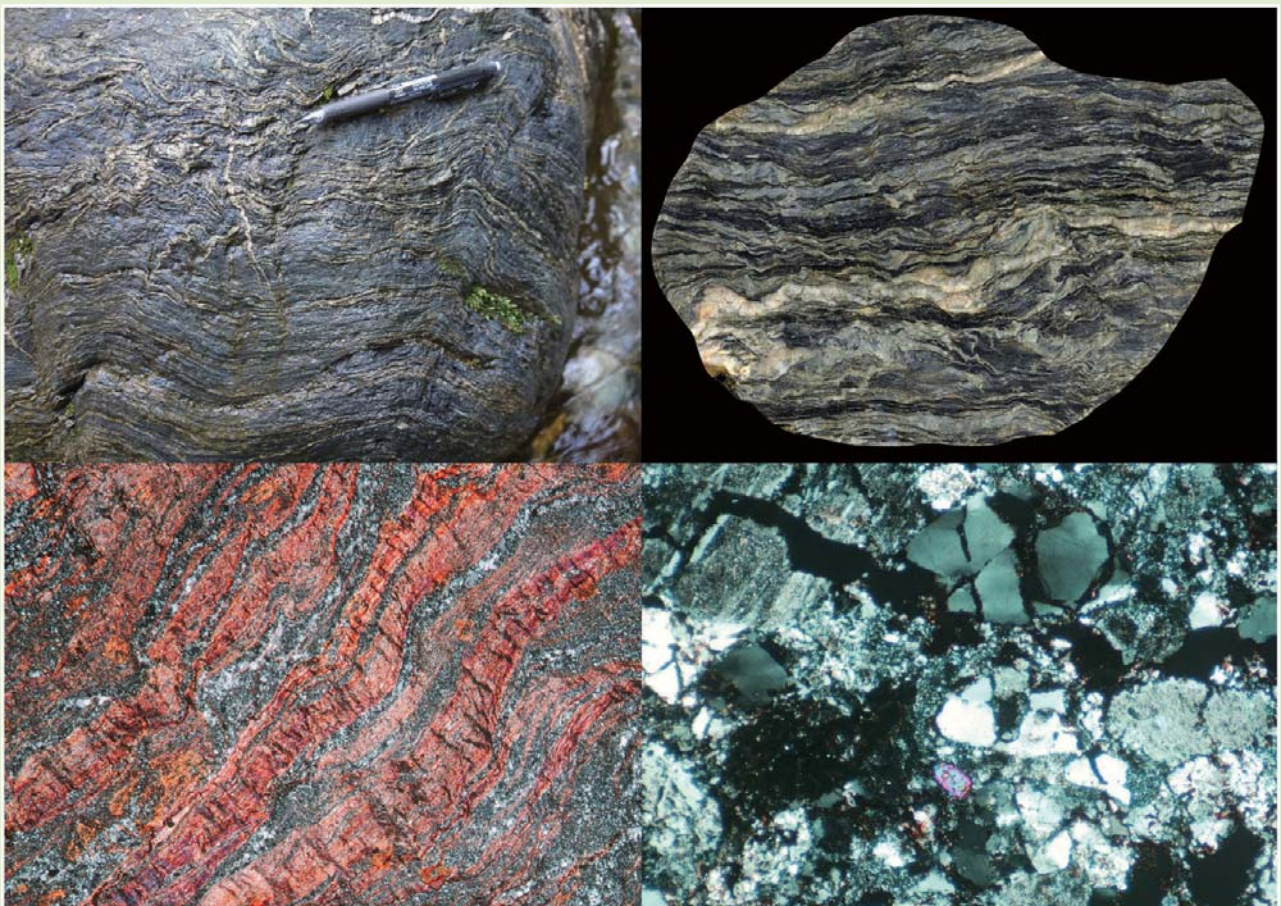


地質調査研究報告

BULLETIN OF THE GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Vol. 69 No. 1 2018



論文

Evaluation of straightforward and rapid multi-element analyses of stream sediments for geochemical mapping in the remote islands of Japan — Seto Inland Sea region —

Atsuyuki Ohta 1

概報

十和田火山先カルデラ期噴出物に挟まれる洞爺火山灰

工藤 崇 31

十和田湖西方に分布するジュラ紀付加体の碎屑性ジルコン U-Pb 年代

内野隆之 37

20 万分の 1 地質図幅「広尾」及び関連地域に産する火成岩源岩石の全岩化学組成

山崎 徹・七山 太・高橋 浩・山下康平 47

表紙の写真

十和田湖西方に分布するジュラ紀付加体の岩相

北部北上帯のジュラ紀付加体に対比されるこの地域の付加体は、新生界による被覆・貫入のため僅かにしか露出していない。本付加体は、泥質岩を主体とし、砂岩やチャートを伴う。全般に弱い変成を受けており、特に泥質岩は準片岩となっていることが多い。

左上：泥質準片岩の露頭。

右上：泥質準片岩の研磨標本。灰色と暗灰色の薄層が細互層し、石英脈が頻繁にみられる。写真横幅は約 10 cm。

左下：泥質準片岩の薄片写真(直交ポーラー)。石英や長石などからなる微細な鉱物とセリサイトや白雲母の雲母鉱物(高干渉色)が細互層している。写真横幅は約 4 mm。

右下：ジルコン U-Pb 年代値 (174.6 Ma) が得られた粗粒砂岩(長石質ワッケ)の薄片写真(直交ポーラー)。中央部の干渉色の高い鉱物はジルコン。写真横幅は約 1.6 mm。

(写真・文：内野隆之)

Cover photograph

Lithofacies of the Jurassic accretionary complex distributed in the western area of Lake Towada, Northeast Japan.

This accretionary complex, which is correlated to that in the North Kitakami Belt, rarely occurs in this area because it is broadly covered and/or intruded by the Cenozoic orogen. The accretionary complex consists of pelitic rocks with minor sandstone and chert. They are weakly metamorphosed; particularly the pelitic rocks frequently become semi-schist.

Upper left: Outcrop of the pelitic semi-schist. Upper right: Polished sample of the semi-schist showing alternating thin layers of dark gray and gray parts, and intrusions of thin quartz veins. The width is ca. 10 cm. Lower left: Thin section photomicrograph of the semi-schist (cross-polarized light) showing alternating thin layers of a very fine mineral band of quartz and feldspar and a mica band of sericite and muscovite (high interference color). The width is ca. 4 mm. Lower right: Thin section photomicrograph of the coarse sandstone (felspathic wacke) from which a zircon U-Pb age (174.6 Ma) was determined (cross-polarized light). The mineral in the middle with a high interference color is zircon. The width is ca. 1.6 mm.

(Photograph and Caption by Takayuki Uchino)

Evaluation of straightforward and rapid multi-element analyses of stream sediments for geochemical mapping in the remote islands of Japan — Seto Inland Sea region —

Atsuyuki Ohta^{1,*}

Atsuyuki Ohta (2018) Evaluation of straightforward and rapid multi-element analyses of stream sediments for geochemical mapping in the remote islands of Japan — Seto Inland Sea region —. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 69 (1), p. 1–30, 7 figs, 7 tables.

Abstract: The straightforward and rapid determination of 53 elements in stream sediments using ICP-AES (inductively coupled plasma atomic emission spectrometry), ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry), and AAS (atomic absorption spectrometry) were evaluated for the geochemical mapping of isolated islands. Samples of 0.1 g were decomposed with HF, HNO₃, and HClO₄ at 125–145°C for 3 h to improve the determination of elements, including refractory minerals. The concentrations of rare earth elements (REEs), Nb, and Ta increased by 5–15% on average, and those of Zr and Hf increased by 30% on average. For arsenic determination, 0.1 g samples were digested using a mixed acid solution with an oxidizing reagent (KMnO₄) at 120°C for 20 min. Decomposition without using the oxidizing reagent and/or extended decomposition times has been shown to cause a decrease in As concentrations in geochemical reference materials. However, similar As concentrations in stream sediment samples were obtained irrespective of KMnO₄ addition and decomposition time. AAS was used to Hg measurement after thermal decomposition of about 50 mg samples without pre-treatment. The estimated concentrations of 53 elements in geochemical reference materials measured using ICP-AES, ICP-MS and AAS were agreement with the recommended values. Thus, it is concluded that the precision and accuracy of the rapid and straightforward analysis for geochemical mapping were satisfactory.

Geochemical features of stream sediments in the isolated islands of the Seto Inland Sea were strongly influenced by the parent lithology distributed in their watershed. Enrichments of Na₂O, Al₂O₃, K₂O, Be, Rb, Nb, REEs, Ta, Th and U were observed in sediments from isolated islands with widely underlain granitic rocks. In contrast, MgO, TiO₂, V, Cr, MnO, Fe₂O₃, Ni, and Co were abundant in sediments from Shodoshima Island where mafic volcanic rock had erupted. Extreme enrichments of Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb, and Bi were found in sediments influenced by mineral deposits and anthropogenic activity.

Keywords: stream sediment; geochemical map; isolated island; rapid and simple analysis; multi-element analysis; ICP-AES, ICP-MS, AAS

1. Introduction

The spatial distributions of elements, i.e., geochemical maps, have been used to elucidate the natural background of elements on the earth surface for environmental assessment or as an efficient way to explore mineral deposits (Howarth and Thornton, 1983; Weaver *et al.*, 1983; Webb *et al.*, 1978). For such purposes, geochemical maps have been extended to covering more territory or obtaining higher resolution over a narrow area. Cross-boundary and sub-continental-scale geochemical mapping has been conducted in European countries (De Vos *et*

al., 2006; Reimann *et al.*, 2003; Salminen *et al.*, 2005). High-resolution geochemical maps have been generated for limited areas to elucidate elemental contamination processes in urban areas (Cicchella *et al.*, 2008; Johnson and Ander, 2008; Thornton *et al.*, 2008).

The Geological Survey of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) has created unique comprehensive nationwide geochemical maps of both the main lands of Japan and its surrounding ocean area (Imai *et al.*, 2010; Imai *et al.*, 2004). Subsequently, higher-density geochemical mapping in the Kanto region, including Tokyo, the capital of Japan, was published in

¹ AIST, Geological Survey of Japan, Institute of Geology and Geoinformation

* Corresponding author: A. Ohta, Central 7,1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan. Email: a.ohta@aist.go.jp

2015 (Imai *et al.*, 2015). The mapping project intendeds to evaluate the highly-resolution maps of multi-elements for environmental assessment and examine the mass transfer process from an urban area to the adjacent coastal sea. Aside from this, geochemical mapping of the remote Japanese islands with higher density has also been ongoing. Stream sediments on remote islands have been sampled to interpret spatial distribution of elements in the island arc region (e.g., Ohta *et al.*, 2017). Although the areas of remote islands are small, they provide important geochemical data that are not available in the main land. For instance, Oki and Iki Islands are covered with alkaline volcanic rocks, which are narrowly or sporadically distributed in the main islands of Japan (Ohta *et al.*, 2015). Furthermore, the geochemical map would also provide fundamental information to conserve the ecosystem indigenous to each isolated island.

In this study, we focus on the geochemical data of stream sediments in the remote islands of the Seto Inland Sea. The terrestrial area surrounding the western Seto Inland Sea is mainly composed of late Cretaceous Hiroshima granitic rocks in the southwest Chugoku region and early to late Cretaceous Ryoke granitic rocks in the northern part of the Shikoku region. However, the Seto Inland Sea also covers this continuous spatial distribution pattern of elements related to the two granitic rocks across the Chugoku and Shikoku regions (Ohta *et al.*, 2017). In the eastern region, Cretaceous marine sedimentary rocks (Izumi Group) outcrop in southern Awajishima Island. There are a limited number of outcrops in the watersheds dominantly occupied by the Izumi Group because the rock is found narrowly in the Kinki, Chugoku, and Shikoku regions. Thus, the geochemical data from stream sediments in the remote islands of the Seto Inland Sea are important to elucidate the continuity of spatial distributions of elements related to granitic rocks and their geochemical influence on stream sediments.

Ohta *et al.* (2017) highlighted the extreme enrichment of rare earth elements (REEs), Nb, Ta, and Th in marine sediments of the Seto Inland Sea. Those elements are abundant in refractory minerals, such as zircon, sphene, and monazite. Some improvement in decomposition methodology is needed to more quantitatively elucidate the transport of these elements from land to sea. In addition, analytical equipment has been renewed or added newly in our laboratory. The analyses of As and Hg for terrestrial geochemical mapping were previously subcontracted to ALS Chemex of Vancouver in British Columbia (Imai *et al.*, 2004). However, the addition of an Hg analyzer facilitated Hg analysis for marine geochemical mapping (Imai, 2010). Recently, an inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) equipped with a He collision cell was used for the determination of As in a highly-density geochemical mapping in the Kanto region (Imai *et al.*, 2015). Therefore, the purpose of this study is to 1) re-evaluate the multi-element analyses using geochemical reference materials and stream sediment samples collected

from isolated islands, and 2) discuss the geochemical features of stream sediments in remote islands of the Seto Inland Sea.

2. Study area and samples

2.1 Geology

Fig. 1 depicts a seamless digital geological map of Japan at a 1:200,000 scale (Geological Survey of Japan, AIST (ed.), 2015). In the western region (Fig. 1(a)), late Cretaceous Hiroshima granitic rocks widely intrude in remote islands (Igi *et al.*, 1987). Ryoke granitic rocks intruded during early to late Cretaceous time and primarily outcrop in Yashirojima Island (Igi *et al.*, 1987; Miyazaki *et al.*, 2016). Late Cretaceous felsic volcanic intrusive rocks are found narrowly in Etajima Island, Kurahashijima Island, Kami-kamagarijima Island, Omishima Island, and Hakatajima Island (Matsuura *et al.*, 2002; Yamada *et al.*, 1986). Late Cretaceous rhyolite-dacitic rocks outcrop in the western region: Kami-kamagarijima Island, Osaki-kamijima Island, Osaki-shimajima Island, and partly in Yashirojima Island. Felsic volcanic rocks distributed in Yashirojima Island erupted during the Miocene age (Yamada *et al.*, 1986). Sandstone and a mélange matrix of Early to Middle Jurassic accretionary complex associated with Triassic chert block and Carboniferous to Permian limestone underlay in Etajima Island, Shimo-kamagarijima Island, Kami-kamagarijima Island, Osaki-kamijima Island, Osaki-shimajima Island, Omishima Island, Ikuchijima Island, In-noshima Island, and Mukaishima Island (Matsuura *et al.*, 2002; Yamada *et al.*, 1986). High-pressure typed Sambagawa and high-temperature type Ryoke metamorphic rocks are scarcely distributed in isolated islands of the Seto Inland Sea.

In the east region (Fig. 1(b)), late Cretaceous plutonic rocks, mainly composed of granite, are widely intruded in Shodoshima Island (Makimoto *et al.*, 1995). Miocene mafic volcanic rocks outcrop primarily in the central part and Jurassic accretionary complex sandstone is marginally distributed in the northwest part (Makimoto *et al.*, 1995). Awajishima Island contains Cretaceous Ryoke granitoids in its northern part (Kurimoto *et al.*, 1998; Makimoto *et al.*, 1995). Cretaceous marine sedimentary rocks (Izumi Group), which are composed mainly of sandstone, and partly of mudstone and conglomerate, are distributed in the southern part of Awajishima Island. The flat part of the northern Awajishima Island is primarily covered with Neogene sediments. The wide plain field in the southern part is covered by Pleistocene to Holocene sediments.

2.2 Samples

Fifty-eight stream sediment samples were collected from 15 islands in the Seto Inland Sea from 2010 to 2011 (Fig. 2). Details of sampling location information are summarized in Table 1. The longitude and latitude are provided in the Japanese Geodetic Datum 2000 (JGD2000). The mean sampling density is one sample per

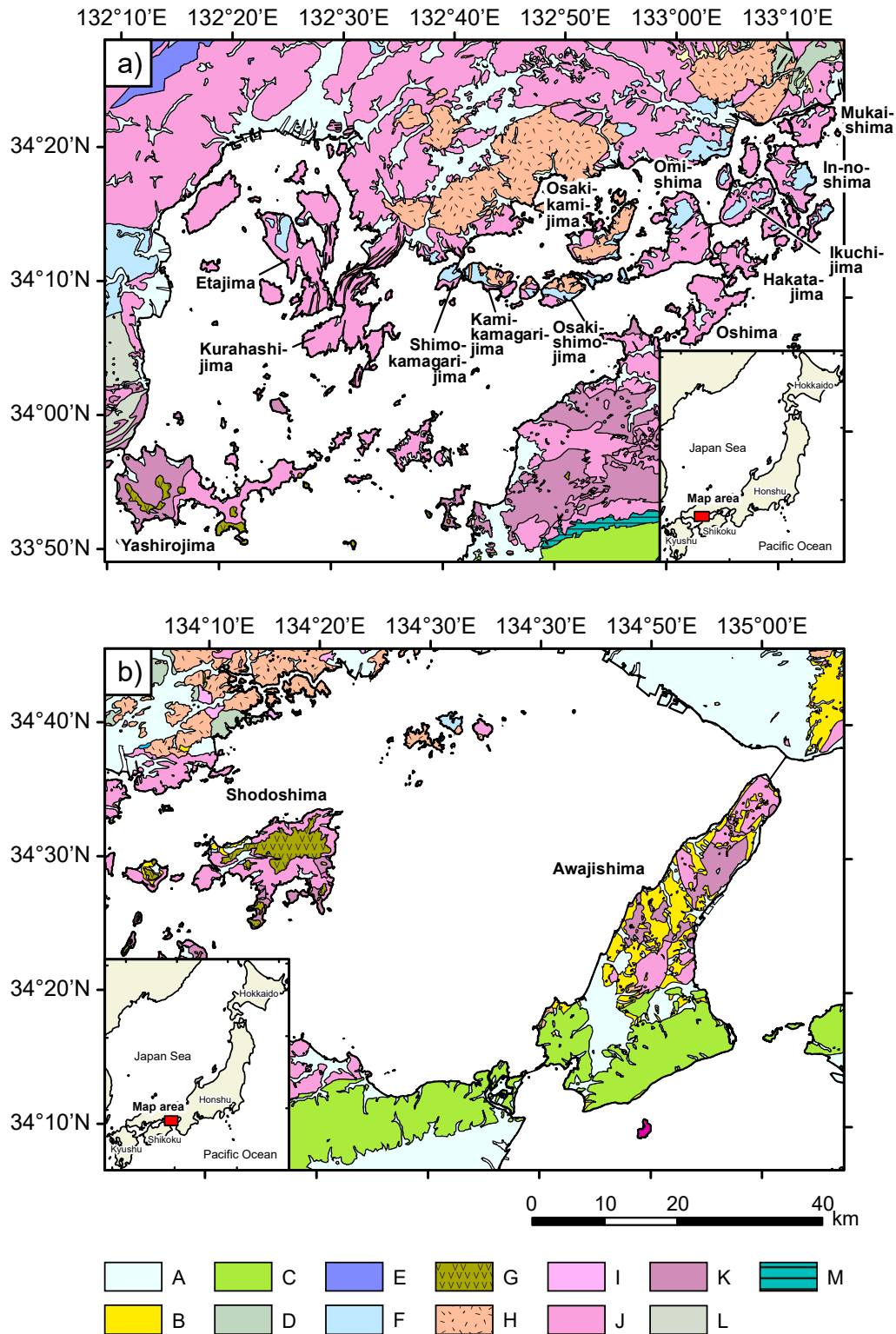


Fig. 1 Index map referred from the Seamless Digital Geological map of Japan (1:200,000, Geological Survey of Japan, AIST (ed.), 2015). (a) The western region of the Seto Inland Sea. (b) The eastern region of the Seto Inland Sea. A: Quaternary sediments, B: Paleogene to Neogene sediments, C: Cretaceous sedimentary rocks, D: Permian sedimentary rocks, E: Sandstone and mélange matrix of Permian accretionary complex associated with exotic rocks, F: Sandstone and mélange matrix of Jurassic accretionary complex associated with exotic rocks, G: Miocene volcanic rocks (primarily mafic), H: Cretaceous rhyolite-dacitic rocks and felsic volcanic intrusive rocks, I: Paleogene granitic rocks, J: Late Cretaceous granitic rocks, K: Early to middle Cretaceous granitic rocks, L: Cretaceous high-temperature type metamorphic rocks, M: Cretaceous high-pressure type metamorphic rocks.

8–43 km², with a mean of 22 km², which is approximately fivefold the density of nationwide geochemical mapping (100–120 km²). All rivers were maintained with revetment walls on both banks and the riverbed. In most cases, the width of the river was narrower than 20 m and the river depth shallower than 50 cm. However, some rivers in small isolated islands are just irrigation channels, so a small amount of sand had piled up. River water was not flowing in two rivers in Omishima Island on the sampling date. Stream sediments were collected from the river bed, dried at room temperature over two–three weeks and sieved through an 83 mesh (180 µm) screen. In addition, magnetic minerals were removed from the dried samples using a hand magnet to minimize the effect of magnetic mineral accumulation (Imai *et al.*, 2004).

The precision and accuracy of the analytical data for 53 elements were confirmed using the following 14 geochemical reference materials obtained from the Geological Survey of Japan: JSd-1, -2, -3, and -4 (stream sediments), Jlk-1 (lake sediment), and JSI-1 and -2 (slate) (Imai *et al.*, 1996); JSO-1 (soil) and JMs-1 and -2 (marine sediments) (Terashima *et al.*, 2002a); JCFA-1 (coal fry ash) (Terashima *et al.*, 1998); JMn-1 (ferromanganese nodule) (Terashima *et al.*, 1995); JCu-1 (copper ore) (Okai *et al.*, 2002); and JZn-1 (zinc ore) (Okai *et al.*, 2002).

2.3 Watershed analyses

The geochemistry of stream sediments is predominantly determined by the dominant lithology distributed in the water catchment area. To elucidate the dominant lithology distributed in the respective river systems, the watershed stream network was calculated based on a digital elevation model (50 m mesh data) obtained from the Geospatial Information Authority of Japan (GSI). The methodology followed Ohta *et al.* (2004) in all respects. Geographic information system software (ArcGIS 10.3; Environmental Systems Research Institute) was used for the calculation. Calculated watershed areas were 1.0–27 km², with a mean of 8.0 km².

We assumed that the elemental concentrations of stream sediments were determined by the representative lithology, which is the most widely distinctive rock type exposed in a drainage basin. The lithologies were Neogene and Quaternary unconsolidated sediments, Cretaceous sedimentary rocks, Cretaceous granitic rocks, Jurassic accretionary complexes comprise mainly of sandstone-mélange matrix, Cretaceous and Miocene felsic volcanic rocks, and Miocene mafic volcanic rocks. Table 2 summarizes the relative exposed areas of these lithologies in each drainage basin. Ryoke granitic rocks are the dominant lithology in the catchment area of Yashirojima Island. Hiroshima granitic rocks are the representative lithology for samples collected at Kurahashijima Island, Etajima Island, Ikuchijima Island, Oshima, and Omishima Island. Cretaceous felsic volcanic rocks are mainly distributed in the watershed of Osaki-kamijima Island and Kami-kamagarijima Island. Cretaceous granitic

rocks and Miocene mafic volcanic rocks are the major lithologies in the watershed area of Shodoshima Island. Neogene-Quaternary sediments, Cretaceous sedimentary rocks, and Cretaceous granitic rocks are widely distributed in Awajishima Island. Neogene sediments are found only in Awajishima Island.

3. Analytical methods

All chemical reagents used in this study were Atomic Absorption Spectrometry (AAS) grade, and the potassium permanganate was an extra pure grade; all were obtained from Kanto Chemical Co. Inc. The moisture (H₂O⁻) concentration of samples was determined with 0.2 g of stream sediment sample after drying at 110°C for 2 h. All concentration data were converted to a dry weight basis.

Each thermally dried sample, 0.1 g, was weighted in a 50 mL Teflon beaker with a Teflon watch glass. The sample was digested using 5 mL HF (50%), 3 mL HNO₃ (60–61%), and 2 mL HClO₄ (60–62%) at 125°C for 2 h and 145°C for 1 h. The digested product was evaporated to dryness at 190°C. The residue was dissolved in 5 mL of 7 mol/L HNO₃ at 100°C for 15 min. The dissolved solution was diluted to 100 mL in a polyethylene volumetric flask with double-deionized water. A solution of digested geochemical reference material JB-1a (Imai *et al.*, 1995) was used as a standard (Imai, 1990). A calibration line between the standard and blank solutions was provided. This method is easy and very effective to correct the matrix effect with major elements for multi-element analysis of igneous rocks (Imai, 1990). However, stream sediment samples generally have much higher concentrations of some elements, especially heavy metals, than igneous rocks due to high concentrations of clay minerals, inputs from ore-forming minerals and contamination discharge (Imai, 1987). Therefore, a high concentration standard solution was prepared from 1,000 mg/L standard solutions, obtained from Kanto Chemical Co. Inc., for elemental analyses of samples having more than tenfold higher concentrations of Li, Be, Cu, Zn, Cd, Mo, Sn, Sb, Cs, Tl, Pb, and Bi than those of JB-1a.

For As determination, 0.1 g of not thermally-dried samples were placed in Teflon vessels with a Teflon watch glass and digested using 2% m/m KMnO₄ solution (2 mL), 5 mL HF (50%), 2 mL HNO₃ (60–61%), and 1 mL HClO₄ (60–62%) at 120°C for 20 min, a procedure modified after Terashima (1976, 1984). The degraded product was evaporated at 190°C until the solution was <1 mL. After cooling, 10 mL of 6 mol/L HCl was added to the Teflon vessel with a Teflon watch glass and heated at 135°C for 30 min to reduce excess KMnO₄ and dissolve the degradation products. The HCl solution was finally diluted to 100 mL in a polyethylene volumetric flask with double-deionized water. A standard solution was prepared from a 1,000 mg/L arsenic atomic absorption standard solution (Kanto Chemical Co. Inc.). An acid solution was added to the standard solution equal to the concentrations

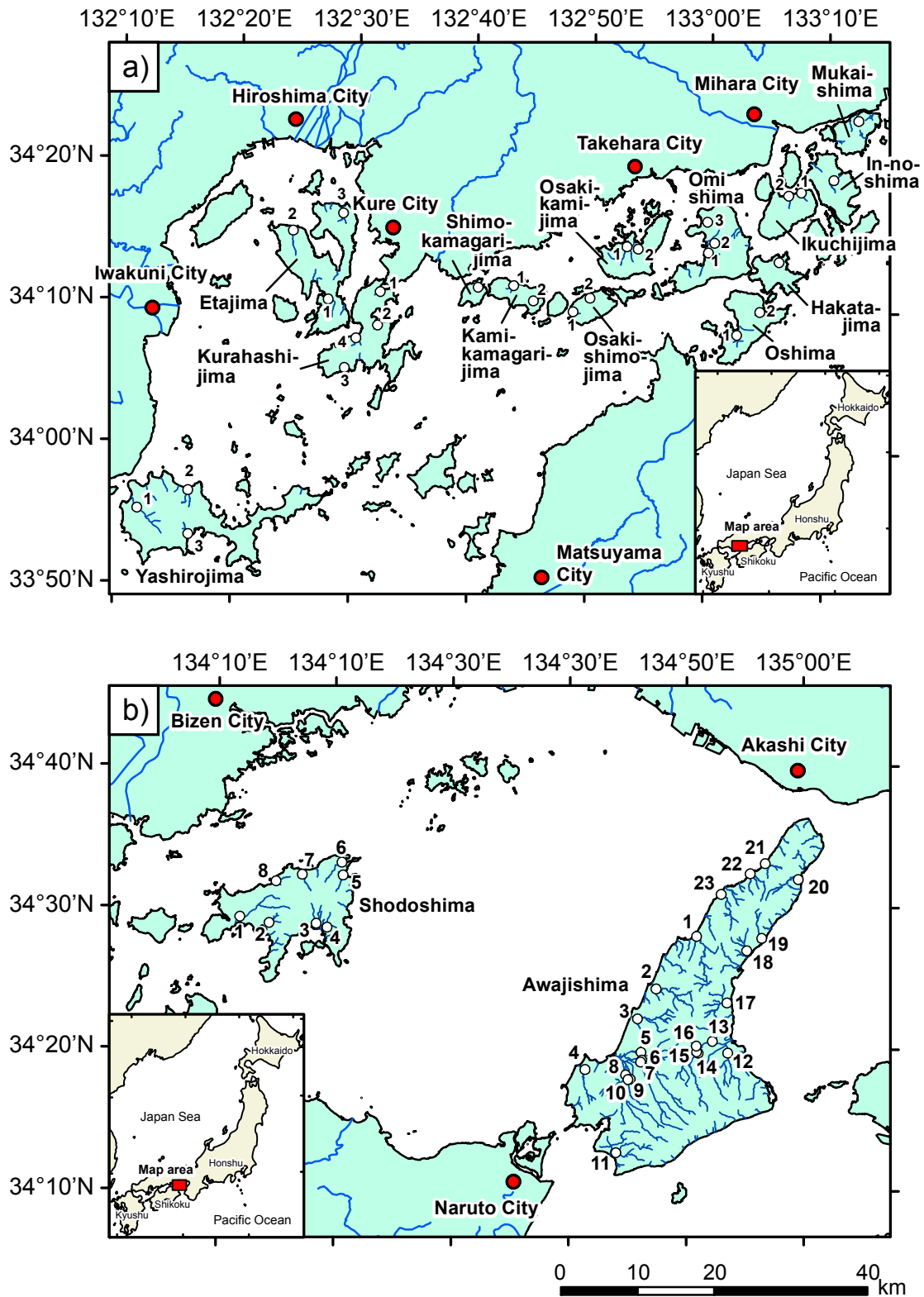


Fig. 2 Sampling locations of stream sediments in isolated islands of the western region (a) and the eastern region (b) of the Seto Inland Sea.

Table 1 Locations and descriptions of stream sediment samples and rivers.

Sample	Island	River	Longitude ^a	Latitude ^a	Sampling date	Width of rivers (m)	Depth of river (cm)	Flow rate of river
Ys1	Yashirojima	屋代島 Yashiro	132°11'49.3"E	33°55'25.6"N	2010/11/30	10	20	very slow
Ys2	Yashirojima	屋代島 Tsuhara	132°16'5.8"E	33°56'46.2"N	2010/11/30	8	8	1m / 4s
Ys3	Yashirojima	屋代島 Miyakawa	132°16'10.4"E	33°53'38.9"N	2010/11/30	5	20	1m / 8s
Kr1	Kurahashijima	倉橋島 Ota	132°31'59.3"E	34°11'5.5"N	2010/12/1	10	5	1m / 4s
Kr2	Kurahashijima	倉橋島 Hase	132°31'50.8"E	34°8'42.6"N	2010/12/1	1	5	1m / 5s
Kr3	Kurahashijima	倉橋島 Higashi-sugawa	132°29'5.8"E	34°5'40.4"N	2010/12/1	3	1	1m / 3s
Kr4	Kurahashijima	倉橋島 Otani	132°29'59.7"E	34°7'47"N	2010/12/1	10	5	1m / 4s
Et1	Etajima	江田島 unknown	132°27'35.3"E	34°10'29.1"N	2010/12/1	3	5	1m / 6s
Et2	Etajima	江田島 Kinoshita	132°24'28.1"E	34°15'15.9"N	2010/12/1	4	30	1m / 15s
Et3	Etajima	江田島 Hase	132°28'42"E	34°16'34.6"N	2010/12/1	7	4	1m / 7s
Ok1	Osaki-kamijima	大崎上島 Harada	132°52'52.5"E	34°14'38.5"N	2010/12/2	10	3	1m / 6s
Ok2	Osaki-kamijima	大崎上島 Harashita	132°53'51"E	34°14'29.6"N	2010/12/2	1	1	1m / 5s
Ok3	Osaki-shimojima	大崎下島 Kunihiro	132°48'23.4"E	34°9'58.2"N	2010/12/2	3	1	1m / 4s
Ok4	Osaki-shimojima	大崎下島 Takada	132°49'48.9"E	34°10'57.4"N	2010/12/2	4	1	1m / 3s
Km1	Shimo-kamagarijima	下蒲刈島 unknown	132°40'18.2"E	34°11'33"N	2010/12/2	3	5	1m / 7s
Km2	Kami-kamagarijima	上蒲刈島 Tado-okawa	132°43'19.7"E	34°11'43.4"N	2010/12/2	1	1	n.d.
Km3	Kami-kamagarijima	上蒲刈島 Kajiya	132°45'0.4"E	34°10'40.2"N	2010/12/2	1	40	very slow
Ik1	Ikuchijima	生口島 Taisho	133°7'38"E	34°18'39.9"N	2010/12/3	3	5	1m / 3s
Ik2	Ikuchijima	生口島 Okita	133°6'33.6"E	34°18'26.5"N	2010/12/3	1	10	1m / 3s
In1	In-noshima	因島 Okawa	133°10'22.8"E	34°19'36"N	2010/12/3	4	2	1m / 3s
Mk1	Mukaishima	向島 unknown	133°12'25"E	34°23'47.9"N	2010/12/3	3	5	1m / 10s
Os1	Oshima	大島 Moyai-okawa	133°22'1.8"E	34°8'31.2"N	2010/12/3	0.5	40	1m / 6s
Os2	Oshima	大島 Okawa	133°4'15.7"E	34°10'11.3"N	2010/12/3	12	40	1m / 2s
Ha1	Hakatajima	伯方島 Nakagawa	133°5'50.9"E	34°13'43.7"N	2010/12/3	1	15	1m / 3s
Om1	Omishima	大三島 Utena-hongawa	132°59'49"E	34°14'19.6"N	2010/12/3	no flow	no flow	n.d.
Om2	Omishima	大三島 Miyaura-honkawa	133°0'19.8"E	34°15'1.7"N	2010/12/3	no flow	no flow	n.d.
Om3	Omishima	大三島 Kochi	132°59'42.3"E	34°16'29.1"N	2010/12/3	3	1	1m / 3s
Sd1	Shodoshima	小豆島 Denpo	134°11'44.4"E	34°29'28.6"N	2011/11/29	20	5	1m / 4s
Sd2	Shodoshima	小豆島 Ikeda-okawa	134°14'14.1"E	34°29'3.4"N	2011/11/29	10	25	very slow
Sd3	Shodoshima	小豆島 Betto	134°18'13.7"E	34°29'1"N	2011/11/29	5	20	1m / 3s
Sd4	Shodoshima	小豆島 Yasuda-okawa	134°19'10.1"E	34°28'45.1"N	2011/11/29	4	30	1m / 13s
Sd5	Shodoshima	小豆島 Morisho	134°20'29.9"E	34°32'25.8"N	2011/11/29	15	20	very slow
Sd6	Shodoshima	小豆島 Yoshida	134°20'23.7"E	34°33'20.3"N	2011/11/29	10	10	very slow
Sd7	Shodoshima	小豆島 Katsura	134°17'1.8"E	34°32'28.7"N	2011/11/29	15	N.D.	very slow
Sd8	Shodoshima	小豆島 Tachibana	134°14'48.1"E	34°31'59.7"N	2011/11/29	10	15	1m / 16s
Aw1	Awajishima	淡路島 Gunge	134°50'43.6"E	34°28'12"N	2011/11/30	30	70	1m / 13
Aw2	Awajishima	淡路島 Tsushi	134°47'15.5"E	34°24'28.5"N	2011/11/30	7	10	1m / 4s
Aw3	Awajishima	淡路島 Torikai	134°45'40.4"E	34°22'22.3"N	2011/11/30	5	13	1m / 5s
Aw4	Awajishima	淡路島 Tsui	134°41'14.3"E	34°18'46.5"N	2011/11/30	7	10	n.d.
Aw5	Awajishima	淡路島 Shito-ori	134°45'58.9"E	34°19'59.6"N	2011/11/30	30	60	very slow
Aw6	Awajishima	淡路島 Nariai	134°46'4.4"E	34°19'26.9"N	2011/11/30	7	15	1m / 6s,
Aw7	Awajishima	淡路島 Mihara	134°45'56.6"E	34°19'19.4"N	2011/11/30	3	50	1m / 3s
Aw8	Awajishima	淡路島 Shinkawa	134°44'40.9"E	34°18'24.1"N	2011/11/30	3	40	1m / 4s
Aw9	Awajishima	淡路島 Umanorisute	134°45'3.7"E	34°18'5.3"N	2011/11/30	10	30	1m / 18s
Aw10	Awajishima	淡路島 Dainiti	134°44'51.6"E	34°18'4.1"N	2011/11/30	20	N.D.	very slow
Aw11	Awajishima	淡路島 Honjo	134°43'51.1"E	34°12'54.8"N	2011/11/30	10	20	very slow
Aw12	Awajishima	淡路島 Chikusa	134°53'22.3"E	34°19'57.8"N	2011/12/1	15	10	n.d.
Aw13	Awajishima	淡路島 Sumoto	134°52'2.3"E	34°20'46.5"N	2011/12/1	20	5	1m / 4s
Aw14	Awajishima	淡路島 Ayuya	134°50'52"E	34°19'57.7"N	2011/12/1	3	15	1m / 3s
Aw15	Awajishima	淡路島 Hatsuo	134°50'44.7"E	34°20'1.7"N	2011/12/1	4	15	1m / 10s
Aw16	Awajishima	淡路島 Sumoto	134°50'42.2"E	34°20'27.4"N	2011/12/1	5	20	1m / 5s
Aw17	Awajishima	淡路島 Iwato	134°53'19.2"E	34°23'29.4"N	2011/12/1	20	>70	1m / 8s
Aw18	Awajishima	淡路島 Ikuho	134°54'58.9"E	34°27'10.5"N	2011/12/1	4	5	1m / 6s
Aw19	Awajishima	淡路島 Sano	134°56'16.3"E	34°28'3.4"N	2011/12/1	4	10	1m / 3s
Aw20	Awajishima	淡路島 Urakawa	134°59'22.8"E	34°32'13.6"N	2011/12/1	4	10	1m / 3s
Aw21	Awajishima	淡路島 Nojima	134°56'32.4"E	34°33'20.7"N	2011/12/1	2	25	1m / 4s
Aw22	Awajishima	淡路島 Tomishima	134°55'18.1"E	34°32'37.5"N	2011/12/1	3	15	1m / 5s
Aw23	Awajishima	淡路島 Murotsu	134°52'48.6"E	34°31'10.8"N	2011/12/1	12	20	1m / 4s

^aJGD2000

Table 2 Area of watershed and estimated ratios of exposed area of lithologies distributed in each watershed.

Sample	Watershed area (km ²)	N-Qs	Cs	ACC	Fv	Mv	Gr	Oth	Dominant lithology
Ys1	14.4	1%	0%	0%	21%	0%	78%	0%	Gr
Ys2	4.9	3%	0%	0%	29%	0%	69%	0%	Gr
Ys3	5.0	0%	0%	0%	31%	0%	69%	0%	Gr
Kr1	2.2	6%	0%	0%	0%	0%	94%	0%	Gr
Kr2	2.7	0%	0%	0%	0%	0%	100%	0%	Gr
Kr3	1.0	0%	0%	0%	0%	0%	100%	0%	Gr
Kr4	3.0	8%	0%	0%	0%	0%	92%	0%	Gr
Et1	2.5	13%	0%	0%	0%	0%	87%	0%	Gr
Et2	6.1	7%	0%	67%	0%	0%	25%	0%	ACC
Et3	2.6	1%	0%	0%	0%	0%	99%	0%	Gr
Ok1	3.0	7%	0%	0%	56%	0%	37%	0%	Fv
Ok2	1.2	8%	0%	32%	60%	0%	0%	0%	Fv
Ok3	1.6	8%	0%	46%	0%	0%	46%	0%	ACC and Gr
Ok4	1.8	7%	0%	55%	37%	0%	0%	0%	ACC
Km1	1.6	3%	0%	90%	0%	0%	7%	0%	ACC
Km2	1.8	0%	0%	39%	61%	0%	0%	0%	Fv
Km3	1.0	10%	0%	0%	54%	0%	37%	0%	Fv
Ik1	2.9	5%	0%	37%	0%	0%	58%	0%	Gr
Ik2	2.5	3%	0%	27%	0%	0%	69%	0%	Gr
In1	4.2	10%	0%	47%	0%	0%	43%	0%	ACC and Gr
Mk1	2.6	0%	0%	2%	0%	0%	98%	0%	Gr
Os1	4.7	30%	0%	0%	0%	0%	70%	0%	Gr
Os2	2.9	1%	0%	0%	0%	0%	95%	4%	Gr
Ha1	2.1	16%	0%	0%	0%	0%	84%	0%	Gr
Om1	7.9	5%	0%	0%	0%	0%	94%	1%	Gr
Om2	2.3	5%	0%	11%	0%	0%	84%	0%	Gr
Om3	2.6	9%	0%	84%	0%	0%	7%	0%	ACC
Sd1	17.9	18%	0%	2%	0%	55%	24%	1%	Mv
Sd2	4.6	3%	0%	0%	0%	17%	80%	0%	Gr
Sd3	8.6	3%	0%	0%	1%	53%	43%	0%	Mv
Sd4	6.4	5%	0%	0%	1%	22%	70%	3%	Gr
Sd5	3.7	0%	0%	0%	0%	74%	26%	0%	Mv
Sd6	5.9	1%	0%	0%	0%	64%	35%	0%	Mv
Sd7	4.8	1%	0%	0%	0%	81%	18%	0%	Mv
Sd8	5.6	2%	0%	0%	0%	71%	27%	0%	Mv
Aw1	24.5	78%	0%	0%	0%	0%	22%	0%	Sed
Aw2	19.6	44%	0%	0%	0%	0%	55%	1%	Gr
Aw3	17.0	75%	0%	0%	0%	0%	23%	2%	Sed
Aw4	11.1	8%	91%	0%	0%	0%	0%	1%	Cs
Aw5	15.4	64%	13%	0%	12%	0%	9%	2%	N-Qs
Aw6	16.8	31%	67%	0%	0%	0%	0%	3%	Cs
Aw7	21.0	39%	59%	0%	0%	0%	0%	2%	Cs
Aw8	7.3	20%	79%	0%	0%	0%	0%	1%	Cs
Aw9	8.2	77%	19%	0%	0%	0%	0%	4%	N-Qs
Aw10	27.3	38%	60%	0%	0%	0%	0%	1%	Cs
Aw11	12.7	8%	92%	0%	0%	0%	0%	0%	Cs
Aw12	24.8	10%	89%	0%	0%	0%	0%	1%	Cs
Aw13	6.5	77%	9%	0%	0%	0%	13%	0%	N-Qs
Aw14	12.0	28%	69%	0%	0%	0%	0%	3%	Cs
Aw15	14.7	30%	66%	0%	1%	0%	2%	1%	Cs
Aw16	5.8	7%	1%	0%	0%	0%	92%	0%	Gr
Aw17	17.2	55%	0%	0%	0%	0%	44%	1%	N-Qs
Aw18	7.3	22%	0%	0%	0%	0%	77%	1%	Gr
Aw19	6.5	4%	0%	0%	0%	0%	96%	0%	Gr
Aw20	11.1	25%	0%	0%	0%	0%	73%	1%	Gr
Aw21	6.8	39%	0%	0%	0%	0%	59%	3%	Gr
Aw22	7.2	29%	0%	0%	0%	0%	70%	1%	Gr
Aw23	13.0	43%	0%	0%	0%	0%	57%	0%	Gr

N-Qs: Neogene-Quaternary sediments, Cs: Cretaceous sedimentary rocks (Izumi Group), ACC: Jurassic accretionary complexes (mainly sedimentary rocks), Fv: Miocene or Cretaceous felsic volcanic rocks, Mv: Miocene mafic volcanic rocks, Gr: Cretaceous granitic rocks, Oth: other rocks.

of matrix reagents in the sample solution. To evaluate the decomposition method for As, geochemical reference materials were also decomposed with or without using the KMnO_4 solution and digested samples at the different decomposition temperature and time.

Concentrations of 52 elements in stream sediments were determined using ICP-AES and ICP-MS using the calibration-curve method. To determine Na, Mg, Al, P, K, Ca, Sc, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Sn, Ba, and Pb, a simultaneous echelle type ICP-AES (Thermo Fisher Scientific, iCap 6300) was used. Concentrations of each element were determined using multiple wavelengths and different plasma view configurations (axial or radial plasma viewing). The respective wavelengths and plasma view configurations chosen for the final determination are provided in Table 3. The radial view configuration was primarily employed to determine major elements, and the axial view configuration, with high sensitivity, was employed to measure Ti, Mn, P, Li, Be, Sc, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Sn, Ba, and Pb. A standard solution was inserted for measurement every five samples to correct for drift in signal intensity. A solution of digested geochemical reference material JB-3 (Imai *et al.*, 1995) was measured every ten samples for quality control. The internal standard method was not applied to ICP-AES measurement. Major elements, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, Mn, and Fe, in sediments are expressed as oxides because they are most abundant in the Earth's crust and their abundance is frequently expressed in terms of weight percent oxide (Ohta *et al.*, 2010).

An ICP-MS (Agilent Technologies Inc. 7500ce) equipped with a He collision cell was used to determine the minor elements (Li, Be, Sc, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Tl, Pb, Bi, Th, and U). The respective masses chosen for determination are provided in Table 3. The blank, standard, and sample solutions were mixed with a 100 $\mu\text{g/L}$ indium solution and diluted tenfold with doubly ionized water using an automatic dilution system. The solution was diluted to twenty-fold with doubly ionized water for arsenic determination. The dilution rate of the sample solution was corrected using the signal intensity for ^{115}In . The standard solution was measured every five samples to correct the drift in signal intensity. The solution of digested geochemical reference material JB-3 was measured every ten samples for quality control for all the elements except As. The solution of digested geochemical reference material JSI-1 was used for quality control of As determination.

The Hg concentrations in the stream sediments were determined using an atomic absorption spectrometer (AAS) that measured the quantity of Hg vapor generated from direct thermal decomposition of samples (Nihon Instruments Corp.; MA-2000). A standard solution prepared from a 1000 mg/L mercury atomic absorption standard solution (Kanto Chemical Co. Inc.) was used to provide the calibration-curve. Not thermally dried

samples, 30–60 mg, and 50–200 mL of standard solutions were heated to volatilize Hg in samples. Mercury vapor was trapped as gold amalgam to reduce interference from elements such as halogen. Then, mercury vapor produced in the second heating process was measured with the AAS using wavenumber 253.7 nm. Geochemical reference materials JSI-1, JSI-2, and JLk-1 were used to correct the drift in signal intensity in response to Hg concentrations in samples.

4. Results and discussion

4.1 Precision and accuracy of geochemical reference material measurements determined by ICP-AES and ICP-MS

Table 4 summarizes the four repeated analyses for 52 elements in Japanese stream sediment reference materials determined by ICP-AES and ICP-MS. The estimated concentrations and repeatability errors (the standard deviation (SD) of 1) of elements were comparable to the certified and recommended values. The estimated recovery rates for samples primarily ranged from 95% to 105% of the bulk compositions. The elemental concentrations of Li, Be, Sc, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Y, Sn, and Pb determined by ICP-AES and ICP-MS were crosschecked. The data were mutually consistent: the concentration ratios of these elements, except for Co, determined by ICP-AES and ICP-MS were 0.95–1.05 (Table 4a and 4b). The recovery rates of Zr (15–88%) and Hf (19–37%) in geochemical reference materials were quite low because the heavy mineral fraction, including zircon (ZrSiO_4), cannot be completely decomposed with the three-acid (HF , HNO_3 , and HClO_4) digestion. The incomplete decomposition of these minerals also affects the measured concentrations of Nb, Ta, HREE, Th, and U. The concentrations of Nb, Ho, Yb, Lu, Ta, Th and U in JSd-2 and JSd-3 were 10–28% lower than the reference values (Table 4b). However, the incomplete decomposition of refractory minerals was a less serious problem for these elements compared to Zr and Hf.

When JB-1a was used as the standard to determine high concentrations of Li, Be, Cu, Zn, Cd, Mo, Sn, Sb, Cs, Tl, Pb, and Bi, the concentrations of Li, Cu, and Mo were 1.1–1.2 times higher; Zn, Sn and Tl were 1.0–1.1 times higher; Pb was 1.1–1.3 times higher; Bi was 1.0–1.1 times lower; and Cd was 1.5–2.0 times lower than the corresponding elements determined using a high concentration standard solution. For Be, Sb, and Cs measurements, there were no significant differences between the two standard solutions. These results suggest that a high concentration standard solution is necessary complement a reference rock standard solution, in this case JB-1a, to analyze Cd and Pb and is also preferable for Li, Cu, and Mo for geochemical mapping.

The relative standard deviations (RSDs) for the major elements, except Al_2O_3 , were < 2% for major elements, 2–5% for Al_2O_3 , and 1–5% for minor elements. The RSDs

Table 3 Wavelengths and plasma view configurations used for ICP-AES analysis and mass for ICP-MS.

iCap 6300 ICP-AES			7500ce ICP-MS	
Element	Wavelength (nm)	Plasma view	Element	Mass
Major elements			Li	7
Na	589.592 (I)	Radial	Be	9
Mg	202.582 (I)	Radial	Sc	45
Al	237.312 (I)	Axial	Cr	53
P	213.618 (I)	Axial	Co	59
K	766.490 (I)	Radial	Ni	60
Ca	315.887 (II)	Radial	Cu	63
Ti	334.941 (II)	Axial	Zn	66
Mn	257.610 (II)	Axial	Ga	71
Fe	259.940 (II)	Radial	As	75
			Rb	85
Minor elements			Y	89
Li	670.784 (I)	Axial	Zr	90
Be	313.042 (II)	Axial	Nb	93
Sc	361.384 (II)	Axial	Mo	95
V	292.402 (II)	Axial	Cd	111
Cr	267.716 (II)	Axial	Sn	120
Co	228.616 (II)	Axial	Sb	121
Ni	221.647 (II)	Axial	Cs	133
Cu	324.754 (I)	Axial	La	139
Zn	213.856 (I)	Axial	Ce	140
Sr	407.771 (II)	Axial	Pr	141
Y	360.073 (II)	Axial	Nd	146
Zr	343.823 (II)	Axial	Sm	147
Sn	189.989 (II)	Axial	Eu	151
Ba	455.403 (II)	Axial	Gd	157
Pb	220.353 (II)	Axial	Tb	159
			Dy	163
			Ho	165
			Er	167
			Tm	169
			Yb	173
			Lu	175
			Hf	178
			Ta	181
			Tl	205
			Pb	208
			Bi	209
			Th	232
			U	238

I: Originated from the neutral atom

II: Originated from the singly ionized state.

of Cd, Sn, Sb, Pb, and Bi concentrations in JSd-1 were 7–28% because of their low concentrations. The RSDs of Li and Be concentrations obtained using ICP-MS for all reference materials were 4–10% and 20–45%, respectively. The values were much larger than those of the other elements determined by ICP-MS and those determined by ICP-AES (3–4% for Li and 4–14% for Be). The ICP-MS operating in He collision mode effectively reduces polyatomic interfering ions and improves the accuracy for the analysis of minor elements. However,

the sensitivities of Li and Be were strongly reduced in He collision mode. The Li and Be concentrations of JB-3 used for quality control were respectively 7.21 mg/kg and 0.81 mg/kg, which were much lower than those of stream sediments (JSd-1, -2, -3 and -4). The recovery rates of Li and Be in JB-3 determined using ICP-MS were systematically 10% and 20% lower than those measured using ICP-AES and the reference values, respectively. Thus, Li and Be concentrations measured by ICP-AES are preferable for geochemical mapping.

Table 4a Comparison of the analytical data of geochemical reference materials of stream sediments measured by ICP-AES.

Element	Unit	JSd-1 (<i>n</i> =4)	JSd-2 (<i>n</i> =4)	JSd-3 (<i>n</i> =4)	JSd-4 (<i>n</i> =4)	Reference			
						mean ± S.D.	mean ± S.D.	mean ± S.D.	mean ± S.D.
Na ₂ O	wt%	2.68 ± 0.01	2.41 ± 0.02	0.414 ± 0.006	2.23 ± 0.02	2.727	2.438	0.411	2.28
MgO	wt%	1.81 ± 0.01	2.76 ± 0.02	1.16 ± 0.01	4.01 ± 0.03	1.813	2.731	1.17	4.04
Al ₂ O ₃	wt%	14.14 ± 0.37	11.70 ± 0.30	9.48 ± 0.29	12.54 ± 0.62	14.65	12.31	9.908	13.22
P ₂ O ₅	wt%	0.123 ± 0.002	0.111 ± 0.001	0.081 ± <0.001	0.470 ± 0.002	0.122	0.105	0.0817	0.45
K ₂ O	wt%	2.15 ± 0.02	1.12 ± 0.01	1.97 ± 0.02	1.38 ± 0.02	2.183	1.145	1.971	1.40
CaO	wt%	3.05 ± 0.04	3.68 ± 0.03	0.568 ± 0.003	5.54 ± 0.07	3.034	3.658	0.56	5.57
TiO ₂	wt%	0.649 ± 0.011	0.590 ± 0.005	0.408 ± 0.006	0.654 ± 0.012	0.643	0.614	0.403	0.64
MnO	wt%	0.094 ± 0.001	0.122 ± 0.001	0.150 ± 0.001	0.112 ± 0.001	0.0924	0.120	0.148	0.107
T-Fe ₂ O ₃	wt%	5.02 ± 0.04	11.54 ± 0.10	4.38 ± 0.03	8.15 ± 0.07	5.059	11.65	4.368	8.06
H ₂ O ⁻	wt%	0.916 ± 0.002	0.606 ± 0.001	1.06 ± <0.01	5.04 ± <0.01	0.836	0.451	0.964	5.93
Li	mg/kg	22.8 ± 0.8	20.4 ± 0.6	152 ± 6	31.0 ± 1.0	22.8	19.2	151	32
Be	mg/kg	1.26 ± 0.09	0.91 ± 0.12	10.2 ± 0.4	1.12 ± 0.14	1.4	1.04	9.08	-
Sc	mg/kg	10.7 ± 0.2	17.8 ± 0.2	11.0 ± 0.4	16.2 ± 0.3	10.9	17.5	10.5	17
V	mg/kg	79.6 ± 0.8	128 ± 4	76.8 ± 2.1	150 ± 2	76	125	70.4	152
Cr	mg/kg	21.5 ± 0.5	95.5 ± 1.6	39.2 ± 0.8	1230 ± 29	21.5	108	35.3	1215
Ni	mg/kg	7.95 ± 0.34	97.4 ± 1.7	21.9 ± 0.8	113 ± 1	7.04	92.8	19.6	114
Cu	mg/kg	22.1 ± 1.1	1170 ± 25	452 ± 10	504 ± 8	22	1117	426	486
Zn	mg/kg	104 ± 2	2105 ± 35	148 ± 3	1506 ± 22	96.5	2056	136	1485
Sr	mg/kg	337 ± 7	208 ± 2	59.0 ± 0.9	215 ± 6	340	202	58.7	220
Y	mg/kg	14.5 ± 0.5	16.4 ± 0.3	11.8 ± 0.5	19.4 ± 0.5	14.8	17.4	14.9	21
Zr	mg/kg	20.9 ± 0.3	32.8 ± 0.5	49.1 ± 1.0	81.2 ± 1.6	132	111	124	90
Sn	mg/kg	n.d.	31.3 ± 3.7	102 ± 3	40.6 ± 1.3	2.77	32.5	195	-
Ba	mg/kg	549 ± 7	1287 ± 12	486 ± 8	874 ± 17	520	1199	462	888
Pb	mg/kg	n.d.	164 ± 3	87.0 ± 2.2	260 ± 4	12.9	146	82.1	240

^aImai *et al.* (1996), ^bCertificate of GSJ CRM

4.2 Evaluation of arsenic analysis in geochemical reference materials

The addition of a strong oxidizing agent (KMnO₄) and the short decomposition time (20 min) prevents arsenic in sediments from volatilizing during digestion and the evaporation process (Terashima, 1976). Permanganic acid totally oxidizes As(III) to As(V) in a mixed acid solution, even for soil and sediments containing a large amount of reducing agent, such as organic matter. However, adequately recovering As during the digestion without using KMnO₄ and determining As concentrations with the other minor elements in the same experimental run would increase efficiency. Therefore, we compared the arsenic analyses obtained using the different methods.

