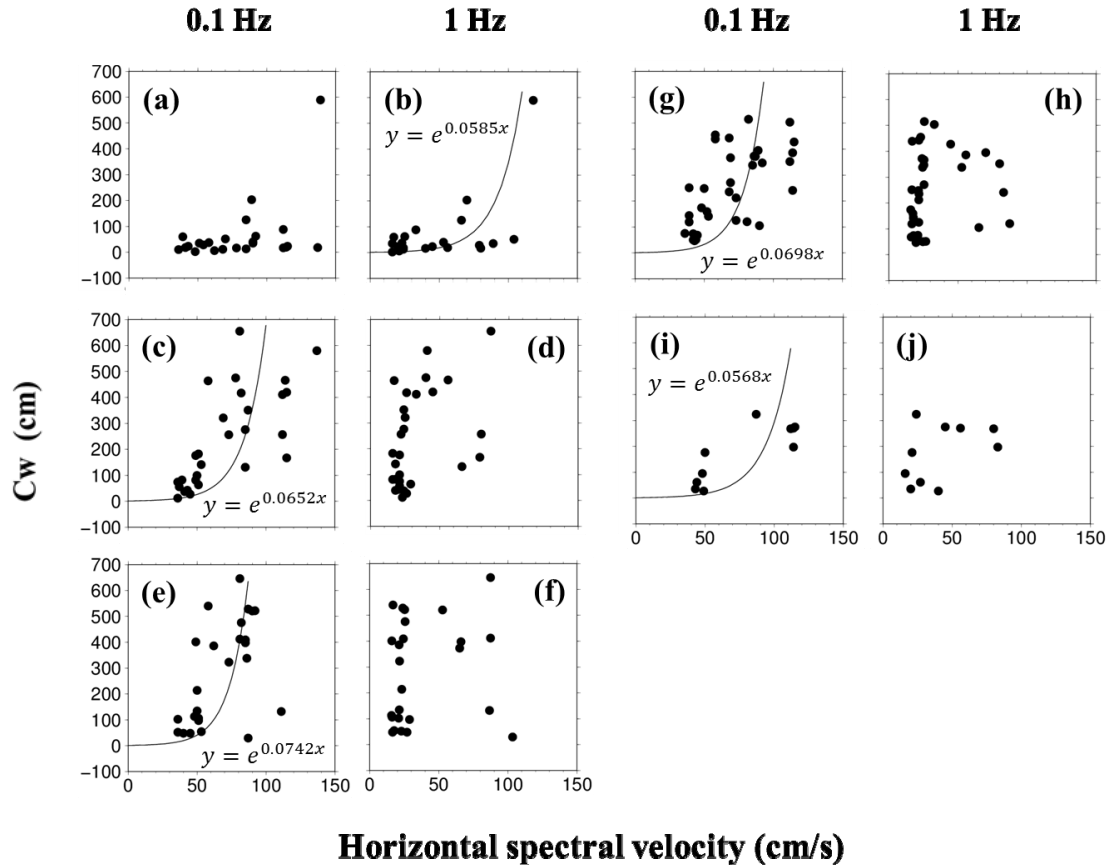
Aquifer	3 components		horizontal		vertical	
	0.1 Hz	1 Hz	0.1 Hz	1 Hz	0.1 Hz	1 Hz
Layer 1	0.42	0.56	0.41	0.56	0.33	0.47
Layer 2-1	0.74	0.40	0.74	0.40	0.81	0.69
Layer 2-2	0.53	0.06	0.51	0.06	0.75	0.45
Layer 3	0.63	0.19	0.63	0.18	0.61	0.46
Layer 4	0.80	0.42	0.80	0.42	0.80	0.72

ならず，Layer 2～4では応答スペクトルと中～強の相関を示したと考えられる。実際，Layer 1のCwは最大2 m程度なのに対し，Layer 2～4では，4 m程度以上の値が多数認められる (Lai *et al.*, 2004)。

さて，上記の考察が正しいとすると，浅い帯水層では，不圧であろうと被圧であろうと，地震動の応答スペクトルとCwとの相関係数が頭打ちになるのは必然ということになって，Wang *et al.* (2003) の「第四紀堆積層の扇状地というように水文地質条件をある程度限定すれば，特定の周波数の加速度応答スペクトル値あるいは速度応答スペクトル値のみで，地震時の井戸水位変化量(地下水

圧変化量)を評価できる」という趣旨の主張と矛盾することになる。彼らの論理展開を以下に確認してみる。

Wang *et al.* (2003)では，まず，集集地震の地震動の加速度の絶対値が $2.5 \text{ m/s}^2$ を越えると濁水溪扇状地において概ね液状化が発生するが， $2.5 \text{ m/s}^2$ を越えても必ずしも液状化しない場所があるとした。次に，1 Hzの加速度応答スペクトル値が $16 \text{ m/s}^2$ 以上，あるいは，1 Hzの速度応答スペクトル値が $2.4 \text{ m/s}$ 以上のところでは例外なく液状化するが，0.1 Hzの加速度応答スペクトル値を用いても，そのような明瞭な閾値は見あたらないとした。さらに，濁水溪扇状地の「浅い帯水層 (upper aquifer)」にお



第6図 地震時水位変化量 (Cw) と地震動水平成分の0.1 Hzと1 Hzの応答スペクトルの振幅(Sv)との相関。(a) Layer 1におけるCwと0.1 HzのSv, (b) Layer 1におけるCwと1 HzのSv, (c) Layer 2-1におけるCwと0.1 HzのSv, (d) Layer 2-1におけるCwと1 HzのSv, (e) Layer 2-2におけるCwと0.1 HzのSv, (f) Layer 2-2におけるCwと1 HzのSv, (g) Layer 3におけるCwと0.1 HzのSv, (h) Layer 3におけるCwと1 HzのSv, (i) Layer 4におけるCwと0.1 HzのSv, (j) Layer 4におけるCwと1 HzのSv.

Fig. 6 Correlation between Cw and horizontal Sv, (a) Layer 1 in 0.1 Hz, (b) Layer 1 in 1 Hz, (c) Layer 2-1 in 0.1 Hz, (d) layer 2-1 in 1 Hz, (e) Layer 2-2 in 0.1 Hz, (f) layer 2-2 in 1 Hz, (g) Layer 3 in 0.1 Hz, (h) layer 3 in 1 Hz, (i) Layer 4 in 0.1 Hz and (j) layer 4 in 1 Hz. well water level, respectively. Sv is spectral velocity. The bold line shows the Chelungpu fault.

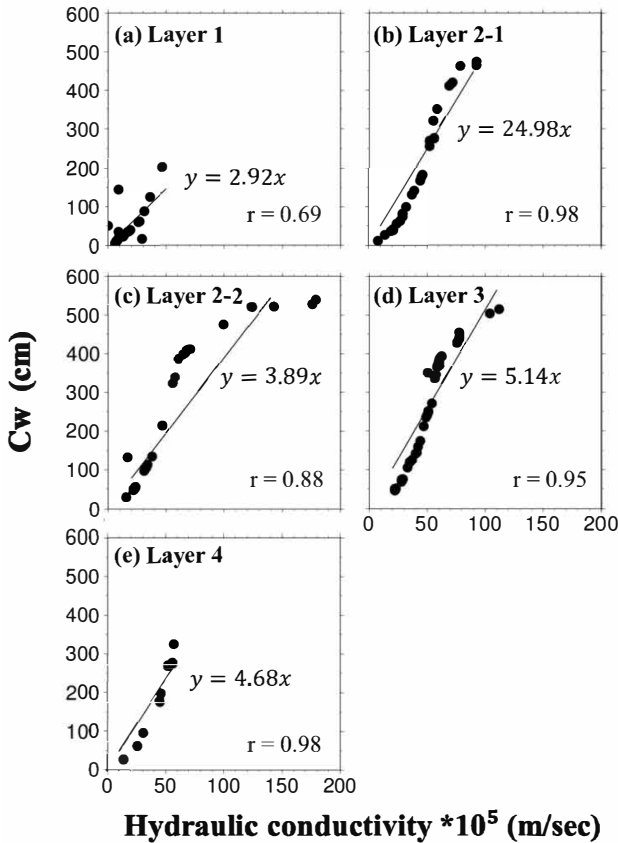
いて、1 Hzの加速度応答スペクトル値および速度応答スペクトル値と水位変化量との相関係数がそれぞれ0.98, 0.97となり、正の強い相関を示すとした(0.1 Hzの加速度応答スペクトル値および速度応答スペクトル値と水位変化量との相関係数は示していない)。

上述のように、液状化すればそれ以上の地下水圧上昇は発生しないと考えられるので、加速度応答スペクトルや速度応答スペクトルのある閾値を越えると液状化するからといって、加速度応答スペクトルや速度応答スペクトルと地震時水位変化量の相関が高くなる必要はない。実際に Wang *et al.* (2003) の図を見ると、彼らのいうところの「浅い帯水層 (upper aquifer)」の Cw はほとんどが 2 m 以下でばらついており、1 点だけ 6.5 m 程度の Cw を示す地点で 1 Hz の加速度応答スペクトルや速度応答スペ

クトルが大きいことが「0.98, 0.97」といった高い相関係数を示す原因になっているように見える。

この Wang *et al.* (2003) の結果は、本研究で Layer 1 における高周波数 (1 Hz) の応答スペクトル値で地震時水位変化との相関がやや良くなったことと対応していると考えられるが、Wang *et al.* (2003) の結果ほど相関が顕著ではないのは、Wang *et al.* (2003) のいう「浅い帯水層」が、本研究の Layer 2 ~ 4 の帯水層の一部 (おそらく、Layer 2 ~ 4 では最も浅い Layer 2-1 の一部) を含んでいるからであると考えられる。なお、Wang *et al.* (2003) で示されている加速度及び速度応答スペクトル値は、本論文の値の約 2 倍になっている。本論文では、減衰定数を一般的な 0.05 として応答スペクトルを求めているが、Wang *et al.* (2003) では、この減衰定数を 0 にしているためで、絶対





第7図 地震時水位変化 (Cw) と各井戸における透水係数との相関. r: 相関係数.

Fig.7 Correlation between Cw and hydraulic conductivity in each well. r: correlation coefficient.

値は変わるものの全体の傾向は変わらない。

他方、3.4で示したように、透水係数と地震時井戸水位変化に強い相関があることがわかった。これは、透水係数が高ければ、帯水層内の水圧変化が効果的に井戸内の水位変化に現れるということに加え、帯水層内の水圧変化そのものが透水係数に依存している可能性もあるが、後者のメカニズムについては今後の課題としたい。集集地震の濁水溪扇状地およびその周辺の地震時井戸水位変化と透水係数に相関があることは、Lai *et al.* (2004) がすでに示唆していたが、今回、濁水溪扇状地内で急激に水位増加したものだけに絞って解析したところ、相関がより強くなった。このように、地震時井戸水位変化については、透水係数にも強く依存するため、地震動の加速度及び速度応答スペクトルだけとの相関は弱くなると考えられる。

Wang *et al.* (2003) が示したように、第四紀の堆積層からなる扇状地というように、地形・地質条件を限ったとしても、地震動の特定の周波数の強度のみで、地震時井戸水位変化を評価あるいは予測しようとするところについては、若干問題があるように思える。他方、この結果は、地震動の1 Hzの加速度応答スペクトルや速度応答スペクトルのある閾値を越えると上記の条件を満たす扇状地で液状化が生じるというWang *et al.* (2003) の本来の主張を否定するものではない。

## 5. 結 論

1999年の台湾集集地震 (Mw 7.6) 時の震源域近傍の濁水溪扇状地における高密度の井戸水位データ及び強震動データを用いて、Wang *et al.* (2003) の結果を考慮しつつ、地震動による地下水圧増加による井戸水位増加 (Cw) と地震動の速度応答スペクトル値 (0.1 Hzと1 Hz) との関係調べた。

1. Wang *et al.* (2003) が、地震動の1 Hzの加速度・速度応答スペクトルとCwとの相関が非常によいとした浅い帯水層 (Upper aquifer) は、濁水溪扇状地の最上部の帯水層 (Layer 1: 不圧～部分被圧帯水層) とその下位の帯水層 (Layer 2-1: 部分被圧～被圧帯水層) の一部であると推定できたが、Wang *et al.* (2003) のいう「浅い帯水層」の基準はよくわからなかった。

2. 上位から2番目以降の帯水層 (Layer 2-1, 2-2, 3, 4) については、Cwは1 Hzより0.1 Hzの応答スペクトル値との相関の方が高かった。

3. 第四紀の堆積層からなる扇状地というように、地形・地質条件を限ったとしても、透水係数のような、地震動以外の地震時井戸水位変化の要因が存在するので、地震動の特定の周波数の強度のみで、地震時井戸水位変化を評価するのは困難である。

謝辞：本論文を執筆するにあたって、台湾經濟部水資源局と台湾交通部中央氣象局に貴重なデータを提供していただいた。また、査読者の杉山雄一氏と吉見雅行氏には本稿を改善するための貴重な助言を多数いただいた。以上の方々に心から感謝します。

## 文 献

- Chia, Y., Wang, Y. S., Chiu, J. J. and Liu, C. W. (2001) Changes of groundwater level due to the 1999 Chi-Chi earthquake in the Choshui River alluvial fan in Taiwan. *Bull. Seismo. Soc. Am.*, **91**, 1062–1068.
- Ge, S. and Stover, S. C. (2000) Hydrodynamic response to strike- and dip-slip faulting in a half-space. *J. Geophys. Res.*, **105**, 25513–25524.
- Hsu, S. K., Chin, C. V. and Cheng, L. H. (2000) The result of first stage of "Groundwater Monitoring Network Plan in Taiwan". *Proceeding of water resources management in 21st century*, 177–197 (in Chinese).
- Igarashi, G. and Wakita, H. (1991) Tidal response and earthquake-related changes in the water level of deep wells. *J. Geophys. Res.*, **96**, 4269–4278.
- 小泉尚嗣(2013a) 地震時および地震後の地下水圧変化. *地学雑誌*, **122**, 159–169.
- 小泉尚嗣(2013b) 地下水観測による地震予知研究—井戸水位変化から地殻変動を推定することによる地震予測—. *Synthesiology*, **6**, 24–33.
- Koizumi, N., Kitagawa, Y., Matsumoto, N., Takahashi, M., Sato, T., Kamigaich, O. and Nakamura, K. (2004a) Pre-seismic groundwater level changes induced by crustal deformations related to earthquake swarms off the east coast of Izu peninsula, Japan. *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L10606, doi: 10.1029/2004GL019557.
- Koizumi, N., Lai, W. C., Kitagawa, Y. and Matsumoto, N. (2004b) Comments on "Coseismic hydrological changes associated with dislocation of the September 21, 1999 Chichi earthquake, Taiwan" by Min Lee. *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L13603, doi: 10.1029/2004GL019897.
- 國生剛治(2005) 液状化現象. 山海堂, 東京, 269p.
- Lai, W. C., Koizumi, N., Matsumoto, N., Kitagawa, Y., Lin, C. W., Shieh, C. L. and Lee, Y. P. (2004) Effects of seismic ground motion and geological setting on the coseismic groundwater level changes caused by the 1999 Chi-Chi earthquakes, Taiwan. *Earth Planets Space*, **56**, 873–880.
- Lee, M., Liu, T. K., Ma, K. F. and Chang, Y. M. (2002) Coseismic hydrological changes associated with dislocation of the September 21, 1999 Chichi earthquake, Taiwan. *Geophys. Res. Lett.*, **29**, 1824, doi: 10.1029/2002GL015116.
- Lee, W. H. K., Shin, T. C., Kuo, K. W., Chen, K. C. and Wu, C. F. (2001) Data files from CWB free-field Strong-motion data from the 21 September Chi-Chi, Taiwan, earthquake. *Bull. Seism. Soc. Am.*, **91** (5), CD supplement.
- Matsumoto, N., Kitagawa, G. and Roeloffs, E. A. (2003) Hydrological response to earthquakes in the Haibara well, central Japan – I. Groundwater level changes revealed using state space decomposition of atmospheric pressure, rainfall and tidal responses. *Geophysical Journal International*, **155**, 885–898.
- Montgomery, D. R. and Manga, M. (2003) Streamflow and water well responses to earthquakes, *Science*, **300**, 2047–2049.
- Ohno, M., Sato, T., Notsu, K., Wakita, H. and Ozawa, K. (2006) Groundwater-level changes due to pressure gradient induced by nearby earthquakes off Izu Peninsula, 1997. *Pure and Applied Geophysics*, **163**, 647–655, doi: 10.1007/s00024-006-0041-2.
- 大崎順彦(1997) 新・地震動のスペクトル解析入門. 鹿島出版会, 東京, 299 p.
- Shin, T. C., Kuo, K. W., Lee, W. H. K., Teng, T. L. and Tsai, Y. B. (2000) A preliminary report on the 1999 Chi-Chi (Taiwan) earthquake. *Seismol. Res. Lett.* **71**, 23–29.
- 高橋治郎(2000) 台湾地震災害. 愛媛大学教育学部紀要, 第I部, 教育科学, **49**, 119–126.
- 上島照幸・芝 良昭・幡谷竜太・河井 正・豊田幸宏・矢島 浩・松田泰治(1999) 1999年台湾集集地震調査速報. 電力中央研究所報告, U99023, 1–86.
- Wang, C. Y., Cheng, L. H., Chin, C. V. and Yu, S. B. (2001) Coseismic hydrologic response of an alluvial fan to the 1999 Chi-Chi earthquake, Taiwan. *Geology*, **29**, 831–834.
- Wang, C. Y., Douglas, S. D., Wang, C. H., Mayeri, D. and Berryman, J. G. (2003) Field relations among coseismic ground motion, water level change and liquefaction for the 1999 Chi-Chi (Mw = 7.5) earthquake, Taiwan. *Geophys. Res. Lett.*, **30**, doi: 10.1029/2003GL017601.
- Water Resources Bureau (1999) Compilation of the result of first stage of "Groundwater Monitoring Network in Taiwan". 400 p (in Chinese).
- Wessel, P. and Smith, W. H. F. (1991) Free Software Helps Map and Display Data. *EOS Trans. AGU*, **72**, 441, 445–446.

( 受付：2015年9月1日； 受理：2016年3月4日 )

## 高知県須崎湾における潮位観測 —1946 年南海地震前の海水位変化の検証のため—

梅田康弘<sup>1,\*</sup>・板場智史<sup>2</sup>・細 善信<sup>3</sup>

Yasuhiro Umeda, Satoshi Itaba and Yoshinobu Hosono (2016) The sea level observation at Susaki Bay in Kochi Prefecture –To validate the sea level changes before the 1946 Nankai earthquake–. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol.67 (1), p.11–25, 14 figs, 7 tables.

**Abstract:** In the coastal areas of the Pacific Ocean of Shikoku, some sea level changes have been witnessed from a few days before the 1946 Nankai earthquake. Just before the main shock, sea level lowering of 2–3 m has been witnessed at Susaki Bay in Kochi Prefecture. It is considered that the small tsunami had generated in the open ocean. To assume the generation of the tsunami, it is necessary to some extent quantitative information about the period and amplitude. In order to obtain the amplification and predominant period of tsunami in the bay, the observation of sea level changes was carried out at 7 points in Susaki Bay, for 15 months from November 2010. The tsunami of the 2011 off the Pacific coast of Tohoku earthquake was recorded at the open ocean by the other agencies or institutes. By comparison of the tsunami double amplitude, it is found that the tsunami amplitude at the sea depth of 100 m in Tosa Bay and of 1,500–2,300 m near the Nankai Trough is amplified by maximum 8.6 and 21 times in Susaki Bay, respectively. A predominant long period of 50 and 85 minutes was observed. This period is estimated to be resonance period in the open ocean than Susaki Bay. Observation results support the hypothesis that the small tsunami had occurred.

