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

地質調査研究報告

地質調査研究報告

BULLETIN OF THE GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Vol. 69　No. 2　2018

Bulletin of the Geological Survey of Japan

Vol. 69, No. 2, P. 81−139

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology AIST

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

平成30年

2018

地質調査研究報告

BULLETIN OF THE GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Vol. 69 No. 2 2018

論文

1944年東南海地震及び1946年南海地震時の海水位変化を利用した紀伊半島沿岸部における上下変動時系列の推定

梅田康弘・板場智史 …… 81

Optimization of analytical conditions for major element analysis of geological samples with XRF using glass beads

小笠原正継・御子柴真澄・下司信夫・下田　玄・石塚吉浩 …… 91

概報

水道管工事による水道水における軽質非メタン炭化水素のブランクの変化

猪狩俊一郎 …… 105

糸魚川東部地域の更新世火山岩類

古川竜太・長森英明 …… 115

資料・解説

下北半島北東部大森地域に分布するジュラ紀付加体砂岩中の砕屑性ジルコン U–Pb 年代

内野隆之 …… 125

Method for making high-quality thin sections of native sulfur

佐脇貴幸・大和田　朗・平林恵理 …… 135

表紙の写真

能生海岸の弁天岩

弁天岩は，糸魚川市東部の能生海岸にある岩礁であり，海の神様を祭る厳島神社と灯台が建てられている．弁天岩を構成する火山砕屑岩は，前期更新世の約100万年前の海底火山の一部である．この火山砕屑岩は江星山付近に分布する江星山層に対比される．なお，弁天岩は糸魚川ユネスコ世界ジオパークのジオサイトに指定されている．場所：37°6′32.4″N, 137°59′34″E.

（写真：古川竜太・文：長森英明）

Cover photograph

Benten-iwa, No Coast, Niigata Prefecture

The Benten-iwa is the name of a small rock reef off the No Coast, east of the Itoigawa City, Niigata Prefecture. There is the Itsukushima Shrine worshipping the goddess of the sea atop the rock where a lighthouse stands beside. The volcaniclastic rocks of the Benten-iwa are part of a submarine volcanic edifice which was active around 1 Ma, the Early Pleistocene. These volcaniclastics are correlated with those of the Eboshiyama Formation distributed around the Mt. Eboshi. The Benten-iwa is one of the geosites of the Itoigawa UNESCO Global Geopark.

Locality of the Benten-iwa: 37°6′32.4″N, 137°59′34″E.

(Photograph by Ryuta Furukawa, Caption by Hideaki Nagamori)

地質調査研究報告，第 69 巻，第 2 号，p. 81–89, 2018

論文 - Article

1944年東南海地震及び1946年南海地震時の海水位変化を利用した紀伊半島沿岸部における上下変動時系列の推定

梅田康弘[1,*]・板場智史[2]

Yasuhiro Umeda and Satoshi Itaba (2018) Estimation of time series of the vertical deformations using the sea level changes at the 1944 Tonankai and the 1946 Nankai earthquakes on the coastal area of Kii peninsula. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 69 (2), p. 81–89, 5 figs, 4 tables.

Abstract: On the coastal area of Kii peninsula, there is no levering data just before the 1944 Tonankai and 1946 Nankai earthquakes, because the levering by Geospatial Information Authority of Japan have been carried out around 1930 and 1947. Therefore, it has been impossible to separate the vertical deformations caused by each earthquake. The co-seismic vertical changes of both earthquakes were obtained from the sea level changes at the time of both earthquakes by the Hydrographic Bureau. The time series of the vertical deformations before and after both earthquakes were obtained by combining two kinds of data by two institutes. The southeastern area of Kii peninsula subsided at the time of the 1944 Tonankai earthquake and the subsidence continued until the 1946 Nankai earthquake. The upheaval by the 1946 Nankai earthquake recovered the amount of subsidence before the earthquake. Because the tide station of Kushimoto was broken by the 1946 Nankai earthquake, it was impossible to connect the sea level data before and after the earthquake. The vertical deformation was obtained by subtracting the long term change in mean sea level from the yearly average sea level. The continuous vertical deformation was obtained by superimposing the deformation thus obtained on the time series by the leveling at Kushimoto.

Keywords: 1944 Tonankai Earthquake, 1946 Nankai Earthquake, vertical deformation, Kii Peninsula

要　旨

紀伊半島沿岸部における国土地理院の水準測量時期は1930年前後と1947年であり，1944年東南海地震及び1946年南海地震の直前のデータは無いため，それぞれの地震による変動を分離できない．一方，水路局では精度は劣るものの両地震時の上下変動を海水位の変化から調査している．これら2機関による2種類のデータを組み合わせることによって，紀伊半島沿岸部における両地震前後の上下変動時系列を求め，それぞれの地震による変動を分離した．紀伊半島東南部では1944年東南海地震で沈降し，その後も1946年南海地震前までは沈降が継続していたこと，1946年南海地震では1944年の地震とそれに続く沈降量に匹敵する程度の隆起があったことがわかった．また，串本では1946年南海地震の津波により検潮所が倒壊し，潮位データが繋がっていなかったが，年平均潮位データから平均海面の長期変化を補正して推定した上下変動を，水準測量から得られた上下変動に重ね合わせ，繋がりのある上下変動時系列を求めた．

1．はじめに

前回の南海トラフ地震の前に，地殻変動がどのように推移していったかを知ることは，次の南海トラフ地震の予測にも必要なことと考え，これまでに目撃証言なども検討して1946年南海地震の前及び直後の地殻変動を，四国太平洋沿岸部において求めてきた（梅田・板場，2011）．紀伊半島では1944年東南海地震と1946年南海地震による地殻変動があったが，国土地理院による水準測量の実施は，2回の地震の前と後であったため，水準測量からは，それぞれの地震による変動が分離できない．

一方，各地の漁業会や役場などでは，目視による海水位の変化から両地震時の上下変化を推定しており，水路局（現在の海上保安庁海洋情報部）（1948）では，それらを

[1] 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 客員研究員（Visiting researcher of AIST, Geological Survey of Japan, Research Institute of Earthquake and Volcano Geology）

[2] 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）

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

第1表　地震に伴う上下変動の調査値．調査値の欄のFは漁業会，Oはその他町役場等，空欄は水路局による調査を示す．

Table 1　Survey values of vertical deformations due to earthquake. F, O and blank column in survey value means the survey by the fishery council, government office etc. and Hydrographic Bureau (HB), respectively.

No.	調査地	Survey area	調 査 値（m） Survey value（m）				水準点番号
			1944 Tonankai		1946 Nankai		BM. No.
1	鳥羽	Toba	−0.6	F	0.3	F	
2	尾鷲	Owase	−0.6	O	?	O	4777
3	三木浦(尾鷲市）	Mikiura (Owase C.)	−0.7	F	0.4	F	
4	泊（熊野市）	Tomari (Kumano C.)	−0.6	F	0.6	F	4798
5	新宮	Shingu	−0.6	O	?		
6	勝浦	Katsuura	−0.6	F	?	F	4973
7	浦神	Uragami	−0.6	F	0.6	F	4979
8	串本	Kushimoto	−0.3	F	0.9	F	9221
9	潮岬	Shionomisaki	?	O	0.6	O	
10	周参見	Susami	0	O	−0.6	O	
11	白浜	Shirahama	0	O	−0.3	O	
12	文里	Mori	0	F	−0.6	F	
13	田辺	Tanabe	—		−0.6	O	4928
14	印南	Inami	—		−0.6	F	
15	紀伊由良	Kii-yura	—		0		4905
16	下津	Shimotsu	—		0	F	
17	加太	Kada	—		0		279

聞き取りによって取りまとめている．梅田・板場(2011)は，水路局がまとめた地震時の上下変動量と国土地理院による水準測量結果を組み合わせることによって，1946年南海地震による四国太平洋沿岸部の上下変動の時間変化を求めた．本稿では四国の場合と同様に，ふたつの機関による上下変動データを組み合わせて，紀伊半島沿岸部における両地震前後の上下変動時系列を求める．

2．資　料

2. 1　水路局の資料

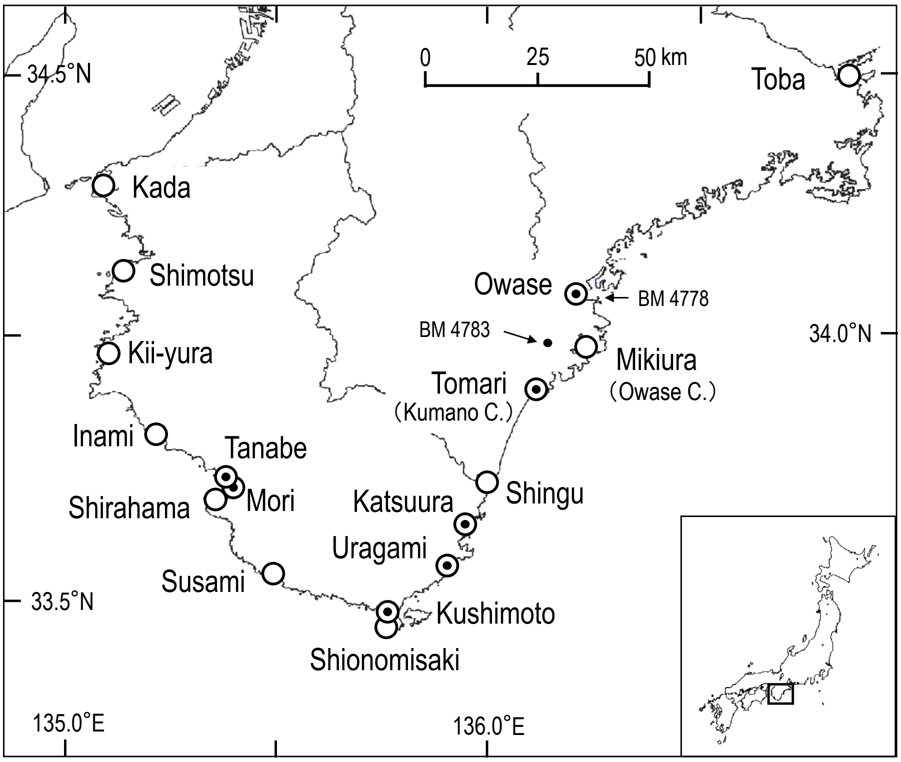
水路局では1946年南海地震発生の翌月（1947年1月）から太平洋沿岸の，主に港湾・漁港において，水深変化や土地の隆起・沈降を調査又は測定し，その結果を水路要報増刊号（水路局，1948）の「地変及び被害編」に記載している．また同要報の付表No.4「地盤の昇降に関する調査並びに測定値」には数値データがリストアップされている．「測定値」は水準点などを基準とした前回の測定と地震後のそれとの差である．「調査値」は地震時の上下変動量を海水位の変化から目視によって得たもので，2回の地震とも聞き取り調査である．「測定値」はほとんどの地点で2回の地震の間に測定がなされておらず，データ数も少ないため，本稿では「調査値」を利用する．水路要報の付表から紀伊半島の「調査値」を抜き書きして第1表に示した．同表で，調査地は水路要報に記載されている地名であり，位置は第1図に示した．同表で，両地震の調査値の右に記した「F」は漁業会，「O」は町役場や港湾施設からの聞き取り，ブランクは水路局による調査であることを示している．

調査値と，次節で述べる国土地理院による水準測量の成果値と結ぶため，第1表の右端の欄に水準点番号を記した．この水準点番号は水路要報には直接記載されていないが，同要報の分図として各港湾・漁港の地図があり，その中に測定に利用した水準点が「地水点」または「陸水点」として記入されているので，その位置を国土地理院(2016a)の「基準点成果等閲覧サービス」によって確認して記載した．なお水路要報では「水準標」と記載されているが，本稿では国土地理院に合わせて「水準点」またはBM.を用いる．

調査値の誤差は0.1 ～ 0.3 mと水路要報に記されているが，本稿では0.3 mを最大誤差として採用する．

2. 2　国土地理院の資料

国土地理院による水準測量データは同院のホームペー



第1図　水路局による調査地点．◉は近傍に水準点がある所．BM.4783とBM.4778は三木浦（尾鷲市）のレファレンス点．

Fig. 1　Survey points by the Hydrographic Bureau (HB). The symbol ◉ indicates the point where bench mark is near. BM.4783 and BM.4778 are the reference points of Mikiura (Owase C.).

第2表　水準測量平均成果値．単位はメートル（m）．第2図に対応．

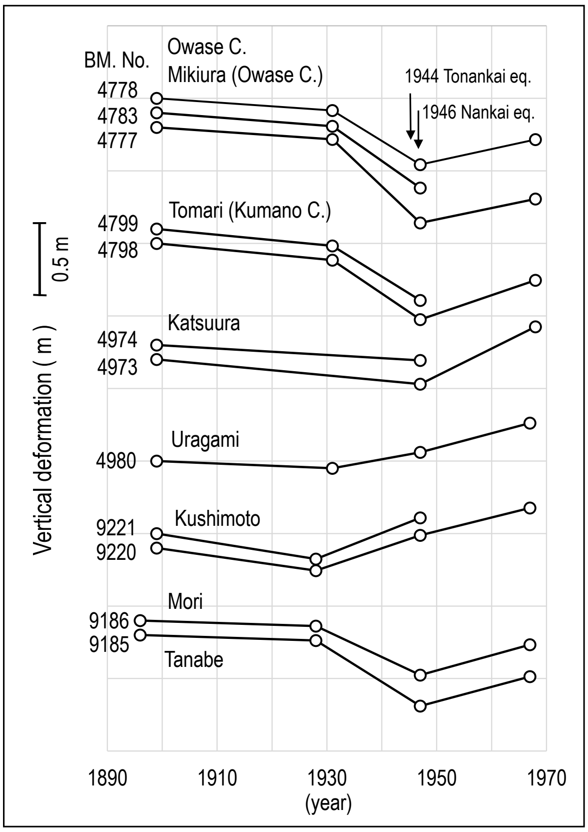
Table 2　Leveling result at each bench mark (BM.). Unit is meters (m). The table corresponds to Fig. 2.

Area	Owase		Mikiura (Owase C.)	Tomari (Kumano C.)		Katsuura		Uragami	Kushimoto		Mori	Tanabe
year \ BM. No.	4777	4778	4783	4798	4799	4973	4974	4980	9220	9221	9186	9185
1896											0.000	0.000
1899	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		
1926												
1928									−0.155	−0.176	−0.038	−0.037
1931	−0.082	−0.084	−0.092	−0.115	−0.117			−0.050				
1947	−0.659	−0.457	−0.518	−0.525	−0.493	−0.171	−0.107	0.060	0.088	0.108	−0.376	−0.489
1967								0.262	0.276		−0.167	−0.286
1968	−0.494	−0.285		−0.254		0.226						

ジ（国土地理院，2016b）でも公開されているが，本稿では日本水準原点を基準とした水準点平均成果（以降では「水準点成果」または単年度の数値を示す場合は単に「成果値」と呼ぶ）を，国土地理院より謄本交付（例えば，国土地理院，2016c）によって入手した．水準点の移設や再設などの理由で成果値が繋がらない点もある．謄本にはそれらの履歴も記載されていることから，第1表の水準点番号を中心に検索し，繋がりが困難な場合は最寄りの水準点成果も取得した．

用いた期間は最初の測量がなされた1890年代から1968年までである．各地点における水準点成果を第2表に，その時系列図を第2図に示した．図，表とも，最初の測量年の成果値を基準（ゼロ）としている．

尾鷲市三木浦付近には水準測量路線がないので第1表では空欄になっているが，一番近い水準点BM.4783は西に8.3 km 離れている（第1図）．水路局の調査地と水



第2図　水準測量平均成果値による上下変動時系列．左側の数字は水準点番号．

Fig. 2　Time series of vertical deformations by levering results at each bench mark. BM.No. in left side indicates the number of bench mark.

準点の距離が離れすぎると異なった変動となる恐れがある．BM.4783の成果値は1947年までの3回分しかないが，同年までの変動については尾鷲の他の2つの水準点(BM.4777とBM.4778)もほぼ同じ変動をしており(第2図)，尾鷲周辺一帯はほぼ同じ変動だったと考えられる．

浦神と串本も隣接水準点を採用したが，水路部が測定した水準点からは，浦神で1.76 km，串本で1.6 km 離れている．第2図には，浦神を除く5か所の水準点について，隣接する水準点の変化も示したが，隣接点の場合はほぼ同じ変動を示していると考えてよい．

田辺は第1表ではBM.4928，第2表ではBM.9185と，水準点番号の数字は飛んでいるが，両者の直線距離は2.04 ㎞である．文里は第1表での水準点は空欄になっているが，水路要報(1948)の地図(分図No.15「文里」)で確認のうえ，文里の水準点BM.9186を第2表に記した．この水準点と田辺(BM.9185)とは同じ田辺湾の隣接点である．

第2図で全体の変動傾向を見てみると，1944年東南海地震以前の1930年頃までは緩やかな沈降傾向にあり，1946年南海地震以降はいずれも隆起傾向が見て取れる．一方，両地震を含む1930年頃から1947年までの変動は地域によってまちまちである．

3．上下変動時系列

3. 1　海水位変化を利用した上下変動時系列

前節で述べた水準点成果に，海水位の変化から求められた地震時の上下変化を繋いで上下変動時系列を作成する．そのためには1944年東南海地震の直前と，1946年南海地震直後の値が必要であるが，前者についてはそれ以前の水準点成果を外挿，同様に後者についてはそれ以降の水準点成果を外挿することによって求める．

具体的な例を浦神について記述すると(第3表と第3図のUragami を参照)，前節で述べた1899年から1931年までの水準測量による変動傾向が1944年まで続いていたと仮定し，その勾配で1944年東南海地震前まで外挿する．その値が第3表，Uragami の1944 Be行の -0.070 mであり，第3図では左側のグレーの丸印になる．水路局の調査によって1944年東南海地震時には0.6 m沈降している(第1表)ので，地震直前の値から沈降量を引いたものが地震後の値で，第3表の1944年Af の行に示した-0.670 mであり，第3図では左側の黒丸である．

1946年南海地震直後の値は，成果値のある1947年から1967年の勾配を，時間軸では逆に1946年まで1年外挿し，第3表の1946 Af 行の 0.050 mを得，第3図では右側のグレーの丸印となる．1946年南海地震時には0.6 m隆起している(第1表)ので，地震前の値は隆起量を引いた-0.550 mとなり，第3表 では1946 Beの行，同図では右側の黒丸である．1944年東南海地震の直後から1946年南海地震直前までの上下変動は余効変動のため緩和的かもしれないが，観測値がないためここでは直線で結んだ．

以上の方法を適用するには，2回の地震それぞれの変動がわかっている必要があるが，第1表に示したように，どちらかの地震の変動が不明な尾鷲，勝浦，田辺には適用できない．残る5地点について，上記の方法を適用し上下変動の時系列を求め，第3表及び第3図に示した．同図で白丸は成果値，グレーの丸は外挿によって求めた推定値である．グレーの丸と黒丸との間の長さが地震時の変動量であるが，目視による調査値であることから0.3 mの誤差棒を黒丸の方に付けてある．

紀伊半島の東岸では1944年東南海地震時には沈降しているが，その沈降量に匹敵するくらい，2年後の1946年南海地震では隆起したことがわかる．紀伊半島の西側の文里が他の地点と異なる変動時系列図になっているのは，1944年東南海地震では変化が認められず，1946年南海地震で沈降したためである．

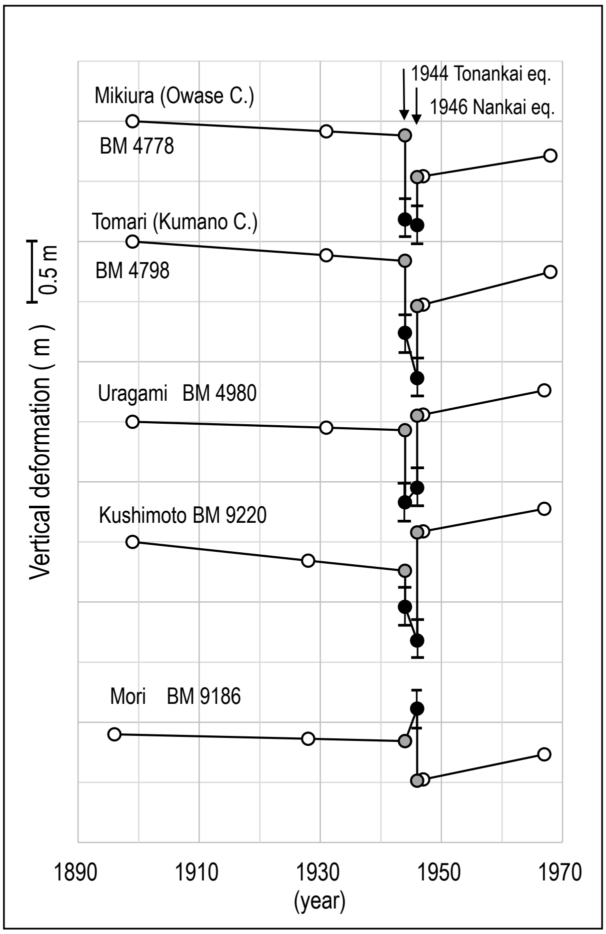
3. 2　上下変動時系列の修正

前節では東南海地震直前と南海地震直後の値を，前

第3表　地震時の変化を考慮した上下変動時系列値．単位はメートル（m）．1944 Beと1944 Afは1944年東南海地震の前と後，1946 Beと1946 Afは1946年南海地震の前と後を示す．第3図に対応．

Table 3　Time series values of vertical deformations considering co-seismic changes. Unit is meters (m). 1944 Be, 1944 Af and 1946 Be, 1946 Af indicates before and after of the 1944 Tonankai and 1946 Nankai earthquake, respectively. The table corresponds to Fig. 3.

year \ Area BM.	Mikiura (Owase C.) BM 4778	Tomari (Kumano C.) BM 4798	Uragami BM 4980	Kushimoto BM 9220	Mori BM 9186
1896					0.000
1899	0.000	0.000	0.000	0.000	
1928				−0.155	−0.038
1931	−0.084	−0.115	−0.050		
1944 Be	−0.118	−0.162	−0.070	−0.241	−0.057
1944 Af	−0.818	−0.762	−0.670	−0.541	−0.057
1946 Be	−0.865	−1.138	−0.550	−0.822	0.214
1946 Af	−0.465	−0.538	0.050	0.078	−0.386
1947	−0.457	−0.525	0.060	0.088	−0.376
1967			0.262	0.276	−0.167
1968	−0.285	−0.254			



第3図　地震時の変化（水路局による調査値）を考慮した上下変動時系列．白丸は水準測量平均成果値，グレー丸は外挿値，黒丸は調査値．調査値の黒丸には0.3 mの誤差棒が付けてある．

Fig. 3　Time series of vertical deformations considering co-seismic changes (survey values obtained by the Hydrographic Bureau (HB)). Open, gray and closed circle indicates leveling result, extrapolated and survey value, respectively. Error bar of 0.3 m is attached to each closed circle which is the survey value.

後の変動勾配から単純に外挿によって求めたが，両地震の後には緩和的な余効変動が指摘されている（例えば，Thatcher and Rundle，1979）．1947年から1967/68年の平均的な変動勾配をもとに外挿した場合，地震直後の急激な余効変動を過小評価する恐れがある．

浦神については小林ほか（2002）が，串本については壇原（1970）が潮位記録をもとに，両地点の地殻変動を議論しているので，それらを参考に前節の変動時系列の修正を試みる．

修正結果は第4表と第4図に示したが，それら図表に基づいて，まず浦神の修正方法を説明する．壇原（1970）は平均海面の永年変動を補正して1890年から1942年までの串本の沈降速度を求めた．それを基に小林ほか（2002）は，浦神における1930年から1944年東南海地震直前までの14年間の変動を，5 cm の沈降と推定した．前節で外挿した1931年から1944年東南海地震直前までは，この変動勾配（-0.05 m/14 y）で進行していたとし，1899年を基準として地震直前の値-0.096 mを求めた（第4表のUragamiの1944 Beの行，第4図で左のグレーの丸）．この値から水路局による1944年東南海地震時の沈降量0.6 mを引いたのが同地震直後の値 -0.696 m（同表の1944 Afの行，同図で左側の黒丸）である．

1946年南海地震以降について，小林ほか（2002）は同地震の余効変動により地震直後から1947年の水準測量までに，浦神では0.25 m 程度の隆起があったと推定している．この値を採用すれば，1946年南海地震直後の値は，1947年の水準点成果値から0.25 mを引いた　-0.19 mとなる（第4表の1946 Afの行，第4図右のグレーの丸）．水路局の調査では1946年南海地震時に0.6 m隆起しているので，地震直前の値は，地震直後の値から隆起量を引いた-0.79 m（同表の1946 Beの行，同図の右の黒丸）となる．

前節の第3図と比較すると，1944年東南海地震前までの沈降はほとんど変わらない．地震直前の値は，前節では-0.070 m, 修正した本節では -0.096 mで，その差は0.026 mと僅かである．一方，東南海地震以降，南海地震までの2年間は，前節では隆起だったのが，修正後は沈降と，大きく変わっている．これは南海地震後の余効変動を考慮したためである．

串本についても浦神と同様の方法で修正を行った．1944年東南海地震以前は，壇原（1970）が求めた串本の沈降速度（-4.2 mm/y）で1928年から同地震直前まで沈降が進行していたとして，地震直前の値 -0.222 m（第4表のKushimoto の1944 Beの行，第5図では左のグレーの丸）を求めた．

残念ながら串本の検潮場は南海地震の津波によって破壊されたため，地震直後から1947年の水準測量までの余効変動を知る潮位データはない．本稿では小林ほか（2002）による浦神での1947年までの余効変動量として，0.25 m の隆起を串本についても採用する．串本は浦神から約15 km 離れており，震源域にも近いので，この採用には問題があるかもしれないが，この点については後の5節で議論することとし，ここでは1946年南海地震直後の値は, 1947年の水準点成果値から0.25 mを引いた -0.162 m（第4表の1946 Af の行，第4図の右のグレーの丸）とする．

1944年東南海地震直後と1946年南海地震直前の値は，それぞれの地震の直前と直後の値から，水路局の調査による前者は沈降量（0.3 m）を，後者は隆起量（0.9 m）を，いずれも差し引いた値となる（第4表の1944 Afと1946 Be の行，第4図で左右ふたつの黒丸）．

前節の時系列図（第3図）と比較すると，1944年東南海地震前までの沈降は浦神同様，わずかな修正にとどまっており，直前の値である1944 Be の修正前と後の差は0.019 m に過ぎない．一方，東南海地震以降の沈降量（第4表で1944 Af と1946 Be の差）は，南海地震後の余効変動を考慮したため，前節で推定された沈降量0.28 m（第3表で1944 Af と1946 Be との差）の2倍近い0.54 mと，大きな沈降量が推定された．

4．串本の潮位データを上下変動時系列に重ねる

前節でも述べたように串本の検潮場は南海地震によって破壊されたため，同地震の前と後の潮位データは繋がらなくなっている．この節では，地震前と後の潮位データを上下変動に変換したうえ，前節で得られた串本の上下変動時系列図に重ねることによって，繋がりのある変動時系列図を作ることを試みる．

4. 1　平均海面水位の長期変化を除去し上下変動を求める

観測された潮位データは，気象や海況など様々な要因による海面変動の影響を受けているが，ある海域の複数の潮位データに共通する長期間の変動は気象や海況などによる「平均海面水位の長期変化」と考えられ，それを除去することによって，ある検潮場の上下変動を知ることが可能とされている（津村，1963）．加藤・津村（1979）は，1950年以降の潮位データに10年の Low Pass フィルターをかけて気象や海況による共通偏差を除去した後，全国の検潮所における地盤の長期変化を推定した．

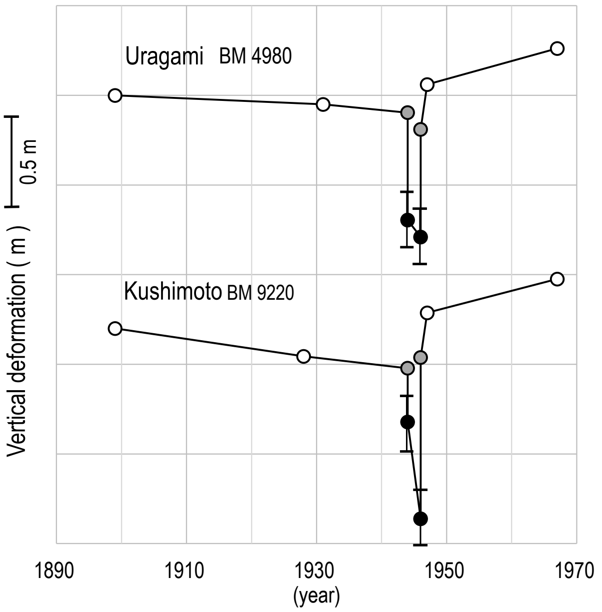
気象庁（2018）によれば，日本沿岸の海面水位の長期変化傾向には，10年から20年周期の変動があることが指摘されている．ここでは串本の潮位データから気象庁（2018）の「日本沿岸の海面水位の長期変化傾向」の5か年移動平均値を差し引くことによって，海面水位の長期変化を除去することとする．

串本の年平均潮位データは，気象庁（2016）からは1925年以降が公表されているが，海岸昇降検知センター（2016）では1896年からの報告があるので，同センターのホームページからダウンロードした．なお1969年はデー

第4表　1944年東南海地震前後（1944 Be，1944 Af）と1946年南海地震前後（1946 Be，1946 Af）の値が修正された浦神と串本の上下変動時系列値．単位はメートル（m）．第4図に対応．

Table 4　Time series values of vertical deformations which the values of the 1944 Tonankai earthquake (1944 Be, 1944 Af) and the 1946 Nankai earthquake (1946 Be, 1946 Af) are corrected at Uragami and Kushimoto. Unit is meters (m). The table corresponds to Fig. 4.

Area / BM. / year	Uragami BM 4980	Kushimoto BM 9220
1899	0.000	0.000
1928		−0.155
1931	−0.050	
1944 Be	−0.096	−0.222
1944 Af	−0.696	−0.522
1946 Be	−0.790	−1.062
1946 Af	−0.190	−0.162
1947	0.060	0.088
1967	0.262	0.276



第4図　余効変動などを考慮した浦神と串本の上下変動時系列．白，グレー，黒丸の意味は第3図と同じ．

Fig. 4　Time series of vertical deformations considering co- and after seismic changes at Uragami and Kushimoto. The meaning of open, gray and closed circle is the same as in Fig. 3.

タが無いので，この年のみ気象庁（2016）のデータを利用した．

日本沿岸の海面水位の長期変化傾向は気象庁（2018）のホームページから各年の平均偏差値をダウンロードした．この偏差値の5か年の移動平均をとり，串本の年平均潮位データから差し引き，海面水位の長期変化が除去されたデータセットとした．この操作は，長期変化傾向が1959年以前と1960年以降とで，採用された検潮場の数が異なることから，前半と後半のふたつの期間で別々に行った．

以上の操作によって，長期的な海面水位の変化はある程度は除去されるが，5年以下の短い周期の変動は除去できない．次節以降では短い周期の変動は無視することとし，本節で得られた潮位データセットを上下反転させ，串本における上下変動とする．この変動を，第5図中では細い実線で繋いだ小さな黒丸で示した．

4. 2　時系列図に重ねる

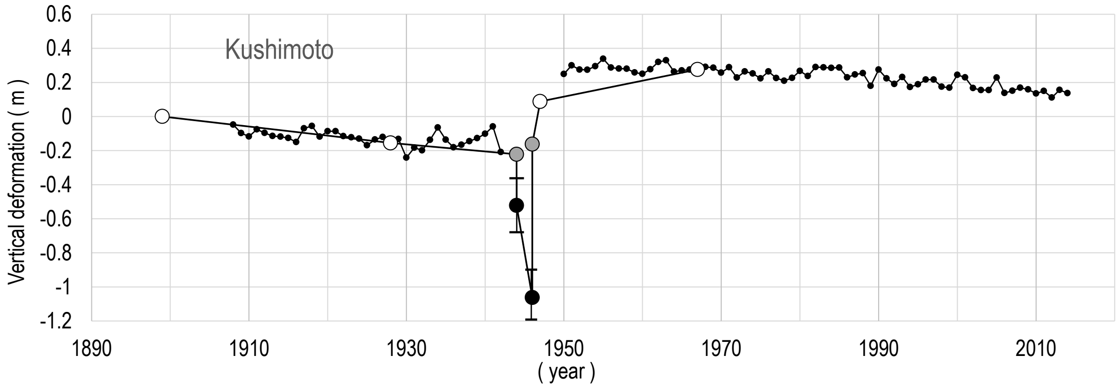
前節で得られた串本の上下変動をシフトさせて，第4図の串本の上下変動時系列に重ねる．その際，前節で述べたように潮位から求めた上下変動は短周期の変動が大きいので，予め5年の移動平均をとり，水準測量が実施された年の成果値と，その年の移動平均値との差だけ全体をシフトさせる．

1944年東南海地震以前の上下変動時系列は，水準点成果値のある1928年の値 -0.155 m（第4表の1928年の行）に合わせ，1950年以降の上下変動は，1967年の成果値 0.276 m（第4表の1967年の行）に合わせた．このようにして得られたのが第5図である．大きな黒丸及びグレーと白丸の意味は第3図や第4図と同じである．

地震時の変動に0.3 m の誤差があり，この図からはあまり定量的なことは言えないが，1946年南海地震直後から1950年頃まで顕著な余効変動が続いていたようである．誤差については後述するとして，本節で述べた方法によって，2回の地震を含み潮位から推定された上下変動が繋げられたことには意味があると考える．

5．議　論

本稿では，水路局による調査値の誤差として，水路要報に記載されている0.1 ～ 0.3 m の最大値をとった．目視誤差の評価は難しいが，浦神と下津では1946年南海地震時の潮位記録があり，検証が可能である．小林ほか（2002）は潮位記録から，浦神は0.5 m の隆起，下津は0.2 m の沈降と推定した．水路局の調査値（第1表）は前者が0.6 m の隆起，後者は0 m だから，潮位記録から求められた値との差は，浦神で0.1 m，下津で0.2 m である．2地点ではあるが水路要報に記載されている誤差の範囲に



第5図　潮位データから推定された串本の上下変動(細い線で繋いだ小さい黒丸)を，第4図の串本の上下変動時系列図に重ねた図．白，グレー，黒丸の意味は第3図と同じ．

Fig. 5　Vertical deformation estimated from tidal data of Kushimoto (small closed circles connected by thin line) was superimposed on the time series of vertical deformation of Kusimoto in Fig. 4. The meaning of open, gray and closed circle is the same as in Fig. 3.