Table 5 shows the As concentrations in eight Japanese geochemical reference materials sediment series (JLk-1, JSd-1–4, JMs-1, -2, and JSO-1) determined using different methods. When samples were decomposed using a mixed acid solution with KMnO₄ 120°C for 2 h and at 125–145°C for 3 h, arsenic concentrations decreased by 8% and by 15–20% relative to the original data, respectively. The decomposition without using a KMnO₄ provided the

10–40% lower of As concentrations than the original data irrespective of the decomposition times. These results are consistent with the observations that the As concentrations determined by digesting samples in a HF-HNO₃-H₂SO₄ solution without KMnO₄, which were subcontracted to Mitsubishi Materials Techno Co., were also much lower than the reference values (Table 5). Finally, the concentrations and repeatability errors (*n* = 4) of arsenic in JSd-1–4, which were determined using the method of Terashima (1976), are shown in Table 4b. The values were comparable to the reference values.

4.3 Evaluation of the analysis of mercury in geochemical reference materials

Table 6 summarizes the Hg measurement of 14 geochemical reference materials. The Hg determination by a mercury analyzer “MA-2000” had a larger margin of error. The RSDs of mercury measurement were 1–9% for most materials, but were 16% for JMs-2 and 24% for JMn-1, whose Hg concentrations are the lowest among samples. The estimated values of JLk-1, JSd-2, JSd-3, JMs-1, JMs-2, JSI-1, and JSI-2 were similar to the reference data, although those of JSd-1 and JCFA-1 were rather

Table 4b Comparison of the analytical data of geochemical reference materials of stream sediments measured by ICP-MS.

Element	Unit	JSd-1 (n=4) mean ± S.D.	JSd-2 (n=4) mean ± S.D.	JSd-3 (n=4) mean ± S.D.	JSd-4 (n=4) mean ± S.D.	Reference			
						JSd-1 ^a	JSd-2 ^a	JSd-3 ^a	JSd-4 ^b
Li	mg/kg	22.8 ± 2.2	20.2 ± 1.9	149 ± 6	29.7 ± 1.9	22.8	19.2	151	32
Be	mg/kg	1.29 ± 0.33	1.17 ± 0.39	10.5 ± 2.0	0.90 ± 0.41	1.4	1.04	9.08	-
Sc	mg/kg	10.6 ± 0.1	17.4 ± 0.1	10.1 ± 0.5	16.1 ± 0.3	10.9	17.5	10.5	17
Cr	mg/kg	22.5 ± 1.6	95.0 ± 2.5	38.0 ± 0.8	1277 ± 22	21.5	108	35.3	1215
Co	mg/kg	11.1 ± 0.3	49.4 ± 0.9	12.5 ± 0.2	20.1 ± 0.4	11.2	48.4	12.7	21
Ni	mg/kg	7.61 ± 0.27	94.0 ± 2.3	19.2 ± 0.7	109 ± 3	7.04	92.8	19.6	114
Cu	mg/kg	23.9 ± 0.7	1139 ± 29*	435 ± 15	494 ± 12	22	1117	426	486
Zn	mg/kg	103 ± 3	2101 ± 51	143 ± 5	1495 ± 39	96.5	2056	136	1485
Ga	mg/kg	16.2 ± 0.4	13.4 ± 0.2	13.2 ± 0.4	14.5 ± 0.2	17.2	15.3	13.5	-
As	mg/kg	2.23 ± 0.06	40.5 ± 0.7	244 ± 28	55.9 ± 2.5	2.42	38.6	252	-
Rb	mg/kg	67.2 ± 1.9	26.1 ± 0.3	285 ± 6	50.7 ± 0.5	67.4	26.9	285	57
Y	mg/kg	14.3 ± 0.7	15.9 ± 0.3	11.1 ± 0.5	19.0 ± 0.5	14.8	17.4	14.9	21
Zr	mg/kg	19.9 ± 0.3	30.0 ± 0.7	46.6 ± 1.2	79.3 ± 0.6	132	111	124	90
Nb	mg/kg	10.7 ± 0.3	3.77 ± 0.11	6.87 ± 0.25	6.50 ± 0.17	11.1	4.56	7.8	-
Mo	mg/kg	0.474 ± 0.014	15.9 ± 0.6	1.62 ± 0.06	5.03 ± 0.19	0.45 ^c	14.5 ^c	1.73 ^c	-
Cd	mg/kg	0.150 ± 0.011	3.16 ± 0.15	1.00 ± 0.05	6.68 ± 0.28	0.146	3.17	1.045	-
Sn	mg/kg	1.88 ± 0.17	30.1 ± 3.5	93.3 ± 1.8	40.1 ± 1.6	2.77	32.5	195	-
Sb	mg/kg	0.37 ± 0.10	11.9 ± 0.9	1.89 ± 0.06	7.52 ± 0.34	0.37	12.5	2.78	-
Cs	mg/kg	2.01 ± 0.12	1.02 ± 0.06	30.6 ± 1.1	3.78 ± 0.11	1.89	1.07	30.6	-
La	mg/kg	15.9 ± 0.8	10.1 ± 0.2	18.5 ± 0.7	16.1 ± 0.5	18.1	11.3	19.8	16
Ce	mg/kg	31.3 ± 1.4	20.5 ± 0.7	40.3 ± 1.6	31.9 ± 1.8	34.4	23.4	42	-
Pr	mg/kg	4.03 ± 0.18	2.76 ± 0.07	4.26 ± 0.18	3.84 ± 0.13	4.05	2.4	3.09	-
Nd	mg/kg	16.3 ± 0.7	11.7 ± 0.1	15.9 ± 0.6	15.3 ± 0.3	17.6	13.2	15.7	-
Sm	mg/kg	3.50 ± 0.09	2.78 ± 0.13	3.07 ± 0.12	3.32 ± 0.10	3.48	2.68	3.26	-
Eu	mg/kg	0.925 ± 0.034	0.801 ± 0.021	0.646 ± 0.033	0.856 ± 0.024	0.925	0.81	0.686	-
Gd	mg/kg	3.03 ± 0.13	2.76 ± 0.05	2.58 ± 0.07	3.21 ± 0.05	2.71	2.67	2.63	-
Tb	mg/kg	0.432 ± 0.02	0.433 ± 0.009	0.36 ± 0.014	0.491 ± 0.005	0.431	0.44	0.368	-
Dy	mg/kg	2.43 ± 0.08	2.63 ± 0.06	2.04 ± 0.12	2.96 ± 0.03	2.23	2.86	2.22	-
Ho	mg/kg	0.484 ± 0.014	0.551 ± 0.017	0.393 ± 0.013	0.607 ± 0.015	0.318	0.678	0.443	-
Er	mg/kg	1.29 ± 0.08	1.53 ± 0.04	1.07 ± 0.05	1.72 ± 0.09	0.906	1.48	1.07	-
Tm	mg/kg	0.181 ± 0.007	0.214 ± 0.007	0.159 ± 0.008	0.250 ± 0.007	0.13	0.23	0.155	-
Yb	mg/kg	1.19 ± 0.07	1.35 ± 0.04	1.04 ± 0.05	1.64 ± 0.07	1.18	1.67	1.4	-
Lu	mg/kg	0.170 ± 0.008	0.183 ± 0.003	0.156 ± 0.009	0.249 ± 0.014	0.186	0.252	0.196	-
Hf	mg/kg	0.663 ± 0.024	0.809 ± 0.009	1.18 ± 0.03	2.00 ± 0.04	3.55	2.7	3.21	-
Ta	mg/kg	0.864 ± 0.044	0.380 ± 0.008	0.584 ± 0.021	0.826 ± 0.058	0.893	0.515	0.687	-
Tl	mg/kg	0.365 ± 0.014	0.472 ± 0.02	2.20 ± 0.06	0.904 ± 0.034	0.407	0.45	2.06	-
Pb	mg/kg	15.3 ± 1.3	161 ± 3	85.8 ± 2.6	255 ± 6	12.9	146	82.1	240
Bi	mg/kg	0.126 ± 0.013	1.11 ± 0.07	12.5 ± 0.34	5.65 ± 0.30	0.106 ^d	1.36 ^d	12.8 ^d	-
Th	mg/kg	4.08 ± 0.10	2.23 ± 0.05	6.45 ± 0.22	5.07 ± 0.17	4.44	2.33	7.79	-
U	mg/kg	0.846 ± 0.033	0.909 ± 0.017	1.23 ± 0.03	2.40 ± 0.02	1.0	1.1	1.66	-

* n=3

^aImai *et al.* (1996), ^bCertificate of GSJ CRM, ^cTerashima (1997), ^dTerashima *et al.* (2002b)

10% higher than the reference data. Nonetheless, it can be concluded that the simple and quick measurement by MA-2000 without any pre-treatment has satisfactory accuracy for Hg measurement. Just for reference, Hg concentrations in geochemical reference materials of JSd-4, JSO-1, JMn-1 (ferromanganese nodule), and JCu-1 (copper ore) and JZn-1 (zinc ore), whose Hg concentrations have not been determined, were also measured.

4.4 Evaluation of the analysis of multi-elements in stream sediments collected from remote islands of the Seto Inland Sea

Nationwide geochemical mapping has emphasized on the straightforward and rapid decomposition methodology because multi-elements in a large number of samples had to be measured for a short period as long as possible (Imai *et al.*, 2004). Stream and marine sediments were digested using the mixed acid solution of HF, HNO₃, and

Table 5 Measured As concentrations in geochemical reference materials determined using different decomposition conditions.

Digestion	Decomposition temperature and time	Acid concentration in analytical solution	As (mg/kg)							
			JLk-1	JSd-1	JSd-2	JSd-3	JSd-4	JMs-1	JMs-2	JSO-1
with KMnO ₄	at 120°C for 20 min	0.6 mol/L HCl	29	2.2	41	273	57	18	35	7.7
with KMnO ₄	at 120°C for 2 hr	0.6 mol/L HCl	29	2.2	41	250	57	17	34	7.4
with KMnO ₄	at 125°C for 2 hr and 145°C for 1 hr	0.6 mol/L HCl	24	2.2	33	217	46	15	29	6.3
without KMnO ₄	at 120°C for 20 min	0.6 mol/L HCl	19	2.0	30	254	50	18	42	7.6
without KMnO ₄ ^a	at 125°C for 2 hr and 145°C for 1 hr	0.35 mol/L HNO ₃	15	1.6	23	205	43	15	30	6.1
Digestion using HF-HNO ₃ -H ₂ SO ₄ ^b			22	2.0	34	n.d.	46	17	34	n.d.
Reference			26.8 ^c	2.42 ^c	38.6 ^c	252 ^c	-	18 ^d	35 ^d	8.1 ^d

^aDecomposition method used for determining 51 elements using ICP-AES and ICP-MS, ^bMitsubishi Materials Techno Co., ^cImai *et al.* (1996), ^dTerashima *et al.* (2002a)

Table 6 Measured Hg concentrations in geochemical reference materials.

Sample	n	Mean ± S.D. (µg/kg)	Reference (µg/kg)
JLk-1	10	156 ± 6	142 ^a
JSd-1	9	23 ± 2	15.5 ^a
JSd-2	4	107 ± 1	106 ^a
JSd-3	6	270 ± 15	254 ^a
JSd-4	5	5019 ± 119	-
JMs-1	6	668 ± 32	600 ^b , 800 ^b
JMs-2	8	9.4 ± 1.5	<10 ^b
JSO-1	6	90 ± 5	-
JSI-1	6	63 ± 2	67 ^a
JSI-2	8	35 ± 1	35.3 ^a
JFCA-1	6	171 ± 5	130 ^b , 160 ^b
JMn-1	8	7.7 ± 1.8	-
JCu-1	5	216 ± 12	-
JZn-1	8	17 ± 1	-

^aImai *et al.* (1996), ^bGeological Survey of Japan, AIST(2017) Geochemical chemical Reference samples Database

HClO₄ at 120°C for more than 30 min, then evaporated to dryness under 200°C (Imai, 1990). The rapid analysis is quantitative enough for determining 51 elements in stream and marine sediments and definitely effective for geochemical mapping (Imai *et al.*, 2010; Imai *et al.*, 2004).

In this study, the mixed acid solution with samples was further heated at 125°C for 2 h and 145°C for 1 h before the drying process to accelerate the decomposition of refractory minerals within a restricted time. Minakawa *et al.* (2001) reported that refractory rare earth minerals, including allanite and monazite, occur within pegmatite veins of the Ryoke and Hiroshima granite pegmatites in the Shikoku Island. Ohta *et al.* (2017) reported extreme enrichments of light REEs, Nb, Ta, and Th both in

stream sediments of the northern Shikoku Island and marine sediments of the Seto Inland Sea. Therefore, we also wanted to critically evaluate the concentrations of elements included in refractory minerals.

Elemental analyses of stream sediments collected from the remote islands of the Seto Inland Sea have been conducted using the method in Imai (1990) (Ohta *et al.*, 2017). Fig. 3 shows the relationships between elemental concentrations determined in this study and the previous study for Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, Y, Zr, Nb, La, Yb, Ta, Hf, and Th. Data points plot linearly on the 1:1 line for Al₂O₃ and Fe₂O₃. The result is reasonable because Al₂O₃ is not abundantly included in refractory minerals, and over accumulated magnetite minerals were removed in advance. In contrast, almost all data determined in this study plotted above the 1:1 line for Nb, Zr, and Hf. For TiO₂, La, Yb and Ta, some samples with high concentrations plotted on the upper side of the 1:1 line. It was not possible to determine the significance of Th concentration changes with different decomposition methods because the concentrations varied widely. In general, the treatment in this study improved the elemental concentrations in sediment samples containing a high proportion of refractory minerals. The concentrations of Zr and Hf greatly increased by 30% on average, nonetheless their concentrations in JSd-1–3 were much lower than the reference values due to incomplete decomposition using the HF-HNO₃-HCO₄ solution (Table 4). The concentration of TiO₂ increased 10% on an average; those of light REEs and Nb increased 15%; and those of heavy REEs and Ta increased 5–10%. Recovery rates for heavy REEs improved less than those for light REEs. This indicates that the contribution of refractory minerals to total elemental concentrations for heavy REEs is not as high as those for light REEs in the sediment samples measured in this study.

As discussed previously, the elemental concentrations of Li, Be, Sc, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Y, Sn, and Pb were measured by ICP-AES and ICP-MS to crosscheck their concentrations. Fig. 4 indicates the relationship between elemental concentrations in stream sediment samples

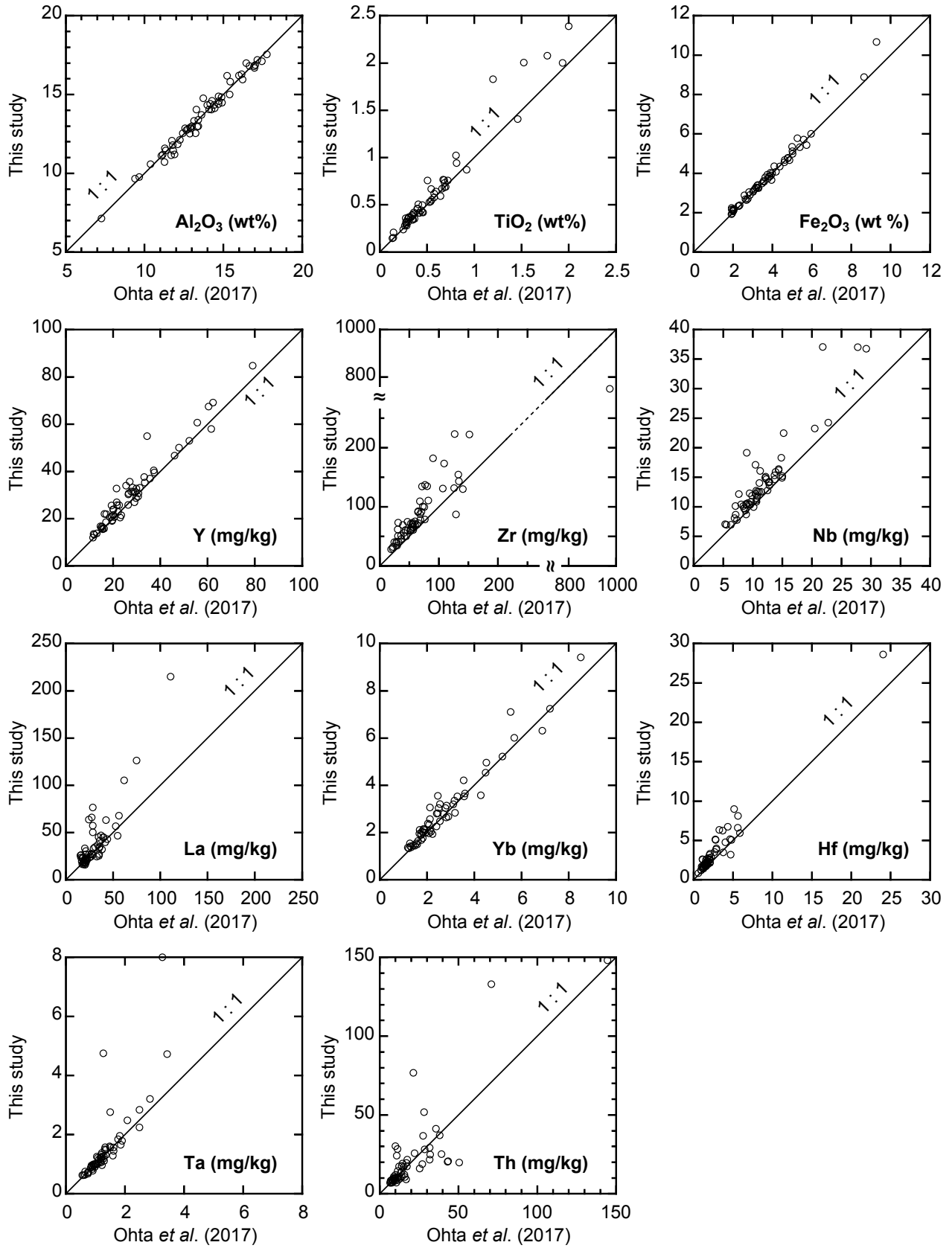


Fig. 3 Relationship between 11 elemental concentrations in stream sediments decomposed at 125–145°C for 3 h (this study) and room temperature for 30 min (Ohta *et al.*, 2017) before evaporated to dryness at 190–200°C.

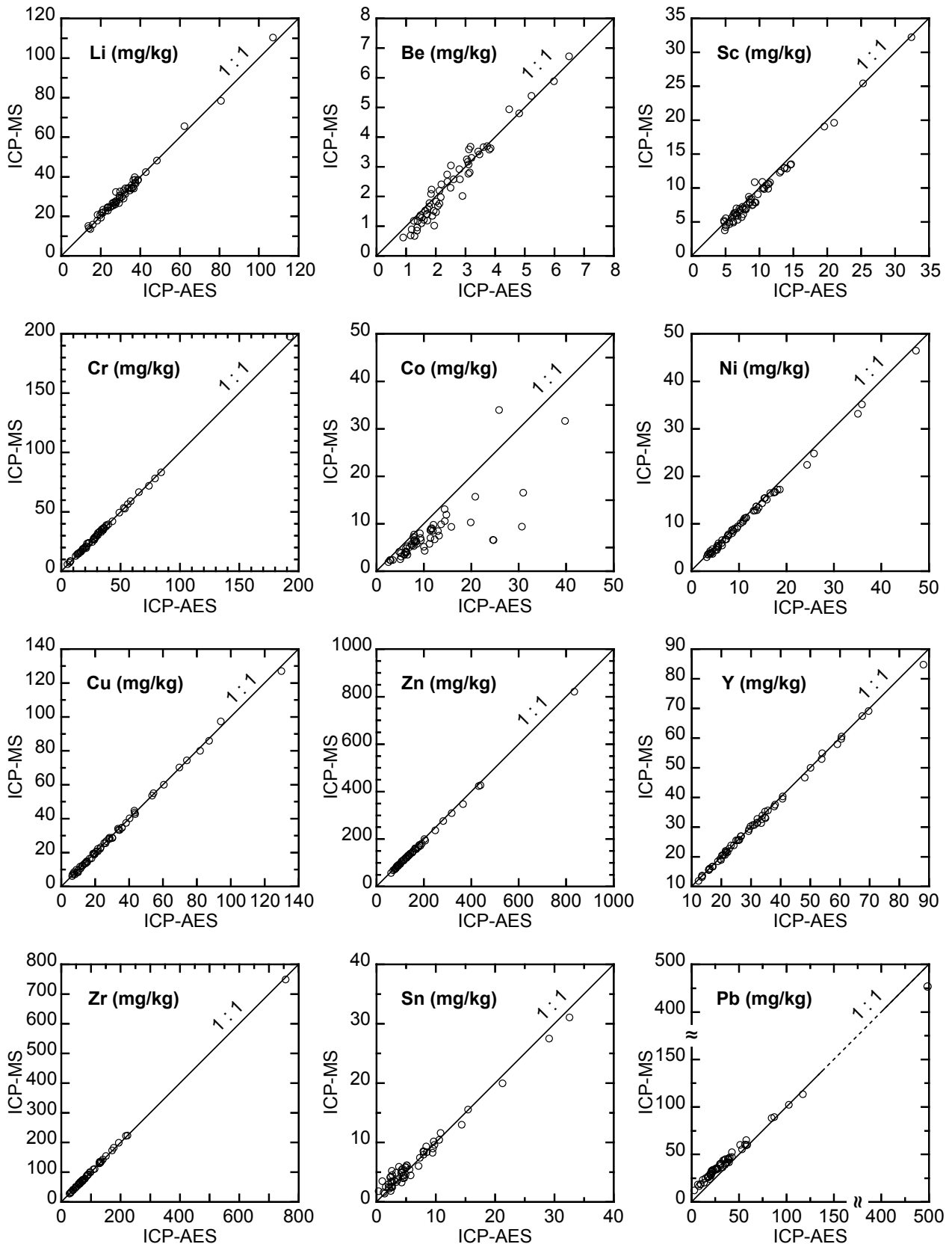


Fig. 4 Relationship between 12 elemental concentrations in stream sediment samples determined by ICP-AES and ICP-MS.

determined by ICP-AES and ICP-MS. Most data points plot on the 1:1 line for Li, Sc, Cr, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, and Sn. However, a poor linearity was found for Be and Co data. ICP-MS measurement sensitivity for Li and Be in He collision mode is low as discussed previously. Especially, the sensitivity of Be in stream sediment sample was about a tenth part of that of Li, which caused the systematically lower Be concentrations. In contrast, Co concentrations determined by ICP-AES were approximately 1.5–2.0 times higher than those by ICP-MS. Cobalt concentrations in geochemical reference materials determined by ICP-MS were comparable to the certified values (Table 4b). Although the Pb concentrations determined with ICP-AES were highly correlated with those with ICP-MS, the ICP-AES provided systematically lower concentrations of Pb than the ICP-MS for samples with low concentrations (< 50 mg/kg). From those results, the ICP-AES is unsuitable for measuring Co and Pb for geochemical mapping.

Fig. 5 shows the As analyses of stream sediment samples in the mixed acid solution with and without KMnO_4 . It was concluded that the decomposition without using KMnO_4 provides the systematically lower As concentrations in geochemical reference materials than reference values (Table 5). Nevertheless, the As concentrations determined without using KMnO_4 at 125–145°C for 3h were comparable to those determined using KMnO_4 . This similarity is likely because the stream sediments samples in this study were collected mainly from granitic rock area and composed of visibly fine sands with a slight amount of silty and clayey size fractions and organic substances. Therefore, the usual analysis using $\text{HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$ can save our time and effort to obtain high enough As quantities for geochemical mapping.

4.5 Elemental concentrations in fine stream sediments collected from remote islands in the Seto Inland Sea

Table 7 summarizes the final analytical results of 53 elements in fine stream sediments (<180 μm) collected from remote islands of the Seto Inland Sea. The concentrations of the major elements, Li, Be, V, Sr, and Ba were determined by ICP-AES; the minor elements, except for Li, Be, V, Sr, Ba, and Hg, were measured by ICP-MS; and Hg was determined by AAS. Fig. 6 shows the geochemical maps for 12 elements on islands of the Seto Inland Sea and mainland (Honshu and Shikoku islands). Geochemical maps were prepared using GIS software. The methodology followed Ohta *et al.* (2004). The resultant geochemical maps in the remote islands were combined with the existing land geochemical maps of Ohta *et al.* (2017). Class selection of elemental concentrations used for geochemical mapping in the Chugoku and Shikoku regions (Ohta *et al.*, 2017) was also applied in this study.

As a whole, isolated islands were enriched in Na_2O , Al_2O_3 , K_2O , Be, Rb, Nb, REEs, Cd, Sn, Ta, Hg, Tl, Pb, Th and U and depleted in MgO, CaO, TiO_2 , Fe_2O_3 , Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu and Mo compared to the mainland. The western

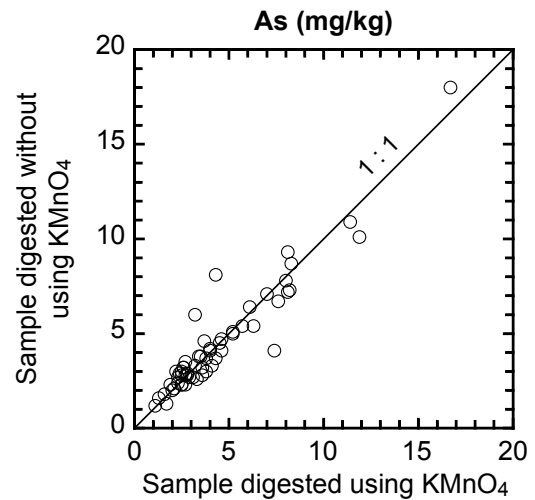


Fig. 5 Relationship between As concentrations in stream sediment samples determined using the mixed acid solutions with and without KMnO_4 .

islands were rather enriched in P_2O_5 , K_2O , MnO, Li, Be, Cu, Zn, As, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Sm, heavy REEs (Gd-Lu), Hf, Ta, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, and U. Similar geochemical features were found in the northwest part of Shikoku Island and Hiroshima region, which is widely underlain with granitic rocks. In particular, sediments in Kurahashijima Island were highly enriched in Li, K_2O , Rb, Cs, and Tl. Their enrichments may have been caused by Cretaceous felsic volcanic intrusion (Fig. 1). Sediments in Yashirojima Island were abundant in light REEs (La-Sm) and Th and less abundant in heavy REEs. Sediments in Omishima Island and In-noshima Island showed the opposite trends to Yashirojima Island.

The eastern islands were abundant in MgO, CaO, TiO_2 , V, Co, Sr, Ba, and Eu. Sediments in Shodoshima Island were enriched in MgO, TiO_2 , V, Cr, MnO, Fe_2O_3 , Ni, and Co, which are abundant in mafic volcanic rocks. The spatial distribution patterns of elements in Awajishima Island corresponded well to lithology. The high concentrations of Na_2O , Al_2O_3 , CaO, TiO_2 , MnO, Fe_2O_3 , Sc, Ga, Nb, REEs, Ta, and Th in stream sediments were found in the northern part of Awajishima Island, which is primarily covered with Ryoke granitic rocks (Figs. 6(a), (b), and (d)). The enrichment in TiO_2 , MnO, Fe_2O_3 , and Sc may have been caused by the accumulation of ilmenite in the riverbed. Although excess magnetite minerals from samples were removed using a hand magnet, the magnetic property of ilmenite is much weaker than that of magnetite.

In contrast, the Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb, and Bi concentrations in stream sediments did not reflect the geology, and instead were influenced by mineral deposits and anthropogenic activity. Very high Cu, Zn, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb, and Bi concentrations were found in Etajima Island, Osaki-kamijima Island, and Ikuchishima Island; these islands are associated with small scale Cu and W

Table 7 Analytical results of fine stream sediments (<180 µm) collected from remote islands in the Seto Inland Sea.

Element	Unit	Ys1	Ys2	Ys3	Kr1	Kr2	Kr3	Kr4	Et1	Et2	Et3
Na ₂ O	wt%	2.73	2.25	2.98	2.83	4.31	2.81	3.71	2.52	2.10	3.77
MgO	wt%	1.17	1.32	1.22	0.801	0.212	0.305	0.397	0.493	0.627	0.226
Al ₂ O ₃	wt%	15.96	16.81	17.11	16.69	17.55	14.12	16.79	12.99	12.53	16.21
P ₂ O ₅	wt%	0.170	0.178	0.146	0.119	0.073	0.166	0.207	0.110	0.136	0.115
K ₂ O	wt%	2.54	2.62	2.77	3.43	3.73	4.17	2.77	3.80	2.87	2.92
CaO	wt%	2.45	1.97	2.52	1.81	1.01	1.07	1.41	1.46	1.13	1.08
TiO ₂	wt%	0.528	0.941	0.619	0.458	0.209	0.357	0.354	0.667	0.506	0.146
MnO	wt%	0.132	0.135	0.099	0.139	0.086	0.047	0.176	0.114	0.152	0.065
T-Fe ₂ O ₃	wt%	4.06	4.75	4.53	4.00	2.11	1.96	3.77	2.87	3.20	2.04
Li	mg/kg	29.6	38.8	34.5	62.4	107	32.1	80.8	36.5	36.4	35.6
Be	mg/kg	2.1	2.2	2.1	3.8	6.0	3.2	4.8	3.4	3.2	5.2
Sc	mg/kg	8.72	9.86	9.97	10.9	6.35	4.51	8.41	10.9	6.82	4.26
V	mg/kg	41.3	45.1	35.4	41.4	12.8	16.9	22.1	31.9	32.3	11.1
Cr	mg/kg	32.3	38.9	35.4	18.8	8.27	14.9	15.6	27.4	34.8	8.49
Co	mg/kg	8.94	9.34	8.66	7.01	2.36	2.53	4.13	5.17	6.53	1.93
Ni	mg/kg	13.4	12.8	13.7	5.43	3.97	4.50	5.45	9.06	16.7	4.58
Cu	mg/kg	22.2	28.0	19.5	19.4	23.1	15.0	28.8	53.7	86.0	19.3
Zn	mg/kg	122	150	131	121	146	110	159	173	158	144
Ga	mg/kg	23.7	27.3	24.1	22.7	26.4	21.3	25.3	22.1	19.8	23.8
As	mg/kg	2.70	8.91	2.63	2.00	2.32	2.63	3.46	7.44	7.01	4.59
Rb	mg/kg	107	112	114	197	309	188	191	193	150	154
Sr	mg/kg	213	176	196	121	46.8	66.8	86.5	87.9	69.7	48.9
Y	mg/kg	22.0	35.7	25.7	53.0	67.4	32.8	60.6	69.1	33.2	84.8
Zr	mg/kg	28.3	50.6	73.6	222	135	137	173	749	111	130
Nb	mg/kg	11.9	14.9	14.7	15.1	22.5	12.3	18.3	37.1	17.1	15.9
Mo	mg/kg	0.533	0.718	0.521	0.769	0.825	0.737	1.05	17.5	1.06	1.08
Cd	mg/kg	0.228	0.205	0.220	0.214	0.413	0.265	0.248	0.713	0.339	0.512
Sn	mg/kg	4.82	5.85	3.61	9.60	15.6	5.26	11.6	20.0	9.71	5.93
Sb	mg/kg	0.598	0.431	0.241	0.675	2.47	0.718	1.11	3.39	1.52	0.611
Cs	mg/kg	3.39	4.04	3.02	10.4	14.4	5.29	11.4	7.29	6.42	5.99
Ba	mg/kg	563	465	549	264	200	406	258	320	340	244
La	mg/kg	76.7	126	50.5	34.6	23.2	63.8	41.5	105	67.8	45.4
Ce	mg/kg	159	261	97.4	63.5	61.3	136	84.5	225	146	87.2
Pr	mg/kg	17.6	28.5	11.7	8.21	6.93	16.2	10.3	26.3	16.8	12.4
Nd	mg/kg	65.4	103	43.9	31.9	27.7	61.0	38.9	99.3	62.6	48.4
Sm	mg/kg	11.6	17.8	8.17	7.37	8.02	13.4	8.92	21.8	13.2	11.9
Eu	mg/kg	1.16	1.24	1.13	0.862	0.395	0.536	0.749	0.660	0.571	0.613
Gd	mg/kg	8.58	13.2	6.45	6.98	7.61	9.70	8.32	15.3	9.74	11.4
Tb	mg/kg	1.00	1.57	0.862	1.17	1.38	1.27	1.36	2.13	1.20	1.78
Dy	mg/kg	4.85	7.76	4.69	7.66	9.32	6.29	8.81	12.0	6.14	11.2
Ho	mg/kg	0.774	1.22	0.854	1.65	2.02	1.10	1.83	2.38	1.10	2.35
Er	mg/kg	1.75	2.79	2.26	4.92	6.32	2.97	5.64	7.62	3.05	7.04
Tm	mg/kg	0.226	0.363	0.320	0.778	1.02	0.448	0.853	1.25	0.441	1.06
Yb	mg/kg	1.36	2.15	1.96	5.21	7.10	3.06	6.01	9.41	3.04	7.24
Lu	mg/kg	0.199	0.297	0.297	0.847	1.09	0.485	0.941	1.60	0.446	1.16
Hf	mg/kg	0.860	1.71	2.63	8.11	6.25	5.14	6.74	28.6	3.99	5.95
Ta	mg/kg	0.995	1.50	1.22	2.49	4.72	1.58	2.84	8.00	2.77	1.96
Hg	mg/kg	0.051	0.103	0.052	0.117	0.330	0.120	0.293	0.079	0.152	0.071
Tl	mg/kg	0.603	0.650	0.657	1.07	1.71	0.97	1.09	1.05	0.845	0.852
Pb	mg/kg	29.6	40.7	29.7	40.0	60.3	45.0	52.4	60.4	113	44.2
Bi	mg/kg	0.186	0.402	0.245	0.670	1.50	0.233	0.727	0.566	0.775	0.449
Th	mg/kg	28.4	51.8	19.5	20.3	36.7	76.8	29.3	148	41.3	28.2
U	mg/kg	3.05	5.86	3.36	11.9	11.8	8.37	9.68	26.7	7.91	8.01

Table 7 continued.

Element	Unit	Ok1	Ok2	Ok3	Ok4	Km1	Km2	Km3	Ik1	Ik2	In1
Na ₂ O	wt%	2.34	1.60	2.79	1.70	1.99	1.57	2.42	1.93	2.06	3.30
MgO	wt%	0.621	0.939	0.423	0.899	1.07	1.04	0.374	0.576	0.380	0.386
Al ₂ O ₃	wt%	13.32	11.43	12.96	11.14	11.11	11.46	12.82	12.87	12.07	13.40
P ₂ O ₅	wt%	0.140	0.177	0.149	0.218	0.151	0.148	0.103	0.338	0.216	0.146
K ₂ O	wt%	3.48	2.80	4.69	2.94	1.99	2.34	3.28	3.06	3.64	3.25
CaO	wt%	1.21	2.12	1.07	2.00	0.901	0.981	1.13	1.16	0.933	1.42
TiO ₂	wt%	2.00	0.686	0.321	2.39	0.537	0.578	0.341	0.368	0.281	0.419
MnO	wt%	0.309	0.157	0.061	0.274	0.166	0.165	0.057	0.329	0.065	0.100
T-Fe ₂ O ₃	wt%	4.32	3.86	2.14	5.32	3.57	3.81	2.32	3.25	2.11	2.17
Li	mg/kg	25.9	29.3	20.4	25.7	37.5	34.8	27.6	22.5	19.8	18.4
Be	mg/kg	2.6	1.9	3.0	2.0	1.7	1.8	2.5	3.1	3.8	3.1
Sc	mg/kg	9.07	7.87	3.78	10.0	6.15	7.47	4.94	7.26	6.30	6.04
V	mg/kg	42.5	41.4	18.4	44.6	45.4	48.6	19.9	28.0	25.1	21.4
Cr	mg/kg	30.4	35.8	23.9	83.3	59.1	52.9	36.1	42.1	33.1	33.1
Co	mg/kg	6.54	8.46	3.11	9.41	9.77	8.62	3.67	6.60	3.83	3.47
Ni	mg/kg	9.01	17.2	5.21	13.6	22.4	15.1	6.72	12.7	9.47	7.99
Cu	mg/kg	25.8	28.7	55.0	43.7	60.0	42.7	14.4	74.5	127	44.8
Zn	mg/kg	181	173	175	424	237	194	133	310	348	201
Ga	mg/kg	19.8	13.6	16.9	14.9	13.1	14.7	17.6	17.8	16.4	17.6
As	mg/kg	6.08	11.46	2.60	4.80	7.99	5.72	2.67	17.11	8.25	2.06
Rb	mg/kg	168	113	210	119	84.5	105	154	138	171	139
Sr	mg/kg	90.1	125	89.8	113	91.8	89.1	97.8	98.9	75.0	109
Y	mg/kg	46.8	20.7	25.7	31.5	16.8	21.6	23.9	32.7	33.0	23.9
Zr	mg/kg	224	59.9	135	92.7	56.0	73.2	69.8	69.5	78.9	101
Nb	mg/kg	36.7	11.5	12.2	37.0	9.77	12.6	14.0	12.6	12.2	14.3
Mo	mg/kg	1.29	0.871	0.451	1.20	0.876	1.03	0.427	1.19	0.966	0.839
Cd	mg/kg	0.301	0.448	0.251	0.957	0.468	0.343	0.507	0.818	7.99	0.319
Sn	mg/kg	13.0	7.98	5.35	10.2	7.43	4.45	4.94	9.00	8.55	4.52
Sb	mg/kg	1.00	0.846	0.542	1.12	1.10	0.945	0.583	0.772	0.662	0.494
Cs	mg/kg	5.02	5.33	4.26	4.91	6.60	7.61	7.79	5.53	5.06	4.36
Ba	mg/kg	452	530	689	514	387	391	543	485	476	499
La	mg/kg	39.6	19.2	16.3	34.9	20.8	23.6	30.6	27.8	20.1	19.6
Ce	mg/kg	122	39.8	35.3	58.4	39.3	45.1	59.1	56.5	39.4	35.6
Pr	mg/kg	9.88	4.74	4.00	7.67	4.83	5.43	6.84	6.58	5.05	4.62
Nd	mg/kg	37.3	18.2	15.3	26.9	18.2	20.8	24.8	24.2	19.8	17.4
Sm	mg/kg	8.27	3.80	3.55	5.22	3.54	4.21	4.83	5.08	4.58	3.66
Eu	mg/kg	0.671	0.750	0.540	0.868	0.663	0.690	0.693	0.741	0.565	0.634
Gd	mg/kg	7.58	3.57	3.27	4.87	3.10	3.81	4.21	4.77	4.68	3.46
Tb	mg/kg	1.14	0.528	0.547	0.766	0.468	0.570	0.624	0.749	0.787	0.564
Dy	mg/kg	6.97	3.27	3.59	4.72	2.69	3.39	3.62	4.77	5.08	3.49
Ho	mg/kg	1.46	0.651	0.777	0.970	0.541	0.689	0.738	0.977	1.03	0.746
Er	mg/kg	4.44	1.95	2.36	2.87	1.53	1.99	2.21	2.89	2.92	2.19
Tm	mg/kg	0.699	0.307	0.367	0.430	0.234	0.293	0.317	0.438	0.444	0.335
Yb	mg/kg	4.96	1.99	2.57	2.81	1.54	2.01	2.15	3.04	2.84	2.33
Lu	mg/kg	0.775	0.303	0.412	0.423	0.228	0.300	0.341	0.473	0.437	0.374
Hf	mg/kg	9.00	2.04	5.08	3.17	1.69	2.25	2.51	2.55	3.50	3.86
Ta	mg/kg	3.21	1.23	1.26	1.79	0.959	1.16	1.25	1.24	1.38	1.32
Hg	mg/kg	0.064	0.037	0.095	0.072	0.144	0.077	0.050	0.115	0.084	0.066
Tl	mg/kg	1.04	0.752	1.10	0.720	0.536	0.597	0.898	0.908	1.22	0.819
Pb	mg/kg	89.4	36.4	47.2	60.1	55.4	41.6	34.7	47.0	41.8	35.6
Bi	mg/kg	0.618	0.354	0.433	0.647	0.496	0.509	0.394	1.09	2.50	0.560
Th	mg/kg	24.8	8.59	19.8	14.4	8.36	9.20	12.0	13.1	10.9	12.2
U	mg/kg	6.79	2.28	4.24	5.19	2.25	3.05	2.87	3.37	3.64	3.48

Table 7 continued.

Element	Unit	Mk1	Os1	Os2	Ha1	Om1	Om2	Om3	Sd1	Sd2	Sd3
Na ₂ O	wt%	3.32	2.80	3.98	3.79	4.34	2.76	2.49	2.91	3.79	3.08
MgO	wt%	0.685	1.13	0.508	0.379	0.220	0.431	1.35	2.07	0.673	1.78
Al ₂ O ₃	wt%	14.76	17.20	16.87	14.49	15.01	12.84	12.12	13.71	14.41	14.06
P ₂ O ₅	wt%	0.423	0.298	0.088	0.105	0.045	0.068	0.289	0.177	0.169	0.235
K ₂ O	wt%	3.04	2.39	3.41	2.94	3.66	3.73	2.80	1.98	2.37	2.25
CaO	wt%	1.83	2.51	2.14	1.87	0.823	0.893	2.87	3.52	2.22	2.93
TiO ₂	wt%	0.295	0.670	0.346	0.381	0.153	0.239	0.345	1.02	0.312	0.756
MnO	wt%	0.074	0.189	0.147	0.119	0.066	0.049	0.098	0.182	0.096	0.118
T-Fe ₂ O ₃	wt%	3.38	5.99	3.21	3.27	1.91	2.33	3.70	5.75	3.01	4.72
Li	mg/kg	37.1	42.8	32.5	16.0	26.7	27.7	29.4	26.8	23.6	23.5
Be	mg/kg	3.6	2.9	3.1	2.8	4.5	2.8	2.5	2.2	3.1	2.4
Sc	mg/kg	6.34	13.5	5.74	10.6	5.56	5.23	7.02	12.9	5.33	10.8
V	mg/kg	23.8	37.2	20.8	12.3	20.6	28.3	37.8	80.7	23.8	60.7
Cr	mg/kg	33.7	15.1	8.67	12.8	7.15	14.8	56.5	78.3	21.1	66.7
Co	mg/kg	4.84	11.9	4.01	3.42	2.35	4.11	7.25	15.7	5.30	10.6
Ni	mg/kg	10.8	5.94	3.65	4.97	3.55	7.50	35.1	24.8	6.73	17.2
Cu	mg/kg	97.4	33.5	11.9	20.8	7.3	14.0	70.2	25.6	19.4	40.2
Zn	mg/kg	427	276	122	161	100	86.6	821	137	139	138
Ga	mg/kg	18.5	23.1	23.6	20.3	22.3	16.9	16.5	19.4	21.8	18.5
As	mg/kg	4.35	3.69	2.65	2.55	2.49	5.25	5.34	3.91	2.27	2.57
Rb	mg/kg	154	125	140	109	218	187	137	93.5	102	97.8
Sr	mg/kg	132	165	231	142	58.6	71.5	140	223	180	216
Y	mg/kg	30.3	40.4	29.5	35.3	58.0	39.6	37.7	22.8	25.6	20.8
Zr	mg/kg	131	50.2	34.7	91.5	143	132	87.2	61.1	59.5	72.0
Nb	mg/kg	10.4	16.2	13.6	10.5	15.3	9.81	19.2	12.7	10.4	11.9
Mo	mg/kg	2.18	0.415	0.396	0.567	0.530	0.422	1.72	0.993	0.462	0.791
Cd	mg/kg	0.410	0.547	0.238	0.319	0.330	0.346	1.38	0.253	0.279	0.284
Sn	mg/kg	8.27	5.08	3.50	4.01	6.16	5.58	8.38	5.86	4.62	4.15
Sb	mg/kg	1.18	0.472	0.282	0.381	0.480	0.421	2.124	0.404	0.372	0.787
Cs	mg/kg	7.61	4.39	3.68	2.80	4.68	5.58	4.80	4.64	3.97	5.26
Ba	mg/kg	349	361	518	728	216	345	337	423	444	447
La	mg/kg	22.6	33.4	45.1	26.7	17.8	22.5	18.7	57.3	66.1	26.7
Ce	mg/kg	52.7	63.3	84.7	58.0	35.9	34.2	35.9	118	132	54.3
Pr	mg/kg	5.11	8.61	10.2	6.74	5.11	5.66	4.75	13.5	15.5	6.25
Nd	mg/kg	18.8	33.8	37.1	26.4	20.4	22.2	18.4	49.3	57.6	23.5
Sm	mg/kg	4.12	7.66	7.06	6.09	5.85	5.09	4.42	7.47	11.68	4.58
Eu	mg/kg	0.702	1.10	0.966	1.00	0.476	0.553	0.647	0.874	0.926	0.877
Gd	mg/kg	3.96	7.19	5.79	5.91	6.30	4.86	4.86	5.53	8.53	3.94
Tb	mg/kg	0.633	1.05	0.820	0.922	1.16	0.750	0.871	0.685	1.03	0.565
Dy	mg/kg	4.12	6.23	4.71	5.74	8.08	4.75	5.88	3.91	4.81	3.41
Ho	mg/kg	0.902	1.28	0.927	1.19	1.75	1.05	1.26	0.751	0.827	0.681
Er	mg/kg	2.78	3.59	2.57	3.34	5.54	3.20	3.83	2.15	2.15	1.93
Tm	mg/kg	0.448	0.529	0.381	0.494	0.894	0.508	0.616	0.310	0.301	0.295
Yb	mg/kg	3.19	3.53	2.48	3.35	6.31	3.53	4.22	2.10	1.95	2.05
Lu	mg/kg	0.505	0.523	0.354	0.498	0.995	0.585	0.619	0.309	0.295	0.299
Hf	mg/kg	4.78	1.93	1.42	3.52	6.62	5.17	3.20	1.95	2.26	2.30
Ta	mg/kg	1.45	1.84	1.57	0.956	2.25	1.49	1.27	1.02	1.18	1.03
Hg	mg/kg	0.214	0.092	0.034	0.047	0.032	0.033	0.103	0.060	0.060	0.082
Tl	mg/kg	0.894	0.737	0.750	0.596	1.18	1.05	0.857	0.538	0.579	0.560
Pb	mg/kg	65.1	33.8	32.9	33.6	43.7	34.9	88.2	29.3	31.9	26.1
Bi	mg/kg	0.831	0.630	0.466	0.305	0.775	0.630	1.02	0.439	0.291	0.360
Th	mg/kg	17.7	14.2	21.6	25.2	16.0	37.1	18.8	30.3	24.1	10.8
U	mg/kg	6.20	3.70	2.91	3.38	6.09	6.33	4.96	2.50	3.42	2.57

Table 7 continued.

Element	Unit	Sd4	Sd5	Sd6	Sd7	Sd8	Aw1	Aw2	Aw3	Aw4	Aw5
Na ₂ O	wt%	3.46	4.65	3.77	3.09	2.72	2.88	3.34	3.49	1.84	2.19
MgO	wt%	0.992	1.22	0.835	1.77	5.93	1.42	0.877	0.727	0.562	0.488
Al ₂ O ₃	wt%	14.04	16.29	16.19	16.99	12.99	15.83	14.61	14.34	12.54	11.19
P ₂ O ₅	wt%	0.136	0.101	0.090	0.124	0.102	0.231	0.103	0.086	0.104	0.118
K ₂ O	wt%	2.64	2.26	2.62	2.35	1.20	2.41	2.68	2.54	2.69	2.73
CaO	wt%	2.34	2.28	2.11	3.16	4.18	1.48	2.27	1.74	0.689	1.02
TiO ₂	wt%	0.765	0.318	0.281	0.554	1.83	0.732	0.422	0.415	0.497	0.763
MnO	wt%	0.224	0.095	0.157	0.177	0.280	0.119	0.102	0.090	0.066	0.098
T-Fe ₂ O ₃	wt%	3.91	3.09	3.34	5.67	10.66	5.29	3.81	3.25	3.55	2.66
Li	mg/kg	20.9	35.6	35.7	33.8	29.5	37.7	23.6	23.7	31.7	23.5
Be	mg/kg	2.4	3.7	3.5	3.1	2.1	2.0	1.8	1.9	1.7	1.4
Sc	mg/kg	7.92	6.86	7.57	13.5	25.4	12.5	7.96	6.76	8.39	6.92
V	mg/kg	39.0	43.6	34.6	63.8	190	53.4	25.7	32.8	42.2	36.0
Cr	mg/kg	30.2	53.5	36.4	49.4	198	39.5	20.2	27.1	23.3	27.5
Co	mg/kg	6.73	34.0	7.71	13.1	31.7	9.92	6.37	6.35	5.78	5.76
Ni	mg/kg	11.3	16.5	16.7	16.6	46.4	12.9	7.76	10.5	8.73	7.49
Cu	mg/kg	26.8	28.2	20.8	28.8	34.2	34.5	16.6	13.8	22.3	11.8
Zn	mg/kg	130	121	144	132	130	167	95.6	89.8	89.1	68.6
Ga	mg/kg	20.5	34.1	22.8	23.7	18.9	21.5	18.2	17.2	15.9	12.5
As	mg/kg	3.91	3.24	4.05	4.17	2.44	8.60	2.77	2.11	7.74	3.32
Rb	mg/kg	98.9	105	130	129	63.8	108	97.5	97.2	115	103
Sr	mg/kg	184	134	109	214	200	139	195	188	96.0	126
Y	mg/kg	26.9	55.0	34.0	30.8	27.0	31.4	19.3	16.1	20.7	15.8
Zr	mg/kg	74.7	182	75.8	110	155	63.3	41.1	40.9	87.8	60.8
Nb	mg/kg	16.4	11.2	14.2	14.1	16.1	14.7	10.9	9.38	10.7	12.6
Mo	mg/kg	1.19	0.459	2.93	0.824	0.523	0.975	0.405	0.395	0.713	1.10
Cd	mg/kg	0.142	0.348	0.619	0.295	0.191	0.168	0.102	0.099	0.177	0.156
Sn	mg/kg	4.02	4.25	5.48	4.89	3.29	4.50	9.37	10.5	4.50	2.96
Sb	mg/kg	0.651	0.650	0.517	0.483	0.264	0.818	0.329	0.481	0.916	0.510
Cs	mg/kg	3.79	4.69	5.78	6.58	3.65	5.51	2.82	2.88	6.81	3.41
Ba	mg/kg	548	359	358	472	211	462	583	542	509	638
La	mg/kg	63.2	215	23.6	47.1	33.4	45.1	25.5	26.8	24.5	18.3
Ce	mg/kg	129	466	55.4	106	75.9	88.8	47.0	51.2	49.5	34.4
Pr	mg/kg	14.4	53.5	6.91	11.4	8.96	10.5	5.61	5.64	5.79	4.01
Nd	mg/kg	52.3	198	27.3	41.3	34.8	38.3	20.4	20.0	21.1	14.6
Sm	mg/kg	9.78	43.7	7.05	8.23	7.80	7.19	3.85	3.74	4.10	2.83
Eu	mg/kg	0.978	0.807	0.653	0.899	0.825	1.18	0.901	0.768	0.714	0.619
Gd	mg/kg	7.60	30.7	6.13	6.92	6.05	6.16	3.45	3.16	3.55	2.57
Tb	mg/kg	0.950	3.42	0.935	0.978	0.789	0.899	0.496	0.450	0.544	0.393
Dy	mg/kg	4.86	14.6	5.53	5.32	4.46	5.36	3.09	2.60	3.40	2.45
Ho	mg/kg	0.886	2.08	1.10	1.01	0.887	1.03	0.624	0.519	0.707	0.522
Er	mg/kg	2.46	4.49	3.07	2.85	2.67	2.86	1.79	1.45	2.04	1.50
Tm	mg/kg	0.351	0.566	0.473	0.410	0.453	0.419	0.267	0.217	0.311	0.227
Yb	mg/kg	2.38	3.55	3.21	2.82	3.58	2.79	1.77	1.44	2.10	1.55
Lu	mg/kg	0.377	0.522	0.493	0.424	0.566	0.414	0.268	0.216	0.310	0.242
Hf	mg/kg	2.68	6.36	2.78	3.33	5.07	2.07	1.53	1.52	2.58	1.94
Ta	mg/kg	1.31	1.19	1.60	1.57	1.10	1.26	0.988	0.908	0.910	0.994
Hg	mg/kg	0.060	0.028	0.061	0.045	0.032	0.119	0.026	0.032	0.057	0.061
Tl	mg/kg	0.535	0.563	0.783	0.714	0.347	0.633	0.534	0.519	0.672	0.588
Pb	mg/kg	28.6	31.9	34.6	32.8	45.9	34.8	38.0	35.7	33.9	59.5
Bi	mg/kg	0.305	0.174	0.429	0.352	0.180	0.383	0.117	0.146	0.279	0.174
Th	mg/kg	19.1	133	17.4	25.6	20.6	17.1	8.73	9.64	9.61	7.41
U	mg/kg	2.99	8.27	3.27	4.59	3.61	2.56	1.66	1.80	2.39	1.75

Table 7 continued.

