

地震に関連する地下水観測データベース

地質情報研究部門 松本 則夫

地震予知と地下水

「地震の前に地下水が変化した」ということが古文書などにたびたび記載されている。たとえば、1946年南海地震の数日前に11本の井戸の地下水位が変化するという報告がある(水路局、1948)。

産総研では1978年から静岡県とその周辺で東海地震予知を目的とした地下水観測(地下水位・自噴量・地下水温度・ラドン濃度など)を開始した。また、1995年からは近畿地域にも観測井を増設し、現在40あまりの地点で地下水観測を行い、地震に関連する地下水変化について研究を推進している。

近年の研究の進展により、地下水くみ上げなどの影響のない深い井戸の地下水位の変化は、地殻の歪変化を反映していることが明らかになった。観測した地下水位に計算機で適切な補正を行えば、1億分の1の体積の変化(たとえば元々の体積が1m³のものが10mm³だけ増減すること)を数mmの地下水位変化として検知できる。

一方、室内の岩石破壊実験の結果と、それに基づいたコンピュータシミュレーションにより、地震の直前に、

断層の一部がゆっくりとすべる可能性があることがわかった。この地震前のすべりが一定以上の大きさならば、すべりの近くの観測点で歪変化がおこり、地下水位が変化することが期待される。産総研では、東海地震予知に対して重要な観測点については、リアルタイムでデータを収集し気象庁にデータを転送すると共に、即時にデータ解析を行い、観測したデータが異常な値かどうかを自動的に判断している。

地震に関連する地下水データベース

観測した地下水データとそれに関連する情報を速やかに公開するために、「地震に関連する地下水観測データベース(Well Web)」を開発した(<http://www.aist.go.jp/RIODB/gxwell/>)。内容は次の通りである。最新データ表示システム：産総研が観測した地下水位・歪データなどを、最新12日、3ヶ月、2年の期間のグラフとして表示する。一部のデータについては気圧・潮汐・降雨を補正したデータを表示する。また、一部の観測井に併設した地震計データを表示する。これらのグラフは毎日一度自動的に更新している。

地震防災対策強化地域判定会委員打合せ資料・地震予知連絡会資料：産総研では、上記の国の委員会に対して観測したデータとそれについてのコメントを報告しており、閲覧が可能である。

地震前後における地下水変化事例のデータベース：過去の地震にともなう地下水変化を紹介・解説している。現在6例が登録されており、今後事例を増やす予定である。

解析プログラムの公開：普段解析に用いている30あまりのプログラムについて、ユーザのデータを簡単に入力し、気軽に利用できる。主な公開プログラムは潮汐解析プログラムBAYTAP-G (Tamura et al., 1991)、気圧・潮汐・降雨補正プログラムTPER (Kitagawa & Matsumoto, 1996; Matsumoto et al., 2003)、トレンド推定プログラムTREND (北川, 1993)などである。

研究情報公開データベース(RIODB)にて公開を開始した2004年4月以来、毎月平均約13,000アクセスを記録し、その8割は産総研以外の方からである。今後も内容の充実を図り、有効利用の促進を図りたい。



図1 地震に関連する地下水観測データベース Well Web のトップページ



図2 地下水等観測井の配置図 (51番以降は火山周辺の臨時地下水観測点)

関連情報

- 水路局, 水路要報増刊号, 書誌 201 号, (1948)
- Kitagawa, G. & Matsumoto, N., J. Am. Stat. Assoc. 91, 521-528. (1996)
- 北川源四郎, FORTRAN77 時系列プログラミング, 岩波書店, (1993)
- Matsumoto, N. et al., Geophys. J. Int., 155, 885-898. (2003)
- Tamura, Y. et al. Geophys. J. Int., 104, 507-516. (1991)

有害金属分析用河川水認証標準物質の開発

NMIJ CRM 7201-a (無添加) 及び7202-a (添加)

計測標準研究部門 稲垣 和三

開発の背景

カドミウムや鉛などの重金属を中心とした毒性を有するいくつかの元素は環境汚染物質として知られている。これらの元素濃度には公害対策基本法や水道法に基づいて様々な規制値・基準値が設けられている。規制値や基準値は非常に低濃度であり、調査分析には高度な分析技術が必要とし、分析値の信頼性確保が極めて重要である。また、近年、経済・社会のグローバル化に伴い、分析値の国際的な同等性の証明が求められるようになってきた。

このような背景から、産総研計量標準総合センター (NMIJ) では、有害元素の水環境汚染を調査する際の分析精度管理や分析方法・装置のバリデーションに用いることができ、計量標準の国際相互承認にも耐える有害金属分析用河川水認証標準物質を新たに開発した(写真)。なお、基準値の1/10の濃度が測定可能であることが測定法の採用判断の目安とされることから、天然の河川水中の濃度レベルの標準物質(NMIJ CRM7201-a 無添加)に加え、各規制