収まっている．

3.2節で，串本の南海地震後の余効変動量を小林ほか(2002)が求めた浦神のそれと同じと仮定したが，地震時の串本の隆起量(調査値)は浦神の1.5倍であることから過小評価している恐れがある．一般には地震時の変動量が大きければ余効変動も大きいと考えられるが，その割合は不明であること，串本に近い潮岬の調査値は浦神のそれと同じ0.6 m の隆起(第1表)であることから，必ずしも余効変動量を調査値に合わせて浦神の1.5倍にするわけにはいかない．もし余効変動量がもっと大きければ，南海地震直後の値が小さくなり(第4図の串本と第5図の右側の灰色と黒丸が下に下がり)，東南海地震後の沈降量がさらに大きくなる．

第3図及び浦神と串本については修正された第4図を見てわかるように，紀伊半島東岸では1944年東南海地震以降，すべての地点で沈降しているが，これは同地震の余効変動と考えられる．串本では余効変動が特に大きく2年間の沈降量は0.54 m にも達している．このような大きな沈降が継続していたらしいことを示唆する目撃証言もある．当時の串本国民学校の矢倉教官は，南海地震前の串本海岸の状況を「・・・地盤が次第に沈下し東海岸では砂浜が殆ど無くなり，満潮の時は波が県道まで達した」と証言しており(吉村，1948；和歌山県，1963)，串本では1944年東南海地震以降も沈降が進行していたことをうかがわせる．

4.1節では，潮位データから平均海面水位の長期変化を除くことによって上下変動を求めたが，この手法が適切かどうかの検証は難しい．将来はGNSSによる上下変動と潮位とを比較することによって手法の検証，あるいは新しい手法が開発されることが望まれる．

紀伊半島東岸では1944年東南海地震時の沈降量の0.5～3倍も1946年南海地震時には隆起した．水準測量時期は2回の地震の前と後であることから，水準測量データだけを見ると2回の変動量が相殺されて，いずれの地震の変動も過小評価される恐れがある(例えば，Miyabe (1955)のFig.4)．特に1946年南海地震の隆起域は，少なくとも志摩半島の鳥羽まで達しており(第1表)，同地震の破壊過程を考える上で重要な事実といえよう．

6．まとめ

紀伊半島において，1944年東南海地震による変動と1946年南海地震によるそれとを分離した上下変動時系列を求めた．国土地理院による水準測量は両地震の前と後だったため，それぞれの地震の変動は分離できなかったが，水路局では目視による海水位の変化から両地震時の上下変動を推定しており，これら2機関による2種類のデータを組み合わせることによって，両地震を含む前後の上下変動時系列が求められた．目視から求めた上下変動は誤差も大きく，水準測量と繋ぐことには問題もあるが，ある程度の誤差評価をしたうえ，それを上回る変動ならば有意と考えられた．

上下変動の時系列は5か所で得られた．そのうち浦神と串本については小林ほか(2002)と壇原(1970)による研究結果を利用して補正した．その結果，紀伊半島東岸では1944年東南海地震時に沈降した以降も沈降が継続していたことがわかった．この継続的な沈降は同地震の余効変動と考えられた．

串本では1896年から潮位観測が行われていたが，検潮場が1946年南海地震の津波によって破壊されたため，

同地震前後のデータが繋がっていなかった．この年平均潮位データから日本沿岸の海面水位の長期変化を除き，上下反転させて串本における上下変動とし，先に求めた串本の上下変動時系列に繋いだ．誤差が大きく定量的な評価はできなかったが，不定だった串本の潮位データを，上下変動として繋げたことには意味があると思われる．

紀伊半島東岸では，1944年東南海地震時に沈降したことはよく知られているが，2年後の南海地震による隆起はあまり評価されていないようである．両地震を挟んだ水準測量データは，沈降と隆起とを相殺させていることも原因のひとつと思われる．南海地震時の隆起は少なくとも志摩半島にまで及んでおり，同地震の破壊過程を考える上で重要な点であることを指摘した．

謝辞：国土地理院地理空間情報部情報サービス課では水準測量平均成果について，また同院海岸昇降検知センターでは串本の潮位データについて，それぞれ貴重なご教示をいただいた．気象庁気象研究所の小林昭夫氏には論文改善に有効な査読を，また鈴木　淳編集委員長には原稿の最終チェックをしていただいた．ご協力いただいた各位に感謝します．

文　献

壇原　毅（1970）　日本における平均海面の永年変化とそれにともなう問題点について．測地学会誌，**16**，1–8.

海岸昇降検知センター（2016）　日本列島沿岸の年平均潮位（1894 ～）＝数値表，http://cais.gsi.go.jp/cmdc/center/annual.html（2016年3月10日参照）.

加藤照之・津村建四朗（1979）　潮位記録から推定される日本の垂直地殻変動（1958 ～ 1978）．地震研究所彙報，**54**，559–628.

気象庁（2016）　歴史的潮位資料＋近年の潮位資料，http://www.data.jma.go.jp/gmd/kaiyou/db/tide/sea_lev_var/sea_lev_var_his.php（2016年3月10日参照）.

気象庁（2018）　日本沿岸の海面水位の長期変化傾向，http://www.data.jma.go.jp/kaiyou/shindan/a_1/sl_trend/sl_trend.html（2018年1月25日参照）.

小林昭夫・吉田明夫・真砂礼宏（2002）　潮位記録から推定される1946年南海地震時およびその後の地殻変動．測地学会誌，**48**，259–270.

国土地理院（2016a）　基準点・測地観測データ　基準点成果閲覧サービス，https://sokuseikagis1.gsi.go.jp/top.html（2016年3月10日参照）.

国土地理院（2016b）　一等水準点検測成果集録　水準点変動図閲覧ページ，http://vldb.gsi.go.jp/sokuchi/level/KENSOKUSYUROKU/（2016年3月10日参照）.

国土地理院（2016c）　基準点測量成果等の謄妙本交付申請，http://www.gsi.go.jp/MAP/HISTORY/kijyuntenkoufu.html（2016年3月10日参照）.

Miyabe, N. (1955) Vertical earth movement in Nankai district, *Bull. Geogr. Surv. Inst.*, Vol.5, 1–14.

水路局（1948）　昭和21年南海大地震調査報告（地変及び被害編）．小向良七編，水路要報増刊号201号，1–117．http://www1.kaiho.mlit.go.jp/KAN5/（第五管区海上保安本部海洋情報部 → 防災・環境保全情報 → 水路要報（昭和南海地震調査報告）復刻版（2018年1月26日参照）.

Thatcher, W. and Rundle, J. B. (1979) A Model for the Earthquake Cycle in Underthrust Zones, *Jour. Geophys. Res.*, **84**, 5540–5556.

津村建四朗（1963）　日本沿岸の平均海面およびその変動の研究（Ｉ）－潮位変化の地域分布－，測地学会誌，**9**，49–79.

梅田康弘・板場智史（2011）　1946年南海地震前の四国太平洋沿岸の上下変動．地質調査研究報告，**62**，243–257.

和歌山県（1963）　和歌山県災害誌，389p.

吉村　守（1948）　昭和紀伊洪浪の記「二，地震直前と地震中の記録」．同胞援護会和歌山県支部，203p. http://tsunami-dl.jp/document/053（2015年6月30日 参照）.

（受 付：2017年5月22日；受 理：2018年4月27日）

Bulletin of the Geological Survey of Japan, vol. 69 (2), p. 91–103, 2018

Article

Optimization of analytical conditions for major element analysis of geological samples with XRF using glass beads

Masatsugu Ogasawara[1,*], Masumi Mikoshiba[1], Nobuo Geshi[2],
Gen Shimoda[1] and Yoshihiro Ishizuka[2]

Masatsugu Ogasawara, Masumi Mikoshiba, Nobuo Geshi, Gen Shimoda and Yoshihiro Ishizuka (2018) Optimization of analytical conditions for major element analysis of geological samples with XRF using glass beads. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 69 (2), p. 91–103, 4 figs, 6 tables.

Abstract: The major element XRF analytical program, Bead03, has been prepared for geological samples. The analytical condition suitable for the samples was optimized considering sensitivity, precision, and the lower limit of detection. The detailed analytical protocol of Bead03 has been described, and Bead03 has been successfully used at the shared facility of the GSJ laboratory. Bead03 is generally used without the need for frequent calibration. As such, any user can perform analysis with a minimum number of steps and simple operation. Bead03 can also 1) perform overlapping correction of Br Lα on Al Kα, eliminating the effect of releasing agent LiBr, and 2) apply curve fitting of backgrounds for Na Kα and Mg Kα. The present report also describes the quality of calibration lines for silicate rock samples and analytical precision.

Keywords: XRF, glass bead, geological samples, major elements, analytical conditions

1. Introduction

X-ray fluorescence spectrometry (XRF) is a standard technique for obtaining major and trace element compositions of geological samples (Potts, 1987). For XRF analysis of major elements, glass beads (or glass discs) are typically prepared from powdered samples (e.g., Norrish and Hutton, 1969; Norrish and Chappell, 1977).

The shared research facility at the Geological Survey of Japan (GSJ) provides various analytical instruments (Ogasawara, 2013), including an XRF system. A Philips PW-1404 XRF was introduced in 1987 as part of the shared research facility and has been used extensively to obtain major and trace element data of geological samples. In 2007, as the PW1404 had been used for 20 years and spare parts became difficult to obtain, a new XRF, the PANalytical Axios Advanced, was acquired in order to improve efficient analysis at the GSJ. Since the introduction of the new Axios Advanced XRF, most researchers have been using the new XRF, although the PW1404 is still used to obtain various analytical results.

For major element analysis using the Axios Advanced XRF, a public analytical program, Bead03, was prepared for users in 2007. The Bead03 program requires a minimum number of steps to obtain major element data. As such, any user can operate the Axios Advanced XRF with minimal experience. Due to the extremely stable condition of the Axios Advanced XRF, calibration of the analytical program is not required for most users. Users can check the quality of the calibration by analysis of a reference rock standard (e.g., JB-1a) before analysis. If the results are satisfactory, then unknown samples can be analyzed subsequently. If the results are not satisfactory, the person in charge of the XRF will check the condition of the equipment and will perform a new calibration. In general, a new calibration might be necessary after more than a half year. The analytical protocol of Bead03 uses only natural silicate rock references for calibration, although it is possible to extend the calibration range with standards prepared from chemicals (e.g., Tsuchiya *et al.*, 1989; Seno and Motoyoshi, 2004; Yamasaki, 2014). Bead03 has been used for more than 8 years, providing excellent major element data. This report presents the results of examination under various analytical conditions and an optimized analytical protocol of major element analysis of geological samples with the Axios Advanced

[1] AIST, Geological Survey of Japan, Research Institute of Geology and Geoinformation
[2] AIST, Geological Survey of Japan, Research Institute of Earthquake and Volcano Geology
[*] Corresponding author: M. Ogasawara,Central 7,1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan. Email: masa.ogasawara@aist.go.jp

Table 1 Compositional ranges in routine analysis of geological samples

	GSJ Igneous standards			GSJ Sedimentary standards			Target range	
(wt.%)	Average	Min	Max	Average	Min	Max	Min	Max
SiO_2	60.02	42.38	76.83	63.24	57.16	76.00	40.00	80.00
TiO_2	0.64	0.01	1.60	0.63	0.40	0.75	0.00	2.00
Al_2O_3	13.72	0.66	23.48	14.89	9.91	18.17	0.00	25.00
$Fe_2O_3^*$	6.78	0.77	15.06	6.90	4.37	11.65	0.00	15.00
MnO	0.12	0.02	0.22	0.13	0.06	0.27	0.00	0.30
MgO	6.78	0.04	44.60	2.04	1.17	2.73	0.00	45.00
CaO	6.03	0.09	15.02	1.88	0.56	3.66	0.00	15.00
Na_2O	2.76	0.02	4.69	1.69	0.41	2.73	0.00	5.00
K_2O	2.00	0.00	4.71	2.33	1.15	3.01	0.00	5.00
P_2O_5	0.10	0.00	0.29	0.15	0.08	0.21	0.00	0.30

Average, minimum, and maximum values of GSJ Igneous standards are obtained from 16 standards; JA-1, JA-2, JA-3, JB-1, JB-2, JB-3, JG-1, JG-2, JG-3, JGb-1, JGb-2, JH-1, JP-1, JR-1, JR-2, and JR-3 (Imai *et al*., 1995; Imai *et al*., 1999)

Average, minimum, and maximum values of GSJ Sedimentary standards are obtained from 6 standards; JLk-1, JSl-1, JSl-2, JSd-1, JSd-2, and JSd-3 (Imai *et al*., 1996;)

$Fe_2O_3^*$: Total Fe as Fe_2O_3

XRF using glass beads. The precision and accuracy of analysis using Bead03 are also discussed, although a new analytical program, Bead04, has been used for glass discs prepared with the TK-4500 fully automatic glass bead sampler, which is same as Bead03, and calibration lines were established using standard glass beads prepared with TK-4500.

2. Specifications and characteristics of XRF at the GSJ shared research facility

The XRF is used in a wide range of applications in scientific research and industry. Various options for a standard model of XRF can generally be selected to meet the requirements for the specific application. Thus, the selection of such options is important to perform accurate and efficient analysis.

Geological samples analyzed at the shared research facility of the GSJ are typically igneous and sedimentary rocks. Analysis of carbonate rocks can be performed with other analytical techniques using acid digestion for sample preparation. Table 1 shows typical compositional ranges of major elements of igneous and sedimentary rocks, estimated from the chemical compositions of GSJ standard reference materials. For the composition range of the sediments and sedimentary rocks (Table 1), chert and carbonate rocks are not included. The compositional ranges required for analysis using XRF in the GSJ are indicated in Table 1. The specifications of XRF and the analytical protocol are selected so as to provide precise analytical results for the compositional ranges.

Detailed specifications of the Axios Advanced XRF at the GSJ shared research facility are listed in Table 2. The Axios Advanced XRF at the GSJ shared research facility uses a 4 kW power Rh end window-type X-ray tube. Although X-ray tubes with Sc or Cr anodes are effective for generating X-rays of major elements of geological samples (Norrish and Chappell, 1977), modern wavelength dispersive XRF instruments mostly use Rh X-ray tubes, which effectively generate specific X-rays of light elements and heavy elements. The maximum voltage applied to the X-ray tube is 60 kV. As the tube is a 4 kW tube, it is possible to apply a tube current of 66 mA at a maximum voltage of 60 kV. The Axios Advanced XRF at the GSJ shared research facility has four tube filters, Pb 1 mm (beam stopper), Al 200 μm, Al 750 μm, and brass 400 μm. The tube filter can be placed between the X-ray tube and the sample, eliminating any specific X-ray lines from the X-ray tube, although with some reduction of X-ray intensity. The Al filters can be used to reduce background counts for the analysis of transition elements, such as Cu. The brass 400 μm filter reduces Rh Kα and Kβ from the X-ray tube and can be applied to the analysis of Ag, Cd, and Rh.

A collimator mask is placed between the sample and the collimator and eliminates any fluorescence X-rays generated by the sample holder. The Axios Advanced XRF has six different sizes of collimator mask (Table 2). Three types of collimators can be selected in the Axios Advanced XRF. The Soller slit spacings of 150 μm, 300 μm, and 700 μm are those for the very fine, fine, and coarse collimators, respectively.

The Axios Advanced XRF can accommodate up to eight analysing crystals. The analysing crystals of the XRF at the GSJ shared research facility are listed in Table 2. PX1, PX4A, PX7, PX8, and PX10 are synthetic layer analyzers prepared by PANalytical Co. PX1 and PX8 have better diffraction efficiencies than TAP and can be used to analyze Na and Mg. PX4A is used for the analysis of carbon. PX7 can be used for the analysis of boron.

Table 2 Instrument details of the XRF (PANalytical Axios Advanced) at the GSJ

Component	Details
X-ray tube	Rh end window 4 kW (Super fine tube)
Tube Filter	Pb 1 mm (Beam stopper), Al 200 µm, Al 750 µm, Brass 400 µm
Collimator Mask	6 mm, 10 mm, 20 mm, 27 mm, 30 mm, 37 mm
Collimator	150 µm, 300 µm, 700 µm
Analizing crystal	Ge(111)-C, PE(002)-C, LIF220, PX1, PX4A, PX7, PX8, PX10
Detector	Flow Proportional Counter, Xe Sealed counter, Scintilation counter, Duplex (FPC and Xe)

Ge(111)-C and PE(002)-C: curved crystals for high reflection efficiency

PX10 is equivalent to the LIF200 with a higher reflection efficiency. Ge (111)-C and PE(002)-C (Table 2) are curved crystals with a higher reflection efficiency than the crystals of the normal Ge and PET, respectively. In the minimum specifications, three analysing crystals, i.e., PX1 (or TAP), PET, and PX10 (or LiF200), will cover all of the necessary elements analyzed for the geological samples. The present specifications of the analysing crystals for the XRF at the GSJ shared research facility provide the opportunity to analyze any elements heavier than boron with the maximum efficiency.

The Axios Advanced XRF has three detectors: a flow proportional counter (FPC), a scintillation counter (SC), and a Xe sealed counter. A tandem combination of the FPC and Xe sealed counters, namely, the duplex detector system of PANalytical, can be used. The Duplex detector system is suitable for analyzing X-rays with energy from Ti Kα to Co Kα.

The XRF at the GSJ shared research facility is running continuously, except during annual maintenance of the electric power supply. When not in use, the X-ray tube is kept in standby mode at 50 kV and 20 mA. The standby mode of the X-ray tube allows a better lifetime of the tube and quick startup to the analytical mode.

In the glass bead analysis, only one sample holder is used. The glass beads are placed directly on trays and are supplied to the sample holder from the trays through an automatic sample handling system. The sample holder with the glass bead is then introduced into the spectrometer for analysis. Although the sample holders have been manufactured with high precision, their dimensions may still vary slightly. If multiple sample holders are used, the distance between the end of X-ray tube and the sample surface may vary, which could affect the intensity of fluorescence X-rays. The present Axios Advanced XRF system eliminates such variation using only one sample holder. A sample tray accommodates 12 glass discs. Eight trays can be placed on the sample changer. Thus, a maximum of 96 glass beads can be placed on the Axios Advanced XRF sample changer surface. The XRF can analyze up to 96 glass beads without any user attendance.

3. Sample preparation

A brief description of the sample preparation method for glass beads is presented in the following. There are three basic parameters to be selected for preparing glass beads: the type of flux and other chemicals, the mixing ratio of the flux and the sample, and the glass making method.

3. 1 Flux and other chemicals and sample-flux mixing ratio

Several types of fluxes are used for the analysis of geological samples (Table 3). A mixture of lithium tetraborate and lithium carbonate with lanthanum oxide (LaO) heavy absorber was classically used (Norrish and Hutton, 1969, Norrish and Chappell, 1977). Although LaO was used to reduce matrix effects, advanced software matrix corrections reduced the necessity of the heavy absorber. Lithium metaborate or a mixture of lithium metaborate and lithium tetraborate provides a lower fusion temperature than lithium tetraborate alone and is suitable for preparing low dilution glass beads (e.g., Kimura and Yamada, 1996; Goto *et al.*, 2002). As the present protocol of sample preparation uses a 1:10 sample:flux ratio, a mixture of lithium metaborate and lithium tetraborate is not required. Lithium tetraborate is more acidic compared to lithium metaborate and is compatible with basic materials (Claisse, 1989). Although a mixture of lithium metaborate and lithium tetraborate is suitable for fusing silicate rock samples, mixing the flux requires additional sample preparation work by users. Pre-mixed fluxes are commercially available, however it may be necessary to check the composition of the mixed flux for each new bottles. Based on these considerations, sample preparation for the Bead03 analytical program uses lithium tetraborate ($Li_2B_4O_7$: Merck, Spectomelt A10).

Various sample-to-flux ratios, ranging from 1:1 to 1:10, have been used (e.g., Tani *et al.*, 2002). Glass beads with low dilution ratios are typically used to analyze trace elements as well as major elements, providing higher count rates of X-rays from trace elements. Bead03 was prepared for a sample-to-flux ratio of 1:10 to ensure complete fusion of typical rocks and to reduce the matrix effect. This ratio also contributes to an efficient weighing

Table 3 Characteristics of typical fluxes and other chemicals used to prepare glass beads

Flux/Chemical	Composition	Characteristics
Flux		
Lithium tetraborate*	$Li_2B_4O_7$	Melting temperature: 930°C
Lithium metaborate	$LiBO_3$	Melting temperature: 845°C
Mixture of lithium tetraborate and metaborate	$Li_2B_4O_7 + LiBO_3$	Lower melting temperature
Flux with heavy absorber	$Li_2B_4O_7 + Li_2CO_3 + LaO$	Addition of LaO reduces matrix differences (Norrish and Hutton, 1969)
Oxidizing agent		
Lithium nitrate	$LiNO_3$	
Releasing agent		
Lithium bromide*	LiBr	Br overlaps on Al Kα, Rb Kα
Lithium iodine	LiI	Strongly hygroscopic, I overlaps on Ti Kα

*: used in Bead03 analytical protocol

procedure, as the weight of flux is 10 times the sample weight.

Lithium nitrate and sodium nitrate (Norrish and Hutton, 1969, Norrish and Chappell, 1977) have been used as oxidizing agents. An oxidizing agent is effective for samples that contain sulfide minerals, although ignition of such samples before the preparation of glass beads should be sufficient. As such, an oxidizing agent is not added in the present study.

3. 2 Glass bead releasing agent

After fusion of the mixture of flux and sample in the crucible, melt is quenched to form glass bead. In order to ensure effective removal of the glass bead from the crucible, a releasing agent (non-wetting agent) is generally added. Table 3 lists the characteristics of two types of releasing agents commonly used in the analysis of geological samples: lithium bromide (LiBr) and lithium iodine (LiI). As Br Kβ overlaps Rb Kα, LiI is preferred for the analysis of Rb, which is an important lithophile trace element of geological samples. Br Lα slightly overlaps Al Kα. Iodine Lβ2 overlaps Ti Kα. The present analytical protocol with Bead03 uses LiBr as the releasing agent. Lithium iodine is more hygroscopic than LiBr, and special care is necessary in its handling. The present analytical method is not intended to analyze Rb, and thus LiBr, which is easier to handle, is selected as a releasing agent.

3. 3 Sample preparation procedure

The glass beads for XRF analysis can be prepared by gas heating, electric heating, or high-frequency induction heating methods. The GSJ shared facility provides high-frequency induction heating equipment, a TK-4100 bead sampler (Tokyo Kagaku Co., presently Amena Tech Co.) and has been effectively used for the last 17 years. The TK-4100 bead sampler fuses the mixture of sample and flux in a crucible to make homogeneous melt and quenches the melt to form glass beads in the same crucible. A Mettlar AG204 four-decimal-digit electric balance is used to weigh the sample and the flux. Lithium tetraborate flux is ignited before the use at 700 ºC for approximately 2 hours and is kept in a plastic bottle. If the samples contain sulfide minerals or any reducing components, e.g., carbonaceous materials, then the samples can be ignited before weighing.

An outline of the procedures for preparing glass beads is presented here. Using a Mettler AG204 chemical balance, 0.5 g of sample is taken on weighing paper. The weight of the sample is recorded to four decimal digits. The weight of the sample need not be precisely 0.5000 g, but rather approximately 0.5 g. Then, a flux equal to 10 times the sample weight can be taken on another weighing paper with precisely three decimal digits, e.g., if the sample weight is 0.5007 g, then the weight of flux should be 5.007 g. As the PANalytical XRF generally accommodates glass beads of 32 mm in diameter as a standard, the weights of the sample and chemicals used are suitable for the preparation of glass beads of this diameter. It is important to have the sample-to-flux ratio be precisely 1:10. This weighing procedure is efficient and requires only one precise weighing. The sample powder can be placed on flux on the weighing paper, and mixed thoroughly with a spatula. Alternatively sample and flux powder can be transferred to an agate mortar and may be mixed thoroughly. The mixed powder is transfer into a platinum (95%) and gold (5%) alloy crucible. Before melting with the TK-4100, two drops of releasing agent, a lithium bromide solution, are added from a drop bottle. The lithium bromide solution is prepared from lithium bromide hydrate ($LiBrH_2O$,

Kanto Kagaku Co.) for dilution with deionized water. The weight of added deionized water is twice of the weight of the lithium bromide hydrate, resulting in the bromine concentration in the solution being 25.4%. The bromine added to the flux-sample mixture is approximately 0.018 g, resulting in a concentration of 3,400 ppm of Br in the glass bead. As the sample is diluted 11 times in the glass bead, i.e., the sample flux ratio is 1:10, this concentration is equivalent to 3.74 wt.% in the sample.

The crucible is placed in the fusion unit of the TK4100 and covered with a platinum lid (Pt-Au alloy). The heating parameters of the TK4100 can be controlled in three steps. Although the temperature of each step can be set separately, the temperature settings of the present protocol are fixed to 1150 ºC for all steps. The duration of the initial heating stage is 120 seconds and that of the main fusion stage is 180 seconds. This is followed by 180 seconds of fusion with agitation to make the melt homogeneous without any bubbles. After the third step, an initial cooling cycle of approximately 20 seconds is started. The crucible is then transferred from the heating unit to the quenching station until complete cooling, which requires approximately 3 minutes on the quenching station. After the transferring the crucible from the heating unit to the quenching station, the next sample can be placed in the heating unit for fusion. Thus, the total cycle time, excluding the quenching phase, is approximately 8.5 minutes. The parameters were selected so as to maximize the efficiency of sample preparation and the complete digestion of typical geological samples. The glass beads can be kept in a plastic bag with a seal and are stored in a desiccator until measurement.

The crucible and lid are generally used for a day without cleaning. After work, the platinum ware can be cleaned by leaving it overnight, or longer, in a citric acid solution. The citric acid is sufficient to digest any residual melt stuck to the platinum ware and is safer than a hydrochloric acid solution.

4. Optimization of analytical conditions

Various analytical parameters have to be optimized to perform efficient and accurate analysis with XRF. Table 4 shows the analytical conditions of the present study. The kV and mA settings for Axios Advanced XRF can be adjusted quickly without losing stability, as long as the wattage is maintained unchanged. Tani *et al.* (2002) used a 3 kW X-ray tube at 24 kV and 125 mA for light elements from Na to K, at 30 kV and 100 mA for Ca, at 40 kV and 75 mA for Ti, and at 60 kV and 50 mA for Mn and Fe. It is optimal to use such variable kV and mA settings to obtain the highest count rates from each element. However, a high mA setting may affect the lifetime of the X-ray tube. In the present study, the kV and mA setting for an X-ray tube is fixed to 50 kV and 50 mA. The 50 kV setting is sufficient to effectively generate Fe Kα, although such high voltage is not optimum for light elements. A lower mA setting for light elements requires longer counting times, resulting in a longer analytical time. The increase in analytical time generally does not affect the overall efficiency of research, although the increase may be significant in routine analysis in industry. As the X-ray generator of the Axios Advanced XRF is maintained at 50 kV and 20 mA even when not in use, the increase from 50 kV and 20 mA to 50 kV and 50 mA for measurement does not require a long wait time.

In Bead03, a tube filter is not used. The sample spinner is turned on in order to eliminate any variation in the flatness of the glass disc surface and possible heterogeneity of the disc. A 27 mm collimator mask is used to transfer fluorescence X-rays generated from a glass bead sample with a 32 mm diameter. The collimator for Na and Mg is a 700 μm collimator, and the collimator of other elements is a 300 μm collimator. Table 4 lists the analysing crystals for each element. The synthetic crystal PX1 is used for Na and Mg. PE(002)-C and Ge(111)-C crystals are used for Al and Si and for P, respectively. Other elements were analyzed using the synthetic PX10. A duplex detector system is used for Mn and Fe, and a flow proportional counter is used for other elements. The pulse height analyzer (PHA) settings of the detectors listed in Table 4 are specific parameter values used in the PANalytical XRF.

The Kα lines of the major elements are analyzed in Bead03. In addition to the major element Kα lines, Br Lα is analyzed to calculate Br Lα interference on Al Kα. The background measurement angles, counting times, and data reduction for overlapping and matrix collections, and the final calibration are the most important parameters to consider. Fig. 1 shows X-ray scans for the major elements. As the background is curved for the Mg and Na Kα regions (Figs. 1a, b), a curve fitting of the background with a Lagrange interpolation by four background measurements is applied. The same background measurement data are used to calculate each background for Na and Mg. The background counts of the Si Kα and Al Kα are small relative to the peak counts, and the background curves are flat (Fig. 1c). Kusano *et al.* (2015) did not measure backgrounds for Mg Kα, Si Kα, K Kα, Ca Kα, and Fe Kα as peak-to-background X-ray count ratios are large. For the high-dilution glass beads, the backgrounds are largely a result of the Rayleigh scatter of continuous X-rays with flux. Therefore, the variation of background counts among the different sample compositions is relatively small. The concentration can be calculated by subtracting constant values as background values. However, it is still better to subtract measured backgrounds for elements with large count rates (Fig. 1c, e, f), reducing any small variation in the background value resulted from the variation of the sample composition. Bead03 measured only one background each for Si Kα and Al Kα. Furthermore, it is difficult to select a background position on the higher-angle side of Al Kα (Fig. 1c) due to the Br Lα peak and the limit of the goniometer. As the background profiles for Ti, Ca, K, Fe, and Mn show a slight slope, two background

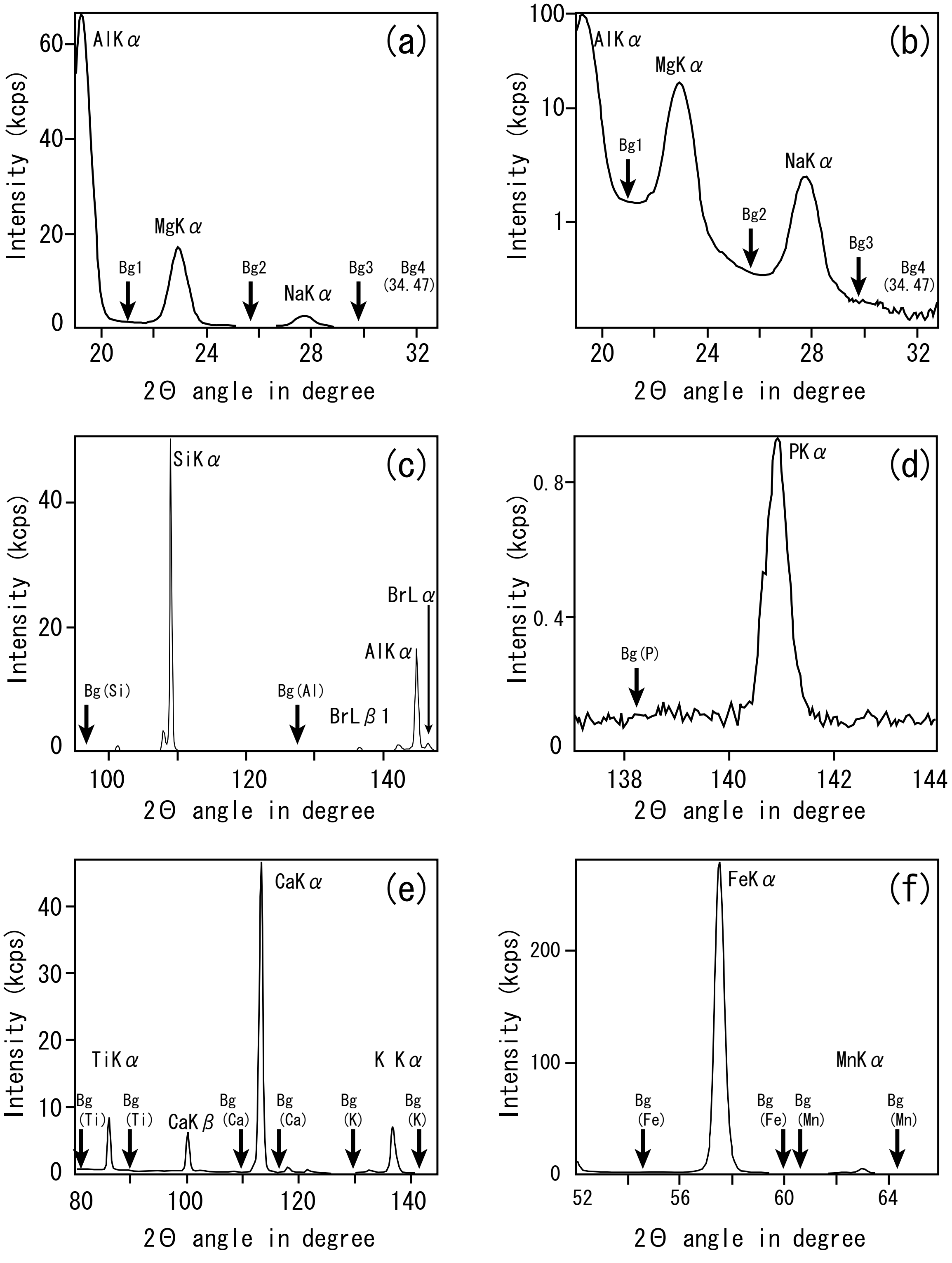


Fig. 1 X-ray scan profiles showing the peak and background positions.
The scan profiles are obtained on a glass bead of JB-1a.
(a) and (b): Na and Mg using PX1 analysis crystal. The X-ray intensity plotted (a) on a normal scale and (b) on a log scale. The position of background 4 is outside the range of this figure.
(c): Si and Al using PE (002)-C analysing crystal.
(d): P using Ge (111)-C analysing crystal.
(e): K, Ca, and Ti using PX10 analysing crystal.
(f): Mn and Fe using PX10 analysing crystal.