Element	Unit	Aw6	Aw7	Aw8	Aw9	Aw10	Aw11	Aw12	Aw13	Aw14	Aw15
Na ₂ O	wt%	2.10	1.97	1.67	1.23	1.98	2.06	2.12	2.68	2.12	1.98
MgO	wt%	0.537	0.507	0.595	0.523	0.509	0.688	0.725	0.765	0.673	0.556
Al ₂ O ₃	wt%	10.59	9.76	11.78	7.13	9.66	11.59	12.92	11.84	11.20	10.72
P ₂ O ₅	wt%	0.127	0.098	0.171	0.128	0.094	0.110	0.067	0.074	0.098	0.127
K ₂ O	wt%	2.47	2.44	2.38	2.02	2.35	2.58	2.51	2.39	2.31	2.64
CaO	wt%	0.695	0.581	0.493	0.590	0.475	0.524	0.465	1.88	1.10	0.781
TiO ₂	wt%	0.353	0.367	0.402	0.757	0.367	0.370	0.459	0.420	0.443	0.391
MnO	wt%	0.049	0.039	0.080	0.062	0.032	0.061	0.039	0.072	0.074	0.065
T-Fe ₂ O ₃	wt%	2.35	2.07	3.04	2.21	2.16	2.88	3.47	3.65	2.69	2.64
Li	mg/kg	29.7	30.8	37.5	27.7	31.6	36.8	38.8	26.4	27.9	32.4
Be	mg/kg	1.3	1.2	1.6	0.91	1.2	1.5	1.7	1.5	1.4	1.4
Sc	mg/kg	5.64	4.97	7.05	5.10	4.69	5.93	7.82	10.6	7.03	5.99
V	mg/kg	32.3	30.1	38.8	37.9	30.0	34.5	50.5	35.8	39.0	38.5
Cr	mg/kg	24.1	21.0	28.9	71.9	37.9	24.7	26.7	18.2	36.8	28.7
Co	mg/kg	4.15	4.06	8.03	4.32	4.00	5.78	5.33	5.50	6.15	5.12
Ni	mg/kg	8.69	8.44	15.4	33.2	15.4	11.2	11.3	6.58	14.3	10.1
Cu	mg/kg	14.6	13.7	33.4	80.1	37.6	34.8	16.5	10.7	13.1	18.8
Zn	mg/kg	86.4	72.3	125	57.1	88.1	109	79.8	84.8	75.7	106
Ga	mg/kg	11.6	11.4	14.7	8.7	10.5	12.9	15.5	15.0	13.0	12.7
As	mg/kg	4.38	3.65	8.33	3.64	4.11	6.41	12.1	2.90	3.10	4.71
Rb	mg/kg	96.1	93.3	108	74.9	90.2	104	109	91.4	88.2	104
Sr	mg/kg	122	111	90.3	84.9	107	106	108	166	122	120
Y	mg/kg	13.7	13.6	22.0	11.9	13.2	16.7	18.6	20.5	15.6	15.7
Zr	mg/kg	66.4	66.4	91.6	71.4	69.8	78.2	99.8	50.0	60.8	72.7
Nb	mg/kg	6.97	7.09	10.4	10.1	7.01	8.12	10.2	8.74	7.77	8.69
Mo	mg/kg	0.375	0.266	0.744	0.414	0.371	0.730	0.780	0.552	0.587	0.660
Cd	mg/kg	0.146	0.114	0.253	0.181	0.167	0.165	0.126	0.142	0.150	0.167
Sn	mg/kg	6.03	2.43	3.69	27.5	31.1	8.45	3.39	3.42	2.24	3.38
Sb	mg/kg	1.22	0.963	1.40	1.48	1.10	1.19	1.41	0.525	0.789	0.962
Cs	mg/kg	3.78	3.72	6.51	2.83	3.51	5.14	6.98	3.00	3.60	4.30
Ba	mg/kg	559	532	559	464	523	504	482	499	521	598
La	mg/kg	16.6	26.3	23.0	25.8	18.3	19.4	21.8	27.2	16.0	21.4
Ce	mg/kg	31.9	50.1	45.9	49.3	35.5	39.0	45.6	53.2	32.4	38.7
Pr	mg/kg	3.74	5.49	5.54	5.25	4.01	4.46	5.18	6.05	3.72	4.56
Nd	mg/kg	13.2	18.9	20.8	18.1	14.3	16.4	19.1	22.1	13.6	16.1
Sm	mg/kg	2.59	3.27	4.24	2.81	2.72	3.16	3.73	4.19	2.83	2.97
Eu	mg/kg	0.560	0.581	0.791	0.454	0.543	0.651	0.673	0.777	0.656	0.554
Gd	mg/kg	2.23	2.69	3.88	2.27	2.20	2.72	3.26	3.69	2.46	2.45
Tb	mg/kg	0.341	0.364	0.556	0.316	0.347	0.422	0.491	0.551	0.378	0.381
Dy	mg/kg	2.18	2.17	3.57	1.91	2.13	2.59	3.04	3.33	2.48	2.46
Ho	mg/kg	0.452	0.462	0.724	0.404	0.457	0.543	0.628	0.672	0.507	0.524
Er	mg/kg	1.38	1.34	2.20	1.23	1.36	1.67	1.91	1.97	1.57	1.57
Tm	mg/kg	0.202	0.203	0.312	0.189	0.205	0.251	0.279	0.294	0.227	0.235
Yb	mg/kg	1.45	1.42	2.12	1.33	1.38	1.65	1.90	1.93	1.50	1.70
Lu	mg/kg	0.217	0.216	0.309	0.210	0.220	0.259	0.295	0.290	0.223	0.251
Hf	mg/kg	1.96	1.94	2.63	2.17	2.01	2.22	2.87	1.74	1.84	2.14
Ta	mg/kg	0.636	0.634	0.877	0.756	0.631	0.731	0.927	0.777	0.679	0.729
Hg	mg/kg	0.096	0.080	0.078	0.356	0.078	0.071	0.049	0.042	0.061	0.085
Tl	mg/kg	0.562	0.565	0.647	0.466	0.546	0.604	0.621	0.533	0.510	0.605
Pb	mg/kg	40.6	39.1	27.8	453	102	45.2	25.9	18.6	20.1	44.9
Bi	mg/kg	0.173	0.141	0.453	0.311	0.145	0.290	0.484	0.143	0.163	0.169
Th	mg/kg	6.95	8.71	9.86	6.93	7.22	8.27	9.80	10.6	8.74	8.26
U	mg/kg	1.73	1.67	2.51	1.69	1.66	2.08	2.22	1.78	1.75	1.85

Table 7 continued.

Element	Unit	Aw16	Aw17	Aw18	Aw19	Aw20	Aw21	Aw22	Aw23
Na ₂ O	wt%	3.36	3.05	3.12	2.68	2.75	2.59	2.61	2.52
MgO	wt%	0.922	0.998	1.05	2.76	1.11	1.57	1.21	0.782
Al ₂ O ₃	wt%	14.83	14.88	14.34	14.05	14.41	12.54	14.58	12.75
P ₂ O ₅	wt%	0.094	0.155	0.089	0.189	0.099	0.086	0.068	0.056
K ₂ O	wt%	2.54	2.46	2.36	1.38	2.16	2.09	2.41	2.53
CaO	wt%	2.22	2.32	2.88	5.18	2.75	3.17	2.88	1.87
TiO ₂	wt%	0.415	0.872	0.691	2.08	0.593	1.41	0.639	2.00
MnO	wt%	0.163	0.134	0.114	0.236	0.099	0.167	0.140	0.160
T-Fe ₂ O ₃	wt%	4.00	4.98	4.33	8.89	4.63	5.41	5.10	4.67
Li	mg/kg	27.4	24.8	18.2	13.7	21.3	14.0	14.8	20.1
Be	mg/kg	1.9	1.8	1.7	1.3	1.5	1.5	2.0	1.6
Sc	mg/kg	10.4	12.3	12.9	32.2	13.0	19.1	19.6	9.91
V	mg/kg	30.2	38.2	38.5	85.0	46.4	66.2	57.0	46.1
Cr	mg/kg	14.1	18.9	16.3	27.7	19.5	26.7	16.6	19.5
Co	mg/kg	6.39	7.50	7.02	16.6	9.08	10.3	8.54	6.62
Ni	mg/kg	3.67	5.87	2.98	4.64	3.83	4.27	3.55	5.34
Cu	mg/kg	8.58	12.6	7.52	8.58	9.43	7.30	6.11	9.93
Zn	mg/kg	92.1	114	86.3	112	86.4	84.4	78.3	77.9
Ga	mg/kg	18.9	20.5	18.0	19.5	17.1	16.0	17.3	15.2
As	mg/kg	3.21	2.83	1.11	1.35	3.80	2.87	1.67	1.70
Rb	mg/kg	103	99.0	89.7	45.1	80.6	73.2	85.8	90.6
Sr	mg/kg	194	196	209	236	206	178	171	144
Y	mg/kg	25.8	30.8	28.7	50.0	21.4	31.5	37.0	19.0
Zr	mg/kg	51.7	45.8	29.9	40.3	32.2	61.8	38.7	69.4
Nb	mg/kg	10.4	14.9	12.8	23.3	10.0	15.2	10.9	24.3
Mo	mg/kg	0.459	0.605	0.306	0.202	0.369	0.341	0.574	0.352
Cd	mg/kg	0.157	0.178	0.086	0.134	0.093	0.132	0.115	0.082
Sn	mg/kg	2.58	2.54	1.80	1.40	1.63	1.87	2.52	2.53
Sb	mg/kg	0.394	0.379	0.178	0.113	0.234	0.238	0.164	0.301
Cs	mg/kg	3.39	3.47	2.30	1.25	2.36	1.99	2.10	2.77
Ba	mg/kg	539	547	521	371	518	494	558	554
La	mg/kg	32.2	56.7	33.5	46.6	24.6	43.0	27.1	37.1
Ce	mg/kg	54.2	108	62.7	96.2	47.8	87.0	60.3	69.8
Pr	mg/kg	6.91	11.8	7.29	11.4	5.54	9.33	7.14	7.56
Nd	mg/kg	25.4	41.3	26.6	44.3	20.6	33.7	28.4	26.5
Sm	mg/kg	4.92	7.11	5.08	9.13	4.04	6.09	6.31	4.61
Eu	mg/kg	0.960	1.07	0.989	1.36	0.926	0.934	0.919	0.850
Gd	mg/kg	4.33	6.10	4.67	8.70	3.71	5.33	6.02	3.69
Tb	mg/kg	0.646	0.859	0.715	1.30	0.550	0.804	0.921	0.514
Dy	mg/kg	3.99	5.17	4.64	8.25	3.43	5.00	5.98	3.20
Ho	mg/kg	0.775	0.991	0.951	1.66	0.712	1.03	1.22	0.650
Er	mg/kg	2.34	2.90	2.84	4.98	2.09	3.14	3.73	1.95
Tm	mg/kg	0.326	0.397	0.406	0.682	0.295	0.454	0.528	0.290
Yb	mg/kg	2.26	2.68	2.64	4.53	2.03	3.15	3.65	1.97
Lu	mg/kg	0.332	0.384	0.409	0.644	0.306	0.485	0.529	0.318
Hf	mg/kg	2.05	1.70	1.24	1.93	1.24	2.58	1.69	2.51
Ta	mg/kg	1.02	1.11	1.06	1.29	0.830	0.970	0.999	1.66
Hg	mg/kg	0.055	0.052	0.027	0.010	0.029	0.024	0.017	0.028
Tl	mg/kg	0.557	0.535	0.480	0.239	0.446	0.397	0.461	0.510
Pb	mg/kg	23.3	24.9	18.1	12.0	18.8	16.7	27.3	24.1
Bi	mg/kg	0.213	0.164	0.073	0.062	0.109	0.129	0.136	0.121
Th	mg/kg	10.2	17.3	9.72	10.1	7.07	10.2	21.6	9.79
U	mg/kg	2.49	2.24	1.55	1.08	1.10	1.64	2.44	1.70

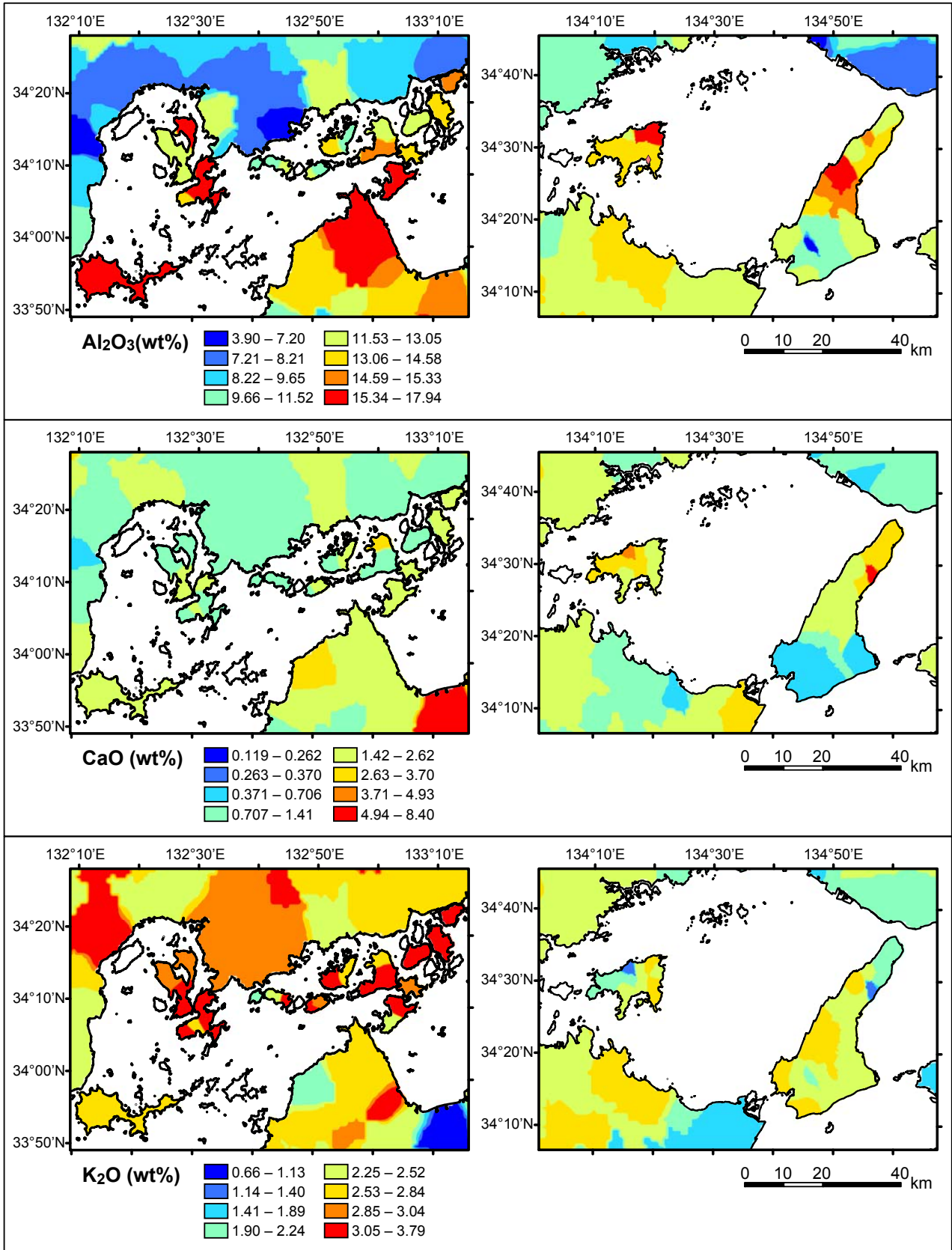


Fig. 6a Spatial distributions of elemental concentrations in the Seto Inland Sea region for Al_2O_3 , CaO , K_2O , TiO_2 , $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$, Cr , Cu , Zn , Cs , La , Yb , and Pb .

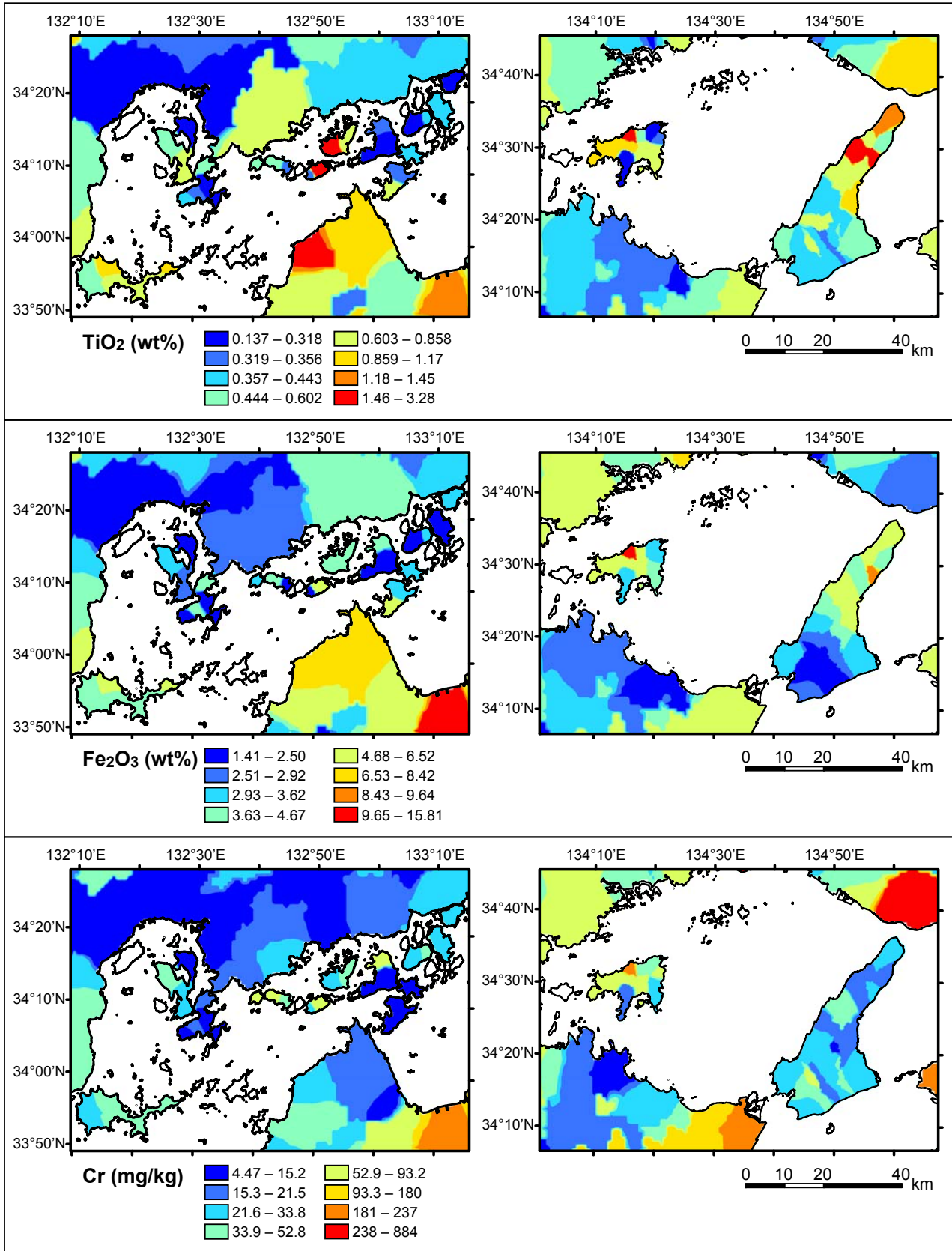


Fig. 6b Spatial distributions of elemental concentrations in the Seto Inland Sea region for Al_2O_3 , CaO , K_2O , TiO_2 , T- Fe_2O_3 , Cr, Cu, Zn, Cs, La, Yb, and Pb.

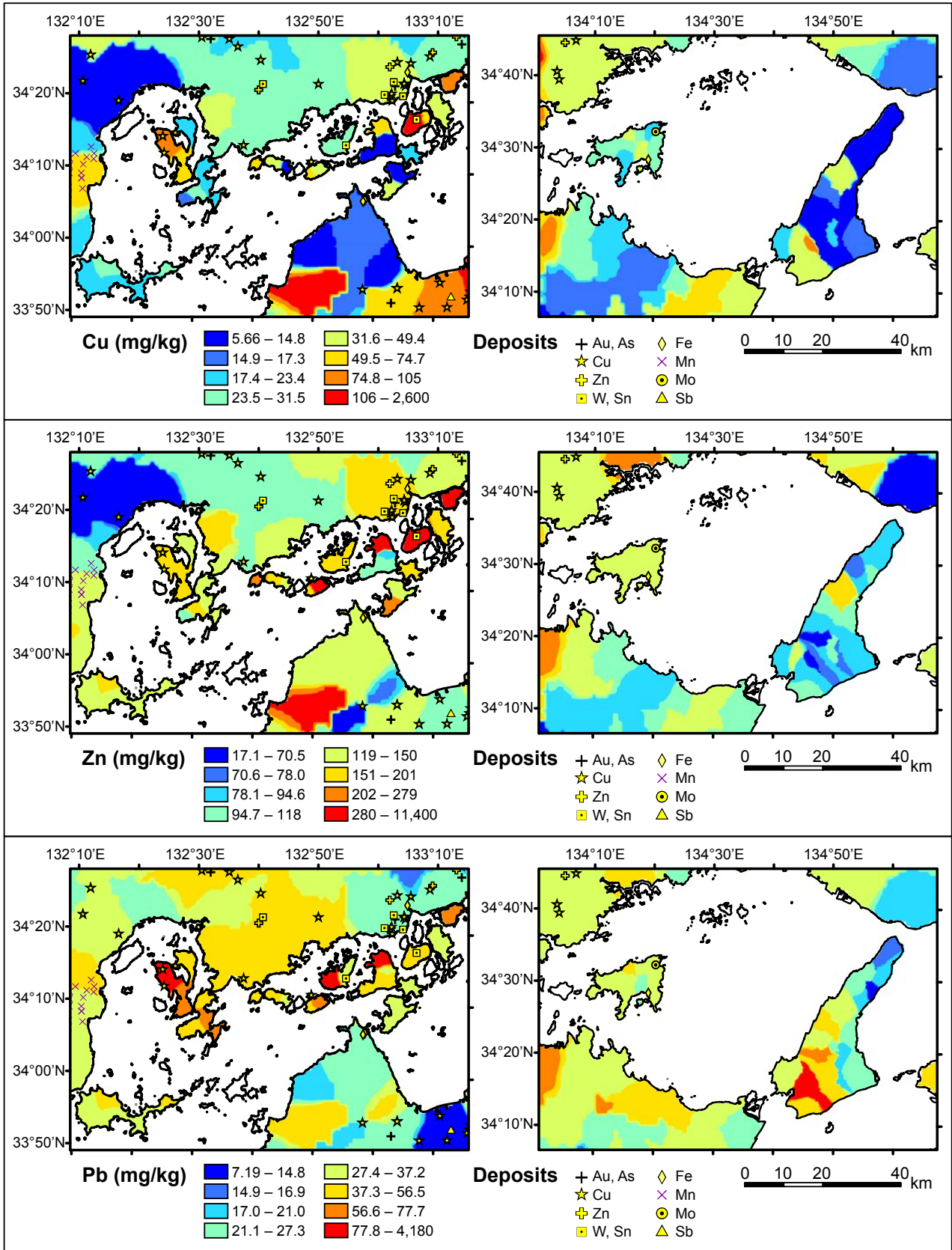


Fig. 6c Spatial distributions of elemental concentrations in the Seto Inland Sea region for Al_2O_3 , CaO , K_2O , TiO_2 , $T-Fe_2O_3$, Cr , Cu , Zn , Cs , La , Yb , and Pb .

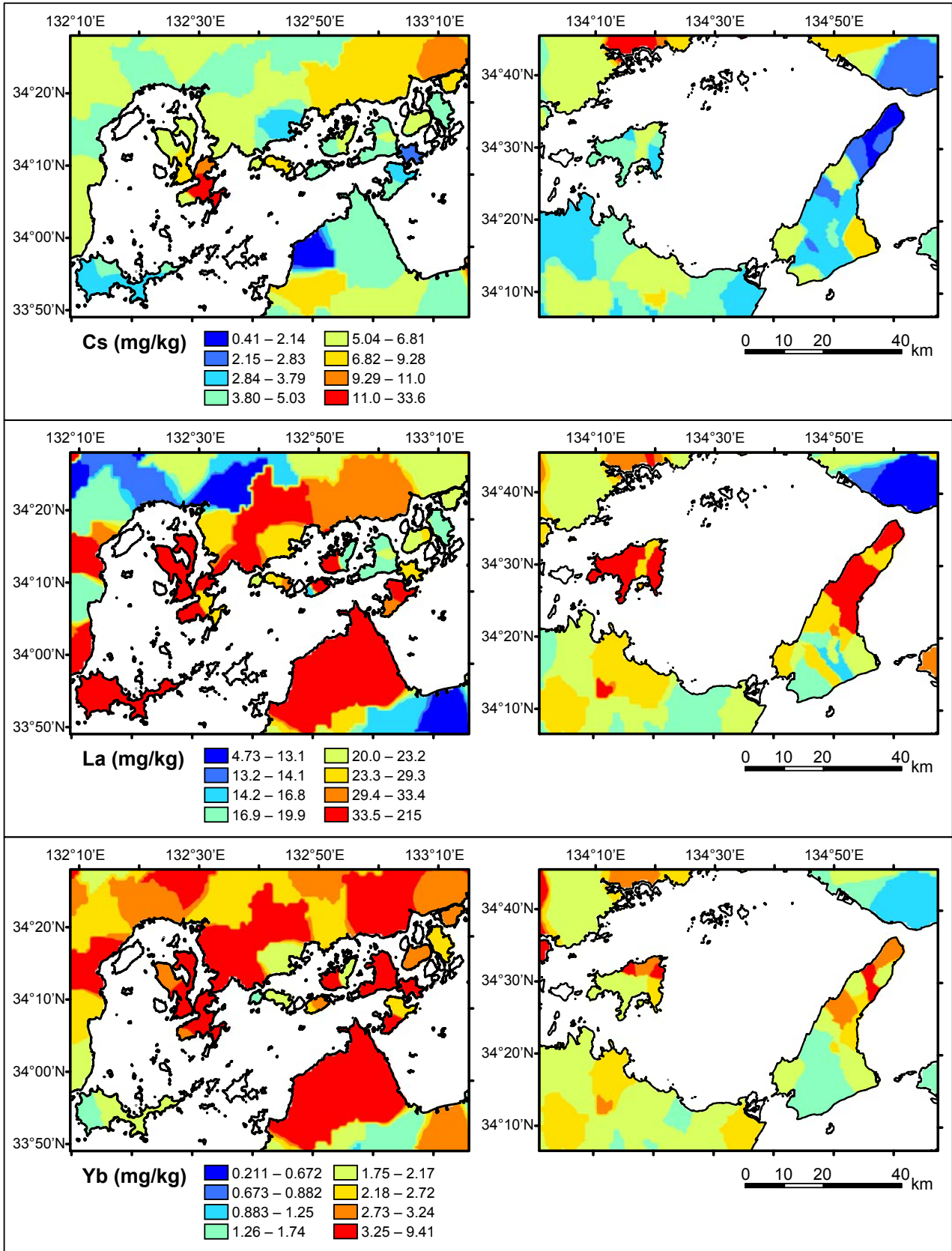


Fig. 6d Spatial distributions of elemental concentrations in the Seto Inland Sea region for Al_2O_3 , CaO , K_2O , TiO_2 , $T-Fe_2O_3$, Cr , Cu , Zn , Cs , La , Yb , and Pb .

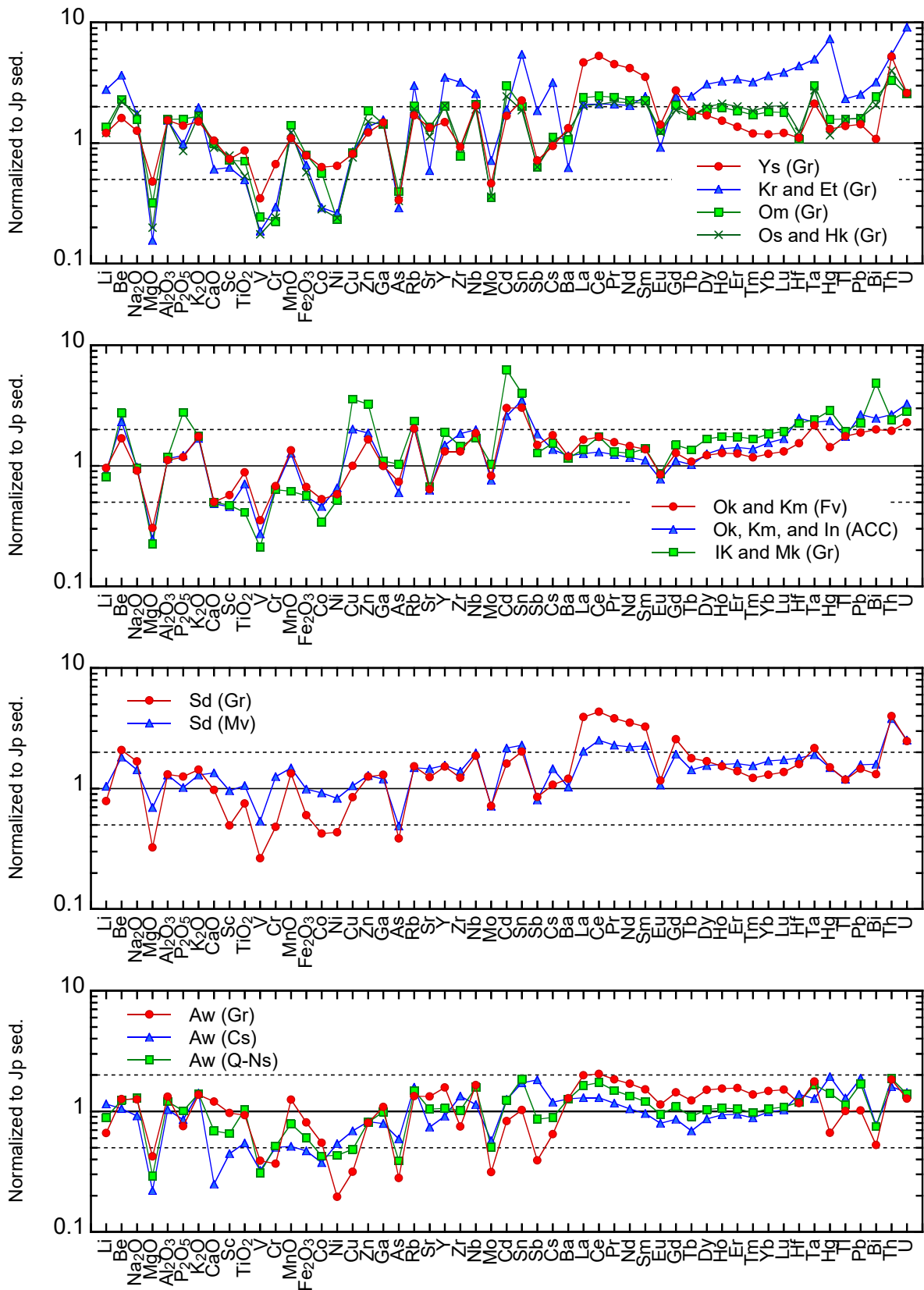


Fig. 7 Chemical compositions of stream sediments, classified with the parent lithology, normalized to the median concentrations of Japanese stream sediments, which is expressed as "Jp sed." (Imai *et al.*, 2004). The abbreviations Gr, ACC, Fv, Mv, Cs, and N-Qs indicate granitic rocks, sedimentary rocks of accretionary complexes, felsic and mafic volcanic rocks, Cretaceous sedimentary rocks (Izumi Group), and Neogene sediments, respectively.

mines (Fig. 6(c)) (e.g., Matsuura *et al.*, 2002). Although it is not shown in the figure, the highest Mo concentration (2.93 mg/kg) in sample Sd06 was likely caused by a Mo deposit located near the sampling site. However, the elevated concentrations of Cu, Zn, Mo, Cd, Sb, Hg, and Pb in stream sediments of Omishima Island (Om3) and Mukaishima Island (Mk1) are not fully explained by the metalliferous deposits. In Awajishima Island, high enrichments of Sn and Pb are found in the western part (AW09 and 10). Such spatial distributions were not recognized in the Shikoku Island (Fig. 6(c)). In addition, there are not any major mineral deposits in Awajishima Island. These samples may be polluted by human activity because elevated concentrations of metallic elements in Om3, Mk1, Aw09, and Aw10 are higher than their median values of stream sediments collected from urbanized areas such as Osaka City and Nagoya City (Ohta *et al.*, 2005).

4.6 Abundance patterns of elements in stream sediments normalized to Japanese stream sediments

Fig. 7 displays the median elemental concentrations of stream sediments normalized to the median concentrations of Japanese stream sediments (Imai *et al.*, 2004). Stream sediment samples were classified based on the dominant lithology in the watershed. Samples Kr3, Et1, Om3, and Sd5 were collected from irrigation channels that were covered with a small amount of sand. These samples were extremely enriched in Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn, Zr, Hf, REEs, Th, and U (Table 7) because heavy minerals and contaminated materials, which have a greater specific gravity, are concentrated in an unhampered channel during transport under a swift current. Therefore, these samples were not used for normalization and comparison.

Stream sediments derived from granitic rocks were enriched in Sn, light REEs, Th, and U, and depleted in MgO, CaO, Sc, TiO₂, V, Fe₂O₃, Cr, Co, Ni and Cu compared to Japanese stream sediments (see samples with the abbreviation Gr in Fig. 7). Stream sediments in Kurahashijima Island (Kr1, Kr2, and Kr4) and Etajima Island (Et3) were highly abundant in Li, Be, Rb, Y, Zr, Nb, Sn, Cs, heavy REEs (Dy–Lu), Hf, Ta, Th, and U, poor in CaO, Sr, and Ba, and characterized by a large negative Eu anomaly (Kr and Et (Gr) in Fig. 7). These features found in the abundance pattern are likely due to the accumulation of xenotime and zircon and a small amount of plagioclase. In contrast, sediments in Yashirojima Island and Shodoshima Island had extremely high concentrations of light REEs (La–Sm) and Th, relatively high concentrations of MgO, V, Cr, Co, and Ni, and a large negative Eu anomaly (Ys (Gr) and Sd (Gr) in Fig. 7). The extreme enrichment in light REEs relative to heavy REEs in Yashirojima Island is likely due to the accumulation of rare earth minerals, as described previously (Minakawa *et al.*, 2001). Yashirojima Island is underlain by Ryoke biotite-hornblende granodiorite, and the other islands are underlain by Hiroshima biotite- or biotite-hornblende

granite and partly by Hiroshima hornblende granodiorite (Igi *et al.*, 1987; Matsuura *et al.*, 2002; Miyazaki *et al.*, 2016; Yamada *et al.*, 1986). The higher concentrations of MgO, V, Cr, and Ni indicate that stream sediments in Yashirojima Island are relatively enriched in biotite and hornblende compared to the other islands.

Stream sediments derived from felsic volcanic rocks and sedimentary rocks of accretionary complexes had similar abundance patterns (see the “Ok and Km (Fv)” and the “Ok, Km, and In (ACC)” in Fig. 7). Their abundance patterns also resembled that of sediments originating from granitic rocks, except for P₂O₅, Cu, Zn, Cd, and Bi, which were strongly influenced by mineral deposits and anthropogenic contamination.

In Shodoshima Island, sediments originating from mafic volcanic rocks (Sd (Mv) in Fig. 7) were abundant in MgO, Sc, TiO₂, V, Fe₂O₃, Co, and Ni, and less abundant in light REEs compared to those from granitic rocks (Sd (Gr) in Fig. 7). However, the abundances of the remaining elements were comparable. Almost all samples in Shodoshima Island were collected from an area underlain by granitic rocks, although granitic rocks are the dominant lithology for only two samples (Table 2). Therefore, the geochemistry of stream sediments in Shodoshima Island is can be explained with a simple mixture of granitic and mafic volcanic rocks.

Stream sediments originating from granitic rocks in Awajishima Island were heavily depleted in Cr, Ni, Cu, As, Rb, Mo, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb, and Bi, which was related to local mineral deposits and anthropogenic contamination (Aw (Gr) in Fig. 7). The Izumi Group provides systematically lower concentrations of MgO, CaO, Sc, TiO₂, MnO, Fe₂O₃, and Sr to stream sediments than granitic rocks (Aw (Cs) in Fig. 7). The low concentrations of these elements could have been related to the lower abundances of mafic minerals in the Izumi Group. Except for elements related to mineral deposits, contamination, and mafic minerals, the abundance pattern of elements in stream sediments derived from the Izumi Group resembles that from granitic rocks, although their REE concentrations are systematically low. This relationship suggests that the Izumi Group may have originated from Ryoke granitic rocks. Stream sediments originating from Neogene sediments in the northern part of Awajishima Island had intermediate elemental compositions between the granitic rocks and Izumi Group (Aw (Q-Ns) in Fig. 7).

5. Summary

The straightforward and rapid determination of 53 elements in stream sediments by ICP-AES, ICP-MS, and AAS was evaluated for geochemical mapping of isolated islands. Stream sediment samples were decomposed with HF, HNO₃, and HClO₄ at 125°C for 2 h and further at 145°C during 1 h prior to 51 elemental measurements. The decomposition at 125–145 °C for 3 h improved the determination of TiO₂, REEs, Nb, Zr, Ta, and Hf included

in refractory minerals. However, the HF-HNO₃-HClO₄ digestion cannot completely decompose the heavy mineral fraction, including zircon (ZrSiO₄), the analytical values of Zr and Hf in stream sediments should be used as a guide only. Sample was digested using a mixed acid solution with KMnO₄ at 120°C for 20 min for As determination, a different procedure from the analysis described above for the 51 other elements. As concentrations decreased significantly with increasing decomposition temperature and time and/or decomposing samples without using KMnO₄. The mercury concentrations in sediments were determined using an AAS analyzer after heating the 50 mg samples and vaporizing Hg. Analytical data for geochemical reference materials were in agreement with the certified and recommended values. The RSDs of measured elements in geochemical reference materials were 1–5% for most elements and 10% for Hg and elements having low concentrations. Thus, it was confirmed that the precision and accuracy of this rapid and straightforward analysis for geochemical mapping were satisfactory.

The geochemical features of stream sediments in the isolated islands of the Seto Inland Sea were strongly influenced by the parent lithology distributed in their watersheds. Sediments were enriched in Na₂O, Al₂O₃, K₂O, Be, Rb, Nb, REEs, Ta, Th, and U in the sediments of isolated islands with widely underlain granitic rocks. Extreme enrichment in REEs, Nb, Ta and Th in stream sediments of Yashirojima Island, Kurahashijima Island, Etajima Island and Shodoshima Island were likely due to the accumulation of rare earth minerals. MgO, TiO₂, V, Cr, MnO, Fe₂O₃, Ni, and Co were abundant in the sediments of Shodoshima Island whose central part is occupied with mafic volcanic rocks. Small scale Cu, W, and Mo mines elevated concentrations of Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb, and Bi in Etajima Island, Osakikamijima Island, Ikuchishima Island, and Shodoshima Island. However, high concentrations of Cu, Zn, Mo, Cd, Sb, and Pb in Omishima Island and Mukaishima Island, and Cu, Cd, Sb, and Hg in Awajishima Island were likely due to anthropogenic activity because any influence of metalliferous deposits could not be found.

Acknowledgement

I express my appreciation to Dr. T. Okai for his useful suggestions, which helped to improve an earlier version of this manuscript.

References

- Cicchella, D., De Vivo, B., Lima, A., Albanese, S. and Fedele, L. (2008) Urban geochemical mapping in the Campania region (Italy). *Geochemistry: Exploration Environment Analysis*, **8**, 19–29.
- De Vos, W., Tarvainen, T., Salminen, R., Reeder, S., De Vivo, B., Demetriades, A., Pirc, S., Batista, M. J., Marsina, K., Ottesen, R.-T., O'Connor, P. J., Bidovec, M., Lima, A., Siewers, U., Smith, B., Taylor, H., Shaw, R., Salpeteur, I., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Slaninka, I., Lax, K., Gravesen, P., Birke, M., Breward, N., Ander, E. L., Jordan, G., Duris, M., Klein, P., Locutura, J., Bel-lan, A., Pasieczna, A., Lis, J., Mazreku, A., Gilucis, A., Heitzmann, P., Klaver, G. and Petersell, V. (2006) *Geochemical atlas of Europe. Part 2 - Interpretation of Geochemical Maps, Additional Tables, Figures, Maps, and Related Publications*. Geological Survey of Finland, Espoo, Finland, 692p.
- Geological Survey of Japan, AIST (ed.) (2015) *Seamless digital geological map of Japan 1: 200,000. May 29, 2015 version*. Research Information Database DB084, Geological Survey of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.
- Geological Survey of Japan, AIST (2017) GSJ Geochemical Reference samples. Geological Survey of Japan, Available online: <https://gbank.gsj.jp/geostandards/> (accessed 2017-6-20).
- Howarth, R.J. and Thornton, I. (1983) Regional Geochemical Mapping and its Application to Environmental Studies. In Thornton, I., ed., *Applied Environmental Geochemistry*, Academic Press, London, 41–73.
- Igi, S., Murakami, N. and Okubo, M. (1987) *Regional Geology of Japan. Part 7 (CHUGOKU)*. Kyoritsu Shuppan Co., 304p (in Japanese).
- Imai, N. (1987) Multielement analysis of stream sediment by ICP-AES. *Bunseki Kagaku*, **36**, T41–T45 (in Japanese with English abstract).
- Imai, N. (1990) Multielement analysis of rocks with the use of geological certified reference material by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Sci.*, **6**, 389–395.
- Imai, N. (2010) Investigation of the distribution of elements of the whole of Japan and their applications - Geochemical map of land and sea of Japan -. *Synthesiology*, **3**, 281–291.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1995) 1994 compilation of analytical data for minor and trace-elements in 17 GSJ geochemical reference samples, igneous rock series. *Geostand. Newsl.*, **19**, 135–213.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1996) 1996 compilation of analytical data on nine GSJ geochemical reference samples, “Sedimentary rock series”. *Geostand. Newsl.*, **20**, 165–216.
- Imai, N., Terashima, S., Ohta, A., Mikoshihara, M., Okai, T., Tachibana, Y., Togashi, S., Matsuhisa, Y., Kanai, Y., Kamioka, H. and Taniguchi, M. (2004) Geochemical map of Japan. Geological Survey of Japan, AIST, 209p. (Database available from <https://gbank.gsj.jp/geochemmap/>, accessed 2017-6-20).
- Imai, N., Terashima, S., Ohta, A., Mikoshihara, M., Okai, T., Tachibana, Y., Togashi, S., Matsuhisa, Y., Kanai, Y. and Kamioka, H. (2010) Geochemical Map of Sea and Land of Japan. Geological Survey of Japan, AIST, Tsukuba, 207p. (Database available from <https://>

- gbank.gsj.jp/geochemmap/, accessed 2017-6-20).
- Imai, N., Okai, T., Ohta, A., Mikoshihara (Ujiie), M., Kanai, Y., Kubota, R., Tachibana, Y., Terashima, S., Ikehara, K., Katayama, H. and Noda, A. (2015) Geochemical Map of Kanto Region. Geological Survey of Japan, AIST, Tsukuba, 217p. (Database available from <https://gbank.gsj.jp/geochemmap/>, accessed 2017-6-20).
- Johnson, C. C. and Ander, E. L. (2008) Urban geochemical mapping studies: how and why we do them. *Environ. Geochem. Health*, **30**, 511–530.
- Kurimoto, C., Makimoto, H., Yoshida, F., Takahashi, Y. and Komazawa, M. (1998) *Geological Map of Japan 1:200,000, Wakayama*. Geological Survey of Japan.
- Makimoto, H., Toshimitsu, S., Takahashi, Y., Mizuno, K., Komazawa, M. and Shichi, R. (1995) *Geological Map of Japan 1:200,000, Tokushima (2nd edition)*. Geological Survey of Japan.
- Matsuura, H., Kurimoto, C., Yoshida, F., Saito, Y., Makimoto, H., Toshimitsu, S., Iwaya, T., Komazawa, M. and Hiroshima, T. (2002) *Geological Map of Japan 1: 200,000, Okayama and Marugame*. Geological Survey of Japan.
- Minakawa, T., Funakoshi, N. and Morioka, H. (2001) Chemical properties of allanite from the Ryoike and Hirosima granite pegmatites in Shikoku, Japan. *Men. Fac. Sci. Ehime Univ.*, **7**, 1–13.
- Miyazaki, K., Wakita, K., Miyashita, Y., Mizuno, K., Takahashi, M., Noda, A., Toshimitsu, S., Sumii, T., Ohno, T., Nawa, K. and Miyakawa, A. (2016) *Geological Map of Japan 1:200,000, Matsuyama (2nd edition)*. Geological Survey of Japan.
- Ohta, A., Imai, N., Tachibana, Y. and Ikehara, K. (2017) Statistical Analysis of the Spatial Distribution of Multi-Elements in an Island Arc Region: Complicating Factors and Transfer by Water Currents. *Water*, **9**, 37: 31–26.
- Ohta, A., Imai, N., Terashima, S., Tachibana, Y., Ikehara, K. and Katayama, H. (2015) Elemental distribution of surface sediments around Oki Trough including adjacent terrestrial area: Strong impact of Japan Sea Proper Water on silty and clayey sediments. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **66**, 81–101.
- Ohta, A., Imai, N., Terashima, S., Tachibana, Y., Ikehara, K., Katayama, H. and Noda, A. (2010) Factors controlling regional spatial distribution of 53 elements in coastal sea sediments in northern Japan: Comparison of geochemical data derived from stream and marine sediments. *Appl. Geochem.*, **25**, 357–376.
- Ohta, A., Imai, N., Terashima, S. and Tachibana, Y. (2005) Application of multi-element statistical analysis for regional geochemical mapping in Central Japan. *Appl. Geochem.*, **20**, 1017–1037.
- Ohta, A., Imai, N., Terashima, S., Tachibana, Y., Ikehara, K. and Nakajima, T. (2004) Geochemical mapping in Hokuriku, Japan: influence of surface geology, mineral occurrences and mass movement from terrestrial to marine environments. *Appl. Geochem.*, **19**, 1453–1469.
- Okai, T., Terashima, S. and Imai, N. (2002) Collaborative analysis of GSJ geochemical reference materials JCu-1 (copper ore) and JZn-1 (zinc ore). *Bunseki Kagaku*, **51**, 973–977 (in Japanese with English abstract).
- Reimann, C., Siewers, U., Tarvainen, T., Bityukova, L., Eriksson, J., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Lukashov, V., Matinian, N. and Pasieczna, A. (2003) *Agricultural Soils in Northern Europe: A Geochemical Atlas*. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, Germany.
- Salminen, R., Batista, M. J., Bidovec, M., Demetriades, A., B., D. V., De Vos, W., Duris, M., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Heitzmann, P., Lima, A., Jordan, G., Klaver, G., Klein, P., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mazreku, A., O'Connor, P. J., Olsson, S. Å., Ottesen, R.-T., Petersell, V., Plant, J. A., Reeder, S., Salpeteur, I., Sandström, H., Siewers, U., Steinfeld, A. and Tarvainen, T. (2005) *Geochemical atlas of Europe. Part 1 - Background Information, Methodology and Maps*. Geological Survey of Finland, Espoo, Finland, 526p.
- Terashima, S. (1976) The determination of arsenic in rocks, sediments and minerals by arsine generation and atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **86**, 43–51.
- Terashima, S. (1984) Determination of arsenic and antimony in geological-materials by automated hydride generation and electrothermal atomic-absorption spectrometry. *Bunseki Kagaku*, **33**, 561–563 (in Japanese with English abstract).
- Terashima, S. (1997) Determination of molybdenum in fifty three geochemical reference materials by flameless atomic absorption spectrometry. *Geostand. Newsl.*, **21**, 93–96.
- Terashima, S., Imai, N., Taniguchi, M., Okai, T. and Nishimura, A. (2002a) The preparation and preliminary characterisation of four new Geological Survey of Japan geochemical reference materials: Soils, JSO-1 and JSO-2; and marine sediments, JMS-1 and JMS-2. *Geostand. Newsl.*, **26**, 85–94.
- Terashima, S., Okai, T. and Imai, N. (2002b) Determination of bismuth in fifty geological reference materials by AAS. *Bunseki Kagaku*, **51**, 317–322 (in Japanese with English abstract).
- Terashima, S., Taniguchi, M., Mikoshihara, M. and Imai, N. (1998) Preparation of two new GSJ geochemical reference materials: Basalt JB-1b and coal fly ash JCFA-1. *Geostand. Newsl.*, **22**, 113–117.
- Terashima, S., Usui, A. and Imai, N. (1995) Two new GSJ geochemical reference samples: Syenite JSy-1 and manganese-nodule JMn-1. *Geostand. Newsl.*, **19**, 221–229.
- Thornton, I., Farago, M. E., Thums, C. R., Parrish, R. R., McGill, R. A. R., Breward, N., Fortey, N. J., Simpson, P., Young, S. D., Tye, A. M., Crout, N. M. J., Hough, R.

- L. and Watt, J. (2008) Urban geochemistry: research strategies to assist risk assessment and remediation of brownfield sites in urban areas. *Environ. Geochem. Health*, **30**, 565–576.
- Weaver, T. A., Broxton, D. E., Bolivar, S. L. and Freeman, S. H. (1983) *The Geochemical Atlas of Alaska: Compiled by the Geochemistry Group, Earth Sciences Division, Los Alamos National Laboratory*. GJBX-32(83), Los Alamos, 141p.
- Webb, J. S., Thornton, I., Thompson, M., Howarth, R. J. and Lowenstein, P. L. (1978) *The Wolfson Geochemical Atlas of England and Wales*. Clarendon Press, Oxford, 69p.
- Yamada, N., Higashimoto, S., Mizuno, K., Hiroshima, T. and Suda, Y. (1986) *Geological Map of Japan 1:200,000, Hiroshima*. Geological Survey of Japan.
- Received June 30, 2017
Accepted December 4, 2017

日本離島域の地球化学図作成に向けた河川堆積物中の簡易・迅速多元素分析に対する評価
—瀬戸内海島嶼域—

太田充恒

要 旨

離島域の地球化学図作成に向けて、ICP発光分析、ICP質量分析、原子吸光分析を用いて測定した河川堆積物中の53元素の迅速かつ簡易分析法の評価を行った。0.1 gの試料をフッ酸・硝酸・過塩素酸を用いて125℃下で2時間分解後、更に145℃下で1時間の追加分解を加えることで、難溶性鉱物に多く含まれる元素の定量性の改善を試みた。結果、希土類元素、Nb、Taについては5–15%、Zr、Hfについては30%の改善結果を得た。ヒ素の分析においては、0.1 gの試料を酸化剤である過マンガン酸カリウムを添加した混酸を用いて120℃下で20分間の分解を行った。酸化剤を添加しない場合や長時間の分解を行った場合、地球化学標準物質中のヒ素の濃度は低下した。しかし、河川堆積物試料中のヒ素濃度は過マンガン酸カリウムの添加や分解時間に関係なくほぼ同じ値を示した。水銀分析は、前処理なしに試料約50 mgを加熱・気化させた水銀を原子吸光法で測定した。ICP発光分析、ICP質量分析、原子吸光分析を用いて測定した地球化学標準物質中の53元素の濃度は推奨値と良く一致した。これらの結果から、地球化学図作成のための簡易・迅速分析は十分な精度を持っていると結論づけられる。

瀬戸内海島嶼の河川堆積物の地球化学的特徴は、その河川流域に分布する母岩に強く影響されていた。Na₂O、Al₂O₃、K₂O、Be、Rb、Nb、REEs、Ta、Tl、Th、Uなどは花崗岩が広く分布する離島から採取した堆積物に多く含まれていた。一方、MgO、TiO₂、V、Cr、MnO、Fe₂O₃、Ni、Coは塩基性火山岩が噴出した小豆島の堆積物に多く含まれていた。鉱床や人為汚染に関係していた河川堆積物にはCu、Zn、As、Mo、Cd、Sn、Sb、Hg、Pb、Biの極端な濃集が認められた。

十和田火山先カルデラ期噴出物に挟まれる洞爺火山灰

工藤 崇^{1,*}

Takashi Kudo (2018) The Toya Ash interbedded with the eruptive deposits during the pre-caldera stage of Towada volcano, Northeast Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 69 (1), p. 31-36, 5 figs, 2 tables.

Abstract: A vitric fine ash layer was found at four sites of the proximal eruptive deposits during the pre-caldera stage of Towada volcano. Results of mineral composition and refractive index analyses of tephra samples show that the vitric ash layer is correlated to the Toya Ash. Stratigraphic relations of the Toya Ash and the eruptive deposits from Towada volcano indicate that Towada volcano had been erupting before and after fallout of the Toya Ash and had erupted more frequently in the pre-caldera stage than previously thought.