**Keywords:** 1946 Nankai earthquake, sea level change, witness testimony, Susaki Bay, 2011 tsunami waveform observation

### 要 旨

四国太平洋沿岸部では、1946年南海地震の数日前から海水位の変化が目撃されていた。高知県の須崎湾内では、本震直前に2～3 mの海水位低下も目撃されていた。このことから地震前に外洋で小規模な津波が発生していた可能性が指摘された。津波の発生を仮定するには、周期や振幅に関してある程度の定量的な情報が必要である。外洋から須崎湾内に津波が侵入した場合の増幅度と卓越周期を推定するため、須崎湾の7カ所で、2010年11月から15か月間、海水位変化の観測を行った。外洋における観測は、他機関によって行われており、2011年東北地方太平洋沖地震による津波が観測された。土佐湾の水深100 mと、南海トラフに近い1,500～2,300 mで観測された津波複振幅は、須崎湾に入ると、それぞれの複振幅で最大8.6倍と21倍増幅されることがわかった。50分と85分という長い卓越周期が観測されたが、この周期は須崎湾より外洋での共振周期と推定された。これらの観測結果は、地震の前に小規模な津波が発生していたという

仮説を支持するものである。

### 1. はじめに

四国太平洋沿岸部では、1946年南海地震(以下では本震と呼ぶ)の数日前から「潮の狂い」や「潮の流れの変化」が目撃されており、梅田・板場(2014)は本震の数日前から小規模な津波が繰り返し発生していた可能性を指摘した。本震発生は12月21日午前4時19分頃であるが、前日の夕方から本震発生直前までの夜間は、漁から帰港した船が接岸できないほど海水位が低下したという報告が数多くある。その一方、海水位変化は無かった、あるいは気付かなかったという証言も多くある。このような相異なる証言は同じ湾内でもある。もし津波が発生していたとすれば、海水位が低下した時に帰港した人と、通常潮位に戻った時に帰港した人とで目撃証言が異なることの説明も可能である。しかし津波の発生を考える場合には、その周期や振幅について、ある程度の定量的データがなければ、異なる目撃証言の説明が可能かどうかの議

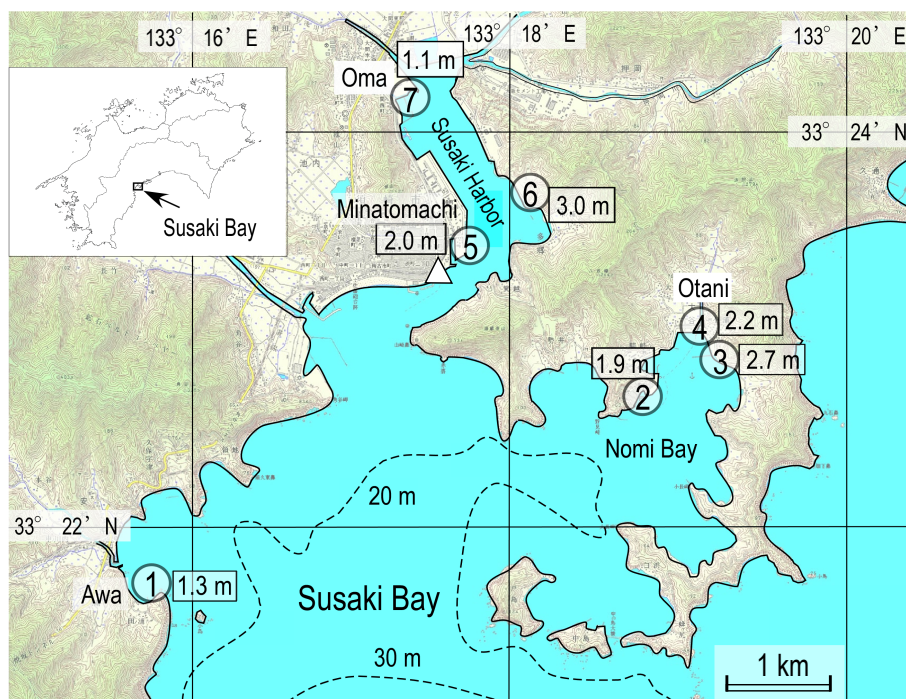
<sup>1</sup> 元産業技術総合研究所 活断層・地震研究センター (Former affiliation: AIST, Geological Survey of Japan, Active Fault and Earthquake Research Center)

<sup>2</sup> 産業技術総合研究所 地質調査総合センター 活断層・火山研究部門 (AIST, Geological Survey of Japan, Research Institute of Earthquake and Volcano Geology)

<sup>3</sup> 元京都大学防災研究所 (Former affiliation: Disaster Prevention Research Institute, Kyoto University)

\* Corresponding author: Yasuhiro Umeda, Daigo Nishioji-cyo 128-10, Fushimi-ku, Kyoto, 601-1374, Japan. Email: umedaya@nike.eonet.ne.jp





第1図 須崎湾における観測点位置。丸付数字は観測点番号，四角内の数値は水深。白抜き△印は，国土交通省四国地方整備局の検潮場。背景の色彩地図は日本地図センター(2015)の1:25,000段彩陰影画像を使用。

Fig. 1 Observation points in Susaki Bay. Numeral with a circle and a square indicates the observation number and water depth, respectively. White triangle indicates the Susaki tide station of Ministry of Land, Infrastructure, Transport and Tourism Shikoku Regional Development Bureau. Color map of the background is taken from 1:25,000 of gradient tints image (2015) of Japan Map Center.

論は困難である。本研究では，本震直前に大幅な海水位低下が目撃された高知県須崎湾内の7点で海水位の連続観測を行い，外洋から入ってくる波が湾内の各点でどの様に異なるかを，振幅と周期について調べた。

## 2. 観測

### 2.1 観測点位置

高知県須崎市大谷漁港では，本震発生の1時間ほど前に寄港した漁船が，海水位が低下していたため接岸できなかったが，しばらく経って水位が上昇してきて接岸できた，という報告がある。漁師たちの一部は帰宅後に本震に遭遇したそうである(森光，1995)。須崎湾(第1図)は沈降地形特有の複雑な海岸線を有し，かつ湾口が広く湾奥に向かって狭くなっている。このような海岸地形では外洋から入ってくる津波は湾奥で大きく増幅される。高山・平石(1986)は1946年南海地震による津波シミュレーションと須崎湾の模型実験によって，湾口に対する湾奥での津波増幅度を調べ，模型実験では最大1.8倍，シミュレーションで最大2.5倍との結果を得ている。

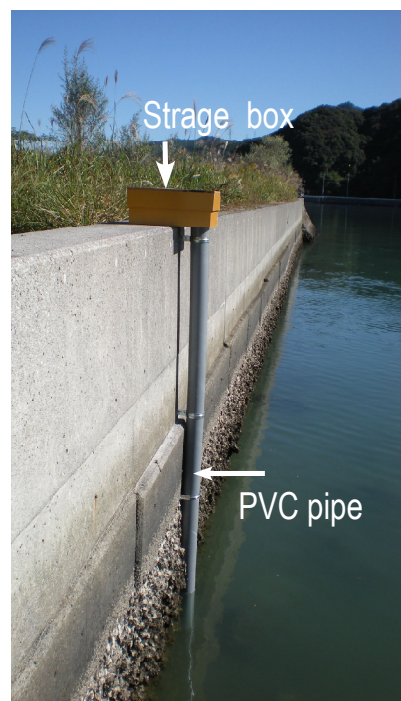
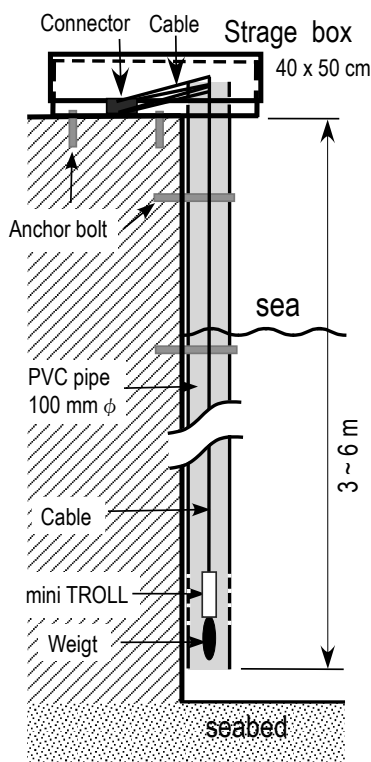
須崎湾には東の野見湾と北側の須崎港の2つの湾奥がある。いずれも複雑な海岸地形をしており，わずかな場

所の違いによって海水位の振幅は大きく異なる可能性もあることから，本観測では第1図に示した7点で同時に連続観測を行い，実測によって各点における増幅度を調べることにした。図中No.1の安和は須崎湾の入口であり，No.2, 3, 4は野見湾の奥に配置されている。本震の1時間余り前に大幅な海水位低下が目撃されたのはNo.4の大谷である。須崎港にはNo.5, 6, 7の3か所に配置した。No.5の港町には高知県の験潮場があり，比較のため筆者らの水位計もそこに併設した。

### 2.2 観測機器と設置

使用した水位計はIn-Situ Inc.製のmini TROLLで，水位測定精度は21 mmである。長さ約30 cm，直径1.8 cmの本体には，圧力センサー(16 bit A/D変換付)と記録媒体(1 Mb)，バッテリー(単3, 2本)が内蔵されている。データサンプリングは1分間隔で，データは現地回収方式である。

設置は第2図の左に示したように，直径10 cmの塩化ビニールパイプを岸壁に取り付け，水位計本体とケーブルを通し，余ったケーブルとその端のコネクタは収納箱に収めた。mini TROLLの下端には錘が付けてある。塩化ビニールパイプの長さは海底から岸壁上部までの高さ



第2図 左：水位計設置の側面図，右：No.7(大間)における設置風景。

Fig. 2 Left: Side view of the installation of the water level meter. Right: Photograph of installation at observation point No.7 (Oma).

にもよるが、3～6 mで、パイプの下端が海底からは30～50 cmになるよう設置した。mini TROLLのセンサー付近にはパイプに直径10 mm程度のストレーナ(穴)が複数あけてある。観測点No.7(大間)の設置風景を第2図の右に示した。

水位計は淡水測定用のため、淡水を入れたビニール袋に本体を封入して使用した。7観測点の水位計の感度検定は水槽内の水位を変化させてチェックし、上記の測定精度以内で一致することを確かめた。

### 2.3 観測点の水深、観測期間

第1図の観測点番号に付けてある四角枠内の数値(m)は各点における水深である。水深は各点で観測された水位の平均値(各点の平均海面)から海底までの深さである。水位の平均値は2010年11月21日から2011年2月9日までの80日間(ただし、観測点No.1とNo.5は欠測があったため、2011年2月11日から同年3月11日0時までの28日間)の観測水位の平均である。

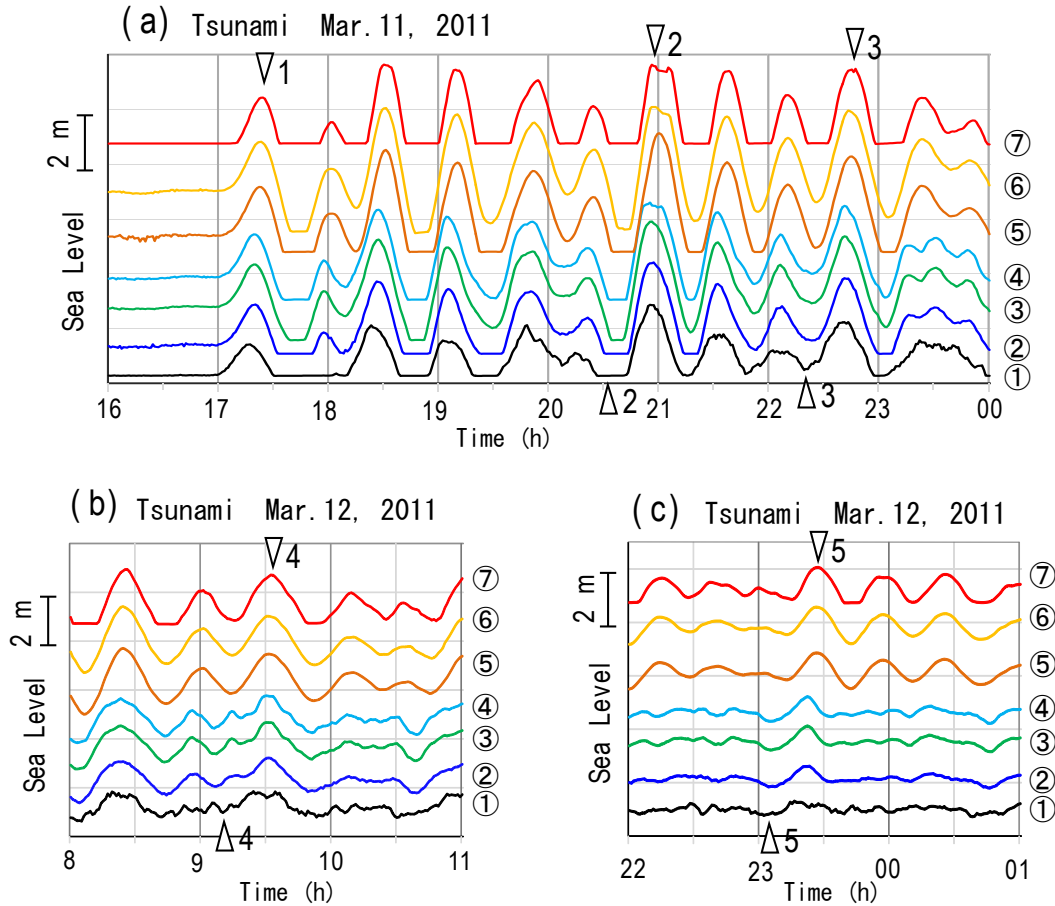
No.4の大谷は、1946年南海地震の直前に2～3 mの海水位低下が目撃された所ではあるが、当時の船着場付近はすでに埋め立てられ、現在は当時のそれより50 mほど沖に新たな岸壁が設けられている。本観測で設置し

た岸壁における水深は2.2 mであるが、当時の船着場はもっと浅かったのではないかとと思われる。なお当時の船着場の様子は森光(1995)に詳しいスケッチがあるが、水深は不明である。観測点No.7の大間の水深は1.1 mと浅く、大潮の干潮時の海水位は水位計センサーを下まわった。このことは観測前に予測されたことではあるが、目撃証言の多くは水深の浅い所であったことから敢えてこの点を選んだ。

観測期間は2010年11月下旬から2012年3月上旬までの15か月余である。データ回収とバッテリー交換は3～4か月毎に行っていたが、欠測期間もある。

### 3. 2011年東北地方太平洋沖地震津波による振幅比と周期

当初の予定では気象による波浪を用いて、須崎湾内における増幅度や卓越周期を調べる予定だったが、2011年3月11日の東北地方太平洋沖地震による津波を観測したので、本章では津波波形を用いて振幅比などを検討する。気象による波浪の振幅に比べ、津波は振幅が大きいため信号対雑音比(S/N)が良いこと、外洋における津波波形との比較が出来るという利点がある。



第3図 2011年東北地方太平洋沖地震による須崎湾内での津波波形. 丸付番号は第1図の観測点番号に対応.

Fig. 3 Waveform of tsunami in Susaki Bay caused by the 2011 off the Pacific coast of Tohoku earthquake. Numeral with a circle corresponds to the observation number in Fig. 1.

### 3.1 須崎湾内での振幅比

須崎湾内の7観測点における津波波形を第3図に示した. 同図右の丸付番号は第1図の観測点番号である. 同図(a), (b), (c) 共, 津波波形の一番下が湾の入口にあるNo.1の安和で, 次の寒色で示した3つのトレースが野見湾, 上3つの暖色トレースは須崎港の観測点の津波波形である. 波形からは天文潮位は除いていないが, 参考のため, 須崎湾における天文潮位(気象庁, 2015)を第4図に載せた.

第3図(a)は11日16時以降, 同日中の津波波形である. 第1波の到達時刻は17時過ぎであるが, 干潮時(最低潮位は16時頃)であったため, 水深の浅いNo.7では津波到達前から潮位が水位計より低下している. No.1のAwaも同図では潮位が水位計より低下しているように見えるが, 元データでは16時58分頃から, 上昇してくる潮位を記録しており, かろうじて第1波を初めから記録している. 第3図(a)で17時00分の潮位と第1波の潮位(図中の▽1)

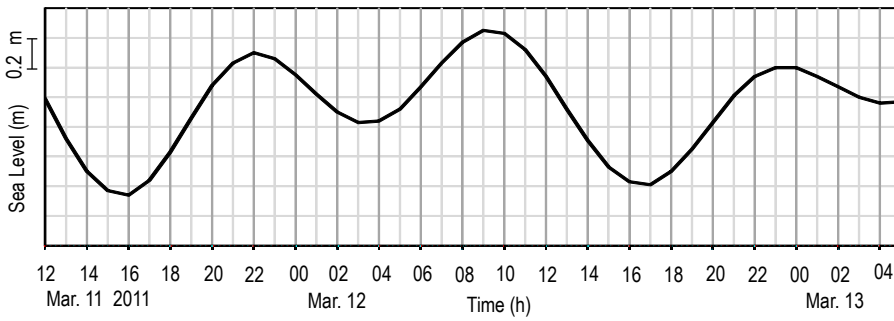
との潮位差を, 津波第1波の振幅とし, 読み取り値を第1表に示した. 須崎湾内の各観測点における振幅の違いを見るため, 湾口のNo.1(安和)に対する振幅比を見ることとし, 各観測点の振幅をNo.1の振幅で除した値を同表の4行目「Amp. Ratio」に示した. この振幅比を第5図に水色の棒で図示した.

津波の最大波は21時頃のピーク(第3図(a)の▽2)付近と推定されるが, その前の引き潮(同図中の△2)では全点が振り切れている. 当日2回目の満潮時は22時頃で, 同図(a)の△3と▽3を付けたところでNo.7以外は, ようやく振り切れない波形が観測された. 3月12日の満潮は9時頃と23時頃で, その付近の津波波形を第3図(b)と(c)に示した. 振幅は振り切れなくなるが, 湾口のNo.1ではS/Nが悪くなっている.

他の位相における複振幅についても, 各観測点での振幅を比較するため, 3つの津波波形図で, ▽3, ▽4, ▽5を付けたところの複振幅を読み取り, 第2表に示した. 湾



高知県須崎湾における潮位観測（梅田ほか）



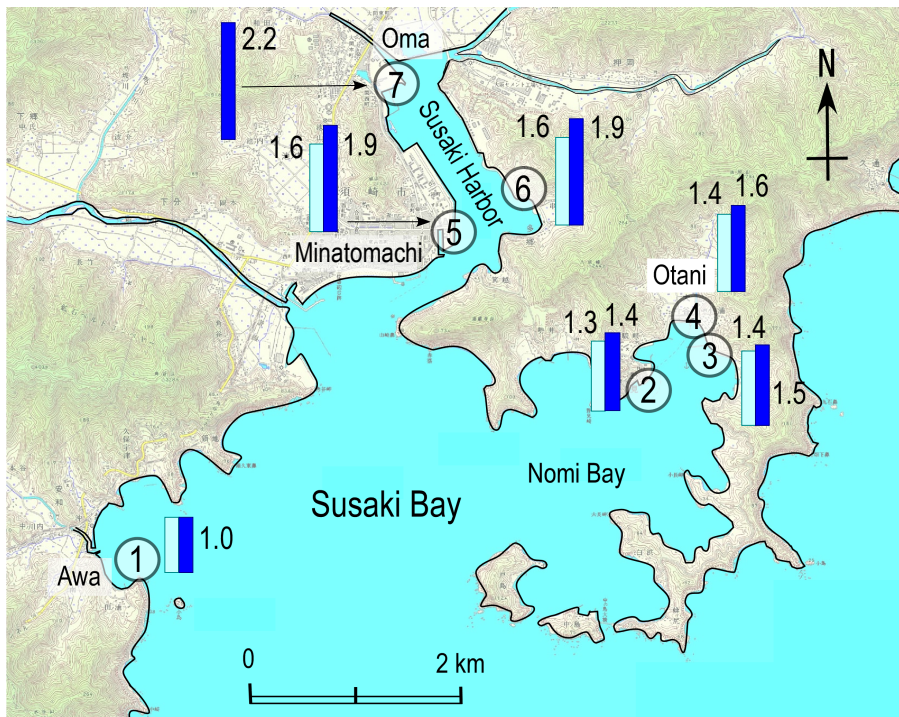
第4図 須崎湾の天文潮位.

Fig. 4 Astronomical tide level at Susaki Bay.

第1表 各観測点における津波第1波の片振幅と，No.1(安和)の振幅を1.0とした時の各観測点の振幅比. 各観測点の水深が2行目に記されている.

Table 1 1st half amplitude of tsunami at each observation point and amplitude ratio for No.1 (Awa). The water depth at each point is shown in the 2nd line.

Obs. point No.	1	2	3	4	5	6	7
Water Depth (m)	1.3	1.9	2.7	2.2	2.0	3.0	1.1
Half Amp. (m)	1.1	1.45	1.55	1.57	1.77	1.78	—
Amp. Ratio	1	1.3	1.4	1.4	1.6	1.6	—



第5図 No.1(安和)を1.0とした時の，各観測点での津波の振幅比を棒の長さで示した。水色と紺色の棒は第1波の片振幅の比と最大複振幅の比である。背景の色彩地図は日本地図センター(2015)の1:25,000段彩陰影画像を使用。

Fig. 5 When the amplitude at No.1 (Awa) is 1.0, the amplitude ratio of the tsunami at each observation point is indicated by the height of the bar with numeral. Light and deep blue bar corresponds to the 1st half and the maximum double amplitude ratio, respectively. Color map of the background is taken from 1:25,000 of gradient tints image (2015) of Japan Map Center.

第2表 3つの期間(第3図のa, b, c)の各点の津波複振幅(単位はメートル).