Table 4 Analytical conditions

Element	Line	Analyzing Crystal	Peak Angles (2θ°)	Background off set from peak (2θ°) BG1	BG2	BG3	BG4	Collimator	Detector	PHA	Counting time (sec) Peak	BG
Si	Kα	PE	109.0476	-12.9130				300μm	FPC	24-78	62	2
Ti	Kα	PX10	86.1732	-3.0290	4.1336			300μm	FPC	22-71	10	2
Al	Kα	PE	144.8556	-17.8686				300μm	FPC	22-81	20	20
Fe	Kα	PX10	57.5188	-2.6482	2.5000			300μm	Duplex	11-72	4	2
Mn	Kα	PX10	62.9826	-2.0874	1.4404			300μm	Duplex	11-70	8	2
Mg	Kα	PX1	22.9506	-2.0920	2.8790	6.8346	11.5206	700μm	FPC	23-83	60	8,10,4,2
Ca	Kα	PX10	113.1346	-3.7138	3.1282			300μm	FPC	27-73	10	2
Na	Kα	PX1	27.7374					700μm	FPC	27-80	60	
K	Kα	PX10	136.7228	-7.6928	6.1002			300μm	FPC	25-75	16	4
P	Kα	Ge	140.8998	-2.6934				300μm	FPC	32-70	16	4
Br	Lα	PE	146.4460					300μm	FPC	22-78	10	

PE: PET (002)-C
PX10: Synthetic crystal replacing LiF200 produced by PANalytical
Ge: Ge (111)-C
FPC: Flow proportional counter
PHA: Pulse height analyser setting

Table 5 Sensitivity and precision of calibration

	JB-1a NetCount (kcps)	Background (kcps)	Sensitivity (kcps/%)	BEC (ppm)	LLD (ppm)	Calib. Cor.	Calib. Intercept D	Rerative range of matrix correction values (%) 15 stds	13 stds
SiO_2	51.05	0.021	0.974	221	131	0.99990	-0.0115	4.39	2.90
TiO_2	7.93	0.568	6.193	917	52	0.99984	0.0038	10.91	5.43
Al_2O_3	16.11	0.041	1.115	365	83	0.99991	0.1609	7.07	3.59
$Fe_2O_3^*$	294.02	2.893	32.488	891	23	0.99988	-0.0029	12.46	9.66
MnO	4.06	1.900	27.415	693	23	0.99944	-0.0006	12.15	8.46
MgO	16.24	0.982	2.075	4735	77	0.99998	0.1020	1.79	1.60
CaO	47.26	0.308	5.077	606	54	0.99998	-0.0133	8.51	5.08
Na_2O	2.18	0.325	0.798	4080	122	0.99924	0.0537	2.04	2.04
K_2O	6.91	0.171	4.933	347	30	0.99997	-0.0086	3.44	3.44
P_2O_5	0.80	0.056	3.084	180	34	0.99913	0.0012	2.59	2.59

BEC: Background equivalent concentration
LLD: Lower limit of detection
Calib. Cor. : Calibration correlation coefficient
Calib. Intercept D: Intercept (D) value of calibration equation
Relative range of matrix values (%): Relative range of matrix correction values.
15 stds: Relative range of matrix correction values for all 15 standards used for calibration.
13 stds: Relative range of matrix correction values for 13 standards, excluding JP-1 and JF-1.
$Fe_2O_3^*$: Total Fe as Fe_2O_3

measurements were used to obtain background counts. Background positions of other elements are shown in Table 4 and Fig. 1.

The performance of the analytical program was evaluated using various parameters. The sensitivities for the analyzed elements are shown in Table 5 and Fig. 2a. The sensitivities are expressed as counts per seconds for 1% of oxides of the elements that are present. The primary analytical conditions, i.e., the types of collimator, analysing crystal, and detector, are shown in Fig. 2a. The sensitivities basically increase from 0.8 kcps/% of Na_2O to 32 kcps/% of Fe_2O_3 (Table 5). With the same analytical settings, the sensitivities are basically a function of the excitation efficiency of the fluorescence X-rays at the given kV and mA setting of the X-ray tube; i.e., Fe Kα is more effectively generated from the sample than Mn Kα under the same analytical condition (Fig. 2a). Even for an Fe_2O_3 concentration of 15%, which is approximately

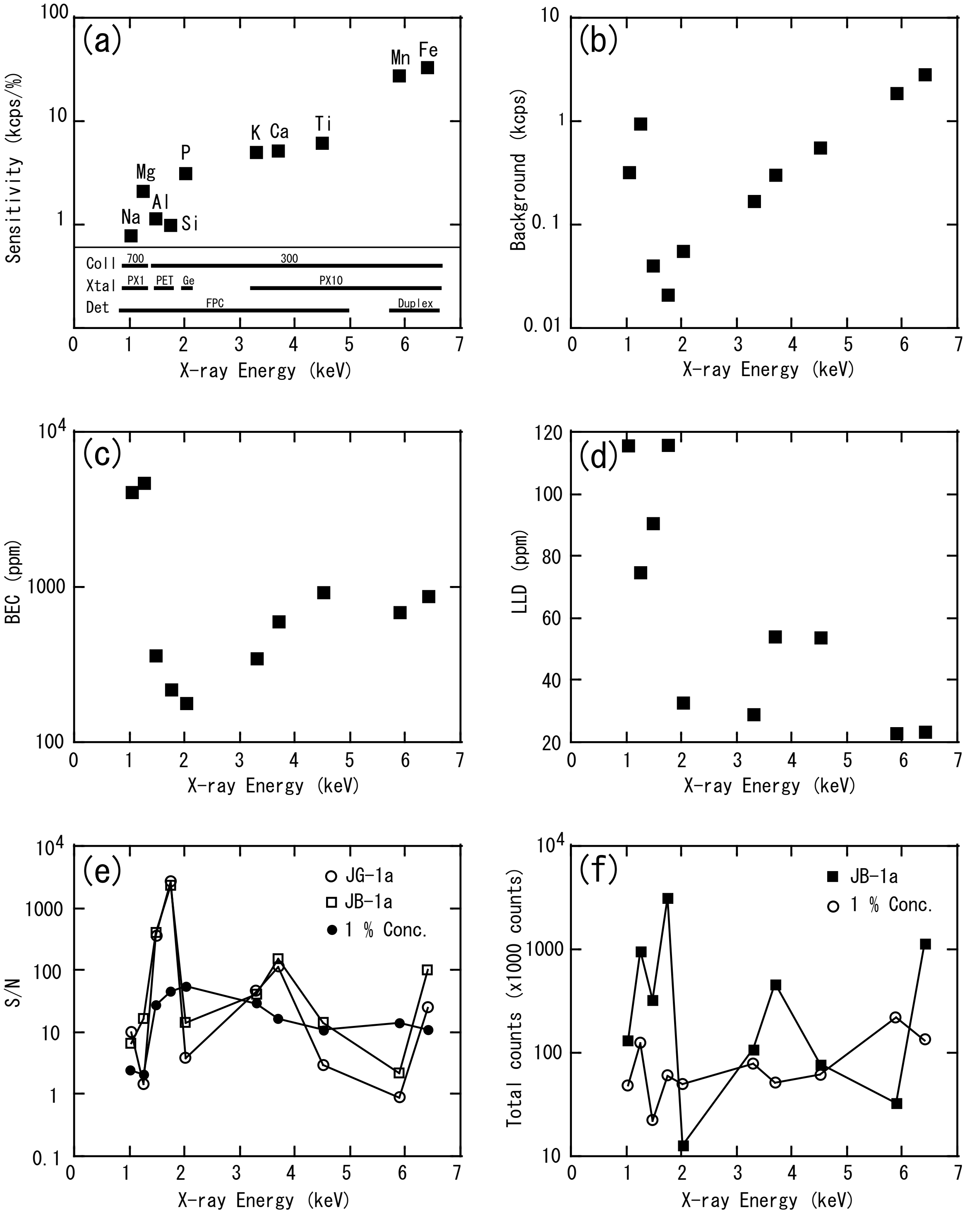


Fig. 2 Sensitivity and background equivalent concentration (BEC) and other parameters to optimize analytical conditions. Data are plotted with the X-ray energy of the respective elements. Names of elements are shown in (a).
(a)Sensitivity. The sensitivity is expressed as counts per second for 1% of oxide of element present.
(b)Background. Unit is count per second for a standard sample JB-1a.
(c)Background equivalent concentration (BEC).
(d)Lower limit of detection (LLD).
(e)Signal noise ratio (S/N) = signal background ratio.
(f)Total counts with the counting time of Bead03 for 1% oxide and JB-1a.

the maximum value in geological samples, the count rate does not exceed the maximum limit of the detector. This indicates that the 50 kV and 50 mA setting of the X-ray generator is appropriate. The background counts are low for Al and Si (Fig. 2b). Background equivalent concentrations (BEC) are calculated from the sensitivity and the background count rates; i.e., the background count rate is divided by the sensitivity (Fig. 2c). The BEC values range from 180 ppm to 920 ppm, with high values for Na_2O and MgO of 4,100 ppm and 4,700 ppm, respectively (Table 5). The lower limit of detection (LLD) values range from 17 to 88 ppm (Table 5 and Fig. 2d). These values are sufficient for major element analysis. The signal/background ratios (S/B = S/N: signal/noise) for JG-1a, JB-1a, and 1% oxides are shown in Fig. 2(e). The 1% oxide values are obtained in order to indicate the S/N ratios independent of the concentrations of elements in the samples and are calculated from the signal intensities at the 1% concentration of each element. The 1% oxide S/N ratios range from 2.1 to 55 (Fig. 2e), indicating that the analytical parameters are appropriately selected for all elements measured. As natural geological samples, e.g., JG-1a and JB-1a, have high concentrations of SiO_2 and Al_2O_3 (Fig. 2e), the S/B ratios of these elements are extremely high.

The counting times on peaks and backgrounds are given in Table 4. These times were optimized considering the sensitivity and other parameters. The total counts for 1% oxide contents and JB-1a are presented in Fig. 2f. The total counts for 1% oxide contents indicate the total counts independent of the concentrations of elements in the samples and are calculated from the total count of each element for JB-1a divided by the respective concentrations of the respective elements. Setting the counting time to have similar total counts for all of the analyzed elements is optimal. The total counts for most of elements of 1% concentration are approximately 100,000, indicating that all of the elements have similar precision. As the P_2O_5 concentration of JB-1a is low at 0.24%, the total count of P_2O_5 is somewhat low at 13,000. Using the above examination, the analytical conditions of Bead03 have been optimized.

5. Calibration

Calibration was made using 15 standard reference samples issued by the Geological Survey of Japan. The standards used are JA-1, JA-2, JA-3, JB-1a, JB-2, JB-3, JF-1, JG-1a, JG-2, JG-3, JGb-1, JGb-2, JH-1, JP-1, and JR-1. Before calculation of the calibration lines, background and line overlapping corrections are applied. A lower-angle-side tail of Br Lα interferes with Al Kα. In Bead03, this Br Lα interference with Al Kα is corrected using measured Br Lα data. Because Al Kα also interfere with Br Lα, it may be better to use Br Kβ for correction of this interference.

The calibration lines were prepared with full matrix correction using classic theoretical alpha values. The theoretical alpha values were obtained using the SuperQ software program (PANalytical Co.). The alpha values were calculated using the composition of JA-1 as a typical compositional value among standards. SiO_2 was designated as the base component and was eliminated in order to obtain the alpha values using SuperQ.

The calibration was established by the following equation:

$C_i = D_i + E_i \times R_i \times M_i$ --------(1)

where

C_i: concentration of component i

D_i: intercept of component i

E_i: slope of component i

R_i: count rate of component i

M_i: matrix correction value of component i.

The intercept is the point at which the calibration line intercepts the Y axis (Table 5), when data are plotted on a diagram with the count rate (X axis) and the concentration (Y axis).

The matrix correction values are calculated using the following equation:

$M_i = 1 + \Sigma_{\alpha ij} \times C_j$ --------(2)

where

αij: theoretical alpha value of component i in the matrix of component j

C_j: concentration of component j.

In the case of the calculation of unknown samples, nominal concentrations of components are derived without matrix correction, and further calculations are then performed using the nominal concentrations until the differences between the new and previous calculations become less than 0.01% or until the maximum number of iterations, 20, is reached in Bead03.

The calibration lines are shown in Fig. 3. The quality of calibration is expressed with the correlation coefficient (R) between the reference and calculated values. The correlation coefficients of all of the elements are better than 0.999, indicating that excellent calibration lines have been established. All of the standards are used to establish calibration lines, with the exception of Na_2O of JP-1. The high MgO content of JP-1 slightly increases the background of Na_2O. As the low Na_2O concentration in the JP-1 was affected by this, the Na_2O value of JP-1 was rejected from the calculation of the calibration line.

As the full matrix corrections with theoretical alpha were applied, the calibrations will work even slightly beyond the compositional ranges of standards used to establish the calibration. The effectiveness of matrix correction is examined with matrix correction values for standard samples. The relative ranges of matrix correction values (Table 5) among the standard samples used to establish the calibration lines are shown in Fig. 4a. The figure indicates that a maximum difference of 12% will result without the matrix correction. The relative ranges of matrix correction values are high for the heavy elements and low for the light elements. The small variation of the matrix effect on light

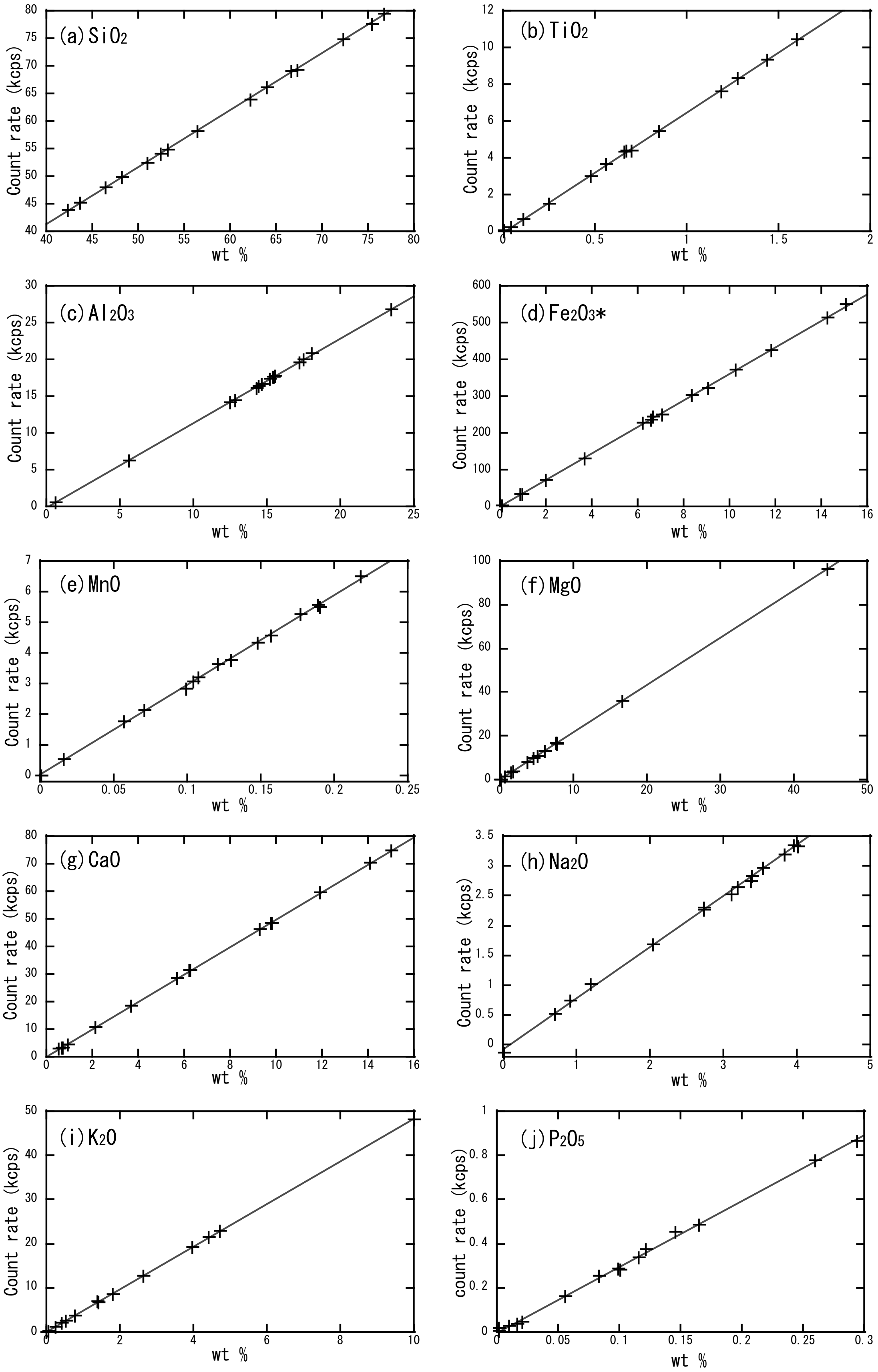


Fig. 3 Calibration lines, recommended value of standard samples vs. corrected count rate. The calibration lines are indicated.

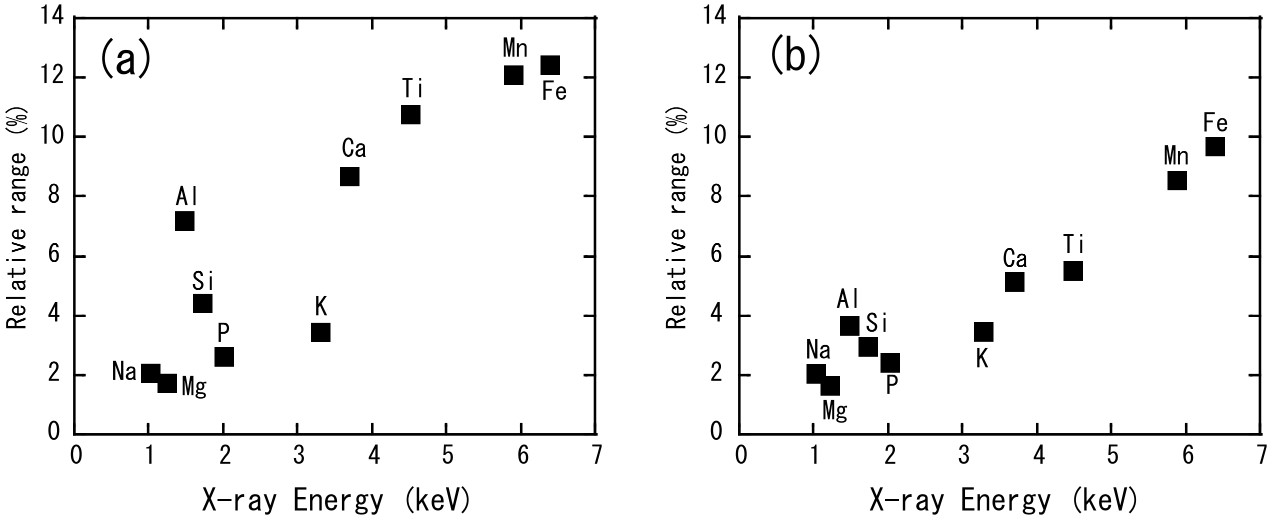


Fig. 4 Relative ranges of matrix correction values among standard samples plotted against the X-ray energy of each element.
(a)15 standard samples used to prepare calibration lines.
(b)13 standard samples without JP-1 and JF-1.

elements, such as Na and Mg, should be largely controlled by abundant oxygen and boron in glass beads. As oxygen and boron are major elements in lithium tetraborate flux, the variations of oxygen and boron abundances among samples are small, resulting in a small matrix effect among the samples. Fig. 4b shows the relative ranges of matrix correction values among the standard samples, excluding JP-1 and JF-1, and the high MgO and high K_2O samples, respectively. The maximum relative ranges are reduced to less than 10%. The matrix correction values of Al and Si for JP-1 are large, thus the relative ranges of the Al and Si are reduced to less than 4% (Fig. 4b). Similarly, excluding the high K_2O standard of JF-1 reduced the relative ranges of the matrix correction values of Ca, as the variation of matrix K_2O content significantly influence Ca Kα. Fig. 4b indicates that analytical results will be inaccurate to several percent without the matrix corrections.

6. Analytical precision

Precision (reproducibility) of analysis was evaluated with 10 repeated analyses of glass bead of JB-1a (Table 6). JB-1a is one of the 15 standards that can be used to establish the calibration lines. Thus, the analytical results should be the same as the reference values used for the calibration. The mean values of the ten analyses are approximately the same as those of the reference values. The standard deviations for each major element are low (less than 0.028). SiO_2 and Al_2O_3 show slightly high standard deviations due to the high abundance of these elements in JB-1a. Excluding SiO_2 and Al_2O_3, these standard deviations are less than 0.013. The relative standard deviations are less than 1% for all elements. MnO and P_2O_5, which have abundances of less than 1%, have slightly high relative standard deviations of 0.91% and 0.99%, respectively. For elements with concentrations between 1 and 3 wt.%, the relative standard deviations are between 0.35% and 0.39%. Elements with concentrations greater than 3 wt.% have relative standard deviations of less than 0.18%. The precision of the analysis of the present study is similar to those of Yamasaki (2014) and Kusano *et al.* (2015).

7. Discussion on the further improvement of analytical protocol

The objectives of the present report are the optimization of the XRF analysis of silicate rocks and the presentation of a detailed analytical method for use on Bead03. Although the program has been successfully used for the last 8 years, it is possible to further improve the program on several points, as discussed in the following.

7. 1 Sensitivity of Na and Mg

The sensitivities of light elements, including Na, Mg, Al, and Si, are slightly low, especially Na, as compared to the other elements (Fig. 2a). Bead03 uses a tube setting of 50 kV and 50 mA. The optimal kV setting of the X-ray tube is considered to be three to four times the X-ray energy of the analyzed element. As the X-ray energy of Fe Kα is 6.40 keV, a setting of 25 kV should be sufficient to generate Fe Kα from the samples. It is empirically known that setting the kV value to be larger than the mA value is better for maintaining the lifetime of the X-ray tube. This is one reason for selecting the 50 kV and 50 mA setting. X-rays of any of the major elements from the silicate rocks do not saturate the detectors at this setting. For example, the count rate of Fe Kα is still less than 1 million counts/second. Thus, the setting of 40 kV and 60 mA instead of 50 kV and 50 mA may be applied. Furthermore, evaluation

Table 6 Precision of analysis obtained based on the results of 10 measurements of a glass bead of JB-1a

(wt.%)	Rec.	Mean	StdDev	R.StdD(%)
SiO_2	52.41	52.37	0.028	0.053
TiO_2	1.28	1.29	0.005	0.388
Al_2O_3	14.45	14.31	0.026	0.183
$Fe_2O_3^*$	9.05	8.97	0.008	0.092
MnO	0.15	0.15	0.001	0.907
MgO	7.83	7.70	0.011	0.137
CaO	9.31	9.31	0.013	0.143
Na_2O	2.73	2.80	0.010	0.356
K_2O	1.40	1.41	0.005	0.350
P_2O_5	0.26	0.26	0.003	0.992
Sum		98.58		

Rec: Recommended value of Imai *et al*. (1995)
StdDev: Standard deviation
R.StdD: Relative standard deviation
$Fe_2O_3^*$: Total Fe as Fe_2O_3

of the lifetime of the X-ray tube with frequently changing kV and mA settings during analysis is difficult, and a fixed setting of 40 kV and 60 mA may be optimal for major element analysis of geological samples.

7. 2 Backgrounds for Na and Mg

Backgrounds for Na and Mg were calculated with curve fitting of four background measurements (Table 4). The curve fitting of the background for the Na and Mg is considered to be better than that of the two background measurements. Based on a detailed evaluation of the background data, the Al Kα overlaps the lower 2θ angle side of the Mg background and the Mg Kα peak (Fig. 1b). The Mg Kα peak also overlaps the background position between Mg Kα and Na Kα. The overlap of Mg will cause a small problem regarding the measurement of low concentration of Na_2O with a high concentration of MgO, such as ultramafic rocks, as discussed previously. It may be possible to reduce these overlapping effects using a fine collimator of 150 μm, although the sensitivity will be reduced by the fine collimator. Another possibility is to use the PX-8 analysing crystal, which has a slightly shorter d spacing, providing larger dispersion. As the lower 2θ angle sides of the Mg Kα peak and Na Kα have been affected by Al Kα and Mg Kα, respectively, the background may be calculated by one background measurement with fixed slope factors, which are independently obtained samples without Al_2O_3 and MgO.

7. 3 Optimization of counting times on peak and background

The estimated total count for the 1% concentration of each element (Fig. 2f) is above 48,000, except for Al Kα, which is 22,000. Thus, the counting time of the Al Kα peak can be increased from 20 seconds to 60 seconds, similar to that of the Si Kα. The total count of P Kα on JB-1a is low (Fig. 2f), as the concentration of P_2O_5 in JB-1a is low. The concentrations of P_2O_5 in typical silicate rocks are low, thus the counting time may be increased from 16 seconds to 30 or 40 seconds in order to provide better analytical precision. In the present analytical condition, the analysis of a sample takes approximately 8 minutes. As the Axios Advanced XRF accommodates 96 glass beads on the sample changer, it takes approximately 13 hours to complete all 96 samples. The total analytical time is effective for automatic overnight measurements. The small increase in measurement time may not affect the efficiency and can be evaluated.

8. Conclusion

Major element analysis with Bead03 program using glass bead has been prepared by the optimization of analytical parameters. The analysis has been successfully performed at the shared facility of the GSJ laboratory. The detailed analytical protocol of Bead03 has also been described. Optimization of the analytical condition that is suitable for geological samples was performed considering sensitivity, precision, and the lower limit of detection. Bead03 is generally used without frequent calibration. The user can make analysis with a minimum number of steps and through simple operation. High throughput analysis is also an important characteristic of this protocol. Bead03 has also allows 1) the overlapping correction of Br Lα on Al Kα, eliminating the effect from the releasing agent, LiBr, and 2) the curve fitting of backgrounds for Na Kα and Mg Kα. The present report also describes the quality of calibration lines for silicate rock samples and the analytical precision.

Acknowledgement

The authors acknowledge the members of PANalytical Japan of Spectoris Co. Ltd. for providing technical advice on XRF, and the late Mr. S. Ohta of Tokyo Kagaku Co. and Mr. M. Itoh of Amena Tech Co. for providing technical advice on the bead sampler equipment. We would also like to thank Dr. Y. Kon and the anonymous reviewers for their various constructive comments.

References

Claisse, F. (1989) Automated sample preparation for analysis of geological materials. *In* Ahmedali S.T., ed., *X-ray fluorescence analysis in the geological sciences-Advances in methodology*. Short Cource 7, Geological Association of Canada, 39–54.

Goto, A., Horie, T., Ohba, T. and Fujimaki, H. (2002) XRF analysis of major and trace elements for wide compositional ranges from silicate rocks to carbonate rocks using low dilution glass beads. *Jour. Petrol. Min. Sci.*, **31**, 162–173 (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". *Geochemical Journal*, **29**, 91–95.

Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1999) 1994 compilation of analytical data on nine GSJ geochemical reference samples, "Sedimentary rock series". *Geostandards Newsletter,* **20**, 165–216.

Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1996) 1998 compilation of analytical data for five GSJ reference samples: the "instrumental analysis series". *Geostandards Newsletter*, **23**, 223–250.

Kimura, J. and Yamada Y. (1996) Evaluation of major and trace element XRF analyses using a flux to sample ration of two to one glass beads. J. Min. *Petr. Econ. Geol*., **91**, 62–72.

Kusano, Y., Umino, S., Kobayashi, J., Mizukami, T., Okuno, M. and Arai, S. (2015) Quantitative analysis of major elements in igneous rocks with X-ray fluorescence spectrometer "ZSX primus II" using a 1:10 dilution glass bead. *Sci. Rep. Kanazawa Univ*., **58**, 31–44.

Norrish, K. and Chappell, B. W. (1977) X-ray fluorescence spectrometry. *In* Zussman, J., ed., *Physical methods in determinative mineralogy*, 2nd edition. Academic Press, London, 201–272.

Norrish, K. and Hutton, J. T. (1969) An accurate X-ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples. *Geochem. Cosmochim. Acta*, **33**, 431–453.

Ogasawara, M. (2013) Outline of shared research facilities of the Geological Survey of Japan. *GSJ Newsletter*, **2**, 65–66 (in Japanese).

Potts, P.J. (1987) A handbook of silicate rock analysis, Blackie & Son Ltd., Glasgow, 622pp.

Seno K. and Motoyoshi, Y. (2004) Quantitative chemical analyses of rocks with X-ray fluorescence analyzer: major and trace elements in ultrabasic rocks. *Antarctic Record*, NIPR, **48**, 98–109.

Tani, K., Orihashi, Y. and Nakada, S. (2002) Major and trace components analysis of silicate rocks by X-ray fluorescence spectrometer using fused glass beads: Evaluation of analytical precision of three, six, and eleven times dilution fused glass beads methods. *Technical Research Report*, Earthquake Research Institute, University of Tokyo, no. 8, 26–36.

Tsuchiya, N., Shibata, T., Koide, Y., Owada, M., Takazawa, E., Goto, Y., Choi, J. H., Terada, S. and Hariya, Y. (1989) Major element analysis of rock samples by X-ray fluorescence spectrometry using scandium anode tube. *Jour. Fac. Sci*., Hokkaido Univ., Ser. IV, **22**, 489–502.

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.

Recieved December 20, 2016
Accepted May 11, 2018

ガラスビードを用いた蛍光X線分析（XRF）による地質試料の主成分分析条件の最適化

小笠原正継・御子柴真澄・下司信夫・下田　玄・石塚吉浩

要　旨

ガラスビードを用いた蛍光X線分析（XRF）による地質試料の主成分分析プログラム "Bead03" が作成され，地質調査総合センター共同利用実験室において多くの分析に用いられている．本分析プログラムは地質試料の分析において必要とされる感度や精度を考慮しつつ，シンプルな操作による分析を可能としている．本プログラムの詳細を示し，また分析条件の最適化のための検討結果を報告する．ガラスビードは分析試料の重量の10倍の融剤（四ホウ酸リチウム）を使用して作成し，また溶融用るつぼからガラスビードの剥離を図るため，臭化リチウムを使用した．XRF分析ではバックグラウンドの測定について詳細な検討を行った．理論アルファー値によるマトリックス補正を行い，その効果についても検討した．また本プログラムによる分析結果の精度の評価結果をまとめた．

地質調査研究報告，第 69 巻，第 2 号，p. 105–114, 2018

概報 - Report

水道管工事による水道水における軽質非メタン炭化水素のブランクの変化

猪狩俊一郎[1,*]

Shunichiro Igari (2018) Change of the light nonmethane hydrocarbon blank values in tap water by water pipe renewal works. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 69 (2), p.105–114, 5 figs, 4 tables.

Abstract: We proposed a method to measure light nonmethane hydrocarbon content in the atmosphere using distilled water, which was heated and cooled down to room temperature, in 2015. However, tap water, which distilled water is made from, originally contains some amount of light nonmethane hydrocarbons and they are not completely removed by a distilling apparatus. Since it is necessary to carefully consider the pollution by a minute amount of organic matter particularly in organic geochemistry, knowing their content in tap water is very important.

In January 2015, waterpipes in a building of the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology were replaced. We measured the blank values of light nonmethane hydrocarbons in the tap water before and after the renewal work. The value increased after the renewal work and then decreased gradually. But it did not recover to the prior level after half a year. The relation between the blank values and sampling intervals was also investigated. It is clarified that the longer the flushing interval is, the lower the blank value becomes. This means flushing a large volume of water before the use is effective to temporarily reduce the content of light nonmethane hydrocarbons.