Keywords: Towada volcano, pre-caldera stage, Toya Ash, stratigraphy, eruptive history, Pleistocene, Northeast Japan

要 旨

十和田火山の給源付近に分布する先カルデラ期噴出物中において、細粒ガラス質火山灰層の挟在を4箇所を確認した。この火山灰層について、鉱物組成分析及び火山ガラス・斜方輝石の屈折率測定を行なった結果、この火山灰層は洞爺火山灰に対比された。洞爺火山灰と十和田火山噴出物の層序関係から、十和田火山が洞爺火山灰の降下前後及び降下時に同時に噴火活動を行っていたこと、先カルデラ期においてこれまで考えられていたよりも頻繁に噴火を起こしていたことが判明した。

1. はじめに

十和田火山は、東北日本弧北部に位置し、直径約11 kmのカルデラを有する活火山である(第1図)。十和田火山の噴火活動史は、Hayakawa (1985)、松山・大池(1986)、中川ほか(1986)などにより明らかにされてきた。それらによれば、十和田火山の活動は、先カルデラ期(220～61 ka)、カルデラ形成期(61～15.5 ka)、後カルデラ期(15.5 ka～現在)の3つの活動期に区分される。なお、ここでの各活動期の年代は、Horiuchi *et al.* (2007)、工藤(2016)、Ito *et al.* (2017)による。このうち、先カルデラ期については、給源近傍の堆積物層序に不明な点が多く残されており、給源遠方のテフラ層序との対比も十分には行われていないため、詳細な噴火活動史は未解明なままとなっている(工藤, 2016)。

給源近傍における先カルデラ期噴出物のうち、十和田

カルデラ北東壁付近に分布する青樫山火砕物・溶岩(宝田・村岡, 2004; 第1図)は、洞爺カルデラ起源の洞爺火山灰(Toya: 町田ほか, 1987)を挟むと報告されている(Hayakawa, 1985; 早川, 1993)。Toyaの堆積年代は、海洋コアの酸素同位体層序より、106 ka (Matsu'ura *et al.*, 2014)と比較的精度良く見積もられている。したがって、Toyaの認定と対比は、先カルデラ期噴出物の詳細な層序の構築・編年のために重要と言える。しかしながら、Hayakawa (1985)と早川(1993)は、先カルデラ期噴出物中におけるToyaの認定・対比に関して、その根拠となる定量的データを一切示していない。

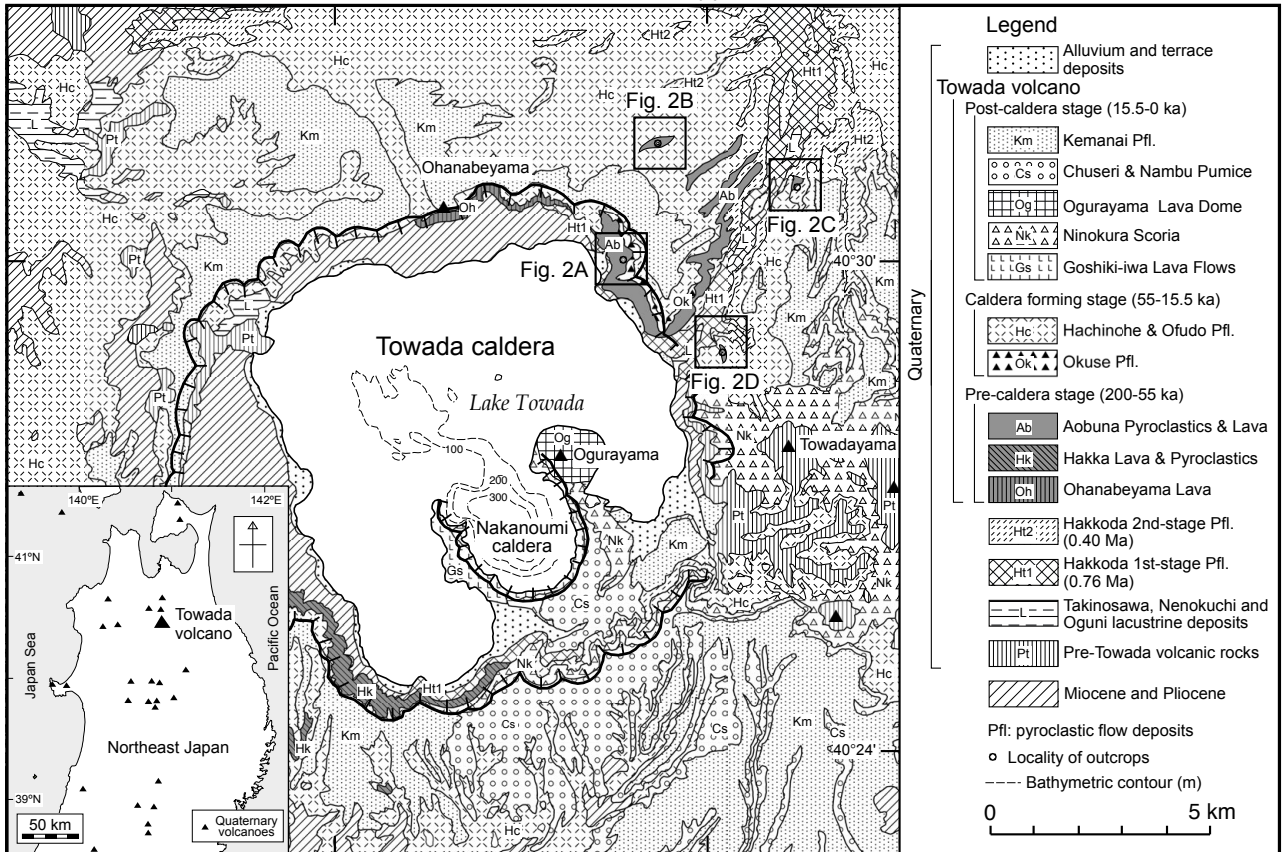
筆者は、十和田火山先カルデラ期の詳細な噴火活動史の構築を目指して、2013年度より詳細な調査・研究を進めている。その調査・研究の過程で、Hayakawa (1985)と早川(1993)がToyaと認定したガラス質細粒火山灰層を複数地点で確認した。この火山灰層について、鉱物組成分析、火山ガラス・斜方輝石の屈折率測定を行なった結果、この火山灰層を定量的データに基づいてToyaに対比することができたので、ここに報告する。

2. 地質記載

十和田火山先カルデラ期噴出物のうち、青樫山火砕物・溶岩中において、洞爺火山灰と見られるガラス質細粒火山灰層を4箇所を確認した(第2図及び第3図)。青樫山火砕物・溶岩は、主に降下火砕堆積物と火砕流堆積物で構成され、数枚の溶岩流を伴う。青樫山火砕物・溶岩は、八甲田カルデラ起源の八甲田第1期火砕流堆積物(村

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. Kudo, Central 7, Higashi 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan, Email: kudo-taka@aist.go.jp



第1図 十和田火山の位置図及び地質図。地質図は、Hayakawa (1985), 村岡・高倉(1988)をコンパイル及び一部改変した。
 Fig. 1 Location map and geological map of Towada volcano, compiled and partly modified from Hayakawa (1985) and Muraoka and Takakura (1988).

岡・高倉, 1988; 村岡・長谷, 1990)を覆い, カルデラ形成期最初の噴出物である奥瀬火砕流堆積物(大池・中川, 1979; Hayakawa, 1985)に覆われる。以下に, 各地点における地質記載を行う。

地点1では層厚15 m以上, 地点2では層厚12 m以上, 地点3では層厚5 m以上, 地点4では層厚12 m以上の主に火砕物とロームからなる互層が認められる(第3図)。火砕物は降下火砕堆積物を主体とし, 地点1と地点2では火砕流堆積物も認められる(第3図)。これらの露頭の下部において, Hayakawa (1985)と早川(1993)がToyaに対比したガラス質細粒火山灰層が認められる(第3図)。このガラス質細粒火山灰は, 塊状無層理で淡黄白色を呈する(第4図)。層厚は10~22 cmで, 地点4で最大となる。地点1, 2, 3では, ローム層を覆い, 十和田火山先カルデラ期の火山灰・降下軽石火山礫堆積物に覆われる。一方, 地点4では, 十和田火山先カルデラ期の降下スコリア火山礫堆積物に上下を直に挟まれる。また, ガラス質細粒火山灰層の上部8 cmの部分では, 長径1 cm以下のスコリアを少量交える。

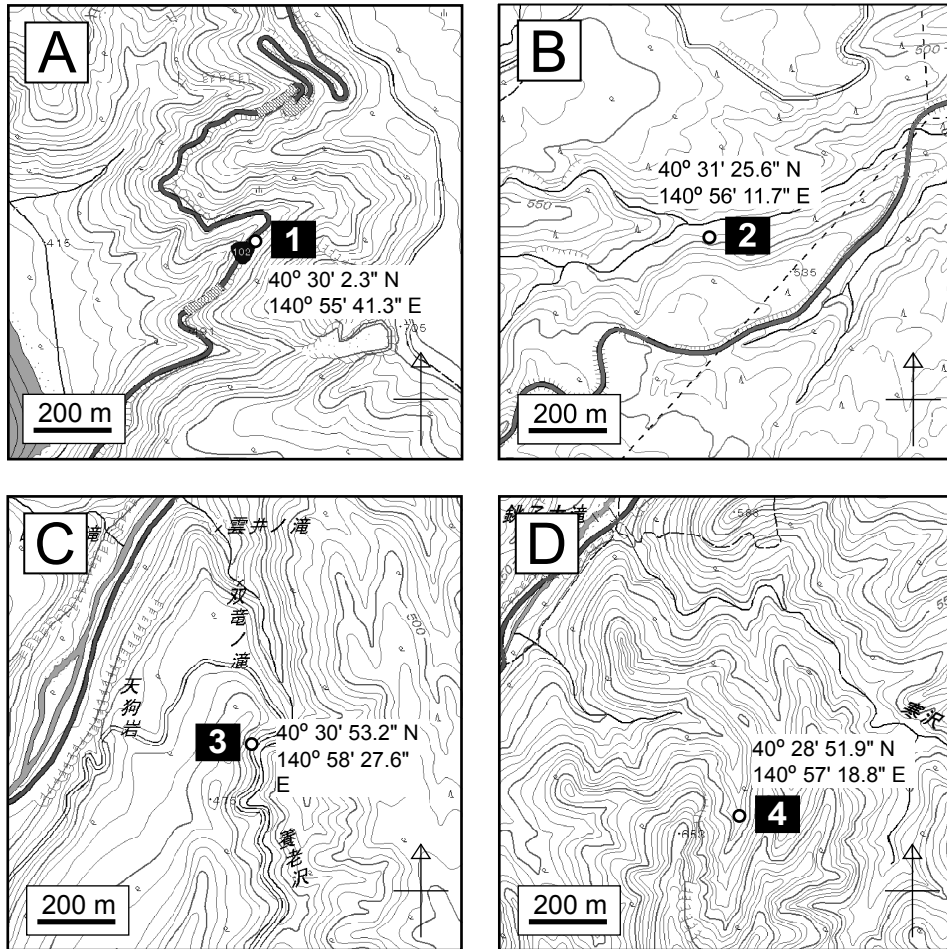
ガラス質細粒火山灰の下位には, 地点1~4において,

層厚65~110 cmに達する顕著な降下軽石火山礫堆積物が共通して認められる(第3図)。この降下軽石火山礫堆積物は, 長径5 cm以下の灰色軽石, 灰色濃淡の縞状軽石, 高温酸化したピンク色の軽石及び石質岩片からなる。軽石は変質して黄褐色を呈することもある。いずれのタイプの軽石も発泡度は低く, 斑晶質で, 斜長石, 斜方輝石, 単斜輝石, かんらん石, 鉄鉱の斑晶を含む。

ガラス質細粒火山灰の上位には, 地点1, 2, 3において火山灰と降下軽石火山礫層の互層が共通して認められる(第3図)。一方, 地点4では, ガラス質細粒火山灰は降下スコリア火山礫堆積物に直に挟まれる(第3図)。この降下スコリア火山礫堆積物は, 黒色の発泡の悪いスコリア火山礫と石質岩片から構成され, スコリア火山礫は斜長石, 斜方輝石, 単斜輝石, 鉄鉱の斑晶を含む。この降下スコリア火山礫堆積物に相当するテフラは, 地点1~3では確認できない。

3. 分析手法

地点1と地点4からガラス質細粒火山灰層の試料を採取し(第3図), テフラ分析を行った。テフラ分析は, 株



第2図 露頭の位置図。それぞれの区域の位置を第1図に示す。基図は国土地理院発行の2万5千分の1地形図を使用。

Fig. 2 Locality of outcrops. Location of each area is shown in Fig. 1. Base maps are 1:25,000 topographic maps published by the Geospatial Information Authority of Japan.

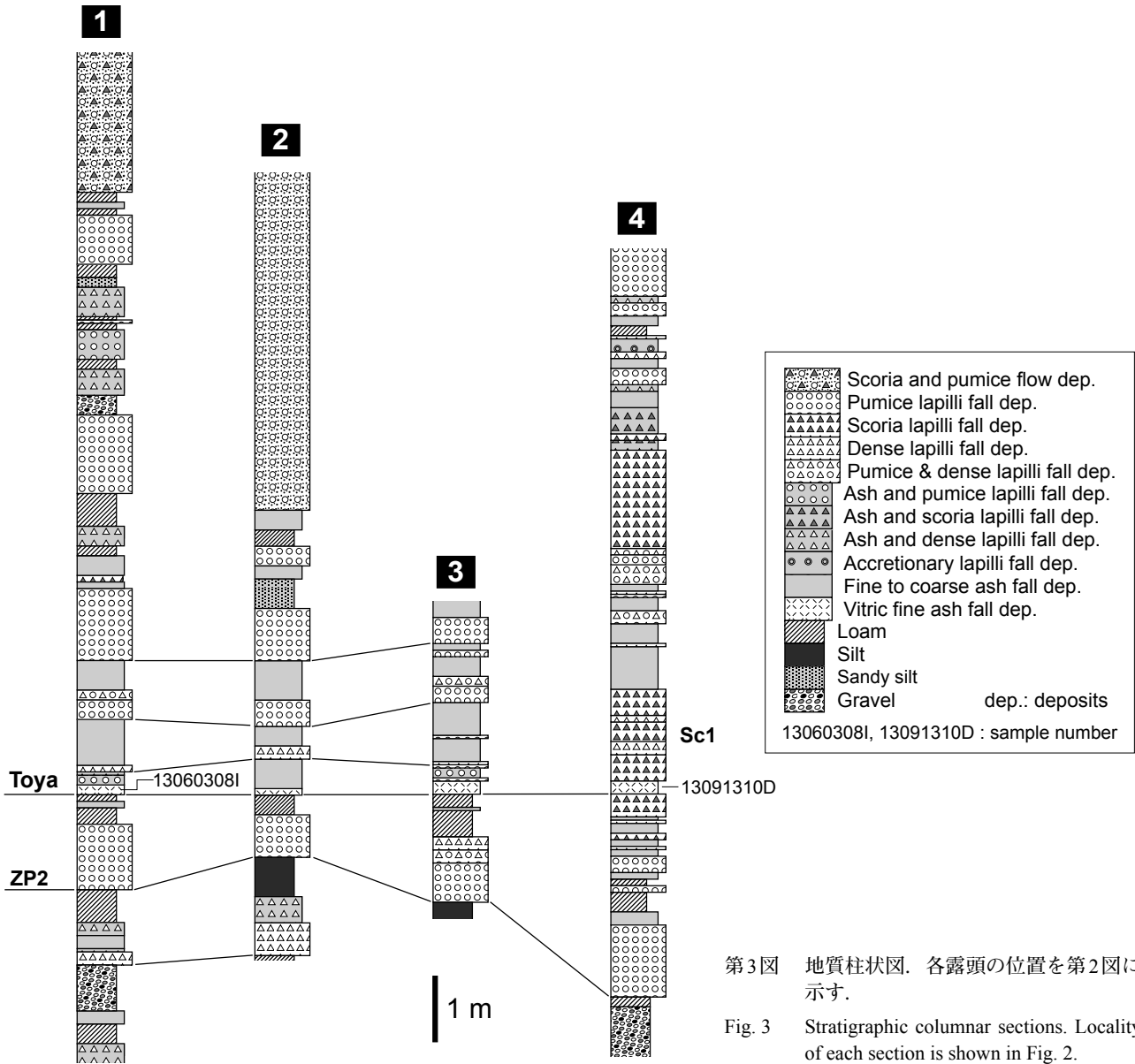
式会社 京都フィッシュン・トラックに依頼した。試料の処理方法は、以下の通りである。

超音波洗浄器を用いて極細粒物を懸濁させ、上澄み液の濁りがなくなるまで水を替えながら取り除いた。使い捨てメッシュ(60, 120, 250メッシュ)を用いて水中で篩い分け、各フラクションの試料を乾燥・回収した。120–250メッシュ(1/8–1/16 mm)の試料の一部を光硬化剤(屈折率1.54)を用いてスライドガラス上に封入し、偏光顕微鏡下でこの薄片を観察し、全鉱物組合せモード分析(火山ガラス, 軽鉱物, 重鉱物, 岩片, その他を対象)と重鉱物組合せモード分析(かんらん石, 斜方輝石, 単斜輝石, 角閃石, 黒雲母, アパタイト, ジルコン, 不透明鉱物を対象)を行った。また、温度変化型屈折率測定装置(RIMS: 檀原, 1991; Danhara *et al.*, 1992)を用い、火山ガラスと斜方輝石について屈折率測定を行った。これらの分析方法のより詳しい説明は、山下ほか(2007)に記載されている。

4. 分析結果とテフラの対比

モード分析の結果を第1表に、屈折率測定の結果を第2表と第5図に示す。いずれの試料も、斜長石, 石英, 斜方輝石, 単斜輝石, 普通角閃石, 不透明鉱物を含む(第1表)。火山ガラス屈折率の最頻値は、両試料ともに1.496–1.497の範囲にある(第2表及び第5図)。斜方輝石については、屈折率1.703–1.728付近のものに加え、屈折率1.757–1.760のユーライト組成のものを伴うことで特徴づけられる(第5図)。以上の記載岩石学的特徴は、これまでに報告されているToyaの特徴(町田ほか, 1987; 町田・新井, 2003)と極めて良く一致する。特に、北東北地域においては、ユーライト組成の斜方輝石を含む第四紀後半のテフラはToyaしか知られていない(町田・新井, 2003)。以上のことから、今回確認されたガラス質細粒火山灰層は、Toyaに対比されると結論できる。

引き続き、地点1～4で認められるToyaの上下層準のテフラについて、対比の検討を行う。十和田火山東麓の



第3図 地質柱状図. 各露頭の位置を第2図に示す.
 Fig. 3 Stratigraphic columnar sections. Locality of each section is shown in Fig. 2.



第4図 洞爺火山灰の産状を示す露頭写真(地点1; 第2図).
 Fig. 4 Field occurrence of the Toya Ash (location 1; Fig. 2).

上北平野においては、Toya付近のテフラ層序はほぼ確立している(大池・中川, 1979; 中川ほか, 1986; 松山・大池, 1986)。それによれば、ローム層を挟んで、Toyaの1つ下位にZP2, 上位にSc1がある。これらのテフラは十和田火山起源と考えられている(中川ほか, 1986; 松山・大池, 1986; 工藤, 2005)。ZP2は、粘土化した降下軽石火山礫堆積物であり、斜長石, 斜方輝石, 単斜輝石, かんらん石, 鉄鉱の斑晶を含む(工藤, 2005)。Sc1は、2つのユニットからなり、下位の降下スコリア火山礫堆積物と上位の膠結した降下火山灰・火山礫堆積物で構成され(工藤・小林, 2013), 斜長石, 斜方輝石, 単斜輝石, 鉄鉱の斑晶を含む(工藤, 2005)。層準, 岩相及び斑晶鉱物組み合わせの一致から、Toyaの下位にある降下軽石火山礫堆積物はZP2, Toyaの上位にある降下スコリア火山礫堆積物はSc1に対比される可能性がある(第3図)。

第1表 テフラ試料の記載岩石学的特徴.

Table 1 Petrographical features of tephra samples.

Sample no.	Occurrence	Locality*	Grain composition (%)							Heavy mineral composition (%)					Light mineral assemblage	
			Gl	Lm	Hm	Lf	Ot	Total	n	Opx	Cpx	Hbl	Opq	Total		n
13060308I	Fine ash	1	94	3	0.5	2.5	0	100	200	40	14.3	8.6	37.1	100	35	Pl, Qtz
13091310D	Fine ash	4	92	4	0.5	3	0.5	100	200	36.8	10.5	5.3	47.4	100	19	Pl, Qtz

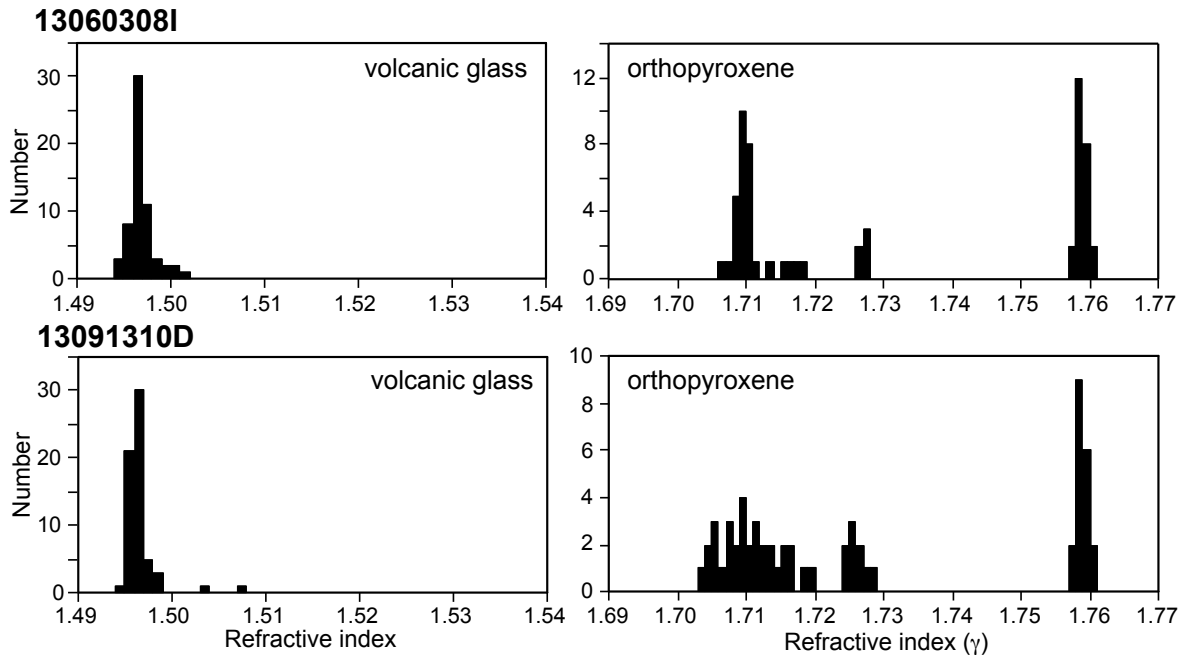
*See Fig. 2. Abbreviations: Gl, volcanic glass; Lm, light minerals; Hm, heavy minerals; Lf, lithic fragments; Ot, other grains; Pl, plagioclase; Qtz, quartz; Opx, orthopyroxene; Cpx, clinopyroxene; Hbl, hornblende; Opq, opaque minerals; n, number of grains.

第2表 火山ガラスと斜方輝石の屈折率.

Table 2 Refractive index of volcanic glass and orthopyroxene.

Sample no.	Occurrence	Locality*	Refractive index range volcanic glass (mode)		Refractive index range opx, γ (mode)	
				n		n
13060308I	Fine ash	1	1.495-1.502 (1.496-1.497)	60	1.707-1.712 (1.710)	26
					1.714-1.719	5
					1.726-1.728 (1.727)	5
					1.757-1.760 (1.759)	24
13091310D	Fine ash	4	1.495-1.499 (1.496)	60	1.703-1.719 (1.710)	32
					1.724-1.728 (1.726)	9
					1.757-1.760 (1.759)	19

*See Fig. 2.



第5図 テフラ試料に含まれる火山ガラス及び斜方輝石の屈折率ヒストグラム.

Fig. 5 Refractive index histograms of volcanic glass and orthopyroxene from tephra samples.

なお、その他のテフラ層については、遠方テフラとの対応は今のところ不明である。

5. 洞爺火山灰降下前後における十和田火山の火山活動

今回、十和田火山先カルデラ期噴出物中にToyaの存在

を確認し、106 kaの同時間面を入れることができた。以下に、Toya降下前後における十和田火山の噴火活動について、若干の考察を行う。

地点1～4におけるテフラ層序は、Toya降下前後に十和田火山の断続的な噴火活動が起っていたことを示す。地点4では、Toyaは十和田火山起源の降下スコリア堆積

物に直に上下を挟まれ、Toyaの上部はスコリア火山礫を交える。地点1～3でも、十和田火山起源のテフラがToyaを直に覆っている。以上のことは、Toyaの降下時期を挟んで十和田火山が噴火活動を行っていたこと、さらに、Toya降下時期の後半には十和田火山起源のスコリア火山礫も同時に降下堆積したことを示す。なお、地点4においてToyaを挟む降下スコリア火山礫堆積物は、地点1～3では認められない。この要因としては、噴火時の風向きの影響により、降下スコリア火山礫堆積物が最も南寄りの地点4にしか堆積しなかった可能性が考えられる。

給源遠方の上北平野において、Toya前後のテフラ層序は下から順にZP2, Toya, Sc1であり、各テフラ層の間にはローム層を挟む(工藤, 2005; 工藤・小林, 2013)。一方、給源近傍においては、ZP2とToyaの間に別のテフラが存在する(第3図)。また、地点4ではToyaが降下スコリア火山礫堆積物(一部がSc1に対比されるとみられる)に直に挟まれ、その上位にもローム層を挟まず厚さ7mにわたってテフラが累重する(第3図)。地点1～3でも、十和田火山起源のテフラがToyaを直に覆っている。このことは、給源遠方においてローム層が堆積していた時期にも、給源付近では噴火活動が断続的に起こっていたこと、比較的規模の大きな噴出物だけが遠方まで達したことを示す。つまり、十和田火山は、先カルデラ期のToya降下前後において、これまで考えられていたよりも頻繁に噴火を起こしていたと判断される。

謝辞: 本報告で公表した記載岩石学的データは、原子力規制庁からの受託研究において実施した「平成26年度 火山影響評価に係る技術的知見の整備」により得られたものである。本研究を行うにあたり、産総研の山元孝広氏には諸般にわたってお世話になった。査読者の宝田晋治氏、編集担当の石塚 治氏には、本稿の査読・編集にあたってお世話になった。関係各位に深く感謝申し上げる。

文 献

- 檀原 徹(1991) RIMSによる屈折率測定とその応用. 地球, **13**, 193–200.
- Danhara, T., Yamashita, T., Iwano, H. and Kasuya, M. (1992) An improved system for measuring refractive index using the thermal immersion method. *Quaternary International*, **13/14**, 89–91.
- Hayakawa, Y. (1985) Pyroclastic geology of Towada volcano. *Bull. Earthq. Res. Inst.*, **60**, 507–592.
- 早川由紀夫(1993) 火山の地質巡検案内2: 十和田湖. 群馬大学教育学部紀要 自然科学編, **41**, 53–78.
- Horiuchi, K., Sonoda, S., Matsuzaki, H. and Ohyama, M. (2007) Radiocarbon analysis of tree rings from a 15.5-cal kyr BP pyroclastically buried forest: a pilot study. *Radiocarbon*, **49**, 1123–1132.
- Ito, K., Tamura, T., Kudo, T. and Tsukamoto, S. (2017) Optically stimulated luminescence dating of Late Pleistocene tephric loess intercalated with Towada tephra layers in northeastern Japan. *Quaternary International*, **456**, 154–162.
- 工藤 崇(2005) 十和田地域の地質. 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, 79p.
- 工藤 崇(2016) 十和田火山, 先カルデラ期溶岩のK–Ar年代. 地質調査研究報告, **67**, 209–215.
- 工藤 崇・小林 淳(2013) 十和田火山, 先カルデラ期～カルデラ形成期テフラの放射年代測定. 地質調査研究報告, **64**, 305–311.
- 町田 洋・新井房夫(2003) 新編火山灰アトラス[日本列島とその周辺]. 東京大学出版会, 336p.
- 町田 洋・新井房夫・宮内崇裕・奥村晃史(1987) 北日本を広くおお洞爺火山灰. 第四紀研究, **26**, 129–145.
- 松山 力・大池昭二(1986) 十和田火山噴出物と火山活動. 十和田科学博物館, no.4, 1–64.
- Matsu'ura, T., Furusawa, A., Shimogama, K., Goto, N. and Komatsubara, J. (2014) Late Quaternary tephrostratigraphy and cryptotephrostratigraphy of deep-sea sequences (Chikyū C9001C cores) as tools for marine terrace chronology in NE Japan. *Quaternary Geochronology*, **23**, 63–79.
- 村岡洋文・長谷紘和(1990) 黒石地域の地質. 地域地質研究報告(5万分の1地質図幅), 地質調査所, 124p.
- 村岡洋文・高倉伸一(1988) 10万分の1 八甲田地熱地域地質図説明書. 特殊地質図 no.21-4, 地質調査所, 27p.
- 中川久夫・松山 力・大池昭二(1986) 十和田火山噴出物の分布と性状. 東北農政局計画部, 48p.
- 大池昭二・中川久夫(1979) 三戸地域広域農業開発基本調査「地形並びに表層地質調査報告書」. 東北農政局計画部, 103p.
- 宝田晋治・村岡洋文(2004) 八甲田山地域の地質. 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, 86p.
- 山下 透・檀原 徹・岩野英樹・星 博幸・川上 裕・角井朝昭・新正裕尚・和田稯隆(2007) 紀伊半島北部の室生火砕流堆積物と周辺に分布する凝灰岩の対比およびそれらの給源: 軽鉱物屈折率を用いたモード分析によるアプローチ. 地質雑, **113**, 340–352.

(受 付 : 2017年7月4日 ; 受 理 : 2017年12月14日)

十和田湖西方に分布するジュラ紀付加体の碎屑性ジルコン U-Pb 年代

内野隆之^{1,*}

Takayuki Uchino (2018) Detrital zircon U-Pb age of the Jurassic accretionary complex in the western area of Lake Towada located between Akita and Aomori prefectures, Northeast Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 69 (1), p. 37-46, 5 figs, 2 tables, 1 appendix.

Abstract: Jurassic accretionary complexes are broadly distributed in the North Kitakami Belt in the Kitakami Massif, Northeast Japan. Meanwhile, the accretionary complexes rarely occur in the western area of the N-S-trending Ou Mountain Range because they are broadly covered and intruded by the Cenozoic erathem. Therefore, the accretionary complexes in the western area provide insufficient geoinformation: their geologic age and correlation to the accretionary complexes in the Kitakami Massif.

In this study, the U-Pb ages of detrital zircon from sandstone were examined to understand the geologic age of the accretionary complexes, which are sparsely distributed in the western area of Lake Towada within the Ou Mountain Range. Consequently, 174.6 ± 0.7 Ma was obtained as a weighted mean age of the youngest age component of grain-age distribution (i.e., youngest cluster). Therefore, it has been confirmed that the sandstone was deposited after Middle Jurassic.

A pattern of the relative probability of the detrital zircon ages shows the distribution of intensive peaks for the Permian-Jurassic period of the Phanerozoic and minor peaks for Paleoproterozoic. This pattern is considerably similar to that obtained for the Middle Jurassic-Lower Cretaceous shallow-marine deposits in the South Kitakami Belt. The geologic age of the Mesozoic accretionary complexes in the Tohoku area shows a younging trend from the Late Triassic to earliest Cretaceous toward the Pacific Ocean according to previous studies. Based on this younging trend, the accretionary complex in the western area of Lake Towada probably correlates to the Middle Jurassic accretionary complex.

Keywords: U-Pb age, detrital zircon, Middle Jurassic, accretionary complex, Towada, Northeast Japan

要 旨

東北地方の北上山地北半部には北部北上帯に属するジュラ紀の付加体が広く分布する。一方、奥羽山脈の西側では新生代火山岩類の被覆・貫入のため付加体は僅かにしか露出しておらず、年代や対比といった地質情報は十分ではない。

今回、奥羽山脈に位置する十和田湖の西方に僅かに分布する付加体の年代を明らかにするため、砂岩に含まれる碎屑性ジルコンのU-Pb年代を測定した。その結果、 174.6 ± 0.7 Maの最若粒子集団の加重平均年代が得られ、砂岩は中期ジュラ紀以降に堆積したことが明らかになった。

碎屑性ジルコンの年代分布パターンは、顕生代のペルム〜ジュラ紀に大きなピーク群、古原生代の後半に小さいピーク群をもつという特徴を示し、これは既存研究で報告された南部北上帯の中部ジュラ系〜下部白亜系浅海

層の碎屑性ジルコン年代のものと良く一致する。

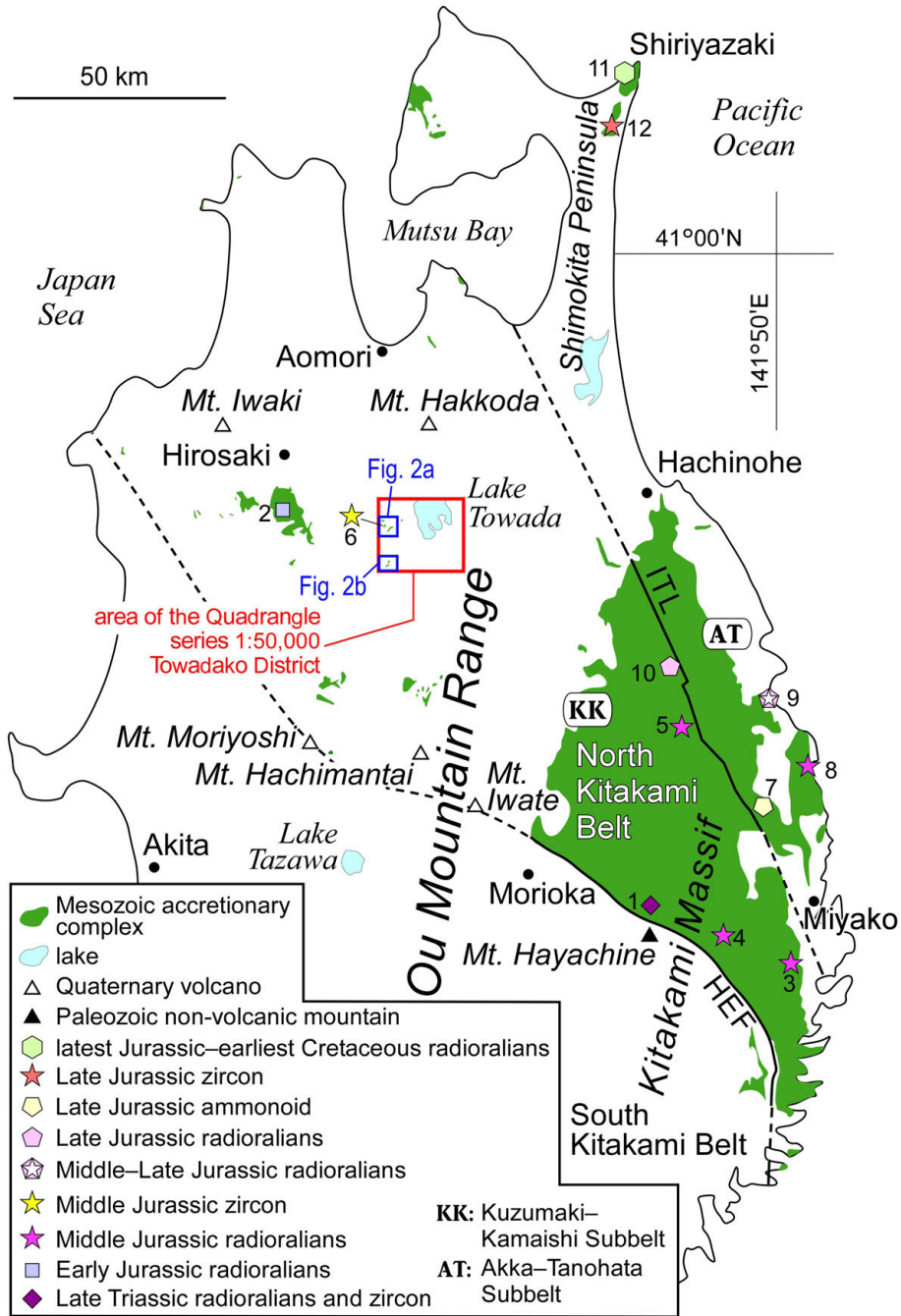
東北地方の中生代付加体は、内陸から太平洋側にかけ、後期三畳紀から最前期白亜紀まで大局的に若くなる年代極性を示している。十和田湖西方の付加体は、その年代極性を参考にすれば、中期ジュラ紀の付加体に対比される可能性が高い。

1. はじめに

東北日本の北上山地北半部には、先古第三紀基盤岩として中期ジュラ紀〜最前期白亜紀の付加体が広く分布しており、それらは地体区分上、北部北上帯に属している(永広ほか, 2005)。そして北部北上帯は岩泉構造線を境に、南西側の葛巻-釜石垂帯と北東側の安家-田野畑垂帯に区分されている(永広ほか, 2005; 第1図)。東北日本における先古第三紀基盤岩としての付加体は、北上山地以外では、新生代火山岩類の被覆や貫入によって分布が限られ、下北半島の北東端(青森県下北郡東通村)や西

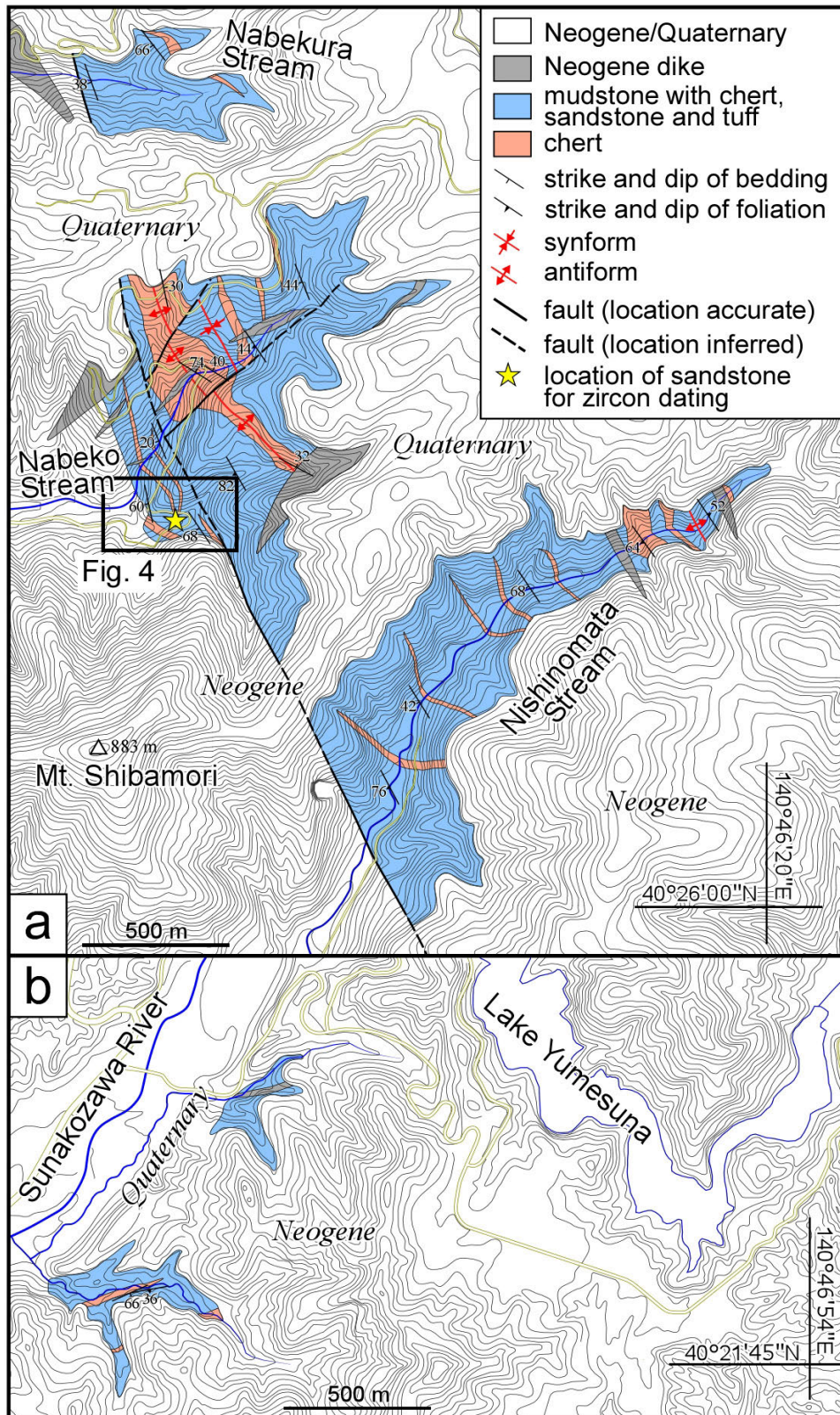
¹産業技術総合研究所 地質調査総合センター 地質情報研究部門 (AIST, Geological Survey of Japan, Research Institute of Geology and Geoinformation)

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



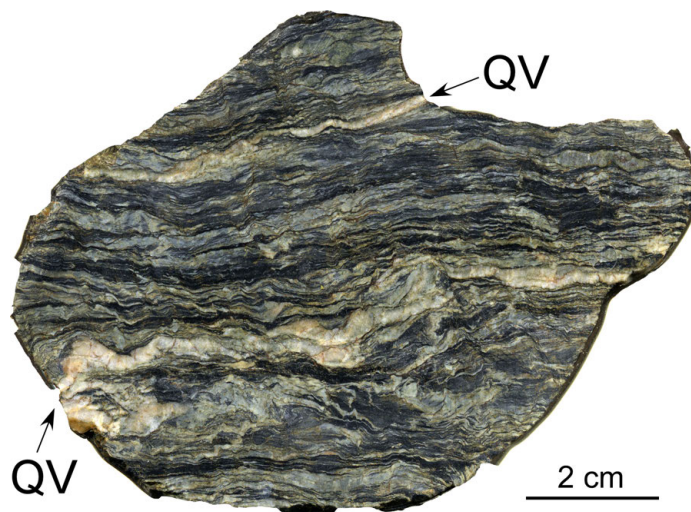
第1図 東北地方の中生代付加体の分布を示す地質概略図。付加体の分布(緑色域)は産業技術総合研究所地質調査総合センター編(2017)の20万分の1日本シームレス地質図V2を参照した。図中には陸源性砕屑岩からの化石及びジルコン年代報告地点を番号付き記号で示した。1:川村ほか(2013), 内野(2017); 2:植田ほか(2009); 3:吉原ほか(2002), Suzuki and Ogane (2004); 4: Suzuki *et al.* (2007); 5:鈴木ほか(2007), 永広ほか(2008); 6:本研究; 7: Suzuki *et al.* (2007); 8:松岡・大路(1990); 9:箕浦・対馬(1984); 10:中江・鎌田(2003); 11:松岡(1987); 12:内野(印刷中)。HEF:早池峰東縁断層; ITL:岩泉構造線。破線は推定断層を示す。

Fig. 1 Geological index map showing the distribution of the Mesozoic accretionary complexes in the 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). Symbols with the numbers indicate the locations where the fossil and zircon ages from terrigenous rocks were recognized. 1: Kawamura *et al.* (2013), Uchino (2017); 2: Ueda *et al.* (2009); 3: Yoshihara *et al.* (2002), Suzuki and Ogane (2004); 4: Suzuki *et al.* (2007); 5: Suzuki *et al.* (2007), Ehiro *et al.* (2008); 6: this study; 7: Suzuki *et al.* (2007); 8: Matsuoka and Oji (1990); 9: Minoura and Tsushima (1984); 10: Nakae and Kamada (2003); 11: Matsuoka (1987); 12: Uchino (in press). HEF: Hayachine Eastern Marginal Fault; ITL: Iwaizumi Tectonic Line. The broken line shows an inferred fault.



第2図 十和田湖西方に分布する付加体の地質図. (a) 柴森地域, (b) 砂子沢地域. 基図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.

Fig. 2 Geological map of an accretionary complex in the westward direction of Lake Towada: (a) Shibamori area and (b) Sunakozawa area. Base map was referred from digital elevation model (DEM) data (10 m mesh) of the Geospatial Information Authority of Japan.



第3図 準片岩の研磨標本. QV: 石英脈.
Fig. 3 Polished sample of semi-schist. QV: quartz vein.

端(同佐井村)のほか、火山フロントに相当する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のみである(第1図)。特に、奥羽山脈以西の付加体については、分布が極めて限られることに加え、変形や変成のため同定可能な化石の抽出が難しく、地質年代については不明な部分が多い。

近年、植田ほか(2009)は弘前南方に分布する付加体の泥岩から前期ジュラ紀の放散虫化石を見出した。これは、北上山地(北部北上帯)においてそれまで認識されていた最も古い中期ジュラ紀前半の付加体(吉原ほか, 2002; Suzuki and Ogane, 2004)よりも更に古い付加体が奥羽山脈以西に存在していることを示したものである。

地質調査総合センターでは、5万分の1地質図幅「十和田湖」を作製しており、奥羽山脈以西に位置する本図幅地域の西部、すわなち十和田湖西方では極めて僅かに付加体が分布する(第1図)。この付加体からは、これまで化石を含め、いかなる年代も報告されておらず、また、周辺の付加体との対比も行われていない。

本論では、この付加体の分布を詳細に示すとともに、付加体の地質年代を明らかにする目的で測定した砂岩中の碎屑性ジルコンU-Pb年代を報告する。また、得られた年代について若干の考察を行う。

2. 十和田湖西方の付加体

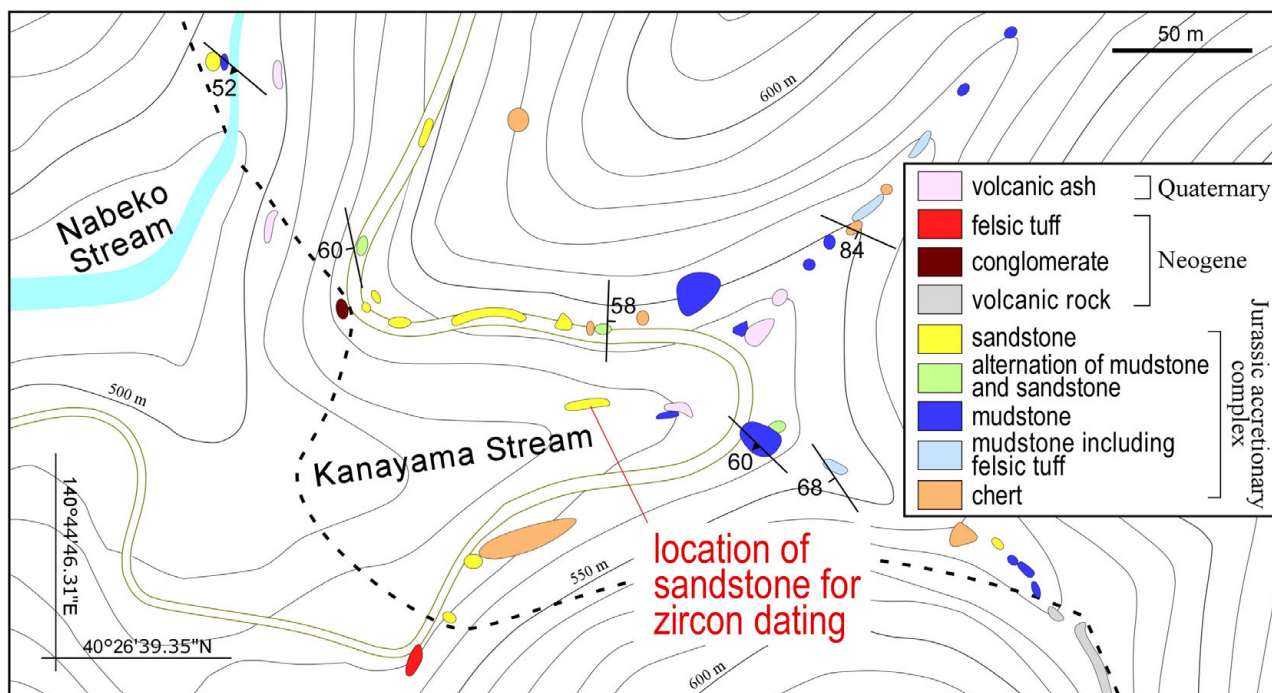
十和田湖西方の付加体は、図幅地域では西端部(柴森地域)と南西端部(砂子沢地域)の主に2地域に分布する(第1図)。柴森地域では更に、鍋倉沢・鍋子沢・西ノ又沢の共に上流域に、それぞれ約0.5 km, 1.4 km, 1.8 kmの最大分布幅を示す範囲で分布する。砂子沢地域でも、砂子沢集落南東の下流域及び中流域に、それぞれ約500

m及び250 mの最大分布幅を示す範囲で分布する。どの分布域においても、付加体は下流側で新第三系と高角度の断層あるいは不整合で接し、上流側で新第三系あるいは第四系によって被覆される。また、しばしば、幅数m~約200 mの新第三紀火山岩によって貫かれている。十和田湖西方の付加体の地質図を第2図に示す。

本付加体は、泥岩を主体とし、少量のチャート・砂岩・珪長質凝灰岩を伴う。泥質基質中にチャートや砂岩の岩塊を含むような混在岩は極めて少ない。泥岩は、一般的に層面劈開が発達した千枚岩であり、また層厚数mmの砂岩あるいは珪長質凝灰岩の薄層と細互層し、それらはしばしば準片岩となっている(第3図)。標本あるいは薄片規模で、ちりめんじわ褶曲が頻繁に認められる。泥岩中には、層理面・劈開面に平行にあるいは斜交して、石英脈が発達する。泥岩と互層する珪長質凝灰岩は層厚数cmに及ぶこともあり、しばしば墨流似的な構造を示す。また、珪長質凝灰岩は極まれに数cmの単層厚で成層構造をなす場合もある。

チャートは全般的に灰色を呈する層状チャートであり、淡緑色を呈する場合もある。チャートの層厚は基本的に50 m未満であるが、鍋子沢の分布域では約270 mに及ぶ。鏡下では、セリサイトが、長径0.4 mm以下で微晶質石英中に発達したり、それらが集合し幅0.5 mm程度で細脈状に発達したりすることが確認される。

砂岩は、本地域全体では僅かにしか産しないが、その中でも分布域西部の鍋子沢では比較的多く産する(第4図)。砂岩は、泥岩と細互層する場合は細粒であることが多く、塊状に産する場合は中~粗粒であることが多い。一般に長石質で灰色を呈するが、鍋子沢のものはしばしば淡緑色を呈する。



第4図 鍋子沢沿いのジルコン年代測定を行った砂岩採取地点周辺のルートマップ。破線は地質境界を示す。基図は国土地理院の基盤地図情報(10mメッシュ数値標高モデルデータ)を使用。

Fig. 4 Route map around the location of sandstone for the zircon-dating along the Nabeko Stream. The broken line indicates a geologic boundary. Base map was referred from digital elevation model (DEM) data (10 m mesh) of the Geospatial Information Authority of Japan.

柴森地域の付加体は、全体として北北西-南南東走向で中-高角度の西傾斜を示す。鍋子沢の分布域では厚いチャートを中心に1対のアンチフォーム・シンフォームが認められ、西ノ又沢の分布域では最上流部にアンチフォームが認められる。一方、砂子沢地域では東北東-西南西走向で中角度の南傾斜を示し、柴森地域の地質構造とは異なる。

3. 碎屑性ジルコンの 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、鍋子沢の支流である金山沢の下流部右岸に露出する砂岩である。試料採取地点(40° 26' 42.37" N, 140° 44' 54.35" E; 第4図)は鍋子沢の付加体分布域西端に当たり、柴森地域に分布する付加体全体の構造的最上位に位置する。本砂岩は、淡緑色を呈し、淘汰の悪い粗粒な長石質ワッケである。碎屑粒子として主に石英や斜長石のほか、碎屑岩や玄武岩などの岩片が含まれる。斜長石は一般にソーシユライト化している。基質には細粒な方解石が発達し、しばしば石英や斜長石粒子に生じた割れ目を充填している。

3.2 測定手法

U-Pb分析に用いた機器は東京大学大学院理学研究科

地殻化学実験施設のマルチコレクター型結合誘導プラズマ質量分析(MC-ICP-MS)装置であり、固体試料導入のためのフェムト秒レーザーシステムを搭載している(Yokoyama *et al.*, 2011; Hattori *et al.*, 2017)。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、包有物や割れ目を避けてジルコン粒子の中心部を狙った。また、ガルバノ光学系システム(Yokoyama *et al.*, 2011)を利用し、レーザースポット4点を同時分析することでサンプリング量を増やし、測定精度向上に努めた。レーザー照射及びICP-MSの測定条件を第1表に示す。

年代測定結果の正確性を評価するために、33.0 Maを示すOD-3(岩野ほか, 2012; Iwano *et al.*, 2013; Lukács *et al.*, 2015)、337.1 Maを示すPlešovice(Sláma *et al.*, 2008)及び610.0 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 32.8 ± 0.3 Ma, 330.8 ± 2.4 Ma, 604.3 ± 4.5 Ma(いずれも誤差 2σ)であり、2次標準試料の文献値から2%以内の誤差範囲に収まっている(付表1)。

3.3 年代測定結果

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 試料を測定したレーザーアブレーションマルチコレクター型結合誘導プラズマ質量分析装置の条件.

Table 1 Instrumentation using a laser ablation-multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry for the analysis.

Laser ablation	
Model	IFRIT (Cyber Laser Inc., Tokyo Japan)
Laser type	Type-C Ti:S femtosecond laser
Pulse duration	230 fs
Wave length	260 nm (THG)
Energy density	2~3 J cm ⁻²
Laser power	30%
Spot size	15 μm
Repetition rate	10 Hz
Duration of laser ablation	20 s
Sampling mode	4-spot×50-cycle ablation per grain with Galvanometric optics
Carrier gas (He)	0.90 L min ⁻¹
ICP-MS	
Model	Nu Instruments Nu Plasma II (Nu Instruments, Wrexham, U.K.)
ICP-MS type	Multi-collector
Forward power	1300 W
Detector	Three full size secondary electron multipliers (IC0, IC3 and IC4), three Daly collectors (D1, D2 and D5), and one Faraday cup (H8) were used.
Carrier gas (Ar)	0.70 L min ⁻¹
ThO ⁺ /Th (oxide ratio)	<1%
Data acquisition protocol	Time-resolved analysis
Data acquisition	Integration of total ion counts per laser ablation. Signals obtained from 15 seconds were integrated for age calculations several seconds after laser ablation started.
Monitor isotopes	²⁰² Hg, ²⁰⁴ Hg, ²⁰⁴ Pb, ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb, ²³² Th, ²³⁸ U
Integration time per peak	15 s
Gas blank	15 s
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, ²³⁸U-²⁰⁶Pb年代及び²³⁵U-²⁰⁷Pb年代を第2表に示す. 年代の議論には, ²³⁵U-²⁰⁷Pb年代よりも誤差の小さい²³⁸U-²⁰⁶Pb年代を採用した. また, ²³⁸U-²⁰⁶Pb年代及び²³⁵U-²⁰⁷Pb年代が2σの誤差範囲で重複する場合をコンコールドとみなした. このコンコールド年代を示すジルコン粒子(60個中58個)のコンコールド図及び²³⁸U-²⁰⁶Pb年代分布図(ヒストグラムと相対確率分布曲線)を第5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割強の14個は先カンブリア時代のもので, 2600 Ma付近と2400-2300 Ma付近の年代を持つ粒子, 2000-1700 Maにピークを持つ粒子群が認められる. それ以外は290-170 Ma(ペルム紀~ジュ

ラ紀)の間に集中し, 270-260 Ma付近と180-170 Ma付近により大きなピークが認められる. 9個のジルコンが180-170 Ma付近の最若ピークを構成し, その粒子群の加重平均年代は174.6 ± 0.7 Ma (誤差2σ)である(第5図). なお, 最若粒子の年代は171.0 ± 2.6 Ma (誤差2σ)である.