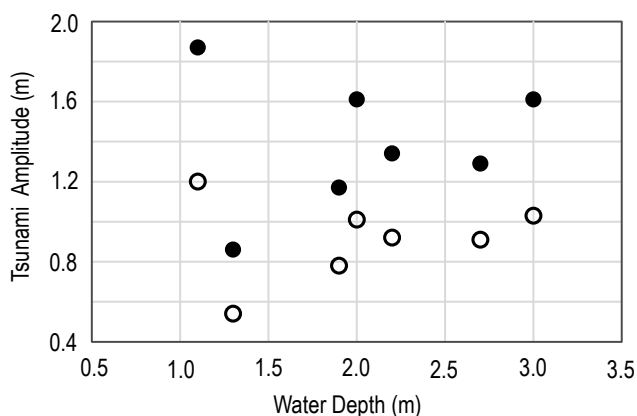
Table 2 Tsunami double amplitudes (unit is meters) of each observation point at three periods (a, b, c in Fig. 3).

Obs. point No.	1	2	3	4	5	6	7
(a) Mar.11 22-23	1.72	2.27	2.45	2.48	3.34	3.29	—
(b) Mar.12 09-10	0.86	1.17	1.29	1.34	1.61	1.61	1.87
(c) Mar.12 23-00	0.54	0.78	0.91	0.92	1.01	1.03	1.2

第3表 観測点 No.1(安和)の振幅を1.0とした時の各観測点の振幅比とその平均の比.

Table 3 When the amplitude at No.1 (Awa) is 1.0, the amplitude ratio and average ratio at each observation point.

Obs. point No.	1	2	3	4	5	6	7
(a) Mar.11 22-23	1.0	1.3	1.4	1.4	1.9	1.9	—
(b) Mar.12 09-10	1.0	1.4	1.5	1.6	1.9	1.9	2.2
(c) Mar.12 23-00	1.0	1.4	1.7	1.7	1.9	1.9	2.2
Average Ratio	1.0	1.4	1.5	1.6	1.9	1.9	2.2



第6図 観測点の水深と津波複振幅との関係。黒丸と白丸は第3図の(b)と(c)の振幅に対応している。

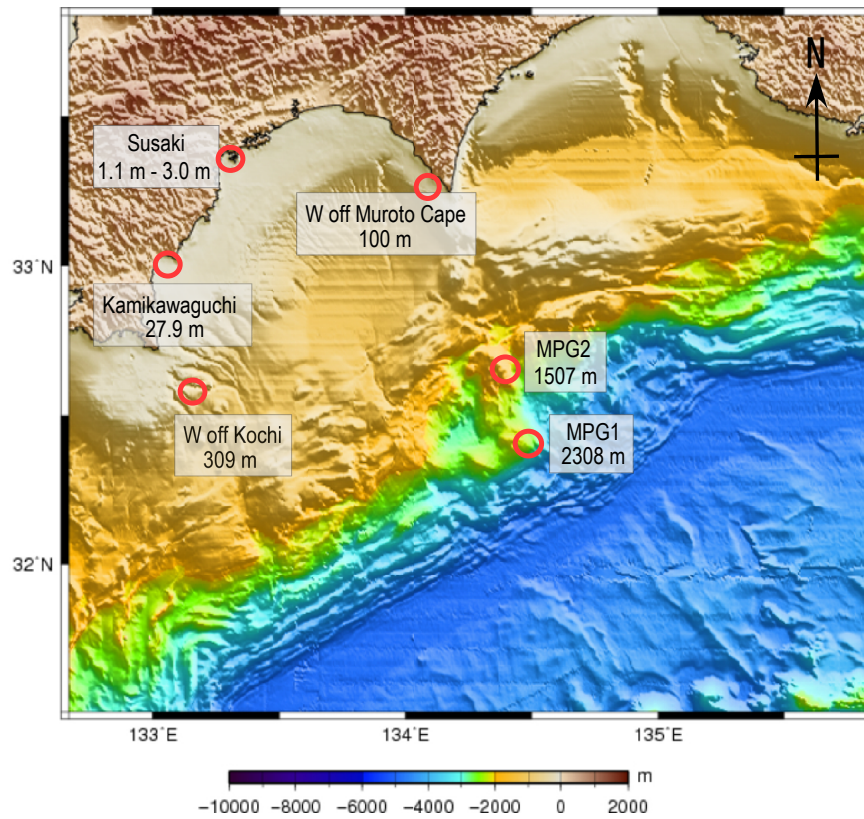
Fig. 6 The relations between the water depth of each observation point and tsunami double amplitude. Closed and open circle corresponds to the amplitude in (b) and (c) in Fig. 3.

内での振幅を比較するため、湾口のNo.1(安和)に対する振幅比を見ることとし、第2表の3回分の読み取り複振幅を、同表No.1の複振幅で除した値を第3表に示した。第3図(b)と(c)ではNo.1のS/Nはあまり良くなかったが、振幅比は3回とも大きくは変わらず、3回の平均値を同表の5行目に示した。この平均の振幅比を第5図に紺色の棒で示した。野見湾奥のNo.4(大谷)で1.6倍、須崎湾奥のNo.7(大間)では2.2倍になっている。

各観測点における水深との関係を見るため、7点共読み取り値のある第2表の(b)と(c)の振幅を、第1表の各点における水深に対して図示したのが第6図である。水深との相関は認められず、各点の振幅は港湾の形状と観測点位置に依存しているようである。第2.1節で述べた、高山・平石(1986)による模型実験によれば、湾口と湾内での振幅比は、最大で1.8倍、シミュレーションで最大2.5倍となっており、本観測の結果とおおむね一致している。

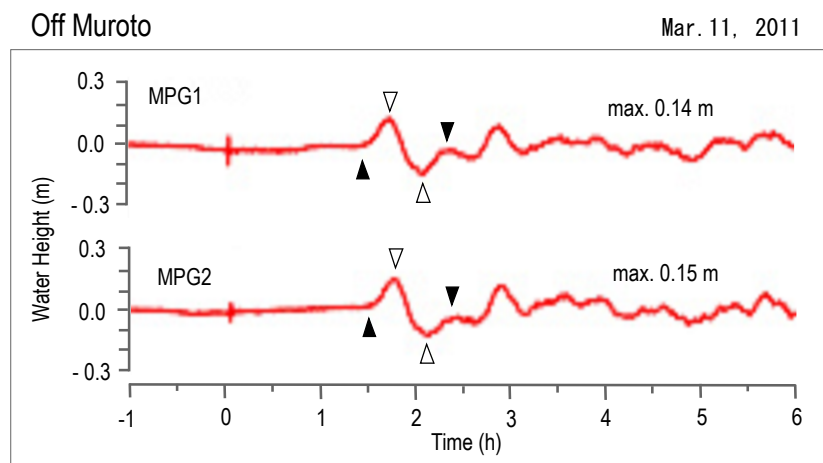
### 3.2 他機関の津波データ

2011年3月11日の東北地方太平洋沖地震による津波は、四国沖では海洋研究開発機構 地震津波海域観測研究開発センターと、当時の科学研究費基盤研究チームによって観測されていた。第7図に示すように、前者は室戸沖の水深2,308 m (MPG1)と1,507 m (MPG2)とで水圧計により、後者は室戸岬西方沖の水深100 mでGPS沿岸波浪計によって観測された。MPG1とMPG2における津波波形は、同センターのウェブサイト(海洋研究開発機構 地震津波海域観測研究開発センター, 2011)から津波波形をダウンロードし、加筆のうえ第8図に示した。なお元図の時間軸は地震発生時刻(14時46分(JST))を0としている。波形には100~10,000秒のフィルター処理が施されていることが、同センターの説明文にある。水深が深く波形は比較的シンプルで、最初の波が最大波となっている。図中に記されているmax. 0.14 mとmax. 0.15 mは同センターによる片振幅の読み取り値であるが、須崎湾



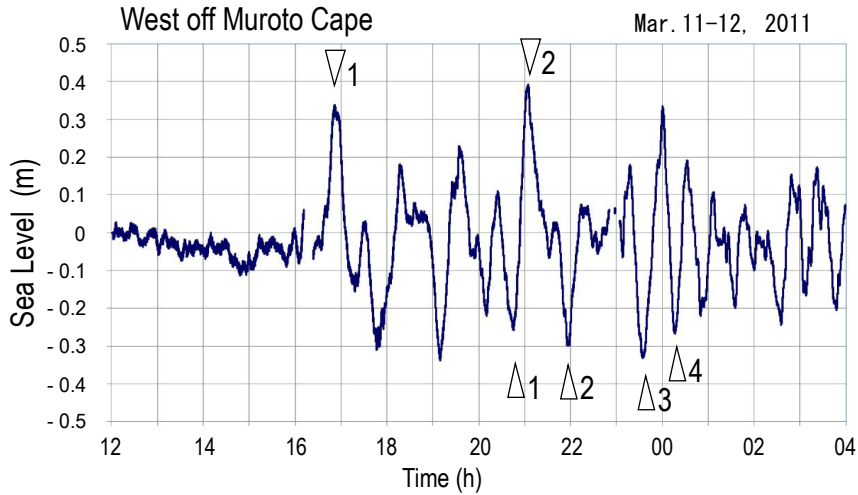
第7図 四国沖の津波観測点。数字は水深。基図は海上保安庁海洋情報部(2013)による。

Fig. 7 Tsunami observation points off Shikoku. Numerals indicate the sea depth. Base map is quoted from Japan Coast Guard Hydrographic and Oceanographic Department (2013).



第8図 MPG1とMPG2における2011年東北地方太平洋沖地震による津波波形。基図は海洋研究開発機構地震津波海域観測研究開発センター(2011)による。時間軸の0値は地震発生時(14時46分)を示す。

Fig. 8 Waveforms of tsunami caused by the 2011 off the Pacific coast of Tohoku earthquake at MPG1 and MPG2. Base figure is quoted from the Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology Research and Development Center for Earthquake (2011). Zero on time axis indicates that of earthquake occurrence (14:46).



第9図 室戸岬西方沖における2011年東北地方太平洋沖地震による津波波形. 基図は寺田(2013)による.

Fig. 9 Waveform of tsunami caused by the 2011 off the Pacific coast of Tohoku earthquake at the west off Muroto Cape. Base figure is quoted from Terada (2013).

での津波振幅と比較するため、図中白三角を記したところの複振幅を読み取って最大波の振幅とした。読み取り結果は、MPG1で0.28 m、MPG2で0.30 mであり、同センサーによる片振幅値のちょうど2倍である。

室戸岬西方沖の津波波形は寺田(2013)の資料からダウンロードし、やはり加筆のうえ第9図に示した。土佐湾内で水深も浅いため、津波波形は複雑で振幅も大きくなっている。第1波の片振幅は、図中▽1と記したピークを0.33 mと読み取り、最大複振幅は▽2と△2とで0.69 mを読み取った。なお、第7図に示した室戸岬西方沖の観測点位置と水深は永井・里見(2005)の記載によるものである。2つの機関による3ヶ所の津波振幅の読み取り値を第4表にまとめた。

須崎湾内では複数の機関によって潮位観測が行われていた。そのうち最大複振幅が振り切れなかった高知県土木部河川課による潮位データ(以下、高知県データと呼ぶ)の提供を受けることができたことと、筆者らの観測点No.5は同験潮場に併設していたことから、波形の比較のために高知県データを利用する。提供を受けたのは未公表の10分サンプリングの数値データであるが、それをグラフ化し第10図に示した。同図中、三角印のところを最大複振幅とすると5.09 mとなる。振り切れた筆者らの観測(No.5)の最大複振幅も、これと同じ、すなわち5.09 mだったと仮定して次節以降の増幅度を求める。

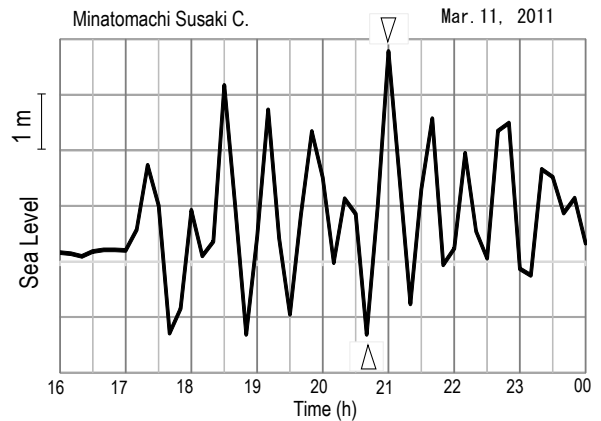
### 3.3 須崎湾での増幅度の推定

外洋での水深の異なる3か所で得られた津波の振幅と、須崎湾内で観測されたそれとを比較し、湾内各点における津波の増幅度を推定する。第1波については、第3.1節で読み取った須崎湾での各観測点の片振幅(第5表の

第4表 外洋の3観測点における津波振幅.

Table 4 Tsunami amplitudes at three observation points of the open ocean.

	1st. Half Amp. (m)	Max.Amp.p-p (m)
W off Muroto Cape	0.33	0.69
MGP2	0.15	0.30
MGP1	0.14	0.28



第10図 港町における2011年東北地方太平洋沖地震による津波波形. 元のデジタルデータ(10分値)は高知県土木部河川課から提供された.

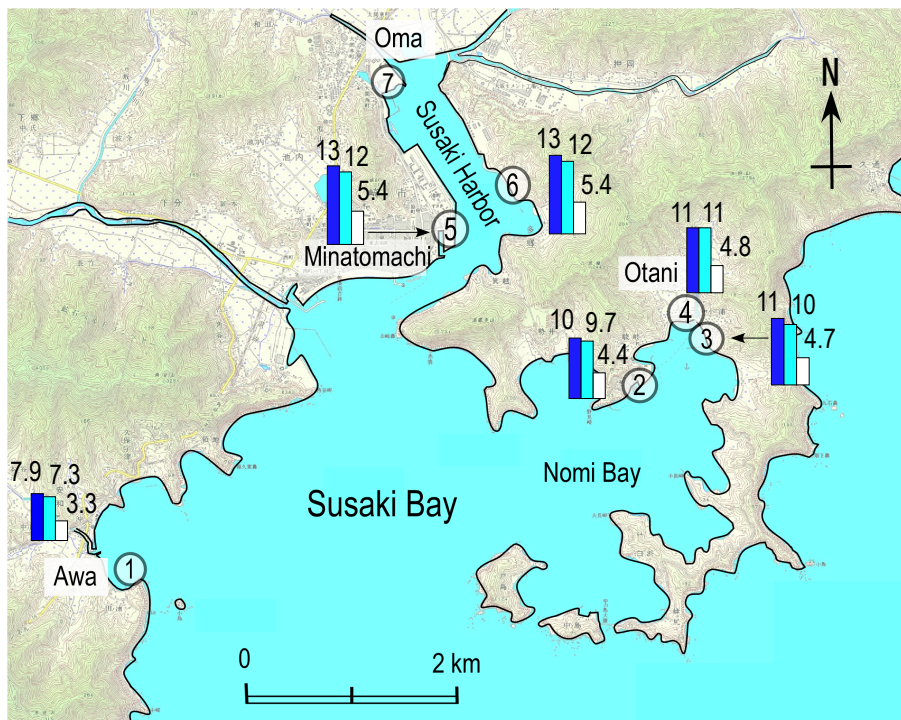
Fig. 10 Waveform of tsunami caused by the 2011 off the Pacific coast of Tohoku earthquake at Minatomachi. Original digital data (10 minutes sampling) were provided by Kochi Prefecture Civil Engineering Department River Division.



第5表 外洋3観測点の津波第1波の片振幅(左欄の3から5行のかつこ内)に対する須崎湾内7点における第1波の片振幅(2行目)の比。

Table 5 The ratios of 1st half amplitudes (2nd line) at seven points in Susaki Bay to 1st half amplitudes (in parentheses of 5th from 3rd lines of the left column) of tsunami at three points of the open ocean.

Obs.point No.	1	2	3	4	5	6	7
Susaki Half Amp. (m)	1.1	1.45	1.55	1.57	1.77	1.78	—
W off Muroto Cape (0.33 m)	3.3	4.4	4.7	4.8	5.4	5.4	—
MGP2 (0.15 m)	7.3	9.7	10	11	12	12	—
MGP1 (0.14 m)	7.9	10	11	11	13	13	—



第11図 2011年東北地方太平洋沖地震による津波の第1波の片振幅比。白、水色、紺色の棒と数値は、室戸岬西方沖、MPG2、MPG1の振幅と須崎湾内の各観測点のそれとの比。背景の色彩地図は日本地図センター(2015)の1:25,000段彩陰影画像を使用。

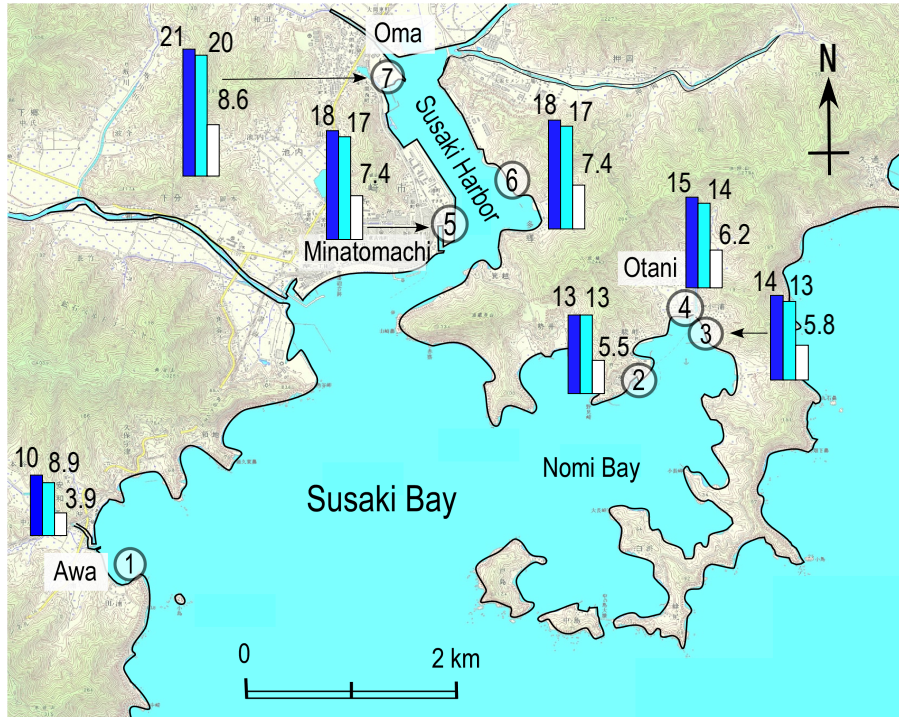
Fig. 11 Ratio of 1st half amplitude of tsunami caused by the 2011 off the Pacific coast of Tohoku earthquake. Height of the bar of white, light blue and deep blue attached numeral indicates the ratio of 1st half amplitude at each point in Susaki Bay against that of west off Muroto Cape, MPG2 and MPG1, respectively. Color map of the background is taken from 1:25,000 of gradient tints image (2015) of Japan Map Center.

2行目にも記載)を、第4表に示した外洋の3観測点のそれで除したものを増幅度とし、第5表に示した。

第11図には、第1波の増幅度を地図上に示した。図中白い棒とそれにつけた数値は、水深100mの室戸岬西方沖の津波振幅に対する各点の増幅度を示しているが、須崎湾内では3.3～5.4倍増幅されていることがわかる。同様に、水深1,507mのMPG2と2,308mのMPG1のそれらに対しては水色と紺色の棒及び数値で示したが、前者

で7.3～12倍、後者で7.9～13倍増幅されたことがわかる。

証言による海面変動は本震の数日前から目撃されていることから、前日から複数の小津波が発生していたと推定される。複数の小津波は海岸および海底地形で反射を繰り返し、互いに重なり合って湾内に入ってきたものと考えられる。そういう意味では、湾内で目撃された海水位変化を検討するには最大複振幅を見ることに意味があるだろう。



第12図 2011年東北地方太平洋沖地震による津波の最大複振幅の比。白、水色、紺色の棒と数値は、室戸岬西方沖、MPG2、MPG1の最大複振幅と須崎湾内の各観測点のそれとの比。背景の色彩地図は日本地図センター(2015)の1:25,000段彩陰影画像を使用。

Fig. 12 Ratio of maximum double amplitude of tsunami caused by the 2011 off the Pacific coast of Tohoku earthquake. Height of the bar of white, light blue and deep blue attached numeral indicates the ratio of maximum double amplitude at each point in Susaki Bay against that of west off Muroto Cape, MPG2 and MPG1, respectively. Color map of the background is taken from 1:25,000 of gradient tints image (2015) of Japan Map Center.