Keywords: nonmethane hydrocarbon, tap water, water pipe renewal work

要　旨

大気中軽質非メタン炭化水素を簡便に測定するために，加熱後室温まで冷却した蒸留水を用いた方法が2015年に提案されているが，蒸留水の原水である水道水中の軽質非メタン炭化水素のブランク（本研究の場合，水を使用して軽質非メタン炭化水素を測定する際に，使用した水が測定値に与える影響）についてはあまり明らかになっていない．特に有機地球化学の分野では微量の有機物による汚染を考慮する必要があるが，蒸留水製造装置では軽質非メタン炭化水素が完全に除去できないこともあり，水道水中の非メタン炭化水素ブランクの把握が重要である．

2015年1月，つくば市にある産業技術総合研究所7-1棟では水道管の屋内配管の全面的な更新工事が行われた．工事による水道水中の軽質非メタン炭化水素（C2-C4）のブランクの変化を把握することを目的とした測定を工事前4ヶ月及び工事後半年間にわたり行った．その結果，更新工事により軽質非メタン炭化水素ブランクは非常に高くなり，その後，徐々に低下したが，半年後でも工事前の水準には戻っていないことが明らかになった．また，軽質非メタン炭化水素ブランクの採水間隔による変化や，採水前の水道水の廃棄によるフラッシングの効果についても考察し，フラッシングが行われないとブランクが高いこと，使用前に水道水を廃棄するフラッシングがブランク低下に有効であることを明らかにした．

1．はじめに

大気中の非メタン炭化水素は，光化学オキシダントの原料物質であることから，海洋・都市・極地・熱帯域・ガス田地帯・バイオマスバーニング等を対象とした多くの研究がなされている．研究例は猪狩（2015）で紹介されているが，それ以外の最新の研究例としては Petron *et al.*（2014），Kudo *et al.*（2014），Peischl *et al.*（2016），Hornbrook *et al.*（2016），Tzompa-Sosa *et al.*（2017），Abeleria *et al.*（2017）等がある．

Igari（2004）及び猪狩（2012）は油ガス田地域を含む新潟県下と非油ガス田地域である茨城・群馬県下の空気中軽質非メタン炭化水素濃度の比較を行った．なお，茨城県に隣接する千葉県下にもガス田が存在するが，そのガスは微生物起源であるため新潟県下の熱分解起源ガスと

[1] 産業技術総合研究所 地質調査総合センター 地圏資源環境研究部門（AIST, Geological Survey of Japan, Research Institute for Geo-Resources and Environment）

[*] Corresponding author: S. Igari, Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8567, Japan. E-mail: s-igari@aist.go.jp

比べ軽質非メタン炭化水素濃度が極めて低く（Igari, 2001），空気中軽質非メタン炭化水素濃度に殆ど影響を与えないものと考えられる．この研究において，猪狩（1995）による測定法が用いられている．この方法では試料採取容器中の試料ガスが，水によって押し出されることで軽質非メタン炭化水素濃縮カラムに導入される構造になっているため，実験に使用する水に含まれる軽質非メタン炭化水素の除去が課題となっていた．

大気中軽質非メタン炭化水素測定には，通常はRudolph（1997）の様にステンレス製容器を用いてサンプリングを行い，真空ポンプを用いて濃縮カラムに試料を引き込む方法が用いられる．猪狩（1995）の方法では採取用器等が安価であることがメリットであるが，試料ガスの分析系への導入に水を使用するため，その水に含まれる軽質非メタン炭化水素の除去は重要な問題であって，蒸留水製造装置を通しても軽質非メタン炭化水素を完全には取り除くことができないことがわかっている（猪狩, 2015）．そのため，軽質非メタン炭化水素測定の際，加熱後室温まで冷却した蒸留水が用いられるが，その原水は水道水であり，その中の軽質非メタン炭化水素ブランクの把握は，特に微量な有機物質を扱う有機地球化学の分野において重要である．猪狩（2015）は2014年に産業技術総合研究所7-1棟（当時築35年）の猪狩（1995）の方法を用いた場合の水道水や蒸留水中の軽質非メタン炭化水素のブランクを測定するとともに，水道水・蒸留水からの軽質非メタン炭化水素の除去法に関しての研究を行った．その結果，水道水と蒸留水どちらの場合でも空気の測定値に影響を与える濃度の軽質非メタン炭化水素が存在していること，水道水や蒸留水を，沸騰後高温で数時間保温することで軽質非メタン炭化水素のブランクを低くできることを明らかにした．

しかし，今回，産業技術総合研究所7-1棟では2015年1月に屋内水道管更新工事が行われた．この工事により水道水中の軽質非メタン炭化水素ブランクが高くなった可能性がある．猪狩（2015）において水道水中の軽質非メタン炭化水素ブランクの報告が数例あるが，ブランクは変化しており，水道管変更工事の影響はわからない．そこで工事前後の水道水中の軽質非メタン炭化水素ブランクの比較と，工事後半年間の経時変化を調査したので報告する．また，水道水試料の採取間隔による軽質非メタン炭化水素ブランクの変化や，水道水試料の採取直前に，水道水の廃棄により水道管内をフラッシングした場合の効果等，効果的な水道水の使用法についても検討を行ったので報告する．

2．試料・測定装置及び測定法

2.1　試料

茨城県つくば市の産業技術総合研究所第七事業所7-1棟では，2015年に建物内の全水道管の更新工事が行われた．このうち8階実験室では2015年1月10日から12日にかけて屋内水道管更新工事が行われた．その前4ヶ月間及び更新工事後2015年6月まで半年間，同実験室の蛇口から水道水を約800 mLステンレスデュワー瓶に採取した．採取は採取日の午前9時ごろ当日の水道水が未使用の段階で行った．試料採取後，約10 Lの水道水を廃棄した（通常の実験室における水道水の使用を模擬するため）．この実験室の水道水は使用頻度が低く，本研究以外で使用されることは多くなかった．

また，水道管に使用されているポリ塩化ビニルの影響を調べるため，98℃で4時間加熱して脱ガス処理を行った蒸留水にポリ塩化ビニル板50 gを浸し，1日間放置した後，その水の中の軽質非メタン炭化水素ブランクを測定した．

さらに，繰り返し時の測定誤差を調べるため2017年11月9日に，2 Lの水道水をポリエチレン容器に採取し，これを試料管である3本のビール瓶に満水になるまで分割して注入し，テフロン栓で栓をするとともにテフロン製シールテープで覆った（気相へのガスの脱離を防ぐため）．その後，測定の直前に栓をはずして測定を行った．

2.2　装置

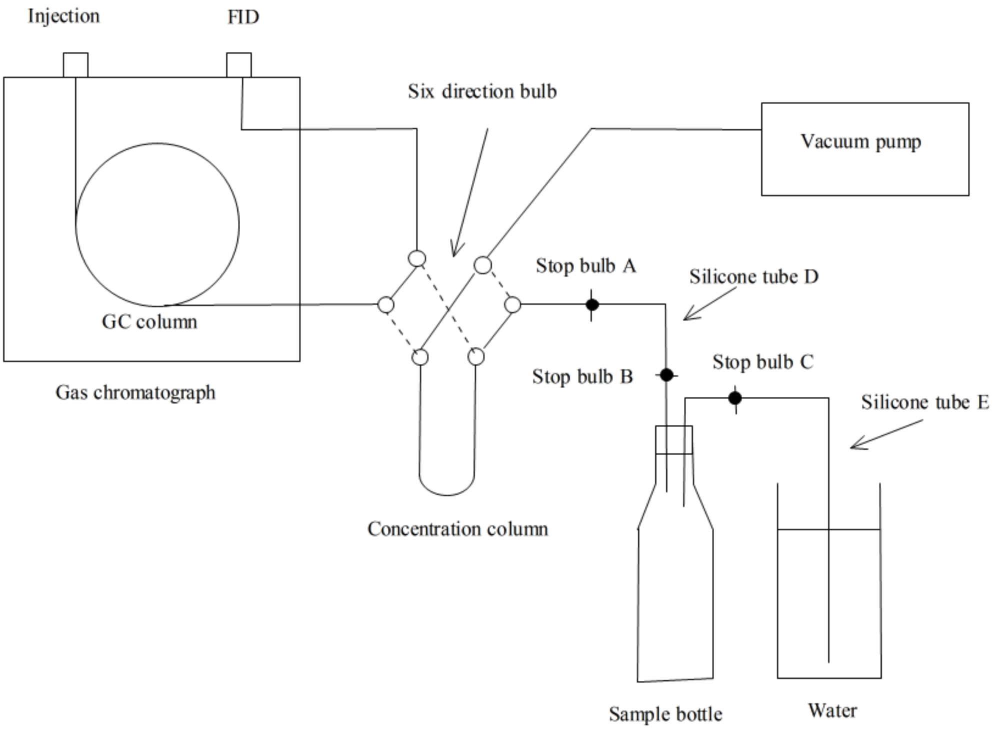
使用した装置は猪狩（1995）による空気中非メタン炭化水素測定装置を，ガスクロマトグラフ（GC）やインテグレーターの機種変更等，一部改良したものであり，詳細は猪狩（2015）による（第1図）．

なお，第1図の真空ポンプと濃縮カラムの間には真空ポンプの排気量調整用のパックドカラム（モレキュラーシーブ5A，30–60 mesh）が装着されている．猪狩（2015）には記述が無いが，すでに装着されていた．

また，2015年の水道水中の軽質非メタン炭化水素ブランク測定やポリ塩化ビニルを入れた蒸留水中の軽質非メタン炭化水素ブランク測定の際使用した真空ポンプはIwaki社製BA106TN（最大吸引能力6 L / min，真空到達度410 torr，濃縮時の実際のヘリウム吸引速度は440 mL / min）であり，2017年10月にポンプを故障により交換したため，2017年に測定誤差を調べるため使用した真空ポンプはアズワン社製NUP1（最大吸引応力12 L /min，真空到達度500 torr，濃縮時の実際のヘリウム吸引速度は500 mL / min）であり，濃縮条件に違いがある．アズワン社製NUP1を用いた場合の方が若干吸引速度が速いため，水道水がヘリウムと接する時間が短くなり，気相へ脱離する軽質非メタン炭化水素量が減り，誤差が大きくなった可能性がある．

2.3　測定法

測定法は，猪狩（1995）による空気中非メタン炭化水素測定法を一部変更したものであり，詳細は猪狩（2015）に



第1図　空気中非メタン炭化水素測定装置．猪狩(2015)より引用．日本地球化学会より転載許可．

Fig. 1　Measuring system of light nonmethane hydrocarbons in atmosphere. From Igari (2015). Admitted by Geochemical Society of Japan.

第1表　繰り返し測定による測定誤差の計算

Table 1　Calculation of the error by the repetition measurements

Sample	Date	Day of the week	ethane (ppb)	ethylene (ppb)	propane (ppb)	acetylene (ppb)	isobutane (ppb)	n-butane (ppb)	propylene (ppb)
The 1st measurement	2017/11/9	Thursday	1.01	1.82	0.94	0.30	0.17	0.21	0.24
The 2nd measurement	2017/11/9	Thursday	1.04	1.82	0.96	0.19	0.18	0.21	0.28
The 3rd measurement	2017/11/9	Thursday	1.01	1.70	0.89	0.26	0.17	0.23	0.21
Average			1.02	1.78	0.93	0.25	0.17	0.22	0.24
Standard deviation			0.014	0.057	0.029	0.045	0.005	0.009	0.029
Standard deviation/Average			0.014	0.032	0.032	0.182	0.027	0.044	0.118

従った．空気試料のかわりに純ヘリウムを封入した試料管中の純ヘリウム400 mLを真空ポンプにより液体窒素で冷却した濃縮管に引き込んだ．その際引き込まれた純ヘリウムと同量の水道水が試料管内に引き込まれ，水道水に溶存していた軽質非メタン炭化水素のうち一部がヘリウム中に放出され，濃縮管に濃縮された．その後バルブ操作により濃縮管をGCのキャリアーガス流路に組み込み，溶存酸素(GCのバックグラウンドに影響を与える)を脱着させるため約40分間放置し，その後室温まで加熱して軽質非メタン炭化水素を脱着させ測定を行った．測定成分はエタン・プロパン・イソブタン・n-ブタン・エチレン・プロピレン・アセチレンである．試料測定は試料採取後，約4時間以内に行った．なお，この測定法で得られた各成分濃度は溶存している軽質非メタン炭化水素の一部であり，測定条件が変更されれば変化するものと考えられる．得られた値は水道水中の軽質非メタン炭化水素の全濃度ではなく，猪狩(1995)の方法を用いた場合の，水に由来するブランクの大きさである．

3．結果及び考察

3.1　測定誤差

第1表に2017年11月朝採取した水道水に由来する軽質非メタン炭化水素ブランクを3回繰り返し測定した結果を示す．エタン・エチレン・イソブタンn-ブタンでは，標準偏差/平均値は数％以内であるが，アセチレンとプ

ロピレンではそれぞれ18%・12%になる．これはアセチレンとプロピレンのピーク高さが低く検出限界に近いことによるものと考えられる．なお，この測定のため使用した真空ポンプは，装置の部分で記述したように，水道中の軽質非メタン炭化水素ブランクを測定したときのものとは異なっており，誤差も異なっている可能性がある．また，ここに示した測定値・以降に示す測定値は前述したように溶存軽質非メタン炭化水素の一部が水から脱離したものであるが，脱離した軽質非メタン炭化水素量は溶存軽質非メタン炭化水素量が高いほど高くなるものと考えられるため，相対的な水中の軽質非メタン炭化水素量の変化の指標としては有効である．

3. 2　水道水試料の採取間隔による軽質非メタン炭化水素ブランクの変化

産業技術総合研究所7-1棟(測定当時築36年) 8階実験室内の水道水の中の軽質非メタン炭化水素ブランクを2015年2月16日から2月27日まで測定した結果を第2表No.18-27と第2図に示す．上述の期間は土曜日・日曜日を除き連続して測定を行っている．2月16日(月曜日)は軽質非メタン炭化水素ブランクが高く，翌日の2月17日(火曜日)には低くなっており，採水後の10 Lの廃棄の効果があったと考えられる．廃棄量がもっと少なくてもブランクは低下するものと考えられるが，3.4項で後述するように廃棄量が多いほどブランクは低下するので，その効果は10 L 廃棄の場合と比較して小さいものと考えられる．その後の2月18日(水曜日)・19日(木曜日)・20日(金曜日)はほぼ一定になる．水道水が使用されない土曜日・日曜日をはさむと2月23日(月曜日)には軽質非メタン炭化水素ブランクは上昇し，また2月24日(火曜日)に低くなり，その後はほぼ一定になる．また，これ以前の週においても第2表に示すとおり，各軽質非メタン炭化水素ブランクは月曜日に高い傾向があり，これは土曜日・日曜日の水道水の不使用に起因するものと考えられる．また，第3図に示すが，3月2日以降は原則として月曜日と火曜日にのみ測定を行っており，月曜日に軽質非メタン炭化水素ブランクが高くなり，採水後の10 Lの水道水廃棄の効果によって火曜日に低くなり，水曜日から土曜日にかけて水道水を使用していないため次の月曜日は高くなることを繰り返している．

3. 3　水道管更新工事前4ヶ月間及び更新後半年間の水道水中の軽質非メタン炭化水素ブランク

産業技術総合研究所7-1棟8階実験室内の水道水中の軽質非メタン炭化水素ブランクを工事(2015年1月10日から12日)前の2014年9月から工事後の2015年6月まで測定した結果を第2表に示す．また各軽質非メタン炭化水素ブランクと日付の関係を第3図に示す．前述のように軽質非メタン炭化水素ブランクは曜日と密接な関係があるが，第3図において横軸の目盛りの日付のある部分が月曜日である．また，黒マーカーのある採取日は前日に試料採取と10 L廃棄を行っておらず，白マーカーのある採取日は行っている．工事4か月前の2014年9月1日は月曜日である．また，工事1か月前の2014年12月10日の前1週間程度はほとんど同実験室の水道水は使用されていない．

エタン・プロパン・n-ブタンは工事(2015年1月10日から12日)前1 ppb 程度であったが，工事後にはいずれの成分もブランクが高くなった．その後，徐々に各炭化水素ブランクは低下した．しかしながら工事から半年後でも完全には工事前のレベルまでは低下していない．特に，前日に採水を行っていない場合は工事前より明らかに高レベルである．また，2015年4月8日から4月26日の間や，4月29日から5月10日の間のように試料採取が行われず，水道水がほとんど使用されない期間の後は，各成分のブランクは工事前よりもかなり高くなる傾向がみられた．エチレンについても同様の傾向だったが，他の軽質非メタン炭化水素よりもかなり高いブランクを示した．

工事で使用されたポリ塩化ビニルの影響を把握するために，98℃で4時間加熱して脱ガス処理を行った蒸留水にポリ塩化ビニル板50 gを入れ，1日間放置した場合の水の中の軽質非メタン炭化水素ブランクを測定したところ，エチレンのブランクが最も高くなった(第3表)．従って水道水の中のエチレンのブランクの高さは，ポリ塩化ビニル管に起因する可能性がある．また，工事関係者への聞き取り調査によると，配管の切削及びシール材に鉱油等有機物が使用されており，これらも軽質非メタン炭化水素のブランク上昇の一因となっている可能性がある．

3. 4　水道水採取前の廃棄によるフラッシング効果

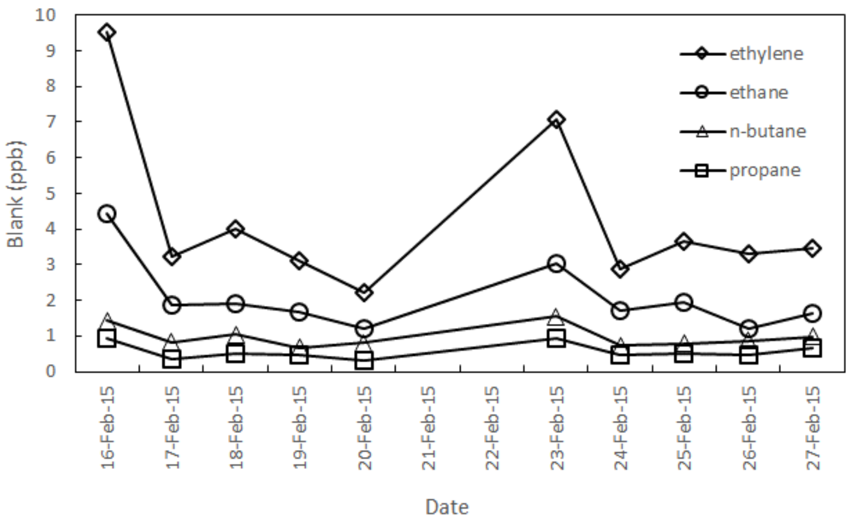
上述したように月曜日の採水後に10 L水道水を廃棄すると翌日の火曜日の軽質非メタン炭化水素のブランクは低下する．そこで，採水の直前の水道水の廃棄によるフラッシングの効果を調査するために，まず朝，未使用の状態で採取した水道水の測定を行い(5月27日，金曜日)，次に10 L 廃棄してから採取した水道水の測定を行い(同日)，さらにその後50 L 廃棄してから(同日)採水した水道水の測定を行った．その結果を第4表及び第4図に示す．

採取前に10 Lの廃棄を行うことで，かなり軽質非メタン炭化水素ブランクは低下し，50 L 廃棄するとさらに低下することが明らかになった．イソブタンは10 L廃棄時にやや高くなっている．この原因は明確では無いが，もともと低い値を示していたため，廃棄による効果が現れにくかったものと解釈できる．第4図内には上述した新潟県の油田地帯の空気中軽質非メタン炭化水素の平均値が示してあるが，50 L 廃棄しても空気測定値に影響を与

第2表　試料及び測定結果
Table 2　Samples and analytical results

No.	Date	Day of the week	ethane (ppb)	ethylene (ppb)	propane (ppb)	acetylene (ppb)	isobutane (ppb)	n-butane (ppb)	propylene (ppb)
1	1-Sep-14	Monday	0.77	2.19	0.42	0.08		0.44	0.28
2	10-Dec-14	Wednesday	1.19	4.98	0.43		0.1	0.4	0.37
3	11-Dec-14	Thursday	0.52	1.87	0.24			0.19	
4	12-Dec-14	Friday	0.25	0.66	0.5			0.18	
5	21-Jan-15	Wednesday	6.36	40.47	0.99	0.12	0.17	8.84	0.99
6	22-Jan-15	Thursday	2.76	13.73	1.66	0.55	0.16	3.07	0.72
7	23-Jan-15	Friday	5.27	10.52	1.46	0.11	0.3	2.14	1.13
8	26-Jan-15	Monday	5.18	17.96	1.22	0.26	0.16	3.75	0.62
9	27-Jan-15	Tuesday	2.2	6.83	0.86	0.46	0.23	1.4	0.41
10	28-Jan-15	Wednesday	3.79	8.82	1.05		0.23	1.87	0.34
11	29-Jan-15	Thursday	4.14	2.66	1.56			0.6	0.26
12	2-Feb-15	Monday	3.92	11.78	0.78			2.00	0.41
13	3-Feb-15	Tuesday	1.42	4.80	0.49			0.78	
14	6-Feb-15	Friday	3.72	5.54	0.96		0.2	1.26	
15	9-Feb-15	Monday	4.83	13.63	0.92			2.36	0.43
16	10-Feb-15	Tuesday	2.37	3.63	0.51			0.77	
17	12-Feb-15	Thursday	2.82	6.87	0.65			1.34	0.4
18	16-Feb-15	Monday	4.42	9.51	0.95	0.28		1.44	0.22
19	17-Feb-15	Tuesday	1.86	3.23	0.35			0.84	
20	18-Feb-15	Wednesday	1.92	4.00	0.52			1.04	
21	19-Feb-15	Thursday	1.68	3.13	0.47			0.68	
22	20-Feb-15	Friday	1.22	2.24	0.32			0.82	
23	23-Feb-15	Monday	3.02	7.06	0.92			1.56	
24	24-Feb-15	Tuesday	1.72	2.88	0.47			0.74	
25	25-Feb-15	Wednesday	1.93	3.67	0.52			0.8	
26	26-Feb-15	Thursday	1.2	3.31	0.47			0.87	
27	27-Feb-15	Friday	1.63	3.48	0.65			0.98	
28	2-Mar-15	Monday	2.69	7.34	0.63			1.52	
29	3-Mar-15	Tuesday	1.99	3.31	0.67			1.05	
30	9-Mar-15	Monday	4.1	47.95	0.92		0.15	1.8	0.75
31	10-Mar-15	Tuesday	2.33	5.53	0.71			0.95	
32	16-Mar-15	Monday	4.28	20.22	1.16		0.34	2.36	0.69
33	17-Mar-15	Tuesday	1.68	4.59	0.67			0.57	
34	23-Mar-15	Monday	3.69	20.9	0.96			2.14	0.61
35	24-Mar-15	Tuesday	1.8	4.53	0.57		0.16	0.73	
36	30-Mar-15	Monday	3.54	18.85	1.08			2.18	
37	31-Mar-15	Tuesday	2.00	5.17	0.56			0.91	
38	6-Apr-15	Monday	2.88	7.81	1.68			1.06	
39	7-Apr-15	Tuesday	1.99	4.28	0.54				
40	27-Apr-15	Monday	4.01	22.55	1.46			1.89	0.36
41	28-Apr-15	Tuesday	2.24	8.27	1.04		0.25	0.99	
42	11-May-15	Monday	5.23	35.02	1.99		0.34	3.29	0.74
43	12-May-15	Tuesday	2.14	2.51	1.21		0.82	0.85	0.41
44	18-May-15	Monday	3.38	8.75	1.58		0.57	2.43	0.25
45	19-May-15	Tuesday	1.81	6.01	0.89	0.4	0.29	0.97	
46	25-May-15	Monday	3.52	9.08	1.6		0.43	2.44	
47	26-May-15	Tuesday	2.12	5.63	0.92		0.55	1.11	
48	27-May-15	Wednesday	1.31	3.6	0.53		0.23	0.83	
49	1-Jun-15	Monday	1.9	9.41	0.73		0.33	1.37	
50	2-Jun-15	Tuesday	1.35	5.35	0.57		0.3	1.04	
51	3-Jun-15	Wednesday	1.22	5.5	0.59		0.37	0.91	
52	8-Jun-15	Monday	2.35	12.77	0.95		0.24	1.6	
53	10-Jun-15	Wednesday	0.85	4.55	0.52		0.22	0.67	
54	15-Jun-15	Monday	1.83	15.67	1.1			1.9	
55	16-Jun-15	Tuesday	1.08	5.55	0.57		0.33	0.73	
56	17-Jun-15	Wednesday	0.77	4.54	0.39			0.68	
57	18-Jun-15	Thursday	0.5	3.65	0.29			0.5	0.38
58	22-Jun-15	Monday	1.45	12.63	0.67			1.33	
59	23-Jun-15	Tuesday	1.26	5.6	0.74		0.47	0.65	0.36
60*	2017/12/25	Monday	0.58	0.78	0.32	0.56	0.06	0.22	0
Air sample frorm Niigata*			1.86	1.62	1.30	1.15	0.39	0.54	

Space::not detected
*: Data from Igari (2012)
Dotted line means renewal work



第2図　水準測量平均成果値による上下変動時系列．左側の数字は水準点番号．

Fig. 2　Time series of vertical deformations by levering results at each bench mark. BM.No. in left side indicates the number of bench mark.

える高さのブランクであり，空気の測定に水道水を原水のまま用いるならば，採水前の50 L程度の廃棄では十分で無いことが明らかになった．

約1,000 Lの水道水を採水前に廃棄した結果を第4表と第4図内に示す．まず朝，未使用の状態で採取した水道水の測定を行い(6月17日，水曜日)，次に1,000 L廃棄してから(同日)採取した水道水の測定を行った．廃棄後の水道水から放出される軽質非メタン炭化水素ブランクは非常に低くなり，空気中非メタン炭化水素濃度測定に使用可能なレベルになった(エタンに関して約10%の誤差を与える)．しかし，より誤差を少なくするためには検出限界以下までブランクを低くすることができる猪狩(2015)の方法による加熱除去が必要である．また，猪狩(2015)による蒸留水の値と比較した場合，1,000 L廃棄後の水道水は購入後10年の蒸留水製造装置で製造した蒸留水とほぼ同等であり，購入後半年の蒸留水製造装置よりはイソブタンのブランクが明確に低かった．

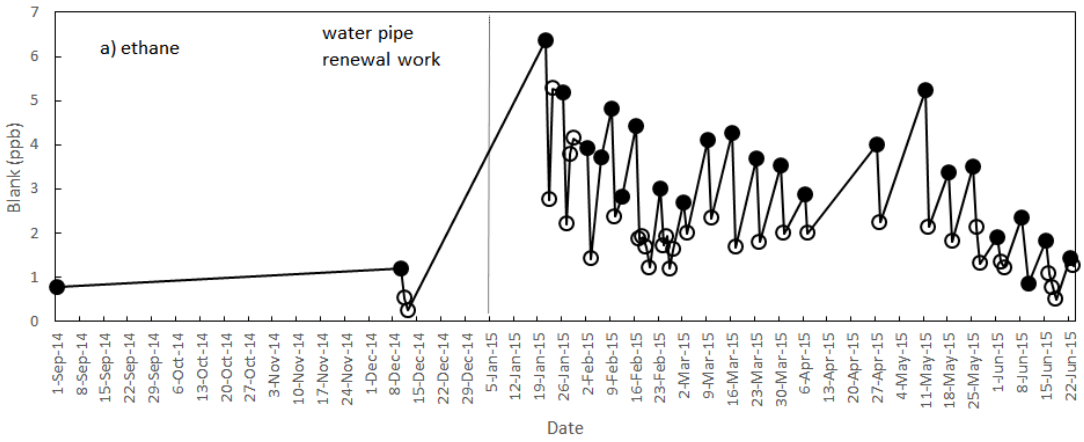
エタン・プロパン・n-ブタンのブランクは廃棄無し(No. 48)の場合，10 L廃棄の場合，50 L廃棄の場合を並べると直線的に減衰し，実験室内の配管からも実験室から遠い配管からもこれらの軽質非メタン炭化水素が発生していることを示している．一方エチレンの場合，10 L廃棄によりブランクは急激に低くなり，さらに50 L廃棄すると少し低くなる．このことはエチレンの大部分が実験室内配管等，実験室に近い部分に由来することを示している．このように成分によって発生箇所は異なっているものと考えられる．

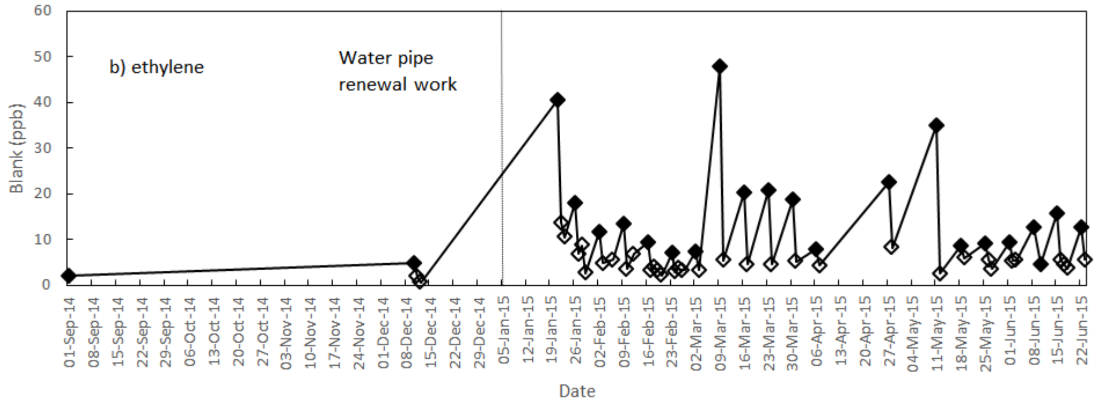
5月25日から6月23日までの，水道水の中のエタン・プロパン・n-ブタンブランクと日付の関係を第5図(a)に，エチレンに関してはブランクが高いため，第5図(b)に示す．これらは，水道水の大量廃棄によるフラッシングが水の中の軽質非メタン炭化水素ブランクに長期的に与える効果を示すための図である．6月16日(火曜日)には，水道水約240 Lを廃棄し，6月17日(水曜日)には1,000 Lの廃棄を行った．いずれの成分も水道水の大量廃棄の影響により6月16日よりも6月17日の方が，6月17日よりも6月18日の方が軽質非メタン炭化水素ブランクは低下する．しかしながら6月19日から6月22日にほとんど水道水を使用しなかったため，翌週月曜日(6月22日)にはブランクが高くなっている．このように水道水の大量廃棄によるフラッシングは一時的な軽質非メタン炭化水素ブランクの低下には効果的であるが，長期的効果は低いことが明らかになった．

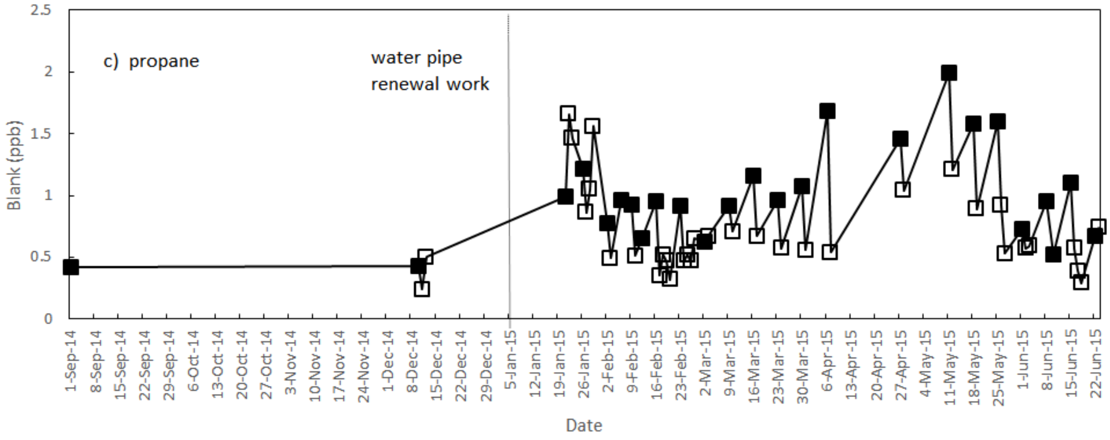
(→　p. 111)

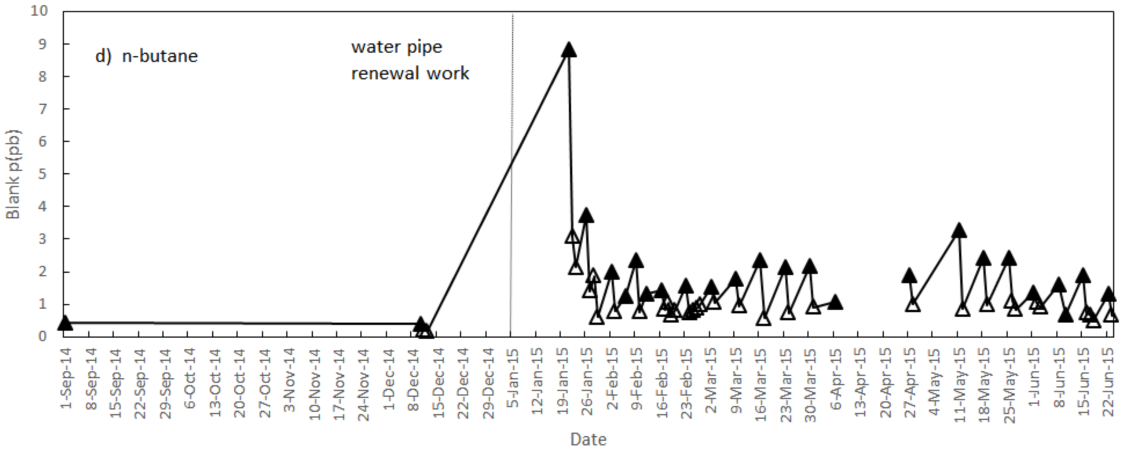
第3図　水道管更新工事前後の水道水の軽質非メタン炭化水素ブランク．a)エタン，b)エチレン，c)プロパン，d) n-ブタン．更新工事は2015年1月10日から12日にかけておこなわれた．目盛りのある日付が月曜日．黒マーカーは前日に排水が行われなかった．白マーカーは前日に10 Lの排水が行われた．

Fig. 3　Light nonmethane hydrocarbon blank in the tap water before and after the renewal work of water pipes. a) ethane, b) ethylene, c) propane, d) n-butane. The renewal work was done from 10th to 12th, January, 2015. The date with the scale is Monday. The point with the black marker means water drain was not done on the day before. The point with the white marker means 10 L water drain was done on the day before.


a) ethane
water pipe
renewal work
Blank (ppb)
Date


b) ethylene
Water pipe
renewal work
Blank (ppb)
Date


c) propane
water pipe
renewal work
Blank (ppb)
Date


d) n-butane
water pipe
renewal work
Blank p(pb)
Date

第3表　塩化ビニル板を入れた水中の軽質非メタン炭化水素ブランク
Table 3　Light nonmethane hydrocarbon blank in the water with vinyl chloride board