4. 砂岩の碎屑性ジルコン年代とその意義

今回, 十和田湖西方に分布する付加体中の砂岩から得られた碎屑性ジルコン年代は, 十和田湖西方の付加体から初めての年代報告となった. 砂岩のジルコン最若粒子集団の加重平均年代は174.6 Maであり, 前期ジュラ紀と中期ジュラ紀の境界付近を示す. 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), 十和田湖西方の付加体には中期ジュラ紀以降に堆積した砂岩が存在することが判明した.

本砂岩が示す碎屑性ジルコンの年代分布パターンを概観すると, 290-170 Maに大きなピーク群, 2000-1700 Maにより小さなピーク群をもつ. この顕生代のペルム~ジュラ紀に大きなピーク群をもち, 古原生代の後半に小さいピーク群をもつという特徴は, 南部北上帯に分布する中部ジュラ系~下部白亜系浅海層の碎屑性ジルコン年代のパターン(Okawa *et al.*, 2013)と良く一致する. これは, 北上山地の基盤岩の後背地の年代が, 少なくとも中期ジュラ紀以降は陸棚浅海層を主体とする南部北上帯と付加体を主体とする北部北上帯において大きな差異がないことを示唆するものである.

永広ほか(2008)によると, 奥羽山脈の東側に分布する北部北上帯の付加体の地質構造は, 概ね北西-南東走向を示し, 陸源性碎屑岩の化石年代に注目すると内陸側(南西部)から太平洋側(北東部)にかけ, 中期ジュラ紀前半から最前期白亜紀へと大局的に若くなる傾向が示されている. 近年, 植田ほか(2009)によって, 奥羽山脈西側の弘前南方でも付加体の泥岩から前期ジュラ紀の放散虫化石が報告され(第1図の地点2), 東北地方の中生代付加体では最も古い前期ジュラ紀の付加体により内陸側の構造的上位に位置していることが示された. 更に内野(2017)によると, 北部北上帯南縁部(岩手県宮古市西部の門馬^{かどま})に分布する付加体中の凝灰質泥岩から後期三疊紀のジルコンが報告され, 周囲の珪長質凝灰岩から得られた後期三疊紀放散虫化石(川村ほか, 2013)とも合わせ, 構造的に上位に位置する付加体の年代は後期三疊紀である可能性が示された(第1図の地点1). すなわち, 東北地方に分布する中生代付加体は, 内陸から太平洋側にかけて後期三疊紀~最前期白亜紀という大局的な年代極性を示す可能性がある. そして, 今回の十和田湖西方に分布する174.6 Maの年代を示すジルコンを含む付加体は(第1図の地点6), その年代極性を参考にすれば, 中期ジュラ紀の付加体に対比される可能性が高い.

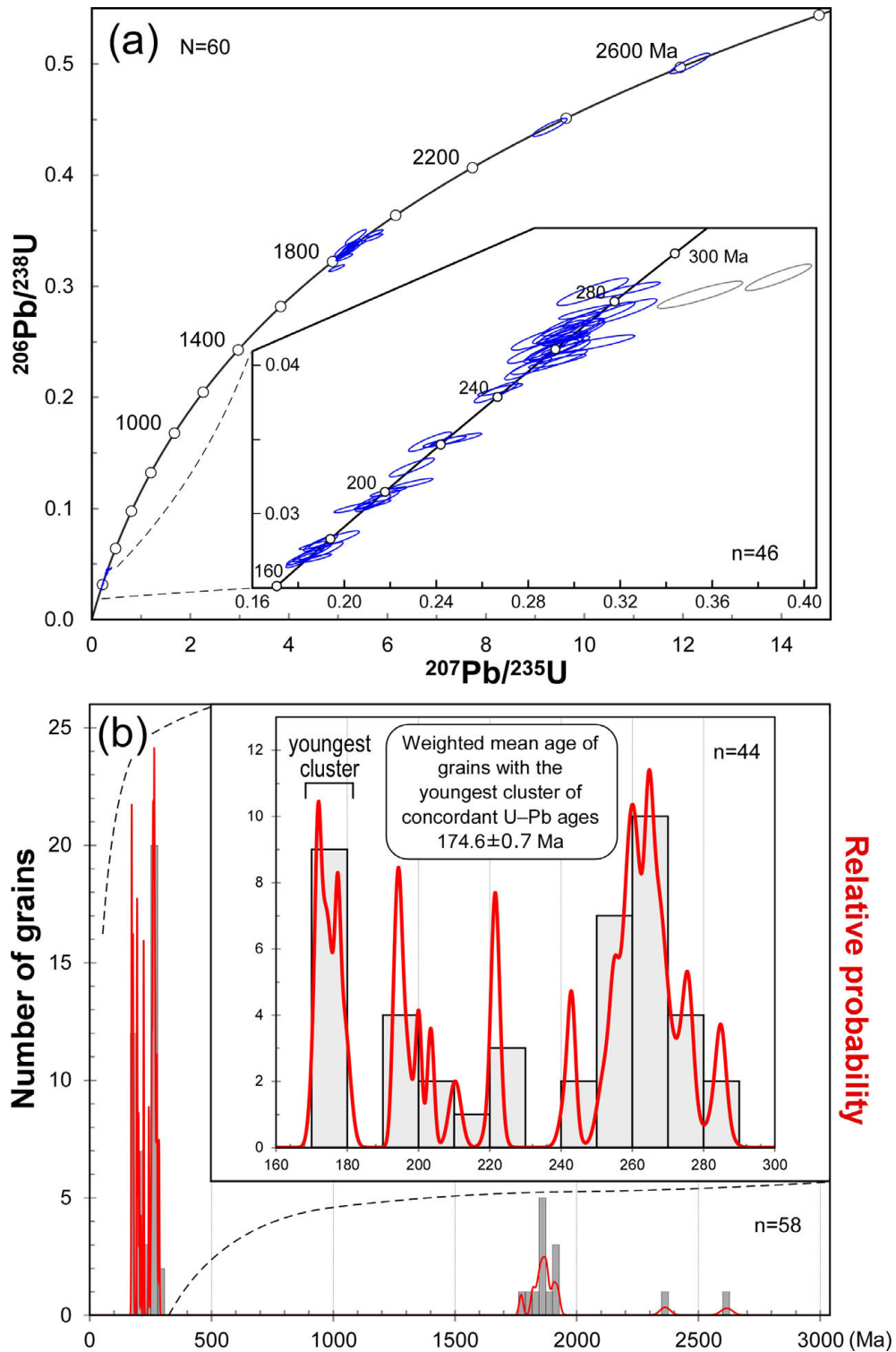
十和田湖西方に分布するジュラ紀付加体の碎屑性ジルコン U-Pb 年代 (内野)

第2表 碎屑性ジルコンにおけるレーザーアブレーションマルチコレクター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。*は最若年代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 laser ablation-multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry.

Asterisks indicate the data adopted as the youngest cluster.

Grain no.	Isotopic ratios						Age (Ma)				Th/U	Remarks
	²⁰⁷ Pb		²⁰⁶ Pb		²⁰⁷ Pb		²⁰⁶ Pb		²⁰⁷ Pb			
	²⁰⁶ Pb	Error 2σ	²³⁸ U	Error 2σ	²³⁵ U	Error 2σ	²³⁸ U	Error 2σ	²³⁵ U	Error 2σ		
1	0.1129 ± 0.0025		0.3442 ± 0.0055		5.3592 ± 0.1738		1907.0 ± 35.2		1878.4 ± 162.7	1.1676		
2	0.0506 ± 0.0012		0.0276 ± 0.0004		0.1923 ± 0.0059		175.3 ± 2.8		178.6 ± 6.0	0.5035	*	
3	0.0515 ± 0.0013		0.0411 ± 0.0007		0.2920 ± 0.0094		259.8 ± 4.2		260.1 ± 9.5	0.3694		
4	0.0496 ± 0.0017		0.0420 ± 0.0007		0.2872 ± 0.0119		265.0 ± 4.6		256.4 ± 12.0	0.9374		
5	0.0496 ± 0.0017		0.0450 ± 0.0008		0.3080 ± 0.0127		284.0 ± 4.9		272.6 ± 12.8	0.5474		
6	0.1137 ± 0.0024		0.3341 ± 0.0053		5.2382 ± 0.1543		1858.2 ± 33.8		1858.9 ± 145.7	0.3564		
7	0.0494 ± 0.0012		0.0275 ± 0.0004		0.1873 ± 0.0060		174.7 ± 2.8		174.3 ± 6.0	0.8078	*	
8	0.0523 ± 0.0013		0.0410 ± 0.0007		0.2954 ± 0.0094		258.9 ± 4.2		262.8 ± 9.5	0.6451		
9	0.0613 ± 0.0014		0.0460 ± 0.0007		0.3888 ± 0.0118		290.1 ± 4.7		333.5 ± 11.9	0.5565	discordant	
10	0.0514 ± 0.0014		0.0412 ± 0.0007		0.2921 ± 0.0099		260.3 ± 4.3		260.2 ± 10.0	0.4889		
11	0.1130 ± 0.0024		0.3306 ± 0.0052		5.1511 ± 0.1539		1841.2 ± 33.5		1844.6 ± 145.3	1.0842		
12	0.0509 ± 0.0011		0.0399 ± 0.0006		0.2799 ± 0.0083		251.9 ± 4.1		250.6 ± 8.4	0.5773		
13	0.1135 ± 0.0024		0.3336 ± 0.0053		5.2221 ± 0.1582		1856.0 ± 33.9		1856.2 ± 149.1	0.7291		
14	0.0502 ± 0.0016		0.0410 ± 0.0007		0.2844 ± 0.0110		259.3 ± 4.4		254.1 ± 11.1	0.6487		
15	0.0513 ± 0.0014		0.0424 ± 0.0007		0.3003 ± 0.0104		267.7 ± 4.5		266.6 ± 10.5	0.4651		
16	0.0491 ± 0.0012		0.0280 ± 0.0004		0.1897 ± 0.0061		178.3 ± 2.9		176.4 ± 6.1	0.4298	*	
17	0.0514 ± 0.0016		0.0422 ± 0.0007		0.2997 ± 0.0112		266.7 ± 4.5		266.1 ± 11.3	0.7045		
18	0.0502 ± 0.0014		0.0310 ± 0.0005		0.2148 ± 0.0075		196.7 ± 3.3		197.5 ± 7.6	0.7042		
19	0.1136 ± 0.0024		0.3359 ± 0.0053		5.2621 ± 0.1568		1867.0 ± 34.0		1862.7 ± 147.9	0.7751		
20	0.0531 ± 0.0019		0.0437 ± 0.0007		0.3195 ± 0.0134		275.5 ± 4.8		281.5 ± 13.6	0.5080		
21	0.1156 ± 0.0026		0.3379 ± 0.0027		5.3897 ± 0.1447		1876.6 ± 17.5		1883.2 ± 137.2	0.1731		
22	0.0535 ± 0.0026		0.0415 ± 0.0005		0.3061 ± 0.0165		261.8 ± 3.5		271.2 ± 16.6	0.4260		
23	0.0514 ± 0.0017		0.0351 ± 0.0003		0.2487 ± 0.0090		222.1 ± 2.2		225.5 ± 9.1	1.1409		
24	0.0504 ± 0.0013		0.0315 ± 0.0003		0.2193 ± 0.0065		200.1 ± 1.7		201.3 ± 6.6	0.4840		
25	0.0505 ± 0.0013		0.0384 ± 0.0003		0.2678 ± 0.0080		243.0 ± 2.1		240.9 ± 8.1	0.5080		
26	0.0503 ± 0.0014		0.0270 ± 0.0002		0.1873 ± 0.0059		171.8 ± 1.5		174.3 ± 5.9	0.4376	*	
27	0.1141 ± 0.0025		0.3260 ± 0.0026		5.1280 ± 0.1385		1818.9 ± 16.9		1840.8 ± 131.7	0.1761		
28	0.0519 ± 0.0016		0.0452 ± 0.0004		0.3234 ± 0.0115		284.9 ± 2.8		284.5 ± 11.6	0.5585		
29	0.0509 ± 0.0014		0.0420 ± 0.0004		0.2946 ± 0.0091		264.9 ± 2.4		262.2 ± 9.2	0.7386		
30	0.0502 ± 0.0014		0.0306 ± 0.0003		0.2124 ± 0.0065		194.6 ± 1.7		195.5 ± 6.6	0.5174		
31	0.0486 ± 0.0015		0.0304 ± 0.0003		0.2042 ± 0.0071		193.4 ± 1.8		188.7 ± 7.1	0.6327		
32	0.1195 ± 0.0027		0.3475 ± 0.0028		5.7262 ± 0.1531		1922.5 ± 17.9		1935.3 ± 144.7	0.2062		
33	0.0519 ± 0.0015		0.0321 ± 0.0003		0.2295 ± 0.0074		203.4 ± 1.9		209.8 ± 7.5	0.6472		
34	0.0509 ± 0.0016		0.0437 ± 0.0004		0.3066 ± 0.0109		275.7 ± 2.7		271.5 ± 11.0	0.4221		
35	0.0486 ± 0.0012		0.0279 ± 0.0002		0.1870 ± 0.0054		177.3 ± 1.5		174.1 ± 5.5	0.5220	*	
36	0.0526 ± 0.0016		0.0403 ± 0.0004		0.2926 ± 0.0102		255.0 ± 2.5		260.6 ± 10.3	0.7909		
37	0.0514 ± 0.0012		0.0419 ± 0.0003		0.2968 ± 0.0083		264.4 ± 2.2		263.9 ± 8.4	0.7017		
38	0.1206 ± 0.0027		0.3438 ± 0.0028		5.7165 ± 0.1539		1904.8 ± 17.8		1933.9 ± 145.3	0.0495		
39	0.1140 ± 0.0025		0.3163 ± 0.0025		4.9715 ± 0.1311		1771.7 ± 16.3		1814.5 ± 125.1	0.1157		
40	0.0506 ± 0.0014		0.0349 ± 0.0003		0.2437 ± 0.0077		221.2 ± 2.0		221.4 ± 7.8	0.7556		
41	0.0502 ± 0.0021		0.0283 ± 0.0005		0.1956 ± 0.0089		179.8 ± 3.1		181.4 ± 9.0	0.5987	*	
42	0.0502 ± 0.0013		0.0423 ± 0.0007		0.2933 ± 0.0093		267.3 ± 4.2		261.1 ± 9.4	0.5148		
43	0.0488 ± 0.0014		0.0271 ± 0.0004		0.1824 ± 0.0061		172.2 ± 2.7		170.1 ± 6.1	0.5586	*	
44	0.0490 ± 0.0012		0.0273 ± 0.0004		0.1845 ± 0.0055		173.5 ± 2.7		172.0 ± 5.6	0.3814	*	
45	0.0501 ± 0.0012		0.0307 ± 0.0005		0.2126 ± 0.0062		195.2 ± 3.0		195.7 ± 6.3	0.6540		
46	0.0515 ± 0.0017		0.0412 ± 0.0007		0.2931 ± 0.0112		260.5 ± 4.3		261.0 ± 11.3	0.7674		
47	0.0489 ± 0.0012		0.0269 ± 0.0004		0.1813 ± 0.0054		171.0 ± 2.6		169.1 ± 5.4	0.2223	*	
48	0.1114 ± 0.0025		0.3333 ± 0.0050		5.1201 ± 0.1555		1854.3 ± 32.4		1839.5 ± 146.8	0.9911		
49	0.1759 ± 0.0038		0.5005 ± 0.0075		12.1408 ± 0.3313		2616.0 ± 48.0		2615.3 ± 290.5	0.4988		
50	0.1522 ± 0.0034		0.4429 ± 0.0067		9.2982 ± 0.2872		2363.5 ± 43.0		2367.8 ± 256.4	0.3786		
51	0.0502 ± 0.0015		0.0332 ± 0.0005		0.2294 ± 0.0080		210.3 ± 3.4		209.7 ± 8.1	0.6236		
52	0.0510 ± 0.0016		0.0424 ± 0.0007		0.2981 ± 0.0108		267.6 ± 4.3		264.9 ± 11.0	0.2942		
53	0.0513 ± 0.0015		0.0410 ± 0.0006		0.2901 ± 0.0098		259.1 ± 4.1		258.6 ± 9.9	0.5386		
54	0.0493 ± 0.0014		0.0349 ± 0.0005		0.2373 ± 0.0077		221.1 ± 3.5		216.2 ± 7.7	0.5776		
55	0.0505 ± 0.0015		0.0429 ± 0.0007		0.2988 ± 0.0105		270.6 ± 4.3		265.5 ± 10.6	0.5223		
56	0.0520 ± 0.0022		0.0403 ± 0.0007		0.2891 ± 0.0136		254.7 ± 4.5		257.8 ± 13.7	0.6704		
57	0.1150 ± 0.0025		0.3350 ± 0.0050		5.3148 ± 0.1476		1862.5 ± 32.3		1871.2 ± 139.8	0.4228		
58	0.0574 ± 0.0021		0.0448 ± 0.0008		0.3547 ± 0.0152		282.8 ± 4.8		308.3 ± 15.3	0.5304	discordant	
59	0.0504 ± 0.0012		0.0382 ± 0.0006		0.2660 ± 0.0078		241.9 ± 3.7		239.5 ± 7.9	0.0659		
60	0.0518 ± 0.0018		0.0435 ± 0.0007		0.3107 ± 0.0128		274.4 ± 4.6		274.8 ± 12.9	0.4127		



第5図 砂岩中から抽出された碎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。灰色円はディスコ-
 ーダントデータ。

Fig. 5 Analytical data of the detrital zircon grains from the sandstone: (a) concordia diagram and (b) probability
 density plot and histogram for the concordant data. A gray circle indicates discordant data.

謝辞：株式会社京都フィッシュン・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。地質図作製においては、地質調査総合センター地質情報研究部門の工藤 崇博士が取得した新生界と中生界の露頭データも参考にさせていただいた。地質情報基盤センター地質標本館室地質試料調製グループの諸氏には薄片を作製いただいた。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.
- 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) 安家一久慈地域の北部北上帯ジュラ紀付加体. 地質雑補遺, **114**, 121–139.
- Hattori, K., Sakata, S., Tanaka, M., Orihashi, Y. and Hirata, T. (2017) U–Pb age determination for zircons using laser ablation-ICP-mass spectrometry equipped with six multiple-ion counting detectors. *Jour. Anal. At. Spectrom.*, **32**, 88–95.
- 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ュン・トラックとU-Pbダブル年代測定法の評価ー島根県川本花崗閃緑岩中の均質ジルコンを用いてー. 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.
- 川村寿郎・内野隆之・川村信人(2013) 早池峰山地域の地質, 第8章 北部北上帯ジュラ系. 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, 62–67.
- 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., Danišik, 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.
- 松岡 篤・大路樹生(1990) 北部北上山地田老帯横木沢層からのジュラ紀中世放散虫化石の産出. 地質雑, **96**, 239–241.
- 箕浦幸治・対馬 博(1984) 北部北上山地東縁部小本地域の地質. 弘前大学理科報告. **31**, 93–107.
- 中江 訓・鎌田耕太郎(2003) 北部北上帯「陸中関」地域から産出した後期ジュラ紀放散虫化石. 地質雑, **109**, 722–725.
- Okawa, H., Shimojo, M., Orihashi, Y., Yamamoto, K., Hirata, T., Sano, S., Ishizaki, Y., Kouch, Y., Yanai, S. and Otoh, S. (2013) Detrital zircon geochronology of the Silurian–Lower Cretaceous continuous succession of the South Kitakami Belt, Northeast Japan. *Mem. Fukui Pref. Dinosaur Mus.*, **12**, 35–78.
- 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/> (2017/07/01 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.
- Suzuki, N. and Ogane, K. (2004) Paleogeographic affinities of radiolarian faunas in late Aalenian time (Middle Jurassic) recorded in the Jurassic accretionary complex of Japan. *Jour. Asian Earth Sci.*, **23**, 343–357.
- Suzuki, N., Ehiro, M., Yoshihara, K., Kimura, Y., Kawashima, G., Yoshimoto, H. and Nogi, T. (2007) Geology of the Kuzumaki-Kamaishi Subbelt of the North Kitakami Belt (a Jurassic accretionary complex), Northeast Japan: Case study of the Kawai–Yamada area, eastern Iwate Prefecture. *Bull. Tohoku Univ. Mus.*, no. 6, 103–174.
- 鈴木紀毅・山北 聡・高橋 聡・永広昌之(2007) 北部北上帯(葛巻-釜石帯)の大鳥層中の炭酸マンガノ

- ジュールから産出した中期ジュラ紀放射虫化石. 地質雑, **113**, 274-277.
- 内野隆之(2017) 北部北上帯門馬コンプレックスの凝灰質泥岩から得られた後期三畳紀のジルコンU-Pb年代. 地質雑, **123**, 977-982.
- 内野隆之(印刷中) 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碎屑性ジルコンU-Pb年代. 地調研報.
- 植田勇人・盛 美和子・佐藤和泉(2009) 青森県弘前市南方の付加体泥岩から産出した前期ジュラ紀放射虫化石. 地質雑, **115**, 610-613.
- 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.
- 吉原 賢・鈴木紀毅・永広昌之(2002) 北部北上山地, 葛巻-釜石帯のマンガンノジュールから中期ジュラ紀放射虫の発見とその意義. 地質雑, **108**, 536-539.
- (受付: 2017年8月3日; 受理: 2017年12月14日)

付表1 レーザーアブレーションマルチコレクター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 laser ablation-multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry.

Sample name	Isotopic ratios				Age (Ma)					
	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	Error 2σ	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	Error 2σ	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	Error 2σ	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	Error 2σ	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	Error 2σ
OD-3 (33.0±0.1 Ma): Iwano <i>et al.</i> (2012); Iwano <i>et al.</i> (2013); Lukács <i>et al.</i> (2015)										
OD3 7-1	0.0446 ± 0.0020		0.00504 ± 0.00007		0.0310 ± 0.0015		32.4 ± 0.5		31.0 ± 1.6	
OD3 7-2	0.0458 ± 0.0019		0.00514 ± 0.00007		0.0325 ± 0.0016		33.1 ± 0.5		32.4 ± 1.6	
OD3 7-3	0.0481 ± 0.0020		0.00512 ± 0.00007		0.0339 ± 0.0016		32.9 ± 0.5		33.9 ± 1.6	
OD3 7-4	0.0485 ± 0.0019		0.00511 ± 0.00007		0.0342 ± 0.0016		32.9 ± 0.5		34.1 ± 1.6	
							32.8 ± 0.3		(weighted mean)	
Plešovice (337.1±0.4 Ma): Sláma <i>et al.</i> (2008)										
PSV 6-1	0.0531 ± 0.0012		0.05226 ± 0.00090		0.3826 ± 0.0122		328.4 ± 5.8		329.0 ± 12.4	
PSV 6-2	0.0532 ± 0.0012		0.05239 ± 0.00090		0.3843 ± 0.0123		329.2 ± 5.8		330.2 ± 12.4	
PSV 8-1	0.0518 ± 0.0014		0.05310 ± 0.00065		0.3791 ± 0.0136		333.5 ± 4.2		326.4 ± 13.8	
PSV 8-2	0.0529 ± 0.0015		0.05258 ± 0.00065		0.3838 ± 0.0139		330.3 ± 4.2		329.9 ± 14.1	
							330.8 ± 2.4		(weighted mean)	
GJ-1 (610.0±0.9 Ma): Jackson <i>et al.</i> (2004)										
GJ1 6-1	0.0599 ± 0.0013		0.09767 ± 0.00167		0.8071 ± 0.0254		600.7 ± 10.8		600.8 ± 25.4	
GJ1 6-2	0.0599 ± 0.0013		0.09900 ± 0.00170		0.8177 ± 0.0257		608.6 ± 10.9		606.7 ± 25.8	
GJ1 8-1	0.0590 ± 0.0016		0.09789 ± 0.00121		0.7967 ± 0.0291		602.0 ± 7.8		595.0 ± 29.1	
GJ1 8-2	0.0595 ± 0.0017		0.09864 ± 0.00122		0.8099 ± 0.0295		606.4 ± 7.9		602.4 ± 29.5	
							604.3 ± 4.5		(weighted mean)	

20 万分の 1 地質図幅「広尾」及び関連地域に産する火成岩源岩石の全岩化学組成

山崎 徹^{1,*}・七山 太^{1,2}・高橋 浩¹・山下康平³

Toru Yamasaki, Futoshi Nanayama, Yutaka Takahashi and Kohei Yamashita (2018) Whole-rock geochemical compositions of igneous-origin rocks from the 1:200,000, Hiroo Quadrangle and related area. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 69 (1), p. 47-79, 16 figs, 1 table.

Abstract: Whole-rock major and trace geochemical analyses of igneous rocks and igneous-origin rocks from the 1:200,000, Hiroo Quadrangle and related area have been carried out to confirm geotectonic attribution and correlation. Studied samples are; 1) Okutokachi Amphibolite, 2) Rekiune Volcanic Rocks, 3) dolerite dike in the Okawa Formation (Middle Miocene), 4) greenstone in the Toyokoro area (originated from Nikoro Group, Tokoro Belt), 5) granitic gravels in the Toyonigawa Formation (Middle-Late Miocene), 6) Nupinai Granite in the Hidaka Metamorphic Belt, 7) mafic volcanic gravels in the Nakanogawa Group, Hidaka Belt (Paleocene-Eocene), 8) greenstone from the Daimaruyama Greenstone body in the Nakanogawa Group, 9) granitic gravel in the Erimo Formation (Utaru Conglomerate: Late Oligocene), and 10) acidic tuff in the Sakashita Formation, Nakanogawa Group, Hidaka Belt. Obtained data are important as the scientific bases of the 1:200,000, Hiroo Quadrangle (2nd edition), and valuable information for future researches. Based on the analytical results, geotectonic attribution, origin and tectonics of the studied samples are preliminary discussed.

Keywords: Hiroo Quadrangle; Hidaka Belt; Tokoro Belt; whole-rock major element composition; whole-rock trace element composition

要 旨

20 万分の 1 地質図幅「広尾」(第 2 版)の編纂にあたり、地質体や岩脈等の対比及び帰属の確認のために、同図幅内及び関連地域の火成岩ならびに火成岩起源岩石の全岩主成分・微量成分分析を実施した。対象とした試料は、奥十勝角閃岩、歴舟火山岩類、中部中新統大川層に貫入するドレライト岩脈、豊頃地域緑色岩(常呂帯仁頃層群起源)、中部中新統～上部中新統豊似川層中の花崗岩礫、日高変成帯ヌピナイ花崗岩体、日高帯中の川層群(暁新世～始新世)中の苦鉄質火山岩礫、日高帯中の川層群中の緑色岩体を構成する大丸山緑色岩類、上部漸新統襟裳累層(歌露礫層)中の花崗岩礫、及び中の川層群坂下層中の酸性凝灰岩である。これらのデータは、地質図幅編纂にあたっての科学的根拠を提示する目的で、また、今後の研究のデータとして有益な情報であると考えられる。これら得られた分析結果をもとに、その帰属・成因(形成場)に関する予察的な考察を行った。

1. はじめに

産業技術総合研究所地質調査総合センターでは、陸域地質図の体系的整備を進めており、縮尺 5 万分の 1 と 20 万分の 1 の地質図幅がシリーズとして出版されている。このうち、20 万分の 1 地質図幅は主として既存資料からのコンパイルに基づき、全国を網羅する編纂地質図と位置づけられている(山田ほか, 2012; 宮崎, 2016)。20 万分の 1 地質図幅では、広域にわたる地質をその編集時点における最新の情報によって図示することが目的とされているが、対象図幅内の地質体ごとに既存文献の数や発表年が様々であり、また、場合によっては既存研究間で解釈が異なっていることもある。したがって、精度の高い地質図の作成のためには、広範な既存資料の収集・把握とともに、編集担当者(執筆者)自らによる地質の確認作業が不可欠である。特に、火成岩類については、地体構造区分上の帰属や地史の理解にあたって、信頼できる活動年代(あるいは形成年代)値とともに、化学組成が重要な情報となる。

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)

² 熊本大学くまもと水循環・減災研究教育センター (Center for Marine Environment Studies, Kumamoto University)

³ 北海道大学大学院理学院自然科学史専攻 (Department of Natural History Sciences, Graduate School of Science, Hokkaido University)

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

今回、我々は20万分の1地質図幅「広尾」(第2版)の編纂にあたり、地質体や岩脈等の対比及び帰属の確認のために、同図幅内及び関連地域の火成岩ならびに火成岩起源岩石の全岩主成分・微量成分分析を実施した。これらのデータは、個々においてはそれぞれの対象を研究するに十分な数ではないものの、地質図幅編纂にあたっての科学的根拠を提示する目的で、また、今後の研究のデータとして有益な情報であると考えられる。そこで、本論では、これらの分析試料採取地質体の概略と、簡単な産状及び岩石記載とともに、得られた分析結果を示し、その帰属・成因(形成場)に関する予察的な考察を行う。なお、20万分の1地質図幅の範囲に対して、確認調査の日数は大変限られているため、産状の観察や試料数・状態は対象の地質体全体を網羅するには必ずしも十分なものではなく、本論のデータ・議論もあくまでもその制約下でのものである。

本論において引用している年代値のうち、ジルコン U-Pb年代値の誤差は全て2 σ で、フィッシュン・トラック(FT)年代については、1 σ で示されている。K-Ar年代測定値の誤差の取り扱いについては文献によって様々で、多くの場合厳密には1 σ や2 σ といった概念ではないため、文献値をそのまま使用している。

2. 検討試料及び採取位置の地質概要

2.1 奥十勝角閃岩

北海道の中軸部を構成する日高帯の南部地域は、高温/低圧型変成岩類及び深成岩類が卓越する日高変成帯が分布する(第1図)。本論では、小松ほか(1982)による日高変成帯主帯を単に日高変成帯と呼び、日高変成帯西帯についてはポロシリオフィオライト(宮下, 1983)として取り扱う(第1図)。日高変成帯の変成岩類は原岩構成の違いにより、砂泥質変成岩を主体とする上部層と、苦鉄質変成岩を主体とする下部層とに区分され(小松ほか, 1982)、下部層を構成する苦鉄質岩類は中央海嶺玄武岩(MORB)的な組成を持つことが報告されている(小山内ほか, 1989; 御子柴, 1999; 川浪ほか, 2006)。一方、日高変成帯北方の日高帯中部～北部地域には、未固結堆積岩類(日高累層群)中に噴出したとされるNormal-type MORB (N-MORB) 組成の緑色岩が報告されている(Miyashita and Katsushima, 1986; 宮下ほか, 1997など)(第1図)。日高帯の中部～北部地域の緑色岩類のうち、乙忠部地域おちゅうべに分布するものは花崗岩の貫入による接触変成作用を受けているとされており(宮下ほか, 1997)、奥十勝地域・落合地域おちゅうべのものは角閃岩相の変成作用を被っていることが報告されている(Watanabe and Nakagawa, 1996; 川浪ほか, 2006)。奥十勝地域(第1図)の角閃岩類は、奥十勝変成岩体と呼ばれ、砂質・泥質変成岩を伴う(Watanabe and Nakagawa, 1996)。奥十勝変成岩体は非変成の日高累層群と断層で接しており、変成砂岩の黒雲母

K-Ar年代は18.9 ± 0.9 Maである(Watanabe and Nakagawa, 1996)。

今回採取した試料は上川郡新得町しんとくの十勝川上流域、殿狩橋とのかり付近の河岸露頭から採取した(第2図a)。この露頭は主に泥質片岩からなり、NNE-SSWの層理と片理が卓越している(第3図a)。露頭において角閃岩はレンズ状に伸張しているが、初生的には黒色泥岩に貫入した現地性玄武岩であった可能性がある。鏡下においては、主としてアクチノ閃石、緑泥石、緑色普通角閃石及び斜長石から構成され、少量の緑れん石、石英、不透明鉱物及び燐灰石を含む(第4図a)。アクチノ閃石及び普通角閃石はネマトプラスティック組織を示し、片理を形成する。斜長石は細粒の変質鉱物の集合体となっている。

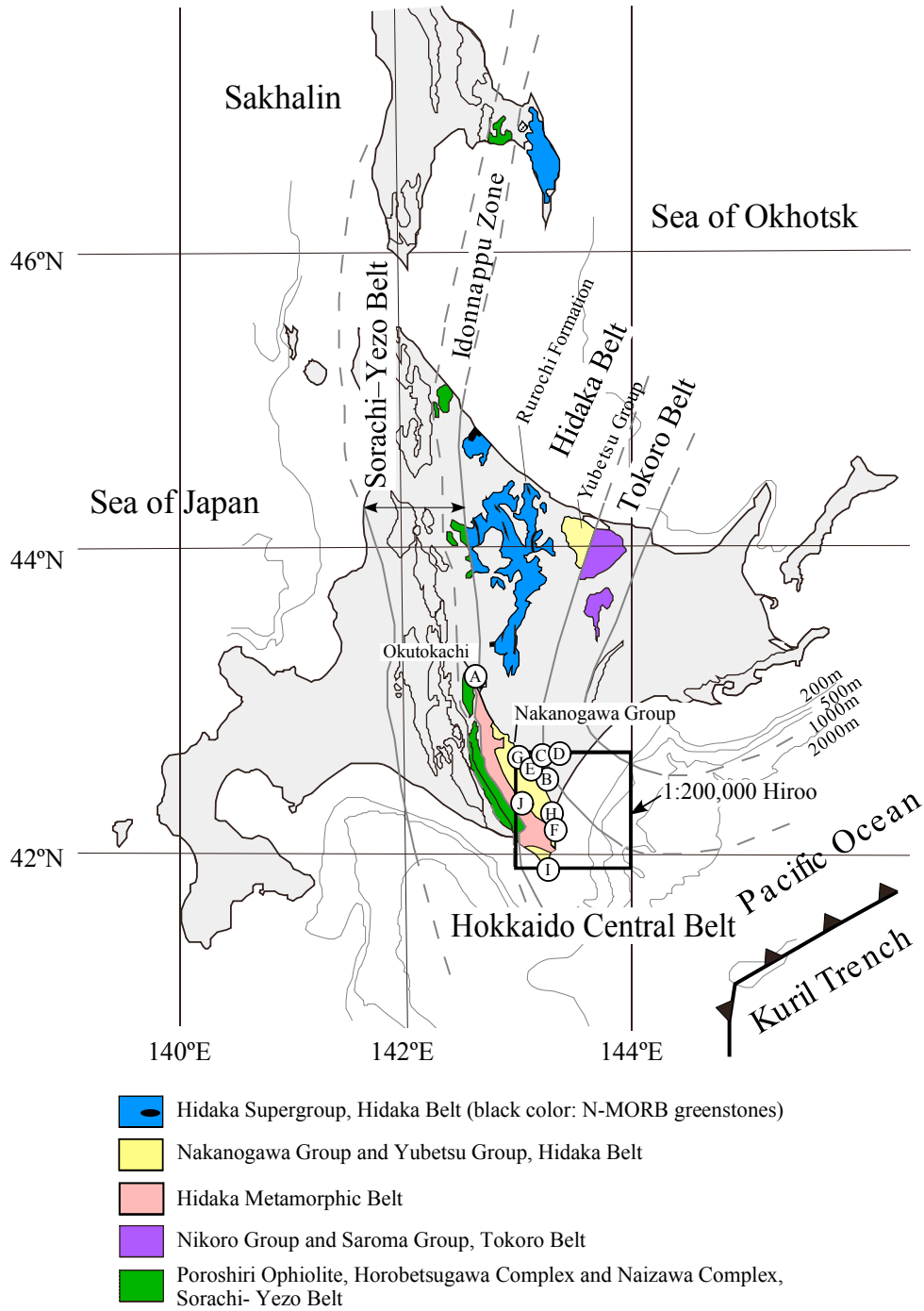
2.2 歴舟火山岩類

歴舟火山岩類は、新第三系中部中新統下部の歴舟緑色凝灰岩層として、広尾郡大樹町たいきの歴舟川上流域に小規模に分布し(第1図及び第2図b)、中部中新統中～上部から上部中新統下部のヌピナイ層群(宮坂・菊池, 1978)に覆われる。歴舟火山岩類は、玄武岩～安山岩質枕状溶岩、角礫岩、凝灰岩及び塊状溶岩で構成され(Yamagishi *et al.*, 1989)、火山岩の全岩K-Ar年代は14.9 ± 0.7 Ma (Yamagishi *et al.*, 1989)、FT年代は14.2 ± 1.0 Ma (興水・金, 1986)を示す。

試料は溶岩の近傍に産する角礫岩から採取した(第3図b)。ランダムな方向に伸びる長柱状の斜長石斑晶が肉眼においても明瞭に観察される斑状玄武岩で、同様の岩相は塊状溶岩にも認められる。鏡下においては斑状組織を示し、長径最大7.0 mmに達する斜長石、径0.5-1.5 mmのかんらん石仮像及び長径0.7-1.8 mmの単斜輝石を含む(第4図b)。斜長石斑晶は累帯構造を示し、多くは集斑状に産する。かんらん石は完全にイディングサイト化している。石基はインターサタル組織を示し、長柱状斜長石・単斜輝石・不透明鉱物(磁鉄鉱)及びガラスが変質したと判断される隠微晶質の細粒鉱物から構成される。また、方解石脈が多くみられる。

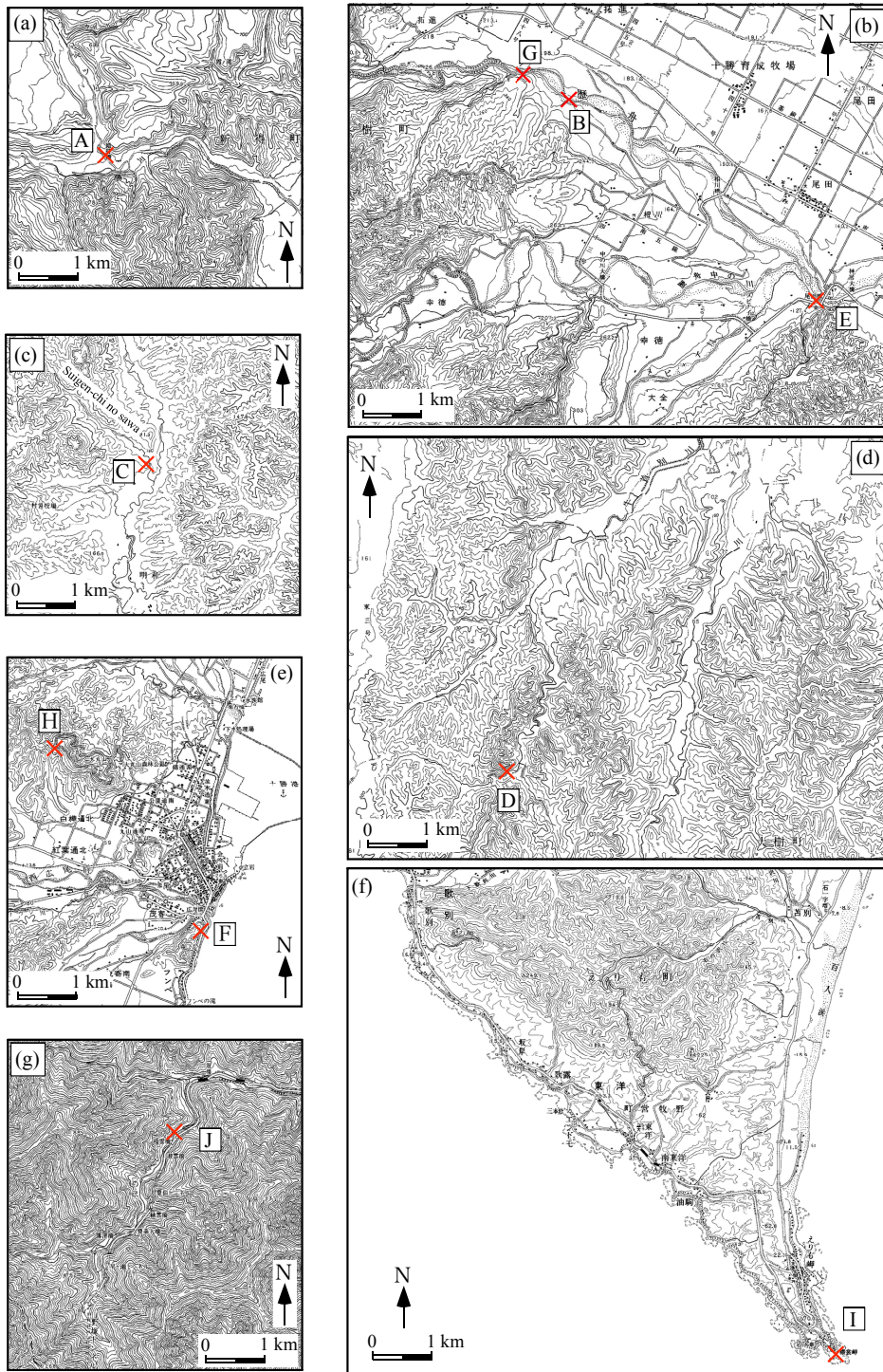
2.3 ドレライト岩脈

5万分の1地質図幅「忠類」ちゅうるい(山口ほか, 2003)地域の中部中新統大川層分布域の中川郡幕別町忠類明和みいおの水源池の沢入口付近に産する(第1図及び第2図c)。山口ほか(2003)によると、このほかに馬の沢上流及びその北東の牧場の沢中流の2地点で同様の岩相の産出が認められ、水源池の沢入口付近の岩体が最も大きく、約300 mにわたって露出しているとされている。露頭は植生に覆われて状況が悪く大川層との関係は確認できなかったが、山口ほか(2003)によると馬の沢上流の岩体は大川層に貫入している。この岩石は、根本・佐々(1933)によって‘石英曹長石輝緑岩’として記載されているもので、野外に



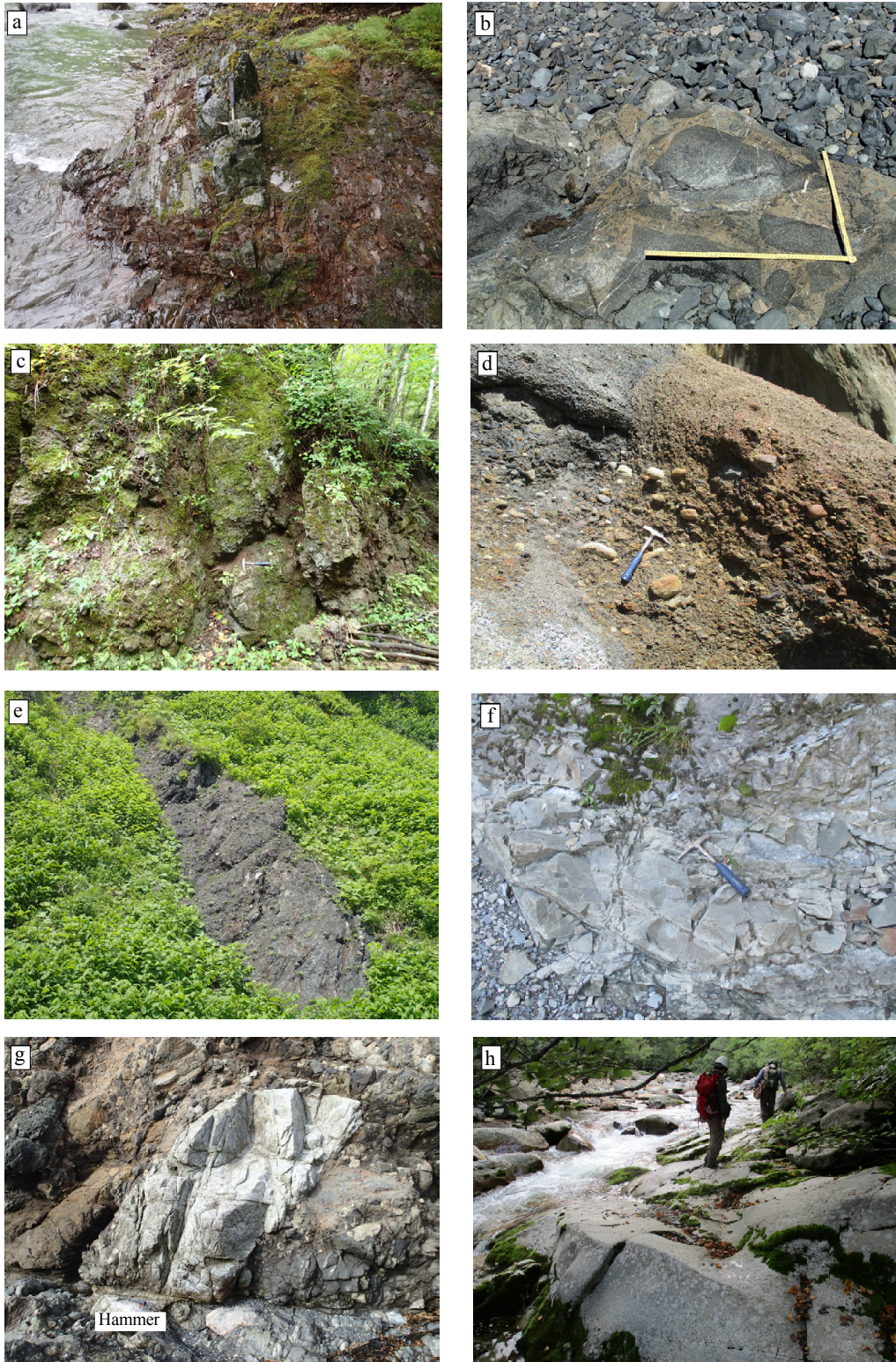
第 1 図 北海道及び南部樺太の地体構造区分図と試料採取位置. A: 奥十勝角閃岩, B: 歴舟火山岩類, C: 大川層に貫入するドレライト岩脈, D: 豊頃地域緑色岩, E: 豊似川層中の礫, F: 中の川層群中の礫, G: 中の川層群, 坂下層中の酸性凝灰岩層, H: 大丸山緑色岩類, I: 襟裳累層中の花崗岩礫, J: 日高変成帯ヌピナイ花崗岩帯. 地体構造区分図は, Nanayama *et al.* (2017) を一部改変.

Fig. 1 Tectonic map of Hokkaido and southern Sakhalin Island showing sampling localities. A: Okutokachi Amphibolite, B: Rekifune Volcanic Rocks, C: Dolerite dike in the Okawa Formation, D: Greenstones in the Toyokoro area, E: Gravels in the Toyonigawa Formation, F: Gravels in the Nakanogawa Group, G: Acidic tuff layer in the Sakashita Formation, Nakanogawa Group, H: Daimaruyama Greenstones, I: Granitic gravel in the Erimo Formation, and J: Nupinai Granite in the Hidaka Metamorphic Belt. Tectonic map is modified from Nanayama *et al.* (2017).



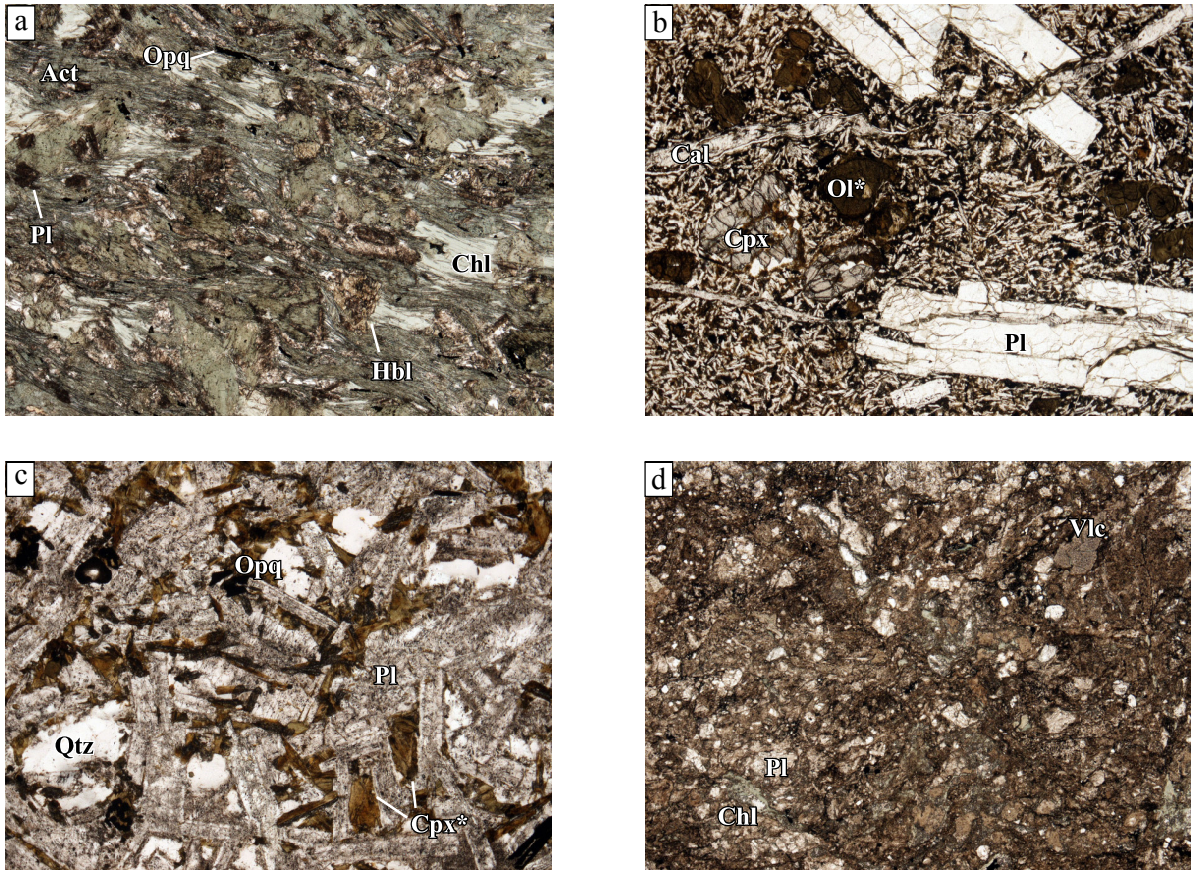
第2図 国土地理院発行5万分の1地形図(部分)における試料採取位置。A: 奥十勝角閃岩, B: 歴舟火山岩類, C: 大川層に貫入するドレイト岩脈, D: 豊頃地域緑色岩, E: 豊似川層中の礫, F: 中の川層群中の礫, G: 中の川層群, 坂下層中の酸性凝灰岩層, H: 大丸山緑色岩類, I: 襟裳累層中の花崗岩礫, J: 日高変成帯ヌビナイ花崗岩帯。(a): 国土地理院発行1/5万地形図「十勝川上流」(部分) (以下同じ), (b): 「上札内」, (c): 「忠類」, (d): 「糠内」, (e): 「広尾」, (f): 「襟裳岬」, 及び (g): 「上豊似」。

Fig. 2 Sampling localities plotted on a part of topographic maps at 1:50,000 scale by Geospatial Information Authority of Japan. A: Okutokachi Amphibolite, B: Rekifune Volcanic Rocks, C: Dolerite dike in the Okawa formation, D: Greenstones in the Toyokoro area, E: Gravels in the Toyonigawa Formation, F: Gravels in the Nakanogawa Group, G: Acidic tuff layer in the Sakashita Formation, Nakanogawa Group, H: Daimaruyama Greenstones, I: Granitic gravel in the Erimo Formation, and J: Nupinai Granite in the Hidaka Metamorphic Belt. Sources of topographic maps for each panel; (a): “Tokachigawajoryu”, (b): “Kamisatsunai”, (c): “Churui”, (d): “Nukanai”, (e): “Hiroo”, (f): “Erimo-misaki”, and (g): “Kamitoyoni”.



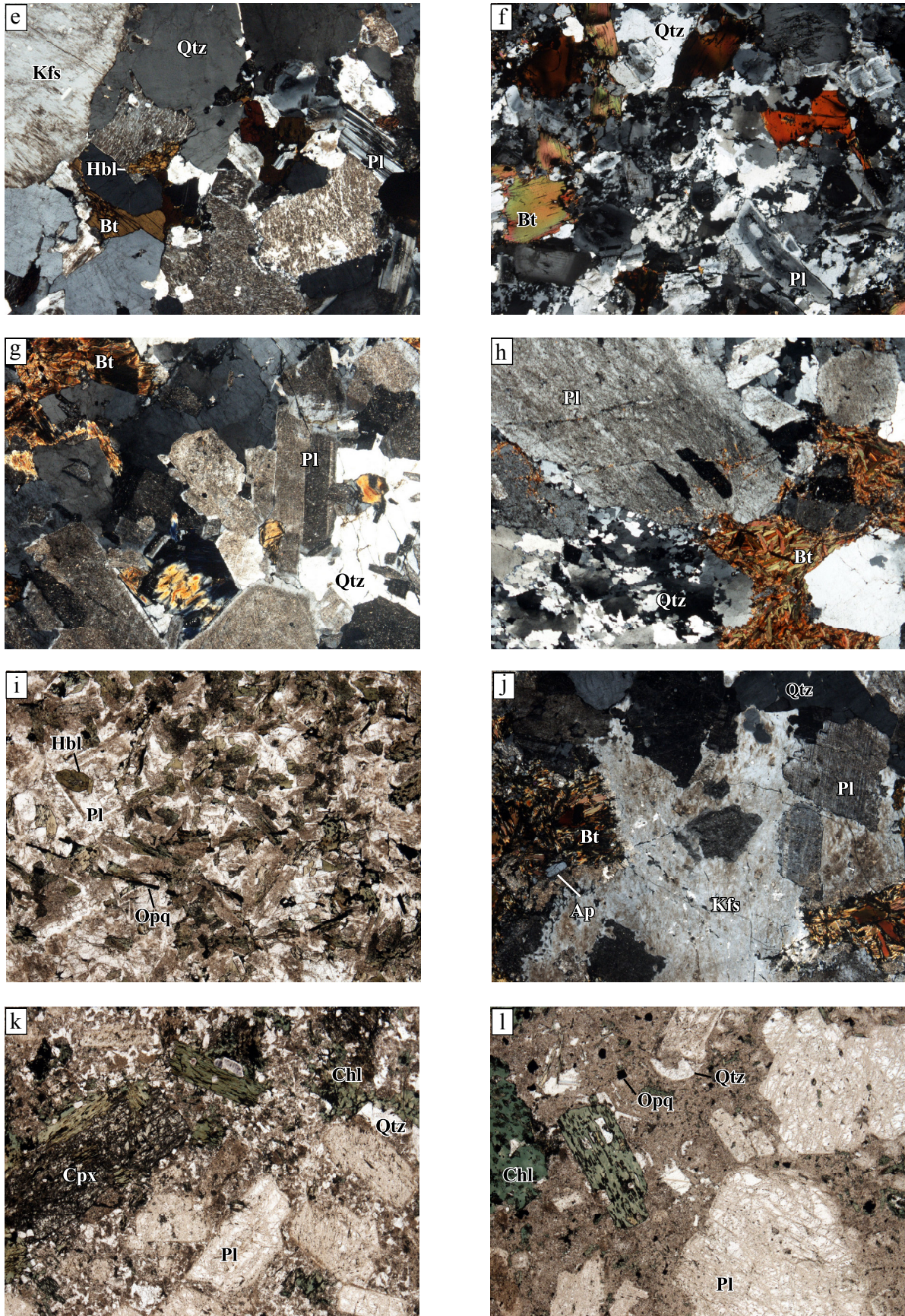
第3図 検討試料(一部)の野外における産状。(a) 泥質～砂質変成岩中の奥十勝角閃岩ブロック, (b) 歴舟火山岩類の角礫岩, (c) 豊頃地域の緑色岩, (d) 豊似川層の礫層, (e) 中の川層群の礫層(露頭の高さは10 m程度), (f) 中の川層群, 坂下層中の酸性凝灰岩層(Sa-3), (g) 襟裳累層, 歌露礫岩層中の花崗岩質巨礫及び (h) スピナイ花崗岩。

Fig. 3 Selected field occurrences of studied samples. (a) Okutokachi Amphibolite block in the pelitic-psammitic metamorphic rocks, (b) Breccia of the Rekifune Volcanic Rocks, (c) Greenstone in the Toyokoro area, (d) Conglomerate of the Toyonigawa Formation, (e) Conglomerate of the Nakanogawa Formation (height of the outcrop: ~10 m), (f) Acidic tuff layer (Sa-3) in the Sakashita Formation, Nakanogawa Group, (g) Granitic boulder in the Utaro Conglomerate, Erimo Formation, and (h) Nupinai Granite.