項目の基準値の約1/10の濃度となるよう元素標準液を添加した標準物質(NMIJ CRM7202-a 添加)の2水準を同時開発することとした。

標準物質の調製と値付け

標準物質の原料水は、関東地方の河川より採水した。採水した河川水は、低温室にて1週間静置後、沈降物をろ過し、硝酸を添加した。添加用バッチについては、各元素の標準液を添加した。調製した試料は、250 mL高密度ポリエチレンボトル1100本に充填し、冷暗所にて保管した。

認証に関わる実験として、精確な分析方法の確立、安定性に関する予備試験、試料の均質性評価、値付けのための分析及び認証値の決定がある。安定性予備試験では、認証前約11ヶ月間に3~4ヶ月毎、認証予定項目の濃度測定を行い、試験期間内に濃度変動が見られないことを確認した。また、標準物質として十分均質であることを確認した。値付けのための分析法としては、一次標準測定法(SI単位へのトレーサビリティが確保される分析方法)である同位体希釈-ICP質量分析法(ID-



写真 有害金属分析用河川水認証標準物質

ICPMS)を中心に検討した。共存成分による干渉あるいは極低濃度であるために、通常の測定では定量が難しい元素に関しては、キレートディスクを用いた分離・濃縮をはじめ、各元素に対応した試料前処理操作を確立した。また値の信頼性の観点から、ID-ICPMSが適用可能な元素についても、併せてICPMS、高分解能ICPMSをはじめ、ICP発光分析法、グラファイト炉原子吸光分析法、フレイム原子吸光法、炎光光度法及びイオンクロマトグラフ法を可能な限り適用し、複数の測定方法に分離・濃縮などの前処理操作を組み合わせた全12方法による測定を各元素最低3方法適用した。

認証値とその不確かさ

認証値は、複数の測定方法により得られた結果をもとに決定した。また、認証値の不確かさ(ばらつき)は、均質性起因の不確かさ、各測定方法の不確かさ、測定方法の違いに起因する不確かさを評価して求めた。今回、濃度の認証を行った元素は、4.65 mg/kg (Ca)から0.0018 μ g/kg (Cd)の濃度範囲で、無添加試料18元素、添加試料19元素である(表)。

本標準物質は、すでに有償での頒布が開始されている。河川水等環境水の微量元素分析において、分析値の信頼性向上のために利用いただきたい。

表 河川認証標準物質中主成分及び微量元素の認証値 ()は参考値

元素	7201-a (無添加)	7302-a (添加)	単位
	認証値 \pm 不確かさ	認証値 \pm 不確かさ	
B	3.25 \pm 0.14	48.7 \pm 0.8	μ g/kg
Al	6.1 \pm 0.4	15.0 \pm 0.4	μ g/kg
Cr	0.140 \pm 0.005	4.81 \pm 0.18	μ g/kg
Mn	0.059 \pm 0.006	5.03 \pm 0.14	μ g/kg
Fe	2.02 \pm 0.14	30.1 \pm 0.9	μ g/kg
Ni	0.048 \pm 0.002	1.07 \pm 0.03	μ g/kg
Cu	0.137 \pm 0.015	10.1 \pm 0.3	μ g/kg
Zn	0.294 \pm 0.013	10.3 \pm 0.3	μ g/kg
As	0.15 \pm 0.02	1.18 \pm 0.04	μ g/kg
Se	(0.01)	1.04 \pm 0.04	μ g/kg
Mo	0.186 \pm 0.002	0.186 \pm 0.002	μ g/kg
Cd	0.0018 \pm 0.0002	1.02 \pm 0.02	μ g/kg
Sb	0.0085 \pm 0.0002	0.0098 \pm 0.0003	μ g/kg
Ba	5.81 \pm 0.16	5.78 \pm 0.08	μ g/kg
Pb	0.0063 \pm 0.0008	1.01 \pm 0.02	μ g/kg
Na	3.68 \pm 0.11	3.68 \pm 0.08	mg/kg
K	0.84 \pm 0.04	0.85 \pm 0.03	mg/kg
Mg	1.25 \pm 0.04	1.24 \pm 0.05	mg/kg
Ca	4.65 \pm 0.17	4.67 \pm 0.14	mg/kg

SiO₂/Si多層膜標準物質 (NMIJ CRM 5202-a)