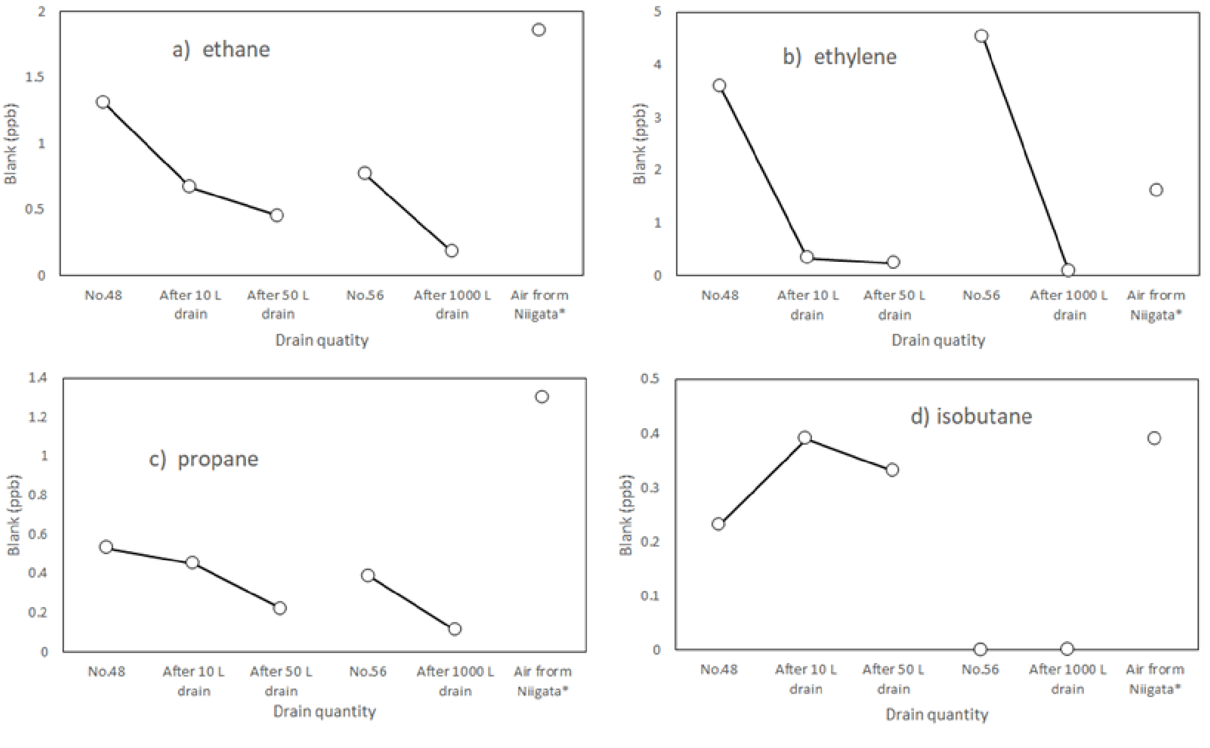
Sample	Date	ethane (ppb)	ethylene (ppb)	propane (ppb)	acetylene (ppb)	isobutane (ppb)	n-butane (ppb)	propylene (ppb)
Vinyl chloride in degassed water	2017/6/26	0.08	0.37	0.04			0.19	

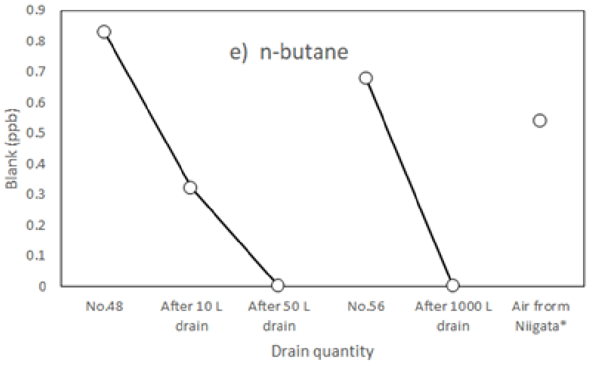
Space: not detected

第4表　水道水試料採取の前の水道水廃棄によるフラッシングの効果
Table 4　Effect of flushing by tap water drain before sampling

Sample	Date	Day of the week	ethane (ppb)	ethylene (ppb)	propane (ppb)	acetylene (ppb)	isobutane (ppb)	n-butane (ppb)	propylene (ppb)
No.48	2015/5/27	Wednesday	1.31	3.6	0.53	0	0.23	0.83	0
After 10 L drain	2015/5/27	Wednesday	0.67	0.33	0.45	0	0.39	0.32	0
After 50 L drain	2015/5/27	Wednesday	0.45	0.24	0.22	0	0.33	0	0
No.56	2015/6/17	Wednesday	0.77	4.54	0.39	0	0	0.68	0
After 1000 L drain	2015/6/17	Wednesday	0.18	0.09	0.11	0	0	0	0
Air frorm Niigata*			1.86	1.62	1.30	1.15	0.39	0.54	0

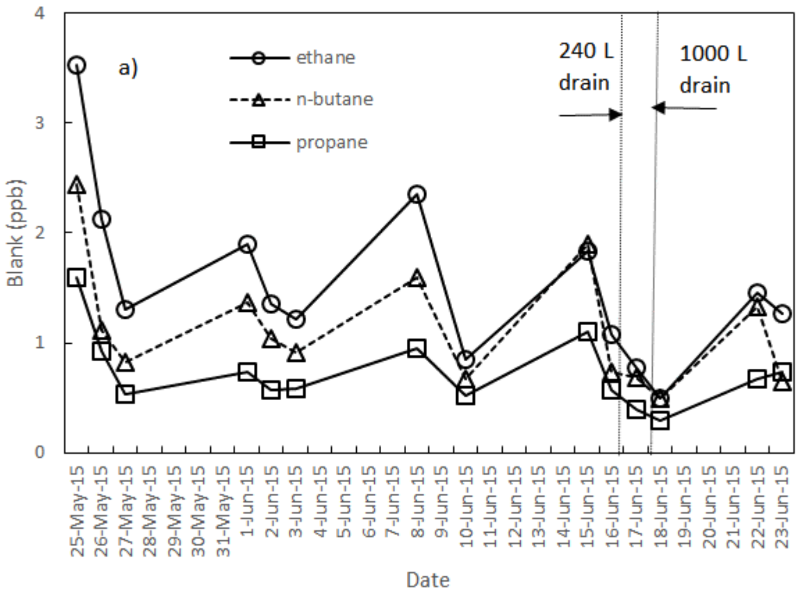
0: not detected
*: Data from Igari (2012)

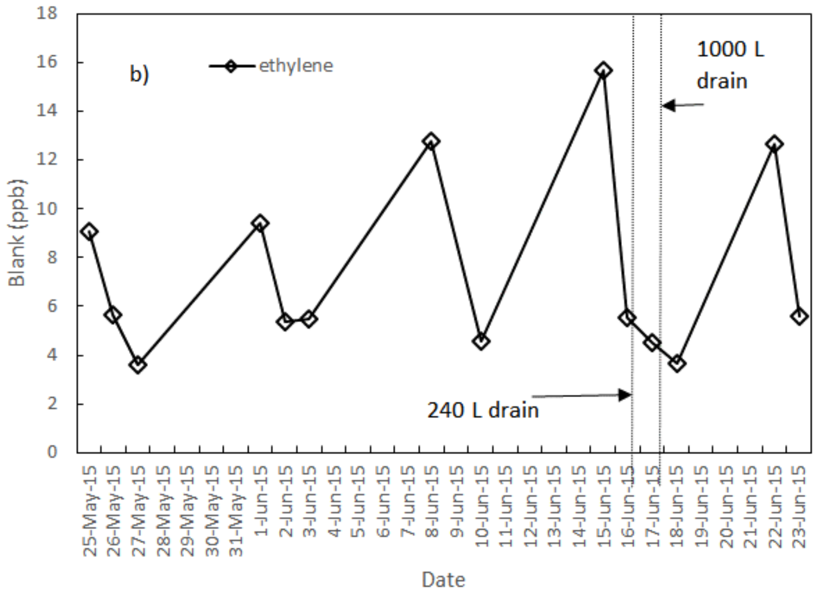




第4図　水道水採取前の廃棄（10L，50L，1,000L）によるフラッシングの効果．a）エタン，b）エチレン，c）プロパン，d）イソブタン，e）n-ブタン

Fig. 4　Effect of flushing by tap water drain (10L, 50L and 1,000L) before water sampling. a) ethane, b) ethylene, c) propane, d) isobutene, e) n-butane





第5図　水道水の大量廃棄(240 L，1,000 L)によるフラッシング前後の軽質非メタン炭化水素ブランクの経時変化．a)エタン・プロパン・n-ブタン，b)エチレン，目盛りのある日付が月曜日．

Fig. 5　Change of light nonmethane hydrocarbon blank before and after the flushing by large quantity tap water drain (240 L and 1,000 L). a) ethane, propane and n-butane, b) ethylene. The date with the scale is Monday.

4．まとめ

産業技術総合研究所第七事業所の屋内水道管更新工事後，水道水の中の軽質非メタン炭化水素ブランクは急激に高くなり，徐々に低下した．半年後でも工事前のレベルまでは低下しなかった．更新工事後や新築の建物では水道水の汚染に注意が必要であるものと考えられる．月曜日等，水道水の使用以前に不使用期間があると軽質非メタン炭化水素ブランクは高くなった．このような場合には使用前に水を10 L程度廃棄することでブランクを低くすることができ，1,000 L程度の廃棄で非常に低くなることがわかった．しかし，廃棄により一時的に軽質非メタン炭化水素ブランクが低下しても，長期的な低減効果は低いことが明らかになった．

謝辞：本報告をまとめるにあたり査読者と編集担当者から有益なご助言をいただきました．深く感謝いたします．

文　献

Abeleria, A., Pollack, I. B., Sive, B., Zhou, Y., Fischer, E. V. and Farmer, D. K. (2017)　Source characterization of volatile organic compounds in the Colorado Northern Front Range Metropolitan Area during spring and summer 2015. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **122**, 3595–3613.

Hornbrook, R. S., Hills, A. J., Riemer, D. D., Abdelhamid, A., Flocke, F. M., Hall, S. R., Huey, L. G., Knapp, D. J., Liao, J., Mauldin III, R. L., Montzka, D. J., Orlando, J.J., Shepson, P. B., Sive, B., Staeblar, R. M., Tanner, D. J., Thompson, C. R., Turnipseed, A., Ullmann, K., Weinheimer, A. J. andApel, E. C. (2016) Arctic springtime observations of volatile organic compounds during the OASIS-2009 campaign. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres,* **121**, 9789–9813.

猪狩俊一郎(1995)　空気中の非メタン炭化水素の測定法. 地質調査所月報, **46**, 477–481.

Igari, S. (2001)　Organic geochemical study of natural gases from major gas fields in Japan. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, **52**, 445–469.

Igari, S. (2004)　Comparison of atmospheric nonmethane hydrocarbons from the oil and gas field area in Niigata and areas without oil and gas fields in Ibaraki and Gunma in Japan, May and June 1995. *Geochemical Journal*, **38**, 285–289.

猪狩俊一郎(2012)　油ガス田地域(新潟)と非油ガス田地域(茨城・群馬)における軽質非メタン炭化水素濃度の比較Ⅱ，1994年～ 1999年冬季. 地球化学, **46**, 51–61.

猪狩俊一郎(2015)　非メタン炭化水素測定時に使用する水から放出される非メタン炭化水素とその除去法. 地球化学, **49**, 37–44.

Kudo, S., Tanimoto, H., Inomata, S., Saito, S., Pan, X., Kanaya, Y., Taketani, F., Wang, Z., Chen, H., Dong, H., Zhang, M. and Yamaji, K. (2014)　Emissions of nonmethane volatile organic compounds from open crop residue burning in the Yangtze River Delta region, China. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **119**, 7684–7698.

Peischl, J., Karion, A., Sweeney, C., Kort, E. A., Smith, M. L., Brandt, A. R., Yeskoo, T., Alkin, K. C., Conley, S. A., Gvakharia, A., Trainer, M., Wolter, S. and Ryerson, T. B. (2016)　Quantifying atmospheric methane emissions from oil and natural gas production in the Bakken shale region of North Dakota. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **121**, 6101–6111.

Petron, G., Karion, A., Sweeny, C., Miller, B. R., Montzka, S. A., Frost, G. J., Trainer, M., Tans, P., Andrews, A., Koler, J., Helming, D., Guenther, D., Dlugokencky, E., Lang, P., Newberger, T., Wolter, S., Hall, B., Novelli, P., Brewew, A., Conley, S., Hardesty, M., Banta, R., White, A., Noone, D., Wolfe, D. and Schnell, R. (2014)　A new look at methane and nonmethane hydrocarbon emissions from oil and natural gas operations in the Colorado Denver-Julesburg Basin. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **119**, 6836–6852.

Rudolph, J. (1997)　A novel method for compound specific determination of δ^{13}C in volatile organic compounds at ppt levels in ambient air. *Geopysical Rsearch Letters*, **24**, 659–662.

Tzompa-Sosa, Z. A., Mahieu, E., Franco B., Keller, C. A., Turner, A. J., Helmig, D., Fried, A., Richter, D., Weibring, P., Walega, J., Yacovitch, T.I., Herndon, S. C., Blake, D. R., Hase, F., Hannigan, J. W., Conway, S., Strong, K., Schneider, M. and Fischer, E. V. (2017)　Revisiting global fossil fuel and biofuel emissions of ethane. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **122**, 2493–2512.

(受 付：2017年8月31日； 受 理：2018年3月12日)

地質調査研究報告，第 69 巻，第 2 号，p. 115–124, 2018

概報 - Report

糸魚川東部地域の更新世火山岩類

古川竜太[1]・長森英明[2,*]

Ryuta Furukawa and Hideaki Nagamori (2018) Pleistocene volcanic rocks from the eastern Itoigawa Region. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 69 (2), p.115–124, 8 figs, 2 tables, 1 appendix.

Abstract: Volcanic stratigraphy performed at the eastern Itoigawa region revealed 3 formations of volcanic rocks of Sarukura, Eboshiyama and Takanomine in ascending order, with subordinating coarse grained epiclastic formation of Kajiyashiki which is partly interfingered with the Takanomine Formation. K–Ar datings revealed ca. 1.3–1.2 Ma from juvenile dacite volcanic blocks of the Eboshiyama Formation and 0.65 Ma from juvenile andesite volcanic block of the Takanomine Formation. Fission-Track dating resulted in ca. 1 Ma from the Otanigawa Tuff of the Kajiyashiki Formation. As the Kajiyashiki Formation includes abundant andesite volcanic blocks of the Takanomine Formation, the activity of the Takanomine Formation started before 1 Ma and at least sustained until 0.65 Ma. Petrological analyses revealed characteristics of magma in each formation especially shown in SiO_2–K_2O diagram which depicts discriminative variation of K-series in Pleistocene epoch.

Keywords: volcano, Quaternary, Itoigawa, Northern Fossa-magna, Pleistocene, andesite, dacite, medium-K series, K–Ar, Takanomine, Eboshiyama

要　旨

新潟県糸魚川市東部には第四紀更新世の火山岩類が広く分布しており，下位より猿倉層（新称），江星山層，梶屋敷層，高峰層（新称）からなる．下部更新統の猿倉層は安山岩–玄武岩質安山岩の火山砕屑岩からなる．江星山層はデイサイト–玄武岩質安山岩の火山砕屑岩，貫入岩からなり，およそ1.3–1.2 MaのK-Ar年代を示す．岩石学的性質及びK-Ar年代は西頸城半深成岩類の鉾ヶ岳岩体と共通する．梶屋敷層は高峰層と同質な火山岩礫を多く含む堆積岩で，挟在する大谷川凝灰岩はおよそ1 Maのフィッション・トラック年代を示す．高峰層は梶屋敷層と一部指交関係で上位に位置し，安山岩–玄武岩質安山岩の火山砕屑岩からなる．上部の凝灰角礫岩本質岩塊のK-Ar年代は0.65 Maであり，高峰層の火山活動は少なくとも1 Maから0.65 Maの期間にわたる．火山岩の全岩化学組成から江星山層は特徴的に中カリウム系列の低カリウム側の組成領域にあり，他の層とは区別される．

1．はじめに

新潟県糸魚川市の東部，早川と能生川に挟まれた地域で鉾ヶ岳から北西側（以下，糸魚川東部地域と呼ぶ）に広く分布する火山岩類は鮮新統とされてきた（薗部，1936；藤本ほか，1951；西田ほか，1966；第1図及び第2図）．また，それらの火山岩類は，早川の南側に分布する海川層に対比され，一連の火山岩とされていた（赤羽・加藤，1989；原山ほか，1996；第2図）．海川層からは3.5–3.2 MaのK-Ar年代が報告され（早津・河内，1997；山本ほか，1998），鮮新世の前期から後期の地層であることがわかっている．しかし，大場（2009）が糸魚川東部地域の江星山付近から1.2–0.9 MaのK-Ar年代を報告したことから，糸魚川東部地域の火山岩類について層序と年代論の再検討が必要となっていた．今回，糸魚川東部地域の地質調査と全岩化学組成分析及び年代測定を行い，新たに構築した層序区分を報告する．

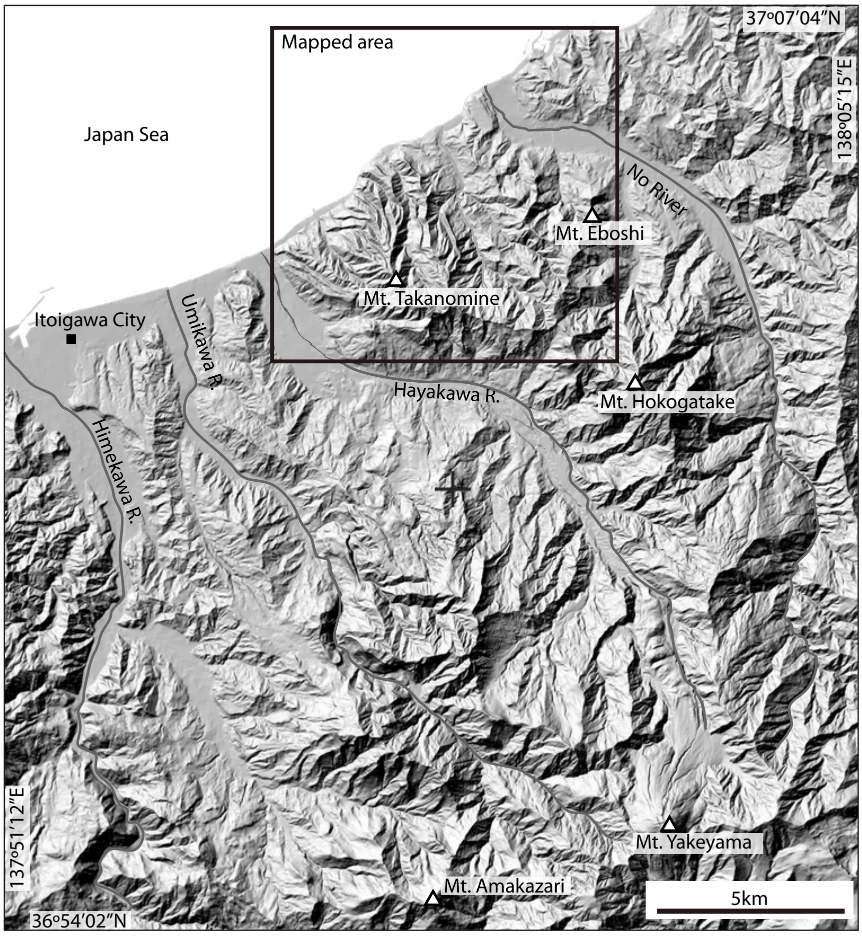
2．地質概説

糸魚川東部地域は糸魚川–静岡構造線最北部の東側に位置し，北部フォッサ・マグナ地域の北端が日本海に

[1] 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 Volcanic Geology）
現所属：気象庁地震火山部（Japan Meteorological Agency, 1-3-4, Otemachi, Chiyoda, Tokyo, 100-8122）

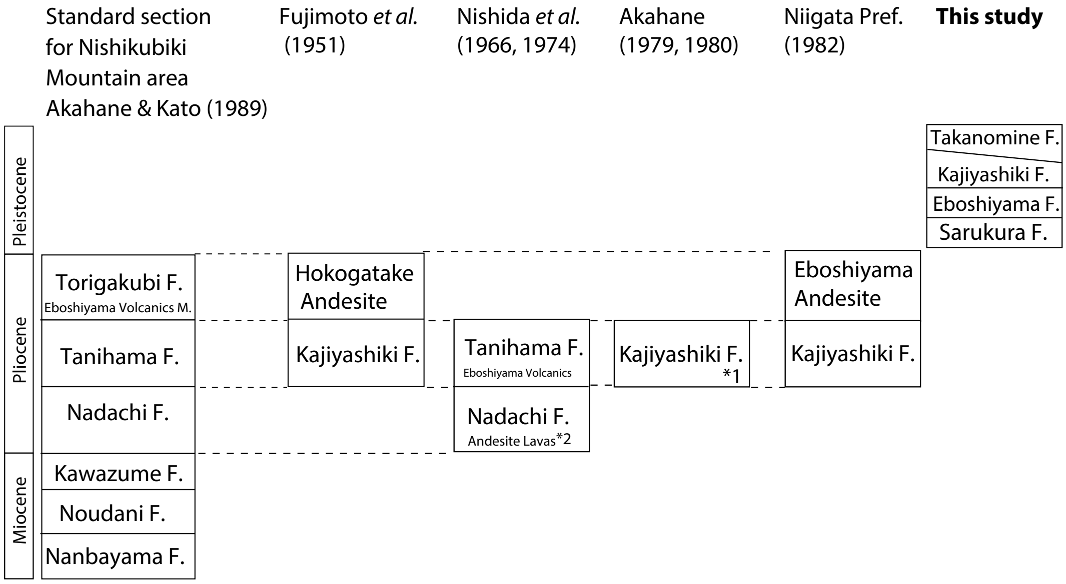
[2] 産業技術総合研究所 地質調査総合センター 地質情報研究部門（AIST, Geological Survey of Japan, Research Institute of Geology and Geoinformation）

* Corresponding author:H. Nagamori, Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8567, Japan. E-mail: nagamori-h@aist.go.jp



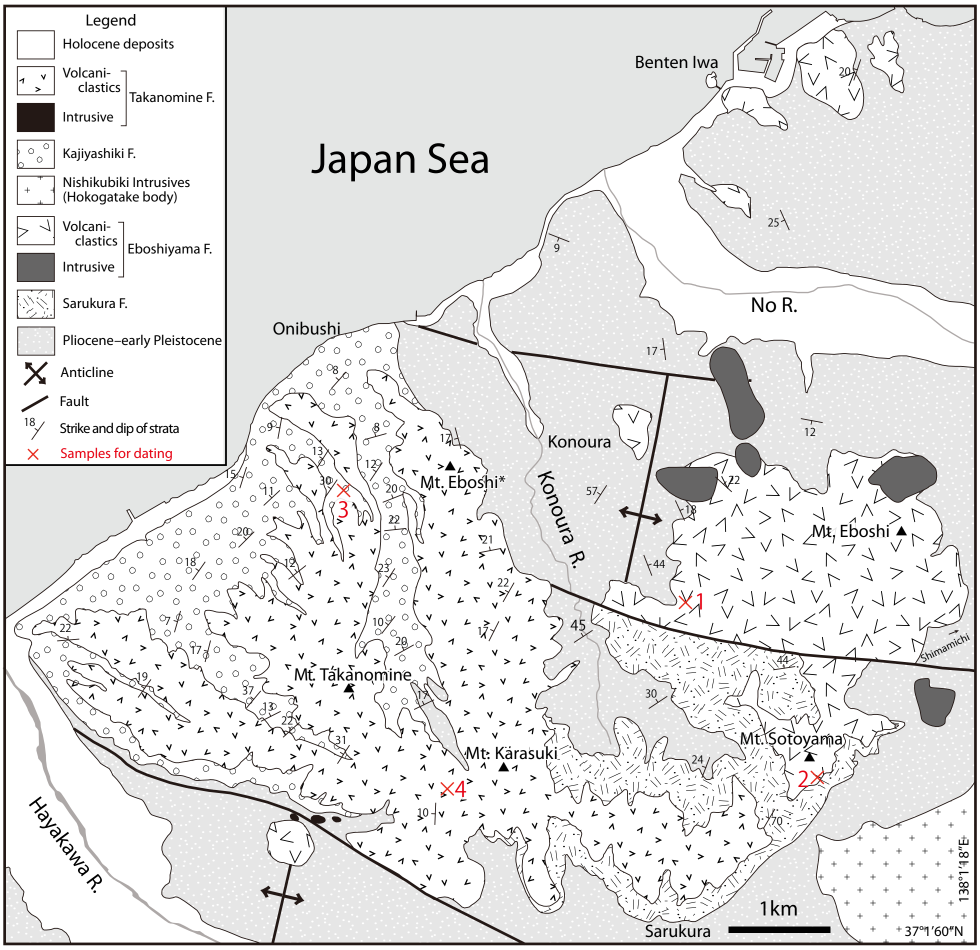
第 1 図　調査地域の位置図．調査範囲を四角で囲んで示した．基図に国土地理院陰影起伏図を使用．

Fig. 1　Index map of the eastern Itoigawa region. Mapped area is enclosed by bold quadrangle. Urban area of the Itoigawa City is shown as solid square. Shaded relief map is used made by Geospatial Information Authority of Japan.



第 2 図　糸魚川東部地域における火山岩類の層序比較．能生川及び早川に挟まれ，鉾ヶ岳より北西に分布する火山岩類の層序比較．能生川河口域の東も含む．赤羽・加藤（1989）による西頸城山地の標準的層序を基準にして，各報告の層序を配列した．F.：層．*1：海川層と同層準と認識．*2：弁天岩の火山砕屑岩．

Fig. 2　Volcano stratigraphy of the eastern Itoigawa region and comparison with standardized stratigraphy of the Nishikubiki Mountain area by Akahane and Kato (1989) and previous remarkable studies.　"F." and "M." are abbreviations of formation and member respectively. *1: Equivalent of the Umikawa Formation. *2: volcaniclastic rocks of the Benten Iwa, east of No River mouth.



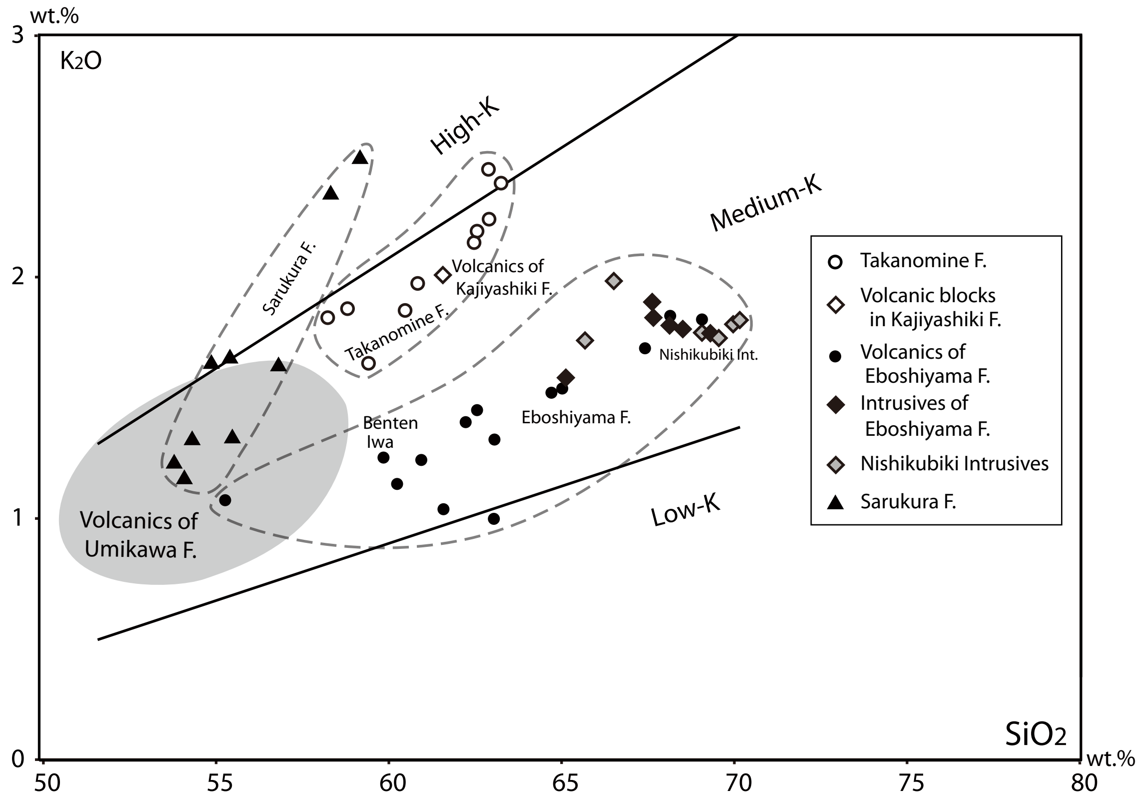
第3図　糸魚川東部地域の地質図．基盤の鮮新統～下部更新統の地質構造等は，長森ほか(印刷中)に基づく．本図範囲に分布する段丘堆積物は省略した．西頸城半深成岩類の分布は赤羽・加藤(1989)による．

Fig. 3　Geological map of the eastern Itoigawa region. Geological structures of the Pliocene and lower Pleistocene strata are described in Nagamori *et al.* (in press) in detail. Terrace deposits in this map are omitted. Mt. Eboshi：江星山，Mt. Eboshi*：烏帽子山

面する場所である．糸魚川東部地域の層序対比図及び地質図を第2図及び3図に示す．対象地域の地質は新第三系鮮新統から下部更新統の堆積岩類，猿倉層(新称)，江星山層，梶屋敷層，高峰層(新称)及び完新統からなる．鮮新統から下部更新統の堆積岩類は下位より根知層(鈴木ほか，1985)，川詰層(藤本ほか，1951)，名立層(藤本ほか，1951)からなる(長森ほか，印刷中)．根知層は泥岩及び火山砕屑岩，川詰層は砂岩，名立層は泥岩からそれぞれ構成される(赤羽・加藤，1989；長森ほか，印刷中)．これらは地質図ではまとめて示した(第3図)．猿倉層は玄武岩質安山岩–安山岩の火山砕屑岩を主体とする地層であり，下位層を不整合で覆う．江星山層(茅原，1974を再定義)は安山岩–デイサイトの火山砕屑岩及び貫入岩からなる．梶屋敷層(藤本ほか，1951)は高峰層と一部同時異相の火山砕屑岩，凝灰岩及び泥岩からなる．高峰層は安山岩凝灰角礫岩及び火山角礫岩からなる．完新統は早川及び能生川沿いの谷底低地堆積物，海岸沿いに分布する海浜堆積物からなる．

3．地質各論

糸魚川東部地域の下部更新統以上の火山岩を主体とする層準について，岩相及び岩石学的特徴を述べる．火山岩の岩石学的特徴は偏光顕微鏡観察と全岩化学組成分析に基づく．試料採取地点を第3図及び第A1表に，試料の個別の分析結果を第A1表に示した．全岩化学組成分析に用いた試料は風化・変質箇所及び切断時の鉄刃による擦痕をダイヤモンドプレートで研磨して除去し，脱イオン水で濁りが取れるまで超音波洗浄した．乾燥させた試料を鉄乳鉢で粉砕して，めのう乳鉢で細粉末化した後，電気炉で850℃，2時間加熱して，灼熱減量(L.O.I.)を測定した．試料を10倍の四ホウ酸リチウムで希釈して溶融させ，ガラスビードを，産業技術総合研究所の蛍光X線分析装置PHILIPS PW1404 によりSi，Al，Ti，Fe，Mg，



第4図　火山岩の全岩化学組成．測定主成分10元素の合計を100%に規格化した値のうち，SiO_2及びK_2O（重量%）を図化．黒実線はカリウム系列の境界（Gill，1981）をSiO_2=70%まで拡張．層序で識別されたグループを破線で囲んでいる．灰色は海川層火山岩の組成範囲（鈴木ほか，1985）．

Fig. 4　Whole rock chemical compositions of volcanic and intrusive rocks. Normalized SiO_2 versus K_2O concentrations (weight percentage) are plotted for selected juvenile volcanic samples from each formation dealt here. Bold lines show boundaries of K-series by Gill (1981) extended toward SiO_2=70%. Shaded area shows volcanics of the Umikawa Formation (Suzuki *et al.*, 1985).

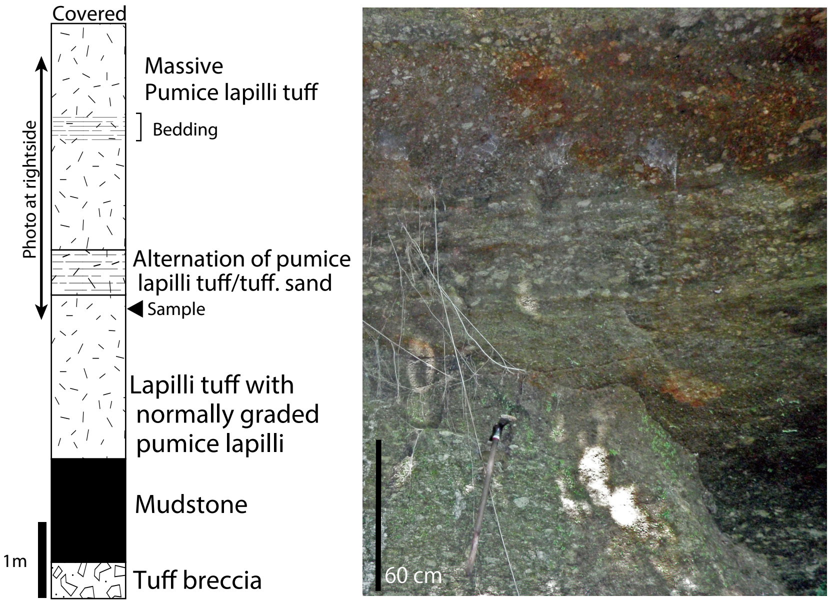
Mn，Ca，Na，K，Pの10元素を測定した．元素の定量には地質調査総合センターの地球化学標準試料を用いて作成した検量線を用いた．

3. 1　猿倉層（新称）

早川右岸の猿倉周辺から外山（そとやま）にかけて，及び木浦川（このうら）上流部に分布する玄武岩質安山岩–安山岩火山砕屑岩を猿倉層と定義する．猿倉–島道（しまみち）間の林道沿いを模式地に設定する．下位の根知層を不整合で覆う．本層は暗灰色で緻密な玄武岩質安山岩–安山岩の火山礫及び火山岩塊を主体とする火山砕屑岩である．火山礫は角礫–亜角礫からなり，火山岩塊は放射状節理及びジグソーフィットする破砕面を持つ岩塊を含み，水中での堆積を示唆する．稀に直径1 m以上の円磨度の高い岩塊を含む．また，泥岩の偽礫を局所的に多く含む．層厚は猿倉から島道に抜ける峠沿いで約100 m，木浦川上流で約150 m．本質火山岩塊は斑晶として斜長石，斜方輝石，単斜輝石，鉄鉱を含む．全岩化学組成では中–高カリウム系列の玄武岩質安山岩及び安山岩である（第4図）．本層は茅原（1974）の江星山火山岩層，赤羽・加藤（1989）の鳥ヶ首層江星山火山岩部層のそれぞれ下部に相当する．

3. 2　江星山層

本層は茅原（1974）によって命名され，赤羽・加藤（1989）により詳細が記載された．本層の模式地は能生川左岸の江星山である（赤羽・加藤，1989）．しかし，本層の明確な定義はこれまでない．本論では江星山周辺に分布する安山岩–デイサイトを主体とする火山砕屑岩及び貫入岩を江星山層として定義する．本層は，茅原（1974），西田ほか（1974）の谷浜層江星山火山岩層及び赤羽・加藤（1989）の鳥ヶ首層江星山火山岩部層の上部に相当する．南西側の木浦川の支流にかけて分布し，木浦川支流の上流で根知層を不整合で覆う．能生川河口東方の弁天岩及びその周辺に隔離して小規模に分布する．層厚は江星山周辺で約300 m，木浦川支流では約150 m．本層は帯緑灰色の斜方輝石普通角閃石安山岩–デイサイトの火山礫～火山岩塊を主体とする火山角礫岩及び凝灰角礫岩からなる．能生川河口の東方の弁天岩には水中堆積を示す



第5図　大谷川凝灰岩の産状．大谷川の露頭（第3図の地点3）における柱状図と上半部の写真．魚沼ハンマーの柄（60 cm）の付近から年代測定試料（3）を採取した．tuff.: tuffaceous.