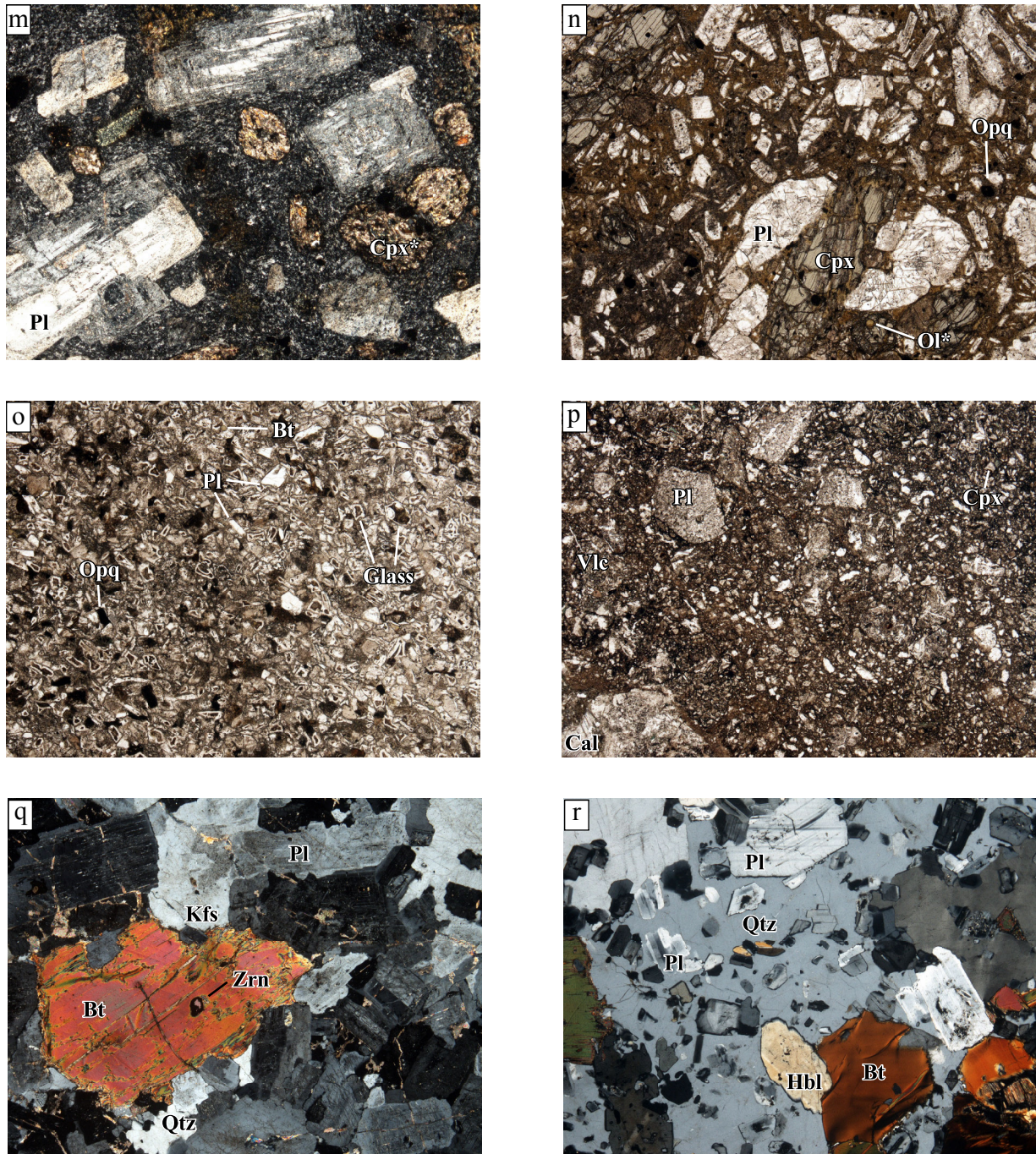


第4図 検討試料の顕微鏡写真。(a) 奥十勝角閃岩, (b) 歴舟火山岩類のかんらん石-単斜輝石玄武岩(150709-2), (c) 大川層に貫入するドレイイト岩脈, (d) 豊頃地域のハイアロクラスタイト(緑色岩), (e) 豊似川層中の角閃石黒雲母トーナライト礫(150903 ST1A), (f) 豊似川層中の黒雲母トーナライト(150903 ST1B), (g) 豊似川層中の黒雲母トーナライト礫(150903 ST1C), (h) 豊似川層中の黒雲母花崗閃緑岩礫(150903 ST1D), (i) 豊似川層中の細粒閃緑岩礫(150903 ST1E), (j) 豊似川層中の黒雲母花崗閃緑岩礫(150903 ST1F), (k) 中の川層群中の斜長石-単斜輝石斑状細粒閃緑岩礫(150905 ST7A), (l) 中の川層群中の斜長石-単斜輝石(もしくは角閃石)斑状細粒閃緑岩もしくはデイサイト礫(150905 ST7B), (m) 中の川層群中の斜長石-単斜輝石安山岩礫(1905 ST7C), (n) 中の川層群中の斜長石-かんらん石-単斜輝石玄武岩礫(150905 ST7D), (o) 中の川層群, 坂下層中の酸性凝灰岩(Sa-3), (p) 大丸山緑色岩類のハイアロクラスタイト, (q) 襟裳累層歌露礫岩層の黒雲母トーナライト礫, (r) 日高変成帯ヌピナイ岩体の角閃石黒雲母トーナライト。写真(e)-(h), (j), (m), (q)及び(r)はクロスニコル, 他はオープンニコル。全ての写真の長辺は約4.5 mm。略号; Act: アクチノ閃石, Pl: 斜長石, Hbl: 普通角閃石, Chl: 緑泥石, opq: 不透明鉱物, Cpx: 単斜輝石, Cal: 方解石, Qtz: 石英, Vlc: 火山岩片, Kfs: カリ長石, Bt: 黒雲母, Ap: 燐灰石, Ol: かんらん石, Zrn: ジルコン, Glass: 火山ガラス。アスタリスク(*)の付いた略号は仮像, 写真(o)中のGlassは隠微品質のガラス変質物。

Fig. 4 Photomicrographs of studied samples. (a) Okutokachi Amphibolite, (b) Olivine-clinopyroxene basalt (150709-2) from the Rekifune Volcanic Rocks, (c) Dolerite dike in the Okawa Formation, (d) Hyaloclastite (Greenstone) from the Toyokoro area, (e) Hornblende-biotite tonalite gravel (150903 ST1A) from the Toyonigawa Formation, (f) Biotite tonalite gravel (150903 ST1B) from the Toyonigawa Formation, (g) Biotite tonalite gravel (150903 ST1C) from the Toyonigawa Formation, (h) Biotite granodiorite gravel (150903 ST1D) from the Toyonigawa Formation, (i) Microdiorite gravel (150903 ST1E) from the Toyonigawa Formation, (j) Biotite granodiorite gravel (150903 ST1F) from the Toyonigawa Formation, (k) Plagioclase-clinopyroxene-phyric microdiorite or dacite gravel (150905 ST7A) from the Nakanogawa Group, (l) Plagioclase-clinopyroxene (or hornblende)-phyric microdiorite or dacite gravel (150905 ST7B) from the Nakanogawa Group, (m) Plagioclase-clinopyroxene andesite gravel (1905 ST7C) from the Nakanogawa Group, (n) Plagioclase-olivine-clinopyroxene basalt gravel (150905 ST7D) from the Nakanogawa Group, (o) Acidic tuff (Sa-3) from the Sakashita Formation, Nakanogawa Group, (p) Hyaloclastite from the Daimaruyama Greenstones, (q) Biotite tonalite gravel from the Utaro Conglomerate, Erimo Formation, and (r) Hornblende-biotite tonalite from the Nupinai Granite in the Hidaka Metamorphic Belt. Panels (e)-(h), (j), (m), (q) and (r) are crossed-polarized light, others are plane-polarized light. Field of view for all panels are 4.5 mm. Abbreviations; Act: actinolite, Pl: plagioclase, Hbl: hornblende, Chl: chlorite, opq: opaque minerals, Cpx: clinopyroxene, Cal: calcite, Qtz: quartz, Vlc: volcanic rock fragment, Kfs: K-feldspar, Bt: biotite, Ap: apatite, Ol: olivine, Zrn: zircon, and Glass: volcanic glass. Abbreviation with asterisk (*) denotes pseudo-morph, Glass in the panel (O) denotes altered glass consisting cryptocrystalline clay minerals.



第4図 続き.
Fig. 4 Continued.



第4図 続き.
Fig. 4 Continued.

においては灰色-灰白色を示し、中粒～粗粒で、肉眼においても等方的な組織が観察される。

鏡下においては、完晶質でオフィティック様の組織を示す(第4図c)。主として斜長石・単斜輝石・石英から構成され、少量のカリ長石及び不透明鉱物を伴っている。斜長石は、自形～半自形・柱状(長径最大1.5 mm)で、方解石や細粒の粘土鉱物で交代されているものが多い。単斜輝石は斜長石の粒間を充填し、ほとんどは緑泥石化し

ている。石英は填間状他形を呈し、ミルメカイト状に少量のカリ長石を伴っている場合がある。不透明鉱物は長径最大0.3 mm程度の半自形・長柱状を示すものと、径0.1 mm以下で粒状や不定形を示すものがあり、後者は有色鉱物の変質に伴って二次的に形成されたものと思われる。

2.4 豊頃地域緑色岩

中川郡豊頃町・幕別町・広尾郡大樹町の町界付近には、

なだらかな丘陵地形である豊頃丘陵が分布し、その頂部には、断層で寸断された地層の先第三系である豊頃層が分布している(山口ほか, 2003). 豊頃層は海底の火山活動に由来する玄武岩質の火山噴出岩を主とし、チャート、黒色砂質泥岩及びレンズ状の石灰岩を伴う。このうち玄武岩質の噴出岩は、帯紫赤褐色-帯紫暗灰色-暗灰緑色などを示す溶岩、凝灰角礫岩及び凝灰岩などで構成される緑色岩であり、溶岩には枕状構造が認められることもある(山口ほか, 2003). これらは、岩相的な類似性から中部ジュラ系~下部白亜系常呂帯仁頃層群に対比されている(君波ほか, 1986; 新井田・紀藤, 1986). 一方、豊頃地域においては、下部中新統の豊頃挾炭層を整合に覆っている当縁層中に溶岩及び火砕岩が報告されている(山岸ほか, 1991). それらは下部から玄武岩質溶岩及び火砕岩、安山岩質溶岩、そして流紋岩質火砕岩の順に産し、玄武岩質溶岩から 16.9 ± 0.8 Ma の全岩 K-Ar 年代が報告されている(山岸ほか, 1991).

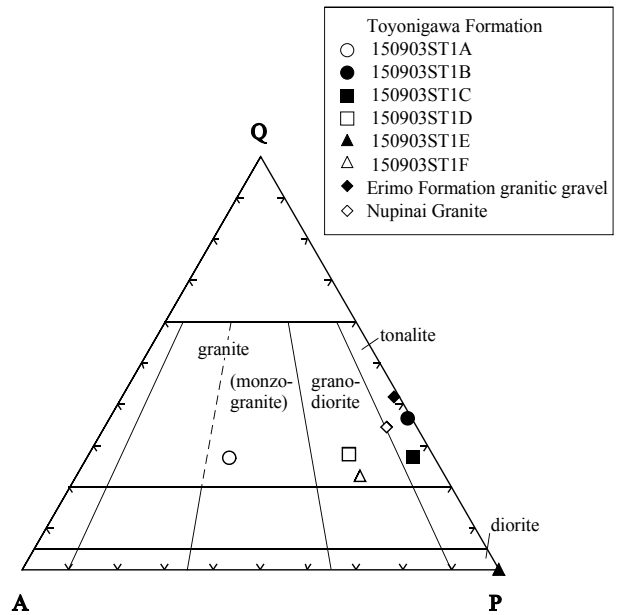
今回採取した試料は、中川郡豊頃町の大川林道脇の露頭から採取した(第1図及び第2図d). この緑色岩は変質が著しく、しばしばブレッチャ状に脆性破断した産状を示すが、枕状構造を示す産状(第3図c)も観察されるため、ハイアロクラスタイトや枕状溶岩であったものと思われる。また、それらの岩石は再結晶化した赤色層状チャートやミクライト質石灰岩を伴っている。緑色岩は、鏡下においては、主として最大 1.5 mm 程度の火山岩片及び最大 1.0 mm 程度の斜長石片から構成される(第4図d). 火山岩片は、楕円体~角礫状で、インターサタル組織を示す。ガラスは全て消失して細粒な変質鉱物の集合体となっている。全体として脆性的な変形・破断を受けており、炭酸塩、緑泥石及び鉄酸化物から構成される脈が多く認められる。

2. 5 豊似川層花崗岩礫

上部中新統中~上部の大樹層群(根本・佐々, 1933)は、下位から尾田村層、豊似川層及び大樹層(根本ほか, 1933; 松井ほか, 1974)に区分される。このうち、豊似川層は礫岩及び砂岩から構成される扇状地-三角州堆積相であり、堆積年代は中期中新世後期~後期中新世中期(12-8 Ma)である(宮坂, 1987). 礫種は砂岩・泥岩・ホルンフェルス・花崗岩・斑れい岩であり(宮坂ほか, 1986; 在田ほか, 2001), 花崗岩質礫から分離した黒雲母の K-Ar 年代として 45.9 ± 1.0 , 34.4 ± 0.8 , 33.6 ± 0.8 , 33.1 ± 0.8 Ma が報告されている(在田ほか, 2001).

今回採取した試料は、広尾郡大樹町の歴舟川中流域、尾田橋付近(第1図及び第2図b)の豊似川層中の礫層から採取した礫6試料である。それらの産状を第3図dに、モード組成を第5図に示し、以下それぞれの試料について簡潔に岩石記載を行う。

150903 ST1A (角閃黒雲母花崗岩): 半自形・粒状な



第5図 石英(Q) - カリ長石(A) - 斜長石(P) 三角図における、豊似川層中の礫、襟裳累層歌露礫層中の花崗岩礫及びヌピナイ花崗岩のモード組成。分類はLe Maitre (2002)に基づく。

Fig. 5 Modal composition of gravels from the Toyonigawa Formation, granitic gravel from the Utaro Conglomerate, Erimo Formation and Nupinai Granite plotted on quartz (Q) - K-feldspar (A) - plagioclase (P) diagram. Classification boundaries are after Le Maitre (2002).

いしはシリイット組織を示し、主として石英、カリ長石、斜長石、黒雲母及び普通角閃石より構成される(第4図e). 少量の不透明鉱物、チタナイト及び燐灰石を伴う。カリ長石は最大 5.0 mm 程度の半自形~他形結晶で、パーサイトを伴う。斜長石は半自形~自形・長柱状で、最大 2.0 mm 程度である。黒雲母は半自形、最大長径 1.5 mm 程度で、黒褐色~褐色の多色性を示す。普通角閃石は半自形、最大長径 2.0 mm 程度で、暗緑褐色~帯緑褐色の多色性を示す。

150903 ST1B (黒雲母トーナライト): シリイット組織を示し、主として斜長石、石英、黒雲母、カリ長石から構成され、少量の不透明鉱物、燐灰石及びジルコンを伴う(第4図f). 斜長石は半自形・長柱状、最大長径 1.5 mm 程度で、著しい累帯構造を示す。石英は他形・粒間充填状で、しばしば粒径 0.1 mm 以下にサブグレイン化している。黒雲母は半自形、最大長径 2.0 mm 程度で、赤褐色~淡褐色の多色性が認められる。また、黒雲母にはキンクバンドがしばしば認められる。カリ長石は他形で粒間充填状に産する。不透明鉱物は不定形でアメーバ状に粒間を充填している。

150903 ST1C (黒雲母トーナライト): 半自形・粒状組織を示し、主として斜長石、石英、黒雲母及びカリ長

石から構成される(第4図g)。斜長石は半自形・長柱状で、最大長径2.0 mm 程度である。一般にコアは変質してセリサイト化しているが、リムは比較的新鮮な場合が多く、顕著な累帯構造を示す。石英及びカリ長石は他形・粒間充填状で、石英は波動消光を示す。黒雲母は半自形～他形、最大長径2.2 mm 程度で、しばしば粒状の燐灰石や不透明鉱物(<0.1 mm)を包有する。多くの場合、変質して緑泥石化している。キンクバンドが認められる場合がある。

150903 ST1D (黒雲母花崗閃緑岩):半自形・シリット組織を示し、主として斜長石、石英、黒雲母及びカリ長石から構成される(第4図h)。少量の不透明鉱物、燐灰石、ジルコンを伴う。斜長石は半自形・長柱状で、最大長径5.0 mm に達する。一般に変質してセリサイト化しており、比較的変質の程度の小さいリムで弱い累帯構造を示す場合がある。石英及びカリ長石は他形で粒間充填状に産する。石英はしばしばサブグレイン化しており、波動消光を示す。黒雲母は最大径5.0 mm 程度のデカッセイト状の組織を示すクロットとして産する。

150903 ST1E (細粒閃緑岩):完晶質・粒状で、主として斜長石、普通角閃石から構成され、少量の石英及び不透明鉱物を含む(第4図i)。斜長石は半自形・長柱状で、長径0.5~1.5 mm 程度である。一般に著しい累帯構造を示す。普通角閃石は、半自形・粒間充填状で、淡緑色～淡緑褐色の多色性を示す。変質によって一部緑泥石化している。石英は他形・粒間充填状に産する。不透明鉱物は最大長径1.2 mm の針状結晶として特徴的に産する。

150903 ST1F (黒雲母花崗閃緑岩):半自形・粒状でシリット組織を示し、主として石英、斜長石、カリ長石及び黒雲母から構成される(第4図j)。その他、少量の不透明鉱物、ジルコン及び燐灰石を伴う。斜長石は半自形・長柱状で最大長径2.5 mm 程度である。多くが変質してセリサイト化しており、弱い累帯構造を示す。カリ長石は他形・粒間充填状で、パーサイトを示す。石英は全体として他形・粒間充填状であるが、粒径0.5 mm 未満の粒状結晶としてもしばしば産する。一般に波動消光を示す。黒雲母は最大径2.0 cm 程度のデカッセイト状組織を示すクロットとして産する。しばしば緑泥石化しており、赤褐色～淡褐色の多色性を示す。

2.6 中の川層群苦鉄質火山岩礫

広尾郡広尾町、広尾海岸地域の^{たちいわ}立岩からフンベ地域に分布する日高帯中の川層群(暁新世～始新世)広尾コンプレックスは、少量のタービダイト相を示す部分と多量の混在相を示す部分とから構成され、タービダイト相を示す部分はさらに下位のHR1部層と上位のHR2部層とに区分される(七山, 1992a, b)。このうち、広尾海岸地域(第1図及び第2図e)のHR2部層中に、最大人頭大に達する礫を含む礫岩層(第3図e)が記載されている(七山, 2010)。

この礫岩層には、砂岩や泥岩のほか、黒雲母角閃石安山岩、単斜輝石かんらん石安山岩、単斜輝石かんらん石玄武岩、石英斑岩、黒雲母角閃石閃緑岩、黒雲母花崗岩、単斜輝石かんらん石閃緑岩及び斜方(直方)輝石角閃石斑れい岩等、多様な火成岩礫を含むことが報告されている(金子ほか, 2012)。今回、これらの火成岩礫のうち、苦鉄質火山岩礫試料について分析を行った。礫はいずれも良好な円磨度で、長径数cmである。以下それぞれの試料について簡潔に岩石記載を行う。

150905 ST7A (斜長石-単斜輝石斑状細粒閃緑岩):斑状の斜長石及び単斜輝石と相対的に細粒の基質から構成される半深成岩様の斑状組織を示す(第4図k)。斑晶の斜長石は自形～半自形・長柱状で、最大長径5.0 mm 程度である。一般に著しい累帯構造を示す。斑晶の単斜輝石は、自形～半自形・短柱状～長柱状で、多くが緑泥石化している。一部に普通角閃石が認められるため、斑晶状の有色鉱物の一部は普通角閃石であった可能性もある。細粒の基質部は、粒径0.1 mm 程度の半自形～他形の斜長石、有色鉱物(現在は全て緑泥石化)、石英、燐灰石及び不透明鉱物から構成される。本試料中には方解石脈が存在する。

150905 ST7B (斜長石-単斜輝石もしくは角閃石斑状細粒閃緑岩ないしデイサイト):斑状の斜長石及び単斜輝石と相対的に細粒の基質から構成される半深成岩様の斑状組織を示すが、基質はST7A試料よりも細粒で量が多い(第4図l)。斑晶の斜長石は、自形～半自形・長柱状で、最大長径2.1 mm 程度である。一般に著しい累帯構造を示す。斑晶の有色鉱物は長柱状、最大長径2.0 mm 程度で、完全に緑泥石化している。結晶の形態はST7A試料と類似しているため、単斜輝石あるいは普通角閃石であったと思われる。斑晶状の鉱物として、これらのほかに、丸みを帯び融食形を示す石英(最大径1.5 mm 程度)が少量産する。

150905 ST7C (斜長石-単斜輝石安山岩):斑状の斜長石及び単斜輝石と相対的に細粒の基質から構成される斑状組織を示す(第4図m)。斜長石斑晶は自形～半自形・長柱状で、最大長径2.2 mm 程度である。累帯構造が認められる。斑晶の単斜輝石は自形～半自形・短柱状で、最大長径2.0 mm 程度である。ほとんどが細粒の粘土鉱物の集合体に変質している。石基は隠微晶質、0.1 mm 以下の粒状で、それらよりもやや粗粒な(<0.2 mm)粒状の不透明鉱物が認められる。

150905 ST7D (斜長石-かんらん石-単斜輝石玄武岩):斜長石、かんらん石及び単斜輝石斑晶と石基から構成される斑状組織を示す(第4図n)。斜長石斑晶は自形～半自形・長柱状ないし短柱状で、最大長径3.0 mm 程度である。集斑状を示すもの、全体として多量のメルト包有物によって汚濁しているもの、マントルが同様に汚濁しているものの比較的清澄なコアとリムをもつ複雑な累帯

構造を示すものなど、多様な産状を示す。かんらん石仮像は自形～半自形・短柱状で、最大1.0 mm 程度である。全てイディングサイト化している。単斜輝石は半自形～自形・短柱状で、最大長径1.0 mm 程度である。パーティンクが顕著なものが多い。石基はインターサータル組織を示し、隠微晶質である。

2.7 中の川層群酸性凝灰岩

広尾郡大樹町坂下の歴舟川中流域に分布する日高帯中の川層群坂下層は、砂岩泥岩互層の繰り返しから構成されるタービダイト相を示す部分の中に層厚3–10 mの中～粗粒砂サイズの凝灰岩層を4層含む(七山・贗澤, 1997)。これらの凝灰岩層は露頭においては淡青灰色～白色を呈し、タービダイト様の堆積構造が観察される(七山・贗澤, 1997)。4層の凝灰岩層は上位よりSa-1～Sa-4に区分され、最上位のSa-1からは 47.9 ± 1.3 MaのジルコンFT年代(七山・贗澤, 1997)と $58.1 + 2.1 / -1.7$ Ma及び $65.9 + 2.7 / -1.5$ MaのジルコンU-Pb年代のクラスター(Nanayama *et al.*, 2017)が報告されている。本研究における検討試料は、下位から2層目のSa-3である(第1図及び第2図b)。なお、これらの凝灰岩は、本論において表現を統一するならば珪長質凝灰岩と表記すべきであるが、七山・贗澤(1997)やNanayama *et al.* (2017)で取り扱っている凝灰岩層と同一のものであるため、混乱を避けるためにこれらに従って酸性凝灰岩と呼ぶ。

凝灰岩層は、野外においては淡青灰色～淡灰色を示す緻密な岩石から構成される(第3図f)。鏡下においては、主として火山ガラス片から構成され、0.1–0.25 mmの半自形～他形の短柱状斜長石、黒雲母、ジルコン、少量の不透明鉱物を伴う(第4図o)。火山ガラス片は中心部が微細な粘土鉱物に置換されコロナ状の組織を示す。黒雲母は変質して緑泥石化している。熱変成による二次的な黒雲母は認められない。

2.8 大丸山緑色岩類

日高帯中の川層群広尾コンプレックスにおいては、メランジ相を示す部分の中の異地性ブロックとして、いくつかの緑色岩体の存在が報告されている(七山, 1992a, b)。このうち、十勝港に広域に露出する立岩岩体は強アルカリ岩から構成され、岩石学的性質から常呂帯仁頃層群の海山由来緑色岩類との関連性が示唆されている(大和田ほか, 1992a)。広尾コンプレックス中には、これ以外にも日高帯における最大級の緑色岩体(径800 × 2000 m)として知られる大丸山岩体が存在する(紺谷ほか, 1986; 七山, 1992b)。大丸山岩体は、主として粗粒な火山砕屑岩(ハイアロクラスタイト)より構成され、一部に溶岩、赤色層状チャート、赤色泥岩、ミクライト質石灰岩等をブロック状に挟む(七山, 1992b)。七山(1992b)は、赤色層状チャートから前期白亜紀のアプチアン～アルビ

アン期の放散虫化石群を報告し、大丸山岩体はこれ以降に形成されたと述べた。本論では大丸山以外の地域の緑色岩との比較を目的として、大丸山緑色岩類を代表する岩相であるハイアロクラスタイト1試料についての岩石記載及び分析値を示す。この試料の採取位置を第1図及び第2図eに示した。なお、より多くの試料に基づいた本岩体構成岩相の岩石学的・地球化学的特徴の詳細については、稿を改めて別途報告の予定である。

ハイアロクラスタイトは主として細粒(0.1–0.5 mm)のガラス片及び0.5–1.0 mm程度の斜長石・単斜輝石片から構成され(第4図p)、径1.0–2.0 mm程度の、インターサータル組織を示す楕円体の岩片を含む。また、カリ長石を含む場合もある。ガラスは全て消失して細粒な変質鉱物の集合体となっている。また、全体として長石片を多量に含む岩相も認められる。この試料において長石は最大1.5 mm程度である。全体として脆性的な変形・破断を受けている場合が多く、剪断面に沿って炭酸塩・緑泥石及び鉄酸化物の浸透した脈が多く認められる。

2.9 襟裳累層(歌露礫層)花崗岩礫

襟裳累層(猪木・垣見, 1951)は礫岩及び砂岩泥岩互層を主体とし、えりも町歌別から襟裳岬先端までの海岸部の日高累層群露出域の西側に狭小に分布する。襟裳累層は下部礫岩層(歌露礫岩層)と上部タービダイト層とに区分され、下部礫岩層は著しく変形した花崗岩礫を含む(猪木・垣見, 1951; Kusunoki and Kimura, 1998)。下部礫岩層に挟在する泥質岩からは、後期漸新世を指示する渦鞭毛藻化石群集が報告されている(栗田・楠, 1997)。下部礫岩層中の黒雲母花崗岩礫の黒雲母K-Ar年代として、 32.8 ± 1.1 , 32.2 ± 0.9 及び 29.8 ± 0.9 Maが報告されている(在田ほか, 2001)。

検討試料は、幌泉郡えりも町の襟裳岬の海岸露頭(第1図及び第2図f)から得られた変形の弱い黒雲母トーナライト礫である。野外での産状を第3図gに、モード組成を第5図に示す。鏡下においては、半自形・粒状組織を示し、主として斜長石、石英、黒雲母及びカリ長石から構成される(第4図q)。このほかに少量のジルコン、燐灰石、不透明鉱物及びチタナイトを伴う。斜長石は半自形・長柱状で、最大長径2.8 mm程度である。石英は他形・粒間充填状で、波動消光を示す。黒雲母は半自形で、最大長径2.4 mm程度である。赤褐色～淡褐色の多色性を示し、ジルコン、アパタイト及び不透明鉱物を包有する。一部緑泥石化している。カリ長石は他形で粒間充填状に産する。

2.10 日高変成帯ヌピナイ岩体花崗岩

日高変成帯の花崗岩類は西から東(構造的な下位から上位)にむけ、最下部・下部・中部トーナライト及び上部花崗岩に区分される(小松ほか, 1986)。トーナライト

第1表 20万分の1地質図幅「広尾」地域に産する火成岩類及び関連岩類の全岩主成分(wt%)及び微量元素(ppm)組成。

Table 1 Whole rock major element (wt%) and trace element (ppm) compositions of igneous and related rocks from the 1:200,000, Hiroo Quadrangle and related area.

Sample#	Okutokachi Amphibolite	Rekihine Volcanic Rocks		Dike in the Okawa Fm.	Toyokoro area	Daimaruyama	Nakanogawa G.	Gravels in the Toyonigawa Formation			
	Amphibolite OK-01	Basalt 150709	Basalt 150709-2	Dolerite 150904 ST1	Greenstone T1 150907 OK1	Greenstone 150905 ST1A	Acidic Tuff 150903 ST2A	Hbl-Bt tonalite 150903 ST1A	Bt tonalite 150903 ST1B	Bt tonalite 150903 ST1C	Bt granodiorite 150903 ST1D
SiO ₂	48.34	47.75	46.51	58.02	60.61	61.21	72.63	76.46	72.09	67.95	67.31
TiO ₂	0.97	2.12	2.14	1.86	0.80	0.80	0.29	0.19	0.58	0.62	0.68
Al ₂ O ₃	16.64	17.47	18.57	16.56	17.26	17.34	15.13	12.83	13.23	15.39	15.60
Fe ₂ O ₃ *	8.95	10.15	8.96	9.36	8.33	6.10	2.37	1.31	4.29	4.39	4.27
MnO	0.14	0.13	0.13	0.15	0.18	0.30	0.05	0.01	0.09	0.07	0.07
MgO	12.35	3.42	1.31	3.20	2.64	2.03	1.08	0.16	1.41	2.27	1.95
CaO	10.03	12.28	17.16	3.94	3.31	2.34	2.58	0.53	2.31	1.45	2.76
Na ₂ O	2.10	3.44	3.55	6.35	4.45	5.91	2.87	3.98	3.48	4.16	3.99
K ₂ O	0.98	0.99	1.09	0.65	1.95	3.63	1.95	4.91	2.25	2.94	2.76
P ₂ O ₅	0.09	0.38	0.38	0.20	0.23	0.37	0.06	0.03	0.12	0.13	0.14
Total	100.60	98.13	99.80	100.29	99.77	100.03	99.02	100.40	99.85	99.37	99.53
LOI (wt%)	2.88	6.39	6.89	3.43	3.45	6.80	8.33	0.39	0.78	1.92	0.78
FeO*/MgO	0.7	2.7	6.1	2.6	2.8	2.7	2.0	7.4	2.7	1.7	2.0
FeO*	8.1	9.1	8.1	8.4	7.5	5.5	2.1	1.2	3.9	4.0	3.8
Sc	29.7	29.8	29.1	28.4	26.0	8.7	7.3	5.8	13.1	13.3	12.7
Ti	6518	12462	12273	11552	4988	4827	1718	994	3403	3651	4018
V	187	247	253	281	229	130	47	8	74	79	80
Cr	602.3	303.2	274.7	3.5	19.0	5.6	13.6	12.9	74.7	79.3	52.6
Mn	1191	1069	1059	1347	1673	3439	379	105	689	536	524
Ni	268.42	108.11	114.52	8.47	12.59	8.14	14.38	15.07	23.21	21.44	20.21
Cu	37	85	60	13	84	7	7	23	4	9	6
Zn	74.1	129.4	105.1	181.4	102.1	101.2	39.9	30.9	33.8	34.8	40.9
Ga	11.7	21.1	21.7	21.2	25.5	22.9	30.5	17.9	17.7	18.9	19.4
Ge	0.81	1.22	1.76	2.57	0.87	1.29	1.04	0.57	0.27	0.28	0.77
Rb	15.63	4.90	7.88	12.59	40.58	60.45	63.90	68.43	48.66	52.38	53.00
Sr	171	548	536	144	407	333	5000	20	163	283	220
Y	20.2	24.7	22.5	41.3	23.5	24.7	12.2	24.8	21.1	18.3	22.2
Zr	63.2	186.2	176.0	172.6	83.0	131.7	104.3	205.3	196.4	147.6	182.2
Nb	0.95	16.06	16.03	4.35	2.14	4.01	6.68	6.90	5.76	5.35	6.13
Cs	1.83	0.14	0.09	0.58	0.42	41.30	n.d.	1.41	1.08	1.05	0.91
Ba	17	176	200	212	1331	617	2164	174	287	334	311
La	2.08	14.98	14.61	8.10	11.18	29.78	18.78	19.48	15.33	13.54	18.80
Ce	7.22	36.72	35.60	22.98	24.74	65.44	42.28	46.09	34.25	30.91	42.84
Pr	1.38	4.37	4.54	3.53	3.61	8.71	4.61	5.02	5.73	3.58	4.87
Nd	7.77	20.64	19.51	17.28	15.50	34.34	16.01	22.37	16.38	15.28	21.65
Sm	2.29	5.45	4.14	4.95	4.53	6.85	3.34	4.04	3.27	2.90	3.81
Eu	1.06	1.58	1.74	1.50	1.47	1.67	0.66	0.27	0.90	0.80	0.79
Gd	3.01	5.13	5.37	6.11	4.88	5.94	2.73	4.95	4.11	3.83	4.48
Tb	0.59	0.95	0.81	1.21	0.71	0.88	0.44	0.70	0.49	0.49	0.63
Dy	4.36	4.80	4.48	7.02	4.84	4.96	2.68	4.50	3.93	3.38	4.20
Ho	0.85	0.93	0.76	1.47	0.93	1.08	0.45	0.91	0.78	0.65	0.87
Er	2.40	3.04	2.37	4.93	2.63	2.69	1.28	2.95	2.50	2.15	2.29
Tm	0.29	0.35	0.30	0.60	0.35	0.37	0.23	0.36	0.29	0.25	0.29
Yb	2.43	2.79	2.19	4.29	2.88	2.85	1.54	2.93	2.51	1.98	2.30
Lu	0.25	0.40	0.38	0.64	0.37	0.39	0.21	0.53	0.45	0.37	0.38
Hf	1.69	4.01	3.17	4.45	2.24	3.53	2.98	5.86	4.59	3.80	4.69
Ta	0.07	0.81	1.09	0.23	0.12	0.21	0.54	0.75	0.53	0.52	0.58
Pb	1.16	1.89	4.69	2.56	6.01	4.90	19.32	2.63	1.38	1.76	1.42
Th	0.11	1.41	2.16	1.42	1.56	4.29	12.26	23.07	5.10	6.02	8.62
U	0.04	0.65	0.63	0.49	0.85	1.19	4.10	1.58	1.17	1.34	1.73

Fe₂O₃* と FeO* はそれぞれ、全鉄をFe₂O₃ と FeOで示したものの BCR-2とJA-1のR.V.は、Wilson (2000)及びImai *et al.* (1995)による推奨値(参考値)。n.d., 非検出; M.V., 分析値; Av., 平均値; LOI, 灼熱減量。G.及びFm.はそれぞれ、GroupとFormationの略。Bt: biotite, Hbl: hornblende, Pl: plagioclase, Cpx: clinopyroxene, Ol: olivine.

はさらにアルミナス質トーナライトとメタルミナス質トーナライトに区分され(小松ほか, 1986), 前者はChappell and White (1974)のSタイプ花崗岩に、後者はIタイプ花崗岩にそれぞれ相当する。広尾郡広尾町の日高山脈トヨニ岳北東に、日高山脈の延長方向に沿って幅1.5 km 延長9 km ほどの黒雲母花崗岩の岩体が分布しており、ヌピナイ花崗岩と呼ばれている(秋葉ほか, 1975)。ヌピナイ花崗岩はホルンフェルス化した中の川層群に貫入し、上部花崗岩に区分される(小松ほか, 1986)。Kemp *et al.* (2007)により、日高変成帯の最下部及び下部Sタイプ(パーアルミナス)トーナライトからそれぞれ、18.7 ± 0.5 Maと18.8 ± 0.4 MaのジルコンU-Pb年代が、下部Iタイプ(メタルミナス)トーナライトから37.4 ± 0.3 MaのルコンU-Pb年代が報告されており、本岩体からは37.4 ± 0.5 MaのジルコンU-Pb年代が報告されている。

検試料はヌピナイ岩体の南東端付近の豊似川沿いの露頭から採取した(第1図, 第2図g及び第3図h)角閃石黒

雲母トーナライト(第5図)であり、鏡下においては、半自形・粒状~シリット組織を示し、石英、斜長石、黒雲母、普通角閃石及びカリ長石から構成される(第4図r)。斜長石は自形~半自形・長柱状で、最大長径3.0 mm に達するが、多くが0.5 mm 以下である。長径2.0~3.0 mm 程度の斜長石は他の鉱物と同程度の大きさであるが、0.5 mm 以下の斜長石はそれらより明らかに細粒で、粒間を埋める粗粒な石英中に細粒の斜長石が包有されている(第4図r)。細粒な斜長石、粗粒な斜長石ともに、一般に著しい累帯構造が認められる。黒雲母は半自形~他形で、最大長径2.2 mm 程度である。赤褐色~淡褐色の多色性が認められる。普通角閃石は半自形・長柱状で、最大長径3.0 mm 程度である。褐色ないし帯緑褐色~淡褐色ないしは淡緑褐色の多色性を示し、褐色のコアと帯緑褐色のリムから構成される累帯構造が認められる。石英及びカリ長石は他形・粒間充填状に産し、石英には波動消光が認められる。

第1表 続き.

Table 1 Continued.

Microdiorite 150903 ST1E	Bt granodiorite 150903 ST1F	Pl-Cpx microdiorite 150905 ST7A	Gravels in the Naganogawa Group			Gravel in the Erimo Fm. Bt tonalite ERIMO-GRA PEB.	Nupinai Granite Hbl-Bt tonalite 150905 ST8	Reference materials		JA-1 M.V. (N=4)	
			Pl-Cpx microdiorite 150905 ST7B	Pl-Cpx andesite 150905 ST7C	Pl-OL-Cpx basalt 150905 ST7D			R.V.	M.V.		R.V.
57.48	70.17	62.81	65.26	56.81	47.85	68.48	68.10	54.17	54.23	-	-
1.36	0.57	0.55	0.52	0.63	0.76	0.41	0.50	2.26	2.27	-	-
15.83	14.49	15.69	15.79	18.22	20.17	15.71	15.80	13.52	13.31	-	-
7.88	4.00	5.36	5.03	6.16	7.10	2.64	3.36	13.82	13.81	-	-
0.17	0.07	0.13	0.12	0.17	0.36	0.06	0.06	0.20	0.20	-	-
3.84	1.77	2.14	2.18	2.19	2.72	1.56	1.86	3.59	3.59	-	-
6.46	1.83	5.83	3.72	6.68	13.82	4.57	3.84	7.13	7.07	-	-
3.95	4.03	3.73	3.73	4.78	4.13	4.65	3.89	3.16	3.19	-	-
1.65	2.79	2.66	2.76	2.91	1.56	1.50	2.26	1.79	1.77	-	-
0.20	0.13	0.18	0.17	0.31	0.24	0.11	0.13	0.35	0.36	-	-
98.80	99.85	99.06	99.28	98.87	98.70	99.68	99.80	100.00	99.78	-	-
1.45	1.50	3.89	2.62	4.68	9.06	2.25	0.86	-	-	-	-
1.8	2.0	2.3	2.1	2.5	2.3	1.5	1.6	-	-	-	-
7.1	3.6	4.8	4.5	5.5	6.4	2.4	3.0	-	-	-	-
27.2	11.6	17.4	15.1	17.3	20.3	10.5	13.6	-	-	28.5	27.9
8307	3390	3323	2918	3684	4404	2318	2907	-	-	5132	5033
194	71	124	96	156	158	46	63	-	-	105	105
102.2	107.7	75.8	64.9	20.7	48.9	27.8	52.7	-	-	7.8	7.7
1312	501	1014	852	1314	2746	413	472	-	-	1224	1266
27.79	13.58	15.25	15.90	n.d.	6.54	8.36	17.08	-	-	3.49	7.80
15	16	27	33	94	16	9	9	-	-	43	46
54.4	34.6	52.9	48.9	46.9	80.4	31.0	41.9	-	-	90.9	84.2
18.8	18.8	18.8	17.8	24.6	22.9	17.8	18.5	-	-	16.7	17.2
1.78	0.78	1.17	1.22	0.68	1.44	1.37	0.60	-	-	1.33	1.50
25.55	39.47	28.33	37.12	28.01	9.41	36.50	43.75	-	-	12.30	10.41
218	204	362	339	725	540	295	197	-	-	263	261
30.7	20.8	18.3	11.6	15.5	28.8	9.8	15.8	-	-	30.6	23.9
165.1	180.9	147.7	106.9	89.8	141.3	105.6	145.4	-	-	88.3	74.8
5.08	4.88	4.53	4.32	2.55	3.29	2.77	3.65	-	-	1.85	1.16
0.62	0.63	0.55	0.92	1.01	0.39	0.91	1.39	-	-	0.62	0.62
232	311	290	279	525	418	212	173	-	-	311	271
13.02	15.76	19.31	16.57	14.01	12.26	9.47	16.74	-	-	5.24	4.72
30.78	35.98	39.25	36.46	29.26	26.44	21.15	41.73	-	-	13.30	13.20
3.82	4.10	4.85	5.16	3.92	3.59	2.56	5.54	-	-	1.71	2.06
17.71	23.71	20.54	14.60	17.34	18.86	11.89	19.11	-	-	10.90	10.87
4.16	3.50	3.76	2.66	3.28	3.72	2.18	4.38	-	-	3.52	3.37
1.09	0.71	0.87	0.82	1.17	1.12	0.62	0.77	-	-	1.20	1.08
5.19	3.79	3.41	2.55	3.25	4.42	2.08	3.31	-	-	4.36	4.19
0.79	0.53	0.56	0.36	0.44	0.71	0.30	0.46	-	-	0.75	0.77
5.50	3.82	3.48	2.09	3.10	4.05	2.16	3.07	-	-	4.55	4.79
1.23	0.72	0.65	0.48	0.53	0.87	0.40	0.69	-	-	0.95	0.99
3.38	2.23	2.11	1.31	1.65	2.59	1.01	2.02	-	-	3.04	2.68
0.40	0.30	0.32	0.20	0.28	0.35	0.16	0.25	-	-	0.47	0.42
2.89	2.45	1.69	1.27	1.72	1.90	1.13	1.83	-	-	3.03	2.78
0.56	0.34	0.29	0.18	0.23	0.39	0.15	0.35	-	-	0.47	0.39
3.82	4.62	4.03	2.40	2.23	3.59	2.43	3.77	-	-	2.42	2.14
0.45	0.56	0.33	0.38	0.16	0.25	0.23	0.47	-	-	0.13	0.08
0.98	1.73	3.65	10.50	3.00	2.89	3.73	3.68	-	-	6.55	7.72
4.17	7.67	6.28	5.08	2.52	3.54	3.55	8.78	-	-	0.82	0.75
1.03	2.13	1.87	1.91	0.99	1.31	1.33	1.93	-	-	0.34	0.36

Fe₂O₃* and FeO* denote total Fe as Fe₂O₃ and FeO, respectively. R.V. of BCR-2 and JA-1 are reference values from Wilson (2000) and Imai *et al.* (1995), respectively. n.d., not determined; M.V., measured values; Av, averaged values; LOI, loss on ignition. G. and Fm. denote Group and Formation, respectively. Bt: biotite, Hbl: hornblende, Pl: plagioclase, Cpx: clinopyroxene, Ol: olivine.

3. 分析手法

全岩化学組成分析のための岩石試料は、厚さ数mmのスラブもしくはチップ状に切断し、切断面に付着した岩石カッターの金属をダイヤモンドディスクで削り取った後、イオン交換水で30分以上超音波洗浄した。洗浄した試料は110°Cのオーブンで一昼夜乾燥させた。乾燥した試料をタングステンカーバイド乳鉢で粗粉砕した後、四区分法にて縮分し、地質調査総合センター共同利用実験室(GSJ Lab.)設置の全自動粉砕装置(タングステンカーバイド・ミル)にて粉末岩石試料を作成した。

全岩主成分化学組成は、GSJ-Lab. 設置の蛍光X線分析装置(XRF: PANalytical Axios)を用いて分析し、分析用ガラスビードの作成法を含む分析手法はYamasaki (2014)に従った。全岩微量元素組成は、XRF分析に用いたガラスビードを用いて、GSJ-Lab. 設置のレーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析装置(LA-ICP-MS)を用

いて分析した。分析装置及び分析手法の詳細はそれぞれYamasaki *et al.* (2015)及びYamasaki and Yamashita (2016)に示されている。XRF及びLA-ICP-MS分析の精度はそれぞれ、米国地質調査所(USGS)地球化学標準物質及び産業技術総合研究所地質調査総合センター地球化学標準物質を用いてモニターした。第1表にそれらの地球化学標準物質の分析結果を示す。

4. 分析結果

検討試料の分析結果を第1表に示す。煩雑な記述を避けるため、ここでは得られた分析値の化学組成上の特徴を記述するに留め、既存の文献値との比較は次節で議論する。なお、第7図において苦鉄質火成岩類の組成は一括してFeO*/MgO比(FeO*は全鉄をFeOとして計算した値)に対する酸化物含有量の図にプロットしているが、このうち、SiO₂とFeO*の図に示したカルク・アルカリ系列とソレライト系列の分化トレンドを識別する境界線は

非アルカリ岩に対して適用されるものであり、本検討試料全てに意味をもつものではない。また、この境界線は分化トレンドの傾きを判断するものであって、単一の実験値を区分するものではないため、境界線はあくまでも分析値を評価する上での参考情報である。以下の記述において、微量元素の規格化に用いたCIコンドライト及びN-MORBの値は全てSun and McDonough (1989)による。

奥十勝角閃岩は、玄武岩組成($\text{SiO}_2 = 48.34$)で、 FeO^*/MgO は0.7、 MgO 含有量は12.35 wt%と比較的未分化な組成を示す(第1表, 第7図)。Ti/V比は36.4で、Shervais (1982)によるMORB領域にプロットされる(第8図)。コンドライトで規格化した希土類元素パターンは、中～重希土類元素にかけてややパターンが乱れるものの、概ねNdからLuにかけてはコンドライトの10倍程度の含有量を持ち、そこからLaに向けて減少する左下がりのN-MORB的なパターンを示す(第9図a)。N-MORB規格化微量元素パターンは、RbがN-MORBの数10倍、Ba, Pb及びSrが数倍程度の値を示し、Nb及びTaがN-MORBに比べて枯渇した傾向を示すほかは、概ねフラットに近いパターンを示す(第9図b)。

歴舟火山岩類は、 SiO_2 含有量46.5–47.7 wt%と玄武岩組成を示すが、 FeO^*/MgO 比は2.67と6.13と組成幅が大きい。また、 SiO_2 含有量に対して TiO_2 含有量が2.12及び2.14 wt%、 P_2O_5 含有量が0.38 wt%と高く、 MgO 含有量が3.42–1.31 wt%と乏しい(第1表, 第7図)。CIPWノルムネフェリンが算出される。コンドライトで規格化した希土類元素パターンは、コンドライトの数倍程度の濃度を示すLuから70倍程度の濃度を示すLaまで単調な左上がりのパターンを示す(第9図c)。N-MORBで規格化したマルチエレメント・パターンはSr及びPbの正異常とRbの枯渇が認められ、全体として左上がりのパターンを示す(第9図d)。

水源池の沢のドレライト岩脈は、 SiO_2 含有量58.02 wt%及び $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 含有量7.00 wt%と、粗面安山岩組成を示す(第6図)。これは Na_2O (6.35 wt%)に富むことに起因しており、 K_2O 含有量自体は、むしろ低カリウム系列にプロットされる(第6図)。その他、 TiO_2 (1.86 wt%)にも富む(第7図)。コンドライトで規格化した希土類元素パターンは、コンドライトの30–40倍の濃度を示す、ほぼフラットないしわずかな左上がりのパターンを示す(第9図c)、N-MORBで規格化したマルチエレメント・パターンにおいても、Nb, Ta及びSrの負異常とPbの正異常を伴う左上がりのパターンを示す(第9図d)。

豊頃地域の緑色岩は、 SiO_2 含有量60.61 wt%及び Na_2O 含有量4.45 wt%と、やや Na_2O に富む安山岩組成を示す。Ti/V比は21.73とやや小さく、Shervais (1982)によるMORB領域内の島弧ソレアイト(IAT)領域に近い位置にプロットされる(第8図)。コンドライトで規格化した希土類元素パターンは、コンドライトの15倍程度の含有

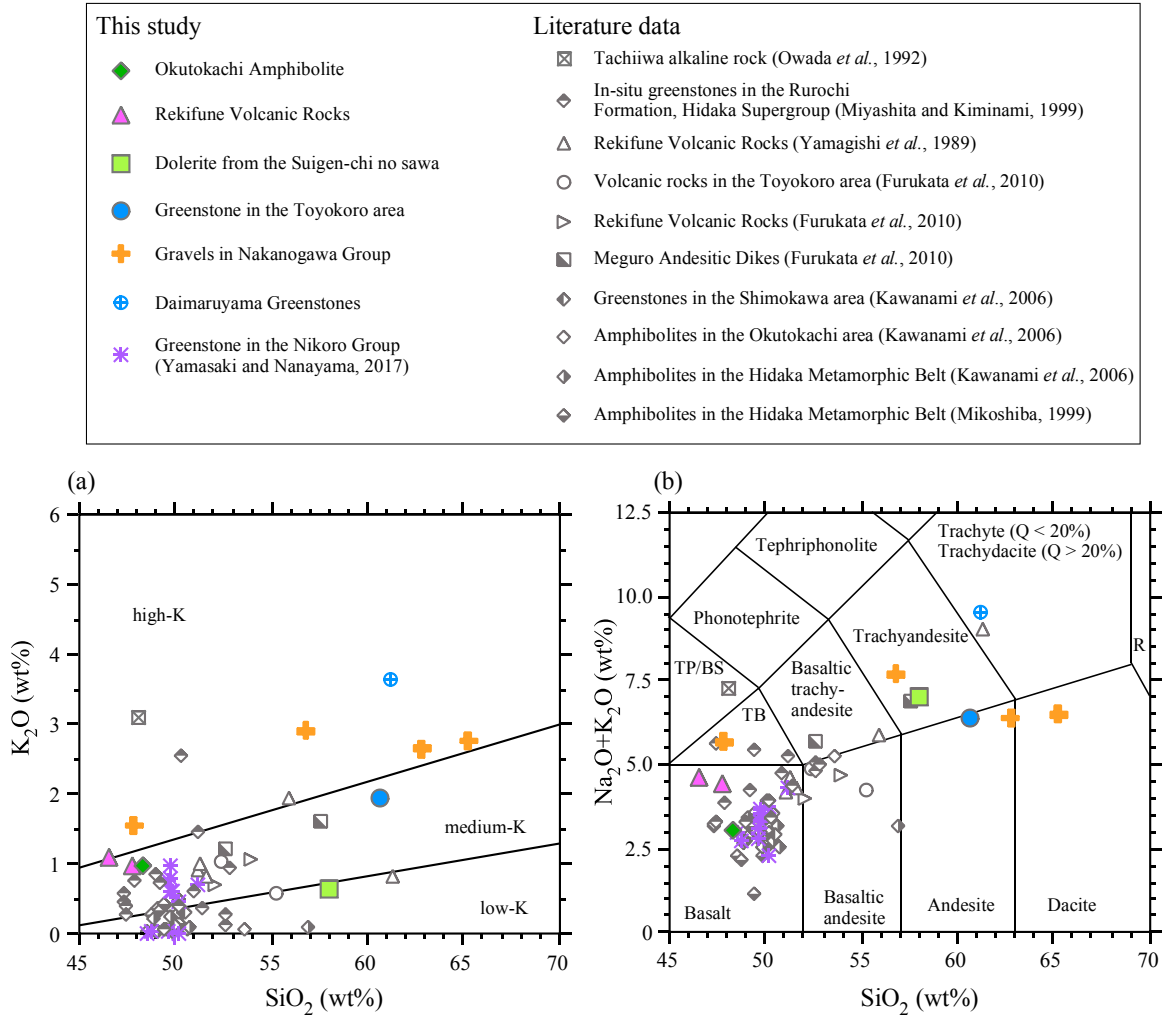
量のLuから48倍程度のLaまで単調な左上がりのパターンを示す(第9図)。N-MORBで規格化したマルチエレメント・パターンにおいては、全体としてNb, Ta及びTiの負異常とPb及びSrの正異常を伴う左上がりのパターンを示し、Baに著しく富む(第9図d)。

豊似川層の花崗岩礫は、 SiO_2 含有量57.48–76.46を示し、最も SiO_2 含有量に乏しいものがメタルミナスな組成を示し、最も SiO_2 に富むものがアルミナ飽和度($A/\text{CNK} [= \text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}]$, モル比) 1を示すほかは、パーアルミナスな組成を示す(第10図)。ハーカー図においては、最も SiO_2 に乏しいものが著しく乏しい MgO 含有量のために FeO^*/MgO 比が7.4と大きくなっているほかは、礫全体として組成トレンドを示しているように見える(第11図)。コンドライトで規格化した希土類元素パターンは、Euの明瞭な負異常を持つ左上がりのパターンを示し、Luにおいてコンドライトの14–23倍、Laにおいて55–82倍の含有量を示す(第12図a)。N-MORBで規格化したマルチエレメント・パターンは、Nb, TaとTiの負異常を持つ、全体として左上がりのパターンを示す(第13図a)。

中の川層群中の苦鉄質火山岩礫は、粗面玄武岩、粗面安山岩、安山岩及びデイサイトの組成を示す(第6図)。このように SiO_2 含有量の範囲は広いものの、 FeO^*/MgO は2.08–2.53と比較的組成範囲が狭い(第7図)。 K_2O にも比較的富んでおり、全体として高カリウム系列の領域にプロットされる(第6図)。 MnO や CaO に富むものがある(第7図)。コンドライトで規格化した希土類元素パターンは、コンドライトの7–16倍程度の含有量のLuから52–82倍程度のLaまで単調な左上がりのパターンを示す(第12図b)。N-MORBで規格化したマルチエレメント・パターンにおいては、Nb, Ta及びTiの負異常とPbとSrの正異常を伴う左上がりのパターンを示す(第13図b)。

大丸山緑色岩類中のハイアロクラスタイトは、粗面岩組成を示す高いアルカリ及びシリカ含有量を示す(第6図)。この高いアルカリ含有量は、主として K_2O に富むことに由来している。 K_2O 及び MnO を除く主成分元素と FeO^*/MgO は、豊頃地域の緑色岩とよく似た組成を示す(第7図)。Ti/V比は37.1でShervais (1982)によるMORB領域にプロットされる(第8図)。コンドライトで規格化した希土類元素パターンは、コンドライトの16倍程度のLuから127倍程度のLaまで左上がりのパターンを示し、特にEuからLaにかけての軽希土類元素に富む(第9図c)。N-MORBで規格化したマルチエレメント・パターンにおいては、Nb, Ta及びTiの負異常とPb及びSrの正異常を伴う左上がりのパターンを示し、微量元素組成上も豊頃地域の緑色岩と特徴が類似する(第9図d)。

中の川層群中の酸性凝灰岩層は、 SiO_2 含有量72.63 wt%を示し、パーアルミナスな組成を示す(第10図)。特に、アルミナ飽和度は1.31と高く、Chappell and White



第6図 検討試料中の苦鉄質岩類の火山岩判別図。(a) K_2O - SiO_2 図 (Le Maitre, 2002 に基づく), (b) トータル・アルカリ- SiO_2 図 (Le Maitre, 2002 に基づく)。略号; TP/BS: tephrite (ol < 10 %) もしくは basanite (ol > 10 %); TB: trachybasalt; R: rhyolite。凡例では便宜的に表記上区分しているが、日高変成帯は日高火成活動帯 (前田ほか, 1986; Maeda, 1990; 前田, 1997) の南部に相当する。

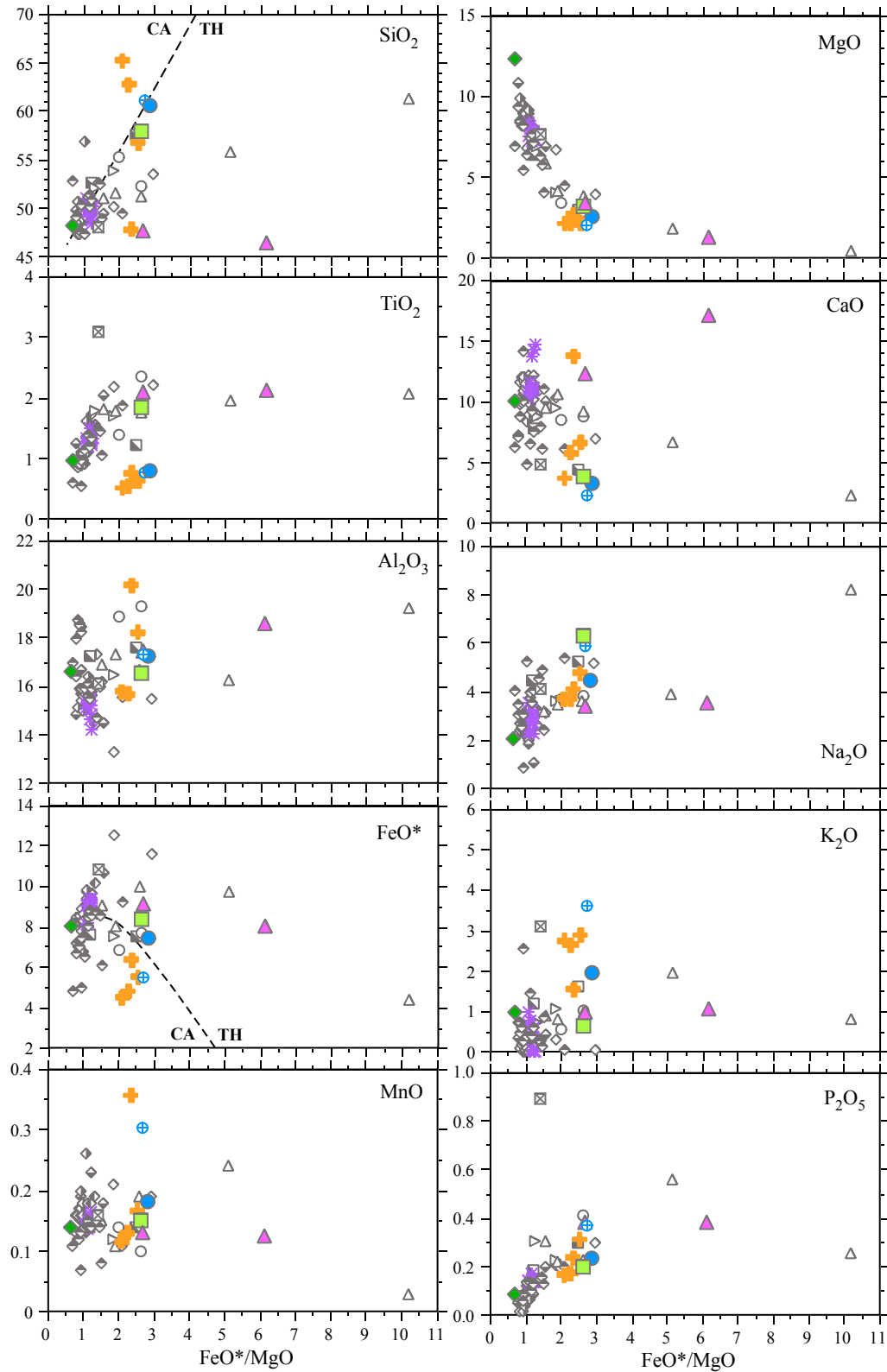
Fig. 6 Volcanic classification diagrams for mafic rocks of studied samples showing (a) K_2O - SiO_2 (after Le Maitre, 2002), and (b) total alkali- SiO_2 (after Le Maitre, 2002). TP/BS: tephrite (ol < 10 %) or basanite (ol > 10 %); TB: trachybasalt; and R: rhyolite. The Hidaka Metamorphic Belt corresponds to southern part of the Hidaka Magmatic Zone (Maeda *et al.*, 1986; Maeda, 1990, 1997).