残念ながら、須崎湾内での筆者らの観測した最大振幅は全点で振り切れているので、以下のような手順でそれを推定した。前節で述べたように、高知県の験潮場に併設していたNo.5の最大複振幅は、高知県データのそれ(5.09 m)と同じとし、それを基準の振幅とする。No.5を基準とするため、第3.1節で求めたNo.1に対する比率(第3表の5行目)を、No.5を1.0とした比率に書き換え、第6表の2行目の「Ratio」に記した。この比率「Ratio」に、基準とした振幅(5.09 m)を掛けた値を、他の観測点における推定最大複振幅とし、第6表3行目の「M. Amp (m)」に示した。この推定最大複振幅を、外洋3か所の最大複振幅(第4表)で除した値が、外洋に対する湾内各点における増幅度とし、第6表の4行から6行に記した。第12図には、推定最大複振幅の増幅度を地図上に示した。

推定最大複振幅は、湾内での振幅比が、最大複振幅についても、またそれ以外の振幅についても同じに保たれているという仮定に基づいて求められたので、誤差は少ないが、本論で議論する増幅度に関しては大きな影響はないと考える。第12図で白い棒とそれにつけた数値は、水深100 mの室戸岬西方沖の津波振幅に対する各

点の増幅度を示しているが、須崎湾内では3.9～8.6倍増幅されていることがわかる。同様に、水深1,507 mと2,308 mのそれらに対しては水色と紺色の棒及び数値で示したが、前者で8.9～20倍、後者で10～21倍の増幅が見込まれた。最大複振幅について、この程度の増幅効果があれば、須崎湾で目撃された大幅な海水位低下も、外洋における小規模な津波によって説明が可能と思われる。しかしながら、本震直前には、海水位が大幅に上昇したという目撃証言はないこともあり、津波だけで証言を説明することは難しい。地殻変動も考慮した議論は第6.2節で行う。

### 3.4 津波の周期と須崎湾の共振周期

室戸沖の津波波形(第8図)で、黒三角印を付したところの時間間隔を周期とすると、MPG1、MPG2共に53分と読み取れる。土佐湾の沖、水深1,500～2,300 mにおける津波の第1波の周期である。室戸岬西方沖の水深100 mでの津波波形(第9図)において、第1波の押し波のピーク(▽1)から最大振幅を読んだ第6波(▽2)までの平均繰り返し間隔をとると49分となる。この周期は室

第6表 外洋の3観測点の津波最大複振幅(左欄の4行から6行のかっこ内)に対する、須崎湾内7点における推定最大複振幅(3行目)の比。

Table 6 The ratios of assumed maximum double amplitudes (3rd line) at seven points in Susaki Bay to observed maximum double amplitudes (in parentheses of 6th from 4th lines of the left column) of tsunami at three points of the open ocean.

Obs.point No.		1	2	3	4	5	6	7
Susaki	Ratio	0.53	0.74	0.79	0.84	1.00	1.00	1.16
	M. Amp.p-p (m)	2.68	3.77	4.02	4.28	5.09	5.09	5.90
W off Muroto Cape (0.69 m)		3.9	5.5	5.8	6.2	7.4	7.4	8.6
MGP2 (0.30 m)		8.9	13	13	14	17	17	20
MGP1 (0.28 m)		10	13	14	15	18	18	21

戸沖で観測された津波の周期53分に近い。その他の主な周期に注目すると、最大振幅付近の $\Delta 1$ と $\Delta 2$ 、および0時を挟む $\Delta 3$ と $\Delta 4$ の時間間隔は、それぞれ70分と40分と読み取れる。もう少し長い周期も見られ、例えば $\Delta 2$ と $\Delta 3$ の間をとるとおよそ100分である。土佐湾では長い周期の波も卓越していることがわかる。

須崎湾内では、第3図(a)で第1波の押し波のピーク(▽1)から第10波(▽3)までの平均繰り返し間隔をとると32分となり、これが須崎湾内の卓越周期と思われる。この卓越周期が須崎湾の共振周期なのかどうかを知るために簡単な方法で検討した。須崎湾の湾口が波の腹になるとして、共振周期(T)を $T = 4 \times L (9.8 \times H)^{-1/2}$ を用いて求めた。第1図で、No.1の安和と東側の島を湾口として、そこから湾奥のNo.7(大間)までの距離(L)を6 km、平均水深(H)を15 mとすると、須崎湾の共振周期は33分となる。高山・平石(1986)は1946年南海地震による須崎湾での津波波形を模型実験によって求めているが、本論の第1図のNo.7の地点での彼らの波形(高山・平石(1986)の図-9, No.6)を見ると卓越周期は34分と読み取れ、上記のように簡単な方法で推定した共振周期や、筆者らの観測結果共おおむね一致している。

#### 4. 津波及び荒天時・好天時のスペクトル

前章では須崎湾内で観測された津波の周期について述べたが、本章ではスペクトルを取ってやや詳しく述べると共に、地震による津波以外の期間についてもスペクトル解析を行い比較議論する。津波波形については、須崎湾内7観測点の全点で波形が振り切れなくなった3月14日のデータを用いる。スペクトル解析をする際には須崎における天文潮位を除去した。天文潮位は気象庁のホームページ(気象庁, 2015)から潮位表(須崎)をダウンロードした。同表のデータは毎時潮位なので、毎時値の内挿によって1分値を得、須崎の観測値から差し引いた。第13図(a)の左側が同日0時から17時までの津波の原波形、

右側はその時間帯の天文潮位を除去したパワースペクトルである。スペクトル解析にはFFTを用い、サンプリングは1分、解析長は1,024ポイント(17.066時間)である。フィルターはかけていないが、グラフ上には、極長周期と極短周期はプロットせず、17分~341分の間をプロットした。

図中の丸付数字は第1図の観測点番号である。暖色で示したNo.5, 6, 7は須崎港、寒色のNo.2, 3, 4は野見湾、一番下の黒色トレースは湾口のNo.1である。スペクトルの図では、特徴的なピークに矢印を付け、その周期を分で示してある。

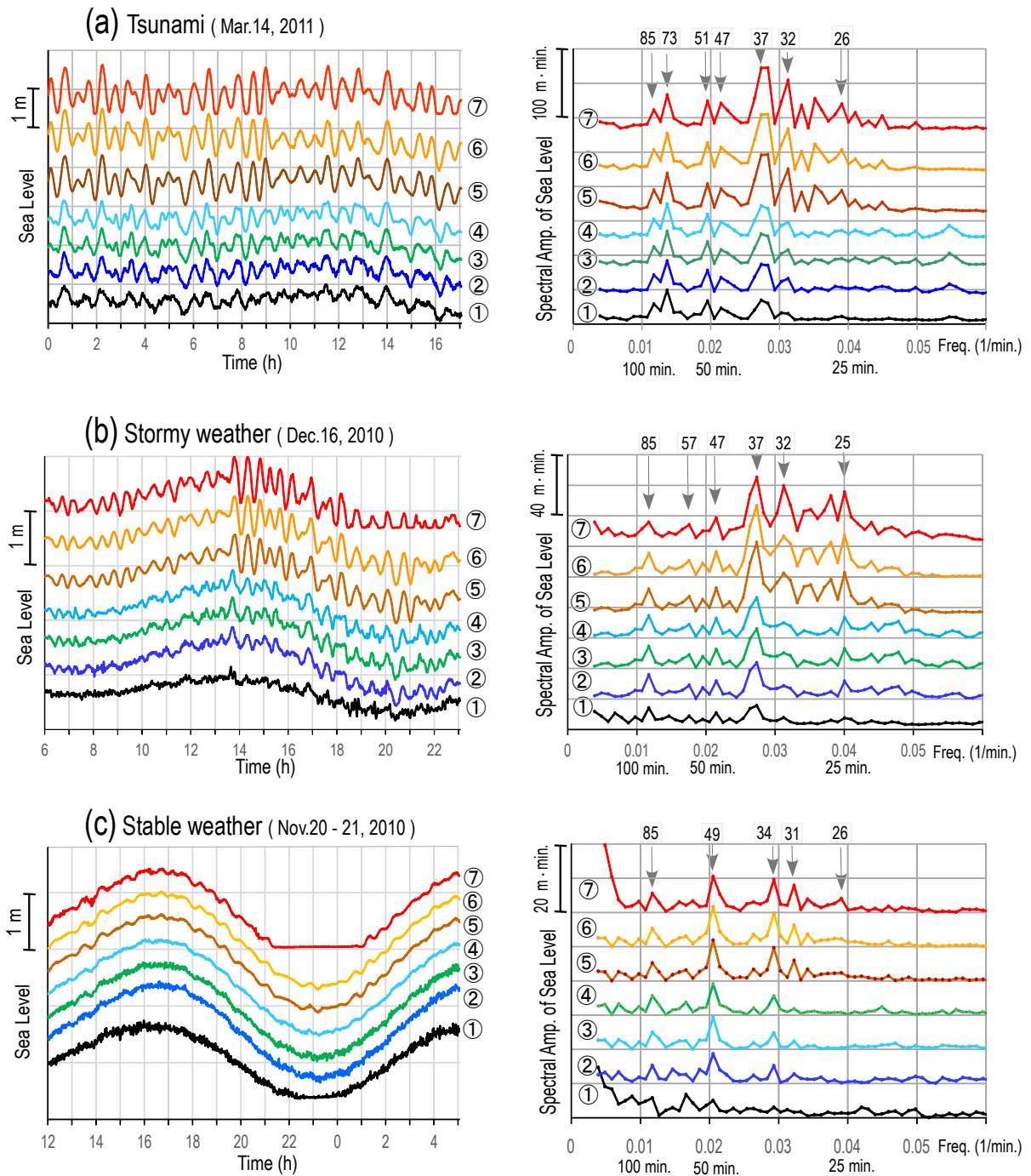
32分より短く20分付近までのピークは、須崎港の3点には見られるが、湾口のNo.1や野見湾ではほとんど見られないことから、須崎港内の共振周期と思われる。37分のピークは最も大きく、全点共通して見られることから、須崎湾全体の共振周期と思われる。この周期は前章で検討した須崎湾の共振周期に近い。

47分と51分のピークは、室戸沖の水深1,500~2,300 mにおける津波の周期(53分)や室戸岬西方沖の平均周期(49分)に対応すると思われる。73分と85分に見られるピークは、室戸岬西方沖でも見られた70分ないしは、それより長い周期の波に対応するものと思われる。

津波ではない荒天時と、安定した好天時の海水位の波形とスペクトルを、第13図の(b)と(c)に示した。解析方法も表示も津波の場合と同じである。2つのスペクトルと、津波のそれとを見比べると、特徴的なピークはほぼ同じ周期のところにある。30分付近の2つのピーク、50分付近(47分から57分の間)、それと85分のピークは、津波、荒天時、好天時の3つの場合共に同じである。

このことは、本震前の海水位変化が気象によるものだった可能性も示唆するが、第6.2節で検証するように本震前の気象は穏やかであり、気象によるものとは考えられない。上記に示されたいくつかの特徴的なピークは、証言から推定された本震前の小規模な津波に関して、波源の如何にかかわらず、須崎湾において常に存在するこ

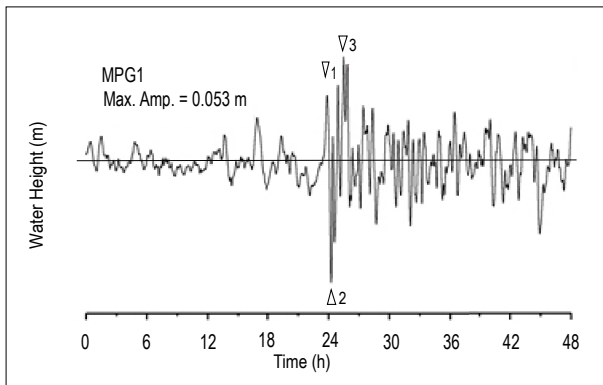




第13図 (a)津波, (b)荒天, (c)好天時の海水位変化(左)とスペクトル(右).

Fig. 13 (a), (b) and (c) is the sea level at the time of tsunami, stormy and stable weather, respectively. Sea level change (left) and Spectrum (right).





第14図 MPG1における2010年チリ地震による津波波形。基図は海洋研究開発機構 地震津波海域観測研究開発センター(2010)による。時間軸の0値は地震発生時(2月27日06時34分(UTC), 15時34分(JST))を示す。中央の細い横線は筆者らが記入したものである。

Fig. 14 Waveform at MPG1 of tsunami caused by the 2010 Chili earthquake. Base figure is quoted from the Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology Research and Development Center for Earthquake (2010). Zero on time axis indicates that of earthquake occurrence (06:34 UTC, 15:34 JST). A thin horizontal line in the middle is drawn by authors.

第7表 2010年チリ地震による各点での津波振幅。Ratio-1とRatio-2は、室戸沖(MPG1)と高知県西部沖の津波振幅に対する各点のそれとの比。

Table 7 Tsunami amplitude at each point by 2010 Chili earthquake. Ratio-1 and Ratio-2 shows the amplitude ratio at each point against to that of off Muroto (MPG-1) and west off Kochi, respectively.

Observation	Water depth (m)	1st wave			Max. wave		
		Amp. (m)	Ratio-1	Ratio-2	Amp.p-p (m)	Ratio-1	Ratio-2
off Muroto (MPG1)	2308	0.032	1.0	—	0.094	1.0	—
West off Kochi	309	0.139	4.3	1.0	0.339	3.6	1.0
Kamikawaguchi	27.9	0.272	8.5	2.0	1.105	11.8	3.3
Susaki	—	0.402	12.6	2.9	2.248	23.9	6.6

とを示すものである。また、須崎湾の共振周期と推定された37分付近より長い、50分付近と85分のピークは同湾より外の、例えば土佐湾全体の海岸地形、ないしはそれよりも外洋の海底地形によるものと推定される。

### 5. 2010年チリ地震津波による振幅の検討

第3章では、筆者らの観測中に記録した2011年東北地方太平洋沖地震による津波を基に、須崎湾内での増幅分布を調べたが、波源が異なる津波についても同じ程度の増幅度になるのか否かの検証をすることも必要である。本章ではその一例として、2010年チリ地震(Mw 8.8)津波について、他機関で得られたデータを参考に増幅効果を調べ、本論での議論の補足としたい。

同地震の津波データのうち、第7図に示した室戸沖のMPG1の津波波形を、海洋研究開発機構 地震津波海域観測研究開発センター(2010)のウェブサイトから引用し、第14図に転載した。元図には津波振幅を示す縦軸のスケールが入っていないので、第14図では筆者らが細い横線を入れ、これを基準線として振幅を読み取ることとした。元図には「Max. Amp. = 0.053 m」と記入されていることと、文中に「室戸観測点で約10 cm弱の変動量があった」と記載されていることから、基準線からΔ2まで

を0.053 mとした。この比率を基に、第1波の片振幅は横線から図中の∇1までを読み取り0.032 mを得た。また図中にΔ2と∇3記した部分を最大複振幅とし、0.094 mと読み取った。それぞれの読み取り値を第7表の「Amp. (m)」と「Amp. p-p (m)」の列に示した。波形の分解能が良くないのでΔ2の部分にはノイズが重なっている可能性があり、MPG1の最大複振幅は過大評価しているかも知れない。なお、同図の時間軸は地震発生時刻(15時34分(JST))を0としている。

第7図に示したW off Kochi(高知西部沖)とKamikawaguchi(上川口)及び第1図に白三角印で示した須崎湾の3点に関しては、河合ほか(2010)の図-5.26に3点の波形をまとめた図が、また個々の振幅の読み取り値は表-5.5に掲載されている。第1波の振幅(片振幅)は同表の読み取り値(正の偏差値)を採用した。最大複振幅は、波形図で位置を確認し、同表の読み取り値から求めた。それぞれの値は第7表の「Amp. (m)」と「Amp. p-p (m)」の列に示した。

室戸沖(MPG1)で観測された第1波及び最大複振幅と、他の3点でのそれらとを比較するため、後者の各振幅を前者のそれで除した値を、第7表の「Ratio-1」に示した。なお「Ratio-2」は高知西部沖の振幅に対する同様の比である。室戸沖に比べると須崎湾では、第1波で13倍弱、

最大複振幅で24倍弱増幅されたことが分かる。2011年東北地方太平洋沖地震では、室戸沖に対し須崎湾のNo.5の増幅度は第1波で13倍、最大複振幅で18倍だったので、第1波はほぼ同じ、最大複振幅はチリ地震津波の方が大きい。本章では2010年チリ地震津波について、須崎湾での増幅度を調べたが、波源の異なる2011年東北地方太平洋沖地震津波による同湾での増幅度と比べて、最大複振幅で3割強の違いはあるものの、オーダーとしてはほぼ同じということがわかった。

## 6. 観測結果は目撃証言と津波仮説をどの程度説明できるか

### 6.1 証言の概要と疑問点およびその検討

1946年南海地震前の海水位変化に関する目撃証言は、四国太平洋沿岸部で70件余あるが、梅田・板場(2014)からそれらを要約すると、1)本震の数日前から、傾斜のある海岸で気付く程度の海水位の変化が目撃された。2)前日午後には変化の大きさが0.2～0.3 mで、繰り返し間隔は30分程度という海水位変化が目撃された。3)高知県宇佐港では本震の4時間前に、須崎湾では1時間前に2～3 mの海水位低下が目撃された。一方で4)海水位の変化はなかった、あるいは気付かなかったという証言は、数日前からも、前日午後から本震直前にかけても数多くある。その数は変化があったという証言と同数近くある。5)本震直前に海水位が上昇したという証言は無い。

上記の1と2の目撃は、小規模な津波が発生していたという仮説の元になったが、3の本震直前に2～3 mもの海水位低下が起こりうるかどうかは大きな疑問であった。また前日までは、海水位変化の振幅も大きくはなかったのに、気付かなかった人がいてもおかしくはないが、直前の大きな変化にも気付かなかった人たちが居たということの説明は難しいように思えた。

2011年東北地方太平洋沖地震津波の須崎湾での観測結果から、水深100 mのところ津波が来れば、須崎湾では最大で8.6倍の増幅が、津波が水深1,507 mと2,308 mに来れば、最大で20倍と21倍の増幅効果が見積もられた。このことから本震の数時間前に目撃された2～3 mの海水位低下は、水深100 mでは0.3～0.4 m程度の、南海トラフに近い水深1,500～2,300 mであれば0.1～0.15 m程度の海水位変化があれば説明出来ることがわかった。ただし、ここでは海水位の低下のみの説明である。

大幅な海水位低下が目撃された一方、4)のように直前においてもそのような異常変化に気付かなかったことについては、海水位が大きく低下した時に帰港した漁師は異常に気付いたが、通常潮位に戻っている時に帰港した者は気付かなかったということも考えられる。スペクトルをとって卓越周期を見たところ、50分、85分という長い周期の波が存在することがわかった。長い周期の

波は、海水位を目撃した時刻に十分長い時間差があったことを意味するので、相反する証言の説明も可能ではある。しかしながら、海水位の上昇が目撃されていないことの説明も含め、証言の全てを津波だけで説明することは難しい。

### 6.2 気象および地殻変動について

2011年3月11日の東北地方太平洋沖地震による津波によっても、安定した天候の時でも、嵐の時も、スペクトルのピークの位置はほぼ同じであった。このことは、本震前に起こった海水位変化は気象による変化である可能性も排除されないことを意味する。前日までの気象に関しては、水路要報(水路局, 1948)の津波編 p.33には紀伊半島から四国にかけての証言が8件記載されているが、本震前の天候はいずれも「どんよりした生暖かい天候であった」という意味の事が記載されている。

数日前からも海岸で塩焼き(製塩)などの作業が行われていたことや、多くの漁船が出漁していたことから、少なくとも荒天ではなかったと思われる。本震当夜については水路要報(水路局, 1948)の津波編 p.10に、足摺岬の清水測候所の記録として「21日00時雲なし快晴、01時雲極く少量快晴、02時、03時、04時共に同じ…」と記されている。従って気象による海水位変化とは考えにくい。

四国太平洋沿岸部における、本震に至るまでの長期的な地殻変動は、梅田・板場(2013)によって示されているが、須崎をはじめ土佐湾の湾奥では本震発生直前までは、隆起が進行していたことが示されている。この隆起分だけ、海水位が低下したように目撃されるので、海水位が上昇したという証言は少なくなることは想像できる。また本震前に小規模な津波が発生していたとすれば、それを引き起こした海底地殻変動も、将来は検討する必要があるだろう。

数日前から小規模な海水位変化が目撃されていることから、小規模な海底地殻変動も数日前から繰り返し起こっていたのではないと思われる。証言数は少ないが、前日には激しい潮流の変化(港では引き潮)も目撃されている。しかしながら揺れを感じたという報告が無いことから、この地殻変動は小さなものであったか、震動を発生させない程度にゆっくりした変動だったのかもしれない。