Fig. 5　Exposure of the Otanigawa Tuff. Vertical section and photo of the Otanigawa Tuff. Dating sample (3) was taken beneath the pick (60 cm long). tuff.: tuffaceous.

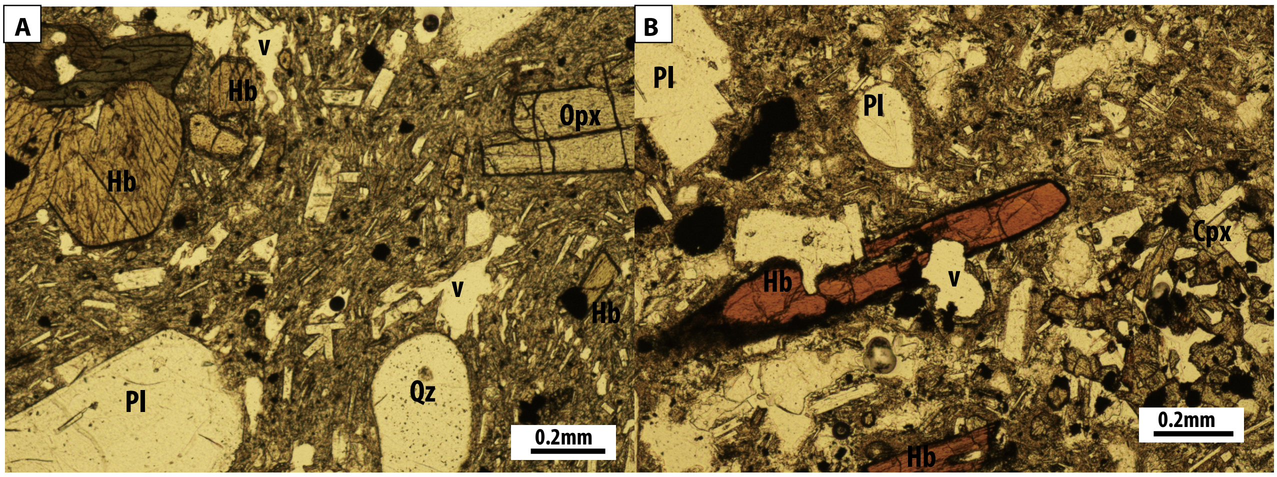
破砕組織の発達した単斜輝石斜方輝石安山岩–玄武岩質安山岩の火山角礫岩〜凝灰角礫岩が露出する．異なる色調を示す類質の安山岩火山礫を普遍的に含むが，多くは本質岩塊で，急冷縁やジグソーフィットする破断面を持つ．貫入岩は火山砕屑岩の分布域東側に岩株状岩体として分布する．斑晶は斜長石，普通角閃石，鉄鉱からなり，わずかに斜方輝石を含む．石基は細粒珪長岩組織を示す．全岩化学組成は火山砕屑岩と貫入岩共に，ほぼ中カリウム系列の低カリウム側に組成範囲にある（第4図）．

3. 3　梶屋敷層

本層は，藤本ほか（1951）が糸魚川市梶屋敷付近を模式地として，高峰の北麓から梶屋敷にかけて分布する礫岩及び砂岩層として定義された．下位の根知層及び名立層を不整合で覆う．本層は猿倉層及び江星山層よりも上位の層準に位置するが，両層と接しない．層厚は約400 mで，日本海から高峰に向かって粗粒化・厚層化する．安山岩円礫を主体とする火山砕屑岩からなり，砂岩層や泥岩層を伴う．チャートなどの中・古生界由来と推定される円礫を少量含む．安山岩の火山礫–火山岩塊は色調，円磨度，発泡度の異なるものが混在しており，火山灰基質支持であることから土石流堆積物と判断できる．本層中の安山岩は単斜輝石斜方輝石安山岩で，中–高カリウム系列の組成領域にある（第4図）．本層の下部に挟在するテフラとして，大谷川凝灰岩及び古川凝灰岩が報告されている（村松，1989a, b）．模式地の大谷(おおたに)川の露頭では層厚6 m以上の軽石火山礫凝灰岩である（第5図）．軽石火山礫は最大径15 cm，石質岩片は1 cm以下である．軽石は層理面方向にやや偏平化しており，円磨度の高い軽石を含む．凝灰質砂岩薄層を時折はさみ，一部不明瞭な層理が認められる．

3. 4　高峰層（新称）

高峰(たかのみね)及び犂山(からすきやま)付近を模式地として，高峰周辺の山稜の上部を構成する火山砕屑岩として定義する．なお，五十嵐ほか（2012）によって“高峰火山噴出物”という名称の地層が報告されているが，地質図や定義などの詳細は公表されていない．本層は犂山より東側で猿倉層を不整合で覆う．犂山より西では根知層を不整合で覆い，梶屋敷層とは指交関係（一部同時異相）にある．本層の基底は，犂山付近で最も高く，東西及び北に向かって高度を下げる．層厚は犂山付近で350 m，高峰付近で200 mである．本層は暗灰色の単斜輝石斜方輝石安山岩火山礫–火山岩塊を主体とする凝灰角礫岩及び火山角礫岩からなる．低発泡の褐白色–褐灰色軽石火山礫を部分的に多く含むことがある．高峰層の本質岩塊は玄武岩質安山岩–安山岩で，中カリウム系列の高カリウム側から高カリウム系列にまたがる組成範囲を示す（第4図）．



第6図　江星山層の本質火山岩塊の偏光顕微鏡写真．A：試料1．木浦川支流(37º03'48" N，137º59'21" E)．単ポーラー．B：試料2．外山東面の滑落崖上部(37º02'52"N, 138º00'16"E)．単ポーラー．Pl：斜長石，Hb：普通角閃石，Opx：斜方輝石，Cpx：単斜輝石，Qz：石英，v：気泡．

Fig. 6　Microscopic images of juvenile blocks from Eboshiyama Formation. A: Plane polarized image of the sample 1 taken from the branch stream of the Konoura River (37º03'48" N, 137º59'21" E). B: Plane polarized image of the sample 2 taken from the eastern scarp of the Sotoyama (37º02'52"N, 138º00'16"E). Phenocrysts are noticed with abbreviations as Pl: plagioclase, Hb: hornblende, Opx: orthopyroxene, Cpx: clinopyroxene, Qz: quartz, v: vesicle.

４．年代測定

江星山層，梶屋敷層及び高峰層について年代測定を実施した．江星山層及び高峰層は本質火山岩塊から分離抽出した石基を対象としたK-Ar法(長尾ほか，1984)による年代測定を株式会社蒜山地質年代学研究所に依頼して実施した．梶屋敷層に挟まれる大谷川凝灰岩についてはジルコン粒子の結晶外部面を対象とした，フィッション・トラック法(檀原，1999)による年代測定を株式会社京都フィッション・トラックに依頼して実施した．測定対象試料の岩石記載及び年代測定の結果を下に述べる．各試料の採取位置は第3図に示した．

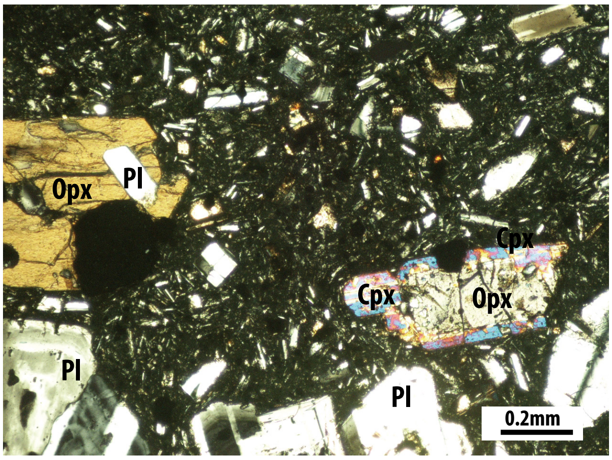
試料１(江星山層)：安山岩の火山角礫岩中に含まれる本質火山岩塊(第6図A)．斑晶として斜長石(最大長径2 mm，以下同じ)，普通角閃石(1 mm)，斜方輝石(1 mm)，鉄鉱(0.3 mm)を普遍的に含み，石英(0.7 mm)を少量含む．石基はハイアロピリティック組織を示し，新鮮なガラス，不定形の気泡を含む．

試料2(江星山層)：安山岩火山角礫岩中の本質火山岩塊．斑晶に斜長石(最大長径2 mm，以下同じ)，普通角閃石(2 mm)，斜方輝石(0.5 mm)，鉄鉱(0.2 mm)を普遍的に含み，単斜輝石(0.4 mm)を少量含む(第6図B)．石基はハイアロピリティック組織を示し，新鮮なガラス，不定形の気泡を含む．

試料3(大谷川凝灰岩)：大谷川の模式地に露出する軽石火山礫凝灰岩の無層理塊状部分(第5図)．軽石火山礫と同質な火山灰基質からなり，異質岩片をほとんど含まない．本質軽石火山礫は白色～淡褐色半透明のスポンジ状ガラス粒子を主体として，10–20%程度の斑晶鉱物を含む．斑晶は多い順に斜長石，斜方輝石，普通角閃石，鉄鉱物，単斜輝石で，いずれも最大長径4 mm以下である．

試料4(高峰層)：弱固結した凝灰角礫岩中の安山岩本質火山岩塊．斑晶は斜長石(最大長径1.5 mm，以下同じ)，半自形の斜方輝石(2 mm)，単斜輝石(1 mm)，鉄鉱(0.4 mm)を含む．斜方輝石の外縁に平行連晶する単斜輝石が多く見られる(第7図)．石基はハイアロオフィティック組織を呈し，新鮮なガラスを含む．

年代測定の結果：江星山層からは1.29 ± 0.10 Ma，1.24 ± 0.09 Ma，高峰層から0.65 ± 0.03 MaのK-Ar年代が得られた(第1表)．いずれの試料も対象とする石基の風化や変質はわずかであり，大気混入率が最大で81％であることから，大気混入率が年代値に大きく影響しない基準(90 ％以下；八木，2015)を満たしている．大谷川凝灰岩からは1.03 ± 0.16 Maのフィッション・トラック年代が得られた(第2表)．測定したジルコン結晶は均質な淡赤桃色の自形結晶が主体であり，均質なマグマだまりからの噴出冷却年代を示すと解釈できる．



第7図　高峰層の本質火山岩塊の偏光顕微鏡写真．試料4．御溝川上流（37º02'42" N，137º57'56" E）．直交ポーラー．斑晶：Pl：斜長石，Opx：斜方輝石，Cpx：単斜輝石．

Fig. 7　Crossed polar image of the sample 4 from the Takanomine Formation. Sample 4 of the juvenile andesite volcanic block taken from the Omizo River (37º02'42" N, 137º57'56" E). Abbreviated notes for phenocrysts are Pl: plagioclase, Opx: orthopyroxene, Cpx: clinopyroxene.

第1表　K–Ar年代測定結果
Table 1　Ages of the K–Ar dating

Sample	Material (mesh)	K contents (wt.%)	Radioactive ^{40}Ar (10^{-8}cc STP/g)	K-Ar date (Ma)	Non radioactive (%)
1	groundmass (#60-80)	1.537 ± 0.031	7.72 ± 0.57	1.29 ± 0.10	81.3
2	groundmass (#60-80)	1.524 ± 0.030	7.34 ± 0.50	1.24 ± 0.09	80.0
4	groundmass (#60-80)	1.844 ± 0.037	4.64 ± 0.18	0.65 ± 0.03	65.3

第2表　フィッション・トラック年代測定結果
Table 2　Ages of the fission-track dating

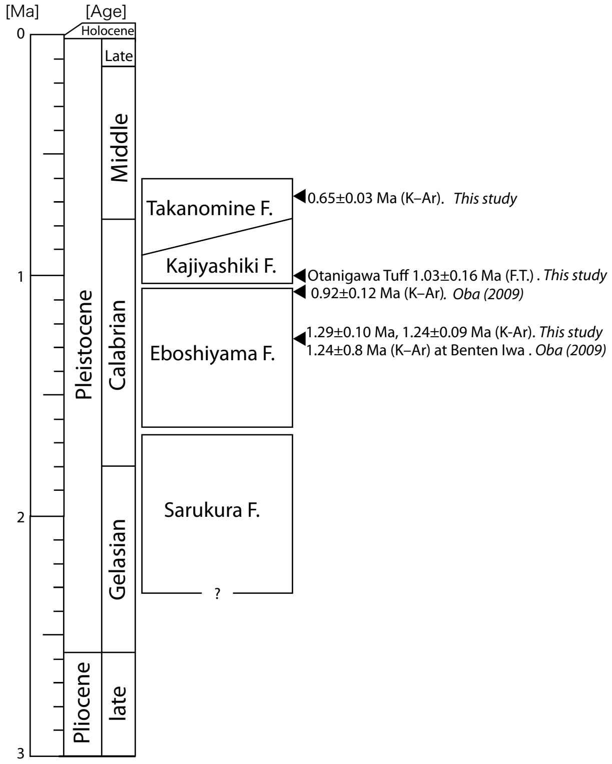
Formation	Rock type	Locality	Locality in Fig.3	Number of zircon crystal in sample per kg	Method	Number of measured zircon	Spontaneous-track density		Induced-track density		U standard count		Corr.coe -fficient	χ^2test	U	Fission-Track age
							ρ_s(cm^{-2})	*Ns*	ρ_u (cm^{-2})	N_u	$\rho_u$std (×10^{4}cm^{-2})	*Nusd*	r	Pr(χ^2) (%)	(ppm)	Age±1σ(Ma)
Kaji-yashiki	Pumice lapilli tuff	Konoura River	3	800/0.30	ED2 (External surface)	30	3.63×10^4	45	2.12×10^8	262668	1538	754	0.462	15	130	1.03±0.16

・ Laboratory: Kyoto Fission-Track Co.ltd.
・ Pr(χ^2) : Probability of obtaining the χ2 value for v degrees of freedom (v=number of crystals-1)
・ r: Correlation coefficient between ρ_s and ρ_u

5. 考　察

5. 1　化学組成に基づく各層の特徴

本地域の火山岩を主体とする猿倉層，江星山層，梶屋敷層及び高峰層は岩石学的特徴及び全岩化学組成から互いに異なる特徴を持つことが判明した（第4図）．猿倉層は中–高カリウム系列の玄武岩質安山岩及び安山岩であり，層序的に上位にある江星山層及び高峰層とは異なる組成範囲にある．江星山層は火山砕屑岩と貫入岩共に，ほぼ中カリウム系列の低カリウム側の組成範囲にあり，デイサイト主体であるが，玄武岩質安山岩まで連続的な組成範囲を持つ（第4図）．本地域の南東側にある西頸城（にしくびき）半深成岩類（茅原，1974；赤羽，1975）の鉾ヶ岳（ほこがたけ）岩体はデイサイト組成で，江星山層のデイサイト火山岩及び貫入岩と重複した組成範囲を示す．梶屋敷層中の安山岩円礫は全岩化学組成から高峰層と同じ組成範囲にあり（第4図），梶屋敷層の堆積時期には，すでに高峰層の火山活動が始まっていたことを示唆する．全体として，本地域における火山岩類の全岩化学組成は層準ごとに互いに区別される組成領域を示すが，苦鉄質側の組成は中カリウム系列に収束するように見える．珪長質側の組成は層準毎に変化しており，マグマ系が時間を経て更新されていたことを示すが，詳細な検討は今後の課題である．



第8図　糸魚川東部地域の層序総括図.

Fig. 8　Stratigraphy chart of this area compared with ages determined by fission–track and K–Ar datings.

5. 2　年代値及び各層の年代論

本研究による糸魚川東部地域の層序と年代を第8図にまとめる.

江星山層では異なる地点の試料から1.29 ± 0.10 Ma, 1.24 ± 0.09 Maの２つの年代が得られ，両者は誤差の範囲で一致する．大場(2009)は0.92 ± 0.12 MaのK-Ar年代を本層から報告している．大場(2009)の試料採取地点が不明であるため厳密な検討は出来ないが，江星山層を形成した火山活動の期間は少なくとも30万年以上である可能性を示唆する.

能生川河口の東に位置する弁天岩付近の火山岩類は，藤本ほか(1951)，赤羽・加藤(1989)により，鮮新統の川詰層に含められていた．その後，大場(2006)により1.24 ± 0.8 MaのK-Ar年代が報告され，下部更新統であることが明らかになったものの，層序的な位置づけが不明確であった．本報告では弁天岩付近の火山岩類の岩石学的特徴が一致し(第4図)，なおかつ年代値が近いことから，江星山層に含めた.

ところで，江星山層の分布域の南東側には，鉾ヶ岳を中心とする西頸城半深成岩類が分布している．鉾ヶ岳の岩体からは，1.35 ± 0.21 Ma，1.2 ± 0.4 Maの全岩K-Ar年代が報告されており(大場，2009)，江星山層のK-Ar年代と重複する．江星山層は，全岩化学組成でも重複した組成範囲を持つことから(第4図)，両者は起源を同じくする火成活動で形成された可能性がある．茅原ほか(1984)は地質学的見地から，一連の火成活動による貫入岩と火山岩が近接して露出するものを「hypabyssal-extrusive association」と呼び，西頸城山地における鉾ヶ岳や雨飾山(あまかざりやま)がその実例であると考えた．本研究では鉾ヶ岳付近の貫入岩体と江星山層について茅原ほか(1984)を支持する結果が得られた．一方，茅原ほか(1984)によって一連のものとされた雨飾山の貫入岩体と隣接して分布する海川層の火山岩類は，年代と岩石学的性質から，異なる火成活動によるものであることが分かっている(長森ほか，2010)．成因的関係を持つ噴出岩と深成岩が近接して露出する例として，飛騨山脈の滝谷花崗閃緑岩と穂高安山岩(Harayama，1992)がある．Harayama (1992)は飛騨山脈の急激な隆起が深成岩の露出する原因としており，北部フォッサ・マグナ地域においても隆起との関連を検討する必要がある.

梶屋敷層に挟まれるテフラのフィッション・トラック年代として，大谷川凝灰岩の1.76 ± 0.19 Maと古川凝灰岩の1.42 ± 0.14 Maが報告されている(村松，1989a，b)．これらの値はフィッション・トラック年代測定の標準化勧告(Hurford，1990)以前に測定されたものであり，信頼性が乏しい．そこで今回，露頭が確認できた大谷川凝灰岩中に含まれるジルコンのフィッション・トラック年代を測定し，1.03 ± 0.16 Maの値が得られた(第5図)．上位の高峰層から0.65 ± 0.03 MaのK-Ar年代が得られており，大谷川凝灰岩の年代値は，層序関係と矛盾しない．年代値から本層の堆積した時代は前期更新世の後半と考えられる．これまで梶屋敷層は，西田ほか(1974)などで鮮新統の谷浜層として扱われてきた(第2図)が，より上位の層準に位置することが明らかになった.

高峰層からは0.65 ± 0.03 MaのK-Ar年代が得られ，本層下位の梶屋敷層中に挟在する大谷川凝灰岩のフィッション・トラック年代が1.03 ± 0.16 Maであること，梶屋敷層中の火山岩礫が本層の火山噴出物と岩石学的特徴が同じであること(第4図)から，高峰層下部は梶屋敷層と一部指交関係にあり，1 Ma以前に火山活動を開始していた可能性が高い．活動の後期には火山体の成長に伴い，裾野が北側に広がり，梶屋敷層を直接覆ったものと解釈できる.

謝辞：岩石薄片は，地質標本館の大和田　朗，佐藤卓見，福田和幸，平林恵理の各氏に作製していただいた．査読者及び編集担当者には有益なコメントをいただいた．ここに謝意を表する.

文 献

赤羽貞幸（1975） 新潟県上越市西部山地における新第三系の層序と地質構造．地質雑，**81**，737–754.

赤羽貞幸・加藤碩一（1989） 高田西部地域の地質．地域地質研究報告（5万分の1地質図幅），地質調査所，89p.

茅原一也（1974） 新潟地区の火山層序について．地質調査所報告，no. 250-1，183–234.

茅原一也・周藤賢治・北脇裕士・鈴木雅彦（1984） 難波山堆積・構造区における火成活動，特にHypabyssal-extrusive association について．地質学論集，no. 24，31–44.

檀原 徹（1999） フィッション・トラック法．松浦・上杉・藁科編「考古学と年代測定学・地球科学」，44–55，同成社.

藤本信治・藤田和夫・駒谷郁夫・森下 晶・澤井 清・隅田 實（1951） 新潟県西頸城郡下の新生代層について．地学，no. 3，23–30.

Gill, J. B. (1981) *Orogenic andesites and plate tectonics*. Springer-Verlag, Berlin, 391p.

Harayama, S. (1992) Youngest exposed granitoid pluton on Earth: Cooling and rapid uplift of the Pliocene-Quaternary Takidani Granodiorite in the Japan Alps, central Japan. *Geology*, **20**, 657–660.

原山 智・滝沢文教・加藤碩一・駒沢正夫・広島俊男（1996）20万の1地質図幅「富山」．地質調査所.

早津賢二・河内晋平（1997） 妙高火山群とその周辺の火山岩のK-Ar年代．信州大教育紀要，no. 92，117–128.

Hurford, A. J. (1990) Standardization of fission track dating calibration: Recommendation by the fission track working group the I.U.G.S. subcommision on geochronology. *Chem. Geol.*, **80**, 171–178.

五十嵐 聡・竹之内 耕・江星山火山岩団体研究グループ（2012） 糸魚川東方，"江星山火山岩類"の層序・年代・岩石．地学団体研究会第66回総会講演要旨集・巡検案内書，77.

村松敏雄（1989a） 新潟県上越～西頸城地域の新第三系～第四系のフィッショントラック年代．日本地質学会第96年学術大会講演要旨，228.

村松敏雄（1989b） 上越地域の新第三系～第四系のフィッション・トラック年代．新潟県地学教育研究会誌，no. 23，52–55.

長森英明・竹内 誠・古川竜太・中澤 努・中野 俊（2010） 小滝地域の地質．地域地質研究報告（5万分の1地質図幅）．産総研地質調査総合センター，134p.

長森英明・古川竜太・竹内 誠・中澤 努（印刷中） 糸魚川地域の地質．地域地質研究報告（5万分の1地質図幅）．産総研地質調査総合センター.

長尾敬介・西戸裕嗣・板谷徹丸・緒方惟一（1984）K-Ar法による年代測定．岡山理科大学蒜山研究所研究報告，no. 9，19–38.

西田彰一・津田禾粒・市村隆三（1966） フォッサマグナ最北部の新第三系—いわゆる難波山層に関する研究（その1）—．新潟大学理学部地質鉱物学教室研究報告，no. 1，1–14.

西田彰一・津田禾粒・市村隆三（1974） フォッサマグナ最北部の新第三系（その1）—いわゆる難波山層に関する研究—．地質調査所報告，no. 250-1，155–168.

大場孝信（2006） 北部フォッサマグナ，新潟県鉾ヶ岳の火山岩類のK-Ar年代と岩石化学（O-205）（演旨）．日本地質学会第113年学術大会講演要旨，O-205，145.

大場孝信（2009） 北部フォッサ・マグナに位置する鉾ヶ岳半深成岩と江星山火山岩類のK-Ar年代と岩石化学的研究．日本鉱物科学会2009年年会講演要旨集，75.

薗部龍一（1936） 7万5千分の1地質図幅「糸魚川」．地質調査所，31p.

鈴木雅彦・北脇裕士・周藤賢治・茅原一也（1985） フォッサマグナ西北部の海川火山岩類，海川貫入岩類および雨飾山貫入岩類．新潟大学理学部地質鉱物学教室研究報告，**5**，49–77.

八木公史（2015） 蒜山地質年代学研究所におけるK-Ar年代測定の業務を振り返る．地質技術，no. 5，165–170.

山本佳明・加々美寛雄・長尾敬介・藤林紀枝（1998） 海川火山岩類中のハンレイ岩類包有物の成因．日本地質学会第105年学術大会講演要旨，162.

（受 付：2017年10月19日；受 理：2018年4月16日）

【付表】

第A1表　火山岩類の全岩化学組成及び試料採取地点.

Table A1　List of analyzed samples with whole rock element compositions and localities.

Formation	Saru-kura	Saru-kura	Saru-kura	Saru-kura	Saru-kura	Saru-kura	Saru-kura	Saru-kura	Kaji-yashiki	Kaji-yashiki	Kaji-yashiki	Kaji-yashiki	Kaji-yashiki	Kaji-yashiki	Kaji-yashiki
Sample ID	ITG11	ITG302	ITG303	ITG304	ITG355	ITG357	ITG359	ITG361	ITG306	ITG309	ITG317	ITG379	ITG9	ITG26WH	ITG26DE
Northing	37°03'00"	37°02'28"	37°02'31"	37°02'10"	37°02'25"	37°02'55"	37°02'34"	37°03'01"	37°03'41"	37°03'09"	37°04'05"	37°04'19"	37°04'52"	37°04'36"	37°04'36"
Easting	138°00'35"	137°58'38"	137°58'34"	137°59'16"	137°59'47"	137°59'47"	138°00'07"	138°00'37"	137°56'03"	137°56'42"	137°57'06"	137°57'01"	137°59'39"	137°57'13"	137°57'13"
SiO_2 (wt.%)	53.65	56.03	57.40	54.09	54.49	54.61	53.54	53.24	60.96	58.36	61.78	62.45	68.43	62.43	60.43
TiO_2	0.91	0.59	0.76	0.71	0.62	0.62	0.79	0.89	0.62	0.70	0.56	0.52	0.39	0.58	0.63
Al_2O_3	18.26	18.15	18.07	18.90	19.05	18.35	18.27	19.15	17.23	17.53	16.40	16.55	16.49	16.77	17.36
Fe_2O_3	9.81	8.33	8.20	7.66	7.83	7.73	9.47	9.39	6.79	7.31	6.46	5.91	4.65	6.93	7.49
MnO	0.17	0.15	0.10	0.17	0.15	0.12	0.17	0.16	0.14	0.13	0.15	0.14	0.10	0.13	0.15
MgO	4.30	3.68	2.28	3.45	4.25	4.57	4.09	3.68	2.73	2.87	2.46	2.21	1.01	2.63	2.98
CaO	9.21	8.10	7.15	9.98	8.68	8.82	8.98	9.04	5.94	6.98	6.23	5.97	4.06	6.04	6.76
Na_2O	2.50	2.55	2.78	2.52	2.36	2.58	2.73	2.86	3.13	2.80	3.05	3.01	3.81	2.79	2.78
K_2O	1.16	1.62	2.31	1.62	1.32	1.65	1.31	1.22	1.99	2.45	2.17	2.37	1.82	2.14	1.86
P_2O_5	0.21	0.28	0.25	0.24	0.30	0.26	0.18	0.23	0.14	0.19	0.18	0.18	0.17	0.19	0.19
total	100.19	99.47	99.30	99.33	99.03	99.30	99.52	99.84	99.68	99.31	99.44	99.30	100.92	100.63	100.62
L.O.I (wt.%)	0.63	1.30	2.04	2.01	1.90	1.01	0.42	0.59	1.83	1.25	1.78	1.41	1.96	1.07	0.85

Formation	Takano-mine	Takano-mine	Takano-mine	Takano-mine	Takano-mine	Takano-mine	Takano-mine	Eboshi-yama	Eboshi-yama	Eboshi-yama	Eboshi-yama	Eboshi-yama	Eboshi-yama	Eboshi-yama	Eboshi-yama
Sample ID	ITG35	ITG312	ITG324	ITG326	ITG370	ITG370-2	ITG384	ITG14-2R	ITG16R	ITG18R	ITG20	ITG22	ITG23R	ITG319	ITG337
Northing	37°03'36"	37°02'55"	37°02'48°	37°02'42"	37°02'39"	37°02'39"	37°02'37"	37°04'32"	37°04'16"	37°04'26"	37°04'46"	37°04'50"	37°05'01"	37°06'34"	37°03'48"
Easting	137°55'17"	137°57'23"	137°57'47"	137°57'56"	137°56'54"	137°56'54"	137°58'16"	137°59'40"	137°59'38"	137°59'29"	137°59'02"	137°59'08"	137°59'38"	137°59'34"	137°59'21"
SiO_2 (wt.%)	60.89	62.61	57.69	62.34	57.57	55.58	58.51	67.86	60.42	67.06	60.84	57.16	66.96	59.08	61.50
TiO_2	0.63	0.51	0.74	0.59	0.72	0.69	0.63	0.37	0.56	0.37	0.71	0.64	0.38	0.59	0.49
Al_2O_3	17.02	17.15	17.56	16.27	20.34	19.22	17.64	17.08	19.78	16.94	17.78	18.29	16.51	18.14	17.18
Fe_2O_3	7.21	5.90	7.98	6.55	4.07	5.65	7.59	2.93	6.73	4.36	6.91	7.24	4.39	6.11	6.18
MnO	0.15	0.13	0.15	0.13	0.04	0.05	0.16	0.07	0.16	0.16	0.14	0.16	0.09	0.15	0.15
MgO	3.16	2.12	3.49	2.58	1.86	2.08	3.20	0.26	2.50	0.63	2.45	4.33	0.95	3.17	2.25
CaO	6.75	6.06	7.48	5.70	8.44	9.40	6.95	4.82	4.20	3.63	6.77	8.58	4.08	7.46	5.99
Na_2O	2.87	3.28	2.82	3.09	3.21	2.97	2.75	4.20	3.24	3.74	3.42	2.74	4.07	3.08	3.63
K_2O	1.98	2.23	1.82	2.43	1.83	1.71	1.63	1.85	1.02	1.81	1.25	0.62	1.82	1.24	1.43
P_2O_5	0.18	0.18	0.18	0.17	0.26	0.26	0.19	0.19	0.23	0.18	0.21	0.28	0.16	0.26	0.20
total	100.83	100.16	99.91	99.85	98.34	97.60	99.26	99.63	98.83	98.87	100.48	100.03	99.40	99.29	98.99
L.O.I (wt.%)	0.16	1.77	0.84	1.11	2.19	2.77	1.42	0.26	4.95	2.03	1.47	4.42	1.97	1.93	1.18

Formation	Eboshi-yama	Eboshi-yama	Eboshi-yama	Eboshi-yama	Eboshi-yama	Eboshi-yama	Eboshi-yama	Eboshi-yama	Eboshi-yama	Nishi-kubiki	Nishi-kubiki	Nishi-kubiki	Nishi-kubiki	Nishi-kubiki	Nishi-kubiki
Sample ID	ITG349	ITG352	ITG360	ITG360-2	ITG362	ITG363	ITG364	ITG-n35	KTK9	ITG318	ITG329	ITG382	ITG382-2	ITG383	ITG383-2
Northing	37°03'04"	37°04'18"	37°02'52"	37°02'52"	37°03'25"	37°04'24"	37°03'41"	37°05'57"	37°02'31"	37°02'18"	37°01'00"	37°02'08"	37°02'08"	37°01'45"	37°01'45"
Easting	137°59'31"	138°00'08"	138°00'16"	138°00'16"	138°01'01"	138°00'45"	138°01'10"	137°59'45"	137°56'46"	138°00'07"	138°01'13"	138°02'39"	138°02'39"	138°03'03"	138°03'03"
SiO_2 (wt.%)	66.36	63.68	61.68	62.14	66.73	64.48	64.19	53.97	58.86	66.06	64.88	68.37	69.30	68.66	69.44
TiO_2	0.35	0.46	0.56	0.55	0.37	0.47	0.44	0.90	0.57	0.52	0.47	0.26	0.27	0.27	0.27
Al_2O_3	16.16	16.92	16.94	17.15	15.99	16.69	16.87	20.25	17.77	16.17	15.96	16.00	15.67	15.83	15.57
Fe_2O_3	4.39	5.22	6.43	6.02	4.57	5.52	5.02	6.36	5.78	5.42	5.44	3.56	3.28	3.55	3.33
MnO	0.06	0.09	0.15	0.11	0.16	0.09	0.09	0.13	0.12	0.13	0.13	0.11	0.11	0.11	0.11
MgO	1.31	1.67	2.59	1.90	1.04	1.67	1.61	2.67	3.71	1.89	2.01	0.76	0.78	0.76	0.77
CaO	4.34	5.36	6.11	6.19	4.02	4.96	5.22	10.34	7.17	4.02	4.94	3.81	3.63	3.79	3.62
Na_2O	4.07	3.86	3.72	3.61	4.23	3.94	4.04	2.79	2.79	3.48	3.50	4.31	4.36	4.31	4.31
K_2O	1.68	1.51	1.39	1.31	1.88	1.57	1.53	1.10	1.19	1.97	1.72	1.75	1.80	1.73	1.81
P_2O_5	0.17	0.19	0.19	0.19	0.17	0.22	0.18	0.24	0.21	0.18	0.20	0.13	0.13	0.14	0.13
total	98.90	98.94	99.76	99.17	99.16	99.61	99.17	98.74	98.18	99.84	99.24	99.05	99.33	99.14	99.36
L.O.I (wt.%)	1.30	1.09	3.98	0.41	1.19	1.65	1.42	1.24	2.88	1.66	2.19	0.70	0.82	0.75	0.75

L.O.I: Loss on ignition

地質調査研究報告, 第 69 巻, 第 2 号, p. 125-133, 2018

資料・解説 - Notes and Comments

下北半島北東部大森地域に分布するジュラ紀付加体砂岩中の砕屑性ジルコン U-Pb 年代

内野隆之[1,*]

Takayuki Uchino (2018) Detrital zircon U-Pb age of sandstone within the Jurassic accretionary complex in the Omori area, northeastern Shimokita Peninsula, Northeast Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 69 (2), p. 125–133, 4 figs, 2 tables, 1 appendix.