(1974) の S タイプ花崗岩の組成をもつ。コンドライトで規格化した希土類元素パターンは、Ho と Er でややパターンが乱れるものの、弱い Eu の負異常をもつ左上がりのパターンを示し、Lu でコンドライトの 8.6 倍、La で 80 倍程度の含有量を示す (第 12 図)。N-MORB で規格化したマルチエレメント・パターンにおいては、Pb と Sr の顕著な正異常と Nb, Ta 及び Ti の負異常を伴う左上がりのパターンを示す (第 13 図)。

襟裳累層下部 (歌露礫岩層) 中の花崗岩礫は、 SiO_2 含有量 68.48 wt% を示し、メタアルミナスな組成 ($A/CNK = 0.89$) を示す (第 10 図)。コンドライトで規格化した希土類元素パターンは、特徴的に Eu の負異常を示さない左上がりのパターンを示し、Lu でコンドライトの 6 倍、La で

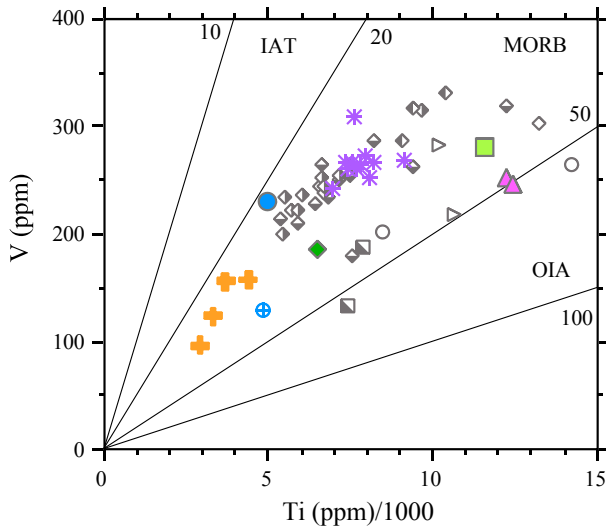
40 倍程度の、花崗岩類としてはやや低い含有量を示す (第 12 図b)。N-MORB で規格化したマルチエレメント・パターンにおいては、Pb と Sr の顕著な正異常と Nb, Ta 及び Ti の負異常を伴う左上がりのパターンを示す (第 13 図b)。

ヌピナイ花崗岩は、 SiO_2 含有量 68.10 wt% を示し、アルミナ飽和度 (A/CNK) が 1 である (第 10 図)。コンドライトで規格化した希土類元素パターンは、弱い Eu の負異常をもつ左上がりのパターンを示し、Lu でコンドライトの 14 倍、La で 71 倍程度の含有量を示す (第 12 図a)。N-MORB で規格化したマルチエレメント・パターンにおいては、Pb の弱い正異常と Nb, Ta, Sr 及び Ti の負異常を伴う左上がりのパターンを示す (第 13 図a)。



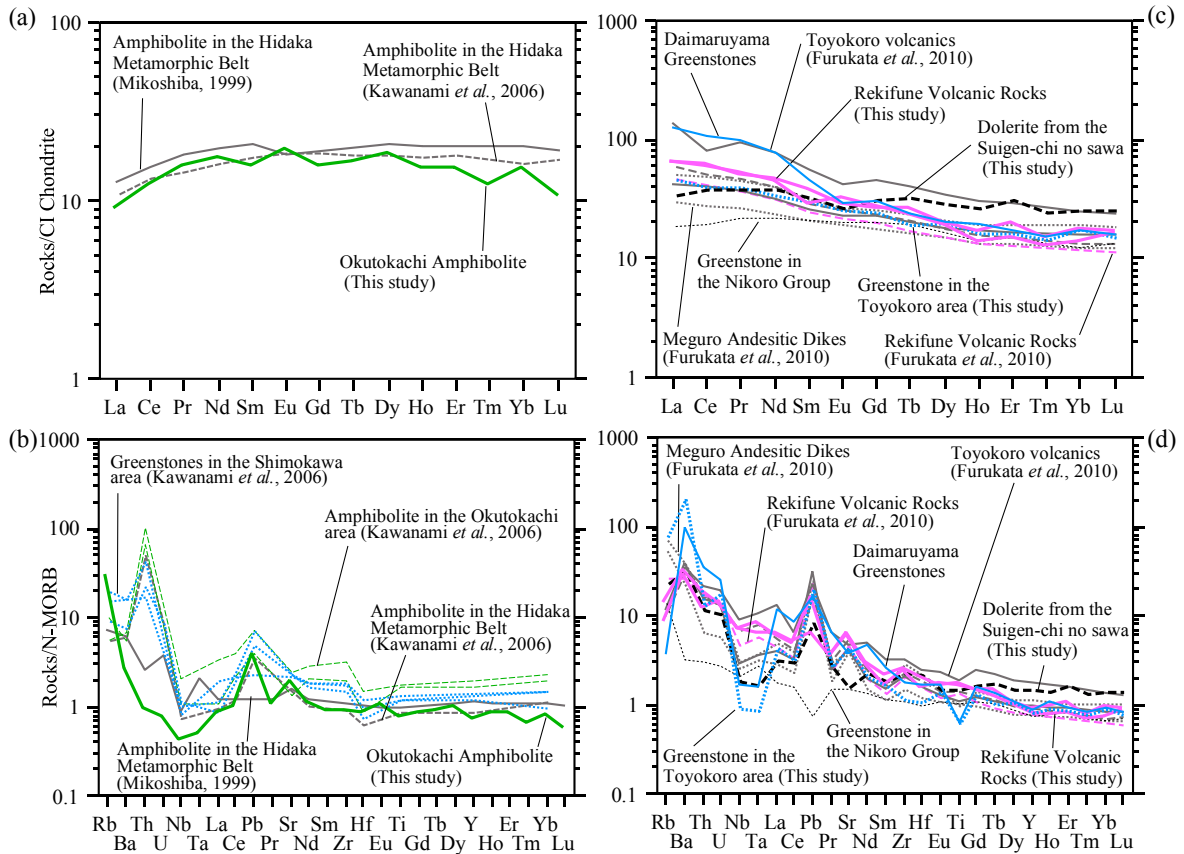
第7図 苦鉄質検討試料の主成分酸化物-FeO*/MgO 図。FeO* は全鉄をFeOとして示したもの。SiO₂ 及び FeO* 図における CA/TH境界線は、Miyashiro(1974)によって提案された、カルク・アルカリ (CA) とソレアイト (TH) の分化トレンドを識別する線。記号は第6図と同じ。

Fig. 7 Major element oxides-FeO*/MgO diagrams for mafic rocks of studied samples. FeO* denotes total Fe as FeO. CA/TH boundaries in panels for SiO₂ and FeO* are boundaries distinct the magmatic trend of calc-alkaline (CA) and tholeiite (TH) proposed by Miyashiro (1974). Symbols are same as those in the Fig. 6.



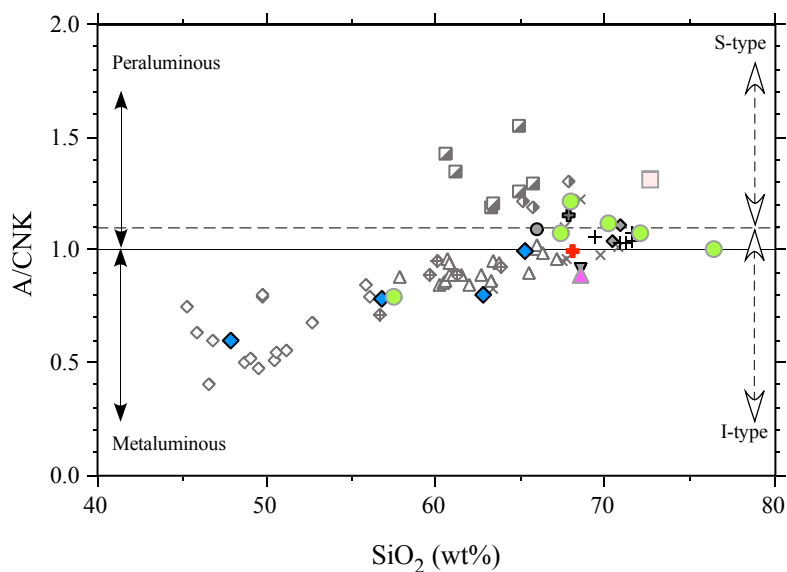
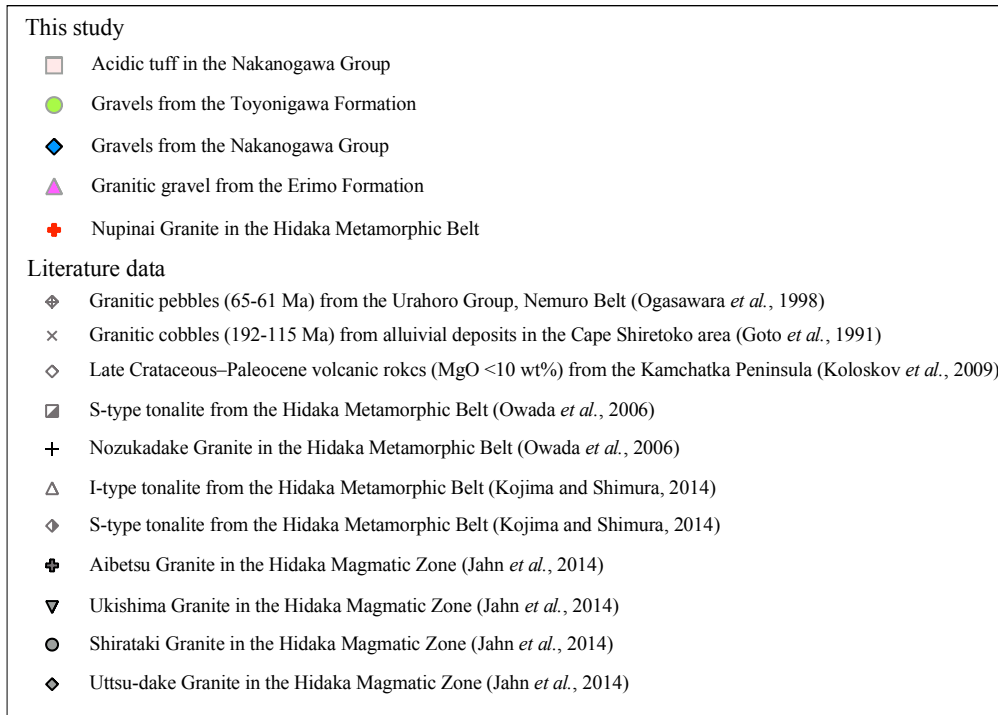
第8図 苦鉄質検討試料のV-Tiプロット. 造構場の区分は Shervais (1982) による. 記号は第6図と同じ.

Fig. 8 V-Ti plots for mafic rocks of studied samples. The fields for different tectonic setting are after Shervais (1982). Symbols are same as those in the Fig. 6.



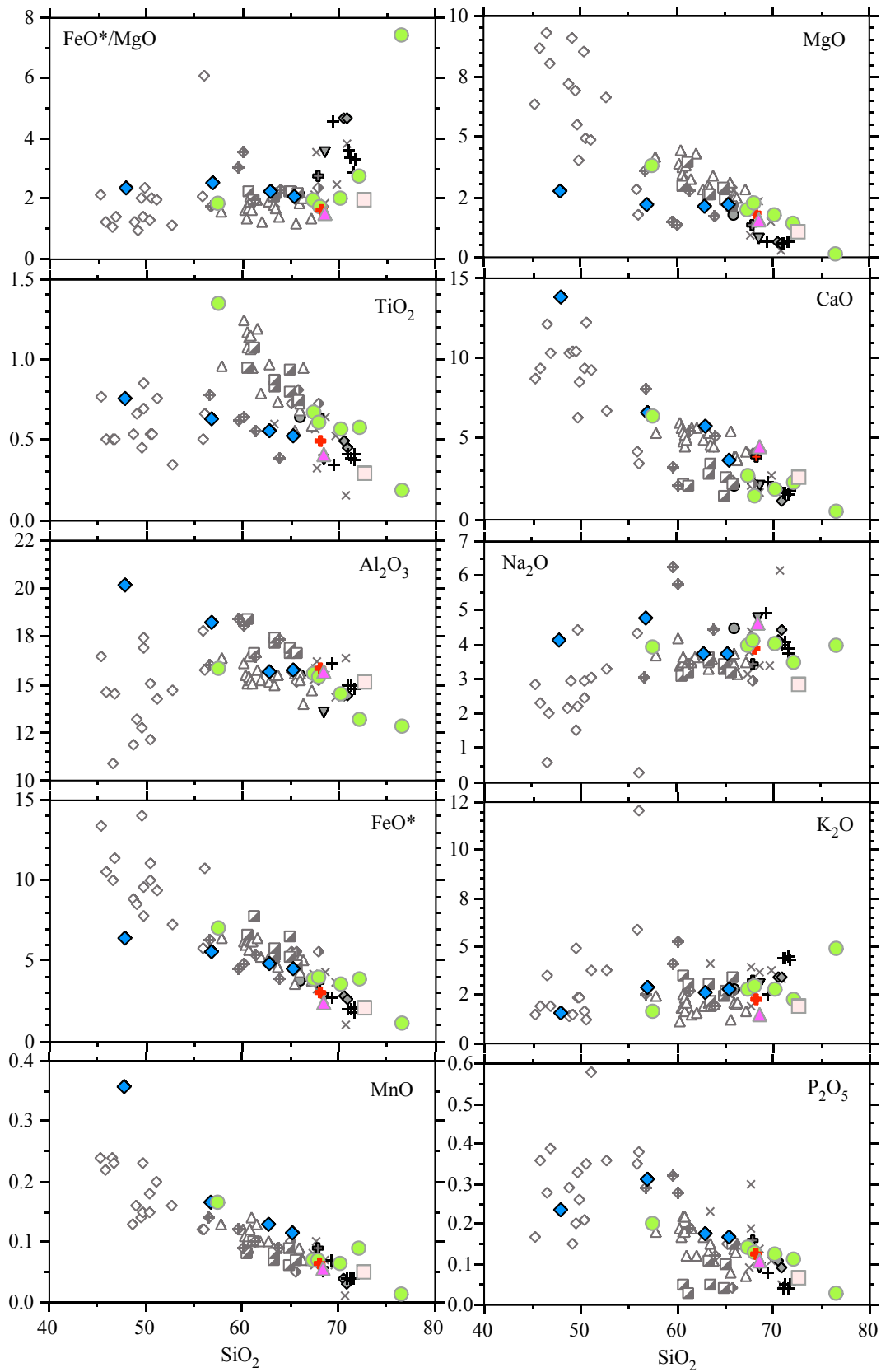
第9図 苦鉄質検討試料及び文献値のCIコンドライト及びN-MORB規格化微量元素パターン. (a) の御子柴 (1999) 及び川浪ほか (2006) による日高変成帯の角閃岩の組成は, それぞれ12及び20試料の分析値の平均値. 同じく (b) 中の組成は12試料及び11試料の平均値. (d) の仁頃層群の緑色岩の組成は11試料 Yamasaki and Nanayama (2017) の平均値. CIコンドライト及びN-MORBの規格化値及び元素順はSun and McDonough (1989) に基づく.

Fig. 9 CI chondrite- and N-MORB-normalized trace element patterns of mafic rocks of studied samples and literature values. Amphibolite in the Hidaka metamorphic belt from Mikoshiba (1999) and Kawanami *et al.* (2006) in panel (a) are averaged values for $N = 12$ and $N = 20$, respectively. Amphibolite in the Hidaka Metamorphic Belt from Mikoshiba (1999) and Kawanami *et al.* (2006) in panel (b) are averaged values for $N = 12$ and $N = 11$, respectively. Data for the Nikoro Group in the panel (d) is averaged values for $N = 11$ (Yamasaki and Nanayama, 2017). Normalization values for CI chondrite and N-MORB, and element orders are from Sun and McDonough (1989).



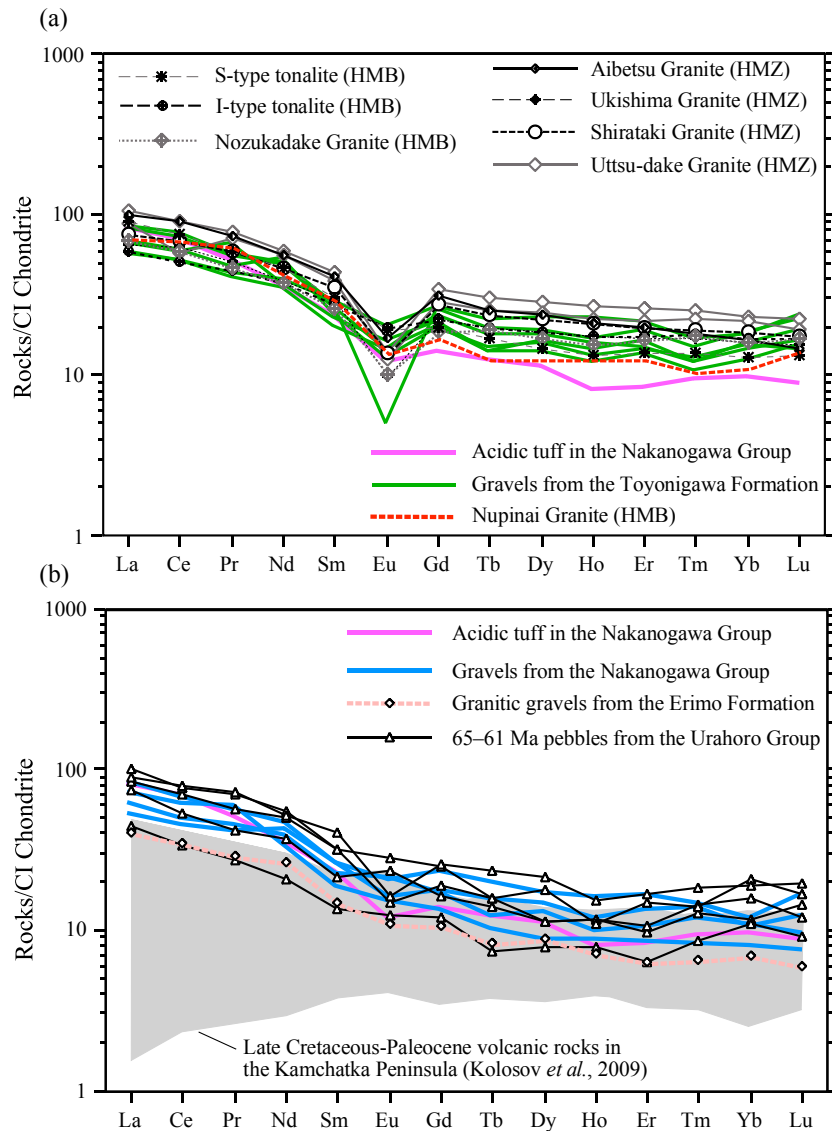
第10図 珪長質並びに礫検討試料及び文献値のアルミナ飽和度 ($A/CNK = Al_2O_3/[CaO + Na_2O + K_2O]$ モル比)– SiO_2 wt% 図。Sタイプ及びIタイプ花崗岩類の境界線はChappell and White (1974)に基づく。凡例では便宜的に表記上区分しているが、日高変成帯は日高火成活動帯(前田ほか, 1986; Maeda, 1990; 前田, 1997)の南部に相当する。

Fig. 10 Alumina saturation index ($A/CNK = Al_2O_3/[CaO + Na_2O + K_2O]$ in molar ratio)– SiO_2 wt % diagram for felsic rocks and pebbles of studied samples, and literature data. Boundary between S-type and I-type granites are from Chappell and White (1974). The Hidaka Metamorphic Belt corresponds to southern part of the Hidaka Magmatic Zone (Maeda *et al.*, 1986; Maeda, 1990, 1997).



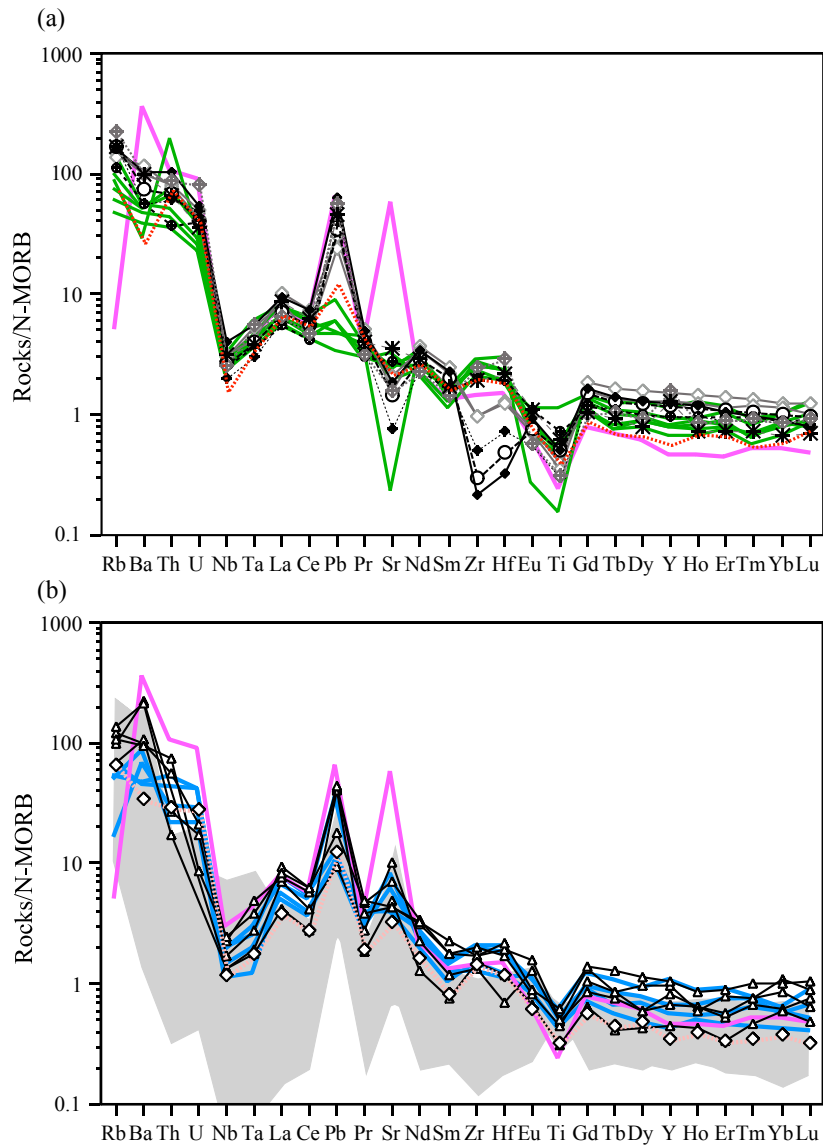
第11図 珪長質並びに礫検討試料及び文献値のハーカー図。記号は第10図と同じ。

Fig. 11 Harker diagrams for felsic rocks of studied samples and literature data. Symbols are same as those in the Fig. 10.



第12図 珪長質並びに礫検討岩類と文献値のCIコンドライト規格化微量元素パターン。(a)中の川層群坂下層中の酸性凝灰岩、豊似川層中の礫、日高変成帯ヌピナイ花崗岩及び日高変成帯(HMB)・日高火成活動帯(HMZ)の花崗岩類、Sタイプトーナライト、Iタイプトーナライト及び野塚岳花崗岩の組成は、それぞれ5試料(大和田ほか, 2006によるSタイプトーナライトと、小島・志村, 2014による白雲母黒雲母トーナライト), 19試料(小島・志村, 2014による角閃石黒雲母トーナライト), 5試料(大和田ほか, 2006)の平均値。愛別、浮島、白滝及び鬱岳花崗岩の組成はJahn *et al.* (2014)による。(b)中の川層群坂下層中の酸性凝灰岩、中の川層群中の礫、襟裳累層(歌露礫層)中の花崗岩礫、根室帯、浦幌層群中の花崗岩礫及びカムチャツカ半島の後期白亜紀~始新世火山岩類(MgO<10 wt%)。浦幌層群中の65-61 Maの礫組成は小笠原ほか(1998)に、CIコンドライトの規格化値はSun and McDonough (1989)による。

Fig. 12 CI chondrite-normalized trace element patterns of felsic rocks of studied samples and literature values. (a) Acidic tuff from the Sakashita Formation, Nakanogawa Group, gravels from the Toyonigawa Formation, Nupinai Granite in the Hidaka Metamorphic Belt, and granitic rocks in the Hidaka Metamorphic Belt (HMB) and Hidaka Magmatic Zone (HMZ). S-type tonalite, I-type tonalite and Nozukadake Granite are averaged values of $N = 5$ (S-type tonalite from Owada *et al.*, 2006, and Ms-Bt tonalite from Kojima and Shimura, 2014), $N = 19$ (Hbl-Bt tonalite from Kojima and Shimura, 2014), $N = 5$ (Owada *et al.*, 2006), respectively. Data for the Aibetsu, Ukishima, Shirataki and Uttsu-dake Granites in the panel (a) are from Jahn *et al.* (2014). (b) Acidic tuff from the Sakashita Formation, Nakanogawa Group, gravels from the Nakanogawa Group, granitic gravel from the Erimo Formation (Utaru Conglomerate), granitic gravels from Urahoro Group, Nemuro belt, and Late Crataceous-Paleocene volcanic rocks in the Kamchatka Peninsula (MgO<10 wt%). Data for the 65-61 Ma gravels from the Urahoro Group are from Ogasawara *et al.* (1998). Normalization values for CI chondrite are from Sun and McDonough (1989).



第 13 図 珪長質並びに礫検討岩類と文献値の N-MORB 規格化微量元素パターン。凡例は第 12 図と同じ。N-MORB の規格化値は Sun and McDonough (1989) による。

Fig. 13 N-MORB-normalized trace element patterns of felsic rocks and gravels of studied samples and literature values. Symbols are same as those in the Fig. 12. Normalization values for N-MORB and element orders are from Sun and McDonough (1989).

5. 議論：帰属と成因に関する考察

以下に、今回得られた化学組成分析値と、地質学的な観点から対比可能と想定される地質体の構成岩石の文献値との比較を通じて、本検討試料の帰属や成因及び形成場に関して議論し、今後の課題を整理する。なお、火成岩類において岩石名とは、そもそも化学組成や構成鉱物の量比(モード組成)が一定の範囲内のものに対して与えられる名称であるため、時代や地域に関わらず同じ岩石名の組成は必然的に類似する。加えて、微量元素パター

ン(スパイダーグラム)には、分化程度の違いに起因する情報と、親マグマをもたらしたソースの枯渇度の違いに起因する情報が重複して表現されるため、地球化学的特徴の解釈のためには、分化程度の等しいもの同士の比較や、分化程度の変化に応じた含有量やパターンの変化を検討する必要がある。したがって、少数の試料の化学組成の単純な絵合わせは、深刻な誤解や誤認をもたらす危険性があり、今回検討した試料1個の組成が特定の地質体の構成岩相の組成と類似する事をもって、帰属が完全に特定されるわけではない点に注意が必要である。

5.1 奥十勝角閃岩

今回得られた奥十勝角閃岩の組成を日高帯中部～北部の緑色岩類及び日高変成帯下部層の角閃岩類と比較する。同様の検討はすでに川浪ほか(2006)においてSr・Nd同位体比を含めて行われており、彼らは日高変成帯下部層を構成する大部分の角閃岩と日高帯中部～北部の緑色岩類とは、ともにN-MORB的な組成を持ち、日高変成帯南部には局所的にEnriched-type MORB (E-MORB)的な組成をもつ角閃岩が産することを報告している。今回得られた組成は、主成分元素は宮下・君波(1999)による北部日高帯瑠璃層の現地性緑色岩類や川浪ほか(2006)による下川地域の緑色岩類、そして川浪ほか(2006)や御子柴(1999)による日高変成帯下部層の角閃岩類の組成と区別できない(第6図及び第7図)。ただし、川浪ほか(2006)が報告している奥十勝地域の角閃岩は、本検討試料とほぼ同地域から採取されたと思われるものの、本検討試料に比べてやや分化した組成を示しており、完全には一致しない。その一方で、微量元素については、Rb, Ba, Th及びUが熱水変質作用や変成作用で乱されやすいことを考慮すれば、大局的にはほぼ類似する微量元素パターンを示しており(第9図a, b), Ti/V比(第8図)と合わせて、今回検討した奥十勝角閃岩は、日高帯北部や日高変成帯下部層と同じく、N-MORB組成を持つと解釈するのが妥当である。

川浪ほか(2006)は北海道中軸部の緑色岩・角閃岩類の大部分が単にN-MORB的な組成を示すだけでなく、Sr同位体比の観点からも類似した傾向を示すことから、日高変成帯主体下部層の角閃岩類と、日高帯中部～北部の緑色岩及び角閃岩類は、狭義の同一起源マグマからの一連の火成作用で形成された可能性が高いことを指摘した。これに従えば、N-MORB的な緑色岩は、日高変成帯下部層においてはグラニュライト相に達する変成作用を受け、日高帯北部地域においては大部分がほぼ非変成で分布していることになる。このことについて、宮下ほか(1997)は、日高変成・火成活動の原因となった海嶺沈み込みが、一方で現地性緑色岩を形成するとともに、その現地性緑色岩が海嶺沈み込みの結果形成された深成岩類によって変成作用を受けており、一方では日高変成帯下部層自体の原岩ともなっているという“奇妙な事態”が存在するとして、日高帯が海嶺の多重衝突を経験したことによってその矛盾が解決されると述べた。しかしながら、中央海嶺においては、少なくとも一定の期間、ほぼ同じ組成のソースマントルから定常的な生成・変質メカニズムを被って形成された玄武岩が海洋プレート上部に一様に分布すると考えられるため、海嶺沈み込み(あるいは衝突)以前に沈み込んだ海洋プレートの最上部が変質作用の結果を含めて組成的に類似していたとしても不都合はなく、したがって現在分布する組成類似岩相が必ずしも完全に同時期に形成されたものである必要はない。加えて、宮下ほか(1997)の当時、日高変成帯のピーク変成作用は約

55 Maに生じたと考えられていた(大和田ほか, 1992b)が、その後、Kemp *et al.* (2007)による日高変成帯の広範囲にわたる変成岩類及び深成岩類中のジルコンU-Pb年代の検討の結果、ピーク変成作用が19 Maに生じたことが主張されている。奥十勝角閃岩に伴われる変成砂岩の黒雲母K-Ar年代値である 18.9 ± 0.9 Ma (Watanabe and Nakagawa, 1996)は、日高変成帯の角閃岩の変成作用をもたらしたピーク変成作用とされる時期と一致する。したがって、日高変成帯下部層や奥十勝角閃岩の変成作用の時期を19 Ma頃に求めるのであれば、後期白亜紀～古第三紀暁新世に形成されたと推定される原岩との年代的な矛盾もないことになる。

Arita *et al.* (1993)は、日高変成帯中部の楽古岳周辺地域及びカムイエクウチカウシ岳周辺地域において、東西に横断するルートで黒雲母K-Ar年代が岩相や変成度に関係なく、それぞれ 19.1 ± 0.4 – 16.6 ± 0.4 Maと 18.2 ± 0.6 – 16.3 ± 0.4 Maとほぼ同じ年代値を示すことから、東に急立し、変成度が西側のグラニュライト相から東に向かって低下するという現在の岩石の帯状配列が中期中新世には成立していたとした。さらに、黒雲母よりも閉鎖温度の高い角閃石のK-Ar年代値との差が約1 Ma程度しかないことから、この時期に極めて急速な山脈の上昇が生じたと考えた(Arita *et al.*, 1993)。これらのK-Ar年代値は、ピーク変成作用及びSタイプ花崗岩類の貫入・固結時期を示すジルコンU-Pb年代値(Kemp *et al.*, 2007)ともほぼ重なることから、前田ほか(2011)も指摘しているように、日高変成帯においてはピーク変成作用から急立した構造の成立、そして極めて急速な山脈の上昇までごく短時間で生じたと解釈される。

一方、奥十勝角閃岩は非変成の中の川層群とは断層で接している(Watanabe and Nakagawa, 1996)が、日高変成帯の上部層においては、変成度は西から東へ向けて角閃岩相から非変成まで漸移するとされている(小山内, 1985)ため、奥十勝地域では日高変成帯の上部層に相当する大部分の層準が欠如していることになる。また、奥十勝変成岩体には南北方向のシンフォームが認められ(Watanabe and Nakagawa, 1996)、構造的にも日高変成帯のような急立した単斜構造は示さない。Watanabe and Nakagawa (1996)は、奥十勝変成岩体の変成作用の原因として、周辺の深成岩体である佐幌岳岩体やピシカチナイ岩体の熱的影響を考えた。しかし、Jahn *et al.* (2014)によると佐幌岳岩体のジルコンU-Pb年代は 18.6 ± 0.2 Maであることから、奥十勝変成岩体の黒雲母K-Ar年代と誤差の範囲内で一致しており、閉鎖温度の違いを考慮すると、冷却過程に関する何らかの説明が必要である。すなわち、高温の閉鎖温度をもつジルコンU-Pb年代値と、より低温の閉鎖温度の黒雲母K-Ar年代値、そしてその間の温度範囲と想定される角閃岩相の変成作用とが、熱源と想定される貫入岩体との位置関係で説明可能であるの

か、あるいは、日高変成帯のごく短時間での急立した構造の成立及び極めて急速な山脈の上昇と一連の構造運動によって現在の奥十勝変成岩体の構造、分布や黒雲母K-Ar年代が説明可能であるのかについての検証が、日高変成帯を含む北海道中軸部のテクトニクスを考える上での今後の課題であると思われる。

5.2 歴舟火山岩類

歴舟火山岩類については、古堅ほか(2010)によってSr・Nd同位体比を含めた全岩化学組成の地球化学的検討や成因研究がすでに実施されている。歴舟火山岩類の分布は地理的に限定されているため、Yamagishi *et al.* (1989)を含め、ほぼ同一の場所で採取された試料に基づくと思われる。全岩主成分組成については、Yamagishi *et al.* (1989)は玄武岩～粗面岩の組成を、古堅ほか(2010)は、玄武岩～粗面安山岩の組成を報告している。今回の分析結果はYamagishi *et al.* (1989)や古堅ほか(2010)の報告値よりも5 wt%近くSiO₂含有量に乏しい。しかしながら、今回の検討試料には方解石脈が多数含まれており、CaO含有量(12.28–17.16 wt%)や灼熱減量(loss on ignition: LOI; 6.39–6.89 wt%)も著しく高いため(第1表)、方解石の混入によってSiO₂含有量が相対的に乏しい結果となった可能性がある。一方、微量元素パターンについては、古堅ほか(2010)のデータとほぼ一致する(第9図c, d)。

古堅ほか(2010)は、歴舟火山岩類を含む北海道中央部東側の18–15 Maの苦鉄質火山岩類が微量元素パターンにおいてNbの負異常に乏しい点で非島弧的な性質を示し、背弧海盆玄武岩やプレート内玄武岩に類似した地球化学的特徴をもつと述べている。その上で、これらの火山活動を北海道中央部西側の馬追地域や夕張地域の20–19 Ma前後の火山活動と一連のものとして捉え、日本海拡大に伴う周縁部での火成活動によって形成されたと主張している(古堅ほか, 2010)。一方、すでに述べたように、歴舟火山岩類の西方に位置する日高変成帯では、約19 Ma頃にピーク変成作用と珪長質火成活動が生じたとされている(Kemp *et al.*, 2007)。この時期の火成活動の原因として、Usuki *et al.* (2006)やKemp *et al.* (2007)は、日本海や千島海盆の拡大を、大和田ほか(2006)は千島海盆の拡大を、前田ほか(2011)は千島海盆の拡大あるいは千島弧の西進の可能性を、Jahn *et al.* (2014)は地域を特定していないものの、背弧リフトの拡大を挙げている。このうち、前田ほか(2011)で挙げられた千島弧の西進の可能性は、その時点において千島海盆の拡大に該当する火成年代が日高火成活動帯北部で確認されていなかったため併記されていた。しかし、その後、日高火成活動帯北部においても約19 Maの火成年代(ジルコンU-Pb年代)が多数報告された(Jahn *et al.*, 2014)ため、現状では多くの研究者らが日本海や千島海盆の拡大を火成活動の原因として考えているものと思われる。

古堅ほか(2010)と同様に20–14 Ma頃を一連の火成活動として捉え、日高火成活動帯までを含めて解釈するならば、この時期のマントル由来マグマの火成活動は、日高変成帯バンケヌシ岩体のN-MORBマグマ(Maeda and Kagami, 1994, 1996; 前田ほか, 2011)、北海道中央部西側の馬追地域や夕張地域の島弧的マグマ(古堅ほか, 2010)、歴舟火山岩類の非島弧的な背弧海盆玄武岩あるいはプレート内玄武岩的マグマ(古堅ほか, 2010)と様々である。さらに、日高変成帯に限れば恐らく日高山脈の上昇に関連して約19 Maで最若火成年代が一致するものの、日高帯北部では18.6–17.9 Maとそれよりわずかに若く(Jahn *et al.*, 2014)、この差が実験室間のバイアスでないとすれば、例えば苦鉄質火山岩類の活動に伴われ地殻の部分溶融で生じたとされる17–15 Maの北海道中軸部の珪長質火成活動(古堅ほか, 2010)や、さらには中期中新世(14–9 Ma)の北海道北部の火山活動(例えば, Takagi, *et al.*, 1999; Ayabe *et al.*, 2012)なども、日高火成活動帯の19–18 Ma頃の深成岩類をもたらし火成活動と成因的・時代的に連続する可能性がある。上述のマントル由来苦鉄質マグマの違いや、Jahn *et al.* (2014)が想定するような深成岩類も含めたバイモダルな火成活動が、背弧海盆拡大軸や海溝からの位置関係の違い・時間経過によって整合的に説明可能あるいは成立可能であるのかといった、より詳細な時空変遷の整理が必要であると考えられる。

5.3 ドレライト岩脈

中期中新世の大川層に貫入されるとされている(山口ほか, 2003)中川郡幕別町忠類明和の水源池の沢入口付近のドレライトは、フラットに近いコンドライト規格化希土類元素パターンを示し、N-MORB規格化微量元素パターンでNbやTaの負異常を示す点で古堅ほか(2010)による歴舟火山岩類や豊頃地域当縁層中の火山岩類(16.9 ± 0.8 Ma: 山岸ほか, 1991)とは異なる地球化学的特徴を示す(第9図d)。マルチエレメント・パターンに認められるNbやTaの負異常は、一般に島弧的な特徴と解釈される(arc signature; 例えば, Keller *et al.*, 2008)が、本ドレライト岩脈組成は、Tiの明瞭な負異常を欠く点で典型的な島弧火山岩とも異なる(第9図d)。古堅ほか(2010)は、北海道中央部東側の18–15 Maの苦鉄質火山岩類が微量元素パターンにおいてNbの負異常に乏しい点で非島弧的な性質を示すとしつつも、その程度には地域によって違いがあることを述べている。例えば、南部地域においては、幌泉郡えりも町目黒の海岸地域に産する玄武岩質粗面安山岩～粗面安山岩の岩脈(17.7 ± 1.7 Ma: 前田ほか, 1990)は、歴舟火山岩類に比べてNbの枯渇度が大きい(古堅ほか, 2010)。本ドレライト試料は、この目黒の岩脈よりもさらにNbに枯渇しているが、貫入関係から示唆される火成活動の時期から考えて、北海道中央部東側の18–15 Maの火山岩類以外に対比できるものはないこと

から、これらの苦鉄質マグマ(岩脈)のバリエーションのひとつであると解釈するのが現時点で最も妥当であると思われる。より詳細な岩石学的・地球化学的検討と、貫入年代の直接的な決定が今後の課題であると同時に、同時期の活動として対比できる場合、前節で議論した広域的な時空変遷の中でその形成過程が合理的に説明される必要がある。

5.4 豊頃地域緑色岩及び大丸山緑色岩類

豊頃地域の緑色岩は、N-MORB規格化パターンでNb, Ta及びTiの負異常を示す点で、豊頃地域の当縁層中の火山岩(古堅ほか, 2010を含む、北海道中央部東側の18–15 Maの苦鉄質火山岩類とは区別される(第9図d)。Nb及びTaの負異常を持つ点では、前節の水源地の沢入口付近のドレライトと共通の特徴をもち、また、SiO₂含有量が60.61 wt%で、水源地の沢入口付近のドレライト(58.02 wt%)とほぼ同程度であるが、TiO₂含有量は豊頃地域緑色岩が0.80 wt%であるのに対し、ドレライトが1.86 wt%と明瞭に異なる(第1表, 第9図d)。また、産状的にも、18–15 Maの火山岩類は弱変質である(古堅ほか, 2010)のに対し、本試料は明らかに強い熱水変質を被って緑色岩化している。したがって、本緑色岩は、当縁層中に報告されている16.9 ± 0.8 Maの火山岩類(山岸ほか, 1991)ではなく、常呂帯仁頃層群に対比されるものと考えられる。

常呂帯仁頃層群の主要部分を構成する緑色岩は、比較的未分化なものではE-MORB組成を示し、中央海嶺とホットスポットの重複する地域において形成されたことが提案されている(Yamasaki and Nanayama, 2017)。豊頃地域の緑色岩は、安山岩組成を示し(第6図)、コンドライト規格化希土類元素パターンにおいても軽希土類元素(LREE)の枯渇を伴わない点において、仁頃層群のE-MORB的な緑色岩類とは異なる組成的特徴をもつ(第9図c)。Yamasaki and Nanayama (2017)の仁頃層群緑色岩は豊頃地域の緑色岩に比べて未分化であるため、希土類元素パターン・含有量の違いそのものは分化程度の違いのみで説明できる可能性もあるが、N-MORB規格化微量元素パターンにおいて、仁頃層群の緑色岩はNb, Ta及びTiの負異常を示さない点で決定的に異なる(第9図d)。したがって、豊頃地域の緑色岩は、Yamasaki and Nanayama (2017)による常呂帯仁頃層群の緑色岩の主要構成要素である、いわゆる“常呂海山”(新井田ほか, 1986)を構成する緑色岩とも異なる起源をもつものと解釈される。

豊頃地域の緑色岩は、一方で、中の川層群中の緑色岩体である大丸山緑色岩と主成分元素、微量元素ともに極めて類似する(第6–9図)とともに、両者は鏡下においても非常によく似た産状・岩相を示す(第4図d, p)。大丸山緑色岩体は中の川層群中に産するが、日高帯中部～北部の日高累層群中に産するN-MORB組成の現地性緑色岩や奥十勝角閃岩とは組成的に明瞭に区別される(第6–9

図)。このことから、山崎ほか(2016)は、大丸山緑色岩類はN-MORB質マグマ由来ではなく、島弧的な火成活動によって形成されたと考えた。大丸山緑色岩体は、赤色層状チャート中の放散虫化石群から白亜紀前期のアプチアン～アルビアン期以降に形成されたとされており(七山, 1992b)、仁頃層群の主要部分を構成する緑色岩が、中期ジュラ紀末期～前期白亜紀に形成された後、後期白亜紀のカンパニアン期に佐呂間層群に不整合に覆われた(榊原・田中, 1986; 榊原ほか, 1993)のと時期的に重なる。したがって、豊頃地域の緑色岩も、岩相的・組成的な類似性から、中の川層群中の大丸山緑色岩体と同起源であり、仁頃層群の主要部分を構成する緑色岩が中央海嶺域で形成された後に、島弧的なセッティングで形成されたものであると思われる。仁頃層群中には、E-MORBタイプの緑色岩のほかに、安山岩、閃緑岩及びアルカリ深成岩などの島弧的な礫が火山性礫岩中に産することが知られている(常呂帯研究グループ, 1984; 新井田ほか, 1986; 榊原ほか, 1986, 1993)ことから、豊頃地域や大丸山の緑色岩は、それらの島弧的な岩石に対比される可能性が高い。以上のことから、豊頃地域の緑色岩は常呂帯仁頃層群に属するとともに、中の川層群中の大丸山緑色岩体も常呂帯仁頃層群起源の巨大異地性岩体であると解釈され、従来の考え(七山・鴈澤, 1997)を化学組成的に裏付けるものである。このことは、豊頃丘陵北東部の白糠丘陵西部地域に常呂帯佐呂間層群に対比される先第三系が分布すること(金松ほか, 1992)や、広尾郡広尾町海岸地域の立岩岩体が仁頃層群に対比されるとする考え(大和田ほか, 1992a)とも調和的である。今後、常呂帯北部の仁頃層群模式地域において火山性礫岩中に産する島弧的な火山岩礫が、本報告の豊頃地域の緑色岩や大丸山緑色岩類と化学組成上も対比されるかを確認することが必要である。

5.5 豊似川層花崗岩礫及び日高変成帯ヌピナイ岩体花崗岩

今回検討した礫は全て広義の花崗岩質岩であり、在田ほか(2001)によると、同様の岩質の礫は45–33 Ma程度の黒雲母K-Ar年代をもつ。礫を含む豊似川層自体の堆積年代は中期中新世後期～後期中新世中期である(宮坂, 1987)ことから、これらの礫は千島弧の西進(木村, 1981; Kimura, 1986, 1996)による日高山脈の上昇に伴って、近傍の日高山脈からもたらされたと考える(在田ほか, 2001)のが妥当であろう。日高変成帯ヌピナイ岩体からは、それらの礫の黒雲母K-Ar年代値と重なる37.4 ± 0.5 MaのジルコンU-Pb年代が報告されている(Kemp et al., 2007)。ヌピナイ岩体のほか、同時代の花崗岩質岩として想定可能であるのは、日高火成活動帯(前田ほか, 1986; Maeda, 1990; 前田, 1997)中の鬱岳花崗岩(45.0 ± 0.5 Ma)・愛別花崗岩(45.7 ± 0.5 Ma)・浮島花崗岩(44.8

± 0.5 Ma)・白滝花崗岩(37.0 ± 0.5 Ma) (年代はいずれも Jahn *et al.*, 2014 によるジルコン U-Pb 年代), 日高火成活動帯南部に相当する日高変成帯中の下部 I タイプ(メタアルミナス) トーナライトからの 37.4 ± 0.3 Ma のジルコン U-Pb 年代 (Kemp *et al.*, 2007) である。また, 詳細は不明であるが, Kemp and Shimura (2006) 及び志村・Kemp (2008) によると, 日高変成帯中の中部 S タイプ トーナライトも約 37 Ma の年代をもち, 小島ほか (2015) によると, 日高変成帯南部の音調津岩体の花崗閃緑岩及び斑れい岩類も約 37.2 Ma のジルコン U-Pb 年代を示すとされている。さらに, 日高火成活動帯北部の紋別花崗岩体から 41.5 ± 1.3 Ma の黒雲母 K-Ar 年代, 奥士別岩体の花崗岩類(ケナシ岩体)から 45.4 ± 0.9–44.99 ± 1.2 Ma の全岩 K-Ar 年代が報告されている (Ishihara *et al.*, 1998)。なお, 襟裳累層(歌露礫層)中の花崗岩礫も 33–30 Ma の K-Ar 年代を示し(在田ほか, 2001) ほぼ年代的に重なるが, 結果の節で述べたように微量元素組成の特徴が異なるため, これについては後に議論する。

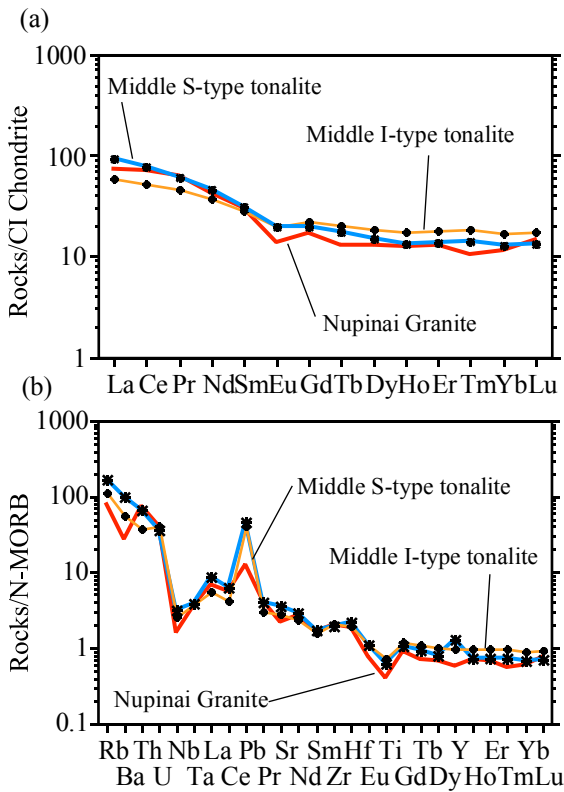
ヌピナイ花崗岩の A/CNK 比は 1.0 で, 主成分化学組成上, 日高変成帯の中部 I タイプ トーナライトの一部と類似した組成を示すとともに, そのマグマ・トレンドの延長上に位置するように見える(第 10 図及び第 11 図)。豊似川層花崗岩礫は 1 試料がメタアルミナスな組成, それ以外の 5 試料がパーアルミナスな組成を示す(第 10 図)。A/CNK と SiO₂ 含有量の関係や全岩主成分化学組成に基づく, 後者のパーアルミナスな組成の礫は鬱岳花崗岩や愛別花崗岩と比較的類似した組成を示す(第 10 図及び第 11 図)。また, 貫入関係をもとに約 19 Ma 頃の活動と考えられている(大和田ほか, 2006) もの現時点では火成年代の得られていない, 日高変成帯の上部花崗岩に属する野塚岳花崗岩とも比較的似る。一方, メタアルミナス組成の礫は後述の中の川層群中の礫の一部や, 65–61 Ma の黒雲母 K-Ar 年代値をもつ根室帯浦幌層群中の礫(小笠原ほか, 1998), そしてカムチャツカ半島の後期白亜紀～古第三紀火山岩類(Kolosov *et al.*, 2009) と主成分組成的には類似する。

上述の 46–37 Ma の深成岩類のうち, Jahn *et al.* (2014) によって微量元素を含む全岩化学組成の報告がなされている鬱岳岩体, 愛別岩体, 浮島岩体及び白滝岩体と, 日高変成帯構成岩類のうち全岩微量元素組成の報告のある中部 S タイプ トーナライト, 中部 I タイプ トーナライト, そして上部花崗岩の一つである野塚岳花崗岩と検討試料の微量元素組成を比較する(第 12 図及び第 13 図)。豊似川層花崗岩礫及びヌピナイ花崗岩は, 大局的に上述の日高火成活動帯(日高変成帯を含む)の花崗岩類と区別できないコンドライト規格化希土類元素パターンを示す(第 12 図a)。主成分元素においてメタアルミナスな組成をもつ礫についても, 微量元素の上では他の礫と区別できない。しかしながら, ヌピナイ花崗岩の中～重希土類

元素(Gd-Lu)は, 豊似川層花崗岩礫の下限よりわずかに低いのに対し, 軽希土類元素(La-Sm)はほぼ同程度の含有量を示し, 軽希土類元素/中～重希土類元素比(LREE/MREE-HREE)がやや異なる(第 12 図a)。N-MORB 規格化マルチエレメント・パターンにおいては, ヌピナイ花崗岩が Nb, Ta 及び Pb において豊似川層花崗岩礫よりも乏しい傾向を示す。豊似川層花崗岩礫は, Zr 及び Hf 含有量において日高火成活動帯中部～北部の鬱岳岩体, 愛別岩体, 浮島岩体及び白滝岩体と異なる組成的特徴を示し, Sr, Nb 及び Ta 含有量において浮島花崗岩と異なる傾向を示すが, このうち浮島花崗岩の Nb と Ta の組成的特徴はヌピナイ花崗岩と似る(第 13 図)。

ここで, 厳密な検討を行なうために, 特に日高変成帯の中部 I タイプ及び S タイプ トーナライトに限定して第 14 図に再掲し微量元素組成を比較すると, 中部 I タイプ及び S タイプ トーナライトは, 全岩主成分化学組成において比較的明瞭な違いがある(第 10 図及び第 11 図)にも関わらず, 微量元素パターンはともに非常に良く似ている(第 14 図)。軽希土類元素/中～重希土類元素比と含有量の観点からは, ヌピナイ岩体は S タイプ トーナライトによく似た組成を示すものの, 中～重希土類元素及び Y と, Nb 及び Ta の低い含有量が, それらの元素の分配係数の大きな角閃石と鉄チタン酸化物(例えば, Sisson, 1994; Stimac and Hickmott, 1994)の分別にそれぞれ起因したと考えるならば, 中部 I タイプ トーナライトからの分化によって形成されたと考えることができ, アルミナ飽和度を含む全岩主成分化学組成上の特徴と調和する。小島ほか(2014, 2015)は, 約 37 Ma の年代を示す I タイプ 火成岩類が, N-MORB 組成をもつ音調津岩体のマンテル由来マグマからの分化・同化作用によって説明できると述べている。このことが正しいとすると, ヌピナイ岩体もそのような一連の分化・同化作用によって形成されたのかもしれない。しかしながら, 玄武岩質マグマのソレライト質の分化からは, 1% 以下の量の花崗岩質マグマしか導かれないという古典的な量的問題もあり(例えば, Wager and Deer, 1939), 音調津岩体の分化・同化過程を含め, 岩石学的な検証が今後必要であると思われる。

一方, 豊似川層花崗岩礫と日高火成活動帯中部～北部の花崗岩類とで顕著な違いが認められる Zr 及び Hf は, ジルコンに強く分配される元素である(例えば, Bau, 1996)。Jahn *et al.* (2014) による花崗岩類の Zr 及び Hf 含有量は, N-MORB のそれよりも著しく低く(第 13 図a), 年代測定が可能な程度の数あるいは量のジルコン粒子を含有する花崗岩類の全岩化学組成としては低すぎるように思われる。このことから, Jahn *et al.* (2014) の ICP-MS 分析用試料の調整においてジルコンの酸分解が不十分であった可能性が排除できない。そこで, ここでは Zr と Hf 含有量の違いを暫定的に除外して解釈すると, 豊似川層花崗岩礫と日高火成活動帯中部～北部の花崗岩類との微量元素



第14図 ヌピナイ花崗岩と文献値のCIコンドライト及びN-MORB規格化微量元素パターン。中部SタイプトーナライトとIタイプトーナライトの値はそれぞれ、5試料(大和田ほか, 2006によるSタイプトーナライト及び小島・志村, 2014による白雲母黒雲母トーナライト), 及び19試料(小島・志村, 2014による角閃石黒雲母トーナライト)の平均値。CIコンドライト及びN-MORBの規格化値及び元素順はSun and McDonough (1989)に基づく。

Fig. 14 CI chondrite- and N-MORB-normalized trace element patterns of Nupinai Granite and literature values. Data for Middle S-type Tonalite and I-type Tonalite are averaged values of $N=5$ (S-type tonalite from Owada *et al.*, 2006, and Ms-Bt tonalite from Kojima and Shimura, 2014), and $N=19$ (Hbl-Bt tonalite from Kojima and Shimura, 2014), respectively. Normalization values for CI chondrite and N-MORB and element orders are from Sun and McDonough (1989).