## 7. まとめ

1946年南海地震前の海水位に関する目撃証言から、梅田・板場(2014)は本震の前に小規模な津波が発生していた可能性を指摘した。目撃証言が小津波によって説明しうるかどうかは、津波の振幅や周期に関して、ある程度定量的なデータが必要であり、目撃証言のあった港湾の1つである高知県須崎湾の7ヶ所において、2010年11月から2012年3月まで、海水位の連続観測を行った。

2011年東北地方太平洋沖地震による津波を観測したことにより、須崎湾内の津波振幅と外洋における他機関のそれらとを比較し、須崎湾内での津波の増幅度の分布を求めた。土佐湾内の水深100 mのところに津波が来れば、最大で8倍強の、南海トラフに近い水深1,500～2,300 mのところからであれば20倍程度増幅されることがわかった。2010年チリ地震津波による増幅効果も補足的に調べたが、2011年東北地方太平洋沖地震の場合と同様、オーダーとしてはほぼ同程度の増幅度であることがわかった。湾内での大きな増幅効果は、本震直前の大幅な海水位低下を説明することができた。しかしながら、水位の上昇に関する証言がないことの説明は津波だけではできない。

周期に関しては、2011年東北地方太平洋沖地震による津波、荒れた天気の際の海水位及び好天時の3つの場合についてスペクトル上で比較した。須崎湾の固有周期と思われる34分付近のスペクトルピークと、それより長い50分付近と85分付近の周期については、3つの場合とも共通したピークが観測された。長い周期の波は、目撃された時刻の違いによって相異なる証言になりうることを指摘した。

本震の前日から当夜の天候は穏やかだったようで、証言による海面変動は気象によるとは考えられない。本震前には揺れ(地震動)に関する証言がないことから、小規模な津波を引き起こしたと思われる海底地殻変動も揺れを感じさせない程度の小さなものか、ゆっくりした変動だったのかも知れない。本論では津波観測を基に証言がどの程度説明できるかを検討したが、津波のみで証言の全て、特に海水位の上昇に関する目撃証言がないこと、の説明はできず、今後は地殻変動に関する定量的な研究も合わせて行う必要がある。

**謝辞：**観測点選定などにご尽力いただいた当時の野見漁協組合長 川崎敏幸氏はじめ、観測実施にあたっては須崎市産業課、同市大谷漁協、国土交通省四国地方整備局高知港湾・空港整備事務所並びに同事務所須崎港出張所にお世話になりました。観測点設置並びに潮位データの提供をいただいた高知県須崎土木事務所と同県土木部河川課に御礼申し上げます。本研究を支援していただいた産総研活断層・火山研究部門の小泉尚嗣元総括研究主幹、同部門地震・地下水研究グループの松本則夫グループ長はじめグループの皆様へ感謝します。匿名査読者と吉岡敏和編集委員のコメントは論文改善に有効でした。感謝します。

## 文 献

海上保安庁海洋情報部(2013) プレート境界域の精密海底地形 四国沖, <http://www1.kaiho.mlit.go.jp/jishin/>

- sokuryo/A2/Bath2DA2.html (2015年4月25日参照)
- 海洋研究開発機構 地震津波海域観測研究開発センター (2010) 2010年チリで発生した地震の解析, <http://www.jamstec.go.jp/donet/j/topics/201002chile/index.html> (2015年9月24日参照)
- 海洋研究開発機構 地震津波海域観測研究開発センター (2011) 2011年東北地方太平洋沖地震の観測と解析, <http://www.jamstec.go.jp/donet/j/topics/201103tohoku/index.html> (2015年4月24日参照)
- 河合弘泰・佐藤 真・永井紀彦・川口浩二(2010) GPS波浪計ネットワークを用いた平成22年(2010年)チリ地震津波の日本沿岸における変形特性の解析. 港湾空港技術研究所報告, 第49巻, 第4号3-7, <http://www.pari.go.jp/search-pdf/vol049-no04.pdf> (2015年9月17日参照)
- 気象庁(2015) 潮位表(須崎), <http://www.data.jma.go.jp/kaiyou/db/tide/suisan/suisan.php> (2015年9月10日参照)
- 森光次男(1995) 我が住家海の底. 海からの警告, 高知県須崎市, 23-42.
- 永井紀彦・里見 茂(2005) 2004年東海道沖地震津波の観測結果. 港湾空港技術研究所資料, No.1096, 1-22 (p.5.表-1) <http://www.pari.go.jp/search-pdf/no1096.pdf> (2015年6月12日参照)
- 日本地図センター (2015) 25000段彩陰影画像(須崎市), [http://net.jmc.or.jp/MF\\_SearchDigitalMap.asp](http://net.jmc.or.jp/MF_SearchDigitalMap.asp) (2015年4月25日参照)
- 水路局(1948) 昭和21年南海大地震調査報告. 水路要報増刊号201号. 津波編10p, 33p, <http://www1.kaiho.mlit.go.jp/KAN5/> (第五管区, 防災・環境保全情報) (2015年5月25日参照)
- 高山知司・平石哲也(1986) 須崎湾における南海地震津波の水理模型実験. 海岸工学講演会論文集, 33, 90-94, [https://www.jstage.jst.go.jp/article/proce1970/33/0/33\\_0\\_90/\\_article/-char/ja/](https://www.jstage.jst.go.jp/article/proce1970/33/0/33_0_90/_article/-char/ja/) (2015年5月16日参照)
- 寺田幸博(2013) GPS海洋ブイを用いた津波早期検知システムの開発. PPT資料, 27p, <http://ictfss.nict.go.jp/yokohama2013/DL/lecture4.pdf> (2015年4月24日参照)
- 梅田康弘・板場智史(2013) 1946年南海地震前の四国太平洋沿岸の上下変動曲線. 地質調査研究報告, 64, 201-211.
- 梅田康弘・板場智史(2014) 1946年南海地震前に四国太平洋沿岸部で目撃された井戸水及び海水位の変化. 地質調査研究報告, 65, 129-144.

( 受 付 : 2015年6月24日 ; 受 理 : 2016年3月4日 )





## Whole rock multiple trace element analyses using fused glass bead by laser ablation-ICP-MS

Toru Yamasaki<sup>1,\*</sup> and Kohei Yamashita<sup>1,2</sup>

Toru Yamasaki and Kohei Yamashita (2016) Whole rock multiple trace element analyses using fused glass bead by laser ablation-ICP-MS. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 67 (1), p. 27–40, 2 figs, 5 tables.

**Abstract:** A simple analytical method for whole rock trace elements covering a mass range of  $^{45}\text{Sc}$ – $^{238}\text{U}$  using laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) with a high-dilution ratio (sample:flux = 1:10) glass bead for X-ray fluorescence spectrometry (XRF) has been established. The reproducibility (shown as relative standard deviation of signal intensities) of analytical results of the Geological Survey of Japan (GSJ) geochemical reference materials was mostly < 30%, except for elements of very low contents. A comparison with the compilation values from literature values and the analytical results of this study show < 30% difference (DIF) for 194 out of 225 elements analyzed from JB-2, JA-1, JR-1, JGb-1 and JG-1a. Results of > 30% DIF were elements of very low contents in most cases. Analytical results of JB-1b obtained in this study were concordant with the literature values. The quantitative values obtained in this study can be used for petrological and geochemical discussions of whole rock trace elements.

**Keywords:** Trace elements, Laser Ablation ICP-MS (LA-ICP-MS), GSJ geochemical reference materials, glass bead, GSJ-Lab

### 1. Introduction

Whole rock chemical composition of geological rock samples is one of the most fundamental and important data for earth science studies. Recent advances in analytical methods and a rapid growth in the use of analytical instruments have enabled easy and precise analysis of whole rock chemical compositions. For major elements, an X-ray fluorescence spectrometry (XRF) is widely used. For trace element analyses, XRF, instrumental neutron activation analysis (INAA), atomic absorption spectrometry (AAS), inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES), and ICP-mass spectrometry (ICP-MS) are available for simultaneous multiple elemental analysis. Among such techniques, both XRF and ICP-MS are widely used in many institutions.

In XRF analysis, low-dilution ratios (1:5 and 1:2) of glass beads (e.g., Kimura and Yamada, 1996; Takahashi and Shuto, 1997; Tanaka and Orihashi, 1997) or pressed powder pellets (e.g., Hattori and Shibata, 1969; Terashima, 1977; Sugisaki *et al.*, 1981; Ogasawara, 1987) have generally been used for trace

element analyses. However, acceptable analytical precision of measurements could not be achieved for geochemical studies because some target samples containing low concentrations for trace elements show low signal intensities. Thus, in general, quantitative analyses of such samples by XRF suffers from limitations. At the same time, XRF analysis also offers an advantage, as it enables the measurement of both major and trace elements using the same instrument. Furthermore, in XRF a single glass bead can be used to measure both the major and trace elements with low-dilution ratios.

Compared with XRF, ICP-MS enables the simultaneous measurement of a large number of multi-elements in ppb- and ppt- orders. Although solution method requiring a few thousandfold dilution of nitric acid following acid digestion of rock samples is the common method used for the whole rock analysis using ICP-MS, the laser ablation (LA) method using glass beads or rock powder pellets has also been recently adopted (e.g., Morrison *et al.*, 1995; Becker and Dietze, 1999; Günther *et al.*, 2001; Eggins, 2003; Orihashi and Hirata, 2003; Kurosawa *et al.*, 2006). Advantages and disadvantages of the solution and

<sup>1</sup> AIST, Geological Survey of Japan, Research Institute of Geology and Geoinformation

<sup>2</sup> Department of Natural History Sciences, Graduate School of Science, Hokkaido University

\*Corresponding author: T. Yamasaki, Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan. Email: t.yamasaki@aist.go.jp

LA methods have been described by Yamasaki *et al.* (2015). In brief, the following are the advantages of the LA method: relative ease of rock analysis, including acid digestion-resistant minerals; reduction of the effect of interference elements due to oxide production from the acid solvent; absence of unavoidable errors on solution making; and no need to closely monitor the contamination owing to direct ablation of samples. Because of these advantages, the LA method can be used to obtain stable data of constant quality without expertise for instrumental operation when the laser ablation settings and instrumental analytical conditions for samples are optimized (e.g., Kimura *et al.*, 1996; Satoh *et al.*, 2001). In particular, since the sample preparation of the LA method is essentially the same as that of XRF, the LA method is a very facile method compared to the solution method, which generally requires highly complicated and time-consuming chemical decomposition processes (often using a strong acid for digestion). In addition, whole rock major and trace elements, including rare-earth elements (REEs), can be measured using a single glass bead with high-dilution ratio for major element analysis.

The shared research facilities of the Geological Survey of Japan, AIST (GSJ-Lab, AIST), is used as a cooperative managing analytical laboratory for common basic analyses in geological studies (e.g., Ogasawara, 2013a,b). For analytical instruments, it is essential that a simple and clear analytical protocol and a hardware system are established for users with various specialties, and such users should understand the precision, accuracy, and limitation of instruments being used. In this paper, we report an analytical method and the precision of whole rock multiple trace element analysis for the mass range  $^{45}\text{Sc}$ – $^{238}\text{U}$  for geological samples using a high-dilution ratio (sample:flux = 1:10) glass bead with LA-ICP-MS in GSJ-Lab, AIST. This study aimed to establish a multipurpose and the simplest protocol to analyze as many elements as possible that can be used for geological discussions.

## 2. Experimental

### 2.1 Instrumentation and operating conditions

Instruments and operating conditions used in this study are shown in Table 1. The LA-ICP-MS system at the GSJ Lab consisted of a New Wave Research NWR213 LA system coupled to an Agilent 7700 x quadrupole ICP-MS. The LA system consisted of a Nd:YAG laser that generated an output wavelength of 213 nm and a maximum pulse energy (fluence) of  $> 30 \text{ J cm}^{-2}$ . Detailed information about the instrument is given in Yamasaki *et al.* (2015). The large sample chamber allowed nine glass beads, including the calibration reference material, to be loaded and analyzed in a single uninterrupted session.

Table 1 LA-ICP-MS operating parameters.

<b>Laser</b>	New Wave NWR213 Nd:YAG Laser
Wavelength	213 nm
Maximum pulse energy	$> 30 \text{ J cm}^{-2}$ (Fluence)
Repetition rate	10 Hz
Spot size	100 $\mu\text{m}$
Raster speed	55 $\mu\text{m sec}^{-1}$
<b>ICP-MS</b>	Agilent 7700x
Forward power	1,550 W
Nebuliser gas flow	1.03 $\text{L min}^{-1}$ (Ar)
Plasma gas flow	15 $\text{L min}^{-1}$
Cones	Ni sample cone Ni skimmer cone
Scanning mode	peak jump
Detector mode	pulse-counting/analog-counting automatic switching mode

Flow rates of the He carrier gas were chosen as  $0.5 \text{ L min}^{-1}$  following the results of Yamasaki *et al.* (2015). Prior to analysis, the LA-ICP-MS system was calibrated using NIST613 reference glass for high sensitivity over a large mass range and low production rate of oxides. The production rate of oxide in this study was monitored using  $^{248}\text{ThO}$  ( $^{232}\text{Th}^{16}\text{O}$ )/ $^{232}\text{Th}$  and was maintained below 0.5 %. Other potentially interfering oxides were assumed to be negligible compared with the relative ease of production of Th oxide (e.g., Leichte *et al.*, 1987; Orihashi and Hirata, 2003; Kon *et al.*, 2011).

Laser settings were used under the following conditions of stable and the highest intensity from glass bead samples: a spot size of 100  $\mu\text{m}$  and a laser emission repetition rate of 10 Hz. Raster ablation (55  $\mu\text{m/s}$ ) was adopted, which provides a stable signal intensity profile and minimizes elemental fractionation, compared to when spot ablation was used. The laser energy was fixed at 60 % (fluence *ca.*  $20 \text{ J cm}^{-2}$ ), unless otherwise specified.

### 2.2 Analytical elements, standard, and data reduction

The same analytical elements were used as those in the full elemental set of Yamasaki *et al.* (2015), and 100 sweeps of 45 elements from  $^{45}\text{Sc}$  to  $^{238}\text{U}$  with dwell times shown in Table 2 were replicated three times in the peak hopping and spectrum modes. The acquisition time on ICP-MS was *ca.* 40 s, and the total time for one analysis was *ca.* 85 s, including 10 s for both the shuttered laser warm-up and laser stabilization. After completing the ablation, signal intensities returned to background levels after approximately 25 s (Yamasaki *et al.*, 2015). All signal intensities were corrected with respect to the background signal obtained from the measurement of a gas blank for 40 s prior to initiating the calibration standard and unknown measurements. The internal standard  $^{42}\text{Ca}$  was used for all the measurements in

Table 2 Analytical elements, mass number and dwell time per element.

Element	Mass number	Dwell Time (sec.)
Ca	42	0.05
Sc	45	0.3
Ti	47	0.3
V	51	0.3
Cr	53	0.3
Mn	55	0.1
Co	59	0.25
Ni	60	0.3
Cu	63	0.25
Zn	66	0.25
Ga	69	0.25
Ge	72	0.1
As	75	0.25
Rb	85	0.25
Sr	88	0.25
Y	89	0.25
Zr	90	0.25
Nb	93	0.25
Mo	95	0.25
Cd	111	0.4
Sn	118	0.25
Sb	121	0.25
Cs	133	0.1
Ba	137	0.4
La	139	0.25
Ce	140	0.25
Pr	141	0.25
Nd	146	0.25
Sm	147	0.25
Eu	153	0.25
Gd	157	0.3
Tb	159	0.25
Dy	163	0.4
Ho	165	0.25
Er	166	0.4
Tm	169	0.3
Yb	172	0.3
Lu	175	0.3
Hf	178	0.3
Ta	181	0.3
W	182	0.3
Tl	205	0.3
Pb	208	0.3
Bi	209	0.3
Th	232	0.3
U	238	0.3

this study. A pulse-counting/analog automatic switching mode was adopted, and as a result, all measurements were carried out using the pulse-counting mode. It is noted that the counting mode would be automatically switched to the analog mode in the case of unknown analyses, depending on the concentration of an element. In such case, a careful optimization of the pulse-counting/analog factor (P/A factor) would be needed (Kon *et al.*, 2011).

The GSJ geochemical reference materials were used as the external calibration standard materials. The use of a natural reference material offers following several advantages over synthetic external calibration standard. 1) The matrix effect can be corrected by using reference materials that have a

similar matrix to that of the samples. 2) A simple, equivalent, and reproducible preparation procedure for both samples and standards can be realized (Eggs *et al.*, 1997). It is suggested that the compilation values of the GSJ geochemical reference materials (e.g., Imai *et al.*, 1995) potentially included low-quality data due to the statistical calculation of the data from many institutions (e.g., Goto and Tatsumi, 1991). Thus, using the compilation value is not the best choice for a standard value for a calibration line method such as sensitive trace element analysis by ICP-MS. In this study, we chose values of external calibration standard ensuring that the analytical data were obtained by an externally quantitative method such as standard solution or isotope dilution method, or based on such methods, and the data were obtained from a single institution. Using such values enables an objective evaluation of reference materials.

Kon *et al.* (2011) reported an analytical method using a glass bead of the GSJ reference materials with a sample to flux ratio of 1:10 using a multi-point calibration line method. However, single-point calibration line method is rather common in LA-ICP-MS with, for example, NIST reference materials, and the use of the GSJ reference materials as an external calibration standard has already been established in solution method (Awaji *et al.*, 2006). If the accuracy could be made sufficient for use in geochemical and petrological discussions, then the single-point calibration line method offers great advantages in terms of the feasibility of the evaluation of the GSJ reference materials prepared by users for monitoring analytical quality; most importantly, it is a very simple method that fits the GSJ-Lab's purpose. However, calibration line method using a glass bead inevitably suffers from an effect of elements contained in the flux. Thus, we adopted a two-point calibration method, in order to compensate the effect of flux. Detailed evaluation of calibration line method and the effects of the elements in the flux have been discussed later.

Based on above considerations, the GSJ geochemical reference materials JP-1 and JB-3 were used as the external calibration standard materials. The use of the JB-3 standard enables a simple simultaneous multi-elemental analysis, because it contains most elements in high concentration. In this study, we used the concentration data for JP-1 and JB-3 as follows: for Ca, Sc, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Cs, Ba, lanthanides, Pb, Th, and U: Makishima and Nakamura (2006); for Zr, Nb, Hf, and Ta: Makishima *et al.* (1999); for Mo, Sb, and W: Makishima and Nakamura (1999); for Cd, In, Tl, and Bi: Makishima *et al.* (2011); for Ti: Makishima and Nakamura (2000); for Cr: Makishima *et al.* (2002); and for Ge, As, and Sn: Imai *et al.* (1995). Although we tentatively used values from Imai *et al.* (1995) for Ge, As, and Sn due to lack of appropriate values, it should be noted that these data do not have the same quality or

meaning as the external calibration values compared to other values from literatures by Makishima and co-workers. Instead of JB-3, JB-2 and JA-1 can also be used as calibration standard materials.

The glass beads were prepared by essentially the same method used by Yamasaki (2014). The flux ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ : MERK Co. Ltd., Spectromelt A10, #10783) was ignited at  $700^\circ\text{C}$  for 2 h prior to weighing, and cooled in a desiccator. Reference materials in the powder form were weighed in a ceramic crucible and ignited in a muffle furnace at  $900^\circ\text{C}$  for 2 h. The glass beads were made by mixing 0.5 g of reference material powder with 5.0 g of lithium tetraborate flux (sample:flux = 1:10). The mixture was put into a platinum crucible (95 % Pt-5% Au alloy) and two drops of aqueous lithium bromide solution ( $\text{LiBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{H}_2\text{O}$  = 1:1) were added as an exfoliation agent. Fusing and agitation were carried out with an automated high frequency bead sampler (Tokyo Kagaku Co. Ltd. TK-4500); 120 s pre-fusion ( $\sim 1,070^\circ\text{C}$ ), 180 s fusion ( $\sim 1,070^\circ\text{C}$ ), and 180 s agitation.

Data reduction was conducted using MassHunter Workstation software installed with the Agilent 7700 x. Calibration lines were calculated with the calibration standard, and a series of data reduction, which involved subtraction of the gas blank intensity and calculation of the concentration after normalization using the internal standard element, was performed with the MassHunter software. The signal count rate, concentration, and relative standard deviation (RSD) of the signal intensity for each element were reported as standard form. The concentration, signal intensity rate, and type of detectors for each element and each scan could also be confirmed and exported.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Effect of elements contained in the flux and exfoliation agent

Since flux-mixed glass beads were used for analyses, elements contained in the flux and exfoliation agent (collectively referred as the “flux blank” hereafter) were included in the analytical results. In order to compensate this effect, several theoretically possible methods can be considered: 1) a one-point calibration line method using a flux blank as the origin (original point), 2) subtracting the signal intensities of a flux blank (including gas blank intensity) from all the calibration standards and unknown analytical samples, and 3) a two (or more)-point calibration line method using calibration standard glass beads made by using the same procedures with unknown analytical samples (e.g., Kon *et al.*, 2011). To examine these methods, signal intensities of the gas blank and flux blank (including gas blank) are shown in Table 3.