Abstract: Jurassic accretionary complexes, which are basement rocks lying under the Neogene sediments, in the northeastern part of the Shimokita Peninsula of the Northeast Japan, are separately distributed in the Kuwahatayama, Katasakiyama and Omori areas from the north. Although latest Jurassic to earliest Cretaceous radiolarian ages have been reported from the mudstone in Cape Shiriya in the Kuwahatayama area, no geologic ages have been reported from the accretionary complexes in the Katasakiyama and Omori areas. The U-Pb ages of detrital zircon from sandstone in the Omori area were examined in this study. Consequently, 154.7 ± 1.5 Ma (1σ) was obtained as a weighted mean age of the youngest cluster. Therefore, it has been confirmed that the sandstone was deposited after Late Jurassic.

Keywords: U-Pb age, detrital zircon, Late Jurassic, accretionary complex, Shimokita Peninsula, Northeast Japan

要　旨

青森県下北半島北東部において，新第三系の基盤として小規模に産するジュラ紀付加体は，北から桑畑山地域，片崎山地域，大森地域に分かれて分布する．桑畑山地域の付加体は北端の尻屋崎に産する泥岩から最後期ジュラ紀～最前期白亜紀の放散虫化石が得られているが，片崎山地域・大森地域の付加体からの年代報告はない．今回，大森地域の付加体中の砂岩に含まれる砕屑性ジルコンから 154.7 ± 1.5 Ma (1σ) のU-Pb年代（最若粒子集団の加重平均年代）が得られた．したがって，大森地域の砂岩は後期ジュラ紀以降に堆積したと考えられる．

1．はじめに

北上山地の北半部を占める北部北上帯には，ジュラ紀の付加体が広く分布しており，その延長は，新生代火山岩類の被覆あるいは貫入によって断片的な分布となっているものの，下北半島の北東端や西端のほか，奥羽山脈以西の弘前南方，十和田湖西方，八幡平北方，森吉山北方などに点在する（第1図）．また，北海道南部の渡島帯に分布する付加体も北部北上帯の付加体に対比できると考えられている（例えば，永広ほか，2008）．

下北半島北東部には，新第三系の基盤として南北幅3～8 kmの範囲で産するジュラ紀付加体が南北3地域に分布している（第2図）．北部の桑畑山地域に分布する付加体（鎌田，2000の尻屋コンプレックス）は，大規模な石灰岩体を含むことで特徴付けられ，また尻屋崎の泥岩からは北部北上帯で最も若い年代（最後期ジュラ紀～最前期白亜紀）を示す放散虫化石が見いだされている（松岡，1987）．

中央部の片崎山地域及び南部の大森地域の付加体（第1図，第2図）に関しては，その性状について，5万分の1地質図幅「近川」（今井，1961）や「尻屋崎」（対馬・滝沢，1977）で記載はなされているものの，内陸部に断片的にしか露出していないこともあり，付加体地質学的観点からの詳細な情報は少なく，特に地質年代は不明である．今回，大森地域に分布する付加体の砂岩から砕屑性ジルコンのU-Pb年代が得られたので，ここに報告する．

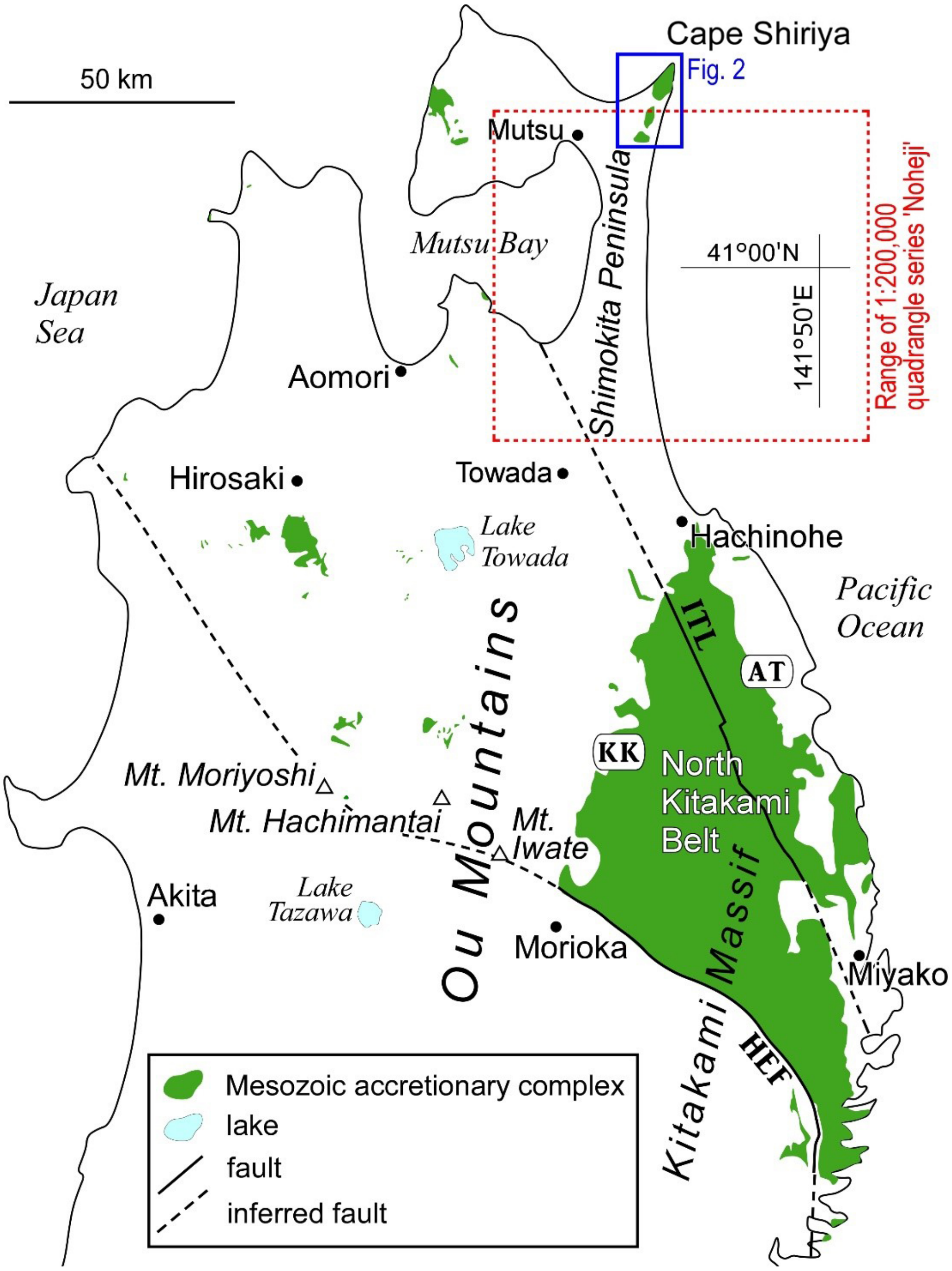
なお，本研究成果は20万分の1地質図幅「野辺地」第2版（第1図）の作製に伴うものである．

2． 片崎山及び大森地域の付加体概要

北上山地の北部北上帯は，岩相及び海洋性岩石の古さの違いによって北北西–南南東方向の岩泉構造線を境に，南西側の葛巻–釜石亜帯と北東側の安家–田野畑亜帯に区分されている（永広ほか，2005；第1図）．そして，下

[1] 産業技術総合研究所 地質調査総合センター　地質情報研究部門（AIST, Geological Survey of Japan, Research Institute of Geology and Geoinformation）

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

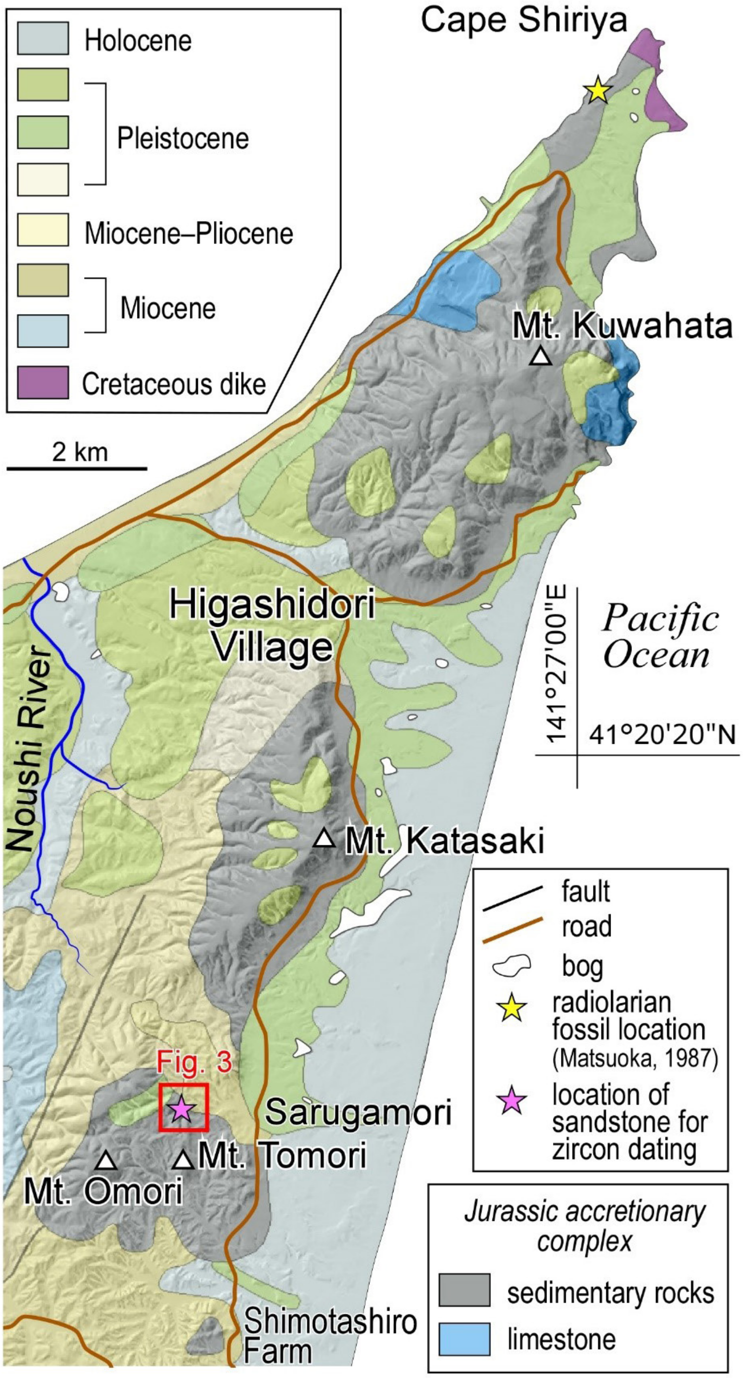


第 1 図　東北地方の中生代付加体の分布を示す地質概略図．付加体の分布（緑色域）は産業技術総合研究所地質調査総合センター編（2017）の 20 万分の 1 日本シームレス地質図V2 を参照した．AT：安家–田野畑亜帯，KK：葛巻–釜石亜帯，HEF：早池峰東縁断層，ITL：岩泉構造線．

Fig. 1　Geological index map showing the distribution of the Mesozoic accretionary complexes in Tohoku area. The distribution of the accretionary complexes (green area) was referred from the Seamless Digital Geological Map of Japan (1:200,000) V2 of the Geological Survey of Japan, AIST ed. (2017).
AT: Akka–Tanohata Subbelt, KK: Kuzumaki–Kamaishi Subbelt, HEF: Hayachine Eastern Marginal Fault, ITL: Iwaizumi Tectonic Line.

北半島の付加体は分布位置や岩相から安家–田野畑亜帯に属するとされている（例えば，鎌田，2000；永広ほか，2008）．

片崎山地域の付加体は，標高 300 m の片崎山を中心に南北約 7 km，東西約 2.5 km の紡錘形に分布しており，桑畑山地域の付加体と同様に，太平洋側で高さ 300 m 程度の急崖をなす明瞭な海岸段丘を形成している．本地域の付加体は，泥岩を主体とし，少量のチャート・砂岩泥岩互層・砂岩と極僅かな石灰岩・礫岩を伴う．地層は，全体的に北北西–南南東ないし北北東–南南西の走向で，西



第2図　青森県東通村周辺の陰影付き地質図．地質図は産業技術総合研究所地質調査総合センター編(2017)の20万分の1日本シームレス地質図V2を参照した．

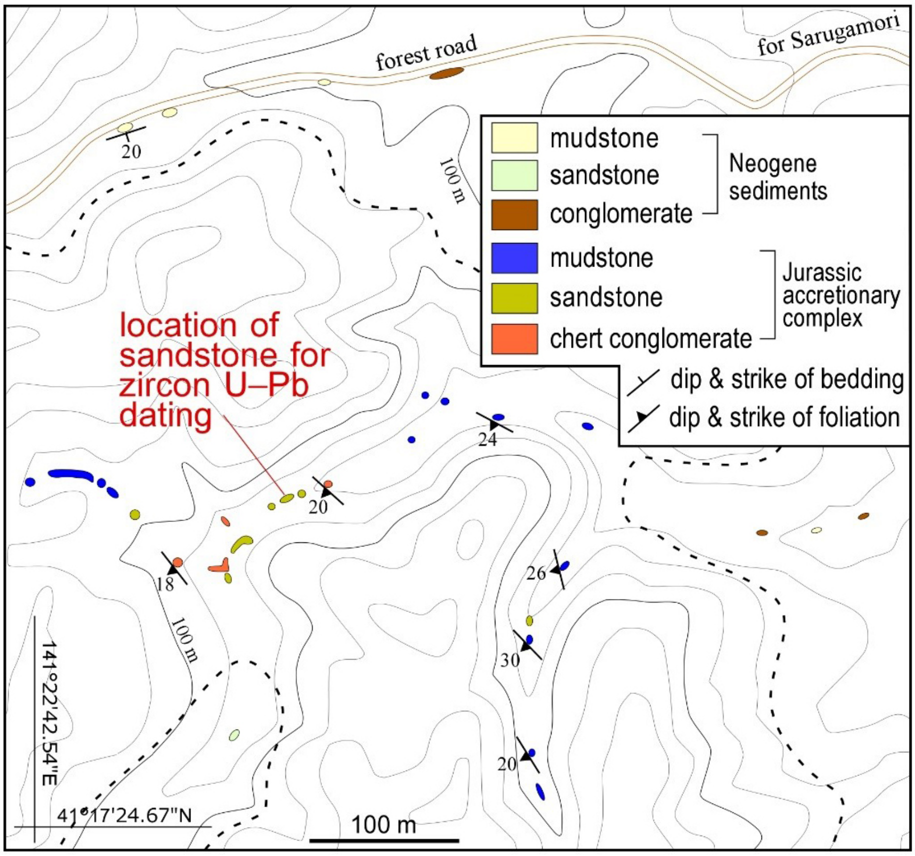
Fig. 2　Shaded geological map around Higashidori Village, Aomori Prefecture. The geological map was referred from the Seamless Digital Geological Map of Japan (1:200,000) V2 of the Geological Survey of Japan, AIST ed. (2017).

に低～中角度で傾斜しているが，Murata（1962）でも示されているように本地域の北部ではシンフォームが認められる．

大森地域の付加体は，標高208 mの大森を中心に南北約2.7 km，東西約2.9 kmの範囲で分布する．本付加体も海岸段丘を形成するが，桑畑山地域・片崎山地域に比べて開析が進んでいる．この他，南東方の下田代牧場付近には径1 km範囲で小規模な付加体の分布がある（第2図）．本地域の付加体は，泥岩を主体とし，少量の石灰岩・チャート・砂岩泥岩互層・砂岩と極僅かな礫岩を伴う．石灰岩は東縁部に狭長に分布し，また南東方の下田代牧場付近の付加体中にもその南延長部が確認できる．地層は，西北西–東南東ないし北北西–南南東の走向で，西に低～中角度で傾斜している．

どの岩石も全体的に，スレート劈開が層理面にほぼ平行に発達している．特に泥岩は千枚岩状になっていることが多く，礫岩中の礫も偏平化を被っている．

付加体とその周囲に分布する新第三紀堆積岩類（砂子又累層・泊累層；今井，1961）との関係は不整合とされる．



第3図　ジルコンU-Pb年代測定を行った砂岩採取地点周辺のルートマップ．等高線は国土地理院の基盤地図情報(10 mメッシュ数値標高モデルデータ)を使用．破線はジュラ紀付加体と新第三紀堆積岩の境界を示す．

Fig. 3　Route map around the location of sandstone for the zircon U–Pb dating. Contour lines were referred from digital elevation model (DEM) data (10 m mesh) of the Geospatial Information Authority of Japan. Broken line indicates a boundary between the Jurassic accretionary complex and the Neogene sediments.

3．砕屑性ジルコンの U–Pb 年代測定

3. 1　試料の採取地点と記載

年代を測定した試料は，大森地域，登森(ともり)(第2図)の約750 m北の沢床(41° 17′ 31.70″ N, 141° 22′ 50.10″ E；第3図)に露出する露頭幅3 mの塊状砂岩である．露頭は連続していないが砂岩の層厚は合わせて20 m程度に及ぶ．本砂岩は，灰色を呈し，淘汰度が普通の中粒石質ワッケである．砕屑粒子としては，石英と岩片が多く，斜長石とカリ長石は少ない．岩片の多くはチャートあるいは珪質泥岩である．砕屑粒子間にセリサイトが発達している．

3. 2　測定手法

U-Pb分析に用いた機器は京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻地質学鉱物学教室(現在，東京大学大学院理学研究科地殻化学実験施設に移設)の四重極型結合誘導プラズマ質量分析(Quadrupole-ICP-MS)装置であり，ArFエキシマレーザーシステムを搭載している(Yokoyama *et al.*，2011; Sakata *et al.*，2014)．測定前にジルコン表面の鉛汚染を避けるためにワンショット・クリーニングを施した．レーザー照射に際しては，極力，包有物や割れ目を避け，また，ジルコン粒子の中心部を狙った．レーザー照射及びICP-MSの測定条件は第1表に示した．

年代測定結果の正確性を評価するために，33.0 ± 0.1 Maを示すOD-3 (岩野ほか，2012；Iwano *et al.*，2013；Lukács *et al.*，2015)，337.1 ± 0.4 Maを示すPlešovice (Sláma *et al.*，2008)及び610.0 ± 0.9 Maを示すGJ-1 (Jackson *et al.*，2004)の2次標準試料も分析した．ICP-MS装置で測定したOD-3，Plešovice及びGJ-1の加重平均年代はそれぞれ32.6 ± 1.1 Ma，357.8 ± 6.3 Ma，620.0 ± 11.8 Maであり，2次標準試料の文献値から6 %の誤差範囲に収まっている(付表A1)．

3. 3　年代測定結果と堆積年代

測定したジルコン粒子数は60個である．各試料におけ

第1表　試料を測定した四重極型結合誘導プラズマ質量分析装置の条件.
Table 1　Instrumentation using a quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry for the analysis.

Laser ablation	
Model	New Wave Research NWR-193
Laser type	Excimer ArF
Wave length	193 nm
Energy density	2.0 J cm^{-2}
Laser power	43%
Spot size	20 μm
Repetition rate	5 Hz
Duration of laser ablation	20 s
Sampling mode	Single-spot per grain
Carrier gas (He)	0.51 L min^{-1}
ICP–MS	
Model	Thermo Fisher Scientific iCAP-Qc
ICP-MS type	Quadrupole
Scanning (Operation) mode	Standard mode (no collision gas was used)
Forward power	1400 W
Make-up gas (Ar)	0.63 L min^{-1}
ThO^+/Th (oxide ratio)	<1%
Data acquisition protocol	Time-resolved analysis
Data acquisition	27 s (15 s gas blank,12 s ablation)
Monitor isotopes	^{202}Hg,^{204}Hg,^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb, ^{232}Th, ^{238}U
Dwell time	0.2 s for ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb; 0.1 s for others
Standards	
Primary standard	Nancy 91500*1
Secondary standard	OD-3*2, 3, 4, Plešovice*5, GJ-1*6

*1: Wiedenbeck *et al.* (1995); *2: Iwano *et al.* (2012); *3: Iwano *et al.* (2013);
*4: Lukács *et al.* (2015); *5: Sláma *et al.* (2008); *6: Jackson *et al.* (2004).

るジルコンの同位体比，^{238}U–^{206}Pb年代及び^{235}U–^{207}Pb年代を第2表に示す．年代の議論には，^{235}U–^{207}Pb年代よりも誤差の小さい^{238}U–^{206}Pb年代を採用した．また，^{238}U–^{206}Pb年代及び^{235}U–^{207}Pb年代が2σの誤差範囲で重複する場合をコンコーダントとみなした．その結果，すべてのジルコン粒子がコンコーダント年代を示す．これら粒子のコンコーディア図及び^{238}U–^{206}Pb年代分布図（ヒストグラムと相対確率分布曲線）を第4図に示す．これらの図は，マイクロソフト社の表計算ソフトExcel用のアドインモジュールであるIsoplot/Ex 4.15（Ludwig，2008）を用いて作成した．

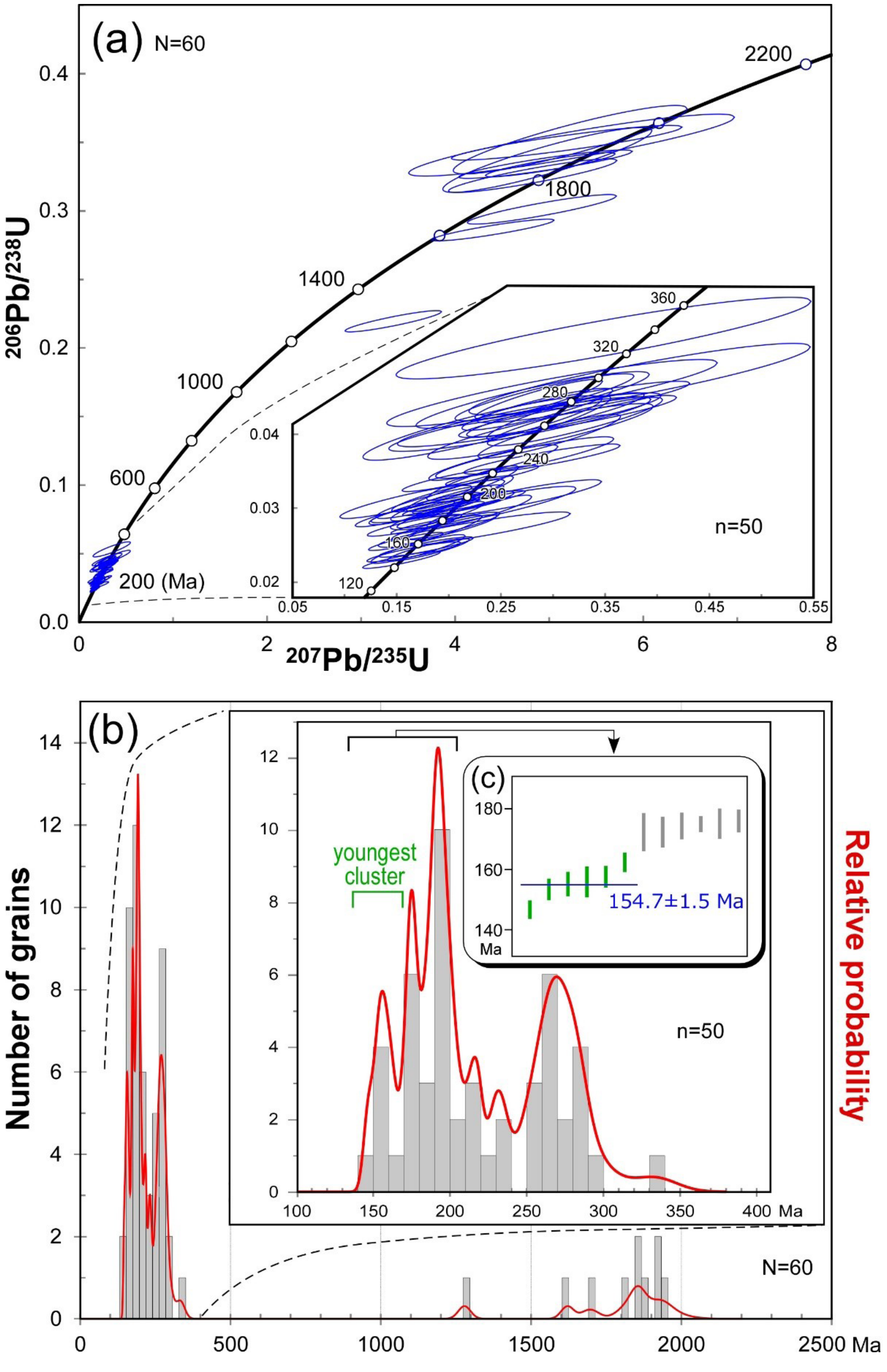
年代測定したジルコン粒子のうち2割弱の10個は先カンブリア時代のもので，2000–1600 Ma付近と1300 Ma付近の年代を持つ粒子が認められる．それ以外は顕生代の340–150 Ma（石炭紀～ジュラ紀）の間に集中し，特に300–250 Ma付近と240–140 Ma付近に大きなピークが認められる．後者のピークは更に幾つかの小ピークに分けられ，200–190 Maがピークの最大値となり，160–150 Ma付近が最若粒子群のピークとなる．最若粒子集団については，Dickinson and Gehrels（2009）で示された，誤差1σで重複する2粒子以上の若いジルコン粒子で構成されるもの（“YC1σ”）とした．その結果，6個のジルコンが選定され，その粒子群の加重平均年代は154.7±1.5 Ma（誤差1σ）である（第4図c）．また，年代解析ソフトDensity Plotter（Vermeesch，2012）のMixture modeling（Sambridge and Compston，1994）計算では，155.6±3.2 Ma（誤差2σ）の最若粒子集団の年代が得られた．いずれの計算で得られた年代値も共に後期ジュラ紀を示す．

最若粒子集団の加重平均年代値は，砂岩堆積年代の下限の制約につながり（例えば，Brown and Gehrels，2007），大森地域の砂岩は，後期ジュラ紀以降に堆積したと考えられる．桑畑山地域の付加体の年代は尻屋崎の放散虫化石から最後期ジュラ紀～最前期白亜紀とされ（松岡，1987），大森地域の付加体はそれと同じかあるいは若干古い年代を示す可能性がある．

第2表　砕屑性ジルコンにおける四重極型結合誘導プラズマ質量分析装置によるU-Pb同位体データ．＊は最若粒子集団に採用されたデータを示す．

Table 2　U–Pb isotopic data for the detrital zircon determined using a quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry. Asterisks indicate the data adopted as the youngest cluster.

Grain no.	Isotopic ratios $^{207}Pb/^{206}Pb$		Error 2σ	$^{206}Pb/^{238}U$		Error 2σ	$^{207}Pb/^{235}U$		Error 2σ	Age (Ma) $^{206}Pb/^{238}U$		Error 2σ	$^{207}Pb/^{235}U$		Error 2σ	Th/U	Remarks
1	0.0479	±	0.0072	0.0319	±	0.0020	0.2107	±	0.0419	202.7	±	12.8	194.2	±	41.6	0.31	
2	0.0541	±	0.0074	0.0397	±	0.0024	0.2964	±	0.0559	251.1	±	15.6	263.6	±	55.2	0.34	
3	0.0586	±	0.0155	0.0475	±	0.0040	0.3831	±	0.1338	298.9	±	25.5	329.3	±	127.5	0.51	
4	0.0514	±	0.0064	0.0271	±	0.0016	0.1917	±	0.0328	172.3	±	10.3	178.1	±	32.8	0.20	
5	0.0509	±	0.0058	0.0422	±	0.0024	0.2959	±	0.0486	266.5	±	15.8	263.2	±	48.2	0.06	
6	0.1078	±	0.0099	0.3517	±	0.0204	5.2234	±	1.0160	1942.8	±	130.2	1856.4	±	711.9	0.46	
7	0.0505	±	0.0087	0.0245	±	0.0016	0.1705	±	0.0369	155.8	±	10.3	159.8	±	36.8	0.79	*
8	0.1073	±	0.0096	0.3370	±	0.0193	4.9810	±	0.9086	1872.0	±	123.5	1816.1	±	656.3	0.19	
9	0.0563	±	0.0074	0.0296	±	0.0018	0.2293	±	0.0410	187.8	±	11.5	209.6	±	40.8	0.56	
10	0.0518	±	0.0125	0.0404	±	0.0031	0.2880	±	0.0884	255.2	±	19.9	257.0	±	86.0	0.54	
11	0.0413	±	0.0138	0.0408	±	0.0036	0.2324	±	0.0937	258.1	±	22.9	212.1	±	91.0	0.46	
12	0.0469	±	0.0083	0.0307	±	0.0020	0.1985	±	0.0444	194.9	±	12.8	183.9	±	44.1	0.31	
13	0.0563	±	0.0143	0.0300	±	0.0024	0.2330	±	0.0727	190.6	±	15.4	212.7	±	71.3	0.66	
14	0.0559	±	0.0088	0.0417	±	0.0027	0.3211	±	0.0686	263.5	±	17.2	282.7	±	67.4	0.47	
15	0.0484	±	0.0055	0.0334	±	0.0019	0.2228	±	0.0359	211.7	±	12.4	204.3	±	35.8	0.38	
16	0.0487	±	0.0084	0.0362	±	0.0020	0.2427	±	0.0506	229.0	±	12.6	220.7	±	50.1	0.61	
17	0.0430	±	0.0092	0.0299	±	0.0018	0.1774	±	0.0441	190.2	±	11.5	165.8	±	43.8	0.58	
18	0.0476	±	0.0080	0.0434	±	0.0023	0.2850	±	0.0591	273.7	±	14.9	254.6	±	58.3	0.59	
19	0.0609	±	0.0130	0.0313	±	0.0020	0.2632	±	0.0681	198.9	±	13.1	237.2	±	66.9	0.45	
20	0.0457	±	0.0086	0.0317	±	0.0018	0.1995	±	0.0443	201.0	±	11.4	184.7	±	44.0	0.24	
21	0.0464	±	0.0065	0.0447	±	0.0022	0.2863	±	0.0500	282.2	±	14.2	255.6	±	49.5	0.62	
22	0.0456	±	0.0122	0.0446	±	0.0031	0.2805	±	0.0914	281.6	±	20.1	251.1	±	88.8	0.74	
23	0.0514	±	0.0095	0.0426	±	0.0024	0.3023	±	0.0696	269.1	±	15.7	268.2	±	68.3	0.50	
24	0.0539	±	0.0076	0.0274	±	0.0014	0.2036	±	0.0348	174.3	±	8.9	188.2	±	34.7	0.29	
25	0.0537	±	0.0080	0.0244	±	0.0013	0.1805	±	0.0321	155.1	±	8.1	168.5	±	32.1	0.47	*
26	0.0437	±	0.0091	0.0308	±	0.0018	0.1856	±	0.0454	195.7	±	11.7	172.9	±	45.1	0.48	
27	0.1093	±	0.0123	0.3478	±	0.0185	5.2388	±	1.4152	1923.9	±	117.9	1859.0	±	895.4	1.48	
28	0.0480	±	0.0072	0.0291	±	0.0015	0.1925	±	0.0344	184.8	±	9.5	178.7	±	34.4	0.36	
29	0.0519	±	0.0094	0.0275	±	0.0016	0.1971	±	0.0423	175.1	±	10.0	182.7	±	42.1	0.26	
30	0.0537	±	0.0113	0.0368	±	0.0023	0.2728	±	0.0698	233.3	±	14.8	244.9	±	68.5	0.50	
31	0.0470	±	0.0091	0.0450	±	0.0026	0.2918	±	0.0702	283.8	±	16.7	260.0	±	68.9	0.69	
32	0.0509	±	0.0069	0.0344	±	0.0011	0.2416	±	0.0365	218.2	±	7.1	219.7	±	36.4	0.67	
33	0.1076	±	0.0102	0.3495	±	0.0103	5.1870	±	1.0020	1932.2	±	66.4	1850.5	±	704.8	0.85	
34	0.0479	±	0.0150	0.0420	±	0.0030	0.2773	±	0.1034	264.9	±	19.1	248.5	±	99.9	0.79	
35	0.0487	±	0.0088	0.0230	±	0.0009	0.1546	±	0.0304	146.6	±	6.1	146.0	±	30.4	0.60	*
36	0.0460	±	0.0061	0.0275	±	0.0008	0.1747	±	0.0248	175.0	±	5.3	163.5	±	24.8	0.63	
37	0.1077	±	0.0094	0.3339	±	0.0085	4.9611	±	0.7540	1857.0	±	54.4	1812.7	±	570.5	0.37	
38	0.1116	±	0.0092	0.2858	±	0.0065	4.4014	±	0.5317	1620.7	±	41.6	1712.6	±	432.9	0.18	
39	0.0477	±	0.0178	0.0530	±	0.0045	0.3485	±	0.1627	333.0	±	29.1	303.6	±	153.0	0.74	
40	0.0435	±	0.0074	0.0338	±	0.0013	0.2026	±	0.0387	214.3	±	8.2	187.3	±	38.6	0.37	
41	0.0374	±	0.0110	0.0308	±	0.0018	0.1590	±	0.0519	195.8	±	11.8	149.8	±	51.4	0.73	
42	0.1090	±	0.0088	0.3335	±	0.0072	5.0123	±	0.5628	1855.3	±	46.2	1821.4	±	453.3	0.37	
43	0.0438	±	0.0088	0.0277	±	0.0012	0.1670	±	0.0369	176.0	±	7.8	156.8	±	36.8	0.49	
44	0.0463	±	0.0067	0.0302	±	0.0010	0.1929	±	0.0305	191.7	±	6.3	179.1	±	30.5	0.37	
45	0.0502	±	0.0101	0.0241	±	0.0011	0.1664	±	0.0368	153.3	±	7.2	156.3	±	36.7	0.62	*
46	0.0507	±	0.0075	0.0302	±	0.0010	0.2111	±	0.0346	191.9	±	6.7	194.5	±	34.5	0.48	
47	0.0516	±	0.0092	0.0308	±	0.0013	0.2193	±	0.0441	195.7	±	8.3	201.3	±	43.9	0.61	
48	0.0537	±	0.0110	0.0444	±	0.0023	0.3288	±	0.0835	279.9	±	14.7	288.7	±	81.5	0.48	
49	0.0522	±	0.0094	0.0247	±	0.0011	0.1781	±	0.0371	157.5	±	7.2	166.5	±	37.0	0.58	*
50	0.0476	±	0.0169	0.0456	±	0.0037	0.2990	±	0.1296	287.4	±	23.9	265.6	±	123.7	0.36	
51	0.1187	±	0.0110	0.3009	±	0.0088	4.9230	±	0.6477	1696.0	±	56.5	1806.2	±	507.1	0.09	
52	0.1075	±	0.0103	0.3255	±	0.0100	4.8247	±	0.7315	1816.4	±	64.3	1789.2	±	557.4	0.35	
53	0.0467	±	0.0117	0.0302	±	0.0018	0.1942	±	0.0563	191.5	±	11.3	180.2	±	55.6	0.52	
54	0.0470	±	0.0150	0.0414	±	0.0030	0.2681	±	0.1027	261.4	±	19.4	241.2	±	99.3	0.66	
55	0.0537	±	0.0119	0.0424	±	0.0023	0.3140	±	0.0854	267.7	±	15.0	277.3	±	83.2	0.77	
56	0.0393	±	0.0085	0.0292	±	0.0014	0.1581	±	0.0390	185.5	±	9.1	149.0	±	38.9	0.30	
57	0.1106	±	0.0102	0.2193	±	0.0063	3.3427	±	0.4188	1278.3	±	40.7	1491.1	±	355.2	0.04	
58	0.0573	±	0.0099	0.0366	±	0.0017	0.2894	±	0.0613	231.9	±	10.7	258.1	±	60.4	0.74	
59	0.0601	±	0.0173	0.0271	±	0.0020	0.2244	±	0.0753	172.2	±	12.6	205.6	±	73.7	0.30	
60	0.0452	±	0.0072	0.0255	±	0.0010	0.1588	±	0.0293	162.2	±	6.5	149.7	±	29.3	0.69	*



第4図　砂岩中から抽出された砕屑性ジルコン粒子の分析データ．(a)コンコーディア図．(b)コンコーダントデータのヒストグラム及び相対確率分布曲線．(c)若い年代を示すジルコン粒子の年代幅(誤差1σ)．緑線は最若粒子集団として認定されたジルコン粒子を示し，青線はその加重平均年代値を示す．

Fig. 4　Analytical data of the detrital zircon grains from the sandstone: (a) concordia diagram; (b) probability density plot and histogram for the concordant data; (c) age range (1σ) of the young zircon grains. The green bar indicates the zircon categorized as a youngest cluster. The blue line indicates a weighted mean age of the youngest cluster.