計測標準研究部門 東 康史

開発の背景

薄膜・多層膜構造は、我々が日常的に用いている多くの工業製品中に用いられており、半導体関連材料を中心に微細化が進んでいる。例えば「膜厚」は材料の特性に大きな影響を与える重要なパラメータの一つであり、近年、原子レベルの精密さでの制御が求められている。より高性能材料の開発のために作製技術のさらなる進歩が求められるが、それと同時に評価技術の高精度化も求められる。作製装置や評価装置の高精度化や信頼性確保、性能管理は、現代の生産現場において非常に重要な意味を持っている。

イオンスパッタリングを用いた表面分析法による深さ方向分析と標準物質

薄膜・多層膜材料を開発する上では、その構造や組成、膜厚、あるいは界面などを制御し、詳細に評価することが非常に重要になる。X線光電子分光法やオージェ電子分光法といった表面分析法は薄膜・多層膜構造の評価に以前より使われているが、分析領域が表面に限定され、材料内部を測定できない。そのため材料内部の知見を得るために、イオンスパッタリングを用いた表面分析法が使われる。加速したイオンを試料表面に衝突させ、表面をイオンで削り取りながら測定を行うことで、材料内部の分析・評価が可能となる。多層膜構造の深さ方向分析例を図に

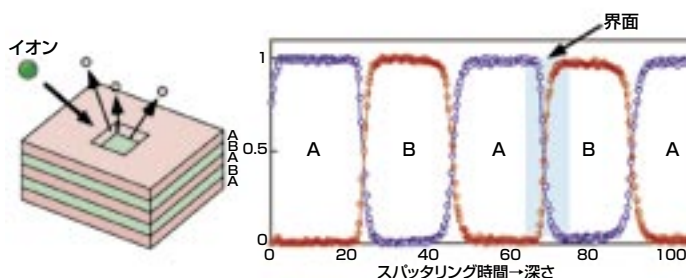


図 イオンスパッタリングによる表面分析法を用いた多層膜構造の深さ方向分析例

示した。試料表面を削り取りながら測定を行うため、A層とB層に特徴づけられる信号が多層膜構造を反映して交互に検出されている。二つの信号が交差する領域はA層とB層の界面の情報を含んでいるが、詳細な評価のためにはあらかじめ測定機器の深さ分解能を知っておく必要があり、そのためには急峻な界面をもつ標準物質が必要になる。また、図に示したように、深さ方向分析結果の横軸はイオンを照射した時間で表されるが、膜厚が特性値として与えられた標準物質を測定し、スパッタ速度を求め、「時間」を「長さ」に換算することで、材料の膜厚評価が可能になる。そのほかにも、標準物質の利用により、より精度の高い測定条件の設定や装置の信頼性や性能の管理を継続的に行う事が可能になる。

産総研では、前述の深さ方向分析の測定条件の調整に用いることのできるSiO₂/Si多層膜標準物質(写真)の開発を行った。この標準物質は高周波マグネトロンスパッタリング法

を用いてSi基板の上にSiO₂層とSi層を交互に5層積層して作製されており、認証値は各層の膜厚である。

認証値の決定方法

認証値の決定にはX線反射率法を用いた。物質の表面すれすれにX線を入射すると、ある入射角度(臨界角)以下では入射X線は全反射するが、入射角がこの臨界角よりわずかに大きくなるとX線は物質内部に進入し反射X線の強度は急激に減少する。物質内部に薄膜や多層膜構造のような不連続な電子密度のコントラスト、すなわち界面が存在する場合にはその界面での反射と屈折により多重散乱が生じ、反射率は単純に減少するのではなく、干渉効果により振動パターンが現れる。振動周期は薄膜の膜厚に関連しており、膜厚が大きくなると振動周期が減少する。X線反射率測定はX線の波長と角度を基準とした、同じ量の標準を必要としない絶対測定法と見なせる。

認証値と不確かさ

X線反射率の測定結果から算出した認証値と不確かさは、表のとおりである。拡張不確かさは合成標準不確かさに包含係数 $k=2$ を掛けて求めた。なお、今後、表面汚染層の量が増加することが予想されるため、第1層目のSiO₂層のみ参考値とした。このSiO₂/Si多層膜標準物質は2004年3月に認証を終えており、同年8月から頒布が開始されている。



写真 深さ方向分析の測定条件の調整に用いることが可能なSiO₂/Si多層膜標準物質

表 X線反射率測定の結果から算出した認証値と不確かさ

	認証値
第1層(SiO ₂ 層)	20.5 ± 1.1*
第2層(Si層)	20.0 ± 0.6
第3層(SiO ₂ 層)	20.5 ± 0.8
第4層(Si層)	19.9 ± 0.5
第5層(SiO ₂ 層)	20.4 ± 0.6

±に続く数値は拡張不確かさ($k=2$)
*第1層のみ参考値