Net signal intensities of the flux blank have been shown as the

number that remains after the subtraction of gas blank intensities from gas + flux blank intensities (Net Flux Blk in Table 3). These numbers (in counts per second, CPS) were several dozen to more than a hundred times the gas blank intensities. In addition, the contribution ratio of net flux blank intensities to the JB-3 calibration standard (Flux Blk/JB-3 in Table 3) were  $> 20\%$  for Cr, Ni, Zn, As, Mo, Cd, Sn, Sb, W, Tl, Pb, Bi, Th and U, although many elements were within the RSD of the signal intensity of JB-3 (Table 3).

Because gas blank intensities are subtracted from both calibration standard and unknown analytical samples, counts of the net flux blank intensities (Net Flux Blk shown in Table 3) were included in the corresponding signal intensities. It should be noted that the effective meaning of the Net Flux Blk in the standard and unknown samples depend on the concentration of the internal standard element ( $^{42}\text{Ca}$ ) and elements in each sample. In other words, the effective meaning of the Net Flux Blk varied with concentration of analytical elements in samples. Therefore, it is impossible to subtract uniform value as concentration from samples. In addition, the concentration of the flux blank intensities was always almost zero after normalizing the internal standard element ( $^{42}\text{Ca}$ ), irrespective of the signal intensities. The reason is as follows: (1) Concentration of various analytical elements was calculated from ratio of signal intensities between objective element and internal standard element, using content of internal standard element. (2) Since Ca content of flux blank is zero, concentration of analytical elements in the flux blank was also zero. Therefore, flux blank is not able to use as the origin as above first method. The second method involving the subtraction of flux blank signal intensities from the calibration standard and unknown analytical samples requires analysis of the flux blank as a background for every sample. This frequent analysis of the flux blank causes a high background due to contamination of the instrument and would cause long-term damage of the instrument. In addition, in cases of samples with a smaller signal/background (= flux blank) ratio, signal intensities are frequently smaller than the background intensities due to elevation of background-level. Therefore, it is concluded that the multi-point calibration method is the appropriate calibration method for this study.

Kon *et al.* (2011) made regression lines of 33 trace elements using glass beads of 12 GSJ geochemical reference materials, and the results show good linear correlation between the signal intensity and concentration, except for low-concentration Ga and As. The dispersion in low-concentration Ga and As was probably due to the reliability of their reference values rather than effect of flux blank, because those values in Imai *et al.* (1995) have been classified as “preferable values”. Therefore, we adopted the simplest, two-point calibration line method in this study. JP-1 was intended as a lower-concentration calibration standard



Table 3 Counts (CPS) for gas blank, flux blank and calibration standard (JB-3).

Mass Number	Element	Gas Blk	Gas + Flux Blk	Net Flux Blk	JB-3		Flux Blk/JB-3
		Count (CPS)	Count (CPS)	Count (CPS)	Count (CPS)	RSD (%)	Count ratio (%)
45	Sc	762.24	1586.74	824.50	24744.77	5.5	3.2
47	Ti	53.33	301.11	247.78	315525.25	3.3	0.1
51	V	63.33	7628.35	7565.02	270355.59	0.8	2.7
53	Cr	114.44	1373.39	1258.95	4658.39	5.5	21.3
55	Mn	4987.39	22457.81	17470.41	1180060.04	20.0	1.5
59	Co	13.33	1358.77	1345.43	23347.24	0.8	5.4
60	Ni	328.89	3218.08	2889.19	6265.55	1.0	31.6
63	Cu	138.67	9637.32	9498.65	57850.70	10.7	14.1
66	Zn	93.33	2915.81	2822.48	5484.85	4.6	34.0
69	Ga	20.00	492.02	472.02	10966.09	4.9	4.1
72	Ge	156.67	220.00	63.33	610.01	10.2	9.4
75	As	40.00	110.67	70.67	132.00	13.9	34.9
85	Rb	497.34	1305.42	808.07	9031.68	2.0	8.2
88	Sr	1.33	3657.87	3656.53	353678.09	2.6	1.0
89	Y	0.00	252.01	252.01	24621.40	1.2	1.0
90	Zr	2.67	461.34	458.68	48196.10	1.7	0.9
93	Nb	1.33	201.34	200.01	1982.78	7.1	9.2
95	Mo	2.67	157.34	154.67	182.67	17.7	45.9
111	Cd	5.83	26.67	20.83	16.67	31.2	55.6
118	Sn	104.00	2034.83	1930.83	405.34	9.7	82.6
121	Sb	18.67	522.68	504.02	62.67	20.5	88.9
133	Cs	2836.92	3567.06	730.14	5150.79	1.9	12.4
137	Ba	1.67	746.75	745.09	31066.31	3.4	2.3
139	La	0.00	682.68	682.68	9722.85	4.2	6.6
140	Ce	1.33	1260.17	1258.84	24162.82	4.0	5.0
141	Pr	1.33	114.67	113.34	4215.20	10.6	2.6
146	Nd	0.00	37.33	37.33	3591.06	3.7	1.0
147	Sm	2.67	17.33	14.67	826.69	8.0	1.7
153	Eu	0.00	52.00	52.00	920.03	7.2	5.3
157	Gd	0.00	6.67	6.67	1050.03	10.8	0.6
159	Tb	0.00	129.34	129.34	1032.03	8.9	11.1
163	Dy	0.83	22.50	21.67	1498.40	0.8	1.4
165	Ho	0.00	116.00	116.00	1289.38	8.7	8.3
166	Er	0.00	30.00	30.00	1201.71	3.5	2.4
169	Tm	0.00	75.56	75.56	514.45	7.7	12.8
172	Yb	1.11	31.11	30.00	754.47	8.9	3.8
175	Lu	1.11	106.67	105.56	456.67	9.5	18.8
178	Hf	1.11	16.67	15.56	1133.38	9.5	1.4
181	Ta	0.00	37.78	37.78	194.45	6.9	16.3
182	W	4.44	453.35	448.90	561.12	4.3	44.4
205	Tl	3.33	48.89	45.55	12.22	68.7	78.8
208	Pb	110.00	3277.13	3167.13	3331.47	5.1	48.7
209	Bi	13.33	188.89	175.56	35.55	44.3	83.2
232	Th	0.00	211221.98	211221.98	1390.07	12.3	99.3
238	U	3.33	130.01	126.67	496.68	23.9	20.3
42	Ca ( ISTD )	22954.58	23682.14	727.56	323284.83	4.98	0.2

Blk, RSD, CPS and ISTD denote blank, relative standard deviation, counts per second, and internal standard, respectively.

except for Ni and Co, and the concentrations of JP-1 were nearly equal to the flux blank-level in most of the elements. The concentrations of Ni and Co of JP-1 correspond to the higher concentrations of the calibration lines. In the case of two-point calibration line method using JP-1 as the lower-content calibration standard, sometimes signal intensity of an unknown analytical sample with lower concentrations becomes lower than that of the background. The major cause of this phenomenon was the propagation of errors, depending on the analytical precision of JP-1. If the effect of the flux blank was negligible, calibration lines without the low concentration calibration standard (JP-1) result in the reduction of such error propagation. For example,

the contribution ratio of the flux blank to the signal intensity of JB-3 (including flux blank) is lower than the RSD of the signal intensity for some elements (Table 3). In these cases, the effect of the signal intensity of the flux blank is virtually negligible or indistinguishable from the errors of the signal counting of a one-point calibration of JB-3. Therefore, in cases where the use of the two-point calibration method caused low concentration/signal intensity, the one-point calibration method for elements with a smaller contribution of the flux blank could be adopted.

### 3.2 Sensitivity and detection limits

Analytical results, sensitivity, and lower limits of detection

(DL) of JB-2, JA-1, JR-1, JGb-1, and JG-1a obtained by five replicate analyses using JP-1 and JB-3 as external calibration standard are shown in Table 4. The sensitivity and DL were the average values calculated in each run following the method of Longerich *et al.* (1996).

Only Tl for JB-2 was lower than the values of DL, but Tl in the other reference materials were higher than DL. On the other hand, the amount of Tl in JG-1a was not determined due to a small signal/background ratio. A lower concentration and corresponding lower signal intensities in individual samples would be the main cause for the results under the DL or no detection. As emphasized in Longerich *et al.* (1996), it is necessary that the sensitivity and DL should be calculated sample by sample, and thus we have not specified the absolute values of sensitivity and DL for this method and instrument.

### 3.3 Analytical precisions and comparison to compilation values

As described above, results of five times replicate analyses of JB-2, JA-1, JR-1, JGb-1, and JG-1a using JP-1 and JB-3 as the external calibration standard are shown in Table 4. Analyses of JR-1 were carried out using 70% of the laser energy (fluence  $\sim 35 \text{ J cm}^{-2}$ ), which gave stable high-signal intensity. Averaged values of replicate analyses, difference (absolute values, DIF, and percentages of absolute values to quantitative values, DIF%) between the analytical results and the compilation values from Imai *et al.* (1995), standard deviation (SD), and RSD of the replicate analyses are also shown. The results for the calibration blank measured before each five replicate analyses are shown as a typical background count because the background drifts during the replicate analyses. Reproducibility as precision and DIF % are also shown in Fig. 1 and summarized in Table 5.

Analytical precision was evaluated by reproducibility of five times replicate analyses of GSJ geochemical reference materials. Reproducibility shown by RSD were mostly  $< 30\%$ , except for Cd, Sn, Ta, Tl and Bi in JB-2; Tl and Bi in JA-1; Cr, Ni and Cd in JR-1; Ge, Mo, Cd, Sb, Cs, Bi and U in JGb-1; Bi in JG-1a (Table 4 and Table 5A and Fig.1). The amount of Tl in JG-1a was not determined. Elements with  $> 30\%$  RSD for all samples are not observed; thus, it is regarded that the RSD essentially depends on the concentration and/or signal intensity of the sample.

A comparison with the compilation values from Imai *et al.* (1995) and the analytical results of this study were shown as DIFs. Using the compilation values by Imai *et al.* (1995) enables the comparison of the quality of the analytical results with that of an instrument in other institutions. Results of DIFs are summarized in Table 5B. DIFs were  $< 30\%$  for 194 out of 225 elements and  $> 30\%$  for 31 elements (Table 4 and Table 5B and Fig. 1). Elements with DIF  $> 40\%$  in more than two samples

were as follows: Ni in JA-1 and JR-1; Cu and Cd, in JR-1 and JG-1a; Sb in JA-1 and JG-1a; W in JB-2, JA-1, and JR-1; Tl in JA-1, JR-1 and JGb-1; and Bi in JB-2, JR-1 and JG-1a (Table 4). For many of these values, however, the compilation values were less reliable because they were reported as the “preferable values” in Imai *et al.* (1995). Thus, these data have not been discussed here. As a result, elements with DIF  $> 40\%$  in more than two samples were only Cu in JR-1 and JG-1a (Table 4). Since precisions of both analytical results were acceptable, cause of this difference is unclear. One of the possibilities is difference in values of calibration standards and compilation values. Contents of Cu in JP-1 and JB-3 were 4.25 ppm and 179 ppm respectively in Makishima and Nakamura (2006), instead of 6.72 ppm and 194 ppm in Imai *et al.* (1995). This difference in Cu content, particularly for JP-1, could be result in difference between analytical results and compilation values within the range of 3 to 6 ppm.

In summary, elements with concentrations of DIF  $< 30\%$  could be used as quantitative results for geochemical and petrological discussions. The precision and DIFs were at the same level as other instruments/institutions (e.g., Orihashi and Hirata, 2003; Shindo *et al.*, 2009; Kon *et al.*, 2011; Nakano *et al.*, 2012). In the case of unknown analyses, the reliability of quantitative values could be evaluated from the RSD in signal count rates and quantitative values, and estimated DL.

### 3.4 Application

Quantitative analytical results, sensitivity, and DL of five replicate analyses of JB-1b using this method are shown in Table 4. The DL and sensitivity were calculated according to the widely used method reported by Longerich *et al.* (1996). It is assumed that the users of XRF in the GSJ-Lab used JB-1b as a quality-monitor sample; such a sample could be used in LA-ICP-MS analyses for the same purpose. Thus, this result could be used for comparing the analytical results of JB-1b glass beads prepared by each user. Note, however, the quantitative values of some elements were under the DL, and the reliability of the quantitative results for some elements with very low concentrations, even values higher than the DL, requires careful evaluation, as mentioned above.

The multiple trace element pattern normalized by N-MORB (Sun and McDonough, 1989) is shown in Fig. 2. The pattern calculated from the values of Kon *et al.* (2011) is also shown for comparison. Although analytical errors are shown in Fig. 2, all errors were within the symbols except for Cs. The result of this study agrees well with the quantitative values of Kon *et al.* (2011), and the quantitative values of this method are of acceptable quality for discussion on geochemical and petrological studies using multi-element patterns.

Table 4 Replicate analyses (N=5) of GSJ geochemical reference materials and comparison with reference values.

Element	JB-2										JA-1									
	B.G. (cps)	Av. ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	R.V. ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	DIF ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	DIF% (%)	S.D. (1s) ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	RSD (%)	Sensitivity (cps/ $\mu\text{g g}^{-1}$ )	DL ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	DL ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	B.G. (cps)	Av. ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	R.V. ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	DIF ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	DIF% (%)	S.D. (1s) ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	RSD (%)	Sensitivity (cps/ $\mu\text{g g}^{-1}$ )	DL ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	
Sc	475.6	53.9	53.5	0.4	0.8	1.3	2.3	804	0.0011	0.0010	29.4	28.5	0.9	3.2	0.8	2.9	887	0.0010	0.0010	
Ti	433	7091	7097	6	0.1	98	1.4	33	0.00264	0.00174	5031	5132	102	2.0	62	1.2	37	0.00174	0.00174	
V	16.7	577	575	2	0.4	12	2.1	761	0.00009	0.00012	105	105	0	0.1	3	2.4	876	0.00012	0.00012	
Cr	67.8	18.2	28.1	9.9	35.2	1.1	5.9	112	0.00173	0.00710	8.7	7.83	0.9	11.6	0.6	7.1	64	0.00710	0.00710	
Mn	1360.1	1727	1679	48	2.9	142	7.3	941	0.00014	0.00014	1244	1224	20	1.6	34	2.7	1056	0.00014	0.00014	
Co	5.3	36.8	38.0	1.2	3.0	0.8	2.1	499	0.00015	0.00015	11.0	12.3	1.3	10.5	0.7	6.8	561	0.00033	0.00033	
Ni	183.3	16.40	16.6	0.20	1.2	1.27	7.7	112	0.00150	0.00240	5.54	3.49	2.05	58.6	0.26	4.6	123	0.00240	0.00240	
Cu	108.0	206	225	19	8.6	33	16.3	264	0.00061	0.00051	41	43	2	5.6	3	8.3	477	0.00051	0.00051	
Zn	57.3	112.5	108	4.5	4.2	3.0	2.6	48	0.00234	0.00334	95.8	90.9	4.9	5.4	3.2	3.3	39	0.00334	0.00334	
Ga	10.7	17.6	17	0.6	3.5	0.4	2.2	531	0.00022	0.00027	18.2	16.7	1.5	9.2	0.8	4.6	617	0.00027	0.00027	
Ge	200.0	0.99	1.35	0.36	26.9	0.50	28.5	323	0.00330	0.00175	1.10	1.33	0.23	17.2	0.08	7.5	331	0.00175	0.00175	
As	16.0	2.32	2.87	0.55	19.1	0.43	11.2	67	0.01043	0.00831	2.34	2.78	0.44	16.0	0.15	6.6	64	0.00831	0.00831	
Rb	56.0	6.24	7.37	1.13	15.3	0.16	2.5	515	0.00029	0.00016	10.86	12.3	1.44	11.7	0.52	4.8	581	0.00016	0.00016	
Sr	0.0	185	178	7	3.8	2	1.2	830	0.00010	0.00012	262	263	1	0.2	3	1.3	746	0.00012	0.00012	
Y	0.0	20.9	24.9	4.0	16.1	0.5	2.3	865	0.00011	0.00008	25.5	30.6	5.1	16.5	0.8	3.3	1208	0.00008	0.00008	
Zr	1.3	45.3	51.2	5.9	11.5	0.9	2.0	426	0.00021	0.00019	80.2	88.3	8.1	9.2	2.9	3.7	593	0.00019	0.00019	
Nb	2.7	0.63	1.58	0.95	60.1	0.15	23.0	823	0.00103	0.00041	1.25	1.85	0.60	32.3	0.15	11.9	896	0.00041	0.00041	
Mo	2.7	1.06	1.08	0.02	1.4	0.10	9.3	123	0.00443	0.00195	1.78	1.59	0.19	11.8	0.08	4.6	193	0.00195	0.00195	
Cd	10.0	0.12	0.14	0.02	17.4	0.09	48.5	44	0.04476	0.03462	0.82	1.16	0.34	29.5	0.24	29.3	389	0.03462	0.03462	
Sn	110.7	0.61	0.95	0.34	36.2	2.10	68.7	443	0.00089	0.00108	0.82	1.16	0.34	29.5	0.24	29.3	389	0.00108	0.00108	
Sb	28.0	0.247	0.25	0.003	1.1	0.047	19.0	537	0.0268	0.0111	0.124	0.22	0.096	43.7	0.018	14.2	817	0.0111	0.0111	
Cs	506.7	0.858	0.85	0.008	0.9	0.315	22.3	846	0.00067	0.00095	0.743	0.62	0.123	19.9	0.117	15.8	892	0.00095	0.00095	
Ba	0.0	221	222	1	0.3	4	2.0	114	0.00062	0.00097	311	311	0	0.1	6	2.0	131	0.00097	0.00097	
La	4.0	2.19	2.35	0.16	6.7	0.10	4.5	909	0.00020	0.00020	4.85	5.24	0.39	7.5	0.15	3.1	1188	0.00020	0.00020	
Ce	1.3	6.4	6.76	0.4	5.6	0.2	3.4	831	0.00009	0.00009	13.4	13.3	0.1	0.5	0.3	2.4	1117	0.00009	0.00009	
Pr	1.3	1.11	1.01	0.10	10.3	0.08	6.8	951	0.00020	0.00022	2.06	1.71	0.35	20.3	0.08	3.7	1070	0.00022	0.00022	
Nd	1.3	6.5	6.63	0.1	1.9	0.4	6.1	159	0.00127	0.00074	11.4	10.9	0.5	4.3	0.6	5.2	215	0.00074	0.00074	
Sm	4.0	2.29	2.31	0.02	0.9	0.21	9.4	138	0.00351	0.00240	3.67	3.52	0.15	4.2	0.20	5.3	147	0.00240	0.00240	
Eu	5.3	0.8	0.86	0.0	1.9	0.0	4.0	495	0.00062	0.00051	1.1	1.2	0.1	9.9	0.1	5.7	708	0.00051	0.00051	
Gd	1.1	3.27	3.28	0.01	0.3	0.21	6.5	167	0.00222	0.00211	4.42	4.36	0.06	1.4	0.19	4.2	146	0.00211	0.00211	
Tb	0.0	0.600	0.6	0.000	0.1	0.017	3.2	1105	0.00019	0.00018	0.775	0.75	0.025	3.3	0.025	3.3	1230	0.00018	0.00018	
Dy	1.7	3.96	3.73	0.23	6.2	0.09	2.0	274	0.00054	0.00068	4.62	4.55	0.07	1.5	0.20	4.4	249	0.00068	0.00068	
Ho	0.0	0.84	0.75	0.09	11.9	0.02	2.9	889	0.00024	0.00027	1.00	0.95	0.05	5.5	0.06	6.4	962	0.00027	0.00027	
Er	2.5	2.72	2.6	0.12	4.8	0.12	4.6	288	0.00075	0.00066	2.96	3.04	0.08	2.8	0.12	4.0	342	0.00066	0.00066	
Tm	0.0	0.39	0.41	0.02	5.3	0.03	8.1	859	0.00043	0.00026	0.45	0.47	0.02	3.9	0.04	8.3	1217	0.00026	0.00026	
Yb	1.1	2.68	2.62	0.06	2.1	0.10	3.7	192	0.00132	0.00088	3.07	3.03	0.04	1.3	0.14	4.6	268	0.00088	0.00088	
Lu	2.2	0.396	0.4	0.004	1.0	0.019	5.0	1023	0.00024	0.00025	0.450	0.47	0.020	4.4	0.021	4.6	1205	0.00025	0.00025	
Hf	3.3	1.24	1.49	0.25	16.6	0.14	11.8	372	0.00116	0.00091	2.29	2.42	0.13	5.2	0.21	9.4	392	0.00091	0.00091	
Ta	1.1	0.071	0.13	0.059	45.6	0.027	37.6	843	0.00106	0.00062	0.114	0.13	0.016	12.6	0.011	9.4	1021	0.00062	0.00062	
W	1.1	0.807	0.26	0.547	210.4	0.181	4.4	1875	0.00007	0.00197	0.740	0.34	0.400	117.5	0.068	9.2	345	0.00197	0.00197	
Tl	4.4	0.028	0.042	0.014	32.5	0.216	76.2	118	0.12471	0.01484	0.201	0.13	0.071	55.0	0.088	43.7	26	0.12484	0.12484	
Pb	127.8	5.52	5.36	0.16	2.9	0.41	7.5	402	0.00059	0.00048	6.25	6.55	0.30	4.6	0.42	6.7	444	0.00048	0.00048	
Bi	5.6	0.319	0.033	0.286	866.4	0.143	44.9	151	0.00523	0.00738	0.117	0.091	0.026	28.0	0.202	173.6	511	0.00738	0.00738	
Th	2.2	0.29	0.35	0.06	18.4	0.03	10.4	607	0.00062	0.00049	0.75	0.82	0.07	8.5	0.06	7.7	939	0.00049	0.00049	
U	1.1	0.17	0.18	0.01	7.7	0.01	3.9	709	0.00137	0.00040	0.35	0.34	0.01	1.9	0.03	7.4	845	0.00040	0.00040	

B.G.: typical background, n.d.: not determined, RV: reference value of Imai *et al.* (1995), AV: averaged value of analytical result, DIF: difference from reference value, DIF%: percentage of DIF against RV, SD: standard deviation of analytical values, RSD: relative standard deviation of analytical values, DL: lower limit of detection. \*Values shown by *italic* are below the lower limits of detection.