組成は、N-MORB規格化マルチエレメント・パターンにおいてもほとんど違いがないことになる(第13図a)。

日高火成活動帯に認められる46–45 Maと37 Maの花崗岩類の組成的な類似性はJahn *et al.* (2014)で指摘されており、本論でもこれまで一括して取り扱ってきたが、いうまでもなくこれらの間には相当な年代差があり、継続的な一連の火成活動とみなす根拠はない。現在までのところ、46–45 Maの火成年代は日高火成活動帯南部の日高変成帯からは報告されていないが、豊似川層中の花崗岩礫の組成は日高火成活動帯北部のそれらの年代をもつ

花崗岩類と区別できないことから、日高火成活動帯南部(日高変成帯)にもそれに対応する火成岩体が存在しているか、存在していたものの、日高山脈の上昇に伴って剝離され、現在は礫岩中の礫としてのみ存在している可能性がある。在田ほか(2001)は、豊似川層中の花崗岩礫の層準と黒雲母K-Ar年代値とが規則的な関係を持ち、上位の層準の礫ほど若いと述べているが、彼らの示した礫の黒雲母K-Ar年代値である約45.9 Maと34.4–33.1 Maの間には年代的なギャップがあり、連続的に年代値が変化しているのかは明らかではない。むしろ、後者の年代値は、在田ほか(2001)以後に日高変成帯から得られた約37 Maの火成年代(Kemp *et al.*, 2007)の冷却年代として解釈可能であり、前者の年代値はそれ以前の、日高火成活動帯中部～北部に産する46–45 Maの火成年代に対応した冷却年代であると解釈するのが妥当であると思われる。したがって、前田ほか(2010)やJahn *et al.* (2014)が指摘するように、日高火成活動帯には後期暁新世～前期始新世・中期始新世～前期漸新世・前期中新世の少なくとも3つの火成活動を伴う“事件”が存在したと考えるのが現状では妥当であるように思われる。さらに、最も古い45 Ma前後の火成活動期と重なる暁新世～始新世の“事件”には、日高帯中～北部の日高累層群中に貫入する現地性緑色岩の活動(例えば、君波ほか, 1990)も伴われたはずであり、もっとも若い前期中新世の活動は、前述したように、周辺より若い火成活動に連続する可能性がある。近年、北海道中軸部の火成岩類・堆積岩類のジルコンU-Pb年代値の整備が急速に進みつつあるが、一層の年代データの拡充とともに、3つの火成活動がどのような造構場でもたらされたのかを、特に詳細な岩石学的・地球化学的検討によって裏付け、分布・岩相ともに広範に對比・整理することが今後の大きな課題であると考えられる。

5.6 中の川層群中の礫

広尾コンプレックスを含む中の川層群の南部ユニットの堆積年代は、酸性凝灰岩及びタービダイト砂岩中のジルコンのU-Pb年代と化石年代をもとに、66–56 Maとされている(Nanayama *et al.*, 2017)。したがって、中の川層群中の礫は46–45 Maの日高火成活動帯北部～中部の火成活動以前の火成活動の産物であるはずである。金子ほか(2012)は、これらの礫のうち安山岩類がカムチャツカ半島の白亜紀安山岩(Koloskov *et al.*, 2009)に酷似しており、花崗岩類は北海道東部から報告されている花崗岩礫と類似性が認められるとしている。北海道東部から報告されている花崗岩礫には、知床半島の海岸沿いに分布する沖積世堆積物中に産するもの(Goto *et al.*, 1991)と、根室帯浦幌層群(古第三系始新統)中のもの(小笠原ほか, 1998)がある。前者は花崗岩・花崗閃緑岩・石英モンズナイトから構成され、花崗岩は角閃石を含むものと、堇青石を含むものがある(Goto *et al.*, 1991)。これらの岩石から

の黒雲母K-Ar年代 191.8 ± 5.2 Ma, 白雲母K-Ar年代 124 ± 2.7 Ma及びカリ長石K-Ar年代 114.6 ± 2.5 Maが報告されている (Goto *et al.*, 1991). 後者の浦幌層群中の礫は、花崗閃緑岩及びモンゾナイトで、 64.5 ± 2.0 Ma– 61.2 ± 1.9 Maの黒雲母K-Ar年代が報告されている (小笠原ほか, 1998).

全岩主成分組成において、中の川層群中の礫は粗面玄武岩、粗面安山岩～安山岩、デイサイトの化学組成を示し、 TiO_2 に乏しく K_2O に富む特徴をもつ(第6図及び第7図). アルカリ元素の含有量は高いものの、低い TiO_2 含有量(0.52–0.76 wt%)から考えて、カルク・アルカリ岩的な組成であると思われる. 粗面安山岩組成の礫は、Koloskov *et al.* (2009)によるカムチャツカ半島の火山岩に類似した組成をもつが、粗面玄武岩組成のものは Al_2O_3 、 FeO^* 、 MnO 及び MgO において、それらのトレンドからやや外れる(第11図).

コンドライト規格化希土類元素パターンは、Euの負異常を伴わない緩やかな左上がりのパターンで特徴づけられ、浦幌層群中の礫のうちEuの負異常を伴わないものと良く一致する. Koloskov *et al.* (2009)によるカムチャツカ半島の火山岩には様々なパターンを示すものが混在しているが、そのうち最もREE含有量の高いものは中の川層群中の礫と重なる(第12図b). ただし、カムチャツカ半島の火山岩の $\text{La}/\text{Yb}_{\text{N}}$ が0.4–4.9であるのに対し、中の川層群中の礫の $\text{La}/\text{Yb}_{\text{N}}$ は4.5–9.0と、全体としてパターンの傾きがやや異なる(第1表, 第12図b). N-MORB規格化マルチ・エレメントパターンにおいても、浦幌層群中の礫とほぼ一致したパターンを示すが、浦幌層群中の礫においてTh, U及びHfに乏しいものが認められる(第13図b). Koloskov *et al.* (2009)によるカムチャツカ半島の火山岩の大部分は、Zr及びHfの負異常を示す点で中の川層群中の礫と区別されるが、負異常を示さないものもあり、これらについてはパターン・含有量ともに概ね一致する(第13図b).

以上の中の川層群中の礫の組成的特徴は、全体として“酷似する”ほどではないものの、Koloskov *et al.* (2009)によるカムチャツカ半島の火山岩の一部に類似した組成をもつものが認められる点においては、金子ほか(2012)による指摘が支持される. しかし、それよりも類似性が高いのは、小笠原ほか(1998)による浦幌層群中の礫である. この礫は深成岩ではあるが、 SiO_2 含有量は56.66–63.84 wt%で、中の川層群中の粗面安山岩及び安山岩礫と組成的に重なる. したがって、両礫が共通の性質をもつマグマから由来した細粒相(噴出層)と粗粒相(深成相)である可能性があり得る. 小笠原ほか(1998)は、浦幌層群中の礫が釧路の北～北東方向約10数kmの後背地に由来すると考えた. 中の川層群の碎屑物の供給源も北方や東方が推定されている (Nanayama *et al.*, 1993)ことから、礫組成がTiやNb及びTaに相対的に乏しいやや島弧的

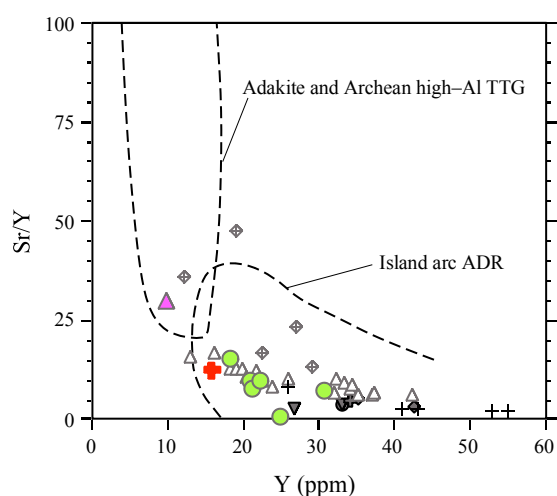
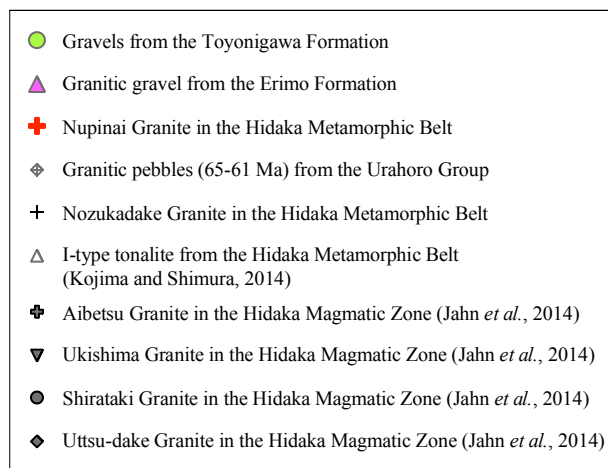
な性質をもつことを考えると、北～北東方向に島弧的な火成岩類の露出があったと考えることが可能である. これらのことは、広尾コンプレックスを含む中の川層群の南部ユニットが、北～北東方向に存在したと想定されている古千島弧由来の碎屑物を含む海底扇状地堆積体であるとするNanayama *et al.* (1993)の考えを支持するとともに、大丸山岩体や立岩岩体が常呂帯仁頃層群起源の異地性岩体であるという解釈とも調和的である. 中の川層群の礫岩層には、玄武岩～安山岩質岩以外にも様々な火成岩礫が含まれることから、金子ほか(2012)の問題意識同様、それらを含めた岩石学的・地球化学的特徴の把握及び関連岩相との対比、年代測定が今後の課題であると考ええる.

5.7 襟裳累層(歌露礫層)花崗岩礫

襟裳累層(歌露礫層)中の花崗岩礫については、 32.8 ± 1.1 Ma– 29.8 ± 0.9 Maの黒雲母K-Ar年代が報告されており(在田ほか, 2001)年代的には日高変成帯中の珪長質火成活動や豊似川層中の花崗岩礫(黒雲母K-Ar年代約45.9 Maと34.4–33.1 Ma; 在田ほか, 2001)に対比できる. しかしながら、微量元素組成上、それらとは異なる特徴をもつためここで扱う.

全岩主成分組成において、襟裳累層(歌露礫層)中の花崗岩礫は、メタアルミナスな組成を示し(第10図)、全岩主成分化学組成上は知床半島の沖積世堆積物中の礫(Goto *et al.*, 1991)と類似した組成を示すとともに、日高火成活動帯の約46–37 Maの花崗岩類とも区別できない(第11図). コンドライト規格化希土類元素パターンは、Euの負異常を伴わない緩やかな左上がりのパターンで特徴づけられ、浦幌層群中の礫のうちEuの負異常を伴わないものと類似している. N-MORB規格化マルチ・エレメントパターンにおいても、浦幌層群中の礫とほぼ一致したパターンを示すが、浦幌層群中の礫においてTh, U及びHfに乏しいものが認められる(第13図b).

襟裳累層(歌露礫層)中の花崗岩礫は、約33–30 Maの黒雲母K-Ar年代(在田ほか, 2001)をもつにも関わらず、Euの負異常を欠き、Srの正異常を持つ点で日高火成活動帯の珪長質深成岩類とは異なる地球化学的特徴を示す(第12図a, b及び第13図a, b). また、SrとYの関係においては、日高火成活動帯やそれに由来したと考えられる豊似川層中の花崗岩類がDefant and Drummond (1990)の島弧安山岩～流紋岩(Island arc ADR)の領域にプロットされるのに対し、本花崗岩礫及び浦幌層群の礫の一部はアダカイト領域にプロットされる(第15図). アダカイト質岩においてもEuの負異常を欠き、Srの正異常を持つ微量元素パターンが認められる(例えば、Tsuchiya *et al.*, 2007)ことから、微量元素パターン全体としても襟裳累層(歌露礫層)中の花崗岩礫は、アダカイト質岩と調和的な地球化学的特徴をもつといえる.



第15図 珪長質検討試料及び文献値のSr/Y-Y相関図。アダカイト及び始生代高アルミナートロナイト-トロニエマイト-花崗閃緑岩 (high-Al TTG) と島弧安山岩-デイサイト-流紋岩 (ADR) の領域はDefant and Drummond (1990)に基づき、Tsuchiya *et al.*, (2007) から再描画した。

Fig. 15 Sr/Y-Y relations for the felsic rocks of studied samples and literature data. Fields of Adakite and Archean high-alumina tonalite-trondhjemite-granodiorite (high-Al TTG) and Island arc andesite-dacite-rhyolite (ADR) are from Defant and Drummond (1990; redrawn from Tsuchiya *et al.*, 2007).

在田ほか(2001)で報告されている約33-30 Maの黒雲母K-Ar年代は、3個の礫からのもので、それらの年代値は誤差の範囲で一致している。歌露礫層には径1.5 mに及ぶ巨大な花崗岩礫が含まれている(猪木・垣見, 1951)ため、礫の供給源はごく近傍であったと考えるのが自然である。したがって、浦幌層群中の礫との組成類似性は興味深いものの、現時点ではそれらと同源の、北～北東方向の遠方に供給源を求める積極的根拠に乏しい。日高変成帯南部からは、35-29 Maと36-29 Maの黒雲母K-Ar年代がそれぞれ泥質変成岩及び深成岩類から報告されてい

る(Ishihara and Terashima, 1985; 佐伯ほか, 1995)。本アダカイト質礫も約33-30 Maの黒雲母K-Ar年代をもつならば、日高変成帯南部にその岩体が存在しているか、かつて存在した可能性が高いものと思われる。これまでに日高変成帯からはアダカイト質岩の報告はないため、日高変成帯南部地域の花崗岩類の微量元素組成を含めた再検討とともに、より多数の礫の岩石学的・地球化学的検討と、年代の決定が今後の課題であると考えられる。

5.8 中の川層群酸性凝灰岩

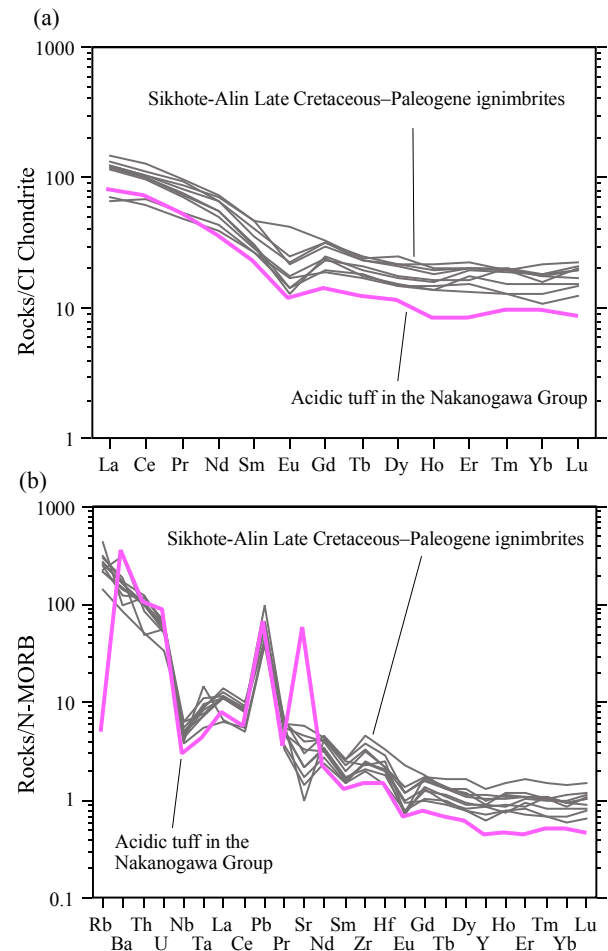
中の川層群坂下層中の酸性凝灰岩は、タービダイト相を示す部分に産する堆積層であり、火成岩そのものではない。したがって、堆積過程での空中あるいは海中での粒子分別や、海中での火成源以外の物質の混入を経験している可能性がある。坂下層中の酸性凝灰岩のうち少なくとも最上位のSa-1については、58.1 ± 2.1 / -1.7 Ma及び65.9 ± 2.7 / -1.5 Maの2つの年代クラスターをもつことから、Nanayama *et al.* (2017)は、堆積物重力流による再堆積を経験しているとしている。また、その他の凝灰岩層についても、タービダイト様の堆積構造が観察されるとされている(七山・鴈澤, 1997)。しかしながら、本凝灰岩を構成しているガラス粒子は噴出直前のメルト組成をそれぞれ個々の粒子単位で保持していると考えられ、また比重4-5程度の火成ジルコンを年代測定に十分な程度含むことから、移動の際の分別は深刻なものではなく、全体として初生的な火成組成をある程度反映した組成を維持している可能性がある。

酸性凝灰岩は、全岩主成分化学組成においてパーアルミナスな組成を示し(第10図)、ハーカー図においては豊似川層の花崗岩礫と類似した組成を示す。コンドライト規格化パターンにおいては、中～重希土類元素にやや乏しい傾向を示すが、Euの負異常がごく弱い点からは浦幌層群の礫に似る(第12図b)。N-MORB規格化マルチエレメント・パターンにおいても、浦幌層群の礫と組成的にほぼ重なる(第13図b)。なお、この試料は5000 ppmを超えるSr含有量を示すが、この値は珪長質火成岩としては異常に高く、全岩主成分化学組成のAl₂O₃及びCaOのやや高い含有量とあわせて考えると、斜長石の集積の影響が一定程度あるものと考えられる(第11図)。また、斜長石は中～重希土類元素に極めて乏しいため、斜長石の集積によって全岩のこれらの元素含有量が減少することが想定され、このことは坂下層中の酸性凝灰岩の微量元素パターンの特徴(第12図)と調和的である。ただし、それだけで高いSr含有量が説明できるかは明らかでなく、海中での何らかの火成源以外の粒子の混入の影響もあるのかもしれない。中の川層群坂下層中の酸性凝灰岩(Sa-1: 4枚の酸性凝灰岩層のうちの最上位)からの65-58 MaのジルコンU-Pb年代のクラスター(Nanayama *et al.*, 2017)や微量元素組成は、浦幌層群の礫として産する火成岩を

形成したメタアルミナスな火成活動との関連と矛盾しないが、1.31に達するA/CNKの値は、斜長石の集積だけでは説明できない。

一方、坂下層中の酸性凝灰岩層は組織の上では溶結構造や火山礫等を含まず細粒で淘汰も良いため、火砕流堆積物ではなく降下火砕堆積物であるとみなされる。凝灰岩層の最大10 mの厚さは、乱泥流による再移動の結果厚化した可能性を排除できないものの、少なくとも明らかな砂質・泥質の混入物は認められないことから、初生的にもそれなりの厚さの純粋な凝灰岩が存在していたことを示すものと考えられる。このことは、坂下層中の酸性凝灰岩層が相当量の噴出物を放出した巨大規模噴火に由来した可能性を示唆しており、その場合、降下火砕堆積物ならばその供給源は北方や東方に制約されないはずである。極東ロシアのシホテ-アリンには、後期白亜紀のPrimorsky Complex及び暁新世～始新世のBogopolsky volcanic complexとして、カルデラ地形を充填するイグニンプライトが広く分布している(例えば、Grebennikov and Popov, 2014)。これらのイグニンプライトはSiO₂ = 66–78 wt%程度で大半がパーアルミナスな組成を有しており(Grebennikov and Popov, 2014)、活動時期も坂下層中の酸性凝灰岩と一致する。そこで、第16図にそれらのイグニンプライトとの微量元素組成の比較を行った。なお、Grebennikov and Popov (2014)によるシホテ-アリンの後期白亜紀～古第三紀イグニンプライトの一部には顕著なEuの負異常を示すものが存在するが、これらは流体による元素移動もしくは除去による二次的な要因によるものであると指摘されているため、今回のプロットからは除外している。シホテ-アリンの後期白亜紀～古第三紀イグニンプライトの微量元素パターンは、Srの正異常を伴わない点、多くが比較的明瞭なEuの負異常を示す点、中～重希土類元素含有量がやや高い点においては坂下層中の酸性凝灰岩と若干異なるものの、大局的には非常によく似た傾向を示す(第16図)。坂下層中の酸性凝灰岩のSrの正異常や中～重希土類元素含有量の低下、そしてEuの負異常が相対的に小さいことが斜長石の集積の効果であるとする、坂下層中の酸性凝灰岩は本来的にはシホテ-アリンの後期白亜紀～古第三紀イグニンプライトとほぼ同じ微量元素組成をもっていた可能性が高い。したがって、年代・全岩化学組成的には、坂下層中の酸性凝灰岩はシホテ-アリンの火山活動に由来したと考えても不都合はなく、降下火砕堆積物である以上、中の川層群のタービダイト砂岩が古千島弧に由来するという考え(Nanayama *et al.*, 1993, 2017)も排除されない。

供給源に迫るこれ以上の情報を全岩化学組成から得ることは難しいが、ジルコン等の火成源構成粒子が特徴的な同位体比を持っていれば、その(それらの)比較によって特定可能かもしれない。また、ガラスであった部分の主成分・微量元素組成を局所分析することによって、ガ



第16図 中の川層群坂下層中の酸性凝灰岩及びシホテ-アリンの後期白亜紀～古第三紀イグニンプライト(Grebennikov and Popov, 2014)のCIコンドライト及びN-MORB規格化微量元素パターン。

Fig. 16 CI chondrite- and N-MORB-normalized trace element patterns of acidic tuff in the Sakashita Formation, Nakanogawa Group and Sikhote-Alin Late Cretaceous–Paleogene ignimbrites (Grebennikov and Popov, 2014).

ラスの変質以外の影響を排除した組成的な情報が得られるかもしれない。

6. まとめ

20 万分の 1 地質図幅「広尾」及び関連地域に産する各種の火成岩・火成源岩石の全岩主成分・微量成分分析を実施し、その意味と今後の課題を考察した。それぞれのデータ数や質には限界があるものの、20 万分の 1 地質図幅「広尾」(第2版)作成に際する科学的根拠を提示するとともに、北海道中軸部のテクトニクスを考える上で意味のある示唆を得ることができた。主要な結論は以下の通りである。

- (1) 奥十勝角閃岩はN-MORB組成をもち、既存の研究結果を追認するとともに、日高帯日高累層群中の現地性N-MORBや日高変成帯下部層の角閃岩と対比可能である。
- (2) 歴舟火山岩類は既存のデータとほぼ一致する非島弧的な地球化学的特徴をもつことが追認された。
- (3) 中期中新統大川層に貫入するドレライト岩脈は、これまでに報告のない、フラットに近い希土類元素パターンをもつ粗面安山岩で、貫入関係からは北海道中央部東側の18–15 Maの苦鉄質火山活動に対比されるものと解釈される。
- (4) 豊頃地域の緑色岩は、産状・岩相上、北海道中央部東側の18–15 Maの苦鉄質火山類には対比されない。常呂帯仁頃層群の主要部を構成するE-MORB的な組成とも異なり、大丸山岩体の緑色岩と類似した組成を示す、島弧火山岩的な地球化学的特徴をもつ。日高帯中の川層群中の緑色岩体である大丸山緑色岩類は、奥十勝角閃岩や日高帯日高累層群中の現地性N-MORBとは明らかに異なることや、時代的な制約から、豊頃地域の緑色岩とともに常呂帯仁頃層群の一部に対比されると考えられる。
- (5) 豊似川層中の花崗岩礫及び日高変成帯ヌピナイ岩体構成岩は、日高火成活動帯の46–45 Maの花崗岩類、日高変成帯の37 Maの花崗岩類と区別できない地球化学的特徴をもつ。
- (6) 中の川層群中の礫岩及びは、根室帯浦幌層群中の深成岩礫(64.5–61.2 Ma)と類似する地球学的特徴をもち、北東に存在した古千島弧に由来したと解釈される。
- (7) 襟裳累層(歌露礫層)中の花崗岩礫は、報告されている年代や地質学的状況から推察して、日高変成帯南部の花崗岩体由来すると考えられるが、これまでに報告のないアダカイト質の地球化学的特徴をもつ。
- (8) 中の川層群坂下層中の酸性凝灰岩(>58 Ma)は、極東ロシアのシホテ-アリンの後期白亜紀～古第三紀珪長質火成活動により形成されたイグニンプライトと類似する地球化学的特徴をもつ。

謝辞：本論の結果は、陸域地質図プロジェクト20万分の1地質図幅「広尾」地域の調査研究に基づいており、筆者の1人である山下は産総研リサーチ・アシスタント(当時)業務の一環として地質情報研究部門運営費交付金により調査を実施した。調査にあたっては、北海道森林管理局十勝西部森林管理署ならびに北海道日高振興局森林室に便宜を図って頂いた。地質情報基盤センター地質標本館室地質試料調製グループの大和田 朗氏、佐藤卓見氏、福田和幸氏、平林恵理氏には岩石薄片を製作して頂いた。活断層・火山研究部門の石塚吉浩博士には、凝灰岩に関して御教示頂いた。査読者である地質情報研究部門の工藤 崇博士には本稿改善に有益な御指摘を頂いた

ほか、地質調査研究報告編集委員会のコメントにより本稿は改善された。また、著者の1人である山崎は、北海道総合地質学研究センターの前田仁一郎博士に日常的に北海道の地質やテクトニクスに関して議論して頂き、本論には一部、間接的にそれらの議論を通じて得られた発想が含まれている。以上の方々及び関係諸機関に記して感謝申し上げる。

文 献

- 秋葉 力・木崎甲子郎・宮坂省吾・紺谷吉弘(1975) 5万分の1地質図幅「上豊似」及び同説明書、北海道立地下資源調査所, 48p.
- Arita, K., Shingu, H. and Itaya, T. (1993) K-Ar geochronological constraints on tectonics and exhumation of the Hidaka metamorphic belt, Hokkaido, northern Japan. *Jour. Min. Petr. Econ. Geol.*, **88**, 101–113.
- 在田一則・雁澤好博・板谷徹丸(2001) 日高山脈のテクトニクスと上昇過程-熱放射年代学からの検討。地質研報, **76**, 93–104.
- Ayabe, M., Takanashi, K., Shuto, K., Ishimoto, H. and Kawabata, H. (2012) Petrology and geochemistry of adakitic dacites and high-MgO andesites, and related calc-alkaline dacites from the Miocene Okoppe Volcanic Field, N Hokkaido, Japan. *Jour. Petrol.*, **53**, 547–588.
- Bau, M. (1996) Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems; evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **123**, 323–333.
- Chappell, B. W. and White, A. J. R. (1974) Two contrasting granite types. *Pacific Geol.*, **8**, 173–174.
- Defant, M. J. and Drummond, M. S. (1990) Derivation of some modern arc magmas by melting of young subducted lithosphere. *Nature*, **347**, 662–665.
- 古堅千絵・中川光弘・廣瀬 亘・足立佳子(2010) 前期～中期中新世の北海道中央部における火山岩の地球化学的特徴：背弧拡大に伴う火成活動縁部のマグマの特徴。地質雑, **116**, 199–218.
- Goto, Y., Goushi, N. and Itaya, T. (1991) Finding of 192 Ma granitic cobbles from the Cape Shiretoko area, eastern Hokkaido, Japan. *Jour. Min. Petrol. Econ. Geol.*, **86**, 381–388.
- Grebennikov, A. V. and Popov, V. K. (2014) Petrogeochemical aspects of the late Cretaceous and Paleogene ignimbrite volcanism of east Sikhote-Alin. *Russ. Jour. Pacific Geol.*, **8**, 38–55.
- 猪木幸男・垣見俊弘(1951) 5万分の1地質図幅「襟裳岬」及び同説明書、地質調査所, 22p.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1995) 1994 compilation values for GSJ reference samples, "Igneous

- rock series". *Geochem. Jour.*, **29**, 91–95.
- Ishihara, S. and Terashima, S. (1985) Cenozoic granitoids of central Hokkaido, Japan—An example of plutonism along collision belt. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **36**, 653–680.
- Ishihara, S., Matsushita, Y., Tanaka, R., Ihara, H., Nagasaka, A., Koike, T. and Shibata, K. (1998) The timing and genesis of ilmenite-series and magnetite series granitic magmatism in the north-central Hokkaido, Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **49**, 605–620.
- Jahn, B.-M., Usuki, M., Usuki, T. and Chung, S.-L. (2014) Generation of Cenozoic granitoids in Hokkaido (Japan): Constraints from zircon geochronology, Sr-Nd-Hf isotopic and geochemical analyses, and implications for crustal growth. *Am. Jour. Sci.*, **314**, 704–750.
- 金子聡子・志村俊昭・七山 太・Kemp, A. I. S. (2012) 北海道中の川層群, 広尾コンプレックスに含まれる礫の岩石学. 日本地質学会第119年学術大会講演要旨, 114.
- 金松敏也・七山 太・岩田圭示・藤原嘉樹(1992) 白糠丘陵西部地域, 網走構造線西縁に分布する帰属不明の先第三系-北海道中生界, 根室帯と常呂帯の構造関係についての一考察-. 地質雑, **98**, 1113–1128.
- 川浪聖志・中野伸彦・小山内康人・加々美寛雄・大和田正明(2006) 日高変成帯主帯に分布する高変成度角閃岩類の原岩推定および北部日高帯緑色岩類との比較. 地質雑, **112**, 639–653.
- Keller, N. S., Arculus, R. J., Hermann, J. and Richards, S. (2008) Submarine back-arc lava with arc signature: Fonualei Spreading Center, northeast Lau Basin, Tonga. *Jour. Geophys. Res.*, **113**, B08S07, doi:10.1029/2007JB005451.
- Kemp, A. I. S. and Shimura, T. (2006) Ion microprobe U-Pb (zircon) geochronology of the Hidaka Metamorphic Belt, Hokkaido, Japan: New results and implications for granite generation at convergent margins. *19th General Meet. Int. Min. Assoc.*, 322.
- Kemp, A. I. S., Shimura, T., Haekesworth, C. J. and EIMF (2007) Linking granulites, silicic magmatism, and crustal growth in arcs: Ion microprobe (zircon) U-Pb ages from the Hidaka metamorphic belt, Japan. *Geology*, **35**, 807–810.
- 君波和雄・小松正幸・新井田清信・紀藤典夫(1986) 北海道中生界の構造区分と層序. 地団研専報, no. 31, 1–15.
- 君波和雄・川端清司・宮下純夫(1990) 日高累層群からの古第三紀放射虫化石の発見とその意義: 特に海嶺の沈み込みについて. 地質雑, **96**, 323–326.
- 木村 学(1981) 千島弧南西端付近のテクトニクスと造構応力場. 地質雑, **87**, 757–768.
- Kimura, G. (1986) Oblique subduction and collision: Forearc tectonics of the Kuril arc. *Geology*, **14**, 404–407.
- Kimura, G. (1996) Collision orogeny at arc-arc junctions in the Japanese Islands. *Island Arc*, **5**, 262–275.
- 小島 萌・志村俊昭(2014) 日高変成帯, 札内川七ノ沢におけるIタイプ・Sタイプトータル岩マグマの起源: Sr・Nd同位体比からの検討. 地質雑, **120**, 393–412.
- 小島 萌・大橋美由希・志村俊昭(2014) 日高変成帯, 37 Maの火成岩類の特徴. 日本地質学会第121年学術大会講演要旨, 56.
- 小島 萌・Kemp, A. I. S.・大橋美由希・志村俊昭(2015) 日高変成帯の形成テクトニクス(2): 二度の火成活動. 日本地質学会第122年学術大会講演要旨, 65.
- Koloskov, V. A., Flerov, G. B. and Kovalenko, D. V. (2009) Late Cretaceous-Paleocene magmatic complexes of central Kamchatka: Geological settings and compositional features. *Russ. Jour. Pac. Geol.*, **3**, 319–337.
- 小松正幸・宮下純夫・前田仁一郎・小山内康人・豊島剛志・本吉洋一・在田一則(1982) 日高変成帯における大陸性地殻-上部マントル衝上体の岩石学的構成. 岩鉍特別号, no. 3, 229–238.
- 小松正幸・宮下純夫・在田一則(1986) 日高変成帯の構成. 地団研専報, no. 31, 189–203.
- 紺谷吉弘・君波和雄・田近 淳・間庭 賢(1986) 常呂帯・根室帯の白亜紀堆積岩類. 地団研専報, no. 31, 157–171.
- 興水達司・金 哲佑(1986) 北海道中～東部地域の新生界のフィッシュオントラック年代(その2) -西部帯・中央帯の“グリーン・タフ”岩層-. 地質雑, **92**, 559–568.
- 栗田裕司・楠 香織(1997) 北海道中央部, 襟裳層の渦鞭毛藻化石年代(後期漸新世)とその意義. 地質雑, **103**, 1179–1182.
- Kusunoki, K. and Kimura, G. (1998) Collision and extrusion at the Kuril-Japan arc junction. *Tectonics*, **17**, 843–858.
- Le Maitre, W. D. (ed.) (2002) *Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms*. Cambridge University Press, 236 p.
- Maeda, J. (1990) Opening of the Kuril Basin deduced from the magmatic history of Central Hokkaido, North Japan. *Tectonophysics*, **174**, 235–255.
- 前田仁一郎(1997) 北海道日高山脈に露出する未成熟大陸地殻断面に記録された火成活動. 火山, **42**, S107–S121.
- Maeda, J. and Kagami, H. (1994) Mafic igneous rocks derived from N-MORB source mantle, Hidaka magmatic zone, Central Hokkaido: Sr and Nd isotopic evidence. *Jour. Geol. Soc. Japan*, **100**, 185–188.
- Maeda, J. and Kagami, H. (1996) Interaction of a spreading

- ridge and an accretionary Prism: Implications from MORB magmatism in the Hidaka magmatic zone, Hokkaido, Japan. *Geology*, **24**, 31–34.
- 前田仁一郎・末武晋一・池田保夫・戸村誠司・本吉洋一・岡本康成(1986) 北海道中軸帯の第三紀深成岩類—分布・活動年代・主要元素組成・テクトニクス—。地団研専報, no. 31, 223–246.
- 前田仁一郎・宮坂省吾・池田保夫・末武晋一・戸村誠司・河内晋平・松井 愈(1990) 北海道中央部の第三紀貫入岩類のK-Ar年代と火成活動の時空変遷。地球科学, **44**, 231–244.
- 前田仁一郎・銭谷竜一・倉本能行・板谷徹丸・加々美寛雄(2010) 日高火成活動帯の同位体年代とその造構論上の意義。日本地質学会第117年学術大会講演要旨, 127.
- 前田仁一郎・銭谷竜一・倉本能行・板谷徹丸・加々美寛雄(2011) 日高火成活動帯パンケヌシかんらん石斑れい岩体の同位体年代とその造構論上の意義。地質雑, **117**, 204–216.
- 松井 愈・佐藤博之・小坂利幸・宮坂省吾・笹島征士郎・秋葉 力・右谷征靖・春日井昭(1974) 大樹地域の地質。地域地質研究報告(5万分の1地質図幅), 地質調査所, 69p.
- 御子柴(氏家)真澄(1999) 北海道日高変成帯主帯の塩基性変成岩の地球化学的特徴: 海嶺玄武岩との類似。地調月報, **50**, 613–634.
- 宮坂省吾(1987) 衝突帯における山地形成—日高山脈の上昇史。松井 愈教授祈念論文集, 195–202.
- 宮坂省吾・菊池昂哉(1978) 新第三紀における日高変成帯の上昇運動。地団研専報, no. 21, 139–153.
- 宮坂省吾・保柳康一・渡辺 寧・松井 愈(1986) 礫岩組成から見た中央北海道の後期新生代山地形成史。地団研専報, no. 31, 285–294.
- Miyashiro, A. (1974) Volcanic rocks series in island arcs and active continental margins. *Am. Jour. Sci.*, **274**, 321–355.
- 宮下純夫(1983) 日高変成帯西帯におけるオフィオライト層序の復元。地質雑, **89**, 69–86.
- Miyashita, S. and Katsushima, T. (1986) The Tomuraushi greenstone complex of the central Hidaka zone: Contemporaneous occurrence of abyssal tholeiite and terrigenous sediments. *Jour. Geol. Soc. Japan*, **92**, 535–557.
- 宮下純夫・君波和雄(1999) 日高帯榴榴層中の緑色岩の岩石学。地質学論集, no. 52, 113–124.
- 宮下純夫・新井孝志・長橋 徹(1997) 日高帯緑色岩の意義: 海嶺の多重衝突。地質学論集, no. 47, 307–323.
- 宮崎一博(2016) 20万分の1地質図幅「松山」(第2版)とその編纂に至るまでの話。GSJ地質ニュース, **5**, 209–217.
- 七山 太(1992a) 北海道中軸部, 日高帯・中の川層群において認められる3帯のpetroprovinceとその意義。地質学論集, no. 38, 27–42.
- 七山 太(1992b) 北海道中軸部南部, “中の川層群”の層序と岩相。地質雑, **98**, 1041–1059.
- 七山 太(2010) 2.2.4日高帯の付加体, b. 大樹-広尾地域。日本地質学会編, 日本地方地質誌1 北海道地方, 朝倉書店, 東京, 54–56.
- 七山 太・贗澤好博(1997) 日高帯中の川層群北部ユニットの堆積層序, 堆積環境および堆積年代。地質学論集, no. 47, 279–293.
- Nanayama, F., Kanamatsu, T. and Fujiwara, Y. (1993) Sedimentary petrology and paleotectonic analysis of the arc-arc junction: the Paleocene Nakanogawa Group in the Hidaka Belt, central Hoikkaido, Japan. *Palaeo. Palaeo.*, **105**, 53–69.
- Nanayama, F., Takahashi, Y., Yamasaki, T., Nakagawa, M., Iwano, H., Danhara, T. and Hirata, T. (in press) U-Pb zircon ages of the Nakanogawa Group in the Hidaka Belt, northern Japan: Implications for its provenance and the protolith of the Hidaka metamorphic rocks. *Island Arc.*, doi: 10.1111/iar.12234.
- 根本忠寛・佐々保雄(1933) 10万分の1地質図幅「大樹」及び同説明書。北海道地質調査会報告, no. 3, 36 p.
- 根本忠寛・大石三郎・渡辺武男(1933) 10万分の1地質図幅「帯広」及び同説明書。北海道地質調査会報告, no. 2, 20 p.
- 新井田清信・紀藤典夫(1986) 北海道における白亜紀島弧—海溝系。地団研専報, no. 31, 379–402.
- 新井田清信・原田洋一・五十嵐義美・淡野正信(1986) 中生代海山に随伴する“エピクラスタイト”。日高・神居古潭・常呂帯総研連絡誌(代表: 小松正幸)「北海道の構造帯—岩石学とテクトニクス」, no. 1, 98–102.
- 小笠原正継・柴田 賢・内海 茂(1998) 北海道釧路地域の始新統浦幌層群別保層中の花崗岩質礫のK-Ar年代と岩石学的特徴。地質雑, **104**, 516–524.
- 小山内康人(1985) 静内川上流域における日高変成帯主帯変成岩類の地質と変成分帯。地質雑, **91**, 259–278.
- 小山内康人・大和田正明・高須岩男(1989) 日高変成帯主帯変成岩類の原岩構成。福岡教育大紀要, **38**, 3, 71–91.
- 大和田正明・七山 太・志村俊昭・小山内康人(1992a) 北海道中軸部, 中の川層群中のランプロファイエー。岩鉱, **87**, 62–67.
- 大和田正明・小山内康人・加々美寛雄(1992b) 地殻深部における花崗岩質マグマの形成とその時期—日高変成帯主帯の例—。月刊地球, **14**, 291–295.
- 大和田正明・山崎 徹・小山内康人・吉元一峰・濱本拓志・

- 加々美寛雄(2006) 日高変成帯野塚岳地域, ニオベツ岩体の貫入による中新世の複変成作用, 部分溶融および花崗岩マグマの形成. 地質雑, **112**, 666–683.
- 佐伯圭右・柴 正敏・板谷徹丸・大貫 仁(1995) 北海道, 日高帯南部における変成岩および深成岩のK-Ar年代とその意味. 岩鉱, **90**, 297–309.
- 榊原正幸・田中啓策(1986) 常呂帯佐呂間層群から発見されたイノセラムス. 地球科学, **40**, 205–2206.
- 榊原正幸・新井田清信・戸田英明・紀藤典夫・木村 学・田近 淳・加藤孝幸・吉田昭彦(1986) 常呂帯の性格と形成史. 地団研専報, no. 31, 173–187.
- 榊原正幸・磯崎行雄・七山 太・成井英一(1993) 北海道東部, 常呂帯仁頃層群の緑色岩-チャート-石灰岩の放散虫化石年代と付加過程. 地質雑, **99**, 615–627.
- Sheravais, J. W. (1982) Ti-V plots and the petrogenesis of modern and ophiolitic lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **59**, 101–118.
- 志村俊昭・Kemp, A. I. S. (2008) 日高変成帯から発見された「サクログラニュライト相」岩石のP-T変化経路. 日本地質学会第115年学術大会講演要旨, 477.
- Sisson, T. W. (1994) Hornblende-melt trace-element partitioning measured by ion microprobe. *Chem. Geol.*, **117**, 331–344.
- Stimac, J. and Hickmott, D. (1994) Trace-element partition coefficients for ilmenite, orthopyroxene and pyrrhotite in rhyolite determined by micro-PIXE analysis. *Chem. Geol.*, **117**, 313–330.
- Sun, S.-S. and McDonough, W. F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In Saunders, A. D. and Norry, M. J., eds., *Magmatism in the Ocean Basins* (Geol. Soc. Spec. Publ., no. 42), 313–345.
- Takagi, T., Orihashi, Y., naito, K. and Watanabe, Y. (1999) Petrology of a mantle-derived rhyolite, Hokkaido, Japan. *Chem. Geol.*, **160**, 425–445.
- 常呂帯研究グループ(1984) 常呂帯仁頃層群の岩石構成と佐呂間層群基底の不整合. 地球科学, **38**, 408–419.
- Tsuchiya, N., Kimura, J.-I. and Kagami, H. (2007) Petrogenesis of Early Cretaceous adakitic granites from the Kitakami Mountains, Japan. *Jour. Volcanol. Geotherm. Res.*, **167**, 134–159.
- Usuki, T., Kaiden, H., Misawa, K. and Shiraishi, K. (2006) Sensitive high-resolution ion microprobe U-Pb ages of the Latest Oligocene-Early Miocene rift-related Hidaka high-temperature metamorphism in Hokkaido, northern Japan. *Island Arc*, **15**, 503–516.
- Wager, L. R. and Deer, W. A. (1939) Geological investigation in East Greenland: Part III, The petrology of the Skaergaard Intrusion, Kangerdluqssaq, East Greenland. *Meddr Grønland*, **105**, 1–352.
- Watanabe, Y. and Nakagawa, M. (1996) Synform in the Okutokachi metamorphic body, central Hokkaido. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **47**, 365–375.
- Wilson, S. A. (2000) Data compilation for USGS reference material BCR-2, Columbia River Basalt, U.S.G.S. Open file report (in progress).
- 山田直利・宮崎一博・栗本史雄・加藤碩一(2012) 20万分の1地質図幅全国完備までの道. 地学雑, **121**, N29-N41.
- Yamagishi, H., Kawachi, S., Goto, Y., Miyasaka, S. and Koitabashi, S. (1989) A Miocene submarine volcanic rocks in Southern Tokachi, Hokkaido. *Bull. Volcanol. Soc. Japan*, Ser. 2, **34**, 251–261.
- 山岸宏光・岡 孝雄・岡村俊邦(1991) 十勝南部地域の地形と地質. 北海道立地下資源調査所, 47p.
- 山口昇一・佐藤博之・松井 愈(2003) 忠類地域の地質, 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, 68p.
- Yamasaki, T. (2014) XRF major element analyses of silicate rocks using 1:10 dilution ratio glass bead and a synthetically extended calibration curve method. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **65**, 97–103.
- Yamasaki, T. and Nanayama, F. (2017) Enriched mid-ocean ridge basalt-type geochemistry of basalts and gabbros from the Nikoro Group, Tokoro belt, Hokkaido, Japan. *Jour. Min. Petrol. Sci.*, **112**, 311–323.
- Yamasaki, T. and Yamashita, K. (2016) Whole rock multiple trace element analyses using fused glass bead by laser ablation-ICP-MS. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **67**, 27–40.
- Yamasaki, T., Yamashita, K., Ogasawara, M. and Saito, G. (2015) Multiple trace element analyses for silicate minerals and glasses by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Bull. Geol. Surv. Japan*, **66**, 179–197.
- 山崎 徹・七山 太・高橋 浩・山下康平(2016) 日高変成帯南部, 広尾コンプレックス中の大丸山岩体の緑色岩類の岩石学的・地球化学的特徴. 日本地質学会第123年学術大会講演要旨, 208.

(受 付 : 2017年8月17日 ; 受 理 : 2017年12月6日)

地質調査総合センター研究資料集

- | | | |
|-----|---|------------------------|
| 631 | 浅間火山におけるプリニー式噴火時の降灰評価 | 山元 孝広 |
| 632 | 支笏カルデラ形成噴火のマグマ体積 | 山元 孝広 |
| 634 | ウラン-鉛年代データ解析のための Python スクリプト | 野田 篤 |
| 635 | 大山倉吉テフラの降灰シミュレーション | 山元 孝広 |
| 636 | モンゴル中部、バヤンホンゴル地域の地質 | 寺岡 易司・鈴木 盛久・Ch. NINJIN |
| 637 | 西南日本の古生代後期—新生代砂岩に含まれる碎屑性ザクロ石 | 寺岡 易司・川上 久美 |
| 638 | 東北日本の東西短縮テクトニクスの原因に関する思考実験 | 高橋 雅紀 |
| 639 | 四万十累層群砂岩のモード組成 | 寺岡 易司 |
| 640 | 四万十累層群碎屑岩の化学組成 | 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 巨・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 巨・渡辺 真人 |

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. 18 蔵王火山地質図 (1:2.5 万) No. 19 九重火山地質図 (1:2.5 万)
水文環境図	No. 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 竜明
長森 英隆
内野 隆之
高橋 浩
工藤 崇
板木 拓也
森尻 理恵
加瀬 治

事務局

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

Bulletin of the Geological Survey of Japan Editorial Board

Chief Editor: Atsushi Suzuki
Deputy Chief Editor: 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

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1号
平成30年4月25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.1 Issue April 25, 2018

Geological Survey of Japan, AIST

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

BULLETIN OF THE GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Vol. 69 No. 1 2018

CONTENTS

- Evaluation of straightforward and rapid multi-element analyses of stream sediments for geochemical mapping in the remote islands of Japan — Seto Inland Sea region —
Atsuyuki Ohta 1
- The Toya Ash interbedded with the eruptive deposits during the pre-caldera stage of Towada volcano, Northeast Japan
Takashi Kudo 31
- Detrital zircon U-Pb age of the Jurassic accretionary complex in the western area of Lake Towada located between Akita and Aomori prefectures, Northeast Japan
Takayuki Uchino 37
- Whole-rock geochemical compositions of igneous-origin rocks from the 1:200,000, Hiroo Quadrangle and related area
Toru Yamasaki, Futoshi Nanayama, Yutaka Takahashi and Kohei Yamashita 47