4．まとめ

・下北半島北東部の付加体は，北から桑畑山地域，片崎山地域，大森地域に南北幅 8 km 以内で小規模に分布する．
・大森地域の砂岩から 154.7 ± 1.5 Maの砕屑性ジルコンU-Pb年代（最若粒子集団の加重平均年代）が得られた．
・大森地域の砂岩は後期ジュラ紀以降に堆積した．

謝辞：株式会社京都フィッション・トラックの檀原　徹氏及び岩野英樹氏にはジルコンのU-Pb年代を測定いただいたほか，手法の記述について意見をいただいた．査読者の原　英俊博士及び編集担当の高橋　浩博士（共に地質情報研究部門）には，原稿改善に当たり有益なご意見をいただいた．記して感謝の意を表する．

文　献

Brown, E. H. and Gehrels, G. E.（2007）Detrital zircon constraints on terrane ages and affinities and timing of orogenic events in the San Juan Islands and North Cascades, Washington. *Can. Jour. Earth Sci.*, **44**, 1375–1396.

Dickinson, W. R. and Gehrels, G. E.（2009）Use of U-Pb ages of detrital zircons to infer maximum depositional ages of strata: A test against a Colorado Plateau Mesozoic database. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **288**, 115–125.

永広昌之･川村信人･川村寿郎（2005）II. 1.1 東北地方, 中･古生界，概説および構造帯区分．日本の地質増補版編集委員会編，日本の地質増補版，共立出版，東京．49–50.

永広昌之・山北　聡・高橋　聡・鈴木紀毅（2008）　安家－久慈地域の北部北上帯ジュラ紀付加体．地質雑，**114** 補遺，121–139.

今井　功（1961） 5 万分の 1 地質図幅「近川」，地質調査所．45p.

岩野英樹・折橋裕二・檀原　徹・平田岳史・小笠原正継（2012）　同一ジルコン結晶を用いたフィッション・トラックとU-Pbダブル年代測定法の評価－島根県川本花崗閃緑岩中の均質ジルコンを用いて－．地質雑，**118**，365–375.

Iwano, H., Orihashi, Y., Hirata, T., Ogasawara, M., Danhara, T., Horie, K., Hasebe, N., Sueoka, S., Tamura, A., Hayasaka, Y., Katsube, A., Ito, H., Tani, K., Kimura, J., Chang, Q., Kouchi, Y., Haruta, Y. and Yamamoto, K.（2013）An inter-laboratory evaluation of OD-3 zircon for use as a secondary U–Pb dating standard. *Island Arc*, **22**, 382–394.

Jackson, S. E, Pearson, N. J., Griffin, W. L. and Belousova, E. A.（2004）The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology. *Chem. Geol.*, **211**, 47–69

鎌田耕太郎（2000）　尻屋コンプレックス：尻屋崎に分布する先第三紀付加体堆積物．弘前大学教育学部紀要，**83**，39–47.

Ludwig, K. R.（2008）Isoplot 3.70: Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. *Berkeley Geochronology Center Spec. Publ.*, **4**, 77p.

Lukács, R., Harangi, S., Bachmann, O., Guillong, M., Danišík, M., Buret, Y., von Quadt, A., Dunkl, I., Fodor, L., Sliwinski J., Soós, I. and Szepesi, J.（2015）Zircon geochronology and geochemistry to constrain the youngest eruption events and magma evolution of the Mid-Miocene ignimbrite flare-up in the Pannonian Basin, eastern central Europe. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **170**, 1–26.

松岡　篤（1987）青森県尻屋層群の放散虫年代．化石，**42**，7–13.

Murata, M.（1962）The Upper Jurassic of Cape Shiriya, Aomori Prefecture, Japan. *Sci. Rep., Tohoku Univ., 2nd Ser., Spec. Vol.*, no. 5, 119–126.

Sambridge, M. S. and Compston, W.（1994）Mixture modeling of multi-component data sets with application to ion-probe zircon ages. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **128**, 373–390.

産業技術総合研究所地質調査総合センター編（2017）20 万分の 1 日本シームレス地質図V2．https://gbank.gsj.jp/seamless/v2full/（2018/02/01 参照）．

Sláma, J., Košler, J., Condon, J. D. Crowley, J. L., Gerdes, A. Hanchar, J. M., Horstwood, M. S. A., Morris, G. A., Nasdala, L., Norberg, N., Schaltegger, U., Schoene, B., Tubrett, M. N. and Whitehouse, M. J.（2008）Plešovice zircon —A new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis. *Chem. Geol.*, **249**, 1–35.

Sakata, S., Hattori, K., Iwano, H., Yokoyama, T. D., Danhara, T. and Hirata, T.（2014）Determination of U-Pb ages for young zircons using laser ablation-ICP-mass spectrometry coupled with an ion detection attenuator device. *Geostand. Geoanal. Res.*, **38**, 409–420.

対馬坤六・滝沢文教（1977）尻屋崎地域の地質．地域地質研究報告（5 万分の 1 地質図幅），36p.

Vermeesch, P.（2012）On the visualisation of detrital age distributions. *Chem. Geol.*, 312–313, 190–194.

Wiedenbeck, M., Allé, P., Corfu, F., Griffin, W. L., Meier, M., Oberli, F., von Quadt, A., Roddick, J. C. and Spiegel, W.（1995）Three natural zircon standards for U–Th–Pb, Lu–Hf, trace element and REE analyses. *Geostand. Newslett.*, **19**, 1–23.

Yokoyama, T. D., Suzuki, T., Kon, Y. and Hirata, T.（2011）

Determinations of rare earth element abundance and U–Pb age of zircons using multispot laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.*, **83**, 8892–8899.

（受 付：2018年2月6日； 受 理：2018年3月13日）

付表1　四重極型結合誘導プラズマ質量分析装置による2次標準試料のU-Pb同位体データ.

Table A1　U–Pb isotopic data from secondary zircon standards using a quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry.

Sample name	Isotopic ratios						Age (Ma)		
	$^{207}Pb/^{206}Pb$	Error 2σ	$^{206}Pb/^{238}U$	Error 2σ	$^{207}Pb/^{235}U$	Error 2σ	$^{206}Pb/^{238}U$	Error 2σ	
OD-3 (33.0±0.1 Ma): Iwano *et al.* (2012); Iwano *et al.* (2013); Lukács *et al.* (2015)									
OD-3 1-1	0.0446	± 0.0140	0.00504	± 0.00042	0.0310	± 0.0103	32.4	± 2.7	
OD-3 2-1	0.0434	± 0.0133	0.00529	± 0.00040	0.0316	± 0.0101	34.0	± 2.5	
OD-3 3-1	0.0502	± 0.0144	0.00491	± 0.00032	0.0340	± 0.0098	31.6	± 2.0	
OD-3 4-1	0.0467	± 0.0134	0.00508	± 0.00033	0.0327	± 0.0097	32.7	± 2.1	
							32.6	**± 1.1**	**(weighted mean)**
Plešovice (337.1±0.4 Ma): Sláma *et al*. (2008)									
PSV 1-1	0.0553	± 0.0064	0.05375	± 0.00315	0.4095	± 0.0699	337.5	± 20.3	
PSV 2-1	0.0507	± 0.0057	0.05582	± 0.00258	0.3899	± 0.0577	350.2	± 16.6	
PSV 3-1	0.0508	± 0.0051	0.05747	± 0.00138	0.4030	± 0.0451	360.2	± 8.9	
PSV 4-1	0.0537	± 0.0064	0.05829	± 0.00196	0.4319	± 0.0661	365.2	± 12.6	
							357.8	**± 6.3**	**(weighted mean)**
GJ-1 (610.0±0.9 Ma): Jackson *et al.* (2004)									
GJ-1 1-1	0.0521	± 0.0058	0.09822	± 0.00571	0.7055	± 0.1233	604.0	± 36.7	
GJ-1 2-1	0.0598	± 0.0065	0.09705	± 0.00450	0.8003	± 0.1243	597.1	± 28.9	
GJ-1 3-1	0.0563	± 0.0060	0.10154	± 0.00270	0.7890	± 0.1079	623.4	± 17.4	
GJ-1 4-1	0.0568	± 0.0067	0.10337	± 0.00349	0.8089	± 0.1310	634.1	± 22.4	
							620.0	**± 11.8**	**(weighted mean)**

Bulletin of the Geological Survey of Japan, vol. 69 (2), p. 135–139, 2018

Notes and Comments

Method for making high-quality thin sections of native sulfur

Takayuki Sawaki[1,*], Akira Owada[1] and Eri Hirabayashi[1]

Takayuki Sawaki, Akira Owada and Eri Hirabayashi (2018) Method for making high-quality thin sections of native sulfur. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 69 (2), p. 135–139, 5 figs.

Abstract: This paper proposes a method for making high-quality thin sections of native sulfur (i.e., highly transparent and with a very smooth surface) that are suitable for microscopic observation in mineralogical studies. Generally, native sulfur is too fragile and too easily altered by heating to prepare thin sections for mineralogical study using conventional methods. The proposed method combines dry and wet polishing methods with a special abrasive made of zeolite powder. Using this method, 30-μm-thick sections of native sulfur can be made. The proposed method allows more detailed geochemical and mineralogical studies of volcanic and geothermal fluids and sedimentary environments.

Keywords: thin section, native sulfur, polishing method, zeolite powder

1. Introduction

Native sulfur is generally deposited from volcanic gas and geothermal water near fumaroles and hot springs. It is also associated with evaporite and oil-bearing deposits (Lapidus, 1990). Therefore, native sulfur may contain geochemical information regarding the fluids in its crystals.

Thin sections of native sulfur, and other minerals such as quartz and feldspar, are essential for mineralogical studies. However, sulfur crystal is very fragile (hardness: 1.5–2.5) and easily damaged by conventional processes for making thin sections using water with abrasives. Sulfur crystal is also easily altered by heating; the melting point of α-sulfur (orthorhombic, stable below 95.5 °C) is 112.8 °C (Katayama *et al.*, 1970). Extra heating on drying up wet samples must thus be avoided during the preparation of sulfur thin sections.

Making high-quality thin sections of sulfur crystal (i.e., highly transparent and with a very smooth surface) is challenging. This paper proposes a method for making high-quality thin sections of native sulfur that are suitable for microscopic observation in mineralogical studies. The proposed method combines dry and wet polishing methods with a special abrasive made of zeolite powder. The proposed method can be used to obtain new mineralogical information regarding native sulfur crystals.

2. Preparation of thin sections of native sulfur

Native sulfur collected from the Matsuo Mine, Iwate Prefecture, Northeast Japan, and stored by the Geological Survey of Japan (Sample No. GSJ M658: Fig. 1) was used. The Matsuo Mine was one of the largest sulfur mines in Japan. Its sulfur deposit was found in 1882 (Kawano and Uemura, 1964). The mine was closed in 1972 (Iwate Prefecture, 2016).

The native sulfur sample was cut into a chip 24 mm × 32 mm in size using a rock cutter with water. The chip was dried at 40 °C in a drying machine. It was then impregnated with Epoxy Resin Type 301 of Logitech (Scotland). The chip embedded in resin was slowly hardened in a refrigerator for five days in order to prevent damage to the chip from self-heating during the solidification of the resin. The resin-coated chip was then dried at 40 °C in a drying machine (A in Fig. 2).

In order to prevent damage to the sulfur crystals during grinding, a special holder made of granite, which is much harder than sulfur crystal, was prepared. The resin-coated chip was cut into an appropriately sized piece for the holder using a rock cutter with water. The resin-coated chip was ground and adhered to the holder (B in Fig. 2) with an epoxy resin adhesive (CEMEDINE Super, 60-minute type).

To shape the smooth surface of the chip for better bonding to slide glass, the chip with the holder was ground with abrasive grinding papers (SiC) #180, #320, #500, and #800 in sequence under dry conditions (i.e., without

[1] AIST, Geological Survey of Japan, Geoinformation Service Center

[*] Corresponding author: T. Sawaki,Central 7,1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan. Email: t-sawaki@aist.go.jp

Fig. 1 Photograph of the used native sulfur sample from the Matsuo Mine (Sample No. GSJ M658).

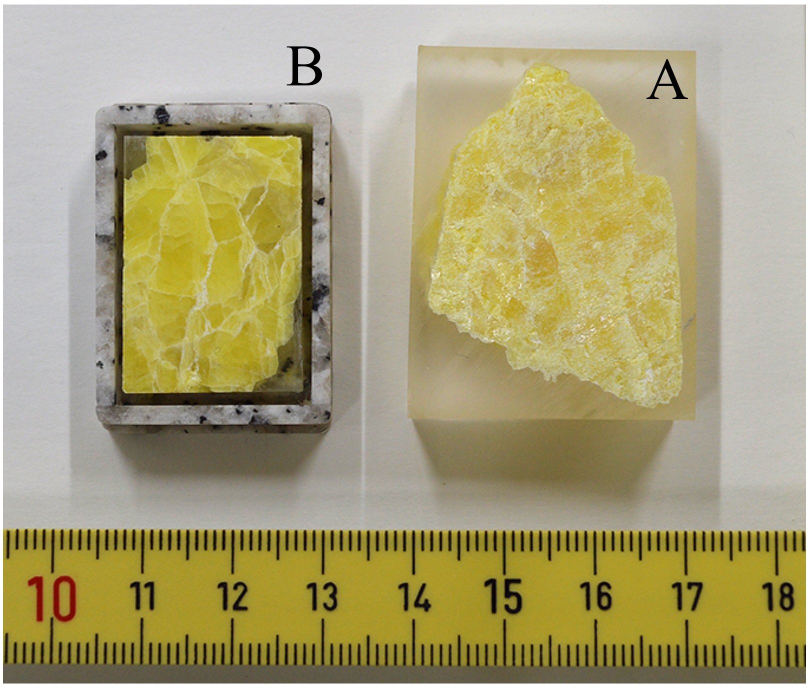
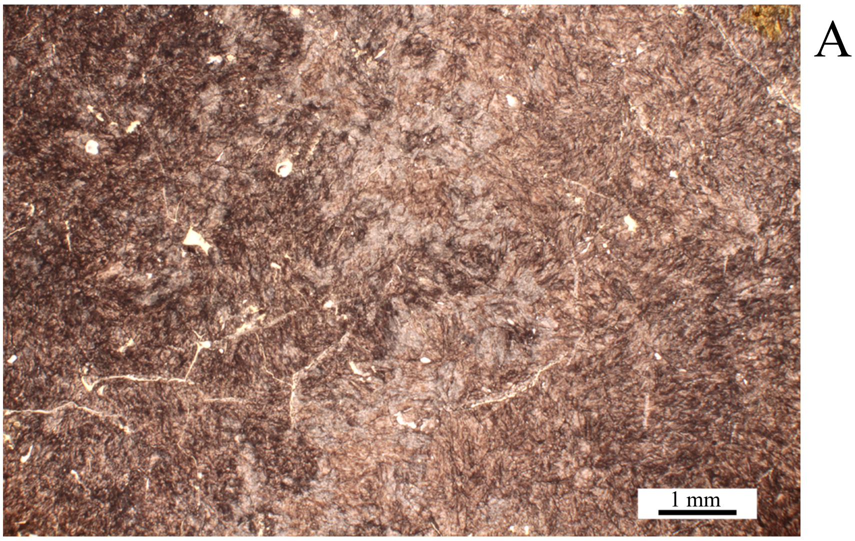


Fig. 2 Close-up views of (A) resin-coated chip of native sulfur and (B) cut chip on holder of granite with epoxy resin adhesive.

liquids as coolants or lubricants). Dust on the chip with the holder from grinding was blown off using compressed air after each grinding process. The chip was reinforced via impregnation with a resin (Cyanobond RP-X, Taoka Chemical Co. Ltd.). Then, the chip with the holder was polished with abrasive grinding papers (SiC) #1,200, #2,000, and #4,000 in sequence. Dust was blown off and no reinforcement was used. After these processes, the chip with the holder was polished with a polishing cloth (MD-Dur, Struers; ϕ300 mm) and a slurry that included a fine powder (ϕ1 μm) of natural zeolite (ZEEKLITE Co. Ltd.) with a polishing machine (Rotopol-35, Struers; speed: 40-50 rpm). The polished chip with the holder was washed with water, which was blown off using compressed air.



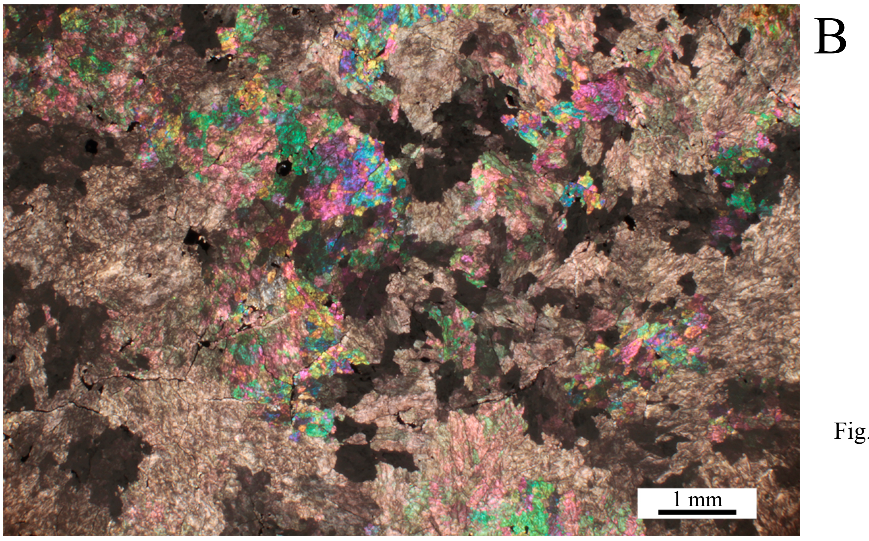


Fig. 3 Optical micrographs of 30-μm-thick section of native sulfur taken under (A) plane-polarized light and (B) cross-polarized light.

The chip with the holder was glued on a slide glass using CEMEDINE Super (30-minute type). The chip with the holder was sliced into a 1-mm-thick section using a rock slicer. The sliced chip was dried at 40 °C in a drying machine, and then reinforced with Cyanobond. The sliced chip was ground using abrasive grinding papers (SiC) #120, #220, #320, #500, and #800 in sequence under dry conditions. The target thicknesses of the sliced chip for the abrasive grinding papers were 150, 100, 70, 50, and 40 μm, respectively. Dust produced during grinding was blown off, and the sliced chip was reinforced with Cyanobond, as described above. Then, the thin chip, which was nearly a thin section at this stage, was polished with abrasive grinding papers (SiC) #1,000 (target thickness: 35 μm), #2,000 (30 μm), and #4,000 (30 μm) in sequence, with blowing and no reinforcement with Cyanobond. The thickness of the thin section was determined from the interference color of quartz in the granite of the holder. Finally, the thin section was polished with an MD-Dur cloth and the zeolite slurry for five minutes using a polishing machine (40 rpm). The thin section was washed with water. The water was then blown off and cover glass was glued onto the thin section with CEMEDINE Super (30-minute type).

During preparation of the thin section, frictional heat was prevented by using a low rotation speed for the grinding machine, a metallic (not synthetic resin) base disk for the polishing cloth, and short-duration cloth polishing (3 to 5 seconds per iteration) for the chip.

3. Thin sections of native sulfur

Optical micrographs of a 30-μm-thick section of native sulfur are shown in Figs. 3 and 4. The birefringence ($\gamma - \alpha$) of α-sulfur is 0.287 ($\alpha = 1.958$, $\gamma = 2.245$; The Association for the Geological Collaboration in Japan, 1981). The sample looks like carbonate rock under cross-polarized light (Fig. 3(B)). The sulfur crystals are very dusty, subhedral to anhedral, and 1 to several mm in size. Some crystals exhibit growth surfaces.

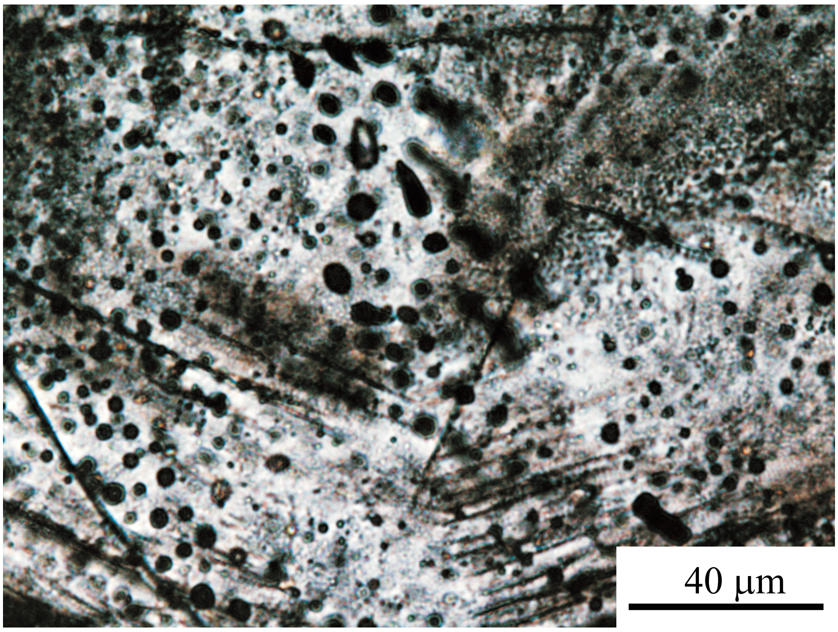


Fig. 4 Optical micrograph of gas-rich fluid inclusions in native sulfur (plane-polarized light).

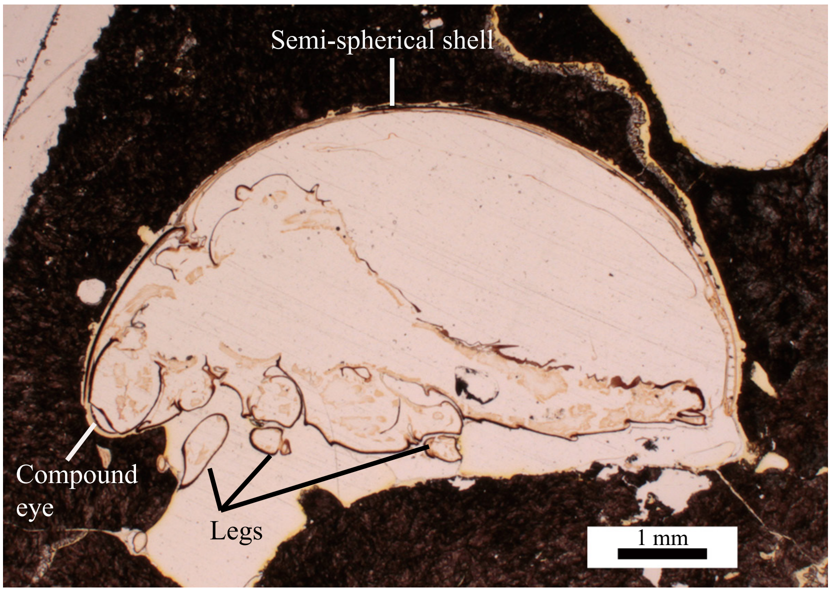


Fig. 5 Sliced insect (possibly lady beetle) in thin section (plane-polarized light).

Figure 4 shows many fluid inclusions in the native sulfur. The dark and round spots are gas-rich secondary inclusions, which cut through crystal growth surfaces. The dusty appearance of the native sulfur (Fig. 3) may be due to the inclusions of various sizes. The gas in the inclusions could be a volcanic gas, from which the native sulfur was deposited.

Unexpectedly, an insect (possibly a lady beetle) was found trapped in the sample. Cross sections of a semi-spherical shell, three legs, and a compound eye are shown in Fig. 5. The insect might have gotten trapped and died during the deposition of the native sulfur in a fumarole. The soft tissue of the insect was preserved by the proposed method.

4. Summary

This paper proposed a method for making high-quality thin sections of native sulfur that combines dry and wet polishing methods without heating. The study of thin sections of native sulfur may lead to new information on

the geochemical and mineralogical properties of volcanic and hydrothermal fluids and sedimentary environments. The proposed method can be used to polish metal surfaces to a high-quality mirror finish without scratching.

Acknowledgement

The authors would like to thank Mr. Tomoaki Sumii for preparation of the native sulfur specimen, and Dr. Masaya Suzuki for supplying the zeolite powder for polishing.

References

Iwate Prefecture (2016) Outline of the Matsuo Mine, Outline of the Matsuo Neutralization Plant, http://www.pref.iwate.jp/kankyou/hozen/mizushigen/19190/049542.html (in Japanese; checked on November 30, 2017).

Katayama N., Morimoto, R., Kimura, T. and Takeuchi, H. (1970) *Shinban Chigaku Jiten (Dictionary of Geology, New Edition)*, Vol. 2, Kokon-Shoin, Tokyo, 656p (in Japanese).

Kawano, Y. and Uemura, F. (1964) *Geology of the Hachimantai District*, Quadrangle Series, 1:50,000, Geological Survey of Japan, 36p (in Japanese with English abstract 8p.).

Lapidus, D. F. (1990) *Collins Dictionary of Geology*, Collins, London and Glasgow, 565p.

The Association for the Geological Collaboration in Japan (1981) *Chigaku Jiten Zouhokaiteiban (Dictionary of Geology, Enlarged and Revised Edition)*, Heibonsha, Tokyo, 1612p (in Japanese).

Recieved January 16, 2018
Accepted June 5, 2018

高品質な自然硫黄薄片の作製

佐脇貴幸・大和田　朗・平林恵理

要　旨

これまで作製が困難であった，非常に滑らかな表面を持ち，透過性のある，高品質な自然硫黄薄片を作製することに成功した．よく知られているように，自然硫黄は非常にもろく，また熱により変質してしまうため，一般的な岩石薄片作製手法では薄片化することが難しかった．我々は，非加熱，乾式及び湿式研磨法により，厚さ30 μmの薄片を作製した．このような手法により作製した自然硫黄の薄片は，火山性流体や地熱流体，堆積岩の環境等に関わる新たな地球化学的あるいは鉱物学的研究に利用することが期待される．

地質調査総合センター研究資料集

640	四万十累層群砕屑岩の化学組成	寺岡 易司・奥村 公男
641	知床半島及び能取半島の上部新第三系の珪藻化石層序資料	柳沢 幸夫・山口 昇一
642	世界の地質図リスト	一色 直記（代理：奥村 公男）
644	日本列島の東西短縮地殻変動のメカニズムを再現したアナログ模型	高橋 雅紀
645	第 25 回・第 26 回地質調査総合センターシンポジウム　富士山 5,000m の科学　－駿河湾北部の地質と自然を探る－	阪口 圭一
646	千葉県睦沢町の瑞沢川河床から湧出する天然ガス（動画）	佐脇 貴幸
647	日本列島下の海洋プレートの GIS データ作成	斎藤 英二
649	北海道東部網走地域の納取湖周辺に分布する新第三系の珪藻化石層序	渡辺 真人・川上 源太郎・広瀬 亘・林 圭一
650	北海道東部網走地域の納取湖周辺に分布する新第三系の渦鞭毛藻シスト化石層序	林 圭一・川上 源太郎・広瀬 亘・渡辺 真人
651	日本及び周辺地域の泥火山データベース（第 2 版）	高橋 正明・大丸 純・風早 康平・塚本 斉
652	日本の酸性泉の溶存成分濃度の文献収集	佐々木 宗建
653	深層地下水データベース（第 2 版）	高橋 正明・風早 康平・安原 正也・塚本　斉・佐藤　努・高橋　浩・森川 徳敏・清水　徹・宮越 昭暢・戸崎 裕貴・東郷 洋子・稲村 明彦・半田 宙子・仲間 純子・中村 有理・竹内 久子・大丸　純・清水 日奈子・尾山 洋一・大和田 道子・切田　司

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	泊・鳥羽・一戸	
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. 12	富士火山地質図（第 2 版）
	No. 33	日本周辺海域鉱物資源分布図（第 2 版）
	No. 41	栃木県シームレス地質図
海洋地質図	No. 89	響灘海底地質図（1:20 万）
火山地質図	No. 20	八丈島火山地質図（1:2.5 万）
水文環境図	No. 9	富士山
空中磁気図	No. 46	養老断層地域高分解能空中磁気異常図
	No. 47	富士火山地域高分解能空中磁気異常図
重力図	No. 33	金沢地域重力図（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	アジア鉱物資源図（1:500 万）	
	東アジア地域地震火山災害情報図（1:1000 万）	
海陸シームレス地質図	S-5	海陸シームレス地質情報集「駿河湾北部沿岸域」
燃料資源図	FR-3	燃料資源地質図「関東地方」
土壌評価図	E-7	表層土壌評価基本図「高知県地域」
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
	V-3	口永良部島火山地質データベース
	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　佐々木宗建
委 員　石 塚 治
谷川晃一朗
宮 越 昭 暢
川 辺 能 成
大 谷 竜
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

Bulletin of the Geological Survey of Japan Editorial Board

Chief Editor: Atsushi Suzuki
Deputy Chief Editor: Munetake Sasaki
Editors: Osamu Ishizuka
Koichiro Tanigawa
Akinobu Miyakoshi
Yoshishige Kawabe
Ryu Ohtani
Hideaki Nagamori
Takayuki Uchino
Yutaka Takahashi
Takashi Kudo
Takuya Itaki
Rie Morijiri
Osamu Kase

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

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69巻 第2号
平成30年7月6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. 69 No. 2 Issue July 6, 2018

Geological Survey of Japan, AIST

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

©2018 Geological Survey of Japan, AIST
https://www.gsj.jp/

AIST16-G68699-69-2

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

BULLETIN OF THE GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Vol. 69 No. 2 2018

CONTENTS

Estimation of time series of the vertical deformations using the sea level changes at the 1944 Tonankai and the 1946 Nankai earthquakes on the coastal area of Kii peninsula

Yasuhiro Umeda and Satoshi Itaba 81

Optimization of analytical conditions for major element analysis of geological samples with XRF using glass beads

Masatsugu Ogasawara, Masumi Mikoshiba, Nobuo Geshi, Gen Shimoda and Yoshihiro Ishizuka 91

Change of the light nonmethane hydrocarbon blank values in tap water by water pipe renewal works

Shunichiro Igari 105

Pleistocene volcanic rocks from the eastern Itoigawa Region

Ryuta Furukawa and Hideaki Nagamori 115

Detrital zircon U–Pb age of sandstone within the Jurassic accretionary complex in the Omori area, northeastern Shimokita Peninsula, Northeast Japan

Takayuki Uchino 125

Method for making high-quality thin sections of native sulfur

Takayuki Sawaki, Akira Owada and Eri Hirabayashi 135

Geological Survey of Japan, AIST

地 調 研 報
Bull. Geol. Surv. Japan
Vol. 69, No. 2, 2018