Table 4 Continued.

Element	JR-1							JGb-1								
	Av. ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	R.V. ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	DIF ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	DIF% (%)	S.D. (1s) ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	RSD (%)	Sensitivity (cps/ $\mu\text{g g}^{-1}$ )	DL ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Av. ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	R.V. ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	DIF ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	DIF% (%)	S.D. (1s) ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	RSD (%)	Sensitivity (cps/ $\mu\text{g g}^{-1}$ )	DL ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Sc	5.5	5.1	0.4	8.8	0.1	2.5	1693	0.00010	36.2	35.8	0.4	1.2	1.0	2.6	574	0.00018
Ti	618	669	51	7.6	11	1.8	116	0.00075	9641	9667	27	0.3	246	2.6	33	0.00319
V	6	7	1	12.0	0	2.4	2680	0.00004	649	635	14	2.2	15	2.3	597	0.00015
Cr	9.4	2.8	6.6	232.7	3.7	39.0	177	0.00405	53.9	57.8	3.9	6.7	0.9	1.7	63	0.00234
Mn	846	777	68	8.8	21	2.5	1919	0.00013	1469	1475	6	0.4	84	5.7	711	0.00043
Co	1.0	0.8	0.2	19.3	0.2	24.5	1549	0.00027	57.4	60.1	2.7	4.5	1.1	1.9	540	0.00015
Ni	3.53	1.67	1.86	111.2	1.24	124.1	1302	0.00286	27.06	25.4	1.66	6.5	1.02	3.8	114	0.00174
Cu	6	3	3	121.6	2	26.9	1976	0.00016	63	85.7	23	26.6	9	14.1	331	0.00070
Zn	35.1	30.6	4.5	14.6	1.4	3.9	150	0.00058	108.1	109.0	0.9	0.8	6.7	6.2	39	0.00388
Ga	19.0	16.1	2.9	18.1	0.1	0.7	1613	0.00007	18.2	17.9	0.3	1.5	0.7	3.8	440	0.00028
Ge	2.59	1.88	0.71	37.8	0.14	5.4	479	0.00102	1.13	1.01	0.12	12.1	0.53	47.1	175	0.01497
As	17.30	16.30	1.00	6.1	0.69	4.0	133	0.00161	1.02	1.09	0.07	6.8	0.26	25.7	57	0.01074
Rb	269.04	257.00	12.04	4.7	2.66	1.0	1809	0.00003	6.29	6.87	0.58	8.4	1.46	23.3	535	0.00111
Sr	28	29	1	4.8	1	3.2	2099	0.00010	334	327	7	2.2	11	3.3	717	0.00010
Y	35.7	45.1	9.4	20.9	0.8	2.3	3370	0.00002	9.2	10.4	1.2	11.7	0.3	3.6	863	0.00013
Zr	87.7	99.9	12.2	12.2	1.7	1.9	1638	0.00004	29.1	32.8	3.7	11.2	1.4	4.7	429	0.00020
Nb	13.25	15.20	1.95	12.8	0.22	1.7	2436	0.00009	2.15	3.34	1.19	35.6	0.09	4.3	748	0.00030
Mo	2.89	3.25	0.36	11.2	0.11	3.9	492	0.00037	0.51	0.59	0.08	13.2	0.31	60.2	125	0.00810
Cd	0.04	0.03	0.01	47.7	0.02	50.5	253	0.01208	0.07	0.087	0.02	20.6	0.12	35.1	80	0.04765
Sn	2.92	2.86	0.06	1.9	0.17	5.8	1025	0.00009	0.56	0.48	0.08	16.8	0.12	20.6	403	0.00139
Sb	1.060	1.190	0.130	10.9	0.129	12.2	1243	0.00021	0.093	0.085	0.008	9.6	0.058	61.7	851	0.00219
Cs	24.757	20.800	3.957	19.0	0.649	2.6	2262	0.00004	0.443	0.26	0.183	70.5	0.133	30.1	1578	0.00051
Ba	47	50	3	5.9	3	5.5	313	0.00072	64	64.3	0	0.5	1	2.3	108	0.00128
La	17.60	19.70	2.10	10.6	0.38	2.2	3608	0.00002	3.58	3.6	0.02	0.4	0.17	4.7	826	0.00028
Ce	45.4	47.2	1.8	3.7	0.8	1.8	3419	0.00002	8.4	8.17	0.2	2.3	0.1	1.4	801	0.00026
Pr	5.46	5.58	0.12	2.1	0.11	2.1	4099	0.00002	1.12	1.13	0.01	1.2	0.06	5.5	941	0.00034
Nd	21.8	23.3	1.5	6.3	0.4	2.0	715	0.00009	5.6	5.47	0.1	1.9	0.3	5.0	153	0.00172
Sm	5.78	6.03	0.25	4.1	0.17	3.0	584	0.00023	1.44	1.49	0.05	3.4	0.11	7.7	147	0.00379
Eu	0.3	0.3	0.0	7.5	0.0	6.2	2289	0.00011	0.6	0.62	0.1	9.7	0.0	8.6	626	0.00072
Gd	5.41	5.06	0.35	6.9	0.16	3.0	615	0.00012	1.84	1.61	0.23	14.1	0.28	15.4	133	0.00366
Tb	0.987	1.010	0.023	2.3	0.016	1.6	3907	0.00003	0.300	0.29	0.010	3.3	0.041	13.7	1116	0.00033
Dy	5.77	5.69	0.08	1.4	0.12	2.1	1057	0.00008	1.99	1.56	0.43	27.4	0.18	9.0	248	0.00161
Ho	1.17	1.11	0.06	5.2	0.06	5.5	3320	0.00006	0.41	0.33	0.08	24.7	0.04	10.2	979	0.00045
Er	3.89	3.61	0.28	7.6	0.12	3.0	1365	0.00007	1.04	1.04	0.00	0.0	0.09	8.7	284	0.00139
Tm	0.63	0.67	0.04	6.7	0.02	2.9	4186	0.00003	0.17	0.16	0.01	5.4	0.03	17.3	940	0.00099
Yb	4.47	4.55	0.08	1.7	0.13	2.9	683	0.00024	1.06	1.06	0.00	0.3	0.07	6.9	193	0.00166
Lu	0.714	0.710	0.004	0.5	0.027	3.7	2916	0.00006	0.161	0.15	0.011	7.2	0.007	4.1	708	0.00117
Hf	4.48	4.51	0.03	0.6	0.02	0.5	1264	0.00007	0.86	0.88	0.02	2.4	0.08	8.8	268	0.00160
Ta	1.381	1.860	0.479	25.8	0.036	2.6	3501	0.00006	0.160	0.18	0.020	11.0	0.043	26.6	1038	0.00078
W	0.843	1.590	0.747	47.0	0.021	2.4	6416	0.00004	1.010	0.81	0.200	24.7	0.009	0.9	648	0.00051
Tl	0.583	1.560	0.977	62.6	0.071	12.1	701	0.00062	0.037	0.066	0.029	43.9	0.008	21.2	173	0.01203
Pb	20.57	19.30	1.27	6.6	0.31	1.5	1904	0.00006	0.55	1.92	1.37	71.3	0.009	13.5	1764	0.00016
Bi	1.672	0.560	1.112	198.6	0.079	4.7	824	0.00024	0.011	0.014	0.003	19.9	0.009	82.3	3555	0.00060
Th	28.50	26.70	1.80	6.7	3.26	11.4	2702	0.00025	0.49	0.48	0.01	3.0	0.05	9.2	828	0.00075
U	9.41	8.88	0.53	6.0	0.29	3.1	2397	0.00009	0.11	0.13	0.02	12.2	0.06	54.7	1373	0.00088



Table 4 Continued.

Element	JG-1a					JB-1b							
	Av. ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	R.V. ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	DIF ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	DIF% (%)	S.D. (1s) ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	RSD (%)	Sensitivity (cps/ $\mu\text{g g}^{-1}$ )	DL ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Av. ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	S.D. (1s) ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	RSD (%)	Sensitivity (cps/ $\mu\text{g g}^{-1}$ )	DL ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Sc	6.4	6.21	0.2	3.4	0.4	6.5	2783	0.00003	29.4	0.8	2.7	475	0.00024
Ti	1463	1512	49	3.2	48	3.3	135	0.00047	7437	127	1.7	26	0.00344
V	22	22.7	1	4.5	1	4.2	2629	0.00003	219	3	1.4	538	0.00019
Cr	13.4	17.6	4.2	24.1	0.4	3.1	427	0.00027	440.6	10.6	2.4	49	0.00232
Mn	516	445	70	15.8	52	10.1	1943	0.00007	1231	19	1.5	580	0.00018
Co	6.0	5.9	0.1	1.0	0.0	0.5	1627	0.00007	37.5	0.8	2.2	448	0.00032
Ni	4.21	6.91	2.70	39.0	0.39	9.3	1171	0.00011	131.77	1.98	1.5	101	0.00151
Cu	6	3	4	144.8	1	9.0	939	0.00021	17	1	6.6	241	0.00081
Zn	46.0	36.5	9.5	25.9	3.2	7.0	170	0.00098	90.9	4.9	5.4	34	0.00374
Ga	21.8	16.5	5.3	31.9	0.3	1.5	1765	0.00002	20.8	0.5	2.3	418	0.00028
Ge	3.24	1.5	1.74	116.3	0.31	9.7	299	0.00192	1.15	0.21	17.9	199	0.00519
As	0.52	0.43	0.09	20.7	0.10	19.1	269	0.00340	1.80	0.40	22.4	43	0.03169
Rb	190.84	178	12.84	7.2	2.53	1.3	2096	0.00002	36.04	0.37	1.0	472	0.00025
Sr	181	187	6	3.2	7	3.8	2313	0.00004	478	6	1.4	691	0.00012
Y	25.0	32.1	7.1	22.0	1.6	6.4	2899	0.00004	20.7	0.5	2.3	835	0.00009
Zr	112.2	118	5.8	4.9	6.4	5.7	1479	0.00005	128.6	1.7	1.3	411	0.00026
Nb	10.42	11.4	0.98	8.6	0.30	2.9	2623	0.00006	25.83	0.58	2.2	708	0.00016
Mo	0.49	0.45	0.04	9.0	0.10	20.3	657	0.00069	1.14	0.11	9.8	144	0.00376
Cd	0.23	0.026	0.21	792.3	0.02	10.1	203	0.00433	0.20	0.05	22.9	51	0.03925
Sn	4.49	4.47	0.02	0.3	0.14	3.2	923	0.00020	2.45	0.23	9.5	164	0.00145
Sb	0.179	0.048	0.131	273.3	0.025	14.1	2037	0.00046	0.107	0.029	27.2	1203	0.00087
Cs	12.339	10.6	1.739	16.4	0.281	2.3	3054	0.00002	0.985	0.344	35.0	843	0.00116
Ba	481	470	11	2.2	15	3.1	345	0.00028	547	5	0.8	104	0.00101
La	19.65	21.3	1.65	7.7	0.45	2.3	3883	0.00002	40.38	0.71	1.7	938	0.00008
Ce	44.9	45	0.1	0.3	1.3	2.8	3051	0.00003	68.2	1.2	1.8	972	0.00008
Pr	4.73	5.63	0.90	16.1	0.13	2.8	3731	0.00003	7.00	0.12	1.8	1177	0.00015
Nd	18.7	20.4	1.7	8.4	0.4	2.2	761	0.00012	27.9	1.0	3.7	195	0.00055
Sm	4.12	4.53	0.41	9.1	0.21	5.0	667	0.00025	4.98	0.23	4.5	187	0.00098
Eu	0.7	0.7	0.0	5.0	0.0	4.1	2542	0.00007	1.6	0.1	5.8	549	0.00048
Gd	4.19	4.08	0.11	2.8	0.28	6.7	536	0.00017	4.91	0.13	2.6	165	0.00096
Tb	0.676	0.810	0.134	16.6	0.032	4.7	3847	0.00004	0.704	0.032	4.5	1069	0.00029
Dy	4.60	4.44	0.16	3.7	0.28	6.0	860	0.00017	4.18	0.09	2.1	302	0.00076
Ho	0.93	0.82	0.11	13.1	0.03	3.3	4347	0.00003	0.83	0.06	6.8	1023	0.00031
Er	2.83	2.57	0.26	10.1	0.05	1.7	1415	0.00005	2.17	0.10	4.8	428	0.00049
Tm	0.38	0.38	0.00	0.9	0.01	3.3	4939	0.00002	0.32	0.03	8.3	1050	0.00038
Yb	2.89	2.70	0.19	7.0	0.23	7.8	787	0.00025	1.86	0.13	6.9	291	0.00108
Lu	0.415	0.44	0.025	5.8	0.017	4.0	4600	0.00003	0.328	0.039	11.8	1059	0.00025
Hf	3.47	3.59	0.12	3.5	0.29	8.5	1121	0.00013	3.11	0.12	3.9	357	0.00049
Ta	1.822	1.9	0.078	4.1	0.112	6.2	2979	0.00004	1.028	0.022	2.1	1788	0.00010
W	10.637	12.4	1.763	14.2	0.379	3.6	1110	0.00023	1.146	0.017	1.4	400	0.00086
Tl	n.d.	0.98	-	-	-	-	-	-	0.042	0.011	27.0	631	0.00277
Pb	27.84	26.4	1.44	5.5	0.26	0.9	2004	0.00002	2.33	0.15	6.3	1537	0.00017
Bi	1.395	0.43	0.965	224.4	0.458	32.8	796	0.00079	0.004	0.001	29.0	6676	0.00026
Th	13.48	12.8	0.68	5.3	2.87	21.3	2724	0.00018	8.56	0.24	2.8	1172	0.00009
U	4.64	4.69	0.05	1.1	0.19	4.1	3005	0.00004	1.33	0.09	7.0	1386	0.00019

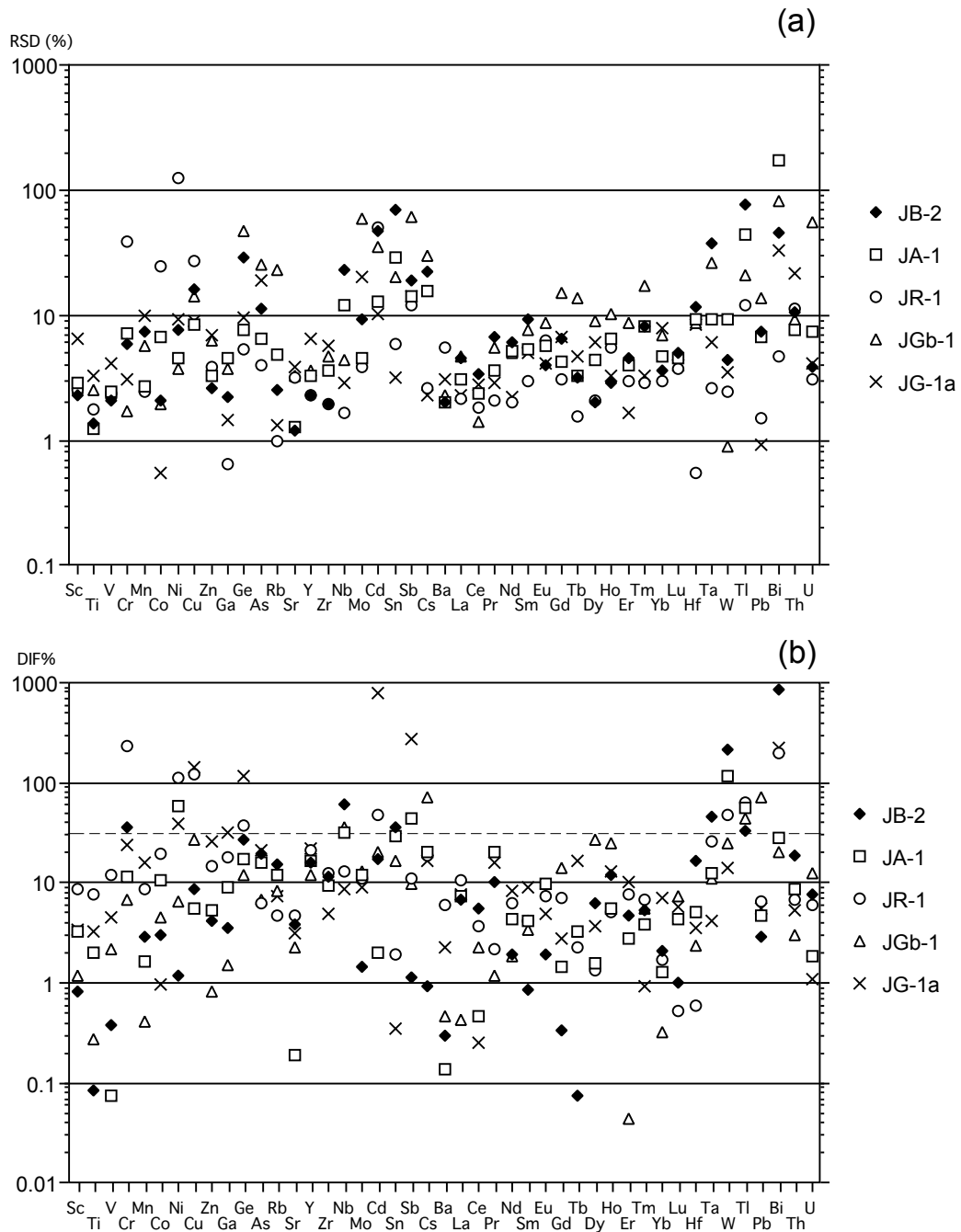


Fig. 1 Reproducibility and difference of the compilation values for five GSJ reference materials. (a) Relative standard deviation (RSD) of GSJ reference materials. (b) Percentage of difference (DIF%) between the analytical results and compilation values of GSJ reference materials (Imai *et al.*, 1995).

#### 4. Summary

The simple analytical method for whole rock 45 trace elements ranging from  $^{45}\text{Sc}$  to  $^{238}\text{U}$  by LA-ICP-MS using a high-dilution ratio (sample:flux = 1:10) glass bead has been established. The precision of the analytical results of the GSJ geochemical reference materials was mostly <30% except for elements of

very low contents. A comparison with the compilation values from the literature and the analytical results of this study show <30% DIF for 194 out of 225 elements analyzed from JB-2, JA-1, JR-1, JGb-1, and JG-1a. Most of the elements with DIF >30% were of very low concentration and/or the compilation values were less reliable. In the case of unknown analyses, the reliability of the quantitative values could be evaluated from the RSD of

Table 5 Summary of reproducibility and difference of the compilation values for five GSJ reference materials.

(A) Reproducibility (precision) shown by RSD (%).			(B) Difference (DIF) between the analytical results and the compilation values of Imai <i>et al.</i> (1995).		
Std.	RSD(%)	Elements	Std.	DIF(%)	Elements
JB-2	<10%	Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ba, lanthanides, W, Pb, U	JB-2	<10%	Sc, Ti, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Mo, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Lu, Pb, U
	<15%	As, Hf, Th		<15%	Zr, Pr, Ho
	<30%	Cu, Ge, Nb, Sb, Cs		<30%	Ge, As, Rb, Y, Cd, Hf, Th
	>30%	Cd, Sn, Ta, Tl, Bi		>30%	Cr, Nb, Sn, Ta, W, Tl, Bi
JA-1	<10%	Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ba, lanthanides, Hf, Ta, W, Pb, Th, U	JA-1	<10%	Sc, Ti, V, Mn, Cu, Zn, Ga, Sr, Zr, Cd, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Pb, Th, U
	<15%	Nb, Cd, Sb		<15%	Cr, Co, Rb, Mo, Ta
	<30%	Sn, Cs		<30%	Ge, As, Y, Sn, Cs, Pr, Bi
	>30%	Tl, Bi		>30%	Ni, Nb, Sb, W, Tl
JR-1	<10%	Sc, Ti, V, Mn, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Cs, Ba, lanthanides, Hf, Ta, W, Pb, Bi, U	JR-1	<10%	Sc, Ti, Mn, As, Rb, Sr, Sn, Ba, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Pb, Th, U
	<15%	Sb, Tl, Th		<15%	V, Zn, Zr, Nb, Mo, Sb, La
	<30%	Co, Cu		<30%	Co, Ga, Y, Cs, Ta
	>30%	Cr, Ni, Cd		>30%	Cr, Ni, Cu, Ge, Cd, W, Tl, Bi
JGb-1	<10%	Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Er, Yb, Lu, W, Th	JGb-1	<10%	Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Sb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Th
	<15%	Cu, Tb, Ho, Pb		<15%	Y, Zr, Mo, Gd, Ta, U
	<30%	As, Rb, Sn, Gd, Tm, Ta, Tl		<30%	Cu, Cd, Sn, Dy, Ho, W, Bi
	>30%	Ge, Mo, Cd, Sb, Cs, Bi, U		>30%	Nb, Cs, Tl, Pb
JG-1a	<10%	Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Cs, Ba, lanthanides, Hf, Ta, W, Pb, U	JG-1a	<10%	Sc, Ti, V, Co, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Sn, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Pb, Th, U
	<15%	Mn, Cd, Sb		<15%	Ho, Er, W
	<30%	As, Mo, Th		<30%	Cr, Mn, Zn, As, Y, Cs, Pr, Tb
	>30%	Bi		>30%	Ni, Cu, Ga, Ge, Cd, Sb, Bi

Std. denotes GSJ reference materials.

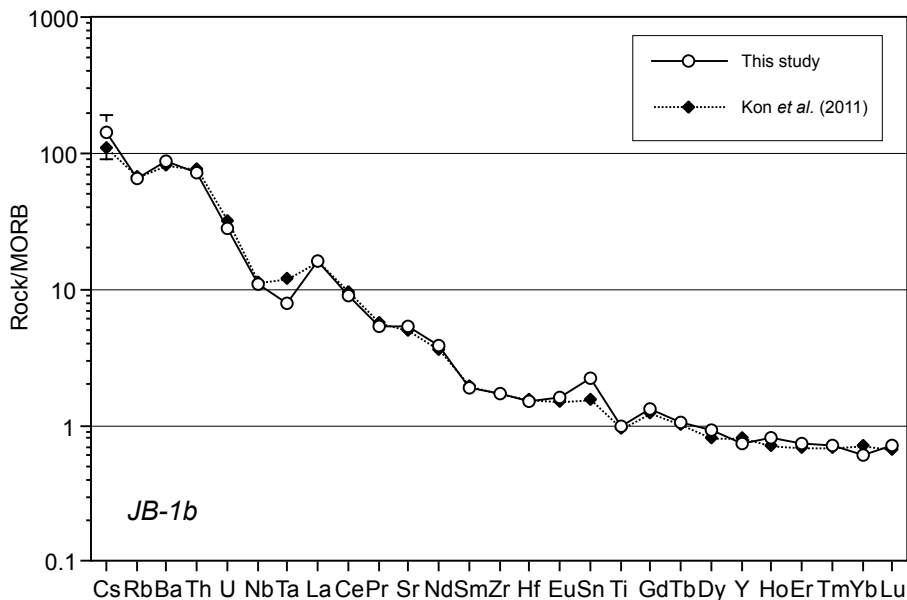


Fig. 2 Comparison between the quantitative values of JB-1b from this study ( $N=5$ ) and those from Kon *et al.* (2011). The values are normalized by N-MORB composition from Sun and McDonough (1989). Analytical errors of this study are shown as error bars. All errors were within the symbols except for Cs.

signal count rates and quantitative values, and estimated DL. The analytical values of JB-1b in this study were concordant with the literature values, and this result suggests that the analytical results of this study can be adequately used for petrological and geochemical discussions.

#### Acknowledgement

This study stands on accomplishment of a basic operation protocol of LA-ICP-MS in GSJ-Lab. We thank M. Ogasawara and G. Saito for their contribution to establishment of basic operations of instruments. Constructive comments from Yutaka Kanai (GSJ, AIST) and Toru Shimizu (handling editor; GSJ, AIST) improved the quality of the manuscript.

#### References

- Awaji, S., Nakamura, K., Nozaki, T. and Kato, Y. (2006) A simple method for precise determination of 23 trace elements in granitic rocks by ICP-MS after lithium tetraborate fusion. *Resource Geol.*, **56**, 471–478.
- Becker, J.S. and Dietze, H.-J. (1999) Determination of trace elements in geological samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius Jour. Anal. Chem.*, **365**, 429–434.
- Eggins, S.M. (2003) Laser ablation ICP-MS analysis of geological materials prepared as lithium borate glasses. *Geostand. Newslett.*, **27**, 147–162.
- Eggins, S.M., Woodhead, J.D., Kinsley, L.P.J., Mortimer, G.E., Sylvester, P., McCulloch, M.T., Hergt, J.M. and Handler, M.R. (1997) A simple method for the precise determination of  $\geq 40$  trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardisation. *Chem. Geol.*, **134**, 311–326.
- Goto, A. and Tatsumi, Y. (1991) Quantitative analyses of rock samples by X-ray fluorescence spectrography (I). *Rigaku-Denki Jour.*, **22**, 28–44 (in Japanese).
- Günther, D., Quadt, A.V., Wirz, R., Cousin, H. and Dietrich, V.J. (2001) Elemental analyses using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) of geological samples fused with  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  and calibrated without matrix-matched standards. *Mikrochim. Acta.*, **136**, 101–107.
- Hattori, H. and Shibata, K. (1969) Quantitative analysis of Rb and Sr in rocks by X-ray fluorescence spectrometry. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **20**, 51–67 (in Japanese with English abstract).
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1995) 1994 compilation values for GSJ reference samples, “Igneous rock series”. *Geochem. Jour.*, **29**, 91–95.
- Kimura, J. and Yamada, Y. (1996) Evaluation of major and trace element XRF analyses using a flux to sample ratio of two to one glass beads. *Jour. Min. Petrol. Econ. Geol.*, **91**, 62–72.
- Kimura, J.-I., Takaku, Y. and Yoshida, T. (1996) Recent advancement of inductively coupled mass spectrometry (ICP-MS) and application to petrology. *Earth Sci. (Chikyu Kagaku)*, **50**, 277–302 (in Japanese with English abstract).
- Kon, Y., Murakami, H., Takagi, T. and Watanabe, Y. (2011) The development of whole rock analysis of major and trace elements in XRF glass beads by fsLA-ICPMS in GSJ geochemical reference samples. *Geochem. Jour.*, **45**, 387–416.
- Kurosawa, M., Shima, K., Ishii, S. and Sasa, K. (2006) Trace element analysis of fused whole-rock glasses by laser ablation-ICP-MS and PIXE. *Geostand. Geoanal. Res.*, **30**, 17–30.
- Leichte, F.E., Meier, A. and Crock, J.G. (1987) Determination of the rare-earth elements in geological materials by inductively coupled mass spectrometry. *Anal. Chem.*, **59**, 1150–1157.
- Longerich, H.P., Jackson, S.E. and Günther, D. (1996) Laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. *Jour. Anal. Atom. Spectrom.*, **11**, 899–904.
- Makishima, A. and Nakamura, E. (1999) Determination of molybdenum, antimony, and tungsten at sub  $\mu\text{g g}^{-1}$  levels in geological materials by ID-FI-ICP-MS. *Geostand. Newslett.*, **23**, 137–148.
- Makishima, A. and Nakamura, E. (2000) Determination of titanium at  $\mu\text{g g}^{-1}$  levels in milligram amounts of silicate materials by isotope dilution high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry with flow injection. *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 263–267.
- Makishima, A. and Nakamura, E. (2006) Determination of major, minor and trace elements in silicate samples by ICP-QMS and ICP-SFMS applying isotope dilution-ion internal standardization (ID-IS) and multi-stage internal standardization. *Geostand. Geoanal. Res.*, **30**, 245–271.
- Makishima, A., Nakamura, E. and Nakano, T. (1999) Determination of zirconium, niobium, hafnium at  $\text{ng g}^{-1}$  levels in geological materials by direct nebulization of sample HF solution into FI-ICP-MS. *Geostand. Newslett.*, **23**, 7–20.
- Makishima, A., Kobayashi, K. and Nakamura, E. (2002) Determination of chromium, nickel, copper and zinc in milligram samples of geological materials using isotope dilution high resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostand. Newslett.*, **26**, 41–51.
- Makishima, A., Kitagawa, H. and Nakamura, E. (2011)



- Simultaneous determination of Cd, In, Tl and Bi by isotope dilution-internal standardisation ICP-QMS with corrections using externally measured  $\text{MoO}^+/\text{Mo}^+$  ratios. *Geostand. Geoanal. Res.*, **35**, 57–67.
- Morrison, C.A., Lambert, D.D., Morrison, R.J.S., Ahlers, W.W. and Nicholls, I.A. (1995) Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry: an investigation of elemental responses and matrix effects in the analysis of geostandard materials. *Chem. Geol.*, **119**, 13–29.
- Nakano, N., Osanai, Y., Adachi, T., Yonemura, K., Yoshimoto, A. and Seitawan, N. (2012) Rapid techniques for quantitative determination of major, trace and rare earth elements in low dilution glass bead using XRF and LA-ICP-MS. *Bull. Graduate School of Social and Cultural Studies, Kyushu Univ.*, **18**, 81–94 (in Japanese with English abstract).
- Ogasawara, M. (1987) Trace element analysis of rock samples by x-ray fluorescence spectrometry, using Rh anode tube. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **38**, 57–68 (in Japanese with English abstract).
- Ogasawara, M. (2013a) Outline of shared research facilities of the Geological Survey of Japan. *GSI Chishitsu News*, **2**, 65–66 (in Japanese).
- Ogasawara, M. (2013b) Re-organization of shared research facilities of the Geological Survey of Japan after the great Earthquake. *GSI Chishitsu News*, **2**, 69–73 (in Japanese).
- Orihashi, Y. and Hirata, T. (2003) Rapid quantitative analysis of Y and REE abundances in XRF glass bead for selected GSI reference rock standards using Nd-YAG 266 nm UV laser ablation ICP-MS. *Geochem. Jour.*, **37**, 401–412.
- Satoh, H., Ishiyama, D., Mizuta, T. and Ogata, T. (2001) Microanalyses of trace elements in mineral and rock samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Sci. Tech. Repts. Min. Coll. Akita Univ.*, **22**, 17–23 (in Japanese with English abstract).
- Shindo, T., Sugiuchi Y., Shimada, Y. and fukuoka, T. (2009) Quantitative analyses of glass bead samples using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Geo-environmental Res. (Chikyu-kankyo Kenkyu)*, **11**, 103–119 (in Japanese with English abstract).
- Sugisaki, R., Kinoshita, T., Shimomura, T. and Ando, K. (1981) An automatic X-ray fluorescence method for the trace element analyses in silicate rocks. *Jour. Geol. Soc. Japan*, **87**, 675–688 (in Japanese with English abstract).
- Sun, S.-S. and McDonough, W.F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In Saunders, A.D. and Norry, M.J., eds., *Magmatism in the Ocean Basins* (Geol. Soc. Spec. Publ., no. 42), 313–345.
- Takahashi, T. and Shuto, K. (1997) Major and trace element analyses of silicate rocks using X-ray fluorescence spectromener RIX3000. *The Rigaku-Denki Jour.*, **28**, 25–37 (in Japanese).
- Tanaka, R. and Orihashi, Y. (1997) XRF analysis of major and trace elements for silicate rocks using low dilution ratio fused glass. *HUEPS Tech. Rept.*, **2**, 1–20.
- Terashima, S. (1977) X-ray fluorescence determination of chromium, gallium, niobium, lead, rubidium, strontium, yttrium, zinc and zirconium in rocks. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **28**, 393–399.
- Yamasaki, T. (2014) XRF major element analyses of silicate rocks using 1:10 dilution ratio glass bead and a synthetically extended calibration curve method. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **65**, 97–103.
- Yamasaki, T., Yamashita, K., Ogasawara, M. and Saito, G. (2015) Multiple trace element analyses for silicate minerals and glasses by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS), *Bull. Geol. Surv. Japan*, **66**, 179–197.

Received May 11, 2015

Accepted March 4, 2016

## ガラスビード試料を用いたレーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析計 (LA-ICP-MS) による全岩微量元素分析

山崎 徹・山下康平

### 要 旨

XRF分析用の高希釈ガラスビード(試料・融剤比1:10)を用いて、レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析計(LA-ICP-MS)によって、 $^{45}\text{Sc}$ から $^{238}\text{U}$ までの質量範囲をカバーする全岩微量元素測定を行う簡便な手法を構築した。地質調査総合センター岩石標準試料のガラスビードを用いて、5回の繰り返し測定によるシグナル・カウントの相対標準偏差(RSD)を繰り返し測定精度として検討した結果、著しく含有量の乏しい元素を除いて概ねRSD<30%であった。標準値との比較においては、JB-2、JA-1、JR-1、JGb-1及びJG-1aの5試料において測定した延べ225元素のうち194元素(約85%)において、差が一般的に定量分析における精度の許容範囲の目安とされている30%以下であった。標準値との差が30%以上であった試料・元素のほとんどは、含有量が乏しいものであった。JB-1bの測定結果は既存のLA-ICP-MSによる測定値とよく一致し、本手法による分析結果は十分に岩石学的・地球化学的議論に使用可能であることを示す。

地質調査総合センター研究資料集

- |     |   |   |
|-----|---|---|
| 615 | 噴火推移資料集(その1)  | 及川 輝樹・宝田 晋治・東宮 昭彦・<br>下司 信夫・星住 英夫・川邊 禎久・<br>古川 竜太・石塚 吉浩 |
| 616 | 日本列島におけるスラブ起源水の上昇地域の分布図                                 | 風早 康平・高橋 正明・切田 司・<br>内藤 一樹・渡部 芳夫                        |
| 617 | 第4回火山巡回展伊豆大島火山ー火山の恵みと2013年の土砂災害ー                        | 川邊 禎久・西谷 香奈・加治屋<br>秋実・安孫子 昌弘・中林 利郎・<br>山田 三正            |
| 618 | 地質標本館 2015 夏の特別展ジオパークで見る日本の地質                           | 渡辺 真人   |
| 619 | 地質標本館での地中熱利用ヒートポンプシステムおよびその性能評価試験<br>工事での作業風景           | 澤井 祐紀   |
| 620 | 第12回水文学的・地球化学的手法による地震予知研究についての日台国<br>際ワークショップ予稿集        | 謝 正倫・小泉 尚嗣・松本 則夫<br>編                                   |
| 621 | 第13回水文学的・地球化学的手法による地震予知研究についての日台国<br>際ワークショップ予稿集        | 小泉 尚嗣・松本 則夫・謝 正倫<br>編                                   |
| 622 | 地質標本館 2015 夏の特別展ジオパークで見る日本の地質(ポスターデータ)                  | 渡辺 真人   |
| 623 | 産総研による貞観地震の復元   | 澤井 祐紀   |
| 624 | 蛍光 X 線分析装置(地質調査総合センター鉱物資源研究グループ設置)に<br>よる岩石化学分析の精度と測定限界 | 森田 沙綾香・高木 哲一・昆 慶明・<br>荒岡 大輔                             |
| 625 | 北海道厚岸町における湿原堆積物の説明                                      | 澤井 祐紀・田村 明子・黒坂 朗子                                       |
| 626 | 富士火山山頂部におけるテフラ層序記載                                      | 山元 孝広・石塚 吉浩・高田 亮・<br>中野 俊                               |
| 627 | 福岡県柳川市における産業技術総合研究所ボーリングの柱状図                            | 松浦 浩久   |

地質調査総合センターの最新出版物

---

5 万分の 1 地質図幅	南部・北川・鴻巣・川俣・冠山
20 万分の 1 地質図幅	横須賀 (第 2 版)・大分 (第 2 版)・松山 (第 2 版)
200 万分の 1 地質編集図	No. 4 日本地質図 (第 5 版) No. 11 日本の火山 (第 3 版)
特殊地質図	No. 40 関東平野中央部の地下地質情報とその応用
海洋地質図	No. 85 沖縄島北部周辺海域海洋地質図 (1:20 万) No. 86 室蘭沖表層堆積図 (1:20 万) No. 87 金華山沖表層堆積図 (1:20 万)
鉱物資源図	No. 7 南西諸島 (1:50 万)
構造図	No. 14 全国主要活断層活動確率地図
火山地質図	No. 18 蔵王火山地質図 (1:2.5 万) No. 19 九重火山地質図 (1:2.5 万)
水文環境図	No. 8 石狩平野 (札幌)
空中磁気図	No. 45 福井平野地域高分解能空中磁気異常図 No. 46 養老断層地域高分解能空中磁気異常図
重力図	No. 30 徳島地域重力図 (ブーゲー異常) No. 31 京都地域重力図 (ブーゲー異常) S3 甲府地域重力構造図 (ブーゲー異常)
海外地球科学図	アジア地質図 (1:500 万) 中央アジア鉱物資源図 (1:300 万) アジア鉱物資源図 (1:500 万)
海陸シームレス地質図	S-4 海陸シームレス地質情報集「石狩低地帯南部沿岸域」
燃料資源図	FR-3 燃料資源地質図「関東地方」
土壌評価図	E-6 表層土壌評価基本図「茨城県地域」
数値地質図	G-16 20 万分の 1 日本シームレス地質図 DVD 版 G-17 九州地質ガイド GT-4 全国地熱ポテンシャルマップ S-2 海陸シームレス地質情報集「新潟沿岸域」 S-3 海陸シームレス地質情報集「福岡沿岸域」 V-3 口永良部島火山地質データベース P-2 日本重力データベース DVD 版 G20-1 20 万分の 1 数値地質図幅集「北海道北部」第 2 版 G20-2 20 万分の 1 数値地質図幅集「北海道南部」第 2 版
その他	日本の熱水系アトラス 海と陸の地球化学図 関東の地球化学図

---



地質調査研究報告編集委員会

委員長	鈴木淳
副委員長	田中明子
委員	石塚治
	清水徹
	昆慶明
	高倉伸一
	大谷竜明
	長森英明
	内野隆之
	高橋浩
	工藤崇
	板木拓也
	森尻理恵
	加瀬治

事務局

国立研究開発法人 産業技術総合研究所  
地質調査総合センター  
地質情報基盤センター 出版室  
<https://www.gsj.jp/inquiries.html>

Bulletin of the Geological Survey of Japan Editorial Board

Chief Editor: Atsushi Suzuki  
Deputy Chief Editor: Akiko Tanaka  
Editors: Osamu Ishizuka  
Toru Shimizu  
Yoshiaki Kon  
Shinichi Takakura  
Ryu Ohtani  
Hideaki Nagamori  
Takayuki Uchino  
Yutaka Takahashi  
Takashi Kudo  
Takuya Itaki  
Rie Morijiri  
Osamu Kase

Secretariat Office

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology  
Geological Survey of Japan  
Geoinformation Service Center Publication Office  
<https://www.gsj.jp/en/>

---

地質調査研究報告 第67巻 第1号  
平成28年4月22日 発行

国立研究開発法人 産業技術総合研究所  
地質調査総合センター

〒305-8567  
茨城県つくば市東1-1-1 中央第7

---

Bulletin of the Geological Survey of Japan  
Vol.67 No.1 Issue April 22, 2016

**Geological Survey of Japan, AIST**

AIST Tsukuba Central 7, 1-1-1, Higashi,  
Tsukuba, Ibaraki 305-8567 Japan

# BULLETIN OF THE GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Vol. 67 No. 1 2016

## CONTENTS

- Relation between the strong ground motion and coseismic well water level rises during the 1999 Chi-Chi, Taiwan, earthquake in the alluvial fan near the hypocentral region  
Mayumi Higa, Mamoru Nakamura, Naoji Koizumi and Wen-Chi Lai ..... 1
- The sea level observation at Susaki Bay in Kochi Prefecture –To validate the sea level changes before the 1946 Nankai earthquake–  
Yasuhiro Umeda, Satoshi Itaba and Yoshinobu Hosono ..... 11
- Whole rock multiple trace element analyses using fused glass bead by laser ablation-ICP-MS  
Toru Yamasaki and Kohei Yamashita ..... 27